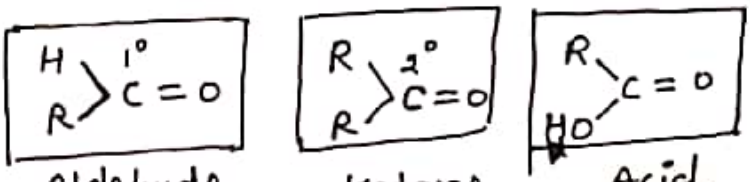
Chap 12 Aldehyde Ketone & Carboxylic Acid

Carboonyl : >C=O कार्बन तथा ऑक्सीजन के मध्य द्विबंध युक्त समूह

Carboonyl व्युत्पन्न :

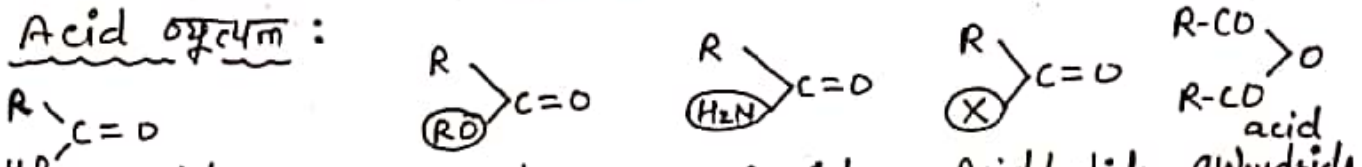


Aldehyde (At End of the chain) (Oxygen at 1°C)

Ketone (At center of chain) (Oxygen at 2°C)

Acid

Acid व्युत्पन्न :



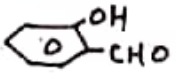
Acid | Ester | Amide | Acid halide | acid anhydride

Note: acid, acidhalide, acidamide, ester इन सभी में lp तथा π bp संयुग्मित होकर अनुनाद में भाग लेते हैं. अतः इनमें carboonyl समूह होते हुए भी, carboonyl यौगिक के अभिलक्षण (S_N अभि०) नहीं दर्शाते हैं.

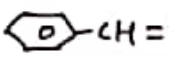
Carboonyl in Nature ⇒ सुगंध व स्वाद के लिए प्रसिद्ध

Ex: वेनेलिन (वेनीला बीन से प्राप्त)

सैलिसेल्डिहाइड (मीठे स्वीट से प्राप्त)



सिनैमेल्डिहाइड (दालचीनी से प्राप्त)



Aldehyde & Ketone : Introduction

सामान्य सूत्र : $C_nH_{2n}O$

क्रियात्मक समूह : Carboonyl >C=O Aldehyde -CHO, Ketone R-CO-R'

प्रथम सदस्य : 1C Aldehyde : H-CHO

3C Ketone : $CH_3-CO-CH_3$

प्रकार : सामान्य / सरल कीटोन (R=R') $CH_3-CO-CH_3$

मिश्रित कीटोन (R≠R') $CH_3-CO-CH_2-CH_3$

Naming of Aldehyde & Ketone –

सामान्य नामकरण : कार्बन की संख्या से पूर्वलग्न + ऐल्डिहाइड

C_1 form C_3 propion C_5 वेलर

C_2 Acet C_4 butyr C_3 + द्विबंध - एक्राइल

C_4 + द्विबंध - क्रोटोन

Scanned with CamScanner

α, β, γ कार्बन ⇒ $\overset{\delta}{C}-\overset{\gamma}{C}-\overset{\beta}{C}-\overset{\alpha}{C}-CHO$

Ketone : सरल/सममित : dialkyl ketone

मिश्रित किटोन : alkyl alkyl ketone.

α, β, γ कार्बन ⇒ $\overset{\gamma}{C}-\overset{\beta}{C}-\overset{\alpha}{C}-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\overset{\alpha}{C}-\overset{\beta}{C}-\overset{\gamma}{C}$

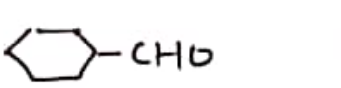
IUPAC नामकरण : alkane + al ⇒ alkanal (Aliphatic)
alkane + one ⇒ alkanon (Aliphatic)
benzene + al ⇒ benzenal

Ex: CH_3-CHO — Acetaldehyde (ethanal)

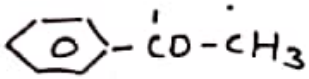
$H-CHO$ — formaldehyde (methanal)

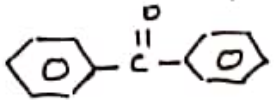
$CH_3-\overset{Br}{CH}-CH_2-CHO$ — β-bromobutyraldehyde (3-bromo butanal)

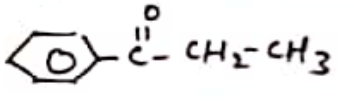
$CH_3-CO-CH_3$ — Acetone, propane-2-one

 — cyclohexanal, cyclohexane carboaldehyde

— benzaldehyde, benzanal / benzene carboaldehyde

 — Aceto phenone, 1-phenyl ethane-1-one (propane)

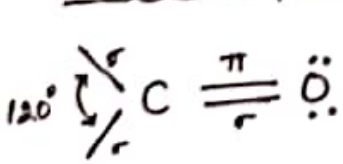
 — benzophenone

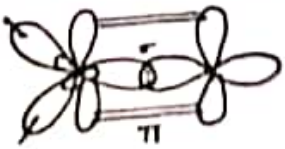
 — propeophenone, 1-phenyl propane-1-one.

Note : यदि $-CHO$ समूह वलय पर उपस्थित हो तो अनुलग्न - कार्बेल्डिहाइड लगाते हैं। " carboaldehyde"

Ex 4-nitro benzene carboaldehyde.

Carbonyl की संरचना व प्रकृति :- (कक्षीय संरचना)





⇒ कार्बन की संकरित अवस्था : sp^2 बंध : तीन σ + एक π

⇒ ज्यामिति : समतल त्रिकोणीय , बंध कोण : 120°

⇒ Oxygen की EN > carbon की EN ⇒ C–O बंध ध्रुवणता में है

⇒ carbonyl $C^{\oplus}$ (इलेक्ट्रॉनरागी) अतः यह $E^{\oplus}$ का कार्य करता है।

⇒ carbonyl $O^{\ominus}$ (नाभिकरागी) अतः यह $Nu^{\ominus}$ का कार्य करता है.

⇒ carbonyl carbon नाभिकस्नेही केन्द्र जबकि oxygen $E^{\oplus}$ केन्द्र होता है।

Scanned with CamScanner

carboonyl यौगिकों का μ = 2.3 से 2.8 D तक होता है। ईथर से अधिक ध्रुवीय है

⇒ $[\ >\overset{+\delta}{C}=\overset{-\delta}{\ddot{O}}:\ ] \longrightarrow [\ >\overset{+\delta}{C}-\ddot{O}:^{-\delta}\ ]$ अनुनाद

विरचन : (Preparation) : Aldehyde & Ketone.

