कार्बनिक रसायन [ORGANIC CHEMISTRY]
10 हैलोऐल्केल तथा हैलोऐरीन

❖ **वर्गीकरण** :

1. **हैलोजन परमाणुओं की संख्यानुसार** : मोनोहैलोऐल्केन, डाईहैलोऐल्केन, ट्राईहैलोऐल्केन; मोनोहैलोऐरीन, डाईहैलोऐरीन, ट्राईहैलोऐरीन

2. **C_{sp^3} - X आबंध युक्त यौगिक** :
   - **(1)** ऐल्किल हैलाइड / हैलोऐल्केन : सासूत्र [$C_nH_{2n+1}X$] प्रकार : प्राथमिक(1^0) R-CH_2 -X ; द्वितीयक(2^0) R_2-CH –X ; तृतीयक(3^0) R_3-C - X
   - **(2)** ऐलिलिक हैलाइड : CH_2=CH-CH_2-X
   - **(3)** बैन्जिलिक हैलाइड : C_6H_5-CH_2-X (1^0) ; C_6H_5-CH(R)-X (2^0) ; C_6H_5-C(R)$_2$-X (3^0)

3. **C_{sp^2} - X आबंध युक्त यौगिक** : (क) वाइनिलिक हैलाइड : CH_2=CH-X (ख) ऐरिल हैलाइड : C_6H_5-X

❖ **ऐल्किल हैलाइड का विरचन** –

1. ऐल्केनों का **मुक्त मूलक हैलोजनीकरण** : (alkane + Cl_2) : $CH_4 + Cl_2 \xrightarrow{hv} CH_3Cl \xrightarrow{hv} CH_2Cl_2 \xrightarrow{hv} CHCl_3 \xrightarrow{hv} CCl_4$
2. ऐल्कीनों पर HI का योगज : $CH_3\text{-}CH{=}CH_2 + HI \xrightarrow{MK} CH_3\text{-}CH(I)\text{-}CH_3$ (मुख्य उत्पाद) + $CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}I$ (अल्प उत्पाद)
3. ऐल्कीनों पर X_2 का योगज : $CH_2{=}CH_2 + Br_2\ [red] \xrightarrow{CCl4} Br\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}Br$ (रंगहीन सनिध डाईब्रोमाइड / विस–डाईब्रोमाइड)
   (नोट : यह अभिक्रिया **किसी अणु में द्विबंध की पहचान** करने में उपयोगी है)
   $R\text{-}OH + X_2 \xrightarrow{red\ P} R\text{-}X$ [$X_2 = Br_2$, I_2]
4. **ग्रोव प्रक्रम** : $R\text{-}\boxed{OH + H}\text{-}Cl \xrightarrow{ZnCl2+conc\ HCl} R\text{-}Cl + H_2O$; $R\text{-}OH + HBr/HI \xrightarrow{conc\ Sulphuric\ acid\ +NaBr/NaI} R\text{-}Br/R\text{-}I + H_2O$
5. **डार्जेन अभिक्रिया** : (alcohol + thionyl chloride) : $R\text{-}OH + SOCl_2 \xrightarrow{PYREDINE\ (PY)} R\text{-}Cl + HCl + SO_2\uparrow$
   (नोट : इस क्रिया द्वारा R-Br & R-I नहीं बना सकते है क्योंकि $SOBr_2$ अस्थायी जबकि SOI_2 अज्ञात है)
6. फॉस्फोरस हैलाइड से R-X : $3R\text{-}OH + PCl_3 \xrightarrow{\Delta} 3R\text{-}Cl + H_3PO_3$; $R\text{-}OH + PCl_5 \xrightarrow{\Delta} R\text{-}Cl + HCl + POCl_3$
7. **हैलोजन विनिमय अभिक्रिया :**
   फिन्केलस्टीन अभि0 : $R\text{-}Cl/R\text{-}Br + NaI \xrightarrow{Acetone} R\text{-}I + NaCl/NaBr$
   स्वार्ट अभि0 : $CH_3\text{-}I/\ CH_3\text{-}Br + AgF \xrightarrow{\Delta} CH_3\text{-}F + AgI$

❖ **ऐलोऐरीन का विरचन** :

1. हाइड्रोकार्बन के इलेक्ट्रॉनरागी प्रतिस्थापन : $C_6H_5\text{-}CH_3 + X_2 \xrightarrow{darkness\ +\ Fe\ /\ FeCl3}$ o - helotoluene + p - helotoluene
2. डाइऐजोटीकरण **सेंडमायर** अभि0 : $C_6H_5\text{-}\mathbf{NH_2} + HNO_2 \xrightarrow{NaNO2\ +\ HX} C_6H_5\text{-}\mathbf{N{=}N^+}X^- \xrightarrow{Cu2X2\ +HX} C_6H_5\text{-}\mathbf{X} + N_2$ [X = Cl , Br]
   $C_6H_5\text{-}N{=}N^+X^- \xrightarrow{KI} C_6H_5\text{-}I + N_2$

❖ **ऐल्किल हैलाइडों के भौतिक गुणधर्म** –

1. **गलनांक व क्वथनांक** : समान अणुभार वाले हाइड्रोकार्बन से R-X के MP,BP आबंध ध्रुवणता के कारण उच्च होते है।
   समावयवी R-X के क्वथनांक कार्बन श्रृंखला के व्यूत्क्रमानुपाती होते है जैसे : 1–ब्रोमोब्यूटेन > 2–ब्रोमोब्यूटेन > 3–ब्रोमोब्यूटेन
   समावयवी Ar-X के क्वथनांक लगभग समान / न्यून अंतर होता है जैसे : o-डाईक्लोरोबेन्जीन > p-डाईक्लोरोबेन्जीन > m-डाईक्लोरोबेन्जीन
2. **विलेयता** : R-X की जल में विलेयता न्यून होती है क्योंकि इनकी जलयोजन उर्जा निम्न होती है

❖ **रासायनिक अभिक्रियाशीलता** : (क) नाभिकरागी प्रतिस्थापन (ख) विलोपन अभि0 (ग) धातुओं के साथ

(क) नाभिकरागी / नाभिकस्नेही प्रतिस्थापन [S_N] : $R^+\text{-}X^- + Nu^- \rightarrow R\text{-}Nu + X^-$

नाभिकरागी के प्रकार : एक नाभिकरागी केन्द्र वाले एकदंती नाभिकरागी जैसे : $\underline{O}H^-$, $H_2\ddot{O}$, X^- , $:NH_2$
दो नाभिकरागी केन्द्र वाले उभयदंती नाभिकरागी जैसे : $^-\underline{C}N$ & $:\underline{N}C$; $:\underline{N}O_2$ & $O{=}N\text{-}\underline{O}^-$

$R\text{-}X + KCN \rightarrow R\text{-}C{\equiv}N + KX$ [Nu→:CN^-] ; $R\text{-}X + AgCN \rightarrow R\text{-}N{\equiv}C + AgX$ [Nu→ N:]

$R\text{-}X + KNO_2 \rightarrow R\text{-}O\text{-}N{=}O + KX$ [Nu→O^-] ; $R\text{-}X + AgNO_2 \rightarrow R\text{-}NO_2 + AgX$ [Nu→ N:]

(1) द्विअणुक नाभिक स्नेही प्रतिस्थापन [S_N^2] : $^-OH + CH_3Cl \rightarrow [HO\text{-----}CH_3\text{----}Cl] \rightarrow HO\text{-}CH_3 + Cl^-$

S_N^2 के प्रति R-X की क्रियाशीलता क्रम : $CH_3X > 1^0 > 2^0 > 3^0$ [ऐल्किल समूह की त्रिविम बाधा अनुसार]

नोट : अभिक्रिया एक पद में पूर्ण, मध्यवर्ती पंचसंयोजी अवस्था का निर्माण, द्वितीय कोटि बलगतिकी का अनुसरण, पश्च आक्रमण द्वारा विन्यास का प्रतिपन / वाल्डन प्रतिपन उत्पाद प्राप्त होता है।

PREPARED & EDITED BY BR JANGID LECTURER [CHEMISTRY] ✉ jangid2005@gmail.com ☎ 97850-86690
rajsevak.com

(2) **एकाणुक नाभिक स्नेही प्रतिस्थापन [S_N^1]** : $(CH_3)_3C\text{-}Br \xrightarrow{\text{SLOW STEP I}} (CH_3)_3C^+ + Br^-$; $(CH_3)_3C^+ + OH^- \xrightarrow{\text{FAST STEP II}} (CH_3)_3C\text{-}OH$

- **S_N^1 के प्रति R-X की क्रियाशीलता क्रम** : $CH_3X < 1^0 < 2^0 < 3^0$ [कार्बधनायन के स्थायीत्व अनुसार]
- नोट : ध्रुवीय प्रोटिक विलायकों जैसे : जल, ऐल्कोहॉल, ऐसीटिक अम्ल के साथ संपन्न, अभिक्रिया दो पदो में पूर्ण, समतलीय कार्बधनायन का निर्माण, प्रथम कोटि बलगतिकी का अनुसरण, अभि0 वेग मंद पद से निर्धारित ,यदि **R-X** प्रकाशिक सक्रीय हो तो उत्पाद रेसेमिक मिश्रण होगा।
- ऐलिलिक तथा बेन्जिलिक हैलाइड **S_N^1** के प्रति क्रियाशीलता दर्शाते है क्योंकि इनमें निर्मित कार्बधनायन अनुनाद द्वारा स्थायीत्व प्राप्त कर लेता है।
- एकाणुक तथा द्विअणुक नाभिकरागी प्रतिस्थापन के लिए का क्रियाशीलता क्रम : R-F < R-Cl < R-Br < R-I

(3) **नाभिकरागी प्रतिस्थापन के त्रिविम कारक :**

- **ध्रुवण घूर्णकता** : कार्बनिक यौगिक द्वारा समतल ध्रवीत प्रकाश को दक्षिणावर्त/वामावर्त घूर्णित करने की प्रवृति
- **काइरलता** : केन्द्रीय कार्बन परमाणु पर उपस्थित सभी समूह/प्रतिस्थापी भिन्न हो तो इसे असममित कार्बन अथवा त्रिविमकेन्द्र कहते है, यदि ऐसे यौगिको के दर्पण प्रतिबिम्ब परस्पर अध्यारोपित ना हो तो इसे काइरलता कहते है जैसे : ब्यूटेन–2–ऑल, परन्तु दर्पण प्रतिबिम्ब परस्पर अध्यारोपित हो जाते है तो इसे एकाइरलता कहते है जैसे : प्रोपेन–2–ऑल एकाइरल अणु है।
- **रेसिमिक मिश्रण/रेसिमिक अशांतरण** : दो प्रतिबिम्ब रूपों के समान अनुपात में मिश्रण का ध्रुवण घूर्णन शून्य होता है क्योंकि एक समावयवी द्वारा उत्पन्न घूर्णन, दुसरे समावयवी के घूर्णन को निरस्त कर देता है।
- **धारण** : रासायनिक रूपान्तरण के दौरान असममित कार्बन के आबंधों के त्रिविम विन्यास की अखण्डता का बने रहना।
- **धारण प्रतिलोमन तथा रेसिमीकरण** :

(ख) **विलोपन अभिक्रियाएं** :

1. **β –विलोपन अभिक्रिया(विहाइड्रोहेलोजनीकरण)** : $R\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}Cl \xrightarrow{\text{alc KOH}} R\text{-}CH{=}CH_2 + HCl$;
2. **β –विलोपन का सैत्जेफ नियम** : R-X के विलोपन से यदि दो या अधिक प्रकार की ऐल्कीन बनती है तो वह ऐल्कीन अधिक मात्रा(मुख्य उत्पाद) में बनेगी जिसमें द्विबंध युक्त कार्बन पर अधिक ऐल्किल प्रतिस्थापी समूह उपस्थित हो।

$$CH_3\text{-}CH(Br)\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_3 \xrightarrow{\text{alc KOH}} CH_3\text{-}CH{=}CH\text{-}CH_2\text{-}CH_3\ [80\%] + CH_2{=}CH\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_3\ [20\%]$$

(ख) **धातुओं से अभिक्रियाएं** : R-X + M [Zn, Mg, Na, Pb] $\xrightarrow{\text{dry Ether}}$ कार्बधात्विक यौगिक

1. **वुर्ट्ज अभिक्रिया** : $R\text{-}\boxed{X + 2Na + X}\text{-}R \xrightarrow{\text{dry Ether}} R\text{-}R + 2NaX$ [CH_4 का विरचन संभव नही]
2. **ग्रीन्यार अभिकर्मक [GR] का निर्माण** : $R\text{-}X + Mg \xrightarrow{\text{dry Ether}} R\text{-}Mg\text{-}X$ [X = Br , I]

नोट : ग्रीन्यार अभिकर्मक अतिक्रियाशील कार्बधात्विक यौगिक है अतः इसे शुष्क ईथर की उपस्थिति अभिकृत एवं संग्रहित किया जाता है क्योंकि इस यौगिक में सहसंयोजी तथा आयनिक दोनो प्रकृति के बंध पाये जाते है। इसकारण यह नमी/जलवाष्प से क्रियाकर तुरंत प्रोटॉन ग्रहण करके हाइड्रोकार्बन बना लेता है $R\text{-}Mg\text{-}X + H_2O \rightarrow RH + Mg(OH)X$

❖ **हैलोऐरीन की अभिक्रियाशीलता** :

1. **नाभिकरागी प्रतिस्थापन** : ऐरिल हैलाइड नाभिकरागी प्रतिस्थापन के प्रति कम क्रियाशील होते है क्योंकि–

(क) **अनुनाद प्रभाव** : हैलोऐरीन में हैलोजन परमाणु पर उपस्थित **lp** वलय के π **bp** के साथ संयुग्मन कर अनुनाद में भाग लेता है जिससे कार्बन हैलोजन आबंध में आंशिक द्विबंध गुण आ जाते है अतः R-X की अपेक्षा Ar-X में आबंध विदलन कठिन होगा।

(ख) **C-X आबंध में कार्बन का संकरण** : R-X में कार्बन का संकरण C_{sp}^3 जबकि Ar-X में संकरण C_{sp}^2 होता है अतः C_{sp}^3 से C_{sp}^2 अधिक विद्युतऋणी होता है जिससे C-X आबंध लंबाई R-X की तुलना में Ar-X में कम होती है। इसप्रकार R-X से Ar-X का C-X बंध सामर्थ्य उच्च होगा एवं इसका नाभिकरागी प्रतिस्थापन भी कठीन होगा।

