

एल्डिहाइड तथा कीटॉन

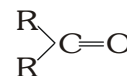
□ परिचय :

कार्बनिक यौगिक जिनमें $>C=O$ समूह उपस्थित होता है कार्बोनिल यौगिक कहलाते हैं। $>C=O$ समूह को कार्बोनिल या आक्सो समूह कहते हैं। इनका सामान्य सूत्र $C_n H_{2n} O$ ($n = 1, 2, 3, \dots$) होता है। कार्बोनिल यौगिकों को दो समूहों में बांटा गया है।

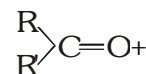
- (a) एल्डिहाइड : एल्डिहाइड $\begin{array}{c} O \\ || \\ -C-H \end{array}$ समूह होता है (इसे फार्मिल समूह भी कहते हैं) यह क्रियात्मक समूह एक संयोजक होता है।
- (b) कीटोन : इसका कार्बोनिल समूह ($>C=O$) कीटोनिक समूह कहलाता है, यदि इसकी दोनों मुक्त संयोजकतायें एल्किल समूह से संयोजित होती है। यह एक द्विसंयोजक समूह होता है।

◆ कीटोन का वर्गीकरण निम्न प्रकार से है :

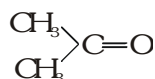
- (i) सरल अथवा सममित कीटोन : इनमें दोनों एल्किल समूह समान होते हैं।



- (ii) मिश्रित या असममित कीटोन : इनमें उपस्थित दोनों एल्किल समूह में भिन्नता होती है।



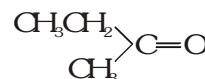
Example : (कीटोन) : सममित



(एसीटोन या डाईमेथिल कीटोन)

2-प्रोपेनॉन

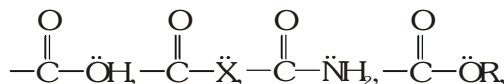
असममित



(एथिल मेथिल कीटोन)

2-ब्यूटेनॉन

Special Point :

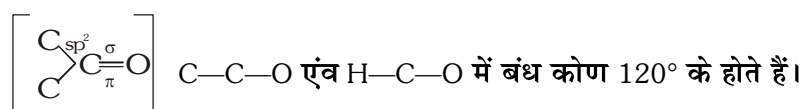


ऊपर लिखे इन सभी यौगिकों में इलेक्ट्रॉन युग्म व द्वि आबन्ध संयुग्मित होते हैं। $\left(\begin{array}{c} O \\ || \\ -C-\ddot{Z} \end{array} \right)$ अतः अनुनाद होता है।

इन यौगिकों में $\begin{array}{c} O \\ || \\ -C- \end{array}$ कार्बोनिल समूह होता है तब भी ये कार्बोनिल यौगिक नहीं होते, क्योंकि कार्बोनिल समूह एकल इलेक्ट्रॉन युग्म के साथ अनुनाद में भाग लेता है।

◆ सरंचना (Structure) :

$>C=O$ यौगिकों में कार्बन का sp^2 संकरण होता है। ये दो σ बन्ध क्रमशः कार्बन व हाइड्रोजन परमाणु के साथ तथा एक σ बन्ध ऑक्सीजन परमाणु के साथ बनाता है। कार्बन परमाणु का असंकरित परमाणु कक्षक एवं ऑक्सीजन के $2p$ कक्षक (समान्तर) $>C=O$ समूह में π बन्ध प्रदान करते हैं।



C व O परमाणु में विद्युत ऋणता में अन्तर के कारण $>C=O$ समूह ध्रुवीय होते हैं।

$\begin{array}{c} \delta^+ \\ C \\ || \\ O \\ \delta^- \end{array}$ अतः एल्डिहाइड व कीटोन का कुछ न कुछ द्विध्रुव आघूर्ण होता है।

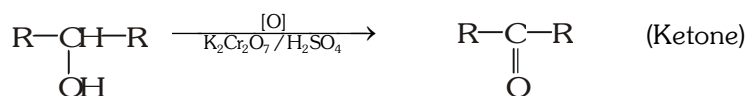
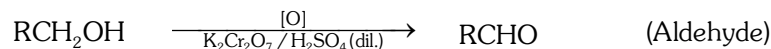
□ बनाने की सामान्य विधियाँ :

(A) एल्डिहाइडों व कीटोन दोनों के लिए :

(1) एल्कोहल के ऑक्सीकरण द्वारा :

(a) By $K_2Cr_2O_7 / H_2SO_4$:

प्राथमिक एल्कोहल के ऑक्सीकरण से एल्डिहाइड एवं द्वितीयक एल्कोहल के ऑक्सीकरण से कीटोन बनते हैं।
($K_2Cr_2O_7 / H_2SO_4$) एक प्रबल ऑक्सीकारक है।



एल्डिहाइड शीघ्र ही पुनः ऑक्सीकृत होकर एसिड में परिवर्तित हो जाता है -

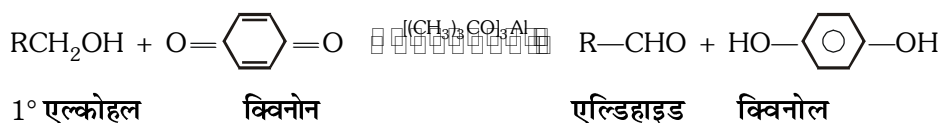
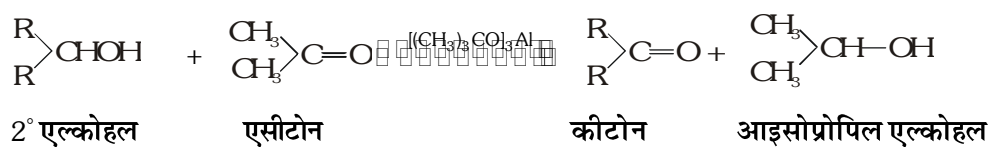


अतः प्राथमिक एल्कोहल का ऑक्सीकरण, एल्डिहाइड के क्वथनांक से भी उच्च ताप पर किया जाता है, जिससे एल्डिहाइड वाष्पीकृत होकर पृथक् हो जाते हैं और ऑक्सीकरण से बच जाते हैं।

◆ Note : एल्डिहाइडों को 1° एल्कोहलों से बनाया जा सकता है। द्वितीयक एल्कोहलों को कीटनों में, CH_2Cl_2 विलायक में पिरिडीनियम क्लोरोक्रोमेट (PCC), पिरिडिनियम डाइक्रोमेट (PDC) तथा एसीटोन में जोन्स अभिकर्मक ($CrO_3 + H_2SO_4$) के साथ ऑक्सीकृत किया जा सकता है।

(b) ओपेनॉयर ऑक्सीकरण :

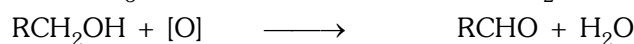
द्वितीयक एल्कोहलों को विशिष्ट अभिकर्मक $[(CH_3)_3CO]_3Al$ (एल्यूमिनियम तृतीयक ब्यूटॉक्साइड) के साथ एसीटोन की उपस्थिति में गर्म करने पर वे ऑक्सीकृत होकर कीटोन में परिवर्तित होते हैं। प्राथमिक एल्कोहलों को एल्डिहाइडों में ऑक्सीकृत किया जा सकता है। यदि कीटनों को एक अच्छे हाइड्रोजन ग्राही द्वारा प्रतिस्थापित कर दिया जाये, जैसे p-बेंजोक्विनोन। साम्य को एसीटोन की मात्रा द्वारा नियंत्रित किया जा सकता है, जिसका आधिक्य एल्कोहलों के ऑक्सीकरण को बढ़ाता है।



◆ Note : यह अभिक्रिया मीरवाइन-पोन्डॉर्फ-वर्ली अपचयन की विपरित अभिक्रिया है।

(c) मध्यम आक्सीकारक :

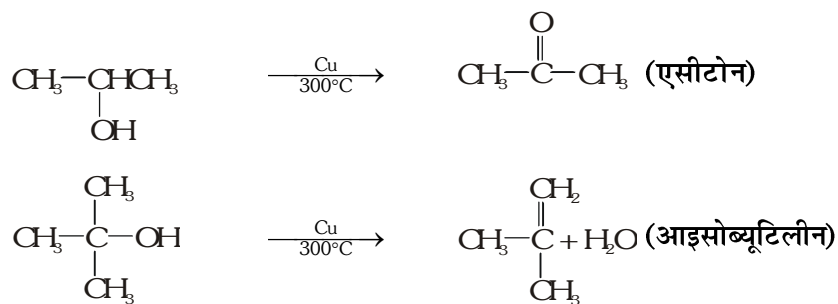
1° एल्कोहल $CrO_3 /$ पिरिडीन, कोलिन अभिकर्मक Ag/O_2 के साथ $250^\circ C$ पर ऑक्सीकृत हो पाते हैं।



इस अभिक्रिया से एल्डिहाइड अच्छे परिमाण में प्राप्त किया जा सकता है।

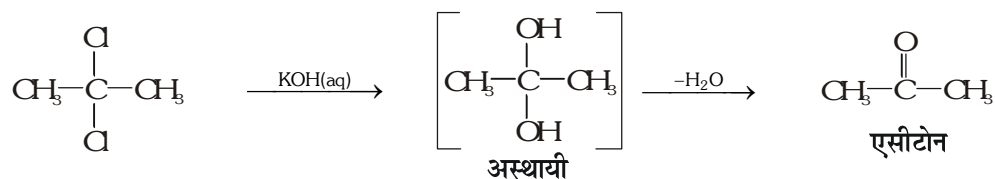
(2) एल्कोहलों के विहाइड्रोजनीकरण द्वारा :





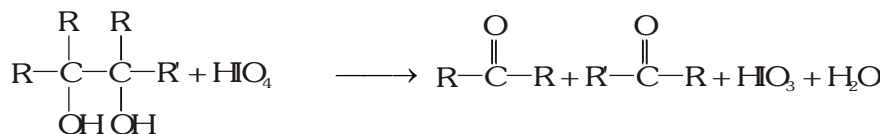
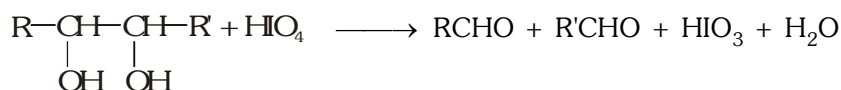
(3) जैम-डाईहैलाइडों के जल अपघटन से :

टर्मिनल (अंतस्थ) जैम - डाईहैलाइड जल अपघटन के द्वारा एल्डिहाइड देते हैं जबकि अन्य (मध्यवर्ती डाईहैलाइड) कीटोन बनाते हैं।



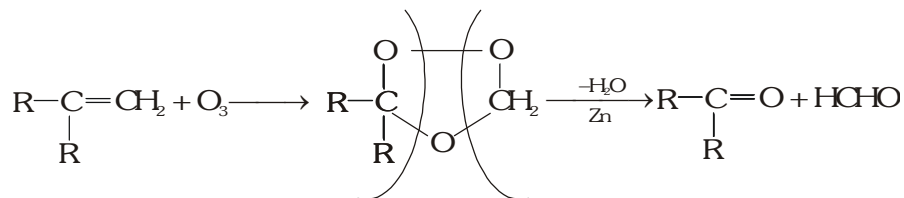
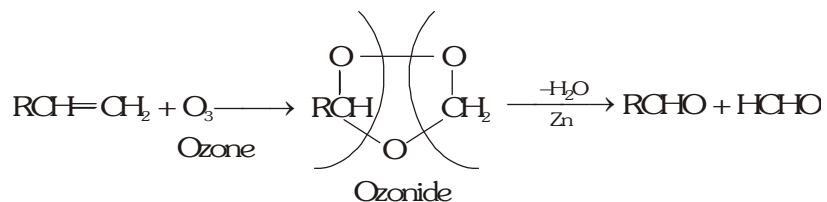
(4) डाई ऑल के ऑक्सीकरण से :

विमिनल डाई ऑल परआयोडिक अम्ल व लैडटेट्रा एसीटेट $(\text{CH}_3\text{COO})_4\text{Pb}$ के साथ ऑक्सीकृत होकर कार्बोनिल यौगिक बनाता है।



(5) एल्कीन के ओजोनी अपघटन द्वारा :

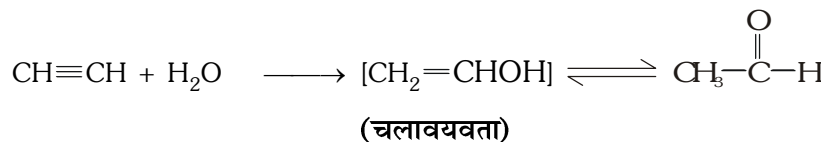
इस अभिक्रिया का उपयोग एल्कीन में द्विबन्ध की स्थिति जानने के लिए किया जाता है।



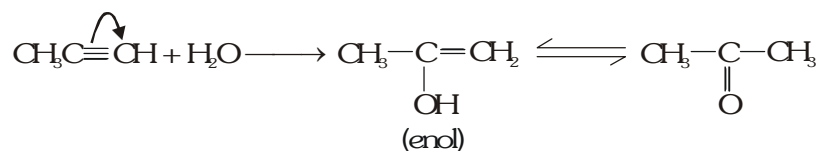
अशाखित एल्कीन	→	एल्डिहाइड
शाखित एल्कीन	→	कीटोन

(6) एल्काइनों द्वारा :

(a) जलयोजन : 1% HgSO₄ व तनु H₂SO₄ के साथ 60-80°C पर

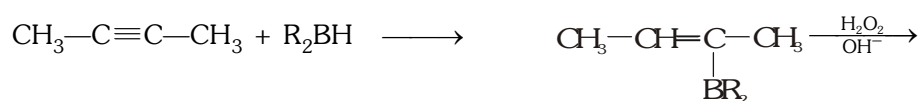
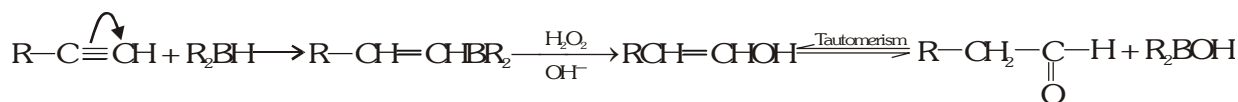


अन्य एल्काइन कीटोन बनाते हैं :



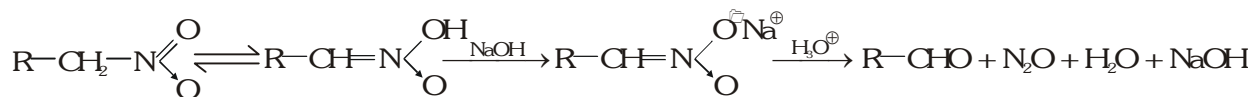
(b) हाइड्रोबोरानन : B₂H₆, (BH₃)₂ या R₂BH के साथ क्रिया द्वारा डाईएल्किल बोरेन देते हैं।

1-एल्काइन	→	एल्डिहाइड
अन्य एल्काइन	→	कीटोन



(7) नैफ अभिक्रिया द्वारा :

इस अभिक्रिया में नाइट्रो एल्केन प्रयुक्त होते हैं। नाइट्रो एल्केन का α-H अम्लीय गुण प्रदर्शित करता है।

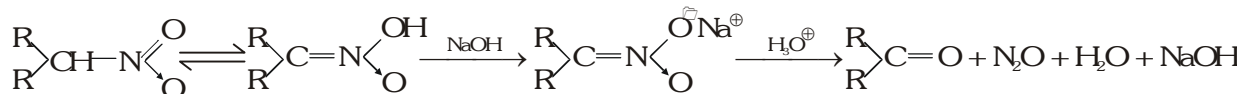


नाइट्रो रूप

एसि रूप

(एल्डिहाइड)