(A) Common preparation - (Both Aldehyde & Ketone)

1/ oxidation of alcohol -

1° alcohol $R-CH_2-OH + [O] \xrightarrow[KMnO_4\ (aq.)]{K_2Cr_2O_7\ (H^+)} R-CHO + H_2O$

2° alcohol $R-\underset{R}{\overset{|}{C}}H-OH + [O] \xrightarrow[\text{"}]{\text{"}} R-\underset{R}{\overset{|}{C}}=O + H_2O$

Note: इस विधि से बना R-CHO शीघ्र आक्सीकृत होकर acid बना लेता है।

$C_5H_5NHCl^-CrO_3$

अतः 1° R-OH से R-CHO की लब्धि बढाने के लिए PCC (पिरिडिनियम क्लोरो क्रोमेट) उत्प्रेरक (सैरेट कॉलिन अभिकर्मक) का उपयोग किया जाता है।

PCC :. R-OH का oxidation, R-CHO तक ही सीमित रखता है।

2/ ऐल्कोहॉल के विहाइड्रोजनन से :-

वाष्पशील alcohol $\xrightarrow[(Ag/Cu)]{\text{तप्त भारी धातु}}$ aldehyde & ketone

1° alcohol : $R-CH_2-OH \xrightarrow[573K]{Cu(s)+\Delta} R-CHO$ (aldehyde) $+ H_2$

2° alcohol : $R_2-CH-OH \xrightarrow[573K]{Cu(s)+\Delta} R-CO-R$ (ketone) $+ H_2$

3/ हाइड्रोकार्बन से -

(a) Alkenes के ओजोनी अपघटन से -

alkene $+ O_3 \longrightarrow$ ozonoide $\xrightarrow[H_2O]{Zn(s)}$ mixture of aldehyde & ketone

$CH_2=CH_2 + O_3 \longrightarrow$ ozonoide $\xrightarrow[H-OH]{Zn\ dust} 2\,H-CHO + ZnO + H_2O$

$R-CH=CH-R + O_3 \longrightarrow$ ozonoide $\longrightarrow 2\,R-CHO$

$R_2-C=C-R_2 + O_3 \longrightarrow$ ozonoide $\longrightarrow 2\,R-CO-R$

$R_2-C=CH_2 + O_3 \longrightarrow$ ozonoide $\longrightarrow R-CO-R + HCHO$

(b) Alkynes + H-OH $\xrightarrow{H_2SO_4}$ Aldehyde & ketone.

$CH \equiv CH + H-OH \xrightarrow[\Delta]{dil\ H_2SO_4} CH_2=CH-OH \xrightarrow{\text{पुनर्व्यवस्था}} CH_3-CHO$

$CH_3-C\equiv CH + H-OH \xrightarrow[\text{"}]{\text{"}} CH_3-\underset{\substack{\curvearrowleft \\ O-H}}{C}=CH_2 \xrightarrow{\text{पुनर्व्यवस्था}} CH_3-\underset{O}{\overset{||}{C}}-CH_3$

$CH_2=\underset{\circlearrowleft}{\overset{H}{\overset{|}{C}}}-\underset{H}{\overset{|}{O}}$

Scanned with CamScanner

(B) Aldehydes का विरचन :

i/ Acyl chloride (अम्ल क्लोराइड) से – [रोजेनमुण्ड अपचयन] –

$$R-CO-Cl + H_2 \xrightarrow[\text{xylene}]{\text{अवलंबित } Pd+BaSO_4} R-CHO + HCl$$

$$C_6H_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-Cl + H_2 \xrightarrow[Pd-BaSO_4]{"} C_6H_5-CHO$$

Note : इस अभि० द्वारा H-CHO (1C) नहीं बनता है क्योंकि H-CO-Cl कमरे के ताप पर अस्थायी है, वायु से क्रिया कर अपघटित, $HCOCl + (O) \rightarrow CO_2 + HCl$

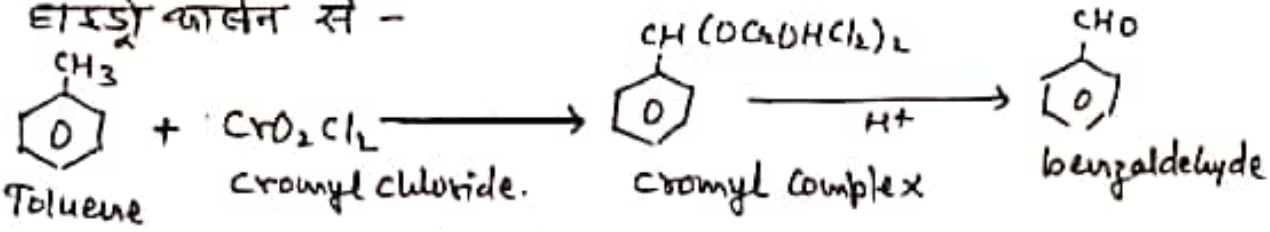
ii/ Alkyl nitryl से - [स्टीफन अपचयन] –

$$R-C\equiv N + 2[H] \xrightarrow{SnCl_2+HCl} R-CH=\overset{H_2}{\overset{|}{N}}H \xrightarrow[(H^+)]{H-OH} R-CHO + NH_3$$

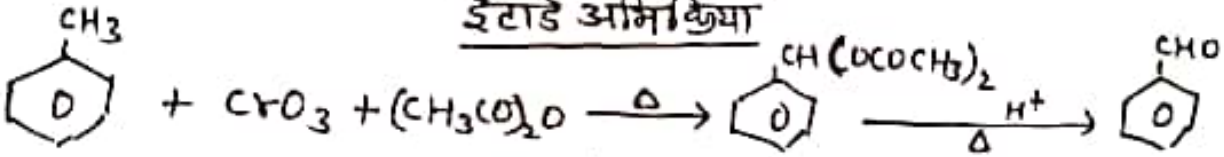
$$R-C\equiv N \xrightarrow[DIBAL-H\ ,\ H_2O]{\text{di-isobutyl aluminum hydride}} R-CHO$$

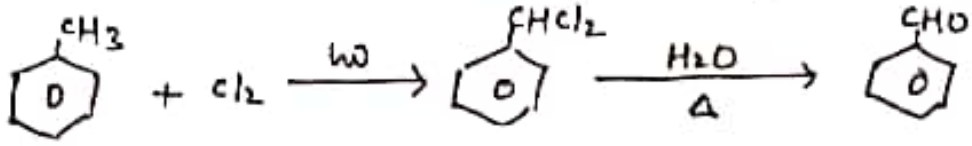
$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OR' \xrightarrow[H-OH]{DIBAL-H} R-CHO$$

iii/ हाइड्रोकार्बन से –

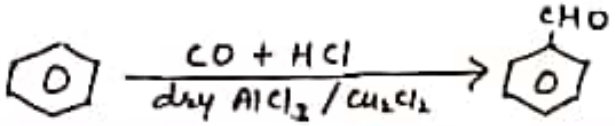


"इटार्ड अभिक्रिया"