(ग) आयनन द्वारा बने फेनिल धनायन में अनुनाद संभव नही तथा हैलोऐरीन के हैलोजन तथा आक्रमणकारी नाभिकरागी के मध्य संभावित प्रतिकर्षण के कारण भी Ar-X में नाभिकरागी प्रतिस्थापन आसान नही होगा।

$$C_6H_5\text{-}Cl \xrightarrow{\text{NaOH + 623K + 300atm + proton}} C_6H_5\text{-}OH$$

नोट : ऑर्थो व पैरा स्थिति पर इलेक्ट्रॉन अपनयक/आकृषि समूह जैसे नाइट्रो उपस्थित हो तो Ar-X की क्रियाशीलता बढती है जैसे :

$$\text{p- nitro } C_6H_5\text{-}Cl \xrightarrow{\text{NaOH + 443K + proton}} \text{p – nitro } C_6H_5\text{-}OH$$

$$\text{o,p- di nitro } C_6H_5\text{-}Cl \xrightarrow{\text{NaOH + 368K + proton}} \text{o,p- dinitro } C_6H_5\text{-}OH$$

$$\text{2,4,6 – tri nitro } C_6H_5\text{-}Cl \xrightarrow{\text{HOT WATER}} \text{2,4,6 – tri nitro } C_6H_5\text{-}OH$$

PREPARED & EDITED BY BR JANGID LECTURER [CHEMISTRY] ✉ jangid2005@gmail.com ☎ 97850-86690

2. **इलेक्ट्रॉनरागी प्रतिस्थापन** : Ar-X में उपस्थित हैलोजन आंशिक निष्क्रियक होते हुए भी इलेक्ट्रॉनरागी के लिए ऑर्थो व पैरा निर्देशी प्रभाव दर्शाता है क्योंकि अनुनाद प्रभाव से वलय की ऑर्थो व पैरा स्थितियों पर उच्च इले0 घनत्व जबकि मैटा पर निम्न इले0 घनत्व स्थिति उत्पन्न होती है परंतु बेंजीन की अपेक्षा Ar-X में इलेक्ट्रॉनरागी प्रतिस्थापन मंद होगा

(1) **हैलोजनन** : $C_6H_5\text{-}Cl + Cl_2 \xrightarrow{\text{dry FeCl3}}$ 1,4- di chlorobenzene (max) + 1,2- di chlorobenzene (min)

(2) **नाइट्रीकरण** : $C_6H_5\text{-}Cl + HNO_3 \xrightarrow{\text{conc H2SO4}}$ 1-chloro-4- nitrobenzene (max) + 1-chloro-2- nitrobenzene (min)

(3) **सल्फोनेशन** : $C_6H_5\text{-}Cl$ + conc $H_2SO_4 \xrightarrow{\Delta}$ 4-chloro benzene sulphonic acid (max) + 2-chloro benzene sulphonic acid (min)

(4) **फ्रीडल क्राफ्ट ऐल्किलीकरण** :

$C_6H_5\text{-}Cl + CH_3Cl \xrightarrow{\text{dry AlCl3}}$ 1-chloro-4-methylbenzene (max) + 1-chloro-2-methylbenzene (min)

(5) फ्रीडल क्राफ्ट ऐसिलीकरण :

$C_6H_5\text{-}Cl + CH_3CO\text{-}Cl \xrightarrow{\text{dry AlCl3}}$ 4-chloro acetophenone (max) + 2-chloro acetophenone (min)

(6) **फिटिंग अभिक्रिया** : $C_6H_5\text{-}\boxed{Cl + 2Na + Cl}\text{-}C_6H_5 \xrightarrow{DRY\ ETHER} C_6H_5\text{-}C_6H_5 + 2NaCl$

❖ **पॉलि हैलोजन यौगिक** :

1. **डाईक्लोरोमेथेन**(मेथिलीन क्लोराइड) : विलायक, ऐरोसॉल प्रणोदक, तंत्रिका तंत्र, दृश्य व श्रवण क्षमता के लिए हानिकारक
2. **ट्राईक्लोरोमेथेन**(क्लोरोफॉर्म) : विलायक, फ्रेऑन प्रशीतक R-22 बनाने में उपयोगी, निश्चेतक परंतु वर्तमान इसके स्थान पर कम विषैला ईथर काम में लेते है, क्लोरोफॉर्म के दीर्घकालिक संपर्क में रहने से यकृत व वृक्क का क्षय होता है,
   नोट : क्लोरोफॉर्म वायु तथा प्रकाश के संपर्क से ऑक्सीकृत होकर अत्यधिक विषैली गैस कार्बोनिल क्लोराइड(फॉस्जीन) बनाता है अतः इसका भण्डारण सावधानीपूर्वक पूर्णतः भरी एवं रंगीन बोतलों में किया जाता है $2CHCl_3 + O_2 \xrightarrow{light} \mathbf{2COCl_2} + HCl$
3. **ट्राईआयोडोमेथेन**(आयडोफॉर्म) : आयोडिन मुक्त करने के कारण पूतिरोधी या ऐंटिसेप्टिक के रूप मे उपयोगी
4. **टेट्राक्लोरोमेथेन**(कार्बन टेट्राक्लोराइड) : विलायक, CFC प्रशीतक निर्माण, ग्रीस दाग धब्बे हटाने में , अग्निशमन में तथा मानव स्वास्थ्य के लिए हानिकारक, ओजोन परत का विरलन कर देता है।
   क्लोराप्लोरोकार्बन(फ्रेऑन) : मेथेन व ऐथेन के पॉलिक्लोरोप्लोरो व्यूत्पन्न होते है, अधिक स्थायी, निष्क्रिय,निराविषी,द्रवण आसान, उद्योगों में सर्वाधिक प्रयुक्त होने वाला फ्रेऑन– 12 CF_2Cl_2 **निर्माण : स्वार्ट अभि0** : $CCl_4 + 2AgF \xrightarrow{\Delta} CF_2Cl_2 + 2AgCl$
5. **डीडीटी**(P,P'- डाईक्लोरो डाईफेनिल ट्राईक्लोरोऐथेन) : प्रथम क्लोरीनीकृत कार्बनिक कीटनाशक, निर्माण 1973 परंतु कीटनाशी प्रभाव की खोज 1939 में पॉल मूलर ने की , दुष्प्रभाव : अत्यधिक स्थायी, वसा में विलेय, उपापचयन कठिन, वसा उतकों में संग्रहण होना, संरचना : $Cl_3\text{-}C\text{-}CH\text{-}(C_6H_5\text{-}Cl)_2$

---

11 ऐल्कोहॉल, फीनॉल एवं ईथर

❖ **वर्गीकरण** :

हाइड्रॉक्सिल समूह की संख्यानुसार :	**मोनोहाइड्रिक**	डाईहाइड्रिक	ट्राईहाइड्रिक	पॉलिहाइड्रिक
	$C_2H_5\text{-}OH$	$CH_2(OH)\text{-}CH_2(OH)$	$CH_2(OH)\text{-}CH(OH)\text{-}CH_2(OH)$	

मोनोहाइड्रिक ऐल्कोहॉल के प्रकार :

(1) **C_{sp^3} - OH आबंध युक्त यौगिक** :

ऐल्किल ऐल्कोहॉल :	$R\text{—}CH_2\text{-}OH$ प्राथमिक(1^0)	$\mathbf{R_2}\text{—}CH\text{-}OH$ द्वितीयक(2^0)	$\mathbf{R_3}\text{—}C\text{-}OH$ तृतीयक(3^0)
ऐलिलिक ऐल्कोहॉल :	$CH_2=CH\text{-}CH_2\text{-}OH$ (1^0)	$CH_2=CH\text{-}CH(R)\text{-}OH$ (2^0)	$CH_2=CH\text{-}C(R)_2\text{-}OH$ (3^0)
बैन्जिलिक ऐल्कोहॉल :	$C_6H_5\text{-}CH_2\text{-}OH$ (1^0)	$C_6H_5\text{-}CH(R)\text{-}OH$ (2^0)	$C_6H_5\text{-}C(R)_2\text{-}OH$ (3^0)

(2) **C_{sp^2} - OH आबंध युक्त यौगिक** : (क) वाइनिलिक ऐल्कोहॉल : $CH_2=CH\text{-}OH$ (ख) ऐरिल हैलाइड : $C_6H_5\text{-}OH$

ईथर के प्रकार :
(क) सरल/सममित ईथर : R-O-R' [R = R'] $C_2H_5\text{-}O\text{-}C_2H_5$; $C_6H_5\text{-}O\text{-}C_6H_5$
(ख) मिश्रित/असममित ईथर : R-O-R' [R ≠ R'] $C_2H_5\text{-}O\text{-}C_3H_7$; $C_6H_5\text{-}O\text{-}CH_3$

❖ **प्रकार्यात्मक समूह की संरचना** :

मेथेनॉल : $C_{sp^3} - O_{sp^3}$ - H	; आबंध कोण 108.9^0	; आबंध लंबाई 142pm
फीनॉल : $C_{sp^2} - O_{sp^3}$ - H	; आबंध कोण 109^0	; आबंध लंबाई 136pm
मेथॉक्सीमेथेन : $C_{sp^3} - O_{sp^3}$ - H	; आबंध कोण 111.7^0	; आबंध लंबाई 141pm

❖ **ऐल्कोहॉल का विरचन** –

PREPARED & EDITED BY BR JANGID LECTURER [CHEMISTRY] ✉ jangid2005@gmail.com ☎ 97850-86690

1. **ऐल्कीनों से** :

(1) अम्ल उत्प्रेरित जलयोजन : $R\text{-}CH{=}CH_2 + H_2O \xrightarrow{ACID\ [MKR]} R\text{-}CH\text{-}(OH)\text{-}CH_3$ (क्रियाविधि पद)

(2) **हाइड्रोबोरॉनन–ऑक्सीकरण** : ऐल्कीन + डाईबोरेन $CH_3\text{-}CH{=}CH_2 + BH_3 \xrightarrow{AMK} CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}BH_2$

$\xrightarrow{CH3-CH=CH2} (CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2)_2BH \xrightarrow{CH3-CH=CH2} (CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2)_3B \xrightarrow{NaOH+H2O2\ [OXI]} 3CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}OH$ [max yield]

2. **कार्बोनिल यौगिकों से** :

(1) ऐल्डिहाइड व कीटोन का अपचयन : $R\text{-}CHO + H_2 \xrightarrow{Ni\,/\,Pd\,/\,Pt} R\text{-}CH_2\text{-}OH$ [1^0 alcohol]

$R\text{-}CO\text{-}R + 4[H] \xrightarrow{NaBH4\ /\ LiAlH4} R\text{-}CH(OH)\text{-}R$ [2^0 alcohol]

(2) कार्बोक्सिलिक अम्ल व एस्टर का अपचयन : $R\text{-}COOH + H_2 \xrightarrow{LiAlH4\ +\ H2O} R\text{-}CH_2\text{-}OH$ [1^0 alcohol] max yield

$R\text{-}CO\text{-}\boxed{OH\ +H}\text{-}O\text{-}R' \xrightarrow{conc\ Sulphuric\ acid} R\text{-}COOR' \xrightarrow{4H} R\text{-}CH_2\text{-}OH + R'\text{-}OH$

3. **ग्रिन्यार अभिकर्मक से** : $>C{=}O + R\text{-}MgX \xrightarrow{dry\ ether} >C(R)\text{-}OMg \xrightarrow{HOH} >C(R)\text{-}OH + Mg(OH)X$

ग्रिन्यार अभिकर्मक से 1^0 alcohol : $GR + H\text{-}CHO \xrightarrow{dry\ ether} 1^0$ alcohol ; 2^0 alcohol : $GR + R\text{-}CHO \xrightarrow{dry\ ether} 2^0$ alcohol

ग्रिन्यार अभिकर्मक से 3^0 alcohol : $GR + R\text{-}CO\text{-}R \xrightarrow{dry\ ether} 3^0$ alcohol

❖ **फिनॉल का विरचन** :

(1) हैलोऐरीन से (डाउ प्रक्रम) : $C_6H_5\text{-}Cl + NaOH \xrightarrow{623K} C_6H_5O^-Na^+ \xrightarrow{HCl} C_6H_5OH$

(2) बेन्जीन सल्फोनिक अम्ल से : $C_6H_6 \xrightarrow{Olium} C_6H_5\text{–}SO_3H \xrightarrow{(i)\ NaOH+\Delta\ \ (ii)acid} C_6H_5OH$

(3) डाईएजोनियम लवण से : $C_6H_5\text{-}\mathbf{NH_2} + HNO_2 \xrightarrow{NaNO2\ +\ HCl\ +\ 278K} C_6H_5\text{-}\mathbf{N{\equiv}N^+}Cl^- \xrightarrow{hot\ water} C_6H_5\text{-}\mathbf{OH} + N_2 + HCl$

(4) क्यूमीन(आइसोप्रोपील बैंजीन) से फिनॉल : $C_6H_5\text{-}CH(CH_3)_2 \xrightarrow{OXYGEN} C_6H_5\text{–}C(CH_3)_2\text{-}O\text{-}O\text{-}H \xrightarrow{H+/H2O} C_6H_5OH + CH_3COCH_3$

❖ **भौतिक गुणधर्म** :

क्वथनांक : अंतराण्विक हाइड्रोजन आबंध के कारण ऐल्कोहॉल व फीनॉल के क्वथनांक प्रायः समान अणुभार वाले अन्य यौगिकों जैसे ऐल्केन, ईथर, हैलोऐल्केन व हैलोऐरीन आदि से उच्च होते है

ऐल्कोहॉल तथा फीनॉल के क्वथनांक, कार्बन परमाणुओं की संख्या या ऐल्किल के आकार के समानुपाती होते है।

ऐल्कोहॉल के क्वथनांक : शाखन में वृद्वि से पृष्ठीय क्षेत्रफल घटेगा अतः वांडरवाल्स बलों में कमी से क्वथनांक घटेगा

विलेयता : ऐल्कोहॉल व फीनॉल जल के साथ हाइड्रोजन आबंध बनाते है अतः जल में विलेयशील होते है