1° नाइट्रो एल्केन

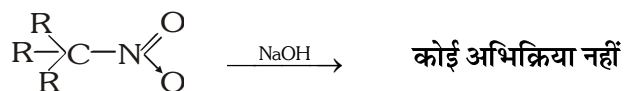


नाइट्रो रूप

एसि रूप

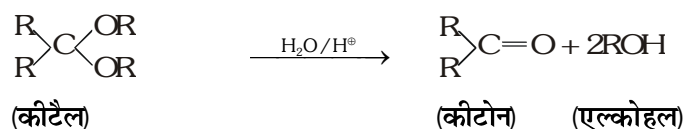
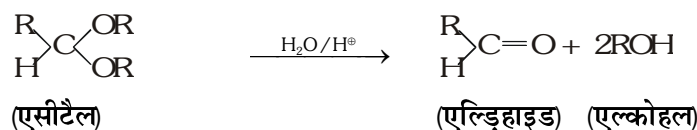
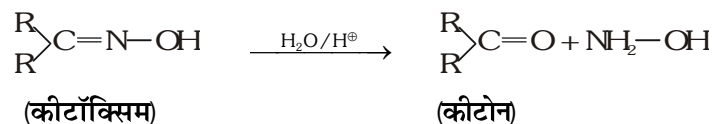
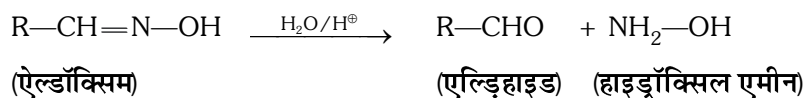
कीटोन

2° नाइट्रो एल्केन



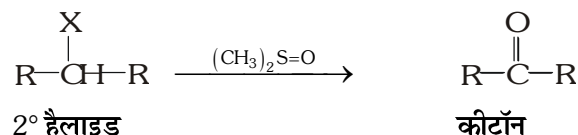
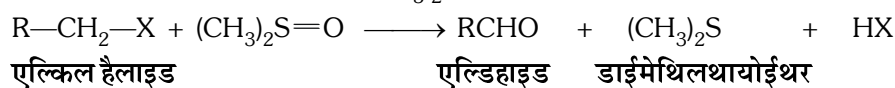
(3° नाइट्रो एल्केन)

(8) कार्बोनिल व्युत्पन्नों और ऑक्सिम के जल अपघटन से :



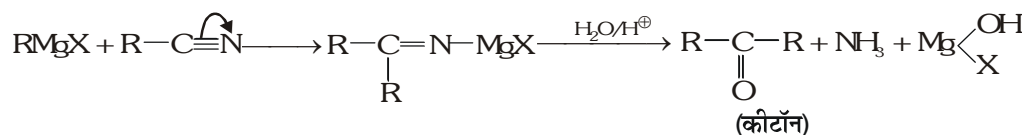
(9) ऐल्किल हैलाइड के आक्सीकरण द्वारा :

आक्सीकरण डाइमेथिल सल्फॉक्साइड (DMSO) $(\text{CH}_3)_2\text{S}=\text{O}$ द्वारा होता है।

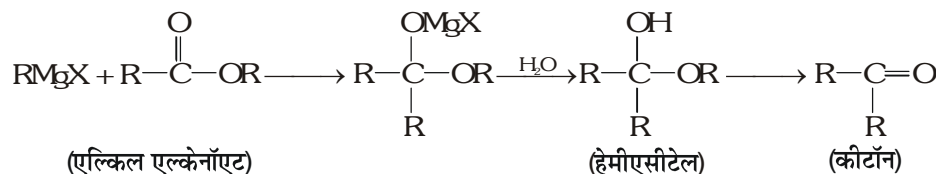
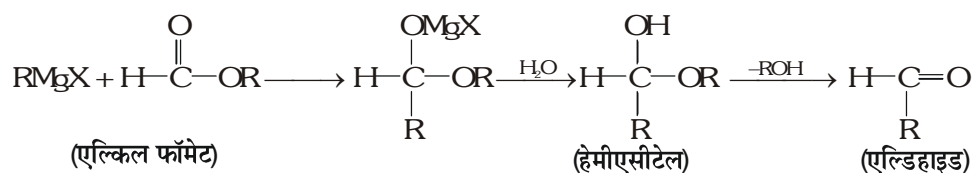


(10) ग्रीनियर अभिकर्मक द्वारा :

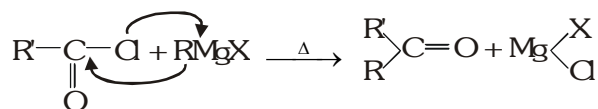
(a) सायनाइड द्वारा :



(b) एस्टर के द्वारा : इस विधि से HCHO का निर्माण नहीं किया जा सकता है।

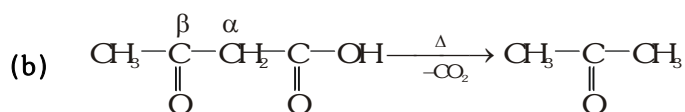
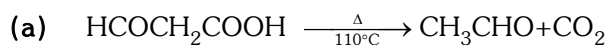


(c) एसिड क्लोराइड द्वारा :



(11) β -क्रीटो अम्लों से :

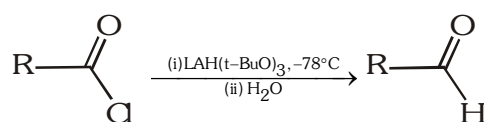
विकारबोक्लिक्करण अभिक्रिया छः सदस्यीय वलय संक्रमण अवस्था के माध्यम से सम्पन्न होती है।



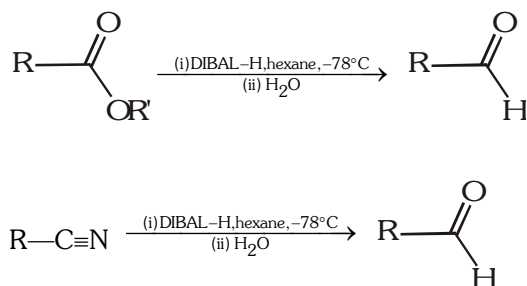
(B) केवल एल्डिहाइड के लिए :

(1) एसिल हैलाइड, एस्टर तथा नाइट्राइल का अपचयन :

(a) एसिल क्लोराइडो को लिथियमट्राइ तृतीयक ब्यूटॉक्सीएल्यूमिनियम हाइड्राइड $\text{LiAlH}[\text{OC}(\text{CH}_3)_3]$, -78°C के साथ उपचारित करने पर उन्हें एल्डिहाइडों में अपचयित किया जा सकता है।

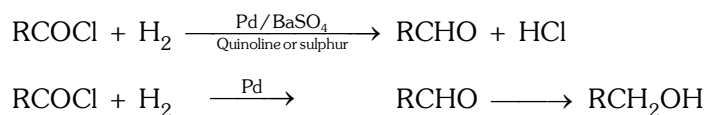


(b) एस्टर तथा नाइट्राइल दोनों को DIBAL-H द्वारा एल्डिहाइडों में अपचयित किया जा सकता है। अपचयन कम ताप पर सम्पन्न होना चाहिए। मध्यवर्ती का जलअपघटन एल्डिहाइड देता है।

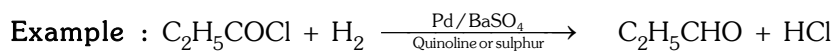


(2) रोजनमुण्ड अपचयन द्वारा :

क्वीनोलिन या सल्फर विष उत्प्रेरक की तरह कार्य करते हैं तथा एल्डिहाइडों के एल्कोहल में अपचयन को नियंत्रित करते हैं।



इस विधि से फॉर्मल्डिहाइड का निर्माण नहीं किया जा सकता।

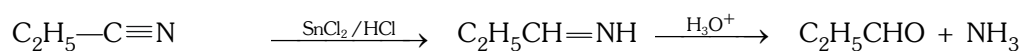
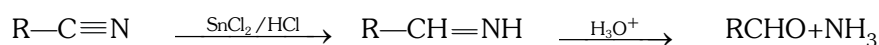


प्रोपियोनिल क्लोराइड

प्रोपेनैल

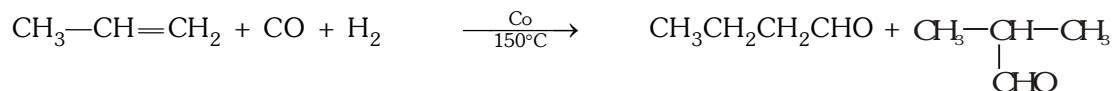
(3) स्टीफन अपचयन द्वारा :

इस विधि में एल्किल सायनाइड, SnCl_2 व HCl द्वारा अपचयित किया जाता है।



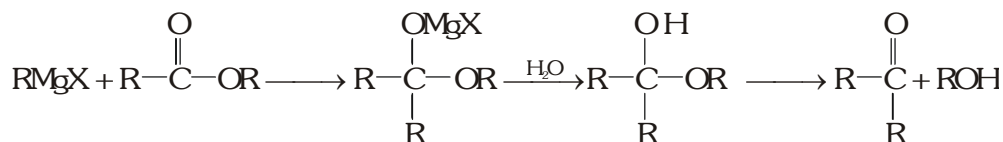
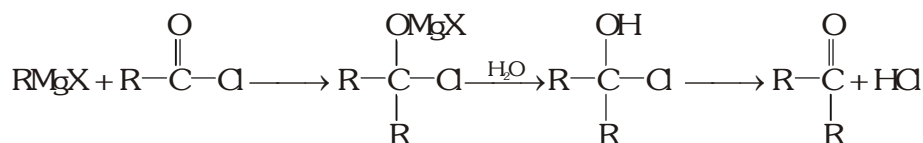
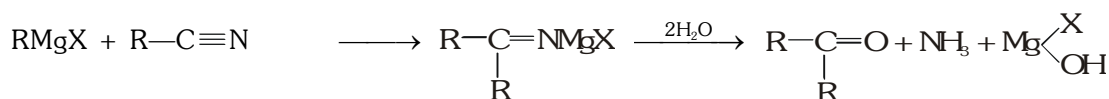
(4) ऑक्सो अभिक्रिया या हाइड्रोफॉर्मिलीकरण:

इस अभिक्रिया में सममित एल्कीन 1° एल्डिहाइड देते हैं जबकि असममित एल्कीन समावयवी एल्डिहाइड (शृंखला समावयवी) देते हैं।



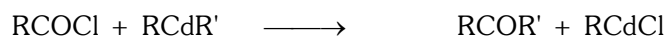
(C) केवल कीटोनों के लिए :

(1) ग्रीनियर अभिकर्मक द्वारा :

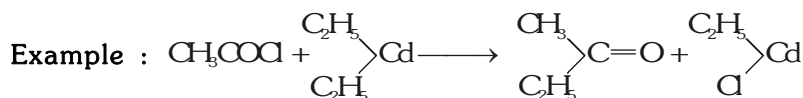


(2) डाईएल्किल केडमियम द्वारा :

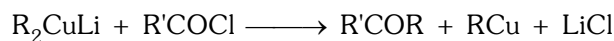
RCdR' (डाईएल्किल केडमियम) एक कार्बधात्विक यौगिक है।



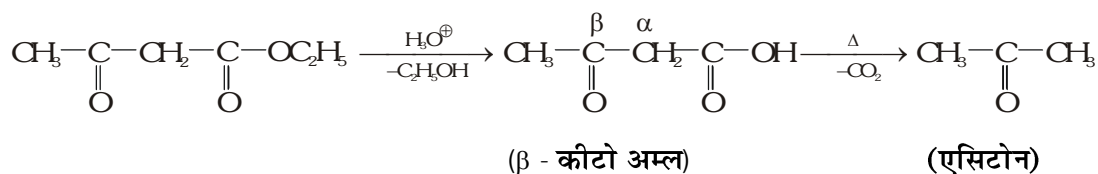
यह अभिक्रिया ग्रीनियर अभिकर्मक से उत्तम है क्योंकि उसमें ग्रीनियर अभिकर्मक कीटोन से और आगे अभिक्रिया करके 3° एल्कोहल बनाता है।

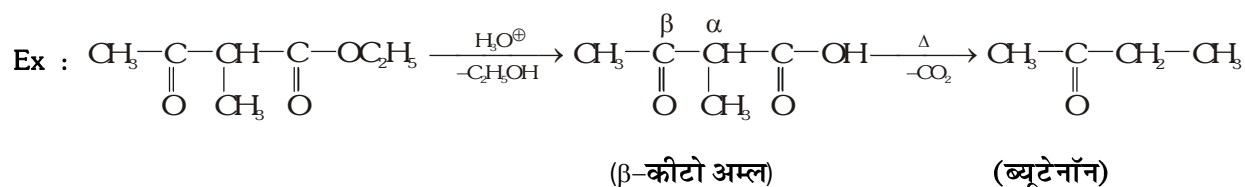


(3) R_2CuLi से :



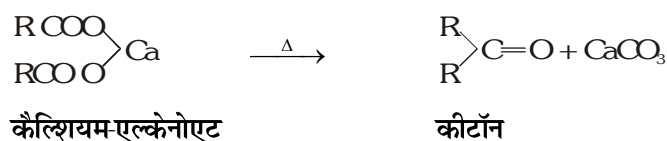
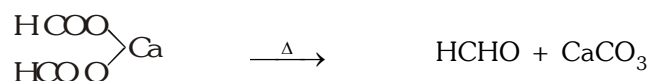
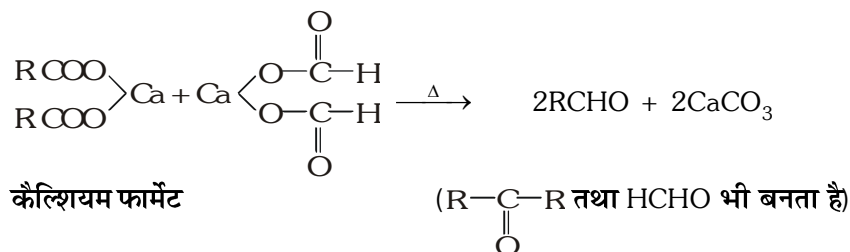
(4) एसिटो एसिटिक एस्टर (AAE) के जल अपघटन द्वारा :



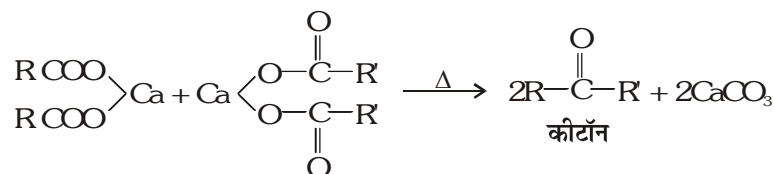


□ एल्डिहाइड तथा कीटनों के लिए अन्य विधियाँ :

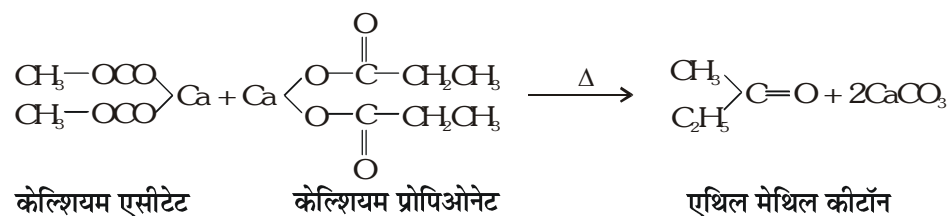
(1) कार्बोक्सिलिक अम्लों के Ca-लवणों के शुष्क आसवन से :



अम्लों के कैल्शियम लवण फॉर्मिक अम्ल के अलावा गर्म करने पर कीटॉन देते हैं।

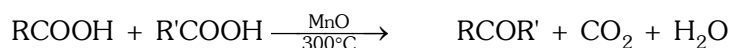
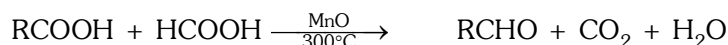
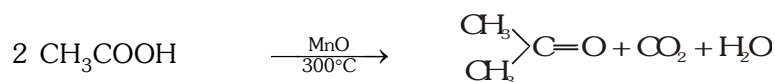


एथिल मेथिल कीटॉन बनाने के लिये कैल्शियम एसीटेट तथा कैल्शियम प्रोपियोनेट का उपयोग किया जाता है :



(2) कार्बोक्सिलिक अम्लों के ताप अपघटन द्वारा :

जब कार्बोक्सिलिक अम्लों की वाष्प को MnO/300°C पर गुजारा जाता है तो कार्बोनिल यौगिक बनते हैं।

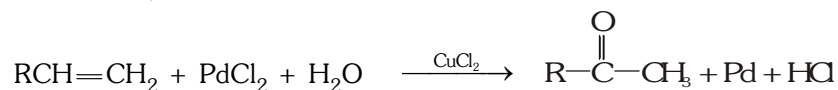


(3) वेकर प्रक्रम :

इस अभिक्रिया में द्विबंध नहीं टूटता इसलिये समान कार्बन युक्त एल्डिहाइड तथा कीटोन बनते हैं।



अन्य सभी एल्केन कीटोन देते हैं।



□ भौतिक गुण (Physical Properties) :

◆ अवस्था :

