Unit - I [इनोलेट संश्लेषण]

→ इनोलेट का निर्माण / α-H की अम्लीय प्रकृति

→ कार्बोक्सिलिक अम्ल, पॉली कार्बोक्सिलिक एसिड का निर्माण

→ अम्ल व्युत्पन्न यौगिक का निर्माण

→ ईनामीन

→ 1,3 - diathianes [1,3 - डाई थायेन]

→ इनोलेट संश्लेषण [enolate synthesis]

α-H की अम्लीय प्रकृति :-

यदि कार्बोनिल यौगिकों में विद्युतमक समूह जुड़े हुए हो व इनकी उपस्थिति इलै॰ आकर्षी हो तो α-C से α-H का त्याग आसानी से होता है। अर्थात α-H की अम्लीय प्रकृति इलै॰ आकर्षी समूह पर निर्भर करती है।

कार्बोक्सिलिक ऐसिड व कार्बोनिल यौगिकों में α-H की प्रकृति :-

→ वे यौगिक या अणु या स्पीशिज जिनमें द्विबंध व ऑक्सीजन पर ऋणावेश अनुनाद में उपस्थित होता है, इनोलेट कहलाता है।

→ इनोलेट पर ऋणावेश होने के कारण यह नाभिक स्नेही व्यवहार करते है।

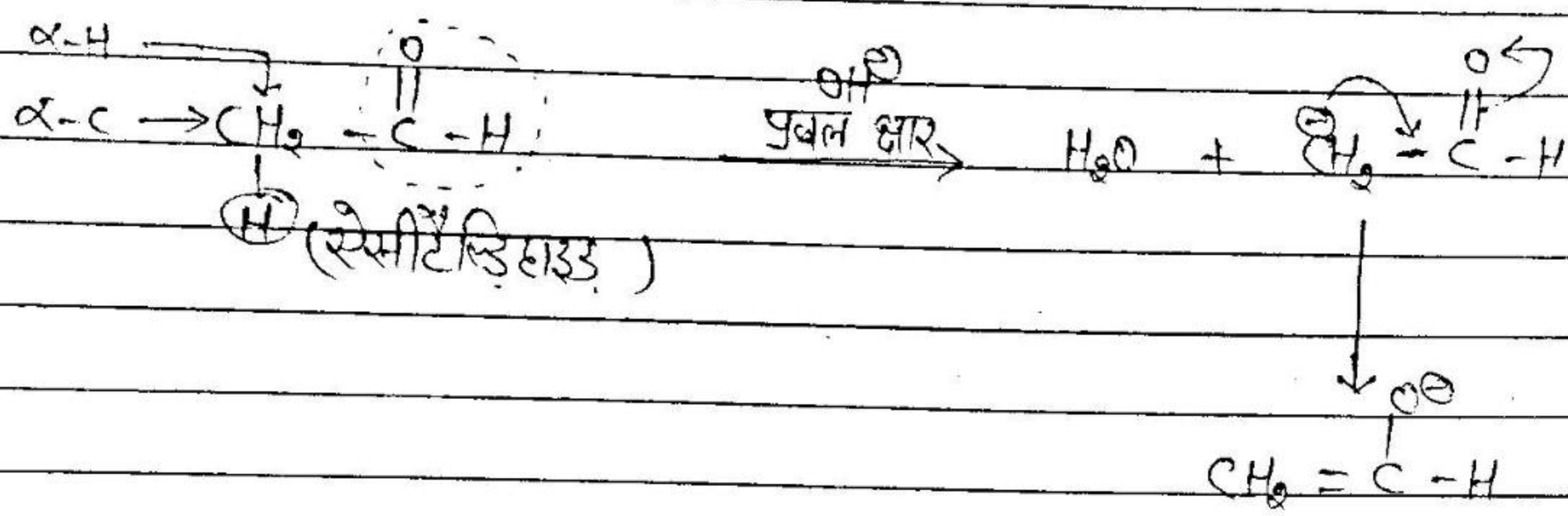
→ इनोलेट का निर्माण प्रबल क्षारीय माध्यम में होता है।

Teacher's Signature _____

→ α-H की प्रकृति अम्लीय प्रकार की होती है परंतु यह जुड़े हुए समूह की प्रकृति पर निर्भर करता है।

→ यदि α-C से इलै॰ आकर्षी परमाणु जुड़े हुए हो, तो ईनोलेट के निर्माण की दर बढ़ जाती है।

Ex:- (i) कार्बोनिल यौगिक से ईनोलेट का निर्माण -



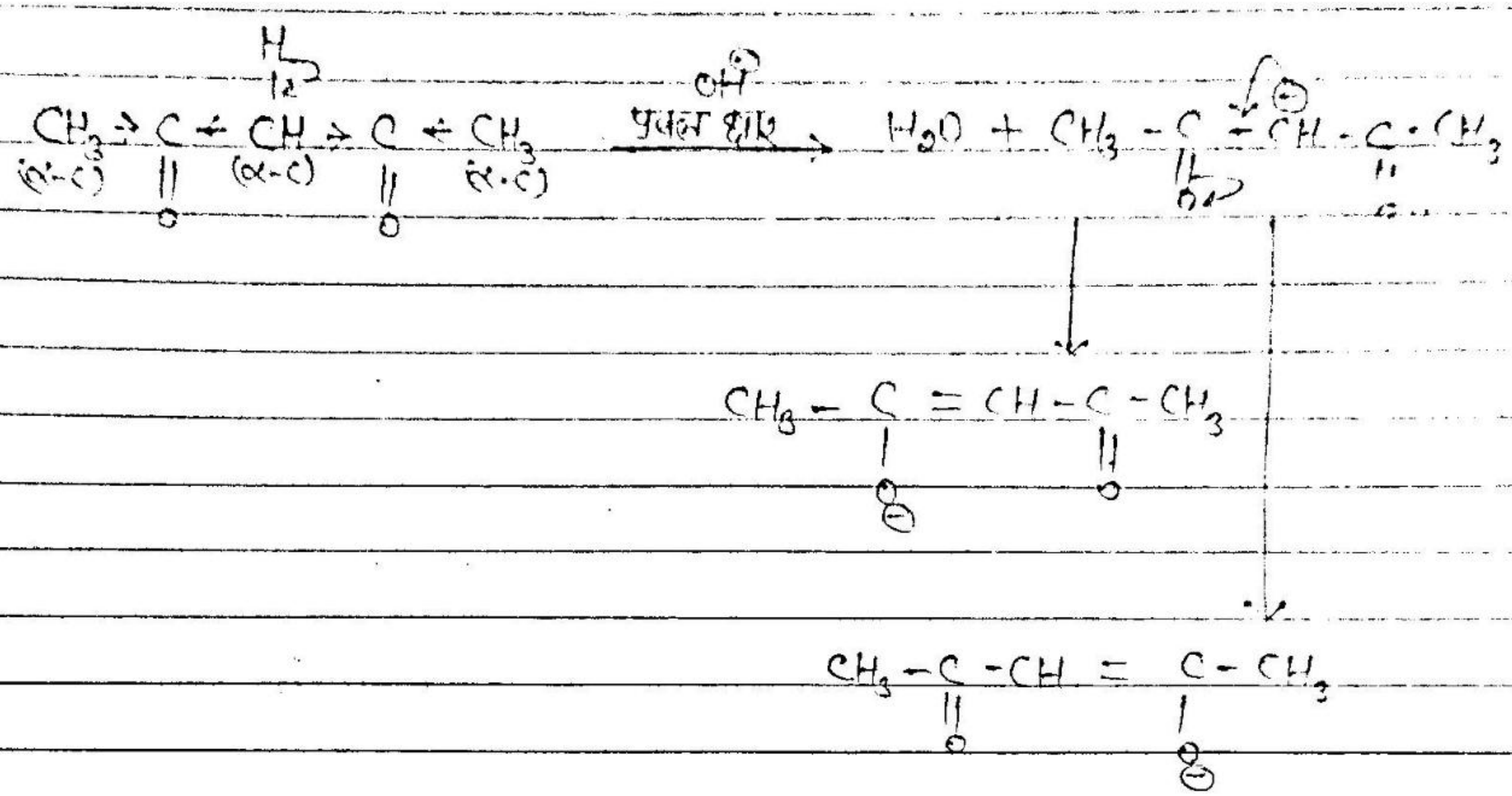
-I प्रभाव का क्रम :→ $-\overset{+}{O}F_2 > -\overset{+}{N}R_3 > -CF_3 > -CCl_3 > -NO_2$
(इलै॰ आकर्षी समूह) $> -CN > -\underset{\underset{O}{\|}}{C}-H > -\underset{\underset{O}{\|}}{C}- > -\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O-$
E.W.G

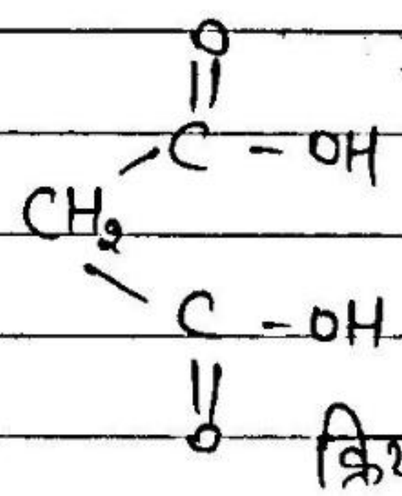
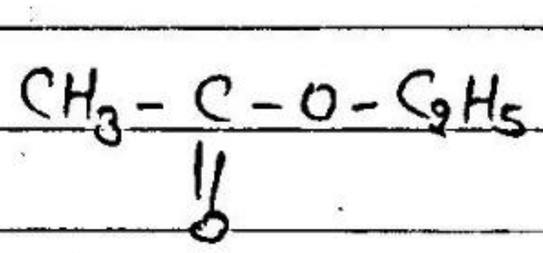
$> -\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O-\underset{\underset{O}{\|}}{C}- > -F > -Cl > -Br > -I$

$> -C_6H_5 > -H$

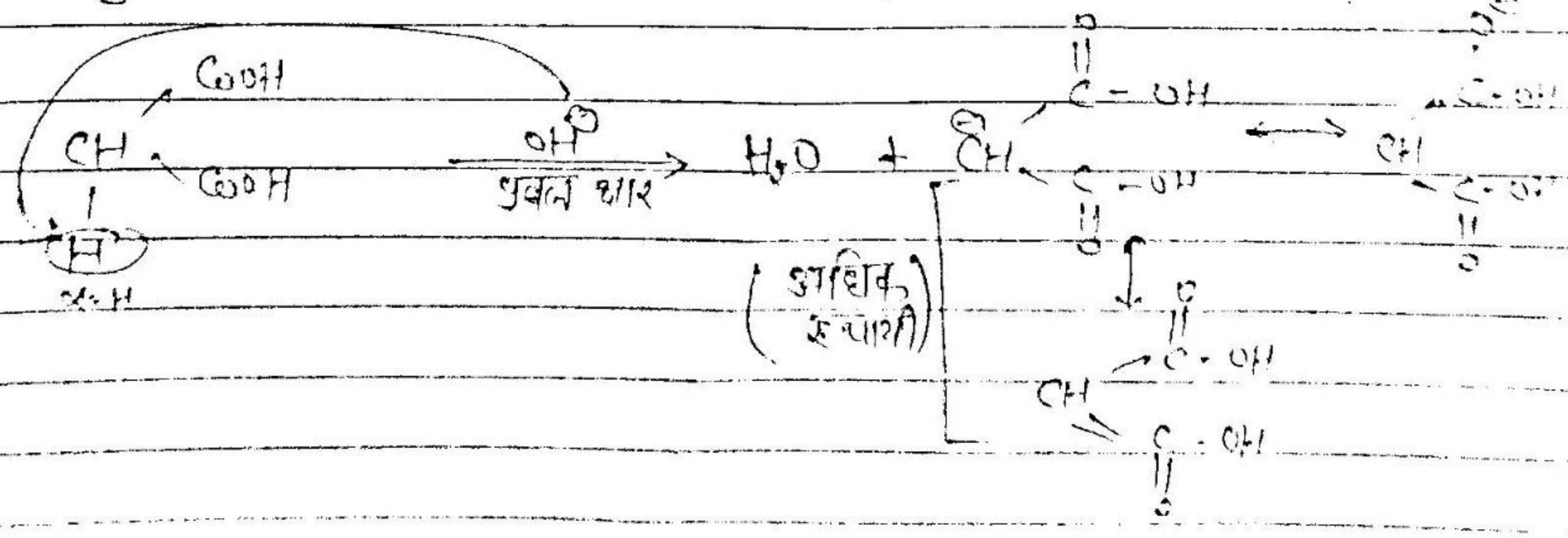
Imp
Ex:- (ii) ड्राई कीटो यौगिक से ईनोलेट का निर्माण -

→ यदि α-H उत्सर्जित होने के बाद अनुनादी स्थायित्व बढ़ जाता है तो ईनोलेट स्थायित्व भी बढ़ जाता है। अर्थात् α-H का उत्सर्जन ईनोलेट के स्थायित्व पर निर्भर करता है।



Que-  व  दोनो में किसकी क्रियाशीलता ईनोलेट निर्माण के लिए अधिक होगी ?

Ans- मैलोनिक ऐसिड में ऑक्सीजन पर ऋणावेश का स्थायित्व एथिल ऐसीटेट की तुलना में अधिक है। ~~पर ऋणावेश का स्थायित्व~~ क्योंकि एथिल ऐसीटेट में ऑक्सीजन पर धनावेश उपस्थित है। इसलिए अनुनादी संरचनाओं का स्थायित्व घट जाता है।



Teacher's Signature _____

$$CH_2-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O-C_6H_5 \xrightarrow{\text{प्रबल क्षार}} H_2O + CH_2=\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O-C_6H_5$$

$$CH_2=\underset{\underset{\ominus}{C}}{C}-O-C_6H_5 \qquad CH_3-\underset{\underset{C_6}{|}}{C}=O-C_6H_5$$

(कम स्थायी)

अतः मैलोनिक ऐसिड, ऐथिल ऐसीटेट की तुलना में ईनोलेट निर्माण के लिए अधिक क्रियाशील है।

Que-(1) CH_2-COOH (Cl) व $CH-COOH$ (Cl) में किसकी क्रियाशीलता ईनोलेट निर्माण के लिए अधिक होगी ?

Que-(2) CH_3COOH व CH_2 (CN, CN) में ईनोलेट निर्माण के लिए किसकी क्रियाशीलता अधिक होगी ?

Ans-(1)

प्रबल कार्बनिक क्षार :- alc. KOH, alc. NaOH, C_2H_5ONa, $NaNH_2$, $(CH_3)_3CK$

पोटेशियम टर्शियरी ब्यूटोक्साइड

Notes

Imp. Que. ऐसीटेट ऐसिड से मैलोनिक एस्टर का निर्माण कैसे करोगे ?

Ans.

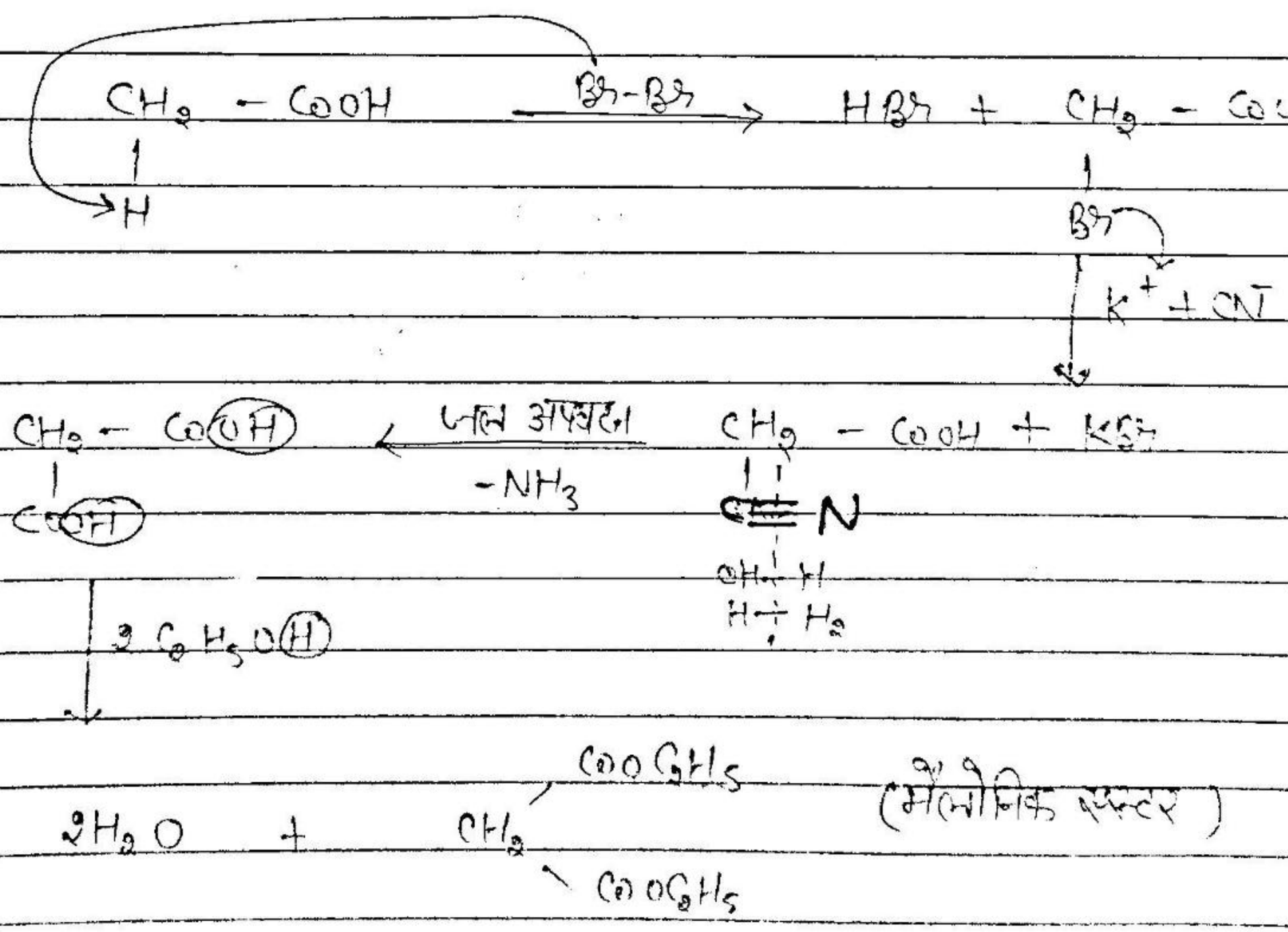
CH_3COOH $\xrightarrow[\text{(ii) K-CN (आयनिक)}]{\text{(i) } Br_2/\text{Red P [H.V.Z.]}}$ $CH_2(COOC_2H_5)_2$

(iii) H_2O/H^+ or H_3O^+ (जलीय)

(iv) $2\,C_2H_5OH$

(मैलोनिक एस्टर)

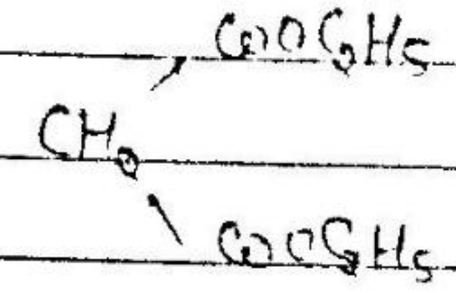
क्रियाविधि :-



Signature

→ एक कार्बन पर दो कार्बोनिल समूह होने पर एक कार्बोनिल समूह CO_2 के रूप में निकल जाता है।

मैलोनिक एस्टर का ऐल्कलीकरण :-

Eg :- (i) 

(ii) Strong base

C_2H_5ONa →

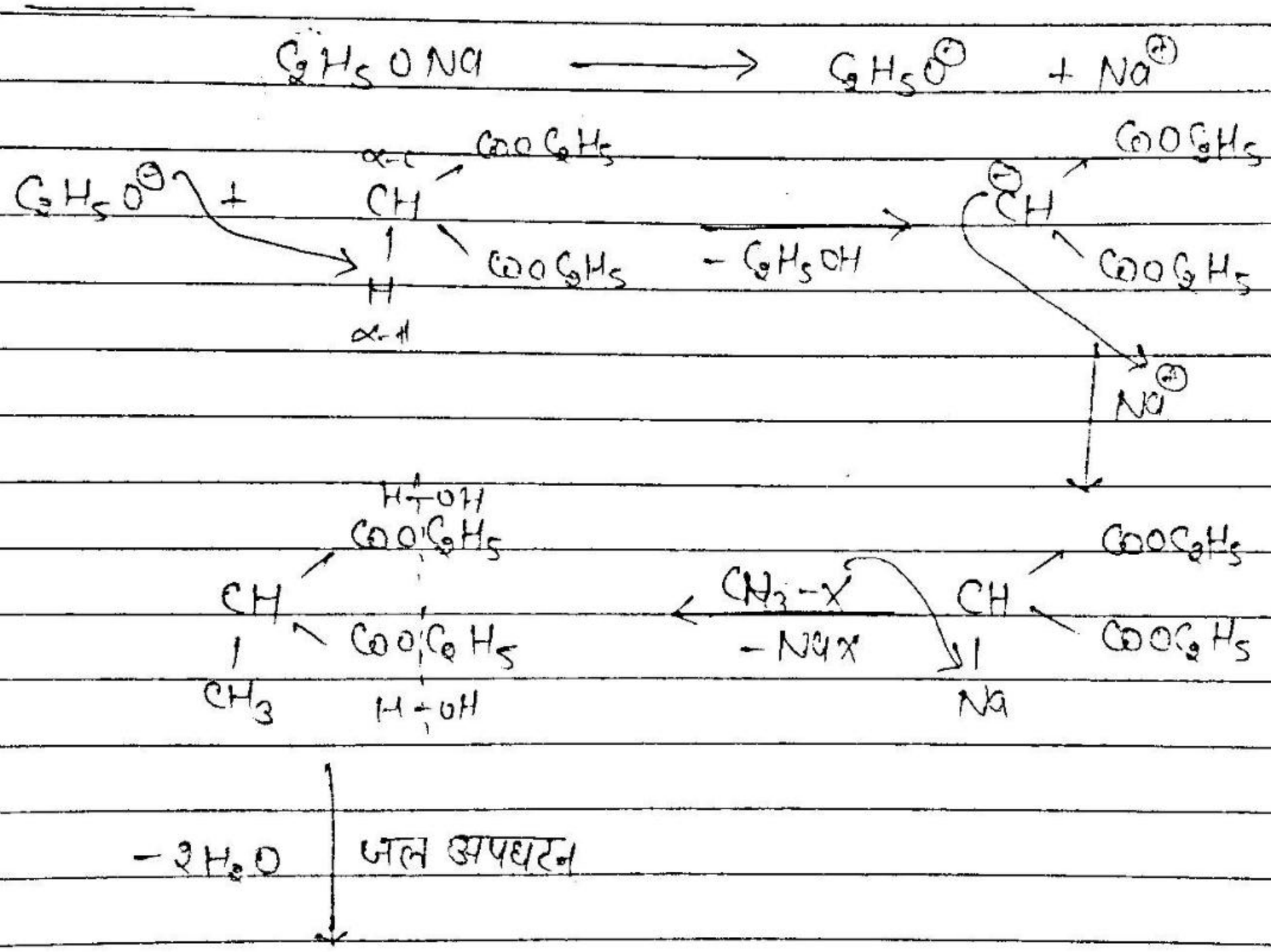
(i) CH_3-X

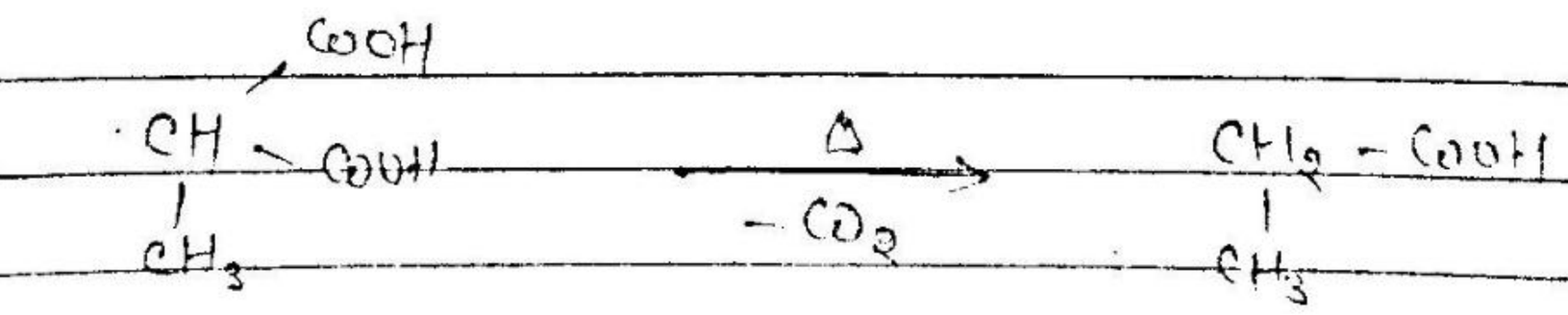
(iii) $H_2O/H^{\oplus}$

(iv) Δ

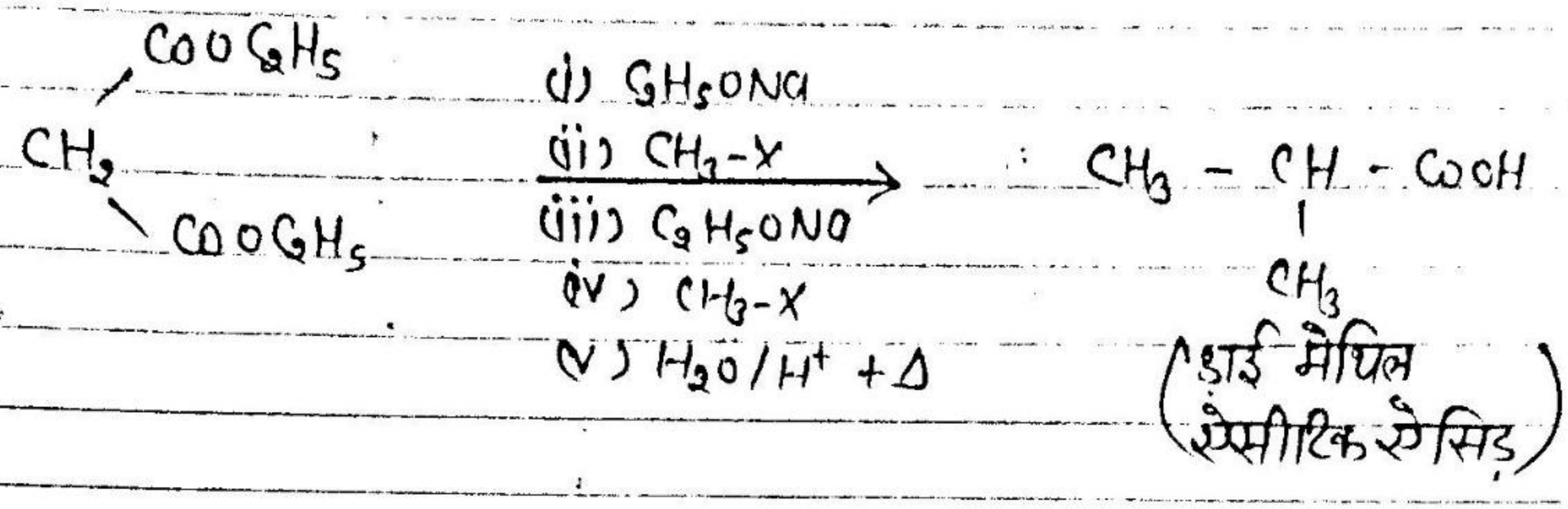
(प्रोपेनोइक अम्ल)

क्रियाविधी :-

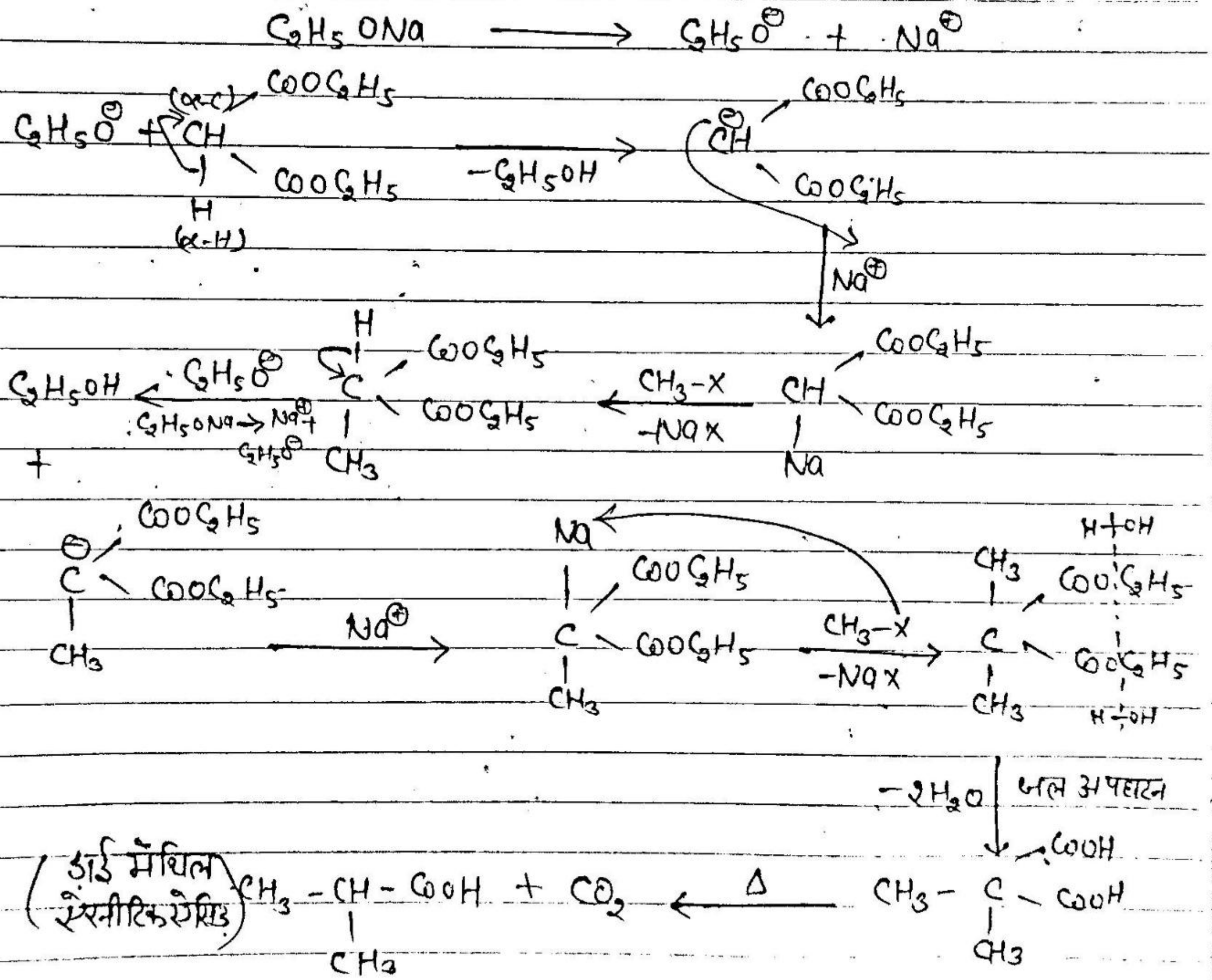




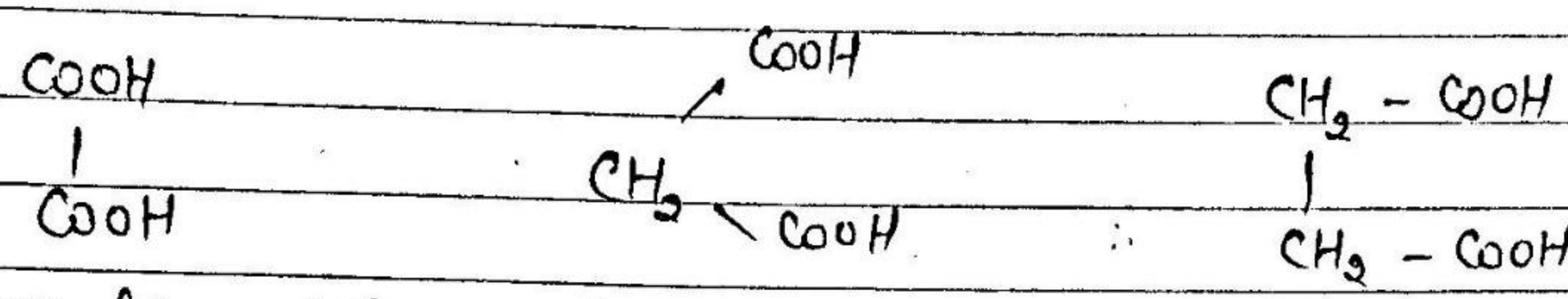
मैलोनिक एस्टर से डाईमेथिल ऐसीटिक ऐसिड का निर्माण :→



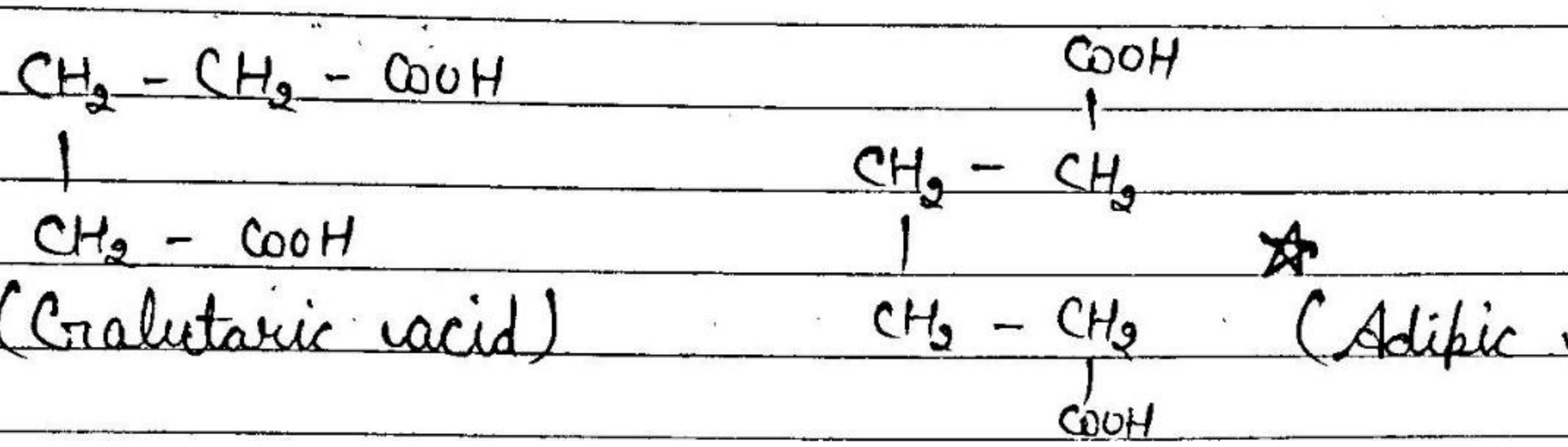
क्रियाविधि -



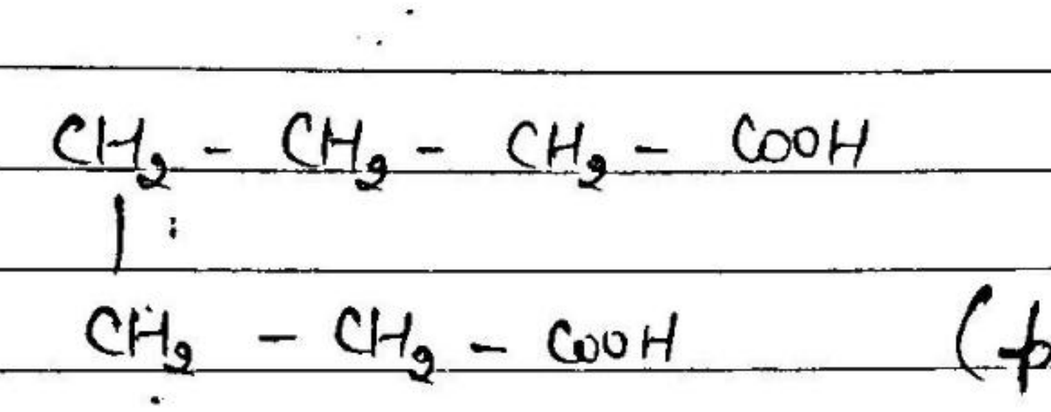
डाई कार्बोक्सिलिक ऐसिड के उदाहरण :-



(Oxalic acid) (Malonic acid) (Succinic acid)



(Glutaric acid) (Adipic acid)



(palmetic acid)

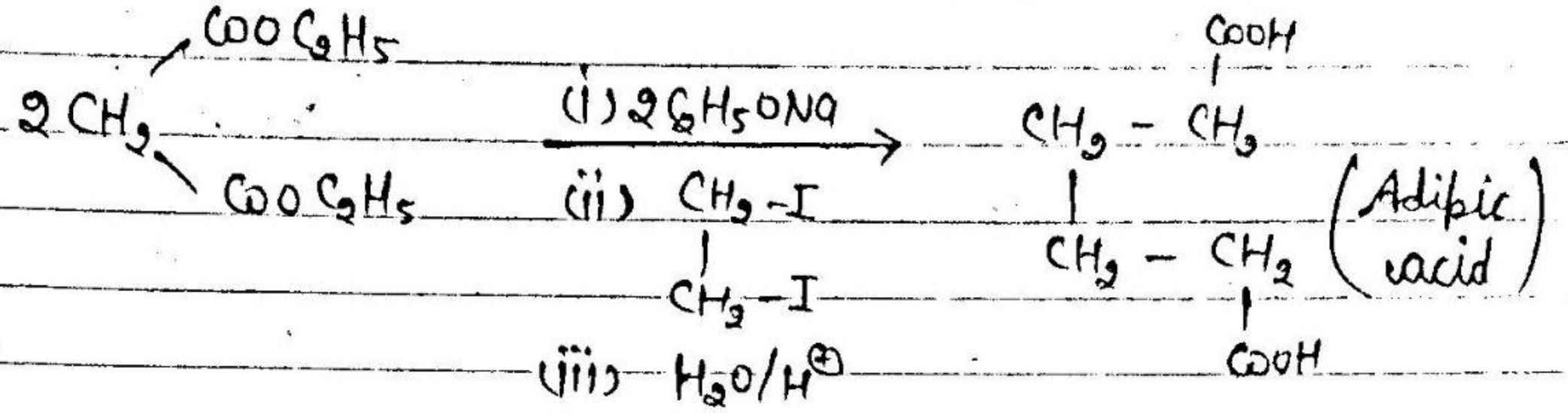
Trick :-

OH	my	Such	Good
↓	↓	↓	↓
oxalic	malonic	Succinic	Glutaric
C → (0)	(1)	(2)	(3)

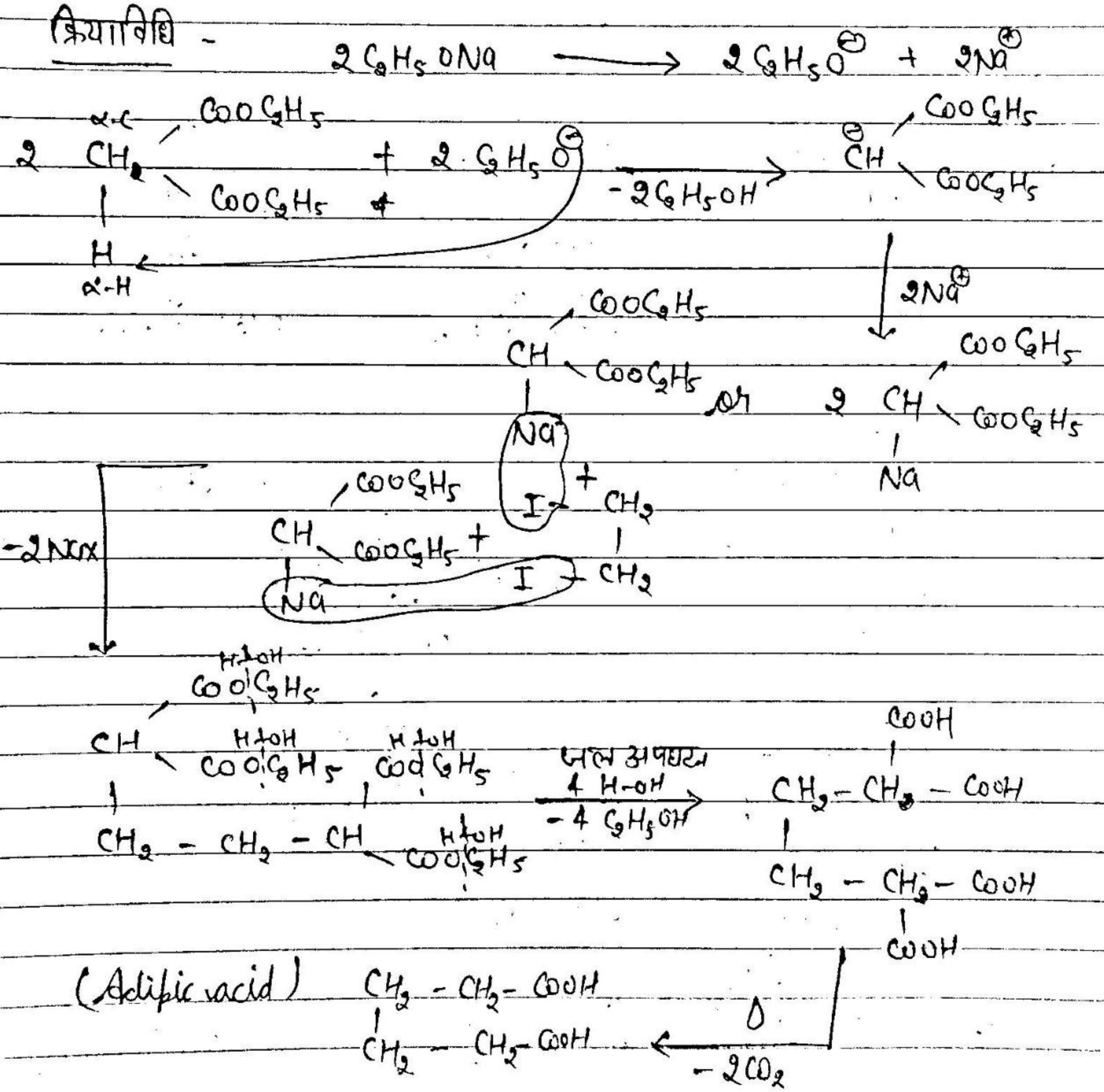
Apple	PAPA
↓	↓
Adipic	palmetic
C → (4)	(5)

Imp Que (4) मैलोनिक एस्टर से ऐडिपिक ऐसिड का निर्माण कैसे करोगे ?

Ans-



क्रियाविधि -



Que - $CH_2(COOC_2H_5)_2 \longrightarrow CH_3-(CH_2)_4-COOH$ (Valeric acid)

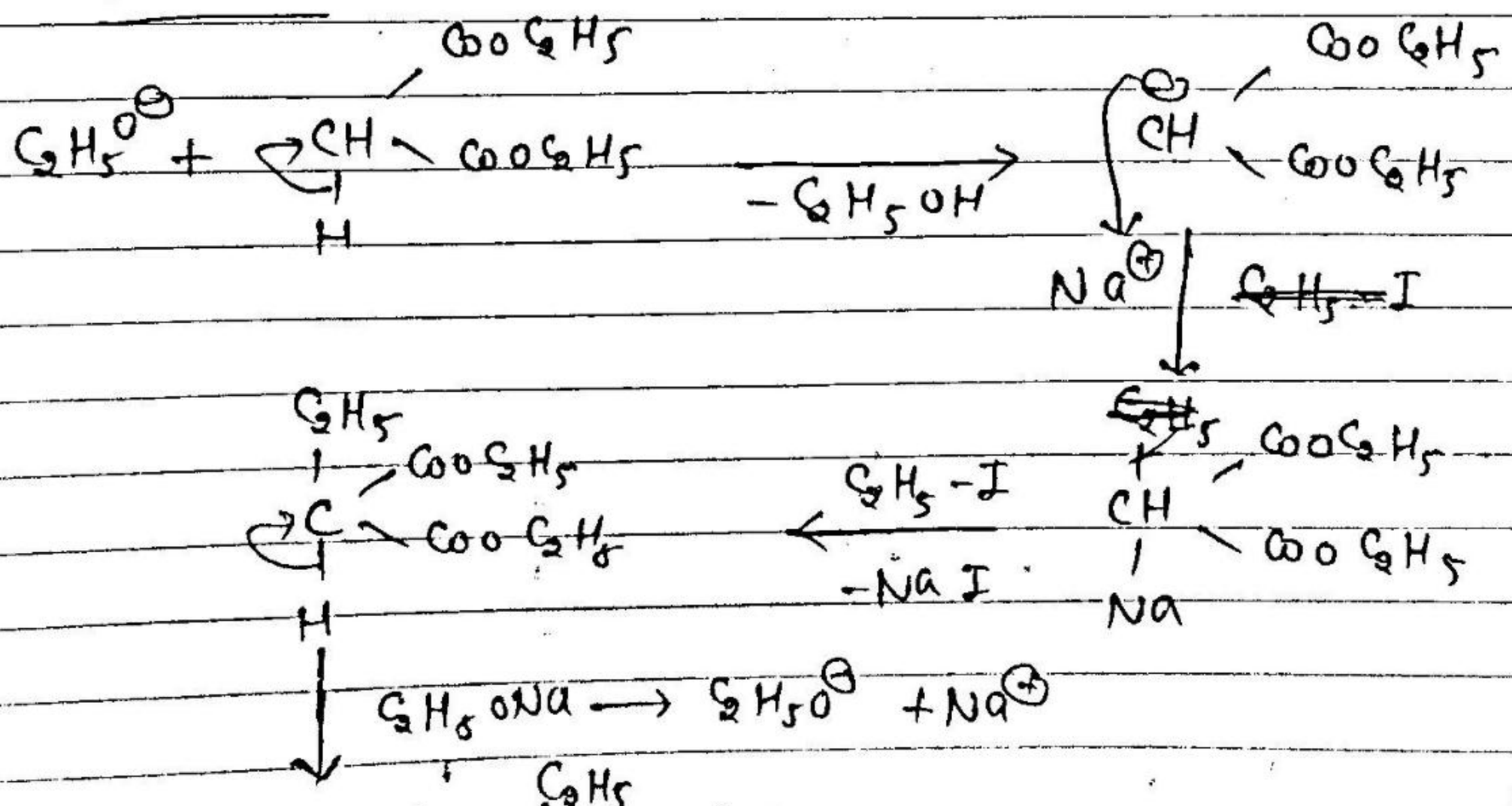
Que - (2) $CH_2(COOC_2H_5)_2 \xrightarrow{?} C_2H_5-CH(CH_3)-COOH$ ~~$CH_3-(CH_2)_3-COOH$~~ (Active valeric acid)

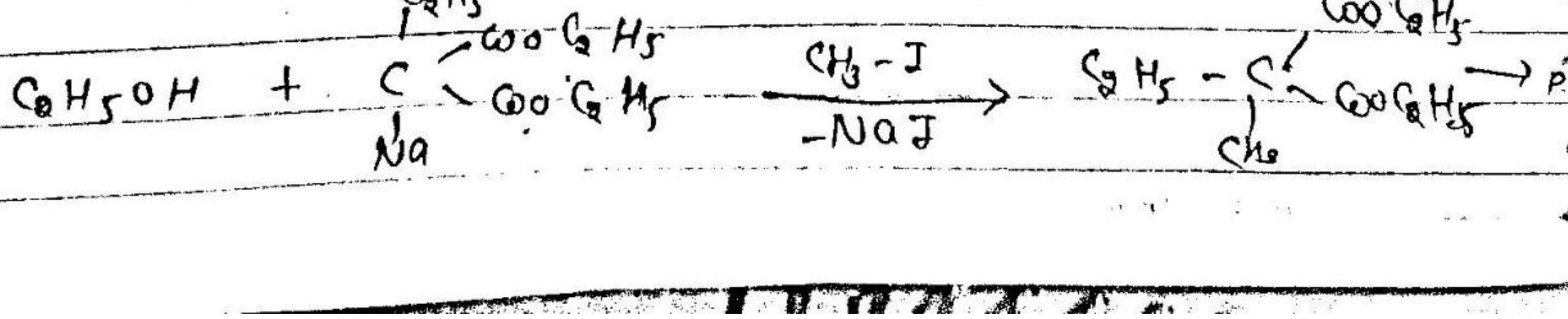
(3) $CH_2(COOC_2H_5)_2 \xrightarrow{?} NH_2-CH_2-COOH$ (ग्लाइसीन एमीनो ऐसिड)

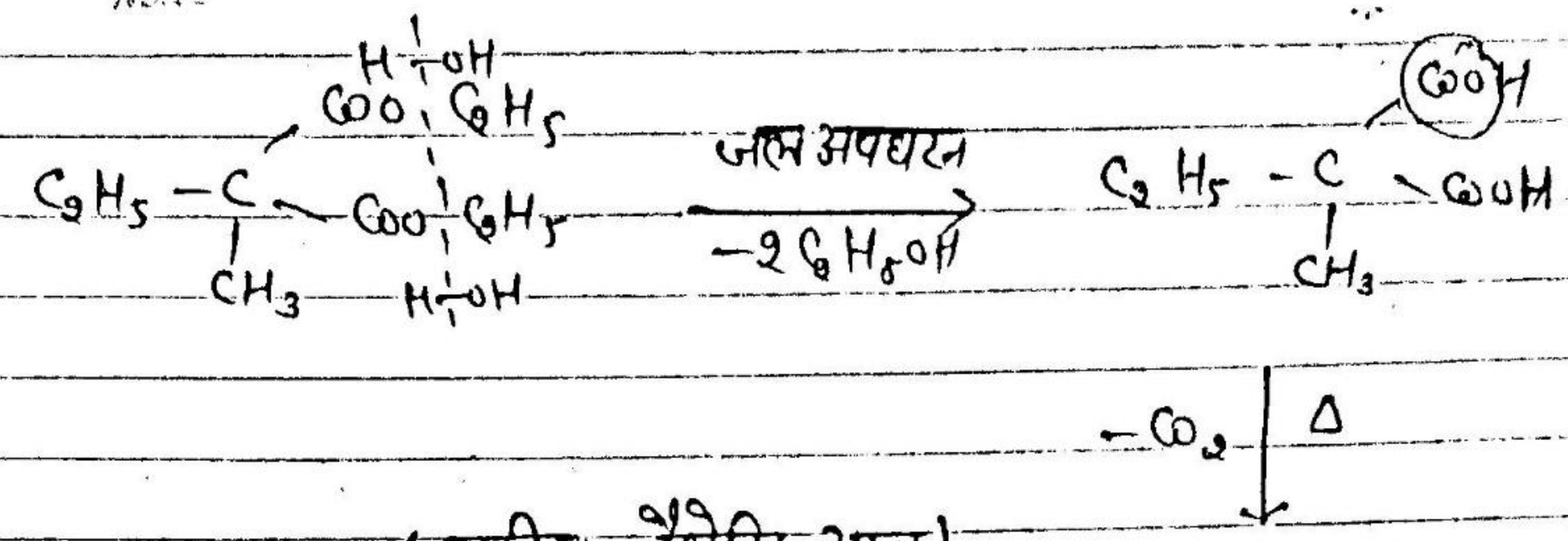
(4) $CH_2(COOC_2H_5)_2 \xrightarrow[\text{जल अपघटन}]{2C_2H_5ONa,\ (CH_2)_3-I_2,\ \Delta}$ (palmetic acid)

Ans - (2) $CH_2(COOC_2H_5)_2 \xrightarrow[\text{(iii) } C_2H_5ONa,\ \text{(iv) } CH_3I,\ \text{(v) जल अपघटन}]{\text{(i) } C_2H_5ONa,\ \text{(ii) } C_2H_5I} C_2H_5-CH(CH_3)-COOH$ (सक्रिय वैलेरिक अम्ल)

क्रियाविधि -

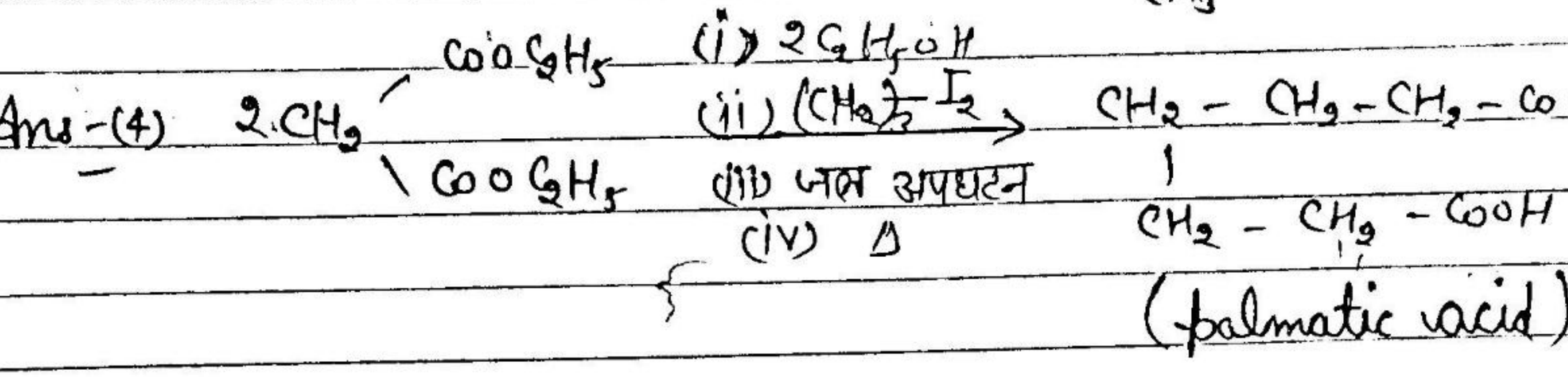






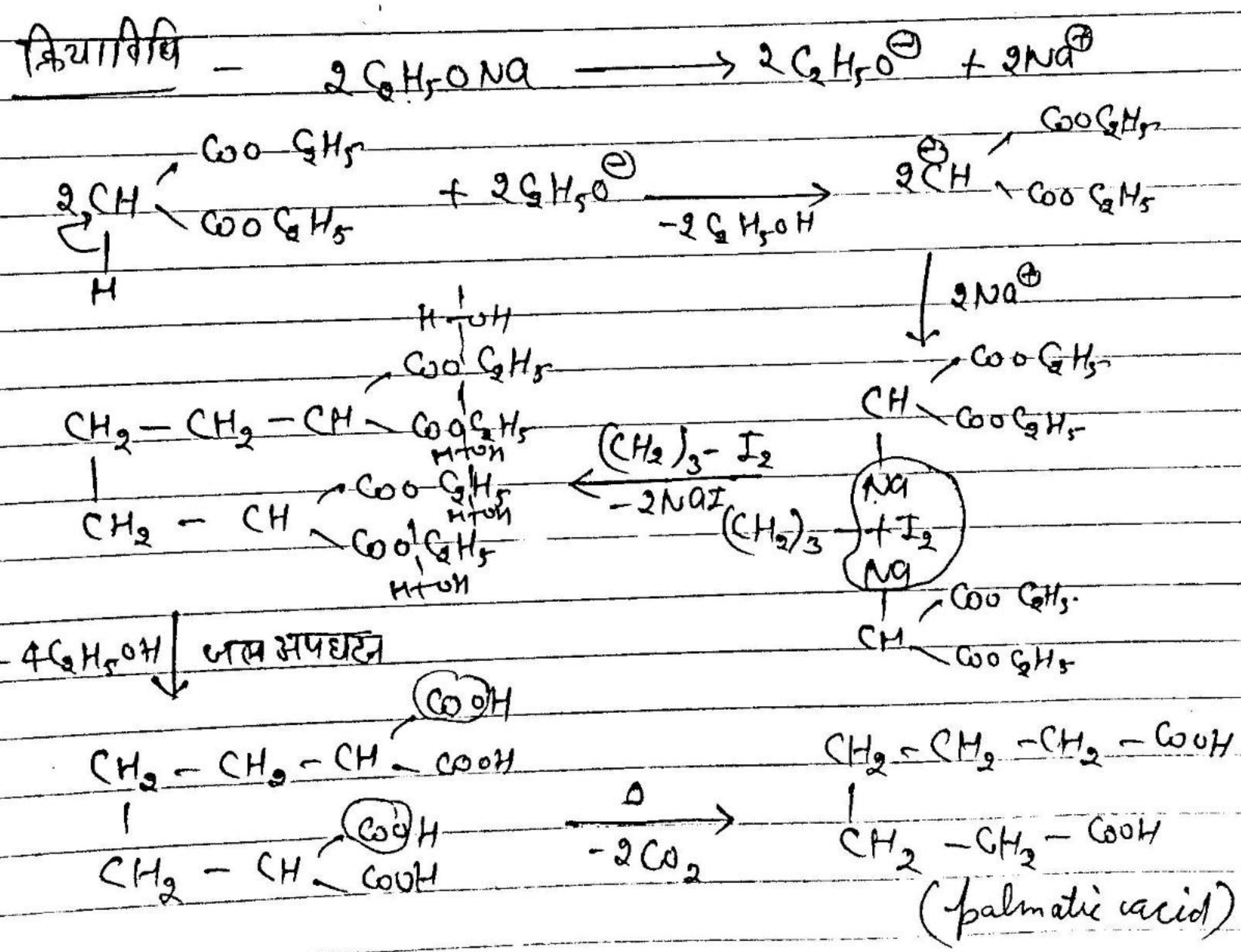
(सक्रिय वैसेरिक अम्ल)

Ans-(4)



(palmatic acid)

क्रियाविधि –



(palmatic acid)

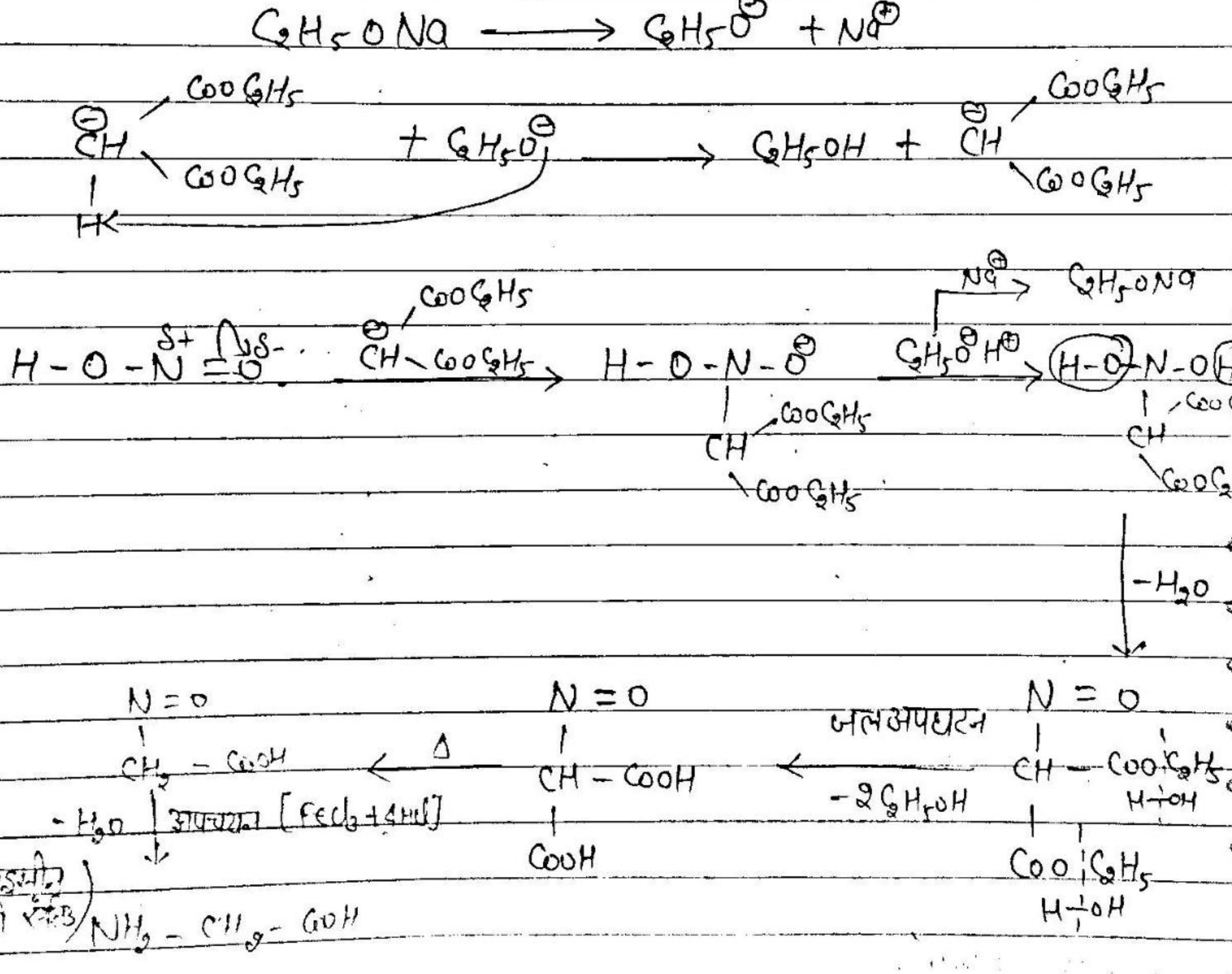
Ans-(3) मैलोनिक एस्टर से ग्लाइसीन एमीनो ऐसिड का निर्माण :-

→ नाइट्रोजन व नाइट्रोजन से बने हुए यौगिको का अपचयन $FeCl_3 + HCl$ की उपस्थिति में करवाया जाता है।

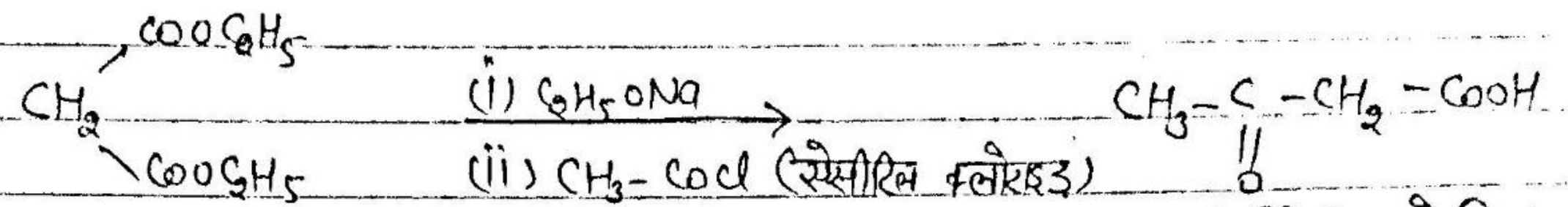
→ नाइट्रस ऐसिड में द्विबंध की उपस्थिति के कारण नाइट्रोजन घनावेश का निर्माण करता है। इसलिए इसका व्यवहार इलै० स्नेही होता है।

$CH_2(COOC_2H_5)_2$ (मैलोनिक एस्टर) $\xrightarrow{\text{(i) } C_2H_5ONa,\ \text{(ii) नाइट्रस ऐसिड } (HNO_2),\ \text{(iii) } H_2O/H^+ + \Delta,\ \text{(iv) अपचयन } (FeCl_3 + HCl)}$ $NH_2 - CH_2 - COOH$ (ग्लाइसीन एमीनो ऐसिड)

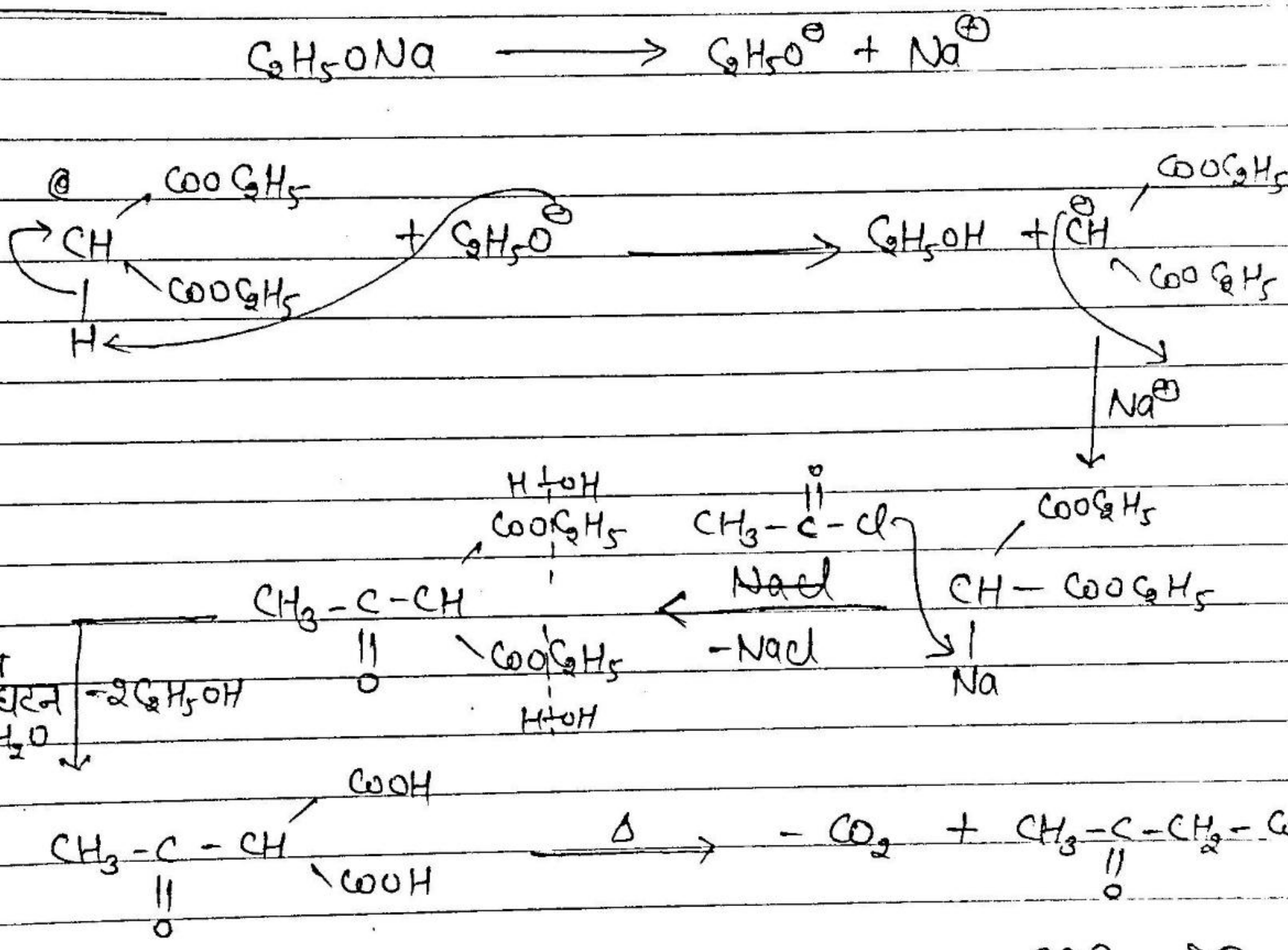
क्रियाविधि :-



मैलोनिक एस्टर से कीटोनिक ऐसिड का निर्माण :→



क्रियाविधि -



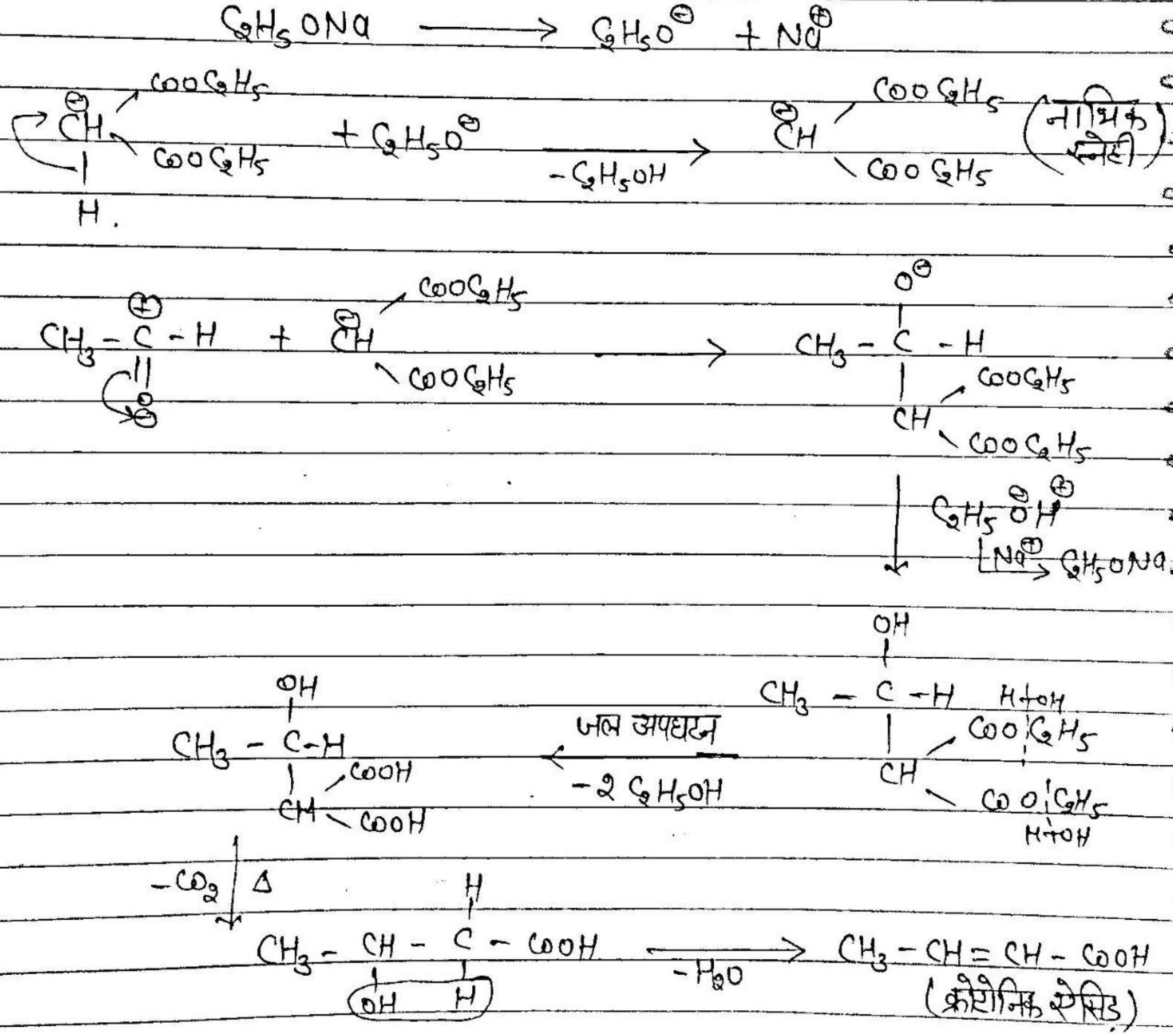
Que - $CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-H + CH_2(COOC_2H_5)_2 \xrightarrow[\text{(ii) } H_2O/H^{\oplus} + \Delta]{\text{(i) } C_2H_5ONa}$ क्रोटोनिक ऐसिड

Ans- → यह अभिक्रिया नोवेनजेल अभिक्रिया कहलाती है।
→ अभिक्रिया दो पद में उपस्थित होती है।

अभिक्रिया के पहले पद में नाभिक स्नेही का निर्माण होता है। अभिक्रिया के दूसरे पद में एल्डिहाइड पर नाभिक स्नेही योगात्मक अभिक्रिया होती है।

→ अंत मे जलीय माध्यम में गर्म करने से क्रोटोनिक एसिड का निर्माण होता है।

क्रियाविधि -



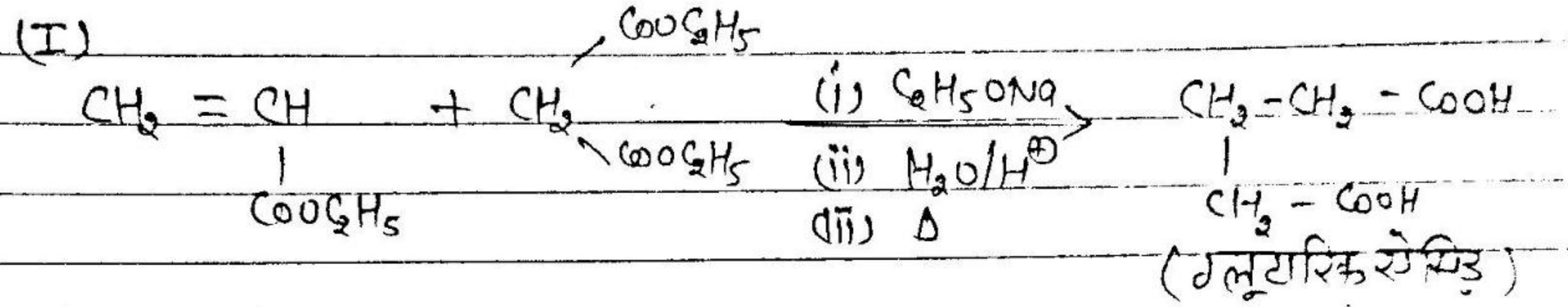
Imp.

माइकेल संघनन :-

→ इस संघनन में मैलोनिक एस्टर से ग्लूटारिक ऐसिड व ग्लूटामिक ऐसिड बनाया जाता है।

→ इस अभिक्रिया में मैलोनिक एस्टर की अभिक्रिया क्षारीय एस्टर से करवायी जाती है।

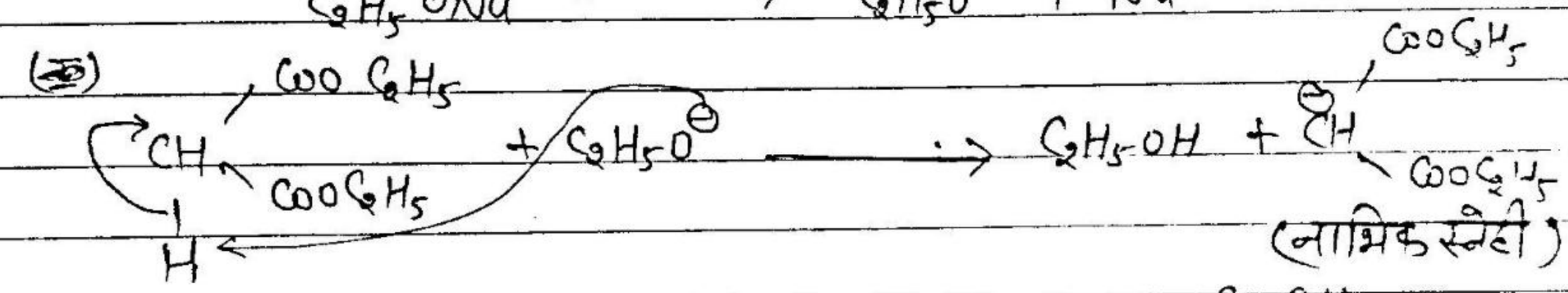
(I)

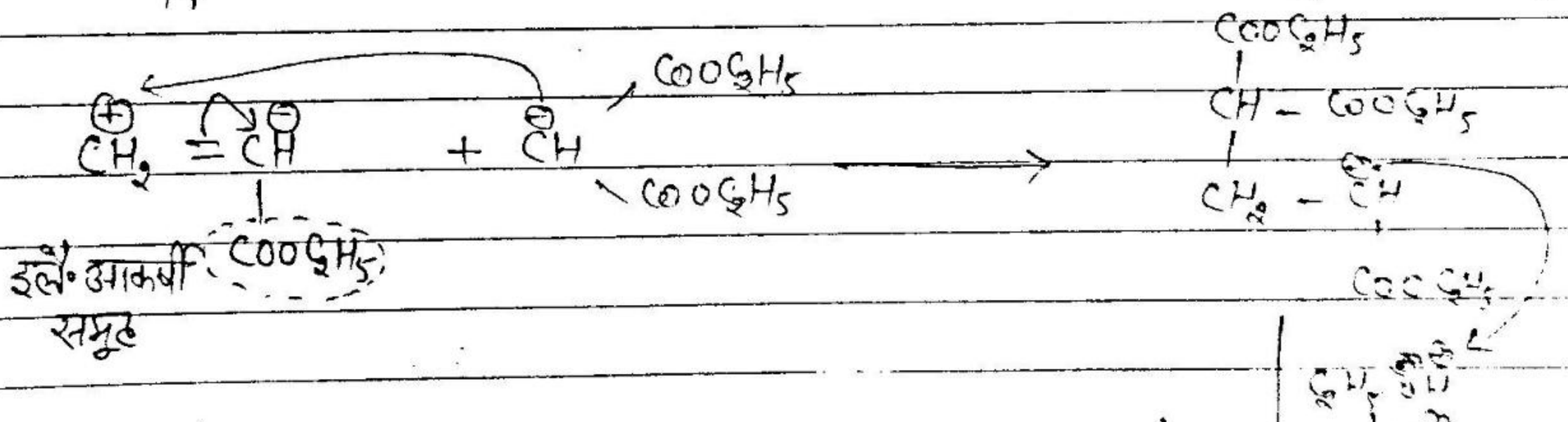


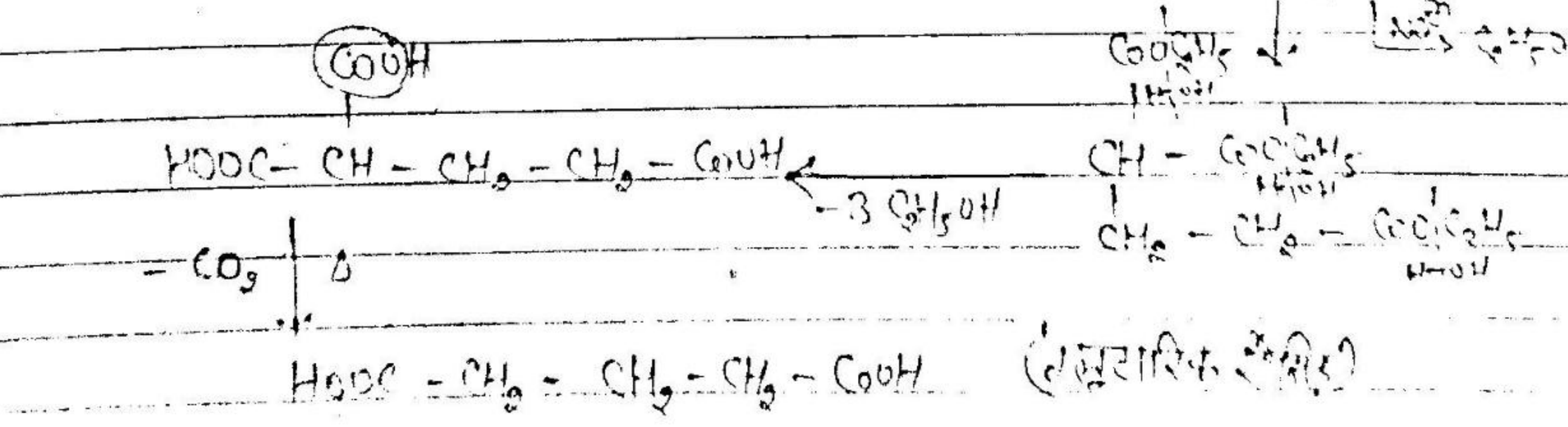
क्रियाविधि -

$$C_2H_5ONa \longrightarrow C_2H_5O^{\ominus} + Na^{\oplus}$$

(II)







:→ Zn + CH_3COOH एक अपचायक है जो कि नाइट्रोजन यौगिकों का अपचयन करते हैं।

→ अभिक्रिया दो पद में उपस्थित होती है।

अभिक्रिया के पहले पद में मैलोनिक एस्टर नाभिक स्नेही का निर्माण करता है। अभिक्रिया के दूसरे पद में संसृप्त एस्टर पर नाभिक स्नेही योगात्मक अभिक्रिया होती है। व जलीय माध्यम में गर्म करने से ग्लूटारिक ऐसिड प्राप्त होता है।

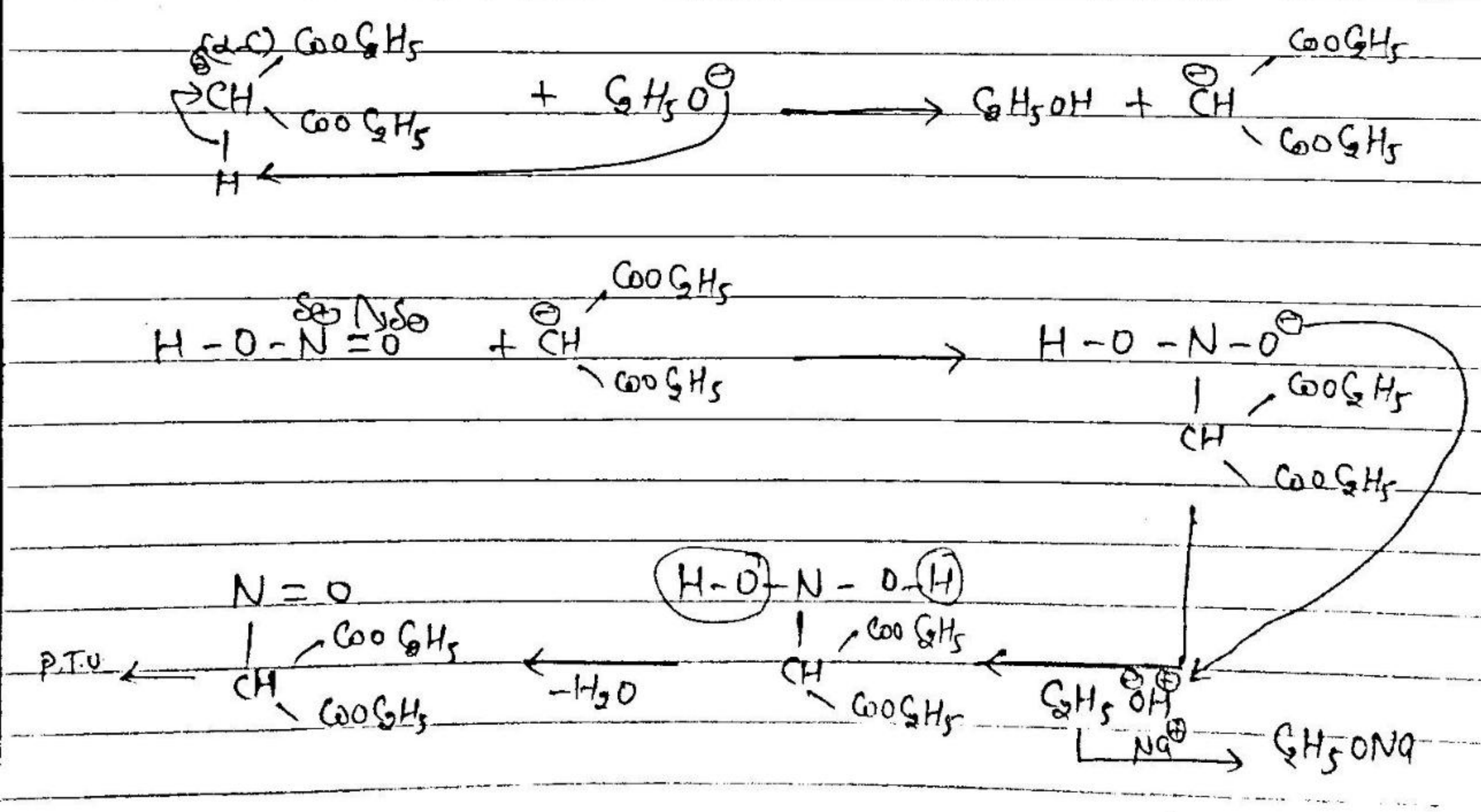
(II) $CH_2(COOC_2H_5)_2$

(i) C_2H_5ONa
(ii) HNO_2 → $NH_2-CH(CH_2-CH_2-COOH)-COOH$
(iii) $Zn + CH_3COOH$
(iv) CH_3-COCl
(v) $CH_2=CH-COOC_2H_5$
(vi) $H_2O/H^+ + \Delta$

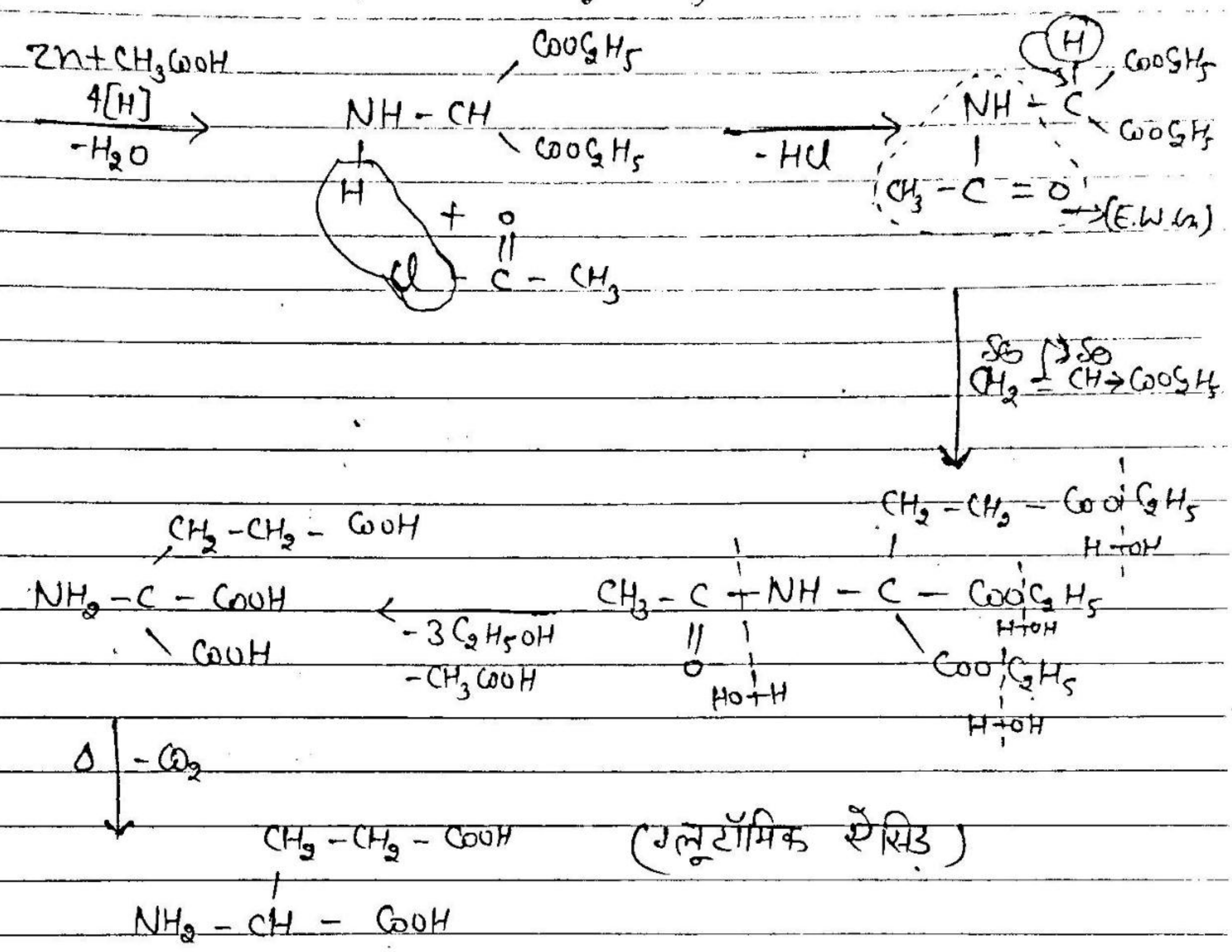
(2-ऐमीनो-1,5-पैन्टेनॉइक ऐसिड) or (ग्लूटॉमिक ऐसिड)

क्रियाविधि -

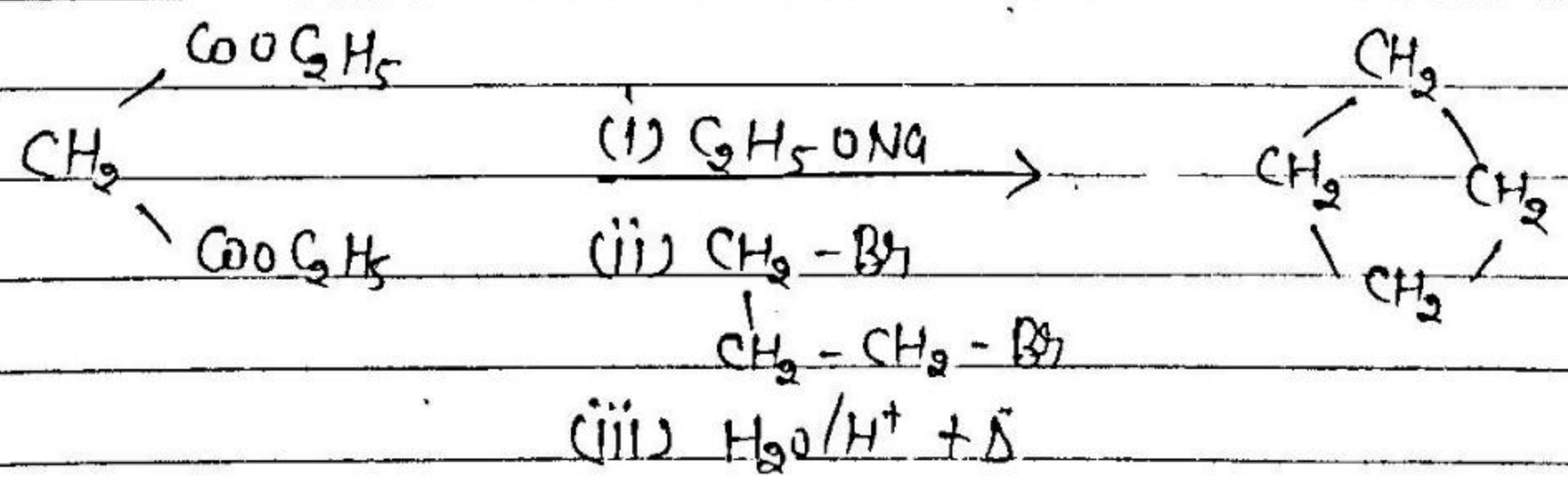
$$C_2H_5ONa \longrightarrow C_2H_5O^{\ominus} + Na^{\oplus}$$



→ एक कार्बन पर दो –OH समूह अस्थायी होते हैं।
→ एस्टर का जल अपघटन करने पर कार्बोक्सिलिक ऐसिड प्राप्त होता है।
→ एक कार्बन पर दो –COOH समूह अस्थायी होते हैं अतः इसे ऊँचे तापमान पर गर्म करने पर एक –COOH समूह CO_2 में परिवर्तित हो जाता है।



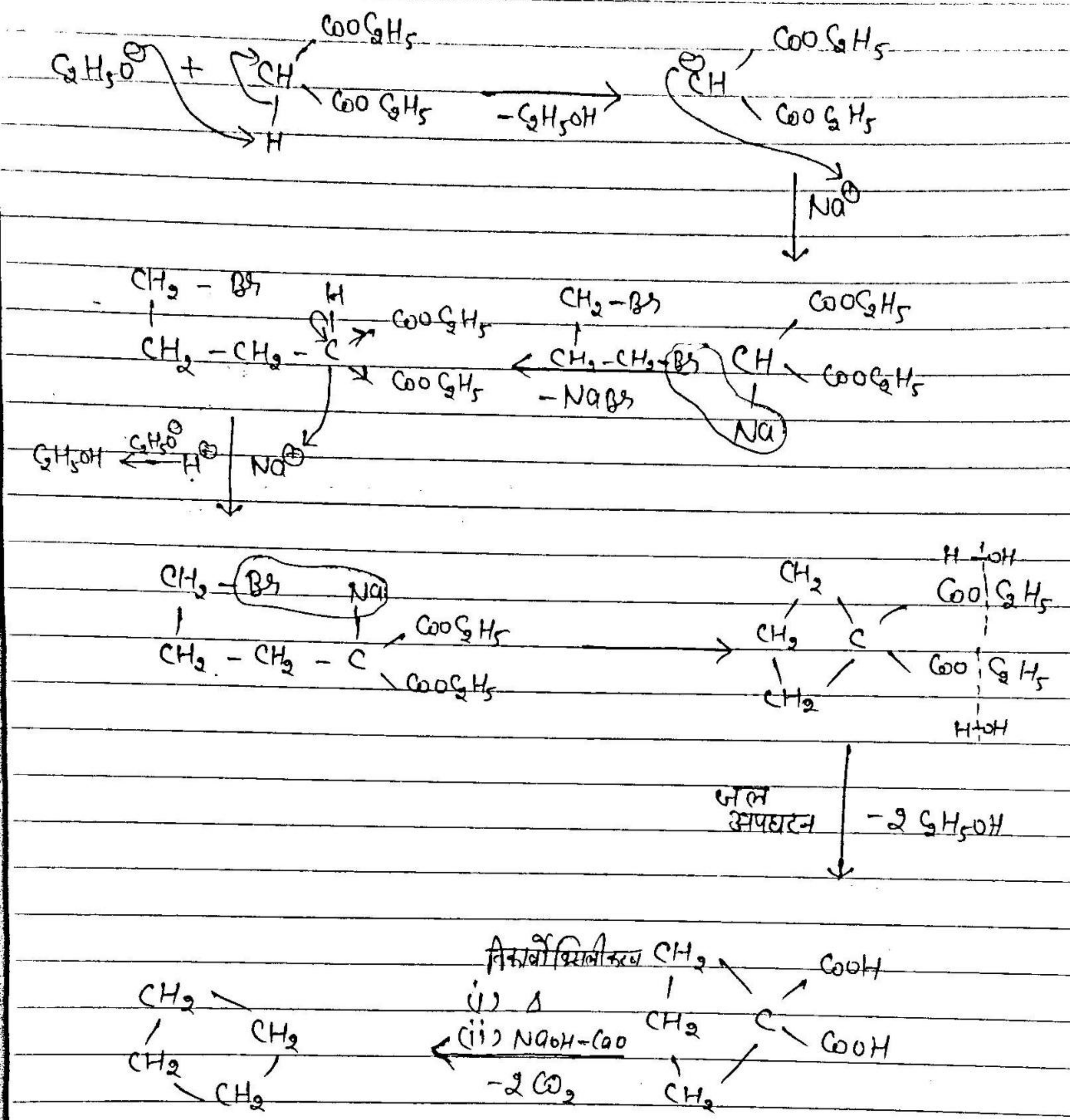
मैलोनिक एस्टर से साइक्लो यौगिकों का निर्माण :-



क्रियाविधि –

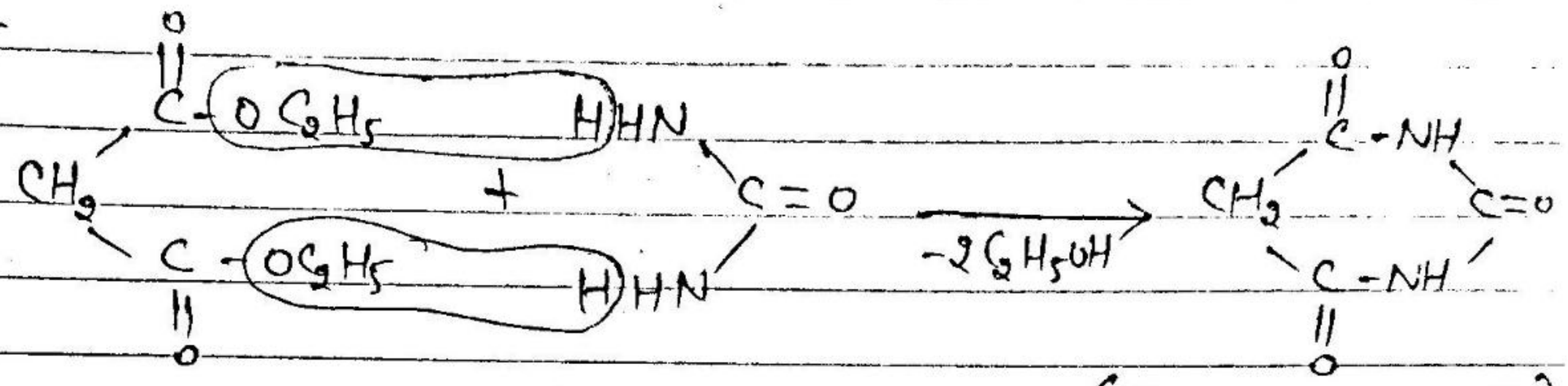
$$2C_2H_5ONa \longrightarrow 2C_2H_5O^{\ominus} + 2Na^{\oplus}$$

Teacher's Signature _____


$C_2H_5O^{\ominus}$
$COOC_2H_5$
$COOC_2H_5$
$-C_2H_5OH$
$Na^{\oplus}$
CH_2-Br
CH_2-CH_2-Br
$-NaBr$
C_2H_5OH
$H^{\oplus}$
$Na^{\oplus}$
CH_2-Br
CH_2-CH_2-C
H-OH
H-OH
जल अपघटन
$-2\,C_2H_5OH$
विकार्बोक्सिलीकरण
(i) Δ
(ii) NaOH-CaO
$-2\,CO_2$
COOH
COOH
(साइक्लो ब्यूटेन)

Que- क्या होता है जब मैलोनिक एस्टर की अभिक्रिया यूरिया से करवायी जाती है ? रासायनिक अभिक्रिया लिखिए।

Ans-



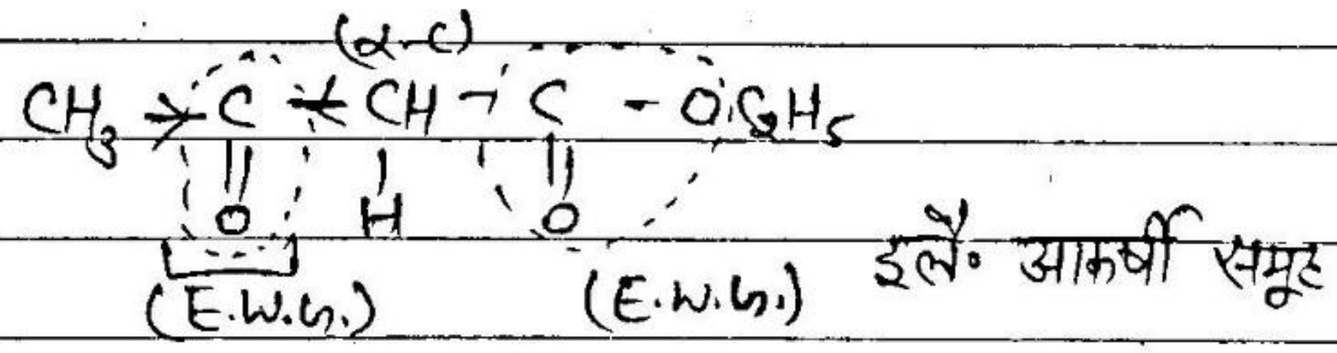
(Barbituric acid)

Imp. एसिटो ऐसीटिक एस्टर :→ [A.A.E.]

$$\left(CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_2-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OC_2H_5\right)$$

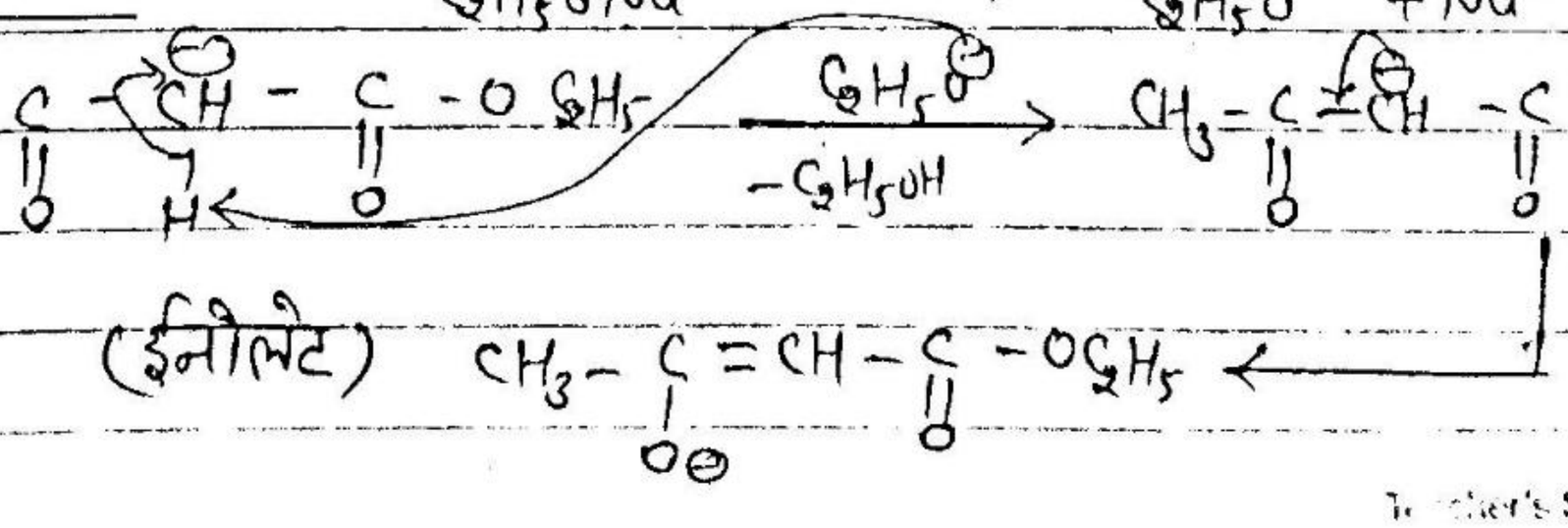
→ A.A.E. में मध्यवर्ती CH_2 परमाणु अधिक अम्लीय प्रकृति दर्शाता है क्योंकि इस पर इलै॰ आकर्षी प्रभाव सर्वाधिक होता है।

→ मध्यवर्ती कार्बन परमाणु α-H ईनोलेट आयन निर्माण में भाग लेता है।



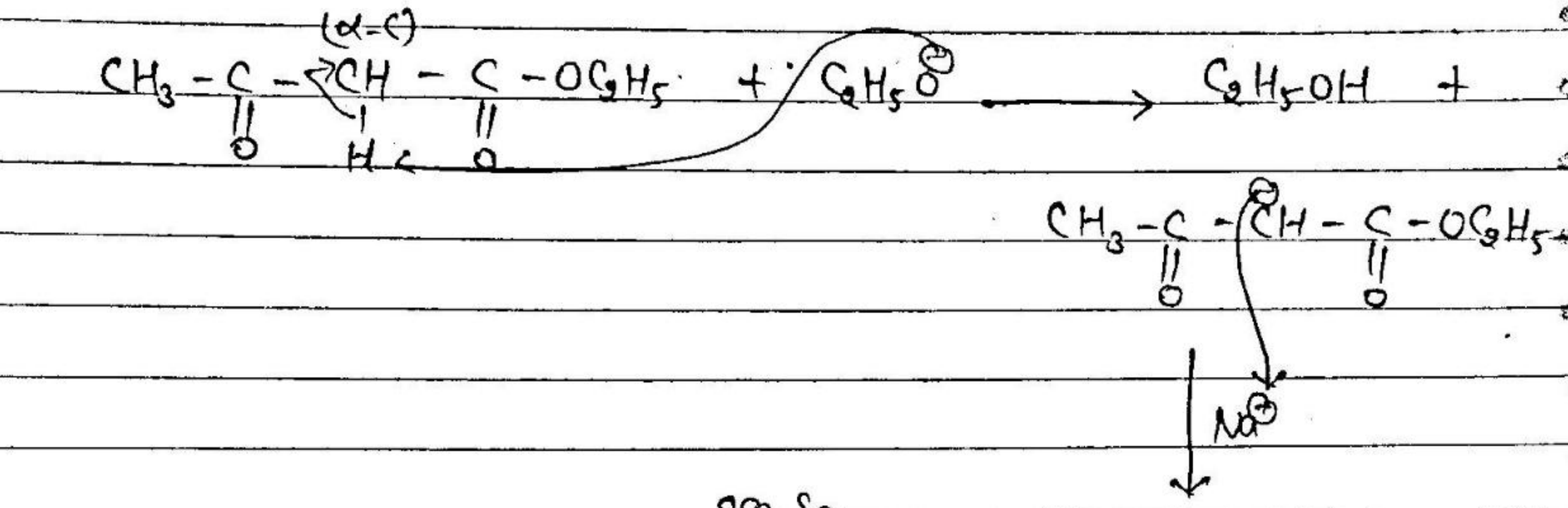
Example :- $CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_2-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OC_2H_5 \xrightarrow{C_2H_5ONa} ?$

क्रियाविधि -



A.A.E. की रासायनिक अभिक्रिया ⇒

(i) A.A.E. का ऐल्किलीकरण :-



क्रियाविधि -

$$C_2H_5ONa \longrightarrow C_2H_5O^{\ominus} + Na^{\oplus}$$

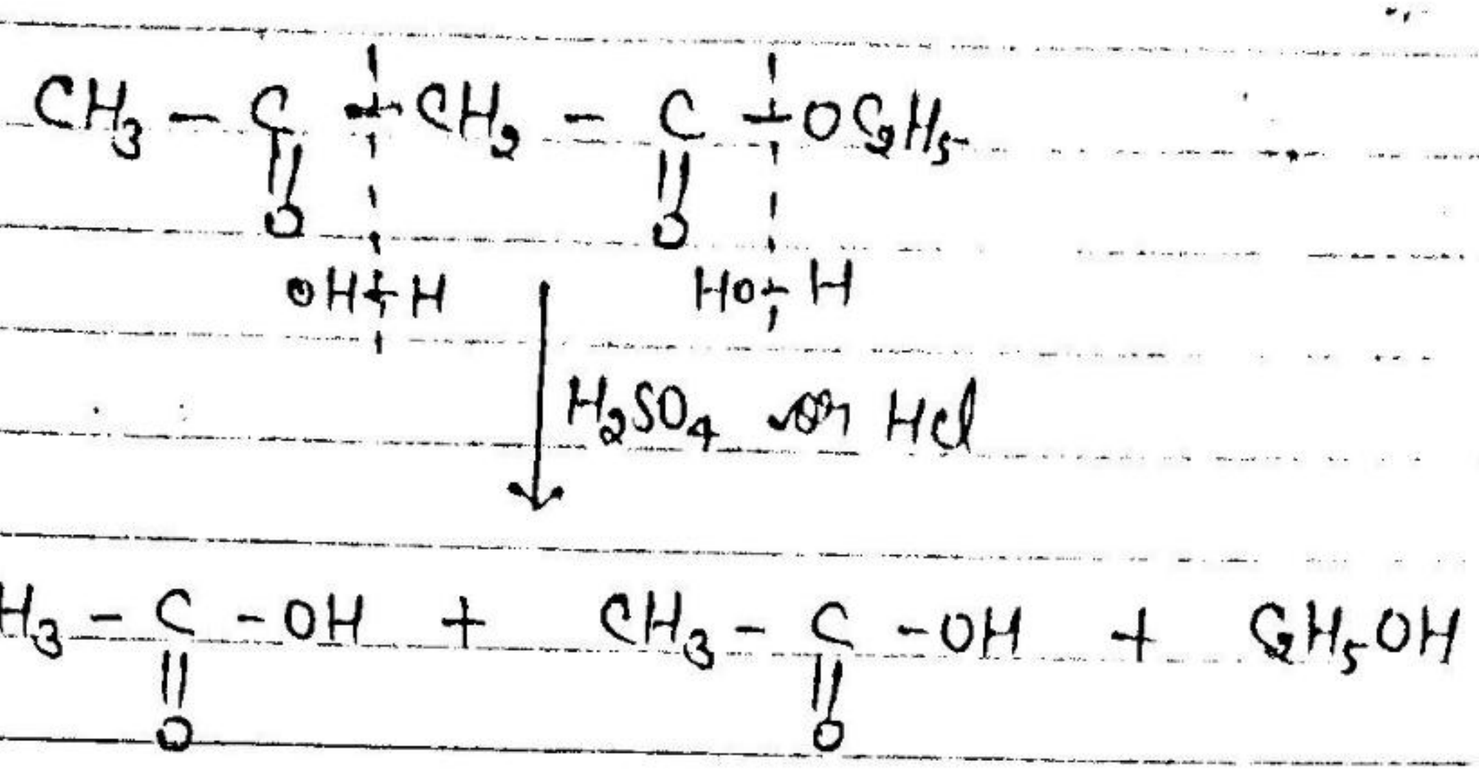
Imp

(ii) A.A.E. का जल अपघटन :-

→ A.A.E. दो प्रकार के जल अपघटन देता है।

(A) अम्लीय जल अपघटन -

→ मुख्य उत्पाद कार्बोक्सिलिक ऐसिड का निर्माण होता है।
→ जलीय माध्यम आधिक्य में होता है।
→ दो प्रकार के बंध विदलन पाए जाते हैं।
(a) C ∮ C बंध विदलन
(b) एस्टर - एस्टर के - C ∮ O का विदलन

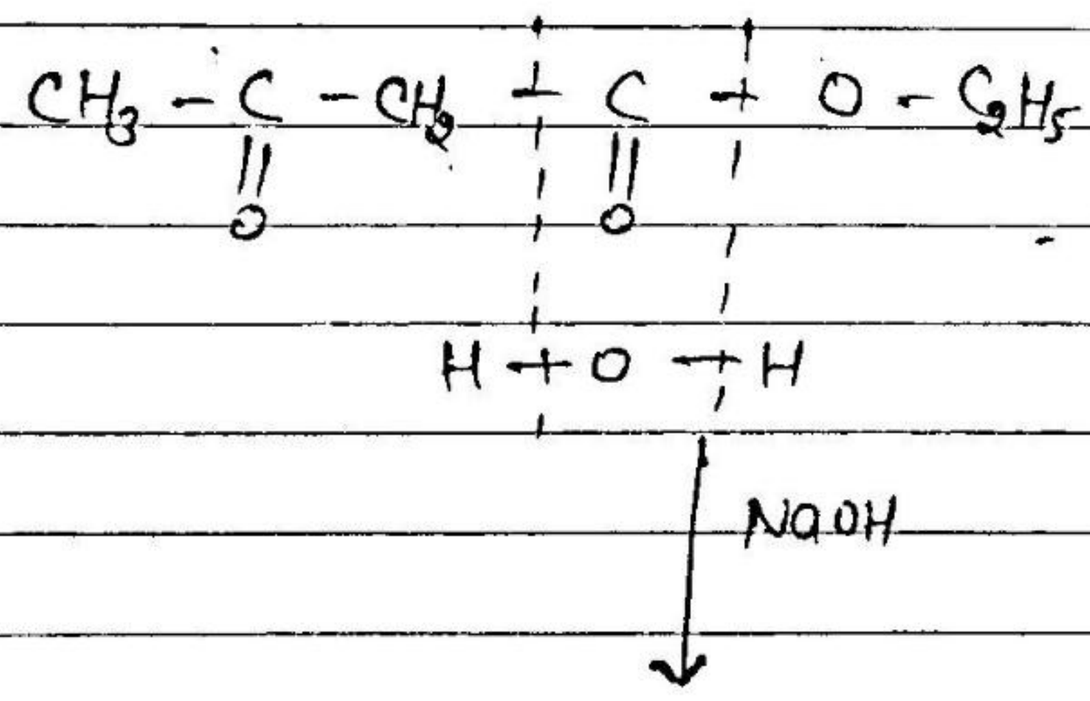


(B) कीटोनिक जल अपघटन -

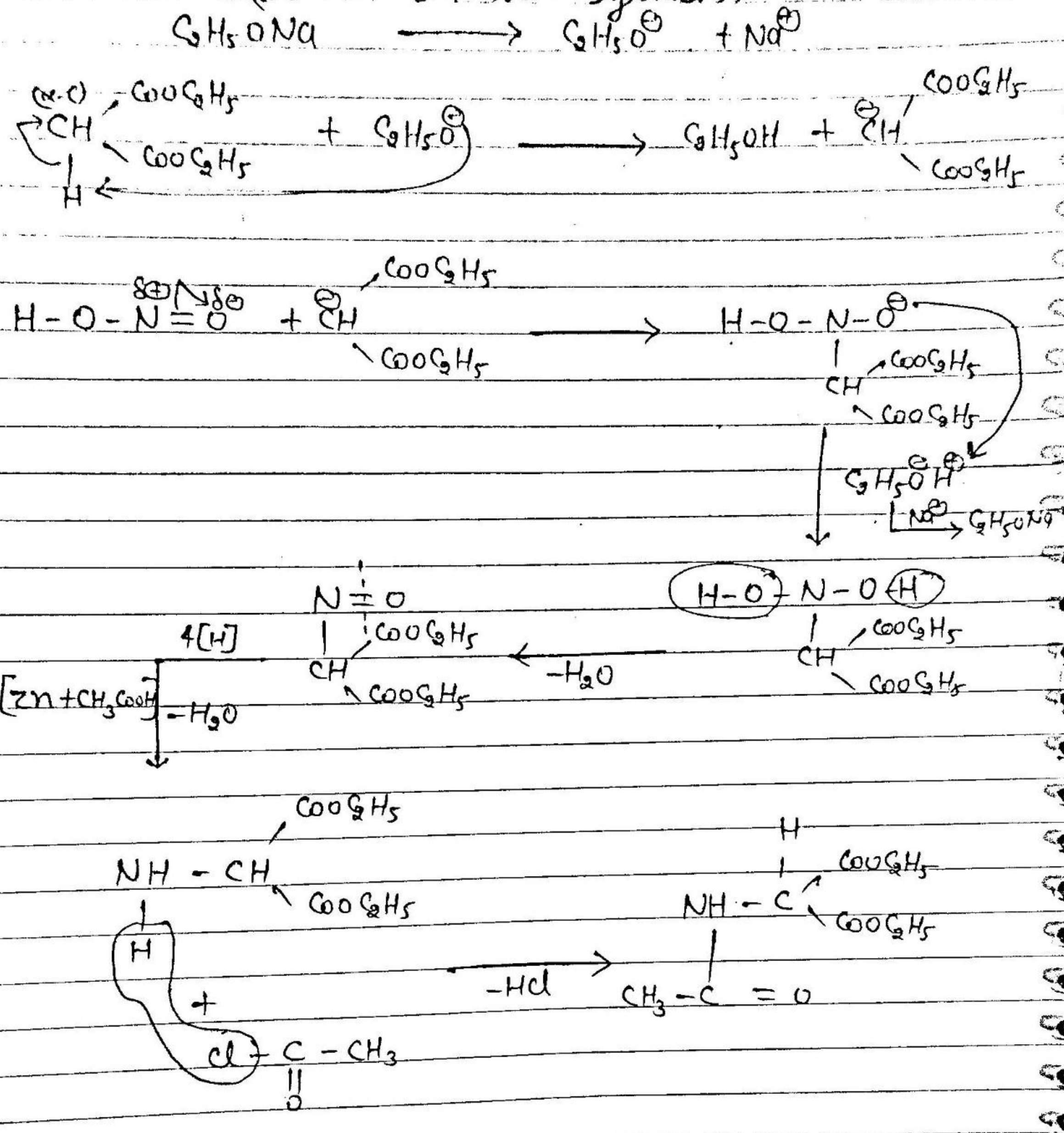
→ CO_2 गैस उत्सर्जित होती हैं।
→ प्रबल क्षार जैसे - KOH, NaOH की उपस्थिति में होती हैं।
→ H_2O कम मात्रा में उपस्थित होता हैं।
→ दो प्रकार के बंध विदलन पाए जाते हैं।

(a) $-CH_2 \nparallel C(=O)$ बंध विदलन

(b) $-C(=O) \nparallel O$ बंध विदलन



क्रियाविधि - (it's not in our syllabus)

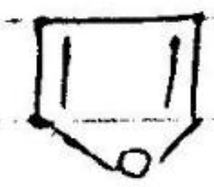


→ यदि वलय में कार्बन के अलावा अन्य परमाणु जुड़े हो, तो ऐसे यौगिक विषम चक्रीय यौगिक कहलाते हैं।

A.A.E. से विषम चक्रीय यौगिकों का निर्माण :-

$$CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_2-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OC_2H_5 \xrightarrow[\text{(ii) } I_2 \text{ (iii) ईनोलीकरण + जल अपघटन}]{\text{(i) } C_2H_5ONa}$$

(i) (पायरोल)

(ii)  (फ्यूरेन)

(iii) (थायफीन)

→ A.A.E. की अभिक्रिया C_2H_5ONa व I_2 से करवाने पर कीटोनिक जल अपघटन के द्वारा diketo यौगिक प्राप्त होता है।

→ diketo यौगिक ईनोलीकरण अभिक्रिया के द्वारा विषम चक्रीय यौगिकों का निर्माण करता है।

क्रियाविधि -

$$2C_2H_5ONa \longrightarrow 2C_2H_5O^{\ominus} + 2Na^{\oplus}$$

$$2\,CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\underset{\underset{H}{|}}{CH}-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OC_2H_5 + 2C_2H_5O^{\ominus} \xrightarrow{-2C_2H_5OH} 2\,CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\overset{\ominus}{C}H-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OC_2H_5$$

$$\downarrow Na^{\oplus}$$

$$2\,CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\underset{\underset{Na}{|}}{CH}-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OC_2H_5$$

$$+$$

$$I-I$$

$$CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\underset{\underset{Na}{|}}{CH}-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OC_2H_5$$

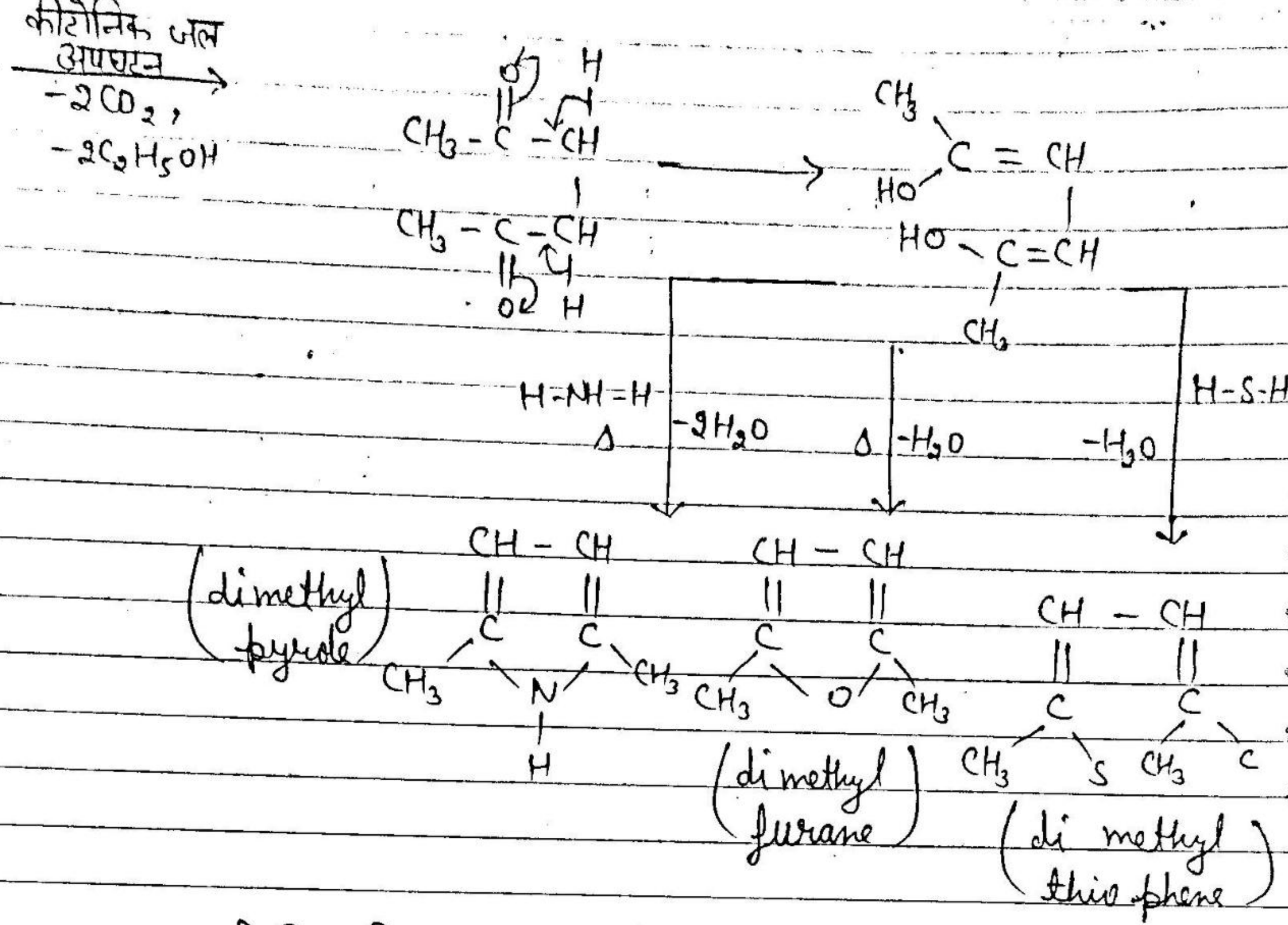
$$\downarrow$$

$$CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH(H)-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OC_2H_5$$

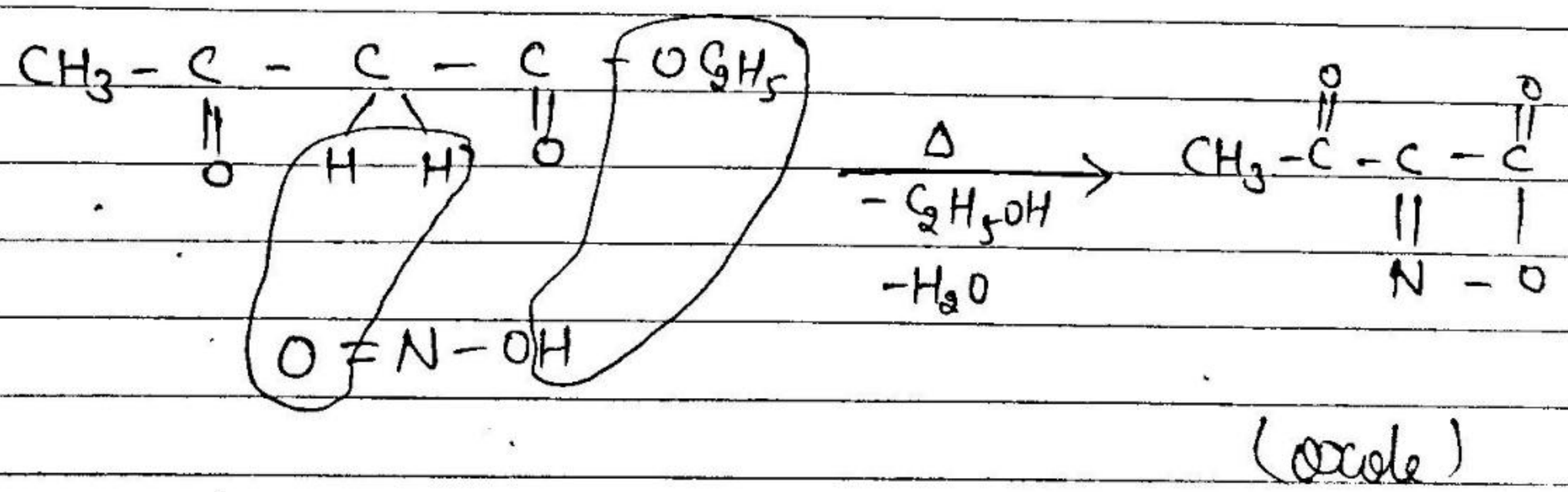
$$\xrightarrow{-2NaI}$$

$$CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH(H)-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OC_2H_5$$

Teacher's Signature _____

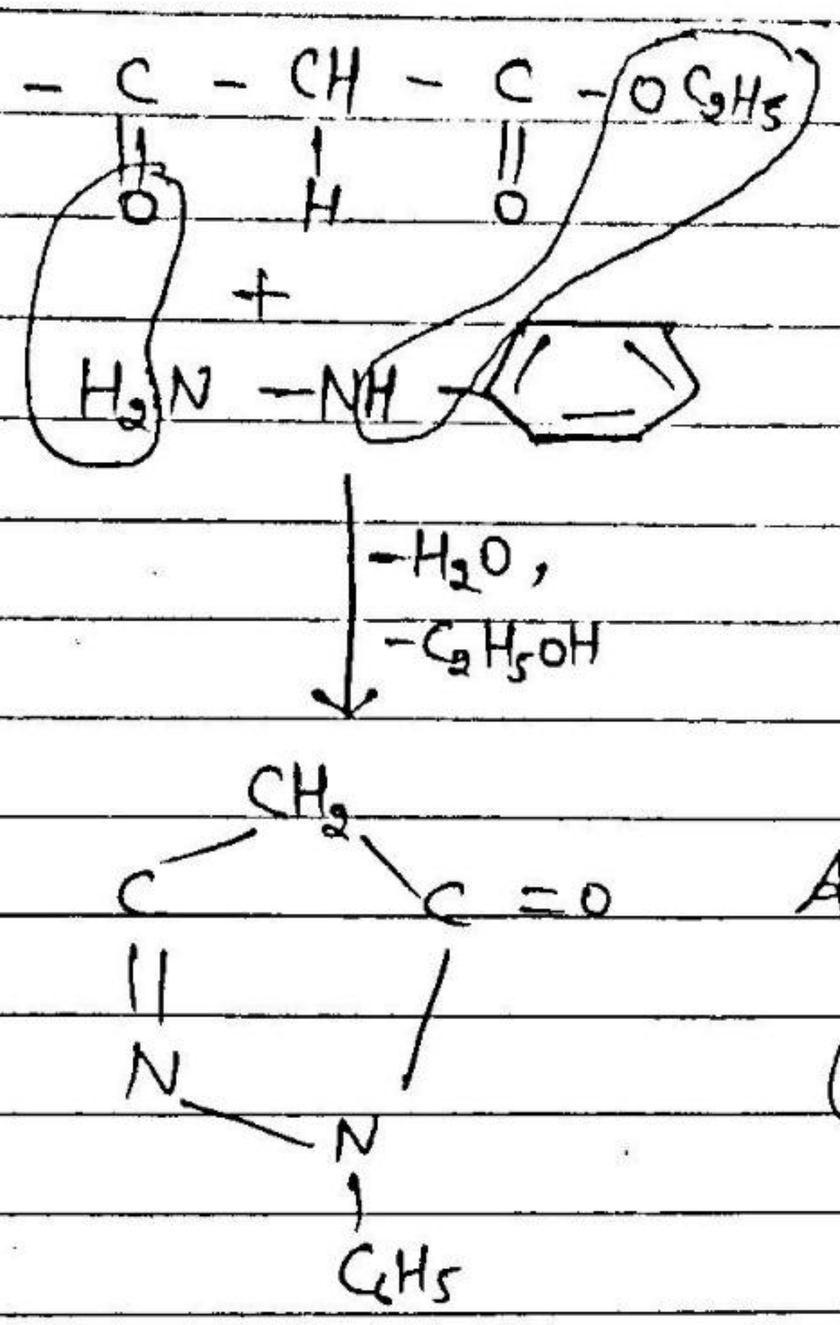


नाइट्रस ऐसिड के साथ अभिक्रिया :-



Notes

फेनिल हाइड्रेजीन के साथ अभिक्रिया :-

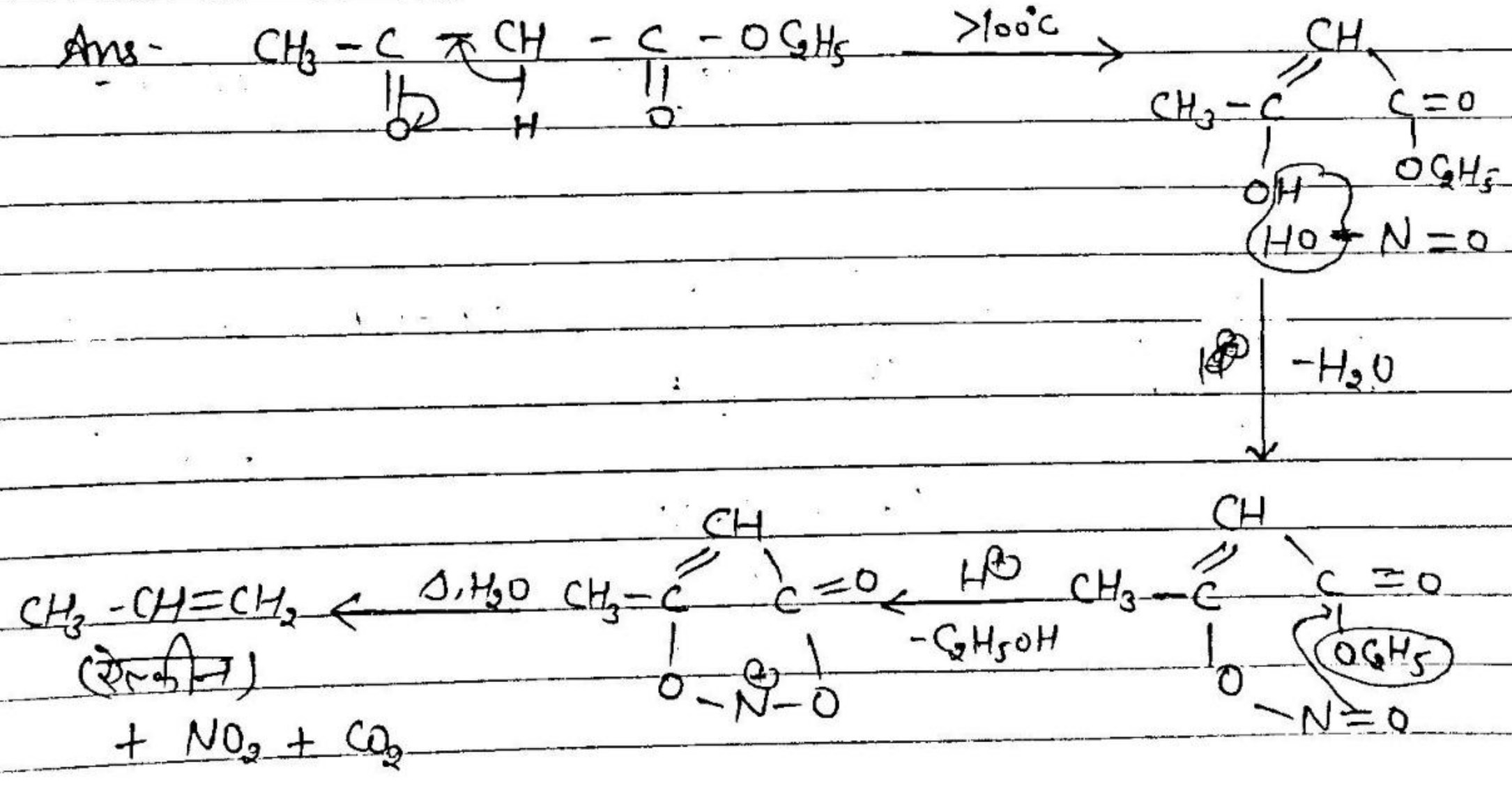


Antipyratic → ज्वरनाशी

(pyrazole)

Que- यदि A.A.E. को 100°C से अधिक तापमान पर HNO_2 के साथ गर्म किया जाता है तो संघनन अभिक्रिया लिखिए।

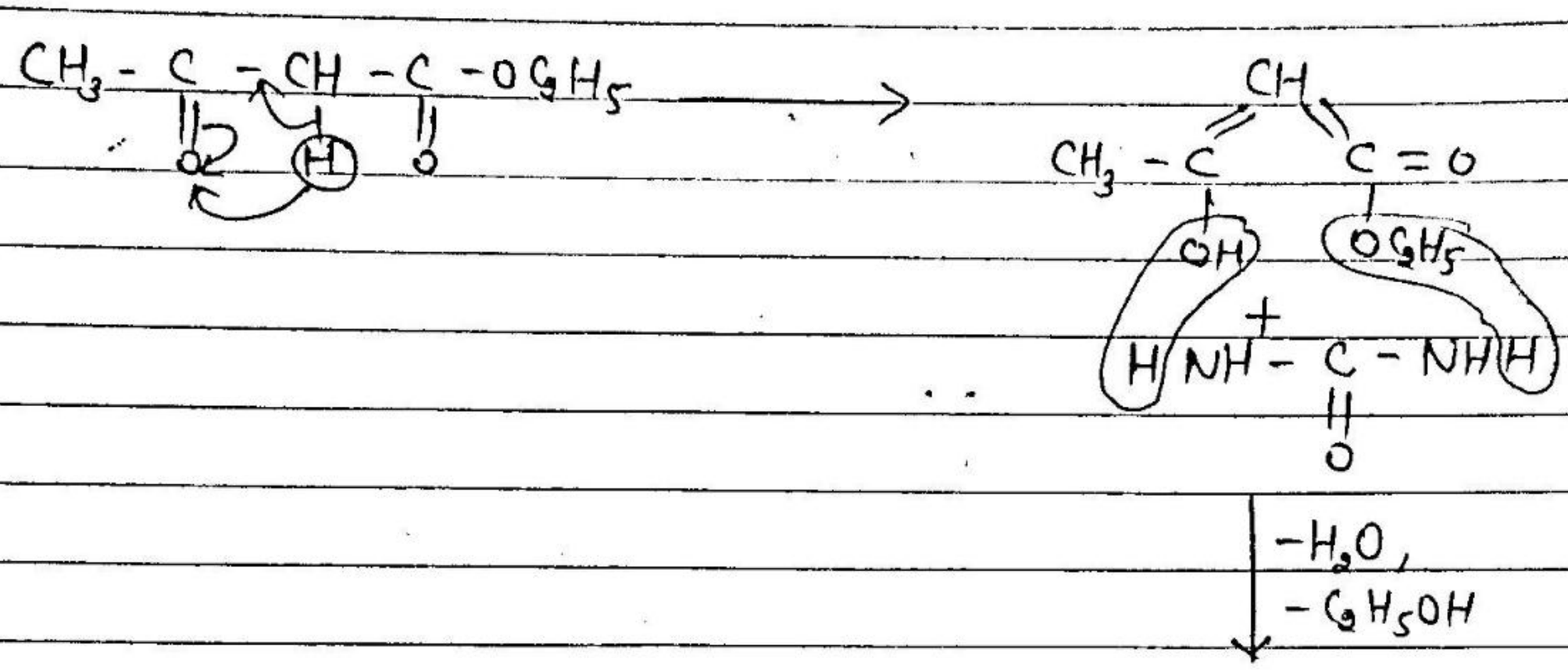
Ans-



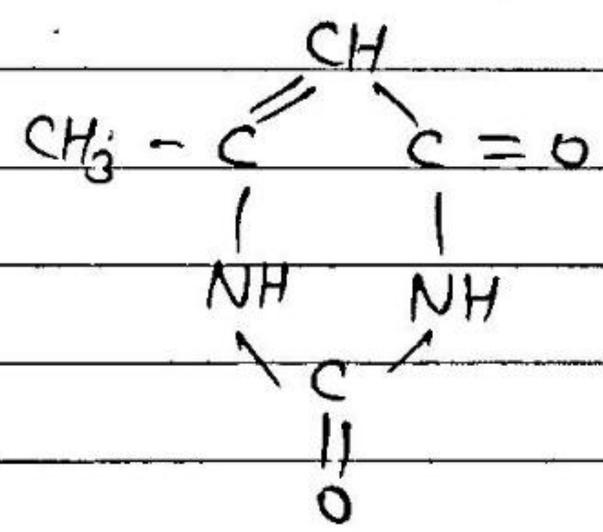
Teacher's Signature _____

Que- A.A.E. से यूरेसिल का निर्माण कैसे करेंगे?

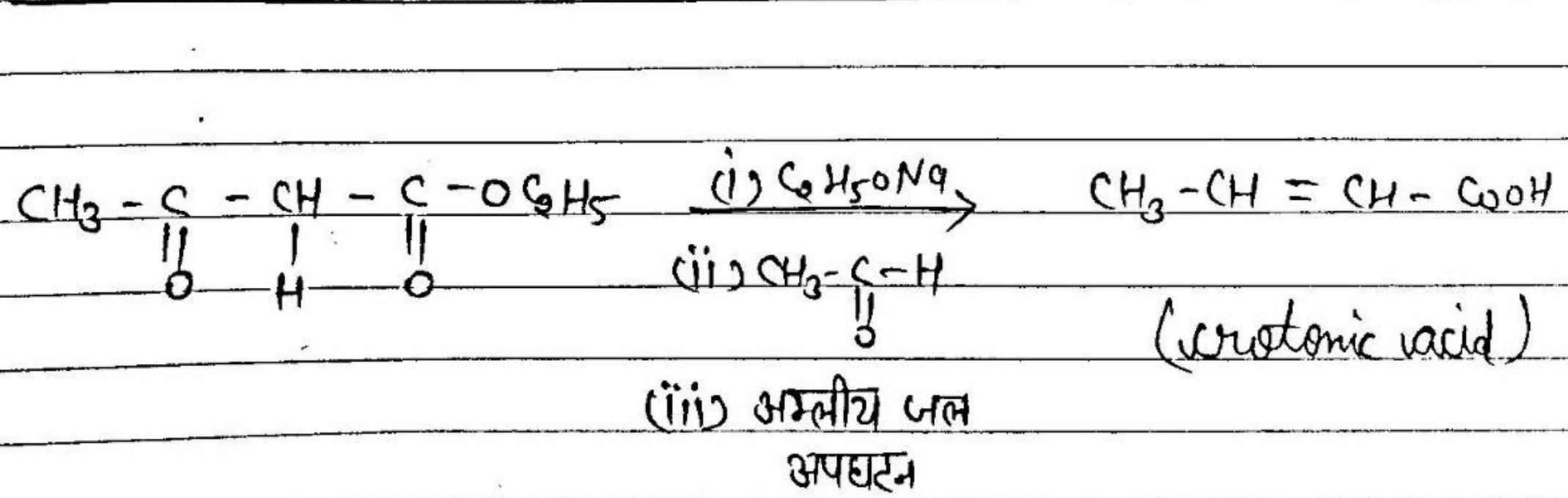
Ans- A.A.E. के ईनॉल रूप की अभिक्रिया यूरिया से करवाने पर यूरेसिल का निर्माण होता है।



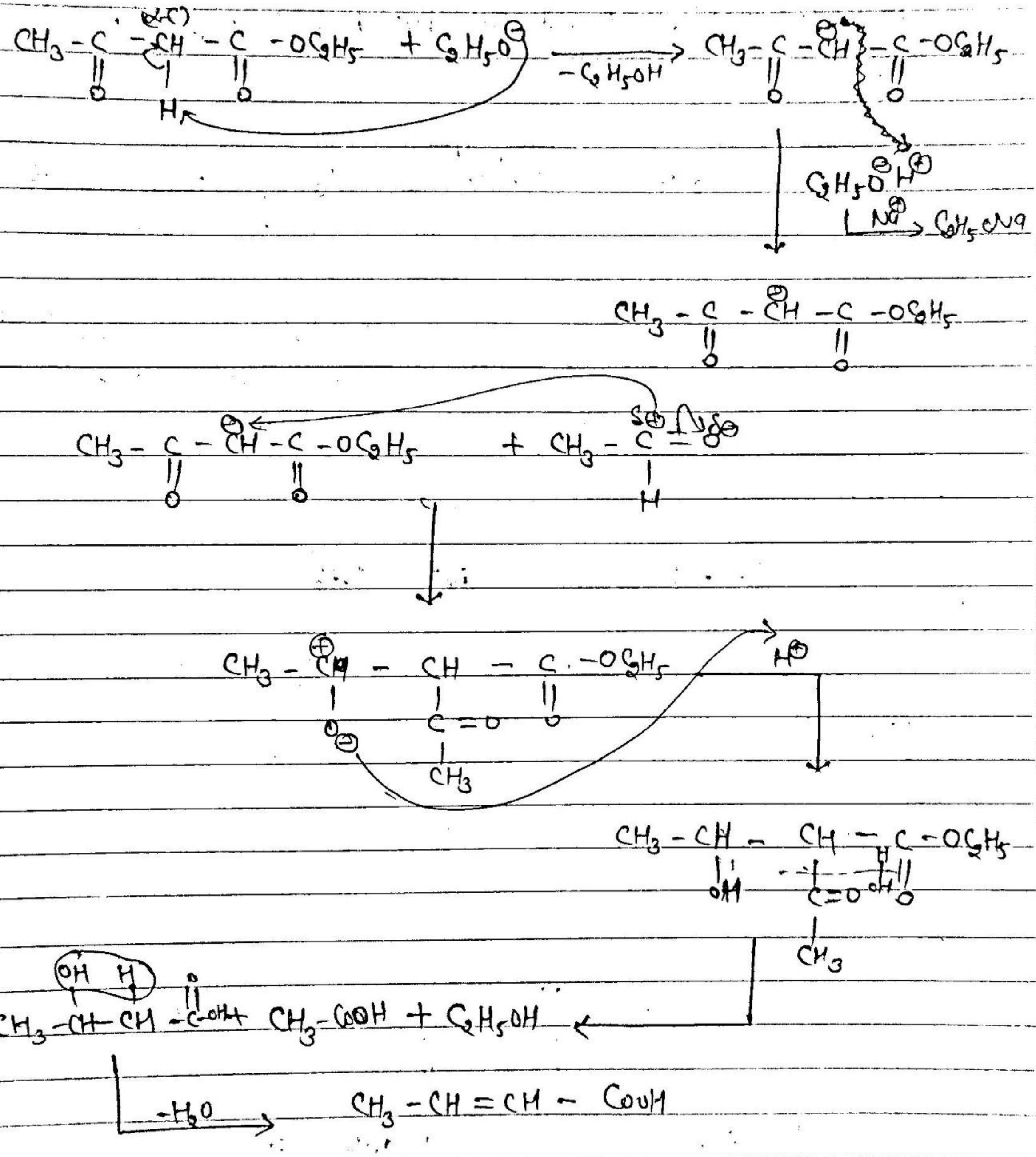
(urecil)



A.A.E. की ऐसिट ऐल्डिहाइड के साथ अभिक्रिया :- [नोवेनजैल अभिक्रिया]



क्रियाविधि –



Teacher's Signature _____

क्लेजन संघनन के द्वारा ऐसीटो ऐसीटिक एस्टर का निर्माण :-

(I) जब दो मोल ऐसीटिक एस्टर की अभिक्रिया प्रबल क्षार की उपस्थिति में करवायी जाती हैं तो संघनन अभिक्रिया के द्वारा A.A.E. का निर्माण होता हैं।

$$2\,CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OC_2H_5 \xrightarrow[NaNH_2]{\text{प्रबल क्षार}} CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_2-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OC_2H_5$$

अभिक्रिया दो पद में उपस्थित होती हैं।

अभिक्रिया के पहले पद में नाभिक स्नेही का निर्माण होता हैं। अभिक्रिया के दूसरे पद में नाभिक स्नेही योगात्मक अभिक्रिया होती हैं। अंत में A.A.E. प्राप्त होता हैं।

क्रियाविधि -

$$NaNH_2 \longrightarrow Na^{\oplus} + NH_2^{\ominus}$$

$$\overset{(\alpha-C)}{CH_2}(H)-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OC_2H_5 + NH_2^{\ominus} \longrightarrow NH_3 + \overset{\ominus}{C}H_2-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OC_2H_5$$

$$CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{\overset{\delta\oplus}{C}}-OC_2H_5 + \overset{\ominus}{C}H_2-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OC_2H_5$$

$$CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_2-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OC_2H_5 \quad (A.A.E)$$

$$Na + NH_3 \longrightarrow NaNH_2 + H^{\oplus}$$

$$C_2H_5O^{\ominus} + H^{\oplus} \longrightarrow C_2H_5OH$$

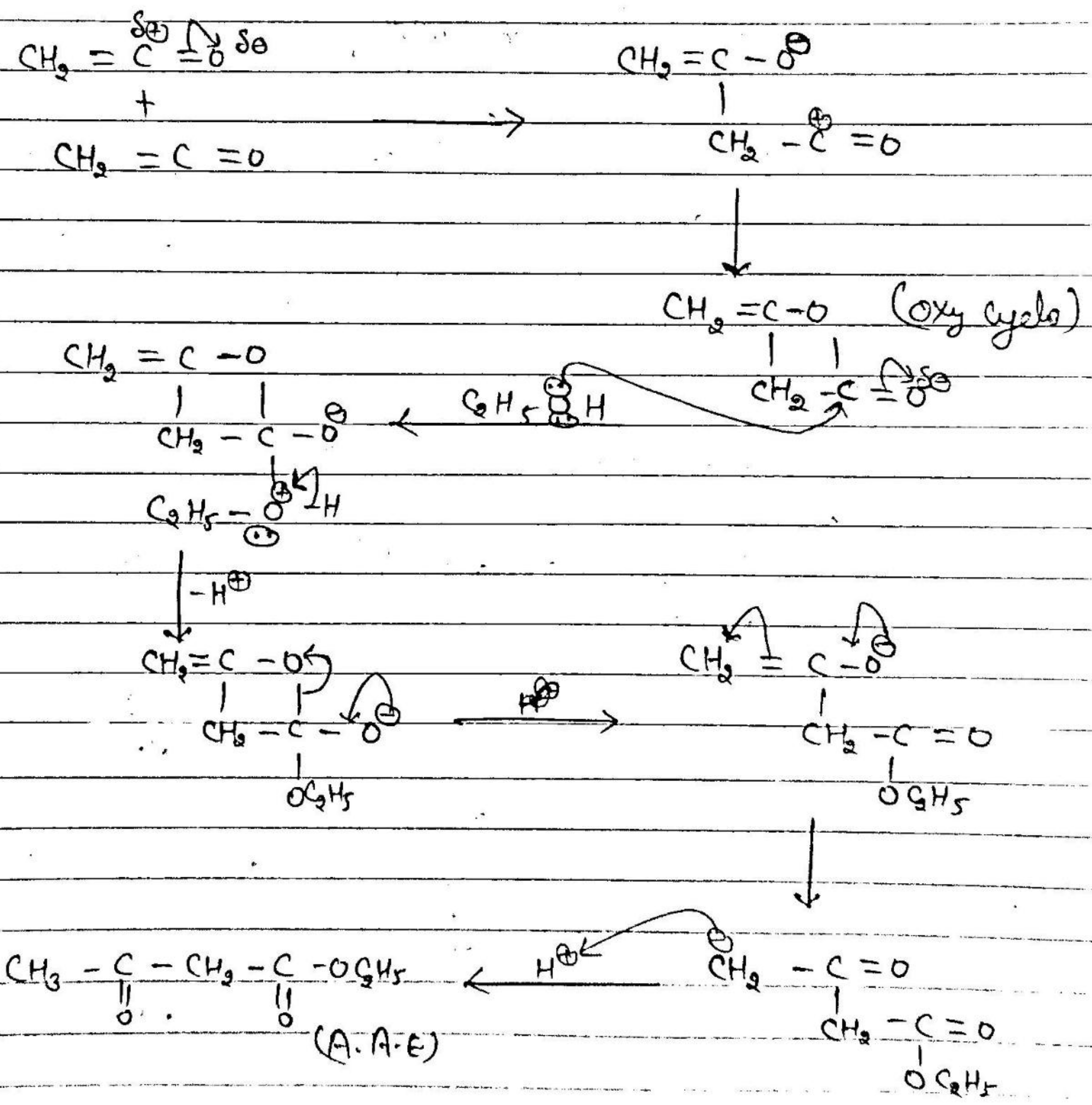
(II) कीटीन से A.A.E. का निर्माण :-

$$2\,CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3 \xrightarrow{Mg} CH_4 + CH_2=C=O$$

(कीटीन)

क्रियाविधि :-

$$2\,CH_2=C=O \xrightarrow{C_2H_5OH} CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_2-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OC_2H_5$$

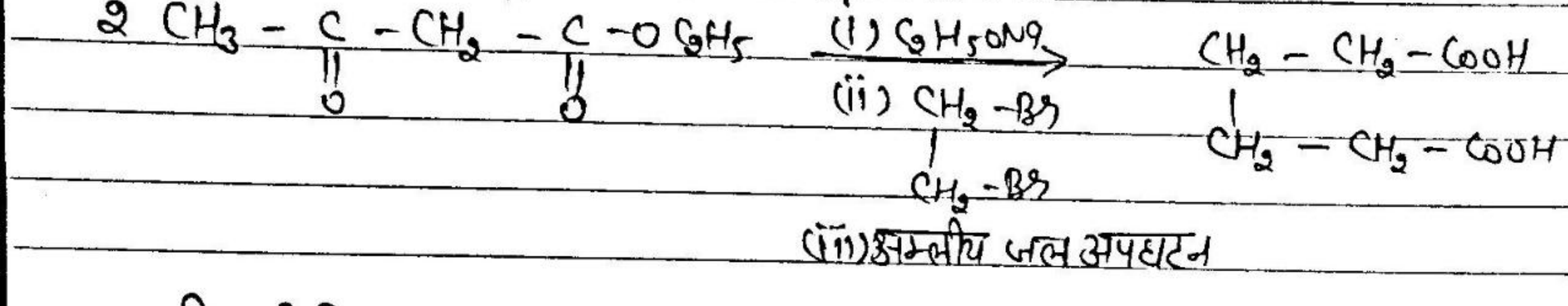


→ असंतृप्त कीटोन (कीटोन) साइक्लो योगात्मक अभिक्रिया दर्शाते हैं।

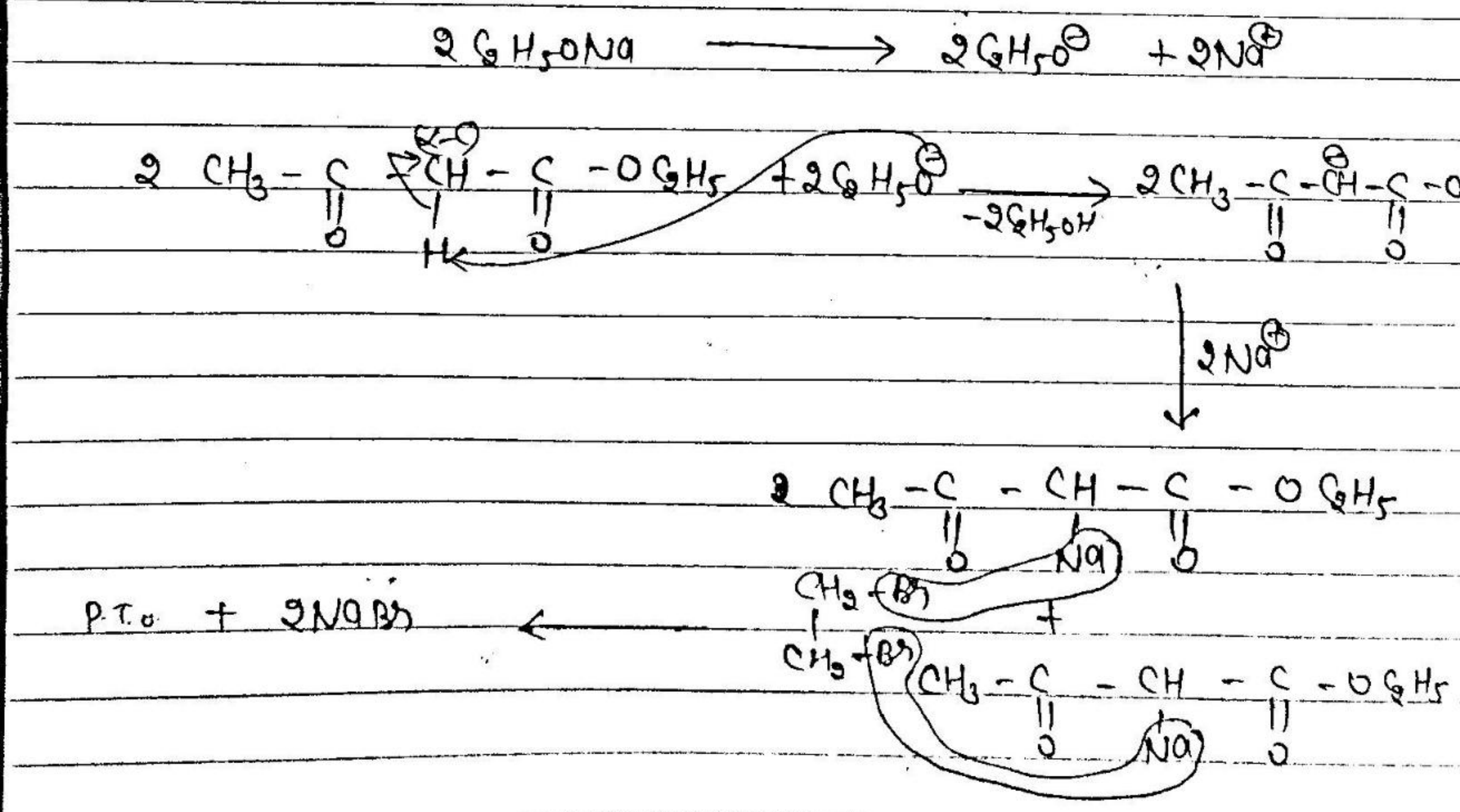
→ यदि C_2H_5OH की उपस्थिति ली जाये तो A.A.E. का निर्माण होता है।

→ अभिक्रिया दो पद में उपस्थित होती हैं। अभिक्रिया के पहले पद में ऑक्सी साइक्लो यौगिक का निर्माण होता है। अभिक्रिया के दूसरे पद में नाभिक स्नेही योगात्मक अभिक्रिया होती हैं। अभिक्रिया के अंत में चलावयवता के द्वारा A.A.E. का निर्माण होता है।

A.A.E. से ऐडिपिक ऐसिड का निर्माण :-

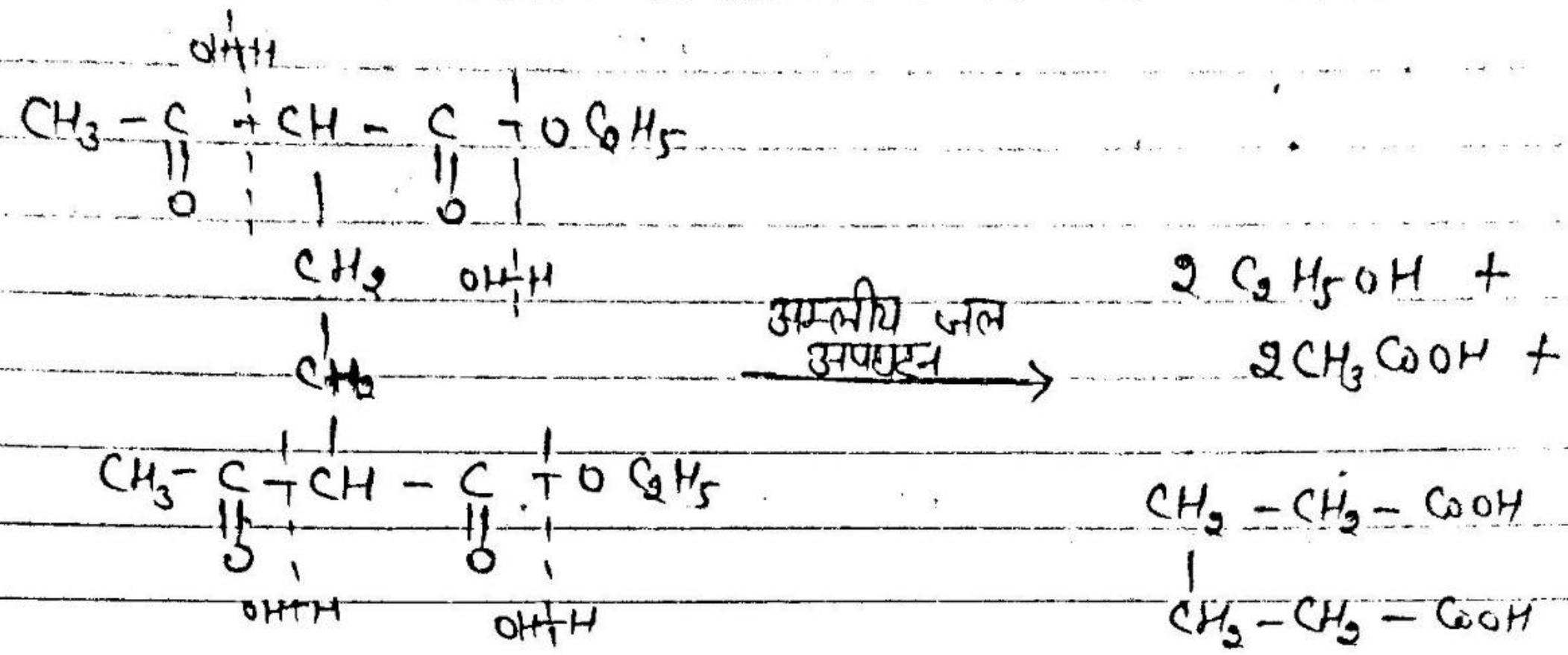


क्रियाविधि -



→ $CH_3-CH-CH_2-CH_2-COOH$ – Valaric acid

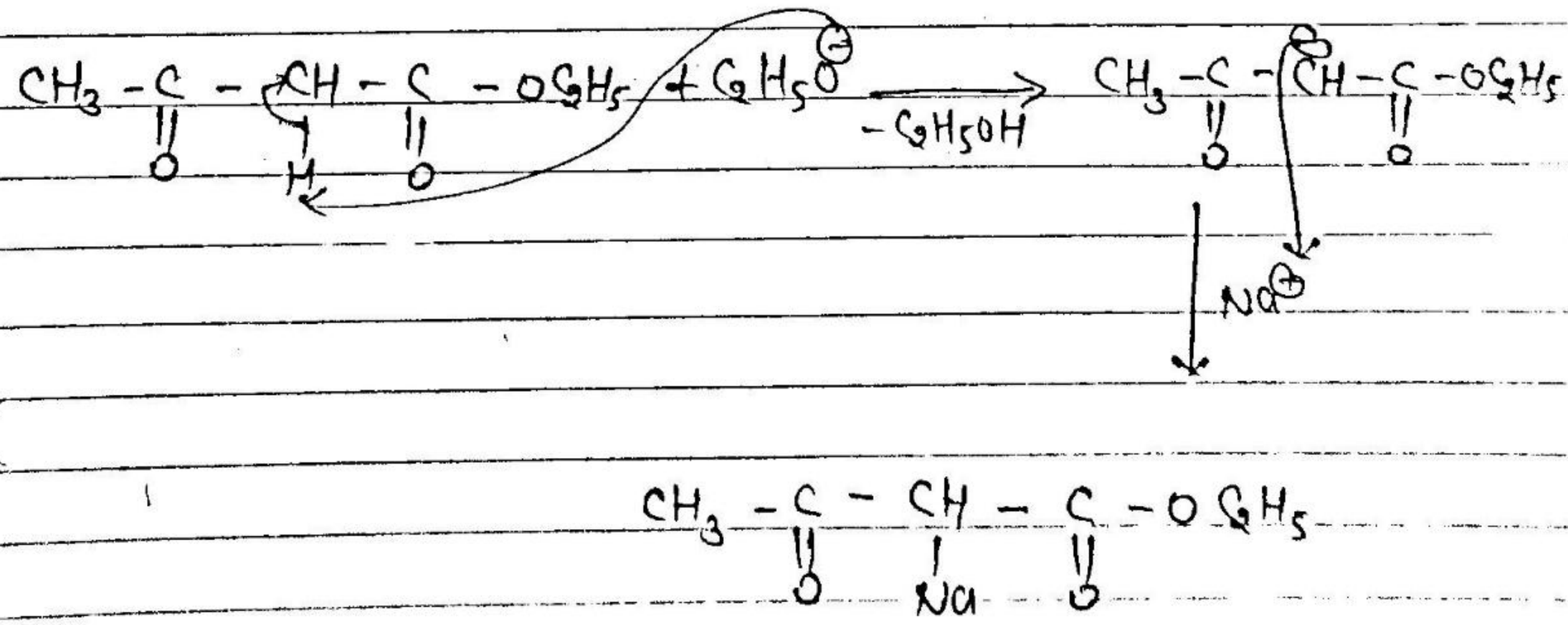
$CH_3-CH_2-CH(CH_3)-COOH$ – active valaric acid



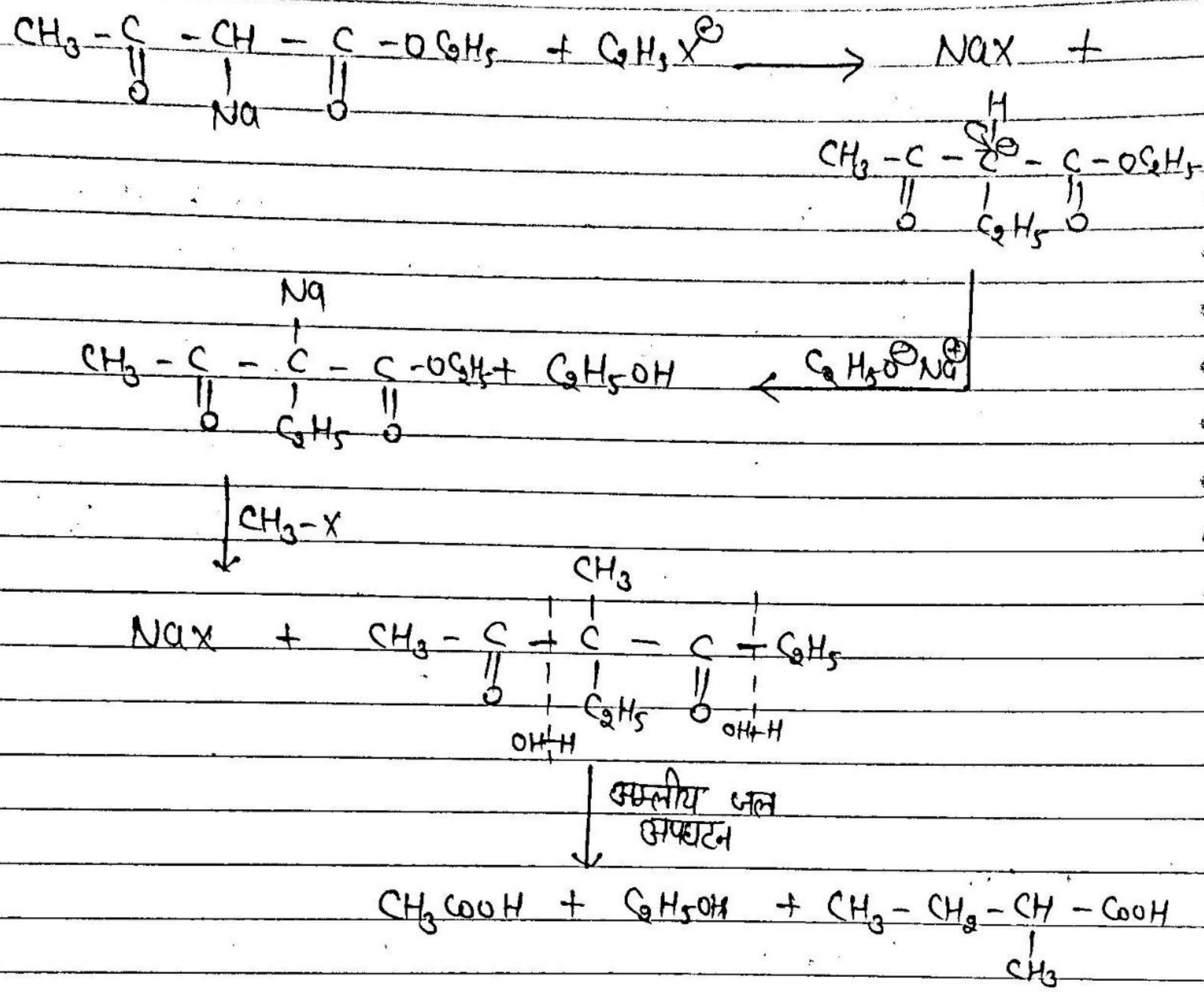
Que - $CH_3-C(=O)-CH_2-C(=O)-OC_2H_5 \xrightarrow[\text{(iii) } C_2H_5ONa \text{ (iv) } CH_3X \text{ (v) अम्लीय जल अपघटन}]{\text{(i) } C_2H_5ONa \text{ (ii) } C_2H_5X} CH_3-CH_2-CH(CH_3)-COOH$ (active Valric acid)

Ans- क्रियाविधि -

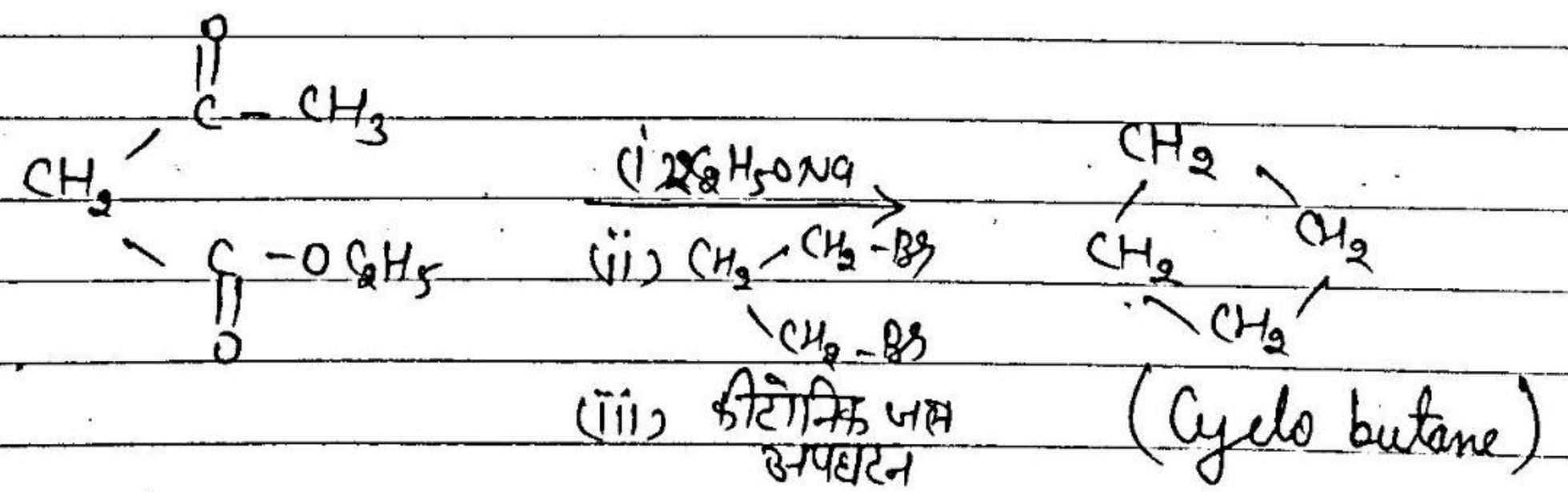
$$C_2H_5ONa \longrightarrow C_2H_5O^{\ominus} + Na^{\oplus}$$



Teacher's Signature _____

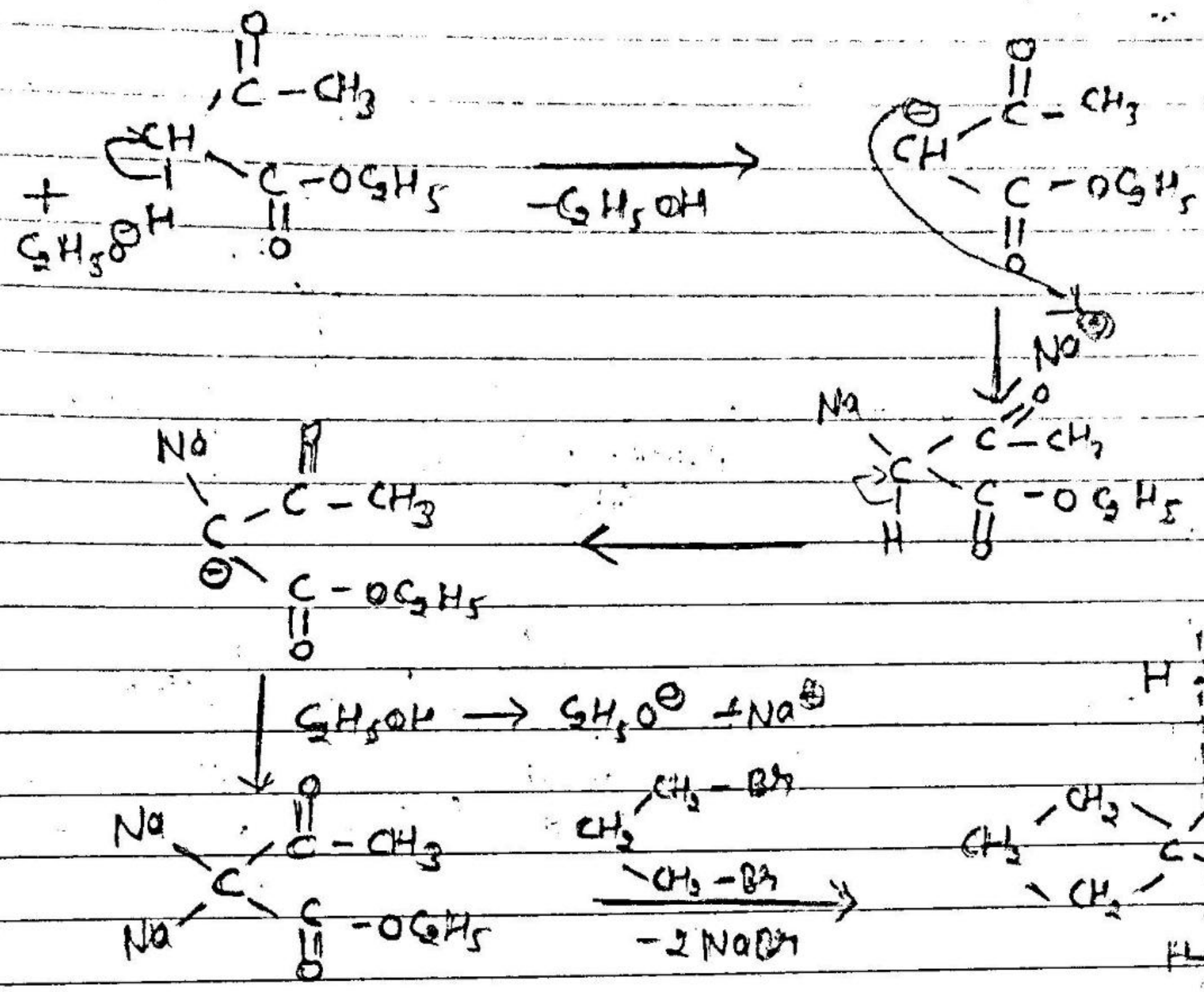


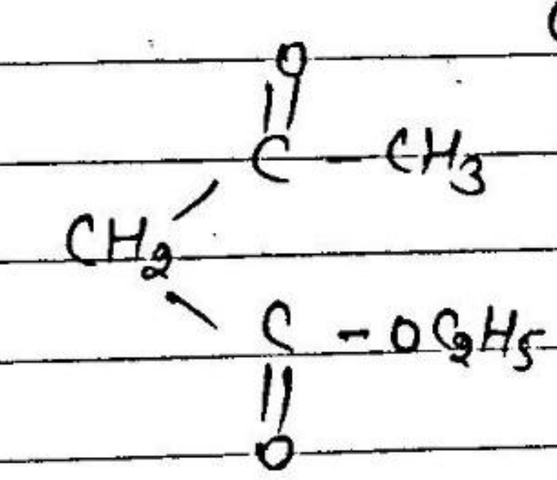
Que -

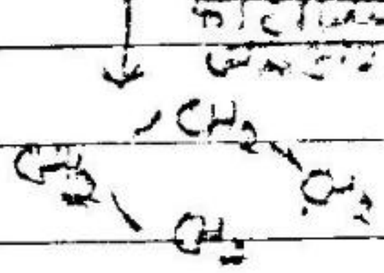


क्रियाविधि -

$$C_2H_5ONa \longrightarrow C_2H_5O^{\ominus} + Na^{\oplus}$$



Que - 

$C_2H_5OH + CH_4 + 2\,CO_2 +$ 

(i) C_2H_5ONa

(ii) $CH_3X \longrightarrow CH_3-CH(CH_3)-COOH$

(iii) C_2H_5ONa

(iv) CH_3X

(v) जलअपघटन (अम्लीय)

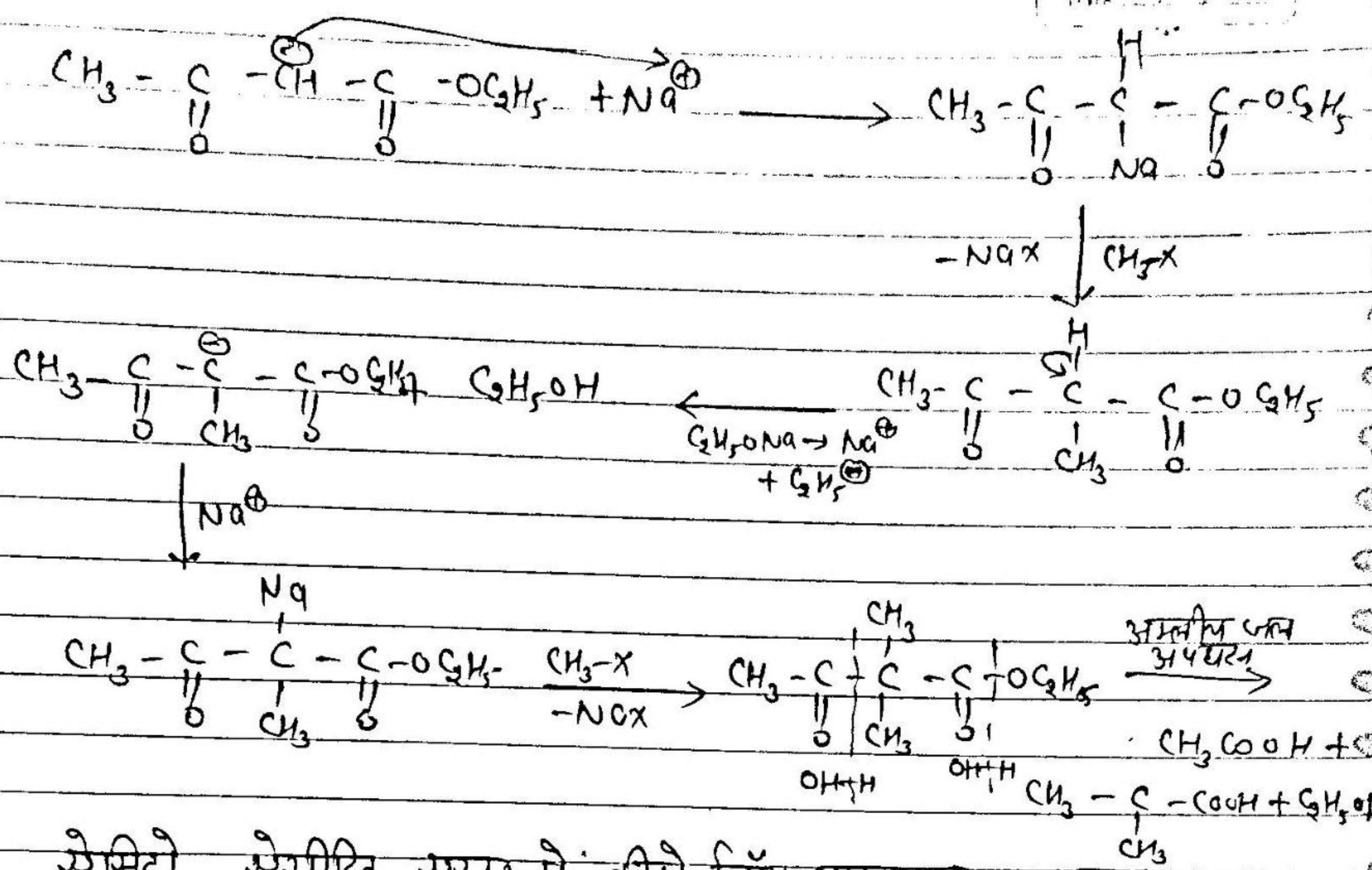
क्रियाविधि -

$$C_2H_5ONa \longrightarrow C_2H_5O^{\ominus} + Na^{\oplus}$$

$$CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\underset{\underset{H}{|}}{CH}-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OC_2H_5 + C_2H_5O^{\ominus} \longrightarrow C_2H_5OH +$$

RTO

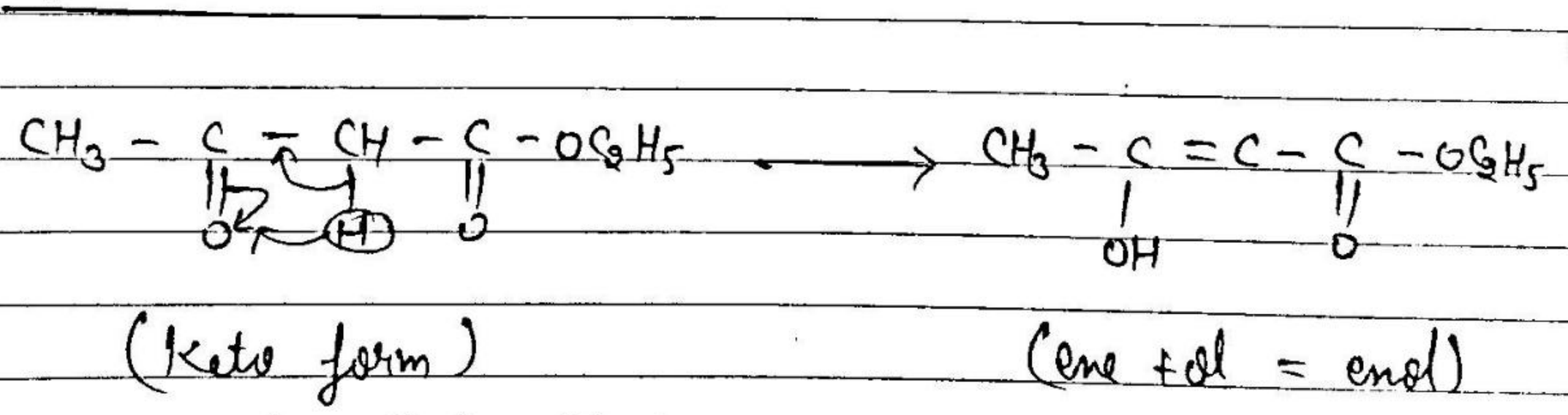
Teacher's Signature _____



ऐसिटो ऐसीटिक एस्टर मे कीटो-ईनॉल समावयवता का प्रभाव :-

→ कीटो - ईनॉल समावयवता का प्रभाव ग्लूथर व फ्रेंकलैंड की अभिक्रियाओं के आधार पर निर्धारित की जाती है।

Imp. **ग्लूथर की अभिक्रियाएं** -



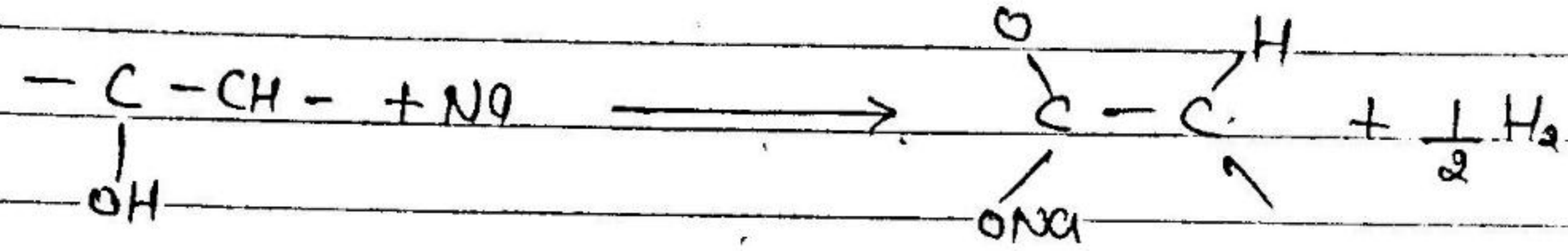
→ ग्लूथर की अभिक्रियाओं के आधार पर A.A.E. में केवल ईनॉल रूप का निर्धारण किया जाता है।

(i) Na धातु के साथ अभिक्रिया –

→ एल्कोहॉल (–OH) सोडियम धातु से अभिक्रिया कर सोडियम लवण का निर्माण करते हैं।

→ अभिक्रिया के दौरान हाइड्रोजन गैस उत्सर्जित होती हैं।

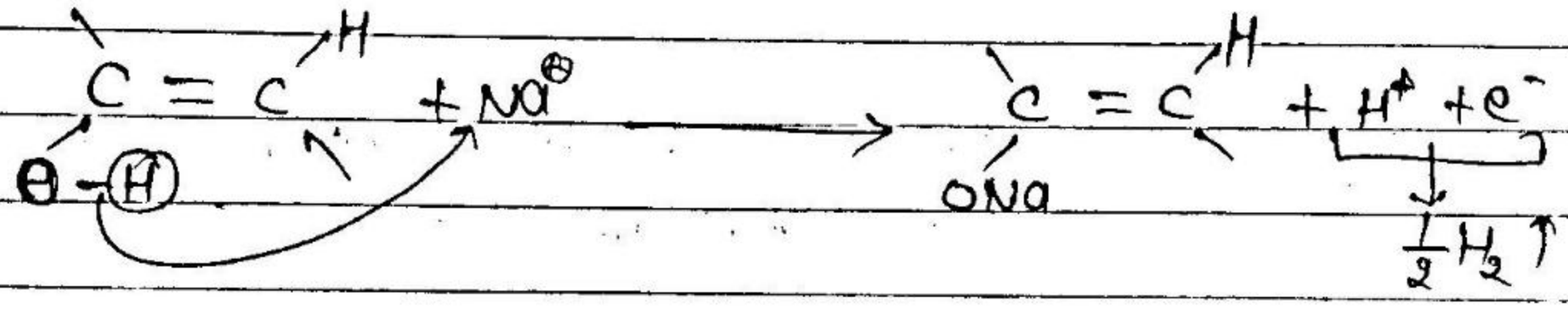
→ H_2 गैस का उत्सर्जित होना ईनॉल रूप की उपस्थिति को दर्शाता है।



(सोडियम लवण)

$$Na \longrightarrow Na^{+} + e^{-}$$

☆



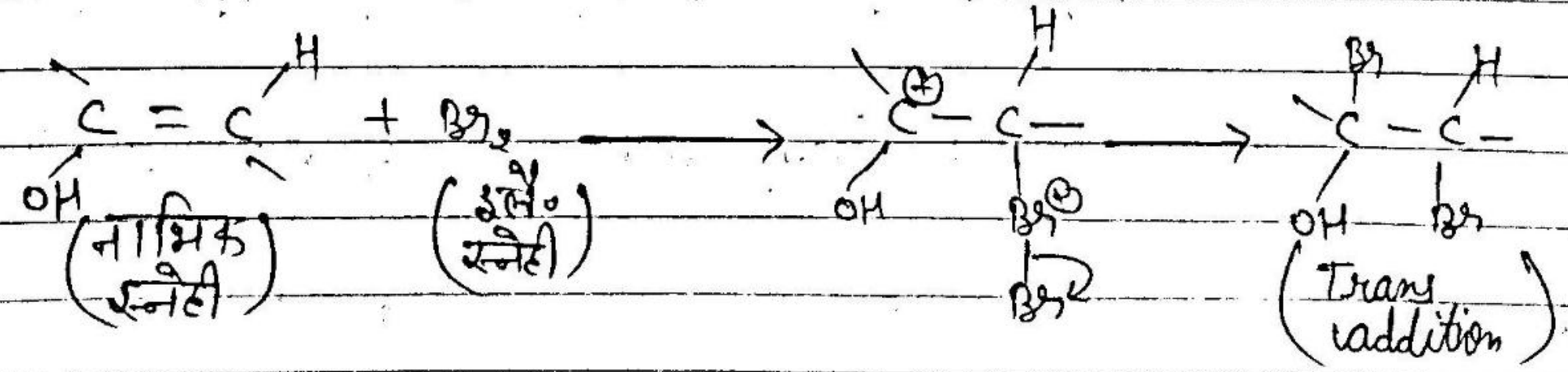
(ii) Br_2 के साथ अभिक्रिया –

→ जब ईनॉल रूप की अभिक्रिया Br_2 इलै॰ स्नेही से करवायी जाती है तो केवल द्विबंध अभिक्रिया में भाग लेता है।

→ Br_2 द्विबंध पर विपक्ष योग दर्शाता है।

→ अभिक्रिया में विसिनल डाई ब्रोमाइड उत्पाद प्राप्त होता है।

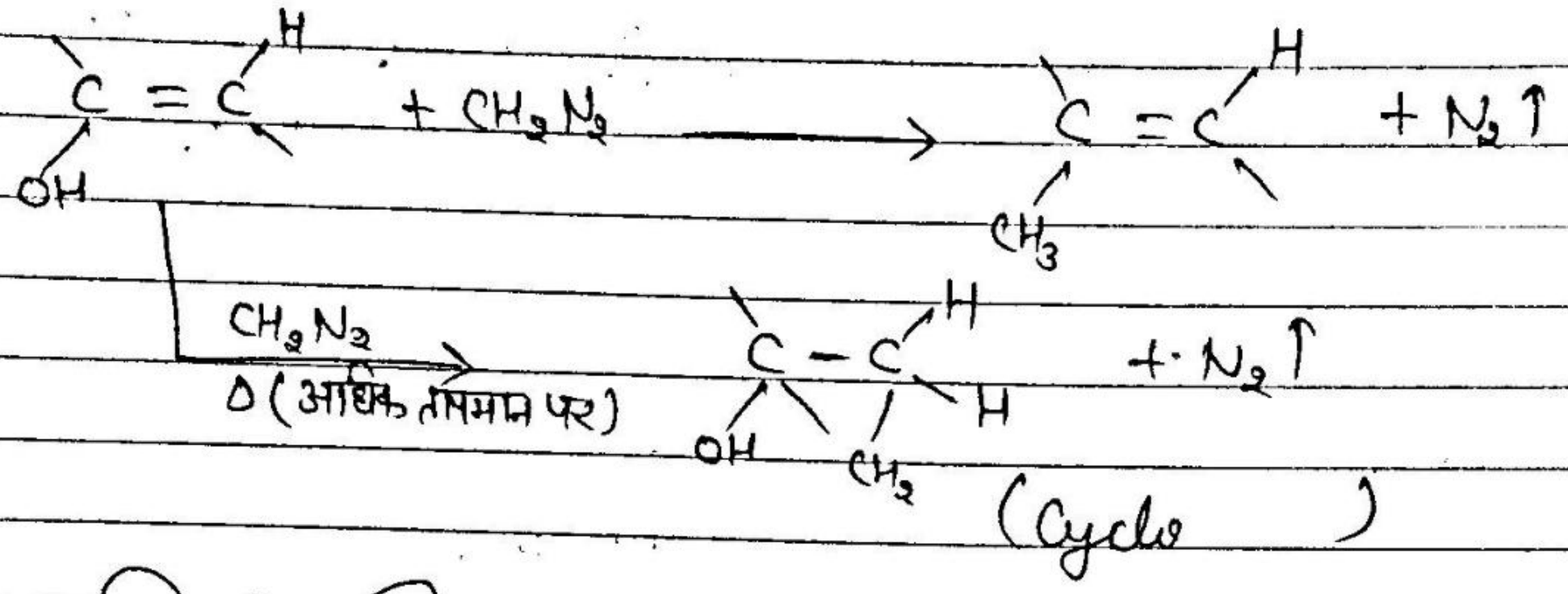
→ Br_2 के साथ अभिक्रिया ईनॉल रूप में द्विबंध की उपस्थिति को दर्शाता है।



HCN - हाइड्रो सायोनिक ऐसिड

(iii) डाई ऐजो मेथेन (CH_2N_2) के साथ अभिक्रिया -

→ डाई ऐजो मेथेन केवल -OH समूह के साथ अभिक्रिया दर्शाता है।



→ डाई ऐजो मेथेन सामान्य तापमान पर -OH समूह के साथ अभिक्रिया दर्शाता है जबकि अधिक तापमान पर द्विबंध के साथ अभिक्रिया दर्शाता है।

→ CH_2N_2 की अभिक्रिया A.A.E. में ईनॉल रूप की उपस्थिति को दर्शाता है।

कीटोन के पक्ष में प्रमाण :-

फ्रेंकलैंड व ड्युपा की अभिक्रिया -

कीटोन के पक्ष में प्रमाण फ्रेंकलैंड व ड्युपा की अभिक्रिया के द्वारा निर्धारित किया जाता है।

→ A.A.E., हाइड्रो सायोनिक ऐसिड व ऐथेनॉल के साथ अभिक्रिया देता है।

→ HCN के साथ अभिक्रिया कर सायनो हाइड्रिन का निर्माण करता है।

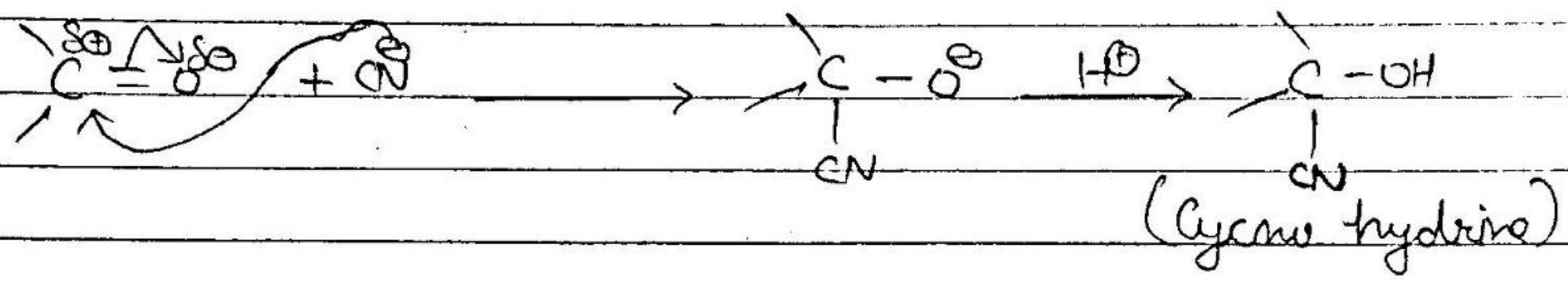
→ सायनो हाइड्रिन से हाइड्रोक्सी कार्बोक्सिलिक एसिड का निर्माण किया जा सकता है।

→ कीटोन समूह को ऐसीटल के रूप में संरक्षित किया जाता है।

→ डाई एल्कोक्सी ऐल्केन, ऐसीटल कहलाता है।

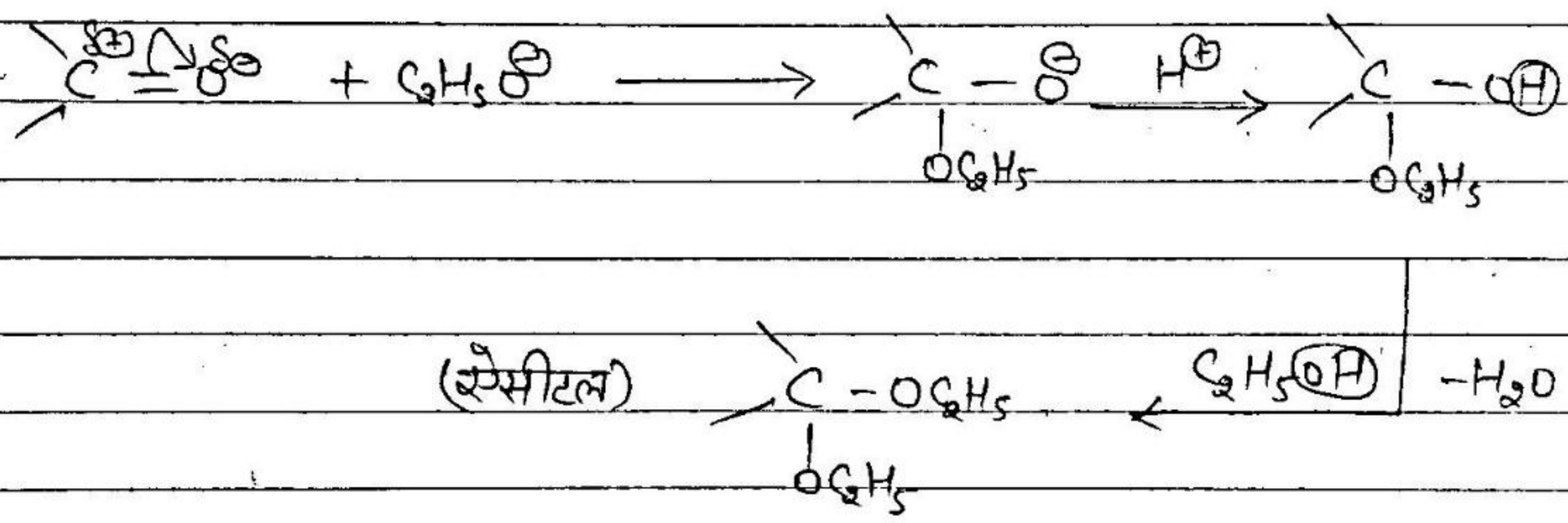
(a) HCN के साथ अभिक्रिया -

$$HCN \longrightarrow H^+ + CN^-$$



(b) C_2H_5OH के साथ अभिक्रिया -

$$C_2H_5OH \longrightarrow C_2H_5O^{\ominus} + H^{\oplus}$$

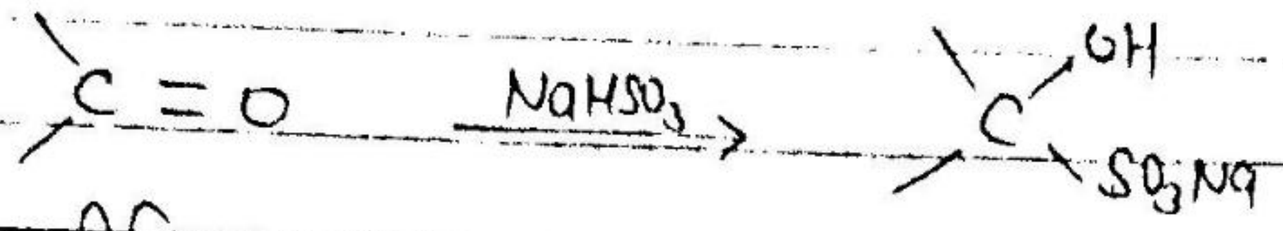


(c) $NaHSO_3$ के साथ अभिक्रिया -

→ जब A.A.E. की अभिक्रिया $NaHSO_3$ (सोडियम बाईसल्फाइट) से करवायी जाती है तो कीटोन के सोडियम सल्फोनेट लवण प्राप्त होते हैं।

→ कीटोन के द्वारा लवण का बनना $C=O$ की उपस्थिति को दर्शाता है।

Teacher's Signature _____

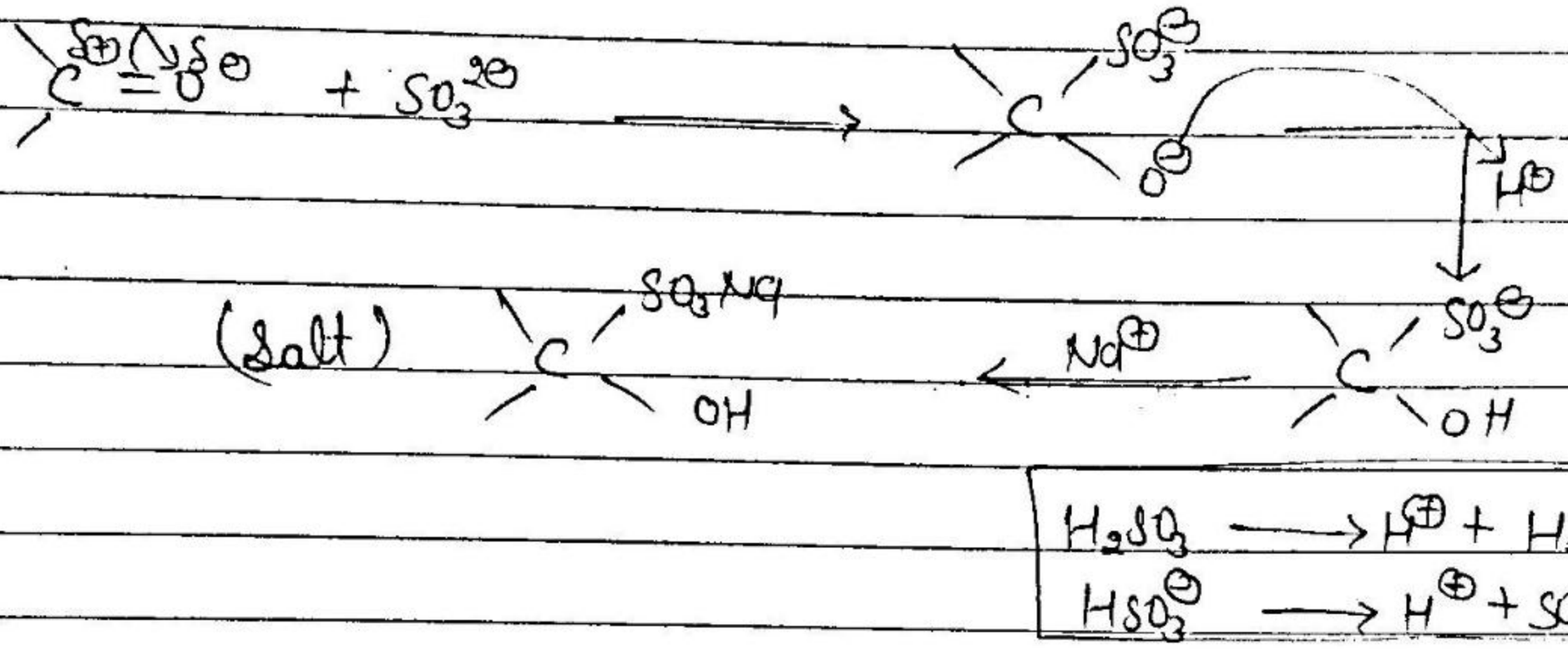


क्रियाविधि -

$NaHSO_3 \longrightarrow Na^{\oplus} + SO_3^{\ominus}H$

Salt (आयनिक)

$SO_3^{\ominus}H \longrightarrow H^{\oplus} + SO_3^{2-}$ (नाभिक स्नेही)



कीटो - ईनॉल का पृथक्करण :-

- आसवन विधि
  - एस्चेरिके आसवन → गर्म करके खंड दो यौगिकों का पृथक्करण
  - क्वथनांक के आधार पर पृथक्करण
    - enol → (33°C)
    - Keto → (40°C)
- नॉर विधि
  - संघनन विधि पर आधारित
  - ⇒ A.A.E. + light petrole (गैसोलीन) ↓ ईथर की उपस्थिति ↓ −33°C ↓ सुई के आकार के क्रिस्टल प्राप्त होते हैं।
  - ⇒ A.A.E. + light petrole —HY→ (solid) Keto form के crystal ← −78°C तक ठंडा

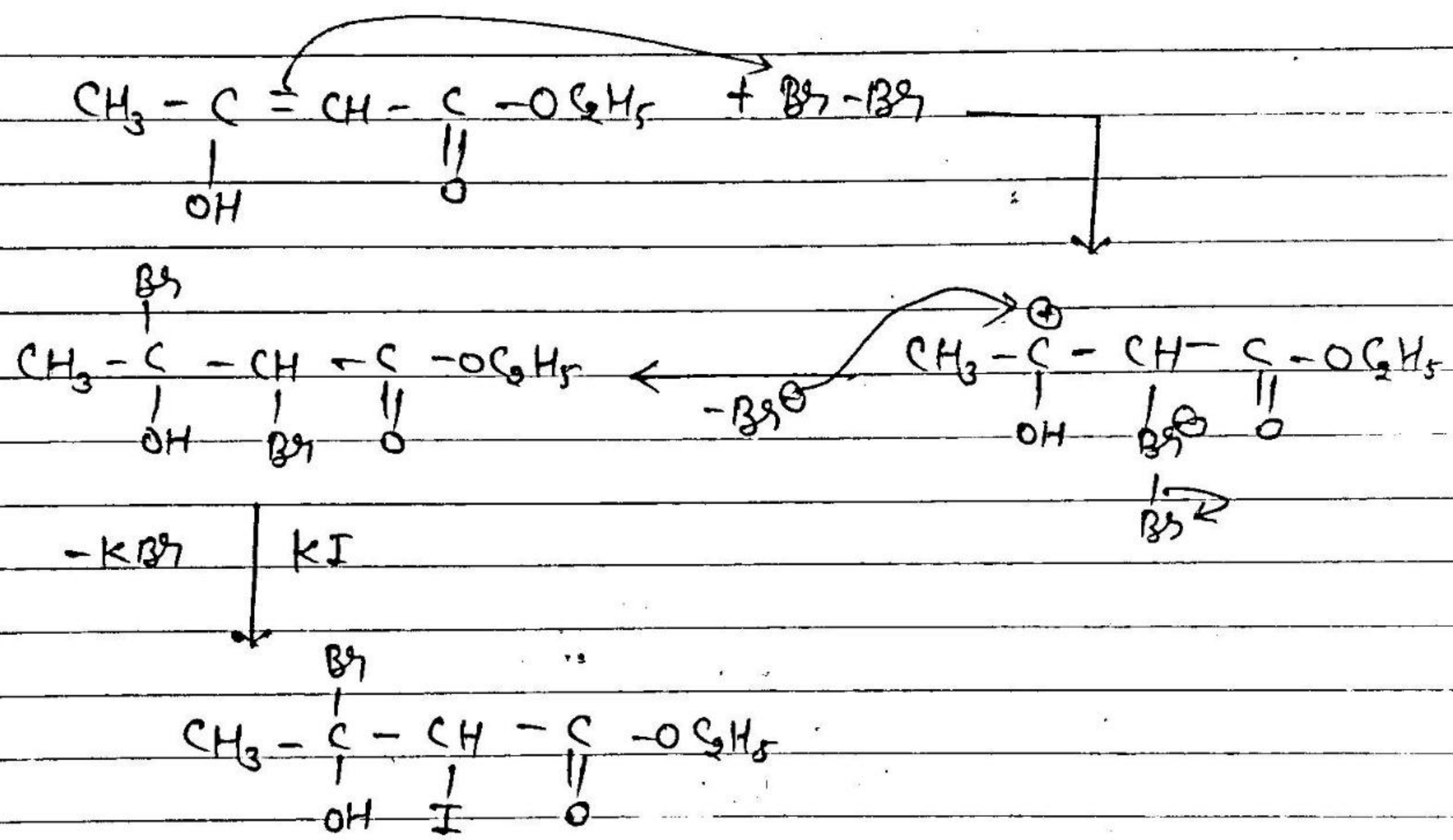
Que- $CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{C}=CH-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OC_2H_5 \xrightarrow{Br_2} A \xrightarrow{KI} B$

तो A व B क्या हैं?

