

बी.एस.सी. द्वितीय वर्ष
रसायन शास्त्र, तृतीय प्रश्नपत्र

कार्बनिक रसायन शास्त्र

(ORGANIC CHEMISTRY)



मध्यप्रदेश भोज (मुक्त) विश्वविद्यालय – भोपाल
MADHYA PRADESH BHOJ (OPEN) UNIVERSITY – BHOPAL

Reviewer Committee

1. Dr. Neelam Dubey
Professor
Govt. MVM College, Bhopal (MP)
2. Dr Neetupriya Lachoria
Assistant Professor
Govt. Dr Shyama Prasad
Mukarjee Science & Commerce
College, Bhopal (MP)
3. Dr S.D.Dwivedi
Professor
Govt. Dr Shyama Prasad Mukarjee
Science & Commerce College,
Bhopal (MP)

Advisory Committee

1. Dr Jayant Sonwalkar
Hon'ble Vice Chancellor
Madhya Pradesh Bhoj (Open) University,
Bhopal (MP)
2. Dr L.S.Solanki
Registrar
Madhya Pradesh Bhoj (Open) University,
Bhopal (MP)
3. Dr Shailendra Singh
Assistant Professor
Madhya Pradesh Bhoj (Open) University, Bhopal (MP)
4. Dr. Neelam Dubey
Professor
Govt. MVM College, Bhopal (MP)
5. Dr Neetupriya Lachoria
Assistant Professor
Govt. Dr Shyama Prasad Mukarjee
Science & Commerce College,
Bhopal (MP)
6. Dr. S.D. Dwivedi
Professor
Govt. Dr. Shyama Prasad Mukarjee
Science & Commerce College, Bhopal (MP)

COURSE WRITERS

K S Tewari, M.Sc., Ph. D., Formerly, Head of the Department of Chemistry, Christ Church College, Kanpur

N K Vishnoi, M.Sc., Ph. D., Professor, NIIT University, Neemrana (Rajasthan)

Units: (1-5)

Copyright © Reserved, Madhya Pradesh Bhoj (Open) University, Bhopal

All rights reserved. No part of this publication which is material protected by this copyright notice may be reproduced or transmitted or utilized or stored in any form or by any means now known or hereinafter invented, electronic, digital or mechanical, including photocopying, scanning, recording or by any information storage or retrieval system, without prior written permission from the Registrar, Madhya Pradesh Bhoj (Open) University, Bhopal.

Information contained in this book has been published by VIKAS® Publishing House Pvt. Ltd. and has been obtained by its Authors from sources believed to be reliable and are correct to the best of their knowledge. However, the Madhya Pradesh Bhoj (Open) University, Bhopal, Publisher and its Authors shall in no event be liable for any errors, omissions or damages arising out of use of this information and specifically disclaim any implied warranties or merchantability or fitness for any particular use.

Published by Registrar, MP Bhoj (Open) University, Bhopal in 2020



VIKAS®

VIKAS® is the registered trademark of Vikas® Publishing House Pvt. Ltd.

VIKAS® PUBLISHING HOUSE PVT. LTD.

E-28, Sector-8, Noida - 201301 (UP)

Phone: 0120-4078900 • Fax: 0120-4078999

Regd. Office: A-27, 2nd Floor, Mohan Co-operative Industrial Estate, New Delhi 1100 44

• Website: www.vikaspublishing.com • Email: helpline@vikaspublishing.com

SYLLABI-BOOK MAPPING TABLE

कार्बनिक रसायन शास्त्र

Syllabi	Mapping in Book
<p>इकाई-1</p> <p>विद्युत चुम्बकीय स्पेक्ट्रम, अवशोषण स्पेक्ट्रम</p> <p>अ- पराबैंगनी (UV) अवशोषण स्पेक्ट्रामितीय</p> <p>अवशोषण के नियम (बीयर एवं लेम्बर्ट नियम), आणविक अवशोषिता, पराबैंगनी स्पेक्ट्रा का प्रस्तुतीकरण एवं विश्लेषण, इलेक्ट्रॉनिक संक्रमण के प्रकार, संयुग्मन का प्रभाव। वर्णमूलक तथा वर्णवर्धक की संकल्पना, वर्णापकरण, वर्णोत्कर्षी, अतिवर्णक तथा अधोवर्णक विस्थापन। संयुग्मित डाइन तथा इनोन का पराबैंगनी स्पेक्ट्रा।</p> <p>ब- अवरक्त स्पेक्ट्रामितीय—आणविक कंपन, हुक का नियम, वरण या चयन नियम, अवरक्त बैंड की स्थिति एवं तीव्रता, अवरक्त स्पेक्ट्रा का मापन, फिंगरप्रिंट क्षेत्र, विभिन्न क्रियात्मक समूहों के अभिलाक्षणिक अवशोषण तथा सरल कार्बनिक यौगिकों के अवरक्त स्पेक्ट्रा का निर्वचन।</p>	<p>इकाई 1 : विद्युत चुम्बकीय स्पेक्ट्रम (पृष्ठ 3-42)</p>
<p>इकाई-2</p> <p>अ- एल्कोहॉल वर्गीकरण एवं नामकरण</p> <p>मोनोहाइड्रिक एल्कोहॉल, नामकरण, एल्डीहाइड, कीटोन, कार्बोक्सिलिक अम्ल एवं एस्टर के अपचयन द्वारा एल्कोहॉल के विरचन की विधियां, हाइड्रोजन बंध, अम्लीय गुण, एल्कोहॉल की अभिक्रियाएं।</p> <p>डाइहाइड्रिक एल्कोहॉल—नामकरण, विरचन की विधियां, विसिलन, ग्लाइकाल की रासायनिक अभिक्रियाएं, आक्सीकरकीय विदलन $[Pb(OAc)_4]$ एवं HIO_4 एवं पिनेकॉल-पिनाकोलोन पुर्नविन्यास, ट्राइहाइड्रिक एल्कोहॉल—नामकरण एवं विरचन की विधियां, ग्लिसराल की रासायनिक अभिक्रियाएं।</p> <p>ब-फीनोल</p> <p>नामकरण, संरचना एवं आबंधन, विरचन की विधियां, भौतिक गुण एवं अम्लीय स्वभाव, फीनाक्साइड का अनुनादी स्थायित्व, एल्कोहॉल एवं फीनोल की तुलनात्मक अम्लीय सामर्थ्य, फीनोल की अभिक्रियाएं—इलेक्ट्रॉन स्नेही ऐरोमैटिक प्रतिस्थापन, ऐसीटिलीकरण, कार्बोक्सिलिककरण, फ्राइज पुर्नविन्यास, क्लेजन पुर्नविन्यास, गॉटरमान संश्लेषण, हाउबेन हॉश अभिक्रिया, लेडरर मनासे अभिक्रिया एवं राइमर-टाइमन अभिक्रियाओं की क्रियाविधि।</p>	<p>इकाई 2 : एल्कोहॉल और फिनोल (पृष्ठ 43-91)</p>
<p>इकाई-3</p> <p>एल्डीहाइड तथा कीटोन्स</p> <p>नामकरण एवं कार्बोनिक् समूह की संरचना, एल्डीहाइड एवं कीटोन का संश्लेषण, विशेषतः—अम्ल क्लोराइड से एल्डीहाइड, 1,3 डिथियन्स से एल्डीहाइड एवं कीटोन, नाइट्रिल तथा कार्बोक्सिलिक अम्ल से कीटोन का संश्लेषण, भौतिक गुणधर्म।</p> <p>कार्बोनिल समूह में नाभिक स्नेही योग अभिक्रियाओं की क्रियाविधि—बेंजोइन, एल्डोल, परकिन एवं नोइवेनजेल संघनन की विशिष्ट संदर्भ में अमोनिया एवं इसके व्युत्पन्नो के साथ संघनन, विटिंग अभिक्रिया, मैनिश अभिक्रिया।</p>	<p>इकाई 3 : एल्डीहाइड तथा कीटोन्स (पृष्ठ 93-138)</p>

अभिरक्षक समूह के रूप में ऐसिटिल का उपयोग एल्डीहाइड का उपचयन, कीटोन का बेयर-बिलिजर उपचयन, केनिजारो अभिक्रिया, मीरवीन पौड्रोफ, क्लेमेंशन, वुल्फ-किशनर, LiAlH_4 एवं NaBH_4 उपचयन, इनोलीकरण, कीटोन का हैलोजनीकरण, α , β असंतृप्त एल्डीहाइड एवं कीटोन का परिचयात्मक ज्ञान।

इकाई 4 : कार्बोक्जिलिक अम्ल और ईथर
(पृष्ठ 139-222)

इकाई-4

अ - कार्बोक्जिलिक अम्ल

नामकरण, संरचना एवं आबंधन, भौतिक गुणधर्म, कार्बोक्जिलिक अम्लों की अम्लीयता, अम्लीयता पर प्रतिस्थापी का प्रभाव, कार्बोक्जिलिक अम्ल की अभिक्रियाएं, हेल्-वोल्हार्ड-जेलींस्क अभिक्रिया, अम्ल क्लोराइड, एस्टर एवं एमाइड का विरचन, कार्बोक्जिलिक अम्ल का उपचयन, विकार्बोक्जिलिकरण की क्रियाविधि। हैलो अम्लों का विरचन एवं रासायनिक अभिक्रियाएं, हाइड्रोक्सी अम्ल मैलिक, टार्टरिक एवं सिट्रिक अम्ल। असंतृप्त मोनाकार्बोक्जिलिक अम्ल का विरचन एवं रासायनिक अभिक्रियाएं। डाईकार्बोक्जिलिक अम्ल- विरचन की विधियां एवं ताप एवं निर्जलीकरण, अभिकर्मकों का प्रभाव।

ब - ईथर

ईथर का नामकरण एवं विचरण की विधियां, भौतिक गुण, रासायनिक अभिक्रियाएं, विदलन एवं स्वउपचयन, जीसल्स विधि।

इकाई-5

नाइट्रोजन के कार्बनिक यौगिक

नाइट्रोएल्केन तथा नाइट्रोएरीन्स के बनाने की विधि। नाइट्रोएल्केन की रासायनिक अभिक्रियायें। नाइट्रोएल्केन में नाभिक स्नेही प्रतिस्थापन, अभिक्रियाओं की क्रियाविधि तथा अम्लीय, उदासीन एवं क्षारीय माध्यम में उपचयन।

हैलोनानाइट्रोएरीन्स क्रियाशीलता, एमीन का नामकरण तथा संरचना, एमीन के भौतिक गुण तथा त्रिविम रसायन, प्राथमिक, द्वितीयक एवं तृतीयक एमीन के मिश्रण का पृथक्करण, एमीनों की क्षारकता पर संरचना का प्रभाव, प्रावस्था रूपांतरण उत्प्रेरकों के रूप में एमीन लवण, एल्काइल तथा एराइल एमीन के विरचन की विधि (नाइट्रो एवं नाइट्रिल यौगिकों का उपचयन), एल्डीहाइड एवं कीटोनिक अवयवों का उपचयनी एमीनीकरण: ग्रैब्रियल थेलिमाइड अभिक्रिया, हाफमेन ब्रोमाइड अभिक्रिया। एमीन की अभिक्रियायें, एरिल एमीन में इलेक्ट्रॉन स्नेही एरोमैटिक प्रतिस्थापन, एमीन की नाइट्रस अम्ल से अभिक्रिया, एरिल डाइजोनियम लवण के सांश्लेषिक रूपांतरण, एजो युग्मन।

इकाई 5 : नाइट्रोजन के कार्बनिक यौगिक
(पृष्ठ 223-277)

विषय-सूची

परिचय	1-2
इकाई 1 विद्युत चुम्बकीय स्पेक्ट्रम	3-42
1.0 परिचय	
1.1 उद्देश्य	
1.2 अवशोषण स्पेक्ट्रा	
1.3 पराबैंगनी (UV) अवशोषण स्पेक्ट्रोस्कोपी	
1.4 अवरक्त (IR) अवशोषण स्पेक्ट्रोस्कोपी	
1.5 अपनी प्रगति जांचिए प्रश्नों के उत्तर	
1.6 सारांश	
1.7 मुख्य शब्दावली	
1.8 स्व-मूल्यांकन प्रश्न एवं अभ्यास	
1.9 सहायक पाठ्य सामग्री	
इकाई 2 एल्कोहॉल और फिनोल	43-91
2.0 परिचय	
2.1 उद्देश्य	
2.2 एल्कोहॉल : वर्गीकरण और नामकरण	
2.3 मोनोहाइड्रिक एल्कोहॉल	
2.4 निर्माण की विधि	
2.5 डाइहाइड्रिक एल्कोहॉल	
2.6 ट्राइहाइड्रिक एल्कोहॉल	
2.7 फिनोल्स	
2.8 फिनोल की अभिक्रियाएं	
2.9 एल्कोहॉल और फिनोल की तुलनात्मक अम्लीय समार्थ्य	
2.10 फेनोक्साइड आयन का अनुनाद स्थिरीकरण	
2.11 अपनी प्रगति जांचिए प्रश्नों के उत्तर	
2.12 सारांश	
2.13 मुख्य शब्दावली	
2.14 स्व-मूल्यांकन प्रश्न और अभ्यास	
2.15 सहायक पाठ्य सामग्री	
इकाई 3 एल्डिहाइड तथा कीटोन्स	93-138
3.0 परिचय	
3.1 उद्देश्य	
3.2 कार्बोनिल समूह का नामकरण और संरचना	
3.3 एल्डिहाइड और कीटोन्स का संश्लेषण	

- 3.4 भौतिक गुण
- 3.5 एलिडहाइड और कीटोन्स की रासायनिक अभिक्रियाएं
- 3.6 अपनी प्रगति जांचिए प्रश्नों के उत्तर
- 3.7 सारांश
- 3.8 मुख्य शब्दावली
- 3.9 स्व-मूल्यांकन प्रश्न एवं अभ्यास
- 3.10 सहायक पाठ्य सामग्री

इकाई 4 कार्बोक्जिलिक अम्ल और ईथर

139–222

- 4.0 परिचय
- 4.1 उद्देश्य
- 4.2 कार्बोक्जिलिक अम्ल
- 4.3 कार्बोक्जिलिक अम्ल के भौतिक गुण
- 4.4 कार्बोक्जिलिक अम्ल की रासायनिक अभिक्रियाएं
- 4.5 एस्टर और एमाइड
- 4.6 ईथर
- 4.7 अपनी प्रगति जांचिए प्रश्नों के उत्तर
- 4.8 सारांश
- 4.9 मुख्य शब्दावली
- 4.10 स्व-मूल्यांकन प्रश्न एवं अभ्यास
- 4.11 सहायक पाठ्य सामग्री

इकाई 5 नाइट्रोजन के कार्बनिक यौगिक

223–277

- 5.0 परिचय
- 5.1 उद्देश्य
- 5.2 नाइट्रो-एल्केन्स
- 5.3 नाइट्रो-एरीन
- 5.4 एमाइंस
- 5.5 एमाइन के मिश्रणों का पृथक्करण
- 5.6 एमाइनों की रासायनिक अभिक्रिया
- 5.7 प्रावस्था स्थानांतरण उत्प्रेरक के रूप में एमाइन लवण
- 5.8 ऐरोमैटिक एमाइन
- 5.9 एजो युग्मन
- 5.10 अपनी प्रगति जांचिए प्रश्नों के उत्तर
- 5.11 सारांश
- 5.12 मुख्य शब्दावली
- 5.13 स्व-मूल्यांकन प्रश्न एवं अभ्यास
- 5.14 सहायक पाठ्य सामग्री

कार्बनिक रसायन शास्त्र, रसायन विज्ञान का एक उप-विषय है जो कार्बनिक यौगिकों की संरचना, गुणों और अभिक्रियाओं का अध्ययन करता है, जिसमें सहसंयोजक बंधन में कार्बन होता है। संरचना का अध्ययन उनकी रासायनिक संरचना और सूत्र निर्धारित करता है। गुणों के अध्ययन में भौतिक और रासायनिक गुण शामिल हैं, और उनके व्यवहार को समझने के लिए रासायनिक अभिक्रिया का मूल्यांकन आवश्यक है। कार्बनिक अभिक्रियाओं के अध्ययन में प्राकृतिक उत्पादों, दवाओं और बहुलक के रासायनिक संश्लेषण और प्रयोगशाला में और सैद्धांतिक अध्ययन के माध्यम से मूल कार्बनिक अणुओं का अध्ययन शामिल है। कार्बनिक रसायन विज्ञान में अध्ययन किए गए रसायनों की श्रेणी में हाइड्रोकार्बन (केवल कार्बन और हाइड्रोजन वाले यौगिक) के साथ-साथ कार्बन पर आधारित यौगिक शामिल हैं, लेकिन अन्य तत्वों, विशेष रूप से ऑक्सीजन, नाइट्रोजन, सल्फर, फास्फोरस (कई जैव रासायनिक में शामिल) और हैलोजन भी शामिल हैं।

टिप्पणी

कार्बधात्विक (Organometallic) रसायन, कार्बन-धातु बंध वाले यौगिकों का अध्ययन है। कार्बनिक यौगिक सभी सांसारिक जीवन का आधार बनाते हैं और अधिकांश ज्ञात रसायनों का निर्माण करते हैं। कार्बन के एकल, डबल और ट्रिपल बंधों (Bonds) की वैधता के साथ, अस्थानीकृत इलेक्ट्रॉनों के साथ संरचनाएं कार्बनिक यौगिकों की सारणी को संरचनात्मक रूप से विविध बनाती हैं, और उनके अनुप्रयोगों की सीमा बहुत अधिक है। कार्बनिक रसायन शास्त्र (Organic Chemistry) के अध्ययन से न सिर्फ कार्बधात्विक रसायन और जैवरसायन (Bio Chemistry) को अतिव्यापन किया जाता है, लेकिन औषधीय रसायन विज्ञान, पॉलिमर रसायन और पदार्थ विज्ञान के साथ भी अतिव्यापन किया जाता है।

विद्युत चुम्बकीय स्पेक्ट्रम, विद्युत चुम्बकीय विकिरण की आवृत्तियों (स्पेक्ट्रम) और उनकी संबंधित तरंगदैर्घ्य और फोटॉन ऊर्जाओं की सीमा का अध्ययन है। विद्युत चुम्बकीय स्पेक्ट्रम विद्युतचुम्बकीय तरंगों को एक हर्ट्ज (Hertz) से नीचे और 10^{25} हर्ट्ज से ऊपर की आवृत्तियों में समाविष्ट करता है, जो परमाणु नाभिक के आकार के हजारों किलोमीटर तरंगदैर्घ्य के अनुरूप होता है। इस आवृत्ति रेंज या सीमा को अलग-अलग बैंड में विभाजित किया गया है, और प्रत्येक आवृत्ति बैंड के भीतर विद्युत चुम्बकीय तरंगों को अलग-अलग नामों से बुलाया जाता है, ये हैं: स्पेक्ट्रम की निम्न आवृत्ति (लंबी तरंग दैर्घ्य) में रेडियो तरंगें, माइक्रोवेव, अवरक्त, दृश्य प्रकाश, पराबैंगनी, एक्स-रे, और गामा किरणें, उच्च-आवृत्ति (लघु तरंगदैर्घ्य) पर। इन बैंडों में से प्रत्येक में विद्युत चुम्बकीय तरंगों की अलग-अलग विशेषताएं हैं, जैसे कि वे कैसे उत्पन्न होती हैं, कैसे वे पदार्थ के साथ परस्पर क्रिया करते हैं, और उनके व्यावहारिक अनुप्रयोग। लंबी तरंग दैर्घ्य की सीमा स्वयं ब्रह्मांड का आकार है, जबकि यह माना जाता है कि लघु तरंग दैर्घ्य सीमा प्लांक लंबाई (Planck Length) के आसपास के क्षेत्र में है। अवरक्त और उच्च पराबैंगनी को आयनकारी विकिरण के रूप में वर्गीकृत किया जाता है, क्योंकि उनके फोटॉन में

परमाणुओं को आयनित करने के लिए पर्याप्त ऊर्जा होती है, जिससे रासायनिक अभिक्रियाएं होती हैं।

टिप्पणी

इस पुस्तक 'कार्बनिक रसायन शास्त्र' में रसायन विज्ञान की मूल अवधारणाओं को संग्रहित किया गया है। यह पराबैंगनी (UV) अवशोषण स्पेक्ट्रम, अवशोषण के नियम (बीयर एवं लेम्बर्ट नियम), आणविक अवशोषिता, पराबैंगनी स्पेक्ट्रा का प्रस्तुतीकरण एवं विश्लेषण, इलेक्ट्रॉनिक संक्रमण के प्रकार, संयुग्मन का प्रभाव; वर्णमूलक तथा वर्णवर्धक की संकल्पना, वर्णापकरणी, वर्णोत्कर्णी, अतिवर्णक तथा अधोवर्णक विस्थापन; संयुग्मित डाइन तथा इनोन का पराबैंगनी स्पेक्ट्रा; अवरक्त स्पेक्ट्रामितीय-आणविक कंपन, हुक का नियम, वरण नियम, अवरक्त बैंड की स्थिति एवं तीव्रता, वरक्त स्पेक्ट्रा का मापन, फिंगरप्रिंट क्षेत्र, विभिन्न क्रियात्मक समूहों के अभिलाक्षणिक अवशोषण तथा सरल कार्बनिक यौगिकों के अवरक्त स्पेक्ट्रा का निर्वचन; मोनोहाइड्रिक एल्कोहॉल-नामकरण, एल्डीहाइड, कीटोन, कार्बोक्सिलिक अम्ल एवं एस्टर के अपचयन द्वारा एल्कोहॉल के विरचन की विधियां, हाइड्रोजन बंध, अम्लीय गुण, एल्कोहॉल की अभिक्रियाएं; डाइहाइड्रिक एल्कोहॉल-नामकरण, ग्लाइकाल की रासायनिक अभिक्रियाएं, ट्राइहाइड्रिक एल्कोहॉल-नामकरण एवं विरचन की विधियां, ग्लिसराल की रासायनिक अभिक्रियाएं; फीनोल-नामकरण, संरचना एवं आबंधन, भौतिक गुण एवं अम्लीय स्वभाव, फीनोल की अभिक्रियाएं-इलेक्ट्रॉन स्नेही ऐरोमैटिक प्रतिस्थापन, कार्बनिक समूह की संरचना, एल्डिहाइड एवं कीटोन का संश्लेषण, नाइट्रिल तथा कार्बोक्सिलिक अम्ल से कीटोन का संश्लेषण; कार्बोनिल समूह में नाभिक स्नेही योग अभिक्रियाओं की क्रियाविधि, नाइट्रोएल्केन तथा नाइट्रोएरीन्स के बनाने की विधियां, नाइट्रोएल्केन की रासायनिक अभिक्रियायें, नाइट्रोएल्केन में नाभिक स्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रियाओं की क्रियाविधि तथा अम्लीय, उदासीन एवं क्षारीय माध्यम में अपचयन; हैलोनोनाइट्रोएरीन्स: क्रियाशीलता, एमीन के नामकरण तथा संरचना, एमीन का भौतिक गुण तथा त्रिविम रसायन; प्राथमिक द्वितीयक एवं तृतीयक एमीन के मिश्रण का पृथक्करण, एमीनों की क्षारकता पर संरचना का प्रभाव; प्रावस्था रूपांतरण उत्प्रेरकों के रूप में एमीन लवण, एल्काइल तथा एराइल एमीन के विरचन की विधि, (नाइट्रो एवं नाइट्रिल यौगिकों का अपचयन); एरिल डाइएजोनियम लवण, एवं एजो युग्मन की मूल बातें समझने में छात्रों की मदद करेगा। इस पुस्तक को पांच इकाइयों में विभाजित किया गया है जो एक स्व-अधिगम पाठ्य सामग्री (Self-Instruction Mode) है।

प्रत्येक इकाई एक परिचय के साथ शुरू होती है जिसके बाद उद्देश्य की रूपरेखा होती है। तब विषय की विस्तृत सामग्री को एक सरल लेकिन संरचित तरीके से प्रस्तुत किया गया है ताकि छात्र आसानी से विषय को समझ सकें। छात्र की समझ को परखने के लिए, बीच-बीच में 'अपनी प्रगति जांचिए' प्रश्न होते हैं, और विषय को आसानी से समझने हेतु सारांश, मुख्य शब्दावली, स्व-मूल्यांकन प्रश्न एवं अभ्यास भी प्रत्येक इकाई के अंत में दिया हुआ है।

इकाई 1 विद्युत चुम्बकीय स्पेक्ट्रम

संरचना

- 1.0 परिचय
- 1.1 उद्देश्य
- 1.2 अवशोषण स्पेक्ट्रा
- 1.3 पराबैंगनी (UV) अवशोषण स्पेक्ट्रोस्कोपी
- 1.4 अवरक्त (IR) अवशोषण स्पेक्ट्रोस्कोपी
- 1.5 अपनी प्रगति जांचिए प्रश्नों के उत्तर
- 1.6 सारांश
- 1.7 मुख्य शब्दावली
- 1.8 स्व-मूल्यांकन प्रश्न एवं अभ्यास
- 1.9 सहायक पाठ्य सामग्री

टिप्पणी

1.0 परिचय

विद्युत चुम्बकीय स्पेक्ट्रम आवृत्ति या तरंगदैर्घ्य के अनुसार विद्युत चुम्बकीय विकिरण (Electro Magnetic Radiation) का संपूर्ण वितरण है यद्यपि सभी विद्युत चुम्बकीय तरंगें निर्वात में प्रकाश की गति से यात्रा करती हैं, लेकिन वे आवृत्तियों, तरंगदैर्घ्य और फोटॉन ऊर्जा की एक विस्तृत शृंखला में ऐसा करती हैं।

चुम्बकीय स्पेक्ट्रम में सभी चुम्बकीय तरंगदैर्घ्य की अवधि समाहित होती है और इसमें कई उप-शृंखलाएं होती हैं, जिन्हें आमतौर पर भागों के रूप में संदर्भित किया जाता है, जैसे कि दृश्य प्रकाश या पराबैंगनी विकिरण। विभिन्न भाग अलग-अलग नामों को धारण करते हैं, जो उत्सर्जन, संचरण, और संबंधित तरंगों के अवशोषण में व्यवहार के अंतर के आधार पर और साथ ही उनके महत्वपूर्ण व्यावहारिक अनुप्रयोगों पर आधारित होते हैं। इन सन्निहित भागों में से किसी के बीच कोई सटीक स्वीकृत सीमाएँ नहीं हैं, इसलिए सीमाएँ अतिव्याप्त होती हैं।

संपूर्ण विद्युत चुम्बकीय स्पेक्ट्रम, निम्नतम से उच्चतम अतिव्याप्त होती है इसकी आवृत्ति (सबसे कम से कम तरंगदैर्घ्य) में सभी रेडियो तरंगें (जैसे, वाणिज्यिक रेडियो और टेलीविजन, माइक्रोवेव, रेडार), अवरक्त विकिरण, दृश्यमान प्रकाश, पराबैंगनी विकिरण, एक्स-किरणें और गामा किरणें शामिल हैं। गामा किरणें स्पेक्ट्रोस्कोपी के लिए विद्युत चुम्बकीय विकिरण के लगभग सभी आवृत्तियों और तरंगदैर्घ्य का उपयोग किया जा सकता है।

इस इकाई में आप अवशोषण स्पेक्ट्रा, पराबैंगनी (UV) अवशोषण स्पेक्ट्रोस्कोपी तथा अवरक्त (IR) अवशोषण स्पेक्ट्रोस्कोपी के बारे में अध्ययन करेंगे।

टिप्पणी

1.1 उद्देश्य

इस इकाई को पढ़ने के बाद आप—

- अवशोषण स्पेक्ट्रम का वर्णन कर पाएंगे;
- पराबैंगनी (UV) अवशोषण स्पेक्ट्रोस्कोपी को समझ पाएंगे;
- अवरक्त (IR) अवशोषण स्पेक्ट्रोस्कोपी को समझ पाएंगे।

1.2 अवशोषण स्पेक्ट्रा

स्पेक्ट्रोस्कोपी (Spectroscopy) जैसी भौतिक तकनीकों का परिचय पिछली शताब्दी के उत्तरार्द्ध में, कार्बनिक रसायन के क्षेत्र में तेजी से प्रगति हुई है। आणविक संरचना को खत्म करने के लिए रासायनिक अभिक्रियाओं और गुणात्मक और साथ ही कार्बनिक यौगिकों के मात्रात्मक विश्लेषण के अध्ययन के लिए प्राचीन तरीकों के रूप में जाना जाने वाले पहले के तरीकों को अब स्पेक्ट्रोस्कोपी तरीकों द्वारा लगभग पूरी तरह से बदल दिया गया है। वास्तव में वर्णक्रम अब नियमित रूप से गुणात्मक और मात्रात्मक विश्लेषण (Qualitative and Quantitative Analysis) जैसे कई उद्देश्यों के लिए उपयोग किया जाता है। इसके अलावा इसमें सरल और साथ में जटिल संरचित कार्बनिक यौगिकों की संरचना निर्धारण भी शामिल है। कोई भी प्राचीन रासायनिक अध्ययन स्पेक्ट्रोस्कोपी अध्ययन के रूप में अधिक जानकारी नहीं देता है और वह भी बहुत कम समय में और अक्सर यौगिक को नष्ट किए बिना। सबसे लोकप्रिय अवशोषण स्पेक्ट्रोस्कोपी (Absorption Spectroscopy) तकनीकें जो नियमित रूप से उपयोग की जाती हैं वे पराबैंगनी और दृश्य वर्णक्रम अनुकृति और अवरक्त स्पेक्ट्रोस्कोपी अनुकृति हैं।

स्पेक्ट्रम शब्द उन बन्धनों को कहते हैं जिनमें विद्युत चुम्बकीय विकिरण विखंडित या विशद हो सकते हैं और स्पेक्ट्रम के अध्ययन द्वारा पदार्थ एवं ऊर्जा की जाँच वर्णक्रम कहलाती है। स्पेक्ट्रोस्कोपी या स्पेक्ट्रोग्राफिक विषय विश्लेषण में इस तथ्य का उपयोग किया जाता है कि किसी पदार्थ के स्पेक्ट्रम में रेखाओं या बन्धन की स्थिति इसकी रासायनिक प्रकृति पर निर्भर करती है।

स्पेक्ट्रोस्कोपी के क्षेत्र में उत्सर्जन एवं अवशोषण स्पेक्ट्रोस्कोपी सम्मिलित होते हैं, परंतु कार्बनिक अणुओं के लिए यह अवशोषण स्पेक्ट्रोस्कोपी अनुकृति सर्वाधिक महत्वपूर्ण है। एक यौगिक का अवशोषण स्पेक्ट्रोस्कोपी पदार्थ को कुछ स्रोत के बीच रखकर प्राप्त किया जाता है जो अध्ययन की जा रही सीमा में विद्युत चुम्बकीय विकिरण (Electromagnetic Radiation) प्रदान करता है और यह उपकरण वर्णक्रम (स्पेक्ट्रोमापक या स्पेक्ट्रोचित्र मापक के नाम से जाना जाता है) की जांच करता है।

कुछ तरंगदैर्घ्य (Wave Length) के विद्युत चुम्बकीय विकिरण यौगिकों द्वारा अवशोषित होते हैं जबकि अन्य संचारित होते हैं। यह यौगिक की संरचना है, जो

तरंगदैर्घ्य को अवशोषित करने के लिए निर्धारण करती है। इस प्रकार अवशोषित तरंगदैर्घ्य की सूचना यौगिक के बारे में अधिक जानकारी दे सकता है।

"क्वांटम सिद्धांत (Quantum Theory)" के अनुसार एक अणु द्वारा ऊर्जा के अवशोषण को परिमाणित किया जाता है (अर्थात् ऊर्जा को असतत मात्रा या क्वांटा या पैकेट में अवशोषित किया जाता है) और अभिव्यक्ति द्वारा दिया जाता है।

$$E = hv \text{ या } E = h \frac{c}{\lambda}$$

जहाँ E को ergs¹ में अवशोषित ऊर्जा कहा जाता है, h प्लांक स्थिरांक है (6.624 × 10⁻²⁷ erg sec.) ν चक्र में विकिरणों की आवृत्ति प्रति सेकंड (cps) हैं, λ सेमी में विकिरणों की तरंगदैर्घ्य है और c प्रकाश का वेग (2.998 × 10¹⁰ cm/second सेमी. प्रति सेकंड) हैं।

परमाणुओं के संदर्भ में ऊर्जा का अवशोषण एक कक्षा से दूसरी कक्षा में इलेक्ट्रॉनों के उत्तेजना से मेल खाता है। हालांकि, अणुओं द्वारा ऊर्जा का अवशोषण न केवल परमाणुओं में देखे जाने वाले इलेक्ट्रॉनिक उत्तेजनाओं द्वारा होता है बल्कि अणु में परमाणुओं की घूर्णन और कंपन गति के कारण अणु की गतिज ऊर्जा में परिवर्तन से भी होता है इलेक्ट्रॉनिक उत्तेजनाओं के अलावा, अणु की इन घूर्णन और कंपन ऊर्जा को भी मात्रा निर्धारित किया जाता है। इसलिए, एक अणु केवल उन विद्युत चुम्बकीय विकिरणों को अवशोषित करेगा, जो इन अनुमेय इलेक्ट्रॉनिक कंपन और घूर्णन ऊर्जा के अनुरूप हैं। किसी दी गई उत्तेजना के लिए एक अणु केवल एक विशेष मात्रा में ऊर्जा अवशोषित करता है और इसलिए, अवशोषित विकिरणों में तरंगदैर्घ्य के अनुरूप तेज रेखा दिखनी चाहिए। हालांकि किसी दिए गए सूत्र में अणुओं का समूह कई अलग-अलग कंपन और घूर्णन ऊर्जा वाले अवस्थाओं में पैदा होता है, जो तुलनात्मक रूप से कम मात्रा में ऊर्जा में एक दूसरे से भिन्न होते हैं। इस प्रकार यौगिक एक छोटी सीमा पर ऊर्जा को अवशोषित करता है जिसके परिणामस्वरूप रेखाओं के बजाय अवशोषण बन्धन प्राप्त होते हैं।

एक्स-किरण से लेकर रेडियो तरंगों तक विभिन्न तरंगदैर्घ्य के विद्युत चुम्बकीय विकिरणों ने कार्बनिक अणुओं के अध्ययन में कुछ अनुप्रयोगों को पाया है। इन क्षेत्रों और आणविक उत्तेजना के प्रकार के बीच विद्युत चुम्बकीय विकिरणों और सहसंबंध का स्पेक्ट्रम तालिका 1.1 में दिया गया है।

टिप्पणी

टिप्पणी

तालिका 1.1 विद्युत चुम्बकीय विकिरण और सहसंबंध स्पेक्ट्रा

1.	Wavelength λ	10^{-1} m μ	10 m μ	100 m μ	200 m μ	400 m μ	800 m μ	50 μ	30 cm	10^3 cm	10^4 cm	
2.	Region of spectrum	X-ray	Vacuum Ultra-violet (UV)	Near UV	Visible	Infrared	Microwave	Radio-wave				
3.	Type of excitation	Sub valence electrons	Valence electrons				Molecular vibrations	Molecular rotations	Nuclear magnetic resonance			
4.	Wave number (cm^{-1})		10^5	5×10^4	2.5×10^4	1.25×10^4	200	3.3×10^2	10^2	10^4	10^4	

यहाँ बताया जा सकता है कि तरंगदैर्घ्य बढ़ने के कारण विकिरणों के अनुरूप ऊर्जा घट जाती है। इस प्रकार पराबैंगनी या दृश्य क्षेत्र में विद्युत चुम्बकीय विकिरणों के अवशोषण का परिणाम इलेक्ट्रॉनिक उत्तेजनाओं में होता है जबकि अवरक्त क्षेत्र में, अपेक्षाकृत कम ऊर्जा के कारण, अवशोषण का परिणाम कंपन उत्तेजकों में होता है। अवशोषित ऊर्जा समान्यतौर पर UV और दृश्यमान क्षेत्र (Visible Region) में उत्सर्जित होती है, जबकि IR या अवरक्त क्षेत्र में इसे ऊष्मा (Heat) के रूप में पाया जाता है।

यौगिक का वर्णक्रम किसी विशेष श्रेणी में तरंगदैर्घ्य या तरंग संख्या के कार्य के रूप में विद्युत चुम्बकीय विकिरणों के अवशोषण या संप्रेषण द्वारा अंकन रचते हुए एक निरंतर ग्राफ के रूप में प्रस्तुत किया जाता है। अवशोषण वर्णक्रम के महत्वपूर्ण प्रकार इस प्रकार हैं:

1. पराबैंगनी और दर्शनीय स्पेक्ट्रोस्कोपी (Ultraviolet and Visible Spectroscopy)।
2. अवरक्त स्पेक्ट्रोस्कोपी (Infrared Spectroscopy)।

1.3 पराबैंगनी (UV) अवशोषण स्पेक्ट्रोस्कोपी

पराबैंगनी और दृश्य क्षेत्र में ऊर्जा का अवशोषण मुख्य रूप से इलेक्ट्रॉनिक संक्रमण के कारण होता है। इन इलेक्ट्रॉनिक संक्रमणों के लिए अपेक्षाकृत बड़ी मात्रा में ऊर्जा की आवश्यकता होती है, अर्थात्, लगभग 30–300 kcal/mole विकिरण के अनुरूप के बीच की तरंगदैर्घ्य 100 से 400 nm हैं। 100 से 400 nm तक तरंगदैर्घ्य क्षेत्र है, जबकि 400–800 nm से पराबैंगनी दृश्यमान क्षेत्र है। चूंकि ऑक्सीजन (हवा में मौजूद) 210nm से अधिक दृढ़ता से अवशोषित होता है, 100 से 200 nm के बीच का क्षेत्र समान्य तौर पर निर्वात पराबैंगनी या दूरवर्ती पराबैंगनी कहलाता है और पराबैंगनी स्पेक्ट्रा के अध्ययन में इसका अधिक उपयोग नहीं होता है।

विद्युत संक्रमण के साथ-साथ अणु के कंपन एवं घूर्णन ऊर्जा में भी परिवर्तन होता है परंतु इसका प्रतिरूप तभी देखा जा सकता है जब किसी अणु का आकार वायुगत अवस्था में हो। चूंकि रसायन विज्ञान में अधिकांश वर्णक्रमों का मापन विलयन में किया जाता है, इसलिए कंपन एवं घूर्णन परिवर्तन नष्ट हो जाते हैं और इलेक्ट्रॉनिक संक्रमण के परिणामस्वरूप केवल अवशोषण शिखर ही दिखाई देते हैं।

किसी दिए गए विक्षोभ के लिए अणु ऊर्जा की केवल एक ही असतत् मात्रा को अवशोषित करता है। इसलिए अवशोषण स्पेक्ट्रम एक रेखा वर्णक्रम होना चाहिए, लेकिन किसी भी नमूने के अणुओं का एक समूह बारीकी से अंतरित ऊर्जा स्तरों की संख्या में मौजूद होता है, जो बन्धन अवशोषण को दिखाने वाली एक छोटी सी सीमा से अधिक ऊर्जा को अवशोषित करने के लिए अपेक्षाकृत कम मात्रा में होता है।

इलेक्ट्रॉनिक संक्रमण के प्रकार

पराबैंगनी और दृश्य विकिरणों के अनुरूप ऊर्जा निम्नलिखित इलेक्ट्रॉनिक विक्षोभों के बारे में बता सकती है:

- (1) सिग्मा बंध इलेक्ट्रॉन, रिक्त सिग्मा प्रतिबंध कक्षाओं के लिए ($\sigma \rightarrow \sigma^*$)

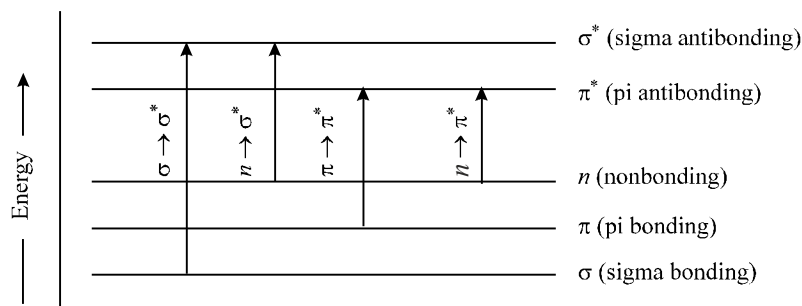
टिप्पणी

टिप्पणी

- (2) पाई बंध इलेक्ट्रॉन, रिक्त पाई प्रतिबंध कक्षाओं के लिए ($\pi \rightarrow \pi^*$)
 (3) गैर-बंध इलेक्ट्रॉन, रिक्त सिग्मा प्रतिबंध कक्षाओं के लिए ($n \rightarrow \sigma^*$)
 (4) गैर-बंध इलेक्ट्रॉन, रिक्त पाई प्रतिबंध कक्षाओं के लिए ($n \rightarrow \pi^*$)

इन संक्रमणों के लिए आवश्यक ऊर्जा क्रम है :

$$\sigma \rightarrow \sigma^* > n \rightarrow \sigma^* > \pi \rightarrow \pi^* > n \rightarrow \pi^*$$



चित्र 1.1 एक अणु में ऊर्जा का स्तर और इलेक्ट्रॉनिक संक्रमण संभव हैं

(1) $\sigma \rightarrow \sigma^*$ संक्रमण : इन संक्रमणों (Transitions) के लिए आवश्यक ऊर्जा उच्च है और निर्यात् पराबैंगनी क्षेत्र (210 nm के नीचे) निहित है। फलस्वरूप यौगिक जिसमें संतृप्त हाइड्रोकार्बन एकल बंधन निर्माण में शामिल होते हैं जो साधारण पराबैंगनी (अर्थात् 200–400 nm) क्षेत्र में अवशोषित नहीं होते हैं।

मीथेन $\sigma \rightarrow \sigma^*$ संक्रमण के अनुरूप 125 nm पर अवशोषण बंधन दिखाता है।

(2) $n \rightarrow \sigma^*$ संक्रमण : गैर-बंधित या अनाबंधित (Antibonding) (अविभाजित) इलेक्ट्रॉन को खाली सिग्मा प्रतिबंध कक्षा में बढ़ावा देने के लिए आवश्यक ऊर्जा $\sigma \rightarrow \sigma^*$ की तुलना में बहुत कम होती है। अतः एकाकी युग्म या गैर-बंधित इलेक्ट्रॉनों वाले अणुओं में केवल सिग्मा इलेक्ट्रॉन वाले यौगिकों की तुलना में उच्च तरंगदैर्घ्य अवशोषित होती है।

इस प्रकार $n \rightarrow \sigma^*$ संक्रमण नीचे दिए गए हैं :

- | | | | |
|---------------------------------------|--|--------|-------------|
| 1. मेथेनॉल (Methanol) | $\text{CH}_3\ddot{\text{O}}\text{H}$ | 183 nm | पर होता है। |
| 2. मिथाइलएमाइन (Methylamine) | $\text{CH}_3\ddot{\text{N}}\text{H}_2$ | 215 nm | पर होता है। |
| 3. मिथाइल आयोडाइड (Methyl Iodide) | $\text{CH}_3\ddot{\text{I}}$ | 258 nm | पर होता है। |
| 4. ट्राई मिथाइलएमाइन (Trimethylamine) | $(\text{CH}_3)_3\ddot{\text{N}}$ | 227 nm | पर होता है। |

ध्रुवीय विलायक के साथ गैर-बंधित इलेक्ट्रॉनों की कुछ अंतः क्रिया के कारण इन $n \rightarrow \sigma^*$ संक्रमणों को कम तरंगदैर्घ्य (उच्च ऊर्जा) की ओर स्थानांतरित करते हैं। जलीय अम्ल में ट्राई मिथाइलएमाइन का वर्णक्रम $n \rightarrow \sigma^*$ संक्रमण (227 nm पर) के कारण कोई अवशोषण नहीं दिखाता है क्योंकि अम्ल विलयन में ट्राई मिथाइलएमाइन प्रोटोनेट हो जाता है और कोई मुक्त गैर-बंधित इलेक्ट्रॉन नहीं होता है।

(3) $\pi \rightarrow \pi^*$ संक्रमण : पाई कक्षाओं को रिक्त करने के लिए पाई इलेक्ट्रॉनों के संबंध में विक्षोभ को $\pi \rightarrow \pi^*$ विक्षोभ की तुलना में अभी भी कम ऊर्जा की आवश्यकता होती है। इसलिए ये अवशोषण आम तौर पर सामान्य पराबैंगनी क्षेत्र में होते हैं।

कुछ सामान्य यौगिकों में $\pi \rightarrow \pi^*$ संक्रमण नीचे दिए गए हैं :

- | | |
|--|--------|
| 1. एथिलीन (Ethylene) ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$) | 170 nm |
| 2. एसीटोन (Acetone) ($\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CH}_3$) | 180 nm |
| 3. एसिटिलीन (Acetylene) ($\text{CH}\equiv\text{CH}$) | 178 nm |

π बंध का संयोजन अधिकतम अवशोषण की तरंगदैर्घ्य को अब लंबे तरंगदैर्घ्य में बदल देता है। इस प्रकार, ब्यूटाडाइन 1,3,217 नैनो मीटर पर λ अधिकतम होता है।

ध्रुवीय विलायक संयुग्मित प्रणालियों में लंबे समय तक अवशोषण की तरंगदैर्घ्य को परिवर्तित करते हैं।

(4) $n \rightarrow \pi^*$ संक्रमण : ऐसे संक्रमण केवल उन यौगिकों में संभव होते हैं जिनमें दोनों गैर-बंधन या अनाबंध (n) इलेक्ट्रॉनों के साथ-साथ कई बंध (इलेक्ट्रॉनों) होते हैं क्योंकि वे गैर-बंधन या अनाबंध इलेक्ट्रॉन की उत्तेजना को खाली करने वाले पाई (π) कक्षा में शामिल होते हैं। ये आम तौर पर सबसे कम ऊर्जा वाले संक्रमण में और उच्च तरंगदैर्घ्य में होते हैं।

कुछ सामान्य यौगिकों के $n \rightarrow \pi^*$ संक्रमण नीचे दिए गए हैं:

- | | |
|--|--------|
| 1. एसीटोन (Acetone) (CH_3COCH_3) | 280 nm |
| 2. एसीटैल्डिहाइड (Acetaldehyde) (CH_3CHO) | 292 nm |
| 3. बेंजाल्डिहाइड (Benzaldehyde) ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$) | 328 nm |
| 4. नाइट्रोएथेन (Nitroethane) ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$) | 271 nm |

यहां भी संयुग्मन से अवशोषण उच्च तरंगदैर्घ्य की ओर परिवर्तित हो जाता है। इस प्रकार $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{O}$ 320 नैनो मीटर पर अवशोषित हो जाता है, लेकिन ध्रुवीय विलयन इन $n \rightarrow \pi^*$ संक्रमणों को ध्रुवीय विलायकों के साथ गैर-बंधन या अनाबंध इलेक्ट्रॉनों के बीच अंतः क्रिया के कारण कम तरंगदैर्घ्य में स्थानांतरित करते हैं।

इसलिए $n \rightarrow \pi^*$ हेक्सेन में एसीटोन का संक्रमण 280 नैनो मीटर पर, इथेनॉल में 270 नैनो मीटर और पानी में 264 नैनो मीटर पर होता है।

σ, π और n इलेक्ट्रॉनों वाले अणु सभी प्रकार के संभावित संक्रमणों से गुजर सकते हैं जो कई प्रकार के अवशोषण बंध देते हैं। नीचे दी गयी तालिका 1.2 में कुछ उदाहरण दिये गये हैं।

टिप्पणी

टिप्पणी

Compound	λ_{max}	ϵ_{max}
CH ₃ COCH ₃	$n \rightarrow \sigma^*$ 166 nm	16,000
	$\pi \rightarrow \pi^*$ 180 nm	10,000
	$n \rightarrow \pi^*$ 280 nm	20
CH ₃ CHO	$n \rightarrow \sigma^*$ 160 nm	20,000
	$\pi \rightarrow \pi^*$ 194 nm	10,000
	$n \rightarrow \pi^*$ 292 nm	17
C ₆ H ₅ CHO	$\pi \rightarrow \pi^*$ 244 nm	15,000
	$\pi \rightarrow \pi^*$ 280 nm	1,500
	$n \rightarrow \pi^*$ 328 nm	20
C ₂ H ₅ NO ₂	$\pi \rightarrow \pi^*$ 201 nm	5,000
	$n \rightarrow \pi^*$ 271 nm	19

उत्तेजित अवस्था की सटीक इलेक्ट्रॉनिक संरचना अच्छी तरह से समझ में नहीं आती है लेकिन जरूरी नहीं कि वर्तमान संयोजकता नियमों (Valence Rules) के अनुसार इलेक्ट्रॉनों का किसी प्रकार का पुनर्वितरण हो। अवशोषित ऊर्जा समान्य तौर पर प्रकाश के रूप में उत्सर्जित होती है।

अवशोषण के नियम

लैंबर्ट का नियम (Lambert's Law) : एक सजातीय माध्यम से गुजरने वाले संचरित प्रकाश की तीव्रता ज्यामितीय रूप से कम हो जाती है क्योंकि परत की मोटाई अंकगणितीय रूप से बढ़ जाती है।

बीयर का नियम (Beer's Law) : विलेय का प्रत्येक अणु प्रकाश घटना के एक ही अंश को अवशोषित करता है, एक गैर-अवशोषित माध्यम में सांद्रता की परवाह किए बिना।

उपरोक्त दोनों नियमों को व्यक्त किया जा सकता है,

$$\frac{I}{I_0} = \epsilon^{-kcl} \text{ तथा } 2.303 \log \frac{I_0}{I} = kcl = A$$

यहाँ I = संचरित प्रकाश की तीव्रता (Intensity of Transmitted Light)

I_0 = अपतित प्रकाश की तीव्रता (Intensity of Incident Light)

k = अवशोषण या विलुप्त होने का गुणांक (Absorptivity or Extinction Coefficient)

c = सांद्रता में g मोल प्रति लीटर (Concentration of g mole/litre)

l = सेमी में पथ की लंबाई (Length of Path in cm)

A = अवशोषण (Absorbance)

तथा ϵ = मोलर विलुप्त होने का गुणांक

मोलर विलुप्त गुणांक (ϵ) (Molar Extinction Coefficient)

मोलर विलुप्त गुणांक (ϵ) यह गणना करता है कि कितनी तीव्रता से रसायनिक पदार्थ एक विशिष्ट तरंगदैर्घ्य के प्रकाश को अवशोषित करते हैं। इस का सूत्र है,

$$A = \epsilon cl$$

जहाँ,

A = अवशोषिता (Absorbance)

(ϵ) = पदार्थ का मोलर क्षीणता गुणांक (Molar Attenuation Coefficient)

C = पदार्थ की मोलर सांद्रता (Molar Concentration)

l = पथ की लंबाई (Path Length)

अवशोषण के तरंगदैर्घ्य के विरुद्ध मोलर विलुप्त होने का गुणांक अवशोषण समूह का गठन करता है।

उपकरण

एक स्पेक्ट्रोफोटोमीटर चित्र मापक का उपयोग पराबैंगनी और दृश्य अवशोषण वर्णक्रम प्राप्त करने के लिए किया जाता है।

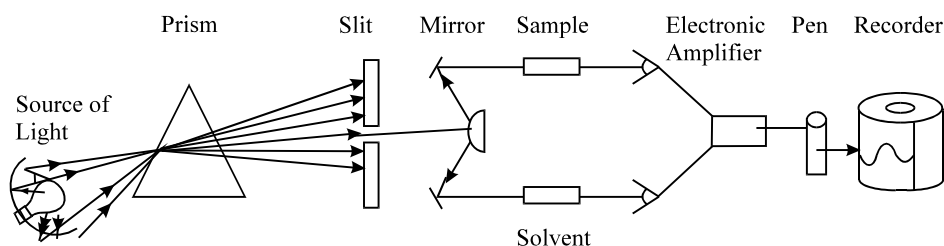
अनिवार्य रूप से निम्नलिखित घटक होते हैं।

- (i) **विकिरण का स्रोत (Source of Radiation)** : पराबैंगनी प्रकाश के लिए हाइड्रोजन लैंप का उपयोग किया जाता है जबकि टंगस्टन लैंप का उपयोग दृश्य विकिरणों को प्राप्त करने के लिए किया जाता है।
- (ii) **मोनोक्रोमेटर (Monochromator)** : एक प्रिज्म का उपयोग पॉलीक्रोमैटिक अनेक रंगों वाले विकिरणों को विकिरणों के संकीर्ण बंधन का विघटन करने के लिए किया जाता है, जो तब एक स्लिट या पट्टी से होकर गुजरता है और दो किरण पुंजों (Beam) में विभाजित होता है:— एक प्रतिरूप सेल से गुजरता है और दूसरा रिक्त सेल के माध्यम से जिसमें केवल विलायक है।
- (iii) **प्रतिरूप सेल (Sample Cell)** : कांच पराबैंगनी विकिरण को अवशोषित करता है या प्रतिरूप रखने के लिए लगभग 1 सेमी लंबाई की स्फटिक (Quartz) या सिलिका सेलों का उपयोग किया जाता है।

टिप्पणी

(iv) फोटो सेल और रिकॉर्डर (Photocell and Recorder) : इनका उपयोग अवशोषिता को निरीक्षण करने और रिकॉर्ड करने के लिए किया जाता है।

टिप्पणी



चित्र 1.2 अवशोषण वर्णक्रमों को अभिलेखित करने के लिए एक द्विकिरण वर्णक्रम प्रतिक्रम मापक का योजनाबद्ध निरूपण

प्रक्रिया (Procedure) : उपयुक्त विलायक में पदार्थ का बहुत पतला घोल प्रतिक्रम सेल में लिया जाता है। उचित अवशोषण के लिए सांद्रता को समायोजित किया जाता है। एक रंग वाली विकिरण की किरण को उन दर्पणों से विभाजित किया जाता है, जो प्रतिक्रम नलिका में से होकर पदार्थ और शुद्ध विलायक के माध्यम से गुजरती हैं। रिकॉर्डर अवशोषक की तरंगदैर्घ्य के विरुद्ध मोलर विलुप्त होने के गुणांक के लाग (log) को अभिलेखित करता है।

(λ_{max}) अधिकतम अवशोषण के तरंगदैर्घ्य को ज्ञात करने के लिए प्रथागत हैं और एक विशेष अवशोषण के लिए मोलर विलोपन गुणांक (ϵ) हैं।

कुछ सामान्य शब्द UV और दृश्य स्पेक्ट्रोस्कोपी प्रतिक्रम में प्रयोग किया जाता है।

(i) **वर्णमूलक या क्रोमोफोर (Chromophore)** : किसी अन्य समूह के साथ संयुक्त नहीं होने वाला एक अलग क्रियात्मक समूह है, इसे क्रोमोफोर कहा जाता है, यदि यह पराबैंगनी या दृश्यमान क्षेत्र में अवशोषित होता है तो सभी रंगीन पदार्थों में कम से कम एक क्रोमोफोरिक समूह होना चाहिए, तब क्रोमोफोर की उपस्थिति इसे रंगीन बनाने के लिए पर्याप्त नहीं होती है।

$n \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$ पाई बंध और अकेले जोड़े वाले समूह इसके लिए जिम्मेदार हैं, और $n \rightarrow \pi^*$ संक्रमण जो सामान्य या उचित पराबैंगनी क्षेत्र (अर्थात् 200-400 nm या नैनो मीटर) में होता है।

तालिका 1.3 में क्रोमोफोर का अवशोषण अधिकतम तथा मोलर विलुप्त गुणांक के साथ-साथ कुछ महत्वपूर्ण क्रोमोफोर की सूची दी गई है।

तालिका 1.3

विद्युत चुम्बकीय स्पेक्ट्रम

Chromophore Compound	λ_{max} (nm)	ϵ	Solvent
>C=C< एथिलीन (Ethylene)	171	15,530	वाष्प
$\text{—C}\equiv\text{C—}$ ऐसीटिलीन (Acetylene)	178	10,000	वाष्प
>C=O ऐसीटैल्डिहाइड (Acetaldehyde)	160	20,000	वाष्प
	180	10,000	वाष्प
	290	17	वाष्प
एसीटोन (Acetone)	166	16,000	वाष्प
	180	10,000	हेक्सेन
	280	20	हेक्सेन
$\text{—C}\equiv\text{N}$ ऐसिटोनिट्राइल (Acetonitrile)	167	Weak	वाष्प
—N=O— ऐजोमीथेन (Azomethane)	338	4	इथेनॉल
—NO_2 नाईट्रोमीथेन (Nitromethane)	201	5,000	इथेनॉल
	274	17	इथेनॉल

टिप्पणी

वर्णमूलक या क्रोमोकोर में यह विलगित सहसंयोजक बंधित समूह (Isolated Covalently Bonded Group) में पराबैंगनी तथा दृश्य सीमा पर अवशोषण (Absorption) की विशेषता प्रदर्शित करता है।

उदाहरण —C=C— , C=O

पदार्थ (या समूह) जो विकिरण को एक विशिष्ट तरंगदैर्घ्य (Particular Wavelength) पर अवशोषण करता है।

क्रोमोफोर या वर्णमूलकों की विशेषताएं निम्नानुसार हैं—

- o वह समूह जिसमें π -इलेक्ट्रॉन अंतर्विष्ट होते हैं तथा यह $\pi \rightarrow \pi^*$ के अंतर्गत संक्रमण (Transition) प्रदर्शित करते हैं।
- o वह समूह जिसमें π -इलेक्ट्रॉन तथा n -इलेक्ट्रॉनों का अंतर्विष्ट होता है। तथा यह $n \rightarrow \pi^*$ तथा $\pi \rightarrow \pi^*$ के अंतर्गत संक्रमण अवस्था प्रदर्शित करते हैं।
- o वह यौगिक जो निर्वात पराबैंगनी क्षेत्र (Vacuum UV Region) पर $\sigma \rightarrow \sigma^*$ तथा $\sigma \rightarrow \pi^*$ संक्रमण अवस्था लगभग 150 nm और 190 nm पर अवशोषण प्रदर्शित करता है। वहाँ वर्णमूलक अपनी उपस्थिति प्रदर्शित करता है।

वर्णमूलक की अभिधारणा तथा इलेक्ट्रॉनिक संक्रमण पर निम्नानुसार तथ्य निर्धारित किए जा सकते हैं।

- o लगभग 300 नैनो मीटर के समीप 2–3 संयुग्मित यौगिक (Conjugated Units) स्पेक्ट्रम बैंड प्रदर्शित करता है।
- o कार्बोनिल समूहों में लगभग 270–350 नैनो मीटर के समीप बहुत लघु तीव्रता (Low Intensity) ϵ_{max} 10–100, $n \rightarrow \pi^*$ संक्रमण के कारण अवशोषण बैंड प्रदर्शित करता है।

- o सरल संयुग्मित वर्णमूलक जैसे कि α, β असंतृप्त कीटोन जो ϵ_{\max} के उच्च मान 10,000-20,000 नैनो मीटर पर स्पेक्ट्रम बैंड प्रदर्शित करते हैं।
- o एरोमैटिक प्रणाली (Aromatic System) में 100-10,000 नैनो मीटर पर अवशोषण को ϵ_{\max} पर मान प्रदर्शित करते हैं।

टिप्पणी

वर्णमूलक या क्रोमोफोर के प्रकार

1. **अनिर्भर वर्णमूलक या क्रोमोफोर (Independent Chromophore)**– यदि एक क्रोमोफोर या वर्णमूलक पर रंगीन पदार्थ की आवश्यकता होती है।

उदाहरण– एजो समूह (Azo Group) –N=N–

नाइट्रोसो समूह (Nitroso Group) –NO–

2. **निर्भर वर्णमूलक या क्रोमोफोर (Dependent Chromophores)**– इस श्रेणी के वर्णमूलक में एक से अधिक वर्णमूलक या क्रोमोफोर में रंगीन पदार्थ की आवश्यकता होती है।

उदाहरण– एसीटोन के पास एक कीटोन समूह होने पर यह रंगहीन होता है। परंतु डाईएसिटाइल के पास दो कीटोन समूह होने पर यह पीला रंग प्रदर्शित करता है।

वर्णमूलक या क्रोमोफोर में अणु का भाग रंग के लिए जिम्मेदार होता है। हमारे नेत्रों द्वारा देखे जाने वाला वह रंग जो दृश्य प्रकाश (Visible Light) के एक निश्चित तरंगदैर्घ्य के अंदर अवशोषित नहीं होता है।

वर्णमूलक या वर्णवर्धक के एक क्षेत्र में दो अलग-अलग आणविक कक्षा के बीच ऊर्जा अंतर दृश्यमान स्पेक्ट्रम की सीमा के अंतर्गत आता है। दृश्य प्रकाश जो क्रोमोफोर या वर्णमूलक से टकराता है। तब इलेक्ट्रॉन अपनी मूल अवस्था (Ground State) से उत्तेजित अवस्था (Excited State) पर उत्तेजित हो जाते हैं। यह जैविक अणुओं (Biological Molecules) में प्रकाश अणुओं के पता लगाने में उपयोग किया जाता है। वर्णमूलक वह अर्धभाग (Moiety) है जो प्रकाश के प्रभाव में आने पर अणु के परिवर्तन का कारण बनता है।

क्रोमोफोर के संयुग्मित पाई बंध प्रणाली (Conjugated Pi-Bond System Chromophores)– संयुग्मित वर्णमूलक या क्रोमोफोर में इलेक्ट्रॉनों का ऊर्जा स्तरों के मध्य स्थानांतरण होता है। जो पाई-कक्षक के विस्तार का कारण बनता है। जो एकल बंध एवं द्विबंध बंधों की शृंखला द्वारा निर्मित होता है। यह प्रक्रिया एरोमैटिक प्रणाली (Aromatic System) में पाई जाती है। सामान्य उदाहरण में रेटिना (प्रकाश का पता लगाने के लिए नेत्रों में प्रयोग किया जाता है।) विभिन्न खाद्य रंग, कपड़े रंजक (एजो यौगिक) pH संकेतक, लाइकोपीन, β -कैरेटीन एवं एन्थोसायनीन शामिल हैं। वर्णमूलक यह क्रोमोफोर की संरचना में विभिन्न कारक एक स्पेक्ट्रम में तरंगदैर्घ्य क्षेत्र को निर्धारित करने प्रयोग किए जाते हैं। जो स्पेक्ट्रम बैंड क्रोमोफोर या वर्णवर्धक अवशोषित करेगा।

टिप्पणी

(ii) **वर्णवर्धक या ऑक्सोक्रोम (Auxochrome)** : ऑक्सोक्रोम या वर्णवर्धक ऐसे क्रियात्मक समूह हैं, जो अपने आप में 200 नैनो मीटर से अधिक का अवशोषण नहीं दिखाते हैं, बल्कि जब किसी गुणसूत्रीय प्रणाली से जुड़ा होता है, तो सामान्यतया अवशोषण अधिकतम समीकरण को दीर्घ तरंगदैर्ध्य के स्थान पर ले जाता है और अवशोषण सूचक की तीव्रता में वृद्धि करता है।

अधिकतर ऑक्सोक्रोमों में गैर-अनुबंधित या अनाबंधित इलेक्ट्रॉन होते हैं, जैसे की -OH, -NH₂, -OCH₃, तथा SH और किसी क्रोमोफोर के अवशोषण पर वर्णोत्कर्षी या वर्णापकर्षी प्रभाव का कारण हो सकता है।

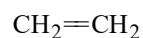
ऑक्सोक्रोम या वर्णवर्धक समूह स्वयं में ही क्रोमोफोर या वर्णमूलक की तरह क्रियाविधि नहीं दर्शाते हैं। लेकिन यह अवशोषण बैंड को दीर्घ तरंगदैर्ध्य के साथ लाल से अंत तक ले जाने वाले स्पेक्ट्रम के विस्थापन पर परिभाषित किया जा सकता है।

वर्णमूलक या क्रोमोफोर + वर्णवर्धक या ऑक्सोक्रोम = नया वर्णमूलक

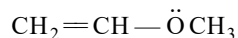
ऑक्सोक्रोम या वर्णवर्धक एक रंगीन या रंग वृद्धि करने वाला समूह (Enhancing Group) होता है।

वर्णमूलक या क्रोमोफोर के संयुग्मन की विस्तारित स्थिति के कारण यह गैर-बंधित या अनाबंधित इलेक्ट्रॉनों के साझा करने पर वर्णवर्धक प्रभाव प्रदर्शित करता है।

(iii) **वर्णोत्कर्षी विस्थापन (Bathochromic Shift or Red Shift)** : ऑक्सोक्रोम जब किसी दिए गए क्रोमोफोर से जुड़े हों, तो यह गैर-अनुबंधित इलेक्ट्रॉन नहीं हैं, लेकिन अधिकतम अवशोषण को उच्च तरंग-दूरी में बदल देते हैं। λ अधिकतम से लंबी तरंगदैर्ध्य की इस विस्थापन को वर्णोत्कर्षी प्रभाव या लाल विस्थापन कहा जाता है।



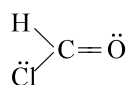
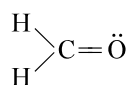
λ अधिकतम= 170 नैनो मीटर



λ अधिकतम= 185 नैनो मीटर

यहाँ ऑक्सोक्रोम -OCH₃ 170 नैनो मीटर से 185 नैनो मीटर तक परिवर्तन काल $\pi \rightarrow \pi^*$ बढ़ गया है।

(iv) **वर्णापकर्षी विस्थापन (Hypsochromic Shift or Blue Shift)** : ऑक्सोक्रोम या वर्णवर्धक जब एक गुणसूत्रीय से जुड़ा होता है, जिसमें एकाधिक बंध और बंध इलेक्ट्रॉन होते हैं और अवशोषण अधिकतम तरंगदैर्ध्य के निचले भाग में अंतरित हो जाता है। और उसे अधिकतम से छोटी तरंगदैर्ध्य में ले जाने पर वर्णापकर्षी प्रभाव या नीला विस्थापन कहा जाता है।



$$\lambda_{\max} = 295 \text{ nm}$$

$$\lambda_{\max} = 230 \text{ nm}$$

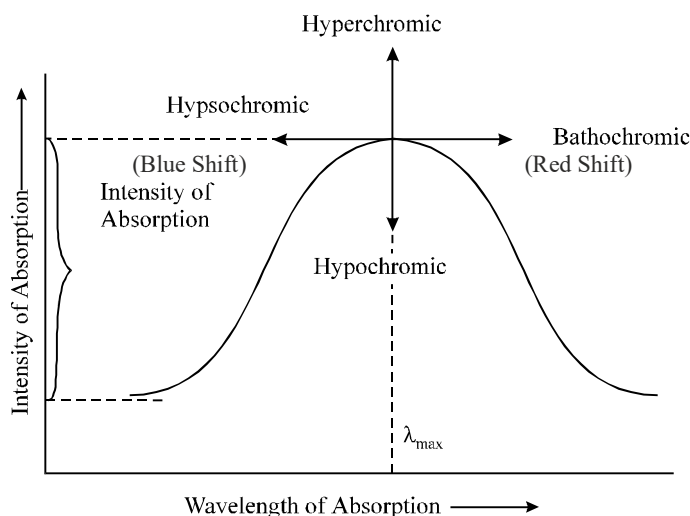
λ अधिकतम= 295 नैनो मीटर λ अधिकतम= 230 नैनो मीटर

ऑक्सोक्रम—C1 घट गया है $\pi \rightarrow \pi^*$ 295 नैनो मीटर से 230 नैनो मीटर तक परिवर्तन।

टिप्पणी

(v) **अतिवर्णक या वर्णातिशायी प्रभाव (Hyperchromic Effect)** : अधिकतम मान ϵ द्वारा दिखाए जाने वाले अवशोषण की तीव्रता में वृद्धि अतिवर्णक या वर्णातिशायी प्रभाव के रूप में जाना जाता है। यह समान्य तौर पर वर्णोत्कर्षी विस्थापन के साथ देखा जाता है।

(vi) **अववर्णी या अधोवर्णक प्रभाव (Hypochromic Effect)** : जब अवशोषण की तीव्रता में किसी प्रतिस्थापी या समूह के कारण कमी आती है तो यह अधिकतम मान देता है, जिसे अववर्णी या अधोवर्णक प्रभाव कहा जाता है। अववर्णी या अधोवर्णक विस्थापन के मामले में यह देखा जाता है।



चित्र 1.3 अवशोषण पदों और तीव्रता में बदलाव

चयन या वरण नियम और अवशोषण की तीव्रता

इलेक्ट्रॉनिक बदलाव के दौरान “फ्रैंक-कोंडोन” (Frank-Condon) सिद्धांत के अनुसार, अणुओं के नाभिक की तुलना में इलेक्ट्रॉन बहुत तेजी से आगे बढ़ते हैं और पुनर्व्यवस्थित होते हैं। अतः इलेक्ट्रॉनिक विन्यास से पराबैंगनी अथवा दृश्य क्षेत्रों में इलेक्ट्रॉनों की उत्तेजना के समय नाभिक की स्थिति में कोई बदलाव नहीं किया जाता। जबकि एक इलेक्ट्रॉन को परमाणु (बोहर (Bohr) के मॉडल से गणना) के चक्र के लिए लगभग 10^{-13} एक हजार गुना अधिक 10^{-16} इलेक्ट्रॉनिक परिवर्तन नाभिक की स्थिति में किसी भी बदलाव के बिना होते हैं।

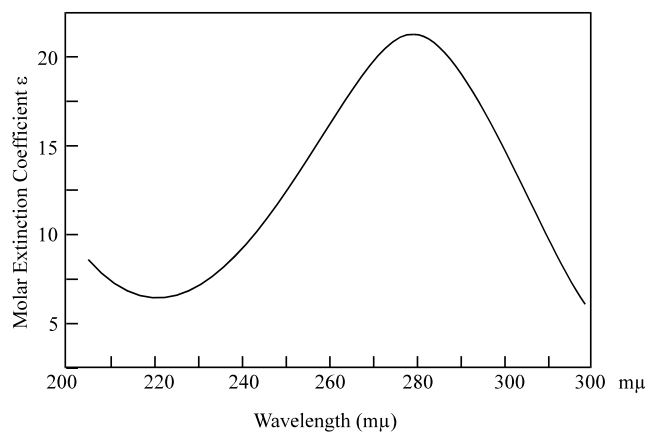
मोलर विलुप्त या विलोपन गुणांक (ϵ) के रूप में इलेक्ट्रॉनिक संक्रमण (p) की संभावना से संबंधित है।

$$\epsilon = 0.87 \times 10^{20} p.a$$

जहाँ a = अवशोषण प्रणाली का लक्ष्य क्षेत्र जो सामान्य तौर पर क्रोमोफोर हैं।

p का मान संक्रमण संभावना सामान्य तौर पर 1 या उससे कम है और यदि लक्ष्य क्षेत्र क्रोमोफोर का आकार 1 नैनो मीटर से 1 नैनो मीटर है, तो ϵ (मोलर विलुप्त होने के गुणांक) का मान 1000 के क्रम का होगा। उच्चतम मान मूल्य 10^5 के लगभग है। सदृश्य या पूर्ण रूप से अनुमति संक्रमण ϵ का मान लगभग 10,000 हैं, जबकि कम संक्रमण प्रायिकता के लिए यह संचारण मान 1000 या उससे कम हैं। इस प्रकार किसी विशिष्ट क्रोमोफोर का क्षेत्र अवशोषण की तीव्रता से संबंधित होता है।

एक विशिष्ट UV वर्णक्रम चित्र 1.4 में दिखाया गया है।



चित्र 1.4 एसीटोन का UV स्पेक्ट्रम

पराबैंगनी और दृश्य क्षेत्र में अवशोषण को प्रभावित करने वाले कारक

विभिन्न अणुओं में समरूप क्रियात्मक समूह आवश्यक रूप से बिल्कुल समान तरंगदैर्घ्य पर अवशोषित नहीं होते हैं। किसी विशिष्ट इलेक्ट्रॉनिक संक्रमण के लिए ऊर्जा अंतर किसी प्रदत्त समूह के अवशोषण की स्थिति को निर्धारित करता है, जो विभिन्न संरचनात्मक वातावरण के कारण समान नहीं हो सकता है। अवशोषण तरंगदैर्घ्य जैसे संयुग्मन, प्रतिध्वनि, पदार्थों की प्रकृति, स्टेरिक अवरोध और विलायक आदि अनेक कारक अवशोषण तरंगदैर्घ्य को प्रभावित करते हैं।

(i) संयुग्मन (Conjugation) : जब क्रोमोफोरिक समूह को संयुग्मित कर लिया जाता है, तो उच्च तीव्रता ($\pi \rightarrow \pi^*$) अवशोषण को सामान्य रूप से 15–4 नैनो मीटर को लंबे तरंगदैर्घ्य में स्थानांतरित कर दिया जाता है, जबकि सीधे असंयुग्मित क्रोमोफोर के संदर्भ में कम तीव्रता ($n \rightarrow \pi^*$) अवशोषण बंध भी लगभग 30 नैनो मीटर द्वारा लंबे समय तक स्थानांतरित किया गया है। तरंगदैर्घ्य उच्चतम अधिकृत आणविक कक्षा (HOMO या Highest Occupied Molecular Orbital) के बीच ऊर्जा अंतर को कम करने के कारण यह निम्नतम अनाधिकृत आणविक कक्षीय (LUMO या Lowest Unoccupied Molecular Orbital) से नीचे आ गया है।

विस्तीर्ण संयुग्मन वाली प्रणाली में अवशोषण की स्थिति दीर्घ तरंगदैर्घ्य में चली जाती है, और संक्रमण का अनुमान अधिक हो जाता है। यदि इनका अवशोषण

टिप्पणी

400 नैनो मीटर के तरंगदैर्घ्य की स्थिति में होता है, तो संयुग्मन में अनेक क्रोमोफोर युक्त यौगिक रंगीन दिखाई देते हैं। बार-बार अवशोषण की सहायता से संयुग्मित दोहरे बंधनों की लंबाई का निर्धारण करना संभव होता है। इस प्रकार β -कैरोटीन 450 नैनो मीटर सुझाव पर अवशोषित होता है। इसमें मुख्य ओलेफिनेक क्रोमोफोर (एथलीन में डबल बंध के लिए λ अधिकतम 170 नैनो मीटर है।) को संयुग्मित किया गया है।

(ii) अनुनाद और ऐरोमैटिक प्रणाली (Resonance and Aromatic System)

: निम्नतम अवस्था के अनुनाद स्थिरीकरण, अवशोषण तरंगदैर्घ्य को कम कर देती है, जबकि उत्तेजित अवस्था के स्थिरीकरण से अवशोषण की तरंगदैर्घ्य बढ़ जाती है।

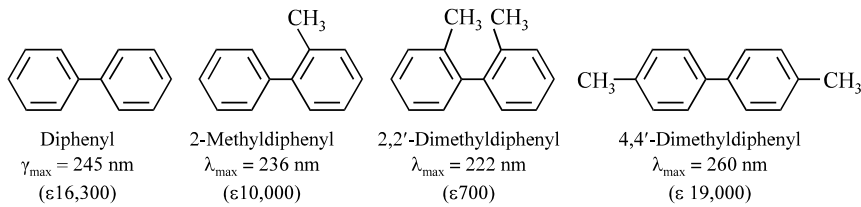
बेंजीन 184 नैनो मीटर (ϵ 47,000) तथा 202 नैनो मीटर (ϵ 7,000) पर अवशोषित होती है, तथा इसमें 230–270 नैनो मीटर के मध्य क्षेत्र में कई दुर्बल बंध हैं। यह कम तीव्रता का दुर्बल बेंजीन और अधिकांश ऐरोमैटिक हाइड्रोकार्बन $\pi \rightarrow \pi^*$ संक्रमण पर होने वाले कंपन प्रभावों से जुड़े होते हैं।

सामान्यतः बेंजीन एक प्रतिस्थापन अवशोषण को लंबी तरंगदैर्घ्य में अधिक तीव्रता के साथ अवशोषण में बदल देता है। जबकि रासायनिक पदार्थ और समूह द्वारा प्रतिस्थापन थोड़ा लाल परिवर्तन (वर्णोत्कर्षी प्रभाव) के कारण बनता है, स्थान — OH, —NH₂, —CHO, आदि के द्वारा स्थानांतरित वर्णोत्कर्षी विस्थापन और अवशोषण तीव्रता में वृद्धि के कारण बनता है। रैखिक रूप से गठित बहुनाभिकीय ऐरोमैटिक हाइड्रोकार्बन में बेंजेनोइड उत्कृष्ट दुर्बल बंध को बनाए रखता है, परंतु इनकी वृद्धि के साथ वर्णक्रमों को दीर्घ तरंगदैर्घ्य की ओर मोड़ दिया जाता है। इस प्रकार नेपथेलीन 480 नैनो मीटर (ϵ 11,000) में अवशोषित होकर पीले रंग का हो जाता है, जबकि पेन्टेसीन 580 नैनो मीटर में अवशोषित होकर नीले रंग का हो जाता है।

नॉनबेंजेनोइड और विषमचक्रीय ऐरोमैटिक (Heterocyclic Aromatic) यौगिकों के वर्णक्रम बेंजीन के समान होते हैं।

(iii) स्टिरिक अवरोध (Steric Hindrance) : संयुग्मित प्रणाली में जब π इलेक्ट्रॉनों को विषेशता प्राप्त करने से रोका जाता है, तो अवशोषण स्पेक्ट्रा पर गहरा प्रभाव पड़ता है।

छोटे बल अववर्णी या अधोवर्णक प्रभाव के कारण होते हैं जबकि एकल बंध का प्रबल बल नीला परिवर्तन और अववर्णी या अधोवर्णक प्रभाव के कारण बनता है। अति प्रबल बल के मामले में देखा गया स्पेक्ट्रा दो क्रोमोफोरों के योजक स्पेक्ट्रा के समान होता है। इस प्रकार डाइमेसिटिल के लिए λ अधिकतम 267 नैनो मीटर ϵ 3545 मेसिटिलीन, λ अधिकतम 266 नैनो मीटर ϵ 260 की तुलना में है। द्विपरति के प्रतिसरण द्वारा अवरुद्ध घूर्णन के कारण डाइफिनॉल में किरैलता की रोकथाम, अवशोषण की अधिकता तथा अवशोषण की तीव्रता को कम कर देती है। इस प्रकार,



टिप्पणी

4,4'-डाइमेथिलडाइफिनाइल में प्रतिस्थापन मिथाइल समूह का सामान्य प्रभाव अवशोषण की अधिकतमता तथा अवशोषण की तीव्रता को बढ़ाता है, लेकिन 2,2'-मिथाइलडाइफिनाइल में दो मिथाइल समूहों द्वारा निर्बाध बाधा दो वलयों के समावयवता को रोकता है और अवशोषण अधिकतम और साथ ही अवशोषण की तीव्रता को कम करता है। सिस-ट्रांस-आइसोमर्स (Cis-Trans-Isomers) में सिस के रूप में एक दूसरे को कड़े रूप से रोका जा सकता है, इसलिए इसमें सामान्यता निचले अवशोषण की अधिकता पायी जाती है

(iv) **विलायक प्रभाव (Solvent Effect)** : पराबैंगनी और दृश्य स्पेक्ट्रोस्कोपी के लिए इस्तेमाल किया जाने वाला सामान्य विलायक 95% इथेनॉल है। महीन संरचना का स्पेक्ट्रम प्राप्त करने के लिए, कम ध्रुवीय हाइड्रोकार्बन, जैसे हेक्सेन, हेप्टेन आदि का प्रयोग किया जाता है।

$\pi \rightarrow \pi^*$ संक्रमण के लिए उत्साहित अवस्था मूल अवस्था से अधिक ध्रुवीय होती है। अतः उत्तेजित अवस्था तथा विलायक के बीच हुई द्विध्रुवीय अंतःक्रिया के कारण विलायक ध्रुवीकरण (हेक्सेन से इथेनॉल) से 10-20 नैनो मीटर का लाल विस्थापन होता है।

$n \rightarrow \pi^*$ संक्रमण के लिए यह प्रक्रिया विपरीत है क्योंकि विलायक (गैर-सम्बन्ध इलेक्ट्रॉन) के साथ उत्तेजित अवस्था में संपर्क करने की संभावना कम होती है। अतः एसीटोन के लिए λ_{\max} (अधिकतम) ने हेक्सेन में 280 नैनो मीटर की है, लेकिन बड़ी ध्रुवीकरण के साथ विलायक में नीला विस्थापन प्रदर्शित करता है।

वुडवर्ड-फाईजर अनुभवजन्य नियम (Woodward-Fieser Empirical Rules)

λ_{\max} (अधिकतम) विभिन्न यौगिकों पर उपलब्ध आंकड़ों के विश्लेषण के आधार पर, 'वुडवर्ड तथा फाईजर' ने ज्ञात संरचना के संयुग्मित डाइन λ_{\max} (अधिकतम) की गणना के लिए कुछ अनुभवजन्य नियम (Empirical Rules) बनाए।

(i) **डाईन्स (Dienes)** : अप्रतिस्थापन संयुग्मित डाईन λ_{\max} (अधिकतम) = 214 नैनो मीटर के लिए मूल मान।

(a) यदि दोनों संयुग्मित द्विबंध एक ही वृत्त में हैं, तो λ_{\max} (अधिकतम) = 253 नैनो मीटर होगा।

(b) प्रत्येक एल्काइल प्रतिस्थापन या वृत्त अवशेषों के लिए 5 नैनो मीटर जोड़ें।

(c) एक्सोचक्रिय द्विबंध के लिए, 5 नैनो मीटर में।

(d) प्रत्येक द्विबंध विस्तार संयुग्मन के लिए, 30 नैनो मीटर जोड़ें।

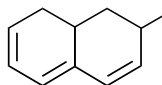
(e) नीचे दिए गए ऑक्सोक्रोम्स के लिए, वर्णित के रूप में जोड़ें।

—Cl, —Br, —I	5 नैनो मीटर
—OR	6 नैनो मीटर
—NR ₂	60 नैनो मीटर
—SR	30 नैनो मीटर

टिप्पणी

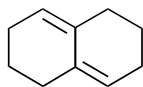
उदाहरण,

(1) होमोकंडलाकार संयुग्मित डाईन:



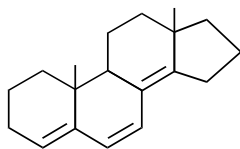
मूल मान (एक ही वृत्त में संयुग्मित)	= 253 nm
3 वृत्त अवशेष (3 × 5 = 15)	= 15 nm
1 एक्साइकिक्लिक युग्म बंधन संयुग्मित	= 30 nm
कुल गणना (λ_{\max}) अधिकतम	= 298 nm
प्रेक्षित (λ_{\max}) अधिकतम	= 298 nm

(2) हेटेरोकंडलाकार संयुग्मित:

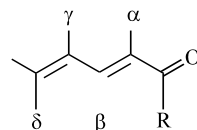


डाईन के लिए मूल मान	= 214 nm
3 वृत्त अवशेष	= 15 nm
1 एक्साइकिक्लिक युग्म बंधन	= 5 nm
कुल गणना (λ_{\max}) (अधिकतम)	= 234 nm
प्रेक्षित (λ_{\max}) (अधिकतम)	= 235 nm

(3) विविध:



डाईन के लिए मूल मान	= 214 nm
एक्सोसाइक्लिक द्विबंध 3 × 5	= 15 nm
पदार्थ 5 × 5	= 25 nm
संयुग्मन में दोहरा बंधन	= 30 nm
कुल गणना (λ_{\max}) (अधिकतम)	= 284 nm
प्रेक्षित (λ_{\max}) (अधिकतम)	= 284 nm

(ii) एनोन्स (α , β - असंतृप्त कार्बोनिल यौगिक)

बुनियादी मान के लिए,

(a) मूल α , β -असंतृप्त चक्रीय या छह सदस्यीय कीटोन	$\lambda_{\max} = 215$ nm
(b) मूल α , β -असंतृप्त पांच सदस्यीय वलय कीटोन	$\lambda_{\max} = 202$ nm
(c) मूल α , β -असंतृप्त एलिडहाइड (R=H)	$\lambda_{\max} = 207$ nm
वृद्धि के लिए,	
(d) दोहरा बंधन संयुग्मन	= 30 nm
(e) समकंडलिक डाईन में संयुग्मन का दोहरा बंधन	= 39 nm
(f) प्रत्येक एल्काइल पदार्थ के लिए	
α -स्थिति पर	= 10 nm
β -स्थिति पर	= 12 nm
γ -स्थिति या उच्चतर पर	= 18 nm

(g) प्रत्येक ऑक्सोक्रोम के लिए

—OH	α -स्थिति पर	= 35 nm
	β -स्थिति पर	= 30 nm
	γ -स्थिति या उच्चतर पर	= 50 nm
—OMe	α -स्थिति पर	= 35 nm
	β -स्थिति पर	= 30 nm
	γ -स्थिति पर	= 17 nm
	δ -स्थिति पर	= 31 nm
—OAc	α , β - या γ -स्थिति पर	= 6 nm
—Cl	α -स्थिति पर	= 15 nm
	β -स्थिति पर	= 12 nm
—Br	α -स्थिति पर	= 25 nm
	β -स्थिति पर	= 30 nm
—NR ₂	β -स्थिति पर	= 95 nm

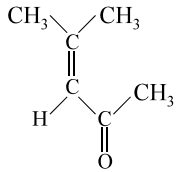
(h) दोहरे बंधन की बहिर्मुखी प्रकृति के लिए

(i) विलायक संशोधन

क्लोरोफॉर्म	= + 1 nm
ईथर	= + 7 nm
जल	= - 8 nm
हेक्सेन या साइक्लोहेक्सेन	= + 11 nm

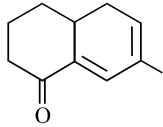
उदाहरण,

(1) α , β -असंतुप्त अचक्रिय कीटोन:



मूल मान	= 215 nm
2 β -प्रतिस्थापन एल्काइल (2 × 12)	= 24 nm
क्लोरोफॉर्म विलायक	= 1 nm
कुल गणना (λ_{\max}) अधिकतम	= 240 nm
प्रेक्षित (λ_{\max}) अधिकतम	= 237 nm

(2) α , β -असंतुप्त चक्रिय कीटोन:



मूल मान	= 215 nm
एक α -एल्काइल समूह	= 10 nm
γ -एल्काइल समूह	= 18 nm
बहु चक्रिय द्विबन्ध	= 5 nm
विस्तार संयुग्मन द्विबंध	= 30 nm
समवृतीय डाईन	= 39 nm
इथेनॉल विलायक में	= 0 nm
कुल गणना (λ_{\max}) अधिकतम	= 317 nm
प्रेक्षित (λ_{\max}) अधिकतम	= 315 nm

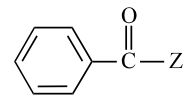
टिप्पणी

टिप्पणी

(iii) ऐरोमैटिक कार्बनील:

बुनियादी मानों को लेने पर:

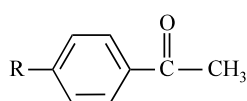
(a) Z = H	= 250 nm
(b) Z = R— or ring residue या रिंग अवशेष	= 246 nm
(c) Z = —OH या —OR	= 230 nm



वृत्त में प्रतिस्थापन के लिए वृद्धि

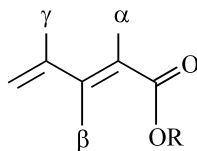
(d) <i>o</i> - या <i>m</i> -स्थिति पर एल्काइल	= 3 nm
<i>p</i> -स्थिति पर	= 7 nm
(e) —OH या —OR at <i>o</i> - या <i>m</i> -स्थिति पर	= 7 nm
<i>p</i> -स्थिति पर	= 25 nm
(f) —Cl <i>o</i> - या <i>m</i> -स्थिति पर	= 0 nm
<i>p</i> -स्थिति पर	= 10 nm
(g) —NR ₂ <i>o</i> - या <i>m</i> -स्थिति पर	= 20 nm
<i>p</i> -स्थिति पर	= 85 nm

उदाहरण,



मूल मान	= 246 nm
<i>m</i> -स्थिति पर एल्काइल	= 7 nm
कुल गणना (λ_{\max}) अधिकतम	= 253 nm
प्रेक्षित (λ_{\max}) अधिकतम	= 251 nm

(iv) α , β -: असंतृप्त अम्ल और यौगिक एस्टर



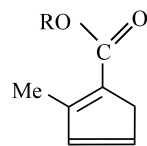
बुनियादी मानों को लेने पर :

(a) β -एकल प्रतिस्थापन	= 208 nm
(b) α , β -द्विप्रतिस्थापन	= 217 nm
(c) α , β , γ -त्रिप्रतिस्थापन	= 225 nm

वृद्धि के लिए,

(d) विस्तार संयुग्मन द्विबंध = 30 nm
(e) बहिर्वेलिक द्विबंध = 5 nm
(f) वृत्त में द्विबंध = 5 nm

उदाहरण,



मूल मान	= 208 nm
विस्तारित संयुग्मन	= 30 nm
बहिर्वेलिक द्विबंध	= 5 nm
कुल गणना (λ_{\max}) अधिकतम	= 243 nm
प्रेक्षित (λ_{\max}) अधिकतम	= 241 nm

अनुप्रयोग

यद्यपि पराबैंगनी और दृश्य स्पेक्ट्रोस्कोपी का प्रयोगशाला और उद्योगों में व्यापक उपयोग होता है, केवल कुछ महत्वपूर्ण अनुप्रयोग यहाँ दिए गए हैं, जो कार्बनिक रसायन विज्ञान में इसकी भूमिका को उजागर करते हैं।

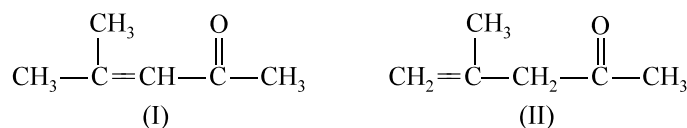
- (i) **एक यौगिक की पहचान:** प्रयोगशाला में संश्लेषित एक यौगिक की पहचान इसके मानक प्रतिरूप के साथ अपने पराबैंगनी और दृश्य स्पेक्ट्रा की तुलना करके निश्चितता के साथ स्थापित की जा सकती है। विधि का एक बड़ा हिस्सा है, जिसमें स्पेक्ट्रोस्कोपी पूरी तरह से मौजूद है, यौगिक केवल एक पतला जलीय घोल के रूप में उपलब्ध है, क्योंकि जलीय घोल का उपयोग अवरक्त वर्णक्रम प्राप्त करने के लिए नहीं किया जा सकता है। किसी विशेष क्रियात्मक समूह के अनुरूप क्षेत्र में कोई अवशोषण बैंड नहीं है, फिर यह निश्चितता के साथ कहा जा सकता है, कि यौगिक में क्रियात्मक समूह अनुपस्थित है।
- (ii) **संरचना का निर्धारण :** ऐसे स्थितियों में जहाँ किसी यौगिक के बारे में रासायनिक आधार पर बहुत कम जानकारी उपलब्ध होती है, कुछ निष्कर्ष यौगिक के पराबैंगनी और दृश्य स्पेक्ट्रा का अध्ययन करके बनाया जा सकता है, और इस रचना में बैंड की स्थिति और विभिन्न क्रियात्मकताओं समूहों के बारे में उनकी तीव्रता के बारे में उपलब्ध व्यापक संख्या के साथ सहसंबंधित किया जा सकता है।

इस प्रकार 280 नैनो मीटर के पास एक कमजोर बैंड कार्बोनिल समूह की उपस्थिति का सुझाव देता है, जबकि 260 नैनो मीटर के निकट सूक्ष्म संरचना वाली मध्यम तीव्रता वाले बैंड का बेंजीन वलय का सुझाव देता है। 220–300 नैनो मीटर के बीच एक मजबूत बैंड 2, 3 या 4 संयुग्मित द्विबन्ध के कारण हो सकता है। रासायनिक अध्ययनों से पर्याप्त जानकारी उपलब्ध होने पर इलेक्ट्रॉनिक स्पेक्ट्रा अधिक उपयोगी हो जाता है।

- (a) **जलीय घोल में क्लोरल हाइड्रेट की संरचना:** हेक्सेन में निर्जल क्लोराइड हाइड्रेट 290 नैनो मीटर पर अपेक्षित कार्बोनिल अवशोषण अंश को दर्शाता है। लेकिन जलीय घोल में ऐसा कोई अंश नहीं पाया गया है जो यह दर्शाता हो कि जलीय घोल में हाइड्रेटेड है।



- (b) **समावयवी यौगिकों की संरचना:** निम्नलिखित दो समावयवी यौगिकों (Isomeric Compounds) में से संरचना (I) मेसिटाल ऑक्साइड है और संरचना (II) इसका समावयव है।

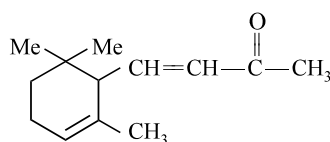


टिप्पणी

टिप्पणी

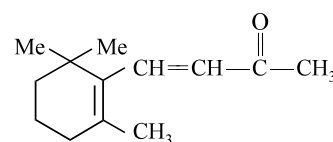
संरचना (I) को $\lambda_{\max} = 235$ नैनो मीटर वाले समावयव को सौंपा जा सकता है ($\epsilon 12,000$) संयुग्मन के कारण जबकि संरचना (II) में 210 नैनो मीटर से ऊपर कोई अवशोषण नहीं है।

(c) संयुग्मित प्रणाली की लंबाई से संरचना का निर्धारण: समावयवी α - और β -आयनों के बीच, अवशोषित α -समावयव 228 नैनो मीटर ($\epsilon 14,000$) पर दो संयुग्मित संबंध दिखाता है, जबकि एक लंबे संयुग्मित प्रणाली के कारण β -समावयव 296 नैनो मीटर ($\epsilon 11,000$) पर अवशोषित होता है।



α -Ionone

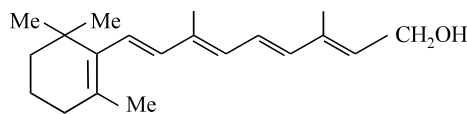
(रिंग का दोहरा बंधन संयुग्मन में नहीं है)



β -Ionone

(रिंग का दोहरा बंधन भी संयुग्मन में है)

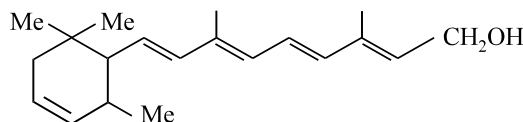
(d) विटामिन A_1 और A_2 की संरचना: संरचना (I) में दिखा रहा है कि विटामिन A_1 326 नैनो मीटर पर अवशोषित होता है जबकि संरचना (II) में विटामिन A_2 287 नैनो मीटर पर अवशोषित होता है।



(I)

$\lambda_{\max} = 325$ नैनो मीटर ($\epsilon 51,000$)

Vit. A_1

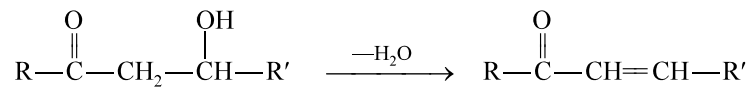


(II)

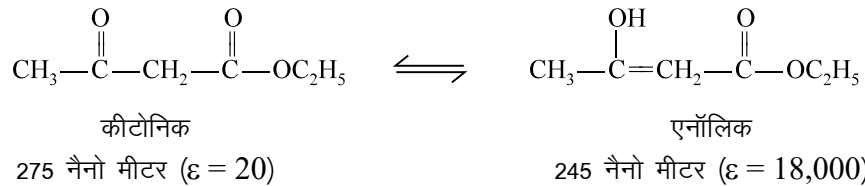
$\lambda_{\max} = 287$ नैनो मीटर ($\epsilon 23,000$) और 351 नैनो मीटर ($\epsilon 41,000$) Vit. A_2

(iii) प्रगति अथवा अभिक्रिया के दर का अध्ययन : क्रियात्मक समूह के लुप्त हो जाने तथा एक नए क्रियात्मक समूह के प्रकट होने के कारण होने वाली किसी भी रासायनिक अभिक्रिया का अध्ययन किया जा सकता है, लुप्त होने से अवशोषण की तीव्रता तथा जलीय विलयन में भी क्रियात्मक समूहों का अध्ययन किया जा सकता है।

β -हाइड्रोक्सीकिटोन का निर्जलीकरण का अध्ययन 200–300 नैनो मीटर के बीच अवशोषण के द्वारा किया जा सकता है। α , β -असंतुप्त कार्बोनिल यौगिक की वजह से कार्बोनिल समूह और 225–240 नैनो मीटर के बीच नए अवशोषण समूह की उपस्थिति से किया जा सकता है।



- (iv) **चलावयवता की जाँच** : पराबैंगनी स्पेक्ट्रमों की सहायता से कीटो-एनोल चलावयवता (Keto-Enol Tautomerism) का सरलता से अध्ययन किया जा सकता है। इस प्रकार एथिल एसीटेट का एनोलिक 245 नैनो मीटर ($\epsilon = 18,000$) पर अवशोषित होता है जबकि इसका कीटोनिक रूप 275 नैनो मीटर ($\epsilon = 20$) पर अवशोषित होता है।



अवशोषण समूह की तीव्रता से टैटोमेरिक मिश्रण में दो रूपों की गणना की जा सकती है।

- (v) **सुगर की चक्रीय संरचना** : विलयन में कम शर्करा का पराबैंगनी विस्तार दिखाते हैं कि मुक्त कार्बोनिल समूह (280 नैनो मीटर के पास अपेक्षित λ_{max}) के साथ खुली शृंखला संरचना केवल 0.01% की सीमा तक मौजूद है।
- (vi) **ऐरोमैटिक कणों की अवधारणा** : 230–270 नैनो मीटर के मध्य अवशोषण समूह की शृंखला की उपस्थिति ऐरोमैटिक कणों की उपस्थिति का संकेत देती है।
- (vii) **अशुद्धियों का पता लगाना** : औद्योगिक यौगिकों की तैयारी में कभी-कभी आरंभिक सामग्री की शुद्धता भी महत्वपूर्ण होती है। उदाहरण के लिए हेक्सामेथिलेन्गमीन में अवांछित ऐरोमैटिक का नायलॉन अशुद्धियों का अनुरेखन तैयार करने में पराबैंगनी अवशोषण विस्तार की सहायता से पता लगाया जा सकता है।
इसी प्रकार, औद्योगिक साइक्लोहेक्सेन में ऐरोमैटिक अशुद्धता का पता इलेक्ट्रॉनिक विस्तार की सहायता से लगाया जा सकता है क्योंकि बेंजीन 255 नैनो मीटर को अवशोषित करता है।
- (viii) **परिमाणात्मक विश्लेषण**: औषधीयशास्त्र (Pharmacology) दवाओं के विविध उत्पादों के आकलन के लिए अब पराबैंगनी स्पेक्ट्रोस्कोपी का प्रयोग नियमित रूप से किया जाता है। विटामिन A₁, A₂ और D का अनुमान अवलोकन λ_{max} और ϵ के द्वारा संभव हुआ।
- (ix) **आणविक भार का निर्धारण** : एक यौगिक का आणविक भार, जो अभिकर्मक के साथ एक व्युत्पन्न बनाता है, जिसमें एक तरंगदैर्घ्य पर उच्च तीव्रता का एक उच्च अवशोषण अंश विशेषता होती है, जहाँ यौगिक अवशोषित नहीं करता है समीकरण का उपयोग करके निर्धारित किया जा सकता है:

टिप्पणी

$$C = \frac{A}{\epsilon \cdot l}$$

जहाँ C = सांद्रता मोल प्रति लीटर में।

$$A = \text{अवशोषिता} = \log \frac{I_0}{I}$$

ϵ = मोलर विलुप्त गुणांक,

l = पथ की लंबाई।

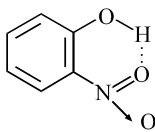
ग्राम प्रति लीटर विघटित भार को आणविक भार के द्वारा निरूपित किया जाता है।

(x) **सिस-ट्रांस समावयवता का अध्ययन** : सिस-ट्रांस समावयव (Cis-Trans Isomers) की एक जोड़ी के बीच सिस-समावयव को स्टेरिक रूप से माना जा सकता है और इसलिए ट्रांस-समावयव की अवशोषण अधिकतम आमतौर पर अधिक होती है। इस प्रकार,

यौगिक	सिस-समावयव	ट्रांस-समावयव
Ph—CH=CH—Ph	λ_{\max} 280 ($\epsilon = 10,500$)	λ_{\max} 295 ($\epsilon = 27,000$)
Ph—CH=CH—COOH	λ_{\max} 264 ($\epsilon = 9,500$)	λ_{\max} 273 ($\epsilon = 21,000$)

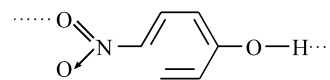
Ph—CH=CH—CH=CH₂ λ_{\max} 265 ($\epsilon = 14,000$) λ_{\max} 280 ($\epsilon = 28,000$)

(xi) **हाइड्रोजन बंधन का पता लगाना** : हाइड्रोजन बंधन अन्तराआणविक का प्रभाव अवशोषण अधिकतम पर लगभग नगण्य होता है। लेकिन अन्तराआणविक हाइड्रोजन बंधन इसे उत्तेजित अवस्था के अधिक स्थिरीकरण के कारण उच्च तरंगदैर्घ्य में विस्थापित कर देता है।



O-नाइट्रोफिनॉल
(आंतरिक आणविक हाइड्रोजन बंध)

$\lambda_{\max} = 400$ नैनो मीटर ($\epsilon = 15,000$)



p- नाइट्रोफिनॉल
(आंतरिक आणविक हाइड्रोजन बंध)

$\lambda_{\max} = 328$ नैनो मीटर ($\epsilon = 9,000$)

(xii) **अतिव्यापी अवशोषण बंधन के साथ दो घटकों का अनुमान** : क्लोरोफिल A और B क्रमशः 660 नैनो मीटर और 642.5 नैनो मीटर पर अवशोषित होते हैं। मिश्रण में उनके सांद्रता का अध्ययन अवशोषण स्पेक्ट्रा को देखकर किया जा सकता है।

उपरोक्त के अतिरिक्त पराबैंगनी और दृश्य स्पेक्ट्रमिकी को अम्लीय-आधार संतुलन, आणविक संकुल रचना, आणविक परिवर्धन यौगिक आदि के अध्ययन में उपयोगी पाया गया है। पारंपरिक रासायनिक विश्लेषण पर पराबैंगनी और दृश्य स्पेक्ट्रमिकी का सर्वाधिक लाभ यह है कि अध्ययन के बाद मूल यौगिक की पुनः जांच की जा सकती है। यह एक गैर-विनाशकारी विश्लेषण है।

अपनी प्रगति जांचिए

1. पराबैंगनी और दृश्य स्पेक्ट्रोफोटोमीटर में मोनोक्रोमीटर को परिभाषित करें।
2. वर्णोत्कर्षी प्रभाव की परिभाषा दें।
3. वर्णापकर्षी का क्या अर्थ है?
4. अतिवर्णक प्रभाव और अववर्णी प्रभाव के बीच अंतर स्पष्ट करें।

टिप्पणी

1.4 अवरक्त (IR) अवशोषण स्पेक्ट्रोस्कोपी

अवरक्त (IR) एक अवशोषण स्पेक्ट्रम अवरक्त क्षेत्र में ऊर्जा अवशोषण का स्वरूप है। अवरक्त विकिरण से संबंधित ऊर्जा की अपेक्षाकृत कम मात्रा के कारण, वे किसी अणु में इलेक्ट्रॉनिक उत्तेजना नहीं कर पाती हैं, जैसा कि पराबैंगनी और दृश्य क्षेत्र में देखा जाता है। अवरक्त विकिरण (Infrared Radiation) के कारण एक मात्रा में अणु में कंपन एवं घूर्णन ऊर्जा में परिवर्तन होता है।

साधारण अवरक्त क्षेत्र (Ordinary Infrared Region) 2.5 से 15 μ (4,000 से 667 सेमी⁻¹) भिन्न होता है और एक सामान्य अवरक्त क्षेत्र जो 0.8 से 2.5 μ (12,500 से 4,000 सेमी⁻¹) तक का है, जिसे **निकट अवरक्त क्षेत्र (Near Infrared Region)** कहा जाता है 15 से 200 μ (667 से 50 सेमी⁻¹) **सुदूर अवरक्त क्षेत्र (Far Infrared Region)** कहलाता है।

जैसा कि पहले बताया जा चुका है कि अवरक्त विकिरण असमाजित ऊर्जा के स्तर में ऊर्जा का बदलाव ला सकती है। कंपन और कंपन ऊर्जा की अवधारणा को समझने के लिए, अलग-अलग सामर्थ्य के तनन (बांड के अनुरूप) से जुड़े हुए गेंदों (उसके परमाणुओं के अनुरूप) की एक प्रणाली मानी जा सकती है। अणु के परमाणु लगातार अस्थिर रहते हैं अर्थात् एक दूसरे के संबंध में विस्तारीकरण, अनुबंधन तथा बांडों का झुकाव स्प्रिंगों द्वारा जुड़े हुए गेंदों के गतिमान की तरह होता है।

एक कंपन स्तर (E_{vib}) की ऊर्जा का माप

$$E_{vib} = \left(v + \frac{1}{2}\right) h\nu \text{ ergs}$$

जहाँ ' v ' कंपन मात्रा की संख्या है जिसमें मान 0, 1, 2 ... v , प्रति सेकंड चक्र में विकिरणों की आवृत्ति है। और h प्लांक स्थिरांक (Planck's Constant) है।

विकिरण की आवृत्ति ν द्वारा दी गई है,

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{f/\mu} \text{ चक्र sec}^{-1}$$

और इसी तरंग संख्या के रूप में $\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{f/\mu} \text{ cm}^{-1}$ जहाँ f = बल स्थिरांक (Force Constant) में cm^{-1} में जो बंध की प्रबलता दर्शाता है,

$$\mu = \text{द्रव्यमान में कमी} = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}, \text{ जहाँ } m_1 \text{ और } m_2 \text{ शामिल परमाणुओं के}$$

द्रव्यमान और $c = \text{प्रकाश का वेग है।}$

टिप्पणी

यह दिखाया जा सकता है कि कंपन परिवर्तनों के लिए आवश्यक ऊर्जा अंतर निम्न समीकरण द्वारा दिया जाएगा।

$$\Delta E_{vib} = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = \frac{h}{2\pi} \sqrt{f/h} \text{ तरंग संख्या से संबंधित है।}$$

$$\frac{1}{\lambda} = \bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{f/h} \text{ cm}^{-1}.$$

हुक का नियम (Hooke's Law)

स्प्रिंग (Spring) के कंपन के लिए दो परमाणुओं के बीच का बंध एक स्प्रिंग के अंत में दो गेंदों के कंपन के समान माना जा सकता है, जिस पर हुक का नियम प्रयोग होता है। इसमें कहा गया है, "स्प्रिंग में तनाव (Tension) अपने प्रारंभिक लंबाई विस्तार के समानुपाती होता है।"

$$\text{तनाव } (T) = (I - I_0) \text{ और इसलिए कंपन की आवृत्ति } \nu = K \sqrt{f/\mu}$$

जहाँ $K = \text{गुणांक,}$

$I_0 = \text{स्प्रिंग की मूल लंबाई,}$

$I = \text{स्प्रिंग की विस्तारित लंबाई,}$

$f = \text{बल निरंतर और}$

$\mu = \text{द्रव्यमान में कमी।}$

इस प्रकार कंपन आवृत्ति (ν) सीधे बंधन के बल स्थिरांक (f) से संबंधित होती है और कंपन परमाणुओं के कम द्रव्यमान (μ) से विपरीत होती है। इसलिए निरंतर बल कंपन प्रतिरोध का एक उपाय है जो बदले में ऊर्जा बंधन से संबंधित है। इसलिए यह उम्मीद की जानी चाहिए कि तुलनीय द्रव्यमान के परमाणुओं के बीच मजबूत बंधन उच्च आवृत्तियों पर अवशोषित होंगे जो बंधन शक्ति के अनुसार हैं। बंधन और अवशोषण की शक्ति C—C बंधन के लिए प्रथम > द्वितीय > और तृतीय आवृत्तियों के क्रम में हैं।

चयन या वरण नियम (Selection Rules)

अवरक्त विकिरण कंपन ऊर्जा स्तरों के बीच संक्रमण को प्रेरित करता है जब अणु का कंपन एक द्विध्रुवीय क्षण की ओर जाता है। तो कंपन अवशोषण माना जाता है यदि ऐसा होता है तो इसका अर्थ है कि सममित अणु जैसे H_2, N_2, O_2 , आदि अवरक्त क्षेत्र में किसी भी अनुपस्थिति को नहीं दिखाएगा जबकि HCl, CO, NO_2 , आदि जैसे विषम अणु अवरक्त अवशोषण स्पेक्ट्रा देगा।

अवरक्त विकिरणों का अवशोषण मौजूदा आणविक कंपन महत्वपूर्ण परिवर्तन का कारण बनता है और कंपन मात्रा में संक्रमण परिवर्तन के दौरान ही हो सकता है।

विभिन्न प्रकार के ± 1 बंधन विभिन्न अवरक्त विकिरणों को अवशोषित करते हैं क्योंकि विकिरण की अवशोषण आवृत्ति या तरंग संख्या परमाणुओं के द्रव्यमान से संबंधित होती है और साथ ही साथ उन्हें जोड़ने वाले बंधों की प्रबलता भी होती है।

इसके अलावा अणु में विभिन्न रासायनिक बंधों में बल और स्थिर द्रव्यमान के विभिन्न मूल्यों का समावेश होता है इसलिए विकिरणों का अवशोषण आवृत्तियों की एक विस्तृत शृंखला पर होगा। इस प्रकार एक सरल यौगिक के अवरक्त स्पेक्ट्रम में भी खिंचाव और झुकने के कारण अवशोषण पट्टिया की एक शृंखला देखी जाती है।

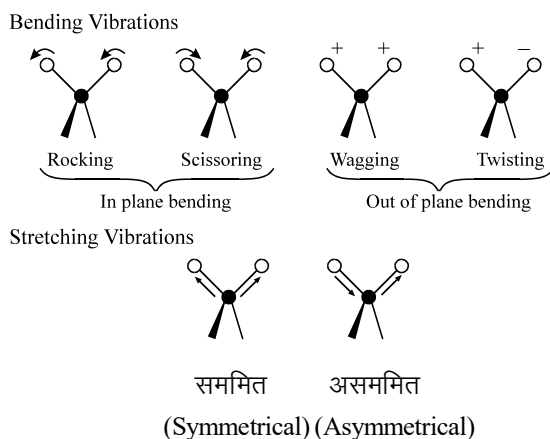
बहुपरमाणु अरैखिक अणु जिसमें अणुओं की संख्या n होती है, कुल मिलाकर इनमें $3n$ की मात्रा होती है और इनमें से तीन परमाणु विस्थापित होकर मुक्त हो जाते हैं। जिससे यह 3 घूर्णन मुक्तता का स्तर में परिवर्तित होता है। रैखिक अणु के लिए यह संख्या $3n - 5$ तक कम हो जाती है। इसलिए अगर इन सभी स्तरों के स्वतंत्रता के समान कंपन द्विध्रुवीय क्षणों को झूल देने से जुड़े हों तो अवशोषण बैंड भी उतने ही प्रकार के बने रहेंगे।

अतिरिक्त गैर-मौलिक अवशोषण बैंड ओवरटोन (Overtone) या आवर्त (Harmonic) की उपस्थिति के कारण देखे जा सकते हैं जो कम तीव्रता के साथ होते हैं, अर्थात् मौलिक स्पंदनों की तरंगदैर्घ्य का आधा या एक तिहाई संयोजन बैंड (राशि का दो या दो से अधिक बैंड) और अंतर पट्टीय (दो या दो से अधिक बैंड का अंतर) IR अवशोषण स्पेक्ट्रा में भी दिखाई दे सकते हैं।

आण्विक कम्पनें (Molecular Vibration)

अणुओं में कंपन दो प्रकार के हो सकते हैं।

- (1) **तनन (Stretching)** : जिसमें दो परमाणुओं के बीच की दूरी बढ़ती या घटती है, (Compression and Stretching) लेकिन परमाणु एक ही बंध अक्ष में बने रहते हैं।
- (2) **बंकन या विकृतिकरण (Bending or Deformation)** : जिसमें परमाणुओं की स्थिति, मूल बंध अक्ष के सापेक्ष बदलती है यह उन अणुओं में होता है जिनमें परमाणु प्रत्यक्ष नहीं जुड़े होते हैं। यहां खींचने और झुकने वाले कंपन की स्थिति नीचे दिए गए चित्र 1.5 में दिखाए गए हैं।



चित्र 1.5 तनन और बंकन कंपन

टिप्पणी

टिप्पणी

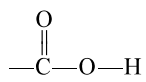
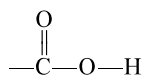
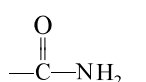
ये खिंचाव और झुकाव कंपन मानांकित होते हैं और जब मिलान आवृत्ति के अवरक्त विकिरण अणु ऊर्जा के अवशोषित होने की घटना होती है तो कंपन का आयाम बढ़ जाता है। अवशोषित ऊर्जा को अंतः ऊष्मा के रूप में जारी किया जाता है झुकने वाले कंपन के लिए आवश्यक ऊर्जा कंपन को खींचने के लिए आवश्यक ऊर्जा से बहुत कम होती है परिणामस्वरूप, झुकने वाले कंपन कम आवृत्ति पर होते हैं।

झुकाव (या विरूपण), कंपन को δ से चिह्नित किया जाता है। IR क्षेत्र में कम आवृत्ति विकिरणों का अवशोषण भी घूर्णन गति का कारण बनता है। बीच का क्षेत्र $7-11\mu$ ($1430-910\text{ cm}^{-1}$) कंपन और घूर्णन गति के अनुरूप अवशोषण बैंड के एक नंबर को दर्शाता है जिसमें एक विशेष अणु की विशेषता होती है। इसलिए यह क्षेत्र आई. आर. (IR) स्पेक्ट्रा (Spectra) में फिंगरप्रिंट क्षेत्र (Finger Print Region) माना जाता है क्योंकि यहां दो यौगिकों के समान स्पेक्ट्रा नहीं हो सकते हैं।

यह ध्यान देने की बात है कि परमाणु अणु के वास्तविक अवशोषण बंध की संख्या सैद्धांतिक रूप से अनुमान से बहुत कम है। यह दुर्बल कंपन बैंड विकृत होने या अनुपस्थित होने के कारण द्विध्रुवीय क्षण में कोई परिवर्तन न होने के कारण हो सकता है।

सारणी 1.4 में उपलब्ध आंकड़ों के आधार पर प्रमुख समूहों और क्षेत्र में बंधनों की आवृत्तियों को सूचीबद्ध किया गया है।

तालिका 1.4 IR में विशेषता अवशोषण आवृत्ति

समूह	यौगिक का वर्ग	कंपन के प्रकार	तरंग संख्या सीमा
—O—H	Pr. एल्कोहॉल	ν (O—H)	3630
	Sec. एल्कोहॉल	δ (O—H)	3620
	एल्कोहॉल	ν (O—H)	1350–1260
	फिनोल	ν (O—H)	3600
		δ (O—H)	1410
C—O	एल्कोहॉल	ν (C—O)	1080–1010
	फिनोल	ν (C—O)	1230–1140
	ईथर	ν (C—O)	1150–1080
	ईथर	ν (C—O)	1200
	एल्डिहाइड	ν (C=O)	1730–1700
	केटोन्स	ν (C=O)	1720–1660
	ईथर	ν (C=O)	1735
	अम्ल	ν (C=O)	1725
		ν (O—H)	3500
—NH ₂	एमीन	ν (C—O)	1320–1210
		ν (N—H)	3450–3400
		ν (C—N)	1340–1250
		δ (N—H)	1650
	एमाइड्स	ν (N—H)	3500
		ν (C=O)	1690

—C≡N	साइनाइड्स	δ (N—H)	1600
		ν (C≡N)	2250–2225
\diagup C=C \diagdown	एरोमैटिक	ν (N=O)	1550–1510
	नाइट्रो		1365–1335
	एलिफैटिक	ν (N=O)	1565–1510
	नाइट्रो		1385–1360
—C=C—	एल्कीन	ν (C=C)	1680–1600
		ν (C—H)	3090–3040
R—X	एल्कीन	δ (C—H)	1420, 995–915
		ν (C≡C)	2250–2100
		ν (C—H)	3200
		δ (C—H)	650
		ν (C—F)	1400–1000
		ν (C—Cl)	800–600
		ν (C—Br)	600–500
		ν (C—I)	500
	एल्कीन	ν (C—H)	3000–2850
	एल्कीन	ν (C—H)	3100–3000
	एल्कीन	ν (C—H)	3300

टिप्पणी

उपकरण

अनिवार्य रूप से यंत्र आई. आर. (IR) स्पेक्ट्रोफोटोमीटर (UV) स्पेक्ट्रोफोटोमीटर के समान है, सिवाय विकिरणों के स्रोत के, नमूना नली और संसुचक से भिन्न होते हैं।

- IR विकिरण स्रोत** : अवरक्त विकिरणों के लिए दुर्लभ मृदा आक्साइड जैसे कि जिर्कोनियम ऑक्साइड, यट्रियम ऑक्साइड और एरोबियम ऑक्साइड को लगभग 1500°C तक गर्म किया जाता है। इसके अलावा उत्तेजित दीप (IR विकिरणों के लिए) और 1700°C तक गर्म किए गए धातुमल सिलिकॉन कार्बाइड (ग्लोबार स्रोत) की एक छड़ का भी उपयोग किया जाता है।
- एकवर्णक** : प्रिज्म के साथ एकवर्णक को बहुवर्णी विकिरणों को उस घटक आवृत्तियों में सुलझाने के लिए उपयोग किया जाता है जो स्लिट या पट्टी से होकर गुजरती हैं और फिर दो समान तीव्रता की किरणों में विभाजित हो जाती हैं, जो एक प्रतिरूप से गुजरती हैं।
- प्रतिदर्श या प्रतिरूप सेल** : कांच और क्वार्ट्ज के रूप में दोनों IR विकिरणों को दृढ़ता से अवशोषित करते हैं (ध्यान दें कि किसी भी रासायनिक बंध वाले पदार्थ IR क्षेत्र में अवशोषित हो जाएंगे) यहाँ प्रतिदर्श या प्रतिरूप नली सोडियम क्लोराइड (एक आयनिक यौगिक) से बनी है जो आसानी से गैसीय प्रतिदर्श या प्रतिरूप को पकड़ सकता है। तरल प्रतिदर्श या प्रतिरूप के लिए इसकी एक बूंद को सोडियम क्लोराइड की दो समतल प्लेटों के बीच रखा जाता है।

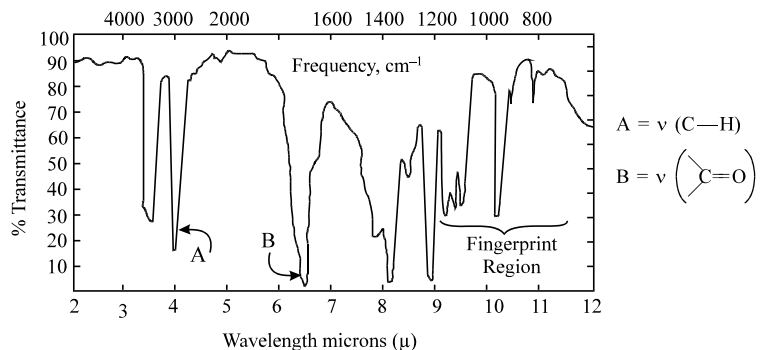
अक्रिय विलायक के तरल पदार्थों का पतला घोल उदासीन CCl_4 या CHCl_3 का भी उपयोग किया जा सकता है। ठोस आदर्शों को या तो सूक्ष्म रूप से नुजोल (Nujol) (एक तरल हाइड्रोकार्बन) या हेक्साक्लोरो ब्यूटाडीन में फैलाया जाता है, इस प्रक्रिया को मलिंग (Mulling) के रूप में जाना जाता है। वैकल्पिक रूप से

अतिरिक्त पोटेशियम ब्रोमाइड के साथ ठोस आधार है और मिश्रण एक आकार बनाने के लिए संकुचित है।