ऐल्किल तथा ऐरिल(जलविरागी) का आकार, विलेयता के व्यूत्क्रमानुपाती होता है।

❖ **रासायनिक गुण** : ऐल्कोहॉल सर्वतोमुखी यौगिक है क्योंकि यह नाभिकरागी तथा इले0रागी दोनो व्यवहार करते है

नाभिकरागी प्रकृति : ऑक्सीजन पर उपस्थित **lp** के कारण, इस दौरान O-H आबंध का विदलन होता है।

$$R\text{-}O\text{-}H + {}^+CH_3\text{-}Br^- \longrightarrow R\text{-}O^+(H)\text{-}CH_3 \longrightarrow R\text{-}O\text{-}CH_3 + H^+$$

इलेक्ट्रॉनरागी प्रकृति : प्रोटॉनित ऐल्केहॉल के कारण, इस दौरान C-O आबंध का विदलन होता है।

$$R\text{-}\ CH_2\text{-}OH + H^+ \longrightarrow R\text{-}\ CH_2\text{-}O^+H_2 \xrightarrow{Br-} R\text{-}CH_2\text{-}Br + H_2O$$

(A) O-H आबंध विदलन अभिक्रियाएं : 1. **अम्लीय व्यवहार** :

(1) **सक्रीय धातुओं के साथ** : $2R\text{-}OH + 2\mathbf{Na}/K/Al \longrightarrow 2R\text{-}ONa + H_2\uparrow$ [**ऐल्कोहॉलों की अम्लता** : $1^0 > 2^0 > 3^0$]

$6(CH_3)_3\text{-}C\text{-}OH + 2Al \longrightarrow 2[(CH_3)_3\text{-}C\text{-}O]_3Al + 3H_2$

$2C_6H_5\text{-}OH + 2Na \longrightarrow 2C_6H_5O^-Na^+ + H_2$; $[B:^- + H\text{-}O\text{-}R \longrightarrow B\text{-}H + {}^-\!:O\text{-}R]$

$C_6H_5\text{-}OH + NaOH \longrightarrow C_6H_5O^-Na^+ + H_2O$; base acid CA CB

(2) **ऐल्कोहॉल की अम्लता** : ऐल्कोहॉल की अम्लीय प्रकृति का मुख्य कारण O-H आबंध ध्रुवणता है।

R-OH में R समूह का इले0 विमोचक/दाता प्रभाव, ऑक्सीजन पर इले0 घनत्व बढाता है जिससे O-H ध्रुवणता घट जाती है अतः प्रोटॉन निष्कासन कठीन होने से R-OH का अम्लीय सामर्थ्य भी घटेगा।

R-OH की अम्लता, R के आकार के व्यूत्क्रमानुपाती है जैसे : $\mathbf{R}\text{—}CH_2\text{-}OH\ (1^0) > \mathbf{R_2}\text{—}CH\text{-}OH\ (2^0) >> \mathbf{R_3}\text{—}C\text{-}OH\ (3^0)$

ऐल्कोहॉल, जल की अपेक्षा दुर्बल अम्ल होते है : $R\text{-}O:^- + H\text{-}O\text{-}H \longrightarrow R\text{-}O\text{-}H + {}^-\!:OH$

R-OH की तुलना में जल उतम प्रोटॉन दाता है साथ ही ऐल्कॉक्साइड आयन, हाइड्रॉक्साइड आयन की तुलना उतम प्रोटॉन ग्राही(O पर उपस्थित **lp** के कारण) का व्यवहार करता है। उक्त अभिक्रिया में जल प्रबल अम्ल व ऐल्कॉक्साइड प्रबल क्षारक है। **सोडियम ऐथॉक्साइड, सोडियम हाइड्रॉक्साइड की अपेक्षा श्रेष्ठ क्षारीय है।**

(3) **फीनॉल की अम्लता** : C_6H_5-OH में **C_{sp^2}–OH** कार्बन का इले0 अपनयक/ग्राही प्रभाव, ऑक्सीजन पर इले0 घनत्व घटाता है जिससे O-H ध्रुवणता बढ जाती है अतः C_6H_5-OH का अम्लीय सामर्थ्य भी बढेगा।
फीनॉल में धनात्मक अनुनाद प्रभाव के कारण भी ऑक्सीजन पर इले0 घनत्व घटाता है जिससे O-H ध्रुवणता बढ जाती है अतः प्रोटॉन निष्कासन आसान होने से C_6H_5-OH का अम्लीय सामर्थ्य भी बढेगा।

➢ **फीनॉल, ऐल्कोहॉल तथा जल की अपेक्षा प्रबल अम्लीय होते है**

C_6H_5-OH ⟶ C_6H_5-O$^-$ + H^+ ; **C_{sp^2}–OH** **C_{sp^2}** O पर इले0 घनत्व↓ O-H ध्रुवणता↑ H^+ निष्कासन↑ अम्लता में वृद्धि अनुनाद द्वारा ऋणावेश का विस्थानन, फीनॉक्साइड का स्थायीत्व, फीनॉल से उच्च, आयनन को प्रेरित/बढाता है।

R-OH ⟶ R-O$^-$ + H^+ ; **C_{sp^3}–OH** **C_{sp^3}** O पर इले0 घनत्व ↑ O-H ध्रुवणता ↓ H^+ निष्कासन ↓ अम्लता में कमी अनुनाद नही होने से ऋणावेश स्थानगत, अतः **R-O$^-$** का स्थायीत्व, R-OH से निम्न, आयनन को बाधित/घटाता है।

नोट : फीनॉल में अनुनाद द्वारा आवेश का पृथक्करण जबकि फीनॉक्साइड में अनुनाद द्वारा आवेश का विस्थानन होता है।
फीनॉल की अम्लता, अम्ल वियोजन स्थिरांक से समानुपाती परंतु pK_a मान के व्यूत्क्रमानुपाती होती है।

➢ **फीनॉल की अम्लता पर प्रतिस्थपियों का प्रभाव** :

- इलेक्ट्रॉन अपनयक समूह जैसे **नाइट्रो** की उपस्थिति अम्लता बढाती है, यदि यह समूह ऑर्थो व पैरा स्थिति पर हो तो अम्लता में त्रीव वृद्वि होगी क्योंकि अनुनाद द्वारा इन स्थितियों पर ऋणावेश का प्रभावी विस्थानीकरण होता है।
- इलेक्ट्रॉन विमोचक समूह जैसे **ऐल्किल** की उपस्थिति अम्लता घटाती है क्योंकि इससे आयनन बाधित होता है। उदा0 फीनॉल की अपेक्षा क्रीसॉल कम अम्लीय होते है।

2. **एस्टरीकरण** : R'-CO-[OH + H]-O-R/Ar $\xrightarrow{\text{conc Sulphuric acid}}$ Ar/R-COOR$'$ + H_2O

3. **ऐसिलीकरण** : R'-CO-[Cl + H]-O-R/Ar $\xrightarrow{\text{conc H2SO4}}$ Ar/R-COOR$'$ + HCl ; Ar/R-OH + $(R'\text{-CO})_2O$ $\xrightarrow{H+}$ Ar/R-OCOR$'$ + R-COOH

ऐस्पिरिन निर्माण : सैलिसिलिक अम्ल + ऐसिटिक ऐनहाइड्राइड $\xrightarrow{H+}$ **ऐसीटिलसैलिसिलिक अम्ल(ऐस्पिरिन)** + ऐसिटिक अम्ल

(B) **C-O आबंध विदलन अभिक्रियाएं** –

(1) HX के साथ : R-OH + HX ⟶ R-X + H_2O

ऐल्कोहॉलों में विभेद : ल्यूकास परीक्षण : [dry $ZnCl_2$ + conc. HCl] का सममोलर मिश्रण ल्यूकास अभिकर्मक कहलाता है।
नोट : ऐल्कोहॉल ल्यूकास अभिकर्मक में विलेय जबकि उनके हैलाइड अमिश्रणीय होते है तथा विलयन में धुंधलापन(आविलता) उत्पन्न कर देते है इस आधार पर प्राथमिक, द्वितीयक तथा तृतीयक ऐल्कोहॉलों की पहचान की जा सकती है।

1^0 alcohol : R-CH_2-OH $\xrightarrow{\text{[dry ZnCl2 + conc. HCl]}}$ [कमरे के ताप पर आविलता उत्पन्न नही अर्थात कोई क्रिया नहीं]

2^0 alcohol : R_2-CH-OH $\xrightarrow{\text{LUCAS REAGENT}}$ R_2-CH-Cl [श्वेत आविलता 5 मिनिट बाद उत्पन्न]

3^0 alcohol : R_3-C-OH $\xrightarrow{\text{LUCAS REAGENT}}$ R_3-C-Cl [श्वेत आविलता तत्काल उत्पन्न]

(2) PX_3 के साथ : 3R-OH + PBr_3 ⟶ 3R-Br + H_3PO_3

(3) एल्कोहॉलों का निर्जलन :

CH_3-CH_2-OH $\xrightarrow{\text{conc H2SO4/ H3PO4/Dry ZnCl2/Alumina}}$ CH_2=CH_2 + H_2O [निर्जलन का सापेक्षिक कम $3^0 > 2^0 > 1^0$]

CH_3-CH_2-OH $\xrightarrow{\text{conc Sulphuric acid + 443K}}$ CH_2=CH_2 + H_2O

$(CH_3)_2$-CH-OH $\xrightarrow{\text{85\% Sulphuric acid + 440K}}$ CH_3-CH=CH_2 + H_2O

$(CH_3)_3$C-OH $\xrightarrow{\text{20\% Phosphoric acid + 358K}}$ $(CH_3)_2$C=CH_2 + H_2O

नोट : निर्जलन कियाविधि : प्रोपेन–2–ऑल $\xrightarrow{\text{fast}}$ प्रोटॉनित ऐल्कोहॉल $\xrightarrow{\text{fast}}$ कार्बधनायन $\xrightarrow{\text{Releasing/losing of Proton}}$ प्रोपीन

$(CH_3)_2$-CH-OH $\xrightarrow{\text{fast}}$ $(CH_3)_2$-CH-O^+H_2 $\xrightarrow{\text{slow}}$ CH_3-CH^+-CH_3 $\xrightarrow{\text{slow}}$ CH_3-CH=CH_2

(4) ऑक्सीकरण/विहाइड्रोजनन : R-CH_2-OH + [O] ⟶ >C=O

1^0 alcohol : R-CH_2-OH + [O] $\xrightarrow{\text{KMnO4 [Acidic]}}$ R-CHO $\xrightarrow{[O]}$ R-COOH ; R-CH_2-OH + [O] $\xrightarrow{\text{dry CrO3}}$ R-CHO

नोट : 1^0 alcohol के ऑक्सीकरण से ऐल्डिहाइड की अच्छी लब्धि प्राप्त करने के लिए पिरिडिनियम क्लोरोक्रोमेट (PCC) श्रेष्ठ अभिकर्मक है (PCC = CrO_3 + Pyridene + HCl का संकुल है) CH_3-CH=CH-CH_2-OH $\xrightarrow{\text{CrO3}}$ CH_3-CH=CH-CHO

2^0 alcohol : R_2-CH-OH $\xrightarrow{\text{CrO3}}$ R-CO-R

3^0 : R_2-C(CH_2)-OH $\xrightarrow{[O]}$ कोई क्रिया नही (परंतु प्रबल ऑक्सीकारक, उच्च ताप दाब के साथ कम C कार्बोक्सिलिक अम्लों का मिश्रण देते है)

PREPARED & EDITED BY BR JANGID LECTURER [CHEMISTRY] ✉ jangid2005@gmail.com ☎ 97850-86690

विहाइड्रोजनन : 1^0 alcohol : $R\text{-}CH_2\text{-}OH \xrightarrow{Cu + 573K} R\text{-}CHO$ [aldehyde]

2^0 alcohol : $R_2\text{-}CH\text{-}OH \xrightarrow{Cu + 573K} R\text{-}CO\text{-}R$ [ketone]

3^0 alcohol : $R_2\text{-}C(CH_2)\text{-}OH \xrightarrow{Cu + 573K} R_2\text{-}C{=}CH_2$ [alkene]

❖ **फीनॉल की रासायनिक अभिक्रियाएं** :

(1) ऐरोमैटिक इलेक्ट्रॉनरागी प्रतिस्थापन :

फीनॉल का OH समूह वलय पर आने वाले इलेक्ट्रॉनरागी के लिए ऑर्थो तथा पैरा निर्देशी का कार्य करता है।

1) **नाइट्रीकरण** : $C_6H_5\text{-}OH + \text{dil } HNO_3 \xrightarrow{298K}$ o- NP + p-NP [$E^+ = NO_2^+\text{-}\boxed{OH + H}\text{-}NO_3^- \rightarrow NO_2^+ + NO_3^- + H_2O$]

नोट : आर्थो व पैरा समावयवी को वाष्पीय आसवन द्वारा पृथक किया जा सकता है क्योंकि o- NP अन्तः आण्विक H-आबंधन के कारण भाप द्वारा वाष्पित, जबकि p-NP अंतराण्विक H-आबंधन के कारण कम वाष्पशील होता है।

$C_6H_5\text{-}OH + \text{conc } HNO_3 \rightarrow$ 2,4,6 – tri nitro phenol [TNP or Picric Acid]

$C_6H_5\text{-}OH \xrightarrow{\text{conc } H2SO4}$ phenol-2,4-disulphonic acid $\xrightarrow{\text{conc } HNO3}$ 2,4,6 – tri nitro phenol [Picric Acid]

2) ब्रोमीनीकरण

CS_2 / CCl_4 की उपस्थिति में : $C_6H_5\text{-}OH + Br_2 \xrightarrow{\text{organic solvent + 273K}}$ o- bromo phenol(min) + p - bromo phenol(max)

नोट : बैंजीन का सामान्य हैलोजनन $FeBr_3$ लुईस अम्ल की उपस्थिति में होता है जो हैलोजन को ध्रुवीत करता है परंतु फीनॉल में ब्रोमीन का ध्रुवण लुईस अम्ल की अनुपस्थिति में होता है क्येाकि वलय पर उपस्थित OH समूह का उच्च सक्रीयण प्रभाव है।

जल के आधिक्य में : $C_6H_5\text{-}OH + 3Br_2$ water $\rightarrow$ 2,4,6 – tri bromo phenol [white ppt] + 3HBr