→ I_2 के आधार पर कीटो व ईनॉल की मात्रा का निर्धारण किया जाता है।

→ सामान्यतः A.A.E. में कीटो रूप 92.6 % है। व ईनॉल रूप 7.4 % उपस्थित होता है।

Ans- I के आधार पर कीटो व ईनॉल की मात्रा का निर्धारण किया जाता है।

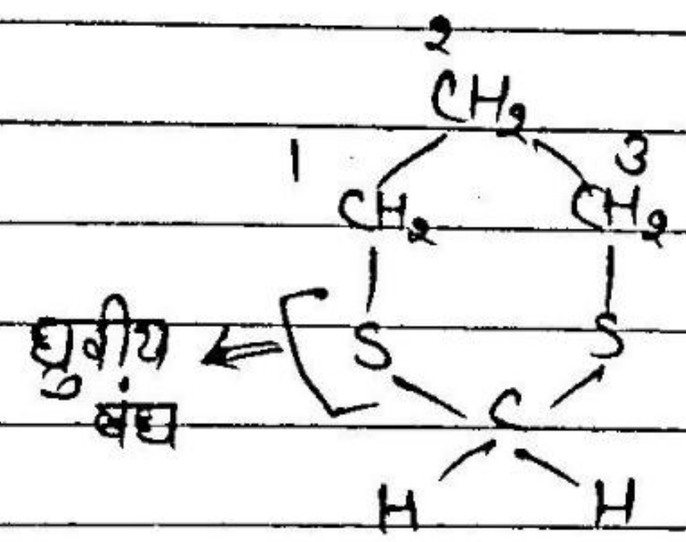


* ~~A.A.E. में कीटो~~

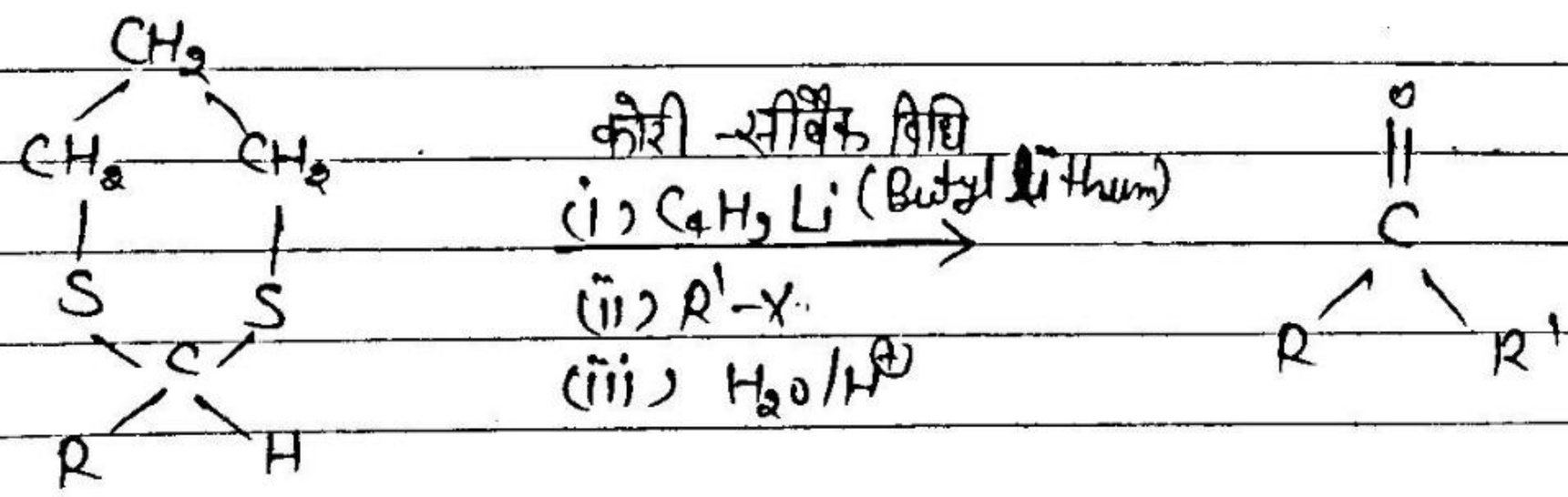
Imp

1,3- डाई थायेन :-

→ 1,3- डाई थायेन एक सल्फर यौगिक है।
→ कार्बन व सल्फर के मध्य ध्रुवीय बंध पाया जाता है।
→ ध्रुवीय बंध की उपस्थिति के कारण आसानी से जल अपघटित हो जाते हैं।
→ 1,3- डाई थायेन का निर्माण कार्बोनिल यौगिकों के द्वारा किया जाता है।
→ 1,3- डाई थायेन के ऐल्किलीकरण के द्वारा कीटोन या ऐल्डिहाइड का निर्माण किया जा सकता है।



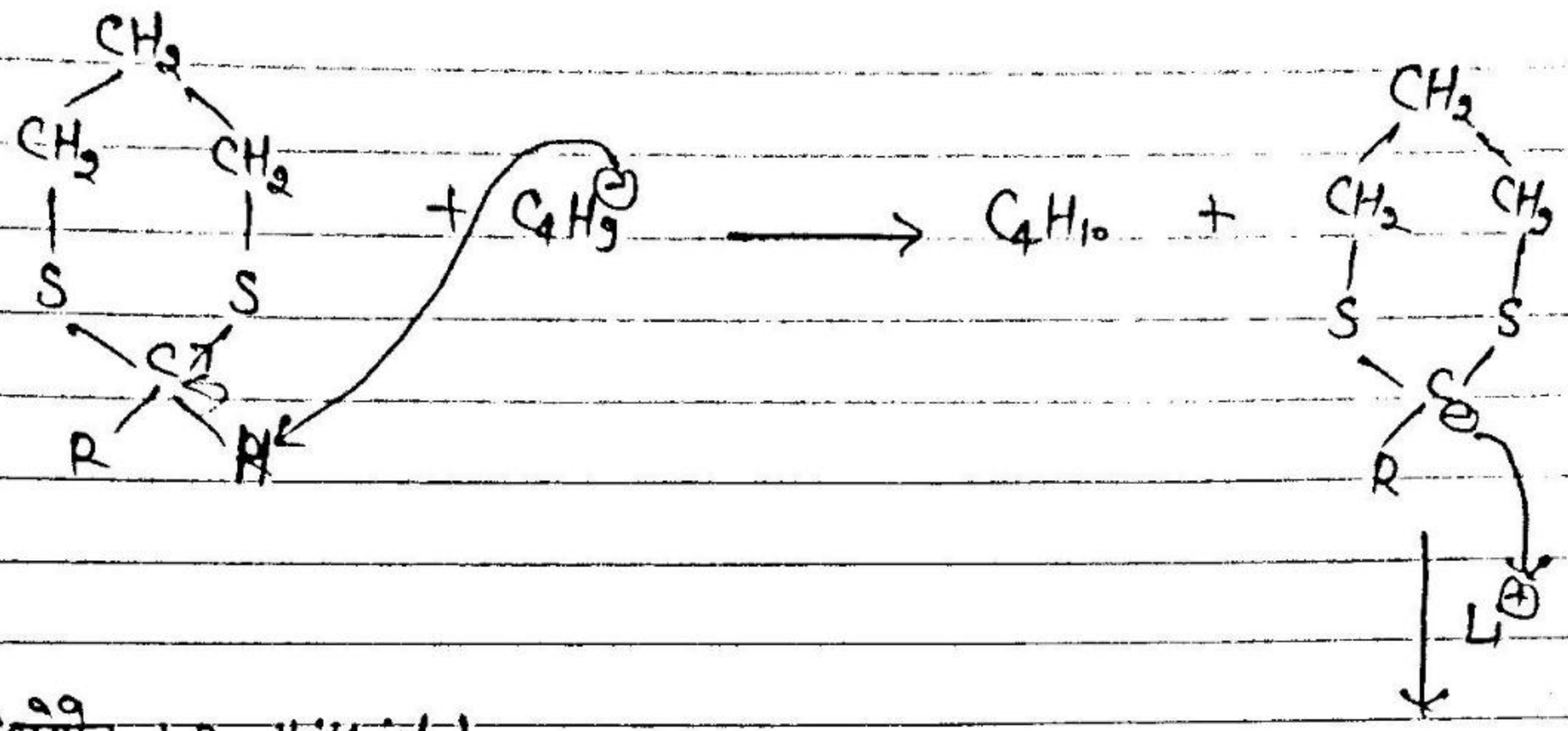
1,3- डाई थायेन का ऐल्किलीकरण -



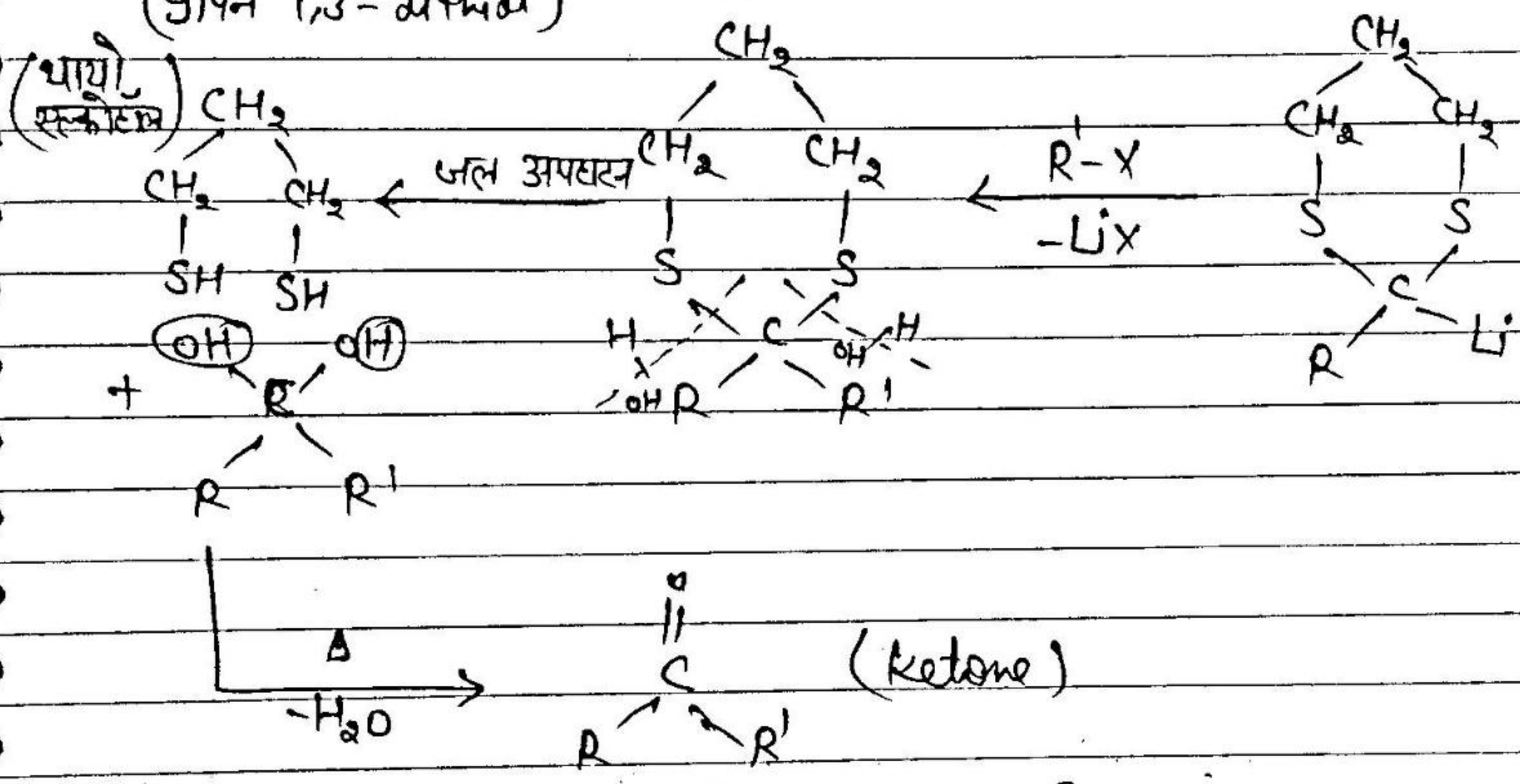
क्रियाविधि -

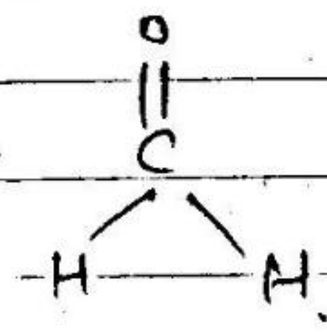
$$C_4H_9Li \longrightarrow C_4H_9^{\ominus} + Li^{\oplus}$$

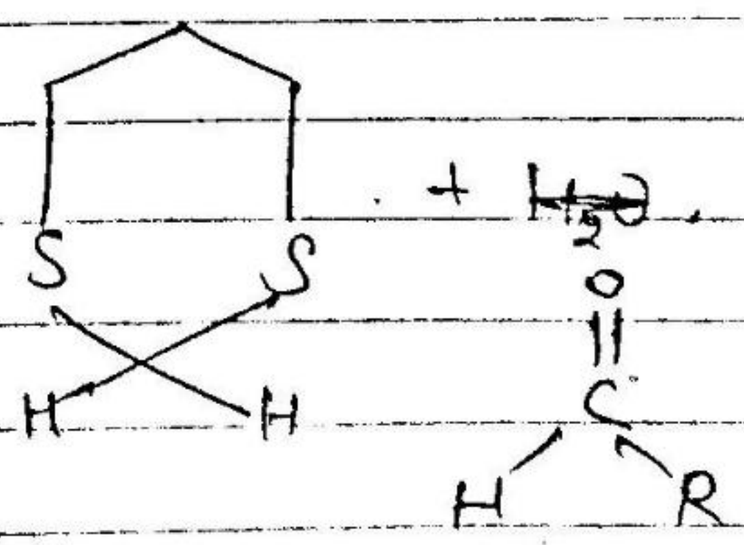
(क्षारीय) (क्षारीय प्रकृति)



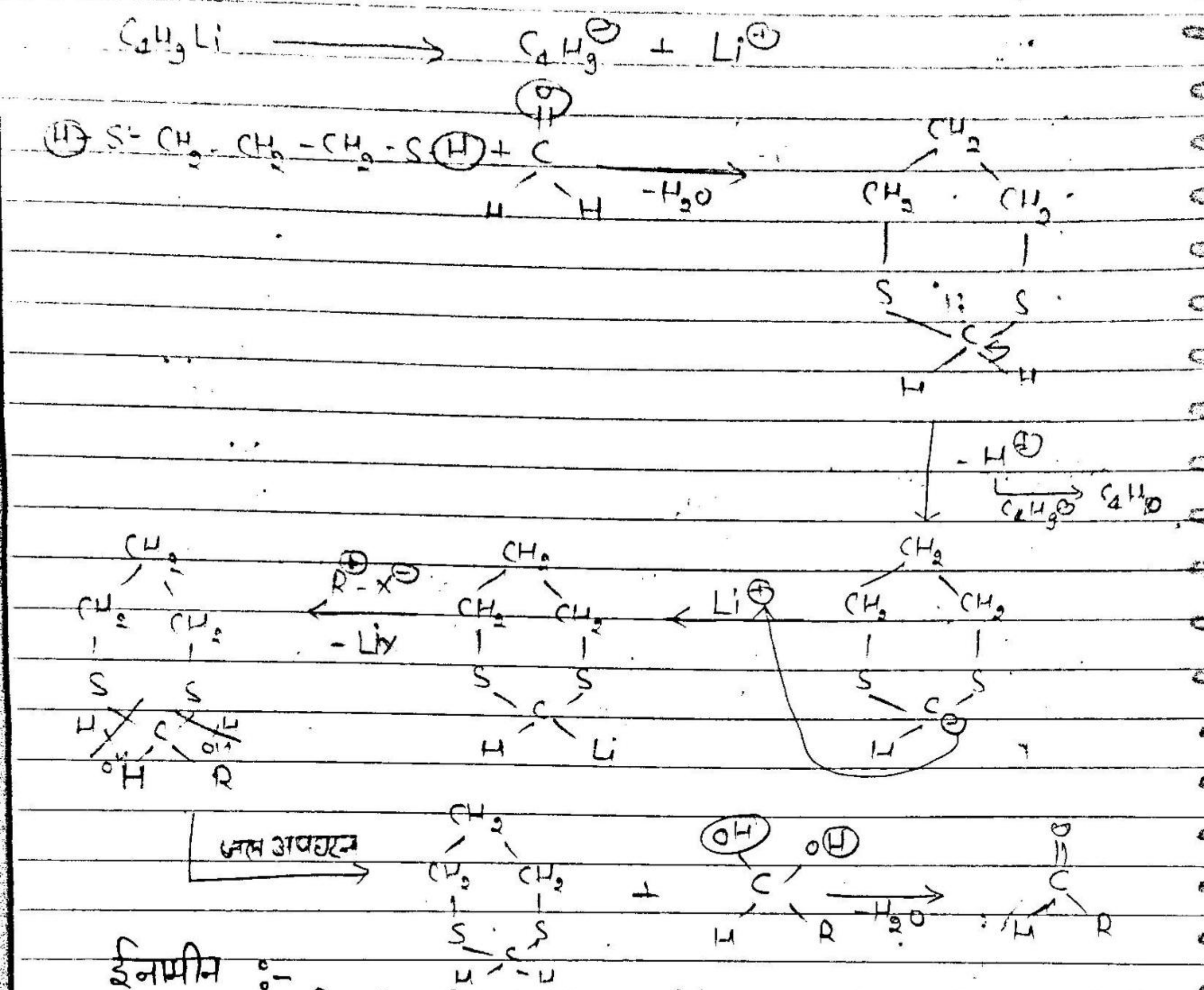
(प्रोपेन 1,3 - थायोल)



Que. $SH-CH_2-CH_2-CH_2-SH$ +  → ?



Teacher's Signature _____

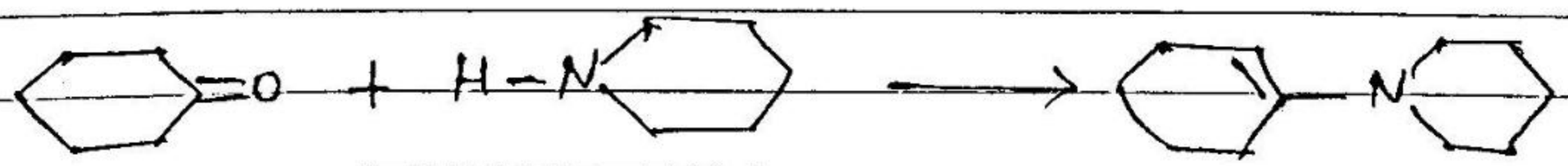


ईनामीन :-

→ ईनामीन में द्विबंधित कार्बन परमाणु से नाइट्रोजन जुड़ी हुई होती है।

→ सामान्यत: 2° ऐमीन ईनामीन निर्माण में भाग लेता है।

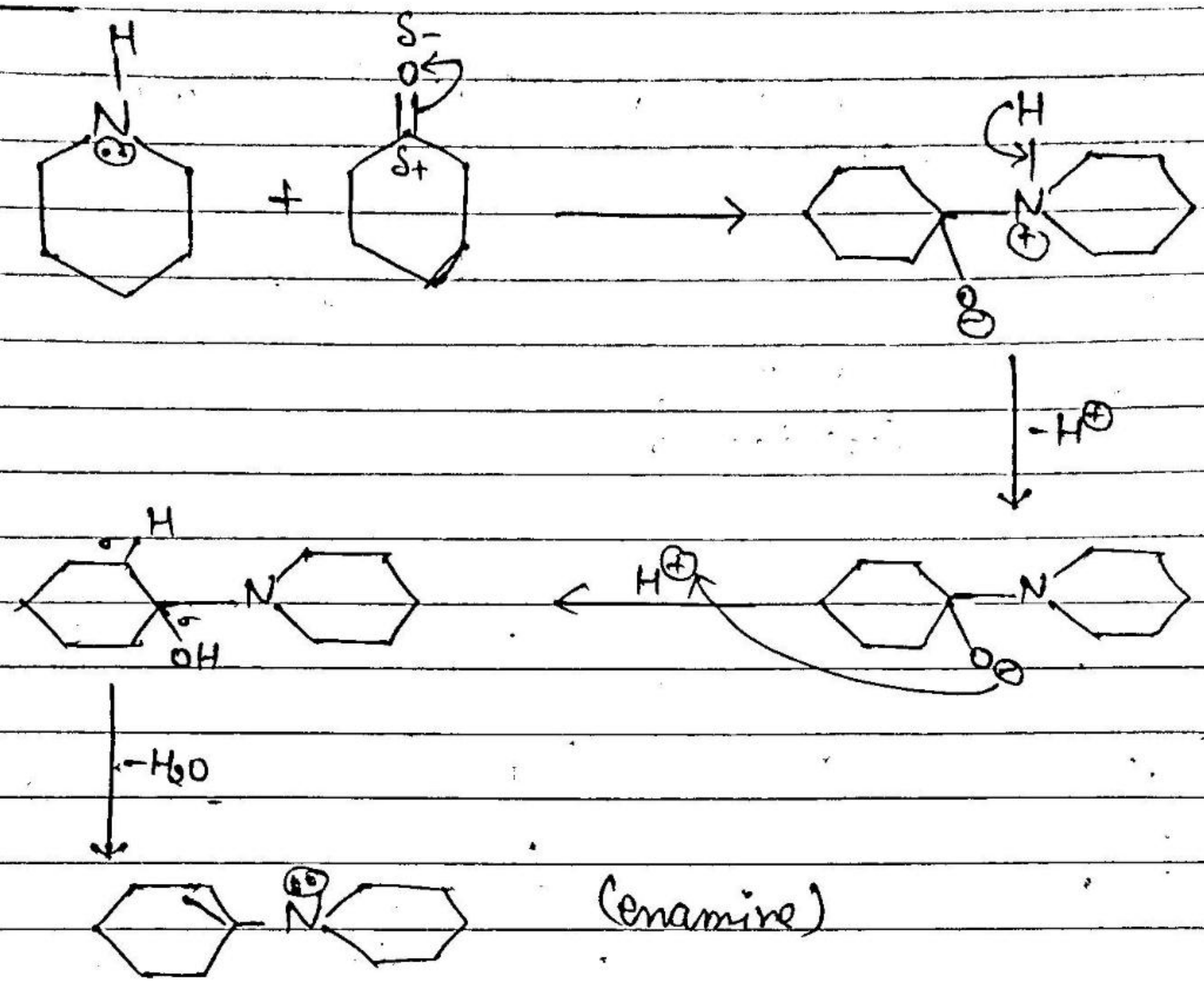
→ ईनामीन में नाइट्रोजन संयुग्मी अवस्था में पायी जाती है।



(cyclo hexene) (pyrolene) (enamine)

Notes

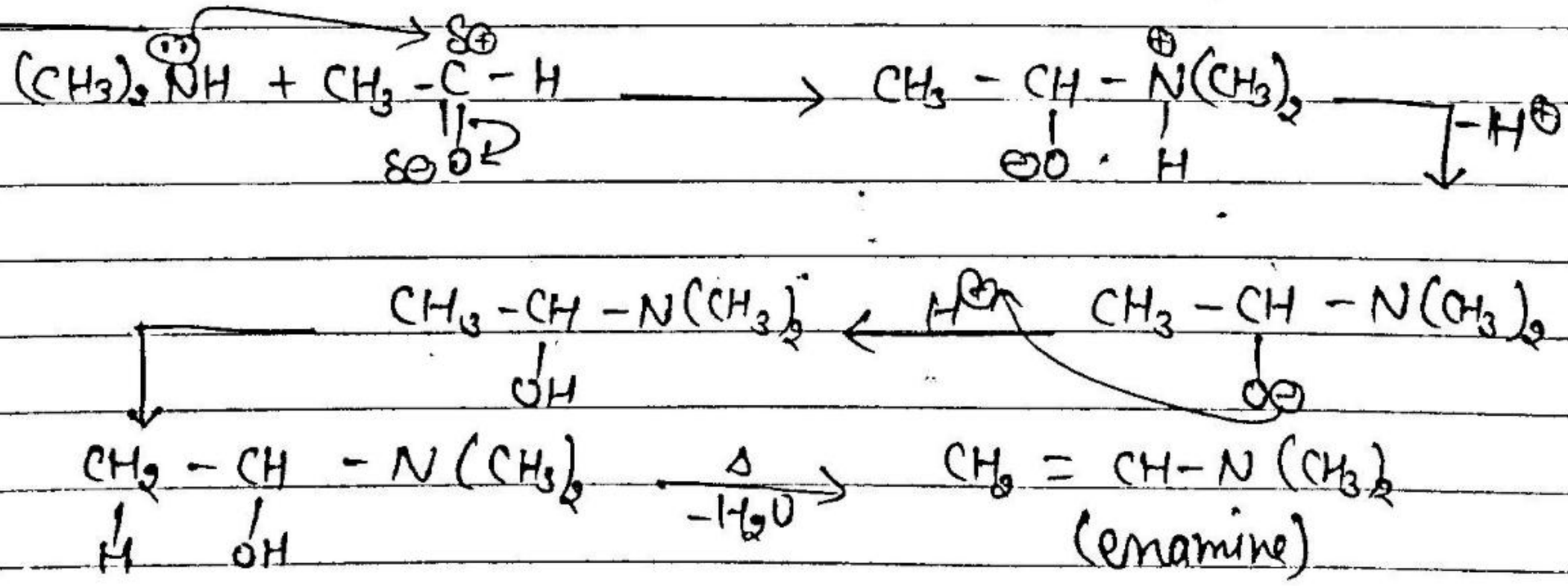
क्रियाविधि -



द्वितीय विधि - [ऐसिड ऐल्डिहाइड से ईनामीन का निर्माण]

$$CH_3-CHO + NH(CH_3)_2 \longrightarrow CH_2=CH-N(CH_3)_2$$

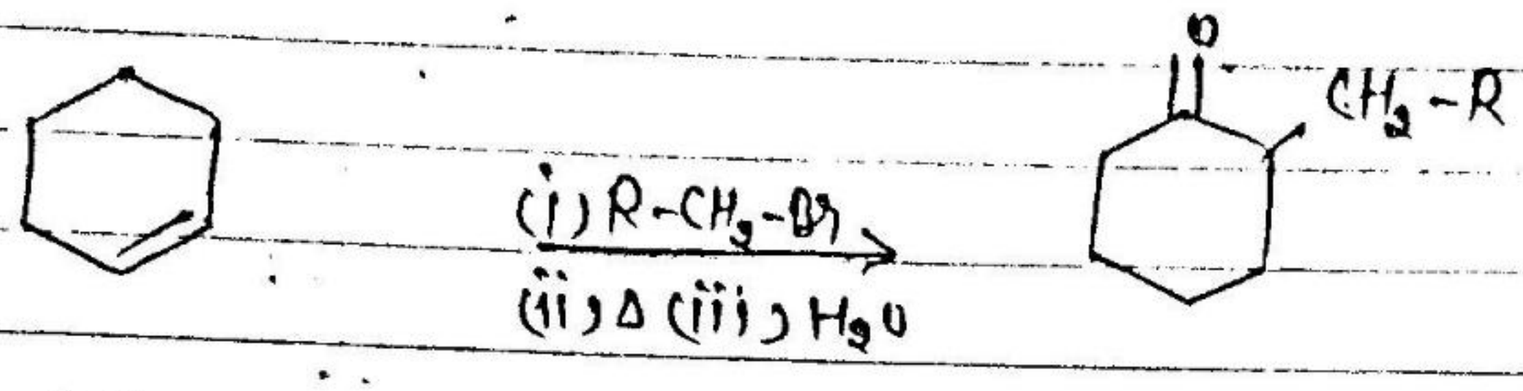
क्रियाविधि -



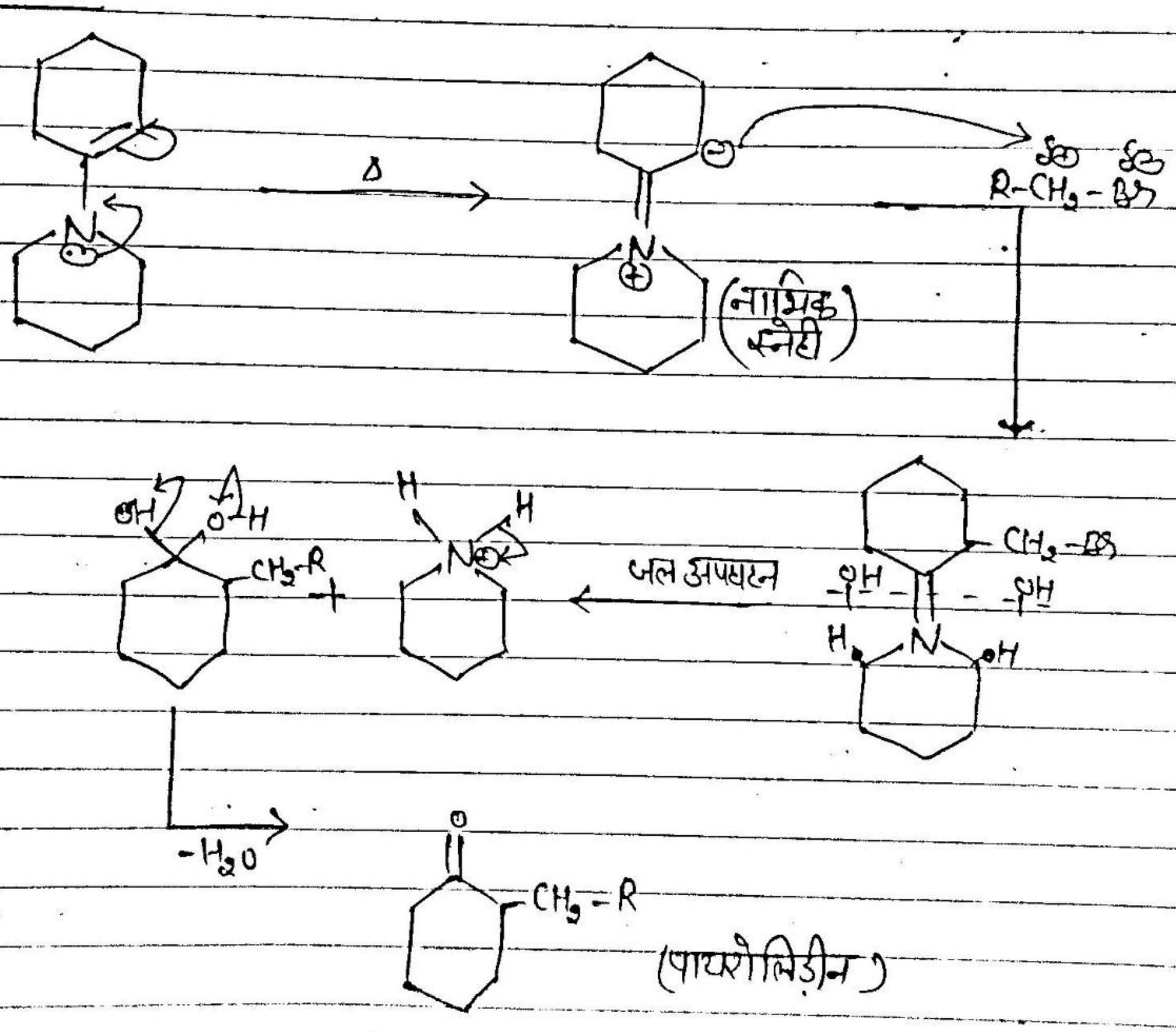
Teacher's Signature _____

ईनामीन की रासायनिक अभिक्रियाएँ :-

→ ईनामीन का उपयोग साइक्लो यौगिकों में ऐल्किलीकरण व ऐसिलीकरण हेतु किया जाता है।



क्रियाविधि -



unit-II Marks-8

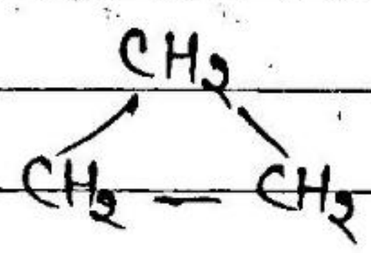
विषम चक्रीय यौगिक

विषमचक्रीय यौगिक :- (Heterocyclic compound)

साइक्लो यौगिकों को दो भागों में विभाजित किया जाता है -

(i) समचक्रीय यौगिक - (Homocyclic compound)

→ साइक्लो वलय में केवल कार्बन परमाणु उपस्थित होते हैं।
→ ये यौगिक ऐरोमैटिक या नॉनऐरोमैटिक हो सकते हैं।

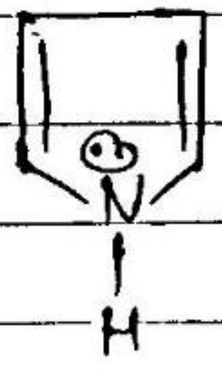
Ex:- 

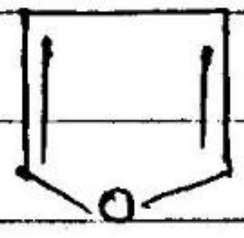
(साइक्लो प्रोपेन)

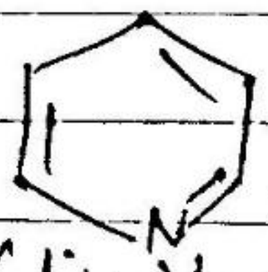
(ii) विषम चक्रीय यौगिक - (Heterocyclic compound)

→ यदि वलय में कार्बन के अलावा O, S, P, N, X इत्यादि उपस्थित हो, तो वलय युक्त यौगिक विषम चक्रीय यौगिक कहलाते हैं।

→ यदि यौगिकों में ऐरोमैटिक प्रकृति पायी जाती है तो उसे शुद्ध विषमचक्रीय यौगिक कहते हैं।
→ वे विषम चक्रीय यौगिक जो ऐरोमैटिक प्रकृति नहीं दर्शाते हैं, अशुद्ध विषम चक्रीय यौगिक कहलाते हैं।

Ex:- 

(pyrole) 6π e⁻ , 

(furane) , 

(piyridene) etc.

Teacher's Signature _____

विषम चक्रीय यौगिकों का IUPAC नामकरण :-

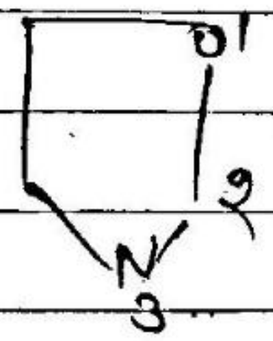
(i) यदि वलय में विषम परमाणु उपस्थित हो -

N = aza
O = oxa
S = Thia
P = Phospha

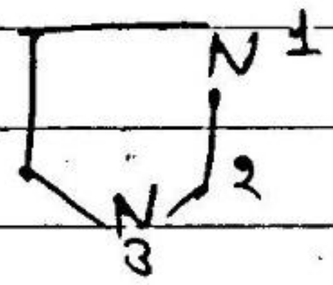
(ii) यदि वलय में छः परमाणु उपस्थित हो तो अनुलग्न ane उपयोग में लिया जाता है। इसके विपरीत यदि वलय में पाँच परमाणु उपस्थित हो, तो अनुलग्न ole उपयोग में लेते हैं।

(iii) यदि वलय में एक से अधिक प्रकार के परमाणु उपस्थित हो, तो आवर्त सारणी की वर्ग संख्या को महत्व देते हैं। अर्थात् वर्ग संख्या अधिक होने पर प्राथिकता बढ़ जाती है।

Eg:-



1,3 - oxa + aza



1,3 - di + aza

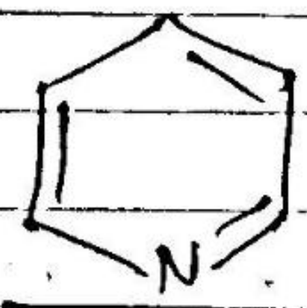
15	16
N	O
P	S
O	Se
Sb	Te
Bi	Po

6 सदस्यीय				5 सदस्यीय			
N - उपस्थित		N - अनुपस्थित		N - उपस्थित		N - अनुपस्थित	
असंतृप्त	संतृप्त	असंतृप्त	संतृप्त	असंतृप्त	संतृप्त	असंतृप्त	संतृप्त
Ine (इन)	Inidine (ईनीडीन)	In (इन)	ane (ऐन)	ole (ओल)	olidine (ओलीडीन)	ol (ऑल)	olane (ओलेन)

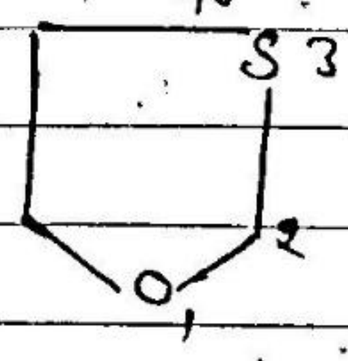
(iv) यदि एक ही वर्ग के परमाणु उपस्थित हो, तो कम परमाणु क्रमांक वाले को महत्व देते हैं।

(a)

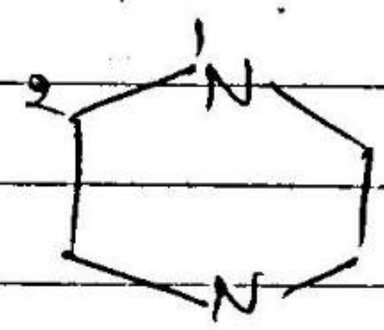
aza + ole = azole (एजोल)

(b) 

aza + ine = azine (एजीन)

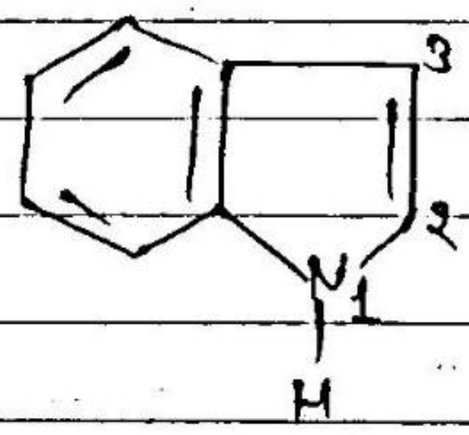
(c) 

1,3 - oxa + thia + ol
= 1,3 - oxathiol

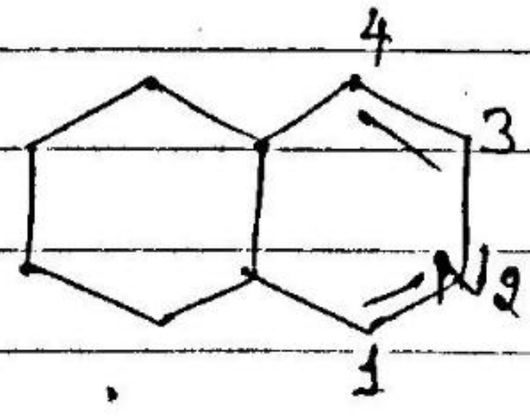
(d) 

1,4 - diaza + inidene
1,4 diazinidene

(v) यदि विषम चक्रीय वलय के साथ बैन्जीन वलय संयुग्मित हो, तो उसे प्रतिस्थापी के रूप में उपयोग में लिया जाता है व इसे benz के रूप में लिखा जाता है।

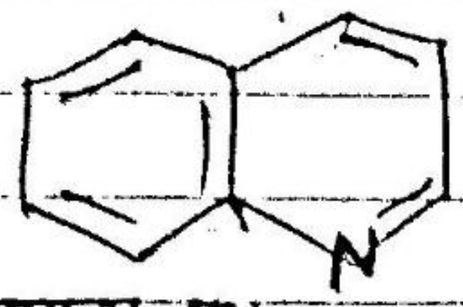
Eg:- 

Benz + 1 - Aza + ole
= 1 - benzazole



Benz + 2 + aza + ine
= 2 - Benzazine

Teacher's Signature

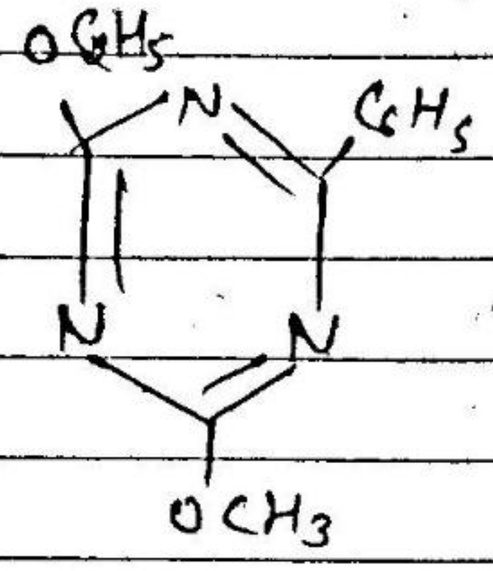


Benz + 1 + aza + ine
= 1 - Benzazine

(सामान्य नाम - Quinolene)

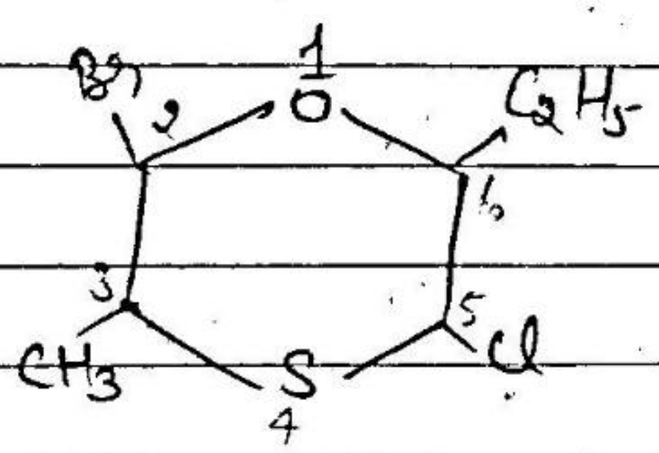
→ यदि बैन्जीन वलय परमाणवीय प्रतिस्थापी के रूप में जुड़ा हुआ हो, तो इसे फेनिल समूह के द्वारा प्रदर्शित किया जाता है।

Eg:-



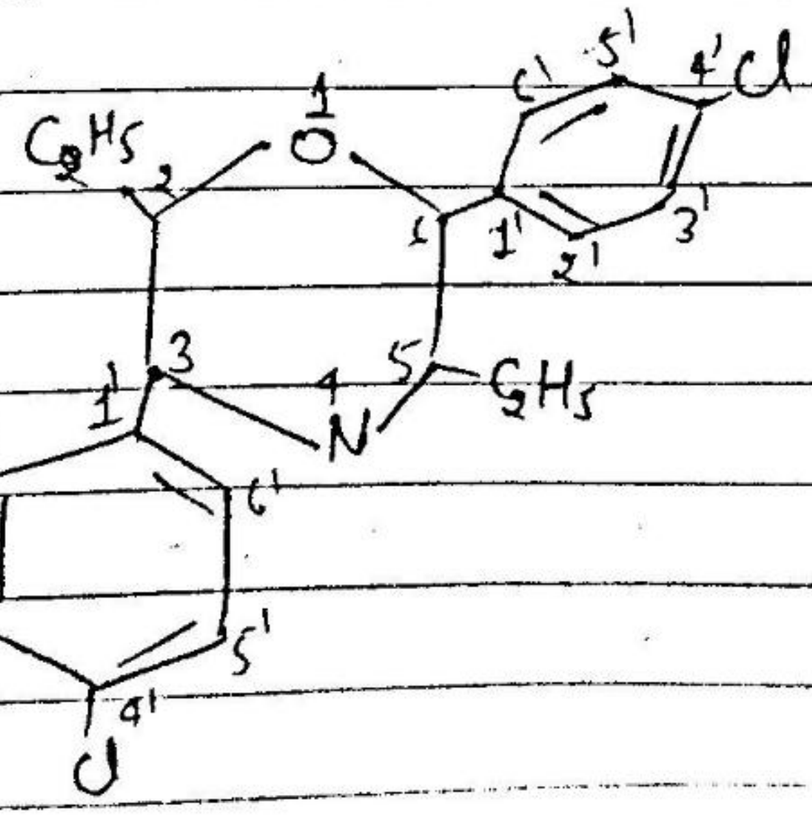
2 - ethoxy + 4 - methoxy + 6 - phenyl + 1,3,5 + tri + aza + ine

⇒ 2- ethoxy - 4 methoxy - 6 - phenyl - 1,3,5 - triazine



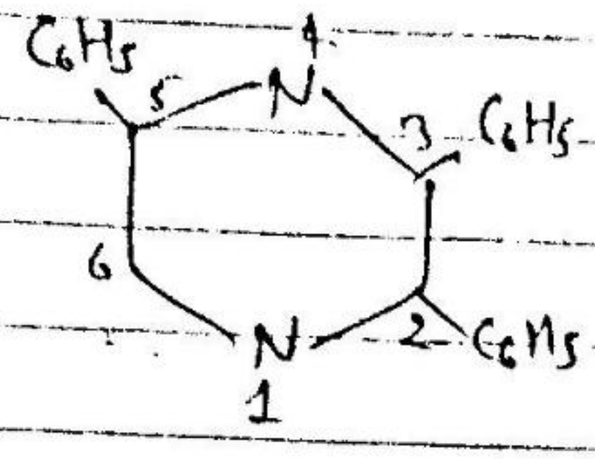
⇒ 2- bromo + 5 - chloro + 6 - ethyl + 3 - methyl + 1,4 + oxa + Thia + ane

⇒ 2- bromo - 5 - chloro - 6 - ethyl - 3 - methyl - 1,4 - oxaThiane



[2,5 - diethyl - 3,6 - di - (4' - chloro phenyl) 1,4 - oxazinidine]

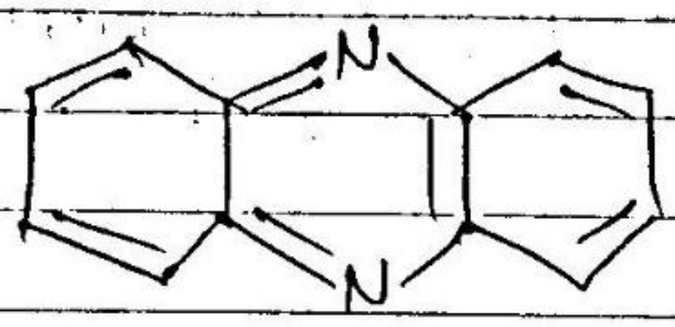
→ यदि – CHO समूह IUPAC में नही गिना जाता है तो इसे कार्ब ऐल्डिहाइड लिखा जाता है।



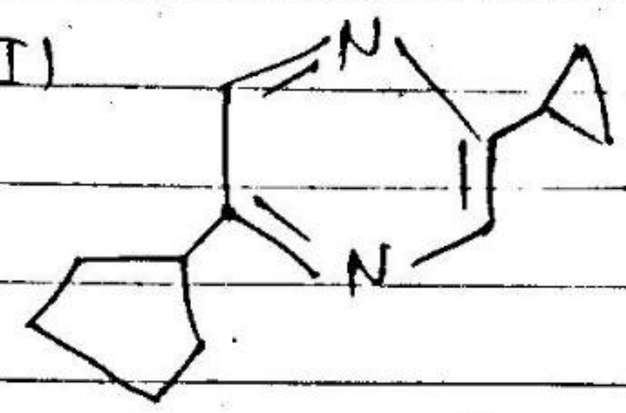
⇒ 2,3,5 – Tri – phenyl – 1,4 – diazimidine

Que – Write the IUPAC of Hetero cyclic compound :-

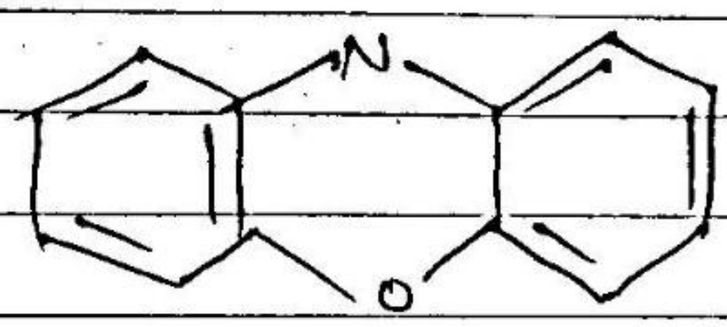
(I)



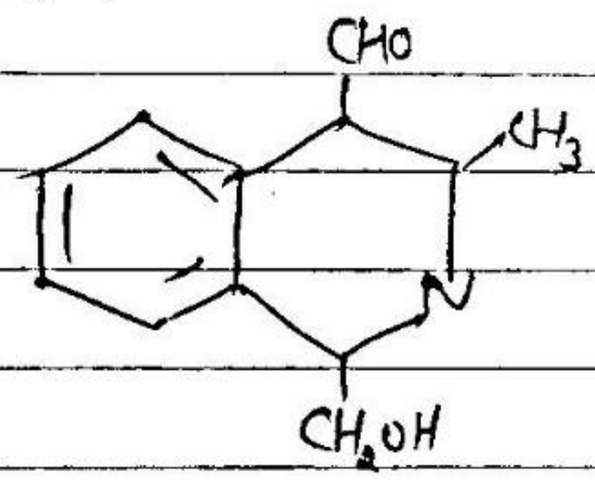
(II)



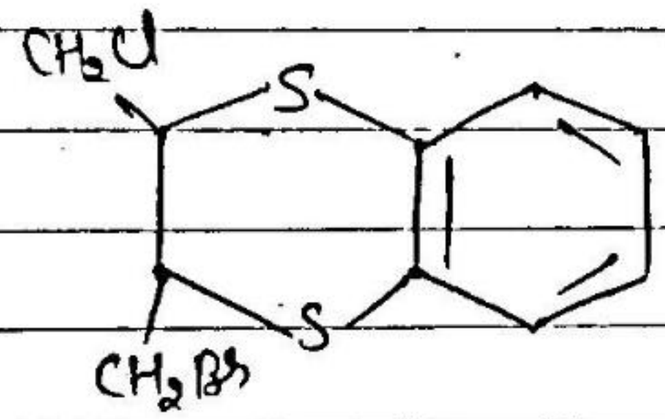
(III)



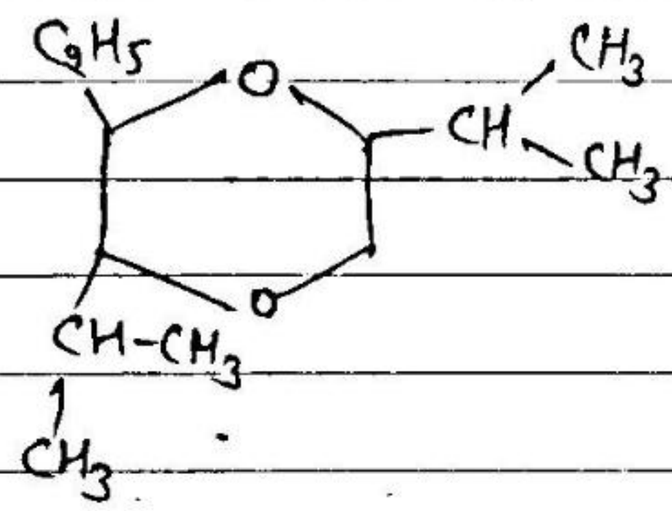
(IV)



(V)



(VI)



(i) di – Benz 1,4 – diazo + ine suffix

⇒ di Benz – 1,4 – diazine

Teacher's Signature _____

I. विषम चक्रीय यौगिको की क्रियाशीलता :-

पायरोल की क्रियाशीलता फ्युरेन, थायोफीन तथा बैन्जीन से अधिक है क्योंकि -

(a) नाइट्रोजन में क्षारीय प्रकृति अधिक पायी जाती है। अर्थात् आसानी से इलै॰ दान करता है। इसलिए नाइट्रोजन पर धनावेश पाया जा सकता है। अतः नाइट्रोजन की उपस्थिति के कारण पायरोल की क्रियाशीलता बढ़ जाती है।

(b) ऑक्सीजन की विद्युत ऋणता नाइट्रोजन से अधिक है इसलिए धनावेश अस्थायी होता है। इसलिए ऑक्सीजन की क्षारीय प्रकृति घट जाती है। अतः फ्युरेन की क्रियाशीलता, पायरोल से कम होगी।

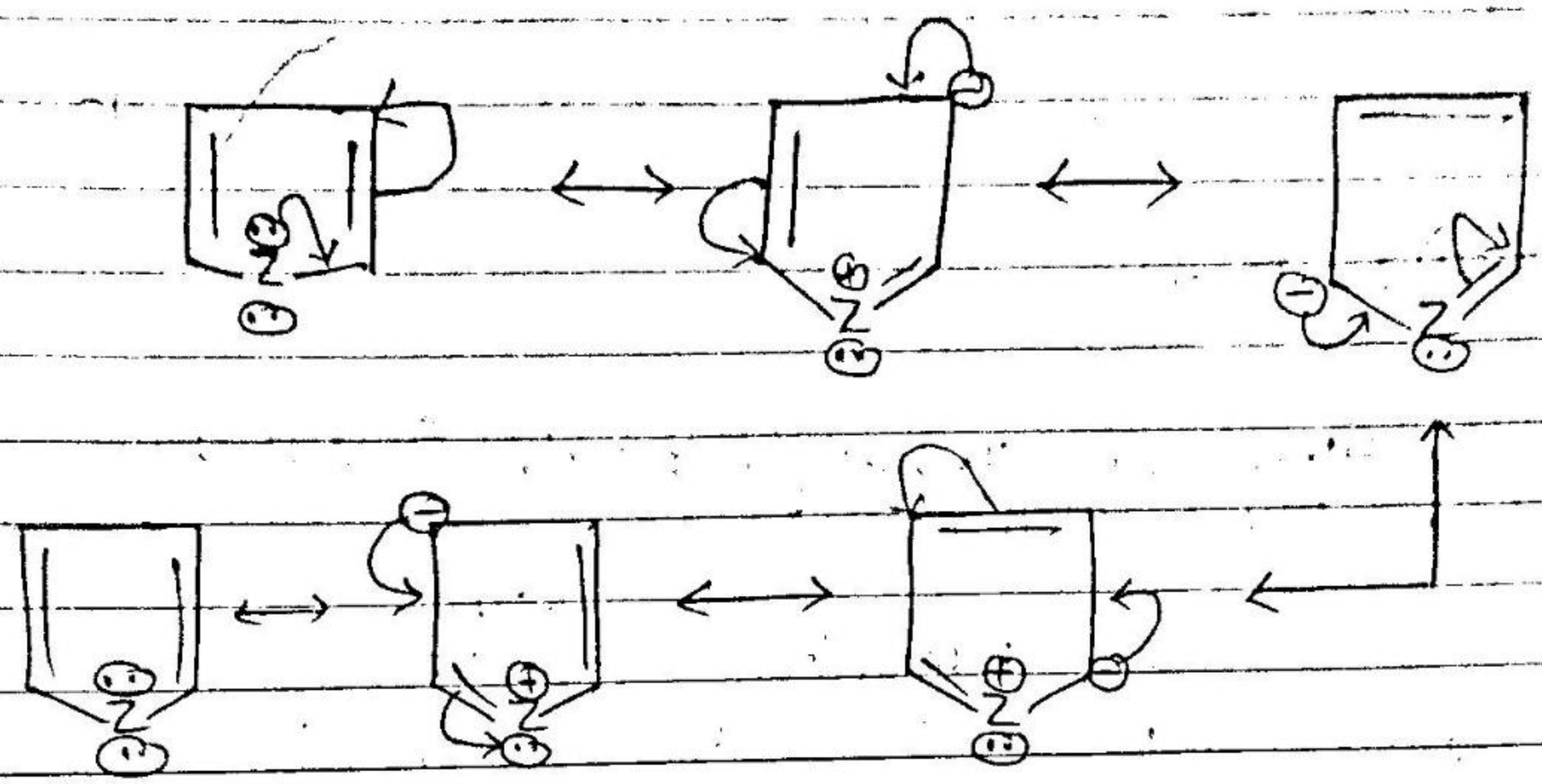
(c) सल्फर का +m प्रभाव / +R प्रभाव ऑक्सीजन व नाइट्रोजन की तुलना में कम होता है। अर्थात् इलै॰ दान करने की प्रवृत्ति कम पायी जाती है। जिससे क्षारीय प्रकृति घट जाती है। इसलिए थायोफीन की क्रियाशीलता पायरोल व फ्युरेन से कम है।

(d) बैन्जीन समचक्रीय वलय कहलाती है। इसलिए इलैक्ट्रॉन दान करने की प्रवृत्ति सबसे कम होती है। अतः बैन्जीन की क्रियाशीलता विषम चक्रीय यौगिकों की तुलना में कम होती है।

→ विषम चक्रीय यौगिक अतिऐरोमैटिक (Super Aromatic) कहलाते हैं क्योंकि -

(a) विषम चक्रीय यौगिकों में बैन्जीन की तुलना में अनुनादी संरचनाएं अधिक पायी जाती हैं। जिससे ऐरोमैटिकता बढ़ जाती है। अतः

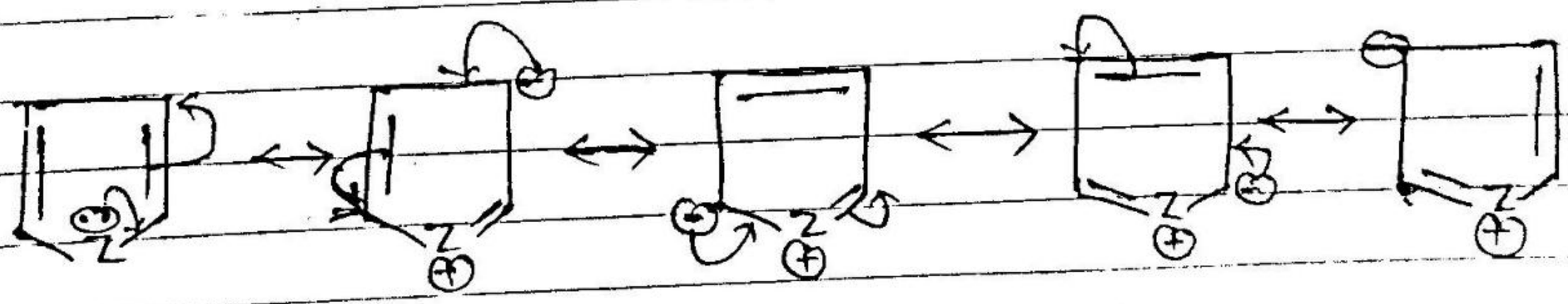
विषम चक्रीय यौगिक बैन्जीन की तुलना में अधिक ऐरोमैटिक लक्षण दर्शाता है।



→ विषम चक्रीय यौगिक योगात्मक व इलैक्ट्रोन्स्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रिया दोनों देते हैं जबकि बैन्जीन योगात्मक अभिक्रिया बहुत कम देता है।

Que- विषम चक्रीय यौगिकों की अनुनादी ऊर्जा, बैन्जीन से कम होती है। क्यों?

Ans- विषम चक्रीय यौगिकों की अनुनादी ऊर्जा का मान बैन्जीन से कम होता है क्योंकि बैन्जीन के अनुनाद में द्विध्रुवीय संरचनाओं का योगदान बहुत कम होता है जबकि दूसरी ओर विषमचक्रीय यौगिकों में द्विध्रुवीय संरचनाओं का निर्माण अधिकसंख्या में होता है।



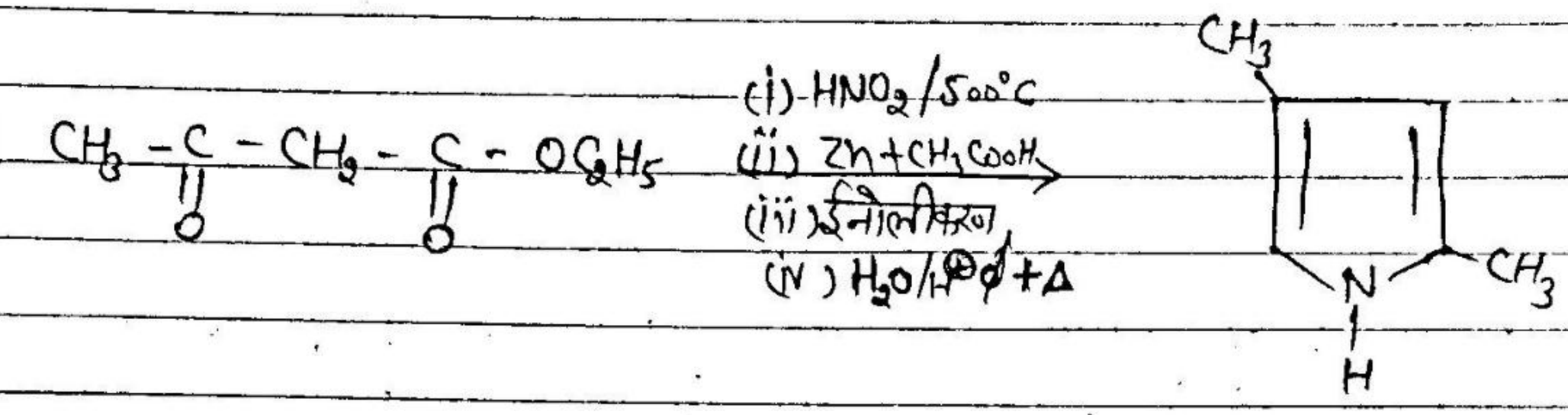
बैन्जीन > थायोफीन > पिरोल > फ्यूरैन

पायरोल को निर्माण की विधियाँ :→

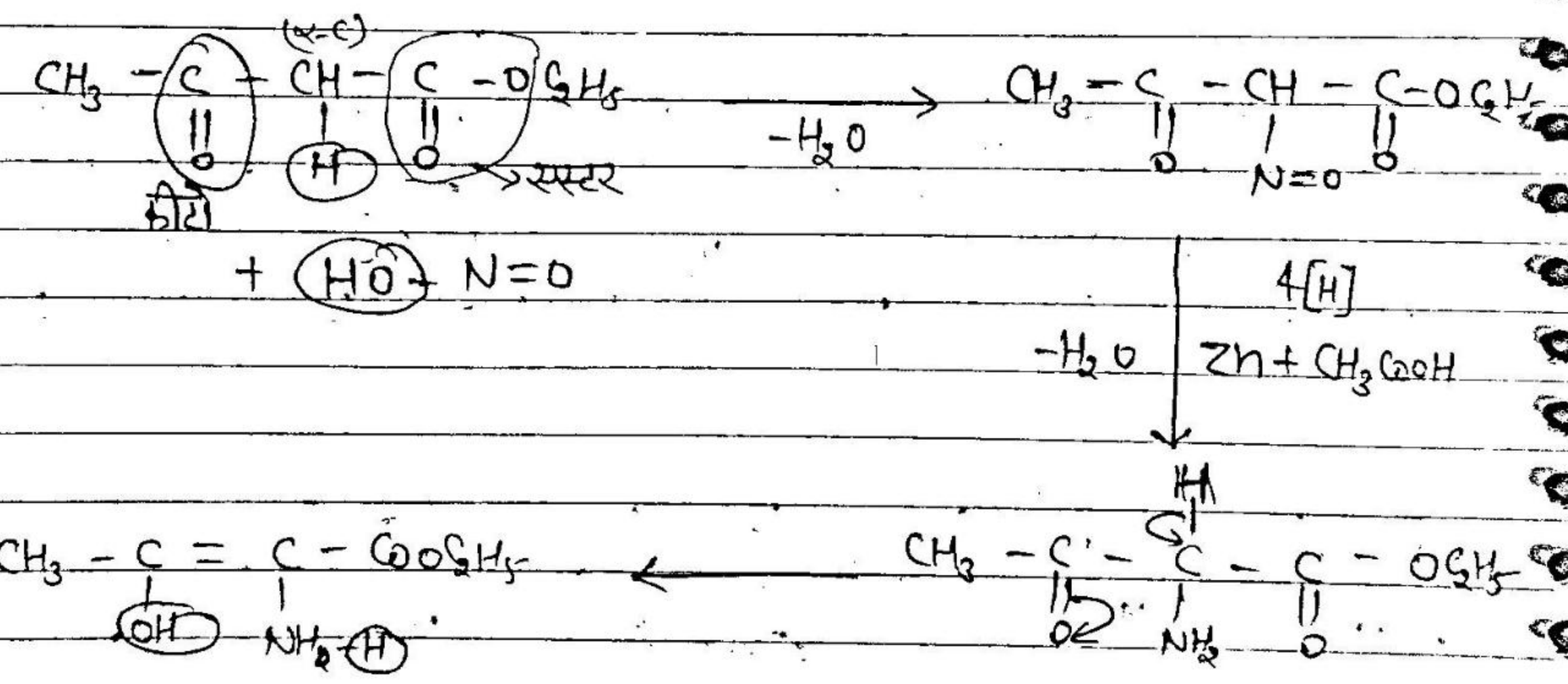
→ पायरोल, हीमेटिन व सैल्केलॉइड में पाया जाता है।
→ सामान्यतः हीमेटिन रक्त में लाल रंग के लिए उत्तरदायी होता है।

Imp
(i) नॉर - पायरोल संश्लेषण -

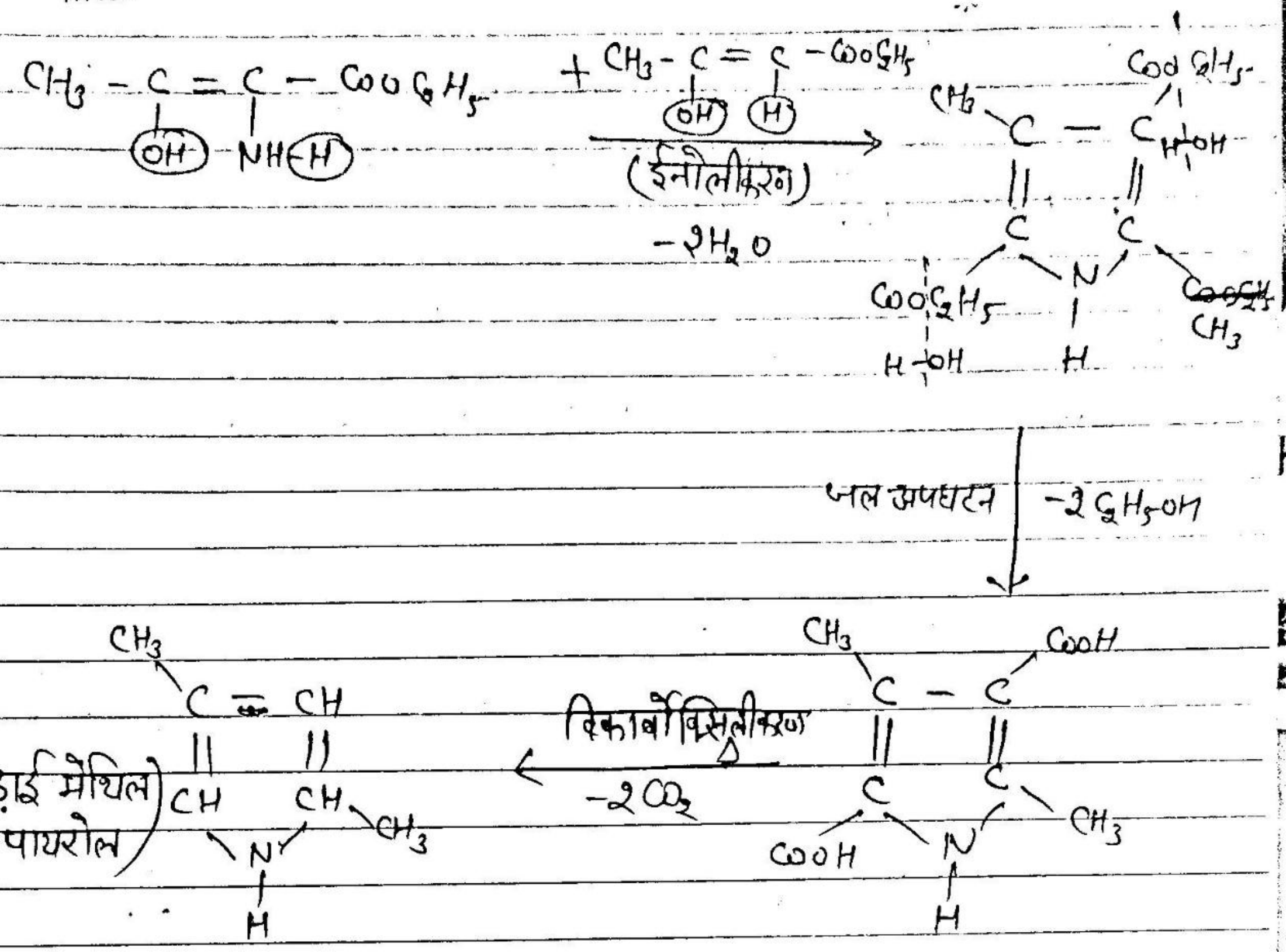
→ A.A.E. से HNO_2, $Zn + CH_3COOH$ की उपस्थिति में गर्म करके पायरोल का निर्माण किया जाता है।



क्रियाविधि -



P.T.O



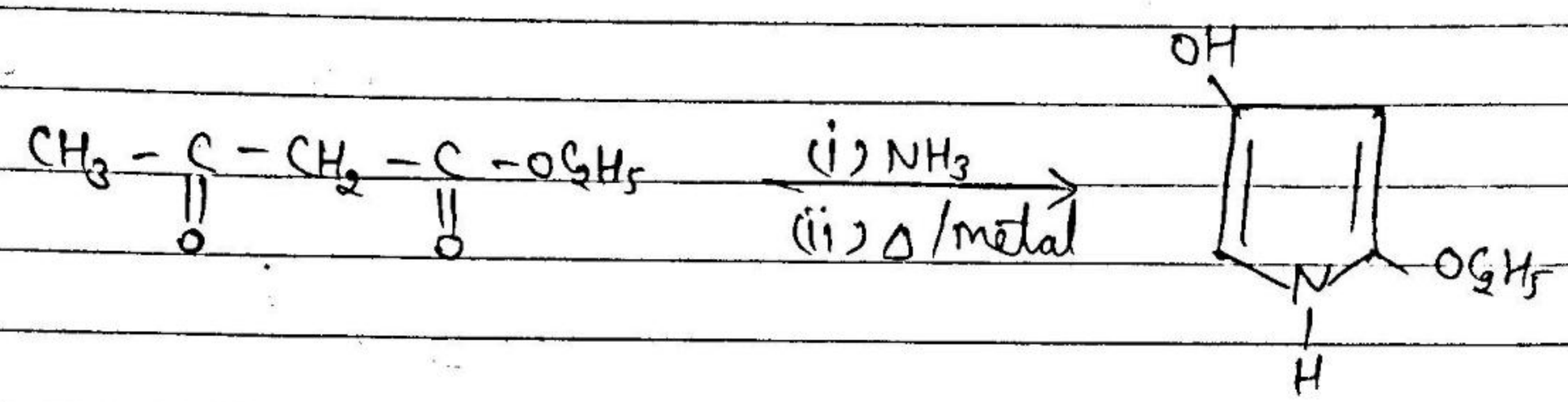
→ अभिक्रिया 4 पद में उपस्थित होती है।
→ अभिक्रिया के पहले पद में A.A.E., HNO_2 के साथ अभिक्रिया करता है। अधिक ताप पर नाइट्रोसो ऐसीटिक एस्टर प्राप्त होता है।

→ नाइट्रोसो समूह $Zn + CH_3COOH$ की उपस्थिति में ऐमीन समूह का निर्माण करता है।
→ अभिक्रिया के दूसरे पद में दोनो अणुओं के ईनॉल रूप की अभिक्रिया करवायी जाती है व पायरोल वलय का निर्माण करते है।

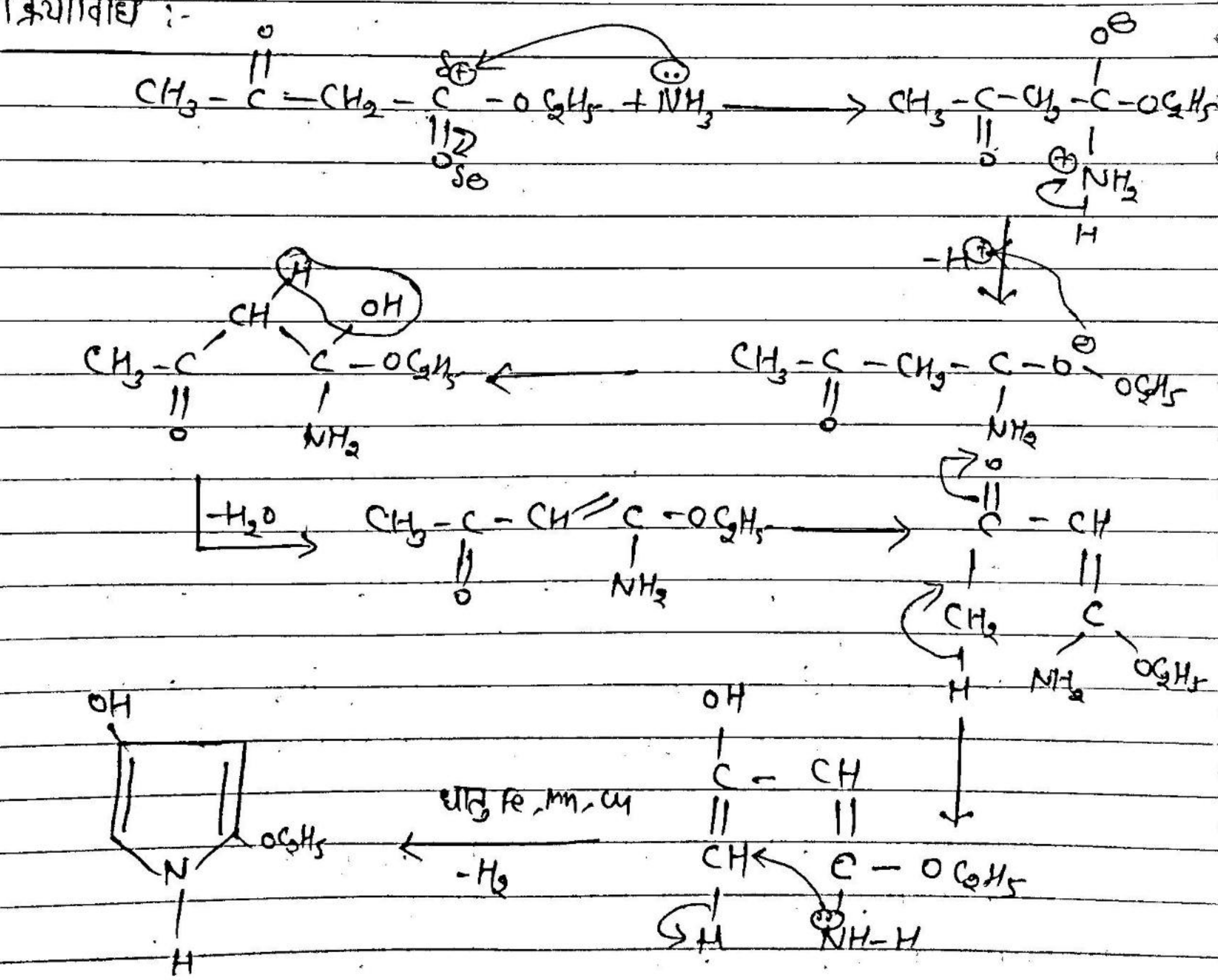
→ अभिक्रिया के तीसरे पद में एस्टर से जल अपघटन के द्वारा कार्बोक्सिलिक ऐसिड का निर्माण करता है।
→ अभिक्रिया के अंत में विकार्बोक्सिलीकरण के द्वारा डाई मेथिल पायरोल प्राप्त होता है।

नॉर - पॉल संश्लेषण -

(i) नॉर - पॉल संश्लेषण में अमोनिया की उपस्थिति में A.A.E या di keto यौगिक संघनन अभिक्रिया के द्वारा पायरोल का निर्माण करता है।



क्रियाविधि :-

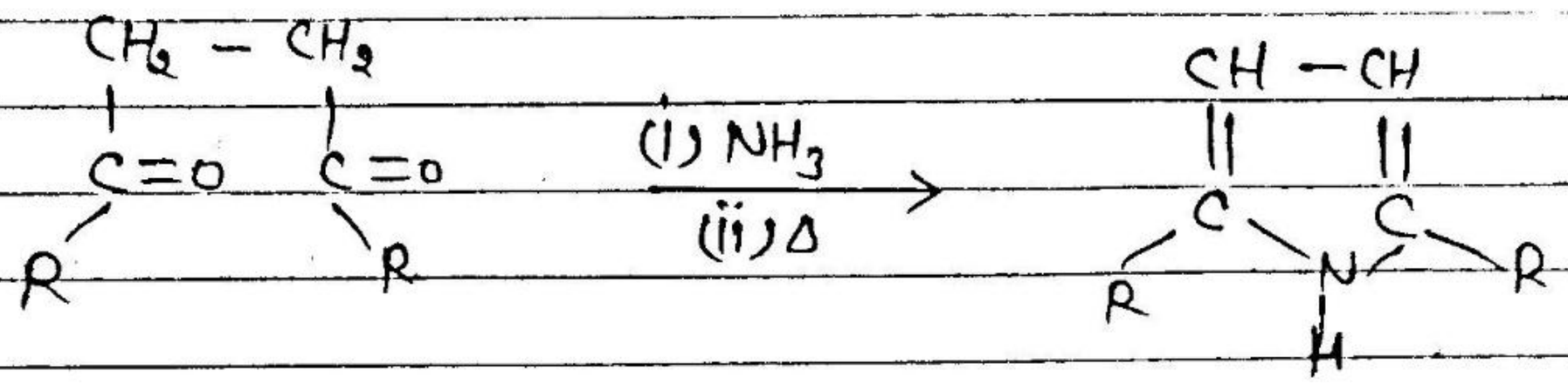


Imp

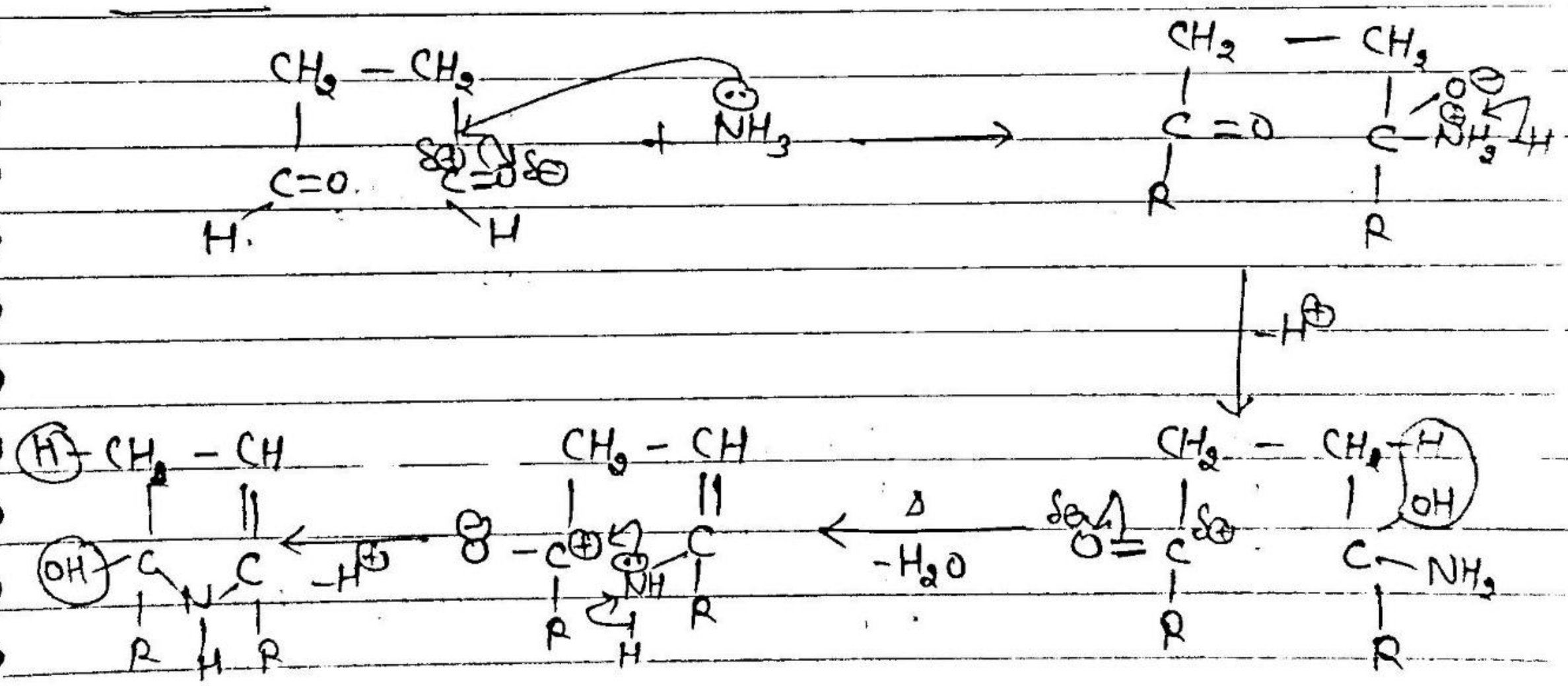
नॉर-पॉल संश्लेषण – (ii)

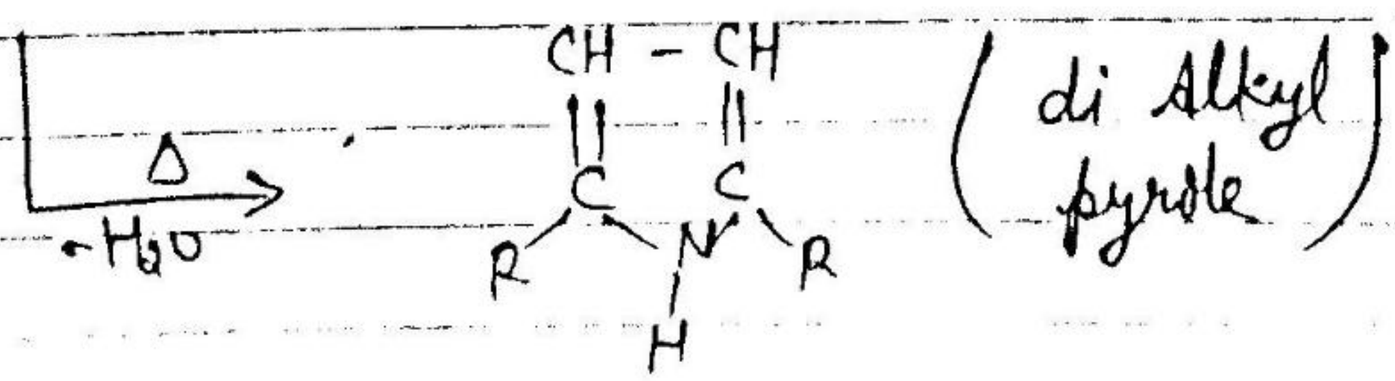
→ जब ड्राई कीटो यौगिक की अभिक्रिया अमोनिया के साथ करवायी जाती है तो नाइट्रोजन स्रोत योगात्मक अभिक्रिया के द्वारा पायरोल का निर्माण होता है।

→ अभिक्रिया दो पद में उपस्थित होती है।
→ अभिक्रिया के पहले पद में एनेमीनो यौगिक का निर्माण होता है। अभिक्रिया के दूसरे पद में योगात्मक अभिक्रिया के द्वारा पायरोल वलय प्राप्त होती है।



क्रियाविधि –



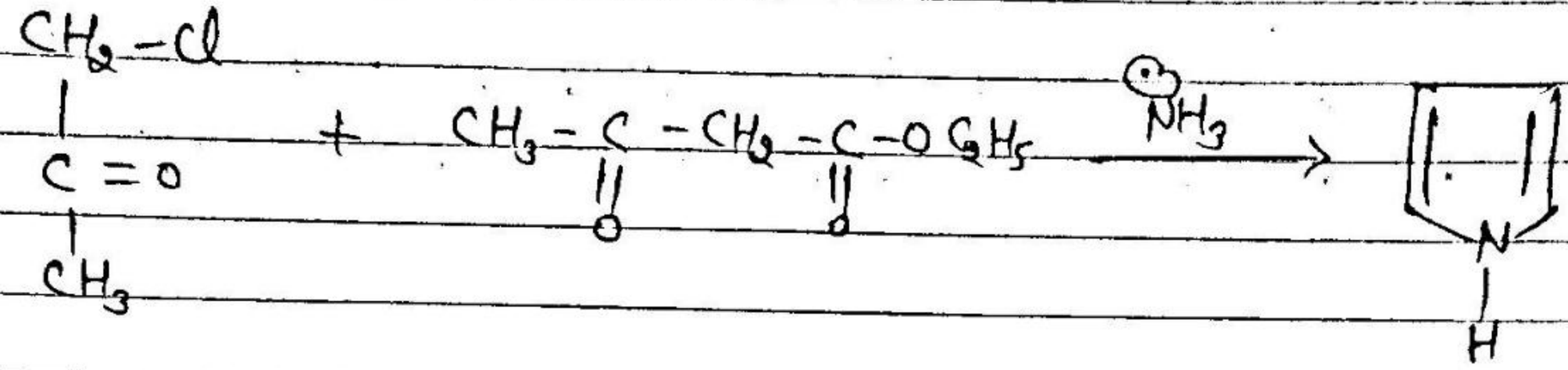


(di Alkyl pyrole)

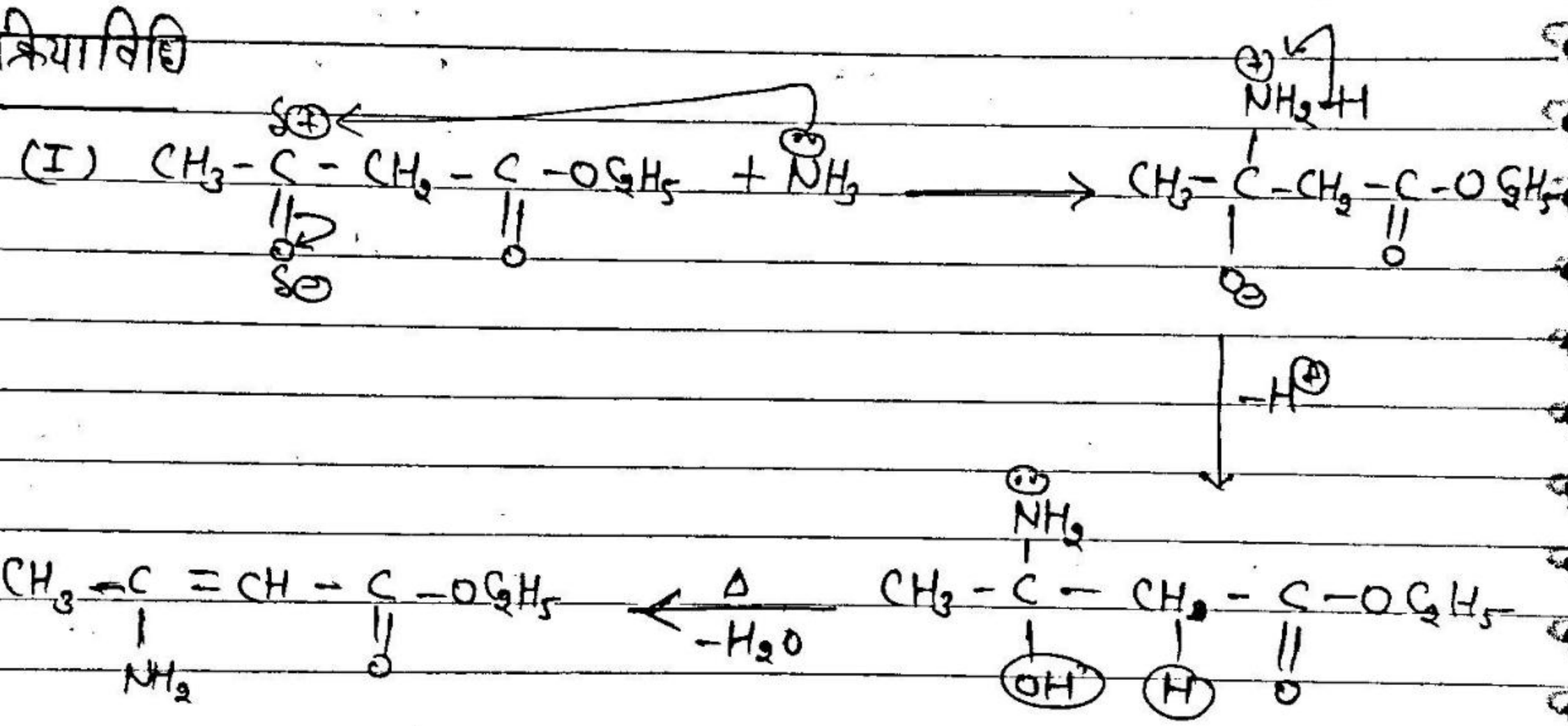
→ d-ब्लॉक की धातुऐं जैसे - Cu, Fe, Pm, Pt — H_2 गैस को अधिशोषित करती हैं।

हन्स विधि :-

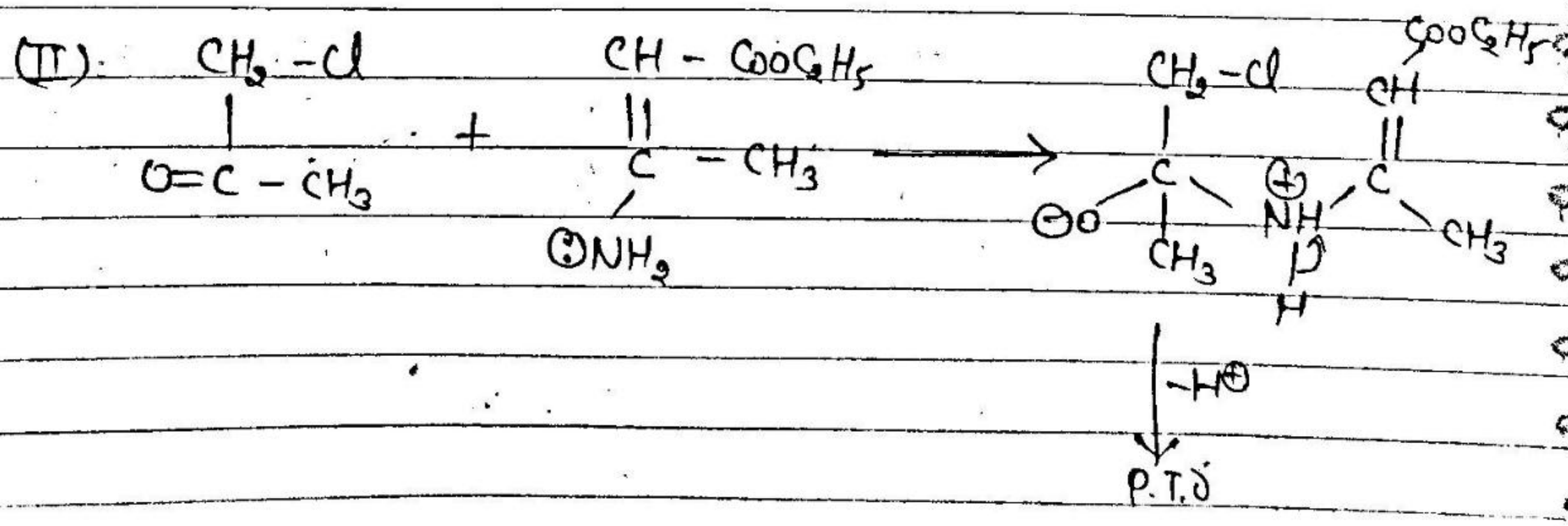
जब क्लोरो एसीटोन की अभिक्रिया अमोनिया की उपस्थिति में A.A.E. से करवायी जाती हैं तो योगात्मक अभिक्रिया के द्वारा पायरोल का निर्माण होता हैं।

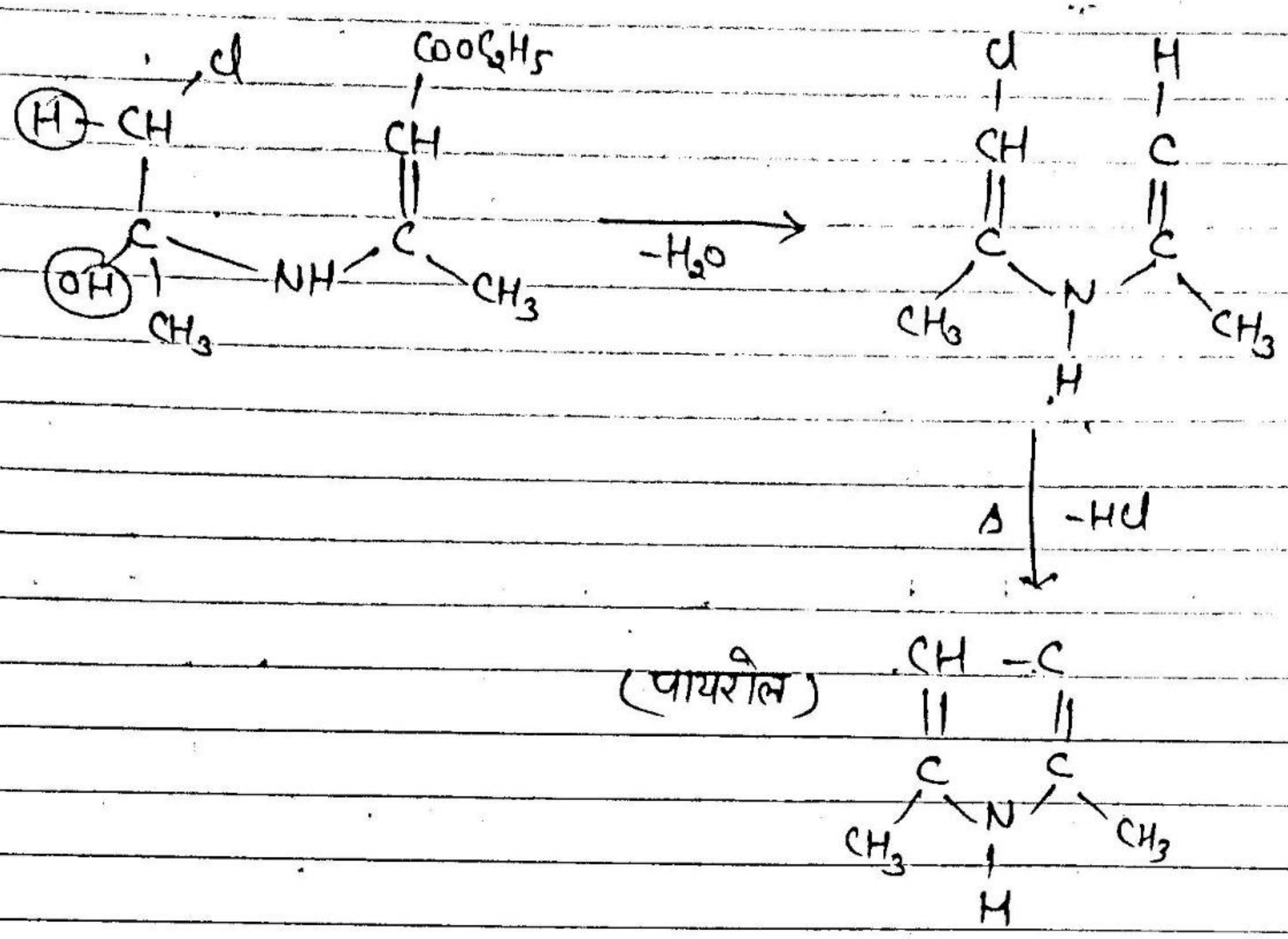


क्रियाविधि

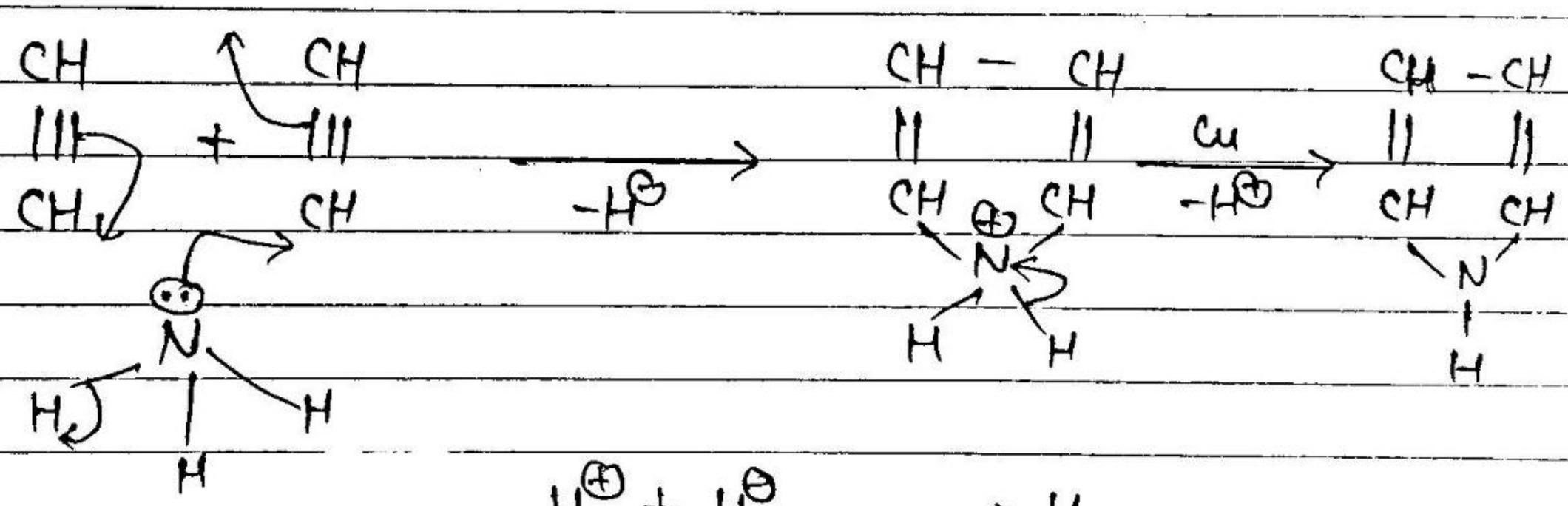


(II)





[iv] ऐसीटिलीन से अमोनिया की अभिक्रिया –



$$H^{\oplus} + H^{\ominus} \longrightarrow H_2$$

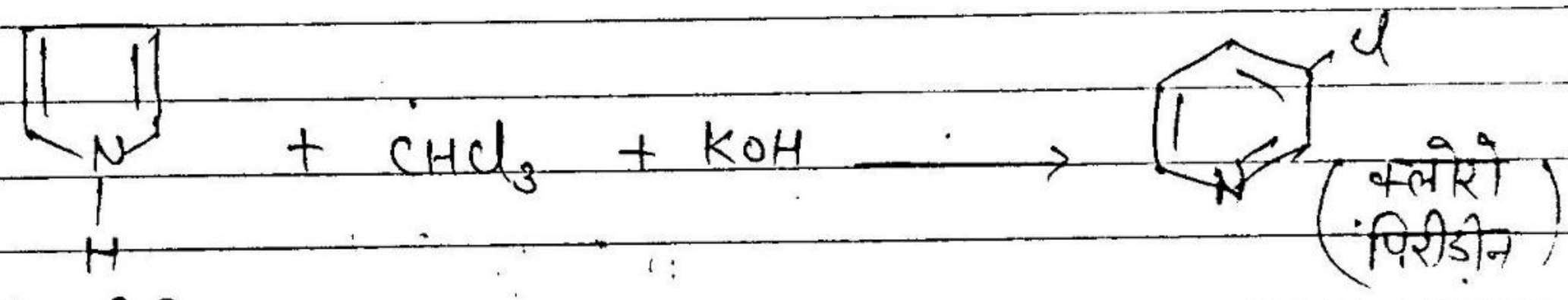
$$Cu + H_2 \longrightarrow Cu - H_2$$

पायरोल की रासायनिक अभिक्रियाऐं :-

Imp Que — क्या होता है जब पायरोल की अभिक्रिया KOH की उपस्थिति में क्लोरोफॉर्म से करवायी जाती है ?

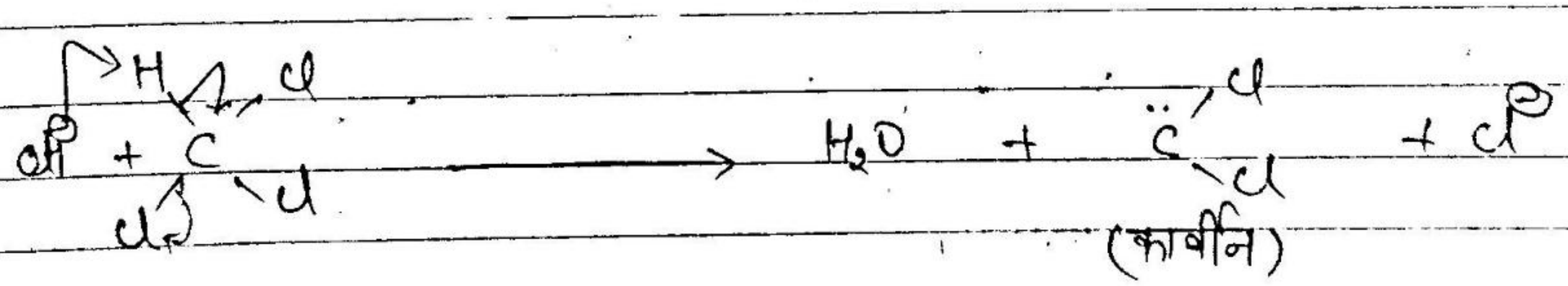
Ans- → पिरीडीन वलय का निर्माण होता है।
→ क्लोरोफॉर्म KOH की उपस्थिति में कार्बीन का निर्माण करता है।
→ अभिक्रिया दो पद में उपस्थित होती है।
→ अभिक्रिया के पहले पद में कार्बीन का निर्माण होता है। कार्बीन में p-कक्षक खाली होने के कारण e^- स्नेही व्यवहार दर्शाता है।

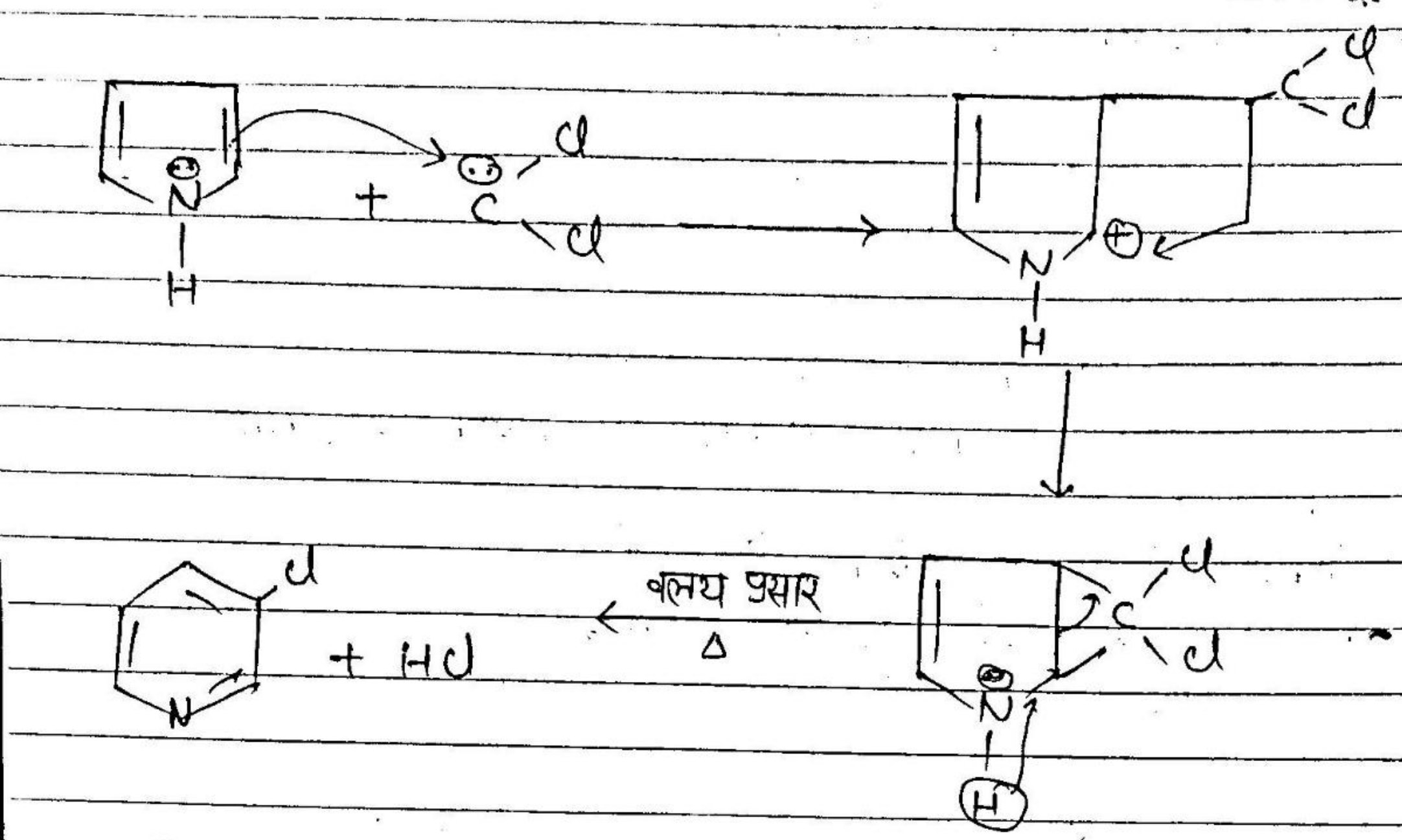
→ कार्बीन द्विबंध पर आसानी से आक्रमण करता है।
→ अभिक्रिया के दूसरे पद में वलय का प्रसार पाया जाता है। वलय प्रसार के कारण क्लोरो पिरीडीन का निर्माण होता है।



क्रियाविधि -

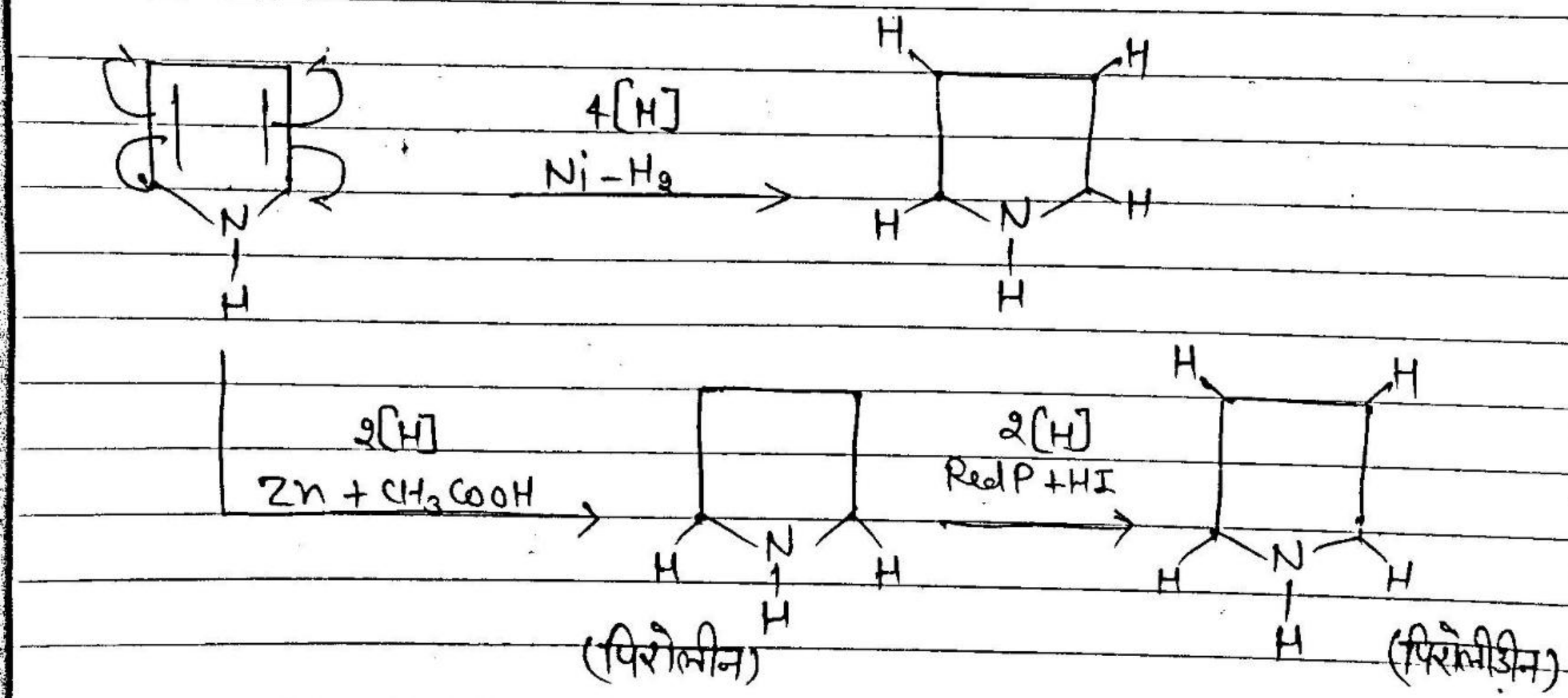
$$KOH \longrightarrow K^{\oplus} + OH^{\ominus}$$





पायरोल का अपचयन :-

पायरोल का अपचयन प्रबल अपचायक जैसे - निकल निंक ऐसीटेट व Red P + HI की उपस्थिति में होता है।

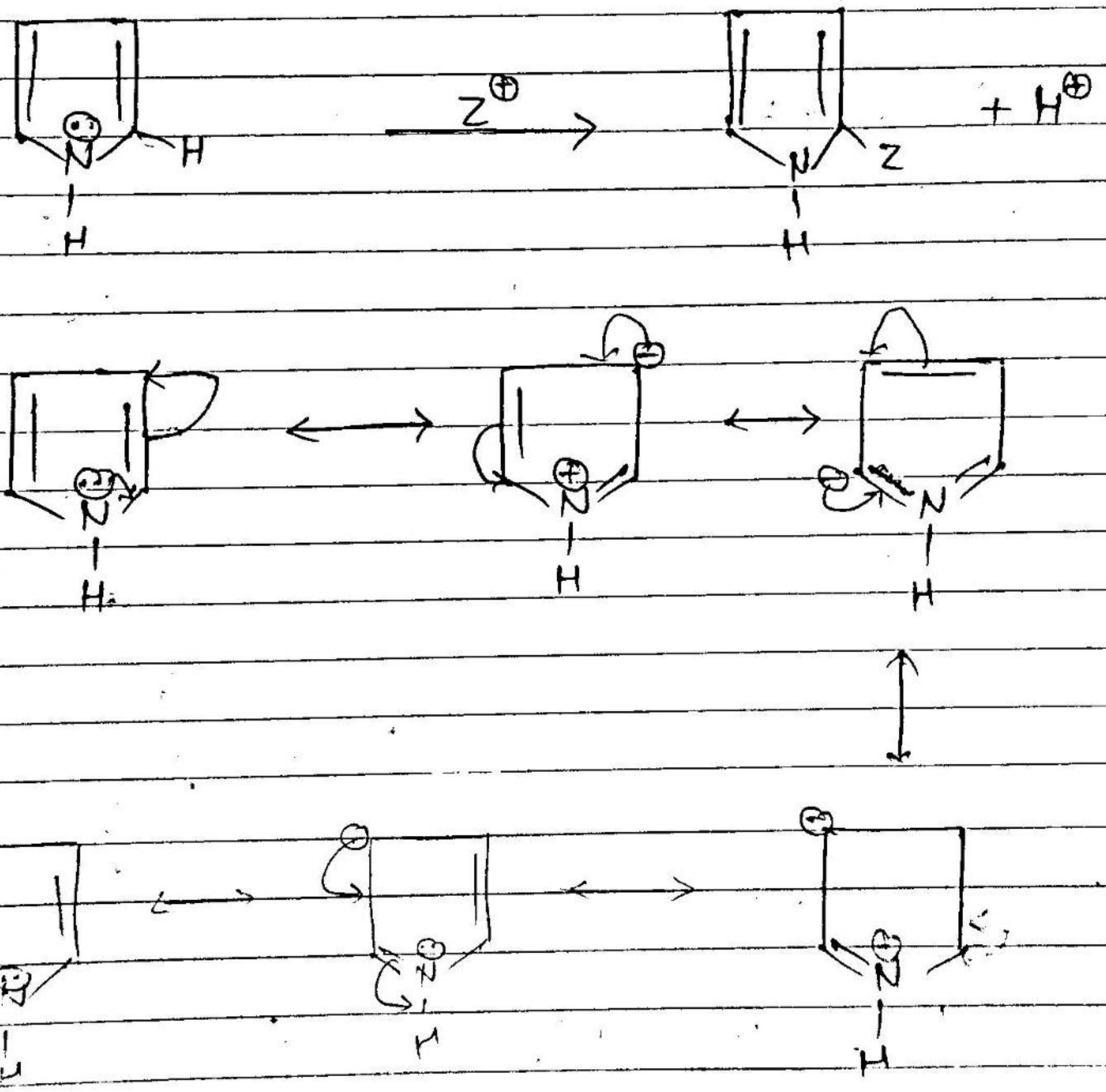


पायरोल की इलैक्ट्रॉनस्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रिया :-

→ पायरोल में नाइट्रोजन के l.P. अनुनाद में भाग लेते हैं, इसलिए वलय में सैरोमैटिकता उत्पन्न होती है।

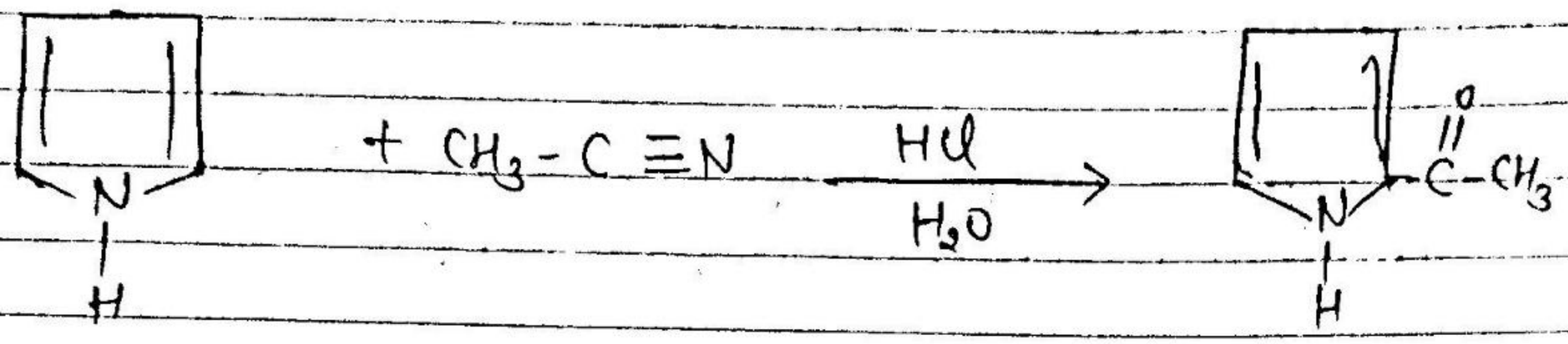
→ नाइट्रोजन +I प्रभाव दर्शाता है। इसलिए दूसरी व पांचवी स्थिति पर इलैक्ट्रॉनों की मात्रा अधिक पायी जाती है।

अतः इलै॰ स्नेही दूसरी या पांचवी स्थिति पर आक्रमण करता है।



उदाहरण :-

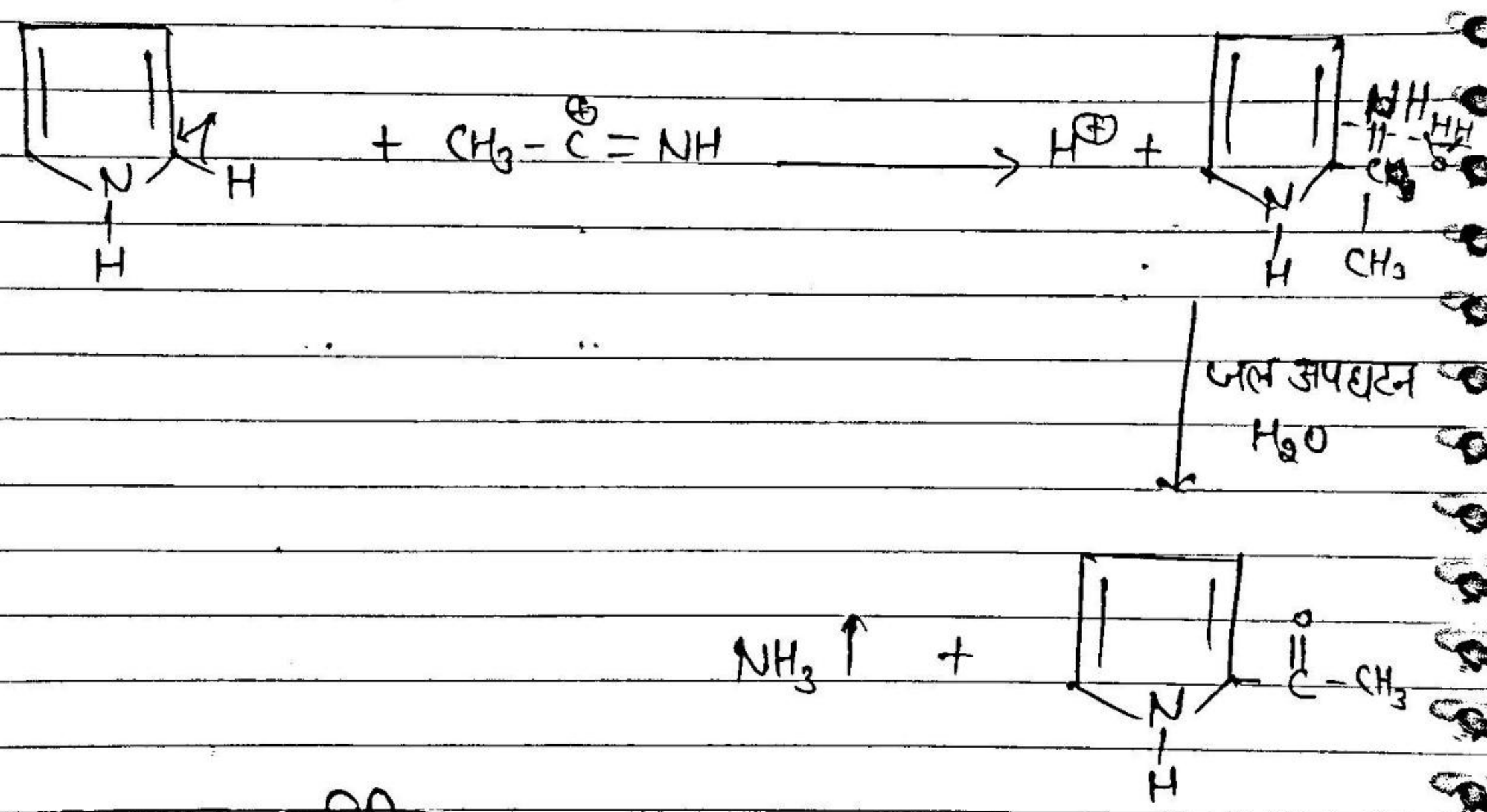
(a) हॉबेन - हॅश अभिक्रिया -



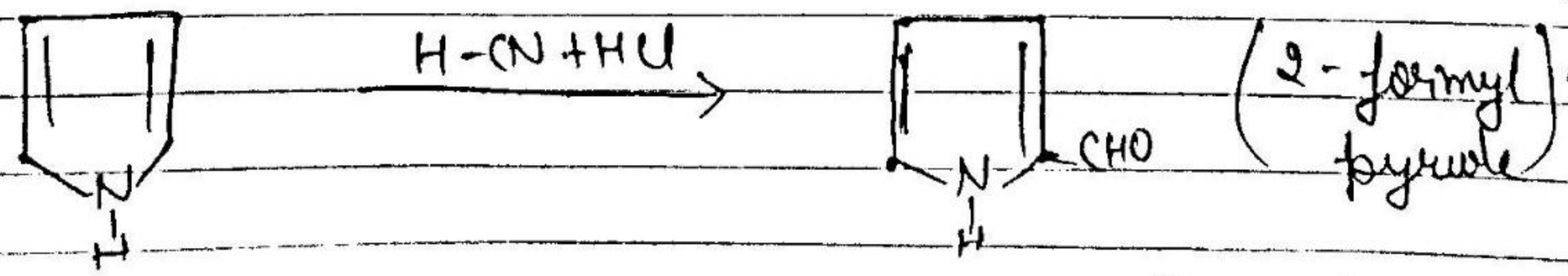
क्रियाविधि -

$$HCl \longrightarrow H^{\oplus} + Cl^{\ominus}$$

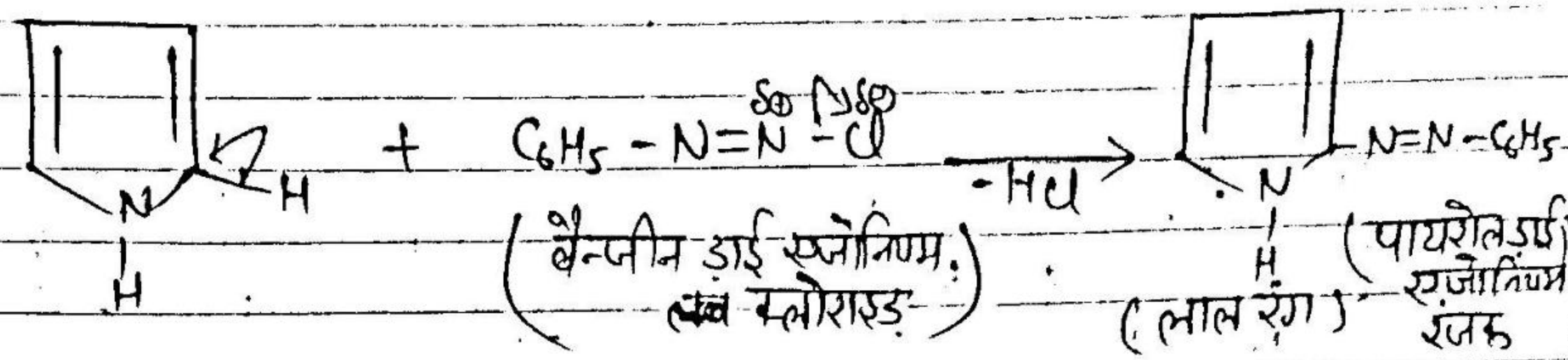
$$CH_3-\overset{\delta\oplus}{C}\equiv\overset{\delta\ominus}{N} + H^{\oplus} \longrightarrow CH_3-\overset{\oplus}{C}=NH$$



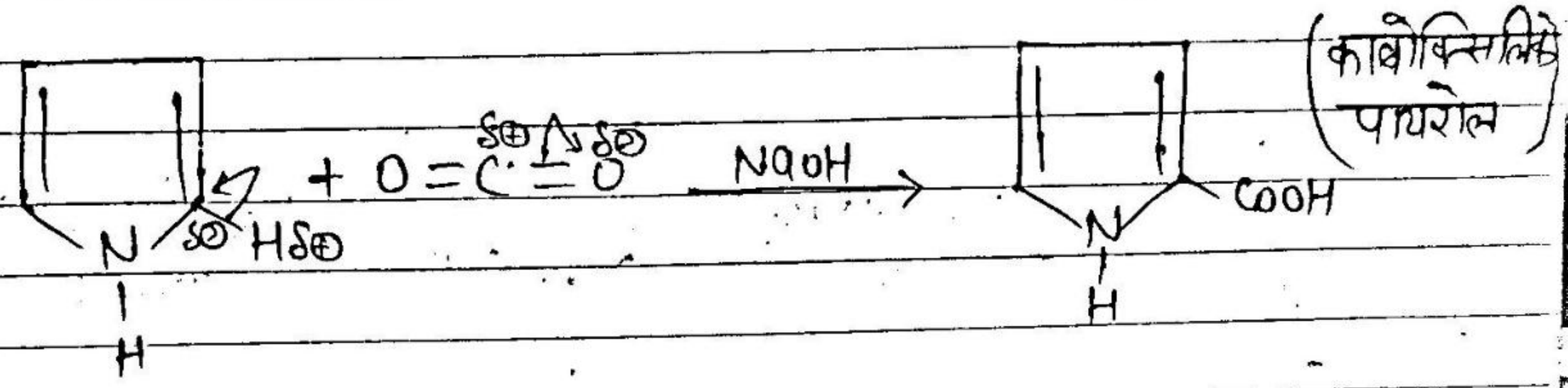
(b) गाटरमान अभिक्रिया -



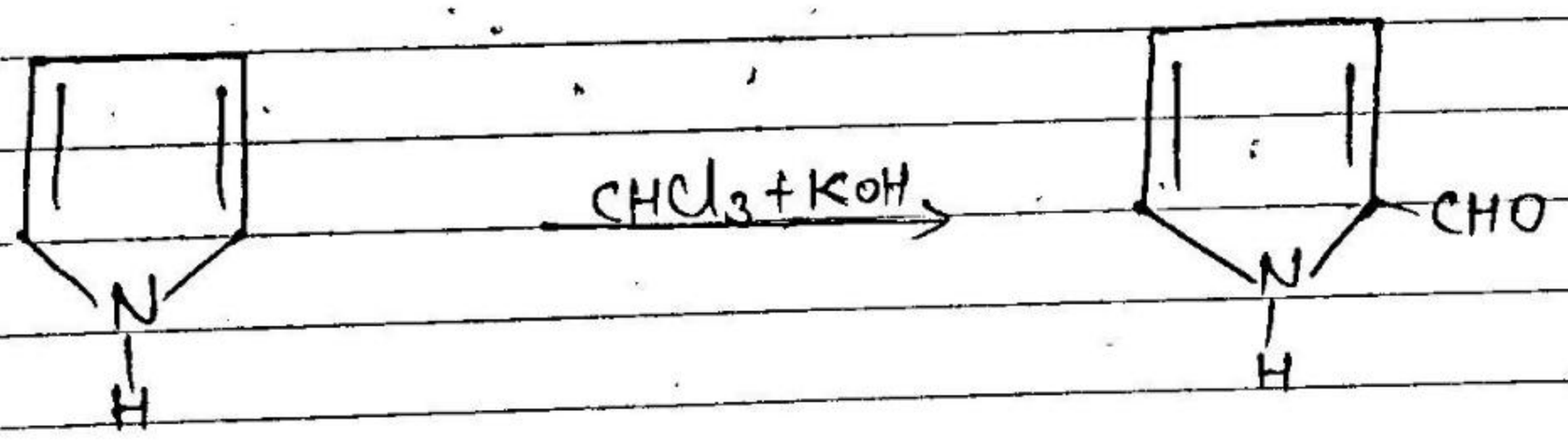
(c) युग्मन अभिक्रिया –



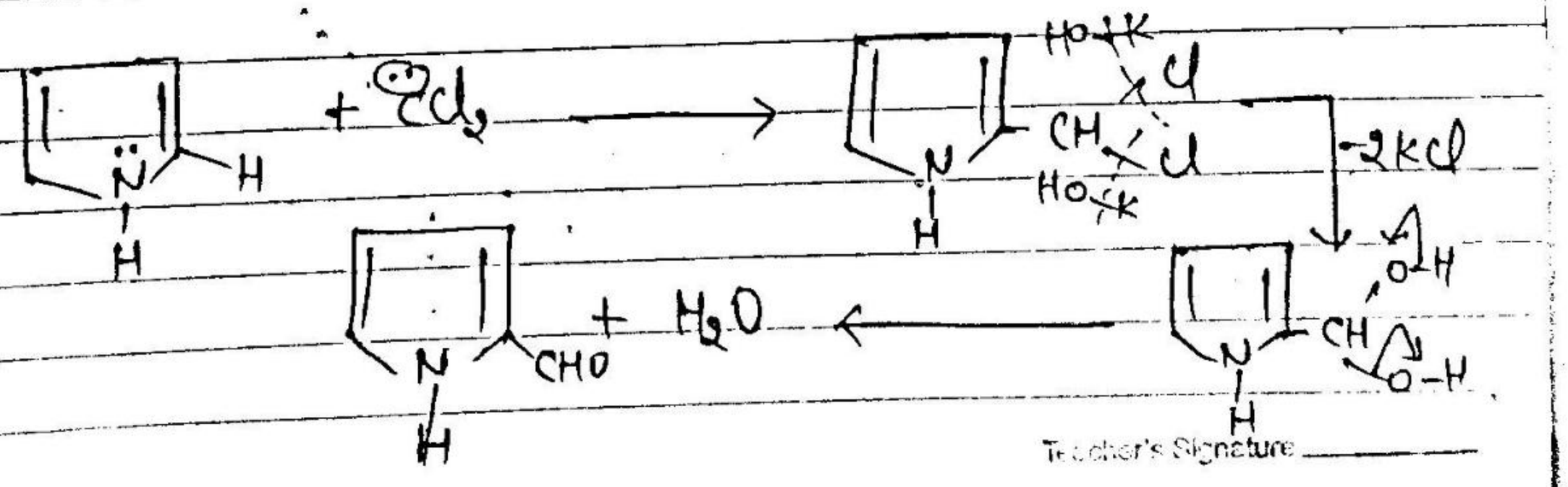
(d) कोल्बे अभिक्रिया –



Imp. (e) राइमर - टीमान अभिक्रिया –



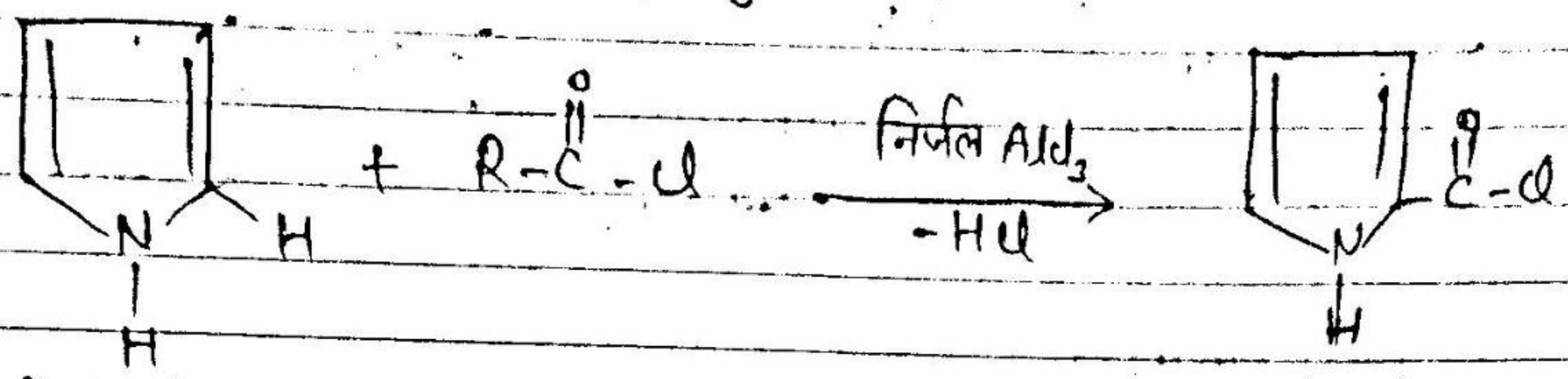
क्रियाविधि – $CHCl_3 \xrightarrow{KOH} HCl + :CCl_2$ (कार्बीन)



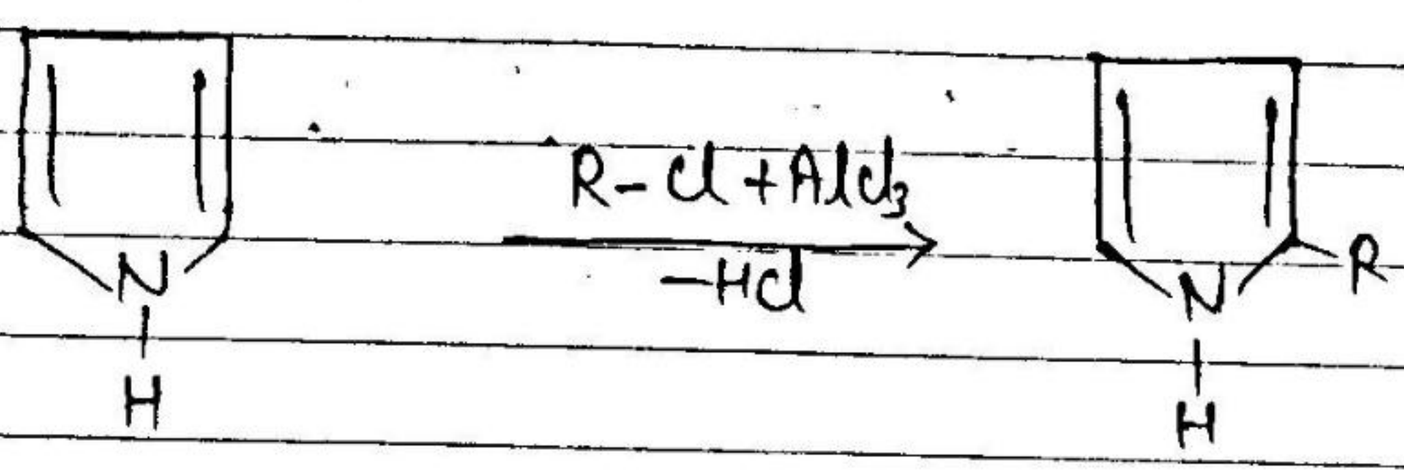
Teacher's Signature

(f) फ्रीडल - कॉफ्टस अभिक्रिया -

ऐसीलीकरण → $\left(R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\right)$

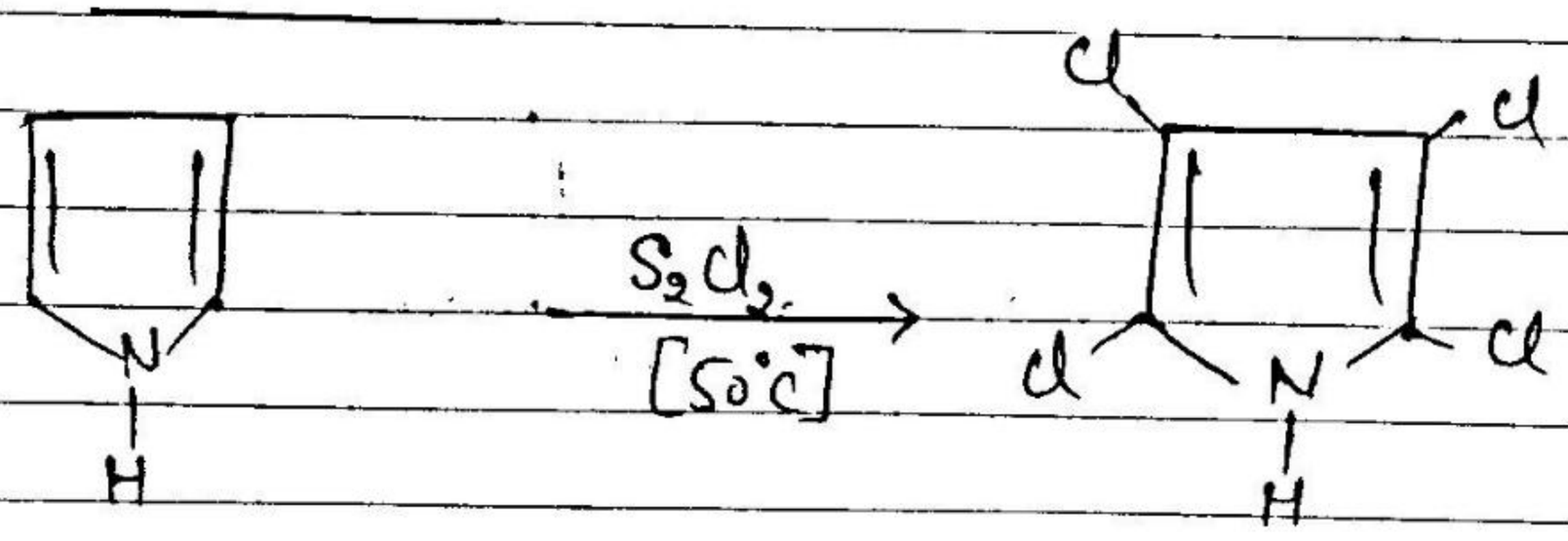


ऐल्किलीकरण



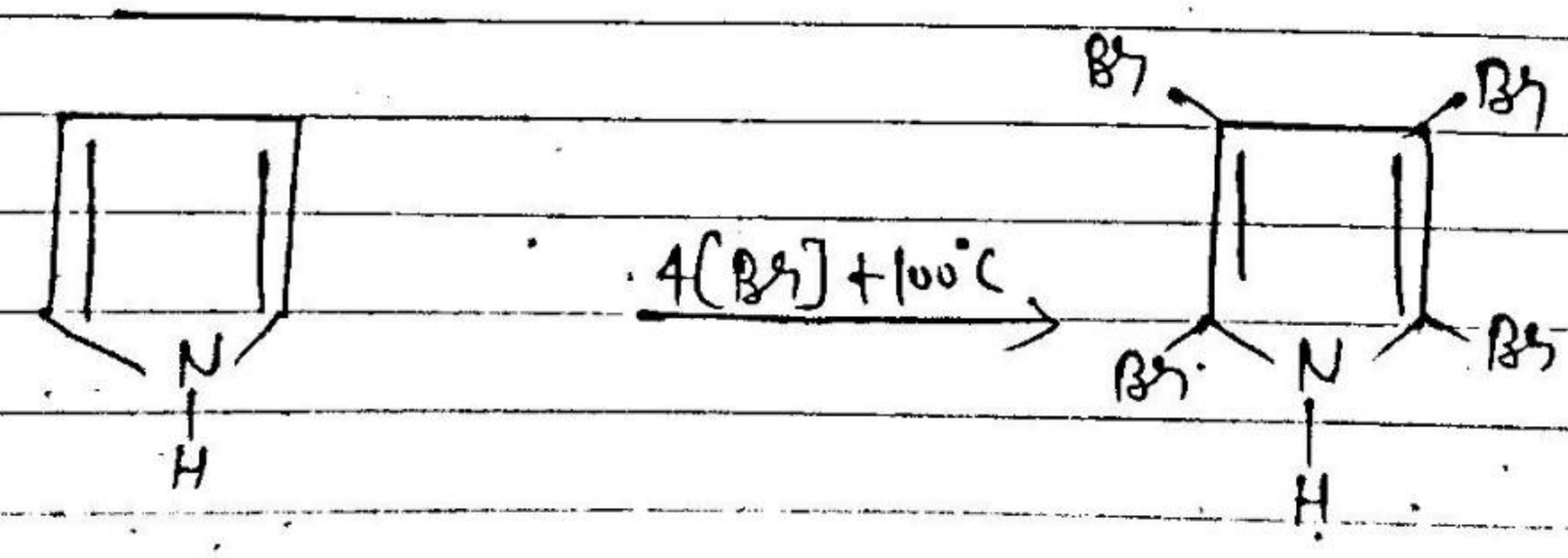
(2-ऐल्किल पायरोल)

(g) क्लोरीनीकरण -



(2,3,4,5 - Tetra cholore pyrole)

(h) ब्रोमीनीकरण -



(2,3,4,5 - Tetra bromo pyrole)

पिरिड़ीन :-

[अस्थि तेल से पिरीड़ीन का निर्माण]

→ सबसे पहले पिरीड़ीन का निर्माण अस्थि तेल से किया गया।

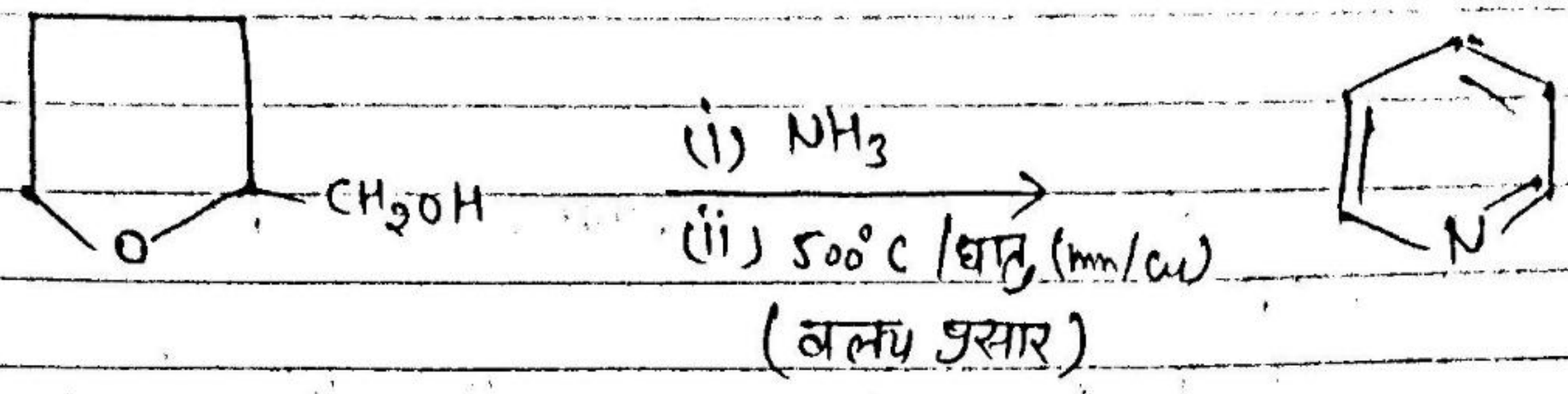
→ अस्थि तेल में नाइट्रोजन युक्त यौगिक पाये जाते हैं।

→ इस तैलीय पदार्थ को 300°C तापमान पर H_2SO_4 की उपस्थिति में गर्म किया जाता है तो मुलायम द्रव पदार्थ प्राप्त होता है।

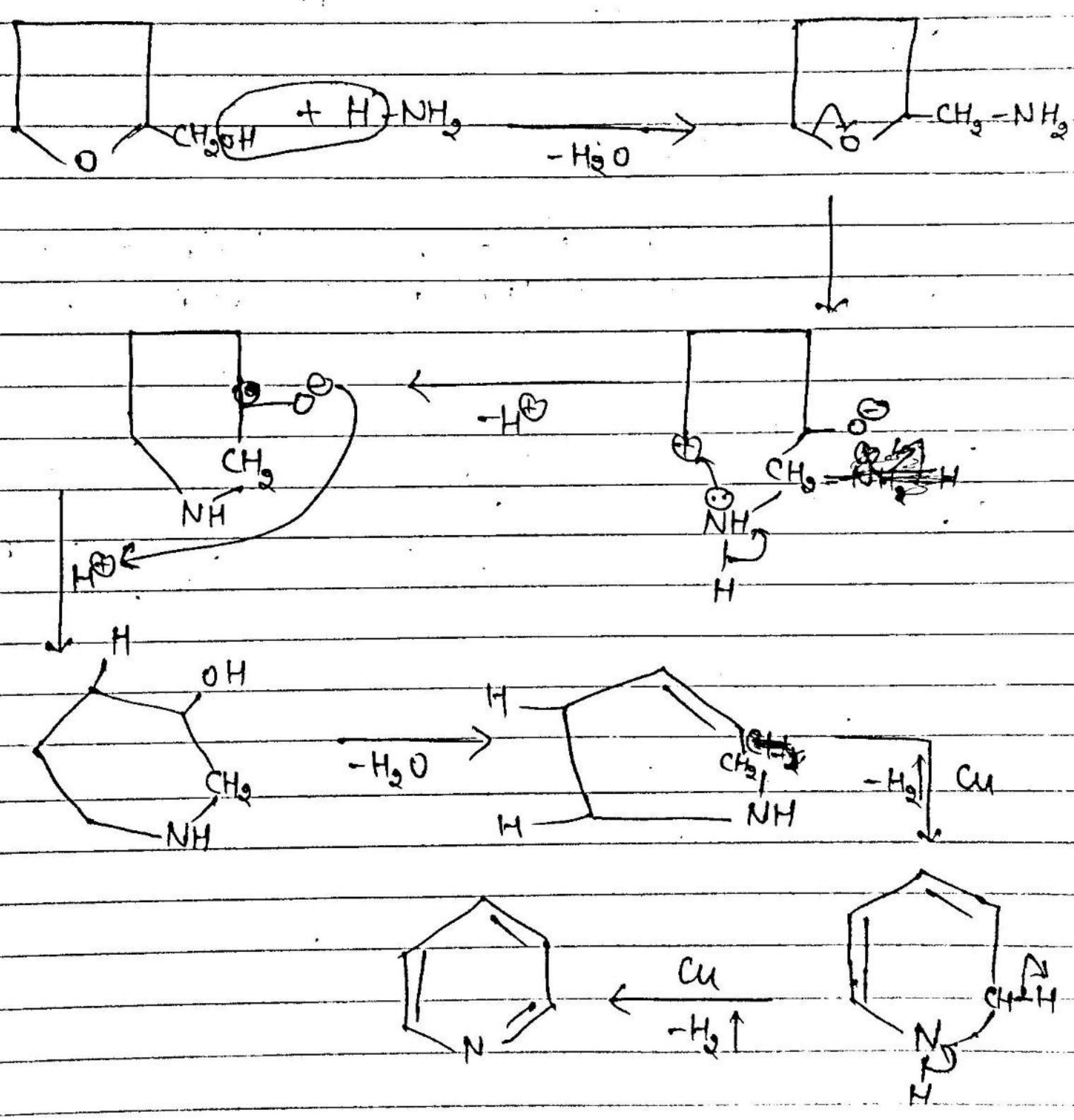
→ इस द्रव पदार्थ में पिरीड़ीन, क्विनोलीन, आइसो क्विनोलीन आदि पाये जाते हैं।

→ इसलिए NaOH की उपस्थिति में आसवन करवाया जाता है। तो भूरे रंग की तैलीय परत प्राप्त होती है। इसमें पिरीड़ीन (76%) उपस्थित होती है।

(ii) Tetra hydro furane से पिरीडीन का निर्माण -



क्रियाविधि -



Teacher's Signature _____

→ अभिक्रिया दो पद में उपस्थित होती हैं। अभिक्रिया के पहले पद में अमोनिया अणु की अभिक्रिया करायी जाती हैं। जिससे 1° ऐमीन पायी जाती है।

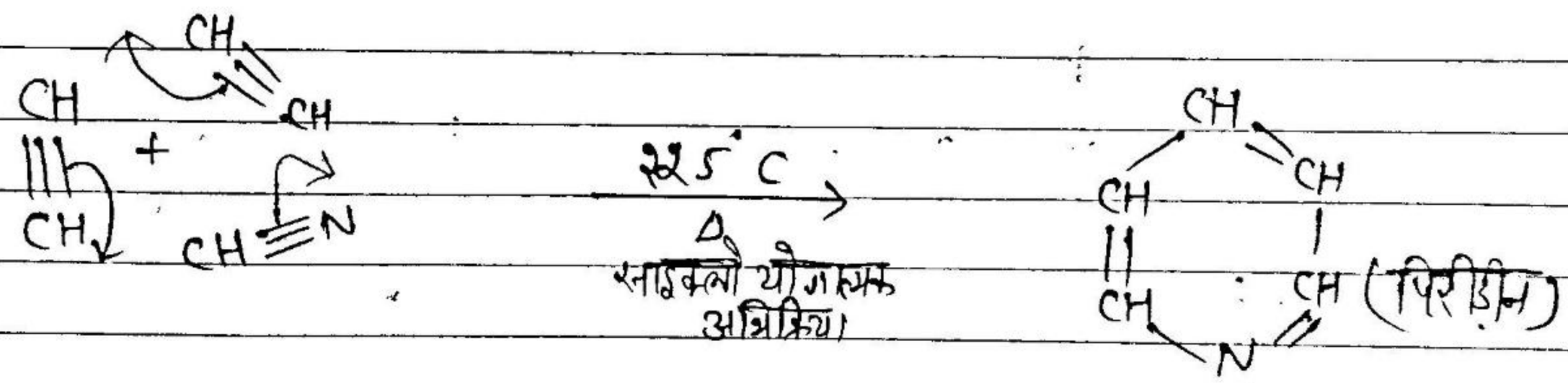
→ अभिक्रिया के दूसरे पद में अधिक तापमान पर वलय का वियोजन पाया जाता हैं।

→ वलय वियोजन के बाद वलय का प्रसार पाया जाता हैं।

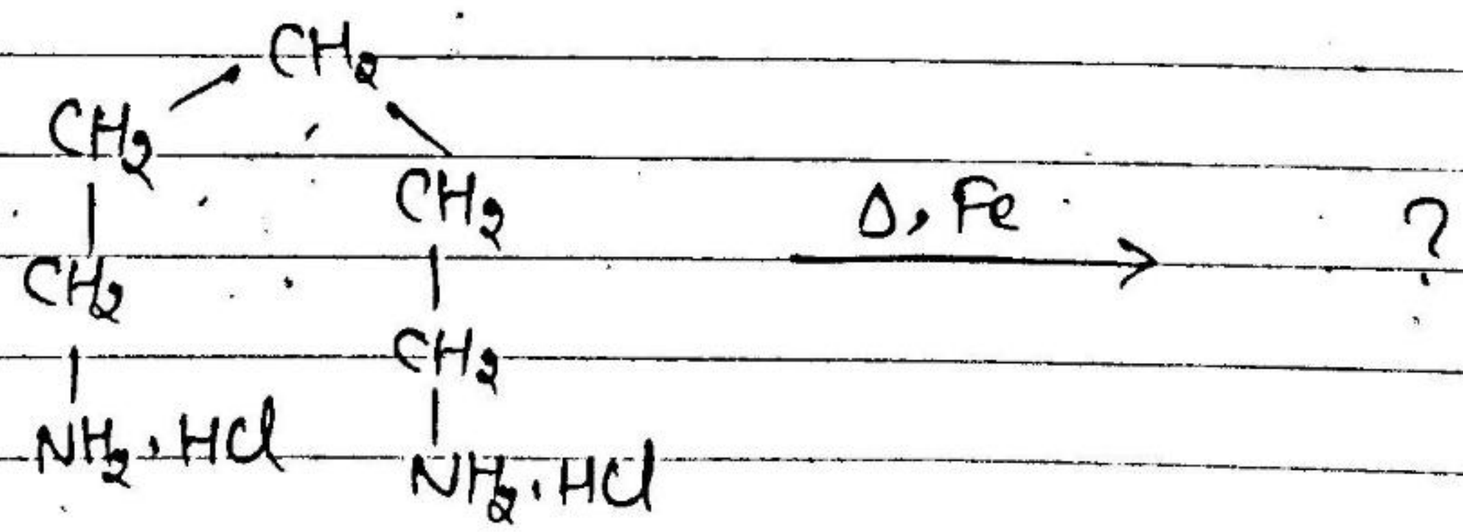
→ अभिक्रिया के अंत में निर्जलीकरण व Cu धातु की उपस्थिति में पिरीड़ीन प्राप्त होता हैं।

ऐसीटिलीन से पिरीड़ीन :-

→ जब दो मोल ऐसीटिलीन को HCN की उपस्थिति में गर्म किया जाता हैं तो योगात्मक अभिक्रिया के द्वारा साइक्लो उत्पाद प्राप्त होते हैं।



Que-



पिरीड़ीन की रासायनिक अभिक्रिया :-

→ पिरीड़ीन की प्रकृति क्षारीय होती हैं क्योंकि वलय में तृतीयक ऐमीन पायी जाती हैं जो अम्लीय माध्यम में आसानी से इलैक्ट्रॉन दान करती हैं व अभिक्रिया में लवण प्राप्त होता हैं।

→ पिरीड़ीन में नाइट्रोजन के l.p. अनुनाद में भाग नही लेते हैं। इसलिए आसानी से इलै॰ दान हो सकते हैं।

अतः पिरीड़ीन में अम्लीय माध्यम में क्षारीय प्रकृति पायी जाती हैं।

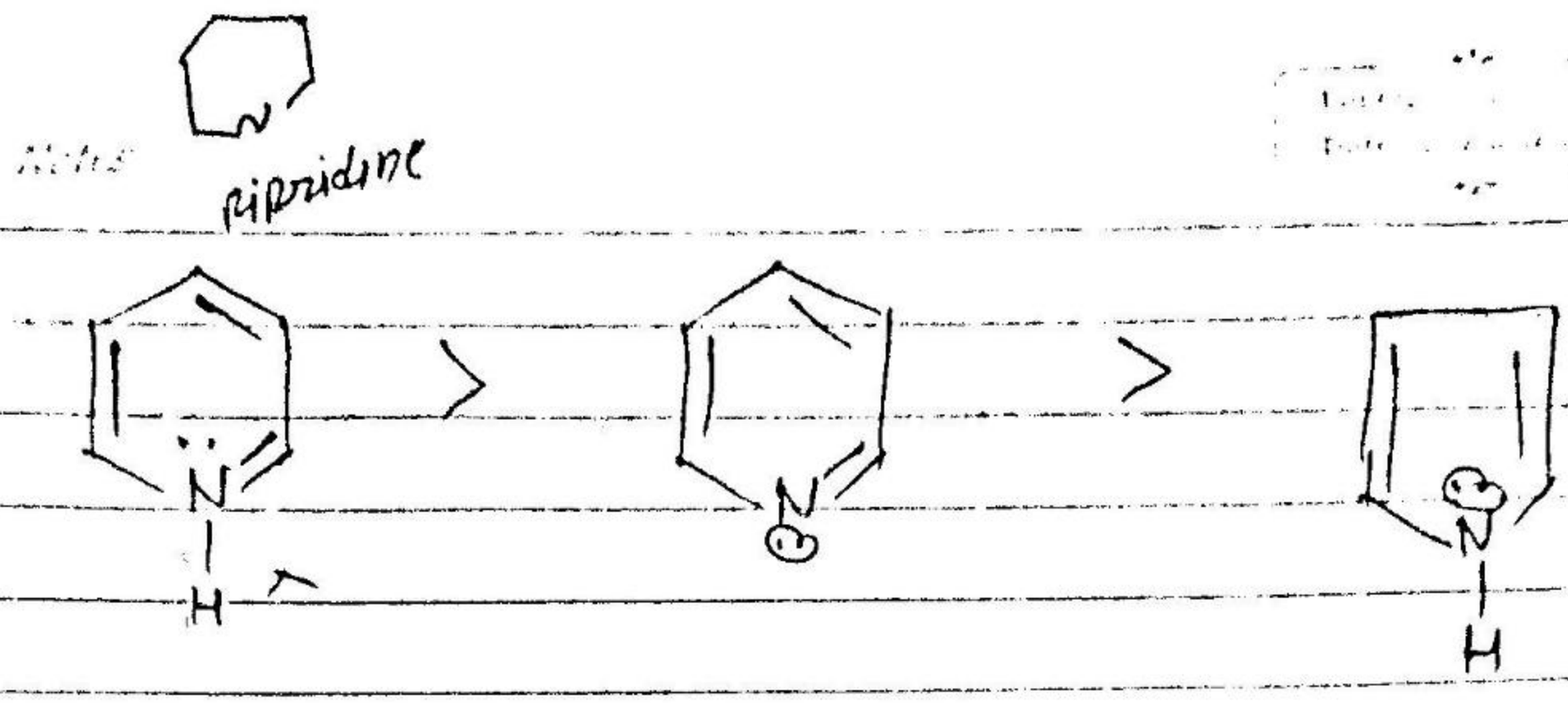
Imp. Que. पिपरीडीन की क्षारीय प्रकृति पिरीड़ीन व पायरोल से अधिक होती हैं। क्यो?

