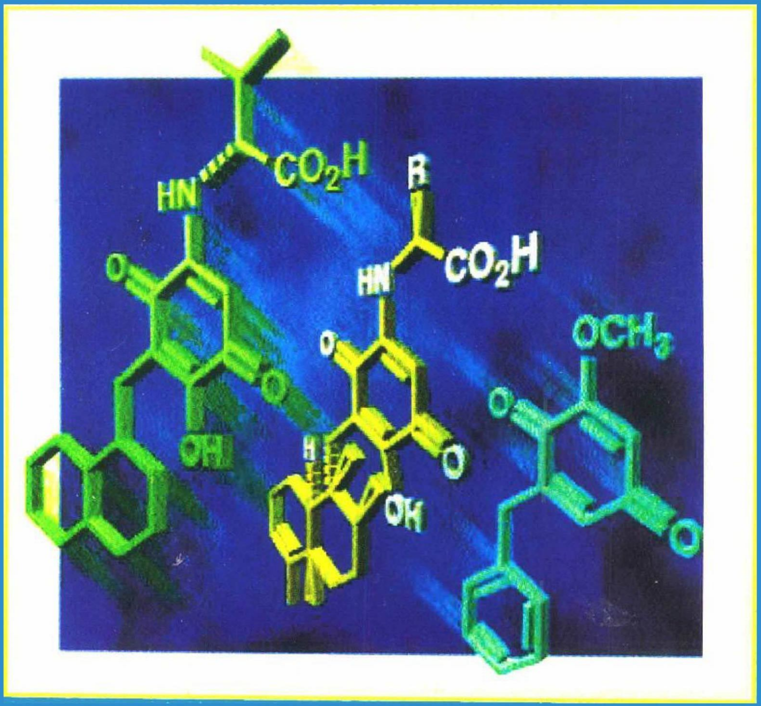
CH - 02

वर्धमान महावीर खुला विश्वविद्यालय, कोटा



कार्बनिक रसायन

1

बी.एससी. (प्रथम वर्ष)
रसायन शास्त्र

वर्धमान महावीर खुला विश्वविद्यालय, कोटा

CH-02

कार्बनिक रसायन—1

पाठ्यक्रम अभिकल्प समिति

अध्यक्ष

प्रो. (डॉ.) नरेश दाधीच

कुलपति

वर्धमान महावीर खुला विश्वविद्यालय, कोटा

संयोजक/ समन्वयक एवं सदस्य

विषय समन्वयक

प्रो. सी. के. ओझा

निदेशक अकादमिक

महात्मा गांधी इंस्टीट्यूट ऑफ एप्लाइड साइंसेज, जयपुर (राज.)

सदस्य सचिव / समन्वयक

डॉ. अशोक शर्मा

सह आचार्य, राजनीति विज्ञान

वर्धमान महावीर खुला विश्वविद्यालय, कोटा

सदस्य

1. **प्रो. पी.एन. कपूर**
   रसायन विज्ञान विभाग
   दिल्ली विश्वविद्यालय, दिल्ली
2. **प्रो. रेणुका जैन**
   रसायन विज्ञान विभाग
   राजस्थान विश्वविद्यालय, जयपुर
3. **प्रो. आर.सी. श्रीवास्तव**
   रसायन विज्ञान विभाग
   लखनऊ विश्वविद्यालय, लखनऊ
4. **प्रो. वी.एन. पाठक**
   रसायन विज्ञान विभाग
   राजस्थान विश्वविद्यालय, जयपुर
5. **प्रो. पी.एस. वर्मा**
   रसायन विज्ञान विभाग
   राजस्थान विश्वविद्यालय, जयपुर
6. **डॉ. आई. के. शर्मा**
   रसायन विज्ञान विभाग
   राजस्थान विश्वविद्यालय, जयपुर
7. **डॉ. रोमिला करनावत**
   रसायन विज्ञान विभाग
   वैदिक कन्या महाविद्यालय, जयपुर
8. **डॉ. के.के. शर्मा**
   सेवानिवृत्त, उपप्राचार्य
   (कॉलेज शिक्षा, राज. सरकार) अजमेर

सम्पादन तथा पाठ लेखन

सम्पादक

प्रो. वी.एन. पाठक
रसायन शास्त्र विभाग
राजस्थान विश्वविद्यालय, जयपुर- 302004

2. **डॉ. आई. के. शर्मा**
   रसायन शास्त्र विभाग
   राजस्थान विश्वविद्यालय, जयपुर- 302004

4. **डॉ. (श्रीमती) सुनीता जैन**
   रसायन शास्त्र विभाग
   वैदिक कन्या महाविद्यालय, जयपुर- 302004

लेखक

1. **प्रो. वी.एन. पाठक**
   रसायन शास्त्र विभाग
   राजस्थान विश्वविद्यालय, जयपुर- 302004
3. **डॉ. श्रीमती सीमा पंत**
   रसायन शास्त्र विभाग
   लालबहादुर शास्त्री राजकीय महाविद्यालय कोटपूतली- जयपुर
5. **डॉ. (श्रीमती) विरिन्दर सहगल**
   रसायन शास्त्र विभाग
   वैदिक कन्या महाविद्यालय, जयपुर- 302004

अकादमिक एवं प्रशासनिक व्यवस्था

प्रो. नरेश दाधीच
कुलपति
वर्धमान महावीर खुला विश्वविद्यालय,कोटा

प्रो. अनाम जेटली
निदेशक
संकाय विभाग

प्रो. पी. के. शर्मा
निदेशक
पाठ्य सामग्री उत्पादन एवं वितरण विभाग

पाठ्यक्रम उत्पादन

योगेन्द्र गोयल
सहायक उत्पादन अधिकारी
वर्धमान महावीर खुला विश्वविद्यालय, कोटा

उत्पादन दिसम्बर 2007

इस सामग्री के किसी भी अंश को व.म.खु.वि. कोटा की लिखित अनुमति के बिना किसी भी रूप में अथवा मिमियोग्राफी(चक्रमुद्रण) द्वारा या अन्यत्र पुनः प्रस्तुत करने की अनुमति नहीं है।

व.म.खु.वि. कोटा के लिये कुलसचिव व.म.खु.वि. कोटा (राज.) द्वारा मुद्रित एवं प्रकाशित

अनुक्रमणिका

क्रम सं.	इकाई का नाम	पृष्ठ संख्या
1.	कार्बनिक यौगिकों की सामान्य धारणा-I (General Concepts of Organic Reactions-I)	7–38
2.	कार्बनिक यौगिकों की सामान्य धारणा-II (General Concepts of Organic Reactions-II)	39–58
3.	त्रिविम रसायन विज्ञान-I(Stereochemistry-I)	59–87
4.	त्रिविम रसायन विज्ञान-II(Stereochemistry-II)	88–121
5.	त्रिविम रसायन विज्ञान-III (Stereochemistry-III : Geometrical isomerism)	122–135
6.	त्रिविम रसायन विज्ञान-IV (Stereochemistry-IV : Conformational isomerism)	136–146
7.	एल्केन व चक्रीय एल्केन(Alkanes and Cyloaalkanes)	147–186
8.	एल्कीन व चक्रीय एल्कीन-I(Alkenes and Cycloalkene- I)	187–210

प्रस्तावना

प्रस्तुत पुस्तक वर्धमान महावीर खुला विश्व विद्यालय, कोटा की कक्षा बी.एस.सी. प्रथम वर्ष के लिये निर्धारित कार्बनिक रसायन के पाठ्यक्रमानुसार तैयार की गयी है।

पुस्तक में अध्ययन सामग्री को सरल और ग्राहय भाषा मे प्रस्तुत करने के प्रयास किये गये है, जिससे विषय को स्वयं पढ़ने और समझने में विद्यार्थियों को कठिनाई न हो

प्रत्येक इकाई की संरचना और उद्देश्यों को प्रारम्भ में दिया गया है। इकाई के प्रत्येक मुख्य शीर्षक के पश्चात् बोध प्रश्न दिये गए है। जिससे विद्यार्थी स्वयं का मूल्यांकन कर सकें अन्त मे बोध प्रश्नों के उत्तर एवं अभ्यासार्थ प्रश्न दिये गये हैं , जो वार्षिक परीक्षा की तैयारी में सहायक सिद्ध होंगे।

पुस्तक लेखन में भारत सरकार द्वारा प्रकाशित वैज्ञानिक तथा तकनीकी शब्दावली का उपयोग किया गया है।

पुस्तक के अगामी संस्करण हेतु सुझाव योग्य होंगे। इससे पुस्तक के उन्नयन में सहयोग प्राप्त होगा।

इकाई-1 कार्बनिक अभिक्रियाओं की सामान्य धारणा -I (General Concept of Organic Reaction-I)