* गाटरमान – कॉच अभि० :-



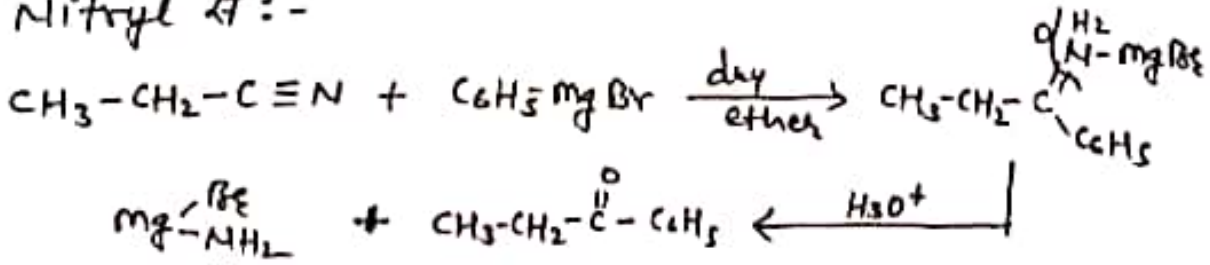
(C) Ketone का विरचन :

1/ Acyl chloride से :-

$$2\,R-MgX + CdCl_2 \xrightarrow[\text{ether}]{dry} R-Cd-R + 2Mg(X)Cl$$

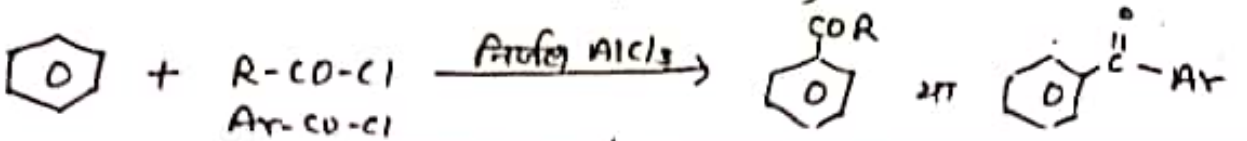
$$2\,R'-CO-Cl + R-Cd-R \longrightarrow 2\,R'-CO-R + CdCl_2$$

2/ Nitryl से :-



Scanned with CamScanner

5/ फ्रिडल क्राफ्ट ऐसिलिन अभि० (FCAR) :-



भौतिक गुण -

अवस्था : $H-CHO$ (gas) $C_2 - C_{10}$ रंगहीन, वाष्पशील द्रव, अरुचीकर गंध
व गंध C_{11} से उच्चतर - ठोस, फलो जैसी गंध

क्वथनांक : ① aldehyde, ketone के BP > alkanes

कारण - carbonyl समूह की ध्रुवीय प्रकृति,
द्विध्रुव - द्विध्रुव अंतराणुक आकर्षण

Ex: n-butane < butanal < butanone.

② aldehyde, ketone के BP < alcohol

कारण - H-bonding अंतराणुक

$[>C=O \cdots\cdots >C=O]$ $[H-\underset{R}{O} \cdots\cdots H-\underset{R}{O} \cdots]$

weak attraction Strong attraction.

Ex: $CH_3-CO-CH_3$ > CH_3-CH_2-CHO

विलेयता : $C_1 - C_5$ - अति विलेय, C_5 से उच्च - अविलेय

[H-bonding ∝ संगुणन ∝ विलेयता]

$R-\underset{H}{C}=O \cdots\cdots H-O-H \cdots\cdots O=\underset{H}{C}-R$ ↑ अणुभार ∝ $\frac{1}{\text{विलेयता}}$

$\underset{R}{\overset{R}{>}}C=O \cdots\cdots H-O-H \cdots\cdots O=C\overset{R}{<}_{R}$ ↓ ® आकार ∝ $\frac{1}{\text{विलेयता}}$

रासायनिक गुणधर्म :-

1/ नाभिक रागी / नाभिक स्नेही योगात्मक अभि०
2/ अपचयन
3/ ऑक्सीकरण
4/ α-H की सक्रियता अभि०
5/ अन्य अभि०

① नाभिक-रागी योजन अभि० -

⇒ carbonyl समूह की प्रकृति ध्रुवीय होती है अतः नाभिकरागी अभि० इनका अभिलक्षण है।

⇒ carbonyl carbon, नाभिकरागी केन्द्र का कार्य करता है।

Scanned with CamScanner

⇒ इलेक्ट्रॉनिक, त्रिविम प्रभाव अनुसार नाभिकरागी योगज अभि० के Aldehyde, Ketones की अपेक्षा अधिक क्रियाशील होते हैं.

कारण - Ketones में 2 ® समूह की त्रिविम बाधा जो $Nu^{\ominus}$ के आक्रमण में बाधा कारक हैं। जबकि ऐल्डिहाइड में त्रिविम बाधा कारक ® समूह अधिकतम एक ही होता हैं। (Ketone में ® carbonyl C की $E^{\oplus}$ प्रकृति बढ़ाते हैं)

नाभिकरागी योगज क्रिया विधि -

Carbonyl + नाभिकरागी अभिकर्मक ⟶ मध्यमान $\xrightarrow{E^{\oplus}}$ उत्पाद

$$>\overset{+\delta}{C}=\overset{-\delta}{O} + Nu^{\ominus}-E^{\oplus} \underset{\text{slow}}{\rightleftharpoons} \left[-\overset{|}{\underset{|}{C}}-O^{\ominus}\right] \overset{H^+}{\rightleftharpoons} -\overset{|}{\underset{Nu}{C}}-OH$$

(उच्च EN oxygen पर -ve अधिक स्थायी)

~~नाभिकरागी योगज तथा नाभिकरागी योगज-विलोपन अभि० :~~

Aldehyde, Ketone की तुलना नाभिकरागी के प्रति उच्च क्रियाशील -

कारण - i/ इलेक्ट्रॉनिक प्रभाव ⇒ (+I प्रभाव)

R- समूह का +I प्रभाव (EDG समूह, इलेo प्रतिकर्षी)

$$\overset{H}{H}>C=O \;>\; \overset{R}{H}>C=O \;>\; \overset{R}{R}>C=O \;>\; \overset{R_3C}{R_3C}>C=O$$

$Nu^{\ominus}$ क्रियाशीलता में कमी ⟶

-R समूह का +I प्रभाव ↑ C पर +ve ↓ $Nu^{\ominus}$ आक्रमण ↓

ii/ त्रिविम विन्यासी प्रभाव ⇒ (R - समूह की त्रिविम बाधा)

$$\overset{H}{H}>C=O \;>\; \overset{R}{H}>C=O \;>\; \overset{R}{R}>C=O \;>\; \overset{R_3C}{R_3C}>C=O$$