(2) कोल्बे अभिक्रिया(कार्बोक्सिलीकरण) : $C_6H_5\text{-}OH \xrightarrow{NaOH} C_6H_6\text{-}ONa \xrightarrow{(i)CO2\ (ii)\ H+}$ सैलिसिलिक अम्ल + NaCl

(3) राइमर टीमान अभिक्रिया(फॉर्मिलीकरण) : $C_6H_5\text{-}OH + CHCl_3 + 3NaOH \longrightarrow$ सैलिसेल्डिहाइड + 3NaCl + $2H_2O$

(4) जिंक डस्ट/यशदरज के साथ अभिक्रिया : $C_6H_5\text{-}OH + Zn \longrightarrow C_6H_6 + ZnO$

(5) ऑक्सीकरण : $C_6H_5\text{-}OH + [O] \xrightarrow{\text{CHROMIC ACID /SOD.DICHROMATE + SULPHURIC ACID}}$ p-बैंजोक्विनॉन(संयुग्मित डाईकीटोन)

नोट : वायु की उपस्थिति मे फीनॉल धीरे–धीरे गहरे रंग के क्विनोनों के मिश्रण में ऑक्सीकृत हो जाता है।

❖ **औद्योगिक महत्व के ऐल्कोहॉल** :

(1) मेथेनॉल(काष्ठ स्प्रीट) निर्माण : लकडी के भंजक आसवन से प्राप्त : $CO + H_2 \xrightarrow{ZnO-Cr2O3} CH_3\text{-}OH$

रंगहीन द्रव, अत्यंत विषैली प्रकृति, अल्प मात्रा के सेवन से अंधापन परंतु आधिक्य से मृत्यु होना।

(2) ऐथेनॉल : शर्करा के किण्वन से ऐथेनॉल प्राप्त करना की सबसे पुरानी विधि है जैसे –

मोलैसेज(शीरा),गन्ना/फल शर्करा $\xrightarrow{INVERTASE}$ ग्लूकोज फक्टोज $\xrightarrow{XYMASE}$ ऐथेनॉल

$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \xrightarrow{INVERTASE} C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6 \xrightarrow{XYMASE} 2C_2H_5\text{-}OH + CO_2$

नोट : उत्पन्न ऐल्कोहॉल की मात्रा 14% से अधिक होने पर जाइमेज क्रिया संदमित हो जाती है यदि किण्वन के मिश्रण में वायु आ जाये तो ऐथेनॉल, ऐथेनॉइक अम्ल में ऑक्सीकृत हो जाता है जिससे ऐल्कोहॉली पेय का स्वाद नष्ट/विकृत हो जाता है।

ऐल्कोहॉल का विकृतिकरण : ऐथेनॉल को पीने अयोग्य बनाने के लिए इसमें रंग हेतु कॉपर सल्फेट, दुर्गन्ध हेतु पिरिडीन को मिलाया जाता है यह प्रकिया विकृतिकरण कहलाती है।

ईथर [R-O-R′]

❖ ऐल्कोहॉलों के ऐनहाइड्राइड ईथर कहलाते है जैसे : $R\text{-}\boxed{OH + H}\text{-}O\text{-}R' \longrightarrow R\text{-}O\text{-}R' + H_2O$

❖ **ईथर का विरचन** :

(1) ऐल्कोहॉल के निर्जलन द्वारा : प्रोटिक अम्ल जैसे H_2SO_4 , H_3PO_4 के द्वारा निर्जलन

$CH_3\text{-}CH_2\text{-}OH \xrightarrow{\text{conc Sulphuric acid + 443K}} CH_2{=}CH_2 + H_2O$

$2CH_3\text{-}CH_2\text{-}OH \xrightarrow{\text{conc Sulphuric acid + 413K}} C_2H_5\text{-}O\text{-}C_2H_5 + H_2O$

कियाविधि पद : यह अभिक्रिया S_N2 की भांति संपन्न होती है।

ऐथेनॉल $\xrightarrow{H+}$ प्रोटॉनित ऐथेनॉल $\xrightarrow{\text{Nu attack of ethenol}}$ डाईऐथिल ऑक्सोनियम आयन $\xrightarrow{\text{losing of proton}}$ डाईऐथिल ईथर

$CH_3\text{-}CH_2\text{-}OH \xrightarrow{H+} CH_3\text{-}CH_2\text{-}O^+H_2 \xrightarrow{\text{Nu attack of ethenol}} (CH_3\text{-}CH_2)_2\text{-}O^+H \xrightarrow{\text{losing of proton}} (CH_3\text{-}CH_2)_2\text{-}O + H^+$

PREPARED & EDITED BY BR JANGID LECTURER [CHEMISTRY] jangid2005@gmail.com ☎ 97850-86690

(2) विलियम्सन संश्लेषण : सममित व असममित ईथर बनाने की प्रमुख विधि है : $R\text{-}\boxed{X + Na}\text{-}OR' \xrightarrow{SN} R\text{-}O\text{-}R' + NaX$

नोट : प्राथमिक R-X होने पर R-ONa नाभिकरागी का कार्य कर प्रतिस्थापन द्वारा मिश्रित ईथर देता है

(1^0 R-X + 3^0 R-ONa) जैसे : $CH_3\text{-}\boxed{Br + Na}\text{-}O\text{-}C(CH_3)_3 \xrightarrow{SN} CH_3\text{-}O\text{-}C(CH_3)_3 + NaBr$

नोट : द्वितीयक व तृतीयक R-X होने पर R-ONa प्रबल क्षारक का कार्य कर विलोपन द्वारा ऐल्कीन देता है।

($2^0/3^0$ R-X + 1^0 R-ONa) जैसे : $(CH_3)_3\text{-}C\text{-}Br + Na\text{-}O\text{-}CH_3 \xrightarrow{\text{Elimination}} CH_2{=}C(CH_3)_2 + CH_3OH + NaBr$

$C_6H_5\text{-}OH \xrightarrow{NaOH} C_6H_6\text{-}ONa \xrightarrow{R-X} C_6H_5\text{-}OR$ (फीनॉल का उपयोग फीनॉक्साइड अर्धांश के रूप में)

❖ **ईथर भौतिक गुण** : ईथर के क्वथनांक ऐल्कोहॉलों से निम्न क्योंकि ऐल्कोहॉल में हाइड्रोजन बंध पाये जाते है।
जल में विलेयता : समान अणुभार वाले ऐल्कोहॉल व ईथर की विलेयता समान होगी। क्योंकि दोनो जल के साथ हाइड्रोजन आबंध बना लेते है।

❖ **रासायनिक गुण : अभिक्रियाशीलता**

(1) C-O आबंध विदलन अभिक्रियाएं :

$R\text{-}O\text{-}R + HX \longrightarrow R\text{-}X + R\text{-}OH$; $R\text{-}OH + HX \longrightarrow R\text{-}X + H_2O$

$C_6H_5\text{-}OR + HX \longrightarrow C_6H_5\text{-}OH + R\text{-}X$

$R\text{-}O\text{-}R' + HX \longrightarrow R\text{-}X + R'\text{-}OH$

- यदि मिश्रित ईथर में एक 1^0 alkyl जबकि दूसरा 3^0 alkyl हो तो : $\mathbf{CH_3}\text{-}O\text{-}C(CH_3)_3 + HI \xrightarrow{SN\,1} (CH_3)_3\text{-}C\text{-}I + \mathbf{CH_3\text{-}OH}$
- यदि मिश्रित ईथर में एक 1^0 alkyl जबकि दूसरा 2^0 alkyl हो तो : $\mathbf{CH_3}\text{-}O\text{-}CH(CH_3)_2 + HI \xrightarrow{SN\,2} (CH_3)_2\text{-}CH\text{-}OH + \mathbf{CH_3\text{-}I}$

(2) इलेक्ट्रॉनरागी प्रतिस्थापन : ऐरोमैटिक ईथर में ऐल्कॉक्सी समूह के अनुनाद द्वारा वलय पर ऑर्थो व पैरा निर्देशी प्रभाव उत्पन्न होता है जो वलय को इलेक्ट्रॉनरागी प्रतिस्थापन के लिए सक्रीय बनाता है।

हैलोजनन : $C_6H_5\text{-}O\text{-}CH_3 \xrightarrow{\text{ethenoic acid + Br2}}$ p-bromo anisol (max) + o-bromo anisol (min)

फ्रीडल क्राफ्ट अभि0 : $C_6H_5\text{-}O\text{-}CH_3 + \mathbf{CH_3\text{-}Cl} \xrightarrow{\text{dry AlCl3 [LA]}}$ 4-methoxy toluene (max) + 2-methoxy toluene (min)

फ्रीडल क्राफ्ट : $C_6H_5\text{-}O\text{-}CH_3 + \mathbf{CH_3\text{-}CO\text{-}Cl} \xrightarrow{\text{dry AlCl3 [LA]}}$ 4-methoxy acetophenone (max) +2-methoxy acetophenone (min)

नाइट्रीकरण : $C_6H_5\text{-}O\text{-}CH_3 \xrightarrow{\text{H2SO4 +HNO3}}$ 4-nitro anisol (max) + 2- nitro anisol (min)

---

12 ऐल्डिहाइड, कीटोन एवं कार्बोक्सिलिक अम्ल

❖ कार्बोनिल समूह : >C=O

❖ **ऐल्डिहाइड** : जब कार्बोनिल कार्बन से हाइड्रोजन या ऐल्किल समूह जुडे हो जैसे : H-CHO ; R-CHO

❖ **कीटोन** : जब कार्बोनिल कार्बन से केवल ऐल्किल समूह जुडे हो जैसे : R-CO-R

❖ **कार्बोक्सिलिक अम्ल** : जब कार्बोनिल कार्बन से H या -R समूह तथा -OH समूह जुडा हो जैसे : H-COOH ; R-COOH

❖ **कार्बोक्सिलिक अम्लों के व्यूत्पन्न** : ऐमाइड ($R\text{-}CONH_2$), ऐसिल हैलाइड(R-COX), एस्टर($R\text{-}COOR'$), ऐसिड ऐनहाइड्राइड($R\text{-}COOCOR'$)

❖ प्रकृति में कार्बोनिल यौगिक : रूचिकर सुगंध व स्वाद हेतु उपयोगी रसायन जैसे :
वेनेलिन(बेनीला सेम से प्राप्त) सैलिसेल्डिहाइड(मेडोस्वीट से प्राप्त) सिनेमैल्डिहाइड(दालचीनी से प्राप्त)

❖ **ऐल्डिहाइड तथा कीटोन**

❖ **कार्बोनिल की संरचना** : कार्बोनिल कार्बन का संकरण sp^2 बंधकोण 120^0 ज्यामिति : समतल त्रिकोणीय
कार्बन–ऑक्सीजन बंध में ध्रुवणता पायी जाती है अतः कार्बोनिल कार्बन इलेक्ट्रॉनरागी(लुईस अम्ल) केन्द्र तथा कार्बोनिल ऑक्सीजन नाभिकरागी(लुईस क्षारक) केन्द्र की भांति कार्य करता है।

❖ **ऐल्डिहाइड तथा कीटोन का विरचन** –

1) 1^0 R-OH से ऐल्डिहाइड की उच्च लब्धि प्राप्त करना : $CH_3\text{-}CH_2\text{-}OH + [O] \xrightarrow{\text{pot. dichromate + PCC}} CH_3\text{-}CHO + H_2O$
2) एल्कोहॉलों के उत्प्रेरकीय विहाइड्रीजनीकरण द्वारा : 1^0 R-OH $\xrightarrow{Cu+573K}$ R-CHO & 2^0 R-OH $\xrightarrow{Cu+573K}$ R-CO-R
3) ऐल्कीन के ओजोनी अपघटन द्वारा : ऐल्कीन + ओजोन ⟶ ओजोनाइड $\xrightarrow{\text{Zn dust + water}}$ ऐल्डिहाइड व कीटोन
4) ऐल्काइन के जलयोजन द्वारा : $CH{\equiv}CH + H_2O \xrightarrow{\text{sulphuric acid}} CH_3\text{-}CHO$

PREPARED & EDITED BY BR JANGID LECTURER [CHEMISTRY] ✉ jangid2005@gmail.com ☎ 97850-86690

❖ **ऐल्डिहाइड का विरचन :**

1) ऐसिल क्लोराइड द्वारा (**रोजेनमुण्ड अपचयन**) : $C_6H_5\text{-}COCl + H_2 \xrightarrow{\text{Pd+BaSO4 with Xylene}} C_6H_5\text{-}CHO + HCl$

नोट : रोजेनमुण्ड अपचयन से H-CHO नहीं बनता, क्योंकि H-COCl आवश्यक है जो कमरे के ताप पर अस्थायी होता ळें इस प्रक्रम में Pd के लिए $BaSO_4$ विष की भांति कार्य करता है जो अभि0 में बने H-CHO का R-OH में अपचयन रोकता है।

2) नाइट्राइल द्वारा (**स्टीफेन अपचयन**) : $R\text{-}C{\equiv}N + 2[H] \xrightarrow{\text{SnCl2+HCl}} R\text{-}CH{=}NH \xrightarrow{\text{HOH + HCl}} R\text{-}CHO + NH_4Cl$

3) एस्टर द्वारा (**स्टीफेन अपचयन**) : $R\text{-}COOR' \xrightarrow{\text{(I) Di isobutyl aluminium hydride [DIBAL-H] (II)H2O}} R\text{-}CHO$

4) मेथिल बेंजीन/टॉलुईन द्वारा (**इटार्ड अभि0**) : $C_6H_5\text{-}CH_3 + CrO_2Cl_2 \xrightarrow{\text{Chromyl chloride}}$ क्रोमियम संकुल $\xrightarrow{\text{H3O+}} C_6H_5\text{-}CHO$

5) मेथिल बेंजीन/टॉलुईन द्वारा : $C_6H_5\text{-}CH_3 + CrO_3 + (CH_3CO)_2O \xrightarrow{\text{Chromic oxide}}$ बेंजिलिडीन डाइऐसीटेट $\xrightarrow{\text{H3O+}} C_6H_5\text{-}CHO$

6) पार्श्व श्रृंखला के क्लोरीनीकरण द्वारा : $C_6H_5\text{-}CH_3 + Cl_2 \xrightarrow{hv}$ बेंजिलिडीन क्लोराइड $\xrightarrow{\text{H2O}} C_6H_5\text{-}CHO$