Ans. पिपिरीडीन की क्षारीय प्रकृति पिरीड़ीन व पायरोल से अधिक होती हैं क्योंकि -

(i) पायरोल में नाइट्रोजन के l.p. अनुनाद में भाग लेते हैं। इसलिए आसानी से इलै॰ उत्सर्जित नही होते हैं। अतः पायरोल की क्षारीय प्रकृति सबसे कम होती हैं।

(ii) पिपरिड़ीन में नाइट्रोजन के l.p. अनुनाद में भाग नही लेते हैं। अर्थात् आसानी से दान हो सकते हैं। दूसरी ओर पिरीड़ीन में नाइट्रोजन द्विबंधित कार्बन से जुड़ा हुआ हैं। इसलिए द्विबंध की विद्युत ऋणता के कारण नाइट्रोजन पर इलैक्ट्रॉनों की मात्रा घट जाती हैं। अतः पिरीड़ीन की क्षारीय प्रकृति पिपरिड़ीन की तुलना में कम होती हैं।

(iii) पिपिरिड़ीन में नाइट्रोजन परमाणु एकल बंध से जुड़ा हुआ हैं। जिससे नाइट्रोजन पर इलैक्ट्रॉनों की मात्रा बढ़ जाती हैं क्योंकि एकल बंध का +I प्रभाव द्विबंध व त्रिबंध की तुलना में अधिक होता हैं। अतः पिपरिड़ीन की क्षारीय प्रकृति सर्वाधिक हैं।



क्षारीय प्रकृति $\propto$ $\frac{+I}{-I}$ एकल बंध $\propto$ N परमाणु पर इलै॰ की मात्रा $\propto$ $\frac{1}{\text{N के l.p अनुनाद}}$

→ पिरीड़ीन तीन प्रकार की रासायनिक अभिक्रिया दर्शाता है।

(i) इलै॰ स्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रिया
↓
पिरीड़ीन की ऐरोमैटिक प्रकृति के कारण E.S.R अभिक्रिया देता है।

(ii) अपचयन व ऑक्सीकरण

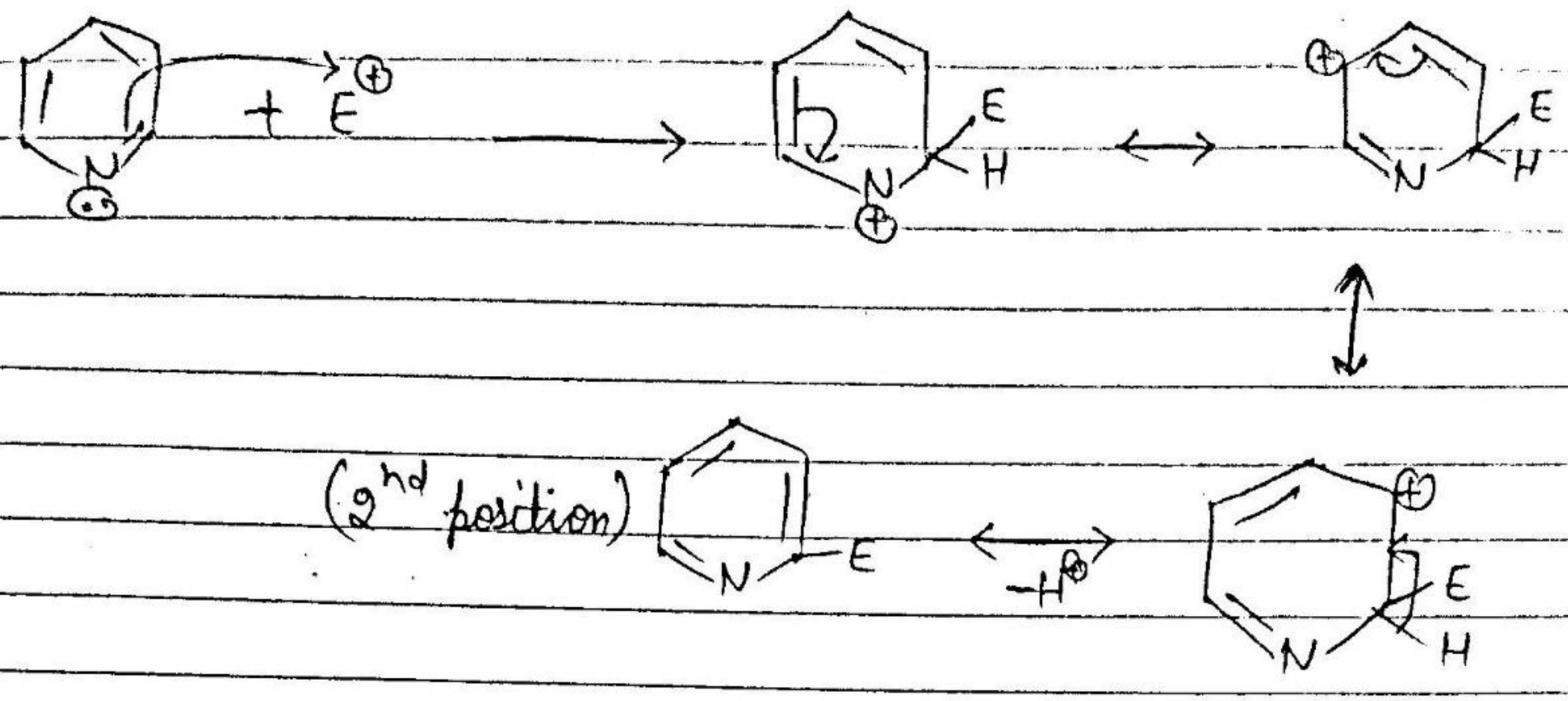
(iii) नाभिक स्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रिया

[1] इलै॰ स्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रिया :-

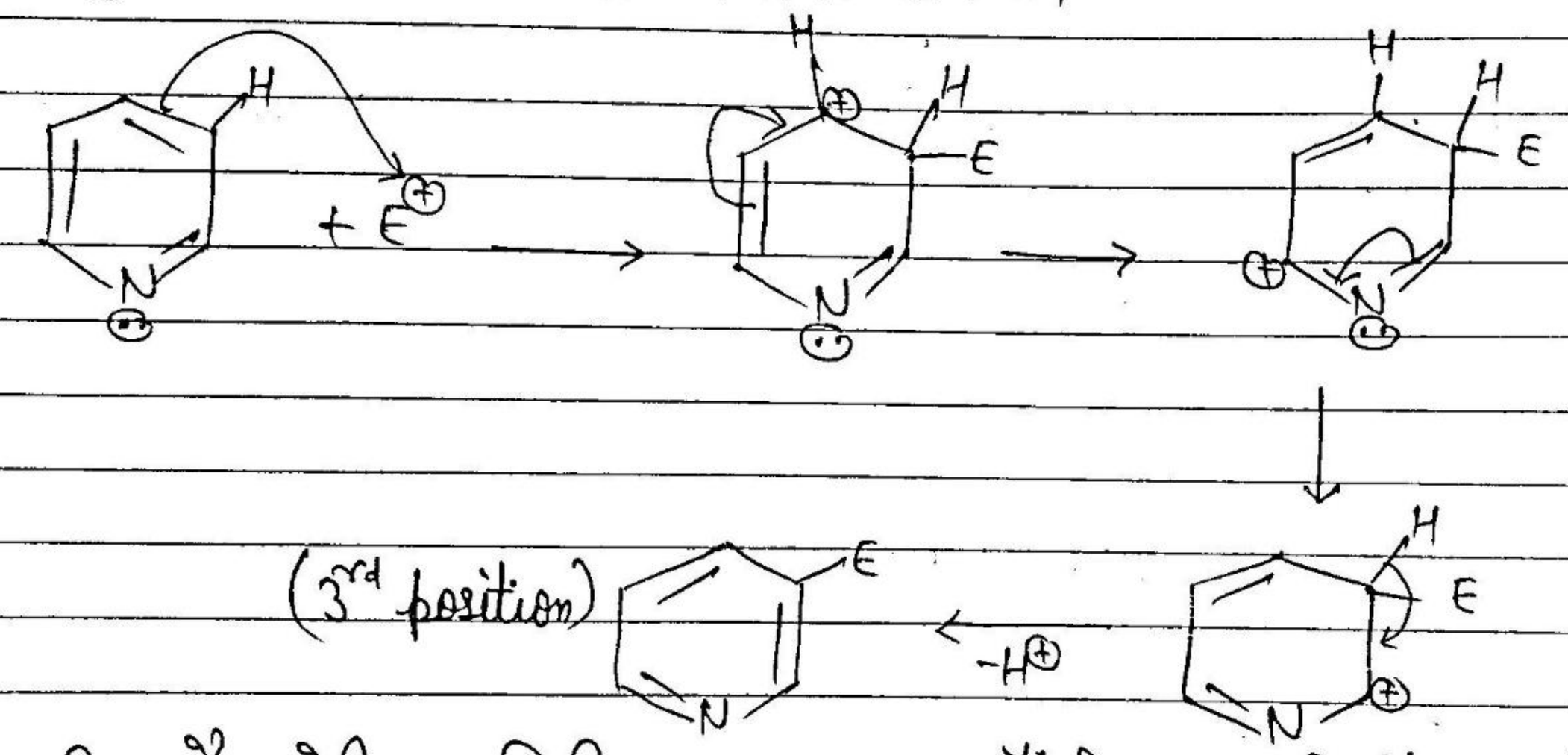
यदि इलै॰ स्नेही का आक्रमण पिरीड़ीन की 2nd स्थिति पर करवाया जाता है तो अनुनाद के दौरान नाइट्रोजन पर धनावेश उत्पन्न होता है।

→ मोजले के आवर्ती नियम के अनुसार अधिक विद्युत ऋणी परमाणु F, O, N पर धनावेश कम स्थायी होता है। अतः 2nd स्थिति की अनुनादी संरचनाएं कम स्थायी हैं।

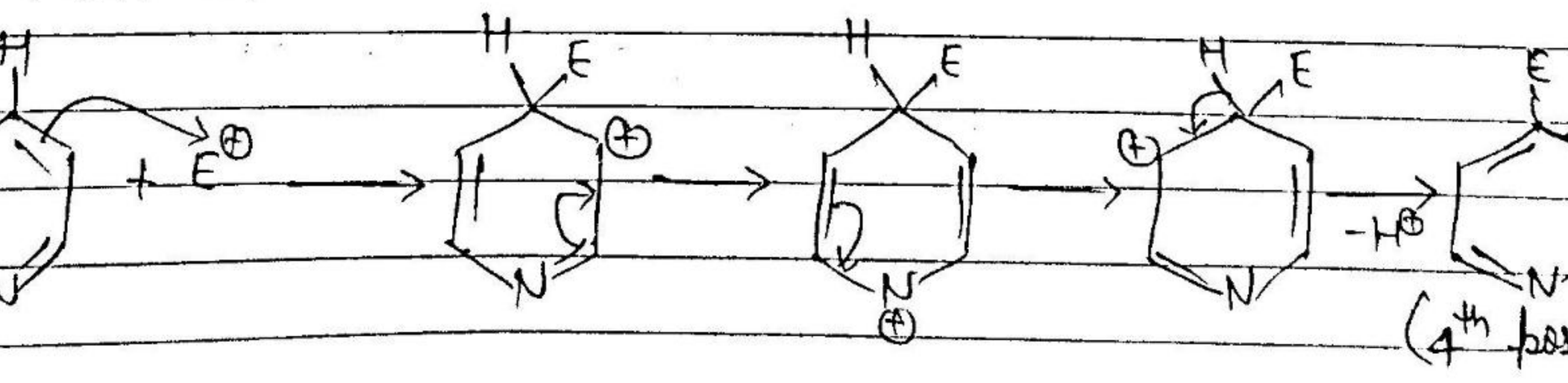
Teacher's Signature _____



→ यदि इलै॰ स्नेही पिरीडीन की द्वि॰ स्थिति पर आक्रमण करता है तो अनुनादी संरचनाएँ अधिक स्थायी होती हैं।



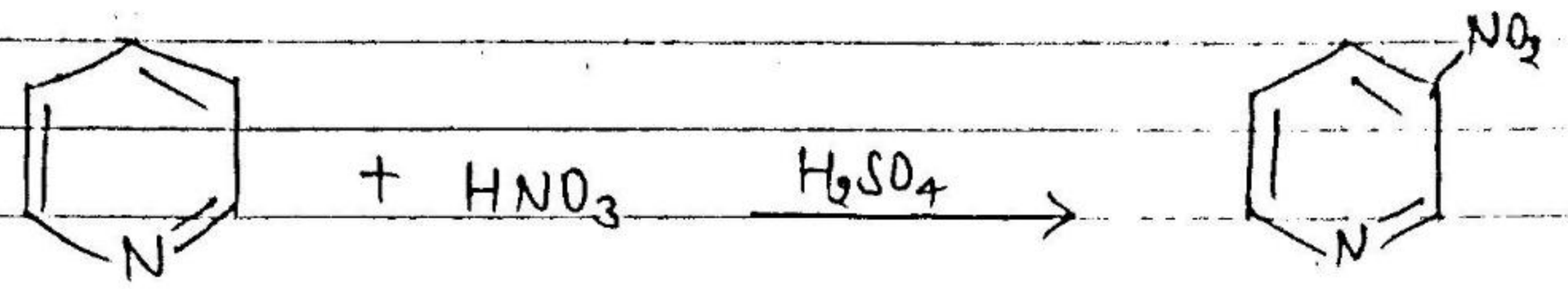
→ यदि इलै॰ स्नेही 4th स्थिति पर आक्रमण करता है तो अनुनाद के दौरान नाइट्रोजन पर धनावेश उत्पन्न होता है। इसलिए 4th स्थिति की अनुनादी संरचनाएँ कम स्थायी हैं।



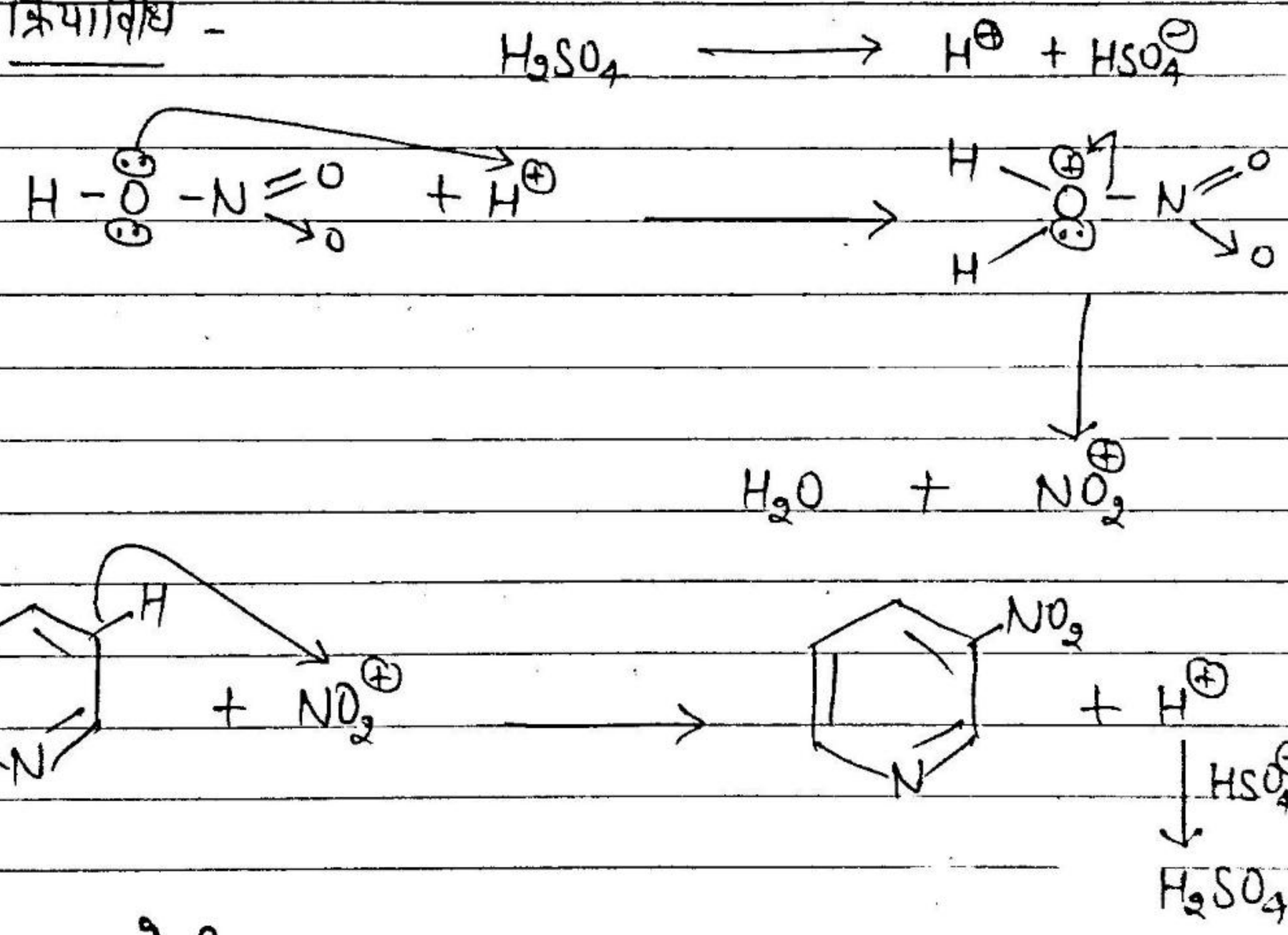
अतः पिरीडीन की इलै॰ स्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रियाएँ वलय की मुख स्थिति पर पायी जाती हैं।

इलै॰ स्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रियाओं के उदाहरण :-

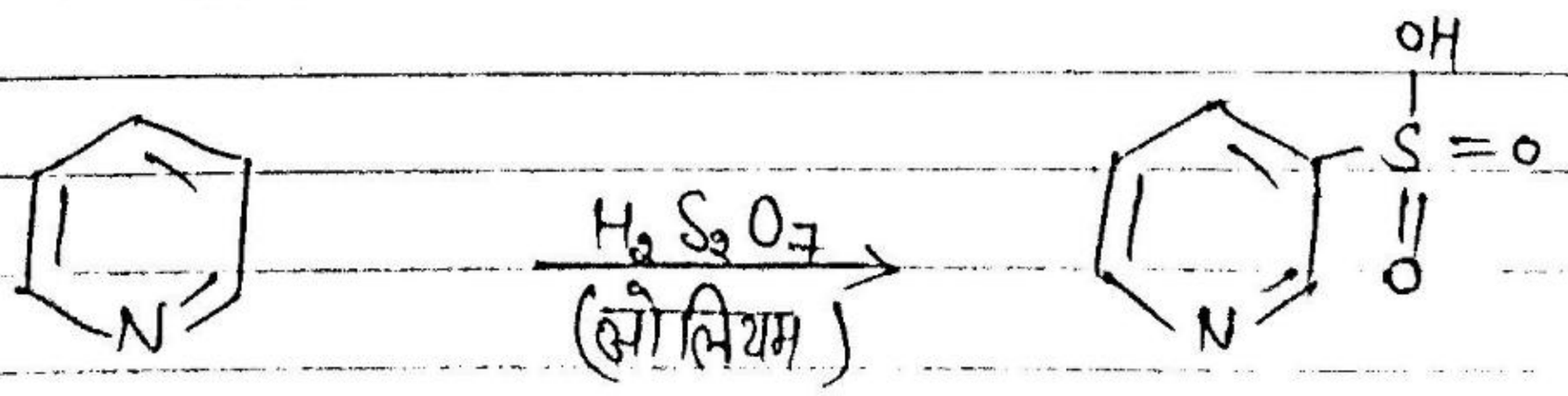
(i) नाइट्रीकरण -



क्रियाविधि -

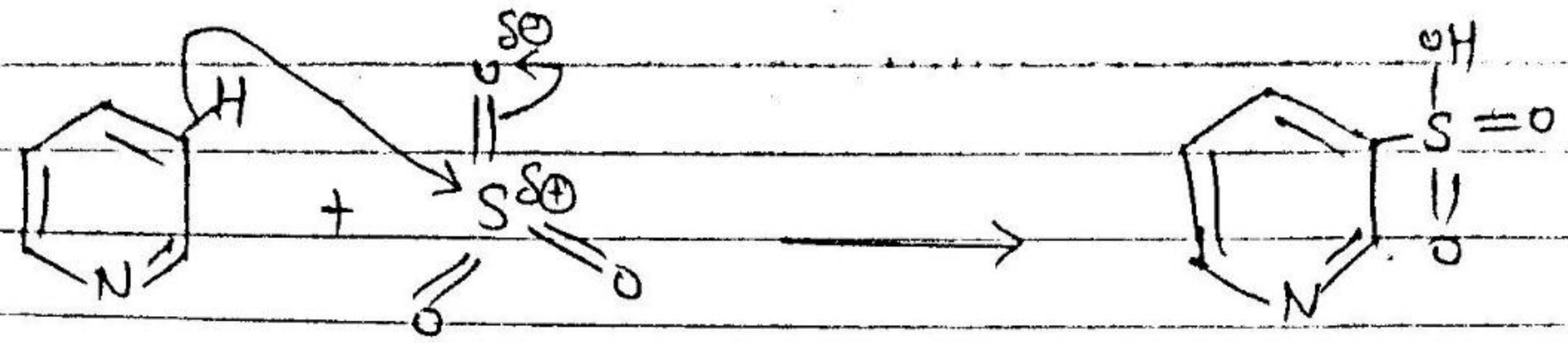


(ii) सल्फोनीकरण -



क्रियाविधि -

$$H_2S_2O_7 \longrightarrow H_2SO_4 + SO_3$$

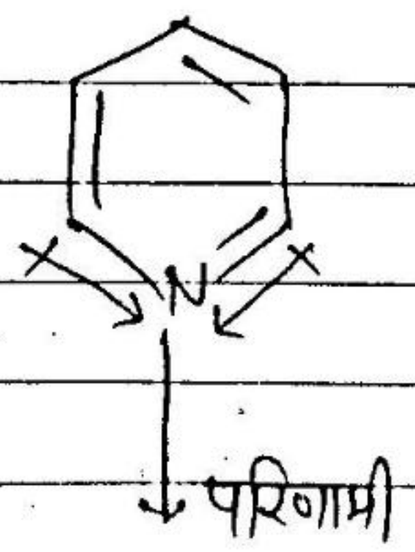


Que- पिरीडीन फ्रीडल - क्राफ्टस अभिक्रिया नही देता है। क्यो?

Ans- पिरीडीन की प्रकृति क्षारीय प्रकार की है। इसलिए दुर्बल अम्ल को इलै॰ दान कर नाइट्रोजन पर धनावेश उत्पन्न करता है। जिससे वलय पर इलैक्ट्रॉनों की मात्रा घट जाती है। अतः पिरीडीन दुर्बल अम्लीय माध्यम मे अभिक्रिया नही देता है। दूसरी ओर, फ्रीडल - क्राफ्टस अभिक्रिया दुर्बल एसिड $AlCl_3$ की उपस्थिति मे होती है।

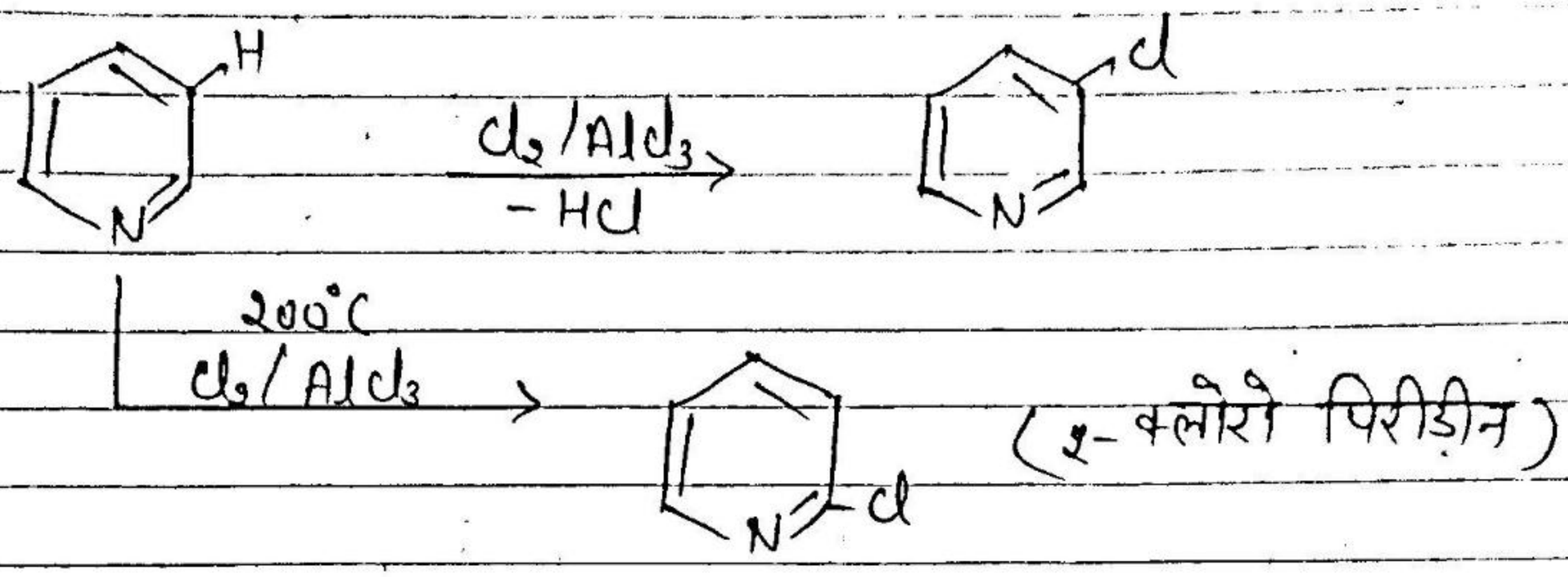
अभिक्रिया मे प्रबल अम्लीय माध्यम हो, तो आसानी से इलै॰ स्नेही का निर्माण होता है जो पिरीडीन वलय पर इलै॰ स्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रिया देता है।

Reason-II पिरीडीन वलय की ध्रुवीय प्रकृति अधिक होने के कारण प्रबल अम्लीय माध्यम मे आसानी से अभिक्रिया देती है।



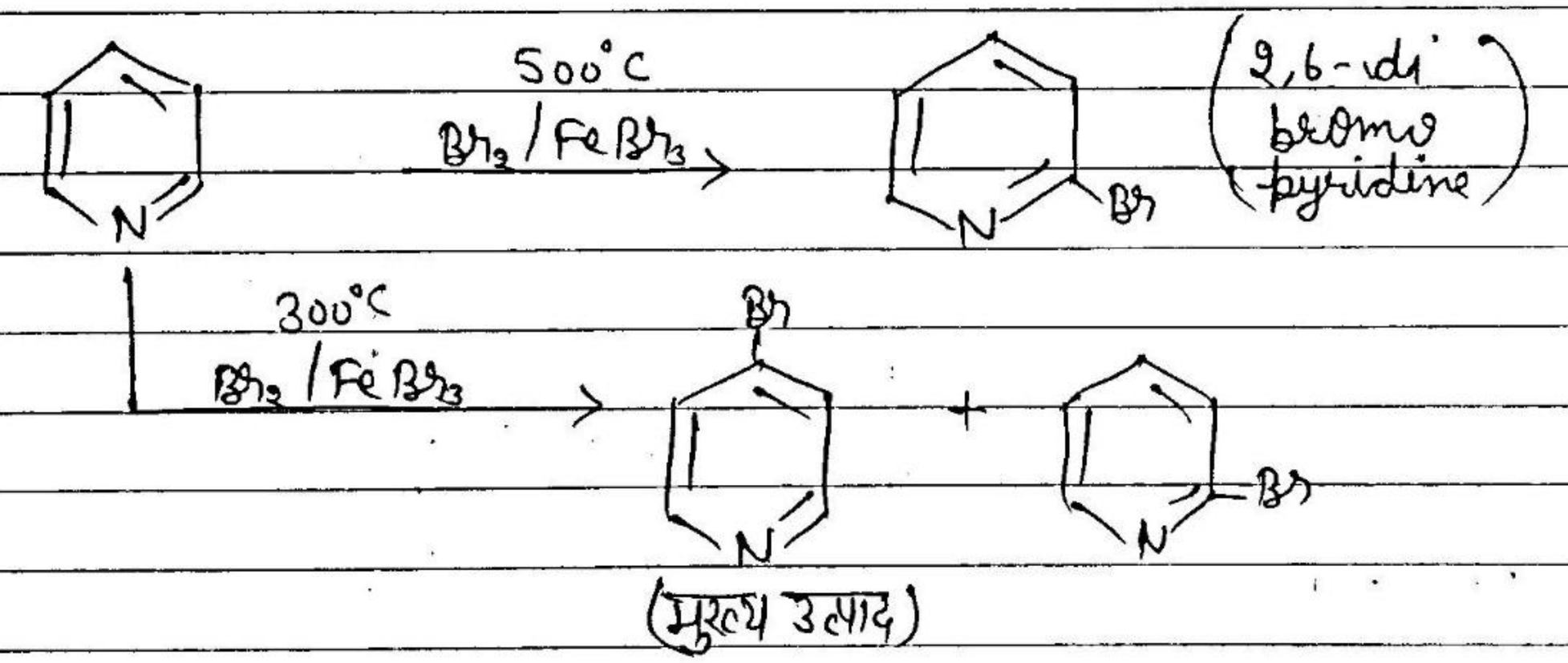
द्विध्रुव आघूर्ण $\mu = 2.3D$

(iii) क्लोरोनीकरण – यह अभिक्रिया तापमान पर निर्भर करती है।



(2-क्लोरो पिरीडीन)

(iv) ब्रोमोनीकरण –



(2,6-di bromo pyridine)

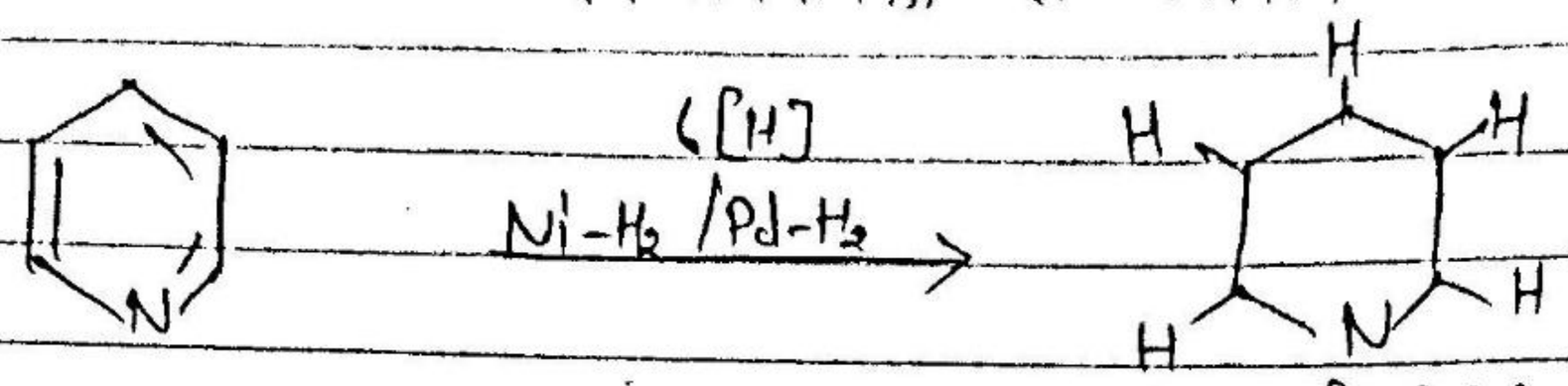
(मुख्य उत्पाद)

(2) अपचयन अभिक्रिया :- पिरीडीन का अपचयन चार प्रकार के अपचायक की उपस्थिति में होता है।

(a) $Ni - H_2$
(b) $Pb - H_2$
(c) $Na - NH_3 + C_2H_5OH$ (बर्च अपचयन)
(d) $LiAlH_4$

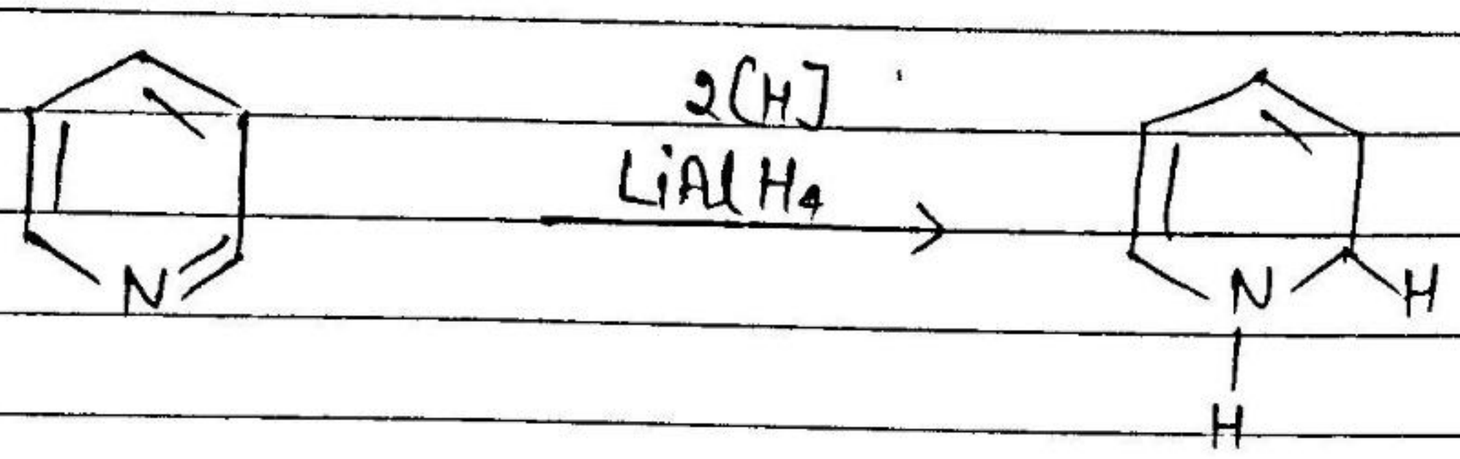
Teacher's Signature _____

(a) Ni - H_2 / Pd - H_2 - इन अपचायकों से आधिक्य में अपचयन होता है।



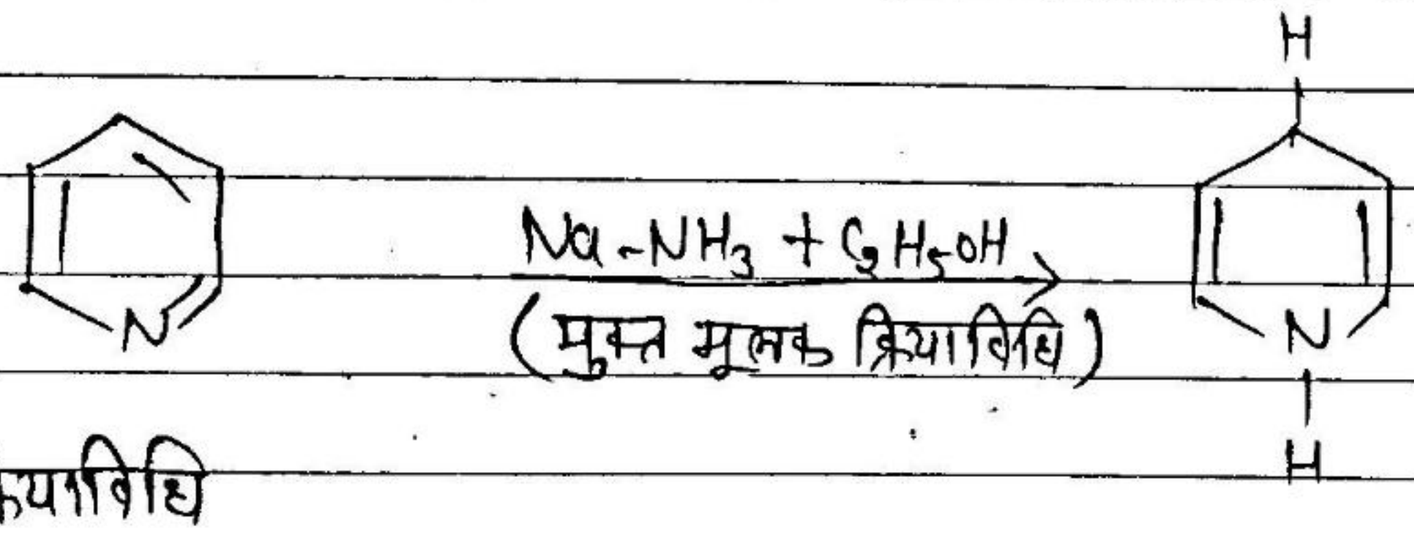
(6 - हाइड्रो पिरीडीन) / पिपरीडीन

(b) $LiAlH_4$ -



(डाई - हाइड्रो पिरीडीन)

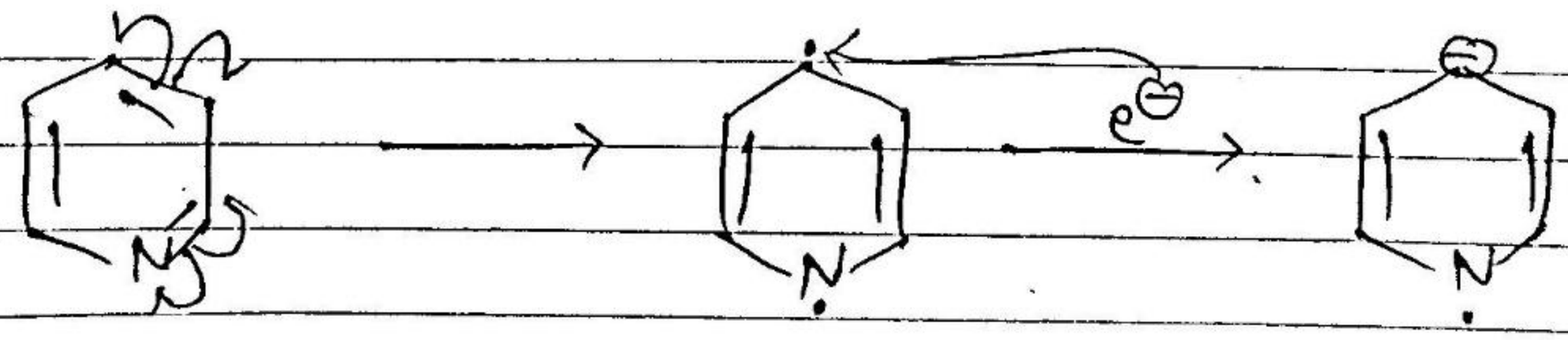
(c) बर्च अपचयन -



(Trans. di hydro pyridine)

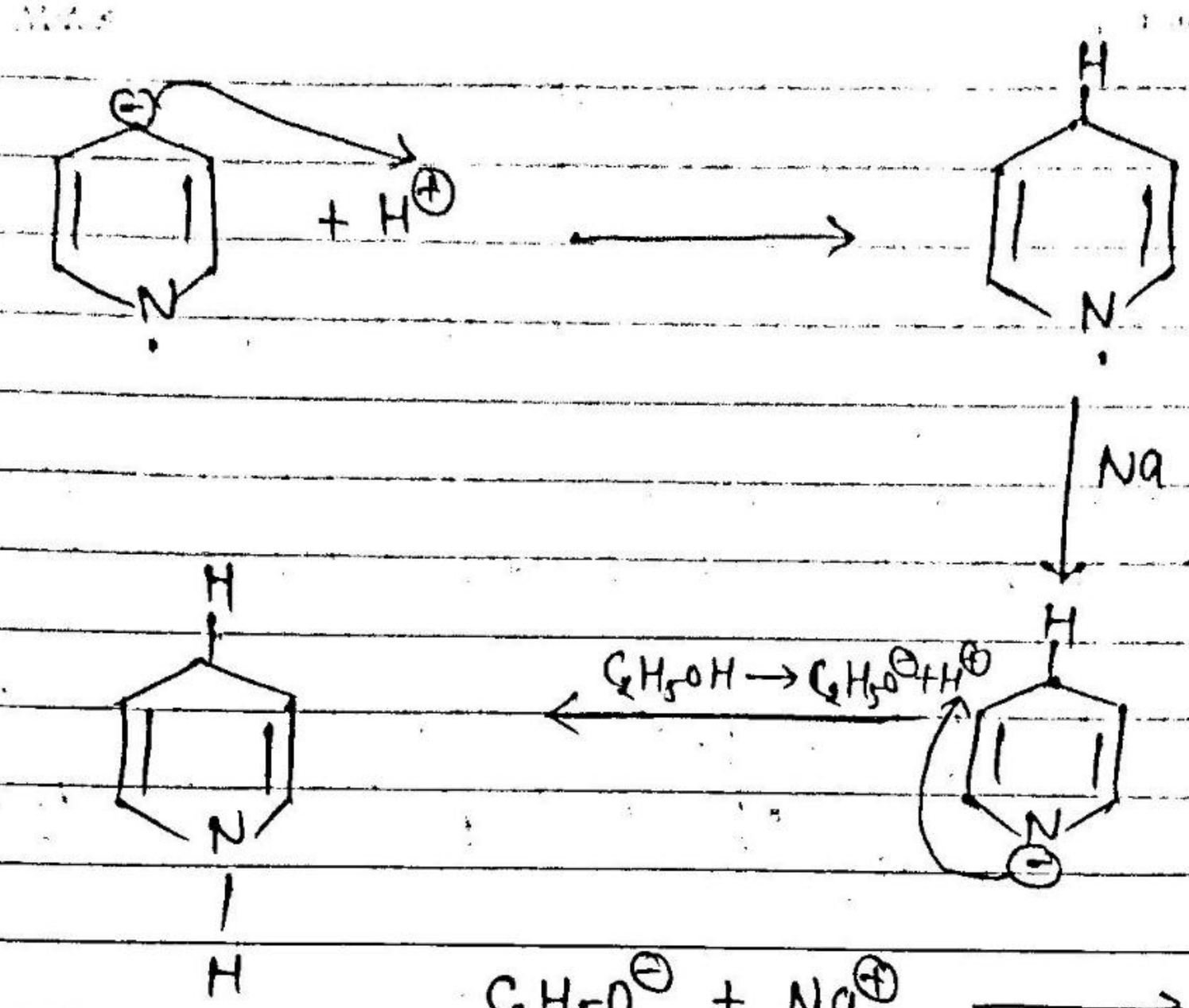
क्रियाविधि

$$Na \longrightarrow Na^{\oplus} + e^{\ominus}$$



$$C_2H_5OH \longrightarrow C_2H_5O^{\ominus} + H^{\oplus}$$

$$C_2H_5O^{\ominus} + Na^{\oplus} \longrightarrow C_2H_5ONa$$



Imp.

पिरीडीन की नाभिक स्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रियाएं :-

→ पिरीडीन व बैन्जीन दोनो ही ऐरोमैटिक यौगिक हैं।

→ बैन्जीन अध्रुवीय प्रकृति का यौगिक है। यह केवल इलै० स्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रिया देता है।

→ पिरीडीन ध्रुवीय प्रकृति का यौगिक है। एवं पिरीडीन - I प्रभाव दर्शाता है। [N परमाणु के द्वारा]

→ वलय पर नाइट्रोजन के कारण इलैक्ट्रॉनों की मात्रा घट जाती है। इसलिए आसानी से बंध वियोजन देता है।

→ अत: पिरीडीन में नाभिक स्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रियाएं नाइट्रोजन परमाणु के कारण पायी जाती हैं।

→ पिरीडीन की 3rd व 4th स्थिति पर नाभिक स्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रिया पायी जाती है।

Teacher's Signature _____

→ नाभिक स्नेही पिरीडीन वलय में वहाँ आक्रमण करता है जहाँ इलैक्ट्रॉनों की मात्रा अधिक होती है।

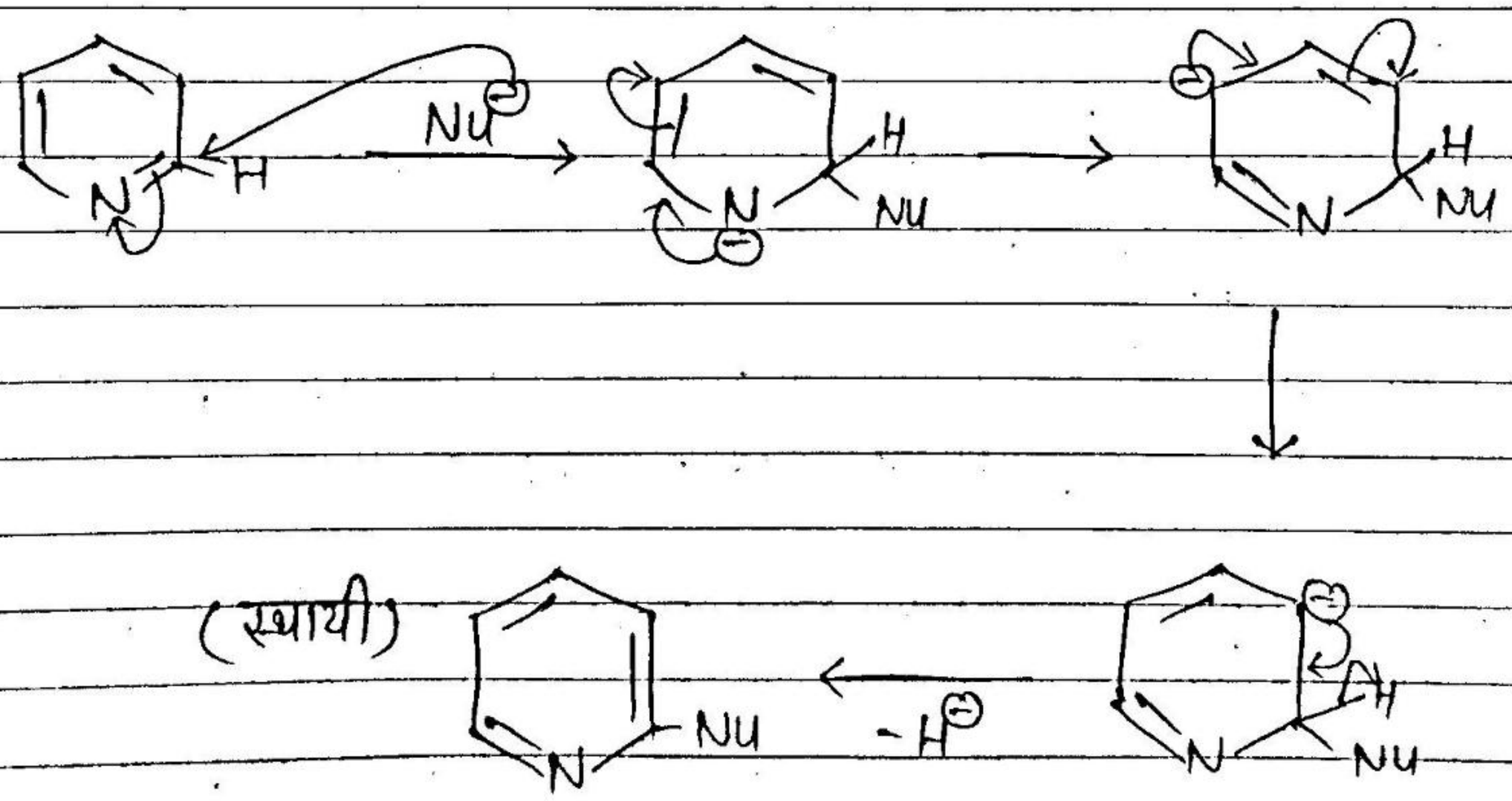
इसे अनुनाद के आधार पर निर्धारित किया जाता है।

→ यदि नाभिक स्नेही 2nd व 4th स्थिति पर आक्रमण करता है तो नाइट्रोजन पर अनुनाद के दौरान ऋणावेश उत्पन्न होता है।

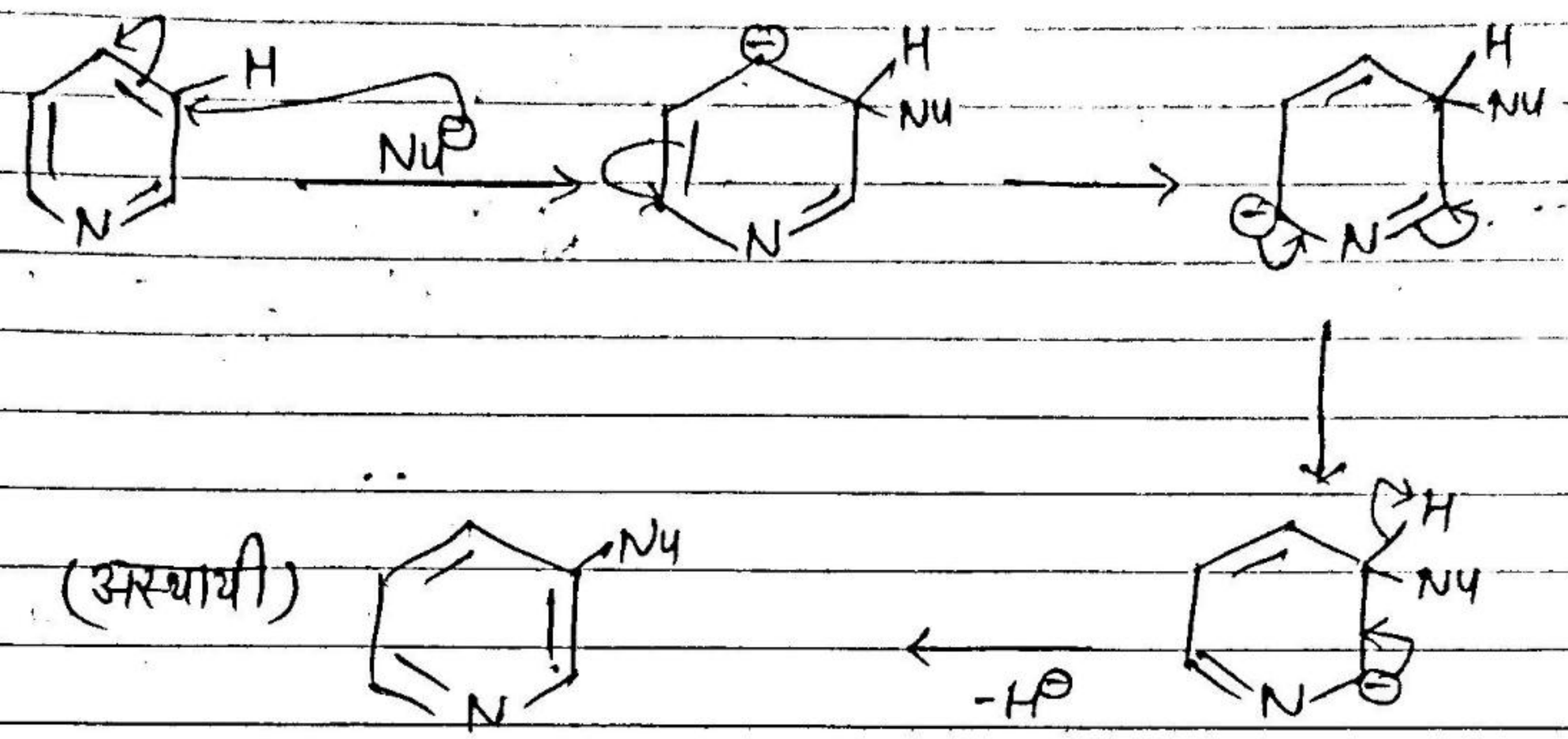
→ मोजले के अनुसार अधिक विद्युत ऋणी परमाणुओं पर ऋणावेश अधिक स्थायी होता है। इसलिए 2nd व 4th स्थिति की अनुनादी संरचनाएँ अधिक स्थायी होती हैं।

→ दूसरी ओर जब नाभिक स्नेही 3rd स्थिति पर आक्रमण करता है तो नाइट्रोजन पर ऋणावेश उत्पन्न नहीं होता है। इसलिए अनुनादी संरचनाएँ कम स्थायी हैं।

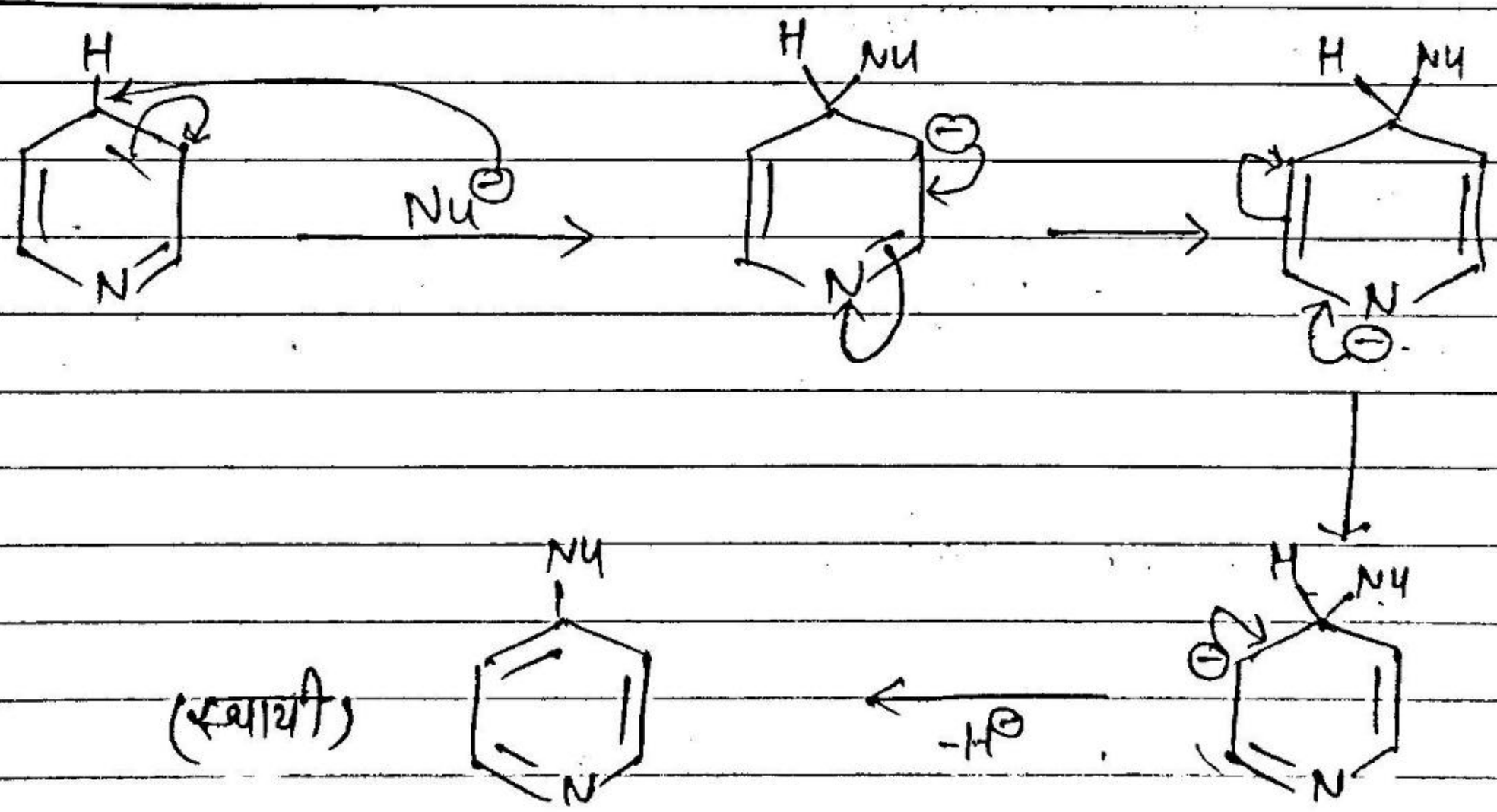
2nd स्थिति पर -



3rd स्थिति पर -

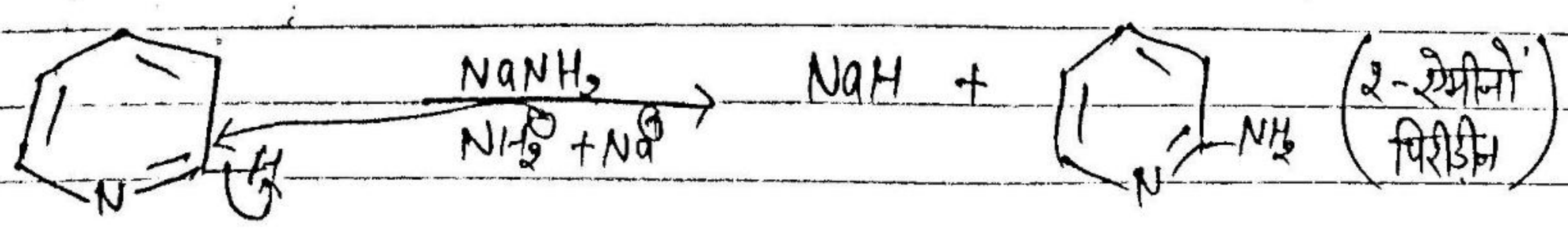


4th स्थिति पर -

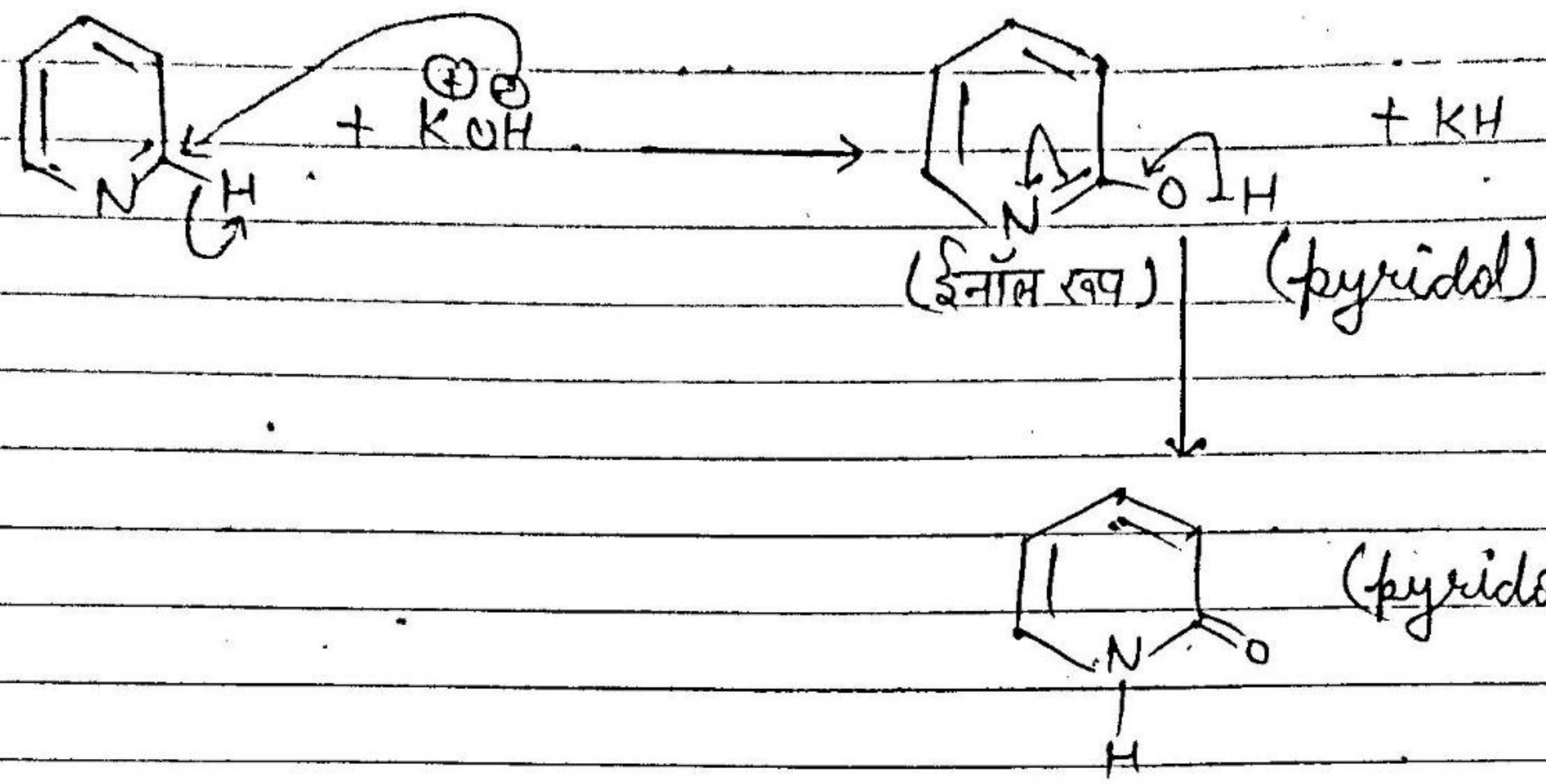


उदाहरण -

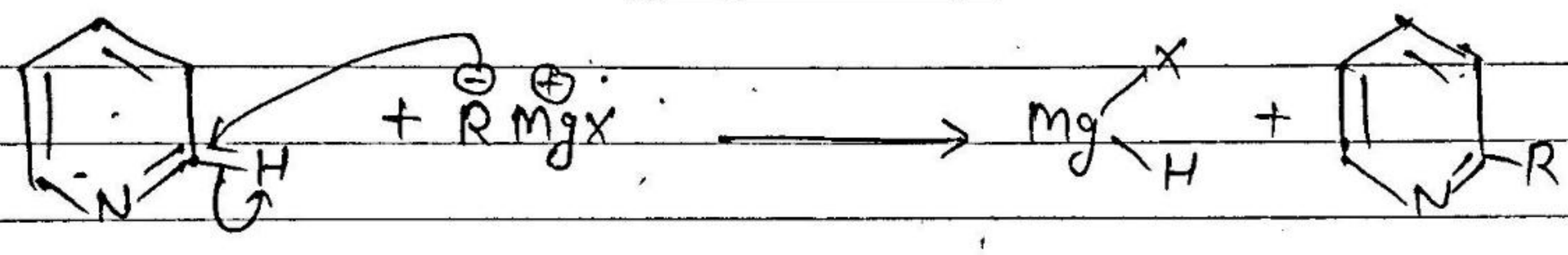
(i) $NaNH_2$ के साथ अभिक्रिया



(ii) KOH के साथ अभिक्रिया

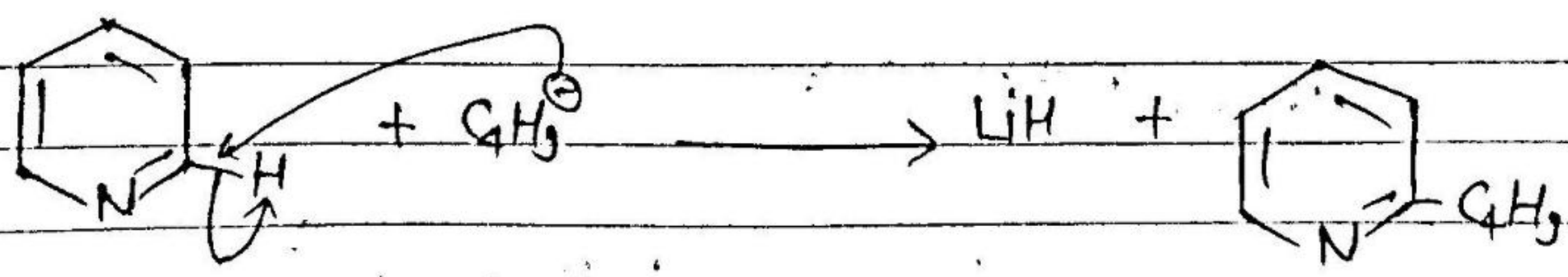


(iii) R-MgX के साथ अभिक्रिया



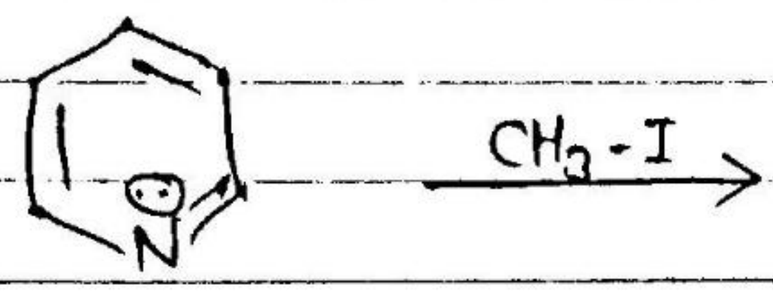
(iv) C_4H_9Li से अभिक्रिया

$$C_4H_9Li \longrightarrow C_4H_9^{\ominus} + Li^{\oplus}$$

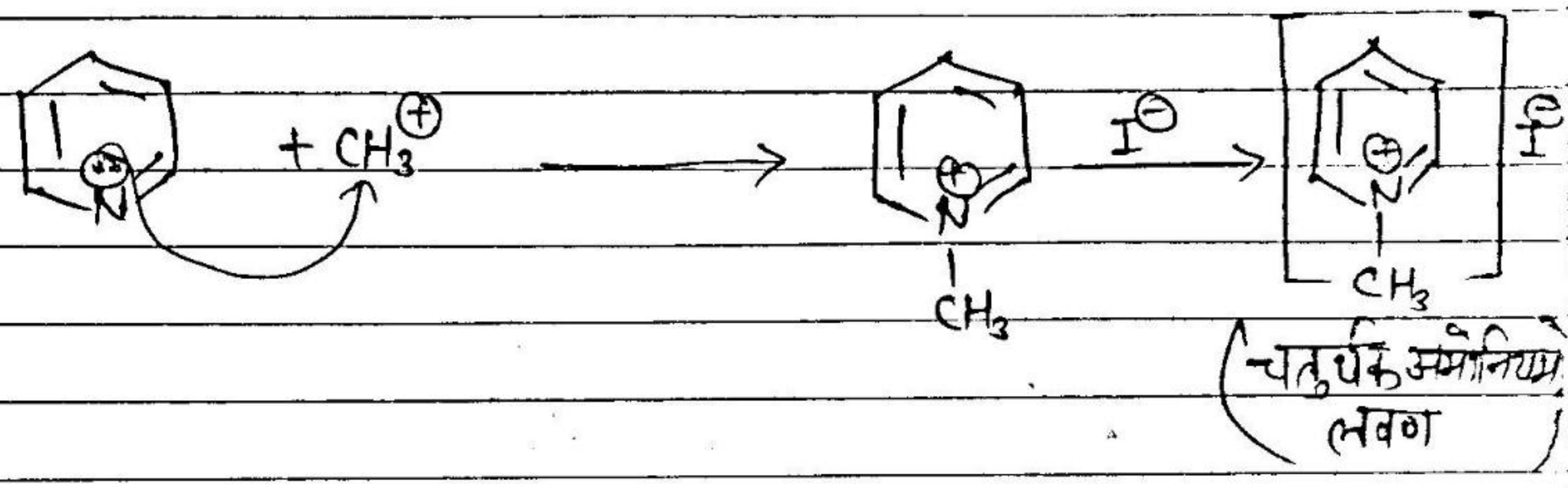


Que- सिद्ध कीजिए कि पिरीडीन में नाइट्रोजन 3° प्रकृति का होता है?

Ans- यदि यौगिक में 3° एमीन उपस्थित हो, तो चतुर्थक अमोनियम लवण का निर्माण होता है।

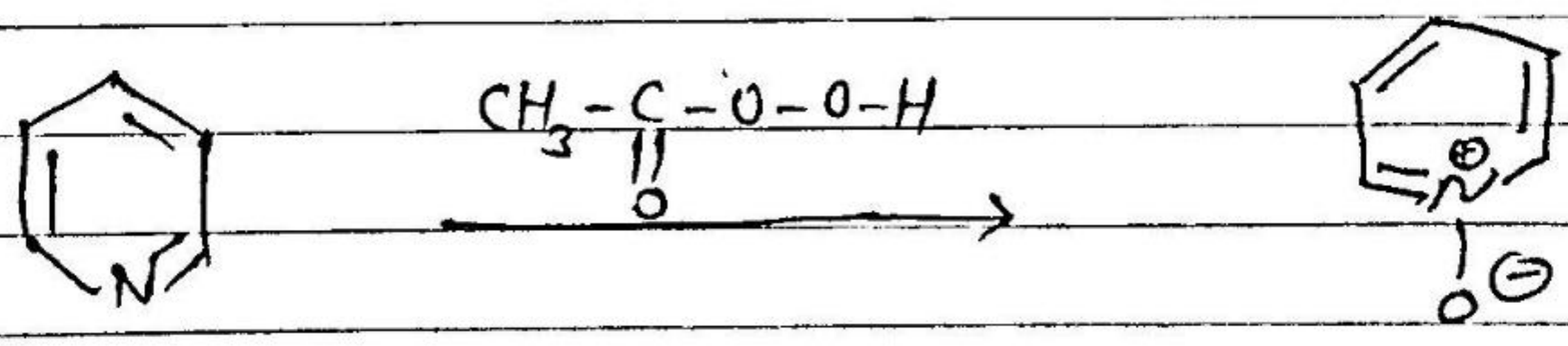


$$CH_3-I \longrightarrow CH_3^{\oplus} + I^{\ominus}$$



Que- क्या होता है जब पिरीडीन को परएसिड की उपस्थिति में गर्म किया जाता है?

Ans- जब परएसिड को गर्म किया जाता है तो ऑक्सीजन गैस उत्सर्जित होती है क्योंकि परएसिड में दुर्बल परॉक्साइड बंध पाया जाता है।

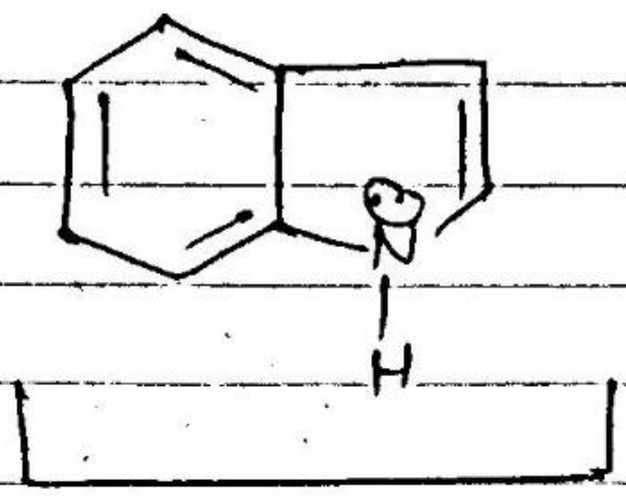


क्रिया विधि -

Pyridine-1-oxide
OR
Pyridine-N-oxide

Teacher's Signature _____

इण्डोल :-

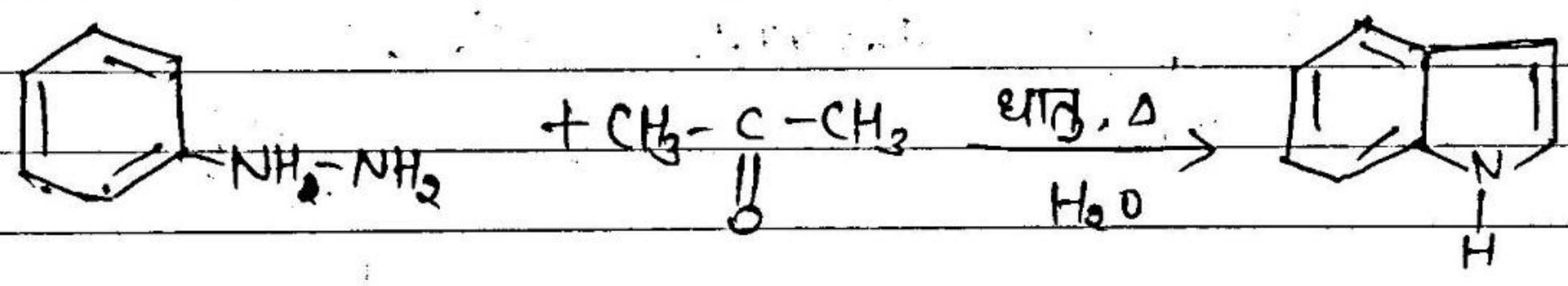


(10 πe^-)
(ऐरोमैटिक प्रकृति)

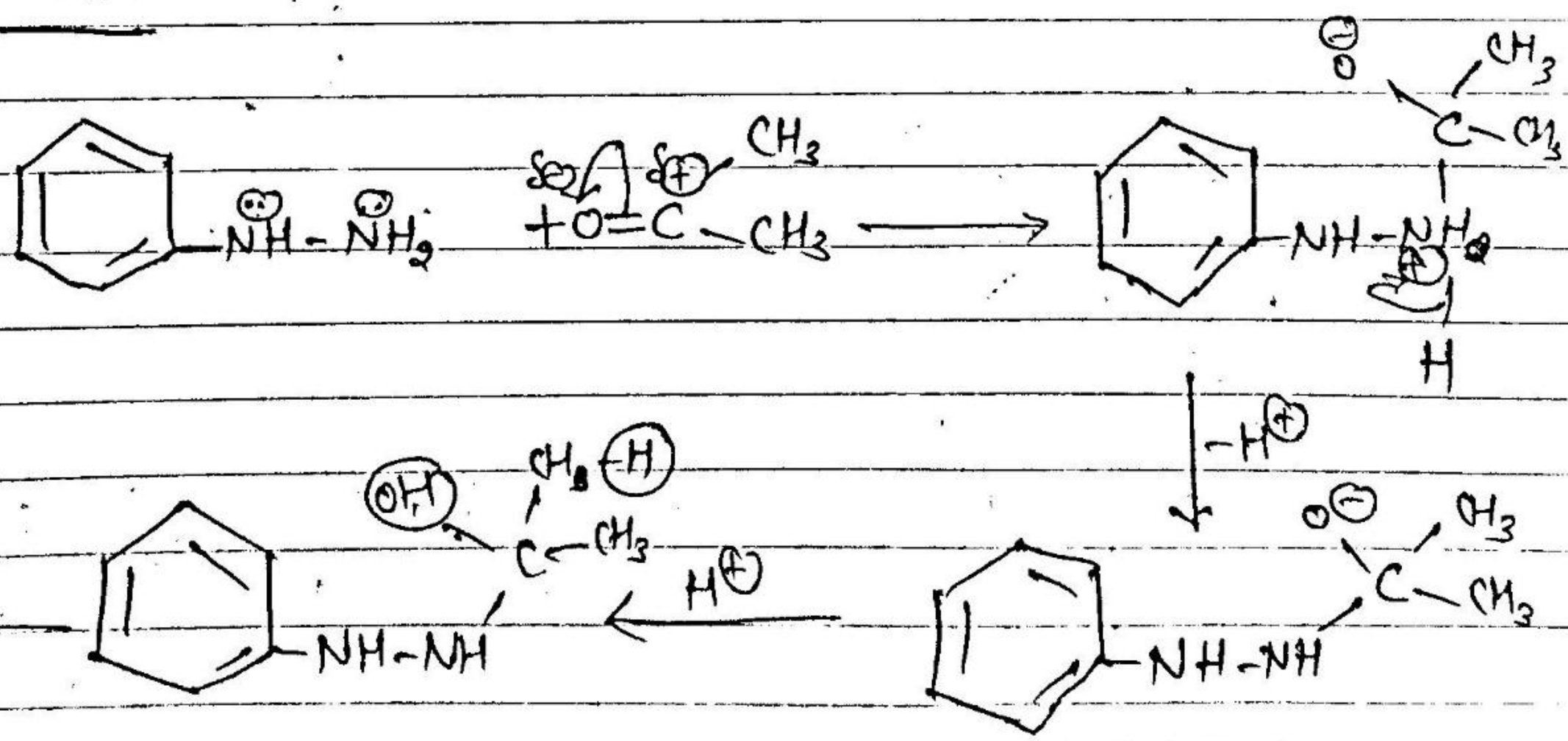
इण्डोल निर्माण की विधि :-

Imp. [i] फ्रीशर - इण्डोल संश्लेषण -

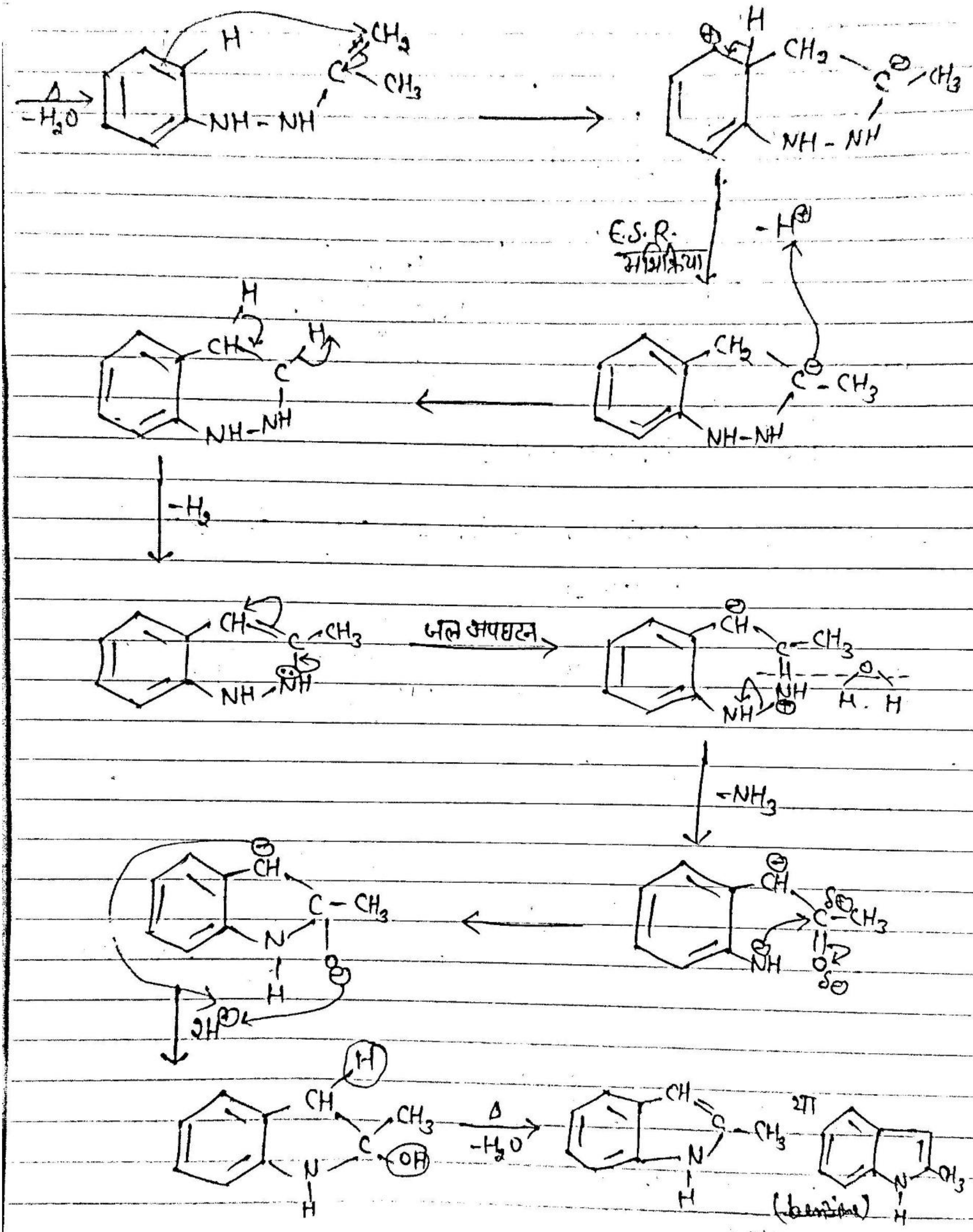
→ ऐनीलीन व ऐसीटोन से इण्डोल का निर्माण किया जाता है।
/ फेनिल हाइड्रेजीन



क्रियाविधि



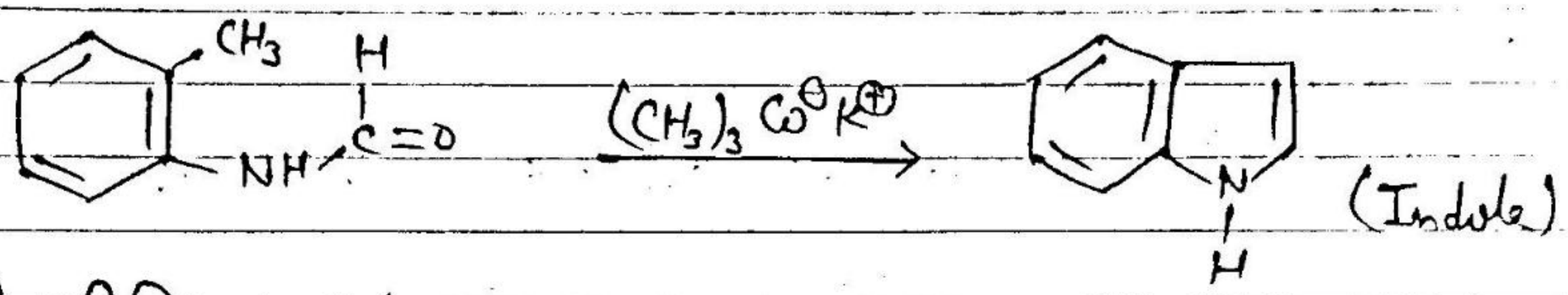
Teacher's Signature _____


E.S.R.
अभिक्रिया
जल अपघटन
$-H_2O$
$-H_2$
$-NH_3$
$-H^{\oplus}$
$2H^{\oplus}$
या
(benzine)

$CaO + NaOH + H_2O \longrightarrow CO_2$ remove करता है।

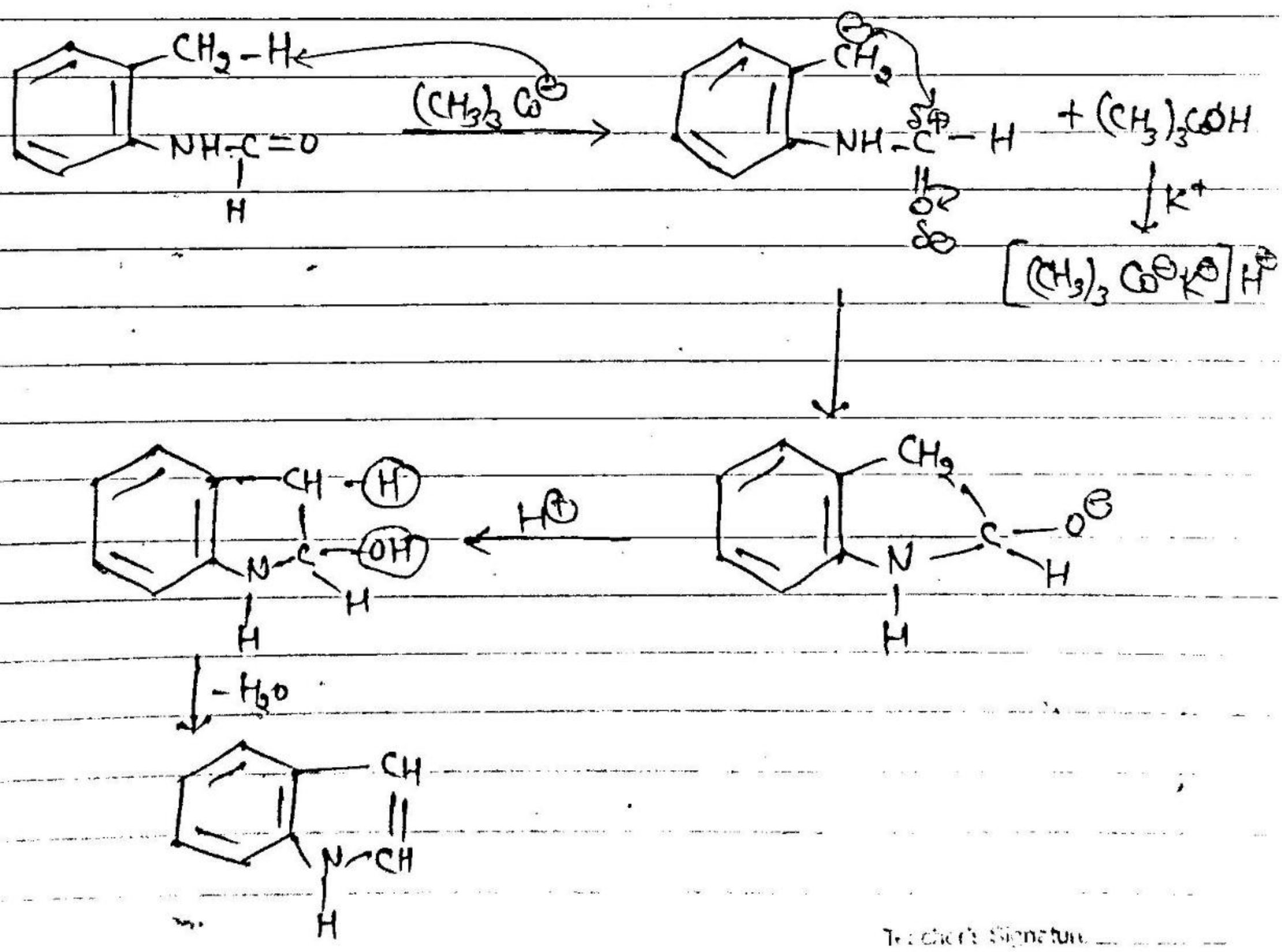
[ii] <u>मेडुलंग संश्लेषण</u> - इस अभिक्रिया में 2-methyl benzine amino aldehyde से इण्डोल का निर्माण किया जाता है।

→ अभिक्रिया में प्रबल क्षार पोटेशियम तृतीयक ब्यूटोक्साइड उपयोग में लिया जाता है।



<u>क्रियाविधि</u>

$(CH_3)_3 CO^{\ominus} K^{\oplus} \longrightarrow (CH_3)_3 CO^{\ominus} + K^{\oplus}$
(संयुग्मी क्षार)



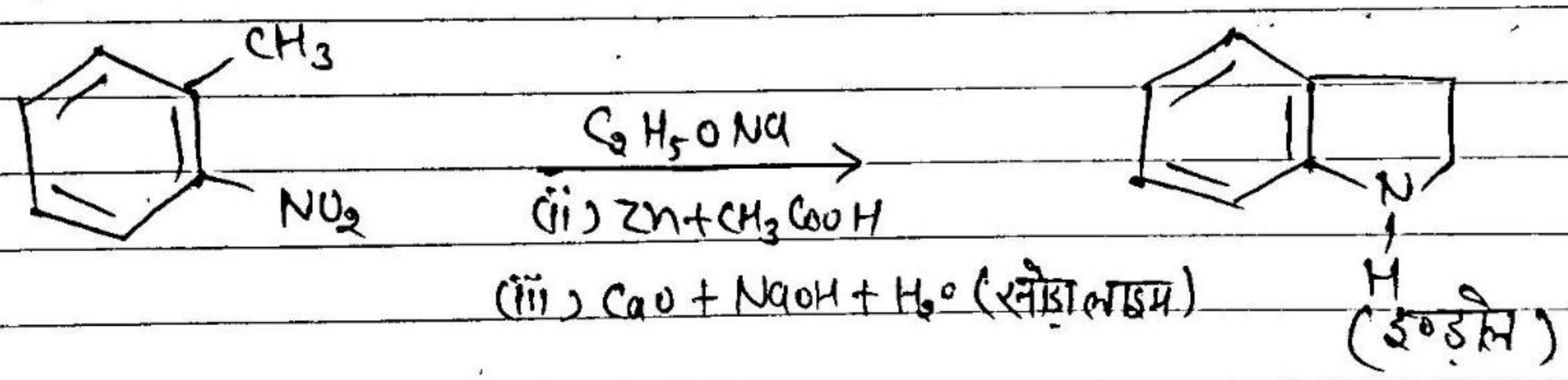
Teacher's Signature

Imp
V.V. Imp
(iii) रिसर्ट संश्लेषण -

→ आर्थो मेथिल नाइट्रो बैन्जीन की अभिक्रिया ऑक्सेलो एस्टर से करवाने पर इण्डोल का निर्माण होता है।

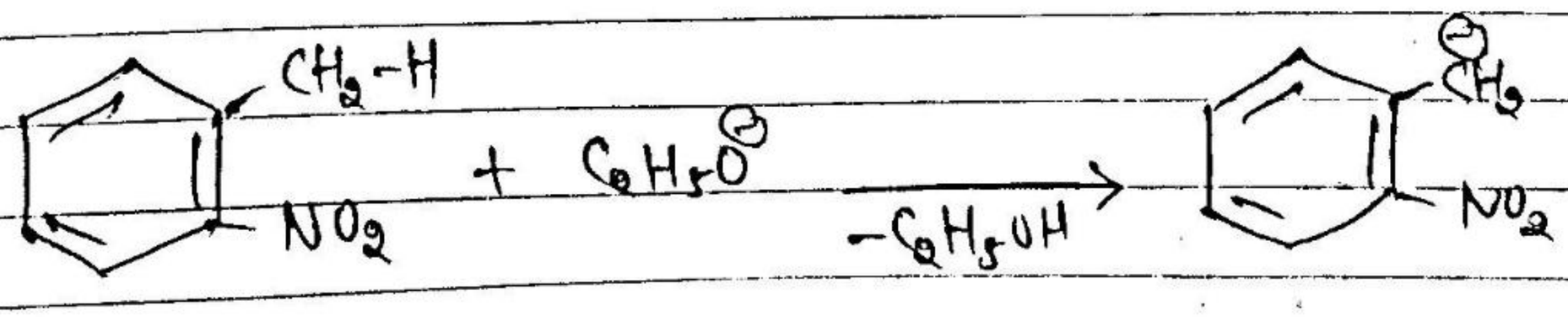
→ अभिक्रिया तीन पद में उपस्थित होती है।
→ अभिक्रिया के पहले पद में नाभिक स्नेही का निर्माण होता है तथा अभिक्रिया के दूसरे पद में ऑक्सेलो एस्टर नाभिक स्नेही से अभिक्रिया करता है।
→ यह अभिक्रियां नाभिक स्नेही योगात्मक अभिक्रिया होती है।

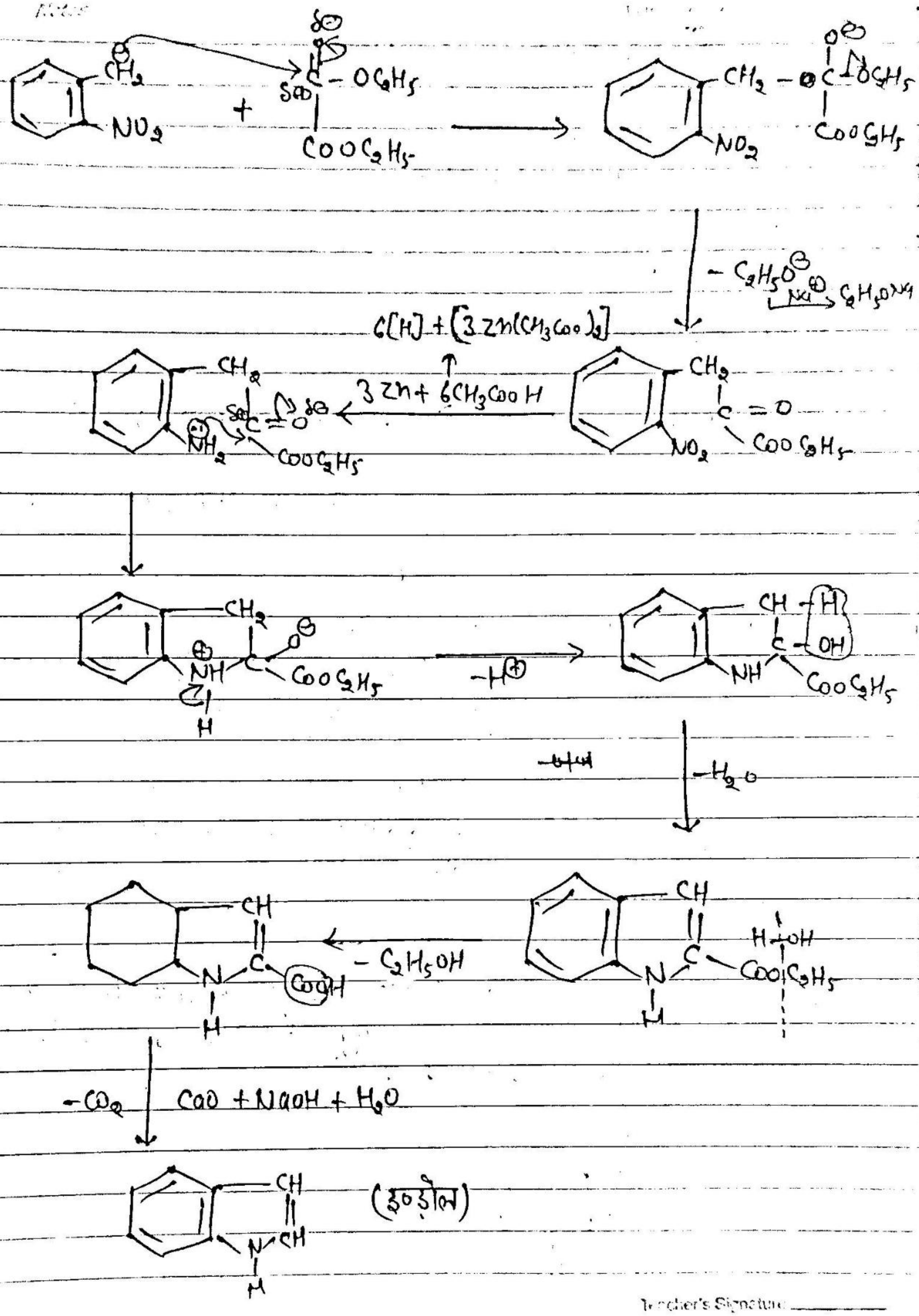
→ अभिक्रिया के तीसरे पद में Zn-CH_3COOH के कारण NO_2, NH_2 में बदल जाता है।
→ NH_2 समूह नाभिक स्नेही व्यवहार दर्शाता है।
→ नाभिक स्नेही कीटोनिक समूह के साथ अभिक्रिया कर इण्डोल वलय का निर्माण करता है।



क्रियाविधि -

$$C_2H_5ONa \longrightarrow C_2H_5O^{\ominus} + Na^{\oplus}$$





(इण्डोल)

Teacher's Signature _____

इण्डोल की रासायनिक अभिक्रिया :-

इण्डोल तीन प्रकार की रासायनिक अभिक्रिया दर्शाता है।

(i) अपचयन व ऑक्सीकरण
(ii) इलै॰ स्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रिया
(iii) >N-H समूह के कारण अभिक्रिया

[i] इलै॰ स्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रिया -

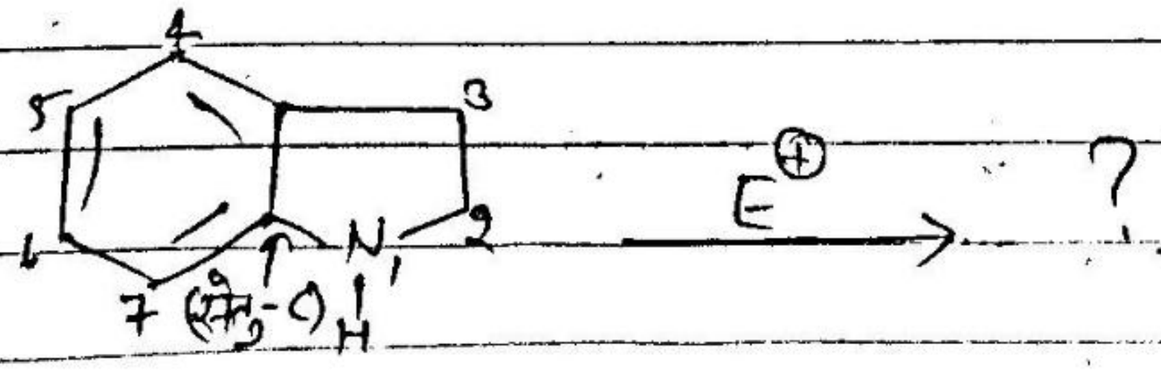
इण्डोल ऐरोमैटिक प्रकृति दर्शाता है। इसलिए आसानी से इलै॰ स्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रिया देता है।

→ इण्डोल की इलैक्ट्रॉन स्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रिया III^ब स्थिति पर पायी जाती है क्योंकि -

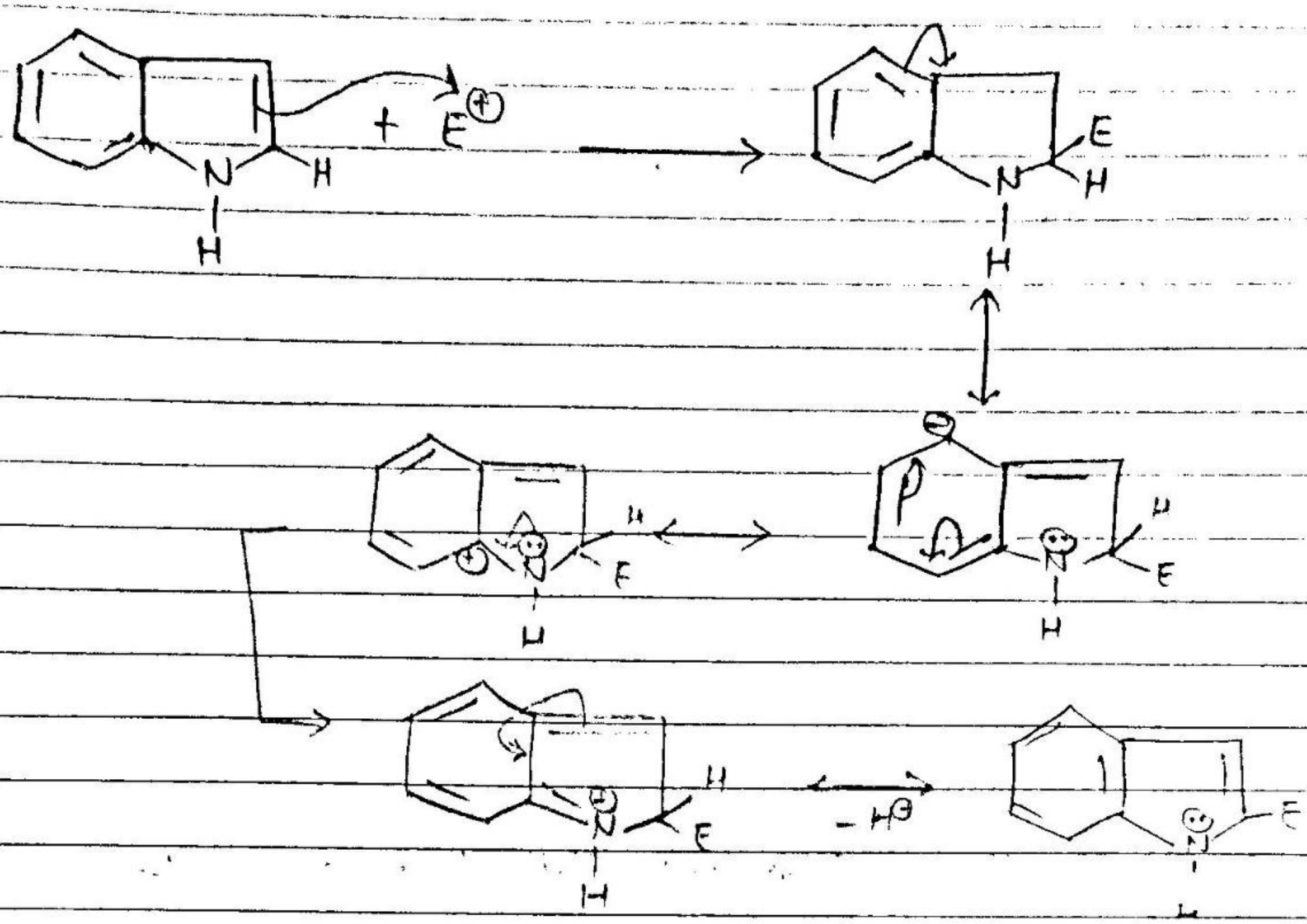
(a) यदि इलैक्ट्रॉन स्नेही III^ब स्थिति पर आक्रमण करता है तो अनुनादी संरचनाओं में ऐरोमैटिक प्रकृति कम पायी जाती है इसलिए अनुनादी संरचनाओं का स्थायित्व घट जाता है।

(b) यदि इलैक्ट्रॉन स्नेही III^ब स्थिति पर आक्रमण करता है तो अनुनाद के दौरान ऐरोमैटिक प्रकृति तुलनात्मक रूप से अधिक पायी जाती है अर्थात् अनुनादी संरचनाओं का स्थायित्व अधिक पाया जाता है।

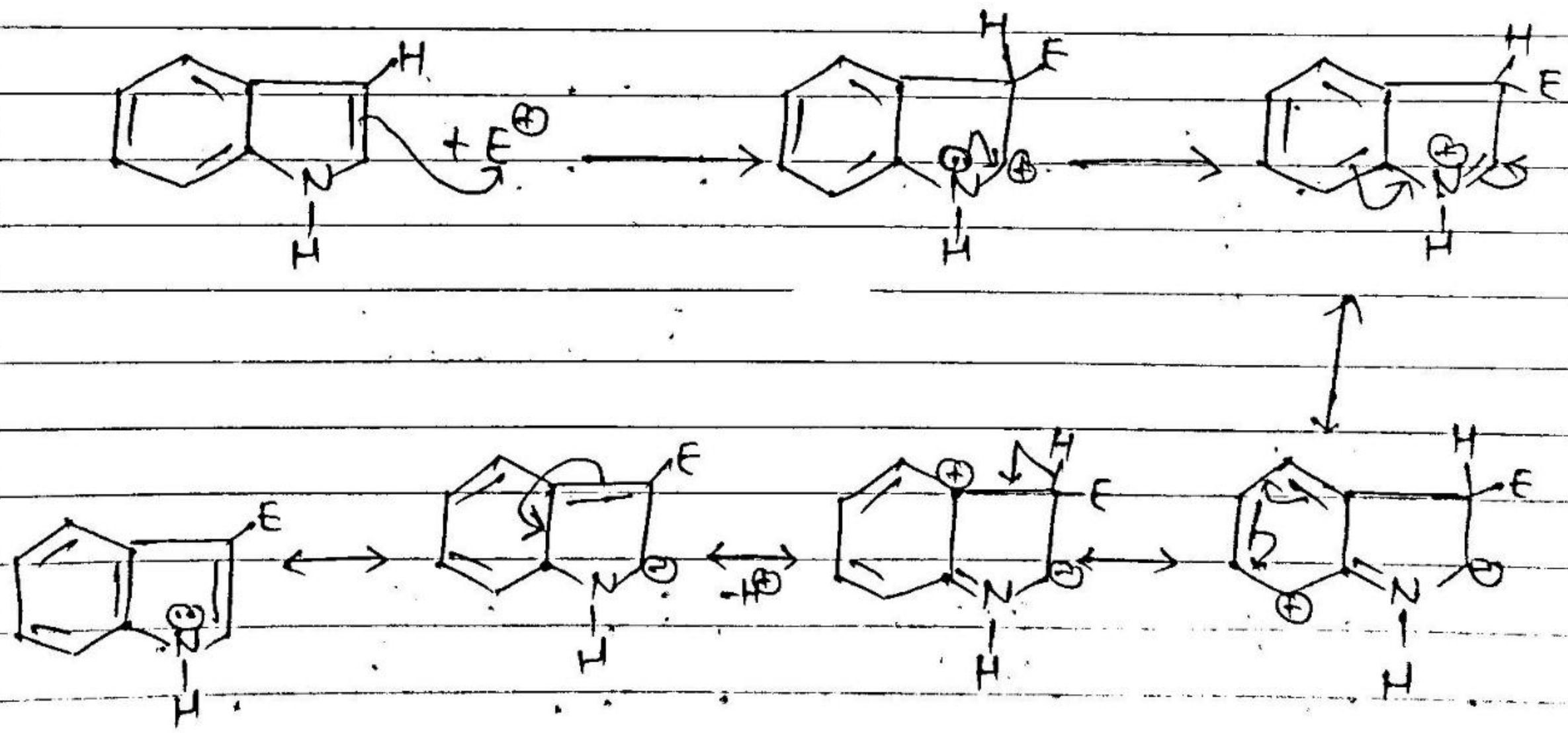
(c) यदि इलै॰ स्नेही 4th स्थिति पर आक्रमण करता है तो ऐरोमैटिक प्रकृति अनुनाद के कारण घट जाता है। अत: इलैक्ट्रॉन स्नेही III^ब स्थिति पर आक्रमण करता है।



(ii) 2nd स्थिति पर -



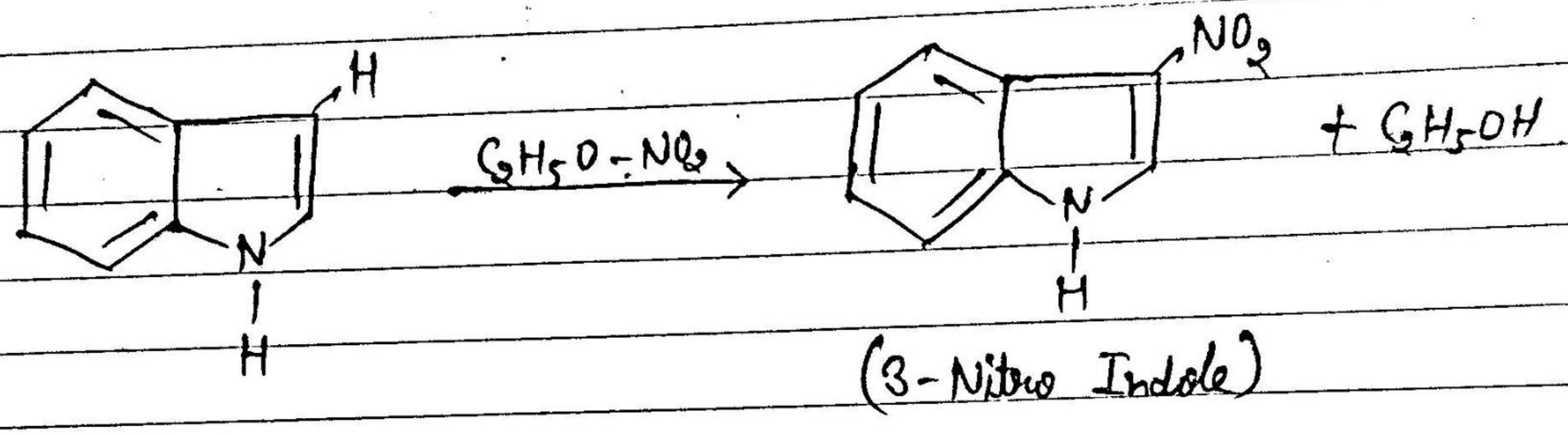
at 3rd position -



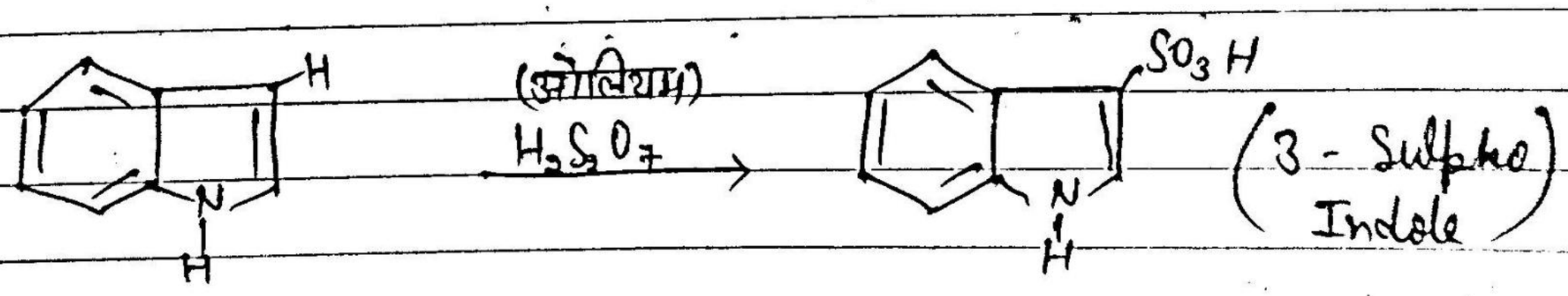
Teacher's Signature _____

इण्डोल की इलैक्ट्रॉन स्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रिया के उदाहरण :-

(i) नाइट्रीकरण -



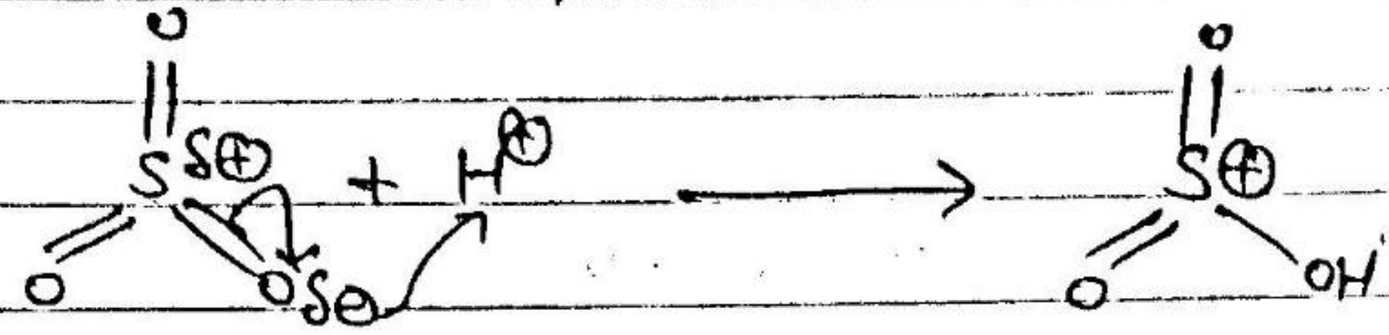
(ii) सल्फोनीकरण -

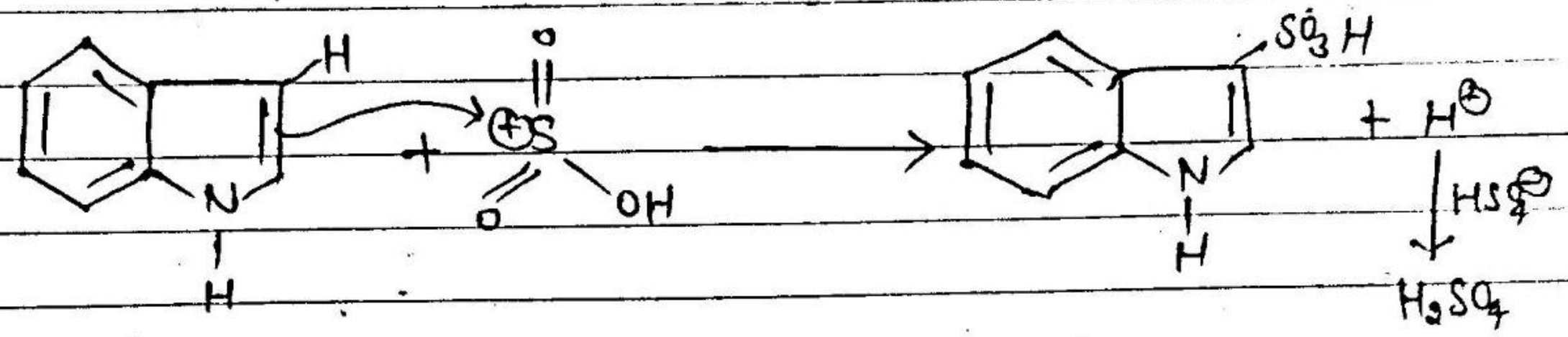


क्रियाविधि -

$$H_2S_2O_7 \longrightarrow H_2SO_4 + SO_3$$

$$H_2SO_4 \longrightarrow H^{\oplus} + HSO_4^{\ominus}$$





V.V. Imp

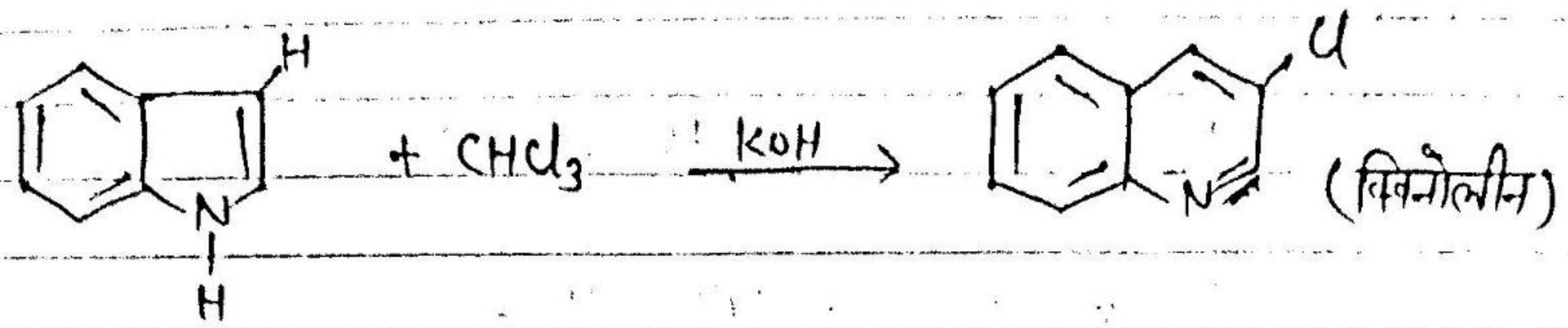
(iii) क्लोरोफॉर्म के साथ अभिक्रिया -

→ जब क्लोरोफॉर्म की अभिक्रिया KOH की उपस्थिति में इण्डोल के साथ करवायी जाती हैं तो इलैक्ट्रॉन स्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रिया व वलय प्रसार के द्वारा 3 - क्विनोलीन का निर्माण होता हैं।

→ अभिक्रिया दो पद में उपस्थित होती हैं।

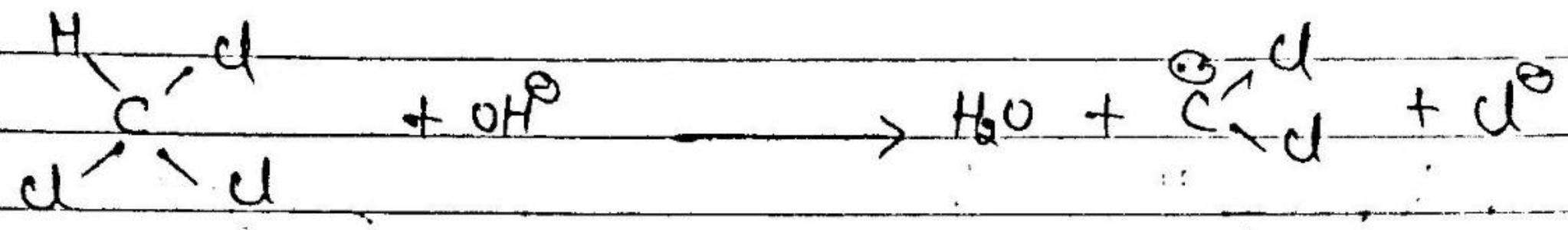
→ अभिक्रिया के पहले पद में कार्बीन का निर्माण होता हैं। कार्बीन एक इलै॰ स्नेही हैं जो इण्डोल वलय पर आक्रमण कर वलय प्रसार के द्वारा क्विनोलीन का निर्माण करती हैं।

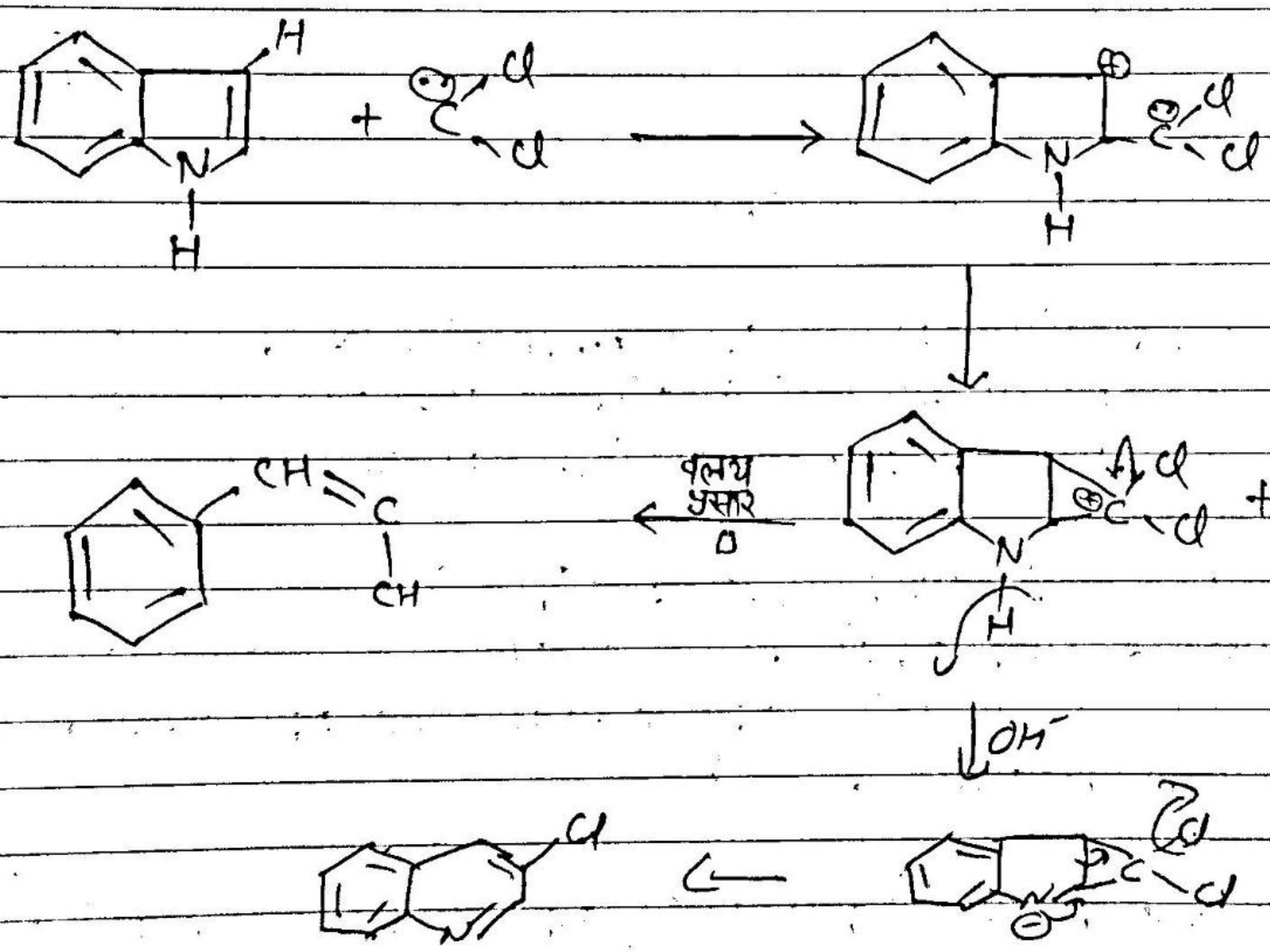
→ अभिक्रिया के दूसरें पद में कार्बीन वलय पर आक्रमण करती हैं। जिससे वलय प्रसार पाया जाता हैं। तथा अन्त में उत्पाद क्विनोलीन प्राप्त होता हैं।



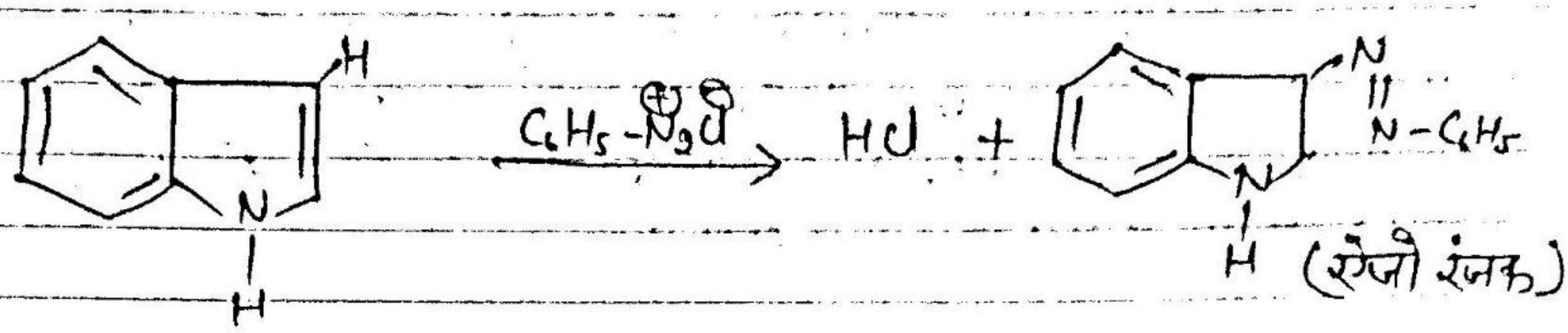
क्रियाविधि -

$$KOH \longrightarrow K^{\oplus} + OH^{\ominus}$$

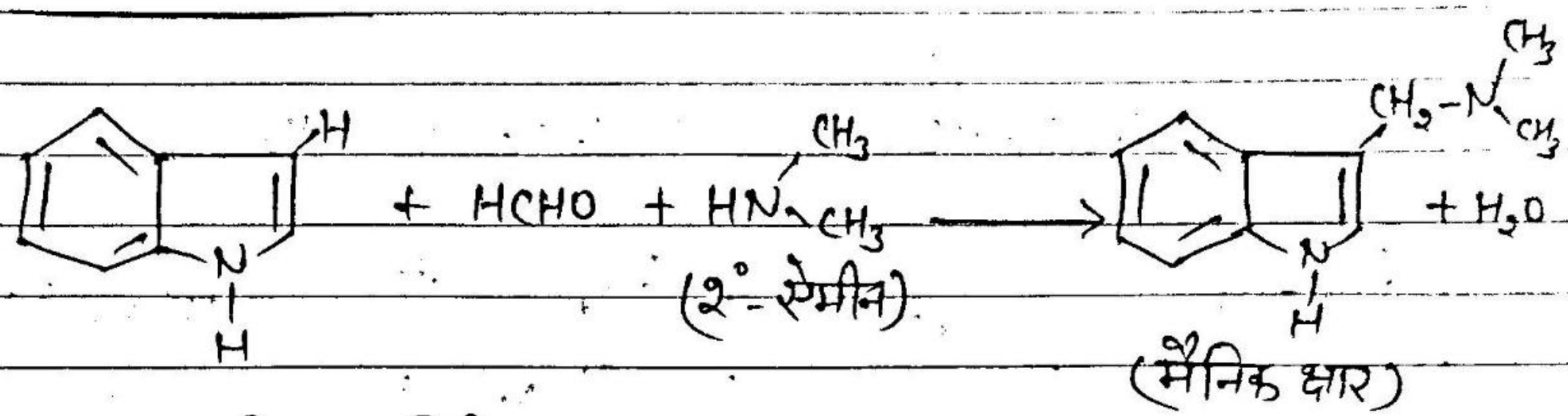




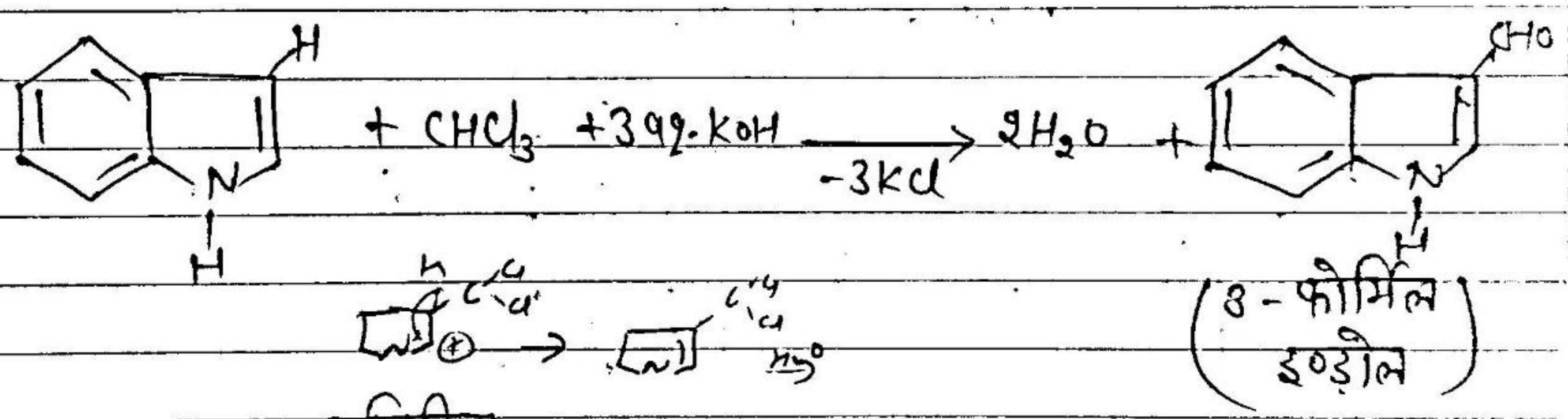
[iv] युग्मन अभिक्रिया -



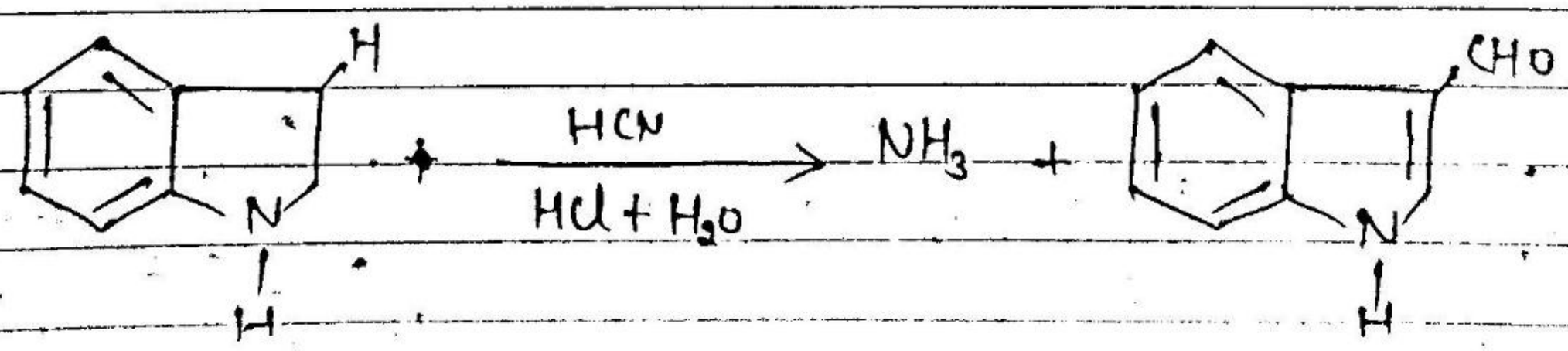
(v) मैनिक अभिक्रिया -



(vi) राइमर - टीमान अभिक्रिया -



(vii) गाटरमान अभिक्रिया -



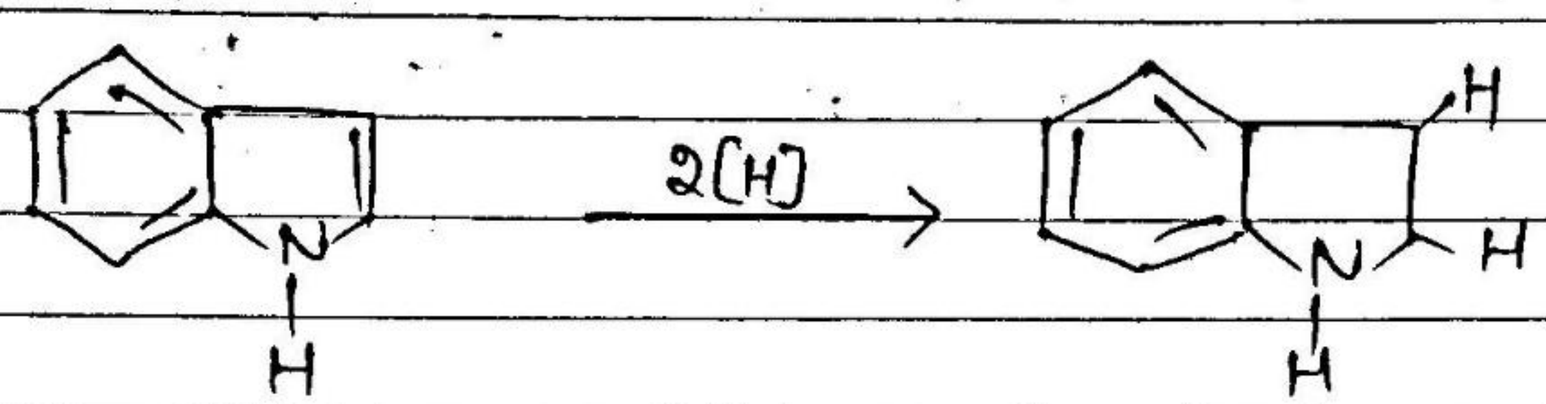
Imp.

इण्डोल का अपचयन :-

→ इण्डोल का अपचयन, अपचायक की प्रकृति पर निर्भर करता है।
→ यदि इण्डोल को $Ni-H_2$ की उपस्थिति में अधिक ताप पर गर्म किया जाता है तो साइक्लो ऐमीन का निर्माण होता है। अर्थात् इण्डोल वलय वियोजित हो जाती है।

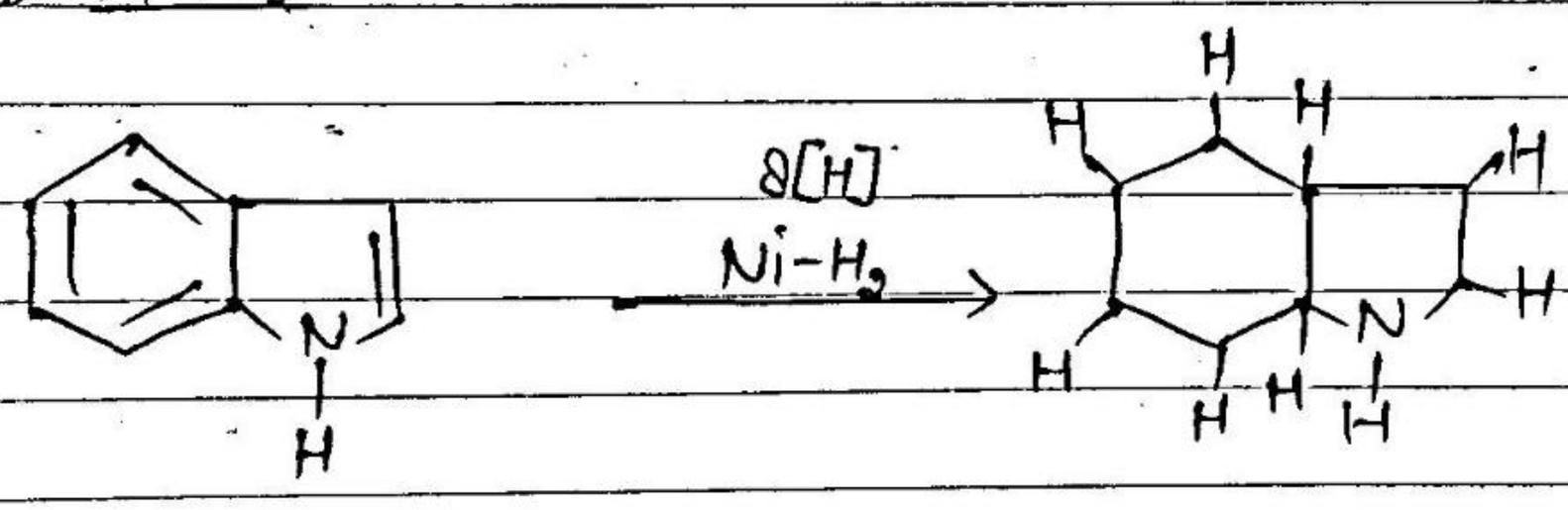
(a) Sn + HCl - (केवल एक π-bond reduce होता है।)

$$Sn + 2HCl \longrightarrow SnCl_2 + 2[H]$$



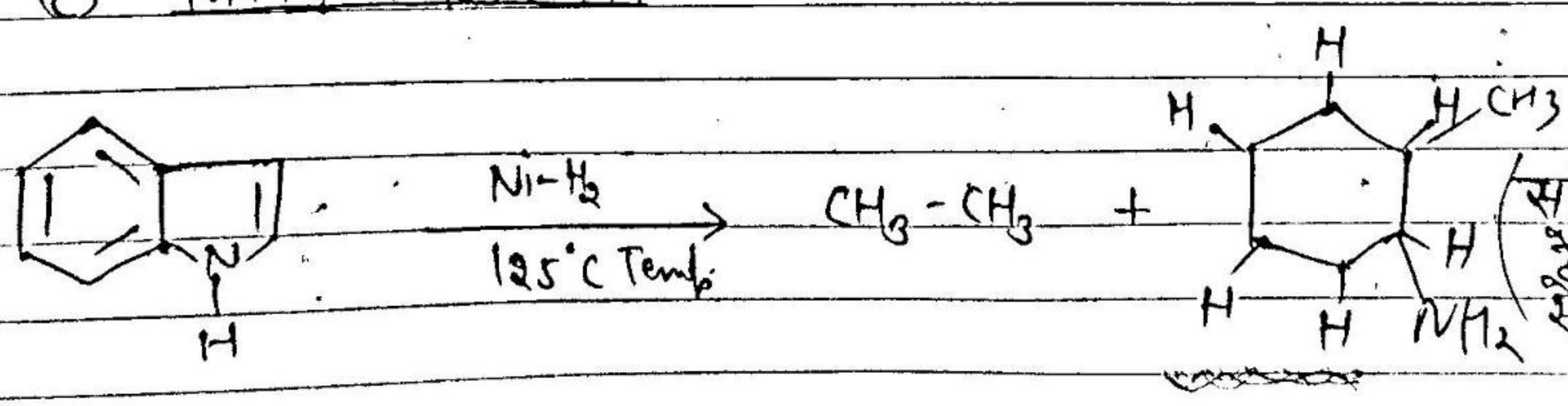
(डाई हाइड्रो इण्डोल)

(b) Ni + H_2 - (आधिक्य में अपचयन)



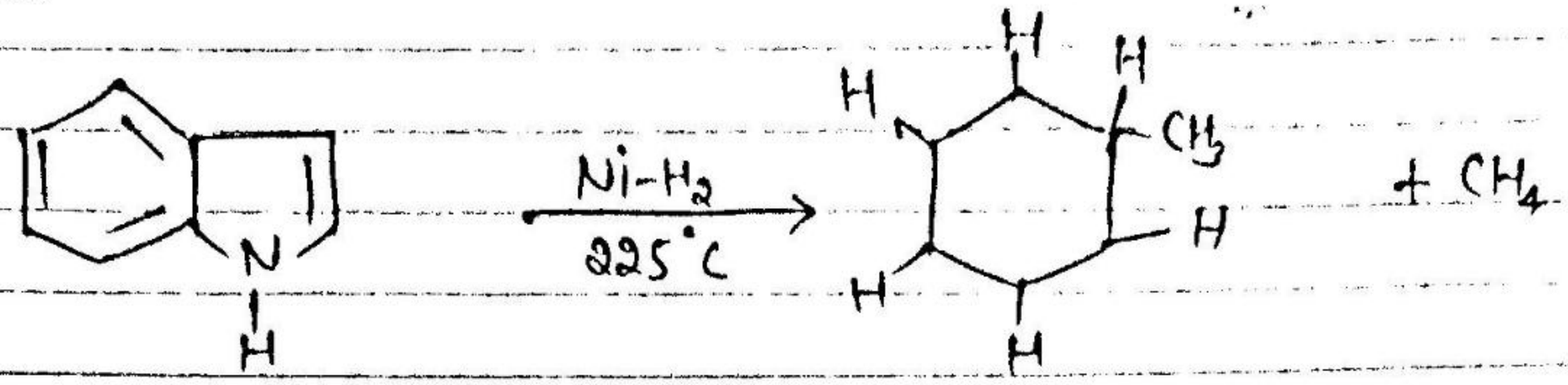
(Octa hydro Indole)

(c) Ni + H_2 व 125°C ताप - (वलय वियोजित हो जाती है।)

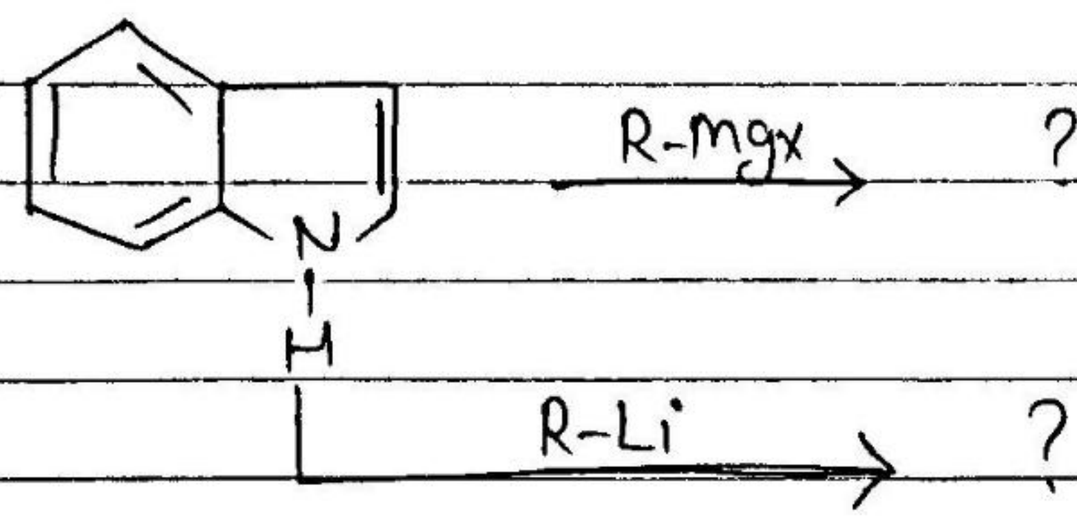


(साइक्लो हेक्सेन ऐमीन)

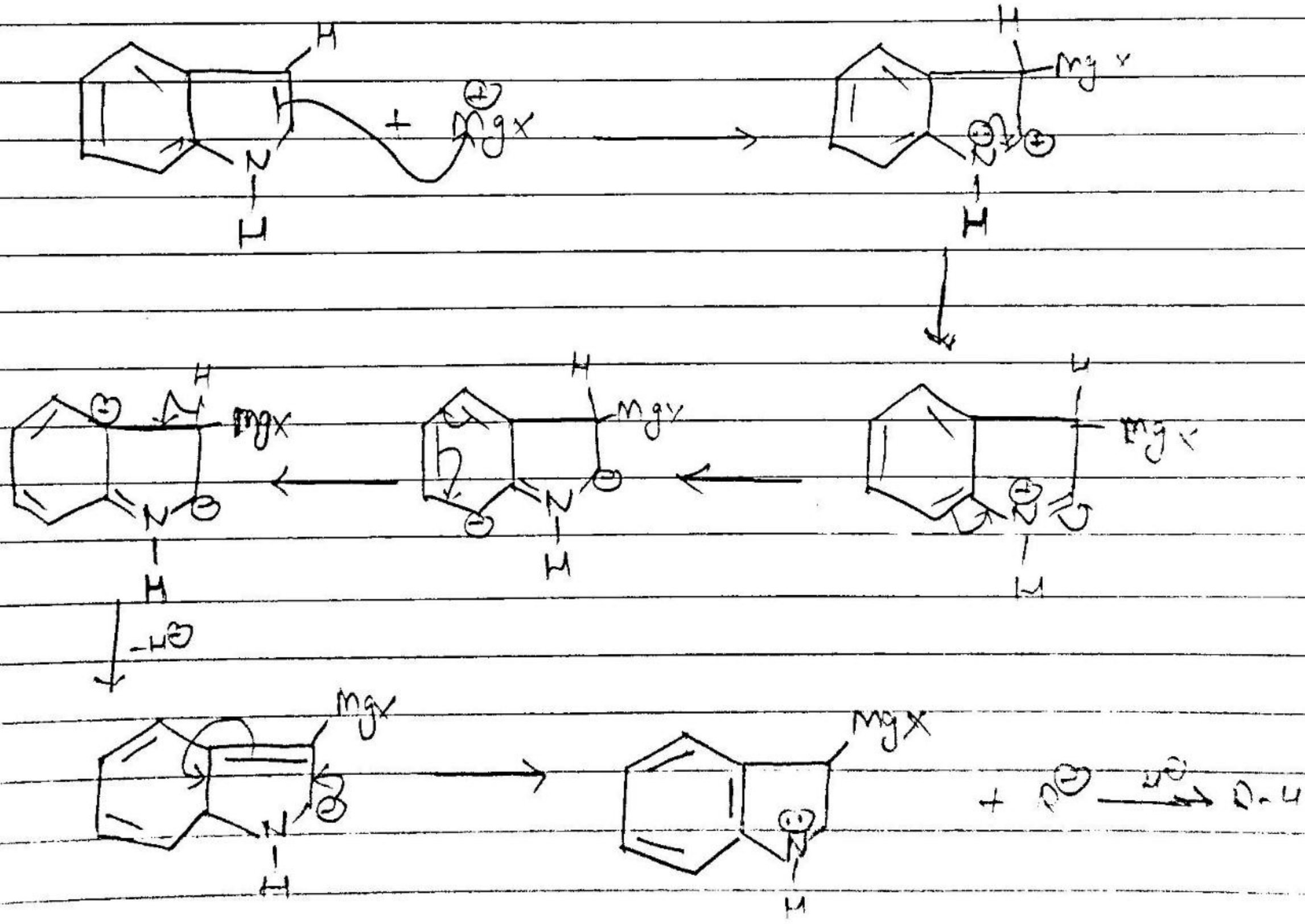
(iv)



Que-

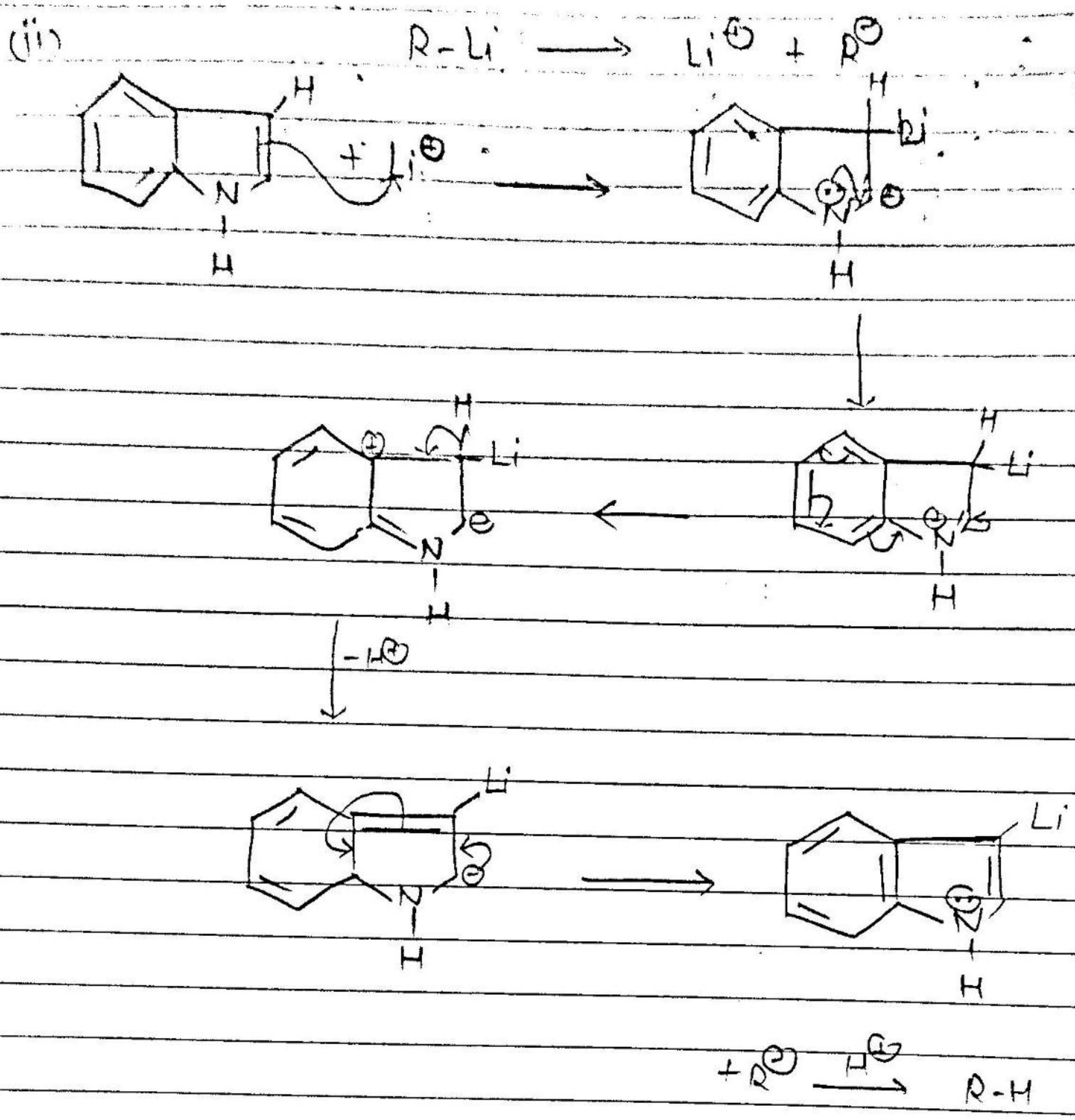


Ans - (i) $RMgX \longrightarrow R^{\ominus} + Mg^{\oplus}X$

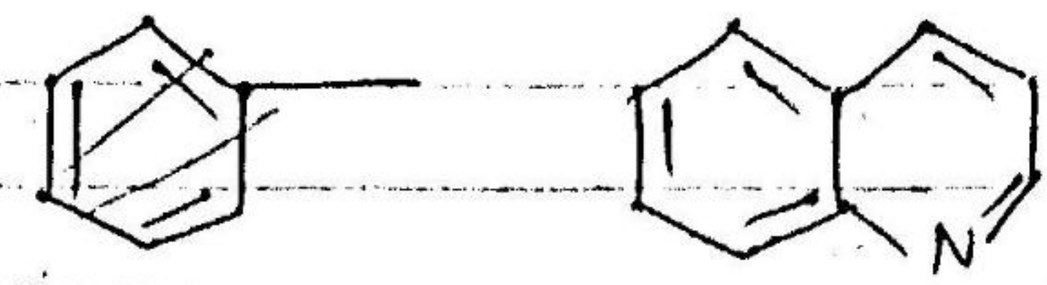


Teacher's Signature

(ii)



क्विनोलीन



(क्विनोलीन)

क्विनोलीन का निर्माण :-

Imp

(i) स्क्रेप संश्लेषण -

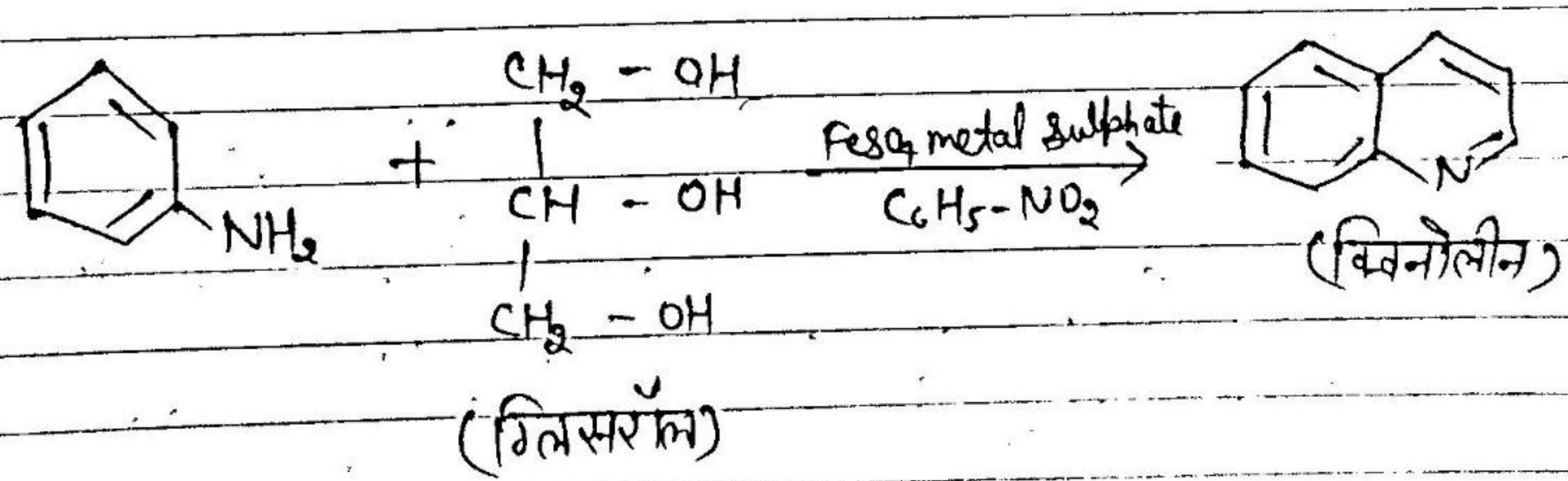
→ इस अभिक्रिया में ऐनीलीन व ग्लिसरॉल से क्विनोलीन का निर्माण किया जाता है।

→ अभिक्रिया दो पद में उपस्थित होती है।

→ अभिक्रिया के पहले पद में ग्लिसरॉल β-विलोपन के द्वारा ऐक्रोलीन का निर्माण करता है।

→ अभिक्रिया के दूसरे पद में ऐनीलीन कार्बधनायन पर निम आक्रमण कर इलै॰ स्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रिया के द्वारा बैन्जीन की उपस्थिति में क्विनोलीन का निर्माण करता है।

→ नाइट्रो बैन्जीन व धातु सल्फेट विहाइड्रोजनीकरण दर्शाते हैं। अर्थात् यह विहाइड्रोजनीकारक है।

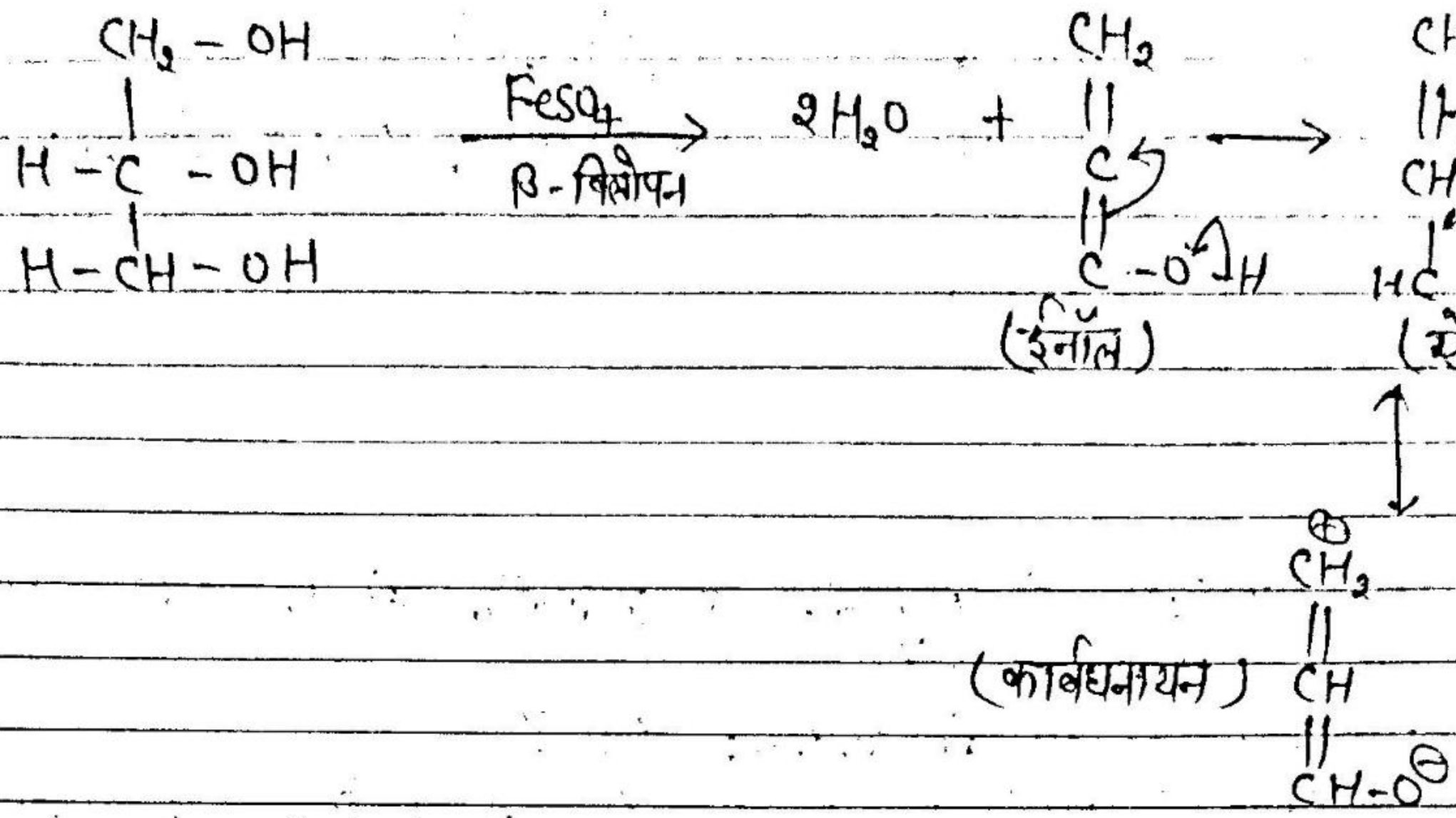


(ग्लिसरॉल)

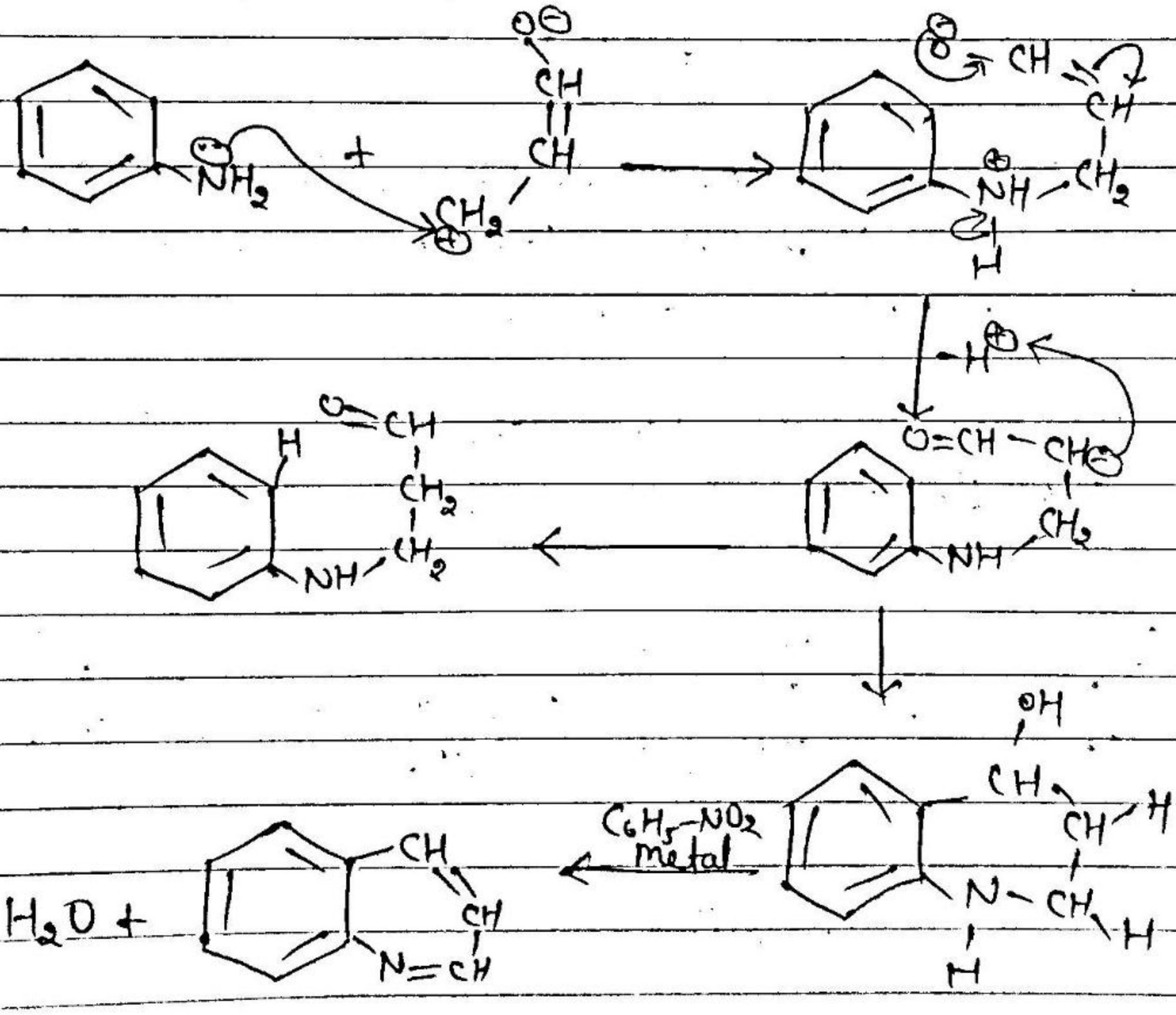
(क्विनोलीन)

Teacher's Signature

(I)

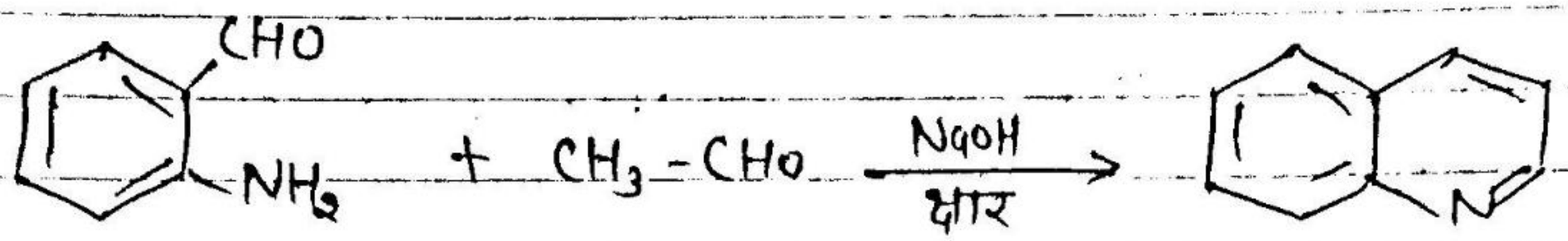


(II)

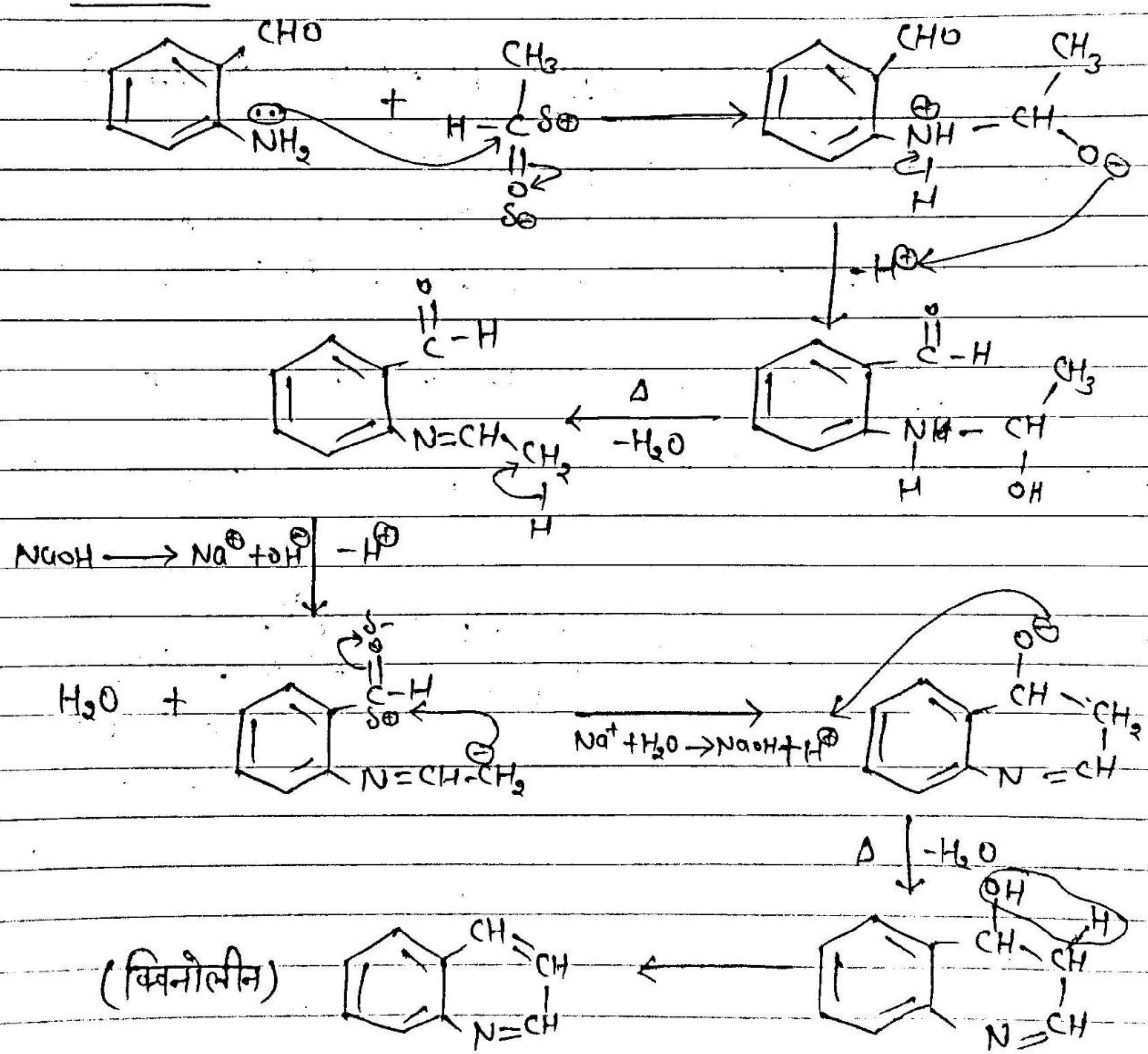


(ii) फ्रेंडलैंडर विधि -

→ इस अभिक्रिया में ऐमीनो बैन्जैल्डिहाइड से क्विनोलीन का निर्माण किया जाता है।



क्रियाविधि



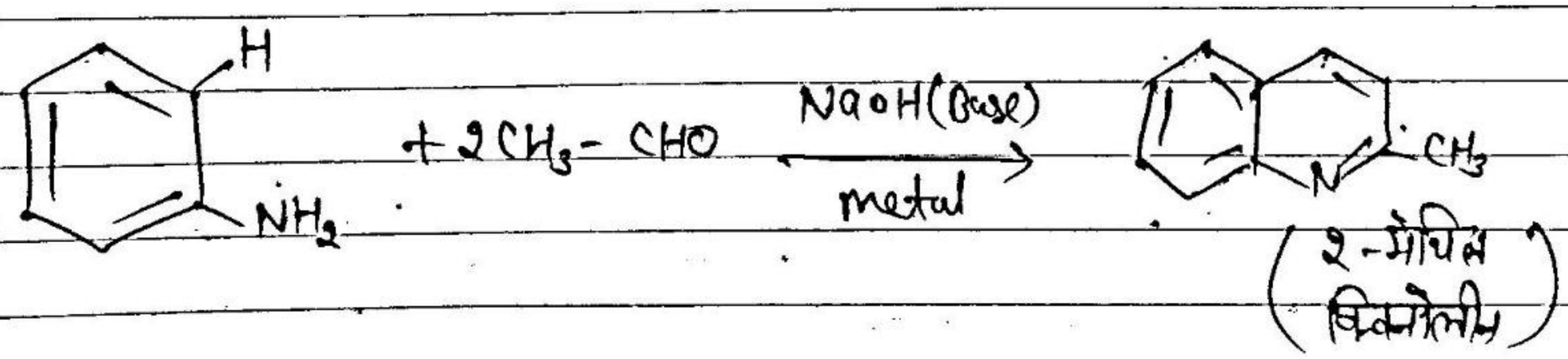
→ अभिक्रिया दो पद में उपस्थित होती है।
→ अभिक्रिया के पहले पद में नाइट्रोजन ऐसीटैल्डिहाइड से अभिक्रिया करता है।
→ अभिक्रिया के दूसरे पद में नाभिक स्नेही योगात्मक अभिक्रिया होती है।

→ अभिक्रिया के अन्त में निर्जलीकरण अभिक्रिया के द्वारा क्विनोलीन का निर्माण होता है।

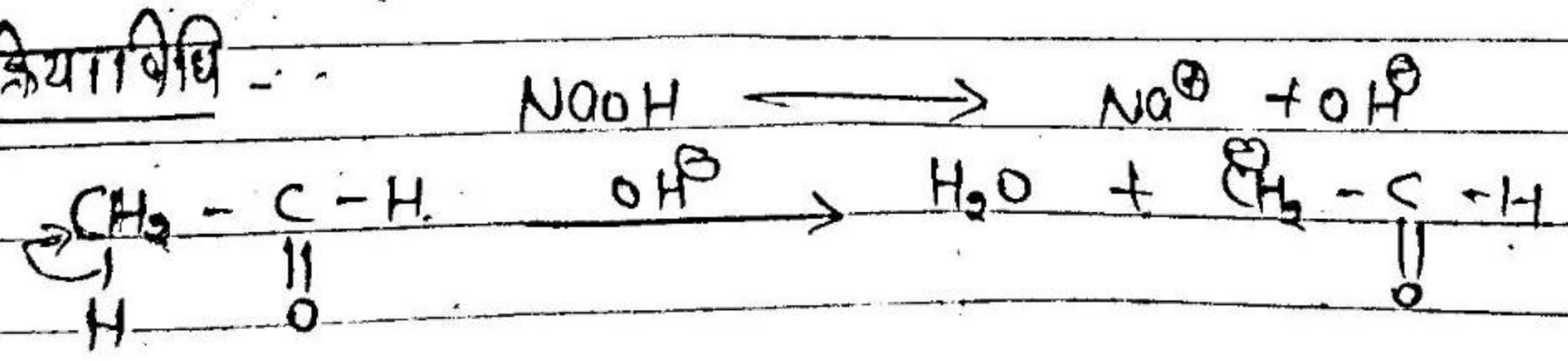
Imp
[iii] ड़ॉवनर - मिलर संश्लेषण -

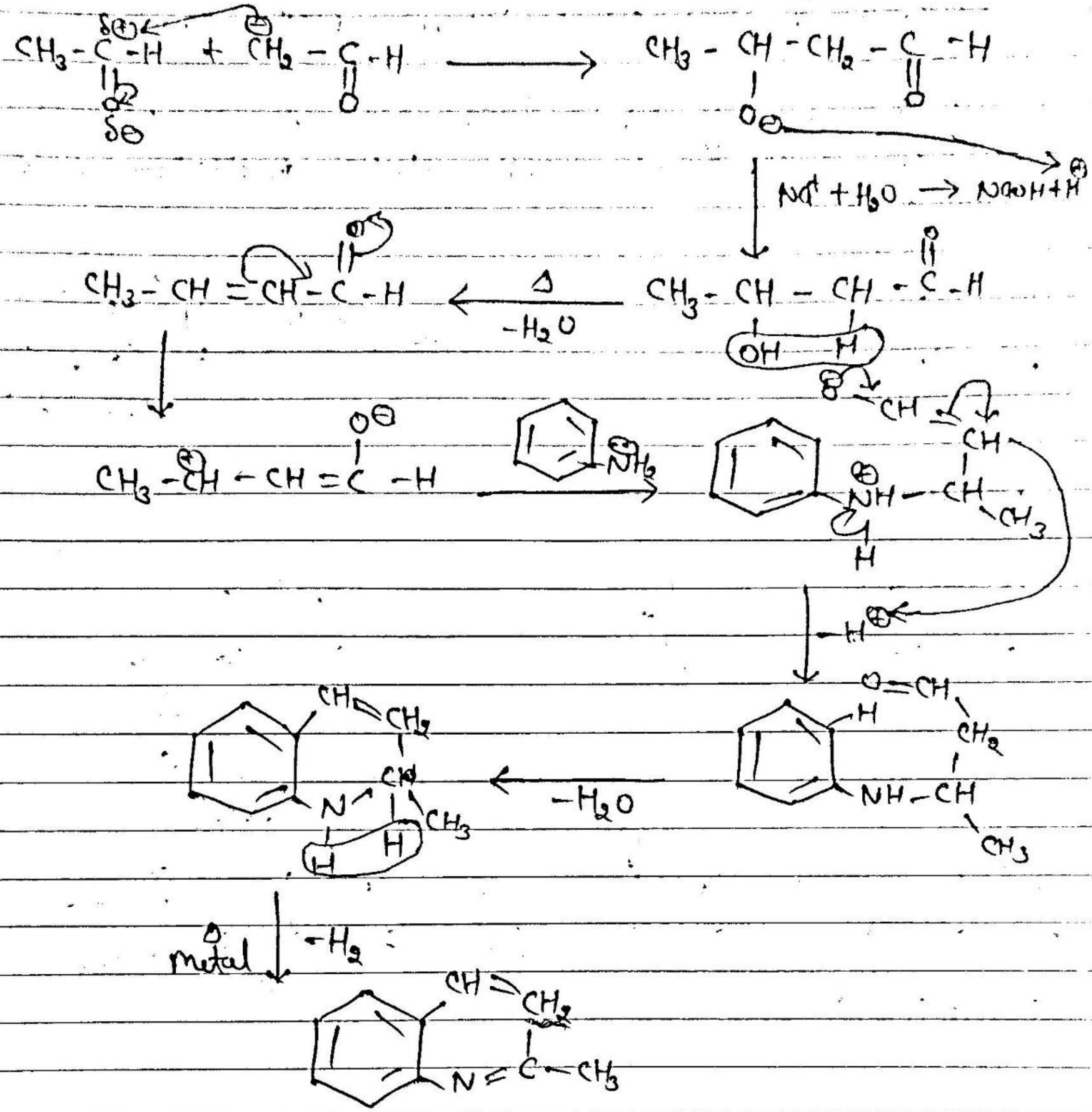
→ ऐसीटैल्डिहाइड के दो मोल अणुओं की अभिक्रिया ऐनीलीन से करवाने पर क्विनोलीन का निर्माण होता है।
→ अभिक्रिया दो पद में उपस्थित होती है।
→ अभिक्रिया के पहले पद में एल्डोल संघनन होता है। एल्डॉल अनुनाद दर्शाता है जिससे कार्बधनायन का निर्माण होता है।

→ अभिक्रिया के दूसरे पद में ऐनीलीन कार्बधनायन पर आक्रमण करता है।
→ अभिक्रिया के अन्त में इलै० स्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रिया होती है।



क्रियाविधि -





[iv] कॉरनैंड लिम्पैक विधि -

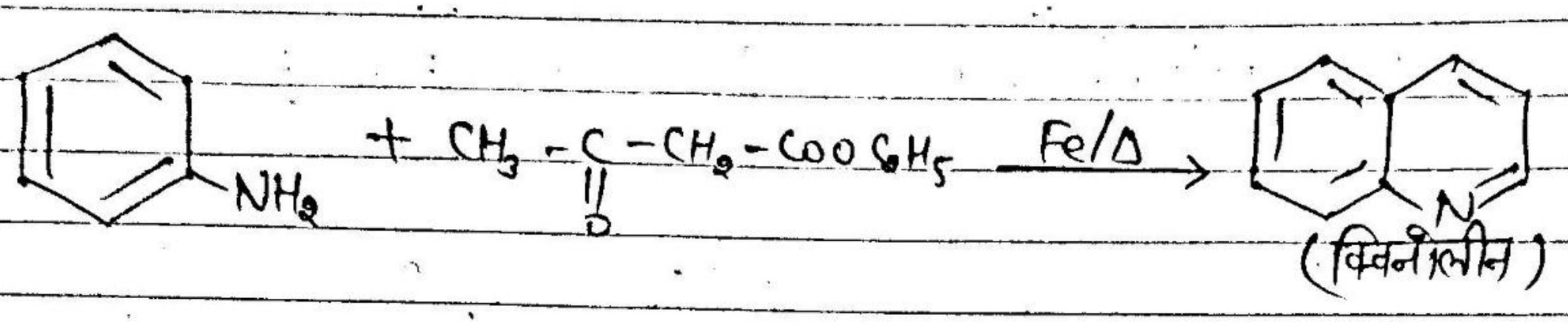
→ इस विधि में ऐनीलीन व A.A.E से क्विनोलीन का निर्माण किया जाता है।

→ यह अभिक्रिया तापमान पर निर्भर करती है।

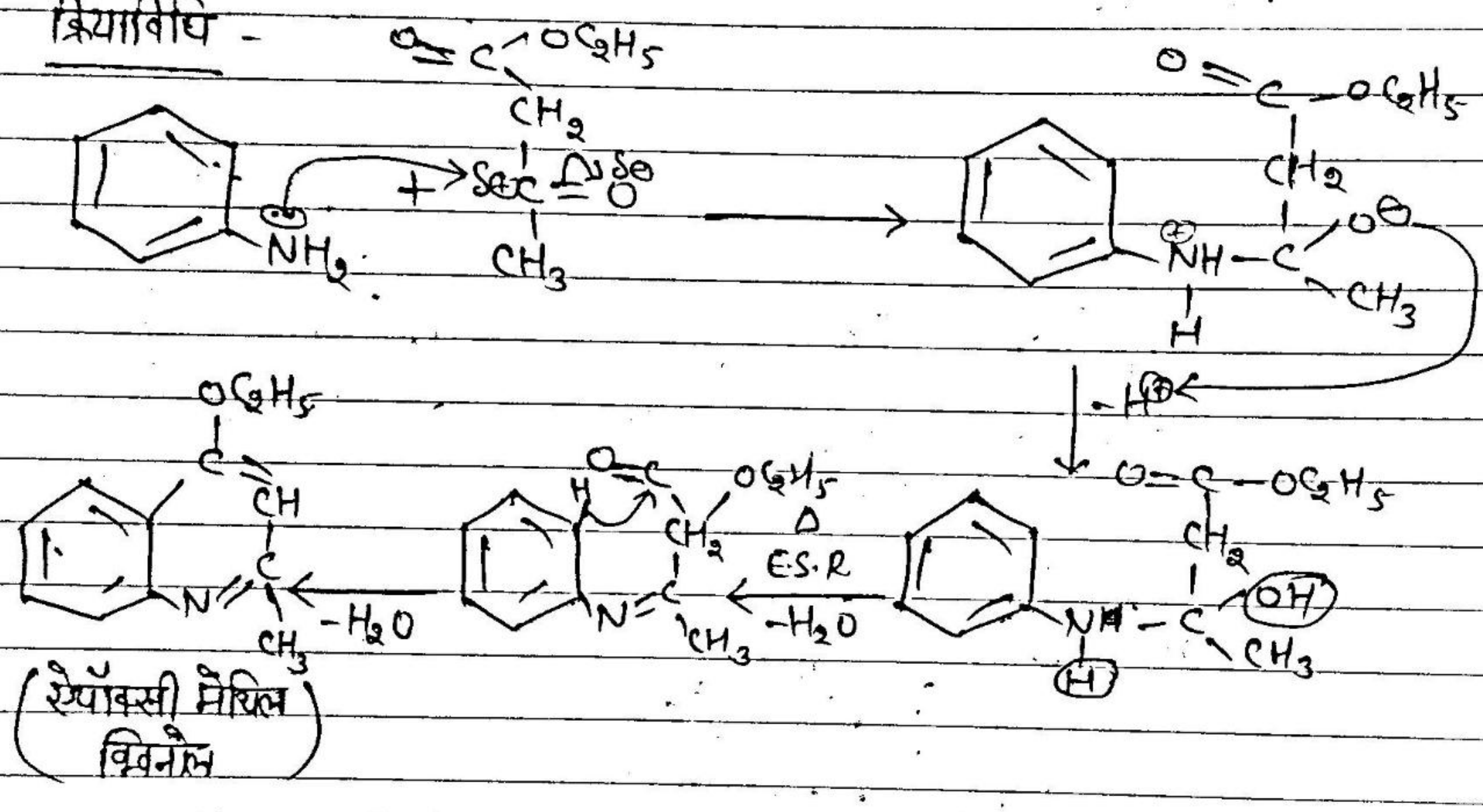
→ अभिक्रिया दो पद में उपस्थित होती है।

→ अभिक्रिया के पहले पद में ऐनीलीन, कीटोनिक कार्बन पर आक्रमण करता है।

→ अभिक्रिया के दूसरे पद में बैन्जीन वलय की इलै॰ स्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रिया होती है। एवं संघनन अभिक्रिया के द्वारा क्विनोलीन का निर्माण होता है।

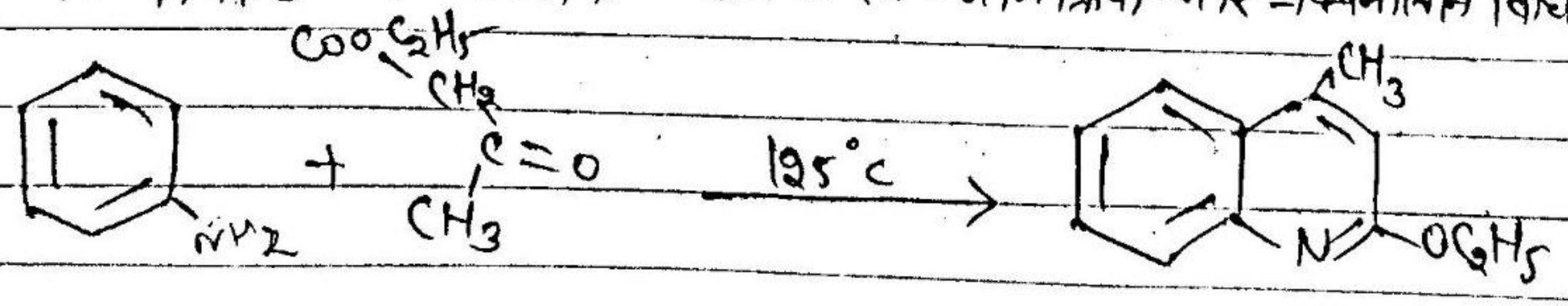


क्रियाविधि -

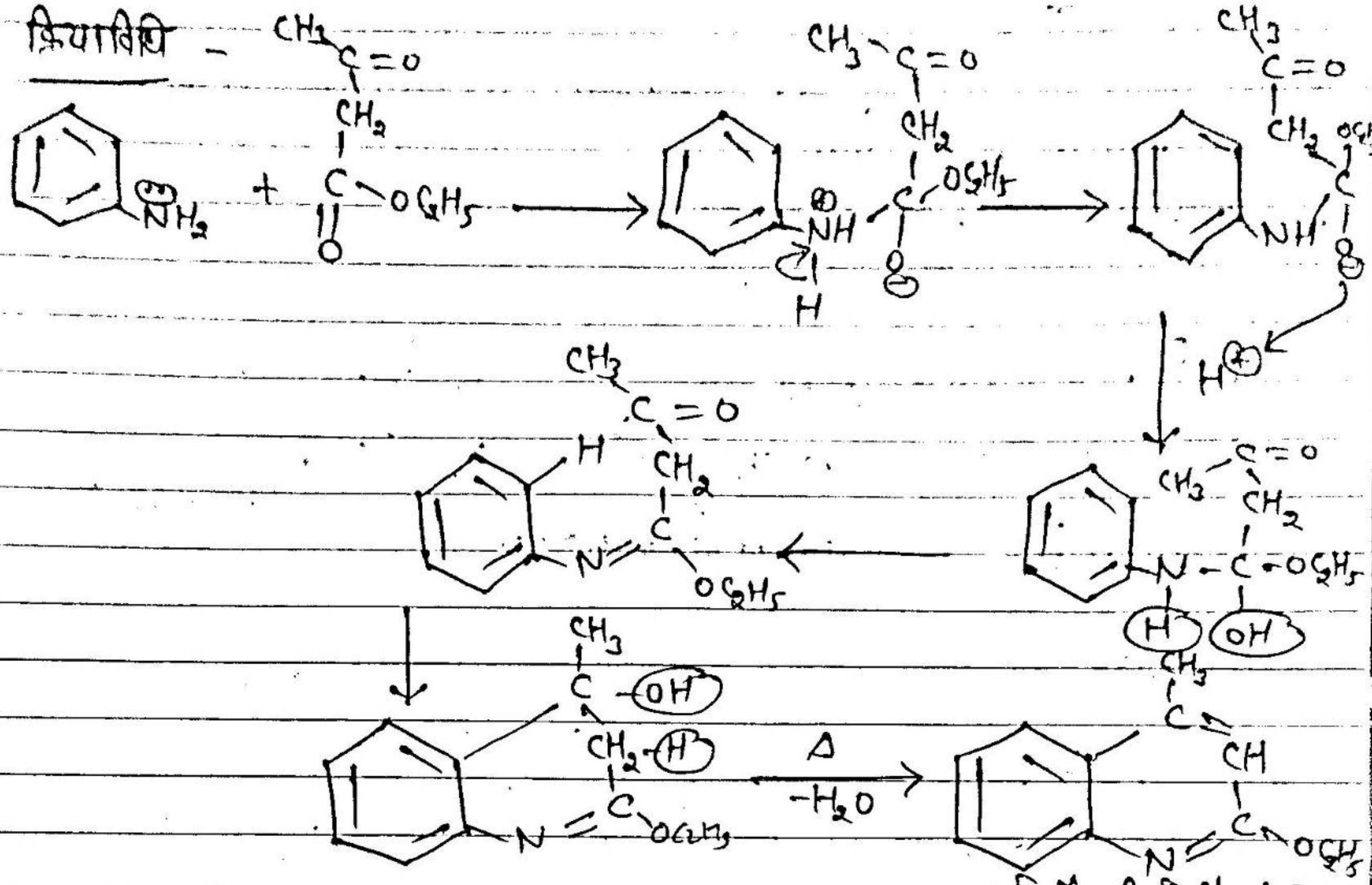


[V] नॉर - क्विनोलीन विधि -

→ यदि ऐनीलीन की अभिक्रिया 125°c तापमान पर A.A.E. से करवायी जाती है तो अभिक्रिया नॉर - क्विनोलीन विधि कहलाती है।



क्रियाविधि –

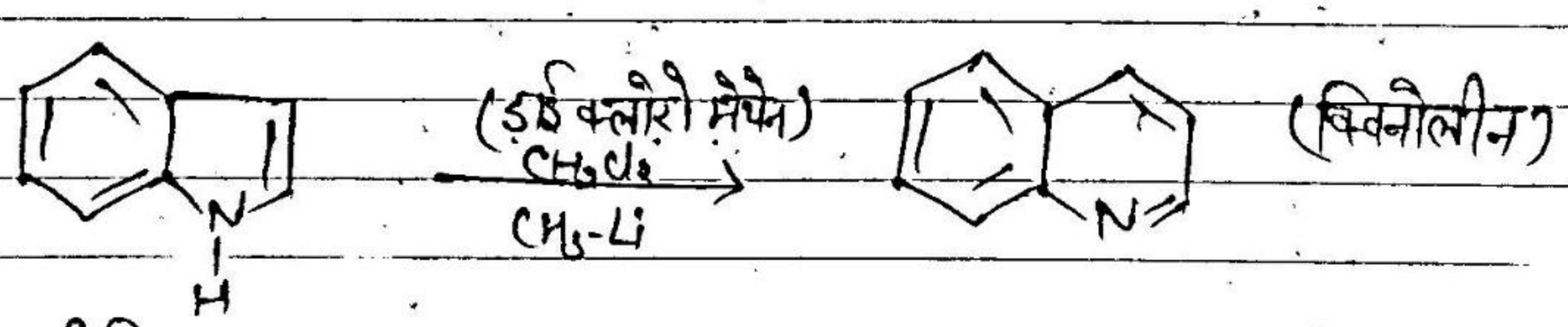


(ईथॉक्सी मेथॉक्सी क्विनोलीन मेथिल)

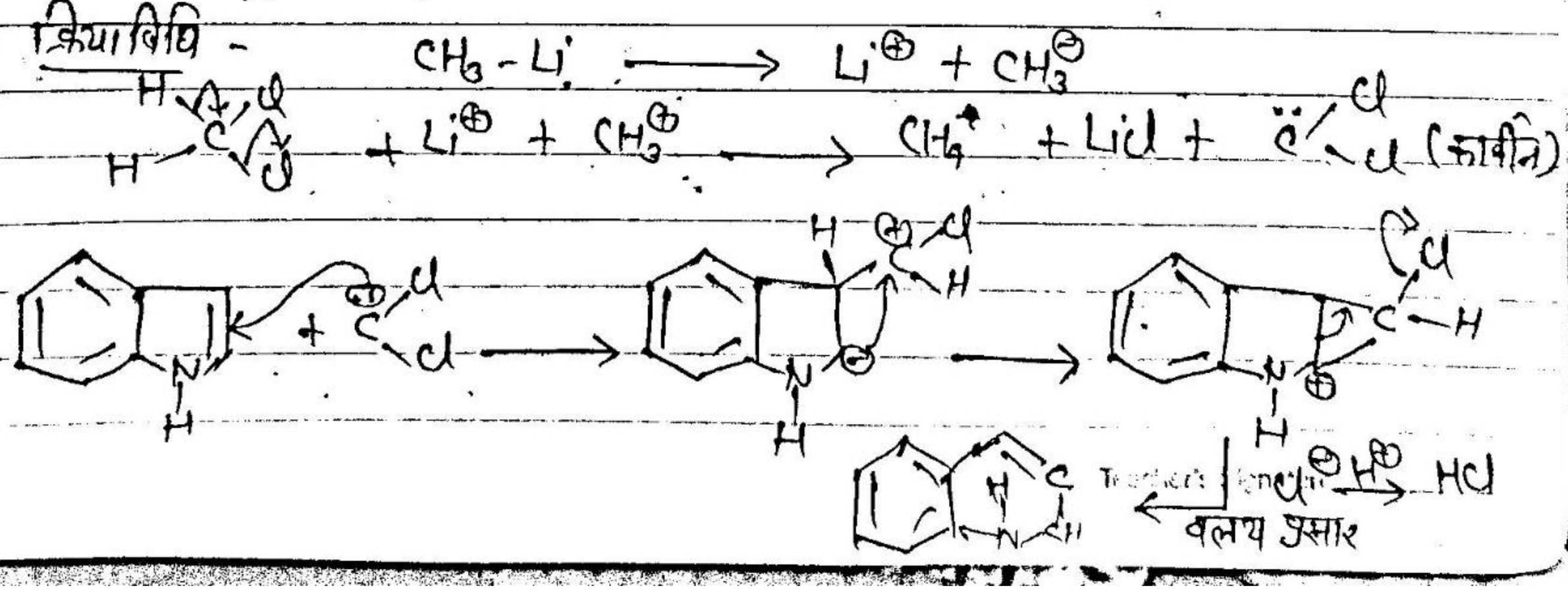
[vi] क्लॉस अभिक्रिया –

→ इस विधि में इण्डोल से क्विनोलीन का निर्माण किया जाता है।

→ अभिक्रिया में कार्बीन मध्यवर्ती का निर्माण होता है।



क्रियाविधि –

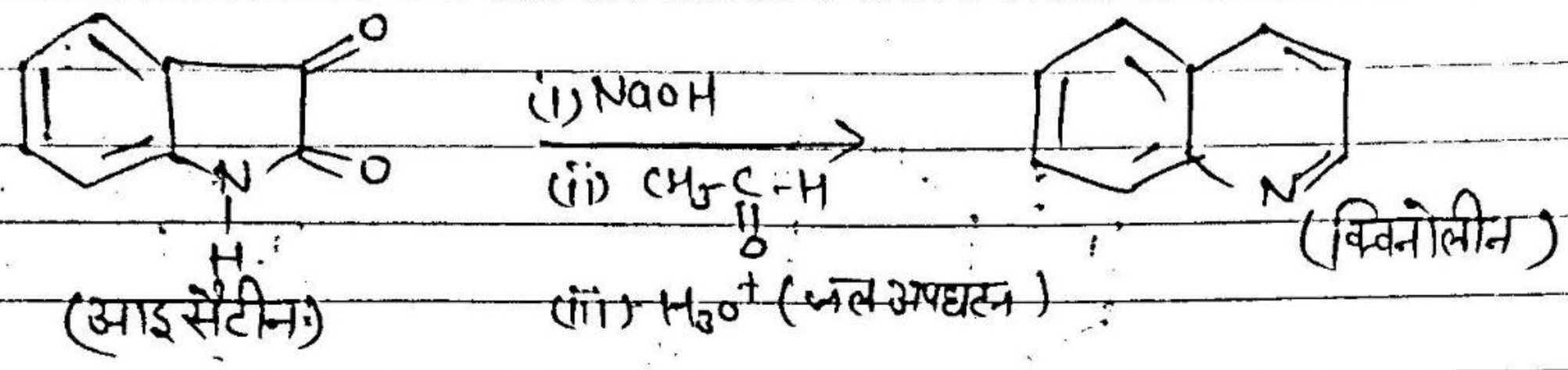


Imp.