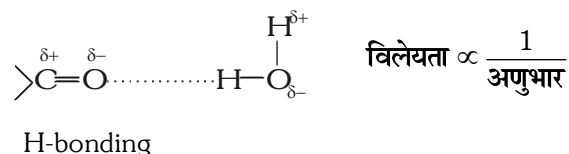
केवल फॉर्मेलिहाइड ही गैस है, और C_{11} तक सभी कार्बोनिल यौगिक द्रव है तथा C_{12} व उससे उच्च कार्बोनिल यौगिक ठोस है।

◆ गंध (Odour) :

निम्न एल्डिहाइड दुर्गंध देते हैं। उच्च एल्डिहाइड और सभी कीटोन सुगंध देते हैं।

◆ विलेयता (Solubility) :

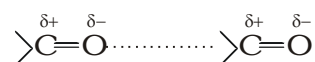
C_1 से C_3 (फॉर्मेलिहाइड, एसिटेलिहाइड और प्रोपिओनेलिहाइड) तथा एसीटोन जल में स्वतंत्र रूप से विलेय है। इसका कारण है $\text{>C}=\overset{\delta+}{\text{O}}^{\delta-}$ बन्ध की ध्रुवता जिसके कारण जल के अणु के साथ हाइड्रोजन बन्धन संभव है। C_5 व उच्च यौगिक जल में अविलेय है।



◆ क्वथनांक (Boiling point) : क्वथनांक $\propto$ अणुभार

क्वथनांक का क्रम : एल्कोहॉल > कार्बोनिल यौगिक > एल्केन

इसका कारण है कि एल्कोहॉल में अन्तर आण्विक हाइड्रोजन बन्ध उपस्थित है। लेकिन कार्बोनिल यौगिकों के अणुओं के मध्य H-बन्ध अनुपस्थित होता है। इसके स्थान पर दुर्बल द्विध्रुव-द्विध्रुव वन्डरवाल आकर्षण बल उपस्थित होता है। एल्केन अध्रुवीय होते हैं।

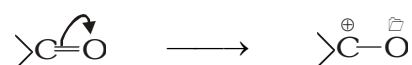


◆ घनत्व (Density) : कार्बोनिल यौगिकों का घनत्व जल की अपेक्षा कम होता है।

□ रासायनिक गुण (Chemical Properties) :

एल्डिहाइड और कीटोन दोनों की अभिक्रियाएँ :

प्रबल विद्युत ऋणता के कारण अस्थिर π इलेक्ट्रॉन ऑक्सीजन की ओर खिंचते हैं तथा कार्बन परमाणु पर इलेक्ट्रॉनों की कमी हो जाती है।



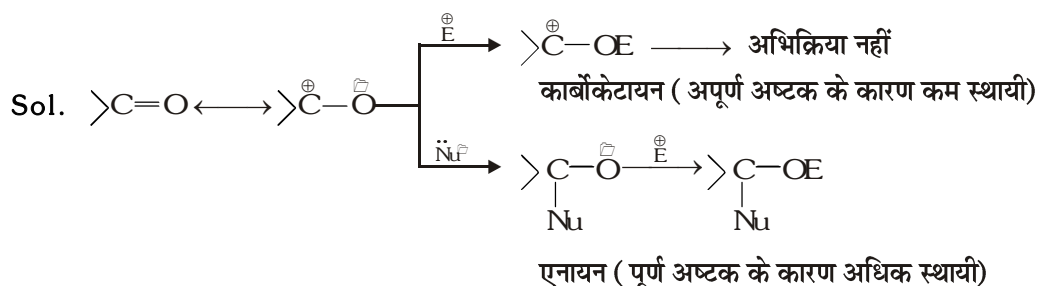
इसके कारण कार्बन पर $\ddot{N}_u$ (नाभिक स्नेही) शीघ्रता से प्रहार करता है। ऋण आवेशित आक्सीजन पर इलेक्ट्रोन स्नेही (E^+) प्रहार करता है।

कार्बोनिल समूह का $C=O$ बंध, एल्कीन के $C=C$ बन्ध की अपेक्षा प्रबल है।

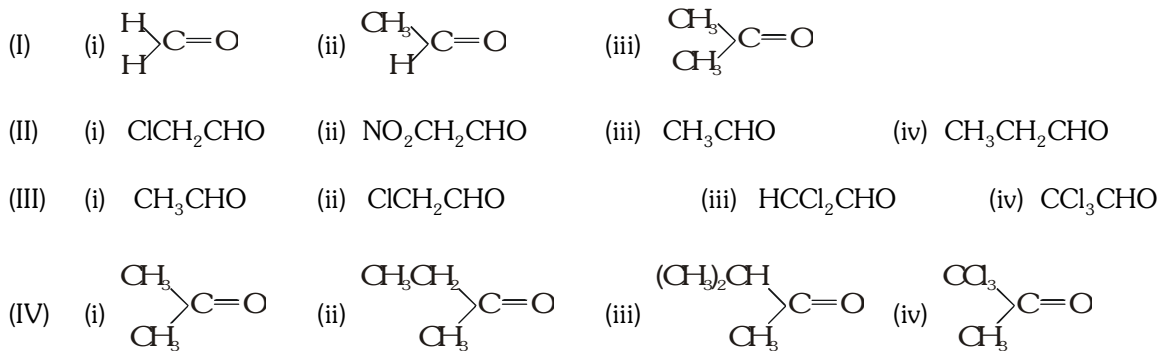


कार्बोनिल समूह की क्रियाशीलता $\propto +ve$ आवेश का परिमाण $\propto -I$ समूह $\propto \frac{1}{+I \text{ समूह}}$

Ex : कार्बोनिल यौगिक, नाभिक स्नेही योगात्मक अभिक्रिया (NAR) देते हैं, क्यों ?



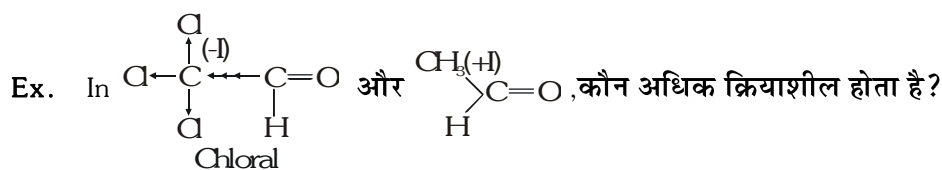
Ex. निम्न को क्रियाशीलता के घटते क्रम में व्यवस्थित करो ?



Sol. (A) I > II > III (B) II > I > III > IV (C) IV > III > II > I (D) IV > I > II > III

[Hint : CH_3 , +I समूह होने के कारण कार्बोनिल समूह $>C=O$ के कार्बन परमाणु पर +ve आवेश की मात्रा में कमी लाता है।

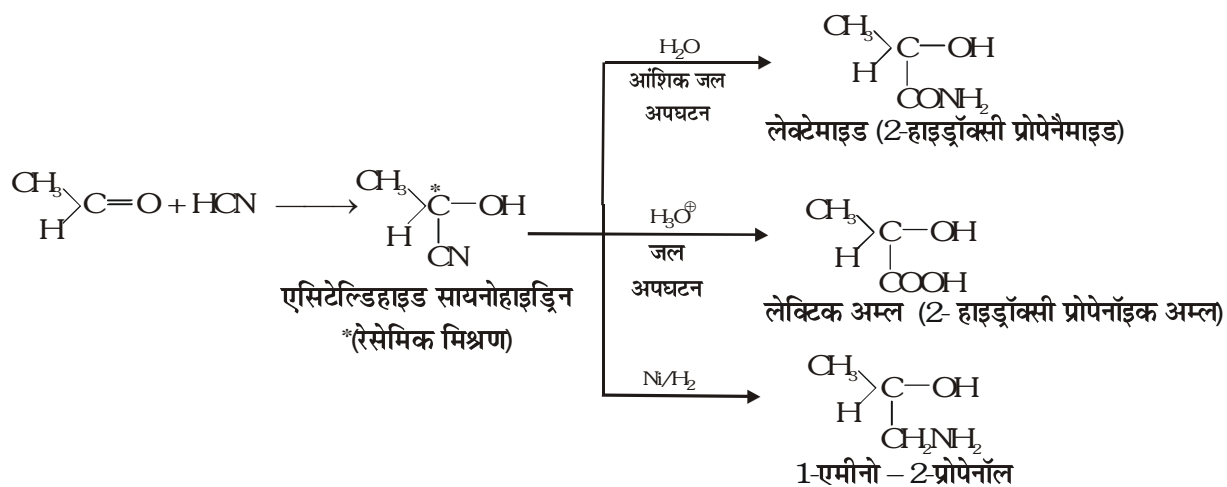
Cl , -I समूह होने के कारण कार्बोनिल समूह $>C=O$ के C-परमाणु पर +ve आवेश में वृद्धि करते हैं।]



Sol. I, II से अधिक क्रियाशील है।

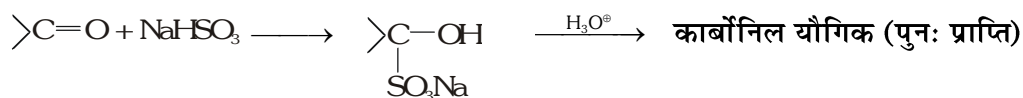
कार्बोनिल यौगिक सामान्यतः नाभिक स्नेही योगात्मक अभिक्रिया देते हैं।

(1) HCN का योग :

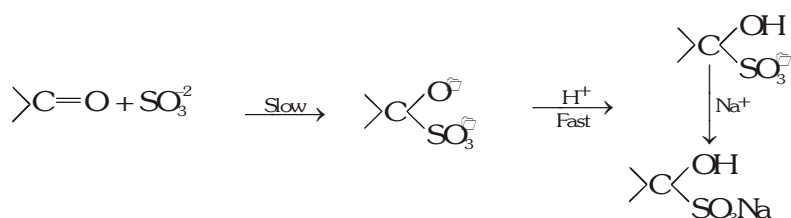


(2) NaHSO_3 का योग :

यह अभिक्रिया कार्बोनिल यौगिक को अकार्बोनिल यौगिक से पृथक् करने में उपयोगी है।

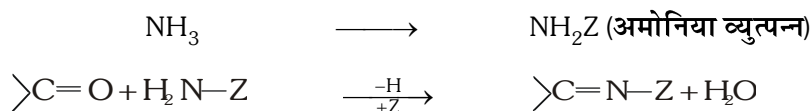


सोडियम बाइसल्फाइट बाइसल्फाइट यौगिक
(क्रिस्टलीय)



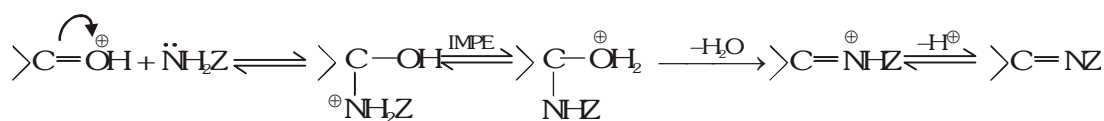
(3) अमोनिया व्युत्पन्नों के साथ अभिक्रिया :

यह संघनन या योगात्मक विलोपन अभिक्रियाएँ हैं। ये दुर्बल अम्लीय माध्यम में सुगमता से होती हैं।

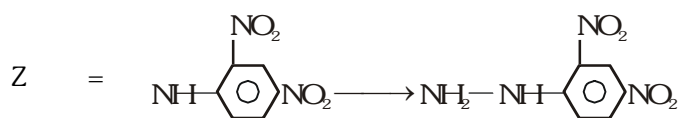
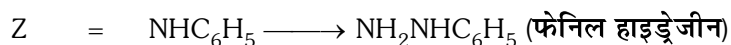
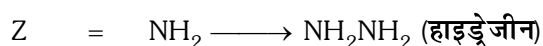


योगात्मक विलोपन (संघनन)

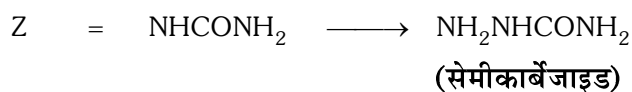
Mechanism :

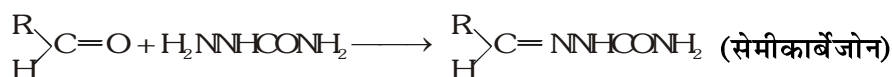
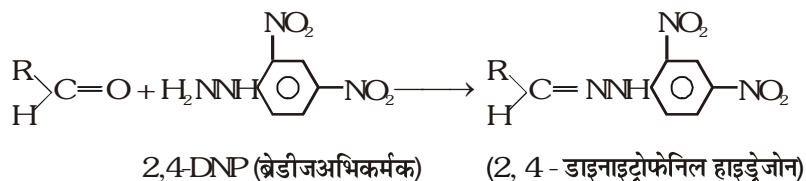
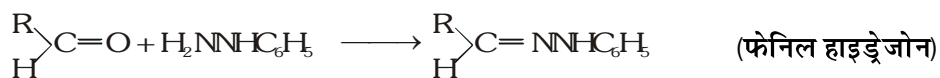
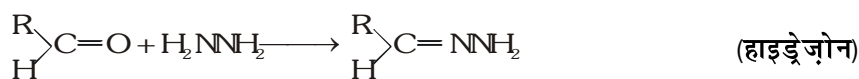
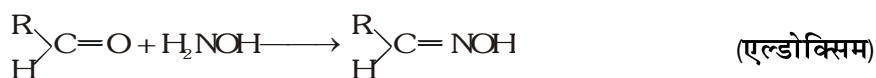


◆ अमोनिया व्युत्पन्न (NH_2Z) :

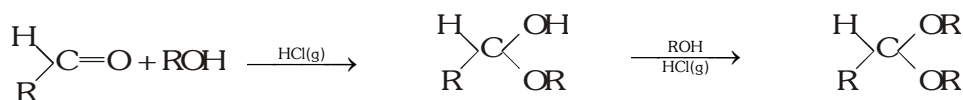


2, 4-डाईनाइट्रोफेनिल हाइड्रेजीन (DNP) ब्रेडिज अभिकर्मक.



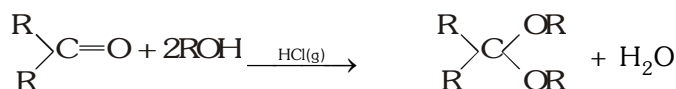


(4) एल्कोहल और थायोएल्कोहल के साथ :



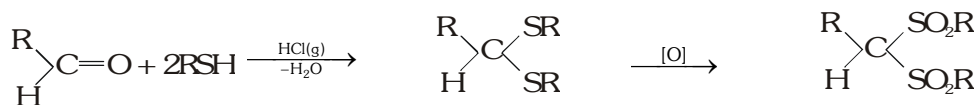
हेमीएसीटैल

एसीटैल



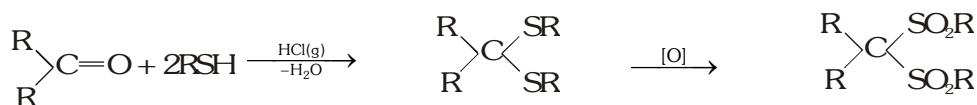
कीटैल

ड्राई एथोक्सीमेथेन $[\text{HC}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3]$ अभिक्रिया में बने जल को निकालता है इसलिए अभिक्रिया आगे बढ़ती रहती है।



थायोएल्कोहल

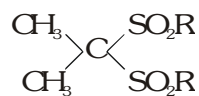
मर्कैप्टैल



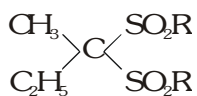
मर्कैप्टैल (थायोकीटैल)

सल्फोनयौगिक

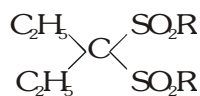
सभी सल्फोन यौगिक सम्मोहक (hypnotic) यौगिक होते हैं।



सल्फोनेल

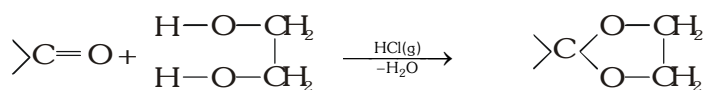


ट्रायोनेल



टेट्रोनेल

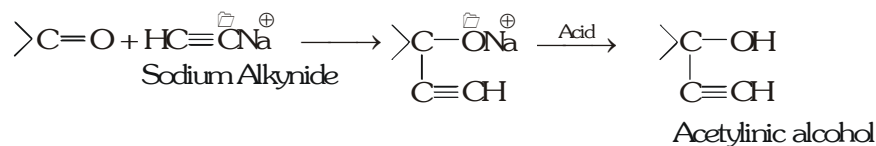
(5) ग्लाइकोल के साथ अभिक्रिया (group protection) :