इकाई की रूपरेखा

1.0 उद्देश्य

1.1 प्रस्तावना

1.2 सहसंयोजक आबन्ध

1.2.1 परमाण्वीय कक्षकों का अतिव्यापन

1.2.2 संकरण

1.3 इलेक्ट्रॉनीय विस्थापन के कारक

1.3.1 प्रेरणिक प्रभाव

1.3.2 इलेक्ट्रोमरी प्रभाव

1.3.3 अनुनाद प्रभाव

1.3.4 अतिसंयुग्मन

1.4 शीर्ष संकेतन : इलेक्ट्रॉन संचलन का तीर द्‌वारा प्रदर्शन

1.4.1 अर्धशीर्ष तीर एवं द्‌विशीर्ष तीर

1.5 कार्बनिक अभिक्रियाओं के प्रकार

1.5.1 नाभिकस्नेही एवं इलेक्ट्रॉनस्नेही अभिकर्मक; मुक्त मूलक

1.5.2 प्रतिस्थापन अभिक्रियाएँ

1.5.3 योगात्मक अभिक्रियाएँ

1.5.4 विलोपन अभिक्रियाएँ

1.5.5 पुनर्विन्यास अभिक्रियाएँ

1.6 ऊर्जा संदर्भ

1.6.1 उत्प्रेरण

1.7 सारांश

1.8 शब्दावली संदर्भ ग्रन्थ

1.11 बोध प्रश्नों के उत्तर

1.11 अभ्यासार्थ प्रश्न

1.0 उद्देश्य (Objectives)

इस इकाई के अध्ययन के उपरान्त आपको कार्बनिक अभिक्रियाओं की निम्न सामान्य धारणाओं के बारे में जानकारी प्राप्त हो जाएगी-

- सहसंयोजक आबन्ध- परमाणवीय कक्षकों का अतिव्यापन एवं संकरण।
- इलेक्ट्रॉनिक विस्थापन के कारक-प्रेरणिक, इलेक्ट्रोमरी एवं अनुनाद प्रभाव तथा अतिसंयुग्मन
- शीर्ष संकेतन- इलेक्ट्रॉन संचलन का तीरों द्‌वारा प्रदर्शन

- कार्बनिक अभिक्रियाओं के प्रकार-नाभिकस्नेही एवं इलेक्ट्रॉनस्नेही अभिकर्मक, मुक्त मूलक, तथा प्रतिस्थापन, योगात्मक, विलोपन एव पुनर्विन्यास अभिक्रियाएँ
- ऊर्जा संदर्भ

1.1 प्रस्तावना (Introduction)

इस इकाई में कार्बनिक रसायन की मूल धारणाओं के विषय में बताया गया है । रासायनिक आबन्धों का बनना, एवं इनके प्रकार एव रासायनिक अभिक्रियाएँ एवं इनके प्रकारों का वर्णन किया गया है । अभिक्रियाओं के प्रकार ऐसा ढाँचा है जिस पर कार्बनिक रसायन निर्भर करती है ।

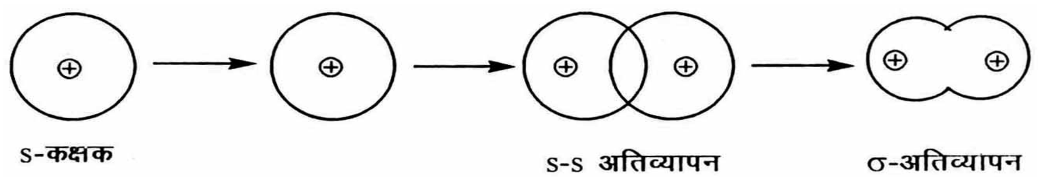
सहसंयोजक आबन्ध बनाने के लिए परमाण्वीय कक्षकों के भिन्न-भिन्न प्रकार रन अतिव्यापित होने के कारण आबन्ध (सिग्मा आबन्ध) एवं π -आबन्ध (पाई आबन्ध) बनते हैं, जिसके विषय में खण्ड 1.2 में बताया गया है । अतिव्यापन से पूर्व कक्षकों की ऊर्जा एव दिशा का पुनर्विन्यास संकरण कहलाता है, जिसके विषय में खण्ड 1.2 में बताया गया है । खण्ड 1.3 में सहसंयोजक आबन्ध में उन कारकों के बारे में जानकारी दी गई जो आबन्ध में ध्रुवण उत्पन्न करते हैं । सहसंयोजक आबन्ध में इन कारकों से आकध के इलेक्ट्रॉनों की गतिविधि व आकध के टूटने का चित्रण खण्ड 1.4 में है एव इसके फलस्वरूप अभिक्रिया होना व उसके प्रकारों का वर्णन खण्ड 1.5 में दिए गए हैं । अभिक्रिया में ऊर्जा की स्थिति के विषय में खण्ड 1.6 में बताया गया है । अभिक्रिया की गति को त्वरित करने में उत्प्रेरक किस प्रकार सहायता करते हैं, इस विषय में भी जानकारी खण्ड 1.6 में दी गई है ।

1.2 सहसंयोजक आबन्ध (Covalent Bond)

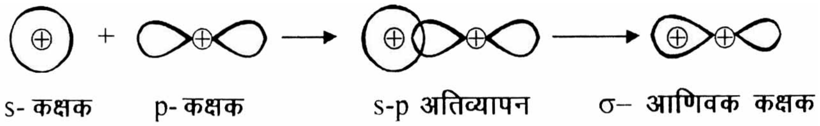
सहसंयोजक आबन्ध : कार्बनिक यौगिकों में इस आबन्ध का निर्माण दोनों सहभागी परमाणुओं के एक-एक इलेक्ट्रॉन के साझे से होता है । इस प्रकार का आबन्ध जिसमें इलेक्ट्रॉन दोनों परमाणुओं के मध्य स्थित होते हैं, स्थानीकृत रासायनिक आबन्ध (Localised Chemical bond) कहलाता है । सहसंयोजक आबन्ध बनाने के लिए दोनों परमाणुओं के इलेक्ट्रॉनों के कक्षकों का अतिव्यापन (Overlapping) होता हैं । कक्षक उस क्षेत्र को कहा जाता है जहाँ इलेक्ट्रॉन पाए जाने की संभावना सर्वाधिक होती है । एक परमाणु (या एक नाभिक) पर स्थित कारक को परमाण्वीय कक्षक (atomatic orbital) और एक से अधिक नाभिकों द्वारा साझित कक्षक को आण्वीय कक्षक(molecular orbital) कहते हैं । अतिव्यापित होने वाले कक्षक भिन्न-भिन्न प्रकार के होते हैं ।

1.2.1 परमाण्वीय कक्षकों का अतिव्यापन

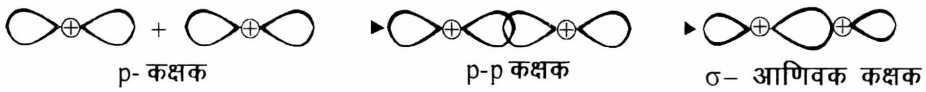
(i) **s-s अतिव्यापन:** आबन्ध बनाने वाले प्रत्येक परमाणु पर s-कक्षक, जिसका आकार गोलीय (spherical) होता है, उपस्थित होता है जो अर्धपूरित (half filled) अर्थात् एक इलेक्ट्रॉन वाला होता है । इन दोनों s-कक्षको अतिव्यापन तब तक होता है जब तक कि दोनों परमाणुओं के नाभिकों (Nucleus) का प्रतिकर्षण बल इसे विपरीत दिशा में होने के कारण संतुलित नहीं करता । इस संतुलन के समय एक नया कक्षक, जिसे आण्विक कक्षक कहते हैं का निर्माण होता है, जिसका आकार सॉसिज (sausge) जैसा होता है । इस प्रकार बनने वाला सहसंयोजक σ -आबन्ध (सिग्मा) आबन्ध कहलाता है ।



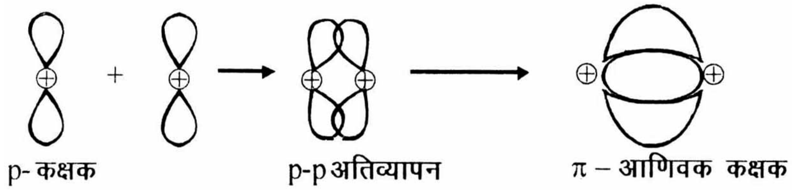
(ii) **s-p अतिव्यापन:** जब एक परमाणु पर स्थित s- कक्षक दूसरे परमाणु पर स्थित p-कक्षक से अतिव्यापन करता है, तब बनने वाला सॉसिज के आकार का आण्विक कक्षक σ -आबन्ध कहलाता है ।



(iii) **p-p अतिव्यापन:** जब अतिव्यापन करने वाले दोनों p-कक्षक हो तब यदि समाक्ष अतिव्यापन होता है, तब सॉसिज के आकार का आणविक कक्षक σ -आबन्ध का निर्माण करता है ।