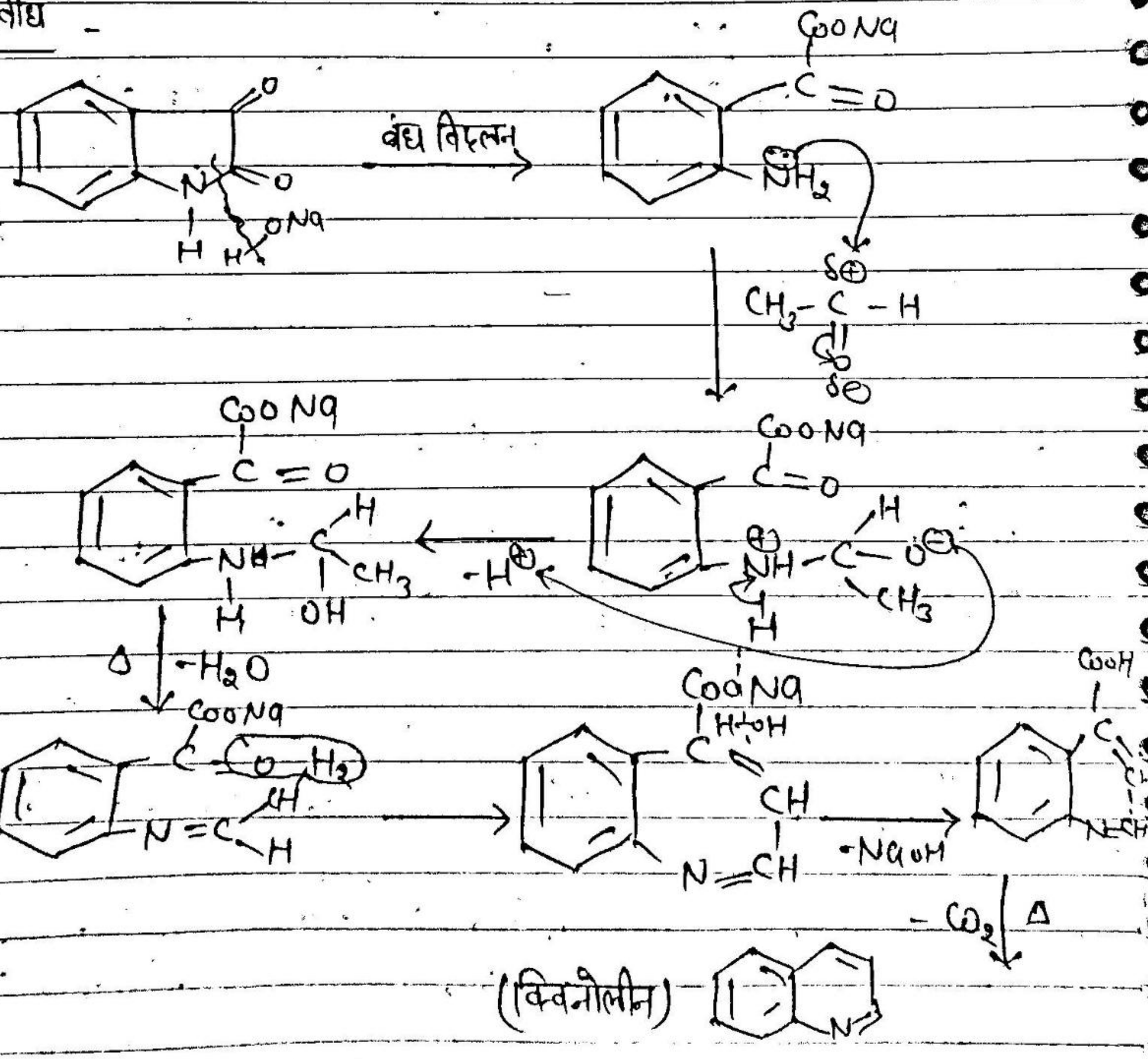
[vii] फिजिंगर अभिक्रिया :-

→ इस अभिक्रिया में आइसैटीन से क्विनोलीन का निर्माण किया जाता है।

→ सामान्यतः अभिक्रिया क्षारीय माध्यम में होती है।



क्रियाविधि -



→ अभिक्रिया दो पद में उपस्थित होती है।

→ अभिक्रिया के पहले पद में NaOH की उपस्थिति में वलय का वियोजन पाया जाता है।

→ कार्बन व नाइट्रोजन के मध्य विद्युत ऋणता में अन्तर होने के कारण आसानी से बंध वियोजन पाया जाता है।

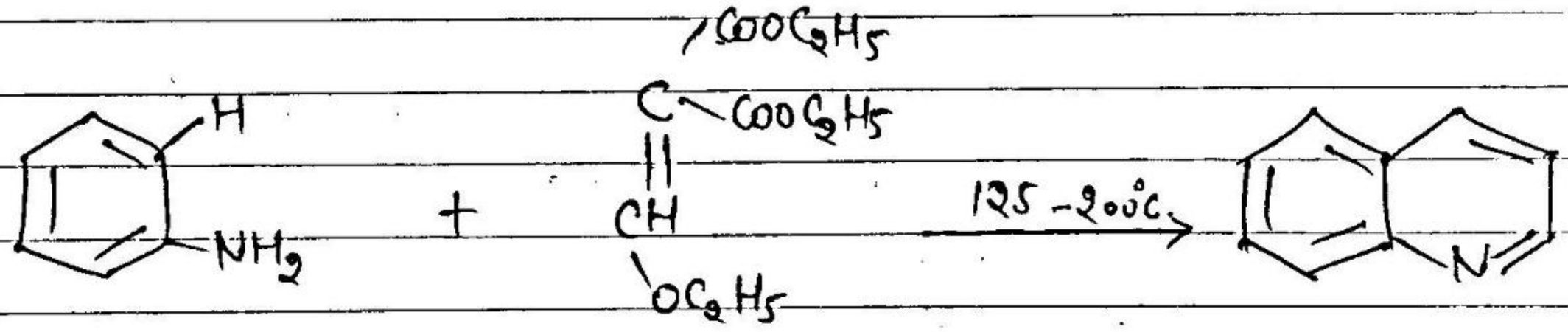
→ अभिक्रिया के दूसरे पद में नाभिक स्नेही योगात्मक अभिक्रिया पायी जाती है। जिसमे नाइट्रोजन ऐसीटैल्डिहाइड पर आक्रमण करता है।

→ दूसरी ओर क्षारीय माध्यम के कारण आसानी से H-N वियोजित हो जाते हैं।

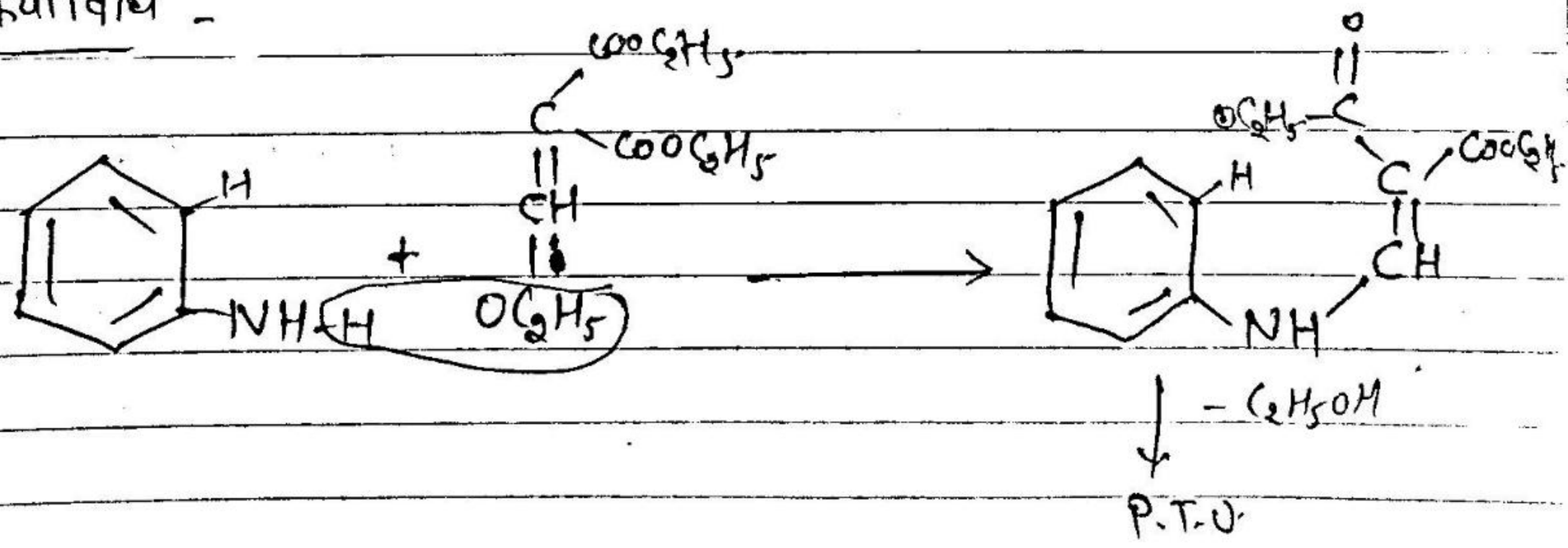
→ अभिक्रिया के अन्त में संघनन अभिक्रिया के कारण क्विनोलीन का निर्माण होता है।

(viii) गुल्ड़ जैकब अभिक्रिया –

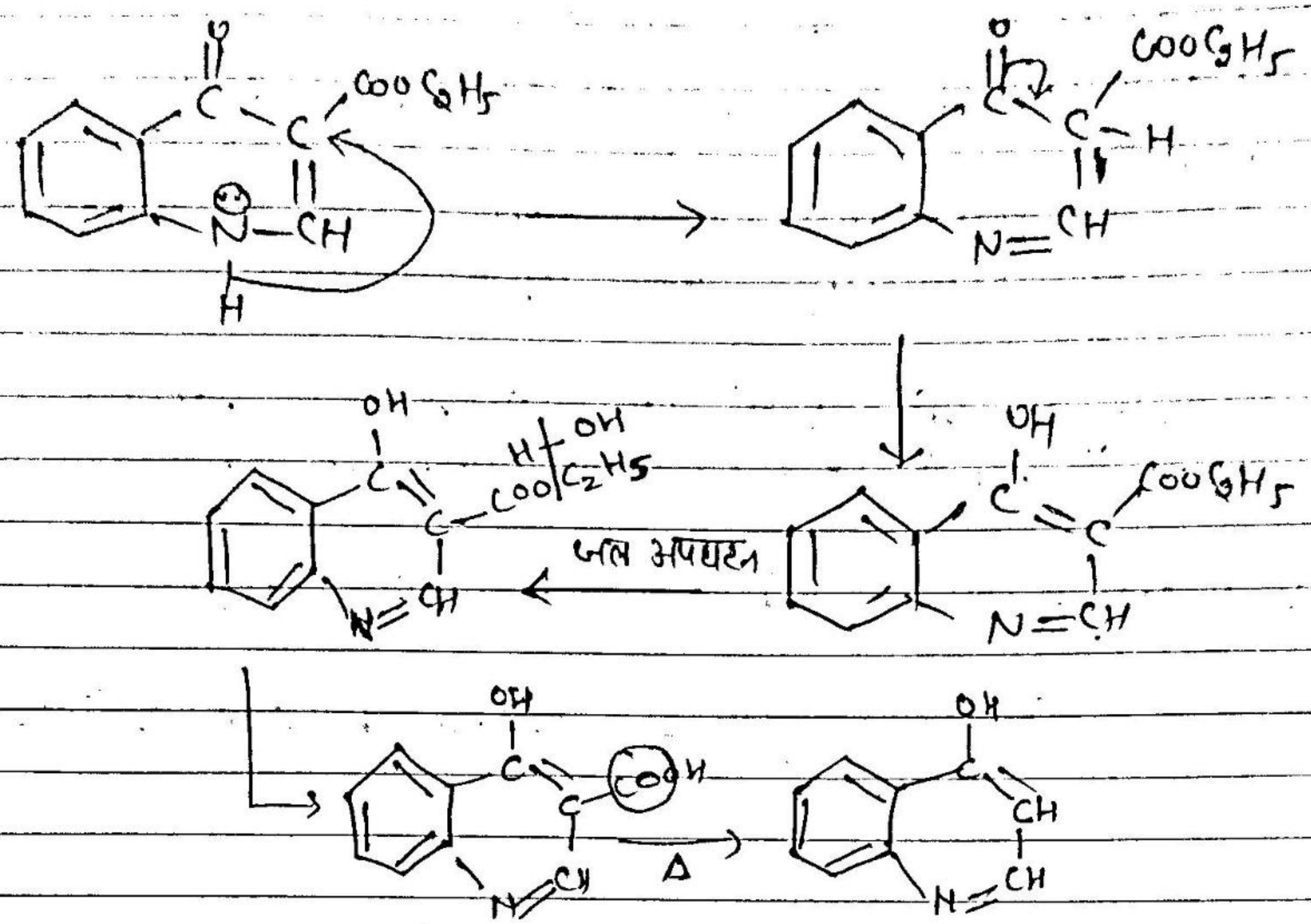
→ इस अभिक्रिया में ऐनीलीन व असंतृप्त एस्टर से क्विनोलीन का निर्माण किया जाता है।



क्रियाविधि –



Teacher's Signature _____



क्विनोलीन की रासायनिक अभिक्रियाएँ :-

क्विनोलीन तीन प्रकार की रासायनिक अभिक्रिया देता है।

(A) ऑक्सीकरण व अपचयन अभिक्रिया

(B) क्षारीय प्रकृति की अभिक्रिया

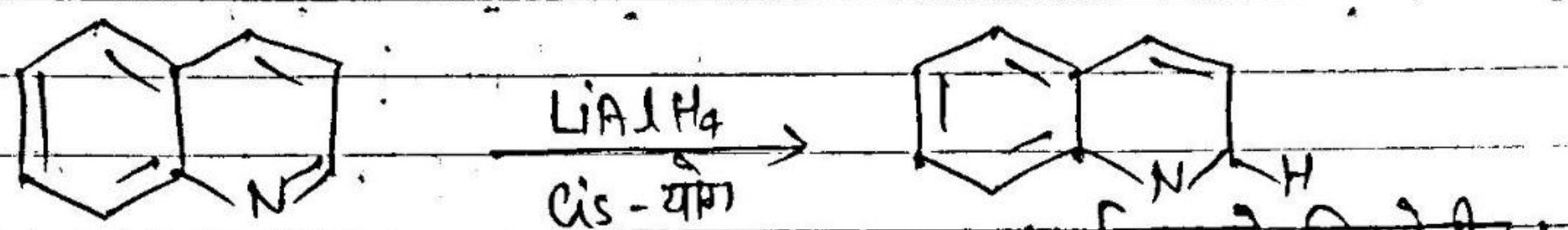
(C) प्रतिस्थापन अभिक्रियाएँ

- इलैक्ट्रॉन स्नेही
  - इलोजनीकरण
  - नाइट्रीकरण
  - एल्कोनीकरण
- नाभिक स्नेही प्रतिस्थापन
  - चिचि बैबीन अभिक्रिया
    chichibabin

(A) ऑक्सीकरण व अपचयन अभिक्रियाएँ :-

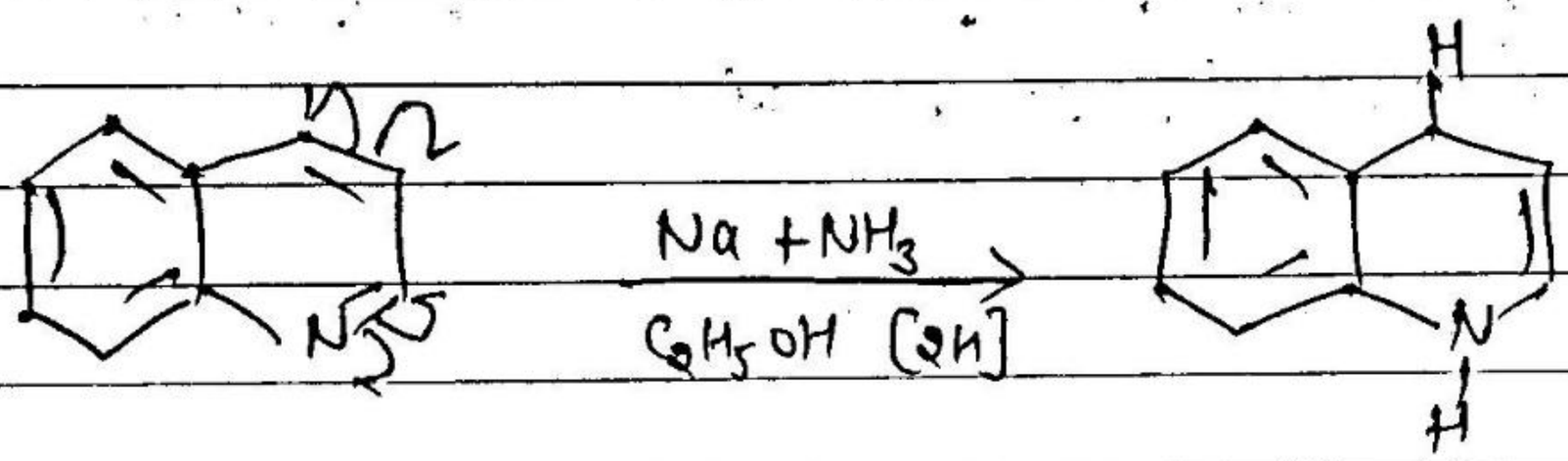
→ ऑक्सीकरण व अपचयन अभिक्रिया ऑक्सीकारक व अपचायक की प्रकृति पर निर्भर करती है।

(i) $LiAlH_4$ - (केवल एक द्विबंध अपचयित करता है।)



(डाई हाइड्रो क्विनोलीन)

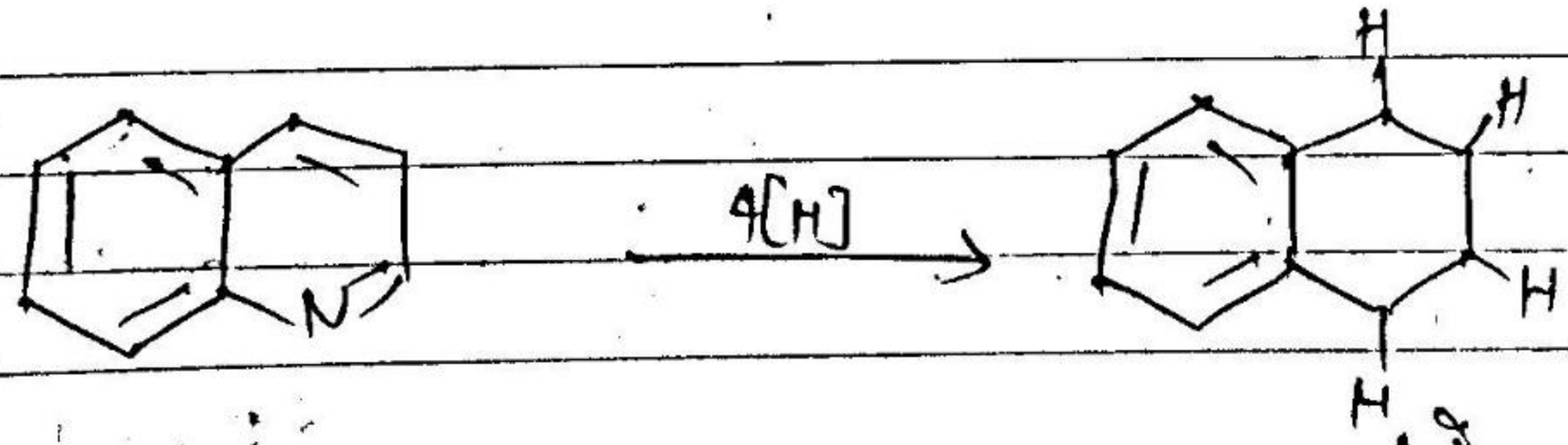
(ii) $Na + LiNH_3 / C_2H_5OH$ (बर्च अपचयन)



(ट्रान्स डाई हाइड्रो क्विनोलीन)

(iii) $Sn + HCl$

$$Sn + 4HCl \longrightarrow SnCl_4 + 4[H]$$



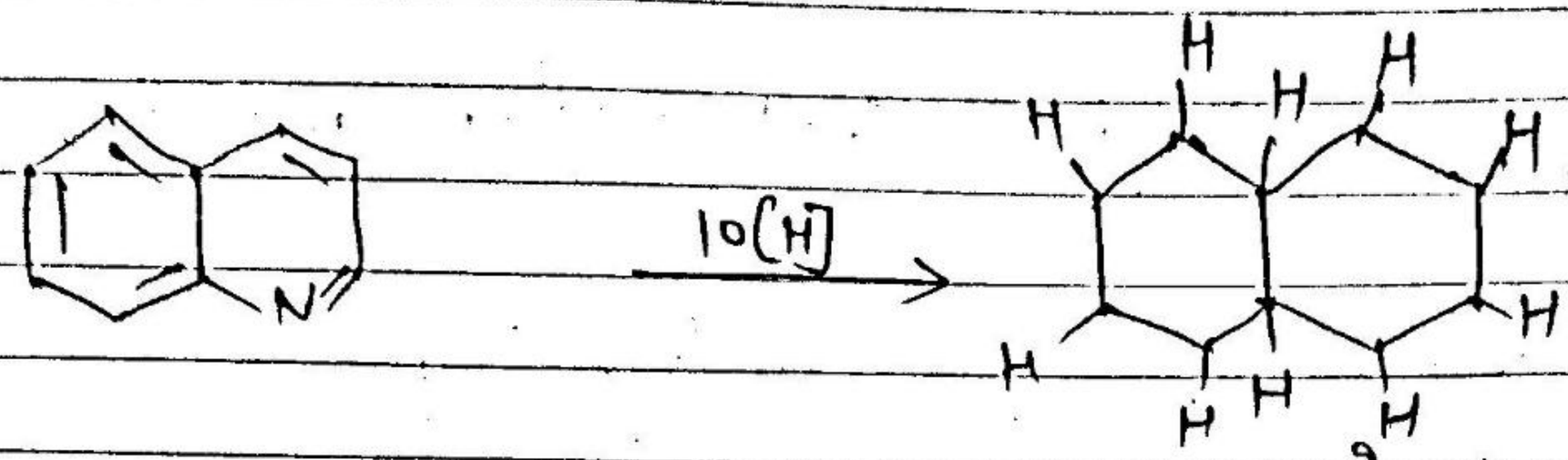
(टैट्रा हाइड्रो क्विनोलीन)

Teacher's Signature _____

Imp

(v) Pt + CH_3COOH – (सभी द्विबंध को अपचयित करता है।)

$$5Pt + 10\,CH_3COOH \xrightarrow{-10[H]} 5\,[Pt(CH_3COOH)_2]$$

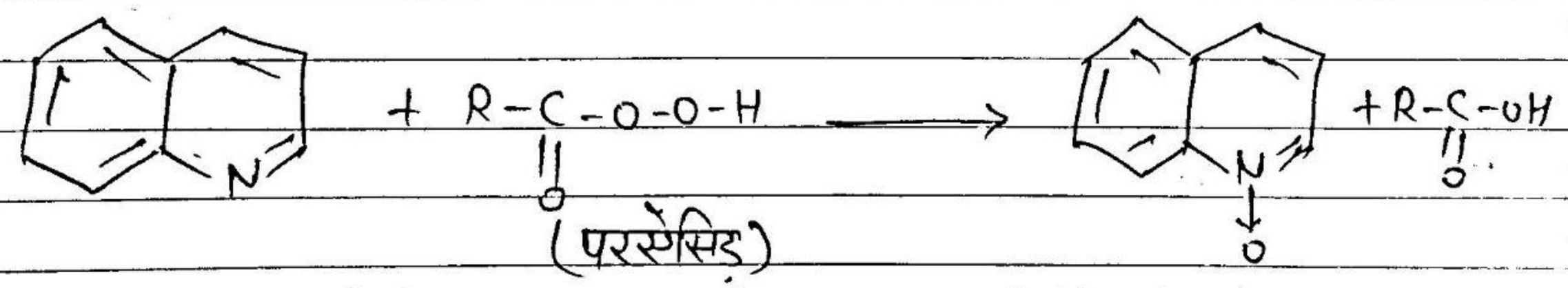


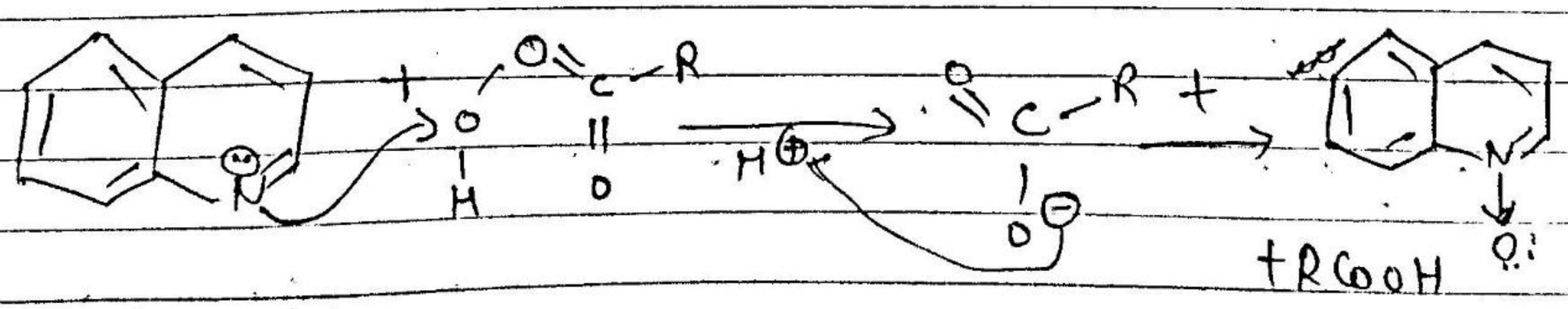
(डेका हाइड्रो क्विनोलीन)

→ क्विनोलीन का ऑक्सीकरण परऐसिड व $KMnO_4$ की उपस्थिति में होता है।

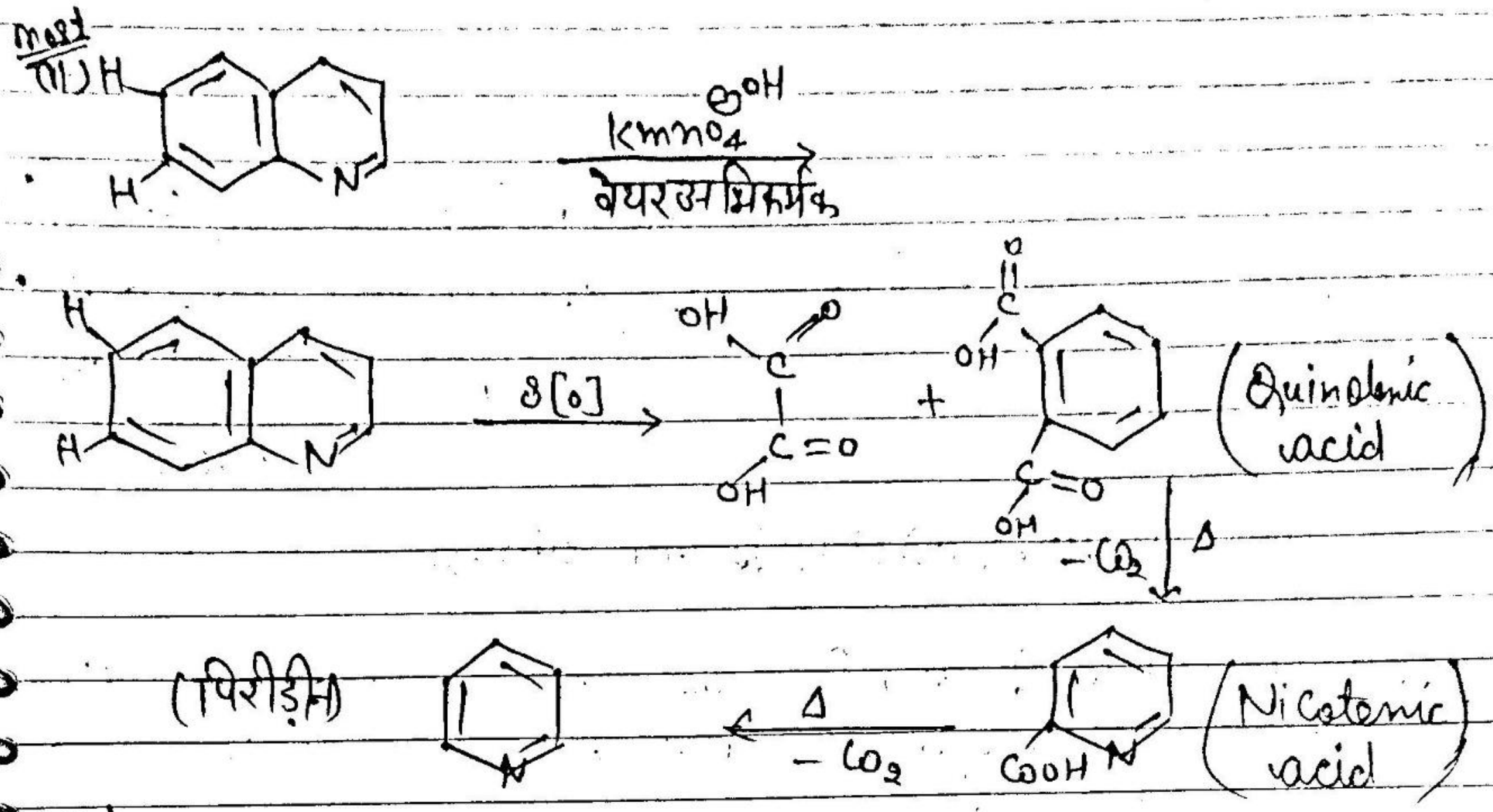
→ यदि क्विनोलीन का ऑक्सीकरण परऐसिड की उपस्थिति में करवाया जाता है तो क्विनोलीन ऑक्साइड का निर्माण होता है।

→ यदि क्विनोलीन का ऑक्सीकरण $KMnO_4$ की उपस्थिति में करवाया जाता है तो पिरीडीन का निर्माण होता है।





most



Imp.

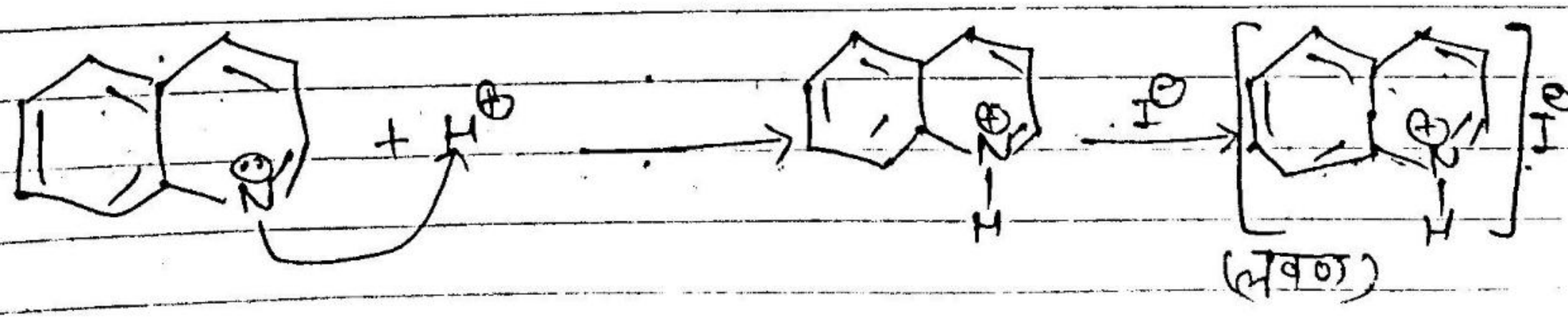
(B) क्षारीय प्रकृति की अभिक्रियाएं :-

→ नाइट्रोजन पर l.p की उपस्थिति के कारण उ° व्यवहार उत्पन्न होता है। इसलिए आसानी से अम्लीय विलयन में इलै॰ ह्रा दान कर लवण का निर्माण करते हैं।

→ क्विनोलीन की क्षारीय प्रकृति अम्लीय विलयन की प्रबलता पर निर्भर करती है।

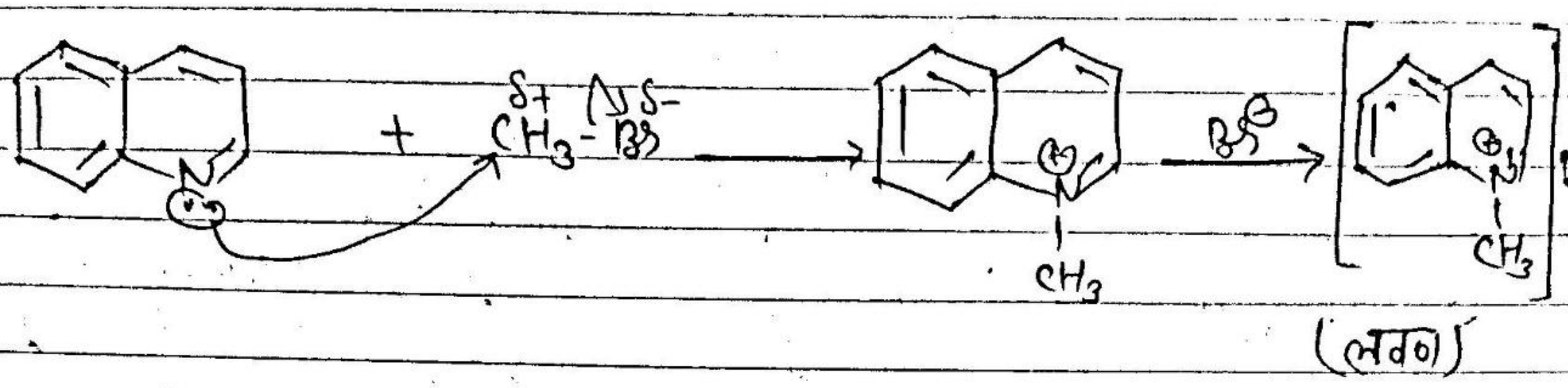
(i) HI के साथ अभिक्रिया -

$$HI \longrightarrow H^{\oplus} + I^{\ominus}$$



Teacher's Signature _____

(ii) CH_3-Br के साथ अभिक्रिया -

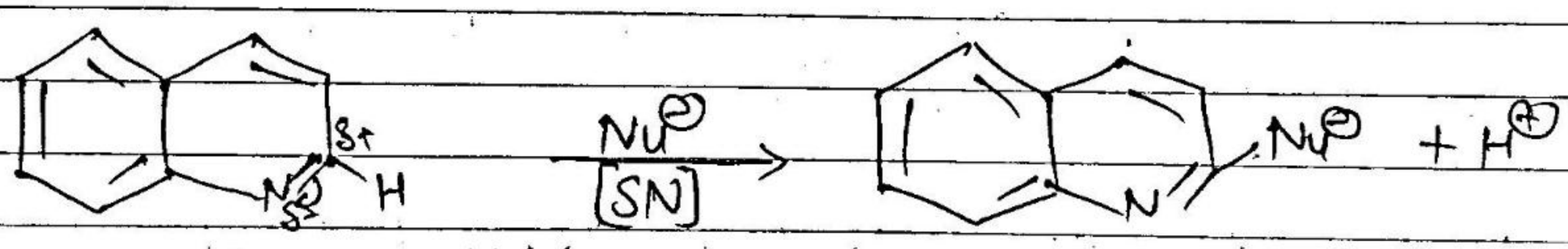


(लवण)

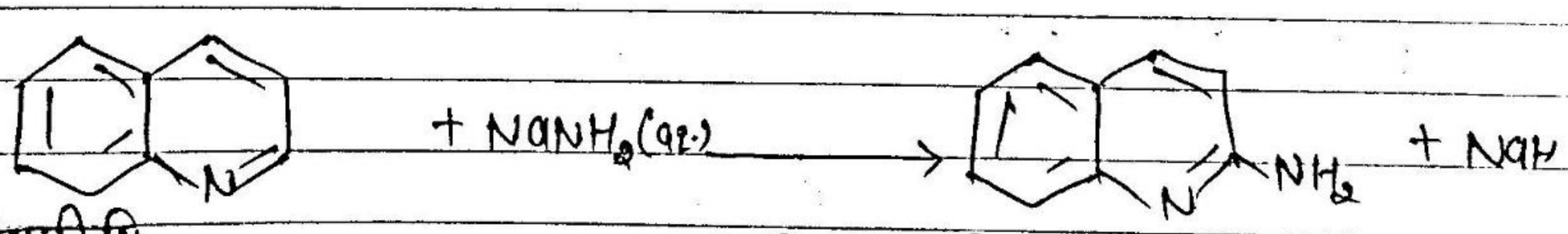
क्विनोलीन की नाभिक स्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रिया :-

→ क्विनोलीन उच्च स्थिति पर नाभिक स्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रिया देता है क्योंकि नाइट्रोजन के इलै० स्नेही व्यवहार के कारण आसानी से कार्बन पर धनावेश उत्पन्न होता है।

अतः नाभिक स्नेही धनावेशित कार्बन पर आसानी से आक्रमण करता है।

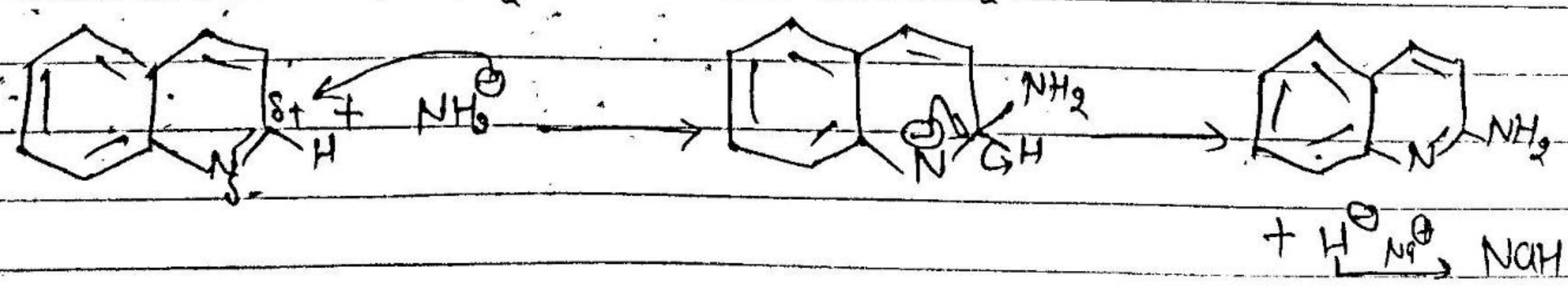


(i) चिचिबैबीन अभिक्रिया -

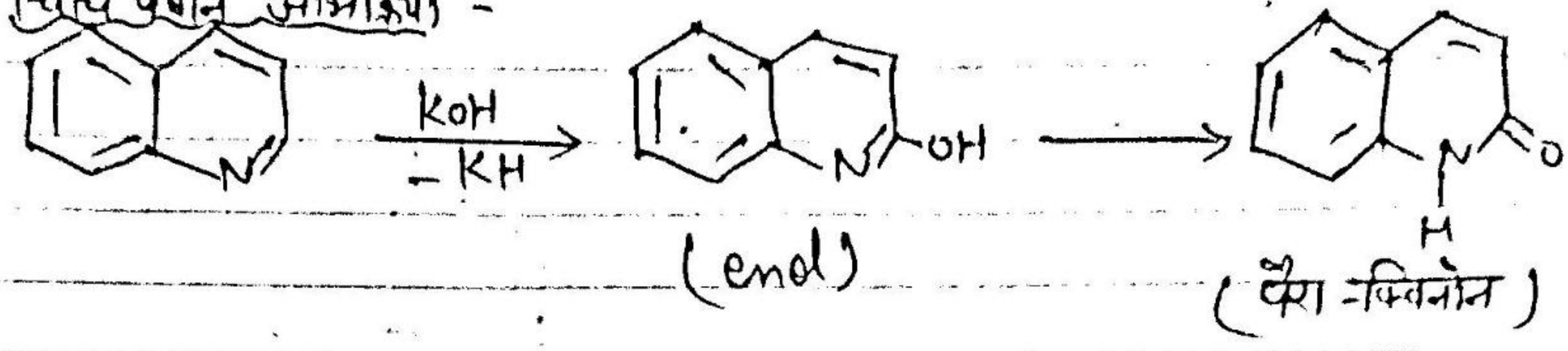


क्रियाविधि -

$$NaNH_2 \longrightarrow Na^{\oplus} + NH_2^{\ominus}$$

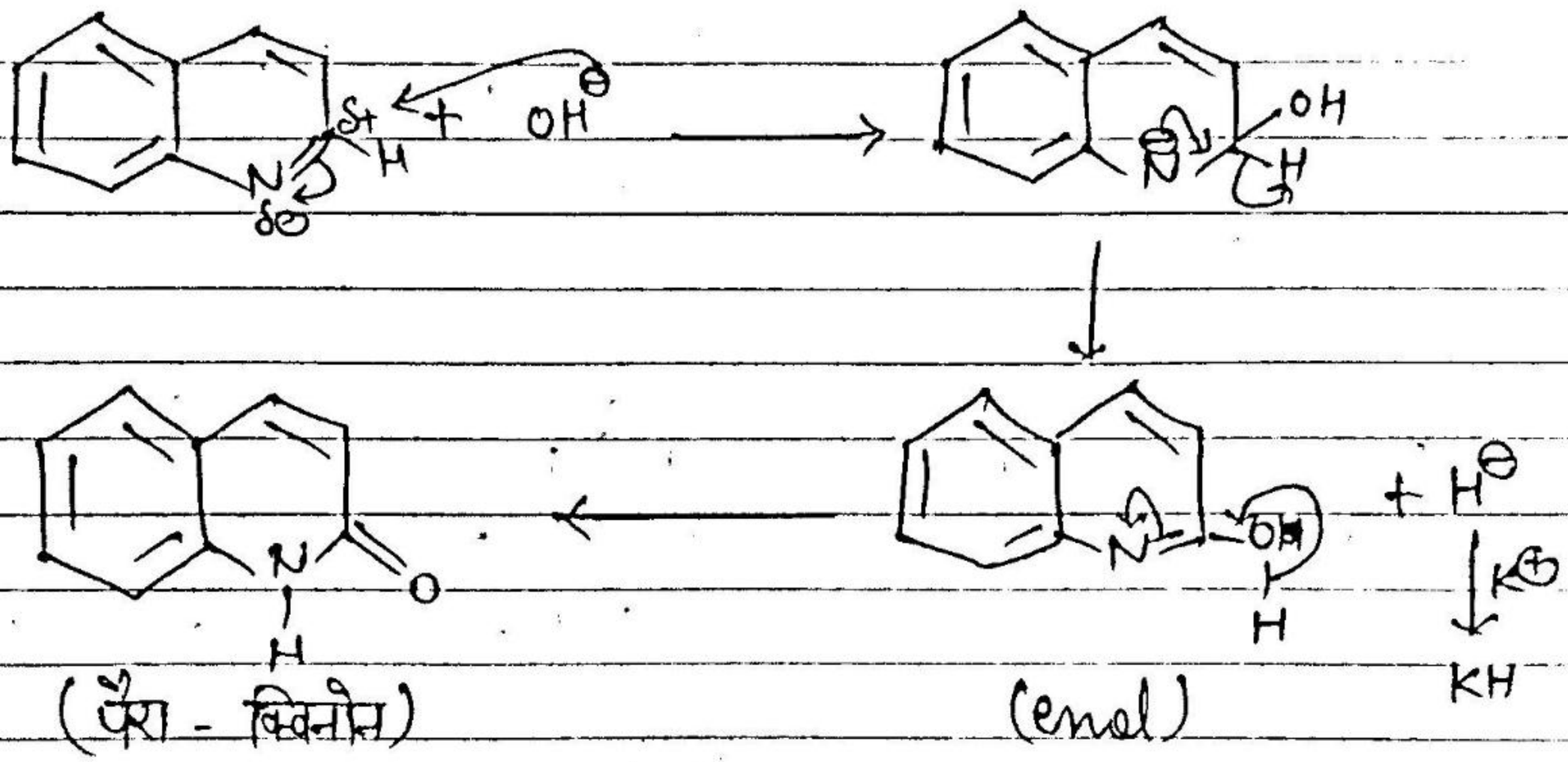


(ii) चिचि बैबीन अभिक्रिया -



क्रियाविधि -

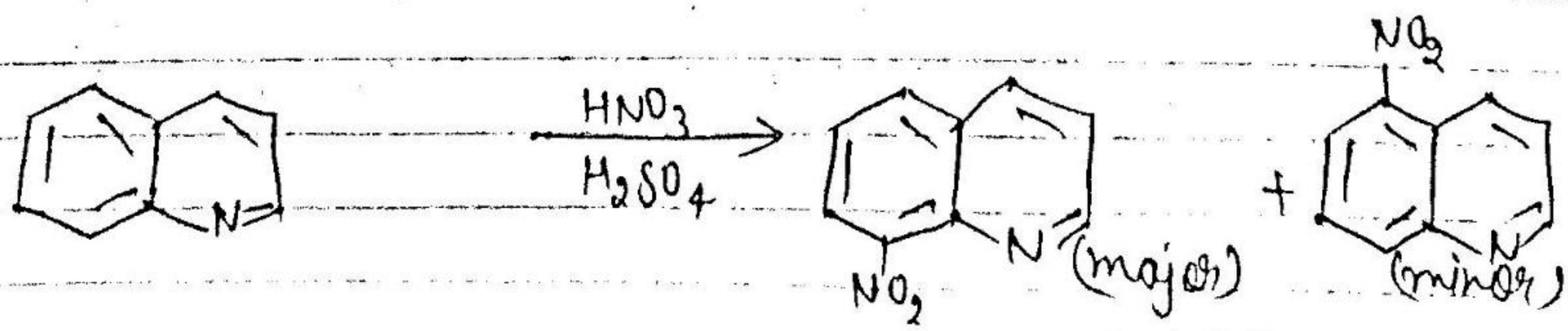
$$KOH_{(aq.)} \longrightarrow K^{\oplus} + OH^{\ominus}$$



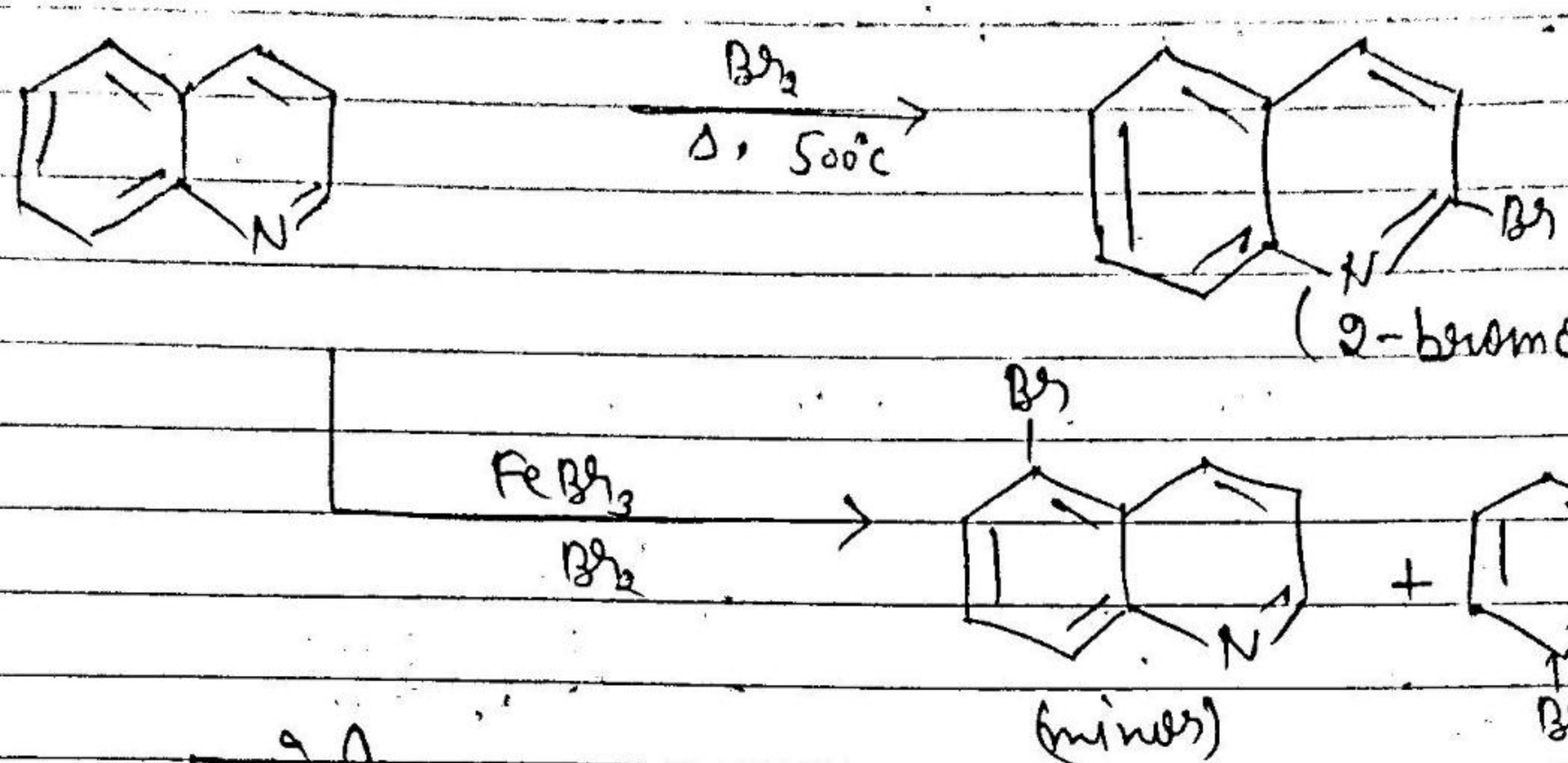
क्विनोलीन की इलै॰ स्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रिया :-

→ क्विनोलीन की 5th व 8th स्थिति पर इलै॰ स्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रियाएं पायी जाती हैं। क्योंकि अनुनाद के दौरान अधिक ऋणावेश उपस्थित होता है।

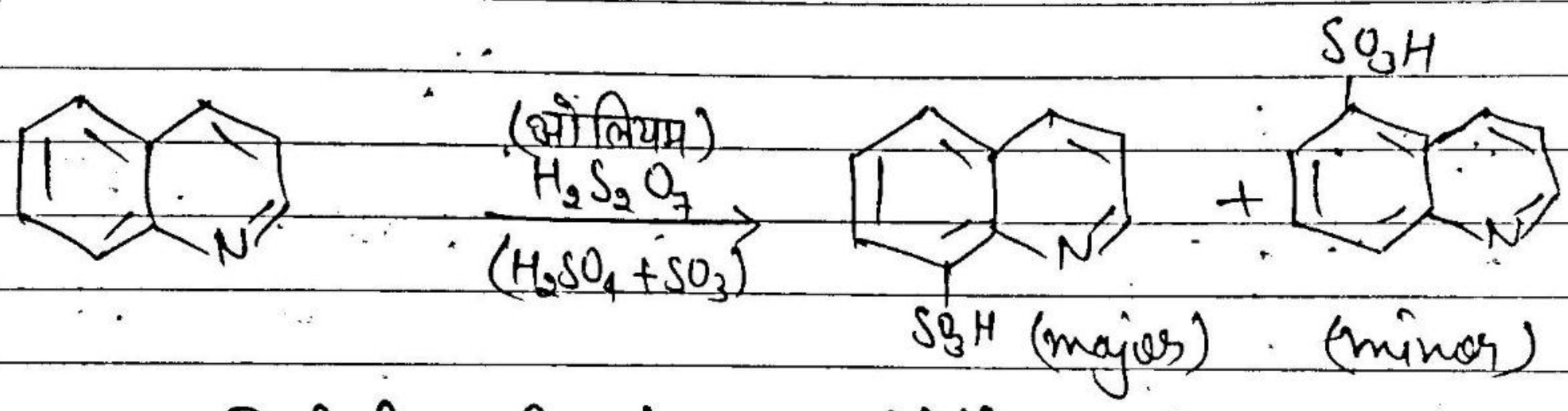
(i) नाइट्रीकरण -



*** (ii) ब्रोमीनीकरण -

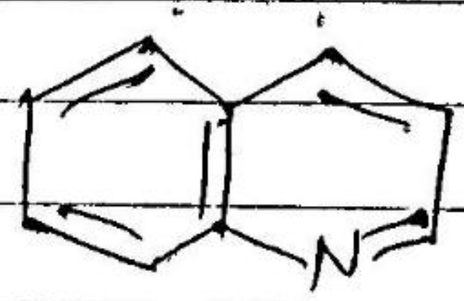


(iii) सल्फोनीकरण -



Que- क्विनोलीन की संरचना व ऐरोमैटिकता को समझाइए।

Ans- क्विनोलीन के एक अणु में पिरीडीन वलय के साथ स्थिति - α,β- अथवा 2,3- पर एक बैन्जीन वलय संयुक्त अवस्था में होती है, अतः इसे α,β- या 2,3- बेन्जोपिरीडीन भी कहा जाता है-



दोनो वलयों में ऐरोमैटिक अष्टक पूर्ण है। दोनो वलयों का प्रत्येक परमाणु sp^2 संकरित अवस्था में है अर्थात् दोनो वलयें समतलीय हैं।

आइसो क्विनोलीन

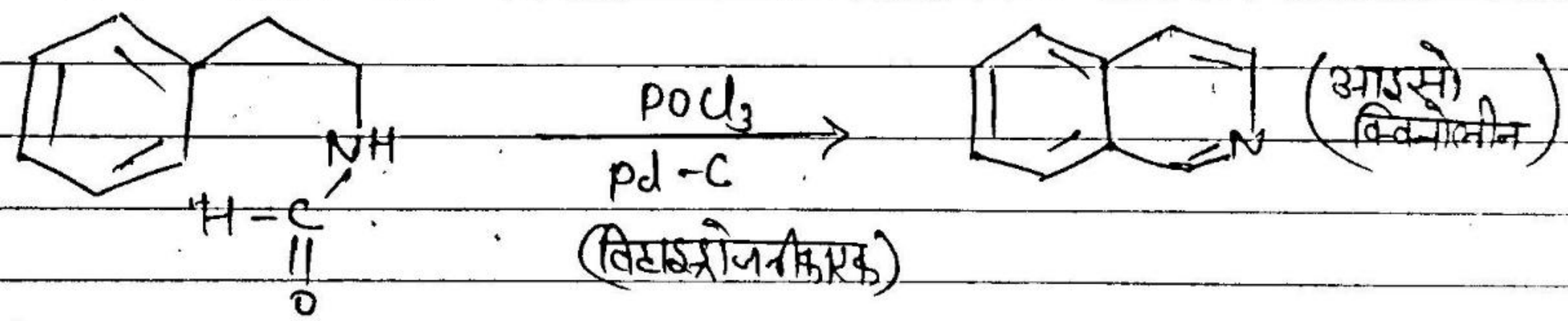
→ आइसो क्विनोलीन ऐल्केलॉइड्स (alkaloids), paperarine, Sinconine में पाया जाता है।

आइसो क्विनोलीन का निर्माण :-

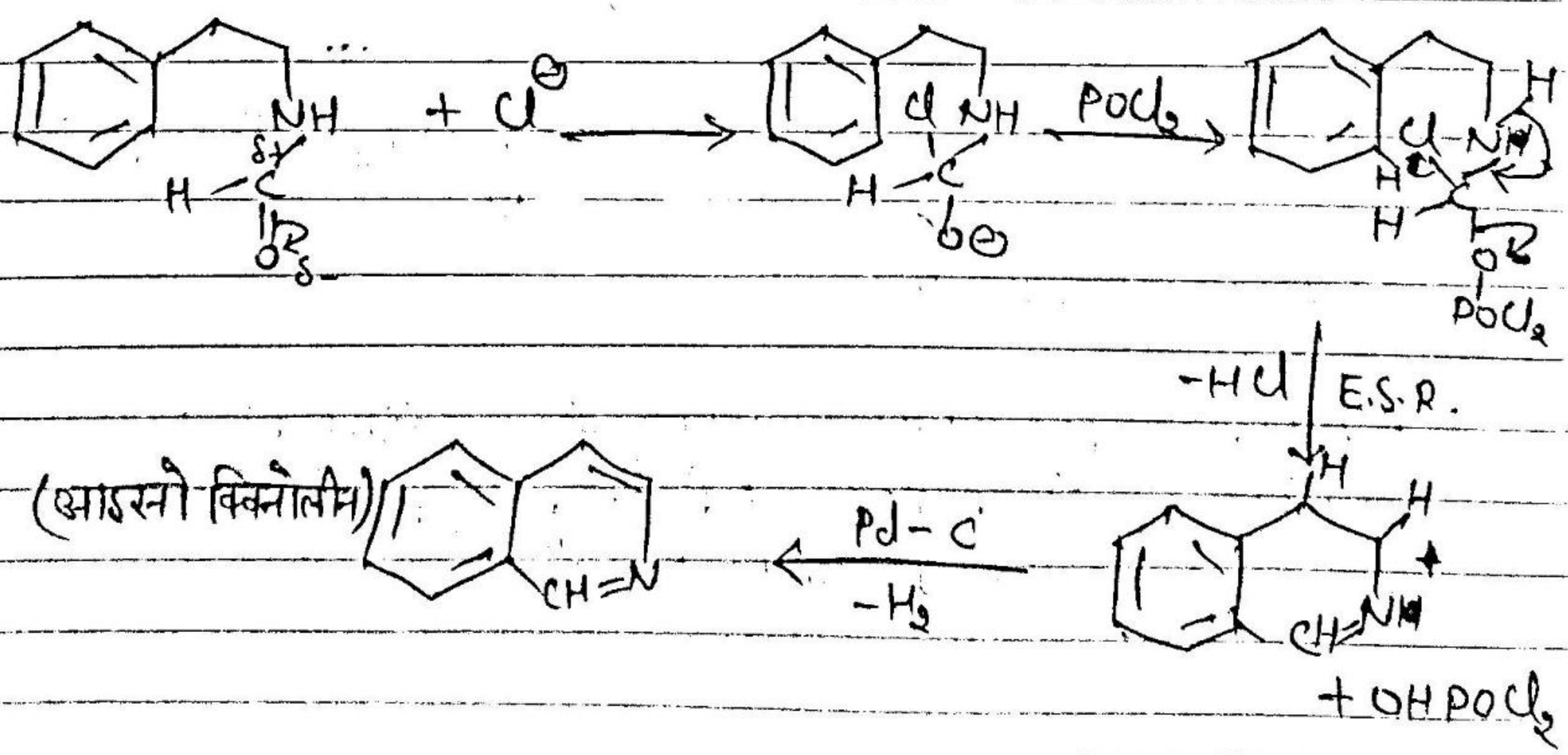
Imp. (i) बैसेमर नेपिअरस्की अभिक्रिया -

→ इस अभिक्रिया में बैन्जील ऐमीनो ऐल्डिहाइड से आइसो क्विनोलीन का निर्माण किया जाता है।

→ अभिक्रिया में उत्प्रेरक के रूप में $POCl_3$ (फास्फोरस ऑक्सी ट्राई क्लोराइड) उपयोग में लिया जाता है।



क्रियाविधि - $POCl_3 \longrightarrow \overset{\oplus}{P}OCl_2 + Cl^{\ominus}$

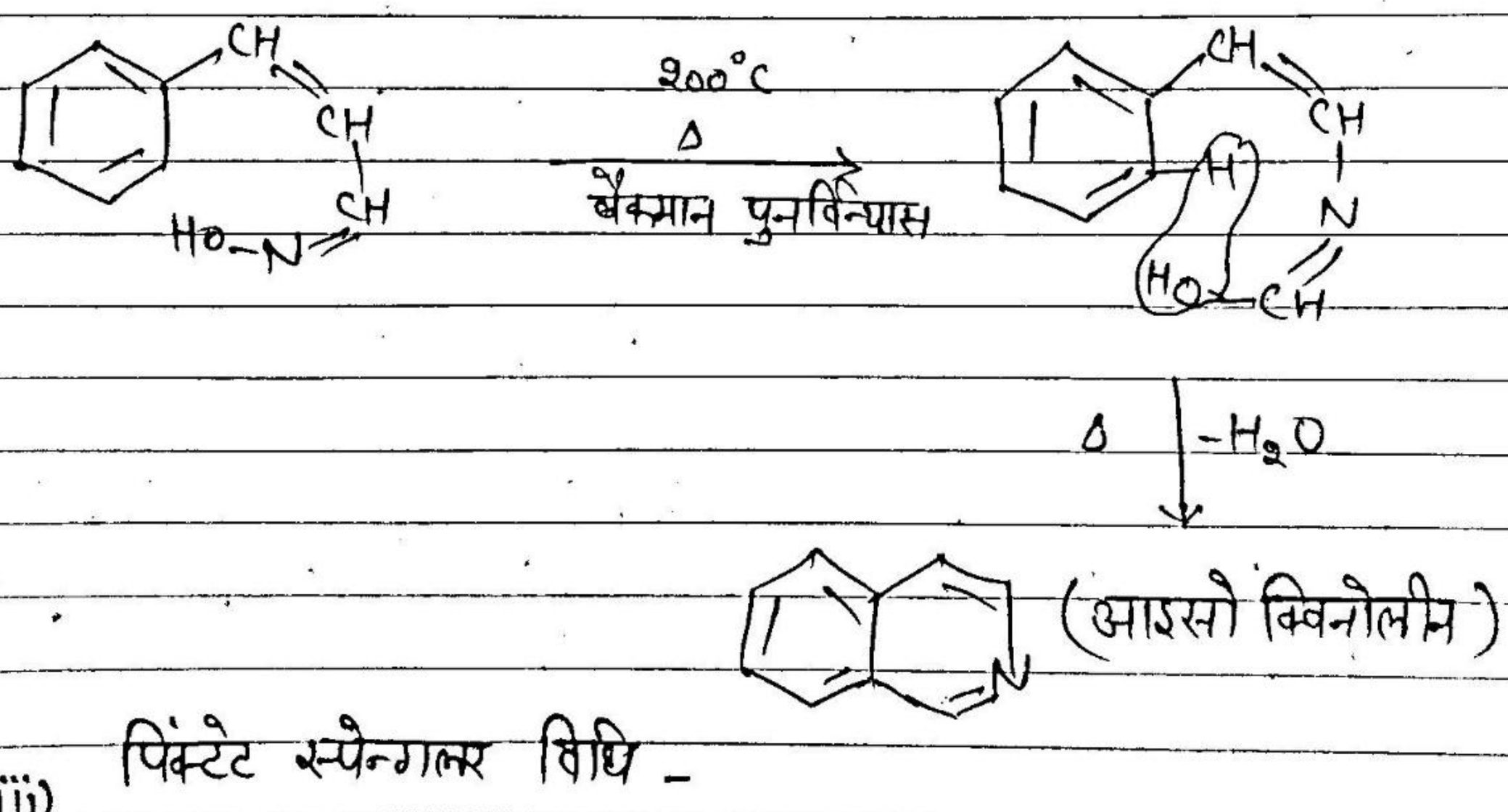


Teacher's Signature _____

→ अभिक्रिया दो पद में उपस्थित होती है।
→ अभिक्रिया के पहले पद में आयनिक $POCl_3$ ऐल्डिहाइड पर आक्रमण करता है।
→ अभिक्रिया के दूसरे पद में इलै॰ स्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रिया पायी जाती है।
→ अभिक्रिया के अंत में विहाइड्रोजनीकरण के द्वारा आइसो क्विनोलीन का निर्माण होता है।
→ अभिक्रिया में Pd-C विहाइड्रोजनीकारक है।

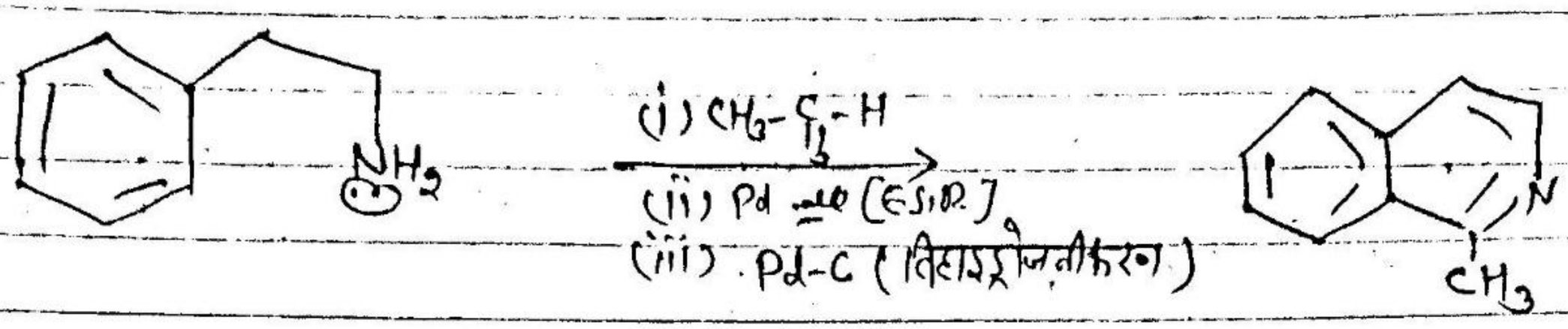
(ii) बैकमान पुनर्विन्यास -

→ बैकमान पुनर्विन्यास ऑक्सीम यौगिकों में पाया जाता है।
→ अभिक्रिया के दौरान अणुभार नियत रहता है।

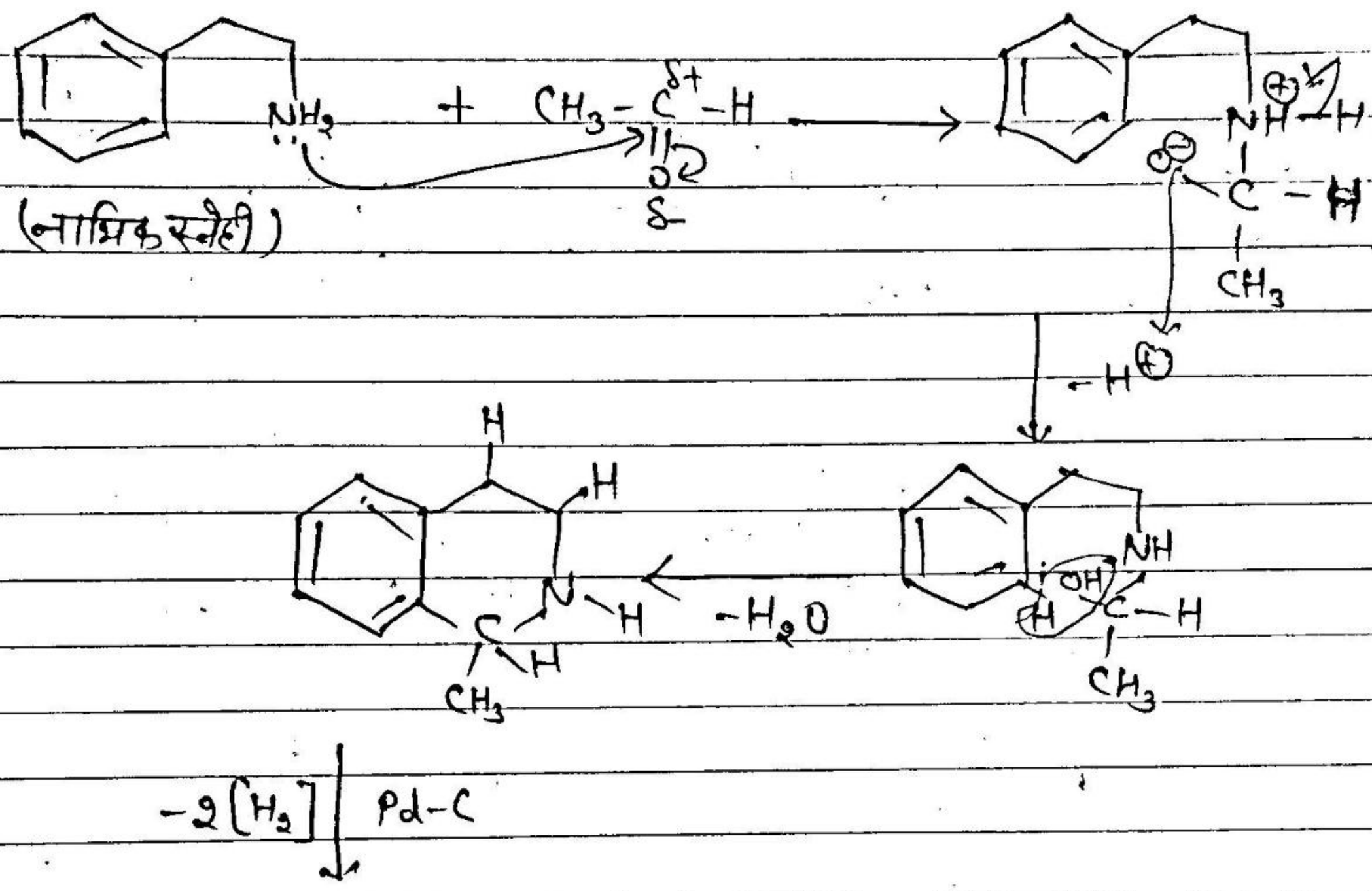


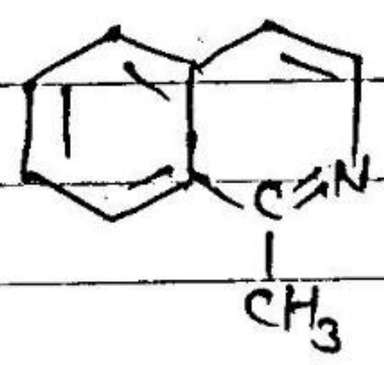
(iii) पिंक्टेट स्पेन्गलर विधि -

→ पिंक्टेट स्पेन्गलर अभिक्रिया फेनिल ऐथिल ऐमीन की अभिक्रिया ऐसीटैल्डिहाइड से करवायी जाती है, तो Pd-C की उपस्थिति में आइसो क्विनोलीन का निर्माण होता है।



क्रियाविधि

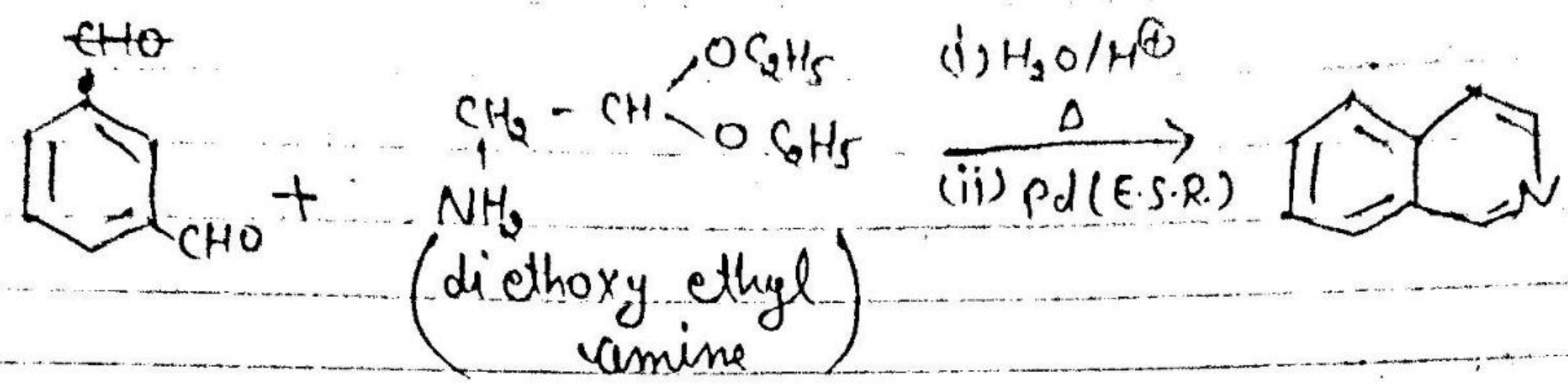




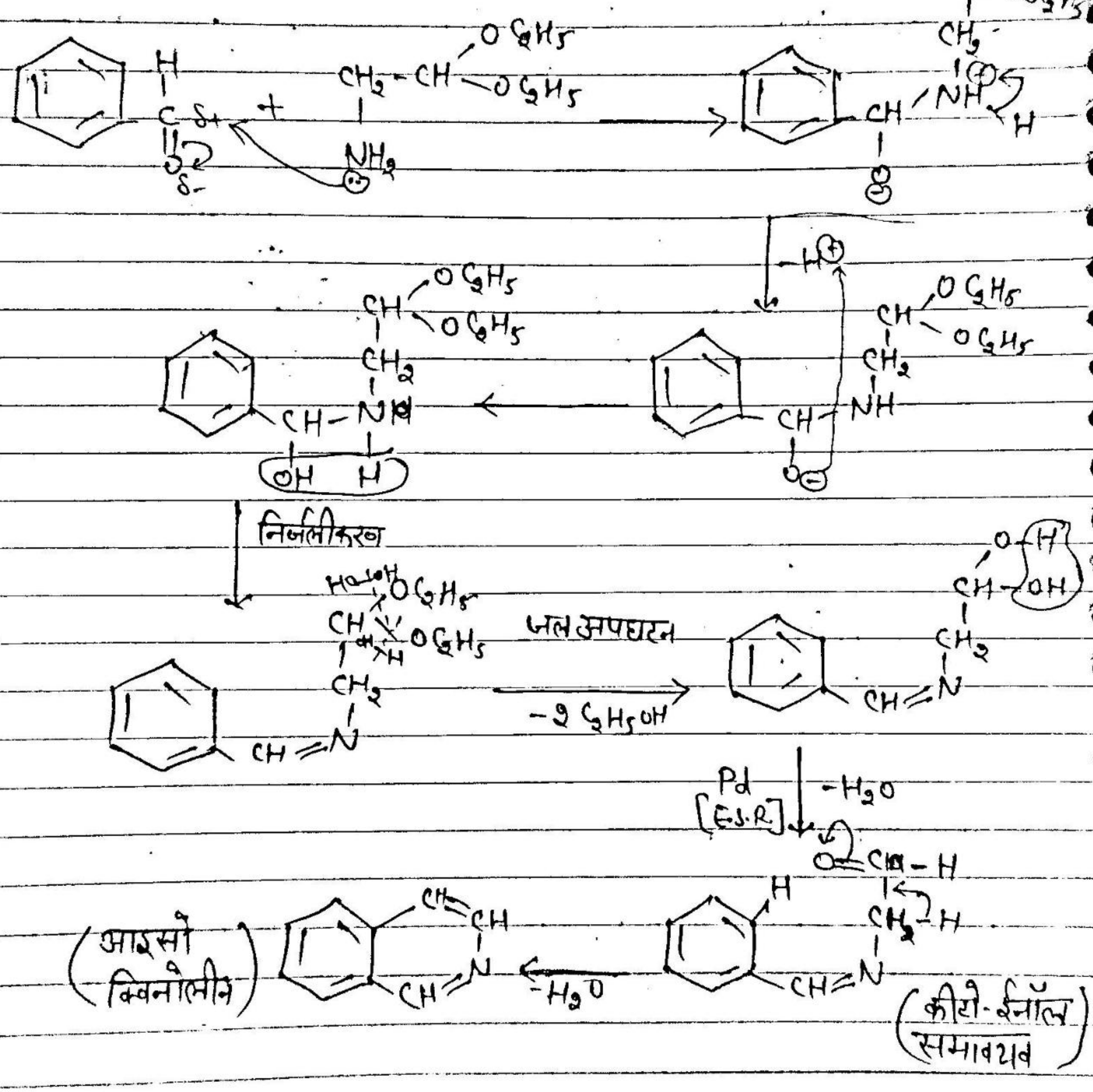
(मैथिल आइसो क्विनोलीन)

(IV) पॉमेरेन्ज-फ्रिंश अभिः ⇒

→ इस अभिक्रिया में बेंजीलीन बेन्जैल्डिहाइड से आइसो क्विनोलीन का निर्माण किया जाता है।


CHO
CHO
$CH_2-CH(OC_2H_5)_2$
NH_2
(diethoxy ethyl amine)
(i) $H_3O/H^{\oplus}$
Δ
(ii) pd (E.S.R.)

क्रिया विधि


निर्जलीकरण
जल अपघटन
$-2\,C_2H_5OH$
Pd
[E.S.R.]
$-H_2O$
$-H_2O$
(आइसो क्विनोलीन)
(कीटो-ईनॉल समावयव)

→ अभिक्रिया दो पद में उपस्थित होती है।

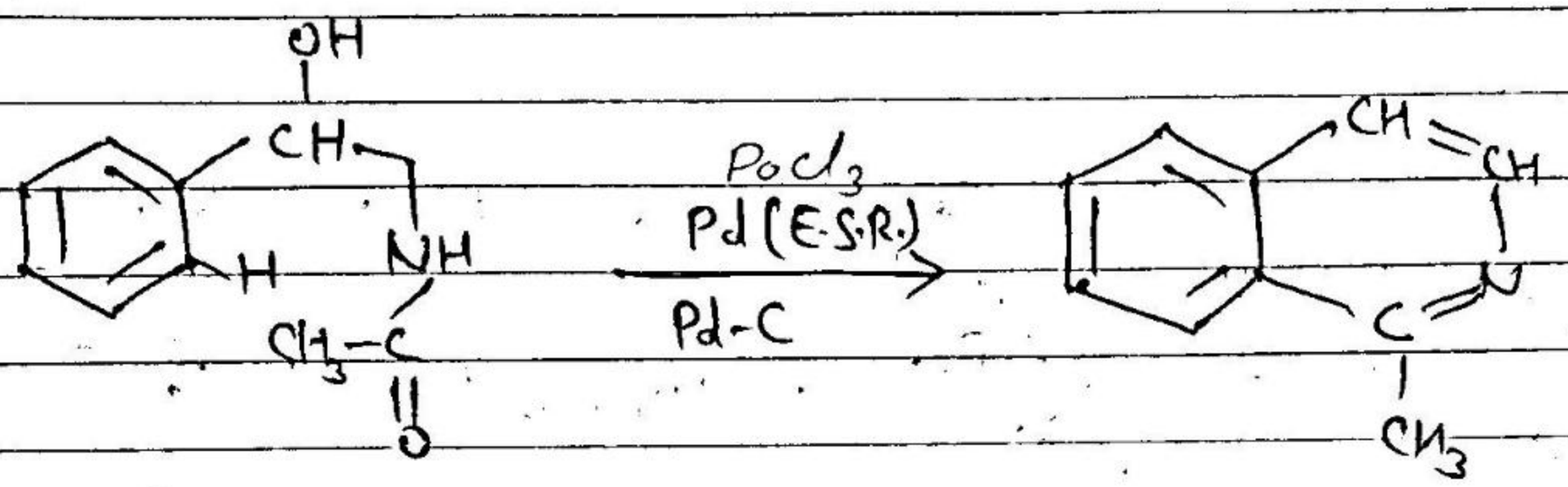
→ अभिक्रिया के पहले पद में ऐमीनो समूह नाभिकस्नेही ~~प्रतिस्थापन~~ योगात्मक अभिक्रिया दर्शाता है।

→ अभिक्रिया के दूसरे पद में ऐसॉक्सी समूह जल अपघटित होता है, तो ऐल्डिहाइड समूह का निर्माण होता है।

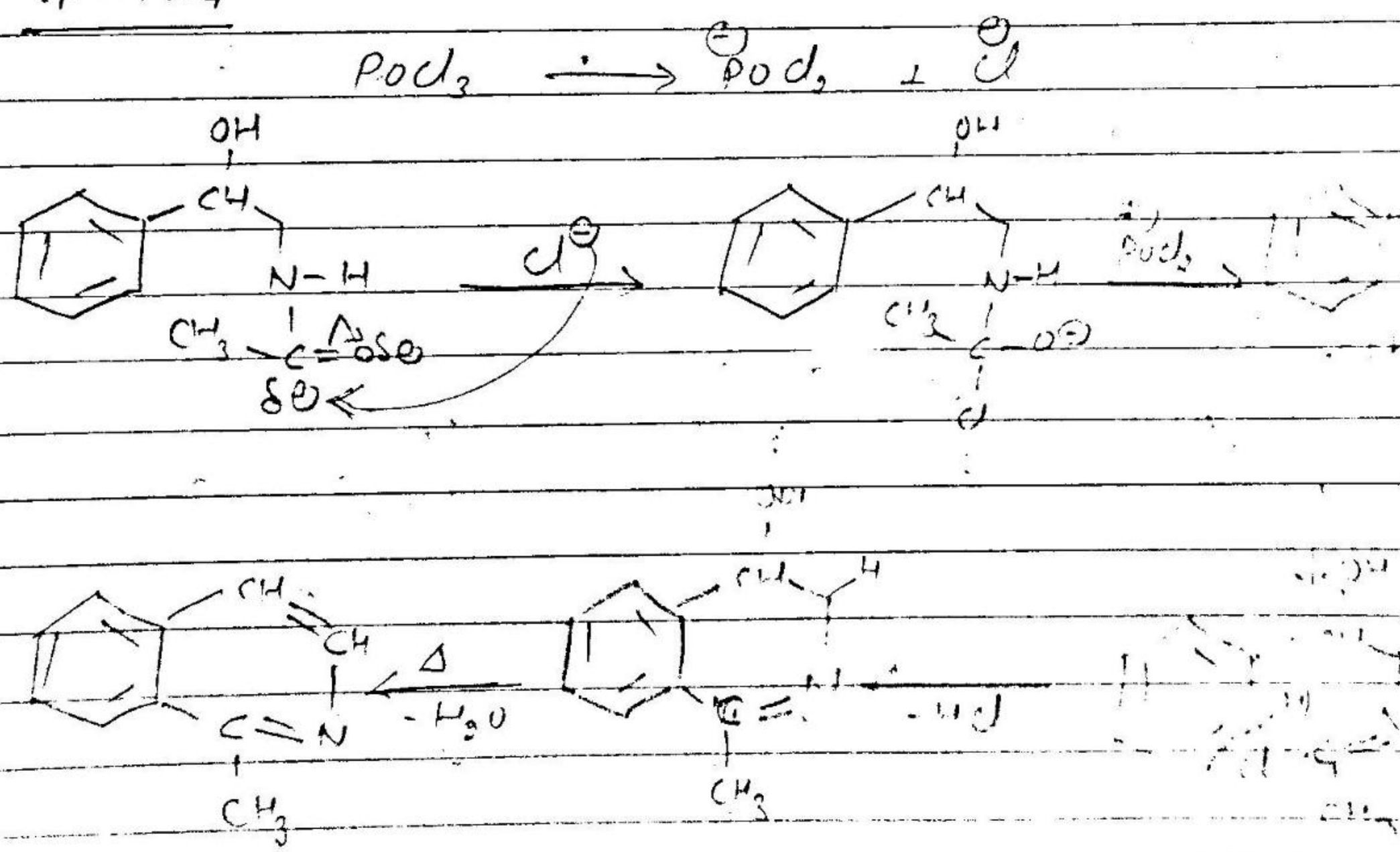
→ अभिक्रिया के अंत में कीटो-ईनॉल समावयवता व E.S.R. अभिक्रिया के द्वारा आइसो क्विनोलीन का निर्माण होता है।

(V) पिक्टेट गॉर्स अभिक्रिया -

→ यह अभिक्रिया बेसिमर नेपियरलास्की का व्युत्क्रम है।



क्रियाविधि -



Teacher's Signature _____

आइसो क्विनोलीन की रासायनिक अभिक्रिया :-

आइसो क्विनोलीन तीन प्रकार की रासायनिक अभिक्रिया देता है।

- (A) ऑक्सीकरण व अपचयन
- (B) क्षारीय प्रकृति की अभिक्रिया
- (C) प्रतिस्थापन अभिक्रिया
  - (a) इलै॰ स्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रिया
  - (b) नाभिकस्नेही प्रतिस्थापन अभि॰
    - चिचिबेबीन अभिक्रि॰

(A)(i) ऑक्सीकरण :-

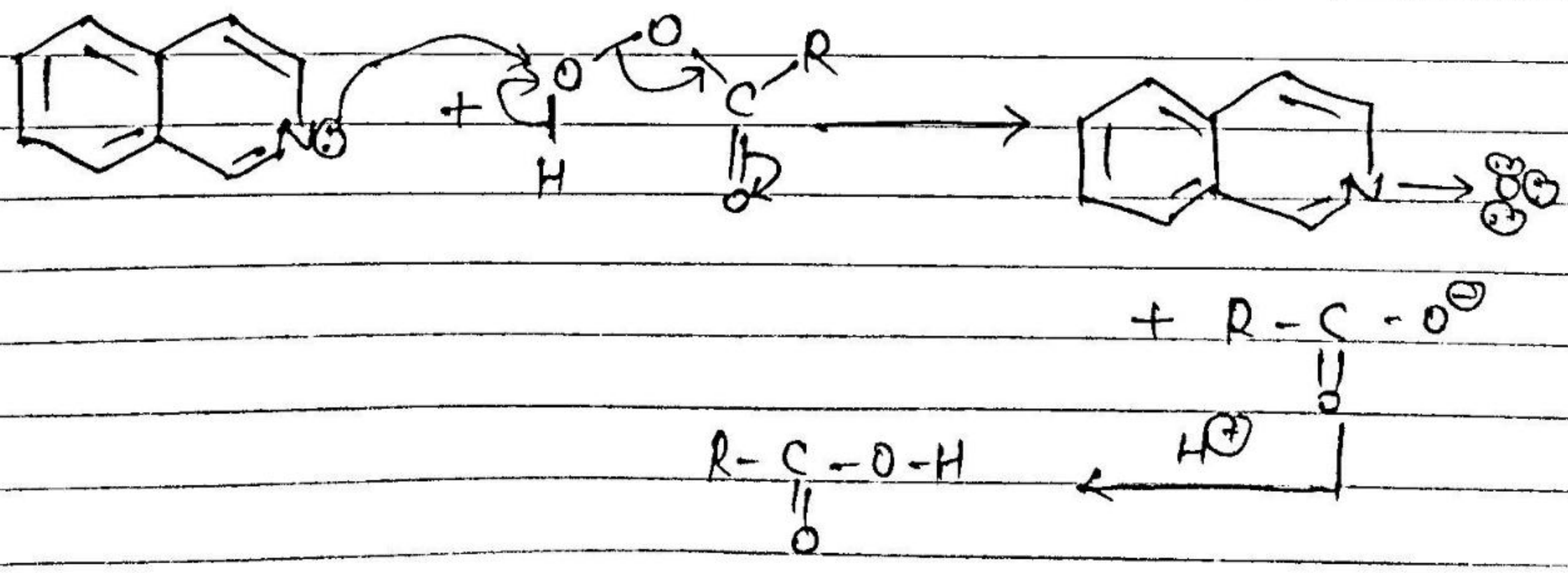
आइसो क्विनोलीन का ऑक्सीकरण, ऑक्सीकारक की प्रकृति पर निर्भर करता है।

→ आइसो क्विनोलीन परऐसिड व $KMnO_4$ की उपस्थिति में ऑक्सीकृत हो जाता है।

(a) परऐसिड की उपस्थिति में :-

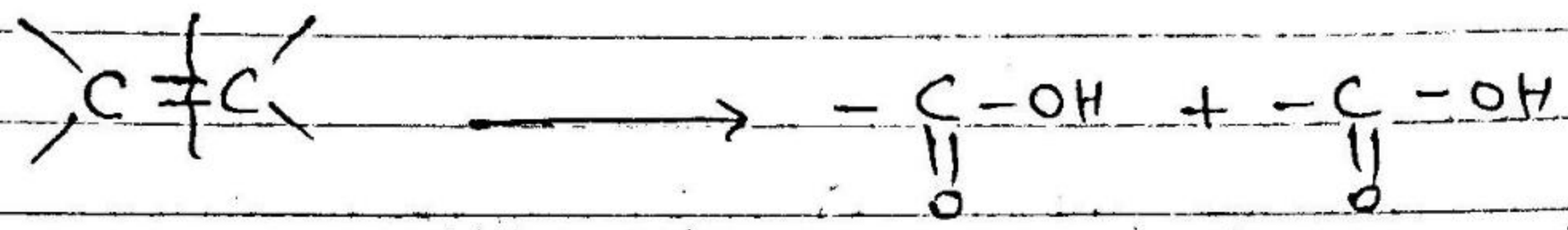
$$R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\overset{\ominus}{O}-\overset{\oplus}{O}-H \longrightarrow R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O-H + [O]$$

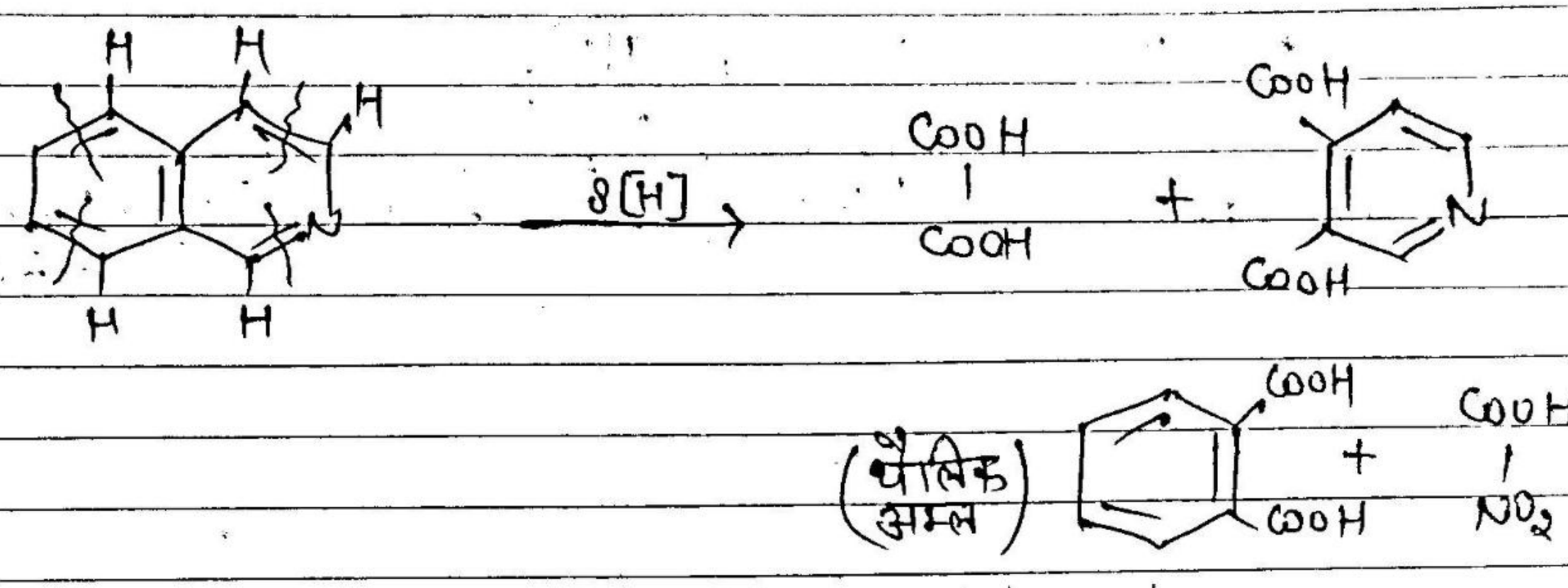
(परऐसिड अम्ल)



(b) $KMnO_4$ की उपस्थिति में -

→ $KMnO_4$ की उपस्थिति में द्विबंध वियोजित हो जाता है।
→ इसे विघटनकारी ऑक्सीकरण भी कहते हैं।





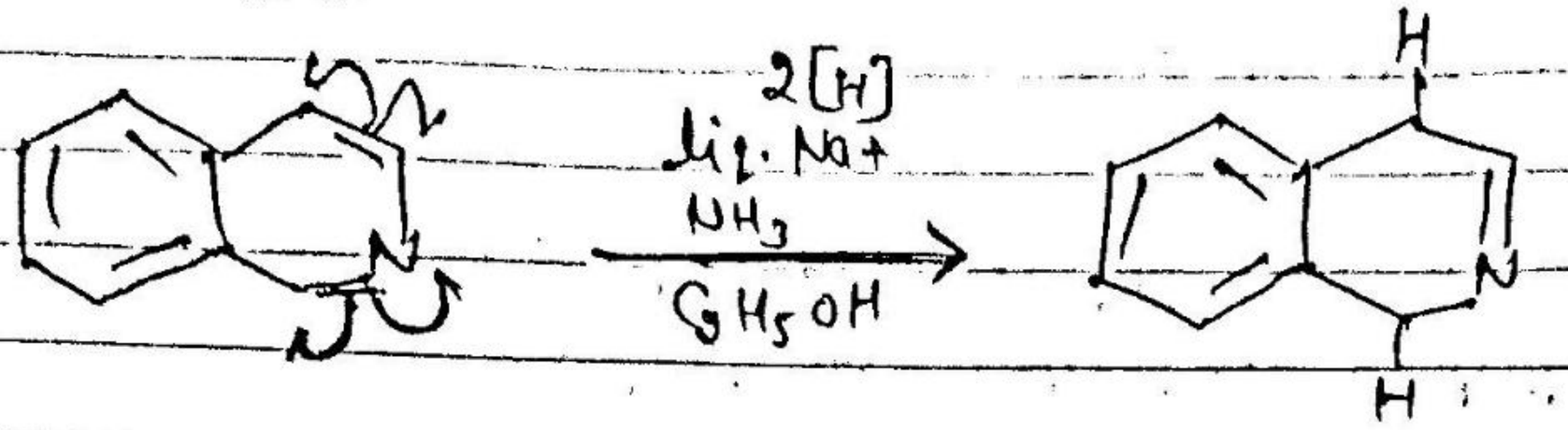
(A)(ii) अपचयन अभिक्रियाएँ :-

→ आइसो क्विनोलीन का अपचयन तीन प्रकार के अपचायक की उपस्थिति मे होता है।

(a) वर्च अपचयन - [Li, Na + NH_3 / C_2H_5OH]

→ केवल एक द्विबंध वियोजित करता है।
→ वर्च अपचयन में विपक्ष योग (Trans addition) पाया जाता है।
→ वर्च अपचयन मे मुक्त मूलक अभिक्रिया होती है।

Teacher's Signature _____

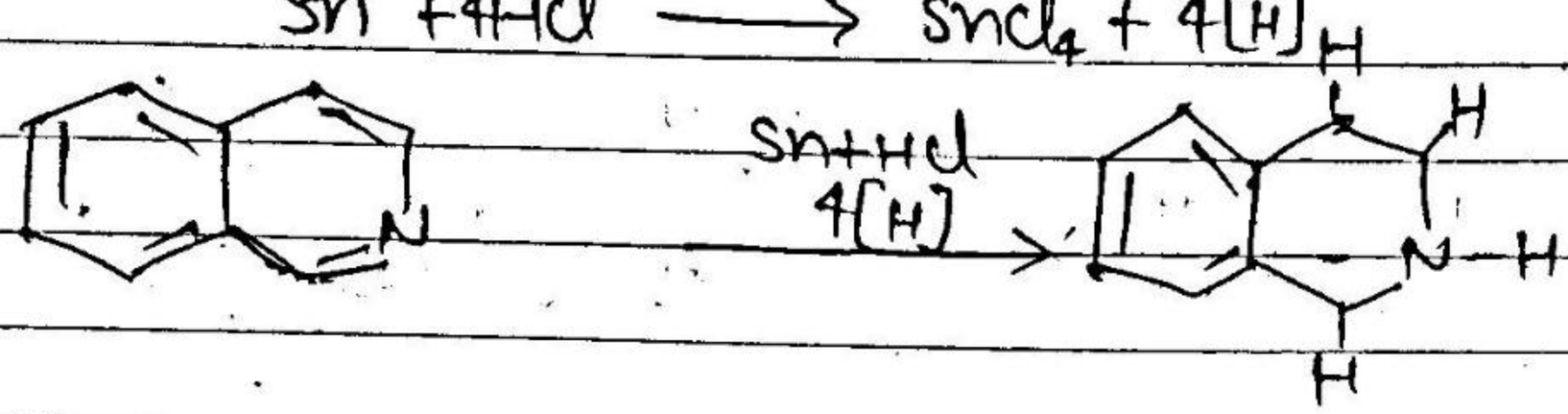


(Trans-di hydro iso quinolene)

(b) Sn + HCl की उपस्थिति में -

→ Sn + HCl की उपस्थिति में दो द्विबंध अपचयित होते हैं।

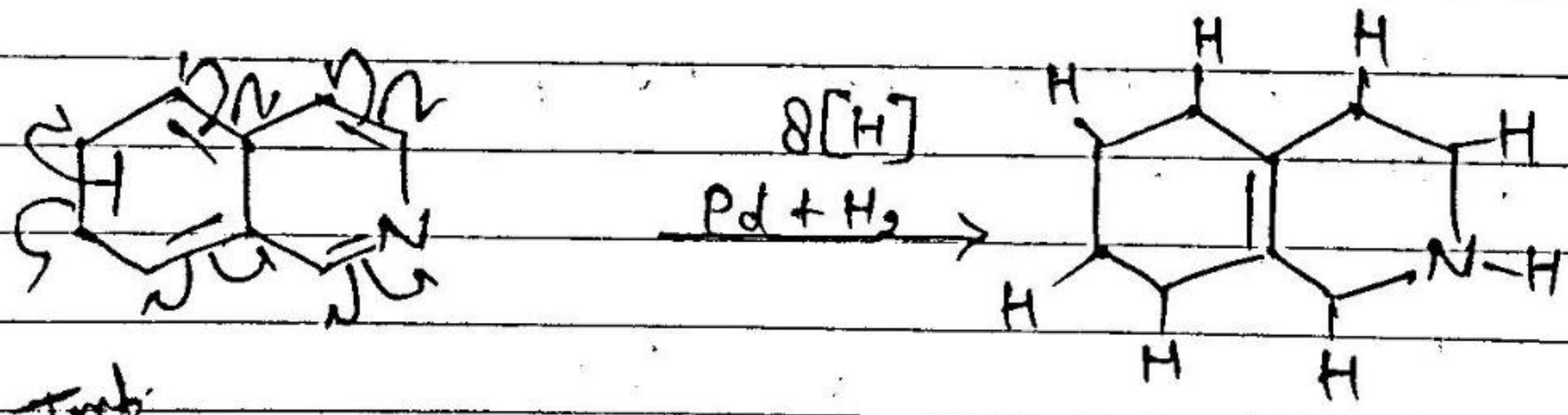
$$Sn + 4HCl \longrightarrow SnCl_4 + 4[H]$$



(Tetra hydro iso quinolene)

(c) Pd + H_2 की उपस्थिति में -

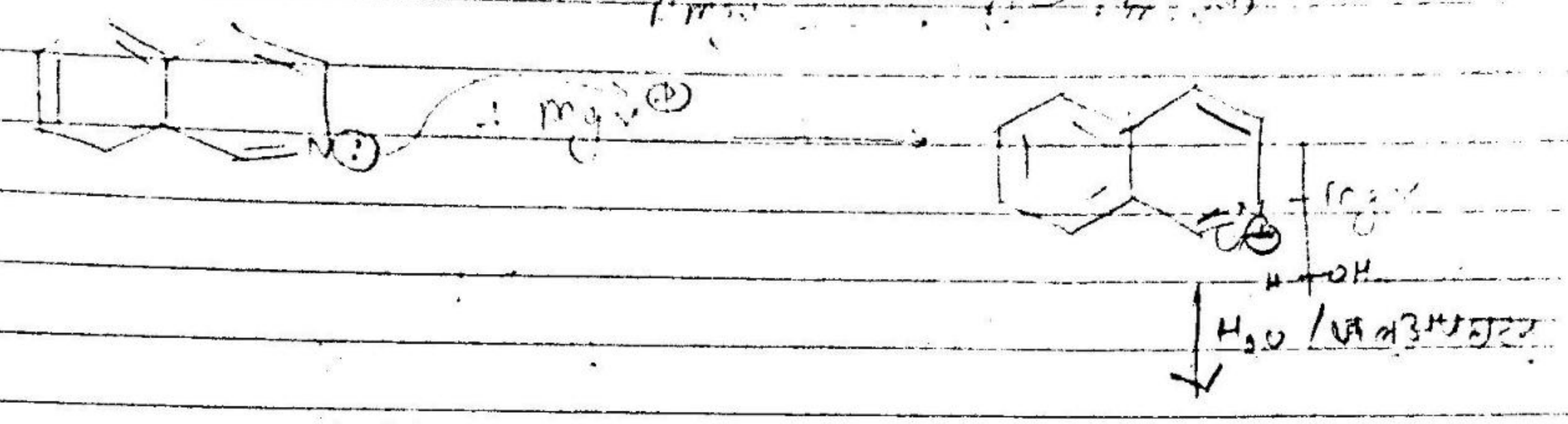
→ यह चार द्विबंध अपचयित करता हैं।
→ यह भी मुक्त मूलक अभिक्रिया हैं।

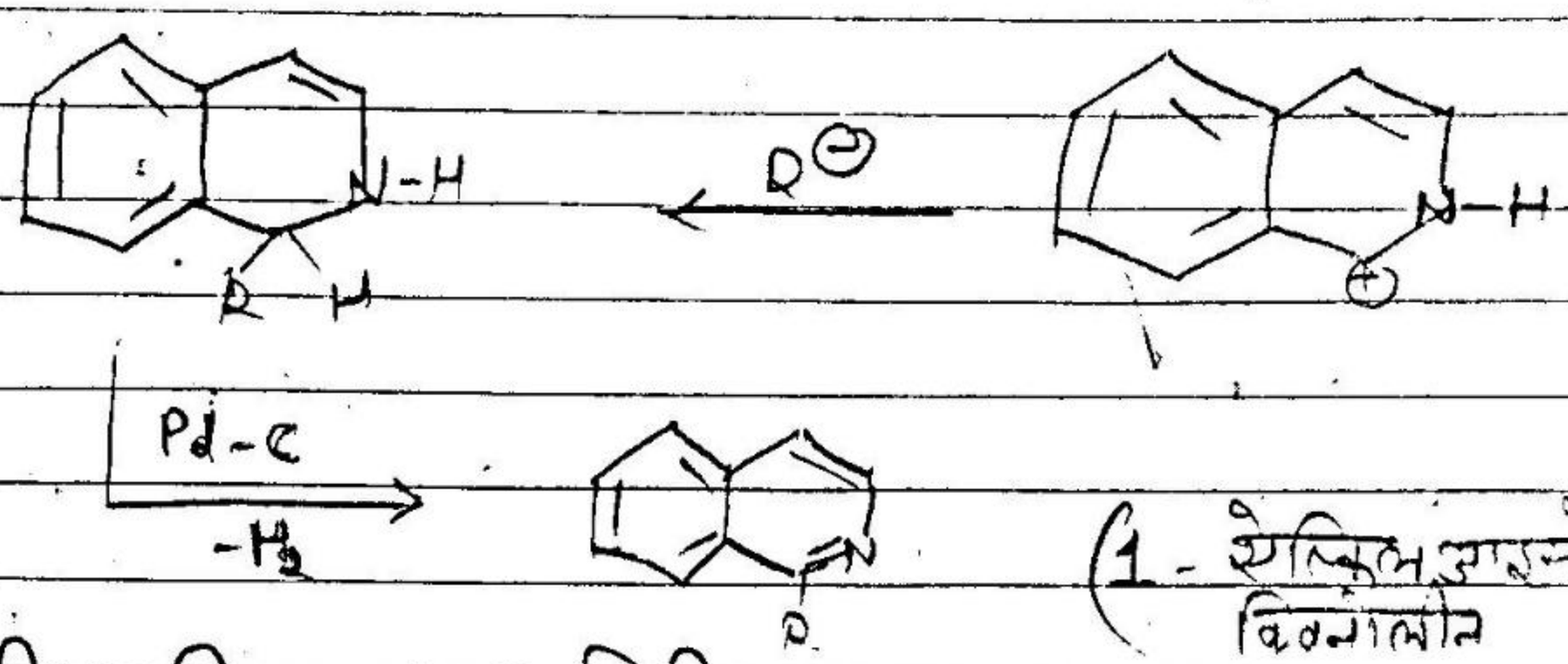


(Octa hydro iso Quinolene)

Imp
V.V. Imp
Que - रासायनिक अभिक्रिया लिखिए जब आइसो क्विनोलीन की अभिक्रिया Rmgx के साथ H_2O व Pd की उपस्थिति में करवायी जाती हैं।

Ans - ऐल्किल आइसो क्विनोलीन का निर्माण होता हैं।





(1 - ऐल्किल क्वाइन विनोलीन)

(B)(b) नाभिक स्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रिया :-

→ नाइट्रोजन इलै॰ आकर्षी व्यवहार दर्शाता है। इसलिए पास वाले कार्बन पर धनावेश उत्पन्न होता है।

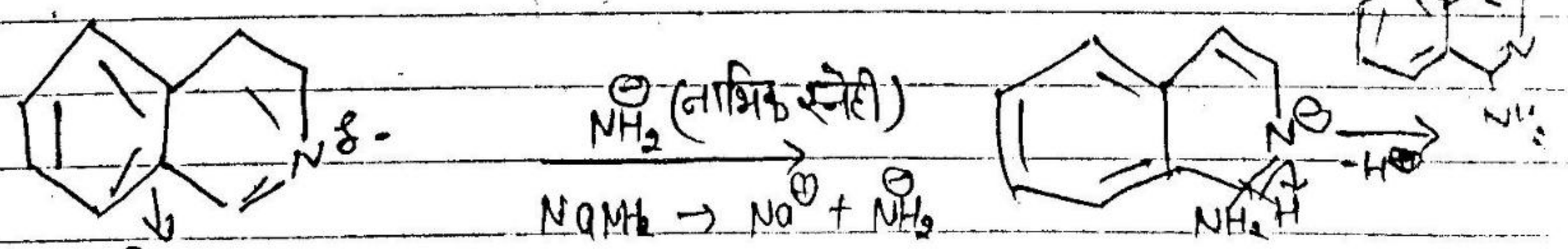
→ आइसो क्विनोलीन में सेतु कार्बन का व्यवहार भी इलै॰ आकर्षी होता है।

→ इसलिए नाभिक स्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रियाएं I^{st} स्थिति पर पायी जाती हैं।

→ सोडामाइड व जलीय KOH नाभिक स्नेही ~~योगात्मक~~ प्रतिस्थापन अभिक्रिया देते हैं।

Imp (i) चिचि बैबीन अभिक्रिया -

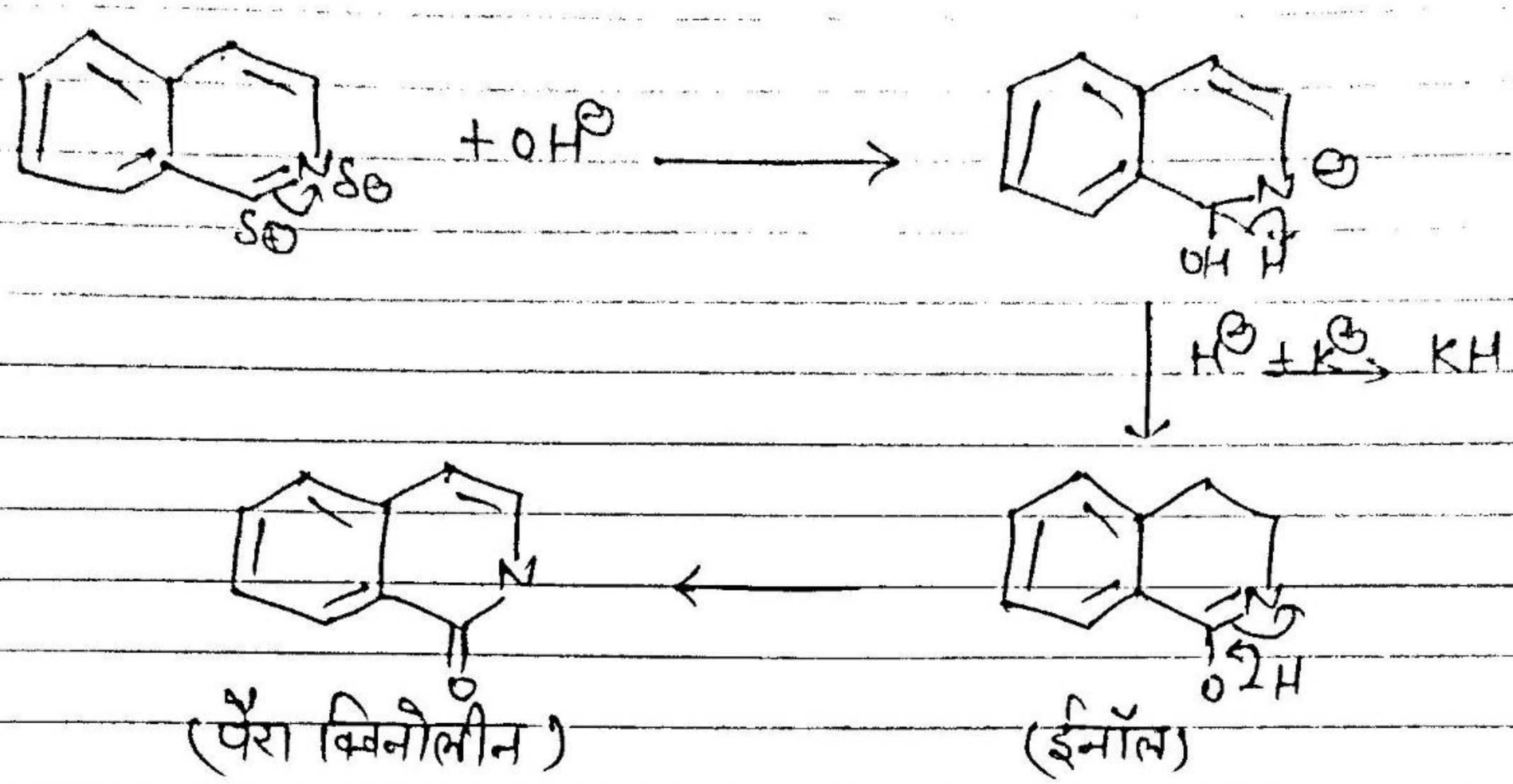
(a)



(सेतु-C)
↓
δ आकर्षी

(b) KOH के साथ -

$$KOH \longrightarrow K^{\oplus} + OH^{\ominus}$$

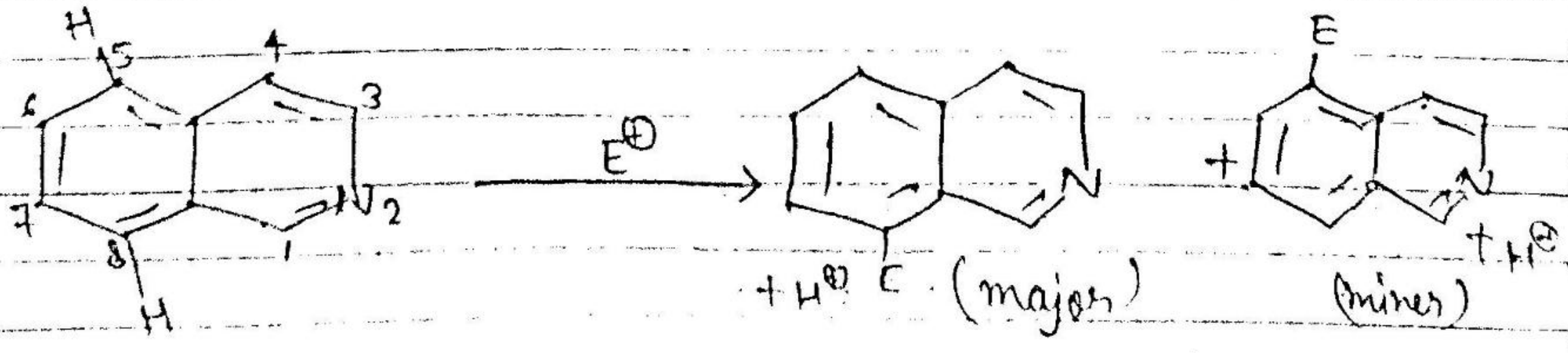


[B](b) इलै॰ स्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रिया :-

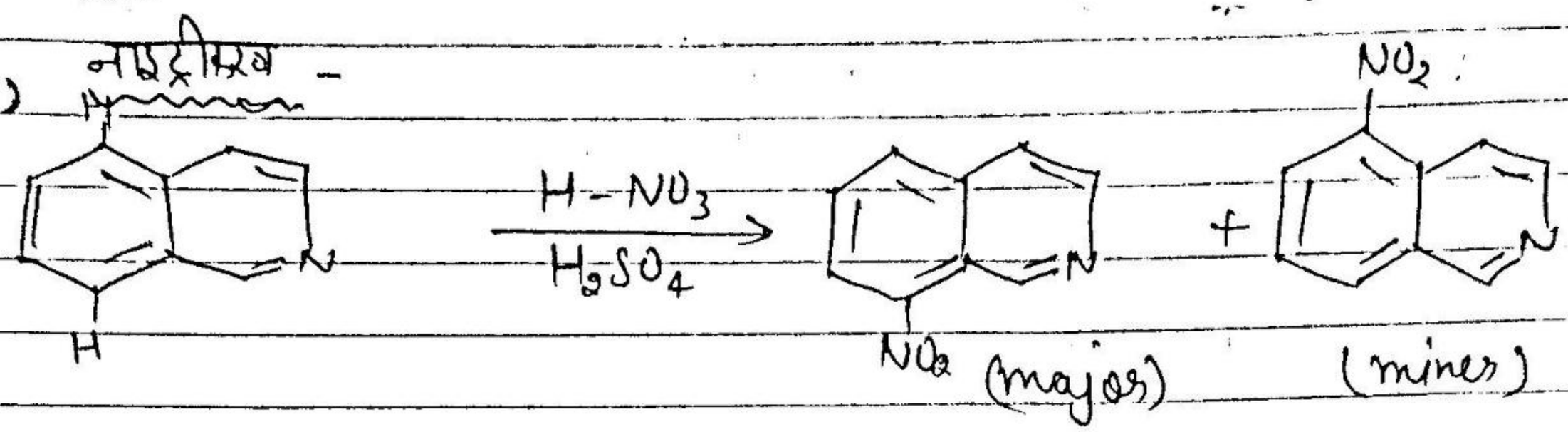
→ स्थिति 5th व 8th पर इलै॰ स्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रिया पायी जाती हैं। क्योंकि अनुनाद के दौरान इलै॰ की मात्रा अधिक पायी जाती हैं।

→ यदि इलै॰ स्नेही 8th स्थिति पर आक्रमण करता हैं तो मुख्य उत्पाद का निर्माण होता हैं।

→ इसके विपरीत 5th स्थिति पर इलै॰ स्नेही के आक्रमण करने से उत्पाद प्राप्त होता हैं। क्योंकि 8th स्थिति नाइट्रोजन के इलैक्ट्रॉनों के साथ संयुग्मित होती हैं।

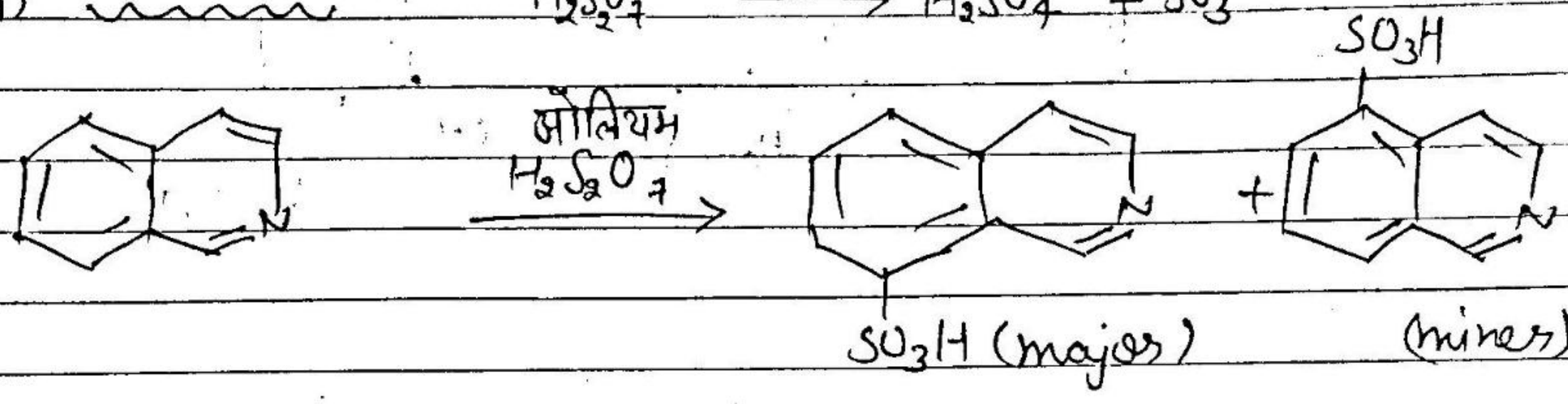


(i) नाइट्रीकरण -



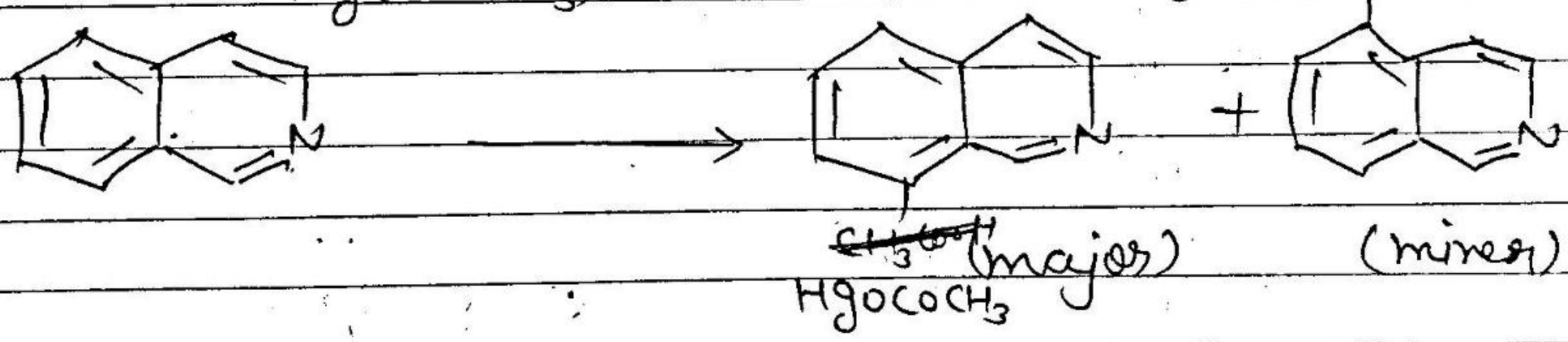
(ii) सल्फोनीकरण -

$H_2S_2O_7 \longrightarrow H_2SO_4 + SO_3$

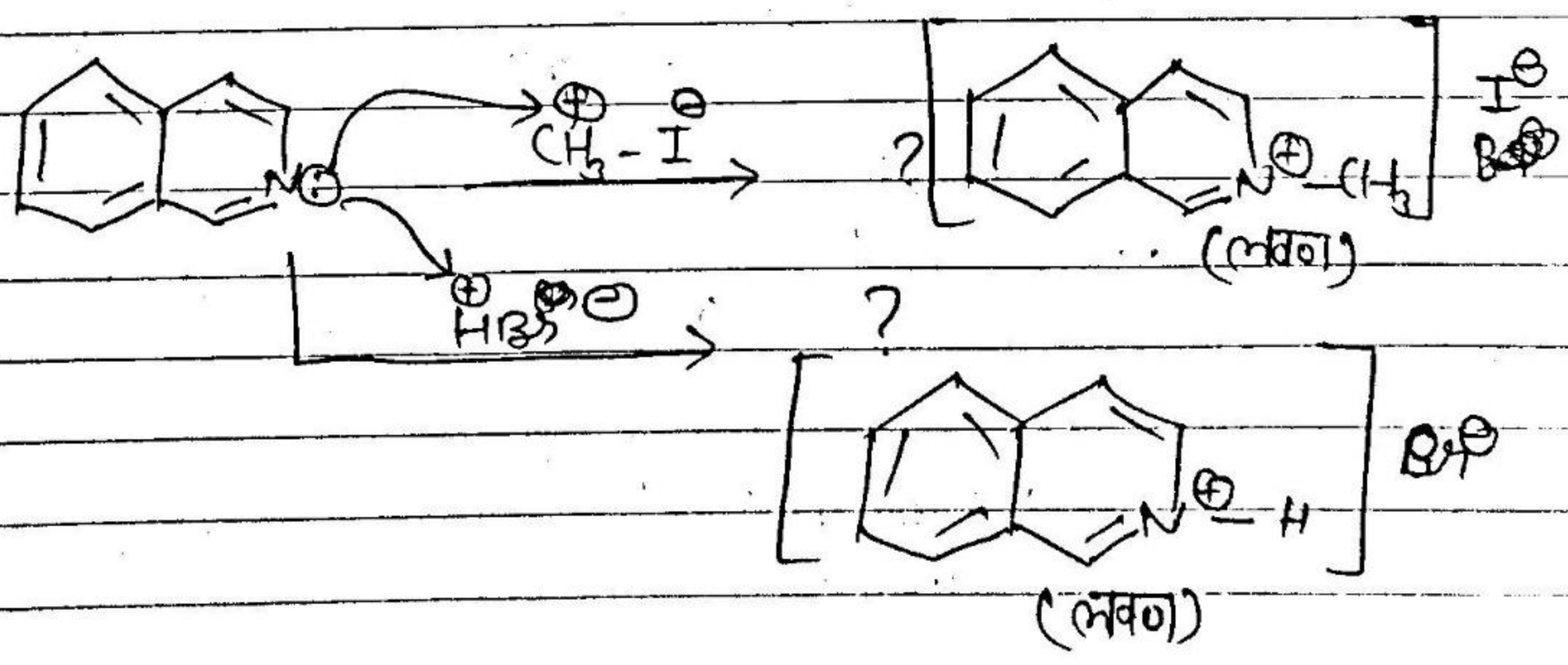


(iii) मरक्यूरीकरण -

$Hg(OCOCH_3) \longrightarrow CH_3COO^{\ominus} + Hg^{\oplus}OCOCH_3$

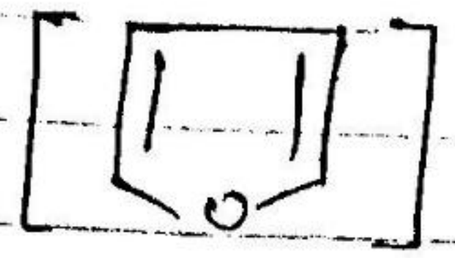


Que -



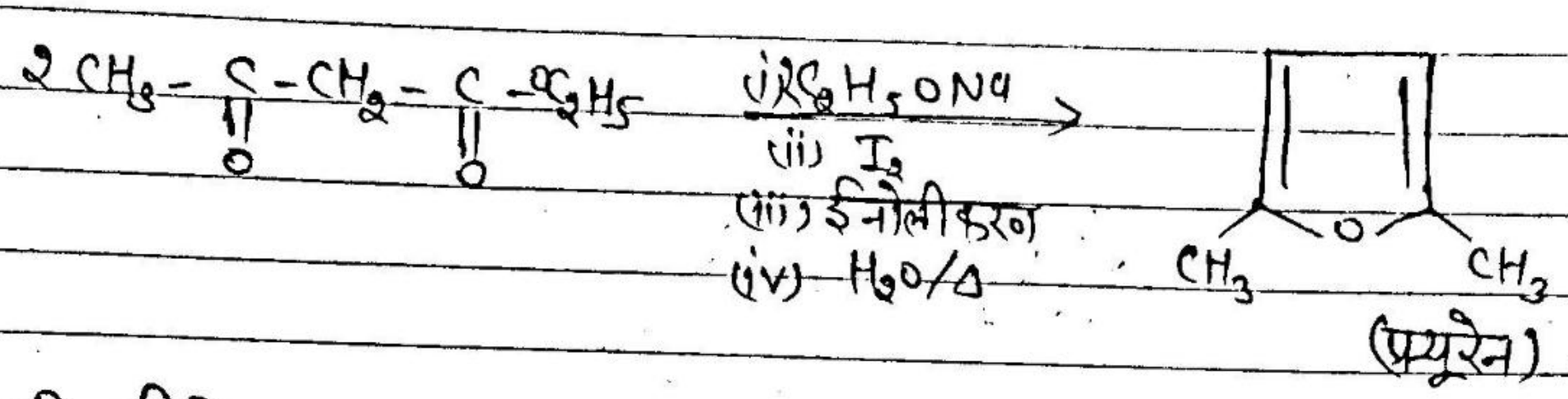
Teacher's Signature _____

फ्यूरेन :-

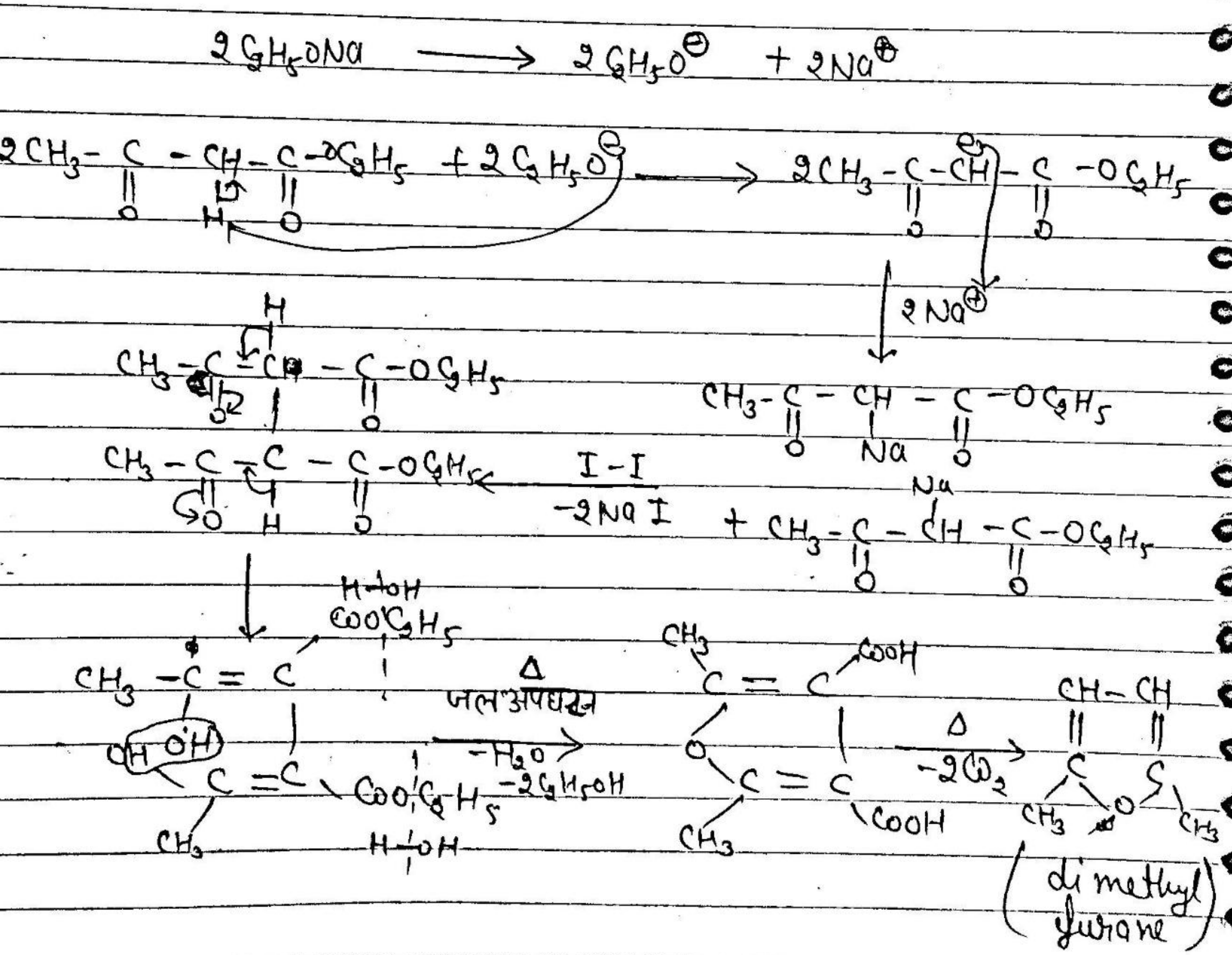


फ्यूरेन का निर्माण :-

(i) A.A.E. से फ्यूरेन का निर्माण -



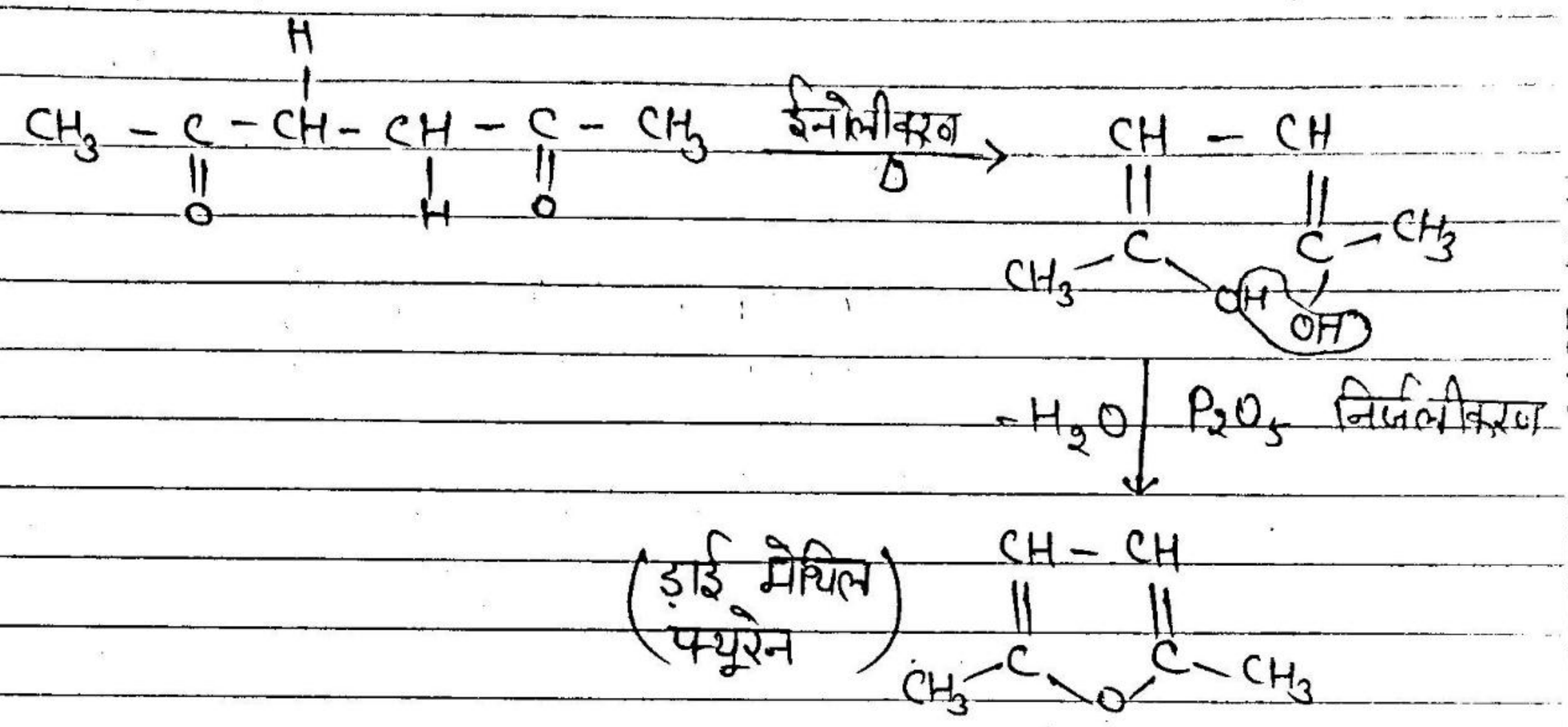
क्रियाविधि -



(ii) ड़ाई कीटो यौगिक से फ्यूरेन - [पॉल - नॉर संश्लेषण]

→ जब एक मोल ड़ाई कीटो यौगिक को फास्फोरस पेन्टा ऑक्साइड की उपस्थिति में गर्म किया जाता है तो निर्जलीकरण अभिक्रिया के द्वारा फ्यूरेन का निर्माण होता है। (Dehydration)

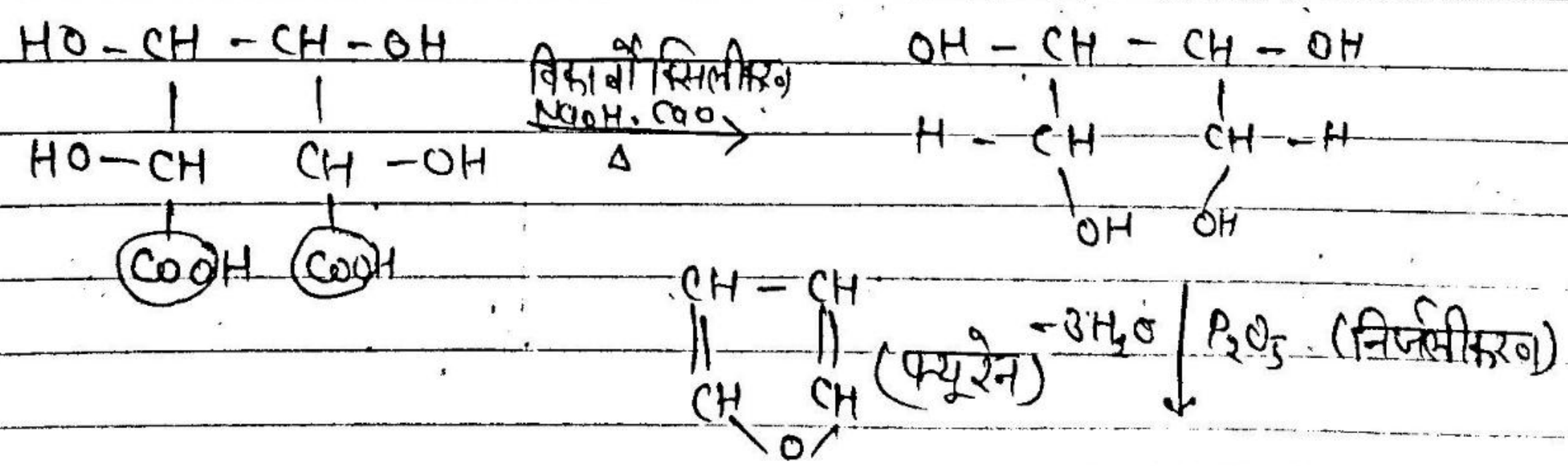
→ अभिक्रिया में गर्म करने पर ईनोलीकरण पाया जाता है।



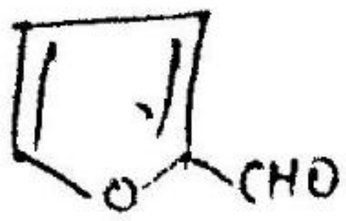
(iii) म्यूसिक ऐसिड़ से फ्यूरेन का निर्माण -

→ टेट्रा हाइड्रॉक्सी ~~ऐसिड़~~ ड़ाई कार्बोनिल ऐसिड़ को म्यूसिक ऐसिड़ कहते हैं।

→ इसे गर्म करने पर विकार्बोक्सिलीकरण व निर्जलीकरण पाया जाता है।



Teacher's Signature _____

Que - 

$\xrightarrow[\text{(ii) NaOH, Coo}]{\text{(i) } O_3}$

फ्यूरेन की रासायनिक अभिक्रियाएँ :-

फ्यूरेन तीन प्रकार की रासायनिक अभिक्रिया देता है।

(A) अपचयन व ऑक्सीकरण

(B) इलै॰ स्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रिया

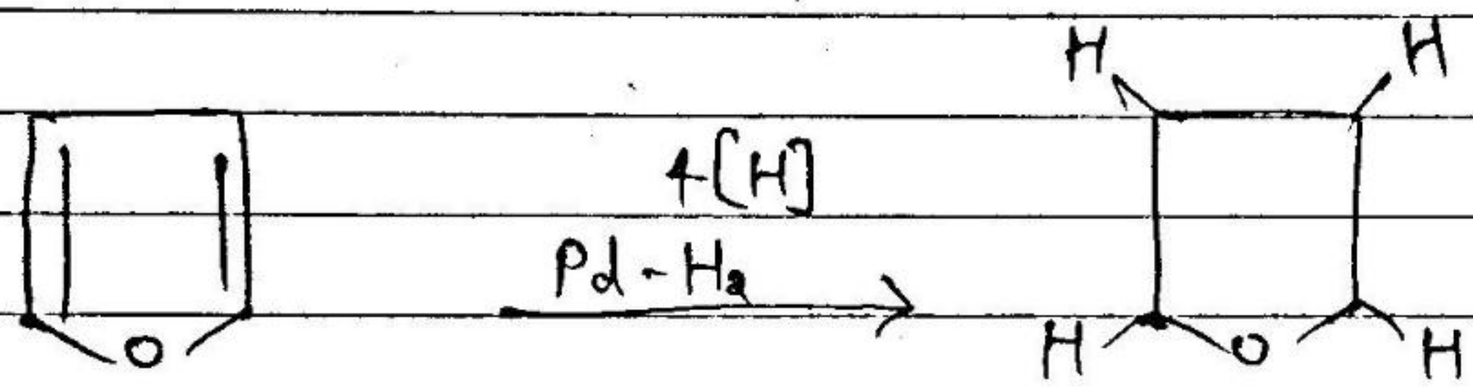
(C) योगात्मक अभिक्रिया
↓
(a) डील्स एल्डर अभिक्रिया।

[A] अपचयन व ऑक्सीकरण -

अपचयन

→ जब ~~फ्यूरेन~~ फ्यूरेन का अपचयन Pd-H_2 की उपस्थिति में करवायी जाती है, तो टेट्रा हाइड्रो फ्यूरेन का निर्माण होता है।

→ T.H.F. विलायक इलै॰ स्नेही की क्रियाशीलता को बढ़ा देता है।



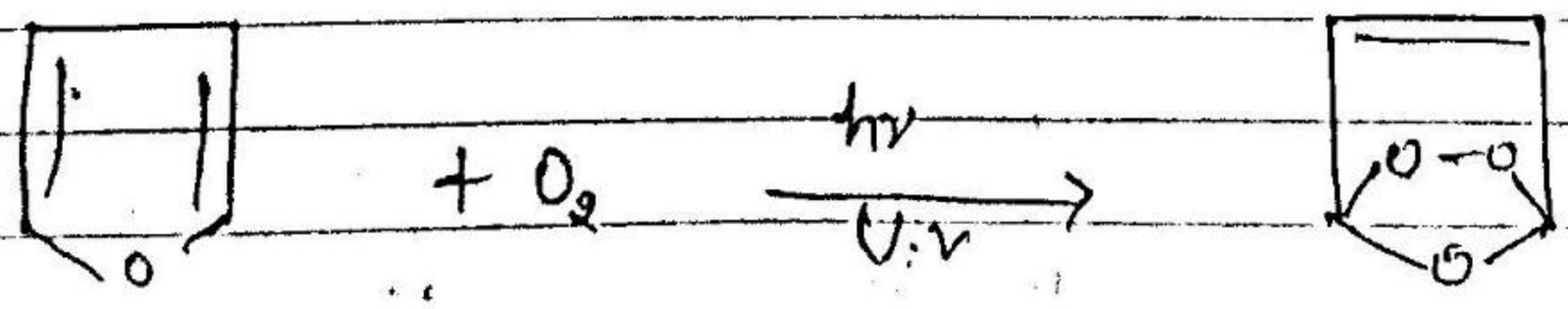
(Tetra hydro furane)

ऑक्सीकरण -

→ फ्यूरेन का ऑक्सीकरण वातावरणीय ऑक्सीजन की उपस्थिति में आसानी से हो जाता है।

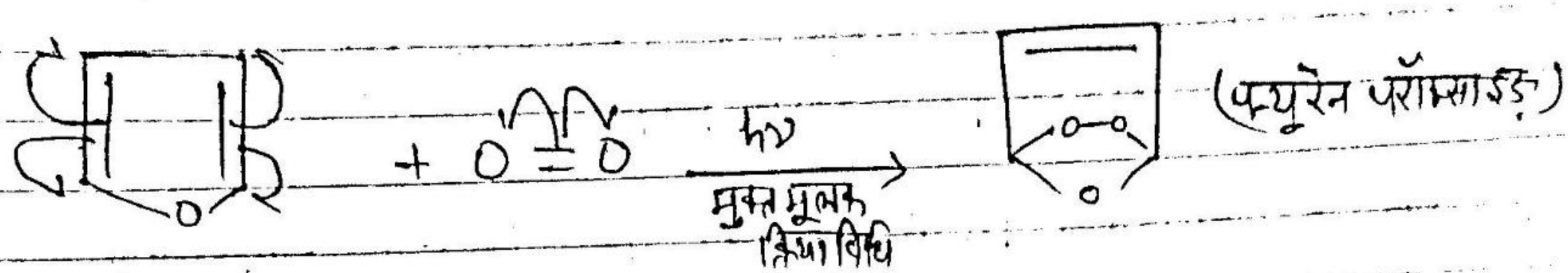
→ सामान्यतः फ्यूरेन परॉक्साइड का निर्माण होता है।

(a)



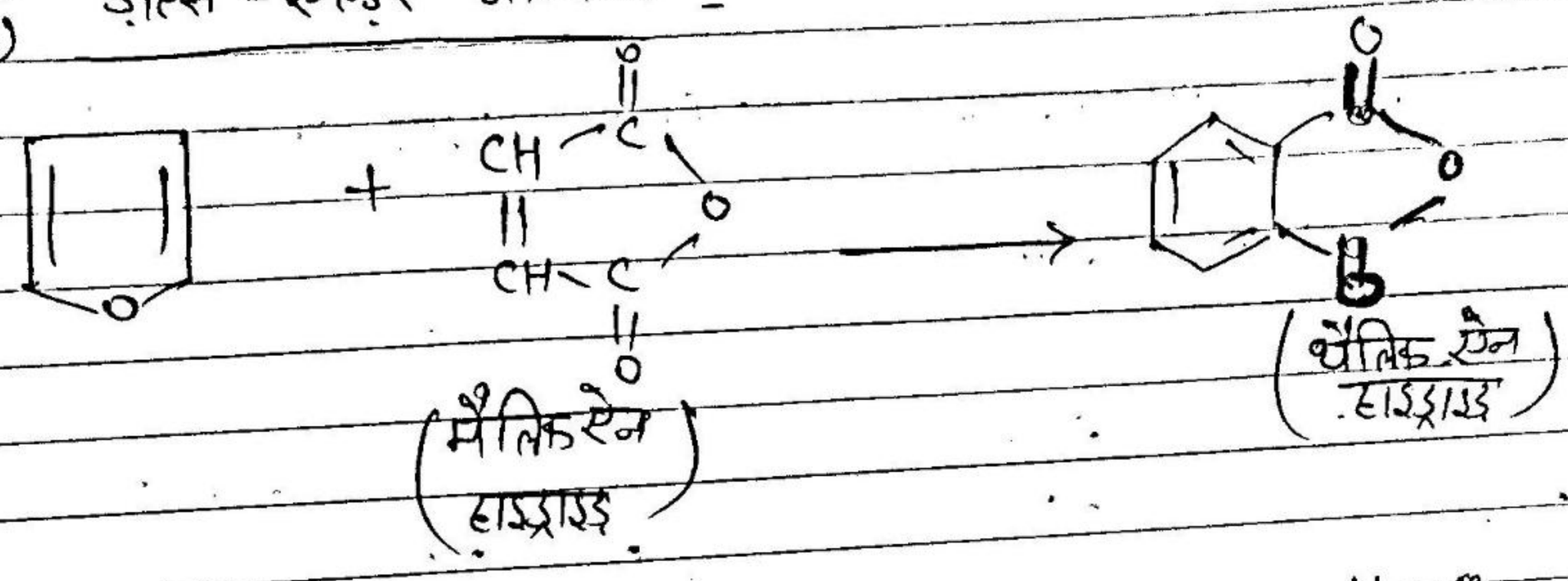
(फ्यूरेन - परॉक्साइड)

क्रियाविधि -

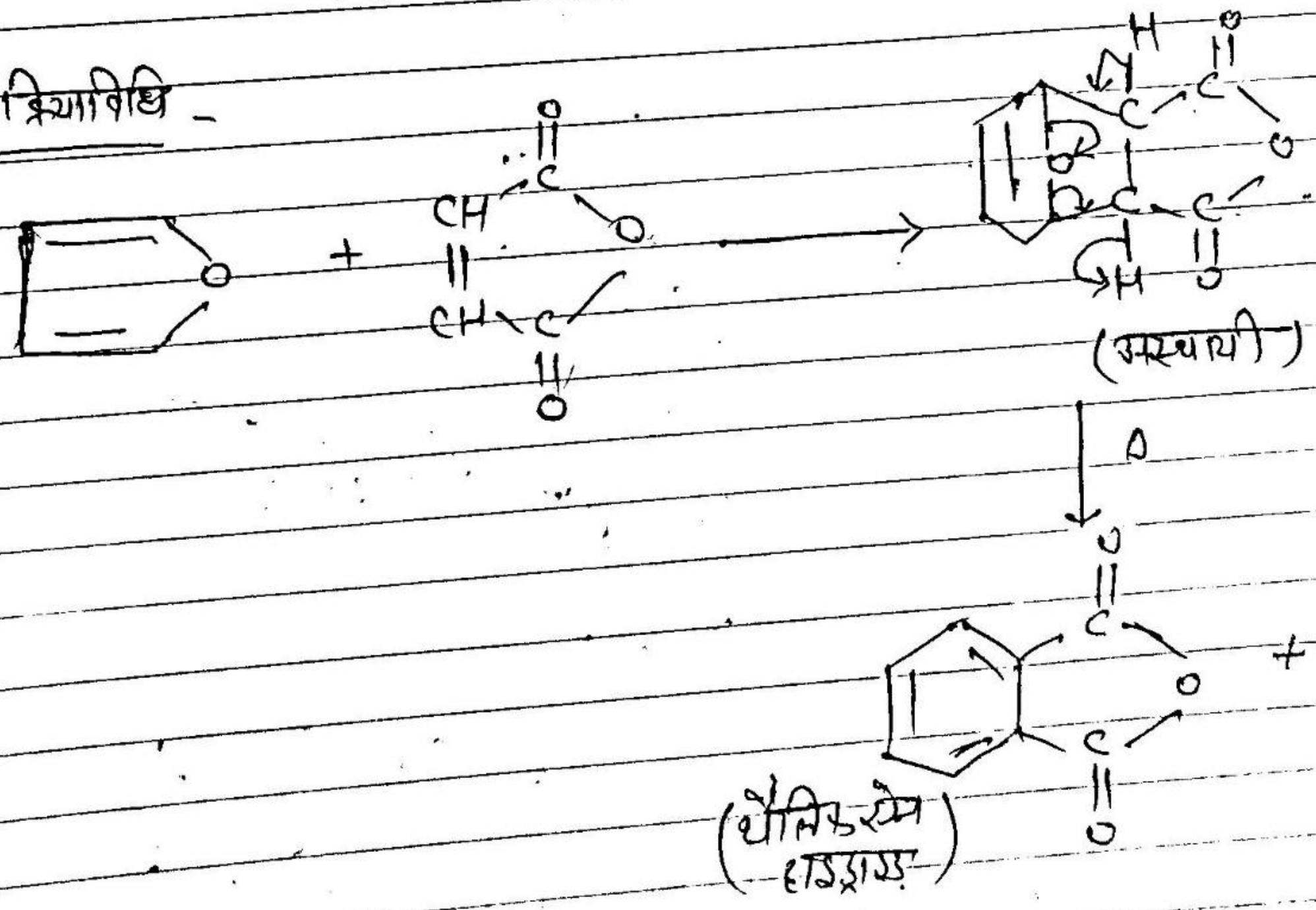


V.V. Imp.

(b) डीत्स - ऐल्डर अभिक्रिया -



क्रियाविधि -



Teacher's Signature

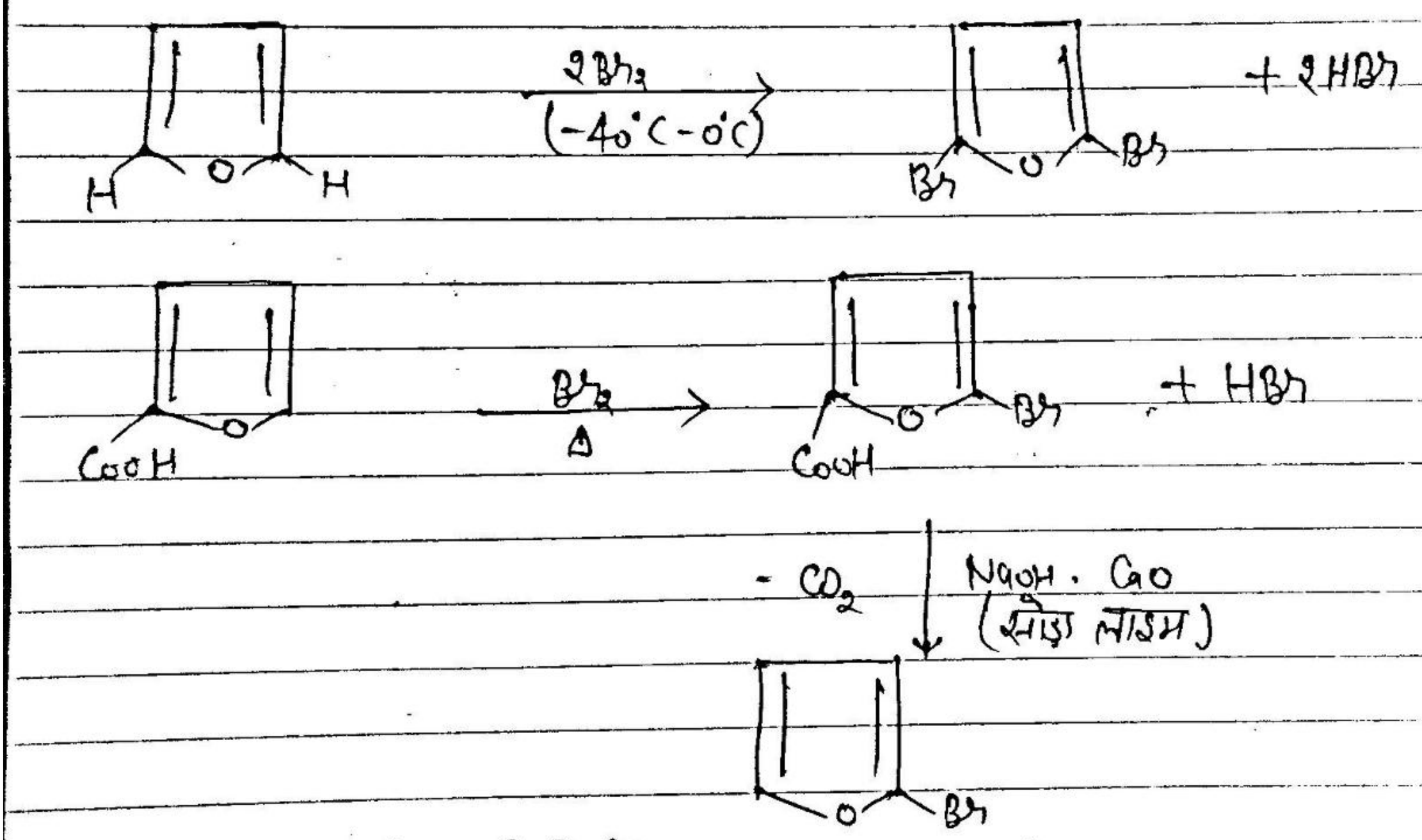
फ्यूरेन की इलै. स्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रिया :-

→ फ्यूरेन की इलै. स्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रियाएँ वलय पर जुड़े हुए प्रतिस्थापी की प्रकृति पर निर्भर करती हैं।

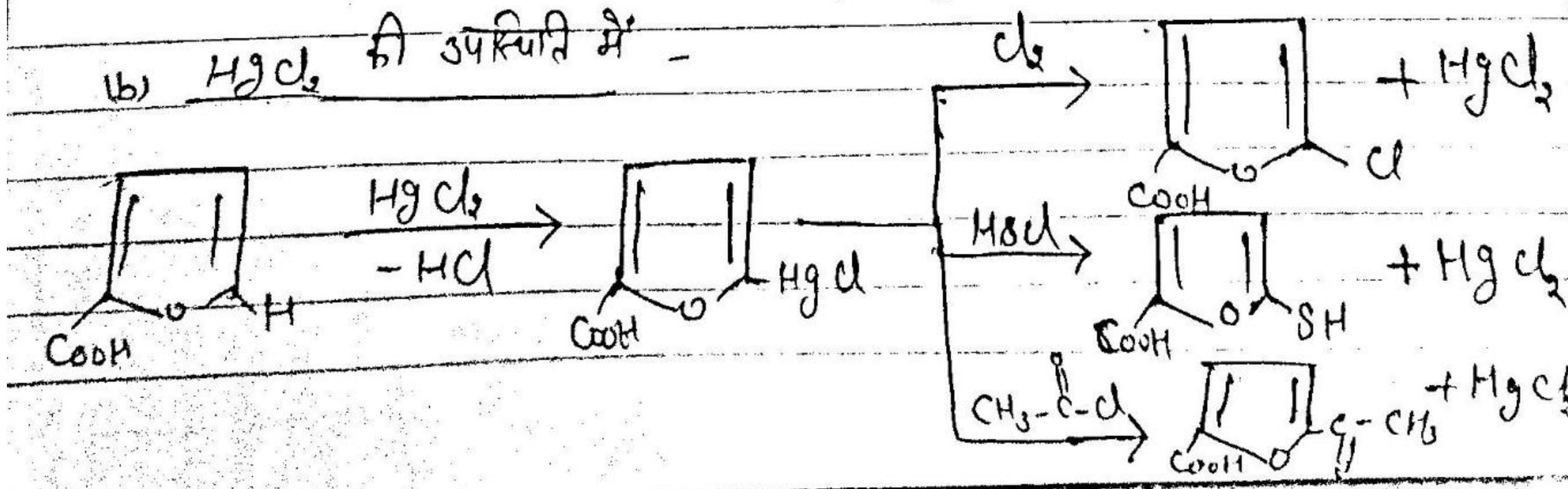
→ यदि इलै. आकर्षी प्रतिस्थापी जुड़ा हो तो इलै. स्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रिया की ओर क्रियाशीलता बढ़ जाती है।

→ यदि प्रतिस्थापी अनुपस्थित हो, तो अभिक्रिया आधिक्य में होती है।

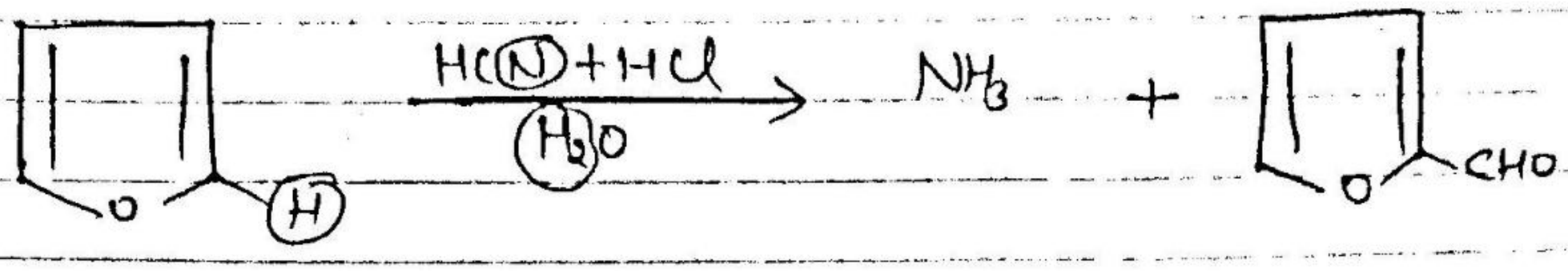
(a) Br_2 की उपस्थिति में -

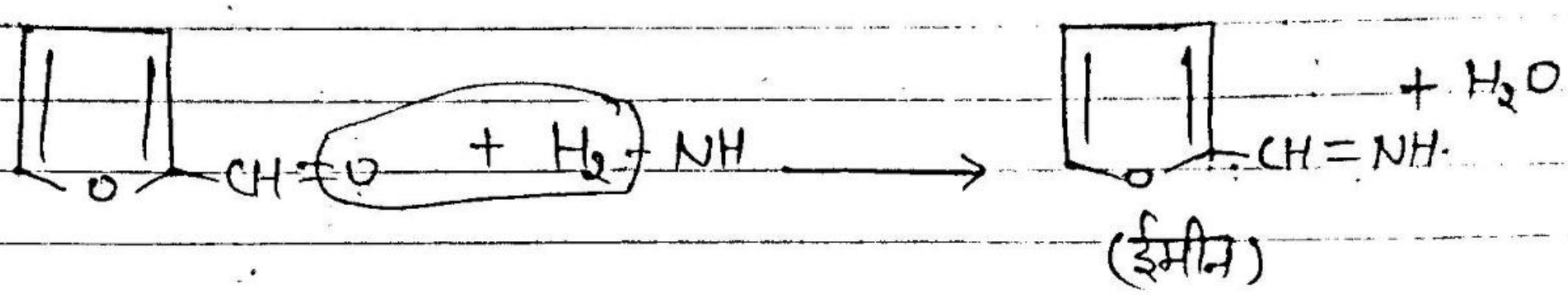


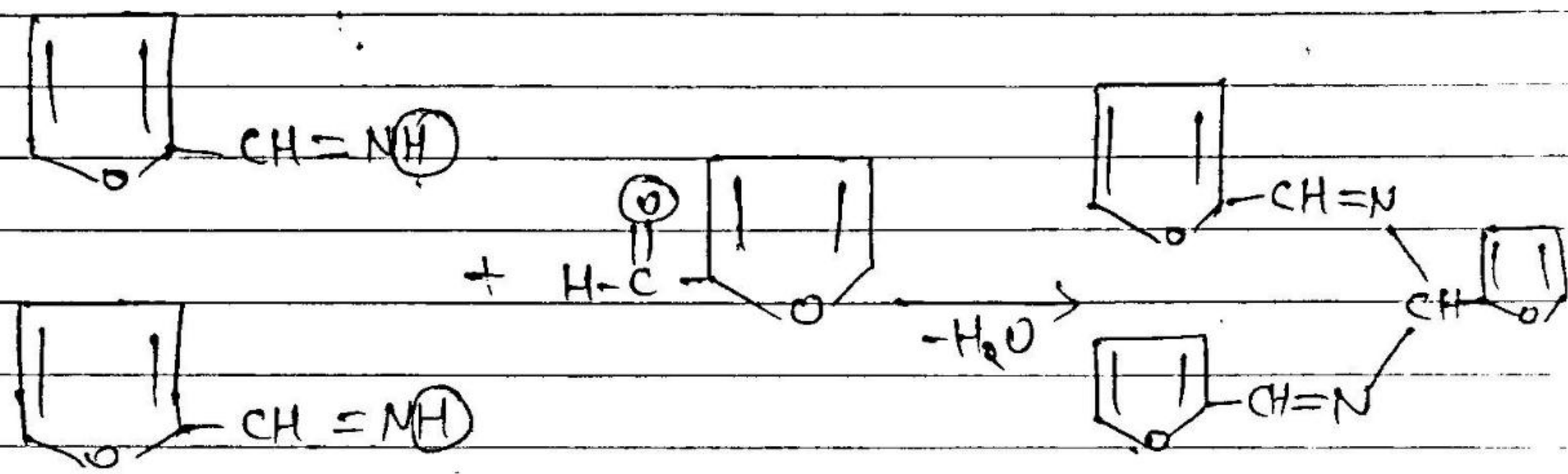
(b) $HgCl_2$ की उपस्थिति में -



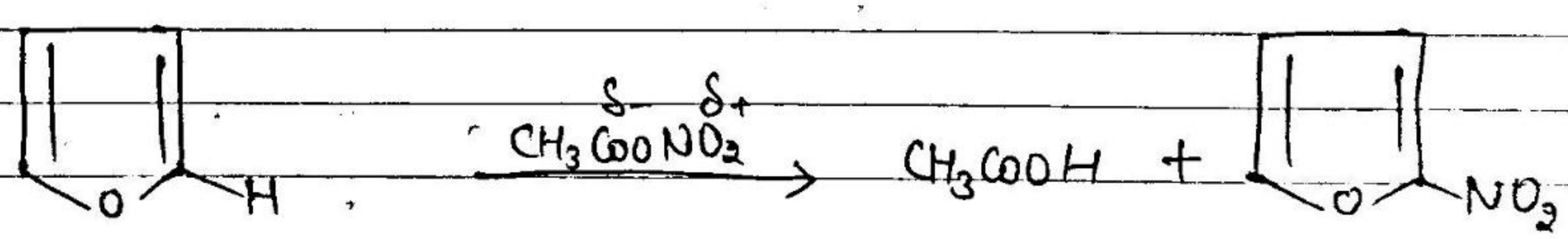
(c) गाटरमान अभिक्रिया –



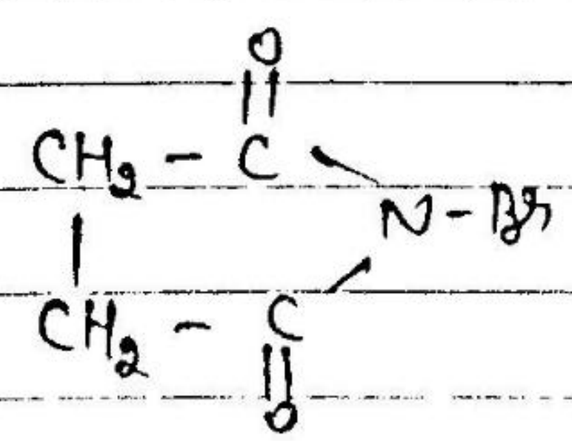




(d) नाइट्रीकरण –

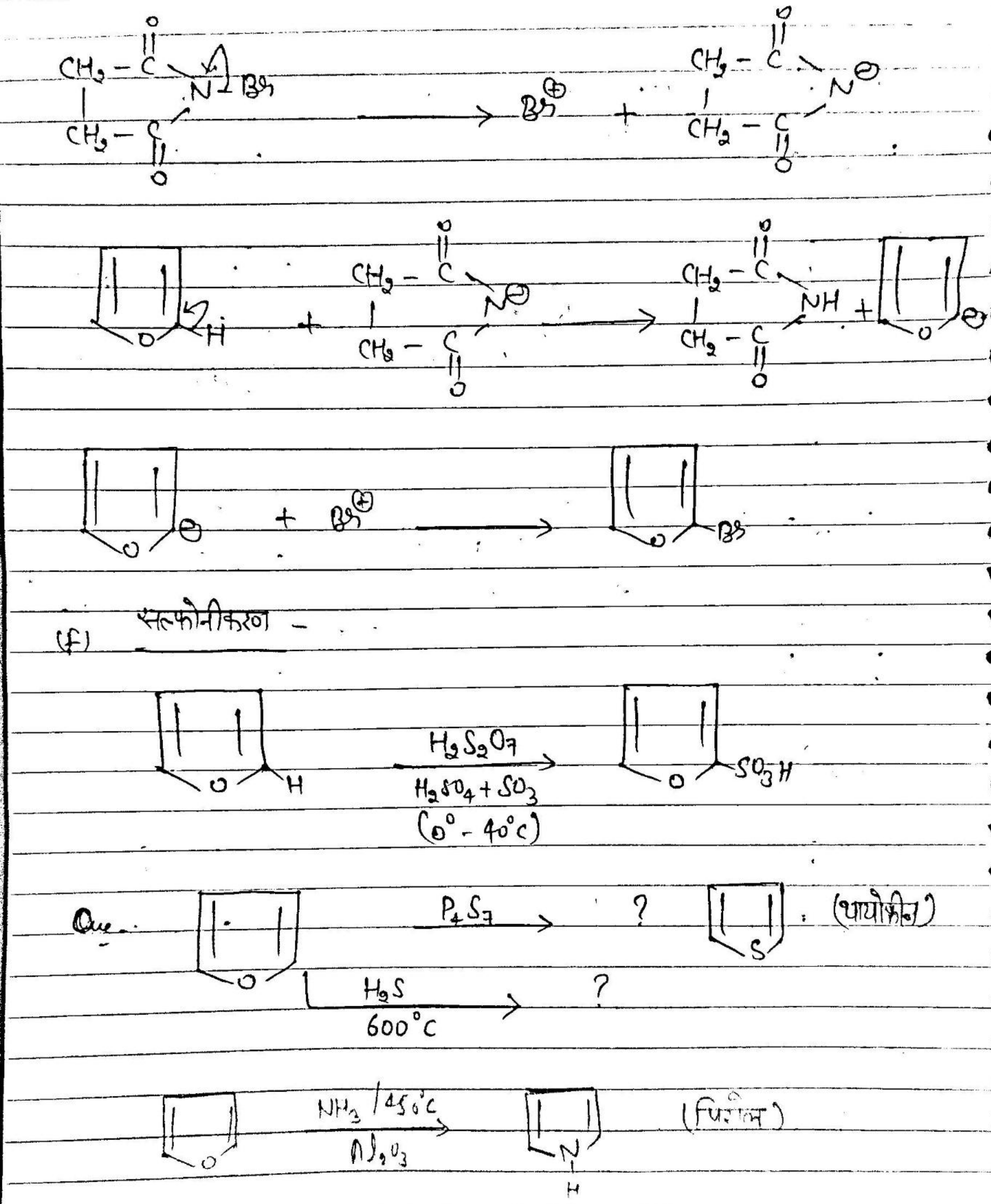


(e) NBS के साथ अभिक्रिया –



(N- ब्रोमो सक्सिनैमाइड)

Teacher's Signature _____



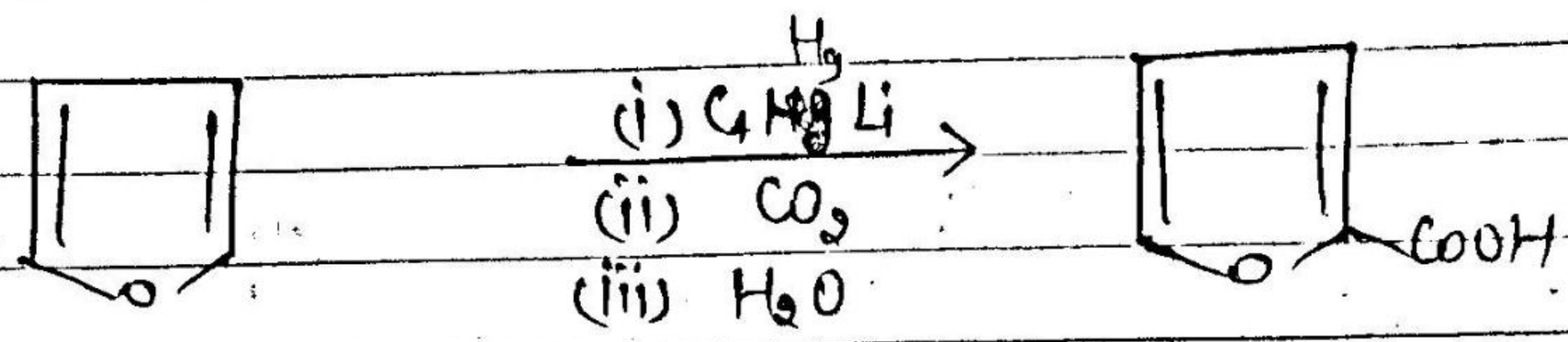
(f) सल्फोनीकरण –

Que. P_4S_7 → ? (थायोफीन)

H_2S, 600°C → ?