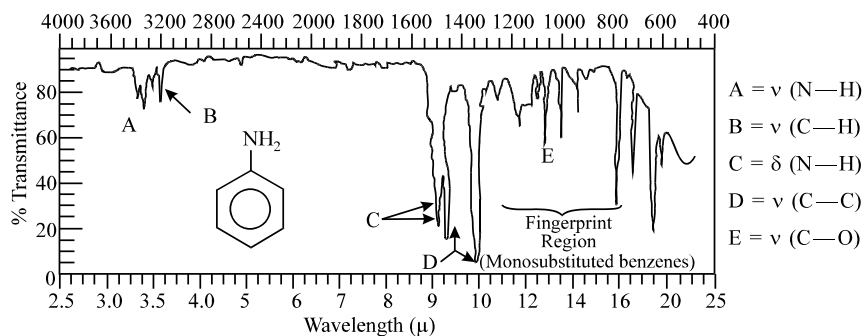
टिप्पणी

(iv) **संसूचक** : थर्मल संसूचक आमतौर पर उपयोग किए जाते हैं जो तरंग संख्या के विरुद्ध प्रतिशत संप्रेषण के ग्राफ को अभिलेख करते हैं जब अधिकतम अवशोषण के क्षेत्र अवशोषण बैंड के रूप में दिखाई देते हैं IR स्पेक्ट्रम के अध्ययन में मोलर विलुप्त होने के गुणांक का अधिक महत्व नहीं है।

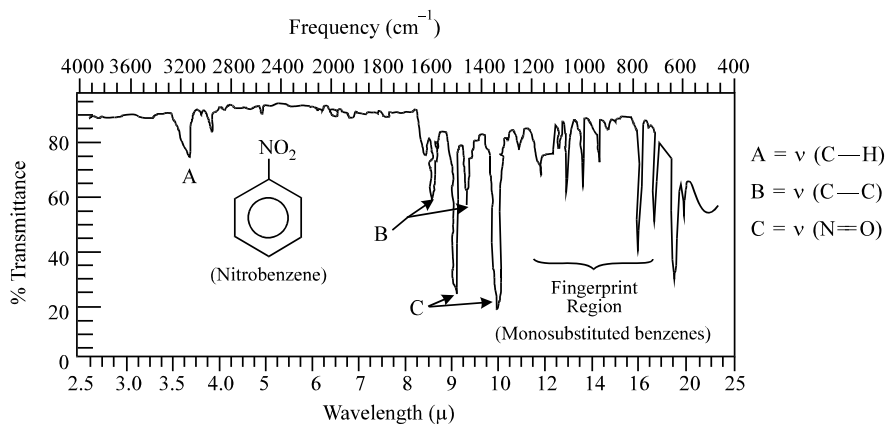
कुछ सामान्य यौगिकों का IR विस्तार नीचे दिया गया है:



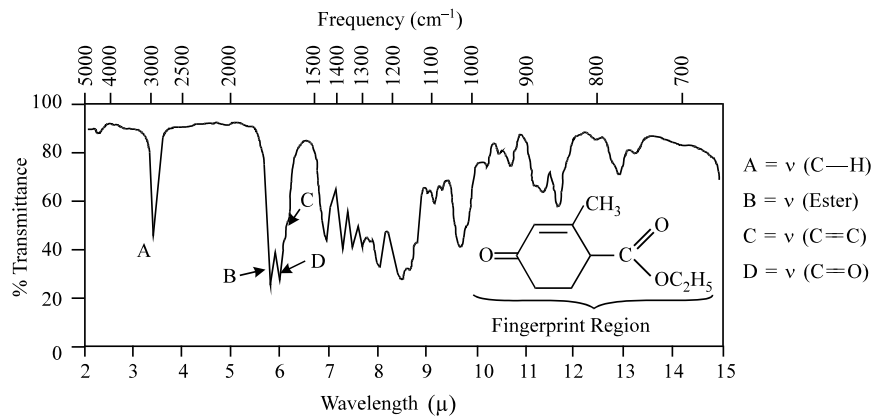
चित्र 1.6 एसीटोन का IR वर्णक्रम



चित्र 1.7 एनिलीन के IR स्पेक्ट्रमवर्णक्रम



चित्र 1.8 नाइट्रोबेंजीन का IR विस्तार

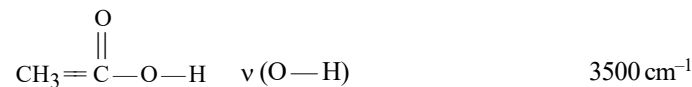
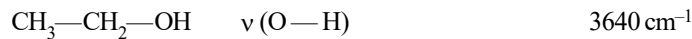


चित्र 1.9 IR विस्तार एथिल 4 कीटो 2 मेथिलसाइक्लोहेक्स 2 एनोएट

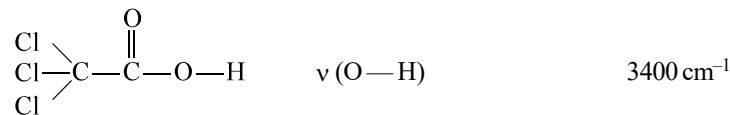
टिप्पणी

IR अवशोषण को प्रभावित करने वाले कारक

- (i) **बंध की प्रबलता या सामर्थ्य** : बंध की अधिक से अधिक प्रबलता इसकी फैली हुई आवृत्ति होगी कोई भी कारक जो बंध को कमजोर करता है, वह अपनी फैली हुई आवृत्ति को कम करता है। इस प्रकार एल्कोहॉल में O—H बंध एसिटिक अम्ल में O—H बंध से अधिक मजबूत होता है, जो ट्राइक्लोरोएसेटिक अम्ल में O—H बंधन से अधिक मजबूत होता है (—Cl के —I प्रभाव के कारण)

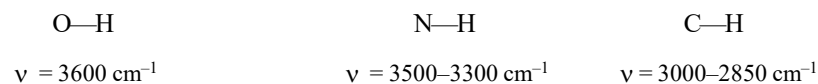


(—O—H बंधन अनुवाद प्रभाव के कारण कमजोर है)



(—O—H बंधन कमजोर है। मजबूत—I के प्रभाव के कारण—Cl)

- (ii) **बंधित परमाणुओं की विद्युत ऋणात्मकता**: परमाणुओं में शामिल होने वाले बंध का फैली हुई आवृत्ति घटक परमाणुओं की इलेक्ट्रोनगेटिविटी में वृद्धि के साथ बढ़ जाती है। $O > N > C$ की विद्युतगति और फलस्वरूप



अधिक से अधिक RCOX में इलेक्ट्रोनगेटिविटी X समावेश की आवृत्ति है।

- (iii) **बंधित परमाणुओं का परमाणु भार**: शामिल परमाणुओं का परमाणु भार जितना अधिक होता है, उतनी ही इसकी आवृत्ति कम होगी। जैसे

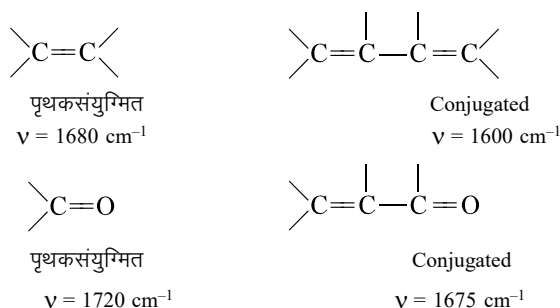


- (iv) **हाइड्रोजन बंध**: हाइड्रोजन बंध आमतौर से तनन वाली आवृत्ति को कम करता है, लेकिन बंकन वाली आवृत्ति को बढ़ाता है।

टिप्पणी

$R-O-H$	$R-O-H \cdots \overset{ }{O}$
बहुत पतला घोल में अलग किया	शराब (हाइड्रोजन बंधुता)
$\nu(O-H) = 3600 \text{ cm}^{-1}$	$\nu(O-H) = 3500 \text{ cm}^{-1}$
$\delta(O-H) = 1350 \text{ cm}^{-1}$	$\delta(O-H) = 1430 \text{ cm}^{-1}$
N—H बंधन फैला हुआ आवृत्ति की तुलना में कुछ हद तक कम होती है O—H बंधन के कारण N- बंधन।	

(v) **संयोजन** : कई संबंधों की फैली हुई आवृत्ति संयुग्मन के कारण कम हो जाती है क्योंकि यह आवृत्ति द्वारा बंध की लंबाई को बढ़ाता है



अनुप्रयोग

IR स्पेक्ट्रोस्कोपी क्रियात्मक समूहों, यौगिकों की पहचान और रासायनिक अभिक्रियाओं के अध्ययन के लिए नियमित रूप से उपयोग किया जाता है। उपरोक्त अध्ययनों के लिए इसने लगभग पूरी तरह से स्पेक्ट्रोस्कोपी को बदल दिया है। स्पेक्ट्रोस्कोपी के कुछ महत्वपूर्ण अनुप्रयोग नीचे दिए गए हैं

- (i) क्रियात्मक समूहों और यौगिक की पहचान एक अणु के भीतर एक क्रियात्मक समूह में बंध एक आवृत्ति के साथ कंपन करते हैं जो अणु के बाकी हिस्सों से ज्यादा प्रभावित नहीं होते हैं। विभिन्न अध्ययनों की विशेषता अवशोषण आवृत्ति शृंखला तालिका 15.4 में दी गई है। इस प्रकार एक विशेष आवृत्ति पर अवशोषण होता है।
- (ii) **क्रियात्मक समूहों और संकुलो की पहचान** : एक अणु के भीतर एक क्रियात्मक समूह में बंध एक आवृत्ति के साथ कंपन करते हैं, जो अणु के बाकी हिस्सों से ज्यादा प्रभावित नहीं होते हैं। विभिन्न बंध की विशेषता अवशोषण आवृत्ति शृंखला तालिका 1.4 में दी गई है। इस प्रकार एक विशेष आवृत्ति पर अवशोषण विशेष बंध और क्रियात्मक समूह का संकेत होता है। हालांकि, एक विशेष क्षेत्र में एक अवशोषण शिखर की अनुपस्थिति निश्चित रूप से विशेष समूह की उपस्थिति को नियंत्रित करती है। अज्ञात यौगिक को चिह्नित करने के लिए इसके स्पेक्ट्रम को लिया जाता है और अवशोषण बैंड को ध्यान में रखते हुए मानक तालिका के परामर्श से विशिष्ट क्रियात्मक समूहों की उपस्थिति या अनुपस्थिति निकाली जा सकती है।

उदाहरण के लिए, 1718 से.मी.^{-1} के पास या उसके पास एक मजबूत बंध कार्बोनिल समूह की उपस्थिति को निर्दिष्ट करता है, जो कि एल्डिहाइड, केटोनिक

या एस्टर में हो सकता है और इसलिए वर्णक्रम का उपयोग रासायनिक विश्लेषण के साथ संयोजन में किया जाता है। इसी तरह 3600से.मी.^{-1} के पास एक अवशोषण बैंड —OH समूह का सूचक है। इसकी कई क्रियात्मक परिवर्तनों में यह संभवतः इस तकनीक के उपयोग का सबसे महत्वपूर्ण चित्रण है। कार्बोनिल समूहों के लिए अवशोषण बंध इस बारे में जानकारी देता है—

1. अनुनादी भागीदारी की सीमा
2. वृत्त का आकार

अनुनाद सामान्य कार्बोनिल समूह पर तीन बंध चरित्र या एकल बंध प्रदान कर सकता है। तीन प्रकार के बंध चरित्र की भागीदारी जितनी अधिक होती है, उच्च अवशोषण की आवृत्ति उतनी ही अधिक होगी।

यदि कार्बोनिल समूह आधार पर बंध कोण में रहता है और इसका संपीड़न अवशोषक की आवृत्ति को बढ़ाता है। इस प्रकार कार्बोनिल समूह 4, 5 और 6 सदस्यीय घेरे में क्रमशः 1770 से.मी.^{-1} , 1740 से.मी.^{-1} और 1710 से.मी.^{-1} को अवशोषित करता है। अनुनाद प्रभाव और वृत्ताकार प्रभाव दोनों स्वतंत्र और एक साथ योगात्मक हैं।

$1430\text{—}910\text{ से.मी.}^{-1}$ ($7\text{—}11\ \mu$) क्षेत्र में अवशोषण विस्तारों में, झुकने और घूर्णी कंपन के कारण कई अवशोषण अंश होते हैं और यह एक अणु के विशिष्ट गुण होते हैं। इस कारण से इस क्षेत्र को फिंगरप्रिंट क्षेत्र के रूप में जाना जाता है और किसी भी दो यौगिकों के विस्तारों में समान स्पेक्ट्रा नहीं हो सकता है और वे कभी भी समान कैसे हो सकते हैं। इस प्रकार फिंगरप्रिंट क्षेत्र में शुद्ध प्रतिरूप के साथ कुछ ऐरोमैटिक यौगिकों के अवशोषण विस्तारों की तुलना निश्चित रूप से इसकी पहचान की पुष्टि करने के लिए की जा सकती है।

- (ii) **रासायनिक अभिक्रियाओं का अध्ययन** : एक रासायनिक अभिक्रिया के परिणामस्वरूप प्रायः क्रियात्मकसमूह में परिवर्तन होता है। इस प्रकार एक रासायनिक अभिक्रिया की दर प्रतिक्रिया मिश्रण से प्रतिरूप निकाल कर और उसके IR विस्तार की जांच करके निर्धारित की जा सकती है।

उदाहरण के लिए कार्बोनिल यौगिक में एल्कोहॉल के ऑक्सीकरण के दौरान यह उम्मीद की जाती है कि 3600 से.मी.^{-1} के पास —H—H खिंचाव के कारण अवशोषण धीरे-धीरे गायब हो जाएगा और कार्बोनिल खिंचाव के कारण अवशोषण अंश 1720 से.मी.^{-1} के पास दिखाई देगा। इसी तरह कार्बोहाइड्रेट के मिथाइलीकरण को 3600 से.मी.^{-1} पर —O—H अवशोषण के गायब होने के बाद किया जा सकता है। —NO_2 समूह की कमी में N=O अवशोषण बंध धीरे-धीरे गायब हो जाएगा और N—H अवशोषण बंध लगभग 3400 से.मी.^{-1} दिखाई देगा।

- (iii) **अशुद्धियों का पता लगाना** : पॉलिमरीकरण अभिक्रियाओं में उपयोग किए जाने वाले उच्च शुद्धता वाले औद्योगिक नमूनों में IR विस्तार की मदद से अशुद्धियों के अवशेषों का पता लगाया जा सकता है। इसी तरह 1720 से.मी.^{-1} के निकट कीटोनों की अवशोषण बैंड का अवलोकन करके हाइड्रोकार्बन में कीटोनों के अवशेषों का पता लगाया जा सकता है।

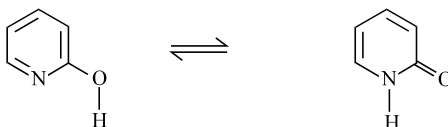
टिप्पणी

टिप्पणी

(iv) **हाइड्रोजन बंधों का पता लगाना** : अंतः आणविक हाइड्रोजन बंधन सामान्य रूप से खींच आवृत्ति को घटाती है और झुकने की आवृत्ति को बढ़ाती है और साथ ही अवशोषण बंध का विस्तार भी होता है।

इस प्रकार इथेनॉल वाष्प चरण में या ध्रुवीय विलायक में $3640 \text{ सें.मी.}^{-1}$ में —O—H खिंचाव दिखाता है लेकिन जैसे-जैसे इथेनॉल की सांद्रता बढ़ जाती है बंध धीरे-धीरे $3350 \text{ सें.मी.}^{-1}$ पर एक व्यापक बंध द्वारा बदल दिया जाता है।

(v) **चलावयवता का अध्ययन** : अधिकांश सामान्य टॉटोमेरिक प्रणाली जैसे, कीटो एनोल, नाइट्रो एसिनिट्रो और लैक्टम के साम्यावस्था (Equilibrium) में विभिन्न क्रियात्मक समूहों के साथ यौगिकों के जोड़े हैं। इनमें से प्रत्येक क्रियात्मक समूह में IR क्षेत्र की विशेषता अवशोषण है। एसिटिलैक्टोन का IR स्पेक्ट्रम 1610 सेमी^{-1} और C=O समूह के 2800 सेमी^{-1} पर अवशोषण बंध विशेषता दिखाता है। बंध तीव्रता की तुलना साम्यावस्था (Equilibrium) मिश्रण की संरचना का एक उचित विचार देता है। इसी प्रकार, ठोस अवस्था में और CHCl_3 में 2-हायरोपाइरिडीन का IR विस्तार से पता चलता है कि यह ठोस अवस्था में कीटो के रूप में विशेष रूप से मौजूद है



एनोलिक रूप

कीटो रूप (ठोस अवस्था के रूप में)

(vi) **एनोमर की पहचान** : कार्बोहाइड्रेट कार्बन 1 में भिन्नता वाले एनोमर्स को उनके IR विस्तार के अध्ययन से पहचाना जा सकता है। इस प्रकार α -मिथाइल ग्लूकोसाइड अवशोषण बंध को 822 सें.मी.^{-1} पर दिखाता है जबकि β -मिथाइल 890 सें.मी.^{-1} पर अवशोषित करता है।

(vii) **रचनागत विश्लेषण** : चक्रीय यौगिकों के अनुरूपों में अक्षीय (Axial) (*a*) और भूमध्यरेखीय (Equatorial) (*e*) बंध होते हैं। अक्षीय और भूमध्यरेखीय स्थान से जुड़े क्रियात्मक समूह अलग-अलग IR अवशोषण बंध दिखाते हैं और इसलिए पसंदीदा अधिमान को निर्धारित करने के लिए उपयोग किया जा सकता है।

इस प्रकार साइक्लोहेक्सेन भूमध्यरेखीय O—H बंध $1030 \text{ सें.मी.}^{-1}$ पर अवशोषित होता है जबकि अक्षीय स्थिति में एक ही बंध $1000 \text{ सें.मी.}^{-1}$ पर अवशोषित होता है।

(viii) **अणुओं के आकार का अध्ययन** : IR विस्तार का उपयोग यह तय करने के लिए किया जा सकता है कि दिया गया अणु रैखिक। इस प्रकार NO_2 750, 1323 और $1616 \text{ सें.मी.}^{-1}$ में तीन अवशोषण बंध ($3n - 6$) देता है जो इसे एक अणु अणु होने का संकेत देता है। अगर यह रैखिक चार अवशोषण बंध होता है, तो ($3n - 5$) प्रकट होता है।

(ix) **सहसंयोजक यौगिकों का अध्ययन** : सहसंयोजक यौगिकों के IR विस्तार के अध्ययन को नियमित रूप से उनकी संरचनाओं को स्पष्ट करने के लिए उपयोग किया जाता है।

धातु आयन के साथ लिगेण्ड का सहसंयोजक समान्य रूप से लिगेण्ड में बंध की अवशोषण आवृत्ति को बदलता है। इस प्रकार सहसंयोजक पर N-O खींचने वाली आवृत्ति कम हो जाती है।

कुछ EDTA (एथिलीन डायमिन टेट्राएसिटिक अम्ल या) परिसरों के IR विस्तारों से संकेत मिलता है कि लिगेण्ड विभिन्न परिसरों में टेट्राडेन्टेट, पेंटाडेन्टेट या हेक्साडेन्टेट की तरह व्यवहार कर सकता है।

(x) **बल स्थिरांक की गणना** : एक द्विपरमाणुक अणु के लिए स्थिर बल की गणना निम्न समीकरण द्वारा की जा सकती है

$$f = 4\pi^2 \mu c^2 (\bar{\nu})^2 \frac{1}{N_0}$$

जहाँ f = बल स्थिरांक

N_0 = अवोगाद्रो संख्या

μ = द्रव्यमान में कमी

c = प्रकाश का वेग

$\bar{\nu}$ = विकिरण की तरंग संख्या

इस प्रकार H-Cl, 2890 cm⁻¹ पर अवशोषित होता है और इसलिए इसके बल स्थिरांक की गणना उपरोक्त समीकरण द्वारा की जा सकती है

$$f = 4\pi^2 \frac{(1.008)(35.5)}{(1.008 + 35.5)} (3 \times 10^{10})^2 (2890)^2 \frac{1}{6.023 \times 10^{23}}$$

$$= 4.84 \times 10^5 \text{ dynes/cm}$$

यदि आंतरिक दूरी और कोण ज्ञात हों तो परमाणुक अणुओं के लिए बल स्थिरांक की गणना की जा सकती है।

अपनी प्रगति जांचिए

5. निकट अवरक्त क्षेत्र और दूर अवरक्त क्षेत्र से आप क्या समझते हैं?
6. IR स्पेक्ट्रोफोटोमीटर में अवरक्त विकिरण स्रोत की व्याख्या करें।

1.5 अपनी प्रगति जांचिए प्रश्नों के उत्तर

1. (i) विकिरण का स्रोत: पराबैंगनी प्रकाश के लिए हाइड्रोजन लैंप का उपयोग किया जाता है टंगस्टन लैंप का उपयोग दृश्य विकिरण प्राप्त करने के लिए किया जाता है।
- (ii) मोनोक्रोमेटर : पॉलीक्रोमैटिक या अनेक रंगों का विकिरणों का हल करने के लिए एक प्रिज्म का उपयोग किया जाता है, विकिरण के संकीर्ण बैंड में जो तब एक स्लिट या पट्टी और विपाटन या सिपिलट से गुजरता है, दो प्रकाश पुंज में: एक नमूना सेल से गुजर रहा है और दूसरा खाली सेल के माध्यम से गुजर रहा है जिसमें केवल विलायक होता है।

टिप्पणी

(iii) नमूना (Sample) सेल: इसके रूप में ग्लास पराबैंगनी विकिरणों को क्वार्ट्ज या क्यूजेड अवशोषित करता है नमूना धारण करने के लिए लगभग 1 से.मी. लम्बाई की सिलिका सेलों का उपयोग किया जाता है।

2. वर्णोत्कर्षी प्रभाव (रेड शिफ्ट) : औक्सोक्रोम जब किसी से जुड़ा होता है तब क्रोमोफोर में गैर-बंधित या अनाबंधित इलेक्ट्रॉन नहीं होते हैं जो अवशोषण उच्चतम को स्थानांतरित करते हैं। एक उच्च तरंगदैर्घ्य के लिए λ_{\max} से लम्बी तरंगदैर्घ्य की इस पारी को वर्णोत्कर्षी प्रभाव या लाल विस्थापन कहा जाता है।
3. वर्णापकर्षी प्रभाव (ब्लू शिफ्ट) : जब संलग्न कार्य के लिए हाइपोक्रोमिक प्रभाव (ब्लू शिफ्ट) औक्सोक्रोम क्रोमोफोर दोनों बंध और गैर-बंध या अनाबंध इलेक्ट्रॉनों से जुड़े होते हैं, परिणाम निचली तरंगदैर्घ्य के लिए अवशोषण उच्चतम के स्थानांतरण में λ_{\max} की यह पारी कम तरंगदैर्घ्य को वर्णापकर्षी प्रभाव या नीला विस्थापन कहा जाता है।
4. अतिवर्णक प्रभाव अवशोषण की तीव्रता में वृद्धि के रूप में दिखाया गया है उच्च λ_{\max} मान पर हाइपरक्रोमिक प्रभाव के रूप में जाना जाता है। यह आमतौर पर अतिवर्णक विस्थापन के साथ मनाया गया है।
अतिवर्णक प्रभाव अवशोषण की तीव्रता में कमी के रूप में प्रकट होता है λ_{\max} के मान को अतिवर्णक प्रभाव कहा जाता है, और अतिवर्णक के मामले में यह देखा भी गया है।
5. क्षेत्र 0.8 से $2.5\mu(12,500$ से $4,000\text{cm}^{-1})$ को दूर अवरक्त क्षेत्र कहते हैं।
6. अवरक्त समीकरण को प्राप्त करने के लिए जिरकोनियम ऑक्साइड जैसे दुर्लभ पृथ्वी ऑक्साइड की एक छड़ यट्रियम ऑक्साइड और एरोबियम ऑक्साइड को लगभग 100°C तक गर्म किया जाता है। इसमें उज्ज्वल दीपक (आईआर विकिरणों के पास) और एक सिलिकॉन कार्बाइड (ग्लोबार सोर्स) की एक छड़ी को 1700°C तक गर्म किया जाता है।

1.6 सारांश

- सबसे लोकप्रिय अवशोषण वर्णक्रम अनुकृति तकनीकें जो नियमित रूप से उपयोग की जाती हैं वे पराबैंगनी और दृश्य वर्णक्रम अनुकृति और अवरक्त वर्णक्रम अनुकृति हैं।
- कुछ तरंगदैर्घ्य के विद्युत चुम्बकीय विकिरण यौगिकों द्वारा अवशोषित होते हैं जबकि अन्य संचारित होते हैं। यह यौगिक की संरचना है, जो तरंगदैर्घ्य को अवशोषित करने के लिए निर्धारण करती है। इस प्रकार अवशोषित तरंगदैर्घ्य की सूचना यौगिक के बारे में अधिक जानकारी दे सकता है।
- "क्वांटम सिद्धांत" के अनुसार एक अणु द्वारा ऊर्जा के अवशोषण को परिमाणित किया जाता है (अर्थात् ऊर्जा को असतत मात्रा या क्वांटा या पैकेट में अवशोषित किया जाता है) और अभिव्यक्ति द्वारा दिया जाता है।

टिप्पणी

- परमाणुओं के संदर्भ में ऊर्जा का अवशोषण एक कक्षा से दूसरी कक्षा में इलेक्ट्रॉनों के उत्तेजना से मेल खाता है। हालांकि, अणुओं द्वारा ऊर्जा का अवशोषण न केवल परमाणुओं में देखे जाने वाले इलेक्ट्रॉनिक उत्तेजनाओं द्वारा होता है बल्कि अणु में परमाणुओं की घूर्णन और कंपन गति के कारण अणु की गतिज ऊर्जा में परिवर्तन से भी होता है इलेक्ट्रॉनिक उत्तेजनाओं के अलावा, अणु की इन घूर्णन और कंपन ऊर्जा को भी मात्रा निर्धारित किया जाता है।
- तरंगदैर्घ्य बढ़ने के कारण विकिरणों के अनुरूप ऊर्जा घट जाती है। इस प्रकार पराबैंगनी या दृश्य क्षेत्र में विद्युत चुम्बकीय विकिरणों के अवशोषण का परिणाम इलेक्ट्रॉनिक उत्तेजनाओं में होता है जबकि अवरक्त क्षेत्र में, अपेक्षाकृत कम ऊर्जा के कारण, अवशोषण का परिणाम कंपन उत्तेजकों में होता है।
- पराबैंगनी प्रकाश के लिए हाइड्रोजन लैंप का उपयोग किया जाता है जबकि टंगस्टन लैंप का उपयोग दृश्य विकिरणों को प्राप्त करने के लिए किया जाता है।
- एक प्रिज्म का उपयोग पॉलीक्रोमैटिक या अनेक रंगों का विकिरणों को विकिरणों के संकीर्ण बंधन में हल करने के लिए किया जाता है।
- वर्णवर्धक ऐसे क्रियात्मक समूह हैं, जो अपने आप में 200 नैनो मीटर से अधिक का अवशोषण नहीं दिखाते हैं, बल्कि जब किसी गुणसूत्रीय प्रणाली से जुड़ा होता है, तो सामान्यतया अवशोषण अधिकतम समीकरण को लंबी तरंगदैर्घ्य के स्थान पर ले जाता है और अवशोषण सूचक की तीव्रता में वृद्धि करता है।
- अधिकतम मान ϵ द्वारा दिखाए जाने वाले अवशोषण की तीव्रता में वृद्धि वर्णोत्कर्षी प्रभाव के रूप में जाना जाता है। यह सामान्य तौर पर वर्णापकर्षी विस्थापन के साथ देखा जाता है।
- जब अवशोषण की तीव्रता में कमी आती है तो यह अधिकतम मान प्रकट करता है, जिसे वर्णापकर्षी प्रभाव कहा जाता है। वर्णापकर्षी विस्थापन के मामले में यह देखा जाता है।
- विभिन्न अणुओं में समरूप क्रियात्मक समूह आवश्यक रूप से बिल्कुल समान तरंगदैर्घ्य पर अवशोषित नहीं होते हैं। किसी विशिष्ट इलेक्ट्रॉनिक संक्रमण के लिए ऊर्जा अंतर किसी प्रदत्त समूह के अवशोषण की स्थिति को निर्धारित करता है, जो विभिन्न संरचनात्मक वातावरण के कारण समान नहीं हो सकता है। अवशोषण तरंगदैर्घ्य जैसे संयुग्मन, प्रतिध्वनि, पदार्थों की प्रकृति, स्टेरिक अवरोध और विलायक आदि अनेक कारक अवशोषण तरंगदैर्घ्य को प्रभावित करते हैं।
- बेंजीन एक प्रतिस्थापन अवशोषण को लंबी तरंगदैर्घ्य में अधिक तीव्रता के साथ अवशोषण में बदल देता है। जबकि रासायनिक पदार्थ और समूह द्वारा प्रतिस्थापन थोड़ा लाल परिवर्तन (वर्णोत्कर्षी प्रभाव) के कारण बनता है।
- पराबैंगनी और दृश्य वर्णक्रम प्रति के लिए इस्तेमाल किया जाने वाला सामान्य विलायक 95% इथेनॉल है। महीन संरचना का वर्णक्रम प्राप्त करने के लिए, कम ध्रुवीय हाइड्रोकार्बन जैसे हेक्सेन, हेप्टेन आदि का प्रयोग किया जाता है।
- यौगिक केवल एक पतला जलीय घोल के रूप में उपलब्ध है, क्योंकि जलीय घोल का उपयोग अवरक्त वर्णक्रम प्राप्त करने के लिए नहीं किया जा सकता है।

टिप्पणी

- ऐसी स्थितियों में जहाँ किसी यौगिक के बारे में रासायनिक आधार पर बहुत कम जानकारी उपलब्ध होती है, कुछ निष्कर्ष यौगिक के पराबैंगनी और दृश्य स्पेक्ट्रा का अध्ययन करके बनाया जा सकता है, और इस रचना में पट्टी की स्थिति और विभिन्न क्रियात्मकताओं समूहों के बारे में उनकी तीव्रता के बारे में उपलब्ध व्यापक संख्या के साथ सहसंबंधित किया जा सकता है।
- अवरक्त विकिरण असमाजित ऊर्जा के स्तर में ऊर्जा का बदलाव ला सकती है। कंपन और कंपन ऊर्जा की अवधारणा को समझने के लिए, अलग-अलग शक्तियों के स्प्रिंग्स (बांड के अनुरूप) से जुड़े हुए बंधों (उसके परमाणुओं के अनुरूप) की एक प्रणाली मानी जा सकती है।
- खिंचाव के कंपन के लिए दो परमाणुओं के बीच का बंधन एक खिंचाव के अंत में दो गेंदों के कंपन के समान माना जा सकता है, जिस पर हुक का नियम प्रयोग होता है।
- अवरक्त विकिरण कंपन ऊर्जा स्तरों के बीच संक्रमण को प्रेरित करता है जब अणु का कंपन एक द्विध्रुवीय क्षण की ओर जाता है। तो कंपन अवशोषण माना जाता है।
- अवरक्त विकिरणों का अवशोषण मौजूदा आणविक कंपन महत्वपूर्ण परिवर्तन का कारण बनता है और कंपन मात्रा में संक्रमण परिवर्तन के दौरान ही हो सकता है। विभिन्न प्रकार के ± 1 बंध विभिन्न अवरक्त विकिरणों को अवशोषित करते हैं।
- अतिरिक्त गैर-मौलिक अवशोषण बैंड ओवरटोन या आवर्त की उपस्थिति के कारण देखे जा सकते हैं जो कम तीव्रता के साथ होते हैं, अर्थात् मौलिक स्पंदनों की तरंगदैर्घ्य का आधा या एक तिहाई संयोजन बैंड (राशि का दो या दो से अधिक बैंड) और अंतर बैंड (दो या दो से अधिक बैंड का अंतर) IR अवशोषण स्पेक्ट्रा में भी दिखाई दे सकते हैं।
- IR क्षेत्र में कम आवृत्ति विकिरणों का अवशोषण भी घूर्णन गति का कारण बनता है। बीच का क्षेत्र $7-11\mu$ ($1430-910\text{ cm}^{-1}$) कंपन और घूर्णन गति के अनुरूप अवशोषण बैंड के एक नंबर को दर्शाता है जिसमें एक विशेष अणु की विशेषता होती है। इसलिए यह क्षेत्र आई. आर. (IR) स्पेक्ट्रा में फिंगरप्रिंट क्षेत्र माना जाता है क्योंकि यहाँ दो यौगिकों के समान स्पेक्ट्रा नहीं हो सकते हैं।
- कांच और क्वार्ट्ज के रूप में दोनों IR विकिरणों को दृढ़ता से अवशोषित करते हैं (ध्यान दें कि किसी भी रासायनिक बंध वाले पदार्थ IR क्षेत्र में अवशोषित हो जाएंगे) यहाँ आदर्श नली सोडियम क्लोराइड (एक आयनिक यौगिक) से बनी है जो आसानी से गैसीय आदर्शों को पकड़ सकता है।
- अक्रिय विलायक के तरल पदार्थों का पतला घोल उदासीन CCl_4 या CHCl_3 का भी उपयोग किया जा सकता है।
- IR स्पेक्ट्रोस्कोपी क्रियात्मक समूहों, यौगिकों की पहचान और रासायनिक अभिक्रियाओं के अध्ययन के लिए नियमित रूप से उपयोग किया जाता है।
- अधिकांश सामान्य टॉटोमेरिक प्रणाली जैसे, कीटो एनोल, नाइट्रो एसिनिट्रो और लैक्टिम के साम्यावस्था में विभिन्न क्रियात्मक समूहों के साथ यौगिकों के जोड़े हैं। इनमें से प्रत्येक क्रियात्मक समूह में IR क्षेत्र की विशेषता अवशोषण है।

- कार्बोहाइड्रेट कार्बन 1 में भिन्नता वाले एनोमर्स को उनके IR विस्तार के अध्ययन से पहचाना जा सकता है। इस प्रकार α -मिथाइल ग्लूकोसाइड अवशोषण बंध को 822 से.मी.^{-1} पर दिखाता है जबकि β -मिथाइल 890 से.मी.^{-1} पर अवशोषित करता है।
- अक्षीय और भूमध्यरेखीय स्थान से जुड़े क्रियात्मक समूह अलग-अलग IR अवशोषण बंध दिखाते हैं और इसलिए पसंदीदा अधिमान को निर्धारित करने के लिए उपयोग किया जा सकता है।
- सहसंयोजक यौगिकों के IR विस्तार के अध्ययन को नियमित रूप से उनकी संरचनाओं को स्पष्ट करने के लिए उपयोग किया जाता है।
- धातु आयन के साथ लिगेण्ड्स का सहसंयोजक समान्य रूप से लिगेण्ड में बंध की अवशोषण आवृत्ति को बदलता है। इस प्रकार सहसंयोजक पर N-O खींचने वाली आवृत्ति कम हो जाती है।

टिप्पणी

1.7 मुख्य शब्दावली

- **स्पेक्ट्रम** : यह उन बैंडों को संदर्भित करता है जिसमें विद्युत चुम्बकीय विकिरण हो सकते हैं विभाजित या हल और अध्ययन द्वारा पदार्थ और ऊर्जा की जांच स्पेक्ट्रम को स्पेक्ट्रोस्कोपी के रूप में जाना जाता है।
- **स्पेक्ट्रोफोटोमीटर** : किसी यौगिक का अवशोषण स्पेक्ट्रा द्वारा प्राप्त किया जाता है, पदार्थ को किसी ऐसे स्रोत के बीच रखना जो विद्युत चुम्बकीय प्रदान करता है रेंज या सीमा में विकिरणों का अध्ययन किया जाता है और स्पेक्ट्रोफोटोमीटर को साधन के रूप में जाना जाता है।
- **वर्णमूलक** : एक अलग क्रियात्मक समूह किसी के साथ संयुक्त में अन्य समूह को एक क्रोमोफोर कहा जाता है और यह क्षेत्र पराबैंगनी या दृश्य में अवशोषित करता है।
- **मुलिंग** : ठोस नमूने या तो सूक्ष्म रूप से नुजोल (एक तरल हाइड्रोकार्बन) में बिखरे होते हैं, या हेक्साक्लोरोब्यूटाइडीन, इस प्रक्रिया को मुलिंग के रूप में जाना जाता है।
- **फ्रिंगरप्रिंट क्षेत्र** : क्षेत्र में अवशोषण स्पेक्ट्रा $1430-910 \text{ सेमी}^{-1}$ ($7-11\mu$) होता है। झुकने और धूर्णी के कारण कई कंपन और अवशोषण बैंड एक अणु की विशेषता है। इस क्षेत्र को फ्रिंगरप्रिंट क्षेत्र कहते हैं।

1.8 स्व-मूल्यांकन प्रश्न एवं अभ्यास

लघु-उत्तरीय प्रश्न

1. लैम्बर्ट के नियम और बीयर के नियम को परिभाषित करें।
2. चयन नियमों और अवशोषण की तीव्रता के बारे में बताएं।

टिप्पणी

3. पराबैंगनी और दृश्य स्पेक्ट्रोस्कोपी के किसी भी अनुप्रयोग के बारे में बताएं।
4. अवरक्त स्पेक्ट्रोस्कोपी के बारे में संक्षेप में बताएं।
5. हुक का नियम बताएं।
6. IR अवशोषण को प्रभावित करने वाले किसी भी तीन कारकों का विवरण दें।
7. एक डाइएटोमिक या द्विपरमाणुक अणु के लिए बल स्थिरांक की गणना कैसे की जा सकती है?

दीर्घ-उत्तीय प्रश्न

1. सामान्य यौगिकों के उदाहरण देकर इलेक्ट्रॉनिक परिवर्तनों के प्रकारों की व्याख्या करें।
2. पराबैंगनी और दृश्यमान स्पेक्ट्रोस्कोपी में उपयोग किए जाने वाली प्रक्रियाओं का वर्णन उदाहरण सहित करें।
3. पराबैंगनी और दृश्यमान क्षेत्र में अवशोषण को प्रभावित करने वाले कारकों को सूचीबद्ध करें और व्याख्या करें।
4. उदाहरणों के साथ वुडवर्ड-फिसर अनुभवजन्य नियमों की व्याख्या करें।
5. कंपन के तनन और बंकन के तरीकों का क्या तात्पर्य है? उदाहरण देकर व्याख्या करें।
6. IR स्पेक्ट्रोस्कोपी के विभिन्न अनुप्रयोगों को उदाहरण सहित परिभाषित करें।

1.9 सहायक पाठ्य सामग्री

- Tewari, K. S. and N. K. Vishnoi. 2017. *A Textbook of Organic Chemistry*, 4th Edition. Noida (U.P.): Vikas Publishing House Pvt. Ltd.
- March, Jerry. 1992. *Advanced Organic Chemistry – Reactions, Mechanisms and Structure*, 4th Edition. New York: John Wiley & Sons.
- Sykes, P. 1986. *A Guide Book to Mechanisms in Organic Chemistry*, 6th Edition. Essex: Longmans Scientific & Technical.
- Mukherji, S.M. and S.P. Singh. 1984. *Reaction Mechanism in Organic Chemistry*, 3rd Edition. London: MacMillan.
- Finar, I. L. 2000. *Organic Chemistry*, Vol. I & II, 5th Edition. Singapore: Pearson Education Asia Pvt. Ltd.
- Pine, S.H., J.B. Hendrickson, D.J. Cram and G.S. Hammond. 1980. *Organic Chemistry*, 4th Edition. New York: McGraw-Hill Company.
- Mehta, P. and M. Mehta. 2005. *Organic Chemistry*. New Delhi: Prentice Hall of India.
- Kalsi, P.S. 2000. *Organic Reactions and Their Mechanisms*, 2nd Edition. New Delhi: New Age International Pvt. Ltd.

इकाई 2 एल्कोहॉल और फिनोल

संरचना

- 2.0 परिचय
- 2.1 उद्देश्य
- 2.2 एल्कोहॉल : वर्गीकरण और नामकरण
- 2.3 मोनोहाइड्रिक एल्कोहॉल
- 2.4 निर्माण की विधि
- 2.5 डाइहाइड्रिक एल्कोहॉल
- 2.6 ट्राइहाइड्रिक एल्कोहॉल
- 2.7 फिनोल्स
- 2.8 फिनोल की अभिक्रियाएं
- 2.9 एल्कोहॉल और फिनोल की तुलनात्मक अम्लीय समार्थ्य
- 2.10 फेनोक्साइड आयन का अनुनाद स्थिरीकरण
- 2.11 अपनी प्रगति जांचिए प्रश्नों के उत्तर
- 2.12 सारांश
- 2.13 मुख्य शब्दावली
- 2.14 स्व-मूल्यांकन प्रश्न और अभ्यास
- 2.15 सहायक पाठ्य सामग्री

टिप्पणी

2.0 परिचय

रसायन विज्ञान में, एल्कोहॉल एक कार्बनिक यौगिक है जिसमें कम से कम एक हाइड्रॉक्सिल क्रियात्मक समूह ("OH) होता है जो संतृप्त कार्बन परमाणु के साथ जुड़ा होता है। एल्कोहॉल शब्द को मूल रूप से मौलिक एल्कोहॉल इथेनॉल (एथाइल एल्कोहॉल) कहा जाता है, जिसका उपयोग एक दवा के रूप में किया जाता है और एल्कोहलिक पेय में मौजूद एल्कोहॉल मुख्य है। एल्कोहॉल का एक महत्वपूर्ण श्रेणी हैं जिनमें से मेथनॉल और इथेनॉल सबसे सरल सदस्य हैं, जिसमें सभी यौगिक शामिल हैं, जिनके लिए सामान्य सूत्र $C_n H_{2n+1} OH$ है। सामान्य मोनोएल्कोहॉल जो इस लेख के विषय हैं, इनमें प्राथमिक (RCH_2OH), माध्यमिक (R_2CHOH), और तृतीयक (R_3COH) एल्कोहॉल शामिल हैं। प्रत्यय *-ol* उन सभी पदार्थों के IUPAC रासायनिक नाम पर पाया जाता है जिसमें हाइड्रॉक्सिल समूह सबसे अधिक प्राथमिकता वाला क्रियात्मक समूह है। जब यौगिक में एक उच्च प्राथमिकता वाला समूह परिसर में मौजूद होता है, तो उपवर्ग हाइड्रॉक्सी- IUPAC नाम में इसका उपयोग किया जाता है। गैर IUPAC नामों (जैसे पैरासिटामॉल या कोलेस्ट्रॉल) में प्रत्यय भी आमतौर पर इंगित करता है कि तत्व एक एल्कोहॉल है। एल्कोहॉल को अक्सर एल्काइल समूह के नाम से पुकारा जाता है, जिसके बाद 'एल्कोहॉल' शब्द आता है, उदाहरण के लिए, मिथाइल एल्कोहॉल, ईथाइल एल्कोहॉल। प्रोपाइल एल्कोहॉल n -प्रोपाइल एल्कोहॉल या आइसोप्रोपाइल एल्कोहॉल हो सकते हैं जो यह निर्भर करते हैं कि हाइड्रॉक्सिल समूह के अंतिम या मध्य कार्बन के साथ सरल प्रोपेन श्रृंखला में बंधे होते हैं। एल्कोहॉल को तब प्राथमिक, द्वितीयक (*sec-*, *s-*), और तृतीयक

टिप्पणी

(*tert-, t-*) में वर्गीकृत किया जाता है, जो कार्बन परमाणु से जुड़े कार्बन परमाणुओं की संख्या के आधार पर होता है जोकि हाइड्रॉक्सिल क्रियात्मक समूह को सहन करता है।

कार्बनिक रसायन विज्ञान में, फिनॉल्स, जिसे फिनॉलिक्स भी कहा जाता है, एक रासायनिक यौगिकों का एक वर्ग होता है जिसमें एक हाइड्रॉक्सिल समूह ($-OH$) होता है जो सीधे एक एरोमैटिक हाइड्रोकार्बन समूह से जुड़ा होता है। श्रेणी का सबसे सरल फिनोल, C_6H_5OH है। अणु में फिनोल इकाइयों की संख्या के आधार पर फेनोलिक यौगिकों को सरल फिनोल या पॉलीफेनोल्स के रूप में वर्गीकृत किया जाता है। फिनोल को पौधों और सूक्ष्मजीवों द्वारा, प्रजातियों के बीच और उसके भीतर भिन्नता के साथ औद्योगिक रूप से संश्लेषित किया जाता है। फेनोल्स में विशिष्ट गुण होते हैं और आमतौर पर अन्य एल्कोहॉल से अलग होते हैं। उनमें अम्लता अधिक होती है। फिनोल्स में हाइड्रॉक्सिल समूह की अम्लता आमतौर पर स्निग्ध (एलिफेटिक) एल्कोहॉल और कार्बोक्जिलिक अम्ल के बीच मध्यवर्ती होती है। फेनोल्स ऑक्सीकरण की ओर प्रतिक्रियाशील प्रजातियां होती हैं। फिनोल्स इलेक्ट्रोफिलिक एरोमैटिक प्रतिस्थापन के प्रति अतिसंवेदनशील होते हैं। फिनोल्स एस्टरीकरण से गुजरना पड़ता है। फिनोल एस्टर सक्रिय एस्टर हैं, जो जलीय अपघटन से ग्रस्त हैं।

इस इकाई में आप एल्कोहॉल के वर्गीकरण और नामकरण, एकलहाइड्रिक एल्कोहॉल, निर्माण की विधियों, डाइहाइड्रिक एल्कोहॉल, ट्राइहाइड्रिक एल्कोहॉल, फिनोल, फेनोल्स की अभिक्रिया, एल्कोहॉल और फिनोल की तुलनात्मक अम्लीय शक्तियों का अध्ययन करेंगे तथा फिनोक्साइड आयन के प्रतिध्वनि स्थिरीकरण का अध्ययन करेंगे।

2.1 उद्देश्य

इस इकाई को पढ़ने के बाद आप—

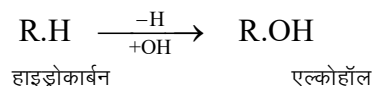
- एल्कोहॉल को परिभाषित कर इसका वर्गीकरण और नामकरण कर पाएंगे;
- मोनोहाइड्रिक एल्कोहॉल की व्याख्या कर पाएंगे;
- निर्माण की विधियों का विवरण कर पाएंगे;
- डाइहाइड्रिक एल्कोहॉल पर विस्तृत जानकारी दें पाएंगे;
- इसके गुणों के साथ-साथ ट्राइहाइड्रिक एल्कोहॉल के बारे में विस्तार से बता पाएंगे;
- विभिन्न प्रकार के फिनोल का वर्णन कर पाएंगे;
- फिनोल की महत्वपूर्ण अभिक्रियाओं को रेखांकित कर पाएंगे;
- फिनोल और एल्कोहॉल के विभिन्न गुणों की तुलना कर पाएंगे।

2.2 एल्कोहॉल : वर्गीकरण और नामकरण

एल्कानॉल्स या एल्कोहॉल ऐसे यौगिक हैं जिन्हें हाइड्रॉक्सिल ($-OH$) समूहों द्वारा हाइड्रोकार्बन के एक या अधिक हाइड्रोजन परमाणुओं (संतृप्त या असंतृप्त) के स्थान

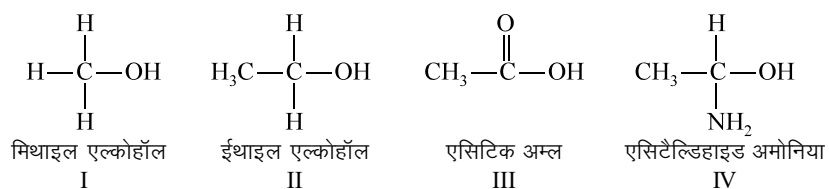
पर प्राप्त हाइड्रोकार्बन के हाइड्रोक्सी व्युत्पन्न (Hydroxy Derivatives) शब्द के रूप में माना जा सकता है।

एल्कोहॉल और फिनोल

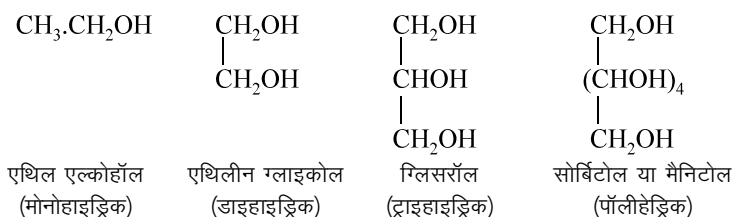


टिप्पणी

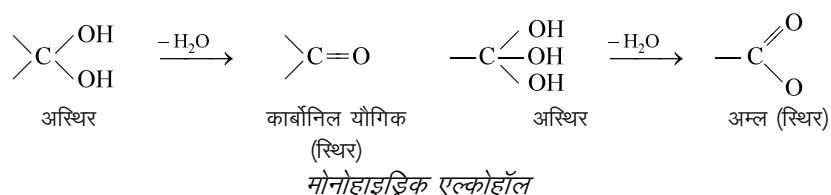
एल्कोहॉल में हाइड्रॉक्सिल समूह एक कार्बन परमाणु से जुड़ा होता है, जिसकी अन्य वैधता हाइड्रोजन या अन्य कार्बन परमाणुओं द्वारा संतुष्ट होती है और किसी अन्य समूह या परमाणु द्वारा नहीं होती है। इस प्रकार, यौगिकों (III) और (IV) में एक हाइड्रॉक्सिल समूह शामिल है, लेकिन वे एल्कोहॉल नहीं होते हैं।



एल्कोहॉल को हाइड्रॉक्सिल समूहों की संख्या के अनुसार वर्गीकृत किया जाता है। इस प्रकार एल्कोहॉल में एक, दो, तीन या अधिक हाइड्रॉक्सिल समूह होते हैं जिन्हें क्रमशः मोनो mono, डार्ई di, ट्राई tri, या पॉलीहाइड्रिक एल्कोहॉल कहा जाता है। उदाहरण के लिए,



यदि दो या अधिक हाइड्रॉक्सिल समूह समान कार्बन अणु से जुड़े हों तो यौगिक सामान्यतः अस्थिर हो जाता है और ऐसे मामलों में पानी का एक अणु समाप्त हो जाता है जिसके परिणामस्वरूप स्थायी यौगिक बनता है।



नामकरण

एल्कोहॉल नामकरण के लिए तीन प्रणालियां हैं:

- (i) **सामान्य प्रणाली** : सरल एल्कोहॉल का नाम एल्किल समूह के नाम पर रखा गया है जिससे हाइड्रॉक्सिल समूह जुड़ा हुआ है। उदाहरण के लिए, CH_3OH को 'मिथाइल एल्कोहॉल' कहते हैं। साधारण एल्कोहॉल के लिए सामान्य नाम उपयोग किए जाते हैं।

टिप्पणी

(ii) **कार्बिनॉल प्रणाली** : सबसे सरल मोनोहाइड्रिक एल्कोहॉल CH_3OH कार्बिनोल (Carbinol) के रूप में है। कारबिनोल प्रणाली में सभी एल्कोहॉल को कारबिनोल या मिथाइल एल्कोहॉल का एल्काइल व्युत्पन्न शब्द माना जाता है। इस प्रकार, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ को 'मेथिलकार्बिनोल' (Methylcarbinol) के रूप में जाना जाता है।

(iii) **IUPAC प्रणाली** : IUPAC प्रणाली में एल्केनोल नाम दिया गया है और किसी विशेष अवयव का नाम मूल हाइड्रोकार्बन (एल्केन) के अंतिम 'e' को छोड़कर और कक्षा प्रत्यय 'ol' जोड़कर प्राप्त किया जाता है। इस प्रकार $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ को 'इथेनॉल' (Ethanol) के रूप में जाना जाता है।

तीनों प्रणालियों में कुछ एल्कोहॉल के नाम नीचे दिये गये हैं:

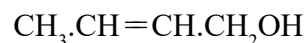
सूत्र	साधारण नाम	कार्बिनॉल नाम	IUPAC नाम
CH_3OH	मिथाइल एल्कोहॉल	कार्बिनोल	मेथनॉल
$\text{CH}_3.\text{CH}_2\text{OH}$	एथाइल एल्कोहॉल	मिथाइल कारबिनोल	एथेनॉल
$\text{CH}_3.\text{CH}_2.\text{CH}_2\text{OH}$	n-प्रोपाइल एल्कोहॉल	एथिलकार्बिनोल	प्रोपेनॉल-1
$(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$	आइसोप्रोपाइल एल्कोहॉल	डायमेथिलकार्बिनोल	प्रोपेनॉल-2
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2.\text{CH}_2\text{OH}$	n-ब्यूटाइल एल्कोहॉल	प्रोपाइलकार्बिनोल	ब्यूटानॉल-1
$(\text{CH}_3)_2\text{CH}.\text{CH}_2\text{OH}$	आइसोब्यूटाइल एल्कोहॉल	आइसोप्रॉपाइलकार्बिनॉल	2-मेथिल-प्रोपेनॉल-1
$\text{CH}_3.\text{CH}_2.\text{CHOH}.\text{CH}_3$	sec-ब्यूटाइल एल्कोहॉल	ईथाइल-मिथाइल कार्बिनोल	ब्यूटानॉल-2
$(\text{CH}_3)_3.\text{C}.\text{OH}$	ter-ब्यूटाइल एल्कोहॉल	त्रिमेथाइल कार्बिनोल	2-मिथाइल-प्रोपेनॉल-2

यदि कार्बन शृंखला में हाइड्रोजन अणुओं के स्थान पर विभिन्न परमाणुओं या समूहों या अनेक अनुबंध का प्रयोग किया जाता है तो नामकरण के सामान्य IUPAC नियमों का अनुपालन किया जाता है।



2-ब्रोमोपेनटानॉल-3

2-प्रोपेन-1-ol



(क्रोटाइल एल्कोहॉल)

2-ब्यूटेन-1-ol



(फेनाइल मेथनॉल)

(बेंजाइल एल्कोहॉल) फिनिलमेथिलएल्कोहॉल

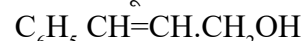


(एलाइल एल्कोहॉल)



(मेथाइलविनाइल एल्कोहॉल)

3-ब्यूटेन-2-ol



साइनामाइल एल्कोहॉल

3-फेनाइल-2-प्रोपेन-1-ol

हाइड्रॉक्सिल (OH) के हाइड्रोजन को हटाने से प्राप्त समूह एल्केनॉल्स के समूह को **एल्कोक्सी समूह (Alkoxy Group) (R-O-)** के रूप में जाना जाता है। उदाहरण के लिए, $\text{CH}_3\text{O-}$ एक मेथॉक्सी है और $\text{C}_2\text{H}_5\text{O-}$ एक इथोक्सी समूह है।

टिप्पणी

2.3 मोनोहाइड्रिक एल्कोहॉल

केवल एक हाइड्रॉक्सिल समूह वाले एल्कोहॉल को 'मोनोहाइड्रिक एल्कोहॉल' (Monohydric Alcohols) के रूप में जाना जाता है। हाइड्रोकार्बन समूह के आधार पर उन्हें 'संतृप्त या असंतृप्त' किया जा सकता है। संतृप्त मोनोहाइड्रिक एल्कोहॉल एक समरूप शृंखला का निर्माण करते हैं जिसका सामान्य सूत्र $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$ है और एक सामान्य संरचनात्मक सूत्र R.OH , जहाँ R एक एल्काइल समूह है। इन्हें आगे वर्गीकृत किया गया है,

- (1) **द्वितीयक एल्कोहॉल (Primary Alcohols)** : प्राथमिक एल्कोहॉल में हाइड्रॉक्सिल समूह प्राथमिक (1°) कार्बन से जुड़ा हुआ है। उनकी समूह विशेष $-\text{CH}_2\text{OH}$ और इसका प्रयुक्त सूत्र $\text{R.CH}_2\text{OH}$ है, उदाहरण के लिए,

समूह विशेष	प्रयुक्त सूत्र	उदाहरण
$-\text{CH}_2\text{OH}$	$\text{R.CH}_2\text{OH}$	$\text{CH}_3.\text{CH}_2\text{OH}$ एथाइल एल्कोहॉल $\text{C}_2\text{H}_5.\text{CH}_2\text{OH}$ प्रोपाइल एल्कोहॉल

- (2) **द्वितीयक एल्कोहॉल (Secondary Alcohols)** : जब हाइड्रॉक्सिल समूह किसी द्वितीयक (2°) कार्बन से जुड़ा होता है तो एल्कोहॉल को द्वितीयक एल्कोहॉल कहते हैं। द्वितीयक एल्कोहॉल में अभिलाक्षणिक समूह होता है:

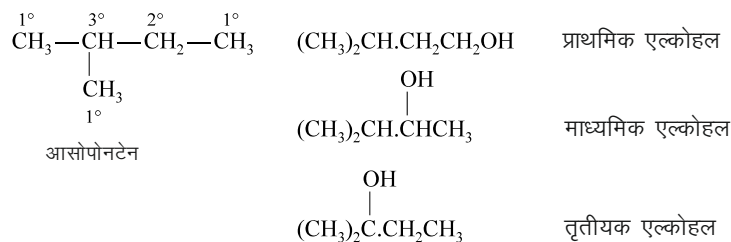
$-\text{CH.OH}$ और प्रयुक्त सूत्र है,	$\begin{matrix} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{R} \end{matrix} \text{CHOH}$	उदाहरण के लिए,
अभिलाक्षणिक समूह	प्रयुक्त सूत्र	उदाहरण
$\begin{matrix} \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \end{matrix} \text{CHOH}$	$\begin{matrix} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{R}' \end{matrix} \text{CHOH}$	$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \text{CHOH}$ आइसोप्रोपिल एल्कोहॉल
		$\begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \text{CHOH}$ sec-ब्यूटाइल एल्कोहॉल

- (3) **तृतीयक एल्कोहॉल (Tertiary Alcohols)** : जब हाइड्रॉक्सिल समूह एक कार्बन परमाणु एल्कोहॉल और फेनोल्स से जुड़ा होता है जो तीन एल्काइल समूह से जुड़ा होता है या कोई हाइड्रोजन (तृतीयक या 3° कार्बन) नहीं होता है, तो एल्कोहॉल को तृतीयक एल्कोहॉल कहा जाता है, उदाहरण के लिए,

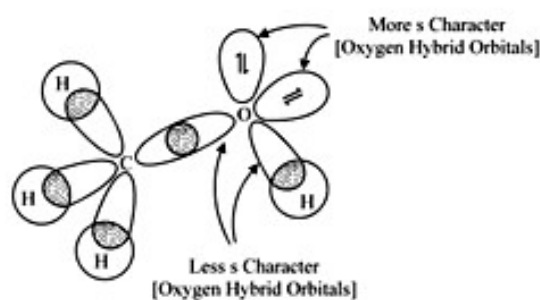
अभिलाक्षणिक समूह	प्रयुक्त सूत्र	उदाहरण
$\begin{matrix} \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \end{matrix} \text{OH}$	$\begin{matrix} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{R}'' \end{matrix} \text{C.OH}$	$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \text{C-OH}$ -ब्यूटाइल एल्कोहॉल

टिप्पणी

निम्नलिखित तीन प्रकार के एल्कोहॉल को आइसोपेंटेन से प्राप्त किया जा सकता है इसमें तीन प्रकार के कार्बन परमाणु शामिल हैं और हाइड्रोजन को 1°, 2° और 3° कार्बन परमाणु को प्रतिस्थापन करने पर क्रमशः प्राथमिक, द्वितीयक और तृतीयक एल्कोहॉल द्वारा प्राप्त होते हैं।



ऑक्सीजन परमाणु का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास (Electronic Configuration) है $1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y^1 2p_z^1$ । एल्कोहॉल में, यह एक तरफ हाइड्रोजन तथा एक ओर एल्काइल समूह का कार्बन एकल बंध द्वारा जुड़ा होता है। H—O—C के बीच का बंध कोण एल्कोहॉल में चतुष्कोण मान के करीब है। इस प्रकार यह स्पष्ट है कि कक्षक के सरल अतिव्यापी ऑक्सीजन के साथ बंध नहीं बने हैं, क्योंकि उस स्थिति में कोण HOC को 90° के करीब होना चाहिए था। हाल की गणना में सुझाव दिया गया है कि संकरित कक्षक के उपयोग से ध्यानांकित चतुष्कोण को सर्वोत्तम रूप समझाया गया है। इसलिए ऑक्सीजन को संकरित अवस्था में माना जाता है। चार बराबर sp^3 संकर कक्षक बंधों के बीच 109.5° के कोण पर एकल युग्मों के बीच उत्पादन करते हैं जो संकरित कक्षकों में भी रखे जाते हैं। हालांकि संकरित कक्षकों के पास एकल युग्म होता है जिससे s गुण की वृद्धि होती है तथा अयुग्मित इलेक्ट्रॉन (Unpaired Electron) के पास s गुण कम होता है। उनका प्रवृत्ति कम होती है। इस प्रकार बंध कोण सही टेट्राहेड्रल मान से विकृत होते हैं लगभग 105° के बीच की कक्षा में और 114° के बीच की कक्ष के बीच अकेला युग्म होता है। चित्र 2.1 में दिखाए गए अनुसार CH_3OH (मिथाइल एल्कोहॉल) का M.O. आरेख।



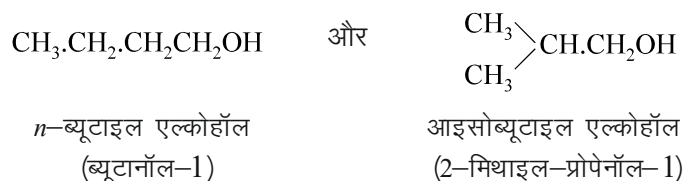
चित्र 2.1 मिथाइल एल्कोहॉल का M.O. आरेख

लगभग सभी एल्कोहॉल में बंध की स्थिति मिथाइल एल्कोहॉल के समान होती है।

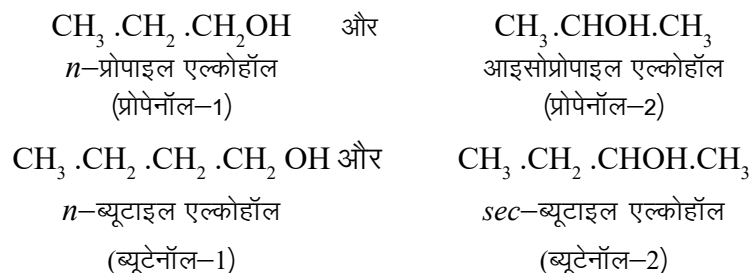
मोनोहाइड्रिक एल्कोहॉल की समावयवता

मोनोहाइड्रिक एल्कोहॉल तीन प्रकार के समावयवता को प्रदर्शित करते हैं:

- (i) **शृंखला समावयवता** : चूंकि एल्कोहॉल हाइड्रोकार्बन के हाइड्रोक्सी व्युत्पन्न होते हैं, ये शृंखला की संरचना में अंतर होने के कारण शृंखला समरूपता का प्रदर्शित भी करते हैं। उदाहरण के लिए C_4H_9OH दो शृंखला समरूप रूपों में मौजूद है।



- (ii) **स्थिति समावयवता**: एक ही कार्बन शृंखला में हाइड्रॉक्सिल समूह के संयोजन की स्थिति में अंतर, स्थिति समरूपता को उत्पन्न करती है, उदाहरण के लिए,



- (iii) **क्रियात्मक समावयवता** : संतृप्त मोनोहाइड्रिक एल्कोहॉल के साथ समावयवी होते हैं, दोनों का सामान्य सूत्र $C_nH_{2n+2}O$ होता है। एल्कोहॉल में एक हाइड्रॉक्सिल समूह होता है जबकि ईथर में ईथर ऑक्सीजन होता है और इस प्रकार के संवयवता, जो क्रियात्मक समूहों में अंतर होने के कारण होता है, उदाहरण के लिए C_2H_6O एथिल एल्कोहॉल (C_2H_5OH) और डाईमिथाइल ईथर ($CH_3 \cdot O \cdot CH_3$) को प्रस्तुत करता है, जो क्रियात्मक समावयवी हैं। इसी तरह प्रोपेनॉल (C_3H_7OH) इथाइल, मिथाइल ईथर ($C_2H_5 \cdot O \cdot CH_3$) के साथ समावयवी होता है।

असममित कार्बन परमाणुओं वाले एल्कोहॉल, जैसे कि ब्यूटानॉल -2, प्रकाशीय समावयवता का प्रदर्शन करते हैं।

अपनी प्रगति जांचिए

1. मोनोहाइड्रिक एल्कोहॉल के द्वितीयक एल्कोहॉल को परिभाषित करें।
2. मोनोहाइड्रिक एल्कोहॉल की क्रियात्मक समावयवता क्या है?

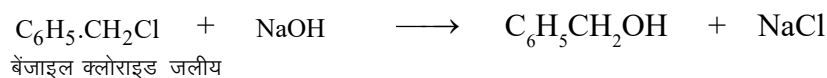
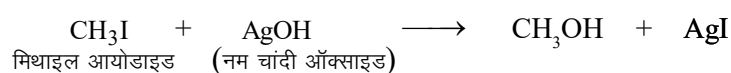
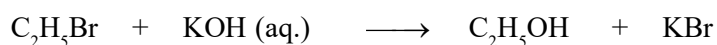
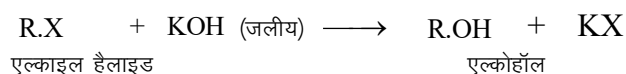
टिप्पणी

2.4 निर्माण की विधि

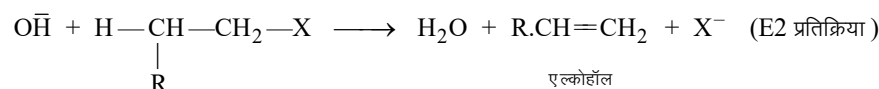
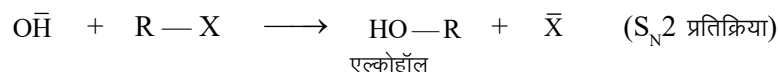
एल्कोहॉल को निम्नलिखित सामान्य विधि से प्राप्त किया जा सकता है :-

टिप्पणी

1. **एल्काइल हैलाइड्स से:** जब जलीय क्षार या नम सिल्वर ऑक्साइड से एल्काइल हैलाइड्स को गर्म किया जाता है तो जलीय अपघटन से एल्कोहॉल बनता है। जलीय अपघटन न्यूक्लियोफिलिक या नाभिकस्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रिया द्वारा होता है।

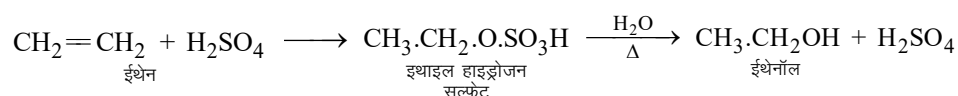
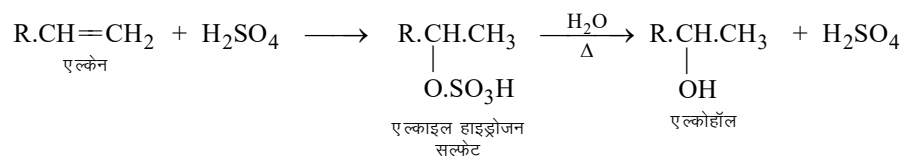


आमतौर पर उन्मूलन की अभिक्रिया जलीय अपघटन से कम होती है। जिसके परिणामस्वरूप एल्केनों एक अतिरिक्त उत्पादों के रूप में बनते हैं।



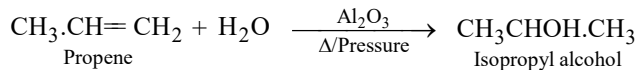
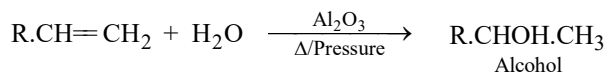
2. एल्कीन्स से:

- (i) सांद्र सल्फ्यूरिक अम्ल में अवशोषित होने पर एल्कीन्स या ओलेफिन, एल्कीन्स को सल्फ्यूरिक अम्ल के इलेक्ट्रोफिलिक या इलेक्ट्रॉनस्नेही जोड़ने पर एल्काइल हाइड्रोजन सल्फेट्स बनाते हैं। पानी या भाप एल्कोहॉल के साथ जलीय अपघटन होने पर ये एल्काइल हाइड्रोजन सल्फेट (न्यूक्लियोफिलिक या नाभिकस्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रिया द्वारा) बनाते हैं।



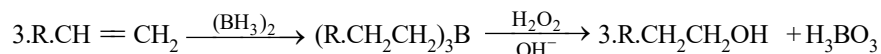
एल्कोहॉल बनाने के लिए इस तरीके का इस्तेमाल औद्योगिक तरीके से किया जाता है क्योंकि बड़े पैमाने पर पेट्रोलियम से एल्केन्स आसानी से मिल जाते हैं।

- (ii) एल्केन्स, एल्युमिना, मैंगनीज फॉस्फेट आदि की उपस्थिति में जल से उपचारित होने पर एल्केन्स को एल्कोहॉल बनाने के लिए जलीयकरण किया जाता है।

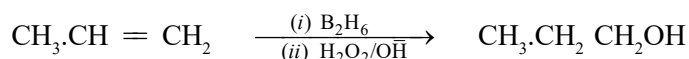


प्रतिस्थापित एल्कीन्स अम्ल उत्प्रेरक की उपस्थिति में आसानी से हाइड्रेटेड होते हैं। इसके अतिरिक्त 'मार्कोनीकोफ्स' के नियम के अनुसार उसे जोड़ा जाता है।

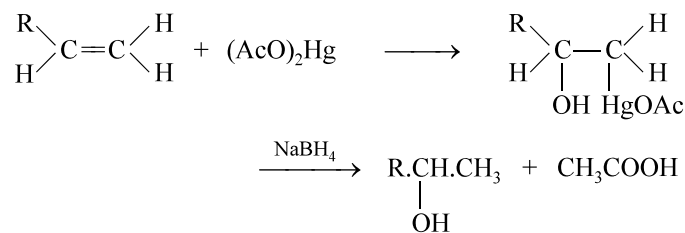
(iii) एल्केन्स का हाइड्रोबोरेशन-ऑक्सीकरण, एल्कोहॉल देता है।



एंटी-मार्कोनीकोफ पानी के अलावा द्वि-बंध पर होता है।



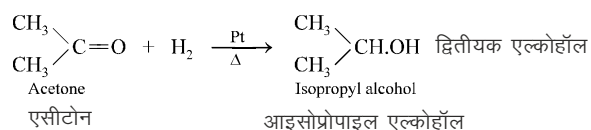
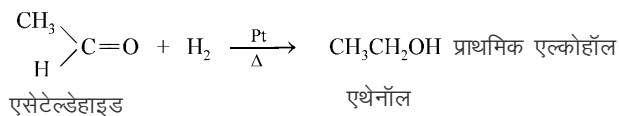
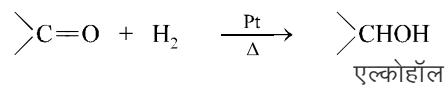
(iv) मार्कोनीकोफ के नियम के अनुसार, जहाँ जलयोजन घटता है, वहाँ एल्कीन के हाइड्रेशन को ऑक्सीकरण की कमी से भी किया जा सकता है।



अक्सर 90% से अधिक उत्पादन बहुत अच्छी होती है;

3. कार्बोनिल यौगिकों से: कार्बोनिल समूह वाला यौगिक, उदाहरण के लिए एल्डिहाइड, केटोन्स, अम्ल और अम्ल व्युत्पन्न अपचयित होने पर यह एल्कोहॉल देता है। इस उद्देश्य के लिए कई अलग-अलग अपचायक अभिकर्मकों का उपयोग किया जाता है।

(i) **कार्बोनिल यौगिकों का उत्प्रेरक हाइड्रोजनीकरण:** उपयुक्त उत्प्रेरक, Pt, Pd या Ni की उपस्थिति में आणविक हाइड्रोजन कार्बोनिल यौगिकों को एल्कोहॉल में अपचयित कर देता है। एल्डिहाइड, अम्ल और अम्ल व्युत्पन्न को प्राथमिक एल्कोहॉल में बदल दिया जाता है जबकि कीटोन्स से द्वितीयक एल्कोहॉल प्राप्त होता है।

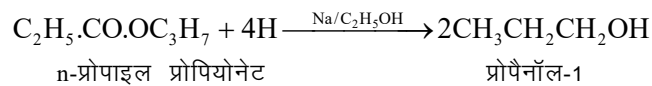
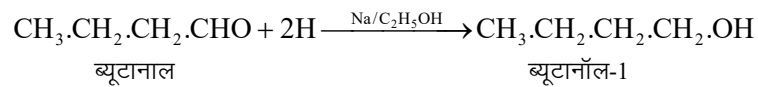
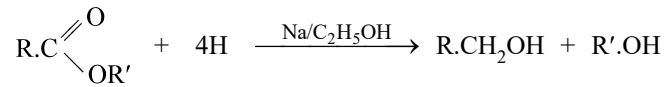
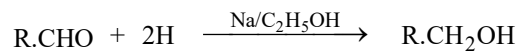
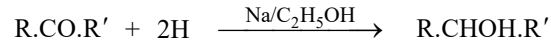


टिप्पणी

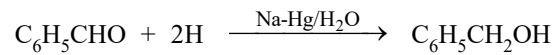
टिप्पणी

(ii) **बॉउविअल्ट-ब्लैंक अपचयन** : एलिडहाइड, केटोन्स, अम्ल आदि के कार्बोनिल समूह को सोडियम और इथेनॉल के किसी धातु-विलायक मिश्रण द्वारा अपचयित करना बॉउविअल्ट-ब्लैंक अपचयन के रूप में जाना जाता है।

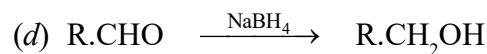
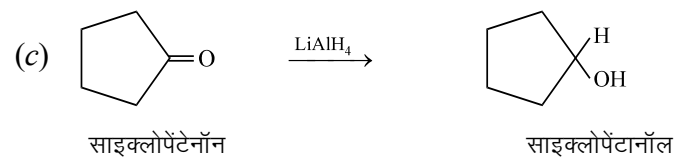
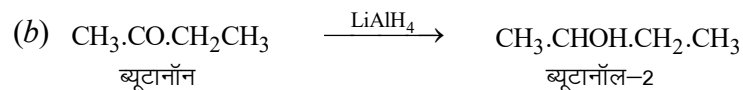
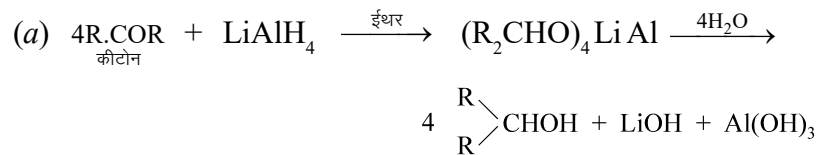
कार्बोनिल यौगिकों के अपचयन पर एल्कोहॉल निर्मित होते हैं।



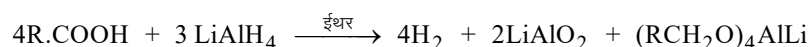
अन्य विलायक धातु संयोजन का उपयोग भी कमी के लिए किया जा सकता है। अपचयन एक मुक्त कणों की क्रियाविधि के माध्यम से होती है। बेंजालिडहाइड को Na-Hg और पानी या जिंक और हाइड्रोक्लोरिक अम्ल द्वारा अपचयित किया जा सकता है।



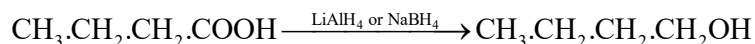
(iii) **संकुल धातु हाइड्राइड्स में अपचयन** : लिथियम एल्यूमीनियम हाइड्राइड और सोडियम बोरहाइड्राइड जैसे यौगिकों का उपयोग कार्बोनाइल यौगिकों को एल्कोहॉल में अपचयित करने के लिए किया जाता है।



(e) लिथियम एल्यूमीनियम हाइड्राइड एल्कोहॉल से अम्ल को अपचयित कर सकता है। प्रारंभिक उत्पाद एक एल्कोक्साइड है, जिससे एल्कोहॉल जलीय अपघटन द्वारा प्राप्त किया जाता है।

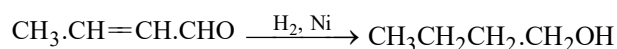


ब्यूटेनोइक अम्ल से ब्यूटानॉल-1 प्राप्त किया जा सकता है।



ब्यूटानॉल-1

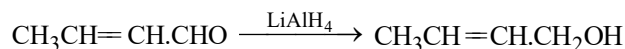
(f) असंतृप्त एल्डीहाइड को एल्कोहॉल से अपचयित नहीं किया जा सकता है यदि निकेल उत्प्रेरक की उपस्थिति में हाइड्रोजन के साथ अपचयित किया जाता है लेकिन अगर लिथियम एल्यूमीनियम हाइड्राइड या 9-BBN1 का उपयोग किया जाता है तो असंतृप्त एल्कोहॉल प्राप्त किया जाता है।



क्रोटोनलडीहाइड

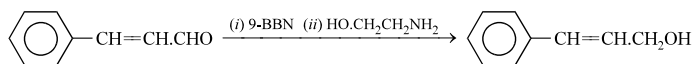
n-ब्यूटाइल एल्कोहॉल

(2-ब्यूटानल)



क्रोटोनलडीहाइड

2-ब्यूटेन-1-ol



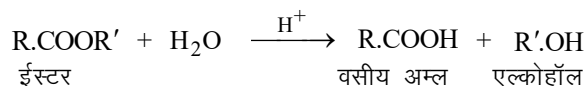
3-Phenylpropenal
(Cinnamaldehyde)

3-Phenyl-2-propen-1-ol
(Cinnamyl alcohol)

एल्कोहॉल का निर्माण करने में इन हाइड्राइडस का महत्व है : (क) ये सामान्य कार्बनिक विलयन में घुलनशील हैं, (ख) ऊपर दिखाए अनुसार वे कार्बन के दोहरे बंधन को अपचयित नहीं करते और (ग) उत्कृष्ट उत्पादन देते हैं।

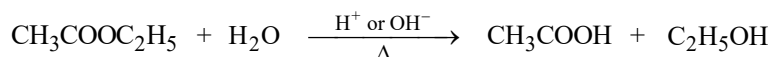
तृतीयक एल्कोहॉल कार्बोनाइल यौगिकों के अपचयन से प्राप्त नहीं होते।

4. **एस्टर से:** एस्टर, जब खनिज एसिड या क्षार द्वारा हाइड्रोलाइज्ड किया जाता है, तो एल्कोहॉल और कार्बोक्सिलिक एसिड प्राप्त होते हैं



ईस्टर

वसीय अम्ल एल्कोहॉल



ईथाइल एसिटेट

एसिटिक अम्ल

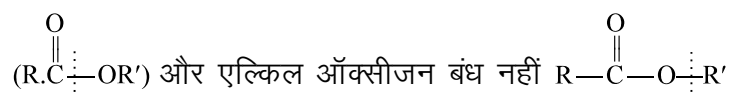
ईथानॉल

अधिक अस्थिर होने वाली एल्कोहॉल को आसवन द्वारा अम्ल से अलग किया जाता है।

एस्टर के जल अपघटन में आमतौर पर एसाइल-ऑक्सीजन बंध के विदलन (Cleavage) शामिल होते हैं,

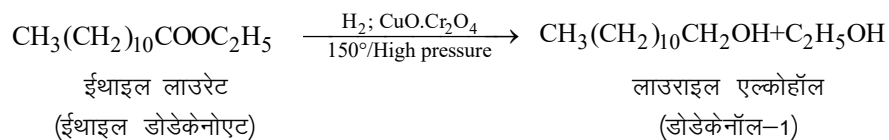
टिप्पणी

टिप्पणी

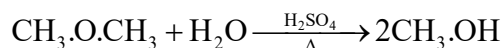
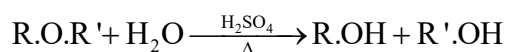


एल्कोहॉल देने के लिए हाइड्रोजनीकरण द्वारा एस्टर भी अपचयित किया जा सकता है लेकिन गंभीर परिस्थितियों की आवश्यकता है। उच्च तापमान और उच्च दाब के साथ एक उत्प्रेरक की आवश्यकता है। कॉपर क्रोमाइट के रूप में जाना जाने वाला उत्प्रेरक जिसे $CuO.CuCr_2O_4$ द्वारा दिया गया एक अनुमानित रचना है।

यह विधि आमतौर पर उच्च अम्ल के एस्टर को अपचयित करने के लिए प्रयोग की जाती है।



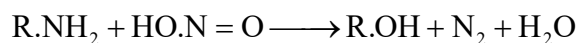
5. **ईथर्स से** : ईथर जब तनु सल्फ्यूरिक अम्ल के साथ गर्म किया जाता है तो जल अपघटन से एल्कोहॉल प्राप्त होते हैं।



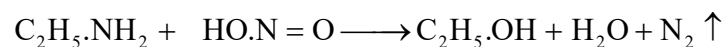
Methanol

इस अभिक्रिया की क्रियाविधि नाभिकस्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रिया है।

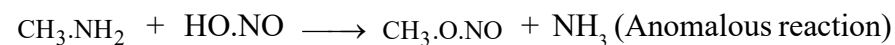
6. **प्राथमिक एमाइनों से**: प्राथमिक एमाइनों पर नाइट्रस अम्ल की क्रिया से प्राथमिक एल्कोहॉल बनता है। तथापि, मिथाइल एमाइन से मिथाइल एल्कोहॉल प्राप्त नहीं होता है, लेकिन मिथाइल नाइट्राइट मिलता है।



प्राथमिक एमाइन नाइट्रस अम्ल एल्कोहॉल



ईथाइल एमाइन नाइट्रस अम्ल इथानॉल

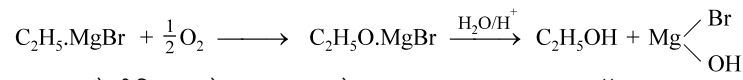


मिथाइल एमाइन मिथाइल नाइट्राइट

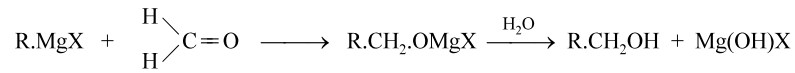
द्वितीयक और तृतीयक एल्कोहॉल इस विधि से प्राप्त नहीं किए जा सकते।

7. **ग्रिग्नार्ड अभिकर्मकों से** : ग्रिग्नार्ड अभिकर्मकों को सभी तीन प्रकार की एल्कोहॉल यानी प्राथमिक, द्वितीयक और तृतीयक तैयार करने के लिए इस्तेमाल किया जा सकता है।

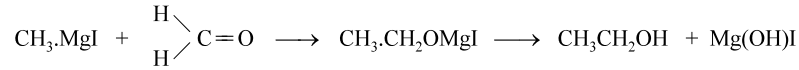
- (i) **प्राथमिक एल्कोहॉल**: ये तब प्राप्त होते हैं जब ग्रिग्नार्ड अभिकर्मक को ऑक्सीजन या फार्मिलिडहाइड या एपोऑक्साइड जैसे इथिलीन ऑक्साइड और हाइड्रोलाइज्ड उत्पाद के साथ प्रतिक्रिया दी जाती है।



इथाइल मैग्नीशियम ब्रोमाइड योग उत्पाद इथानॉल

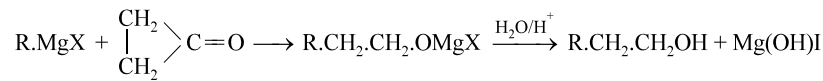


फॉर्मलिडेहाइड

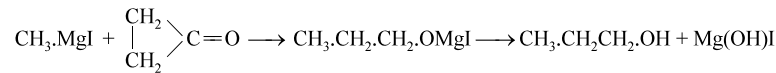


मिथाइल मैग्नीशियम आइयोडाइड

इथेनॉल



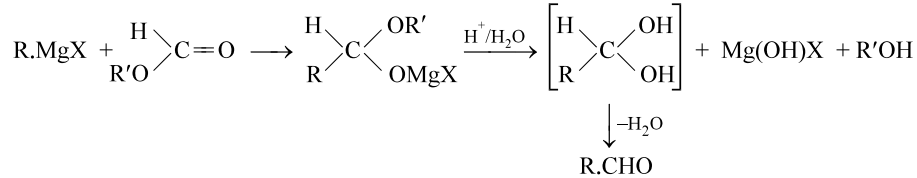
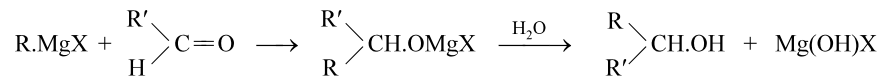
एथिलीन ऑक्साइड



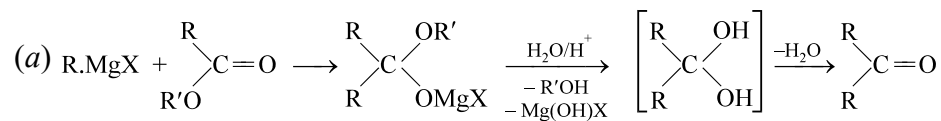
योग उत्पाद

प्रोपेनॉल-1

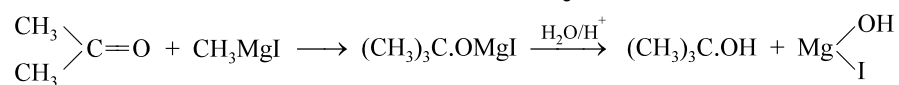
(ii) **माध्यमिक एल्कोहॉल:** इन्हें फॉर्मलिडेहाइड के अलावा एलिडेहाइड के साथ ग्रिग्नार्ड अभिकर्मकों की अभिक्रिया या एल्काइल फार्मेट्स (फॉर्मिक एस्टर) से प्राप्त किया जा सकता है।



(iii) **तृतीयक एल्कोहॉल:** ये तब बनते हैं जब ग्रिग्नार्ड अभिकर्मक कीटोन्स या एस्टर के अलावा फॉर्मिक एस्टर या अम्ल हैलाइड्स के साथ अभिक्रिया करते हैं।

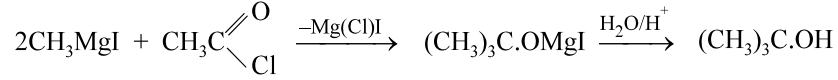
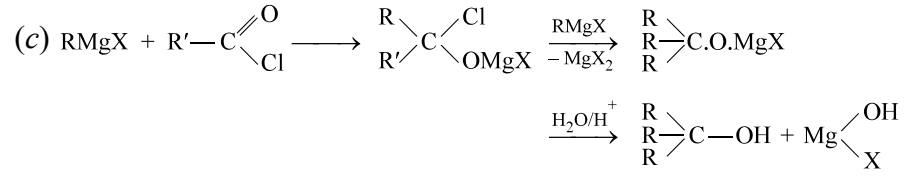


तृतीयक एल्कोहॉल



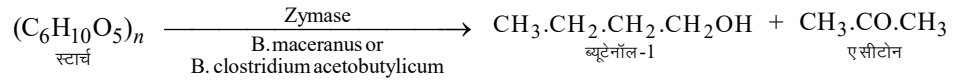
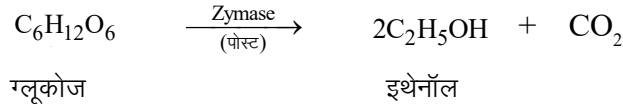
टिप्पणी

टिप्पणी



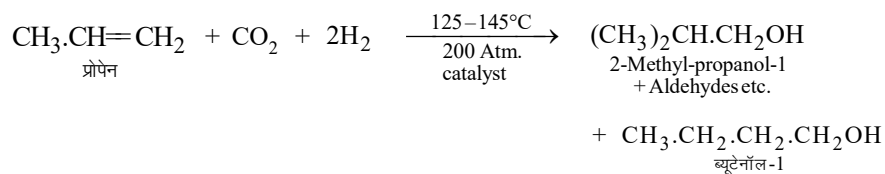
तृतीयक ब्यूटाइल एल्कोहॉल

8. कार्बोहाइड्रेट के किण्वन से: किण्वन प्रक्रिया द्वारा कई एल्कोहॉल जैसे इथेनॉल, ब्यूटानोल आदि तैयार किए जाते हैं। आमतौर पर कार्बोहाइड्रेट (पोलिहाइड्रॉक्सी कार्बोनाइल यौगिक) उपयुक्त सूक्ष्म जीवों की उपस्थिति में एल्कोहॉल उत्पन्न करने के लिए विघटित होते हैं, जो कि एंजाइम के रूप में जाने जाने वाले जैव रासायनिक उत्प्रेरक के स्रोत होते हैं।



9. कृत्रिम विधि: बड़े पैमाने पर एल्कोहॉल प्राप्त करने के लिए निम्नलिखित महत्वपूर्ण कृत्रिम विधियां हैं:

- (i) ओलेफिन में जलयोजन : एथिलीन और प्रोपलीन जैसे बड़ी मात्रा में एल्केन्स पेट्रोलियम के टूटने से प्राप्त होते हैं जो एल्कोहॉल में परिवर्तित हो जाते हैं।
- (ii) कार्बन मोनोऑक्साइड का हाइड्रोजनीकरण : जब कार्बन मोनोऑक्साइड और हाइड्रोजन उत्प्रेरक की उपस्थिति में (आमतौर पर लोहे के लवण या क्षार धातुओं के साथ जिंक क्रोमाइट), दाब में गर्म होता है। एल्कोहॉल का मिश्रण, उदाहरण के लिए, मीथेनॉल, इथेनॉल, प्रोपेनॉल, ब्यूटेनॉल, आदि प्राप्त किया जाता है। इस मिश्रण को शुद्ध रूप में अलग-अलग एल्कोहॉल प्राप्त करने के लिए अंशांकित किया जा सकता है।
- (iii) प्राकृतिक गैस का ऑक्सीकरण : प्राकृतिक गैस के सावधानीपूर्वक ऑक्सीकरण द्वारा निम्न एल्कोहॉल युक्त मीथेनॉल, इथेनॉल, प्रोपेनॉल और ब्यूटेनॉल का मिश्रण प्राप्त किया जा सकता है। अलग-अलग एल्कोहॉल को फिर अंशांकन द्वारा अलग किया जा सकता है।
- (iv) 'ऑक्सो' प्रक्रिया : इस प्रक्रिया में, कार्बन मोनोऑक्साइड और हाइड्रोजन जिन्हें एल्केन्स में जोड़ा गया जो पेट्रोलियम या ओलिफिंस के टूटने से प्राप्त होते हैं उन्हें उच्च दाब के तहत गर्म उत्प्रेरक (कोबाल्ट, थोरिया, मैग्नेशिया और केजलगुर के अनुपात 40: 2: 3: 80) में पारित किया गया। इसका योग एल्डीहाइड और एल्कोहॉल के निर्माण के रूप में परिणाम देता है। विभिन्न एल्कोहॉल से अलग एल्कोहॉल प्राप्त की जाती है।



टिप्पणी

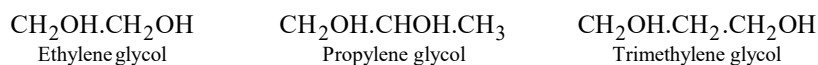
2.5 डाइहाइड्रिक एल्कोहॉल

विभिन्न कार्बन परमाणुओं पर दो हाइड्रॉक्सिल समूहों वाले यौगिकों को डाइहाइड्रिक एल्कोहॉल (Dihydric Alcohols) के रूप में जाना जाता है। उनके मीठे स्वाद के कारण उन्हें ग्लाइकोल्स (Glycols) (Greek: Glykys = Sweet) के रूप में भी जाना जाता है। जैसा कि पहले बताया जा चुका है, ये दोनों हाइड्रॉक्सिल समूह दो विभिन्न कार्बन परमाणुओं से जुड़े होने चाहिए, क्योंकि एक ही कार्बन पर दो हाइड्रॉक्सिल समूह वाले यौगिक आमतौर पर अस्थिर होते हैं।

ये दो हाइड्रॉक्सिल समूहों की सापेक्ष स्थितियों के अनुसार वर्गीकृत किया गया है। इस प्रकार 1, 2 ग्लाइकोल्स को α -, 1, 3 ग्लाइकोल्स को β -, और 1, 4 ग्लाइकोल को γ - और इसी तरह से कहा जाता है।

नामकरण

1. सामान्य प्रणाली : इस प्रणाली में α -ग्लाइकोल्स का नाम ओलेफिन के नाम पर रखा गया है जिससे वे प्रत्यक्ष हाइड्रॉक्सिलेशन द्वारा बनते हैं, जबकि β - और γ -ग्लाइकोल्स को पॉलीमेथिलीन ग्लाइकोल्स के रूप में जाना जाता है, उदाहरण के लिए,



2. IUPAC प्रणाली : डाइहाइड्रिक एल्कोहॉल के व्यवस्थित नाम प्रत्यय 'डायोल' (Diol) को जनक एल्केन के नाम में जोड़कर प्राप्त किए जाते हैं, और इन समूहों की स्थिति और पक्ष श्रृंखला, यदि कोई हो, तो अंकों द्वारा इंगित किया जाता है। दोनों प्रणालियों में कुछ डाइहाइड्रिक एल्कोहॉल के नाम इस प्रकार हैं,

सूत्र	सामान्य नाम,	IUPAC नाम
$\text{CH}_2\text{OH}.\text{CH}_2\text{OH}$	एथिलीन ग्लाइकोल	इथेन-1, 2-डायोल
$\text{CH}_3.\text{CHOH}.\text{CH}_2\text{OH}$	प्रोपलीन ग्लाइकॉल	प्रोपेन-1, 2- डायोल
$\text{CH}_2\text{OH}.\text{CH}_2.\text{CH}_2\text{OH}$	ट्राइमेथिलीन ग्लाइकोल	प्रोपेन-1, 3- डायोल
$\text{CH}_3.\text{CH}_2.\text{CHOH}.\text{CH}_2\text{OH}$	बुटिलीन ग्लाइकॉल	ब्यूटेन-1, 2- डायोल
$(\text{CH}_3)_2.\text{COH}.\text{CH}_2\text{OH}$	आइसोब्यूटिलीन ग्लाइकॉल	2-मेथिलप्रोपेन-1, 2- डीओल
$\text{CH}_3.\text{CHOH}.\text{CH}_2.\text{CH}_2\text{OH}$	—	ब्यूटेन-1, 3- डायोल
$\text{CH}_2\text{OH}.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CH}_2\text{OH}$	टेट्रामेथिलिन ग्लाइकॉल	ब्यूटेन-1, 4- डायोल

टिप्पणी

समावयवता

डाइहाइड्रिक एल्कोहॉल को एक सामान्य सूत्र $C_nH_{2n}(OH)_2$ द्वारा प्रदर्शित किया जा सकता है। वे आपस में स्थिति समावयवता और ईथर के साथ क्रियात्मक समावयवता प्रदर्शित करते हैं। इस प्रकार $C_3H_8O_2$ सूत्र चार समावयवी यौगिकों का निरूपण करता है।

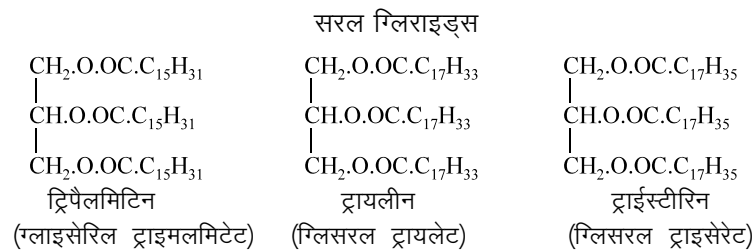
स्थिति समावयव	1. $CH_3.CHOH.CH_2OH$	प्रोपेन – 1,2 – डीयोल
	2. $CH_2OH.CH_2.CH_2OH$	प्रोपेन – 1,3 – डीयोल
क्रियात्मक समावयव	3. $CH_3O.CH_2.O.CH_3$	मिथाइलेट या डाइमैथॉक्सी मेथेन
	4. $CH_3.O.CH_2.CH_2OH$	2 – मैथोक्सीइथेन

डाइहाइड्रिक एल्कोहॉल के बनावट और सामान्य रासायनिक विशेषताओं के तरीके मोनोहाइड्रिक एल्कोहॉल के समान हैं, सिवाय इसके कि हमें अणु में दो हाइड्रॉक्सिल समूहों को दर्शाना होगा और रासायनिक अभिक्रियाओं में वे दो बार होने के कारण मोनोहाइड्रिक एल्कोहॉल की सभी विशिष्ट अभिक्रियाओं का प्रदर्शन करते हैं, दो एल्कोहॉल समूहों की उपस्थिति के कारण है।

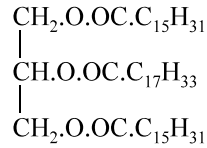
2.6 ट्राइहाइड्रिक एल्कोहॉल

ग्लिसरॉल (Glycerol) को प्रोपेन के व्युत्पन्न के रूप में माना जा सकता है जो तीन हाइड्रॉक्सिल समूहों द्वारा विभिन्न कार्बन परमाणुओं से तीन हाइड्रोजनों के प्रतिस्थापन से प्राप्त किया जाता है। हालांकि, उद्योग में इसे ग्लिसरीन के रूप में भी जाना जाता है। यह पहली बार 1779 में शीले (Scheele) द्वारा खोजा गया था जिसने इसे जैतून के तेल के जलीयकरण द्वारा प्राप्त किया था।

यह संयुक्त अवस्था में लगभग सभी वनस्पति और पशु तेलों और वसा में उच्च वसीय अम्ल के ग्लाइसेरिल एस्टर के रूप में होता है। ग्लिसरल एस्टर में पाया जाने वाला उच्च वसा अम्ल आमतौर पर पाल्मिटिक ($C_{15}H_{31}.COOH$), ओलिक ($C_{17}H_{33}.COOH$) और स्टेयरिक ($C_{17}H_{35}.COOH$) अम्ल होता है। ग्लिसरॉल के साथ उनके एस्टर को ग्लिसरीन के रूप में भी जाना जाता है। इनमें ग्लिसराइड की कुछ संरचना नीचे दी गयी है। साधारण ग्लिसराइड में केवल एक मात्रा में अम्ल अवशेष पाया जाता है लेकिन मिश्रित ग्लिसराइड में अम्ल अवशेष की मात्रा एक से ज्यादा होती है।



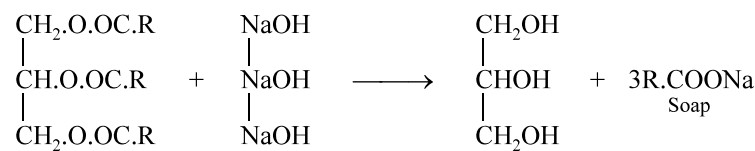
मिश्रित ग्लिसराइड

Glyceryl- α,α' -dipalmitate- β -oleateग्लिसरीन- $\alpha\alpha'$ -डाइपामेटेट- β - ओलेइट

ग्लिसरॉल का निर्माण निम्नलिखित विधियों से होता है :

1. **वसा और तेलों से** : जैसा कि ऊपर बताया गया है, वसा और तेल ग्लिसरॉल (या ग्लिसरीन) के ट्राइइस्टरर्स हैं। जब जल अपघटित होते हैं तो वे ग्लिसरॉल और वसीय अम्ल देते हैं। ये वसीय अम्ल मोमबत्तियों के निर्माण के लिए उद्योग में उपयोग करते हैं या उनके सोडियम या पोटेशियम लवण के रूप में साबुन के निर्माण में उपयोगी होते हैं। वसा और तेल क्षार (साबुन उद्योग में) के साथ या अति ऊष्मा भाप (मोमबत्ती उद्योग में) और ग्लिसरॉल द्वारा उत्पाद के रूप में प्राप्त किया जाता है :

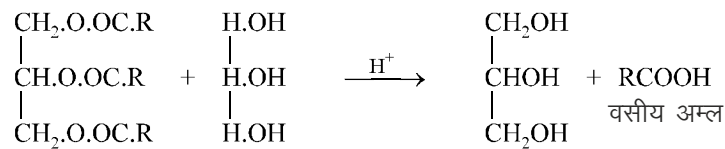
- (i) **साबुन उद्योग की स्पेंट (दागयुक्त) लाइ से ग्लिसरॉल** : साबुन उद्योग में, वसा और तेलों को कार्बिक क्षारीय घोल (लाइ (Lye) के रूप में जाना जाता है) के साथ हाइड्रोलाइज किया जाता है, जब उच्च वसीय अम्ल (साबुन) और ग्लिसरॉल के सोडियम या पोटेशियम लवण प्राप्त होते हैं। तो इस जलीयकरण जिसके परिणामस्वरूप साबुन का निर्माण होता है। और इसे साबुनीकरण के रूप में जाना जाता है। अभिक्रिया उत्पाद में सोडियम क्लोराइड जोड़कर साबुन को नमकीन (या अवक्षेपित) किया जाता है। साबुन को छानने के बाद प्राप्त छनक को स्पेंट लाइ के नाम से जाना जाता है। इसमें पानी के अलावा साबुन, सोडियम क्लोराइड, बेदाग क्षार, वसायुक्त और प्रोटीनयुक्त पदार्थ में लगभग 3-5 प्रतिशत ग्लिसरॉल, घुलनशील होता है।



- (ii) **मोमबत्ती उद्योग के मीठे पानी से ग्लिसरॉल** : मोमबत्तियों के निर्माण में उच्च वसायुक्त अम्ल जैसे स्टीयरिक अम्ल को पैराफिन मोम के साथ मिलाया जाता है। तो इस प्रयोजन के लिए आवश्यक उच्च वसायुक्त अम्ल उत्प्रेरक के रूप में तनु सल्फ्यूरिक अम्ल का उपयोग करके अतितप्त भाप के साथ वसा और तेलों के जलीयकरण द्वारा प्राप्त किया जाता है। ये वसीय अम्ल आमतौर पर ठोस होते हैं और इन्हें छानने के बाद हटा दिया जाता है।

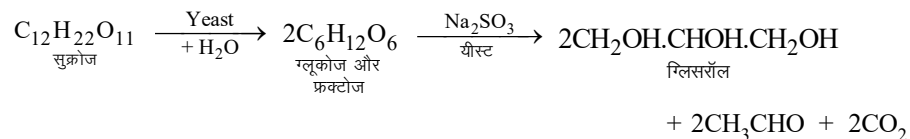
टिप्पणी

टिप्पणी

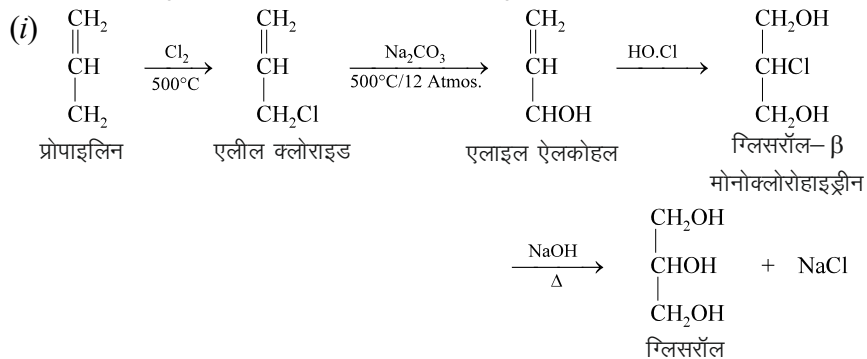


छानने को मीठे पानी के रूप में जाना जाता है। इसमें ग्लिसरॉल के अलावा, पानी और मुक्त वसीय अम्ल शामिल होता है। यह सोडियम कार्बोनेट की गणना की मात्रा के साथ निष्प्रभावी हो जाता है और भाप आसवन के अधीन होता है। वाष्पशील वसीय अम्ल गैर-वाष्पशील सोडियम नमक बनाते हैं और अवशेष के रूप में पीछे रह जाते हैं। यह आसवन ग्लिसरॉल का तनु घोल है। यह पहले निर्वात के तहत पानी के वाष्पीकरण द्वारा सांद्रित किया जाता है और फिर शुद्ध ग्लिसरॉल प्राप्त करने के लिए आसुत और पुनर्आसुत किया जाता है।

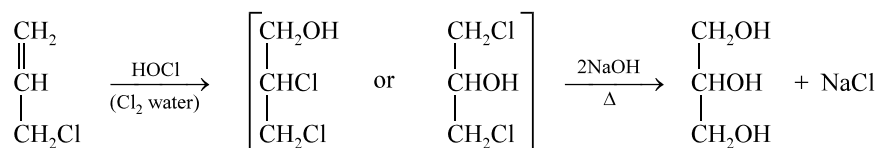
2. शर्करा के किण्वन द्वारा ग्लिसरॉल : ग्लिसरॉल का निर्माण शर्करा के एल्कोहलिक किण्वन के द्वारा उत्पाद के रूप में होता है। हालांकि, एक जर्मन रसायन न्यूबर्ग (Neuberg) ने देखा कि यदि सोडियम सल्फाइड की उपस्थिति में शर्करा का किण्वन किया जाता है, तो ग्लिसरॉल के उत्पादन 25 प्रतिशत तक बढ़ सकती है। ग्लिसरॉल प्राप्त करने के लिए किण्वित तरल को प्रभाजी आसवन के अधीन किया जाता है।



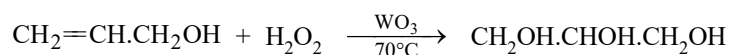
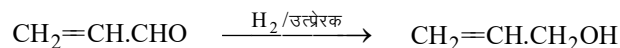
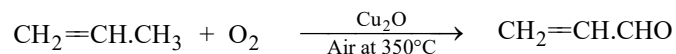
3. कृत्रिम तरीकों से ग्लिसरॉल : अब ग्लिसरॉल को प्रोपलीन (पेट्रोलियम भंजन से प्राप्त) से कृत्रिम विधि द्वारा औद्योगिक दृष्टि से प्राप्त किया जाता है :



वैकल्पिक रूप से एलाइल क्लोराइड पर हाईपोक्लोरस अम्ल का प्रयोग करके ग्लिसरीन डाइक्लोरोहाइड्रिन का निर्माण किया जा सकता है जो जल अपघटन द्वारा ग्लिसरॉल बनाता है।



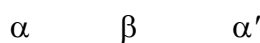
- (ii) ग्लिसरॉल को किसी अन्य विधि से भी संश्लेषित किया जा सकता है, जिसमें प्रोपाइलिन को हवा से एक्रोटीन तक आक्सीकृत किया जाता है जो कि एल्कोहॉल में अपचयित हो जाता है। जब ग्लिसरॉल लिया जाता है तो उससे प्राप्त एलाइल एल्कोहॉल को टंगस्टन ट्रायऑक्साइड की उपस्थिति में 70 डिग्री सेल्सियस पर हाइड्रोजन के साथ अभिकृत किया जाता है।



गुण

भौतिक गुण : यह एक रंगहीन, गंधहीन, चिपचिपा (लसीला) और आर्द्रता ग्राही तरल है, 20 डिग्री सेल्सियस पर जिसका क्वथनांक 290°C होते हैं। जो स्वाद में मीठा होता है और इसे हर तरह से पानी और एथेनॉल से मिलाया जाता है। यह ईथर, बेंजीन, क्लोरोफॉर्म आदि जैसी कार्बनिक विलयक में अघुलनशील है। यह इन्च को गर्म करने पर विघटित हो जाता है और अतिशीतलन पर पारदर्शी क्रिस्टल (Transparent Crystals) (m.p 17 डिग्री सेल्सियस) देता है।

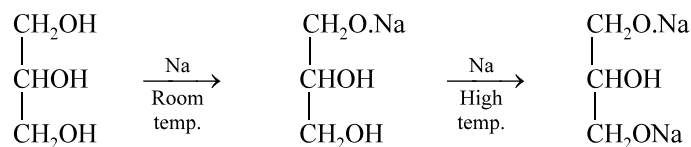
रासायनिक गुण : ग्लिसरॉल अणु में दो प्राथमिक और एक द्वितीयक एल्कोहलिक समूह होते हैं। आमतौर पर प्राथमिक एल्कोहॉलिक समूह अधिक अभिक्रियाशील होते हैं। हालांकि यह दोनों प्रकार के समूहों की रासायनिक अभिक्रियाओं को दर्शाता है। ग्लिसरॉल में कार्बन परमाणुओं को दिखाया गया है :



या,



1. **सोडियम के साथ अभिक्रिया :** ग्लिसरॉल कमरे के तापमान पर सोडियम के साथ अभिक्रिया करता है और मोनोसोडियम ग्लिसरोलेट बनाता है जबकि उच्च तापमान पर यह डाइसोडियम ग्लिसरोलेट बनाता है। यह केवल प्राथमिक एल्कोहॉलिक समूह है जो इस अभिक्रिया में भाग लेते हैं।



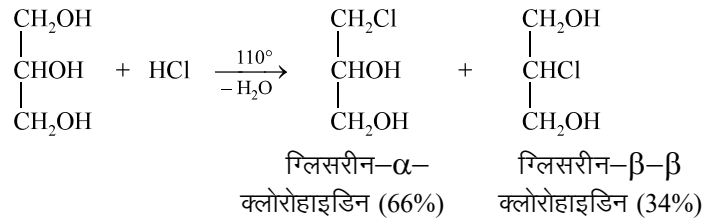
मोनोसोडियम ग्लिसरोलेट डिस्डियम ग्लिसरोलेट

टिप्पणी

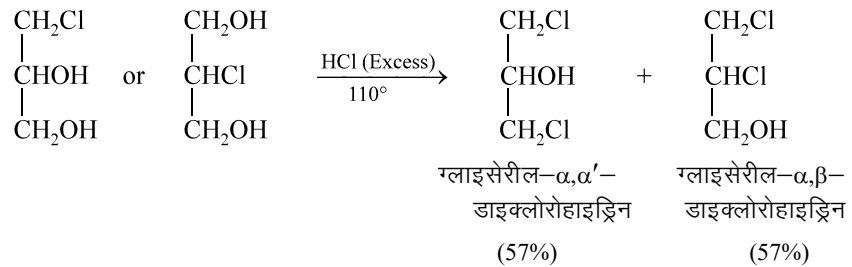
टिप्पणी

2. अम्ल के साथ अभिक्रिया : ग्लिसरॉल अम्ल के साथ एस्टर की तीन शृंखला बनाने के लिए अभिक्रिया करता है, अर्थात्, मोनो, डाई और ट्राई-एस्टर बनाते हैं।

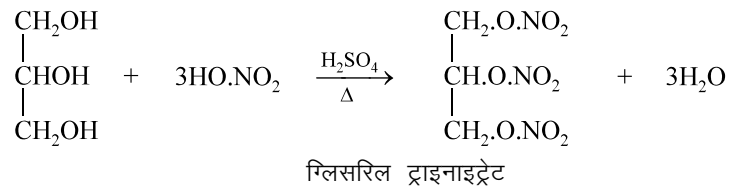
(i) हाइड्रोक्लोरिक अम्ल के साथ : 110 डिग्री सेल्सियस पर दो मोनोव्युत्पन्नों का मिश्रण बनता है



HCl के साथ निरंतर प्रतिक्रिया दो व्युत्पन्नों के मिश्रण का उत्पादन करती है,

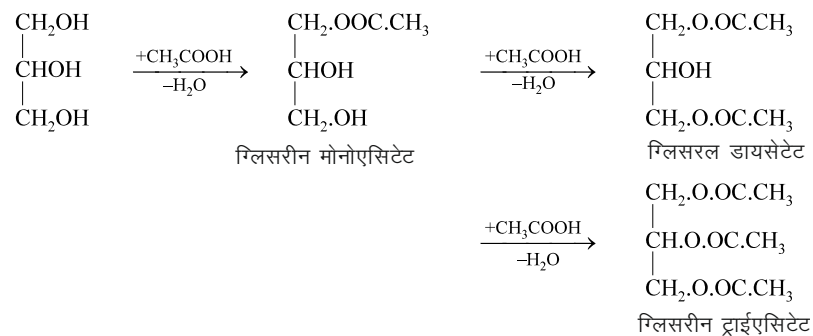


(ii) सांद्र नाइट्रिक अम्ल के साथ : सल्फ्यूरिक अम्ल की उपस्थिति में कम तापमान पर उत्प्रेरक सांद्र नाइट्रिक अम्ल के साथ अभिक्रिया करके ग्लाइसेरिल ट्राईनाट्रेट (जिसे नाइट्रोग्लिसरीन के रूप में भी जाना जाता है) का निर्माण करता है।



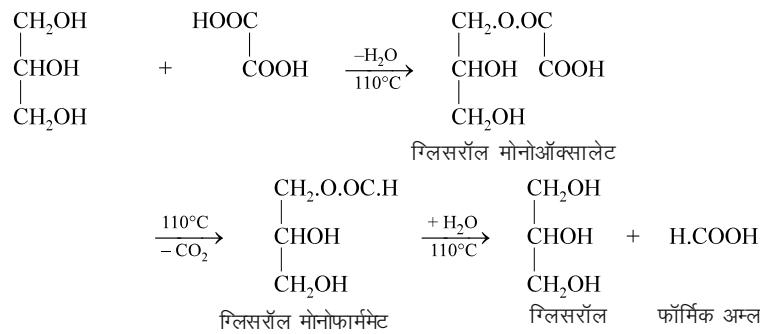
ग्लिसरीन ट्राई-नाट्रेट डायनामाइट बनाने के लिए इस्तेमाल होने वाला एक अत्यधिक विस्फोटक तरल होता है।

(iii) कार्बोक्सिलिक अम्ल जैसे एसिटिक अम्ल के साथ: यह एसिटिक अम्ल, एसिटिक एनहाइड्राइड या एसिटॉइल क्लोराइड से एक मोनो-, डाई और ट्राई-एस्टर बनाने के लिए अभिक्रिया करता है।

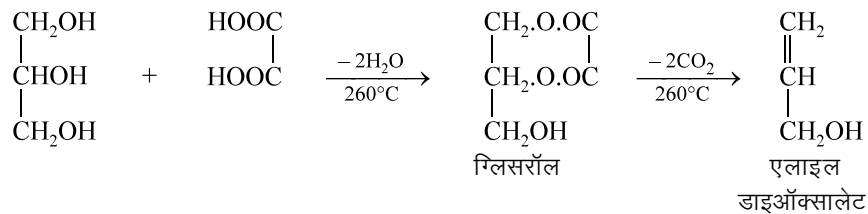


(iv) ऑक्जेलिक अम्ल (द्विक्षारकीय अम्ल) के साथ : अलग-अलग उत्पाद देने के लिए ग्लिसरॉल अलग-अलग परिस्थितियों में ऑक्जेलिक अम्ल से अभिक्रिया करता है :

(a) 110 डिग्री सेल्सियस पर गर्म होने पर इसमें ऑक्जेलिक अम्ल की मात्रा अधिक होती है तो यह पहले ग्लिसरॉल मोनोऑक्सैलेट बनाते हैं जो कि अकार्बनीकरण पर ग्लिसरॉल मोनोफॉर्मेट बनाता है। इसके बाद फॉर्मिक अम्ल और ग्लिसरॉल बनाने के लिए पानी (ऑक्सालिक अम्ल के क्रिस्टलीकरण के पानी से) के साथ प्रतिक्रिया करता है।



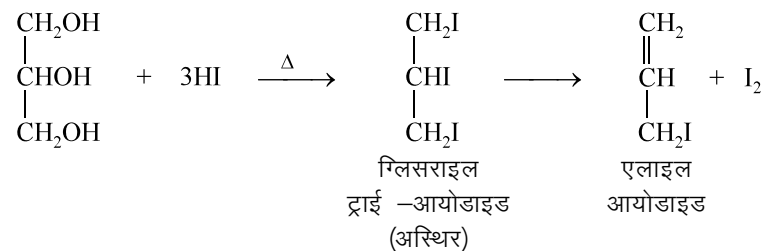
(b) जब ऑक्जेलिक अम्ल के साथ 260 डिग्री सेल्सियस तक गर्म किया जाता है तो यह सबसे पहले ग्लिसरॉल-डाइऑक्सैलेट का निर्माण करता है जो एलाइल एल्कोहॉल देने के लिए उच्च तापमान पर विघटित हो जाता है।



एल्कोहॉल

(v) हायड्रियोडिक अम्ल के साथ :

(a) ग्लिसरॉल, सांद्र हायड्रियोडिक अम्ल की छोटी मात्रा के साथ अभिक्रिया पर ग्लिसरील ट्राई-आयोडाइड बनाता है, जो विघटित होकर अत्यधिक अस्थिर और एलाइल आयोडाइड देता है।

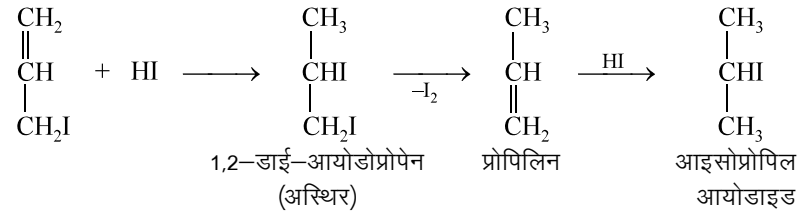


(b) यदि हायड्रियोडिक अम्ल अधिक मात्रा में मौजूद होता है तो यह एलाइल आयोडाइड से अभिक्रिया करके डाई-आइडोप्रोपेन का

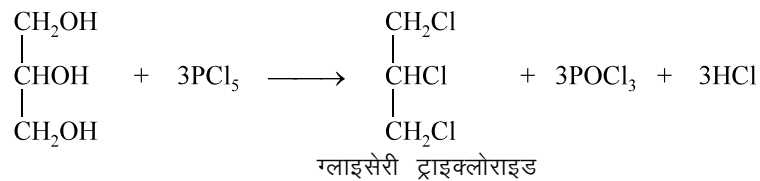
टिप्पणी

टिप्पणी

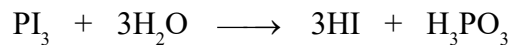
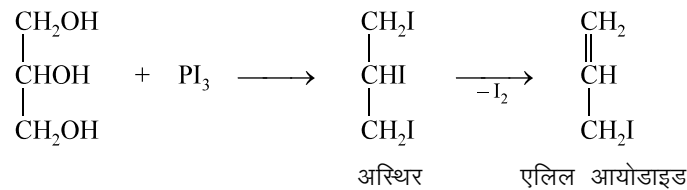
निर्माण करता है जो अस्थिर होता है, आयोडीन के एक अणु को प्रोपिलीन बनाने से समाप्त कर देता है। प्रोपलीन तब हायड्रियोडिक अम्ल की अधिकता के साथ 80% आइसोप्रोपाइल आयोडाइड बनाने के लिए अभिक्रिया करता है।



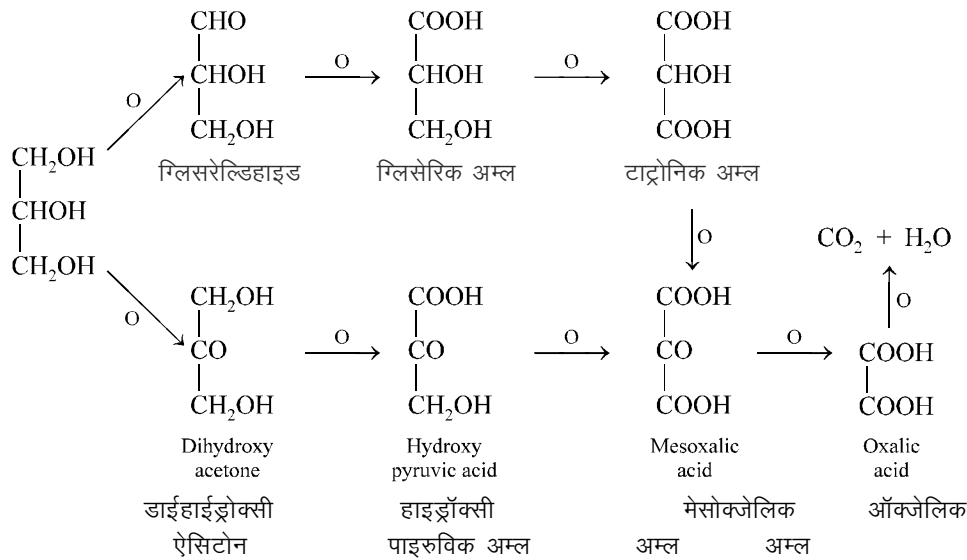
3. फॉस्फोरस हैलाइड के साथ अभिक्रिया : ग्लिसरॉल फास्फोरस पेंटाक्लोराइड या ट्राइक्लोराइड के साथ अभिक्रिया करता है और ग्लिसरीन ट्राइक्लोराइड के रूप में ग्लिसरीन ट्राइक्लोराइड या 1,2,3-ट्राइक्लोरोप्रोपेन बनाता है।