⟶

-R का आकार ↑ त्रिविम बाधा ↑ $Nu^{\ominus}$ आक्रमण ↓ क्रियाशीलता ↓

नाभिकरागी योगज व नाभिकरागी योगज-विलोपन अभि० :-

(a) H-CN का योगज - $HCN + OH^- \xrightarrow{\text{क्षार}} :CN^- + H_2O$

$$>\overset{+\delta}{C}=\overset{-\delta}{O} + :\bar{C}N \xrightarrow{\text{क्षार}} \left[>C\begin{matrix}O^{\ominus}\\CN\end{matrix}\right] \xrightarrow{H^+} >C\begin{matrix}OH\\CN\end{matrix}$$

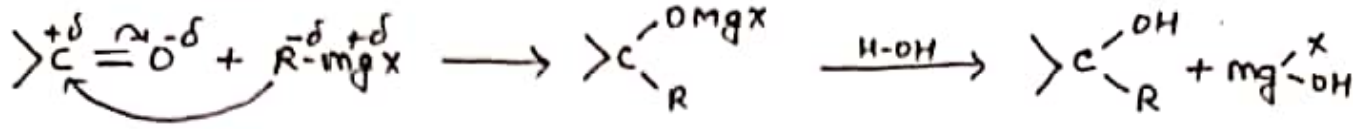
cyanohydrine

(b) $NaHSO_3$ का योगज

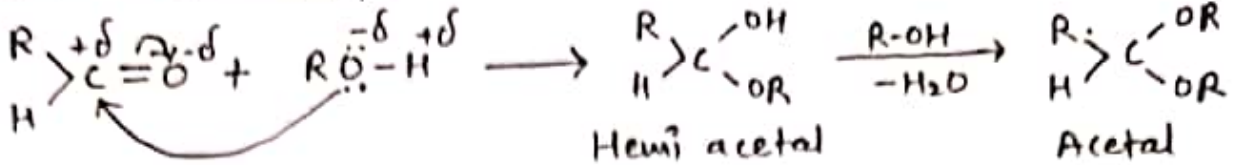
$$>\overset{+\delta}{C}=\overset{-\delta}{O} + Na^+-H\bar{S}O_3 \longrightarrow >C\begin{matrix}SO_3H\\ONa\end{matrix} \xrightarrow[\text{स्वतः}]{H^+} >C\begin{matrix}SO_3Na\\OH\end{matrix}$$

Scanned with CamScanner

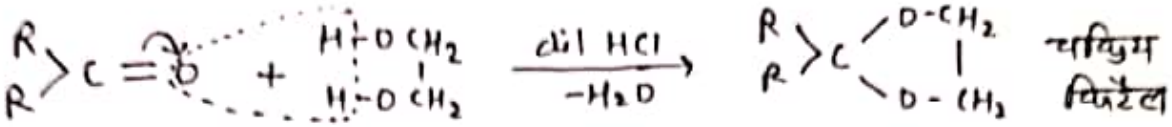
(c) GR का संयोजन :



(d) Alcohol का संयोजन :



Hemi acetal — Acetal



Ketone — ethylene glycol — E G Ketal — चक्रिय किटेल

(e) नाभिकस्नेही योगज - विलोपन अभि० :

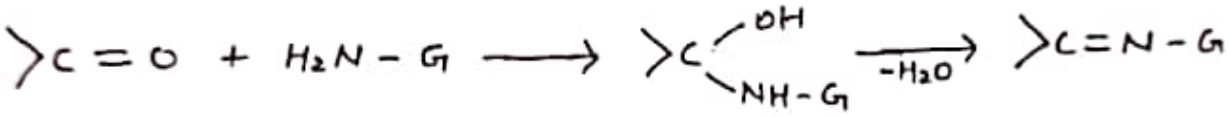
(Ammonia & व्युत्पन्न का संयोजन) [Carbonyl + NH_2-G]

* अमोनिया व अमोनिया व्युत्पन्न : [NH_2-G]

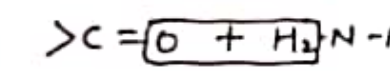
NH_2-H , NH_2-OH , NH_2-NH_2 , $NH_2-NH-C_6H_5$

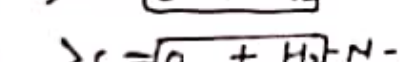
Amonia — hydroxylamine — hydragene — Phenyl hydragene

$NH_2-NHCONH_2$ Semi carbazoide , $-CH_3$, $-C_6H_5$ etc



⇒ (oxime)

⇒  (hydragone)

⇒  (Semicarbazone)

अपचयन :

Aldehyde : $R-CHO$ $\xrightarrow{NaBH_4 / LiAlH_4 / Pd,Pt+H_2 / Ni+H_2}$ 1° alcohol

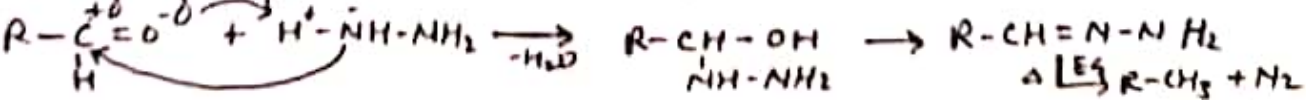
Ketone : $R-CO-R'$ $\xrightarrow{NaBH_4 / LiAlH_4 \neq Pt,Pd,Ni+H_2}$ 2° alcohol

* क्लिमेन्सन अपचयन :

R-CHO & R-CO-R' $\xrightarrow{Zn-Hg + \text{सान्द्र } HCl \quad 4[H]}$ alkane + H_2O

* वॉल्फ किश्नर अपचयन :

R-CHO & R-CO-R' $\xrightarrow[-H_2O]{NH_2-NH_2 \,/\, KOH/EG}_{\Delta}$ alkane + N_2



Scanned with CamScanner

आक्सीकरण ⇒

Aldelyde व Ketone का oxidation भिन्न व्यवहार देते.

Aldelyde, सामान्य आक्सीकारक - HNO_3, $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$ द्वारा आक्सीकृत

Ketone, प्रबल परिस्थितियों में, उच्च ताप द्वारा संभव है।

$$R-CHO + [O] \xrightarrow{KMnO_4 / K_2Cr_2O_7 / HNO_3} R-COOH$$

$$R-CO-R' + [O] \xrightarrow{\text{उच्च ताप + दाब}} R-COOH + R'-COOH$$
(mixture c. acid)

* टॉलेन अभिकर्मक परीक्षण : (TR Test) -

TR ⇒ अमोनिया मय $AgNO_3$ विलयन

$$2AgNO_3 + 2NH_3 + H_2O \longrightarrow 2[Ag(NH_3)_2]OH$$

$$R-CHO + 2[Ag(NH_3)_2]OH \longrightarrow R-COONH_4 + 2Ag + 3NH_3 + H_2O$$
(रजत दर्पण)

* फेलिंग परीक्षण (FR Test) -

FR ⇒ FR Ⓐ $CuSO_4(aq)$ + FR-Ⓑ रोशेल लवण (सो० पो० टार्टरेट)

$$R-CHO + [Cu(OH)_2] \longrightarrow Cu_2O\downarrow + R-COOH + H_2O$$
(लाल अवक्षेप)

* methyl समूह युक्त कियोन का हैलोफॉर्म आक्सीकरण -

methyl ketone + sod. hypohalite ⟶ carb. acid का sod. salt (1C कम वाला)

$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3 + 3X_2 \xrightarrow[-3HX]{NaOH} R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CX_3 \longrightarrow R-COONa + CHX_3$$

$$CH_3-CHO + 3Cl_2 \xrightarrow[-3HCl]{NaOH} CCl_3-CHO \xrightarrow{NaOH} CHCl_3 + HCOONa$$

Note: $[X_2 + NaOH \longrightarrow NaOX + HX]$

द्विबंध युक्त carbonyl यह oxi नहीं देते हैं.

