313hi27

27

ऐल्डिहाइड, कीटोन और कार्बोक्सिलिक अम्ल

पिछले पाठों में आपने ऐसे कार्बनिक यौगिकों के बारे में पढ़ा जिसमें उपस्थित अभिलक्षकीय समूहों में कार्बन-ऑक्सीजन एकल आबंध उपस्थित होते हैं। कार्बनिक यौगिकों के ऐसे अन्य वर्ग भी हैं जिनमें अभिलक्षकीय समूहों में कार्बन-ऑक्सीजन द्वि-आबंध उपस्थित होता है। यौगिकों के इन वर्गों में कार्बोनिल यौगिकों जैसे ऐल्डिहाइड और कीटोन तथा कार्बोक्सिलिक अम्ल और उनके व्युत्पन्न आते हैं। ये कार्बनिक यौगिक उद्योगों में तथा अन्य कार्बनिक यौगिकों के संश्लेषण-दोनों में ही बहुत महत्वपूर्ण हैं। अतः इनका अध्ययन कार्बनिक रसायन का महत्वपूर्ण अंग है। आइए, अब इन यौगिकों के रसायन के बारे में विस्तार से पढ़ें।

उद्देश्य

इस पाठ को पढ़ने के पश्चात्, आपः

- ऐल्डिहाइडों तथा कीटोनों के आई.यू.पी.ए.सी. नाम दे सकेंगे,
- ऐल्डिडाइडों तथा कीटोनों को बनाने में सामान्य विधियों का वर्णन कर सकेंगे,
- कार्बोनिल समूह की ध्रुवीय प्रकृति को ध्यान में रखते हुए ऐल्डिहाइडों और कीटोनों के भौतिक गुणधर्म के परिवर्तनों की चर्चा कर सकेंगे,
- ऐल्डिहाइडों और कीटोनों द्वारा प्रदर्शित महत्वपूर्ण अभिक्रियाओं की व्याख्या कर सकेंगे,
- कुछ अभिक्रियाओं और उन पर आधारित परीक्षणों के आधार पर ऐल्डिहाइडों और कीटोनों में अंतर कर सकेंगे,
- कार्बोक्सिलिक अम्लों के आई.यू.पी.ए.सी. नाम दे सकेंगे,
- कार्बोक्सिलिक अम्लों के विरचन की सामान्य विधियों की व्याख्या कर सकेंगे,
- सरल मोनोकार्बोक्सिलिक अम्लों द्वारा प्रदर्शित महत्वपूर्ण अभिक्रियाओं का वर्णन कर सकेंगे,

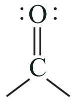
टिप्पणियाँ

- कार्बोक्सिलिक अम्लों द्वारा प्रदर्शित महत्वपूर्ण अभिक्रियाओं का वर्णन कर सकेंगे,
- कार्बोक्सिलिक अम्ल व्युत्पन्नों के विरचन और उनकी कुछ अंतरापरिवर्तन अभिक्रियाओं की व्याख्या कर सकेंगे,
- ऐल्डिहाइडों, कीटोनों और कार्बोक्सिलिक अम्लों के महत्व को बता सकेंगे।

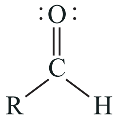
27.1 ऐल्डिहाइड और कीटोन

पिछले पाठों से आप इन वर्गों के यौगिकों से कुछ परिचित हैं। इन यौगिकों को कार्बोनिकल यौगिक भी कहा जाता है और उनमें $-\overset{\overset{\large O}{\|}}{C}-$ समूह उपस्थित होता है। ये यौगिक प्रकृति में विस्तृत रूप से पाए जाते हैं और कई भोज्य पदार्थों में सुगंध और महक के लिए उत्तरदायी होते हैं। ये उद्योगों में भी संश्लेषण में अभिकर्मकों और विलायकों के रूप में महत्वपूर्ण हैं।

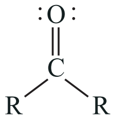
ऐल्डिहाइडों में कार्बोनिल समूह के कार्बन परमाणु से कम से कम एक हाइड्रोजन परमाणु आबंधित होता है और दूसरा समूह या तो एक हाइड्रोजन परमाणु या कोई ऐल्किन (या ऐरिल) समूह हो सकता है। कीटोनों में, कार्बोनिल समूह दो ऐल्किल या ऐरिल समूहों से आबंधित होता है। कीटोनों में उपस्थित दोनों समूह एकसमान भी हो सकते हैं और भिन्न भी, जिसके फलस्वरूप क्रमशः सममित या असममित कीटोन प्राप्त होते हैं।



कार्बोनिल समूह

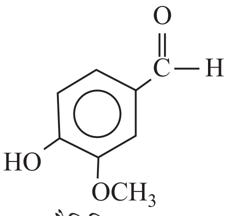


ऐल्डिहाइड

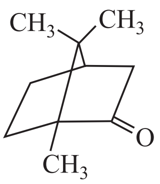


कीटोन

आप पैनिलियन और कपूर से तो परिचित होंगे। उनकी संरचनाएं नीचे दी गई हैं। आप देख सकते हैं कि उनमें क्रमशः ऐल्डिहाइड और कीटोन समूह उपस्थित हैं।



वैनिलिन
वैनिला गंध के लिए प्रयुक्त



कपूर

27.1.1 ऐल्डिहाइडों और कीटोनों की नामपद्धति

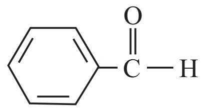
नामकरण की आईयूपीएसी पद्धति में, ऐलिफैटिक ऐल्डिहाइडों को ऐल्केनैल (alkanal) कहा जाता है। संगत ऐल्केन के नाम के अंतिम *-e* को *-al* द्वारा प्रतिस्थापित कर दिया जाता है।

ऐल्डिहाइडों के कुछ सामान्य उदाहरण और उनके नाम नीचे दिए गए हैं।

$H-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-H$
मेथैनैल
(फॉर्मेल्डिहाइड)

$CH_3-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-H$
एथेनैल
(ऐसीटैल्डिहाइड)

$CH_3CH_2-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-H$
प्रोपेनैल
(प्रोपिओनऐल्डिहाइड)


बेन्जीनकार्बेल्डिहाइड
(बेन्जैल्डिहाइड)

ध्यान दीजिए कि जब -CHO समूह किसी वलय से आबंधित होता है तब यौगिक को कार्बोल्डिहाइड कहा जाता है।

याद रखिए कि ऐल्डिहाइडों में कार्बोनिल कार्बन श्रृंखला के अंत पर उपस्थित होता है और उसे 1- स्थिति (संख्या-1) प्रदान की जाती है। अतः ऐल्डिहाइड के नाम में इस स्थिति को व्यक्त करना आवश्यक नहीं होता है। इसे नीचे दिए उदाहरणों में दर्शाया गया है।

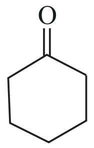
$\underset{3}{CH_3}\underset{2}{\overset{\overset{\displaystyle Br}{|}}{CH}}\underset{1}{CHO}$
2-ब्रोमोप्रोपेनैल

$Cl\underset{4}{CH_2}\underset{3}{CH_2}\underset{2}{CH_2}\underset{1}{CHO}$
4-क्लोरोब्यूटेनैल

नामकरण की आईयूपीएसी पद्धति के अनुसार कीटोनों को ऐल्केनोन कहा जाता है। उनके नामों को प्राप्त करने के लिए ऐल्केन के अंत का *-e* (अंग्रेजी नाम में) *one* (ओन) द्वारा प्रतिस्थापित कर दिया जाता है। कार्बन श्रृंखला का संख्यांकन इस प्रकार किया जाता है ताकि कार्बोनिल समूह को न्यूनतम संख्या प्राप्त हो। कीटोनों के कुछ उदाहरण नीचे दिए गए हैं।

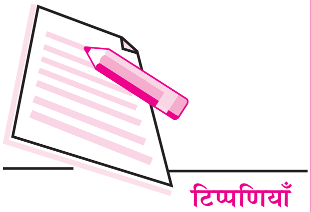
$CH_3\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}CH_3$
प्रोपेनोन
(ऐसीटोन)

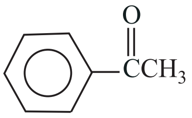
$\underset{4}{CH_3}\underset{3}{CH_2}\underset{2}{\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}}\underset{1}{CH_3}$
ब्यूटेन-2-ऑन
(एथिल मेथिल कीटोन)


साइक्लोहेक्सेनोन

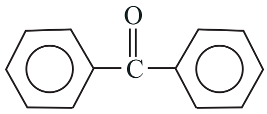
$\underset{5}{CH_3}\underset{4}{CH_2}\underset{3}{\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}}\underset{2}{CH_2}\underset{1}{CH_3}$
पेन्टेन-3-ओन
(डाइएथिल कीटोन)

$CH_3\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}CH_2CH{=}CH_2$
पेन्ट-4-ईन-2-ओन





1-फेनिलएथेनोन
(एसीटोफीनोन)



(बेन्जोफीनोन)

27.1.2 ऐल्डिहाइडों और कीटोनों का विरचन

ऐल्डिहाइडों और कीटोनों के विरचन की अधिकांश विधियों को आप पिछले पाठ में पढ़ चुके हैं। आइए, उनको एक बार दोहरा ले।

1. प्राथमिक और द्वितीय ऐल्कोहॉलों का उपचयन

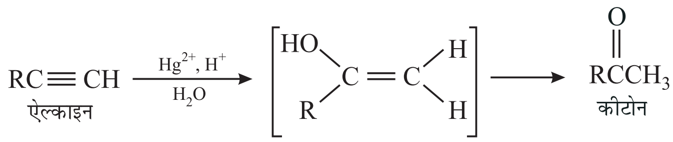
पिछले पाठों में आपने पढ़ा कि प्राथमिक ऐल्कोहॉलों को ऐल्डिहाइडों में तथा द्वितीयक ऐल्कोहॉलों को कीटोनों में उपस्थित किया जा सकता है।

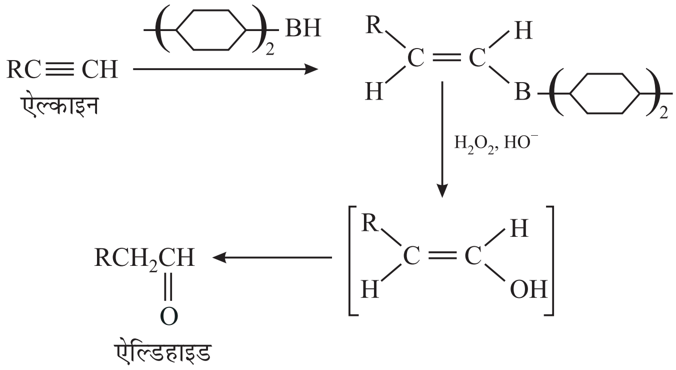
2. ऐल्कीनों का ओजोन-अपघटन (Ozonolysis)

इस अभिक्रिया की चर्चा पाठ 26 में की गई है। आरंभिक ऐल्कीन की संरचना के अनुसार ऐल्डिहाइड या कीटोन उत्पाद के रूप में प्राप्त होते हैं।

3. एल्इकानों का जलयोजन (Hydration)

ऐल्काइनों के जलयोजन से ऐल्डिहाइडों या कीटोन प्राप्त किए जा सकते हैं। मार्कोफनीकॉफ नियम के अनुरूप जलयोजन से कीटोन प्राप्त होते हैं जबकि प्रति-मार्कोनीकॉफ नियम के अनुरूप जलयोजन से ऐल्डिहाइडों प्राप्त होते हैं।

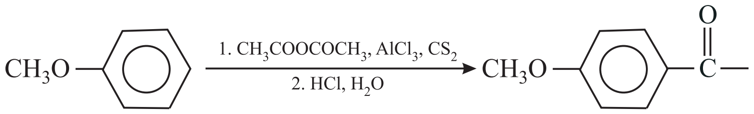




पाठ 24 में इन अभिक्रियाओं की विस्तृत चर्चा को आप फिर से पढ़ सकते हैं।

4. फ्रीडेल-क्राफ्ट्स ऐसिलीकरण (Friedal-Crafts Acylation)

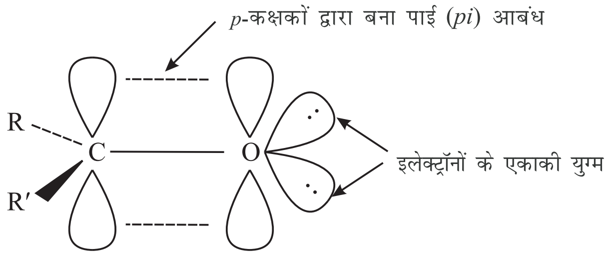
ऐरोमैटिक कीटोनों को फ्रीडेल-क्राफ्ट्स ऐसिलीकरण (ऐल्केनॉयलीकरण) अभिक्रिया द्वारा बनाया जा सकता है। इस अभिक्रिया का एक उदाहरण नीचे दिया गया है।