फॉस्फोरस पेंटा या ट्राइब्रोमाइड के साथ इसी तरह की अभिक्रिया देखी जाती है। हालांकि फॉस्फोरस ट्राईआयोडाइड से यह अस्थिर ग्लिसराइल ट्राईआयोडाइड बनाता है जो एलाइल आयोडाइड देने के लिए विखंडित होता है। यदि फॉस्फोरस ट्राईआयोडाइड अधिक मात्रा में पाया जाता है तो इसके परिणामस्वरूप HI आइसोप्रोपाइल आयोडाइड अंतिम रूप में ऊपर दी गई प्रक्रियाओं द्वारा फॉस्फोरस के रूप में आयोडाइड की अभिक्रिया जल के साथ HI होती है।



4. आक्सीकरण : चूंकि इसमें दो प्राथमिक और एक द्वितीयक एल्कोहलिक समूह सैद्धांतिक रूप से होता है इसलिए ये आक्सीकरण उत्पादों की बड़ी संख्या को उत्पादित करता है। फिर भी आक्सीकरण पर प्राप्त उत्पादों की वास्तविक संख्या छोटी है और आक्सीकरण कारकों की प्रवृत्ति पर निर्भर करती है। ग्लिसरॉल के आक्सीकरण के दौरान निम्नलिखित उत्पादों की कल्पना की जा सकती है।

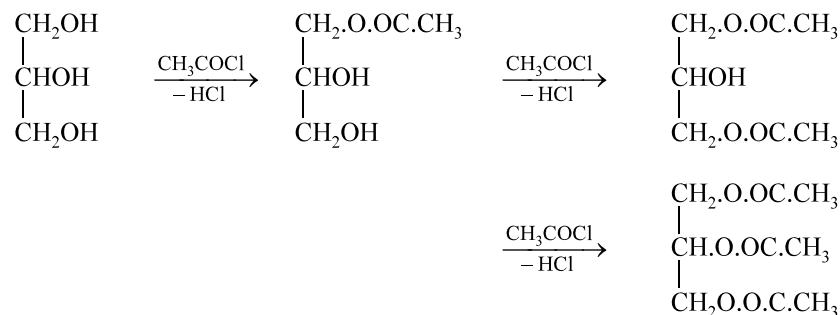


टिप्पणी

विभिन्न अभिकर्मकों के साथ ऑक्सीकरण विभिन्न उत्पाद देता है :

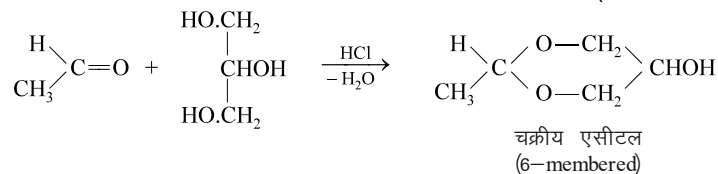
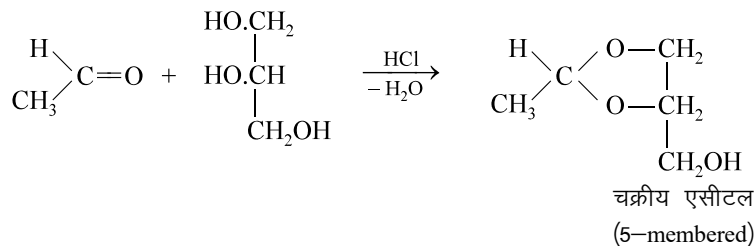
- तनु नाइट्रिक अम्ल मुख्यतः ग्लिसरीन अम्ल देता है।
- सांद्र नाइट्रिक अम्ल ग्लिसरॉल ग्लिसरिक और टारट्रोनिक अम्ल को ऑक्सीकरण देता है।
- बिस्मथ तथा सोडियम नाइट्रेट मुख्यतः मेसोओक्जेलिक अम्ल देते हैं।
- फेन्टन अभिकर्मक (Fenton's Reagent) ($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{FeSO}_4$) या सोडियम हाइपोब्रोमाइट (NaOBr) यह ग्लिसरलडिहाइड और डाईहाईड्रोक्सी ऐसीटोन (ग्लिसरोज़) ऑक्सीकरण देता है।
- सोडियम कार्बोनेट की उपस्थिति में ब्रोमीन के पानी के साथ ऑक्सीकरण करने से ग्लिसरेल्डिहाइड और डाईहाईड्रोक्सी ऐसीटोन प्राप्त होता है।
- ठोस पोटेशियम परमैंगनेट के साथ यह ऑक्जेलिक अम्ल और कार्बन डाइऑक्साइड के लिए आक्सीकृत है। अभिक्रिया में विस्फोटक होता है और इसका प्रयोग टाइम-बम में किया जाता है।

5. **एसाइलेशन** : एसिटॉइल क्लोराइड जैसे अम्ल क्लोराइडों के साथ गर्म करने पर ग्लिसरॉल एस्टर (एसाइल व्युत्पन्न) की तीन शृंखला बनाती है।

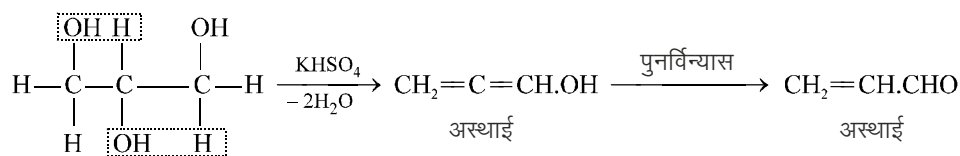


6. **कीटोंस तथा एल्डिहाइड के साथ संघनन** : हाइड्रोजन क्लोराइड गैस के साथ यह एल्डिहाइड अथवा कीटोंस से अभिक्रिया करके क्रमशः एल्डिहाइड और कीटोन बना लेता है।

टिप्पणी



7. निर्जलीकरण : सल्फ्यूरिक अम्ल, फॉस्फोरस पेन्टोक्साइड या पोटेशियम हाइड्रोजन सल्फेट (KHSO_4) जैसे निर्जलीकरण अभिकर्मकों की उपस्थिति में, जब केवल ग्लिसरॉल को गरम किया जाता है एक्रलिन एल्डिहाइड (एक्रोलिन) का उत्पादन करता है, जिसमें अपेक्षाकृत अधिक गंध होती है।



उपयोग

ग्लिसरॉल का उपयोग

- (i) मिष्टान्न, पेय पदार्थों और दवाओं में मिठास घोलने वाले कारकों के रूप में।
- (ii) परिरक्षक के रूप में।
- (iii) अच्छी गुणवत्ता वाले साबुन और सौंदर्य प्रसाधनों की तैयारी में।
- (iv) मोटर-गाड़ी रेडिएटरों में हिमरोधी (एंटीफ्रीजर) के रूप में।
- (v) घड़ियों में एक स्नेहक के रूप में।
- (vi) तंबाकू उत्पादों के लिए एक नमी कंडीशनर के रूप में।
- (vii) न सूखने वाली स्याही, मुद्रण स्याही और स्टाम्प पैड स्याही की तैयारी में।
- (viii) सेलफोन के लिए एक सुघट्यताकारी (प्लास्टसाइजर) के रूप में।
- (ix) एल्काइल रेजिन तैयार करने तथा गंधराल (रोजिन) के ईस्टेरीफाइड के लिए।
- (x) विभिन्न कार्बनिक यौगिकों जैसे फार्मिक अम्ल, एल्कोहॉल, एक्रोलीन, आदि, की तैयारी में।
- (xi) अम्ल रोधी सीमेंट के निर्माण में।
- (xii) ग्लिसराइल ट्राइनाइट्रेट (या नाइट्रो-ग्लिसरीन) जैसे ग्लाइसेराइल एस्टर के निर्माण में प्रयुक्त डायनामाइट, कोडाईट और ब्लास्टिंग जेलेटिन बनाने में उपयोग किया जाता है।

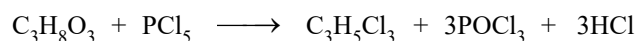
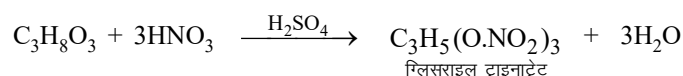
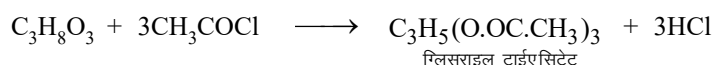
परीक्षण :

- (i) जब ग्लिसरॉल को पोटेशियम हाइड्रोजन सल्फेट से गर्म किया जाता है तो एक्रोलिन के बनने से बहुत अप्रिय गंध उत्पन्न होती है। एक्रोलिन ने 'शिफ' के अभिकर्मक (Schiff Reagent) का रंग पुनर्स्थापित किया है और 'फेहलिंग' और 'टोलन' के अभिकर्मक को अपचयित कर देता है।
- (ii) फेनोल और ग्लिसरॉल के सममोलर मिश्रण में कुछ बूँदें सल्फ्यूरिक अम्ल की दी जाती हैं। और 130 डिग्री सेल्सियस तक गरम किया जाता है। फिर पानी डालकर ठंडा किया जाता है। इस विलयन में अमोनियम हाइड्रॉक्साइड की मिलावट लाल रंग को उत्पादित करता है।
- (iii) फीनोल्फथेलिन की लगभग एक बूँद को डाला जाता है। 5 मिलीलीटर बोरेक्स विलयन का इस प्रकार जो गुलाबी रंग मिला है वह बहकर आता है अगर इसमें ग्लिसरॉल की 2-3 बूँद भी मिल जाते हैं। रंग फिर से गर्म करने पर दिखाई देता है और फिर से ठंडा होने पर लुप्त हो जाता है (डंस्टन परीक्षण द्वारा)।

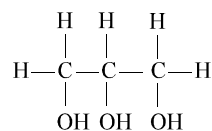
टिप्पणी

संरचना

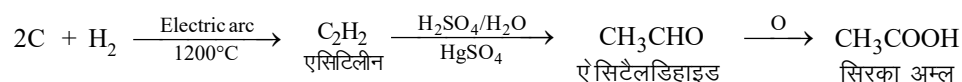
- (i) आणविक सूत्र ग्लिसरॉल का $C_3H_8O_3$ होता है जैसा कि तात्विक विश्लेषण और आणविक भार निर्धारण द्वारा निर्धारित किया जाता है।
- (ii) ऑक्सीजन की प्रवृत्ति : PCl_5 , एसिटाइल क्लोराइड, नाइट्रिक अम्ल, आदि, के साथ ग्लिसरॉल की अभिक्रिया से हाइड्रॉक्सिल समूह के रूप में तीनों ऑक्सीजन के परमाणु मौजूद होने का संकेत मिलता है।



तीन हाइड्रॉक्सिल समूहों को विभिन्न कार्बन परमाणुओं से मिलाया जाना चाहिए क्योंकि ग्लिसरॉल एक स्थायी यौगिक है। इस प्रकार क्रमशः कार्बन, ऑक्सीजन और हाइड्रोजन के त्रिसहसंयोजी, द्विसंयोजी और एकसंयोजी गुणों को ध्यान में रखते हुए। निम्नलिखित सूत्रों को इसे सौंपा जा सकता है :

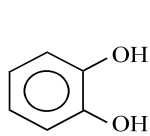
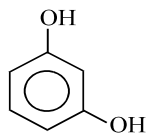
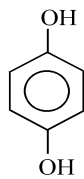
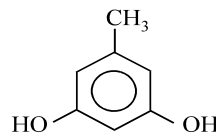


- (iii) ग्लिसरॉल के आक्सीकरण पर प्राप्त विभिन्न उत्पादों द्वारा ग्लिसरॉल के लिए उपरोक्त सूत्र का समर्थन करता है। यह भी उसके द्वारा तत्वों के संश्लेषण द्वारा समर्थित है।



डाइहाइड्रिक फिनोल्स

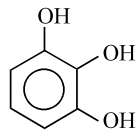
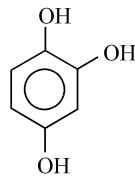
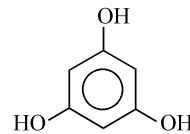
डाइहाइड्रिक फिनोल के बीच, o-डाइहाइड्रॉक्सीबेन्जेन को **कैटेकोल** या **पाइरोकैटेकोल** के रूप में जाना जाता है; m-डाइहाइड्रॉक्सीबेन्जेन को **रिसॉसिनॉल** के रूप में और p-डाइहाइड्रॉक्सीबेन्जेन को **क्विनोल** या **हाइड्रोक्विनोन** के रूप में। क्विनोल या हाइड्रोक्विनोन सबस्ट्रेट डाइहाइड्रिक फिनोल्स को **हाइड्रोक्सी** यौगिकों का नाम दिया गया है।

o- डाइहाइड्रॉक्सीबेन्जेन
(कैटेकोल)m-डाइहाइड्रॉक्सीबेन्जेन
(पुर्नरिसॉसिनॉल)p-डाइहाइड्रॉक्सीबेन्जेन
(क्विनोल)3,5-डाइहाइड्रॉक्सीटोल्यूनि
(ऑरसिनॉल)

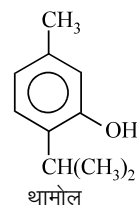
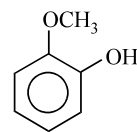
टिप्पणी

ट्राइहाइड्रिक फिनॉल्स

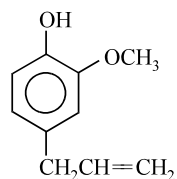
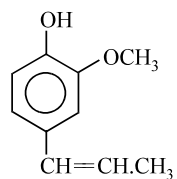
1,2,3-ट्राइहाइड्रॉक्सीबेन्जीन को **पाइरोगैलॉल** के रूप में जाना जाता है; हाइड्रॉक्सीक्विनॉल के रूप में **1,2,4-ट्राइहाइड्रॉक्सीबेन्जीन** और **1,3,5-ट्राइहाइड्रॉक्सीबेन्जीन** को **फ्लोरोग्लुसिनोल** के रूप में।

1,2,3-ट्राइहाइड्रॉक्सीबेन्जीन
(पाइरोगैलॉल)1,2,4-ट्राइहाइड्रॉक्सीबेन्जीन
(हाइड्रॉक्सीक्विनॉल)1,3,5-ट्राइहाइड्रॉक्सीबेन्जीन
(फ्लोरोग्लुकिनोल)

आवश्यक तेलों में पाए जाने वाले कुछ फिनोल्स और फिनोलिक ईथर्स के विशेष नाम होते हैं।

थामोल
(3-हाइड्रॉक्सी-4-इसोप्रोपाइलटोल्यूनेन)गौइकल
(o-हाइड्रॉक्सी आइसोल)

यूजेनॉल लौंग के तेल में मौजूद है, इसका समावयवी आइसोयूजेनॉल जायफल के तेल मौजूद है।

आइसोयूजेनॉल
(4- एलीगौइकल)यूजेनॉल
(4- प्रोपनी लेगुआइकोल)

2.8 फिनोल की अभिक्रियाएं

टिप्पणी

फिनोल्स में हाइड्रॉक्सिल समूह और सुगन्धित वलय दोनों की अभिक्रियाएं प्रदर्शित होती हैं। एल्कोहॉल में अम्ल का गुण कमजोर होता है और इसके विलोपन तथा न्यूक्लियोफिलिक या नाभिकस्नेही प्रतिस्थापन प्रतिक्रियाओं की संभावना कम होती है।

हाइड्रॉक्सिल समूह की अभिक्रियाएं

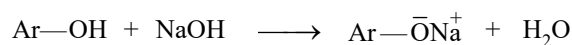
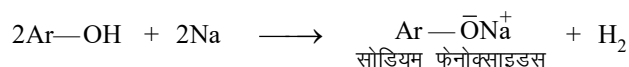
हाइड्रॉक्सिल समूह, फिनोल के प्रकरण में, बेंजीन वलय से जुड़ा होता है और इसे फिनोलिक समूह कहा जाता है। इसका कुछ भाग एल्कोहॉल जैसा ही होता है जबकि अन्य अभिक्रियाओं में यह एल्कोहॉल के समूह से भिन्न होता है।

एल्कोहॉल से अलग अभिक्रियाएं

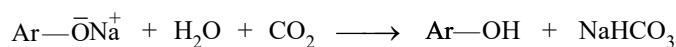
- फेरिक क्लोराइड के साथ रंगीन संकुलों का निर्माण:** फिनॉल्स जैसे एनॉल्स —C=C—OH (समूह वाले यौगिक) लेकिन एल्कोहॉल के विपरीत पानी में घुलनशील रंगीन संकुलों को बनाने के लिए फेरिक क्लोराइड के साथ अभिक्रिया करते हैं। संकुल का रंग बैंगनी, लाल, नीला या हरा हो सकता है। विभिन्न फेनोल एल्कोहॉल और फेनोल्स को फेरिक क्लोराइड के साथ अलग-अलग रंग देते हैं, उदाहरण के लिए, (i) फिनोल, रेसोरिसिनॉल, सैलिसिलिक अम्ल, p-हाइड्रॉक्सिबेंजोइक अम्ल – बैंगनी रंग, (ii) कैटेकोल, o-क्रिसोल – हरा रंग, (iii) m-क्रिसोल, p-क्रिसोल – नीला या नीला-बैंगनी रंग, (iv) प्योरोगैलोल और क्विनोलीन – लाल रंग, (v) फुलरोग्लुसिनोल – गाढ़ा बैंगनी रंग।

इन संकुलों का ठीक प्रकार ज्ञात नहीं है, परंतु संभवतया वे सहसंयोजक यौगिक हैं जिनमें लोहा षट्सहसंयोजक है। यह प्रतिक्रिया एनोलिक समूह के लिए समूह परीक्षण का आधार बनती है और उससे प्राप्त रंग के आधार पर विभिन्न बाह्य तत्वों में अंतर करने के लिए भी प्रयुक्त की जा सकती है।

- अम्लीय प्रकृति :** एल्कोहॉल से भिन्न, बाह्य तत्व काफी अम्लीय होते हैं और क्षार धातुओं, सोडियम या पोटेशियम हाइड्रॉक्साइड के साथ अभिक्रिया करके बाह्य आक्साइड या **फिनोक्साइड (Phenoxides)** नामक लवण बनाते हैं।

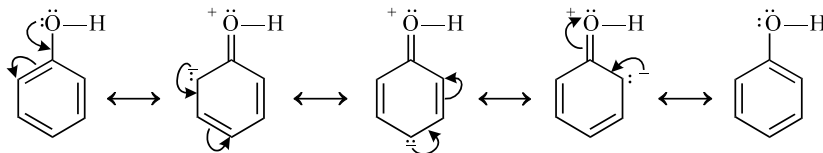


हालांकि, सोडियम बाइकार्बोनेट या कार्बोनेट के साथ अभिक्रिया करने के लिए फिनोल्स पर्याप्त अम्लीय नहीं होते हैं। उनमें से अधिकांश कमजोर अम्ल तब भी कार्बोनिक अम्ल होते हैं और इसीलिए फिनोक्साइड को कार्बन डाइआक्साइड द्वारा विघटित करके मुक्त फिनोल्स उत्पन्न कर सकते हैं।



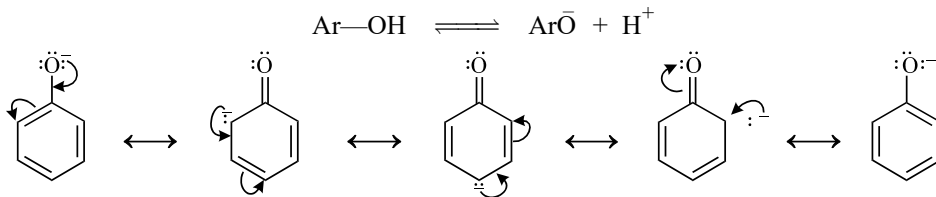
फिनॉल के हाइड्रॉक्सी समूह का वियोजन स्थिरांक (K_a) 10^{-10} के क्रम का होता है, जबकि कार्बोक्जिलिक अम्ल में यह 10^{-5} के क्रम का होता है, और एल्कोहॉल में यह 10^{-16} से 10^{-18} के बीच होता है। इस प्रकार फिनॉल एल्कोहॉल की तुलना में अधिक शक्तिशाली अम्ल होते हैं। लेकिन कार्बोक्जिलिक अम्ल की तुलना में कमजोर अम्ल होते हैं। फिनॉल के अम्लीय व्यवहार को दो कारणों से समझाया जा सकता है।

- (i) अनुनाद के कारण (जो कि एल्कोहॉल में संभव नहीं है) $-OH$ समूह के ऑक्सीजन परमाणु को धनात्मक आवेश (धनावेश) मिल जाता है जो प्रोटॉन के प्रदर्शन में मदद करता है।



Resonance representation of Phenol.

- (ii) फिनोल से फिनोक्साइड आयन और एक प्रोटॉन के वियोजन में संतुलन मुख्य रूप से दाहिने हाथ की ओर होता है क्योंकि फिनॉल की तुलना में परिणामस्वरूप फिनोक्साइड आयन अधिक स्थिर होता है।



फिनोक्साइड आयन का अनुनाद निरूपण

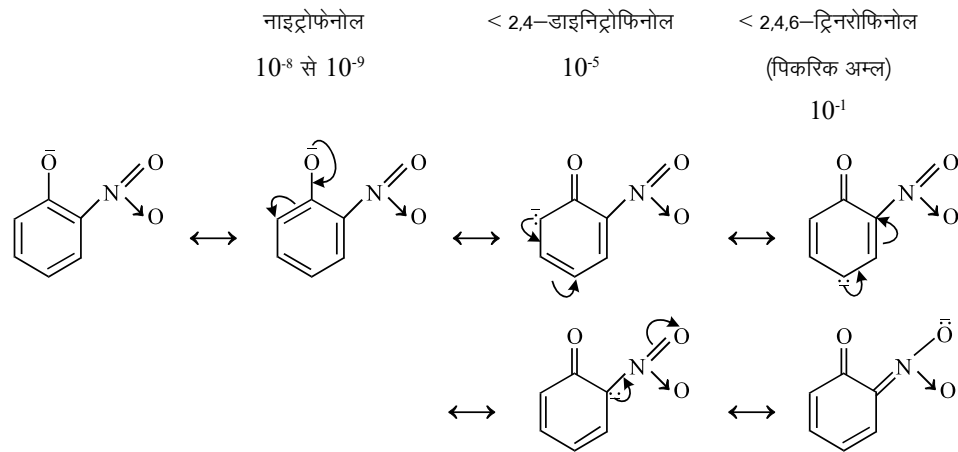
चूंकि फिनोल के मामले में योगदान देने वाली संरचनाएं द्विध्रुवीय संरचनाएं हैं, जिनमें अणु में धनात्मक (+ve) तथा ऋणात्मक (-ve) दोनों ही आवेश होते हैं, उनकी स्थिरता कम होती है और परिणामस्वरूप फिनोल की कुल संरचना में भी उनका योगदान कम होता है। फिनोक्साइड आयन की स्थिति में चूंकि केवल सहायक चार्ज अणु में फैले हुए हैं, ऐसे में इन संरचनाओं की स्थिरता और योगदान प्रतिध्वनि तुलनात्मक रूप से उच्च है। इस प्रकार की संरचनाओं की स्थिरता तथा प्रतिध्वनि में उनका योगदान अपेक्षाकृत अधिक होता है। इसलिए फिनॉल की तुलना में फिनोक्साइड आयन प्रतिध्वनि को काफी हद तक स्थिर बनाता है। एल्कोहॉल या एल्कोक्साइड आयन (π -बंधों की अनुपस्थिति के कारण) में ऐसा अनुनाद संभव नहीं है और इसलिए फिनोल्स एल्कोहॉल की तुलना में अधिक अम्लीय होते हैं।

फिनोलों की अम्लीय सामर्थ्य बेंजीन केंद्रक में विद्यमान पदार्थों की प्रकृति पर निर्भर करती है। इलेक्ट्रॉन वापस लेने वाले समूह जैसे $-\text{NO}_2$, $-\text{CN}$, $-\text{CHO}$, $-\text{COOH}$, $-\text{COR}$, आदि में जब ऑर्थो- या पैरा- स्थान में फिनोलिक समूह के संबंध में मौजूद होते हैं, तो ऋणात्मक आवेश (ऋणावेश) के फैलाव (अर्थात्

टिप्पणी

प्रभाव) द्वारा फेनोक्साइड आयन के अधिक स्थिरीकरण के कारण फिनोल्स की अम्लता को बढ़ाता है। इस प्रकार अणुओं में नाइट्रो समूहों की संख्या के साथ नाइट्रोफेनॉल की अम्लता की कोटि में वृद्धि हो जाती है।

टिप्पणी

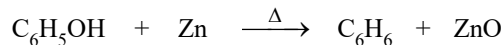
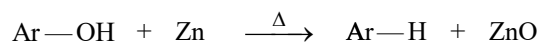


O-नाइट्रो-फेनोक्साइड आयन का अनुनाद निरूपण

योगदान देने वाली संरचनाओं की संख्या अधिक होने के कारण और ऋणात्मक आवेश दो विद्युत्पादक आक्सीजन परमाणुओं के ऊपर फैल जाता है, इसलिए बाह्य स्थान की अपेक्षा आयन अधिक स्थिर रहता है।

इलेक्ट्रॉन विमोचन पदार्थ जैसे $-\text{CH}_3$, $-\text{HNR}$, $-\text{OR}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$ इत्यादि जब और्थो या पैरा स्थिति में फिनोलिक समूह के संबंध में पाया जाता है तो ऋणात्मक आवेश (यानि $-I$ प्रभाव) द्वारा फिनोलिक समूह के संबंध में और्थो या पैरा स्थिति में होने से उत्पन्न आयन की अम्ल शक्ति में कमी आती है। तथापि $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$, $-\text{OR}$ आदि जैसे समूहों की वर्तमान स्थिति में फिनोल की अम्लता संभवतया I प्रभावों के कारण बढ़ जाती है।

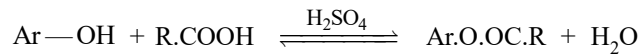
3. जिंक धूल के साथ अभिक्रिया : जिंक धूल के साथ आसवन पर, फिनोल एरोमैटिक हाइड्रोकार्बन प्रदान करते हैं (cf. एलिफेटिक एल्कोहॉल को के साथ हाइड्रोकार्बन में परिवर्तित कर दिया जाता है)।



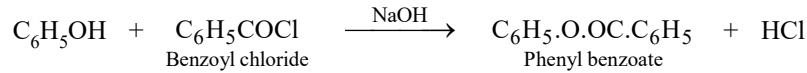
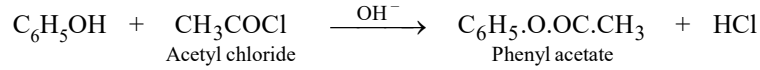
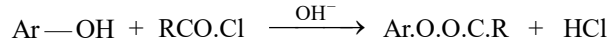
पदार्थ अभिक्रिया योग्य नहीं है इसलिए उत्पादन कम है लेकिन प्राकृतिक उत्पादों में नाभिक की पहचान के लिए उपयोगी है।

एल्कोहॉल के समान अभिक्रियाएं

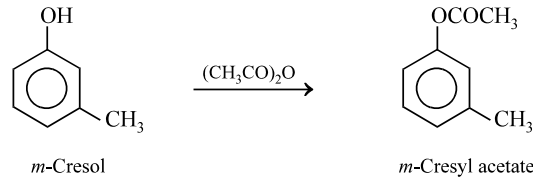
1. **एस्टरीकरण या एसाइलेशन:** सल्फ्यूरिक, फास्फोरिक या टोल्यूसल्फोनिक अम्ल जैसे उत्प्रेरक और निर्जलीकरण अभिकर्मक की उपस्थिति में फिनोल अभिक्रिया करता है।



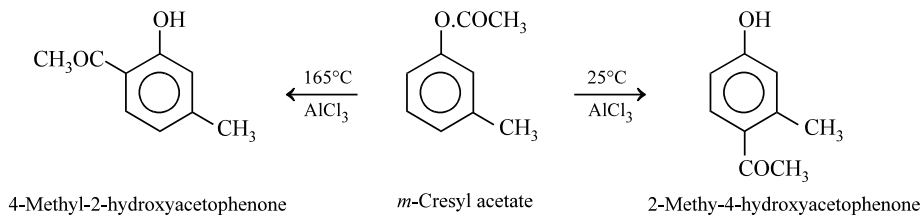
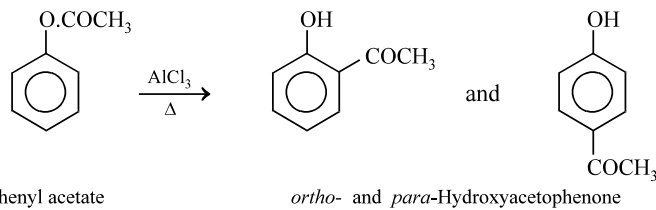
एस्टरीकरण का एक बेहतर तरीका है अम्ल क्लोराइड या फेनोल पर एक क्षार की उपस्थिति में कार्रवाई।



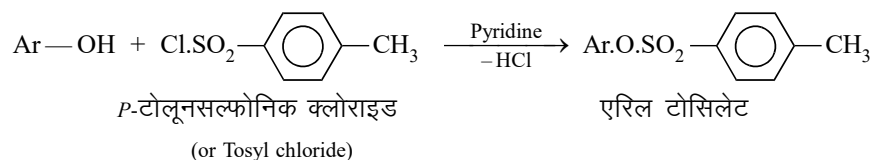
सोडियम हाइड्रॉक्साइड की उपस्थिति में एस्टर बनाने के लिए सोडियम हाइड्रॉक्साइड की उपस्थिति के साथ फिनोल की प्रतिक्रिया को **स्कॉटन-बौमन (Schotten Baumann)** अभिक्रिया कहा जाता है।



निर्जल AlCl_3 के साथ अभिक्रिया पर ये फिनाइल एस्टर फिनोलिक ऑक्सीजन से *O* या *P* स्थिति के वलय में एसाइल समूह के स्थानांतरण के साथ फिनोलिक कीटॉस के निर्माण के लिए पुनर्व्यस्थित करता है। इसलिए फ्राइज पुनर्व्यवस्था (Fries Rearrangement) फिनोलिक कीटॉस की तैयारी के लिए इसका उपयोग किया जाता है।



सल्फोनिल क्लोराइड भी फेनोल्स के साथ सल्फोनेट देने के लिए अभिक्रिया करते हैं।



टिप्पणी

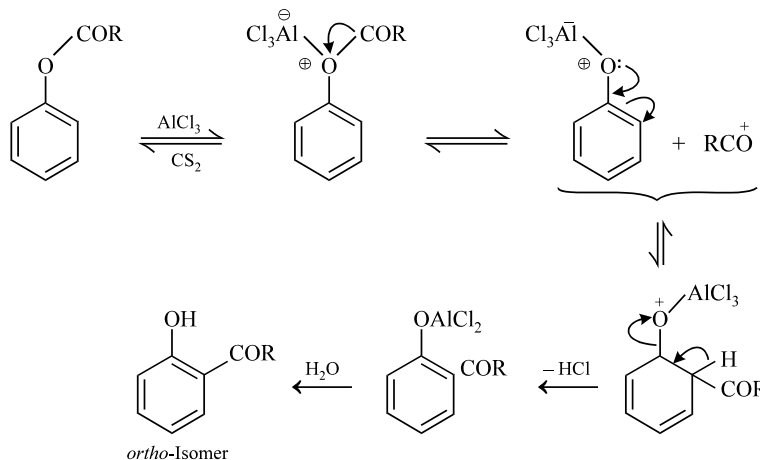
टिप्पणी

एस्टरीकरण अभिक्रिया का उपयोग फेनोलिक समूह की रक्षा के लिए किया जाता है क्योंकि एस्टर को फिनोल देने के लिए आसानी से हाइड्रोलाइज्ड किया जा सकता है। इन एस्टर का उपयोग फिनोल की पहचान के लिए भी किया जाता है।

फ्राइज पुनर्व्यवस्था की प्रक्रिया या तंत्र निश्चित नहीं है। अन्तर-आणविक क्रिया 1948 (Blatzly *et.al.*) में रखी गई लेकिन क्रॉफर्ड (Crawford) (1959) ने पाया कि प्रतिक्रिया अन्तर-आणविक है। अब यह माना जाता है कि पुनर्व्यवस्था अन्तर-आणविक और अंतः आणविक तंत्र का एक संयोजन है।

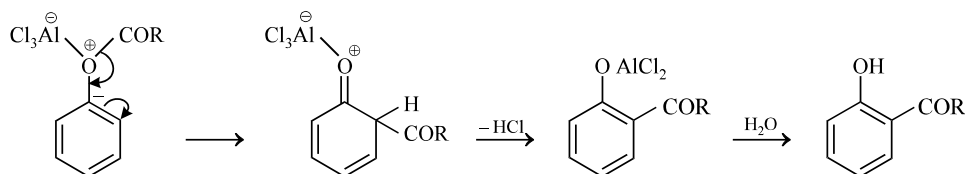
(i) **अन्तर-आणविक तंत्र या प्रक्रिया** : इसे फ्रीडल क्राफ्ट एसायलेशन माना जा सकता है जिसमें मध्यवर्ती एसाइलियम आयन बनता है जो वलय पर इलेक्ट्रॉनस्नेही के रूप में आक्रमण करता है।

पहले चरण में एल्युमिनियम क्लोराइड एक मिश्रण (1) का निर्माण करता है जो एसिलियम आयन का निर्माण करने पर टूट जाता है जो तब ऑर्थो- और पैरा-यौगिकों को देने के लिए बेंजीन वलय पर हमला करता है



इसी तरह पैरा-स्थिति पर आक्षेप पैरा-संयोजिता करता है।

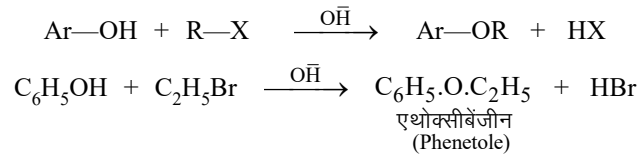
(ii) **अंतः-आणविक तंत्र** : इस तंत्र में मिश्रण (I) नीचे दिखाए अनुसार परिवर्तन:



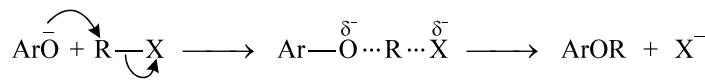
इसी प्रकार, पैरा-स्थिति (पोजिशन) से उत्पन्न पैरा-समावयवी (Isomer) पर हमला प्रत्येक समावयवी की सापेक्ष मात्रा तापमान, विलायक, उत्प्रेरक और एस्टर की संरचना पर निर्भर पाया गया है।

2. **ईथर बनाने की प्रक्रिया या एल्किलेशन**: क्षारीय हैलाइड्स के साथ अभिक्रिया पर फिनोल (लेकिन एराईल हैलाइड्स के साथ नहीं-जैसा कि वे

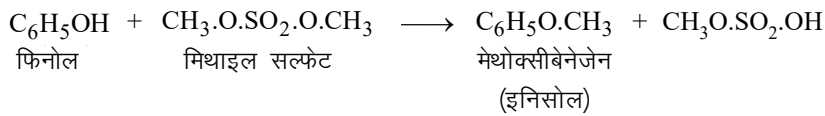
अक्रिय हैं) या क्षारीय घोल में एल्काइल सल्फेट के रूप में फिनॉलिक ईथर्स या एल्काइल व्युत्पन्न।



क्षारीय घोल में फिनोक्साइड आयन नाभिकस्नेही के रूप में कार्य करता है और न्यूक्लियोफिलिक प्रतिस्थापन में परिणाम के लिए एल्काइल हैलाइड से एक हलाइड एल्कोहॉल और फिनोल्स आयन की जगह लेता है।

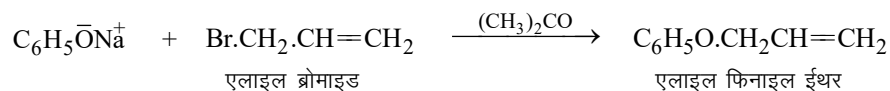


यदि X - O.SO₂.OR समूह है तो उपरोक्त प्रणाली समझा जा सकता है। एल्काइल सल्फेट के साथ ईथर मिथाइल सल्फेट का उपयोग करके एरिल मिथाइल ईथर का गठन किया जा सकता है।



चूंकि इन अल्कोक्सी व्युत्पन्न का एल्काइल समूह फिनॉल्स के समान आइओनाइज नहीं बना सकता, इसलिए एल्कोक्सी समूह फिनॉलिक समूह की अपेक्षा अभिक्रियाशील नहीं है। एल्कोक्सी वर्ग की इस निम्न अभिक्रिया के कारण फेनॉल की अपेक्षा एरोमैटिक ईथर ऑक्सीकरण के प्रति कम संवेदनशील होता है। इसलिए इथरीकरण का उपयोग ऑक्सीकरण के दौरान वलय और फिनोलिक समूह की सुरक्षा के लिए किया जाता है क्योंकि ईथर आसानी से विदलन के द्वारा मूल फीनॉल में परिवर्तित हो जाते हैं।

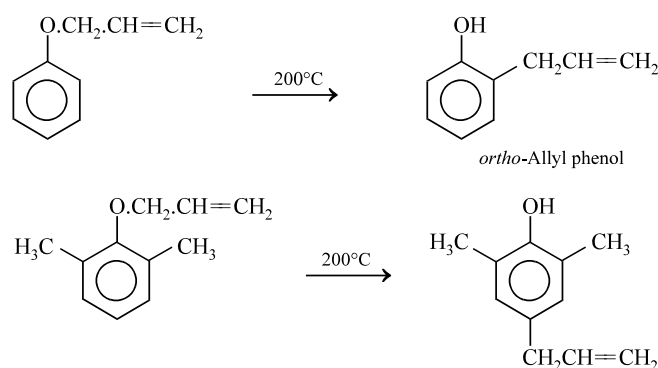
- (i) **क्लैसेन पुनर्व्यवस्था:** जब एसिटोन एलाइल फिनाइल ईथर में एल्काइल ब्रोमाइड के साथ सोडियम फेनोक्साइड की अभिक्रिया कराई जाती है।



एलाइल एराइल ईथर्स, जब अकेले या कुछ अक्रिय विलायक के साथ गर्म किया जाता है, उदाहरण के लिए (C₆H₅)₂O 200°C तक तब एलाइल समूह ऑर्थो-पोजिशन में स्थानांतरित होता है, ईथर ऑक्सीजन के संबंध में ऑर्थो-पोजिशन दोनों पर अधिकृत कर लिया जाता है, तब सहयोगी समूह पैरा-पोजिशन में चला जाता है। इस पुनर्व्यवस्था को **क्लैसेन पुनर्व्यवस्था (Claisen Rearrangement)** कहा जाता है।

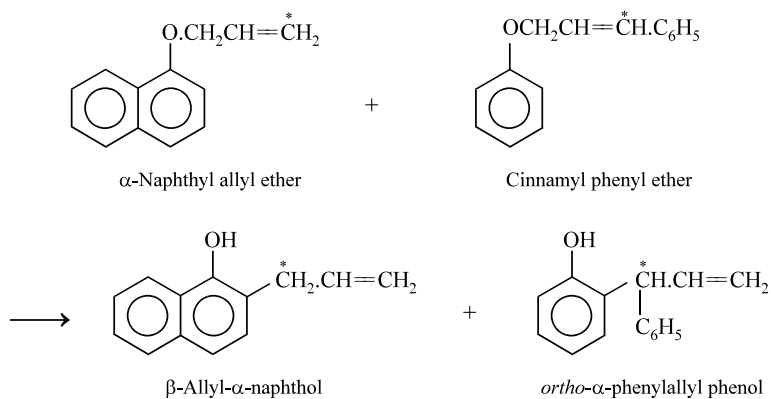
टिप्पणी

टिप्पणी

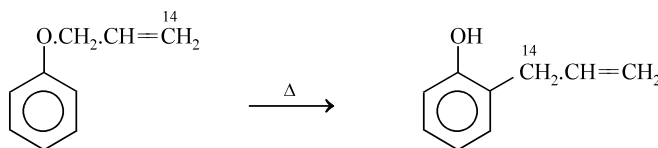


हालांकि, कुछ अपवाद हैं, उदाहरण के लिए, क्रॉटाइल 3,5-डाइमिथाइलफिनाइल ईथर जब गर्म होता है, तो ऑर्थो- और पैरा-दोनों पुनर्व्यवस्थाएं देता है।

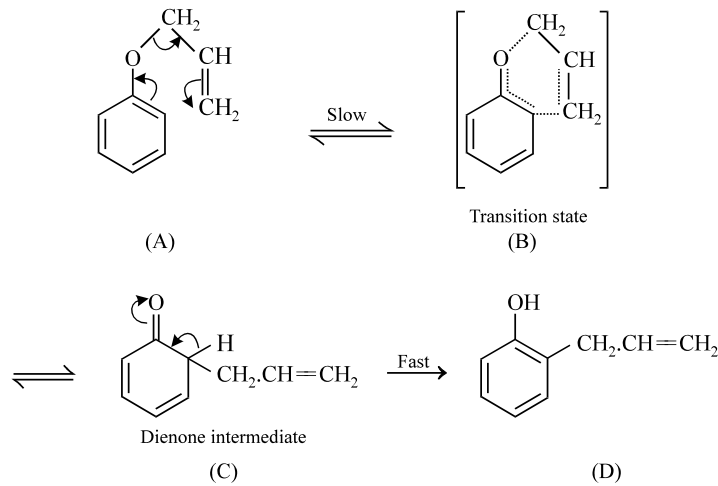
क्रियाविधि : (पेरिसाइक्लिक प्रतिक्रियाओं का संदर्भ लें) यह एक [3.3] शिफ्ट सिग्मेट्रोपिक पुनर्व्यवस्था (Shift Sigmatropic) है। अगर हम दो अलग-अलग ईथर्स को गर्म करते हैं, तो पुनर्व्यवस्थित करना अन्तःआणविक है, हम उनमें से हर एक के लिए दो अलग-अलग पुनर्निर्मित फिनोल प्राप्त करते हैं। कोई क्रॉस-उत्पाद प्राप्त नहीं होते हैं।



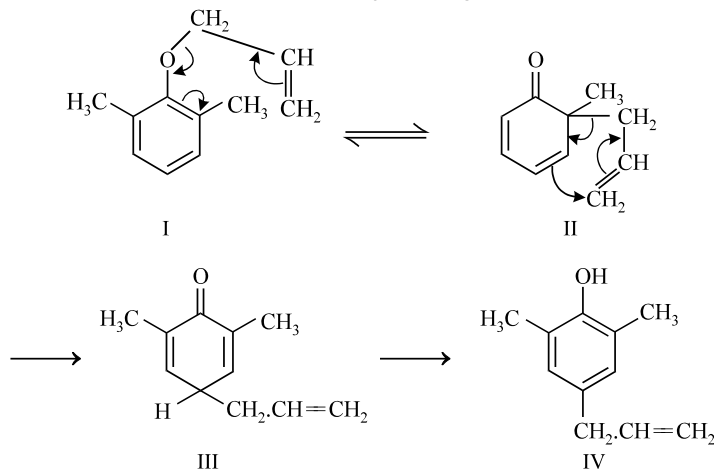
श्मिट (Schmidt et al.) (1953) ने C^{14} संरचित वाले एलिल समूह का उपयोग यह दिखाने के लिए किया कि पुनर्व्यवस्था के दौरान बंधों के विपरीत है।



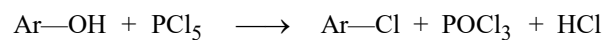
- (ii) **ऑर्थो-पुनर्व्यवस्था :** यह माना जाता है कि कक्षीय समरूपता के संरक्षण के साथ (चक्रीय) प्रणाली का पालन करना जिसमें ऑर्थो-स्थिति पर कार्बन-कार्बन बंध के एक साथ निर्माण के साथ ऑक्सीजन-एलाइल बंध को तोड़ने के बाद छह-स्मृति संक्रमण अवस्थाओं का निर्माण किया जाता है।



- (iii) **पैरा-पुनर्व्यवस्था** : यदि ऑर्थो-स्थितियों को अवरुद्ध कर दिया जाता है, तब भी एलाइलिक समूह का ऑर्थो-स्थानान्तरण ऑर्थो-प्रतिस्थापित साइक्लोहेक्साडाइन (II) बनाने में होता है, जो एलाइल समूह के स्थानान्तरण के दौरान फिर से एलाइल समूह को पुनर्व्यवस्थित करता है।



3. **फास्फोरस हैलाइड्स (cf- एल्कोहॉल) के साथ अभिक्रिया** : फिनोल के हाइड्रॉक्सी समूह को हैलोजन के साथ बदलना मुश्किल है। फिनोल के साथ हैलोजन अम्ल अभिक्रिया नहीं करते हैं। हालांकि, फास्फोरस पेंटाक्लोराइड या पेंटाब्रोमाइड फिनोल के स्थान पर $-\text{OH}$ समूह द्वारा $-\text{Cl}$ या $-\text{Br}$ के साथ अभिक्रिया करता है।

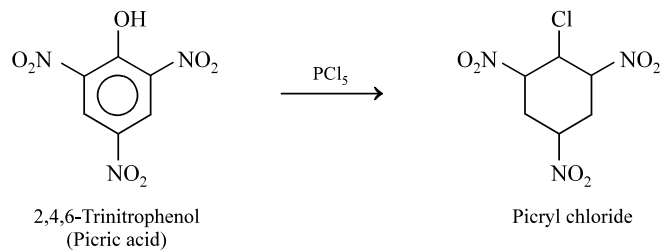


उत्पादन खराब होता है और ट्राइएराइल फॉस्फेट $(\text{ArO})_3\text{PO}$ के निर्माण से संबंधित पार्श्व अभिक्रिया (साइड रिएक्शन) की प्रबलता रहती है।

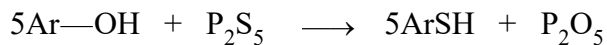
दूसरी ओर, यदि इलेक्ट्रॉन नाइट्रो समूह को वापस ले रहे हैं तो ऑर्थो-और/या पैरा-स्थिति युक्त फिनोलिक समूह की अच्छी उत्पादन क्लोरोनाइट्रोबेंजीन प्राप्त किया जाता है।

टिप्पणी

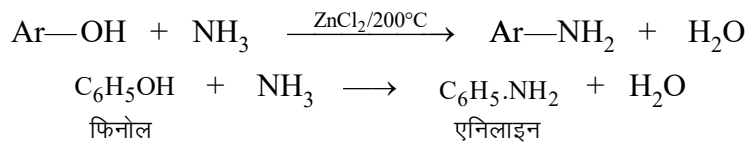
टिप्पणी



4. फॉस्फोरस पेंटासल्फाइड के साथ अभिक्रिया : P_2S_5 के साथ अभिक्रिया करने पर फिनोल थियोफेनोल्स का निर्माण करते हैं।



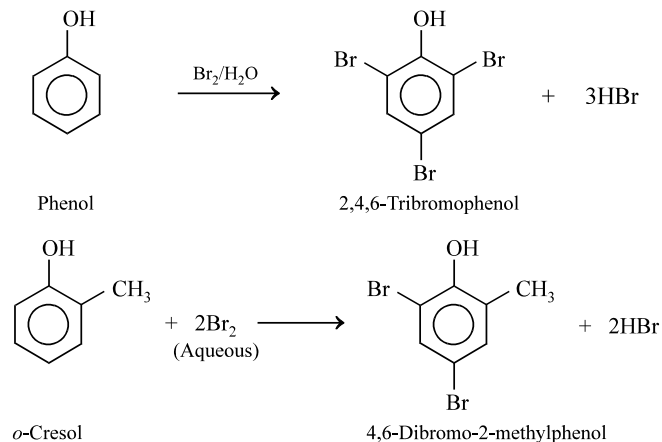
5. अमोनिया के साथ अभिक्रिया : जब दबाव में अमोनिया के साथ गर्म किया जाता है और निर्जल जिंक या कैल्शियम क्लोराइड जैसे उत्प्रेरक की उपस्थिति में, फिनोल के हाइड्रॉक्सिल समूह को अमीनो समूह द्वारा बदल दिया जाता है।



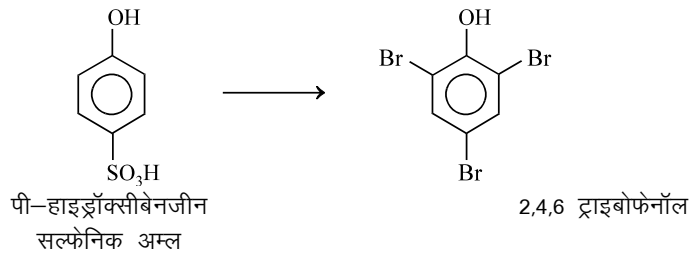
ऐरोमैटिक वलय की अभिक्रियाएं

एमीनो समूह जैसे फेनोलिक समूह बेन्जीन वलय को इलेक्ट्रॉनसनेही प्रतिस्थापन अभिक्रिया में सक्रिय करता है। आमतौर पर, अधिकतम अभिक्रिया के कारण, फिनोल बहुप्रतिस्थापन और ऑक्सीकरण से गुजरता है। इसलिए फिनोल्स के मोनाप्रतिस्थापित व्युत्पन्न तैयार करने के लिए विशेष सावधानी बरती जाती है। पुनः, एमाइंस की तरह, फिनोल्स विशेष इलेक्ट्रॉनसनेही प्रतिस्थापन प्रतिक्रियाओं को प्रदर्शित करते हैं जो फिनॉल्स की उच्च प्रतिक्रिया के कारण ही संभव होते हैं। फिनोलिक समूह और संचालन है इसलिए आने वाली प्रतिस्थापी फिनोलिक समूह के संबंध में वलय में और स्थिति प्राप्त करता है।

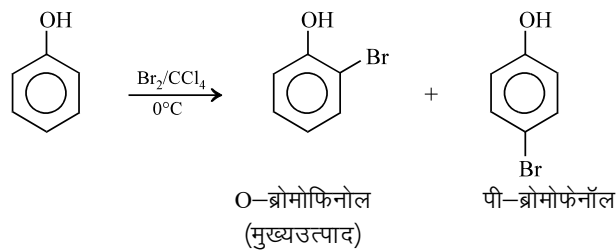
1. हैलोजनीकरण : हाइड्रोजन के प्रतिस्थापन के फलस्वरूप फिनोल्स का हाइड्रोजनीकरण होता है, हैलोजन द्वारा o- और p-स्थिति प्राप्त होती है।



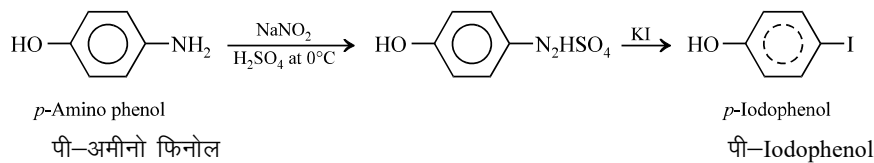
यदि निष्क्रिय करने वाले समूह— SO_3H , $-\text{NO}_2$, COOH समूह मौजूद हैं o - और p - पदों के लिए फिनोलिक समूह में उन्हें हलोजन द्वारा प्रतिस्थापित किया जा सकता है।



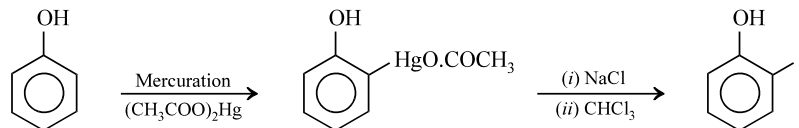
मोनोहैलोजन व्युत्पन्न तैयार करने के लिए हैलोजनीकरण को कम तापमान पर और CCl_4 या CS_2 जैसे गैर-ध्रुवीय विलयन की उपस्थिति में किया जाता है।



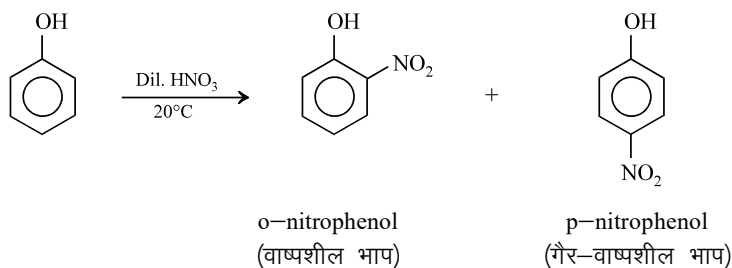
आयोडीनीकरण आसानी से प्राप्त नहीं किया जा सकता है इसलिए डायजोनियम लवण के माध्यम फिनोल के आयोडो व्युत्पन्न प्राप्त किये जाते हैं।



हालांकि, ऑर्थो- और पैरा-स्थितियों पर आयोडीन एल्कोहॉल और फिनोल के फेनोल मर्क्युरीकरण द्वारा किया जा सकता है (जब o - और p -एसिटॉक्सि मर्करीफेनॉल प्राप्त होता है) और क्लोरोफॉर्म में NaCl और आयोडीन के साथ उत्पाद का व्यवहार।



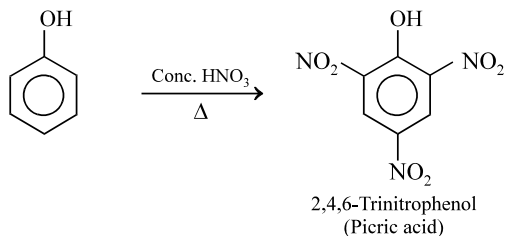
2. नाइट्रीकरण : कम तापमान पर तनु नाइट्रिक अम्ल के साथ फिनोल को नाइट्रेटेड किया जा सकता है। समावयवी o - एवं p -नाइट्रोफिनोल को भाप आसवन द्वारा पृथक किया जा सकता है।



टिप्पणी

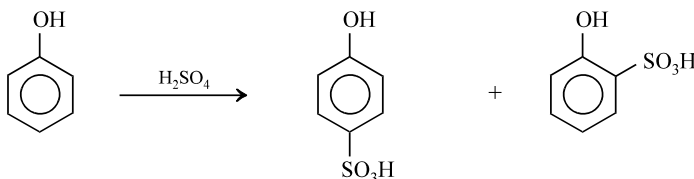
टिप्पणी

यदि सान्द्र HNO_3 का उपयोग नाइट्रेशन 2,4,6-ट्राइनाइट्रोफेनॉल (पिकरिक अम्ल) बनाने के लिए इस्तेमाल किया जाता है।



नाइट्रिक अम्ल द्वारा फिनोल के ऑक्सीकरण से नुकसान के कारण उत्पादन आमतौर पर कम होता है।

3. **सल्फोनीकरण** : सल्फ्यूरिक अम्ल के अभिक्रिया पर फेनॉल्स *o*- और *p*-फिनोल-सल्फोनिक अम्लों का मिश्रण बनाते हैं। कम तापमान पर *o*-समावयवी अधिक तापमान में बनता है जबकि उच्च तापमान *p*-समावयवी पर प्रबल होता है।

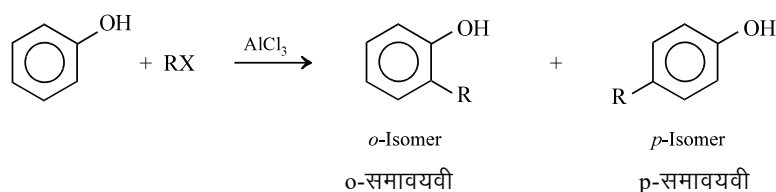


(100°C में मुख्य उत्पाद) (15-200°C में मुख्य उत्पाद)

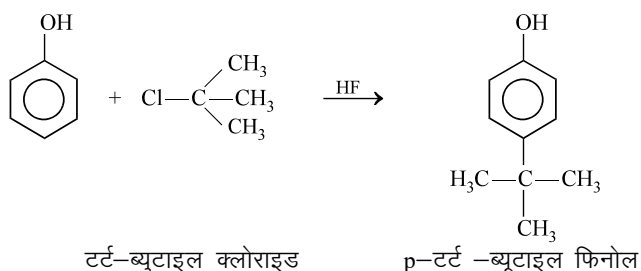
HNO_3 के साथ *o*-या *p*-फिनोल्सलफोनिक अम्ल का नाइट्रीकरण 2,4,6-ट्रिनाइट्रोफेनॉल अच्छे भाग में देता है।

4. **फ्राइडल-क्राफ्ट एल्काइलेशन और एसाइलेशन (Friedel-Crafts Alkylation and Acylation)** : *o*- और *p*-समावयता के मिश्रण बनाने के लिए फिनोल दोनों अभिक्रियाओं से गुजरते हैं।

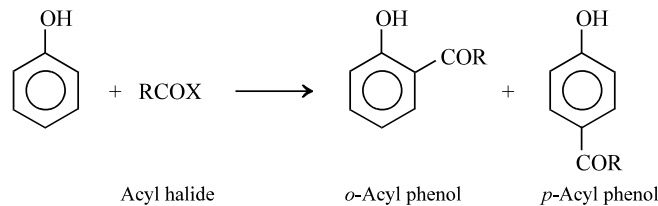
(i) **एल्काइलेशन** :



HF की उपस्थिति में एल्काइल हैलाइड के बुल्काई एल्काइल समूह पैरा-स्थिति में जाना पसंद करते हैं

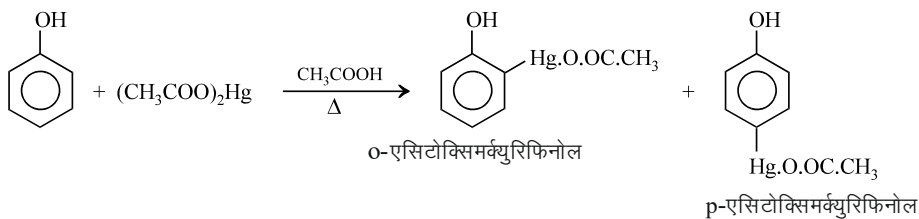


- (ii) **एसाइलेशन** : एसाइलेशन में उत्पादन आम तौर पर खराब होता है इसलिए फेनोलिक कीटोन फ्राईस पुनर्व्यवस्था द्वारा तैयार किए जाते हैं। (एस्टरीकरण अभिक्रिया का संदर्भ लें)



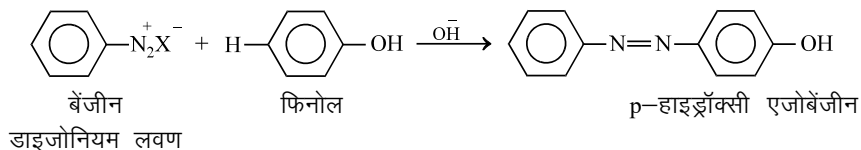
टिप्पणी

5. **मर्क्युरीकरण** : जब मर्क्यूरिक एसीटेट के साथ गर्म किया जाता है तब फिनोल को प्रक्रिया करके *o*- और *p*-समावयवी का मिश्रण बनता है।

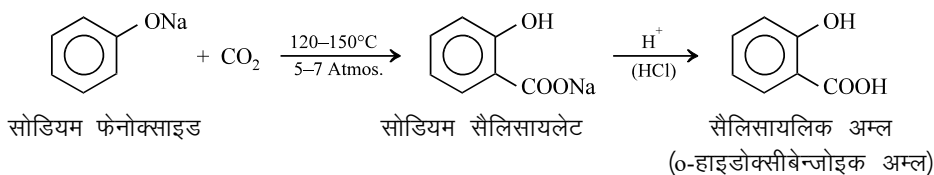


फिनोल की अभिलाक्षणिक इलेक्ट्रॉनस्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रियाएं

1. **डाइजोनियम लवणों के साथ युग्मन** : हाइड्रॉक्सीएजो यौगिकों को बनाने के लिए क्षारीय घोल में डायजोनियम लवण के साथ फिनोल युग्म भी होते हैं। यदि *p*-स्थिति में जगह हो तो युग्मन *o*-स्थितियों में हो सकता है। यदि *o*-और *p*-दोनों स्थितियों में अधिकृत हो जाते हैं, या तो युग्मन घटित नहीं होते या *p*-स्थिति से समूह खारिज हो जाता है।



2. **कोल्बे अभिक्रिया या कोल्बे-शिम्ट अभिक्रिया (Kolbe Reaction or Kolbe Schmidt Reaction)** : जब सोडियम फेनोक्साइड को कार्बन डाइऑक्साइड से दाब में गर्म किया जाता है तो कार्बोक्जिलिक समूह $-\text{OH}$ में प्रविष्ट किया जाता है।

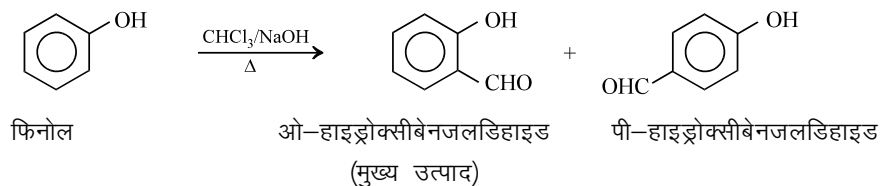


p-समावयवी की छोटी मात्रा भी उपरोक्त अभिक्रिया में प्राप्त होती है। यदि अभिक्रिया उच्च तापमान पर की जाती है या यदि सोडियम लवण *p*-समावयवी (*p*-हाइड्रॉक्सीबेन्जोइक अम्ल) के जगह पोटेशियम फेनोक्साइड का उपयोग किया जाता है जो कि मुख्य उत्पाद है।

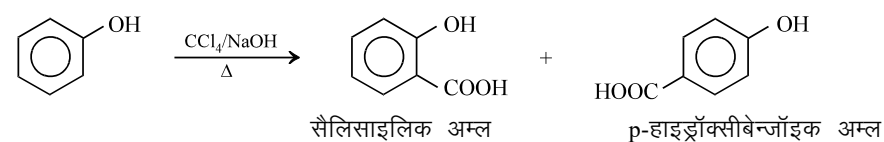
टिप्पणी

3. राइमर-टाइमन अभिक्रिया (Reimer-Tiemann Reaction) (फोर्मिलेशन) :

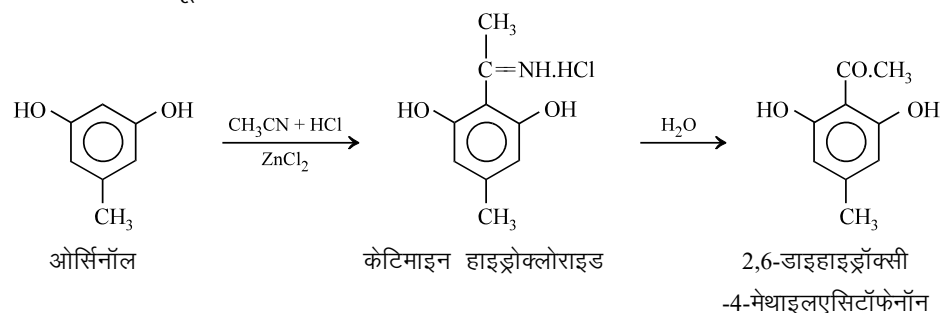
जब फिनोल को क्लोरोफॉर्म और सोडियम हाइड्रॉक्साइड से अभिक्रिया (रिफ्लेक्स) किया जाता है, तो एक फॉर्मिल समूह $-CHO$ को o -स्थिति से $-OH$ समूह में एरोमैटिक वलय में प्रविष्ट हो जाता है। छोटी मात्रा में p -समावयता भी प्राप्त किया जाता है।



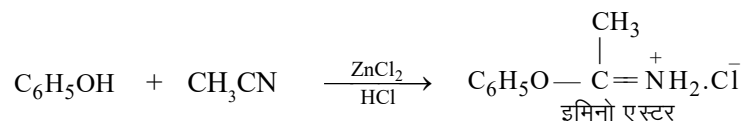
इसी प्रकार CCl_4 और $NaOH$ की अभिक्रिया करने पर o - और p -हाइड्रॉक्सिबेन्जोइक अम्ल का मिश्रण प्राप्त होता है।

**4. ह्यूबेन-होइश अभिक्रिया (एसाइलेशन) Houben-Hoesch Reaction (Acylation) :**

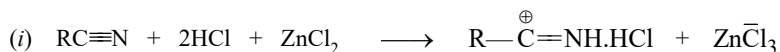
जब एक पॉलीहाइड्रिक फिनोल (विशेष रूप से मेटा-प्रतिस्थापन) को ईथर के घोल में जिंक क्लोराइड की उपस्थिति में एक एल्केनील साइनाइड और हाइड्रोजन क्लोराइड गैस के साथ अभिक्रिया द्वारा, एक केटिमाइन हाइड्रोक्लोराइड बनता है, जो भाप के साथ हाइड्रोलिसिस पर फिनोल का एक एसाइल व्युत्पन्न देता है। एसाइल समूह को आमतौर पर o -स्थिति के साथ $-OH$ समूहों में प्रविष्ट किया जाता है।

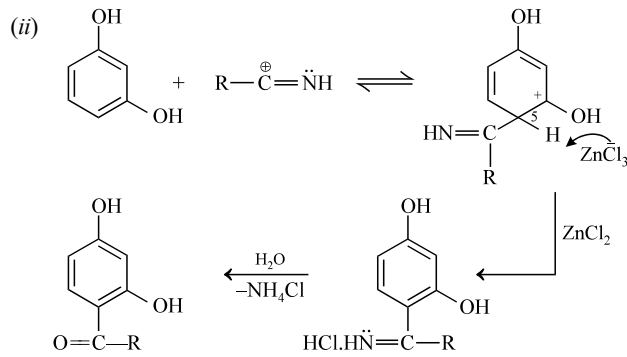


फिनोल स्वयं इस अभिक्रिया से नहीं गुजरता है क्योंकि हाइड्रॉक्सी समूह के ऑक्सीजन पर इमिनो-एस्टर हाइड्रोक्लोराइड से गठित हो जाती है।



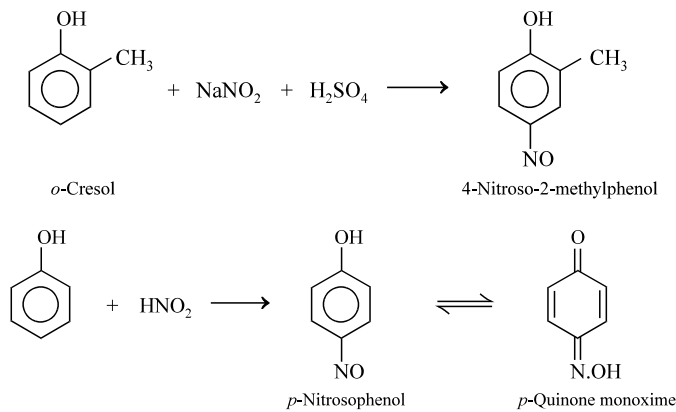
इसे नाइट्रिल और HCl के साथ फ्रीडल-क्राफ्ट एसिलेशन माना जा सकता है। अभिक्रिया की व्यवस्था निश्चित नहीं होने के कारण यह नीचे दिए गए अनुसार संभावित होती है :





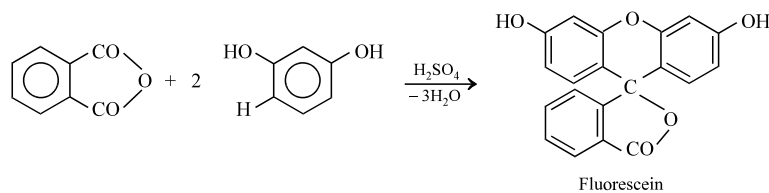
यह अभिक्रिया फीनोलिक ईथर्स के साथ उपयोगी है, कुछ हीट्रोसायक्लिक्स जैसे पाइरोल के साथ उपयोगी होती है और इसे BCl_3 के प्रयोग से ऐरोमैटिक अमीनों में बढ़ाया जा सकता है। ऐलिफेटिक नाइट्रिल्स ऐरोमैटिक नाइट्रिल्स के अलावा अच्छी उत्पादन देने के लिए भी पाया गया है। ईथर, एथिलेकेट, क्लोरोफॉर्म आदि विलयनों में से कुछ उपयोगी हैं।

5. **नाइट्रोसेशन** : नाइट्रस अम्ल के साथ फिनोल की अभिक्रिया से नाइट्रॉसो समूह वलय में, विशेषकर *p*-स्थिति में OH समूह में प्रविष्ट होता है। सोडियम नाइट्राइट और तनु सल्फ्यूरिक अम्ल का मिश्रण नाइट्रस अम्ल के लिए इस्तेमाल किया जा सकता है।



2.9 एल्कोहॉल और फिनोल की तुलनात्मक अम्लीय समर्थ्य

सल्फ्यूरिक अम्ल या निर्जल जंक क्लोराइड, 200°C पर फिथलिक एनहाइड्राइड को रेसोर्सिनोल (1 : 2 मोलर अनुपात) देकर तैयार किया जाता है।



यह दो रूपों में या तो एक नारंगी ठोस, या लाल ठोस, गलनांक 314.6°C के रूप में विद्यमान है। क्लोरोफॉर्म (c.f फेनोपथेलीन) में सोडियम लवण के निर्माण के

स्व-अधिगम
पाठ्य सामग्री

कारण यह एक तीव्र पीले-हरे प्रतिदीप्ति को क्षार के रूप में पतला क्षार देता है। यह पानी में घुलनशील है लेकिन काफी एल्कोहॉल में घुलनशील है। यह टेट्राहलो व्युत्पन्न के रूप में हैलोजन आसानी से गुजरता है।

टिप्पणी

इसका उपयोग: ऊन और रेशम के लिए फ्लोरोसिन का उपयोग किया जाता है। इसका उपयोग जलयानों द्वारा आपातकाल में पाइप के रिसाव का पता लगाने, जल प्रवाह का पता लगाने और समुद्र चिन्ह के रूप में करने के लिए किया जाता है। इसका उपयोग रेचक के रूप में भी किया जाता है इसके एंटीसेप्टिक कार्य होते हैं और इसके व्युत्पन्न मरक्युरोक्रोम (हाइड्रोक्सी मरक्युरी टेट्राब्रोरो-फ्लोरोसिन) को व्यापक रूप से जनरल एंटीसेप्टिक के रूप में उपयोग किया जाता है। इसका उपयोग इओसिन (टेट्राब्रोमोफ्लोरोसिन), एक डाई की तैयारी में किया जाता है।

तालिका 2.1 : फिनोल और एल्कोहॉल के गुणों की तुलना

फिनोल	एल्कोहॉल
<p>समानता</p> <ol style="list-style-type: none"> ये वे एसिल हैलाइड, एल्काइल हैलाइड्स, अमोनिया और क्रमशः कमी के साथ प्रतिक्रिया पर एस्टर, ईथर, अमाइन और हाइड्रोकार्बन बनाते हैं। हालांकि ये अभिक्रियाएं उच्च तापमान, उच्च दाब और अधिमानतः उत्प्रेरक की उपस्थिति में होती हैं। <p>भिन्नता</p> <ol style="list-style-type: none"> उनके पास विशिष्ट फिनोलिक गंध है वे अम्लीय हैं और क्षार में घुलकर फेनोक्साइड्स बनाते हैं। ऑक्सीकरण पर संकुल रंगीन उत्पादों को देता है। उनके बड़े होने के कारण ऑक्सीकरण के लिए संवेदनशीलता, कई फिनोल कारक को कम करने के रूप में कार्य करता है। FeCl₃ के साथ रंग प्रतिक्रिया देते हैं। ये हैलोजन अम्ल के प्रति निष्क्रिय होते हैं। फॉस्फोरस हैलाइड्स के साथ मुख्य रूप से ट्राइरील फॉस्फेट बनाता है। ये डायजोनियम लवण के साथ युग्म बनाते हैं जो कि ऐजो डाईज बनाते हैं। लिबरमैन नाइट्रोसो पैथालेन (phthalein); रिमर-टाईमैन; कोल्बे और होएश अभिक्रिया दर्शाते हैं। HCHO के साथ संक्षेपण से गुजरना। फिनोल एस्टर फ्राइज पुनर्व्यवस्था से गुजरता है। फिनॉल्स आसानी से हलोजन, HNO₃, H₂SO₄ आदि के साथ इलेक्ट्रॉनसनेही प्रतिस्थापन प्रतिक्रियाओं को दिखाते हैं। फिनॉल्स आमतौर पर एल्कोहल से संबंधित सल्फेनिक अम्ल या एल्काइल या अर्काइल हैलाइड्स से तैयार किए जाते हैं। ये अनावरण की स्थिति में वायुमंडलीय ऑक्सीकरण के लिए अतिसंवेदनशील होते हैं। 	<ol style="list-style-type: none"> इसी प्रकार की अभिक्रिया से ये एस्टर, ईथर्स, एमाइन्स और हाइड्रोकार्बन्स का भी निर्माण करते हैं। इसमें सुगंध होती है। वे उदासीन हैं और क्षार के साथ कोई अभिक्रिया नहीं दिखाते हैं। हवाई ऑक्सीकरण के लिए अतिसंवेदनशील नहीं। ऑक्सीकरण पर एल्डीहाइड, कीटोन और अम्ल देते हैं। FeCl₃ के साथ कोई प्रतिक्रिया नहीं होती है। ये हैलोजन अम्ल के प्रति निष्क्रिय नहीं होते हैं। अल्काइल हैलाइड्स का निर्माण करते हैं। ये ऐजो डाइज नहीं बनाते। इन अभिक्रियाओं को नहीं दिखाया गया है। कोई अभिक्रिया नहीं। एल्कोहल के एस्टर द्वारा नहीं दिखाया गया है। एलिफैटिक एल्कोहॉल इन प्रतिक्रियाओं को नहीं दिखाते हैं, लेकिन अरैलिक या सुगंधित एल्कोहॉल इन अभिक्रियाओं से गुजरते हैं। एल्काइल या एल्काइल हैलाइड्स के हाइड्रोलिसिस द्वारा एल्कोहॉल प्राप्त किया जाता है। वे आमतौर पर अप्रभावित रहते हैं।

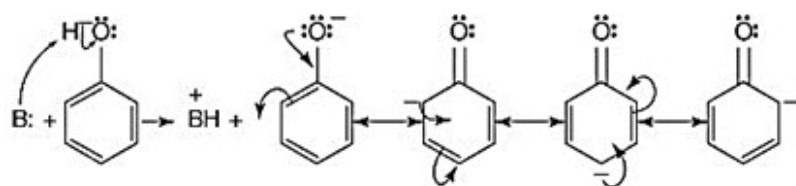
अपनी प्रगति जांचिए

6. क्लैसेन पुनर्व्यवस्था से एलाइल फिनाइल ईथर को कैसे प्राप्त किया जाता है?
7. एल्बस परसल्फेट ऑक्सीकरण को परिभाषित करें।
8. लिबरमैन की नाइट्रोसो अभिक्रिया की परिभाषा बताएं।
9. फ्लोरेसिन के दो उपयोग दें।

टिप्पणी

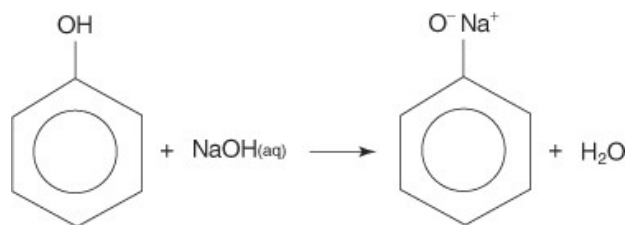
2.10 फेनोक्साइड आयन का अनुनाद स्थिरीकरण

फिनॉल्स पर्याप्त अम्लता (Phenols Show Appreciable) ($pK_a = 8^{-10}$) दिखाते हैं। उदाहरण के लिए, फिनोल निम्न प्रकार से जलीय NaOH के साथ अभिक्रिया करती है।



यह एक बिलकुल ही निष्प्रभावी अभिक्रिया है।

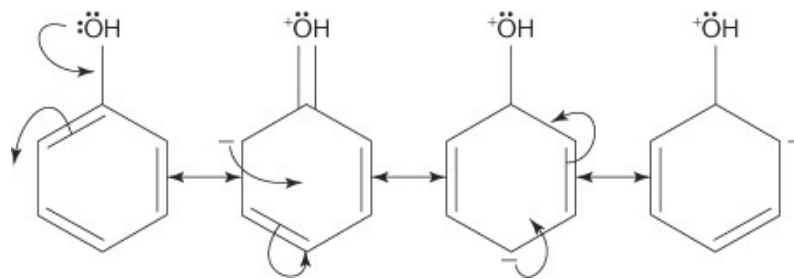
इनकी उच्च अम्लता के कारण इन्हें प्रायः **कार्बोलिक अम्ल (Carbolic Acid)** कहा जाता है। फिनोल अणु अत्यधिक अम्लीय है, क्योंकि इसमें अनुनाद के कारण ऑक्सीजन परमाणु पर आंशिक धनात्मक आवेश होता है,



फिनोल की अनुनादी संरचनाएं

अणु के ऑक्सीजन परमाणु पर धनात्मक आवेश के चार में से तीन योगदान संरचनाएं हैं। इस प्रकार, सही संकर (Hybrid) संरचना में आंशिक धनात्मक आवेश होना चाहिए। क्योंकि ऑक्सीजन एक विद्युतीय तत्व है, जो इलेक्ट्रॉनों में ऑक्सीजन हाइड्रोजन आबंध कक्ष ऑक्सीजन परमाणु से आकर्षित होते हैं, जिसके परिणामस्वरूप आंशिक रूप से धनात्मक हाइड्रोजन होता है। आधार पर हाइड्रोजन आयन का ह्रास फेनोक्साइड आयन बनाता है जिसके अनुनाद स्थिर होता है।

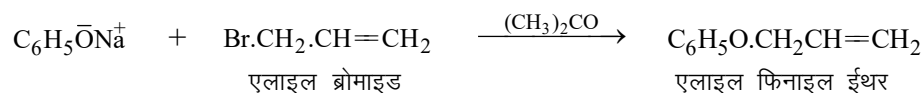
टिप्पणी



ध्यान दें कि एक आधार द्वारा हाइड्रॉक्सी हाइड्रोजन को हटाने पर फिनोक्साइड का आयनन होता है। यह आयन पूरे अणु में एक इलेक्ट्रॉन युग्म के निरूपण द्वारा स्थिर अनुनाद है, जैसा कि योगदान संरचनाओं द्वारा दिखाया गया है।

2.11 अपनी प्रगति जांचिए प्रश्नों के उत्तर

- जब हाइड्रॉक्सिल समूह एक द्वितीयक (2°) कार्बन से जुड़ा होता है, तो एल्कोहॉल को द्वितीयक एल्कोहॉल के रूप में जाना जाता है।
- क्रियात्मक समावयवता : संतृप्त मोनोहाइड्रिक एल्कोहॉल ईथर के साथ समतापीय हैं, दोनों के लिए सामान्य सूत्र $C_nH_{2n} + 2O$ है। एल्कोहॉल में एक हाइड्रॉक्सिल समूह होता है जबकि ईथर में ईथरल ऑक्सीजन होता है और इस प्रकार यह समरूप होता है, जो कि कार्यात्मक समूहों में अंतर के कारण होता है जिसे क्रियात्मक समरूपता कहा जाता है।
- विभिन्न कार्बन परमाणुओं पर दो हाइड्रॉक्सिल समूहों वाले यौगिकों को डाइहाइड्रिक एल्कोहॉल के रूप में जाना जाता है। उनके मीठे स्वाद के कारण उन्हें ग्लाइकोल्स के नाम से भी जाना जाता है।
- ग्लिसरॉल को प्रोपेन का व्युत्पन्न माना जा सकता है, जो तीन हाइड्रॉक्सिल समूहों द्वारा विभिन्न कार्बन परमाणुओं से तीन हाइड्रोजनों के प्रतिस्थापन से प्राप्त किया जाता है। हालांकि, उद्योग में इसे ग्लिसरीन के रूप में जाना जाता है।
- (i) मिष्ठान, पेय पदार्थों और दवाओं में मिठास घोलने वाले कारक के रूप में।
(ii) एक परिरक्षक के रूप में।
(iii) अच्छी गुणवत्ता वाले साबुन और सौंदर्य प्रसाधनों की तैयारी में।
(iv) ऑटोमोबाइल रेडिएटर्स में अतिशीतलन के रूप में।
- जब एसीटोन एलाइल फिनाइल ईथर में एल्काइल ब्रोमाइड के साथ सोडियम फेनोक्साइड को उपचारित किया जाता है। तो निम्न क्रिया की प्राप्ति होती है



- क्षारीय घोल एल्कोहॉल और फिनोल में पोटेशियम परसल्फेट के साथ फिनॉल्स (मोनोहाइड्रिक) के ऑक्सीकरण से डाइहाइड्रिक फिनोल का उत्पादन होता है। नया-OH समूह अधिमानतः स्थान में प्रवेश करता है, यदि मुक्त हो, अन्यथा

—स्थान पर ही रहता है। इस प्रतिक्रिया को एल्क्स परसल्फेट ऑक्सीकरण के रूप में जाना जाता है।

8. जब एक फिनोल की प्रतिक्रिया सोडियम नाइट्राइट और सान्द्र H_2SO_4 के साथ होती है। तब एक गहरा हरा या नीला रंग देता है जो पानी के साथ कमजोर पड़ने पर लाल हो जाता है। जब क्षार को NaOH मूल हरे या नीले रंग के साथ अभिक्रिया किया जाता है तब इस अभिक्रिया को लिबरमैन-नाइट्रोसो अभिक्रिया के रूप में जाना जाता है और फिनोल के लिए एक परीक्षण के रूप में उपयोग किया जाता है।
9.
 1. फ्लोरेसिन का उपयोग ऊन और रेशम के लिए डाई के रूप में किया जाता है।
 2. इसका उपयोग पाइपों में रिसाव का पता लगाने, जल प्रवाह का पता लगाने और जहाजों द्वारा आपात स्थिति में समुद्र चिन्ह के रूप में किया जाता है।

टिप्पणी

2.12 सारांश

- एल्कोनॉल्स या एल्कोहॉल ऐसे यौगिक हैं जिन्हें हाइड्रोकार्बन के एक या अधिक परमाणुओं हाइड्रोसील ($-OH$) समूह द्वारा (संतृप्त या असंतृप्त) के हाइड्रोकार्बन के परमाणुओं के स्थान पर हाइड्रॉक्सी के रूप में माना जा सकता है।
- हाइड्रॉक्सिल (OH) के हाइड्रोजन को हटाने से प्राप्त समूह एल्कानोल्स के समूह को एल्कोक्सी समूह ($R.O-$) के रूप में जाना जाता है।
- केवल एक हाइड्रॉक्सिल समूह युक्त एल्कोहॉल को मोनोहाइड्रिक एल्कोहॉल कहा जाता है। वे हाइड्रोकार्बन समूह के आधार पर संतृप्त या असंतृप्त हो सकते हैं।
- अम्ल उत्प्रेरकों की उपस्थिति में पदार्थ युक्त एलकेनों को आसानी से हाइड्रेटेड किया जाता है। इसके अतिरिक्त मार्कोनिकोव के नियम के अनुसार उसे जोड़ा जाता है।
- उपयुक्त उत्प्रेरक, Pt, Pd या Ni की उपस्थिति में आणविक हाइड्रोजन कार्बोनिल यौगिकों को एल्कोहॉल से कम कर देता है।
- एल्डीहाइड्स, कीटोन्स, अम्ल आदि के कार्बोनिल समूह को सोडियम और इथेनॉल के किसी धातु विलायक समूह द्वारा कम करना बुबुल्ट-ब्लैक न्यूनीकरण के रूप में जाना जाता है।
- कार्बोनिल यौगिकों की कमी से तृतीयक एल्कोहॉल प्राप्त नहीं किया जा सकता है।
- इथेनॉल, ब्यूटेनॉल आदि जैसे कई एल्कोहॉल किण्वन प्रक्रिया द्वारा तैयार किए जाते हैं।

टिप्पणी

- समान्य कार्बोहाइड्रेट (पॉलीहाइड्रॉक्सी कार्बोनिल यौगिक) उपयुक्त सूक्ष्मजीवों की उपस्थिति में एल्कोहॉल उत्पन्न करने के लिए विघटित होते हैं, जो जैव रासायनिक उत्प्रेरक का स्रोत हैं जिन्हें एंजाइम कहा जाता है।
- एथिलीन और प्रोपलीन जैसी एल्केनीज की बड़ी मात्रा पेट्रोलियम के विघटन द्वारा प्राप्त किया जाता है जिसे एल्कोहॉल में बदल दिया जाता है।
- डाइहाइड्रिक एल्कोहॉल का प्रतिनिधित्व एक सामान्य $C_nH_{2n}(OH)_2$ द्वारा किया जा सकता है।
- ग्लाइसेरील एस्टर में मौजूद उच्च वसायुक्त अम्ल आमतौर पर पामिटिक ($C_{15}H_{31}-COOH$), ओलिक ($C_{17}H_{33}-COOH$) और स्टीयरिक ($C_{17}H_{35}-COOH$) एसिड होता है। ग्लिसरॉल के साथ उनके एस्टर को ग्लिसराइड के रूप में भी जाना जाता है।
- साबुन को छानने के बाद प्राप्त छनक को स्पेंट लाइ के नाम से जाना जाता है।
- एलाइल क्लोराइड का उपचार हायपोक्लोरस अम्ल से किया जा सकता है, जो हाइड्रोलिसिस पर ग्लिसरॉल बनाता है।
- ग्लिसरॉल अणु में दो प्राथमिक एवं एक द्वितीयक अल्कोहलिक समूह होते हैं।
- ग्लाइसेरिल त्रि-नाइट्रेट डायनामाइट बनाने के लिए इस्तेमाल होने वाला एक अत्यधिक विस्फोटक तरल है।
- तनु नाइट्रिक अम्ल मुख्य रूप से ग्लिसराइक अम्ल देता है।
- ग्लिसरॉल का आणविक सूत्र $C_3H_8O_3$ है, जैसा कि विश्लेषण और आणविक भार निर्धारण तत्व द्वारा निर्धारित किया गया है।
- परमाणु हाइड्रॉक्सिल समूहों (एक, दो, तीन, आदि) की संख्या के लिए फेनोल्स को मोनोहाइड्रिक, डाइहाइड्रिक, ट्राइहाइड्रिक, आदि के अनुसार वर्गीकृत किया जा सकता है।
- स्थानापन्न फिनोल के यौगिक को या तो फिनोल के सूचक के रूप में, या हाइड्रोक्सी के रूप में, नामित किया जाता है।
- डायहाइड्रिक फेनोल के बीच, ओ-डाइहाइड्रॉक्सीबेन्जेन को कैटेचोल के रूप में जाना जाता है या पायरोकैटेचोल डिहाइड्रॉक्सीबेन्जेन को रेसोरिसिनॉल के रूप में और डायहाइड्रॉक्सीबेनेजिन को क्विनोल या हाइड्रोक्विनोन के रूप में जाना जाता है।
- लौंग के तेल में यूजेनॉल मौजूद है जायफल के तेल में इसका समावयवी आइसोएजेनॉल मौजूद होता है।
- फेनॉल्स हाइड्रॉक्सिल समूह और सुगंधित वलय दोनों की प्रतिक्रियाओं का प्रदर्शन करते हैं।
- हाइड्रॉक्सिल समूह, फिनोल के मामले में, एक बेंजीन वलय से जुड़ा होता है और इसे फेनोलिक समूह के रूप में जाना जाता है।

- फिनोल प्रकृति में काफी अम्लीय होते हैं और क्षार धातुओं और सोडियम या पोटेशियम हाइड्रॉक्साइड के साथ प्रतिक्रिया करते हैं और लवण बनाने के लिए फेनोक्साइड के रूप में जाना जाता है।
- फिनोक्साइड आयन फिनोल की तुलना में काफी हद तक स्थिर अनुनाद है।
- सोडियम की उपस्थिति में बेंजोयल क्लोराइड के साथ फिनोल की अभिक्रिया यौगिक ईथर बनाने के लिए हाइड्रॉक्साइड को शोटेन-बाउमन अभिक्रिया के रूप में जाना जाता है।
- एस्टरिकरण अभिक्रिया का उपयोग फेनोलिक समूह की सुरक्षा के लिए किया जाता है, क्योंकि यौगिक ईथर को फिनोल देने के लिए आसानी से हाइड्रोलाइज्ड किया जा सकता है।
- क्षारीय घोल में फेनोक्साइड आयन एक नाभिक के रूप में कार्य करता है और एल्किल हैलाइड से हैलाइड आयन को बदलकर नाभिकस्नेही का प्रतिस्थापन करता है।
- इलेक्ट्रॉनस्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रियाएं अमीनो समूह की तरह फेनोलिक समूह बेंजीन वलय को सक्रिय करता है।
- समावयवी का मिश्रण बनाने के लिए मरक्युरिक (पारा) ऐसिटेट के द्वारा गर्म किए जाने पर फिनोल में पाराकरण होता है।
- फिनोल जब लगभग 150–200 डिग्री सेल्सियस साइक्लोहेक्सानोल्स पर निकेल उत्प्रेरक की उपस्थिति में हाइड्रोजनीकृत होता है।
- फिनोल अणु अत्यधिक अम्लीय है क्योंकि इसमें आंशिक धनात्मक आवेश है अनुनाद के कारण ऑक्सीजन परमाणु पर, और नुकसान के द्वारा गठित आयन एक हाइड्रोजन आयन की भी प्रतिध्वनि स्थिर है।
- अणु के ऑक्सीजन परमाणु पर धनात्मक आवेश रखने वाले चार योगदान संरचनाओं में से तीन हैं।

टिप्पणी

2.13 मुख्य शब्दावली

- **एल्कोहॉल** : ये ऐसे यौगिक हैं जिन्हें हाइड्रॉक्सिल माना जा सकता है हाइड्रोकार्बन (-OH) समूहों द्वारा हाइड्रोकार्बन के एक या एक से अधिक हाइड्रोजन परमाणुओं (संतृप्त या असंतृप्त) को प्रतिस्थापित करके प्राप्त हाइड्रोकार्बन को व्युत्पन्न किया जाता है।
- **मोनोहाइड्रिक एल्कोहॉल** : एल्कोहॉल जिसमें केवल एक हाइड्रॉक्सिल समूह होता है।
- **डाइहाइड्रिक एल्कोहॉल** : विभिन्न कार्बन परमाणुओं पर दो हाइड्रॉक्सिल समूह युक्त यौगिक होते हैं।

टिप्पणी

- **साबुनीकरण** : जब वसा और तेल कास्टिक क्षार के साथ हाइड्रोलाइज्ड होते हैं, तो उच्च वसायुक्त अम्ल और ग्लिसरॉल के सोडियम या पोटेशियम लवण प्राप्त होते हैं। साबुन के निर्माण में इस हाइड्रॉलिसिस के परिणाम को साबुनीकरण के रूप में जाना जाता है।
- **फिनोल्स** : फेनोल्स को कभी-कभी फिनोलिक्स कहा जाता है, यह रासायनिक यौगिकों का एक वर्ग होता है जिसमें एक हाइड्रॉक्सिल समूह (-OH) होता है जो एकसीधे सुगंधित हाइड्रोकार्बन समूह का बंध होता है।
- **फिनोक्साइड** : एल्कोहॉल के विपरीत, फिनोल प्रकृति में काफी अम्लीय होते हैं और क्षार धातुओं और सोडियम या पोटेशियम हाइड्रॉक्साइड के साथ प्रतिक्रिया करके लवण के रूप में फेनाक्साइड बनाते हैं।
- **बैकलाइट** : संघनन उत्पादों का निर्माण जब फेनॉल और फॉर्मलाडेहाइड की अधिकता से सोडियम हाइड्रॉक्साइड की उपस्थिति में प्रतिक्रिया होती है, जो एक तीन आयामी बहुलक के रूप में होता है जिसे बैकलाइट कहा जाता है।

2.14 स्व-मूल्यांकन प्रश्न और अभ्यास

लघु-उत्तरीय प्रश्न

1. एक उदाहरण की मदद से बॉवुल्ट-ब्लैंक कमी को परिभाषित करें।
2. सिंथेटिक तरीकों से ओक्सो (oxo) प्रक्रिया को बताएं।
3. शर्करा के किण्वन द्वारा ग्लिसरॉल कैसे बनता है?
4. ग्लिसरॉल के भौतिक गुणों को बताएं।
5. कोल्बे-श्मिट प्रतिक्रिया की व्याख्या करें।
6. लेडरर-मानस प्रतिक्रिया का वर्णन करें।
7. फ्लोरेसिन के विभिन्न अनुप्रयोगों को सूचीबद्ध करें।
8. फिनोल और एल्कोहॉल के बीच समानता के रूपरेखा के बारे में बताएं।

दीर्घ-उत्तरीय प्रश्न

1. एल्केन्स से एल्कोहॉल के निर्माण की सामान्य विधि के बारे में बताएं।
2. विस्तार से बताएं कि ग्लिसरॉल वसा और तेलों से कैसे निर्मित होता है।
3. ग्लिसरॉल के उपयोग का बताएं।
4. विभिन्न प्रकार के फिनोल पर विस्तृत जानकारी दें।
5. उदाहरणों के साथ ओर्थो (Ortho) और पैरा (Para)-पुनर्व्यवस्था के बीच अंतर करें।
6. फ्राइडल-शिल्प एल्केलाइजेशन और एसाइलेशन अभिक्रियाओं की अवस्था को बताएं।

7. फिनोल और एल्कोहॉल के गुणों के बीच अंतर करें।
8. फिनोक्साइड आयन का अनुनाद स्थिरीकरण क्या है?

एल्कोहॉल और फिनोल

2.15 सहायक पाठ्य सामग्री

टिप्पणी

- Tewari, K. S. and N. K. Vishnoi. 2017. *A Textbook of Organic Chemistry*, 4th Edition. Noida (U.P.): Vikas Publishing House Pvt. Ltd.
- March, Jerry. 1992. *Advanced Organic Chemistry – Reactions, Mechanisms and Structure*, 4th Edition. New York: John Wiley & Sons.
- Sykes, P. 1986. *A Guide Book to Mechanisms in Organic Chemistry*, 6th Edition. Essex: Longmans Scientific & Technical.
- Mukherji, S.M. and S.P. Singh. 1984. *Reaction Mechanism in Organic Chemistry*, 3rd Edition. London: MacMillan.
- Finar, I. L. 2000. *Organic Chemistry*, Vol. I & II, 5th Edition. Singapore: Pearson Education Asia Pvt. Ltd.
- Pine, S.H., J.B. Hendrickson, D.J. Cram and G.S. Hammond. 1980. *Organic Chemistry*, 4th Edition. New York: McGraw-Hill Company.
- Mehta, P. and M. Mehta. 2005. *Organic Chemistry*. New Delhi: Prentice Hall of India.
- Kalsi, P.S. 2000. *Organic Reactions and Their Mechanisms*, 2nd Edition. New Delhi: New Age International Pvt. Ltd.

इकाई 3 एल्डिहाइड तथा कीटोन्स

इकाई की रूपरेखा

- 3.0 परिचय
- 3.1 उद्देश्य
- 3.2 कार्बोनिल समूह का नामकरण और संरचना
- 3.3 एल्डिहाइड और कीटोन्स का संश्लेषण
- 3.4 भौतिक गुण
- 3.5 एल्डिहाइड और कीटोन्स की रासायनिक अभिक्रियाएं
- 3.6 अपनी प्रगति जांचिए प्रश्नों के उत्तर
- 3.7 सारांश
- 3.8 मुख्य शब्दावली
- 3.9 स्व-मूल्यांकन प्रश्न एवं अभ्यास
- 3.10 सहायक पाठ्य सामग्री

टिप्पणी

3.0 परिचय

एल्डिहाइड एक यौगिक है जिसमें संरचना के साथ एक क्रियात्मक समूह होता है, CHO, जिसमें कार्बोनिल केंद्र (ऑक्सीजन के लिए एक कार्बन द्वि-बंध) होता है जिसमें कार्बन परमाणु भी हाइड्रोजन और एक R समूह से जुड़ा होता है, जो किसी भी सामान्य एल्काइल या उसके पक्ष में होता है। यह समूह बिना R-एल्डिहाइड समूह है, जिसे फॉर्मिल (formyl) समूह भी कहा जाता है। एल्डिहाइड कार्बनिक रसायन में सामान्य होता है, और इसमें कई सुगंध या एल्डिहाइड होते हैं। एल्डिहाइड शब्द लैटिन एल्कोहॉल डिहाइड्रोजेनेस (डिहाइड्रोजेनेटेड अल्कोहल) के संकुचन के रूप में जस्टस वॉन लेबिग द्वारा गढ़ा गया था। एल्डिहाइड में एक sp^2 - हाइब्रिड, प्लेनर कार्बन केंद्र होता है जो ऑक्सीजन के लिए एक दोहरे बंधन और हाइड्रोजन के लिए एक एकल बंधन से जुड़ा होता है। एसाइक्लिक एलिफैटिक एल्डिहाइड को एल्डिहाइड समूह वाली सबसे लंबी कार्बन शृंखला के व्युत्पन्न शब्द के रूप में नामित किया गया है। यह नाम मौलिक एल्केन-al के प्रत्यय-e को बदलकर बनाया गया है।

रसायन में कीटोन संरचना $RC(=O)R'$ क्रियात्मक समूह है, जहां R और R' कई प्रकार के विकल्प हो सकते हैं। कीटोन्स और एल्डिहाइड सरल यौगिक होते हैं जिनमें कार्बोनिल समूह होता है (एक कार्बन ऑक्सीजन का द्वि-बंध)। इन्हें “सरल” माना जाता है क्योंकि इनमें कार्बोक्जिलिक अम्ल के साथ सीधे तौर पर “OH या Cl” जैसे अभिक्रियाशील समूह नहीं जुड़े होते हैं। यहां कार्बोक्जिलिक अम्ल में $-COOH$ होता है। उद्योग और जीव विज्ञान में कई कीटोन्स ज्ञात हैं तथा बहुत से कीटोन्स का महत्व होता है। उदाहरण के लिए कई शर्करा (कीटोन्स) और औद्योगिक विलायक एसीटोन शामिल हैं, जो सबसे छोटा कीटोन होता है। कीटोन शब्द एसीटोन के लिए एक पुराना जर्मन शब्द एकेटोन से लिया गया है। IUPAC नामकरण के नियमों के अनुसार कीटोन्स के नाम से मौलिक अल्केन के प्रत्यय -ane को -anone में बदलकर नाम दिया गया है। कार्बोनिल समूह की स्थिति को सामान्य तौर पर एक संख्या से चिह्नित किया

जाता है। महत्वपूर्ण कीटोन्स के लिए सामान्य तौर पर परंपरागत अव्यवस्थित नाम का उपयोग किया जाता है जैसे एसीटोन तथा बेन्जोफेनोन।

टिप्पणी

इस इकाई में आप कार्बोनिल समूह के नामकरण, संरचना, एल्डिहाइड, कीटोन्स के संश्लेषण, इसके भौतिक गुणों, एल्डिहाइड, कीटोन्स की रासायनिक अभिक्रियाओं, एनोलिजेबल कीटोन्स का हलोजनीकरण तथा, α , β असंतृप्त एल्डिहाइड और कीटोन्स के परिचय के बारे में अध्ययन करेंगे।

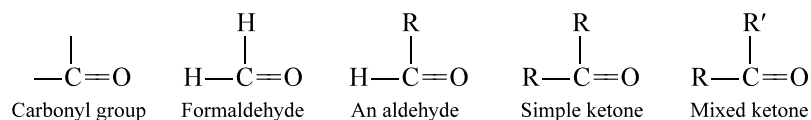
3.1 उद्देश्य

इस इकाई को पढ़ने के बाद आप—

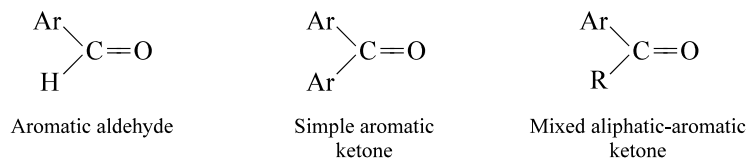
- कार्बोनिल समूह के नामकरण और संरचना की व्याख्या कर पायेंगे;
- एल्डिहाइड तथा कीटोन्स के संश्लेषण के विभिन्न प्रकारों पर विस्तृत वर्णन कर पायेंगे;
- एल्डिहाइड तथा कीटोन्स के भौतिक गुणों की रूपरेखा तैयार कर पायेंगे;
- एल्डिहाइड और कीटोन्स से जुड़ी विभिन्न रासायनिक अभिक्रियाओं को सूचीबद्ध कर पायेंगे;
- केवल एल्डिहाइड द्वारा दी गई अभिक्रियाओं को बता पाएंगे;
- केवल कीटोन्स द्वारा दिए गए प्रतिक्रियाओं का वर्णन कर पायेंगे;
- नोलिजेबल कीटोन्स के हलोजन को समझ पायेंगे।

3.2 कार्बोनिल समूह का नामकरण और संरचना

एल्डिहाइड और कीटोन्स अभिक्रियाशील कार्बनिक यौगिकों के एक महत्वपूर्ण वर्ग से संबंधित हैं। एलिफैटिक एल्डिहाइड और कीटोन्स का सामान्य सूत्र $C_n H_{2n} O$ है और एक ही क्रियात्मक समूह होते हैं, जो ($>C=O$) कार्बोनिल ग्रुप में है। एलिफैटिक एल्डिहाइड में कार्बोनिल समूह के कार्बन परमाणु की शेष दो संयोजकता हाइड्रोजन (फॉर्मैल्डिहाइड) या हाइड्रोजन परमाणु और एक एल्काइल समूह द्वारा संतुष्ट होते हैं, जबकि एलिफैटिक कीटोन्स में दो संयोजकता एक ही या अलग-अलग एल्किल समूह द्वारा संतुष्ट होते हैं। जब दो एल्काइल समूह समान होते हैं तो कीटोन को एक साधारण कीटोन के रूप में जाना जाता है, अन्यथा एक मिश्रित कीटोन।



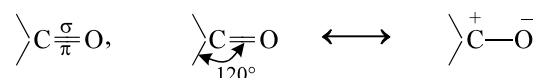
एल्डिहाइड और कीटोन्स में R और R' को ऐरोमैटिक समूह Ar द्वारा प्रतिस्थापित किया जाता है।



टिप्पणी

कार्बोनिल समूह

कार्बोनिल समूह का कार्बन परमाणु σ बंधनों द्वारा तीन अन्य परमाणुओं में शामिल हो जाता है। चूँकि sp^2 के बाद से कक्षीय बंधनों के निर्माण में शामिल होते हैं, ये परमाणु एक ही स्तर पर होते हैं और एक दूसरे से 120° दूर होते हैं। कार्बन परमाणु के अवशेष p कक्षीय ऑक्सीजन परमाणु के साथ अधिव्यापन करता है और एक π बंधन बनाता है। π इलेक्ट्रॉन है और कीटोन्स अधिक विद्युत ऑक्सीजन परमाणु की ओर खींचे जाते हैं। इसलिए बंधन प्रकृति में लगभग 40 से 50 प्रतिशत आयनिक है यह इन यौगिकों के उच्च हाइड्रोकार्बन्स की तुलना में संतोषजनक रूप से उच्च द्विध्रुवीय और उच्च क्वथनांक बिंदुओं की व्याख्या करता है। कार्बोनिल समूह को निम्नलिखित विहित संरचनाओं के अनुनाद संकर (Resonance Hybrid) के रूप में दर्शाया जा सकता है।



एल्डिहाइड के संदर्भ में कार्बोनिल समूह में एक हाइड्रोजन जुड़ा हुआ है। संरचना में यह अंतर एल्डिहाइड को बहुत आसानी से अम्ल के लिए ऑक्सीकरण योग्य बनाता है, जहां कीटोन्स के रूप में $>\text{C}=\text{O}$ समूह से जुड़े किसी भी हाइड्रोजन को कठिनाई के साथ ऑक्सीकरण नहीं किया जाता है। इसके अलावा एल्डिहाइड न्यूक्लियोफिलिक अतिरिक्त अभिक्रियाओं में कीटोन्स की तुलना में अधिक अभिक्रियाशील होते हैं।

नामकरण

एल्डिहाइड

एल्डिहाइड में क्रियात्मक समूह $-\text{CHO}$ होते हैं और सामान्य सूत्र $\text{R}-\text{CHO}$ होते हैं। एल्काइल मौलिक R को ऐरोमैटिक एल्डिहाइड के संदर्भ में ऐरोमैटिक मूलक Ar द्वारा प्रतिस्थापित किया जाता है।

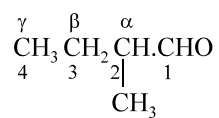
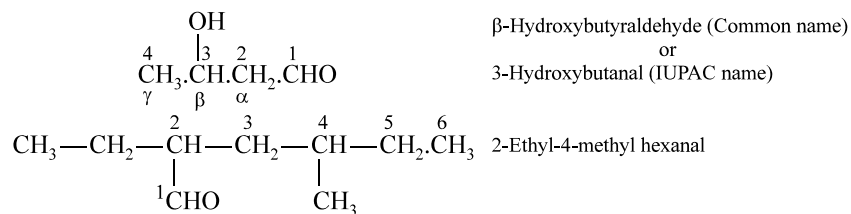
(i) **सामान्य प्रणाली** : सामान्य प्रणाली में एल्डिहाइड को सामान्य तौर पर अम्ल के संदर्भ में रखा जाता है, जो ऑक्सीकरण से उत्पन्न होते हैं। इस प्रकार जो एल्डिहाइड ऑक्सीकरण पर फार्मिक अम्ल देता है, उसे **फॉर्मैल्डिहाइड (Formaldehyde)** कहा जाता है, जो एसिटाल्डीहाइड के रूप में एसिटिक अम्ल, और बेंजोइक अम्ल देता है, उसे **बेंजाल्डिहाइड (Benzaldehyde)** कहा जाता है।

(ii) **IUPAC प्रणाली** : इस प्रणाली में एल्डिहाइड समूह वाली सबसे लंबी कार्बन शृंखला को मूल शृंखला के रूप में लिया जाता है। फिर इसी हाइड्रोकार्बन (कार्बन परमाणुओं की समान संख्या वाले) के नाम पर अंतिम $-e$ को $-al$ से बदल दिया जाता है। इस प्रकार,

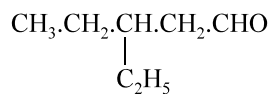
टिप्पणी

एल्डिहाइड सूत्र	अनुरूप अम्ल	सामान्य नाम	IUPAC नाम
H.CHO	H.COOH	फॉर्मलडिहाइड	मेथानल
CH ₃ .CHO	CH ₃ .COOH	एसीटैल्डिहाइड	एथानल
CH ₂ H ₅ .CHO	C ₂ H ₅ .COOH	प्रोपोनिहाइड	प्रोपेनल
C ₃ H ₇ .CHO	C ₃ H ₇ .COOH	ब्यूटिरल्हाइड	ब्यूटानल
C ₄ H ₉ .CHO	C ₄ H ₉ .COOH	वाल्डरहाइड	पेंटल

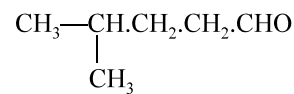
हालांकि जटिल अणुओं के नामकरण में पक्ष-शृंखला या प्रतिस्थापन की स्थिति को अंक या ग्रीक अक्षरों द्वारा मूल शृंखला के कार्बन परमाणुओं की संख्या द्वारा इंगित किया जाता है। यदि अंकन अंकों द्वारा किया जाता है, तो -CHO समूह के कार्बन परमाणु को 1 के रूप में गिना जाता है, अगला 2 के रूप में और इसी तरह यदि संख्या ग्रीक अक्षरों द्वारा की जाती है, तो एल्डिहाइड समूह से सटे कार्बन परमाणु को α , दूसरे को β , तथा उससे भी अधिक संख्याओं में बांटा जा सकता है। निम्नलिखित उदाहरण बिंदु को वर्णन करते हैं,



α-Methyl butyraldehyde
(2-Methyl butanal)



β-Ethyl valeraldehyde
(3-Ethyl pentanal)

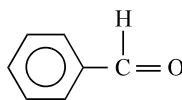


γ-Methyl valeraldehyde
or
Isocaproaldehyde
(4-Methyl pentanal)

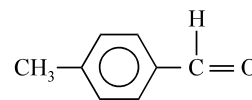
ऐरोमैटिक एल्डिहाइड नीचे दिए गए अनुसार नामित किया गया है:



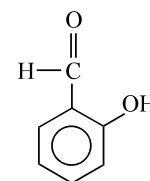
Phenyl acetaldehyde
(Phenyl ethanal)



Benzaldehyde



p-Tolualdehyde



o-Hydroxybenzaldehyde
or
Salicylaldehyde

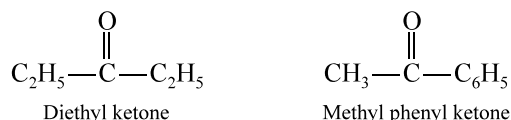
कीटोन्स

कीटोन्स वे यौगिक होते हैं, जिनमें एक कार्बोनिल समूह ($>C=O$) होता है, दो एल्काइल समूहों से जुड़े और सामान्य सूत्र $\begin{matrix} R' \\ | \\ C=O \\ | \\ R \end{matrix}$ है, जहाँ R और R' समान या भिन्न समूहों का प्रतिनिधित्व करते हैं और कार्बोनिल समूह को **केटोनिक समूह** कहा जाता है।

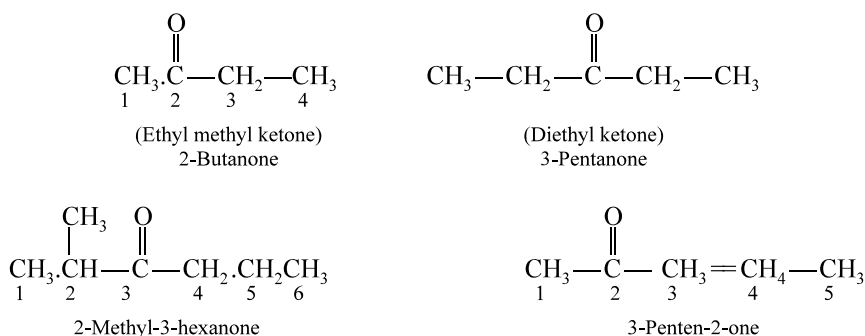


(i) सामान्य प्रणाली : इस प्रणाली के अनुसार कीटोन का नाम केटोनिक समूह से जुड़े एल्काइल या एरील समूहों के अनुसार रखा जाता है। सरल या सममित रूप से कीटोन्स के संदर्भ में उनका नाम **डायलकाइल (Dialkyl)** या **डायरिल (Diaryl)** कीटोन के रूप में रखा गया है।

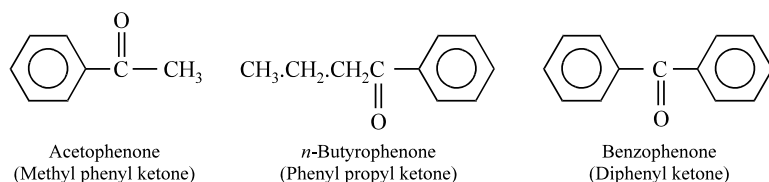
असमान या मिश्रित कीटोन का नाम दो एल्काइल समूहों एल्डिहाइड और कीटोन्स को केटोनिक समूह से अलग-अलग शब्दों (वर्णमाला के क्रम में) के रूप में रखा गया है और अंत में कीटोन शब्द को जोड़कर नाम दिया गया है।



(ii) IUPAC प्रणाली : IUPAC प्रणाली के अनुसार केटोनिक समूह वाली सबसे लंबी कार्बन शृंखला को मूल शृंखला के रूप में लिया जाता है। शृंखला के अनुरूप हाइड्रोकार्बन के नाम पर, अंतिम 'e' को प्रत्यय 'one' से बदल दिया जाता है। उदाहरण के लिए, लोकेंट (Locants) द्वारा केटोनिक समूह और पदार्थों की स्थिति को इंगित किया जाता है।



एक कीटोन जिसमें बेंजीन वलय कार्बोनिल समूह से जुड़ी होती है, इसका नाम **फिनोन (Phenone)** के रूप में होता है।



टिप्पणी

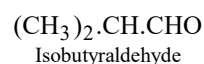
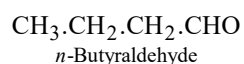
समावयवता

एल्डिहाइड

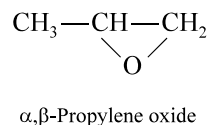
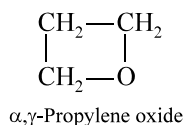
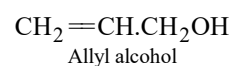
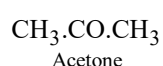
एल्डिहाइड शृंखला समावयवता को आपस में तथा कीटोन्स, चक्रीय ईथर और असंतृप्त अल्कोहल के साथ कार्यात्मक समावयवता दिखाते हैं।

टिप्पणी

(i) शृंखला समावयवता : आणविक सूत्र C_4H_8O दो शृंखला समावयवता का निरूपण करता है।

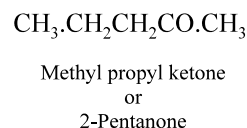
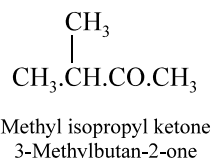


(ii) क्रियात्मक समावयवता : आणविक सूत्र C_3H_6O वाले एल्डिहाइड के क्रियात्मक समावयवता को व्याख्या करने के लिए दिए गए हैं।

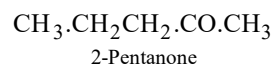
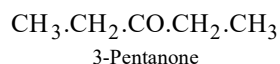


कीटोन्स

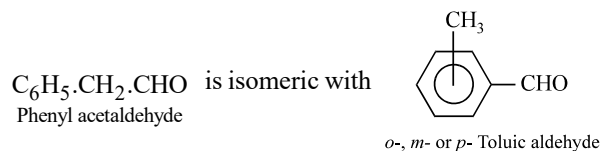
(i) शृंखला समावयवता : कीटोन्स शृंखला समावयवता दिखाते हैं।



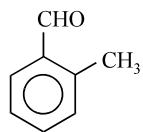
(ii) मध्यावयवता (Metamerism) : कार्बोनिल समूह मध्यवयव देने के लिए कार्बन शृंखला में विभिन्न स्थितियों में स्थित रह सकता है।



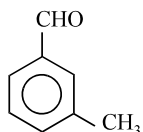
ऐरोमैटिक एल्डिहाइड तथा कीटोन्स भी समावयवता प्रदर्शित करते हैं लेकिन यह एलिफैटिक एल्डिहाइड और कीटोन्स से थोड़ी अलग होती है।



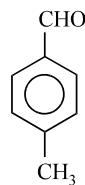
टोल्यूइक (Toluic) एल्डिहाइड में ही *o*, *m* और *p* समावयव होते हैं।



o-Toluic aldehyde



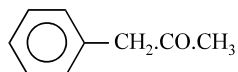
m-Toluic aldehyde



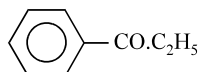
p-Toluic aldehyde

ऐरोमैटिक कीटोन्स में भी कार्यात्मक समावयवता पाई जाती हैं (केवल बेंजीनॉयड समावयवता पर विचार करने पर)।

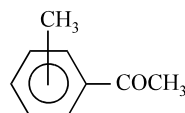
जैसे,



Phenyl acetone



Ethyl phenyl ketone



o-, m-, p-Methyl acetophenone

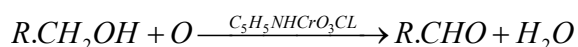
शृंखला समावयवता और मध्यावयवता के अलावा, कीटोन्स में भी कार्यात्मक समावयवता पायी जाती हैं। उदाहरण के लिए, सूत्र C_3H_6O एसीटोन के साथ चार और यौगिकों का निरूपण करता है। (एल्डिहाइड के कार्यात्मक समावयवता का संदर्भ लें।)

3.3 एल्डिहाइड और कीटोन्स का संश्लेषण

एल्डिहाइड और कीटोन्स को भी कई तरीकों से बनाया जा सकता है, जिनका वर्णन नीचे दिया गया है :

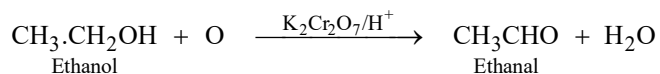
(1) एल्कोहॉल से :

(i) ऑक्सीकरण : अम्लीय पोटेशियम डाइक्रोमेट, मैंगनीज डाइआक्साइड, हिमांशियल एसिटिक अम्ल में क्रोमिक अनहाइड्राइड, पाइरिडाइनियम क्लोरोमेट ($C_5H_5NHCrO_3Cl$) आदि के साथ ऑक्सीकरण पर प्राथमिक एल्डिहाइड का उत्पादन।

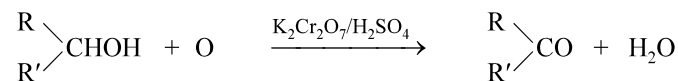


प्राथमिक एल्कोहॉल

एल्डिहाइड (एक कार्बनिक यौगिक)

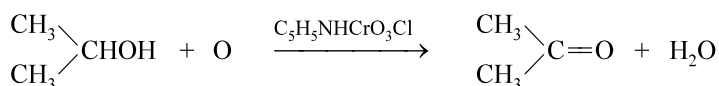


इसी तरह के जांच पर द्वितीयक एल्कोहॉल कीटोन देते हैं।



द्वितीयक एल्कोहॉल

केटोन



आइसोप्रोपिल एल्कोहॉल

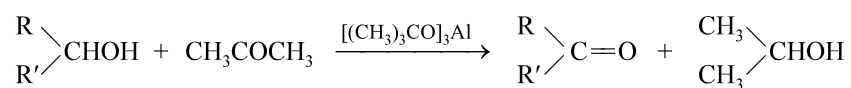
ऐसीटोन

टिप्पणी

प्राथमिक और द्वितीयक एल्कोहॉल में ऑक्सीकरण की जाती है जब उनके वाष्प को वायु में मिलाया जाता है, उत्प्रेरक को 250°C पर रखा जाता है। इस विधि से अच्छी मात्रा मिल जाती है।

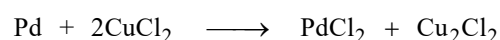
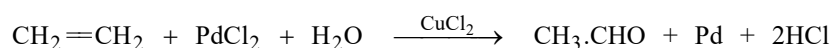
टिप्पणी

एसीटोन से भी अधिक मात्रा में अल्युमिनियम टर्ट-बटोक्साइड $[(CH_3)_3CO]_3Al$ का प्रयोग करके ओपनेउर ऑक्सीकरण (Oppenauer's Oxidation) के द्वारा कीटोन अच्छी मात्रा में उपलब्ध कराया जा सकता है।

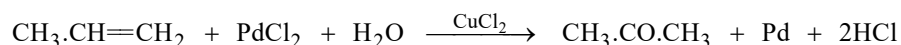


एल्डिहाइड एल्कोहॉल की तुलना में कम क्वथनांक होते हैं इसलिए उन्हें अभिक्रियाओं के मिश्रण से हटाया जाना चाहिए ताकि वे आगे अम्ल के लिए ऑक्सीकरण से बचने के लिए जल्द गठित न हो।

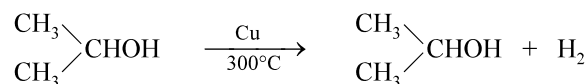
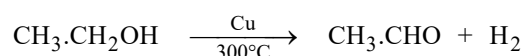
(ii) ओलेफिन का ऑक्सीकरण : मोनो और विघटित ओलेफिन को $CuCl_2$ (वेकर प्रोसेस) के साथ पैलेडियम क्लोराइड द्वारा एल्डीहाइड और कीटोन्स को ऑक्सीकृत किया जा सकता है। $CuCl_2$ का कार्य चक्र को फिर से जोड़ना है जो Pd (II) से Pd चरण तक अपचयित हो जाता है। इस विधि का उपयोग मुख्य रूप से एथिलीन से एसिटाल्डीहाइड बनाने के लिए किया जाता है। ऐसी ही स्थिति में प्रोपेन एसीटोन देता है। 1,1-द्विप्रतिस्थापित ओलेफिन कमजोर परिणाम देते हैं।