7) **गाटरमान–कोच अभि0** : $C_6H_6 + HCl + CO \xrightarrow{\text{dry AlCl3}} C_6H_5\text{-}CHO$

❖ **कीटोन का विरचन :**

1) ग्रिन्यार अभिकर्मक द्वारा : $2R\text{-}Mg\text{-}X + CdCl_2 \longrightarrow R\text{-}Cd\text{-}R + 2Mg(X)Cl$; $2R\text{-}CO\text{-}Cl + R\text{-}Cd\text{-}R \longrightarrow R\text{-}CO\text{-}R + CdCl_2$

2) ग्रिन्यार अभिकर्मक द्वारा : $C_6H_5\text{-}MgBr + CH_3\text{-}CH_2\text{-}C{\equiv}N \xrightarrow{\text{DRY ETHER}}$ योगात्मक मध्यवर्ती $\xrightarrow{\text{H3O+}} C_2H_5\text{-}CO\text{-}C_6H_5$

3) फ्रीडेल क्राप्ट ऐसिटिलन अभि0 द्वारा : $C_6H_6 + Ar/R\text{-}COCl \xrightarrow{\text{DRY AlCl3}} C_6H_5\text{-}CO\text{-}R/Ar$

❖ **ऐल्डिहाइड व कीटोन के भौतिक गुण** :

क्वथनांक : संगत अणुभार वाले ऐल्कोहॉलो से कम होते है क्योंकि हाइड्रोजन आबंध अनुपस्थि है।

विलेयता : निम्नतर कार्बोनिल यौगिक जल में विलेयशील क्योंकि हाइड्रोजन आबंध बनाते है।

ऐल्डिहाइड व कीटोन में ऐल्किल समूह/कार्बन श्रृंखला में वृद्वि होने पर जल में विलेयता घटती है।

❖ **रासायनिक गुण : अभिकियाशीलता**

1) **नाभिकरागी योगज अभि0** : समतलीय कार्बोनिल $>C{=}O + Nu \xrightarrow{\text{STEP I (SLOW)}} Nu\text{-}CH\text{-}O^- \xrightarrow{\text{H+ (FAST STEP)}} Nu\text{-}CH\text{-}OH$

प्रश्न : ऐल्डिहाइड, कीटोन की अपेक्षा नाभिकरागी योगज के प्रति अधिक क्रियाशील होते है क्यों?

त्रिविम प्रभाव अनुसार – ऐल्डिहाइड की तुलना में कीटोन में ऐल्किल समूह का त्रिविम बाधा प्रभाव अधिक होने से नाभिकरागी कार्बोनिल कार्बन तक आसानी से नही पहुंच पाता है।

इलेक्ट्रॉनिक प्रभाव अनुसार – ऐल्डिहाइड, कीटोन से अधिक क्रियाशील होते है क्योंकि कीटोन में उपस्थित ऐल्किल समूह(+R) कार्बोनिल कार्बन पर इले0 घनत्व बढा देते है जिससे इसकी इलेक्ट्रॉनरागी प्रकृति कम हो जाती है।

नाभिकरागी योगज अभि0 :

(क) H-CN का संयोजन : $H\text{-}CHO + CN^- \xrightarrow{\text{HCN + OH}}$ चतुष्फलकीय मध्यवर्ती $\longrightarrow H\text{-}CH(CN)\text{-}OH$ [cyno hydrene]

(ख) $NaHSO_3$ का संयोजन : $H\text{-}CHO + NaHSO_3 \longrightarrow$ चतुष्फलकीय मध्यवर्ती $\longrightarrow H\text{-}CH(SO_3Na)\text{-}OH$

(ग) R-MgX का संयोजन : $H\text{-}CHO + R\text{-}MgX \longrightarrow$ चतुष्फलकीय मध्यवर्ती $\longrightarrow R\text{-}CH_2\text{-}OH$ [1^0 alcohol]

(घ) R-OH का संयोजन : $R\text{-}CHO + R\text{-}OH \longrightarrow$ मध्यवर्ती $\longrightarrow R\text{-}CH(OR)\text{-}OH$ [Hemiacetal] $\longrightarrow R\text{-}CH(OR)_2$ [Acetal]

(ग) **चक्रीय कीटैल** बनाना : $R\text{-}CO\text{-}R + HO\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}OH \longrightarrow$ ऐथिलिन ग्लाइकॉल चक्रीय कीटैल

(क) **नाभिकरागी योगज विलोपन** अभि0(अमोनिया एवं इसके व्युत्पन्नों का संयोजन)

$H\text{-}CHO + H\text{-}HN\text{-}\mathbf{Z} \longrightarrow H\text{-}CH(NH\text{-}Z)\text{-}OH \longrightarrow H\text{-}CH{=}N\text{-}Z$; [Z = -R , -Ar , -OH , $-NH_2$, $-NH\text{-}C_6H_5$, $-NH\text{-}CO\text{-}NH_2$]

$R\text{-}CHO + H\text{-}HN\text{-}\mathbf{OH} \longrightarrow R\text{-}CH(NH\text{-}\mathbf{OH})\text{-}OH \longrightarrow R\text{-}CH{=}N\text{-}\mathbf{OH}$ [Oxime]

$R\text{-}CHO + H\text{-}HN\text{-}\mathbf{NH_2} \longrightarrow R\text{-}CH(NH\text{-}\mathbf{NH_2})\text{-}OH \longrightarrow R\text{-}CH{=}N\text{-}\mathbf{NH_2}$ [Hydrazone]

2) **अपचयन** : अपचायक : $NaBH_4$, $LiAlH_4$, Ni /Pd /Pt

- कार्बोनिल यौगिको से एल्कोहॉल का निर्माण : $R\text{-}CHO / RCOR + H_2 \xrightarrow{\text{Ni/Pd /Pt}} 1^0 / 2^0$ alcohols
- **क्लीमेन्सन अपचयन** : $CH_3\text{-}CHO + 4[H] \xrightarrow{\text{Zn-Hg + HCl}} CH_3\text{-}CH_3 + H_2O$; $CH_3\text{-}CO\text{-}CH_3 + 4[H] \xrightarrow{\text{Zn-Hg + HCl}} CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_3 + H_2O$
- **वोल्फ किश्नर अपचयन** : $CH_3\text{-}CHO/CH_3\text{-}CO\text{-}CH_3 + NH_2\text{-}NH_2 \xrightarrow{\text{453K}} CH_3\text{-}CH{=}N\text{-}NH_2 \xrightarrow{\text{Sod ethoxide + 453K}} CH_3\text{-}CH_3 + N_2$

नोट : इस अभिकिया में ऐल्केन की लब्धि क्लीमेन्सन अपचयन की अपेक्षा अधिक प्राप्त होती है परन्तु क्लीमेन्सन अपचयन और वोल्फ किश्नर अपचयन दोनो ही सामान्यतया त्रिविम बाधा के कारण कीटोन के साथ संभव नहीं है

3) **ऑक्सीकरण** : R-CHO + [O] $\xrightarrow{KMnO4}$ R-COOH ; R-CO-R + [O] $\xrightarrow{\text{strong oxi agents+high temp/p}}$ R-COOH [mixture]

- **टॉलेन परीक्षण : टॉलेन अभिकर्मक** : अमोनियामय सिल्वर नाइट्रैट

  टॉलेन अभिकर्मक का अपचयन : R-CHO + $2[Ag(NH_3)_2]^+$ + $3OH^-$ $\xrightarrow{\Delta}$ R-$COONH_4$ + **2Ag** + $4NH_3$ + $2H_2O$

- **फेलिंग विलयन – A** : $CuSO_4$(aq) + **फेलिंग विलयन – B** : रोशेल लवण(सोडियम पौटेशियम टार्टरेट) + NaOH(aq)

  फेलिंग विलयन का अपचयन : R-CHO + $2[Cu(OH)_2]$ ⟶ $\mathbf{Cu_2O}$ + RCOOH + $2H_2O$

- **सोडियम हाइपोहैलाइट(हैलोफॉर्म अभि0)** : CH_3-CO-R + $3Cl_2$ $\xrightarrow{NaOH}$ CCl_3-CO-R $\xrightarrow{NaOH}$ $CHCl_3$ + R-COONa

4) **α H क्रियाशीलता / सक्रीयता** : α H **का अम्लीय व्यवहार** : कार्बोनिल समूह के इले0 अपनयक / आकृर्षि प्रभाव से α C कार्बन पर इले0 घनत्व घटेगा ⟶ Cα-H बंध सामर्थ्य घटेगा अतः प्रबल क्षार के प्रभाव से α H आसानी से निष्कासित होने से कार्बऋणायन बनता है जो अनुनाद द्वारा स्थायी हो जाता है।

- **ऐल्डॉल संघनन** (कार्बोनिल यौगिक की α H सक्रीयता अभिक्रिया) :

α H युक्त कार्बोनिल + तनु क्षार ⟶ β हाइड्रॉक्सी ऐल्डिहाइड (ऐल्डॉल) अथवा β हाइड्रॉक्सी कीटोन (कीटॉल)

(क) **सरल / स्वयं ऐल्डॉल संघनन** : CH_3-CHO + H-CH_2-CHO $\xrightarrow{dil\ NaOH}$ CH_3-CH(OH)-CH_2-CHO $\xrightarrow{\Delta\ \ -H2O}$ CH_3-CH=CH-CHO

CH_3-CO-CH_3 + H-CH_2-CO-CH_3 $\xrightarrow{Ba(OH)2}$ $(CH_3)_2$-C(OH)-CH_2-CO-CH_3 $\xrightarrow{\Delta\ \ -H2O}$ $(CH_3)_2$-C=CH-CO-CH_3

क्रियाविधि के पद :
1. ऐल्डिहाइड के एक अणु द्वारा इनोलेट आयन का बनना एवं अनुनाद द्वारा स्थायीकरण होना
2. ऐल्डिहाइड के दूसरे अणु पर इनोलेट(नाभिक स्नेही का कार्य) का आक्रमण कर ऋणायन बनाना
3. ऋणायन, जल से एक प्रॅाटोन ग्रहण कर ऐल्डॉल उत्पाद बनाता है।

(ख) **क्रॉस ऐल्डॉल संघनन** : CH_3-CHO + CH_3-CH_2CHO $\xrightarrow{(i) dil\ NaOH\ (ii)\ \Delta -H2O}$ CH_3-CH=C(CHO)-CH_3 + CH_3-CH_2-CH=CH-CHO

C_6H_5CHO + C_6H_5-CO-CH_3 $\xrightarrow{dil\ NaOH}$ C_6H_5CH=CH-CO-C_6H_5 [benzal acetophenone]

नोट : फॉर्मेल्डिहाइड, क्लोरैल, बैंजेल्डिहाइड इत्यादि ऐल्डॉल संघनन नहीं देते है क्योंकि इनमें α H अनुपस्थित है।

5) **कैनिजारो अभिक्रिया** : α H अनुपस्थित वाले ऐल्डिहाइड जैसे : H-CHO, C_6H_5CHO , CCl_3CHO , $(CH_3)_3$C-CHO

ऐल्डिहाइड के दो अणु + सान्द्र क्षार ⟶ एल्कोहॉल + लवण (**स्वऑक्सीकरण–अपचयन या असमानुपातन अभि0**)

एक ऐल्डिहाइड, ऐल्कोहॉल में अपचयित जबकि दुसरा अणु कार्बोक्सिलिक अम्ल के लवण में ऑक्सीकृत होता है।

2H-CHO $\xrightarrow{conc\ KOH}$ CH_3-OH + HCOOK ; 2 C_6H_5CHO $\xrightarrow{conc\ NaOH}$ C_6H_5-CH_2-OH + C_6H_5COONa

❖ इलेक्ट्रॉनरागी प्रतिस्थापन : C_6H_5CHO $\xrightarrow{HNO3\ /\ H2SO4}$ m-nitro benzaldehide

❖ कार्बोनिल के महत्व : फॉर्मेलिन(40% H-CHO),यूरोट्रोपिन मूत्ररोग औषधि(H-CHO), नेलपॉलिश रिमूवर तथा ऐसिटिलिन के भण्डारण में(ऐसिटोन)

कार्बोक्सिलिक अम्ल

❖ हाइड्रॉक्सिल समूह युक्त कार्बोनिल यौगिक, कार्बोक्सिलिक अम्ल कहलाते है।

❖ **वसा अम्ल** : ऐलिफैटिक संरचना वाले उच्चतर(C_{12}-C_{18}) मोनो कार्बोक्सिलिक अम्लों को वसा अम्ल कहते है।
उदाहरण : पॉमिटिक अम्ल($C_{15}H_{31}$COOH) स्टीयरिक अम्ल($C_{17}H_{35}$COOH) वसा के मुख्य घटक है।

❖ सामान्य नामकरण : फॉर्मिक अम्ल(फॉर्मिका / लाल चींटियों), ऐसीटिक अम्ल (ऐसीटम / सिरका),
ब्यूटिरिक अम्ल (ब्यूटिरम / विकृतगंधी मक्खन)

❖ **ऐलिफैटिक डाई ऑइक अम्ल** : 2C = Oxalic acid ; 3C = Malonic acid ; 4C = Succinic acid
5C = Gluteric acid ; 6C = Adipic acid

❖ **ऐरोमैटिक डाई ऑइक अम्ल** : Pthelic acid

❖ **कार्बोक्सिलिक अम्ल समूह की संरचना** : कार्बोनिल कार्बन का संकरण sp^2 बंधकोण 120^0 ज्यामिति : समतल त्रिकोणीय
नोट : अनुनाद प्रभाव से कार्बोक्सिल कार्बन, कार्बोनिल कार्बन की तुलना में कम इलेक्ट्रॉनरागी प्रकृति का होता है।

❖ **कार्बोक्सिलिक अम्लों का विरचन** :

1. $\mathbf{CH_3}$**-OH** + [O] $\xrightarrow{(I)Basic\ KMnO4\ (ii)\ H3O+}$ H-CHO → H-COOH ; CH_3-CH_2-OH + [O] → CH_3-COOH
2. $\mathbf{C_6H_5}$**-**$\mathbf{CH_3}$ $\xrightarrow{KMnO4\ -KOH}$ C_6H_5-COOK $\xrightarrow{H3O+}$ C_6H_5-COOH

PREPARED & EDITED BY BR JANGID LECTURER [CHEMISTRY] ✉ jangid2005@gmail.com ☎ 97850-86690