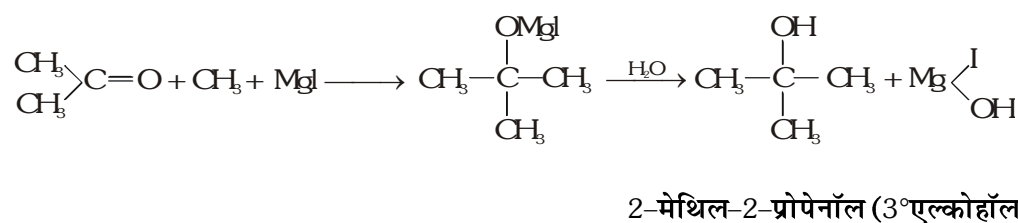
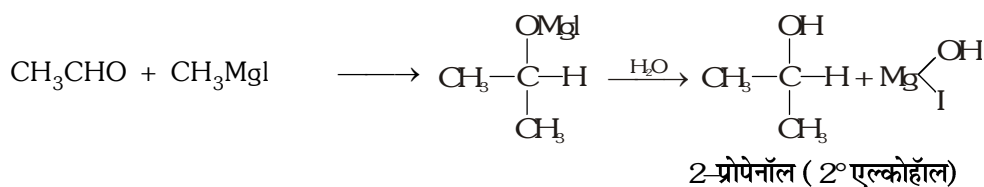
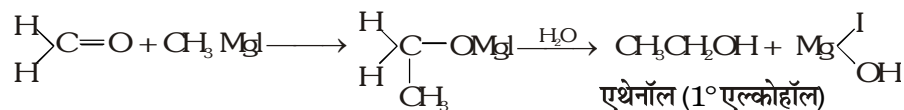
(उदासीन)

चक्रीय एसिटैल/ कीटैल

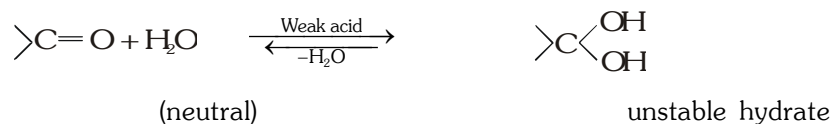
(6) सोडियम एल्काइनाइड के साथ अभिक्रिया :



(7) ग्रीन्यार अभिकर्मक के साथ अभिक्रिया :



(8) जल के साथ अभिक्रिया: यह एक उत्क्रमणीय अभिक्रिया है।



Ex : कौनसा यौगिक H₂O के साथ अधिक स्थायी हाइड्रेट बनाता है ?

(A) HCHO

(B) CH₃CHO

(C) CH₃COCH₃

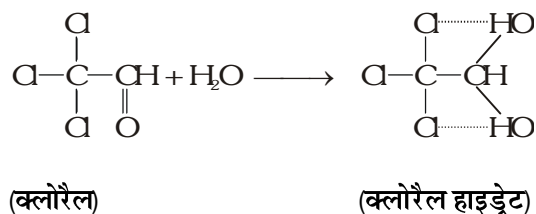
(D) CH₃COC₂H₅

[Hint : HCHO क्योंकि अधिक क्रियाशील है]

Ans. (A)

Ex : कौन उत्क्रमणीय अभिक्रिया नहीं देता है ?

Sol. क्लोरैल हाइड्रेट

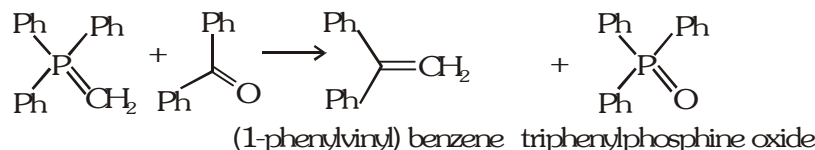


अन्तः अणुक हाइड्रोजन बंध के द्वारा स्थायी

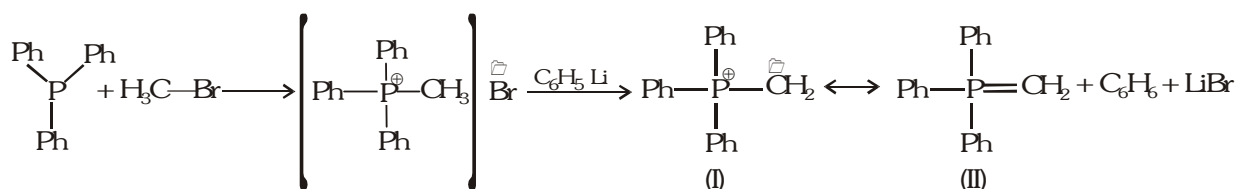
(B) अन्य अभिक्रियाएँ :

(1) विटिंग अभिक्रिया :

विटिंग अभिक्रिया, एल्कीन के निर्माण की एक महत्वपूर्ण व उपयोगी विधि है। जिसमें एल्डिहाइड और कीटोन की क्रिया एल्किलिडीन ट्राइफेनिल फॉस्फोरेट जो साधारण रूप से फॉस्फोरेन के नाम से जाना जाता है, के साथ करवायी जाती है। ($\text{Ph}_3\text{P} = \text{CR}_2$).



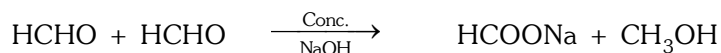
विटिंग अभिकर्मक, एल्किलिडीन ट्राइफेनिल फॉस्फोरेन, ट्राइएल्किल या ट्राइएरिलफॉस्फीन के साथ क्रिया करके बनाया जाता है। जो ईथर विलयन में एल्किल हैलाइड के साथ विलेय होते हैं। परिणामी फॉस्फोनियम लवण एक प्रबल क्षार (जैसे $\text{C}_6\text{H}_5\text{Li}$, BuLi , NaNH_2 , NaH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$, आदि) के साथ उपचारित किया जाता है।



(2) कैनिजारो अभिक्रिया :

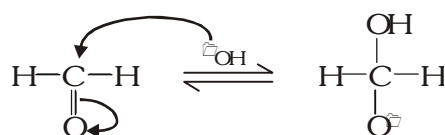
वे एल्डिहाइड जिनमें α -H परमाणु नहीं होता सांद्र NaOH व KOH के साथ यह अभिक्रिया देते हैं, उत्पाद कार्बोक्सिलिक अम्ल का लवण व एल्कोहॉल बनाते हैं।

इस अभिक्रिया में कार्बोनिल यौगिक का एक अणु अम्ल में आक्सीकृत हो जाता है तथा दूसरा अणु एल्कोहल में अपचयित हो जाता है। इस प्रकार की अभिक्रियाएँ विषमीकरण (disproportionation) अभिक्रियाएँ कहलाती हैं।

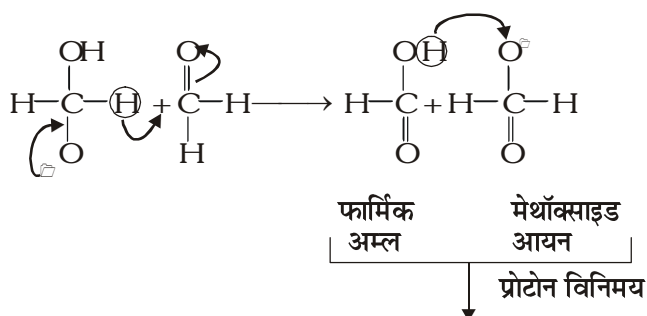


Mechanism : (कैनिजारो अभिक्रिया)

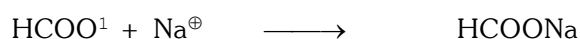
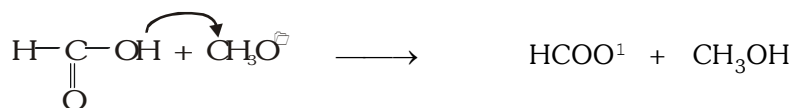
(a) OH^- का HCHO के अणु पर तीव्र उत्क्रमणीय योजन



(b) हाइड्राइड आयन H^- का HCHO के दूसरे अणु की ओर विस्थापन

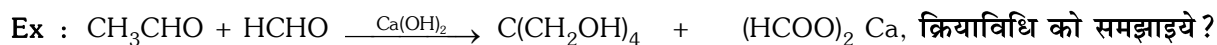
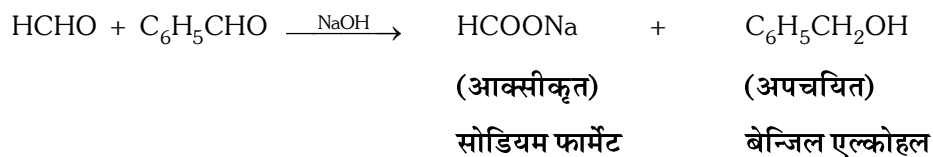


(c) प्रोटोन विनिमय :



जब अणु समान है तो $\longrightarrow$ सरल कैनिजारो अभिक्रिया
जब अणु विषम है तो $\longrightarrow$ मिश्रित कैनिजारो अभिक्रिया

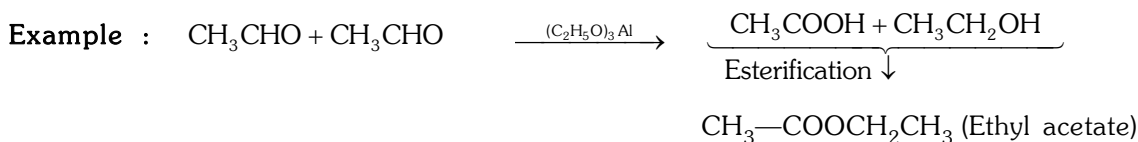
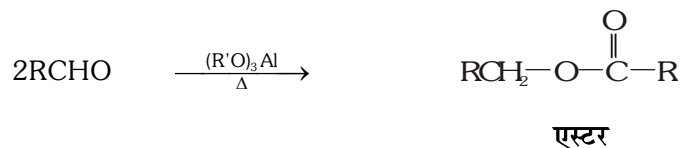
मिश्रित कैनिजारो अभिक्रिया में अधिक क्रियाशील एल्डिहाइड आक्सीकृत तथा कम क्रियाशील अपचयित होता है।



2,2-डाई हाइड्रोक्सी मेथिल-1,3-प्रोपेन डाइओल (पेन्टा इरिट्रिटॉल)

(3) टिशैन्को अभिक्रिया :

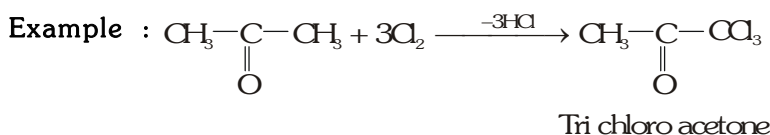
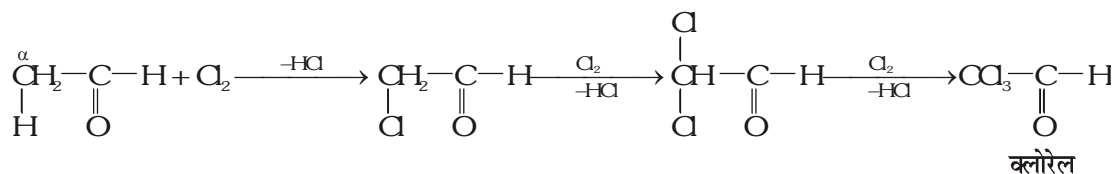
यह कैनिजारो अभिक्रिया का ही बदला हुआ रूप है। इस अभिक्रिया को सभी एल्डिहाइड $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Al}$, की उपस्थिति में देते हैं और एस्टर बनाते हैं।

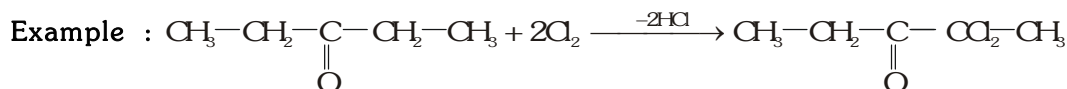
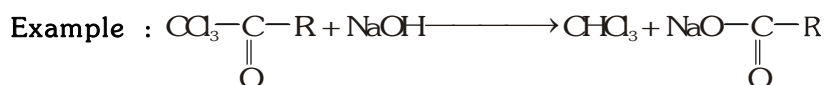
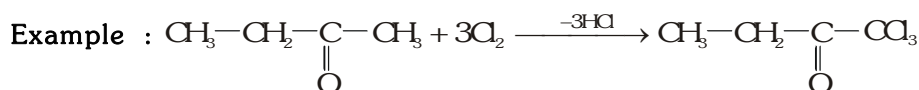


(4) हैलोजन के साथ अभिक्रिया :

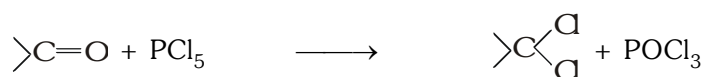
(a) α -H परमाणु का प्रतिस्थापन :

फॉर्मैल्डिहाइड (HCHO) यह अभिक्रिया नहीं दर्शाता क्योंकि इसमें α -H परमाणु अनुपस्थित होता है तथा जिससे HCHO में इनोलिकरण सम्पन्न नहीं होता है।

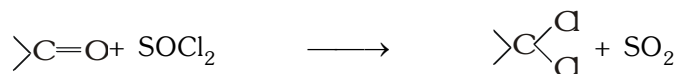




(b) $>\text{C}=\text{O}$ समूह के O परमाणु का प्रतिस्थापन : यह अभिक्रिया PCl_5 या SOCl_2 द्वारा होती है।



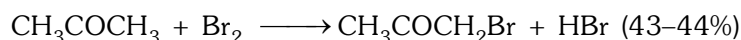
फास्फोरस पेन्टा क्लोराइड



थायोनिल क्लोराइड

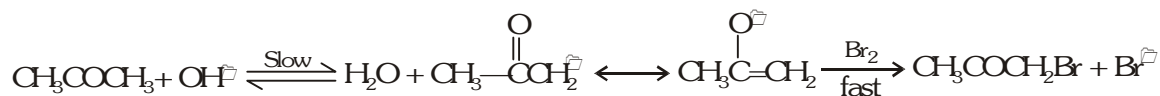
(c) हैलोफार्म अभिक्रिया :

क्लोरीन या ब्रोमीन एल्डिहाइड्स और कीटॉन में एक या अधिक α -हाइड्रोजन परमाणुओं को प्रतिस्थापित करते हैं। जैसे एसीटोन ग्लेशियल एसीटिक एसिड में ब्रोमीनीकृत होकर मोनो ब्रोमोएसीटोन देता है:



कार्बोनिल यौगिकों का हैलोजनीकरण अम्लों द्वारा और क्षारों द्वारा बढ़ाया जा सकता है। एसीटोन के लिये विचार कीजिए। क्षारीय विलयन में ट्राइब्रोमोएसीटोन और ब्रोमोफॉर्म पृथक् किये जाते हैं। इस प्रकार द्वितीय और तृतीय ब्रोमीन परमाणु का योग पहले परमाणु की अपेक्षा तेजी से होता है। जलीय सोडियम हाइड्रॉक्साइड में दर ब्रोमीन सांद्रता पर निर्भर नहीं करती है लेकिन एसीटोन और क्षार दोनों के संदर्भ में प्रथम कोटि होती है। i.e.,

$$\text{दर} = k [\text{एसीटोन}] [\text{OH}^-]$$



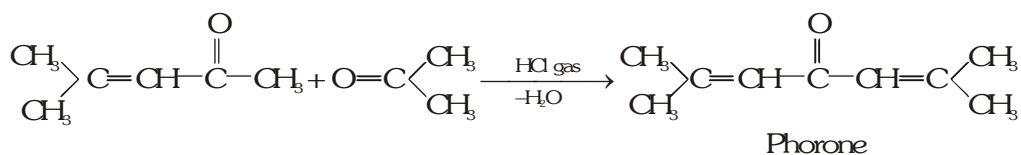
(5) एल्डॉल संघनन :

एक एल्डिहाइड या एक कीटॉन के दो अणु क्षार की उपस्थिति में संघनन द्वारा β -हाइड्रॉक्सी एल्डिहाइड या β -हाइड्रॉक्सी कीटॉन देते हैं। यह अभिक्रिया एल्डॉल संघनन कहलाती है। सामान्यतः कार्बोनिल यौगिक जिनमें α -H होता है, तनु NaOH के साथ एल्डॉल संघनन देते हैं। एल्डॉल में दोनों एल्केहॉलिक तथा कार्बोनिल समूह होते हैं।