प्रोपेन एसीटोन देता है,

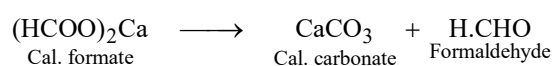


(iii) डीहाइड्रोजनीकरण : गरम कॉपर के ऊपर 300 डिग्री सेल्सियस पर गुजरने पर प्राथमिक और द्वितीयक एल्कोहॉल डीहाइड्रोजेनेटेड हो जाते हैं तथा क्रमशः एल्डिहाइड और कीटोन्स देते हैं।

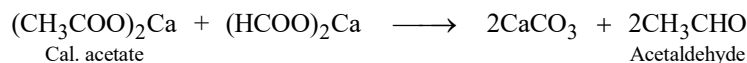
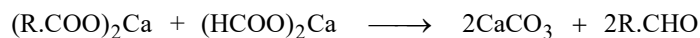


(2) वसीय अम्ल से :

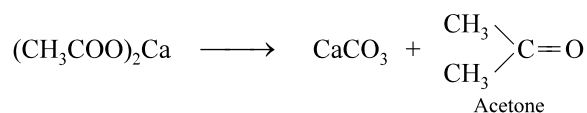
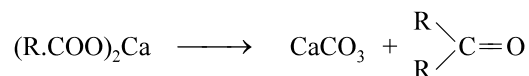
(i) कैल्शियम लवण का ताप अपघटन : जब कैल्शियम फॉर्मेट को अकेले ही गर्म किया जाता है, तब फॉर्मैल्डिहाइड निकल जाता है।



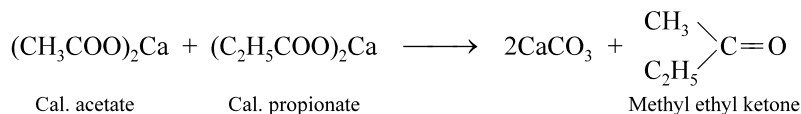
कैल्शियम फॉर्म के साथ एक वासीय अम्ल के कैल्शियम लवण को गर्म करके अन्य एल्डीहाइड प्राप्त किया जा सकता है। प्राप्त एल्डिहाइड वासीय अम्ल है।



हालांकि, जब एक वसा अम्ल (फार्मिक के अलावा) के कैल्शियम लवण को आसुत किया जाता है, तब कीटोन प्राप्त होता है।

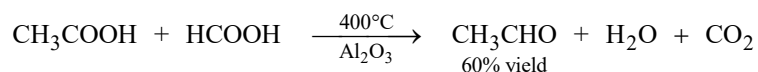
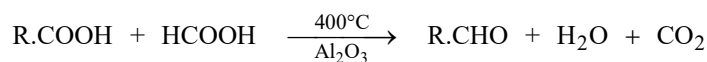


विभिन्न वसीय अम्लों में कैल्शियम के लवणों को मिलाकर एक मिश्रित कीटोन प्राप्त किया जा सकता है।



इस विधि से एल्डिहाइड और कीटोन्स का उत्पादन पक्ष अभिक्रियाओं के कारण बहुत कम होता है। कैल्शियम लवण के स्थान पर बेरियम, थोरियम अथवा मैंगनीज लवणों के उपयोग से सरल कीटोनों की प्राप्ति में वृद्धि की जा सकती है।

(ii) उत्प्रेरक अपघटन : वसा अम्ल के वाष्पों को फॉर्मिक अम्ल के साथ मिलाया जाता है, जब गर्म थोरिया (350 डिग्री सेल्सियस), एलुमिना (400 डिग्री सेल्सियस) या मैंगनीज ऑक्साइड के ऊपर से गुजरने पर एल्डीहाइड देते हैं।



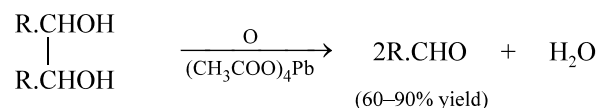
वसा अम्ल के वाष्प में एक समान परिस्थितियों में कीटोन पाया जाता है।



जब विभिन्न वसा अम्लों के वाष्पों का मिश्रण (फॉर्मिक को छोड़कर) का प्रयोग किया जाता है तो कीटोन्स को कम मात्रा में प्राप्त किया जाता है।

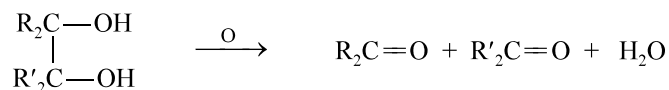
(3) ग्लाइकोल्स से : लेड टेट्रा एसीटेट या आवधिक अम्ल के साथ द्वितीयक ग्लाइकोल्स का ऑक्सीकरण एल्डिहाइड देता है।

टिप्पणी

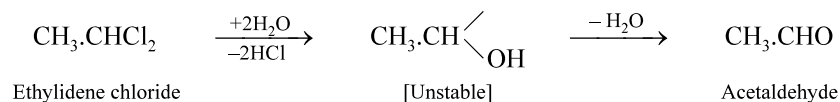


टिप्पणी

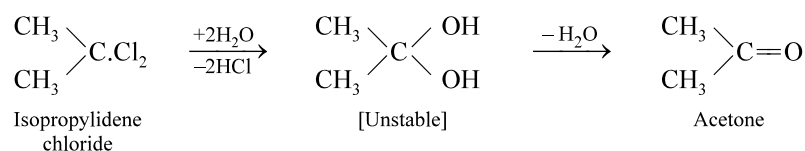
समान परिस्थितियों में तृतीयक ग्लाइकोल्स कीटोन्स देते हैं।



- (4) **डाइहैलाइड से** : डाइहैलाइड्स में जल अपघटन की शृंखला के अंत में एक ही कार्बन पर दो हैलोजन होते हैं। एक हल्के क्षार जैसे Ba(OH)₂ का उपयोग हाइड्रोलिसिस के लिए किया जा सकता है।

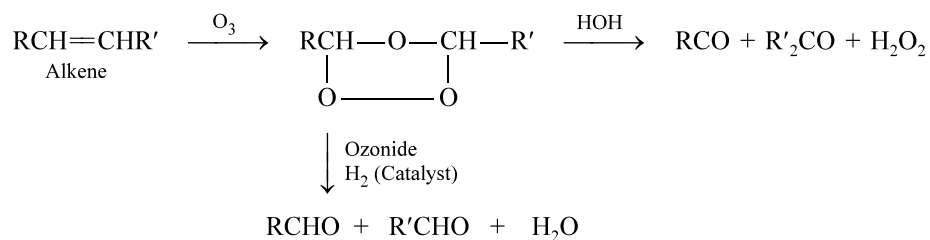


परंतु यदि दो हैलोजन परमाणु शृंखला के मध्य में कार्बन से जुड़े रहते हैं तो इससे कीटोन उत्पन्न होता है।

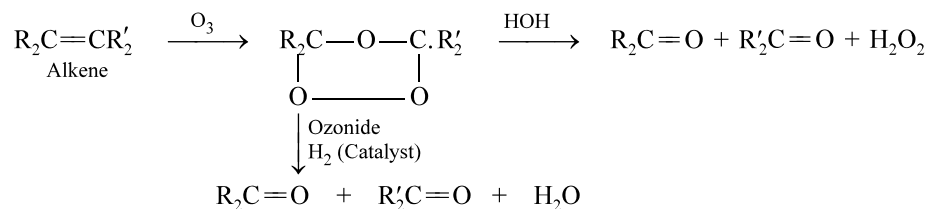


- (5) **एल्कीन्स से** :

- (i) **ओजोनलिसिस** : एल्कीन्स की जब ओजोन से क्रिया होती है तो ओजोनाइड्स प्राप्त होता है जो कि अनुवर्ती क्रिया से एल्डिहाइड तथा कीटोन्स देता है तथा यह एल्कीन की संरचना पर निर्भर करता है।

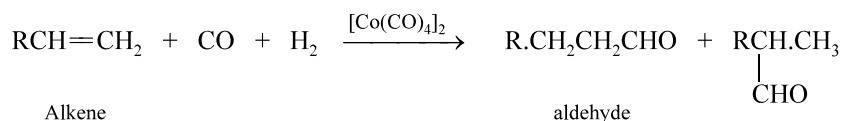


डायएकाइल प्रतिस्थापित एल्कीन्स से कीटोन्स प्राप्त होते हैं।



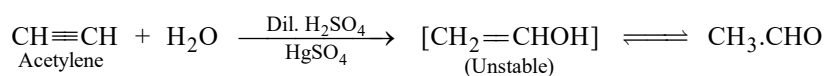
यदि एल्डिहाइड हाइड्रोलिसिस के द्वारा तैयार किया जाता है तो H₂O₂ विघटित करने के लिए कुछ जिंक कण मिलाया जाता है और एल्डिहाइड को अम्ल में ऑक्सीकरण से रोक दिया जाता है।

- (ii) **हाइड्रोफॉर्मलेशन:** जब उच्च दबाव लगभग $55 \times 10^4 \text{ N/m}^2$ के तहत 125 डिग्री पर गर्म डाइकोबाल्ट ऑक्टाकार्बोनील में एल्केन, कार्बन मोनोऑक्साइड और हाइड्रोजन का मिश्रण पारित किया जाता है, तो एल्डीहाइड्स का मिश्रण निर्मित होता है।

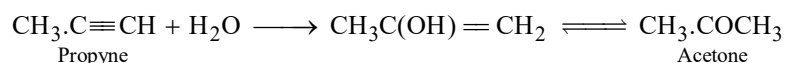


टिप्पणी

- (6) **एल्काइन्स से :** जब एसिटिलीन को गर्म तनु 40 प्रतिशत सल्फ्यूरिक अम्ल में पारित किया जाता है मर्क्यूरियस सल्फेट (उत्प्रेरक) युक्त, एसिटालडिहाइड प्राप्त किया जाता है।



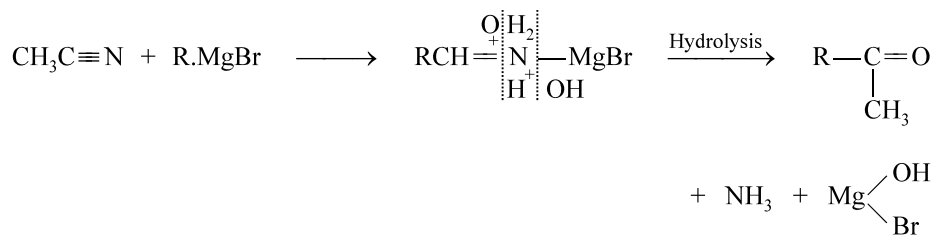
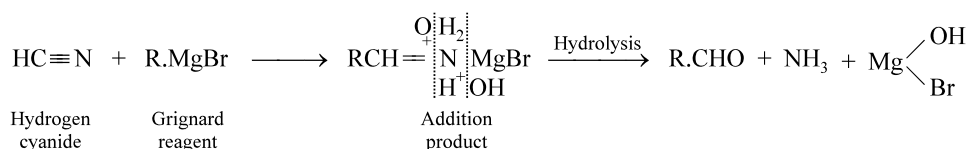
यदि एसिटिलीन के स्थान पर, इसके समरूपता का उपयोग उपरोक्त अभिक्रिया में किया जाता है, तो कीटोन का परिणाम देता है।



- (7) **ग्रिग्नार्ड से :**

(i) **ग्रिग्नार्ड अभिकर्मक और साइनाइड्स (Grignard Reagent and Cyanides)**

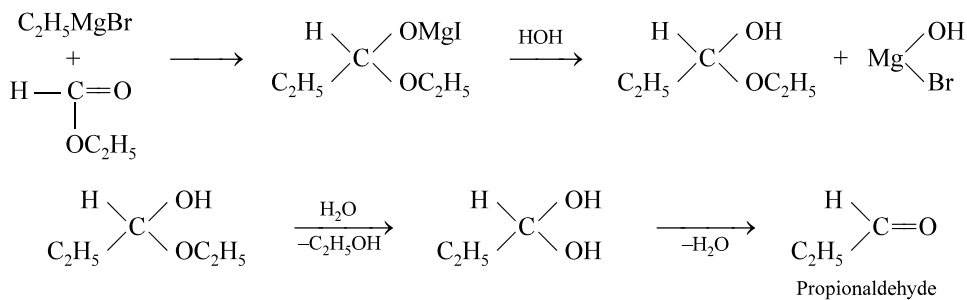
से : हाइड्रोजन साइनाइड या एल्काइल साइनाइड को ग्रिग्नार्ड अभिकर्मक के साथ अभिक्रिया एक अतिरिक्त उत्पाद बनाने के लिए किया जा सकता है, जब पानी के साथ हाइड्रोलाइजेड एक एल्डिहाइड या कीटोन देता है जैसा कि निम्न स्थिति हो सकता है।



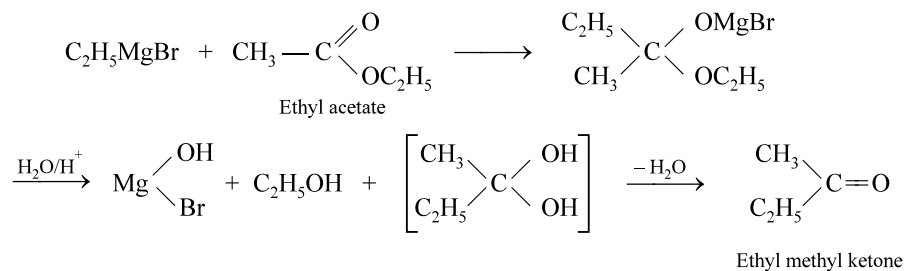
एल्डिहाइड में स्थित एल्काइल रेडिकल ग्रिग्नार्ड अभिकर्मक से आता है और कीटोन्स के मामले में ग्रिग्नार्ड अभिकर्मक द्वारा केवल एक ही मूल अनुक्रम दिया जाता है।

(ii) **ग्रिग्नार्ड अभिकर्मक और एस्टर द्वारा** : एक ग्रिग्नार्ड अभिकर्मक जो फार्मिक ईस्टर से अधिक होता है उसके अभिक्रया से एल्डिहाइड प्राप्त किया जा सकता है।

टिप्पणी

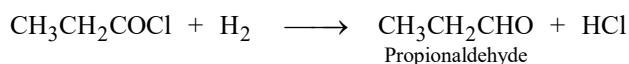
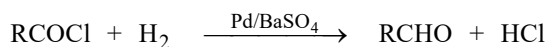


जब फार्मिक एस्टर के अलावा अन्य एस्टर का उपयोग किया जाता है तो कीटोन्स प्राप्त होते हैं।



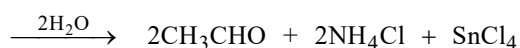
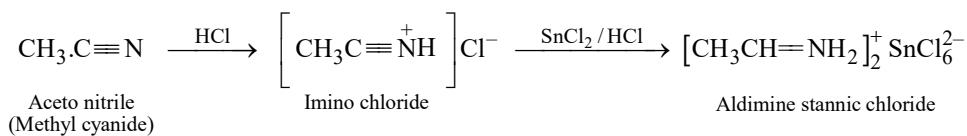
केवल एल्डीहाइड्स की निर्माण विधि

(8) **अम्ल क्लोराइड्स से** : जायलीन (Xylene) में हाइड्रोजन को उबालने के द्वारा बेरियम सल्फेट (थोड़ा कार्बनिक सल्फर यौगिक से जहरीला) की उपस्थिति में पैलेडियम उत्प्रेरक की उपस्थिति में कम करने पर अम्लक्लोराइड के अपचयन से एल्डिहाइड का उत्पादन होता है। (रोजेनमुंड अपचयन)



(9) **नाइट्रील्स से** :

(i) एल्डिहाइड्स को ईथर और स्टेनल क्लोराइड और हाइड्रोक्लोरिक अम्ल में घुले हुए नाइट्रिल का अपचयन करके तथा प्राप्त एल्डिमिन स्टेनिक क्लोराइड (स्टीफन विधि) में हाइड्रोलाइसिंग करके प्राप्त किया जा सकता है। (स्टीफन प्रतिक्रिया)।

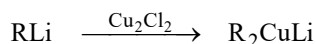


- (ii) एल्डिहाइड तब प्राप्त होता है जब लिथियम एल्यूमीनियम हाइड्राइड और इसके परिणामस्वरूप उत्पन्न उत्पाद हाइड्रोलाइज्ड के साथ एल्काइल साइनाइड को अपचयित किया जाता है।

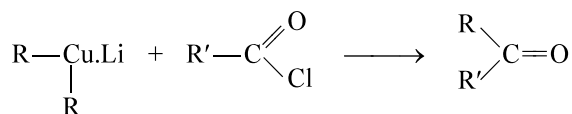


केवल कीटोन्स देने वाले तरीके

- (10) ऑर्गनोकॉपर के यौगिकों से : आर्गेनोल्किल लिथियम यौगिक जब लिथियम ऑर्गनोक्यूप्रेट से क्यूपरस हैलाइड (Cuprous Halide) के साथ अभिक्रिया किया जाता है।

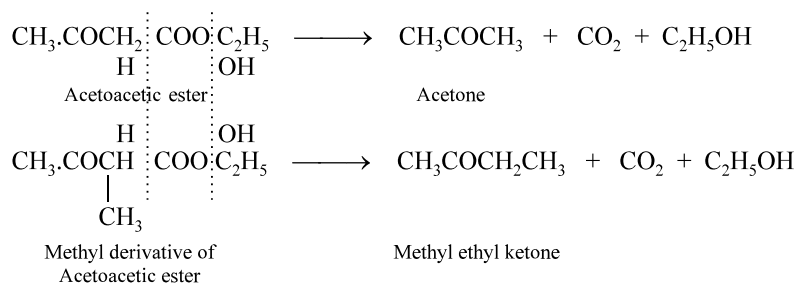


लिथियम ऑर्गनोक्यूप्रेट कीटोन्स उत्पन्न करने के लिए अम्ल क्लोराइड से अभिक्रिया करता है।

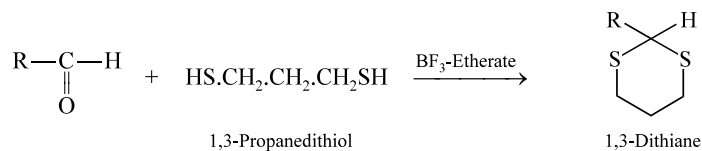


अम्ल क्लोराइड न्यूक्लियोफिलिक प्रतिस्थापन से गुजरता है, न्यूक्लियोफिलिक ऑर्गनोक्यूप्रेट का मूल क्षार समूह है।

- (11) एसिटोएसिटिक एस्टर द्वारा : कीटोन्स को एसिटोएसिटिक इस्टर या इसके एल्किल यौगिक के व्युत्पन्न कीटोन्स द्वारा तैयार किया जाता है जो पोटेशियम हाइड्रॉक्साइड के पतले जलीय या एल्कोहॉलिक घोल के साथ उबालकर तैयार होते हैं।



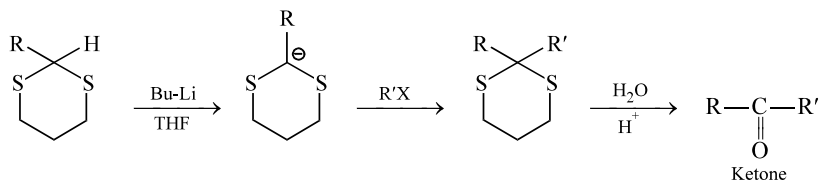
- (12) 1,3-डिथियन्स और एल्डीहाइड्स द्वारा कीटोन्स : एक एल्डिहाइड या इसकी एसिटल को 1,3-प्रोपेनडिथिओल के साथ पहले 1,3-डिथिएन के अभिक्रिया से एक एल्डिहाइड को एक कीटोन में परिवर्तित किया जा सकता है।



टिप्पणी

इस प्रकार 1,3-डिथियाने को THF में Bu-Li का उपयोग करके एक प्रोटॉन को निकालकर अलग-अलग कर दिया जाता है और अल्काइलेटेड 1,3-डिथियान को कीटोन में हाइड्रोलाइज किया जाता है।

टिप्पणी



3.4 भौतिक गुण

एल्डिहाइड शृंखला का प्रथम सदस्य फॉर्मलडिहाइड सामान्य तापमान पर एक गैस है। एल्डिहाइड शृंखला के अगले दस सदस्य रंगहीन वाष्पशील तरल पदार्थ हैं। 10 या 11 कार्बन अणुओं के निम्न कीटोन्स रंगहीन वाष्पशील अस्थिर तरल पदार्थ होते हैं। एल्डिहाइड के साथ ही कीटोन शृंखला में उच्च सदस्य ठोस होते हैं।

एक नियम के रूप में कीटोन्स में सुखद गंध होती है। निचले एल्डिहाइड में अप्रिय गंध होती है लेकिन आणविक भार में वृद्धि के साथ-साथ गंध भी फलित हो जाती है।

एल्डिहाइड और कीटोन शृंखला के निम्न सदस्य जल से मुक्त रूप से मिटाने योग्य होते हैं किंतु आणविक भार में वृद्धि के साथ घुलनशीलता तेजी से घट जाती है। पांच से अधिक कार्बन परमाणुओं वाला एक उच्चतर सदस्य, व्यावहारिक रूप से अघुलनशील होता है। हालांकि, ये ईथर और एल्कोहॉल जैसे कार्बनिक विलयन में स्वतंत्र रूप से घुलनशील हैं।

एल्डिहाइड और कीटोन्स दृढ़ता से ध्रुवीय यौगिक होते हैं, जिसके परिणामस्वरूप प्रशंसनीय अंतर-आणविक आकर्षण होता है। परिणाम यह होता है कि एल्डिहाइड और कीटोन्स में भी ऐसे ही आणविक भार के एल्कीन्स की तुलना में क्वथनांक बिंदु अधिक होते हैं। हालांकि इनमें कोई भी क्वथनांक उससे संबंधित एल्कोहॉल से काफी कम हैं क्योंकि -OH समूह का अभाव है और वे हाइड्रोजन बंधन (*cf.* एल्कोहॉल) द्वारा संबद्ध अणुओं के निर्माण को रोक देते हैं। आणविक भार (संदर्भ तालिका 3.1) में वृद्धि के साथ एल्डिहाइड और कीटोन्स का क्वथनांक बढ़ता है।

स्पेक्ट्रोस्कोपिक गुण

(i) **UV- दृश्य स्पेक्ट्रा** : संतृप्त एलिफेटिक एल्डिहाइड और कीटोन्स लगभग 280m μ पर λ_{max} दिखाते हुए निकट पराबैंगनी क्षेत्र में कमजोर अवशोषित होते हैं। यह कुछ हद तक एल्डिहाइड के लिए अधिक है। α - β असंतृप्त एल्डिहाइड हालांकि 240-260 m μ पर एक मजबूत बंधन होता है।

(ii) **IR स्पेक्ट्रा** : 1700cm $^{-1}$ के आसपास के क्षेत्र में $>C=O$ के कारण मजबूत बंधन दिखाई देता है। एलिफेटिक एल्डिहाइड उच्च आवृत्ति 1725cm $^{-1}$ पर एक बंधन होते हैं और 1325-1440 cm $^{-1}$ क्षेत्र में C-C बंधन प्रदर्शित होते हैं। इस क्षेत्र में 2665-2880 cm $^{-1}$ श्रेणी और C-H होता है। कार्बन-कार्बन के दोहरे बंधनों

का संयुग्मन 1675 cm^{-1} क्षेत्र में अवशोषण को बदलता है। C-H (CH_3CO) के कारण का विशिष्ट बंधन $1365-1355 \text{ cm}^{-1}$ होता है।

एल्डिहाइड तथा कीटोन्स

तालिका 3.1 एल्डिहाइड तथा कीटोन्स के भौतिक स्थिरांक

सूत्र	नाम	B.P. °C	M.P. °C	आपेक्षिक भार
एल्डिहाइड				
H.CHO	फार्मल्डिहाइड	-21	-92	0.815
CH ₃ .CHO	ऐसिटैलडिहाइड	21	-123	0.795
CH ₃ .CH ₂ .CHO	प्रोपानिएल्डिहाइड	49	-81	0.797
CH ₃ (CH ₂) ₂ .CHO	n-ब्यूटिरल्डेहाइड	75	-97	0.817
(CH ₃) ₂ CHCHO	आइसोब्यूटिराल्डेहाइड	64	-66	0.794
CH ₃ .(CH ₂) ₃ .CHO	n-पेंटेरल्डेहाइड	93	-51	0.819
CH ₃ (CH ₂) ₄ .CHO	n-हेक्सेक एल्डिहाइड	129	-56	0.834
CH ₂ =CH.CHO	एक्रिलिक एल्डिहाइड	53	-87	0.841
CH ₃ .CH=CH.CHO	क्रोटोनएल्डिहाइड	104	-69	0.858
कीटोन्स				
CH ₃ .CO.CH ₃	एसिटोन	56	-95	0.790
CH ₃ CO.C ₂ H ₅	मिथाइल एथिल कीटोन	80	-86	0.805
C ₂ H ₅ CO.C ₂ H ₅	डाएथिल कीटोन	102	-39	—
C ₂ H ₅ .CO.C ₃ H ₇	डाएथिल कीटोन	124	—	0.818
(CH ₃) ₃ C.COCH ₃	t-ब्यूटाइल मिथाइल कीटोन	106	-53	—
CH ₃ .CO.CH = CH ₂	मिथाइल विनाइल कीटोन	80	—	0.864
CH ₃ .CO.CH = C(CH ₃) ₂	मेसिटील ऑक्साइड	130	-53	0.865
CH ₃ CO.CH ₂ .COCH ₃	एसीटिल एसीटोन	138	-23	0.972
CH ₃ CO.COCH ₃	बिएसिटल	88	—	0.990

टिप्पणी

अपनी प्रगति जांचिए

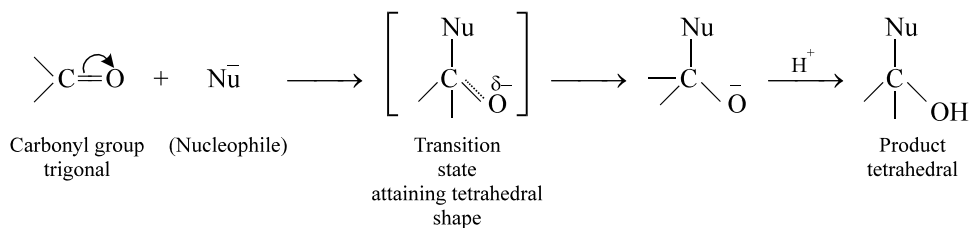
1. एल्डिहाइड को परिभाषित करें।
2. कीटोन्स क्या हैं?
3. डायरिल कीटोन्स पद को परिभाषित करें।

3.5 एल्डिहाइड और कीटोन्स की रासायनिक अभिक्रियाएं

कार्बोनिक समूह की अभिक्रियाशीलता : एल्डिहाइड और कीटोन्स की विशेषता एक कार्बोनिल समूह की उपस्थिति से होती है ($>\text{C}=\text{O}$) और इसलिए उनके रासायनिक व्यवहार में विशेष समानता दिखाई देती है। कार्बन ऑक्सीजन द्विबंध अत्यधिक

ध्रुवीयकरण है; कार्बन धनात्मक और ऑक्सीजन द्विध्रुवीय का ऋणात्मक अंत है इसलिए यह आशा करना तर्कसंगत है कि न्यूक्लियोफिलिक अभिकर्मक या क्षार कार्बोनिल ग्रुप पर इलेक्ट्रॉन की कमी वाले कार्बन पर धावा करेंगे, यह प्रक्रिया नीचे दी जा रही है :

टिप्पणी



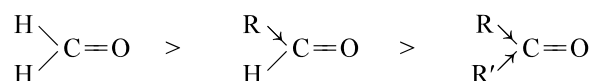
न्यूक्लियोफिलिक अभिकर्मक के दृष्टिकोण के अनुसार, भौतिक इलेक्ट्रॉनों को इलेक्ट्रोमोरिक विस्थापन द्वारा कार्बन π इलेक्ट्रॉन को आक्सीजन की ओर स्थानांतरित किया जाता है। न्यूक्लियोफाइल तब इस कार्बन से मिलकर एक ऋणायन पैदा करता है जो अंत उत्पाद देने के लिए एक प्रोटॉन या एक इलेक्ट्रोफाइल लेता है। *यह ध्यान देने की बात है कि कार्बन आक्सीजन के दोहरे बंधन के अतिरिक्त न्यूक्लियोफिल आक्रमण इलेक्ट्रोफिलिक आक्रमण से पहले होता है क्योंकि आयनों का उत्पन्न आक्रमण कटियोफिलिक आक्रमण से अधिक स्थायी होता है।*

एल्डिहाइड या कीटोन में कार्बन त्रिकोणीय होता है जो न्यूक्लियोफाइल के लगाव पर संक्रमण की स्थिति में टेट्राहेड्रल आकार प्राप्त करना शुरू कर देता है जो उत्पाद में पूर्ण हो जाता है।

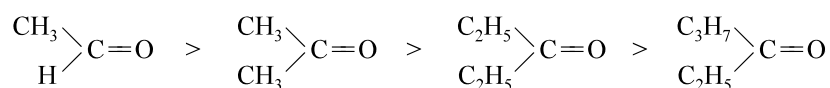
स्पष्ट है कि कार्बोनिल कार्बन पर इस चार्ज को बढ़ाने वाले सभी कारक कार्बोनिल समूह की अभिक्रिया में वृद्धि करेंगे।

इस प्रकार एल्डीहाइड्स में कार्बोनिल समूह कीटोन्स की तुलना में अधिक अभिक्रियाशील होगा क्योंकि कीटोन्स +I में दो क्षारीय कणों के कारण कार्बोनिल कार्बन में इलेक्ट्रॉन घनत्व अधिक से अधिक बढ़ जाएगा, जिससे एल्डीहाइड्स के मामले में कार्बोनिल समूह की अभिक्रियाशीलता कम हो जाएगी। जिसके पास केवल एक एल्काइल समूह है।

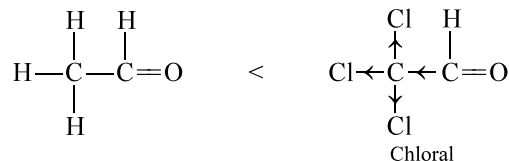
इसी कारण फॉर्मिलिहाइड किसी भी अन्य एल्डिहाइड की तुलना में अधिक अभिक्रियाशील होगा। अभिक्रियाशीलता का क्रम,



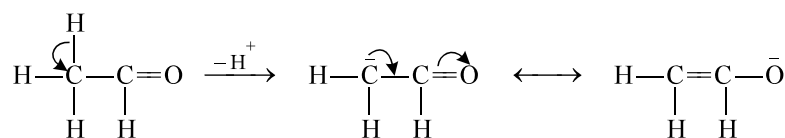
इसके अलावा कार्बोनिल कार्बन से जुड़े एल्किल समूहों के आकार जितना अधिक होता है, कार्बोनिल ग्रुप की अभिक्रिया (i) +1 बढ़ जाने के कारण प्रभाव कम होती है और (ii) कार्बोनिल समूह के आसपास के बड़े समूह धनात्मक रूप से चार्ज किए गए कार्बन (स्टेरिक बाधा) तक विवाद करने वाले अभिकर्मक में बाधा डालते हैं। निम्नलिखित चित्रण बिंदु स्पष्ट बनाता है।



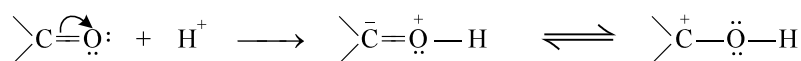
दूसरी तरफ, यदि एल्किल रेडिकल के हाइड्रोजन का प्रतिस्थापन, विशेष रूप से α -कार्बन के प्रतिस्थापन का स्थान एक समुदाय द्वारा दिया जाता है जिससे एक मजबूत-I प्रभाव होता है। हैलोजन जैसी अभिक्रिया ही कार्बोनिल समूह की अभिक्रिया बढ़ जाती है।



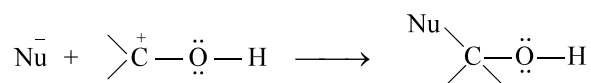
α -कार्बन से जुड़े हाइड्रोजन परमाणु अभिक्रियाशील होते हैं क्योंकि कार्बन बनाने पर इसका परिणाम होता है जो अनुनाद स्थिर रहता है मजबूत प्रोटॉन को स्वीकार करने वाले इस विमोचन में मदद मिलती है।



न्यूक्लियोफिलिक जोड़ को भी अम्ल के माध्यम से उत्प्रेरित किया जा सकता है। पहले चरण में प्रोटॉनेटेड कार्बोनिल समूह का निर्माण प्रोटोन अम्ल द्वारा होता है।



न्यूक्लियोफिल इसके बाद कार्बोनिल समूह के सकारात्मक कार्बन पर आक्रमण करता है।



एल्लिहाइड और कीटोन्स में सामान्य अभिक्रियाएं

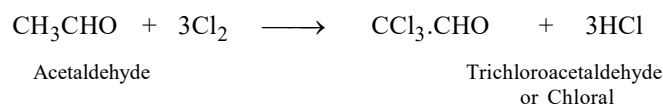
- (1) एल्किल समूह की अभिक्रियाएं
- (2) कार्बोनिल समूह की अभिक्रियाएं
 - (i) न्यूक्लियोफिलिक अतिरिक्त अभिक्रियाएं
 - (ii) अन्य परमाणुओं या समूहों द्वारा कार्बोनिल ऑक्सीजन के प्रतिस्थापन
- (3) संक्षेपण अभिक्रियाएं।

(1) एल्काइल समूह की अभिक्रियाएं

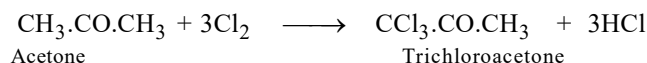
- (i) **हैलोजनीकरण** : एल्लिहाइड में हाइड्रोजन परमाणुओं का स्थान अल्केन्स की अपेक्षा अधिक आसानी से लिया जा सकता है।

इस प्रकार आद्र क्लोरीन या ब्रोमीन एसीटैल्लिहाइड से सामान्य ताप पर त्रिहलोजन व्युत्पन्न का निर्माण होता है। कीटोन्स को भी इसी प्रकार के विकल्प से गुजरना पड़ता है।

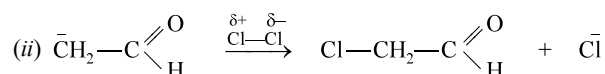
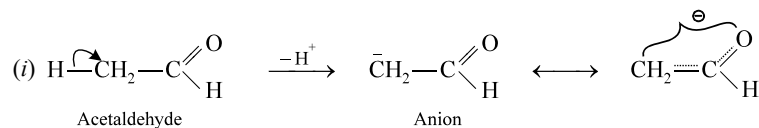
टिप्पणी



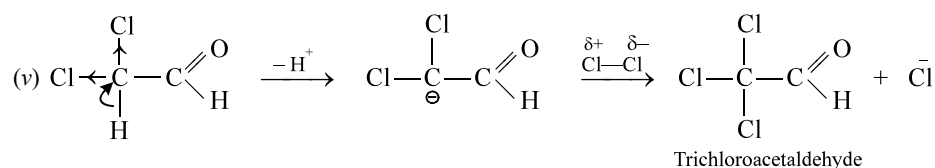
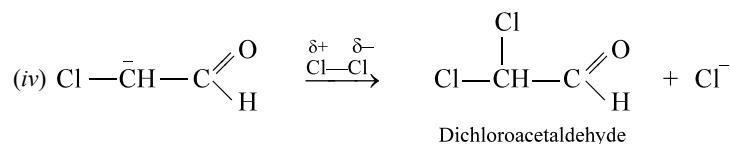
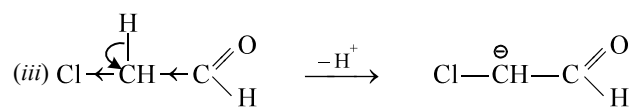
टिप्पणी



क्रियाविधि:



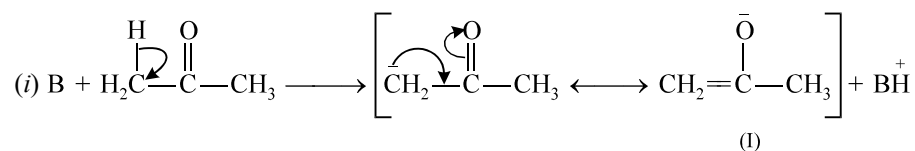
चरण (i) एक धीमी गति से कदम है, लेकिन चरण (ii) एक तेज कदम है। प्रोटॉन का अपवर्तन और हैलोजन को जोड़ना आगे जारी है,



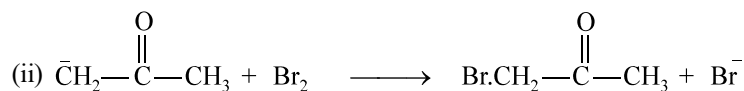
क्षार की उपस्थिति में अभिक्रिया की सुविधा होती है जो प्रोटॉन के पृथक्करण को आसान बनाती है।

एनोलिजेबल कीटोन्स का हैलोजनीकरण

अब यह ज्ञात है कि दोनों, अम्ल और क्षार किटोन के हैलोजन को उत्प्रेरित करते हैं। ह्यूजेस और इंगोल्ड ने प्रस्ताव दिया था कि क्षार उत्प्रेरित हैलोजन आय को पहले धीमे दर निर्धारण कदम में एक एनोलेट आयन (I) के गठन के माध्यम से करता है। एनोलेट आयन का गठन काफी हद तक एल्काइल समूहों के आगमनात्मक प्रभावों द्वारा नियंत्रित किया जाता है। इस प्रकार एसीटोन का उदाहरण लेते हुए क्षार उत्प्रेरित हैलोजन में होंगे।

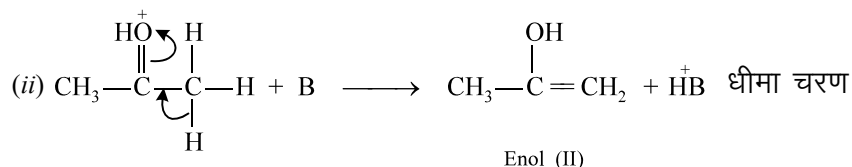
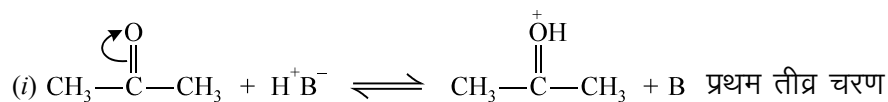


दूसरे तेज-गति से कदम ब्रोमीन में उसपर ब्रोमोटोन उत्पन्न होने की अभिक्रिया मिलती है।

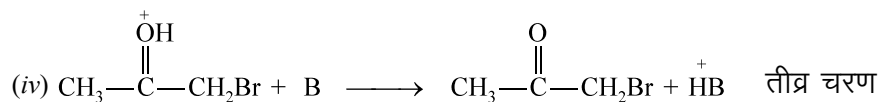
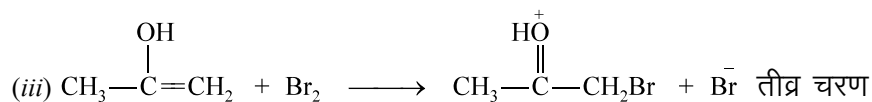


अभिक्रिया के काइनेटिक्स के अध्ययन से पता चला कि अभिक्रिया कीटोन और क्षार की सांद्रता पर निर्भर थी और ब्रोमीन की सांद्रता से स्वतंत्र थी। अम्ल उत्प्रेरित अभिक्रिया में भी संलयन होता है। पहले चरण में तेजी से प्रतिवर्ती प्रोटॉन की उत्पत्ति होती है, इसके बाद एनोल (II) बनाने के लिए α -हाइड्रोजन की धीमी हानि होती है।

टिप्पणी

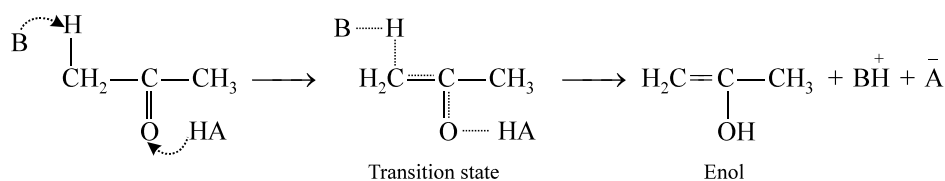


फिर ब्रोमेटोन बनाने के लिए ब्रोमिन से संपर्क करें।



इस स्थिति में भी अभिक्रिया केवल ऐसीटोन और अम्ल के सांद्रण पर निर्भर करती है और ब्रोमीन की सांद्रता से स्वतंत्र होती है।

इस बात के भी प्रमाण मिलते हैं कि सामूहिक क्रियाविधि द्वारा अभिक्रिया की जाती है। स्वाइन (1950) ने दिखाया कि अम्ल उत्प्रेरित अभिक्रिया के मामले में एनोलिजेशन टर्मोलेक्यूलर है और यह एमोंस *et al* (1956) से पुष्टि की गई है। ठोस तंत्र में ऐसीटोन (कीटोन) अणु पर एक साथ दो स्थानों पर अभिक्रिया किया जाता है और एक्स-कार्बन से एक प्रोटॉन के एक साथ हटाने और कार्बोनिल ऑक्सीजन में एक प्रोटॉन को जोड़ने के साथ ऐसीटोन का संचय होता है।



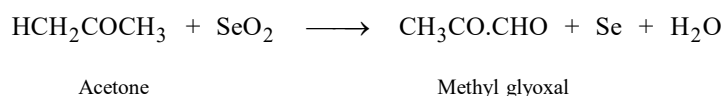
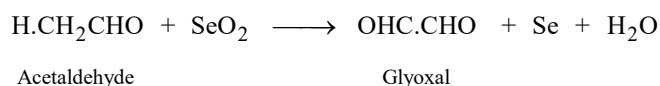
इस तंत्र में विलायक पानी के अणुओं को शामिल किया गया माना जाता है, एक प्रोटॉन दाता के रूप में कार्य करता है और दूसरा एक प्रोटॉन स्वीकर्ता के रूप में कार्य करता है।

दोनों में, अम्ल और क्षार उत्प्रेरित हैलोजन, मोनोब्रोमोऐसेटोन का गठन होता है जिसमें केटोनिक संरचना को बहाल किया जाता है। अभिक्रिया आगे बढ़ने से पुनरावृत्ति होती है और इस प्रकार डि (Di) और ट्राइब्रोमोऐसेटोन (Tribromoacetone) बनते हैं। अम्ल

टिप्पणी

उत्प्रेरित अभिक्रिया के मामले में डि (Di) और ट्राइब्रोमोसेटोन को अलग कर दिया गया है। क्षार उत्प्रेरित अभिक्रिया में दूसरी और तीसरी ब्रोमीन परमाणु की शुरुआत पहले की तुलना में कम तेजी से होती है। अम्ल उत्प्रेरित अभिक्रिया के संदर्भ में डि (Di) और ट्राइब्रोमोसेटोन को अलग कर दिया गया है। आधार उत्प्रेरित अभिक्रिया में दूसरी और तीसरी ब्रोमीन परमाणु की शुरुआत पहले की तुलना में कम तेजी से होती है।

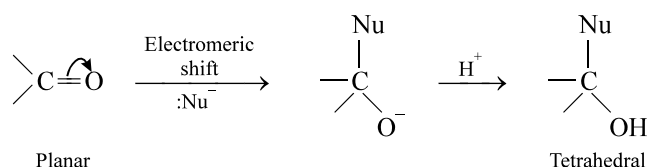
(ii) सेलेनियम ऑक्साइड द्वारा ऑक्सीकरण : सेलेनियम डाइऑक्साइड कमरे के तापमान पर एल्डिहाइड और किटोन का ऑक्सीकरण करता है। मिथाइलिन समूह को कार्बोनिल समूह में ऑक्सीकृत किया जाता है।



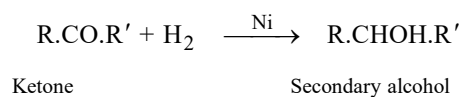
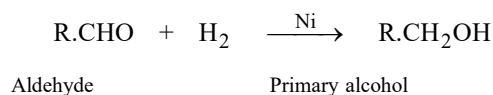
व्यवहार में उपयोग किए जाने वाले अभिकर्मक सेलेनस अम्ल होता है और एसिटिक अम्ल में अभिक्रिया की जाती है।

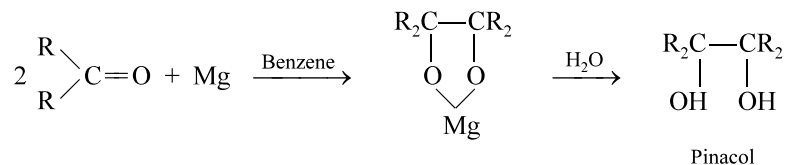
(2) कार्बोनिल समूह की अभिक्रियाएँ

(I) योग अभिक्रियाएँ : कार्बोनिल कार्बन ऑक्सीजन के sp^2 संकरण के कारण, हाइड्रोजन और कार्बन परमाणु के कार्बन परमाणु कार्बोनिल-कार्बन के साथ जुड़े हैं उसी सतह में और उस पर लंबवत सतह में वही π इलेक्ट्रॉन एकत्रित है। ऑक्सीजन परमाणु के इलेक्ट्रॉन को आकर्षित करने की वजह से कार्बोनिल-कार्बन इलेक्ट्रॉन की कमी हो जाती है और न्यूक्लियोफाइल द्वारा अभिक्रिया किया जाता है। तलीय विन्यास टेट्राहेड्रल में परिवर्तन हो जाता है।



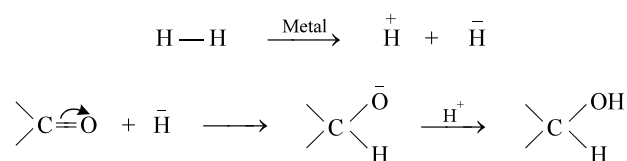
(i) हाइड्रोजन का योग (अपचयन) : Pt, Pd या Ni एल्डिहाइड जैसे धातु की उपस्थिति में उत्प्रेरक अपचयन पर प्राथमिक एल्कोहॉल बनते हैं जबकि कीटोनज द्वितीयक एल्कोहॉल बनाते हैं। हालांकि मैग्नीशियम के मिश्रण में कीटोन्स पिनैकोल्स बनाती हैं।





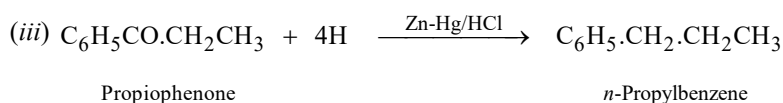
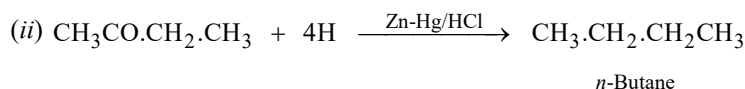
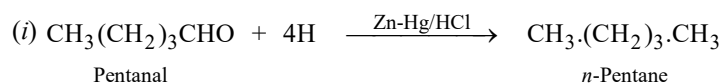
टिप्पणी

क्रियाविधि : धातु का कार्य संभवतः हाइड्राइड आयनों का उत्पादन करना है, जो कार्बोनिक कार्बन परमाणु को जोड़ता है।

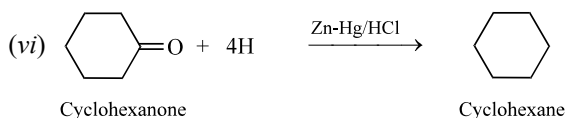
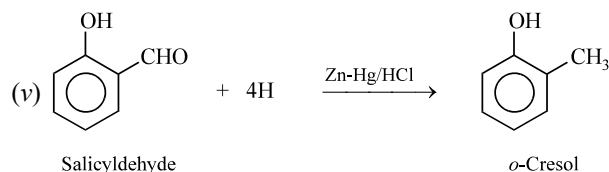
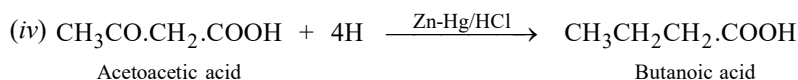


एल्कोहॉल की मात्रा को जटिल धातु एल्डिहाइड और कीटोन्स हाइड्राइड्स जैसे LiAlH_4 , LiBH_4 , NaBH_4 या Zn -एसिटिक अम्ल, सोडियम और जल, सोडियम और एल्कोहॉल, जिंक और एल्कोहलिक सोडियम हाइड्रोक्साइड या अल्युमिनियम आइसोप्रोक्साइड के साथ भी लाया जा सकता है।

क्लेमेन्सन का अपचयन (Clemmensen's Reduction) : एल्डिहाइड को कम करने के लिए कार्बोनिल मिश्रित मिश्रण को सांद्रित हाइड्रोक्लोरिक अम्ल के साथ पुनः मिश्रित करके भी लाया जा सकता है। इसे क्लेमेन्सन का अपचयन कहते हैं।

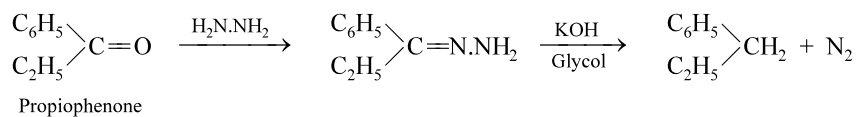


β -कीटो अम्ल, फेनोलिक एल्डिहाइड तथा चक्रीय कीटोन्स के लिए भी इस विधि का प्रयोग किया जा सकता है।



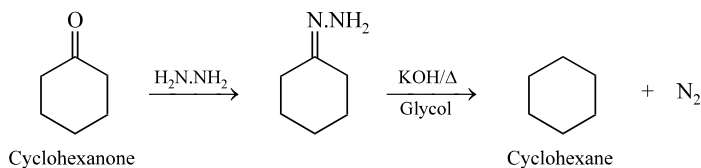
हालांकि, कुछ प्रकार के एल्डिहाइड और कीटोन्स सामान्य उत्पाद नहीं देते हैं, उदाहरण के लिए, α -हाइड्रॉक्सी कीटोन्स कीटोन या ओलेफिन और 1,3-डाइकीटोन उपज देते हैं, जो मोनो-कीटोन्स उत्पन्न करने के लिए पुनर्व्यवस्था से गुजरते हैं।

इस विधि को बड़े पैमाने पर कपूर, कोलेस्ट्रॉल आदि के सिंथेटिक कार्बनिक रसायन में प्रयोग किया गया है, अब अपचयन के कुछ उदाहरणों का पालन करते हैं।



Propiophenone

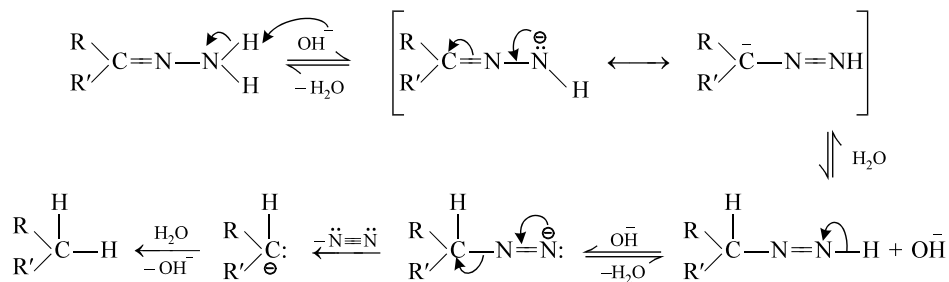
प्रोपीफेनोन



Cyclohexanone

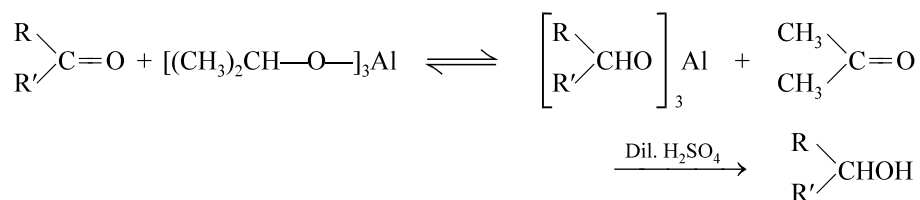
Cyclohexane

क्रियाविधि : पहले चरण में क्षार एक प्रोटॉन को प्रतिस्थापित है जिसके बाद कार्बन का पुर्नसंयोजन होता है। कार्बोनियन के एक अन्य विस्फोट और औपचारिक के बाद अंतिम उत्पाद प्राप्त होता है।



यह विधि अन्य समूह को अप्रभावित करने वाले कार्बोनिल समूह का अपचयन करने के लिए विशिष्ट है लेकिन $\alpha\beta$. असंतृप्त कीटोन्स के लिए उपयुक्त नहीं है।

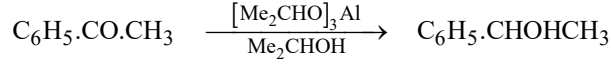
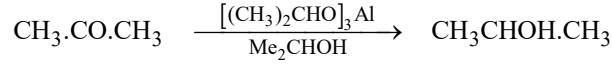
मीरविन-पोनडॉर्फ-वर्ले अपचयन (Meerwein-Ponndorff-Verley Reduction) : एल्यूमीनियम आइसोप्रोपॉक्साइड द्वारा कार्बोनिल समूह यौगिकों के अपचयन को संबंधित एल्कोहॉल तक ले जाया जा सकता है। इस अपचयन को मेरिविन-पोनडॉर्फ-वर्ले अपचयन के रूप में जाना जाता है। आइसोप्रोपिल एल्कोहॉल में एल्यूमीनियम आइसोप्रोपॉक्साइड के साथ कार्बोनिल यौगिक अभिक्रिया गर्म करके की जाती है। धीमी गति से आसवन द्वारा गठित एसीटोन को हटाने के लिए अभिक्रिया को आगे की दिशा में भेजा जाता है।



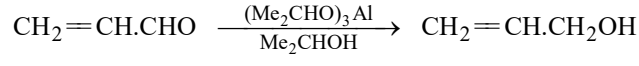
यह विधि उन कार्बोनिल यौगिकों के लिए उपयोगी है जिनमें कुछ अन्य खंडनीय क्रियात्मक समूह होता है क्योंकि अभिकर्मक कार्बोनिल समूह के लिए विशिष्ट होता है। नीचे कुछ उदाहरण दिए गए हैं।

टिप्पणी

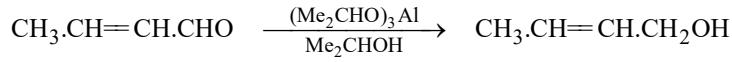
(1) एलिफेटिक और ऐरोमैटिक कीटोन्स का अपचयन :

 α -फिनाइल इथाइल एल्कोहॉल

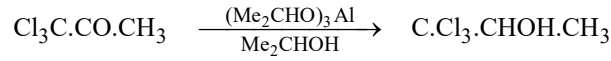
टिप्पणी

(2) $\alpha\beta$ असंतृप्त एल्डिहाइड का अपचयन :

एलिल एल्कोहॉल

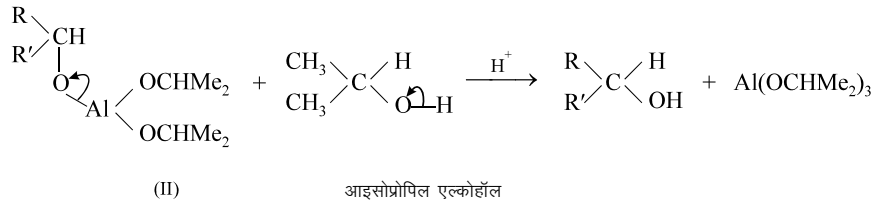
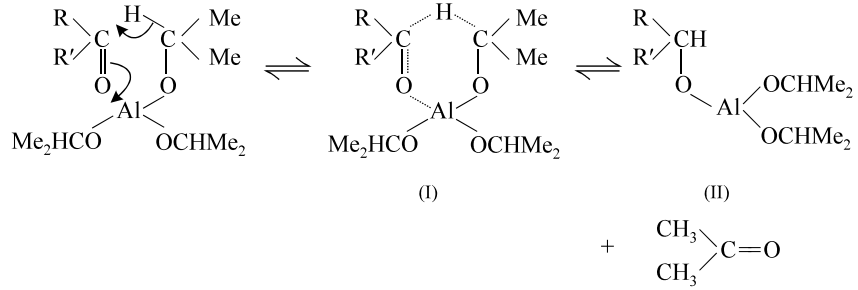


क्रोटाएल एल्कोहॉल

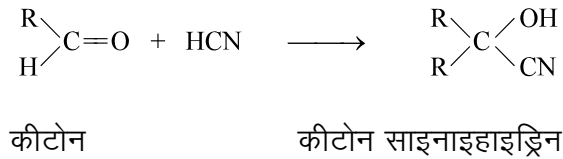
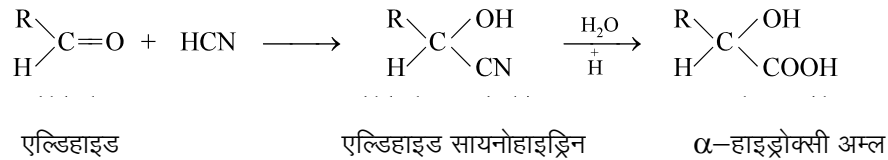
(3) α -हैलोजेनेटेड कीटोन्स का अपचयन :

3,3,3-ट्राइक्लोरोप्रोपेनॉल-2

क्रियाविधि : यह माना जाता है कि एल्यूमीनियम आइसोप्रोप्रोक्साइड से कार्बोनिल यौगिक में हाइड्राइड आयन स्थानांतरण द्वारा कमी होती है जिसके परिणामस्वरूप अभिक्रिया निम्न पदों के अनुसार होती है।

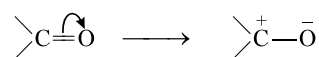


(ii) **हाइड्रोजन साइनाइड का जोड़ :** जब सोडियम साइनाइड और सल्फ्यूरिक अम्ल को पतला करके अपकृत किया जाता है तो कार्बोनिल समूह हाइड्रोजन सायनाइड को जोड़ता है और साइनोहाइड्रिन बनाता है। सायनोहाइड्रिन्स अच्छे सिंथेटिक अभिकर्मक हैं और इन्हें हाइड्रोक्सी और अमीनो अम्ल (स्ट्रेकर का संश्लेषण) में परिवर्तित किया जा सकता है।

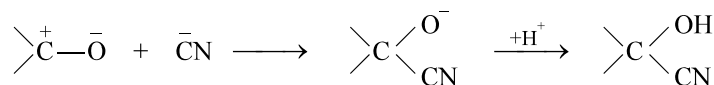


टिप्पणी

क्रियाविधि : अभिक्रिया करने वाले न्यूक्लियोफिल या नाभिकस्नेही CN^- के दृष्टिकोण के अनुसार कार्बोनिल ग्रुप में इलेक्ट्रोमेरिक परिवर्तन होते हैं, जो निम्नानुसार हैं:

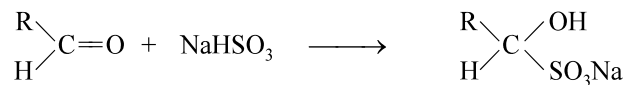


अब CN^- कार्बोकेशन कार्बन पर क्रिया करता है और फिर अगले चरण में प्रोटॉन ऋणात्मक आवेष्टित ऑक्सीजन परमाणु पर प्रतिक्रिया करता है।



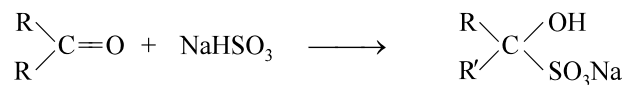
सभी एल्डीहाइड्स सायनोहाइड्रिन्स बनाते हैं, लेकिन कीटोन के बीच केवल एसीटोन, ब्यूटेनोन, पेंटानोन-3 और पिनैकॉलोन ही अभिक्रिया करते हैं।

(iii) सोडियम बाइसल्फाइट का योग : जब सोडियम बाइसल्फाइट के संतृप्त घोल (40%) के साथ एल्डिहाइड या कीटोन्स को मिलाया जाता है, तो क्रिस्टलीय सोडियम बाइसल्फाइट व्युत्पन्न होते हैं:



एल्डिहाइड

एल्डिहाइड सोडियम बाइसल्फाइट



कीटोन

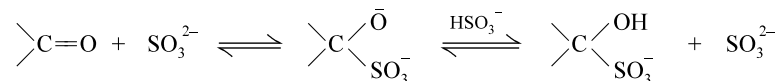
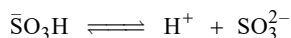
कीटोन सोडियम बाइसल्फाइट

सभी कीटोन्स इस अभिक्रिया से नहीं गुजरते हैं। केवल कीटोन्स ही क्रिस्टलीय यौगिक उत्पन्न करते हैं जिनमें कम से कम एक मिथाइल समूह कार्बोनिल समूह से जुड़ा होता है। R के आकार में वृद्धि भी अभिक्रिया में बाधा उत्पन्न करती है जिसके परिणामस्वरूप कमजोर मात्रा होती है।

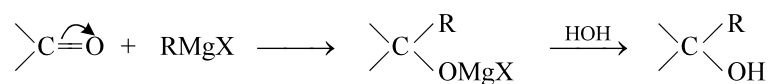
तनु अम्ल या सोडियम कार्बोनेट के साथ बाइसल्फाइट गर्म करने पर मूल एल्डिहाइड या कीटोन पुनर्जीवित होता है। इसलिए इस अभिक्रिया का उपयोग एल्डिहाइड्स और कीटोन्स के पृथक्करण और शोधन में किया जाता है।

क्रियाविधि : क्रियाविधि की अभिक्रिया अच्छी तरह से स्थापित नहीं है। हालाँकि, 1958 में हिंसेलवुड और अन्य लोगों ने अध्ययन करके निम्नलिखित क्रियाविधि को आगे बढ़ाया।

टिप्पणी

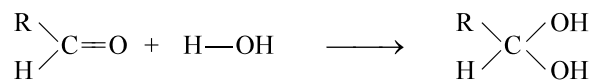


(iv) **ग्रिग्नार्ड के अभिकर्मक का योग :** कार्बोनिल समूह ग्रिग्नार्ड अभिकर्मक पर जुड़ जाता है और हाइड्रोलिसिस पर अतिरिक्त उत्पाद एल्कोहॉल का उत्पादन करता है। उदाहरण के लिए, फार्मलाडेहाइड प्राथमिक एल्कोहॉल देता है, अन्य एल्डीहाइड्स द्वितीयक एल्कोहॉल बनाते हैं, जबकि कीटोन्स तृतीयक एल्कोहॉल (भाग 26.3) बनाते हैं।

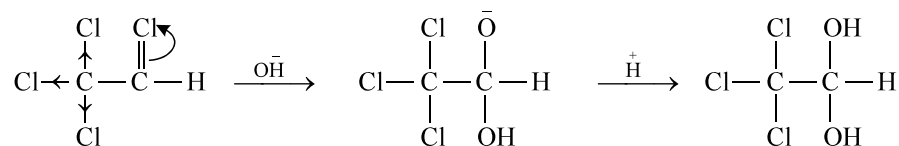


एल्कोहॉल

(v) **जल का योग :** पानी के अणु के सीधे प्रतिक्रिया से एल्डिहाइड्स का जलयोजन हो सकता है, लेकिन कीटोन्स के संदर्भ में अम्ल या क्षार उत्प्रेरक की आवश्यकता होती है क्योंकि कार्बोनिल-कार्बन कम इलेक्ट्रॉन की कमी है।



हालाँकि, ये हाइड्रेट्स सामान्य तौर पर कम स्थिर होते हैं और इन्हें अलग नहीं किया जा सकता है, उन संदर्भ को छोड़कर जिनमें मजबूत इलेक्ट्रॉन को हटाने के लिए कार्बोनिल कार्बन से जुड़ा होता है, उदाहरण के लिए,



क्लोरल

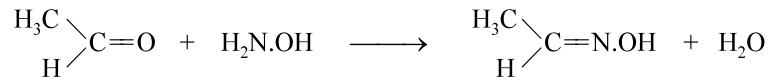
क्लोराल हाइड्रेट

इस हाइड्रेट की स्थिरता अंतःअणु हाइड्रोजन बंधन के कारण होती है।

कार्बोनिल ऑक्सीजन का प्रतिस्थापन

एल्डिहाइड्स और कीटोन्स कई अभिकर्मकों के साथ अभिक्रिया करते हैं जब कार्बोनिल समूह के ऑक्सीजन परमाणु को एक समूह या दो संयोजक परमाणुओं या समूहों द्वारा पानी के एक अणु उन्मूलन के साथ प्रतिस्थापित किया जाता है।

(i) **हाइड्रॉक्सिलामाइन के साथ अभिक्रिया :** एल्डिहाइड और कीटोन्स क्रमशः हाइड्रॉक्सिलामाइन के साथ अभिक्रिया करते हैं जो अलडॉक्सिम और केटोक्सिम का उत्पादन करते हैं।



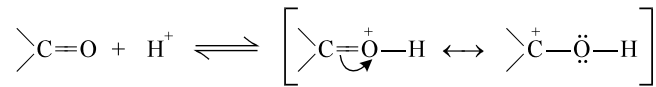
ऐसिटैलडिहाइड हाइड्रॉक्सीलामाइन एसिटैल्डोक्सिम



ऐसीटोन हाइड्रॉक्सीलामाइन एसिटैक्सिम

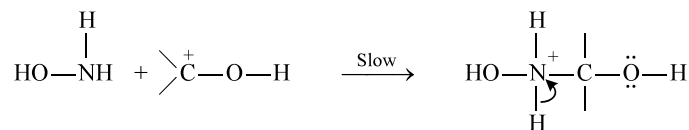
ऑक्सिमस के विशिष्ट गलनांक होते हैं, इसलिए उनका उपयोग एल्डिहाइड और कीटोन के पृथक्करण और पहचान के लिए किया जाता है।

क्रियाविधि : यह अभिक्रिया अम्ल द्वारा सीमित सांद्रता में उत्प्रेरित होती है। उच्चतर में अम्ल की सांद्रता का आधार भी प्रोटॉन होता है और जैसे कि न्यूक्लियोफाइल के रूप में कार्य नहीं करता है और अभिक्रिया आगे नहीं बढ़ती है। निम्नलिखित क्रियाविधि का सुझाव दिया गया है।



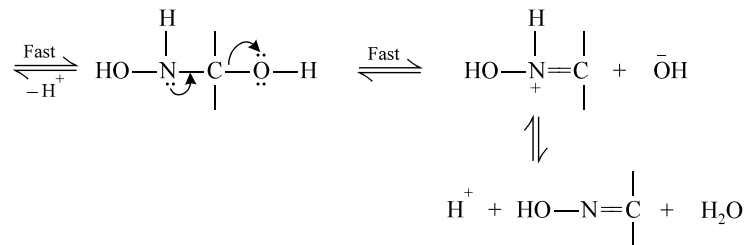
प्रोबनेटेड कार्बोनिल समूह

(मेसोमोरिक)



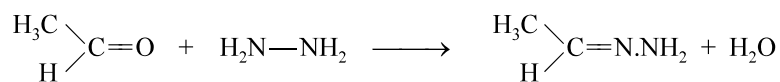
हाइड्रॉक्सीलामाइन

प्रोबनेटेड कार्बोनिल समूह



ऑक्सिम

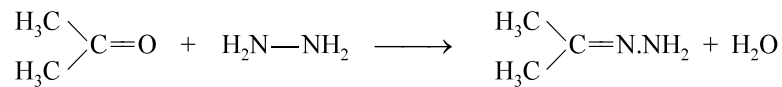
(ii) हाइड्रेंजाइन के साथ अभिक्रिया : एल्डिहाइड और कीटोन हाइड्रोजनी के साथ अभिक्रिया कर हाइड्रोजोन बनाते हैं।



ऐसिटैलडिहाइड

एसिटैल्डिहाइड हाइड्रोजोन

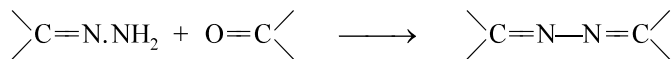
टिप्पणी



एसीटोन हाइड्राजोन

टिप्पणी

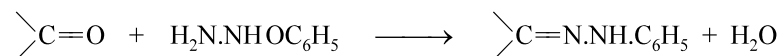
एन्जाइन देने के लिए हाइड्रेंजोन्स कार्बोनिल यौगिकों के साथ आगे अभिक्रिया कर सकते हैं।



एन्जाइन

एन्जाइन गठन को हाइड्रेजिन के उपयुक्त व्युत्पन्न का उपयोग करके टाला जा सकता है, और उदाहरण के लिए कीटोन्स, फेनिल हाइड्रेजिन है।

(iii) फेनिलहाइड्राजाइन के साथ अभिक्रिया : फेनिलहाइड्राजाइन एल्डीहाइड और कीटोन के साथ क्रिस्टलीय फेनिलहाइड्रेजोन का निर्माण होता है।

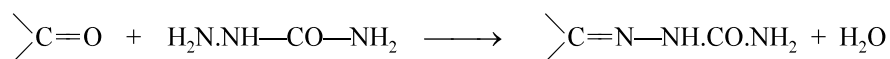


फेनिलहाइड्राजाइन

फेनिलहाइड्रेजोन

फेनिलहाइड्राजाइन के अलावा 2:4 जैसे फेनिलहाइड्राजाइन प्रतिस्थापित डाइनिट्रोफेनिलहाइड्राजाइन (सेंगर का अभिकर्मक) भी उपयोग किया जाता है, विशेष रूप से व्युत्पन्न हाइड्रेजोन्स के विशिष्ट गलनांक के कारण एल्डिहाइड और कीटोन की पहचान के लिए।

(iv) सेमीकारबेजाइड के साथ अभिक्रिया : सेमीकारबेजाइड एल्डिहाइड और कीटोन्स के साथ अभिक्रिया करता है और क्रिस्टलीय अर्धवृत्त बनाता है।

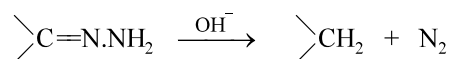
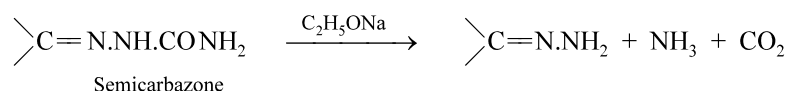


सेमीकारबेजाइड

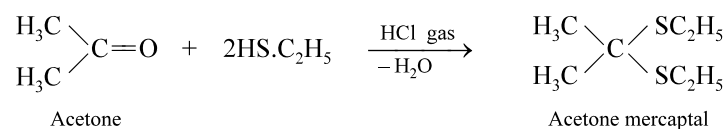
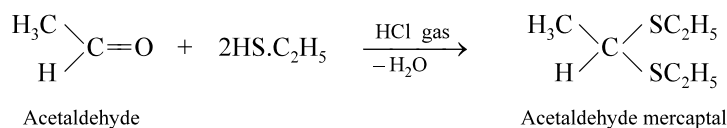
सेमीकारबेजाइड

अभिक्रियाओं का क्रियाविधि (iii), (iv) और (v) अभिक्रिया (ii) में उल्लिखित के समान है।

सोडियम इथोक्साइड (वोल्फ-किशनर अपचयन), पोटेशियम हाइड्रॉक्साइड या पोटेशियम टर्ट-ब्यूटाइड जैसे मजबूत आधारों के साथ गर्म होने पर हाइड्रेजोन, फेनिलहाइड्रेजोन और सेमीकार्बाजोन हाइड्रोकार्बन देते हैं।

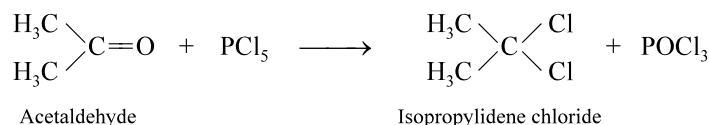
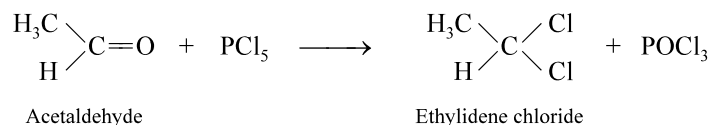


- (v) **थायोलेल्स के साथ अभिक्रिया** : एल्डिहाइड और कीटोन्स क्रमशः थायोल्लोन्स (मर्केप्टन) के साथ अभिक्रिया करते हैं और थियो-एसिटल्स (मर्केप्टल्स) और थायोकेटल्स (मर्केप्टोल्स) बनाते हैं।

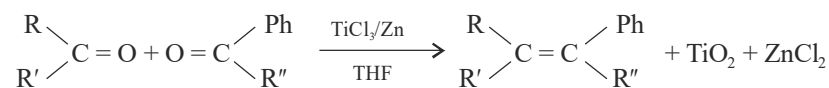


टिप्पणी

- (vi) **फास्फोरस पेंटाक्लोराइड के साथ अभिक्रिया** : एल्डिहाइड और कीटोन्स दोनों फॉस्फोरस पेंटाक्लोराइड के साथ अभिक्रिया करते हैं और कार्बोनिल ऑक्सीजन के दो क्लोरीन परमाणुओं द्वारा जेम्-डायहाइड्रस बनाने के साथ प्रतिस्थापित किया जाता है।



- (vii) **मैक्मुरी अभिक्रिया (McMurry Reaction)** : टाइटेनियम (III) क्लोराइड और K या मि. ग्रा. Mg जैसे ऐल्केन्स के प्रयोग द्वारा कीटोन्स पर दो एल्डिहाइड के प्रतिवर्धी युग्मन तथा ऐल्केन बनाने वाले घटक के ऐल्केनरी रूप में **मैक्मुरी अभिक्रिया** में जाना जाता है।



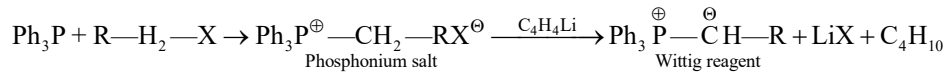
टाइटेनियम प्रकार के द्वारा दो कार्बोनिल यौगिकों के कार्बोनिल समूहों में एकल इलेक्ट्रान के स्थानांतरण द्वारा उनका युग्मन किया जाता है जिससे एक पिनाकोलेट किस्म का परिसर बनता है। ऑक्सीजन के लिए टाइटेनियम की समानता के कारण पिनाकोलेट का डिऑक्साइजेशन ऐल्केन उत्पन्न होता है।

- (viii) **विटिग अभिक्रिया (Wittig Reaction)**: एल्डीहाइड या कीटोन्स की अभिक्रियाएं एक ऐल्केन बनाने के लिए ट्राइफेनिल फॉस्फोनियम यलाइड (विटिग अभिकर्मक) के साथ और ट्राइफेनिलफॉस्फाइड ऑक्साइड के रूप में **विटिग अभिक्रिया** में जाना जाता है।

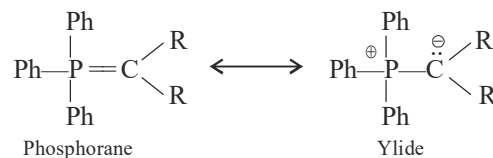
विटिग अभिकर्मक पहले एल्कोहॉल हलाइड के साथ ट्राइफेनिलफॉस्फिन अभिक्रिया करके फॉस्फोनियम लवण बनाने के द्वारा तैयार किया जाता है। फास्फोनियम लवण को

तब मजबूत क्षार के साथ जांच किया जाता है, उदाहरण के लिए, ईथर विलायक में ब्यूटाइल लिथियम।

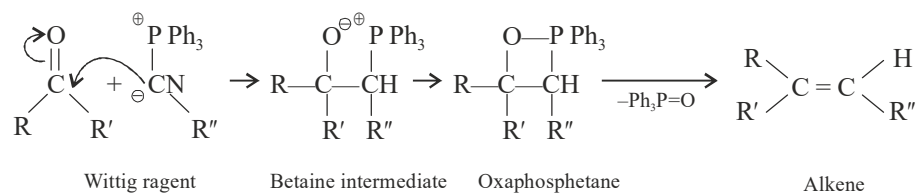
टिप्पणी



विटिग अभिकर्मक को पारंपरिक फॉस्फोरेन रूप या येलाइड रूप में लिखा जा सकता है (एक येलाइड एक तटस्थ द्विध्रुवीय अणु है, जिसका ऋणात्मक आवेश परमाणु है (उदाहरण के लिए, कार्बोनियन) एक धनात्मक आवेश हेटरो परमाणु से जुड़ा हुआ है (उदाहरण के लिए, PS आदि।)



अभिक्रिया कार्बोनिल कार्बन पर ज़िल्टर आयनिक मध्यम बीटा बनाने पर येल्ड कार्बन आयन के अभिक्रिया से होती है। इसके बाद एक चक्रीय चार सदस्यीय ऑक्साफोस्फेटेन बनता है जो फिर एक एल्केन बनाने के लिए एक अत्यधिक स्थिर फॉस्फीन ऑक्साइड का निर्माण करता है।

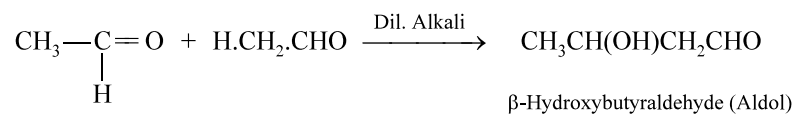


विटिग अभिक्रिया के साथ विटिग पुनर्व्यवस्था भ्रमित नहीं किया जाता है जो एल्काइल लिथियम की उपस्थिति में एक ईथर 1,2 की पुनर्व्यवस्था है।

3. संघनन अभिक्रियाएँ

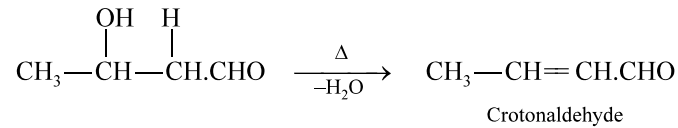
(i) **एल्डोल संघनन:** तनु क्षार की उपस्थिति में, जैसे NaOH, Ba(OH)₂ या K₂CO₃, एक ही या विभिन्न कार्बोनिल यौगिकों के दो या अधिक अणु, जिनमें α-हाइड्रोजन (कार्बोनिल के आगे कार्बन से जुड़ा हाइड्रोजन समूह होता है।) संघनन एक साथ एल्कोहलिक (-OH) और एल्डिहाइड (-CHO) या केटोनिक (>C=O) समूह बनाते हैं। अभिक्रिया एक ही या अलग-अलग एल्डिहाइड के बीच हो सकती है, एक एल्डिहाइड और एक कीटोन, और एक ही या विभिन्न कीटोन्स। इन अभिक्रियाओं को **एल्डोल संघनन** के रूप में संदर्भित किया जाता है।

(a) जब तनु क्षारीय अल्डोल की उपस्थिति में एसिटाल्डीहाइड संघनन के दो अणु बनते हैं-β-हाइड्रोक्सीब्यूट्राल्डिहाइड बनता है।



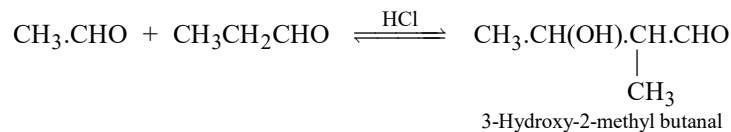
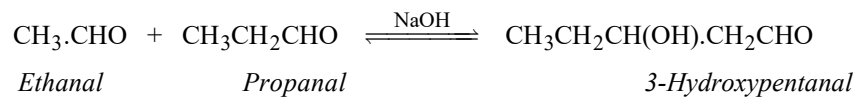
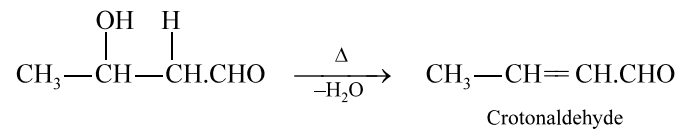
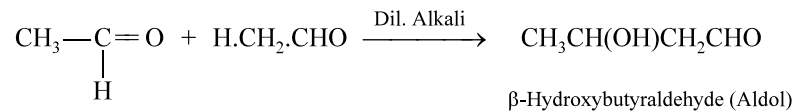
गर्म करने पर एल्डोल पानी के अणु को α , β -असंतृप्त एल्डिहाइड बनाता है।

एल्डिहाइड तथा कीटोन्स

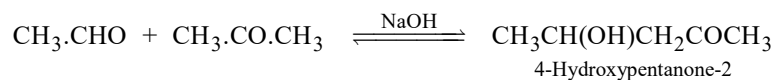


टिप्पणी

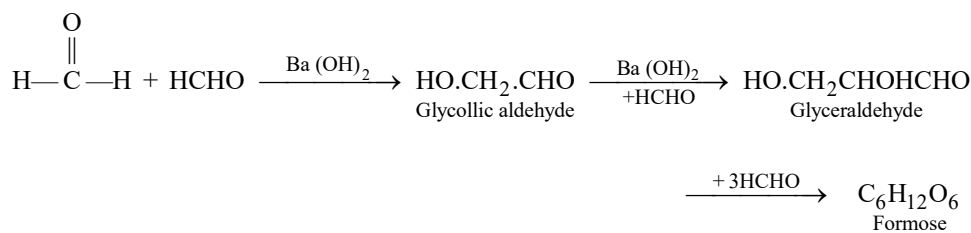
जब दो अलग-अलग एल्डिहाइड का उपयोग अभिक्रिया में किया जाता है, तो चार संघनन उत्पाद संभव हैं लेकिन विभिन्न उत्प्रेरक का उपयोग करके केवल मुख्य उत्पाद के रूप में प्राप्त किया जा सकता है।



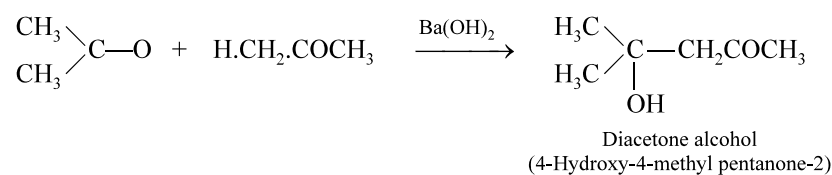
(b) जब एल्डिहाइड कीटोन के साथ संघनित होता है, तो यह कीटोन का α -हाइड्रोजन परमाणु होता है जो संघनन में शामिल होता है।



(c) α -हाइड्रोजन न होने पर भी फॉर्मल्डिहाइड, कमजोर क्षार (बेराइट) की उपस्थिति में एक एल्डोल प्रकार के संघनन से गुजरता है।



(d) एसीटोन के दो अणु एक साथ डायएसीटोन एल्कोहॉल का उत्पादन करते हैं।

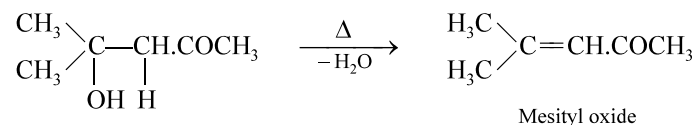


स्व-अधिगम
पाठ्य सामग्री

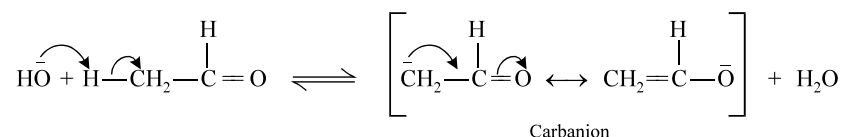
डायएसीटोन एल्कोहॉल का उत्पादन कम है लेकिन इसे बढ़ाया जा सकता है अगर अभिक्रिया सोखलेट एक्सट्रैक्टर में ठोस बेरियम हाइड्रॉक्साइड को थिम्बल और एसीटोन में रखते हुए कुछ समय के लिए उबालते रहे।

टिप्पणी

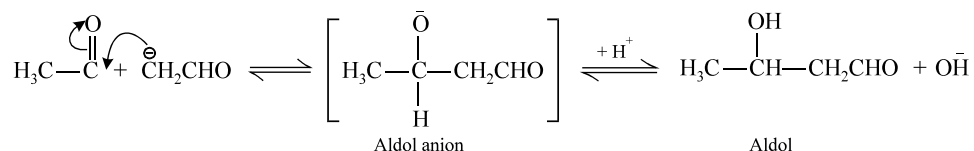
डायएसीटोन एल्कोहॉल गर्म करने पर पानी के अणु को खो देता है जिससे मेसिटाल ऑक्साइड बनता है।



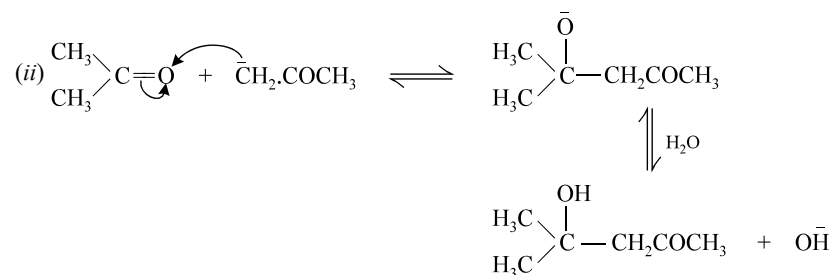
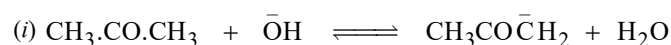
(1) क्षार उत्प्रेरक एल्डोल संघनन की क्रियाविधि : एक एल्डिहाइड का एक अणु एक कार्बोनियन बनाने के लिए क्षार (OH⁻) के प्रभाव के तहत एक प्रोटॉन खो देता है जो अनुनाद को स्थिर करता है।



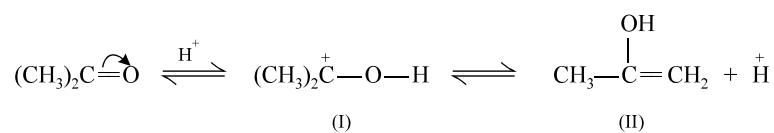
कार्बोनिल न्यूक्लियोफाइल होने के कारण कार्बोनिल कार्बन में एल्डिहाइड के एक अणु में एल्डोल आयन उत्पादन करता है। आयनन जल से एक प्रोटॉन लेता है जो एल्डोल का निर्माण करता है और क्षार (OH⁻) को प्रदर्शन करता है।

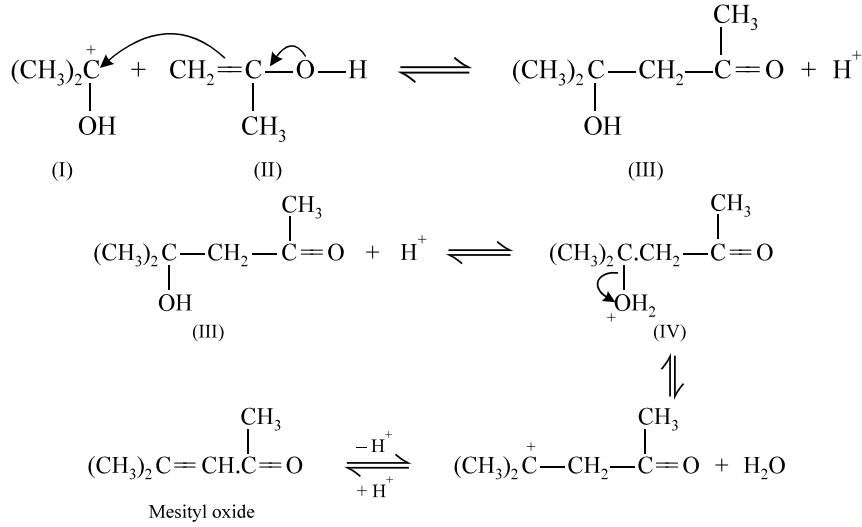


इसी तरह कीटोन्स के आधार पर उत्प्रेरित संघनन नीचे दिए गए हैं।



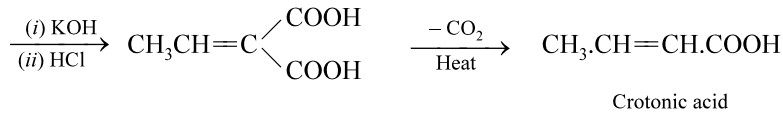
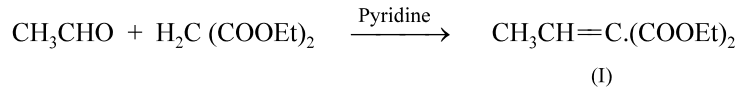
(2) अम्ल उत्प्रेरक एल्डोल संघनन : अम्ल उत्प्रेरित संघनन में समान्य तौर पर यह माना जाता है कि संघनन अम्ल और कार्बोनिल यौगिक के एनोल रूप के बीच अभिक्रिया द्वारा संघनन होता है। इस तरह एसीटोन के दो अणुओं के संघनन द्वारा मेसिटिल ऑक्साइड के हाइड्रोक्लोरिक अम्ल की रचना का व्याख्या कर सकते हैं।



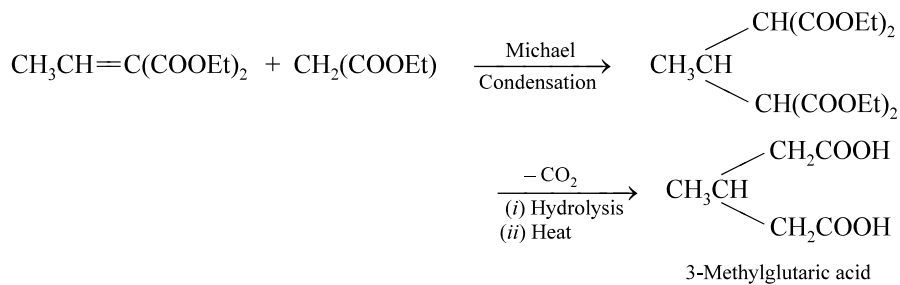


टिप्पणी

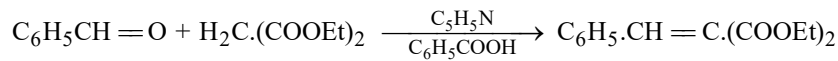
(i) **नोवेनेगेल संघनन (Knoevenagel Condensation)** : यह अभिक्रिया एल्डोल संघनन के समान प्रतीत होती है। इस अभिक्रिया में एक एल्डिहाइड या कीटोन होता है, जिसमें सामान्य तौर पर एक सक्रिय मिथाइलीन समूह वाले यौगिक के साथ एक α -हाइड्रोजन संघनन नहीं होता है, एक कमजोर क्षार की उपस्थिति में और अक्सर एक कार्बोक्जिलिक अम्ल की एक उत्प्रेरक राशि होती है। परिणामी उत्पाद एक α, β -असंतृप्त कार्बोक्जिलिक अम्ल है। अभिक्रिया के पहले चरण के लिए एल्डिहाइड और एथिल मैलोनैट के बराबर मात्रा में अभिक्रिया के लिए लिया जाता है।



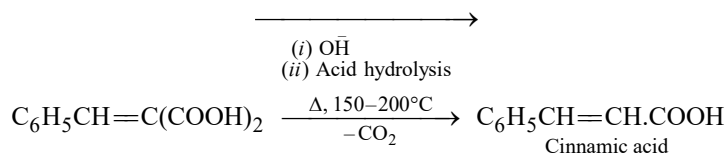
यदि एथिल मैलोनैट की अधिक मात्रा पिपेरिडिन की उपस्थिति में ली जाती है, तो उत्पन्न उत्पाद (I) एक अवक्षेपी अम्ल प्राप्त होने पर **माइकल संघनन** से गुजरता है।



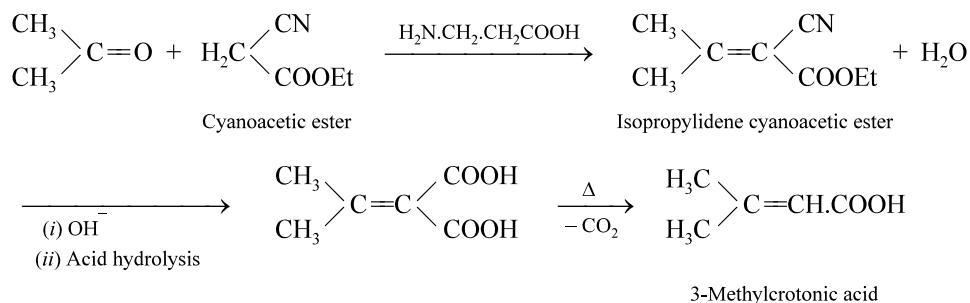
एलिफैटिक और ऐरोमैटिक दोनों एल्डिहाइड इस अभिक्रिया से गुजरते हैं, लेकिन यह सुगन्धित एल्डिहाइड को सबसे बेहतर बनाता है। अभिकारकों को बेंजीन को उतार में चलाया जाता है और इसके बनते ही जल निकालने की व्यवस्था की जाती है।



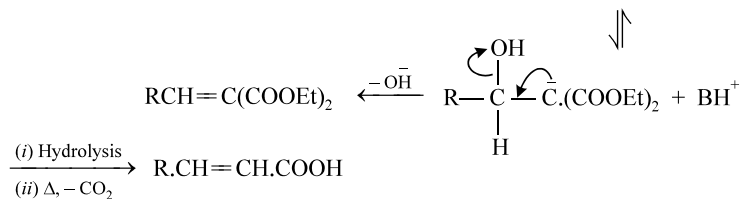
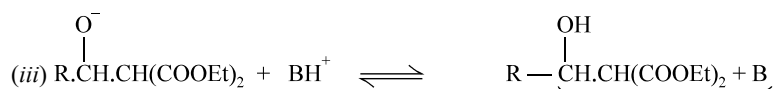
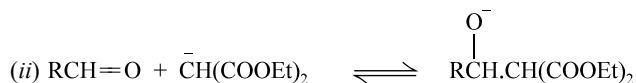
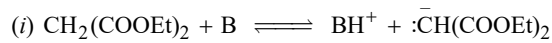
टिप्पणी



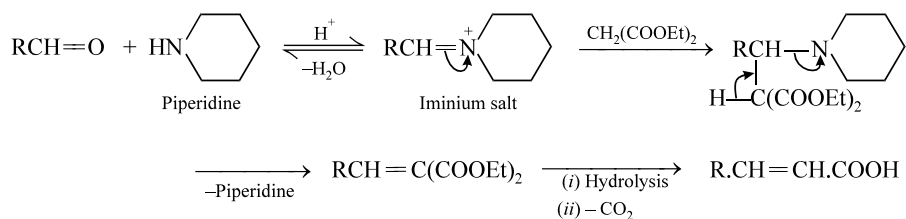
कीटोन्स, एल्डिहाइड की तुलना में कम अभिक्रियाशील होते हैं इसलिए कीटोन्स केवल यौगिकों के साथ अभिक्रिया करते हैं। जिनमें अधिक सक्रिय मेथिलीन समूह होते हैं उदाहरण के लिए, सायनाकोनेटिक एस्टर उत्प्रेरक के रूप में अमीनो अम्ल की उपस्थिति में एसिटोनैसिटिक एस्टर के साथ एसिटोन अभिक्रिया करता है। हाइड्रोलिसिस और बाद में डीकार्बोक्सिलेशन पर उत्पाद α, β -असंतृप्त अम्ल देते हैं।



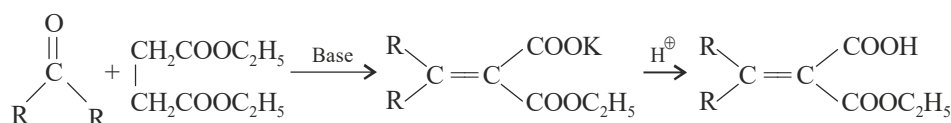
क्रियाविधि : उदाहरण के लिए पाइरिडाइन तृतीयक क्षार की उपस्थिति में ऐसा माना जाता है कि इसकी क्रियाविधि एल्डोल के संघनन के समान होती है।



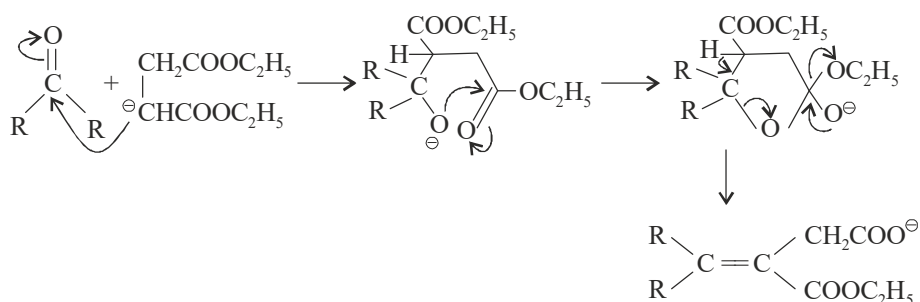
एक वैकल्पिक दृष्टिकोण में यह कहा जाता है कि अक्सर प्राथमिक और द्वितीयक एमाइन को तृतीयक एमाइन की तुलना में अधिक प्रभावी पाया जाता है और अभिक्रिया के लिए अक्सर कार्बोकिजलिक अम्ल की उत्प्रेरक मात्रा की आवश्यकता होती है इसलिए मध्यवर्ती इमीने या इमिनियम लवण का रचना किया जा सकता है, फिर कार्बोनियम के साथ अभिक्रिया करता है।



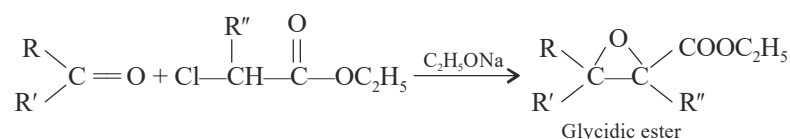
(iii) **स्टोबे (Stobbe) अभिक्रिया** : एक केटोन या एल्लिहाइड की अभिक्रिया के साथ एक मजबूत क्षार (जैसे कि पोटेशियम *टी*-ब्यूटॉक्साइड + *टी*-ब्यूटानॉल) की उपस्थिति में एक α -एल्केलाइडीन (या किसी भी एलिडीन) सक्सीनिक अम्ल के मोनाऐसस्टर को प्राप्त करने के लिए **स्टोबे अभिक्रिया** कहा जाता है।



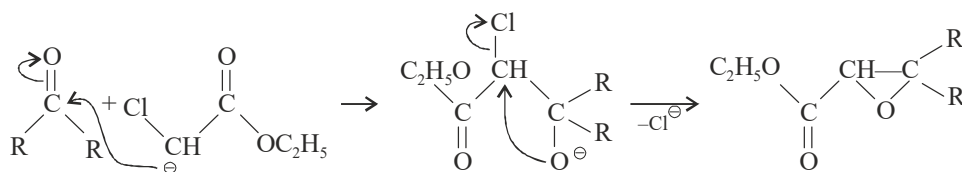
अभिक्रिया में कार्बोनिल कार्बन पर कार्बोनियन (आधार की क्रिया द्वारा डायलकाइल सक्सेनेट और कीटोन्स से बनता है) का अभिक्रिया होता है, जो एक लैक्टोन मध्यवर्ती बनाता है जो तब α -एल्केलाइडीन व्युत्पन्न में बदल जाता है।



(iv) **डार्जेन अभिक्रिया (या ग्लाइसीडिक एस्टर संघनन)**: α -हेलोस्टर के साथ कीटोन या एल्लिहाइड की अभिक्रिया से α, β - एपॉक्सी एस्टर (ग्लाइसीडिक एस्टर के रूप में भी जाना जाता है) डार्जेन अभिक्रिया है।



मजबूत क्षार एक कार्बोनियन α -हेलोस्टर बनाता है जो एल्लोल प्रकार की अभिक्रिया में कार्बोनॉयल कार्बन पर अभिक्रिया करता है, इसके बाद पूर्व में न्यूक्लियोफिनाइल हेलाइड पर ऑक्सीजन ऋणायन द्वारा S_N2 अभिक्रिया होती है जो हलोजन को विस्थापित करने और एक एपॉक्साइड बनाने की स्थिति में होता है।



एपॉक्साइड रचना का **सिस-ट्रांस** अनुपात 1:1 से 1:2 के बीच है।

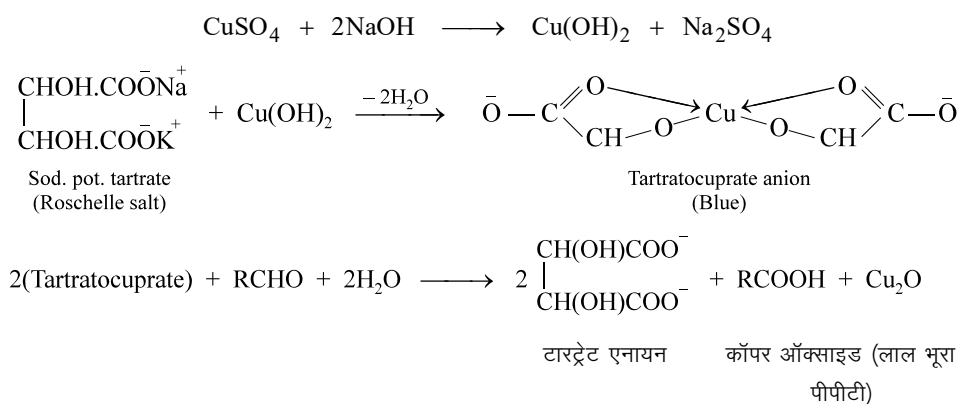
केवल एल्लिहाइड द्वारा अभिक्रियाएं दी गईं

- 1. ऑक्सीकरण**: एल्लिहाइड समूह का हाइड्रोजन परमाणु आसानी से ऑक्सीकरण होता है, इसलिए वे हल्के ऑक्सीकरण घटक जैसे कि फेहलिंग का विलयन, बेनेडिक्ट के विलयन और टोलन के अभिकर्मक को अपचयित करते हैं।

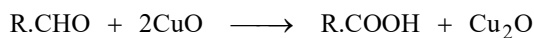
टिप्पणी

(i) **फेहलिंग के विलयन के साथ अभिक्रिया** : जब समान मात्रा के साथ गर्म किया जाता है। फेहलिंग विलयन I और II में एल्डीहाइड्स क्यूपूस ऑक्साइड के एक लाल भूरे रंग के अवक्षेप का निर्माण करते हैं।

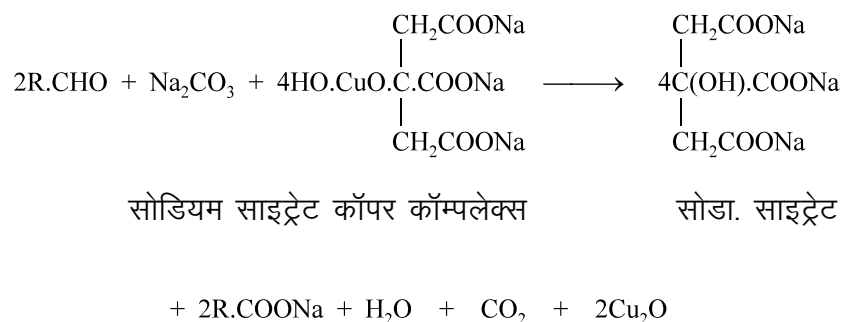
टिप्पणी



संक्षेप में अभिक्रिया समीकरण द्वारा निरूपण किया जा सकता है,

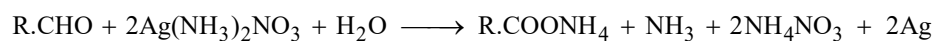


(ii) **बेनेडिक्ट के अभिकर्मक के साथ अभिक्रिया** : बेनेडिक्ट का समाधान (17.3 g), सोडियम कार्बोनेट का विलयन (17.3 g), सोडियम कार्बोनेट का घोल (17.3 g) एवं सोडियम कार्बोनेट (100g) का घोल होता है, जब एल्डिहाइड से गर्म किया जाता है तो कॉपर ऑक्साइड का लाल भूरा अवक्षेपण होता है।

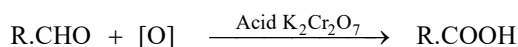


लाल भूरा पीपीटी

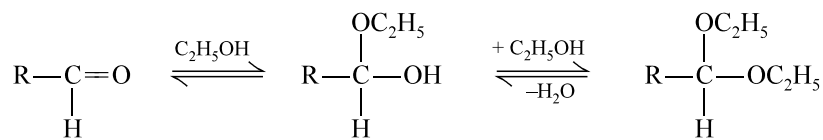
(iii) **टोलेन के अभिकर्मक के साथ अभिक्रिया**: जब अमीकल सिल्वर नाइट्रेट (टोलन के अभिकर्मक) के विलयन से गर्म हो जाता है तो एल्डिहाइड धातु की सिल्वर का वेग उत्पन्न करता है जो जांच ट्यूब की दीवारों पर जमा या कांच के पात्र को चांदी के दर्पण में जमा करता है। इसे **सिल्वर दर्पण (Mirror) जांच** कहा जाता है।



(iv) एल्डिहाइड आसानी से अम्लीकृत पोटैशियम डाइक्रोमेट या स्थायी रूप से कार्बन परमाणुओं के समान संख्या वाले अम्लों में आक्सीकृत होते हैं।



2. एल्कोहॉल के साथ अभिक्रिया : एल्डिहाइड हाइड्रोजन क्लोराइड गैस एसेटल बनाने की उपस्थिति में एल्डिहाइड के साथ अभिक्रिया करते हैं। कीटोन्स समान परिस्थितियों में एसेटल नहीं बनाते।



एल्डिहाइड

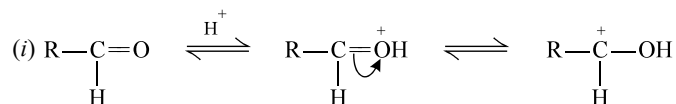
हेमी-Acetal

एसीटल

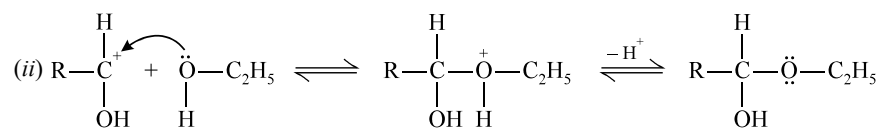
(1,1-डायथोक्सीक्लेनेन)

निर्मित हेमी एसेटल मुश्किल से एकाकी जा सकते हैं क्योंकि वे तुरंत बहुत स्थिर एसेटल में बदल जाते हैं। क्षारीय ऑक्सीकरण के दौरान एसीटल गठन एल्डिहाइड समूह की सुरक्षा के लिए उपयोगी है। एसीटल को अम्ल जांच द्वारा एल्डिहाइड में परिवर्तित किया जा सकता है।

क्रियाविधि : अभिक्रिया के लिए निम्नलिखित क्रियाविधि का सुझाव दिया गया है एक प्रोटॉन कार्बोनिल ऑक्सीजन से जुड़ जाता है जो कार्बन पर एक सकारात्मक आयन विकसित करता है।



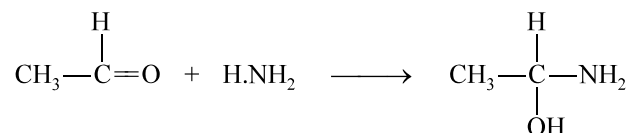
अगले चरण में एल्कोहॉल का एक अणु (न्यूक्लियोफिल) पॉजिटिव कार्बन से जुड़ जाता है और हेमी-एसेटल बनता है।



हेमी-एसेटल

अब हेमी-एसीटल एक और अणु के साथ अलकोहल के रूप में संघनित होकर एसीटल पैदा करता है।

3 अमोनिया के साथ अभिक्रिया: एल्डिहाइड अमोनिया के साथ एसिटैल्डिहाइड नामक अन्य उत्पाद बनाते हैं। फार्मलाडहाइड हालांकि एक अलग अभिक्रिया दर्शाता है।

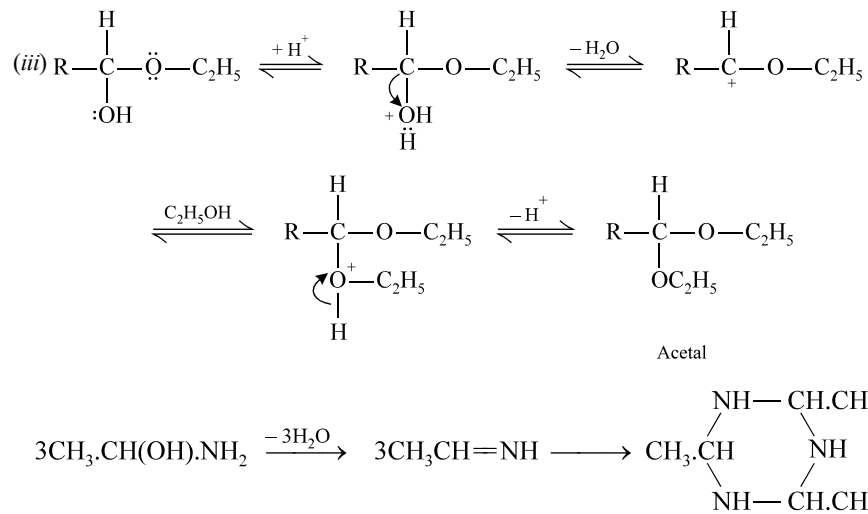


एसिटैल्डिहाइड अमोनिया

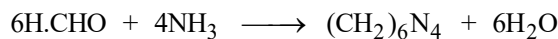
टिप्पणी

यदि एसीटैल्डिहाइड अमोनिया को सल्फ्यूरिक अम्ल के ऊपर खड़ा होने दिया जाता है तो वह त्रिमिथाइल हेक्साहाइड्रोत्रियाजिन के ट्रिहाइड्रेट में परिवर्तित हो जाता है।

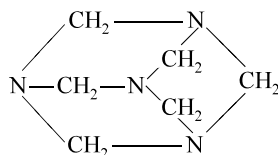
टिप्पणी



फार्मेल्डिहाइड अमोनिया से अभिक्रिया करके हेक्सामेथिलिन टेट्रामाइन (जिसे हेक्सामाइन या यूरोट्रोपाइन भी कहा जाता है)



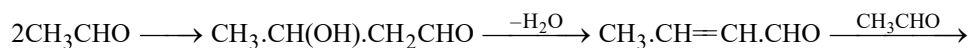
यूरोट्रोपिन



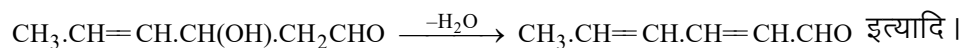
(यूरोट्रोपिन की संरचना)

4. ऐल्डोल संपन्न एल्डिहाइड, बिना α -हाइड्रोजन वाले को छोड़कर, कार्बिक क्षार के मजबूत विलयन के साथ जांच करने पर भूरे रंग का राल द्रव्यमान देते हैं। कीटोन्स यह अभिक्रिया नहीं देते।

राल (Resin) का निर्माण संभवतया एसीटैल्डिहाइड के लिए सचित्र संघनन प्रक्रिया की एक शृंखला के जरिए किया जाता है।



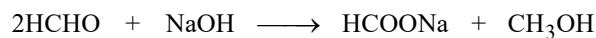
एसिटैल्डिहाइड ऐल्डौल क्रोटोनएल्डिहाइड।



फॉर्मेल्डिहाइड, जिसमें α -हाइड्रोजन परमाणु शामिल नहीं है, कमरे के तापमान पर 50% जलीय या इथेनॉलिक क्षार के साथ अभिक्रिया करने पर स्व-ऑक्सीकरण-अपचयन एक अणु को दूसरे के खर्च पर फार्मिक अम्ल के ऑक्सीकरण

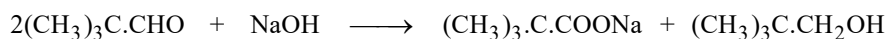
किया जाता है जो मेथनॉल में अपचयन हो जाता है। जिसे कैनैजरो की अभिक्रिया कहा जाता है।

एल्डिहाइड तथा कीटोन्स



फार्मल्लिहाइड सोडा-फारमेट मेथनॉल

इसी तरह, 2,2-डिमिथाइल प्रोपनरल और सुगन्धित एल्डिहाइड, जो नहीं करते हैं इसमें α -हाइड्रोजन शामिल है, यह भी कैनैजरो की अभिक्रिया से गुजरता है।

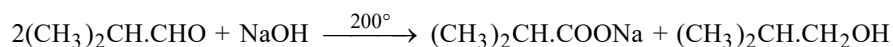


2,2-डिमिथाइल प्रपनल 2,2 डिमिथाइल प्रपनल प्रापोनिक अम्ल लवण 2,2-डिमिथाइल प्रपनल



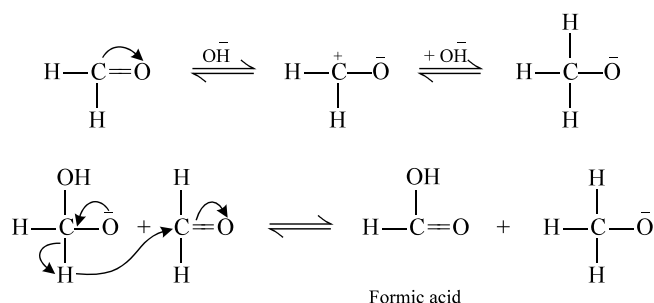
बेंजेल्लिहाइड पोटेशियम हाइड्रॉक्साइड पोटेशियम बेन्ज़ाइल एल्कोहॉल बेन्जोएट

हॉसरमैन (1951) ने पाया कि जलीय सोडियम हाइड्रॉक्साइड के साथ गर्म करने पर कुछ एलिफैटिक α -मोनोक्लाइलेटेड एल्डीहाइड भी कैनैजरो की अभिक्रिया से गुजरते हैं।

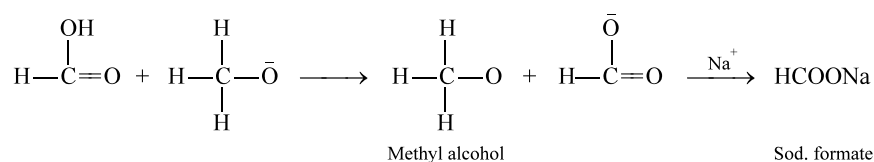


कैनैजरो की अभिक्रिया ऐरोमैटिक एल्डिहाइड पर मुख्य रूप से प्रयोग होती है।

क्रियाविधि



अब फार्मिक अम्ल प्रोटॉन के स्थानांतरण से मिथाइल एल्कोहॉल देता है।



5. **टिसेंको की अभिक्रिया:** यह एक संशोधित रूप में कैनैजरो अभिक्रिया है जहाँ एल्डिहाइड में α -हाइड्रोजन होता है और एल्डिहाइड का एस्टर देने के लिए एक साथ अभिक्रिया देता है। अभिक्रिया एल्यूमीनियम एथोक्साइड की उपस्थिति में होती है।

टिप्पणी



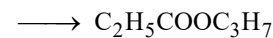
Acetaldehyde

Ethyl acetate

टिप्पणी

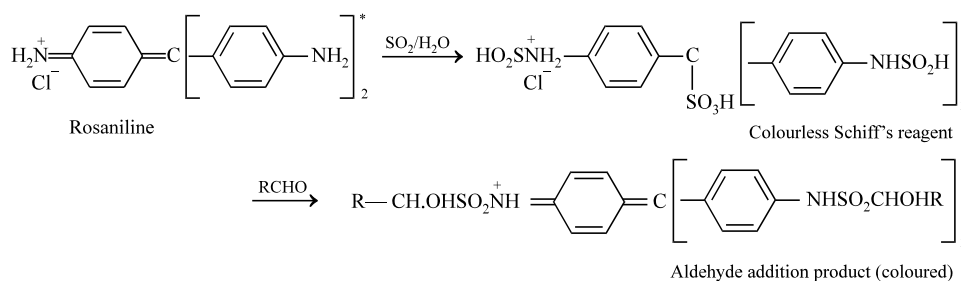


Propionaldehyde



Propyl propionate

- 6. शिफ की अभिकर्मक परीक्षण:** जब एल्डिहाइड का उपयोग शिफ अभिकर्मक (SO_2 द्वारा रोसानीन के घोल) के साथ किया जाता है तो उसके गुलाबी रंग को फिर से डाइ कर दिया जाता है। यह परीक्षण कीटोन्स द्वारा नहीं दिया गया है।



- 7. बहुलीकरण:** निम्न एल्डिहाइड अलग-अलग सदस्यों के अंतर्गत विस्तृत रूप से वर्णित विभिन्न यौगिकों के निर्माण विभिन्न परिस्थितियों में बहुलीकरण से गुजरते हैं।

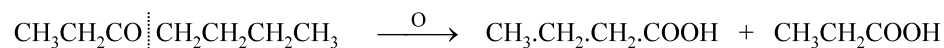
कीटोन्स द्वारा प्राप्त अभिक्रियाएँ

- (1) ऑक्सीकरण:** एल्डिहाइड से अलग कीटोन का ऑक्सीकरण नहीं किया जा रहा है, इसलिए ये फेलिंग के घोल और अमोनिक सिल्वर नाइट्रेट को अपचयन नहीं करते हैं। हालांकि α -हाइड्रोक्सी कीटोन्स में $-\text{CH}(\text{OH})\text{CO}$ समूह आसानी से फेल्लिंग और अमोनियाल सिल्वर नाइट्रेट सोल्यूशन को अपचयन कर देता है। कीटोन्स ने बेनेडिक्ट के अभिकर्मक को अपचयन नहीं किया है।

अम्लीय पोटेशियम डाइक्रोमेट जैसे मजबूत ऑक्सीकरण एजेंट कीटोन की तुलना में कार्बन परमाणुओं की कम संख्या वाले अम्ल को तोड़ते हैं। कार्बोनिल समूह से सटे कार्बन परमाणु को हाइड्रोजन की कम संख्या के लिए वरीयता पर प्रतिक्रिया किया जाता है।



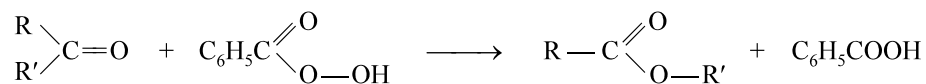
मिश्रित कीटोन्स के मामले में ऑक्सीकरण इस तरह से होता है कि कार्बोनिल समूह छोटे एल्कील समूह के साथ जुड़ा रहता है।



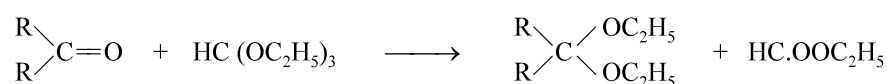
जब एलिफेटिक कीटोन्स को प्रति अम्ल जैसे परबेन्जोइक, परमोनिक सल्फ्यूरिक और पराएसिटिक अम्ल से उपचारित किया जाता है तो वेयर विलिजर ऑक्सीकरण

से गुजरती हैं। हालांकि सबसे अच्छा ऑक्सीकरण अम्ल पेरॉक्सीट्राइसफ्लोरो एसिटिक अम्ल है।

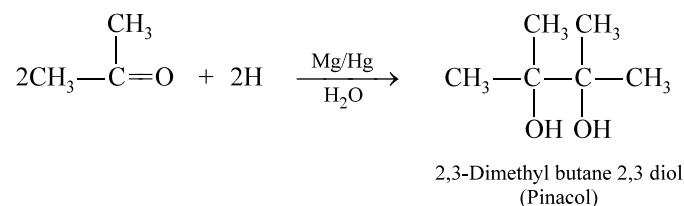
समग्र अभिक्रिया कार्बोनिल-कार्बन और एल्काइल प्रतिक्रियाशील बनाने एस्टर के बीच ऑक्सीजन का सम्मिलन है। ग्लेशियल एसिटिक अम्ल जैसे निष्क्रिय विलयन को अभिक्रिया से बाहर निकालने के लिए उपयोग किया जाता है।



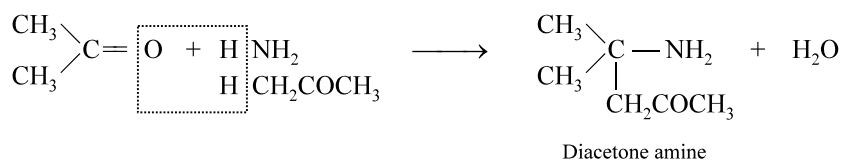
(2) कीटोन्स हाइड्रोजन क्लोराइड की उपस्थिति में एल्कोहॉल के साथ उपचारित करने पर एसेटल जैसे केटलों से नहीं उत्पन्न होता। तथापि एथिल ऑर्थोमेट के साथ उपचार करने पर कीटोन्स कीटल दे देते हैं।



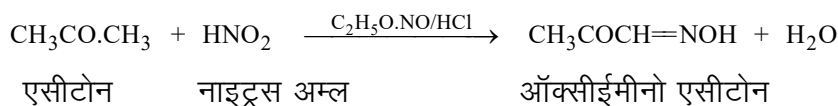
(3) उत्प्रेरक की कमी होने पर कीटोन्स द्वितीयक एल्कोहॉल देते हैं। जब उदासीन या क्षारीय घोल में कमी की जाती है तो वे पिनाकॉलोन (सममित 1,2) पिनाकॉलोन (1,2 डाई-ऑल्स) बनाते हैं। जब एसीटोन मैग्नीशियम मिश्रण के रूप में अपचयन हो जाता है तब पिनाकॉल बनता है।



(4) कीटोन अमोनिया के साथ जटिल संघनन उत्पाद बनाने के लिए अभिक्रिया करते हैं।



(5) कीटोन्स नाइट्रस अम्ल से क्रिया करके ऑक्सीईमीनो एसीटोन (Oxiiminoacetone) बनाता है।



(6) कीटोन्स, सामान्य रूप से, शिफ के अभिकर्मक के रंग को पुनर्स्थापित नहीं करते हैं। हालांकि, एसीटोन अभिकर्मक के रंग को बहुत धीरे-धीरे बहाल करता है।

(7) $\text{CH}_3\text{CO}-$ समूह वाले सभी कीटोन्स हलोफार्म अभिक्रिया देते हैं। $\text{CH}_3\text{CO}-$ समूह वाले कीटोन को डाइऑक्सान में भंग कर दिया जाता है, और विलयन

टिप्पणी

NaOH विलयन के साथ क्षारीय बना दिया जाता है। पोटेशियम आयोडाइड में भंग आयोडीन तब जोड़ा जाता है और समाधान गर्म होता है। पीला आयोडोफॉर्म अवक्षेपित होता है।

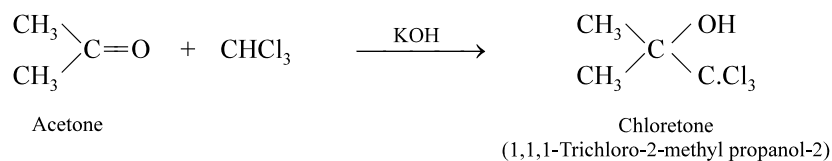
टिप्पणी



आयोडोफॉर्म

हेलोफॉर्म अभिक्रिया $\text{CH}_3\text{CO}-$ समूह वाले यौगिकों द्वारा दी गई है। कार्बन या हाइड्रोजन से जुड़े या यौगिकों द्वारा जो कि ऑक्सीकरण $\text{CH}_3\text{CO}-$ समूह द्वारा उत्पन्न अभिक्रिया के दौरान, उदाहरण के लिए, एथिल अल्कोहल, इसोप्रोपानोल, लैक्टिक अम्ल, आदि।

(8) क्लोरोफॉर्म के साथ कीटोन्स का संघनन: क्लोरोफॉर्म कीटोन्स के साथ अभिक्रिया करता है। क्लोरोइड्रोक्सी संघनन यौगिकों को बनाने के लिए कास्टिक पोटाश की उपस्थिति में किटोन एल्डिहाइड इस अभिक्रिया नहीं देते हैं।



(9) सोडियो-डेरिवेटिव्स का निर्माण: कीटोन्स जब ईथर के घोल में सोडियम या सोडामाइड के साथ व्यवहार किया जाता है, तो कीटोन्स में सोडियो-ब्युत्पन्न देते हैं।

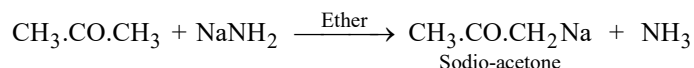
अपनी प्रगति जांचिए

4. एल्डिहाइड और कीटोन्स के लिए कौन सी अभिक्रियाएं सामान्य हैं?
5. मीरविन-पॉन्डॉर्फ-वर्ले के कमी की केवल परिभाषा दें।
6. पोलीमराइजेशन से क्या तात्पर्य है?
7. सोडियो-डेरिवेटिव कैसे बनते हैं?