NH_3 / 450°C, Al_2O_3 (पिरोल)

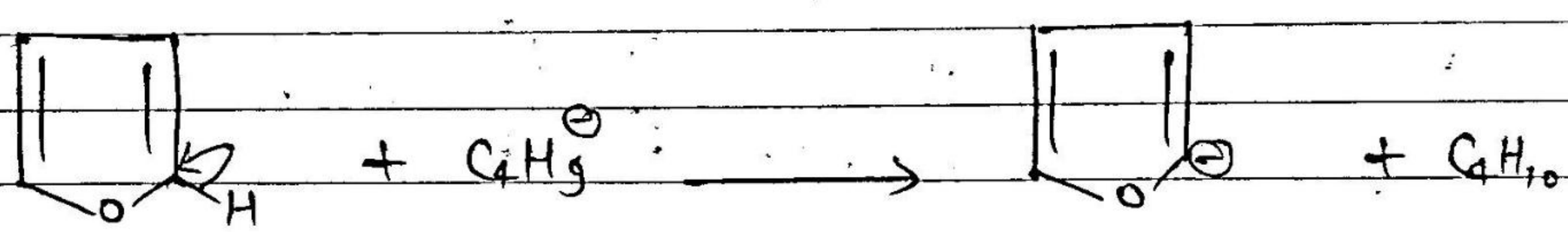
फ्यूरेन का कार्बोक्सिलीकरण -

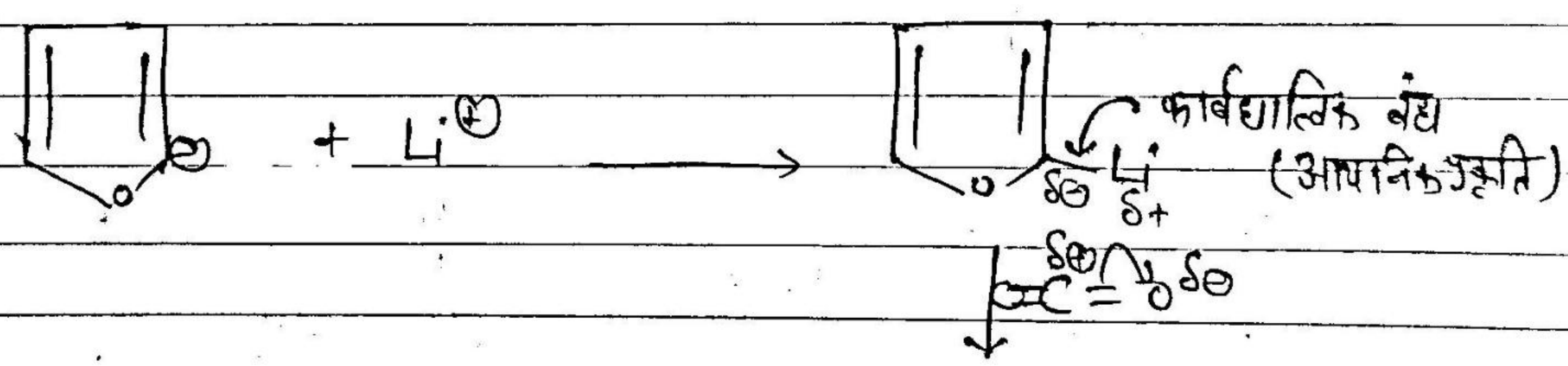


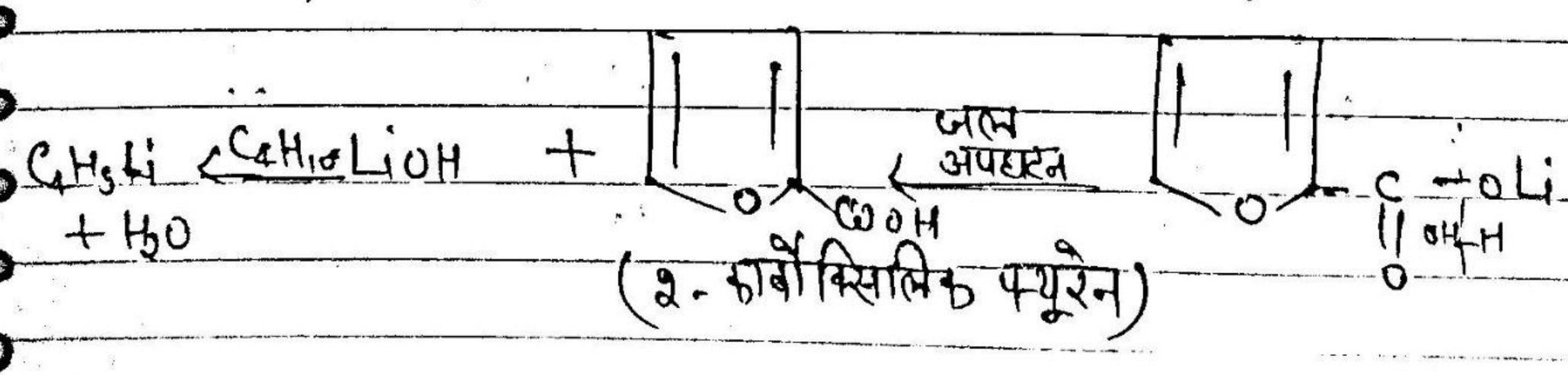
क्रियाविधि -

$C_4H_9Li \longrightarrow C_4H_9^{\ominus} + Li^{\oplus}$

(कार्बधात्विक यौगिक)



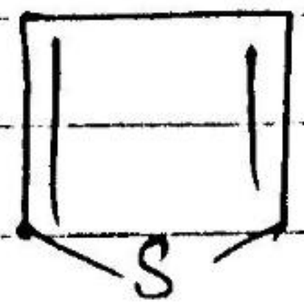




(2- कार्बोक्सिलिक फ्यूरेन)

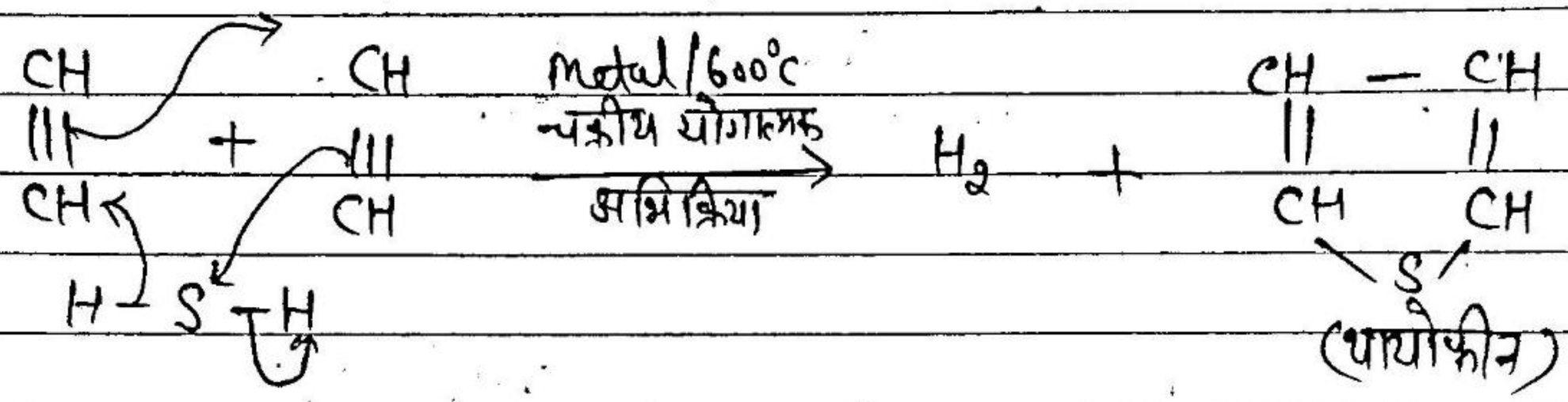
Teacher's Signature _____

थायोफीन :-

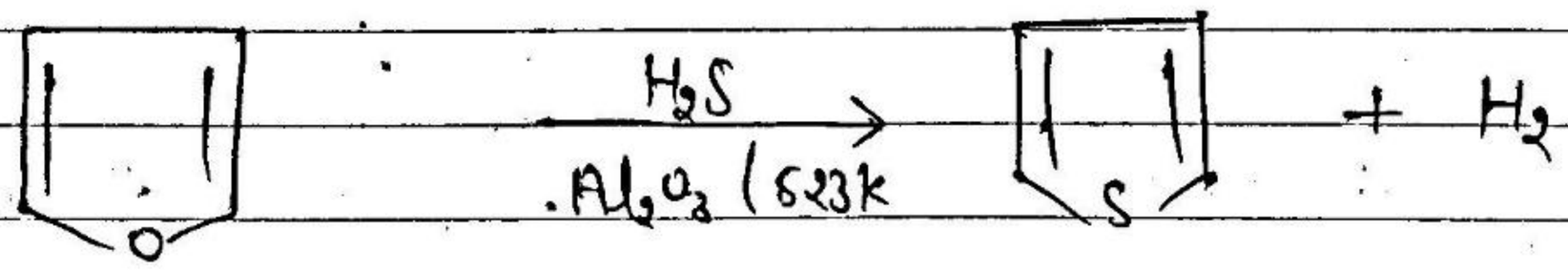


थायोफीन निर्माण की विधियाँ :-

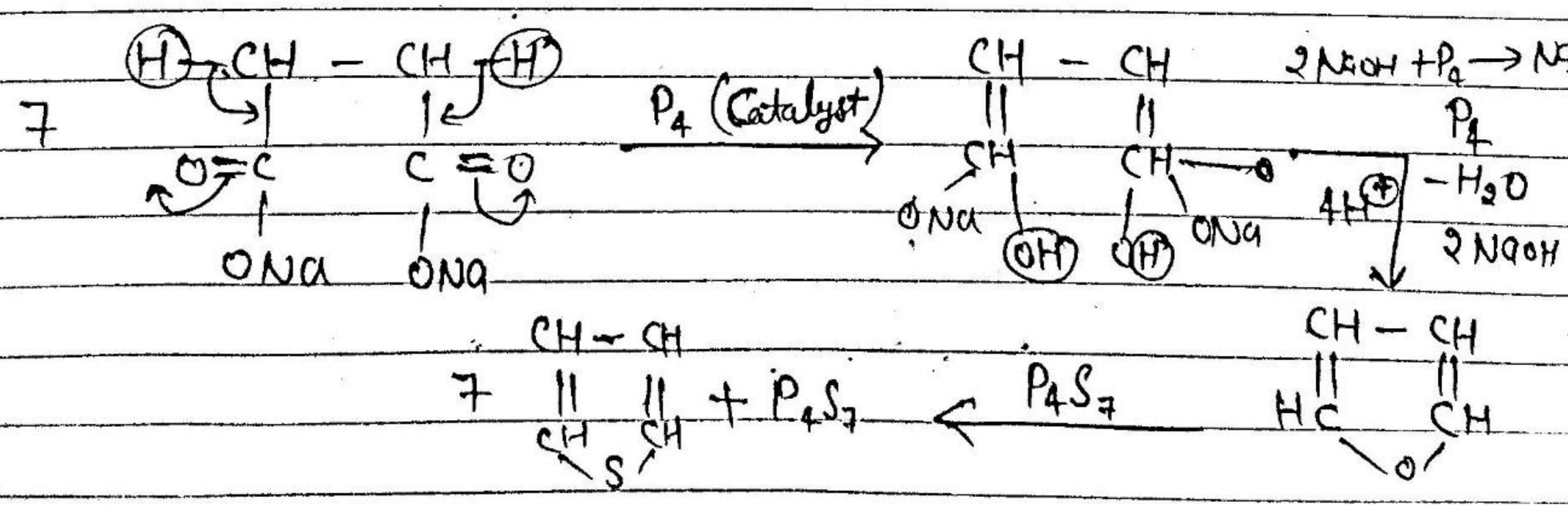
(i) ऐसीटिलीन से -



(ii) फ्यूरेन व H_2S से -

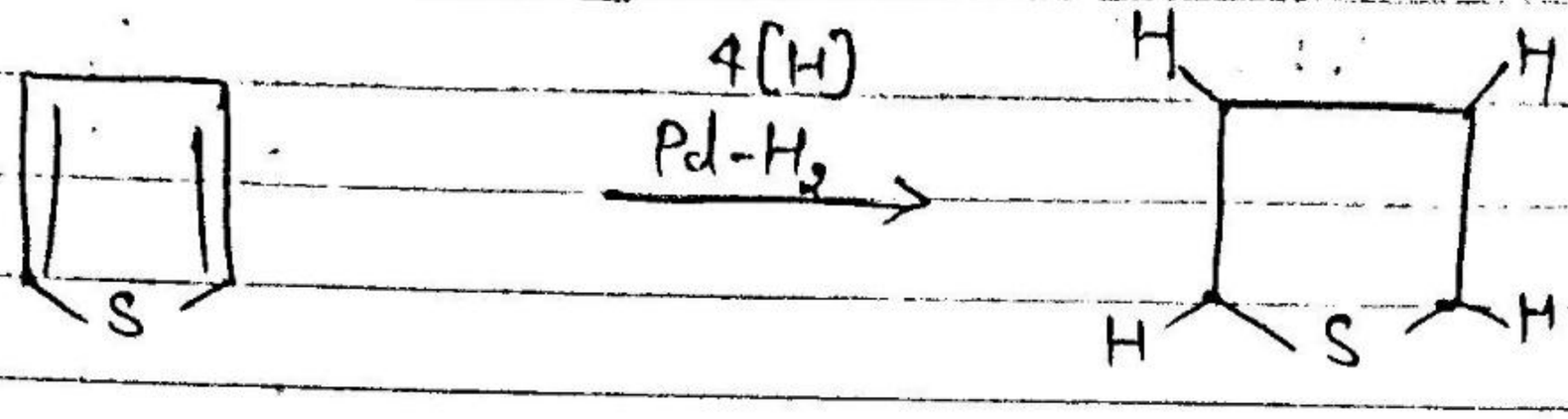


(iii) सोडियम लवण से -

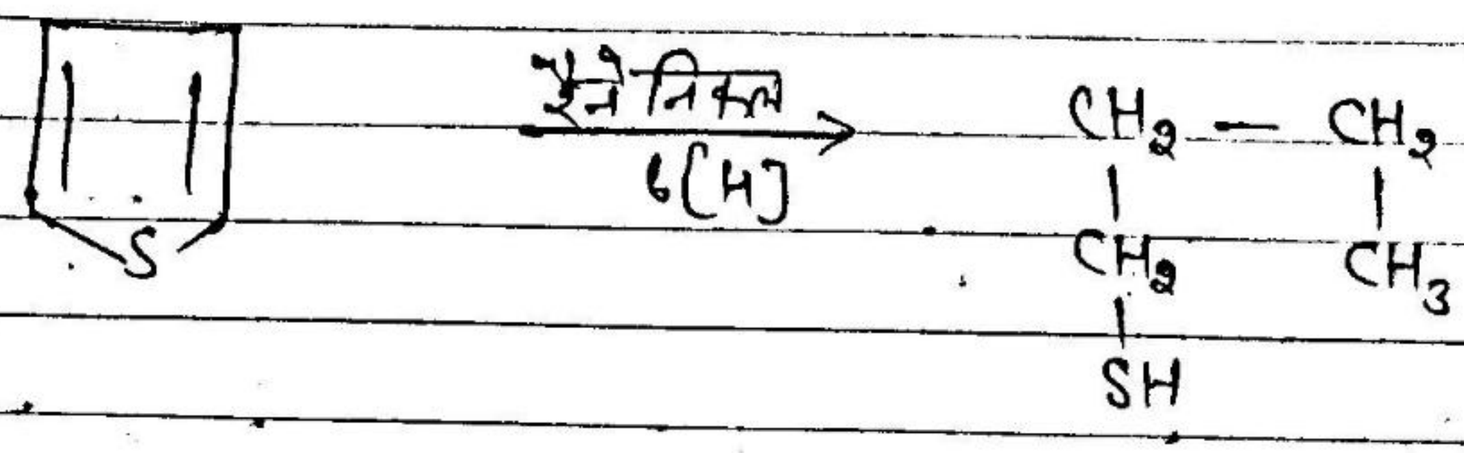


थायोफीन की रासायनिक अभिक्रिया :-

(i) अपचयन अभिक्रिया -

(a) 

(टेट्रा-हाइड्रो थायोफीन)

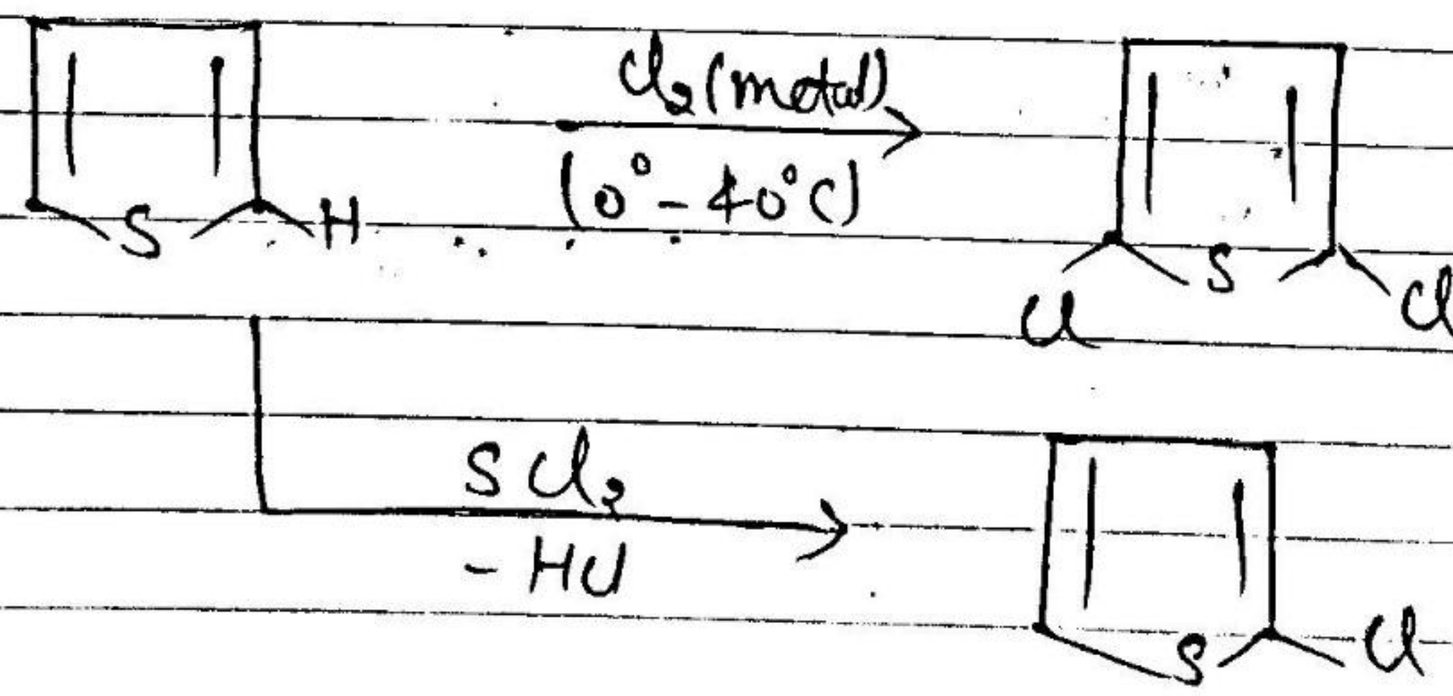
(b) 

(ब्यूटेन थायोल)

थायोफीन की इलै॰स्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रिया :-

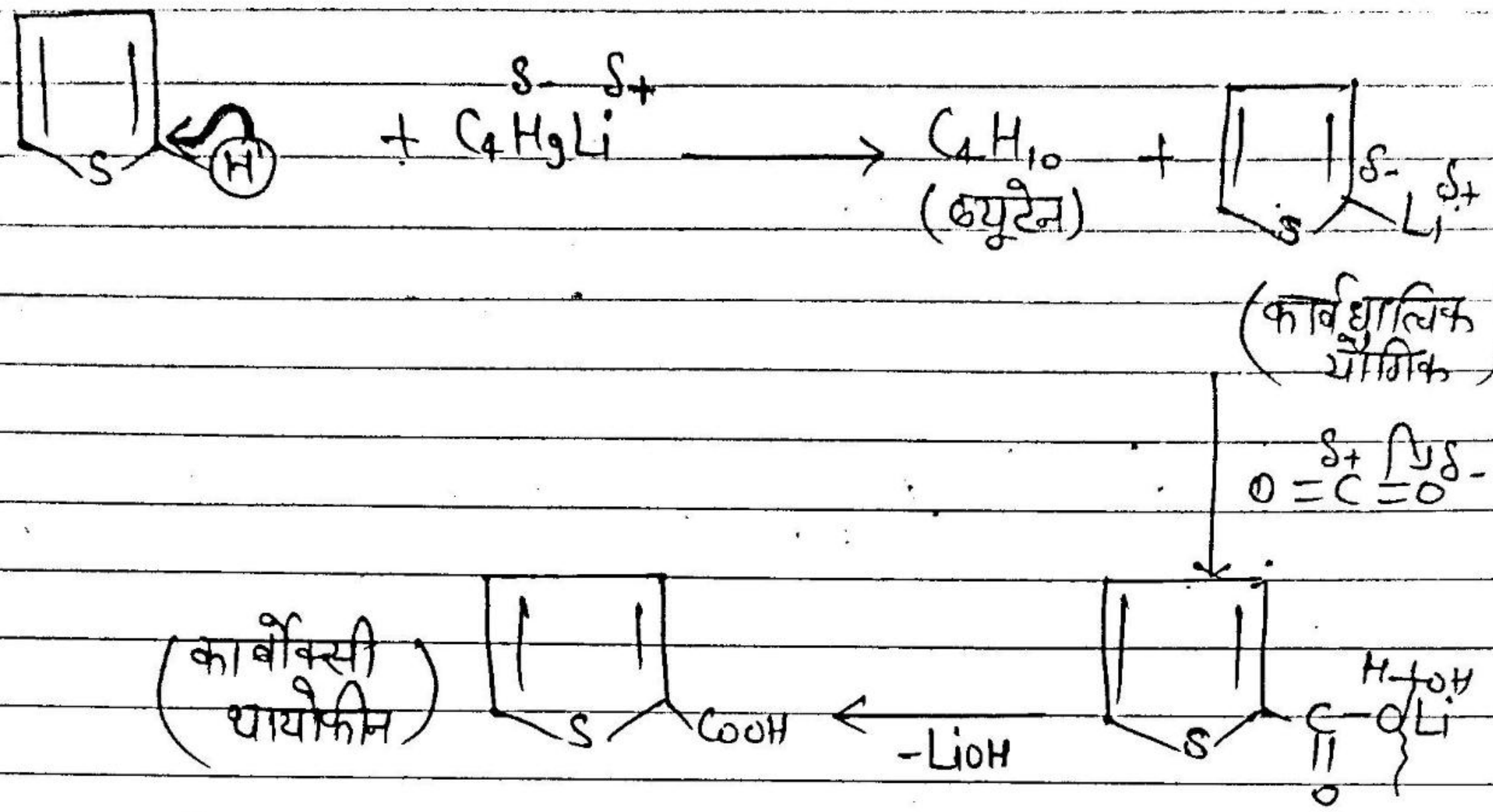
थायोफीन में सल्फर की विद्युत ऋणता अधिक होने के कारण वलय पर इलै॰ की मात्रा घट जाती है। जिससे इलै॰ स्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रिया की ओर क्रियाशीलता सामान्य परिस्थितियों में घट जाती है।

(i) क्लोरीनीकरण -

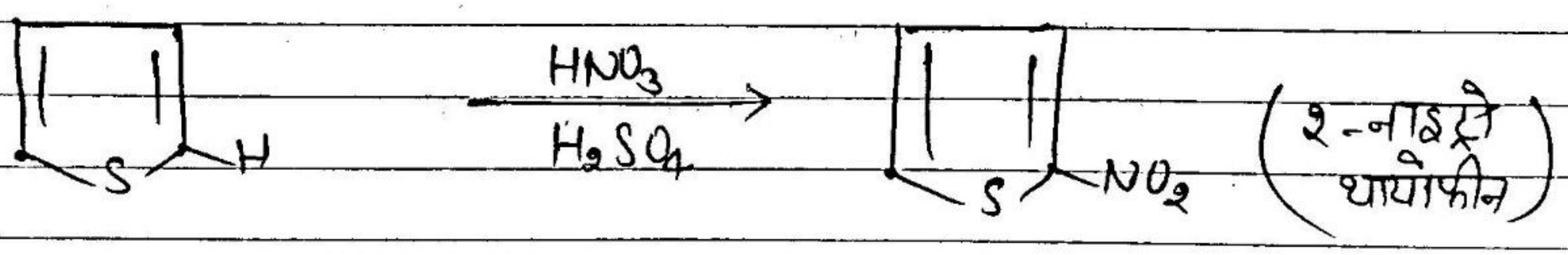


Teacher's Signature

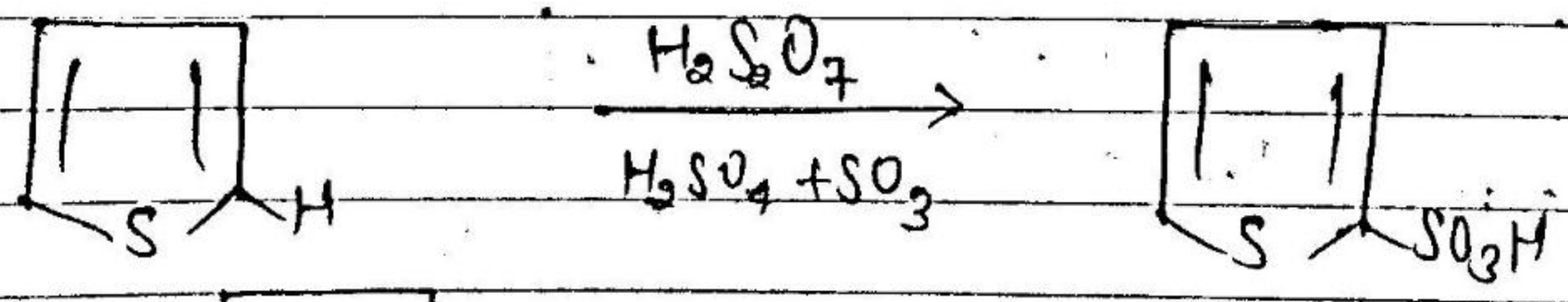
(ii) C_4H_9Li के साथ अभिक्रिया -

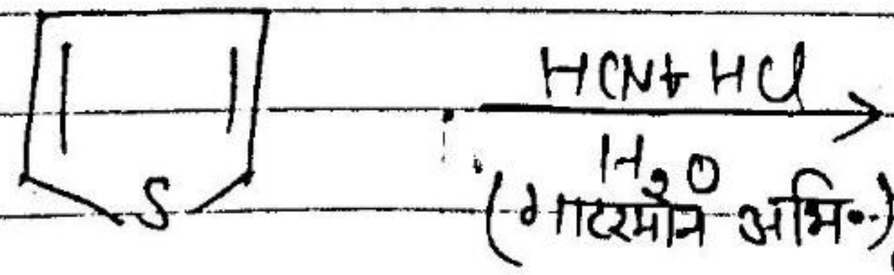


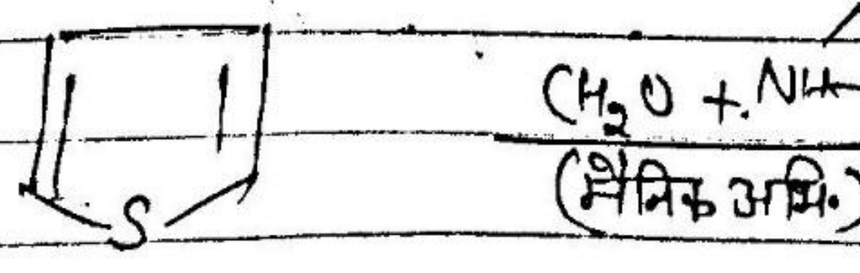
(iii) नाइट्रीकरण -



(iv) सल्फोनीकरण -



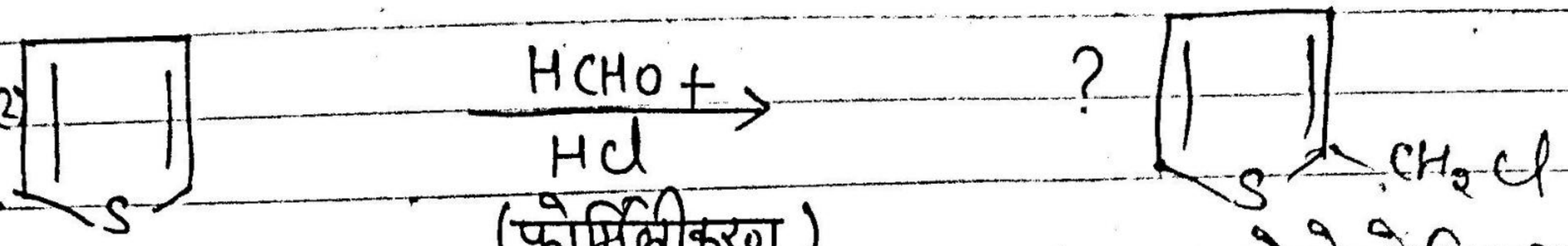
Que - (a) 

(b) 

Notes

Imp. थायोफीन की संरचना व ऐरोमैटिकता निर्धारित कीजिए।
Que - (1)

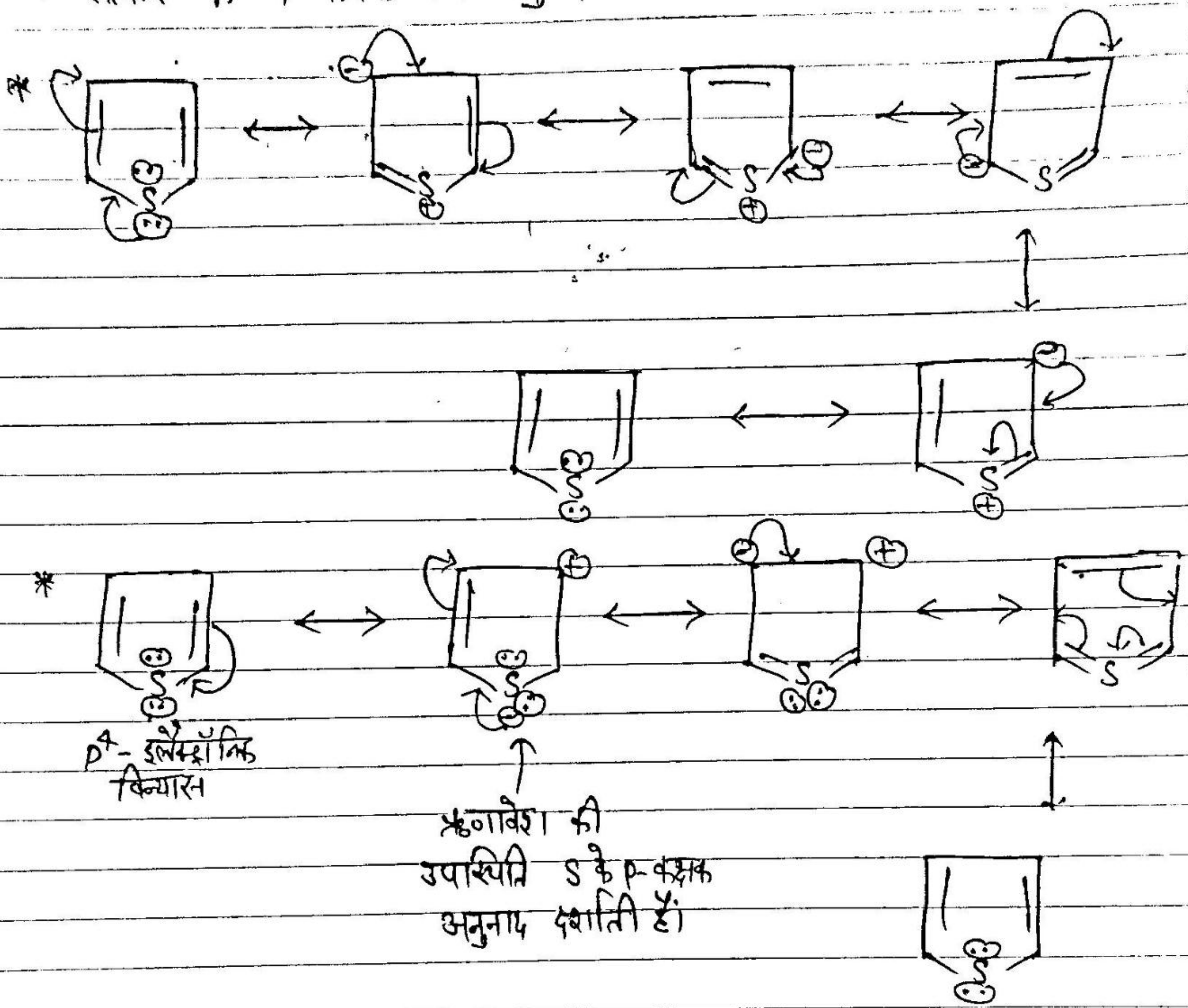
Imp.
Que - (2)



(2 - क्लोरो मेथिल थायोफीन)

Ans - (1) → थायोफीन में 6π e⁻ का विस्थानीकरण पाया जाता है।

→ सल्फर के p-कक्षक भी अनुनाद में भाग लेते हैं।



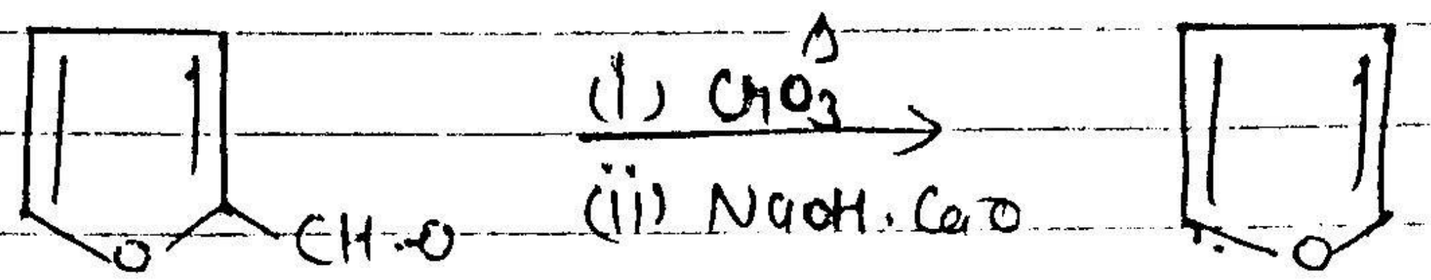
→ अनुनाद के दौरान सल्फर पर ऋणावेश p- कक्षकों के अनुनाद को दर्शाता है।

→ सल्फर में रिक्त d- कक्षक के कारण अष्टक का प्रसार पाया जाता है।

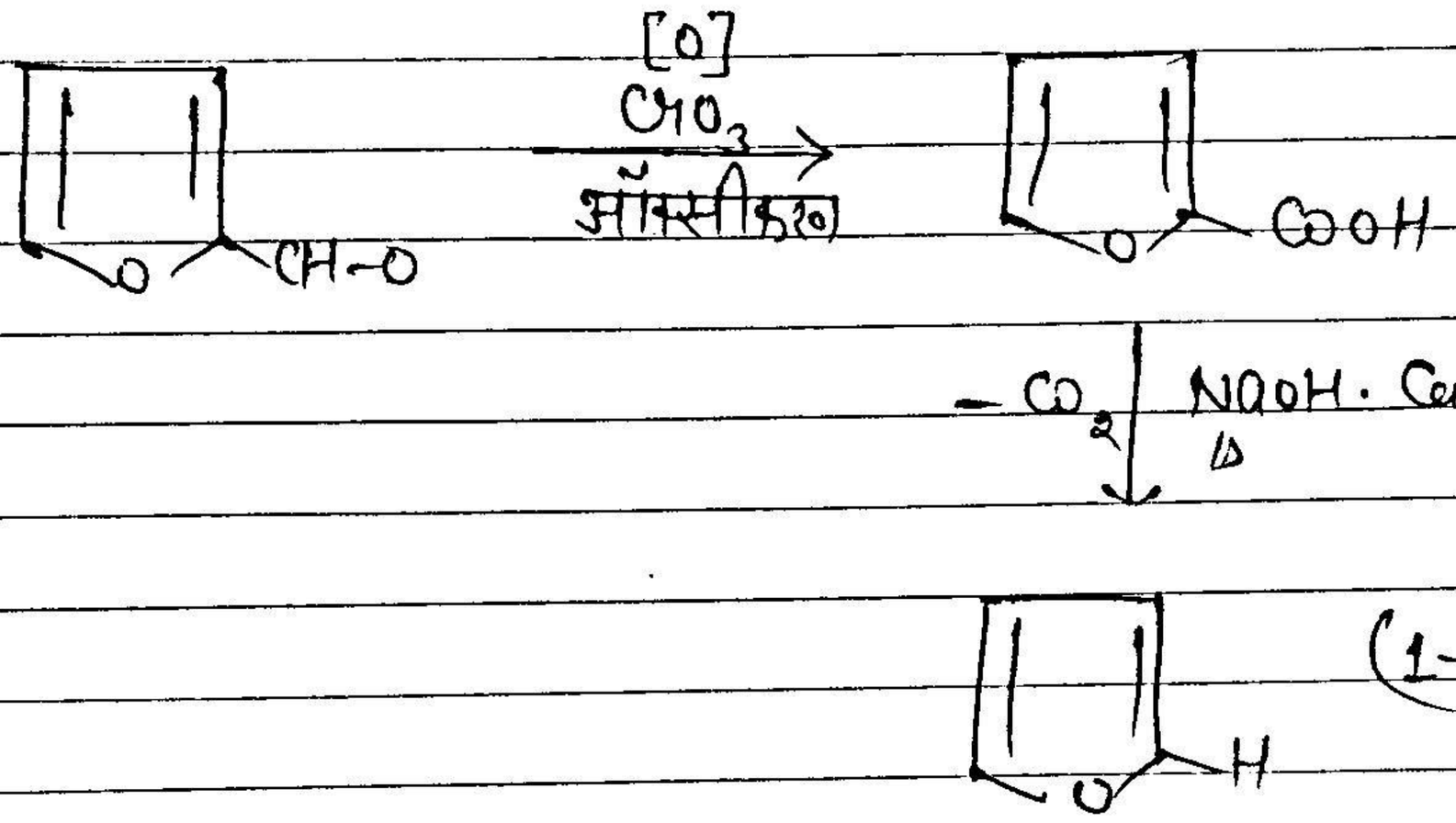
→ O और N में d- कक्षक अनुपस्थित होते हैं।

इसलिए p - कक्षकों का अनुनाद नहीं पाया जाता है।

Imp. Que. –



क्रियाविधि –



(1-हाइड्रो फ्यूरेन)

Unit - III

कार्बोहाइड्रेट

कार्बोहाइड्रेट - वे यौगिक जो कार्बन व H_2O के व्युत्पन्न होते हैं, कार्बोहाइड्रेट कहलाते हैं।

कार्बोहाइड्रेट को दो भागों में विभाजित किया जाता है -

शर्करा Sugar

- → स्वाद मे मीठी होती हैं।
- → जल मे घुलनशील होती हैं।
- → क्रिस्टलीय अवस्था मे पायी जाती हैं।
- → अशर्करा की तुलना में अधिक क्रियाशील होती हैं।

अशर्करा Non sugar

- → जल मे अविलेय होती हैं।
- → कम क्रियाशील होती हैं।
- → अक्रिस्टलीय अवस्था मे पायी जाती हैं।

जैसे - सैलुलोज, स्टार्च आदि

monosaccheride → Aldo sugar / keto sugar $[C_nH_{2n}O_n]$

oligosaccheride → Disc, Trisc

Triose	Teterose	pentose	Herose	
CHO	CHO	CHO	CHO	CH_2OH
CHOH	$(CHOH)_2$	$(CHOH)_3$	$(CHOH)_4$	C=O
CH_2OH	CH_2OH	CH_2OH	CH_2OH	$(CHOH)_3$
				CH_2OH
(ग्लिसरैल्डिहाइड) or (Aldotriose)	Ado (Aldoteterose)	(रेबिनोज) (Alldopentose)	[aldoHexose] (ग्लूकोज)	[KetoHexose] (फ्रुक्टोज)

Teacher's Signature _____

ग्लूकोज व फ्रिक्टोज का निर्माण :-

(i) सुक्रोज के जल अपघटन से -

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \longrightarrow \underset{\text{(ग्लूकोज)}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{(फ्रक्टोज)}}{C_6H_{12}O_6}$$

(ii) स्टॉर्च से -

$$(C_6H_{10}O_5)_n + nH_2O \longrightarrow nC_6H_{12}O_6$$

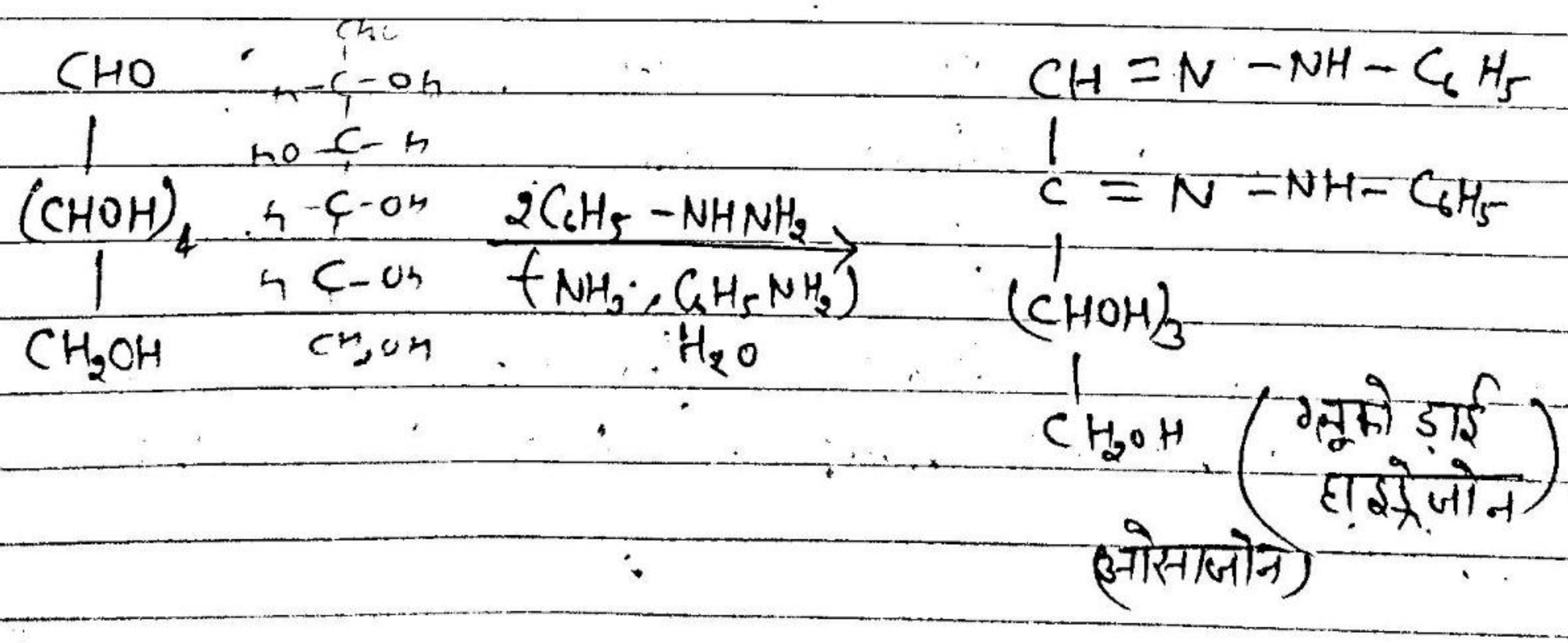
ग्लूकोज व फ्रक्टोज की रासायनिक अभिक्रिया :-

V.V. Imp

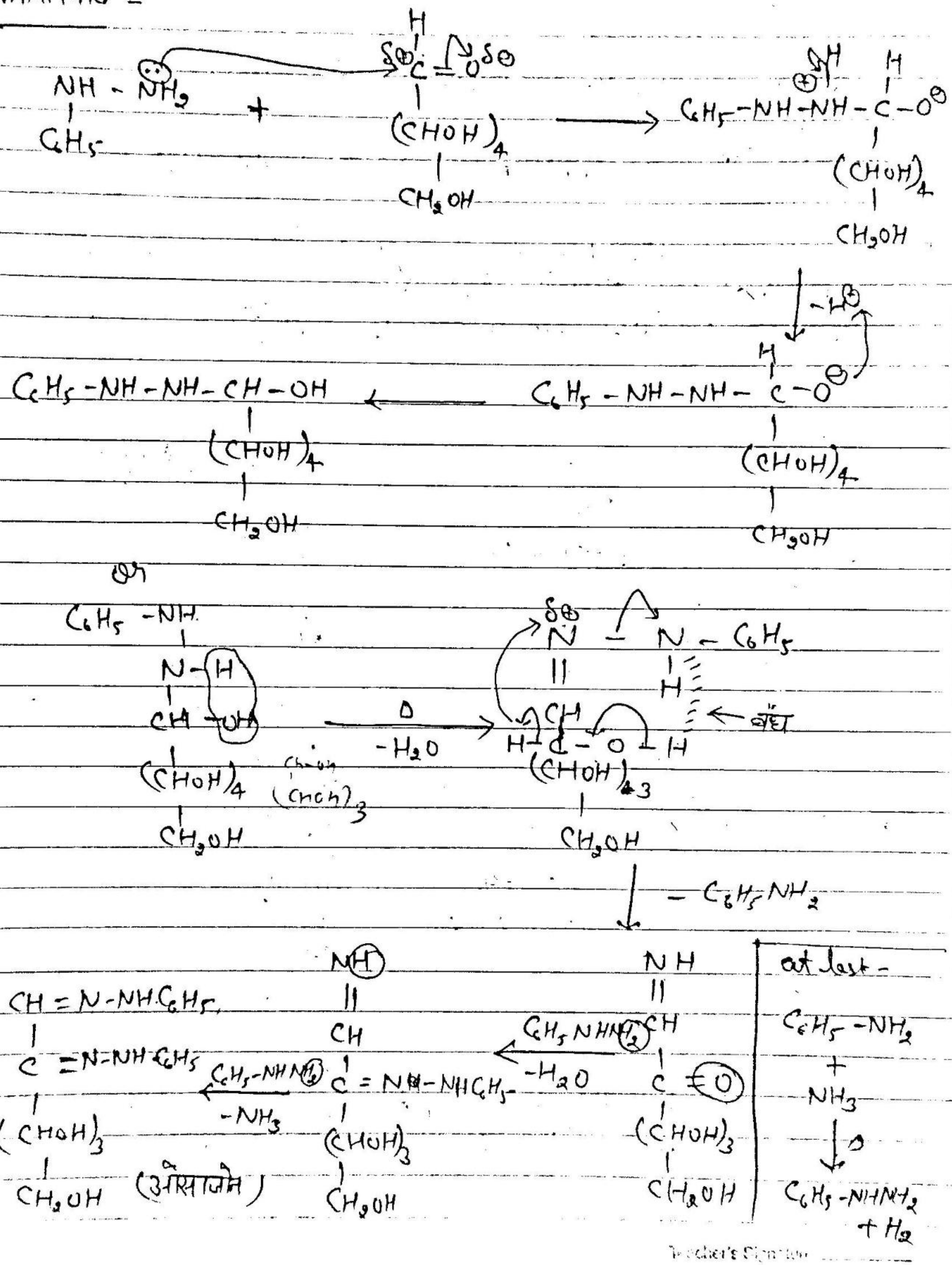
(i) ओसाजोन का निर्माण -

→ जब ग्लूकोज की अभिक्रिया फेनिल हाइड्रेजीन से करवायी जाती है तो ओसाजोन का निर्माण होता है।

→ ग्लूको ड़ाई हाइड्रेजोन, ओसाजोन कहलाता है।



क्रियाविधि –


NH - NH2
C6H5
(CHOH)4
CH2OH
C6H5-NH-NH-C-O⊖
(CHOH)4
CH2OH
-H⊕
C6H5-NH-NH-CH-OH
(CHOH)4
CH2OH
C6H5-NH-NH-C-O⊖
(CHOH)4
CH2OH
C6H5-NH.
N-H
CH-OH
(CHOH)4
CH2OH
Δ
-H2O
(CHOH)3
N
N - C6H5
H
CH
H-C-O-H
(CHOH)3
CH2OH
बंध
- C6H5NH2
CH=N-NH.C6H5
C=N-NH-C6H5
(CHOH)3
CH2OH
(ऑसाजोन)
C6H5-NHNH2
-NH3
NH
CH
C=N-NHC6H5
(CHOH)3
CH2OH
C6H5NHNH2
-H2O
NH
CH
C=O
(CHOH)3
CH2OH
at last -
C6H5-NH2
+
NH3
Δ
C6H5-NHNH2
+ H2

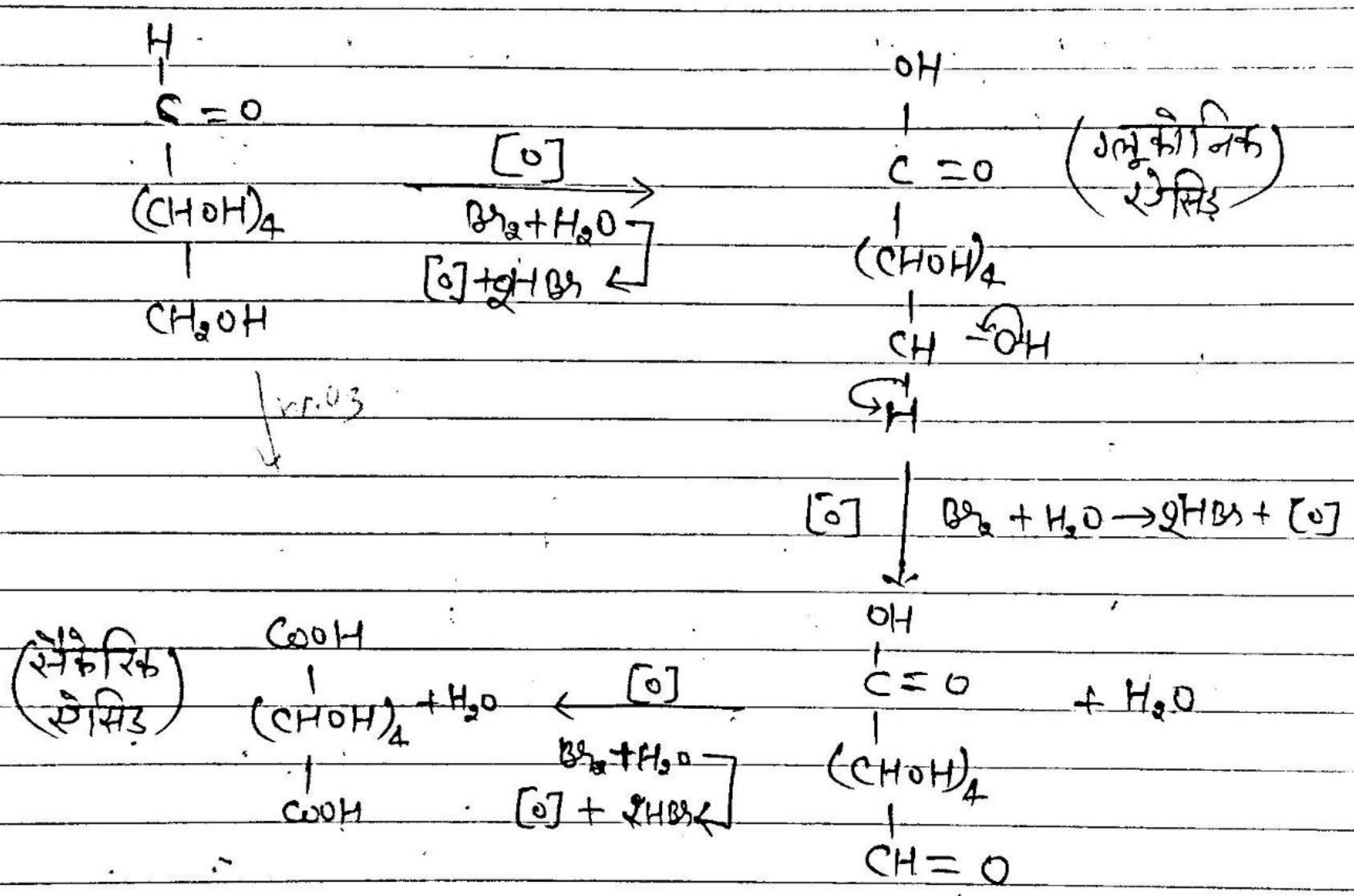
ग्लूकोज का ऑक्सीकरण :-

→ ग्लूकोज का ऑक्सीकरण ब्रोमीन जल की उपस्थिति में होता है।

→ सैकेरिक ऐसिड व ग्लूकोनिक ऐसिड का निर्माण होता है।

→ एल्कोहॉल का ऑक्सीकरण ऐल्डिहाइड में व ऐल्डिहाइड का ऑक्सीकरण कार्बोक्सिलिक ऐसिड में होता है।

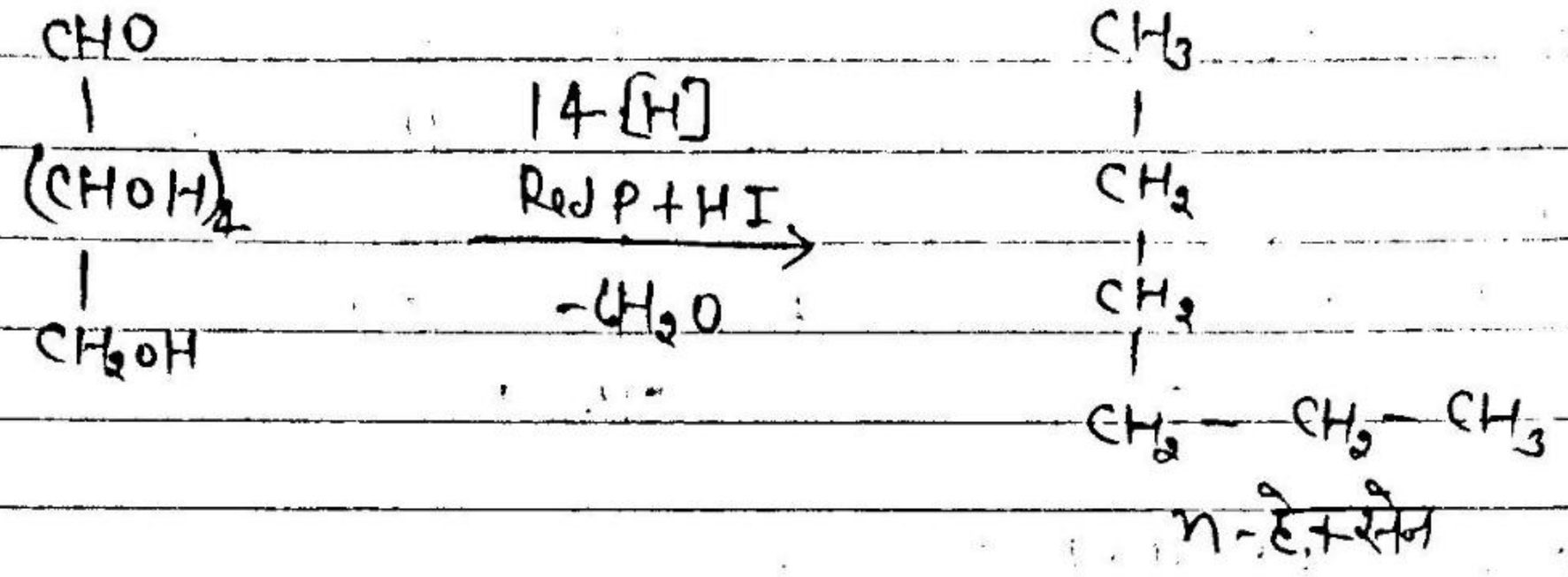
→ ऑक्सीकरण के दौरान HBr गैस उत्सर्जित होती है।



ग्लूकोज का अपचयन :-

→ यदि ग्लूकोज का अपचयन Red P + HI की उपस्थिति में करवाया जाता है तो हेक्सेन यौगिक का निर्माण होता है।

→ Red P + HI सभी यौगिकों को ऐल्केन में अपचयित करता है।



~~हाइड्रो सायोनिक एसिड के साथ अभिक्रिया :-~~

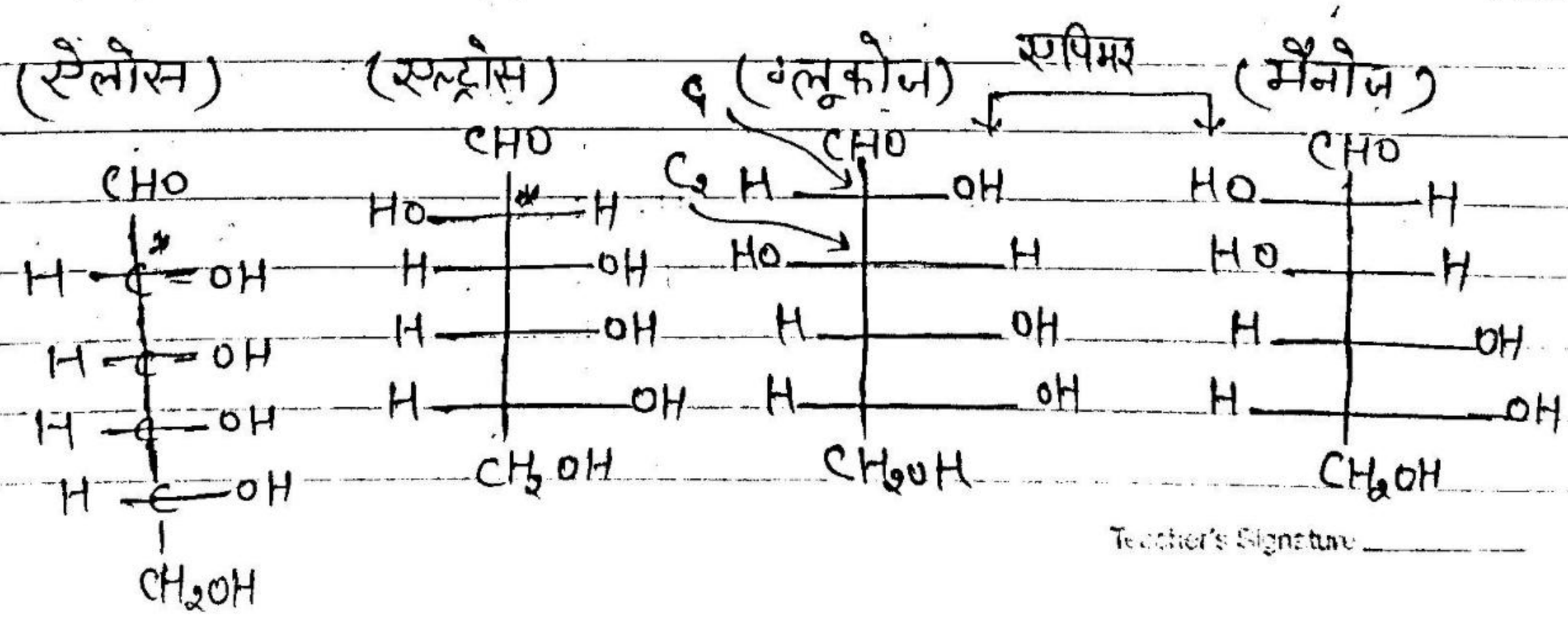
मोनोसैकेराइड का विन्यास :-

→ मोनोसैकेराइड में एक से अधिक कीरैल C उपस्थित होते हैं।

→ कीरैल C पर हाइड्रॉक्सी व हाइड्रोजन आयन उपस्थित होते हैं।

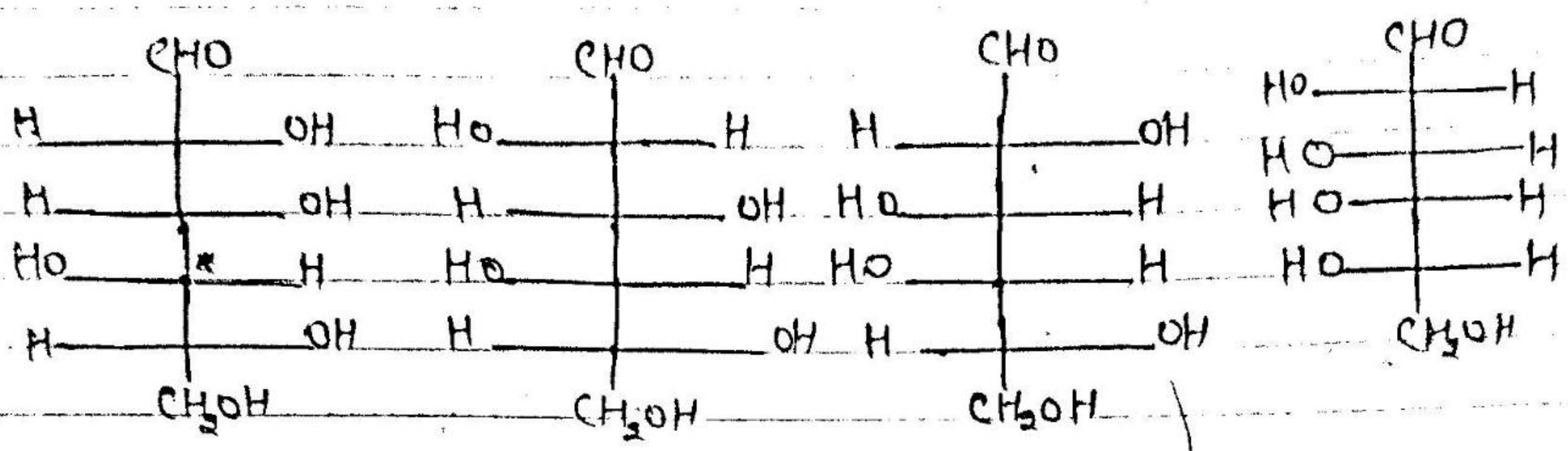
→ OH व H की स्थिति का निश्चित अभिविन्यास कहलाता है।

→ मोनो सैकेराइड के अभिविन्यास को 8 भागों में विभाजित किया जाता है।



Teacher's Signature _____

(गैलोस) (आयोड़ोस) (ग्लैक्टोज) (टलोज)



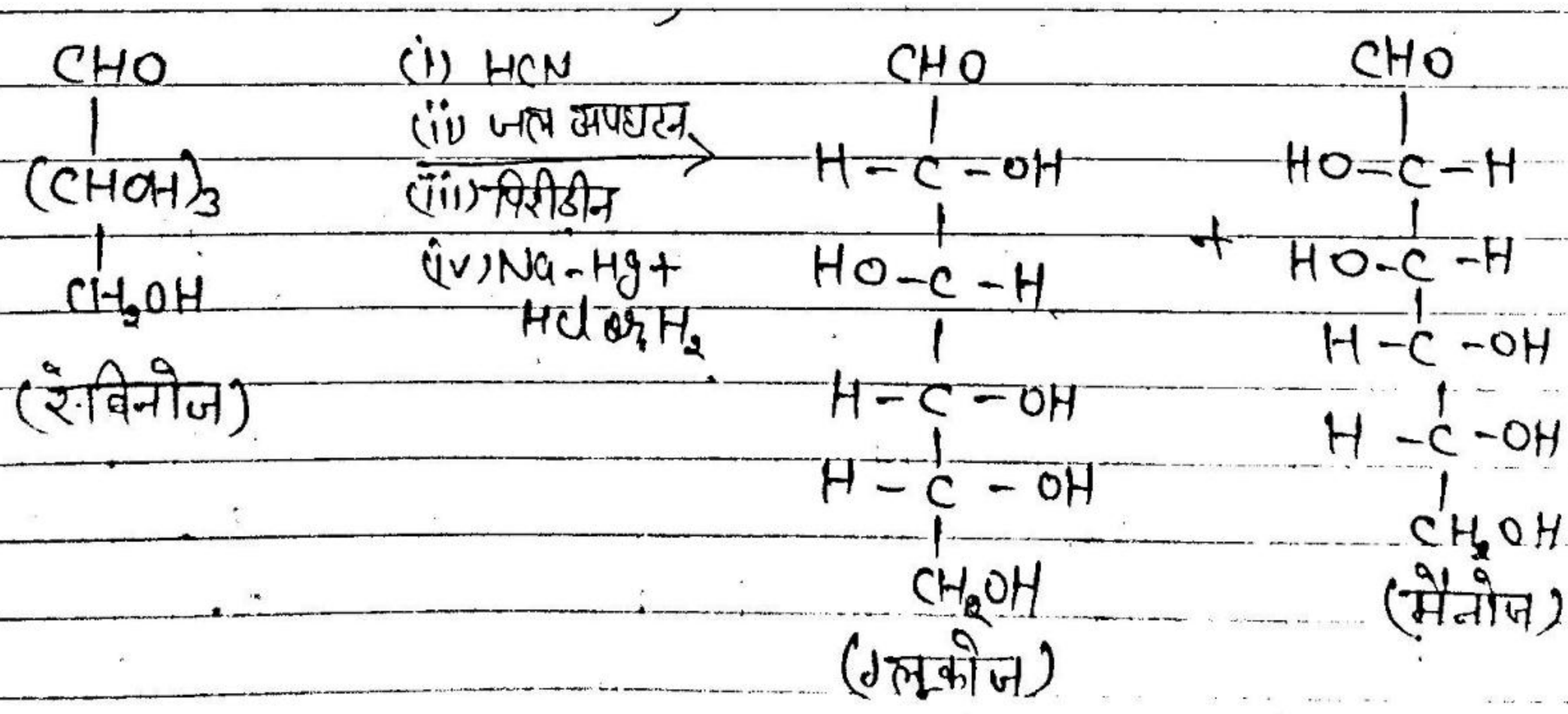
Trick - AAGMGIGTA → आदत है।
आग में जलाने की इन भेड़ों की तो

ऐल्डॉल श्रेणी में वृद्धि :-

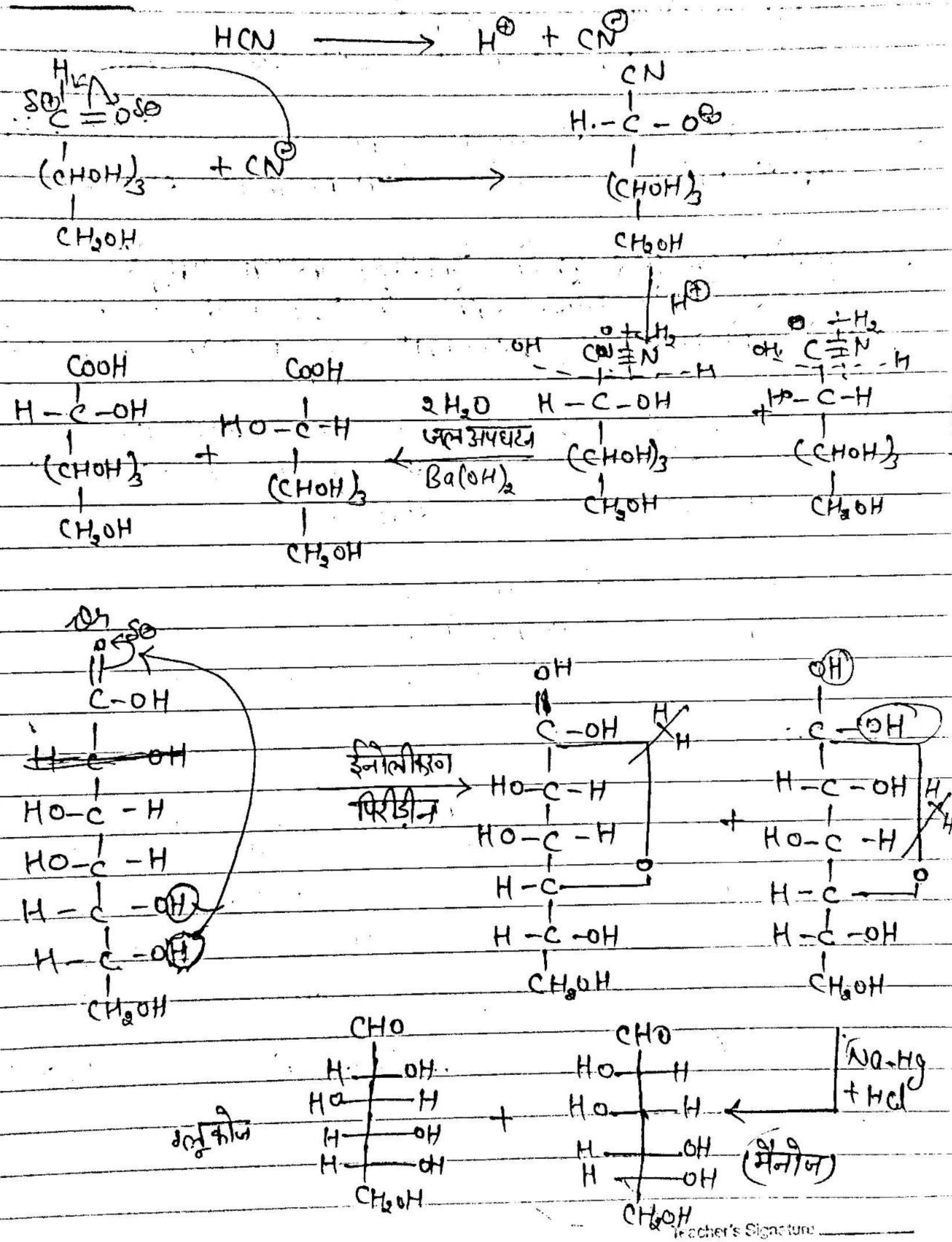
Imp (i) किलयानी संश्लेषण -

→ किलयानी संश्लेषण के द्वारा ग्लूकोज यौगिकों को मैनोज यौगिकों में परिवर्तित किया जाता है।

→ इस संश्लेषण के द्वारा एक कार्बन को बढ़ाया भी जा सकता है। अर्थात् रेबिनोज से ग्लूकोज व मैनोज का निर्माण किया जा सकता है।



क्रियाविधि -



Teacher's Signature

→ हाइड्रो सायनिक ऐसिड, एक दुर्बल ऐसिड है। जो गर्म करने पर आयनो में विभाजित हो जाता है।

→ अभिक्रिया के पहले पद में नाभिक स्नेही योगात्मक अभिक्रिया होती है।

→ अभिक्रिया के दूसरे पद मे सायनाइड का पूर्ण जल अपघटन करवाया जाता है। जिससे कार्बोसिलिक ऐसिड का निर्माण होता है।

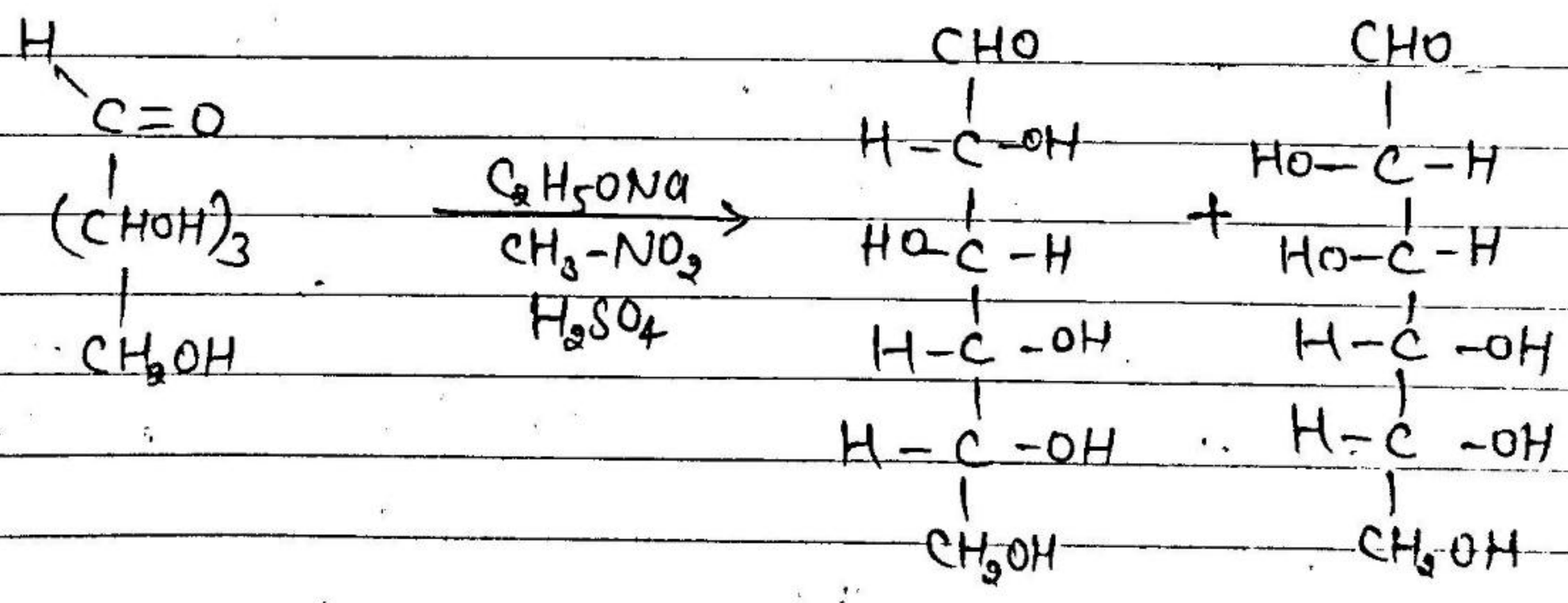
→ अभिक्रिया के तीसरे पद में ईनोलीकरण करवाया जाता है।

→ इसके लिए पिरीडीन उत्प्रेरक उपयोग मे लिया जाता है। क्योंकि पिरिडीन की आण्विक ऊर्जा, स्मावयवी ऊर्जा के लगभग बराबर होती है।

→ अभिक्रिया के चौथे पद मे अपचयन अभिक्रिया पायी जाती है। अपचयन के कारण ईनॉल वलय आसानी से अपचयित हो जाती है। जिससे मैनोज व ग्लूकोज का निर्माण होता है।

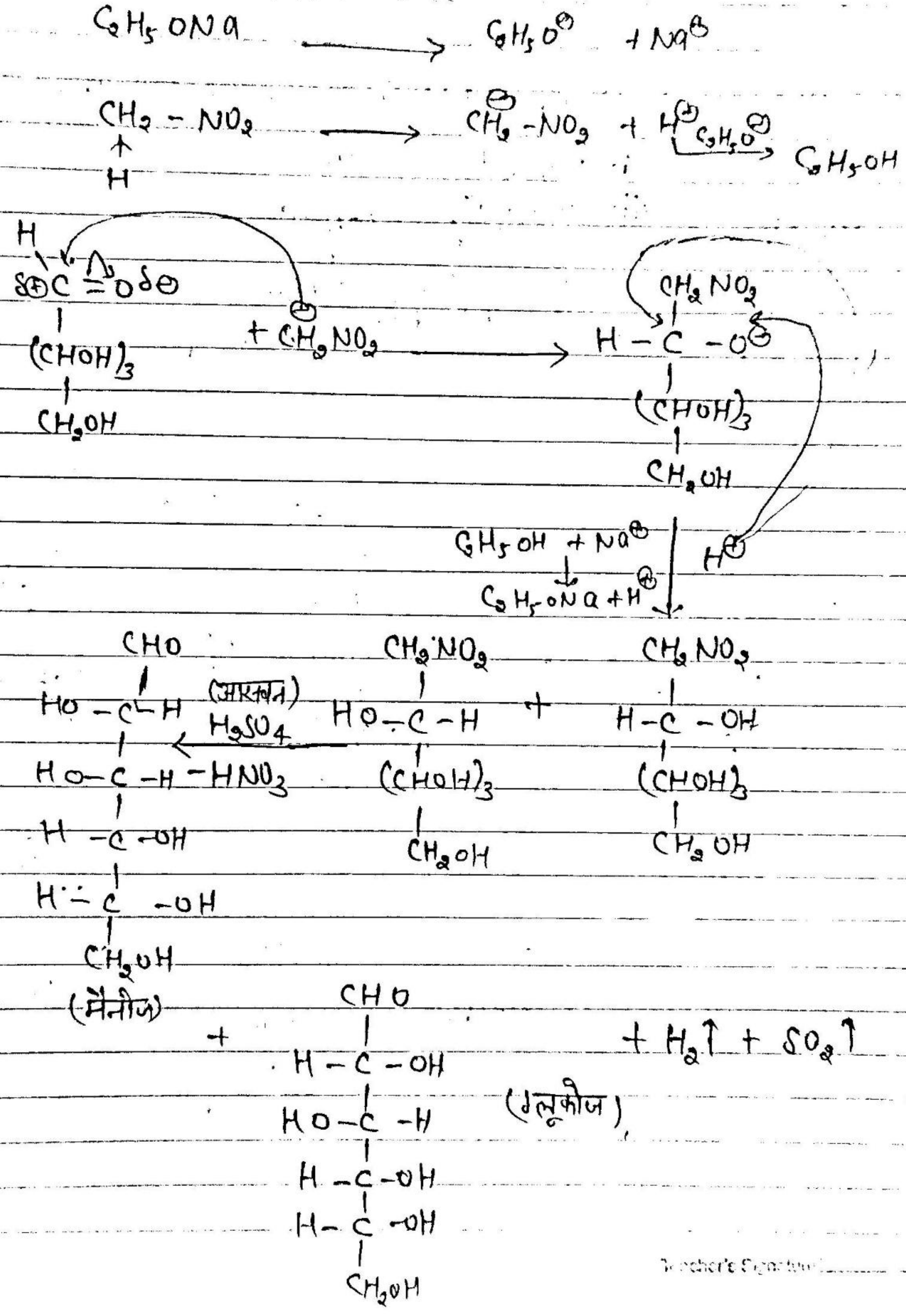
Imp Que- अभिक्रिया की क्रियाविधि समझाइए जब रेबिनोज की अभिक्रिया C_2H_5ONa की उपस्थिति में नाइट्रो मेथेन से करवायी जाती है। व इसका H_2SO_4 की उपस्थिति में आसवन करवाया जाता है।

Ans -



(ग्लूकोज) (मैनोज)

क्रियाविधि -


$C_6H_5ONa \longrightarrow C_6H_5O^{\ominus} + Na^{\oplus}$
$CH_2-NO_2 \longrightarrow CH_2-NO_2 + H^{\oplus}$
$C_6H_5O^{\ominus}$
C_6H_5OH
$+ CH_2NO_2$
$C_6H_5OH + Na^{\oplus}$
$C_6H_5ONa + H^{\oplus}$
(आरम्भन)
H_2SO_4
$-HNO_3$
(मैनीज)
(ग्लूकोज)
$+ H_2\uparrow + SO_2\uparrow$

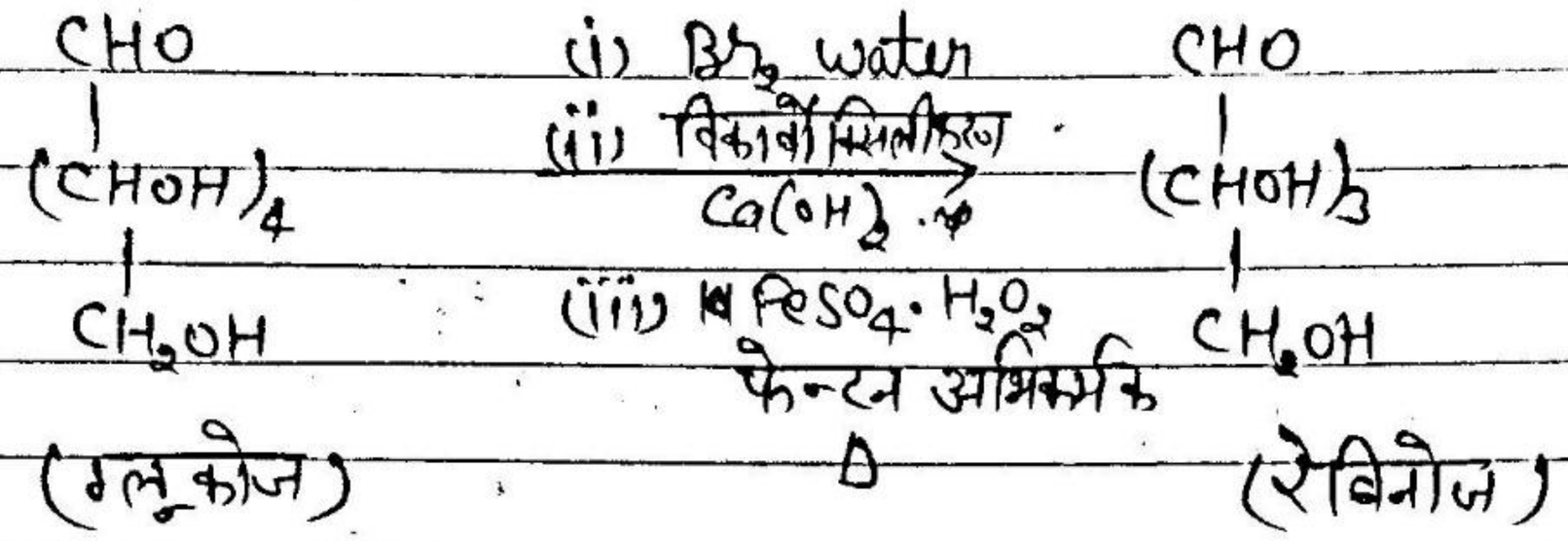
Imp ओसाजोन का विरचन

Imp

ऐल्डॉल श्रेणी का घटना :-

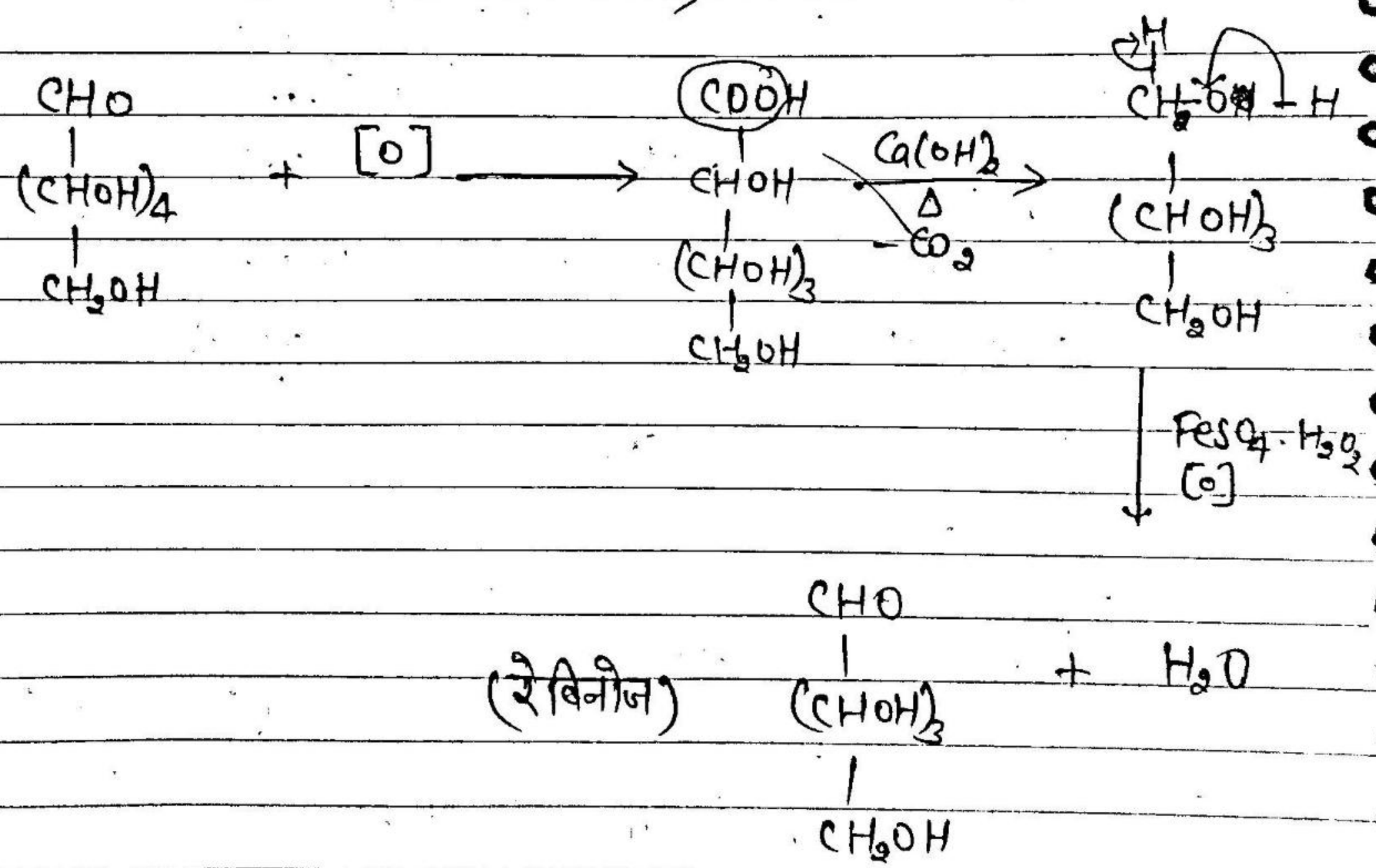
(i) रुफ विधि -

→ इस विधि के द्वारा ऐल्डॉल श्रेणी में एक कार्बन कम किया जाता है।



क्रियाविधि -

$$Br_2 + H_2O \longrightarrow 2HBr + [O]$$

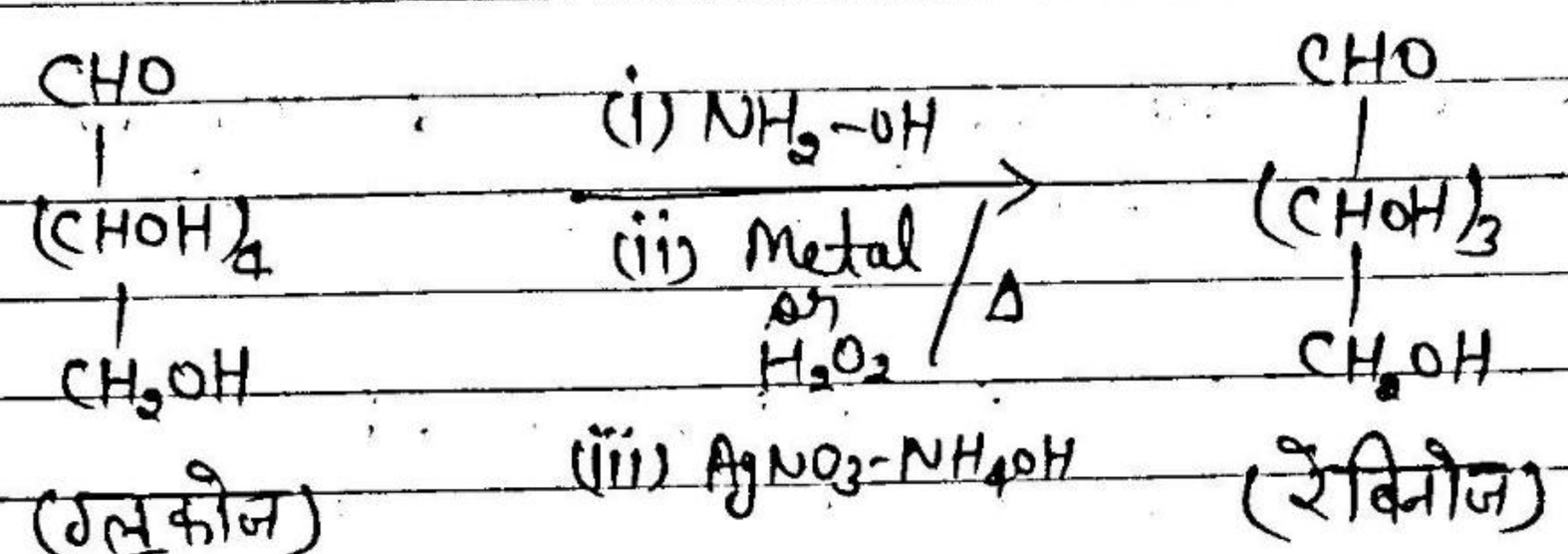


→ फेन्टन अभिकर्मक अंतिम ऐल्कोहॉल कार्बन परमाणु को ऑक्सीकृत करता है। जिससे ऐल्डिहाइड का निर्माण होता है।

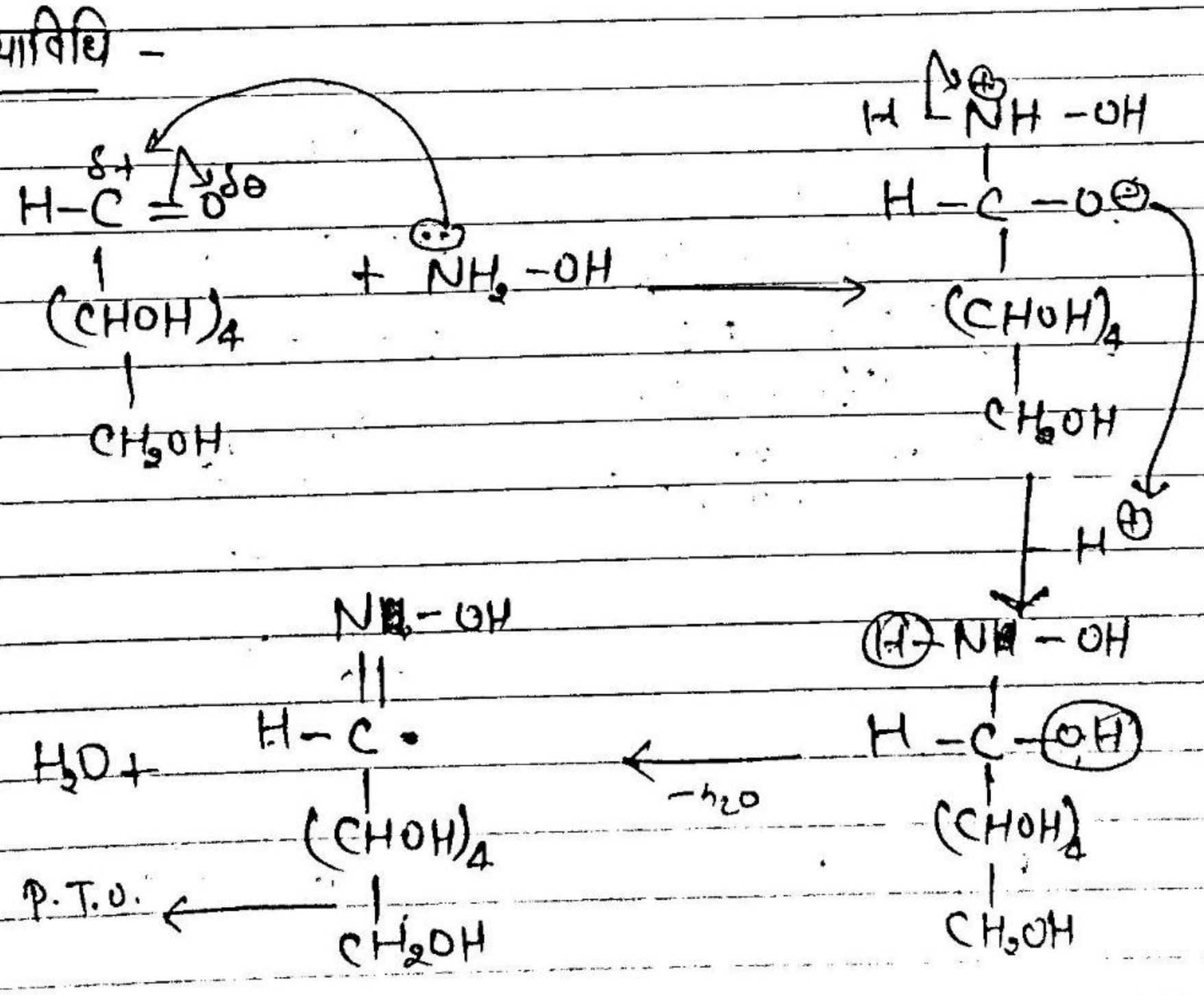
→ फेरस सल्फेट की क्रियाशीलता को हाइड्रोजन परॉक्साइड उत्प्रेरक द्वारा संतुलित किया जाता है।

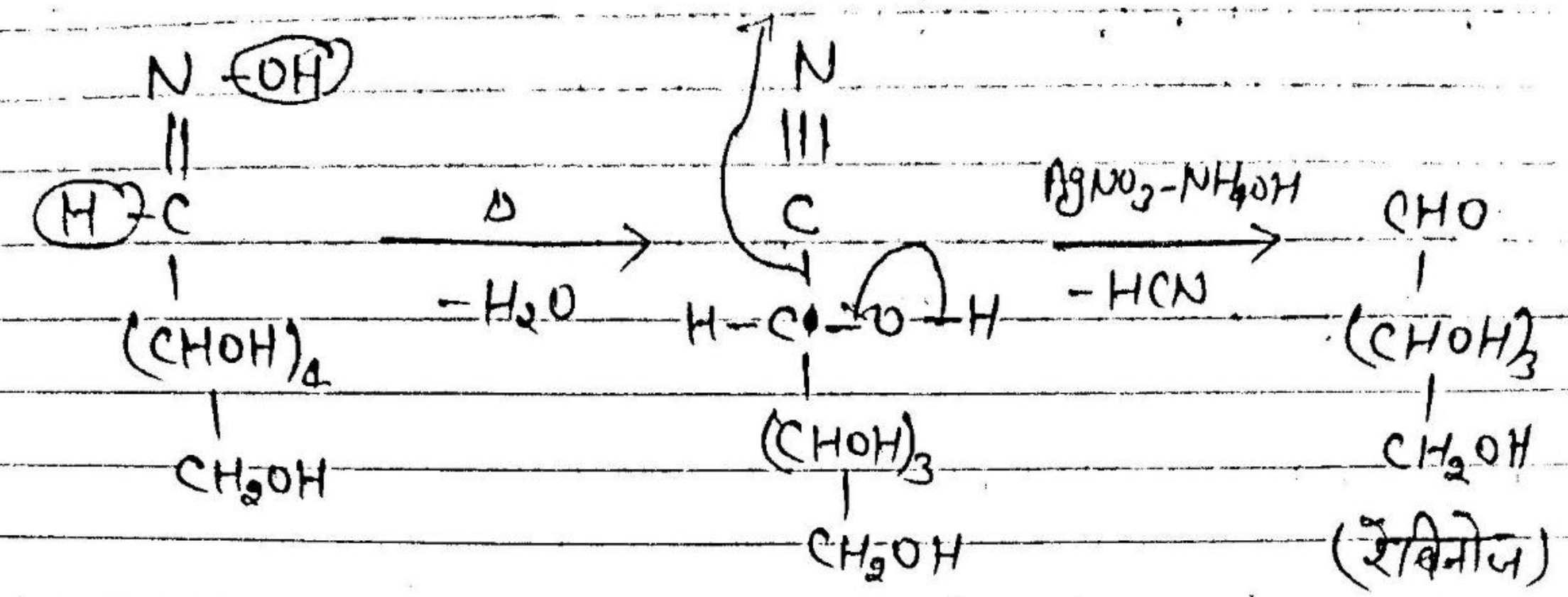
(ii) वॉल निम्नीकरण विधि :-

→ ग्लूकोज से रेबिनोज के निर्माण के लिए सबसे उपयुक्त विधि है।



क्रियाविधि -





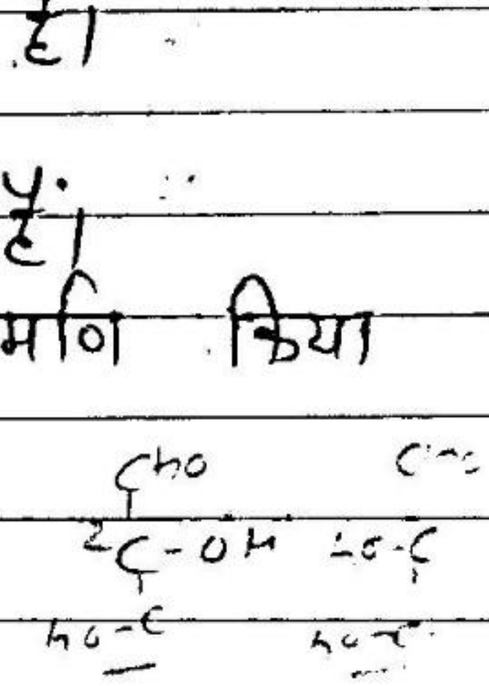
Imp.

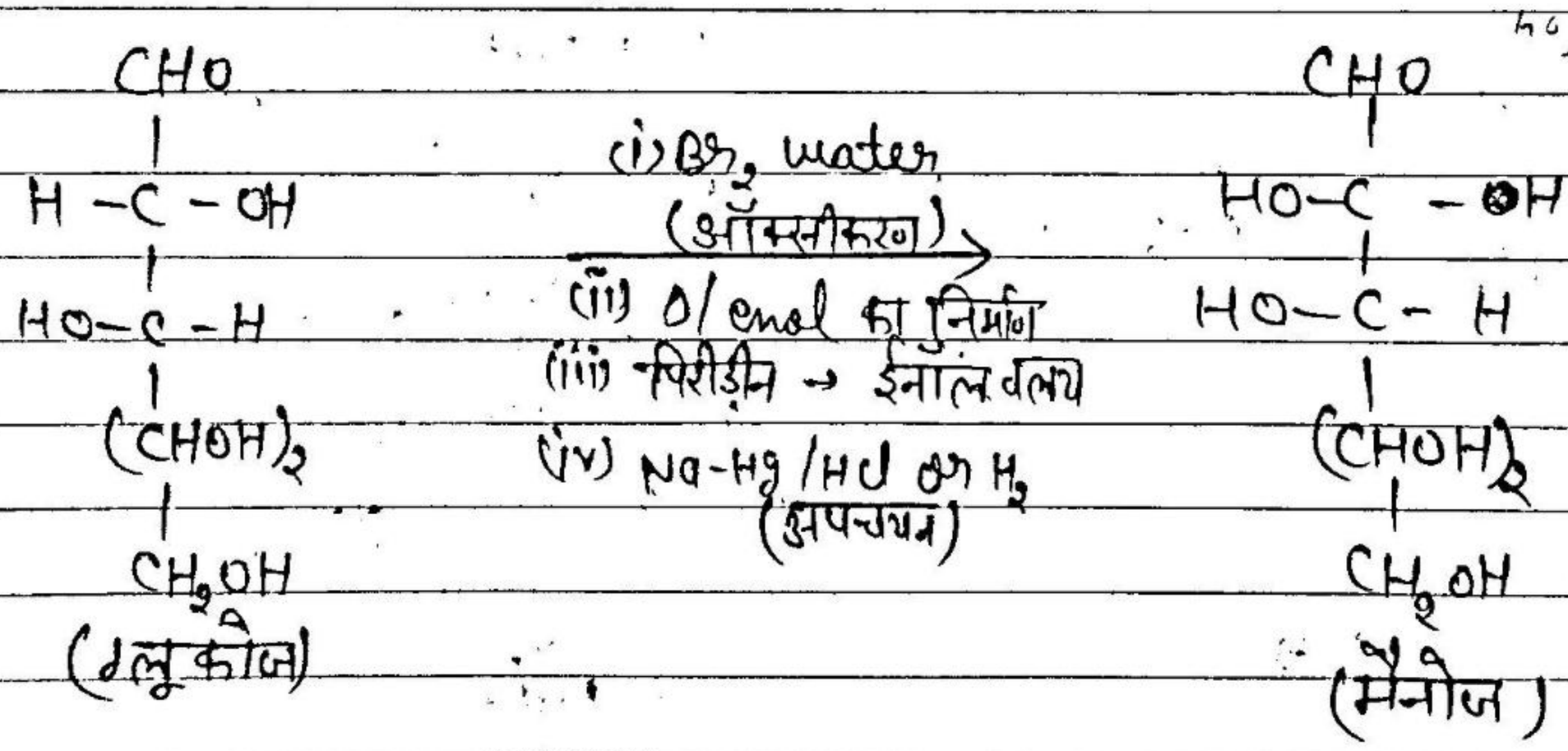
एपिमरीकरण :-

→ जब दो समावयव में C_3 कार्बन का विन्यास एक-दूसरे के विपरीत हो, तो उन समावयवों को एपिमर कहते हैं।

→ एपिमर बनने की प्रक्रिया एपिमरीकरण कहलाती है।

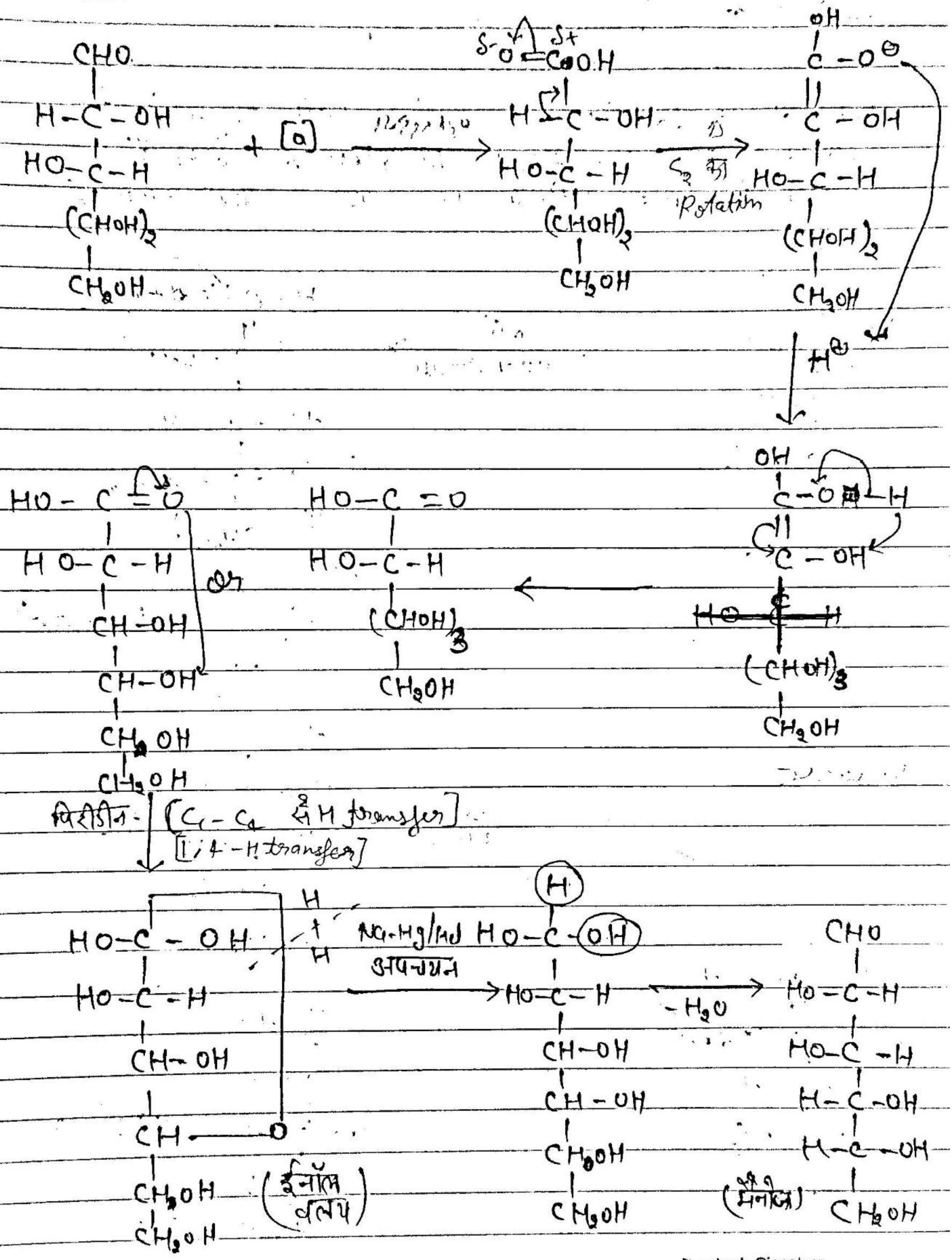
→ एपिमरीकरण के द्वारा ग्लूकोज से मैनोज का निर्माण किया जाता है।





क्रियाविधि -

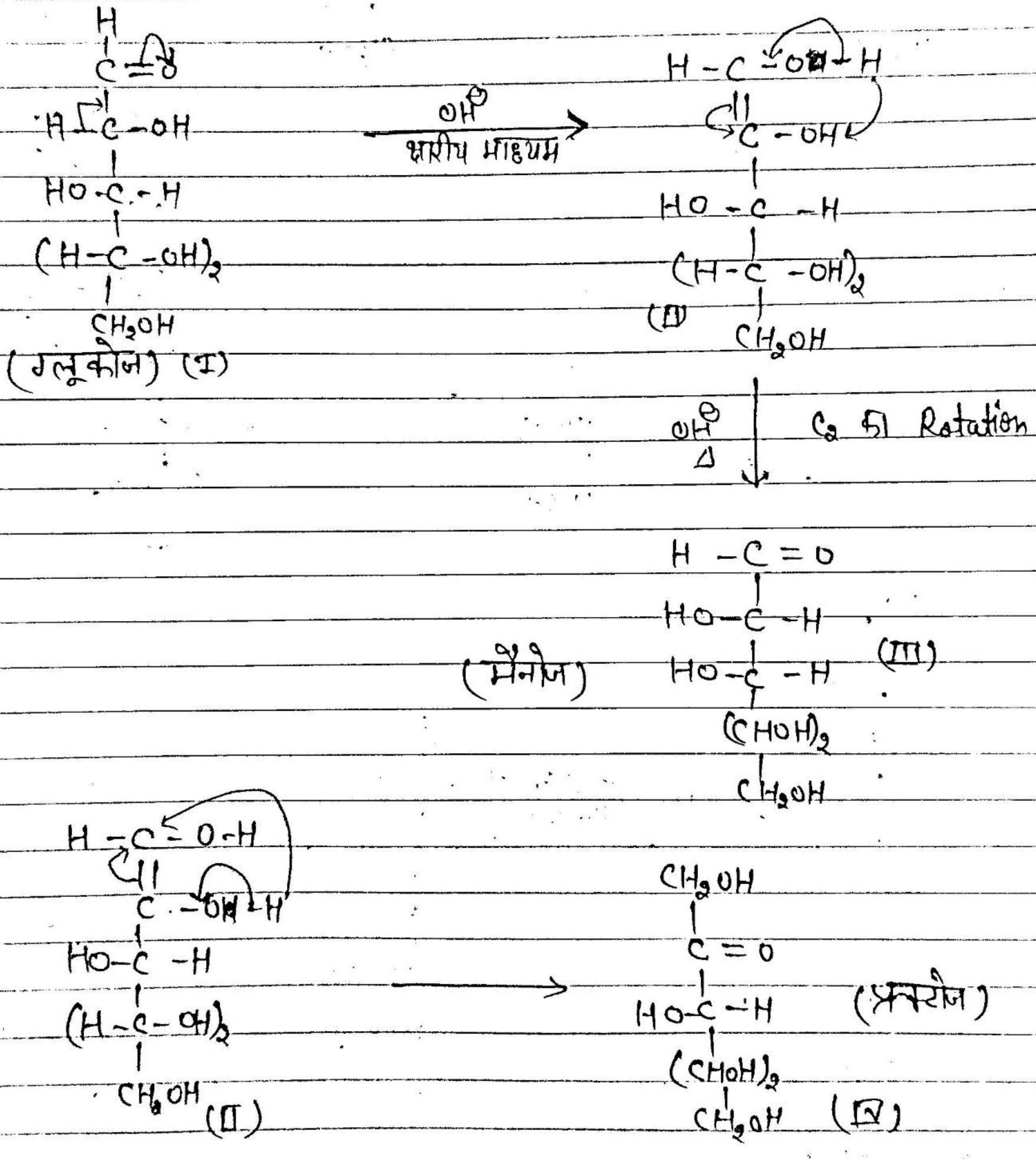
$$Br_2 + H_2O \longrightarrow 2HBr + [O]$$



Teacher's Signature _____

लॉबी डी ब्रायन एकेन्स्टीन विन्यास :-

→ इस विधि के द्वारा मैनोज व फ्रक्टोज बनाये जा सकते हैं।
→ अभिक्रिया में क्षारीय माध्यम की आवश्यकता होती है।
→ अभिक्रिया में केवल हाइड्रोजन का स्थानान्तरण पाया जाता है।



ग्लूकोज व फ्रक्टोज की चक्रीय संरचना :- [हावर्थ संरचना]

→ सीधी संरचना मे उपस्थित ग्लूकोज व फ्रक्टोज सभी प्रकार की रासायनिक अभिक्रियाएं नही देते हैं।

(i) 1° ऐमीन के साथ अभिक्रिया नही करता है। अर्थात् शिफ क्षार का निर्माण नही करता है।

(ii) $NaHSO_3$ के साथ अभिक्रिया नही देता है।

(iii) प्रकाशिक घूर्णन मे अनियमितता पायी जाती है।

(iv) सामान्यत: ग्लूकोज दो प्रकार की क्रिस्टलीय संरचनाओं मे पाया जाता है।

(a) α - ग्लूकोज ⇓ प्रकाशिक घूर्णन - 112°

(b) β - ग्लूकोज ⇓ प्रकाशिक घूर्णन - 19°

Mutarotation

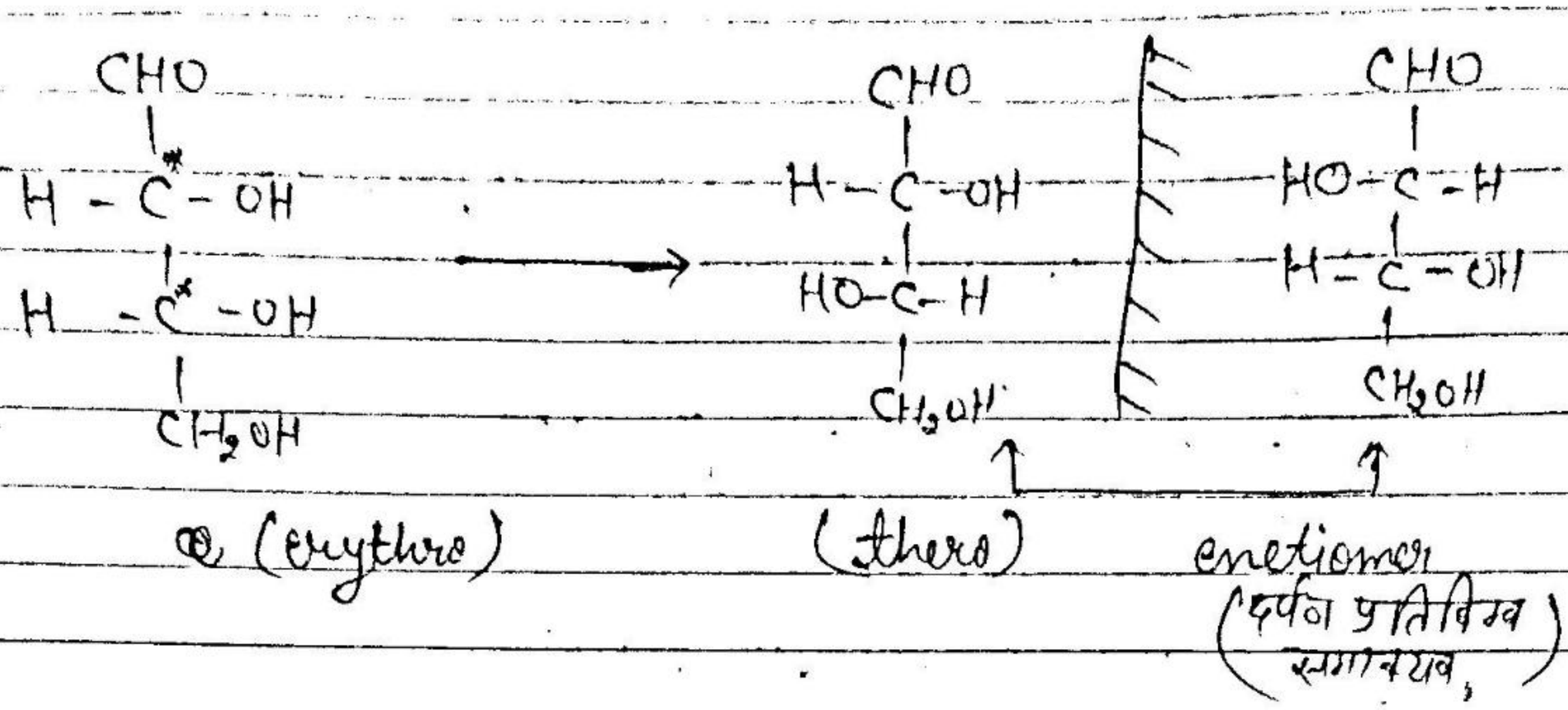
α - ग्लूकोज (112°) ⇌ ग्लूकोज (52°) ⇌ β - ग्लूकोज (19°)

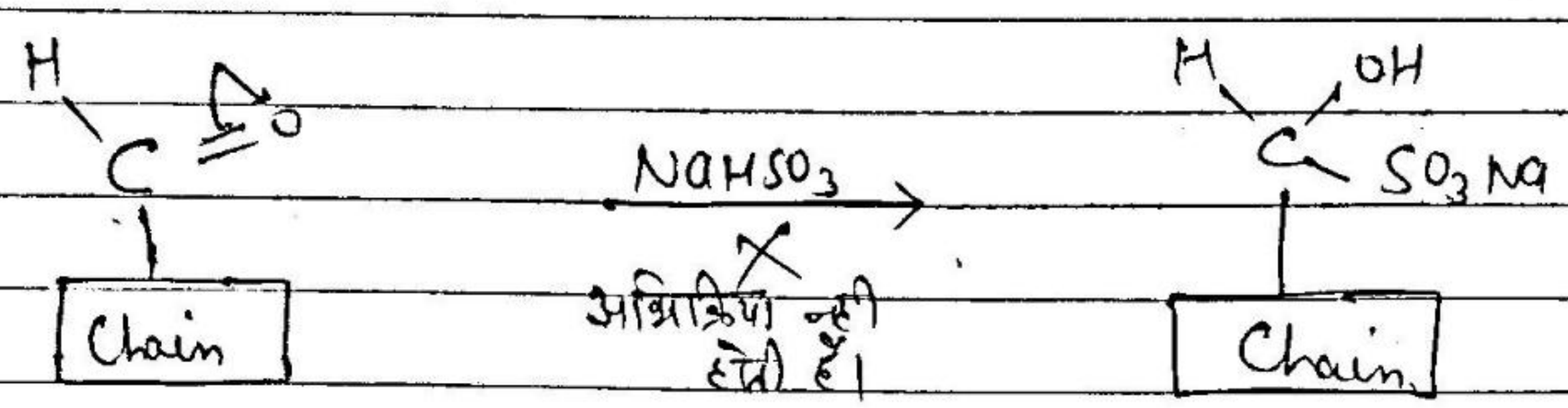
→ ये परिवर्ती घूर्णन दर्शाते हैं। [ग्लूकोज एवं फ्रक्टोज] अर्थात् एक ही समय पर प्रकाशिक घूर्णन के मान मे परिवर्तन पाया जाता है।

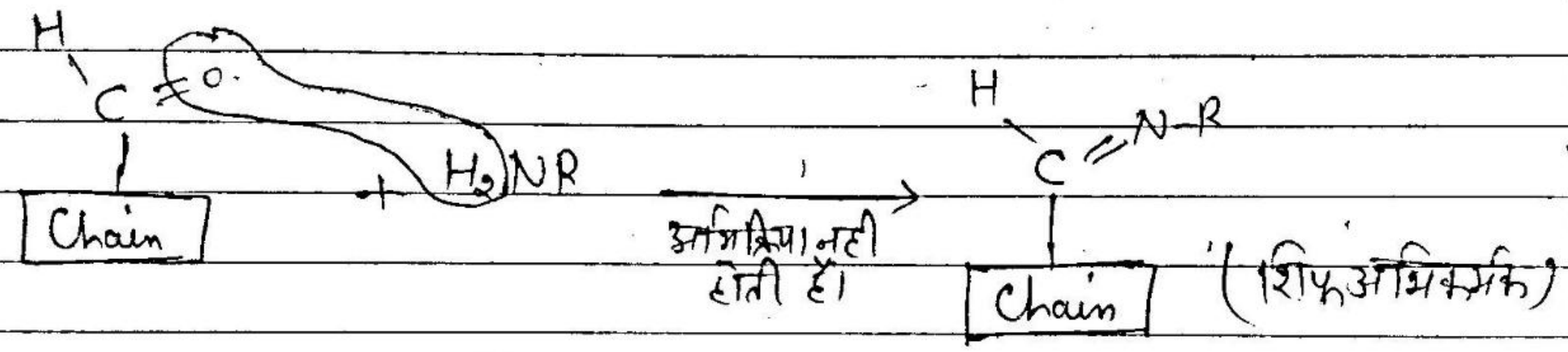
प्रकाशिक घूर्णन (optical Rotation)

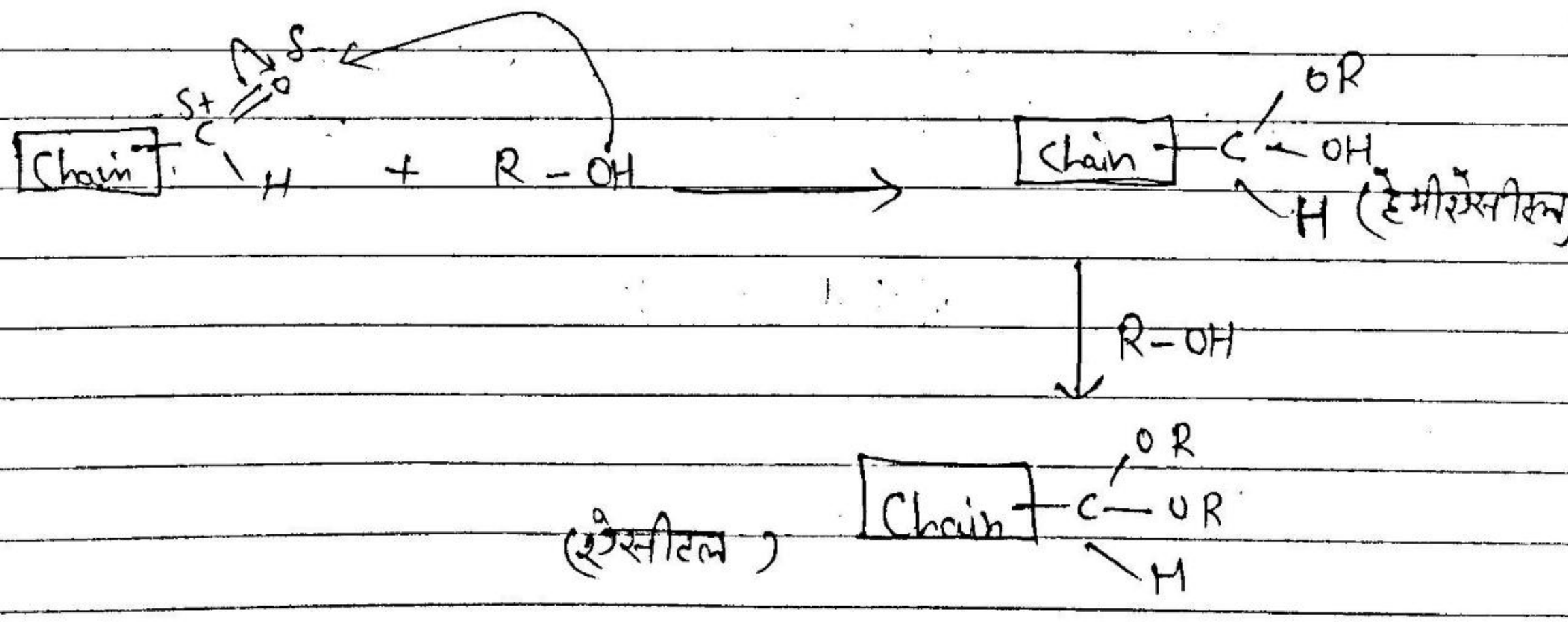
- दक्षिणावर्त (d) (dextrorotatry) (+)
- वामावर्त (l) (levorotatry) (−)

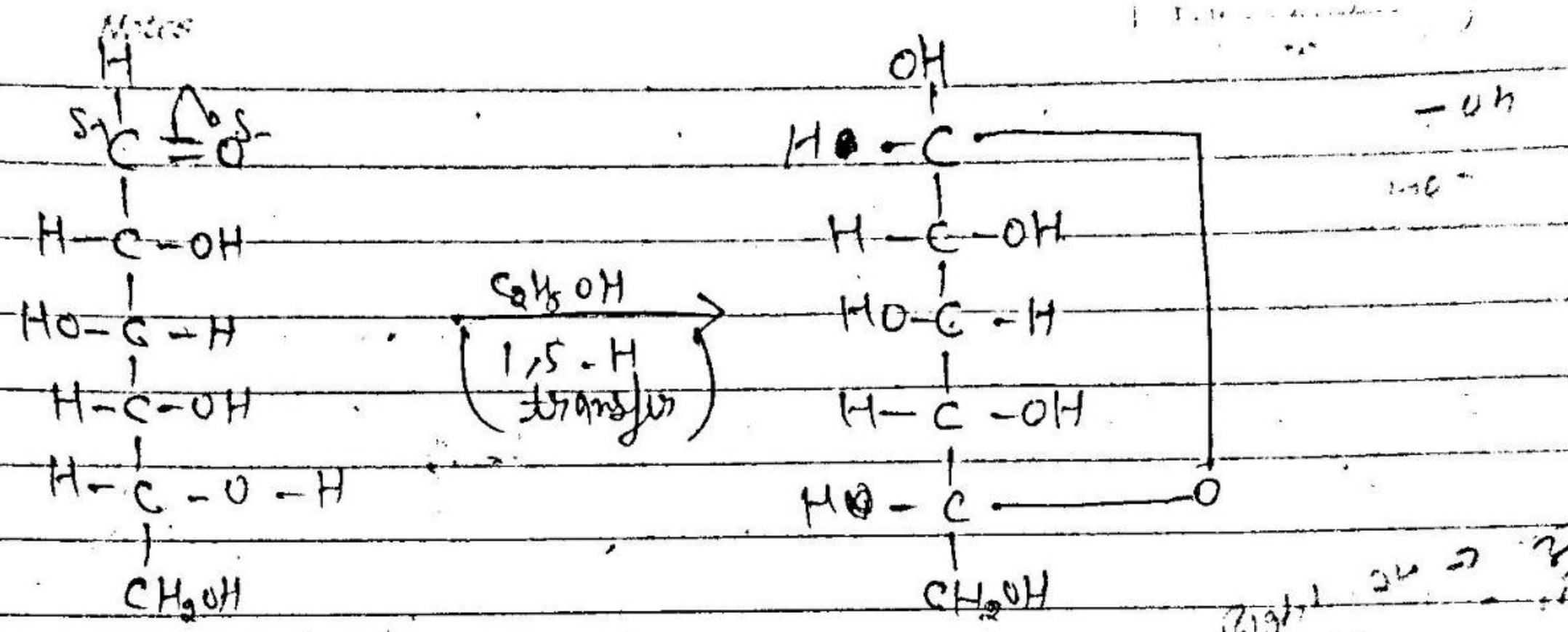
Teacher's Signature _____

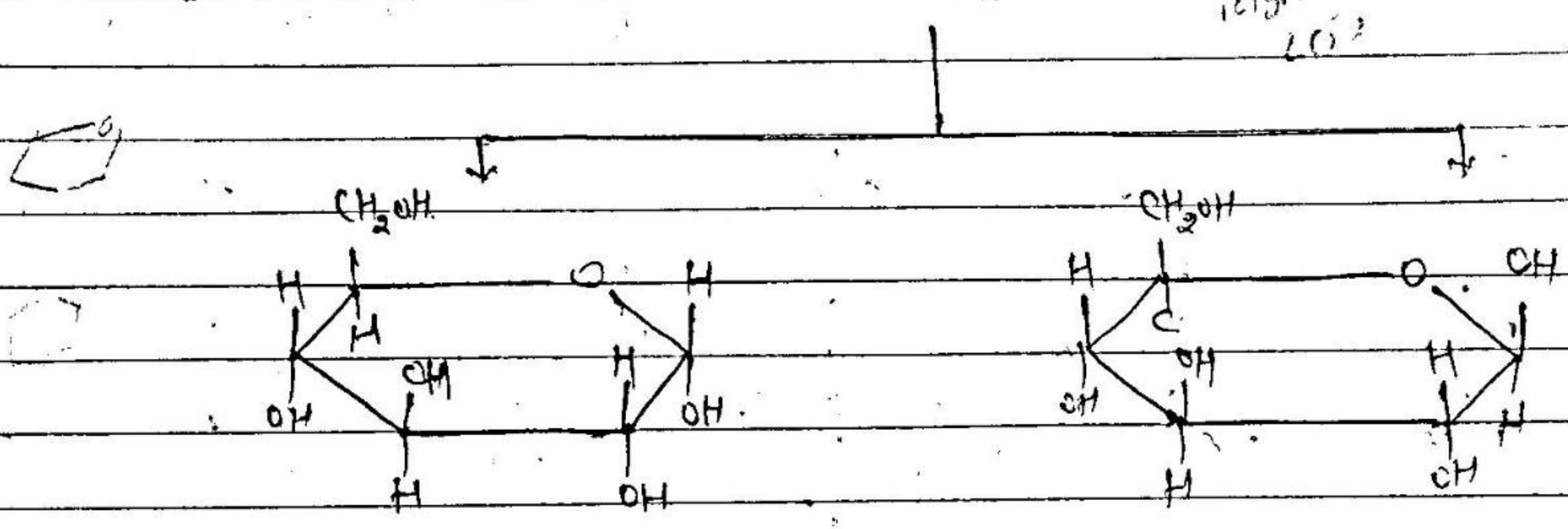

CHO
H - C* - OH
H - C* - OH
CH2OH
(erythro)
(threo)
enetiomer
(दर्पण प्रतिबिम्ब समावयव)


NaHSO3
अभिक्रिया नहीं होती है।
Chain
Chain


H2NR
अभिक्रिया नहीं होती है।
Chain
Chain
(शिफ अभिकर्मक)


Chain
R - OH
Chain
(हेमीऐसीटल)
R-OH
Chain
(ऐसीटल)





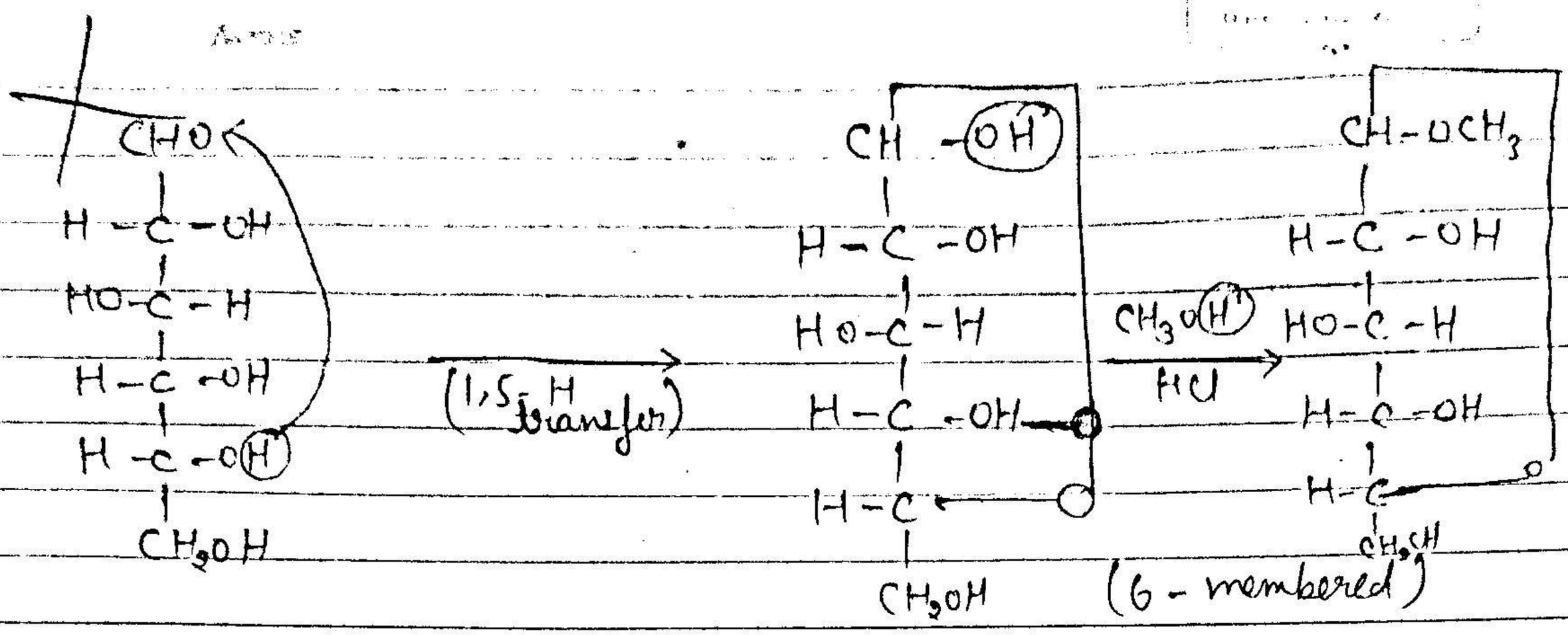
(α-ग्लूकोज) (β-ग्लूकोज)

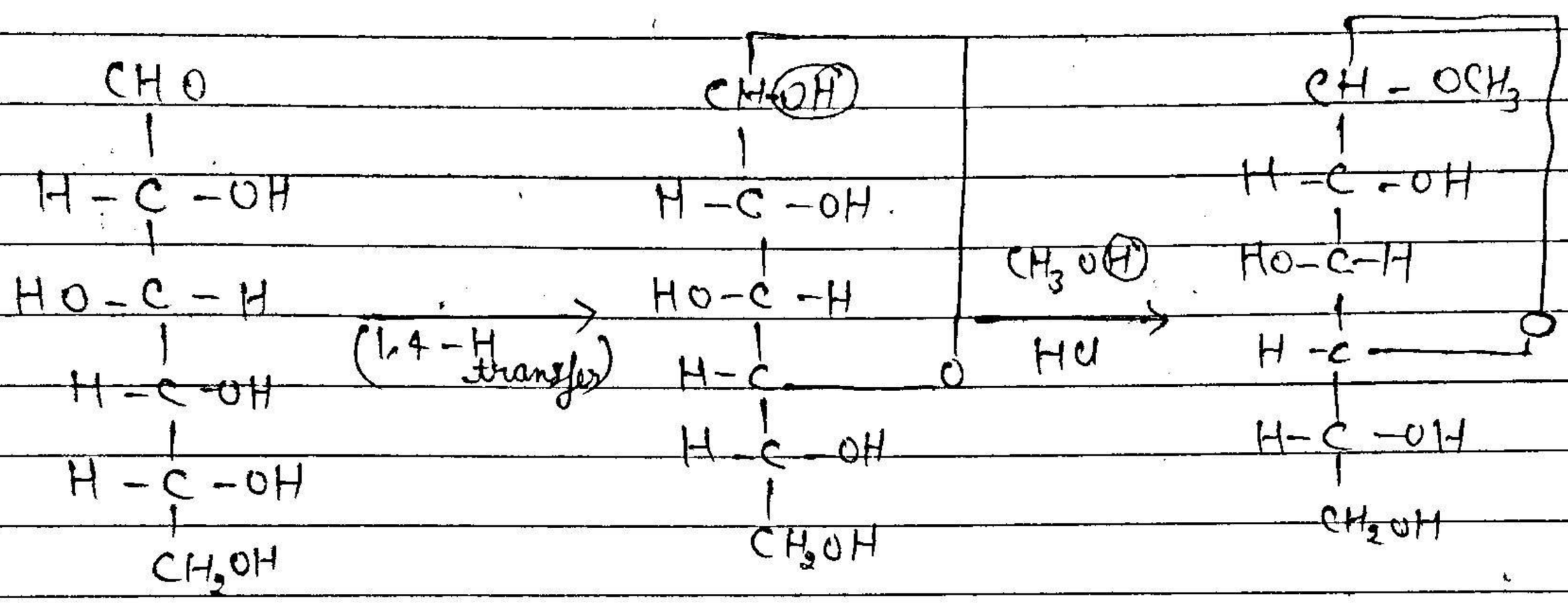
Imp: ग्लूकोज की 6- वलय का निर्धारण :-

→ ग्लूकोज की 6- वलय का निर्धारण दो विधियों द्वारा किया जाता है।

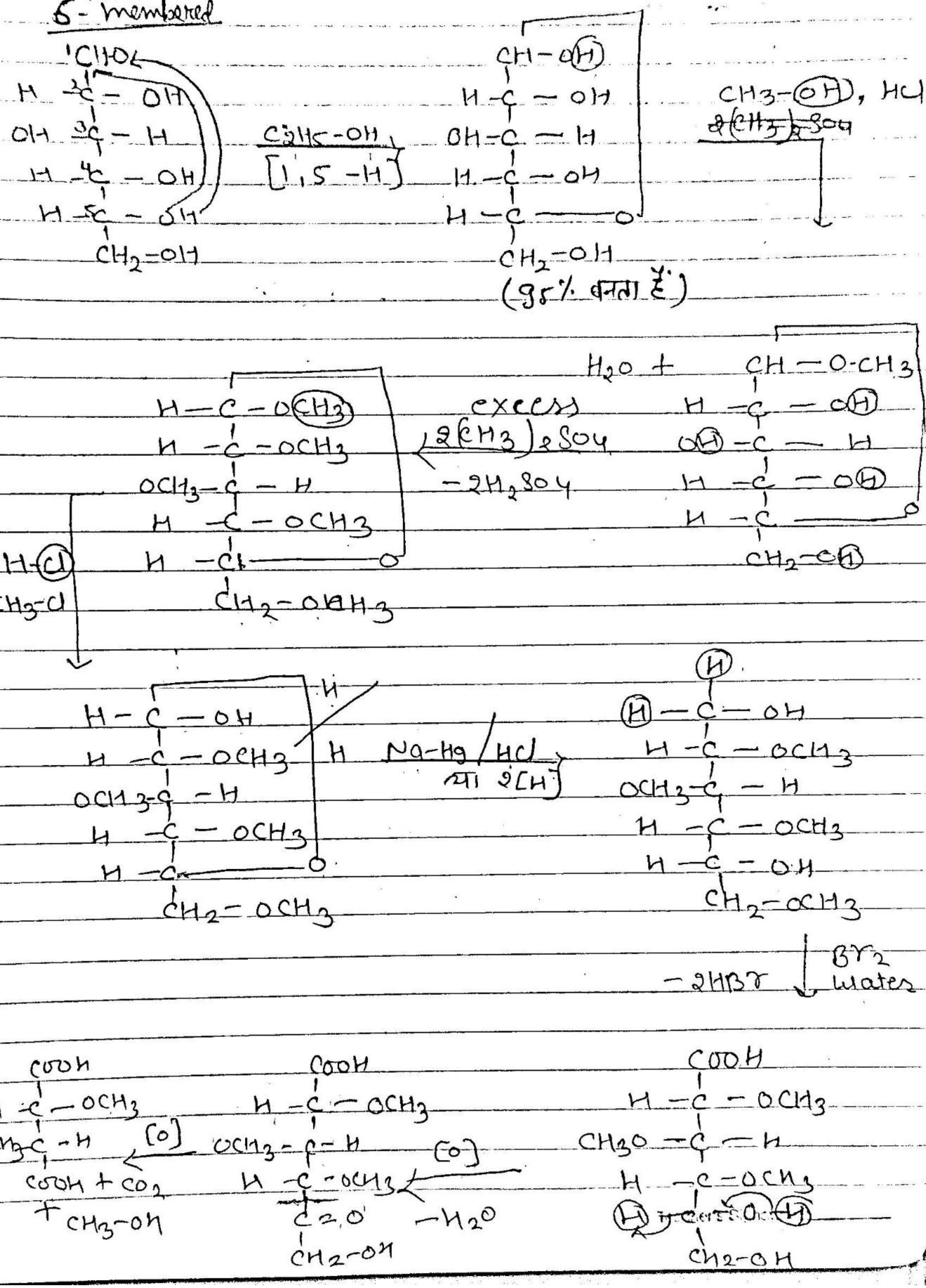
(i) मेथिलीकरण विधि
(ii) परआयोडिक विधि

Imp: मेथिलीकरण विधि –
(1) मेथिलीकरण विधि चार पद में उपस्थित होती है।
(a) CH_3OH से अभिक्रिया
(b) डाई मेथिल सल्फेट के साथ अभिक्रिया
(c) NaH की उपस्थिति में जल अपघटन
(d) ऑक्सीकरण

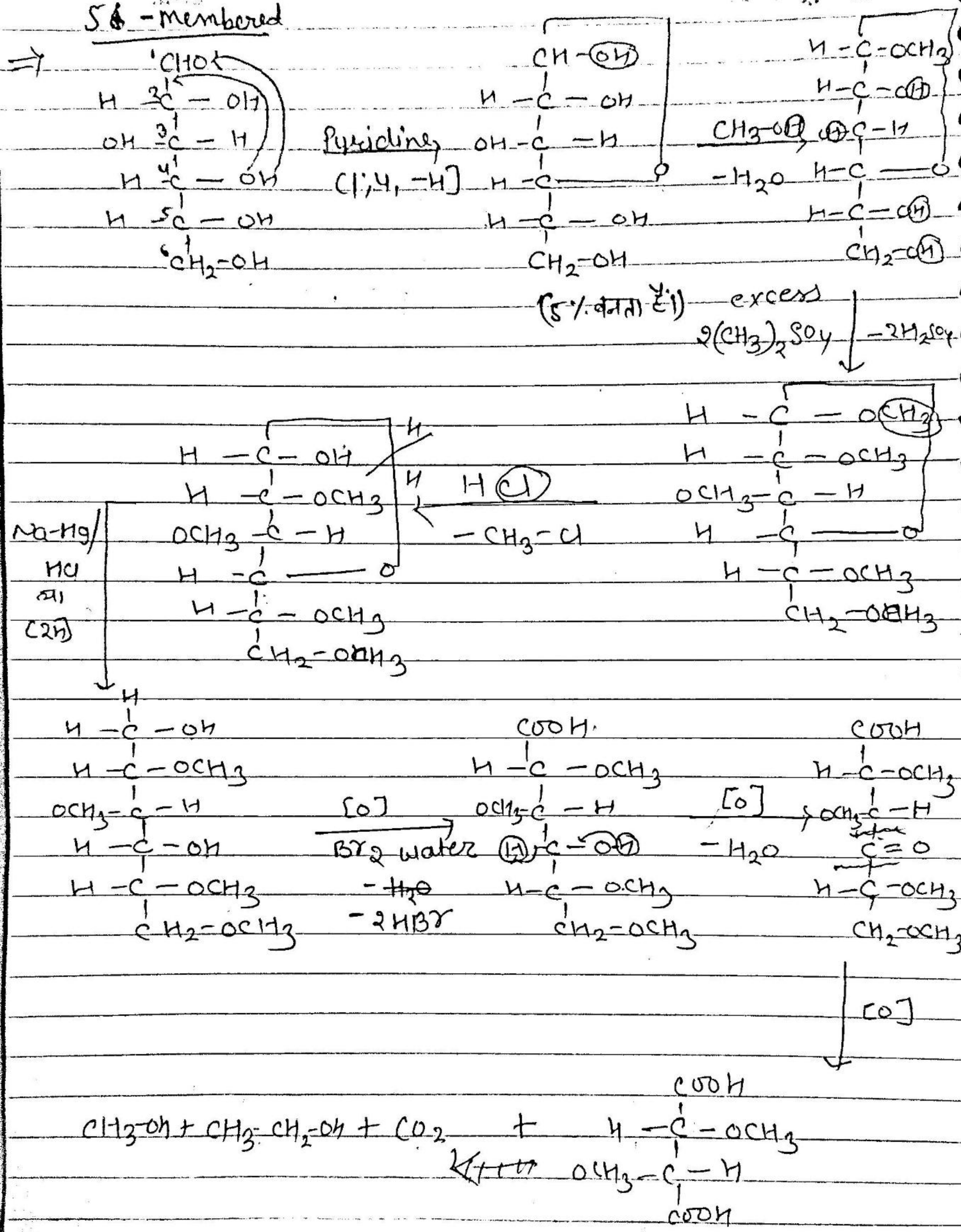

(1,5 H transfer)
CH3OH
HCl
(6 - membered)


(1,4 - H transfer)
CH3OH
HCl

6-membered


C2H5-OH
[1,5-H]
(95% बनता है)
CH3-OH, HCl
2(CH3)2SO4
H2O + excess
2(CH3)2SO4
-2H2SO4
H-Cl
-CH3-Cl
Na-Hg / HCl
या 2[H]
-2HBr
Br2 water
[O]
[O]
-H2O
+ CO2
+ CH3-OH

5 - membered

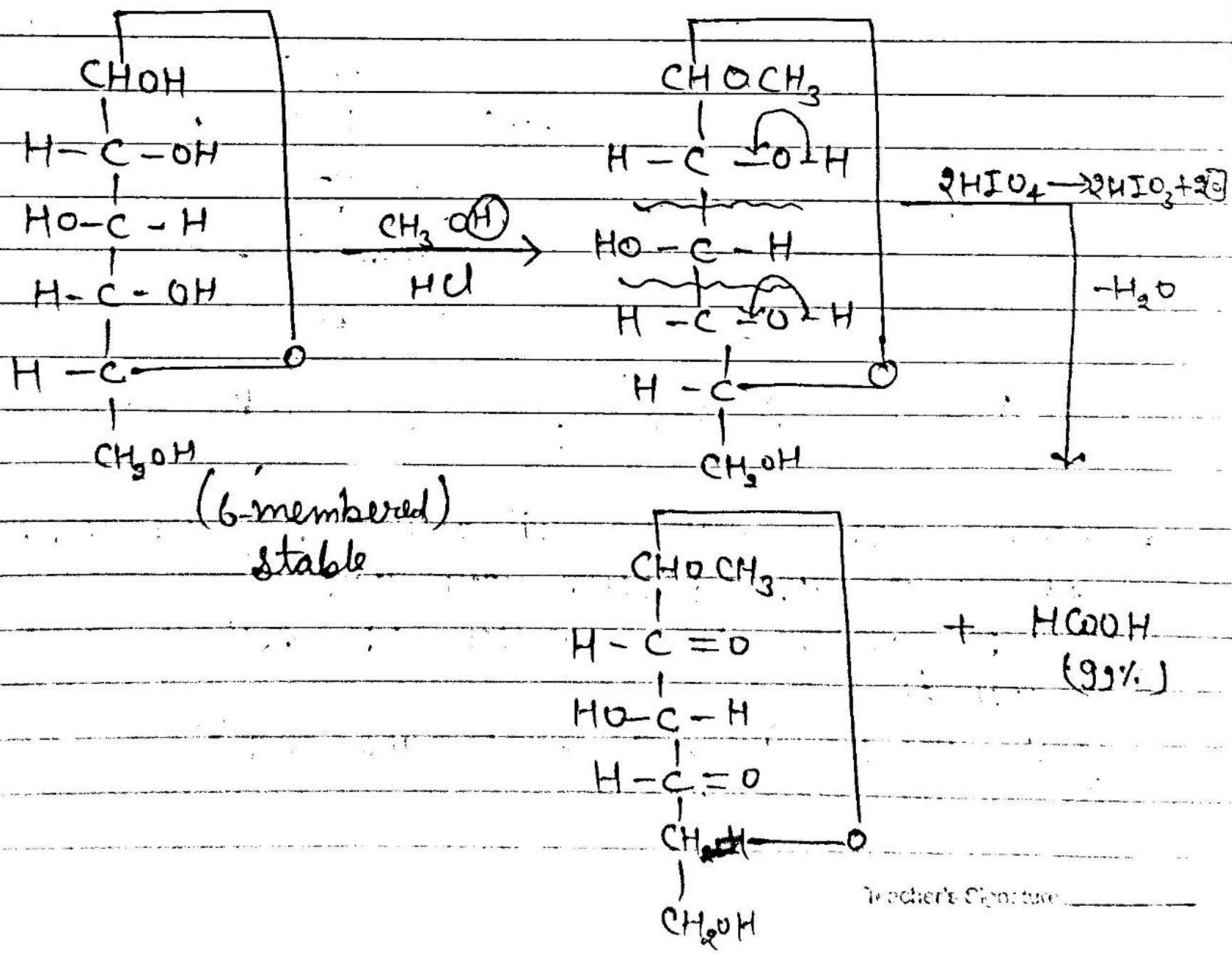

Pyridine
(1,4, -H)
(5% बनता है।)
excess
$2(CH_3)_2SO_4$
$-2H_2SO_4$
CH_3-Cl
$-H_2O$
HCl
$-CH_3-Cl$
Na-Hg/
HCl
या
(2H)
[O]
Br_2 water
$-H_2O$
$-2HBr$
[O]
$-H_2O$
[O]
$CH_3-OH + CH_3-CH_2-OH + CO_2$

⇒ अधिक स्थाई वलय अधिक मात्रा मे उत्पाद देती है।
इसलिए 6 सदस्ययी वलय अधिक स्थाई होती है।
⇒ इसका उत्पाद 95% मात्रा मे बनता है।

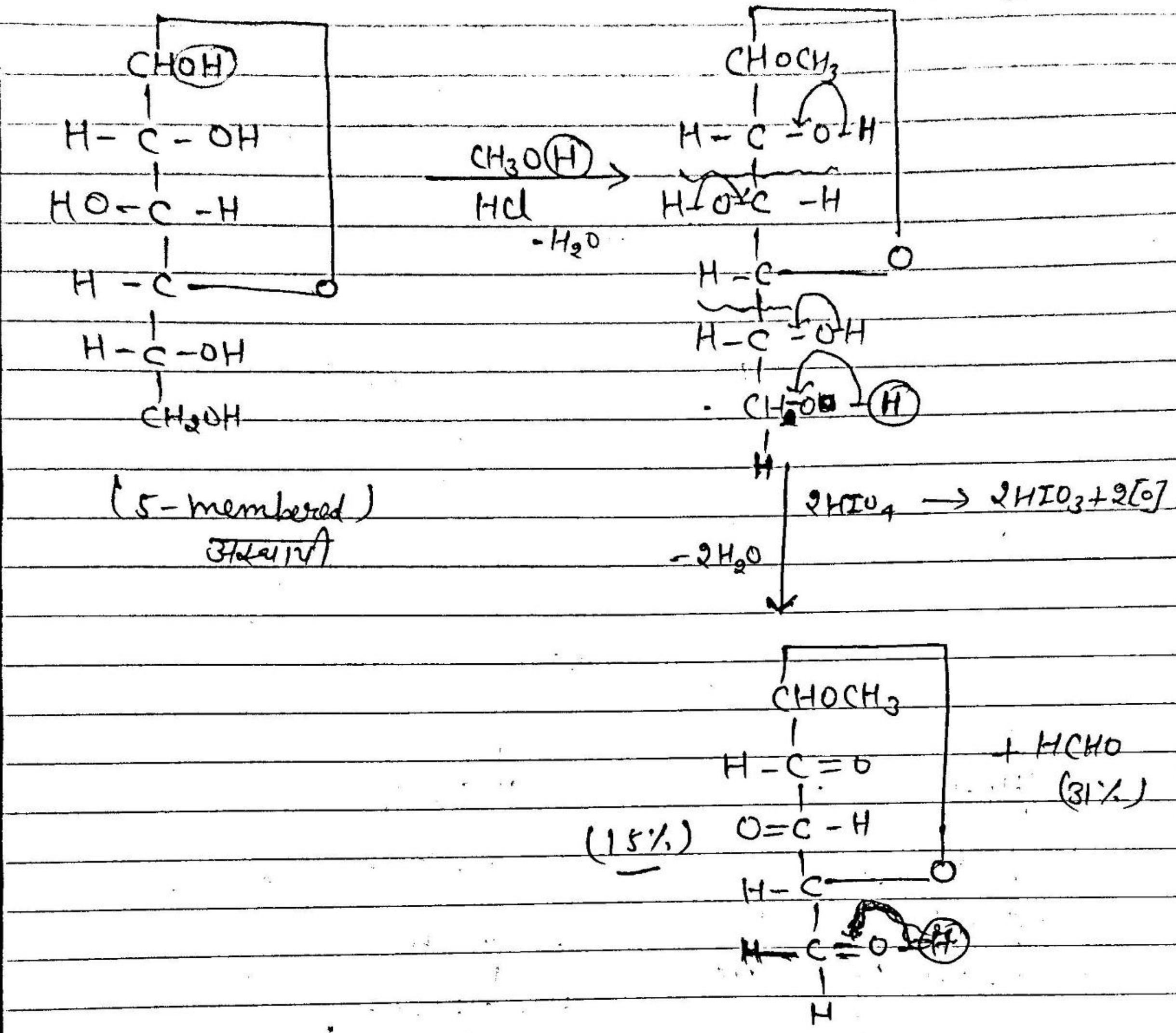
(ii) पर आयोडिक विधि :-

यह विधि ऑक्सीकरण पर आधारित होती है।

⇒ 1° alcohol को एल्डिहाइड मे ऑक्सीकृत करता है।
यह ऑक्सीकारी विदलन भी दर्शाता है।
⇒ C-C को वियोजित कर देता है।
⇒ 6 सदस्ययी वलय मे अधिक मात्रा मे उत्पाद प्राप्त होता है। [लगभग 84%]
⇒ जब कि 5 सदस्ययी वलय मे कम मात्रा मे उत्पाद लगभग 16% मात्रा मे प्राप्त होता है।



Teacher's Signature _____



ग्लूकोज की कुर्सी संरचना :-

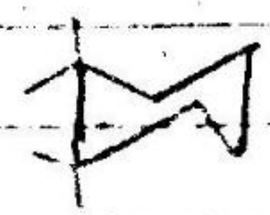
→ साइक्लो हेक्सेन, कुर्सी रूप में पाया जाता है क्योंकि समतलीय संरचना में अधिक प्रतिकर्षण पाया जाता है।

→ इसी तरह ग्लूकोज की 6-सदस्यीय वलय कुर्सी रूप में पायी जाती है।

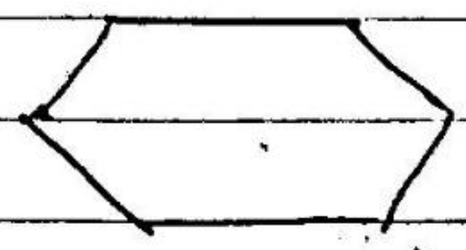
→ कुर्सी रूप में दो प्रकार के बंध पाए जाते हैं।

(i) अक्षीय बंध
(ii) निराक्षीय बंध

→ अक्षीय बंध, ऊपर की ओर स्थित होता है जबकि निराक्षीय बंध नीचे की ओर स्थित होता है।

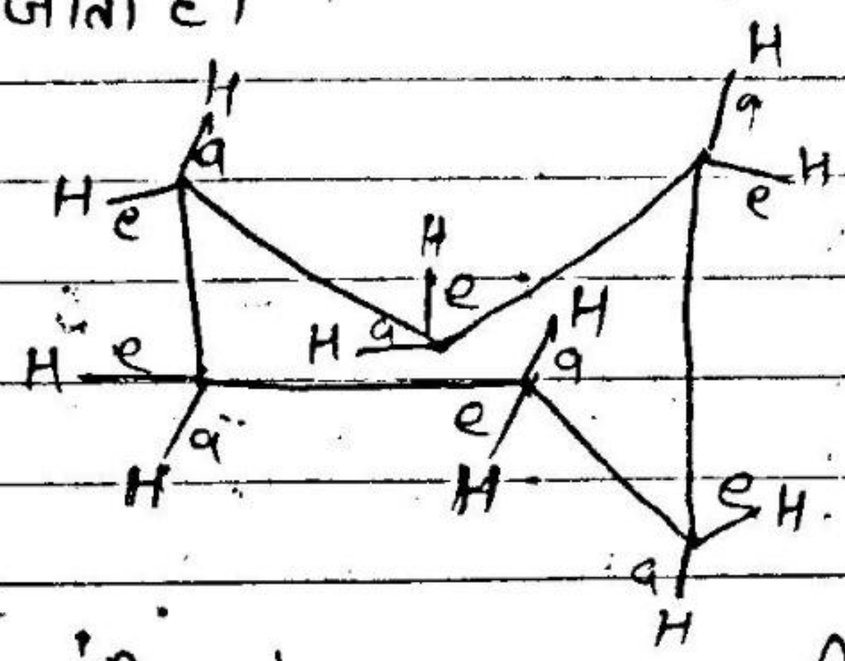


→ यदि निराक्षीय स्थिति पर अधिक अणुभार वाले परमाणु जुड़े हो तो कुर्सी रूप का स्थायित्व बढ़ जाता है।

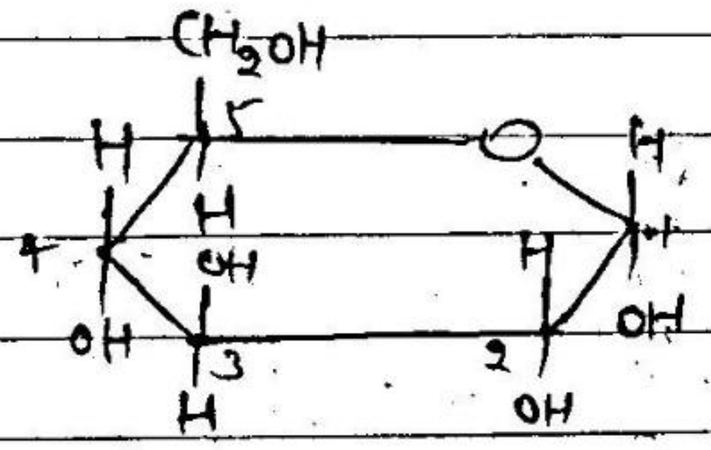


(साइक्लो हेक्सेन)

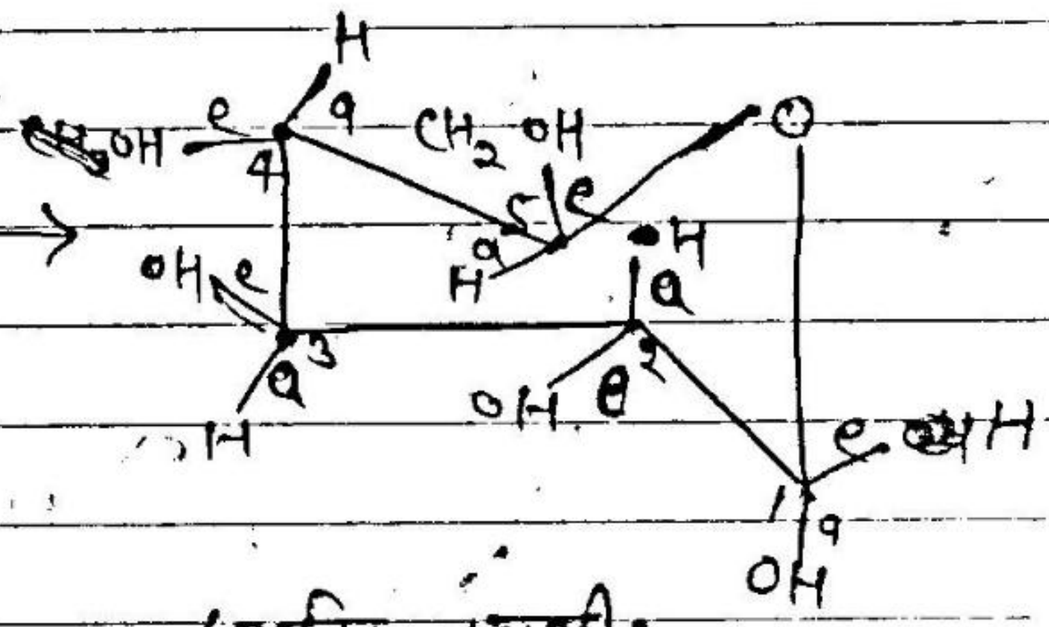
अधिकतम प्रतिकर्षण



अक्षीय बंध = a (ऊपर की ओर)
निराक्षीय बंध = e (नीचे की ओर)



α-D Glucose



(अधिक स्थायी)

Teacher's Signature _____

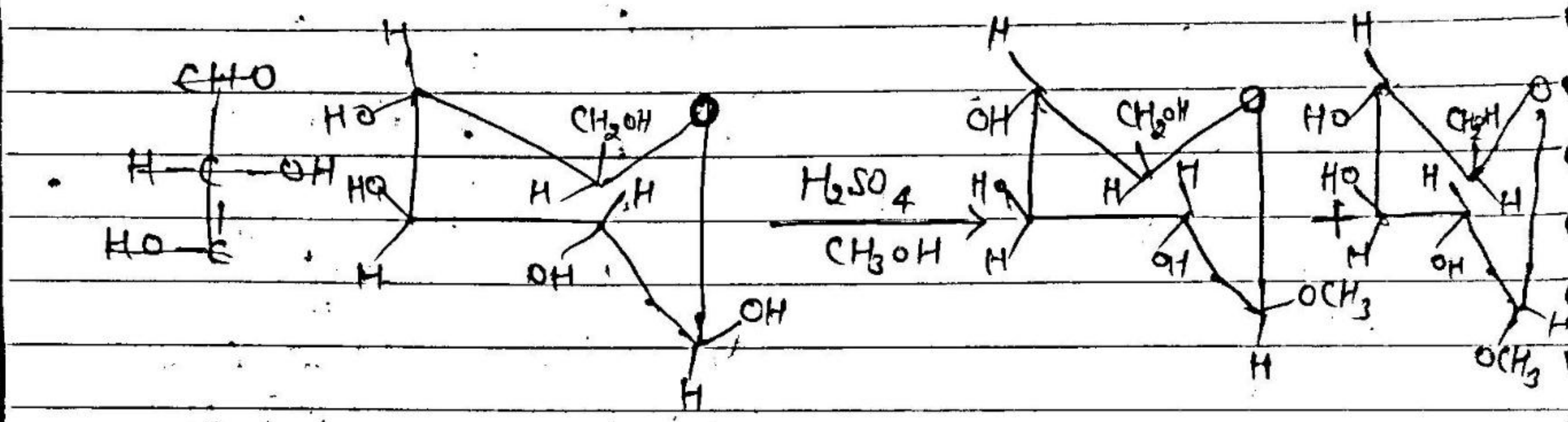
Imp.

ग्लूकोज से ग्लाइकोसाइड का निर्माण :-

→ जब ग्लूकोज के कुर्सी रूप की अभिक्रिया अम्लीय माध्यम की उपस्थिति में मेथेनॉल से करवायी जाती है तो ग्लाइकोसाइड का निर्माण होता है।

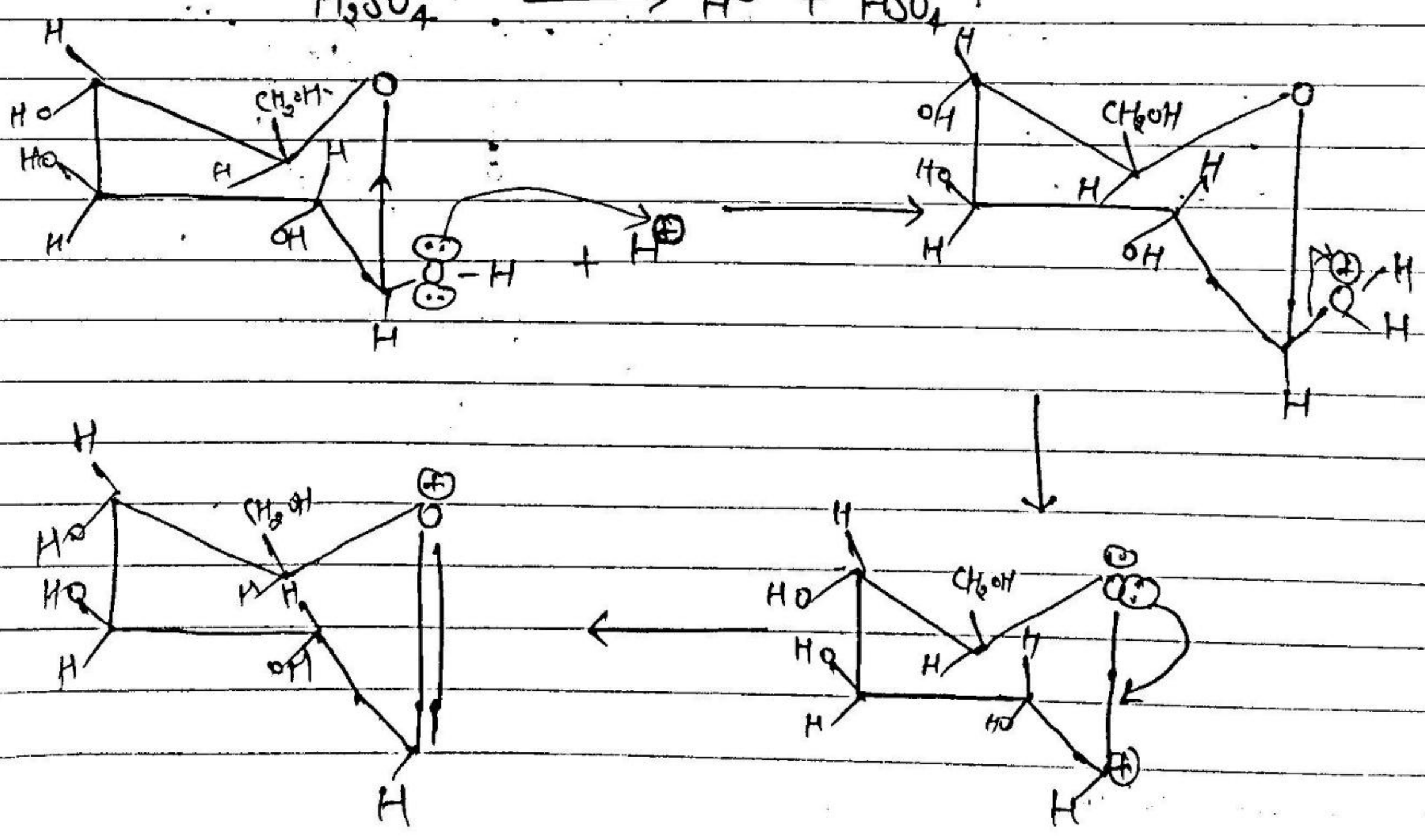
→ अभिक्रिया के दौरान कार्बधिनायन का निर्माण होता है।

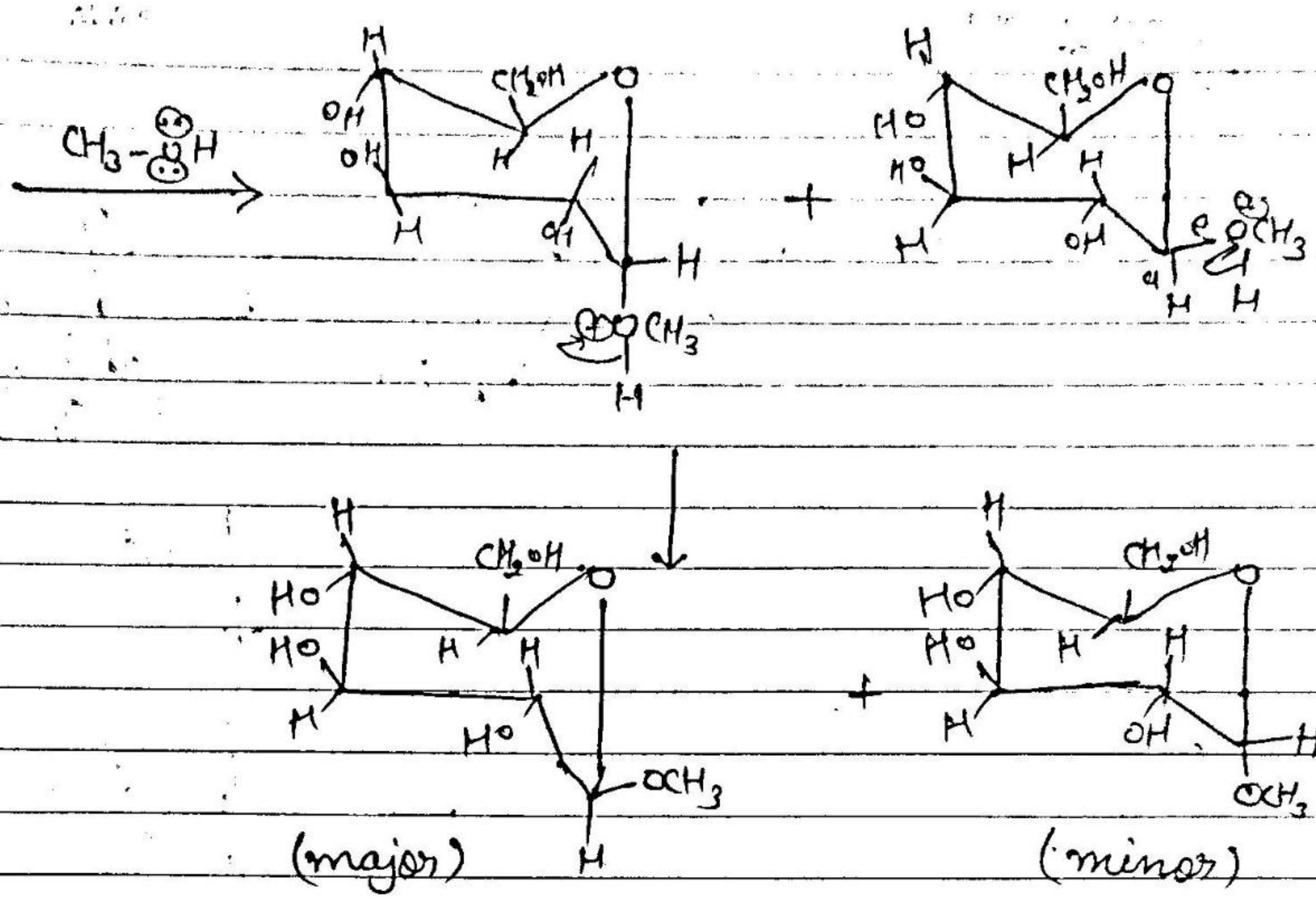
→ अभिक्रिया में दो प्रकार के उत्पाद प्राप्त होते हैं।



क्रियाविधि -

$$H_2SO_4 \longrightarrow H^{\oplus} + HSO_4^{\ominus}$$

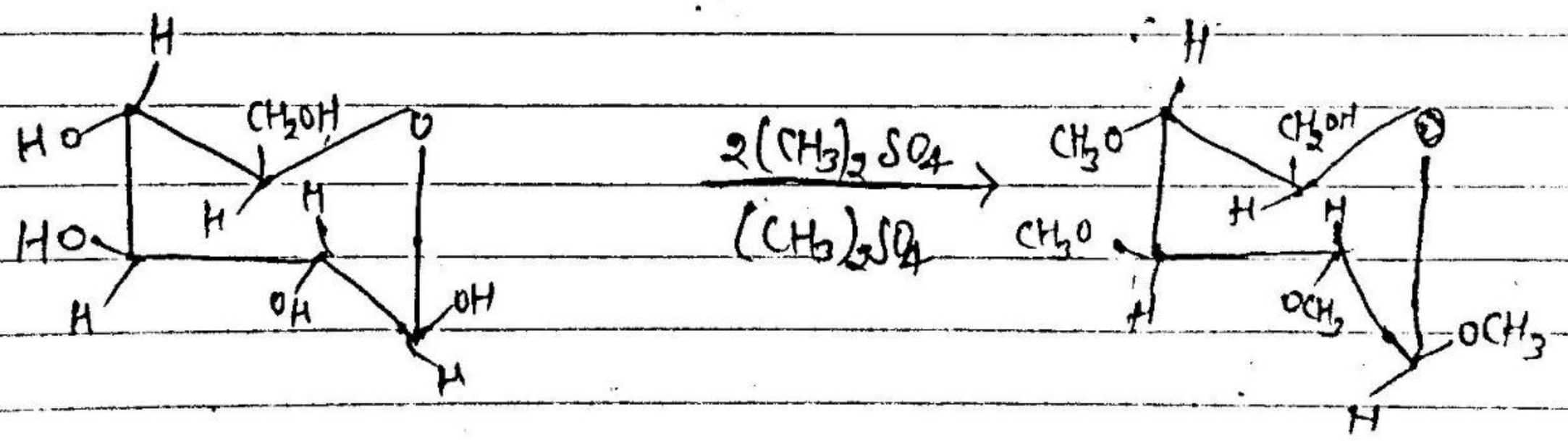




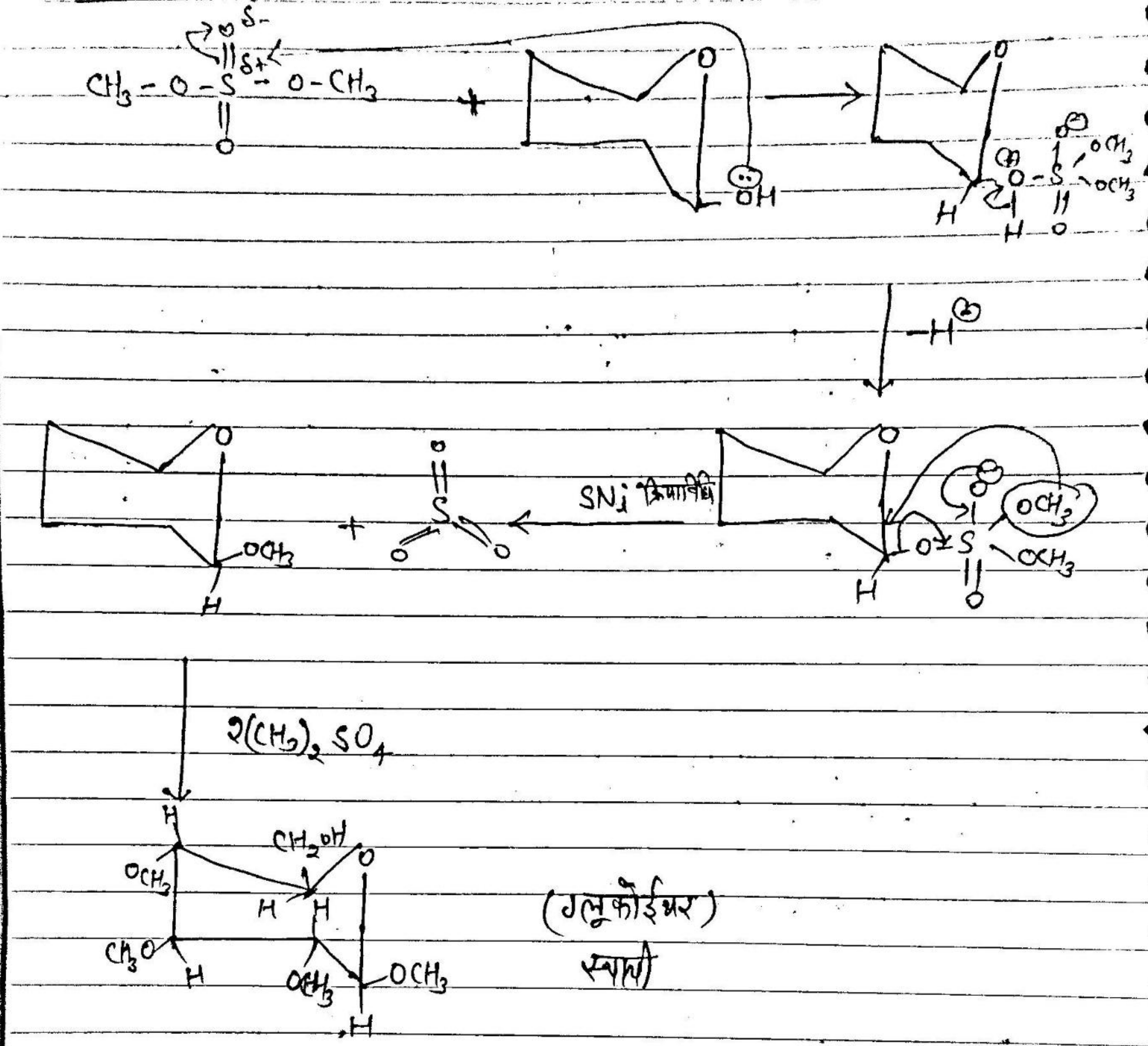
ग्लूकोईथर का निर्माण :-

→ यदि ग्लूकोज की अभिक्रिया डाई मेथिल सल्फेट से करवायी जाती हैं तो ग्लूकोईथर का निर्माण होता हैं।

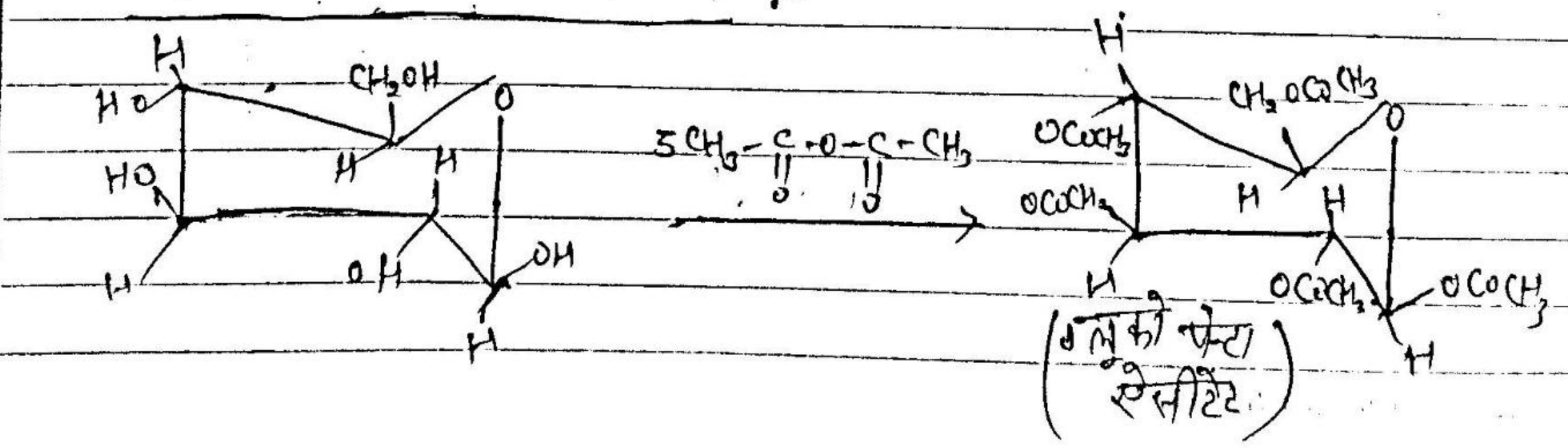
→ डाई मेथिल सल्फेट एक इलैक्ट्रॉन स्नेही हैं।



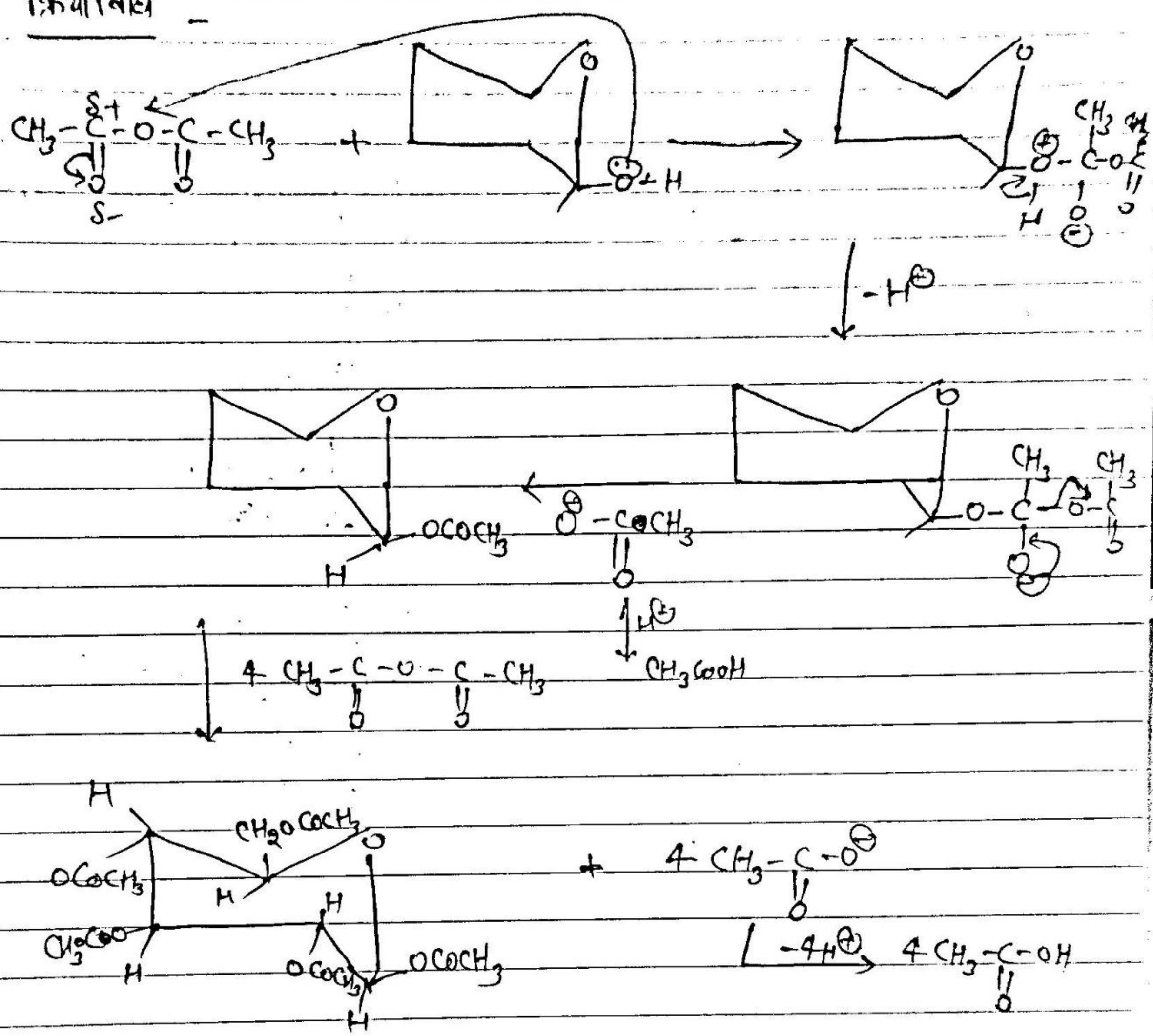
क्रियाविधि :-



ग्लूकोपेन्टा ऐसीटेट का निर्माण :-



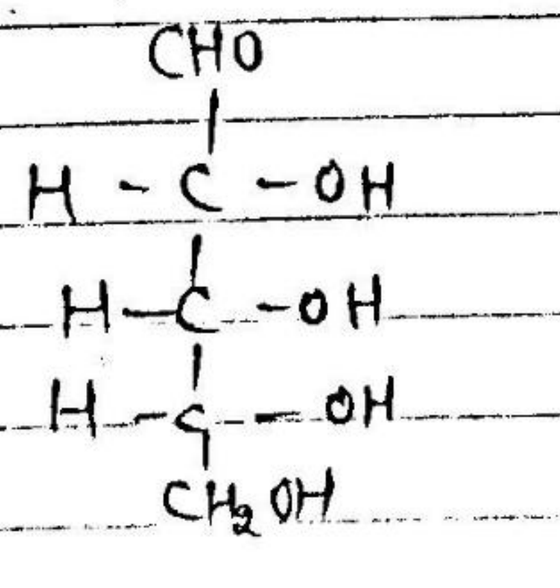
क्रियाविधि –



राइबोस :-

Imp (राइबोस निर्माण की विधि)

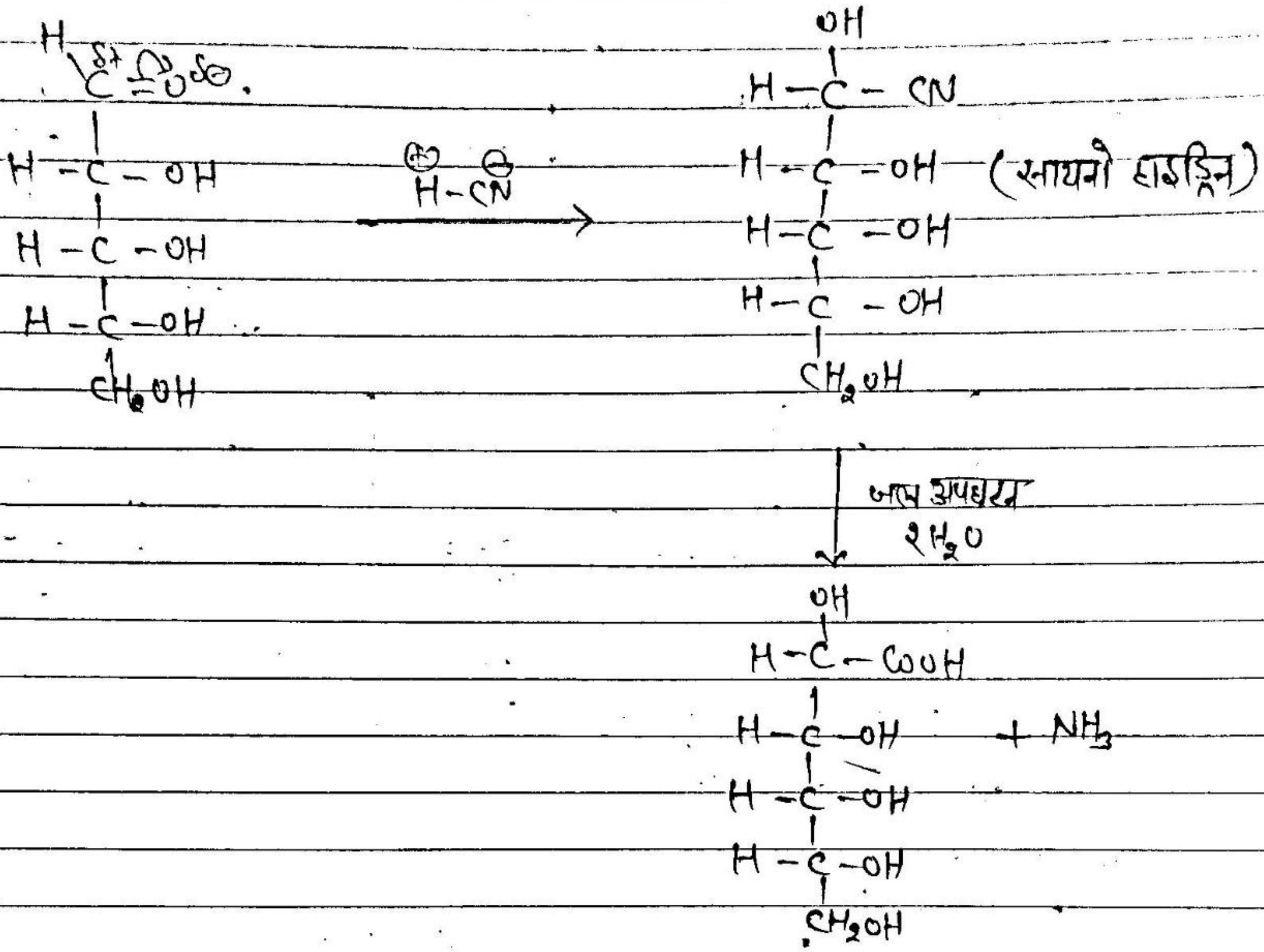
→ राइबोस एक एल्डो पेन्टोस शर्करा है।



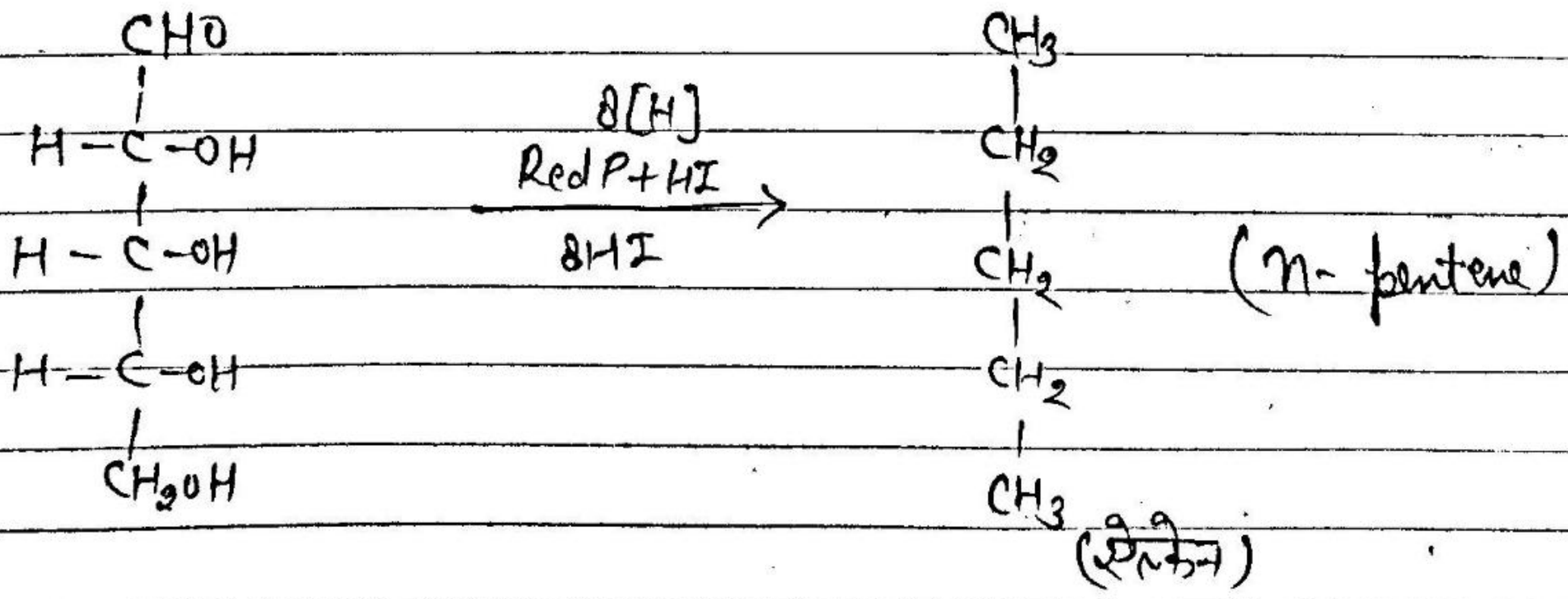
(राइबोस)

Red P + HI , नाइट्रोजन के अलावा सभी को ऐल्केन में अपचयित करता है।

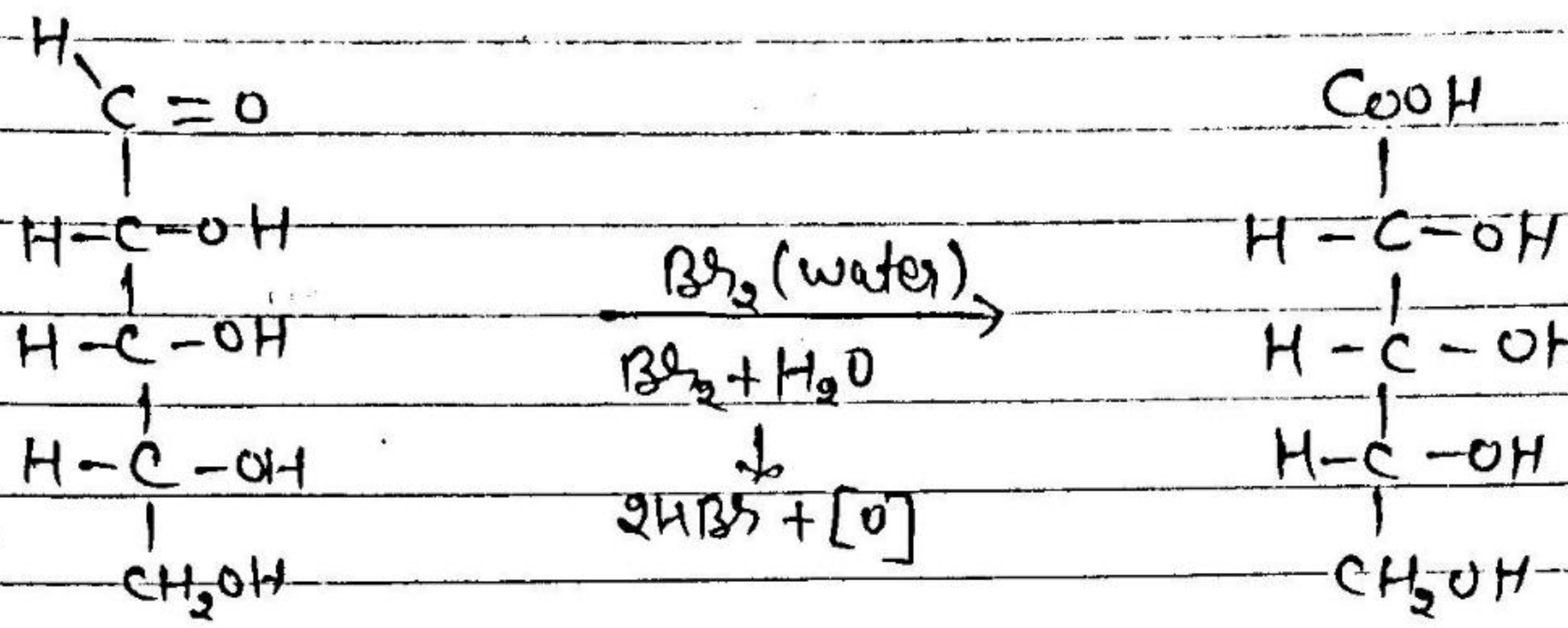
HCN के साथ अभिक्रिया -

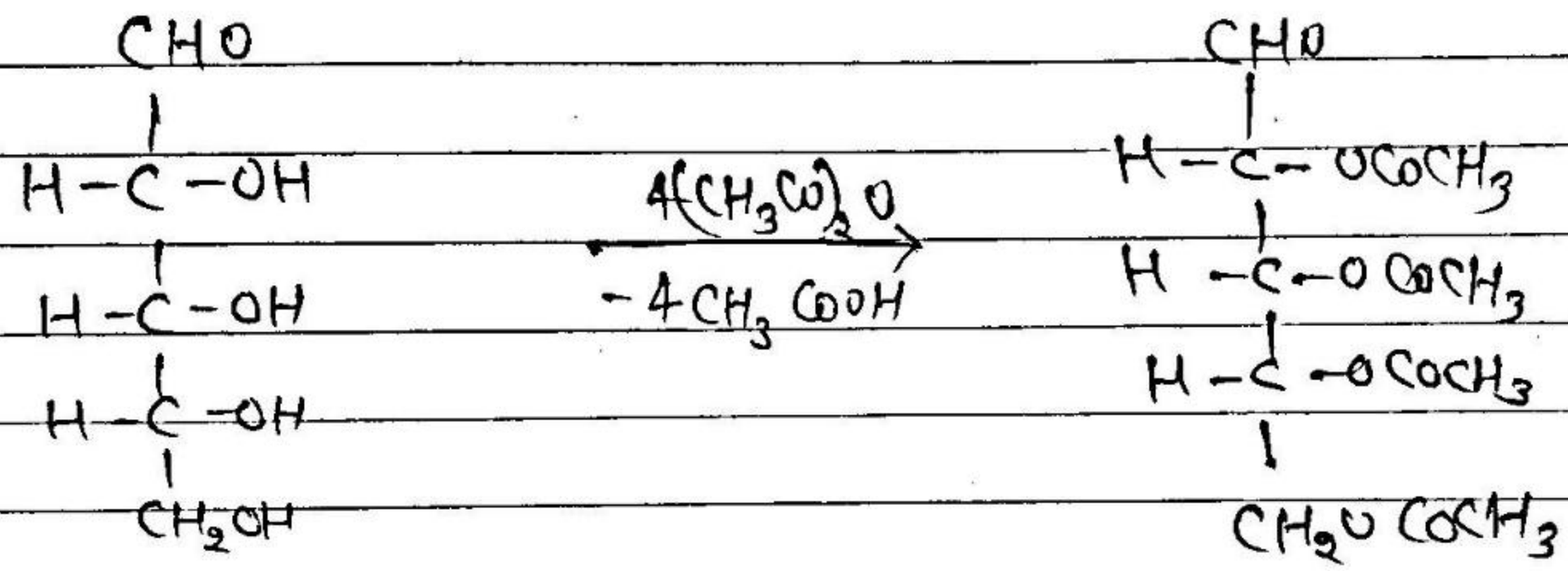


अपचयन -

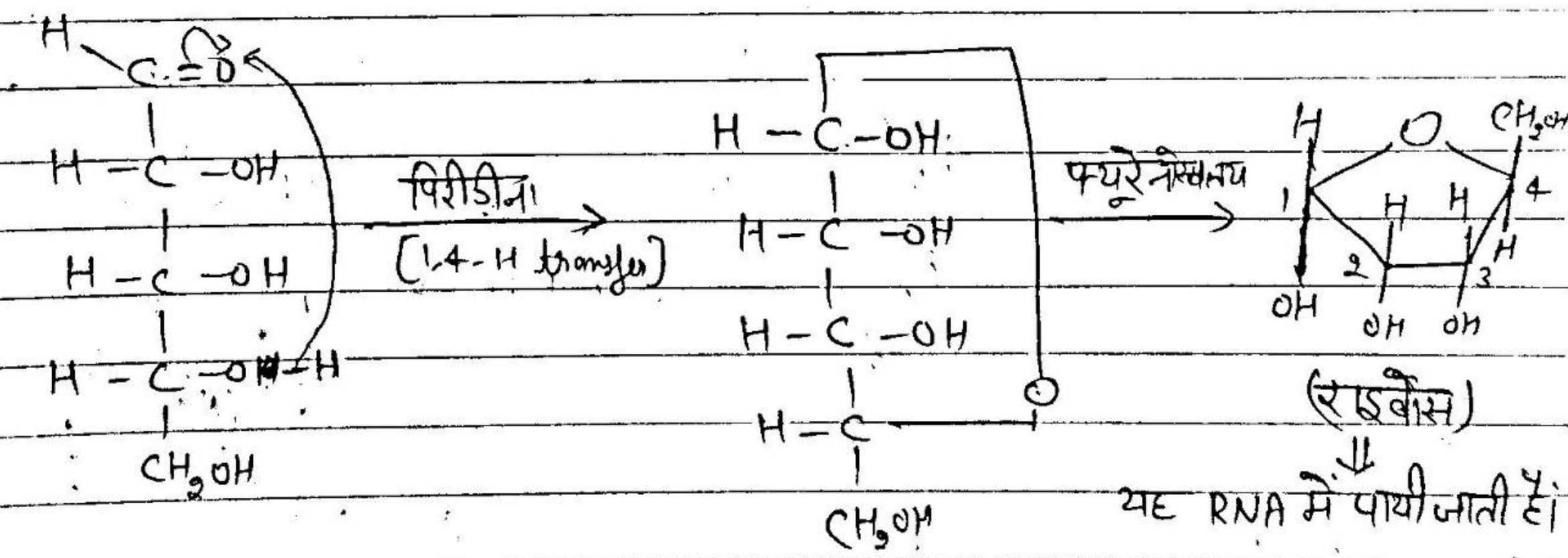


ऑक्सीकरण -





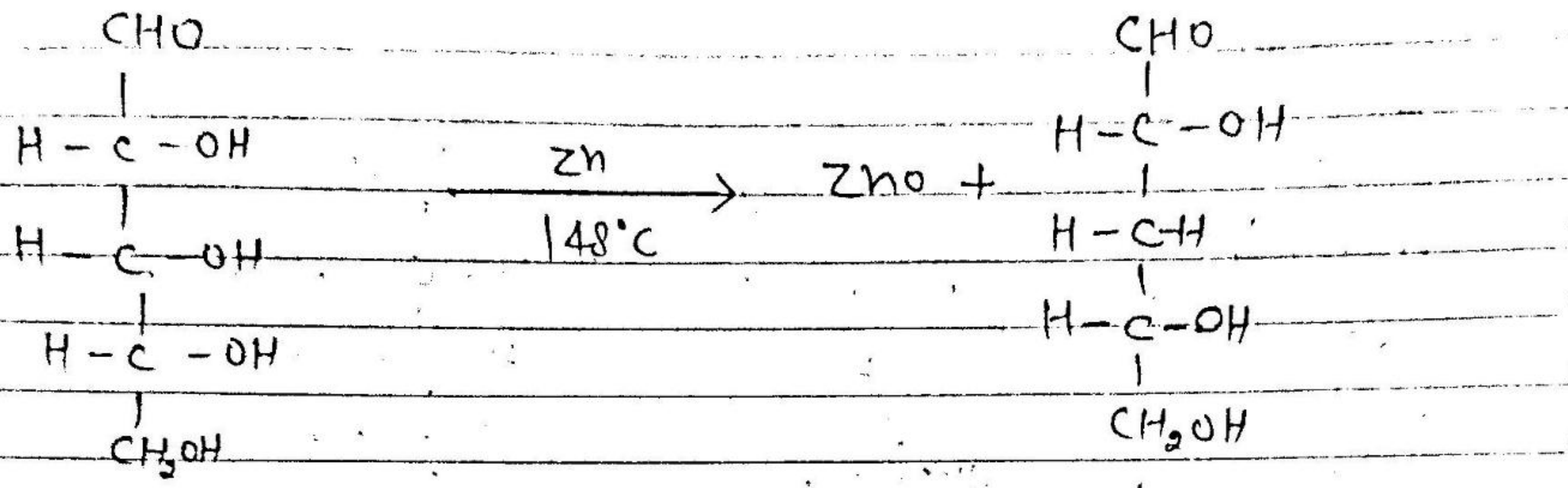
राइबोस की साइक्लो वलय :-

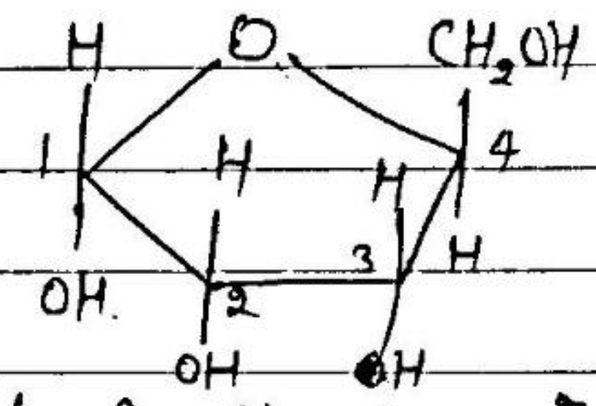


⇓

यह RNA मे पायी जाती है।

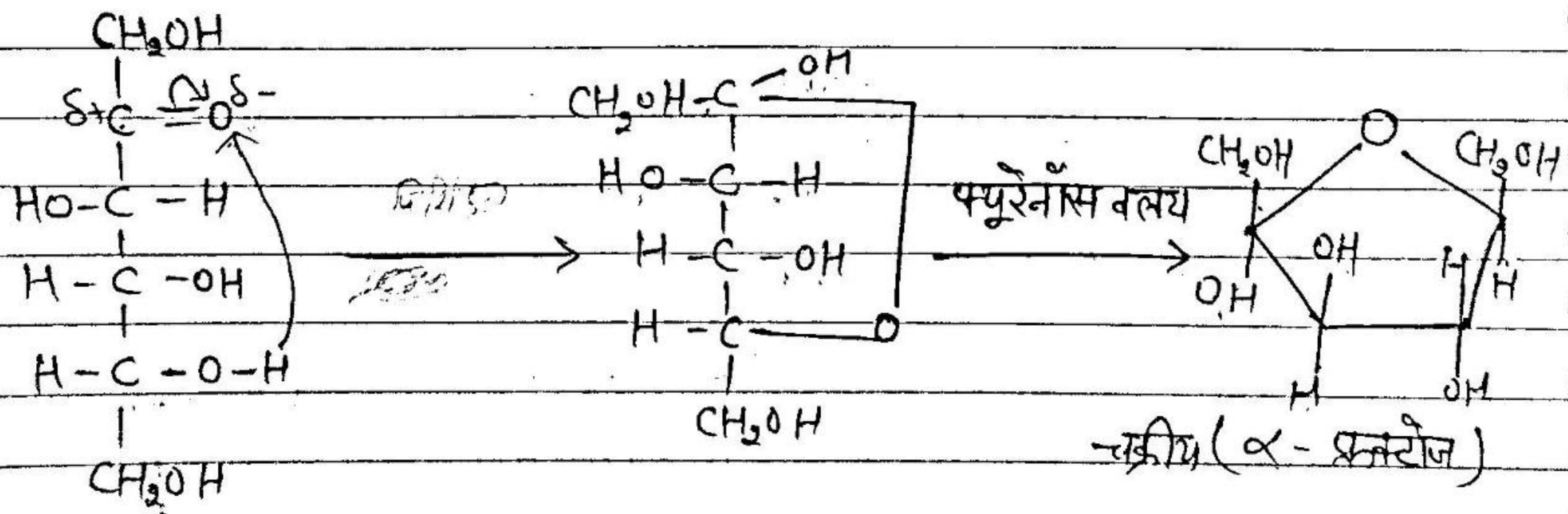
Teacher's Signature _____

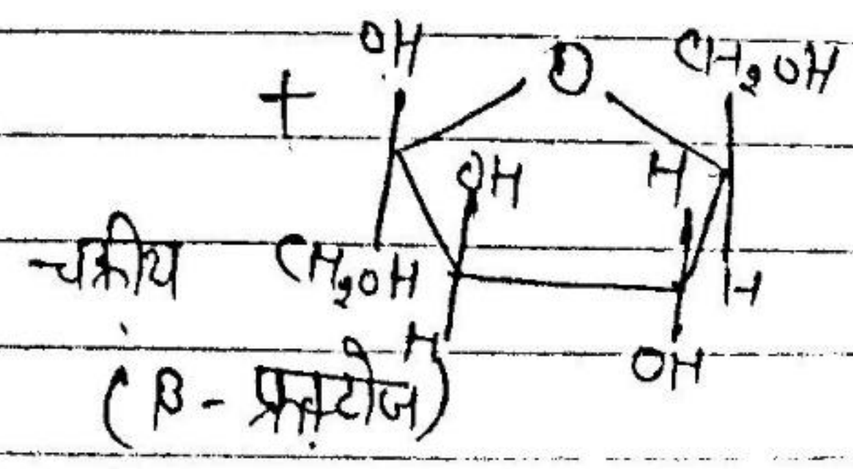




यह DNA में पाया जाता है। ⇐ (डी-ऑक्सी राइबोस)

फ्रक्टोज की चक्रीय वलय :- (हावर्थ संरचना)

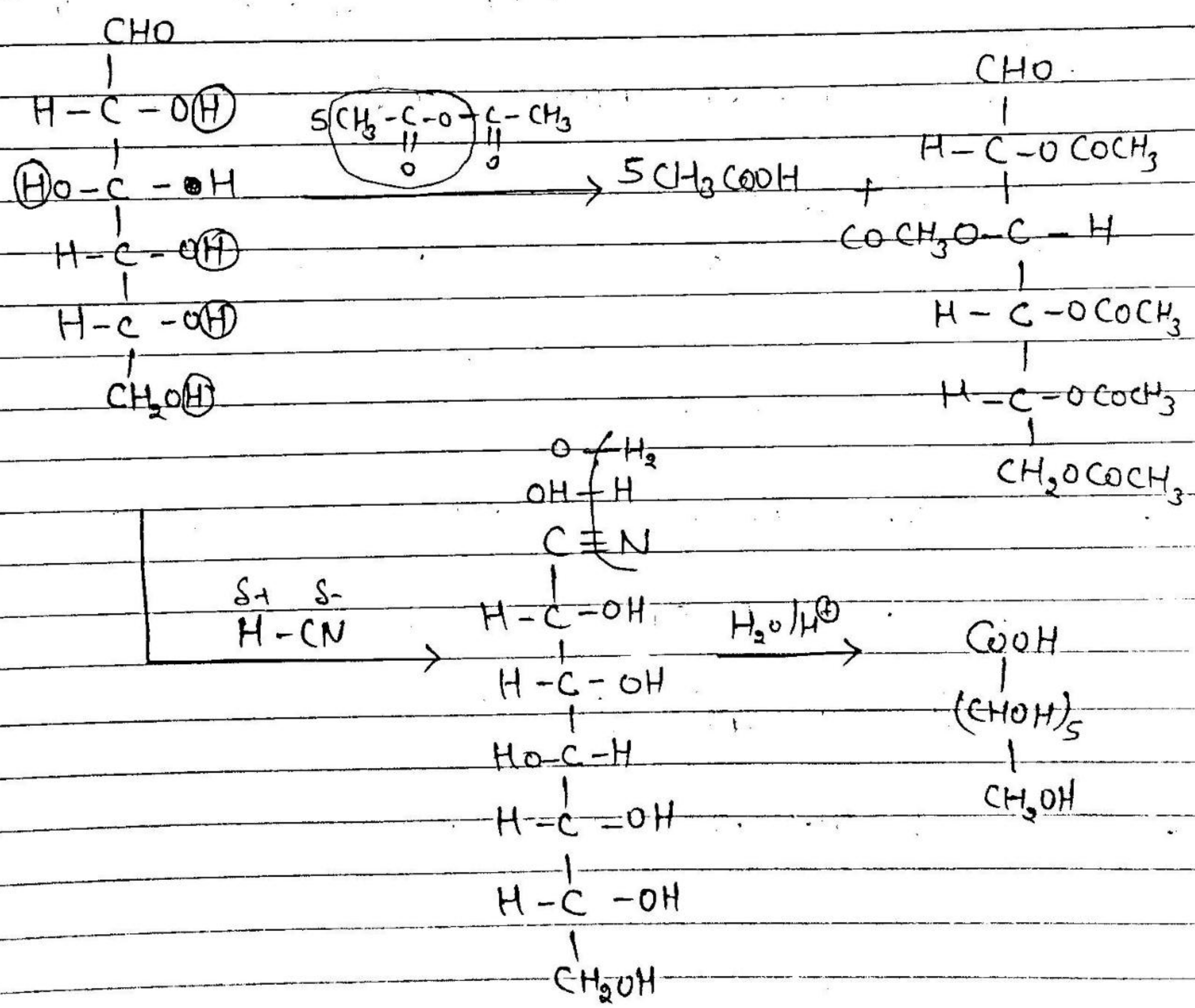




★ ग्लूकोज की ऐसीटिक एन्ह हाइड्राइड व HCN के साथ अभिक्रिया :-

→ ग्लूकोज की शृंखला ऐसीटिक एन्ह हाइड्राइड से आसानी से अभिक्रिया नही करती हैं। जबकि ग्लूकोज की वलय संरचना आसानी से अभिक्रिया देती हैं। क्योंकि वलय मे तनाव के कारण आसानी से बंध वियोजित होते हैं।

→ शृंखला (ग्लूकोज की) में त्रिविम बाधा अधिक पायी जाती हैं। इसीलिए ऐसिल समूह आसानी से अभिक्रिया नही देता हैं।



Teacher's Signature _____

डाई सैकेराइड :-

→ डाई सैकेराइड में सैकेरॉज इकाई दो होती हैं।
→ डाई सैकेराइड को दो भागों में विभाजित करते हैं।

(i) अपचायक शर्करा (Reducing Sugar)

(ii) अनअपचायक शर्करा (Non-Reducing Sugar)

(i) अपचायक शर्करा -

→ हाइड्रॉक्सिल ऐमीन के साथ अभिक्रिया कर ऑक्सिम का निर्माण करता है।
→ फेहलिंग विलयन के साथ अभिक्रिया देता है।
→ परिवर्ती घूर्णन दर्शाते हैं।
→ सोडियम बाई सल्फाइट के साथ अभिक्रिया देते हैं। $NaHSO_3$

(ii) अनअपचायक शर्करा -

→ हाइड्रॉक्सिल ऐमीन के साथ अभिक्रिया नही करता है।
→ फेहलिंग विलयन के साथ अभिक्रिया नही देता है।
→ परिवर्ती घूर्णन नही दर्शाते हैं।
→ $NaHSO_3$ के साथ अभिक्रिया नही देता है।

(ए) डाई सैकेराइड के उदाहरण :-

(a) सुक्रोज -

सुक्रोज अनअपचायक शर्करा है क्योंकि :-

→ सुक्रोज ओसाजोन का निर्माण नही करता है।
→ फेहलिंग विलयन के साथ अभिक्रिया नही देता है।
→ परिवर्ती घुर्णन नही दर्शाता है। (Mutarotation)
→ $NaHSO_3$ के साथ अभिक्रिया नही देता है।

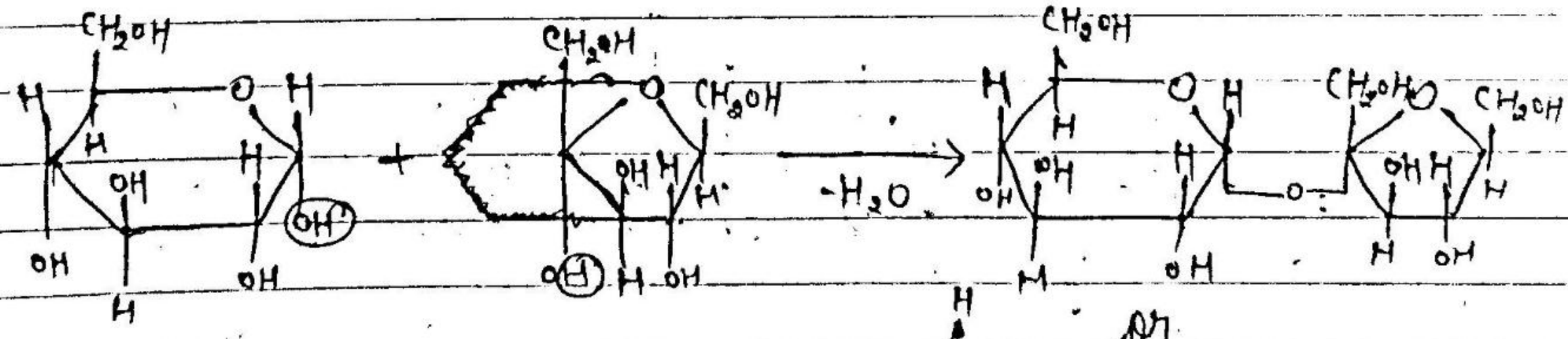
$$C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6 \longrightarrow H_2O + C_{12}H_{22}O_{11}$$

(ग्लूकोज) (फ्रक्टोज) (सुक्रोज)

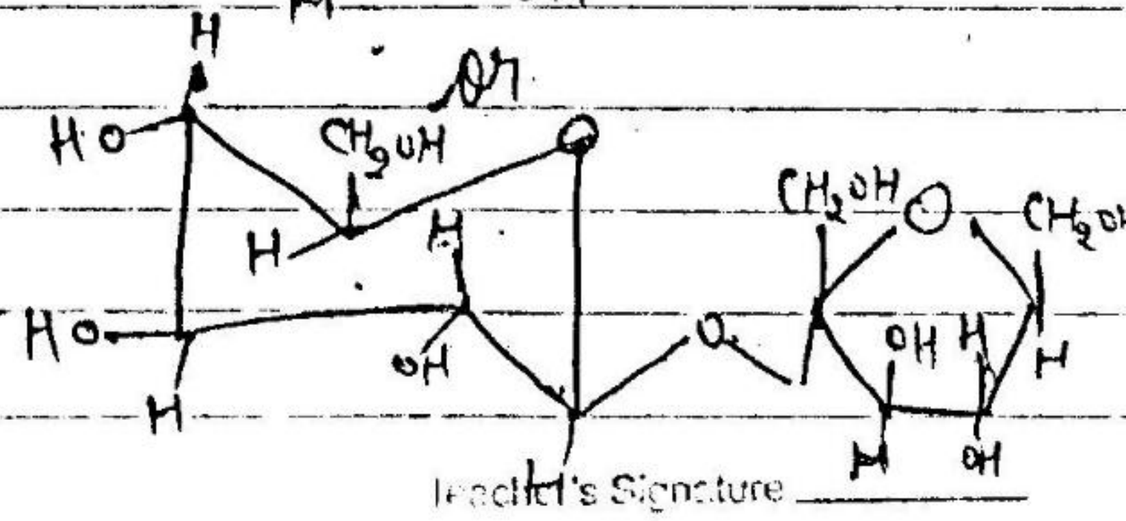
$$C_{12}H_{22}O_{11} + \text{Conc. } H_2SO_4 \longrightarrow \text{Black coloured sol}^n$$

सुक्रोज का विशिष्ट घुर्णन (Specific rotation) = 66.5°

α- ग्लूकोज - 52°
β/α- फ्रक्टोज - 96.5°/86.5



(कुर्सी रूप)



Teacher's Signature _____

इन्वर्टोज या माल्टोज

Imp.