यदि p-कक्षकों का अतिव्यापन समाक्ष न होकर सम्पार्श्वीय (colateral) होता है, तब π -आबन्ध (पाई- आबन्ध) का निर्माण होता है । इस प्रकार बनने वाला आण्विक कक्षक नाभिकीय अक्ष के ऊपर एव नीचे सॉसिज आकृति के रूप में होता है क्योंकि अतिव्यापन pt-कक्षकों के पिण्डको (obes) में होता है जहाँ पर इलेक्ट्रॉन पाए जाने की संभावना होती हैं । जहाँ पर इलेक्ट्रॉन पाए जाने की सम्भावना शून्य होती है उसे नोड कहते हैं तथा इस स्थान पर परमाण्विक और आण्विक दोनों प्रकार के कक्षकों में नाभिक स्थित होता है । यह अतिव्यापन दुर्बल होता है । अत: उससे बनने वाला π- आबन्ध भी दुर्बल होता है ।



अत: सहसंयोजक आबन्ध σ -एवं π दो प्रकार के होते हैं । जब भी p -परमाण्वीय कक्षक अतिव्यापित होते हैं तब σ -आबन्ध का निर्माण होता है । इसके अतिरिका जब p-p अतिव्यापन समाक्षीय होता है तब भी σ -आबन्ध का निर्माण होता है ।

यदि अणु में σ -आबन्ध बन चुका हो तथा इसके बाद भी p-कक्षक परमाणुओं पर उपलब्ध हों जिनमें इलेक्ट्रॉन हो, तब p-p समपार्श्विक अतिव्यापन से π-आबन्ध बनते हैं । अत: π-आबन्ध तभी बनते हैं, जब आबन्ध बन चुका हो ।

1.2.2 संकरण (hybridisation)

आबन्ध बनाने के लिए आवश्यक है कि परमाणु के बाह्यतम (संयोजकता) कोश में अयुग्मित इलेक्ट्रॉन हों । दूसरे शब्दों में, परमाणु उतनी संयोजकता प्रदर्शित कर सकता है जितने उसके संयोजकता कोश में अयुग्मित इलेक्ट्रॉन होते हैं ।

कार्बन की परमाणु संख्या 6 है । अत: प्रथम कोश में दो और बाहयतम संयोजकता कोश में 4 इलेक्ट्रॉन हैं । इसका इलेक्ट्रॉनिक विन्यास निम्न होता है ।

$$C=1S^2, 2S^2, 2p^1_x, 2p^1_{y, 2p0z}$$

अत: इस विन्यास के अनुसार कार्बन की संयोजकता 2 होनी चाहिए जबकि यह तथ्य है कि इसकी सामान्य संयोजकताएँ 4 हैं ।

जब रासायनिक अभिक्रिया होती है तब निकाय (system) को ऊर्जा दी जाती है । इस ऊर्जा से जो इलेक्ट्रॉन 2s कक्षक में युग्मित होते हैं उनमें से एक इलेक्ट्रॉन 2Pz कक्षक में चला जाता है । इस प्रकार कार्बन उत्तेजित अवस्था में निम्न इलेक्ट्रॉनिक विन्यास प्रदर्शित करता है-

$$1s^2, 2s^{1, 2p1}{}_x, 2p1_y, 2p1z$$

अत: कार्बन के संयोजकता कोश में 4 अयुग्मित इलेक्ट्रॉन उपस्थित हैं । यदि यह चार इलेक्ट्रॉन चार आबन्ध बनाते हैं तो एक इलेक्ट्रॉन s-कक्षक में तथा तीन p-कक्षक में होने के कारण एक सहसंयोजक आबन्ध बाकी तीन -सहसंयोजक आबन्धो से भिन्न होगा ।

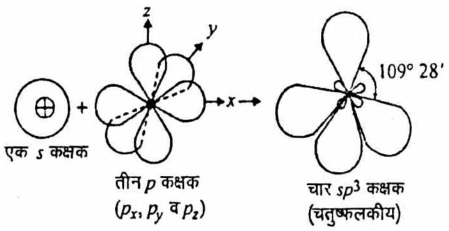
प्रेक्षणों के आधार पर यह ज्ञात है कि कार्बन की सभी चारों संयोजकताएँ एक समान होती हैं । इसे समझाने के लिए पॉलिंग (pauling) ने 1931 में संकल्प। (hybridization) की धारणा दी । इसके अनुसार अयुग्मित इलेक्ट्रॉन वाले s और P कक्षक मिलकर उतनी ही संख्या में संकरित कक्षक बनाते हैं । इस प्रक्रिया को संकरण कहते हैं । संकरण में कक्षकों की ऊर्जा पुनर्विन्यासित हो जाती है तथा इसके फलस्वरूप बनने वाले कक्षक अधिक दिशात्मक होते हैं । इनका अतिव्यापन करने का सामर्थ्य प्रबल होता है । अत: इनसे बनने वाले सहसंयोजक आबन्ध प्रबल होते हैं । संकरित कक्षक की आकृति समान होती है, केवल उनका त्रिविम विन्यास भिन्न होता है । किसी भी अणु में कार्बन की संकरण की अवस्था उसकी ज्यामिति व आबन्ध कोण को नियंत्रित करती है । संकरण लगभग समान ऊर्जा वाले कक्षकों में होता है । इसमें इलेक्ट्रॉन भाग नहीं लेते हैं । अत: संकरण के लिए रिक्त कक्षकों का भी उपयोग होता है ।

संकरण के प्रकार (Types of Hybridization)

कार्बन परमाणु में अधिकतम एक s एवं तीन p कक्षक संकरण में भाग ले सकते हैं । अत: कार्बन के यौगिक तीन प्रकार का संकरण पाए जाते हैं-

Sp^3,sp^2 एवं sp

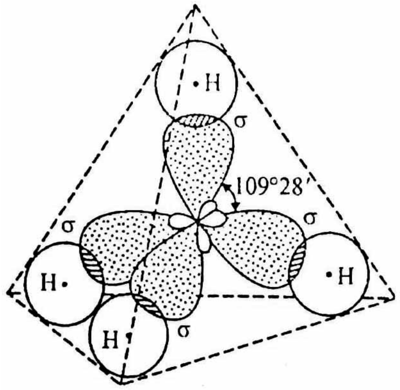
(i) sp^3 संकरण (sp^3 hybridization): इस प्रकार के संकरण में एक s तथा तीनों p कक्षक मिलकर चार sp^3 संकरित कक्षकों का समुच्चय (set) बनाते हैं । इन चारों कक्षकों में एक-एक इलेक्ट्रॉन स्थित होते हैं । प्रत्येक कक्षक में एक इलेक्ट्रॉन होने के कारण इनमें प्रतिकर्षण होता है और चारों कक्षक एक-दूसरे से अधिकतम दूरी की ओर निर्दिष्ट होते हैं । इसके फलस्वरूप सभी कक्षकों में आपस में आबन्ध कोण 109^0 28' (109.5^0) का होता है तथा इस प्रकार बनने वाली ज्यामिति चतुष्फलक की होती है । प्रत्येक कक्षक में 25% s अभिलक्षण तथा 75% अभिलक्षण होते हैं । अत: sp^3 कक्षक एवं चतुष्फलक की आकृति निम्न होती है (चित्र1.1) ।



चित्र 1.1 sp^3 संकरित कक्षक

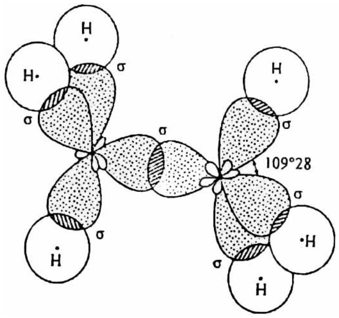
इस प्रकार के संकरण से चुष्फलकीय ज्यामिति बनती है अत: sp^3 संकरण को चतुष्फलकीय संकरण (Tetrahedral hybridization) तथा 109.5^0 के आबन्ध कोण को चतुष्फलकीय कोण (Tetrahedral angle) भी कहते हैं ।

संकरण की यह अवस्था संतृप्त कार्बन में पाई जाती है । अत: मीथेन में कार्बन के चार sp^3 कक्षक हाइड्रोजन के s-कक्षक से सहभाजित होकर चार sp^3-s अतिव्यापन कर चार समरूप आबन्ध बनाते हैं तथा इस प्रकार मीथेन का अणु चतुष्फलक की आकृति का होता है (चित्र 1.2) ।



चित्र 1.2 मेथैन का आण्विक कक्षकीय चित्र

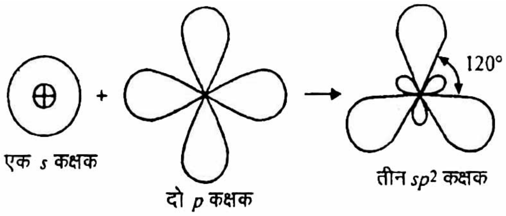
एथेन में प्रत्येक कार्बन sp^3-s अतिव्यापन के कारण σ - आबन्ध बनाते हैं, चौथा σ -आबन्ध कार्बन परमाणुओं के sp^3-sp^3 अतिव्यापन द्वारा बनता हैं । एथेन के आण्विक कक्षकीय चित्रण को निम्न प्रकार से प्रदर्शित करते हैं (चित्र 1.3) ।