3.6 अपनी प्रगति जांचिए प्रश्नों के उत्तर

1. एल्डिहाइड में क्रियात्मक समूह $-\text{CHO}$ होते हैं और सामान्य सूत्र R.CHO होते हैं।
2. कीटोन्स वे यौगिक होते हैं, जिनमें एक कार्बोनिल समूह ($>\text{C}=\text{O}$) जुड़ा होता है। दो एल्काइल समूहों के लिए और सामान्य सूत्र $\begin{array}{c} \text{R}' \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagup \\ \text{R} \end{array}$ है।
3. इस प्रणाली के अनुसार कीटोन का नाम कीटोनिक समूह से जुड़े एल्काइल या आरिल समूह के अनुसार रखा जाता है। सरल या सममित रूप से कीटोन्स के संदर्भ में उनका नाम डायएल्किल या डायएरिल कीटोन के रूप में रखा गया है।

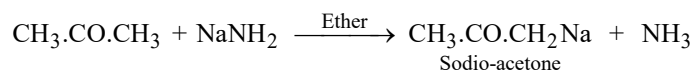
4. (1) एल्किल समूह की अभिक्रियाएं
(2) कार्बोनिल समूह की अभिक्रियाएँ
(i) न्यूक्लियोफिलिक अतिरिक्त अभिक्रियाएं
(ii) अन्य परमाणुओं या समूहों द्वारा कार्बोनिल ऑक्सीजन का प्रतिस्थापन।
(3) संक्षेपण अभिक्रियाएं
5. कार्बोनिल समूह के यौगिकों का अपचयन अल्मुनियम आइसोप्रोक्साइड द्वारा एल्कोहॉल से संबंधित एल्कोहॉल तक की जा सकती है। यह अपचयन मीरवेन-पॉडोरफ-वेर्ले अपचयन कहलाती है।
6. अलग-अलग सदस्यों के तहत विस्तार से वर्णित विभिन्न प्रकार के यौगिकों के निर्माण के तहत, निम्न स्तर के एल्डीहाइड, विभिन्न परिस्थितियों में पॉलीमराइजेशन से गुजरता है।
7. सोडियो डेरिवेटिव्स के निर्माण : ईथर के घोल में सोडियम या सोडामाइड के साथ अभिक्रिया किए जाने पर कीटोन्स, कीटोन-व्युत्पन्न कीटोन्स देते हैं।



टिप्पणी

3.7 सारांश

- एल्डिहाइड तथा कीटोन्स अभिक्रियाशील कार्बनिक यौगिकों के एक महत्वपूर्ण वर्ग से संबंधित हैं। एलिफेटिक अल्डिहाइड तथा कीटोन्स का सामान्य सूत्र $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$ होता है तथा उनमें एक ही क्रियाशील समूह होता है अर्थात्, कार्बोनिल समूह ($>\text{C} = \text{O}$)।
- एल्डिहाइड में कार्यात्मक समूह $-\text{CHO}$ होते हैं और सामान्य सूत्र R-CHO होते हैं। ऐरोमैटिक एल्डिहाइड के मामले में ऐकोलिक रेडिकल R को ऐरोमैटिक Ar से प्रतिस्थापित किया जाता है।
- कीटोन्स यौगिक होते हैं, जिनमें दो एल्किल समूहों के साथ एक कार्बोनिल समूह होता है ($>\text{C} = \text{O}$) और सामान्य सूत्र $\text{}^{\text{R}}\text{C} = \text{O}$ होता है जहाँ R तथा R' एक ही या विभिन्न समूहों को प्रदर्शित करते हैं तथा कार्बोनिल समूह को केटोनिक समूह कहते हैं।
- एल्डिहाइड शृंखला समावयवता को आपस में तथा कीटोन्स, चक्रीय ईथर और असंतृप्त एल्कोहॉल के साथ क्रियाशील समंजन दिखाते हैं।
- एल्डीहाइड्स में संबंधित एल्कोहॉल की तुलना में कम क्वथनांक बिंदु होते हैं, इसलिए उन्हें अभिक्रिया मिश्रण से दूर किया जाना चाहिए ताकि वे आगे अम्ल के ऑक्सीकरण से बचने के लिए जल्द ही गठित ना हों।
- कैल्शियम लवण के स्थान पर बेरियम, थोरियम अथवा मैंगनीज लवणों के उपयोग से सरल कीटोनों की प्राप्ति में वृद्धि की जा सकती है।



टिप्पणी

- हाइड्रोलिसिस पर शृंखला के अंत में एक ही कार्बन पर दो हैलोजन युक्त डायहाइडाइड्स अल्हाइडेस उत्पन्न करते हैं।
- एल्केन्स का ओजोन मात्रा देने वाले ओजोनाइड्स से जांच करने पर एल्डिहाइड तथा कीटोन्स एल्केन की संरचना पर निर्भर करते हैं।
- एल्डिहाइड में स्थित एल्काइल रेडिकल ग्रिग्नार्ड अभिकर्मक से आता है और कीटोन्स के संदर्भ में ग्रिग्नार्ड अभिकर्मक द्वारा केवल एक ही मूल अनुक्रम दिया जाता है।
- जाइलीन में हाइड्रोजन को उबालने के द्वारा बेरियम सल्फेट (थोड़ा कार्बनिक सल्फर यौगिक से जहरीला) की उपस्थिति में पैलेडियम उत्प्रेरक की उपस्थिति में अपचयन करने पर अम्ल क्लोराइड के अपचयन से एल्डिहाइड का उत्पादन होता है।
- एल्डिहाइड्स को ईथर और स्टेनल क्लोराइड और हाइड्रोक्लोरिक अम्ल में घुले हुए नाइट्रियल को अपचयन करके तथा प्राप्त एल्डिमिन स्टैनिक क्लोराइड (स्टीफन विधि) में हाइड्रोलाइसिंग करके प्राप्त किया जा सकता है।
- कीटोन्स वास्तव में सुखद गंध वाला होता है। निचले एल्डिहाइड में अप्रिय गंध होती है लेकिन आप्तिक भार में वृद्धि के साथ-साथ गंध भी फलित हो जाती है।
- एल्डिहाइड और कीटोन्स प्रबल ध्रुवीय यौगिक हैं जिनके परिणामस्वरूप एक-दूसरे पर प्रभाव पड़ सकता है। परिणाम यह होता है कि अल्डिहाइड और कीटोन्स में भी ऐसे ही आप्तिक भार के एल्केन्स की तुलना में अधिक क्वथनांक होते हैं।
- कार्बोनिल ग्रुप के चारों ओर बड़े समूह धनात्मक रूप से आवेशित किए गए कार्बन (स्टेरिक बाधा) तक प्रतिक्रिया करने वाले अभिकर्मक में बाधा डालते हैं।
- कमरे के तापमान पर सेलेनियम डाइऑक्साइड ऑक्सीकरण एल्डिहाइड और कीटोन्स है। और मिथाइलिन समूह कार्बोनिल समूह के लिए आक्सीकृत होता है।
- एल्डिहाइड का अपचयन करने के लिए कार्बोनिल यौगिक को सांद्रित हाइड्रोक्लोरिक अम्ल के साथ मिश्रित जिंक के साथ प्रतिवाह को भी लाया जा सकता है। इसे क्लेमेन्सन का अपचयन कहते हैं।
- कार्बोनिल समूह के यौगिकों का अपचयन अल्मुनियम आइसोप्रोक्साइड द्वारा एल्कोहॉल से संबंधित एल्कोहॉल तक की जा सकती है। यह अपचयन मीरवेन-पोंडोरफ-वेर्ले कहलाती है।
- एल्डिहाइड और कीटोन्स रासायनिक अभिकर्मकों के साथ अभिक्रिया करते हैं जब कार्बोनिल समूह के ऑक्सीजन परमाणु की जगह द्विसंयोजक समूह या दो एकांगी परमाणुओं या समूहों में बदल जाते हैं।

- अल्डिहाइड या कीटोन्स की त्रिफेनिल फास्फोनियम यलाइड (विट्रिग अभिकर्मक) युक्त अभिक्रिया को एल्डिहाइड अभिक्रिया कहते हैं।
- एक मजबूत क्षार (जैसे कि पोटेशियम t -ब्यूटॉक्साइड + t -ब्यूटेनॉल) की उपस्थिति में कीटोन या एल्डिहाइड के साथ एक α -एल्केलाइडीन (या किसी भी एलिडीन) के मोनोसेस्टर का उत्पादन करने के लिए सक्सीनिक अम्ल की अभिक्रिया को स्ट्रोब अभिक्रिया कहा जाता है।
- जब शिफ की अभिकर्मक के साथ एक एल्डिहाइड का अभिक्रिया किया जाता है, तो SO_2 द्वारा विघटित रोसेनीलाइन का विलयन को बहाल किया जाता है। यह परीक्षण कीटोन द्वारा नहीं दिया जाता है।
- पेरिजोइक, परमोनोसुलफ्यूरिक और पेरासिटिक अम्ल जैसे प्रति अम्ल के साथ अभिक्रिया किए जाने पर, एलेहाटिक कीटोन्स बेयर-बिलिज़र ऑक्सीकरण के साथ गुजरता है।

टिप्पणी

3.8 मुख्य शब्दावली

- **फार्मल्डिहाइड** : ऑक्सीकरण पर जो एल्डिहाइड फॉर्मिक अम्ल देता है उसे फोर्मल्डिहाइड कहा जाता है।
- **ओजोनोलिसिस** : एल्कीन्स की जब ओजोन से क्रिया होती है तो ओजोनाइड्स प्राप्त होता है जो कि अनुवर्ती क्रिया से एल्डीहाइड तथा कीटोन्स देता है तथा यह एल्कीन्स की संरचना पर निर्भर करता है।
- **क्लेमेन्सन का अपचयन** : एल्डिहाइड का अपचयन करने के लिए कार्बोनिल यौगिक को सांद्रित हाइड्रोक्लोरिक अम्ल के साथ मिश्रित जिंक के साथ अभिक्रिया में लाया जा सकता है।
- **स्टोबे की अभिक्रिया** : एक α -एल्कीलीडीन के मोनोएस्टर की उत्पादन करने के लिए एक मजबूत क्षार की उपस्थिति में एक डाइएल्काइल के साथ कीटोन या एल्डिहाइड की अभिक्रिया स्यूसेनिक अम्ल।
- **डार्जन्स अभिक्रिया**: α -हलोईस्टर के साथ α, β -एपॉक्सी एस्टर (जिसे ग्लाइसीडिक एस्टर के रूप में भी जाना जाता है) बनाने के लिए कीटोन या एल्डिहाइड से अभिक्रिया किया जाता है।

3.9 स्व-मूल्यांकन प्रश्न एवं अभ्यास

लघु-उत्तरीय प्रश्न

1. एक वेकर (Wacker) प्रक्रिया क्या है?
2. ग्लाइकोल से एल्डिहाइड और कीटोन को कैसे संश्लेषित किया जाता है?
3. स्पेक्ट्रोस्कोपिक गुणों के आईआर (IR) स्पेक्ट्रा की व्याख्या करें।
4. वोल्फ-किशनर अपचयन की परिभाषा दीजिए।

टिप्पणी

5. थायोएल्कोहल के साथ अभिक्रिया दें।
6. मैकमरी अभिक्रिया क्या है?
7. सिल्वर के दर्पण परीक्षण की व्याख्या करें।
8. टिसेंको की अभिक्रिया का वर्णन करें।
9. क्लोरोफॉर्म के साथ कीटोन्स के संघनन की प्रक्रिया को समझाइए।

दीर्घ-उत्तरीय प्रश्न

1. एल्डीहाइड और कीटोन वसायुक्त अम्ल से कैसे संश्लेषित किये जाते हैं? उदाहरण दीजिए।
2. केवल एल्डीहाइड देने वाले तरीके बताएं।
3. केवल कीटोन्स देने की विधियाँ सूचीबद्ध करें।
4. क्रियाविधि के साथ-साथ क्लेमेन्सन के अपचयन को भी समझाइए।
5. विटिंग अभिक्रिया क्या है? विस्तार से बतायें।
6. नोवेनेगेल संघनन के बारे में विस्तार से बताएं।
7. उदाहरण और क्रियाविधि के साथ-साथ कैनज़ारो की अभिक्रिया का वर्णन करें।

3.10 सहायक पाठ्य सामग्री

- Tewari, K. S. and N. K. Vishnoi. 2017. *A Textbook of Organic Chemistry*, 4th Edition. Noida (U.P.): Vikas Publishing House Pvt. Ltd.
- March, Jerry. 1992. *Advanced Organic Chemistry – Reactions, Mechanisms and Structure*, 4th Edition. New York: John Wiley & Sons.
- Sykes, P. 1986. *A Guide Book to Mechanisms in Organic Chemistry*, 6th Edition. Essex: Longmans Scientific & Technical.
- Mukherji, S.M. and S.P. Singh. 1984. *Reaction Mechanism in Organic Chemistry*, 3rd Edition. London: MacMillan.
- Finar, I. L. 2000. *Organic Chemistry*, Vol. I & II, 5th Edition. Singapore: Pearson Education Asia Pvt. Ltd.
- Pine, S.H., J.B. Hendrickson, D.J. Cram and G.S. Hammond. 1980. *Organic Chemistry*, 4th Edition. New York: McGraw-Hill Company.
- Mehta, P. and M. Mehta. 2005. *Organic Chemistry*. New Delhi: Prentice Hall of India.
- Kalsi, P.S. 2000. *Organic Reactions and Their Mechanisms*, 2nd Edition. New Delhi: New Age International Pvt. Ltd.

इकाई 4 कार्बोक्जिलिक अम्ल और ईथर

कार्बोक्जिलिक अम्ल
और ईथर

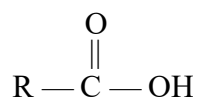
संरचना

- 4.0 परिचय
- 4.1 उद्देश्य
- 4.2 कार्बोक्जिलिक अम्ल
- 4.3 कार्बोक्जिलिक अम्ल के भौतिक गुण
- 4.4 कार्बोक्जिलिक अम्ल की रासायनिक अभिक्रियाएं
- 4.5 एस्टर और एमाइड
- 4.6 ईथर
- 4.7 अपनी प्रगति जांचिए प्रश्नों के उत्तर
- 4.8 सारांश
- 4.9 मुख्य शब्दावली
- 4.10 स्व-मूल्यांकन प्रश्न एवं अभ्यास
- 4.11 सहायक पाठ्य सामग्री

टिप्पणी

4.0 परिचय

कार्बोक्जिलिक अम्ल एक कार्बनिक यौगिक है जिसमें कार्बोक्सिल समूह,



होता है। एक कार्बोक्जिलिक अम्ल का सामान्य सूत्र R-COOH है, जहाँ R क्षार समूह को प्रदर्शित करता है। कार्बोक्जिलिक अम्ल व्यापक रूप से पाए जाते हैं। एमिनो अम्ल और एसिटिक अम्ल इसके महत्वपूर्ण उदाहरण हैं। एक कार्बोक्जिल समूह के अवक्षेपण से कार्बोक्जिलेट ऋणायन मिलता है। कार्बोक्जिलिक अम्ल को आमतौर पर उनके तुच्छ नामों से पहचाना जाता है। इनका प्रत्यय अम्ल '-ic' होता है। IUPAC के द्वारा अनुशासित नाम भी मौजूद हैं जिसमें कार्बोक्जिलिक अम्ल में '-oic' अम्ल प्रत्यय है। उदाहरण के लिए, IUPAC के दिशा निर्देशों के अनुसार ब्यूटिरिक अम्ल (C₃H₇CO₂H) ब्यूटेनिक अम्ल है। कार्बोक्जिलिक अम्ल ध्रुवीय प्रकृति का होता है। बाद में ये दोनों हाइड्रोजन बंध स्वीकारकर्ता (कार्बोनिल-C=O) और हाइड्रोजन बंध दाताओं (हाइड्रॉक्सिल-OH) के रूप में होते हैं। इसलिए वे हाइड्रोजन बंध में भी भाग लेते हैं। हाइड्रॉक्सिल और कार्बोनिल समूह एक साथ कार्बोक्सिल क्रियाशील समूह का निर्माण करते हैं। स्वयं सहयोगी होने की प्रवृत्ति के कारण कार्बोक्जिलिक अम्ल आमतौर पर गैर ध्रुवीय माध्यम में द्विभागी के रूप में मौजूद होते हैं। छोटे कार्बोक्जिलिक अम्ल (1 से 5 कार्बन) पानी में घुलनशील होते हैं जबकि उच्च कार्बोक्जिलिक अम्ल क्षार शृंखला की बढ़ती हुई हाइड्रोफोबिक प्रकृति के कारण कम विलेयता प्रदान करते हैं। ये लंबी शृंखला अम्ल कम ध्रुवीय विलयन में घुलनशील होते हैं, जैसे कि ईथर और एल्कोहल। जलीय सोडियम हाइड्रोक्साइड और कार्बोक्जिलिक अम्ल यहां तक कि हाइड्रोफोबिक अम्ल भी जल में घुलनशील सोडियम लवण उत्पन्न करने पर अभिक्रिया करते हैं। कार्बोक्जिलिक

स्व-अधिगम
पाठ्य सामग्री

टिप्पणी

अम्ल ब्रोन्स्टेड-लोरी अम्ल (Bronsted-Lowry Acid) हैं क्योंकि ये प्रोटॉन (H^+) दाता हैं। ये सबसे साधारण प्रकार के कार्बनिक अम्ल होते हैं।

रसायन विज्ञान में, एक एस्टर एक अम्ल (कार्बनिक या अकार्बनिक) से प्राप्त एक रासायनिक यौगिक है जिसमें कम से कम एक -OH(हाइड्रॉक्सिल) समूह को एक -OR- क्षार (एल्कोक्सी) समूह द्वारा प्रतिस्थापित किया जाता है। एस्टर कार्बनिक यौगिकों का एक वर्ग है जो एल्कोहॉल और कार्बनिक या अकार्बनिक अम्ल का उत्पादन करने के लिए पानी के साथ अभिक्रिया करता है। कार्बोक्जिलिक अम्ल से प्राप्त एस्टर सबसे साधारण हैं। जर्मन रसायनज्ञ लियोपोल्ड गेलिन (Leopold Gmelin) द्वारा 19 वीं शताब्दी के पहले भाग में एस्टर शब्द की शुरुआत की गई थी। एक एस्टर को परमाणुओं R और R' के अभिविन्यास और बंध द्वारा दर्शाया जाता है जो अलग-अलग लंबाई की कार्बन-आरंभ की शृंखलाएं हैं, जिन्हें क्षार समूहों के रूप में भी जाना जाता है। आमतौर पर, एस्टर एक कार्बोक्जिलिक अम्ल और एल्कोहॉल से प्राप्त होते हैं। ग्लिसराइड, जो ग्लिसरॉल के वसा अम्ल एस्टर हैं, जीव विज्ञान में महत्वपूर्ण एस्टर हैं, जो लिपिड के मुख्य वर्गों में से एक है, पशु वसा और वनस्पति तेलों के अधिक मात्रा में बनाते हैं। कम आणविक भार वाले एस्टर आमतौर पर सुगंध के रूप में उपयोग किए जाते हैं और आवश्यक तेलों और फेरोमोन में पाए जाते हैं। एस्टर में आम तौर पर एक मीठी गंध होती है और प्लास्टिक, प्लास्टिसाइजर, रेजिन, और लैकर की एक विस्तृत सारणी के लिए उच्चतम विलयन माना जाता है। एस्टर नाम मूल एल्कोहॉल और मूल अम्ल से लिया गया है, जो कार्बनिक या अकार्बनिक हो सकते हैं। सरलतम कार्बोक्जिलिक अम्ल से निकले एस्टर का नाम आमतौर पर अधिक पारंपरिक के अनुसार रखा जाता है, जिसे 'निकृष्ट नाम' कहा जाता है, जैसे कि फॉर्मेट, एसीटेट, प्रोपियोनेट और ब्यूटाइरेट, जबकि IUPAC नामकरण में इसे मेथनोएट, एथानोएट, प्रोपेनोएट और ब्यूटानेट के रूप में नामित किया जाता है।

कार्बनिक रसायन में, एक एमाइड, जिसे ऑर्गेनिक एमाइड या कार्बोक्जामाइड के रूप में भी जाना जाता है, सामान्य यौगिक $RC(=O)NR'R''$, जहाँ R, R', और R'' कार्बनिक समूहों या हाइड्रोजन परमाणुओं का प्रतिनिधित्व करने वाला एक यौगिक है। इसे एक कार्बोक्जिलिक अम्ल $RC(=O)OH$ के व्युत्पन्न के रूप में हाइड्रॉक्सिल समूह के साथ देखा जा सकता है, -OH को एक अमाइन समूह $-NR'R''$ द्वारा प्रतिस्थापित किया जाता है या समतुल्य रूप में एक एसाइल (एल्कानॉयल) समूह $RC(=O)-$ एक अमाइन समूह में शामिल हो जाता है। एमीन उपसमूह के रूप के अनुसार $-NH_2$, $-NHR$, या $-NRR'$ प्राथमिक, माध्यमिक, और तृतीयक एमाइड के रूप में योग्य हैं, जहाँ R और R' हाइड्रोजन के अलावा अन्य समूह हैं।

ईथर कार्बनिक यौगिकों के एक वर्ग से संबंधित है, जो दो अल्काइल या अराइल समूहों में बंधी ऑक्सीजन परमाणु की विशेषता है। ईथर, एल्कोहॉल की संरचना में समान हैं, और ईथर और एल्कोहॉल दोनों पानी की संरचना में समान हैं। एक एल्कोहॉल में पानी के अणु के एक हाइड्रोजन परमाणु को एक क्षार समूह द्वारा बदल दिया जाता है, जबकि एक ईथर में दोनों हाइड्रोजन परमाणुओं को क्षार या अराइल समूह द्वारा प्रतिस्थापित किया जाता है। कमरे के तापमान पर, ईथर सुखद-महक वाले रंगहीन तरल होते हैं। एल्कोहॉल के सापेक्ष, ईथर आमतौर पर कम घनत्व वाले होते हैं, पानी

में कम घुलनशील होते हैं, और कम क्वथनांक बिंदु के होते हैं। वे अपेक्षाकृत अभिक्रियाशील हैं, और परिणामस्वरूप वे वसा, तेल, मोम, इत्र, रेजिन, रंजक, गोंद और हाइड्रोकार्बन के लिए विलायक के रूप में उपयोगी हैं। कुछ ईथर के वाष्प का उपयोग मिट्टी के लिए कीटनाशक, दीमकनाशक और धूमन (धुँवा करना) के रूप में किया जाता है।

इस इकाई में, आप कार्बोक्जिलिक अम्ल, नामकरण, संरचना, बंधन, भौतिक गुणों, अम्लता, कार्बोक्जिलिक अम्ल की तैयारी और अभिक्रियाओं, हेल-वॉल्ड-जेलेन्स्की अभिक्रिया, अम्ल क्लोराइड के संश्लेषण, एस्टर और एमाइड, ईथर के नामकरण और उनके गठन के तरीके, भौतिक गुण और रासायनिक अभिक्रियाएं और 'जीसेल' की विधि के बारे में अध्ययन करेंगे।

टिप्पणी

4.1 उद्देश्य

इस इकाई को पढ़ने के बाद आप—

- कार्बोक्जिलिक अम्ल के नामकरण, संरचना और संबंध के बारे में चर्चा कर पायेंगे;
- कार्बोक्जिलिक अम्ल के भौतिक गुणों, अम्लता और अभिक्रियाओं का वर्णन कर पायेंगे;
- कार्बोक्जिलिक अम्ल की विभिन्न रासायनिक अभिक्रियाओं को समझ पायेंगे;
- हेल-वॉल्ड-जेलेन्स्की अभिक्रिया का विश्लेषण कर पायेंगे;
- अम्ल क्लोराइड के संश्लेषण पर विस्तृत चर्चा कर पायेंगे;
- एस्टर और एमाइड की संरचना और गुणों को परिभाषित कर पायेंगे;
- ईथर की संरचना और गुणों की व्याख्या कर पायेंगे;
- 'जीसेल' की विधि को समझ पायेंगे।

4.2 कार्बोक्जिलिक अम्ल

कार्बोक्सिल समूह (Carboxylic Acid) युक्त कार्बनिक यौगिक $\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ \text{—C—OH} \end{array}$ को 'कार्बोक्जिलिक अम्ल' कहा जाता है। चूंकि समूह में कार्बोनिल एक हाइड्रॉक्सिल समूह होता है, जिसे कार्बोक्सिल समूह भी कहा जाता है। अणु में उपस्थित कार्बोक्जिलिक समूहों की संख्या के अनुसार अम्ल को मोनो (mono), डाई (di), ट्राई (tri) अथवा पॉलीकार्बोक्जिलिक अम्ल के नाम से जाना जाता है। ये संतृप्त और असंतृप्त भी हो सकते हैं।

ऐलिफेटिक मोनो कार्बोक्जिलिक अम्ल को 'वसा अम्ल' (Fatty Acid) भी कहा जाता है जैसे स्टेयरिक अम्ल (Stearic Acid) ($C_{17}H_{35}COOH$) पामिटिक अम्ल

टिप्पणी

(Palmitic Acid) ($C_{15}H_{31}COOH$) ऑलिक अम्ल (Palmitic Acid) ($C_{17}H_{33}COOH$), इत्यादि, तेल और वसा में ग्लिसराइड के रूप में होते हैं और ये भौतिक गुणों में वसा के समान होते हैं।

पारिभाषिक शब्दावली

वसा अम्ल का नामकरण निम्न प्रणालियों के अनुसार किया गया है:

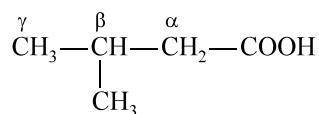
(i) **निकृष्ट नाम:** निम्न स्तर पर आमतौर पर घटना के स्रोत से व्युत्पन्न निकृष्ट नाम को व्यक्तिगत अम्ल के नाम से जाना जाता है,

जैसे

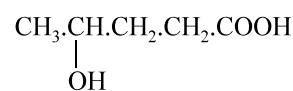
सूत्र	स्रोत	निकृष्ट नाम
$H.COOH$	लाल चींटी (फॉर्मिका)	फॉर्मिक अम्ल
$CH_3.COOH$	सिरका (एसिटम)	एसिटिक अम्ल
$C_3H_7.COOH$	मक्खन	ब्यूटिरिक अम्ल
$C_4H_9.COOH$	वेलेरियन पौधे की जड़	वैलेरिक अम्ल
$C_{11}H_{23}.COOH$	जैतून का तेल	लॉरिक अम्ल

ग्रीक अक्षर— $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ प्रतिस्थापित अम्लों के मामले में प्रतिस्थापन पदार्थ की स्थिति का निरूपण करता है।

उदाहरण के लिए,



β -मिथाइल ब्यूट्रिक एसिड



γ -हाइड्रॉक्सी वैलेरिक एसिड

(ii) **व्युत्पन्न नाम:** कभी-कभी वसा अम्ल को एसिटिक अम्ल के अल्काइल व्युत्पन्न के रूप में जाना जाता है। उदाहरण के लिए,

$(CH_3)_2CH.COOH$	मेथिलेसेटिक अम्ल
$(CH_3)_2CH.COOH$	डाइमेथिलेटेटिक अम्ल
$(CH_3)_2CH.CH_2.COOH$	इसोप्रोपाइलसिटिक अम्ल

(iii) **IUPAC नाम:** इस पद्धति के अनुसार 'e' और 'oic अम्ल' के स्थान पर 'अल्केन' के नाम से अम्ल का नामकरण किया जाता है। यहाँ उदाहरण

सूत्र	निकृष्ट नाम	IUPAC नाम
$H.COOH$	फॉर्मिक अम्ल	मेथानोइक अम्ल
$CH_3.COOH$	एसिटिक अम्ल	इथोनोइक अम्ल
$C_2H_5.COOH$	प्रोपोनिक अम्ल	प्रापोनिक अम्ल

$C_3H_7.COOH$	ब्यूटिक अम्ल	ब्यूटेनिक अम्ल
$C_4H_9.COOH$	वैलेरिक अम्ल	पेंटानुइक अम्ल
$C_5H_{11}.COOH$	कैप्रोइक अम्ल	हेक्सानोइक अम्ल

कार्बोक्सिलिक अम्ल
और ईथर

टिप्पणी

प्रतिस्थापित अम्ल में कार्बोक्सिल समूह सहित सबसे लंबी कार्बन शृंखला को मौलिक शृंखला के रूप में लिया जाता है। और इसी तरह स्थानापन्न की स्थिति को यूनानी अक्षरों (α, β, γ आदि) से या अंकों (1, 2, 3 और आगे) से भी दर्शाया जा सकता है। जब कार्बोक्सिल समूह के कार्बन परमाणु (1, 2, 3) अंकों से किया जाता है, तो यह 1 के रूप में गिने जाते हैं। लेकिन जब यह ग्रीक अक्षरों द्वारा लिया जाता है, तो कार्बन परमाणु कार्बोक्सिल समूह का नंबर नहीं होते हैं इसी तरह कार्बन परमाणु को और अगले कार्बन के रूप में नामित किया जाता है। उदाहरण के लिए,



या

2-मेथिल ब्यूटानोइक अम्ल

समावयवता: वसा अम्ल स्थिति और क्रियात्मक समावयवता दिखाता है, जैसा कि निम्नलिखित उदाहरणों से स्पष्ट है।

(i) शृंखला समावयवता



(ii) स्थिति समावयवता

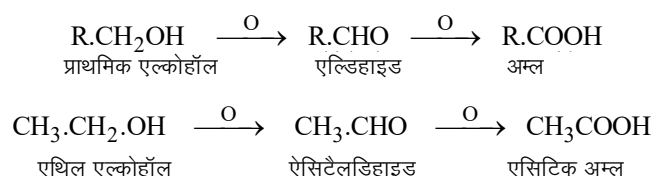


(iii) क्रियात्मक समावयवता



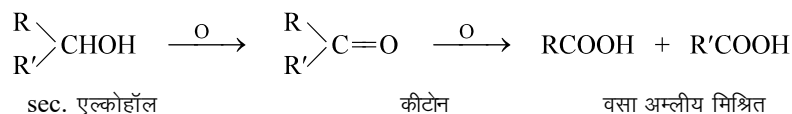
बनाने की सामान्य विधियाँ

1. **एल्कोहॉल, एल्डीहाइड या कीटोन्स से प्राप्त करना:** मोनोकार्बोक्सिलिक अम्ल एल्कोहॉल एल्डिहाइड या कीटोन्स के ऑक्सीकरण द्वारा प्राप्त किए जाते हैं, अम्लीय डाइक्रोमेट विलयन के साथ।



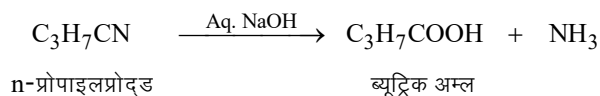
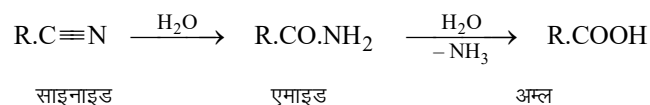
स्व-अधिगम
पाठ्य सामग्री

कार्बोक्जिलिक अम्ल
और ईथर

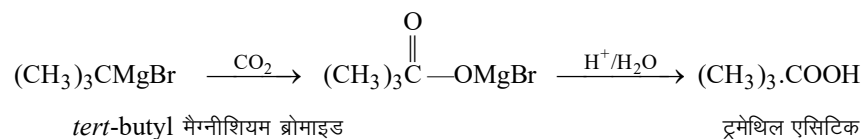
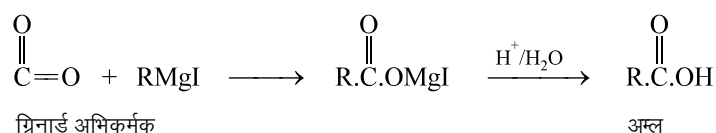


टिप्पणी

2. साइनाइड्स से – एल्काइल सायनाइड वसा अम्ल या क्षार के साथ जल अपघटन द्वारा अच्छी मात्रा में तैयार किया जा सकता है।

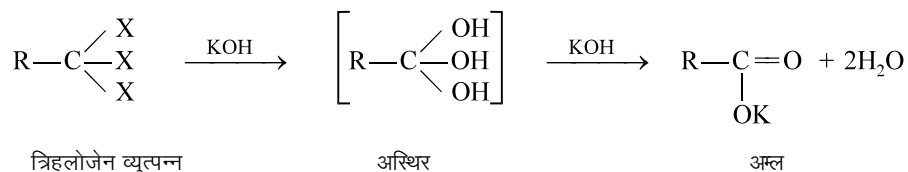


3. ग्रिगनार्ड अभिकर्मक से : वसा अम्ल कार्बन डाइऑक्साइड की क्रिया द्वारा ग्रिगनार्ड अभिकर्मक पर तैयार किया जाता है।

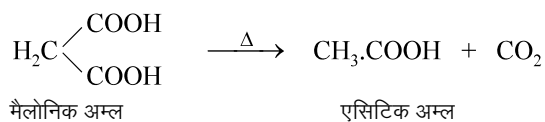
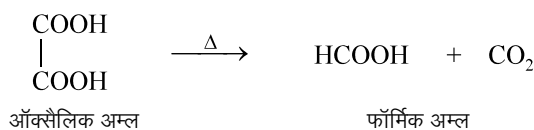


4. त्रिहैलोजन व्युत्पन्न से : त्रिहैलो-एल्केन्स युक्त हाइड्रोलिसिस द्वारा एक ही कार्बन परमाणु वसा अम्ल से जुड़े तीन हैलोजन परमाणु कम मात्रा में उत्पन्न करते हैं।

उदाहरण



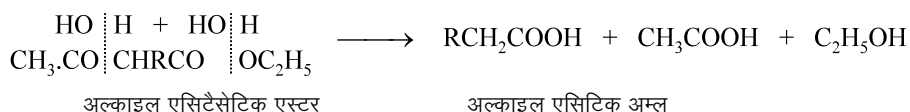
5. डाइकार्बोक्जिलिक अम्ल से: डाइकार्बोक्जिलिक अम्ल को गर्म करके मोनोकार्बोक्जिलिक अम्ल तैयार किया जाता है और ये दोनो एक ही कार्बन परमाणु से जुड़े कार्बोक्सिल समूहों में शामिल होते हैं।



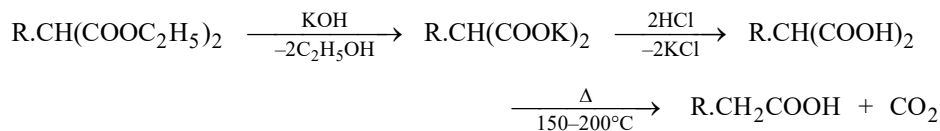
6. **सोडियम एल्कोऑक्साइड से** : सोडियम एल्कोऑक्साइड से कार्बन मोनोऑक्साइड की क्रिया द्वारा वसीय अम्ल का सोडियम नमक प्राप्त किया जाता है, जो हाइड्रोलिसिस के साथ अभिक्रिया कर तनु खनिज अम्ल से वसीय अम्ल बनाता है। जैसे—



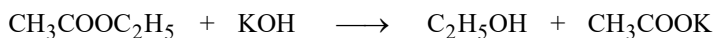
7. **मैलोनिक या एसिटोएसिटिक एस्टर** : कई वसीय अम्ल को मैलोनिक या एसिटोएसिटिक एस्टर के अम्ल हाइड्रोलिसिस द्वारा आसानी से संश्लेषित किया जाता है या सोडियम हाइड्रॉक्साइड के साथ उनके व्युत्पन्न होते हैं।



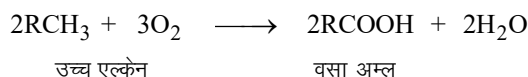
मैलोनिक एस्टर का उपयोग मोनोकार्बोक्सिलिक अम्ल के संश्लेषण के लिए भी किया जा सकता है। एल्काइल मैलिक अम्ल के पोटेशियम लवण प्राप्त होने पर एल्काइल मैलिक एस्ट्रोजेन का उपयोग हाइड्रोक्लोराइड द्वारा किया जाता है। इसकी हाइड्रोक्लोरिक अम्ल के साथ क्रिया की जाती है और मोनोकार्बोक्सिलिक अम्ल प्राप्त करने के लिए उत्पाद को गर्म किया जाता है।



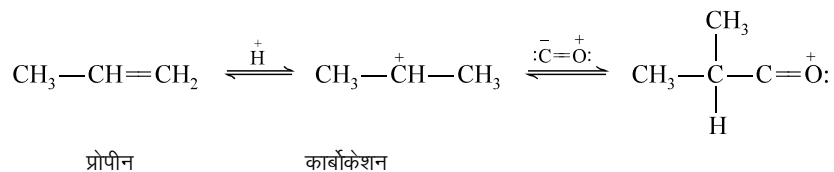
8. **एस्टर से**: निम्न स्तरीय एस्टर को हाइड्रोलिसिस द्वारा तैयार किया जाता है, जबकि उच्च स्तरीय क्षार के साथ वसा या तेलों के हाइड्रोलिसिस तैयार किया जाता है। हाइड्रोलिसिस के बाद के तरीके को साबुनीकरण के रूप में जाना जाता है।



9. **लंबी शृंखला हाइड्रोकार्बन से** : गैसोलीन के फिशर-ट्रोप्स संश्लेषण (Fischer-Tropsch Synthesis) के मोम अंश से प्राप्त लंबी शृंखला हाइड्रोकार्बन, उत्प्रेरक के रूप में मैंगनीज स्टीयरेट की उपस्थिति में 120°C पर हवा द्वारा ऑक्सीकरण किया जाता है। यह उच्च वसा अम्ल तैयार करने की एक नयी विधि है।



10. **ओलेफिन से** : वसा अम्ल के निर्माण का एक अन्य तरीका उत्प्रेरक के रूप में फॉस्फोरिक अम्ल की उपस्थिति में कार्बन मोनोऑक्साइड और भाप के साथ 300–400°C पर दाब में ओलेफिन के मिश्रण को गर्म करके है।



टिप्पणी

क्वथनांक आणविक भार बढ़ने के साथ बढ़ता है।

कार्बोक्जिलिक अम्ल
और ईथर

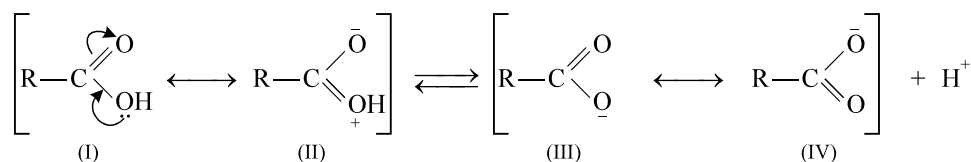
तालिका 4.1 मोनोकार्बोक्जिलिक अम्ल के भौतिक स्थिरांक

अम्ल	सूत्र	गलनांक	क्वथनांक H ₂ O g/100g में 25 °C पर	विलेयशीलता विलयन	K _a , 0.1N
फॉर्मिक (मेथनोइक)	H.COOH	8.0	100.5	∞	24 × 10 ⁻⁵
एसिटिक (एथनोइक)	CH ₃ .COOH	16.6	118.0	∞	1.85
प्रोपियोनिक (प्रोपेनोइक)	CH ₃ .CH ₂ .COOH	-22.0	111.0	∞	1.22
n-ब्यूट्रिक (ब्यूटोनिक)	CH ₃ .(CH ₂) ₂ .COOH	-8.0	163.0	∞	1.50
n-वैलेरिक (पेंटानोइक)	CH ₃ (CH ₂) ₃ .COOH	-34.5	187.0	3.7	1.56
कैप्रॉइक (हेक्सानोइक)	CH ₃ (CH ₂) ₄ .COOH	-3.0	204.0	1.0	1.40
कैपराइलिक (ऑक्टानोइक)	CH ₃ (CH ₂) ₆ .COOH	16.0	238.0	0.7	-
कैप्रीक (डीकेनोइक)	CH ₃ (CH ₂) ₈ .COOH	31.0	269.0	0.2	-

टिप्पणी

6. कार्बोक्जिलिक अम्ल की अम्लता —मोनोकार्बोक्जिलिक अम्ल, हाइड्रोक्लोरिक अम्ल, सल्फ्यूरिक अम्ल और नाइट्रिक अम्ल जैसे खनिजीय अम्ल की तुलना में काफी कमजोर अम्ल होते हैं। कार्बोक्जिलिक अम्ल और फिनोल का K_a क्रमशः 10⁻⁵ से 10⁻¹⁰ के कोटि का होता है। आणविक वजन में वृद्धि के साथ अम्ल चरित्र घट जाती है। फॉर्मिक अम्ल सभी वसीय अम्लों में सबसे प्रबल होता है। एक अम्ल की शक्ति को पृथक्करण स्थिरांक (K_a) या अधिक सुविधाजनक रूप से पृथक्करण स्थिरांक का ऋणात्मक लघुगणक (PK_a) द्वारा व्यक्त किया जाता है।

कार्बोक्जिलिक अम्ल का अणु निम्नलिखित योगदान संरचनाओं के अनुनाद हाइब्रिड के रूप में दर्शाया जा सकता है :



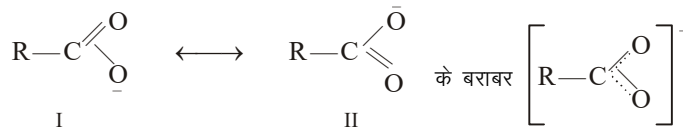
गैर समकक्ष गुंज संरचनाएं।

एककोशिकीय गुंजयमान संरचनाएं

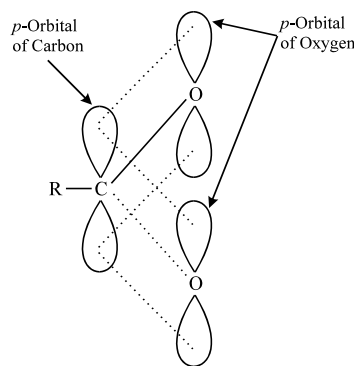
हाइड्रॉक्सिल ग्रुप के ऑक्सीजन परमाणु पर इलेक्ट्रॉन की कमी के कारण ऑक्सीजन परमाणु के प्रति O-Hs हाइड्रोजन को एक प्रोटॉन के रूप में छोड़ने

की सुविधा होती है परिणामस्वरूप कार्बोक्जिलेट आयन एक अनुनाद संकर है और इसे नीचे दर्शाया गया है।

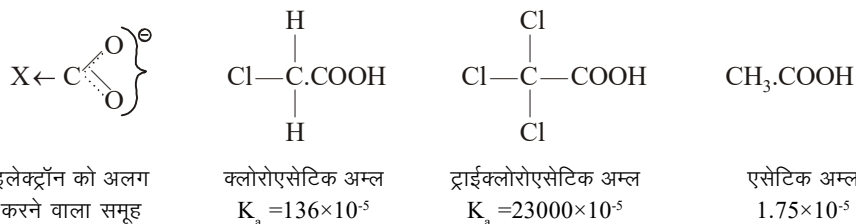
टिप्पणी



कार्बोक्जिलिक अम्ल, कार्बोक्जिलेट आयन की अनुनाद ऊर्जा, कार्बोक्जिलिक अम्ल के समतुल्य अनुनाद संरचना (I) और (II) की तुलना में काफी अधिक होती है। इस प्रकार कार्बोक्जिलेट आयन अम्ल की अपेक्षा स्थिर होता है तथा कार्बोक्जिलेट आयन प्रोटॉन तथा कार्बोक्जिलेट आयन से अलग होने की प्रवृत्ति रखता है यह अम्लीय गुण प्रदान करता है। कक्षीय अवधारणा के आधार पर यह समझाया जा सकता है कि कार्बोनिल कार्बन परमाणु बंधों σ द्वारा तीन अन्य परमाणुओं में शामिल हो जाता है, जिसके गठन में sp^2 कक्ष का उपयोग होता है, जो एक ही समतल पर 120° से अलग होते हैं। कार्बन परमाणु के बचे हुए p -कक्ष, दोनों ऑक्सीजन परमाणुओं के p -कक्ष के साथ समान रूप से आच्छादित होते हैं, जो कि तथाकथित बंध π को विकृत किया जा सके। इस प्रकार इलेक्ट्रॉन जो तीन नाभिक (एक कार्बन और दो ऑक्सीजन के परमाणुओं) से मजबूत बंधन बनाने करने के लिए बंधे होते हैं और परिणामस्वरूप अधिक स्थायी ऋणायन बनता है।

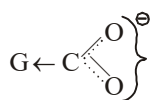


इस प्रकार हम देखते हैं कि कार्बोक्जिलिक अम्ल की अम्लता आयनों के प्रबल अनुनाद स्थिरीकरण के कारण होती है। इसके स्थान पर किसी अन्य इलेक्ट्रॉन द्वारा निकाले जाने वाले पदार्थ जैसे हैलोजन (X), OH, CN ऋणात्मक आवेश को फैलाते हैं, इसलिए कार्बोक्जिलेट ऐनायन को ज्यादा स्थिर करता है, जिसके परिणामस्वरूप अम्लीय चरित्र में वृद्धि होती है

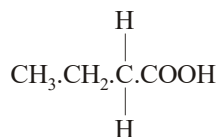


दूसरी तरफ इलेक्ट्रॉन मुक्त आयन को अस्थिर कर देता है और इस प्रकार अम्लीय चरित्र घट जाती है जैसे,

कार्बोक्जिलिक अम्ल
और ईथर



इलेक्ट्रॉन मुक्त करने वाला समूह



ब्यूट्रिक अम्ल $k_a = 1.5 \times 10^{-5}$

टिप्पणी

4.4 कार्बोक्जिलिक अम्ल की रासायनिक अभिक्रियाएं

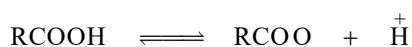
मोनोकार्बोक्जिलिक अम्ल का एक अणु जिसमें (i) एक कार्बोक्जिल समूह तथा (ii) एक एल्किल समूह होता है। इस प्रकार इसके रासायनिक गुण इन दो समूहों के कारण हैं। सामान्य रूप से रासायनिक अभिक्रियाओं पर इन दो शीर्षों के अंतर्गत अलग से चर्चा की जा सकती है।

कार्बोक्सिल समूह ($-\text{COOH}$) के कारण होने वाली अभिक्रियाओं को इस प्रकार आगे बढ़ाया जा सकता है :

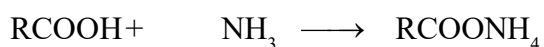
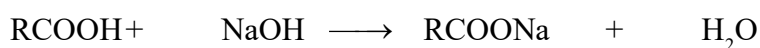
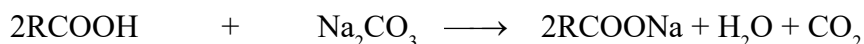
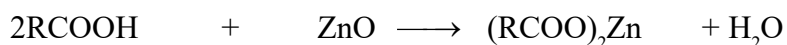
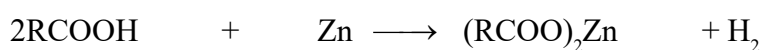
- (i) प्रोटॉन (H^+) से जुड़ी अभिक्रियाएँ
- (ii) हाइड्रॉक्सिल समूह से जुड़ी अभिक्रियाएँ ($-\text{OH}$)
- (iii) कार्बोनिल समूह की अभिक्रियाएँ ($>\text{C}=\text{O}$)
- (iv) संपूर्ण रूप से कार्बोक्सिल समूह से जुड़ी अभिक्रियाएँ
- (v) अम्लों के लवणों से युक्त अभिक्रियाएँ।

कार्बोक्सिल समूह के कारण अभिक्रियाएं

- (i) प्रोटॉन से जुड़े अभिक्रियाएं – अन्य अम्लों की तरह कार्बोक्जिलिक अम्ल भी आयन का उपयोग प्रोटोन और अम्ल आयनों में करते हैं, हालांकि अकार्बनिक अम्लों की तुलना में आयन की मात्रा कम होती है।



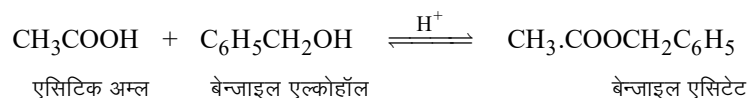
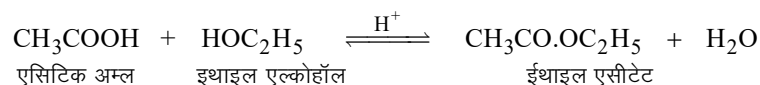
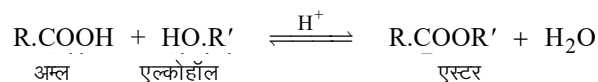
इसलिए ये मजबूत विद्युत धनात्मक धातुएँ, धातु आक्साइड, कार्बोनेट, क्षार, अमोनिया आदि के साथ मिलकर लवणों का निर्माण करते हैं।



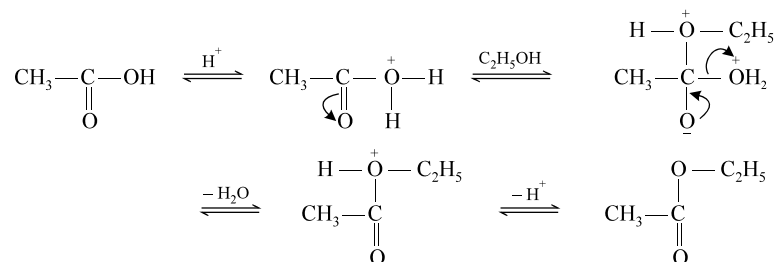
टिप्पणी

(ii) हाइड्रॉक्सिल समूह से जुड़ी अभिक्रियाएँ :

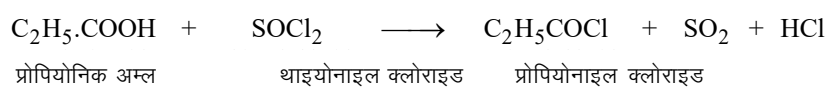
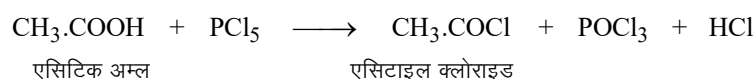
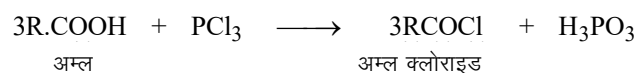
(a) एल्कोहॉल के साथ वसा अम्ल एल्कोहॉल के साथ अभिक्रिया करते हैं जैसे एस्टर से लेकर निर्जल जिंक क्लोराइड या सान्द्रत सल्फ्यूरिक अम्ल बनता है।



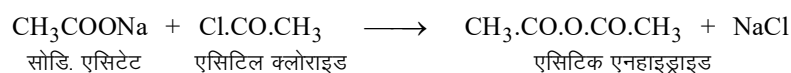
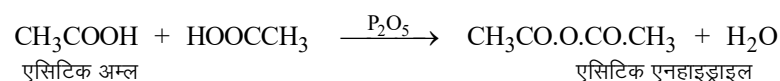
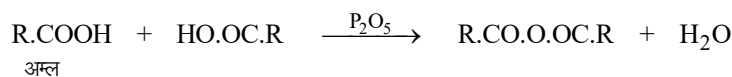
क्रियाविधि : इनगोल्ड के अनुसार एसिल-ऑक्सिजन का विखंडन अम्ल के माध्यम से स्टेरिफिकेशन उत्प्रेरित किया जाता है।



(b) फॉस्फोरस हैलाइड या थियोनाइल क्लोराइड के साथ – एल्कोहॉल की तरह, वसा अम्ल भी फॉस्फोरस हैलाइड्स या थियोनाइल क्लोराइड के साथ अम्ल हैलाइड्स बनाने के लिए अभिक्रिया करते हैं।



(c) **निर्जलीकरण (डी-हाइड्रेशन)** – वसा अम्ल को जब डिहाइड्रेटिंग एजेंट (जैसे फॉस्फोरस पेन्टॉक्साइड या एसिटिक एन्हाइड्राइड) की उपस्थिति में गर्म किया जाता है या जब उनके सोडियम लवण को एसिटिल क्लोराइड के साथ गर्म किया जाता है तो एसिड एनहाइड्राइड उत्पन्न होता है।



टिप्पणी

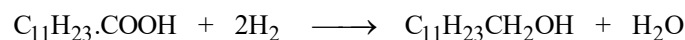
- (iii) कार्बोनिल समूह की अभिक्रियाएं – अनुनाद के कारण कार्बन ऑक्सीजन का दोहरा बंध ($>C=O$) में कुछ एकल बंधन संप्रतीक होता है और इसकी बंध की लंबाई शुद्ध $C=O$ दोहरे बंधन से अधिक होती है। इसी तरह $C-OH$ बंध में कुछ द्विबंध प्रवृत्ति के होते हैं और इसकी बंध की लंबाई शुद्ध $C-OH$ बंध की लंबाई कम होती है। फिर भी इलेक्ट्रॉन विवर्तन पर आधारित प्रेक्षण यह दर्शाते हैं कि कार्बन और दो ऑक्सीजन परमाणुओं के बीच बंध की लंबाई समान होती है और इसका मान एकल बंध और द्विबंध $C=O$ बंध के मध्य होता है। इस प्रकार हम देखते हैं कि कार्बोक्जिलिक अम्ल में कार्बोनिल समूह की अभिक्रियाएं नहीं होती हैं। फिर भी कार्बोनिल समूह को दाब में हाइड्रोजन द्वारा मिथाइलिन समूह ($-CH_2-$) तक अपचयन कर दिया जाता है। निचले सदस्य उच्च सदस्यों की तुलना में अपचयन के प्रति अधिक प्रतिरोधी होते हैं, जिससे प्राथमिक एल्कोहॉल आसानी से उत्पन्न होते हैं।



प्रोपाइयोनिक अम्ल

प्रोपाइल एल्कोहॉल (1° एल्कोहॉल)

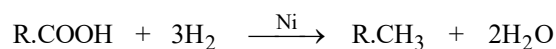
उच्च कार्बोक्जिलिक अम्ल जैसे एल्कोहॉल में कॉपर-क्रोमियम ऑक्साइड की उपस्थिति में हाइड्रोजन द्वारा लॉरिक अम्ल, लॉराइल एल्कोहॉल से सोडियम लॉराइल सल्फेट जैसे अपमार्जक तैयार करने के लिए किया जाता है।



लॉरिक अम्ल

लॉराइल एल्कोहॉल

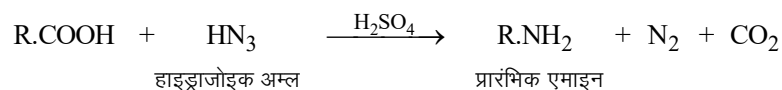
निकेल या सांद्रित हाइड्रियोडिक अम्ल द्वारा हाइड्रोजन तथा बंद नलिका में 200 डिग्री सेल्सियस के फॉस्फोरस की एक छोटी सी मात्रा से पैराफिन की उपस्थिति में लंबी अवधि तक अपचयन होती है।



अम्ल

पाराफिन

- (iv) सम्पूर्ण रूप से कार्बोक्सिल समूह में सम्मिलित अभिक्रिया: प्राथमिक एमाइन (शिमिट की अभिक्रिया (Schmidt's Reaction)) का गठन – कार्बोक्जिलिक अम्ल 50–55 डिग्री सेल्सियस पर हाइड्राजोइक अम्ल के द्वारा प्राथमिक एमीनों का उत्पादन करता है। नाइट्रोजन के क्रमिक विकास से एक प्रबल अभिक्रिया आरंभ होती है और जब उसके परिणामस्वरूप जल प्राथमिक एमाइन से गर्म होता है तब कार्बन डाइआक्साइड के उत्क्रांति से एक प्रबल अभिक्रिया होती है,



हाइड्राजोइक अम्ल

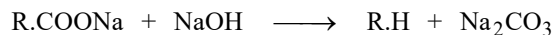
प्रारंभिक एमाइन

टिप्पणी

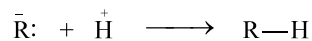
(v) अम्ल के लवण से संबंधित अभिक्रियाएं

(a) एल्केन्स का निर्माण

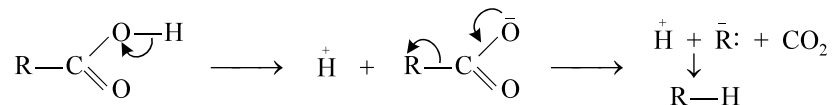
1. डिकारबोक्जिलेशन द्वारा (By Decarboxylation) – जब एक वसीय अम्ल के निर्जल सोडियम लवण को सोडा लाइम के साथ गर्म किया जाता है तो एल्केन का उत्पादन होता है।



इस डिकारबोक्जिलेशन की क्रियाविधि अनिश्चित होते हुए इसे S_E1 में माना गया है।

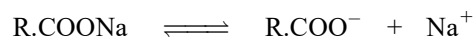


मुक्त एसिड के डिकारबोक्जिलेशन के रूप में प्रतिनिधित्व किया गया है जो कि नीचे वर्णित है।



इलेक्ट्रॉन वापस लेने वाला समूह डिकारबोक्जिलेशन के पक्ष में है।

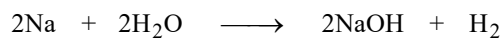
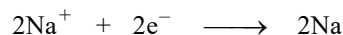
2. कोल्बेस की अभिक्रिया से (By Kolbe's Reaction) – सोडियम या फैंटी एसिड के पोटैशियम नमक के सांद्रित जलीय घोल के इलेक्ट्रोलिसिस से पैराफिन की उत्पत्ति होती है।



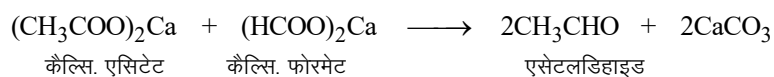
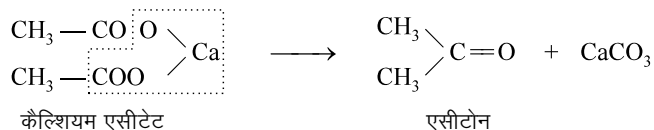
एनोड पर



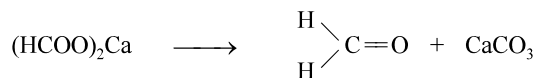
कैथोड पर



(b) एल्डिहाइड्स और कीटोन्स का निर्माण – जब एक वसीय अम्ल के कैल्शियम लवण को दृढ़ता से गर्म किया जाता है तो यह कीटोन प्राप्त होता है परंतु यदि इसे कैल्शियम के साथ गर्म किया जाए तो एल्डिहाइड प्राप्त होता है।



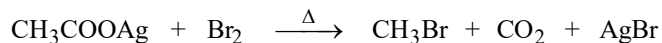
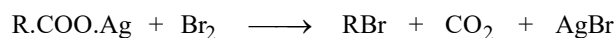
कैल्शियम फॉर्मेट को जब गर्म किया जाता है तो फॉर्मैल्डहाइड बनता है।



बेरियम, मैंगनीज और थोरियम लवणों के वसीय अम्ल से कीटोन्स की अच्छी उत्पत्ति होती है, यदि आयरन लवण को पायरोलाइसिस प्रक्रिया द्वारा अभिक्रिया कराई जाय तो सममिति कीटोन्स की अच्छी उत्पत्ति होती है।

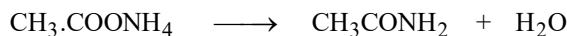
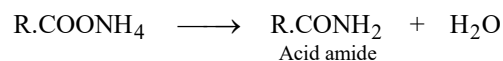
(c) क्षारीय हैलाइड्स का गठन (हुन्सडिकर (Hunsdiecker's) की अभिक्रिया)

— जब कार्बन टेट्राक्लोराइड में एक कार्बोक्जिलिक अम्ल के सिल्वर लवण को क्लोरीन या ब्रोमिन से गरम किया जाता है, तब एल्काइल हैलाइड बनता है।



सिल्वर एसिटेट

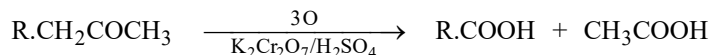
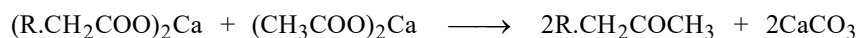
(d) जब मोनोकार्बोक्जिलिक अम्ल के अमोनियम लवणों को गर्म किया जाता है तो अम्ल एमाइड का निर्माण होता है।



अमोनियम एसिटेट

एकटमाइड

(e) जब कैल्शियम लवण को कैल्शियम एसिटेट से गर्म किया जाता है तो मेथाइल कीटोन बनता है जिसे अम्लीकृत पोटैशियम डाइक्रोमेट के द्वारा आक्सीकृत किया जाता है तो एक कार्बन परमाणु कम कार्बन होता है।



यह विधि अम्ल श्रृंखला को आगे बढ़ने के लिए काफी उपयोगी है। इस विधि से सम अंक वाले अम्ल को विषम अंक वाले अम्ल में स्थानांतरित किया जा सकता है।

एल्काइल समूह से अभिक्रिया

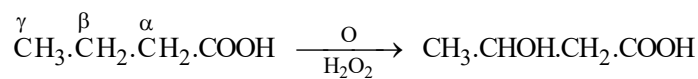
1. **हैलोजनीकरण** — कार्बोक्जिलिक अम्ल के साथ क्लोरीन या ब्रोमीन Fe, P, I, आदि की उपस्थिति में सूर्य की रोशनी में या उबालने पर प्रतिक्रियास्वरूप अम्ल के α -हाइड्रोजन परमाणु प्रतिस्थापित हो जाते हैं।



β -और γ -हैलोजिनेटेड अम्ल परोक्ष विधि (Indirect Method) से तैयार किये जाते हैं। α -हैलोजिनेटेड अम्ल का उपयोग हाइड्रॉक्सी, साइनो और एमीनो अम्ल बनाने में किया जाता है और इन पर क्षार, साइनाइड और अमोनिया के प्रभाव से अभिक्रिया होती है।

2. **ऑक्सीकरण**—फॉर्मिक एसिड को छोड़कर सभी वसीय अम्ल ऑक्सीकरण के प्रति अत्यंत प्रतिरोधी होते हैं। फिर भी प्रबल ऑक्सीकरण कारक के साथ लंबे समय तक गर्म होने से कार्बन डाइऑक्साइड और पानी ऑक्सीकरण के रूप में देता है।

हल्के ऑक्सीकरण कारकों (जैसे, $3 : H_2O_2$) के साथ वे β -हाइड्रॉक्सी एसिड के ऑक्सीकरण होते हैं।



ब्यूटिक अम्ल

β -हाइड्रॉक्सीब्यूटिक अम्ल

टिप्पणी

कार्बोक्जिल समूह के लिए परीक्षण

1. कार्बोक्सिलिक अम्ल नीले लिटमस को लाल कर देता है।
2. कार्बोक्सिलिक अम्ल को एल्कोहॉल और सान्द्र H_2SO_4 के साथ गर्म करने पर एस्टर की सुगन्ध उत्पन्न होती है।
3. अम्ल का जलीय अथवा एल्कोहॉली विलयन $NaHCO_3$ के साथ CO_2 गैस उत्पन्न करता है।

एलीफेटिक कार्बोक्जिलिक अम्ल के स्वसमूह

फॉर्मिक अम्ल, मेथनोइक अम्ल, $HCOOH$

शृंखला का पहला समूह फार्मिक अम्ल मधुमक्खियों, ततैया/बर्सी, लाल चींटियों और स्टिंगिंग नेटल्स, पाइन नेटल्स और फलों के डंक से होता है। खून, पसीना, पेशाब, और इल्लियों में भी पाया जाता है। यह पहली बार लाल चींटियों के आसवन द्वारा 1670 में प्राप्त किया गया था और इसलिए यह नाम (लैटिन: *चींटियों से संबंधित* रूपभेद) था।

तैयारी:

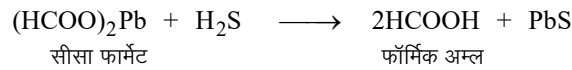
निम्नलिखित सामान्य विधियों के अतिरिक्त इस विधियों से भी तैयार किया जा सकता है।

1. **प्रयोगशाला पद्धति**—प्रयोगशाला में यह 100 से 110 डिग्री सेल्सियस पर ग्लिसरॉल और ऑक्जेलिक अम्ल को गर्म करके सबसे सुविधाजनक ढंग से तैयार किया गया है। ग्लिसरीन मोनोऑक्जेलेट का गठन पहले किया गया, ग्लिसरीन मोनोफॉर्मिन और कार्बन डाइऑक्साइड में अपघटित हो जाना जब कार्बन डाइऑक्साइड का विकास समाप्त हो जाता है, तो अधिक क्रिस्टलीय ऑक्जेलिक अम्ल $(COOH)_2 \cdot 2H_2O$ पानी में मिलाया जाता है, जहाँ से मोनोफॉर्मिन अम्ल को हाइड्रोलाइज्ड होकर ग्लिसरॉल बनाते हैं, जो ताजा ऑक्जेलिक अम्ल से अभिक्रिया करता है।

जलहीन फॉर्मिक अम्ल—जलहीन फॉर्मिक अम्ल प्रभाजी आसवन द्वारा प्राप्त नहीं किया जा सकता है, चूँकि फार्मिक अम्ल का क्वथनांक (100.5 डिग्री सेल्सियस) पानी के तापमान के बराबर होता है।

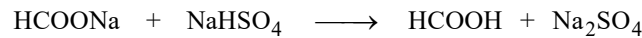
इसलिए प्राप्त फॉर्मिक अम्ल का जलीय विलयन पहली बार सीसा कार्बोनेट से बाहर निकाल दिया जाता है। उस समय इस मिश्रण को संकेंद्रण में छानने तथा ठंडा करने से वे सीसे निर्मित क्रिस्टल बन जाते हैं। क्रिस्टल जल संघनित्र की अंदर ट्यूब में भरे हुए होते हैं, इसका एक सिरा हाइड्रोजन सल्फाइड जेनरेटर तथा दूसरा कैल्शियम क्लोराइड ट्यूब से सुरक्षित, बुचनर फ्लास्क से जुड़ा होता

है। हाइड्रोजन सल्फाइड को अंदर की ट्यूब में से होकर जाने दिया जाता है जबकि भाप अपने बाहरी जैकेट के माध्यम से गुजरती है।

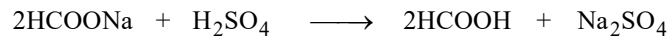
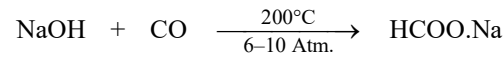


बुचनर फ्लास्क (Buchner Flask) में जलहीन फॉर्मिक अम्ल इकट्ठा होता है। चूंकि यह थोड़ा हाइड्रोजन सल्फाइड से दूषित है, यह किसी सूखी सीसा वाले फॉर्मेट पर पुनर्आसुत होता है।

सोडियम फॉर्मिक और सोडियम हाइड्रोजन सल्फेट के जलहीन फॉर्मिक अम्ल को एक मिश्रण के द्वारा भी प्राप्त किया जा सकता है।



2. **औद्योगिक पद्धति** – फॉर्मिक अम्ल का निर्माण वायुमंडलीय दाब में 200 डिग्री सेल्सियस पर 6–10 आटोक्लेव में सोडियम हाइड्रॉक्साइड और कार्बन मोनोआक्साइड को गर्म किया जाता है। सोडियम फॉर्मेट की मात्रात्मक उत्पन्न होती है जिससे शुद्ध फॉर्मिक अम्ल सोडियम हाइड्रोजन सल्फेट या पतला सल्फ्यूरिक अम्ल के अर्क द्वारा प्राप्त किया जाता है।

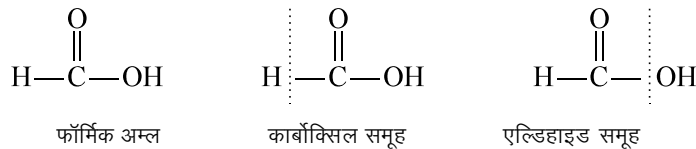


गुण

भौतिक गुण : यह एक बेरंग, तीखे गंध वाला तरल है, जिसका 8.4 डिग्री सेल्सियस पर गलनांक और 100.5 डिग्री सेल्सियस पर क्वथनांक है। यह पानी, शराब और ईथर के साथ मिश्रण योग्य है। यह प्रबल संक्षारक होता है तथा त्वचा पर फफोले का कारण बनता है। यह पानी के साथ एक स्थिरक्वाथी (Azeotropic) मिश्रण (b.p. 107.1 डिग्री सेल्सियस) बनाता है (22.5% पानी, 77.5% फॉर्मिक अम्ल)

‘नैश’ (Nash) (1957) ने बताया कि यह हाइड्रोजन बंधों से जुड़े जलीय घोल में डाइमर या द्वितय के रूप में मौजूद है और इसलिए इसका क्वथनांक भी अधिक है।

रसायनिक गुण : फॉर्मिक अम्ल अन्य सभी सजातीय शृंखला के अम्ल समूहों से मजबूत है। यह अन्य वसीय अम्लों से इस तथ्य से भिन्न है कि कार्बोक्जिल यौगिक के अलावा एल्डिहाइड का एक समूह भी है। अतः यह दोनों का ही व्यवहार एक अम्ल और एल्डिहाइड जैसा होता है।

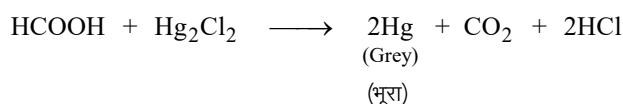
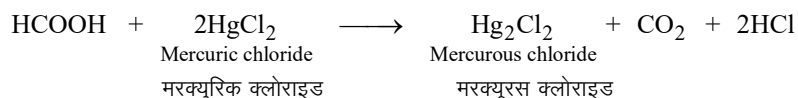
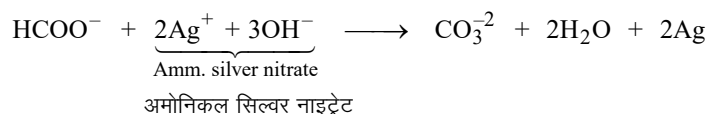
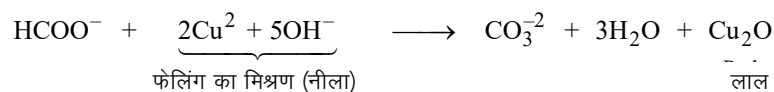


कार्बोक्जिलिक अम्ल
और ईथर

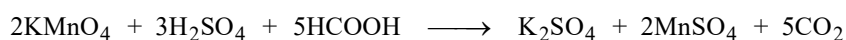
टिप्पणी

टिप्पणी

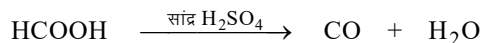
1. **CHO समूह से अभिक्रिया**—अन्य एल्डिहाइड फॉर्मिक एसिड की तरह अपचयन करने वाले अभिकर्मक के रूप में व्यवहार करता है। यह अमोनिकल सिल्वर नाइट्रेट, फेलिंग के मिश्रण और मरक्यूरिक क्लोराइड को अपचयन कर देता है।



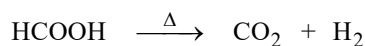
यह अम्लीकृत पोटेशियम परमैंगनेट के विलयन को रंगहीन भी करता है।



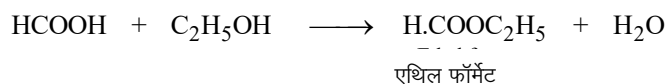
2. **निर्जलीकरण**—जब सांद्र सल्फ्यूरिक एसिड फॉर्मिक एसिड के साथ गरम कर के इसे कार्बन मोनोऑक्साइड देने के लिए निर्जलित किया जाता है।



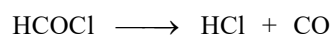
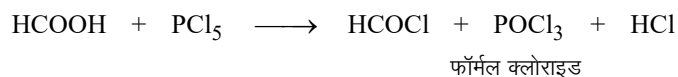
3. **अपघटन**—जब 160 डिग्री सेल्सियस के दाब पर गर्म किया जाता है, तो फार्मिक एसिड कार्बन डाइऑक्साइड और हाइड्रोजन में विघटित होता है।



4. **एस्टरीकरण** — फॉर्मिक एसिड एल्कोहॉल के साथ एस्टर बनाता है। यह स्वयं एक एसिड उत्प्रेरक के रूप में कार्य करता है।

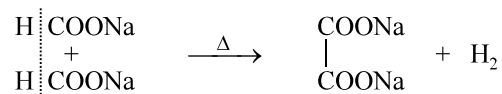


5. **फास्फोरस पेंटाक्लोराइड के साथ अभिक्रिया** — PCl_5 के साथ फॉर्मिक एसिड अस्थिर फॉर्माइल क्लोराइड बनाने के लिए अभिक्रिया करता है जो HCl और CO में विघटित होता है

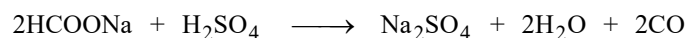


6. **फॉर्मेट्स पर गर्म करने की क्रिया** — फार्मिक एसिड के लवण को फॉर्मेट्स के रूप में जाना जाता है। सीसा और चांदी के अलावा, अन्य पानी में घुलनशील हैं। गर्म होने पर, वे अलग तरह से व्यवहार करते हैं :

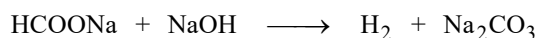
- (i) सोडियम या पोटेशियम फॉर्मेट, जब इसे लगभग 360° तक गर्म किया जाता है, तो हाइड्रोजन और क्षार धातु ऑक्साइड में विघटित होते हैं



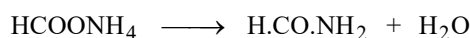
- (ii) सोडियम फॉर्मेट, जब सांद्र सल्फ्यूरिक एसिड के साथ गरम किया जाता है, तो कार्बन मोनोऑक्साइड को बहुत शुद्ध रूप में देता है।



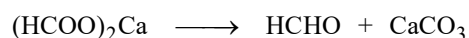
- (iii) सोडा चूने के साथ गर्म होने पर सोडियम या पोटेशियम फॉर्मेट हाइड्रोजन विकसित करता है



- (iv) अमोनियम फॉर्मेट गर्म करने पर, यह फॉर्मामाइड में विघटित हो जाता है।



- (v) कैल्शियम और जिंक फॉर्मेट गर्म होने पर फॉर्मलाडेहाइड का निर्माण करते हैं।



उपयोग

इसका प्रयोग निम्न रूपों में किया जाता है:

- कपड़ा उद्योग में रंगबंधक तैयार करने के लिए।
- एक एंटीसेप्टिक के रूप में और फलों के संरक्षण में।
- टैनिंग में खाल से चूना निकालने के लिए।
- रबर लेटेक्स को जमाने में
- गठिया के उपचार में।
- खमीर की वृद्धि के लिए उत्तेजक के रूप में।
- निकेल के रूप में तेलों के हाइड्रोजनीकरण में उत्प्रेरक के रूप में।
- प्लास्टिक, वॉटरप्रूफिंग यौगिकों, दवाओं आदि के निर्माण में।
- धातुओं के उचित निक्षेप के लिए विद्युत लेपन में।

जाँच करना

- यह टोलेन के अभिकर्मक (Tollen's Reagent), फेहलिंग के विलयन (Fehling's Solution) और मरक्यूरिक क्लोराइड को अपचयन करता है। (अन्य वसीय अम्ल से भिन्न)।
- एक ताजा फेरिक क्लोराइड घोल को अम्ल या उसके लवण के उदासीन विलयन में डालने पर लाल रंग आता है जो गर्म करने पर भूरे अवक्षेप में बदल जाता है। (c.f. एसिटिक अम्ल)।

टिप्पणी

(iii) सोडियम बाइ सल्फाइड के साथ फॉर्मिक एसिड के घोल को गर्म करने और उसमें सोडियम नाइट्रोप्रसाइड की कुछ बूँदें मिलाने पर हरे रंग आता है (एसिटिक अम्ल)।

टिप्पणी

एसिटिक अम्ल या एथनोइक अम्ल, (CH₃COOH)

सिरके के रूप में इसे बहुत प्राचीन काल से जाना जाता है। मुक्त रूप में यह कई फलों के रस में होता है, जो किण्वन होते गये हैं। यह सिरका का मुख्य घटक है (लैटीन: एसेटम सिरका)। संयुक्त अवस्था में लवण या एस्टर के रूप में जैविक तरल पदार्थ और पौधों के अर्क में यह मौजूद होता है। ग्लिसरॉल के साथ यह क्रोटॉन तेल में पाया जाता है।

तैयारी

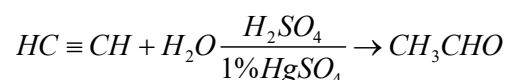
एसिटिक अम्ल किसी भी पहले बताए गए सामान्य तरीकों से तैयार किया जा सकता है। हालांकि, औद्योगिक पैमाने पर यह निम्नलिखित तरीकों से तैयार की जाती है:

1. **पाइरोलिग्नियस अम्ल से:** लकड़ी के शुष्क आसवन द्वारा प्राप्त पाइरोलिग्नियस अम्ल में मिथाइल एल्कोहॉल के अलावा 10% एसिटिक अम्ल, (2–4%) एसीटोन, और (0.5%) पानी होता है। जब एसिटिक अम्ल को कैल्शियम एसिटेट के रूप में रखा जाता है और अन्य अस्थिर घटक उबाले जाते हैं तो वाष्प गर्म चूने के माध्यम से फूल जाते हैं। कैल्शियम एसीटेट से क्रिस्टलीकृत होता है उपरोक्त मिश्रण और केंद्रित की गणना की गई राशि के साथ आसुत सल्फ्यूरिक अम्ल, एसिटिक अम्ल का एक पतला मिश्रण (10 से 15%) प्राप्त होता है।

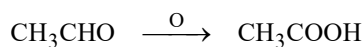
तनु अम्ल सोडियम कार्बोनेट और सोडियम एसीटेट (CH₃COONa.3H₂O) के साथ क्रिस्टलीकृत होता है। निर्जल लवण प्राप्त करने के लिए क्रिस्टलों को गर्म किया जाता है जिसे सांद्रित सल्फ्यूरिक अम्ल की मात्रा में आसुत किया जाता है। तब प्रतिशत शुद्ध अम्ल जिसे **ग्लेशियल एसिटिक अम्ल** कहते हैं, प्राप्त होता है।

पाइरोलिग्नियस अम्ल से एसिटिक अम्ल प्राप्त करने की एक वैकल्पिक विधि आइसोप्रोपाइल ईथर (69 डिग्री सेल्सियस क्वथनांक) के साथ एसेटिक अम्ल को निकालने की है। आंशिक आसवन एसिटिक अम्ल (118 डिग्री सेल्सियस क्वथनांक) के लिए ईथर परत के अधीन प्राप्त किया जाता है।

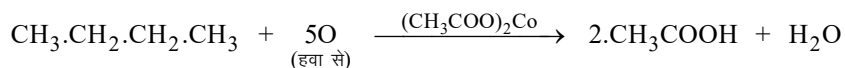
2. **एसिटिलीन से :** अधिकांश एसिटिक अम्ल आजकल एसिटिलीन से बनते हैं। एसिटिलीन को 60 डिग्री सेल्सियस पर 42% सल्फ्यूरिक एसिड के साथ अभिक्रिया किया जाता है और 1% मर्क्यूरिक सल्फेट (उत्प्रेरक) के रूप में इस्तेमाल किया जाता है जिससे एसिटिलिडहाइड प्राप्त होता है।



फिर एसिटिलिडहाइड को मैंगनीज एसीटेट के लगभग 70 डिग्री सेल्सियस दाब पर हवा के साथ मिश्रित वाष्प के माध्यम से एसिटिक एसिड में ऑक्सीकृत किया जाता है। फलस्वरूप निर्मित उत्कृष्ट कोटि का (80% से अधिक) और अम्ल लगभग 97% शुद्ध होता है।



4. **ब्यूटेन से** : एसिटिक अम्ल भी पेट्रोलियम से प्राप्त ब्यूटेन की वायु-ऑक्सीकरण द्वारा निर्मित होता है। कोबाल्ट ऐसीटेट का उपयोग 200 डिग्री सेल्सियस पर हवा के ऑक्सीकरण के लिए उत्प्रेरक के रूप में किया जाता है।



टिप्पणी

गुण

भौतिक गुण : साधारण तापमान पर, एसिटिक एसिड एक रंगहीन, संक्षारक तरल है जो एक तेज सिरका के गंध के समान और खट्टा स्वाद देता है, लेकिन यह 16.5 डिग्री सेल्सियस से नीचे एक बर्फीले द्रव्य के रूप में जम जाता है, जिसे ग्लेशियल एसिटिक एसिड का नाम दिया गया है। यह पानी, एल्कोहॉल और ईथर के साथ हर तरह से विलेयशील है। यह 118 डिग्री सेल्सियस पर उबलता है और इसका विशिष्ट गुरुत्व 1.08, 0 डिग्री सेल्सियस पर होता है। यह पानी, एल्कोहॉल और ईथर के साथ हर तरह से विलेयशील है। संबद्ध के कारण यह मंद रहता है। यह फास्फोरस, सल्फर, आयोडीन और कई कार्बनिक यौगिकों के लिए अच्छा विलायक है।

रसायनिक गुण: इसमें पहले बताए गये मोनोकार्बोकिजलिक अम्ल की सभी सामान्य अभिक्रिया दी गई है।

अनुप्रयोग

इसका उपयोग निम्नलिखित रूपों में किया जाता है—

- (i) विभिन्न रंजक, इत्र और रेयान के निर्माण में।
- (ii) लेटेक्स से रबड़ और दूध से केसिन बनाने में एक सहायक के रूप में।
- (iii) सिरका के रूप में एवं अचार के बनाने में उपयोग होता है।
- (iv) एल्यूमीनियम और क्रोमियम ऐसीटेट का रंगबंधक के रूप में।
- (v) मूत्रवर्धक के रूप में क्षार ऐसीटेट को, फ्रैक्चर और जलन के लिए ऐसीटेट को और सिरदर्द के लिए उपाय के रूप में फेनासेटिन का उपयोग किया जाता है।
- (vi) अज्वलनशील सिनेमैटोग्राफिक फिल्मों और एसीटोन, एसिटिक अनहाइड्राइड आदि जैसे रसायनों के निर्माण में।
- (vii) सफेद लीड के रूप में और मूल तांबा ऐसीटेट पेंट के लिए।
- (viii) लीड टेट्रा-ऐसीटेट का अच्छे ऑक्सीकरण कारक के रूप में।
- (ix) कपड़े के जलरोधी तथा मूल्यवान एंटीसेप्टिक एवं कसैले के रूप में ऐलुमिनियम ऐसीटेट का उपयोग होता है।

टिप्पणी

जांच

- (i) जब एथिल एल्कोहॉल और सांद्र सल्फ्यूरिक एसिड को गरम किया जाता है तो एथिल एसीटेट की फ्रूटी गंध प्राप्त होती है। (फार्मिक एसिड से भिन्न)
- (ii) सोडियम हाइड्रॉक्साइड के साथ अम्ल को थोड़ा सा निष्क्रिय करके और सूखने के लिए वाष्पित करेंगे। थोड़ा आर्सेनिक ऑक्साइड डालकर और फिर से गर्म करने पर एक अत्यंत मादक गंध कैकोडाइल ऑक्साइड $[(CH_3-As-CH_3)_2O]$ का उत्पादन होता है। (फार्मिक अम्ल से भिन्न)
- (iii) इसका निष्क्रिय विलयन, निष्क्रिय फेरिक क्लोराइड के साथ लाल रंग देता है।

उच्च वसीय अम्ल

कई उच्च वसा अम्ल प्रकृति में होते हैं जैसे मोम में उच्च एल्कोहल्स और वसा और तेलों में ग्लिसराइड होते हैं। सबसे महत्वपूर्ण पाल्मेटिक ($C_{15}H_{31}COOH$) और स्टेरिक ($C_{17}H_{35}COOH$) टेलो के हाइड्रोलिसिस द्वारा उत्पादित अम्ल. लॉरिक अम्ल ($C_{11}H_{23}COOH$) नारियल और ताड़ कृत्रिम तेल के उत्पाद है। ये अम्ल साबुन उद्योग के गौण उत्पाद के रूप में प्राप्त किये जाते हैं।

असंतृप्त मोनोकार्बोक्जिलिक अम्ल

असंतृप्त मोनोकार्बोक्जिलिक अम्ल एल्केन्स के व्युत्पन्न हैं जो कार्बोक्सिल समूह द्वारा हाइड्रोजन परमाणु के प्रतिस्थापन से प्राप्त होते हैं। उनके पास सामान्य सूत्र $C_nH_{2n-1}COOH$ है। वे आम तौर पर उनके आम नामों से जाना जाता है IUPAC प्रणाली के अनुसार उनका नामकरण कार्बोक्सिल समूह की सबसे लंबी कार्बन शृंखला और इस दोहरे बंधन को मूलभूत शृंखला के रूप में लिया जाता है। कार्बन परमाणुओं की सापेक्ष स्थिति का संकेत संख्याओं द्वारा होता है यथा, $^5CH_3-^4CH=^3CH-^2CH_2-^1COOH$ को पेंट-3-एनोइक अम्ल कहा जाता है।

इस शृंखला के कुछ महत्वपूर्ण समूह इस प्रकार हैं :

सूत्र	साधारण नाम	IUPAC नाम
$CH_2=CH-COOH$	एक्रिलिक अम्ल	प्रोप-2 एनोइक अम्ल
$CH_3\cdot CH=CH\cdot COOH$	क्रोटोनिक अम्ल	बूट, 2-एनोइक अम्ल
$CH_3(CH_2)\cdot CH=CH(CH_2)\cdot COOH$	ओलेइक अम्ल	ऑक्टाडेक-9-एनोइक अम्ल

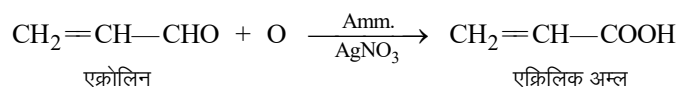
एक्रिलिक अम्ल, prop-2-enoic अम्ल, ($CH_2=CH-COOH$)

एक्रिलिक अम्ल कार्बोक्सीथिलीन है और यह शृंखला का सबसे सरल समूह है। इसका नाम इसी एलिडहाइड-एक्रोलिन से प्राप्त होता है।

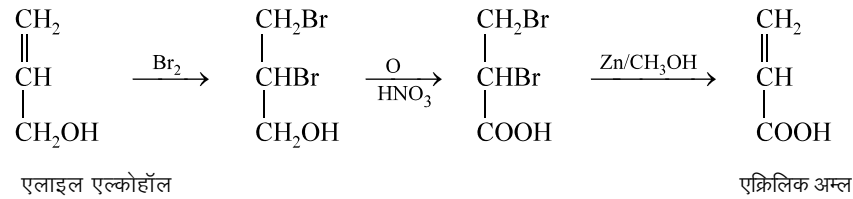
तैयारी

एक्रिलिक अम्ल निम्नलिखित तरीकों से तैयार किया जाता है :

- (i) अमोनियाकल सिल्वर नाइट्रेट के साथ एक्रोलिन के ऑक्सीकरण द्वारा.

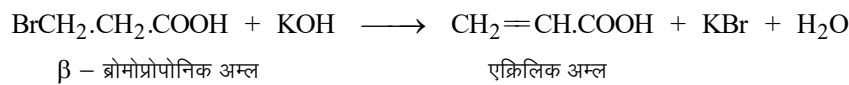


(ii) द्वि-बंध की संरक्षण के बाद एलाइल एल्कोहॉल के ऑक्सीकरण द्वारा.

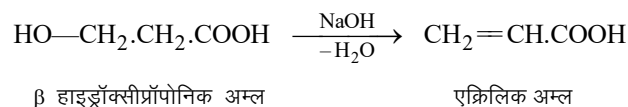


टिप्पणी

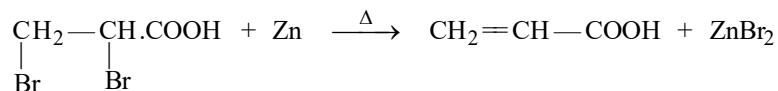
(iii) एल्कोहॉलिक पोटैश के साथ β -ब्रोमोप्रोपियोनिक अम्ल को गर्म करके और पोटेशियम लवण के तनु अम्ल को अभिक्रिया कराया जाता है।



(iv) जलीय कार्बोनेट सोडा के साथ β -हाइड्रॉक्सी प्रोपियोनिक अम्ल को गर्म किया जाता है।

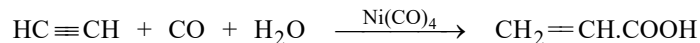


(v) जिंक के साथ α, β -डाइब्रोमोप्रोपियोनिक अम्ल को गर्म करने से,

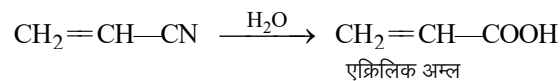
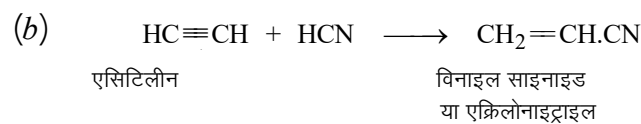
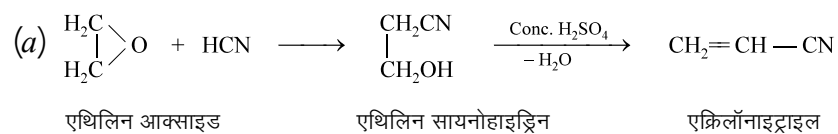


निर्माण: यह निम्नलिखित तरीकों से निर्मित होता है :

(i) एसिटिलीन, कार्बन मोनोऑक्साइड एवं जल निकेल कार्बोनिल (उत्प्रेरक) की उपस्थिति में अभिक्रिया कर कार्बन मोनोऑक्साइड का निर्माण होता है।



(ii) नीचे दिए गए तरीकों में से किसी एक से अभिक्रिया कर एक्रीलॉनाइट्राइल के हाइड्रोलिसिस द्वारा प्राप्त किया है:



गुण

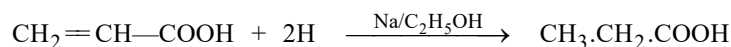
भौतिक गुण : एक्रीलिक अम्ल एक रंगहीन तरल (क्वथनांक 142 डिग्री सेल्सियस) है, जिसमें तीखी गंध होती है। यह पानी के साथ सभी अनुपात में विलेयशील है। यह विभाजित होकर ठोस का रूप लेता है, जो एसिटिक अम्ल से अधिक मजबूत होता है।

रसायनिक गुण : यह एक एल्केन और कार्बोक्जिलिक अम्ल दोनों के गुणों को प्रदर्शित करता है:

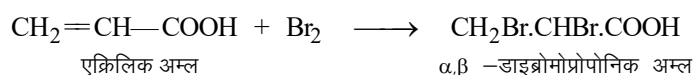
टिप्पणी

1. एल्कीन की अभिक्रियाएं

(i) यह अपचयन होने पर यह प्रोपेनिक अम्ल देता है



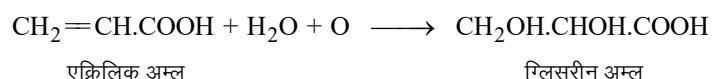
(ii) यह हैलोजन से अभिक्रिया करता है और इसके अतिरिक्त उत्पादों का निर्माण करता है।



(iii) हैलोजन अम्ल के साथ यह β -हेलोप्रोपिऑनिक अम्ल देता है (जो मार्कोनिको के नियम के विपरीत)



(iv) तनु पोटैशियम परमैंगनेट के साथ, एक्रिलिक अम्ल ग्लिसरीन अम्ल में आक्सीकृत होता है। जोरदार ऑक्सीकरण पर यह ऑक्सालिक अम्ल बनाता है



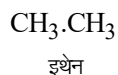
2. कार्बोक्सिल समूह के कारण अभिक्रियाएं : अन्य कार्बोक्जिलिक अम्ल की तरह यह लवण, एस्टर, अम्ल हेलिड्स, एमाइड आदि का निर्माण करता है।

उपयोग: यह एस्टर तैयार करने और थर्मोसेटिंग रेजिन के लिए संशोधित कारक के रूप में उपयोग किया जाता है।

डाइकार्बोक्जिलिक अम्ल

जैसा कि नाम से पता चलता है, डाइकार्बोक्जिलिक अम्ल में दो कार्बोक्जिल तत्व होते हैं। ये संतृप्त भी हो सकते हैं और असंतृप्त भी। संतृप्त डाइकार्बोक्जिलिक अम्ल में एक सामान्य सूत्र $\text{C}_n\text{H}_{2n}(\text{COOH})_2$ होता है। ऑक्सालिक अम्ल $(\text{COOH})_2$ के मामले में n का मान शून्य है।

डाइकार्बोक्जिलिक अम्ल का नामकरण – संतृप्त डाइकार्बोक्जिलिक अम्ल का नाम आमतौर पर उस स्रोत के अनुसार रखा जाता है जहाँ से ये प्राप्त होते हैं, उदाहरण के लिए ऑक्सालिक अम्ल सॉरल के पौधे जो ऑक्जालिस समूह से पाया जाता है। IUPAC प्रणाली के अनुसार, प्रत्यय *डायोइक* अम्ल को मूल एल्केन के नाम से जोड़ा जाता है



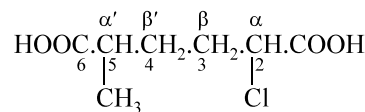
संतृप्त डाइकार्बोक्जिलिक अम्ल की महत्वपूर्ण सूची नीचे दी गई है :

कार्बोक्जिलिक अम्ल
और ईथर

सूत्र	साधारण नाम	IUPAC नाम
(COOH) ₂	ऑक्सैलिक अम्ल	एथेनेडिओइक अम्ल
CH ₂ (COOH) ₂	मैलोनिक अम्ल	प्रोपेनेडिओइक अम्ल
(CH ₂) ₂ (COOH) ₂	सक्सिनिक अम्ल	बुटानाडिओइक अम्ल
(CH ₂) ₃ (COOH) ₂	ग्लूटरिक अम्ल	पेंटानेडिओइक अम्ल
(CH ₂) ₄ (COOH) ₂	एडिपिक अम्ल	हेक्सानेडिओइक अम्ल
(CH ₂) ₅ (COOH) ₂	पिमेलिक अम्ल	हेप्टानेडिओइक अम्ल
(CH ₂) ₆ (COOH) ₂	सुबेरिक अम्ल	ऑक्टानेडिओइक अम्ल
(CH ₂) ₇ (COOH) ₂	अजिलेक अम्ल	नॉनानेडिओइक अम्ल
(CH ₂) ₈ (COOH) ₂	सेबासिक अम्ल	डेकानेडिओइक अम्ल

टिप्पणी

प्रतिस्थापनीय की तुच्छ प्रणाली की स्थिति में यूनानी अक्षरों द्वारा दर्शाया जाता है जबकि IUPAC पद्धति में संख्याओं द्वारा दर्शाया जाता है, उदाहरण के लिए,

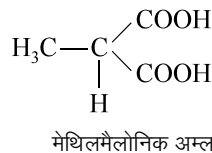
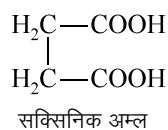


α -क्लोरो- α' -मेथिलैडिपिक अम्ल (सामान्य नाम)

2-क्लोरो-5-मेथिलक्सन-1,6-डायोइक अम्ल (IUPAC नाम)

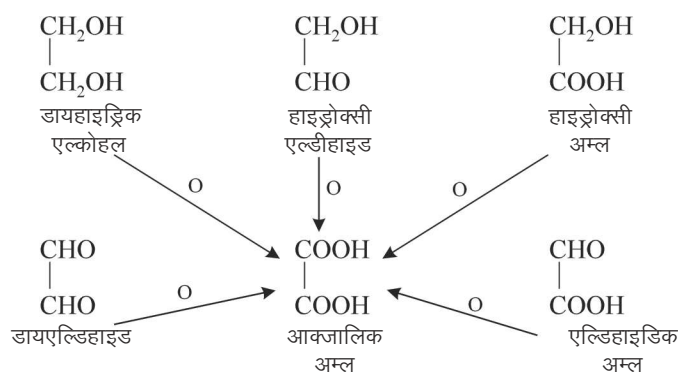
समावयवता

डाइकार्बोक्जिलिक अम्ल स्थिति समावयवता दिखाते हैं जैसे



कार्बोक्जिलिक अम्ल तैयार करने की सामान्य विधि

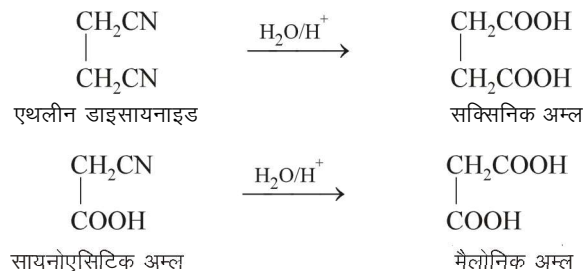
- डाइहाइड्रिक एल्डिहाइड, हाइड्रोक्सी एल्डिहाइड, हाइड्रोक्सी अम्ल, डायडिहाइड और एल्डिहाइडिक अम्ल का तनु HNO₃ या पोटेशियम परमैंगनेट के साथ ऑक्सीकरण द्वारा।



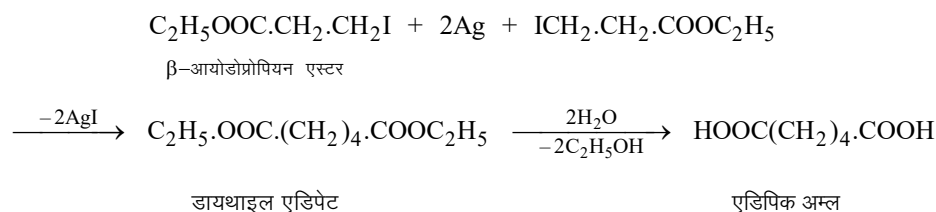
स्व-अधिगम
पाठ्य सामग्री

टिप्पणी

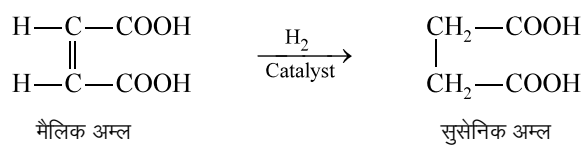
2. डाईसाइनाइड या सायनो अम्ल के हाइड्रोलिसिस द्वारा।



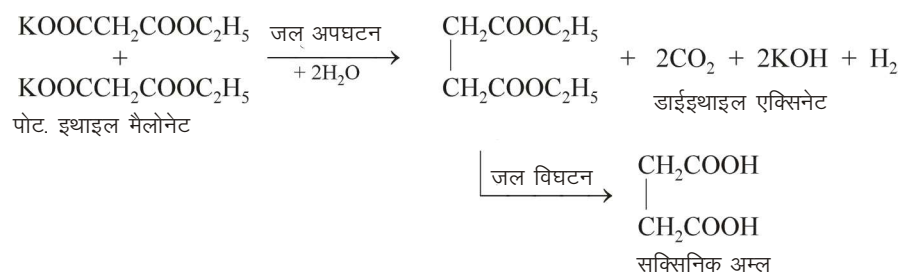
3. हैलोजन की क्रिया द्वारा जिंक या सिल्वर के साथ डाइकार्बोक्सिलिक अम्ल एस्टर को प्रतिस्थापित किया जाता है और इस प्रकार प्राप्त एस्टर को हाइड्रोलोलाइज किया जाता है।



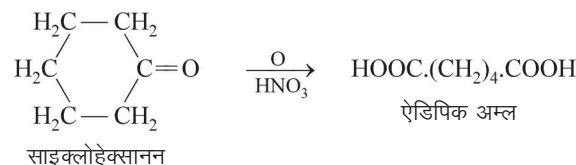
4. असंतृप्त डाइकार्बोक्सिलिक अम्ल की अपचयन के द्वारा।



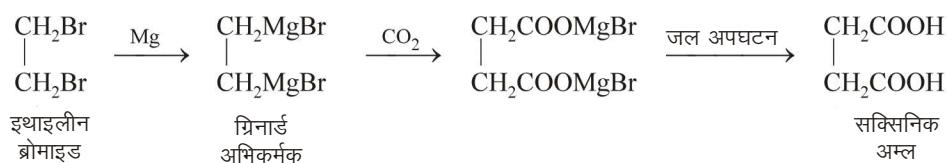
5. द्वि-अम्लों के आधार पर पोटेशियम एल्काइल एस्टर के जलीय घोल के इलेक्ट्रोलिसिस द्वारा (क्रैम-ब्राउन और वॉकर विधि (Crum-Brown and Walker Method)।



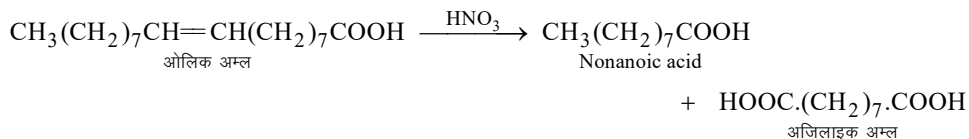
6. चक्रीय कीटोन के ऑक्सीकरण द्वारा।



7. डायहैलोएल्केन के ग्रिग्नार्ड अभिकर्मक से।



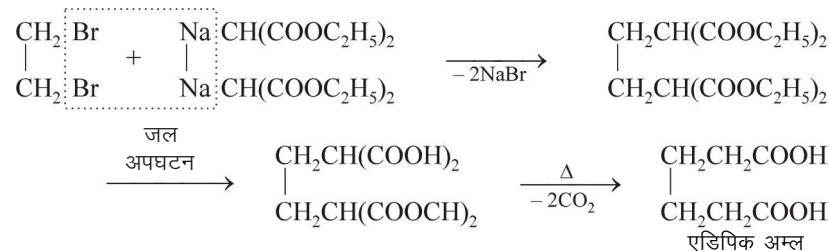
8. असंतृप्त अम्लों के ऑक्सीकरण द्वारा।



कार्बोक्जिलिक अम्ल
और ईथर

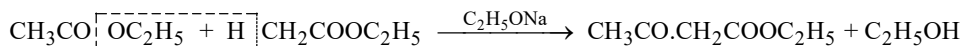
टिप्पणी

9. सोडियोमेलोनिक एस्टर के साथ क्रिया और उसके बाद हाइड्रोलिसिस पर डाइहेलोएल्केन की क्रिया द्वारा।



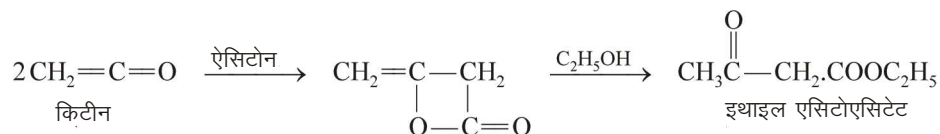
10. एसिटोएसेटिक एस्टर की अभिक्रियाओं से निम्नलिखित दो संभावनाएं हो सकती हैं।

(i) सोडियम एथोक्साइड के एक क्षार के रूप में, एथिल एसीटेट के दो अणुओं के संघनन द्वारा तैयार किया जाता है, जिसे अभिक्रिया के **क्लेसेन का संघनन (Claisen's Condensation)** कहा जाता है।



एक गोल तल में फ्लास्क, भाटा या पश्चवाही (Reflux) संघनित्र को एक साथ शुद्ध और निर्जल एथाइल सिरका को 10 भाग में लिया जाता है। एक भाग में कम मात्रा में पूर्ण एल्कोहॉल और सोडियम तार को फ्लास्क में डाला जाता है जिससे एक तेज अभिक्रिया शुरू होती है जो हाइड्रोजन गैस मुक्त करती है। जब हाइड्रोजन का निकालना बंद हो जाता है, तो फ्लास्क के पानी को थोड़ा गर्म किया जाता है। एक अर्ध ठोस द्रव्यमान को ढंडा करने पर एसिटोएसेटिक का सोडियम लवण होता है जिससे एस्टर, सोडियम एथोक्साइड और अप्रयुक्त एथिल एसीटेट अलग हो जाते हैं। सिरका अम्ल और सोडियम क्लोराइड के एक संतृप्त घोल के साथ जोड़ा जाता है जो की अम्लीकृत है, जब एथिल एसीटेट और एसिटोएसेटिक एस्टर दोनों एक अलग परत बनाते हैं, तब भिन्नात्मक पर आसवन एथिल एसीटेट (क्वथनांक 78°C) और एसिटोएसेटिक एस्टर (क्वथनांक 181°C) देता है। बाद में आसवन द्वारा उत्तरार्द्ध को कम दबाव में शुद्ध किया जाता है।

(ii) एथिल एसीटोएसिसेट को एसीटोन विलियन में क्लेटेने के अलगाव द्वारा औद्योगिक रूप से तैयार किया जाता है और डाईकेटेन को एल्कोहॉल के साथ माना जाता है।



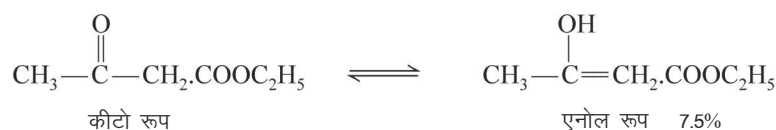
स्व-अधिगम
पाठ्य सामग्री

टिप्पणी

गुण

भौतिक गुण : यह एक रंगहीन, सुगंधित रोचक तरल (क्वथनांक 181°C) है। यह आंशिक रूप से विघटित हो जाता है इसलिए, कम दाब में आसुत हो जाता है। यह पानी में कम घुलनशील है, लेकिन एल्कोहॉल और ईथर में आसानी से घुलनशील हो जाता है। हालांकि लिटमस के लिए यह तनु सोडियम हाइड्रॉक्साइड में घुलनशील है यह एक एनोल रूप है जो सोडियम लवण को देने के लिए घुल जाता है।

रासायनिक गुण : एसिटोएसेटिक एस्टर कीटोनो के साथ-साथ एल्कोहॉल के रूप में व्यवहार करता है जो इस तथ्य के कारण होता है कि यह केटो-एनोल-टॉटोमेरिज्म प्रदर्शित करता है।



संतुलन मिश्रण में ये दोनों रूप समाहित रहते हैं, लेकिन एनोलिक की प्रतिशतता बहुत कम है। सामान्य तापमान पर इसका आकार लगभग 7.5 प्रतिशत है। विलायक की प्रवृत्ति पर एनोलाइजेशन की कोटि निर्भर करता है। ग्लेशियल एसिटिक अम्ल में यह 5 से 7 प्रतिशत है, जबकि पेट्रोलियम ईथर में यह 46.4 प्रतिशत है।

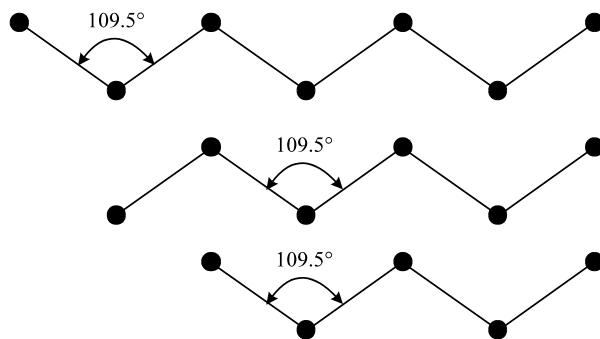
डायकार्बोक्सिलिक अम्ल के सामान्य भौतिक विशेषताएं

1. **अवस्था**—सभी डाइकार्बोक्सिलिक अम्ल रंगहीन क्रिस्टलीय ठोस होते हैं।
2. **घुलनशीलता**—निचले समूह वाले पानी में घुलनशील होते हैं। पानी में घुलनशीलता, आणविक भार में वृद्धि के साथ कम हो जाती है लेकिन ईथर में आणविक भार में वृद्धि के साथ घुलनशीलता बढ़ जाती है। कार्बन अणुओं की विषम संख्या वाले कार्बन परमाणुओं की सम संख्या वाले अम्ल की तुलना में पहले या बाद में अधिक स्थायी होते हैं।

तालिका 4.2 डाइकार्बोक्सिलिक एसिड के भौतिकी स्थिरांक

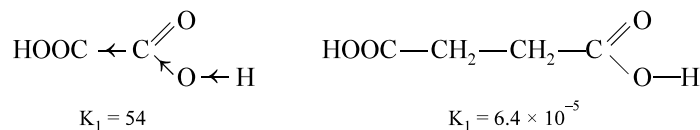
नाम	विलेयता	M.P. °C	पृथक्करण स्थिरांक	
	g/100g H ₂ O at 20°C		K ₁ × 10 ⁻⁵	K ₂ × 10 ⁻⁵
ऑक्सालिक अम्ल	9	189	54.0	5.20
मेलोनिक अम्ल	74	136	14.0	0.20
स्यूसेनिक अम्ल	6	185.0	6.4	0.23
ग्लूटेरिक अम्ल	64	98.5	4.5	0.38
एडिपिक अम्ल	2	151	3.7	0.39
पेलिमेरिक अम्ल	5	105	3.1	0.37
सुबेरिक अम्ल	0.2	144	3.0	0.39
एजेलिक अम्ल	0.3	106	2.9	0.39
सेबासिक अम्ल	0.1	134	2.6	0.40

3. **गलनांक:** (तालिका 4.2) में कार्बन आणुओं की संख्या के साथ अम्लों के गलनांक की संख्या कार्बन परमाणुओं से अधिक होती है। इसके कारण कार्बन परमाणुओं की दशा में दो कार्बोक्सिल पिंड एक ही ओर असमान अम्लों में होते हैं, परंतु अनेक अम्लों में इससे विपरीत दिशाओं में अम्ल बनता है।

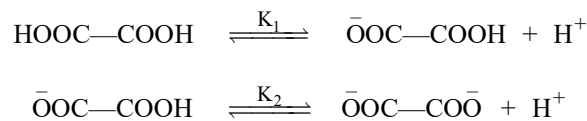


कार्बन युक्त शृंखला की व्यवस्था में एसिड युक्त कार्बन परमाणुओं की विषम और सम संख्या

4. **अम्लीय सामर्थ्य:** आणविक भार में वृद्धि के साथ इन अम्लों की अम्लीय शक्ति भी कम हो जाती है।



डाइकार्बोक्सिलिक अम्ल को दो चरणों में अलग हो जाते हैं :



पहला पृथक्करण निरंतर K_1 , दूसरे K_2 की तुलना में अधिक है। उसी डाइकार्बोक्सिलिक अम्ल की तुलना में भी यह अधिक होता है। K_1 का उच्च मूल्य एक कार्बोक्सिलिक समूह के दूसरे पर $-I$ प्रभाव के कारण है। दो कार्बोक्सिल समूहों के बीच $-\text{CH}_2$ के बीच के प्रभाव के कारण यह प्रेरक प्रभाव बहुत कम हो जाता है। K_2 का न्यूनतम मान कार्बोक्सिलेट समूह ($-\text{COO}^-$) के $+I$ प्रभाव के कारण होता है। दो ऋणायन ($\text{OOC}-\text{COO}^-$) के दो सिरों पर लगाए गए ऋणात्मक आयनों के कारण विद्युत्स्थैतिक प्रतिकर्षण को अस्थिर कर देता है तथा K_2 का मान को कम कर देता है।

डाइकार्बोक्सिलिक एसिड के सामान्य रासायनिक लक्षण

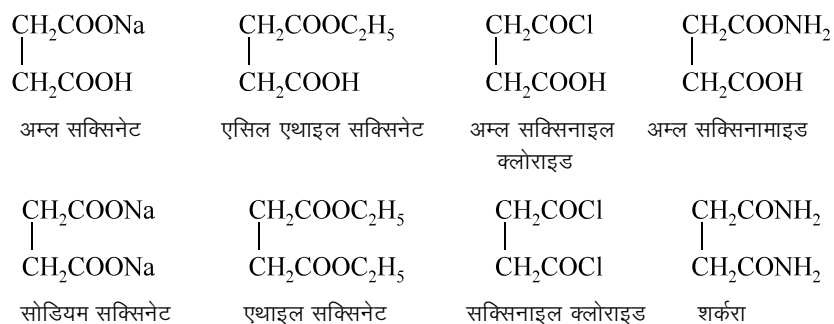
डाइकार्बोक्सिलिक अम्ल की रासायनिक अभिक्रिया मुख्य रूप से कार्बोक्सिल समूहों की प्रतिक्रियात्मकता द्वारा नियंत्रित होती है। हालाँकि, ऑक्सालिक एसिड बाकी सदस्यों से अलग है। इस तथ्य में है, कि इसमें हाइड्रोजन शृंखला नहीं होती है और इसमें केवल दो कार्बोक्सिल समूह होते हैं।

1. **कार्बोक्सिल समूह के कारण अभिक्रियाएँ**—डाइकार्बोक्सिलिक अम्ल कार्बोक्सिल समूह के सामान्य अभिक्रियाओं को दिखाते हैं। दो ऐसे समूहों की उपस्थिति के कारण वे लवण, एस्टर, एमाइड और अन्य अम्ल व्युत्पन्न की दो शृंखलाओं का

टिप्पणी

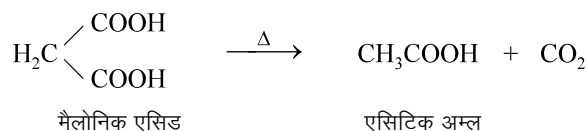
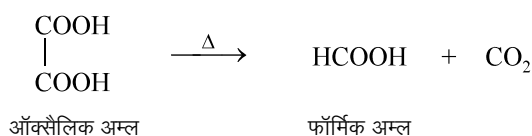
टिप्पणी

निर्माण करते हैं। उदाहरण के लिए, सक्सिनिक अम्ल निम्नलिखित व्युत्पन्न बनाता है।

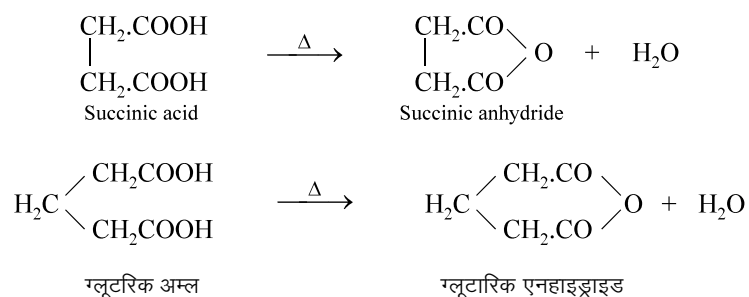


2. **रुष्मा की क्रिया**—अलग-अलग उत्पादों को गर्म करने पर दो कार्बोक्सेल समूहों के सापेक्ष स्थितियों के आधार पर प्राप्त किया जाता है :

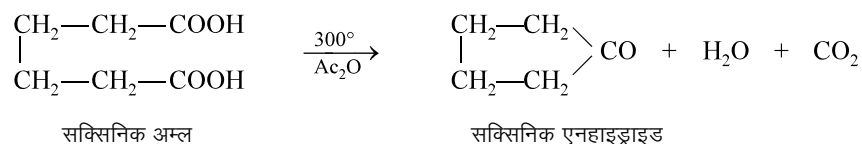
(a) डाइकार्बोक्जिलिक अम्ल जिसमें दो कार्बोक्जिलिक अम्ल एक ही कार्बन परमाणु से युग्मित होते हैं और गर्म करने पर कार्बन डाइआक्साइड छोड़ते हैं जैसे, ऑक्सालिक अम्ल और मैलोनिक एसिड।

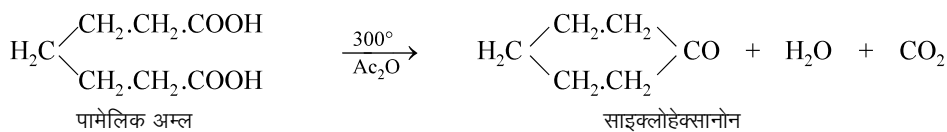


(b) कार्बोक्जिलिक अम्ल एक उच्च अम्ल हैं, जिसमें कार्बोक्सिल समूहों दो या तीन कार्बन परमाणुओं से विभाजित करता है (1:4 या 1: 5 डाइकार्बोक्सीलिक अम्ल) और गर्म होने पर जल के एक अणु को नष्ट कर देता है तथा एसीटिक एनहाइड्राइड का निर्माण करता है।