इसी प्रकार की ऐसिलीकरण अभिक्रिया की चर्चा जिसमें एथेनॉयल क्लोराइड का उपयोग किया गया है, पाठ 24 में ऐरोमैटिक हाइड्रोकार्बनों की इलेक्ट्रॉनस्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रियाओं के अंतर्गत भी की गई थी।

27.1.3 संरचना और भौतिक गुणधर्म

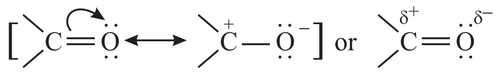
ऐल्डिहाइडों और कीटोनों दोनों में कार्बन और ऑक्सीजन परमाणुओं का sp^2 संकरण होता है। अत: कार्बन और ऑक्सीजन से आबंधित समूह एक तल में उपस्थित होते हैं। इसे चित्र 27.1 में दिखाया गया है।



चित्र 27.2: कार्बोनिल अभिलक्षकीय समूह की संरचना

आप चित्र में देख सकते हैं कि कार्बन और ऑक्सीजन परमाणुओं के *p*-कक्षकों (*p*-orbitals) के अतिव्यापन से π-आबंध बनता है। *p*-कक्षक अणु के तल के लंबवत् तल में उपस्थित होते हैं। ऑक्सीजन परमाणु पर उपस्थित इलेक्ट्रॉनों के दो एकाकी युग्मों पर भी ध्यान दीजिए।

आप यह भी जानते हैं कि ऑक्सीजन परमाणु कार्बन परमाणु से अधिक विद्युत ऋणात्मक (electronegative) होता है। अत: यह कार्बन-ऑक्सीजन द्वि-आबंध (>C=O bond) के इलेक्ट्रॉनों को अपनी ओर आकर्षित करता है जिसके फलस्वरूप अणु में ध्रुवणता उत्पन्न हो जाती है।

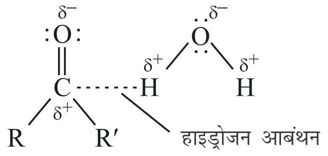


अतः ऑक्सीजन परमाणु पर आंशिक ऋणात्मक आवेश (δ^-) और कार्बन परमाणु पर आंशिक धनात्मक आवेश (δ^+) उत्पन्न हो जाता है। कार्बोनिल समूह की इस ध्रुवीय प्रकृति के कारण ऑक्सीजन परमाणु **नाभिकस्नेही** (nucleophilic) और **क्षारीय** हो जाता है जबकि कार्बन परमाणु इलेक्ट्रॉनस्नेही (electrophilic) की तरह व्यवहार करता है। ऐल्डिहाइडों और कीटोनों के भौतिक गुणधर्म और रासायनिक अभिक्रियाएँ भी इसी ध्रुवणता के कारण हैं। ऐल्डिहाइडों और कीटोनों के अणुओं के बीच द्वि-ध्रुव-द्वि-ध्रुव आकर्षण के कारण उनके क्वथनांक समान अणुभार वाले हाइड्रोकार्बनों की तुलना में उच्चतर होते हैं। कुछ ऐल्हिाइडों और कीटोनों के भौतिक गुणधर्म सारणी 27.1 में दिए गए है।

सारणी 27.1 कुछ ऐल्डिहाइडों और कीटोनों के भौतिक गुणधर्म

यौगिक	m.p. (K)	b.p. (K)	जल में विलेयता (%)
मेथैनैल	181	252	55
एथेनैल	150	294	∞
प्रोपेनैल	192	322	20
ब्यूटेनैल	166	348	7.1
बेन्जेल्डिहाइड	217	452	0.3
प्रोपेन-2-ओन	178	329	∞
ब्यूटेन-2-ओन	187	353	25.6
पेन्टेन-2-ओन	195	375	5.5
पेन्टेन-3-ओन	232	374	4.8
ऐसीटोफीनोन	294	475	15
बेन्जोफीनोन	321	578	–

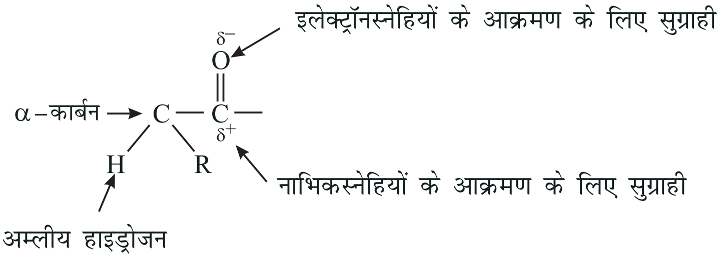
सारणी 27.1 से आप देख सकते हैं कि इन यौगिकों की जल में अच्छी विलेयता है। ऐसा ऐल्डिहाइड (अथवा कीटोन) के ऑक्सीजन परमाणु और जल के अणु के हाइड्रोजन परमाणुओं के बीच संभव हाइड्रोजन आबंधन के कारण होता है, जिसे चित्र 27.2 में दिखाया गया है।



चित्र. 27.2: कार्बोनिल यौगिक और जल के अणु के बीच हाइड्रोजन आबंधन

27.1.4 ऐल्डिहाइडों और कीटोनों की अभिक्रियाएँ

यदि आप कार्बोनिल यौगिक के अणु की संरचना को ध्यानपूर्वक देखें तो आप पाएंगे कि इसमें अभिक्रियाशीलता के तीन केंद्र हैं जिन्हें नीचे दिखाया गया है।



चूंकि ऑक्सीजन परमाणु नाभिकस्नेही प्रकृति का है, अतः इस पर इलेक्ट्रॉनस्नेही आक्रमण कर सकता है जबकि कार्बोनिल कार्बन प्रकृति में इलेक्ट्रॉनस्नेही है और इस पर नाभिकस्नेही आक्रमण कर सकते हैं। अभिक्रिया की तीसरी स्थिति α- कार्बन परमाणु पर उपस्थित हाइड्रोजन परमाणु है। यह प्रकृति में अम्लीय होता है और विशिष्ट अभिक्रियाएँ प्रदर्शित करता है जिन्हें आप इस भाग में पढ़ेंगे।

यहाँ यह भी जानना महत्वपूर्ण है कि ऐल्डिहाइड कीटोनों की अपेक्षा अधिक अभिक्रियाशील होते हैं। ऐसा निम्नलिखित दो कारणों के फलस्वरूप होता है।

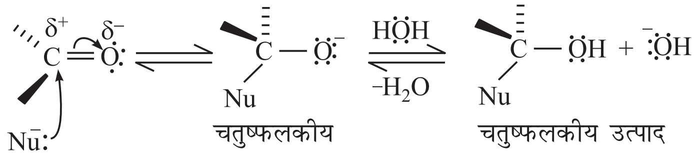
(i) ऐल्डिहाइडों में केवल एक ऐल्किल समूह उपस्थित होता है जबकि कीटोनों में दो। चूंकि ऐल्किल समूह प्रकृति में इलेक्ट्रॉन दाता होते हैं, अतः कीटोनों में दो ऐल्किल समूहों से आबंधित कार्बन ऐल्डिहाइड कार्बोनिल कार्बन की तुलना में कम धनात्मक (इलेक्ट्रॉनस्नेही) होता है। अतः यह नाभिकस्नेहियों द्वारा आक्रमण के प्रति कम सुग्राही होता है।

(ii) कीटोनों में दो ऐल्किल समूह कार्बोनिल कार्बन को ऐल्डिहाइडों में कार्बोनिल कार्बन की तुलना में अधिक घिरा हुआ बना देते हैं। इस कारण भी ऐल्डिहाइडों में कार्बोनिल कार्बन पर नाभिकस्नेहियों का आक्रमण कीटोनों में कार्बोनिल कार्बन की तुलना में अधिक आसानीपूर्वक होता है।

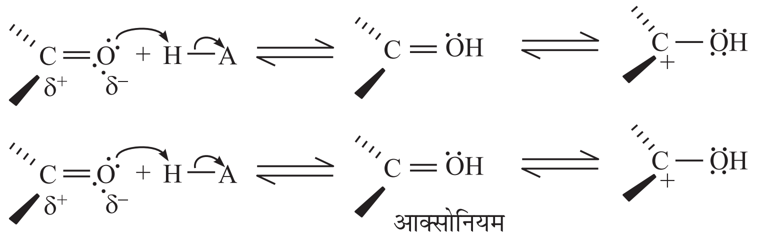
इन बातों को ध्यान में रखते हुए, आइए अब ऐल्डिहाइडों और कीटोनों की अभिक्रिया के बारे में पढ़ें।

A नाभिक स्नेही संकलन की क्रियाविधि

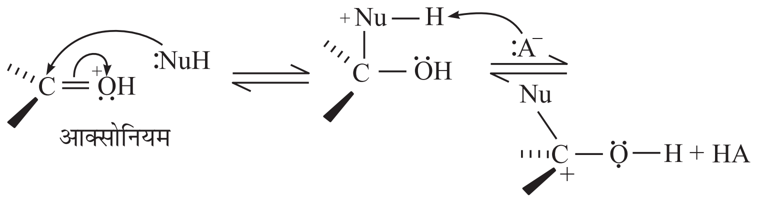
सामान्य अवस्थाओं में नाभिक स्नेही कार्वोनाइल परमाणु पर आक्रमण करता है और एक चतुष्फलकीय मध्यक देता है इसके साथ ही विलायक से प्रोटोनीकरण (H_2O या ऐल्कोहॉल) होता है। यह नीचे दर्शाया गया है



लेकिन अम्लीय संकलन में प्रथम चरण में कार्बोनाइल की ऑक्सीजन का प्रोटोनीकरण होता है।

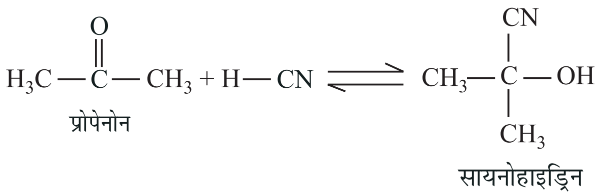


द्वितीय चरण में नाभिक स्नेही कार्बोनाइल कार्बन पर आक्रमण करता है और सकलन प्रक्रम है।



1. सायनोहाइड्रिनों का बनना

कार्बोनिल यौगिक हाइड्रोजन सायनाइड के साथ अभिक्रिया द्वारा **सायनोहाइड्रिन** बनाते हैं।

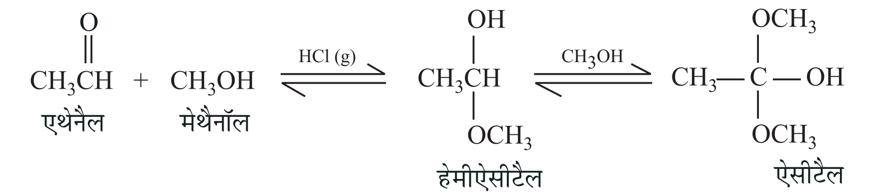


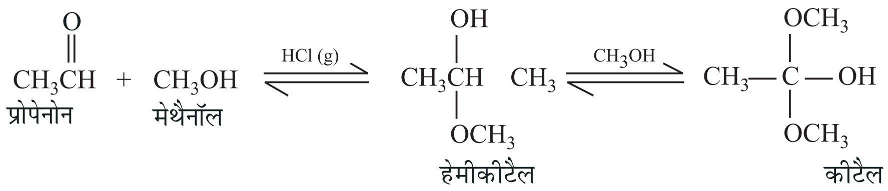
ध्यान दीजिए कि सायनोहाइड्रिन में आरंभिक कार्बोनिल यौगिक की तुलना में एक कार्बन परमाणु अधिक है। सायनोहाइड्रिन कार्बोक्सिलिक अम्लों के संश्लेषण में उपयोगी हैं जिनके बारे में आप अगले अध्याय में पढ़ेंगे।

2. हेमीऐसीटैलों (Hemiacetals) का बनना

ऐल्डिहाइड और कीटोन ऐल्कोहॉलों के साथ अभिक्रिया द्वारा हैमीऐसीटैल बनाते हैं। हेमी का अर्थ ग्रीक भाषा में 'आधा' होता है। हेमीऐसीटैल के अणुओं में एक ही कार्बन