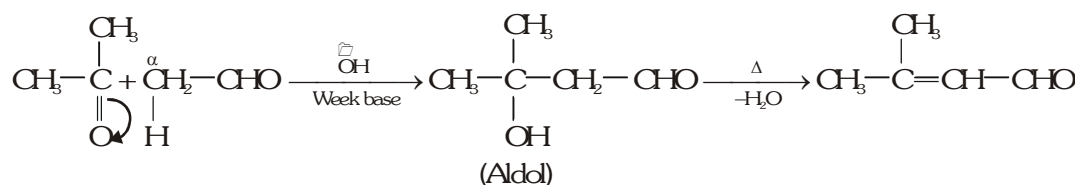
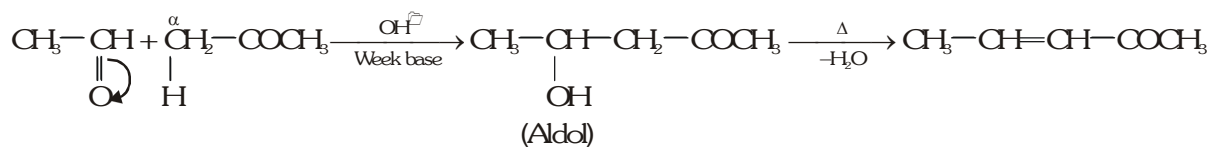
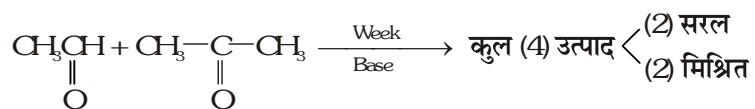
□ एल्डॉल संघनन की क्रियाविधि : ये दो पदों में सम्पन्न होती है :

(a) कार्बेनायन का निर्माण

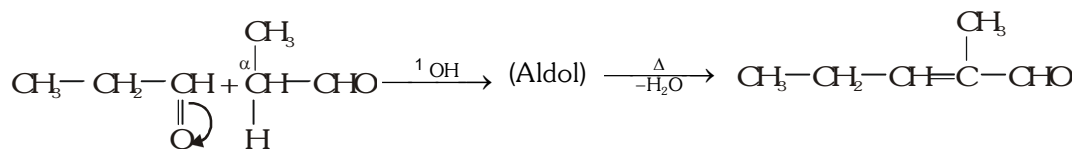
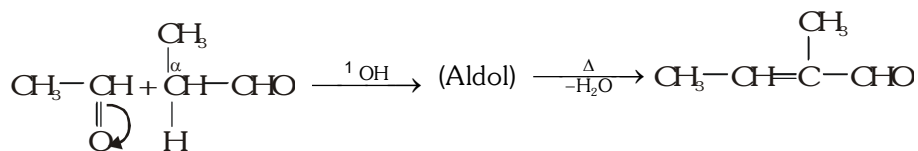
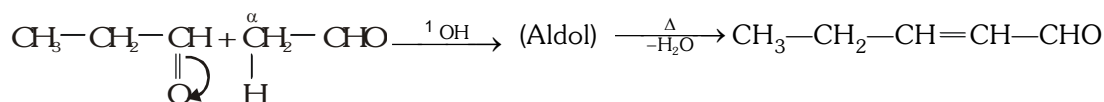
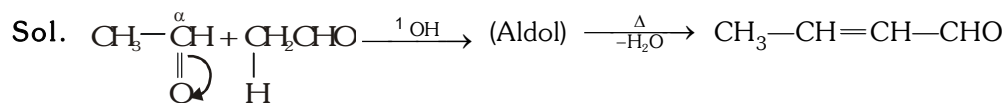
(b) कार्बेनायन का अन्य एल्डिहाइड अणु के साथ योग



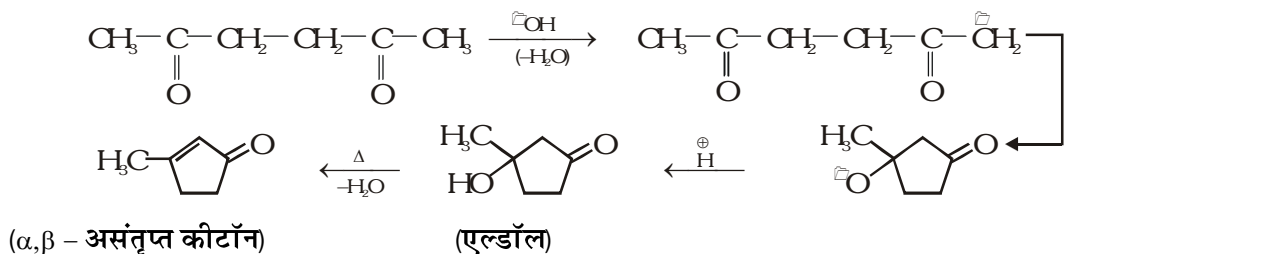
मिश्रित या क्रॉस एल्डोल संघनन :



Ex : $\text{CH}_3\text{CHO} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO} \xrightarrow[\text{(WB)}]{^1\text{OH}} \text{कुल 4 उत्पाद। उत्पादों की संरचना लिखिए?}$



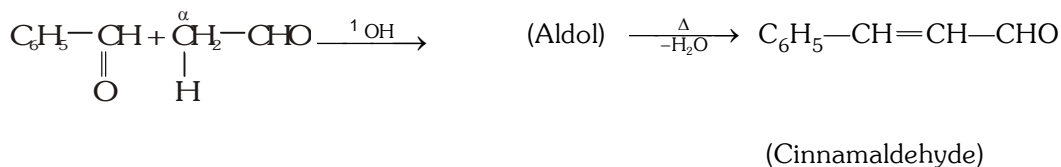
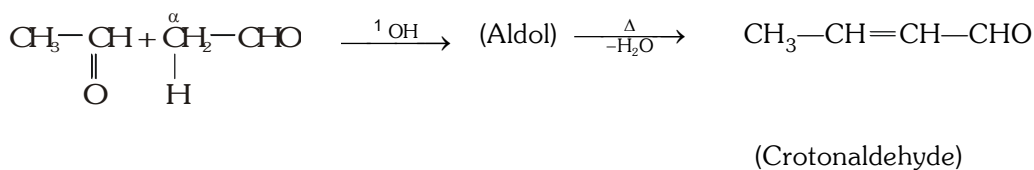
□ अंतः आण्विक एल्डॉल संघनन :



यहाँ 5 सदस्यीय वलय 3 सदस्यीय वलय की तुलना में अधिक स्थायी होती है अतः उपरोक्त उत्पाद मुख्य उत्पाद के रूप में बनता है।

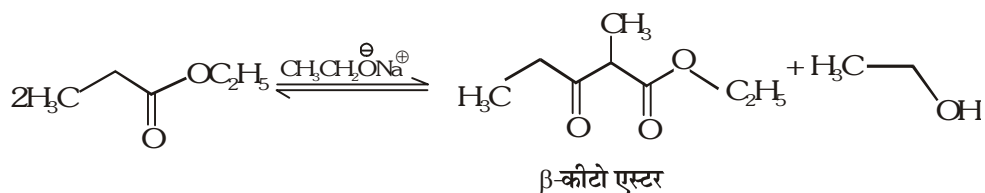
Note :

◆ यदि मिश्रित एल्डॉल संघनन अभिक्रिया में एक ही कार्बोनिल यौगिक में α -H परमाणु हो तो कुल दो उत्पाद ही प्राप्त होंगे।



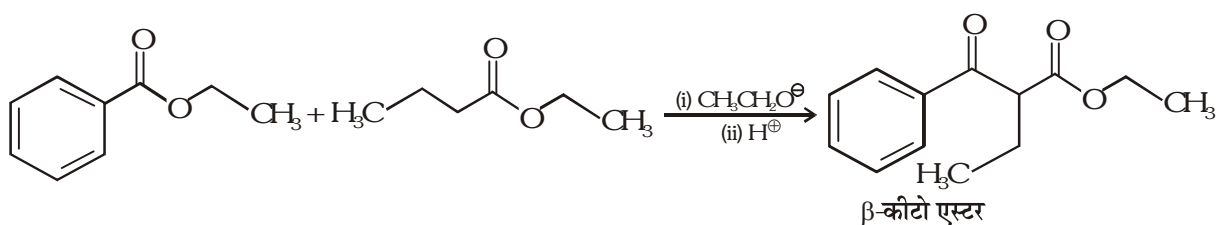
(6) क्लेजन संघनन :

जब एस्टर के दो अणु एक संघनन अभिक्रिया देते हैं, तो अभिक्रिया क्लेजन संघनन कहलाती है। क्लेजन संघनन का उत्पाद एक β -कीटो एस्टर होता है।



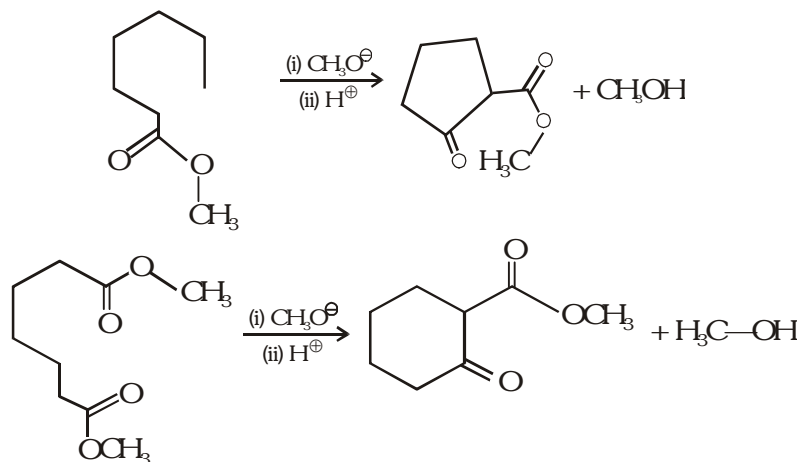
नाभिक स्नेही प्रतिस्थापन के पश्चात् एल्डोल योग और क्लेजन संघनन भिन्न होते हैं। क्लेजन संघनन में, ऋणावेशित ऑक्सीजन कार्बन और ऑक्सीजन के मध्य π -बंध उत्पन्न करता है तथा OR समूह का विलोपन करता है।

□ मिश्रित क्लेजन संघनन :



(7) अंतः आण्विक क्लेजन संघनन :

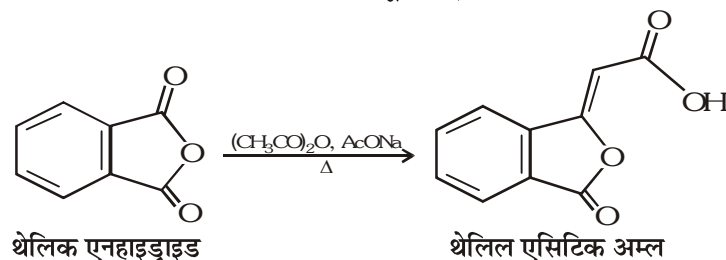
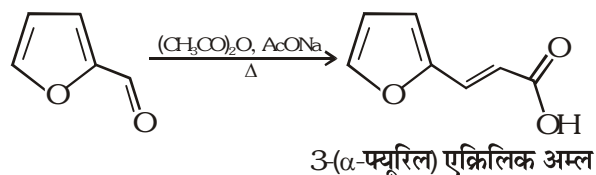
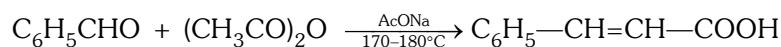
डीकमान संघनन : 1,6-डाइ एस्टर पर क्षार के योग द्वारा अंतः आण्विक क्लेजन संघनन होता है। इस कारण एक पाँच
 lnL;h; J`a[kyk β -कीटो एस्टर का निर्माण होता है। एक अंतः आण्विक क्लेजन संघनन डीकमान संघनन कहलाता है।



(8) पर्किन अभिक्रिया :

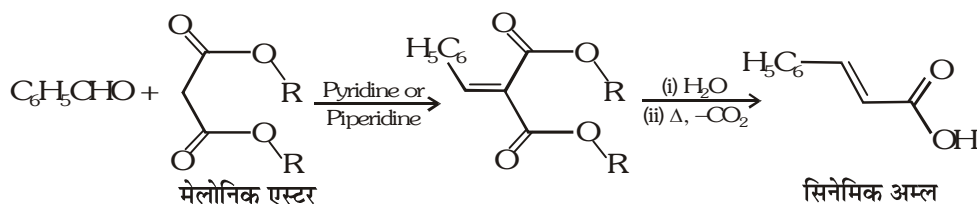
पर्किन अभिक्रिया में, संघनन एरोमेटिक एल्डिहाइड और एलिफेटिक अम्ल एनहाइड्राइड के मध्य अम्ल के सोडियम या पोटेशियम लवण की उपस्थिति में प्रभावी होता है तथा α , β -असंतृप्त एरोमेटिक अम्ल प्राप्त होता है।

अम्ल एनहाइड्राइड में कम से कम दो α -H होने चाहिए।



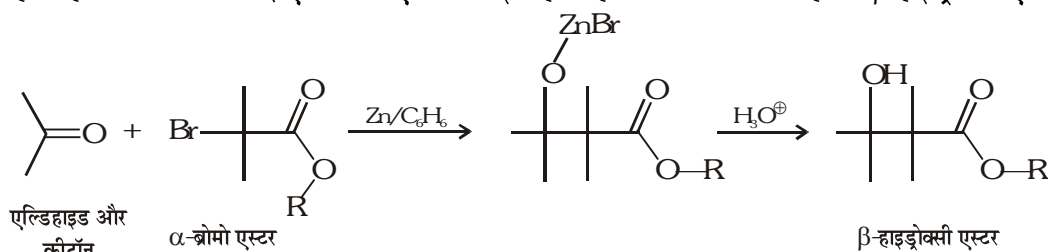
(9) नोवेनेजल (Knoevenagel) अभिक्रिया :

सक्रिय मेथिलीन समूह युक्त यौगिकों के साथ एल्डिहाइड और कीटॉन का क्षारीय उत्प्रेरक की उपस्थिति में संघनन से α , β -असंतृप्त यौगिकों का निर्माण होता है। यह अभिक्रिया नोवेनजल अभिक्रिया कहलाती है। क्षारीय उत्प्रेरक अमोनिया या इसके व्युत्पन्न हो सकते हैं। इस प्रकार 1° , 2° , 3° एमीन जैसे, एनीलीन, डाइ-या ट्राइ-एल्किल एमीन, पिरिडीन या पिपरीडिन का उपयोग किया जाता है।



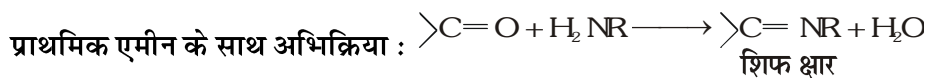
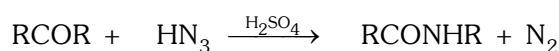
(10) रिफोर्मेट्सकी अभिक्रिया :

जिस प्रकार कार्बोनिल यौगिकों पर कार्बधात्विक यौगिकों के योग की अभिक्रिया होती है। उसी प्रकार एक एल्डिहाइड या कीटोन के कार्बोनिल समूह पर एक कार्बजिक अभिकर्मक का योग होता है। यह अभिक्रिया रिफोर्मेट्सकी अभिक्रिया कहलाती है, इसमें एल्डिहाइड या कीटोन की कार्बन श्रृंखला का विस्तार होता है और β -हाइड्रोक्सीएस्टर का निर्माण होता है। इसमें जिंक धातु की उपस्थिति में एल्डिहाइड या कीटोन की अभिक्रिया α -ब्रोमो एस्टर से की जाती है, विलायक के रूप में बेंजीन का उपयोग होता है। प्रारम्भिक उत्पाद एक जिंक एल्कोक्साइड होता है जो जल अपघटित होकर β -हाइड्रोक्सीएस्टर बनाता है।



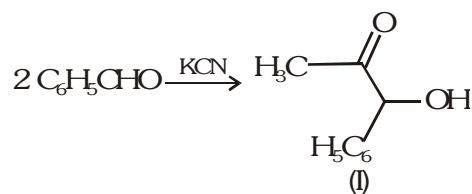
(11) शिमिट (Schmidt) अभिक्रिया :

यह कार्बोनिल यौगिक और हाइड्रेजोइक अम्ल के मध्य एक प्रबल सांद्र सल्फ्यूरिक अम्ल की उपस्थिति में होने वाली अभिक्रिया है। एल्डिहाइड प्राथमिक एमीन का फार्मिल व्युत्पन्न और साइनाइड का एक मिश्रण देता है, जबकि कीटोन एमाइड देता है :