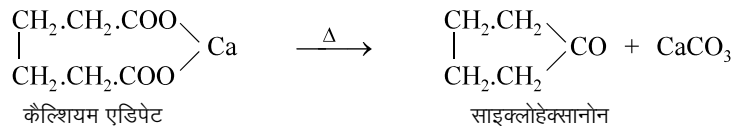
(c) एडिपिक तथा पीमेलिक एसिड (1: 6 तथा 1: 7 डाइकार्बोक्जिलिक अम्ल) जिसमें कार्बोक्सेल समूहों को एसिटिक एनहाइड्राइड से निकालने पर चार या अधिक कार्बन परमाणुओं से विभाजित होता है तथा इन्हें हाइड्राइड्स की जगह चक्रीय कीटोन्स का निर्माण होता है।



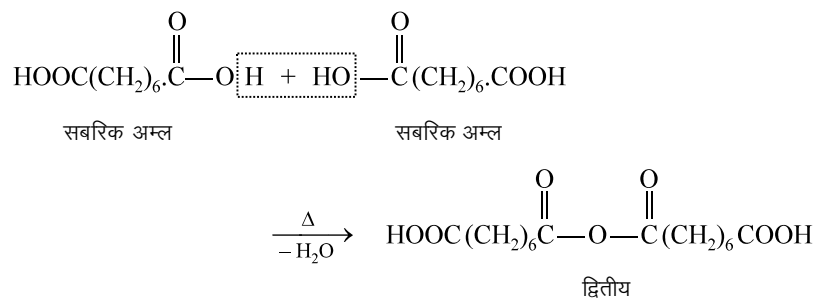


कार्बोकिजलिक अम्ल
और ईथर

एडिपिक और पामेलिक एसिड के कैल्शियम लवणों को गर्म करने से किटोंस भी बनता है।



उपरोक्त प्रायोगिक परिणामों को 'ब्लैंक्स' के नियम (Blanc's Rule) द्वारा अभिव्यक्त किया गया है, जिसमें कहा गया है कि अकेले डिस्टिलिंग या एसीटिक एनहाइड्राइड 300 डिग्री सेल्सियस पर, डाइकार्बोकिजलिक अम्ल, कार्बोक्सेल अम्ल कार्बोक्सेल समूहों की सापेक्ष स्थिति के अनुसार साइक्लिक कीटोन उत्पन्न कर सकता है। 1:4 तथा 1:5 के अनुपात में डाइकार्बोकिजलिक अम्ल एनहाइड्राइड देते हैं, जबकि 1:6 तथा 1:7 के अनुपात में डाइकार्बोकिजलिक अम्ल चक्रीय कीटोंस प्रदान करते हैं तथा 1:8 या उससे अधिक डाइकार्बोकिजलिक अम्ल रेखीय विभाजन के रूप में अंतःआणविक निर्जलीकरण से गुजरते हैं।



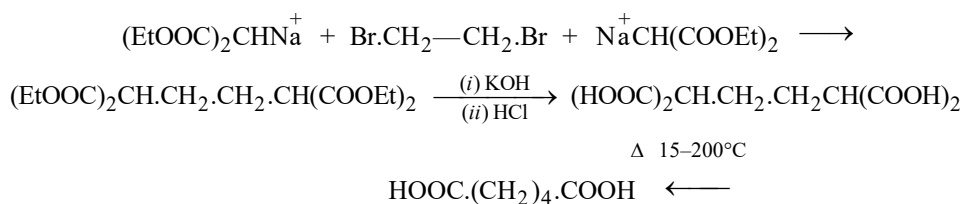
डाइकार्बोकिजलिक अम्ल के स्व सदस्य

एडिपिक एसिड, हेक्सेन -1,6- डायोइक अम्ल, $\text{HOOC} \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{COOH}$

यह पहले वसा के ऑक्सीकरण से प्राप्त किया गया था (लैटिन : एडिप्स (Adeps) का अर्थ वसा है)।

तैयारी

1. यह एथिलीन डाइब्रोमाइड के साथ सोडियोमैलोनिक एस्टर से प्राप्त किया जा सकता है। टेट्राब्रोक्सीलिक एस्टर को KOH के साथ हाइड्रोलैसिस किया जाता है और प्राप्त पोटेशियम लवण को हाइड्रोक्लोरिक अम्ल के साथ क्रिया कराया जाता है और इसके बाद गर्म करने से एडिपिक एसिड प्राप्त किया जाता है।

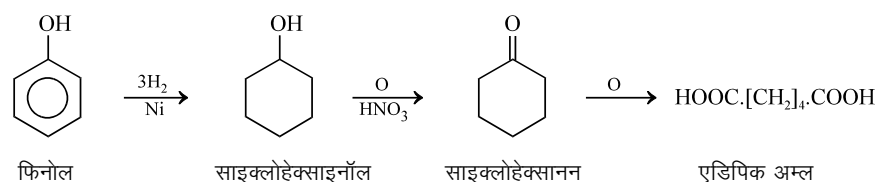


स्व-अधिगम
पाठ्य सामग्री

कार्बोक्सिलिक अम्ल
और ईथर

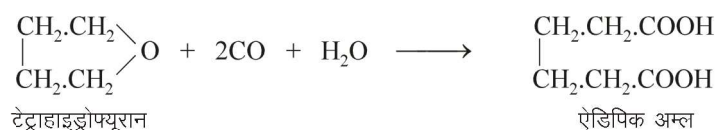
टिप्पणी

2. यह औद्योगिक रूप से फिनोल के उत्प्रेरक हाइड्रोजनीकरण से प्राप्त साइक्लोहेक्सानोल के आक्सीकरण से तैयार किया जाता है जिसमें सेलेनियम ऑक्साइड या अमोनियम वनैडेट की उपस्थिति में सांद्र नाइट्रिक अम्ल होता है।



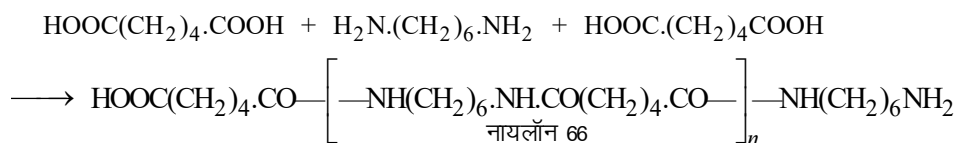
साइक्लोहेक्सानोल को कोबाल्ट एसीटेट उत्प्रेरक का प्रयोग कर हवा द्वारा साइक्लोहेक्सेन के ऑक्सीकरण से भी प्राप्त किया जा सकता है।

3. इसे टेट्राहाइड्रोफोरन कार्बन मोनाक्साइड एवं जल के अभिक्रिया द्वारा भी बनाया जा सकता है।



उपयोग

इसका उपयोग पॉलिएस्टर तैयार करने तथा नाइलोन बनाने के लिए हेक्सामिथिलीन डायमीन के साथ संघनित करने में किया जाता है।



असंतृप्त डायकार्बोक्सिलिक अम्ल

असंतृप्त डायकार्बोक्सिलिक सरलतम और महत्वपूर्ण अम्ल होते हैं :

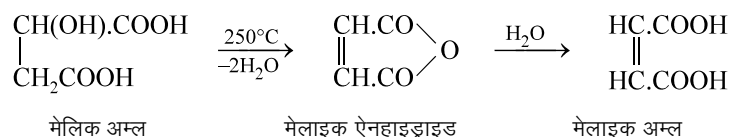


मैलिक अम्ल, सिस-ब्यूटेनिक अम्ल

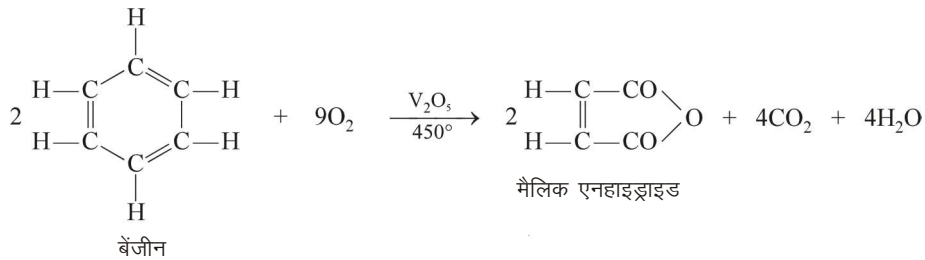
यह प्रकृति में नहीं प्राप्त होती है।

मैलिक अम्ल निर्माण की विधियां

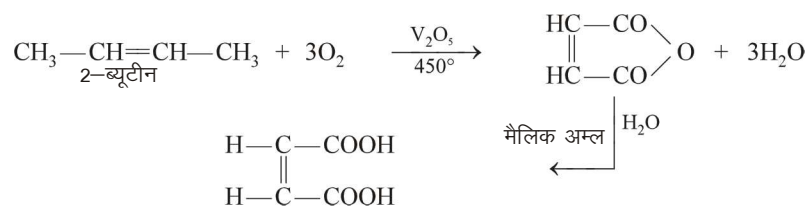
1. यह तेजी से मैलिक अम्ल को 250 डिग्री सेल्सियस तक गर्म करने से प्राप्त होता है। इस प्रकार प्राप्त मैलाइक एनहाइड्राइड की क्रिया मैलाइक अम्ल बनाने के लिए जल से किया जाता है।



2. औद्योगिक रूप से यह बेंजीन के ऑक्सीकरण से 450°C पर वेनेडियम पेंटोक्साइड के उपस्थिति पर प्राप्त की जाती है और इस प्रकार बनाया गया एनहाइड्राइड मैलिक अम्ल उत्पन्न करने के लिए जल के साथ क्रिया कराया जाता है।



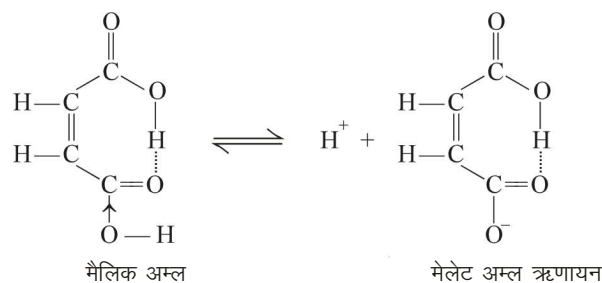
3. इसे व्यापारिक स्तर पर 2-ब्यूटेन (भंजित पेट्रोलियम से प्राप्त) के उत्प्रेरक के रूप में भी तैयार किया जा सकता है।



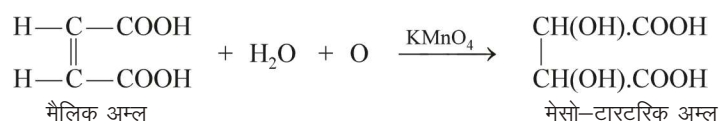
गुण

बड़े प्रिज्म (गलनांक 135°C) में मैलिक अम्ल क्रिस्टलीकृत होता है। यह पानी में आसानी से घुलनशील है।

अंतः आणविक हाइड्रोजन बंधता के कारण, मैलिक अम्ल फ्यूमेरिक अम्ल की तुलना में अधिक शक्तिशाली अम्ल होता है। हाइड्रोजन बंध प्रोटॉन के मुक्त होने की सुविधा प्रदान करता है।



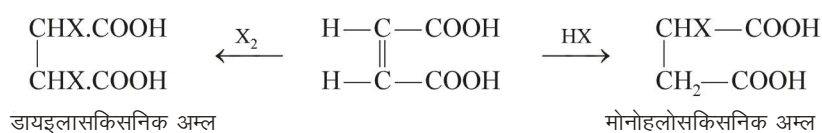
अन्य अम्ल की तरह यह लवण और एस्टर बनाती है जिसे मैलेट्स कहा जाता है। इसमें कमी आने पर सक्सिनिक अम्ल की उत्पत्ति होती है। जब तनु पोटेशियम परमैंगनेट के साथ ऑक्सीकरण होता है तो यह मेसो-टार्टरिक अम्ल और फ्यूमेरिक अम्ल (*cf*- Fumaric acid) बनाता है।



ऑलेफाइनिक संयोजन होने के कारण यह हैलोजन और हैलोजन अम्ल के साथ अतिरिक्त उत्पाद बनाता है।

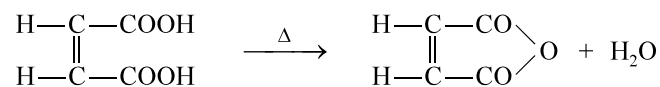
टिप्पणी

कार्बोक्जिलिक अम्ल
और ईथर



टिप्पणी

जब केवल गर्म किया जाता है तो अम्ल के एक भाग में कोई परिवर्तन नहीं होता और शेष को मैलिक एनहाइड्राइड में बदल दिया जाता है, एसिटिक एनहाइड्राइड या एसिटाइल क्लोराइड से एसिड को गर्म करने से बेहतर किस्म की प्राप्ति की जा सकती है।



परंतु 200 डिग्री पर लंबे समय तक गर्म करने से इसे फ्यूमेरिक अम्ल में बदल जाता है।

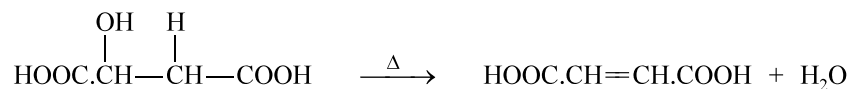
इसका उपयोग

- वार्निश और लाख बनाने के लिए।
- दुग्ध चूर्ण में शुष्कता को रोकना।
- डायल्स-एल्डर सिसथेसिस में एनहाइड्राइड के रूप में।

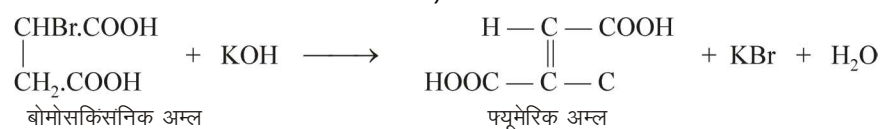
फ्यूमेरिक अम्ल, ट्रान्स-ब्यूटेनेडिओइक अम्ल

फ्यूमेरिक अम्ल कई फूलों में और पौधों के रस में पाया जाता है। फ्यूमेरिया ऑफसाइनीलिस, इसलिए फ्यूमेरिक अम्ल के रूप में नामित है।

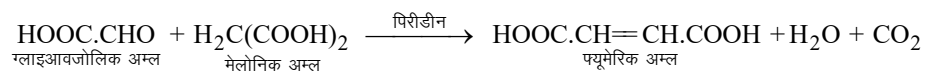
- मैलिक अम्ल को एक लंबे समय तक 150 डिग्री पर गर्म करके तैयार करना।



- मादक कार्बोसिक पोटैश के साथ ब्रोमोसक्सिनिक अम्ल को गर्म करने पर (मैलिक अम्ल का भी निर्माण किया गया है)।



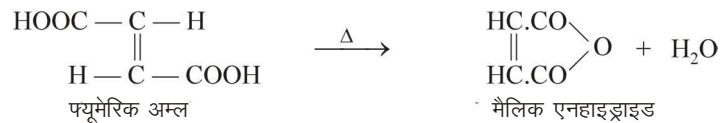
- पिरीडीन की उपस्थिति में ग्लाइकोइलिक अम्ल के साथ मैलिक अम्ल को संघनित करके।



- हाइड्रोक्लोरिक अम्ल के साथ मैलिक अम्ल को उबालकर।
- ग्लूकोज और अन्य कार्बोहाइड्रेट को सूक्ष्म जीवों के साथ राइजोपस निग्रिकेन से किण्वन करते हैं।

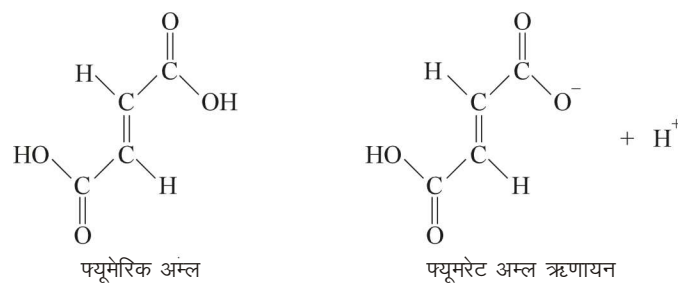
गुण : यह एक क्रिस्टलीय ठोस (गलनांक 287°C) पानी में थोड़ा घुलनशील है।

(i) जब 230°C तक गर्म किया जाता है तो यह मैलिक एनहाइड्राइड बनाता है।



(ii) मैलिक अम्ल की तरह, यह हैलोजन और हैलोजन अम्ल के साथ कमी, ऑक्सीकरण और अतिरिक्त अभिक्रियाओं से गुजरता है (ओलेफिनिक लिंकेज के कारण)।

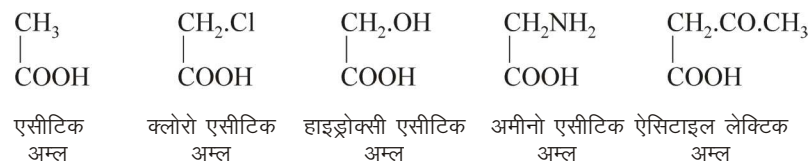
(iii) अन्य डाइकार्बोक्सिलिक एसिड की तरह यह दो शृंखलाओं के लवण और एस्टर बनाता है जिन्हें फ्यूमरेट्स के रूप में जाना जाता है। यह मैलिक अम्ल से कमजोर है, क्योंकि इसमें अंतराण्विक अणु हाइड्रोजन बंधत्व नहीं है।



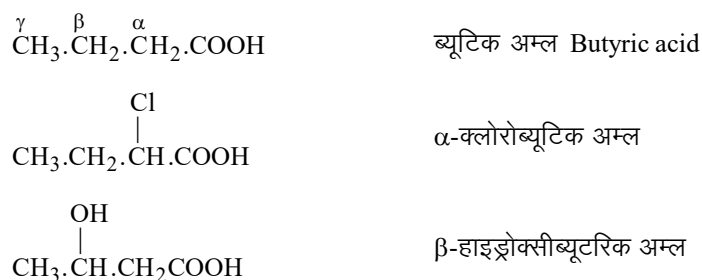
प्रतिस्थापित अम्ल

सामान्य

एल्किल समूह जो एक या एक से अधिक हाइड्रोजन परमाणुओं द्वारा अन्य परमाणुओं जैसे—Cl (या अन्य हैलोजन)—OH, —NH₂, CH₃CO—आदि समूहों द्वारा प्राप्त किया जाता है कार्बोक्सिलिक अम्लों से व्युत्पन्न कार्बोक्सिलिक अम्लों से व्युत्पन्न पदार्थ को प्रतिस्थापित अम्ल कहा जाता है। इस प्रकार एसिटिक अम्ल से प्राप्त कुछ प्रतिस्थापित अम्ल पाया जाता है :



इन अम्लों के नामीकरण की सामान्य विधि में अम्ल के कुछ नाम का प्रयोग किया जाता है तथा कार्बोक्सिल समूह से जुड़े होने को α और कार्बन परमाणु को समूह भी कहा जाता है।

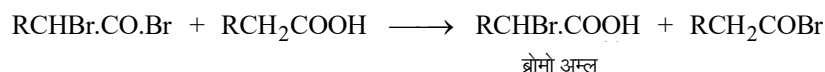


कार्बोक्सिलिक अम्ल
और ईथर

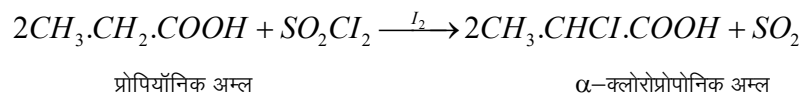
टिप्पणी

उच्च वसीय अम्ल का हैलोजनीकरण बड़ी कठिनाई से किया जाता है। उनके अम्ल क्लोराइड, हालाँकि, बहुत आसानी से हलोजन बनाया जा सकता है। इसलिए आमतौर पर पहले α -क्लोरो या α -ब्रोमो अम्ल को पहले क्लोराइड या ब्रोमाइड में परिवर्तित करके और फिर क्लोरीनेशन या ब्रोमिनेशन करके तैयार किया जाता है। इसे **हेल-वोल्ड-जेलिंस्की (H.V.Z.) अभिक्रिया** (Hell-Volhard-Zelinsky (H.V.Z.) Reaction) के नाम से जाना जाता है। कार्बोक्जिलिक एसिड को लाल फॉस्फोरस की उपस्थिति में क्लोरीन या ब्रोमिन के साथ क्रिया करके और पानी के साथ उत्पाद को हाइड्रोलाइजिंग करके अभिक्रिया की जाती है। यह माना जाता है कि α -हेलो अम्ल हैलाइड पहली बार बनता है जो इसके साथ अभिक्रिया करता है अम्ल हेलो अमल देने के लिए और पुनर्जीवित α -हेलो अम्ल हैलाइड अभिक्रिया जारी रखने के लिए किया जाता है।

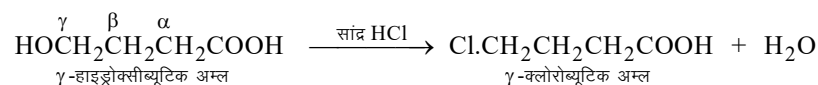
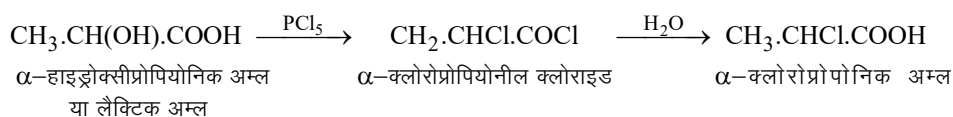
टिप्पणी



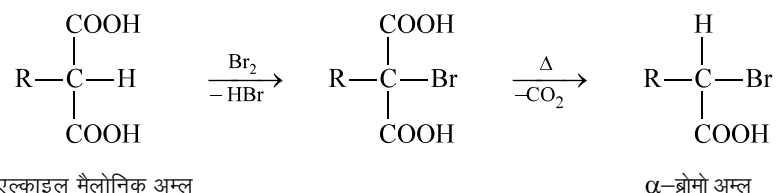
α -स्थिति में क्लोरीनीकरण आसानी से सल्फर के साथ किया जा सकता है क्लोराइड भी आयोडीन की एक कम मात्रा की उपस्थिति में होता है।



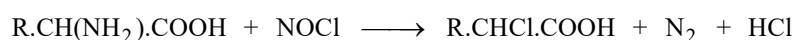
2. **हाइड्रॉक्सी अम्ल से** - α - β - γ - या δ - हैलोजन अम्ल तैयार करने के लिए इसी हाइड्रॉक्सी अम्ल के साथ फॉस्फोरस हैलाइड या सांद्रित हैलोजन एसिड का क्रिया कराया जाता है।



3. **एल्किल मैलोनिक अम्ल से** : एल्किल मैलोनिक अम्ल पहले क्लोरीनयुक्त या ब्रोमिनेटेड होते हैं और तब समान हेलो एसिड के उत्पादन के लिए गर्म करने से विघटित हो जाते हैं।

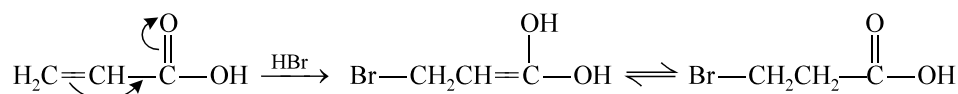


4. **एमिनो अम्ल से** : हेलो अम्ल नाइट्रोसिल क्लोराइड या अमीनी अम्ल पर ब्रोमाइड की क्रिया द्वारा तैयार किया जा सकता है।

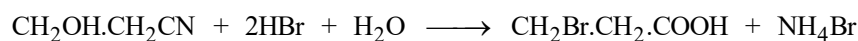


टिप्पणी

5. α, β -असंतृप्त अम्ल से : β -हेलो अम्ल α, β - असंतृप्त अम्ल पर हैलोजन एसिड की क्रिया से प्राप्त किया जाता है इसके अलावा मार्कोविनीकोव के नियम के विपरीत होता है।



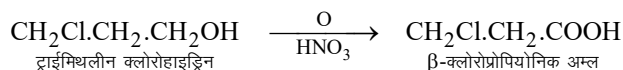
6. ओलेफिन सियानोहाइड्रिन से : जब ओलेफिन सियानोहाइड्रिन को 40% हाइड्रोब्रोमिक अम्ल, रिप्लेक्स किया जाता है जिससे β -ब्रोमो अम्ल प्राप्त होता है।



एथिलीन सायनोहाइड्रिन

2-ब्रोमोप्रोपेनिक एसिड

7. क्लोरोहाइड्रिन्स से : नाइट्रिक अम्ल के साथ ओलेफिन क्लोरोहाइड्रिन्स के ऑक्सीकरण द्वारा β -क्लोरो अम्ल प्राप्त होते हैं।



ट्राईमिथिलीन क्लोरोहाइड्रिन

β -क्लोरोप्रोपियोनिक अम्ल

हैलोजन के सामान्य भौतिक लक्षण वसायुक्त अम्लों को प्रतिस्थापित करते हैं। हैलोजन अम्ल रंगहीन तरल पदार्थ या साधारण तापमान पर ठोस होते हैं। वो पानी में घुलनशील और संबंधित वसीय अम्ल से अधिक प्रबल होते हैं। अम्ल की शक्ति, शृंखला में हैलोजन परमाणु की प्रकृति, संख्या और स्थिति पर निर्भर करता है, इसे हम निम्न (तालिका 4.3) के द्वारा समझ सकते हैं।

तालिका 4.3 25°C पर डाइकार्बोक्सिलिक अम्ल की अम्लता

Acid	K_a	Acid	K_a
HCOOH	17.70×10^{-5}	$\text{Cl}_3\text{C}.\text{COOH}$	$23,200 \times 10^{-5}$
CH_3COOH	1.75×10^{-5}	$\text{Cl}_2\text{CH}.\text{COOH}$	$5,530 \times 10^{-5}$
FCH_2COOH	260.00×10^{-5}	$\text{CH}_3.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{COOH}$	1.50×10^{-5}
ClCH_2COOH	136.00×10^{-5}	$\text{CH}_3.\text{CH}_2\text{CHCl}.\text{COOH}$	139.00×10^{-5}
BrCH_2COOH	125.00×10^{-5}	$\text{CH}_3.\text{CHCl}.\text{CH}_2.\text{COOH}$	8.90×10^{-5}
ICH_2COOH	67.00×10^{-5}	$\text{ClCH}_2.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{COOH}$	2.96×10^{-5}

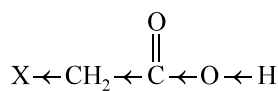
इस प्रकार हम देखते हैं कि हैलोजन के प्रभाव से अम्लीय सामर्थ्य बढ़ती है। एक ही कार्बन शृंखला वाले विभिन्न हैलोजन अम्ल के लिए अम्ल की शक्ति $\text{F} > \text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$ के क्रम में होती है।

इसी प्रकार यदि अणु में एक से अधिक हैलोजन हो तो अम्ल की शक्ति में वृद्धि होती है इसके अलावा अगर हैलोजन कार्बोक्सिलिक समूह के अधिक नजदीक है तो अम्ल अधिक प्रबल होगा। तथा इनकी अम्ल शक्ति का $\alpha > \beta > \gamma > \delta$ क्रम होगा।

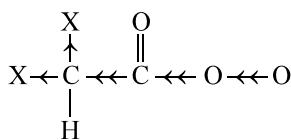
इन हैलोजनों की प्रबल अम्ल सामर्थ्य की व्याख्या हैलोजन परमाणु के उच्च इलेक्ट्रॉन बंधुता द्वारा की जा सकती है जिसमें प्रबल (-I) प्रेरक प्रभाव शामिल होता है जिससे प्रोटॉन को मुक्त करने में सुविधा होती है। हैलोजन परमाणुओं की संख्या जितनी

अधिक होगी, वे मजबूत आगमनात्मक प्रभाव होंगे और परिणामस्वरूप अम्ल अर्थात् अधिक प्रबल होंगे।

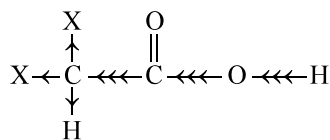
कार्बोक्सिलिक अम्ल
और ईथर



मोनोहलोएसिटिक अम्ल

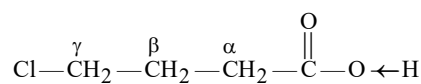


डाईहलोएसिटिक अम्ल

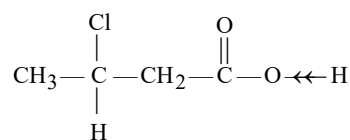


ट्राईहलोएसिटिक अम्ल

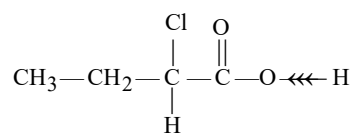
दूसरी तरफ आगे कार्बन परमाणु है जिसमें हैलोजन परमाणु होता है, जो परमाणु को कमजोर प्रेरक प्रभाव कर देते हैं और परिणामस्वरूप कमजोर अम्ल हो जाते हैं उदाहरण के लिए γ -क्लोरो एसिड β -क्लोरो एसिड से कमजोर है जो α -क्लोरो अम्ल की तुलना में कमजोर है।



γ -क्लोरोब्यूटरिक अम्ल



β -क्लोरोब्यूटरिक अम्ल



α -क्लोरोब्यूटरिक अम्ल

हैलोजन अम्ल त्वचा पर संक्षारक प्रभाव डालती है।

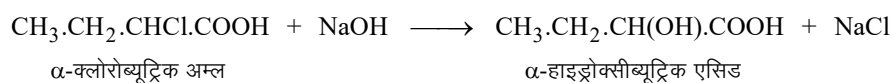
हैलोजन के सामान्य रासायनिक विशेषताओं ने फ़ैटी एसिड को प्रतिस्थापित किया है। हैलोजन अम्ल एक अम्ल के गुणों के साथ-साथ एक एल्काइल हैलाइड को प्रदर्शित करता है। इलेक्ट्रॉन की उपस्थिति के कारण कार्बोक्सिल समूह को अलग कर देते हैं, हैलोजन परमाणु एल्काइल हैलाइड की तुलना में यहाँ अधिक प्रतिक्रियाशील है। जो इस प्रकार के लवण, एस्टर, एसिड हैलाइड्स बनाते हैं, और हैलोजन परमाणु को आसानी से $-\text{H}$, $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{CN}$, $-\text{NO}_2$ आदि के द्वारा प्रतिस्थापित किया जा सकता है।

क्षार के साथ हैलो अम्लों का व्यवहार विशेष अभिक्रियात्मक होता है और यह अणु में हैलोजन परमाणु की स्थिति पर निर्भर करता है।

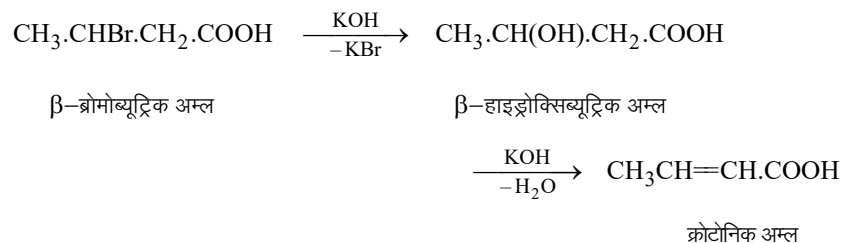
- (i) α -हैलो अम्ल क्षार के साथ क्रिया के बाद हाइड्रॉक्सी अम्ल बनाने के लिए हाइड्रोलाइज्ड हो जाते हैं।

टिप्पणी

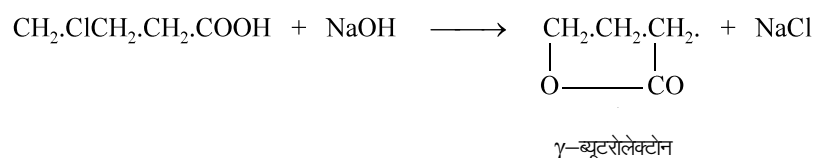
टिप्पणी



(ii) β -हैलो अम्ल को संबंधित -हाइड्रॉक्सी अम्ल में परिवर्तित किया जाता है, जो क्षार के साथ जारी रहने पर, असंतृप्त अम्ल बनाने के लिए पानी का एक अणु को खो देते हैं ।



(iii) γ - और β -हेलो अम्ल, क्रिया क्षार के साथ लैक्टोन में परिवर्तित हो जाते हैं ।

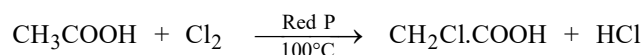


उच्च हैलो-अम्ल हाइड्रोक्सी-अम्ल बनाते हैं ।

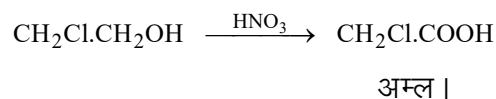
मोनोक्लोरोएसेटिक अम्ल, $\text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{COOH}$

तैयारी

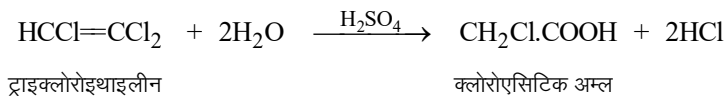
1. इसे फास्फोरस की उपस्थिति सीधे धूप में उबलते हुए एसिटिक एसिड के क्लोरीनेशन द्वारा तैयार किया जा सकता है ।



2. यह नाइट्रिक के साथ एथिलीन क्लोरोहाइड्रिन के ऑक्सीकरण द्वारा औद्योगिक रूप से तैयार किया जाता है



3. यह भी सल्फ्यूरिक अम्ल 90% के साथ उत्तेजित ट्राइक्लोरोइथिलीन (वेस्ट्रोसोल) द्वारा निर्मित होता है ।



गुण

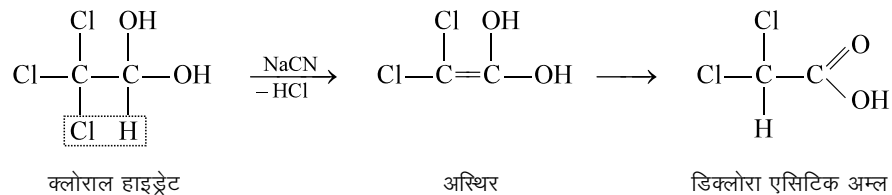
भौतिक गुण : मोनोक्लोरोएसेटिक अम्ल एक विलक्षण ठोस (गलनांक 61°C) है, जिसमें पानी और एल्कोहॉल घुलनशील है । यह त्वचा पर एक संक्षारक क्रिया करता है ।

रासायनिक अभिक्रियाएं: यह एसिटिक अम्ल की तुलना में बहुत मजबूत अम्ल है । यह कार्बोक्जिलिक अम्ल और एल्काइल हैलाइड दोनों के साथ अभिक्रिया देता है ।

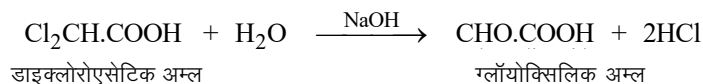
कार्बोक्सिलिक अम्ल
और ईथर

सोडियम साइनाइड क्लोराल हाइड्रेट से HCl के अणु के विलोपन में मदद करता है जो अस्थिर 'एनोल' देता है, जो डाइक्लोरोएसेटिक अम्ल में आसानी से केटोनिज बनाता है

टिप्पणी



गुण : डाइक्लोरोएसेटिक अम्ल एक रंगहीन तरल (क्वथनांक 193°C) है और जो पानी, एल्कोहॉल और ईथर में घुलनशील होता है। यह मोनोक्लोरोएसेटिक अम्ल की तुलना में शक्तिशाली है। जब इसे तनु क्षार या पानी के साथ उबाला जाता है तो यह हाइड्रोलाइज्ड ग्लूयोक्सिलिक अम्ल बनाता है।



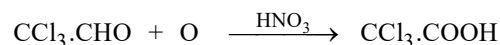
जब सांद्र क्षार के साथ ग्लायोजिलिक अम्ल अभिक्रिया करता है, तो कैनिजारो अभिक्रिया के अंतर्गत ऑक्सालेट और ग्लाइकोलेट बनता है।



उपयोग : इसका उपयोग फार्मास्यूटिकल्स में किया जाता है।

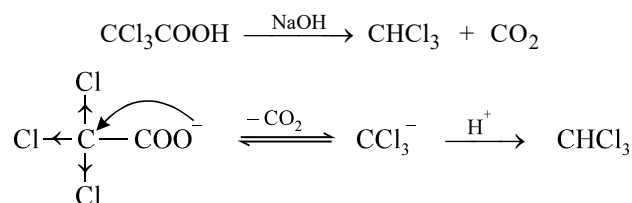
ट्राइक्लोरोएसेटिक एसिड, (Cl₃C.COOH)

प्रक्रिया: क्लोरल के ऑक्सीकरण द्वारा सान्द्रित नाइट्रिक अम्ल से तैयार किया जाता है।



गुण: यह एक क्रिस्टलीय, रंगहीन, प्रस्वेदी(डीलिक्सेंट) पदार्थ (गलनांक 57.5 डिग्री सेल्सियस) होता है, जिसमें तीव्र तीखी गंध होती है। यह प्रबल संक्षारक होता है तथा जल, एल्कोहॉल तथा ईथर में घुलनशील है।

क्षार या पानी के साथ उबलते हुए, यह क्लोरोफॉर्म बनाती है। यह कार्बन अणुओं पर तीन विद्युतीय क्लोरीन अणुओं की उपस्थिति के कारण होता है जो कि >C=O समूह के निकट होते हैं।



उपयोग : निम्न में इनका उपयोग किया जाता है

- (i) एल्ब्यूमिन का पता लगाने के लिए अभिकर्मक के रूप में।
(ii) कार्बनिक संश्लेषण में।
(iii) दवा में और कीटनाशक के रूप में

कार्बोक्जिलिक अम्ल
और ईथर

टिप्पणी

हाइड्रॉक्सी कार्बोक्जिलिक अम्ल :

हाइड्रॉक्सी अम्ल वे कार्बोक्जिलिक अम्ल होते हैं जिनमें हाइड्रॉक्सिल और कार्बोक्सिल दोनों प्रकार के मोनो या पोलिबेसिक हो सकते हैं और उनमें एक या अधिक हाइड्रॉक्सिल समूह होते हैं।

मोनोहाइड्रोक्सी मोनोबेसिक अम्ल के स्थान पर मोनोकार्बोक्जिलिक अम्ल प्रतिस्थापित होते हैं, जिसमें एल्किल हाइड्रोजन का स्थान्तरित एक हाइड्रॉक्सिल समूह द्वारा किया जाता है। उन्हें α, β, γ आदि के रूप में वर्गीकृत किया गया है, हाइड्रॉक्सिल समूह की स्थिति के अनुसार हाइड्रोक्सी एसिड कार्बोक्सिल समूह के संबंध में है।

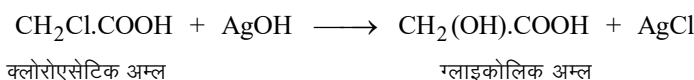
$\text{CH}_2(\text{OH}).\text{COOH}$	हाइड्रॉक्सीसाइटिक अम्ल या ग्लाइकोलिक अम्ल
$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH}).\text{COOH}$	α -हाइड्रोक्सीप्रोपियोनिक अम्ल या लैक्टिक अम्ल
$\text{CH}_2(\text{OH}).\text{CH}_2.\text{COOH}$	β -हाइड्रोक्सीप्रोपियोनिक अम्ल या हाइड्रासेलिक अम्ल
$\text{CH}_2(\text{OH}).\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{COOH}$	γ -हाइड्रोक्सीब्यूट्रिक अम्ल

हाइड्रॉक्सी कार्बोक्जिलिक अम्ल निर्माण की सामान्य विधियां

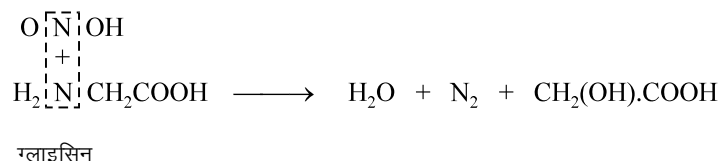
हाइड्रॉक्सी अम्ल में हाइड्रॉक्सिल और कार्बोक्सिल दोनों समूह होते हैं। इसलिए उन्हें उनमें से एक की शुरुआत के द्वारा तैयार किया जा सकता है, जब दूसरा मौजूद है, या अणु में दोनों समूहों को शुरु करने के लिए जब कोई भी मौजूद नहीं है नीचे कुछ विधियाँ दी गयी हैं:

परिचय $-\text{OH}$ समूह जब $-\text{COOH}$ समूह पहले से मौजूद है

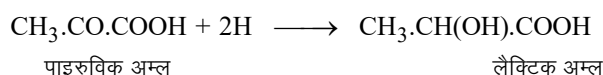
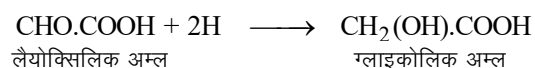
- (i) अम्ल के साथ आद्र सिल्वर ऑक्साइड, तनु क्षार या सोडियम कार्बोनेट का मिश्रण उबलते हुए हैलोजन द्वारा प्रतिस्थापित होता है।



- (ii) नाइट्रस अम्ल (सोडियम नाइट्रिक और मिनरल अम्ल) के साथ एमिनो अम्ल का क्रिया करके।



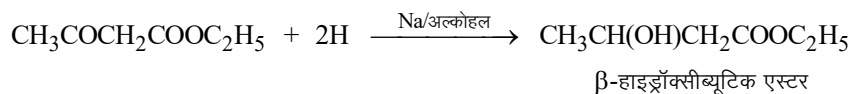
- (iii) सोडियम अमलगम और एल्कोहॉल का प्रयोग कर एल्डिहाइड या केटोनिक अम्ल को अपचयन करके।



स्व-अधिगम
पाठ्य सामग्री

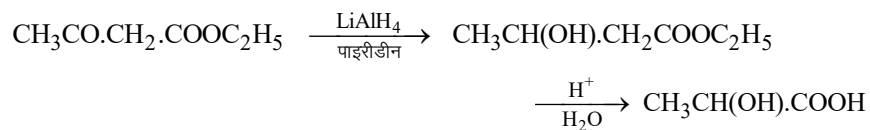
टिप्पणी

निकेल की उपस्थिति में जब सोडियम और एल्कोहॉल या हाइड्रोजन के साथ एसीटोएसिटिक इस्टर को अपचयन किया जाता है तो β -हाइड्रोक्सीब्यूटिक इस्टर देता है जिसे अम्ल के लिए हाइड्रोलाइज्ड किया जा सकता है।



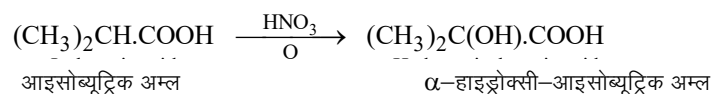
लिथियम एल्यूमीनियम हाइड्राइड का उपयोग पाइरीडीन की उपस्थिति में भी किया जा सकता है

हाइड्रोक्सी अम्ल को एसिटोएसिटिक एस्टर को अपचयन करने के लिए।

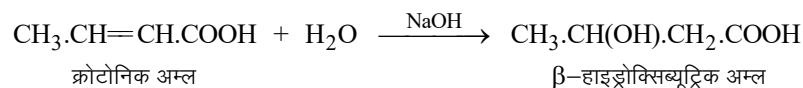
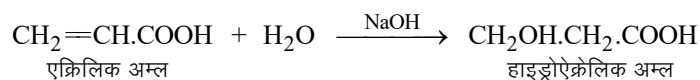


β -हाइड्रोक्सी ब्यूटिरिक अम्ल

(iv) वसीय अम्ल के ऑक्सीकरण द्वारा नाइट्रिक अम्ल या पोटेशियम परमैंगनेट के साथ $>\text{CH}\cdot\text{COOH}$ समूह युक्त होता है।

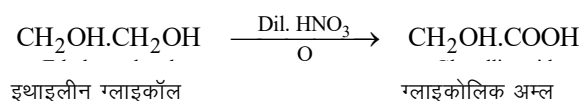


(v) कार्बोक्सिक क्षार के साथ उबलने से असंतृप्त अम्ल के हाइड्रोलिसिस द्वारा।

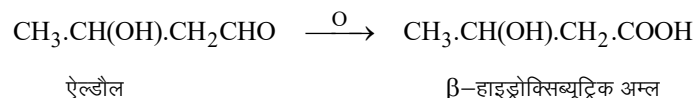


जब $-\text{OH}$ समूह पहले से मौजूद है $-\text{COOH}$ समूह का परिचय

(i) तनु नाइट्रिक अम्ल के साथ ग्लाइकॉल के ऑक्सीकरण से।

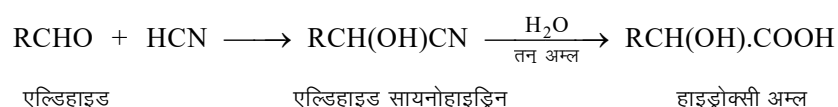


(ii) अमोनिया की सिल्वर नाइट्रेट (टोलन की अभिकर्मक) के साथ एल्डोल के ऑक्सीकरण द्वारा



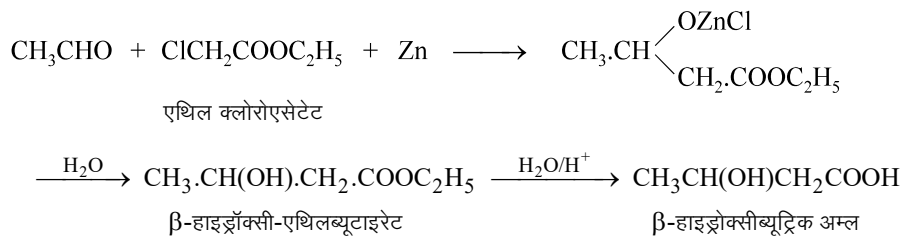
दोनों $-\text{OH}$ और $-\text{COOH}$ समूह का परिचय जब कोई भी मौजूद नहीं है

(i) एल्डिहाइड या कीटोन्स से प्राप्त सायनोहाइड्रिन के हाइड्रोलिसिस द्वारा

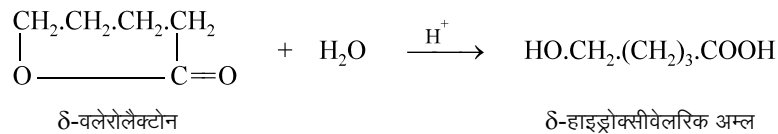




(ii) जिंक की उपस्थिति में एल्डिहाइड, कीटोन या एस्टर पर α -हो तो एस्टर की क्रिया के बाद हाइड्रोलिसिस (**रिफॉर्मेटस्की अभिक्रिया Reformatsky Reaction**) विधि होती है जो β -हाइड्रोक्सी अम्ल की तैयारी के लिए उपयोगी है।



(iii) γ , δ आदि हाइड्रोक्सी अम्ल इसी लैक्टोन के जल अपघटन (Hydrolysis) द्वारा तैयार किए जाते हैं।



हाइड्रोक्सी कार्बोक्जिलिक अम्ल के सामान्य भौतिक लक्षण

- अवस्था और रंग** : हाइड्रोक्सी अम्ल रंगहीन क्रिस्टलीय ठोस या सिरप तरल पदार्थ हैं।
- घुलनशीलता** : वे पानी में बेहद घुलनशील हैं, लेकिन वसीय अम्ल की तुलना में एल्कोहॉल और ईथर में कम घुलनशील हैं।
- गलनांक और क्वथनांक** : हाइड्रोजन बंधों के कारण उनमें संबंधित वसीय अम्ल के संबंध में उच्च गलनांक और क्वथनांक होते हैं।
- अम्ल की शक्ति** : वे वसीय अम्ल से अधिक शक्तिशाली होते हैं।

हाइड्रोक्सी कार्बोक्जिलिक अम्ल के सामान्य रासायनिक लक्षण

चूंकि हाइड्रोक्सी अम्ल में दो क्रियात्मक समूह होते हैं, अर्थात् कार्बोक्सिल ($-\text{COOH}$) और एल्कोहॉल ($-\text{OH}$), वे कार्बोक्सिल और हाइड्रोक्सिल समूहों की सामान्य अभिक्रियाओं का जवाब देते हैं। इस प्रकार कार्बोक्सिल समूह में वे लवण, एस्टर, एमाइड, अम्ल क्लोराइड आदि बनाते हैं, जबकि हाइड्रोक्सिल समूह में वे ऑक्सीकरण, एसिटिलीकरण से गुजरते हैं और धातु व्युत्पन्न, एस्टर, ईथर इत्यादि बनाते हैं।

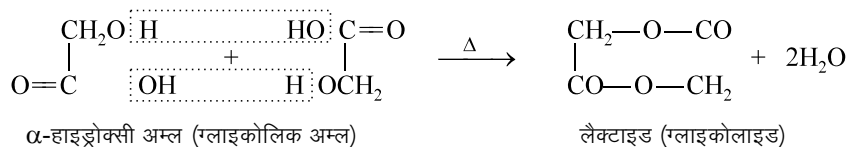
हाइड्रोक्सी अम्ल पर ऊष्मा का प्रभाव विशेष रूप से महत्वपूर्ण होता है क्योंकि ये विभिन्न उत्पाद बनते हैं जो हाइड्रोक्सी और कार्बोक्सिल समूह की स्थिति पर निर्भर करते हैं।

ऊष्मा का प्रभाव

- α -हाइड्रोक्सी अम्ल, जब गर्म किया जाता है, तो लैक्टाइड के रूप में जाना जाने वाला चक्रीय द्विएस्टर बनता है; दो अलग-अलग अणुओं के एल्कोहॉल और कार्बोक्सिल समूह पानी के उन्मूलन के साथ एक दूसरे के साथ जुड़ते हैं।

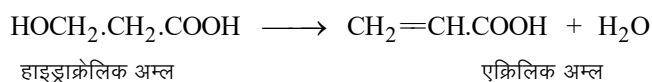
टिप्पणी

टिप्पणी

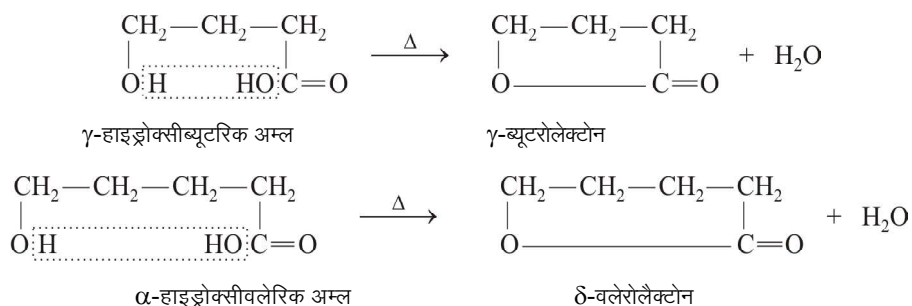


लैक्टाइड्स, जब पानी के साथ उबला हुआ होता है, तो α -हाइड्रॉक्सी अम्ल वापस देते हैं।

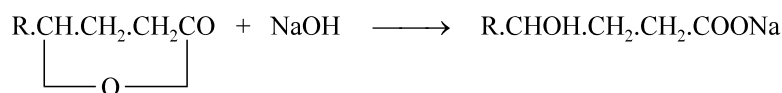
- (b) गर्म करने पर, α -हाइड्रॉक्सी अम्ल पानी खो देते हैं और मुख्य रूप से α, β -असंतृप्त अम्ल बन जाते हैं।



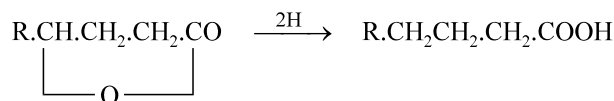
- (c) γ और δ अम्ल के मामले में, एक ही अणु के एल्कोहॉल और अम्ल समूह आसानी से **लैक्टोन** नामक एक आंतरिक एस्टर बनाने के लिए अभिक्रिया करते हैं।



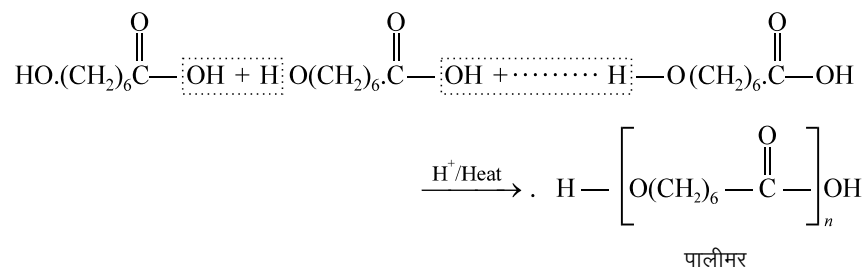
लैक्टोन क्षार लवणों में परिवर्तित हो जाते हैं, जब क्षार की मात्रा अधिक हो जाती है।



अम्ल के घोल में सोडियम अमलगम के साथ अपचयन करने पर, लैक्टोन इसी वसीय अम्ल में अपचयनित हो जाते हैं

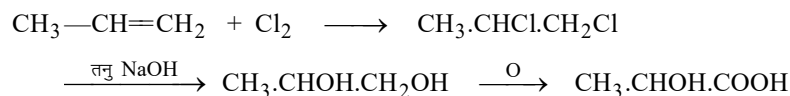


- (d) ऐसे हाइड्रॉक्सी अम्ल जिसमें हाइड्रॉक्सी समूह कार्बोक्सिल ग्रुप से पांच या अधिक $-\text{CH}_2$ समूह द्वारा अलग हो जाते हैं, रैखिक पॉलिमर बनाने के लिए अंतःआणविक योग से गुजरते हैं।



टिप्पणी

(b) **प्रोपीन से** : प्रोपेन को क्लोरीन से 1, 2 डाइक्लोरोप्रोपेन के रूप में लगाया जाता है। तनु क्षार और बाद के ऑक्सीकरण के साथ हाइड्रोलिसिस के बाद में **dl** -लैक्टिक अम्ल बनता है।



लैक्टिक अम्ल का समावयवता : दुग्धाम्ल निम्नलिखित तीन भिन्न रूपों में विद्यमान है

- (i) **निष्क्रिय या लैक्टिक अम्ल** – खट्टे दूध की लैक्टिक अम्ल या इसके ऊपर के तरीकों से तैयार किया गया लैक्टिक अम्ल ऑप्टिकली अक्रिय है और इसे सजातीय(रेसमिक) अवस्था के रूप में जाना जाता है। यह 18°C पर पिघल जाता है इसे ऑप्टिकली सक्रिय अवस्था-डेक्सट्रो और लाइवो में उपयुक्त विधियों से हल किया जा सकता है।
- (ii) **d-लैक्टिक अम्ल** – यह सार्कोलैक्टिक अम्ल (ग्रीक: *सारकॉस* = मांस) के नाम से भी जाना जाता है और यह मांसपेशियों की गतिविधि के दौरान मांसपेशियों में ग्लाइकोजन के टूटने से बनता है। बाकी के समय में सारकोलैक्टिक अम्ल वापस ग्लाइकोजन में परिवर्तित हो जाता है। मांसपेशियों में सार्कोटिक अम्ल के संचय के कारण थकान महसूस होता है। इसे मांस के रस से प्राप्त किया जा सकता है अथवा *dl*- रूप पर *पेनिसिलियम ग्लोकम* को दिखाया जा सकता है जो लाइवो की अवस्था को नाश कर देती है। यह 26°C पर पिघलाता है।
- (iii) **l-लैक्टिक अम्ल** – यह *dl*- रूप के संकल्प से प्राप्त किया जा सकता है अथवा सुक्रोज के किण्वन से *बेसिलस एसिडी लैक्टेटी* के द्वारा तैयार किया जा सकता है।

गुण

भौतिक गुण : सामान्य या निष्क्रिय लैक्टिक अम्ल एक रंगहीन सिरप है। (ग्लनांक 18°C, क्वथनांक 122°/15 mm) इसका स्वाद खट्टा होता है। यह पानी में हीड्रोस्कोपिक और अत्यंत घुलनशील है।

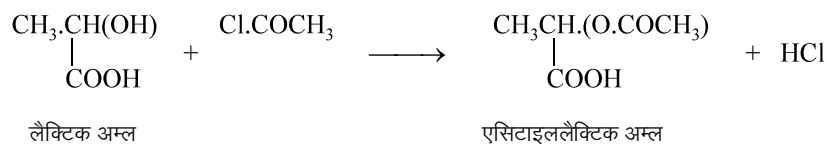
रासायनिक गुण : सभी α -हाइड्रोक्सी अम्ल की सामान्य अभिक्रियाओं से गुजरती हैं। कुछ अन्य महत्वपूर्ण अभिक्रियाएं नीचे दी गई हैं:

1. **-COOH समूह की उपस्थिति के कारण** यह नमक और एस्टर बनाता है

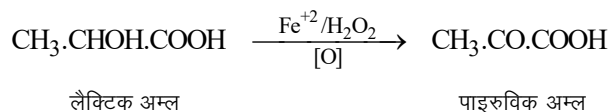


2. OH समूह के कारण अभिक्रियाएं

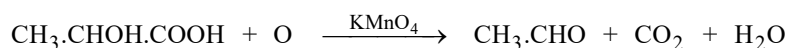
(i) लैक्टिक अम्ल को -OH समूह की उपस्थिति के कारण एसिटाइल किया जा सकता है।



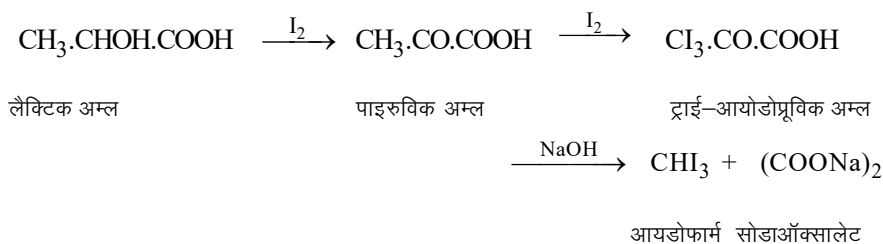
(ii) ऑक्सीकरण - 'फेन्टन' के अभिकर्मक ($\text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$) के साथ हल्के ऑक्सीकरण पर, यह पाइरुविक अम्ल के लिए आक्सीकृत है।



हालांकि तनु और अम्लीय पोटैशियम परमैंगनेट के साथ यह एसीटैलिडहाइड के लिए आक्सीकृत होता है

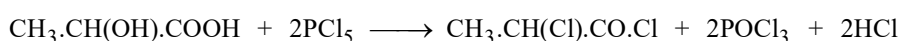


(iii) आयोडीन और कार्बिक सोडा का कार्य - आयोडीन और कार्बिक सोडा से यह आयोडोफार्म का निर्माण करता है।

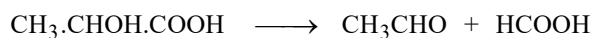


3. -OH और COOH दोनों समूहों से संबंधित अभिक्रियाएं

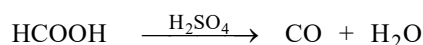
(i) फॉस्फोरस पेंटाक्लोराइड दोनों समूहों पर प्रभावशाली क्रिया कर क्लोरोप्रोपियोनाइल देता है।



(ii) सल्फ्यूरिक अम्ल की क्रिया - तनु सल्फ्यूरिक अम्ल के साथ गरम करने पर, लैक्टिक एसिड एसिटैलिडहाइड और फार्मिक अम्ल में बदल जाते हैं

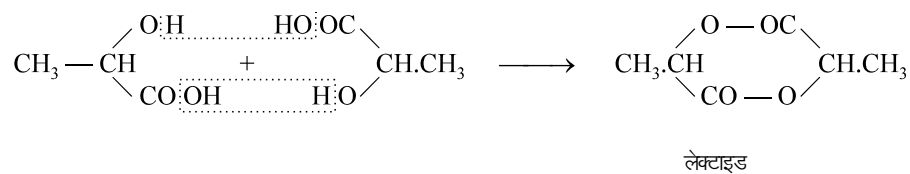


सांद्र सल्फ्यूरिक अम्ल फार्मिक अम्ल को कार्बन मोनोक्साइड और पानी में विघटित करता है



(iii) जब यह केवल गर्म किया जाता है तब यह चक्रीय डाइस्टर लैक्टाइड कहलाता है।

टिप्पणी



टिप्पणी

उपयोग : इसका उपयोग निम्नलिखित रूपों में किया जाता है।

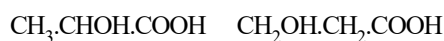
- (i) चर्मशोधन उद्योग में।
- (ii) शीतल पेय में उनके स्वाद को सुधारने के लिए।
- (iii) पाचन तंत्र में इसके सुधारात्मक प्रभाव के कारण शिशुओं के भोजन में।
- (iv) कैंडीज में अम्लीय रूप में।
- (v) उपयोगी लैक्टेट की तैयारी में:
 - (a) कैल्शियम लैक्टेट के रूप में कैल्शियम की कमी को कम करने के लिए, बेकिंग पाउडर में और रक्त स्कंदकारी(कौयगुलांट) के रूप में।
 - (b) ऐन्टिमनी लैक्टेट के रूप में ऊन रंगाई में और कैलिको प्रिंटिंग में मर्डेंट के रूप में
 - (c) एथिल लैक्टेट के रूप में नाइट्रॉसेल्यूलोज लैकर्स में विलायक के रूप में
 - (d) चांदी लैक्टेट के रूप में एंटीसेप्ट और कसैले के रूप में
 - (e) फेररस लैक्टेट के रूप में दवा बनाने के लिए लौह के रूप में
 - (f) सोडियम और पोटेशियम लैक्टेट के रूप में जो उनके सिरप प्रकृति के कारण ग्लिसरॉल विकल्प के रूप में उपयोग किया जाता है।
 - (g) टेटेनियम लैक्टेट टैनिंग में प्रयोग किया जाता है।

जाँच

- (i) एल्कोहॉल में थियोफेन और सांद्र सल्फ्यूरिक एसिड को लैक्टिक एसिड के जलीय घोल में मिलाने पर लाल रंग आता है।
- (ii) जब आयोडीन और कार्बोस्टिक सोडा से गरम किया जाता है तो आयोडोफार्म के पीले क्रिस्टलों को मिलाया जाता है।

संरचना

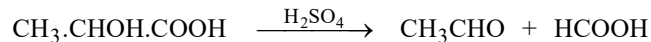
- (i) लैक्टिक एसिड का **आण्विक सूत्र** $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ है।
- (ii) सोडियम बाइकार्बोनेट से झाव तथा लवण एवं एस्टर को बुलबुले के रूप में निर्मित करता है यह $-\text{COOH}$ समूह की उपस्थिति को दर्शाता है।
- (iii) यह एसिटाइलेशन से गुजरती है और हाइड्रोडिक अम्ल से अपचयन पर प्रोपॉनिक एसिड भी बनाती है। यह अल्कोहॉलिक समूह की उपस्थिति को दर्शाता है।
- (iv) उपरोक्त तथ्यों के आधार पर, लैक्टिक अम्ल को निम्नलिखित संरचनात्मक सूत्रों में से किसी भी द्वारा दर्शाया जा सकता है।



I

II

- (v) फेन्टन्स के अभिकर्मक के साथ ऑक्सीकरण पर, यह एक केटो अम्ल-पाइरुविक अम्ल के रूप में होता है। इससे द्वितीयक एल्कोहलिक समूह (>CHOH) की उपस्थिति का पता चलता है। यह संरचना का समर्थन करता है।
- (vi) संरचना इसके संश्लेषण द्वारा आगे समर्थित है α -क्लोरोप्रोओनिक अम्ल से तैयार करने तथा तनु सल्फ्यूरिक अम्ल के प्रभाव से।

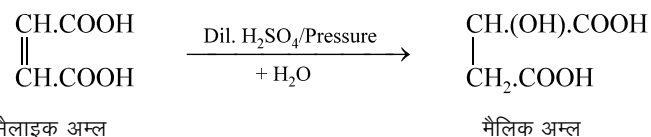


मैलिक अम्ल, मोनोहाइड्रॉक्सि सक्सिनिक अम्ल, HOOC-CH(OH)-CH₂-COOH

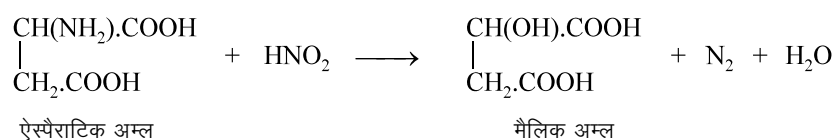
मैलिक अम्ल खट्टा अंगूर, सेब और जामुन में होता है। 'शिकील' ने पहले 1785 में कच्चे सेब से अलग किया, जहां (एल. मौलूम = सेब) होता है।

तैयार करने की विधि

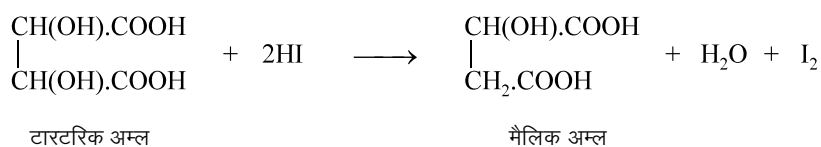
1. मैलिक अम्ल उबलते हुए पानी के साथ निकलने वाले छाग से बेहतर तैयार किया जाता है। चूने के दूध में जब कैल्शियम के बारीक रूप से घुलनशील मिश्रण बाहर निकलता है तो उसे चूने के दूध से मिलाया जाता है। अवक्षेपण को छाना जाता है, पानी से धोया जाता है और सल्फ्यूरिक अम्ल की परिकलित मात्रा द्वारा उपचारित किया जाता है जब मुक्त मैलिक अम्ल मुक्त हो जाता है। अवक्षेपित कैल्शियम सल्फेट को छाना जाता है और छानने वाले मैलिक अम्ल से जल के वाष्पीकरण पर प्राप्त किया जाता है।
2. एक अन्य औद्योगिक पद्धति में मैलिक अम्ल पर गर्म तनु सल्फ्यूरिक अम्ल का दबाव डालकर क्रिया किया जाता है।



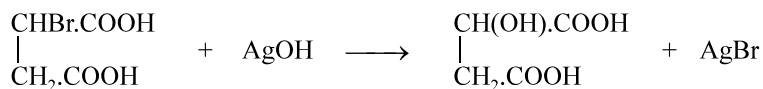
3. α -एमिनो सक्सिनिक अम्ल(अस्पार्टिक अम्ल) पर नाइट्रस की क्रिया।



4. हाइड्रियोडिक अम्ल के साथ टार्टरिक अम्ल की आंशिक अपचयन के द्वारा



5. आद्र चांदी ऑक्साइड के साथ ब्रोमोसक्सिनिक अम्ल की क्रिया करके।

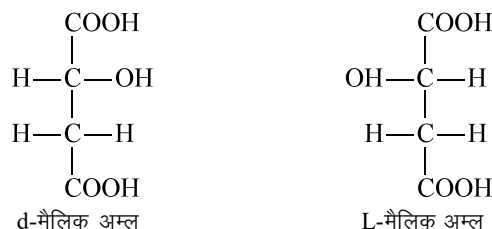


टिप्पणी

टिप्पणी

गुण

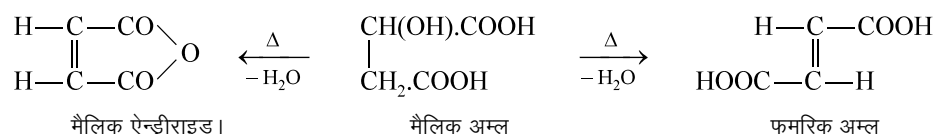
भौतिक गुण : मैलिक अम्ल रंगहीन तथा रवायुक्त ठोस होता है जो पानी तथा एल्कोहॉल में घुलनशील होता है किंतु ईथर में कभी-कभार घुलनशील होता है। इसमें एक असंतृप्त कार्बन होता है, इसलिए दो ऑप्टिकली सक्रिय और एक निष्क्रिय रूप में मौजूद होता है।



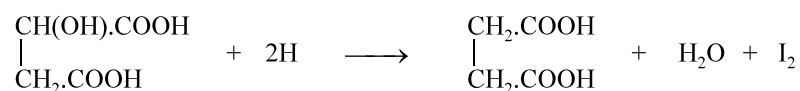
प्राकृतिक स्रोत से प्राप्त अम्ल तनु विलयनों में लीवो घूर्णी है। विलयनों की सांद्रता को बढ़ाने पर और विशिष्ट घूर्णन को घटाने पर यह शून्य हो जाता है, जब सांद्रता 34% होती है। सांद्रता में और वृद्धि करने से विलयन डेक्सट्रो घूर्णन प्रदान करता है। डेक्सट्रो किस्म डी-टार्टरिक अम्ल को हाइड्रोडिक अम्ल के साथ आंशिक रूप से अपचयन करने के द्वारा प्राप्त की जाती है। अन्य तरीकों से इसे रेसमिक के रूप में प्राप्त किया जाता है। डेक्सट्रो और लीवो रूप में 100 डिग्री सेल्सियस पर प्रकीर्ण और पिघलते हैं, जबकि रेसमिक फॉर्म (dl), 135 डिग्री सेल्सियस पर प्रकीर्ण और पिघलता नहीं है।

रसायनिक गुण : रासायनिक रूप से यह एक द्वितीयक एल्कोहॉल और एक मूलभूत अम्ल दोनों के रूप में व्यवहार करता है।

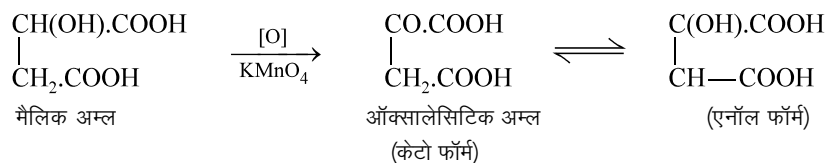
- (i) **ऊष्मा का प्रभाव** – इसे 150–180°C तापमान पर गर्म करने पर यह मैलिक एनहाइड्राइड और फमोरिक अम्ल—एक असंतृप्त अम्ल (लैक्टोइड में नहीं) का मिश्रण बनाती है। गैर वाष्पशील फ्यूमेरिक अम्ल को पीछे छोड़ने पर वाष्पशील मैलिक एनहाइड्राइड डिस्टिल्स होता है। इसलिए, यह, एक β हाइड्रोक्सी अम्ल की तरह व्यवहार करता है



- (ii) **अपचयन :** हाइड्रियोडिक अम्ल के साथ अपचयन होने पर, यह सक्सिनिक अम्ल बनाता है।

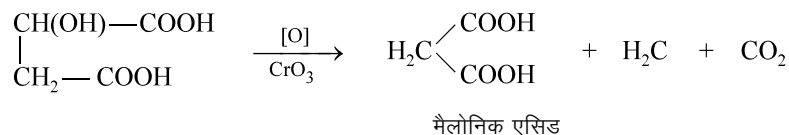


- (iii) **ऑक्सीकरण :** सावधानीपूर्वक पोटैशियम परमैंगनेट के साथ ऑक्सीकरण करने पर यह एक ऑक्सालेसिटिक अम्ल का निर्माण करती है, जो केटो एन्नोल टैटोमेरेरिज्म दर्शाती है।



कार्बोकिजलिक अम्ल
और ईथर

क्रोमिक अम्ल के साथ ऑक्सीकरण इसे मैलोनिक अम्ल में बदल देता है।

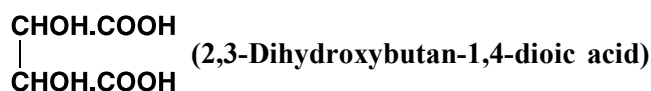


टिप्पणी

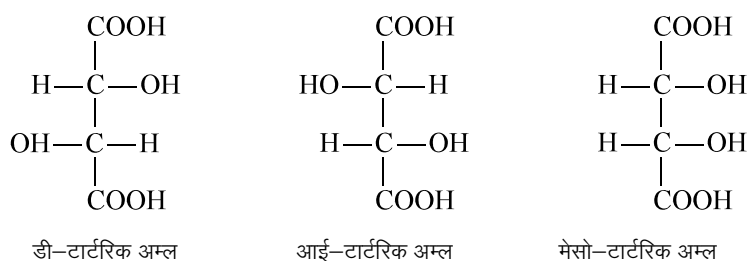
उपयोग

- (i) पेय पदार्थों में साइट्रिक अम्ल के विकल्प के रूप में।
- (ii) दवाओं को शुद्ध करने के लिए और (गले का खराश) सोरथ तैयार करने के लिए।
- (iii) उपयोगी एस्टर और लवण तैयार करने के लिए।

टार्टरिक अम्ल, $\alpha\alpha'$ -डायहाइड्रॉसी सक्सिनिक अम्ल



टार्टरिक अम्ल में दो समान असंतृप्त कार्बन परमाणु होते हैं इसलिए यह चार त्रिविम समावयवता अवस्था-डेक्सट्रो, लावो, मेसो और रेसैमिक में पाया जाता है।

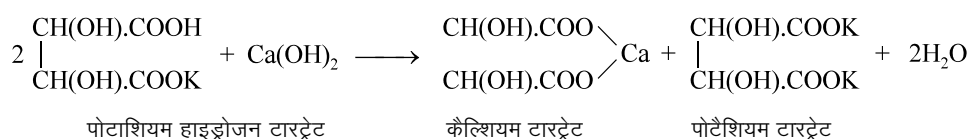


प्राकृतिक रूप से टार्टरिक अम्ल डेक्सट्रो घूर्णी होता है और अंगूर के रस के किण्वन के दौरान विभिन्न फलों (जैसे अंगूर, प्लम, बेरी आदि) और आर्गोल जैसे फलों में मुक्त अवस्था में पाया जाता है।

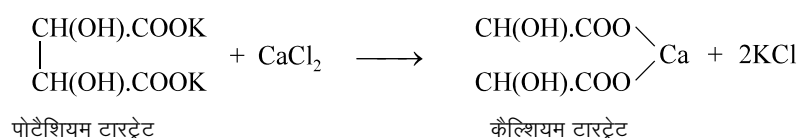
तैयार करने की विधि :

1. **अर्गोल (Argol) से :** कच्चे अर्गोल को उबलते पानी में घोलकर सफेद पदार्थ प्राप्त करने के लिए क्रिस्टलीकृत किया जाता है जिसे **टार्टर का क्रीम** (पोटेशियम हाइड्रोजन टार्टर) के नाम से जाना जाता है। इसे उबलते हुए पानी में मिलाया जाता है और कैल्शियम हाइड्रॉक्साइड के साथ निष्प्रभावी किया जाता है जब मूल टार्टर का आधा अघुलनशील कैल्शियम टारट्रेट के रूप में अलग हो जाता है और शेष आधा पोटेशियम टारट्रेट की तरह घुल जाता है।

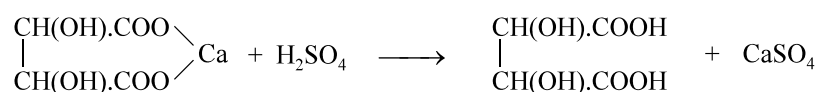
टिप्पणी



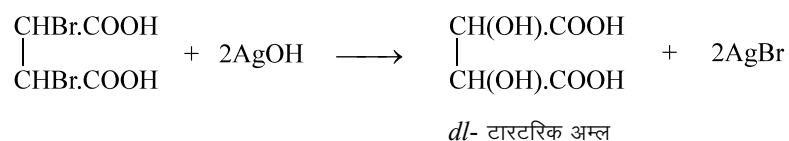
अवक्षेप को छाना जाता है और कैल्शियम क्लोराइड के विलयन के साथ छानने का काम किया जाता है जब घुलने वाली टारट्रेट को कैल्शियम टारट्रेट के रूप में अवक्षेपित किया जाता है।



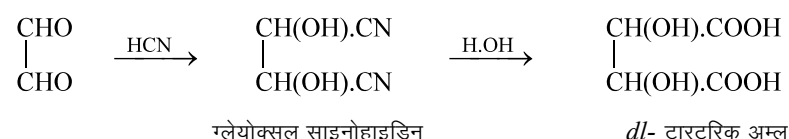
दोनों संक्रियाओं द्वारा प्राप्त कैल्शियम टारट्रेट को बाद में तनु सल्फ्यूरिक अम्ल की परिकलित मात्रा के साथ विघटन किया जाता है। कैल्शियम सल्फेट को छाना जाता है और जानवर के चारकोल के विघटन के बाद छालों को *d*-टार्टरिक अम्ल के क्रिस्टल्स को कम दबाव में भाप देकर सुखा दिया जाता है।



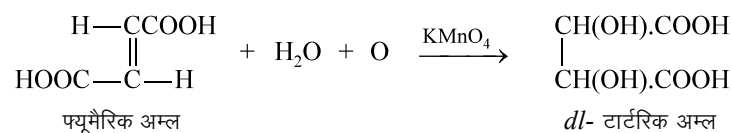
2. यह उबलते हुए α' -द्विब्रोमोसक्सिनिक अम्ल आद्र चांदी ऑक्साइड द्वारा प्राप्त किया जा सकता है।



3. ग्लाइऑक्सिल साइनोहाइड्रीन का हाइड्रोलिसिस टार्टरिक अम्ल देता है।

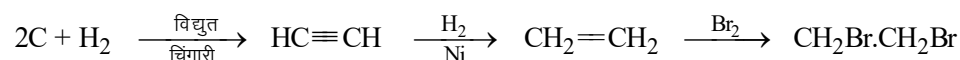


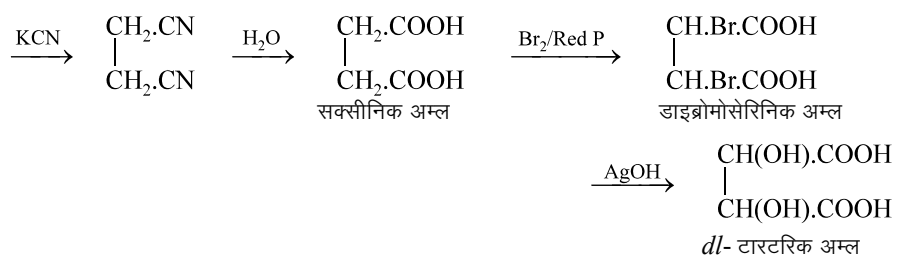
4. यह फामैरिक अम्ल के क्षारीय पोटैशियम स्थायी मैंगनेट के ऑक्सीकरण से भी प्राप्त किया जा सकता है।



हालांकि क्षारीय पोटैशियम परमैंगनेट के साथ मेलाइक अम्ल के ऑक्सीकरण से *मेसो*-टार्टरिक होता है जो 170°C पर *डी*-टार्टरिक अम्ल के सेंधा नमक को गर्म करके भी तैयार किया जा सकता है।

5. संश्लेषण





कार्बोक्सिलिक अम्ल
और ईथर

टिप्पणी

गुण

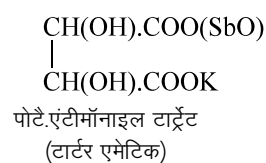
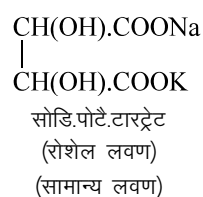
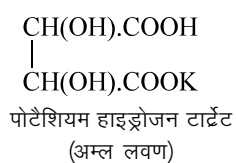
भौतिक गुण : टार्टरिक अम्ल रंगहीन रवायुक्त ठोस होता है जो पानी और एल्कोहॉल में आसानी से घुलनशील होता है लेकिन ईथर में अघुलनशील होता है। विभिन्न प्रकार के भौतिक गुणों में से कुछ तालिका 4.4 में सूचीबद्ध हैं।

रसायनिक गुण : रासायनिक रूप से सभी चार रूपों में एक तरह से व्यवहार करते हैं। टार्टिक अम्ल डाइकार्बोक्सिलिक अम्ल तथा द्वितीयक एल्कोहॉल के गुणों का प्रत्युत्तर देता है।

तालिका 4.4 टैटारिक अम्ल के भौतिक गुण

	भौतिक गुण	डेक्सट्रो	लाइवो	मेसो	रेस्समिक
1	गलनांक डिग्री सेल्सियस	167–170 ⁰	167–170 ⁰	140 ⁰	205–206 ⁰
2	विशिष्ट गुरुत्व	1.760	1.760	1.697	1.666
3	[α] _D	+12	+12	0	0
4	क्रिस्टल फॉर्म	प्रिज्म	प्रिज्म	प्लेट्स	विषमकोण
5	पानी में 20 डिग्री g/100 ग्राम सेल्सियस पर घुलनशीलता	139	139	125	206
6	K _a में 25 ⁰ × 10 ⁻³	1.30	1.30	0.60	1.02

1. **लवण की निर्माण** – यह लवण-अम्ल और सामान्य लवण की दो शृंखलाओं का निर्माण करता है।

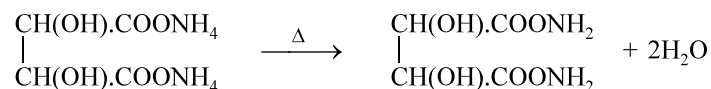


टिप्पणी

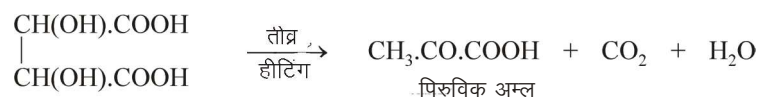
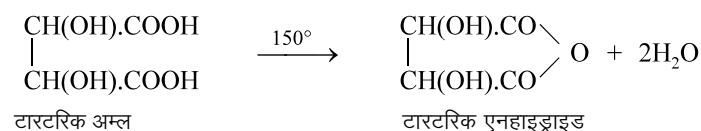
2. **एस्टर का निर्माण** : एल्कोहॉल के साथ यह अम्ल और सामान्य एस्टर बनाती है।



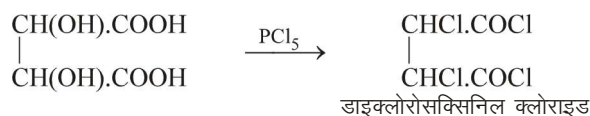
3. **अमोनिया की क्रिया** : अमोनिया के साथ यह अमोनियम लवण बनाता है जो गर्म होने पर एमाइड लवण में बदल जाता है।



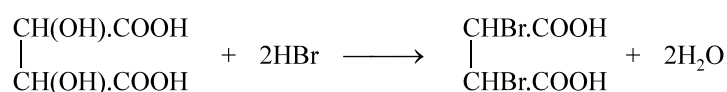
4. **उष्मा का प्रभाव** – जब 150 डिग्री सेल्सियस पर गर्म किया जाता है तो टार्टरिक अम्ल एनहाइड्राइड बनाता है। और अधिक गर्म करने से पाइरुविक अम्ल की बनावट के साथ चारकोल के जैसे काला हो जाता है।



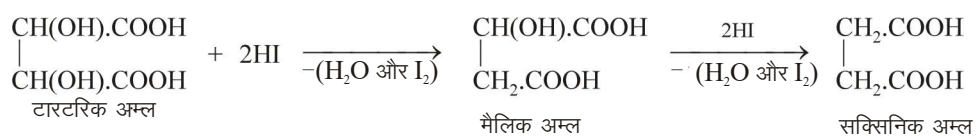
5. **फास्फोरस पेंटाक्लोराइड की क्रिया** – फॉस्फोरस पेंटाक्लोराइड के साथ यह डाइक्लोरोसक्सिनिल क्लोराइड बनाता है।



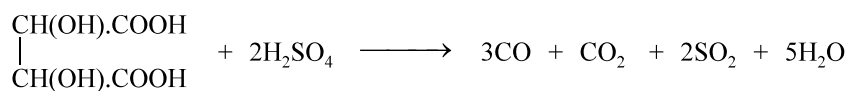
6. **हाइड्रोजन ब्रोमाइड की क्रिया** – हाइड्रोजन ब्रोमाइड के साथ यह 2, 3, डाइब्रोमोसुलिनिक अम्ल का निर्माण करता है।



7. **हाइड्रोजन आयोडाइड की क्रिया** – हाइड्रोजन आयोडाइड पहले मैलिक अम्ल और फिर सुक्सिनिक अम्ल का अपचयन करता है।

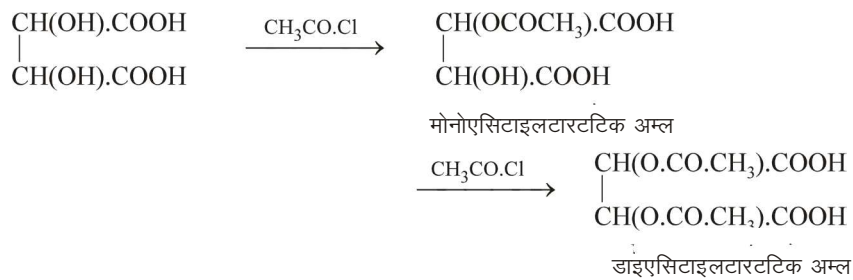


8. **सांद्र सल्फ्यूरिक अम्ल की क्रिया** – जब अम्ल के साथ अभिक्रिया होती है तब टार्टरिक अम्ल चारकोल की तरह और कार्बन मोनोऑक्साइड, कार्बन डाइऑक्साइड, सल्फर डाइऑक्साइड आदि में अपघटित हो जाते हैं।



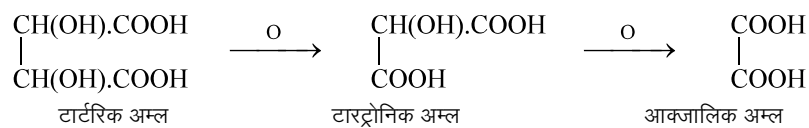
9. **एसिटिलेकरण** – एसिटाइल क्लोराइड से मोनो और डायएसिटाइल व्युत्पन्न का निर्माण करता है।

कार्बोकिजलिक अम्ल
और ईथर

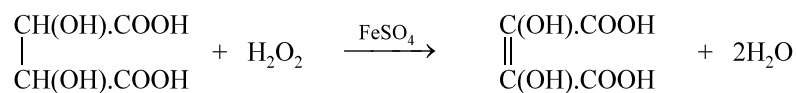


टिप्पणी

10. **ऑक्सीकरण**– हल्के ऑक्सीकरण कारकों के साथ टार्टरिक अम्ल को आक्सीकृत किया जाता है, जबकि मजबूत ऑक्सीकरण कारकों (जैसे, HNO_3) के साथ यह ऑक्सालिक अम्ल बनाता है



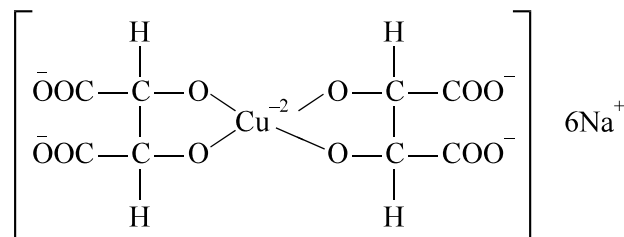
हालाँकि, फेन्टन के अभिकर्मक के साथ ($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{FeSO}_4$) डाइहाइड्रोक्सीमैलिक अम्ल का ऑक्सीकरण हो जाता है।



डाइहाइड्रोक्सीमैलिक अम्ल

चूँकि यह मृदु ऑक्सीकरण कारक के साथ आसानी से ऑक्सीकरण कर दिया जाता है, यह अमोनियाकल सिल्वर नाइट्रेट (टोलन अभिकर्मक) से एक परत (जो चांदी के दर्पण की तरह होता है) में उपचयित कर देता है।

11. **संकुल संरचना** – फेहलिंग के विलयन में (CuSO_4 + रोशेल लवण + NaOH) सोडियम पोटेशियम टार्ट्रेट, बाद की संभावित संरचना के साथ घुलनशील संकुल में परिवर्तित करके अघुलनशील तांबा के हाइड्रोक्साइड के अवक्षेपण को सीमित करता है।



सोडियम क्यूप्रिटारट्रेट

उपयोग – इनका उपयोग निम्नलिखित द्वारा किया जाता है

(i) एफर्वेसेन्ट और खारा पेय पदार्थ तैयार करने के लिए।

टिप्पणी

- (ii) रजत दर्पण बनाने में उपयोग किया जाता है। रोशेल लवण (सोडियम पोटेशियम टार्टरेट), फेहलिंग विलयन बनाने में भी उपयोग किया जाता है।
- (iii) टार्टर ऐमेटिक (पोटेशियम एण्टिमोनिल टार्टरेट $[C_6H_4O_6K(SbO \cdot \frac{1}{2}H_2O)]$) का उपयोग मतली/मिचली और उल्टी कराने में किया जाता है। इसे डाई तथा कैलिको छपाई में रंगबंधक के रूप में भी किया जाता है।
- (iv) क्रीम ऑफ टार्टर और सोडियम कार्बोनेट को मिलाकर बेकिंग पाउडर बनाने में उपयोग किया जाता है।

जांच/परीक्षण

- (i) जब इसे गर्म किया जाता है तो यह जलने वाली चीनी की गंध उत्पन्न करता है।
- (ii) जब इसे रिसॉर्सिनॉल के साथ सान्द्र H_2SO_4 की उपस्थिति में गर्म किया जाता है तो गहरा लाल रंग उत्पन्न होता है।
- (iii) फेन्टन अभिकर्मक और कार्बिक सोडा के साथ यह बैंगनी रंग उत्पन्न करता है।
- (iv) टार्टिक अम्ल का निष्क्रिय विलयन कैल्शियम क्लोराइड के साथ सफेद अवक्षेप प्रदान करता है। यह अवक्षेप सोडियम हाइड्रॉक्साइड में घुलनशील होते हैं, लेकिन गरम करने पर फिर से उत्पन्न हो जाते हैं।
- (v) जब टॉलिन अभिकर्मक के साथ 60–80 डिग्री सेल्सियस पर गर्म होता है, टार्टिक अम्ल का विलयन चांदी के दर्पण की तरह परत उत्पन्न करता है।

सिट्रिक अम्ल, (3-हाइड्रॉक्सीप्रोपेन-1, 2, 3-ट्राइकार्बोक्सिलिक अम्ल)



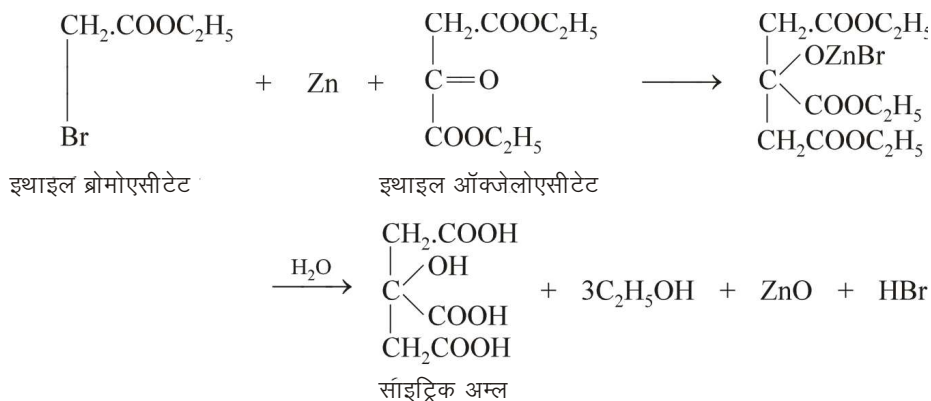
सिट्रिक अम्ल कई फलों (टमाटर, नारंगी आदि) में विशेष रूप से खट्टे समूह जैसे कच्चे फल में होता है, नींबू, गलगल आदि नींबू के रस में साइट्रिक अम्ल के 6–10% होते हैं

तैयारी :

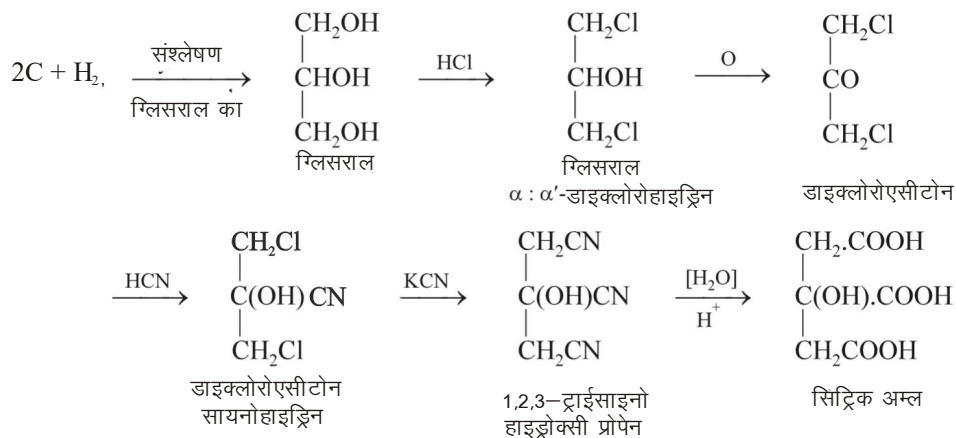
- नींबू के रस से :** नींबू के रस को सबसे पहले उबालकर प्रोटीन बनाया जाता है। तब तरल को चूना और उबला हुआ के साथ निष्प्रभावित किया जाता है। उबलते पानी में कैल्शियम साइट्रेट अघुलनशील होता है, जो निस्पंदन द्वारा छानकर निकाला जाता है और तनु सल्फ्यूरिक अम्ल की गणना की गई मात्रा के साथ विघटित होता है। अवक्षेपित कैल्शियम सल्फेट को छाना जाता है और छानकर इसे साइट्रिक अम्ल के मोनो-हाइड्रेट क्रिस्टल देने के लिए सांद्रित किया जाता है।
- गुड़ से :** अमेरिका, जापान, इंग्लैंड आदि में साइट्रिक अम्ल निर्मित होता है। गन्ने-चीनी, ग्लूकोज या शुद्ध गुड़ के 10–12% घोल को किण्वन 40°C पर कुछ फफूंद, जैसे, सिट्रोमाइसिस पिफेरिमस या ऐस्पेर्जिलस नाइजर के साथ किया जाता है। यह किण्वन अकार्बनिक लवणों जैसे कैल्शियम कार्बोनेट की उपस्थिति

में किया जाता है। जो इस दौरान बनने वाले मुक्त अम्ल को निष्क्रिय करता है। फफूँ अत्यधिक अम्लीय माध्यम में नहीं बढ़ता है। किण्वन 7-10 दिनों के भीतर पूरा हो जाता है, जब सिट्रिक अम्ल कैल्शियम सिट्रेट के रूप में उपक्षेपित हो जाता है और ऊपर वर्णित विधि द्वारा पुनर्प्राप्त किया जाता है।

3. **रिफॉर्मटस्की अभिक्रिया द्वारा** : जस्ता की उपस्थिति में ऑक्सालेटे के साथ एथिल ब्रोमोएसिटेट के संघनन द्वारा प्राप्त उत्पाद को हाइड्रोलाइजिंग करके अम्ल प्राप्त किया जाता है।



4. संश्लेषण द्वारा



गुण

भौतिक गुण : साइट्रिक अम्ल क्रिस्टलों के बड़े आकार के क्रिस्टलों के रूप में होता है जिसमें क्रिस्टलीकरण के पानी के अणु होते हैं। 130 °C तक गर्म होने पर, यह पानी खो देता है और निर्जल अम्ल 153 °C पर पिघल जाता है। यह पानी और एल्कोहॉल में आसानी से घुलनशील होता है, लेकिन ईथर में विरल रूप से घुलनशील होता है।

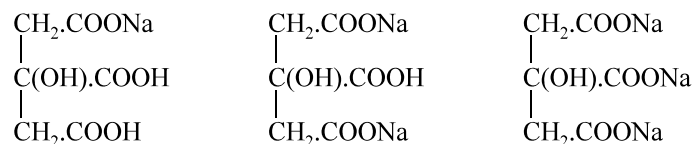
रसायनिक गुण : साइट्रिक अम्ल ट्राइबेसिक अम्ल और एल्कोहॉल के रूप में व्यवहार करता है। निम्नलिखित कुछ विशिष्ट अभिक्रिया हैं:

टिप्पणी

टिप्पणी

(i) कार्बोक्सिल समूह से अभिक्रियाएँ

1. लवण का निर्माण : एक ट्राइकार्बोक्सिलिक अम्ल होने के नाते, यह क्षारीय जैसे तीन लवण के साथ तीन शृंखला का निर्माण करता है,



मोनोसोडियम साइट्रेट

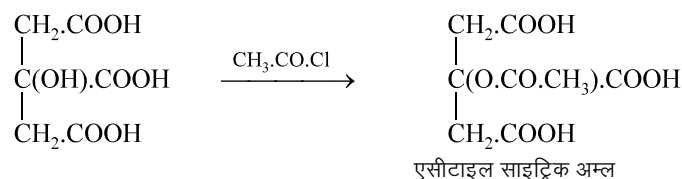
डाइसोडियम साइट्रेट

ट्राइसोडियम साइट्रेट

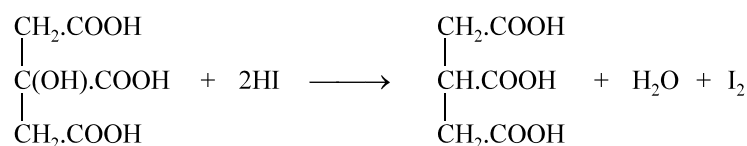
2. एस्टर का निर्माण : सिट्रिक अम्ल एल्कोहॉल के साथ एस्टर की तीन शृंखला बनाता है

(ii) एल्कोहॉल समूह के कारण अभिक्रियाएँ

(a) एसिटिलिकरण – एसिटाइल क्लोराइड के साथ यह मोनो-एसीटाइल व्युत्पन्न बनाता है।



(b) अपचयन (हाइड्रोजन आयोडाइड की क्रिया) : सिट्रिक अम्ल ट्राइकार्बोक्सिलिक अम्ल में अपचयन हो जाता है

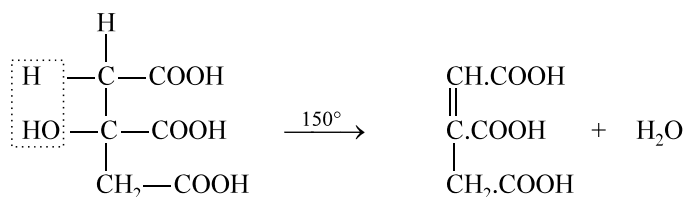


साइट्रिक अम्ल

ट्राइकार्बोक्सिलिक अम्ल

(iii) एल्कोहॉल और कार्बोक्सिल ग्रुप से अभिक्रिया

(a) ऊष्मा का प्रभाव : जब अम्ल को 150° C तक गर्म किया जाता है, तो यह पानी का एक अणु खो देता है एक असंतृप्त अम्ल-एकोनाइटिक अम्ल (β-हाइड्रोक्सी की अभिक्रिया विशेषताओं का निर्माण अम्ल) बनाता है।



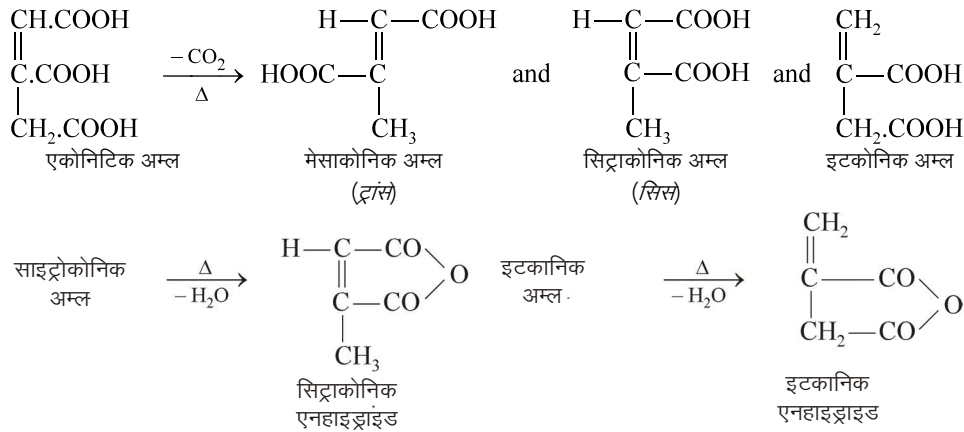
साइट्रिक अम्ल

एकोनिटिक अम्ल

उच्च तापमान पर एकोनिटिक अम्ल कार्बन डाइऑक्साइड को खो देता है जिससे आइसोमोरिक मेसैकोनिक, सिटैरासोनिक और इटेनिक अम्ल बनता

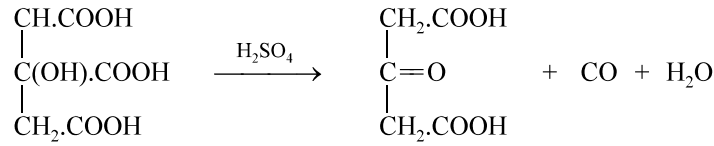
है। साइट्राकोनिक और आइटाकॉनिक अम्ल, जब अधिक गर्म करते हैं तो एनहाइड्राइड का उत्पादन करने के लिए पानी की कमी कर देता है।

कार्बोक्सिलिक अम्ल
और ईथर



टिप्पणी

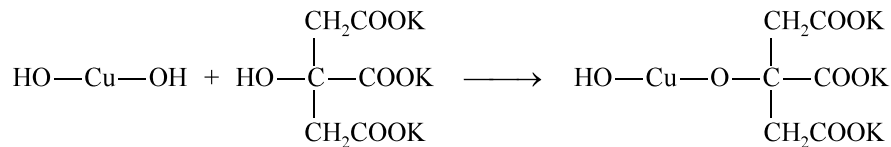
(b) सल्फ्यूरिक एसिड की क्रिया : फ्यूमिंग सल्फ्यूरिक अम्ल के साथ, साइट्रिक अम्ल एसीटोन डाइकार्बोक्सिलिक अम्ल बनाता है।



साइट्रिक अम्ल

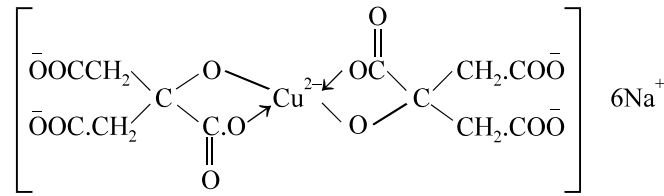
एसीटोन डाइकार्बोक्सिलिक अम्ल

(c) संकुल संरचना : टार्टरिक अम्ल की तरह यह भी धातु के हाइड्रॉक्साइड युक्त घुलनशील संकुलों का निर्माण करता है और इस प्रकार उनकी अवक्षेपण को रोकता है।



घुलनशील संकुल

बेनेडिक्ट विलयन में निर्मित परिसर की संभावित संरचना, जो CuSO_4 , Na_2CO_3 और सोडियम साइट्रेट का मिश्रण इस प्रकार है :



उपयोग

- हलवाई एवं सिंथेटिक फलों के पेय में किया जाता है।
- रंगाई और छपाई में रंगबंधक के रूप में

टिप्पणी

- (iii) ट्रिब्यूटाइल सिट्रेट जैसे एस्टर के रूप में प्लास्टिक उद्योग में साल्वेंट के रूप में शामिल है।
- (iv) मैग्नीशियम साइट्रेट के रूप में रेचक के रूप में।
- (v) ब्लूप्रिंट तैयार करने में और लोहे की कमी के लिए दवा के रूप में फेरिक अमोनियम साइट्रेट के रूप में किया जाता है।
- (vi) शिशु आहार में सोडियम साइट्रेट के रूप में दूध के दही बनने की प्रक्रिया को रोकने और बुखार में प्यास से राहत के लिए। सोडियम साइट्रेट का उपयोग बेनेडिक्ट के विलयन को तैयार करने में भी किया जाता है जिसका उपयोग एल्डिहाइड समूह और कार्बोहाइड्रेट का पता लगाने और अनुमान करने के लिए किया जाता है।

जांच

- (i) अम्ल का तटस्थ विलयन, कैडमियम क्लोराइड (ऑक्सालिक और टैटारिक अम्ल से भिन्न) के साथ जिलेटिनस सफेद अवक्षेप देता है।
- (ii) सिट्रिक अम्ल के तटस्थ विलयन में कैल्सियम क्लोराइड के साथ अवक्षेप का निर्माण नहीं होता। अवक्षेप उबलने पर होता है और एसिटिक अम्ल में घुलनशील होता है, लेकिन सोडियम हाइड्रोजेनसोल्फेट में अघुलनशील होता है।
- (iii) सांद्र सल्फ्यूरिक अम्ल में यह नीला रंग b-नैपथॉल से मिलता है।
- (iv) सांद्र सल्फ्यूरिक अम्ल से गर्म होने पर कार्बन मोनोक्साइड विकसित हो जाती है तथा पदार्थ गहरे भूरे रंग के हो जाते हैं। हालांकि, जब अकेले गरम किया जाता है तो यह चार्स के रूप में उत्तेजित वाष्प प्रदान करता है लेकिन इसमें जला हुआ चीनी (सी.फ. टैटारिक अम्ल) की कोई गंध नहीं होता है।

4.5 एस्टर और एमाइड

ऑर्गेनिक अम्ल के एस्टर को कार्बनिक एस्टर कहा जाता है और इसे हाइड्रोजन के परमाणु-COOH समूह द्वारा एल्काइल के प्रतिस्थापन द्वारा गठित कार्बनिक अम्लों के एल्काइल व्युत्पन्न के रूप में माना जाता है। ये पौधे, फल, फूल आदि में प्रकृति में व्यापक रूप से वितरित किए जाते हैं। तेल और वसा ग्लिसरॉल के साथ उच्च वसायुक्त अम्ल-स्टीयरिक, पामिटिक, ओलिक अम्ल आदि के एस्टर हैं और इसलिए इन्हें ग्लिसराइड कहा जाता है। मोम उच्च वसीय अम्ल-पामिटिक, सेरोटिक आदि के एस्टर होते हैं, जिनमें उच्च मानोहाइड्रिक एल्कोहॉल जैसे कि मायरिकाइल, सेटिल एल्कोहॉल होते हैं। वे कृत्रिम रूप से भी निर्मित होते हैं।

जैविक अम्लों के एस्टर का नामकरण

वे आम तौर पर पहले एल्काइल समूह का नामकरण करते हैं, जिसके बाद अम्ल का नाम आता है और आईसी एसिड ('ic acid') एसिड को 'ate'से बदलते हैं। उनके पास

सामान्य सूत्र RCOOR' है जहाँ R और R' समान या भिन्न हो सकते हैं। निम्नलिखित कुछ एस्टर्स के उदाहरण हैं उनके सामान्य और IUPAC नाम नीचे हैं।

कार्बोक्सिलिक अम्ल
और ईथर

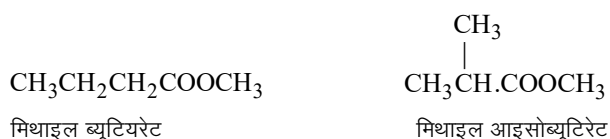
सूत्र	साधारण नाम	IUPAC नाम
H.COO.CH ₃	मिथाइल फॉर्मेट	मिथाइल मेथानोएट
CH ₃ .COO.C ₂ H ₅	एथिल एसीटेट	एथाइल एथानोएट
C ₂ H ₅ .COO.CH ₃	मिथाइल प्रोपियोनेट	मिथाइल प्रोपेनोएट

टिप्पणी

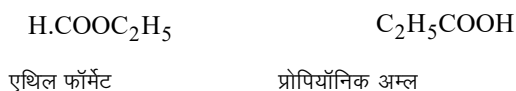
कार्बनिक अम्ल के एस्टर का संवयविता

एस्टर तीन प्रकार के संवयविता दिखाते हैं:

- (i) **शृंखला समावयवता** : एस्टर शृंखला समावयवता, उदाहरण के लिए, C₅H₁₀O₂ दो शृंखला समावयवता को प्रतिनिधित्व करता है।



- (ii) **क्रियात्मक समावयवता** : एस्टर अम्ल के साथ समावयवी हैं जैसे, C₃H₆O₂ प्रतिनिधित्व करता है।



- (iii) **मेटामेरिज्म** : एस्टर मेटामेरिज्म दिखाता है जैसे



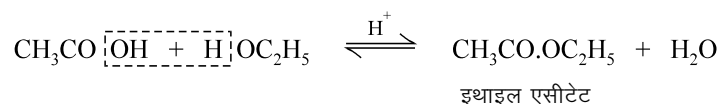
कार्बनिक अम्ल के एस्टर को तैयार करने के सामान्य तरीके

1. **प्रत्यक्ष एस्टरीकरण द्वारा** : एस्टर को एल्कोहॉल के साथ अम्ल को भाटाकरण (रीफ्लक्सिंग) करके थोड़ी मात्रा में निर्जलीकरण कारक की उपस्थिति में तैयार किया जाता है जैसे कि 5–10% सांद्र सल्फ्यूरिक अम्ल या हाइड्रोजन क्लोराइड गैस (फिशर-स्पीयर संशोधन)। 300°C पर धात्विक उत्प्रेरक जैसे थोरिया, एल्कोहॉल और अम्ल के वाष्प को पार करके एस्टरीकरण भी लाया जा सकता है।

एल्कोहॉल के एस्टरीकरण की आसान प्रक्रिया इस प्रकार है:

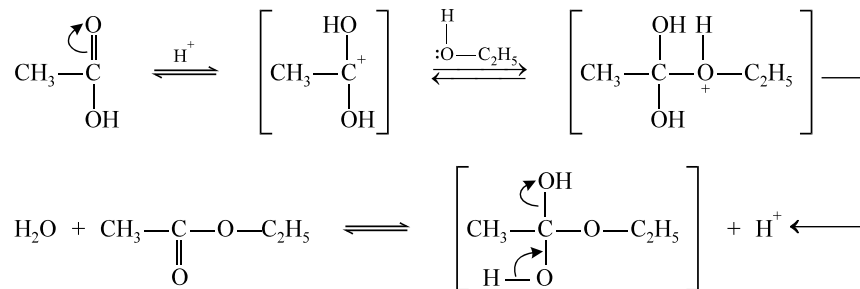
प्राथमिक > माध्यमिक > तृतीयक

शाखित शृंखला अम्ल की तुलना में सामान्य शृंखला अम्ल के साथ एस्टरीकरण तेज होता है।

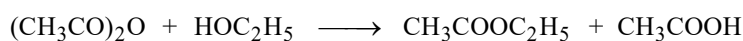
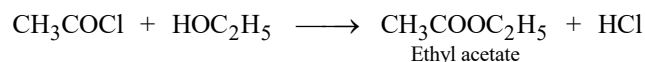


टिप्पणी

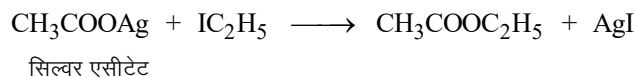
क्रियाविधि



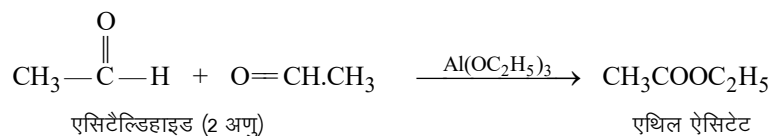
2. अम्ल क्लोराइड या एनहाइड्राइड पर एल्कोहॉल की क्रिया द्वारा।



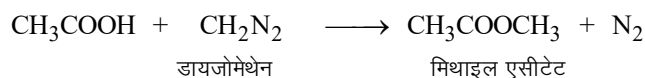
3. वसा अम्ल के चांदी के लवण पर एल्काइल हलाइड्स की अभिक्रिया से।



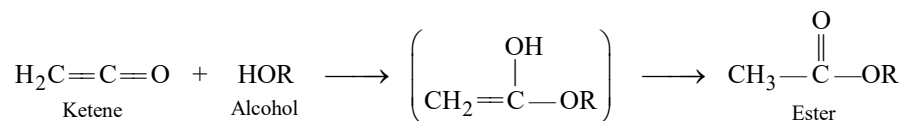
4. एल्यूमीनियम एथोक्साइड की उपस्थिति में एल्डिहाइड के संघनन द्वारा (टिस्चेंको अभिक्रिया)।



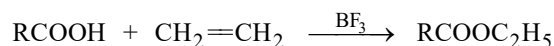
5. डायजोमिथेन से – डायजोमिथेन अम्ल में कार्बोक्जिलिक अम्ल पर डायजोमिथेन के ईथर के विलयन से मिथाइल एस्टर का निर्माण होता है।



6. एक एल्कोहॉल के अलावा केटेन के लिए – एल्कोहॉल एस्टरस उत्पन्न करने के लिए केटीन के साथ अभिक्रिया करता है।

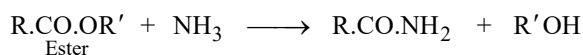


7. कार्बोक्जिलिक अम्ल और एल्केन से – एक अम्ल की क्रिया एक एल्केन के साथ किया जाता है उत्प्रेरक के रूप में बोरान त्रिफ्लोराइड की उपस्थिति में एक एस्टर का निर्माण होता है।

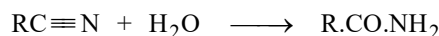


8. ईथर और कार्बन मोनाक्साइड से – बोरान त्रिफ्लोराइड और थोड़ा पानी की उपस्थिति में ईथर और कार्बन मोनोआक्साइड को 125–180°C पर, 500 से नीचे

टिप्पणी

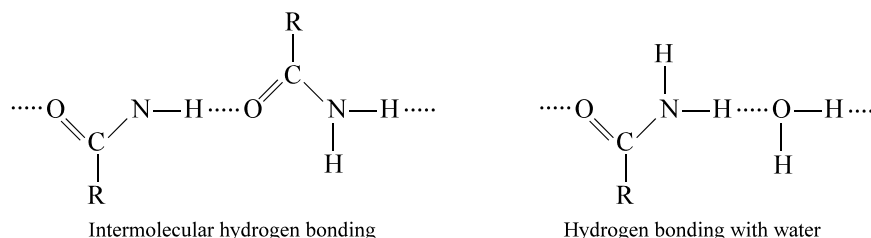


3. शीत सांद्र हाइड्रोक्लोरिक अम्ल, पॉलीफास्फोरिक अम्ल या क्षारीय हाइड्रोजन परॉक्साइड के साथ एल्किल सायनाइड के आंशिक हाइड्रोलिसिस द्वारा।



सामान्य भौतिक विशेषताएँ

फार्मेमाइड को छोड़कर सभी एमाइड रंगहीन क्रिस्टलीय ठोस होते हैं। वे शुद्ध रंगहीन हैं उनके गलनांक बिंदु मूल अम्ल की तुलना में अधिक हैं। यह अंतर आण्विक हाइड्रोजन बंधन के कारण होते हैं।



संबंधित अणुओं के निर्माण के कारण निचले सदस्य पानी में घुलनशील हैं। जब हम घटती शृंखला पर जाते हैं, तो घुलनशीलता घट जाती है।

स्पेक्ट्रोस्कोपिक गुण

IR स्पेक्ट्रा : प्राथमिक एमाइड में कार्बोनिल समूह (खंड) के अवरक्त अवशोषण क्षेत्र 1699 और 1650 cm^{-1} , है जबकि स्वतंत्र NH समूह के (खंड) 3509 और 3400 cm^{-1} के पास हैं। हाइड्रोजन बंध NH समूह के लिए क्षेत्र 3350 और 3200 cm^{-1} के बीच है।

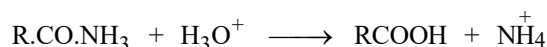
सामान्य रासायनिक विशेषताएँ

यह अम्ल एमाइड की निम्नलिखित इलेक्ट्रॉनिक संरचना से स्पष्ट है कि कार्बोनिक कार्बन की इलेक्ट्रान की कमी की क्षतिपूर्ति नाइट्रोजन अणु की इलेक्ट्रान दाता क्रिया से की जाती है। परिणामस्वरूप एमाइड कार्बोनिल समूह की अभिक्रिया पर असर नहीं डालते। अम्ल क्लोराइड और अम्ल अजलीय के विपरीत, वे एक्राइलेटिंग कारक के रूप में कार्य नहीं करते इलेक्ट्रॉनिक विस्थापन के कारण एमिडों में अमीनों समूह का मूल स्वरूप काफी कम हो गया है।

अम्ल एमाइड की महत्वपूर्ण रासायनिक अभिक्रियाओं को नीचे संक्षेप किया गया है:

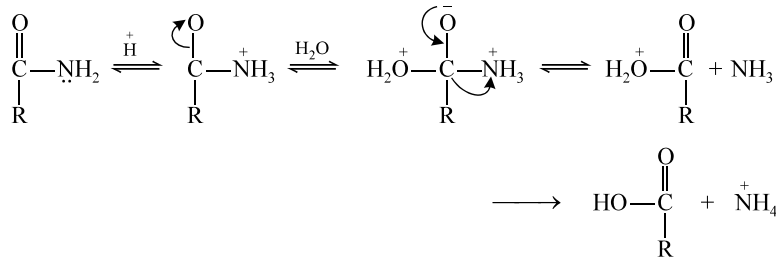


1. जलीय विश्लेषण: अम्ल क्लोराइड के विपरीत अम्ल अजलीय होते हैं, अम्ल एमाइड समान्यतौर पर पानी से जलीय नहीं होते हैं। हालांकि, ये पानी के भीनी अम्ल या क्षारीय क्षार के साथ गर्म करके आसानी से जलीय हो जाते हैं।



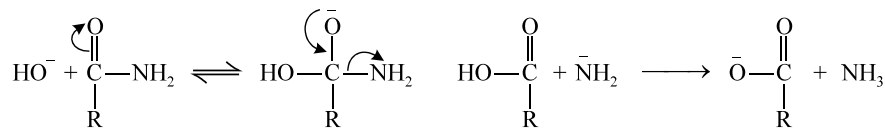
क्रियाविधि

(i) अम्ल का जलीय विश्लेषण



टिप्पणी

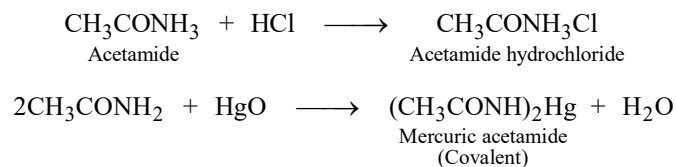
(ii) मूलभूत जल अपघटन



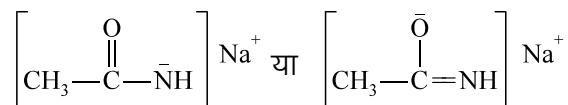
2. एम्फोटेरिक गुण : एक एमाइड निम्नलिखित टैटोमेरिक रूपों में मौजूद है:



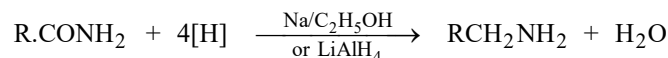
ऐसीटेमाइड के एक अणु में एक ऐसीटिल (CH_3CO^-) तथा एक NH_2 (एमाइड) समूह होता है। CH_3CO^- समूह के अम्लीय गुण ऐमीनो समूह के स्तरीय गुणों को न्यून कर देते हैं। जिससे ऐसीटायमाइड एक उदासीन यौगिक के समान व्यवहार करता है। कुछ अभिक्रियाओं में यह अम्लों तथा क्षारकों, दोनों के साथ लवण बनाता है।



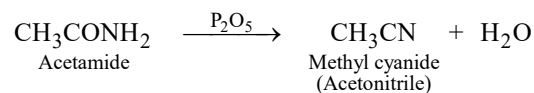
इसी प्रकार सिल्वर और जिंक एमाइड प्राप्त होते हैं, लेकिन वे कम स्थिर होते हैं। ईथर के घोल में सोडियम या सोडामाइड के साथ, एसिड एमाइड सोडियम लवण का निर्माण करता है, जिसमें निम्न में से कोई भी संरचना हो सकती है:



3. कमी : सोडियम और एल्कोहॉल या लिथियम एल्यूमीनियम हाइड्राइड के साथ कमी पर, एमाइड प्राथमिक एमाइन्स उत्पन्न करता है।