परमाणु के साथ एक –OH और एक –OR समूह आबंधित होते हैं। ऐल्कोहॉल का दूसरा अणु अभिक्रिया करके ऐसीटैल अथवा कीटॉल बनाता है। ऐल्डिहाइड से ऐसीटैल और कीटोन से कीटैल बनता है।



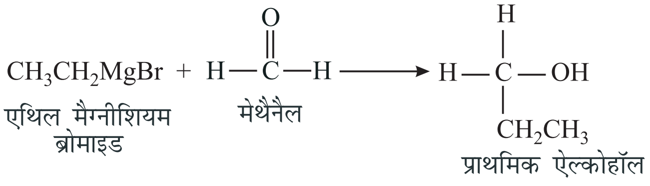


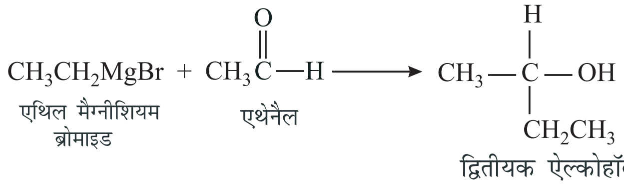
ध्यान दीजिए कि ऐसीटैल में एक ही कार्बन परमाणु के साथ दो—OR समूह उपस्थित होते हैं।

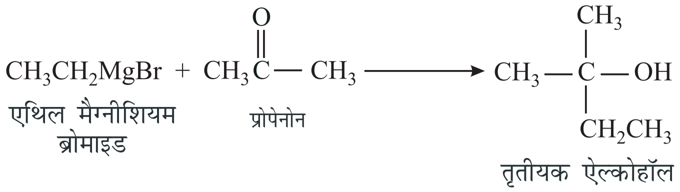
ऐसीटैल क्षारीय माध्यम में स्थायी होते हैं और इसीलिए उनका उपयोग ऐल्डिहाइडों और कीटोनों के राक समूह (protecting group) के रूप में किया जाता है। ऐसीटैलों को पुन: कार्बोनिल यौगिकों में तनु अम्लों के साथ अभिक्रिया द्वारा परिवर्तित किया जा सकता है जो कि ऊपर दी गई अभिक्रिया की उत्क्रमणीय प्रकृति (reversible nature) के कारण होता है।

3. ऐल्कोहॉलों का बनना

ग्रीन्यार अभिक्रर्मक (Grignard reagents RM_gX) ऐल्डिहाइडों और कीटोनों के साथ अभिक्रिया द्वारा ऐल्कोहॉल बनाते हैं जैसा कि नीचे दिखाया गया है।





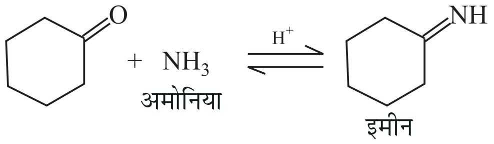


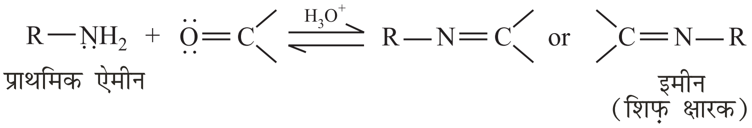
आप पाठ 26 में इन अभिक्रियाओं को ऐल्कोहॉलों के विरचन के अंतर्गत पहले पढ़ चुके हैं।

B. संकलन-विलोपन (Addition-Elimination) या संघनन (Condensation) अभिक्रियाएँ

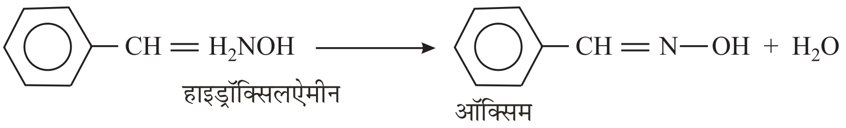
1. अमोनिया और उसके व्युत्पन्नों के साथ अभिक्रिया

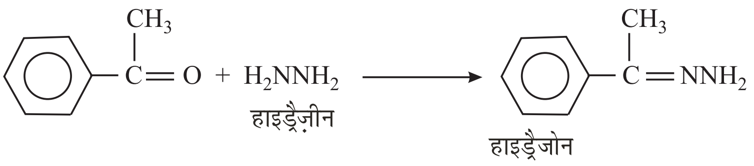
ऐल्डिहाइड और कीटोन अमोनिया और प्राथमिक ऐमीनों के साथ अभिक्रिया द्वारा इमीन (imines) बनाते हैं। इमीन वे यौगिक होते हैं जिनमें कार्बन नाइट्रोजन द्वि-आबंध होता है।

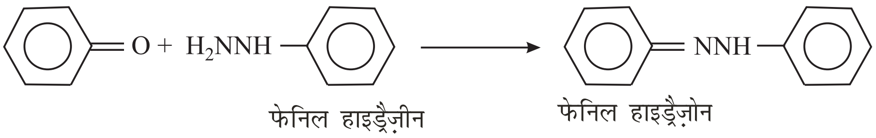


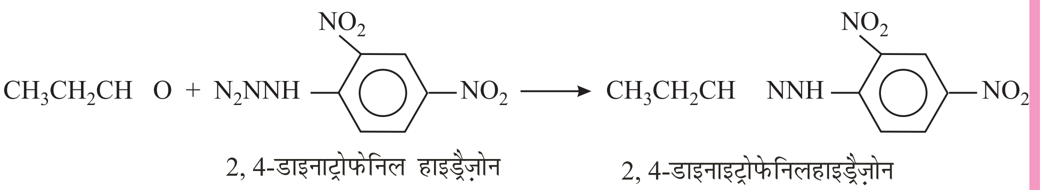


ऐसा प्रतीत होता है कि ऊपर दी गई अभिक्रिया में प्राथमिक ऐमीन और कार्बोनिल यौगिक से जल के अणु की हानि होती है। अमोनिया के अन्य व्युत्पन्नों के साथ अभिक्रियाएँ नीचे दी गई हैं:









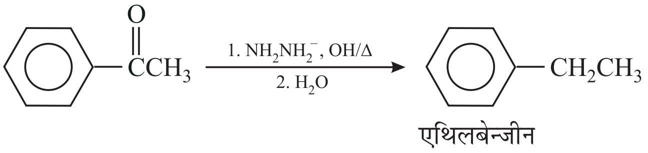
ऊपर बने यौगिक अपेक्षाकृत अविलेय ठोस होते हैं और उनके अभिलाक्षणिक गलनांक होते हैं। अज्ञात ऐल्डिहाइडों और कीटोनों के लिए इन यौगिकों को बनाया जा सकता है और उनके गलनांकों का निर्धारण किया जा सकता है। इन गलनांकों को ज्ञात ऐल्डिहाइडों और कीटोनों के इन व्युत्पन्नों के गलनांकों के साथ मिलाया जाता है जो कि पहले से मानक सारणियों में सूचीबद्ध होते हैं और इस प्रकार कार्बोनिल यौगिक की पहचान कर ली जाती है।

C. विऑक्सीजनीकरण अभिक्रियाएँ (De-oxygenation Reactions)

विऑक्सीजनीकरण अभिक्रियाएँ वे अभिक्रियाएँ होती हैं जिनमें ऑक्सीजन की हानि होती है। ऐल्डिहाइडों और कीटोनों को निम्नलिखित दो अभिक्रियाओं द्वारा संगत ऐल्केनों में अपचयित किया जा सकता है।

1. वुल्फ-किश्नर अपचयन (Wolff-Kishner Reduction)

जब किसी ऐल्डिहाइड या कीटोन को उच्च क्वथनांक वाले ऐल्कोहॉल में हाइड्रैजीन के क्षारीय विलयन में गर्म किया जाता है तब कार्बोनिल समूह मेथिलीन ($>CH_2$) समूह में परिवर्तित हो जाता है।



2. क्लीमेन्सन अपचयन (Clemmensen Reduction)

इस अभिक्रिया को अमलगमित जिंक और हाइड्रोक्लोरिक अम्ल के उपयोग द्वारा अम्लीय माध्यम में किया जाता है।

$$\underset{\text{हेप्टेनैल}}{CH_3(CH_2)_5CHO} \xrightarrow[HCl,\ H_2O]{Zn(Hg)} \underset{\text{हेप्टेन}}{CH_3(CH_2)_5 - CH_3}$$

D. ऐल्डिहाइडों का उपचयन

कीटोनों के विपरीत ऐल्डिहाइडों को अनेक उपचायकों के उपयोग द्वारा कार्बोक्सिलिक अम्लों में उपचायित किया जा सकता है। ये अभिकर्मक क्रोमिक अम्ल, क्रोमियत ट्राइऑक्साइड, परमैंगनेट या सिल्वर ऑक्साइड हो सकते हैं। आपने इन अभिकर्मकों में से कुछ के साथ उपचयन के बारे में पहले पढ़ा है। *सिल्वर आयन वरणात्मक रूप से —CHO समूह का उपचयन करते हैं। यह* **टॉलेन परीक्षण** (Tollen's test) का भी आधार है। इस परीक्षण में जलीय सोडियम नाइट्रेट और जलीय अमोनिया के मिश्रण को जिसे टॉलेन अभिकर्मक कहा जाता है, कार्बोनिल यौगिक में मिलाया जाता है। *टॉलेन अभिकर्मक में* $[Ag(NH_3)_2]^+$ संकुल आयन (complex ion) होता है। यदि ऐल्डिहाइड उपस्थित हो तो वह कार्बोक्सिलिक अम्ल में उपचयित हो जाता है जबकि Ag^+ आयन अपचित होकर सिल्वर धातु बनाते हैं जो परखनली की दीवारों पर चिपक जाता है और दर्पण जैसा चमकदार प्रतीत होता है।

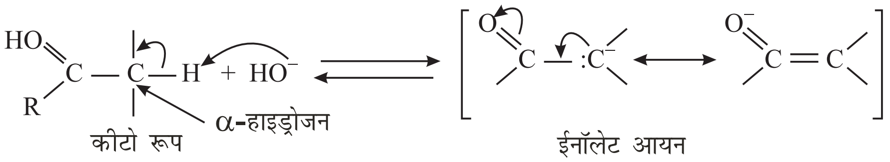
$$\underset{\text{ऐल्डिहाइड}}{R-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-H} \xrightarrow[H_2O]{[Ag(NH_3)_2]^+} R-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-O^- + \underset{\text{दर्पण}}{Ag\downarrow}$$

ऐल्डिहाइड फेलिंग विलयन *(Fehling solution)*, द्वारा उपपचित हो जाते हैं जिनमें उपचायक के रूप में Cu^{2+} (क्यूप्रिक आयन) टार्टरेट आयनों के साथ संकुलित होते हैं। ये Cu^{2+} क्षारीय माध्यम में ऐल्डिहाइडों द्वारा अपचित होकर क्यूप्रस ऑक्साइड का भूरा-लाल अवक्षेप बनाते हैं।

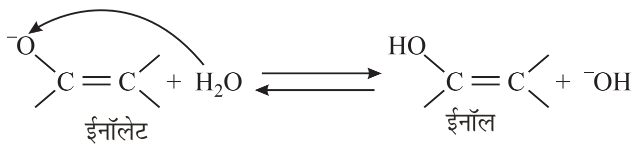
$$\underset{\text{ऐल्डिहाइड}}{R-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-H} + \underset{\text{नीला}}{Cu^{2+}} \xrightarrow[H_2O]{NaOH} \underset{\text{अवक्षेप}}{Cu_2O\downarrow} + \underset{\text{भूरा लाल}}{RCOOH}$$

E. α – कार्बन पर अभिक्रियाएँ

ऐल्डिहाइडों और कीटोनों में α – हाइड्रोजन काफी अम्लीय होता है ओर प्रबल क्षारक द्वारा आसानी से अलग किया जा सकता है।



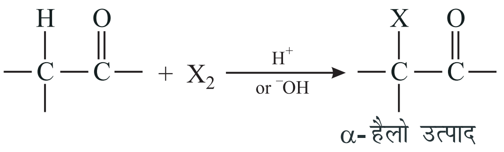
इस प्रकार प्राप्त ऋणायन अनुनाद द्वारा स्थायीकृत हो सकता है जैसा कि ऊपर दिखाया गया है। इसे *ईनॉलेट (enolate)* आयन कहते हैं। प्रोटॉनीकरण पर यह ईनॉल देता है।