3. **R-C≡N** + 4[H] $\xrightarrow{\text{acid/base + H2O}}$ R-CH_2-NH_2 $\xrightarrow{\text{acid/base + H2O}}$ R-COOH

4. **CH_3-CO-NH_2 + H**-OH $\xrightarrow{\text{dil HCl}}$ CH_3-COOH + NH_3 ; **C_6H_5-CO-NH_2 + H**-OH $\xrightarrow{\text{dil HCl}}$ **C_6H_5**-COOH + NH_3

5. **R-Mg-X** + O=C=O ⟶ O=C(R)-O-MgX $\xrightarrow{-H2O}$ R-COOH + Mg(OH)X

6. **R-CO-Cl + H**-OH $\xrightarrow{-HCl}$ R-COOH ; **(C_6H_5-CO)$_2$O** $\xrightarrow{-H2O}$ 2C_6H_5-COOH ; **C_6H_5-COOCOC$_6H_5$** $\xrightarrow{-H2O}$ C_6H_5-COOH + CH_3-COOH

7. **C_6H_5**-COO-**CH_3** $\xrightarrow{-H2O}$ **C_6H_5**-COOH + **CH_3**-OH

❖ **भौतिक गुणधर्म** : **क्वथनांक** – कार्बोक्सिलिक अम्लों के क्वथनांक समान अणुभार वाले ऐल्डिहाइड,कीटोन तथा ऐल्कोहॉल से उच्च होते है क्योंकि इनमें अंतराण्विक हाइड्रोजन आबंधन द्वारा संगुणन पाया जाता है। कार्बोक्सिलिक अम्ल वाष्प अवस्था तथा अप्रोटिक विलायकों में हाइड्रोजन आबंध द्वारा द्विलक बना लेते है।

विलेयता : निम्नतर(कार्बन 4 तक) सरल ऐलिफैटिक कार्बोक्सिलिक अम्ल जल के साथ H आबंध की उपस्थित के कारण जल में विलेयशील होते है परंतु जलविरागी ऐल्किल समूह/कार्बन श्रृंखला बढने के साथ विलेयता घटती है।

❖ **रासायनिक गुणधर्म** : 1. **अम्लता**

- **सक्रीय क्षार धातुओं के साथ** : 2R-COOH $\xrightarrow{\text{Na/Mg/K/Zn}}$ 2R-COONa + H_2
- **क्षार के साथ** : R-COOH $\xrightarrow{\text{NaOH/NH4OH}}$ 2R-COONa + H_2O
- कार्बोक्सिलिक अम्लों का जलीय वियोजन : R-COOH + H_2O ⇌ H_3O^+ + R-COO^- = Resonance
- अम्ल वियोजन स्थिरांक : Ka = $\frac{[H3O+][RCOO-]}{[RCOOH]}$; pKa = -logKa ; Ka↑ pKa↓ अम्लता↑
- कार्बोक्सिलिक अम्ल, खनिज अम्लों से दुर्बल अम्लीय परंतु ऐल्कोहॉल तथा फीनॉल से प्रबल अम्लीय होते है।
- **अम्लता कम** : HNO_3 > R-COOH > Ar-COOH > R-OH

प्र0 : **कार्बोक्सिलिक अम्ल, फीनॉल से प्रबल अम्लीय होते है** – क्योंकि

कार्बोक्सिलिक अम्ल का संयुग्मी क्षारक कार्बोक्सिलेट आयन दो समान अनुनादी संरचना द्वारा स्थायीत्व प्राप्त करता है एवं ऋणावेश अधिक विद्युतऋणी ऑक्सीजन पर विस्थानीकृत होता है।

फीनॉल का संयुग्मी क्षारक फीनॉक्साइड आयन असमान अनुनादी संरचना बनाता है जिनमें ऋणावेश निम्न विद्युतऋणी कार्बन परमाणु पर विस्थानीकृत होता है। इस प्रकार फीनॉक्साइड की तुलना में कार्बोक्सिलेट आयन अधिक स्थायी है।

- **कार्बोक्सिलिक अम्लों की अम्लता पर प्रतिस्थापी प्रभाव** :

➢ **इलेक्ट्रॉन अपनयन/आकृषि/ग्राही समूह** : प्रेरण या अनुनाद प्रभाव द्वारा ऋणावेश को विस्थानित करके संयुग्मी क्षारक का स्थायीत्व प्रदान कर अम्लता में वृद्धि करते है। EWG ⟵COO^-

➢ **इलेक्ट्रॉन विमोचक/प्रतिकृर्षी/दाता समूह** : संयुग्मी क्षारक को अस्थायीत्व प्रदान कर अम्लता में कमी करते है।

CF_3COOH > CCl_3COOH > $CHCl_2COOH$ > NO_2-CH_2COOH > NC-CH_2COOH > F-CH_2COOH > Cl-CH_2COOH > Br-CH_2COOH HCOOH > Cl-CH_2-CH_2-COOH > C_6H_5COOH > C_6H_5-CH_2-COOH > CH_3COOH > **CH_3CH_2COOH**

नोट :यदि कार्बोक्सिलिक समूह जो सीधे फेनिल या वाइनिल समूह से जुडें हो अम्लता में वृद्धि होती है क्योंकि वाइनिल समूह का sp^2 कार्बन उच्च विद्युतऋणी होता है

वलय पर इले0 अपनयक समूह की उपस्थिति अम्लता को बढाती है जबकि इले0 विमोचक/दाता अम्लता घटाते है।

जैसे : 4–नाइट्रोबेन्जॉइक अम्ल > बेन्जॉइक अम्ल > 4–मेथॉक्सीबेन्जॉइक अम्ल

1) एनहाड्राइड का विरचन : CH_3-CO-**OH + H**-OOC-CH_3 $\xrightarrow{\text{H2SO4 + Δ}}$ CH_3-CO-OOC-CH_3

2) एस्टरीकरण : R-CO-OH + H-OR′ $\xrightarrow{\text{ACID}}$ R-COOR′ + 2H_2O

3) 3R-COOH + PCl_3 → 3R- CO-Cl + H_3PO_3 ; R-COOH + PCl_5 → R- CO-Cl + $POCl_3$ + HCl ; R-COOH + $SOCl_2$ → R- CO-Cl + SO_2 + HCl

4) **अमोनिया के साथ** : R-COO-H + NH_3 ⟶ R-COO-NH_4 $\xrightarrow{\Delta\ [-H2O]}$ R-CO-NH_2

थैलिक अम्ल + NH_3 ⟶ अमोनियम थैलेट $\xrightarrow{\Delta -H2O}$ थैलेमाइड $\xrightarrow{\Delta -NH3}$ थैलीमाइड

5) अपचयन : R-COOH + 4H $\xrightarrow{\text{(i)LiAlH4 or Diborane (ii) H3O+}}$ R-CH_2-OH + H_2O

6) **विकार्बोक्सिलिकरण**(सोडा लाइम NaOH + CaO [3:1] द्वारा) : R-COONa $\xrightarrow{\text{Soda lime + HEAT}}$ R- H + Na_2CO_3

कोल्बे वैद्युत अपघटन विकार्बोक्सिलिकरण : 2CH_3-COONa + 2H_2O $\xrightarrow{\text{Electrolysis}}$ CH_3-CH_3 + 2CO_2 + H_2 +2NaOH

7) **हेल–वोलार्ड जेलिंस्की अभि0(हैलोजनीकरण)** : α H प्रतिस्थापन अभिक्रिया

α H युक्त कार्बोक्सिलिक अम्ल यह अभि0 देते है परंतु HCOOH यह अभि0 नही देता है

$R\text{-}CH_2\text{-}COOH + Cl_2/Br_2 \xrightarrow{\text{red P}} R\text{-}CH(Cl)\text{-}COOH \xrightarrow{Cl2} R\text{-}C(Cl)_2\text{-}COOH + HCl$

8) **वलय प्रतिस्थापन** : $C_6H_5\text{-}COOH \xrightarrow{\text{conc HNO3 + H2SO}}$ m-nitrobenzoic acid ; $C_6H_5\text{-}COOH \xrightarrow{Br-Br/FeBr3}$ m-bromobenzoic acid

नोट : ऐरोमैटिक कार्बोक्सिलिक अम्ल इलेक्ट्रॉनरागी प्रतिस्थापन दर्शाते क्योंकि इनमें वलय पर कार्बोक्सिलिक समूह निष्क्रियक एवं मेटा निदेर्शी का कार्य करता है।

नोट : ऐरोमैटिक कार्बोक्सिलिक अम्ल फ्रीडेल क्राप्ट अभि0 नही देते है क्योकि कार्बोक्सिल एक निष्क्रियक समूह है एवं लुईस अम्ल $AlCl_3$ से आबंधित हो जाता है।

❖ उपयोग : हैक्सेनडाईऑइक अम्ल द्वारा नाइलोन–6,6 बहुलक बनाया जाता है, विलायक के रूप में ऐथेनॉइक अम्ल, खाद्य में सिरका, सोडियम बेन्जोएट परीरक्षक के रूप में तथा उच्चतर वसा अम्लो से साबुन बनाया जाता है।

....

13 ऐमीन

❖ अमोनिया के ऐल्किल व्यूत्पन्न, ऐमीन होते है। जैसे : $CH_3\text{-}NH_2$; $C_6H_5\text{-}NH_2$; $CH_3\text{-}NH\text{-}CH_3$; $(CH_3)_3\text{-}N$

❖ **ऐमीन की संरचना** : नाइट्रोजन का संकरण sp^3 , त्रिसंयोजी, एक असहभाजित इले0 युग्म, आकृति : त्रिकोणी पिरैमिडी

❖ **वर्गीकरण** : ऐल्किल प्रतिस्थापी के संख्यानुसार – प्राथमिक (1^0) $CH_3\text{-}NH_2$; द्वितीयक(2^0) $CH_3\text{-}NH\text{-}CH_3$; तृतीयक(3^0) $(CH_3)_3\text{-}N$

ऐल्किल समूह के प्रकार/प्रकार अनुसार 1^0 & 2^0 ऐमीन – सरल ऐमीन $CH_3\text{-}NH\text{-}CH_3$; मिश्रित ऐमीन $C_2H_5\text{-}NH\text{-}CH_3$

❖ **एमीनों का विरचन** :

(1) नाइट्रो यौगिक द्वारा : $CH_3\text{-}CH_2\text{-}NO_2 + 6[H] \xrightarrow{\text{Ni(SPONGY) OR Pt/Pd +H2}} CH_3\text{-}CH_2\text{-}NH_2 + 2H_2O$

$C_6H_5\text{-}NO_2 + 6[H] \xrightarrow{\text{Ni(SPONGY) OR Pt/Pd +H2}} C_6H_5\text{-}NH_2 + 2H_2O$

$C_6H_5\text{-}NO_2 + 6[H] \xrightarrow{\text{Sn/Fe + HCl}} C_6H_5\text{-}NH_2 + 2H_2O$

नोट : रद्दी लोहे व HCl द्वारा अपचयन को प्राथमिकता दी जाती है क्योंकि अभिक्रिया में बना $FeCl_2$ जलअपघटित होकर HCl देता है अतः अभि0 प्रारंभ करने हेतु HCl की अल्प मात्रा ही पर्याप्त होती है।

(2) **हॉफमान अमोनीअपघटन** : NH_3(alcoholic solution) + R-X $\xrightarrow{SN}$ $R\text{-}NH_3^+ X^-$ (NH_3 द्वारा C-X आबध के विदलन को अमोनीअपघटन)

$R\text{-}\boxed{I + H\text{-}}NH_2 \xrightarrow{+R-I} R\text{-}NH_2 \xrightarrow{+R-I} R\text{-}NH\text{-}R \xrightarrow{+R-I} (R)_3\text{-}N: \xrightarrow{+R-I} (R)_4\text{-}N^+ I^-$(चतुष्क अमोनियम लवण)

नोट : यह अभि0 नाभिकस्नेही प्रतिस्थापन की क्रियाविधि का पालन करती है एवं N: नाभिकस्नेही का कार्य करता है

इस विधि से एमीनों का मिश्रण प्राप्त होता है जिसका आसानी से पृथक्करण संभव नहीं ।

यदि अमोनिया आधिक्य मे तथा ऐल्किल हैलाइड अल्प मात्रा में लेने पर प्राथमिक एमीन मुख्य उत्पाद बनता है।

(3) **अपचयन द्वारा** : $CH_3\text{-}C{\equiv}N + 4[H] \xrightarrow{\text{Ni(SPONGY)+ H2 / LiAlH4}} CH_3\text{-}CH_2\text{-}NH_2$; $CH_3\text{-}N{\equiv}C + 4[H] \xrightarrow{LiAlH4} CH_3\text{-}NH\text{-}CH_3$

मेंडियस अपचयन : $CH_3\text{-}C{\equiv}N + 4[H] \xrightarrow{\text{Na +Ethanol}} CH_3\text{-}CH_2\text{-}NH_2$

(4) $CH_3\text{-}CO\text{-}NH_2 + 4[H] \xrightarrow{\text{LiAlH4 + ETHER}} CH_3\text{-}CH_2\text{-}NH_2 + H_2O$; $CH_3\text{-}CO\text{-}NH\text{-}CH_3 + 4[H] \xrightarrow{\text{LiAlH4 + ETHER}} CH_3\text{-}CH_2\text{-}NH\text{-}CH_3 + H_2O$

(5) **ग्रेबियल थेलिमाइड अभिक्रिया द्वारा** : थैलिक अम्ल $\xrightarrow{-H2O}$ थैलिक ऐनहाइड्राइड $\xrightarrow{NH3}$ थैलिमाइड $\xrightarrow{KOH(alc)}$ पौटेशियम थैलिमाइड $\xrightarrow{R-X}$ N-ऐल्किल थैलिमाइड $\xrightarrow{\text{NaOH + H2O}}$ ऐल्केनैमीन(प्राथमिक ऐमीन) + थैलिक अम्ल का सो0 लवण

(6) **हॉफमान ब्रोमएमाइड निम्नीकरण/अवनमन** : $R\text{-}CO\text{-}NH_2 + Br_2 + 4NaOH \xrightarrow{HEAT} R\text{-}NH_2 + 2NaBr + Na_2CO_3 + 2H_2O$

❖ **भौतिक गुण** : विलेयता : निम्नतर ऐमीन जल में विलेय, जल के साथ ऐमीन H बंध बनाते है।