α H सक्रियता दर्शाने वाली अभि० :

⇒ Aldelyde & Ketone में α H की अम्लता -

⇒ carbonyl के -I प्रभाव से इसकी प्रकृति ध्रुवीय होती है।

⇒ ध्रुवता के कारण α C पर e घनत्व घटता है एवं C_α-H बंध टूटता है।

carbonyl + प्रबल क्षार ⟶ α H युक्त ⇒ इनोलेट ऋणायन

$$HO^{\ominus}: + H-\overset{\alpha}{C}H_2-CHO \longrightarrow [\overset{\ominus}{C}H_2-CHO] \Rightarrow \text{अनुनाद प्रभाव}$$

$$\left[\overset{\ominus}{C}H_2-\overset{O:}{\overset{\|}{C}}-H \longleftrightarrow CH_2=\overset{:O:}{\overset{|}{C}}-H^{\ominus}\right]$$

Note: α H की अम्लता का कारण - ① carbonyl का -I प्रभाव ② अनुनाद

Scanned with CamScanner

∝H सक्रियता वाले carbonyl (-CHO) :

$CH_3-CHO > CH_3-CH_2-CHO > (CH_3)_2CH-CHO > (CH_3)_3C-CHO$

∝H = 3 ∝H = 2 ∝H = 1 ∝H = 0

* Aldol संघनन :

∝H युक्त aldehyde / ketone $\xrightarrow{\text{तनु क्षार}}$ Aldol (both group -CHO + -OH)

सरल Aldol ⇒ समान C युक्त aldehyde / ketone या दोनों अभिन्न समान हो

क्रॉस Aldol ⇒ भिन्न C युक्त carbonyl या एक aldehyde + एक ketone

* सरल Aldol :- Aldehyde + Aldehyde $\longrightarrow$ Aldol. $\xrightarrow[-H_2O]{\text{संघनन}}$ उत्पाद

$CH_3-\underset{H}{\overset{\curvearrowright}{C}}=\ddot{O}: + H-CH_2-CHO \xrightarrow[NaOH]{dil} CH_3-\underset{OH}{CH}-CH_2-CHO \xrightarrow[-H_2O]{\Delta} CH_3-CH=CH-CHO$

ethanal ethanal β-hydroxy aldehyde but-2-enal

क्रियाविधि - i/ इनोलेट आयन का निर्माण -

$HO: + H-CH_2-CHO \xrightarrow{slow} CH_2-CHO + H_2O$ (enolate ion)

ii/ $CH_3-\overset{\delta+}{C}(H)=O: + CH_2-CHO \xrightarrow{fast} CH_3-CH(O:^-)-CH_2-CHO$

iii/ $CH_3-CH(O:^-)-CH_2-CHO + H^+ \longrightarrow CH_3-CH(OH)-CH_2-CHO \xrightarrow[-H_2O]{\Delta} CH_3-CH=CH-CHO$

$2\,CH_3-CO-CH_3 \xrightarrow{Ba(OH)_2} CH_3-\underset{OH}{\overset{CH_3}{C}}-CH_2-CO-CH_3 \xrightarrow[-H_2O]{\Delta} CH_3-\overset{CH_3}{C}=CH-CO-CH_3$

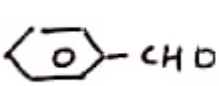
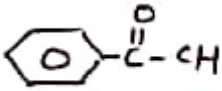
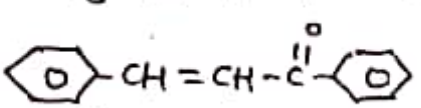
propanone (ketol)

* क्रॉस Aldol :- ∝H युक्त Aldehyde + ∝H युक्त Ketone $\longrightarrow$ उत्पाद ④ मिश्रण

$CH_3-CHO + CH_3-CH_2-CHO \xrightarrow[\Delta]{NaOH} \underset{CH-CHO}{\overset{CH-CH_3}{\|}}$ (1) $+ \underset{C-CHO}{\overset{CH-CH_2-CH_3}{\|}}\ CH_3$ (2) $+ \underset{C-CHO}{\overset{CH-CH_3}{\|}}\ CH_3$ (3)

+ $CH_3-CH_2-CH=CH-CHO$ (4)

[उत्पाद (1) व (2) ⇒ सरल aldol उत्पाद
उत्पाद (3) व (4) ⇒ क्रॉस aldol उत्पाद]

\#  +  $\xrightarrow[\Delta]{NaOH}$ 

benzalacetophenone

Scanned with CamScanner

अन्य अभि० : (a) कैनिजारो अभिक्रिया - (b) इलेक्ट्रॉनस्नेही प्रतिस्थापन

(a) कैनिजारो अभि० :

α H रहित/अनुपस्थिति aldehyde $\xrightarrow[\text{क्षार } \Delta]{\text{सान्द्र NaOH}}$ स्वआक्सीकरण व अपचयन (असमानुपातन)

Aldehyde का एक अणु आक्सीकृत होकर ⇒ acid.

Aldehyde का दूसरा अणु अपचयित होकर ⇒ alcohol

Ex: H-CHO, C_6H_5-CHO, CCl_3-CHO, $(CH_3)_3C$-CHO

$$\boxed{H\text{-}CHO} + \boxed{H\text{-}CHO} \xrightarrow[\Delta]{\text{conc. KOH}} \boxed{CH_3\text{-}OH} + \boxed{H\text{-}COOK}$$

$$2\ C_6H_5\text{-}CHO + \text{सान्द्र } NaOH \xrightarrow{\Delta} C_6H_5\text{-}CH_2OH + C_6H_5\text{-}COONa$$

(b) इलेक्ट्रॉन प्रतिस्थापन अभि० :-

$$C_6H_5\text{-}CHO \xrightarrow[\Delta]{HNO_3 / H_2SO_4} m\text{-}NO_2C_6H_4\text{-}CHO$$