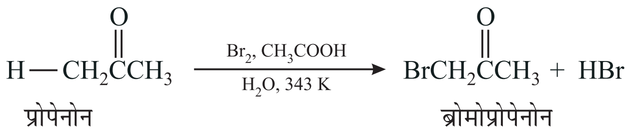
अत: कीटों रूप और ईनॉल रूप साम्य (equilibrium) में होते हैं। इसे *कीटो-ईनॉल चलावयवता (keto-enol tautomerism)* भी कहा जाता है। α- हाइड्रोजन के कारण संभव अभिक्रियाएँ इस प्रकार हैं।

1. हैलोजनीकरण (Halogenation)

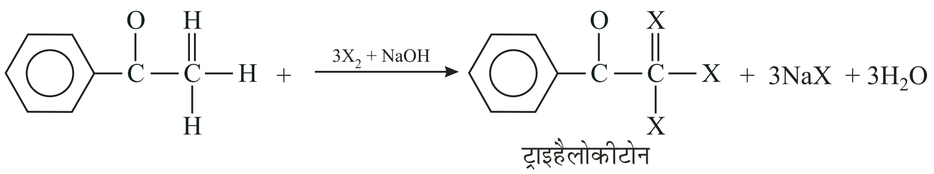
α- हाइड्रोजन परमाणु वाली कीटोन आसानी से हैलोजनों के साथ अभिक्रिया करती है और α- हैलोकीटोन्स उत्पाद के रूप में प्राप्त होती है। यह अभिक्रिया अम्लों और क्षारों दोनों प्रोन्नत होती है।



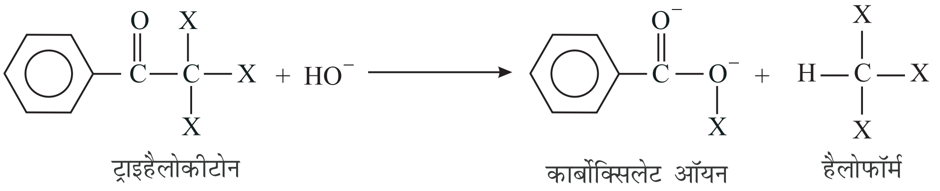
$(X_2 = Cl_2, Br_2 \text{ or } I_2)$



क्षारक की उपस्थिति में, बहुहैलोजनीकरण होता है जिससे ट्राइहैलो उत्पाद प्राप्त होता है।



ट्राइहैलो समूह एक अच्छा निष्कासित होने वाला समूह है और ट्राइहैलोकीटोन OH^- के साथ अभिक्रिया करता है जिसमें अंतत: एक कार्बोक्सिलेट आयन और हैलोफॉर्म (haloform) प्राप्त होता है।

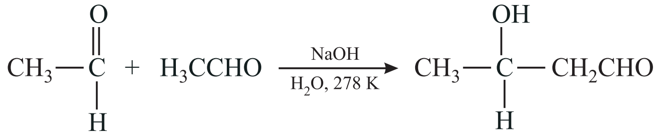


उत्पाद के नाम के आधार पर इस अभिक्रिया को *हैलोफॉर्म अभिक्रिया* कहते हैं।

यदि आयोडीन को हैलोजन के रूप में प्रयोग किया जाए तो हमें आयोडोफॉर्म (CHI_3) उत्पाद के रूप में प्राप्त होता है। आयोडोफॉर्म एक पीले रंग का चमकदार ठोस होता है जिसका अभिलाक्षणिक गलनांक होता है। अत: यह अभिक्रिया आयोडोफॉर्म परीक्षण का आधार है। इस प्रकार, मेथिल कीटोन आयोडोफॉर्म बनाती है और सकारात्मक आयोडोफॉर्म परीक्षण देती है। आपने आयोडोफॉर्म के बनने के बारे में पाठ 27 में भी पढ़ा था।

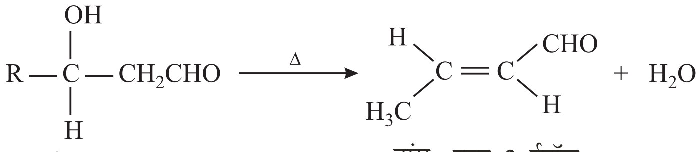
2. ऐल्हॉल संघनन (Aldol Condensation)

α – हाइड्रोजन परमाणु वाले ऐल्डिहाइड तनु NaOH के साथ अभिक्रिया द्वारा ऐल्डॉल देते हैं। इस अभिक्रिया को नीचे एथेनैल के उदाहरण द्वारा दिखाया गया है।



एथेनैल एथेनैल 3-हाइड्रॉक्सीब्यूटेनैल (ऐल्डॉल)

ध्यान दीजिए कि उत्पाद में ऐल्डिहाइड और ऐल्कोहॉल दोनों ही अभिलक्षकीय समूह उपस्थित हैं और इसीलिए उसे ऐल्डॉल कहा जाता है। इस ऐल्डॉल उत्पाद का गर्म करने पर निर्जलीकरण हो जाता है जिससे कि एक α, β– असंतृप्त ऐल्हिाइड प्राप्त होता है जो कि एक संघनन उत्पाद है।



ऐल्डॉल ट्रांस ब्यूट-2 ईनॉल

अभिक्रिया की इस पूरी श्रृंखला को ऐल्डॉन संघनन कहते हैं।

ऐल्डॉल संघनन कीटोनों के साथ भी संभव है। क्या आप थोड़ी और कठिन समस्या के बारे में सोच सकते हैं? यदि α – हाइड्रोजन परमाणुओं वाले दो भिन्न ऐल्डिहाइडों का अभिकारकों के रूप में उपयोग किया जाए तो ऐल्डॉल संघनन पर क्या उत्पाद प्राप्त होंगे?

इस स्थिति में अभिक्रिया को विषमाणु ऐल्डॉल संघनन (crossed-aldol condensation) कहते हैं। इसे आपके लिए प्रश्न के रूप में छोड़ते हैं। हाँ, हम आपको थोड़ा संकेत अवश्य दे सकते हैं। मान लीजिए दो ऐल्डिहाइड अणुओं A और B द्वारा निरूपित किया जा सकता है, तब संघनन समान ऐल्डिहाइडों के दो अणुओं के बीच हो सकता है। अत: प्राप्त उत्पाद निम्न प्रकार के हो सकते हैं।

A-A, B-B, A-B and B-A.

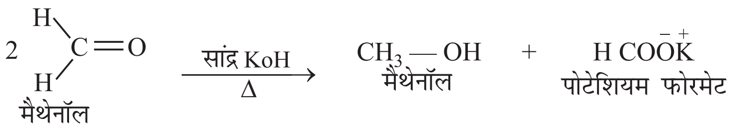
इस स्थिति को ध्यान में रखते हुए, आप एथेनैल और प्रोपेनैल के ऐल्डॉल संघनन उत्पादों को लिख सकते हैं।

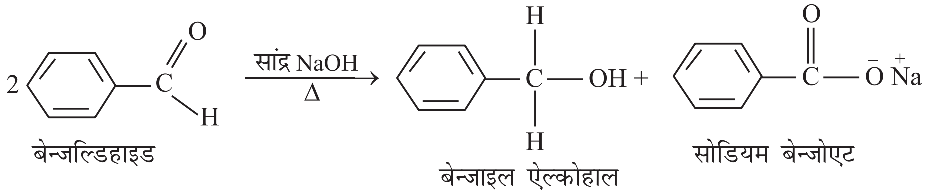
3 कैनिजारों अभिक्रिया

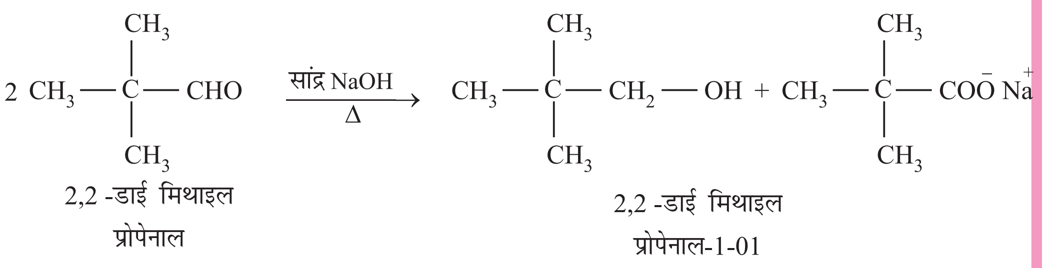
ऐरोमैटिक या ऐलीफैटिक एल्डिहाइड जिनमें α-हाइड्रोजन नहीं होता है जब सांद्र KOH/ NaOH से अभिक्रिया करते हैं तो एक अणु ऐल्कोहॉल और कार्बोक्सिालिक अम्ल बनाता है। यह अभिक्रिया को **कैनिजारों अभिक्रिया** कहते हैं।

इस अभिक्रिया में ऐल्डिहाइड का एक अणु कार्वोक्सिलिक अम्ल लवण (सोडियम या पौटेशियम) से आक्सीकृत हो जाता है और एल्डिहाइड दूसरा अणु ऐल्कोहॉल अणु में अपचयति हो जाता है।

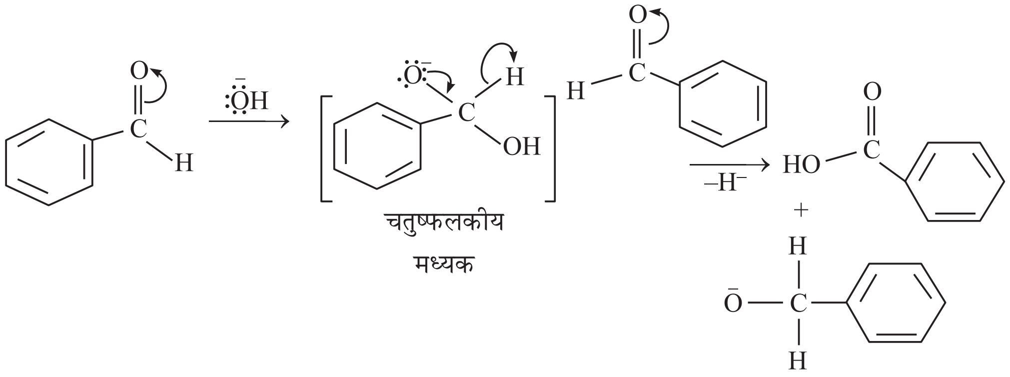
उदाहरण के लिए



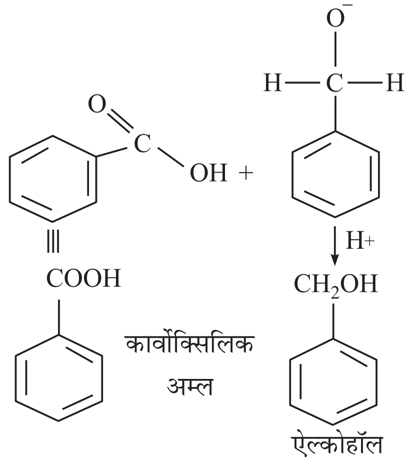




यह अभिक्रिया एक एल्डिहाइड पर OH के नाभिक स्नेही संकलन द्वारा होकर चतुष्फलकीय मध्यक देती है और हाइड्राइड आयन निकलता है।



यह हॉइड्राइड आयन एल्डिहाइड के द्वितीय अणु द्वारा ग्रहण कर लिया जाता है।

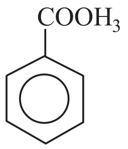


इसलिए हम कह सकते हैं कि असमानुपातन हो गया है और साथ ही आक्सीकरण और अपचयन होकर शुरू के दो ऐल्डिहाइड अणुओं से एक अणु कार्वोक्सिलिक अम्ल और एक अणु ऐल्कोहॉल देता है। यह अभिक्रिया केवल उन ऐल्डिहाइडों के लिए सीमित होती है जिनमें CHO समूह से अगले कार्बन पर हाइड्रोजन नहीं होती है।

पाठगत प्रश्न 27.1

1. निम्नलिखित को ऐल्डिहाइडों या कीटोनों में वर्गीकृत कीजिए और उनके आईयूपीएसी नाम दीजिए:

   (i) CH_3CHO (ii) $CH_3COCH_2CH_3$

   (iii) 

   (iv) $OHCCH_2CH_3$

2. आप प्रोपाइन से प्रोपेनोन किस प्रकार बनाएंगे?
3. नाभिकस्नेही संकलन अभिक्रियाओं के प्रति ऐल्डिहाइड कीटोनों की अपेक्षा अधिक अभिक्रियाशील क्यों होते हैं?
4. निम्नलिखित के लिए सामान्य संरचना लिखिए:

   (i) साइयनोहाइड्रिन (ii) ऐसीटैल (iii) हेमीऐसीटैल

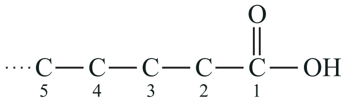
5. आप कार्बोनिल $\left(\rangle C{=}O\right)$ समूह को $\left(\rangle CH_2\right)$ समूह में किस प्रकार परिवर्तित करेंगे?
6. ऐल्डॉल क्या होता है?
7. कैनिजारो अभिक्रिया को उचित उदाहरण सहित लिखें।

27.2 कार्बोक्सिलिक अम्ल

आप जानते हैं कि कार्बोक्सिलिक अम्लों में *कार्बोक्सिल* अभिलक्षकीय समूह (**—COOH**) कार्बोक्सिलिक अम्ल प्रकृति में व्यापक रूप में पाए जाते हैं और वे औद्योगिक रूप से भी महत्वपूर्ण रसायन हैं। *ऐसीटिक अम्ल* का सिरके के रूप में बड़ी मात्रा में उत्पादन किया जाता है। यह जटिल जैव अणुओं में भी संरचनात्मक खंड के रूप में महत्वपूर्ण है। आपने वसा अम्लों (fatty acids) के बारे में भी सुना होगा जो कि वसाओं और तेलों के जल-अपघटन से प्राप्त लंबी शृंखला वाले ऐलिफैटिक अम्ल होते हैं। स्टेरिक अम्ल (stearic acid) एक ऐसा ही वसा अम्ल है, जिसमें अठारह कार्बन परमाणुओं की लंबी शृंखला होती है।

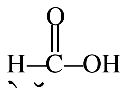
27.2.1 नामपद्धति

अनेक कार्बोक्सिलिक अम्ल लंबे समय से ज्ञात हैं और उनके सामान्य नाम उनके स्रोतों पर आधारित हैं। आईयूपीएसी नामपद्धति में, कार्बोक्सिलिक अम्लों को –COOH समूह वाली सबसे लंबी कार्बन शृंखला का चयन करके नाम दिए जाते हैं। इसके लिए ऐल्केन के नाम में अंत के -*e* को ओइक (-*oic*) अम्ल द्वारा प्रतिस्थापित किया जाता है। कार्बन शृंखला के संख्यांकन में (–COOH) कार्बन को सदैव 1 संख्या दी जाती है जैसा कि नीचे दिखाया गया है:

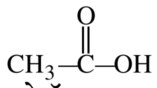


अन्य समूहों और प्रतिस्थापियों को नामपद्धति के सामान्य नियमों के अनुरूप संख्यांकित और नामांकित किया जाता है जिनके बारे में आप पहले पढ़ चुके हैं।

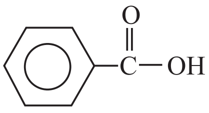
कुछ सामान्य कार्बोक्सिलिक अम्लों और उनके नामों को नीचे दिया गया है।



मेथेनॉइक अम्ल
(फार्मिक अम्ल)

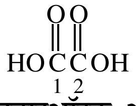


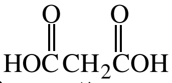
एथेनॉइक अम्ल
(ऐसीटिक अम्ल

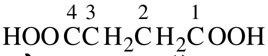


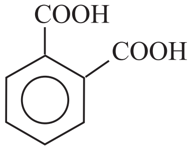
फेनिलमेथेनॉइक अम्ल
(बेन्ज़ोइक अम्ल)

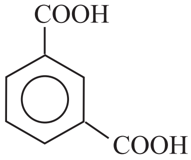
दो कार्बोक्सिलिक समूहों वाले कार्बोक्सिलिक अम्लों को **डाइकार्बोक्सिलिक अम्ल** कहते हैं। उनके नाम लिखने के लिए संगत हाइड्रोकार्बन के नाम में **डाइआइक अम्ल** अनुलग्न के रूप में जोड़ दिया जाता है। दोनों कार्बोक्सिल कार्बन परमाणुओं को मुख्य शृंखला के भाग के रूप में संख्यांकित किया जाता है। ध्यान दीजिए कि यहाँ ऐल्केन के अंत के -*e* को हटाया नहीं जाता हैं।

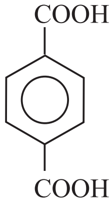

एथेनडाइऑइक अम्ल
(ऑक्सैलिक अम्ल)


प्रोपेनडाइऑइक अम्ल
(मैलोनिक अम्ल)


ब्यूटेन -1,4-डाइऑइक अम्ल
(साक्सिनिक अम्ल)


ऑर्थो-थैलिक अम्ल
(थैलिक अम्ल)


मेटा-थैलिक अम्ल
(आइसोथैलिक अम्ल)


पैरा-थैलिक अम्ल
(टेरीथैलिक अम्ल)

27.2.2 कार्बोक्सिलिक अम्लों का विरचन

कार्बोक्सिलिक अम्लों के संश्लेषण में निम्नलिखित विधियों का सामान्यतया उपयोग किया जाता है। आपने इनमें से कुछ विधियों को पिछले पाठों में पढ़ा है।

1. ऐल्कीनों का उपचयन

गर्म क्षारीय $KMnO_4$ के साथ उपचयन द्वारा ऐल्कीनों को कार्बोक्सिलिक अम्लों में परिवर्तित किया जा सकता है।

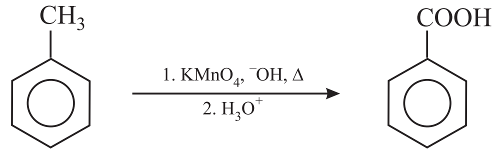
$$RCH{=}CHR' \xrightarrow[2.\ H_3O^+]{1.\ KMnO_4,\ ^-OH} RCOOH + R'COOH$$

2. ऐल्कोहॉलों और ऐल्डिहाइडों का उपचयन

आपने पिछले पाठ में और इस पाठ के पिछले भाग में पढ़ा है कि ऐल्कोहॉलों और ऐल्डिहाइडों को कई प्रकार के उपचायकों द्वारा कार्बोक्सिलिक अम्लों में उपचित किया जा सकता है। आप इन अभिक्रियाओं को एक बार दोहरा सकते हैं।

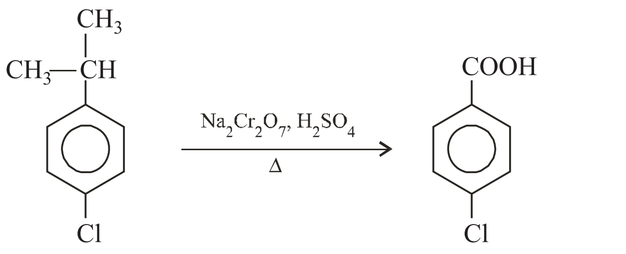
3. ऐल्किलबेन्जीनों का उपचयन

बेन्जीन वलय से आबंधित प्राथमिक और द्वितीयक ऐल्किल समूहों को क्षारीय $KMnO_4$, के उपयोग द्वारा कार्बोक्सिल समूह में उपचित किया जा सकता है।



मेथिलबेन्जीन बेन्जोइक अम्ल

इस उपचयन के लिए अम्लीकृत सोडियम डाइक्रोमेट का भी उपयोग किया जा सकता है।



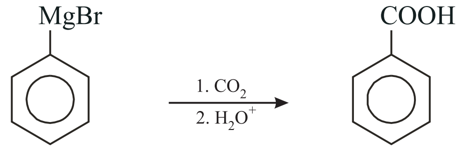
पैरा-क्लोरोबेन्ज़ोइक अम्ल

4. ग्रीन्यार अभिकर्मकों का कार्बोनेटीकरण

ग्रीन्यार अभिकर्मक (RMgX) कार्बन डाइऑक्साइड के साथ अभिक्रिया द्वारा मैग्नीशियम कार्बोक्सिलेट देते हैं जिनके अम्लीकरण से कार्बोक्सिलिक अम्ल प्राप्त होते हैं।

$$RMgX + CO_2 \longrightarrow R{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}O^-Mg^+X \xrightarrow{^+H} RCOOH$$

$$\underset{\substack{\text{क्लोरोएथेन}\\(\text{ऐल्किल हैलाइड})}}{CH_3CH_2Cl} \xrightarrow[Et_2O]{Mg} \underset{\text{ग्रीन्यार अभिकर्मक}}{CH_3CH_2MgCl} \xrightarrow[2{\cdot}H_3O^+]{1{\cdot}CO_2} \underset{\text{प्रोपेनॉइक ३}}{CH_3CH_2C\text{(}}$$

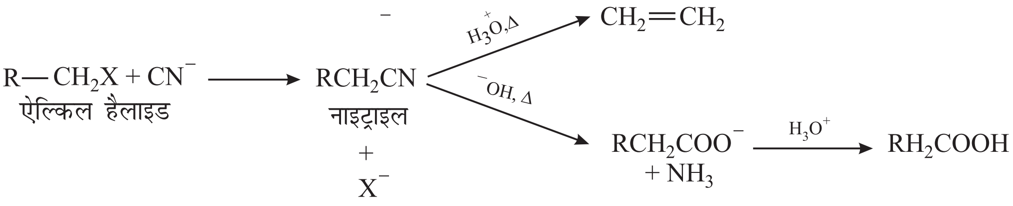


फेनिल मैग्नीशियम ब्रोमाइड बेन्ज़ोइक अम्ल

ध्यान दीजिए कि आरंभिक ऐल्किल हैलाइड की तुलना में कार्बोक्सिलिक अम्ल में एक कार्बन परमाणु अम्ल प्राप्त होते हैं जिनमें आरंभिक ऐल्किल हैलाइड की तुलना में एक कार्बन अधिक होता है।

5. नाइट्राइलों और सायनोहाइड्रिनों का जल-अपघटन

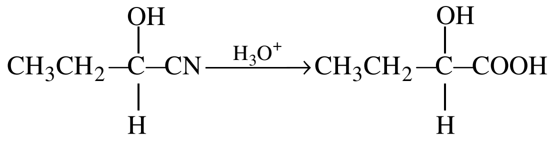
ऐल्किल हैलाइडों को नाइट्राइलों में परिवर्तित किया जा सकता है जिनके अपघटन से कार्बोक्सिलिक अम्ल प्राप्त होते हैं जिनमें आरंभिक ऐल्किल हैलाइड की तुलना में एक कार्बन अधिक होता है।



$$Br\text{—}CH_2CH_2\text{—}Br \xrightarrow{NaCN} NC\text{—}CH_2CH_2\text{—}CN \xrightarrow{H_3O^+} HOOCCH_2($$

1,2-डाइब्रोमोएथेन **ब्यूटेनडाइनाइट्राइल** **बयूटेनडाइअ**

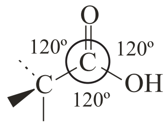
ऐल्डिहाइडों से प्राप्त सायनोहाइड्रिनों के जल-अपघटन से भी 2-हाइड्रॉक्सीकार्बोक्सिलिक अम्ल प्राप्त होते हैं।



2-हाइड्रॉक्सीब्यूटेन नाइट्राइल **2-हाइड्रॉक्सीब्यूटेनॉइक अम्ल**

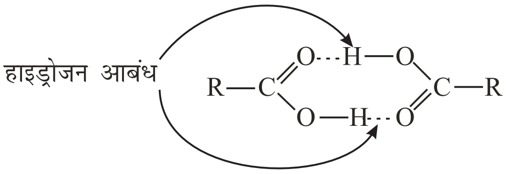
27.2.3 संरचना और भौतिक गुणधर्म

ऐल्डिहाइडों और कीटोनों की भांति कार्बोक्सिल कार्बन परमाणु sp^2 संकरित (sp^2-hybridised) होता है। अतः इस कार्बन परमाणु से आबंधित तीनों परमाणु एक ही तल में उपस्थित होते हैं और उनके बीच लगभग 120° का आबंध कोण (Bond Angle) होता है जैसा कि चित्र 29.3 में दिखाया गया है।



चित्र. 29.3: *कार्बोक्सिल समूह की संरचना*

ध्रुवीय कार्बोनिल और हाइड्राक्सिल समूहों की उपस्थिति के कारण कार्बोक्सिलिक अम्ल हाइड्रोजन आबंध बनाते हैं। अधिकांश कार्बोक्सिलिक अम्ल द्वितय (dimer) के रूप में उपस्थित होते हैं जिनमें दो कार्बोक्सिलिक अम्ल दो हाइड्रोजन आबंधों द्वारा आपस में बाधित होते हैं। इसे नीचे दिखाया गया है।