(b) **माल्टोस** - [Malt sugar]

$$(C_6H_{10}O_5)_n + \frac{n}{2}H_2O \longrightarrow C_{12}H_{22}O_{11}$$

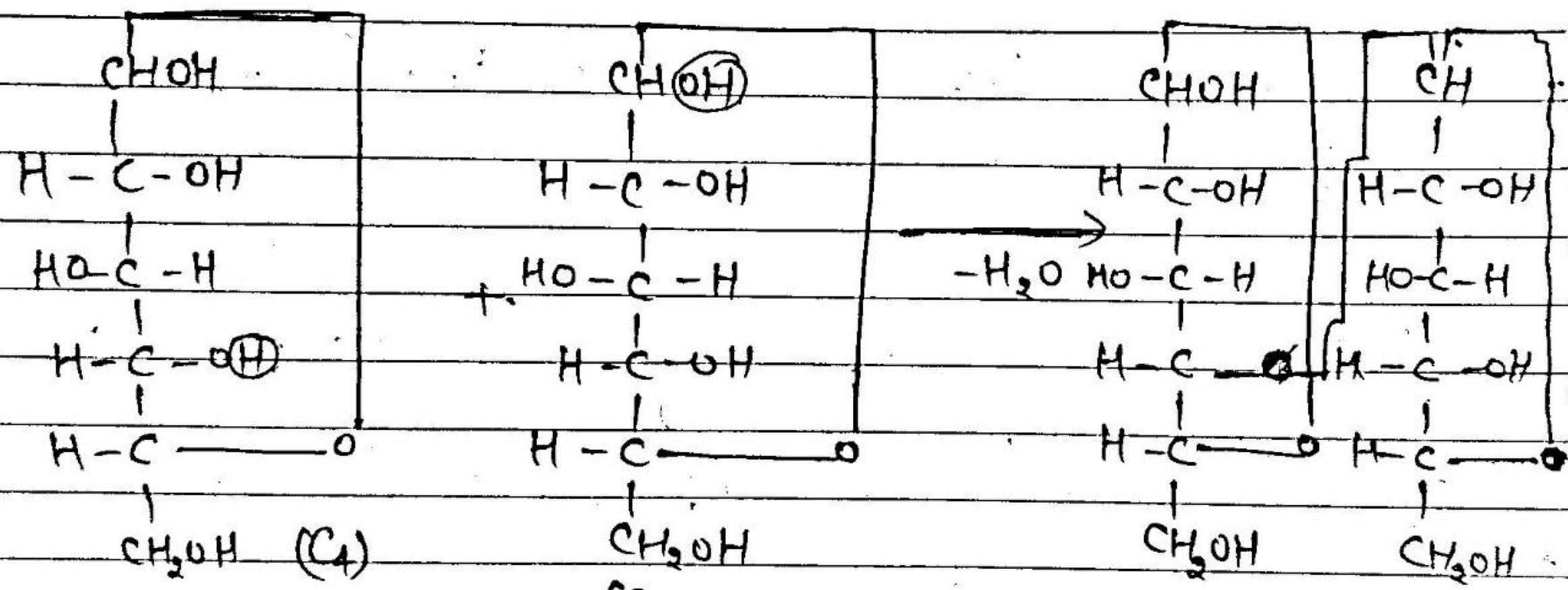
स्टार्च (माल्टोस)

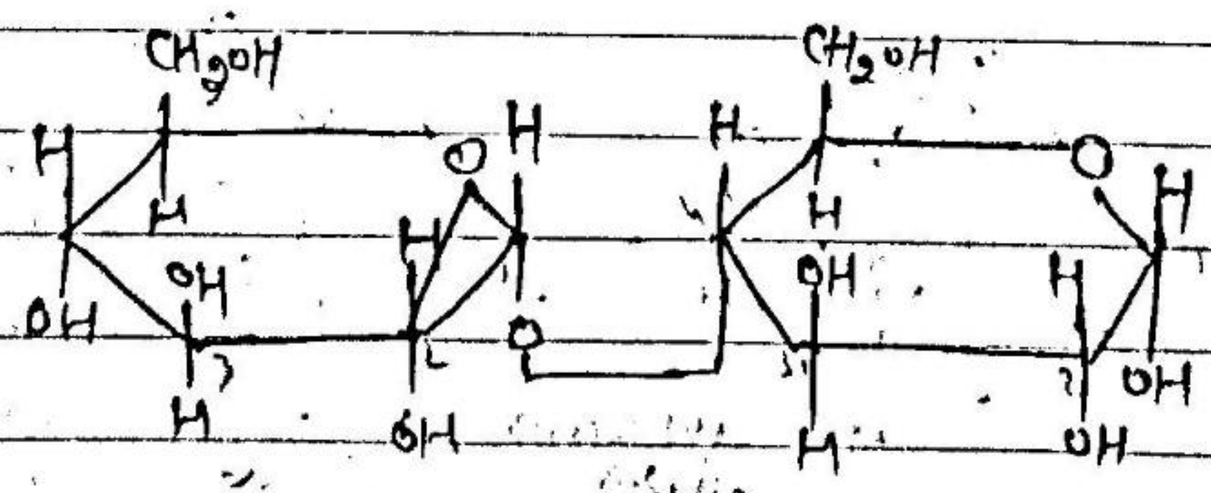
$$2C_6H_{12}O_6 \longrightarrow C_{12}H_{22}O_{11}$$

(माल्टोज)

$$C_6H_{12}O_6 - C_6H_{12}O_6$$

अपचायक (C_4) अनअपचायक (C_1)





C_4

→ H_2O जल के साथ अभिक्रिया कर -COOH का निर्माण करता है।

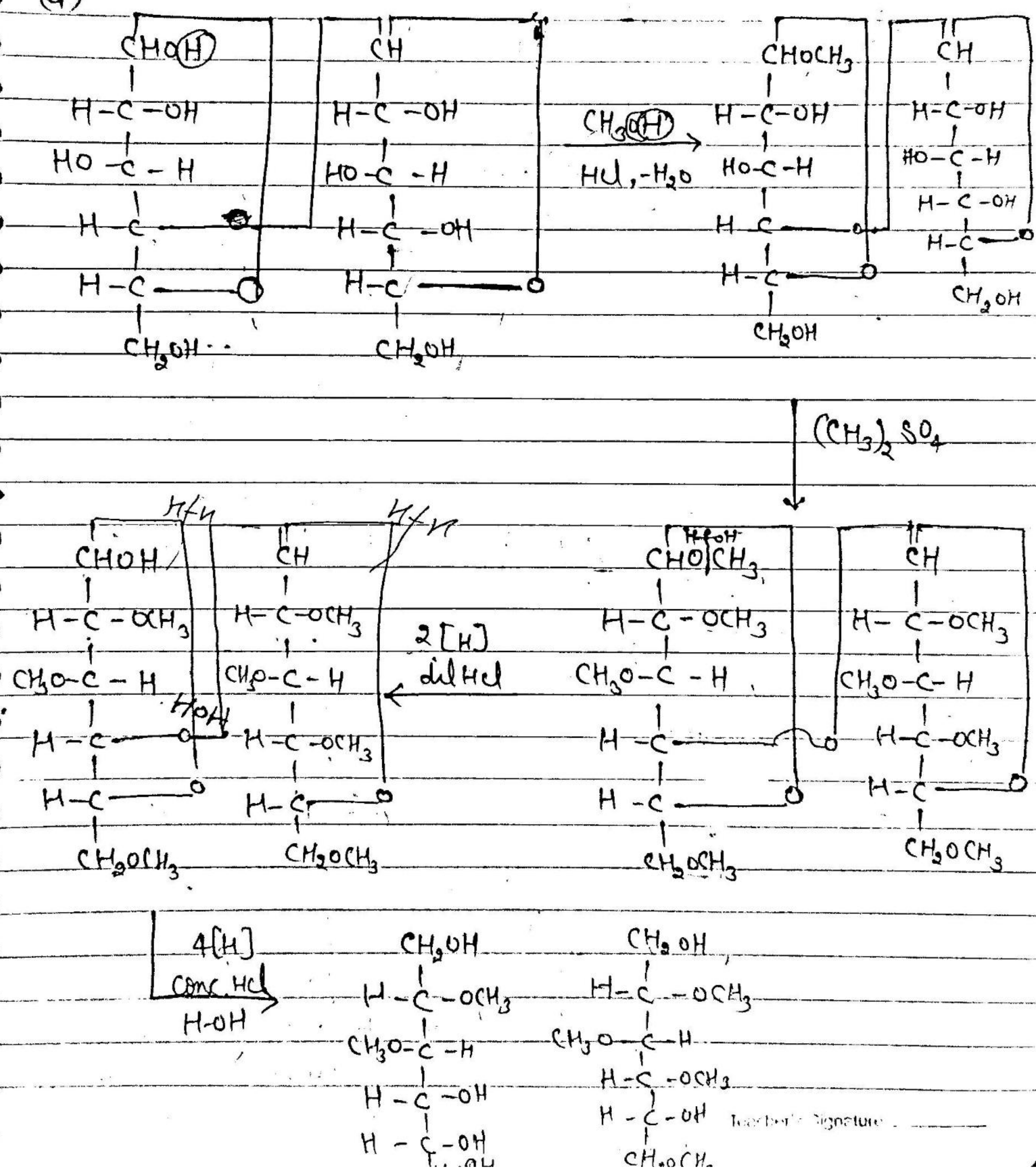
→ फेहलिंग विलयन के साथ अभिक्रिया देता है।

→ फेनिल हाइड्रेजीन के साथ क्रिया कर ओसाजोन का निर्माण करता है।

→ $NaHSO_3$ के साथ अभिक्रिया देता है।

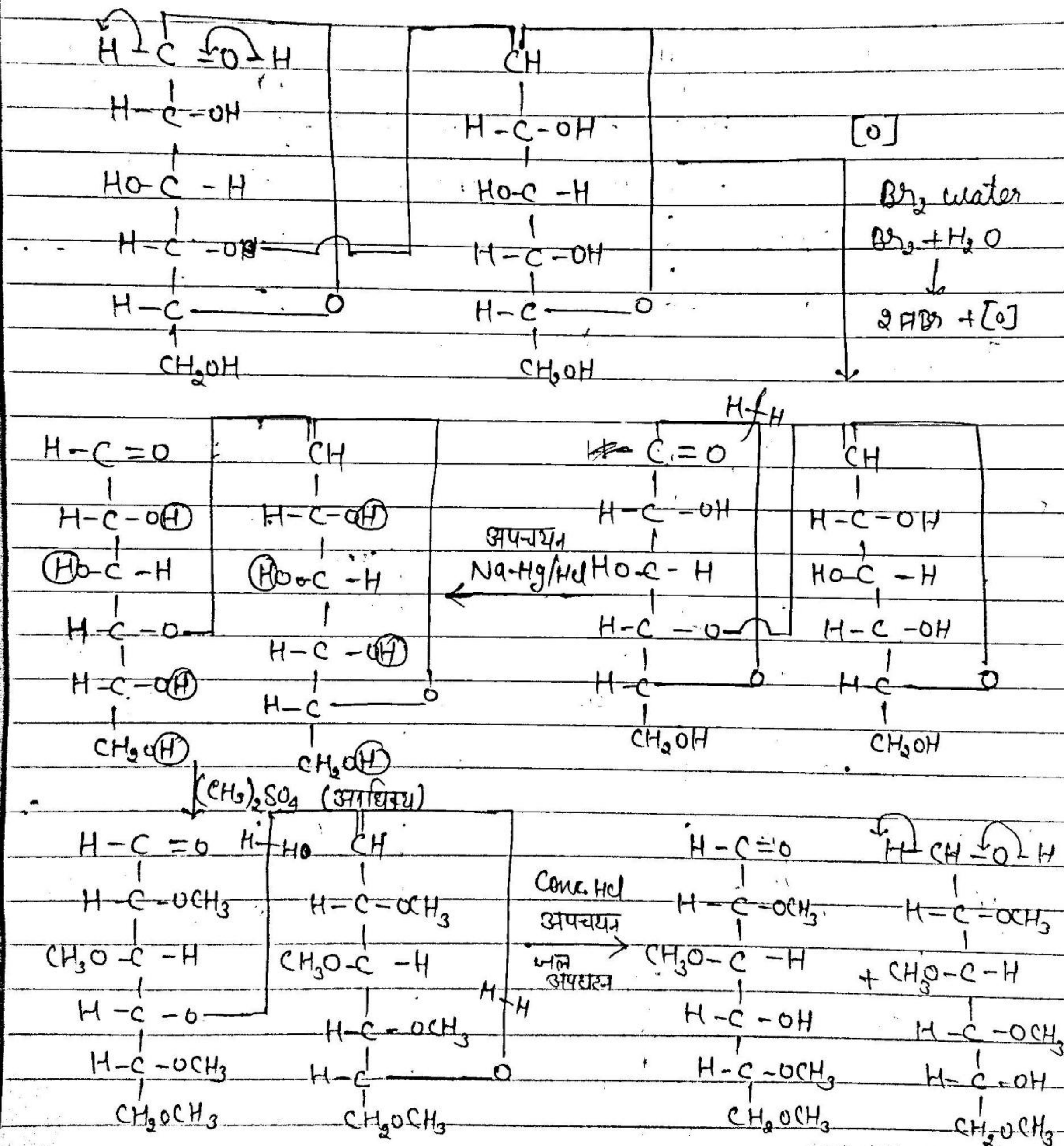
माल्टोज वलय का वियोजन - [माल्टोज वलय का खुलना]

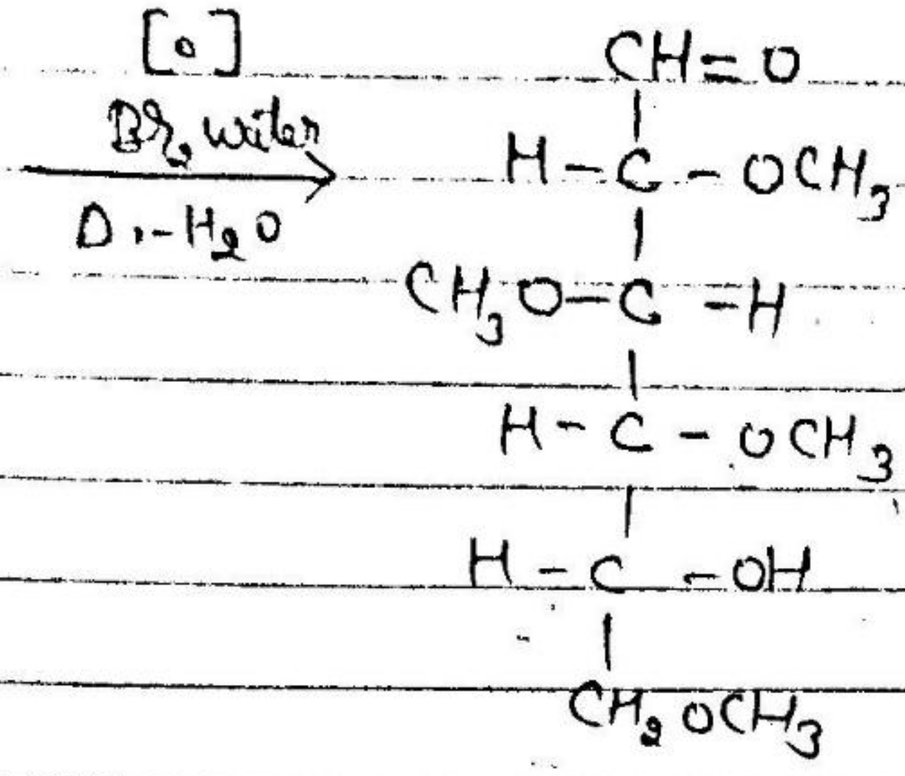
(a)



(b) मल्टोज वलय का वियोजन - [ऑक्सीकरण विधि के द्वारा]

→ ऑक्सीकरण विधि में अभिक्रिया की दर अपचयन अभिक्रियाओं की तुलना में कम होती है।





Imp

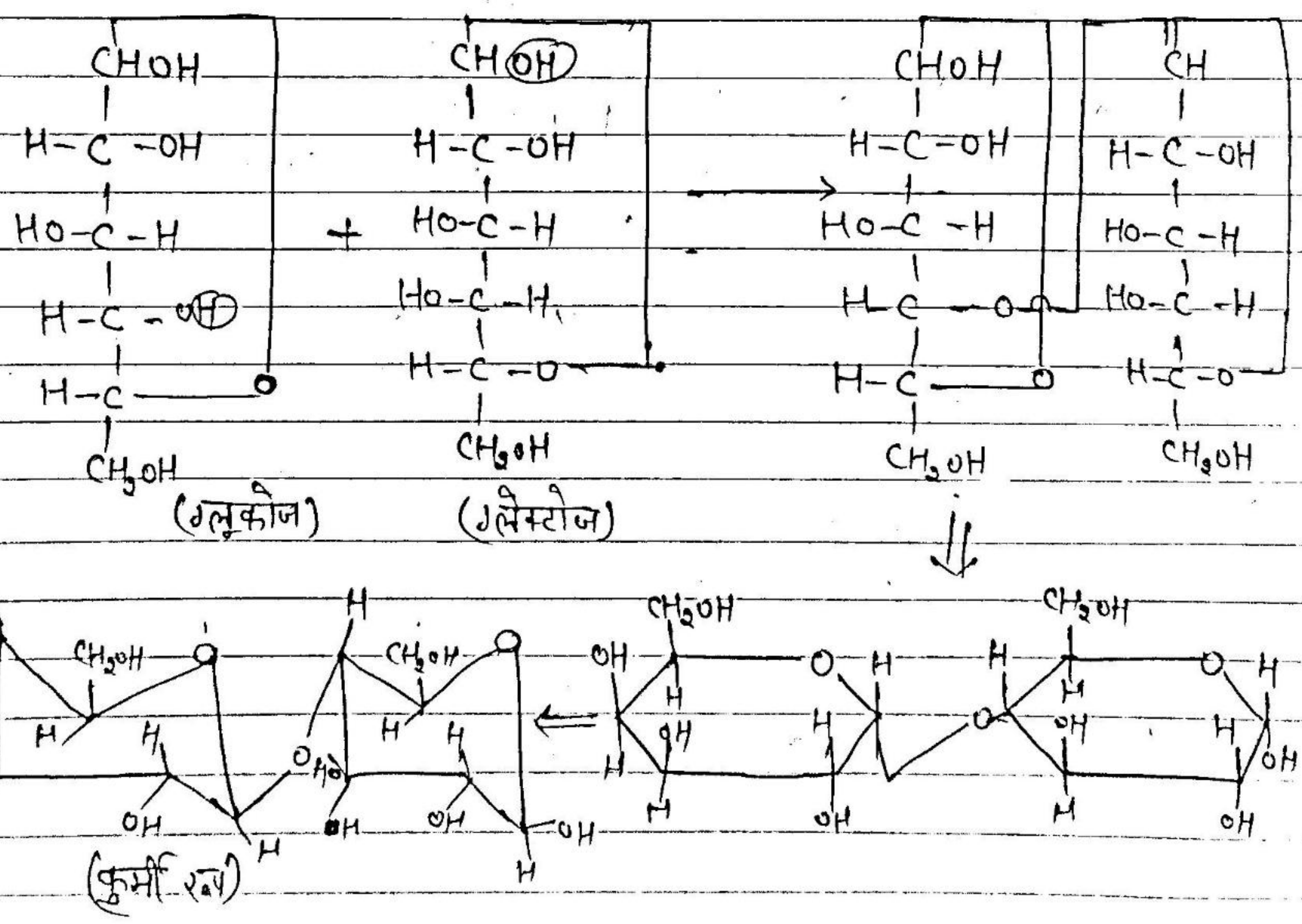
(C) लैक्टोस :-

ग्लूकोज + ग्लेक्टोज ⟶ लैक्टोस $[C_{12}H_{22}O_{11}]$

(C4 कार्बन) (C1 कार्बन)

↓ ↓

अपचायक भाग अनअपचायक भाग



Teacher's Signature _____

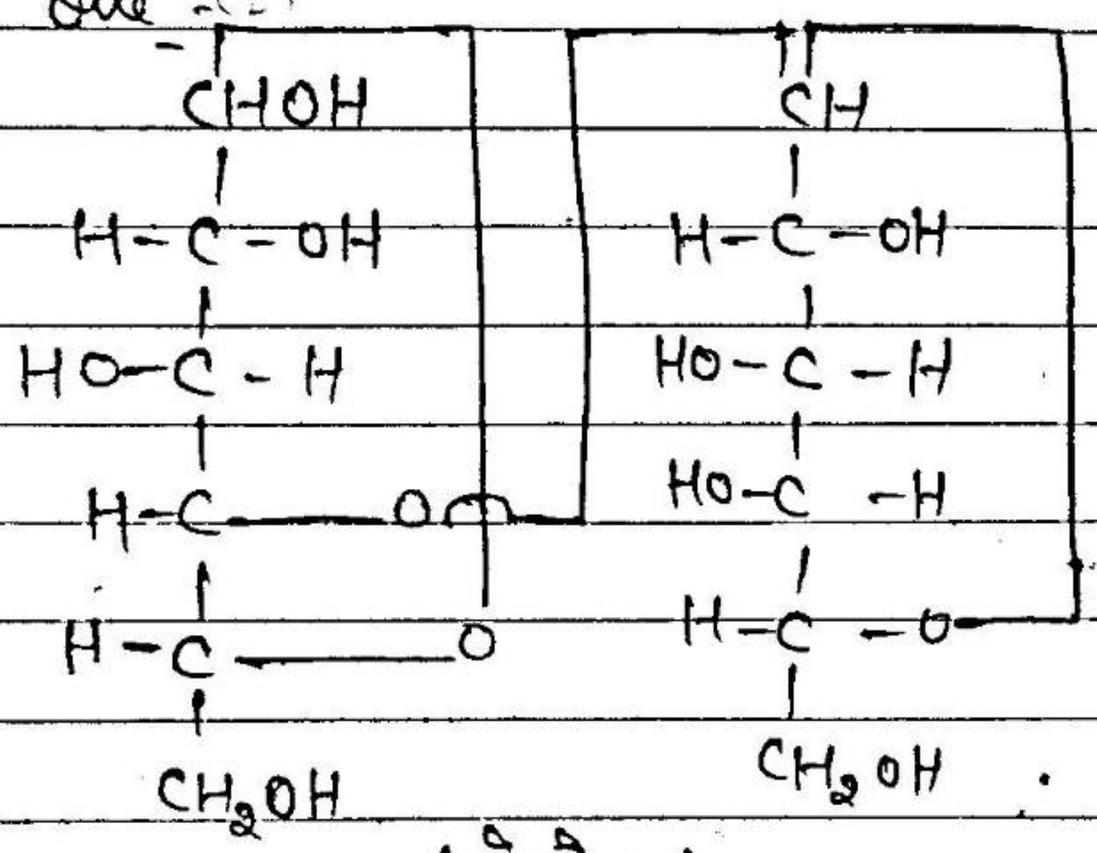
→ लैक्टोज NH_2OH के साथ अभिक्रिया देता है।
→ फेहलिंग विलयन के साथ ऑक्सीकृत होता है।
→ यह $NaHSO_3$ के साथ अभिक्रिया देता है।
→ लैक्टोस, ओसाजोन का निर्माण करता है।

→ लैक्टोस 302°C पर वियोजित हो जाता है।
→ लैक्टोस, जल में विलेय करने पर milky colour देता है।

→ यह एल्कोहॉल व ईथर में अघुलनशील होता है।

Que - लैक्टोस की रासायनिक अभिक्रिया -

Que - (1)



(लैक्टोस)

(i) CH_3OH/HCl
(ii) $(CH_3)_2SO_4$ →
(iii) dil. HCl
(iv) conc. HCl (जल अपघटन / अपचायक)

?

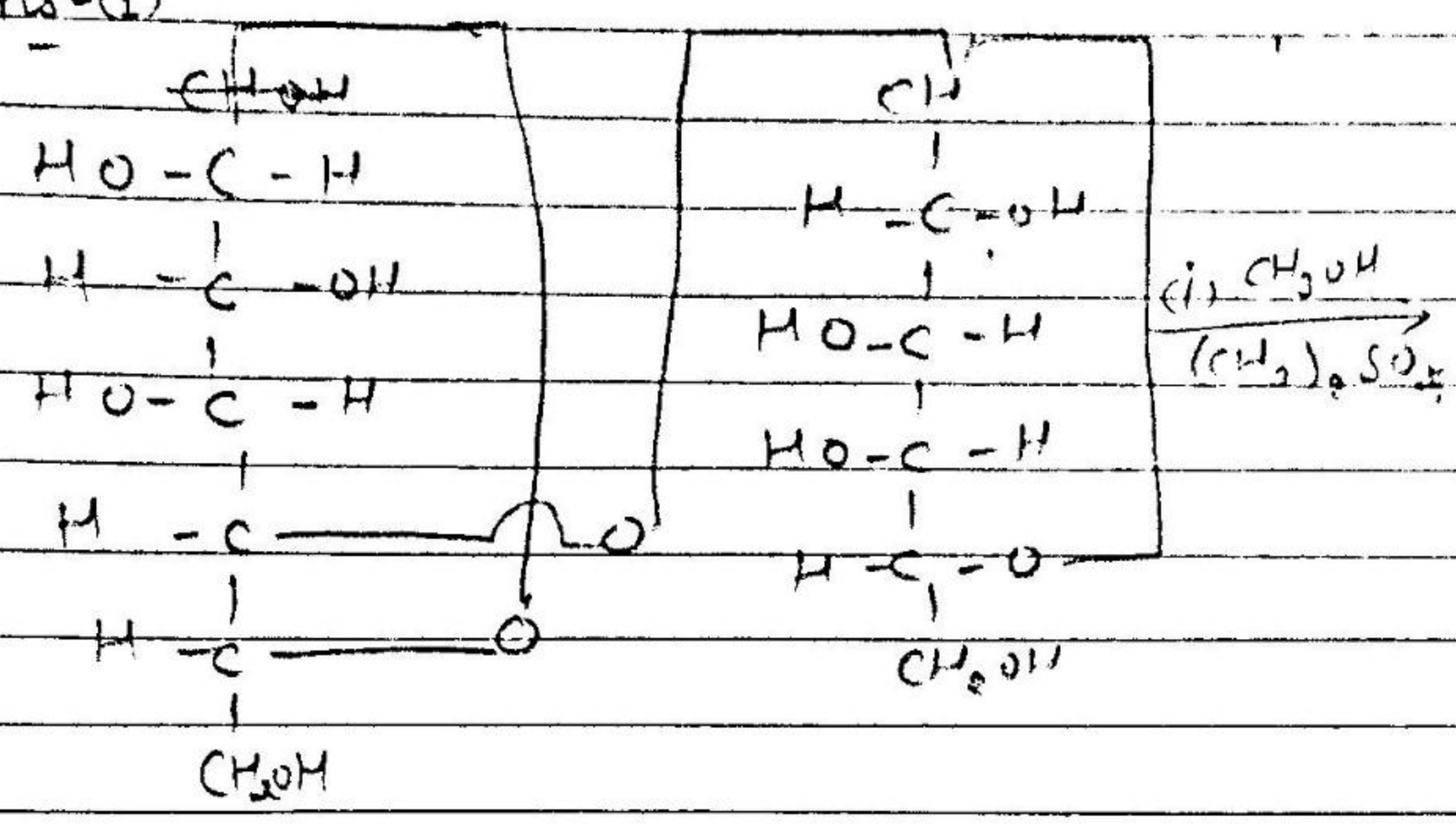
(2)

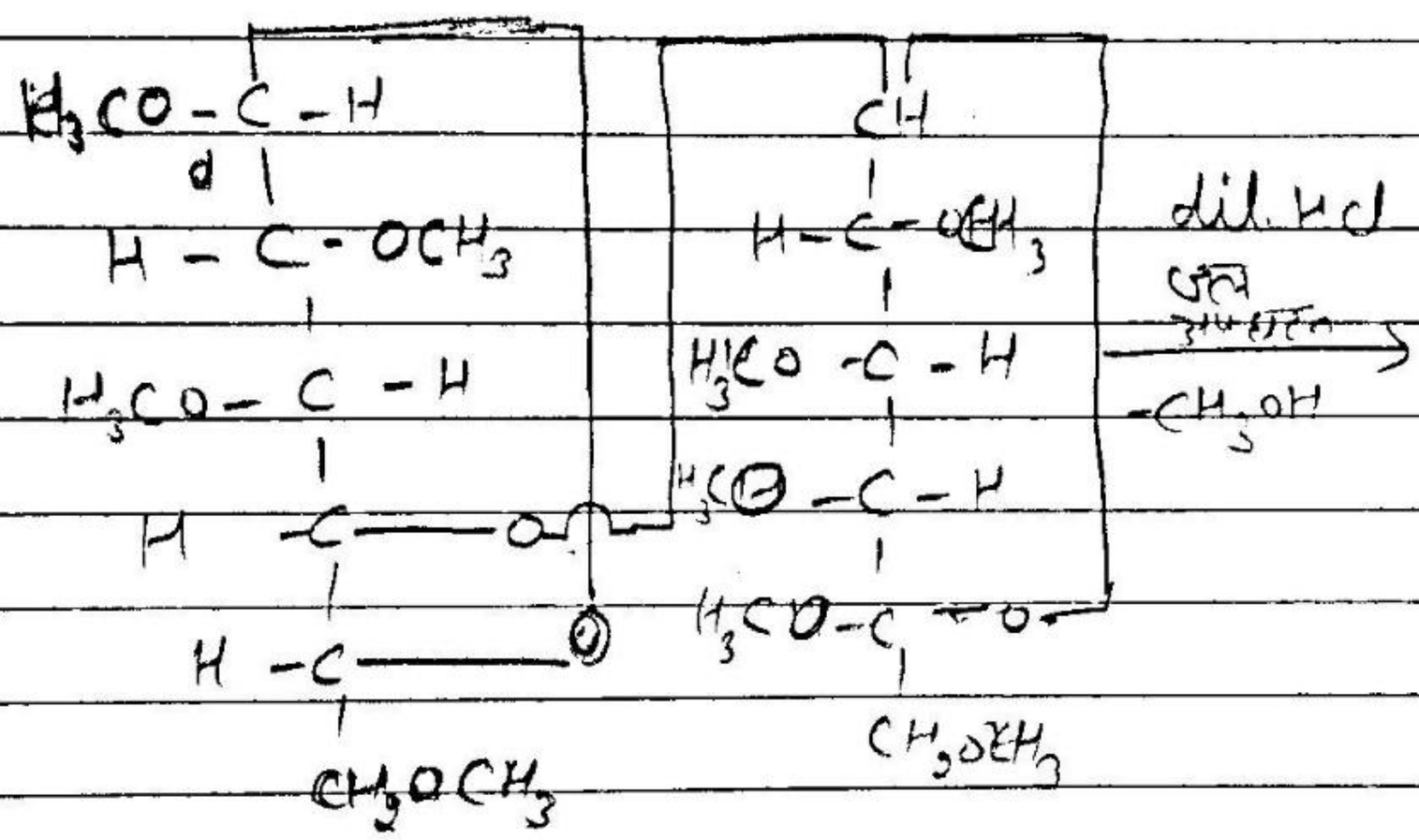
(i) Br_2 water
(ii) Na-Hg / H_2
(iii) $(CH_3)_2SO_4$ →
(iv) conc. HCl
(जल अपघटन / अपचायक)

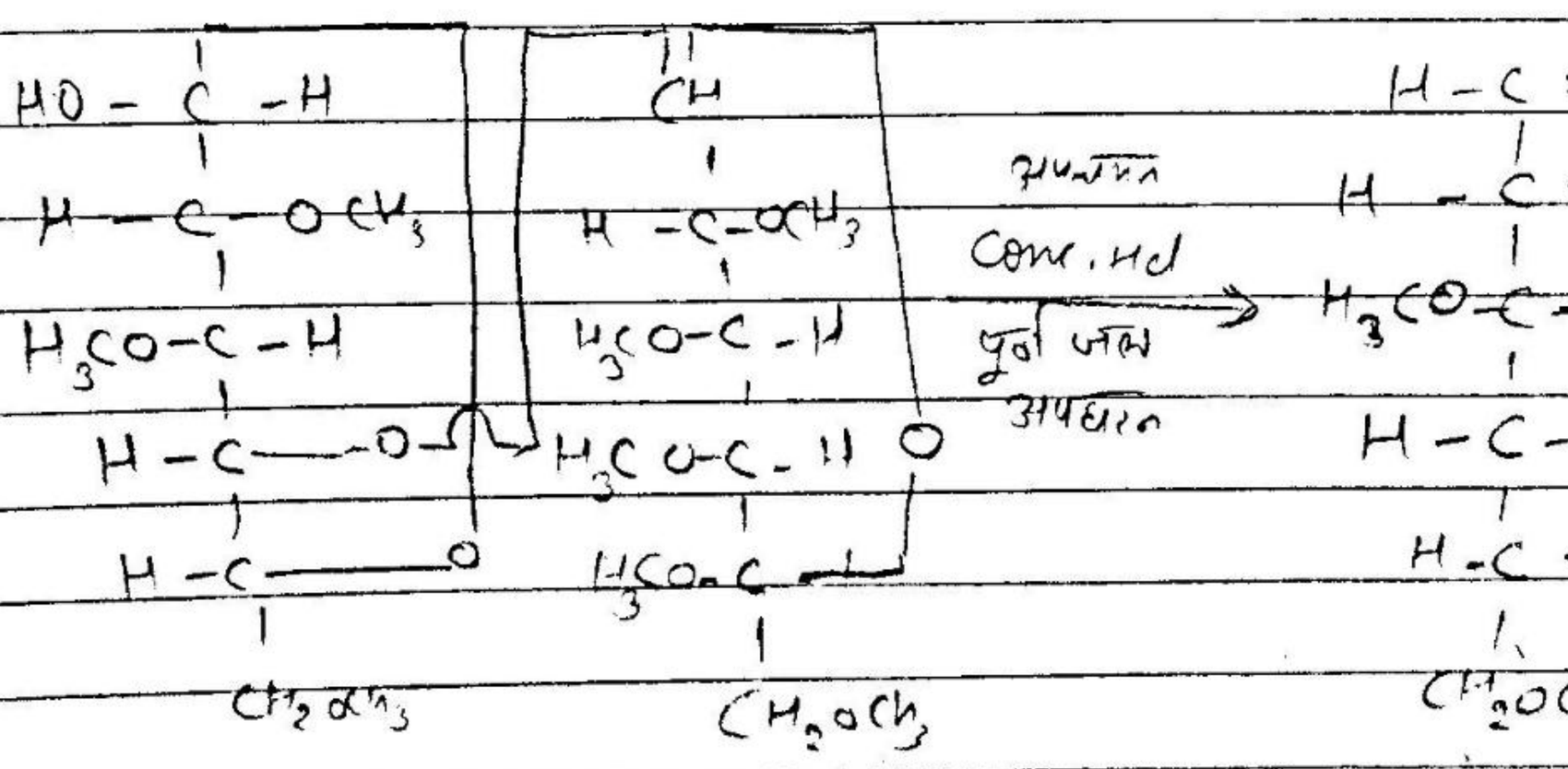
?

Notes

Ans-(1)

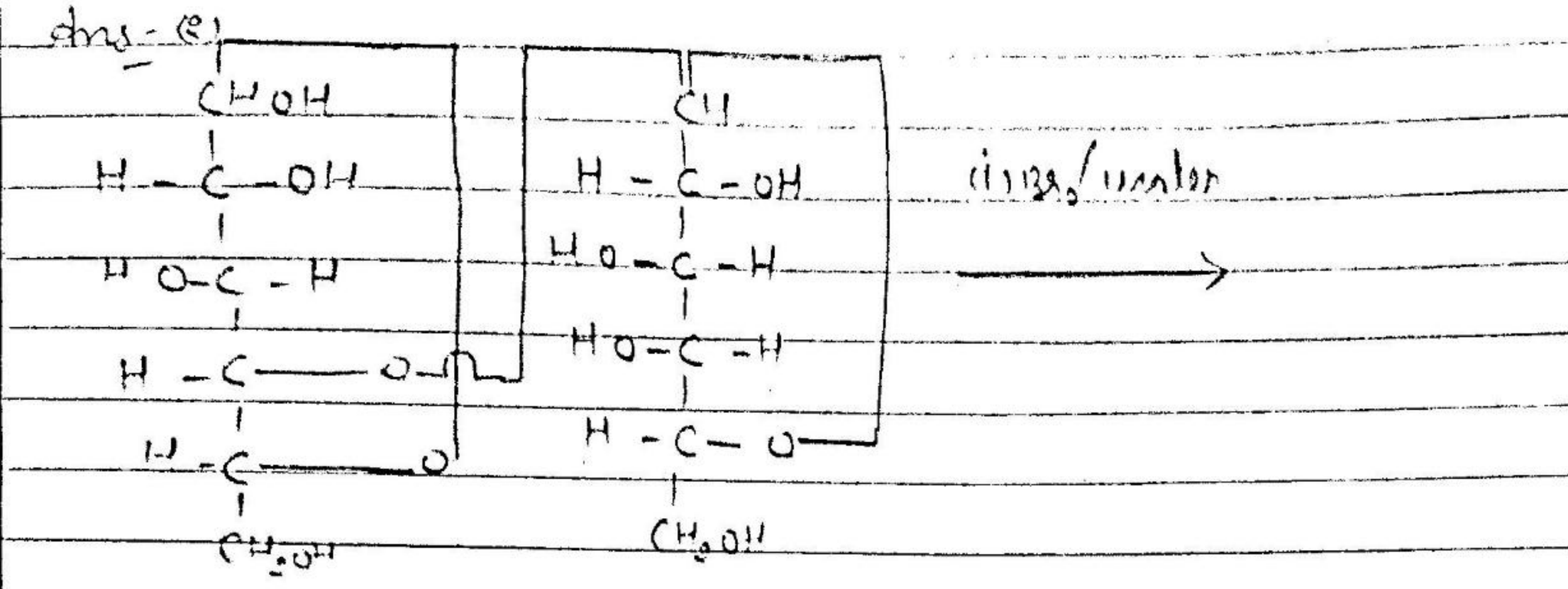


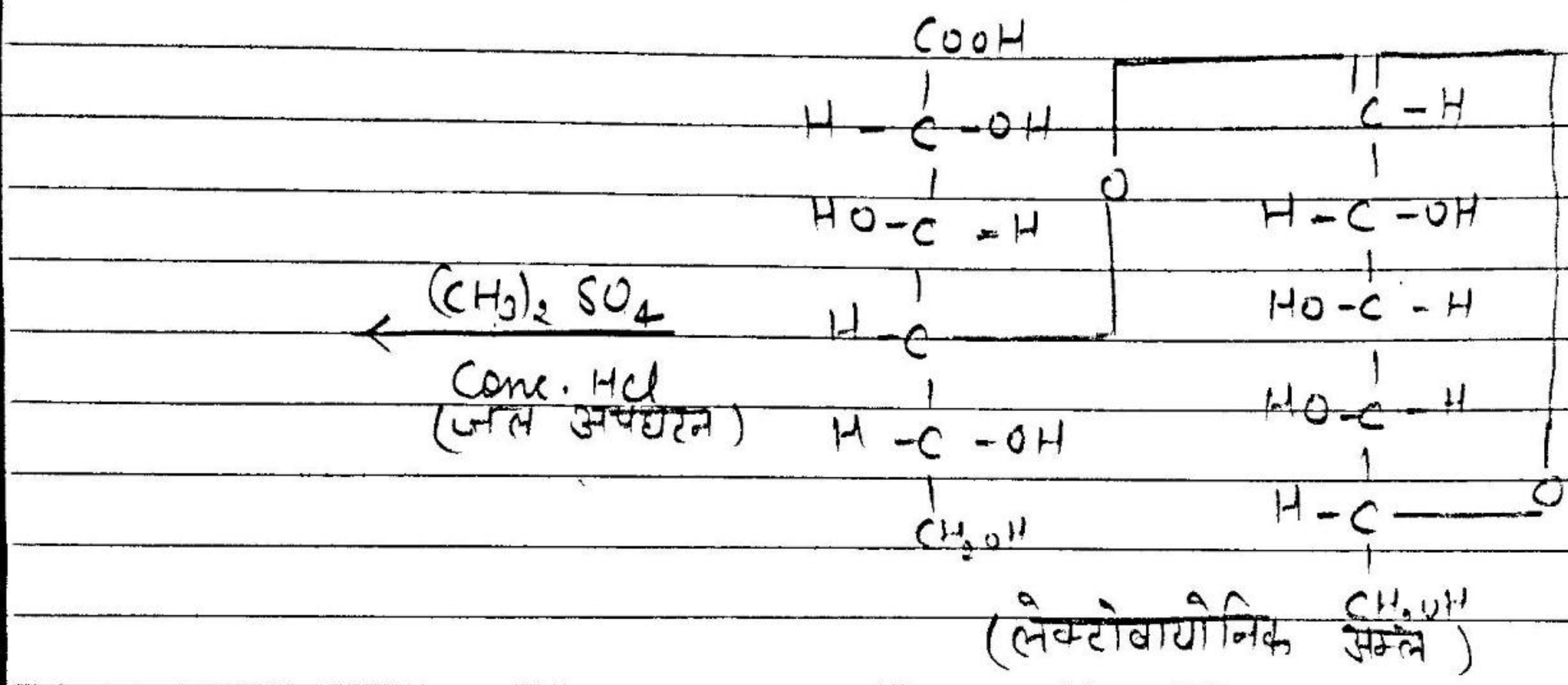


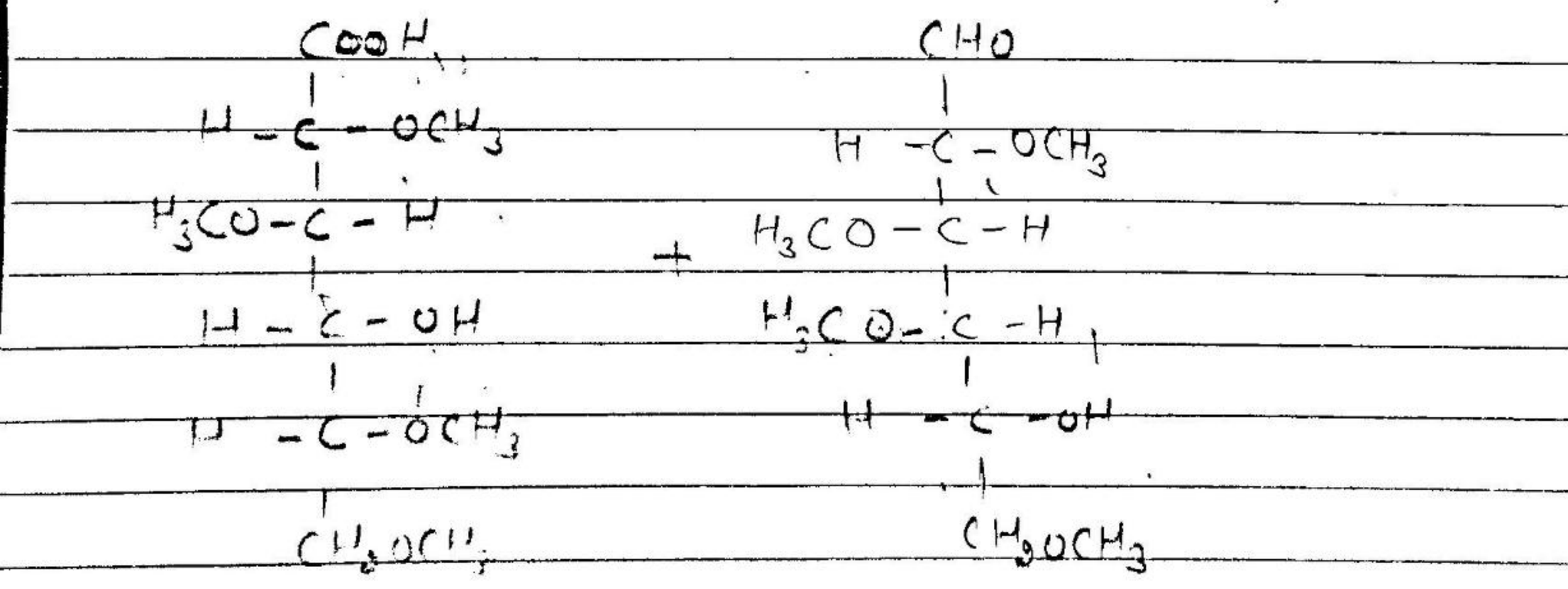


Teacher's Signature

Ans - (e)


CHO
H - C - OH
HO - C - H
H - C - O
CH2OH
CH
H - C - OH
HO - C - H
H - C - O
CH2OH
ताजा/water


COOH
H - C - OH
HO - C - H
H - C
H - C - OH
CH2OH
(CH3)2 SO4
Conc. HCl
(जल अपघटन)
C - H
H - C - OH
HO - C - H
HO - C - H
H - C
O
CH2OH
(लैक्टोबायोनिक अम्ल)


COOH
H - C - OCH3
H3CO - C - H
H - C - OH
H - C - OCH3
CH2OCH3
+
CHO
H - C - OCH3
H3CO - C - H
H3CO - C - H
H - C - OH
CH2OCH3

पॉली सैकेराइड :-

→ स्टॉर्च व सैलुलोज, पॉली सैकेराइड के जैसे उपयोग में लिये जाते हैं।

(i) स्टॉर्च :- $(C_6H_{10}O_5)_n$

→ स्टॉर्च एक सूचक की तरह कार्य करता है।
→ सामान्यत: आयोडीन अनुमापन में उपयोग में लिया जाता है।
→ स्टॉर्च में ग्लूकोज की बहुलक संरचना पायी जाती है।

→ ग्लूकोज इकाईयाँ α- ग्लाइकोसाइडिक लिंकेज के द्वारा जुड़ी होती हैं।
(1,4)

→ स्टॉर्च दो भागों में विभाजित किया जाता है।

(a) α- ऐमाइलोज -

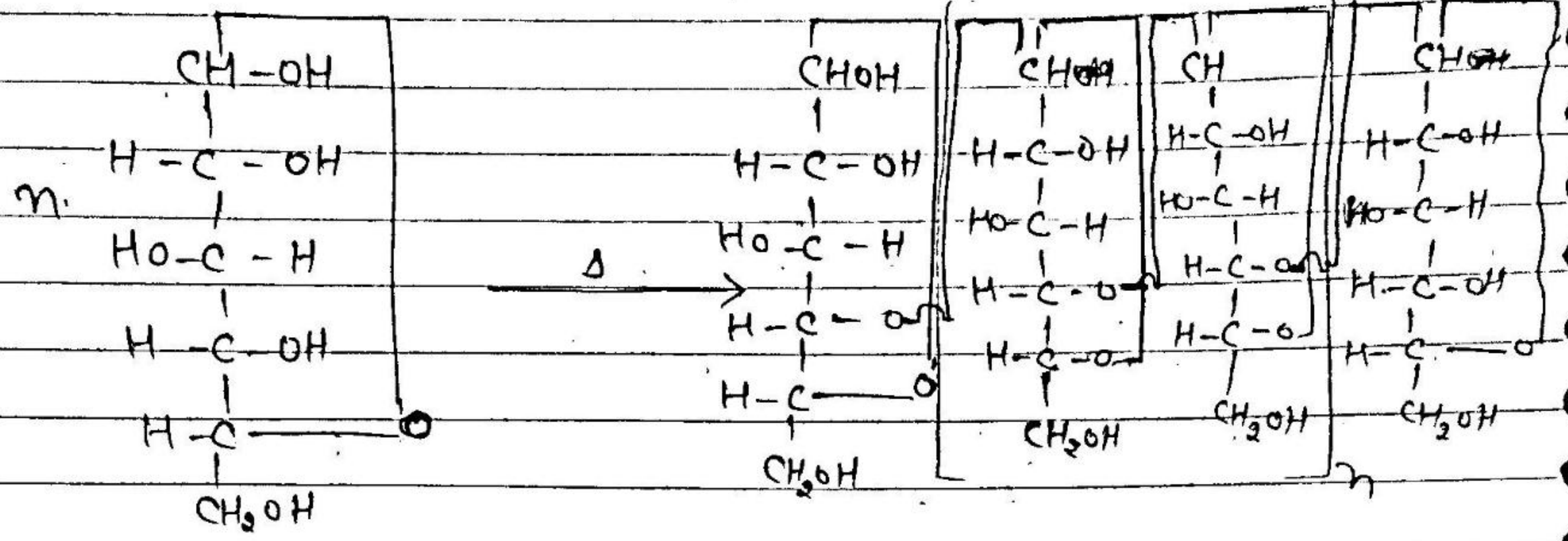
→ α- ऐमाइलोज, स्टॉर्च का 10 से 15% भाग का निर्माण करता है।
→ इसमें 60 - 6000 ग्लूकोज इकाईयाँ पायी जाती हैं।
→ यदि α-ऐमाइलोज को 25°C ताप पर मिलाया जाता है तो milky colour व अवक्षेप प्राप्त होता है।
→ सामान्यत: $C_1 - C_4$ के मध्य ~~कार्बन~~ C-O-C बंध पाया जाता है।

→ α- ऐमाइलोज की प्रकृति तैलीय प्रकार की होती है। इसलिए जल में कम घुलनशील है, परंतु कार्बन टेट्रा क्लोराइड (CCl_4) में घुलनशील है

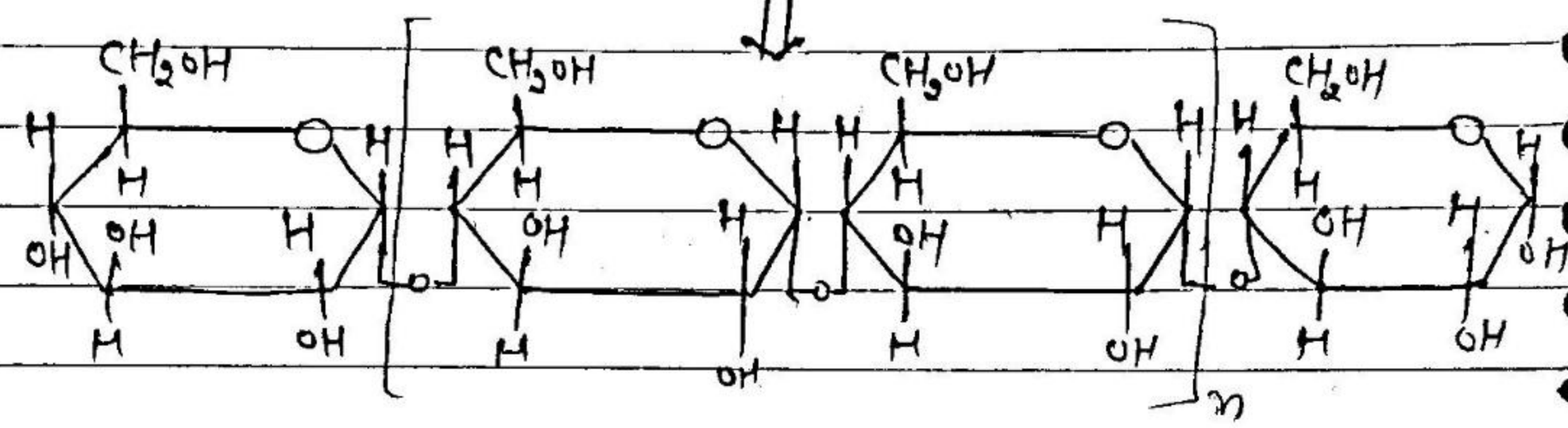
(b) β - ऐमाइलोज / ऐमाइलोपैक्टिन - (α,(1→6) glycosidic

→ ऐमाइलोपेक्टिन, स्टॉर्च 80 - 90% स्टॉर्च का निर्माण करता है।

→ इसमें 24-30 ग्लूकोज इकाईयाँ पायी जाती हैं।
→ सामान्यतः दुर्बल H- आबंधन दर्शाता है।
→ इनमें भी α- ग्लाइकोसाइडिक लिंकेज पाया जाता है।



(पॉयरेनॉज संरचना)

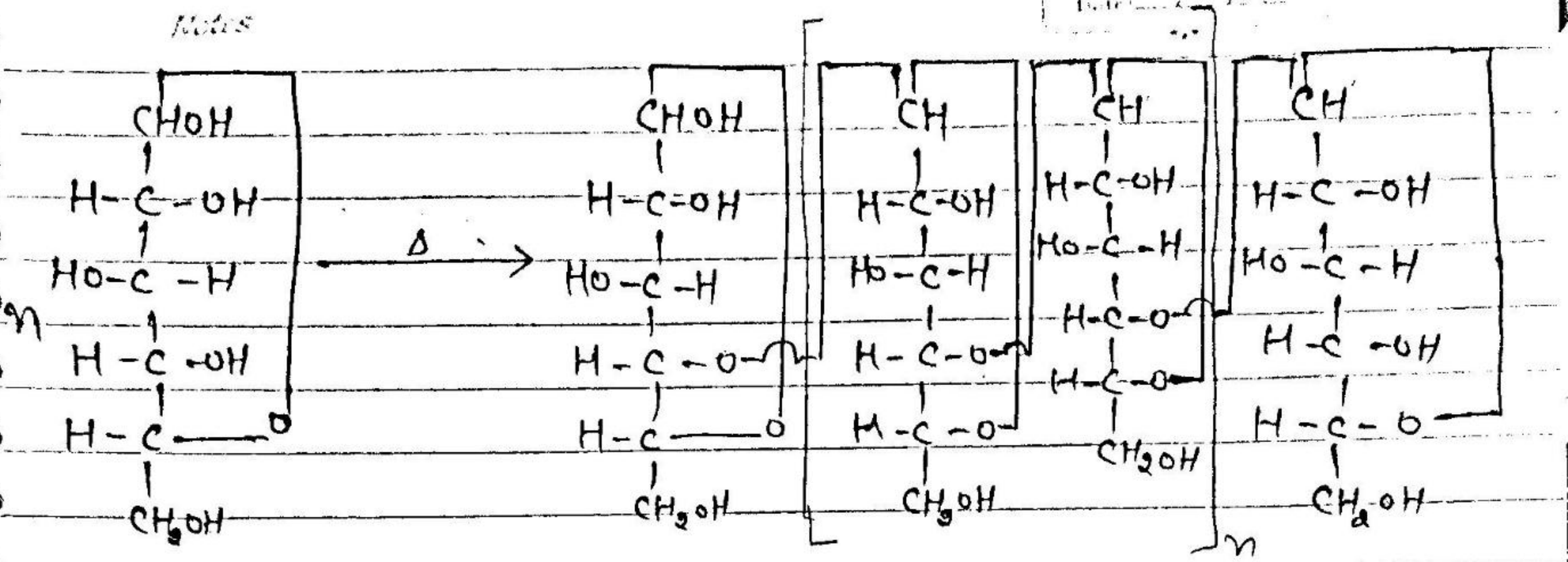


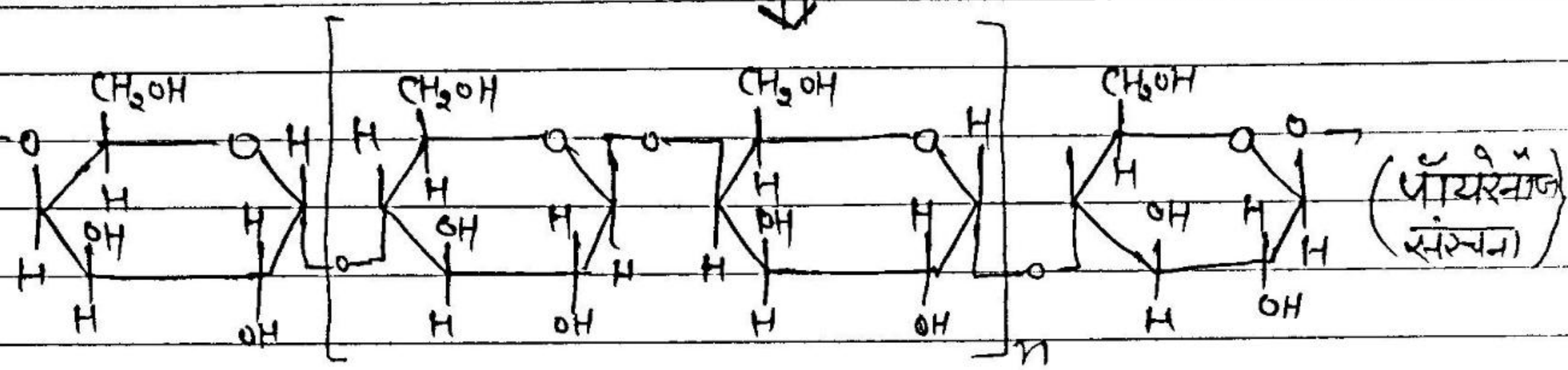
(ii) सैलुलोज :-

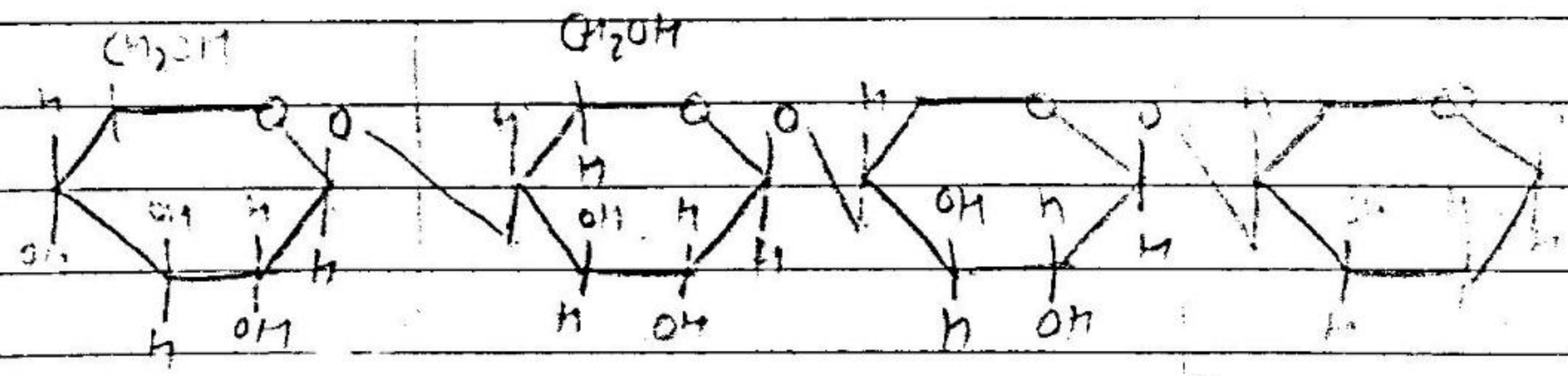
→ सैलुलोज भी बहुलक संरचना में पाया जाता है।
→ इसमें स्टॉर्च की तरह n-प्रकार की ग्लूकोज इकाईयाँ भाग लेती हैं।

→ इसमें β- ग्लाइकोसाइडिक लिंकेज पाया जाता है।
→ सैलुलोज जल में अघुलनशील होता है।

→ सैलुलोज की इकाई - सैलबायोज Cellubiolse







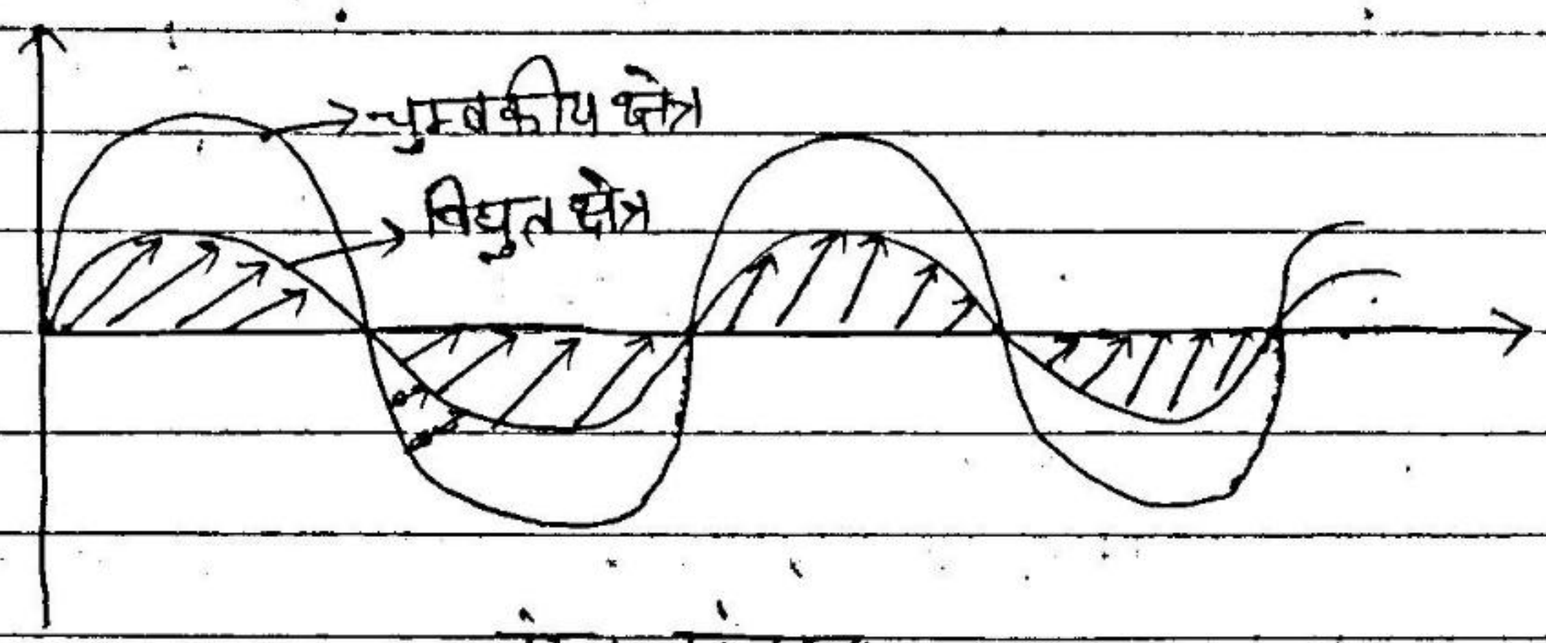
β-ग्लूकोज

NMR - स्पेक्ट्रम

Unit - I

→ स्पेक्ट्रम के लिए विद्युत चुम्बकीय विकिरणों को उपयोग में लिया जाता है।

→ वे विकिरणें जो विद्युत क्षेत्र व चुम्बकीय क्षेत्र में एक-दूसरे के लम्बवत् गति करती है, विद्युत-चुम्बकीय विकिरणे कहलाती है।



तरंग संचरण

→ विद्युत चुम्बकीय विकिरणों के विभाजन से स्पेक्ट्रम का निर्माण होता है।

→ स्पेक्ट्रम को दो भागों में विभाजित किया जाता है।

(i) उत्सर्जन स्पेक्ट्रम :- (Emission spectrum)

जब किसी पदार्थ पर विद्युत चुम्बकीय विकिरणों को आपतित किया जाता है तो पदार्थ में उपस्थित परमाणवीय इलेक्ट्रॉन ऊर्जा अवशोषित करकम ऊर्जा स्तर से उच्च ऊर्जा स्तर मे स्थानान्तरित होते हैं। E_1 E_2

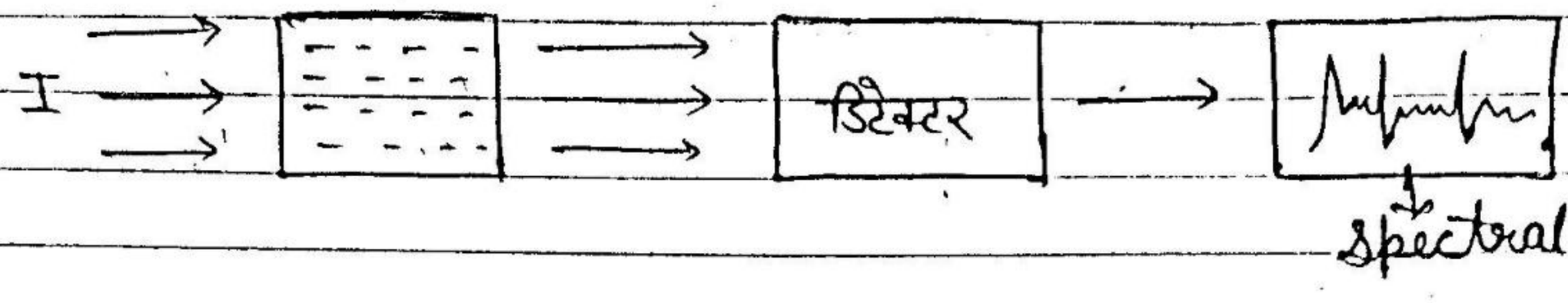
→ जिससे अतिरिक्त ऊर्जा उत्सर्जित हो जाती है।

→ यह उत्सर्जित ऊर्जा विकिरणों के रूप में होती है। जिन्हे डिटेक्टर द्वारा ग्रहण किया जाता है।

Teacher's Signature _____

→ डिटेक्टर, रिकॉर्डर से जुड़ा होता है।

→ रिकॉर्डर, स्पेक्ट्रल आरेख का निर्माण करता है।



molecul e^- → कम ऊर्जा → उच्च ऊर्जा

(ii) अवशोषण स्पेक्ट्रम :- (absorption spectrum)

अधिकतर कार्बनिक अणु अवशोषण स्पेक्ट्रम का निर्माण करते हैं।

→ अवशोषण स्पेक्ट्रम में उत्सर्जित होने वाली विकिरणों की मात्रा उत्सर्जन स्पेक्ट्रम की तुलना में कम होती है।

→ जब विद्युत चुम्बकीय तरंगों को कार्बनिक पदार्थ पर आपतित किया जाता है तो परमाणवीय e^- आधार ऊर्जा स्तर से उत्तेजित ऊर्जा स्तर में गमन करते हैं।

→ इलेक्ट्रॉनों के उत्तेजन के कारण कम्पन्न उत्पन्न होता है।

→ कम्पन्न के कारण कम मात्रा में ऊर्जा उत्सर्जित होती है।

→ उत्तेजित ऊर्जा स्तर व आधार ऊर्जा स्तर के ऊर्जा अंतराल के बराबर विकिरणें अवशोषित होती हैं।

$$\boxed{\Delta E = E_2 - E_1}$$

ΔE = ऊर्जा अंतराल

E_1 = आधा ऊर्जा स्तर

E_2 = उत्तेजित अवस्था मे ऊर्जा स्तर

[Range 200-300nm] ← पराबै० स्पेक्ट्रम

UV-visible Spectrum

दृश्य क्षेत्र

धूर्णन स्पेक्ट्रम [Range 1-5m]

Cosmic Rays	X-Rays	UV	visible area	Near IR	Far IR	MIRCO	Radar & TV Rays	Radio

(Range 2.5-15μ) ← कम्पन स्पेक्ट्रम

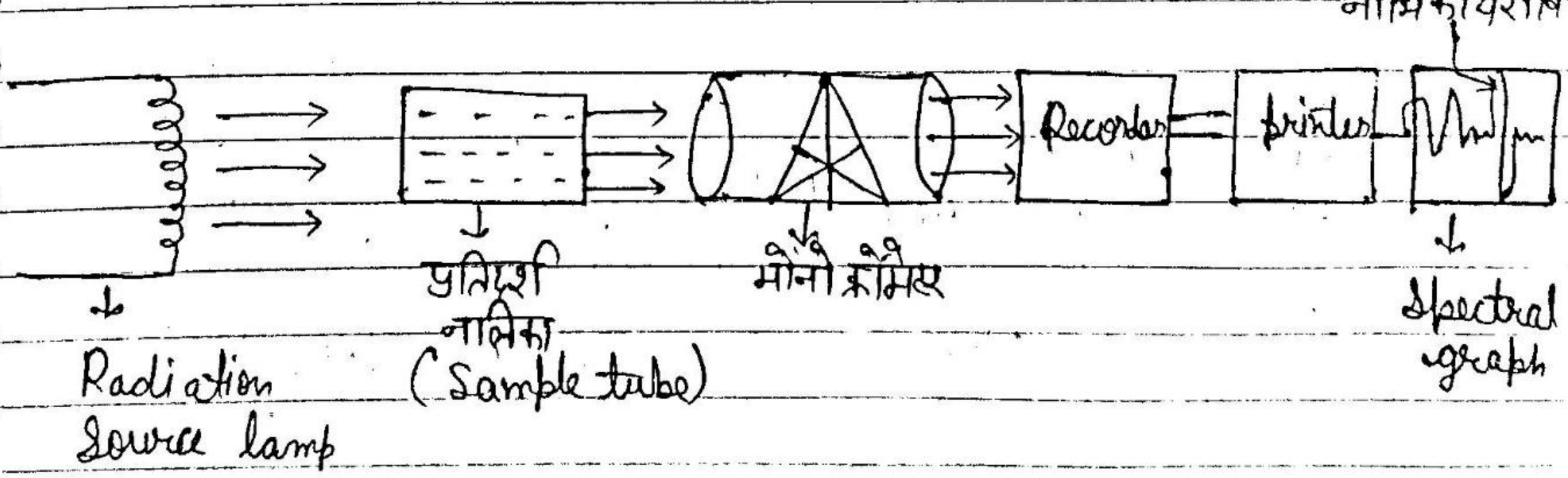
NMR

नाभिकीय-चुंबकीय अनुनाद

→ स्पेक्ट्रम के निर्माण के लिए विकिरणित स्त्रोत प्रतिदर्श नालिका, मोनोक्रोमेटर, रिकॉर्डर व प्रिंटर का उपयोग किया जाता है।

→ मोनोक्रोमेटर अवांछित विकिरणों को रोक देता है।

→ रिकॉर्डर विकिरणों की गणितीय व्याख्या करता है। जिन्हे स्पेक्ट्रल आरेख (Spectral graph) द्वारा प्रदर्शित किया जाता है।



Teacher's Signature _____

NMR- स्पेक्ट्रम :-

→ परमाणवीय इलैक्ट्रॉन एक निश्चित अक्ष के सामने चक्रण दर्शाते हैं।

→ इनके चक्रण के कारण कोणीय संवेग उत्पन्न होता है।

→ कोणीय संवेग का मान चक्रण क्वांटम संख्या पर निर्भर करता है।

कोणीय संवेग $(\mu) = \sqrt{S(S+1)}\,\frac{h}{2\pi}$

→ इलैक्ट्रॉनों की तरह नाभिक भी चक्रण दर्शाते हैं। जिससे कोणीय संवेग उत्पन्न होता है। परंतु नाभिक का कोणीय संवेग, नाभिक की चक्रण क्वांटम संख्या I पर निर्भर करता है।

नाभिकीय कोणीय संवेग $\mu = \sqrt{I(I+1)}\,\frac{h}{2\pi}$

नाभिक की चक्रण क्वांटम संख्या, द्रव्यमान संख्या व परमाणु क्रमांक पर निर्भर करती है।

द्रव्यमान संख्या (N+P)	परमाणु क्रमांक (Z)	चक्रण क्वांटम संख्या	उदाहरण
(i) even	even	0	$^{12}_{6}C$, $^{16}_{8}O$
(ii) सम	विषम	1, 3	$^{14}_{7}N$, $^{10}_{5}B$
(iii) विषम	विषम / सम	1/2, 3/2, 5/2, 7/2	$^{1}_{1}H$, $^{17}_{8}O$, $^{13}_{6}C$, $^{11}_{5}B$

केवल ये ही NMR show करेंगे

→ यदि चक्रण क्वांटम संख्या का मान शून्य हो तो चुम्बकीय प्रभाव एक-दूसरे को नष्ट कर लेते हैं। इस स्थिति में NMR-स्पेक्ट्रम उत्पन्न नहीं होता हैं।

→ यदि चक्रण क्वांटम संख्या का मान एक से अधिक हो तो कोणीय संवेग प्रभावी होता हैं। अतः NMR-स्पेक्ट्रम आसानी से उत्पन्न हो जाता हैं।

→ यदि चक्रण क्वांटम संख्या का मान 1/2 हो, तो सुस्पष्ट NMR-स्पेक्ट्रम प्राप्त होता हैं क्योंकि कोणीय संवेग का मान परिवर्तित हो जाता हैं। जिससे नाभिकीय चक्रण भी परिवर्तित हो जाते हैं।

→ नाभिक में नाभिकीय आवेश पूर्ण रूप से वितरित होता हैं।

→ नाभिक में नाभिकीय आवेश के उपस्थित होने के कारण व कोणीय संवेग उत्पन्न होने के कारण नाभिक के चक्रण परिवर्तित होता हैं।

→ यदि नाभिक पर समांगी चुंबकीय क्षेत्र उपस्थित हो तो नाभिक का व्यवहार एक छड़ चुंबक की तरह होता हैं।

→ इसलिए नाभिक चुंबकीय बल रेखाओं को उत्पन्न करता हैं।

→ यदि नाभिक पर चुंबकीय क्षेत्र अनुपस्थित हो तो नाभिकीय चक्रण $I = 1/2$ के बराबर होता हैं।

→ यदि नाभिक पर बाह्य चुंबकीय क्षेत्र लगाया जाता हैं तो नाभिकीय चक्रण की दो स्थितियाँ उत्पन्न होती हैं।

→ यदि नाभिकीय चक्रण बाह्य चुंबकीय क्षेत्र की दिशा में उत्पन्न होते हैं तो

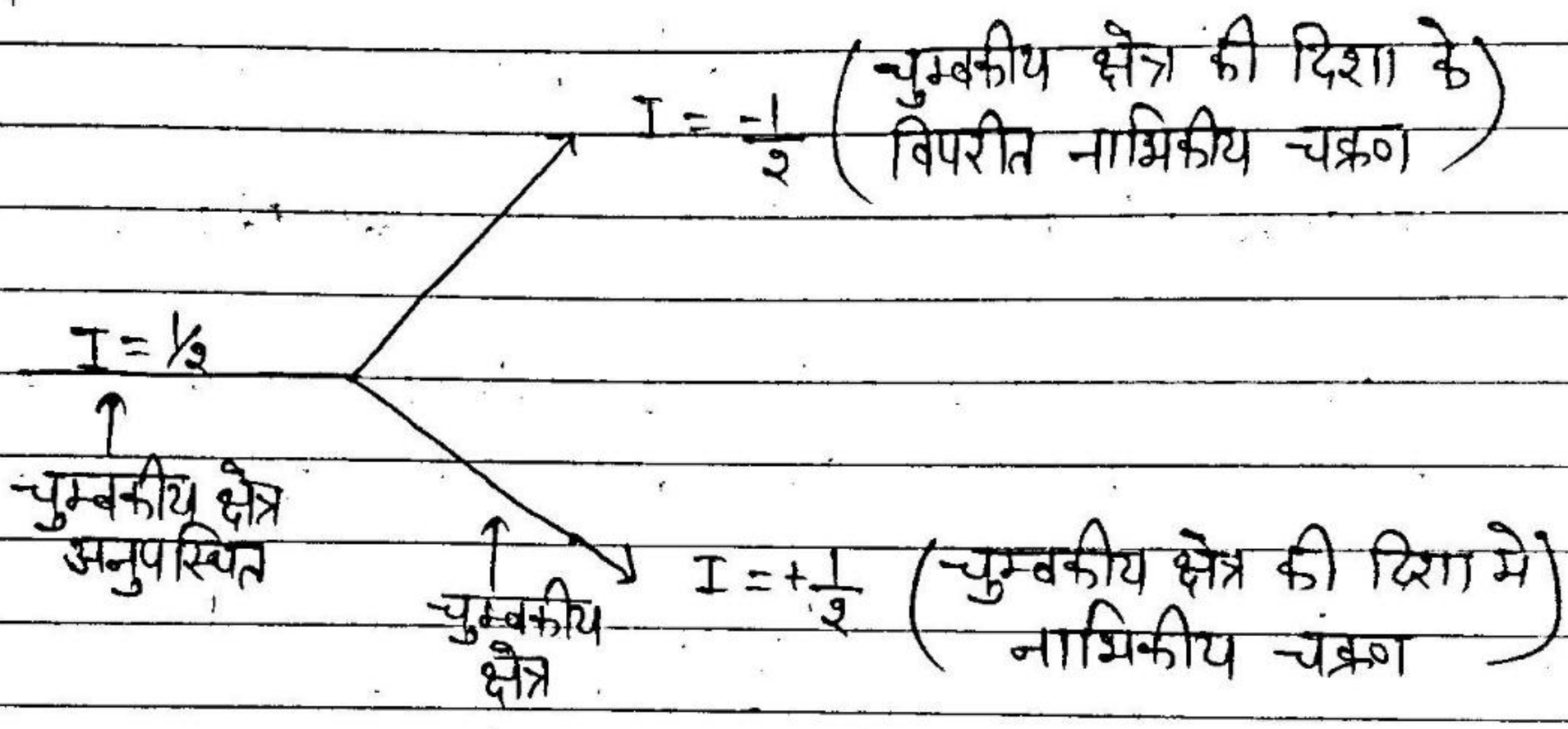
Teacher's Signature _____

$I = +\frac{1}{2}$ चक्रण मान उत्पन्न होता है।

→ यदि नाभिकीय चक्रण बाह्य चुंबकीय क्षेत्र की विपरीत दिशा में उपस्थित हो तो नाभिकीय चक्रण $I = -\frac{1}{2}$ चक्रण मान उत्पन्न होता है।

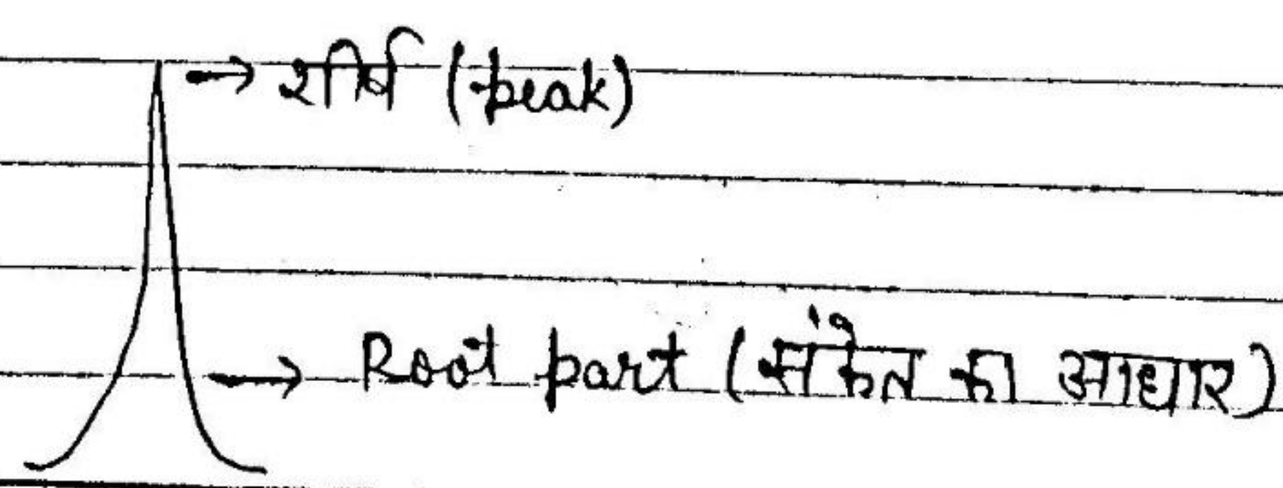
→ "चुम्बकीय क्षेत्र की उपस्थिति में नाभिकीय चक्रण का परिवर्तित होना, चुम्बकीय अनुनाद कहलाता है।"

→ नाभिक के चुम्बकीय अनुनाद को, नाभिकीय चुम्बकीय अनुनाद (NMR) कहते हैं।



→ नाभिकीय चुंबकीय अनुनाद को एक संकेत के द्वारा समझाया जाता है जिसे NMR संकेत कहते हैं।

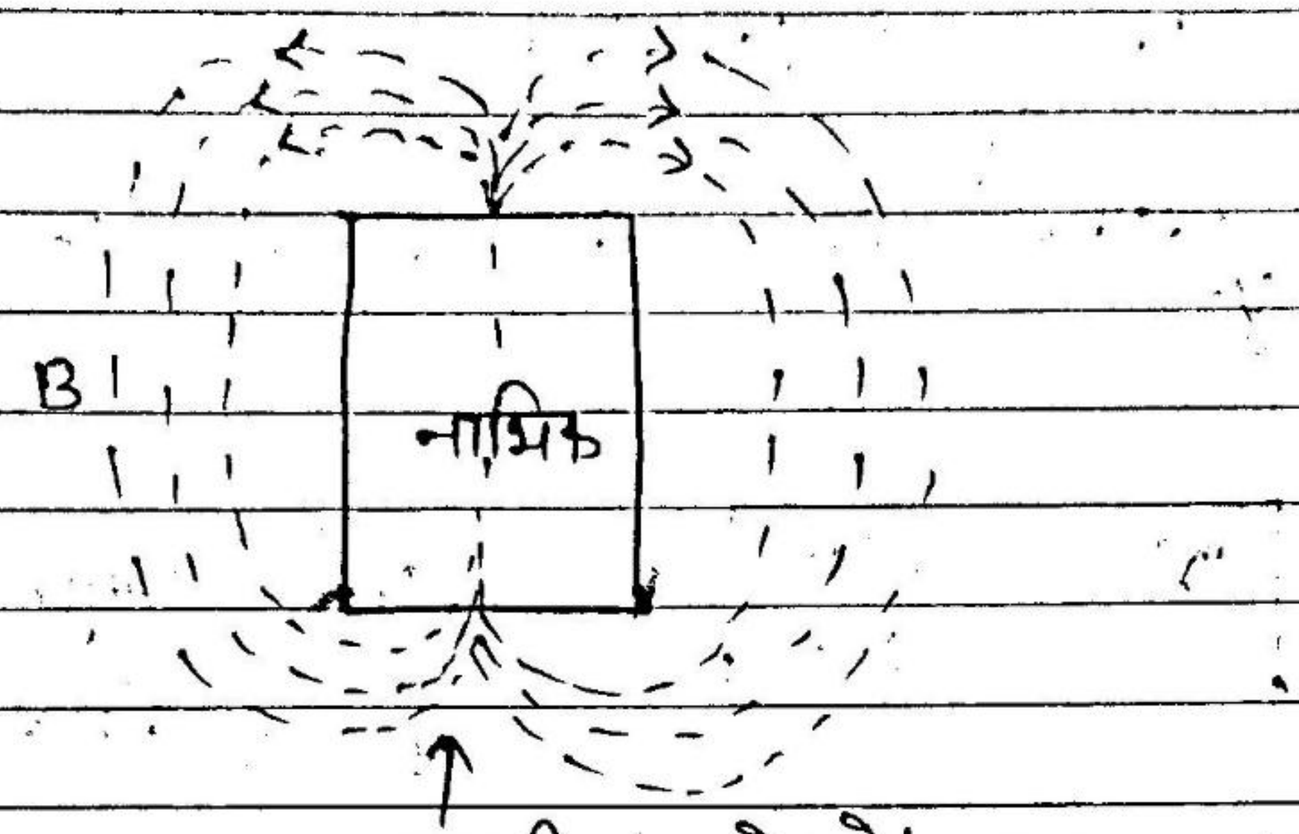
→ NMR संकेत विशेष प्रकृति के होते हैं।



NMR- संकेत का उत्पन्न होना :-

(Homogeneous M.F.)

जब नाभिक पर समांगी चुंबकीय क्षेत्र उपस्थित होता है तो चुंबकीय बलरेखाएं उत्पन्न होती हैं।



चुम्बकीय बलरेखाएं (Magnetic field lines)

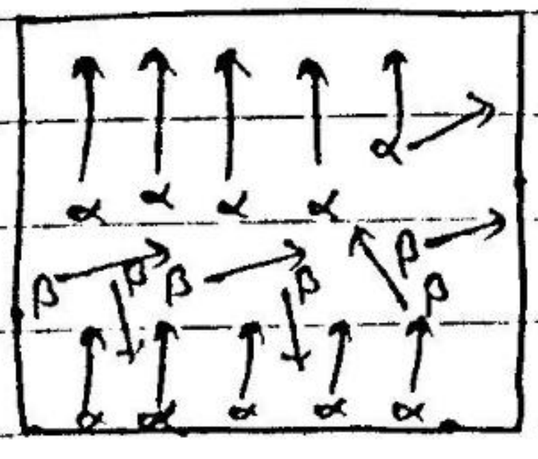
→ चुम्बकीय बलरेखाओं के कारण दो प्रकार के अभिविन्यास उत्पन्न होते हैं।

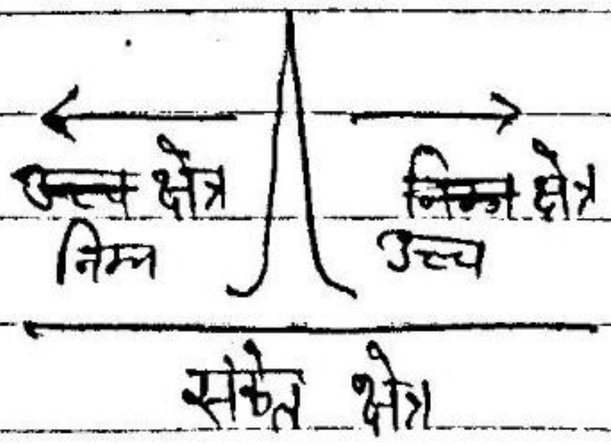
(i) α - अभिविन्यास (α- Configuration),
(ii) β - अभिविन्यास (β - Configuration)

→ यदि चुम्बकीय बलरेखाएं, बाह्य चुम्बकीय क्षेत्र की दिशा में उपस्थित होती हैं तो इसे α- अभिविन्यास कहते हैं।

→ यदि चुम्बकीय बल रेखाएं, बाह्य चुम्बकीय क्षेत्र की विपरीत दिशा में उपस्थित हो तो इनके अभिविन्यास को β- अभिविन्यास कहते हैं।

→ α- अभिविन्यास व β- अभिविन्यास के कारण दो प्रकार के संकेत क्षेत्र उत्पन्न होते हैं।





Teacher's Signature _____

Imp. NMR स्पेक्ट्रम पर चुम्बकीय क्षेत्र की तीव्रता का प्रभाव :-

→ NMR स्पेक्ट्रम में NMR संकेत का उत्पन्न होना चुम्बकीय क्षेत्र की तीव्रता व विकिरणों की आवृत्ति द्वारा प्रभावित होता है। (Frequency) (Hz) intensity

→ NMR स्पेक्ट्रम में विकिरणों की आवृत्ति ν, चुम्बकीय क्षेत्र की तीव्रता के समानुपाती होती है।

$$\nu = \frac{\gamma B_0}{2\pi}$$

γ = magnetising ratio

B_0 = चुम्बकीय क्षेत्र की तीव्रता

$$\nu \propto B_0$$

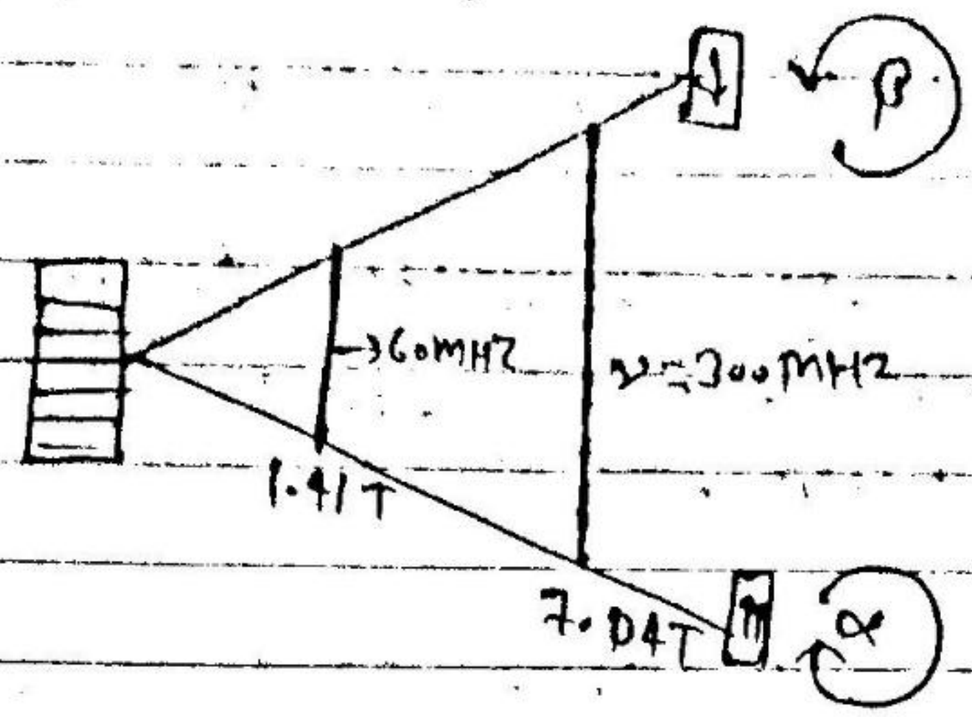
→ यदि किसी पदार्थ पर 1.41 टेस्ला की तीव्रता आरोपित की जाती है, तो NMR स्पेक्ट्रम के लिए 60 MHz आवृत्ति की आवश्यकता होती है।

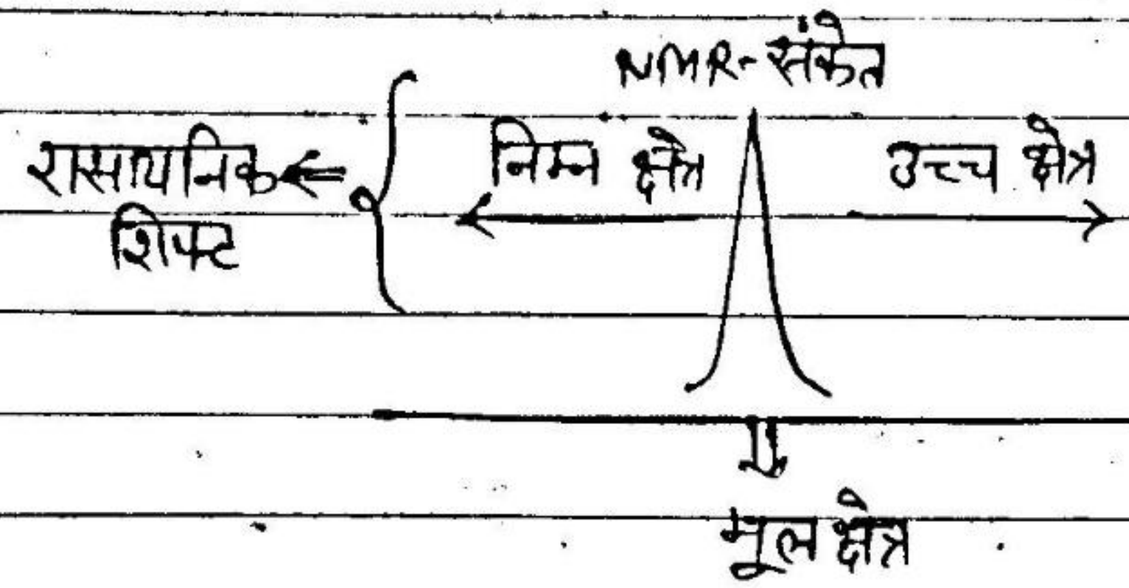
→ यदि 7.04 T तीव्रता आरोपित की जाती है तो 300 MHz आवृत्ति की आवश्यकता होती है।

→ चुम्बकीय क्षेत्र की तीव्रता के कारण α व β- अभिविन्यास परिवर्तन दर्शाते हैं।

→ UV व IR स्पेक्ट्रम में विद्युत चुम्बकीय विकिरणों की तरंग दैर्ध्य में परिवर्तन किया जाता है तो विद्युत चुम्बकीय विकिरणे विभाजित होती हैं।

→ NMR संकेत अपने मूल क्षेत्र से आगे या पीछे की ओर हो जाता है। जिसे रासायनिक Shift कहते हैं।





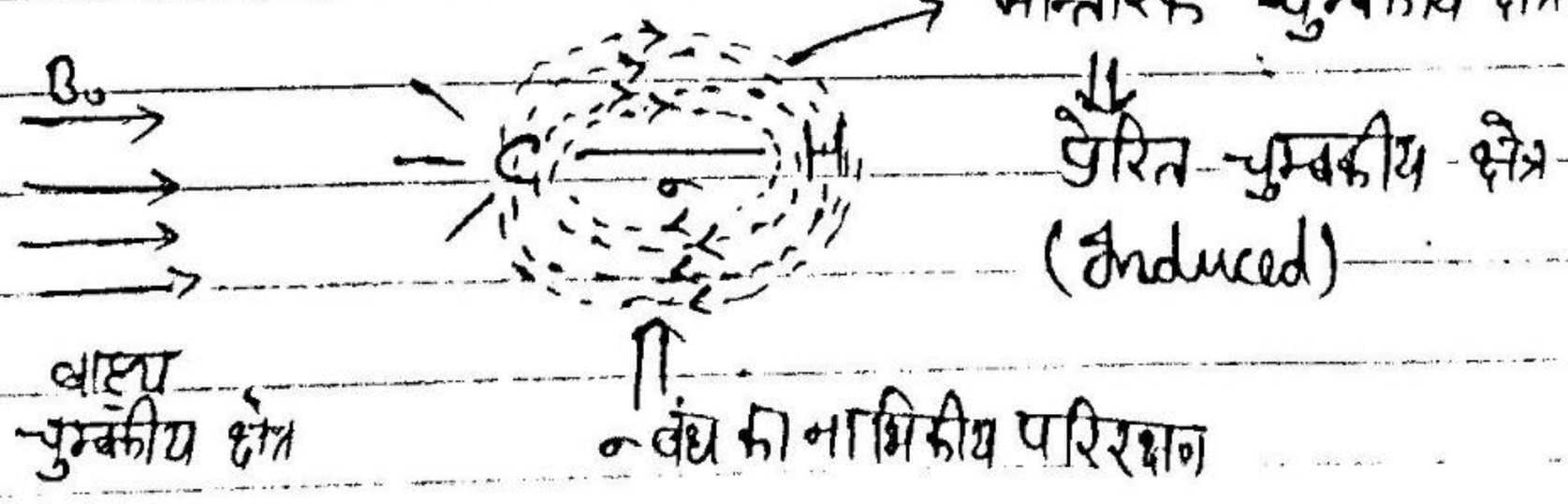
1. Imp
V. Imp. (Shielding : deshielding

नाभिकीय परिरक्षण व विपरिरक्षण :-

→ कार्बनिक यौगिकों में प्रोटोन की उपस्थिति से उत्पन्न स्पेक्ट्रम, प्रोटोन - NMR स्पेक्ट्रम कहलाता है।

→ प्रोटोन की उपस्थिति से σ बंध के इलैक्ट्रॉन NMR स्पेक्ट्रम को प्रभावित करते हैं। अर्थात् परिरक्षण व विपरिरक्षण प्रक्रिया दर्शाते हैं।

→ यदि >C-H से इलै॰ आकर्षी या इलै॰ दाता परमाणु नहीं जुड़े हो, तो



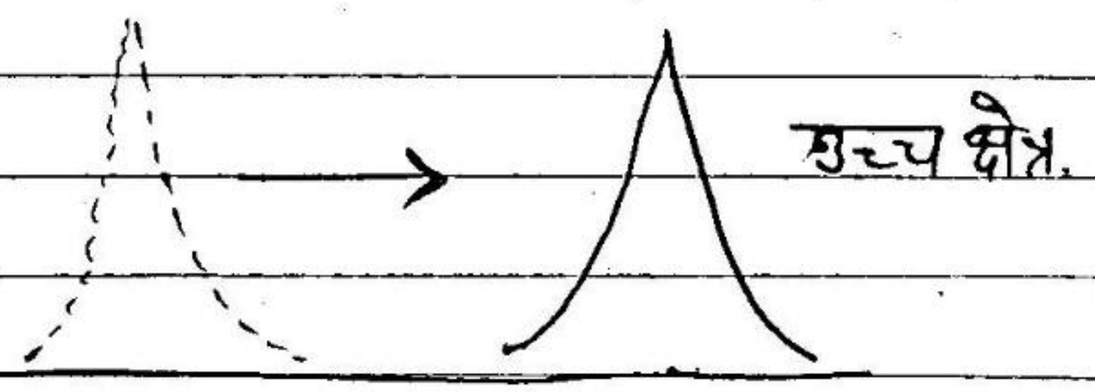
>C-H बंध में σ-बंध के इलै॰ के कम्पन के कारण आंतरिक चुम्बकीय क्षेत्र उत्पन्न होता हैं। जिसे प्रेरित चुम्बकीय क्षेत्र कहते हैं।

→ यह आंतरिक चुम्बकीय क्षेत्र, बाह्य चुम्बकीय क्षेत्र की विपरीत दिशा मे होता हैं। जिससे बाह्य चुम्बकीय क्षेत्र >C-H बंध को प्रभावित नही कर पाता हैं। इसे परिरक्षण प्रक्रिया कहते हैं।

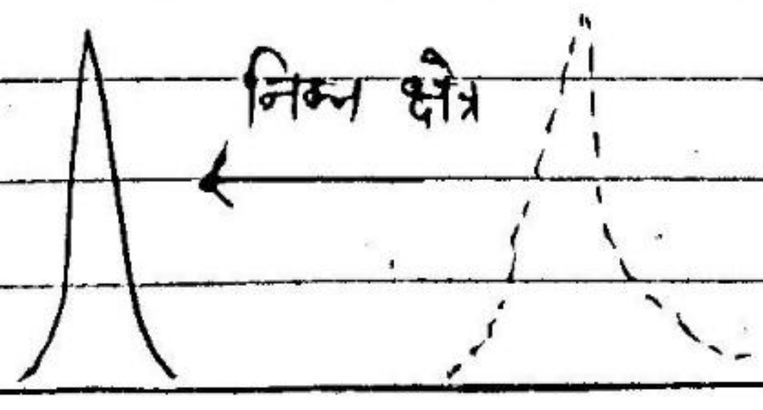
→ यदि >C-H बंध से इलै॰ दाता परमाणु जुड़े हुये हो, तो σ-बंध मे इलै॰ घनत्व बढ़ जाती हैं व प्रेरित चुम्बकीय क्षेत्र की तीव्रता भी बढ़ती हैं। अतः तीव्रता बढ़ने के कारण नाभिकीय परिरक्षण बढ़ जाता हैं।

→ यदि >C-H बंध से इलै॰ आकर्षी परमाणु जुड़े हो तो σ-बंध मे इलै॰ घनत्व घट जाता हैं व आंतरिक चुम्बकीय क्षेत्र की तीव्रता घट जाती हैं व प्रेरित चुम्बकीय क्षेत्र की तीव्रता भी घट जाती हैं। अतः नाभिकीय परिरक्षण घट जाता हैं व विपरिरक्षण बढ़ जाता हैं।

* E.R.G उपस्थित हो तो -



* E.W.G उपस्थित हो तो -



परिरक्षण व

विपरिरक्षण के उदाहरण :-

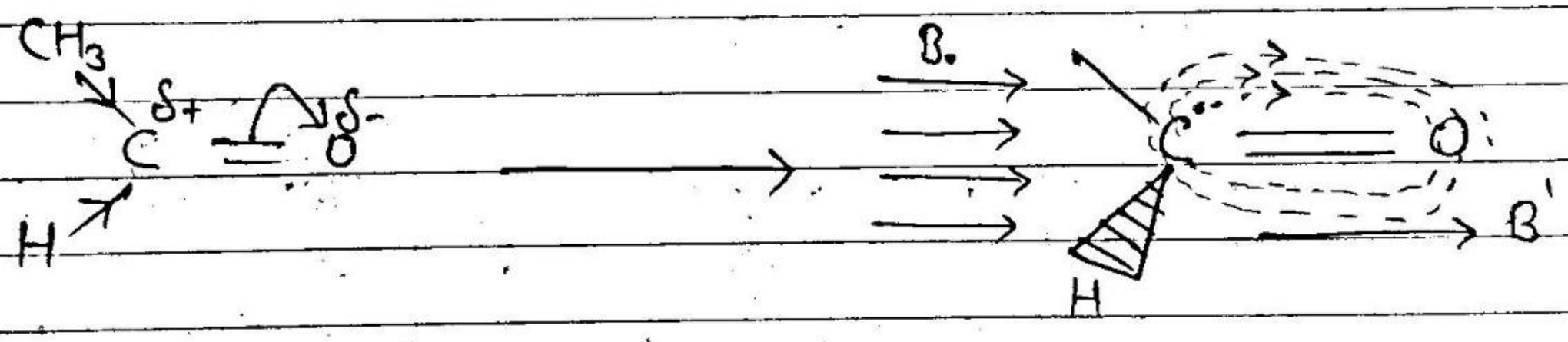
(i) ऐसीटैल्डिहाइड में नाभिकीय विपरिरक्षण -

→ ऐसीटैल्डिहाइड में ऑक्सीजन की विद्युत ऋणता अधिक होने के कारण कार्बन पर आंशिक धनावेश उत्पन्न होता है।

→ धनावेशित कार्बन परमाणु >C-H बंध मे इलैक्ट्रॉनों की मात्रा को घटा देता है।

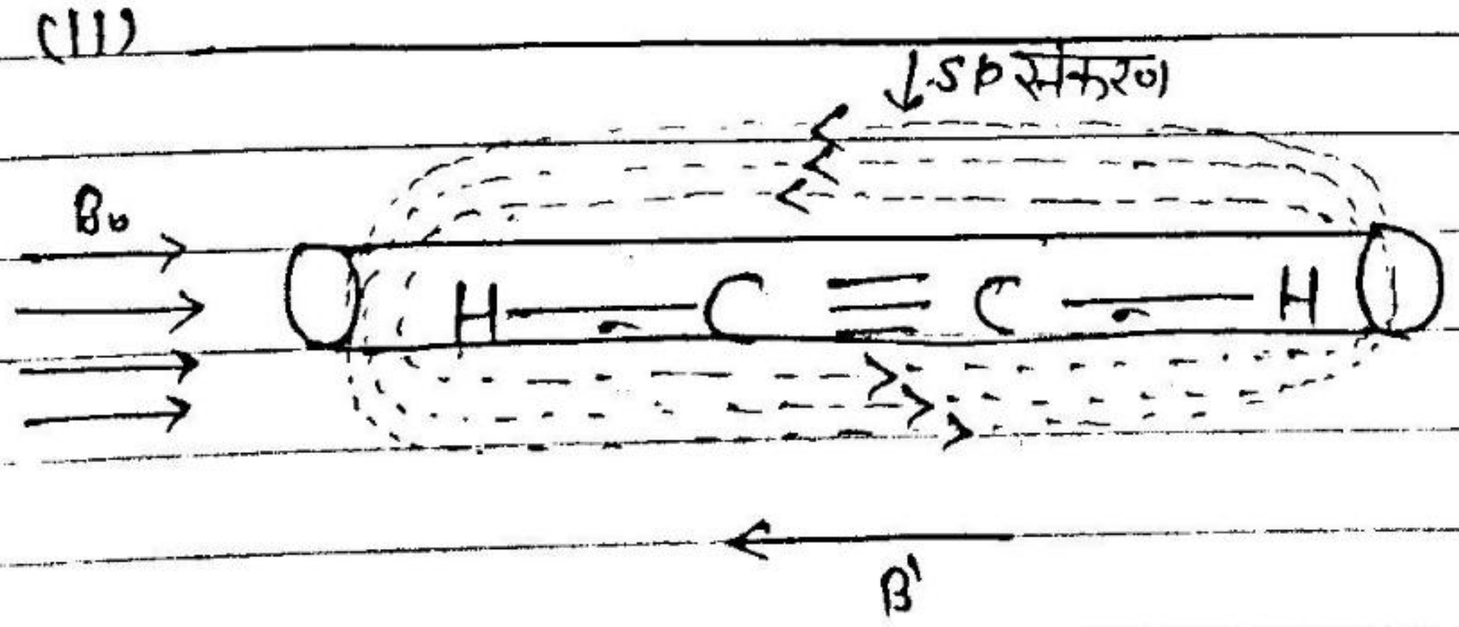
→ इसलिए आंतरिक चुम्बकीय क्षेत्र की तीव्रता घट जाती है। जिससे आंतरिक चुम्बकीय क्षेत्र की दिशा बाह्य चुम्बकीय क्षेत्र की दिशा में होती है।

अतः >CH बंध बाह्य चुम्बकीय क्षेत्र के कारण प्रभावित होता है। व नाभिकीय परिरक्षण उत्पन्न होता है।



(ii) ऐथीन (ऐसीटिलीन) मे नाभिकीय विपरिरक्षण -

ऐसीटिलीन में नाभिकीय परिरक्षण -



Teacher's Signature _____

→ ऐपाइन में sp संकरण पाया जाता है।
अत: बेलनाकार आकृति के रूप में पाया जाता है।

→ >C-H बंध sp संकरण के द्वारा प्रभावित होता है क्योंकि π-इलैक्ट्रॉनों के चुम्बकीय क्षेत्र में भाग लेने के कारण आंतरिक चुम्बकीय क्षेत्र की तीव्रता बढ़ जाती है। व दोनो >C-H बंध आंतरिक चुम्बकीय क्षेत्र में उपस्थित होते हैं।

→ बाह्य चुम्बकीय क्षेत्र >C-H बंध प्रभावित नही कर ~~पाता~~ पाता है। व नाभिकीय परिरक्षण उत्पन्न होता है।

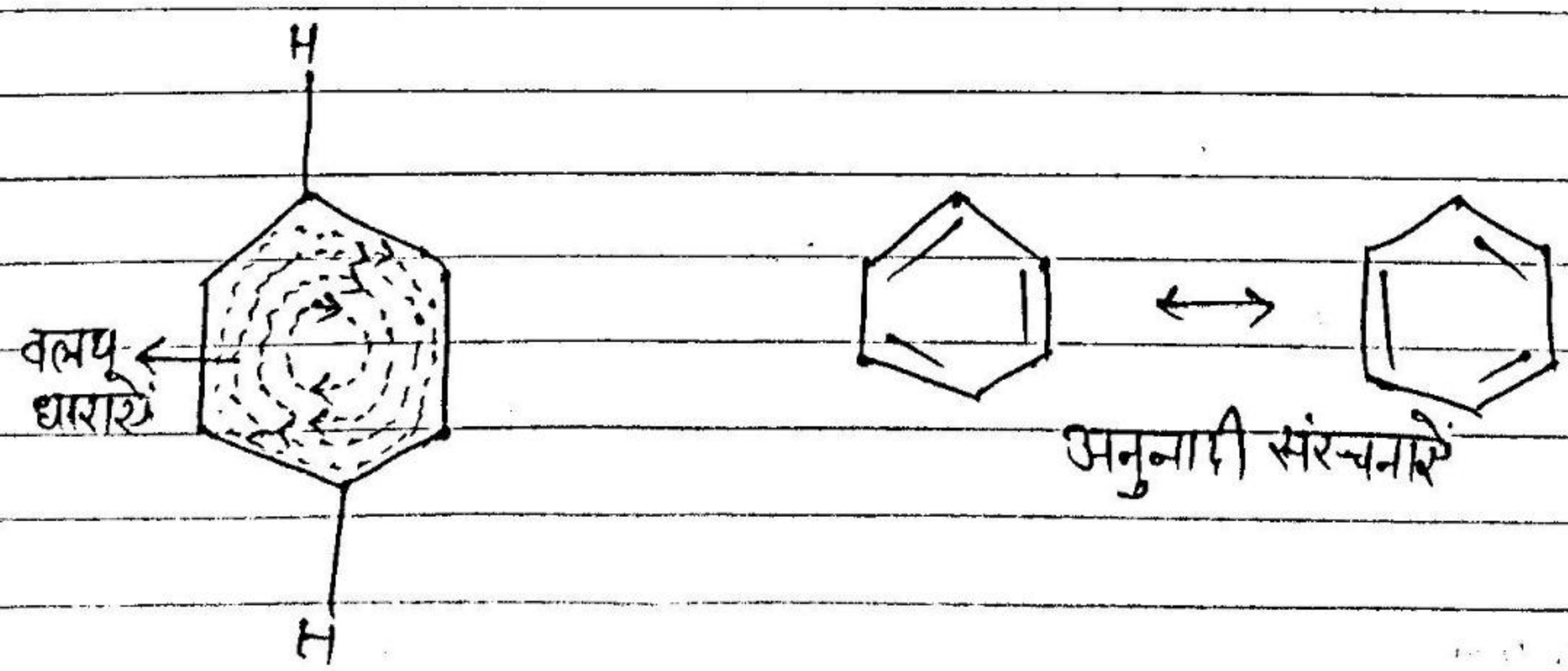
→ ऐपाइन में NMR संकेत मूल क्षेत्र के आस-पास पाये जाते हैं।

→ ~~बैन्~~

(iii) बैन्जीन वलय में नाभिकीय विपरिरक्षण -

→ बैन्जीन में अनुनाद पाया जाता है।

→ π-इलैक्ट्रॉनों के विस्थानीकरण के कारण वलय धाराऐं उत्पन्न होती हैं। ये वलय धाराऐं आंतरिक चुम्बकीय क्षेत्र की तीव्रता को बढ़ा देती हैं। परंतु >C-H बंध इन वलय धाराओं से दूर उपस्थित होता है। जिससे बाह्य चुम्बकीय क्षेत्र >C-H बंध को प्रभावित करते हैं। अत: >C-H बंध विपरिरक्षित हो जाते हैं।



Imp.

रासायनिक शिफ्ट :-

→ C-H बंध का परिरक्षण या विपरिरक्षण रासायनिक वातावरण द्वारा प्रभावित होता है।

→ NMR संकेत का मूल बिंदु से आगे या पीछे की ओर स्थानान्तरण, रासायनिक शिफ्ट कहलाता है।

→ रासायनिक शिफ्ट को ppm में नाप किया जाता है।

→ ppm पैमाने को दो भागों में विभाजित किया जाता है -

(a) δ- पैमाना (b) τ- पैमाना $(\tau = 10 - \delta)$

(a) δ- पैमाना -

→ 0-12 ppm तक δ-पैमाना उपयोग में लिया जाता है।

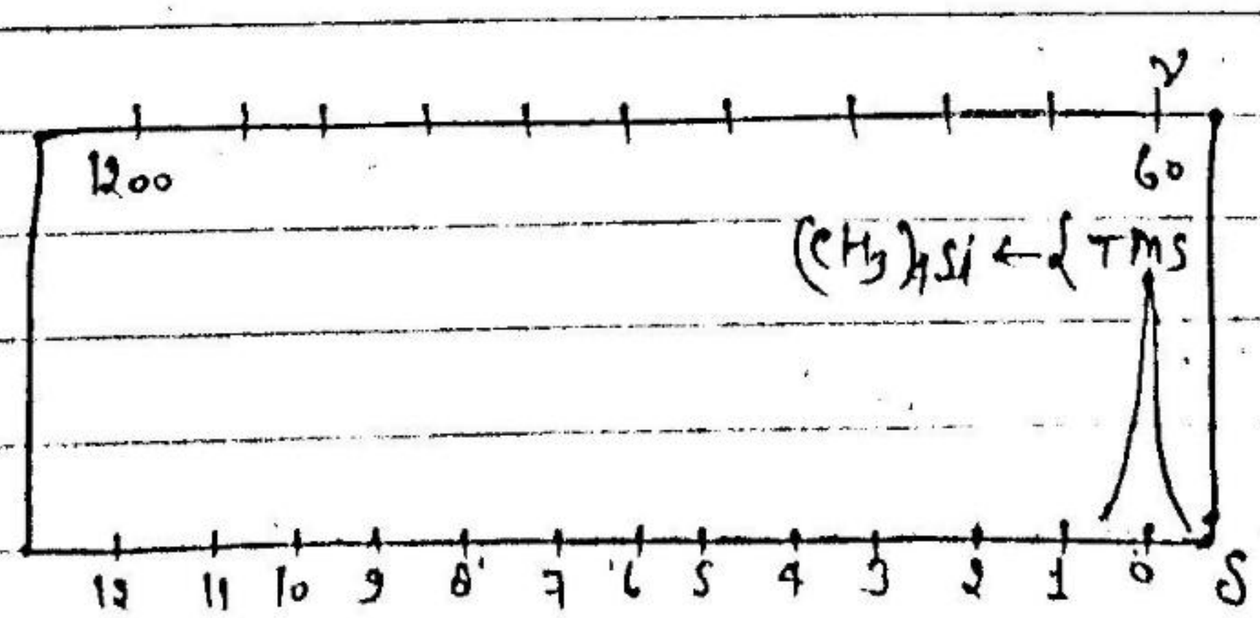
→ टेट्रा मेथिल सिलेन (T.M.S.) का मानक संकेत δ = 0 पर बनाया जाता है।

→ Si व C की विद्युत ऋणता का अन्तर लगभग नगण्य होता है।

→ इसलिये इसे मानक पैमाने के रूप में उपयोग में लिया जाता है।

(b) τ पैमाना -

→ 12-0 ppm की ओर τ- पैमाना उपयोग में लिया जाता है।



Teacher's Signature

Imp.
V.Imp.

चक्रण - चक्रण युग्मन व चक्रण - चक्रण विपाटन :-

→ यदि किसी कार्बनिक अणु में इलै॰ आकर्षी व इलै॰ प्रतिकर्षी (दाता) परमाणु अनुपस्थित हो तो प्रोटोन के संकेत अपभ्राजित रहते हैं।

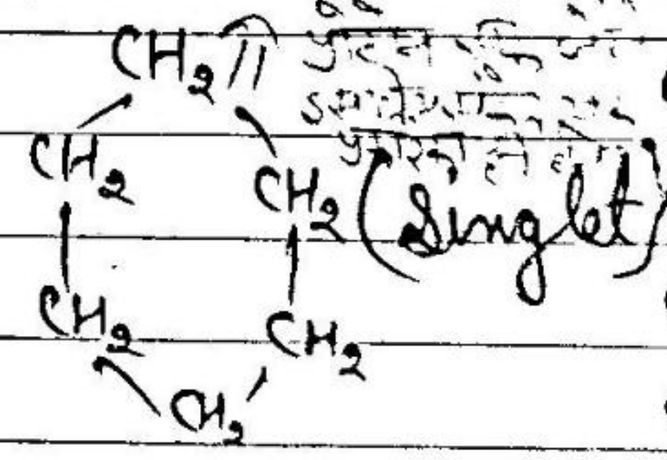
→ यदि इलै॰ आकर्षी या इलै॰ दाता परमाणु जुड़े हुये हो तो प्रोटोन संकेत जुड़े हुए रासायनिक वातावरण पर निर्भर करते हैं।

→ इस स्थिति में प्रोटोन विकिरणों का अवशोषण मूल क्षेत्र के पहले या बाद के क्षेत्र से होता है। इसे चक्रण - चक्रण युग्मन कहते हैं।

→ इलै॰ आकर्षी या इलै॰ दाता परमाणुओं के कारण प्रोटोन संकेत विभाजित या विपाटित हो जाते हैं, इसे चक्रण - चक्रण विपाटन कहते हैं।

→ यदि प्रोटोन संकेत दो भागों में विभाजित हो उसे Doublet प्रोटोन संकेत तीन भागों में विभाजित हो - tripplet, Quadrate, pinctet, Sectet कहते हैं।

Ex:- (i) $CH_3 - CH_2 - Br$
(इलै॰ आकर्षी)

(ii)


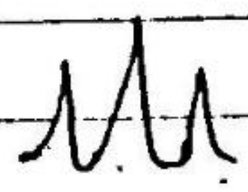
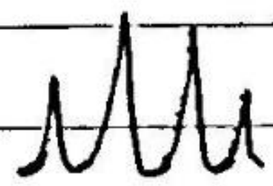
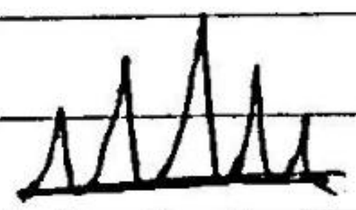
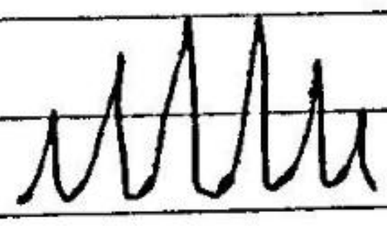
दो प्रकार के Signal

(i) $-CH_2$ के कारण → $n = 2$
$n+1 = 2+1 = 3$ (tripplet)

(ii) $-CH_3$ के कारण → $n = 3$
$n+1 = 3+1 = 4$ (Quadrate)

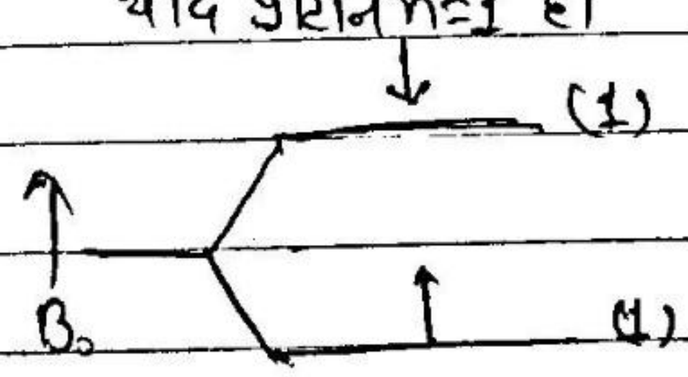
प्रोटोन संकेत = $n+1$

∴ n = no. of protons

	Signals	peak ratio (शिखरअनुपात)
Singlet		1
Doublet		1:1
Tripplet		1:2:1
Quadralet		1:3:3:1
pinctet		1:4:6:4:1
Sectet		1:5:10:10:5:1

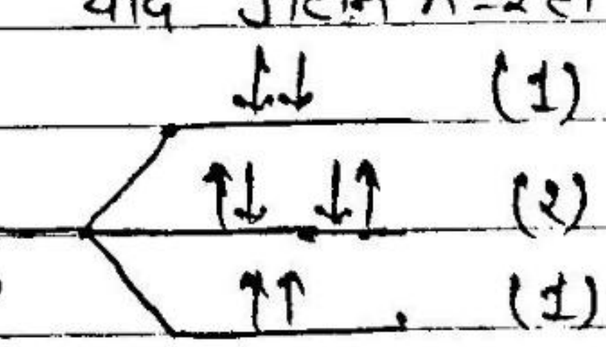
(a) singlet

(b) Doublet -
यदि प्रोटोन n=1 हो



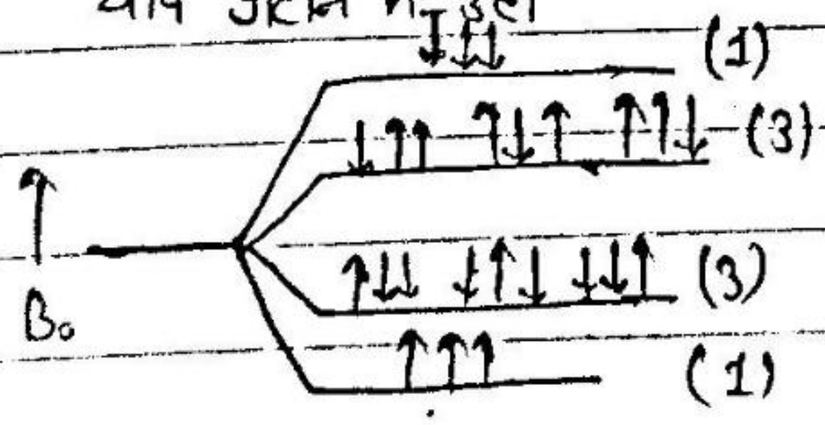
(1:1)

(c) Triplet
यदि प्रोटोन n=2 हो



(1:2:1)

(d) Quadralet
यदि प्रोटोन n=3 हो



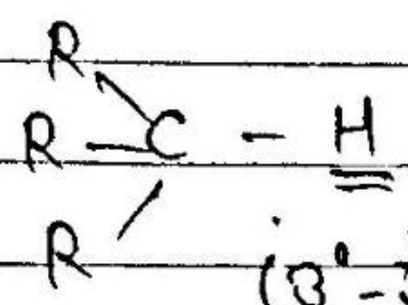
1:3:3:1

Teacher's Signature _____

कार्बनिक अणुओं के δ के अनुमानित मान :-

(i) $R \rightarrow \underline{CH_3}$ (1°- ऐल्किल) $\delta = 0.8 - 1.0$ ppm

(ii) $R \rightarrow \underline{CH_2} \leftarrow R$ (2°- ऐल्किल) $\delta = 1.2 - 1.4$

(iii) 
(3°- ऐल्किल) $\boxed{\delta = 1.4 - 1.6}$

(iv) $-C = C - \underline{CH_3}$ $\delta = 1.6 - 1.9$

(Allylic proton)

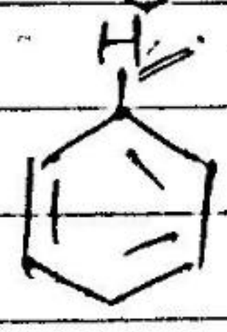
(v) $-C = \underline{CH}$ $\delta = 4.6 - 5.0$

(Vinylic)

(vi) $-C \equiv \underline{CH}$ $\delta = 2.5 - 3.1$ ppm

(Alkyne)

(vii) $\boxed{\delta = 2.2 - 2.4}$

(viii)  $\delta = 6.0 - 9.5$

(ix) $R-\underline{CH_2}-Cl$ $\delta = 3.6 - 3.8$

(ऐल्किल क्लोराइड)

(x) $R-\underline{CH_2}-Br$ $\delta = 3.4 - 3.6$

(ऐल्किल ब्रोमाइड)

(xi) $R-\underline{CH_2}-I$ $\delta = 3.1 - 3.3$

(Alkyl iodide)

(xii) $R-CH_2-O-\underline{CH_2}-R$ $\delta = 3.3 - 4.0$

(ईथर)

(xiii) $R-\underline{CH_2}-OH$ $\delta = 3.3 - 4.1$

(xiv) $R-\underline{OH}$ $\delta = 3.4 - 4.$

(xv) $R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\underline{OH}$ $\delta = 10 - 13$

(xvi) $Ar-\underline{OH}$ $\delta = 4.5 - 7.7$

(xvii) $R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\underline{H}$ $\delta = 9.5 - 9.8$

(xviii) $R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\underline{CH_3}$ $\delta = 2.1 - 2.6$

Teacher's Signature

⇒ यदि -E.W.G जुड़ा हो तो δ का मान अनुमानित मान से थोड़ा अधिक हो जाता है।
→ precaution - δ के पैमाने एक जैसा होना चाहिए।

NMR स्पेक्ट्रम के उदाहरण :-

(i) CH_3-CH_2-Br का NMR स्पेक्ट्रम -

$CH_3-CH_2 \rightarrow Br$

Signals -

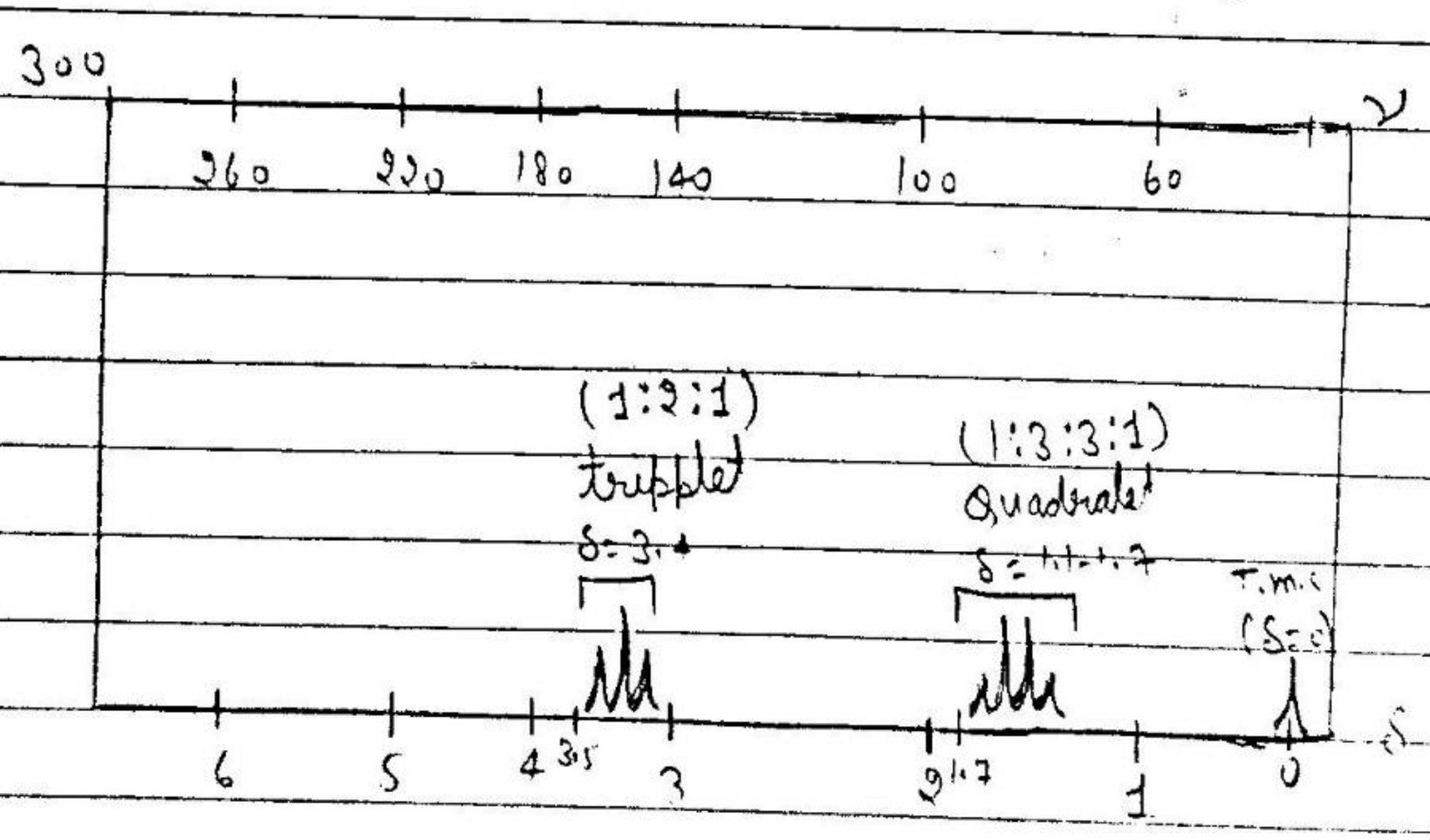
$-CH_2$ के कारण ⇒ $n=2$

$n+1 = 2+1 = 3$ (tripplet) $\delta = 3.4$

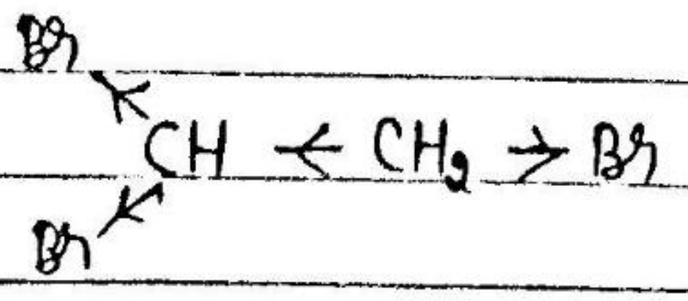
$-CH_3$ के कारण ⇒ $n=3$

$n+1 = 3+1 = 4$ (Quadralet) $\delta_{CH_3} = 1.1-1.7$

TMS (टेट्रा मेथिल सिलेन) ⇒ $\delta = 0$ (Singlet)



(ii) 1,1,2 - tribromo ethane का NMR स्पेक्ट्रम -



$-CH$ के कारण Signal $\Rightarrow n=1$

$n+1 = 1+1 = 2$ (Doublet)

$(\delta_{CH} = 5.1 - 6.0\ ppm) \Rightarrow$ - E.W. [illegible]

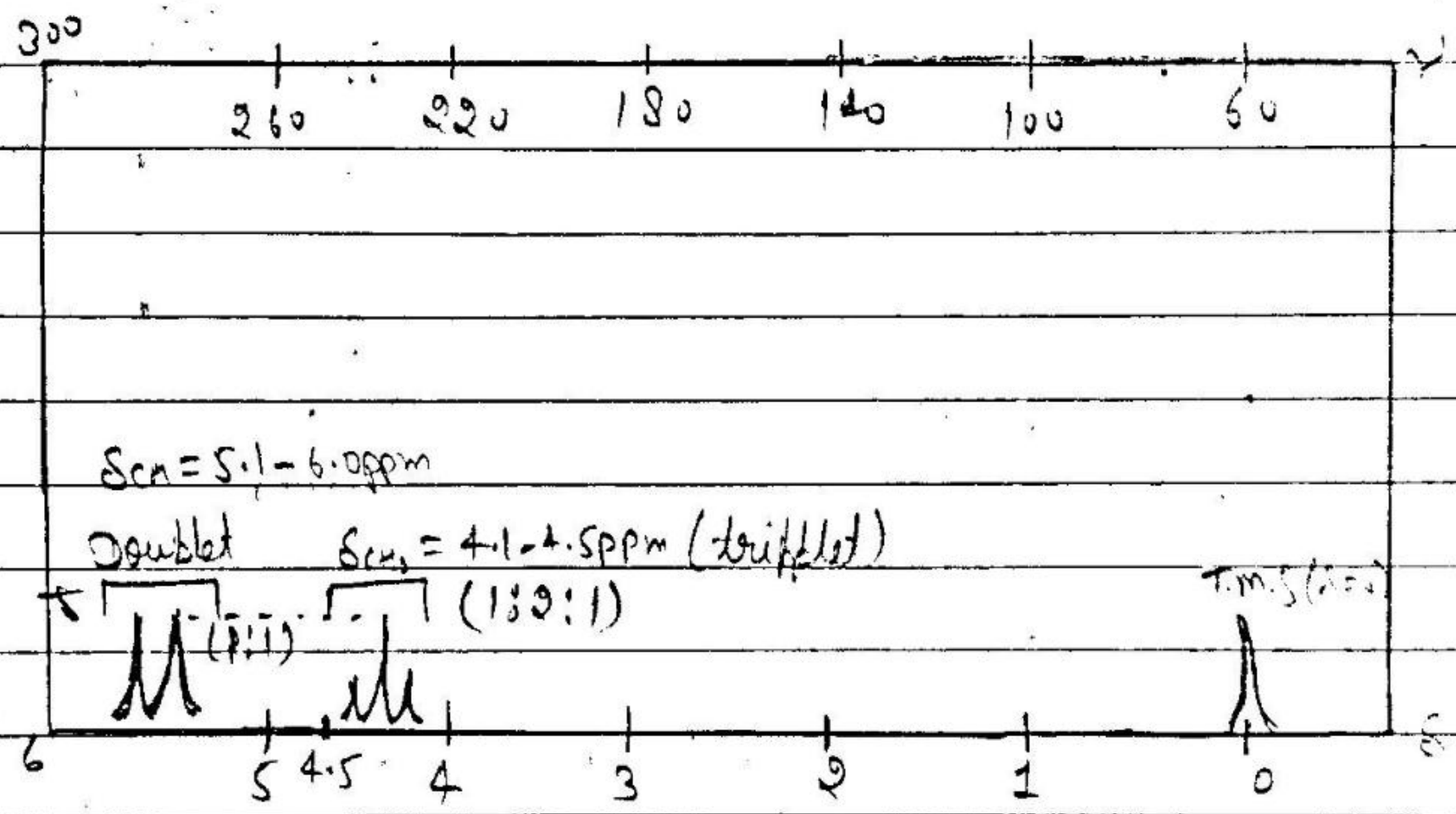
$-CH_2$ के कारण Signal $\Rightarrow n=2$

$n+1 = 2+1 = 3$ (tripplet)

$\delta_{CH_2} = 4.1 - 4.5\ ppm$

TMS के Signal $\Rightarrow$ $\boxed{\delta = 0}$

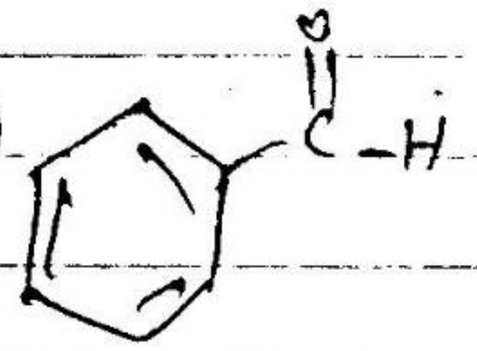
J =

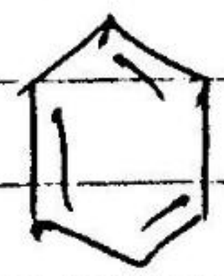


Que- NMR - स्पेक्ट्रम दर्शाइये -

(iii) $C_6H_5 - \underset{\underset{O}{\|}}{C} - CH_3$

(iv)

(v) 

(vi) 

(vii) $CH_3 - \underset{\underset{OH}{|}}{CH} - CH_3$

(viii)

(ix) $CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OCH_3$ (x) $CH_3-CH\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}$

Imp. (i) CH_3-CH_2-OH (जलीय) (ii) $CH_3-CH_2-O^-CH_3$

Imp. प्रोटोन के प्रकार :-

(i) रासायनिक तुल्य प्रोटोन / होमोटॉपिक प्रोटोन

वे प्रोटोन जिनके चारों ओर रासायनिक वातावरण समान होता है।

(ii) हेट्रोटॉपिक प्रोटोन / अतुल्य प्रोटोन

(a) प्रतिबिंब रूपी (b) डाईस्टीरियोटोपिक प्रोटोन

(i) होमोटॉपिक प्रोटोन -

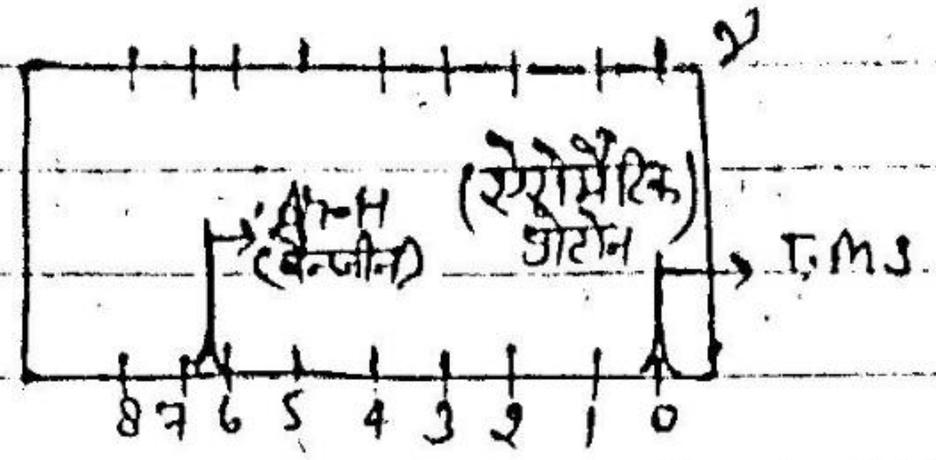
→ किसी भी कार्बनिक यौगिक में प्रोटोन के चारो ओर रासायनिक वातावरण एक जैसा होने पर प्रोटोन को होमोटॉपिक प्रोटोन कहा जाता है।

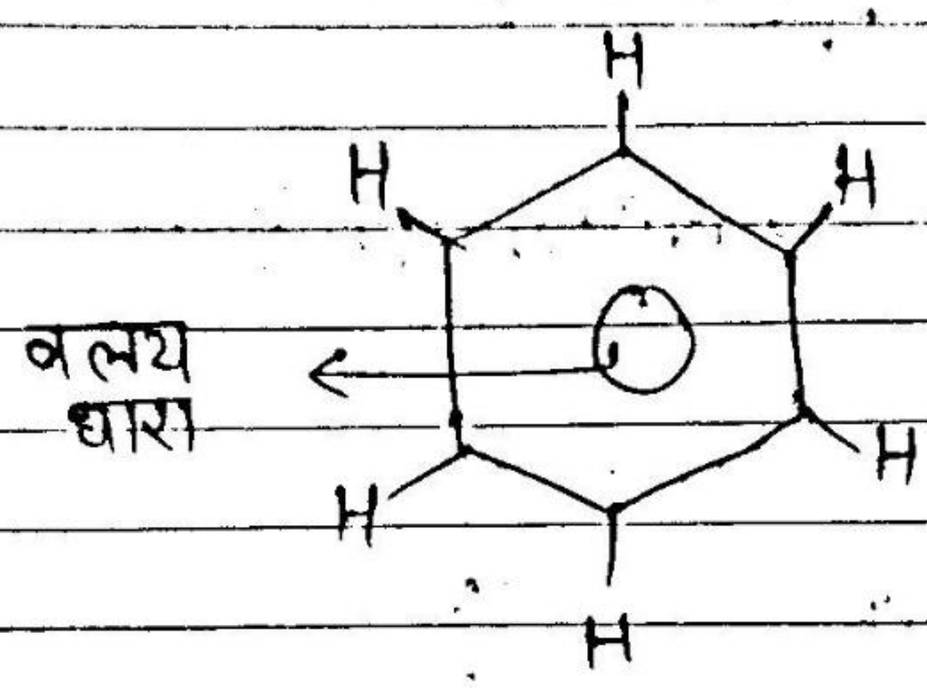
→ इनसे प्राप्त रासायनिक अभिक्रियाएं समान होती हैं।

→ इन्हे रासायनिक तुल्य प्रोटोन भी कहते हैं।

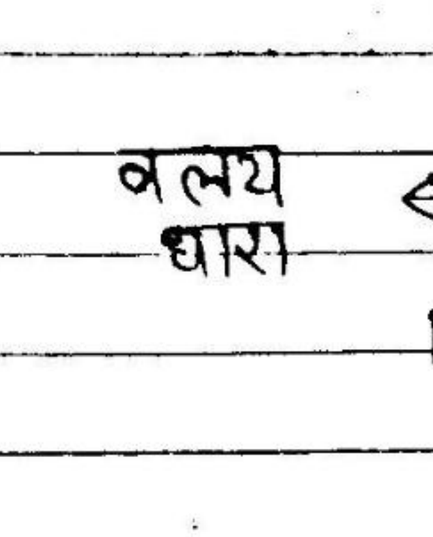
→ इन प्रोटोनों के कारण एक ही प्रकार के संकेत उत्पन्न होते हैं।

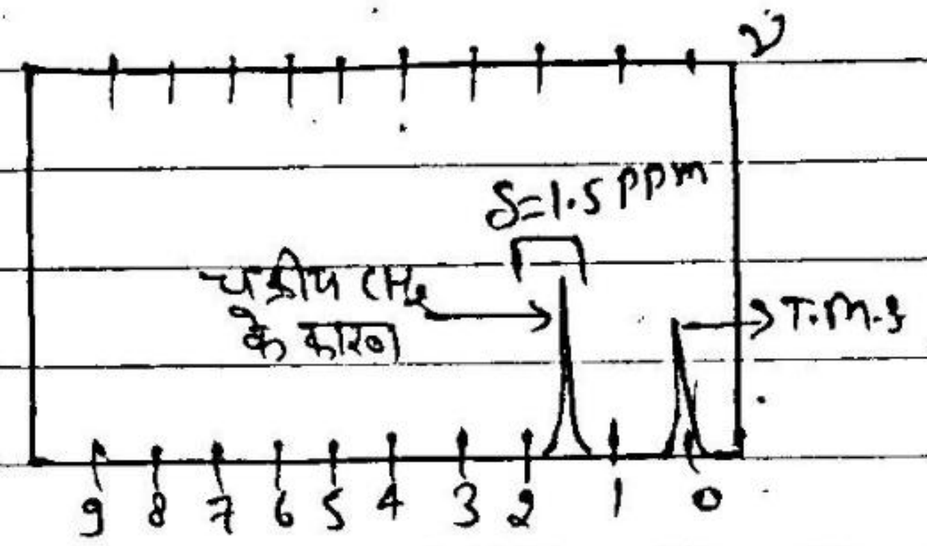
Eg:- बैन्जीन व साइक्लोहेक्सेन में रासायनिक तुल्य प्रोटोन पाए जाते हैं। इसलिए इनमे केवल एक ही प्रकार का संकेत उत्पन्न होता है।



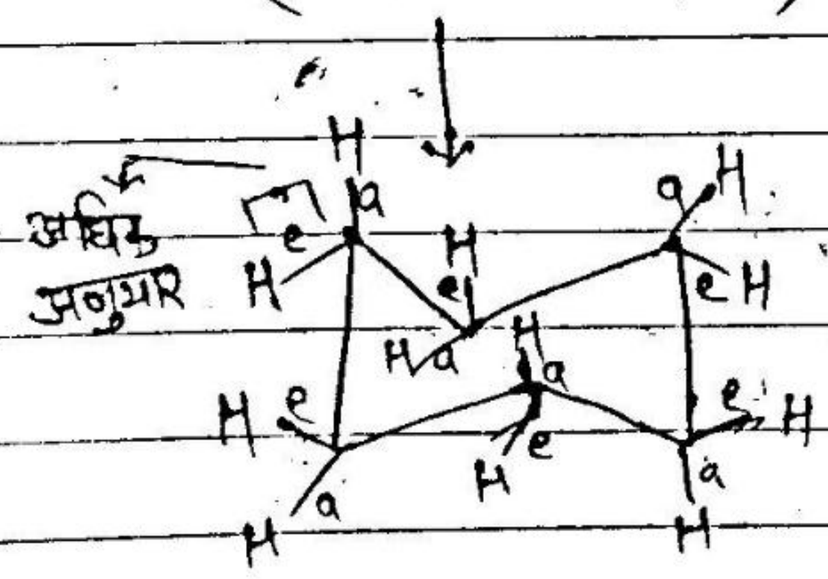


एक संकेत - Singlet





(समतलीय अवस्था)



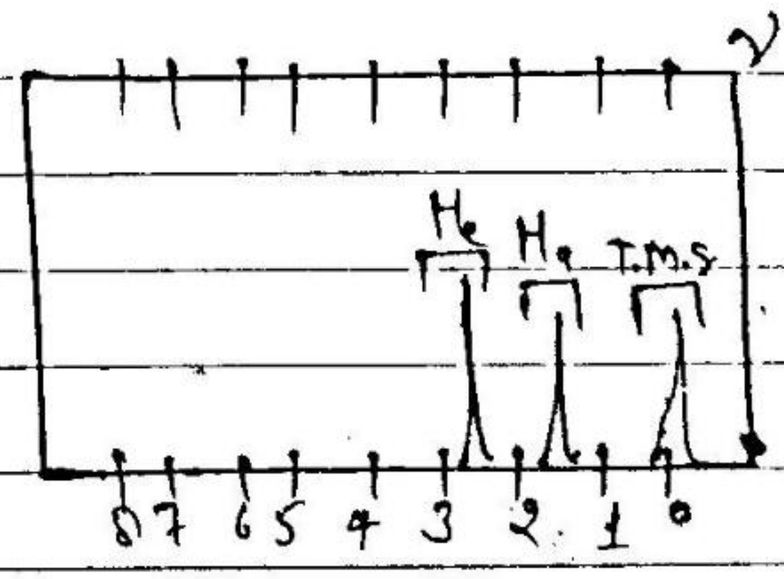
(कुर्सीरूप)

सान्तरित रूप

स्थायी

निरक्षीय प्रोटोन (e)

अक्षीय प्रोटोन (a)



Teacher's Signature _____

(ii) हेट्रोटॉपिक प्रोटोन -

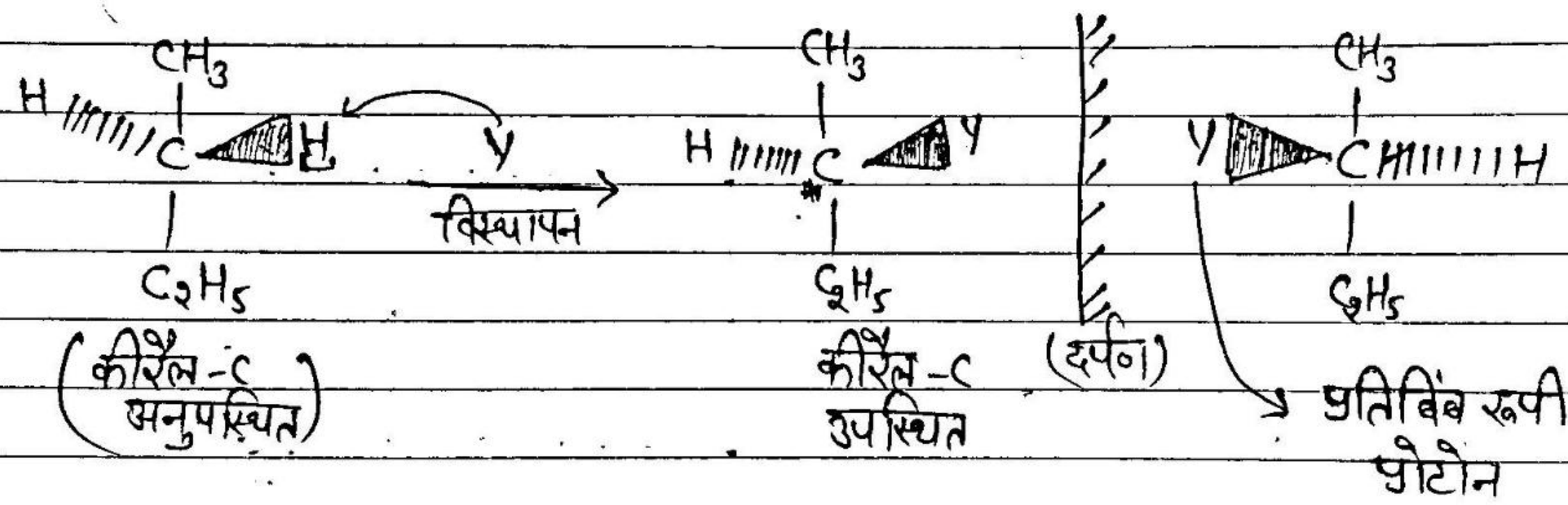
→ वे प्रोटोन जिनके चारो ओर रासायनिक वातावरण अलग - अलग प्रकार के हो अर्थात इलै॰ आकर्षी या इलै॰ दाता परमाणु जुड़े हो, हेट्रोटॉपिक प्रोटोन कहलाते हैं।

→ इनको दो भागों में विभाजित किया जाता है।

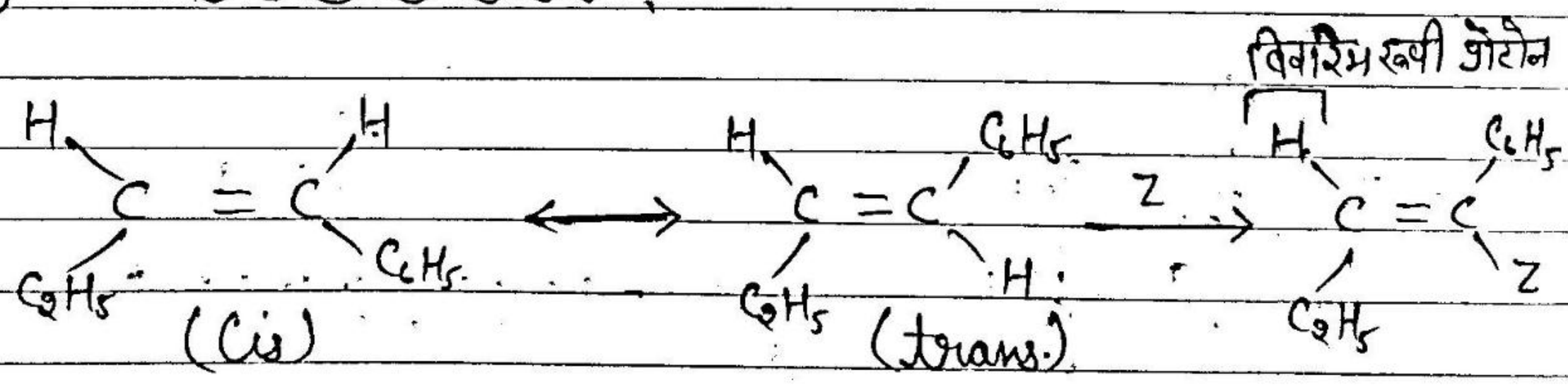
(a) प्रतिबिंब रूपी प्रोटोन

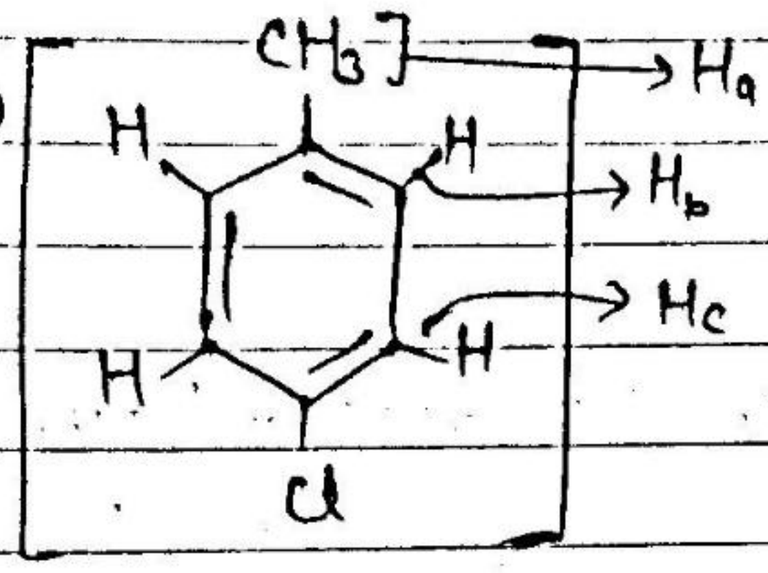
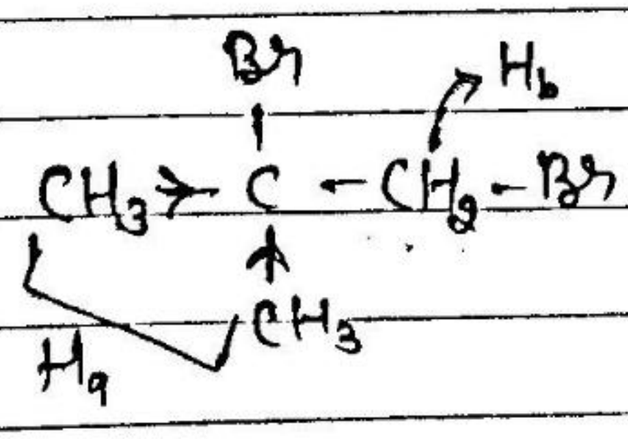
(b) डाईस्टीरियोटोपिक प्रोटोन (विविरिम रूपी प्रोटोन)

(a) प्रतिबिंब रूपी प्रोटोन -



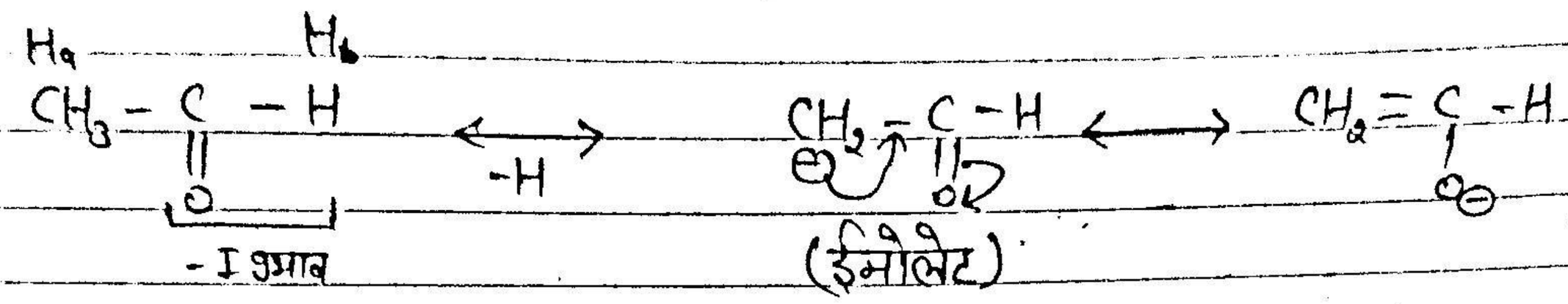
(b) विविरिम रूपी प्रोटोन -



प्रोटोन संकेत	संकेतों की संख्या
(i) $CH_3 \rightarrow CH_2 \rightarrow \overset{-I\ प्रभाव}{Cl}$	2
(ii) 	3
(iii) $\underset{(H_a)}{CH_3} \rightarrow \underset{\underset{O}{\|}}{C} \leftarrow \underset{(H_a)}{CH_3}$	2
(iv) $\underset{(H_c)}{CH_3} - \underset{\underset{O}{\|}}{C} \leftarrow \underset{(H_b)}{CH_2} \rightarrow \underset{\underset{O}{\|}}{C} - O - \overset{H_a}{CH_2} - CH_3$	3
(v) $\underset{Br}{\underset{\|}{\overset{(H_a)}{CH_2}}} - \underset{Br}{\underset{\|}{\overset{(H_a)}{CH_2}}}$	1
(vi) 	2

Teacher's Signature _____

ऐसीटैल्डिहाइड का NMR स्पेक्ट्रम :-



CH_3 के कारण $-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-H$ में $\Rightarrow n = 3$

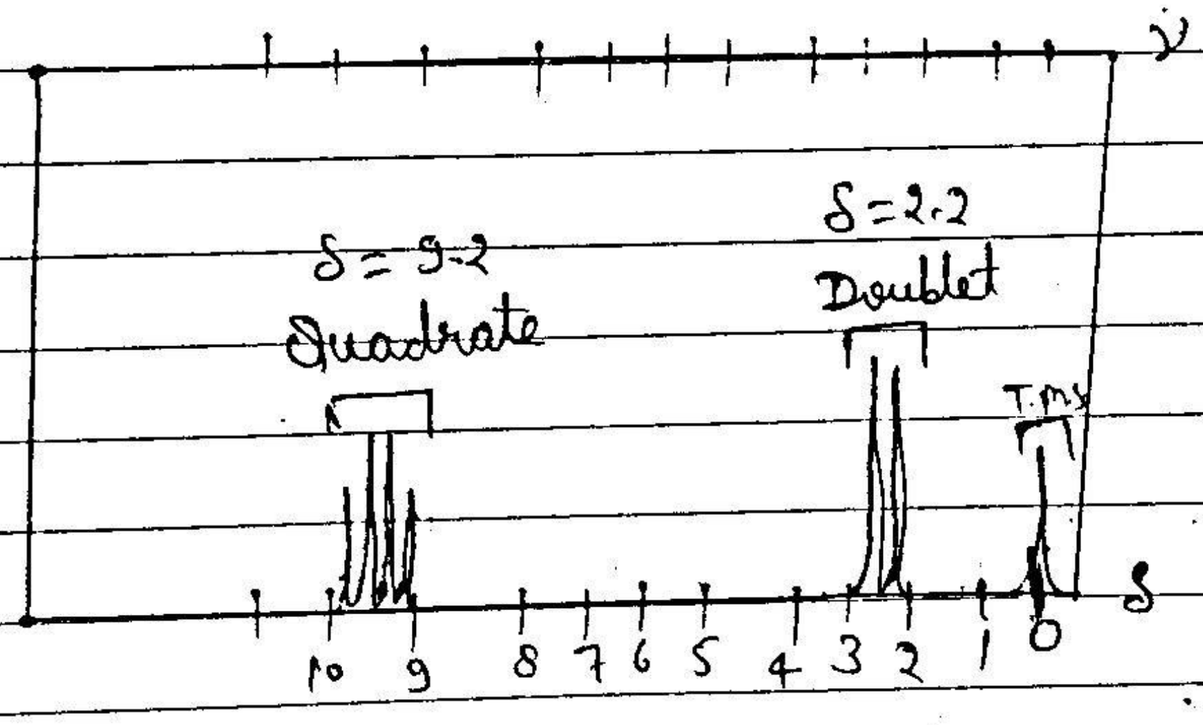
$n+1 = 3+1 = 4$ (Quadrate)

$\delta = 9.2$ ppm

$-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-H$ के कारण CH_3 में $\Rightarrow n = 1$

$1+1 = 2$ (Doublet)

$\delta = 2.2$ ppm



Unit - IV

ऐमीनो ऐसिड, प्रोटीन, पेप्टाइड व पॉली पेप्टाइड

* ऐमीनो अम्ल :-

$$R - \underset{\underset{NH_2}{|}}{CH} - COOH$$

सरलतम ऐमीनो अम्ल - ग्लाइसीन

ऐमीन अम्ल (total Discover acid - 23)

- आवश्यक ऐमीनो अम्ल (Essential amino acid) ⇓ (10 amino acid)
- अनावश्यक ऐमीनो अम्ल (Nonessential amino acid) ⇓ (13 amino acid)

T V M I L L P A T H

- T → Tryptophan
- V → वेलीन
- M → Methionine
- I → isoleucine
- L → leucine
- L → lysine
- P → ↓

ऐमीनो ऐसिड के निर्माण की विधि :-

(1) **स्ट्रेकर संश्लेषण** - इस विधि में ऐसीटैल्डिहाइड से ऐमीनो अम्ल का निर्माण किया जाता है।

$$CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-H \xrightarrow[\text{(iii) } H_3O^{\oplus}/H^{\oplus}]{\text{(i) } H-CN,\ \text{(ii) } NH_3} CH_3-\underset{\underset{NH_2}{|}}{CH}-COOH$$

क्रियाविधि -

$$HCN \longrightarrow H^{\oplus} + CN^{\ominus}$$

$$CH_3-\underset{\underset{H}{|}}{\overset{\delta\oplus}{C}}=\overset{\delta\ominus}{O} + CN^{\ominus} \longrightarrow CH_3-\underset{\underset{CN}{|}}{CH}-O^{\ominus} \xrightarrow{H^{\oplus}} CH_3-\underset{\underset{CN}{|}}{CH}-OH$$

$$\downarrow -H_2O \quad NH_3 \ (H^{\oplus})$$

SN अभिक्रिया

$$CH_3-\underset{\underset{CN}{|}}{CH}-NH_2$$

$$\downarrow$$

$$CH_3-\underset{\underset{COOH}{|}}{CH}-NH_2 + NH_3\uparrow \xleftarrow{\text{जलअपघटन}} CH_3-\underset{\underset{C\equiv N,\ OH,\ H}{|}}{CH}-NH_2$$

(α-ऐमीनो ऐसिड)

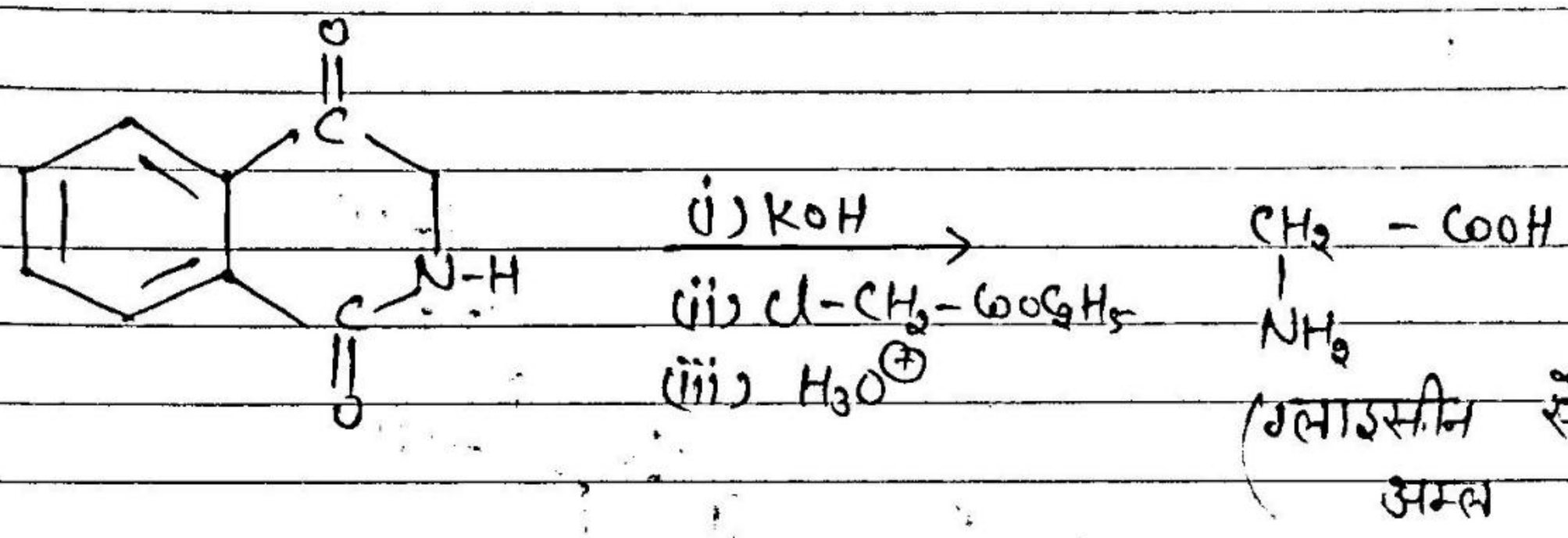
→ जब ऐसीटैल्डिहाइड की अभिक्रिया हाइड्रो सायनिक ऐसिड से करवायी जाती है तो नाभिक स्नेही योगात्मक अभिक्रिया के द्वारा सायनो हाइड्रिन का निर्माण होता है।

→ सायनो हाइड्रिन की अभिक्रिया अमोनिया की उपस्थिति में करवाने पर नाभिक स्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रिया के द्वारा α-ऐमीनो सायनाइड प्राप्त होता है।

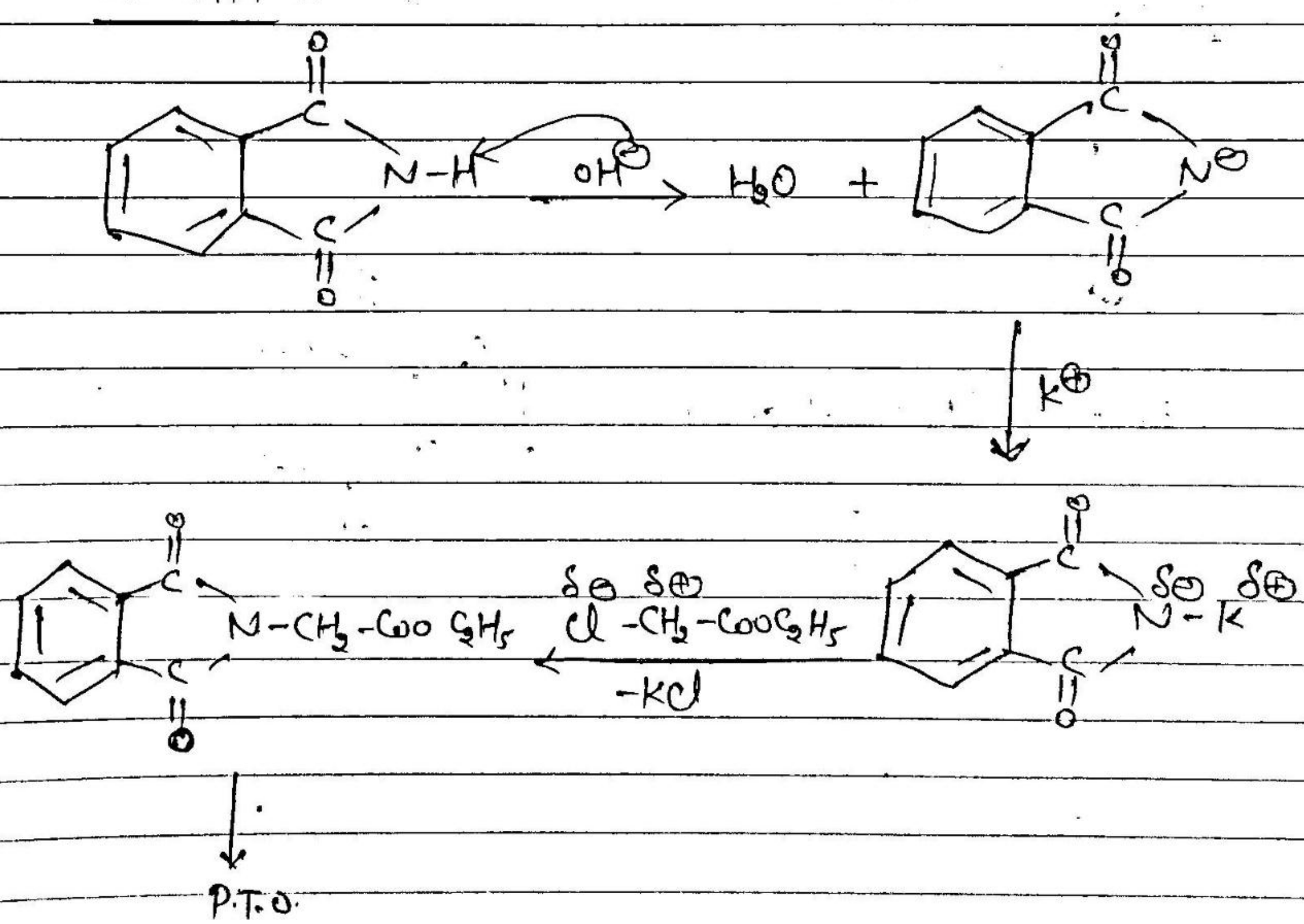
→ अभिक्रिया के अन्त में जल अपघटन के द्वारा α-ऐमीनो अम्ल का निर्माण होता है।

(ii) ग्रेबिल - थैलेमाइड संश्लेषण -

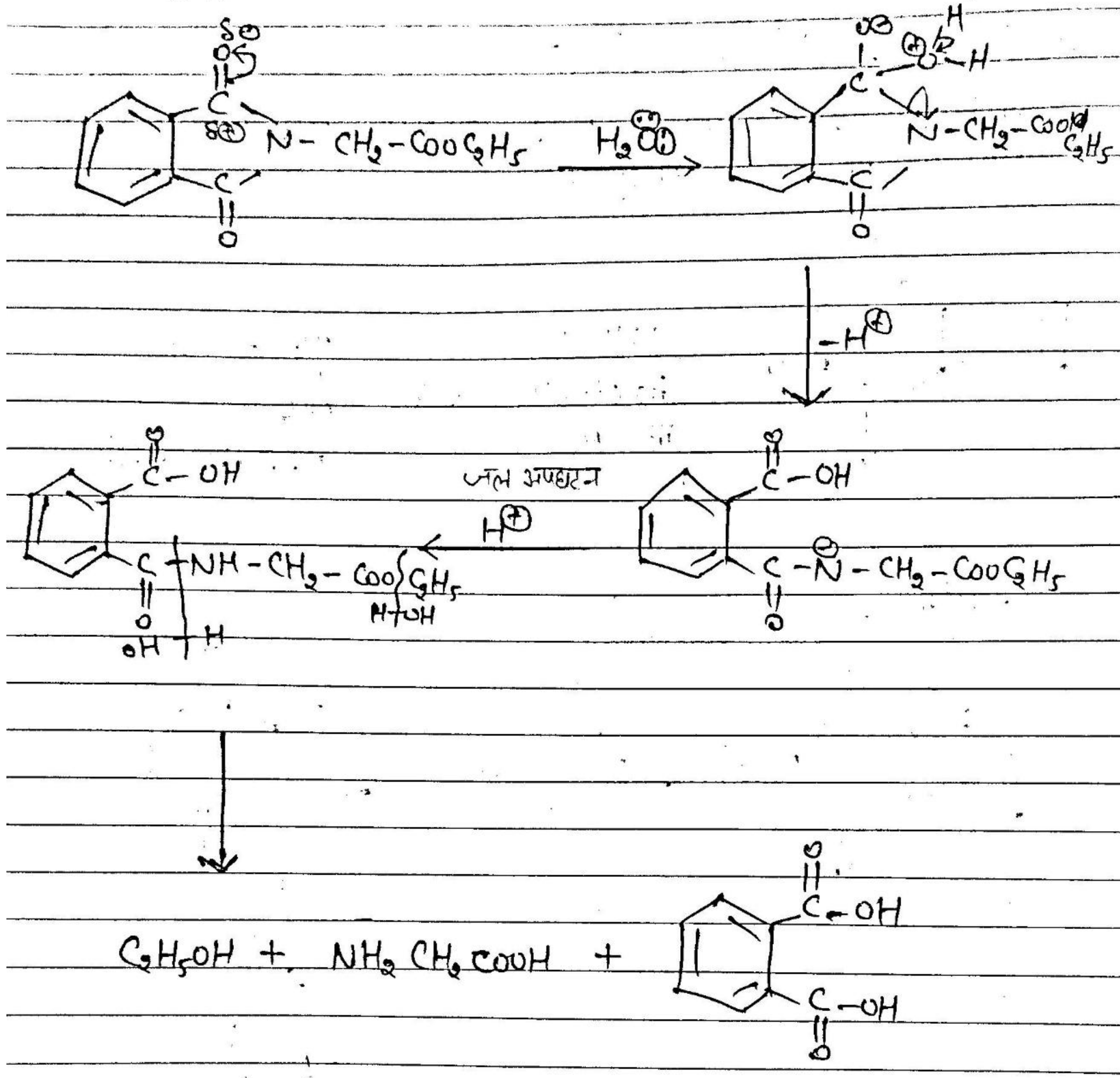
→ थैलेमाइड के संश्लेषण से केवल ग्लाइसीन ऐमीनो अम्ल का निर्माण किया जा सकता है।



क्रियाविधि -



P.T.O.