Aldehyde & Ketone : USES

i/ $\boxed{H\text{-}CHO}$ (formaldehyde) का 40% जलीय विलयन ⇒ फॉर्मेलिन

फॉर्मेलिन मृत जीवो के प्रतिदर्शों के परिरक्षण, बैकेलाइट विरचन में उपयोगी Phenol formaldehyde resin, Urea formaldehyde रेसेस में उपयोगी

ii/ $\boxed{CH_3\text{-}CHO}$ ⇒ CH_3COOH, एस्टर, वाइनिल ऐसिटेट बहुलक उत्पादन में

iii/ C_6H_5-CHO का उपयोग सुगंध तथा रंजक उद्योग में

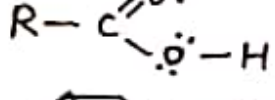
iv/ CH_3COCH_3, विलायक, नेल पॉलिस रिमूवर etc

CARBOXYLIC ACID

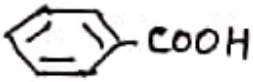
⇒ Carboxyl समूह पर एक hydroxyl (-OH) समूह की उपस्थिति

⇒ सामान्य सूत्र : $C_nH_{2n+1}COOH$ या $C_nH_{2n}O_2$

⇒ Aliphatic acid : R-COOH



⇒ Aromatic acid : Ar-COOH



⇒ उच्चतर कार्बोक्सिलिक अम्लों को वसा अम्ल भी कहते हैं.

⇒ Carboxylic Acid के व्युत्पन्न : एनहाइड्राइड, एस्टर, एमाइड Acyl halide

Scanned with CamScanner

Naming of carboxylic Acid :-

* सामान्य नामकरण - प्राकृतिक स्त्रोत अनुसार -

H-COOH formic acid = लालचिंटियाँ (formica) से

CH_3-COOH Acetic acid = सिरका (Acetum) से

$CH_3(CH_2)_2$-COOH Butyric acid ⇒ विकृत गंधी मक्खन (butterim)

CH_3CH_2-COOH proton + pion ⇒ प्रथम + वसा ⇒ Propionic acid

C_4H_9 COOH वेलेरियन पादप से ⇒ Velaric acid

प्रतिस्थापी की स्थिति : $-\overset{\gamma}{C}-\overset{\beta}{C}-\overset{\alpha}{C}-COOH$

$CH_3-\overset{\alpha}{CH}(Cl)-COOH$ ~~$CH_3-\overset{\alpha}{CH}(OH)-COOH$~~ $CH_3-CH(OH)-CH_2-COOH$

α-chloro acetic acid ~~α-hydroxy propionic~~

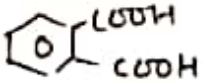
* IUPAC नामकरण - Aliphatic Acid ⇒ alkane + oic acid

Aromatic Acid ⇒ benzene + oic acid

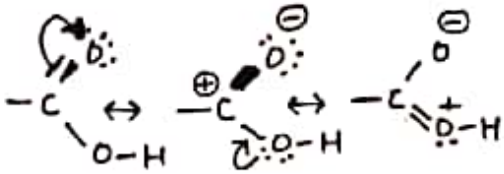
Ex: H-COOH, CH_3-COOH, CH_3-CH(Cl)-COOH, $CH_3-(CH_2)_4-COOH$

$(CH_3)_2$-CH-COOH $(COOH)_2$ oxalic acid HOOC-CH_2-COOH malonic acid HOOC-$(CH_2)_2$-COOH succinic acid

Dioic acid ⇒ O.A, $-CH_2-$ (MA), $-(CH_2)_2$ (S.A), $-(CH_2)_3$ (G.A), $-(CH_2)_4$ (AA)

Aromatic:  Pthalic acid

Structure of Carboxylic : -



⇒ संकरण = sp^2, बंध कोण = 120°, अनुनाद

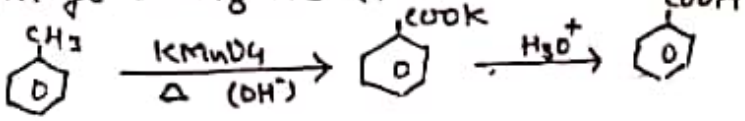
⇒ -COOH का कार्बन, कार्बोनिल कार्बन की अपेक्षा न्यून इलेक्ट्रॉनरागी होता है क्योंकि अनुनाद द्वारा +ve charge विस्थापित हो जाता है।

विरचन (Preparations) -

1/ प्राथमिक ऐल्कोहॉल व ऐल्डिहाइड से -

$R-CH_2-OH \xrightarrow[KMnO_4]{[O]} R-CHO \xrightarrow[H_3O^+]{[O]} R-COOH$

2/ Alkyl benzene से -

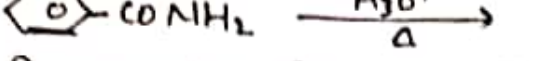


Scanned with CamScanner

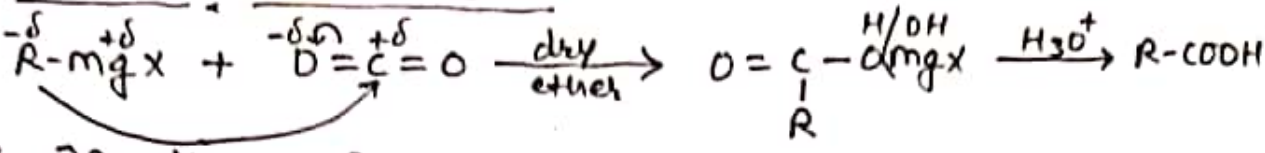
3/ alkane nitryl & amide से -

$$R-C\equiv N \xrightarrow[H_2O]{H^+/OH^-} R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH_2 \xrightarrow[H^+/OH^-]{2H-OH} R-COOH + NH_3$$

$$CH_3-CONH_2 \xrightarrow[\Delta]{H_3O^+} CH_3COOH + NH_3$$



4/ ग्रिग्नार अभिकर्मक (GR) से :



5/ ऐसिल हैलाइड से -

$$R-CO-Cl \xrightarrow{H_2O} R-COOH + HCl$$

$$(C_6H_5-CO)_2O \xrightarrow{H_2O} 2\ C_6H_5COOH$$

$$C_6H_5-COOCOCH_3 \xrightarrow{H_2O} C_6H_5-COOH + CH_3COOH$$

6/ एस्टर से - $C_6H_5-COOC_2H_5 \xrightarrow{H_3O^+} C_6H_5-COOH + C_2H_5OH$

$$C_3H_7-COOC_2H_5 \xrightarrow{NaOH} C_3H_7COONa + C_2H_5OH$$

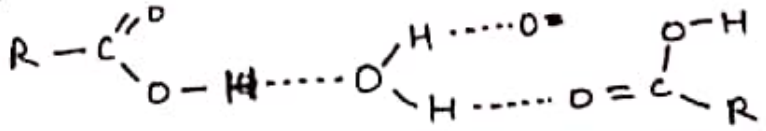
$$\xrightarrow{H_3O^+} C_3H_7COOH$$

Physical properties :