कार्बोक्सिलिक अम्ल का द्वितय

अंतराणुक हाइड्रोजन आबंधन वास्तव में कार्बोक्सिलिक अम्लों के उच्च गलनांकों और क्वथनांकों के लिए उत्तरदायी होता है। कुछ कार्बोक्सिलिक अम्लों के गलनांक और क्वथनांक सारणी 29.2 में दिए गए हैं। आप सारणी में देख सकते हैं कि आरंभिक कुछ सदस्यों की जल में अत्यधिक विलेयता है। यह भी कार्बोक्सिलिक अम्ल अणु और विलायक जल के अणुओं के बीच हाइड्रोजन आबंधन की उपस्थिति के कारण है।

सारणी 29.2 : कार्बोक्सिलिक अम्लों के कुछ भौतिक गुणधर्म

कार्बोक्सिलिक	गलनांक (K)	क्वथनांक (K)	जल में विलेयता gmL^{-1} पर H_2O की 298K	pK_a
HCOOH	281	373·5	∞	3·75
CH_3COOH	289.6	391	∞	4·76
CH_3CH_2COOH	252	414	∞	4·87
$CH_3CH_2CH_2COOH$	267	437	∞	4·82
$CH_3CH_2CH_2CH_2COOH$	239	460	4·97	4·81
$ClCH_2COOH$	336	462	बहुत अधिक विलेय	2·86
$Cl_2CHCOOH$	283.8	465	बहुत अधिक विलेय	1·48
Cl_3CCOOH	329.3	471	बहुत अधिक विलेय	0·70
C_6H_5COOH	295	523	0·34	4·19
p-$CH_3C_6H_4COOH$	450	548	0·03	4·36
p-ClC_6H_4COOH	515		0.009	3.98
p – $NO_2C_6H_4COOH$	515		0.03	3.41

सारणी के अंतिम कॉलम में दिए गए pK_a मानों के बारे में अभी बहुत ध्यान देने की आवश्यकता नहीं है। अगले भाग में जब हम कार्बोक्सिलिक अम्लों की अम्लीय प्रकृति की चर्चा करेंगे, तब हम इन मानों पर भी विचार करेंगे।

27.2.4 कार्बोक्सिलिक अम्लों की अम्लता

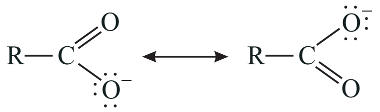
कार्बोक्सिलिक अम्ल की प्रकृति अम्लीय होती है। वे जल में निम्नलिखित साम्य के अनुसार वियोजित होकर एक प्रोटॉन और कार्बोक्सिलेट आयन देते हैं।

$$R-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-O-H + H_2O \rightleftharpoons R-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-O^- + H_3O^+$$

कार्बोक्सिलिक अम्ल   कार्बोक्सिलेट आयन

सारणी 29.2 के अंतिम कॉलम में कुछ कार्बोक्सिलिक अम्लों के pK_a मान दिए गए हैं। याद रखिए कि pK_a का मान उच्चतर अम्लता को सूचित करता है। यदि आप इन pK_a मानों की तुलना ऐल्कोहॉलों के pK_a मानों के साथ करें तो आप देखेंगे कि कार्बोक्सिलिक अम्ल ऐल्कोहॉलों की तुलना में कहीं अधिक अम्लीय हैं। इसकी व्याख्या आयनन के परिणामस्वरूप प्राप्त ऋणायनों के आधार पर भी की जा सकती है। कार्बोक्सिलिक

अम्लों के वियोजन से प्राप्त कार्बोक्सिलेट आयन को निम्नलिखित दो संरचनाओं के अनुनाद संकर के रूप में व्यक्त किया जा सकता है।



कार्बोक्सिलेट आयन की अनुनाद संरचनाएँ

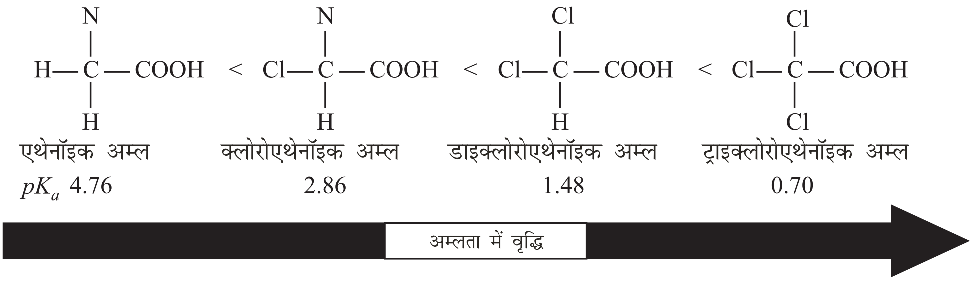
इन संरचनाओं से यह प्रदर्शित होता है कि ऋण आवेश दो ऑक्सीजन परमाणुओं पर विस्थानीकृत होता है। अत: कार्बोक्सिलेट आयन स्थायीकृत हो जाता है। कार्बोक्सिलेट आयन का अधिक स्थायित्व –COOH समूह से प्रोटॉन के मुक्त होने को सुविधाजनक बनाता है।

यदि आप इस स्थिति की तुलना ऐल्कोहॉल अणु के वियोजन से प्राप्त ऐल्कोक्सॉइड (RO^-) से करें तो आप देखेंगे कि ऐल्कोक्सॉइड में ऐसा कोई अनुनाद द्वारा स्थायित्व संभव नहीं है।

आइए, अब विभिन्न अम्लों की अम्ल प्रबलता का विश्लेषण करें और उन्हें उनकी संरचना के साथ संबंधित करें। यदि आप सारणी 29.2 में दिए गए पहले पाँच कार्बोक्सिलिक अम्लों को देखें तो आप पाएंगे कि उनके pK_a मानों में लगातार वृद्धि हो रही है जिसका अर्थ है कि इस क्रम में अम्ल प्रबलता कम हो रही है। चूंकि ऐल्किल समूह इलेक्ट्रॉन दाता प्रकृति के होते हैं, वे H^+ के मुक्त होने को कठिन बना देते हैं और इसलिए अम्लका को कम कर देते हैं। अत: एथेनॉइक अम्ल मेथेनॉइक अम्ल से कम अम्लीय होता है। हम कह सकते हैं कि इलेक्ट्रॉन-दाता प्रतिस्थापी (electron-donating substitutents) कार्बोक्सिलिक अम्लों की अम्लता को कम कर देते हैं।

आइए अब देखें कि इलेक्ट्रॉन अपनयक प्रतिस्थापियों (electron withdrawing substituents) जैसे कि हैलोजन और नाइट्रो समूह का अम्लता पर क्या प्रभाव पड़ता है। एथेनॉइक अम्ल के pK_a मान (4·76) और क्लोरोएथेनॉइक अम्ल का एथेनॉइक अम्ल का pK_a मान (2·86) की तुलना करने पर यह पता चलता है कि क्लोरोएथेनॉइक अम्ल एथेनॉइक से अधिक प्रबल अम्ल है। क्लोरो प्रतिस्थापी का $_{-I}$ प्रभाव होता है और यह इलेक्ट्रॉनों को अपनी ओर आकर्षित करता है जिसके कारण H^+ का निकलना आसान हो जाता है।

आप नीचे यह भी देख सकते हैं कि जैसे-जैसे कार्बोक्सिलिक अम्ल में हैलोजन समूहों की संख्या बढ़ती जाती है वैसे-वैसे कार्बोक्सिलिक अम्लता भी बढ़ती जाती है। ऐसा इसलिए होता है क्योंकि वे H^+ आयन के मुक्त होने को और अधिक सुविधाजनक बनाते जाते हैं।



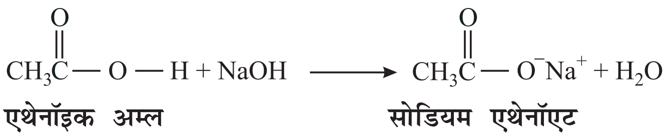
क्योंकि प्रेरणिक प्रभाव कार्बन शृंखला में समूह की दूरी बढ़ने के साथ घटता जाता है, अतः 2-क्लोरोब्यूटेनॉइक अम्ल (pK_a 2·86) 3- क्लोरोब्यूटेनॉइक अम्ल (pK_a 4.05) से अधिक अम्लीय है जबकि 3- क्लारोब्यूटेनॉइक अम्ल स्वयं 4-क्लोरोब्यूटेनॉइक अम्ल (pK_a 4.50) की तुलना में अधिक अम्लीय है।

27.2.5 कार्बोक्सिलिक अम्लों की अभिक्रियाएँ

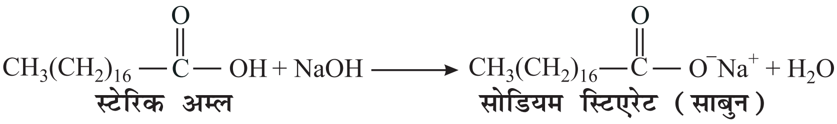
आइए, अब हम कार्बोक्सिलिक अम्लों द्वारा की जाने वाली अभिक्रियाओं के बारे में पढ़ें।

1. लवणों का बनना

धातु हाइड्रॉक्साइडों जैसे प्रबल क्षारकों द्वारा कार्बोक्सिलिक अम्लों की पूर्णतया विप्रोटॉनीकरण (Deprotonisation) हो जाता है और इस प्रकार लवण प्राप्त होते हैं।



यहाँ यह जानना रुचिकर होगा कि साबुन लंबी शृंखला वाले कार्बोक्सिलिक अम्लों जिन्हें वसा अम्ल कहा जाता है, के सोडियम लवण होते हैं।



कार्बोक्सिलिक अम्ल सोडियम बाइकार्बोनेट जैसे दुर्बल क्षारकों द्वारा भी विप्रोटॉनीकृत होते हैं। इस अभिक्रिया में वे अम्ल का सोडियम लवण, कार्बन डाइऑक्साइड और जल बनाते हैं।

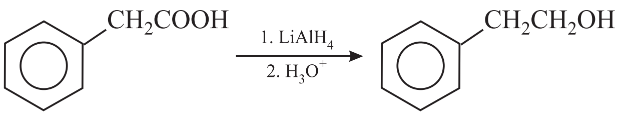
$$R-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-O-H + NaHCO_3 \longrightarrow R-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-O^-Na^+ + H_2O + CO_2$$

इस अभिक्रिया को प्रयोगशाला में कार्बोक्सिलिक अम्लों के परीक्षण के रूप में भी प्रयोग किया जाता है। किसी यौगिक की $NaHCO_3$ के साथ अभिक्रिया द्वारा CO_2 का बुलबुलों के रूप से निकलना यौगिक में कार्बोक्सिल अभिलक्षकीय समूह की उपस्थिति की ओर संकेत करता है।

यह परीक्षण फीनॉलों द्वारा नहीं दिया जाता है क्योंकि वे कार्बोक्सिलिक अम्लों से कम अम्लीय होते हैं। अत: यौगिकों के इन दो वर्गों में इस परीक्षण के आधार पर अंतर किया जा सकता है।

2. कार्बोक्सिलिक अम्लों का अपचयन

कार्बोक्सिलिक अम्लों को लीथियम ऐलुमिनियम हाइड्राइड $(LiAlH_4)$ द्वारा प्राथमिक ऐल्कोहॉलों में अपचित किया जा सकता है।



फेनिलएथेनॉइक अम्ल 2-फ़ेनिल एथानॉल

3. हेल-फोलार्ड जेलिंस्की अभिक्रिया (Hell-Volhard-Zelinski Reaction)

ऐल्डिहाइडों और कीटोनों की भांति कार्बोक्सिलिक अम्लों का फॉस्फोरस ट्राइहैलाइड अथवा फॉस्फोरस की उपस्थिति में $Br_2\,(or\,Cl_2)$ के उपयोग द्वारा कार्बन परमाणु पर हैलोजनीकरण होता है।

$$\underset{\text{ब्यूटेनॉइक अम्ल}}{CH_3CH_2CH_2COOH} \xrightarrow[2.\ HO_2]{1.\ Br_2,P} \underset{\text{2 - ब्रामोब्यूटेनॉइक अम्ल}}{CH_3CH_2\overset{\overset{\displaystyle Br}{|}}{C}HCOOH}$$

इस प्रकार प्राप्त α-हैलोअम्ल अन्य कार्बनिक यौगिकों के संश्लेषण में महत्वपूर्ण मध्यवर्ती होते हैं।