चित्र 1.3 एथेन का आण्विक कक्षकीय चित्र

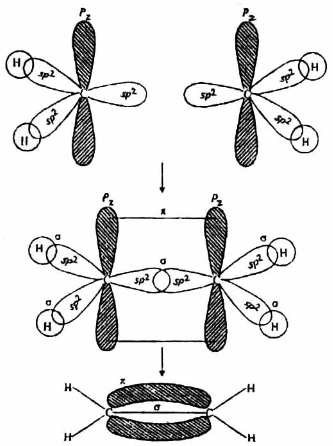
(ii) sp^2 संकरण (sp^3 hybridization) : इस प्रकार के संकरण में एक s से तथा दो p- कक्षक मिलकर तीन sp^2-कक्षक बनाते हैं । एक p कक्षक असंकरित अवस्था में तीनों संकरित कक्षकों

के तल के लम्बवत् होता है । तीनों संकरित कक्षक एक दूसरे के साथ 120^0 का आबन्ध कोण बनाते हैं । इसके फलस्वरूप बनने वाली ज्यामिति समतलीय त्रिकोणीय (Planar triangular or trigonal) होती है (चित्र 1.4)।



चित्र 1.4 sp^2 संकरित कक्षक

जो p कक्षक असंकरित होता है, वह π -आबन्ध का निर्माण समपार्श्विक अतिव्यापन द्वारा करता है । अत: एक π -आबन्ध युक्त कार्बन यौगिकों, अर्थात् ऐल्कीनों, में इस प्रकार का संकरण पाया जाता है । इन संकरित कक्षकों में s अभिलक्षण 33.3% तथा p अभिलक्षण 66.7% होते हैं । इनका आकार तथा इनसे युक्त एथिलीन का आण्विक कक्षकीय चित्रण निम्न है (चित्र 1.5) ।



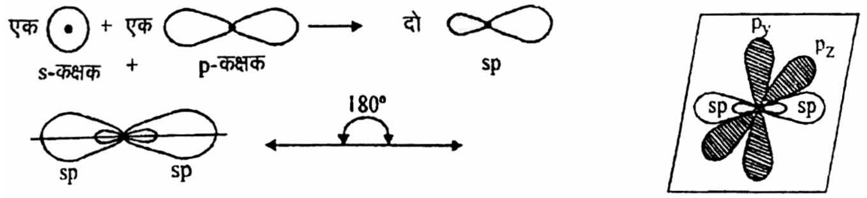
चित्र 1.5 एथीन का आणविक कक्षकीय चित्र

एथीन के दोनों कार्बन sp^2 संकरित होते हैं । प्रत्येक कार्बन दो हाइड्रोजन के साथ sp^2-s अतिव्यापन से दो σ - आबन्ध एवं तीसरा आबन्ध परस्पर sp^2 - sp^2 अतिव्यापन से बनाते हैं । दोनों के एक एक असंकरित p कक्षक अतिव्यापित होकर π -आबन्ध का निर्माण करते हैं ।

इस प्रकार के संकरण से बनने वाली ज्यामिति एक समबाहु त्रिभुज(Equilateral triangle) होने के कारण sp^2 संकरण को त्रिकोणीय संकरण(Trigonal hybridization) भी कहते हैं ।

(iii) **sp संकरण (sp-hybridization)** : इस प्रकार के संकरण में एक s तथा एक p कक्षक मिलकर दो sp कक्षक बनाते हैं । यह दोनों कक्षक ऊर्जा एवं आकृति में समान होते हैं । जिस तल में संकरित कक्षक उपस्थित होते हैं, उस तल के लम्बवत् दो तलों में असंकरित p-कक्षक स्थित होते हैं । दोनों sp संकरित कक्षक परस्पर 180^0 का कोण बनाते हैं । इसके फलस्वरूप

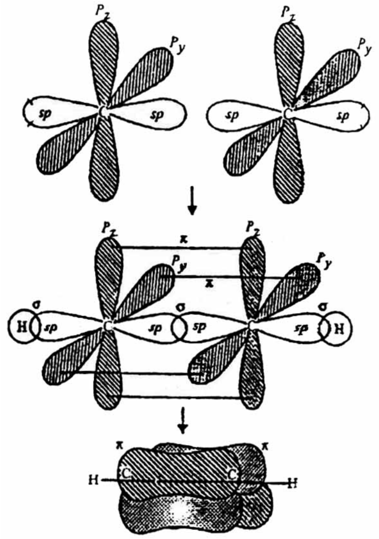
बनने वाली ज्यामिति रेखीय होती है एवं इस प्रकार के संकरण को रेखीय या विकर्णी (Linear or diagonal hybridization) भी कहते हैं (चित्र 1.6) ।



चित्र 1.6 sp संकरित कक्षक

इन कक्षकों में 50% s-अभिलक्षण तथा 50% अभिलक्षण होते हैं । दो असंकरित p कक्षक दो π -आबन्ध बनाते हैं अत: इस प्रकार का संकरण दो आबन्ध वाले यौगिकों में पाया जाता हैं । अत: ऐल्काइनों में यह संकरण पाए जाते हैं । प्रत्येक कार्बन दो σ -आबन्ध (sp-s तथा स sp-sp अतिव्यापन द्वारा) तथा दो π -आबन्ध (p-p अतिव्यापन द्वारा) बनाते हैं ।

Sp कक्षक तथा ऐसीटिलीन का आण्विक कक्षकीय चित्रण निम्न है (चित्र 1.7):-



चित्र 1.7 ऐसीटिलीन का आण्विक कक्षकीय चित्र

बोध प्रश्न 1 : निम्नलिखित संरचनाओं में प्रत्येक कार्बन परमाणु के संकरण की अवस्था बताइए (i)H3C-CH=CH2 (ii)H2C=C=CH2 (iii)CH3-C=CH

कुछ यौगिकों में यह इलेक्ट्रॉन युग्म दो परमाणुओं के मध्य सीमित न रहकर तीन या उससे अधिक परमाणुओं पर फैल जाता है । इस प्रकार के सहसंयोजक आबन्ध को विस्थानीकृत (delocalised) आबन्ध कहते हैं । विस्थानीकरण की तरह ही कुछ यौगिकों के आबन्धों में ध्रुवण

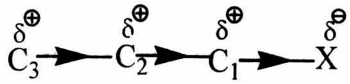
(Polarity) भी उत्पन्न हो जाता है । इस विस्थानीकरण एवं ध्रुवण के कारण यौगिकों में कई तरह के परिवर्तन, जो कि रासायनिक या भौतिक हो सकते हैं देखे जाते हैं ।

सहसंयोजक आबन्ध में ध्रुवण के कारकों में मुख्यता प्रेरणिक प्रभाव, इलेक्ट्रोमरी प्रभाव, अनुनाद प्रभाव एवं अतिसंयुग्मन हैं जिन्हें समझना कार्बनिक रसायन की दृष्टि से अति आवश्यक है ।

1.3 इलेक्ट्रॉनीय विस्थापन के कारक (Factors affecting electronic displacement)

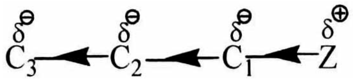
1.3.1 प्रेरणिक प्रभाव (Inductive effect):

सभी तत्वों की विद्यूतऋणता भिन्न-भिन्न होती हैं तथा इसी कारणवश जब सहसंयोजक आबन्ध दो भिन्न परमाणुओं के मध्य बनता है, तब उसमें ध्रुवण हो जाता हैं । इस स्थायी प्रभाव को प्रेरणिक प्रभाव कहते हैं । इसे प्रदर्शित करने के लिए आबन्ध के मध्य में तीर का शीर्ष अधिक विद्यूतऋणता वाले परमाणु की ओर बनाया जाता है । जैसे-



यदि समूह X की विद्युत ऋणता कार्बन से अधिक है तब C-X आबन्ध के इलेक्ट्रॉन युग्म X की ओर आकर्षित रहेंगे । इसके फलस्वरूप X आंशिक ऋणावेश और कार्बन पर आंशिक धनावेश आ जाता है जिसे δ -और $\delta +$ से दर्शाया जाता है । इस प्रभाव के कारण C_1 पर उपस्थित इलेक्ट्रॉन न्यूनता की पूर्ति के लिए C_1-C_2आबन्ध से इलेक्ट्रॉन C_1, की ओर आकर्षित हो जाते हैं, अत: C_1की तुलना में C_2 पर इलेक्ट्रॉन घनत्व (Electron density) घट जाता है तथा इस पर भी आंशिक धनावेश आ जाता है । C_2 पर धनावेश C_1 की तुलना में कम होता है । इसी प्रकार C_2- C_3 एवं C_3-C_4के इलेक्ट्रॉन युग्मों में ध्रुवण हो जाता है लेकिन जेसे-जैसे X समूह से दूरी बढती जाती है, कार्बन पर उसका प्रभाव कम होता जाता है तथा आशिक धनावेश का परिमाण (Magnitude) कम होता जाता है । जो समूह इलेक्ट्रॉन को अपनी ओर आकर्षित करते हैं, तो उन्हें-I प्रभाव वाला समूह कहते हैं ।