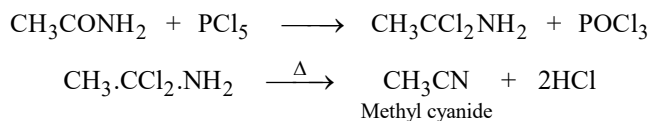


4. निर्जलीकरण: फॉस्फोरस पेंटॉक्साइड के साथ गरम होने पर एमाइड पानी के अणु को साइनाइड के रूप में नष्ट कर देता है।

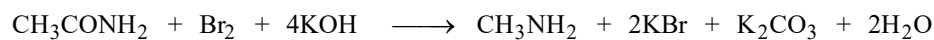
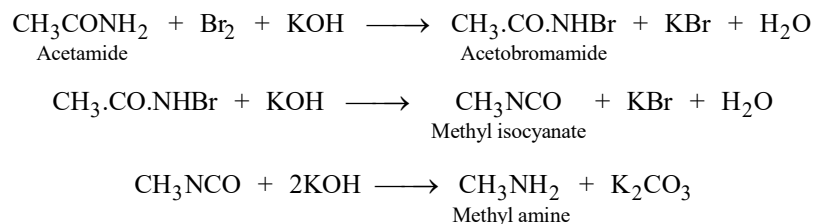


टिप्पणी

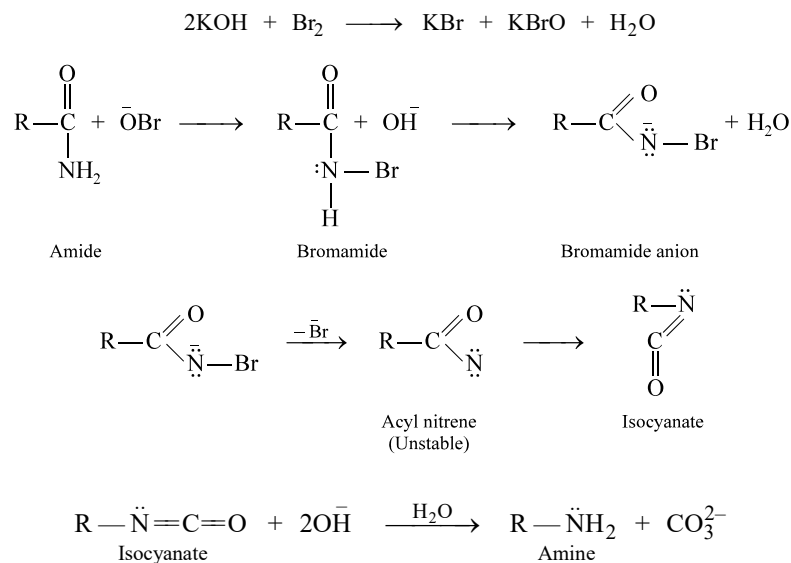
5. **फास्फोरस पेंटाक्लोराइड की क्रिया** : जब फास्फोरस के साथ पेंटाक्लोराइड को गरम किया जाता है, वे एल्काइल साइनाइड बनाते हैं।



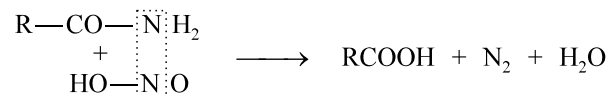
6. **हॉफमैन की अभिक्रिया** : जब एमाइड, ब्रोमिन और क्षार के मिश्रण को गर्म किया जाता है, तब प्राथमिक अमाइन में एमाइड की अपेक्षा एक कार्बन परमाणु होता है। अभिक्रिया को हॉफमैन की ब्रोमैमाइड अभिक्रिया या हॉफमैन की पुनर्व्यवस्था के रूप में जाना जाता है।



क्रियाविधि – इस अभिक्रिया को निम्नलिखित तरीके से करते हैं :



7. **नाइट्रस अम्ल की क्रिया** – नाइट्रस अम्ल (सोडियम नाइट्राइट और हाइड्रॉक्लोरिक अम्ल) के साथ एमाइड्स क्रिया करके अम्लों और नाइट्रोजन के स्व सदस्य देती है।

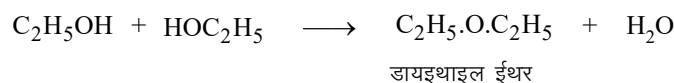


4.6 ईथर

ईथर वे यौगिक हैं जिनमें सामान्य आणविक सूत्र $C_n H_{2m} + 2O$ होते हैं तथा एल्कोहॉल के समावयवी होते हैं। हालांकि, उनके सामान्य संरचनात्मक सूत्र R.O.R.', जो बदले जाने योग्य सक्रिय हाइड्रोजन के लिए एल्कोहॉल से अलग है। उन्हें जल के डाईएल्काइल व्युत्पन्न या एल्कोहॉल के एलकाइल व्युत्पन्नों के रूप में माना जा सकता है

H.O.H	R.O.H	R.O.R.'
जल	एल्कोहॉल	ईथर

इन्हें एलकाइल आक्साइड भी माना जा सकता है क्योंकि ये धातु आक्साइड से प्रत्यक्ष समानता रखते हैं। लेकिन यह सादृश्यता बहुत सतही है क्योंकि आक्साइड के विपरीत अन्य ईथर सहसंयोजक यौगिक और उदासीन पदार्थ होते हैं। एल्कोहॉल का अजलीय भी माना जा सकता है क्योंकि यह एल्कोहॉल के दो अणुओं से जल के अणु के निर्मित से उत्पन्न होता है।



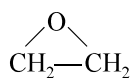
वर्गीकरण और नामकरण

ईथर्स के दो ऐल्काइल समूह होते हैं जो आक्सीजन परमाणु से जुड़े होते हैं। यदि दो ऐल्काइल समूह समान हों तो उन्हें सरल अथवा सममितीय ईथर कहा जाता है, उदाहरण के लिए, $CH_3.O.CH_3$ (डाइमिथाइल ईथर); $C_2H_5-OC_2H_5$ (डाइइथाइल ईथर) भौगोलिक दृष्टि से केवल दो प्राकृतिक अथवा काल्पनिक स्थान होने के कारण दोनों का अंतर अलग-अलग होता है जबकि भारी के कारण दोनों का अंतर अलग-अलग होता है। C_2H_5 (एथाइल मिथाइल ईथर), $CH_3.O.C_3H_7$ (मिथाइल प्रोपेल ईथर) आदि उन्हें आगे खुली शृंखला, चक्रीय, संतृप्त, असंतृप्त या सुगन्धित ईथर के रूप में वर्गीकृत किया गया है जो वर्तमान समूहों की प्रकृति पर निर्भर करता है।

नामकरण की दो प्रणालियां एथिरो के नामकरण में प्रचलित हैं।

1. **सामान्य प्रणाली** : आम प्रणाली में ईथर से पहले वर्णानुक्रमिक क्रम में आक्सीजन से जुड़े एल्किल रेडिकल्स के नामों के पहले ही ईथर के नाम पर एटर्स का नाम रखा गया है। इस प्रकार $CH_3.O.CH_3$ को डाइमिथाइल ईथर या बस मिथाइल ईथर के रूप में जाना जाता है, $CH_3.O.C_2H_5$ एथिल मिथाइल ईथर के रूप में।

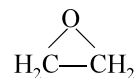
चक्रीय ईथर को ऑक्साइड या एपॉक्सी यौगिक के रूप में नामित किया जाता है, उदाहरण के लिए, चक्रीय ईथर को आक्साइड या एपॉक्सी यौगिक कहते हैं।



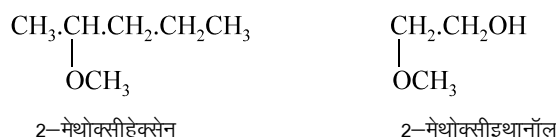
- 2- **IUPAC प्रणाली** : IUPAC प्रणाली में ईथर्स को अल्केन्स का अल्कोक्सी व्युत्पन्न माना जाता है तथा तदनुसार नाम दिया गया है। असमितीय ईथर्स के

मामले में दो बड़ी एल्किल समूहों को मूल हाइड्रोकार्बन के रूप में चुना जाता है। IUPAC नाम नीचे दिए गए हैं:

टिप्पणी

सूत्र	आई.यू.पी.ए.सी.
$\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$	मेथोक्सीमेथेन
$\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$	मेथोक्सीएथेन
$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$	एथोक्सीएथेन
$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_3\text{H}_7$	एथोक्सीप्रोपेन
	ऑक्सीरेन

यदि दो समूहों में से किसी एक का कोई सामान्य नाम न हो तो ईथर को ऐल्कोक्सी व्युत्पन्न नाम दिया गया।

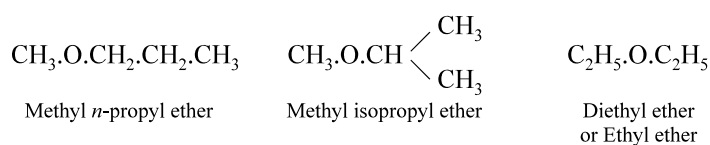


तथापि, सामान्य ईथर्स के मामले में इनकी जानकारी और प्रयोग के कारण IUPAC प्रणाली में सामान्य नाम स्वीकार किए जाते हैं।

समावयवता

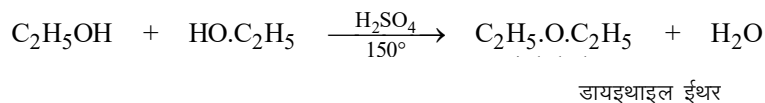
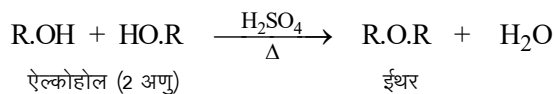
ईथर, संरचनात्मक समावयवता के निम्नलिखित प्रकारों को प्रदर्शित करते हैं

- क्रियात्मक समावयवता:** ईथर्स एल्कोहॉल के साथ समावयवी होते हैं क्योंकि दोनों का एक ही सामान्य सूत्र ($\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O}$) होता है लेकिन अलग-अलग प्रकार्य समूह होते हैं। उदाहरण के लिए, आणविक सूत्र $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ $\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$ को प्रदर्शित करता है। (मिथाइल ईथर) और $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ (एथिल एल्कोहॉल) और $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ इसी तरह मिथाइल एथिल ईथर और प्रोपाइल ऐल्कोहॉल के प्रदर्शित करते हैं।
- मध्यावयवता** – आक्सीजन परमाणु से जुड़े एल्काइल समूहों के आकार में अंतर होने के कारण ईथर में मध्यावयवता होता है। इस प्रकार सूत्र $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ निम्नलिखित तीन समावयवी ईथर्स या मध्यवयव को प्रदर्शित करता है।



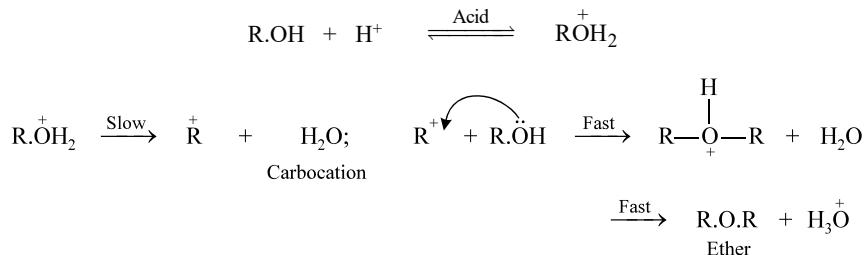
तैयारी के सामान्य तरीकों

- एल्कोहॉल की निर्जलीकरण** – सरल या सममित ईथर तब प्राप्त होते हैं जब एल्कोहॉल से अधिक सांद्रित सल्फ्यूरिक या फास्फोरिक अम्ल से गरम किया जाता है। एल्कोहॉल के दो अणु ईथर बनाने के लिए पानी के अणु को खो देते हैं। औद्योगिक दृष्टि से निम्न पद्धति से निचले ईथर को तैयार किये जाते हैं।

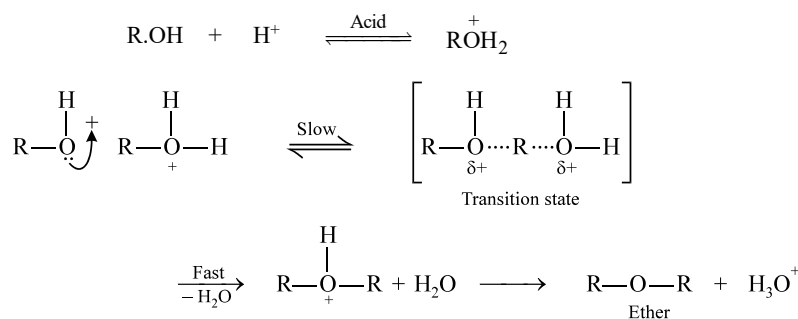


S_N1 या तो S_N2 क्रियाविधि से अभिक्रिया उत्पन्न होती है

S_N1 क्रियाविधि :

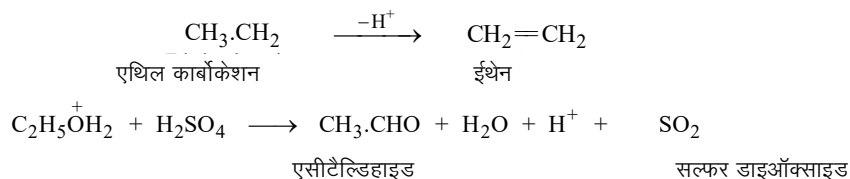


S_N2 क्रियाविधि :



यह सामान्य तौर पर स्वीकार किया जाता है कि सीधी शृंखला प्राथमिक एल्कोहॉल में द्विआण्विक (S_N2) क्रियाविधि का पालन होता है जबकि (टर्ट) tert-एल्कोहॉल के बाद एकलआण्विक (S_N1) क्रियाविधि होती है। फिर भी इस बात पर बहस चल रही है कि क्या सल्फ्यूरिक एसिड द्वारा प्राथमिक एल्कोहॉल निर्जलीकरण S_N2 क्रियाविधि के अनुसार होता है या फिर एल्किल हाइड्रोजन सल्फेट मध्यवर्ती के माध्यम से होकर निकलता है।

सन्दिग्ध दृष्टि से यह क्रियाविधि अल्केन्स, एलिडहाइड और सल्फर डाईआक्साइड के उप-उत्पादों के निर्माण का वर्णन करती है, जो अल्काइल कार्बोकेशन के पार्श्व अभिक्रियाओं से बनते हैं। जो इस प्रकार

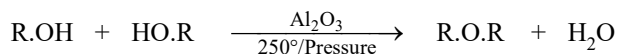


इस विधि का उपयोग मुख्य रूप से प्राथमिक एल्कोहॉल के निर्जलीकरण के लिए किया जाता है। अभिक्रिया की शर्तों के तहत द्वितीयक और तृतीयक एल्कोहॉल मुख्यतः एल्केन्स बन सकते हैं।

टिप्पणी

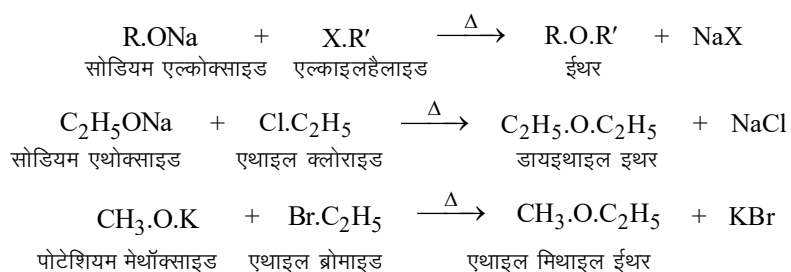
उच्च दबाव और उच्च तापमान के तहत एल्युमिना और थोरिया जैसे गर्म उत्प्रेरक पर एल्कोहॉल वाष्पों को पारित करने से प्राथमिक एल्कोहॉल का निर्जलीकरण भी प्रभावित हो सकता है

टिप्पणी

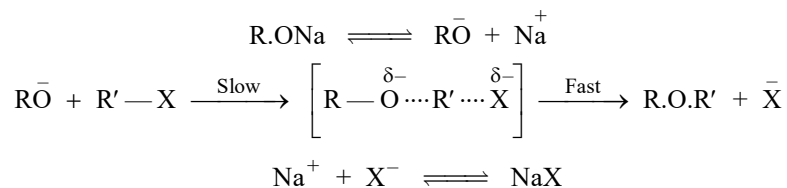


इन परिस्थितियों में द्वितीयक और तृतीयक एल्कोहॉल एल्केने को मुख्य उत्पाद के रूप में लिया जाता है।

2. विलियमसन का संश्लेषण – ईथर्स को प्रयोगशाला में तैयार करने के लिए विलियमसन का संश्लेषण सबसे महत्वपूर्ण तरीका है और इसमें एल्किल हैलिड्स को सोडियम या पोटेशियम एल्कोक्साइड के साथ गरम करना शामिल है।

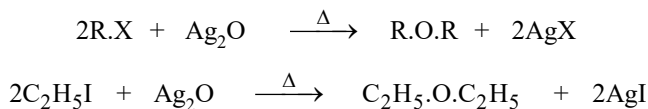


अभिक्रिया $\text{S}_{\text{N}}2$ की प्रक्रिया द्वारा होती है और इसमें एल्किल हैलाइड के ध्रुवीय कार्बन-हलोजन बंध पर एल्कोक्साइड आयन (न्यूक्लियोफिल) का तेज गति से अभिक्रिया करता है।

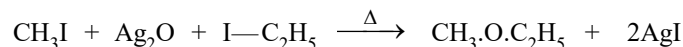
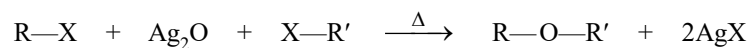


मिश्रित अथवा असमान एथर्स बनाने के लिए सर्वाधिक अभिक्रिया उपयुक्त होती है। प्राथमिक एल्किल हैलीड्स ईथर की अच्छी उपत्ति को देते हैं जबकि द्वितीयक और तृतीयक एल्काइल हैलिड्स मुख्य रूप से E_2 के उन्मूलन द्वारा अल्केन्स का निर्माण करते हैं। इसलिए अच्छा होगा कि द्वितीयक या तृतीयक एल्किल हैलीड्स के एल्कोक्साइड और मिश्रित ईथर्स तैयार करने के लिए प्राथमिक एल्किल हैलाइड का प्रयोग किया जाना चाहिए।

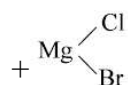
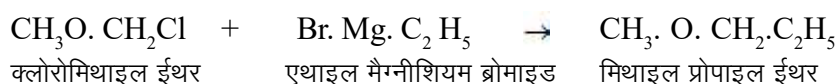
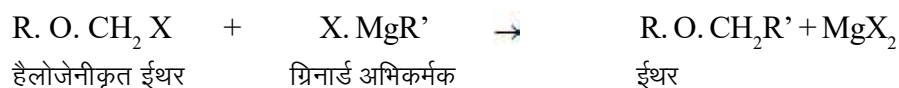
3. शुष्क चांदी ऑक्साइड के साथ एल्काइल हैलाइड्स को गर्म करने पर – शुष्क सिल्वर ऑक्साइड (Ag_2O) के साथ एल्किल हैलिड्स को गर्म करके तैयार किया जा सकता है।



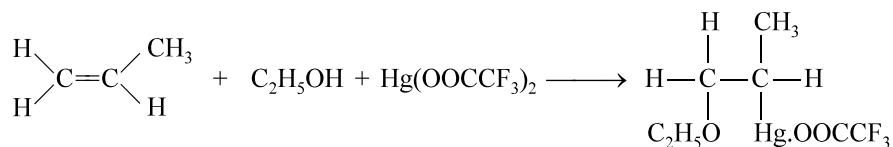
मिश्रित ईथर्स तैयार करने के लिए अलग-अलग एल्किल हैलीड्स को बराबर अनुपात में लिया जा सकता है।



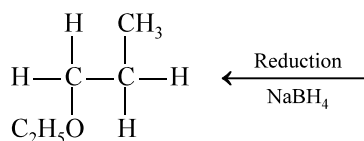
4. ग्रिगनार्ड अभिकर्मकों के साथ निम्न स्तर वाले हैलोजन ईथरों की अभिक्रिया— निचले हैलोजन वाले ईथरों पर ग्रिगार्ड अभिकर्मक की कार्रवाई से ईथरों के उच्च समरूपता तैयार किए जा सकते हैं।



5. जनिक और अजनिक एकीकरण — एल्कोहॉल की उपस्थिति में एल्केन्स, मर्क्यूरिक ट्राइफ्लोरोएसिटेट के साथ अभिक्रिया करते हैं जिससे एल्कोसी एकीकरणीय यौगिक प्राप्त होता है जिसके कमी से ईथर की प्राप्ति होती है।

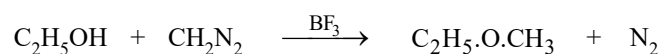
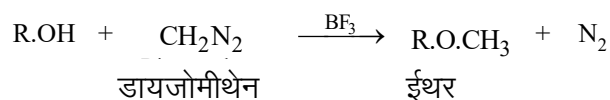


मर्क्यूरिक ट्राइफ्लोरोएसिटेट



एथाइल प्रोपाइल ईथर

6. एल्कोहॉल पर डायजोमिथेन की क्रिया — मिथाइल इथर्स को बोरान ट्राइफ्लोराइड या फ्लोरोबोरिक अम्ल जैसे उत्प्रेरक की उपस्थिति में एल्कोहॉल पर डायजोमिथेन की क्रिया द्वारा तैयार किया जा सकता है



एथिल मिथाइल ईथर

सामान्य भौतिक विशेषता

1. निम्न मेथाइल ईथर एवं मेथाइल एथाइल ईथर गैस होते हैं, जबकि उच्च सदस्य रंगहीन, खुशनुमा महक, निम्न क्वथनांक वाले और वाष्पशील द्रव होते हैं।

टिप्पणी

टिप्पणी

- ये पानी की तुलना में हल्के होते हैं और पानी में कम घुलनशील होते हैं लेकिन बेंजीन, क्लोरोफॉर्म आदि जैनिक सॉल्वेंट्स में आसानी से घुलनशील होते हैं। ईथर स्वयं बहुत ही अच्छे सॉल्वेंट्स हैं ईथर और पानी के अणुओं के बीच हाइड्रोजन बंध होने के कारण ईथर की थोड़ी-थोड़ी मात्रा में एल्कोहॉल होने की वजह से ईथर की विलयन शक्ति में वृद्धि हो जाती है।
- उनके क्वथनांक बिंदु, गलनांक और विशिष्ट गुरुत्व आणविक भार (तालिका 4.5) में वृद्धि के साथ नियमित वृद्धि प्रदर्शित करते हैं।
- ईथर्स का क्वथनांक बिंदु, आइसोमेरिक एल्कोहॉल से काफी कम होता है। एल्कोहॉल का क्वथनांक बिंदु उच्च होता है जो अंतः अणु हाइड्रोजन बंध के कारण होता है जो ईथर में संभव नहीं है।

तालिका 4.5

क्रम संख्या	सूत्र	नाम	क्वथनांक डिग्री सेल्सियस	गलनांक डिग्री सेल्सियस	विशिष्ट गुरुत्व में 20°C
1.	CH ₃ .O.CH ₃	डाइमिथाइल ईथर	-24.9	-140	0.661
2.	CH ₃ .O.C ₂ H ₅	इथाइल मिथाइल ईथर	7.9	—	0.697
3.	C ₂ H ₅ .O.C ₂ H ₅	डायइथाइल ईथर	35	-116	0.714
4.	C ₃ H ₇ .O.C ₃ H ₇	डाय.द-प्रोपाइल ईथर	91	-122	0.736
5.	C ₄ H ₉ .O.C ₄ H ₉	डाय.द-ब्यूटाइल ईथर	142	-95	0.784

- निम्न ईथर चेतनाशून्य/बेहोश करने वाली औषधि का काम करते हैं और इनका वाष्प बहुत अधिक ज्वलनशील होता है।
- ईथर ध्रुवीय अणु होते हैं और निश्चित द्विध्रुवीय क्षण होते हैं द्विध्रुवीय क्षण का मान डायइथाइल ईथर के लिए 1.12 D है। डाइथिल ईथर में C-O-C वैधता कोण 111° है जबकि डाइथाइल ईथर में 118° है।

स्पेक्ट्रोस्कोपिक गुण

हालाँकि, —CH₂—O—CH₂—समूहन IR में अवशोषित कर लेता है, क्योंकि C—O स्ट्रेचिंग बंध के अलावा 9μ (1110 सेमी⁻¹) के पास C—H खींचने वाले कंपन को प्रदर्शित करने करता है।

IR में b-NMR स्पेक्ट्रा प्रोटॉन में O—मिथाइल समूह के बीच 3.3 से 4.0 δ, तक अवशोषित होते हैं, जो मजबूत, तेज तीन प्रोटॉन एकल देता है।

सामान्य रासायनिक विशेषताओं

अपनी संरचना के कारण ईथर्स रासायनिक रूप से कम अभिक्रियाशील होते हैं। एल्कोहॉल में मौजूद ऑक्सीजन से जुड़े सक्रिय हाइड्रोजन का अभाव रहता है। हालाँकि, उनकी अभिक्रियाएं अधिक या कम गुणवत्ता वाले एल्कोहॉल के समान हैं प्रमुख अंतर ईथर की रासायनिक जड़ता है। निम्नों की उपस्थिति के कारण अभिक्रियाएं दिखाते हैं :

- एल्काइल कण — एलकेन्स मामले में** उनकी अभिक्रियाओं को प्रतिस्थापित अभिक्रियाओं के रूप में संदर्भित किया गया है
- ईथरियल ऑक्सीजन बंध** — यह इलेक्ट्रॉन की कमी वाले अणुओं या लेविस अम्ल के साथ समन्वय करता है।

(iii) **कार्बन ऑक्सीजन बंध** – कार्बन आक्सीजन संपर्क काफी स्थिर होती है परंतु कार्बन-कार्बन संपर्क जैसी स्थिर नहीं होती हैं। इस प्रकार यह विदलन प्रक्रिया प्रदर्शित करती है।

कार्बोक्जिलिक अम्ल
और ईथर

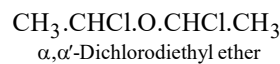
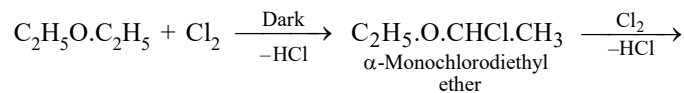
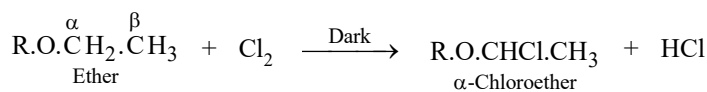
ईथर की सामान्य रासायनिक विशेषताएं निम्नलिखित हैं :

टिप्पणी

1. **रासायनिक जड़ता** – ईथर क्षार, तनु अम्लों, धातुओं, फॉस्फोरस हैलाइड्स आदि के साथ ठंड में अभिक्रिया नहीं करते हैं। वे आसानी से ऑक्सीकरण कम नहीं करते हैं अभिक्रिया का यह अभाव उनके अणुओं में सक्रिय समूहों की अनुपस्थिति के कारण होता है।

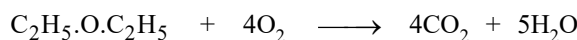
2. **एल्किल समूह प्रतिस्थापन अभिक्रियाओं की प्रतिक्रियाओं।**

(i) **हैलोजनीकरण** – सूर्य के प्रकाश की अनुपस्थिति में क्लोरीन या ब्रोमीन हैलोजन प्रतिस्थापन से अभिक्रिया होने पर ईथर एल्काइल रेडिकल में प्रतिस्थापन का प्रयोग करते हैं। संक्षेप में कहें तो हाइड्रोजन पर α कार्बन सबसे आसानी से प्रतिस्थापित किया जाता है। (α -कार्बन ऑक्सीजन के बगल में दोनों तरफ कार्बन है।)



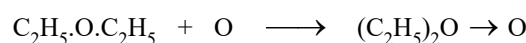
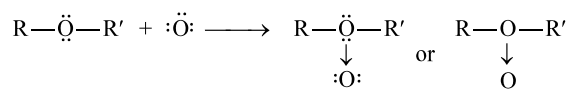
सूर्य प्रकाश की उपस्थिति में ईथर के सभी हाइड्रोजनों के स्थान पर ईथर में परावर्तन के रूप में उपस्थित किया जाता है।

(ii) **ज्वलन**– ईथर अस्थिर और अत्यधिक ज्वलनशील होते हैं। एलकेन्स की तरह ये हवा में जलने लगते हैं जिससे कार्बन डाइआक्साइड और पानी बनता है।



3. **ईथरियल ऑक्सीजन की अभिक्रियाएं** – ईथर के ऑक्सीजन परमाणु में दो असंबद्ध एकल इलेक्ट्रान होते हैं। इसलिए, एथर्स लेविस क्षार के रूप में व्यवहार करते हैं। इलेक्ट्रॉनों की कमी होने से लेविस अम्ल या पदार्थों के साथ समन्वय करते हैं।

(i) **पेरोक्साइड का निर्माण** – वायुमंडलीय आक्सीजन की लंबी क्रिया के कारण ईथर ऑक्सीजन बनाता है वायुमंडलीय ऑक्सीजन या ओजोनित आक्सीजन की एक अकेली जोड़ी ऑक्सीजन के साथ एक अन्य आक्सीजन परमाणु के समन्वय के कारण ईथर के आक्सीजन का लंबे समय तक समन्वय होने पर ईथर परआक्साइड आक्साइड बनाती है।

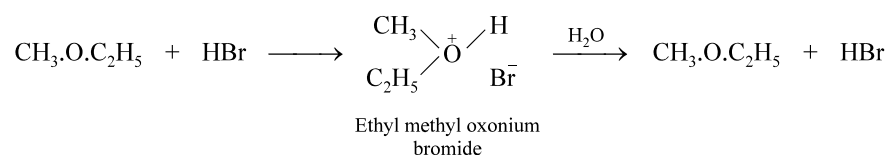
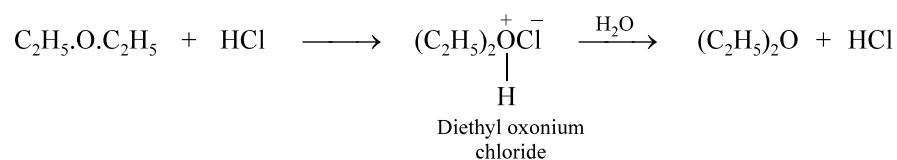
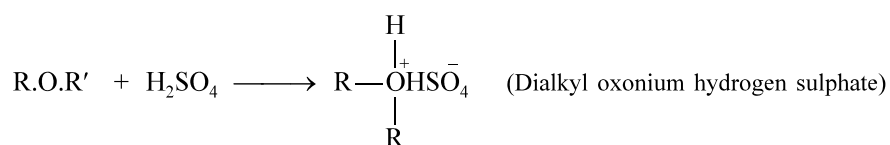
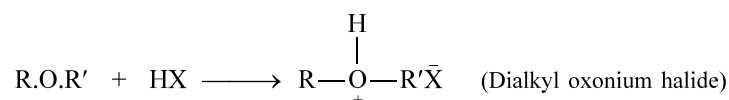


स्व-अधिगम
पाठ्य सामग्री

टिप्पणी

ये पेरोक्साइड अस्थिर यौगिक होते हैं और तेज गति से गर्म होने पर विघटित हो जाते हैं। इसलिए यह जरूरी है कि ईथर को डिस्टिलेट करने से पहले पेरोक्साइड को धोकर निकाल लिया जाए।

(ii) **ऑक्सोनियम लवण का बनना** – ईथर अपनी तेज खनिज अम्लों (जो निम्न तापमान पर स्थिर होते हैं) के साथ ऑक्सोनियम लवणों का निर्माण करती हैं और एक बार बनने पर वे घोल में घुल जाती हैं। हालांकि लवण पानी के साथ मिलकर ईथर और अम्ल की उत्पत्ति के लिए विघटित हो जाते हैं।



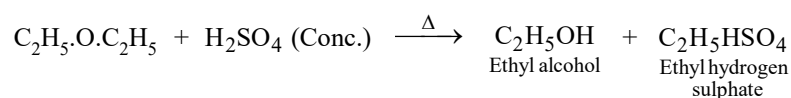
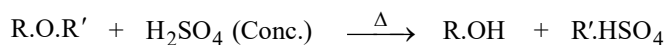
वे लेविस अम्ल जैसे BF_3 , AlCl_3 , R.MgX आदि के साथ सहसंयोजक यौगिकों का भी निर्माण करते हैं।

यही कारण है कि वे ग्रिगनार्ड अभिकर्मकों को विलायक के रूप में इस्तेमाल करते हैं।

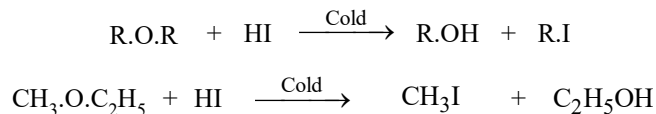
4. कार्बन ऑक्सीजन बंध में अंतरों से संबंधित अभिक्रियाएं

(i) **हाइड्रोलिसिस** – पानी के साथ उबलने पर ईथर, या ऊष्मा के साथ क्रिया कराया जाता है। एल्कोहॉल बनाने के लिए हाइड्रोलाइज्ड किया जाता है। जल अपघटन की मात्रा तनु अम्ल की उपस्थिति में बढ़ जाती है। इसके अभिक्रिया में कार्बन आक्सीजन बंध के विदलन शामिल हो जाते हैं।

(ii) **सल्फ्यूरिक अम्ल की क्रिया** – जैसा कि पहले बताया जा चुका है, ठंडे सल्फ्यूरिक अम्ल के ईथर भी इसी ऑक्सोनियम लवणों का निर्माण करते हैं, परंतु गर्म सल्फ्यूरिक अम्ल से उपचारित होने पर कार्बन आक्सीजन बंध गायब हो जाते हैं।



- (iii) हाइड्रोब्रोमिक या हाइड्रियोडिक अम्ल की क्रिया – ईथर एल्कोहॉल और एल्किल हैलीड्स बनाने के लिए हाइड्रोब्रोमिक या हाइड्रियोडिक अम्ल के साथ अभिक्रिया करता है। मिश्रित इथर्स के मामले में हैलोजन ईथर के दो एल्काइल समूहों में से छोटे समूहों से जुड़ जाता है।



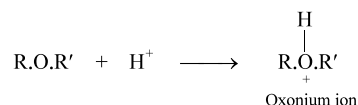
मिथाइल आयोडाइड एथिल अल्कोहोल

हालांकि गर्म हैलोजन अम्ल से उपचार होने पर केवल एल्किल हैलीड्स बनते हैं।

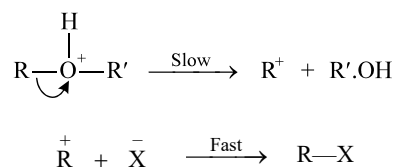
हैलोजन अम्ल की अभिक्रिया का क्रम $\text{HI} > \text{HBr} > \text{HCl}$.

हाइड्रियोडिक अम्ल वाले ईथर की अभिक्रिया एक यौगिक में एल्कोक्सी समूहों का पता लगाने और अनुमान लगाने के लिए 'जीसेल' की विधि का आधार को माना जाता है। ईथर को एक मात्रा के अनुसार लगभग 57 प्रतिशत HI को गर्म किया जाता है। एल्काइल हैलाइड द्वारा बनाया गया अस्थिर और AgNO_3 के एल्कोहलिक घोल में अवशोषित हो जाता है। सिल्वर नाइट्रेट से एल्काइल हैलाइड की अभिक्रिया सिल्वर आयोडाइड का वेग प्रकट करती है जिसे बाद में धोया और तोला जाता है। इस प्रकार, $\text{AgI} \equiv \text{R.I} \equiv \text{—OR}$ अथवा —OR आयोडाइड तथा यौगिक के भार से समूहों की मात्रा या संख्या की गणना की जा सकती है।

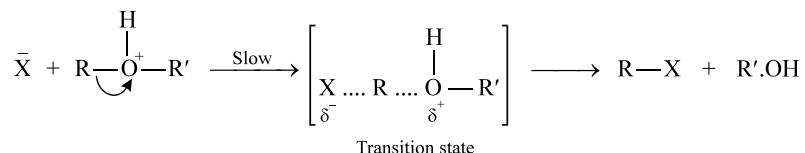
अभिक्रिया या तो SN^1 या SN^2 तंत्र द्वारा उत्पन्न होती है प्राथमिक एल्किल समूहों के लिए SN^2 अभिक्रिया को प्राथमिकता दी जाती है जबकि तृतीयक तथा द्वितीयक एल्किल समूहों के लिए SN^1 प्रक्रम का समर्थन किया जाता है।



$\text{S}_\text{N}1$ क्रियाविधि



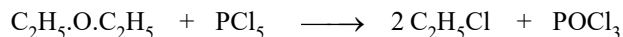
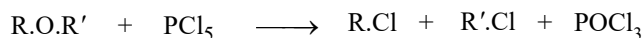
$\text{S}_\text{N}2$ क्रियाविधि



- (iv) फास्फोरस पेंटाक्लोराइड की क्रिया – जब गर्म फॉस्फोरस पेंटाक्लोराइड की अभिक्रिया ईथर से होती है तो कार्बन ऑक्सीजन बंध के कारण एल्किल क्लोराइड उत्पन्न होती है।

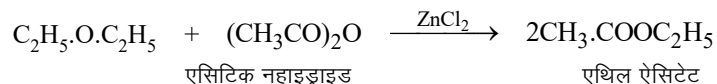
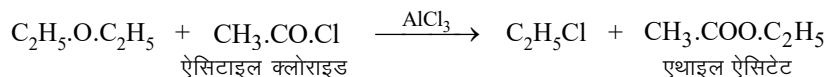
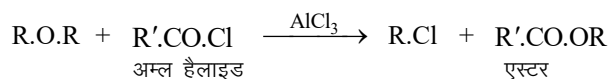
टिप्पणी

कार्बोक्जिलिक अम्ल
और ईथर



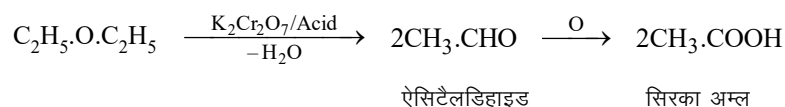
टिप्पणी

(v) **अम्ल डेरिवेटिव की क्रिया** – अम्ल क्लोराइड की अभिक्रिया ईथर्स से होती है, जैसे जलीय एल्युमिनियम क्लोराइड और जिंक क्लोराइड की उपस्थिति में तो एस्टर और एल्काइल हैलिड्स का निर्माण करते हैं।

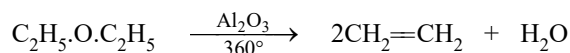


5. विविध अभिक्रियाएं

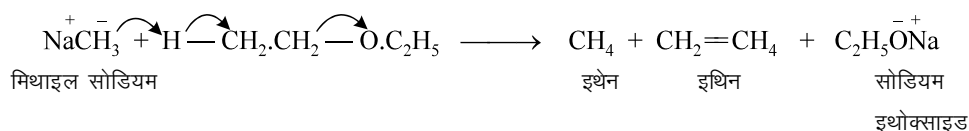
(i) **ऑक्सीकरण** – ईथर मजबूत ऑक्सीकरण कारकों के साथ ऑक्सीकरण करके एल्डिहाइड या अम्ल बनाते हैं



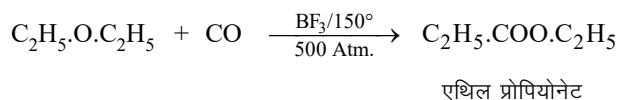
(ii) **निर्जलीकरण (डी-हाइड्रेशन)** – जब गर्म एल्यूमिना पर ईथर वाष्पों को पारित किया जाता है, तो ईथर की निर्जलीकरण एल्केन्स बनाने के लिए होता है।



(iii) **एल्काइल मेटालिक्स के साथ अभिक्रिया** – ईथर आमतौर पर क्षार धातु एल्किल्स जैसे मजबूत आधारों पर अभिक्रिया नहीं करते, जैसे क्षारीय धातु एल्किल्स, CH_3Na (मिथाइल सोडियम) ने उन्हें ऑलेफिन और एल्कोक्सीडेस में बदल देते हैं।



(iv) **कार्बन मोनोऑक्साइड से अभिक्रिया** – उपयुक्त परिस्थितियों में ईथर कार्बन मोनोऑक्साइड से एस्टर बनाने के लिए अभिक्रिया करते हैं।



जांच

(i) अम्ल का तटस्थ विलयन, कैडमियम क्लोराइड (ऑक्सालिक और टैटारिक अम्ल से भिन्न) के साथ जिलेटिनस सफेद अवक्षेप देता है।

- (ii) साइट्रिक अम्ल के तटस्थ विलयन में कैल्सियम क्लोराइड के साथ अवक्षेप का निर्माण नहीं होता। अवक्षेप उबलने पर होता है और एसिटिक अम्ल में घुलनशील होता है, लेकिन सोडियम हाइड्रोजेनसोल्फेट में अघुलनशील होता है।
- (iii) सांद्र सल्फ्यूरिक अम्ल H_2SO_4 में यह नीला रंग β -नैफथॉल से मिलता है।
- (iv) सांद्र सल्फ्यूरिक अम्ल से गर्म होने पर कार्बन मोनाक्साइड विकसित हो जाती है तथा पदार्थ गहरे भूरे रंग के हो जाते हैं। हालांकि, जब अकेले गरम किया जाता है तो यह कोयले जैसे जले हुए रूप में उत्तेजित वाष्प प्रदान करता है लेकिन इसमें जली हुआ चीनी (Cf. टैटारिक अम्ल) की कोई गंध नहीं होती है।

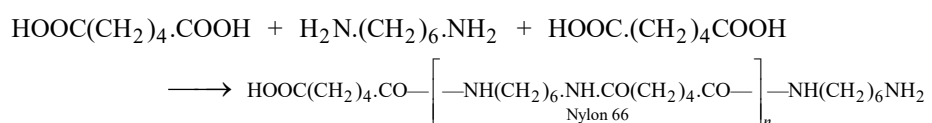
टिप्पणी

अपनी प्रगति जांचिए

3. फार्मिक अम्ल के उपयोग बताइए।
4. डाइकार्बोक्जिलिक अम्ल क्या होते हैं?
5. एडिपिक अम्ल के उपयोग बताइये।
6. फ्यूमरिक अम्ल को परिभाषित कीजिए।
7. प्रतिस्थापित अम्लों से आप क्या समझते हैं?
8. मोनोक्लोरोएसिटिक अम्ल के उपयोग बताइये।
9. ग्लिसराइड की परिभाषा दें।
10. समावयव ईथर्स क्या हैं?

4.7 अपनी प्रगति जांचिए प्रश्नों के उत्तर

1. कार्बोक्सिल समूह $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{OH} \end{array}$ वाले कार्बनिक यौगिकों को कहा जाता है। कार्बोक्जिलिक एसिड। चूंकि समूह में एक कार्बोनिल और एक हाइड्रॉक्सिल होता है, इसे कार्बोक्सिल समूह कहा जाता है।
2. फॉर्मिक एसिड के 1.22 से 0.85 तक विशिष्ट गुरुत्व धीरे-धीरे घटता है स्टीयरिक एसिड के लिए। केवल पहले दो समस्य पानी से भारी हैं।
3. (i) कपड़ा उद्योग में तैयार मॉरडेन्ट्स तैयार करने के लिए।
(ii) एक एंटीसेप्टिक के रूप में और फलों के संरक्षण में।
(iii) खाल से चूना निकालने के लिए टेनिंग में।
4. जैसा कि नाम से पता चलता है, डाइकार्बोक्सिलिक एसिड में कार्बोक्सिल समूह होते हैं। वे संतृप्त होने के साथ-साथ असंतृप्त भी हो सकते हैं।
5. हेक्सामेथिलीन डायमाइन के साथ संघनित करके पॉलीस्टरो की तैयारी और नायलॉन के निर्माण के लिए इसका उपयोग किया जाता है।



स्व-अधिगम
पाठ्य सामग्री

टिप्पणी

6. फ्यूमरिक एसिड कई सांचों और पौधे फ्यूमरिया ऑफिसिलिस के आकार में होता है, इसलिए फ्यूमरिक एसिड के नाम से जाना जाता है।
7. अन्य परमाणुओं या समूहों जैसे—Cl (या अन्य हैलोजन)—OH, -NH₂, CH₃CO इत्यादि द्वारा एल्काइल समूह के एक या एक से अधिक हाइड्रोजन परमाणुओं के प्रतिस्थापन के द्वारा प्राप्त कार्बोक्जिलिक एसिड के अणुओं को प्रतिस्थापित अम्ल कहा जाता है।
8. इसका उपयोग इंडिगो और कई अन्य कार्बनिक यौगिकों के संश्लेषण में किया जाता है, जैसे EDTA, विटामिन, कार्बोक्साइल मिथाइल सेलुलोज, कैफीन, आदि।
9. ऑइल और वसा ग्लिसरॉल के साथ उच्च वसायुक्त एसिड—स्टीयरिक, पामिटिक, ओलिक एसिड आदि के एस्टर हैं और इसलिए इन्हें ग्लिसराइड कहा जाता है।
10. ईथर्स में दो परमाणु समूह होते हैं जो एक ऑक्सीजन परमाणु से जुड़े होते हैं। यदि दो एल्काइल समूह समान हैं तो उन्हें सरल या सममित ईथर के रूप में जाना जाता है।

4.8 सारांश

- एलिफैटिक डाइकार्बोक्सिलिक एसिड को फैटी एसिड के रूप में भी कहा जाता है जैसे स्टीयरिक एसिड (C₁₇H₃₅COOH), पामिटिक एसिड (C₁₅H₃₁COOH), ओलिक एसिड (C₁₇H₃₃COOH), आदि, ग्लिसराइड के रूप में पाए जाते हैं।
तेल और वसा में और भी कुछ भौतिक गुणों में वसा जैसा दिखता है।
- मोनोकार्बोक्सिलिक एसिड अम्लीय डाइक्रोमेट घोल के साथ एल्कोहॉल, एल्डीहाइड या कीटोन के ऑक्सीकरण द्वारा प्राप्त किया जाता है।
- एसिड या क्षार के साथ एल्काइल साइनाइड्स के हाइड्रोलिसिस द्वारा अच्छी उपज में फैटी एसिड तैयार किया जा सकता है।
- ग्रिगनार्ड अभिकर्मक पर कार्बन डाइऑक्साइड की क्रिया द्वारा वसीय अम्ल तैयार किए जा सकते हैं।
- मोनोकार्बोक्सिलिक एसिड को एक डाइकार्बोक्सिलिक एसिड को गर्म करके तैयार किया जा सकता है जिसमें दोनों कार्बोक्सिल समूह एक ही कार्बन परमाणु से जुड़े होते हैं।
- हाइड्रोक्लोरिक एसिड, सल्फ्यूरिक एसिड और नाइट्रिक एसिड जैसे खनिज एसिड की तुलना में मोनोकार्बोक्सिलिक एसिड बहुत कमजोर एसिड होते हैं, लेकिन वे फिनोल की तुलना में अधिक मजबूत एसिड होते हैं।
- कार्बोक्जिलिक एसिड भी प्रोटॉन और एसिड आयनों में आयनिकरण से गुजरते हैं, हालांकि आयनिकता की डिग्री अकार्बनिक एसिड की तुलना में कम है।
- एस्टर से निर्जलित जस्ता क्लोराइड या सांद्र सल्फ्यूरिक एसिड जैसे निर्जलीकरण एजेंट की उपस्थिति में फैटी एसिड एल्कोहॉल के साथ अभिक्रिया करता है।

- फ़ैटी एसिड, जब एक डीहाइड्रेटिंग एजेंट (उदाहरण के लिए, फास्फोरस पेंटोक्साइड या एसिटिक एनहाइड्राइड) की उपस्थिति में गरम किया जाता है या जब उनके सोडियम लवण को एसिड क्लोराइड से गर्म किया जाता है, तो एसिड एनहाइड्राइड निकलता है।
- कार्बोक्जिलिक एसिड 50–50 डिग्री सेल्सियस पर हाइड्रोजोजिक एसिड की कार्बवाई से प्राथमिक अमीनों का उत्पादन करते हैं। एक जोरदार अभिक्रिया नाइट्रोजन के विकास के साथ शुरू होती है और जब परिणामस्वरूप विलयन को पानी से गर्म किया जाता है तो कार्बन डाइऑक्साइड के विकास के साथ प्राथमिक अमीन बनता है।
- जब किसी फ़ैटी एसिड के कैल्शियम लवण को जोरदार गर्म किया जाता है तो यह कीटोन देता है। हालांकि, अगर इसे कैल्शियम के रूप में गर्म किया जाता है, तो एक एल्डिहाइड प्राप्त किया जाता है।
- जब कार्बन टेट्राक्लोराइड में एक कार्बोक्जिलिक एसिड के सिल्वर लवण को क्लोरीन या ब्रोमीन से गर्म किया जाता है, तो एक एल्काइल हैलिड बनता है।
- जब कैल्शियम लवण को कैल्शियम एसीटेट से गर्म किया जाता है, तो एक मिथाइल कीटोन बनता है, जो जब अम्लीय पोटेशियम डाइक्रोमेट के साथ ऑक्सीकरण होता है, तो एक कार्बन परमाणु के साथ कार्बोक्जिलिक एसिड कम होता है।
- फॉर्मिक एसिड 6 से 10 वायुमंडलीय दबाव में 200 डिग्री सेल्सियस पर एक आटोक्लेव में सोडियम हाइड्रोक्साइड और कार्बन मोनोऑक्साइड को गर्म करके बनाया जाता है।
- फॉर्मिक एसिड दबाव में 160 ° C पर गर्म होने पर कार्बन डाइऑक्साइड और हाइड्रोजन में विघटित हो जाता है।
- फार्मिक एसिड के लवणों को फॉर्मेट्स के रूप में जाना जाता है। सीसा और चांदी के अलावा, अन्य रूप पानी में घुलनशील हैं। गर्म होने पर, वे अलग तरह से व्यवहार करते हैं।
- आजकल ज्यादातर एसिटिक एसिड, एसिटिलीन से निर्मित होता है। एसिटालडिहाइड प्राप्त होने पर 1% मर्क्यूरिक सल्फेट (उत्प्रेरक) की उपस्थिति में 60 डिग्री सेल्सियस पर 42% सल्फ्यूरिक एसिड के माध्यम से एसिटिलीन को बुदबुदाया जाता है।
- एसिटिक अम्ल भी पेट्रोलियम से प्राप्त ब्यूटेन के वायु-ऑक्सीकरण द्वारा निर्मित होता है। कोबाल्ट एसीटेट 200 ° C पर वायु-ऑक्सीकरण के लिए उत्प्रेरक के रूप में उपयोग किया जाता है।
- असंतृप्त मोनोकार्बोक्सिलिक एसिड एक कार्बोक्सिल समूह द्वारा हाइड्रोजन परमाणु के प्रतिस्थापन के द्वारा प्राप्त किए गए एल्केन्स के डेरिवेटिव हैं।
- सभी डाइकार्बोक्सिलिक एसिड रंगहीन क्रिस्टलीय ठोस होते हैं।
- 300 डिग्री सेल्सियस पर अकेले या एसिटिक एनहाइड्राइड के साथ डिस्टिलिंग पर, एक डाइकार्बोक्सिलिक एसिड कार्बोक्सिल समूहों के सापेक्ष पदों के अनुसार एक एनहाइड्राइड या चक्रीय कीटोन उत्पन्न कर सकता है।

टिप्पणी

टिप्पणी

- क्लोरो या ब्रोमो एसिड को सूरज की रोशनी और हलोजन वाहक की उपस्थिति में उबलते फ़ैटी एसिड के माध्यम से क्लोरीन या ब्रोमीन पास करके प्राप्त किया जा सकता है।
- हेलोजन एसिड तैयार करने की एक बहुत ही सुविधाजनक विधि फॉस्फोरस हैलाइड या सांद्र हैलोजन एसिड के साथ संबंधित हाइड्रोक्सी एसिड का इलाज करना है।
- हेलो एसिड अमीनो एसिड पर नाइट्रोसिल क्लोराइड या ब्रोमाइड की क्रिया द्वारा तैयार किया जा सकता है।
- डाइक्लोरोएसेटिक एसिड एक बेरंग तरल (क्वथनांक 193 ° C) है और पानी, शराब और ईथर में घुलनशील है। यह मोनोक्लोरोएसेटिक एसिड से अधिक मजबूत है।
- हाइड्रॉक्सी एसिड वे कार्बोक्जिलिक अम्ल होते हैं, जिनमें हाइड्रॉक्सिल और कार्बोक्सिल दोनों समूह होते हैं। वे मोनो या पॉलीबेसिक हो सकते हैं और उनमें एक या अधिक हाइड्रॉक्सिल समूह हो सकते हैं।
- हाइड्रॉक्सी एसिड, जब गरम किया जाता है, तो लैक्टाइड्स के रूप में जाना जाने वाला चक्रीय डायस्टर्स बनाते हैं; दो अलग-अलग अणुओं के अल्कोहलिक और कार्बोक्सिल समूह पानी के उन्मूलन के साथ एक दूसरे के साथ जुड़ते हैं।
- एसीटैलिडहाइड से प्राप्त एसिटालडिहाइड सायनोहाइड्रिन हाइड्रोलिसिस पर *dl*-लैक्टिक एसिड बनाता है। एसिटिलडिहाइड एसिटिलीन से प्राप्त होता है, इसे पारा सल्फर आयनों की उपस्थिति में तनु सल्फ्यूरिक एसिड के माध्यम से गुजरता है।
- मैलिक एसिड रंगहीन और क्रिस्टलीय ठोस होता है जो पानी और एल्कोहॉल में घुलनशील होता है लेकिन ईथर में घुलनशील होता है। इसमें एक असममित कार्बन होता है, इसलिए दो वैकल्पिक रूप से सक्रिय और एक निष्क्रिय रूप में मौजूद होता है।
- क्षारीय पोटेशियम परमैंगनेट के साथ मैलिक एसिड का ऑक्सीकरण, *मेसो*-टार्टरिक देता है, जो 170 डिग्री सेल्सियस पर *d*-टार्टरिक एसिड के सिनकोनी नमक को गर्म करके भी तैयार किया जा सकता है।
- एस्टर एल्कोहॉल युक्त एसिड को थोड़ी मात्रा में निर्जलीकरण एजेंट की उपस्थिति में रिफ्लेक्स करके तैयार किया जाता है, जैसे कि 5-10% सांद्र सल्फ्यूरिक एसिड या हाइड्रोजन क्लोराइड गैस (फिशर-स्पीयर संशोधन)।
- एसिड एमाइड, कार्बोक्जिलिक एसिड का व्युत्पन्न है, जिसके द्वारा प्राप्त किया जाता है
- अमीनो समूह द्वारा -COOH के हाइड्रॉक्सिल समूह का प्रतिस्थापन।
- ईथर सामान्य आणविक सूत्र $C_nH_{2n} + 2O$ वाले यौगिक हैं और एल्कोहॉल के साथ आइसोमेरिक हैं।

- ईथर ऑक्सीजन परमाणु से जुड़े एल्कील समूहों के आकार में अंतर के कारण, मेटामेरिज़्म का प्रदर्शन करते हैं।
- विलियम्सन संश्लेषण, ईथर को प्रयोगशाला में तैयार करने के लिए सबसे महत्वपूर्ण विधि है और इसमें सोडियम या पोटेशियम एल्कोऑक्साइड के साथ हीटिंग एल्केलाइड्स होते हैं।

टिप्पणी

4.9 मुख्य शब्दावली

- **असंतृप्त मोनोकार्बोक्जिलिक एसिड:** ये एक कार्बोक्जिल समूह द्वारा हाइड्रोजन परमाणु के प्रतिस्थापन द्वारा प्राप्त किए गए अल्केन्स के डेरिवेटिव हैं।
- **हाइड्रोक्सी कार्बोक्जिलिक अम्ल:** ये वे कार्बोक्जिलिक अम्ल होते हैं, जिनमें हाइड्रॉक्जिल और कार्बोक्जिल समूह होते हैं।
- **d-लैक्टिक एसिड:** इसे सरकोलेक्टिक एसिड के रूप में भी जाना जाता है और मांसपेशियों की गतिविधि के दौरान मांसपेशियों में ग्लाइकोजन के टूटने से बनता है।
- **कार्बनिक एस्टर:** कार्बनिक अम्लों के एस्टर को कार्बनिक एस्टर कहा जाता है और एल्काइल समूह द्वारा एल्काइल समूह के हाइड्रोजन परमाणु के प्रतिस्थापन द्वारा गठित एल्काइल डेरिवेटिव के रूप में माना जाता है।
- **ईथर:** ईथर वे यौगिक होते हैं जिनमें सामान्य आणविक सूत्र $C_nH_{2n} + 2O$ होते हैं और एल्कोहॉल के साथ आइसोमेरिक होते हैं।

4.10 स्व-मूल्यांकन प्रश्न एवं अभ्यास

लघु-उत्तरीय प्रश्न

1. ग्रिग्नार्ड के अभिकर्मक से कार्बोक्जिलिक अम्ल कैसे तैयार होते हैं?
2. कार्बोक्जिलिक समूह के लिए परीक्षण की व्याख्या करें।
3. फार्मिक एसिड के विभिन्न अनुप्रयोगों को रेखांकित करें।
4. एसिटिक एसिड के लिए भौतिक और रासायनिक गुणों का वर्णन करें।
5. उच्च फैटी एसिड को परिभाषित करें।
6. ऐक्रेलिक एसिड की निर्माण प्रक्रिया दें।
7. हैलोजन को वसायुक्त अम्ल कहा जाता है?
8. हेल-वॉल्ड-जेलेन्स्की की अभिक्रिया पर विस्तृत चर्चा कीजिये।
9. लैक्टिक एसिड के संश्लेषण की व्याख्या करें।
10. टार्टरिक एसिड के अनुप्रयोग दें।
11. रिफार्मस्की की अभिक्रिया क्या है?

टिप्पणी

12. हॉफमैन की अभिक्रिया को परिभाषित करें।
13. ईथर के स्पेक्ट्रोस्कोपिक गुणों की सूची बनाएं।

दीर्घ-उत्तरीय प्रश्न

1. कार्बोक्जिलिक एसिड के विषय में विस्तार से चर्चा करें और भौतिक गुणों को बताएं।
2. फॉर्मिक एसिड की तैयारी के तरीके दें।
3. डाइकार्बोक्सिलिक एसिड के किन्हीं भी दो भौतिक और रासायनिक गुणों को रेखांकित करें।
4. एडिपिक एसिड की तैयारी और उपयोग के बारे में बताएं।
5. आरेख के साथ-साथ फ़्यूमरिक एसिड की तैयारी और गुणों पर विस्तृत चर्चा कीजिये।
6. हाइड्रॉक्सिल कार्बोक्जिलिक एसिड की ऊष्मा के प्रभाव के लिए स्पष्टीकरण दें।
7. मैलिक एसिड की तैयारी का वर्णन करें।
8. आर्गॉल से टार्टरिक अम्ल कैसे तैयार किया जाता है?
9. कार्बनिक अम्लों के एस्टर की तैयारी के कोई भी 6 सामान्य तरीकों को रेखांकित करें।

4.11 सहायक पाठ्य सामग्री

- Tewari, K. S. and N. K. Vishnoi. 2017. *A Textbook of Organic Chemistry*, 4th Edition. Noida (U.P.): Vikas Publishing House Pvt. Ltd.
- March, Jerry. 1992. *Advanced Organic Chemistry – Reactions, Mechanisms and Structure*, 4th Edition. New York: John Wiley & Sons.
- Sykes, P. 1986. *A Guide Book to Mechanisms in Organic Chemistry*, 6th Edition. Essex: Longmans Scientific & Technical.
- Mukherji, S.M. and S.P. Singh. 1984. *Reaction Mechanism in Organic Chemistry*, 3rd Edition. London: MacMillan.
- Finar, I. L. 2000. *Organic Chemistry*, Vol. I & II, 5th Edition. Singapore: Pearson Education Asia Pvt. Ltd.
- Pine, S.H., J.B. Hendrickson, D.J. Cram and G.S. Hammond. 1980. *Organic Chemistry*, 4th Edition. New York: McGraw-Hill Company.
- Mehta, P. and M. Mehta. 2005. *Organic Chemistry*. New Delhi: Prentice Hall of India.
- Kalsi, P.S. 2000. *Organic Reactions and Their Mechanisms*, 2nd Edition. New Delhi: New Age International Pvt. Ltd.

इकाई 5 नाइट्रोजन के कार्बनिक यौगिक

नाइट्रोजन के कार्बनिक
यौगिक

संरचना

- 5.0 परिचय
- 5.1 उद्देश्य
- 5.2 नाइट्रो-एल्केन्स
- 5.3 नाइट्रो-एरीन
- 5.4 एमाइंस
- 5.5 एमाइन के मिश्रणों का पृथक्करण
- 5.6 एमाइनों की रासायनिक अभिक्रिया
- 5.7 प्रावस्था स्थानांतरण उत्प्रेरक के रूप में एमाइन लवण
- 5.8 ऐरोमैटिक एमाइन
- 5.9 एजो युग्मन
- 5.10 अपनी प्रगति जांचिए प्रश्नों के उत्तर
- 5.11 सारांश
- 5.12 मुख्य शब्दावली
- 5.13 स्व-मूल्यांकन प्रश्न एवं अभ्यास
- 5.14 सहायक पाठ्य सामग्री

टिप्पणी

5.0 परिचय

नाइट्रोजन (Nitrogen) रासायनिक तत्व (Chemical Element) है जिसका प्रतीक N और परमाणु क्रमांक (Atomic Number) 7 होता है। इसे 1772 में पहली बार स्कॉटिश चिकित्सक डैनियल रदरफोर्ड (Daniel Rutherford) द्वारा खोजा और अलग किया गया था। हालाँकि कार्ल विल्हेल्म शीले और हेनरी कैवेन्डिश (Carl Wilhelm Scheele and Henry Cavendish) ने स्वतंत्र रूप से एक समय में ऐसा किया था, लेकिन रदरफोर्ड को सामान्य तौर पर श्रेय दिया जाता था क्योंकि उनका कार्य पहले प्रकाशित किया गया था। नाइट्रोजन नाम का सुझाव 1790 में फ्रांसीसी रसायनज्ञ जीन-एंटोनी-क्लाउड चौपल (Jean-Antoine-Claude Chaptal) ने दिया था, जब यह पाया गया कि नाइट्रोजन नाइट्रिक अम्ल और नाइट्रेट्स में मौजूद था। एंटोनी लावोइसियर (Antoine Lavoisier) ने ग्रीक नाम एजोट (Azote) (जिस का अर्थ है, No Life) के नाम का सुझाव दिया, क्योंकि यह एक दम घोटने वाली गैस है इस नाम का उपयोग कई भाषाओं में किया जाता है, जैसे कि फ्रेंच, रूसी, रोमानियाई तुर्की, और कुछ नाइट्रोजन यौगिक (Nitrogen Compound) अंग्रेजी नामों में प्रतीत होते हैं: जैसे हाइड्रैजिन (Hydrazine), एजाइड्स (Azides) और एजो (Azo) यौगिक के रूप में होते हैं।

कार्बनिक रसायन विज्ञान (Organic Chemistry) में एमाइन यौगिक (Amines) और कार्यात्मक समूह हैं जिनमें अयुग्मित युग्म के साथ एक मूल नाइट्रोजन परमाणु होता है। एमाइन औपचारिक रूप से अमोनिया के व्युत्पन्न (Derivatives of Ammonia) होते हैं, जिसमें एक या एक से अधिक हाइड्रोजन परमाणुओं को एक स्थानापन्न द्वारा प्रतिस्थापित किया जाता है जैसे कि एल्काइल या एराइल (Alkyl or Aryl) समूह (इन्हें

स्व-अधिगम
पाठ्य सामग्री

टिप्पणी

क्रमशः एल्काइएमाइन और एराइलएमाइन कहा जा सकता है, एमाइन जिसमें दोनों प्रकार के प्रतिस्थापन जुड़े होते हैं। एक नाइट्रोजन परमाणु को एल्काइलएराइलएमाइंस (Alkylarylaminines) कहा जा सकता है। महत्वपूर्ण एमाइनों में अम्ल, जवोत्पत्ति संबंधी (Biogenic) एमाइन, ट्राइमिथाइलमाइन और एनिलिन शामिल हैं। अमोनिया के अकार्बनिक व्युत्पन्न को एमाइन भी कहा जाता है, जैसे कि मोनोक्लोरएमाइन (NClH₂) प्रतिस्थापन NH₂ को एक एमिनो समूह कहा जाता है।

इस इकाई में आप नाइट्रो-एल्केन्स, नाइट्रो-एरेने, एमाइन, एमाइन के मिश्रण का पृथक्करण, एमाइनों की रासायनिक अभिक्रिया, प्रावस्था रूपांतरण उत्प्रेरक के रूप में एमाइन लवण, ऐरोमैटिक एमाइन और एजो युग्मन के बारे में अध्ययन करेंगे।

5.1 उद्देश्य

इस इकाई को पढ़ने के बाद आप—

- नाइट्रो-एल्केन्स और नाइट्रो-एरीन के बारे में समझ पायेंगे;
- संक्षेप में एमाइन और इसकी रासायनिक अभिक्रियाओं का वर्णन कर पायेंगे;
- एमाइनों के मिश्रण के पृथक्करण की व्याख्या कर पायेंगे;
- एमाइन की विभिन्न रासायनिक अभिक्रिया पर चर्चा कर पायेंगे;
- प्रावस्था स्थानान्तरण उत्प्रेरक के रूप में एमाइन लवण का विश्लेषण कर पायेंगे;
- ऐरोमैटिक एमाइन और एजो युग्मन को परिभाषित कर पायेंगे।

5.2 नाइट्रो-एल्केन्स

जैसा कि पहले कहा जा चुका है, कि नाइट्रो एल्केन्स (Nitroalkanes) नाइट्रो व्युत्पन्न से प्राप्त होते हैं जिन्हें नाइट्रो समूह द्वारा हाइड्रोजन अणु के स्थान पर रख कर प्राप्त किया जाता है। वे एल्काइल नाइट्राइडों के साथ समावयवी (Isomeric) हैं।

उदाहरण के लिए, मूल हाइड्रोकार्बन के नाम पर 'नाइट्रो' (Nitro) को जनक द्वारा नाइट्रो एल्केन्स नाम दिया गया है।

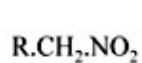


नाइट्रोएथेन

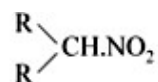


नाइट्रोप्रोपेन

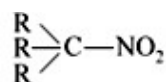
वे इस तथ्य के अनुसार प्राथमिक, द्वितीयक या तृतीयक हो सकते हैं, यदि नाइट्रो समूह प्राथमिक, द्वितीयक या तृतीयक कार्बन परमाणु से जुड़ा हो।



प्राथमिक

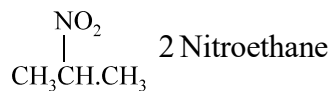


द्वितीयक



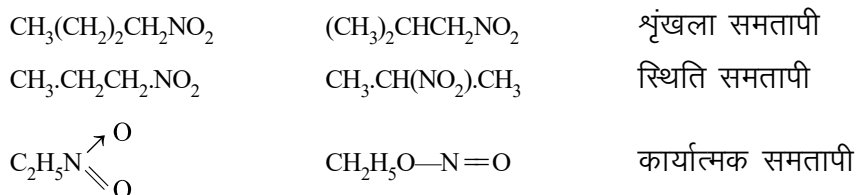
तृतीयक

IUPAC प्रणाली में नाइट्रो समूह की स्थिति उदाहरण के लिए शृंखला के साथ एक मूल द्वारा दर्शाया गया है।

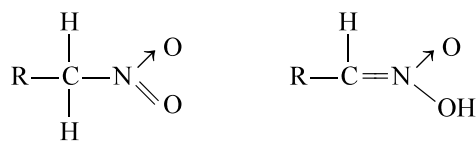


समावयवता (Isomerism)— शृंखला और स्थिति के अतिरिक्त एलकाइल नाइट्राइट्स के साथ समावयवता नाइट्रोएल्केन्स क्रियात्मक समरूपता दिखाते हैं।

टिप्पणी



प्राथमिक और द्वितीयक नाइट्रो यौगिक भी चलावयवी (Tautomeric) रूपों में मौजूद हैं—



Nitro Form

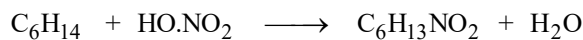
Aci-Form

प्रक्रिया

- एल्काइल हैलाइड्स से (From Alkyl Halides)**— वे सिल्वर नाइट्राइट के जलीय इथेनॉल मिश्रण के साथ एल्काइल हैलाइड को गर्म करके $\text{R}-\text{X} + \text{AgNO}_2 \longrightarrow \text{AgX} + \text{RNO}_2$ तैयार किए जाते हैं।

इस अभिक्रिया में कुछ एल्काइल नाइट्राइट भी बनते हैं और कार्बन शृंखला की लंबाई के साथ इसका अनुपात बढ़ता है। हालाँकि, मिश्रण को आंशिक रूप से प्रभाजी आसवन द्वारा आसानी से अलग किया जा सकता है, क्योंकि एल्काइल नाइट्राइट में बहुत कम क्वथनांक बिंदु होते, उदाहरण के लिए, ईथाइल नाइट्राइट 17°C पर उबलते हैं, जबकि नाइट्रोइथेन 114°C पर उबलता है।

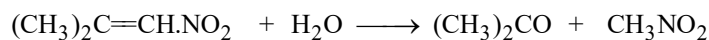
- पैराफिन के प्रत्यक्ष नाइट्रेशन द्वारा (By Direct Nitration of Paraffins)**— हेक्सेन और उच्च पैराफिन को नाइट्रिक अम्ल या नाइट्रोजन के ऑक्साइड के साथ आसानी से नाइट्रेट किया जा सकता है। हालाँकि, निम्न हाइड्रोकार्बन केवल उच्च तापमान (350–500 डिग्री सेल्सियस) पर वाष्प अवस्था में नाइट्रीकरण किया जा सकता है।



n.हेक्सेन

नाइट्रोहेक्सेन

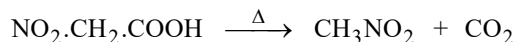
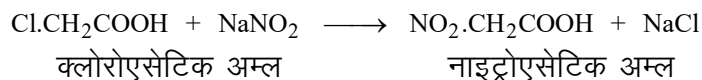
- α -नाइट्रो ऑलीफिन के हाइड्रोलिसिस द्वारा (By Hydrolysis of α -Nitro Olefines)**— हाल ही में एक विधि जल, अम्ल या क्षार के साथ α -नाइट्रो ऑलीफिन का हाइड्रोलिसिस किया जाता है।



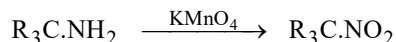
2-मिथाइल-1-नाइट्रो-प्रोप-1-ईन एसीटोन नाइट्रोमीथेन

टिप्पणी

4. **हैलो अम्लों से (From Halo Acids)**— सोडियम नाइट्राइट के जलीय घोल को हैलोजेनेटेड अम्लों के साथ उबालकर नाइट्रोएल्केन तैयार किया जा सकता है। विधि विशेष रूप से नाइट्रोमेथेन की तैयारी के लिए उपयोगी है।



5. **तृतीयक कार्बिनामीन्स से (From Tert-Carbinamines)**— तृतीयक कार्बिनएमाइन को पोटेशियम परमैंगनेट के साथ ऑक्सीकरण द्वारा तृतीयक-नाइट्रोएल्केन्स तैयार किये जा सकते हैं।



पेराएसिटिक अम्ल जैसे अन्य ऑक्सीकरण कारक का उपयोग द्वितीयक कार्बोनामीन्स से द्वितीयक नाइट्रोएल्केन्स तैयार करने के लिए भी किया जा सकता है।

प्राथमिक नाइट्रोक्लेन को प्राप्त करने के लिए प्राथमिक एमाइन को पेराएसिटिक अम्ल द्वारा ऑक्सीकरण किया जा सकता है।



1. नाइट्रोप्रोपेन

सामान्य भौतिक लक्षण

नाइट्रोएल्केन्स रंगहीन, सुखद महक वाले तरल पदार्थ हैं। वे पानी में घुलनशील होते हैं, लेकिन कार्बनिक विलायक में आसानी से घुलनशील होते हैं उनके क्वथनांक समावयवी एल्काइल नाइट्राइट्स की तुलना में बहुत अधिक हैं। वे कमरे के तापमान पर अपघटन के बिना आसवन (Distill) करते हैं। आणविक भार में वृद्धि के साथ उनके क्वथनांक (100–200 डिग्री सेल्सियस की सीमा में) बढ़ जाते हैं, लेकिन पानी में घुलनशीलता कम हो जाती है। उनके विशिष्ट घनत्व लगभग 1.4 हैं। ध्रुवीय होने के कारण नाइट्रोएल्केन ध्रुवीय और आयनिक यौगिकों के लिए अच्छे विलायक हैं।

यौगिक	क्वथनांक	पानी में घुलनशीलता 20°C पर ml / 100ml
नाइट्रोमीथेन	101°C	9.5
नाइट्रोएथेन	114°C	4.5
1-नाइट्रोप्रोपेन	132°C	1.4

स्पेक्ट्रोस्कोपिक गुण (Spectroscopic Properties)

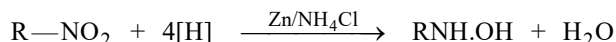
IR स्पेक्ट्रा (IR Spectra)— प्राथमिक और द्वितीयक नाइट्रोएल्केन्स क्षेत्र में अवशोषित होते हैं 1565–1545 cm⁻¹ और 1385-1360 cm⁻¹ जबकि तृतीयक नाइट्रोएल्केन्स क्षेत्र में 1545-1530 cm⁻¹ और 1360-1340 cm⁻¹ हैं।

सामान्य रासायनिक लक्षण (General Chemical Characteristics)

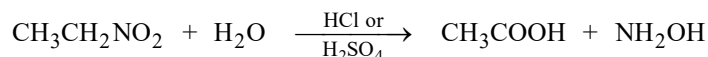
- 1. अपचयन (Reduction)**— लोहे और हाइड्रोक्लोरिक अम्ल का उपयोग करके या रेनी निकेल (Raney Nickel) का उपयोग करके उत्प्रेरक हाइड्रोजनीकरण द्वारा नाइट्रोएल्केन्स को इसी प्राथमिक एमाइन में अपचयन किया जाता है।



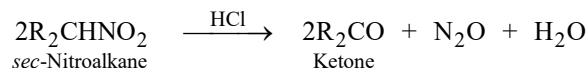
हालांकि, उदाहरण के लिए एक तटस्थ/उदासीन अपचयन (Neutral Reducting) करने वाले कारक के साथ अपचयन होने पर, जिंक-धूल और अमोनियम क्लोराइड या कैल्शियम क्लोराइड, N-एल्काइल हाइड्रॉक्सिल-एमाइंस से नाइट्रोएल्केन्स, जो अमोनियम सिल्वर नाइट्रेट का अपचयन करते हैं।



- 2. हाइड्रोलिसिस (Hydrolysis)**— जब खनिज अम्ल के साथ गर्म किया जाता है, तो प्राथमिक नाइट्रोएल्केन्स हाइड्रोक्सिलएमाइन के समान अम्ल और लवण बनाते हैं।



हालांकि, द्वितीयक नाइट्रोएल्केन्स (Sec-Nitroalkanes) उबलते हाइड्रोक्लोरिक अम्ल के साथ हाइड्रोलिसिस से होते हुए कीटोन्स और नाइट्रस ऑक्साइड बनाते हैं, लेकिन तृतीयक नाइट्रोएल्केन्स अप्रभावित रहते हैं।



- 3. अम्लीय प्रकृति (Acidic Nature)**— प्राथमिक और द्वितीयक नाइट्रोएल्केन्स कमजोर रूप से अम्लीय होते हैं (Ka नाइट्रोमेथेन के लिए 6×10^{-11} है और नाइट्रोईथेन के लिए यह 3.5×10^{-9} है), लेकिन तृतीयक नाइट्रोएल्केन्स तटस्थ/उदासीन हैं।

अम्लीय वर्ण चलावयवता (Tautomerism) के कारण होता है।



नाइट्रो - रूप

Aci- रूप

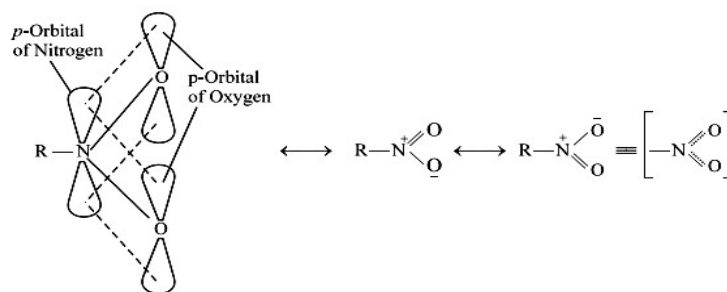
(Pseudo अम्ल रूप)

(नाइट्रोलिक अम्ल)

इस प्रकार के चलावयवता को नाइट्रो-एसिनाइट्रो त्रय प्रणाली (Triad System) के रूप में जाना जाता है। हालांकि, यह ध्यान दिया जाना चाहिए कि अनुनाद द्वारा नाइट्रो रूप के स्थिरीकरण के कारण साम्यावस्था (Equilibrium) लगभग पूरी तरह से बाईं ओर है।

टिप्पणी

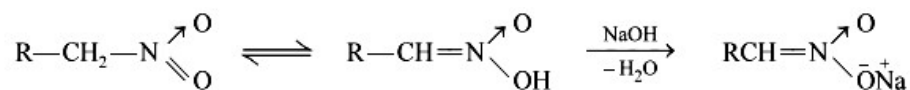
टिप्पणी



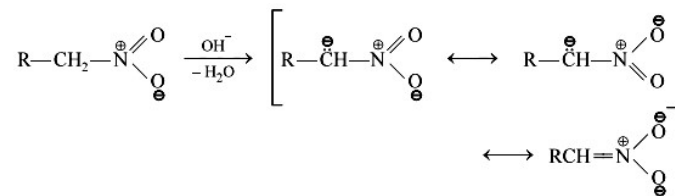
नाइट्रो समूह का कक्षीय चित्र

(N और O के p - कक्षाएं एक दूसरे को अधिव्यापन करते हैं)

नाइट्रोनिक अम्ल या इसके अन्य व्युत्पन्न जलीय सोडियम कार्बोनेट में घुल नहीं जाते बल्कि जलीय क्षार में घुलकर नाइट्रो-एसिनिट्रो साम्यावस्था को अव्यवस्थित करते हैं।



सोडियम यौगिक सही लवण हैं और आयनों के रूप में मौजूद होते हैं। अनुनाद द्वारा उत्पन्न लवणों की आयनों को स्थिर किया जाता है।

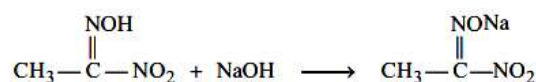
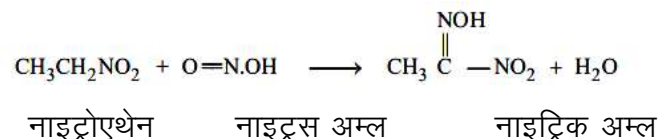


चूँकि प्राथमिक और द्वितीयक नाइट्रोक्लेन्स मजबूत क्षार की उपस्थिति में अम्ल के रूप में व्यवहार करते हैं, लेकिन उनकी अनुपस्थिति में उन्हें छद्म (Pseudo) अम्ल कहा जाता है।

4. नाइट्रस अम्ल के साथ अभिक्रिया (Reaction with Nitrous Acid)–

नाइट्रोएल्केन नाइट्रस अम्ल के साथ अभिक्रिया करता है, यह इस बात पर निर्भर करता है कि यह एक प्राथमिक या द्वितीयक नाइट्रो यौगिक है या नहीं।

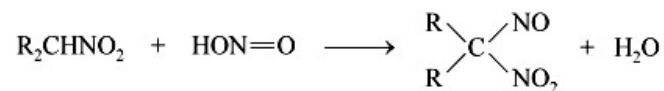
(i) प्राथमिक नाइट्रोएल्केन नाइट्रो अम्ल के निर्माण के लिए नाइट्रोलिक अम्ल (Nitrolic Acid) के साथ अभिक्रिया करता है, जो क्षार के साथ लाल रंग देता है।



sod. नाइट्रोलेट (लाल)

नाइट्रोजन के कार्बनिक
यौगिक

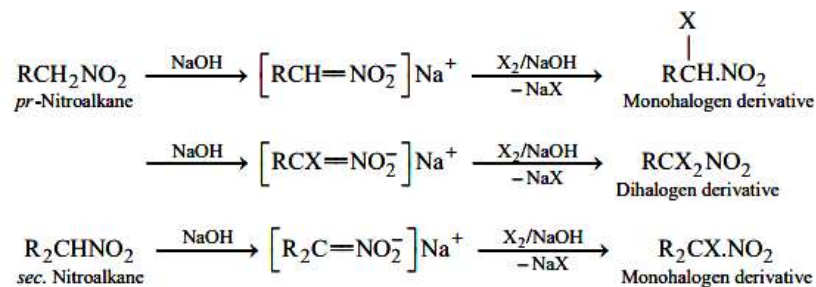
(ii) द्वितीयक नाइट्रोएल्केन्स नाइट्रस अम्ल के साथ छद्म (Pseudo) नाइट्रॉल का उत्पादन करते हैं। छद्म (Pseudo) नाइट्रॉल ईथर या क्षार के साथ नीला रंग देते हैं।



द्वितीयक नाइट्रोएल्केन छद्म- नाइट्रॉल

(iii) तृतीयक नाइट्रोएल्केन नाइट्रस अम्ल के साथ अभिक्रिया नहीं करते हैं, क्योंकि उनमें हाइड्रोजन परमाणु नहीं होता है।

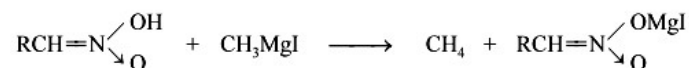
5. **हैलोजनीकरण (Halogenation)**— प्राथमिक और द्वितीयक नाइट्रोएल्केनों को क्षार की उपस्थिति में आसानी से हैलोजनीकरण किया जाता है।



नाइट्रोमेथेन क्षार की उपस्थिति में हैलोजन के साथ अभिक्रिया करता है, उदाहरण के लिए ट्राइहलोजेन व्युत्पन्न के लिए, क्लोरीन के साथ यह क्लोरोप्रिकरिन, CCl_3NO_2 बनाता है, जो एक (अश्रुकारक) लैक्रिमेटरी यौगिक है और इसका उपयोग मृदा जीवाणु नाशक कारक के रूप में भी किया जाता है।

क्लोरो और ब्रोमो यौगिक स्थिर हैं, जबकि आयोडो यौगिक कम स्थिर हैं और धीरे-धीरे विघटित होते हैं।

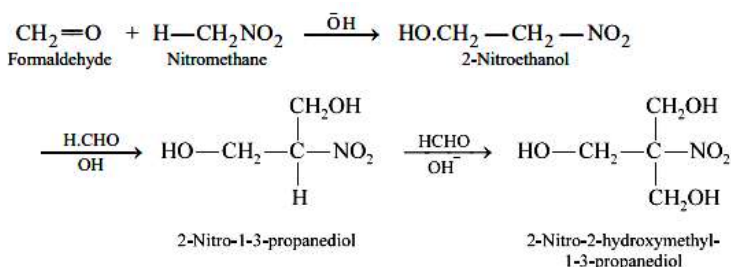
6. **ग्रिग्नार्ड की अभिकर्मक के साथ अभिक्रिया (Reaction with Grignard's Reagent)**— नाइट्रोएल्केन का aci-रूप निम्नलिखित तरीके से ग्रिग्नार्ड के अभिकर्मक के साथ अभिक्रिया करता है,



7. **एल्डिहाइड के साथ संघनन (Condensation with Aldehydes)**— नाइट्रोसमूह की उपस्थिति हाइड्रोजन को अधिक प्रतिक्रियाशील बनाती है। इसलिए प्राथमिक और द्वितीयक नाइट्रोएल्केन्स मूल उत्प्रेरक जैसे सोडियम या पोटेशियम हाइड्रॉक्साइड, कार्बोनेट, बाइकार्बोनेट या मेथॉक्साइड की उपस्थिति में एल्डीहाइड के साथ एल्डोल प्रकार के संघनन से गुजरते हैं। फॉर्मैल्डिहाइड के साथ मोनो, बाइस (Bis) और ट्राइस- हाइड्रोक्सीमिथाइल व्युत्पन्न बनाने के लिए नाइट्रोमेथेन घनीभूत होता है।

टिप्पणी

टिप्पणी



उपयोग—

- (i) ध्रुवीय (Polar) होने के कारण इनका उपयोग बड़ी मात्रा में कार्बनिक यौगिकों के लिए किया जाता है, जिनमें विनाइल पॉलिमर, सेल्यूलोज एस्टर, सिंथेटिक घिसने वाले रबड़ (Rubbers), तेल, वसा, मोम और रंजक शामिल हैं।
- (ii) उसका उपयोग कई कार्बनिक यौगिकों के संश्लेषण (Synthesis) के लिए मध्यवर्ती (Intermediates) के रूप में किया जाता है।

5.3 नाइट्रो-एरीन

नाइट्रोएरीन (Nitroarenes) के संरचनात्मक रसायनों का एक बड़ा वर्ग है जो सामान्य रूप से कई दहन स्रोतों (विशेष रूप से डीजल निकास) के कणों के उत्सर्जन में पाया जाता है। ये अणु कम से कम एक नाइट्रो समूह के साथ पॉलीसाइक्लिक एरोमैटिक हाइड्रोकार्बन (एरीन) (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (Arenes)) के नाइट्रो-प्रतिस्थापित व्युत्पन्न हैं जो चक्रीय कार्बन परमाणु (अर्थात् नाइट्रो-पॉलीसाइक्लिक एरोमैटिक हाइड्रोकार्बनो, या नाइट्रो-PAHs) (रोसेनक्रैटज और मर्मेलस्टीन 1985, तोकीवा और ओहनेसी 1986)। डीजल इंजनों के अलावा केरोसीन हीटर और ईंधन गैस बर्नर जैसे स्रोतों से अपूर्ण दहन अभिक्रियाओं के परिणामस्वरूप नाइट्रोएरीन होता है। निम्न सूचीबद्ध नाइट्रोएरीन के लिए प्रोफाइल इस परिचय का अनुसरण करते हैं:

- 1,6 – डाइनाइट्रोपाइरीन
- 1,8 – डाइनाइट्रोपाइरीन
- 6 – नाइट्रोक्राइज़िन
- 1 – नाइट्रोपाइरीन
- 4 – नाइट्रोपाइरीन

नाइट्रेट तत्वों की उपस्थिति में अपूर्ण दहन के उत्पाद नाइट्रोएरीन्स होते हैं। उन्हें डीजल इंजनों के निकास कणों के अर्क से उनकी पहचान की गई है। नाइट्रोजन की सांद्रता का संचालन करते समय अत्यधिक संख्या में भारी इंजन के लिए और निष्क्रिय इंजन के लिए कम था। नाइट्रोएरीनो को नगरपालिका के कचरे, कोयला के उड़ने वाली राख (कोयला प्लाई ऐस), कोक-ओवन उत्सर्जन के अर्क, और कार्बन इलेक्ट्रोड के निर्माण की सुविधा से ढेर उत्सर्जन के कण संदर्भ में भी पहचाना गया है। परिवेशी वायु

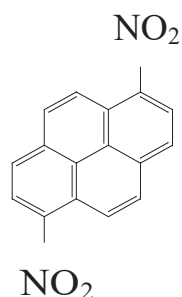
में नाइट्रोएरीन की सांद्रता गैर-औद्योगिक क्षेत्रों, उपनगरीय क्षेत्रों, या ग्रामीण क्षेत्रों की तुलना में भारी औद्योगिक क्षेत्रों में अधिक है और मौसमी और पूरी तरह से बदलती है। सर्दियों में उच्च सांद्रता गर्म स्रोतों से बढ़े हुए उत्सर्जन को और प्रतिदिन के (डायवर्नल) विविधताएं यातायात प्रतिरूप को दर्शाती हैं।

क्योंकि वायु में उत्सर्जित होने वाली नाइट्रोएरीन सूक्ष्म रूप से सूक्ष्म कणों से बंधी होती हैं, उन्हें गीले और सूखेपन द्वारा वायुमंडल से हटाया जा सकता है और मिट्टी और सतह के जल को जमा करके और वर्षा द्वारा जमा किया जा सकता है। जापान में कोयला जलाने और वर्षा से प्राप्त अभिकण में सभी पांच सूचीबद्ध नाइट्रोएरीन्स का पता लगाया गया था। घर को गर्म करने और खाना पकाने के लिए इस्तेमाल किए जाने वाले केरोसीन हीटरों और गैस बर्नर के विशेष उत्सर्जन के अंदर नाइट्रोएरीन्स पाए जाते हैं। 1980 से पहले, सभी पांच सूचीबद्ध नाइट्रोएरीन्स की काफी मात्रा कार्बन ब्लैक के नमूनों में पाई गई थी जो कि फोटोकॉपियर में इस्तेमाल होने के लिए जाना जाता था। विशेष रूप से धूम्रपान और ग्रिल्ड मीट में और पेय पदार्थों विशेषकर चाय में कुछ नाइट्रोइरेन यौगिकों की पहचान की गई है।

टिप्पणी

1.6 – डाइनाइट्रोपाइरीन

कार्सिनोजेन्स (Carcinogens) (1998) पर आठवीं रिपोर्ट में सूचीबद्ध पहली बार मानव कार्सिनोजेन होने का अनुमान लगाया गया है।



1,6-डाइनाइट्रोपाइरीन का यह अनुमान कि काफी मात्रा में इसका प्रयोग पशुओं में कैंसर पैदा करने की पूरी क्षमता के आधार पर मानव पर कैंसरजनक होने का अनुमान है।

गुण

1,6-डाइनाइट्रोपाइरीन एक नाइट्रो-प्रतिस्थापित पॉलीसाइक्लिक ऐरोमैटिक हाइड्रोकार्बन है जो कमरे के तापमान पर पीले से हल्के-भूरे रंग के क्रिस्टलीय ठोस के रूप में मौजूद होता है। इसमें आणविक भार 292.3 और गलनांक बिंदु 310°C है। यह पानी में व्यावहारिक रूप से अघुलनशील है लेकिन मध्यम रूप से टॉल्यूइन में घुलनशील है।

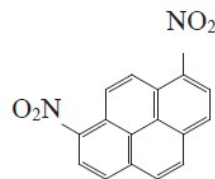
उपयोग

इस बात का कोई प्रणाम नहीं है कि 1,6-डाइनाइट्रोपाइरीन का इस्तेमाल किसी व्यावसायिक उद्देश्य के लिए किया गया है। 1,6-डाइनाइट्रोपाइरीन 98% या उससे अधिक की शुद्धता पर अनुसंधान उद्देश्यों के लिए उपलब्ध है। यह 98% या उससे अधिक की रेडियो रासायनिक शुद्धता पर ¹⁴C- या ³H- प्रयोगशाला के रूप में भी उपलब्ध है।

टिप्पणी

1,8 – डाइनाइट्रोपाइरीन

कैंसर जनक (1998) पर आठवीं रिपोर्ट में सूचीबद्ध पहली बार मानव कैंसरजन/कैंसरकारी होने का अनुमान लगाया गया है।



1,8-डाइनाइट्रोपाइरीन का प्रायोगिक जानवरों में अध्ययन से कैंसर जनक के पर्याप्त साक्ष्य के आधार पर एक मानव कैंसरकारी होने का अनुमान है।

गुण

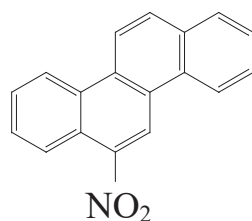
1,8-डाइनाइट्रोपाइरीन एक नाइट्रो-प्रतिस्थापित पॉलीसाइक्लिक ऐरोमैटिक हाइड्रोकार्बन (Aromatic Hydrocarbon) है जो कमरे के तापमान पर पीले एल्कोहॉल या हल्के-भूरे रंग के क्रिस्टलीय ठोस के रूप में मौजूद होता है। इसका आणविक भार 292.3 है।

उपयोग

1,8 डाइनाइट्रोपाइरीन को एक प्रकाश-सुग्राहीकारक (Photosensitizer) बताया गया है हालाँकि, इस बात का कोई प्रमाण नहीं है कि इसका इस्तेमाल कभी व्यावसायिक तौर पर या किसी अन्य उद्देश्य के लिए किया गया है। 1,8-डाइनाइट्रोपाइरीन कम से कम 99% की शुद्धता पर और ¹⁴C- या ³H- लेबल वाले रूप में कम से कम 98% की रेडियोरासायनिक (Radiochemical) शुद्धता पर शोध उद्देश्यों के लिए उपलब्ध है।

6 – नाइट्रोक्राइजेन

कैंसरजनक (Carcinogens) (1998) पर आठवीं रिपोर्ट में सूचीबद्ध पहली बार मानव कैंसरकारी होने का अनुमान लगाया गया है।



6-नाइट्रोक्राइजेन का प्रायोगिक जानवरों में अध्ययन से कैंसर जनक के पर्याप्त साक्ष्य के आधार पर एक मानव कैंसरकारी होने का अनुमान है।

गुण

6-नाइट्रोक्राइजेन एक नाइट्रो-प्रतिस्थापित बहुचक्रीय ऐरोमैटिक हाइड्रोकार्बन है जो कमरे के तापमान पर क्रोम लाल से हल्के-पीले से नारंगी-पीली सुई या प्रिज्म के आकार के क्रिस्टल के रूप में मौजूद होता है। इसमें 273.3 का आणविक भार और 209 डिग्री सेल्सियस का एक गलनांक होता है, और अपघटन में उर्ध्वपातिक (Sublimes) हो जाता है। यह जल में प्रायोगिक रूप से अघुलनशील है और ठंडे इथेनॉल,

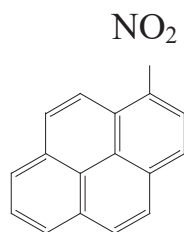
डायथाइल ईथर और कार्बन डाइसल्फाइड में थोड़ा घुलनशील बेंजीन और एसिटिक अम्ल में आंशिक रूप अधिक घुलनशील और गर्म नाइट्रोबेंजीन में घुलनशील होता है।

उपयोग

इस बात का कोई प्रमाण नहीं है कि 6-नाइट्रोक्राइजेन का किसी भी उद्देश्य के लिए व्यावसायिक उपयोग किया गया है। 6-नाइट्रोक्राइजेन का उपयोग नाइट्रोएरीनों के रासायनिक विश्लेषण में एक आंतरिक मानक के रूप में किया जाता है। यह कम से कम 98% की शुद्धता पर और 98.9% की प्रमाणित शुद्धता पर एक संदर्भ सामग्री के रूप में अनुसंधान उद्देश्यों के लिए उपलब्ध है।

1 – नाइट्रोपाइरीन

कैंसरजनक (1998) पर आठवीं रिपोर्ट में सूचीबद्ध पहली बार मानव कैंसरकारी होने का अनुमान लगाया गया है।



1-नाइट्रोपाइरीन का प्रायोगिक रूप से जानवरों में अध्ययन से कैंसरजनक के पर्याप्त साक्ष्य के आधार पर मानव कैंसरकारी होने का अनुमान लगाया जाता है।

गुण

1-नाइट्रोपाइरीन एक नाइट्रो-बहुचक्रीय ऐरोमैटिक हाइड्रोकार्बन है जो कमरे के तापमान पर पीली सुई या प्रिज्म के रूप में मौजूद होता है। यह प्रायोगिक रूप से पानी में घुलनशील है, डायथाइल ईथर में बहुत घुलनशील है, और इथेनॉल, बेंजीन, टोल्यूईन और टेट्राहायरोप्लोरेनोन में घुलनशील है। यह सामान्य तापमान और दाब में स्थिर है, लेकिन पराबैंगनी या दृश्य प्रकाश (Ultraviolet or Visible Light) के संपर्क में आने के बाद विघटित हो जाता है। 1-नाइट्रोपाइरीन के भौतिक और रासायनिक गुणों को निम्न तालिका में सूचीबद्ध किया गया है।

गुण	जानकारी
आणविक भार	247.3 ^a
गलनांक बिंदु	155°C ^a
लॉग K _{ow}	5.06 ^a
जल में घुलनशीलता	0.0118 mg/L 25°C ^b पर
वाष्प दबाव	5.52 × 10 ⁻⁸ mmHg 25°C ^b पर

उपयोग

1 नाइट्रोपाइरीन को रासायनिक प्राकश-सुग्राहीकारक बताया गया है, और एक गैर-U.S कंपनी को 1-एजिडोपाइरीन के उत्पादन में अंतर-मध्यस्थता के रूप में उपयोग करने की सूचना मिली थी, जिसका उपयोग फोटो-संवेदनशील मुद्रण (Photo

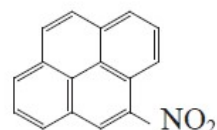
टिप्पणी

टिप्पणी

Sensitive Printing) में किया जाता है। 1-नाइट्रोपाइन अनुसंधान उद्देश्यों के लिए 97% की शुद्धता पर या 99.5% से अधिक के साथ उपलब्ध है, जिसमें कुल 0.1% से अधिक डाईनाइट्रोपाइरीन और पाइरीन शामिल हैं। यह 99.68% की शुद्धता पर एक संदर्भ सामग्री के रूप में भी उपलब्ध है।

4 – नाइट्रोपाइरीन

कैंसर जनक (1998) पर आठवीं रिपोर्ट में सूचीबद्ध पहली बार मानव कैंसरकारी होने का अनुमान लगाया गया है।



4-नाइट्रोपाइरीन का प्रायोगिक रूप से जानवरों में अध्ययन से कैंसरजनक के पर्याप्त साक्ष्य के आधार पर मानव कैंसरकारी होने का अनुमान लगाया जाता है।

गुण

4-नाइट्रोपाइरीन एक नाइट्रो-प्रतिस्थापित बहुचक्रीय एरोमैटिक हाइड्रोकार्बन है जो कमरे के तापमान पर संतरे के रंग समान सुई के रूप में मौजूद होता है। यह पानी में प्रायोगिक रूप से अघुलनशील है, लेकिन एसीटोन, बेंजीन, डाइमिथाइल सल्फोक्साइड और मिथाइलीन क्लोराइड जैसे कार्बनिक विलयक में घुलनशील है। 4-नाइट्रोपाइरीन के भौतिक और रासायनिक गुण (Physical and Chemical Properties) निम्नलिखित में सूचीबद्ध हैं।

गुण	जानकारी
आणविक भार	247.3 ^a
गलनांक बिंदु	190°C से 192°C ^a
क्वथनांक बिंदु	472°C ^b
जल में घुलनशीलता	0.017 mg/L 25°C ^b पर
वाष्प दबाव	3.3 × 10 ⁻⁸ mm Hg 25°C ^b पर

उपयोग

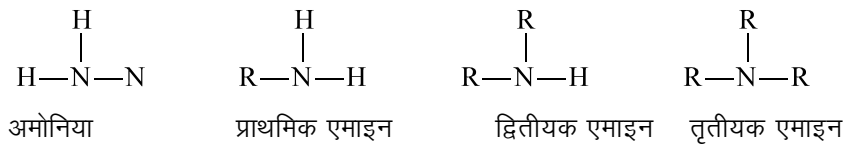
4-नाइट्रोपाइरीन का उपयोग केवल एक प्रयोगशाला रसायन के रूप में किया जाता है, इसका कोई प्रमाण नहीं है कि इसका उपयोग कभी व्यावसायिक उद्देश्यों के लिए किया गया है।

5.4 एमाइंस

एमाइनो (Amines) को अमोनिया के व्युत्पन्न (Derivative of Ammonia) के रूप में माना जा सकता है, जिसमें एक या अधिक हाइड्रोजन परमाणुओं को एल्काइल समूहों द्वारा प्रतिस्थापित किया गया है। इस प्रकार वे प्राथमिक, द्वितीयक या तृतीयक हो सकते हैं, जो इस बात पर निर्भर करते हैं कि अमोनिया के अणु दो या सभी तीन

हाइड्रोजन परमाणुओं को एल्काइल समूहों द्वारा प्रतिस्थापित किया जाता है।

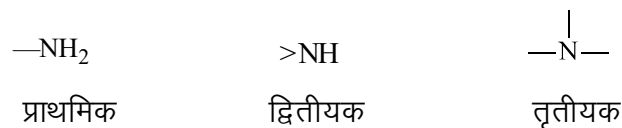
नाइट्रोजन के कार्बनिक
यौगिक



टिप्पणी

द्वितीयक और तृतीयक एमाइन को इस तथ्य के आधार पर आगे सरल या मिश्रित के रूप में वर्गीकृत किया जा सकता है कि क्या एल्काइल समूह समान या भिन्न हैं।

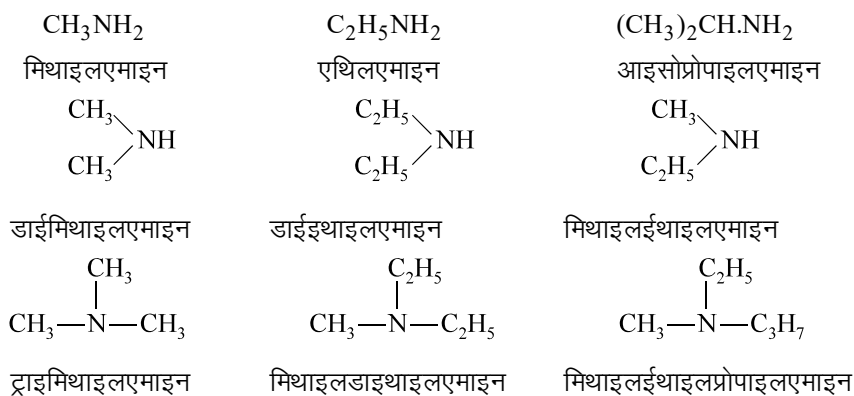
प्राथमिक (*Pr*), द्वितीयक (*Sec*) और तृतीयक (*Tert*) के विशिष्ट समूह हैं।



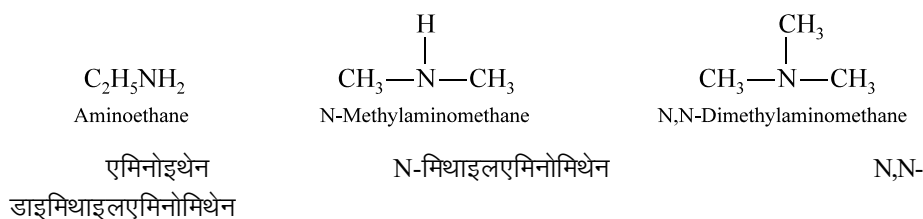
एमाइन के अतिरिक्त अमोनियम लवण के टेट्रा-एल्काइल यौगिक भी जाने जाते हैं और उन्हें चतुष्कोणीय अमोनियम लवण (Quaternary Ammonia Salt) कहा जाता है। उदाहरण, $[\text{CH}_3)_4\text{N}]^+ \text{Cl}^-$

नामकरण

एमाइन का नाम समान्य तौर पर नाइट्रोजन परमाणु से जुड़े क्षारीय समूहों के नाम पर रखा जाता है। प्रत्येक का नाम प्रत्यय 'एमाइन' में समाप्त होता है।

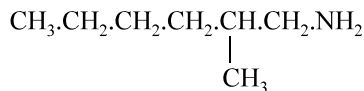


नामकरण के प्राथमिक रूप से IUPAC प्रणाली के अनुसार प्राथमिक एमाइन को अमीनोएल्केंस के रूप में नामित किया जाता है, N-एल्काइलएमिनोएल्केंस और तृतीयक के रूप में N,N-डायएल्काइलएमिनोएल्केंस, उदाहरण के लिए



हालाँकि, IUPAC प्रणाली उन मामलों में अपनाई जाती है जहाँ तुच्छ (Trivial) नहीं प्रणाली बल्कि कठिन लगती है, उदाहरण के लिए नीचे दिया गया यौगिक 1-अमीनो-2-मिथाइलहेक्सेन है।

स्व-अधिगम
पाठ्य सामग्री

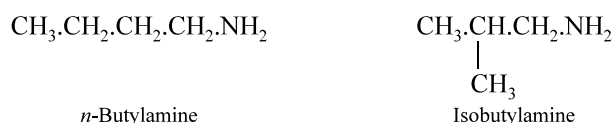


टिप्पणी

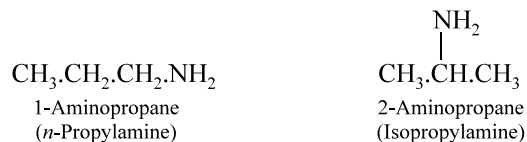
समवयवता (Isomerism)

एमाइन निम्नलिखित प्रकार के समरूपता को प्रदर्शित करते हैं—

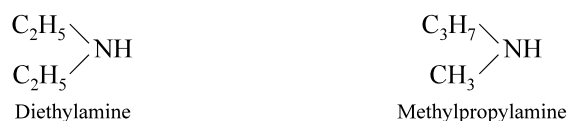
- (i) **शृंखला समवयवता (Chain Isomerism)**— यह अमीनो समूह से युग्मित एल्काइल समूहों की कार्बन शृंखला की प्रकृति में अंतर के कारण है, उदाहरण के लिए,



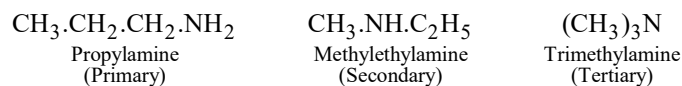
- (ii) **स्थिति समवयवता (Position Isomerism)**— यह कार्बन शृंखला में अमीनो समूह की स्थिति में अंतर के कारण है, उदाहरण के लिए,



- (iii) **मध्यवयवता (Metamerism)**— यह एक ही कार्यात्मक समूह से जुड़े एल्काइल समूहों की प्रकृति में अंतर के कारण होता है, उदाहरण के लिए,

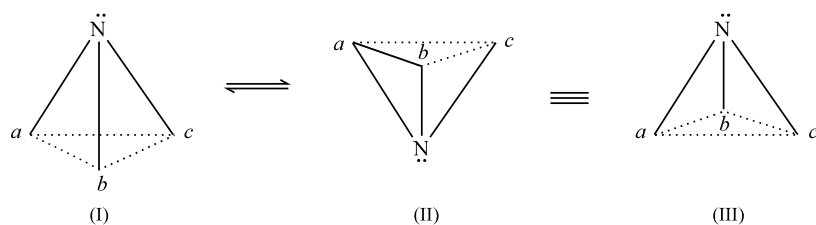


- (iv) **क्रियात्मक समवयवता (Functional Isomerism)**— यह अमीनो समूहों की प्रकृति में अंतर के कारण है, उदाहरण के लिए,



- (v) **एमाइन की त्रिविम रसायन (Stereochemistry of Amines)**— उदाहरण के लिए भौतिक रासायनिक सूचना संग्रह, अवशोषण स्पेक्ट्रा और द्विध्रुवीय पल के अध्ययनों से पता चला है कि अमोनिया और तृतीयक एमाइन का विन्यास चतुष्फलकीय (Tetrahedral) है जिसमें चतुष्फलकीय के एक कोने में अकेला जोड़ा है। अमोनिया और तृतीयक एमाइन के द्विध्रुव आघूर्ण और ट्राइमेथिलैमाइन में 108 डिग्री के नाइट्रोजन संयोजक कोण (Nitrogen Valency Angle) भी उसी का समर्थन करते हैं। इस प्रकार, N_{abc} के प्रकार (नाइट्रोजन पर तीन अलग-अलग समूहों के साथ) को फिर से उपयोग करने योग्य होना चाहिए, लेकिन वैकल्पिक रूप से सक्रिय रूप में इस तरह के तृतीयक एमाइनों को हल करने के सभी प्रयास विफलता के साथ मिले हैं, यह सुझाव देते हैं कि अणुओं में कुछ निहित है जो संकल्प की विफलता के लिए जिम्मेदार है। 1924 में मेसेनहाइमर (Meesenheimer) ने सुझाव दिया कि यह नाइट्रोजन परमाणु के तेजी से दोलन

(Oscillation) के कारण ऊपर और नीचे समकोण पर है जो नाइट्रोजन से जुड़े समूहों वाले सतह होता है।



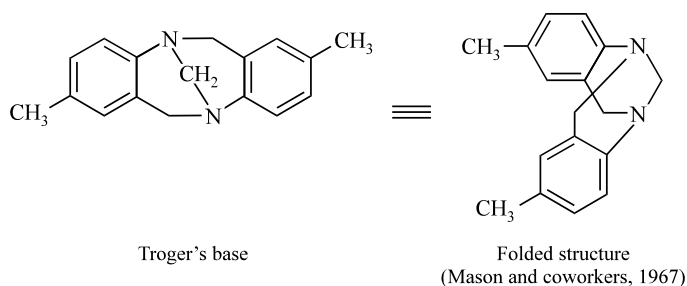
टिप्पणी

दाहिने कोणों पर नाइट्रोजन का दोलन (I) से (II) में परिवर्तन होता है जो दर्पण की प्रतिबिंब और अपारपोषनीय (गैर-सुपरइम्पोसिबल) हैं, जैसा कि (I) के साथ (III) की तुलना करके देखा जा सकता है, और इसलिए लगातार ध्रुवण प्रतिलोमन (प्रकाशीय व्युत्क्रम) होता है। बार्कर और बेजर (1929-30) (Barker and Badger) द्वारा अमोनिया और तृतीयक एमाइन के अवशोषण स्पेक्ट्रा (Absorption Spectra) के अध्ययन ने दोलन सिद्धांत (Oscillation Theory) की पुष्टि की है। क्लीटॉन और सहकर्मियों (Cleeton and Coworkers)(1934) ने दोलन की आवृत्ति पाई है और इसलिए अमोनिया में 2.3×10^{10} प्रति सेकंड प्रतिलोमन है, लेकिन जैसे-जैसे समूहों का आकार बढ़ता है वैसे ही प्रतिलोमन की आवृत्ति घट जाती है।

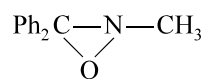
एमाइन का यह प्रतिलोमन एक तेज हवाओं वाले दिन में एक छतरी प्रतिलोमन (Umbrella Inversion) के रूप में देखा जा सकता है $\wedge \rightarrow \vee$ केवल नाइट्रोजन संयोजकता कोण में परिवर्तन होता है लेकिन बंध की लंबाई स्थिर/अनछुई रहती है। हालांकि अगर नाइट्रोजन पर अयुग्मित युग्म को चतुर्थक अमोनियम लवण के रूप में बंध युग्म में बदल दिया जाता है, तो यह व्युत्क्रम संभव नहीं है और उपयुक्त चतुर्थक अमोनियम लवण को हल किया जा सकता है। पॉप और पीचे (Pope and Peachey) (1899) द्वारा इसे निर्णायक रूप से दिखाया गया है, जिन्होंने एलिलेंबेंजाइल मेथिलफेनिलमोनियम आयोडाइड और जोन्स (Jones) (1905) को समाधानित किया, जिन्होंने बेंजाइल-इथाइलमिथाइल फेनिल एमोनियम आयोडाइड को समाधानित किया।

ऊष्मागतिकी गणनाओं (Thermodynamic Calculations) से पता चला है कि दो रूप (I) और (II) को लगभग 25 kJ mol^{-1} के ऊर्जा अवरोध से अलग किया जाता है, जबकि अलग होने के लिए ऊर्जा अवरोध को लगभग 60 kJ mol^{-1} से होना चाहिए। किनकैड और हेनरिक्स ने एमाइन के व्युत्क्रमण/प्रतिलोमन के लिए सक्रियण की ऊर्जा (Energy of Activation) की गणना की और 1940 में निष्कर्ष निकाला कि तृतीयक एमाइन हालांकि ऑप्टिकल समरूपता को सैद्धांतिक रूप से प्रदर्शित करने में सक्षम हैं, जो अंतरूपांतरण के कारण रेसिमीकरण (Racemisation) (रेसमीशन) की आसानी के कारण स्थिरता के लिए अक्षम हैं, लेकिन अगर नाइट्रोजन परमाणु को एक वलय प्रणाली में बंद कर दिया जाता है ताकि यह दोलन करने में असमर्थ हो जाए, तो इस तरह के एक यौगिक को फिर से खोला जा सकता है। प्रोलॉग और वेलैंड (Prelog and Wieland) (1944) ने ट्रॉगर (Troger's) के आधार को हल करके इन बातों की पुष्टि की, जिसमें नाइट्रोजन घनीभूत है लेकिन नाइट्रोजन एक वलय का हिस्सा है और इसलिए दोलन में असमर्थ है।

टिप्पणी



रॉबर्ट्स और सहकर्मियों (Robert and Coworkers) (1958) द्वारा N-प्रतिस्थापित एजिरीडाइन के अध्ययन ने नाइट्रोजन के दोलन की पुष्टि की है और एक संभावना यह है कि ऐसे यौगिकों को -50 डिग्री सेल्सियस से नीचे समाधानित किया जा सकता है यदि नाइट्रोजन की व्युत्क्रमण दर धीमी हो जाती है। 1968 में मॉंटानेरी (Montanari) ने एक असममित संश्लेषण (Asymmetric Synthesis) से 2-मिथाइल-3,3-डिपेनहाइक्लाजिरिडिन नामक यौगिक को तैयार किया।



(-) 2-Methyl-3,3-diphenyloxaziridine

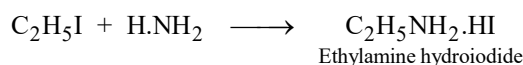
यह ध्यान रखना हितकर हो सकता है कि $ArNR^1R^2$ प्रकार की तृतीयक अमाइन को प्रतिस्थापित किया गया है (जहाँ Ar = ऐरोमैटिक नाभिक जिसमें कम से कम एक स्थूल ऑर्थो पदार्थ और R_1 और R_2 अलग-अलग एल्किल समूह हैं)। इन यौगिकों में पूर्ण (किराल) नाइट्रोजन के कारण प्रकाशिक समावयवता (Optical Isomerism) नहीं होता है, बल्कि पूरी तरह से अणु के रूप में C-N बंध के कारण द्विध्रुवीय के मामले के कारण होता है।

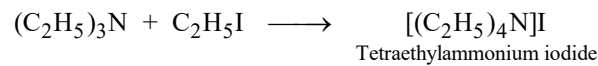
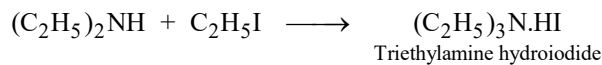
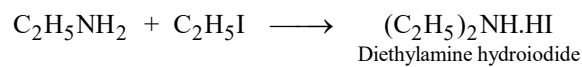
एमाइन निर्माण की सामान्य विधियाँ

कुछ विधियाँ हैं, जो चतुर्थक अमोनियम लवण के साथ-साथ सभी तीन प्रकार के अमीनों का उत्पादन करती हैं, जबकि अन्य विशेष रूप से प्राथमिक, माध्यमिक या तृतीयक एमाइन के लिए हैं। इसलिए इन पर विभिन्न प्रमुखों के अधीन चर्चा की गई है।

चतुर्थक अमोनियम लवण के साथ प्राथमिक, द्वितीयक और तृतीयक एमाइंस बनाने की विधियाँ

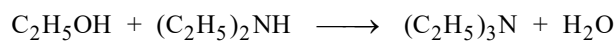
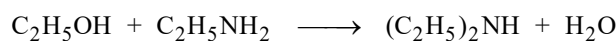
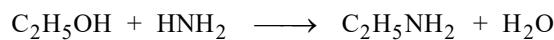
1. एल्काइल हैलाइड (होफमैन की विधि (Hofman Method)) से: जब अमोनिया का एक जलीय या एल्कोहॉल घोल एक सील या बंद ट्यूब में 100 डिग्री सेल्सियस पर एक एल्कील हैलाइड के साथ गरम किया जाता है, तो तीनों प्रकार के एमाइन के साथ-साथ चतुर्थक अमोनियम लवण बनता है। प्रक्रिया को अमोनीकरण (Ammonolysis) के रूप में जाना जाता है। $RI > RBr > RCl$ में एल्काइल हैलाइड्स की अभिक्रियाशीलता का क्रम है, लेकिन कम लागत के कारण एल्काइल ब्रोमाइड्स का व्यावसायिक रूप से उपयोग किया जाता है।





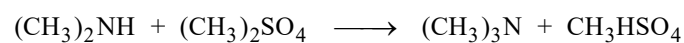
यदि अमोनिया का अधिकता से उपयोग किया जाता है, तो मुख्य उत्पाद प्राथमिक एमाइन है, जबकि एल्काइल हैलाइड की अधिकता के साथ, मुख्य उत्पाद तृतीयक एमाइन है।

2. **एल्कोहॉल से (सबेटियर और मेलहे विधि (Sabatier and Mailhe Method))** : जब एल्कोहॉल और अमोनिया की वाष्प को Al_2O_3 , W_2O_5 , ThO_2 (थोरिया) या सिलिका जेल से 360°C पर से गुजारा जाता है, तो तीनों प्रकार के एमाइन के साथ-साथ चतुर्थक अमोनियम लवण बनता है।

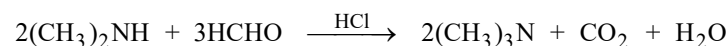
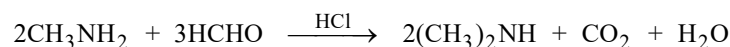
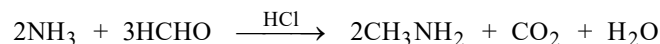


3. **अमोनिया के मिथाइलेशन द्वारा (By Methylation of Ammonia)**: इस प्रयोजन के लिए दो अभिकर्मकों का उपयोग किया जाता है। (i) डाइमेथाइल सल्फेट और (ii) फॉर्मिलिहाइड।

- (a) **डाइमेथाइल सल्फेट (उल्मन की विधि (Ullmann's Method)) द्वारा मिथाइलेशन**— प्राथमिक एमाइन डिमिथाइल सल्फेट द्वारा मिथाइलेशन से गुजरती है, पहले माध्यमिक और फिर तृतीयक एमाइन का उत्पादन करती है।



- (b) **फॉर्मिलिहाइड द्वारा मिथाइलेशन (Methylation by Formaldehyde)**: अमोनिया या एमाइन के एक अम्लीय घोल को फॉर्मिलिहाइड के 40% घोल से गर्म करके, प्राथमिक, द्वितीयक और तृतीयक एमाइन का मिश्रण प्राप्त किया जाता है।

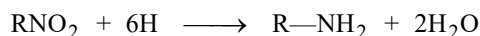


टिप्पणी

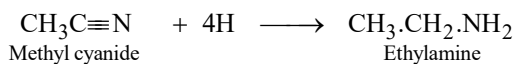
केवल प्राथमिक एमीन निर्माण की विधि

टिप्पणी

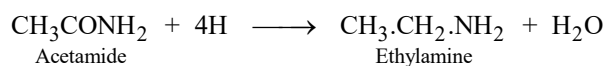
1. नाइट्रापैराफिन के अपचयन से— टिन और हाइड्रोक्लोरिक अम्ल या लिथियम एल्यूमीनियम हाइड्राइड द्वारा अपचयन किया जाता है।



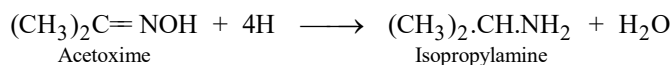
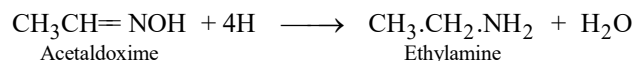
2. एल्काइल साइनाइड (मेंडियस विधि (Mendius Method)) के अपचयन से— जब अपचयनित उत्प्रेरक रूप से या सोडियम और एल्कोहॉल के साथ या लिथियम एल्यूमीनियम हाइड्राइड के साथ, एल्किल साइनाइड प्राथमिक अमाइन बनाते हैं।



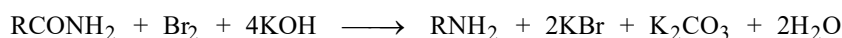
3. अम्ल एमाइड के अपचयन से— लिथियम एल्यूमीनियम हाइड्राइड या सोडियम और इथेनॉल द्वारा अपचयन किया जाता है।