4. अम्ल व्युत्पन्नों का संश्लेषण

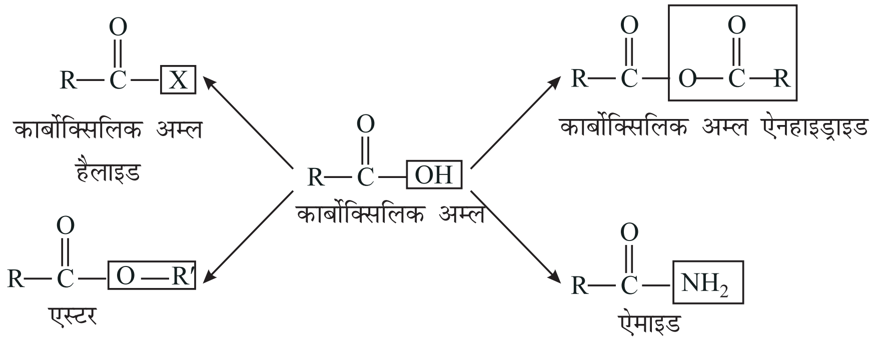
यह कार्बोक्सिलिक अम्लों के व्युत्पन्नों का संश्लेषण कार्बोक्सिलिक अम्लों की बहुत महत्वपूर्ण अभिक्रियाओं से होता है। इसमें कार्बोक्सिलिक अम्ल के कार्बोक्सिलिक कार्बन पर पहले नाभिकस्नेही संकलन (nucleophilic addition) होता है और फिर अवशिष्ट समूह

के विलोपन के फलस्वरूप एक **प्रतिस्थापन उत्पाद** प्राप्त होता है। यदि आपको ऐल्डिहाइडों और कीटोनों की अभिक्रियाएँ याद हों तो उनमें नाभिकस्नेही के संकलन के पश्चात प्रोटॉन के संकलन से एक **संकलन उत्पाद** प्राप्त होता है।

कार्बोक्सिलिक अम्लों में क्योंकि ऐसिल कार्बन परमाणु पर प्रतिस्थापन होता है, इसलिए इस अभिक्रिया को नाभिकस्नेही ऐसिल प्रतिस्थापन (nucleophilic acyl substitution) भी कहते हैं।

$$R-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-X + :Nu^- \rightleftharpoons R-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-Nu + X^-$$

यहाँ कार्बोक्सिलिक अम्लों के लिए X = OH होता है और Nu^- हैलाइड आयन, $^-O-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-R$, $^-O-R'$ या $^-NH_2$ समूह हो सकते हैं जिनसे क्रमशः कार्बोक्सिलिक अम्ल हैलाइड, ऐनहाइड्राइड एस्टर अथवा ऐमाइड प्रतिस्थापन उत्पादों के रूप में प्राप्त होते हैं, जिन्हें कार्बोक्सिलिक अम्लों के व्युत्पन्न कहा जाता है क्योंकि वे कार्बोक्सिलिक अम्लों से प्राप्त होते हैं।



(i) ऐसिल क्लोराइडों का बनना

कार्बोक्सिलिक अम्ल $SOCl_2, PCl_3$ या PCl_5 से अभिक्रिया करके कार्बोक्सिलिक अम्ल क्लोराइड बनाते हैं जिन्हें ऐसिल क्लोराइड भी कहा जाता है। इन्हें नीचे दिखाया गया है।

$$R-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-OH + SOClR_2 \longrightarrow -\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-Cl + SO_2 + HCl$$

कार्बोक्सिलिक अम्ल   **थायोनिल क्लोराइड**   **अम्ल क्लोराइड**

$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH + \underset{\text{फॉस्फोरस ट्राइक्लोराइड}}{PCl_3} \longrightarrow 3R\overset{O}{\overset{\|}{C}}Cl + H_3PO_3$$

$$-OH + \underset{\text{फॉस्फोरस पेंटाक्लोराइड}}{PCl_5} \longrightarrow R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-Cl + POCl_3 + HCl$$

(ii) अम्ल ऐनाइहड्राइडों का बनना

$$\underset{\text{कार्बोक्सिलिक अम्ल}}{2RCOOH} \xrightarrow[-H_2O]{P_2O_5} \underset{\text{अम्ल ऐनहाइड्राइड}}{R\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R}$$

$$2\,CH_3COOH \xrightarrow[-H_2O]{P_2O_5} \underset{\text{एथेनॉइक ऐनहाइड्राइड}}{CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3}$$

क्योंकि कार्बोक्सिलिक अम्लों के ऐनहाइड्राइड कार्बोक्सिलिक अम्लों से जल की हानि से प्राप्त होते हैं, इसलिए उनके नाम संगत कार्बोक्सिलिक अम्ल के नाम से अम्ल के स्थान पर ऐनहाइड्राइड शब्द लिखकर दिए जाते हैं। ऊपर दी गई अभिक्रिया में ऐनहाइड्राइड एथेनॉइक अम्ल से बना है, अतः इसे एथेनॉइक ऐनहाइड्राइड कहते हैं।

ऐनहाइड्राइडों को बनाने की इस विधि को सममित ऐनहाइड्राइडों को बनाने के लिए उपयोग किया जाता है।

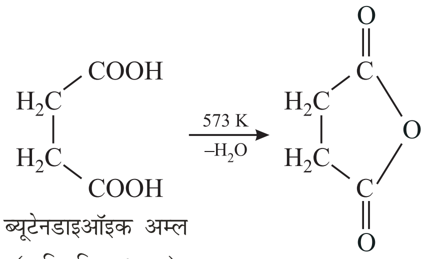
कार्बोक्सिलिक अम्ल पिरिडीन की उपस्थिति में ऐसिल क्लोराइडों से भी अभिक्रिया करके कार्बोक्सिलिक अम्ल ऐनहाइड्राइड बनाते हैं।

$$\underset{\text{ब्यूटेनॉइक अम्ल}}{CH_3CH_2CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}OH} + \underset{\text{ब्यूटेनॉयल क्लोराइड}}{Cl\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_2CH_2CH_3} \xrightarrow[\text{पिरिडीन}]{\Delta}$$

$$\underset{\text{ब्यूटेनॉइक ऐनहाइड्राइड}}{CH_3CH_2CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_2CH_2CH_3}$$

इस विधि से असममित ऐनहाइड्राइड बनाए जा सकते हैं।

चक्रीय ऐनहाइड्राइडों को डाइकार्बोक्सिलिक अम्लों के उच्च ताप पर निर्जलीकरण द्वारा प्राप्त किया जा सकता है।



ब्यूटेनडाइऑइक अम्ल (सक्सिनिल अम्ल) ब्यूटेनडाइऑइक ऐनहाइड्राइड (सक्सिनिक ऐनहाइड्राइड)

(iii) एस्टरों का बनना

कार्बोक्सिलिक अम्ल ऐल्कोहॉलों के साथ अभिक्रिया द्वारा एस्टर बनाते हैं

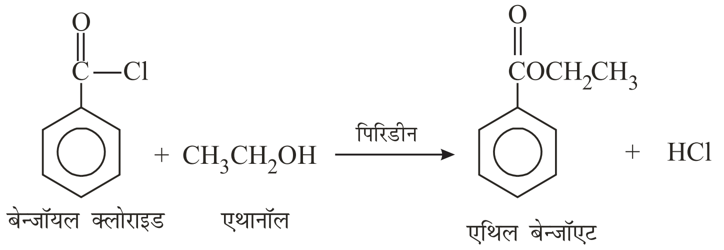
$$\underset{\text{कार्बोक्सिलिक अम्ल}}{R-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-OH} + \underset{\text{ऐल्कोहॉल}}{R'OH} \xrightleftharpoons{H^+} \underset{\text{एस्टर}}{R-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-OR'} + H_2O$$

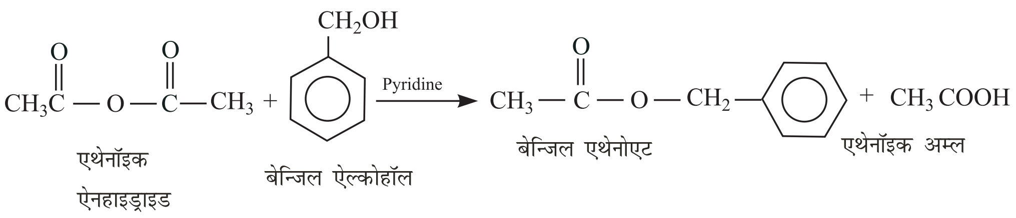
ध्यान दीजिए कि अम्ल उत्प्रेरित एस्टरीकरण एक साम्य अभिक्रिया है। यदि हम अभिक्रिया मिश्रण से जल या एस्टर को अलग कर लें तो साम्य को दाईं ओर उत्पादों की तरफ विस्थापित किया जा सकता है। इसके अतिरिक्त यदि हम किसी एक अभिकर्मक का आधिक्य में प्रयोग करें तो भी साम्य की दाईं ओर एस्टर प्राप्त करने के लिए विस्थापित किया जा सकता है। सामान्यतया ऐल्कोहॉल का आधिक्य में उपयोग किया जाता है और उसका विलायक के रूप में एस्टरीकरण के लिए उपयोग किया जाता है।

$$\underset{\text{एथेनॉइक अम्ल}}{CH_3\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-OH} + \underset{\text{मेथेनोल}}{CH_3OH} \xrightleftharpoons[-H_2O]{H_2SO_4,\ \Delta} \underset{\text{मेथिल एथेनोएट}}{CH_3\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}OCH_3}$$

एस्टरों को **ऐल्हिकल ऐल्केनोएट** जैसे नाम दिए जाते हैं। ऐल्किल भाग ऐल्कोहॉल से तथा ऐल्केनोएट भाग कार्बोक्सिलिक अम्ल से आता है। अत: ऊपर दिए गए एस्टर का नाम **मेथिल एथेनोएट** है क्योंकि यह **मेथिल ऐल्कोहॉल** तथा **ऐथेनॉइक अम्ल** से प्राप्त होता है।

एस्टरों का निर्माण **अम्ल क्लोराइडों** या अम्ल ऐनहाइड्राइडों को ऐल्कोहॉलों के साथ अभिक्रिया द्वारा भी एस्टरों का निर्माण **अम्ल क्लोराइडों** या अम्ल ऐनहाइड्राइडों को ऐल्कोहॉलों के साथ अभिक्रिया द्वारा भी संभव है। अत: हम देख सकते हैं कि अम्ल व्युत्पन्नों को एक-दूसरे में परिवर्तित किया जा सकता है।





(iv) ऐमाइडों का बनना

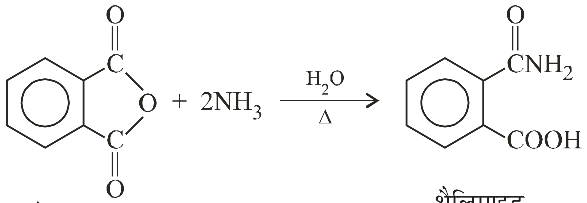
कार्बोक्सिलिक अम्ल अमोनिया अथवा ऐमीनों से अभिक्रिया द्वारा ऐमाइड बनाते हैं। इस अभिक्रिया में **अमोनियम कार्बोक्सिलेट लवण** मध्यवर्ती बनता है जो गर्म करने पर ऐमाइड बनाता है।

$$\underset{\text{कार्बोक्सिलिक अम्ल}}{R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH} + :NH_3 \rightleftharpoons \underset{\text{अमोनियम कार्बोक्सिलेट}}{R\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\overset{-}{O}\overset{+}{N}H_4} \xrightarrow{\Delta} \underset{\text{ऐमाइड}}{R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH_2}$$

$$\underset{\text{कार्बोक्सिलिक अम्ल}}{R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH} + \underset{\text{प्राथमिक ऐमीन}}{R'NH_2} \longrightarrow \underset{\text{ऐमाइड (प्रतिस्थापित)}}{R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NHR'} + H_2O$$

ऐमाइडों को **कार्बोक्सिलिक अम्ल हैलाइडों, ऐनहाइड्राइडों** और **एस्टरों** की अमोनिया या ऐमीनों के साथ अभिक्रिया द्वारा भी प्राप्त किया जा सकता है।

$$\underset{\text{एथेनॉयल क्लोराइड}}{CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}Cl} + CH_3NH_2 \xrightarrow{NaOH} \underset{N\text{ - मेथिल एथेनैमाइड}}{CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH-CH_3}$$



थैलिक ऐनहाइड्राइड थैलिमाइड

$$\mathrm{ClCH_2-\overset{\overset{\large O}{\|}}{C}-OC_2H_5 + NH_3 \xrightarrow{273\text{-}278\,K} ClCH_2-\overset{\overset{\large O}{\|}}{C}-NH_2 + C_2H_5OH}$$