N - CH2 - COOC2H5
H2O
N - CH2 - COOC2H5
-H⊕
C - OH
जल अपघटन
H⊕
NH - CH2 - COOC2H5
C - N - CH2 - COOC2H5
C2H5OH + NH2 CH2 COOH +
C - OH
C - OH

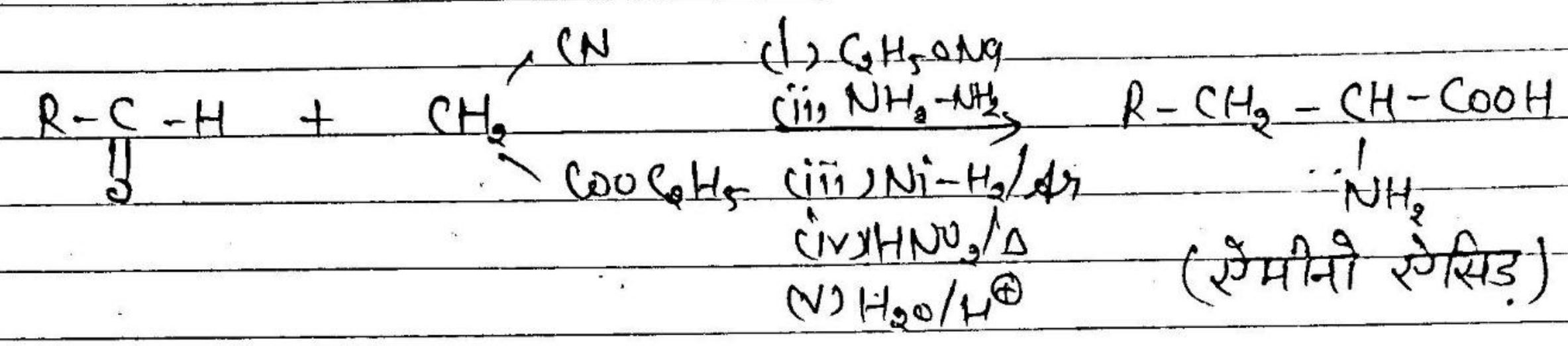
दारप्सकी अभिक्रिया :-

→ इस अभिक्रिया में ऐल्डिहाइड से ऐमीनो ऐसिड का निर्माण किया जाता है।

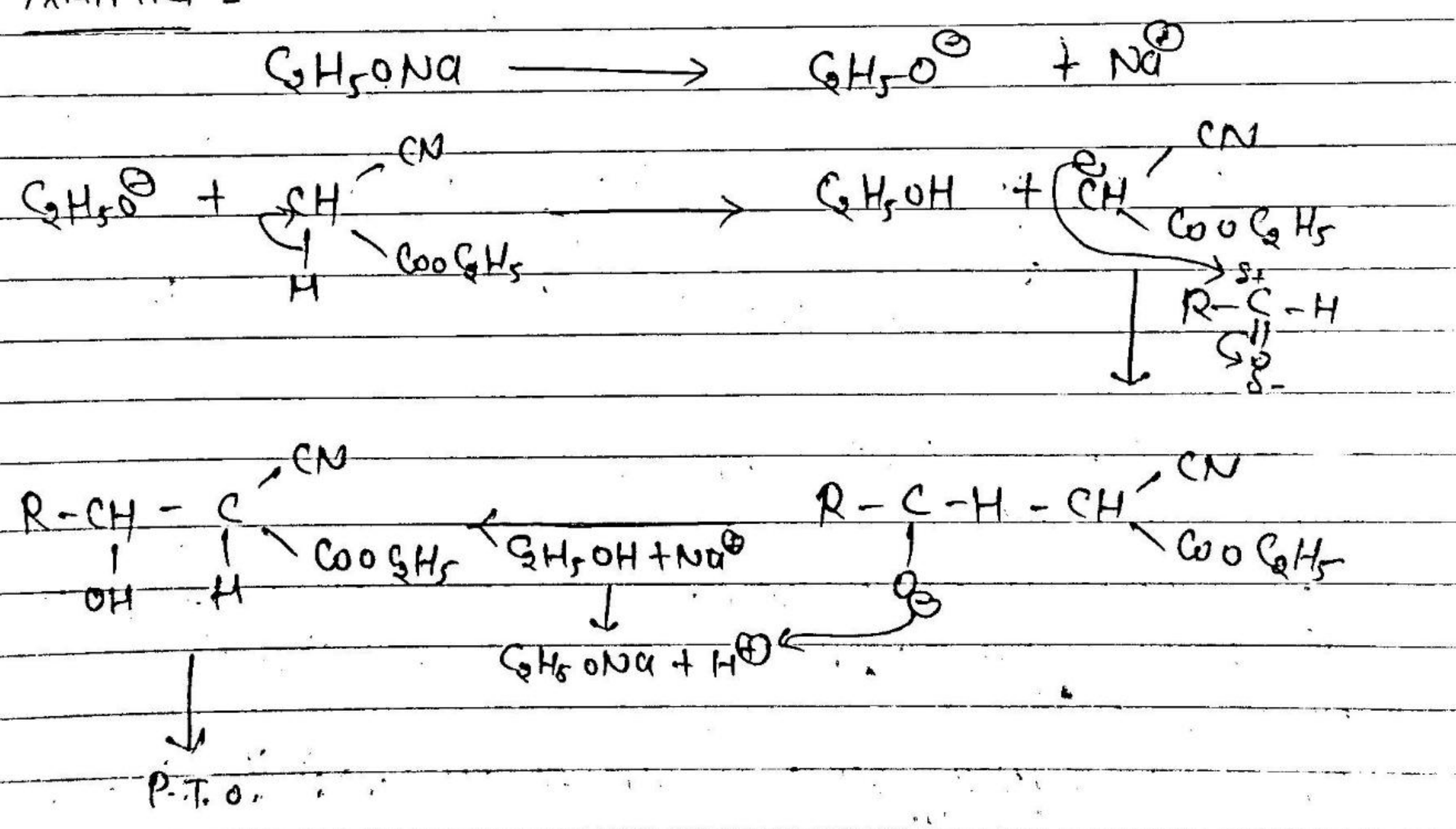
→ अभिक्रिया में क्रियाकारक के रूप में सायनो एस्टर उपयोग में लिया जाता है।

→ अभिक्रिया मे कर्टियस पुनर्विन्यास पाया जाता है।

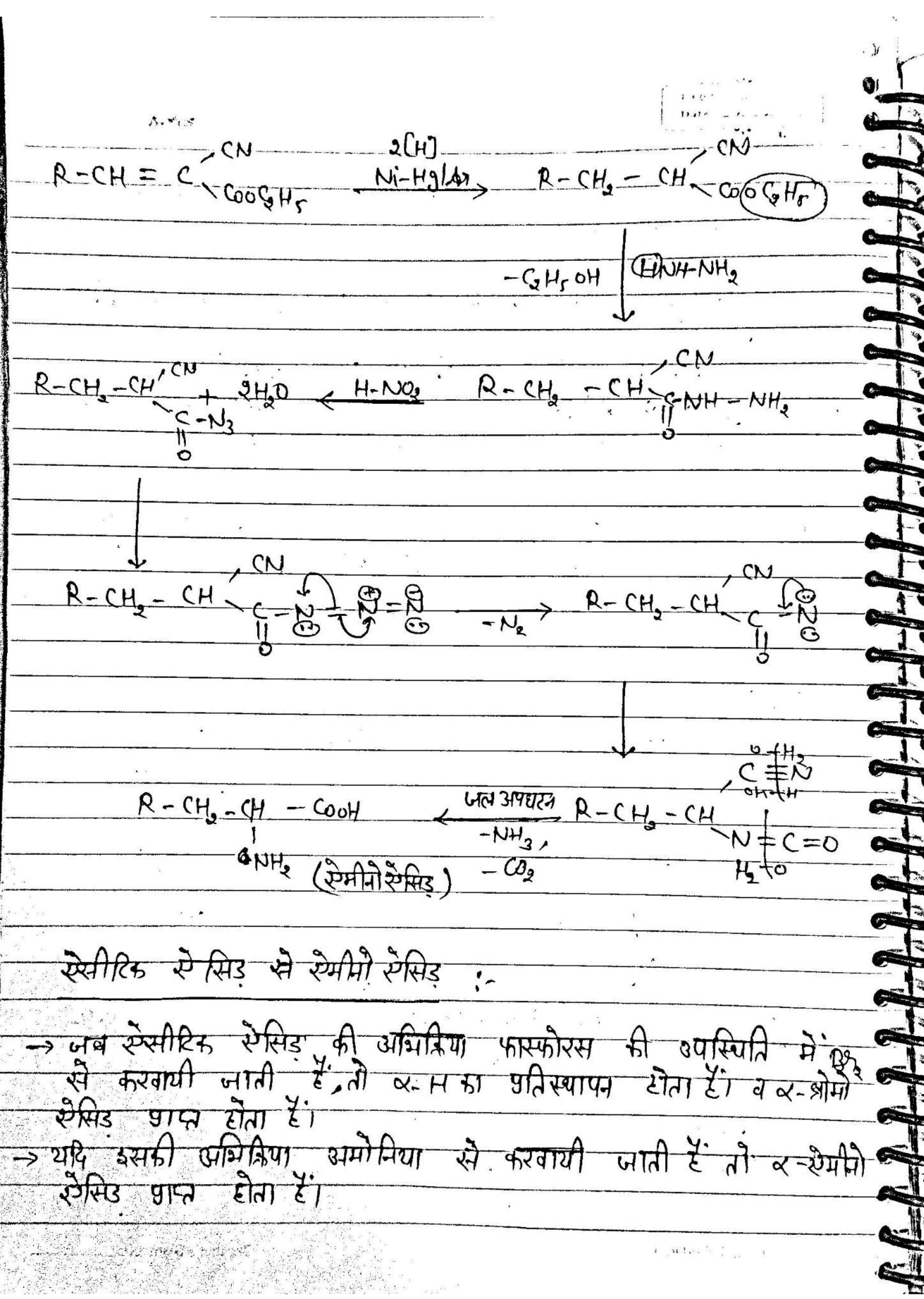
→ इस पुनर्विन्यास के द्वारा आइसो सायनेट का निर्माण होता है जो जल अपघटन पर ऐमीनो यौगिक का निर्माण करता है।



क्रियाविधि -



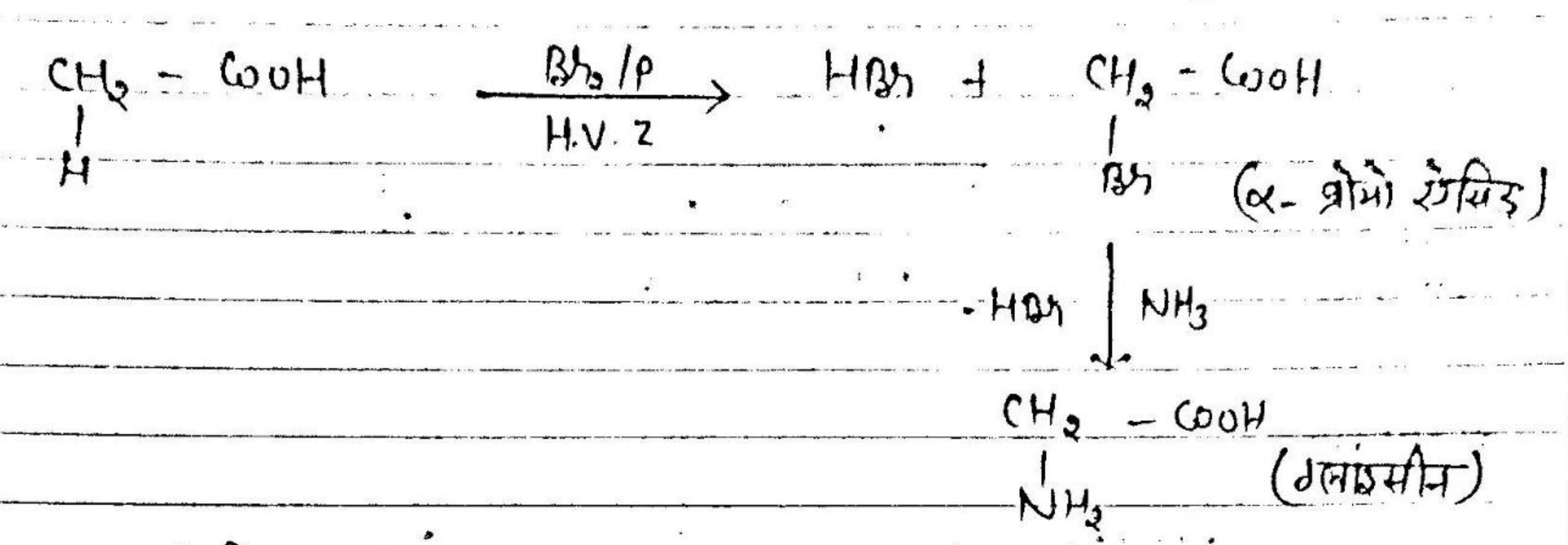
Teacher's Signature _____



ऐसीटिक ऐसिड से ऐमीनो ऐसिड :-

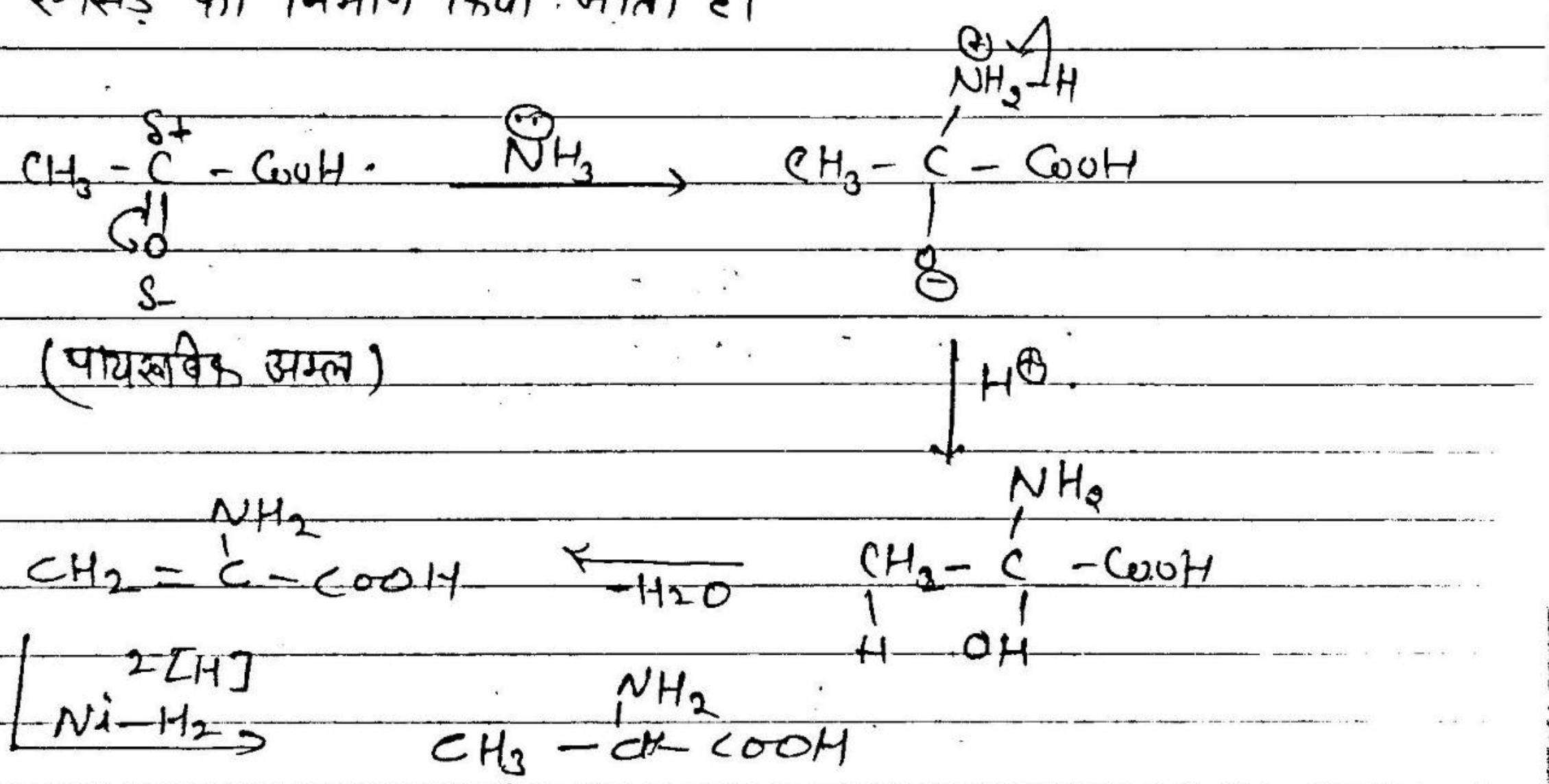
→ जब ऐसीटिक ऐसिड की अभिक्रिया फास्फोरस की उपस्थिति में Br2 से करवायी जाती हैं, तो α-H का प्रतिस्थापन होता हैं व α-ब्रोमो ऐसिड प्राप्त होता हैं।

→ यदि इसकी अभिक्रिया अमोनिया से करवायी जाती हैं तो α-ऐमीनो ऐसिड प्राप्त होता हैं।



कूप संश्लेषण :-

→ इस अभिक्रिया में पायरूविक ऐसिड से ऐमीनो ऐसिड का निर्माण किया जाता है।

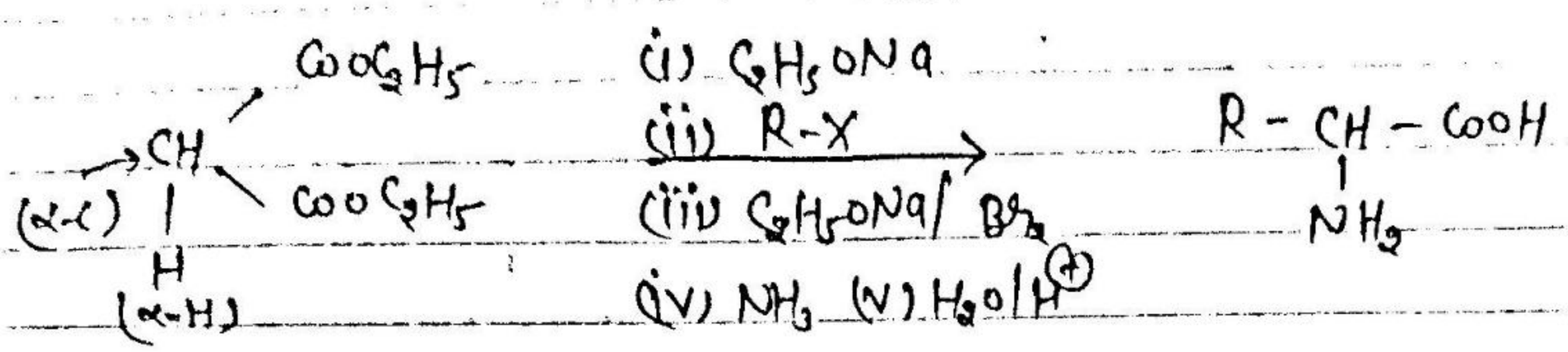


मैलोनिक एस्टर से ऐमीनो ऐसिड का निर्माण :-

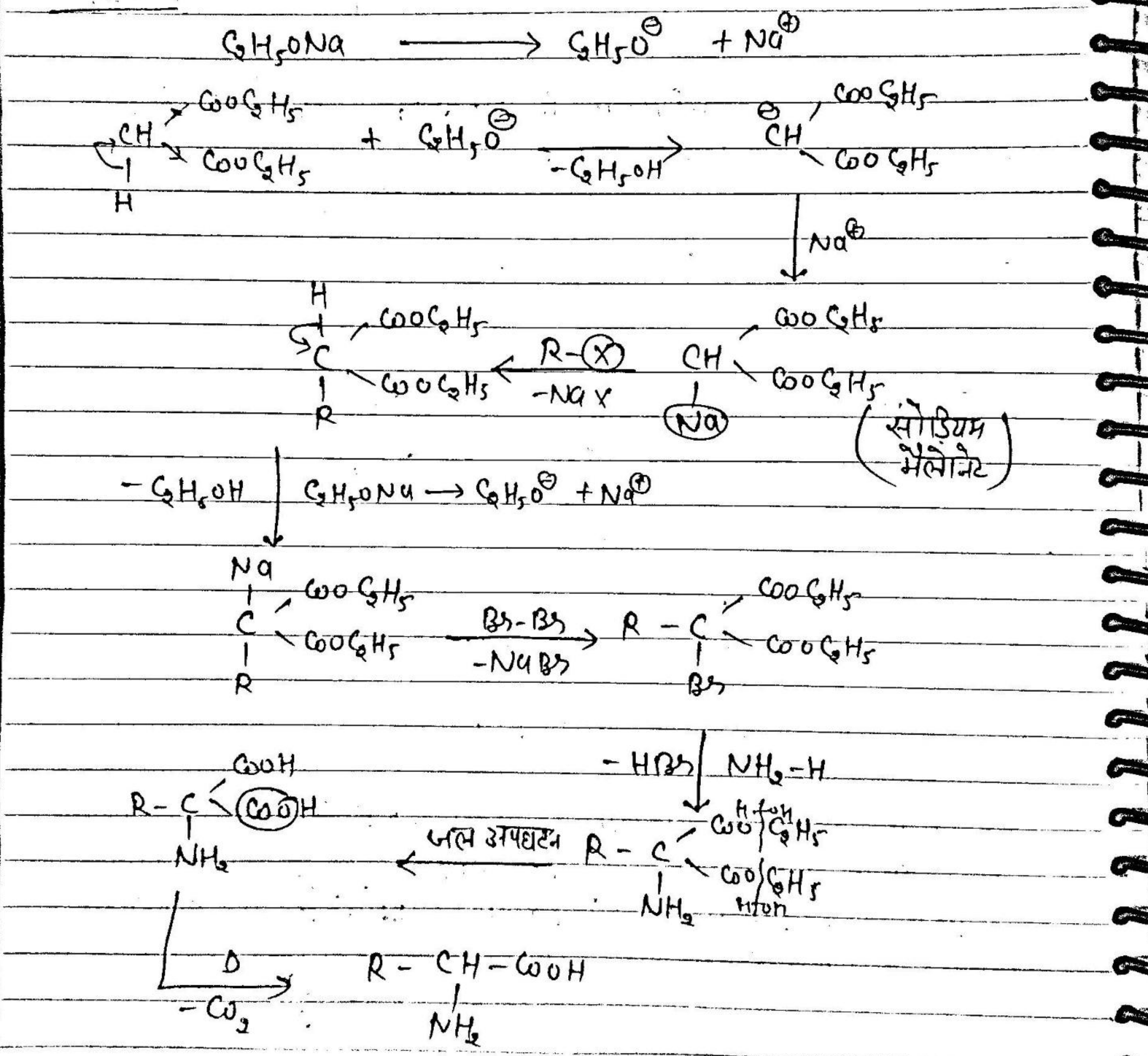
→ यह अभिक्रिया क्षारीय माध्यम में पायी जाती है।

→ यदि मैलोनिक एस्टर की अभिक्रिया, सोडियम ईथॉक्साइड, ऐल्किल हैलाइड व जलीय माध्यम में करवायी जाती है तो α- ऐमीनो ऐसिड का निर्माण होता है।

Teacher's Signature _____


COOC2H5
CH
COOC2H5
(α-C)
H
(α-H)
(i) C2H5ONa
(ii) R-X
(iii) C2H5ONa/ Br2
(iv) NH3 (v) H2O/H⊕
R - CH - COOH
NH2

क्रियाविधि :-

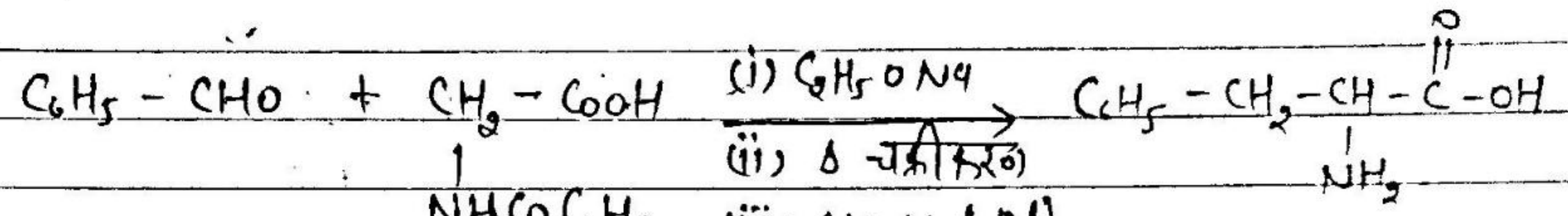

C2H5ONa → C2H5O⊖ + Na⊕
COOC2H5
CH
COOC2H5
H
+ C2H5O⊖
-C2H5OH
⊖CH
COOC2H5
COOC2H5
Na⊕
H
COOC2H5
C
COOC2H5
R
R-X
-NaX
CH
COOC2H5
COOC2H5
Na
(सोडियम मैलोनेट)
-C2H5OH
C2H5ONa → C2H5O⊖ + Na⊕
Na
COOC2H5
C
COOC2H5
R
Br-Br
-NaBr
R - C
COOC2H5
COOC2H5
Br
-HBr
NH2-H
COOH
R - C
COOH
NH2
जल अपघटन
R - C
COOH C2H5
COO C2H5
NH2
D
-CO2
R - CH - COOH
NH2

Imp.

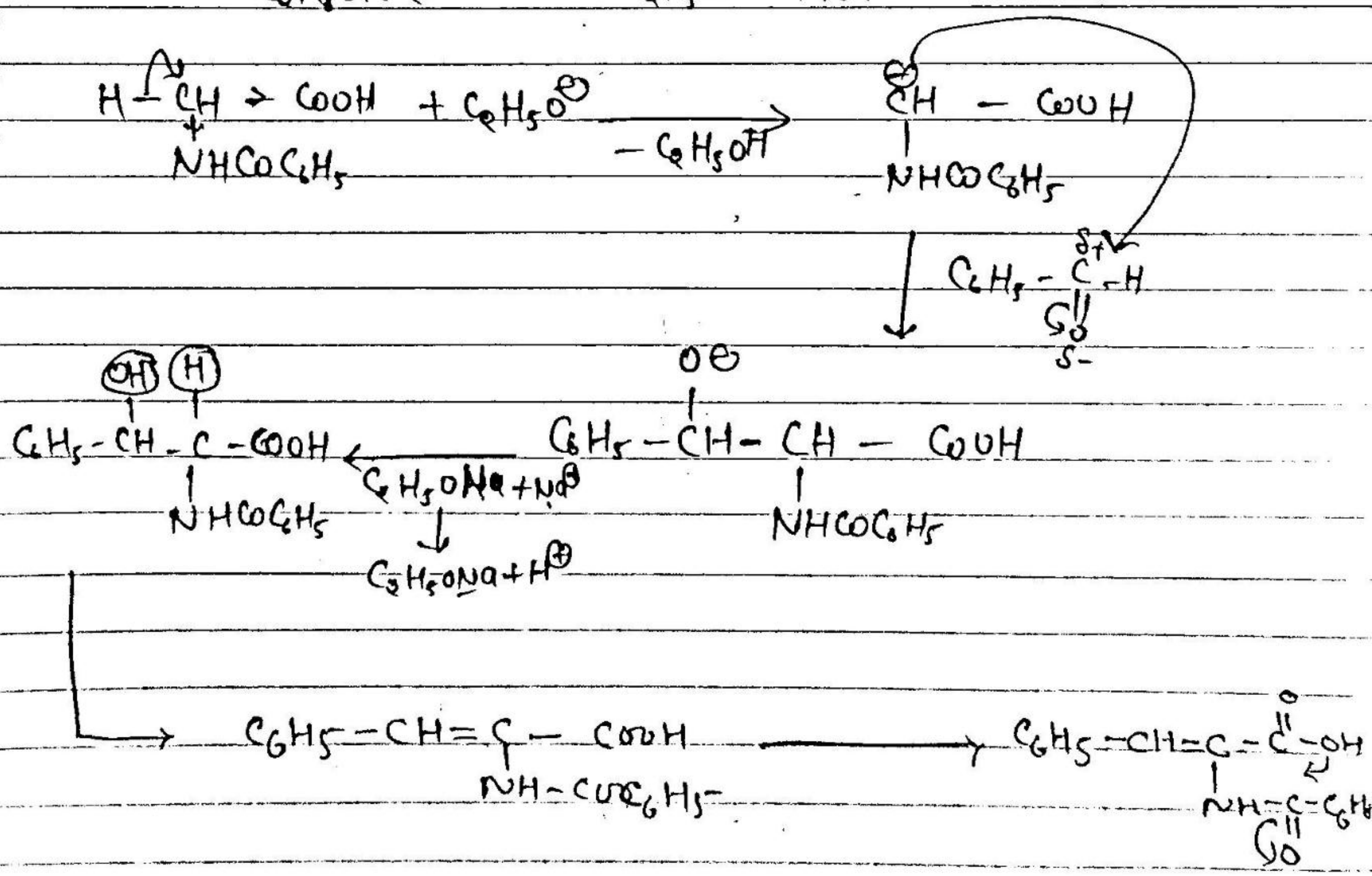
अर्लेन्मेयर ऐजलैक्टोन अभिक्रिया :-

→ इस अभिक्रिया में बैन्जैल्डिहाइड से ऐमीनो ऐसिड का निर्माण किया जाता है।

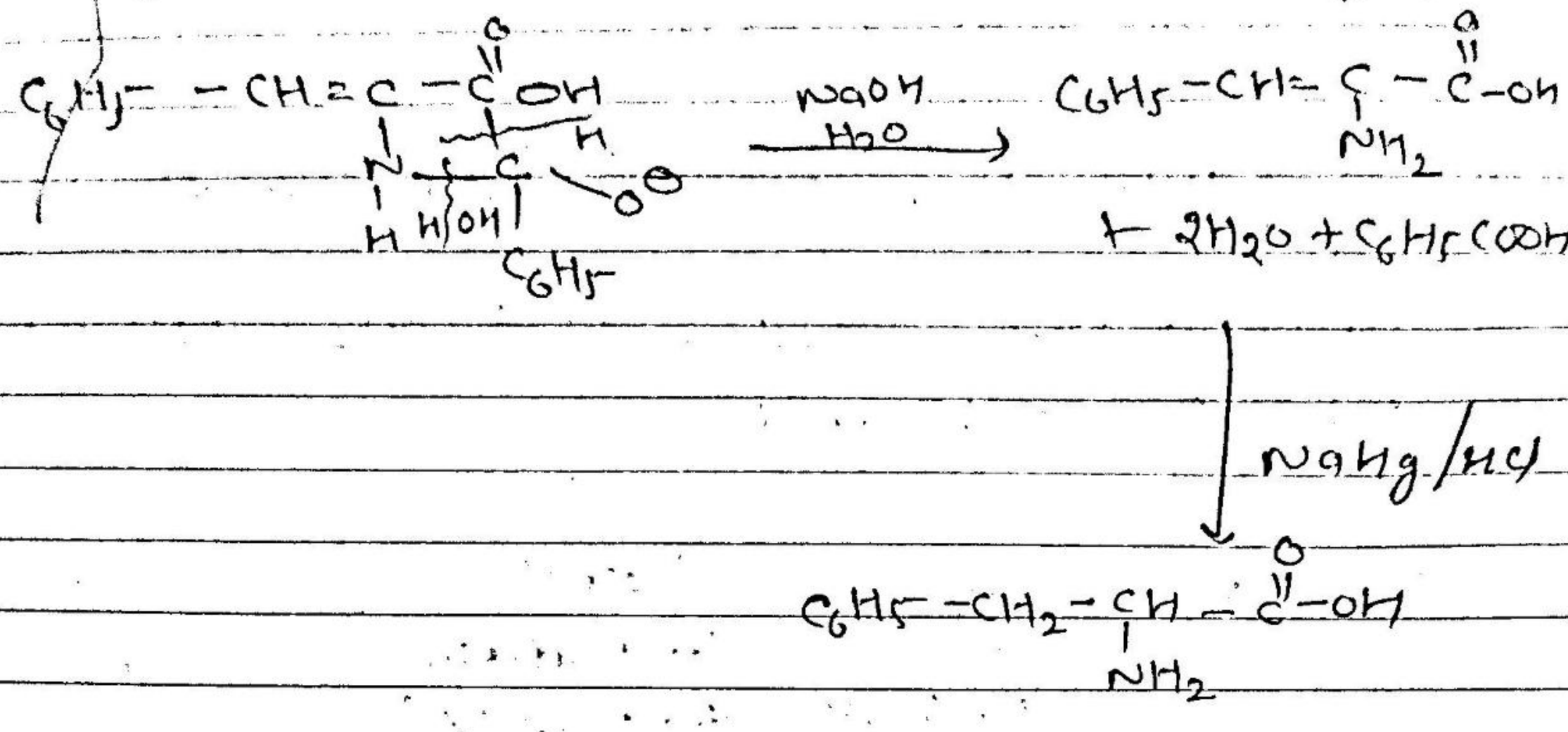
→ अभिक्रिया के दौरान मध्यवर्ती के रूप में साइक्लो वलय का निर्माण होता है। जिसे ऐज ऐलैक्टोन कहते हैं।



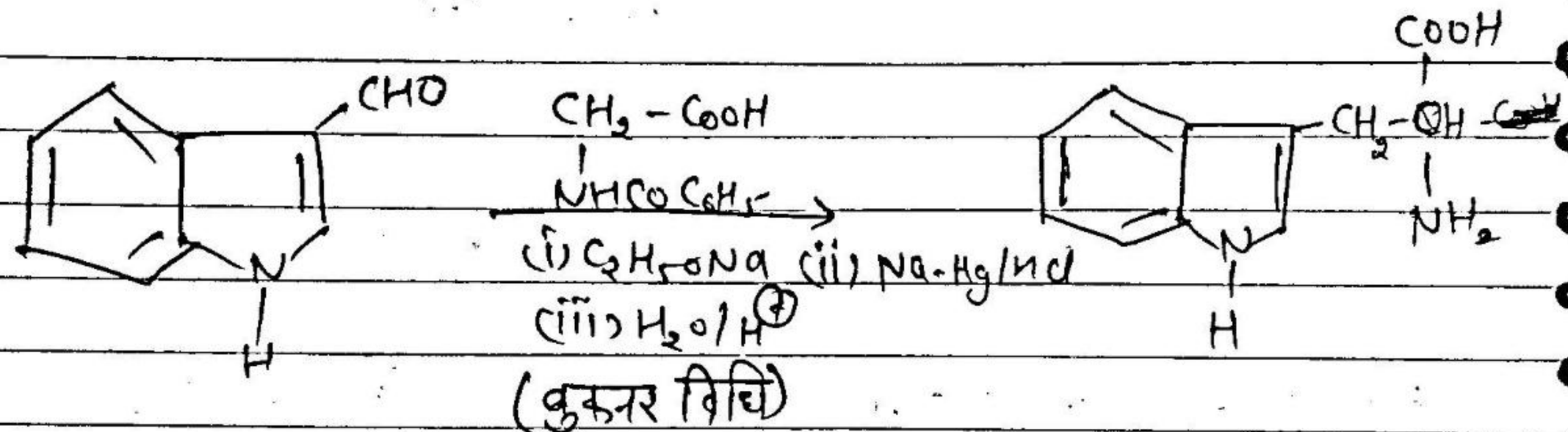
क्रियाविधि -



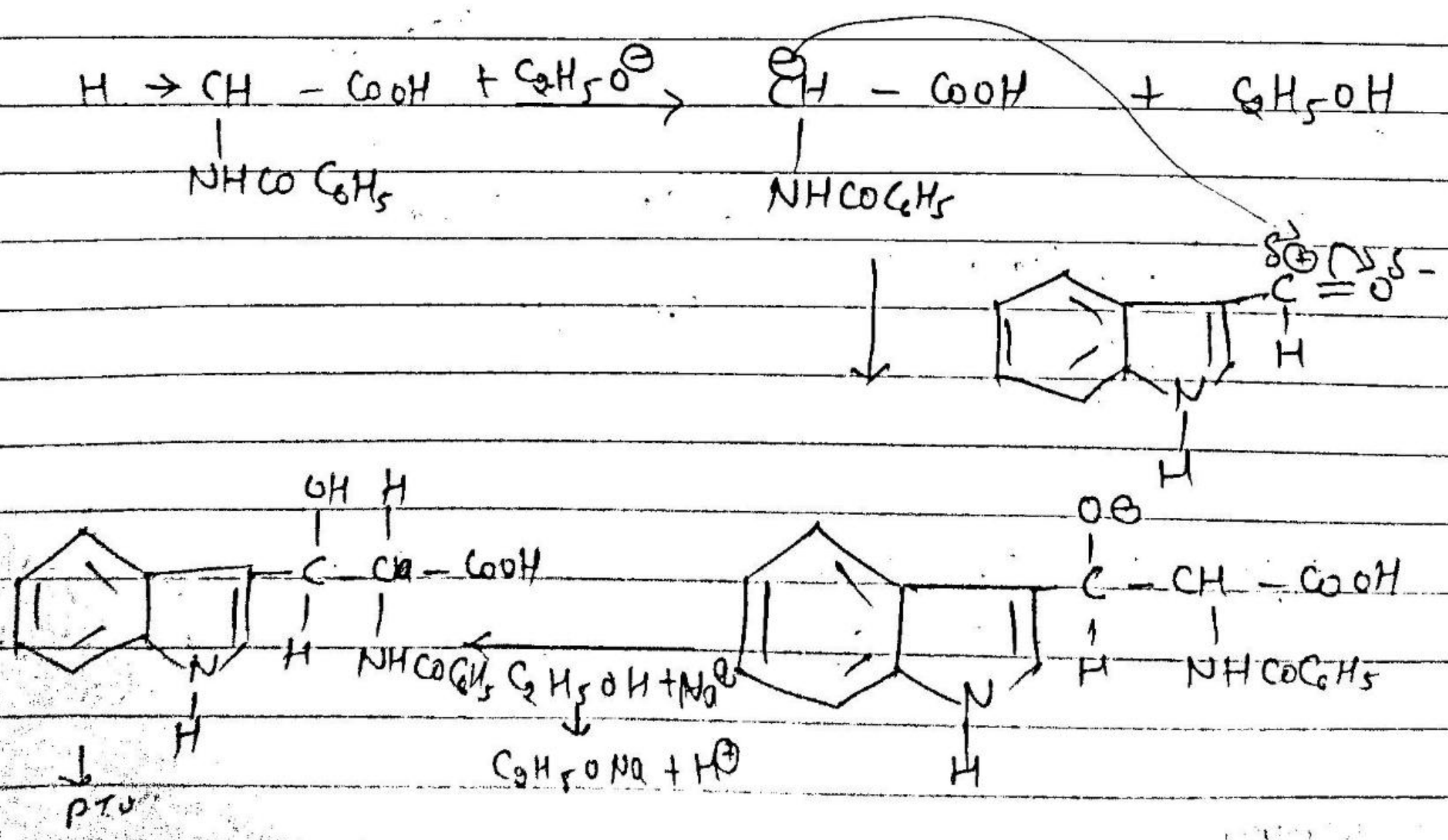
Teacher's Signature _____

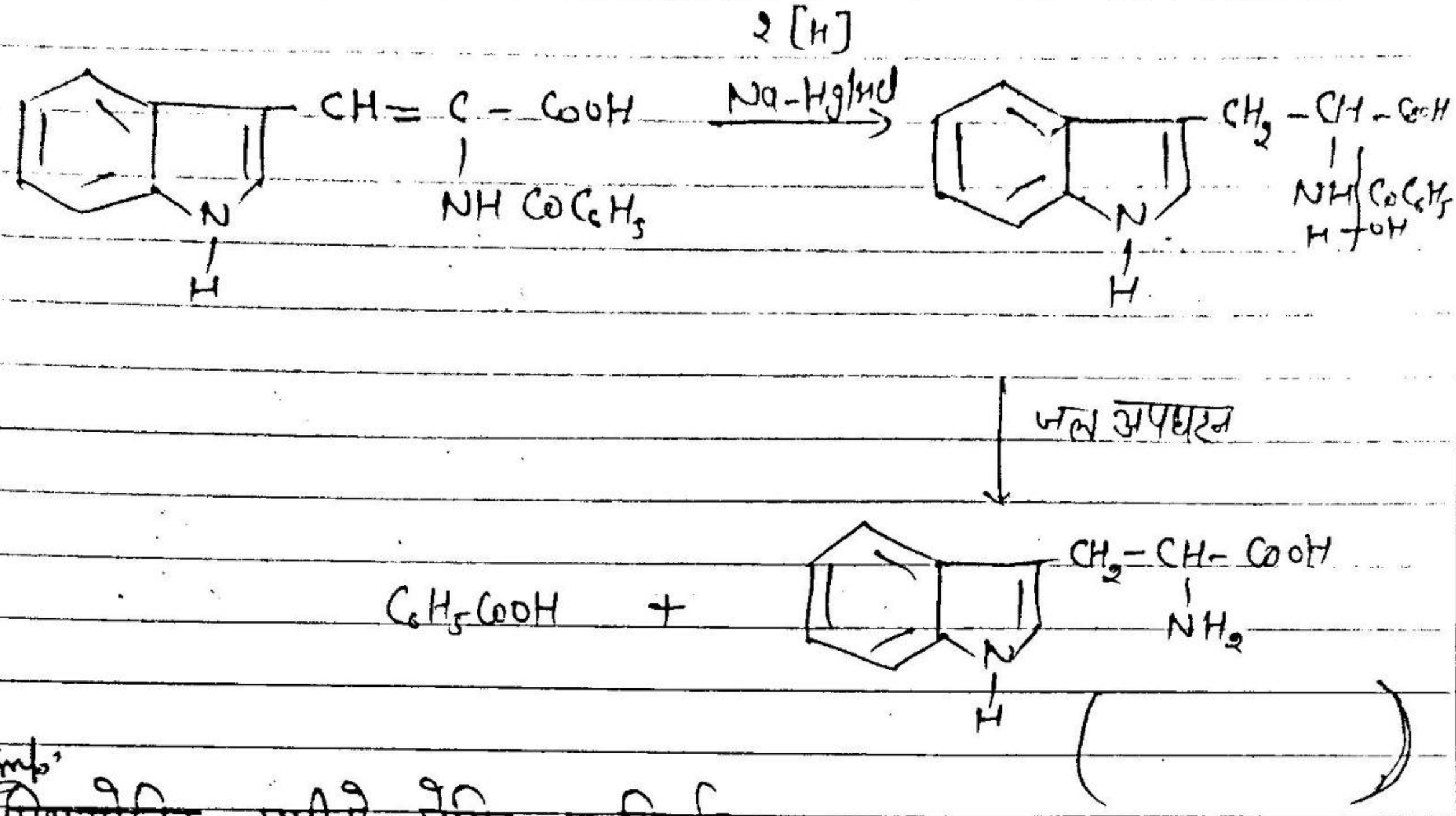


Que-



Ans- $C_2H_5ONa \longrightarrow C_2H_5O^{\ominus} + Na^{\oplus}$





Imp.

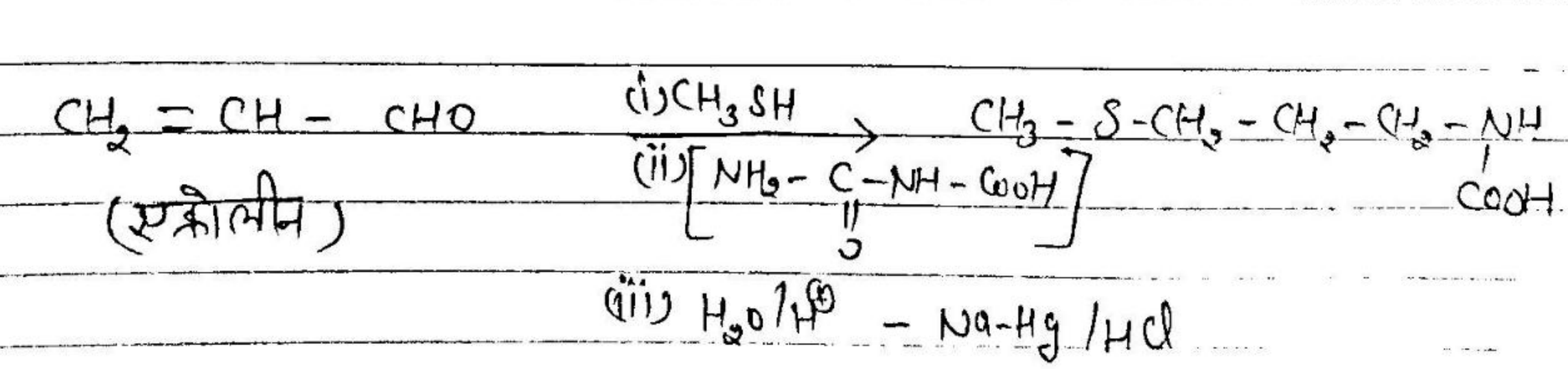
मिथयोनिन एमीनो ऐसिड का निर्माण :-

→ एक्रोलीन से मिथयोनिन ऐमीनो ऐसिड का निर्माण किया जाता हैं।

→ मिथयोनिन में सल्फर पाया जाता हैं। इसलिए एक्रोलीन की अभिक्रिया मेथेन थायोल से करवायी जाती हैं।

→ अभिक्रिया के अंत में कीटो ऐमीनो ऐसिड की अभिक्रिया करवायी जाती हैं।

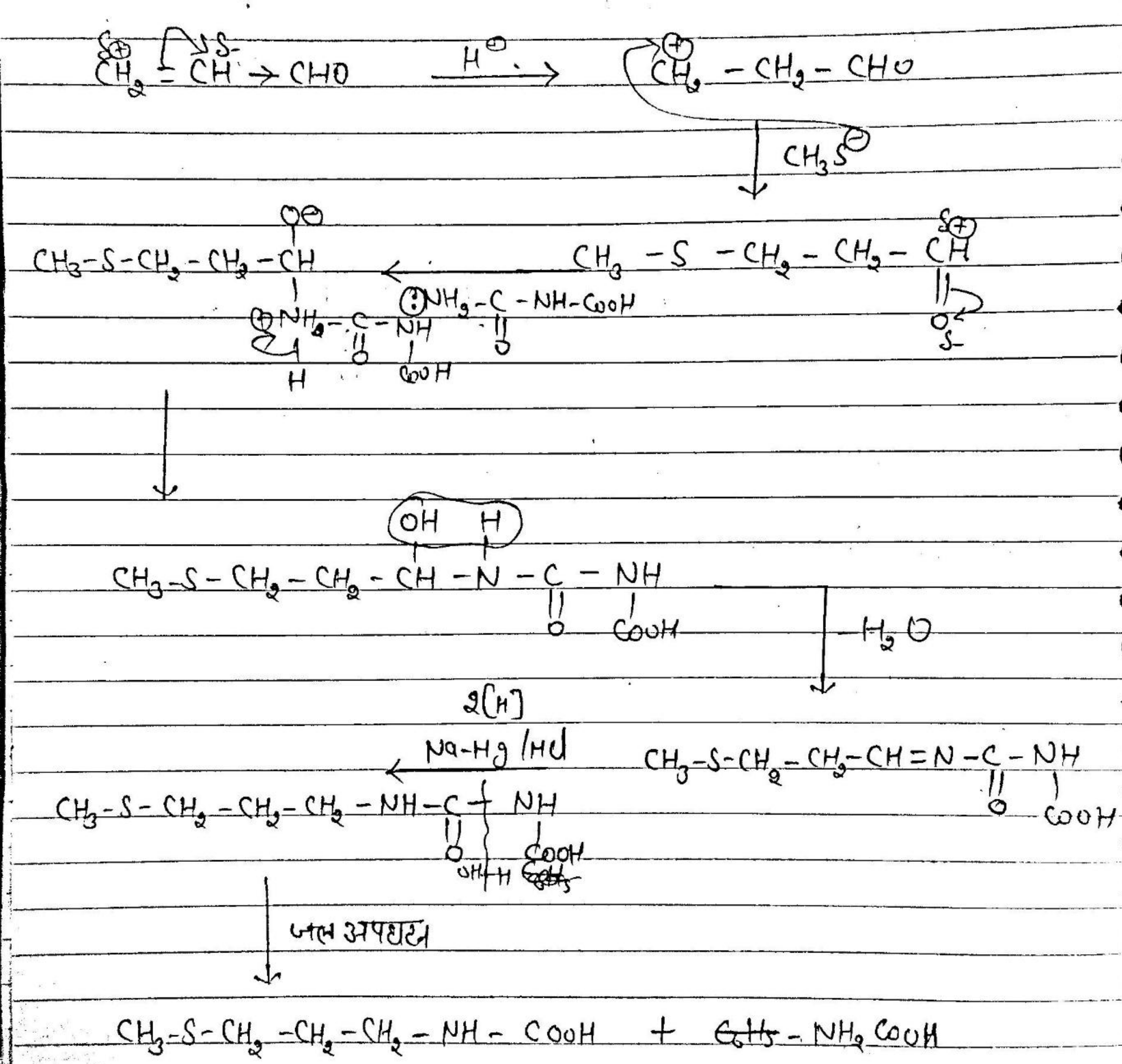
→ जल अपघटन के द्वारा मिथयोनिन ऐमीनो ऐसिड का निर्माण होता हैं।



Teacher's Signature _____

क्रियाविधि -

$$\underset{(\text{अम्लीय})}{CH_3SH} \longrightarrow CH_3S^{\ominus} + H^{\oplus}$$



$$CH_3-S-CH_2-CH_2-CH=N-C(=O)-NH-COOH$$

$$\xrightarrow{2[H]}$$

Na-Hg / HCl

$$CH_3-S-CH_2-CH_2-CH_2-NH-C(=O)-NH-COOH$$

$$CH_3-S-CH_2-CH_2-CH_2-NH-COOH + C_6H_5-NH_2\,COOH$$

ऐमीनो ऐसिड़ के भौतिक गुणधर्म :-

(i) ऐमीनो ऐसिड़ जल में घुलनशील होते हैं व इसके आधार पर अम्लीय व क्षारीय प्रकृति का निर्धारण किया जा सकता है।

$$NH_2-CH_2-COOH + H_2O \rightleftharpoons H_3O^{\oplus} + NH_2-CH_2-COO^{\ominus}$$

$$K_a = \frac{\text{उत्पाद की सांद्रता}}{\text{अभिकारक की सांद्रता}}$$

$$K_a = \frac{[H_3O^{\oplus}]\,[NH_2-CH_2-COO^{\ominus}]}{[H_2O]\,[NH_2-CH_2-COOH]}$$

$\because$ pure water = 1 mol/L

$$K_a = \frac{[H_3O^{\oplus}]\,[NH_2-CH_2-COO^{\ominus}]}{[NH_2-CH_2-COOH]}$$

$$\boxed{K_a \propto H^{\oplus} / H_3O^{\oplus}}$$

$$COOH-CH_2-NH_2 + H_2O \rightleftharpoons COOH-CH_2-\overset{\oplus}{N}H_3 + \overset{\ominus}{O}H$$

$$K_b = \frac{\text{उत्पाद की सांद्रता}}{\text{अभिकारक की सांद्रता}}$$

$$K_b = \frac{[COOH-CH_2-\overset{\oplus}{N}H_3]\,[OH^{\ominus}]}{[H_2O]\,[COOH-CH_2-NH_2]}$$

Teacher's Signature _____

$$K_b = \frac{[OH^{\ominus}][COOH-CH_2-NH_3^{\oplus}]}{[COOH-CH_2-NH_3]}$$

$$\boxed{K_b \propto OH^{\ominus}}$$

Now

$$K_a \times K_b = \frac{[H_3O^{\oplus}][NH_2-CH_2-COO^{\ominus}]}{[NH_2-CH_2-COOH]} \times \frac{[OH^{\ominus}][COOH-CH_2-NH_3^{\oplus}]}{[COOH-CH_2-NH_3]}$$

$$K_a \times K_b = [H_3O^{\oplus}][OH^{\ominus}]$$

∵ pure solid / gas / liquid = 1

$[NH_2-CH_2-COO^{\ominus}] = [COOH-CH_2-NH_3^{\oplus}]$ उभयधर्मी

$$K_a \times K_b = [H^+][OH^-]$$

∵ K_w = जल की आयनिक नियतांक

$$K_a \times K_b = K_w$$

$$\boxed{K_a \times K_b = 10^{-14}}$$ ∵ $K_w = 10^{-14}$

(ii) ग्लाइसीन को छोड़कर सभी ऐमीनो ऐसिड मे कीरैल कार्बन पाए जाते हैं।

→ कीरैल - कार्बन की उपस्थिति के कारण ऐमीनो ऐसिड प्रकाशिक समावयवता देते हैं।

→ ऐमीनो - ऐसिड, UV / IR व NMR स्पेक्ट्रम भी दर्शाते हैं क्योंकि $-NH_2$ समूह की उपस्थिति के कारण इलैक्ट्रॉनिक स्पेक्ट्रम उत्पन्न होता हैं।

→ ऐमीनो ऐसिड मे ध्रुवीय प्रकृति पायी जाती हैं। अर्थात आंशिक आवेश पाये जाते हैं। जिससे कम्पन्न उत्पन्न होता हैं।

अतः ऐमीनो ऐसिड, ध्रुवीय प्रकृति के कारण IR स्पेक्ट्रम दर्शाते हैं।

→ ऐमीनों व कार्बोक्सिलिक समूह में प्रोटोन की उपस्थिति के कारण P-NMR स्पेक्ट्रम पाया जाता है।

→ सभी ऐमीनो ऐसिड रंगहीन व क्रिस्टलीय अवस्था में पाये जाते हैं।

→ ऐमीनो ऐसिड में H- आबंधन की उपस्थिति के कारण इनके गलनांक व क्वथनांक अधिक होते हैं।

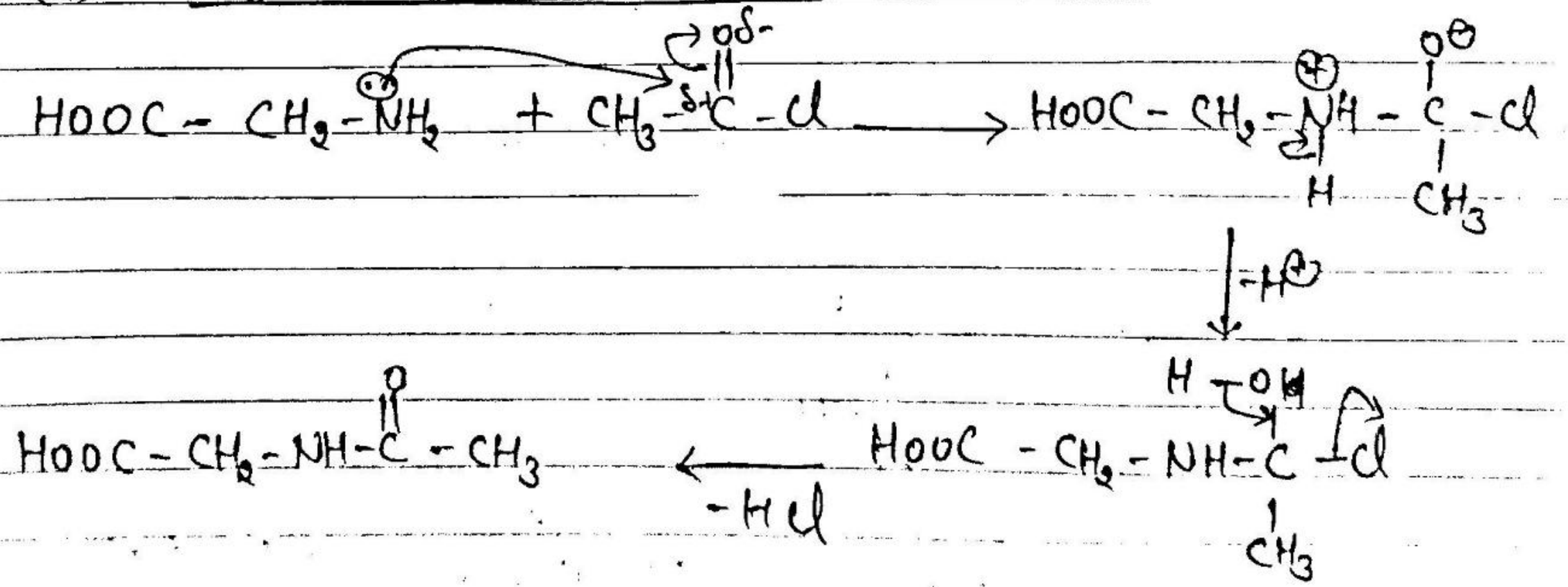
→ ऐमीनो ऐसिड, कार्बनिक विलायक जैसे - ईथर, एल्कोहॉल, बेन्जीन आदि में अघुलनशील होते हैं।

ऐमीनो ऐसिड की रासायनिक अभिक्रियाएं :- ऐमीनो ऐसिड दो प्रकार की रासायनिक अभिक्रियाएं दर्शाते हैं-

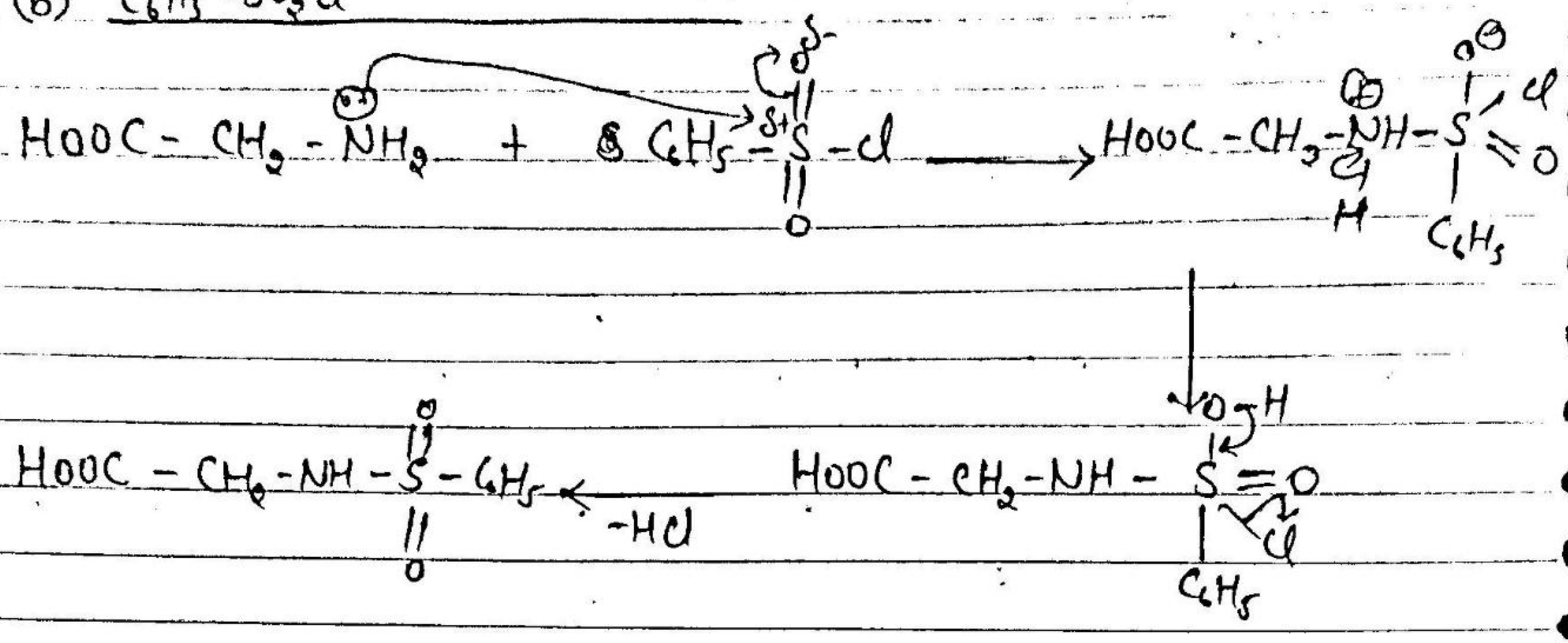
(i) $-NH_2$ समूह की उपस्थिति के कारण।
(ii) $-COOH$ समूह की उपस्थिति के कारण।

(i) $-NH_2$ समूह की उपस्थिति के कारण :-

(a) CH_3COCl के साथ अभिक्रिया -



(b) $C_6H_5-SO_2Cl$ के साथ अभिक्रिया -



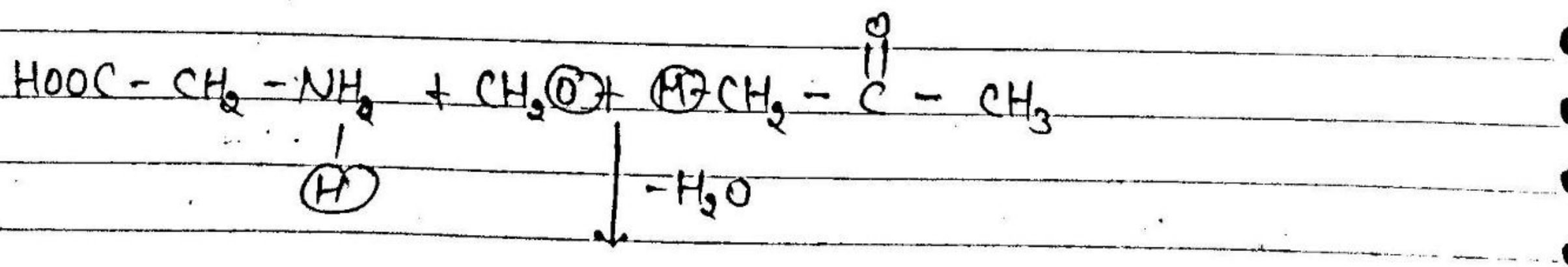
(c) HNO_2 के साथ अभिक्रिया -

$$HOOC-CH_2-NH_2 + HO-N=O \xrightarrow[(-N_2,\ H_2O)]{} HOOC-CH_2-OH$$

(d) $CHCl_3$ के साथ अभिक्रिया -

$$HOOC-CH_2-NH_2 + CHCl_3 + 3KOH \xrightarrow[-3H_2O]{-3KCl} HOOC-CH_2-NC$$

(e) ऐसीटोन व फोर्मेल्डिहाइड के साथ अभिक्रिया -



$HOOC-CH_2-NH-CH_2-CH_2-C(=O)-CH_3$ (मैनिक क्षार)

(f) प्रबल अम्ल के साथ अभिक्रिया –

$$HOOC-CH_2-\ddot{N}H_2 + HCl \longrightarrow HOOC-CH_2-\overset{\oplus}{N}H_3\ Cl^{\ominus}$$

$$\downarrow$$

$$[HOOC-CH_2-\overset{\oplus}{N}H_3]\ Cl^{\ominus}$$

(लवण)

(ii) –COOH समूह की उपस्थिति के अभिक्रियाएँ :-

(a) $PCl_3/PCl_5/SOCl_2$ के साथ अभिक्रिया –

$$NH_2-CH_2-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OH + PCl_5 \xrightarrow[-POCl_3,\ -HCl]{SN_i} NH_2-CH_2-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-Cl$$

(ऐसिड क्लोराइड)

$$NH_2-CH_2-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OH + Cl-SO-Cl \xrightarrow[-SO_2,\ -HCl]{SN_i} NH_2-CH_2-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-Cl$$

(ऐसिड क्लोराइड)

$$3NH_2-CH_2-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OH + PCl_3 \xrightarrow{SN_1} H_3PO_3 + NH_2-CH_2-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-Cl$$

(b) $P+Br_2$ के साथ अभिक्रिया –

[HVZ अभिक्रिया]

$$NH_2-\underset{\underset{H}{|}}{CH}-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OH \xrightarrow[-HBr]{P+Br_2} NH_2-\overset{Br}{CH}-COOH$$

Teacher's Signature _____

(c) तापीय प्रभाव -

$NH_2 - CH_2 - COOH \xrightarrow[\Delta,\ \text{विकार्बोक्सिलीकरण}]{Ba(OH)_2} NH_2 - CH_3$

(1° - ऐमीन)

(d) $LiAlH_4$ की उपस्थिति में अपचयन -

$NH_2 - CH_2 - COOH \xrightarrow[-H_2O]{LiAlH_4} NH_2 - CH_2 - CH_2 - OH$

(β - ऐमीनो ऐथेनॉल)

(e) dil. H_2SO_4 की उपस्थिति में -

$NH - CH_2 - C(=O) - O - H \xrightarrow{dil.\ H_2SO_4} (CO + H_2O) + NH = CH_2$

(H)

water gas (ईमीन)

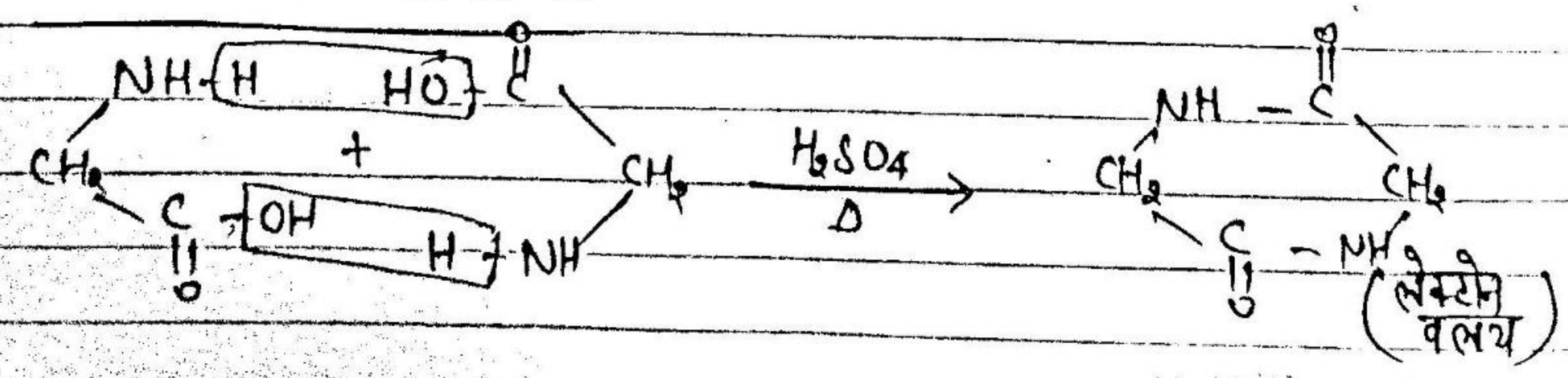
(f) Conc. H_2SO_4 की उपस्थिति में -

$NH_2 - CH_2 - COOH \xrightarrow{Conc.\ H_2SO_4} NH_2 - CH_3 + CO_2$

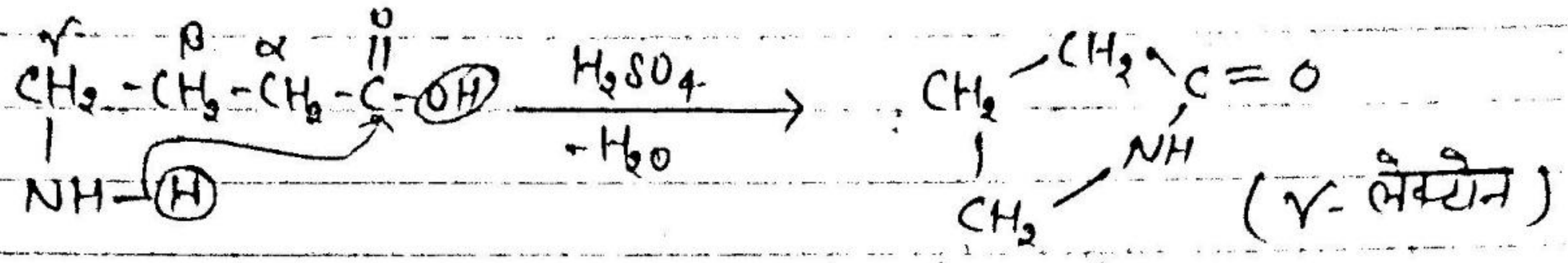
(1° ऐमीन)

(iii) $-NH_2$ व $-COOH$ समूह दोनो के कारण अभिक्रिया :-

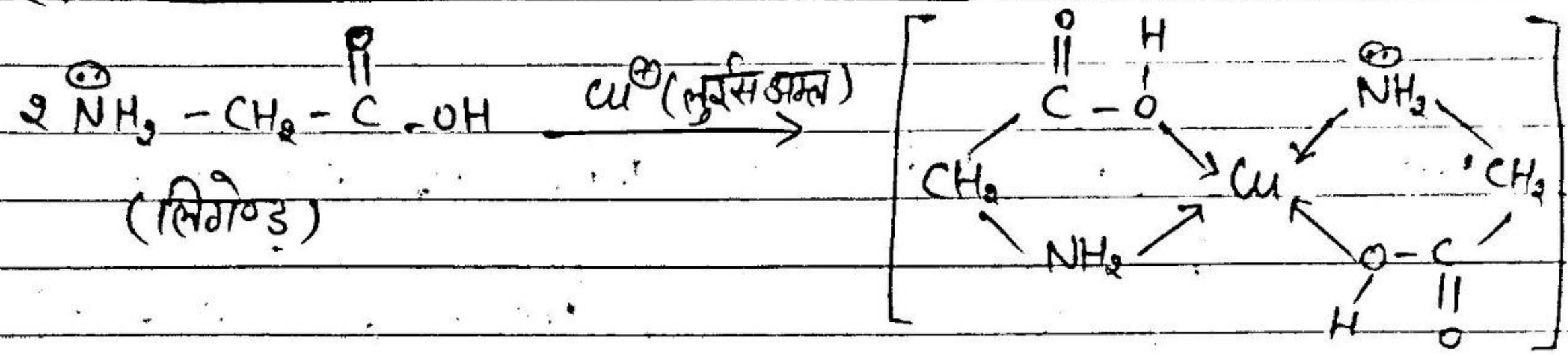
(a) यदि 2 मोल उपस्थित हो -



(b) यदि γ- ऐमीनो अम्ल उपस्थित हो -



(c) यदि Cu- धातु के साथ गर्म किया जाता है -



di iglycine copper (I) Complex
or
di iglycinato copper (I) complex

Imp
समविभव बिंदु :-
जलीय माध्यम में ऐमीनो ऐसिड धनावेशित व ऋणावेशित आयनों में पाए जाते हैं।

→ ऐमीनो ऐसिड का जलीय विलयन विद्युत अपघट्य की तरह व्यवहार दर्शाता है।

→ यदि इसे कैथोड व ऐनोड के मध्य भरा जाता है तो विपरीत आवेशित इलैक्ट्रॉड की ओर आयनों का अभिगमन पाया जाता है।

→ आयनों का अभिगमन pH द्वारा प्रभावित होता है।

Teacher's Signature _____

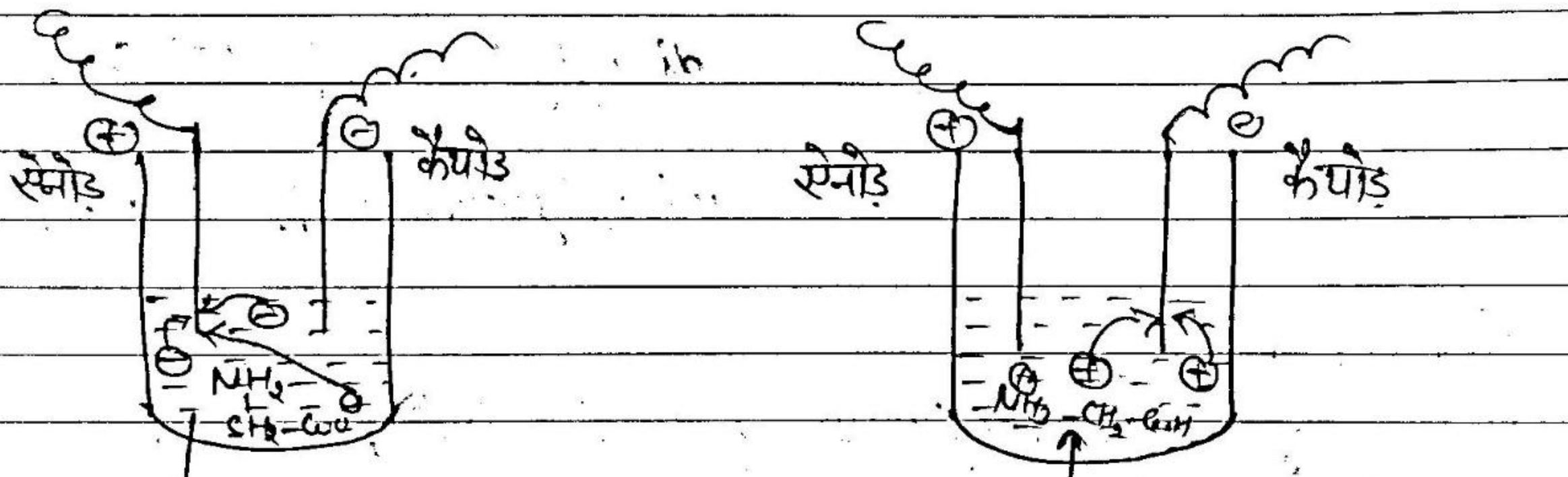
→ वह निश्चित PH जिस पर आयनो का अभिगमन बंद हो जाता है, समविभव बिंदु कहलाता है।

→ समविभव बिंदु से अधिक PH पर ऋणावेशित आयनों की संख्या बढ़ जाती है अर्थात ऐनोड पर ऋणायनों का निक्षेपण पाया जाता है।

→ यदि PH समविभव बिंदु से कम हो तो धनावेशित आयनों की सांद्रता बढ़ जाती है। व आयन कैथोड इलैक्ट्रॉड की ओर गमन करते हैं।

$NH_2-CH_2-COOH \xrightarrow{\text{जलीय माध्यम}} NH_2-CH_2-COO^{\ominus} + H_3O^{\oplus}$

$HO-H + NH_2-CH_2-COOH \longrightarrow \overset{\oplus}{N}H_3-CH_2-COOH + OH^{\ominus}$



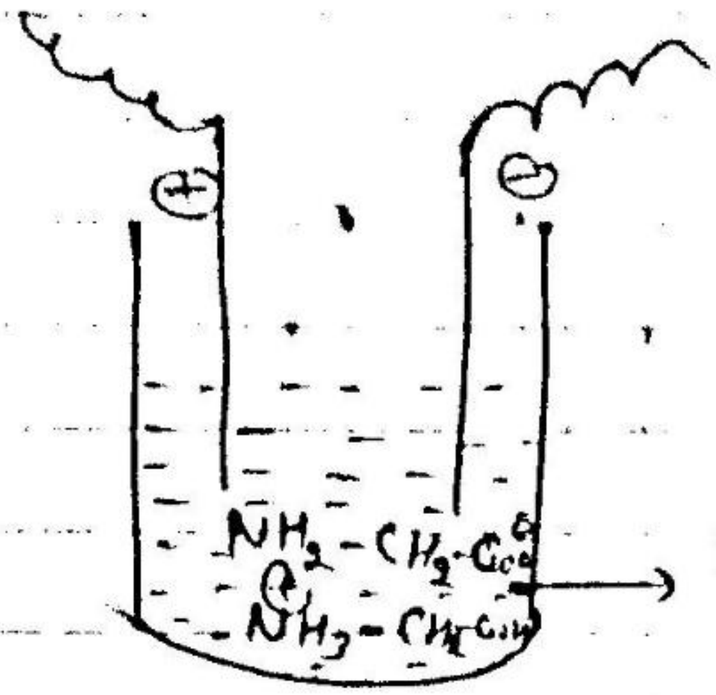
ऐमीनो ऐसिड का जलीय विलयन (विद्युत अपघट्य)

(विद्युत अपघट्य सैल)

ऐमीनो ऐसिड का जलीय विलयन (विद्युत अपघट्य)

PH ↑ -ve ion ↑ → ऐनोड पर निक्षेपण

PH ↓ +ve ion ↑ → कैथोड पर निक्षेपण



→ निश्चित pH पर आयनों का अभिगमन बंद हो जाता है, समविभव बिंदु का निर्माण होता है।

ऐमीनो ऐसिड का पृथक्करण :- [प्रथम विधि]

→ ऐमीनो ऐसिड का पृथक्करण विद्युत कण संचरण विधि के आधार पर किया जाता है।

→ विभव के प्रभाव में धनायन व ऋणायन का विपरीत आवेशित इलैक्ट्रॉड की ओर गमन, विद्युत कण संचरण कहलाता है।

→ ऐमीनो ऐसिड के मिश्रण को कैथोड व ऐनोड इलैक्ट्रॉड के मध्य लवण सेतु नलिका में भरा जाता है।

→ कैथोड व ऐनोड इलैक्ट्रॉड बफर विलयन से भीगे हुए फिल्टर पेपर से आवरित होते हैं।

→ बफर विलयन समविभव बिंदु को नष्ट कर देता है।

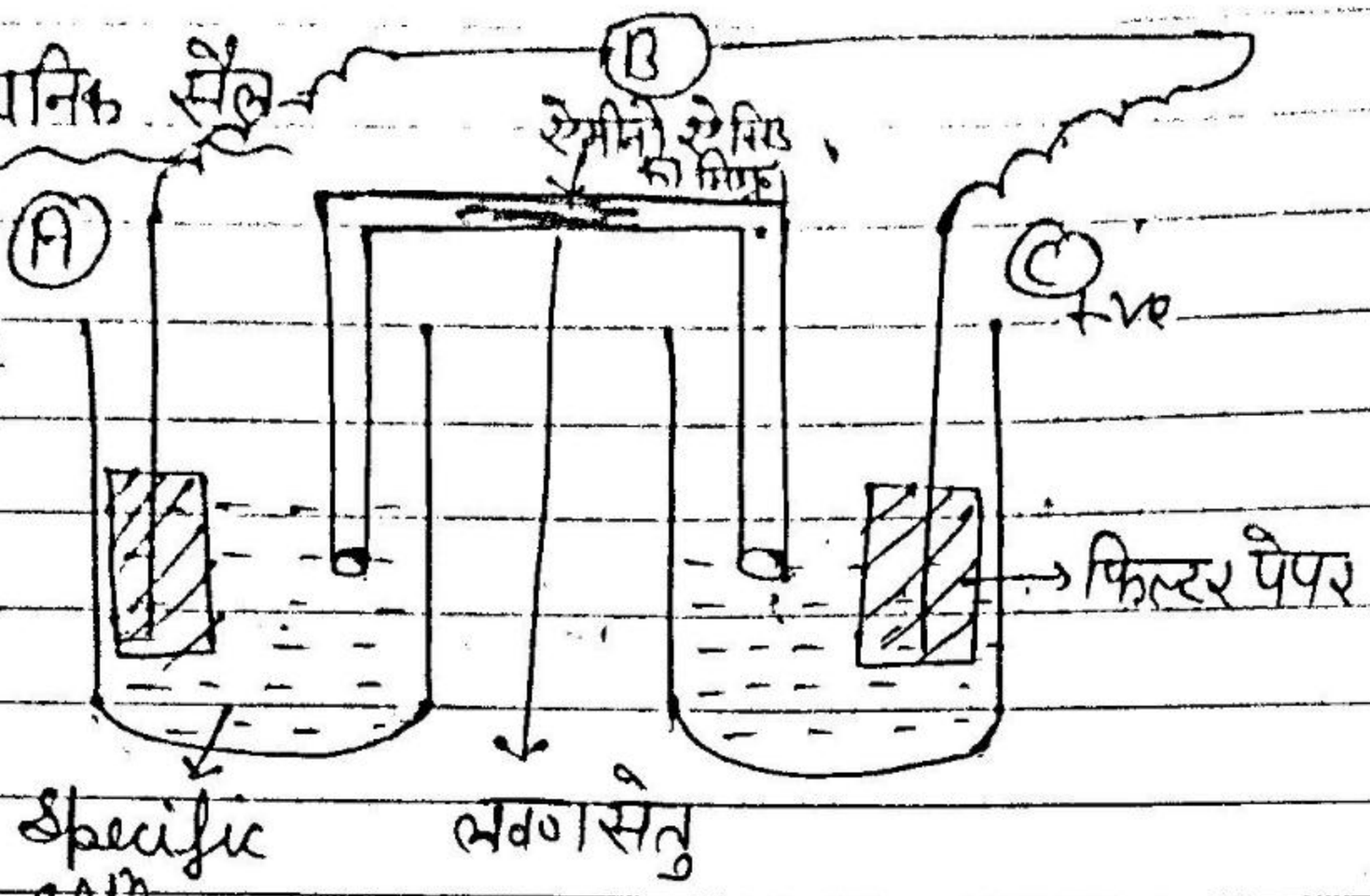
→ यदि विलयन में pH का मान बढ़ जाता है तो ऋणावेशित आयनों की सांद्रता बढ़ जाती है व कैथोड की ओर अभिगमन प्रारंभ होता है।

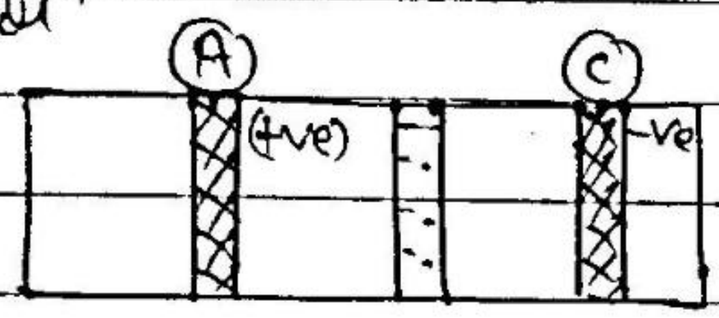
→ इसके विपरीत pH का मान घटने पर धनायनों की मात्रा बढ़ जाती है और ये धनायन विपरीत आवेशित इलैक्ट्रॉड पर निक्षेपित हो जाते हैं।

अतः विद्युत कण संचरण के आधार पर ऐमीनो ऐसिड का पृथक्करण किया जाता है।

Teacher's Signature _____

विद्युत रासायनिक सैल





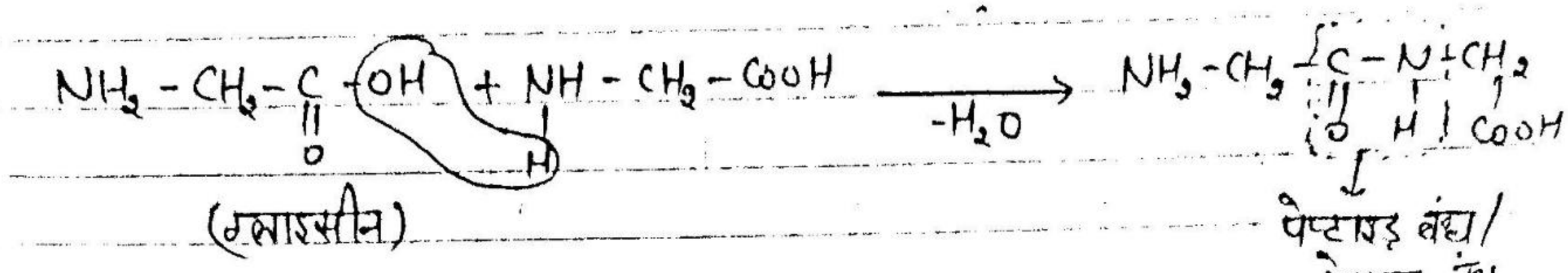
बफर विलयन ⇒ acid + acid salt
($CH_3COOH + CH_3COONa$)
or
base + basic salt
($NH_4OH + NH_4Cl$)

समविभव बिंदु पर = आयनों की सांद्रता ↓

→ pH ↑ , क्षारीय प्रकृति ↑ , -ve आयन ↑ तथा कैथोड की ओर अभिगमन होता है।

→ pH ↓ , अम्लीय प्रकृति ↑ , +ve आयन ↑ तथा ऐनोड की ओर अभिगमन होता है।

पेप्टाइड :-

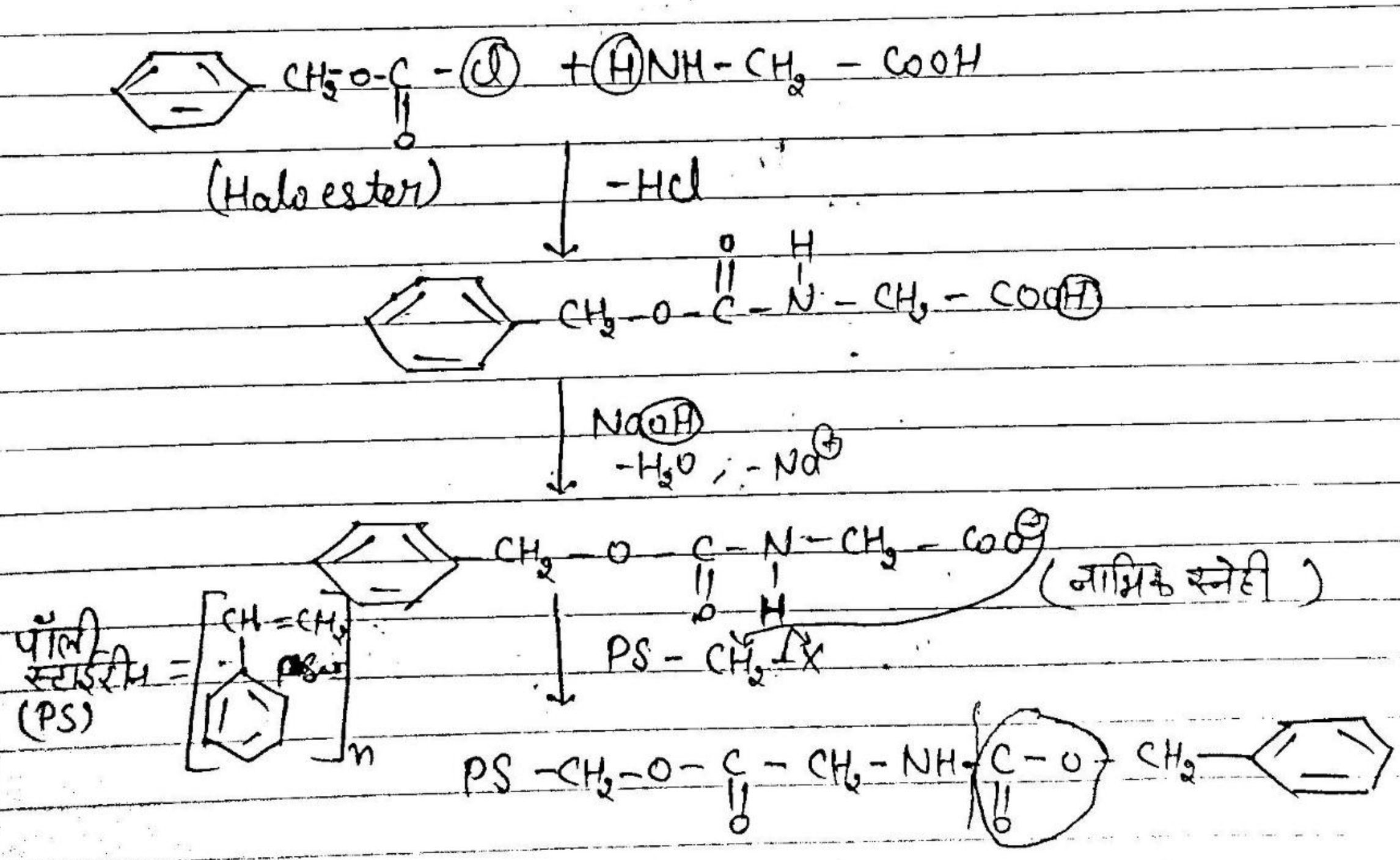


एक पेप्टाइड बंध - मोनो पेप्टाइड
दो पेप्टाइड बंध - डाई पेप्टाइड
n पेप्टाइड बंध - पॉली पेप्टाइड

निर्माण की विधि -

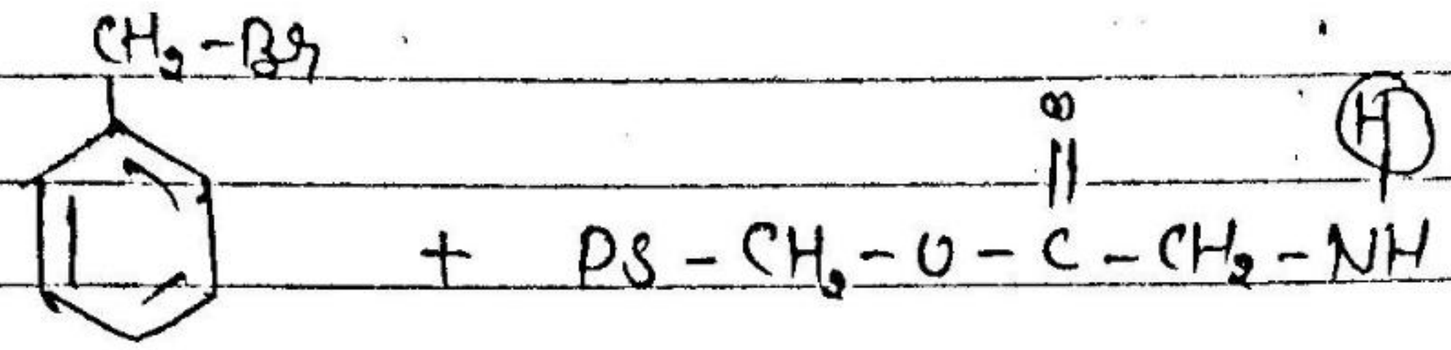
(i) ठोस पेप्टाइड का निर्माण

Imp
(1) मेरीफील्ड संश्लेषण :-

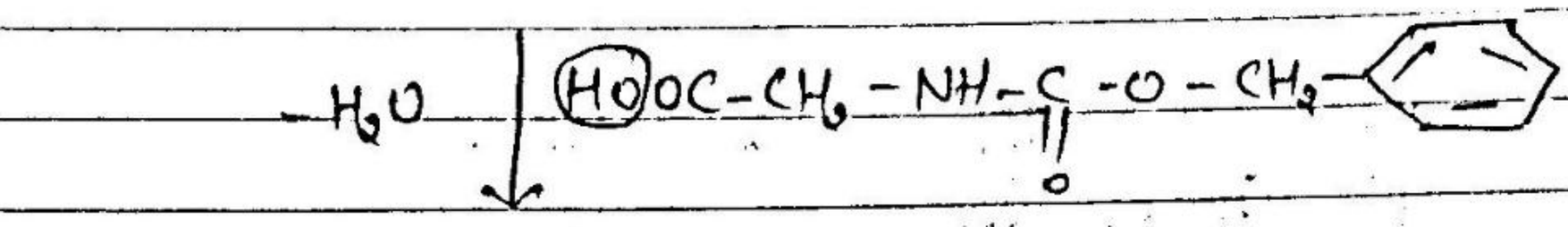


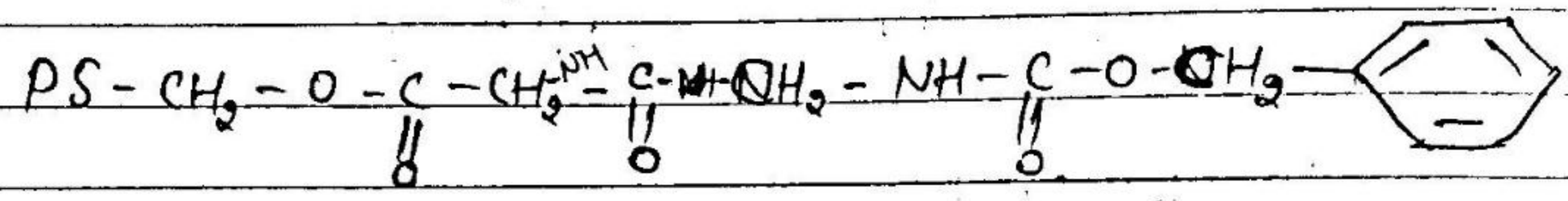
Teacher's Signature _____

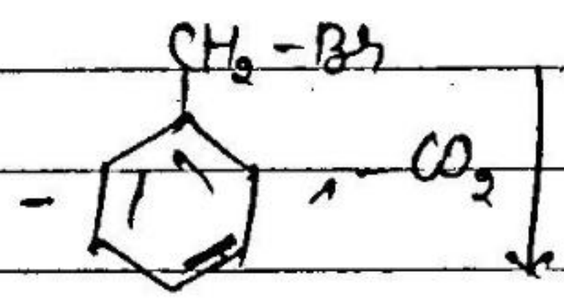
$\downarrow$ dil HBr / CH_3COOH



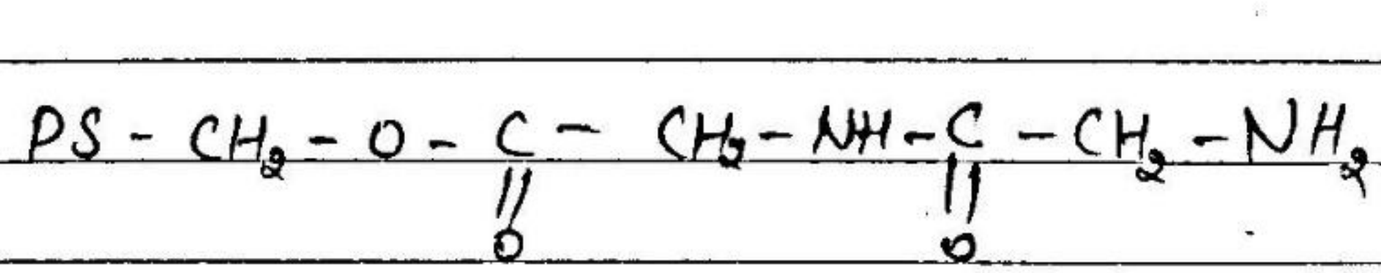
$-H_2O$ $\downarrow$



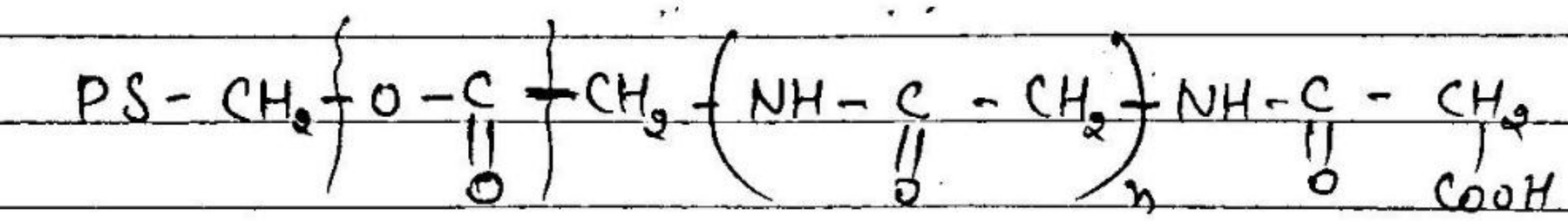




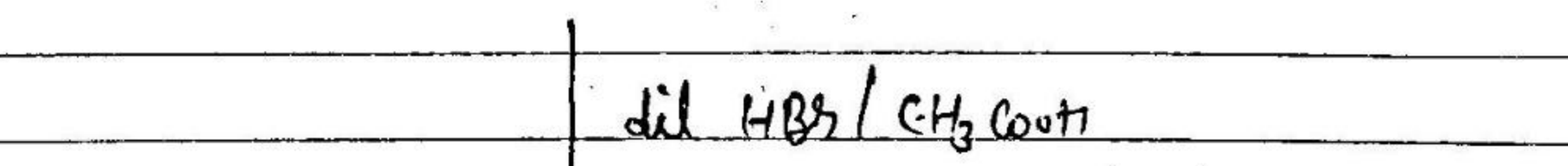
$\downarrow$ dil HBr / CH_3COOH



$\downarrow$ $n\,NH_2-CH_2-COOH$



$\downarrow$ dil HBr / CH_3COOH



(ii) सीधे योग के द्वारा -

→ इस विधि में पेप्टाइड का निर्माण चार पद में होता है।

→ अभिक्रिया के पहले पद में हैलो एस्टर की अभिक्रिया ग्लाइसीन ऐमीनो ऐसिड से करवायी जाती है।

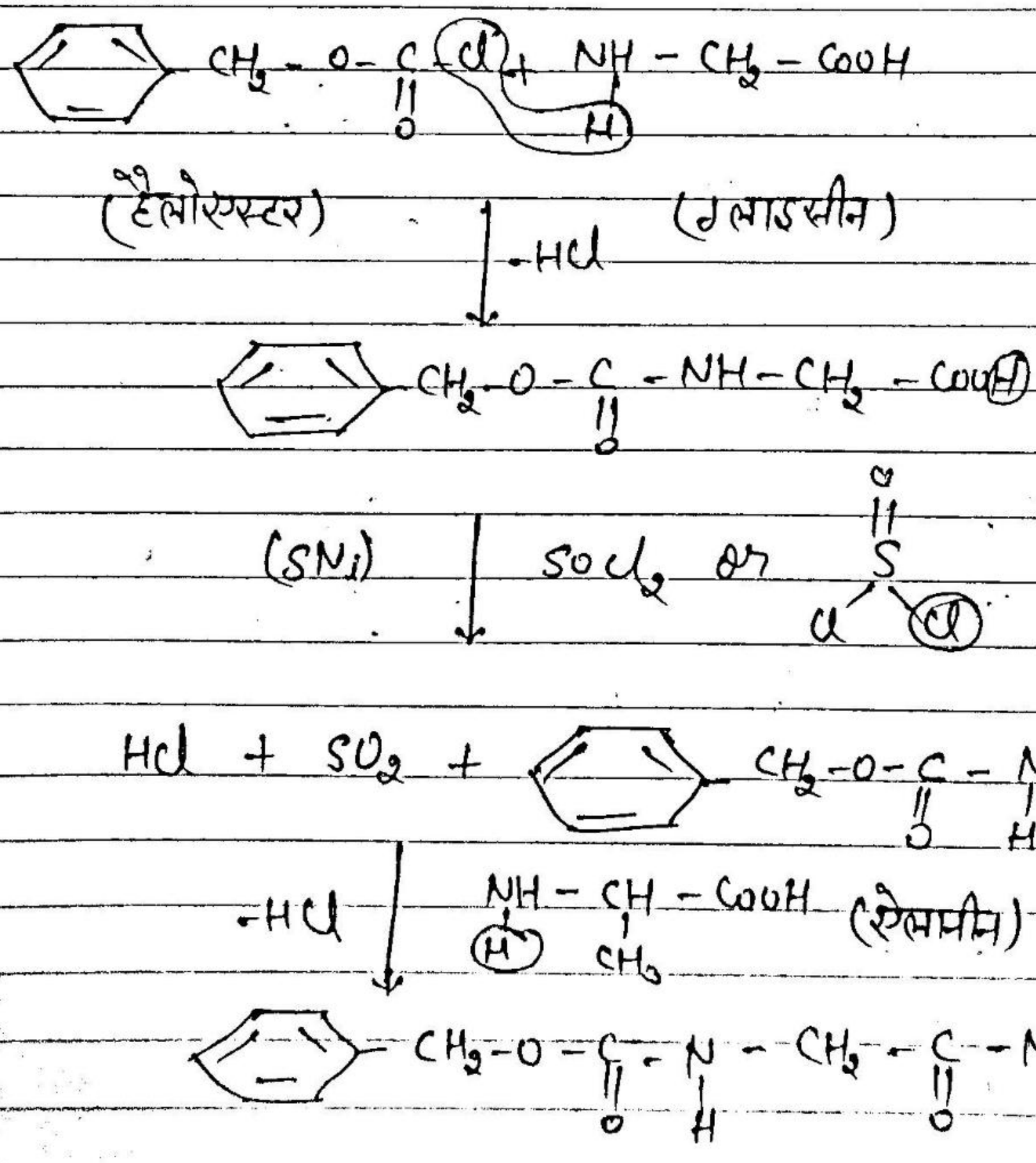
→ अभिक्रिया के दूसरे पद में थायोनिल क्लोराइड उपयोग में लिया जाता है।

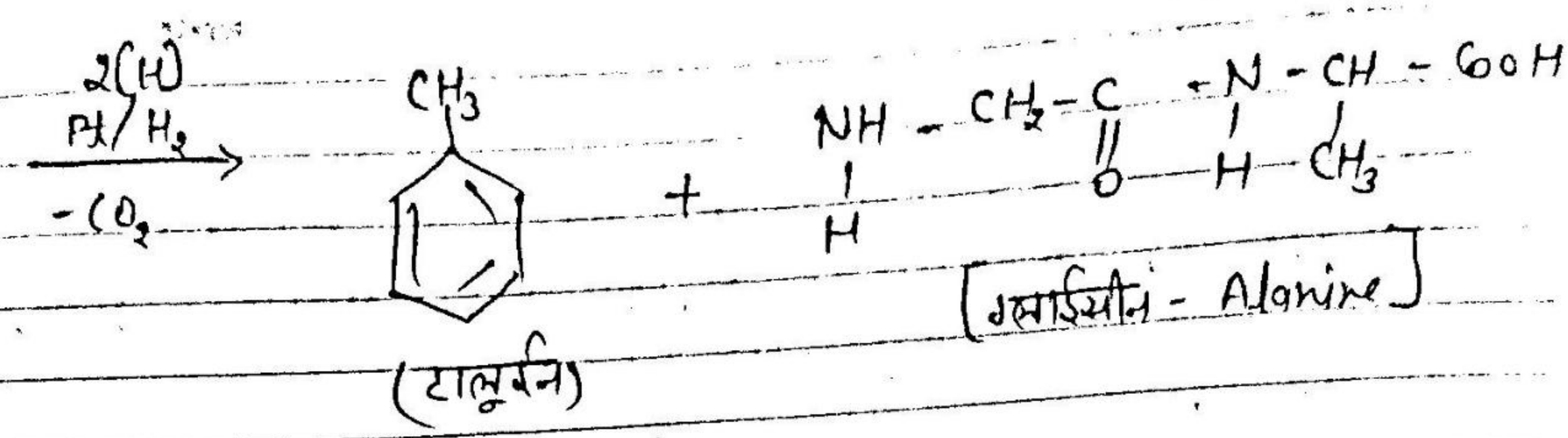
→ अभिक्रिया के तीसरे पद में ऐलानीन की अभिक्रिया करवायी जाती है।

→ अभिक्रिया के अंत मे Pt/H_2 की उपस्थिति में अपचयन करवाया जाता है।

→ अभिक्रिया में CO_2 गैस उत्सर्जित होती है।

→ इस विधि मे ऐमीनो ऐसिड की 2 से० श्रेणी तैयार की जाती है।

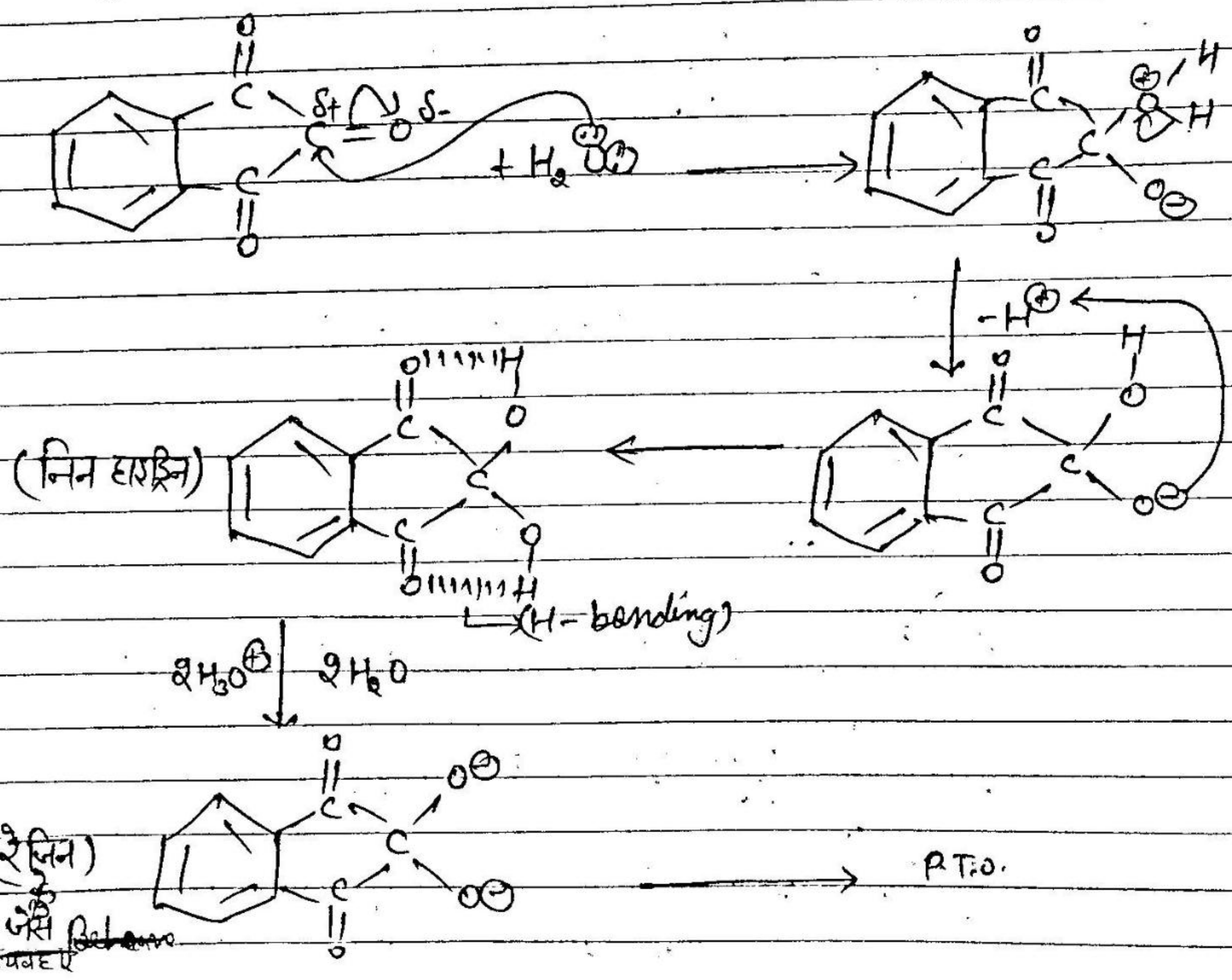


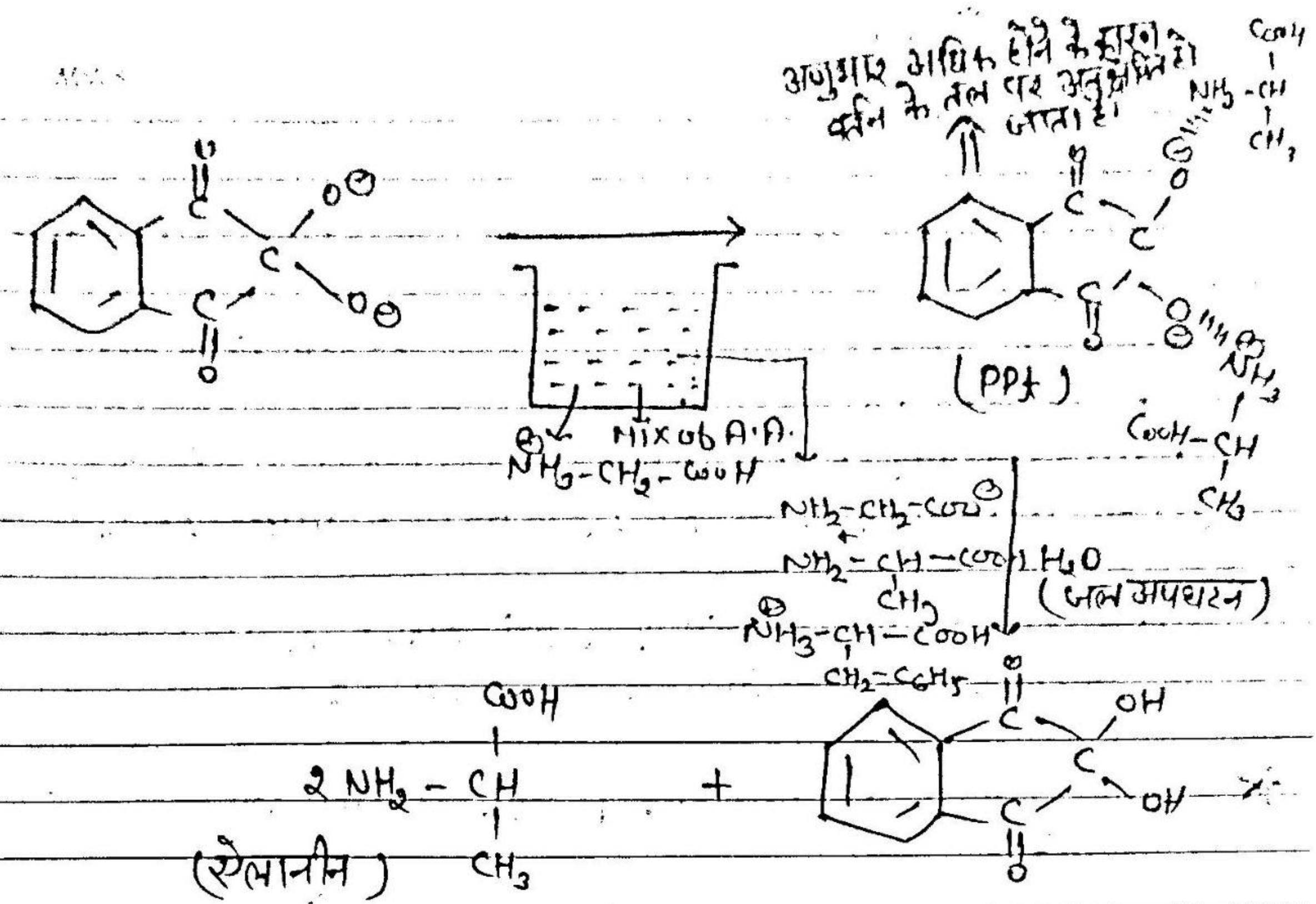


ऐमीनो ऐसिड का पृथक्करण :-

द्वितीय विधि - [निनहाइड्रिन विधि द्वारा ऐमीनो ऐसिड का पृथक्करण]

→ इस विधि के द्वारा धनावेशित ऐमीनो ऐसिड मिश्रण से पृथक हो जाते हैं।





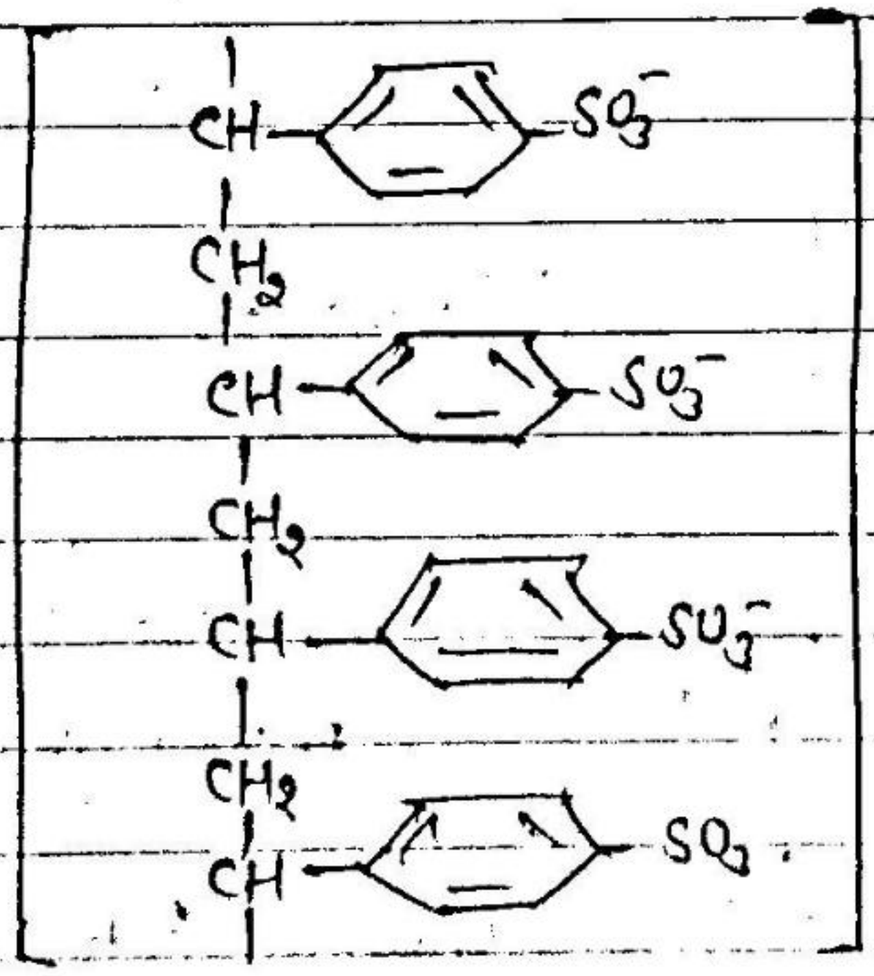
Imp

तृतीय विधि - [आयन रेजिन विधि के द्वारा पृथक्करण]

→ इस विधि में विनाइल फेनिल सल्फोनेट के ऋणावेशित आयन रेजिन उपयोग में लिये जाते हैं।

→ सामान्यतः इसका व्यवहार अधिशोषक की तरह होता है।

→ इस विधि के द्वारा धनावेशित ऐमीनो ऐसिड पृथक किये जाते हैं।



→ इस विधि में ऐमीनो ऐसिड का पृथक्करण अधिशोषण पर आधारित है।

→ सल्फोनेट आयन का अणुभार अधिक होने के कारण विलेयशीलता कम होती है।

→ सल्फोनेट आयन क्रोमेटोग्राफी नलिका में अधिशोषक परत का निर्माण करता है।

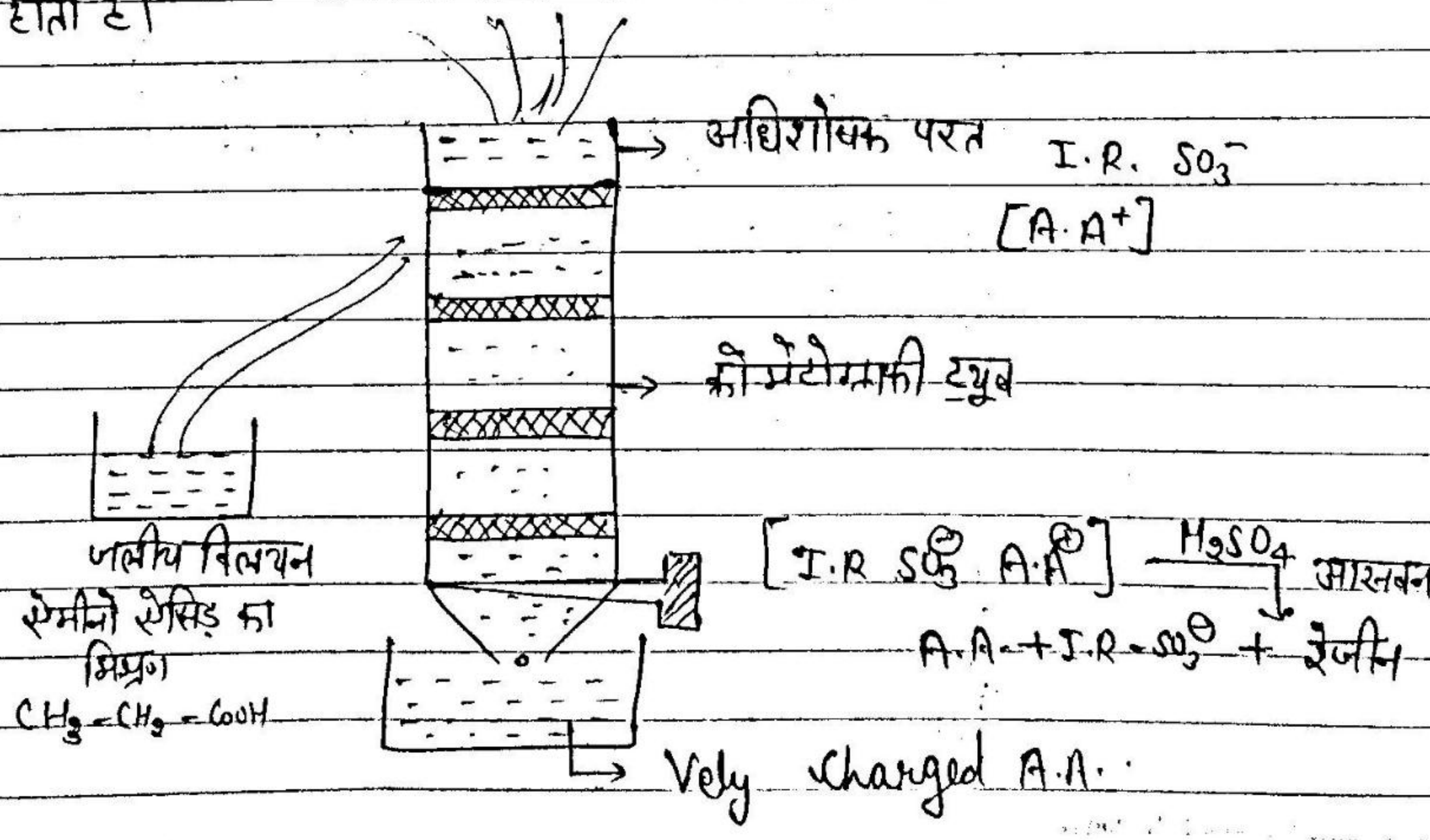
→ जिसमें धनावेशित ऐमीनो ऐसिड अधिशोषण दर्शाते हैं व ऋणावेशित ऐमीनो ऐसिड प्रतिकर्षण के कारण मिश्रण से पृथक कर लिये जाते हैं।

→ अधिशोषण के कारण धनावेशित ऐमीनो ऐसिड की परत आसवन करवाने से ऐमीनो ऐसिड व रेजिन अलग हो जाते हैं।

* → ऐमीनो ऐसिड की क्षारीय प्रकृति अधिक होने पर अधिशोषण दर बढ़ जाती है।

→ हल्के व अधिक क्षारीय ऐमीनो ऐसिड सबसे पहले पृथक्करण दर्शाता है।

→ अधिक अणुभार व कम क्षारीय ऐमीनो ऐसिड प्रक्रिया के अंत में पृथक्करण दर्शाते हैं। अभिक्रिया में अधिशोषण के कारण बैंगनी रंग का निर्माण होता है।



HCl विलयन के आधार पर ऐमीनो ऐसिड का पृथक्करण :-

→ HCl की सांद्रता ऐमीनो ऐसिड के पृथक्करण को प्रभावित करती है।
→ यदि 6N HCl सांद्रता उपयोग में ली जाती है तो ट्रिप्टोफेन एसीन ऐसिड नष्ट हो जाता है।
→ यदि 2N HCl सांद्रता उपयोग में ली जाती है तो 4 प्रकार के एमीनो ऐसिड नष्ट हो जाते हैं।

→ ~~अन्य सभी सांद्रताएं~~
→ अन्य सभी सांद्रताएं ऐमीनो के पृथक्करण में उपयोग में लेते हैं।

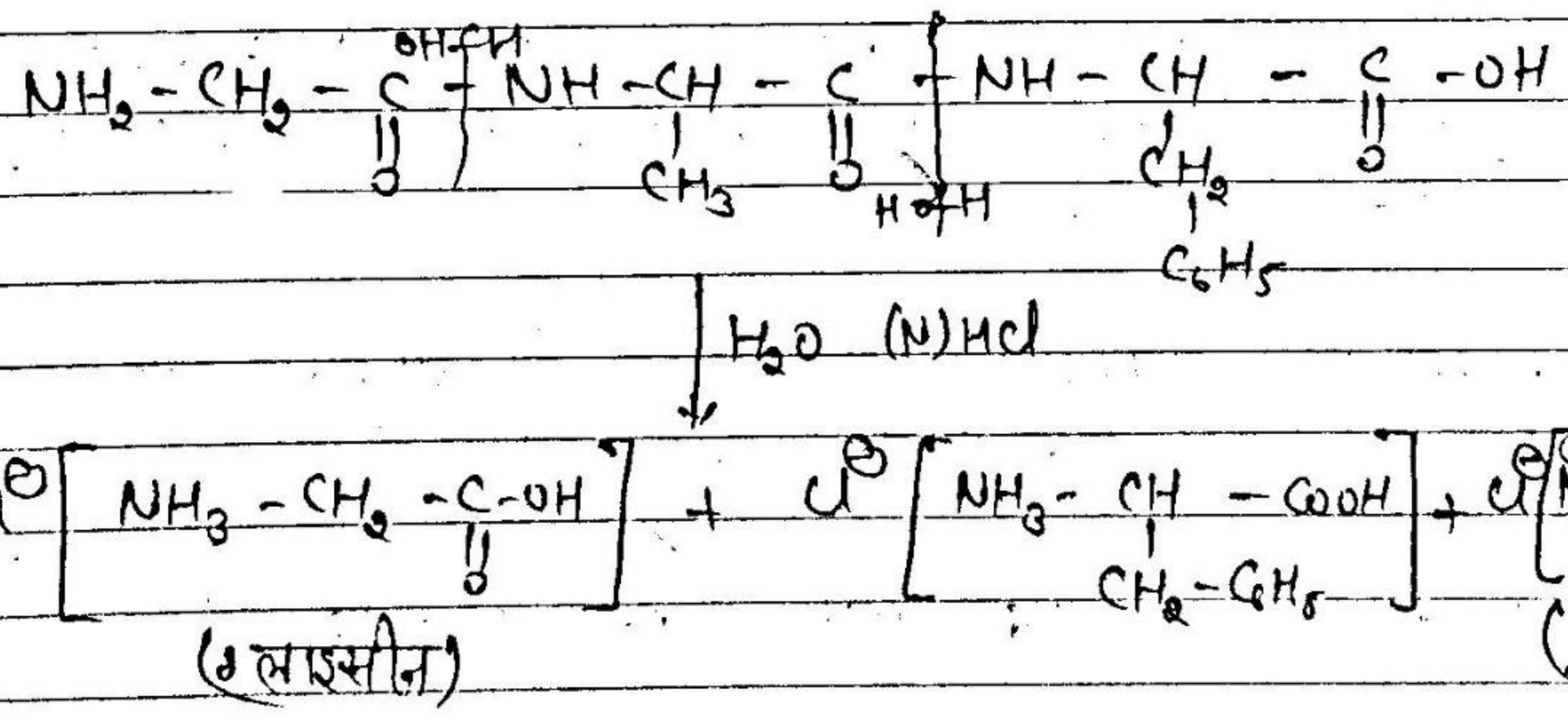
HCl की सांद्रता

$N = \frac{eq\,mol/L}{\text{तुल्यांक}}$
(नॉर्मलता)

6N, HCl
Tryptophen
नष्ट हो जाते हैं।

2N, HCl
Arginine,
Valine,
Cystine,
methionine / threonine
नष्ट हो जाते हैं।
→ ऐसमिक मिश्रण

5N, HCl → कोई भी ऐमीनो ऐसिड नहीं हैं।



ऐमीनो ऐसिड़ के अनुक्रम के निर्धारण की विधियाँ :-

→ ऐमीनो ऐसिड़ में दो किनारे पाये जाते हैं।
(a) नाइट्रोजन टर्मिनल
(b) कार्बन टर्मिनल

→ अभिक्रिया में भाग लेने वाले टर्मिनल को सक्रिय टर्मिनल कहते हैं।

→ सक्रिय टर्मिनल का निर्धारण चार विधियों के द्वारा किया जाता है।
(i) N- अन्तस्थ विधि (N- terminal method)
(ii) डेन्सिल विधि
(iii) एडमान विधि
(iv) C- अन्तस्थ विधि

→ N- टर्मिनल का निर्धारण तीन विधियों के द्वारा किया जाता है। जबकि C- टर्मिनल विधि का निर्धारण C- टर्मिनल विधि के द्वारा किया जाता है।

Imp.
(1) N- अन्तस्थ विधि -

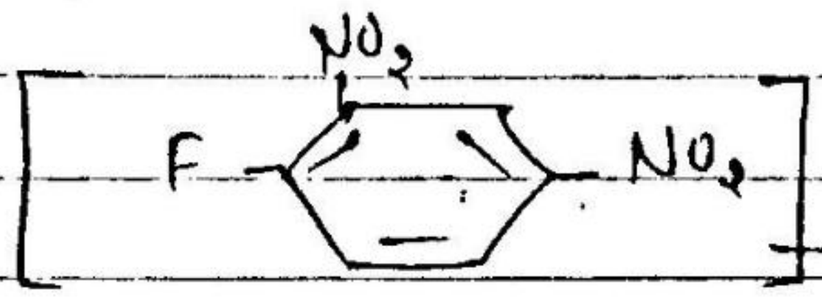
→ 2,4- डाई नाइट्रो फ्लोरो बैन्जीन, ऐमीनो ऐसिड़ से सीधे अभिक्रिया नही दर्शाते हैं। क्योंकि हैलोजन बंध नाभिक स्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रिया की ओर कम क्रियाशील होते हैं। इसलिए इसकी अभिक्रिया सोडियम बाई कार्बोनेट के क्षारीय माध्यम में करवायी जाती हैं। व फेनिल थायन का निर्माण होता हैं।

→ फेनिल थायन, ऐमीनो ऐसिड़ के मिश्रण से अभिक्रिया दर्शाता हैं। क्योंकि नाइट्रोजन नाभिक स्नेही व्यवहार दर्शाता हैं।

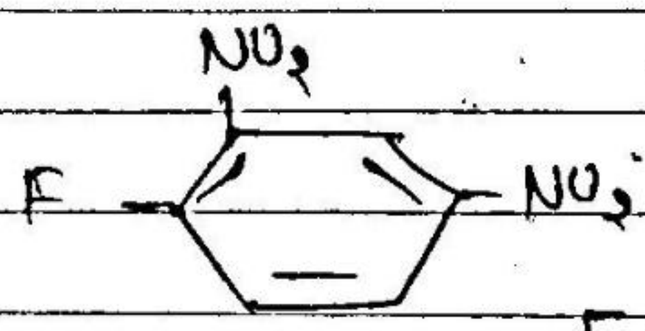
→ अभिक्रिया के अंत में जल अपघटन करवाया जाता हैं।

→ वह बिंदु या परमाणु जो सक्रिय प्रवृत्ति दर्शाता है, जल अपघटन में भाग लेता है।

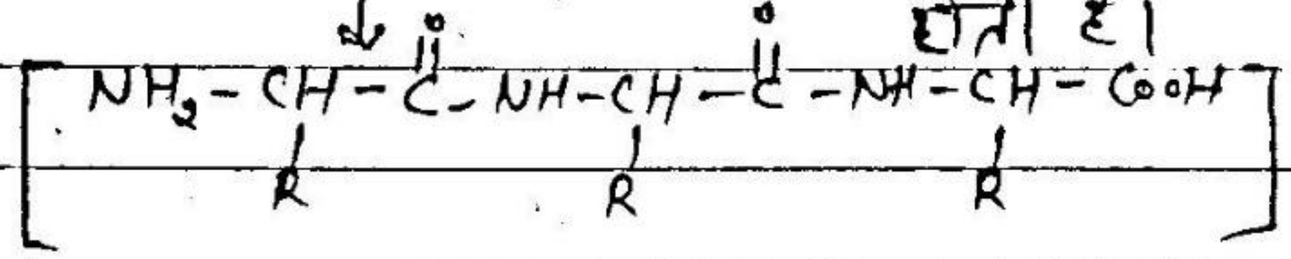
→ अभिक्रिया में N-परमाणु सक्रिय प्रवृत्ति दर्शाता है। अर्थात इस विधि से सक्रिय टर्मिनल - N का निर्धारण किया जाता है।

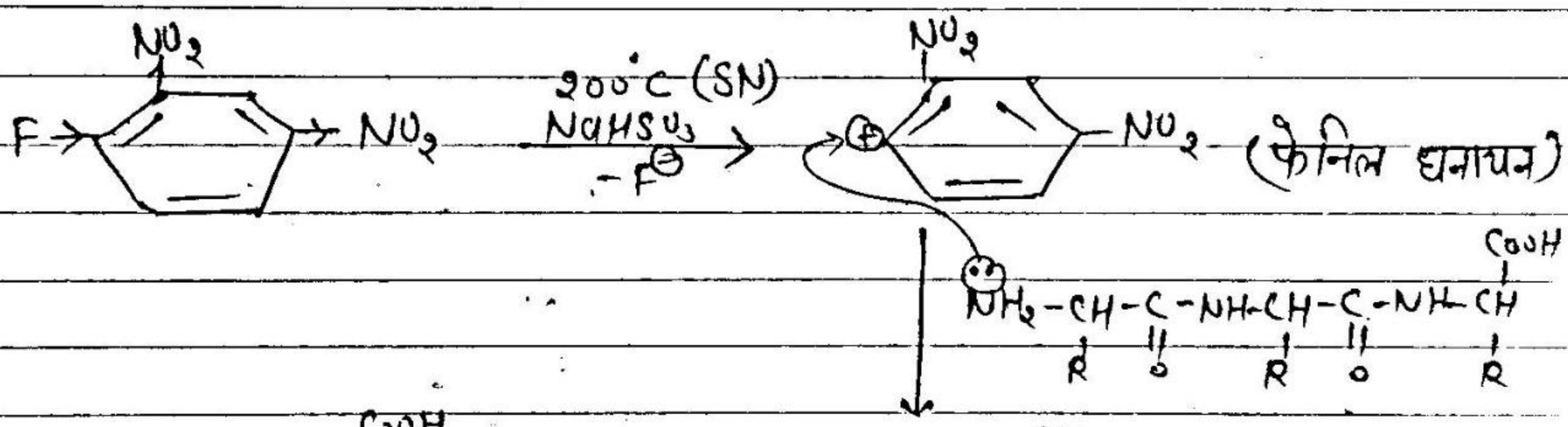


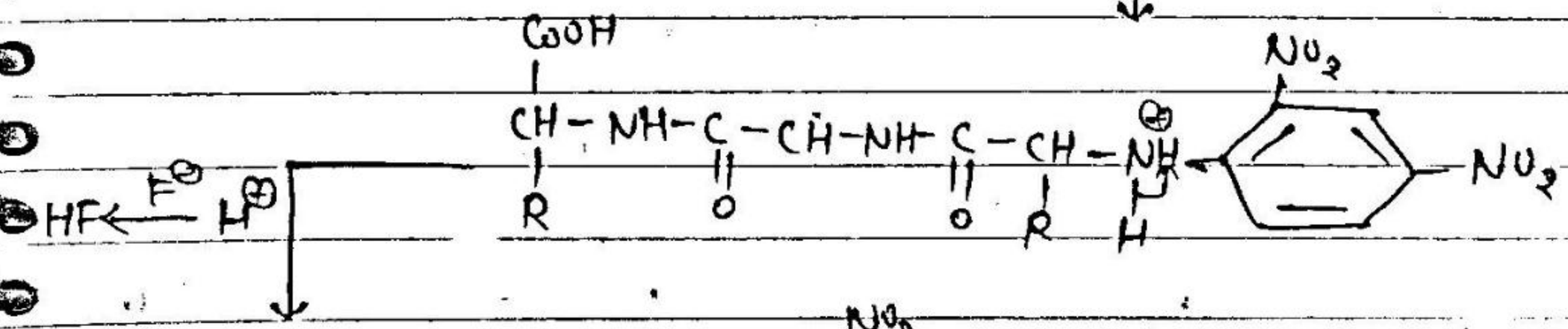
2,4 di nitro flouro benzene → सक्रिय टर्मिनल -N का निर्धारण किया जाता है।

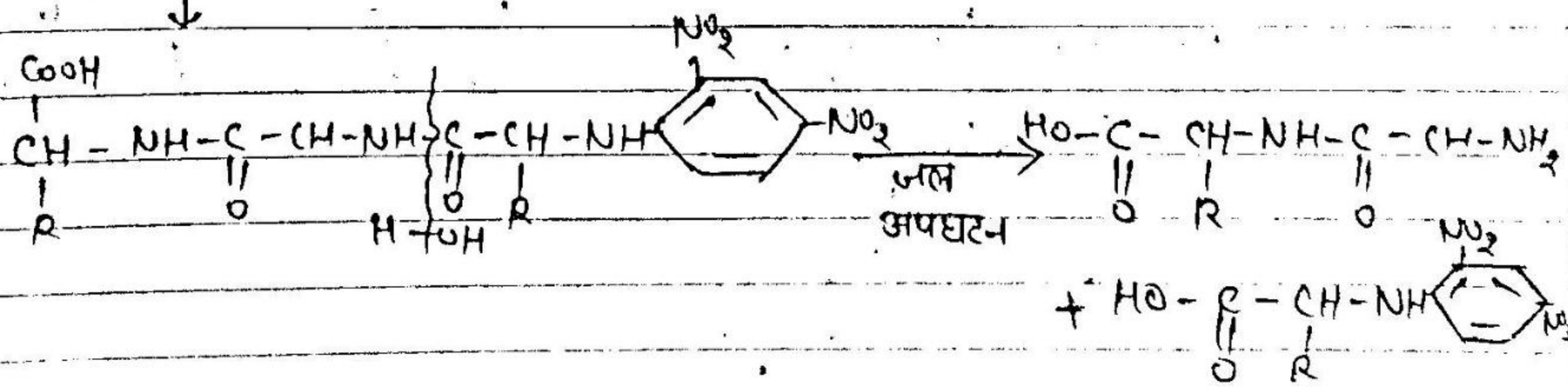


ऐमीनो ऐसिड का मिश्रण → सीधे अभिक्रिया नहीं (×) होती है।









Teacher's Signature

Mixture of A.A. = ऐमीनो ऐसिड

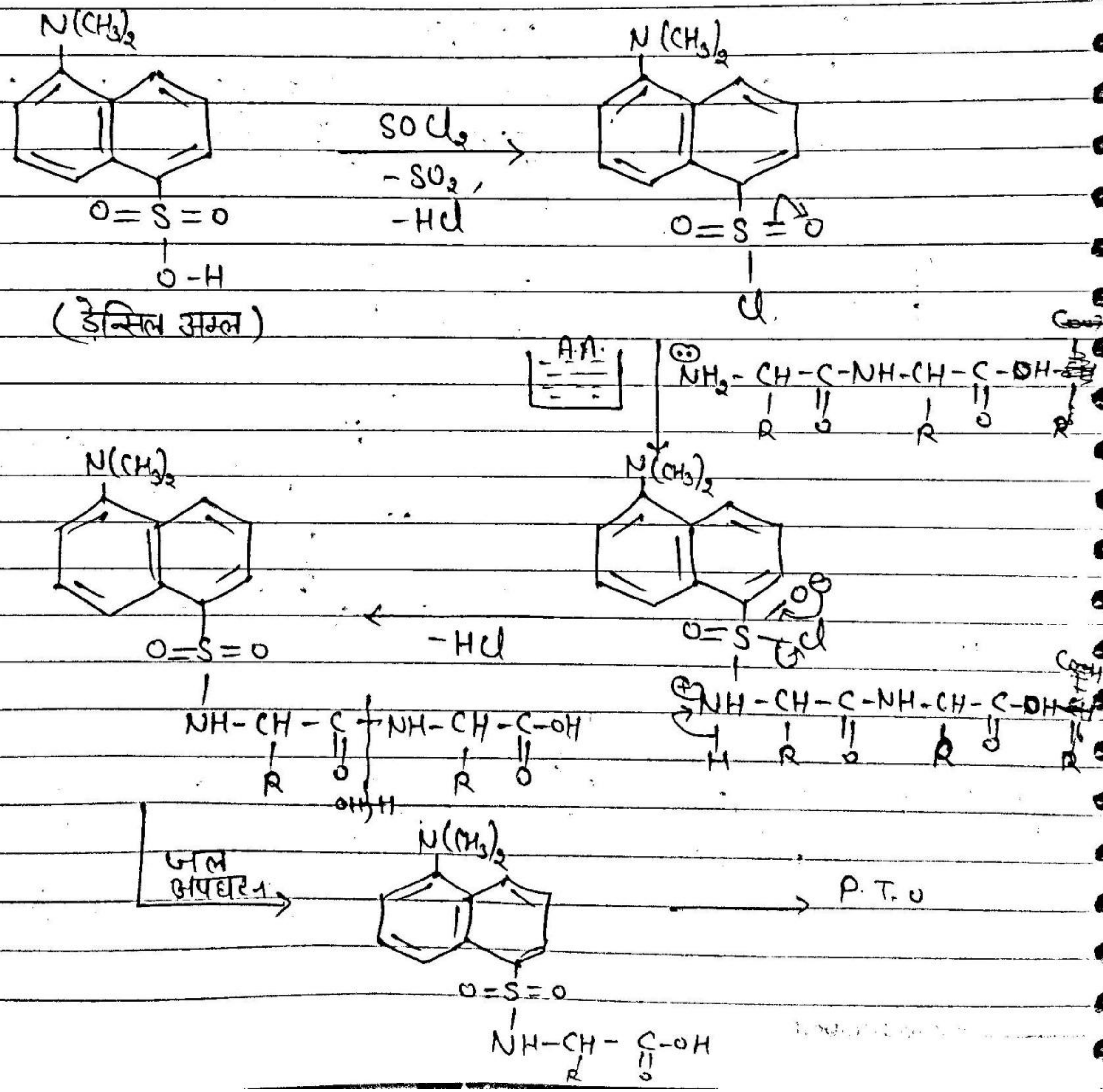
Imp.

(ii) डेन्सिल विधि –

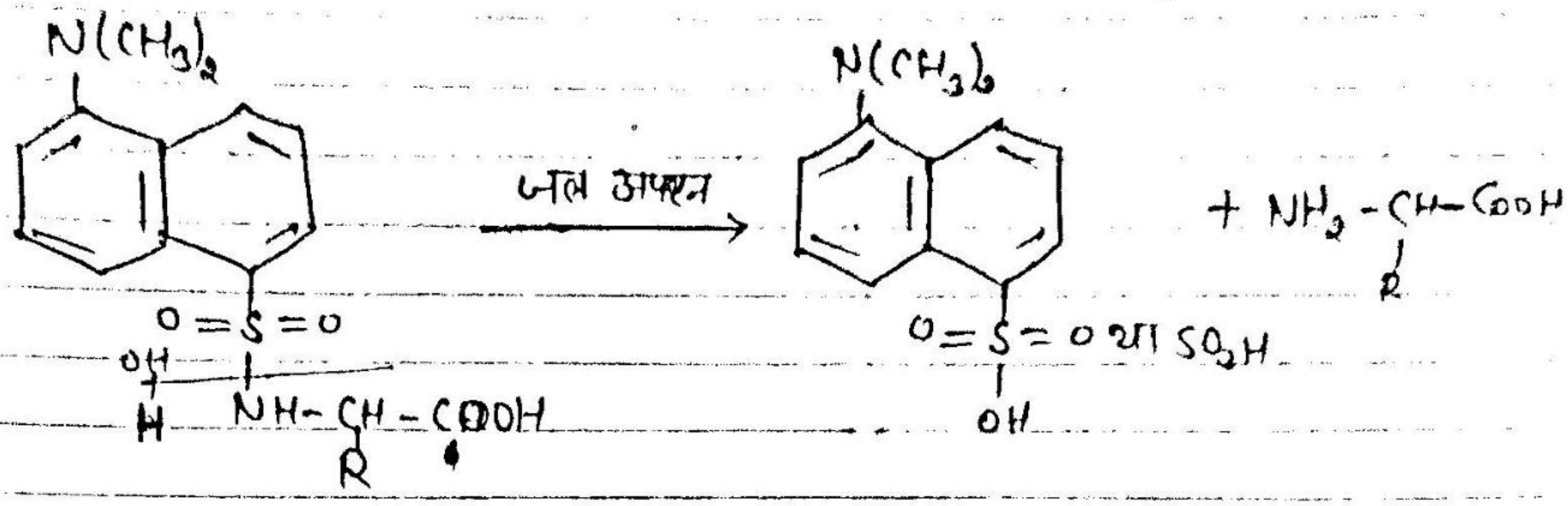
→ इस विधि में डेन्सिल क्लोराइड अभिकर्मक की तरह कार्य करता है।

→ डेन्सिल ऐसिड, डेन्सिल क्लोराइड की तुलना में कम क्रियाशील हैं। इसलिए अभिक्रिया के प्रारंभ में थायोनिल क्लोराइड से अभिक्रिया करवायी जाती है।

→ इस विधि से भी सक्रिय N- टर्मिनल का निर्धारण किया जाता है।



P.T.O



(iii) एडमान विधि :-

→ इस विधि में फेनिल आइसो थायो सायनेट अभिकर्मक के रूप में उपयोग में लिया जाता हैं।

→ इस विधि के द्वारा भी सक्रिय N- टर्मिनल का निर्धारण किया जाता हैं।

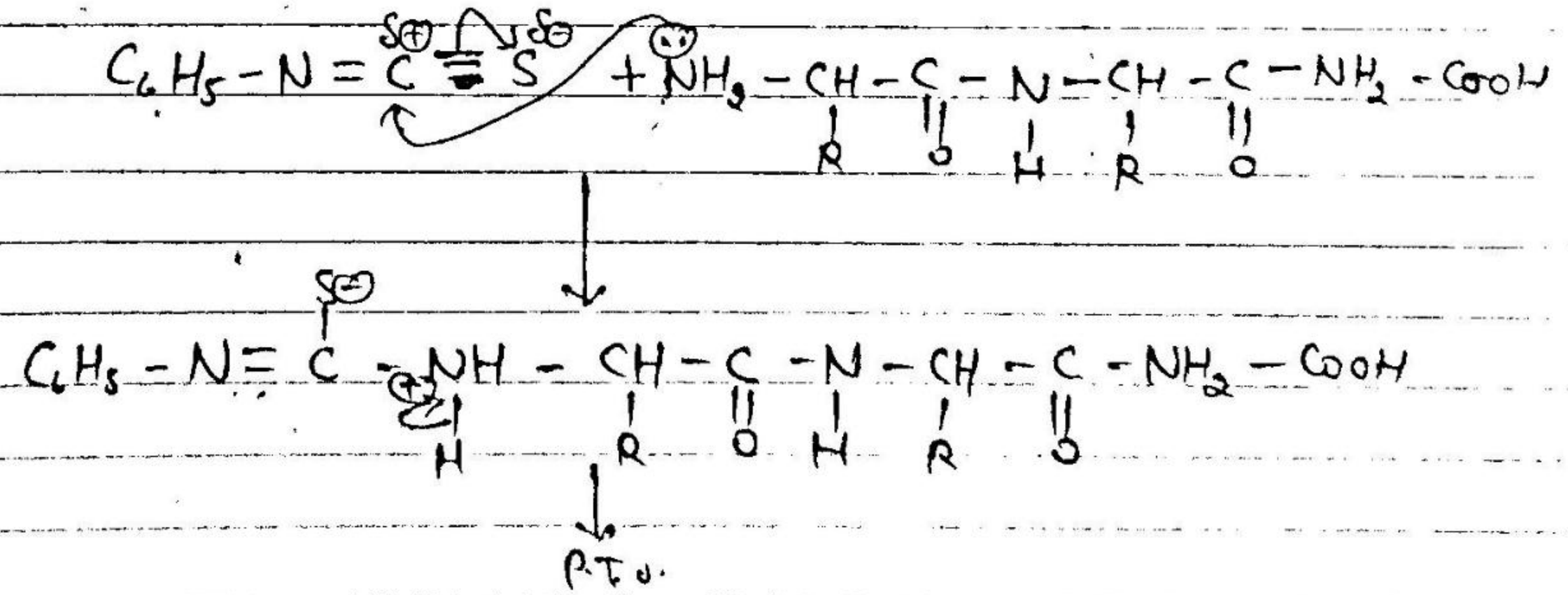
→ अभिक्रिया चार पदों में उपस्थित होती हैं।

→ अभिक्रिया के पहले पद में पेप्टाइड श्रृंखला व फेनिल आइसो थायो सायनेट अभिक्रिया दर्शाते हैं।

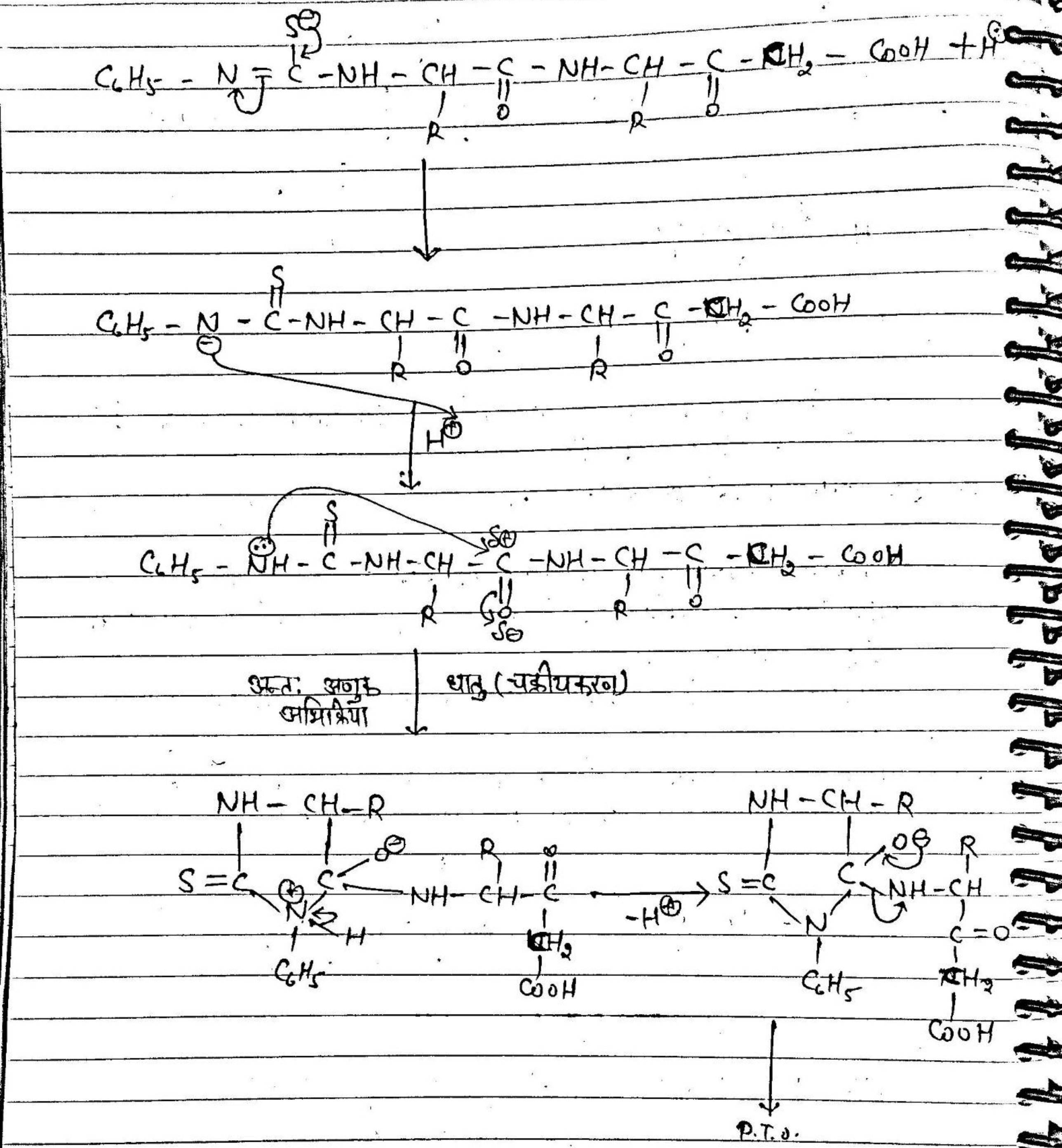
→ अभिक्रिया के दूसरे पद में नाभिक स्नेही योगात्मक अभिक्रिया करवायी जाती हैं।

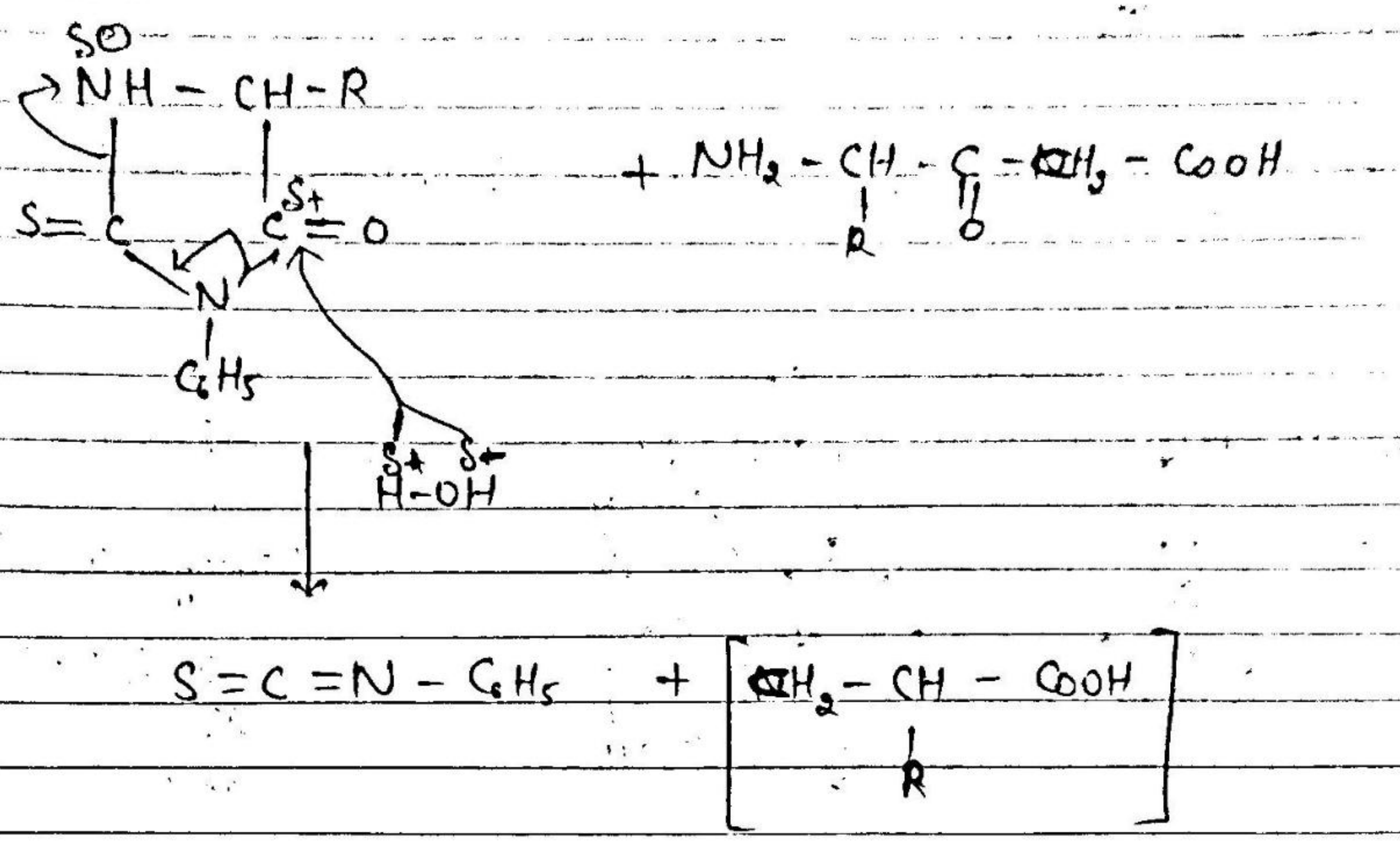
→ अभिक्रिया के तीसरे पद में जल अपघटन करवाया जाता हैं।

→ अभिक्रिया के अंत में अम्लीय माध्यम के कारण अभिक्रिया पुनः प्रारंभ हो जाती हैं।



Teacher's Signature _____


अन्त: अणुक अभिक्रिया
धातु (चक्रीयकरण)
P.T.O.



C- टर्मिनल विधि :-

→ इस विधि के द्वारा सक्रिय C- टर्मिनल का निर्धारण किया जाता है।
→ इस विधि मे वे एंजाइम को अभिकर्मक के रूप में उपयोग मे लेते हैं।
→ सामान्यत: कार्बेक्सी पेप्टीडेस एंजाइम को उपयोग मे लेते हैं।
→ यह एंजाइम कार्बोक्सिलिक ऐसिड पर आक्रमण करता है व वि-कार्बोक्सिलीकरण दर्शाता है।
→ अत: अभिक्रिया में N-टर्मिनल अक्रिय होता है।

Teacher's Signature _____

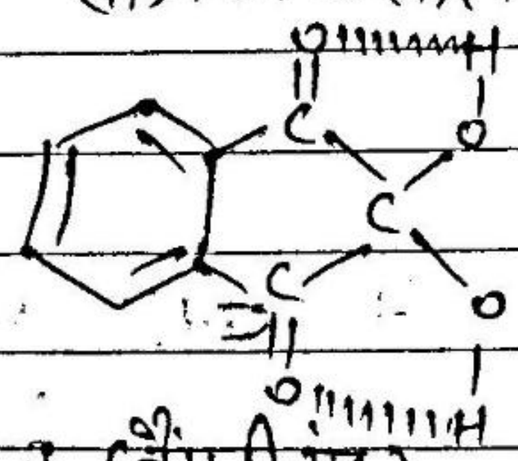
प्रोटीन का परीक्षण :-

→ प्रोटीन को पाँच प्रकार के परीक्षण के आधार पर विभेदित किया जाता है।

(i) जैन्थो प्रोटीक

अभिकर्मक - HNO_3 (Conc.)
↓
(Yellow colour)

(ii) निन हाइड्रिन



(बैंगनी रंग)

(iii) बाइयूरेट परीक्षण

↓
($NaOH + CuSO_4$)
↓
Basic (Cu^{2+})
↓
बैंगनी रंग

(iv) सल्फर परीक्षण

↓
अभिकर्मक - NaOH + लेड ऐसीटेट
↓
Black colour

(v) मिलन परीक्षण

अभिकर्मक - $HgNO_3$ / $Hg(NO_3)_2$
↓
White colour

(i) जैन्थो प्रोटीक -

→ इस परीक्षण का मुख्य अभिकर्मक Conc. HNO_3 होता है।

→ यह ऐमाइड बंध को वियोजित करता है। जिसके कारण पीला रंग उत्पन्न होता है।

→ सामान्यत: इलै॰ स्थानान्तरण के कारण पीला रंग उत्पन्न होता है।

→ पीला रंग प्रोटीन की उपस्थिति को दर्शाता है।

(ii) निन हाइड्रिन -

→ प्रोटीन की उपस्थिति में निन हाइड्रिन बैंगनी रंग उत्पन्न करता है।
→ परीक्षण के दौरान निन हाइड्रिन H^+ आयन दान कर अमोनियम आयन का निर्माण करता है। व अमोनियम आयन के निर्माण के कारण बैंगनी रंग उत्पन्न होता है।

(iii) बाइयूरेट परीक्षण -

→ अभिकर्मक - $NaOH + CuSO_4$

→ इस परीक्षण में क्षारीय माध्यम उपयोग में लिया जाता है।
→ सामान्यतः Cu^{2+} आयनों के कारण विकार्वो क्सिलीकरण अभिक्रिया होती है।
→ इसी दौरान बैंगनी रंग उत्पन्न होता है।

(iv) सल्फर परीक्षण -

अभिकर्मक - $NaOH$ + लैड ऐसीटेट

→ यह प्रोटीन की उपस्थिति मे Black colour उत्पन्न करता है।

→ इस परीक्षण में भी क्षारीय माध्यम उपयोग में लिया जाता है।
→ लैड ऐसीटेट के कारण विलनकारी ऑक्सीकरण पाया जाता है।

(v) मिलन परीक्षण -

अभिकर्मक - $HgNO_3$ or $Hg(NO_3)_2$

→ प्रोटीन की उपस्थिति मे white colour के अवक्षेप का निर्माण करते है।
→ इसमें पेप्टाइड श्रृंखला वियोजित हो जाती है।

Teacher's Signature .....

प्रोटीन के प्रकार :- (संरचना के आधार पर)

संरचना के आधार पर प्रोटीन को तीन भागों में विभाजित किया जाता हैं।

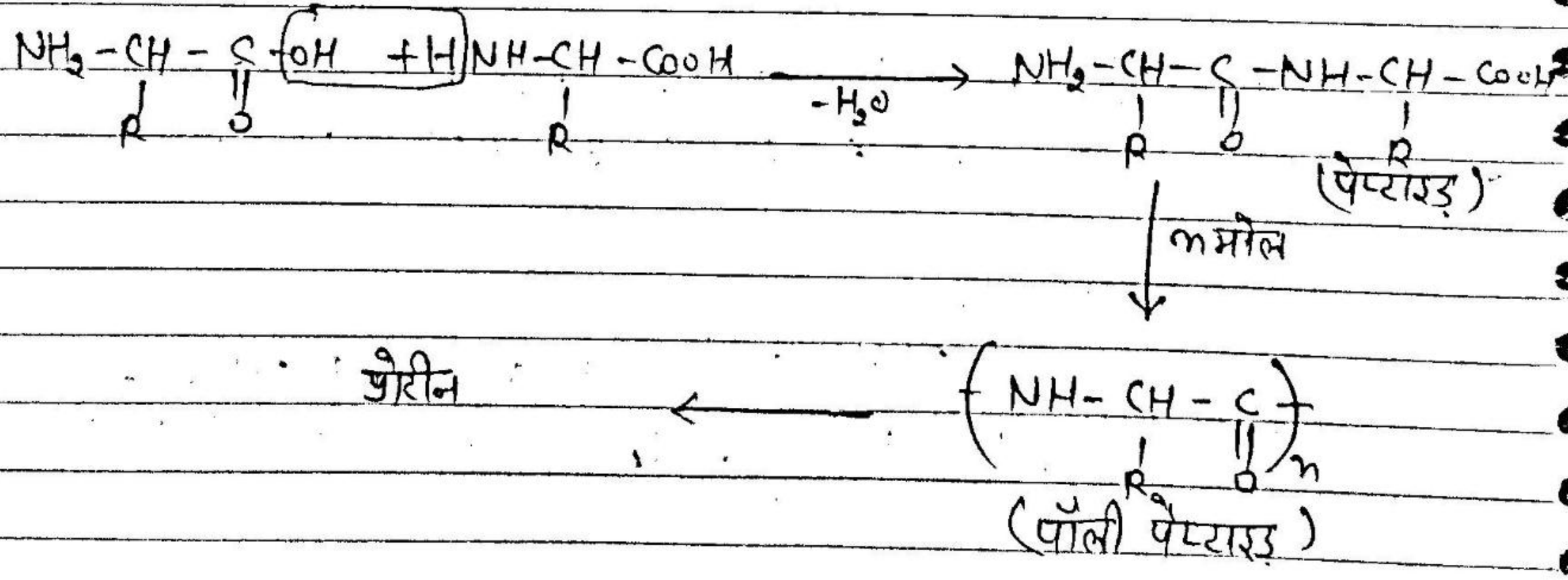
(i) प्राथमिक प्रोटीन
(ii) द्वितीयक प्रोटीन
(iii) तृतीयक प्रोटीन
* (iv) चतुर्थक या जटिल प्रोटीन

(i) प्राथमिक प्रोटीन -

→ प्राथमिक प्रोटीन में ऐमाइड बंध रेखीय अवस्था में पाये जाते हैं।
→ इनका आण्विक भार तुलनात्मक रूप से कम होता हैं।
→ प्राथमिक प्रोटीन का समविभव बिंदु (6.1 - 9.1) तक पाया जाता हैं।

→ इनका आण्विक भार कम होने के कारण जल व विलायक में कुछ मात्रा में विलेयता पायी जाती हैं।
→ इनके किनारे आयनिक अवस्था में पाये जाते हैं। अर्थात् ज्वीटर आयन का निर्माण करते हैं।

ज्वीटर आयन - $NH_3^{\oplus}$, $-\overset{O}{\overset{\|}{C}}\ominus$



→ प्राथमिक प्रोटीन में एमीनो एसिड विशेष विशिष्ट अनुक्रम पाया जाता है।

→ यदि इनके अनुक्रम परिवर्तित हो जाते हैं तो अनेक प्रकार के रोग उत्पन्न होते हैं।

→ उदाहरण के लिए ग्लुटामिक एसिड की जगह वैलीन एसिड प्रतिस्थापित हो जाये तो सिकिल सैल एनीमिया रोग उत्पन्न होता है।

ग्लुटामिक एसिड

Gly - Vla - Meo - PA - Glu - Cys

Gly - Vla - Meo - PA - Vla - Cys

वैलीन

→ सिकिल सैल एनीमिया रोग में हीमोग्लोबिन अवक्षेपित हो जाता है।

→ प्रोटीन में 574 प्रकार के एमीनो एसिड की श्रृंखला पायी जाती है।

→ फ्रेडरिक सेंगर ने इन्सुलिन प्रोटीन में एमीनो एसिड की श्रृंखला प्राप्त की।

→ इनके अनुसार इन्सुलिन प्रोटीन दो श्रृंखलाओं में पाया जाता है।

(a) श्रेणी A
(b) श्रेणी B

→ श्रेणी A में 21 प्रकार के एमीनो एसिड पाये जाते हैं जबकि श्रेणी B में 30 प्रकार के एमीनो एसिड पाये जाते हैं।

(ii) द्वितीयक प्रोटीन -

→ द्वितीयक प्रोटीन दो भागों में विभाजित की जाती हैं।

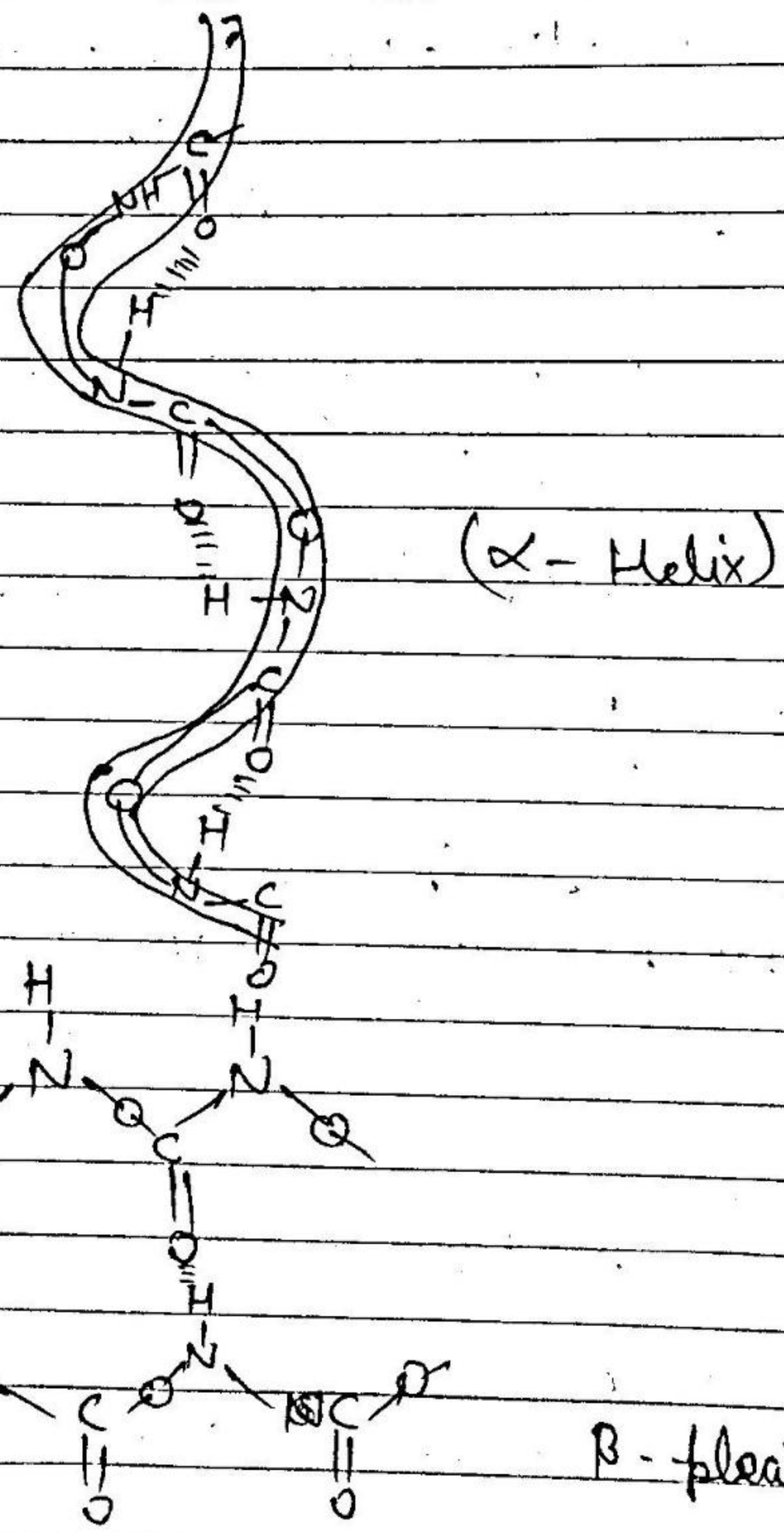
(a) α- Helix
(b) β- pleated sheet (चुन्नटदार)

Teacher's Signature _____

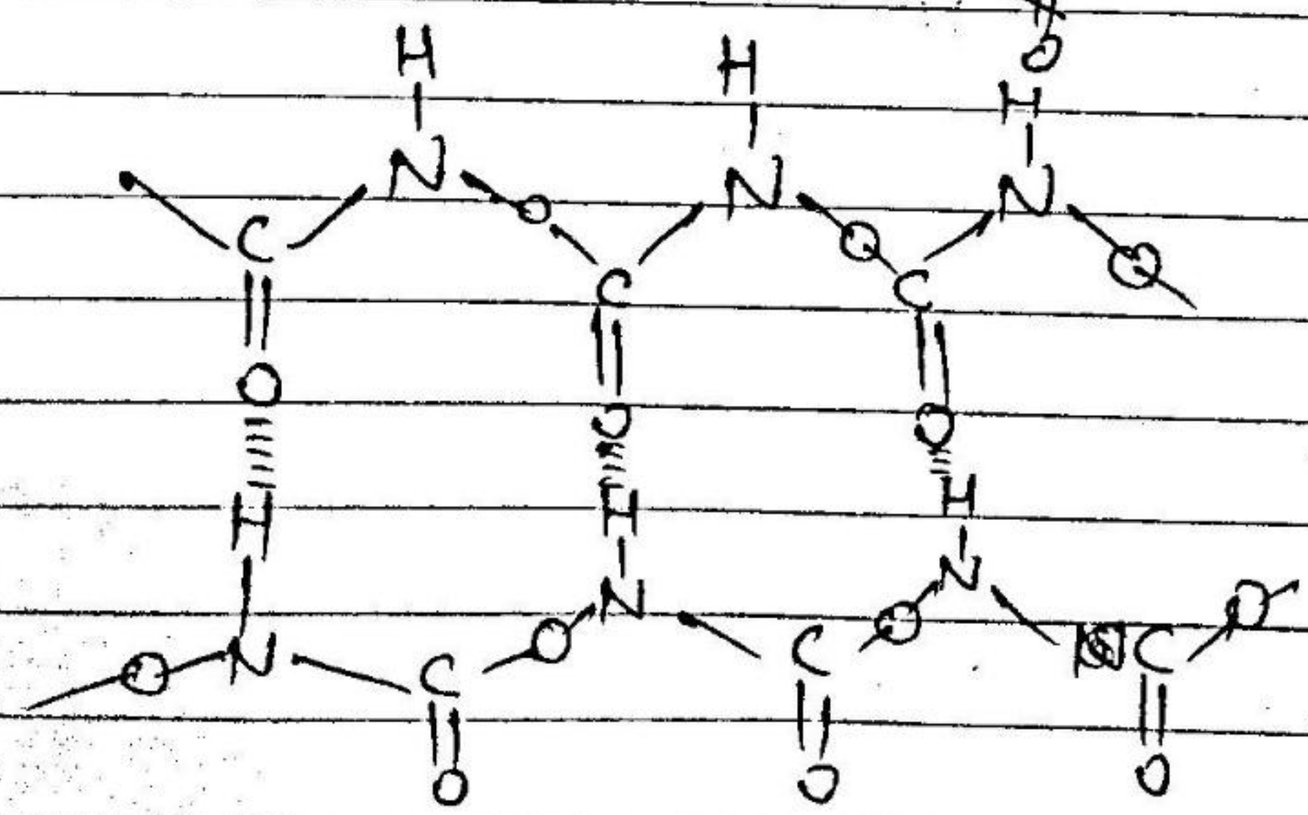
→ इस प्रोटीन में ऐमाइड बंध H- आबंधन द्वारा जुड़े होते हैं।
→ इस प्रोटीन का आण्विक भार प्राथमिक प्रोटीन की तुलना में अधिक होता है। इसलिए जल में लगभग अघुलनशील होती हैं।

→ H- आबंधन के कारण प्रोटीन कुण्डलित अवस्था में पायी जाती हैं।
→ α-Helix में कुण्डलन होने के कारण श्रृंखला की लंबाई कम होती है।

→ β- चादरनुमा प्रोटीन H- आबंधन के कारण चक्रीय वलय का निर्माण करती हैं।



(α- Helix)



β - pleated

(iii) तृतीयक प्रोटीन –

→ तृतीयक प्रोटीन में आण्विक भार सर्वाधिक पाया जाता है, इसलिए जल में अघुलनशील होती हैं।
→ तृतीयक प्रोटीन में 4- प्रकार के बंध पाये जाते हैं इसलिए कुण्डलन अधिक है।

H- आबंधन -
दो प्रोटीन श्रृंखलाओं में 2 उपस्थित ऐमाइड बंध, H- आबंधन दर्शाता है।

आयनिक आबंध -
प्रोटीन के किनारे पर उपस्थित ऐमीनो व कार्बोक्सिलिक ऐसिड आयनिक अवस्था में पाये जाते हैं। इसलिए दो आयनों के मध्य ($\overset{\oplus}{N}H_3$, $COO^{\ominus}$) के मध्य आयनिक अन्योन्य क्रिया उत्पन्न होती है।

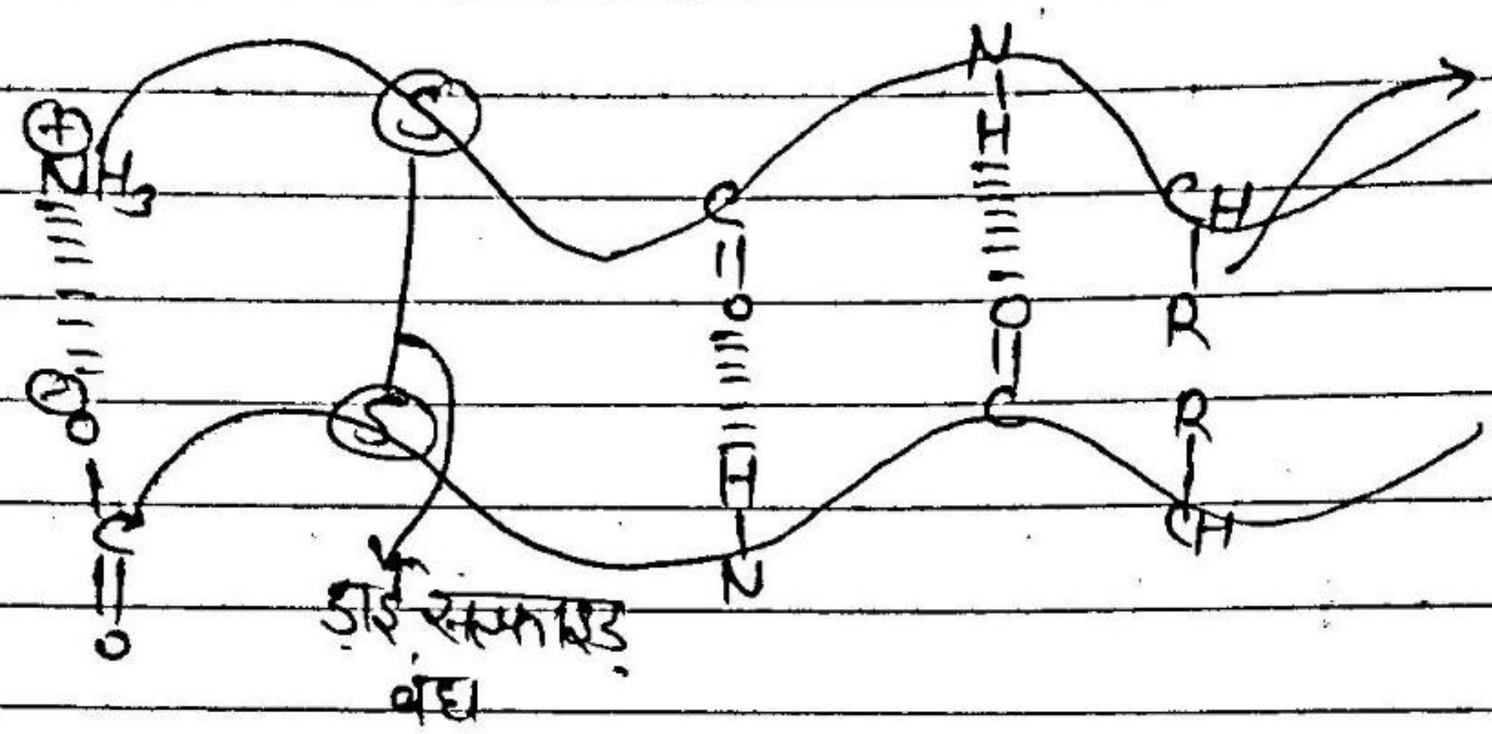
→ सामान्यतः ज्वीटर आयन अवस्था का निर्माण करते हैं।

सहसंयोजक बंध -
ऐमीनो ऐसिड श्रृंखला में हाइड्रो कार्बन भाग पाए जाते हैं।
→ हाइड्रो कार्बन भाग सहसंयोजक बंध द्वारा जुड़े रहते हैं।
→ इसे जल प्रतिकर्षी भाग भी कहते हैं।
→ इसमें C की संख्या बढ़ने के साथ विलेयता घट जाती है।

डाई सल्फाइड बंध :-
→ मिथयोनिन ऐमीनो ऐसिड में सल्फर पाया जाता है। इसलिए 2- प्रोटीन श्रृंखलाओं के मध्य डाई सल्फाइड बंध का निर्माण होता है।

Teacher's Signature _____

→ डाई सल्फाइड बंध सहसंयोजक प्रकृति का है। इसलिए आयनों का निर्माण नहीं होता है।



न्यूक्लिक अम्ल :-

→ न्यूक्लिक ऐसिड में न्यूक्लिओ प्रोटीन पायी जाती है।

→ न्यूक्लिक ऐसिड एक आनुवांशिक पदार्थ है।

→ न्यूक्लिओटाइड के बहुलकीकरण के कारण न्यूक्लिक ऐसिड का निर्माण होता है।

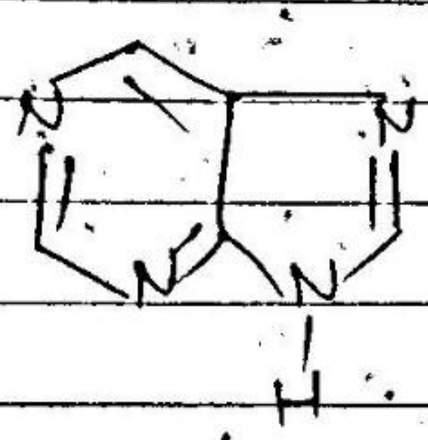
न्यूक्लिओसाइड
↓
Sugar (Base)
+
फॉस्फेटिक आयन H_3PO_4

$$\left(\boxed{\text{phosphatic}} - \underset{\substack{\downarrow \\ \text{Base} \\ \Downarrow \\ \text{न्यूक्लिओटाइड}}}{\text{Sugar}} - \boxed{\text{phosphatic ion}} - \underset{\text{(Base)}}{\text{Sugar}} - \right)_n$$

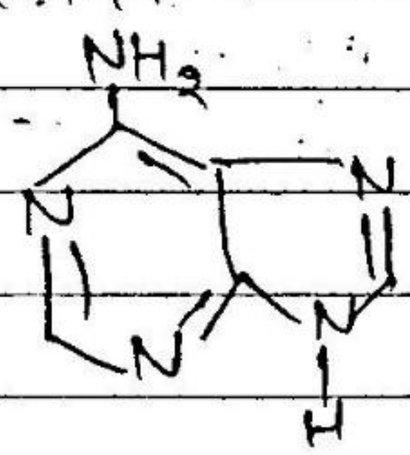
शर्करा क्षार दो भागों में विभाजित किये जाते हैं।

purine

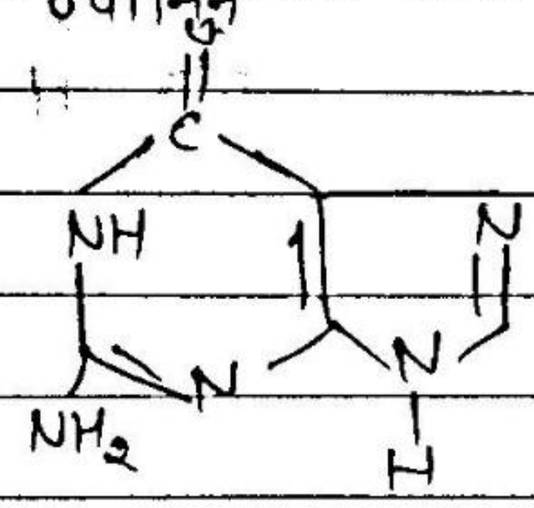
इसमें दो साइक्लो वलय पायी जाती हैं।



- एडेनिन

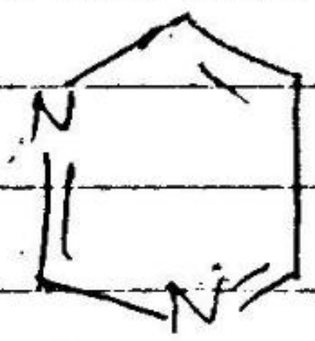


- ग्वानिन

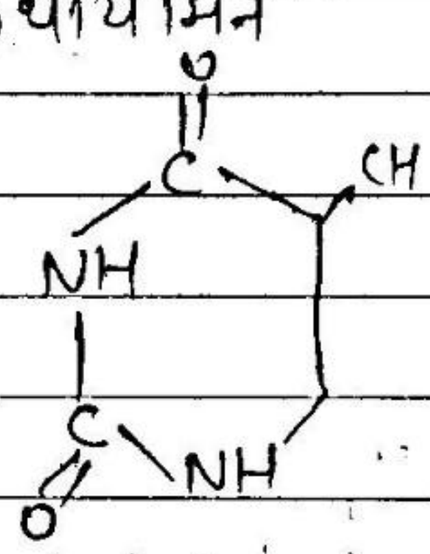


pyrimidine

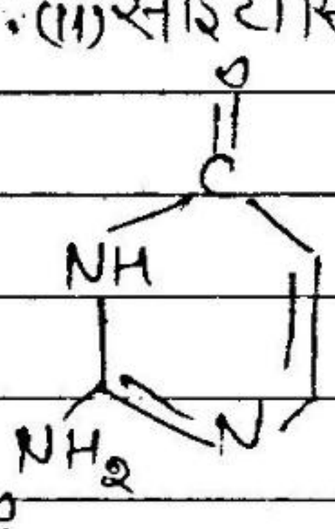
इसमें एक साइक्लो वलय पायी जाती हैं।



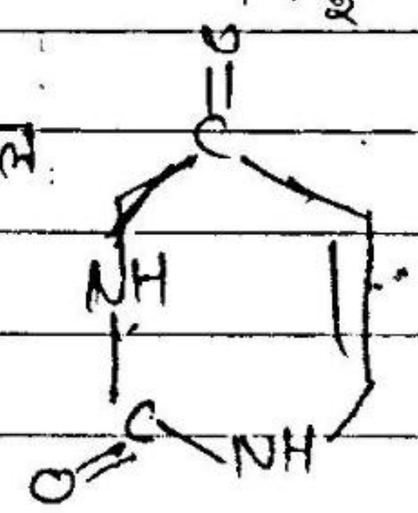
- (i) थायमिन



- (ii) साइटोसिन

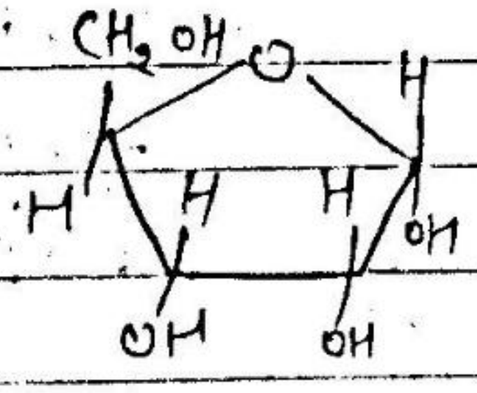


(iii) → यूरेसिल

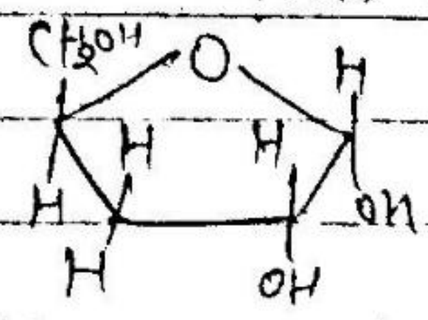


शर्करा:- (Sugar)

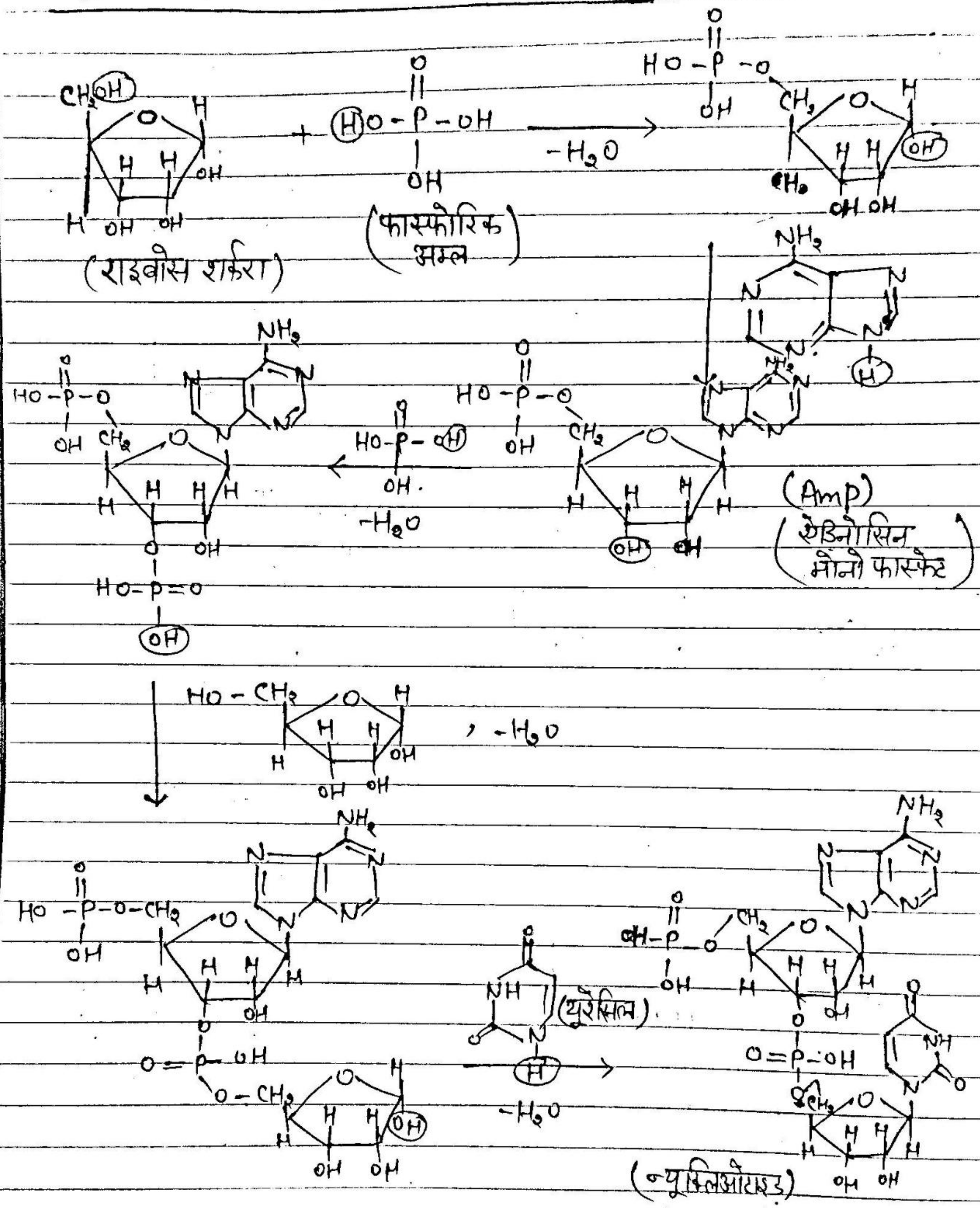
- राइबोस शर्करा (RNA)



- β-ऑक्सी राइबोज शर्करा (DNA)



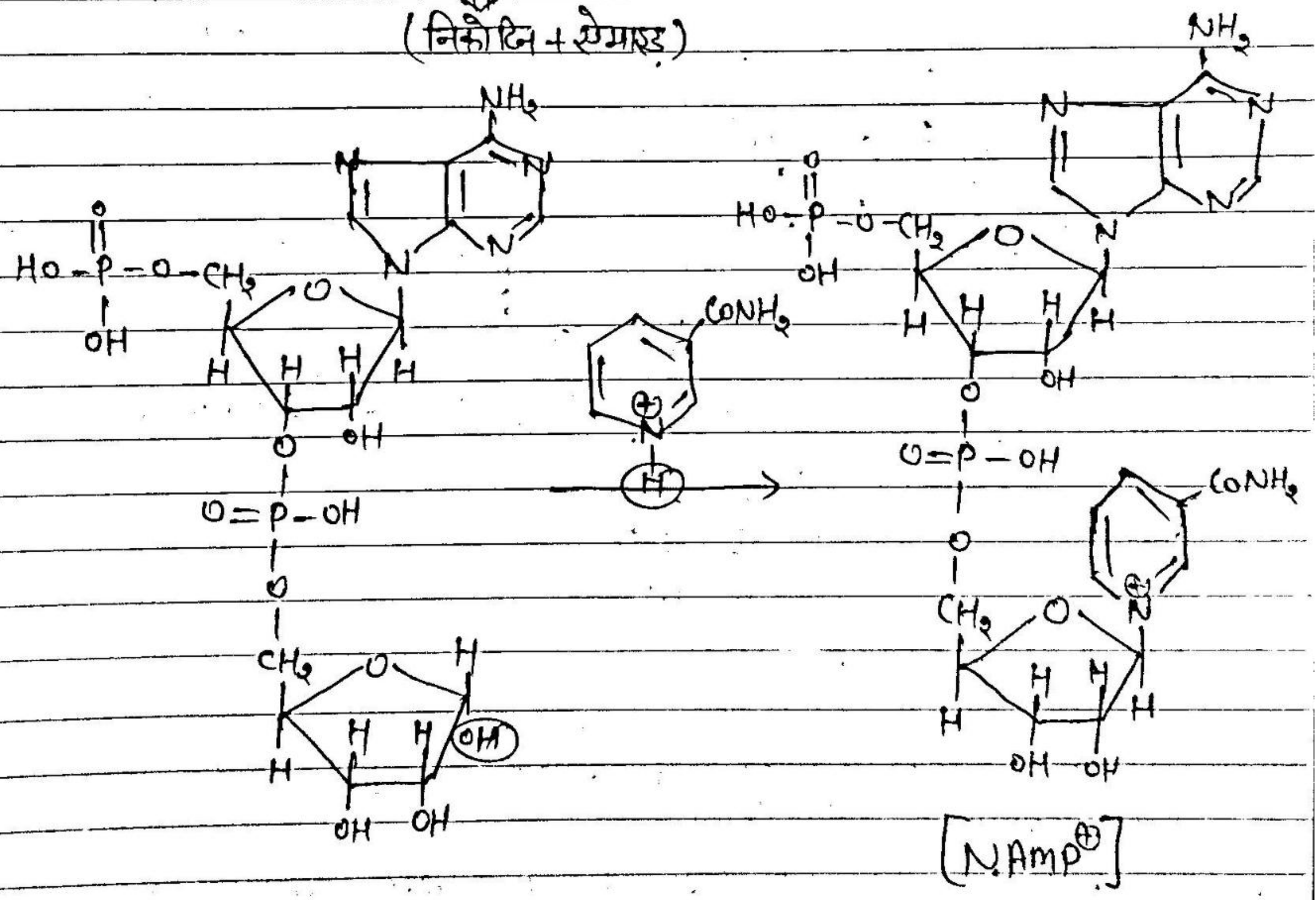
न्यूक्लिओटाइड व न्यूक्लिओसाइड का निर्माण :-



न्यूक्लिओटाइड ⇒ [phosphatic
| Sugar — Base
| phosphatic
| Sugar — Base]

$NAMP^{\oplus}$ की संरचना :-

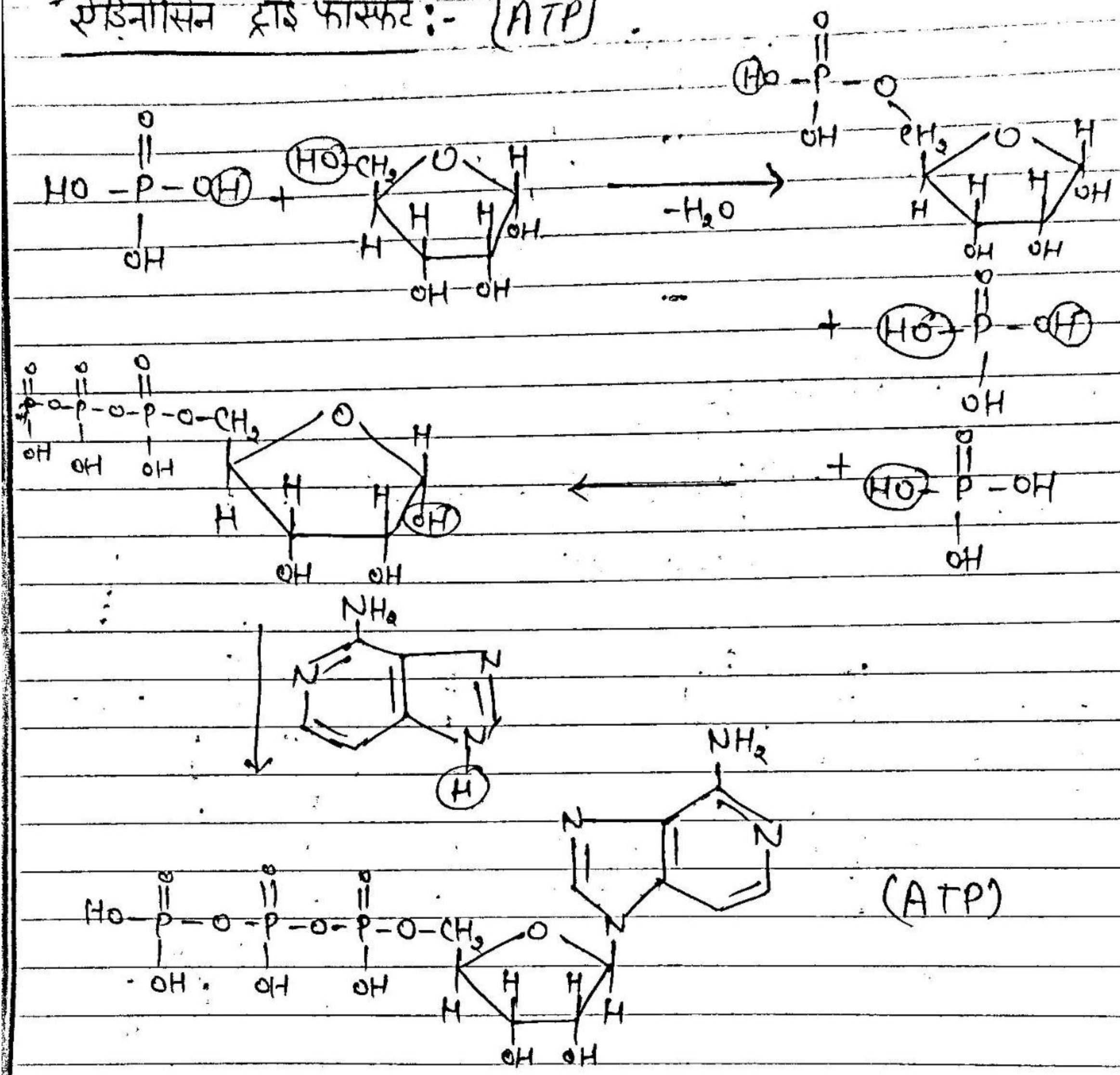
NAMP – निकोटेनिमाइड एडिनोसिन मोनो फॉस्फेट
⇓
(निकोटिन + एमाइड)



[$NAmP^{\oplus}$]

Imp

एडिनोसिन ट्राई फास्फेट :- (ATP)

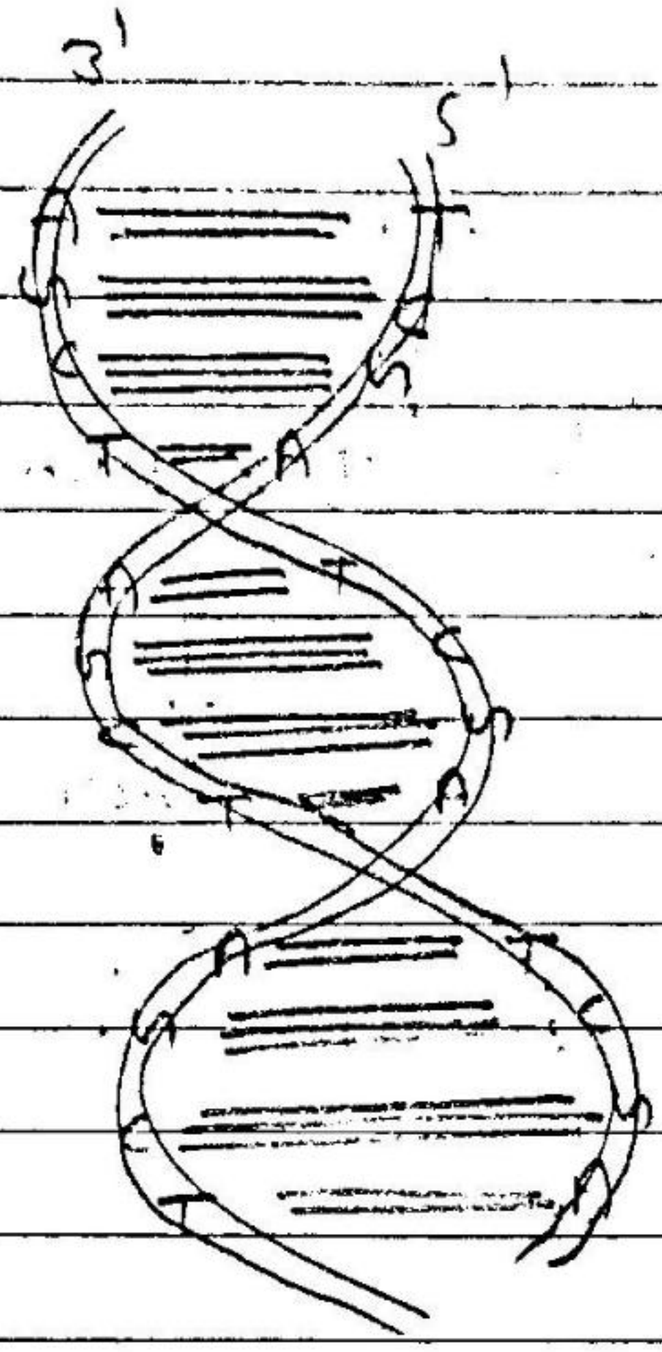


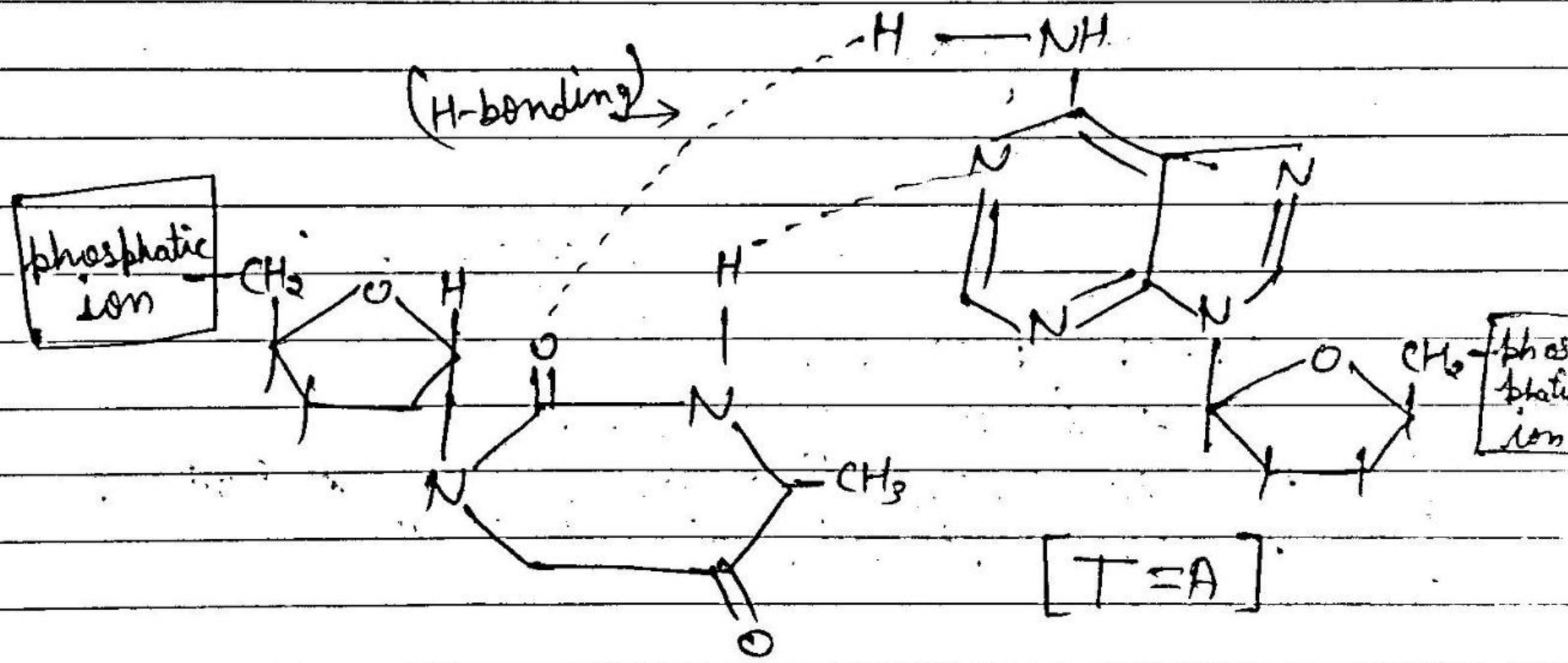
क्षार में H-आबंधन :-

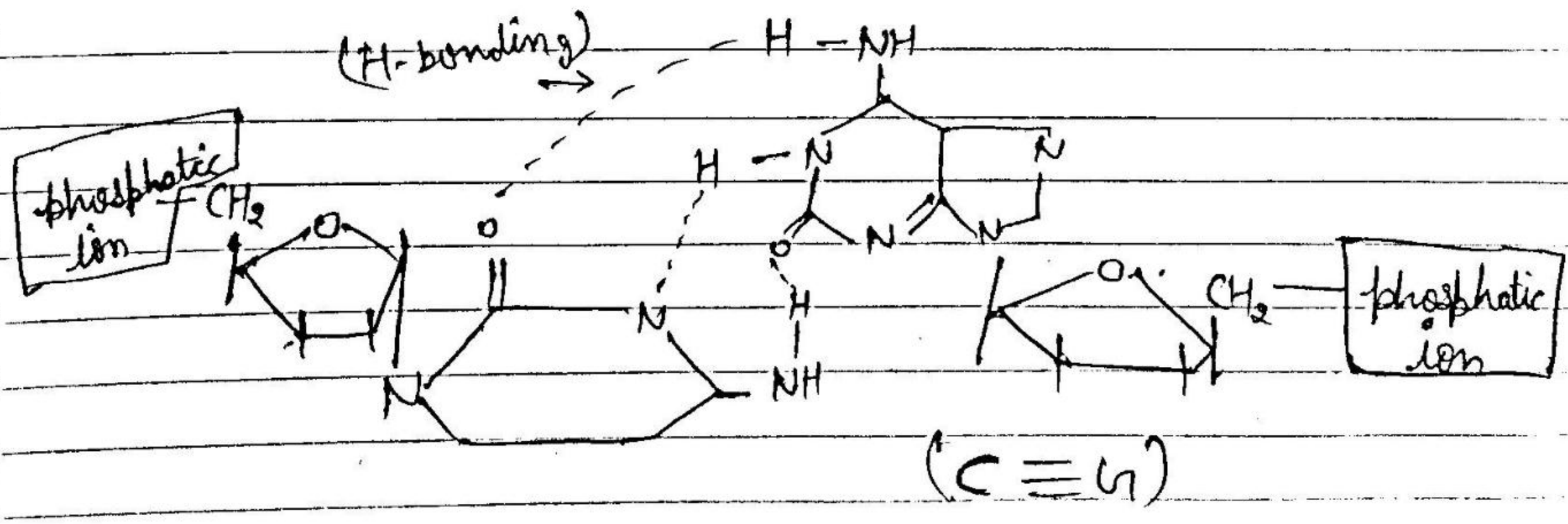
→ एडिनीन व थायमिन / युरेसिल के मध्य H-आबंधन के कारण द्विबंध पाया जाता है।

→ जबकि ग्वानिन व साइटोसिन के मध्य तीन H-आबंधन के कारण त्रिबंध पाया जाता है।

Notes







Teacher's Signature _____

न्यूक्लिक ऐसिड -

न्यूक्लिक ऐसिड जल अपघटन दर्शाता है।

न्यूक्लिक ऐसिड (DNA/RNA)

$\downarrow H_2O$

Sugar - phosphatic ion

$\downarrow H_2O$

Sugar + H_3PO_4

Ribose Sugar — Deoxy Ribose Sugar

Base

- ऐडिनीन
- ग्वानिन
- साइटोसिन
- थायमिन / युरेसिल

Functions of ~~nuclic~~ nucleic acid -

(i) प्रतिकृति तैयार करना
(ii) प्रोटीन संश्लेषण में भाग लेता है।
(iii) अनुलेखन दर्शाता है अर्थात m-RNA का निर्माण करता है।
(iv) अनुवाद करण भी दर्शाता है।

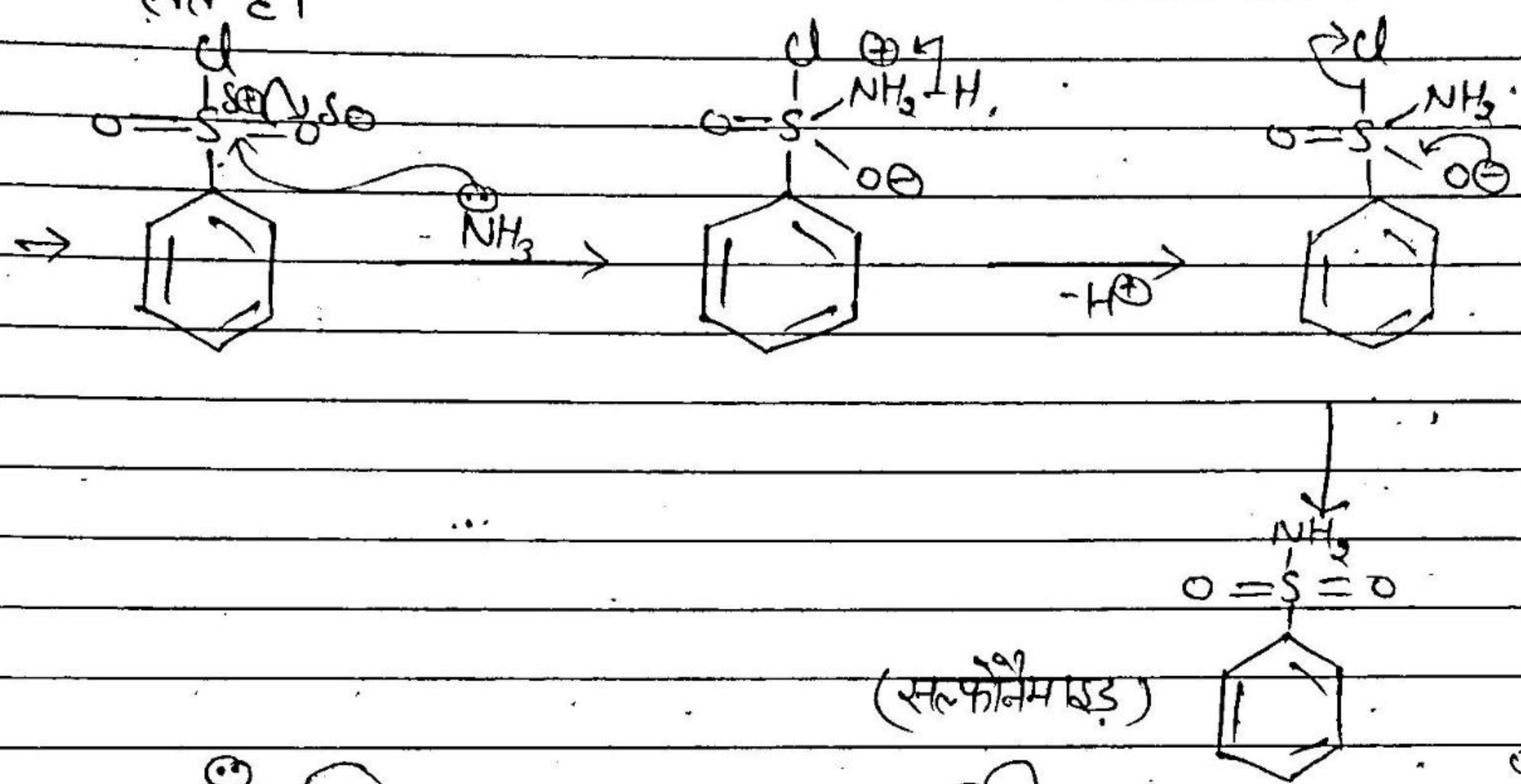
कार्बसल्फर यौगिक व सल्फा औषधी

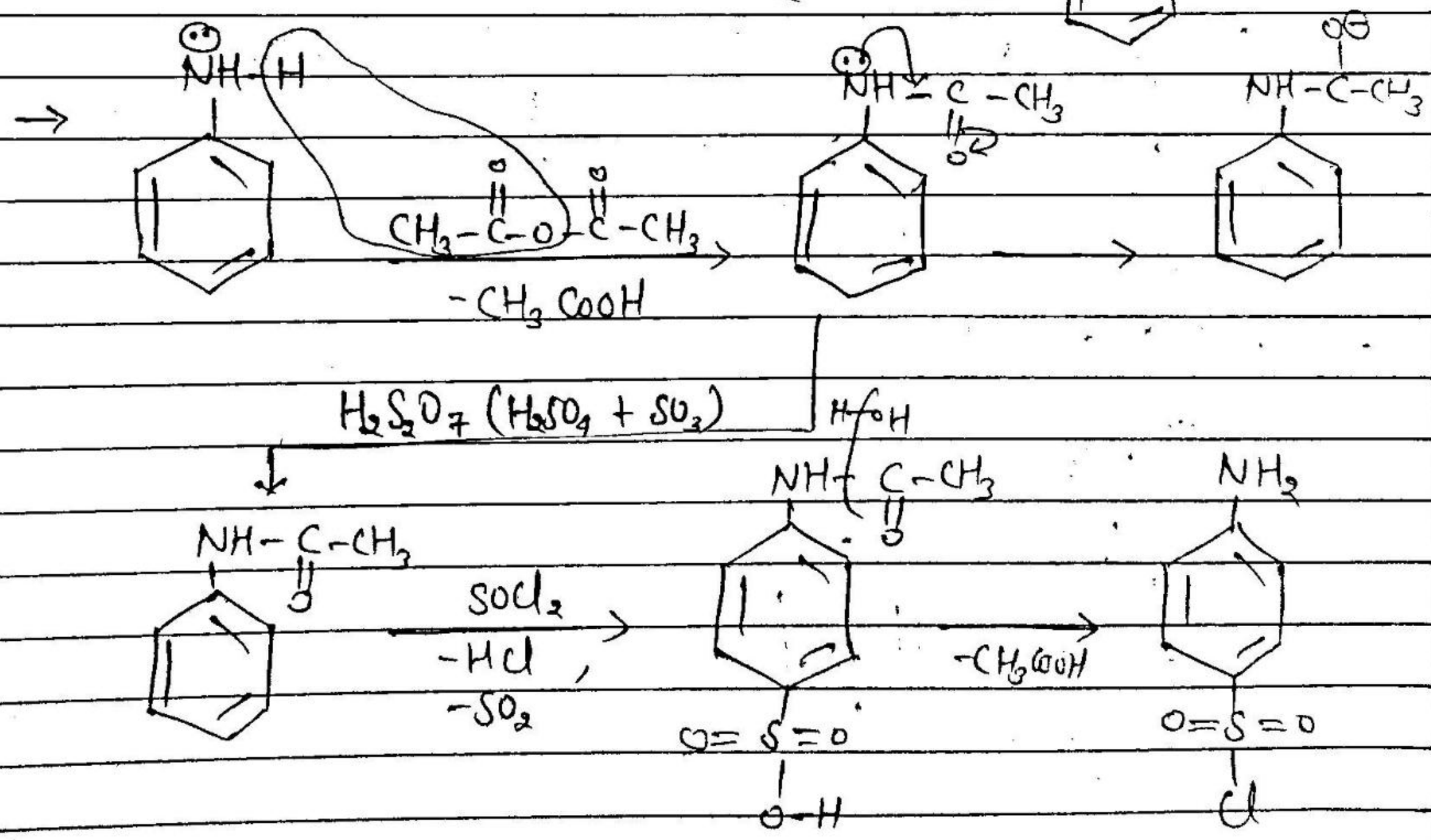
Imp.