यदि कार्बन से जुड़ा समूह इलेक्ट्रॉन को प्रतिकर्षित करने वाला होता है, तब उस पर आंशिक धनावेश (δ+) एवं कार्बन श्रृंखला पर आशिक ऋणावेश आ जाता है जो प्रतिरथापी Z से दूरी बढ़ने के साथ-साथ घटता जाता है । इस प्रकार का प्रेरणिक प्रभाव +I कहलाता है ।



+I प्रभाव वाले समूह : CH_3-RCH_2,-R_2CH,-$COO^{0.}$,-$S^{0.}$,-$O^{.\ 0}$

-1 प्रभाव वाले समूह : COOR,-CHO,-COR,-F,-CI,-Br,-I
-OR,-SH,-SR,-CH=CH_2,-NH_2,-NR_2,-$CONH_2$
$-\overset{\oplus}{N}H_3$,-NO_2,CN,-COOH

प्रेरणिक प्रभाव के आधार पर कार्बनिक अम्लो के सामर्थ्य, ऐमीनों के क्षार सामर्थ्य, कार्बनिक यौगिको के द्विध्रुव आघूर्ण तथा कार्बोधनायन के स्थायित्व को समझा जा सकता है ।

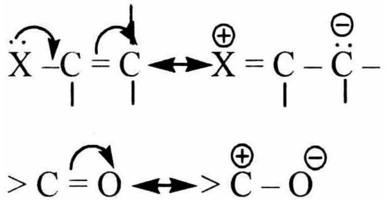
बोध प्रश्न 2: (i) CH_3COOH और $ClCH_2COOH$ में से अधिक तीव्र अम्ल कौन सा है?

(ii) CH_3NH_2 में NH_3 से कौनसा अधिक तीव्र क्षार है ।

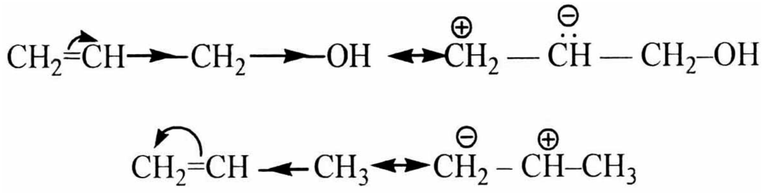
1.3.2 इलेक्ट्रामरी प्रभाव (Electrometric effect)

यह प्रभाव किसी अभिकारक पर अभिकर्मक के आक्रमण के समय देखा जाता है । अत: यह एक अस्थायी ध्रुवण के रूप में कार्बनिक यौगिकों में पाए जाते हैं । इसे उन यौगिकों में देखा जाता है, जिनमें असंतृप्ता या एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म द्विआबन्ध से अतिसंयुग्मन में हो । जैसे C=C,C=O,C=N,X,OH आदि ।

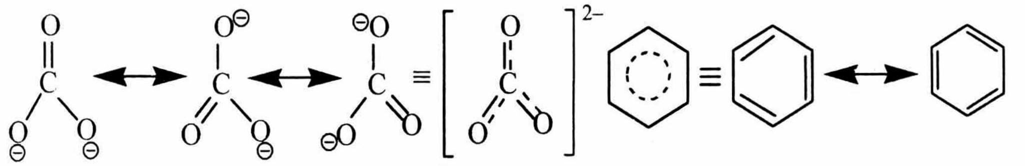
इसे घुमावदार तीर से प्रदर्शित करते हैं



इस प्रभाव के कारण इलेक्ट्रॉन युग्म का स्थानान्तरण हो जाता है । यह प्रभाव प्रेरणिक प्रभाव की ही दिशा में कार्य करता हैं । यदि कोई प्रतिस्थापी +I प्रभाव वाला होता है तो इलेक्ट्रॉमरी प्रभाव इसके साथ निम्न प्रकार से कार्य करता है ।

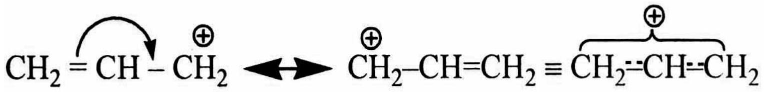


1.3.3 अनुनाद प्रभाव (Resonance effect) कुछ यौगिकों और आयनों जिनमें π- आबन्ध या इलेक्ट्रॉन के एकाकी युग्म या आवेश उपस्थित हों, को प्रदर्शित करने के लिए एक से अधिक संरचना सूत्रों के उपयोग किए जाते हैं । किसी भी सहभागी संरचना (contributing structure) के द्वारा उस यौगिक के समस्त गुणों की व्याख्या नहीं की जा सकती हैं । इन संरचनाओं को अनुनादी संरचनाएं कहते हैं । यह सभी संरचनाएँ एक दूसरे के साथ गतिक साम्य (dynamic equilibrium) की अवस्था में रहती हैं । यह सभी परिकल्पित संरचनाएँ (hypothetic structures) होती है । यौगिक / आयन की वास्तविक संरचना इन सभी सहभागी संरचनाओं के योगदान से बना संकर (hybrid) होता हैं, जो अनुनाद संकर (Resanance hybrid) कहलाता है । दो अनुनादी संरचनाओं के मध्य द्वि-शीर्ष वाले तीर का उपयोग किया जाता हैं । अनुनाद संकर में सहसंयोजक आबन्ध के विस्थानीकरण को बिन्दुदार रेखा (dotted line) से दर्शाया जाता हैं । उदाहरणार्थ (i) कार्बोनेट आयन (ii) बेन्जीन



(i) अनुनादी संरचनाएँ   अनुनाद संकर   (iii) अनुनादी संरचनाएँ

अनुनाद संकर की ऊर्जा किसी भी सहभागी संरचना की ऊर्जा से कम होती है। सबसे अधिक स्थायी संरचना एवं अनुनाद संकर की ऊर्जाओं के अन्तर को अनुनाद ऊर्जा कहते हैं। अत: अनुनाद ऊर्जा यौगिक /आयन के स्थायित्व का माप है। जिस भी यौगिक या आयन की अनुनाद ऊर्जा का मान जितना अधिक होता है, वह उतना ही अधिक स्थायी होता है। अनुनाद के कारण इलेक्ट्रॉन या आवेश (charge) का विस्थानीकरण हो जाता है तथा यह यौगिक एवं आयनों को स्थायित्व प्रदान करता है। अनुनाद के कारण धनावेशित स्पीशीज में इलेक्ट्रॉनों का मुक्त करने के कारण धनावेश का पूरे अणु के ऊपर विस्थानीकरण हो जाता है। इस प्रभाव को +R प्रभाव कहते हैं। उदाहरणार्थ-



इसी प्रकार,यदि अणु ऋणावेशित है, तो अनुनाद द्वारा आवेश विस्थापित हो जाता है। इस प्रभाव को-R प्रभाव कहते हैं। उदाहरणार्थ-

अत: यदि π -तंत्र इलेक्ट्रॉनों का दान (donate) करता है, तो उसे +R प्रभाव कहते है तथा यदि वह इलेक्ट्रॉन को ग्रहण (accept) करता है तो उसे -R प्रभाव कहते है।

अनुनाद प्रभाव को मेसोमेरी प्रभाव के नाम से भी जाना जाता है। +R को +M प्रभाव तथा -R प्रभाव का -M प्रभाव भी कहते हैं।

-R प्रभाव वाले समूह: -CHO, -COR, $-COOCH_3$,$-NO_2$, -CN,-Ar, $-CH=CH_2$

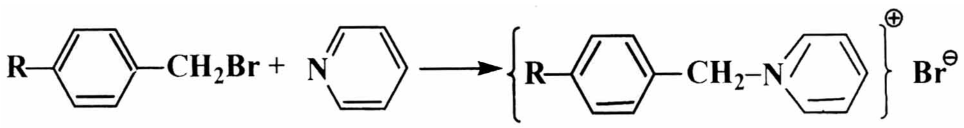
+R प्रभाव वाले समूह:-Cl,-Br,-OH,-OR,-SH,$-NH_2$,$-NR_2$, Ar,$-CH=CH_2$