[C_1-C_{10} तक Acid ⇒ रंगहीन द्रव परन्तु उच्चतर Acid, मोम जैसे ठोस
C_1-C_3 तक Acid ⇒ तीव्र गंध, C_4-C_9 मक्खन, C_{10} से उच्च - गंधहीन

विलेयता : निम्नतर acid विलेय परन्तु उच्चतर acid अविलेय

* अणुभार ↑ R- लम्बाई ↑ -COOH ध्रुवणता ↓
* जल में विलेयता का कारण अंतराअणुक H-bonding



(Acid व H_2O में H-bonding)

क्वथनांक : $R-COOH > R-OH > alkane \simeq ether$

* acid में अंतराअणुक H-bonding द्वारा द्विलक बनता है जो वाष्प व अध्रुवीय विलायकों में घोलने पर बना रहता है।
* R-COOH में O-H ध्रुवणता, R-OH से उच्च होती है।

(-CO का -I प्रभाव) (-R का +I प्रभाव)

Scanned with CamScanner

कार्बोक्सिलिक अम्ल - गुण धर्म :-

(A) **O – H बंध विदलन अभिक्रियाएँ :-** [अम्लता, Acidity]

$$2R\text{-}COOH + 2Na \longrightarrow 2R\text{-}COONa + H_2\uparrow$$

$$R\text{-}COOH + NaOH \longrightarrow R\text{-}COONa + H_2O$$

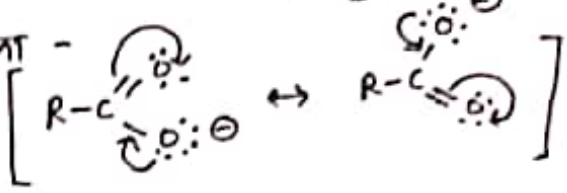
$$R\text{-}COOH + NaHCO_3 \longrightarrow R\text{-}COONa + H_2O + CO_2\uparrow$$

Note : किसी अम्ल द्वारा जल में $H^{\oplus}$ देने की क्षमता - अम्लता होती है।

Carboxylic acid + H_2O $\xrightarrow{\text{वियोजन}}$ carboxylate Anion

[$R\text{-}COOH + H_2O \xrightarrow{\text{आयनन}} R\text{-}COO^{\ominus} + H_3O^{\oplus}$]

carboxylate Anion की अनुनादी संरचना -



आयनन अभिo से -

$$K = \frac{[H_3O^+][R\text{-}COO^-]}{[R\text{-}COOH][H_2O]}$$

$$K[H_2O] = \frac{[H_3O^+][R\text{-}COO^-]}{[R\text{-}COOH]} \quad \because K[H_2O] = K_{eq} = K_a$$

K_a का मान ताप पर निर्भर करता है। $K_a \propto [H_3O^+]$

अतः $[H^+] \uparrow$ $K_a \uparrow$ अम्लता ↑ प्रबल अम्ल

K_a का $-\log = pK_a$, $[-\log K_a = pK_a]$

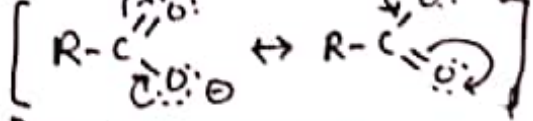
अतः pK_a का मान $\propto \frac{1}{\text{अम्लता}}$

Ex: ① $H\text{-}COOH > CH_3COOH > C_2H_5COOH$

K_a ↓ अम्लता ↓

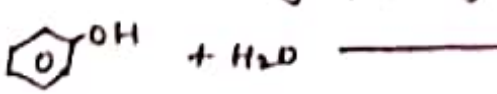
Ex. ② Carboxylic acid., खनिज अम्लों से दुर्बल अम्लीय परन्तु R-OH Phenol से प्रबल अम्लीय होते हैं. $R\text{-}OH < Ar\text{-}OH < R\text{-}COOH$

* $R\text{-}COOH$ का संयुग्मी क्षारक ⇒ Carboxylate आयन

$R\text{-}COOH \longrightarrow R\text{-}COO^{\ominus} + H^{\oplus}$ 

$R\text{-}COO^{\ominus}$ की दो समान अनुनादी संरचनाओं में ऋणावेश अधिक EN oxygen पर विस्थानीकृत है। अतः स्थायी अधिक होगा।

* C_6H_5OH का संयुग्मी क्षारक ⇒ Phenoxide आयन



Scanned with CamScanner

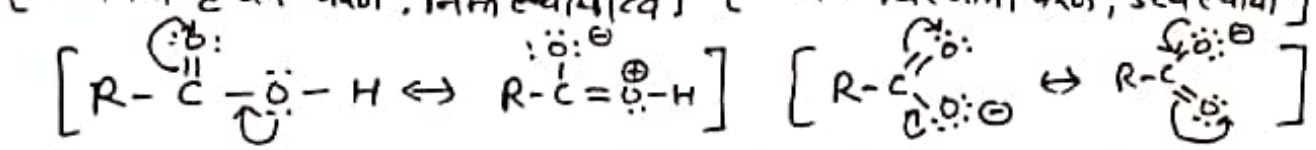
Phenoxide अनुनाद द्वारा असमान रचनाएँ बनाता है। इनमे * निम्न EN कार्बन पर विस्थापीकृत होता है अतः निम्न स्थायीत्व।

अतः carboxylate ion से phenoxide कम स्थायी है।
Phenol की अपेक्षा carboxylic acid अधिक अम्लीय है।

③ carboxylic acid से carboxylate ऋणायन अधिक स्थायी है

(R-COOH में अनुनाद) (R-COO$^{\ominus}$ में अनुनाद)

[निम्न ऊर्जा, असमान संरचनाएँ आवेश पृथक्करण, निम्न स्थायीत्व] [उच्च ऊर्जा, समान संरचनाएं -ve विस्थापीकरण, उच्च स्थायी]



④ R-COOH, R-OH की अपेक्षा अधिक अम्लीय है।

R-COOH ⇒ (R) का +I प्रभाव निम्न परन्तु >CO का -I प्रभाव उच्च होने से O पर e घनत्व में कमी अतः O-H ध्रुवणता बढ़ने से $H^{\oplus}$ निष्कासन व अम्लता बढ़ेगी।

R-OH ⇒ (R) का +I प्रभाव उच्च अतः O पर e घनत्व बढ़ेगा इस प्रकार O-H ध्रुवणता में कमी H^{+} का निष्कासन होगा

R-COOH की अम्लता पर प्रतिस्थापी प्रभाव -

(EWG)←C(=O)-O इलेक्ट्रॉन अपनयक/आकर्षी/-I प्रभाव वाले समूह
Oxygen पर e घनत्व घटेगा, O-H ध्रुवणता बढ़ेगी
H^{+} का निष्कासन व अम्लता में वृद्धि होगी।