जलविरागी भाग ऐल्किल/कार्बन की संख्या बढने या अणुभार बढने पर ऐमीनों की जल में विलेयता घटती है।

विलेयता : $1^0 > 2^0 > 3^0$ (जल विरागी ऐल्किल भाग एवं अणुभार ↑ H बंध बनाने की प्रवृति ↑ जल में विलेयता ↑ अतः क्वथनांक ↑)

हाइड्रोजन आबंधन के आधार पर अंतराण्विक संघटन का क्रम : प्राथमिक > द्वितीयक > तृतीयक

PREPARED & EDITED BY BR JANGID LECTURER [CHEMISTRY] ✉ jangid2005@gmail.com ☎ 97850-86690

❖ **रासायनिक गुण** : ऐमीनों में नाइट्रोजन पर उपस्थित lp तथा N की संख्या इनका अभिक्रिया पथ निर्धारित करते है।

(1) ऐमीनो का क्षारकीय व्यवहार : नाइट्रोजन पर उपस्थित lp के कारण एमीन लुईस क्षारक होते है

- अमोनिया + जल ⟶ अमोनियम हाइड्रॉक्साइड का क्षारीय विलयन
- ऐल्केन एमीन + जल ⟶ ऐल्किल अमोनियम हाइड्रॉक्साइड का क्षारीय विलयन
  $R\text{-}NH_2 + H\text{-}X \rightarrow [R\text{-}NH_3^+]X^-$; $[R\text{-}NH_3^+]X^- + NaOH \rightarrow R\text{-}NH_2 + NaX + H_2O$
  $C_6H_5\text{-}NH_2 + H\text{-}Cl \rightarrow [C_6H_5\text{-}NH_3^+]Cl^-$
- जल में अविलेय अक्षारकीय कार्बनिक यौगिकों को ऐमीन से पृथक करने का आधार ऐमीन लवण की जल में विलेयशीलता किंतु कार्बनिक विलायकों मे अविलेयता है।
- ऐमीन का जलीय वियोजन : $R\text{-}NH_2 + H_2O \rightleftharpoons R\text{-}NH_3^+ + OH^-$
- **क्षार वियोजन स्थिरांक** : $K_b = \frac{[R-NH3+][OH-]}{[R-NH2]}$; $pK_b = -\log K_b$; $K_b\uparrow$ $pK_b\downarrow$ क्षारकता ↑
- ऐमीन, अम्लों को lp देकर उनसे प्रोटॉन ग्रहण करके जितना अधिक स्थायी धनायन बनाता है उसकी क्षारकता उतनी ही अधिक होगी।

➢ **ऐल्किल ऐमीन, अमोनिया से प्रबल क्षारक होते है** :

ऐल्किल समूह का +I प्रभाव(इले0 विमोचक/प्रतिकर्षी) α N पर इले0 घनत्व α N द्वारा lp देने की प्रवृत्ति ↑ क्षारकता ↑

➢ **ऐलिफेटिक एमीनों की क्षारीयता** :

- गैसीय प्रावस्था एवं अजलीय विलायकों(क्लोरो बैंजीन) : $3^0 > 2^0 > 1^0 > NH_3$ [R समूह α N की lp दाता प्रवृति α क्षारकता]
- जलीय प्रावस्था में pk_b मानों के आधार पर क्षारकता क्रम : $2^0 > 1^0 > 3^0 > NH_3$
- ऐमीनों का जल में विलायकयोजन, प्रतिस्थापी अमोनियम धनायन के आकार के व्यूत्क्रमानुपाती होता है $1^0 > 2^0 > 3^0$
- ऐमीनों की क्षारकता, जल में विलायकयोजन द्वारा प्रतिस्थापी अमोनियम धनायन के स्थायीत्व के समानुपाती होता है।
- जलीय विलयन में ऐथिल ऐमीन की क्षारकता क्रम : $(C_2H_5)_2NH > (C_2H_5)_3N > C_2H_5\text{-}NH_2 > NH_3$
- जलीय विलयन में मेथिल ऐमीन की क्षारकता क्रम : $(CH_3)_2NH > CH_3\text{-}NH_2 > (CH_3)_3N > NH_3$

➢ **ऐरोमेटिक एमीन जैसे : एनीलिन, अमोनिया तथा ऐल्किल एमीन से भी दुर्बल क्षारीय होते है।**

ऐनीलिन में अनुनाद के कारण N पर उपस्थित lp अनुनाद में भाग लेकर विस्थानीकृत हो जाता है अतः दाता प्रवृति घटेगी।

ऐनिलीन की क्षारकता बढाने वाले समूह : इले0 विमोचक/प्रतिकर्षी समूह जैसे $-OCH_3$, $-CH_3$

ऐनिलीन की क्षारकता घटाने वाले समूह : इले0 अपनयक/आकृर्षी समूह जैसे $-NO_2$, $-SO_3H$, -COOH, -X

(2) ऐल्किलीकरण : $R\text{-}NH_2 \xrightarrow{+RI\ \&\ -HI} R_2\text{-}NH \xrightarrow{+RI\ \&\ -HI} R_3\text{-}N: \xrightarrow{+RI} [R_4\text{-}N^+]I^-$ टेट्रा ऐल्किल अमोनियम आयोडाइड(चतुष्क लवण)

(3) ऐसिलीकरण : $R\text{-}NH\text{-}\boxed{H + Cl}\text{-}CO\text{-}CH_3 \xrightarrow{-HCl} R\text{-}NH\text{-}CO\text{-}CH_3$; $R_2\text{-}N\text{-}\boxed{H + Cl}\text{-}CO\text{-}CH_3 \xrightarrow{-HCl} R_2\text{-}N\text{-}CO\text{-}CH_3$ [3^0 NO R_X^n]

(4) बैंजॉइलन(शॉटन बॉमैन अभि0) : $CH_3\text{-}NH\text{-}\boxed{H + Cl}\text{-}CO\text{-}C_6H_5 \xrightarrow{-HCl} CH_3\text{-}NH\text{-}CO\text{-}C_6H_5$

(5) कार्बिलऐमीन अभिकिया(आइसो सायनाइड परीक्षण) : $CH_3\text{-}NH_2 + CHCl_3 + 3KOH \xrightarrow{\Delta} CH_3\text{-}NC + 3KCl + 3H_2O$

(6) नाइट्रस अम्ल के साथ ($NaNO_2 + HCl = HNO_2$) :

[1^0 amine] ; $CH_3\text{-}NH_2 + HNO_2 \xrightarrow{\Delta} CH_3\text{-}OH + N_2 + H_2O$; $C_6H_5\text{-}NH_2 + HNO_2 \xrightarrow{\Delta} \mathbf{C_6H_5\text{-}N_2^+Cl^-} + NaCl + 2H_2O$

[2^0 amine] ; $(CH_3)_2\text{-}NH + HNO_2 \xrightarrow{\Delta} (CH_3)_2\text{-}N\text{-}N\text{=}O + H_2O$

[3^0 amine] ; $(CH_3)_3\text{-}N + HNO_2 \xrightarrow{\Delta} [(CH_3)_3\text{-}NH]^+ NO_2^-$

(7) ऐरिल सल्फोनिल क्लोराइड (हिन्सबर्ग अभिकर्मक) के साथ : ऐमीन + $C_6H_5\text{-}SO_2Cl$ → सल्फोनैमाइड

$C_6H_5\text{-}SO_2\text{-}\boxed{Cl + H}\text{-}NH\text{-}C_2H_5 \xrightarrow{-HCl} C_6H_5\text{-}SO_2\text{-}NH\text{-}C_2H_5$ (प्रबल अम्लीय अतः क्षार में विलेय)

$C_6H_5\text{-}SO_2\text{-}\boxed{Cl + H}\text{-}N\text{-}(C_2H_5)_2 \xrightarrow{-HCl} C_6H_5\text{-}SO_2\text{-}N\text{-}(C_2H_5)_2$ (अम्लीय नही अतः क्षार में अविलेय)

नोट : तृतीयक ऐमीन बेन्जीनसल्फोनिल क्लोराइड से अभिक्रिया नही करते है, उक्त अभिक्रिया ऐमीनों के मिश्रण में ऐमीनो की पहचान तथा उनके पृथक्करण में उपयोगी है।

(8) इलेक्ट्रॉनरागी प्रतिस्थापन : ऐनिलीन में $-NH_2$ समूह के अनुनाद प्रभाव से ऑर्थो व पैरा स्थितियों पर उच्च इले0 घनत्व उत्पन्न होने से इले0रागी का आक्रमण आसन होगा अतः $-NH_2$ समूह ऑर्थो व पैरा निर्देशी एवं उच्च सक्रियक होता है।

ब्रोमीनीकरण : $C_6H_5\text{-}NH_2 + 3Br_2 \xrightarrow{WATER}$ 2,4,6- tribromo aniline + 3HBr

$C_6H_5\text{-}NH_2 + (CH_3CO)_2O \xrightarrow{PY+Br2/ACETIC\ ACID}$ 4- bromo aniline (ऐसिटिलन द्वारा ऐमीन समूह का परीक्षण)

PREPARED & EDITED BY BR JANGID LECTURER [CHEMISTRY] ✉ jangid2005@gmail.com ☎ 97850-86690

नाइट्रीकरण : $C_6H_5\text{-}NH_2 + HNO_3 \xrightarrow{\text{sulphuric acid}}$ 4- nitro aniline(51%) + 3- nitro aniline(47%) + 2- nitro aniline(2%)

$C_6H_5\text{-}NH_2 + (CH_3CO)_2O \xrightarrow{\text{PY+HNO3 +H2SO4}}$ 4- nitro aniline (ऐसिटिलन द्वारा ऐमीन समूह का परीरक्षण)

सल्फोनेशन : $C_6H_5\text{-}NH_2 \xrightarrow{\text{sulphuric acid}}$ Sulphanilic acid ⇌ Zwitor ion[amphoteric ion]

नोट : ऐनीलिन फ्रीडेल क्राप्ट अभि0(ऐल्किलन व ऐसीटिलन) नही देते है क्योंकि के $AlCl_3$ साथ ऐनीलिन लवण बना लेता है

डाईऐजोनियम लवण

❖ डाइऐजोनियम लवण का सामान्य सूत्र : $Ar\text{-}N_2^+X^-$ [Ar = Aryl , N_2^+ = diazonium] [X = Cl^- , HSO_4^- , BF_4^- , NO_3^-]

❖ बैंजीन डाई ऐजोनियम क्लोराइड [BDC] का सूत्र : $C_6H_5\text{-}N_2^+Cl^-$

❖ **BDC का विरचन(डाइऐजोटीकरण अभिक्रिया)** : $C_6H_5\text{-}NH_2 + HNO_2 \xrightarrow{\text{NaNO2 +HCl [273K–278K]}} C_6H_5\text{-}N_2^+Cl^- + NaCl + 2H_2O$
एमीन समूह का डाईऐजो समूह द्वारा प्रतिस्थापन से डाईऐजोनियम लवण का निर्माण होना डाईऐजोटीकरण कहलाता है।

❖ **भौतिक गुण** : बैंजीन डाईऐजोनियम क्लोराइड रंगहीन, क्रिस्टलीय ठोस, जल में विलेय तथा ठण्डे में स्थायी होता है, परन्तु गर्म जल(भाप) से क्रिया कर विघटित हो जाता है अतः हिमशीतित विलयन में ही अभिकृत होता है।

❖ **बैंजीन डाईऐजोनियम क्लोराइड रासायनिक गुण** :

(1) नाइट्रोजन प्रतिस्थापन अभिक्रियाएं :

- **सैंडमायर अभि0** : $C_6H_5\text{-}N_2^+Cl^- + HCl + Cu_2Cl_2 \longrightarrow C_6H_5\text{-}Cl + N_2$; $C_6H_5\text{-}N_2^+Cl^- + HBr + Cu_2Br_2 \longrightarrow C_6H_5\text{-}Br + N_2$
- **गाटरमॉन अभि0** : $C_6H_5\text{-}N_2^+Cl^- + HCl \xrightarrow{Cu + \Delta} C_6H_5\text{-}Cl + N_2$; $C_6H_5\text{-}N_2^+Cl^- + HBr \xrightarrow{Cu + \Delta} C_6H_5\text{-}Br + N_2$
- आयोडोबैंजीन प्राप्त करना : $C_6H_5\text{-}N_2^+Cl^- + KI(aq) \xrightarrow{\Delta} C_6H_5\text{-}I + N_2 + KCl$
- **बाल्ज शीमान अभिक्रिया** : $C_6H_5\text{-}N_2^+Cl^- + HBF_4 \xrightarrow{-HCl} C_6H_5\text{-}N_2^+BF_4 \xrightarrow{\Delta} C_6H_5\text{-}F + N_2 + BF_3$
- BDC का ऑक्सीकरण : $C_6H_5\text{-}N_2^+Cl^- + H_3PO_2 + H_2O \xrightarrow{\Delta} C_6H_6 + N_2 + HCl$
- BDC द्वारा फिनॉल का निर्माण : $C_6H_5\text{-}N_2^+Cl^- + H\text{-}OH(\text{वाष्प}) \xrightarrow{\Delta} C_6H_5\text{-}OH + N_2 + HCl$
- **नाइट्रो समूह द्वारा प्रतिस्थापन** : $C_6H_5\text{-}N_2^+Cl^- + HBF_4 \xrightarrow{-HCl} C_6H_5\text{-}N_2^+BF_4 \xrightarrow{\text{NaNO2 +Cu+HEAT}} C_6H_5\text{-}NO_2 + N_2 + NaBF_4$
- BDC का नाइट्रीकरण : $C_6H_5\text{-}N_2^+Cl^- + NaNO_2(aq) \xrightarrow{Cu(s) + \Delta} C_6H_5\text{-}NO_2 + N_2 + NaCl$

(2) डाईऐजो समूह परिरक्षित अभिक्रियाएं : युग्मन अभिक्रियाएं :