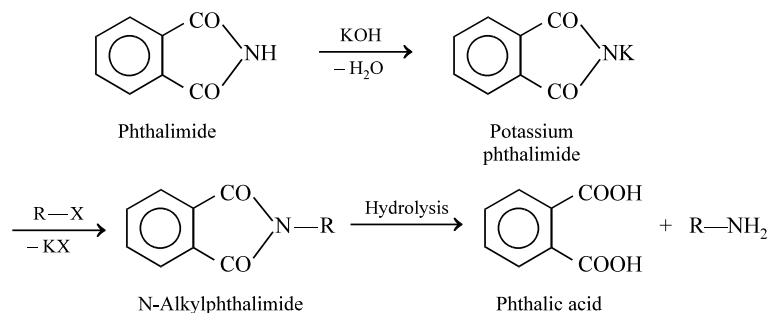
4. सोडियम और एल्कोहॉल के साथ ऑक्सिमस के अपचयन से—



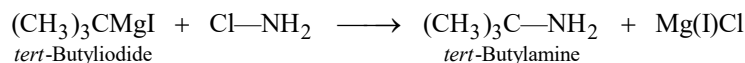
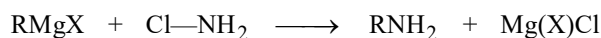
5. हॉफमैन की ब्रोमाइड विधि द्वारा— यह प्राथमिक एमाइन के निर्माण के लिए एक बहुत ही सुविधाजनक तरीका है। जब छह कार्बन परमाणुओं वाले एसिड एमाइड्स को ब्रोमीन तथा कार्बोस्टिक पोटैश से उपचारित किया जाता है तो प्राथमिक अमिन का एक कार्बन परमाणु कम बनता है।



6. गेब्रियल के फथेलिमाइड अभिक्रिया द्वारा— फथेलिमाइड को कार्बोस्टिक पोटैश के साथ अभिक्रिया द्वारा पहले पोटेशियम फथेलिमाइड में परिवर्तित किया जाता है। पोटेशियम फथेलिमाइड, जब एल्काइल हैलाइड के साथ गरम किया जाता है, तो N-एल्कील फथेलिमाइड प्राप्त होता है, जो दाब के तहत 20 प्रतिशत हाइड्रोक्लोरिक अम्ल के साथ हाइड्रोलिसिस पर प्राथमिक एमाइन बनाता है।

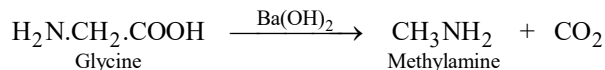


7. ग्रिग्नार्ड के अभिकर्मक पर क्लोरैमाइन की क्रिया द्वारा— यह प्राथमिक एमाइन बनाने के लिए सबसे उपयुक्त विधि है, जिसमें अमीनो समूह तृतीयक कार्बन परमाणु से जुड़ा हुआ है।

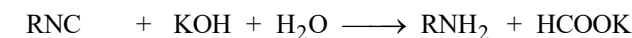


टिप्पणी

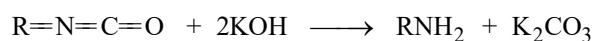
8. अमीनो अम्ल के डिकारबोक्सिलेशन द्वारा—



9. आइसोसाइनाइड या आइसोसायनेट (वुर्ट्ज विधि (Wurtz Method)) के हाइड्रोलिसिस द्वारा



एल्काइल आइसोसाइनाइड्स



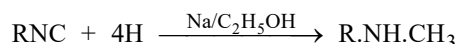
एल्काइल आइसोसायनेट

10. अम्ल एजाइड से (कर्टियस अभिक्रिया (Curtius Reactions)) :

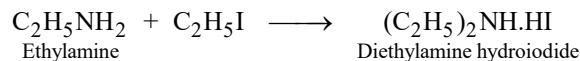
कार्बोक्जिलिक अम्ल से प्राप्त अम्ल एजाइड, जब बेंजीन या क्लोरोफॉर्म के साथ उबाला हुआ आइसोसायनेट बनता है। हाइड्रोलिसिस के बाद क्षार के साथ प्राथमिक एमाइन उत्पादित होता है।

द्वितीयक एमीन निर्माण की विधियाँ

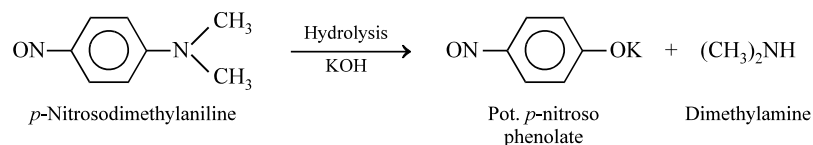
1. सोडियम और एल्कोहॉल के साथ एल्काइल आइसोसाइनाइड के अपचयन से— इस विधि द्वारा कम से कम एक N-मिथाइल समूह के साथ एमाइन को बनाया जाता है।



2. एल्काइल हैलाइड की गणना की गई मात्रा के साथ प्राथमिक एमाइन के एक एल्कोहॉलिक घोल को गर्म करके—

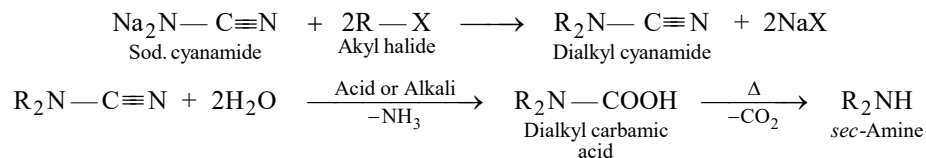


3. p-नाइट्रोसो डायएल्काइलएनिलिन के हाइड्रोलिसिस द्वारा प्रबल क्षार के साथ उबाल कर—



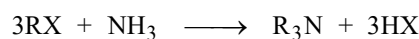
टिप्पणी

4. डायएल्काइल साइनामाइड्स के हाइड्रोलिसिस द्वारा— सोडियम साइनामाइड से प्राप्त डायएल्काइल साइनामाइड्स, N, N-डायएल्काइल कार्बामिक अम्लीय को हाइड्रोलिसिस पर बनते हैं। कार्बामिक अम्ल द्वितीयक एमाइन बनाने वाले ताप पर डीकार्बोक्सिलेशन से होकर गुजरता है।

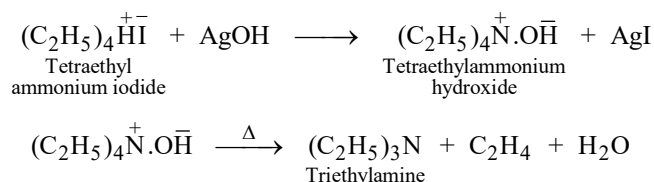


केवल तृतीयक एमाइन निर्माण की विधियाँ

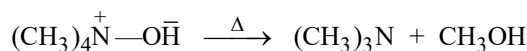
1. एल्कोहॉल हैलाइड की अधिकता के साथ एल्कोहॉल अमोनिया या एमाइन को गर्म करके—



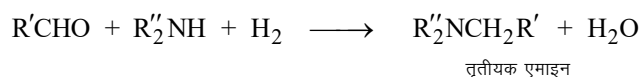
2. आर्द्र सिल्वर ऑक्साइड के साथ चतुर्थक अमोनियम लवण का हाइड्रोलिसिस द्वारा प्रबल ताप द्वारा—



हालांकि, टेट्रामेथाइलमोनियम (Tetramethylammonium) हाइड्रॉक्साइड एक अलग तरीके से विघटित होता है।



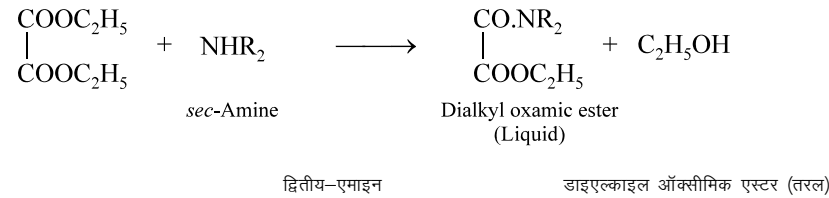
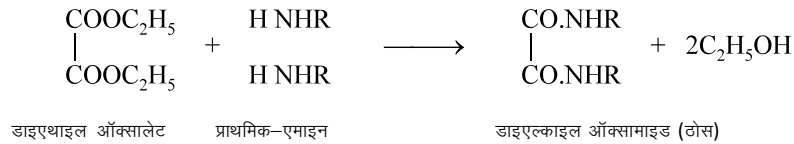
3. प्राथमिक या द्वितीयक एमाइन की उपस्थिति में हाइड्रोजन द्वारा एल्डिहाइड या कीटोन के अपचयन से—



5.5 एमाइन के मिश्रण का पृथक्करण

चतुर्थक अमोनियम लवण के साथ प्राथमिक, द्वितीयक और तृतीयक एमाइनों का मिश्रण पोटेशियम हाइड्रॉक्साइड के साथ आसुत होता है, जब गैर-वाष्पशील या अवाष्पशील (Non-Volatile) चतुर्थक लवण के पीछे छोड़ने पर आसुत एमाइन होता है। एमाइनों के मिश्रण को आसुत के रूप में प्राप्त किया जाता है, इसे निम्नलिखित में से किसी एक विधि द्वारा अलग किया जाता है—

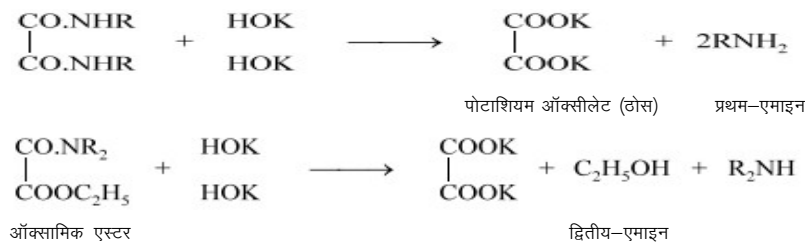
1. हॉफमैन विधि (Hofmann Method)— प्राथमिक, द्वितीयक और तृतीयक एमाइनों का मिश्रण डाइएथिल आक्सालेट से लिया जाता है, जब प्राथमिक एमाइन ठोस ऑक्सामाइड का निर्माण करता है, द्वितीयक तरल ऑक्सामाइड इस्टर और तृतीयक एमाइन अप्रतिक्रिया रहित रहता है।



टिप्पणी

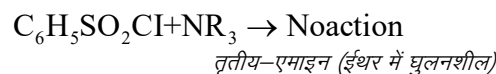
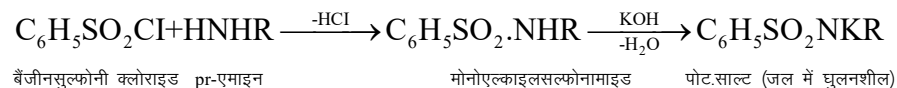
ऑक्सामाइड, ऑक्सामिक एस्टर और तृतीयक एमाइन युक्त मिश्रण आसुत होता है, जब तृतीयक एमाइन, सबसे अधिक अस्थिर होने पर, आसवित होता है और एकत्र होता है।

अब आसवन फ्लास्क में अवशिष्ट मिश्रण में ऑक्सीमाइड और ऑक्सीमिक एस्टर होते हैं। ठोस ऑक्सामाइड को सरल निस्पंदन द्वारा ऑक्सीमिक एस्टर से अलग किया जाता है और दोनों को अलग-अलग क्षार के साथ क्रिया किया जाता है, जो संबंधित एमाइन को पुनः उत्पन्न करता है, जिसे एकत्र किया जाता है और आसवन (Pistillation) द्वारा शुद्ध किया जाता है।



2. हिंसबर्ग विधि (Hinsberg Method)— यह एमाइन के मिश्रण को अलग करने का एक बेहतर तरीका है। एमाइन के मिश्रण को बेंजीनसल्फोनाइल क्लोराइड के साथ क्रिया किया जाता है और 5 प्रतिशत कास्टिक पोटाश घोल से मिलाया जाता है।

प्राथमिक एमाइन से एल्केलेबेनजेनसल्फेनमाइड बनता है, जो कास्टिक पोटाश में घुलकर पोटैशियम साल्ट बनाता है, जबकि द्वितीयक एमाइन में डाइएल्काइलसफोनामाइड बनता है, जो कास्टिक पोटाश में नहीं घुलता है। तृतीयक एमाइन बेंजीनसुलोफोनील क्लोराइड (हिंसबर्ग के अभिकर्मक) के साथ अभिक्रिया नहीं करता है।

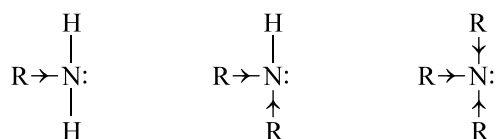


5.6 एमाइनों की रासायनिक अभिक्रिया

टिप्पणी

1. क्षारीय लक्षण (Basic Character)— एमाइन का क्षारीय लक्षण नाइट्रोजन परमाणु पर अविभक्त इलेक्ट्रॉन युग्म (Unshared Electron Pair) की उपस्थिति के कारण होता है, जो प्रोटॉन को स्वीकार करता है और क्षारीय समूहों के धनात्मक प्रेरण प्रभाव (Positive Inductive Effect) (+I) के कारण नाइट्रोजन परमाणु में इलेक्ट्रॉन घनत्व बढ़ जाता है और अविभक्त इलेक्ट्रॉन युग्म को प्रोटॉन के लिए अधिक उपलब्ध बनाता है। इस प्रकार यह अपेक्षा की जाती है कि एमाइन की मौलिकता क्रम तृतीयक > द्वितीयक > प्राथमिक में होनी चाहिए, लेकिन यह क्रम अधिकतर द्वितीयक > प्राथमिक > तृतीयक के रूप में पाया जाता है। तृतीयक एमाइन का यह असंगत व्यवहार स्थैतिक कारकों के कारण है न कि इलेक्ट्रॉनिक प्रभाव के कारण।

तृतीयक एमाइन में प्रेरण प्रभाव (+I) अधिकतम है लेकिन स्थूल रूप से स्थूल प्रतिस्थापन की उपस्थिति प्रोटॉन को नाइट्रोजन में एकाकी युग्म (Lone Pair) के साथ संयोजन से रोकती है।



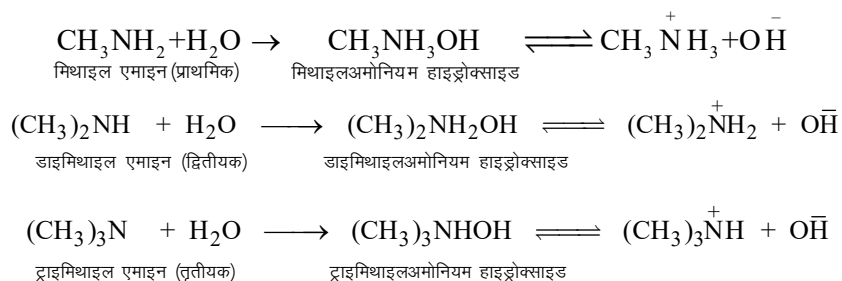
इस प्रकार स्थूल एल्काइल समूह में, तृतीयक एमाइन की क्षारक प्राबल्य में कमी है जो एमाइन के सापेक्ष क्षारक स्थलों के क्रम से देखा जा सकता है।

कुछ एमाइनों की सापेक्षिक क्षारकता का क्रम नीचे दिया गया है :

एल्किल समूह	सापेक्ष क्षारक प्राबल्य
CH ₃ —	R ₂ NH > RNH ₂ > R ₃ N > NH ₃
C ₂ H ₅ —	R ₂ NH > RNH ₂ > NH ₃ > R ₃ N
(CH ₃) ₂ CH—	RNH ₂ > NH ₃ > R ₂ NH > R ₃ N
(CH ₃) ₃ C—	NH ₃ > RNH ₂ > R ₂ NH > R ₃ N

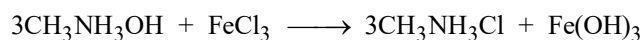
प्राथमिक, द्वितीयक और तृतीयक एमाइनों के लिए सामान्य अभिक्रिया

1. जल के साथ अभिक्रिया— अमोनिया की तरह जल के साथ सभी एमीनों मिलकर एल्काइल अमोनियम हाइड्रॉक्साइड बनाते हैं।



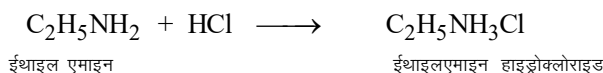
टिप्पणी

इन एमीनों का जलीय घोल भारी धातुओं को अपने लवण के घोल से हाइड्रॉक्साइड के रूप में अवक्षेपित करता है *cf-* NH_4OH —



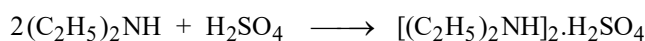
मिथाइलएमाइन हाइड्रॉक्लोराइड

2. लवण का निर्माण : सभी एमाइन अम्लों के साथ मिलकर लवण उत्पन्न करते हैं।



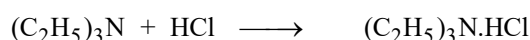
ईथाइल एमाइन

ईथाइलएमाइन हाइड्रॉक्लोराइड



डाइईथाइल एमाइन

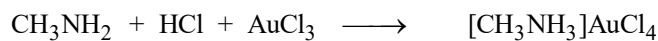
डाइईथाइल सल्फेट



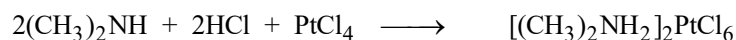
ट्राइईथाइल एमाइन

ट्राइईथाइल हाइड्रॉक्लोराइड

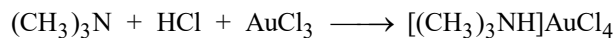
3. गोल्ड और प्लेटिनम क्लोराइड्स के साथ अभिक्रिया : एयुरिक (Auric) और प्लैटिनिक क्लोराइड (Platinic Chlorides) के साथ एमाइन अभिक्रिया करता है और दोगुना लवण बनाता है।



मिथाइलअमोनियम क्लोरोएयुरेट



डाइमिथाइलअमोनियम क्लोरोप्लेटिनेट



ट्राइमिथाइल क्लोरोएयुरेट

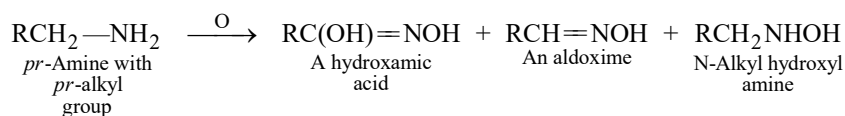
जब प्रज्वलित किया जाता है, तो ये क्रिस्टलीय पदार्थ विघटित हो जाते हैं और शुद्ध धातु पीछे रह जाती है। इसलिए, ये यौगिक एमाइन के आणविक भार के निर्धारण के लिए एक उपयोगी साधन प्रदान करते हैं।

4. एल्काइल हैलाइड (क्षारीकरण (Alkylation)) के साथ अभिक्रिया : अंतिम उत्पाद के रूप में एल्काइल हैलाइड के साथ सभी एमाइन अभिक्रिया करते हैं और चतुर्थक अमोनियम लवण बनाते हैं।

5. ऑक्सीकरण— एमाइन आसानी से प्रबल ऑक्सीकरण पदार्थों जैसे ऑक्सीकरण कर रहे कैरो का अम्ल (Caro's Acid) (H_2SO_5), पोटेशियम परमैंगनेट (Potassium Permanganate) आदि। ऑक्सीकरण के उत्पाद (i) ऑक्सीकरण एजेंट और (ii) एल्काइल समूह की प्रकृति पर निर्भर करते हैं।

(i) कारो अम्ल (Caro's Acid) के साथ ऑक्सीकरण

(a) प्राथमिक एमाइन:

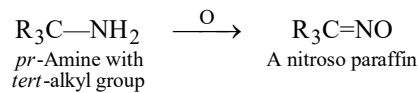
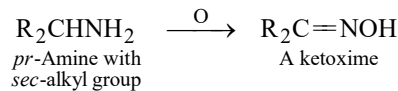


pr-Amine with
pr-alkyl
group

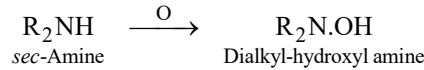
A hydroxamic
acid

An aldoxime

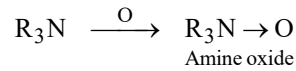
N-Alkyl hydroxyl
amine



(ii) द्वितीयक एमाइन—

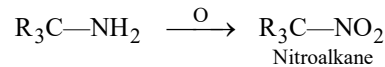
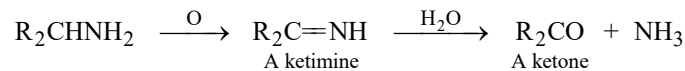
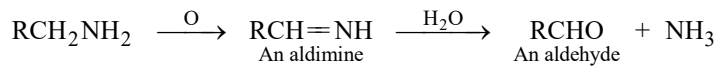


(iii) तृतीयक एमाइन—

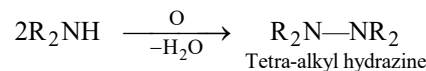


(b) पोटेशियम परमैंगनेट के साथ ऑक्सीकरण—

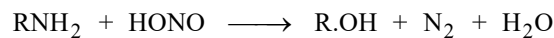
(i) प्राथमिक एमाइन—



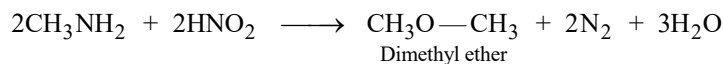
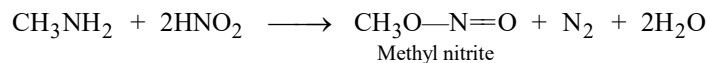
(ii) द्वितीयक एमाइन:



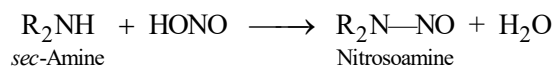
6. नाइट्रस अम्ल के साथ अभिक्रिया— नाइट्रस अम्ल के साथ प्राथमिक एमाइन अभिक्रिया करता है और एल्कोहॉल के रूप में देता है।



हालांकि, मिथाइल एमाइन के मामले में, मिथाइल नाइट्राइट (प्रमुख उत्पाद), डाइमेथाइल ईथर, मिथाइल एल्कोहॉल, नाइट्रोमेथेन और नाइट्रोइलिक अम्ल ($\text{O}_2\text{NCH}=\text{NOH}$) का उत्पादन होता है।



नाइट्रस अम्ल के साथ द्वितीयक एमाइनों से नाइट्रोसोमाइन (Nitrosoamine) बनता है और कोई नाइट्रोजन मुक्त नहीं होता है।

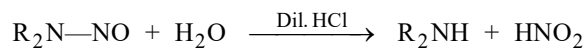


नाइट्रोसोमाइन पीले उदासीन तेल हैं जब फिनोल के एक क्रिस्टल और सांद्र सल्फ्यूरिक अम्ल की कुछ बूंदों के साथ गर्म किया जाता है, तो परिणामस्वरूप

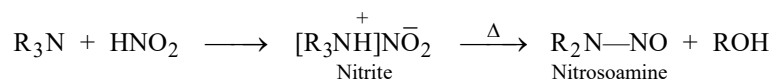
टिप्पणी

टिप्पणी

घोल एक तीव्र नीला रंग देता है, जब इसे क्षारीय बनाया जाता है। इसे **लिबरमैन नाइट्रोसो अभिक्रिया (Liebermann's Nitroso Reaction)** के रूप में जाना जाता है और इसे द्वितीयक एमाइन के परीक्षण के रूप में उपयोग किया जा सकता है तनु हाइड्रोक्लोरिक अम्ल के साथ नाइट्रोसोमाइन को गर्म करके, द्वितीयक एमाइन को पुनः प्राप्त किया जा सकता है।

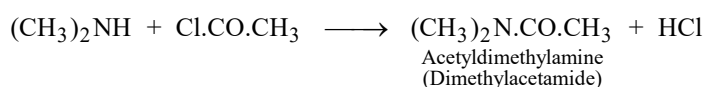
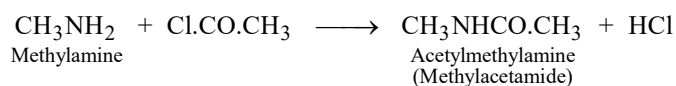


तृतीयक एमाइन आसानी से शीतल नाइट्रस अम्ल में घुल जाता है और नाइट्राइट का निर्माण करता है, जो गर्म होने पर विघटित हो जाता है और नाइट्रोसोमाइन और एल्कोहॉल देता है।

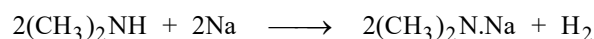
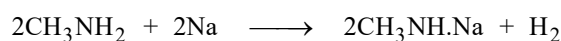


प्राथमिक और द्वितीयक एमाइन द्वारा दी गई अभिक्रियाएँ

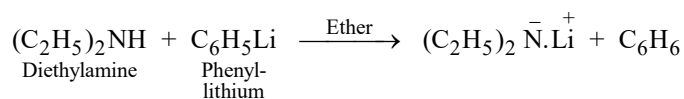
1. **अम्ल क्लोराइड के साथ अभिक्रिया (एसाइलेशन (Acylation))** : अम्ल क्लोराइड या एनहाइड्राइड के साथ प्राथमिक और द्वितीयक एमाइन अभिक्रिया करते हैं और एसाइल व्युत्पन्न बनाते हैं।



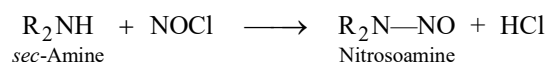
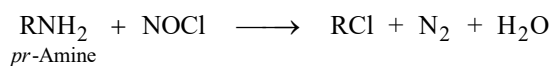
2. **सोडियम के साथ अभिक्रिया** : सोडियम के साथ प्राथमिक और द्वितीयक एमाइन गर्म होने पर सोडियम व्युत्पन्न बनाते हैं।



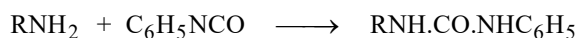
3. **फिनाइल-लिथियम के साथ अभिक्रिया** : प्राथमिक और द्वितीयक एमाइन एक के रूप में व्यवहार करते हैं ईथर में फिनाइल-लिथियम के साथ अम्ल की प्रतिक्रिया।



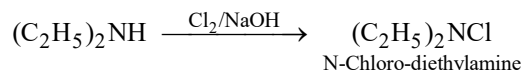
4. **नाइट्रोसिल क्लोराइड के साथ अभिक्रिया** : प्राथमिक और द्वितीयक एमाइन के साथ नाइट्रोसायल क्लोराइड अभिक्रिया करते हैं



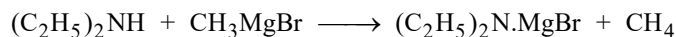
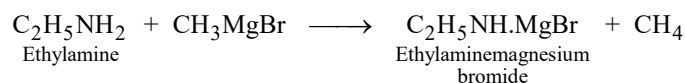
5. **फिनाइल आइसोसायनेट के साथ अभिक्रिया** : फिनाइल आइसोसायनेट के साथ वे अच्छी तरह से परिभाषित क्रिस्टलीय प्रतिस्थापित यूरिया बनाते हैं, जिसका उपयोग उन्हें चिह्नित करने के लिए किया जा सकता है।



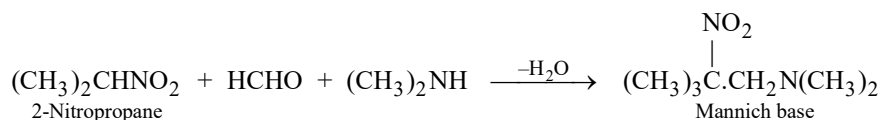
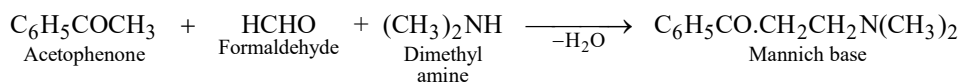
6. **हैलोजन के साथ अभिक्रिया**: क्षार की उपस्थिति में, प्राथमिक और द्वितीयक एमाइनों के साथ हैलोजन अभिक्रिया कर हैलोजन युक्त एमाइन देता है।



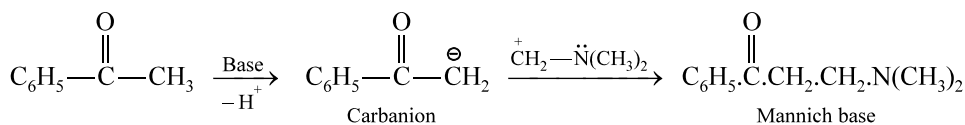
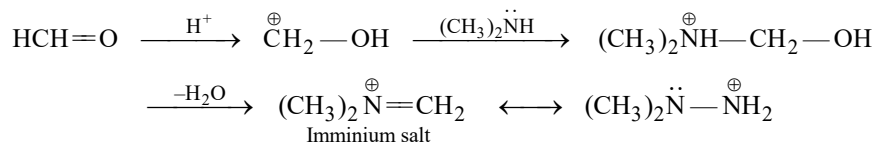
7. **ग्रिग्नार्ड अभिकर्मक के साथ अभिक्रिया** : हाइड्रोकार्बन बनाने के लिए ग्रिग्नार्ड के अभिकर्मक के साथ प्राथमिक और द्वितीयक एमाइन अभिक्रिया करता है



8. **मानिच अभिक्रिया (1917)** : प्राथमिक या द्वितीयक एमाइन (अधिमानतः हाइड्रोक्लोराइड के रूप में) फॉर्मेलिडहाइड के साथ संघनन और कम से कम एक यौगिक एक सक्रिय हाइड्रोजन परमाणु (एक जैसे कार्बोनिल यौगिक या नाइट्रो यौगिक, आदि) एक सक्रिय अमीनोमिथाइल समूह द्वारा सक्रिय हाइड्रोजन को बदलने के लिए अभिक्रिया को मानिच अभिक्रिया के रूप में जाना जाता है और कई महत्वपूर्ण यौगिकों को तैयार करने के लिए उपयोगी है।



अभिक्रिया की संभावित प्रणाली इस प्रकार है :

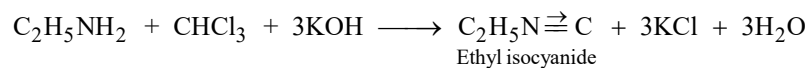


टिप्पणी

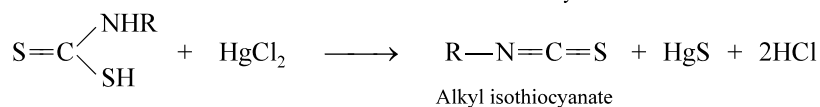
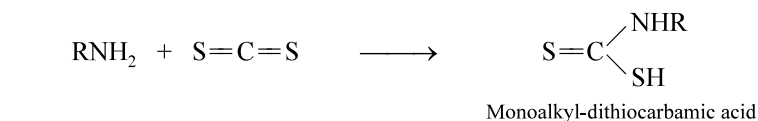
टिप्पणी

अकेले प्राथमिक अमीनों द्वारा की गई अभिक्रिया

- कार्बोलेमाइन अभिक्रिया** : जब क्लोरोफॉर्म और एल्कोहॉलिक कार्बोसिक पोटैश के साथ गर्म किया जाता है, तो प्राथमिक एमाइनों में आइसोसाइनाइड्स होते हैं, जिनमें बहुत अधिक बदबू होती है। यह प्राथमिक एमाइन के लिए एक परीक्षण है।



- हॉफमैन की सरसों तेल (Mustard Oil) की अभिक्रिया** : प्राथमिक एमाइन, जब कार्बन डाइसल्फाइड और मरक्यूरिक क्लोराइड से गर्म होता है, तो आइसोथियोसाइनेट में सरसों के तेल के समान तीखी गंध होती है।

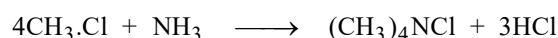
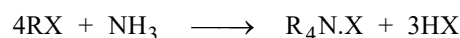


5.7 प्रावस्था रूपांतरण उत्प्रेरक के रूप में एमाइन लवण

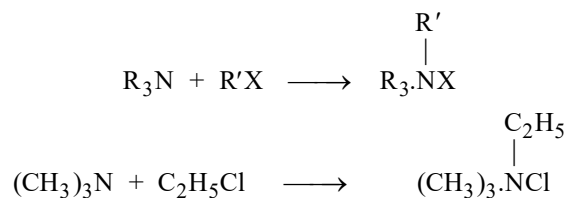
चतुर्थक अमोनियम यौगिकों (Quaternary Ammonium Compound) को क्षार समूहों द्वारा सभी चार हाइड्रोजन परमाणुओं के प्रतिस्थापन के द्वारा प्राप्त अमोनियम लवण के टेट्रा-एल्काइल व्युत्पन्न के रूप में माना जा सकता है। इस प्रकार मिथाइल समूहों द्वारा अमोनियम क्लोराइड के हाइड्रोजन परमाणुओं के प्रतिस्थापन से टेट्रामिथाइल अमोनियम क्लोराइड, $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{Cl}^-$ प्राप्त होता है।

चतुर्थक अमोनियम यौगिकों में चार एल्काइल समूह समान या भिन्न हो सकते हैं। इन यौगिकों में से कुछ उद्योग में अपमार्जक और औषधीय यौगिकों के रूप में व्यापक अनुप्रयोग होते हैं।

टेट्रा-एल्काइलअमोनियम हैलाइड्स, $\text{R}_4\text{N}-\text{X}$ अमोनिया को एल्काइल हैलाइड की अधिकता के साथ गर्म करके प्राप्त किया जा सकता है।

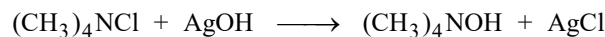


वैकल्पिक रूप से, उन्हें एल्काइल हैलाइड के साथ तृतीयक, द्वितीयक या प्राथमिक एमाइन्स को गर्म करके तैयार किया जा सकता है।

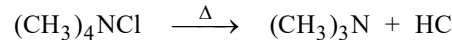


ईथाइलट्राईमिथाइलअमोनियम क्लोराइड

वे नम सिल्वर ऑक्साइड की तरह हल्के क्षार द्वारा हाइड्रोलाइज किए जाते हैं जिससे टेट्रा-एल्काइलमोनियम हाइड्रॉक्साइड का निर्माण होता है।



जब केवल गरम किया जाता है तो वे तृतीयक एमाइन्स और एल्काइल हैलाइड में विघटित हो जाते हैं।



यदि एक चतुर्थक अमोनियम हाइड्रॉक्साइड के एल्काइल समूहों में से एक हाइड्रोजन-परमाणु को कार्बन पर ले जाते हैं, तो ऐसे यौगिकों को गर्म करने पर तृतीयक एमाइन्स के साथ मिलकर एक एल्केन बनाता है।



इस संदर्भ में गठित एल्केन को कम से कम ओलेफिन प्रतिस्थापित किया जाता है जो कि निष्कासन (Elimination) के हॉफमैन नियम (Hofmann Rule) के अनुसार है।

उपयोग

टेट्रा-एल्काइलमोनियम हैलाइड्स में लंबी शृंखला एल्काइल अवशेष होते हैं उदाहरण के लिए धनायनित अपमार्जक या उलटा साबुन के रूप में जाना जाता है, साइटाइलट्रिमिथाइल मोनियम क्लोराइड $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$ । अन्य चतुर्थक अमोनियम लवण मांसपेशियों, तंत्रिकाओं आदि के विकास और शिथिलता को प्रोत्साहित करने के लिए दवाओं में उपयोग करते हैं। इनका उपयोग एंटीसेप्टिक्स और कीटाणुनाशक के रूप में भी किया जाता है। आजकल, वे प्रावस्था रूपांतरण उत्प्रेरक के रूप में प्रयोगशाला और उद्योग में व्यापक रूप में उपयोग किए जाते हैं।

प्रावस्था रूपांतरण उत्प्रेरक के रूप में एमाइन लवण

$\text{S}_{\text{N}}2$ न्यूक्लियोफिलिक या नाभिकस्नेही प्रतिस्थापन (Nucleophilic Substitution Reactions) अभिक्रियाओं में आदर्श विलायक हाइड्रोकार्बन की तरह बहुत कम ध्रुवीयता (Low Polarity) में से एक है। कार्बनिक अधःस्तर ऐसे विलायक में आसानी से घुल जाएगा लेकिन आयनिक अभिकर्मक न्यूक्लियोफाइल नहीं होगा, जबकि विलायक की भूमिका अभिकारक को एक साथ लाने के लिए है।

मान लिया जाये कि N-ब्यूटाइल साइनाइड के निर्माण के लिए N-ब्यूटाइल ब्रोमाइड और सोडियम साइनाइड के बीच एक अभिक्रिया होती है। यदि ब्यूटाइल ब्रोमाइड को पानी में कार्बनिक विलायक और सोडियम साइनाइड में लिया जाता है, तो दो विलयन अघुलनीय होते हैं और दो चरणों का गठन करते हैं। यहां तक कि अगर मिश्रण को लंबे समय तक गर्म किया जाता है, तो कोई अभिक्रिया नहीं होती है, क्योंकि दो अभिकारक अलग-अलग चरणों में होते हैं और होने वाली अभिक्रिया के लिए प्राथमिक स्थिति होती है, अर्थात्, अभिकारकों के बीच टकराव संभव नहीं है।

चार्ल्स एम. स्टार्क्स (Charles M. Starks) ने दिखाया कि यदि उपरोक्त अभिक्रिया मिश्रण में बेंजिलिट्रिएथाइलामोनियम क्लोराइड की तरह एक छोटी मात्रा में चतुर्थक अमोनियम लवण मिलाया जाता है, तो अभिकर्मक सायनाइड की उचित उत्पादन देने

टिप्पणी

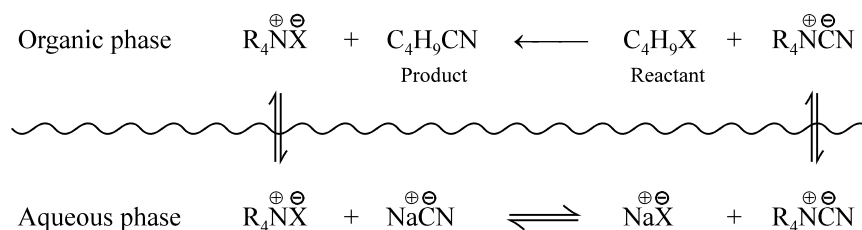
टिप्पणी

के लिए कमरे के तापमान पर भी अभिक्रिया बहुत तेजी से होती है, हालांकि ब्यूटाइल हैलाइड और सोडियम साइनाइड अभी भी दो अलग-अलग चरणों में है। यह प्रावस्था रूपांतरण उत्प्रेरक का एक उल्लेखनीय उदाहरण है जो **प्रावस्था रूपांतरण उत्प्रेरक (Phase Transfer Catalysis)** के माध्यम से होता है— बेंजिलट्रिएथाइलामोनियम क्लोराइड संभवतः निम्नलिखित यांत्रिक द्वारा होता है।

चतुर्थक अमोनियम लवण के एल्काइल समूह इसे वसारागी (Lipophilic) (कार्बनिक विलायक स्नेही) और कार्बनिक विलायक प्रावस्था में प्रवेश करने में सक्षम बनाते हैं। जब यह कार्बनिक विलायक प्रावस्था में प्रवेश करता है, तो यह अपने धनात्मक आवेशित के कारण अकेले नहीं जा सकता है और इलेक्ट्रो-उदासीनता (Electro-Neutrality) बनाए रखने के लिए आयनों को साथ लेना चाहिए। आयन किसी भी जलीय प्रावस्था में मौजूद हो सकता है उदाहरण के लिए, Cl^\ominus , OH^\ominus या CN^\ominus या जलीय प्रावस्था में साइनाइड आयनों की सांद्रता अधिक होती है और कार्बनिक विलायक प्रावस्था में प्रवेश करने के लिए सबसे अधिक संभावना वाले आयन होते हैं। साइनाइड आयनों को इस प्रकार कार्बनिक प्रावस्था में ले जाया जाता है। यहाँ तक कि कम सांद्रता में साइनाइड आयन ब्यूटाइल साइनाइड उत्पादन के लिए तेजी से प्रतिस्थापन के कारण बनते हैं। जब यह वापस आते हैं तब मुक्त हैलाइड आयन चतुर्थक अमोनियम लवण के साथ जलीय प्रावस्था में वापस ले जाते हैं।

एक अकार्बनिक आयन का स्थानांतरण, जैसे कि CN^\ominus या OH^\ominus एक प्रावस्था से (जलीय इस मामले में) दूसरे प्रावस्था में (इस संदर्भ में कार्बनिक) **प्रावस्था स्थानांतरण** कहा जाता है और चतुर्थक अमोनियम लवण एक **प्रावस्था हस्तांतरण उत्प्रेरक** के रूप में कार्य करता है, चूंकि उत्प्रेरक अमोनियम लवण के माध्यम से जलीय प्रावस्था से न्यूक्लियोफाइल को कार्बनिक प्रावस्था में स्थानांतरित करने के कारण उत्प्रेरक होता है, जो जलरागी के साथ-साथ वसारागी दोनों होता है। पूरी प्रक्रिया को योजनाबद्ध रूप से दिखाया जा सकता है,

दो अन्य कारक हैं जो इस तरह की अभिक्रियाओं में बहुत लाभकारी हैं। एक—नाभिकस्नेही कार्बनिक प्रावस्था (Nucleophilic Organic Phase) में लगभग समाप्त हो जाता है और दो—नाभिकस्नेही वस्तुतः भारी एल्केनील समूहों के कारण चतुर्थक अमोनियम लवण पर नाइट्रोजन धनात्मक आवेशित से परिरक्षित होता है। इस प्रकार आयन या नाभिकस्नेही पर क्रिया करने वाले दो मुख्य निष्क्रियकरण बल, यानी, विलयन और आयन युग्मन कर्षण को एल्काइल समूह के साथ-साथ प्रावस्था रूपांतरण उत्प्रेरक की वसारागी को नियंत्रित करके कम से कम किया जाता है।



टिप्पणी

पिछले कुछ वर्षों के दौरान प्रावस्था रूपांतरण उत्प्रेरक को और अधिक बहुमुखी बनाने के लिए कई विविधताओं को अपनाया गया है। इस प्रकार जलीय प्रावस्था को सोडियम साइनाइड जैसे ठोस पदार्थों द्वारा प्रतिस्थापित किया जा सकता है। यदि अधःस्तर एक तरल है, तो विलायक की कोई आवश्यकता नहीं है क्योंकि तब यह एक विलायक के रूप में भी कार्य कर सकता है। इसके अलावा प्रावस्था रूपांतरण उत्प्रेरक आयनिक होने की आवश्यकता नहीं है और प्रावस्था रूपांतरण उत्प्रेरक के रूप में क्राउन इथर का उपयोग किया गया है।

वर्तमान में लगभग सभी प्रकार की अभिक्रियाएँ—प्रतिस्थापन, योग, निष्कासन, अपचयन आदि प्रयोगशाला और उद्योग स्तर पर फेस ट्रान्सफर कटेलिस्ट (प्रावस्था रूपांतरण उत्प्रेरक) का उपयोग करके किया जा सकता है। ईथर, प्रतिस्थापन, एडीसन और पोलिमराइजेशन जैसी अभिक्रियाओं को अब उद्योग में नियमित रूप से प्रावस्था अंतरण उत्प्रेरक की मदद से मोनोमर, पॉलिमर, फार्मास्यूटिकल्स, डाई, फ्लेवर, सर्फैक्टेंट्स आदि का उत्पादन करने के लिए किया जाता है।

‘लाएगो और क्वारकर्स’ (Lygo and Coworkers) (1997) ने दिखाया है कि किराल चतुर्भुज अमोनियम का उपयोग प्रावस्था रूपांतरण उत्प्रेरक के रूप में अमोनियम लवण, $-\alpha$ अमीनो अम्ल एनोन के एपॉक्सीडेशन, ग्लाइसीन की एल्केलाइजेशन, और पॉलीपेप्टाइड्स के संश्लेषण आदि को पूरा करने के लिए संभव है।

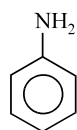
अपनी प्रगति जांचिए

- लिबरमैन की नाइट्रोसो अभिक्रिया क्या है?
- मानिच अभिक्रिया को परिभाषित करें।
- टेट्रा-एल्काइलअमोनियम हैलाइड्स का उपयोग बताएं।
- पद ‘प्रावस्था रूपांतरण’ को परिभाषित करें?

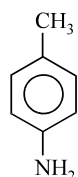
5.8 ऐरोमैटिक एमीन्स

ऐरोमैटिक एमीन्स यौगिक (Aromatic Amino Compound) दो प्रकार के हो सकते हैं, (i) जिनमें $-\text{NH}_2$ समूह नाभिक से जुड़ा होता है और (ii) जिनमें $-\text{NH}_2$ समूह पक्ष शृंखला के कार्बन परमाणु में शामिल होता है। दो प्रकार के उदाहरण हैं,

नाभिकीय प्रतिस्थापन:



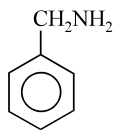
Aniline



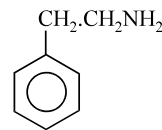
p-Toluidine

पक्ष शृंखला प्रतिस्थापन:

टिप्पणी



Benzylamine

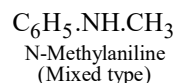
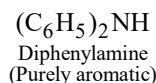


β-phenylethylamine

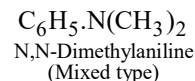
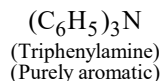
नाभिकीय प्रतिस्थापित (Nuclear Substituted) एमाइनो यौगिकों को **एराइलएमाइनों (Arylamines)** के रूप में भी जाना जाता है और पक्ष शृंखला में एमाइनो समूह को **एराइलएल्काइएमाइनों (Arylalkylamines)** के रूप में जाना जाता है। एराइलएल्कालएमीइनों का निर्माण और गुणों के तरीकों में एलिफैटिक एमाइनों (Aliphatic Amines) के समान होती हैं, लेकिन निर्माण और गुण दोनों के तरीकों से एराइलएमीनों, एलिफैटिक एमीन से काफी भिन्न होते हैं।

ऐरोमैटिक एमीन यौगिकों को **प्राथमिक, द्वितीयक और तृतीयक** में भी विभाजित किया जा सकता है। द्वितीयक और तृतीयक एमाइन विशुद्ध या मिश्रित एलिफैटिक ऐरोमैटिक प्रकार के हो सकते हैं, लेकिन यह ज्ञात नहीं है कि $Ar_4N^+X^-$ के प्रकार का विशुद्ध चतुर्थक यौगिक है।

द्वितीयक एमीन्स:



तृतीयक एमीन्स:

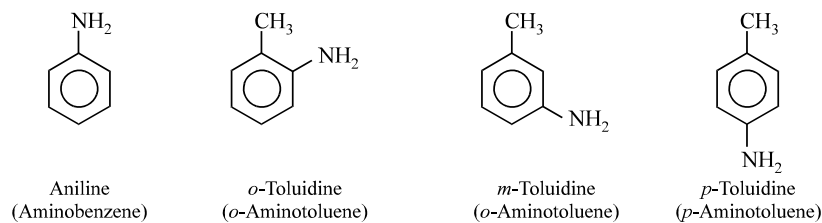


पक्ष शृंखला प्रतिस्थापित (Side Chain Substituted) एमीन भी उदाहरण के लिए **प्राथमिक** हो सकता है, $C_6H_5CH_2NH_2$ (बेंजिलेमाइन), **द्वितीयक** उदाहरण के लिए, $(C_6H_5CH_2)_2NH$ (Dibenzylamine) और **तृतीयक** उदाहरण के लिए, $(C_6H_5CH_2)_3N$ (Tribenzylamine)।

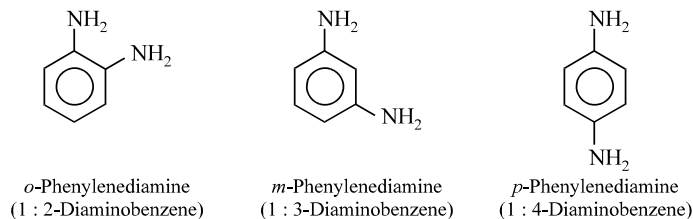
प्राथमिक एमीन यौगिक

वर्गीकरण— नाभिक से जुड़े एमाइनो समूहों की संख्या के अनुसार प्राथमिक एमाइनो यौगिकों को **मोनो, डाई, ट्राई** आदि के रूप में नामित किया गया है। उन्हें हाइड्रोकार्बन के रूप में भी माना जा सकता है जिसमें एमीन्स समूहों द्वारा एक या अधिक हाइड्रोजन परमाणुओं को प्रतिस्थापित किया जाता है। उदाहरण नीचे दिए गए हैं—

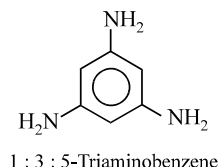
मोनोएमीन—



डाइएमीन—



ट्राइएमीन—

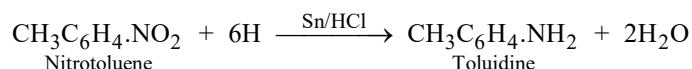
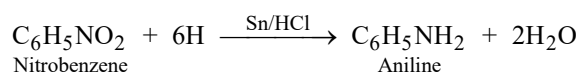


मोनो (प्राथमिक) एमीन :

बनाने की विधियाँ

1. नाइट्रो यौगिकों का अपचयन (**Reduction of Nitro Compound**)— यह सबसे महत्वपूर्ण अभिक्रिया है, न केवल एमीन के निर्माण के लिए, बल्कि कई ऐरोमैटिक यौगिकों के संश्लेषण के लिए भी। ऐरोमैटिक नाइट्रो यौगिकों का अपचयन रासायनिक, उत्प्रेरक और विद्युतअपघट्य रूप से किया जा सकता है।

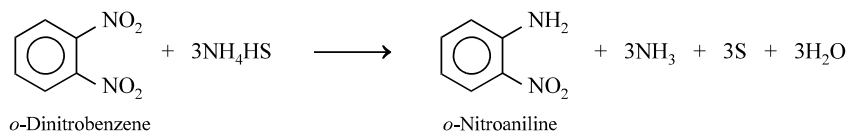
(i) **रासायनिक अपचयन**— टिन और हाइड्रोक्लोरिक और संयोजन का उपयोग करके रासायनिक अपचयन आमतौर पर प्राप्त की जाती है। हालांकि, अन्य संयोजन जैसे टाइटेनस क्लोराइड—हाइड्रोक्लोरिक अम्ल, आयरन—हाइड्रोक्लोरिक अम्ल, जिंक—एसिटिक अम्ल, एल्कोहॉल अमोनियम सल्फाइड, और एल्कोहॉल स्टैनस क्लोराइड का भी उपयोग किया जा सकता है।



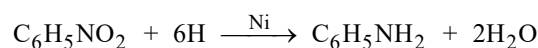
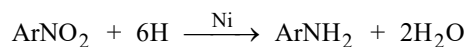
टिप्पणी

टिप्पणी

एक समय में केवल एक नाइट्रो समूह के अपचयन के लिए, पॉलीनाइट्रो यौगिकों में, सल्फाइड, क्षारीय घोलों में उपयोग किया जाता है। पॉलीनाइट्रो यौगिक को एल्कोहॉल अमोनिया और घोल में पारित हाइड्रोजन सल्फाइड को स्थगित कर दिया जाता है।

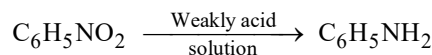


(ii) **उत्प्रेरक अपचयन (Catalytic Reduction)**— नाइट्रो यौगिकों के एल्कोहॉलिक विलयन (Alcoholic Solution), बारीकी से विभक्त निकेल, पैलेडियम या प्लेटिनम स्थगित के साथ विभाजित होते हैं और स्थगन में हाइड्रोजन को पारित करके अपचयन किया जाता है। रेनी निकेल (Raney Nickel) की उपस्थिति में हाइड्रोजन भी नाइट्रो यौगिकों को कुशलता से अपचयन करता है।

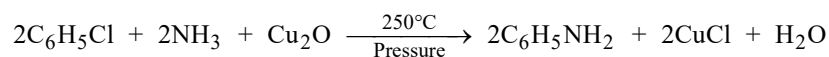


यह विधि नाइट्रो समूह के अलावा, कार्बन-कार्बन द्विबंध या अन्य आसानी से अतिरिक्त समूहों वाले यौगिकों के लिए उपयुक्त नहीं है।

(iii) **विद्युतअपघट्य अपचयन**— एमीनो यौगिकों के लिए ऐरोमैटिक यौगिकों के विद्युतअपघट्य अपचयन को एक उपयुक्त pH में लाया जा सकता है।

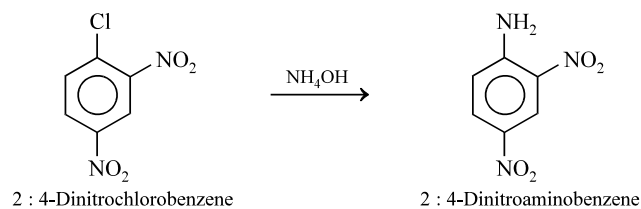


2. **हैलोजन यौगिकों के अमोनोलिसिस (Ammonolysis of Halogen Compounds)**— परमाणु हैलोजन को अमोनिया द्वारा आसानी से विस्थापित नहीं किया जाता है, लेकिन उच्च तापमान और दाब में अमोनिया उत्प्रेरक (Cu_2O) की उपस्थिति में अभिक्रिया करता है।

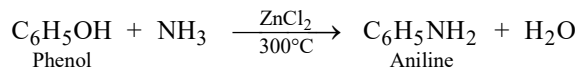


उत्पादन 80 से 90 प्रतिशत तक होता है।

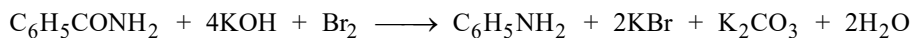
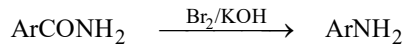
हालाँकि जब इलेक्ट्रॉन निकालने वाले समूह जैसे— $-\text{NO}_2$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{CN}$, आदि *o*- और *p*- में मौजूद होते हैं, तो जलीय अमोनिया के साथ अभिक्रिया भी होती है।



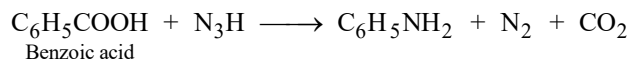
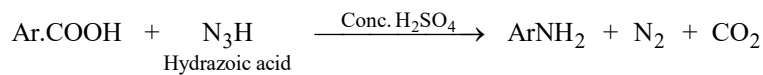
3. **फिनोल्स का अमोनोलिसिस (Ammonolysis of Phenols)**— जिंक क्लोराइड की उपस्थिति में फेनोल्स अमोनिया के साथ 300°C पर अभिक्रिया करता है।



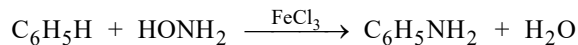
4. **हॉफमैन विधि (Hofmann's Method)**— जब ऐरोमैटिक अम्ल के एमाइड की क्रिया ब्रोमीन और क्षार के साथ किया जाता है, तो एमीन में एक कार्बन परमाणु युक्त एमीन कम होता है।



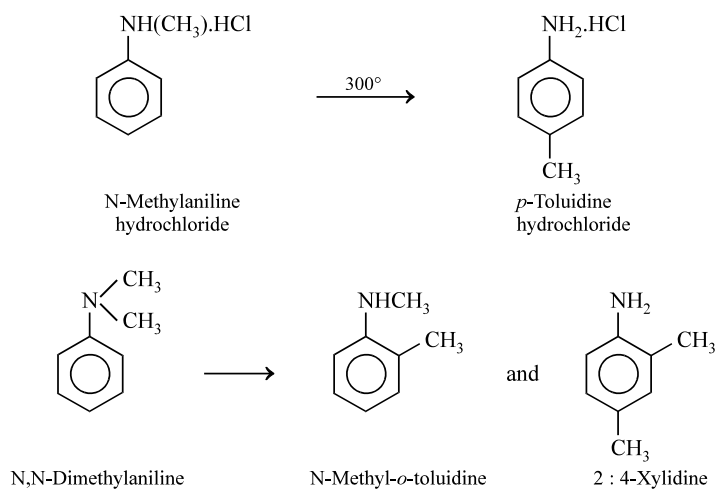
5. **शिम्ट की अभिक्रिया (Schmidt Reaction)**— जब सांद्र सल्फ्यूरिक अम्ल में एक ऐरोमैटिक कार्बोक्जिलिक अम्ल का घोल हाइड्रोजोजिक अम्ल (HN_3) के क्लोरोफॉर्म विलायक के साथ मिल जाता है, तो एक एमीन का उत्पादन होता है।



6. **हाइड्रोकार्बन के साथ हाइड्रोक्सिलएमाइन की अभिक्रिया (Reaction of Hydroxylamine with Hydrocarbons)**— हाइड्रोक्सिलामाइन मोनोएमाइन की उत्पादन के लिए FeCl_3 या AlCl_3 (उत्प्रेरक) की उपस्थिति में ऐरोमैटिक हाइड्रोकार्बन के साथ अभिक्रिया करता है।



7. **एल्काइलएनिलाइंस की समावयवता (ए.डब्ल्यू. हॉफमैन)**— जब एक मिश्रित द्वितीयक या तृतीयक एलिफैटिक-ऐरोमैटिक एमीन का हाइड्रोक्लोराइड एक बंद मात्रा (आयतन) में 300 डिग्री सेल्सियस तक गर्म होता है, तो एल्काइल समूह पक्ष शृंखला से नाभिक तक अपनी स्थिति बदलता है।



टिप्पणी

टिप्पणी

सामान्य भौतिक गुण

अधिकांश ऐरोमैटिक प्राथमिक मोनोएमाइन रंगहीन तरल पदार्थ या ठोस होते हैं, लेकिन वायु और प्रकाश के संपर्क में वायुमंडलीय ऑक्सीकरण के कारण वे भूरे हो जाते हैं।

वे पानी में विरल रूप से घुलनशील होते हैं, लेकिन आम कार्बनिक विलयन में घुल जाते हैं। वे भाप वाष्पशील होते हैं और इसलिए उन्हें भाप आसवन (Steam Distillation) द्वारा शुद्ध किया जा सकता है। वे विषैले होते हैं।

स्पेक्ट्रोस्कोपिक गुण

(i) **यूवी (UV) और दृश्य स्पेक्ट्रा (UV and Visible Spectra)**— सरल ऐरोमैटिक एमीन UV स्पेक्ट्रा में बेंजीन से समानता दिखाते हैं, हालांकि अवशोषण की अधिकता एक उच्च तरंगदैर्घ्य (बाथोक्रोमिक प्रभाव) में बदल जाती है। इस प्रकार एनिलिन 230 और 280 m μ माइक्रो मीटर में दो अवशोषण अधिकतम दिखाती है।

(ii) **IR स्पेक्ट्रा (IR Spectra)**— ऐरोमैटिक एमीन का N-H तनन बंध एलीफैटिक एमीन जैसे 3400-3500cm⁻¹ क्षेत्र में दिखाई देता है, लेकिन C-N तनन आवृत्ति (Stretching Frequency) को 1250-1350 cm⁻¹ क्षेत्र में दिखाया गया है। इसके अलावा, प्राथमिक एमीन 650-900 और 1550-1640 cm⁻¹ क्षेत्र में बंध देते हैं और 1500-1580 cm⁻¹ क्षेत्र में माध्यमिक होते हैं। एमाइन के अम्लीकरण पर उच्चतम नहीं देखी जाती हैं।

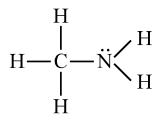
इन सबके अलावा, ऐरोमैटिक वलय के सामान्य अवशोषण बंध, जो प्रतिस्थापक स्थितियों को प्रकट करते हैं, भी देखे जाते हैं।

सामान्य रासायनिक गुण

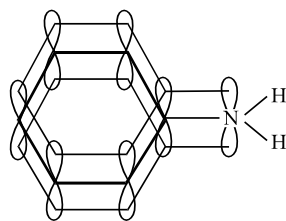
ऐरोमैटिक एमीनो यौगिक एमीनो समूह और नाभिक दोनों की अभिक्रिया दिखाते हैं।

1. क्षारीय लक्षण (Basic Character)— एलिफैटिक एमीन की तुलना में ऐरोमैटिक एमीन काफी दुर्बल क्षार हैं।

नाइट्रोजन में इलेक्ट्रॉनों की यह एकाकी युग्म की उपस्थिति के कारण ऐरोमैटिक एमीनों में क्षारकता उत्पन्न होती है। चूंकि इलेक्ट्रॉनों की यह एकाकी युग्म वलय के π इलेक्ट्रॉनों के साथ संयुग्मन में होती है, यह उनके साथ संपर्क में रहती है और उन्हें **अस्थानीकृत (De-Localized)** कर देती है। इसलिए, यह एक प्रोटॉन के साथ उपसहसंयोजक (Coordination) के लिए कम उपलब्ध है। एलिफैटिक एमीन्स के मामले में नाइट्रोजन में इलेक्ट्रॉनों की एकाकी युग्म **स्थानीयकृत (Localized)** होती है इसलिए प्रोटॉन के लिए आसानी से उपलब्ध है। परिणामस्वरूप, एलिफैटिक एमाइन की तुलना में ऐरोमैटिक एमीन कम क्षारीय होंगे।



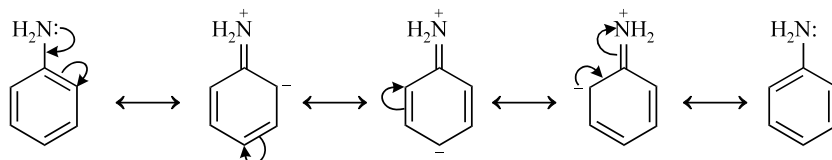
Methylamine



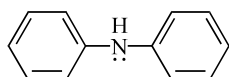
M.O. Picture of aniline (Shows delocalisation of lone pair of electrons of nitrogen with the ring)

टिप्पणी

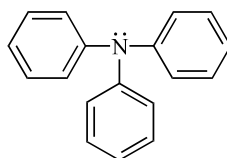
अनुनाद अवधारणा (Resonance Concept) के अनुसार ऐरोमैटिक एमीन में नाइट्रोजन के इलेक्ट्रॉनों की एकाकी युग्म, वलय के द्विबंधों (Double Bonds) के साथ है। अणु इसलिए, अनुनाद का एक संकर (Hybrid) है जो धनात्मक रूप से धनावेशित नाइट्रोजन वाले संरचनाओं का योगदान देता है। एमीनो समूह का यह + R प्रभाव इलेक्ट्रॉन युग्म को नाइट्रोजन में कम उपलब्ध कराता है। इसलिए प्रोटॉन के लिए ऐरोमैटिक एमीन की प्रवृत्ति में बाधा उत्पन्न होती है, जिसके परिणामस्वरूप उनके घटी हुई आधारभूत लक्षणों की तुलना में एलीफैटिक एमाइन की तुलना में होती है जहाँ ऐसा कोई कारक संचालित नहीं होता है।



द्वितीयक और तृतीयक ऐरोमैटिक एमीनो यौगिकों के मामले में, नाइट्रोजन पर इलेक्ट्रॉनों की एकाकी युग्म दो या तीन बेंजीन के वलयों की ओर अस्थानीकृत होती है, इसलिए वे अब भी एनिलिन की तुलना में दुर्बल क्षार होंगे। क्षार प्रबल का क्रम होगा : एनिलीन > डाइफेनिलएमाइन > ट्राइफेनिलएमाइन।

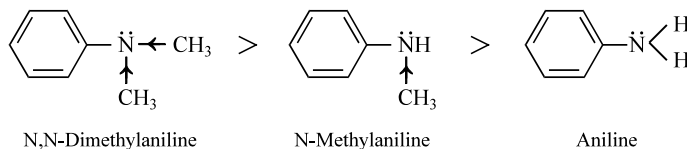


Diphenylamine



Triphenylamine

उदाहरण के लिए, नाइट्रोजन पर इलेक्ट्रॉन के प्रतिस्थापन की उपस्थिति, N-मिथाइलएनिलीन में मिथेन समूह मूल गुण को बढ़ाएगा और इसलिए, N-मिथाइलएनिलीन एनिलीन की तुलना में एक प्रबल क्षार होगा, लेकिन N, N-डाइमिथाइलएनिलीन की तुलना में दुर्बल होगा।



N,N-Dimethylaniline

N-Methylaniline

Aniline

फिर से वलय में एल्काइल और एल्कोक्सी (Alkyl and Alkoxy) जैसे इलेक्ट्रॉन को छोड़ने वाले समूहों की उपस्थिति *o*-या *p*-स्थिति में एमीनो समूह के संबंध में -NH₂ समूह

नाइट्रोजन के कार्बनिक यौगिक

के मूल चरित्र को बढ़ाने का एक ही प्रभाव होगा, लेकिन वर्तमान में $-\text{NO}_2$ जैसे इलेक्ट्रॉन को हटाने वाला समूह, o - में, p -स्थितियों का विपरीत प्रभाव होगा जिसे (तालिका 5.1) में देख सकते हैं।

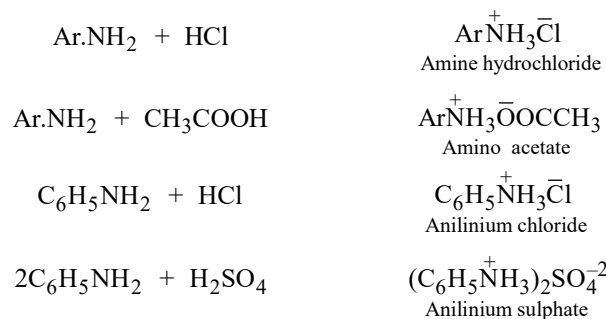
टिप्पणी

तालिका 5.1 कुछ अमीनों का क्षारीय स्थिरांक (25 डिग्री सेल्सियस पर)

नाम	संरचना	क्षारकता स्थिरांक (K_b)
मिथिलएमाइन	$\text{CH}_3\cdot\text{NH}_2$	5×10^{-4}
इथाइलएमाइन	$\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}_2$	0.6×10^{-4}
बेंजाइलएमाइन	$\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}_2$	2.3×10^{-5}
अमोनिया	NH_3	1.8×10^{-5}
N, N-डाइमिथाइलएनिलीन	$\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2$	1.1×10^{-9}
p -टॉल्युआइडाइन	$\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}_2$ (p)	12×10^{-10}
N-मिथाइलएनिलीन	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCH}_3$	7.1×10^{-10}
एनिलीन	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	4.6×10^{-10}
p -क्लोरोएनिलीन	$\text{Cl}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}_2$ (p)	1.5×10^{-10}
p -नाइट्रोएनिलीन	$\text{O}_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}_2$ (p)	0.1×10^{-13}
डाइफेनिलएमाइन	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$	7.6×10^{-14}

1. लवण का निर्माण—

(i) क्षार होने के कारण वे अम्ल के साथ लवण बनाते हैं,



यह H_2PtCl_6 के साथ लवण भी बनाता है जो आणविक भार निर्धारण में उपयोग किया जाता है।

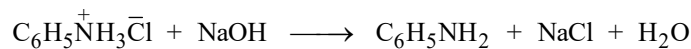
(ii) दुर्बल क्षार के होने के कारण जल से लवण, जलविहीन हो जाते हैं।



(iii) यह इस कारण से है कि ऐरोमैटिक एमीनो यौगिक जब भारी धातु के लवण के जलीय घोल में मिलाया जाता है तो उन्हें हाइड्रॉक्साइड के रूप में अवक्षेपित करता है।

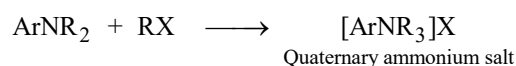
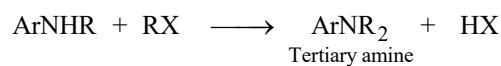
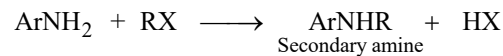


(iv) जब NaOH या KOH जैसे प्रबल क्षारों के साथ ये लवण, उपचारित किया जाता हैं, तो एमीन को छोड़ दिया जाता हैं।

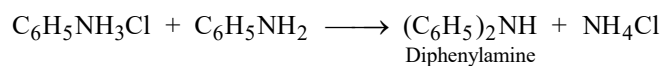


टिप्पणी

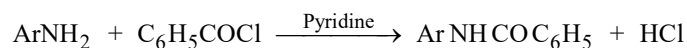
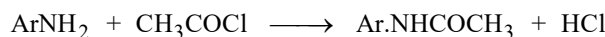
2. एल्काइल और एराइल हैलाइड्स के साथ अभिक्रिया— ऐरोमैटिक एमीनो यौगिक द्वितीयक, तृतीयक एमाइन, और चतुर्थक अमोनियम यौगिकों के उत्पादन के लिए एल्काइलेशन या एराइलेशन से होकर गुजरते हैं।



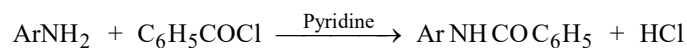
इस प्रकार मिथाइल आयोडाइड के साथ एनीलीन अभिक्रिया कर $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCH}_3$ (N-मिथाइलएनीलीन), $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2$ (N,N-डिमिथिलएनीलीन), और $[\text{C}_6\text{H}_5\text{N}^+(\text{CH}_3)_3] \Gamma^-$ (ट्राइमेथाइलफेनिलअमोनियम आयोडाइड) देता है।



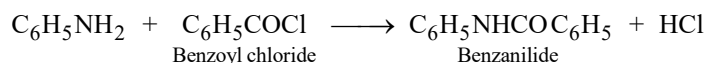
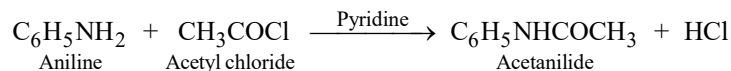
उदाहरण के लिए डाइफेनिलएमीन का उत्पादन दाब में 200 डिग्री सेल्सियस पर एनीलीन को गर्म करने और उसके हाइड्रोक्लोराइड को गर्म करने के कारण अधिक कठिन होता है।



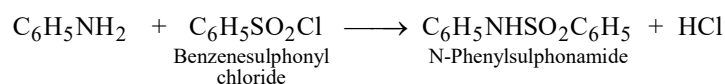
3. एसाइलेशन— एमीनो के एमीनो समूहों को अम्लीय क्लोराइड या अम्ल एनहाइड्राइड्स के साथ उपचारित किए जाने पर अम्लीकृत किया जाता है। अभिक्रियाओं को एक क्षार की उपस्थिति में किया जाता है जैसे कि पिरिडीन,



इन एराइल प्रतिस्थापित अम्ल एमाइडों को एनीलाइड्स कहा जाता है।



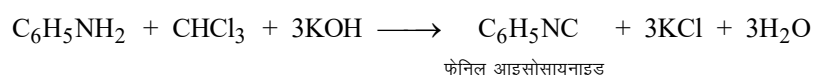
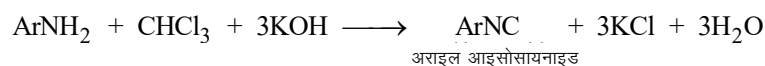
टोल्यूइन और बेंजेनेसुलोफोनील क्लोराइड भी इसी तरह की अभिक्रिया देते हैं।



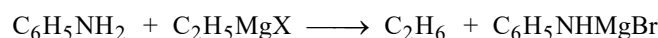
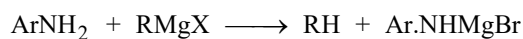
टिप्पणी

ऐरोमैटिक अम्ल क्लोराइड या सल्फोनील क्लोराइड के मामले में कार्बोसोडा विलयन की उपस्थिति में की जाने वाली यह अभिक्रिया **स्कॉटन-बाउमन अभिक्रिया (Schotten-Baumann Reaction)** के रूप में जानी जाती है। यह तकनीक एलिफैटिक अम्ल क्लोराइड के मामले में विफल हो जाती है क्योंकि जलीय क्षार में जल्दी से जलीयकरण हो जाते हैं।

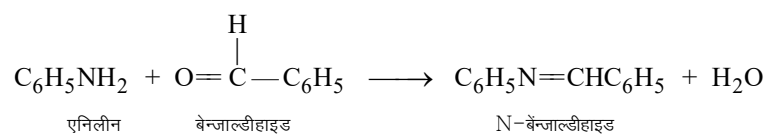
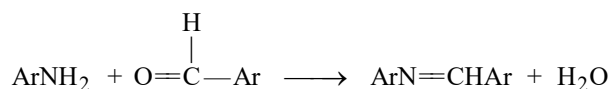
4. **कार्बिलएमीन अभिक्रिया**— जब क्लोरोफॉर्म और एल्कोहॉलिक कार्बोसोडा के साथ उपचारित किया जाता है, तो ऐरोमैटिक प्राथमिक अमिन आइसोसायनाइड (**कार्बिलएमीन**) की अप्रिय गंध उत्पन्न करते हैं।



5. **ग्रिगनार्ड अभिकर्मक के साथ कारक**— ऐरोमैटिक प्राथमिक अमीनों ग्रिगनार्ड अभिकर्मक के एल्किल रेडिकल के अनुसार हाइड्रोकार्बन उत्पन्न करने के लिए ग्रिगनार्ड अभिकर्मक के साथ अभिक्रिया करती है।

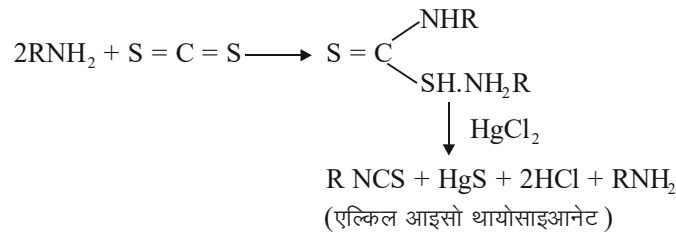


6. **एल्डिहाइड के साथ संघनन**— ऐरोमैटिक एमीन एल्डिहाइड उत्पन्न करने वाले यौगिकों के साथ संघटित होते हैं जिन्हें **शिफ क्षार (Schiff's Bases)** या **अनिल** कहते हैं।



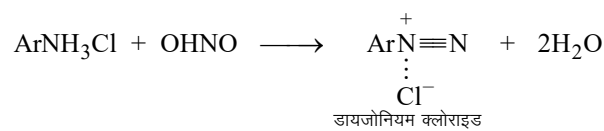
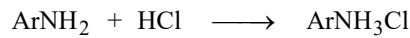
जब हाइड्रोलाइज्ड उत्पादन मुक्त एमाइन हो तो यह अभिक्रिया—NH₂ समूह की संरक्षण करने का एक साधन प्रदान करती है, उदाहरण के लिए, नाइट्रीकरण के दौरान। कमी होने पर शिफ के क्षारों पर माध्यमिक एमाइन देते हैं।

7. **कार्बन डाइसल्फाइड के साथ अभिक्रिया**— जब किसी प्राथमिक एमीन को कार्बन डाइसल्फाइड के साथ अभिक्रिया करके मरक्यूरिक क्लोराइड के साथ गर्म किया जाता है, तब एल्किल आइसो थायोसाइनेट बनता है।



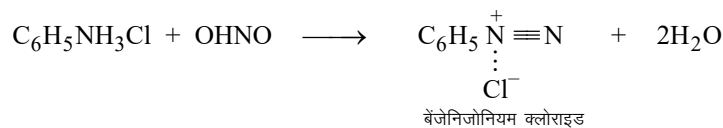
टिप्पणी

8. डायजोनाइजेशन : नाइट्रस अम्ल के साथ अभिक्रिया— ऐरोमैटिक प्राथमिक अमाइन्स डायजोनियम यौगिकों को देने के लिए 0°C पर एक मजबूत खनिज अम्ल की उपस्थिति में नाइट्रस अम्ल के साथ अभिक्रिया करते हैं।



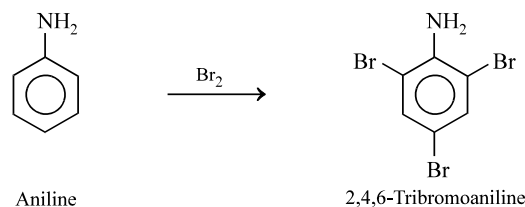
अभिक्रिया को डायजोटलाइजेशन (Diazotisation) के रूप में जाना जाता है ऐरोमैटिक प्राथमिक एमीन को एलीफैटिक एमीन से अलग करने के लिए इस अभिक्रिया का उपयोग किया जाता है। डायजोनियम लवण में क्षारीय-β नापथोल रंजक मिलता है।

हाइड्रोक्लोरिक अम्ल की उपस्थिति में, जब ऐनिलीन नाइट्रस एसिड के साथ 0 डिग्री सेल्सियस पर अभिक्रिया करता है तो बेंजीन डायजोनियम बनता है। यह बहुत प्रायोगिक महत्व का एक पदार्थ है।



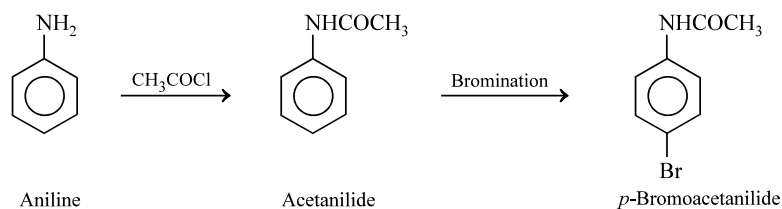
9. नाभिक के प्रतिस्थापन अभिक्रियाएं— एमीन समूह की उपस्थिति का नाभिक पर सक्रिय प्रभाव पड़ता है। जिसके परिणामस्वरूप ऑर्थो और पैरा स्थितियों में इलेक्ट्रॉन घनत्व बढ़ जाता है। इस प्रकार, ऐरोमैटिक एमाइन ऑर्थो और पैरा स्थितियों में विशिष्ट नाभिकस्नेही प्रतिस्थापन से गुजरते हैं।

- (i) हेलोजनीकरण— एमिनो समूह नाभिक को इस हद तक सक्रिय करता है कि इन दो ऑर्थो-ओ तथा एक पैरा-पी में स्थानापन्न स्थान लिया जाता है। इस प्रकार क्लोरीन और ब्रोमिन के साथ अभिक्रिया उदाहरण के लिए तृतीयक स्थानापन्न उत्पाद देती है, ब्रोमिन ऐनिलिन के साथ अभिक्रिया में 2,4,6-ट्रायब्रोमोऐनिलीन का निर्माण होता है।

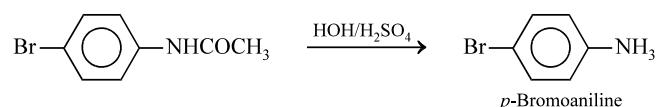


टिप्पणी

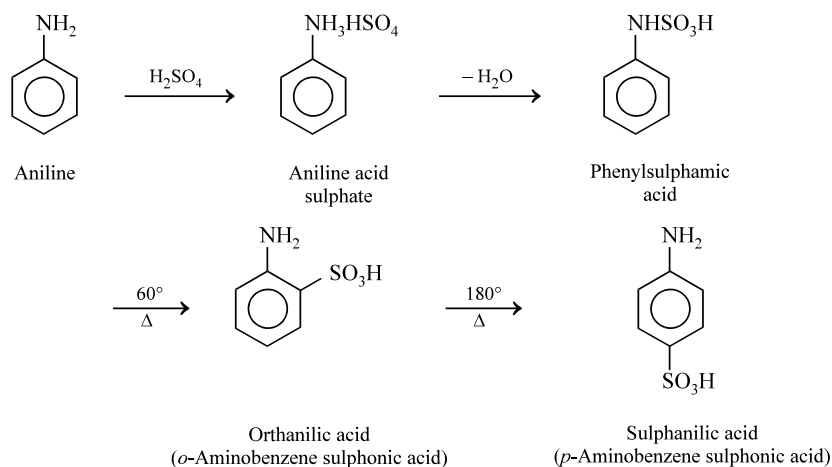
तथापि, यदि अमीनो समूह एसिटिलेटेड है तो —NHCOCH_3 का सक्रिय प्रभाव —NH_2 की तुलना में काफी कम है और उस स्थिति में केवल एक प्रतिस्थापन उत्पाद प्राप्त किया जाता है।



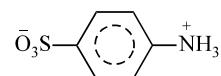
एमीनो यौगिक को जल अपघटन के द्वारा तनु सल्फ्यूरिक अम्ल के द्वारा उत्पन्न किया जा सकता है।



(ii) **सल्फोनेशन**— प्रतिस्थापन *आर्थो* और *पैर* पदों पर जगह लेता है लेकिन इस मामले में उत्पादों को प्राप्त करने के लिए पद्धति को संशोधित किया जाता है। उदाहरण के लिए, सल्फ्यूरिक अम्ल के समतुल्य मात्रा के साथ एनिलिन अम्ल सल्फेट को 180 डिग्री सेल्सियस पर गर्म किया जाता है जब कुछ समय के लिए *p*-अमीनोबेनजेनसल्फोनिक अम्ल (सल्फैलिक अम्ल) परिवर्तन की एक शृंखला के माध्यम से बनता है।



सल्फोनिक एसिड में एक Z आयन संरचना है,



(iii) **नाइट्रेशन**— जब नाइट्रिक अम्ल का नाइट्रेशन के लिए उपयोग किया जाता है तो एमाइन आक्सीकृत होते हैं जिसमें विभिन्न प्रकार के ऑक्सीकरण उत्पाद दिए जाते हैं। इस क्रिया को रोकने के लिए एमिनो समूह की एसिटाइलेशन द्वारा संरक्षित की जाती है और इस प्रकार प्राप्त एनीलाइड को नाइट्रेशन के अधीन होता है। इस प्रकार प्राप्त नाइट्रोनाइलाइड को

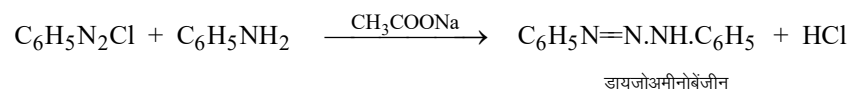
5.9 एजो युग्मन

टिप्पणी

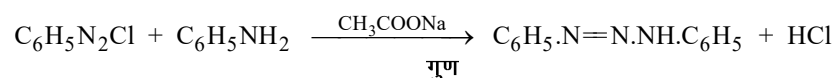
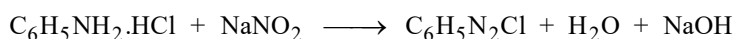
एक एजो युग्मन डायजोनियम यौगिक और एक अन्य ऐरोमैटिक यौगिक के बीच की कार्बनिक अभिक्रिया है जो एक एजो यौगिक उत्पन्न करता है। इस नाभिकस्नेही ऐरोमैटिक प्रतिस्थापन अभिक्रिया में, एरीलिडियाजोनियम धनायन नाभिकस्नेही है और सक्रिय एरीन एक नाभिकस्नेही है। प्राथमिक ऐरोमैटिक एमीनों को इसके डाइजोनियम लवण में परिवर्तित करने की प्रक्रिया को डायजोटाइजेशन कहा जाता है। डायजोनियम लवण महत्वपूर्ण कृत्रिम मध्यस्थ होते हैं जो एजो डाइज बनाने के लिए युग्मन क्रियाओं तथा नाभिकस्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रियाओं से क्रियाशील समूह बनाने में सम्मिलित होते हैं।

निर्माण

1. यह दुर्बल अम्लीय माध्यम में एनिलीन पर बेंजीनडायजोनियम क्लोराइड की क्रिया द्वारा प्राप्त किया जाता है, अधिमानतः सोडियम एसीटेट की उपस्थिति में।

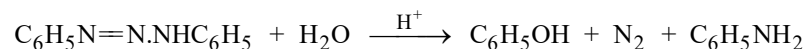


2. इसे डायजोटिजिंग एनिलिन हाइड्रोक्लोराइड विलयन के साथ सोडियम नाइट्राइट विलयन से तैयार किया जा सकता है जो आधे से अधिक एनिलीन की मात्रा के डायजोटाइज करने के लिए पर्याप्त होता है और उसके बाद सोडियम एसीटेट जोड़ता है। एनिलीन का आधा डाइजोनाइशियम क्लोराइड को डायजोनाइम क्लोराइड के साथ अभिक्रिया करता है।



डायजोमिनबेंजीन दो प्रकार के होते हैं—गोल्डन पीला प्रिज्म (गलनांक 98°C) और पीला प्रिज्म (m.p. 80°C)। यह पानी में अघुलनशील है लेकिन एल्कोहॉल और ईथर में घुलनशील है। यह प्रकृति में दुर्बल क्षारक है और अम्ल के साथ स्थिर लवण नहीं बनाती है। ताप विस्फोटित होता है। इसके महत्वपूर्ण रासायनिक अभिक्रियाएं नीचे दी गई हैं।

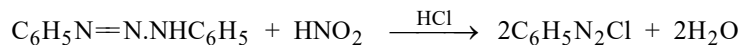
- (i) पानी या तनु अम्ल से उबलकर यह नाइट्रोजन को छोड़ने के साथ फिनोल और एनिलिन का निर्माण करती है।



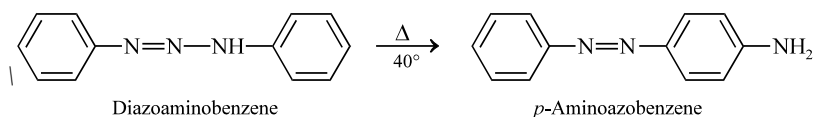
- (ii) जब उपचारित HBr से गर्म किया जाता है, तो यह ब्रोमोबेंजिन और एनिलिन बनाता है।



(iii) नाइट्रस अम्ल से उपचारित करने के बाद बेन्जेडिजोनियम लवण का निर्माण करता है।



(iv) डायनोएजामिनोबेंजिन जब एनिलिन हाइड्रोक्लोराइड के साथ गरम किया जाता है, तो *p*-एमिनोबेंजिन बनता है जो *m*-समूह के संबंध में *p*-स्थिति के डायजो समूह के स्थानांतरण के द्वारा।



इसे डायजोएमिनो-एमीनोएजो पुनर्व्यवस्था के रूप में जाना जाता है।

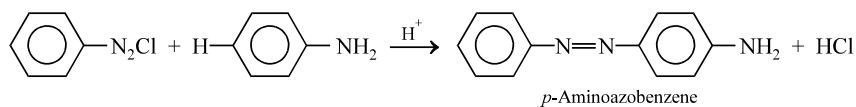
एमीनोएजोबेंजीन, एनिलीन पीला, $\text{C}_6\text{H}_5.\text{N}=\text{N}.\text{C}_6\text{H}_4.\text{NH}_2$

एमीनोएजोबेंजीन या एनिलीन पीला एक पीले रंग का एजो डाई और एक ऐरोमैटिक एमीन है। यह एजोबेंजीन का व्युत्पन्न है। इसमें एक नारंगी पाउडर की उपस्थिति है। एनिलीन पीली पहली एजो डाई थी। यह पहली बार 1861 में सी. मेने द्वारा निर्मित किया गया था। यह एनिलीन से निर्मित होता है।

एनिलीन पीली का प्रयोग माइक्रोस्कोपी (Microscopy) में महत्वपूर्ण मार्जन के लिए, पीले रंग के लिए पाइरोटेक्निक्स में, पीले रंजक और इंकजेट प्रिंटर के स्याही सहित स्याही के लिए किया जाता है। इसका उपयोग कीटनाशकों, रोगन या लाख लगाने (लाकरों), चमकाने (वार्निश), मोम लगाने (वैक्स), तेल के दागों और स्टायरीन राल में भी किया जाता है। यह अन्य रंजक के संश्लेषण के भी मध्य भाग में आता है, जैसे क्राइसोआईडाइन, अनुप्रमाणित रेखा, ठोस पीला और अम्ल पीला।

निर्माण

1. यह तब बनता है जब ऊपर दिए गए अनुसार डाइएजोएमीनोबेंजीन को थोड़ी मात्रा में एनिलीन हाइड्रोक्लोराइड के साथ 40°C पर गर्म किया जाता है।
2. यह काफी अम्लीय माध्यम में एनिलीन के साथ बेंजेडिजोनियम क्लोराइड के युग्मन द्वारा भी प्राप्त किया जा सकता है।

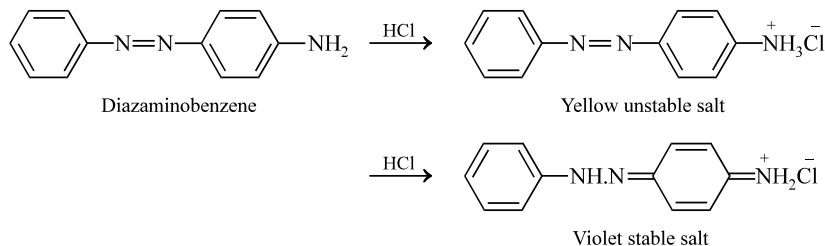


गुण

यह चमकदार नारंगी-पीली प्लेटों के रूप में मौजूद है, m.p. 126°C। यह पानी में अधुलनशील है और अम्ल के साथ लवण की दो शृंखला बनाता है।

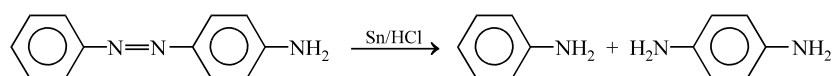
टिप्पणी

नाइट्रोजन के कार्बनिक यौगिक



टिप्पणी

कमी होने पर *p*-एमीनोजोबेंजीन को ऐनिलीन और *p*-फीनिलीनडाईएमाइन में बदल दिया जाता है। टाइटेनिक क्लोराइड के साथ कमी मात्रात्मक है।



MnO_2 और H_2SO_4 के साथ ऑक्सीकरण होने पर *p*-बेंजोक्विनोन बनता है।

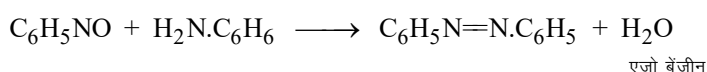
यह सबसे सरल क्षारक एजो रंजक है और इसका उपयोग उपयोगी बीस-एजो रंजक की तैयारी के लिए किया जाता है।

एमीनोजोबेंजीन, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$

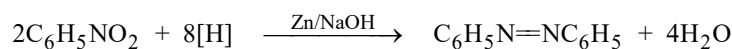
एजोबेंजीन (Azobenzene) एक रासायनिक यौगिक है जो $\text{N}=\text{N}$ द्विबंध द्वारा जुड़े दो फिनाइल के वलयों से बना है। यह एराइल ऐजो यौगिक का सबसे सरल उदाहरण है। 'एजोबेंजीन' या 'एजो' शब्द का प्रयोग अक्सर समान यौगिकों की एक विस्तृत श्रेणी को संदर्भित करने के लिए किया जाता है। इन एजो यौगिकों को डायजीन (डायमाइड) के व्युत्पन्न के रूप में माना जाता है, और कभी-कभी इन्हें 'डायजेन्स' (Diazenes) के रूप में संदर्भित किया जाता है। डायजेन्स प्रकाश को दृढ़ता से अवशोषित करते हैं और सामान्य रंजक होते हैं। यह सबसे सरल एजो यौगिक है।

निर्माण

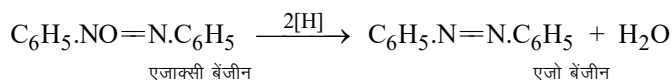
1. यह नाइट्रोसोबेंजीन और ऐनिलीन की अंतः क्रिया से बन सकता है।



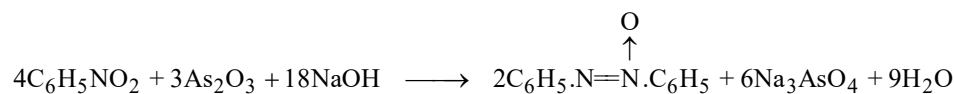
2. यह क्षारीय माध्यम में नाइट्रोबेंजीन की प्रत्यक्ष अपचयन से भी तैयार हो सकता है। उपयोग किए जाने वाले अभिकर्मकों में सोडियम अमलगम या क्षारीय सोडियम स्टेनाइट या जिंक और मेथनॉलिक सोडियम हाइड्रॉक्साइड या LiAlH_4 हैं।



3. यह लोहे के बुरादे के साथ गर्म एजोक्सीबेंजीन की अपचयन से भी तैयार किया जाता है।

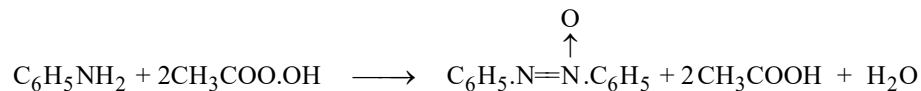


नाइट्रोजन के कार्बनिक
यौगिक



टिप्पणी

2. यह तब बनता है जब एनिलीन को पेराएसिटिक अम्ल के साथ ऑक्सीकृत किया जाता है।

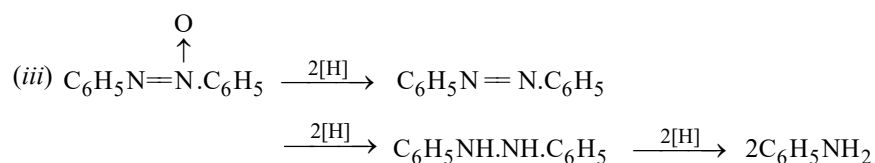
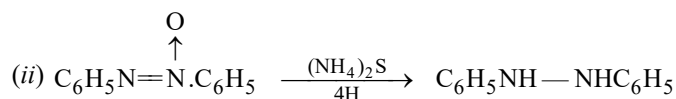
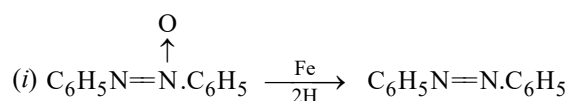


3. इसे हाइड्रोजन पेरोक्साइड के साथ एजोबेंजीन के ऑक्सीकरण से भी प्राप्त किया जा सकता है।

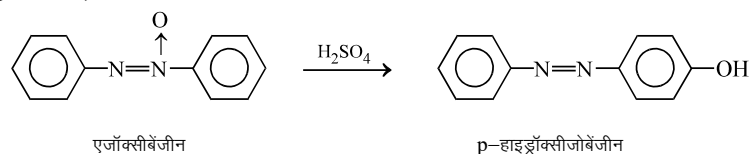
गुण

यह एक पीले क्रिस्टलीय ठोस, गलनांक 36°C जल में अघुलनशील किंतु ऐलकोहल और ईथर जैसे कार्बनिक विलायक में घुलनशील है। एजोबेंजीन की तरह यह भी ज्यामितीय समावयवता प्रदर्शित करता है; सामान्य अजक्सीबेन्जीन, जो *ट्रांस*-समावयवी होते हैं।

लोहे के बुरादे की अपचयन करने पर यह एजोबेंजीन बनता है लेकिन अमोनियम सल्फाइड के साथ अपचयन होने पर यह हाइड्रोजोबेंजिन देता है। धातु और अम्ल की उत्पादन में एनिलीन के साथ अपचयन होती है।



एजोक्सीबेंजीन जब सांद्र सल्फ्यूरिक अम्ल के साथ गर्म होता है तो हाइड्रॉक्सीजोबेंजीन को पुनर्व्यवस्थित करता है। इसे **वलाच की पुनर्व्यवस्था** (Wallach rearrangement) कहा जाता है।



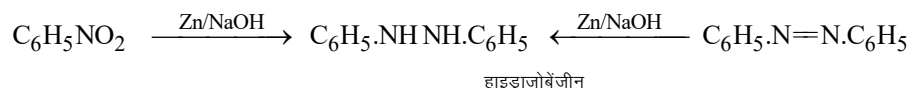
हाइड्रोजोबेंजीन, sym- डाइफेनाइलहाइड्राजीन, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$

हाइड्रोजोबेंजीन (1,2- डाइफेनाइलहाइड्राजीन) एक ऐरोमैटिक कार्बनिक यौगिक है जिसमें नाइट्रोजन परमाणुओं के माध्यम से जुड़े दो एनिलीन समूह होते हैं। यह एक

महत्वपूर्ण औद्योगिक रसायन है जिसका प्रयोग रंजक, औषधि निर्माण संबंधी और हाइड्रोजन पेरोक्साइड के निर्माण में किया जाता है।

तैयारी

इसे जिंक धूल और जलीय सोडियम हाइड्रॉक्साइड के साथ नाइट्रोबेंजीन या एजोबेंजीन की अपचयन से प्राप्त किया जाता है।



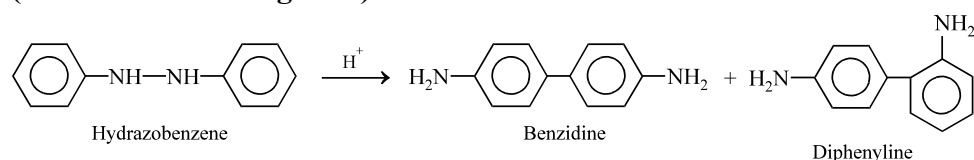
विकल्प के तौर पर इसे एजाक्सीबेंजीन के विद्युतअपघट्य अपचयन द्वारा प्राप्त किया जा सकता है।

गुण

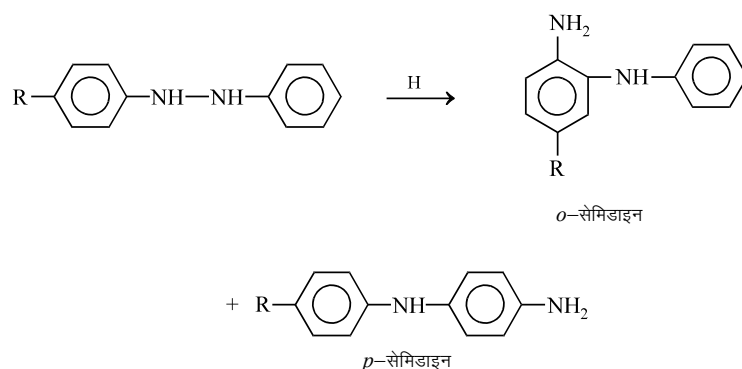
यह एक रंगहीन रवादार ठोस गलनांक 126 डिग्री सेल्सियस है, जो पानी में अधुलनशील है। यह वायुमंडलीय ऑक्सीकरण के प्रति संवेदनशील होता है, इसलिए यह ऑक्सीजन से होता है और इस कारण हवा के संपर्क में आने पर नारंगी बन जाता है।

अन्य ऑक्सीकरण कारक भी इसे एजोबेंजीन में बदल देते हैं जबकि तीव्र घटने वाले पदार्थ इसे एनिलीन में बदल देते हैं। जब इसे अकेले गर्म किया जाता है तो ये एजोबेंजीन और एनिलीन का रूप ले लेता है।

संभवतया हाइड्राजोबेंजीन की सबसे महत्वपूर्ण अभिक्रिया यह है कि जब हाइड्रोक्लोरिक अम्ल जैसे अम्लों से गर्म किया जाता है तो यह बेंजाइडिन (4,4'-डायमिनोडाइफेनिल) के लिए पुनर्व्यवस्थित हो जाती है। इसे **बेंजाइडिन पुनर्विन्यास (Benzidine Rearrangment)** कहते हैं।



कुछ मात्रा में डाइफेनिलाइन (2,4'-डायामिनोडाइफेनाइल) भी एक उत्पाद के रूप में बनती है। यदि हाइड्राजोबेंजीन में एक वलय के *p*-स्थिति पर जुड़ जाता है, तो उत्पाद *o*- या *p*-सेमिडाइन है और पुनर्व्यवस्था को **सेमिडाइन पुनर्व्यवस्था (Semidine Rearrangment)** कहा जाता है।



टिप्पणी

चूँकि बेंजीडीन कांगो लाल जैसे वाणिज्यिक एजो रंजक के निर्माण के लिए एक मूल्यवान प्रारंभिक सामग्री है, इसलिए उपर्युक्त बेंजीडाइन परिवर्तन अत्यधिक तकनीकी महत्व का है।

टिप्पणी

हाइड्राजीन व्युत्पन्न

हाइड्रेंजाइन (Hydrazines) एक कार्बनिक समूह द्वारा हाइड्रेंजीन में एक या एक से अधिक हाइड्रोजन परमाणुओं को प्रतिस्थापित करके व्युत्पन्न कार्बनिक पदार्थों के एक वर्ग को संदर्भित करता है। हाइड्रेंजाइन कई कार्बनिक संश्लेषणों का हिस्सा हैं, जो अक्सर औषधि निर्माण संबंधी में व्यावहारिक महत्व के साथ-साथ कपड़ा रंजक और फोटोग्राफी में भी होते हैं।

हाइड्रेंजीन का उपयोग वोल्फ-किशनर अपचयन (Woff-Kishner Reduction) में किया जाता है, एक अभिक्रिया जो कि कीटोन के कार्बोनिल समूह को एक हाइड्राजोन मध्यवर्ती के माध्यम से एक मिथाइलएनिलीन ब्रिज (या मिथाइल समूह में एक एल्डिहाइड) में रूपान्तरित कर देता है। हाइड्रेंजीन व्युत्पन्न से अत्यधिक स्थिर डायनाइट्रोजन का उत्पादन अभिक्रिया को चलाने में मदद करता है। अच्छे नाभिक होने के कारण, N_2H_4 सल्फोनाइल हैलाइड्स और एसाइल हैलाइड्स पर जुड़ जाते हैं। टॉसिहाइड्राजीन में कार्बोनिल्स के साथ अभिकृत करने पर हाइड्राजोन का निर्माण होता है। हाइड्राजीन का प्रयोग *N*-एल्काइलेटेड फथैलिमाइड व्युत्पन्न को साफ करने में किया जाता है। इस विखंडन अभिक्रिया से गैब्रिएल संश्लेषण में एमाइन अग्रगामी के रूप में फथालिमाइड ऋणायन का उपयोग किया जा सकता है।

सबसे महत्वपूर्ण प्रतिस्थापन वाले हाइड्राजीन फीनिलहाइड्राजीन और 2,4 डाइनिट्रोफेनिलहाइड्राजीन हैं।

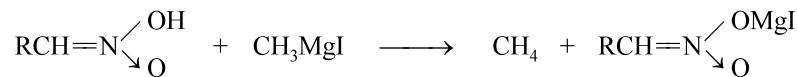
अपनी प्रगति जांचिए

9. हाइड्रोकार्बन के साथ हाइड्रोक्सीमाइन की अभिक्रिया से मोनोएमाइन कैसे निर्माण होता है?
10. डायजोएमिनो-एमीनोएजो पुनर्व्यवस्था क्या है?
11. सेमीडाइन पुनर्व्यवस्था पद को परिभाषित कीजिये।

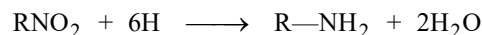
5.10 'अपनी प्रगति जांचिए' प्रश्नों के उत्तर

1. नाइट्रोएल्केन रंगहीन, खुशबूदार तरल पदार्थ होते हैं। वे पानी में घुलनशील होते हैं, लेकिन कार्बनिक जैविक विलयक में आसानी से घुलनशील होते हैं। उनके क्वथनांक समावयक क्षारीय नाइट्राइट्स की तुलना में बहुत अधिक हैं। वे कमरे के तापमान पर अपघटन के बिना आसवन करते हैं। इनके क्वथनांक बिंदु (इसकी सीमा 100–200° C है) आणविक भार में वृद्धि के साथ बढ़ते हैं, लेकिन ऐसे में जल की घुलनशीलता कम हो जाती है। उनकी विशिष्ट गुरुत्व लगभग 1.4 है। ध्रुवीय होने के नाते, नाइट्रोएल्केन ध्रुवीय और आयनिक यौगिकों के लिए अच्छे विलायक हैं।

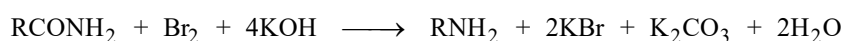
2. नाइट्रोएल्केन का Aci-रूप निम्नलिखित तरीके से ग्रिगनार्ड के अभिकर्मक के साथ अभिक्रिया करता है।



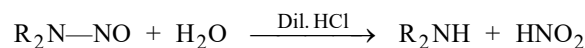
3. इसमें अपचयन टिन और हाइड्रोक्लोरिक अम्ल या लिथियम एल्यूमीनियम हाइड्राइड द्वारा लाया जाता है।



4. यह प्राथमिक एमाइन के निर्माण के लिए एक बहुत ही सुविधाजनक तरीका है। जब छह कार्बन परमाणुओं वाले अम्लएमाइड को ब्रोमीन और कास्टिक पोटैश के साथ अभिक्रिया किया जाता है, तो एक कार्बन परमाणु के साथ प्राथमिक एमाइन कम बनते हैं।



5. नाइट्रोसामाइन पीले प्राकृतिक तेल हैं। जब फिनोल के एक क्रिस्टल और सांद्र सल्फ्यूरिक अम्लकी कुछ बूंदों के साथ गर्म किया जाता है, तो परिणामस्वरूप अभिक्रिया एक तीव्र नीला रंग देता है, जब यह क्षारीय होता है। इसे लिबरमैन की नाइट्रोसो अभिक्रिया के रूप में जाना जाता है और इसका उपयोग द्वितीयक एमाइन के परीक्षण के रूप में किया जा सकता है। तनु हाइड्रोक्लोरिक अम्ल के साथ नाइट्रोसोमाइन को गर्म करके, द्वितीयक अमाइन को पुनः प्राप्त किया जा सकता है।



6. प्राथमिक या द्वितीयक एमाइन्स (अधिमानतः हाइड्रोक्लोराइड्स के रूप में) औपचारिक फॉर्मिलहाइड और कम से कम एक सक्रिय हाइड्रोजन परमाणु (एक समान कार्बोनिल यौगिकों या नाइट्रो यौगिकों, आदि) के साथ मिलकर इसके स्थान पर सक्रिय हाइड्रोजन को प्रतिस्थापित करने के लिए इस अभिक्रिया करते हैं उसे मानिच अभिक्रिया कहते हैं जो कई महत्वपूर्ण यौगिक बनाने में उपयोगी होती है।

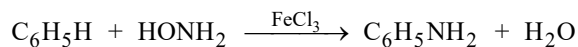
7. टेट्रा-एल्किलअमोनियम हैलाइड्स पर लंबे शृंखला एल्काइल धनायनिक अपमार्जक या साबुन उदाहरण के लिए, क्लोराइड $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$ के रूप में जाना जाता है। अन्य चतुर्थक अमोनियम लवण मांसपेशियों, तंत्रिकाओं आदि के विकास और विश्राम को प्रोत्साहित करने के लिए दवाओं में उपयोग पाते हैं। उनका उपयोग रोगाणुनाशक के रूप में भी किया जाता है। आजकल इन का प्रयोगशाला और उद्योग में प्रावस्था ट्रांसफर उत्प्रेरक के रूप में व्यापक उपयोग हो रहा है।

8. एक अकार्बनिक आयन का स्थानान्तरण, जैसे $\overset{\ominus}{\text{C}}\text{N}$ या $\overset{\ominus}{\text{O}}\text{H}$ एक प्रावस्था से (इस मामले में जलीय) दूसरे प्रावस्था (इस मामले में कार्बनिक) को प्रावस्था स्थानान्तरण कहा जाता है और चतुर्थक अमोनियम लवण प्रावस्था अंतरण उत्प्रेरक के रूप में कार्य करता है।

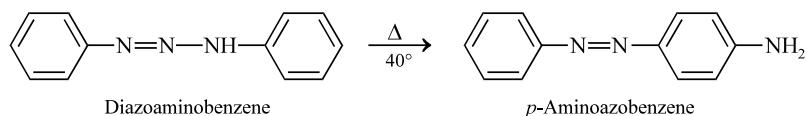
टिप्पणी

टिप्पणी

9. हाइड्रॉक्सिआमाइन उत्पन्न करने के लिए FeCl_3 या AlCl_3 (उत्प्रेरक) की उपस्थिति में ऐरोमैटिक हाइड्रोकार्बन के साथ अभिक्रिया करता है ताकि मोनोआमाइन का निर्माण हो सके।



10. डाइएजोएमीनोबेंजीन जब एनिलीन हाइड्रोक्लोराइड के साथ गरम किया जाता है, तो *p*-एमीनोबेंजीन बनाने के लिए, एमिनो समूह के संबंध में *p*-स्थिति के डाइएजो समूह के स्थानान्तरण के द्वारा किया जाता है।



इसे डाइएजोएमाइन-एमिनोएजो पुनर्व्यवस्था के नाम से जाना जाता है।

11. यदि हाइड्रोजोबेंजीन में एक वलय के *p*-स्थिति पर अधिकृत कर लिया जाता है, तो उत्पाद *o*-या *p*-सेमिडाइन है और पुनर्व्यवस्था को सेमिडाइन पुनर्व्यवस्था कहा जाता है।

5.11 सारांश

- नाइट्रो एल्काइन को मूल हाइड्रोकार्बन के नाम पर 'नाइट्रो' के नाम से नामित किया गया है।
- शृंखला तथा स्थिति के अतिरिक्त, समावयवता नाइट्रोनाइट्रॉकेन एल्किल नाइट्राइट के साथ कार्यात्मक समरूपता प्रदर्शित करते हैं।
- हेक्सेन और उच्च पैराफिन को नाइट्रिक अम्ल या नाइट्रोजन के ऑक्साइड के साथ आसानी से नाइट्रेट किया जा सकता है।
- नाइट्रएल्केन्स सोडियम नाइट्राइट के जलीय घोल को हैलोजेनिक अम्ल के साथ उबालकर तैयार किया जा सकता है।
- आयरन और हाइड्रोक्लोरिक अम्ल या रेनी निकेल का उपयोग करके उत्प्रेरक हाइड्रोजनीकरण द्वारा नाइट्रएल्केन्स को इसी प्राथमिक अमाइन में अपचयन किया जाता है।
- प्राथमिक और द्वितीयक नाइट्रोलकलेन दुर्बल रूप से अम्लीय होते हैं (नाइट्रोमेथेन के लिए $K_a 6 \times 10^{-11}$ और नाइट्रोएथेन के लिए यह 3.5×10^{-9} है), लेकिन तृतीयक नाइट्राएल्केन उदासीन हैं।
- नाइट्राएल्केन नाइट्रस अम्ल के साथ अभिक्रिया के कारण भिन्न-भिन्न उत्पाद बनाते हैं जो चाहे प्राथमिक अथवा द्वितीयक नाइट्रो यौगिक हो।
- एमीन्स को अमोनिया के व्युत्पन्न के रूप में माना जा सकता है, जिसमें एक या अधिक हाइड्रोजन परमाणुओं को एल्काइल समूहों द्वारा प्रतिस्थापित किया गया है।

टिप्पणी

- जब अमोनिया का एक जलीय या एल्कोहॉल घोल एक बंद नली में 100 डिग्री सेल्सियस पर एक एल्कल हैलाइड के साथ गर्म किया जाता है, तो तीनों प्रकार के एमाइन के साथ-साथ चतुर्थक अमोनियम लवण बनता है। इस अभिक्रिया को अमोनोलिसिस के रूप में जाना जाता है।
- थेलामाइड को कार्बिक पोटैश के साथ अभिक्रिया द्वारा पहले पोटेशियम थेलामाइड में परिवर्तित किया जाता है। पोटेशियम थेलामाइड, जब एल्काइल हैलाइड के साथ गरम करके N-एल्केल्थालिमाइड दिया जाता है, जो दाब के तहत प्राथमिक प्रतिषत में 20 प्रतिशत हाइड्रोक्लोरिक एसिड के साथ हाइड्रोलिसिस पर होता है।
- कार्बोक्जिलिक अम्ल से प्राप्त अम्ल एजाइड, जब बेंजीन या क्लोरोफॉर्म के साथ उबला हुआ आइसोसाइनेट बनता है।
- प्राथमिक, द्वितीयक और तृतीयक एमाइन्स का मिश्रण डायथाइल ऑक्सालेट के साथ अभिक्रिया करता है, जब प्राथमिक एमाइन टोस ऑक्सीमाइड बनाता है, तब द्वितीयक एक तरल-ऑक्सीम एस्टर, और तृतीयक एमाइन शेष नहीं रहता है।
- प्राथमिक एमाइन से एल्केलेबेनजेनसल्फेनमाइड बनता है, जो कार्बिक पोटैश में घुलकर पोटैशियम लवण बनाता है, जबकि द्वितीयक एमाइन में डायलिक्युलसफोनामाइड बनता है, जो कार्बिक पोटैश में नहीं घुलता है। तृतीयक एमाइन बेंजेनसल्फोनिल क्लोराइड (हिन्सबर्ग के अभिकर्मक) के साथ अभिक्रिया नहीं करता है।
- एमीन का क्षारीय चरित्र (क्षारीय लक्षण) नाइट्रोजन परमाणु पर अविभक्त इलेक्ट्रॉन युग्म की उपस्थिति के कारण है, जो प्रोटॉन को स्वीकार करता है। एल्कल समूहों के धनात्मक प्रेरक प्रभाव (+1) के कारण नाइट्रोजन परमाणु में इलेक्ट्रॉन घनत्व बढ़ जाता है और अनियोजित इलेक्ट्रॉन युग्म को प्रोटॉन के लिए अधिक उपलब्ध बनाता है।
- एमाइन युरिक और प्लैटिनिक क्लोराइड के साथ अभिक्रिया करते हैं और डबल लवण बनाते हैं।
- सभी एमाइन एल्कल हैलाइड्स के साथ अभिक्रिया करते हैं और अंतिम उत्पाद के रूप में चतुर्थक अमोनियम लवण बनाते हैं।
- यदि एक चतुर्थक अमोनियम हाइड्रॉक्साइड के एल्काइल समूहों में से एक बी-कार्बन पर हाइड्रोजन परमाणु ले जाता है, तो ऐसे यौगिकों को गर्म करने पर तृतीयक एमाइन के साथ मिलकर एक एल्केन का निर्माण होता है।
- ऐरोमैटिक एमीनो यौगिकों को प्राथमिक, द्वितीयक और तृतीयक में भी विभाजित किया जा सकता है। द्वितीयक और तृतीयक एमाइन्स विशुद्ध या मिश्रित एलिफैटिक-ऐरोमैटिक प्रकार के हो सकते हैं परंतु यह ज्ञात नहीं है कि $Ar_4N^+X^-$ के प्रकार का विशुद्ध चतुर्थक यौगिक है।
- परमाणु हैलोजन को आसानी से अमोनिया द्वारा विस्थापित नहीं किया जाता है लेकिन उच्च तापमान और दाब में अमोनिया उत्प्रेरक (Cu_2O) की उपस्थिति में अभिक्रिया किया जा सकता है।

टिप्पणी

- सरल ऐरोमैटिक एमाइन्स UV स्पेक्ट्रा में बेंजीन के साथ समानता दिखाते हैं, हालांकि अवशोषण का अधिकतम एक उच्च तरंगदैर्घ्य (वर्णक्रमिक प्रभाव) में परिवर्तित होता है। इस प्रकार एनिलिन से दो अवशोषण उच्चतम 230 और 280 m μ दर्शाता है।
- एलीफैटिक एमाइन की तुलना में ऐरोमैटिक एमाइन काफी कमजोर क्षार हैं।
- जब वे अम्ल क्लोराइड या अम्ल एनहाइड्राइड के साथ अभिक्रिया किया जाता है, तो अमीनों के अमीनो समूहों को पृथक किया जाता है।
- डाइएजोबेंजीन दो रूपों—सुनहरी पीली प्रिज्म (गलनांक 98 °C) और पीली प्रिज्म (गलनांक 80 °C) के रूप में मौजूद है यह पानी में अघुलनशील है लेकिन एल्कोहॉल और ईथर में घुलनशील है।
- हाइड्रोक्लोरिक अम्ल जैसे अम्ल के साथ गर्म होने पर शायद हाइड्रोजोबेंजिन की सबसे महत्वपूर्ण अभिक्रिया बेंजीन (4,4'- डायामिनोडाइफिनाइल) के लिए इसकी पुनर्व्यवस्था है। इसे बेंजाइडिन पुनर्विन्यास कहते हैं।

5.12 मुख्य शब्दावली

- **नाइट्रो-एल्केन**— इनमें इट्रोएल्केन नाइट्रो समूह द्वारा हाइड्रोजन परमाणु के स्थान पर प्राप्त पैराफिन के नाइट्रो व्युत्पन्न हैं।
- **एमाइंस**— एमाइंस अमोनिया के व्युत्पन्न माने जा सकते हैं, जिनमें एल्किल समूह ने हाइड्रोजन के एक या अधिक परमाणुओं की जगह ले ली है।
- **प्रभाजी आसवन**— यह विधि उद्योगों में सबसे अधिक दक्ष और आमतौर पर प्रयोग की जाती है। एमीन का मिश्रण प्रभाजी आसवन के अधीन होता है जो अपने-अपने क्वथनांक बिंदुओं पर विभिन्न एमीन एकत्र करता है।
- **एराइलएमाइन**— परमाणु प्रतिस्थापित अमीनो यौगिकों को एराइलएमाइन कहा जाता है।

5.13 स्व-मूल्यांकन प्रश्न एवं अभ्यास

लघु-उत्तरीय प्रश्न

1. नाइट्रो-एल्केन्स को परिभाषित करें।
2. नाइट्रो-एल्केन्स के कुछ निर्माण विधियाँ दें।
3. नाइट्रो-एल्केन्स की हाइड्रोलिसिस अभिक्रिया की व्याख्या करें।
4. नाइट्रो-एरीन क्या हैं?
5. आप अमीनों की वर्णक्रमीता (स्पेक्ट्रॉ) रसायन को कैसे समझाएंगे?
6. एमाइन की तैयारी की उल्मन की विधि क्या है?
7. एमाइन के मिश्रण के पृथक्करण के लिए हिंसबर्ग की विधि बताएं।

8. सोने और प्लैटिनम क्लोराइड के साथ एमाइन की अभिक्रिया दें।
9. प्रावस्था रूपांतरण उत्प्रेरक के रूप में एमीन लवण को परिभाषित करें।
10. ऐरोमैटिक एमीन क्या हैं?
11. एजोक्सीबेंजीन की तैयारी के बारे में बताएं।

दीर्घ उत्तरीय प्रश्न

1. नाइट्रो-एल्केन्स के निर्माण पर चर्चा करें।
2. नाइट्रो-एल्केन्स की अभिक्रिया नाइट्रस एसिड के साथ समझाइए।
3. नाइट्रो-एरीन्स की तैयारी का विश्लेषण करें।
4. एमीन क्या हैं? एमीन के नामकरण और समरूपता की व्याख्या करें।
5. एमीनों के मिश्रण के पृथक्करण के बारे में संक्षेप में बताएं।
6. चर्चा करें कि एमीन लवण प्रावस्था रूपांतरण के रूप में कैसे कार्य करता है।
7. मोनोएमाइंस के निर्माण की विधि का विश्लेषण करें।
8. ऐरोमैटिक एमीन की सामान्य रासायनिक विशेषताओं का संक्षेप में विश्लेषण करें।
9. एमीनोएजोबेंजीन और एजोबेंजीन के गुणों पर चर्चा करें।

टिप्पणी

5.14 सहायक पाठ्य सामग्री

- Tewari, K. S. and N. K. Vishnoi. 2017. *A Textbook of Organic Chemistry*, 4th Edition. Noida (U.P.): Vikas Publishing House Pvt. Ltd.
- March, Jerry. 1992. *Advanced Organic Chemistry – Reactions, Mechanisms and Structure*, 4th Edition. New York: John Wiley & Sons.
- Sykes, P. 1986. *A Guide Book to Mechanisms in Organic Chemistry*, 6th Edition. Essex: Longmans Scientific & Technical.
- Mukherji, S.M. and S.P. Singh. 1984. *Reaction Mechanism in Organic Chemistry*, 3rd Edition. London: MacMillan.
- Finar, I. L. 2000. *Organic Chemistry*, Vol. I & II, 5th Edition. Singapore: Pearson Education Asia Pvt. Ltd.
- Pine, S.H., J.B. Hendrickson, D.J. Cram and G.S. Hammond. 1980. *Organic Chemistry*, 4th Edition. New York: McGraw-Hill Company.
- Mehta, P. and M. Mehta. 2005. *Organic Chemistry*. New Delhi: Prentice Hall of India.
- Kalsi, P.S. 2000. *Organic Reactions and Their Mechanisms*, 2nd Edition. New Delhi: New Age International Pvt. Ltd.