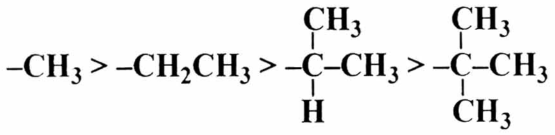
ऐरिल एवं ऐल्कीनिल समूह +R एवं -R दोनों प्रकार के प्रभाव दर्शाते हैं।

बोध प्रश्न 3 : $CH_2=CH-CH=CH_2$ की अनुनादी संरचनाएँ लिखिए।

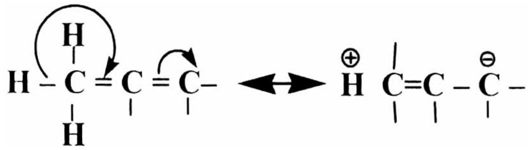
1.3.4 अतिसंयुग्मन (Hyperconjugation)

जब किसी σ -आबन्ध में अनुनाद के कारण इलेक्ट्रॉनों का विस्थानीकरण होता है, तो उसे अतिसंयुग्मन या बेकर-नाथन प्रभाव (Baker-Nathan effect) कहते हैं। इस प्रक्रम में σ - π या σ -p कक्षकों का अतिव्यापन होता है। इसका प्रभाव अणु में प्रेरणिक प्रभाव के विपरीत होता है। p-ऐल्किलबेन्जिल ब्रोमाइड का विरिडीन के समक्ष अभिक्रिया के वेग के अध्ययन से प्राप्त आंकड़ों के अनुसार ऐल्किल समूह के+I प्रभाव बढ़ने के विपरीत अभिक्रिया वेग का निम्न क्रम पाया गया।

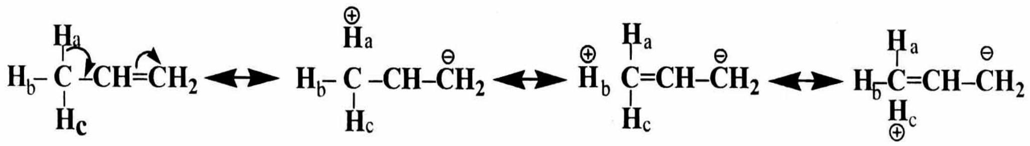




इस अभिक्रिया का बेकर-नाथन ने अध्ययन कर इसके वेग के क्रम को σ - π अतिसंयुग्मन के आधार पर समझाया । इसके अनुसार जब H-C आबन्ध एवं -तन्त्र एकान्तर होते हैं तब उनमें संयुग्मन हो जाता है तथा σ -इलेक्ट्रॉनों का स्थानान्तरण π -तंत्र पर हो जाता है । इस प्रकार से जितने अधिक C-H आबन्ध π -तंत्र से संयुग्मित होंगे, यौगिक की उतनी ही अधिक अनुनादी संरचनाएँ लिखी जा सकती है तथा वह यौगिक उतना ही अधिक स्थायी होगा ।



अतिसंयुग्मन में C-H आबन्ध के इलेक्ट्रॉन तो अपना स्थान बदलते हैं पर हाइड्रोजन बिना किसी आबन्ध के ही अपने स्थान पर बना रहता है । इसलिए अतिसंयुग्मन को आकन्धहीन अनुनाद (No bond resonance) भी कहते हैं ।

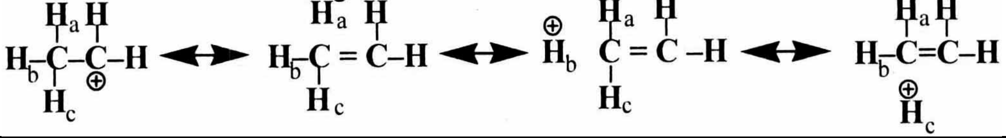


अत: जब मेथिल समूह ऐल्किल समूह के रूप में प्रतिस्थापी होता है तब उसकी सबसे अधिक अतिसंयुग्मित संरचनाएँ लिखने के कारण सर्वाधिक रचायी होता है तथा इस प्रकार मेथिलप्रतिरथापित बेंजिल ब्रोमाइड एवं पिरीडीन की अभिक्रिया का वेग सबसे अधिक होता है ।

अतिसंयुग्मन के आधार पर ऐल्कीनों के स्थायित्व का क्रम, टॉलूइन में अनुनाद आदि को समझा जा सकता है ।

यदि किसी मेथिल समूह के एकान्तर कार्बन पर कोई रिक्त p कक्षक होता है, तब मेथिल समूह के C-H आकन्ध के इलेक्ट्रॉन को ग्रहण कर सकता है ।

उदाहरणार्थ-



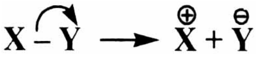
बोध प्रशन 4: टॉलूईन की सभी अनुनादी एवं अतिसंयुक्त संरचनाओं को लिखिए।

1.4 शीर्ष संकेतन : इलेक्ट्रॉन, संचलन का तीर द्वारा प्रदर्शन (Curved arrow notation: drawing electron movement with arrows)

किसी रासायनिक अभिक्रिया से तात्पर्य है पुराने आबन्धों का टूटना एवं नए आबन्धों को बनना । कार्बनिक यौगिकों में मुख्य रूप में सहसंयोजक आबन्ध पाए जाते हैं । जब आकन्ध बनाने वाले दोनों परमाणुओं से प्राप्त एक-एक इलेक्ट्रॉन सहभागिता से एक आबन्ध बनाते हैं, तो उसे सहसंयोजक आबन्ध कहते हैं । अत: एक सहसंयोजक आबंध एक इलेक्ट्रॉन युग्म से बनता है । जब यह टूटता आबंध है या नया संयोजक आबन्ध बनता है तो इस इलेक्ट्रॉन युग्म के इलेक्ट्रॉन किसी एक परमाणु से दूसरे परमाणु की ओर जाते हैं । इन इलेक्ट्रॉनों के इस संचलन को प्रदर्शित करने के लिए शीर्ष संकेतन का उपयोग किया जाता है ।

1.4.1 अर्धशीर्ष एवं द्विशीर्ष तीर

इस संकेतन के लिए घुमावदार तीरों (curved arrow) का उपयोग किया जाता है । उदाहरणार्थ- दो आबन्धी परमाणुओं के बीच उपस्थित σ -आबन्ध के इलेकट्रॉन युग्म के एक परमाणु की ओर जाने को प्रदर्शित करने के लिए निम्नानुसार लिखा जाता है :

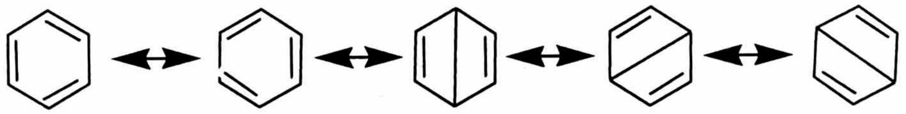


इस प्रकार इलेक्ट्रॉन युग्म के स्थानान्तरण को हम पूर्ण-शीर्ष वाले तीर (↷)से इंगित करते हैं ।

जब इलेक्ट्रॉन युग्म के स्थान पर एक इलेक्ट्रॉन ही स्थानान्तरित होता है, तब उसे प्रदर्शित करने के लिए अर्धशीर्ष तीर का उपयोग किया जाता है ।

दो अनुनादी संरचनाओं के मध्य द्वि-शीर्ष तीर ($\leftrightarrow$) का उपयोग किया जाता है ।

उदाहरणार्थ-



जब भी किसी रासायनिक अभिक्रिया में सहसंयोजी आकन्ध के टूटने (विखण्डन) को दर्शाया जाता है, तब इस प्रकार के संकेतन की आवश्यकता होती है । आबन्ध का विखण्डन दो प्रकार से हो सकता है ।

(अ) समांश विखण्डन (Hemolytic cleavage)

(ब) विषमांश विखण्डन (Heterolytic cleavage)

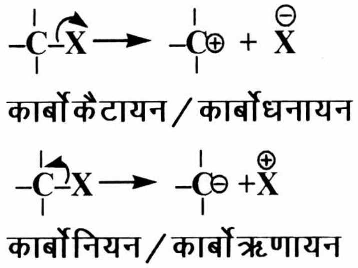
समांश विखण्डन में सहसंयोजी आबन्ध का विखण्डन इस प्रकार होता है कि

इलेक्ट्रॉन युग्म का एक-एक इलेक्ट्रॉन आबन्धित परमाणुओं पर स्थित हो जाते हैं । इस प्रकार से बनने वाले मध्यवर्ती अतिक्रियाशील होते हैं और इनमें अयुग्मित इलेक्ट्रॉन होते हैं । इन कम स्थायी

मध्यवर्ती को मुक्त मूलक कहते हैं । आबन्ध के विखण्डन को अर्ध शीर्ष तीर से प्रदर्शित किया जाता है ।मुक्त मूलकों द्वारा साधारणतया श्रृंखला अभिक्रियाएँ जो ऊर्जा विकिरणों या ऊष्मा या परॉक्साइड की उपस्थिति में उत्प्रेरित होती है, सम्पन्न होती हैं ।