- **ऐनीलीन के साथ युग्मन** : $C_6H_5\text{-}N_2^+Cl^- + C_6H_5\text{-}NH_2 \xrightarrow{-HCl} C_6H_5\text{-}N{=}N\text{-}C_6H_4\text{-}NH_2$ [p-ऐमीनो ऐजोबैंजीन(पीला रंजक)]
- **फिनॉल के साथ युग्मन** : $C_6H_5\text{-}N_2^+Cl^- + C_6H_5\text{-}OH \xrightarrow{-HCl} C_6H_5\text{-}N{=}N\text{-}C_6H_4\text{-}OH$ [p-हाइड्रॉक्सी ऐजोबैंजीन(नारंगी रंजक)]
- BDC का β- नेप्थॉल के साथ युग्मन : $C_6H_5\text{-}N_2^+Cl^-$ + β- नेप्थॉल $\xrightarrow{-HCl}$ β- नेप्थॉल [फेनिल ऐजो β- नेप्थॉल (लाल रंजक)]

महत्व : ऐरोमैटिक प्रतिस्थापी जो सीधे बैंजीन से प्राप्त नहीं होते है, उन्हें BDC द्वारा आसानी से बनाया जा सकता है।

अतिरिक्त बिंदु –

1. **एमीनों में आरोहरण** (Ascending) : $CH_3\text{-}NH_2 \xrightarrow{HNO2} CH_3\text{-}OH \xrightarrow{PCl5} CH_3\text{-}Cl \xrightarrow{KCN} CH_3\text{-}CN \xrightarrow{\text{4[H] Na+EHTENOL}} CH_3\text{-}CH_2\text{-}NH_2$
2. **एमीनों में अवरोहरण** (Descending) :
$CH_3\text{-}CH_2\text{-}NH_2 \xrightarrow{HNO2} CH_3\text{-}CH_2\text{-}OH \xrightarrow{[O]} CH_3\text{-}COOH \xrightarrow{NaOH} CH_3\text{-}COONa \xrightarrow{\text{SODA LIME+}\Delta} CH_4 \xrightarrow{Cl2\ h\nu} CH_3\text{-}Cl \xrightarrow{NH3} CH_3\text{-}NH_2$
3. प्राथमिक, द्वितीयक तथा तृतीयक एमीनों में विभेद :

परीक्षण या अभिकर्मक	प्राथमिक एमीन	द्वितीयक एमीन	तृतीयक एमीन
कार्बिन एमीन परीक्षण	तीक्ष्ण दुर्गंध प्राप्त	कोई क्रिया नहीं	कोई क्रिया नहीं
कार्बन डाई सल्फाइड	मस्टर्ड ऑयल परीक्षण	कार्बेमिक अम्ल व्यूत्पन्न	कोई क्रिया नहीं
हिन्सबर्ग अभिकर्मक	सल्फोनैमाइड बनता है	सल्फोनैमाइड बनता है	कोई क्रिया नहीं
नाइट्रस अम्ल	नाइट्रोजन गैस देते है	लीबरमान परीक्षण	कोई क्रिया नहीं

❖ **हुन्सडीकर अभिक्रिया(विकार्बोक्सिलीकृत ब्रोमीनीकरण)** : $R\text{-}COOAg + Br\text{-}Br \xrightarrow{CCl4} R\text{-}Br + AgBr + CO_2\uparrow$

❖ **टिल्डेन अभिकर्मक के साथ** (नाइट्रोसिल क्लोराइड **NOCl**) : $R\text{-}N\text{-}H_2 + Cl\text{-}N{=}O \xrightarrow{\Delta} R\text{-}Cl + H_2O + N_2\uparrow$

❖ **स्टीफन्स अपचयन अभिक्रिया** : $R\text{-}C{\equiv}N \xrightarrow{\text{Sn + HCl +WATER}} R\text{-}CHO$

PREPARED & EDITED **BY BR JANGID** LECTURER [CHEMISTRY] ✉ jangid2005@gmail.com ☎ 97850-86690

❖ **एल्कोहॉलों का आरोहरण (निम्न सजात → उच्च सजात)** : मेथेनॉल से ऐथेनॉल प्राप्त करना

$CH_3\text{-}OH \xrightarrow{SOCl2/PCl3/PCl5/ZnCl2+HCl} CH_3\text{-}Cl \xrightarrow{KCN} CH_3\text{-}C{\equiv}N \xrightarrow{4[H]} CH_3\text{-}CH_2\text{-}NH_2 \xrightarrow{NOCl} CH_3\text{-}CH_2\text{-}Cl \xrightarrow{KOH} CH_3\text{-}CH_2\text{-}OH$

$CH_3\text{-}OH \xrightarrow{P+Br2} CH_3\text{-}Br \xrightarrow{KCN} CH_3\text{-}C{\equiv}N \xrightarrow{HYDROLYSIS} CH_3\text{-}COOH \xrightarrow{Ca(OH)2} (CH_3COO)_2Ca \xrightarrow{DRY\ DISTILATION} CH_3\text{-}CHO \xrightarrow{2[H]} CH_3\text{-}CH_2\text{-}OH$

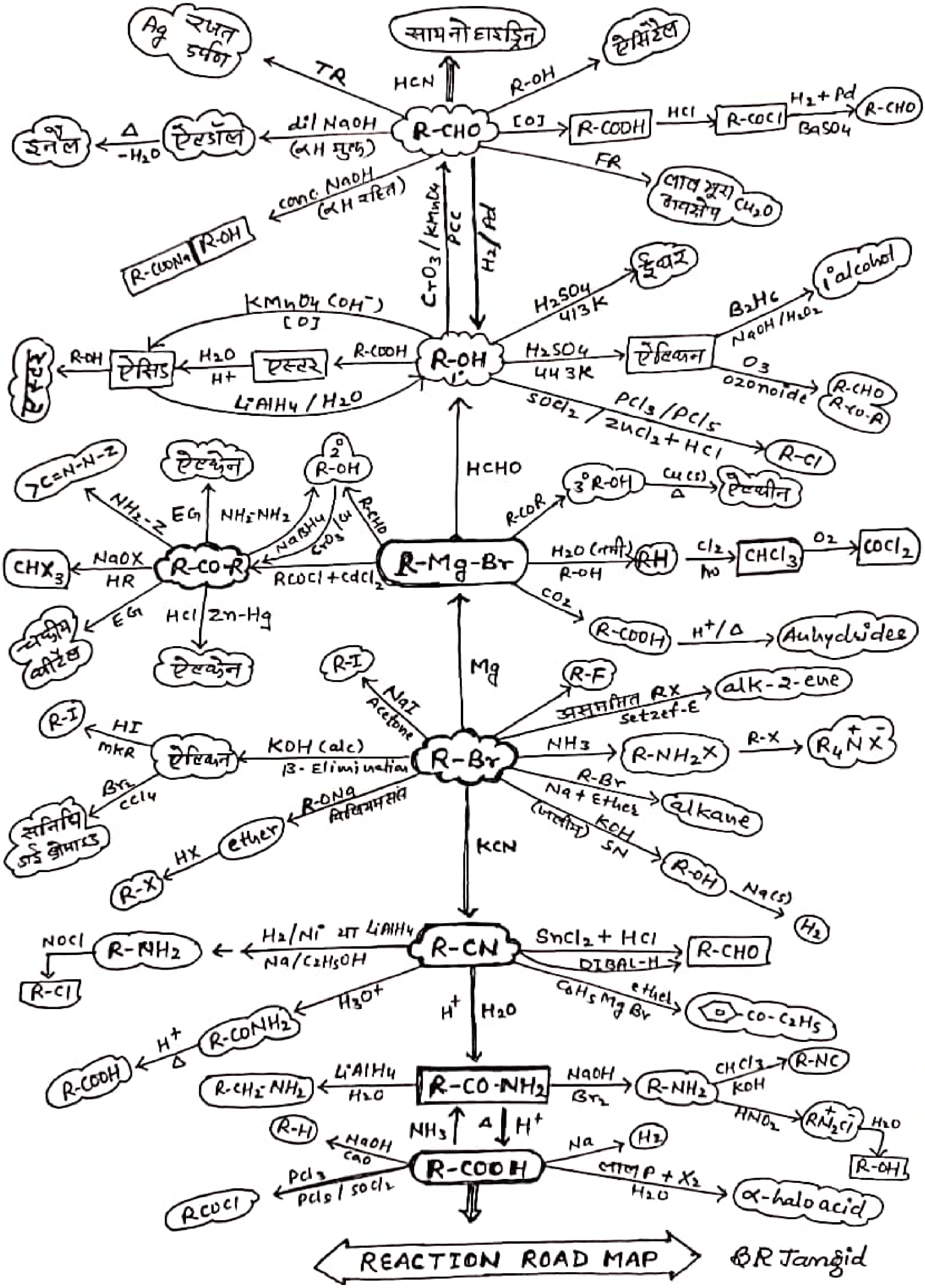
❖ **एल्कोहॉलों का अवरोहरण (उच्च सजात → निम्न सजात)** : ऐथेनॉल से मेथेनॉल प्राप्त करना

$CH_3\text{-}CH_2\text{-}OH \xrightarrow{ALUMINA/SULPHURICACID} CH_2{=}CH_2 \xrightarrow{OZONE} OZONOIDE \xrightarrow{Zn+WATER} 2H\text{-}CHO \xrightarrow{2[H]} 2CH_3\text{-}OH$

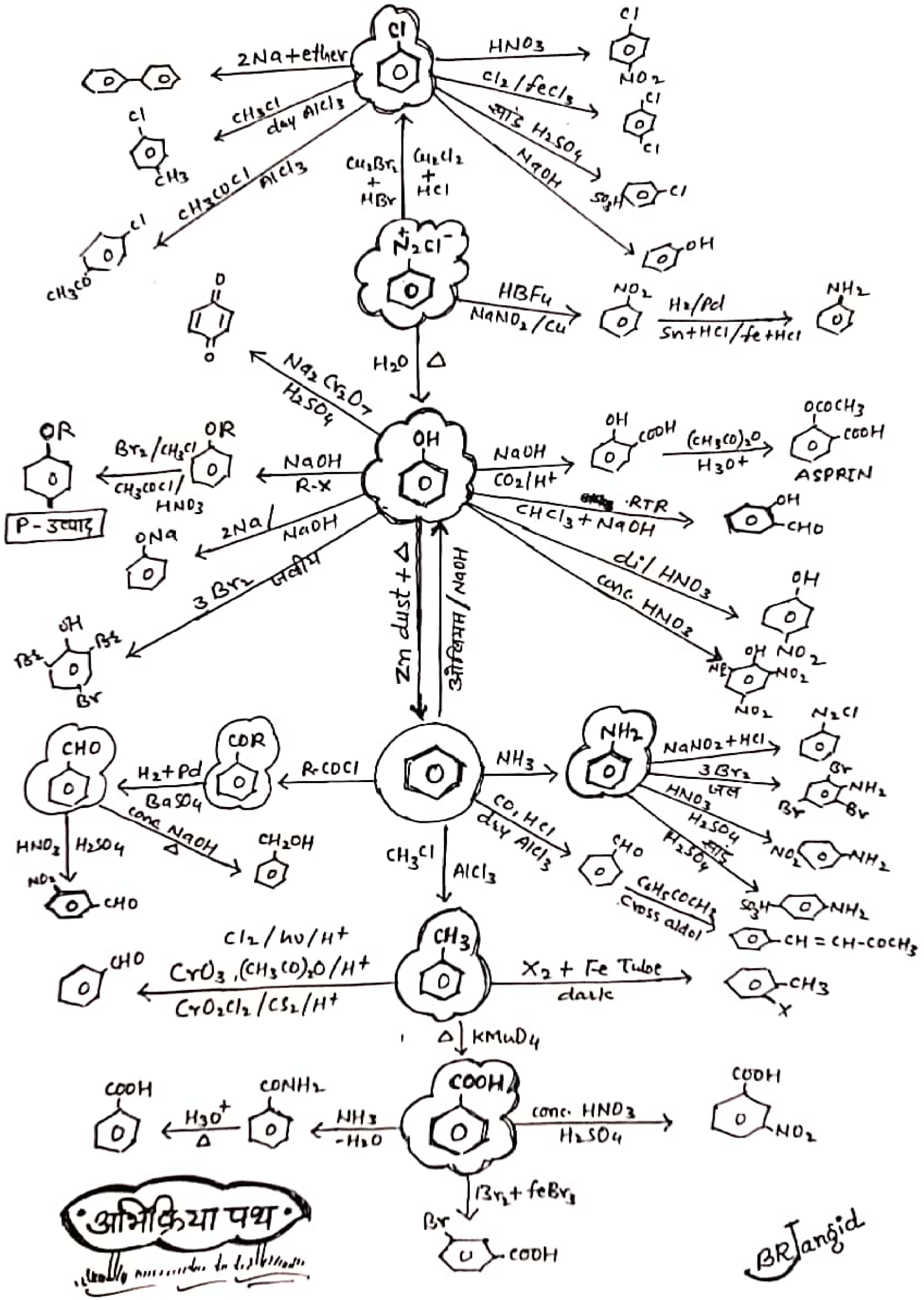
$CH_3\text{-}CH_2\text{-}OH \xrightarrow{[O]} CH_3\text{-}CHO \xrightarrow{[O]} CH_3\text{-}COOH \xrightarrow{NH4OH} CH_3\text{-}COONH_4 \xrightarrow{HEAT} CH_3CONH_2 \xrightarrow{KOH+Br\ WATER\ [HBAR]} CH_3\text{-}NH_2 \xrightarrow{OH-N=O} CH_3\text{-}OH$

- **वॉश** : ऐथेनॉल का 10-15% विलयन
- **परिशुद्ध ऐल्कोहॉल** : शत्–प्रतिशत ऐथेनॉल (100%)
- **परिशोधित ऐल्कोहॉल** : ऐथेनॉल (95%) + जल (5%) का मिश्रण
- **पावर ऐल्कोहॉल** : पेट्रॉल में बैंजीन तथा ईथर के साथ एथेनॉल का मिश्रण शक्ति उत्पादन में उपयोगी।
- **विकृतिकृत ऐल्कोहॉल** : परिशोधित एल्कोहॉल + मेथेनॉल/रंजक/पिरिडीन मिलाकर पीने अयोग्य बनाना

PREPARED & EDITED **BY BR JANGID** LECTURER [CHEMISTRY] ✉ jangid2005@gmail.com ☎ 97850-86690



PREPARED & EDITED BY BR JANGID LECTURER [CHEMISTRY] jangid2005@gmail.com 97850-86690



🖹 PREPARED & EDITED **BY BR JANGID** LECTURER [CHEMISTRY] 🖂 jangid2005@gmail.com ☎ 97850-86690