एथिल क्लोरोएथेनोएट **क्लोरोएथेनैमाइड एथानॉल**

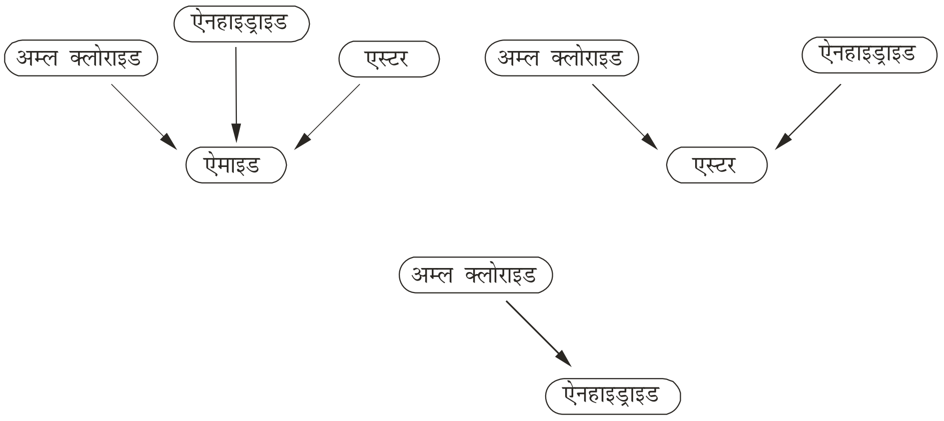
अतः हम एक कार्बोक्सिलिक अम्ल व्युत्पन्न से दूसरे को बना सकते हैं। साधारणतया **कम अभिक्रियाशील अम्ल व्युत्पन्नों को अधिक अभिक्रियाशील व्युत्पन्नों से बनाया जा सकता है।**

विभिन्न अम्ल व्युत्पन्नों की अभिक्रियाशीलता का क्रम इस प्रकार है:

अम्ल क्लोराइड > अम्ल ऐनहाइड्राइड > एस्टर > ऐमाइड

अतः अम्ल क्लोराइड सबसे अधिक अभिक्रियाशील तथा ऐमाइड सबसे कम अभिक्रियाशील हैं।

क्योंकि कम अभिक्रियाशील व्युत्पन्नों को अधिक अभिक्रियाशील व्युत्पन्नों से प्राप्त किया जा सकता है। हम निम्नलिखित प्रकार से संक्षेप में लिख सकते हैं कि कौन से व्युत्पन्न को किस व्युत्पन्न से प्राप्त किया जा सकता है।



इन व्युत्पन्नों को कार्बोक्सिलिक अम्लों से भी बनाया जा सकता है।

पाठगत प्रश्न 27-2

1. कॉलम I में दिए निम्नलिखित यौगिकों को कॉलम II में दिए गए उनके वर्णों के साथ सही-सही मिलाइए:

	कॉलम I		कॉलम II
(i)	CH_3COOH	(a)	कार्बोक्सिलिक अम्ल हैलाइड
(ii)	CH_3CONH_2	(b)	कार्बोक्सिलिक अम्ल
(iii)	CH_3COOCH_3	(c)	कार्बोक्सिलिक अम्ल ऐनहाइड्राइड
(iv)	CH_3COCl	(d)	कार्बोक्सिलिक अम्ल ऐमाइड
(v)	$CH_3COOCOCH_2Cl$	(e)	एस्टर

2. निम्नलिखित अम्लों को उनकी जल में विलेयता के बढ़ते क्रम में व्यवस्थित कीजिए:

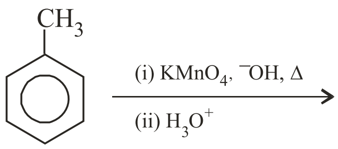
   CH_3COOH, $CH_3(CH_2)_3COOH$ p-ClC_6H_4COOH

3. निम्नलिखित में से कौन सा सबसे अधिक अम्लीय होगा और क्यों?

   ब्यूटेनॉइक अम्ल, 2-क्लोरोब्यूटेनॉइक अम्ल, 3-क्लोरोब्यूटेनॉइक अम्ल, 4-क्लोरोब्यूटेनॉइक अम्ल

4. निम्नलिखित अभिक्रियाओं के उत्पाद दीजिए:

   (i) $BrCH_2CH_3 \xrightarrow[\text{(ii) } H_3O^+]{\text{(i) NaCN}}$

   (ii) 

   (iii) $CH_3COOH + PCl_3 \longrightarrow$

5. कार्बोक्सिलिक अम्ल ऐल्कोहॉलों से अधिक अम्लीय क्यों होते हैं?

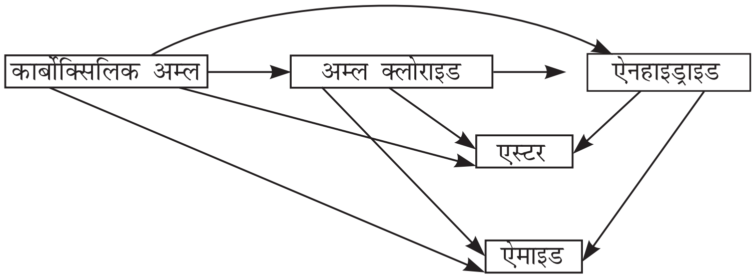
आपने क्या सीखा

इस पाठ में आपने सीखा कि

- ऐल्डिहाइडों और कीटोनों को कार्बोनिल यौगिक कहा जाता है। ऐल्डिहाइडों को **ऐल्केनेल** और कीटोनों को **ऐल्केनोन** कहा जाता है।
- ऐल्डिहाइडों और कीटोनों को ऐल्कोहॉलों के उपचयन (Oxidation), ऐल्कीनों के ओजोन अपघटन (Ozonolysis), ऐल्काइनों के जलयोजन (Hydration) और फ्रीडेल-क्रॉफ्ट्स ऐसिलीकरण (Friedel-Crafts Aceylation) द्वारा बनाया जा सकता है।
- कार्बोनिल समूह ध्रुवीय प्रकृति का होता है और कार्बोनिल कार्बन पर नाभिकस्नेही

आक्रमण संभव है। अतः ऐल्डिहाइडों और कीटोनों पर अनेक अभिकर्मकों द्वारा नाभिकस्नेही संकलन अभिक्रियाएँ होती हैं। वे संघनन अभिक्रियाएँ भी प्रदर्शित करते हैं।

- चूंकि α-हाइड्रोजन प्रकृति में अम्लीय होता है, अतः ऐल्डिहाइड और कीटोन α-कार्बन परमाणु पर हैलोजनीकरण और ऐल्डॉल संघनन जैसी विशिष्ट अभिक्रियाएँ प्रदर्शित करते हैं।
- कार्बोक्सिलिक अम्ल यौगिकों का महत्वपूर्ण वर्ग है।
- कार्बोक्सिलिक अम्लों को बनाने के लिए ऐल्कीनों, ऐल्डिहाइडों और कीटोनों तथा ऐल्किलबेन्जीनों का उपचयन, नाइट्राइलों का जल-अपघटन और ग्रीन्यार अभिकर्मकों के कार्बोनेटीकरण आदि विधियों का उपयोग किया जाता है।
- कार्बोक्सिलिक अम्लों के अणु हाइड्रोजन आबंधन प्रदर्शित करते हैं और द्वितयों के रूप में पाए जाते हैं।
- कार्बोक्सिलिक अम्ल अम्लीय प्रकृति के होते हैं। उनकी अम्लता को अनेक कारक प्रभावित करते हैं जिनमें कार्बोक्सिलिक समूह वाली कार्बन शृंखला पर उपस्थिति प्रतिस्थापियों की प्रकृति भी एक है।
- कार्बोक्सिलिक अम्ल प्रबल क्षारकों जैसे धातु हाइड्रॉक्साइडों के साथ लवण बनाते हैं। वे α-कार्बन परमाणु पर हैलोजनीकरण करते हैं और उन्हें $LiAlH_4$.के उपयोग द्वारा प्राथमिक ऐल्कोहॉल में अपचित किया जा सकता है।
- कार्बोक्सिलिक अम्लों के नाभिकस्नेही ऐसिल प्रतिस्थापन अभिक्रियाओं द्वारा अनेक कार्बोक्सिलिक अम्ल व्युत्पन्न, जैसे कार्बोक्सिलिक अम्ल हैलाइड, ऐनहाइड्राइड, एस्टर और ऐमाइड बनाए जा सकते हैं।



पाठांत प्रश्न

1. C_3H_6O. अणु सूत्र एक और कार्बोनिल अभिलक्षकीय समूह वाले सभी यौगिकों के संरचनात्मक सूत्र और आई.यू.पी.ए.सी. नाम लिखिए।
2. ऐल्हिइडाइों और कीटोनों से आप प्राथमिक, द्वितीयक और तृतीयक ऐल्कोहॉल किस प्रकार बनाएंगे?

3. टॉलेन परीक्षण क्या है?
4. कीटो-ईनॉल चलावयवता की व्याख्या कीजिए।
5. हैलोफार्म अभिक्रिया क्या होती है?
6. आप प्रयोगशाला में किसी कार्बोक्सिलिक अम्ल का परीक्षण किस प्रकार करेंगे?
7. किस अभिकर्मक द्वारा किसी कार्बोक्सिलिक अम्ल को प्राथमिक ऐल्कोहॉल में अपचित किया जा सकता है?
8. कार्बोक्सिलिक अम्ल ऐनहाइड्राइड क्या होते हैं? कार्बोक्सिलिक अम्लों से उन्हें बनाने की विधियाँ दीजिए।
9. कौन सा कार्बोक्सिलिक अम्ल व्युत्पन्न सबसे अधिक अभिक्रियाशील है?

   (a) अम्ल ऐमाइड (b) एस्टर (c) अम्ल हैलाइड (d) अम्ल ऐनहाइड्राइड

पाठगत प्रश्नों के उत्तर

27.1

1. (i) ऐल्डिहाइड एथेनैल

   (ii) कीटोन, ब्यूटेन-2-ऑन

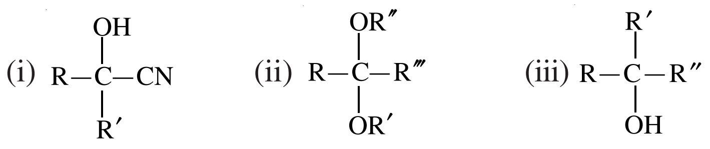
   (iii) कीटोन, 1-फेनिलएथेनोन

   (iv) ऐल्डिहाइड, प्रोपेनैल

2. Hg^{2+}, H^{+} के साथ जलयोजन द्वारा

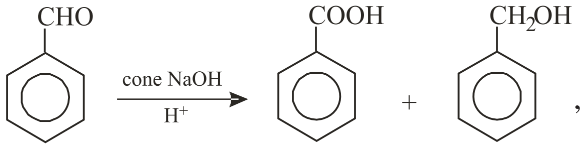
3. क्योंकि ऐल्डिहाइडों में एक ऐल्किल समूह होता है जबकि कीटोनों में दो ऐल्किल समूह होते हैं। अत: ऐल्डिहाइडों में कार्बोनिल कार्बन अधिक धनात्मक होता है।

   कीटोनों में दो ऐल्किल समूह अधिक पास होने के कारण भी बाधा उत्पन्न करते हैं।

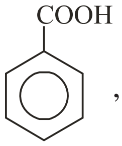
4. 

5. वुल्फ-किश्नर अपचयन अथवा क्लीमेन्सन

6. अपचयन द्वारा दो ऐल्डिहाइड अणुओं के संघनन से प्राप्त उत्पाद। ऐल्डॉल में ऐल्डिहाइड और ऐल्कोहॉल दोनों अभिलक्षकीय समूह उपस्थित होते हैं।

7. 

27.2

1. (i). (b) (ii). (d) (iii). (e) (iv). (a) (v) e
2. p – $ClC_6H_4COOH < CH_3(CH_2)_3COOH < CH_3COOH$
3. 2–क्लोरोब्यूटेनॉइक अम्ल क्योंकि 2–स्थिति पर –Cl का सबसे अधिक प्रभाव – I होता है।
4. (i) $HOOCCH_2CH_3$, (ii) 

,

   (iii) $3CH_3COCl + H_3PO_3$
5. कार्बोक्सिलेट ऋणायन के अनुनाद स्थायीकरण के कारण। ऐल्कॉक्साइड आयन का अनुनाद द्वारा स्थायीकरण नहीं हो सकता है।