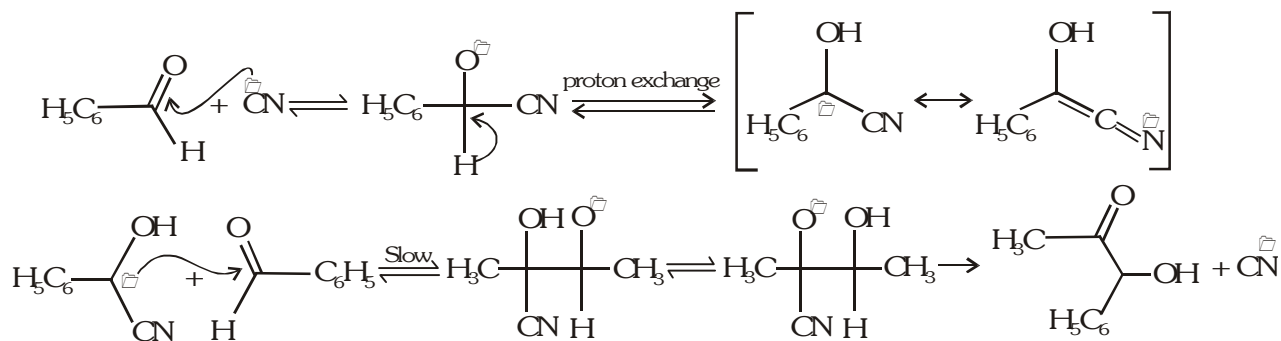


(12) बेंजोइन संघनन :

बेंजोइन संघनन एक आवश्यक द्विलकीकरण है जिसमें दो ऐरोमेटिक हैलाइड साइनाइड के उत्प्रेरकीय प्रभाव द्वारा बेंजोइन (I) का निर्माण करते हैं।

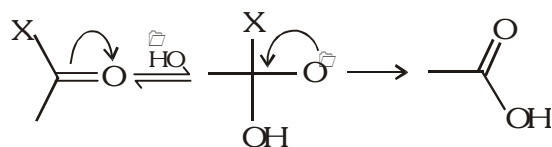


हाइड्रोजन परमाणु जो एल्डिहाइड के कार्बन परमाणु से जुड़ा होता है, आसानी से हटता नहीं है लेकिन कार्बोनिल कार्बन पर साइनाइड आयन का योग नाइट्राइल की स्थिति पर इस हाइड्रोजन को स्थापित करता है। इस प्रकार निर्मित कार्बेनायन द्वितीय एल्डिहाइड अणु के दर निर्धारण पद में कार्बोनिल समूह पर आक्रमण करता है और बेंजोइन के एक अस्थायी साइनोहाइड्रिन का निर्माण करता है, जो तुरंत विघटित होकर बेंजोइन और हाइड्रोजन बनाता है।



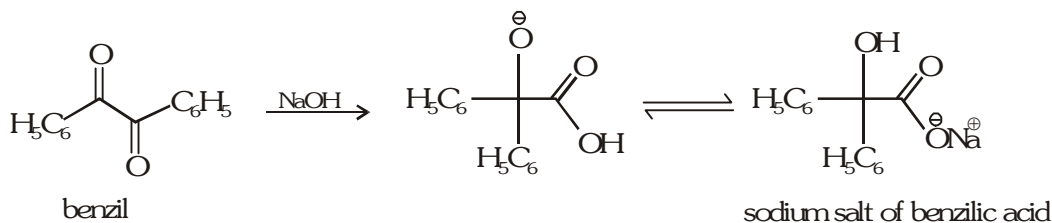
(13) बेंजिलिक अम्ल पुनर्विन्यास :

कार्बोनिल समूह पर एक प्रबल क्षार के योग द्वारा एक ऋणायन का निर्माण होता है। ऋणावेश के परिवर्तन द्वारा सम्बद्ध समूह X का निष्कासन होता है। e.g.



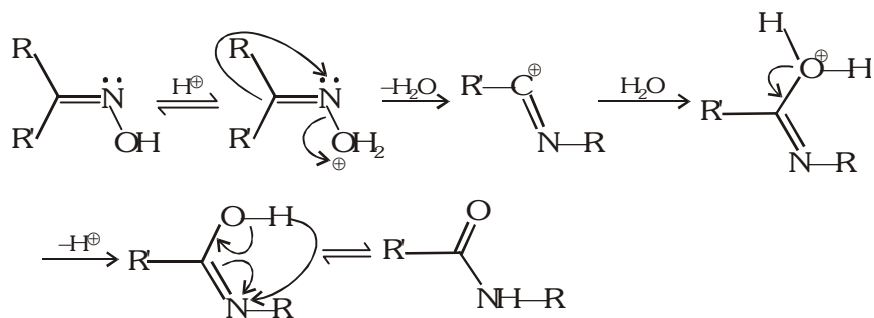
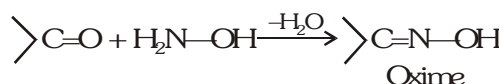
यद्यपि 1, 2-डाइकीटोन में समूह X इलेक्ट्रॉन न्यून कार्बोनिल कार्बन पर व्यवस्थित होने के लिए और α -हाइड्रोक्सी अम्ल का निर्माण करता है।

इस प्रकार, बेंजिल एक प्रबल क्षार के साथ उपचारित करने पर बेंजिलिक अम्ल (लवण) बनाता है। इसलिए इसका नाम बेंजिलिक अम्ल पुनर्विन्यास होता है।



(14) बेकमान पुनर्विन्यास :

कीटो ऑक्सिम के एक N-प्रतिस्थापित एमाइड में अम्ल उत्प्रेरित रूपान्तरण को बेकमान पुनर्विन्यास के नाम से जाना जाता है।

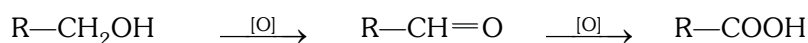


पुनर्विन्यास को विभिन्न अम्लीय अभिकारकों जैसे H_3PO_2 , H_2SO_4 , $SOCl_2$, PCl_5 , आदि, द्वारा उत्प्रेरित किया जाता है।

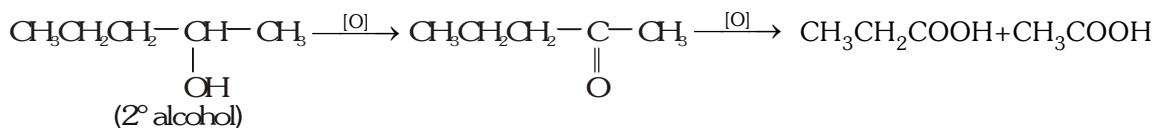
(C) आक्सीकरण अभिक्रियाएँ :

(a) $K_2Cr_2O_7/H_2SO_4$ द्वारा :

आक्सीकरण से 1° एल्कोहल एल्डिहाइड देते हैं जो और अधिक आक्सीकृत होकर समान C-परमाणु वाले अम्ल देते हैं। 2° एल्कोहल आक्सीकृत होकर कीटोन देते हैं जो और अधिक आक्सीकरण करने पर कम C-परमाणु वाले अम्ल देते हैं।



(1° एल्कोहल)



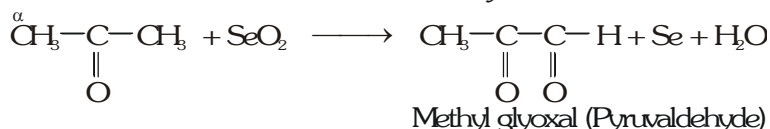
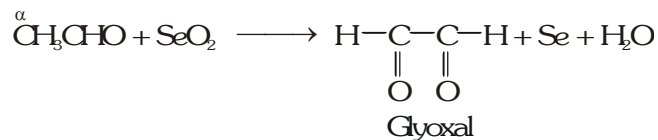
(i) 3° एल्कोहल 2 या 3 मिनट में आक्सीकृत नहीं होते।

(ii) 1° और 2° एल्कोहल $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ के नारंगी रंग को 2-3 मिनट में हरे रंग में परिवर्तित कर देते हैं।

(b) SeO_2 (सेलिनियम आक्साइड) द्वारा आक्सीकरण :

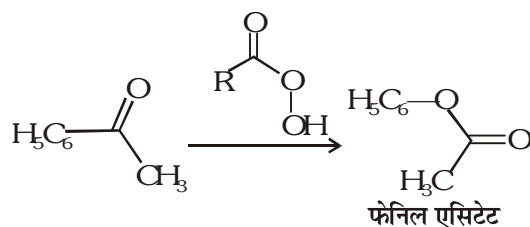
कीटोन या एल्डिहाइड सिलिनियम आक्साइड से आक्सीकृत होकर डाई कार्बोनिल यौगिक बनाते हैं। यह अभिक्रिया केवल α कार्बन परमाणु वाले कार्बोनिल यौगिकों में ही सम्भव है।

HCHO इस अभिक्रिया को नहीं दर्शाते।

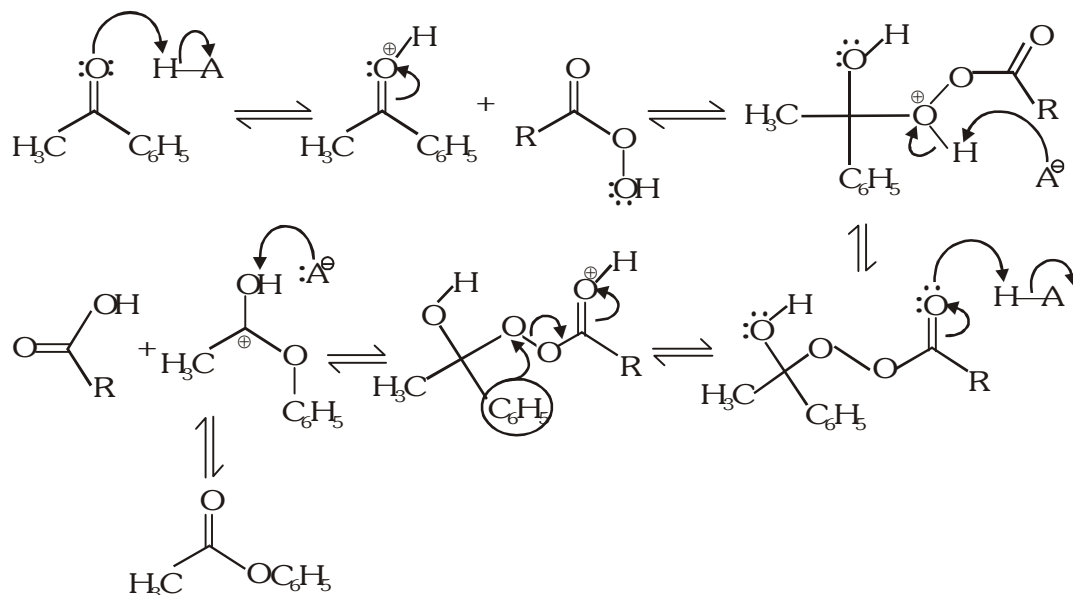


(c) बेयर विलिंगर ऑक्सीकरण :

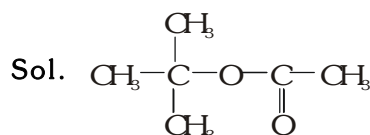
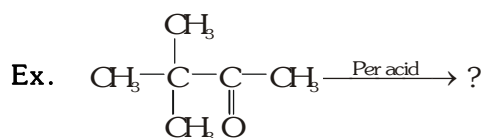
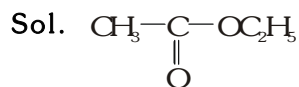
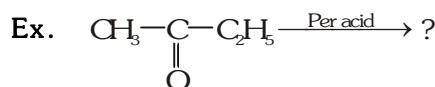
एल्डिहाइड और कीटोन दोनों परऑक्सी अम्लों द्वारा ऑक्सीकृत होते हैं। यह अभिक्रिया बेयर विलिंगर ऑक्सीकरण कहलाती है जो विशेष रूप से कीटोन के लिये पयुक्त होती है। क्योंकि इसके द्वारा वे कार्बोक्सिलिक एस्टरों में परिवर्तित होते हैं। उदाहरण के लिये एसीटोफीनान को एक परऑक्सीअम्ल के साथ उपचारित करने पर यह एस्टर फेनिल एसिटेट में परिवर्तित होता है।



Mechanism :



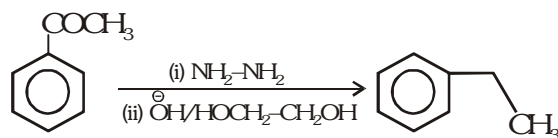
इस अभिक्रिया का उत्पाद दर्शाता है कि एक फेनिल समूह, एक मेथिल समूह की अपेक्षा विस्थापित होने की ज्यादा प्रवृत्ति रखता है। यह कोई ऐसी स्थिति नहीं है की उत्पाद $C_6H_5COOCH_3$ होना चाहिए तथा यह $CH_3COOC_6H_5$ नहीं। बेयर विलिंगर ऑक्सीकरण तथा अन्य अभिक्रियाओं का अध्ययन दर्शाता है कि समूहों के विस्थापन का क्रम $H > \text{फेनिल} > 3^\circ \text{ एल्किल} > 2^\circ \text{ एल्किल} > 1^\circ \text{ एल्किल} > \text{मेथिल}$ होता है। सभी स्थितियों में समूहों के विस्थापन का यह क्रम उनके इलेक्ट्रॉन युग्म के साथ होता है जो कि एनायन के रूप में होते हैं।



(D) अपचयन :

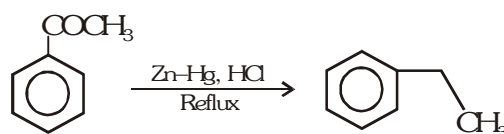
(a) वॉल्फ किशनर (wolf kishner) अपचयन :

जब किटॉन या एल्डिहाइड को हाइड्रेजिन के क्षारीय विलयन में गर्म किया जाता है तो कार्बोनिल समूह एक मेथिलीन समूह में परिवर्तित हो जाता है। यह प्रक्रम विऑक्सीकरण कहलाता है क्योंकि क्रियाकारक से एक ऑक्सीजन पृथक हो जाता है। यह अभिक्रिया वॉल्फ किशनर अभिक्रिया कहलाती है।



(b) क्लीमेंशन (Clemmensen) अपचयन :

एल्डिहाइड तथा किटॉनों का अपचयन जिंक अमलगम तथा सान्द्र हाइड्रोक्लोरिक अम्ल के साथ कराने पर कार्बोनिल समूह का मेथिलीन समूह में परिवर्तन क्लीमेंशन अपचयन कहलाता है।

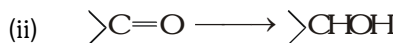


उत्पाद की प्रकृति काम में लिये गये। अपचायक अभिकर्मक पर निर्भर करती है।



निम्न अपचायक हो सकते हैं

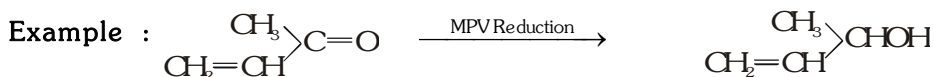
- ◆ Red P/HI at 150°C
- ◆ Zn-Hg/HCl (क्लीमेन्सन अपचयन)
- ◆ $\text{NH}_2\text{—NH}_2/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (वोल्फ किशर अपचयन)



निम्न अपचायक हो सकते हैं

- ◆ LiAlH_4 (लिसेट्रोन ब्राउन)
- ◆ $\text{Na/C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (बूवो ब्लांक)
- ◆ NaH/Benzene (डार्जन प्रक्रम)
- ◆ $[(\text{CH}_3)_2\text{CHO}]_3\text{Al}$ (एल्यूमिनियम आइसो प्रोपोक्साइड)
- ◆ $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$ (आइसोप्रोपिल एल्कोहल)

आइसो प्रोपेनोल की अधिकता में एल्यूमिनियम आइसो प्रोपोक्साइड के साथ अपचयन MPV (मीर्विनपोन्ड्रोफ वली) अपचयन कहलाता है। इस तरह के अपचयन में दूसरे अपचयन योग्य समूह जैसे $-\text{NO}_2$, $-\text{CH}=\text{CH}_2$, $-\text{C}\equiv\text{C}-$ आदि पर प्रहार नहीं होता।



(E) केवल एल्डिहाइड द्वारा दी गई अभिक्रियाएँ :

(1) बहुलीकरण : यह उत्क्रमणीय अभिक्रिया है।

फार्मेल्डिहाइड :