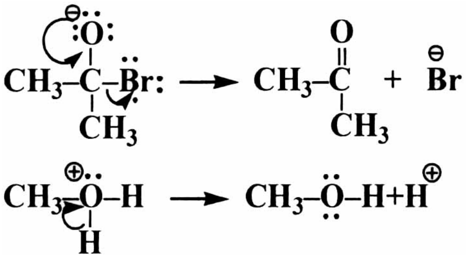
विषमांश विखण्डन में इलेक्ट्रॉन युग्म किसी एक आबन्धी परमाणु पर स्थानान्तरित हो जाता है, जिसे पूर्ण तीर से प्रदर्शित करते हैं । इस प्रकार के विखण्डन से आयनों की उत्पत्ति होती है ।

जिस परमाणु पर इलेक्ट्रॉन आ जाते हैं, वह ऋणायन में तथा दूसरा परमाणु धनावेशित होकर धनायन में परिवर्तित हो जाता है ।

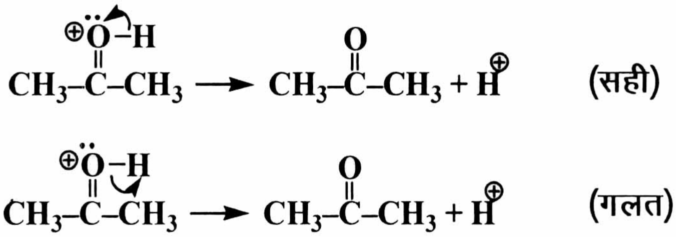


घुमावदार तीर बनाते समय ध्यान रखने योग्य बिन्दु

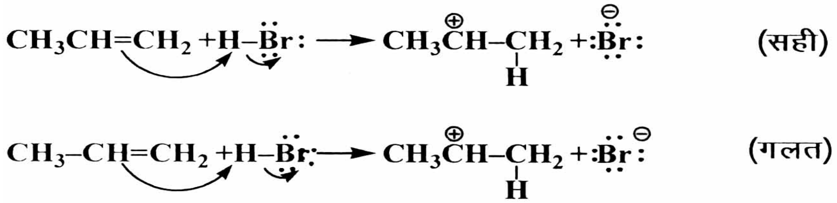
(i) सदैव तीर को इलेक्ट्रॉन की अधिकता के केन्द्र से इलेक्ट्रॉन-न्यूनता के केन्द्र की ओर बनाते हैं ।



(ii) घुमावदार तीर का उपयोग इलेक्ट्रॉन के संचलन को प्रदर्शित करने के लिए किया जाता है । यह कभी किसी परमाणु के संचलन के लिए प्रयुक्त नहीं होता ।



(iii) तीर को इलेक्ट्रॉन के उत्तम स्थान से लिखना आरम्भ करते हैं । यह किसी परमाणु से नहीं बनाया जाता ।



बोध प्रश्न 5 : निम्न अभिक्रियाओं में उपयुक्त शीर्ष-संकेतन का उपयोग कीजिए ।

(i) $Cl - Cl \longrightarrow \dot{Cl} + \dot{Cl}$

(ii) $H - Br \longrightarrow \dot{H} + \dot{Br}$

(iii) $H - Br \longrightarrow \overset{\oplus}{H} + \overset{\ominus}{Br}$

(iv) $CH_2 = CH - \overset{\oplus}{C}H_2 \longrightarrow \overset{\oplus}{C}H_2 - CH = CH_2$

(v) $CH_3\,CH_2\,CH_3 \longrightarrow CH_3\,CH_2\,\dot{C}H_2 + \dot{H}$

1.5 कार्बनिक अभिक्रियाओं के प्रकार (Types of Organic Reactions)

मुख्यत: कार्बनिक अभिक्रियाएँ चार प्रकार की होती हैं ।

(अ) प्रतिस्थापन अभिक्रिया (Substitution Reaction): इस प्रकार की अभिक्रिया में अभिक्रियाकारक अणु (अभिकारक, substrate) से कोई आयन या मूलक निकल जाता है तथा उसके स्थान पर दूसरा आयन या मूलक जुड़ जाता है ।

उदाहरणार्थ-

$$A - B + \overset{\ominus}{X} \longrightarrow A{-}X + \overset{\ominus}{B}$$

(ब) योगात्मक अभिक्रिया (Additional reaction): इस प्रकार की अभिक्रिया असंतृप्त यौगिकों में होती हैं । जब असंतृप्ति पर कोई आयन या मूलक जुड जाता है π-आबन्ध के स्थान पर नए σ -आबन्धों का सृजन होता हैं । उदाहरणार्थ-

$$CH_2{=}CH_2 + Br_2 \longrightarrow \underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{C}}H_2{-}\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{C}}H_2$$

(स) विलोपन अभिक्रिया (Elimination Reaction): इस प्रकार की अभिक्रिया में छोटे अणुओं के निष्कासन के फलस्वरूप π-आबन्ध का सृजन होता है । अत: यह अभिक्रियाएँ योगात्मक अभिक्रियाओं के विपरीत होती हैं । उदाहरणार्थ-

$$\underset{\displaystyle B}{\underset{|}{C}}H_2{-}\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}H_2 \xrightarrow{H^{\oplus}} CH_2{=}CH_2 + H_2O$$

(द) पुनर्विन्यास अभिक्रिया (Rearrangement reaction) इस प्रकार की अभिक्रिया में अणु में उपस्थित समूह या परमाणु अपने स्थान से दूसरे स्थान पर चले जाते हैं अत: नए उत्पाद के अणु में न तो कोई नया आयन/मूलक/परमाणु जुड़ता है तथा न ही इनका निष्कासन होता है, केवल पुनर्विन्यास से ही उत्पाद की रचना होती है । जैसे-

$$A{-}\underset{\displaystyle X}{\underset{|}{B}} \longrightarrow \underset{\displaystyle X}{\underset{|}{A}}{-}B$$

इन सभी अभिक्रियाओं के बारे में विस्तार से अध्ययन करने के पहले कुछ पदबंधों (Terms) के तात्पर्य को समझना आवश्यक हैं ।

1.5.1 नाभिकस्नेही एवं इलेक्ट्रॉनस्नेही अभिकर्मक; मुक्त मूलक (Nucleophilic and electrophilic reagents; free radical)

कोई भी कार्बनिक रासायनिक अभिक्रिया में जिस अणु या समूह का आक्रमण होता है, उसे अभिकर्मक (Reagent) तथा जिस अणु पर आक्रमण होता है, उसे अभिकारक (substrate) कहते हैं । अभिक्रिया नाभिकस्नेही है अथवा इलेक्ट्रॉनस्नेही यह अभिकर्मक की प्रकृति पर निर्भर करता है।

(अ) नामिकस्नेही अभिकर्मक (nucleophiles)

जिस समूह, परमाणु या अणु में इलेक्ट्रॉन की अधिकता (ऋणावेशित) हो या एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म हो, इलेक्ट्रॉन, न्यून केन्द्र की ओर आकर्षित होते हैं । इस तरह के अभिकर्मको को नाभिकस्नेही (Nucleo= न्यूक्लियस या, धनावेश,phile=loving या स्नेह रखने वाला) कहते है। जैसे

ऋणावेशित $\overset{\ominus}{O}H, \overset{\ominus}{O}R, \overset{\ominus}{C}H_3, \overset{\ominus}{Cl}, \overset{\ominus}{Br}, \overset{\ominus}{C}N, N\overset{\ominus}{H}_2, \overset{\ominus}{N}O_2$ आदि नाभिस्नेही:

एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म वाले उदासीन अणु:

$$\ddot{N}H_3, H_2\underset{..}{\ddot{O}}:, R\underset{..}{\ddot{O}}H, R\underset{..}{\ddot{O}}R \quad R\ddot{N}H_2, R_2\ddot{N}H, R_3\ddot{N}$$

यह अभिकर्मक आबन्ध बनाने के लिए अपना इलेक्ट्रॉन युग्म उपलब्ध कराते हैं ।

(ब) इलेक्ट्रॉनस्नेही अभिकर्मक (Electrophiles)

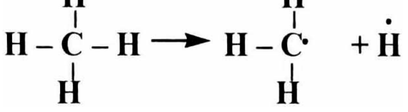
जिस समूह, परमाणु या अणु में इलेक्ट्रॉन की न्यूनता हो (धनावेशित) हो या अपूर्ण हो, अर्थात् इलेक्ट्रॉन की तलाश में हो या इलेक्ट्रॉन ग्रहण करने की क्षमता हो, इलेक्ट्रॉनस्नेही (electro= इलेक्ट्रॉन; phile= स्नेह रखना वाला) अभिकर्मक या इलेक्ट्रोफाइल कहते हैं । इलेक्ट्रॉन की न्यूनता के कारण यह ख्वा।वेशित या इलेक्ट्रॉन धनी केन्द्रों की ओर आकर्षित होते हैं । उदाहरणार्थ, धनावेशित इलेक्ट्रोफाइल

$$H_3\overset{\oplus}{O}, R\overset{\oplus}{O}H_2, \overset{\oplus}{N}O_2, \overset{\oplus}{Cl}, \overset{\oplus}{Br}, \overset{\oplus}{C}H_3, \overset{\oplus}{N}H_4, \overset{\oplus}{Ag}$$