(EDG)→C(=O)-O इलेक्ट्रॉन दाता/विमोचक/+I प्रभाव वाले समूह
Oxygen पर e घनत्व बढ़ेगा, O-H ध्रुवणता घटेगी
H^{+} का निष्कासन व अम्लता में कमी होगी।

Ex: $CF_3COOH > CCl_3-COOH > CHCl_2-COOH > NO_2CH_2COOH$

$FCH_2-COOH > Cl-CH_2-COOH > BrCH_2COOH > H-COOH$

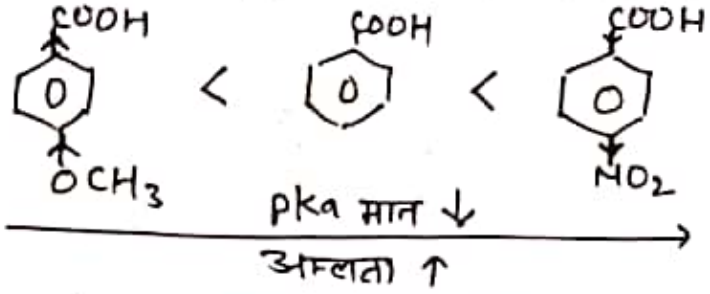
$Cl-CH_2-CH_2-COOH > C_6H_5-COOH > C_6H_5CH_2-COOH > CH_3COOH$

Carbonyl समूह पर वाइनील समूह / फेनिल समूह की उपस्थिति से अम्लता में वृद्धि होती है।

$CH_2=CH-C(=O)-\ominus OH \longleftrightarrow CH_2-CH=C(-O^{\ominus})-OH$

Scanned with CamScanner

Ar-COOH में वलय पर यदि e^- आकर्षी / अपनयन समूह उपस्थित हो तो acid की अम्लता बढ़ती है परन्तु e^- प्रतिकर्षी या e दाता समूह अम्लता घटाते हैं।



(B) C–OH विदलन अभि० :-

1/ Carboxylic + Carboxylic acid $\xrightarrow[-H_2O]{\Delta}$ anhydride

$CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH + H-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3 \xrightarrow[(H^+)\ -H_2O]{\Delta} CH_3-CO-O-CO-CH_3$

2/ Carboxylic + alcohol ⟶ Ester + water

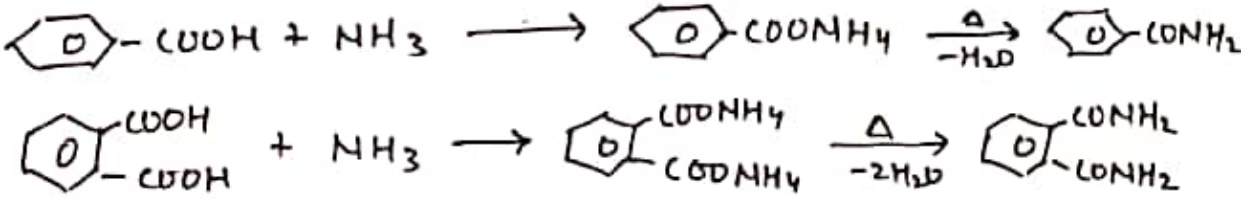
$R-COOH + HO-R' \xrightarrow{H^+} R-COOR' + H_2O$

3/ $R-COOH + PCl_5 \longrightarrow R-CO-Cl + PCl_3 + HCl$

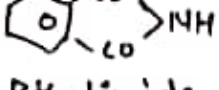
$3R-COOH + PCl_3 \longrightarrow 3R-CO-Cl + H_3PO_3$

$R-COOH + SOCl_2 \longrightarrow R-CO-Cl + SO_2 + HCl$

4/ $CH_3-COOH + NH_3 \longrightarrow CH_3COONH_4 \xrightarrow[-H_2O]{\Delta} CH_3CONH_2$



Δ ↓ −NH3



Phthalimide

(C) –COOH समूह की अभि० :

1/ अपचयन -

$R-COOH \xrightarrow[H_3O^+]{LiAlH_4 / \text{ईथर} / B_2H_6} R-CH_2-OH$

2/ विकार्बोक्सीलेशन -

$R-COONa \xrightarrow[\Delta]{\text{Soda lime } (NaOH + CaO)} R-H + Na_2CO_3$

$R-COONa\ (aq.) \xrightarrow{\text{कोल्बे वैद्युत अपघटन}}$ दुगने C वाला alkane

Scanned with CamScanner

(D) -R समूह / hydrocarbon समूह अभि० -

1/ हैलोजनी करण - (α H युक्त ~~aldehyde & ketone~~ carboxylic acid) (H-COOH नहीं होते)

α H युक्त R-COOH $\xrightarrow{\text{लाल P} + Cl_2/Br_2}$ α-halocarboxylic acid

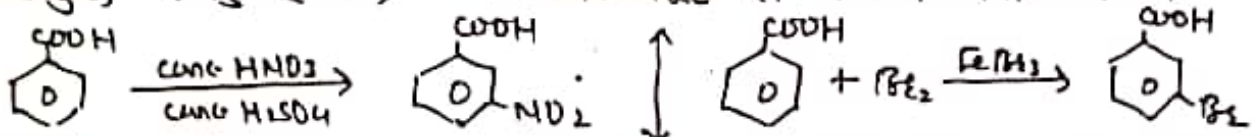
यह हैलवोलार्ड जेलिंस्की अभि० (HVZ) कहलाती है।

$R-CH_2-COOH \xrightarrow[(X=Cl,Br)]{\text{लाल P} + X_2} R-\underset{X}{CH}-COOH \xrightarrow[X_2]{\text{लाल P}} R-\underset{X}{\overset{X}{C}}-COOH$

2/ चक्रण प्रतिस्थापन :-

⇒ Ar-COOH . इलेक्ट्रागी प्रतिस्थापन देते हैं। इनमें -COOH समूह m- निर्देशी का कार्य करता है।

⇒ Ar-COOH फ्रिडल क्राफ्ट अभि० नहीं देते हैं क्योंकि FCR में प्रयुक्त $AlCl_3$ (LA) -COOH समूह से आबंध बना लेता है।



USES of Carboxylic acid ⇒

H-COOH ⇒ रबर, वस्त्र, रंगाई, electroplating में उपयोगी।

CH_3COOH ⇒ विलायक, सिरका, etc

COOH-$(CH_2)_4$-COOH ⇒ Nylon - 6,6 निर्माण में useful

C_6H_5-COOH ⇒ ester सुगंध, इत्र

C_2H_5COONa ⇒ खाद्य परिरक्षण में प्रयुक्त (सर्वाधिक परिरक्षक)

* क्या कारण है कि R-COOH में >C=O समूह होते हुए भी उनके लक्षण नहीं

⇒ Acid में अनुनाद द्वारा कार्बन व ऑक्सीजन के ~~अधिक~~ मध्य द्विबंध गुणों ~~का~~ में कमी आने से कार्बन, नाभिकरागी योड का व्यवहार नहीं करता है

Scanned with CamScanner