फॉर्मेलिन

(40% HCHO)

पेराफॉर्मेलिहाइड

$n = 6-50$

जलयोजित श्वेत क्रिस्टल

पेरा फार्मेल्डिहाइड एक रेखीय बहुलक है। जो टॉलन

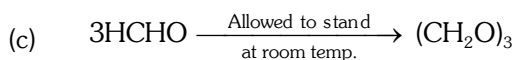
अभिकर्मक और फेहलिंग विलयन के साथ अपचायक

गुण दर्शाता है।



पोलीऑक्सी मेथिलीन

$n > 100$

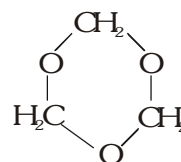


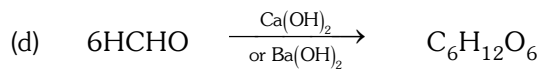
मेटा फार्मेल्डिहाइड (ट्राई ऑक्सेन)

चक्रीय बहुलक (ट्राई ऑक्सी मेथिलीन)

चक्रीय बहुलक टॉलेन अभिकर्मक आदि

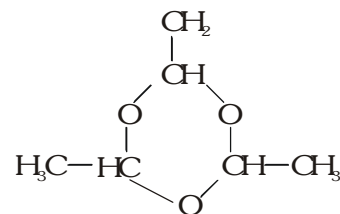
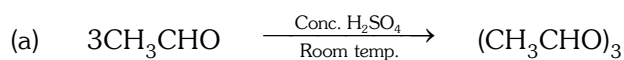
के साथ अपचायक गुण नहीं दर्शाते।



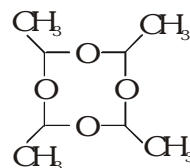
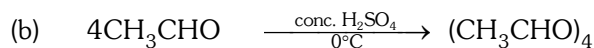


फार्मोस शर्करा, रेखीय बहुलक (α -एक्रोस)

एसिटैल्डिहाइड :



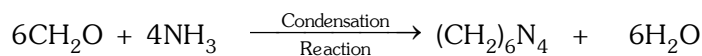
पेराएसिटैल्डिहाइड
पेराएल्डिहाइड (चक्रीय बहुलक)
सुगंधित द्रव, सम्मोहक यौगिक



मेटाएल्डिहाइड, श्वेत क्रिस्टलीय ठोस
चक्रीय बहुलक, ठोस ईंधन व स्नेल
नाशक के रूप में काम आता है।

(4) अमोनिया के साथ अभिक्रिया :

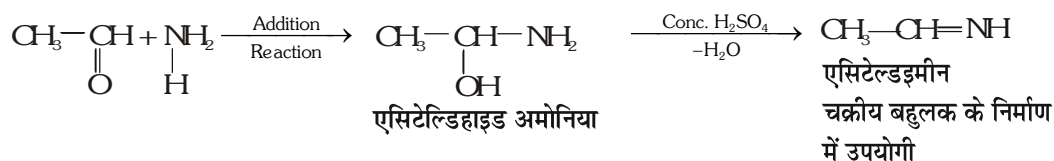
फार्मेल्डिहाइड के अतिरिक्त सभी एल्डिहाइड योगात्मक अभिक्रिया देते हैं (HCHO योगात्मक -विलोपन अर्थात् संघनन अभिक्रिया देता है)

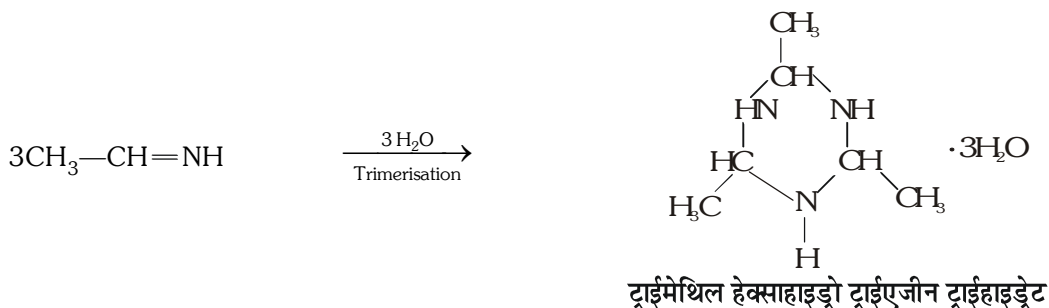


यूरोट्रोपीन (हेक्साएमीन)

सफेद क्रिस्टलीय यौगिक है, विस्फोटक बनाने

के काम आता है। यूरोट्रोपीन मूत्र संबंधी संक्रामक
रोग के उपचार में काम आता है।



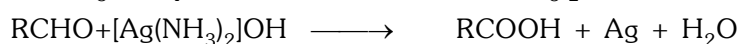
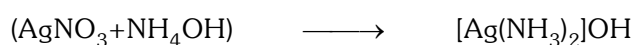


(5) अपचायक गुण :

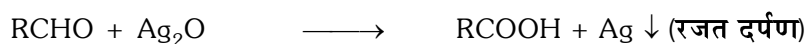
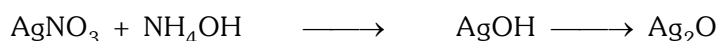
एल्डिहाइड सरलता से आक्सीकृत हो जाते हैं इसलिए ये प्रबल अपचायक होते हैं।

(a) टॉलेन अभिकर्मक :

यह एल्डिहाइड को आक्सीकृत करता है। टॉलेन अभिकर्मक एक-अमोनीकृत सिल्वर नाइट्रेट विलयन है



रजत दर्पण

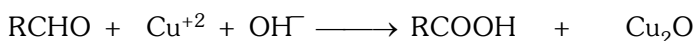


(b) फेहलिंग विलयन : यह CuSO_4 , NaOH और सोडियम पोटेशियम टार्टरेट का मिश्रण है।

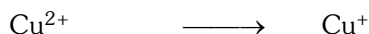
फेहलिंग विलयन A- (aq.) CuSO_4 का विलयन

फेहलिंग विलयन B- रोसेल लवण (सोडियम पोटेशियम टार्टरेट + NaOH)

फेहलिंग विलयन A + फेहलिंग विलयन B- (क्यूप्रिक टार्टरेट का गहरा नीला रंग)



(क्यूप्रस ऑक्साइड- लाल अवक्षेप)

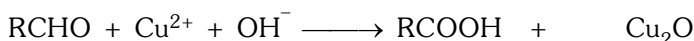


(क्यूप्रिक- नीला)

(क्यूप्रस- लाल अवक्षेप)

(c) बेनेडिक्ट विलयन :

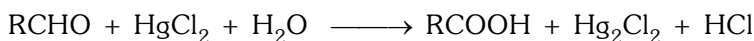
यह CuSO_4 + सोडियम साइट्रेट + Na_2CO_3 का मिश्रण है। यह Cu^{2+} देता है तथा यह एल्डिहाइड द्वारा अपचयित होकर क्यूप्रस ऑक्साइड का लाल अवक्षेप देता है।



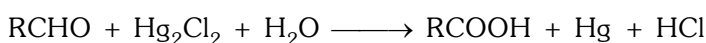
(क्यूप्रस ऑक्साइड- लाल अवक्षेप)

(d) मर्क्यूरिक क्लोराइड :

HgCl_2 एक तीव्रनाशक उर्ध्वपातज (Corrosive sublimate) है। यह एल्डिहाइड से अपचयित होकर मर्क्यूरस क्लोराइड का श्वेत अवक्षेप देता है। जो एल्डिहाइड से और आगे अभिक्रिया करके Hg का काला अवक्षेप देता है।



(कैलोमल)



(काला अवक्षेप)

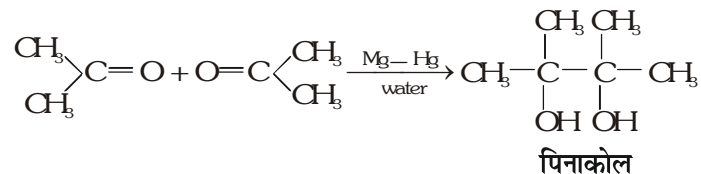
(e) शिफ अभिकर्मक के साथ अभिक्रिया :

शिफ अभिकर्मक p-रोजेनेलिन हाइड्रोक्लोराइड या मेजेन्टा रंजक का तनु विलयन है।

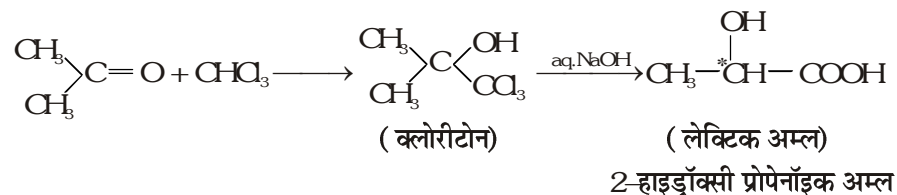
इसका गुलाबी रंग SO_2 प्रवाहित करने से रंगहीन हो जाता है तथा यह शिफ अभिकर्मक कहलाता है। एल्डिहाइड शिफ अभिकर्मक के गुलाबी रंग को पुनः लाते हैं।

(F) केवल कीटोनों की अभिक्रियाएँ :

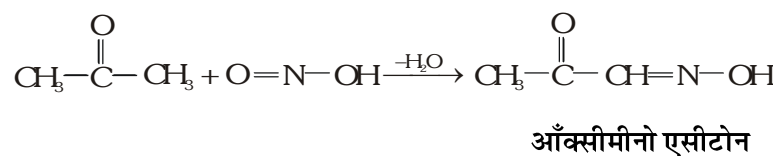
(1) अपचयन : एसीटोन, मैग्नीशियम अमलगम और जल से अपचयित होकर पिनाकोल देता है।



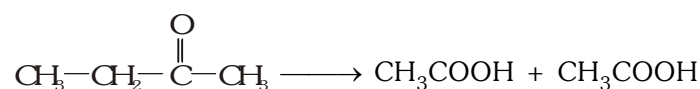
(2) क्लोरोफॉर्म के साथ अभिक्रिया :



(3) HNO_2 के साथ अभिक्रिया :

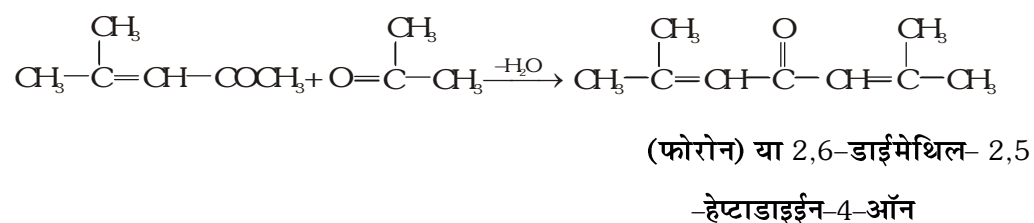
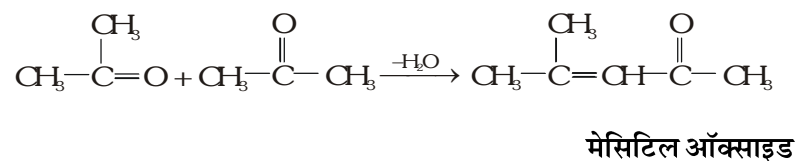


(4) ऑक्सीकरण अभिक्रिया : पोपोफ नियम (popoff's rule) के अनुसार $>\text{C}=\text{O}$ समूह छोटे एल्किल समूह के साथ रहता है।

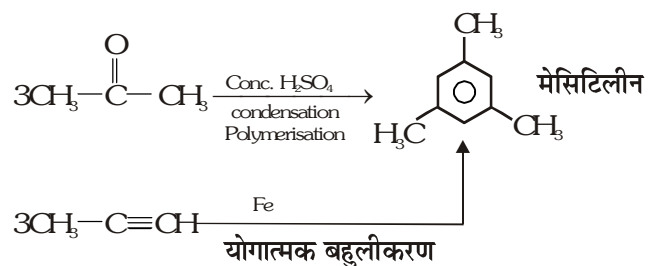


(5) संघनन अभिक्रिया :

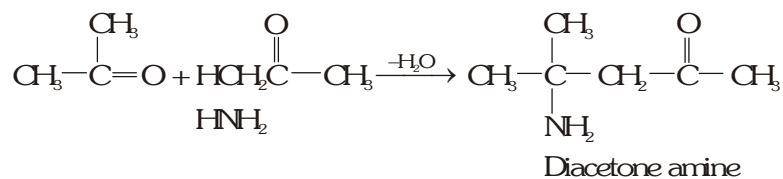
(a) शुष्क HCl की उपस्थिति में एल्डोल संघनन होता है।



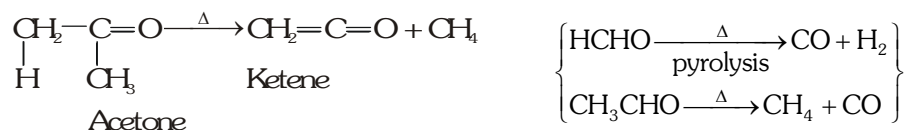
(b) सान्द्र H_2SO_4 की उपस्थिति में संघनन :



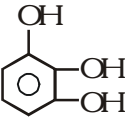
(6) अमोनिया के साथ अभिक्रिया :



(7) ताप अपघटन :



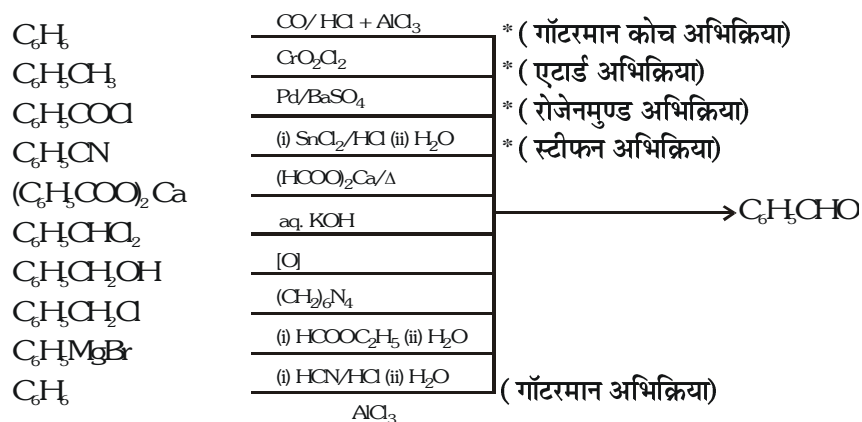
HCHO , CH_3CHO , CH_3COCH_3 के लिए परीक्षण

S.No.	परीक्षण	HCHO	CH_3CHO	CH_3COCH_3
1.	लीगल परीक्षण (Legal's test) : $\text{Na} [\text{Fe}(\text{NO})(\text{CN})_3]^-$ सोडियम नाइट्रो प्रुसाइट (क्षारीय) केवल मेथिल $>\text{C}=\text{O}$ यौगिक यह परीक्षण देते हैं।	—	लाल	लाल
2.	आयोडोफॉर्म परीक्षण ($\text{I}_2 + \text{NaOH}$)	—	—	—
3.	पायरोगैलोल 	श्वेत अवक्षेप	—	—
4.	आर्थोनाइट्रोबेन्जल्डिहाइड	—	—	नीला
5.	टालेन अभिकर्मक	रजत दर्पण	रजत दर्पण	—
	फेहलिंग विलयन	लाल अवक्षेप	लाल अवक्षेप	—
	मर्क्यूरिक क्लोराइड	काला अवक्षेप	काला अवक्षेप	—
	शिफ अभिकर्मक	गुलाबी रंग	गुलाबी रंग	—
6.	DNP	नारंगी रंग	नारंगी रंग	नारंगी रंग