सल्फा औषधी :- (Sulpha drugs)

→ सल्फा औषधियों का निर्माण बैन्जीन सल्फोनिल क्लोराइड के द्वारा किया जाता है।

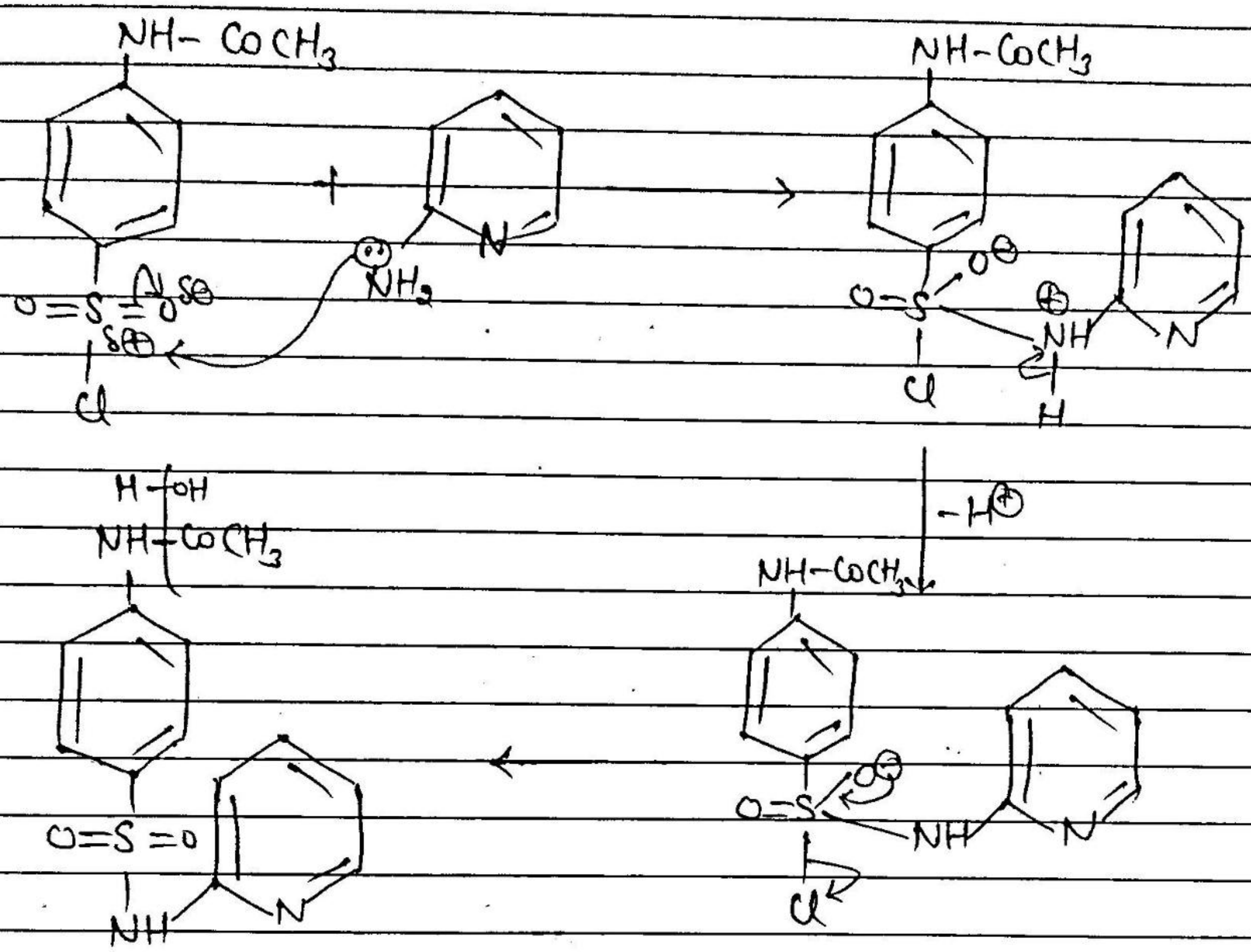
→ सामान्यतः सल्फा ऐमाइड, सल्फा औषधियों के निर्माण में भाग लेते हैं।



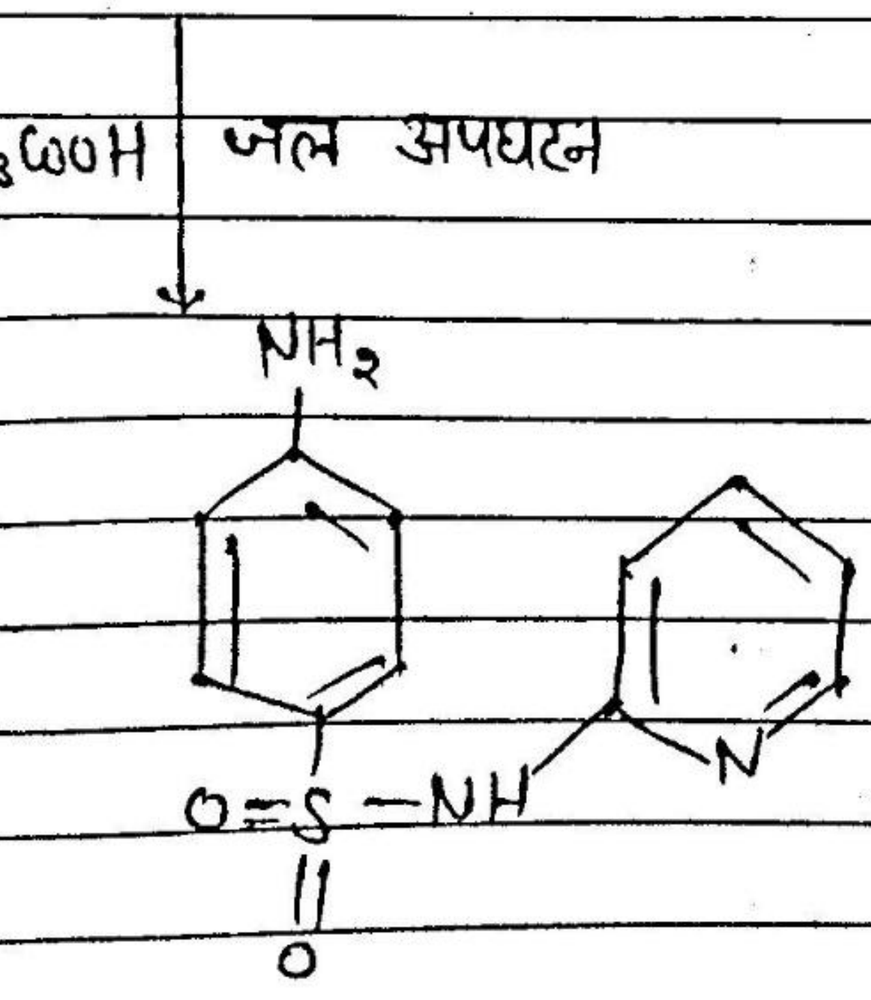


(i) सल्फा पिरीडीन -

सल्फा पिरीडीन, न्युमोनिया के उपचार में काम में लिये जाते हैं।

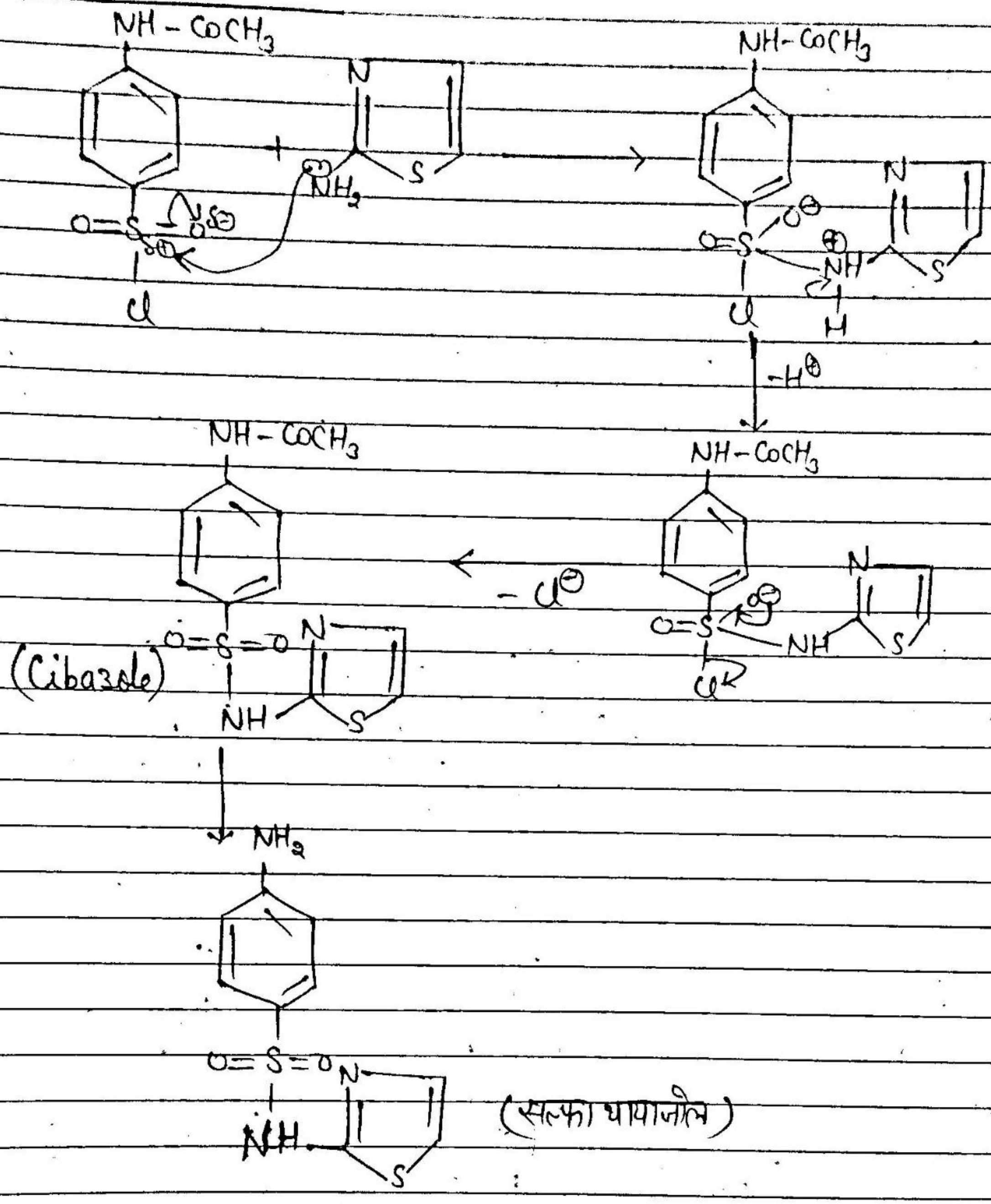


$-CH_3COOH$ | जल अपघटन



Page No.
Date

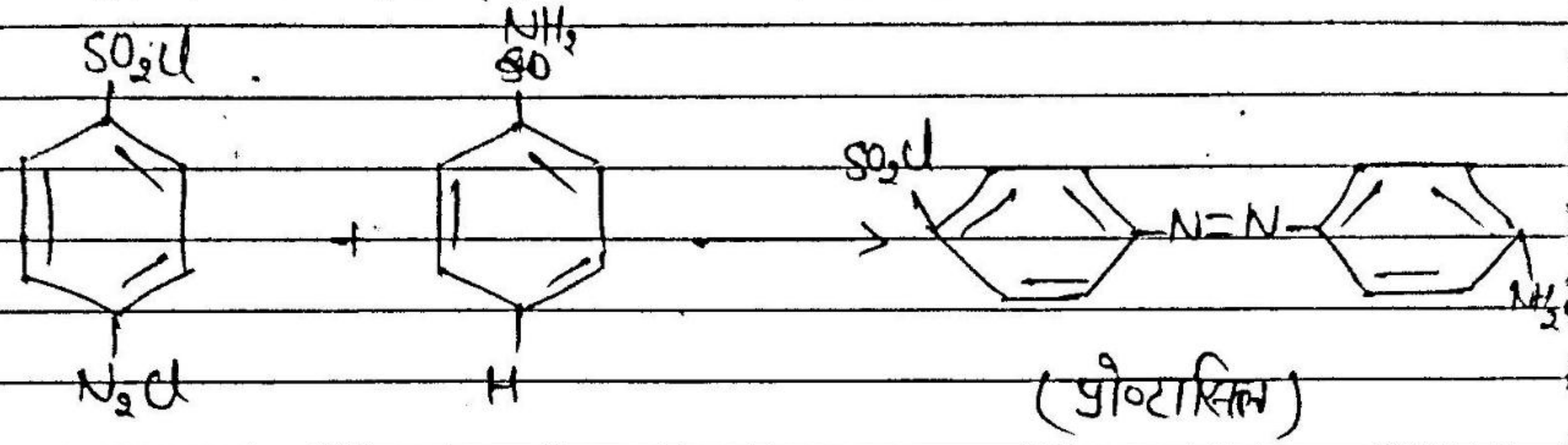
(ii) सल्फा थायाजोल -



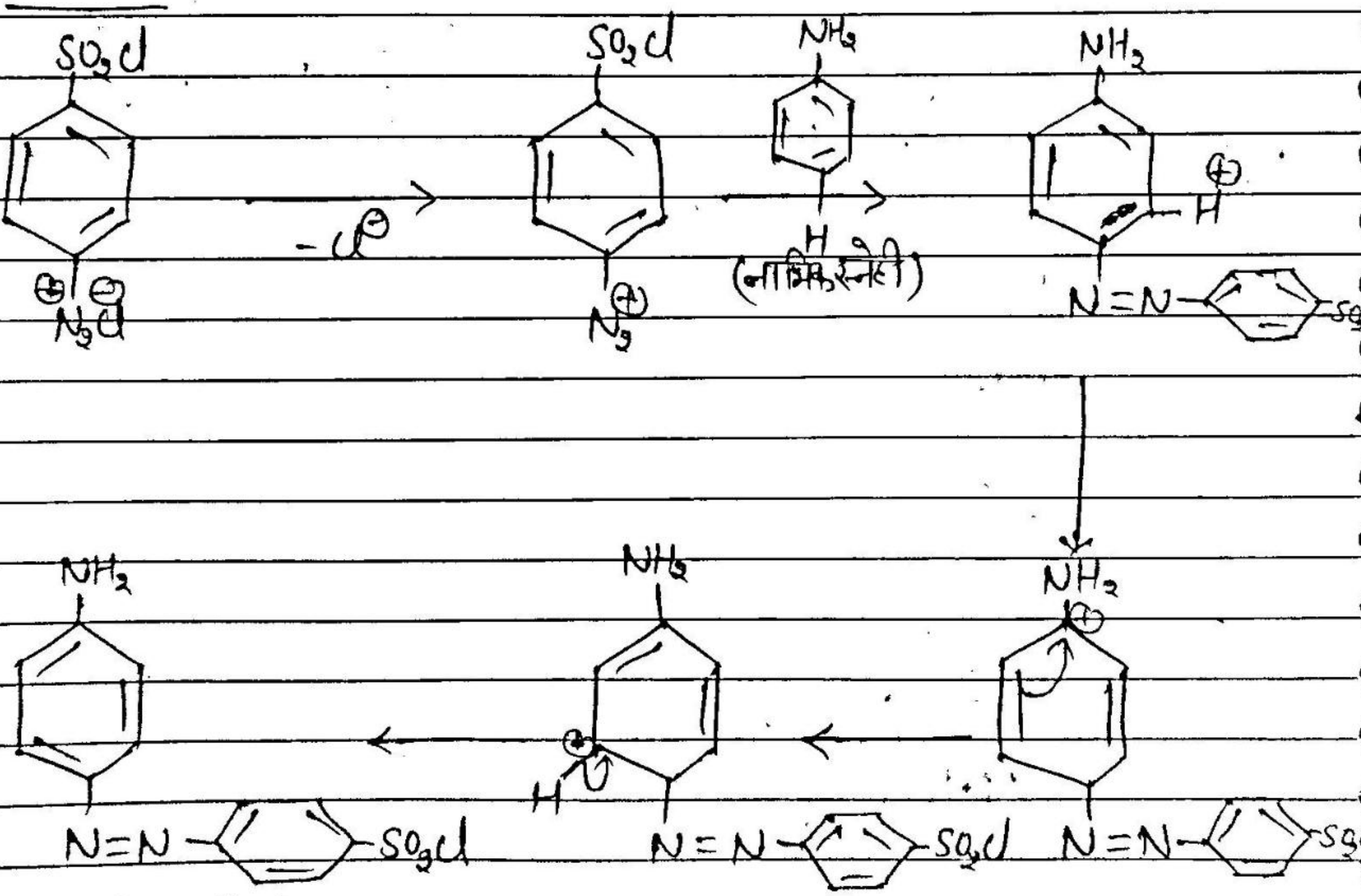
(iii) प्रोण्टासिल - (ज्वरनाशी) → एण्टीपायरेटिक

→ प्रोण्टासिल के निर्माण में डाई एजोनियम लवण उपयोग में लिया जाता है।

→ प्रोण्टासिल एक डाई एजो यौगिक है।

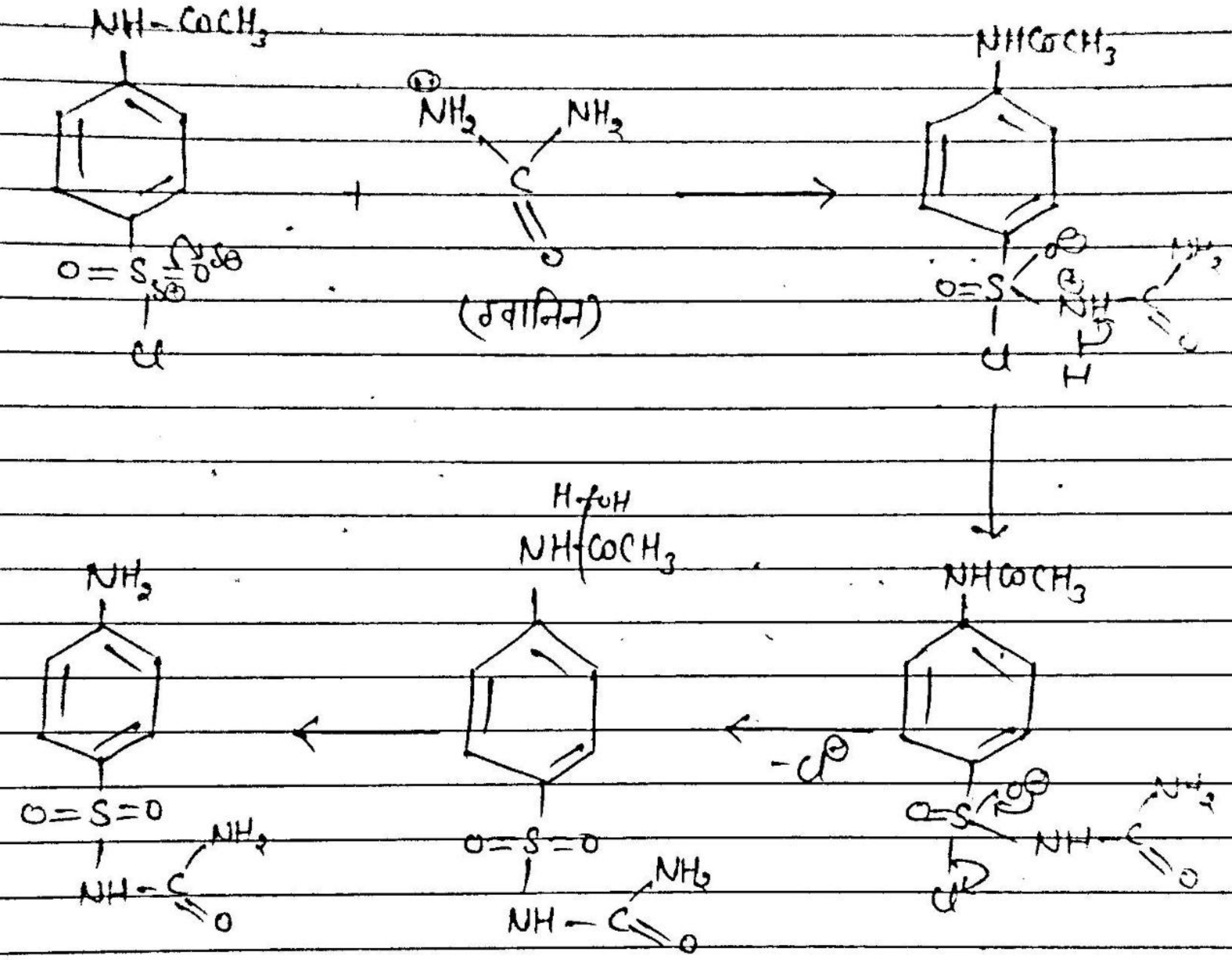


क्रियाविधि -



(iv) सल्फा ग्वानुड़ीन -

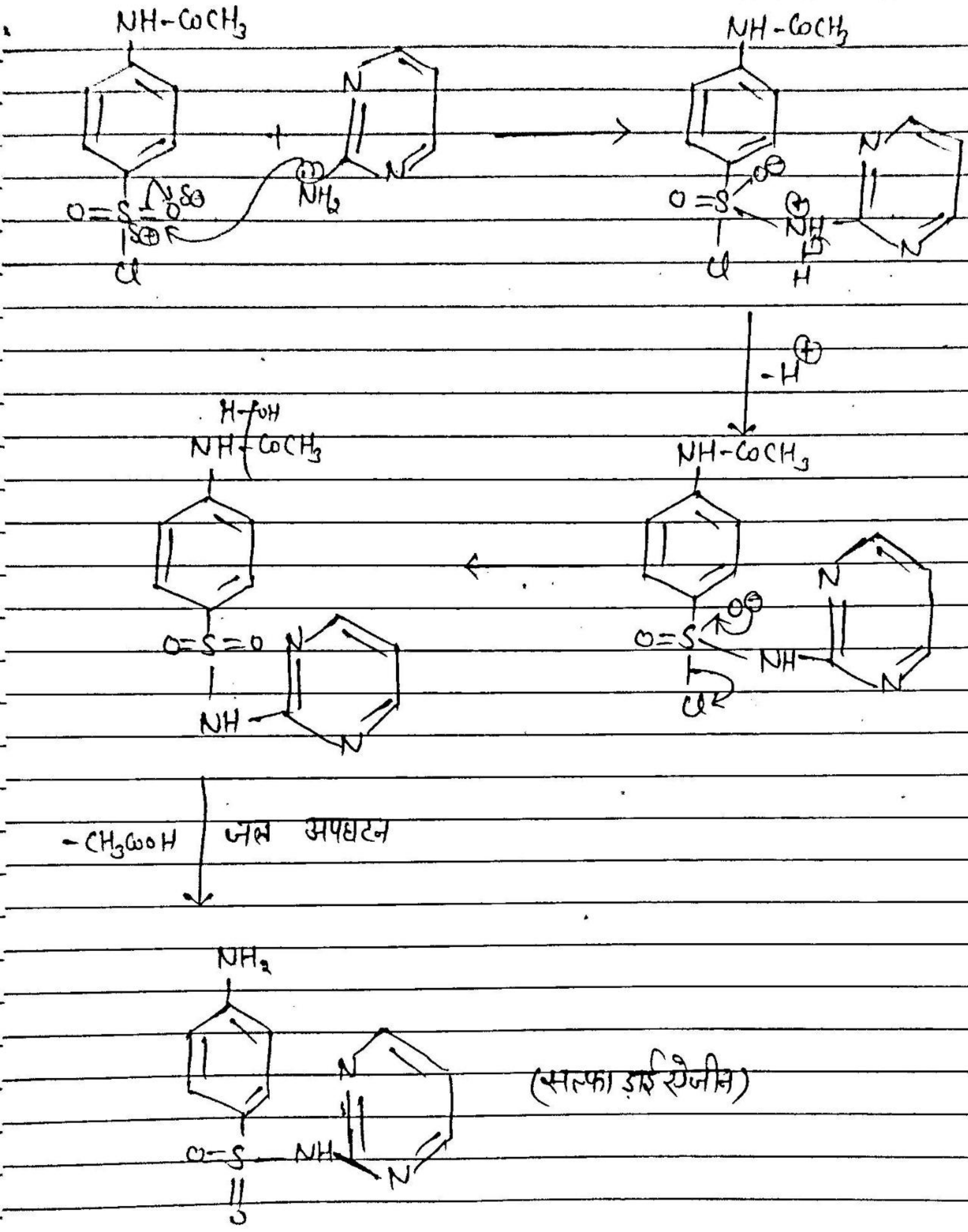
→ सल्फा ग्वानुड़ीन का निर्माण ग्वानिन से किया जाता है।
→ ग्वानिन , यूरिया का व्युत्पन्न है।



(सल्फा ग्वानुड़ीन)

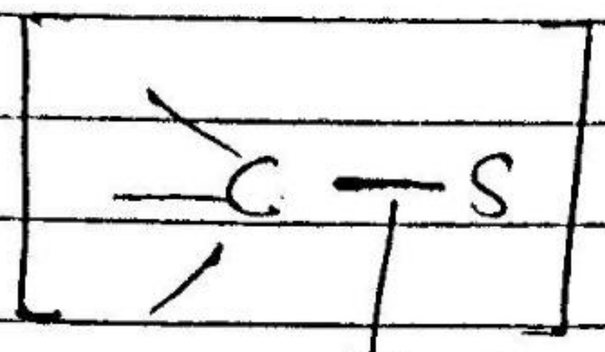
(V) सल्फाडाई ऐजीन -

→ 9-ऐमीनो डाई ऐजीन , सल्फा डाई ऐजीन के निर्माण में भाग लेता है।


NH-COCH3
NH-COCH3
-H⊕
NH-COCH3
NH-COCH3
-CH3COOH
जल अपघटन
NH2
(सल्फा ड्राई एजीन)

Page No.
Date

C व S के मध्य बंध -

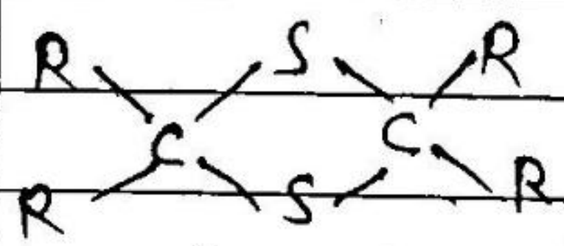


सहसंयोजक बंध

सल्फर (ठोस अवस्था)

एकनताक्ष सल्फर	विषम्लम्बाक्ष सल्फर
(Monoclin sulphur)	(Rhombic sulphur)
→ यह ठोस अवस्था में पाया जाता है।	→ यह भी ठोस अवस्था में पाया जाता है।
→ यह जल में अघुलनशील तथा CS_2 में विलेय होता है।	→ यह भी जल में अघुलनशील तथा CS_2 में घुलनशील होता है।

Sulphur

सल्फोनिक ऐसिड	सल्फोन	चक्रीय सल्फर	सल्फोनिक ऐसिड
$R-\underset{\underset{O}{\|}}{S}-H$	$R-\underset{\underset{O}{\|}}{\overset{O}{\overset{\|}{S}}}-H$		$R-SO_3H$
पायो एल्कोहॉल	पायो ईथर		पायो कीटोन
$R-SH$	$R-S-R$		$R-\underset{\underset{S}{\|}}{C}-R$

(i) थायो एल्कोहॉल :-

थायो एल्कोहॉल का निर्माण -

(a) ऐल्कीन से थायो एल्कोहॉल -

$$CH_3-CH=CH_2 + H_2S \xrightarrow{H_2SO_4} CH_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-SH$$

क्रियाविधि -

$$H_2SO_4 \longrightarrow H^{\oplus} + HSO_4^{\ominus}$$

$$CH_3-\overset{\delta+}{CH}=\overset{\delta-}{CH_2} + H^{\oplus} \longrightarrow CH_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\oplus}{CH}}$$

$$\downarrow H_2\ddot{\underset{\cdot\cdot}{S}}$$

$$CH_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-\overset{\oplus}{\underset{\underset{H}{|}}{SH}} \xrightarrow{-H^{\oplus}} CH_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-SH$$

$$H^{\oplus} + HSO_4^{\ominus} \longrightarrow H_2SO_4$$

(b) R-X से थायो एल्कोहॉल -

$$R-\boxed{X + K}SH \xrightarrow{-KX} R-SH$$

$$R-\boxed{X + Na}SH \xrightarrow{-NaX} R-SH$$

Page No.
Date

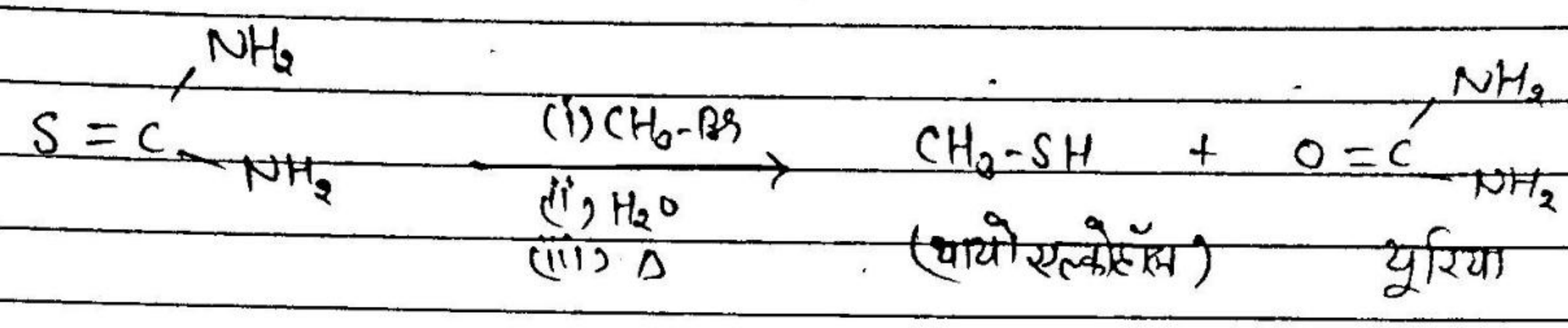
(c) ~~ईथर~~ एल्कोहॉल से थायो एल्कोहॉल -

$$5\,R-O-H + P_2S_5 \longrightarrow P_2O_5 + 5\,R-SH$$

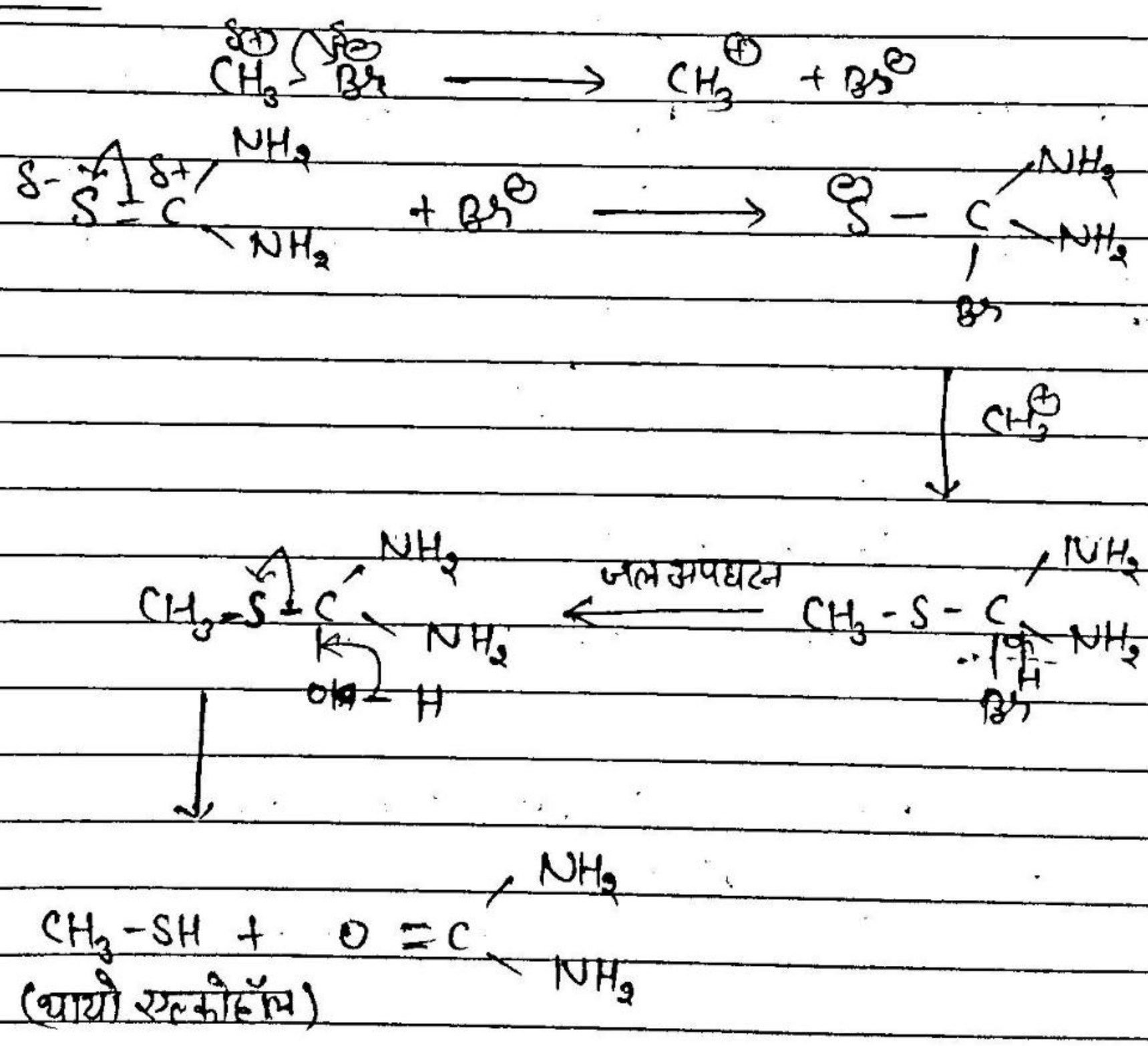
(फास्फोरस पेन्टा सल्फाइड) (फास्फोरस पेन्टा ऑक्साइड)

Imp

(d) थायो युरिया से थायो एल्कोहॉल -



क्रियाविधि -



(e) थायोऐल्डिहाइड के अपचयन से थायो एल्कोहॉल -

$$CH_3-C(=S)-H \xrightarrow[/NaBH_4]{2[H]\ LiAlH_4} CH_3-CH_2-SH$$

(ऐथेन थायोल)

(f) डाई सल्फाइड यौगिक से थायो एल्कोहॉल -

$$CH_3-S-S-CH_3 \xrightarrow[\Delta]{2[H]\ Pd-H_2/Ni-H_2} 2\,CH_3-SH$$

थायो एल्कोहॉल की रासायनिक अभिक्रियाएँ :-

(i) अम्लीय प्रकृति -

→ थायो एल्कोहॉल, सोडियम व सोडियम व्युत्पन्न यौगिकों के साथ क्रिया कर H_2 गैस उत्सर्जित करता है।

→ H_2 गैस का उत्सर्जित होना थायो एल्कोहॉल की अम्लीय प्रकृति को दर्शाता है।

→ सामान्यतः सल्फाइड लवण का निर्माण करते हैं।

अम्लीय प्रकृति ⇒ $CH_3-SH > C_2H_5-SH > C_3H_7-SH$

(a) Na के साथ अभिक्रिया - [व सोडियम व्युत्पन्न के साथ]

$$CH_3-SH + Na \longrightarrow CH_3-SNa + \frac{1}{2}H_2$$

$$\Rightarrow \quad Na \longrightarrow Na^{\oplus} + e^{\ominus}$$

$$CH_3-\ddot{S}H + Na^{\oplus} \longrightarrow CH_3-SNa + H^{\ominus} \longrightarrow \frac{1}{2}H_2$$

Page No.
Date

$CH_3-SH + NaNH_2 \longrightarrow NH_3\uparrow + CH_3SNa$
(सोडा माइड)

$CH_3-SH + NaOH \longrightarrow H_2O + CH_3SNa$

(b) ऑक्सीकरण -

ऑक्सीकारक - Conc. HNO_3, $KMnO_4$, H_2O_2, $C_2H_5-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O-O-H$

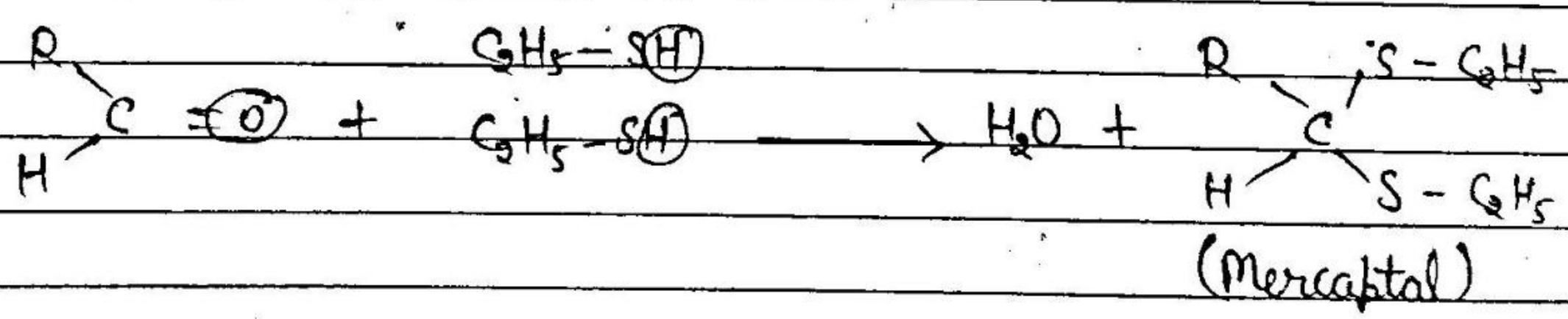
$$C_2H_5-SH \xrightarrow{[O]} C_2H_5-\underset{\underset{O}{\|}}{S}-H \xrightarrow{[O]} C_2H_5-\underset{\underset{O}{\|}}{\overset{O}{\overset{\|}{S}}}-H$$

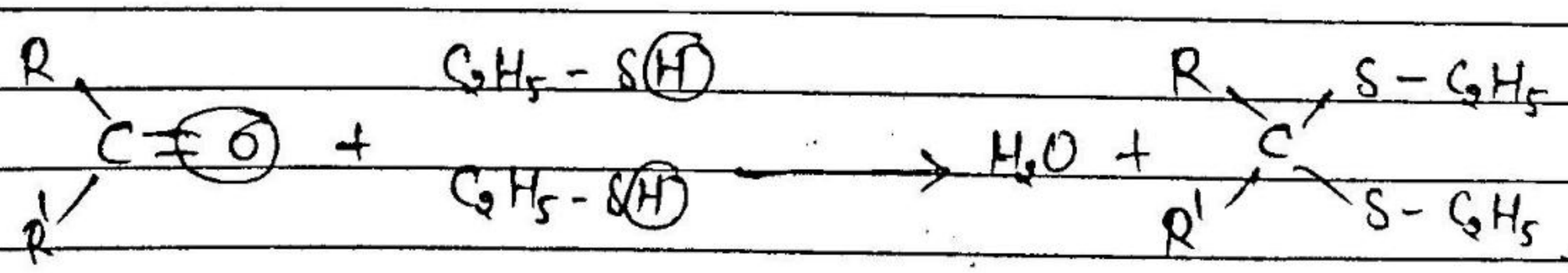
(सल्फोक्सनाइड) (सल्फोन)

$\xrightarrow{[O]}$

(सल्फोनिक ऐसिड) $C_2H_5-\underset{\underset{O}{\|}}{\overset{O}{\overset{\|}{S}}}-O-H$

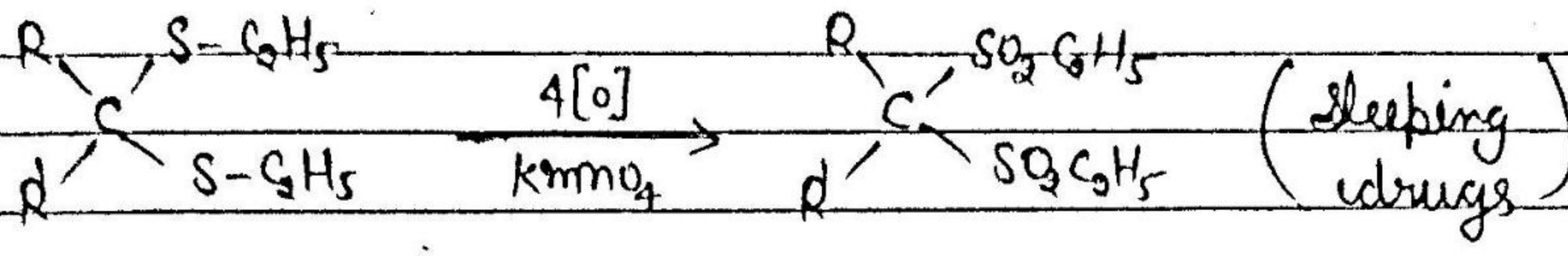
(c) कार्बोनिल यौगिकों के साथ अभिक्रिया -





Mercaptone or Mercaptol

P.T.O



$R = R' = CH_3$ (sulphonal)
$R = R' = C_2H_5$ (tetronal)
$R = CH_3$, $R' = C_2H_5$ (trional)
→ sleeping drugs

(d) Al_2O_3 की उपस्थिति में -

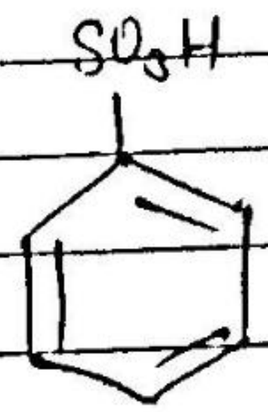
$$C_6H_5 - SH + HS - C_6H_5 \xrightarrow[-H_2S]{Al_2O_3} C_6H_5 - S - C_6H_5$$

(थायोईथर)

(e) Ni की उपस्थिति में - Ni की उपस्थिति में विसल्फोनीकरण पाया जाता है।

$$C_6H_5 - SH \xrightarrow[\Delta]{Ni} C_6H_6 + NiS$$

सल्फोनिक ऐसिड :-

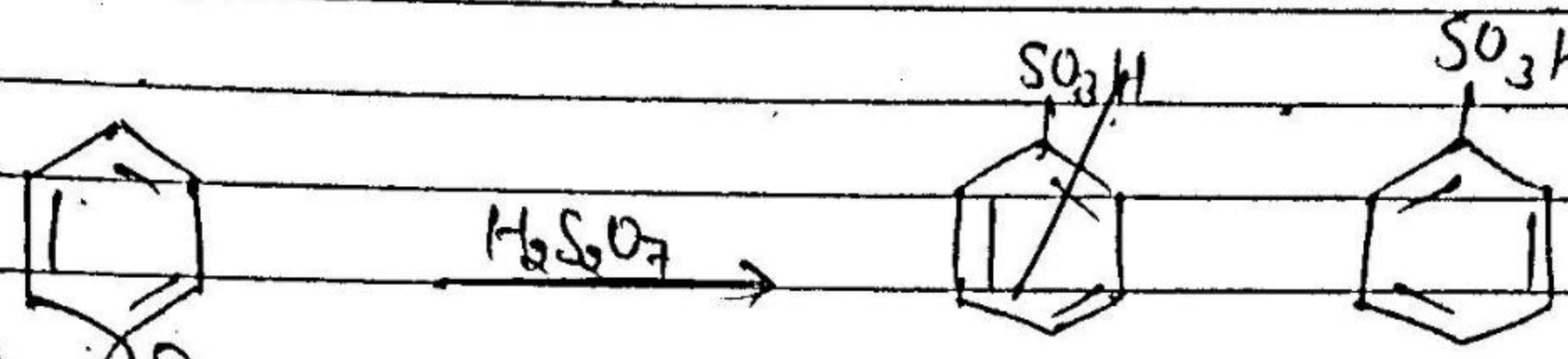


(सल्फोनिक ऐसिड)

Imp.

सल्फोनिक ऐसिड का निर्माण -

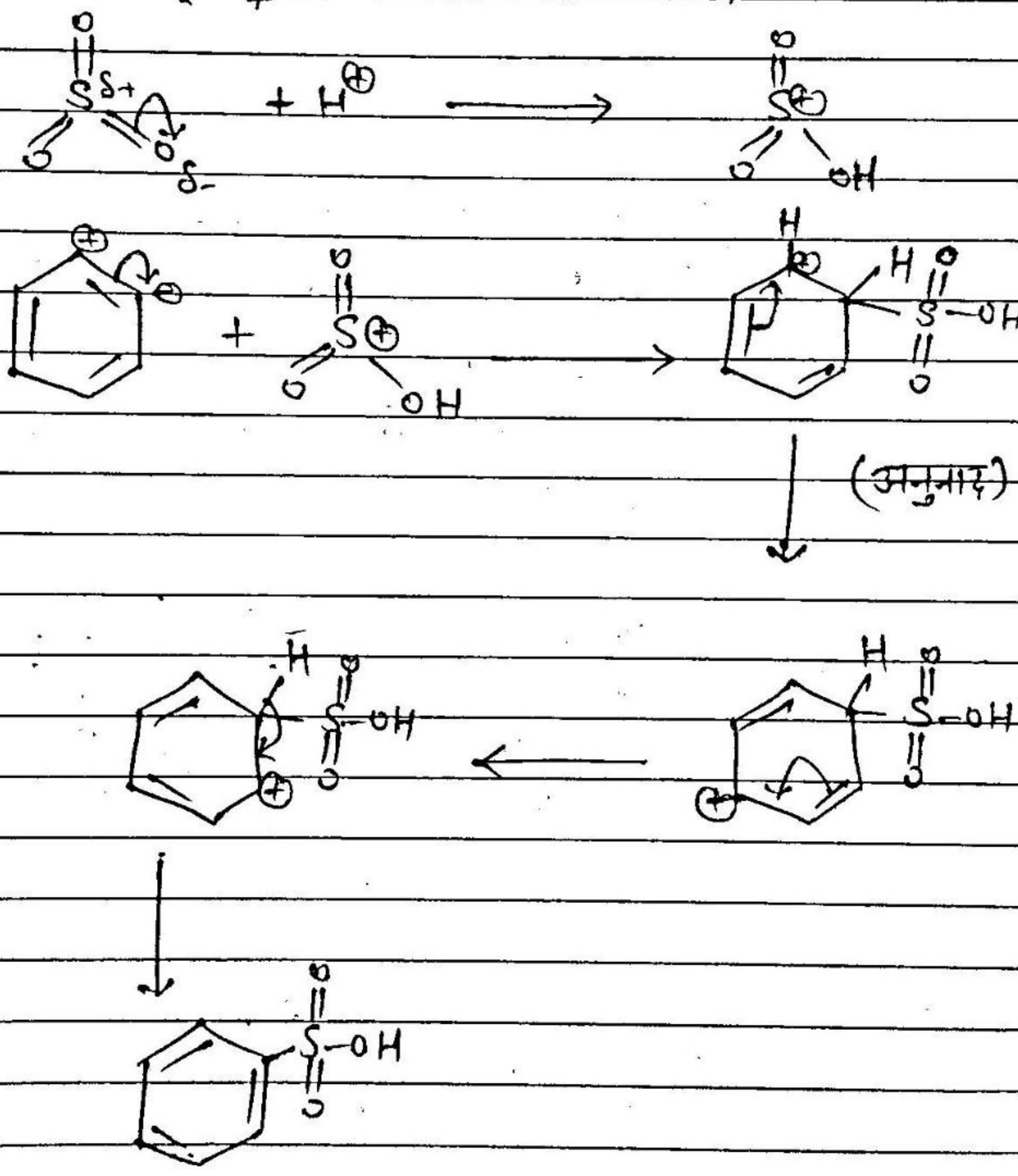
(a) ओलियम से -



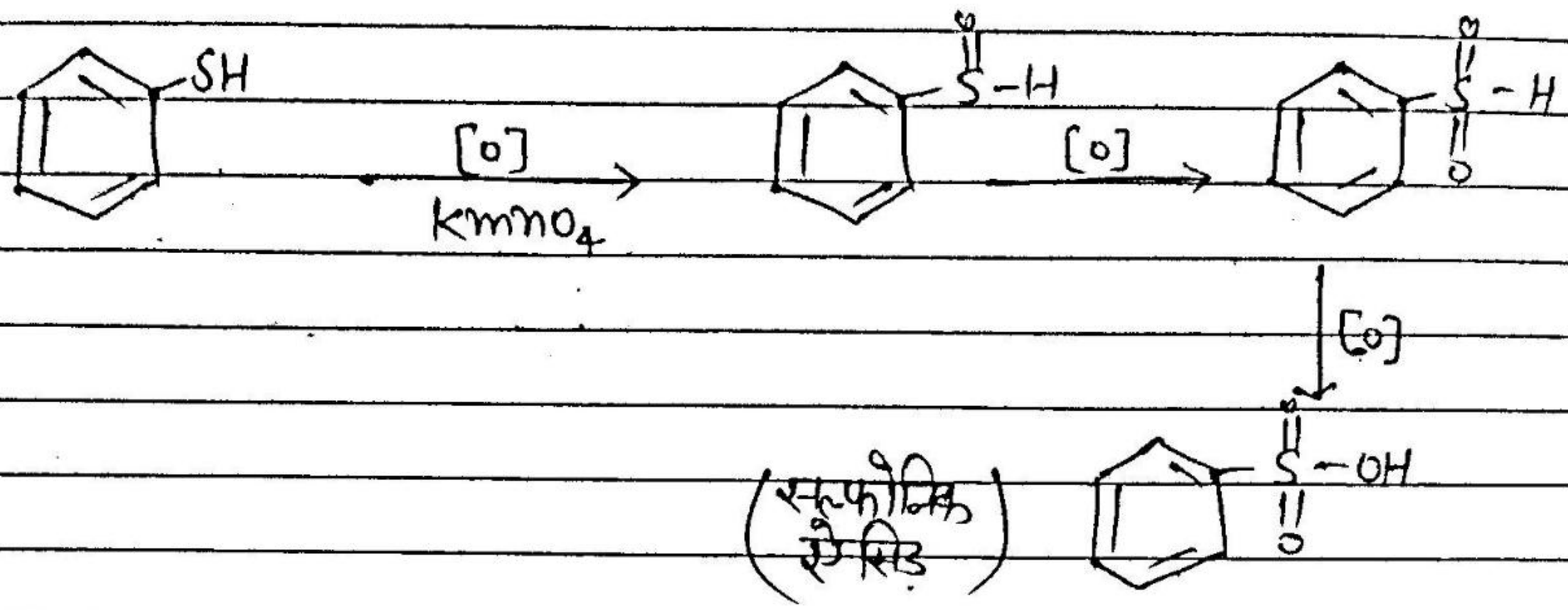
क्रियाविधि -

$$H_2S_2O_7 \longrightarrow H_2SO_4 + SO_3$$

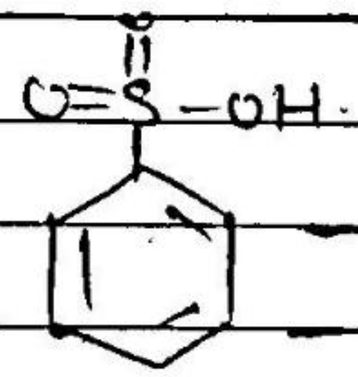
$$H_2SO_4 \longrightarrow H^{\oplus} + HSO_4^{\ominus}$$



(b) बैन्जीन थायो एल्कोहॉल से -



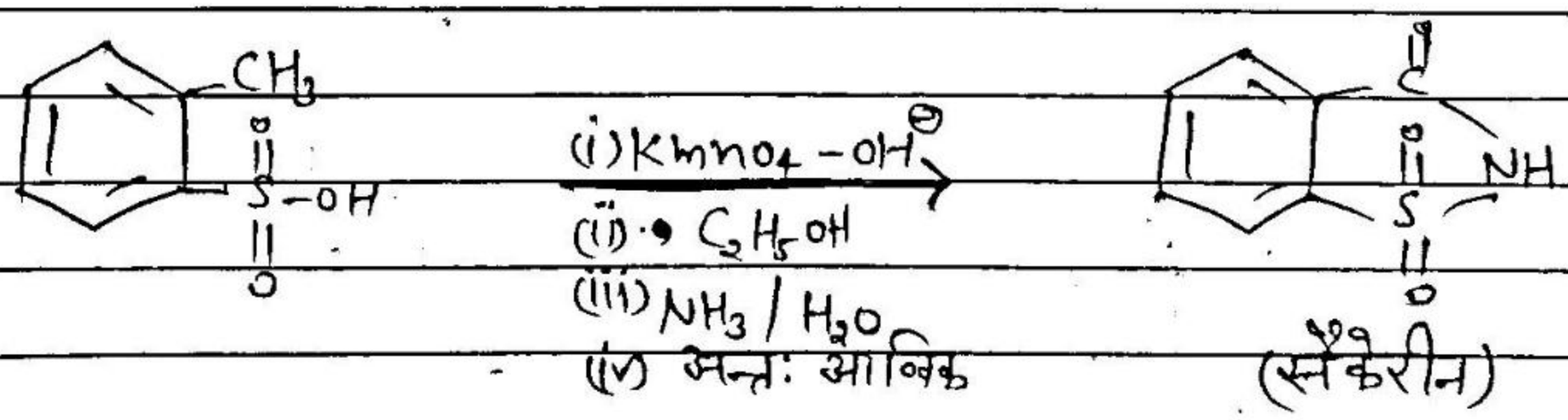
सल्फोनिक ऐसिड की रासायनिक अभिक्रियाऐं -



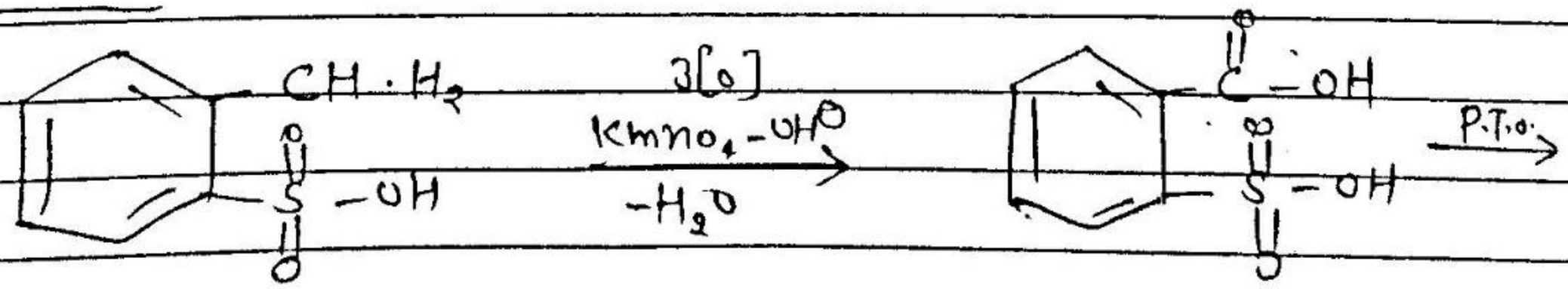
→ (i) SO_3H समूह के कारण रासायनिक अभिक्रिया।
→ (ii) इलै॰ स्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रिया

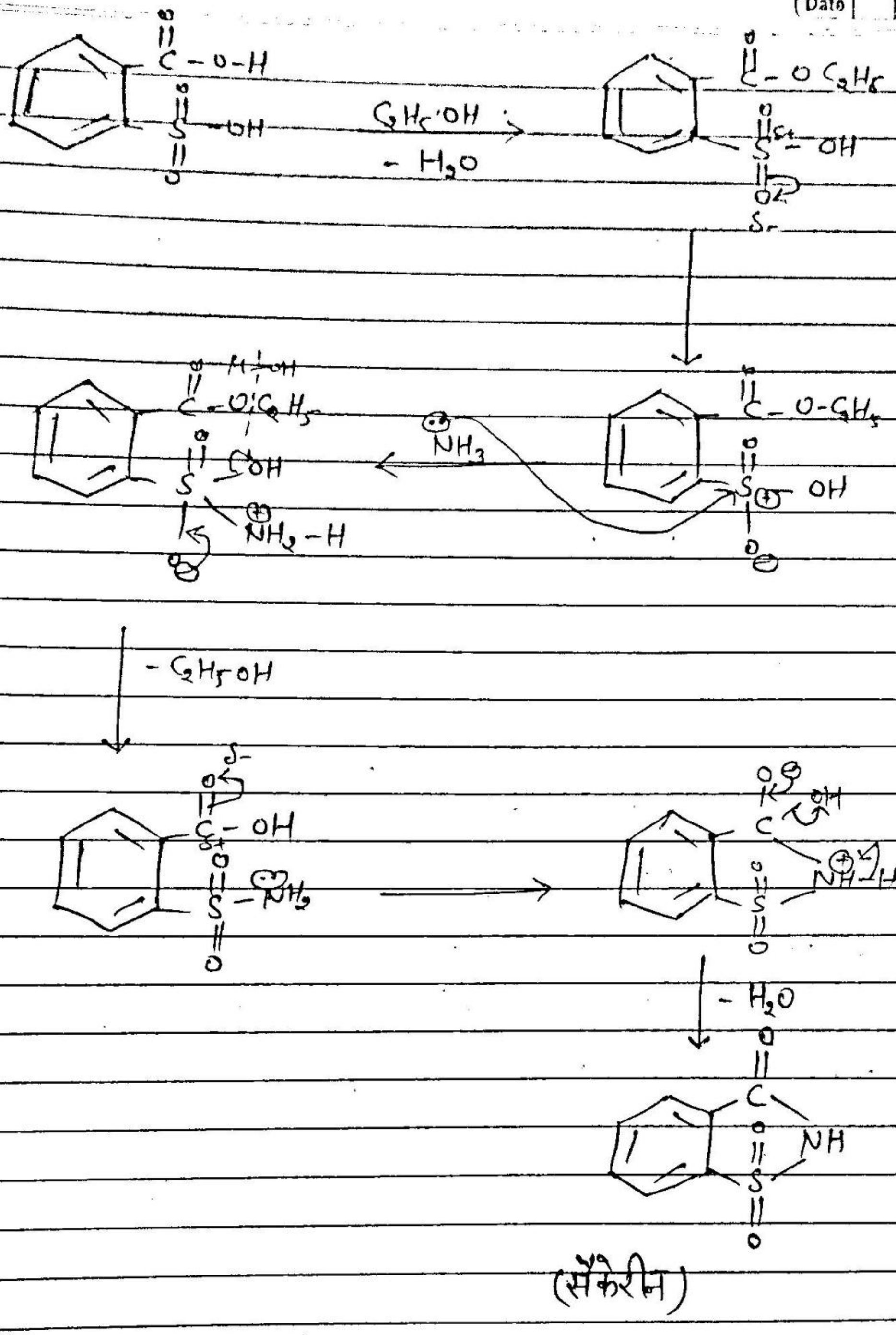
Que - मेथिल सल्फोनिक ऐसिड से सैकेरिन का निर्माण कैसे करोगे?

Ans -



क्रियाविधि -



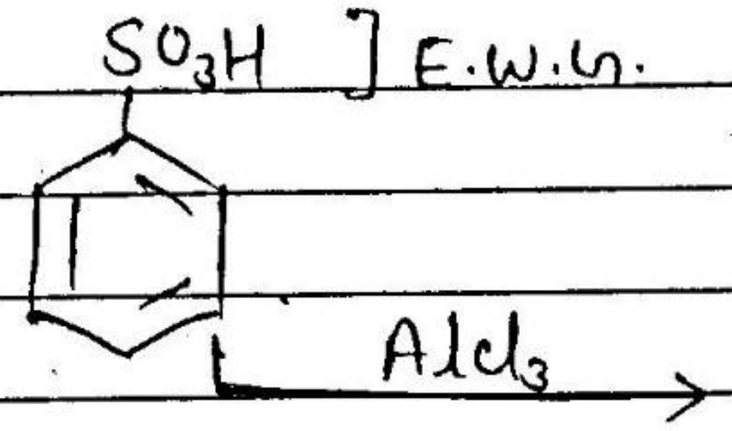


(सैकेरीन)

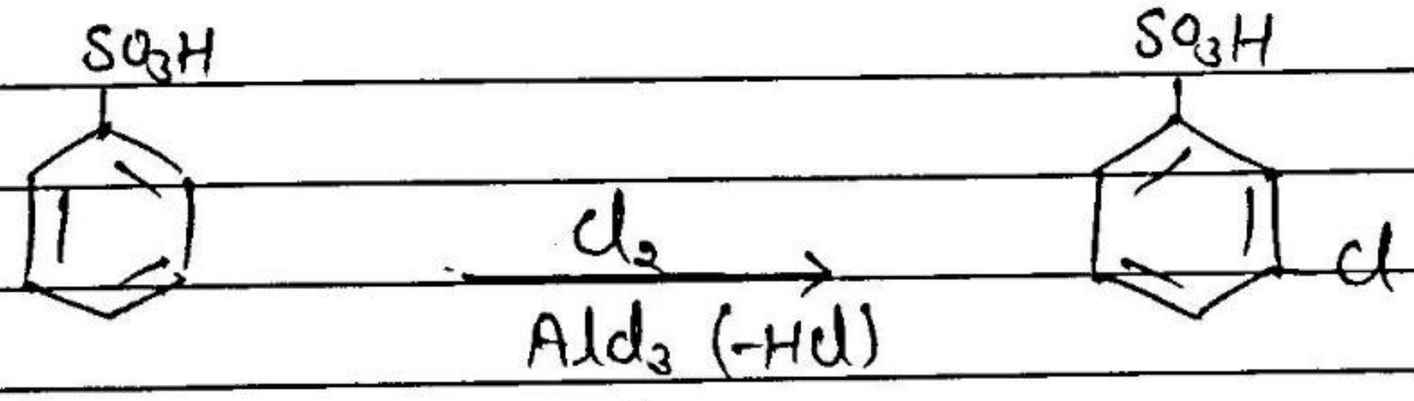
सल्फोनिक ऐसिड की इलै. स्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रिया -

→ सल्फोनिक ऐसिड एक मेटा निर्देशी प्रभाव दर्शाने वाला समूह है। इसलिए o, p-स्थिति पर धनावेश उत्पन्न होता है। अत: आक्रमणकारी समूह मेटा स्थिति पर आक्रमण करता है।

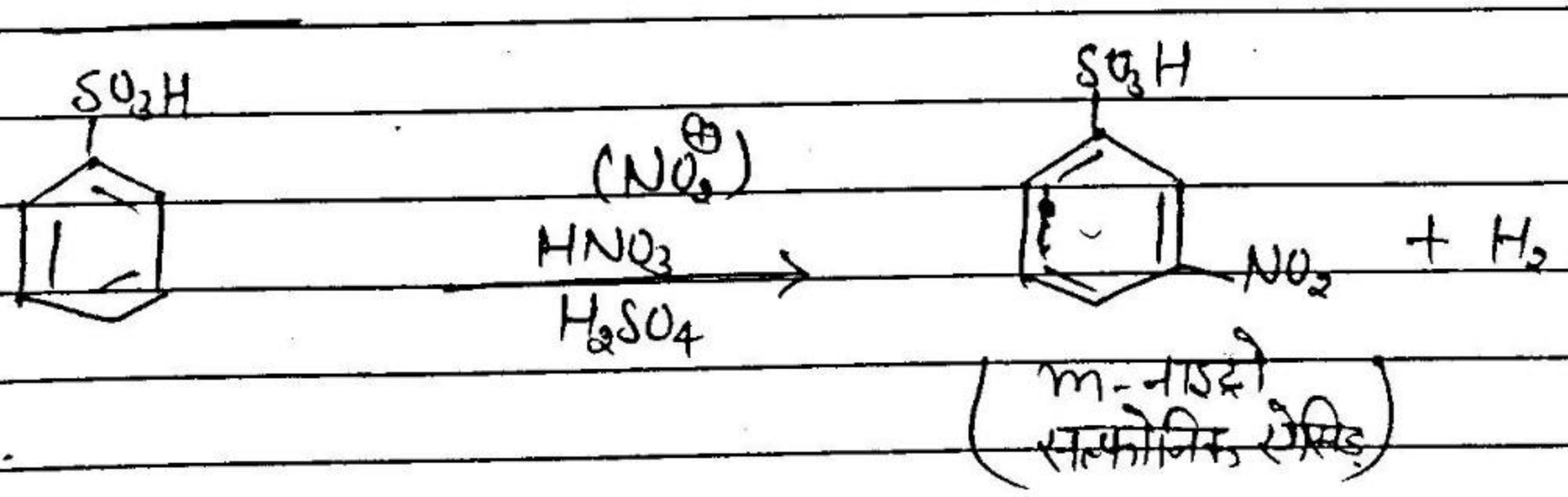
→ सल्फोनिक ऐसिड, फ्रीडल क्राफ्ट अभिक्रिया नहीं दर्शाता है।



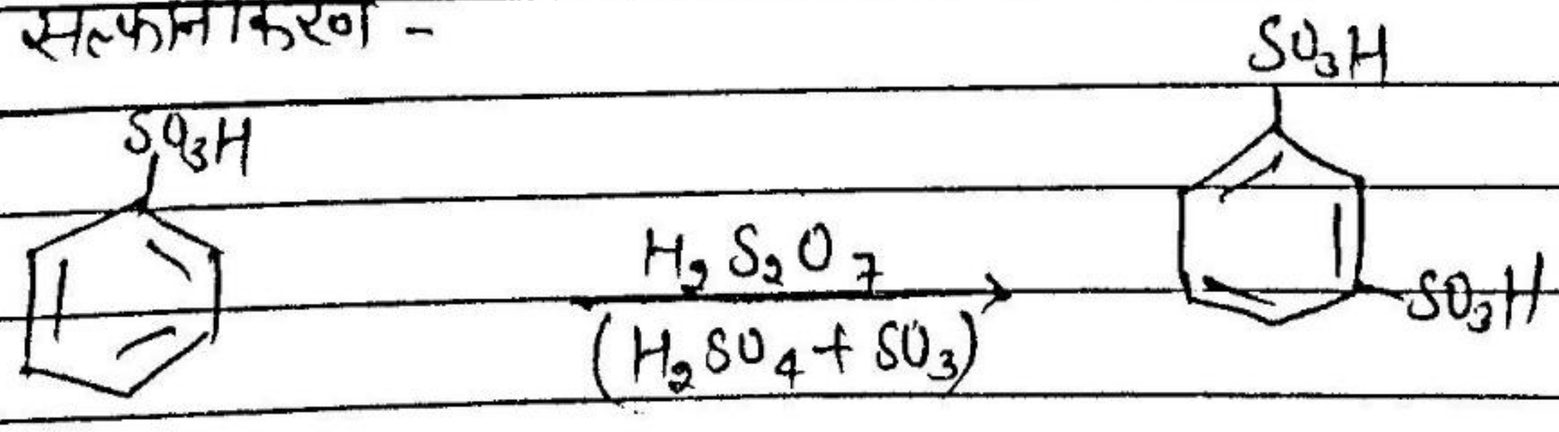
(i) क्लोरीनीकरण -



(ii) नाइट्रीकरण -

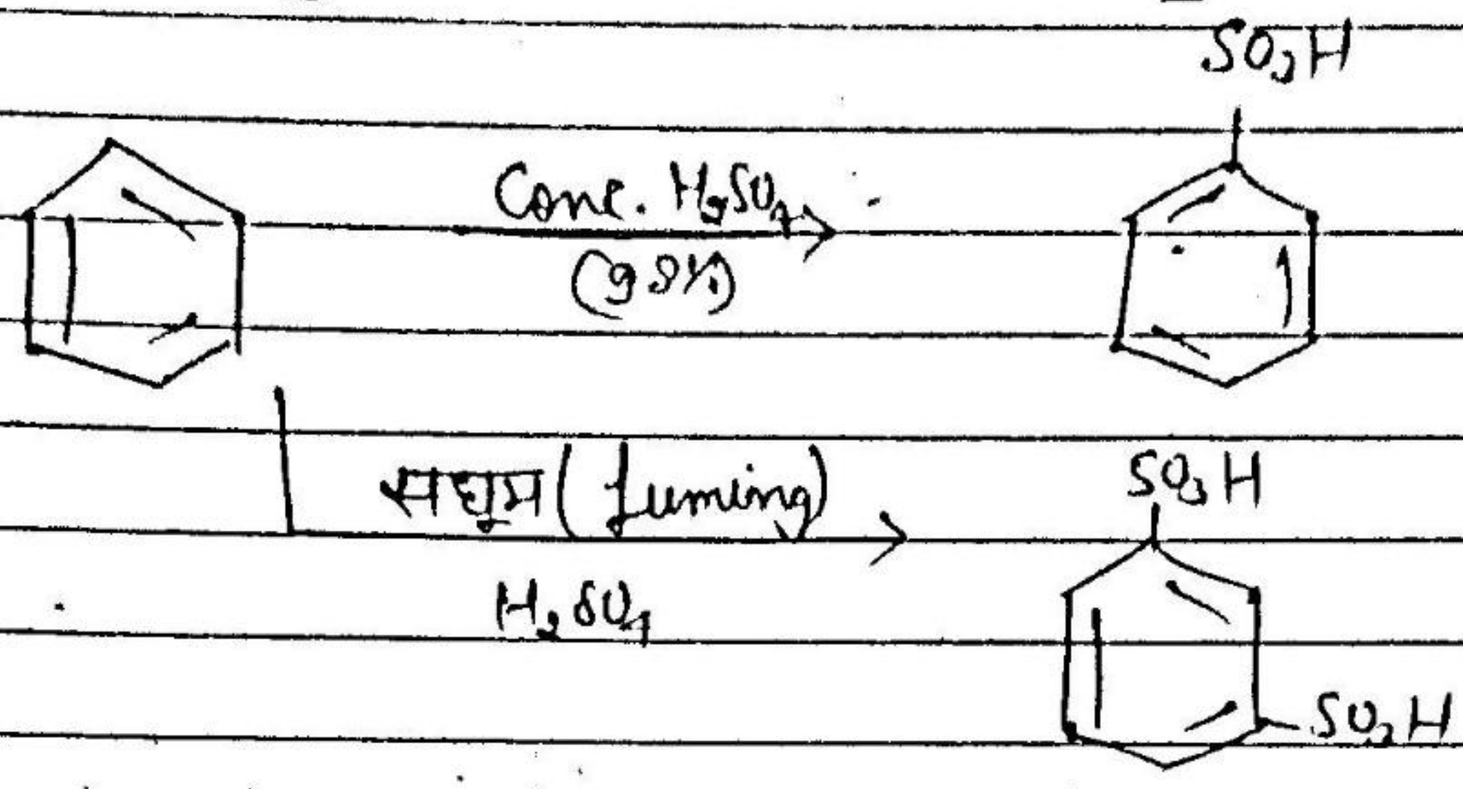


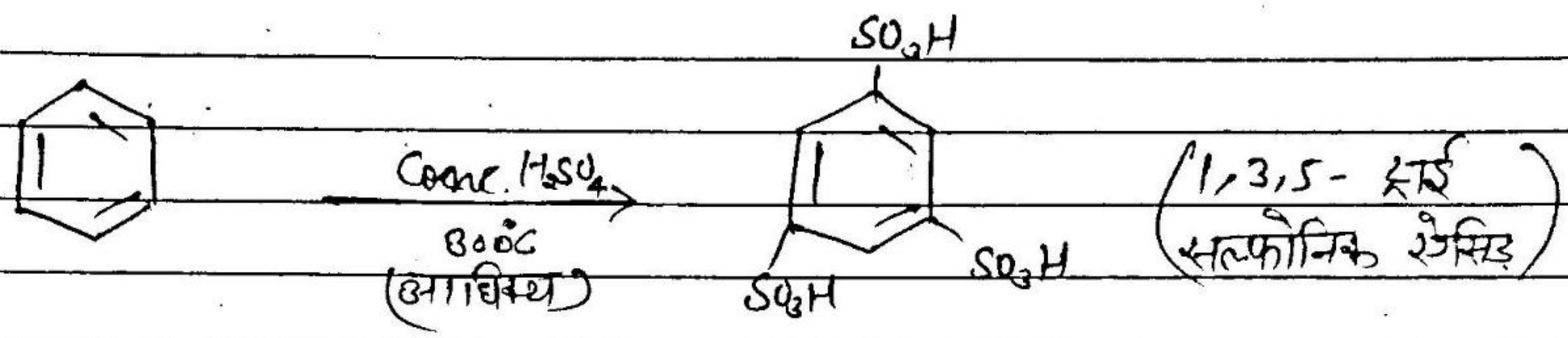
(iii) सल्फोनीकरण -

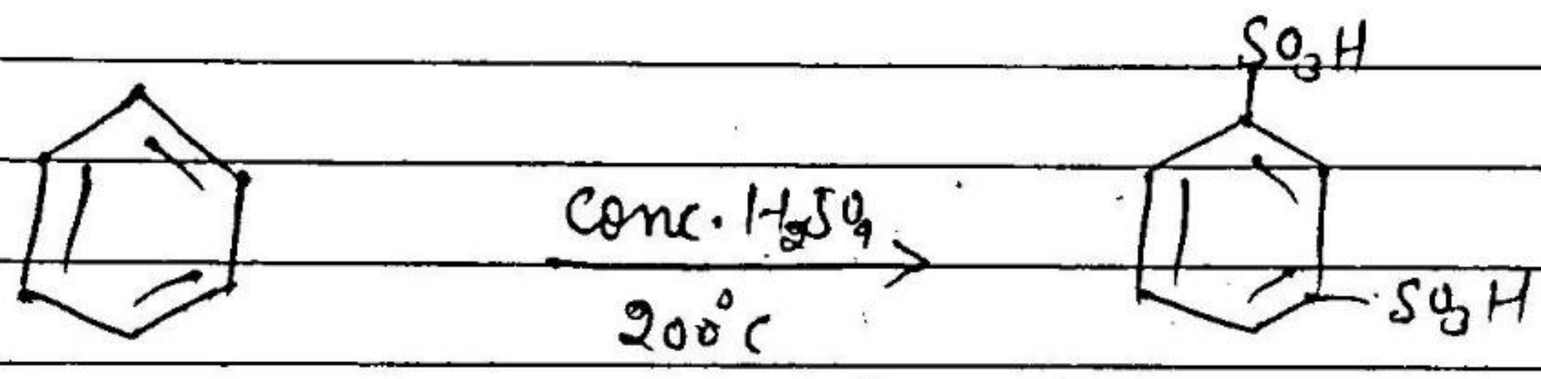


Page No.
Date

Note - [बैन्जीन की अभिक्रिया]





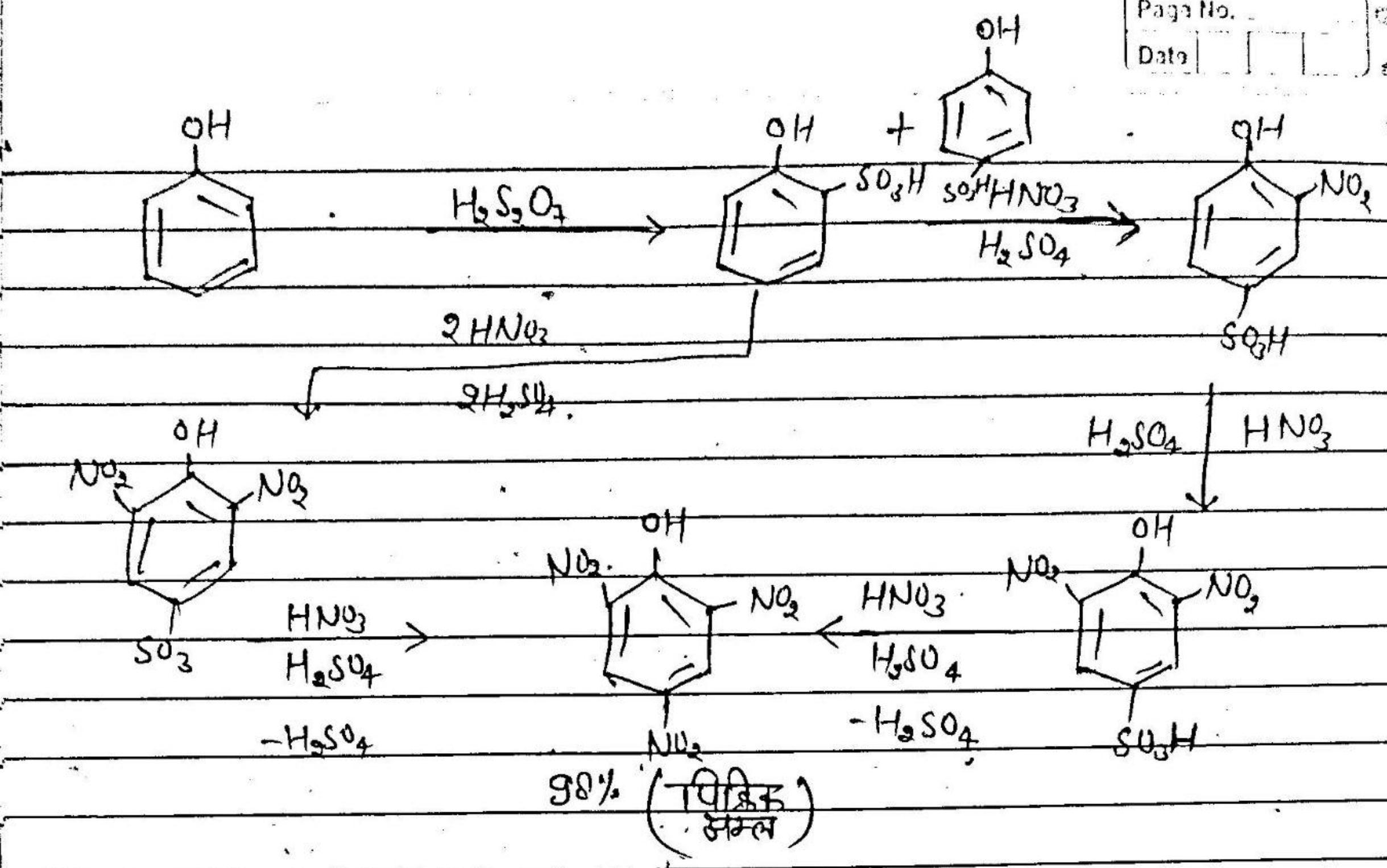


$-SO_3H$ समूह के कारण अभिक्रिया :-

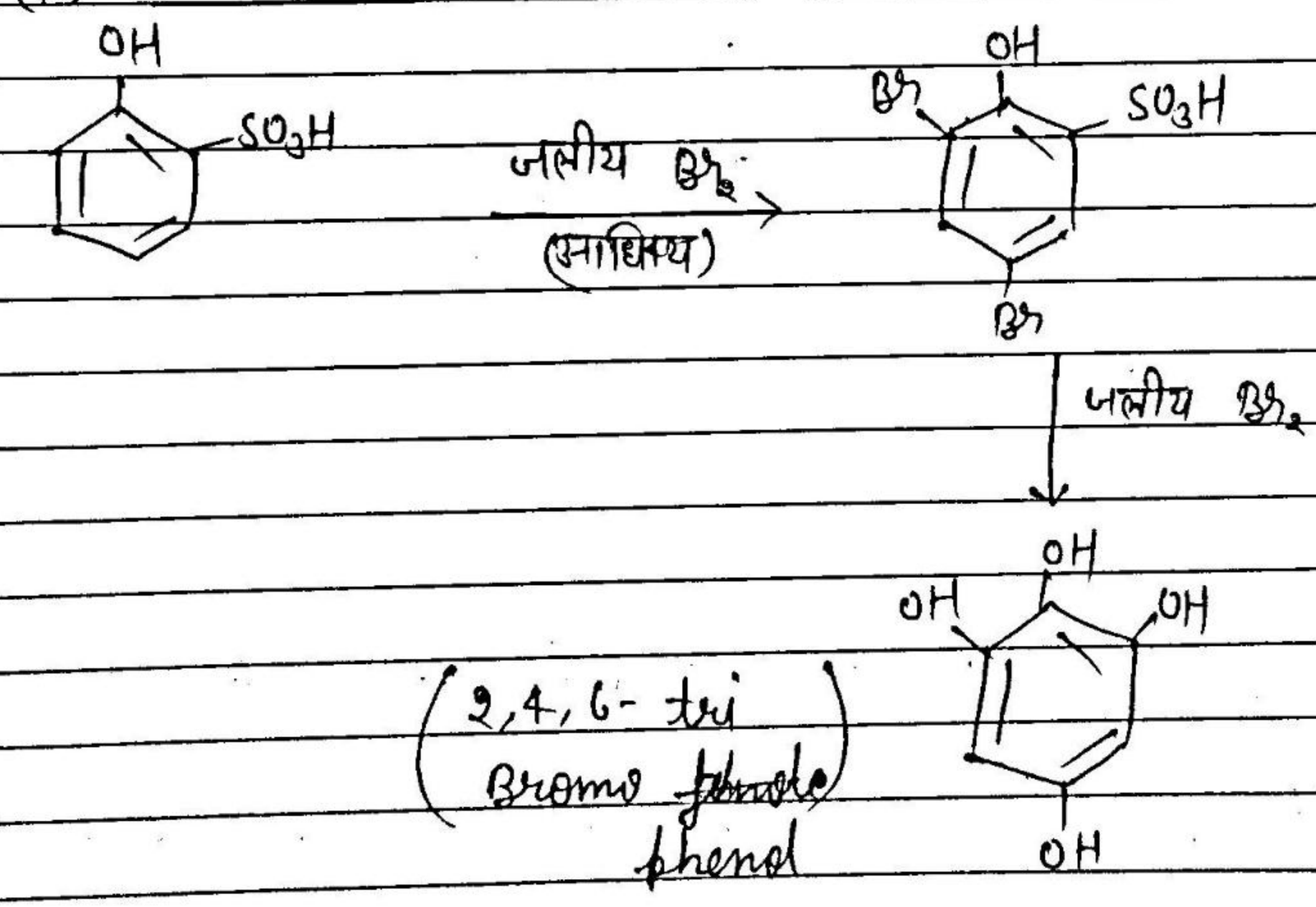
(i) विसल्फोनीकरण अभिक्रिया -

→ सल्फोनिक ऐसिड HNO_3 की उपस्थिति में विस्थापन अभिक्रिया दर्शाता है।

→ इसी तरह Br_2 इलै. स्नेही भी $-SO_3H$ समूह को प्रतिस्थापित कर देता है।

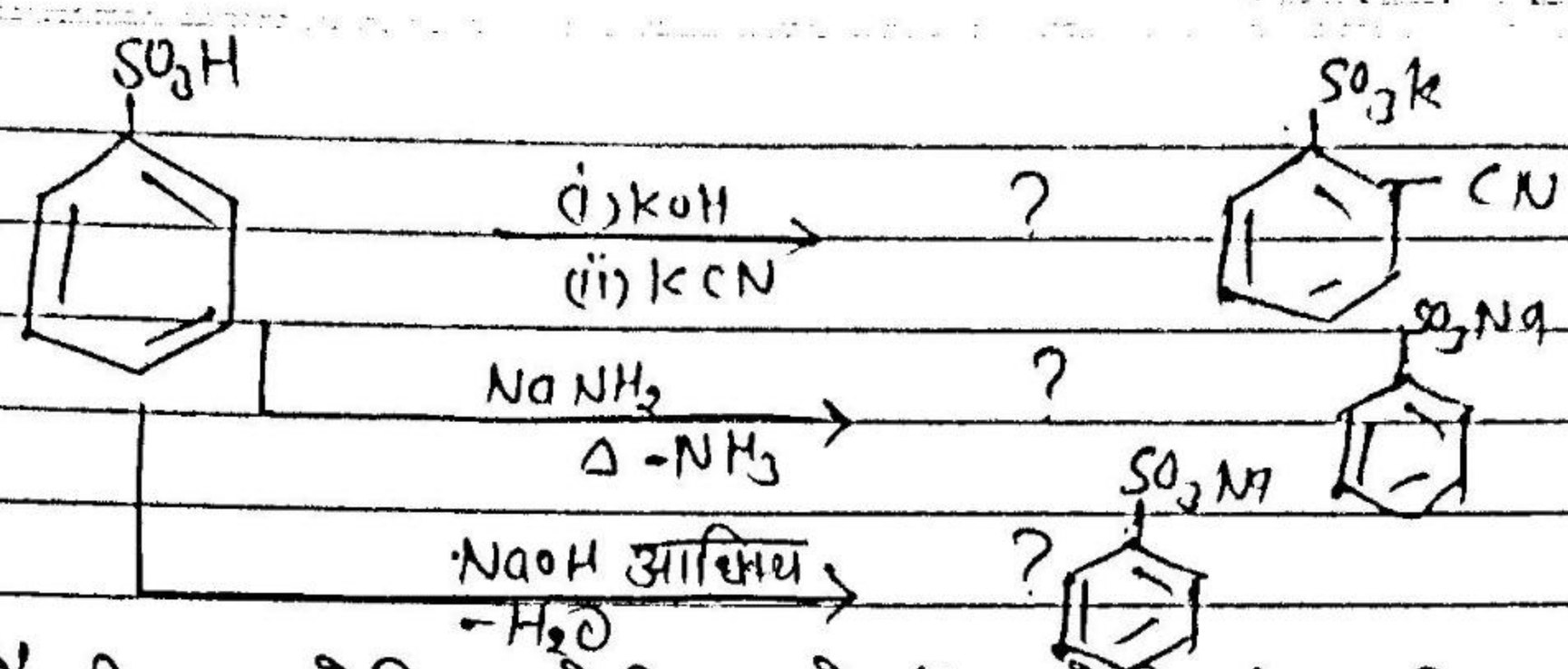

OH
$H_2S_2O_7$
OH
SO_3H
+
OH
SO_3H
HNO_3
H_2SO_4
OH
NO_2
SO_3H
$2HNO_3$
$2H_2SO_4$
H_2SO_4
HNO_3
OH
NO_2
NO_2
SO_3
HNO_3
H_2SO_4
$-H_2SO_4$
OH
NO_2
NO_2
NO_2
98%
(पिक्रिक अम्ल)
HNO_3
H_2SO_4
$-H_2SO_4$
OH
NO_2
NO_2
SO_3H

(ii) ब्रोमीनीकरण –


OH
SO_3H
जलीय Br_2
(आधिक्य)
OH
Br
SO_3H
Br
जलीय Br_2
OH
OH
OH
OH
(2,4,6- tri Bromo ~~phenole~~ phenol)

Page No.
Date

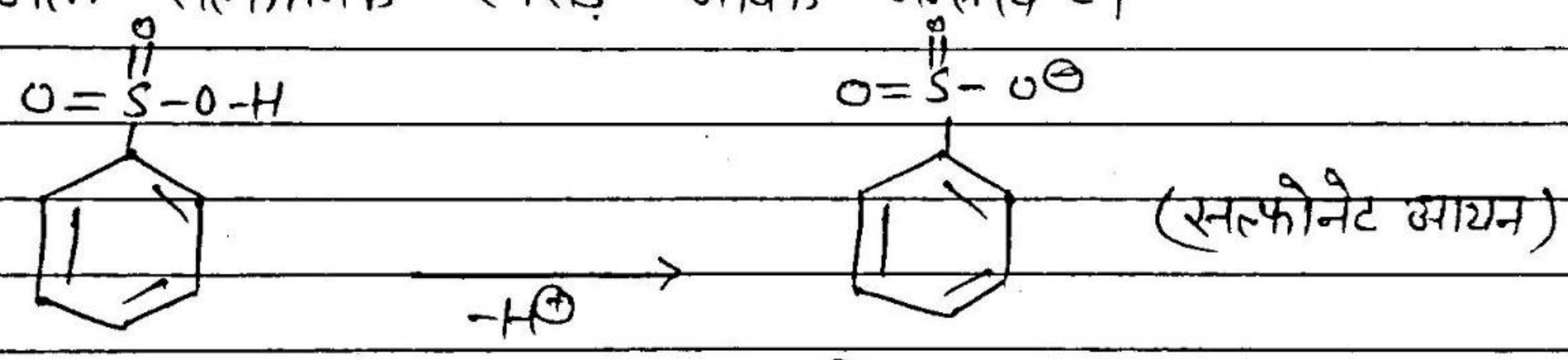
Que - (1)

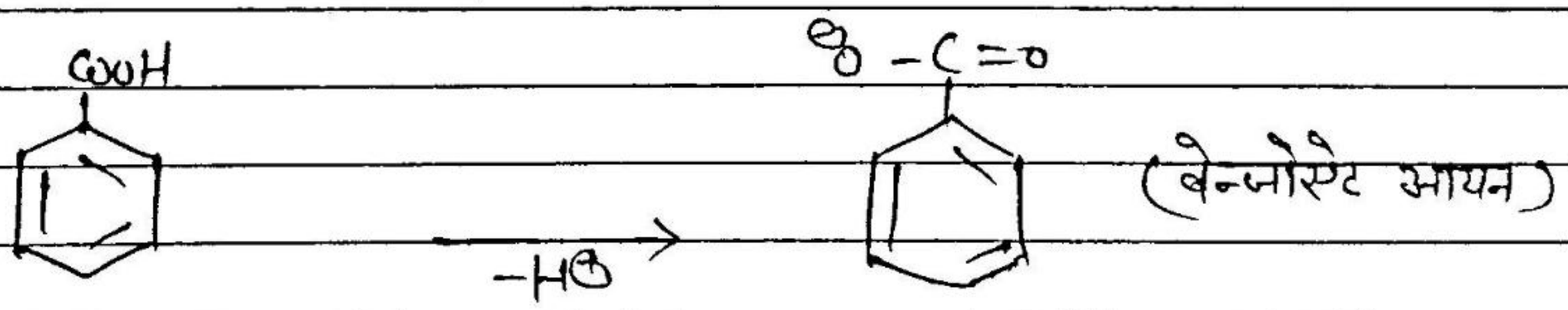


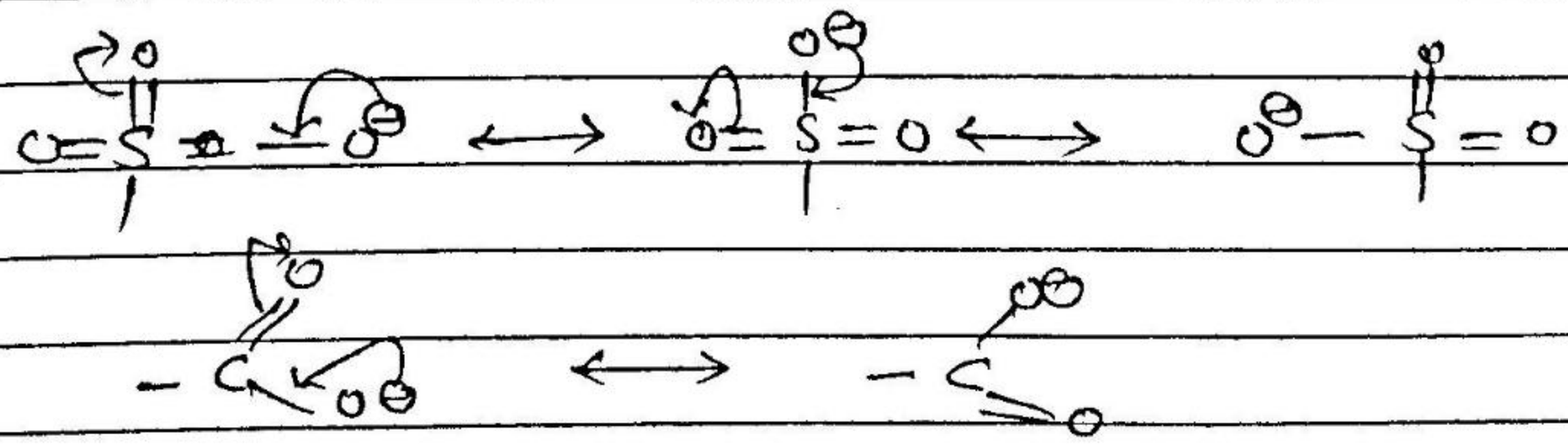
Que - (2) बैन्जीन सल्फोनिक ऐसिड, बेन्जॉइक ऐसिड से अधिक अम्लीय क्यों होता है?

Ans - (2) → बैन्जीन सल्फोनिक ऐसिड $H^{\oplus}$ आयन दान कर बैन्जीन सल्फोनेट का निर्माण करता है। वे इसी तरह बेन्जॉइक ऐसिड $H^{\oplus}$ आयन दान कर बेन्जोएट आयन का निर्माण करता है। सल्फोनेट आयन, कार्बोक्सिलेट आयनों की तुलना में अधिक स्थायी है।

→ सल्फोनिक ऐसिड अधिकतम स्थायित्व प्राप्त करने के लिए आसानी से $H^{\oplus}$ आयन दान कर देता है। इसलिए अधिक अम्लीय है। अतः सल्फोनिक ऐसिड अधिक अम्लीय है।







Imp

थायो ईथर :-

थायो ईथर के निर्माण की विधि -

(i) ऐल्किल हैलाइड से -

→ इसमें नाभिक स्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रिया पायी जाती है।

→ 1° व 2° ऐल्किल हैलाइड थायो ईथर की अधिकतम मात्रा देते हैं।

$$R-X + H-S-R \xrightarrow[-HX]{SN} R-S-R$$

$$CH_3-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C}}-X + H-S-R \xrightarrow[-HX]{SN} CH_3-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C}}-S-R$$

→ 3° ऐल्किल हैलाइड विलोपन अभिक्रिया देता है व इससे थायो ईथर की मात्रा घट जाती है।

$$\begin{matrix} R-X \\ R-X \end{matrix} + Ag_2S \longrightarrow 2AgX + R-S-R$$

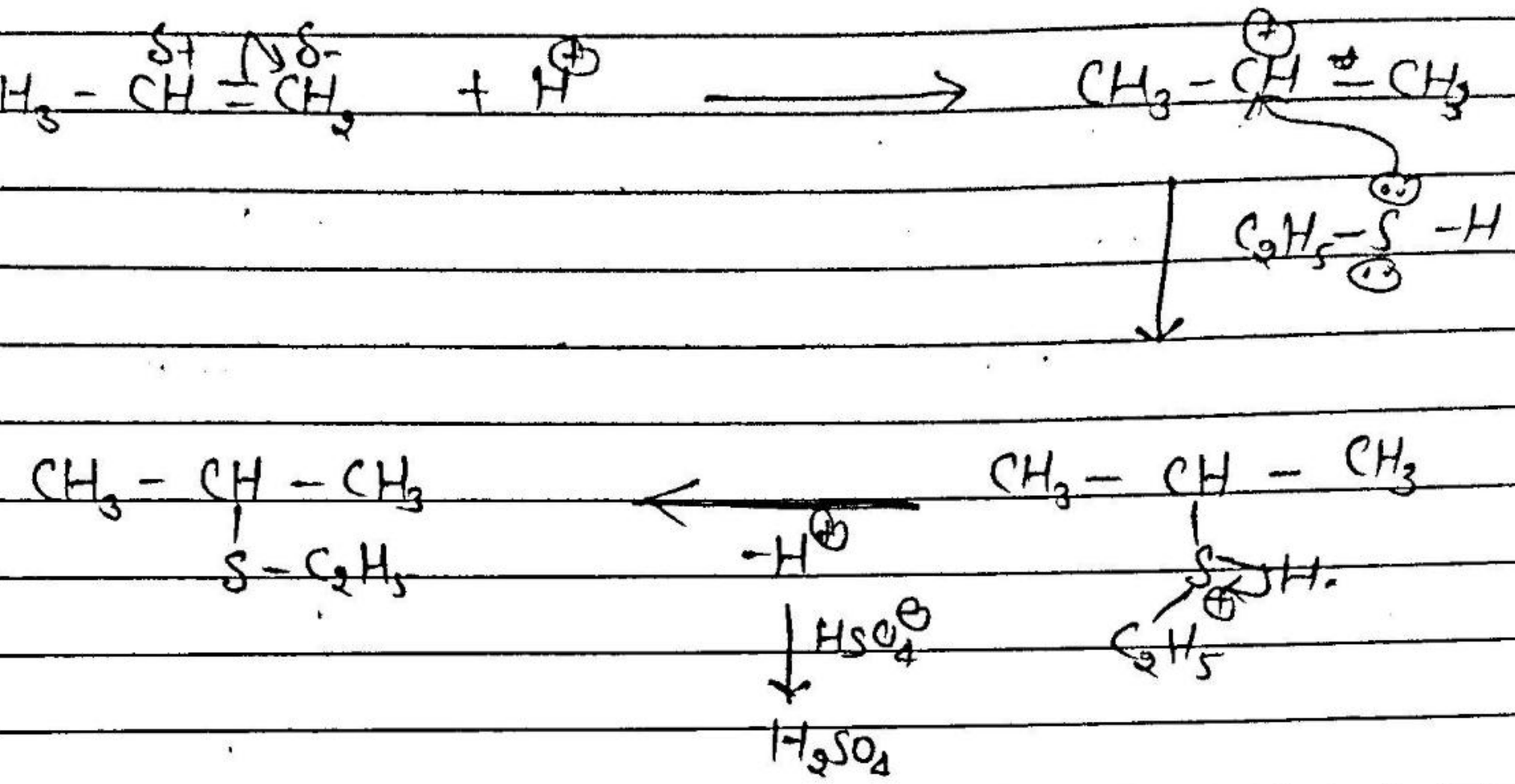
(ii) ऐल्कीन से थायो ईथर -

$$CH_3-CH=CH_2 + C_2H_5SH \xrightarrow{H_2SO_4} CH_3-\underset{S-C_2H_5}{CH}-CH_3$$

(थायो ईथर)

Page No.
Date

क्रियाविधि -



(iii) ईथर से थायो ईथर -

$$5\ R-O-R \xrightarrow[\text{नाभिकस्नेही (SN)}]{P_2S_5} P_2O_5 + 5\ R-S-R$$

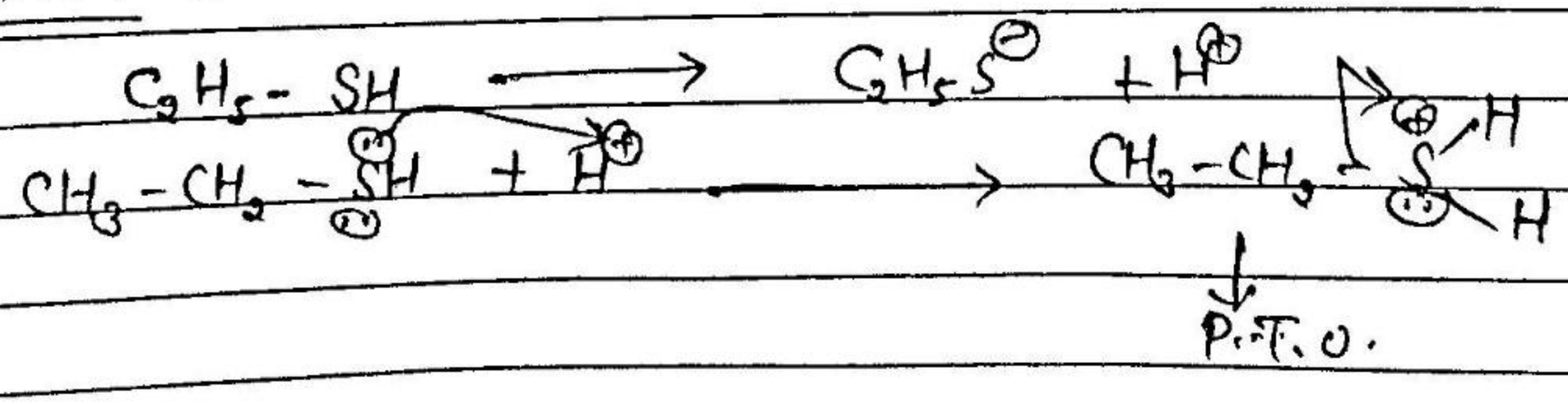
(फास्फोरस पेन्टा ऑक्साइड)

(iv) ऐथेन थायोल से अभिक्रिया -

$$C_2H_5-S(H) + C_2H_5(SH) \xrightarrow[-H_2S\uparrow]{Al_2O_3,\ \Delta} C_2H_5-S-C_2H_5$$

(डाई ऐथिल थायो ईथर)

क्रियाविधि -



$$CH_3-CH_2^{\oplus} + H_2S \xrightarrow{C_2H_5S^{\ominus}} C_2H_5-S-C_2H_5$$

(डाई ऐथिल थायो ईथर)

थायो ईथर की रासायनिक अभिक्रिया -

(i) अम्ल के साथ अभिक्रिया

लूईस ऐसिड के साथ Salt का निर्माण करते हैं।

(ii) ऑक्सीकरण व अपचयन

(a) प्रबल अम्ल के साथ अभिक्रिया -

$$R-S-R + H_2SO_4 \longrightarrow$$

(प्रबल अम्ल)

$$H_2SO_4 \longrightarrow H^{\oplus} + HSO_4^{\ominus}$$

$$R-\ddot{\underset{\ddot{}}{S}}-R + H^{\oplus} \longrightarrow R-\underset{H}{\overset{\oplus}{S}}-R \xrightarrow{HSO_4^{\ominus}} \left[R-\underset{H}{\overset{\oplus}{S}}-R\right] HSO_4^{\ominus}$$

(लवण)

(b) लूईस अम्ल के साथ अभिक्रिया -

$$R-\ddot{\underset{\ddot{}}{S}}-R + BF_3 \longrightarrow \left[R-\underset{BF_3}{S}-R\right] \longrightarrow \left[R-\overset{\oplus}{\underset{BF_3^{\ominus}}{S}}-R\right]$$

(विलायक संकर) (लवण)

Page No.
Date

$$R-S-R \xrightarrow{AlCl_3} \left[R-\overset{\oplus}{S}-R \;\; \underset{AlCl_3}{\ominus}\right]$$ (लवण)

(ii) ऑक्सीकरण/अपचयन -

$$R-S-R \xrightarrow[HNO_3]{[O]\; KMnO_4} R-\underset{\underset{O}{\|}}{S}-R \xrightarrow{[O]} R-\underset{\underset{O}{\|}}{\overset{O}{\overset{\|}{S}}}-R$$
(सल्फोन)

$R = CH_3$

$$CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{\overset{O}{\overset{\|}{S}}}-CH_3$$ (DMSO)
डाई मेथिल सल्फोक्साइड/
डाई मेथिल सल्फोन

→ DMSO में $d_\pi - P_\pi$ अतिव्यापन पाया जाता है।
→ DMSO में NMR- स्पेक्ट्रम के लिए $\delta = 1$ ppm (मानक) पाया जाता है।
→ इसका उपयोग विलायक के रूप में होता है।

$$R-S-R \xrightarrow[\text{(डिसल्फोनीकरण)}]{\text{रैने- Ni}} R-R + NiS$$
ऐल्केन

$$R-S-R \xrightarrow[\text{अपचयन}]{2[H]\; Pd-H_2} R-SH + R-H$$

Im.

Synthetic polymer (संश्लेषित बहुलक)

→ बहुलक का निर्माण अधिक तापमान व परॉक्साइड उत्प्रेरक की उपस्थिति में होता है।

→ बहुलक अभिक्रिया में भाग लेने वाले एक अणु को एकलक इकाई कहा जाता है।

→ एकलक इकाई की पुनरावर्ति के कारण बहुलक का निर्माण होता है।

→ बहुलक के निर्माण के लिए दो प्रकार की अभिक्रियाएँ पायी जाती हैं।

(i) योगात्मक बहुलकीकरण अभिक्रिया - इसे श्रृंखला वृद्धि अभिक्रिया भी कहते हैं।

(ii) संघनन बहुलकीकरण अभिक्रिया - इसे पद वृद्धि अभिक्रिया भी कहते हैं।

(i) योगात्मक बहुलकीकरण अभिक्रियाएँ :-

→ इन अभिक्रियों की ~~तीन~~ चार प्रकार की क्रियाविधि पायी जाती हैं

(A) मुक्त मूलक क्रियाविधि
(B) धनायनिक क्रियाविधि
(C) ऋणायनिक क्रियाविधि
(D) जीगलर - नट्टा बहुलकीकरण

(A) मुक्त मूलक क्रियाविधि -

$$n\,CH_2 = CH_2 \xrightarrow[\text{R-O-O-R (ऐल्किल परॉक्साइड)}]{\approx 1000K,} -(CH_2-CH_2)_n-$$

(ऐथीन) (पॉलीथीन)

Page No.
Date

क्रियाविधि -

$$R-\underbrace{\overset{\curvearrowleft}{O}-\overset{\curvearrowleft}{O}}_{\left(\frac{1p-1p}{\text{प्रतिकर्षण}}\right)}-R \xrightarrow[\Delta]{\simeq 1000K} 2RO^{\bullet}$$

(मुक्त मूलक)

श्रृंखला प्रारंभन -

$$2R-O^{\bullet} + 2CH_2=CH_2 \longrightarrow 2\,R-O-\underset{\underset{\bullet CH_2}{|}}{CH_2}$$

श्रृंखला दीर्घीकरण -

$$2R-O-CH_2-\dot{C}H_2 + nCH_2=CH_2 \longrightarrow 2R-O\left(CH_2-CH_2\right)_n CH_2-\dot{C}H_2$$

श्रृंखला संदमन -

$$R-O\left(CH_2-CH_2\right)_n CH_2-\dot{C}H_2 + \dot{C}H_2-CH_2\left(CH_2-CH_2\right)_n O-R$$

$$\downarrow$$

$$R-O\left(CH_2-CH_2\right)_n CH_2-CH_2-CH_2-CH_2\left(CH_2-CH_2\right)_n O-R$$

$$\downarrow H_2SO_4$$

$$\left(CH_2-CH_2\right)_n + R-O-O-R$$

(polyethene)

→ मुक्त मूलक क्रियाविधि तीन पद में पायी जाती है।

→ अभिक्रिया के पहले पद में पॅरॉक्साइड मुक्त मूलक एकलक इकाई से क्रिया कर कार्बन मुक्त मूलक का निर्माण करता है।

→ अभिक्रिया के दूसरे पद में एकलक इकाई के n अणु अभिक्रिया में भाग लेते हैं।

→ अभिक्रिया के तीसरे पद में लंबी श्रृंखला के मुक्त मूलक प्राप्त होते हैं।

→ अभिक्रिया के अंत में लंबी श्रृंखला के मुक्त मूलक योगात्मक अभिक्रिया के द्वारा बहुलक का निर्माण करते हैं।

(B) धनायनिक क्रियाविधि -

→ धनायनिक क्रियाविधि, लुईस ऐसिड उत्प्रेरक की उपस्थिति में पायी जाती है।

→ यदि द्विबंध से इलै॰ दाता परमाणु (या द्विबंध) जुड़े हुए हो तो धनायनिक क्रियाविधि पायी जाती है।

→ अभिक्रिया तीन पद में उपस्थित होती है।

→ अभिक्रिया के पहले पद में इलै॰ स्नेही का योग होता है।

→ अभिक्रिया के दूसरे पद में एकलक इकाई के n अणु अभिक्रिया में भाग लेते हैं।

→ अभिक्रिया के तीसरे पद में H_2SO_4 की उपस्थिति में आसवन करवाया जाता है।

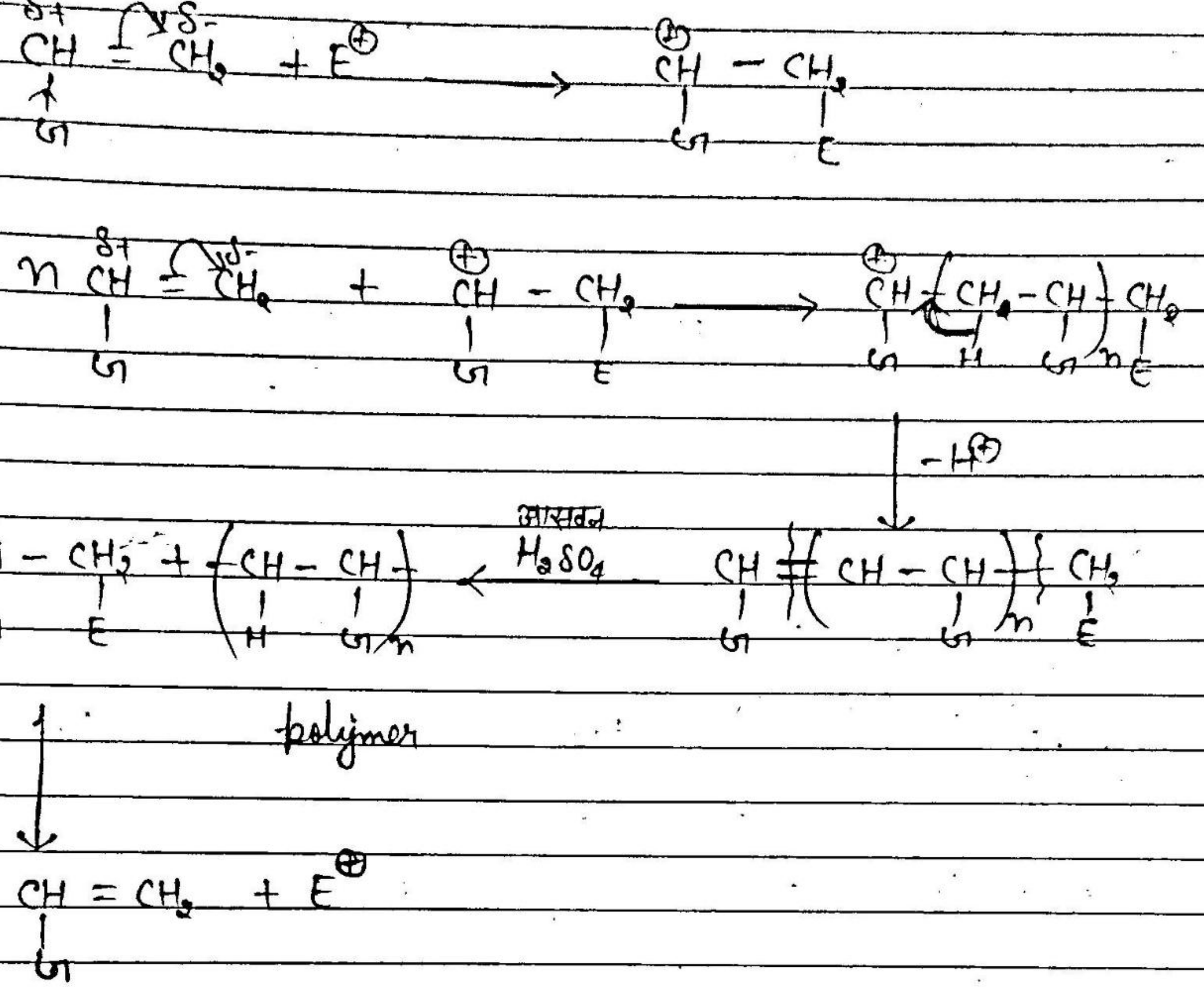
Eg -

$$n\ CH_2 = \underset{G}{\underset{|}{CH}} \xrightarrow{\text{लुईस ऐसिड}} \left(CH_2 - \underset{G}{\underset{|}{CH}} \right)_n$$

इलै॰ दाता परमाणु (E.R.G) ⇒ G = $-CH_3$, $-OH$, $-OR$, $-NH_2$, $-NHR$, $-NR_2$ etc.

इलै. = लुईस अम्ल -
सोही ($E^{\oplus}$)

$AlCl_3$, BF_3, H_2SO_4, $HClO_4$, H_3PO_4, BCl_3, BBr_3 etc.



(c) ऋणायनिक बहुलकीकरण -

n CH_2
→ ऋणायनिक बहुलकीकरण, लुईस क्षार की उपस्थिति में पाया जाता है।
→ यदि द्विबंध से या त्रिबंध से इलै॰ आकर्षी परमाणु जुड़े हुये हो, तो ऋणायनिक बहुलकीकरण लागू होता है।
→ अभिक्रिया तीन पद में उपस्थित होती है।

→ अभिक्रिया के पहले पद में नाभिक स्नेही, एकलक इकाई पर आक्रमण करता है।

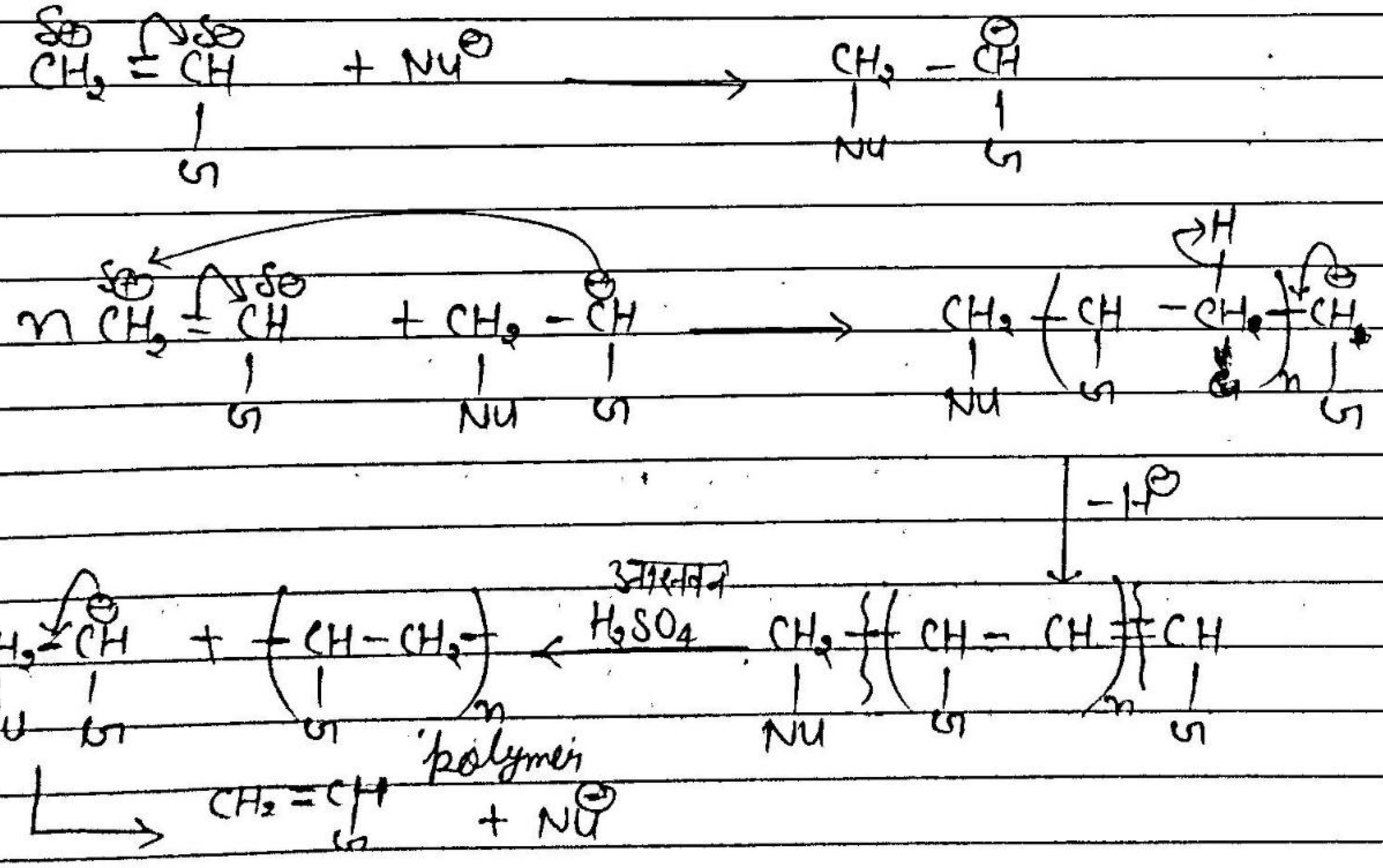
→ अभिक्रिया के दूसरे पद में एकलक इकाई के n अणु अभिक्रिया में भाग लेते हैं।

→ अभिक्रिया के अंत में H_2SO_4 की उपस्थिति में आसवन करवाने से बहुलक प्राप्त होता है।

$$n\,CH_2=\underset{G}{\underset{|}{CH}} \xrightarrow{\text{लुईस क्षार}} \left(CH_2-\underset{G}{\underset{|}{CH}}\right)_n$$

इलै॰ आकर्षी समूह ⇒ G = $-Cl$, $-Br$, $-I$, $-CN$, $-NO_2$, $-\underset{O}{\underset{\|}{C}}-OC_2H_5$, $-CCl_3$, $-CF_3$ etc.

नाभिक स्नेही [Nu⊖] – लुईस क्षार – NaOH, KOH, NH_3, $R-NH_2$, RbOH etc.



Page No.
Date

(D) जीगलर - नट्टा बहुलकीकरण -

→ $TiCl_4 + (C_2H_5)_3Al$ को जीगलर- नट्टा उत्प्रेरक कहते हैं।

→ इस क्रियाविधि के द्वारा शुद्ध मात्रा में पॉलीथीन का निर्माण किया जाता है।

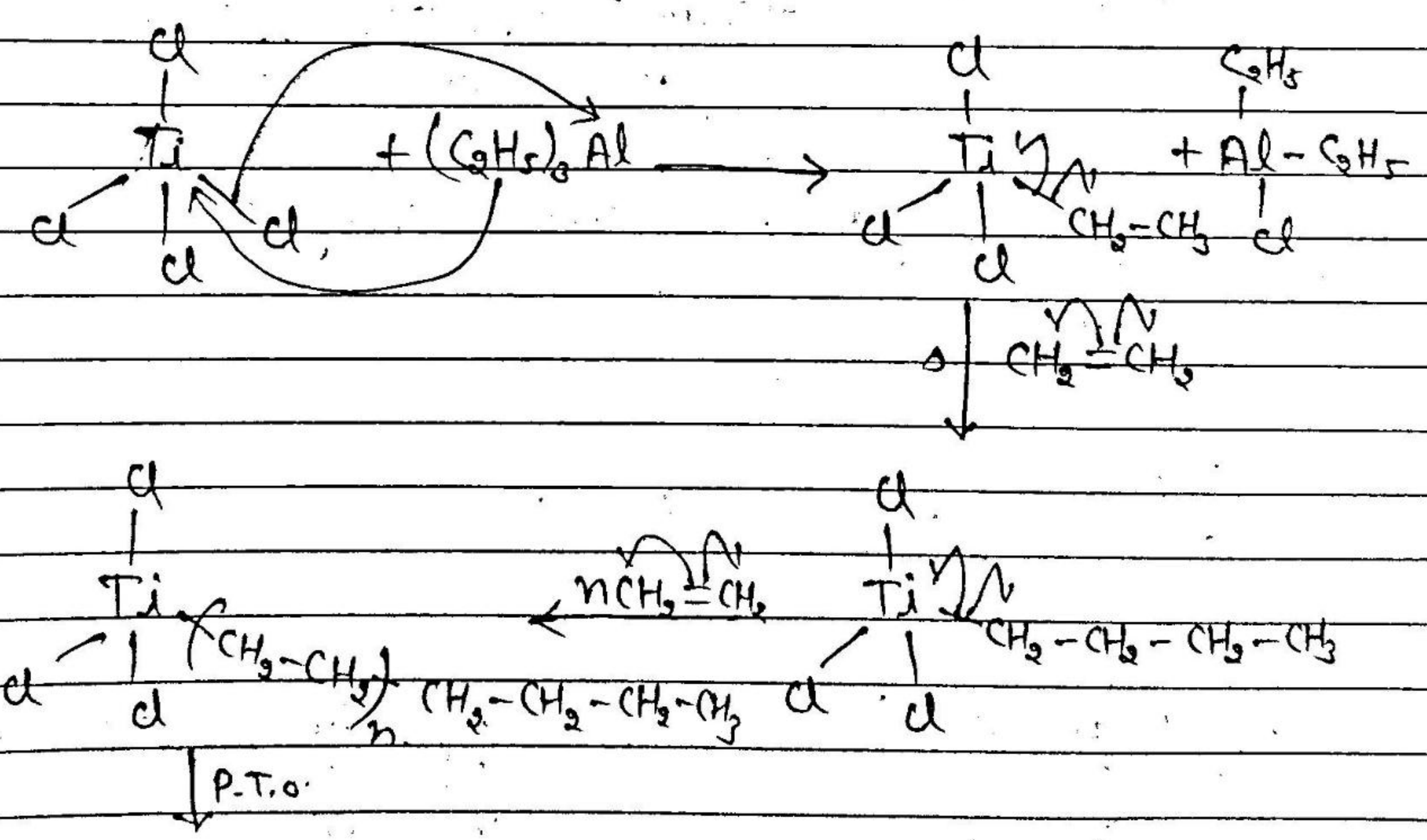
→ Ti धातु में रिक्त d- कक्षक पाये जाते हैं। इसलिए यह लुईस अम्ल की तरह व्यवहार दर्शाता है।

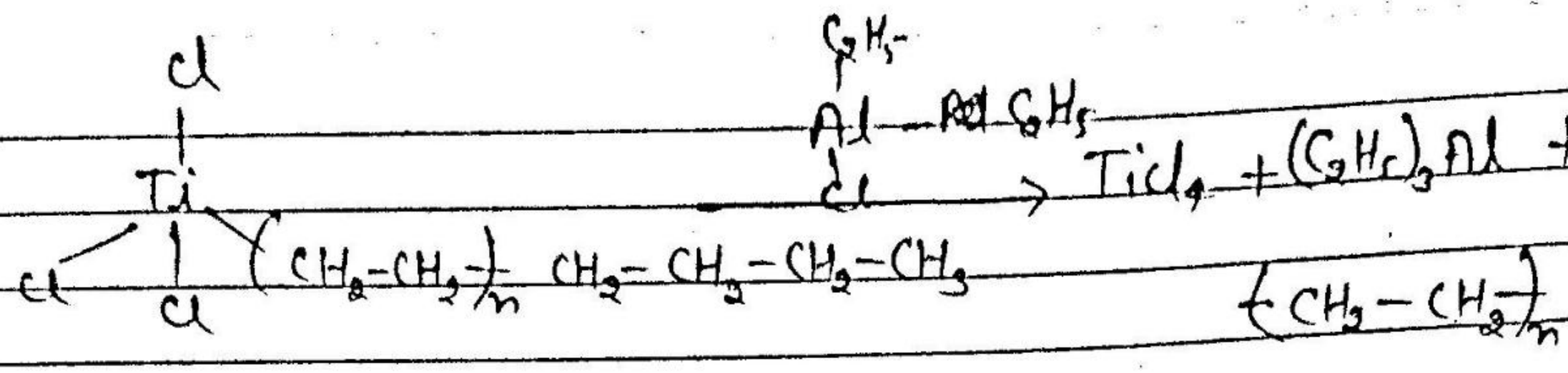
→ अभिक्रिया दो पद में उपस्थित होती हैं।

→ अभिक्रिया के पहले पद में $TiCl_4 + (C_2H_5)_3Al$ अभिक्रिया करते हैं।

→ अभिक्रिया के दूसरे पद में ईथीन के n अणु अभिक्रिया में भाग लेते हैं।

→ अभिक्रिया के अंत में लंबी श्रृंखला का आसवन करवाने से पॉलीथीन प्राप्त होता है।





श्रृंखला स्थानान्तरण -

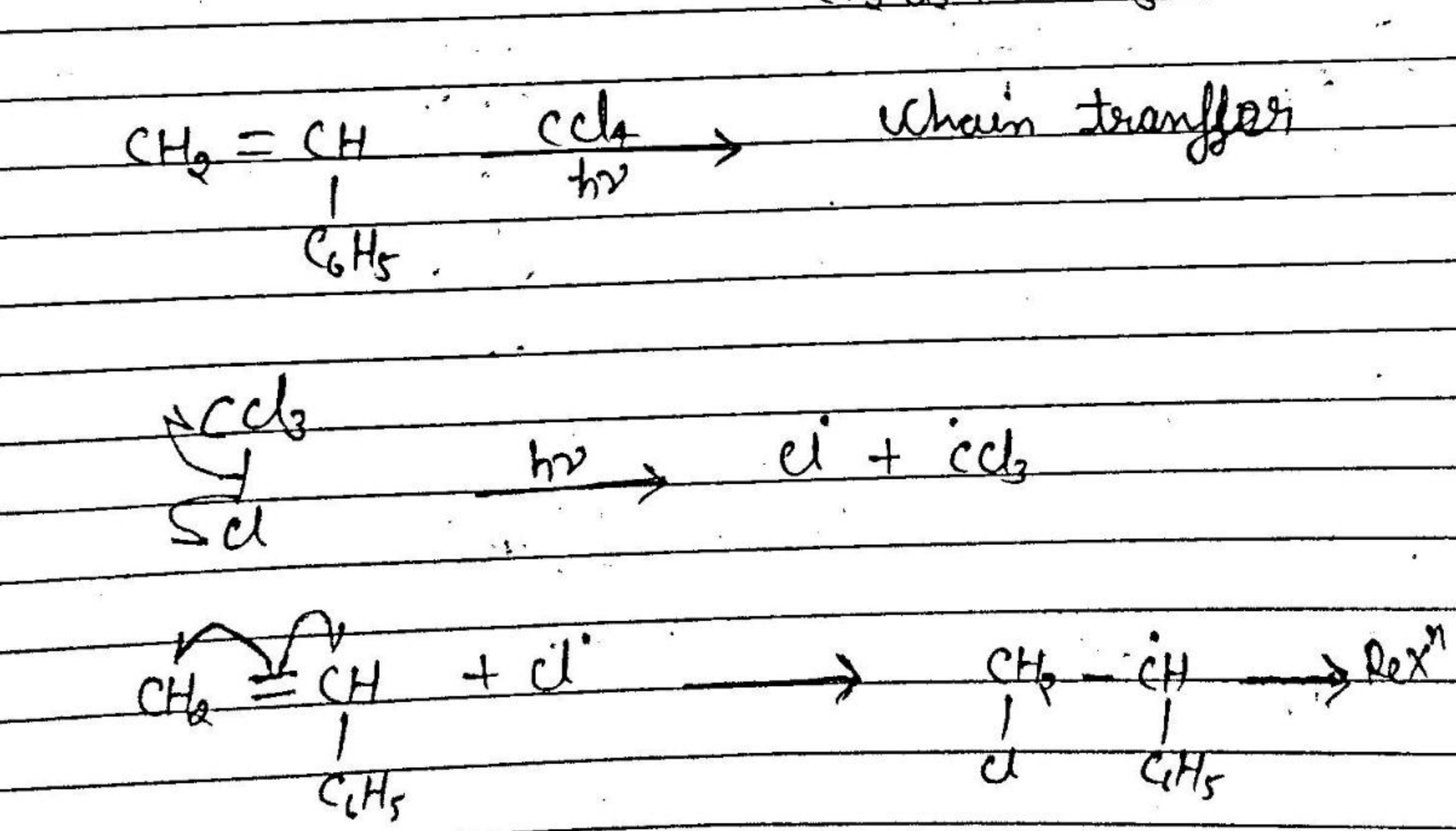
→ कुछ बहुलक अभिक्रियाओं में श्रृंखला स्थानान्तरण पाया जाता है।

→ इन अभिक्रियाओं में विशिष्ट प्रकार का अभिकर्मक उपयोग में लिया जाता है।

जिसमें एक श्रृंखला बंद हो जाती है व दूसरी श्रृंखला अभिक्रिया में भाग लेती है।

→ इन अभिक्रियाओं में स्थानान्तरण नियतांक का मान एक से अधिक होता है।

विशिष्ट अभिकर्मक - $CHCl_3$, CCl_4, C_2H_5OH, CH_3OH, CF_2Cl_2, $CFCl_3$ etc.



$$CH_2=\underset{\underset{C_6H_5}{|}}{CH} + \dot{C}Cl_3 \longrightarrow \underset{\underset{CCl_3}{|}}{CH_2}-\underset{\underset{C_6H_5}{|}}{\dot{C}H} \longrightarrow$$ Rex में take part

श्रृंखला नियतांक (K') =	श्रृंखला प्रतिस्थापन गुणांक (h) / पद गुणांक (K)

योगात्मक / श्रृंखला वृद्धि बहुलक के उदाहरण -

→ ऐसे बहुलक जो उत्प्रेरक की उपस्थिति में या तापमान की उपस्थिति में योगात्मक अभिक्रिया देते हैं, योगात्मक बहुलक का निर्माण करते हैं।

→ इन बहुलक में सहउत्पाद का निर्माण नहीं होता है।
→ सामान्यतः इनमें मुक्त मूलक या आयनिक क्रियाविधि पायी जाती है।

Eg:- polyacrylo Nitro, Buna-N, Buna-S etc.

$$n\,CH_2=\underset{\underset{CN}{|}}{CH} \xrightarrow[\text{उच्च ताप व ध्रुवीय क्रियाविधि}]{\text{परॉक्साइड}} \left(CH_2-\underset{\underset{CN}{|}}{CH}\right)_n$$

(Acrylo nitrile) (poly acrylo nitrile)

$$n\,CH_2=CH-CH=CH_2 + n\,CH_2=\underset{\underset{CN}{|}}{CH} \xrightarrow[\text{मुक्त मूलक क्रियाविधि}]{\text{परॉक्साइड}} \left(CH_2-CH=CH-CH_2-CH_2-\underset{\underset{CN}{|}}{CH}\right)_n$$

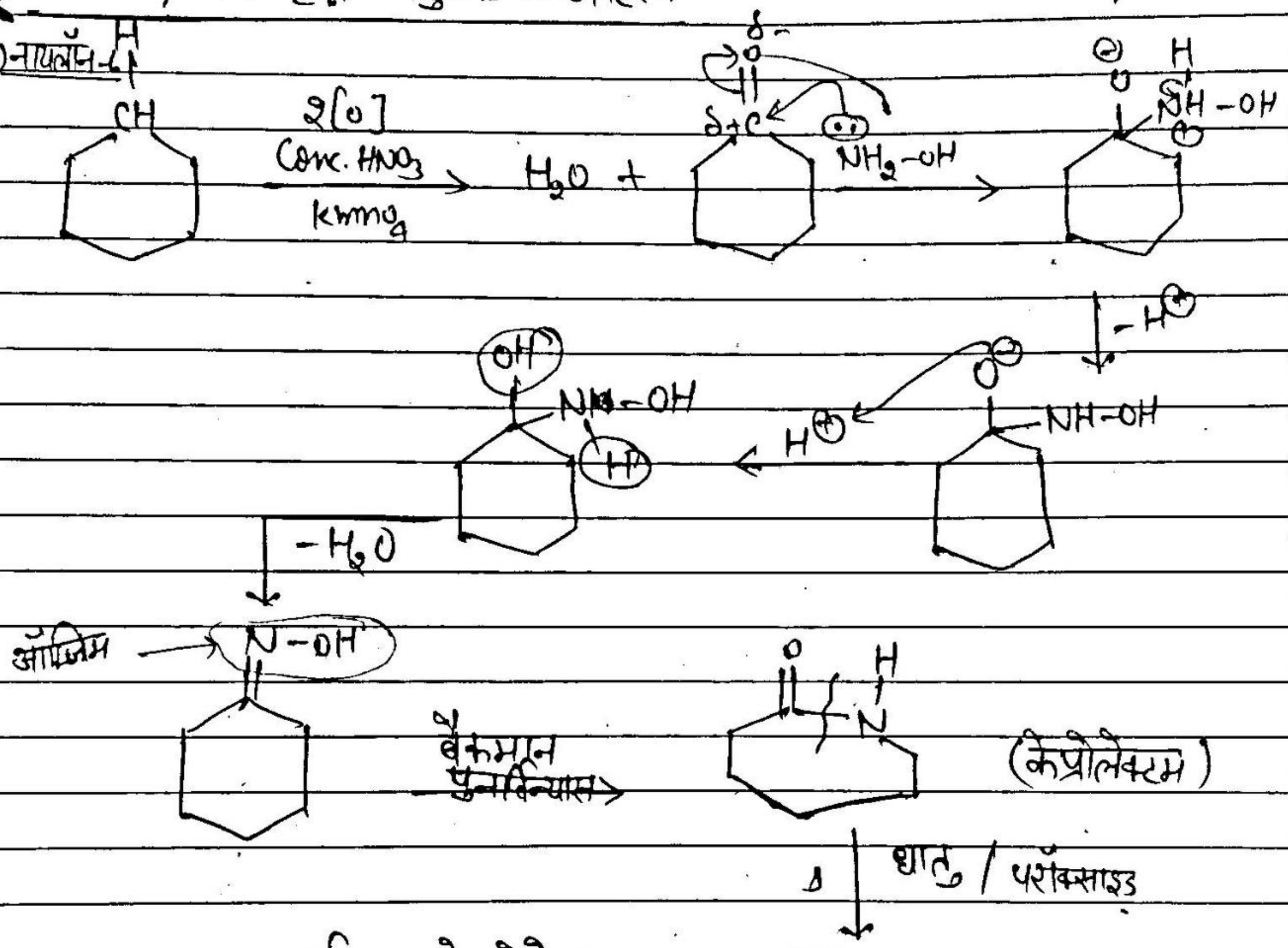
(1,3-butadiene) (एक्राइलो नाइट्राइल) (Buna-N)

$n\,CH_2=CH-CH=CH_2 + n\,CH_2=CH$ (स्टाईरीन) $\xrightarrow[\text{मुक्तमूलक क्रियाविधि}]{\text{परॉक्साइड}}$ $\left(CH_2-CH=CH-CH_2-CH_2-CH\right)_n$

(1,3-butadiene) (Buna-S)

* संघनन / पद वृद्धि बहुलक के उदाहरण -

(1) नायलॉन-6



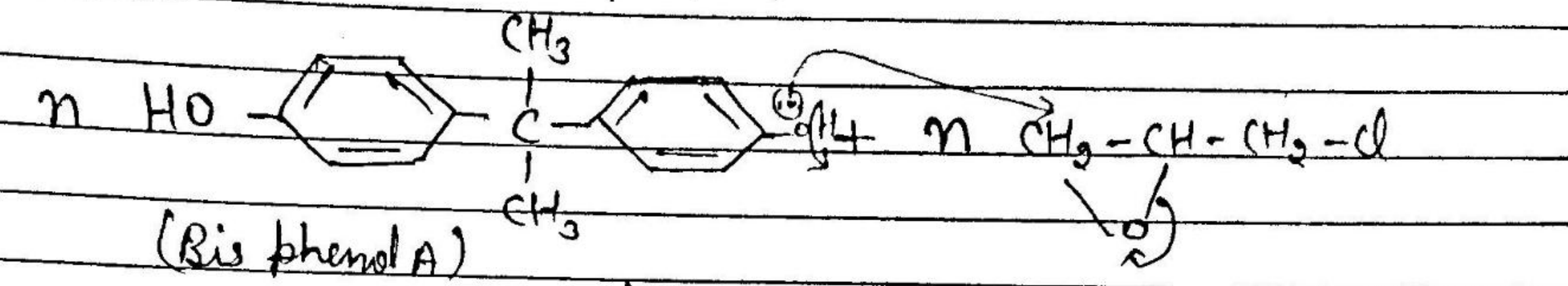
एकलक इकाई - केप्रोलेक्टम

$$\left(C-(CH_2)_5-N\right)_n$$

(nylon-6)

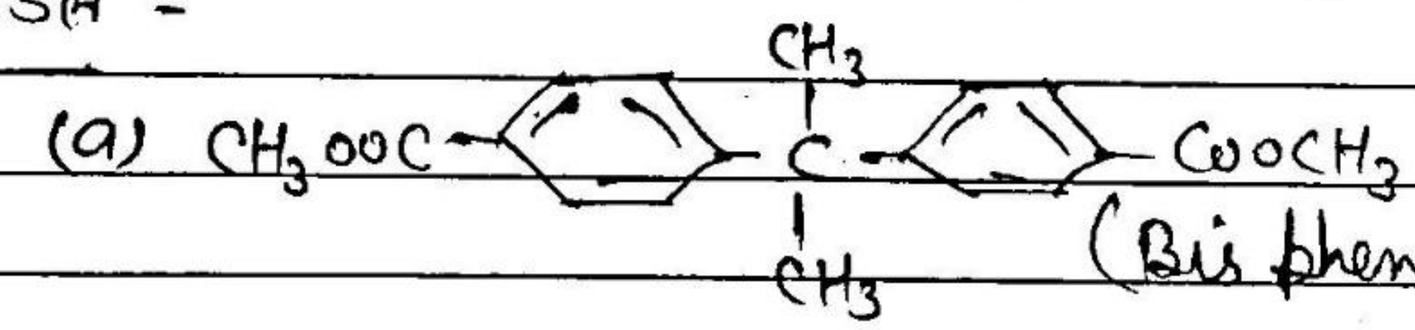
(ii) इपॉक्सी रेजिन -

(Bis phenol A + Chloro methyl epoxide)

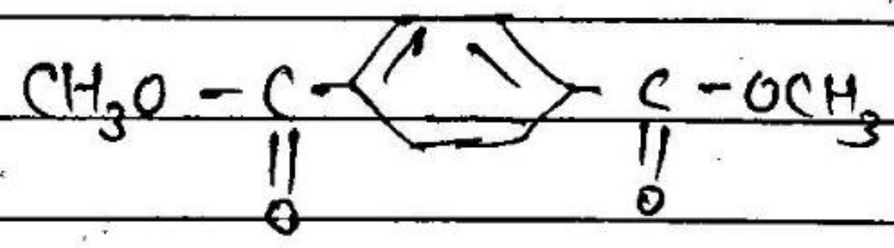


(इपॉक्सी रेजिन)

(iii) कोडेल -

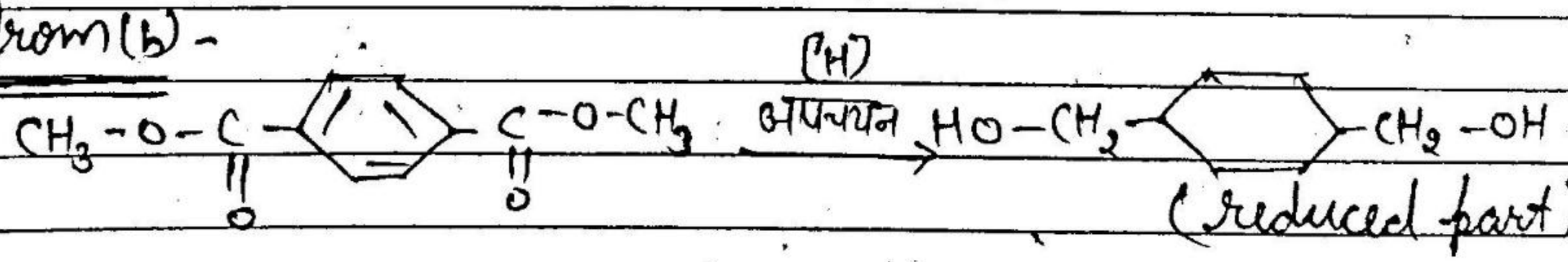
(a) 

(Bis phenol A thalate ester)

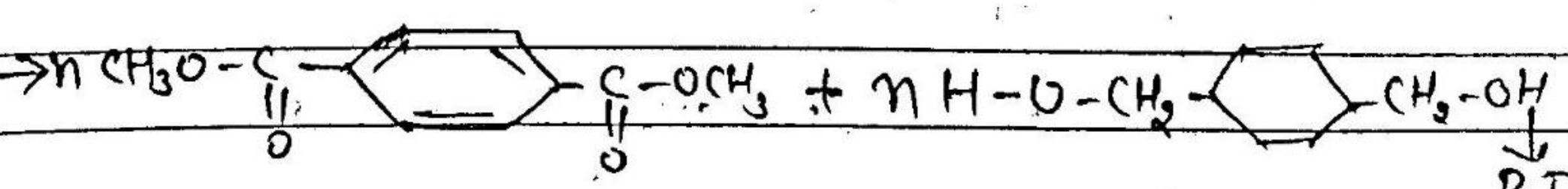
(b) 

(मेथिल टर थैलेट)

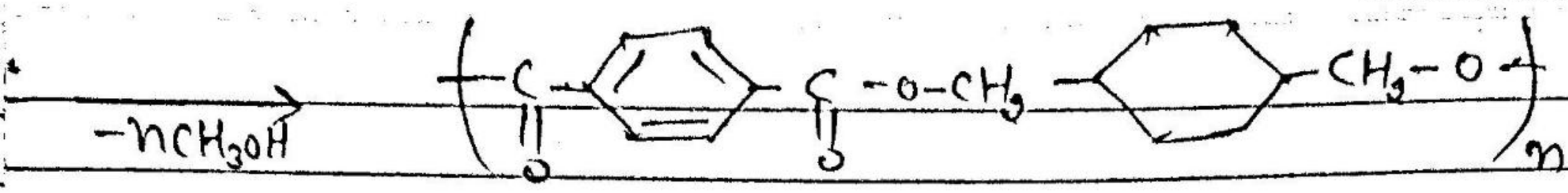
from (b) -



(reduced part)



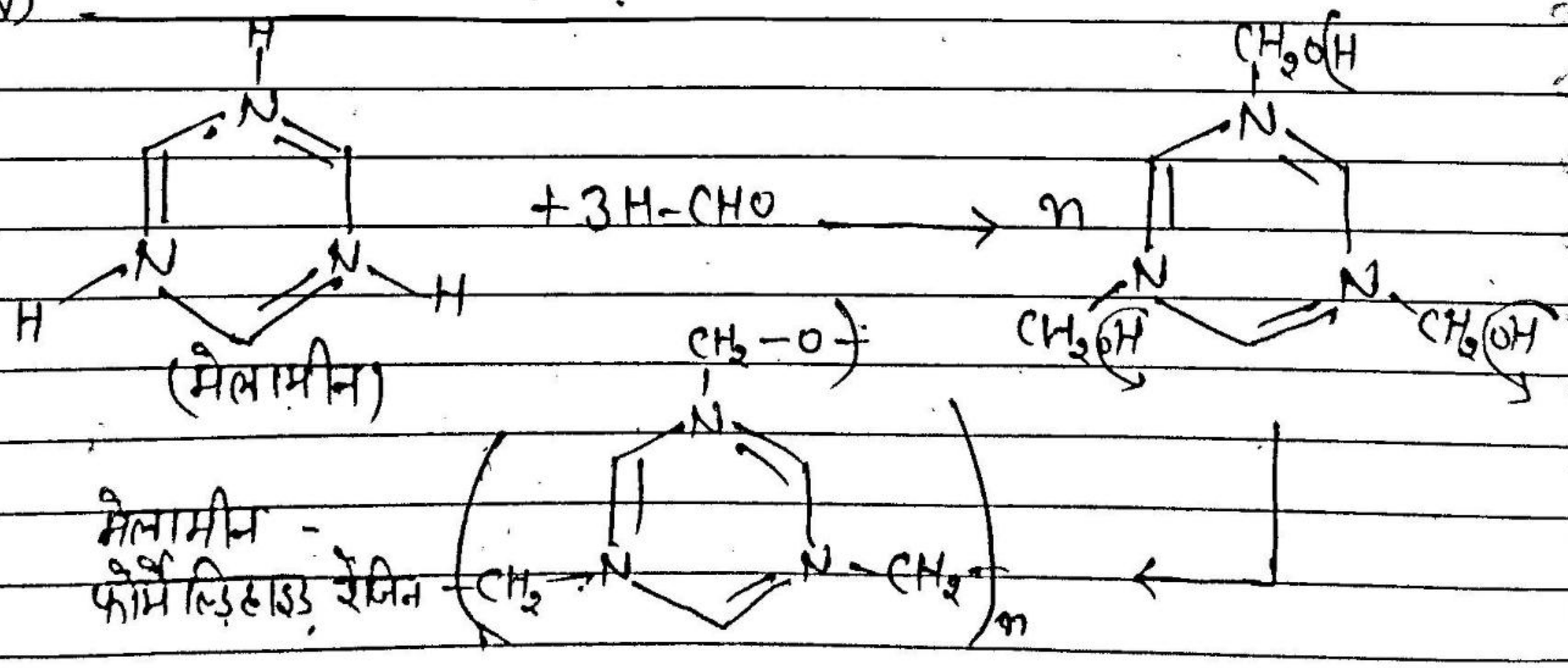
P.T.O.



Codcel A

from (a) -

(iv) मेलामीन - फॉर्मेल्डिहाइड रेजिन -



Page No.
Date

(v) यूरिया - फोर्मेल्डिहाइड रेजिन -

$$NH_2-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-NH_2 + 2H-CHO \longrightarrow n\,HO-CH-NH-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-NH-CH_2-OH$$

(यूरिया)

$$\downarrow -nH_2O$$

(यूरिया - फोर्मेल्डिहाइड रेजिन) $\left(CH_2-NH-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-NH-CH_2-O\right)_n$

(vi) नायलॉन - 6, 6 -

$$n\,HO-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-(CH_2)_4-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O-H + n\,H\underset{\underset{H}{|}}{N}-(CH_2)_6-NH-H$$

(adipic acid) (हेक्सा मेथिलीन डाइ ऐमीन)

$$\downarrow$$

$$\left(\underset{\underset{O}{\|}}{C}-(CH_2)_4-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-NH-(CH_2)_6-NH\right)_n$$

(नायलॉन - 6, 6)

(polyamide ester)

(vii) नायलॉन - 2 - नायलॉन - 6 -

(amino caproic acid + glycine)

$$n\,H\!-\!HN-(CH_2)_5-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OH + n\,HNH-CH_2-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OH$$

$$\Big\downarrow\; -nH_2O \quad \Delta$$

$$\left[NH-(CH_2)_5-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\underset{\underset{H}{|}}{N}-CH_2-\underset{\underset{O}{\|}}{C}\right]_n$$

एमाइड बंध

(नायलॉन - 6 - नायलॉन - 2) or polyamide

प्राकृतिक रबर व संश्लेषित रबर -

$$CH\equiv CH + CH\equiv CH \xrightarrow[\text{युग्मन अभिक्रिया}]{[H-H]\;Cu_2Cl_2/NH_4OH} \overset{\oplus}{C}H=CH-CH=\overset{\ominus}{C}H$$

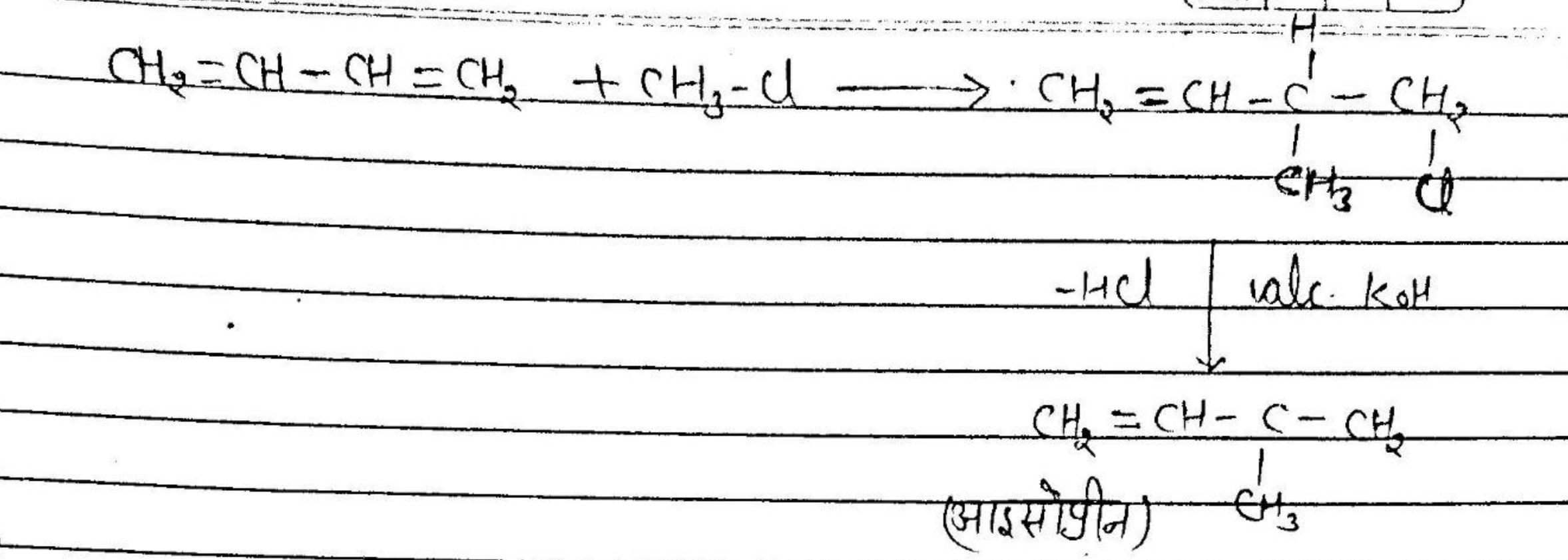
$$\Big\downarrow\; H\!-\!H$$

$$CH_2=CH-\overset{\overset{H}{|}}{\underset{\underset{Cl}{|}}{C}}-\overset{\overset{H}{|}}{CH_2} \xleftarrow[\text{(मार्कोनीकॉफ नियम से)}]{H-Cl} CH_2=CH-CH=CH_2$$

$$\Big\downarrow\; -H_2 \quad \text{विहाइड्रोजनीकरण } Al_2O_3$$

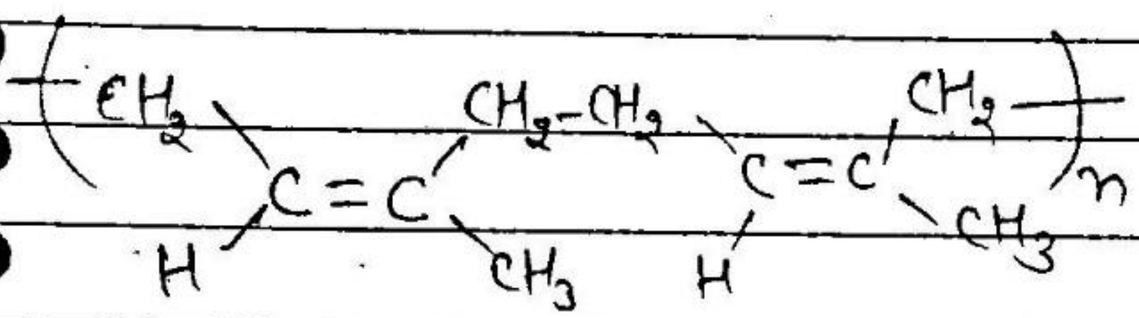
$$n\,CH_2=CH-\underset{\underset{Cl}{|}}{C}=CH_2 \longrightarrow \left[CH_2-CH=C-CH_2\right]_n$$

(क्लोरोप्रीन) (निओप्रीन रबर)

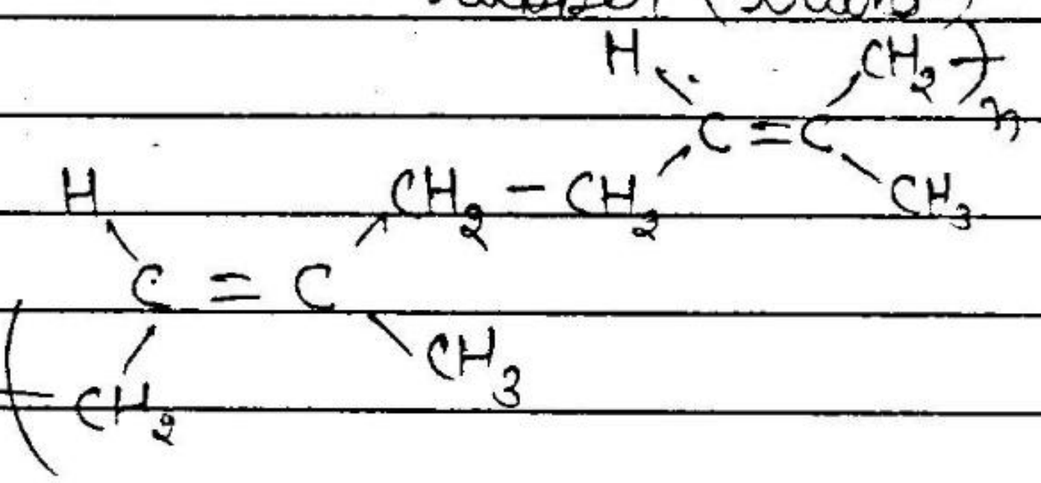


(प्राकृतिक रबर)

Hevia rubber (cis rubber)

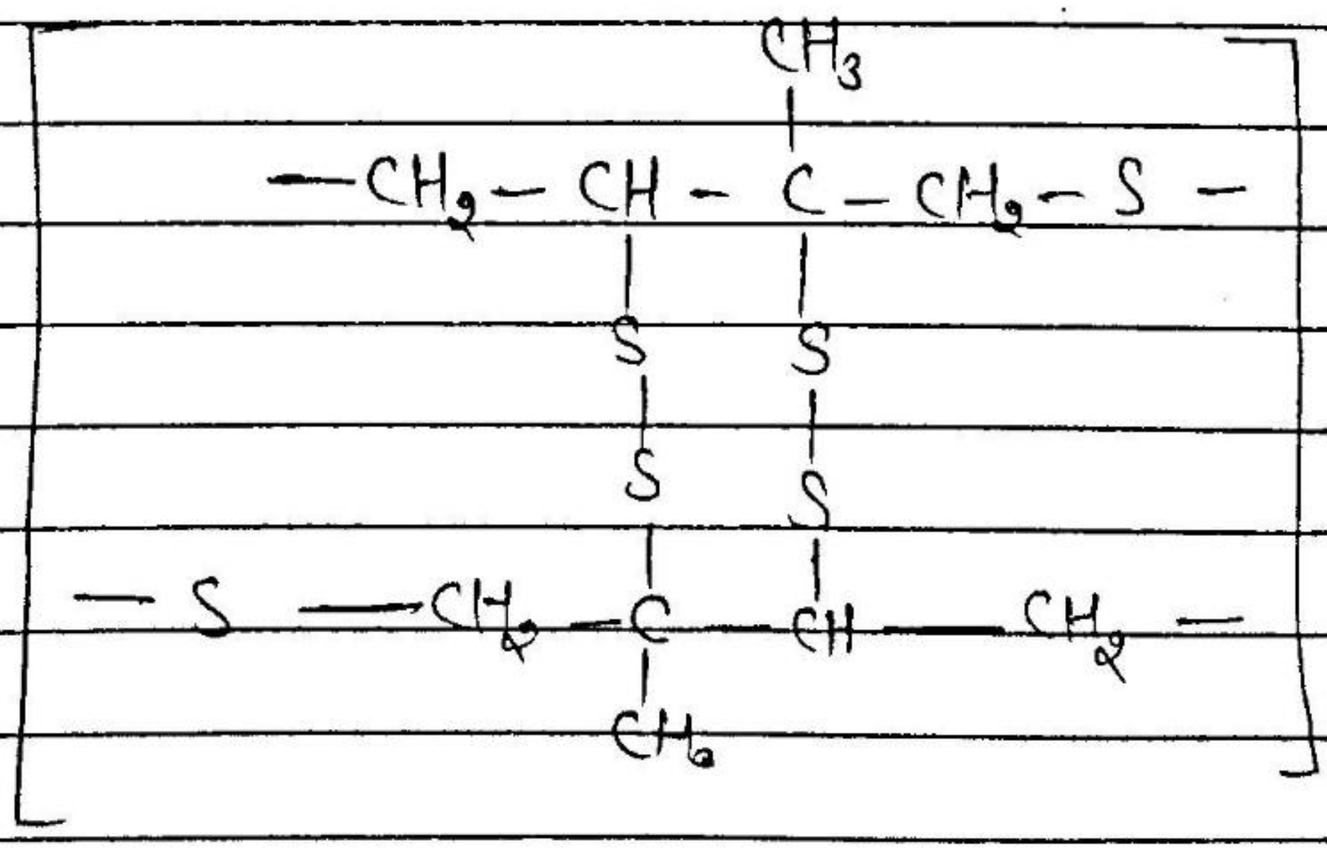


Gutta-purcha rubber (trans.)



(लैटेक्स)

→ यदि प्राकृतिक रबर में सल्फर मिला दिया जाये तो रबर की जल प्रतिकर्षी क्षमता घट जाती है व तन्यता, बघु सामर्थ्य बढ़ जाता है। इस प्रक्रिया को वल्कनीकरण कहा जाता है।



वल्कनीकृत प्राकृतिक रबर