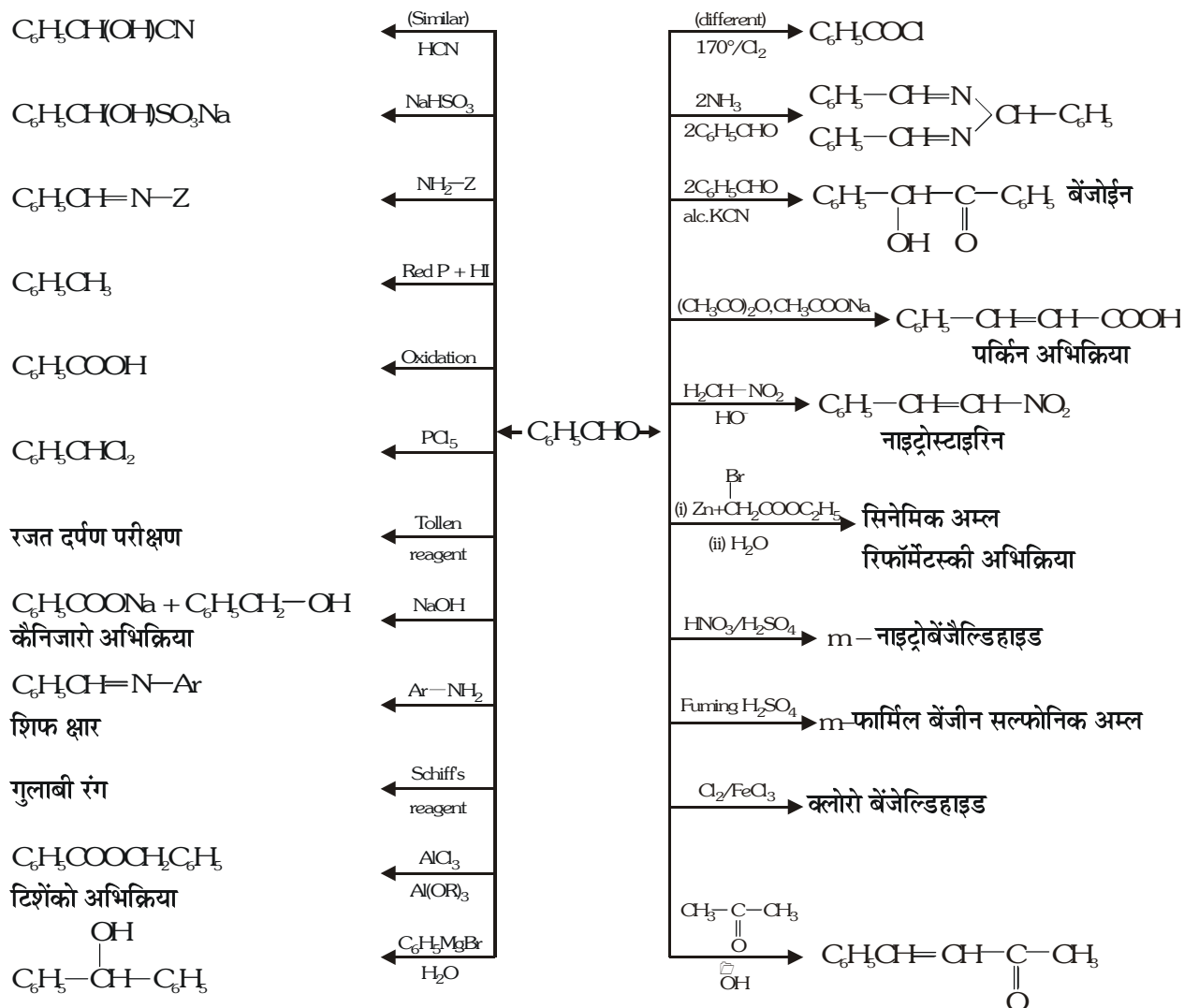
बेंजेलिडहाइड (C₆H₅CHO)

कड़वे बादाम का तेल

बनाने की सामान्य विधियाँ :

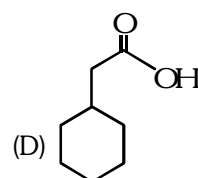
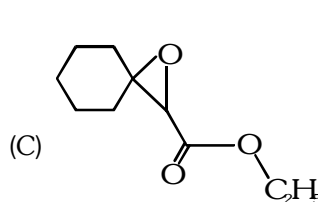
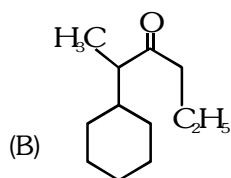
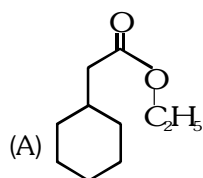
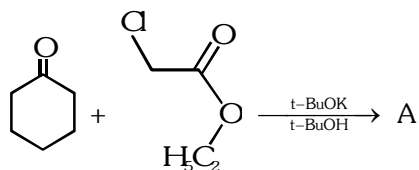


रासायनिक गुण :

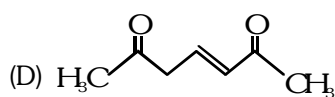
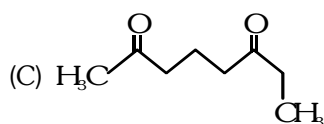
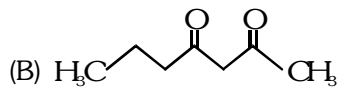
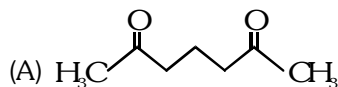


SOLVED EXAMPLES

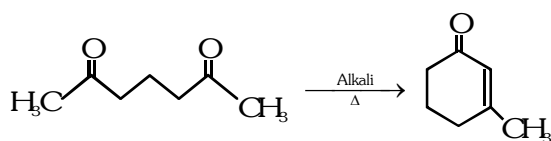
Ex 1. निम्नलिखित अभिक्रिया में A क्या है?



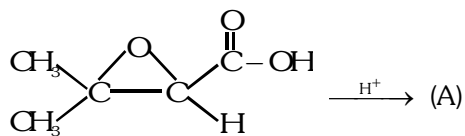
Ex 2. जब निम्न में से एक क्षार के साथ क्रिया करता है, तो अंतिम उत्पाद प्राप्त किया जाता है:



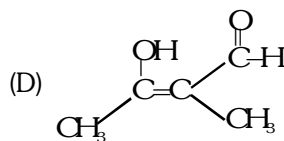
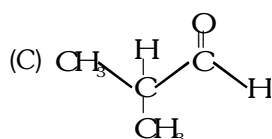
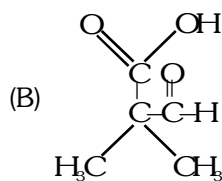
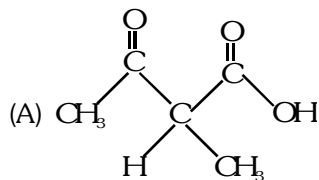
Sol.

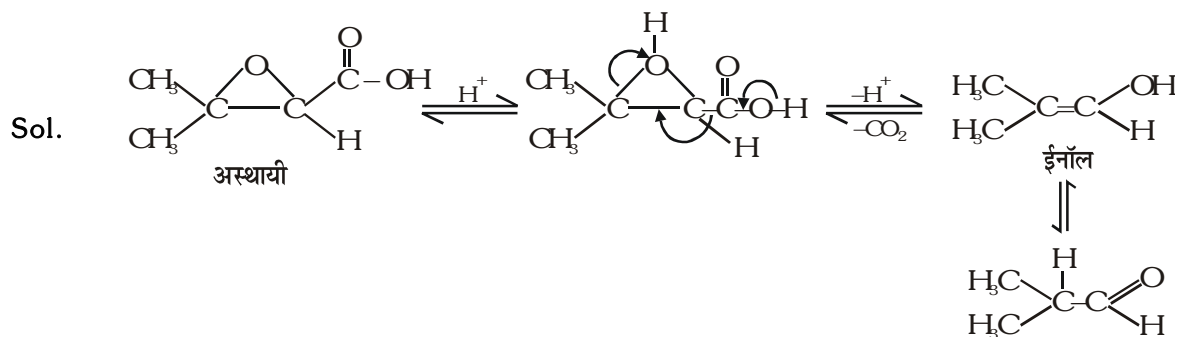


Ex 3.

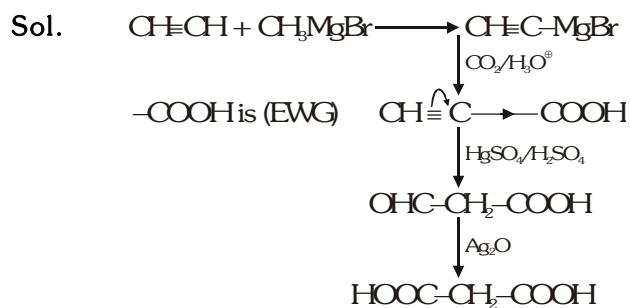
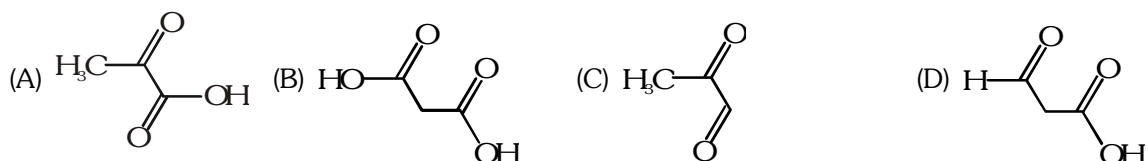
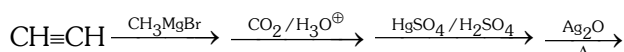


दी गई अभिक्रिया में उत्पाद (A) है :



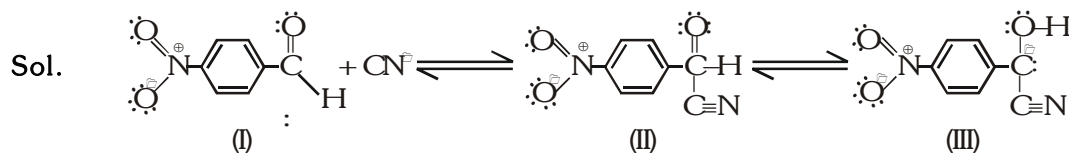


Ex 4. निम्नलिखित अभिक्रिया अनुक्रम में अंतिम उत्पाद है :



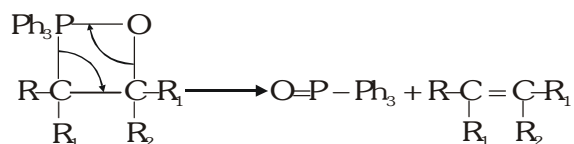
∴ (B)

Ex 5. निम्नलिखित में से किस सबस्ट्रेट में बेंजोइन संघनन की दर अधिकतम होगी ?



बेंजोइन संघनन मध्यवर्ती (III) की स्थायित्वता के कारण होता है जब C पर ऋणावेश विस्तृत रूप से बेंजीन वलय में नाइट्रो और C≡N समूह में विस्थानीकृत होता है अन्य दूसरी स्थिति में इस का वितरण विस्तृत रूप संभव नहीं है। दूसरी और NO₂- एक धनावेश भी उत्पन्न करता है। जो इसे CN⁻ के नाभिक स्नेही आक्रमण के लिये ज्यादा प्रभावशील बनाता है।

Ex 6. विटिंग अभिक्रिया में यह मध्यवर्ती उत्पाद में परिवर्तित होता है :

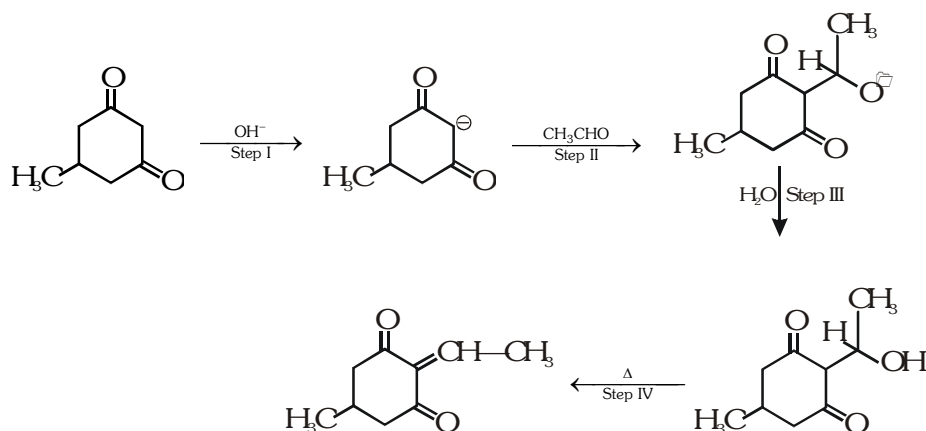


निम्नलिखित में से कौनसा कथन सही है?

- (A) C-O बंध P-O बंध का अपेक्षा दुर्बल है
 (B) ऑक्सीजन का एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म फॉस्फोरस परमाणु के साथ $p\pi-d\pi$ बंध में भाग लेता है।
 (C) C-P बंध C-C बंध की अपेक्षा दुर्बल है
 (D) C-C बंध C-O बंध की अपेक्षा दुर्बल है।

Sol. (A), (B), (C)

Ex 7. निम्नलिखित अनुक्रम पर विचार कीजिए :



उपरोक्त अभिक्रिया अनुक्रम के लिए निम्नलिखित में से कौनसा कथन सही है?

- (A) पद I अम्ल-क्षार अभिक्रिया है
 (B) पद II नाभिकस्नेही योगात्मक अभिक्रिया है
 (C) पद III अम्ल क्षार अभिक्रिया है
 (D) पद IV विलोपन अभिक्रिया है

Sol. (A), (B), (C), (D)

Ex 8. निम्नलिखित में से कौनसी ऑक्सीकरण अभिक्रिया $5-10^\circ\text{C}$ ताप पर जलीय एसीटोन में क्रोमिक अम्ल के साथ होगी?

- (A) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{C}\equiv\text{C}-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_3 \longrightarrow \text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{C}\equiv\text{C}-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{CH}_3$
 (B) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH} \longrightarrow \text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}=\text{CH}-\text{CHO}$
 (C) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$
 (D) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2\text{OH} \longrightarrow \text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CHO}$

Sol. (A), (B), (C), (D)

Ex 9. $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3 \xrightarrow{\text{SeO}_2} \text{A}$; A होगा :

- (A) टॉलेन अभिकर्मक को अपचयित करेगा
 (B) आयोडोफॉर्म परीक्षण देगा
 (C) डाईऑक्सिम का निर्माण करेगा
 (D) केनिजारो अभिक्रिया देगा

Sol. SeO_2 कीटो समूह के सापेक्ष $\alpha\text{-CH}_2$ को ऑक्सीकृत करता है।

∴ (A), (B), (C) तथा (D)

Ex 10. $3\text{HCHO} + \text{CH}_3\text{CHO} \xrightarrow{\text{NaOH}}$ A. प्राप्त हुआ A :

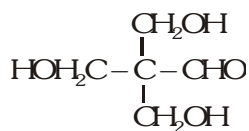
(A) टॉलेन अभिकर्मक को अपचयित करता है

(B) केनिजरो अभिक्रिया देता है

(C) Na के साथ अभिक्रिया करता है

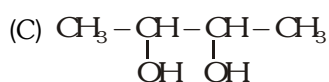
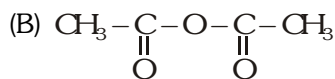
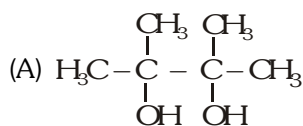
(D) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{H}^+$ के साथ हरा रंग देता है

Sol. A एल्डोल संघनन से



∴ (A), (B), (C) तथा (D)

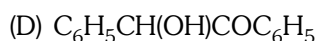
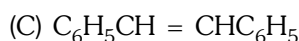
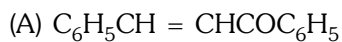
Ex 11. $2\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{CH}_3 \xrightarrow[\text{H}^+]{\text{Mg/Hg}}$ उत्पाद, अभिक्रिया में उत्पाद है :



(D) इनमें से कोई नहीं

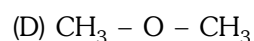
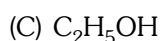
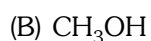
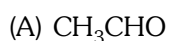
Sol. (A) $2\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_3 \xrightarrow[\text{H}_2\text{O}]{\text{Mg/Hg}} \text{H}_3\text{C}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{OH}}{\text{C}}}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{OH}}{\text{C}}}-\text{CH}_3$
(पिनाकॉल)

Ex 12. बेंजेलिडहाइड सोडियम हाइड्रोक्साइड विलयन की उपस्थिति में एसिटोफीनॉन के साथ क्रिया करके देता है :



Sol. (A) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO} + \text{CH}_3\text{COC}_6\text{H}_5 \xrightarrow[\text{-H}_2\text{O}]{\text{NaOH}} \text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{C}_6\text{H}_5$

Ex 13. निम्नलिखित अभिक्रिया में उत्पाद है :



Sol. (C) $\text{H}-\text{CHO} + \text{CH}_3\text{MgI} \rightarrow \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{OH} + \text{Mg} \begin{array}{l} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{I} \end{array}$