आदि । अपूर्ण अष्टक वाले उदासीन अणु:BF_3,$AlCl_3$,$FeCl_3$,SO_2,CO_2 आदि ।

(स) मुक्त मूलक (Free radical)

इस प्रकार की स्पीशीज समांश विखण्डन के फलस्वरूप बनती हैं । इनमें एक अयुग्मित इलेक्ट्रॉन उपस्थित होता है किन्तु यह आवेश रहित होती है । यह अत्यन्त अभिक्रियाशील होते हैं । उदाहरणार्थ- मेथिल मुक्त मूलक कार्बन का उदाहरण है ।



इसी प्रकार के अन्य मूलक है $C\dot{l}, C_6H_5\dot{C}H_2, CH_3, \dot{C}H_2$ आदि ।

बोध प्रश्न 6 : निम्न में से इलेक्ट्रोफाइल तथा न्यूक्लिओफाइल का चयन कीजिए

$$\overset{\oplus}{H},\ AlCl_3,\ CH_3\overset{\ominus}{O},\ CH_3\overset{\oplus}{C}H_2,\ CH_3\overset{\oplus}{C}HCH_3,\ NH_3,\ \overset{\oplus}{N}H_4$$

1.5.2 प्रतिस्थापन अभिक्रियाएँ (Substitution reaction)

इस प्रकार की अभिक्रियाओं में एक σ -आबन्ध टूट कर नया σ -आबन्ध बनता है । आबन्ध के विषमांश विखण्डन से धनावेशित या ऋणावेशित आयन अथवा समांश विखण्डन से अयुग्मित इलेक्ट्रॉन युक्त मूलक की प्राप्ति हो सकती है । अत: प्रतिस्थापन अभिक्रियाएँ अभिकर्मक के प्रकार की तरह ही निम्न प्रकार की होती ।

1.5.2.1 नाभिकस्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रियाएँ (Nucleophilic substitution Reaction, S_N Reaction)

जब कोई प्रतिस्थापन अभिक्रिया न्यूक्लिओफाइल या नाभिकस्नेही अभिकर्मक के आक्रमण द्वारा होती है तो उसे नाभिकस्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रिया कहते हैं ।

उदाहरणार्थ-

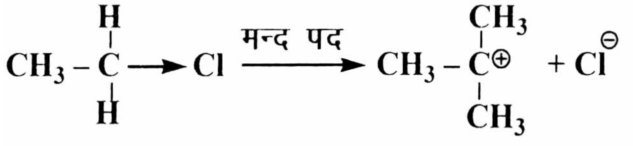
$$R - Cl + \overset{\ominus}{O}H \longrightarrow R\text{–}OH + Cl^{\ominus}$$

हेलोजन की उच्च विद्यूतऋणता (-I प्रभाव) के कारण कार्बन परमाणु धनावेशित हो जाता है, जिस पर नाभिकस्नेही आसानी से आक्रमण करता है तथा हैलाइड अवशिष्ट समूह (leaving group) के रूप में निकल कर उत्पाद (R-OH) बनाता है । यह अभिक्रियाएँ ऐल्किल हैलाइडों के लिए अभिलक्षणिक होती हैं ।

इस प्रकार की अभिक्रियाओं की क्रियाविधि दो प्रकार से हो सकती है :-

(i) एकअणुक (उनीमोलेकुलर,S_N^1) यदि वेग निर्धारण पद में एक ही अणु भाग ले रहा हों, तो उसे एकअणुक अभिक्रिया कहते हैं । यह अभिक्रिया निम्न दो पदों में सम्पन्न होती है

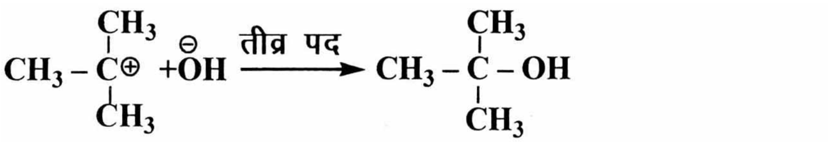
(अ) प्रथम पद: इस पद में स्थायी धनावेशित कार्बन मध्यवर्ती, कार्बोकैटायन प्राप्त होता है ।



तृतीयक ब्यूटिल कार्बोकैटायन

यह मन्द गति से सम्पन्न होने वाला पद है अत: वेग निर्धारण पद में तृतीयक एल्किल हैलाइड के ही भाग लेने के कारण इस प्रकार की अभिक्रिया को एकअणुक नाभिकस्नेही प्रतिस्थापन S_N^1 अभिक्रिया कहते है ।

(ब) द्वितीय पद: इस पद में न्यूक्लिओफाइल मध्यवर्ती के साथ नया σ-आबन्ध बनाता है और अभिक्रिया पूर्ण होती है।

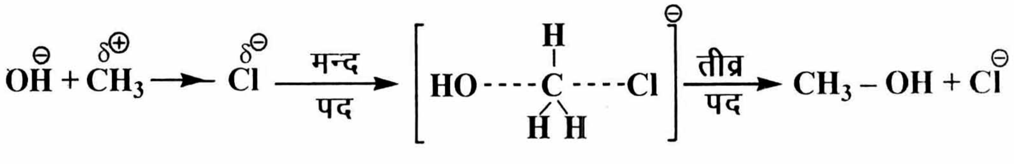


तृतीयक ब्यूटिल ऐल्कोहॉल (प्रतिस्थापन उत्पाद)

तीव्र पद में $\overset{\ominus}{OH}$ के भाग लेने के कारण अभिक्रिया के वेग पर $\overset{\ominus}{OH}$ की सान्द्रता का कोई प्रभाव नहीं पड़ता ।

(ii) द्विअणुक (Bimolecular,$S_N{}^2$)

जब अभिक्रिया का वेग दोनों, अभिकारक (Substrate) एवं नाभिकस्नेही अभिकर्मक (reagent) की सान्द्रता पर निर्भर करता है तो उसे द्विअणुक नाभिकस्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रिया कहते हैं अर्थात् वेग निर्धारण पद में अभिकारक एवं अभिकर्मक दोनों ही भाग लेते हैं ।



संक्रमण अवस्था

यह अभिक्रिया एक ही पद में सम्पन्न होती हैं । इसमें सक्रमण अवस्था पाई जाती है जो अत्यधिक अस्थायी होने के कारण तुरन्त ही उत्पाद में परिवर्तित हो जाती है । $S_N{}^2$ अभिक्रियाओं के अन्य उदाहरण है -

$$CH_3 - Cl + KCN \longrightarrow CH_3CN + KCl$$

$$CH_3CH_2Br + NaOC_2H_5 \longrightarrow CH_3CH_2O\,C_2H_5 + NaBr$$

1.5.2.2 इलेक्ट्रॉनस्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रियाएँ (Electrophilic substitution reaction, SE Reaction)

जब प्रतिस्थापन अभिक्रिया इलेक्ट्रॉफाइल या इलेक्ट्रॉनस्नेही के आक्रमण द्वारा सम्पन्न होती है तो उसे इलेक्ट्रॉनस्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रिया कहते हैं । उदाहरणार्थ-

$$C_6H_6 + HNO_3 \xrightarrow{H_2SO_4} C_6H_5NO_2$$

बेन्जीन **नाइट्रोबेन्जीन**

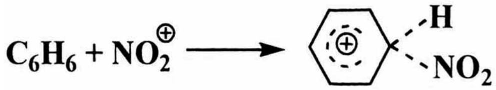
यह अभिक्रियाएँ एरोमैटिक यौगिकों के लिए अभिलक्षणिक होती हैं । इन यौगिकों में इलेक्ट्रॉन घनत्व अधिक होने के कारण इलेक्ट्रोफाइल या इलेक्ट्रॉन न्यून समूह, परमाणु या अणु इन के साथ आसानी से जुड़ जाते हैं ।

यह अभिक्रिया भी एक से अधिक पदों में पूर्ण होती है ।

(i) **प्रथम पद:** इस पद में इलेक्ट्रॉस्नेही बनता है । जैसे

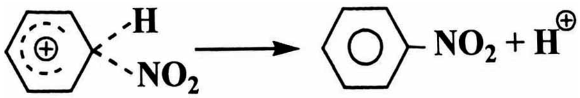
$$2H_2SO_4 + HNO_3 \longrightarrow \overset{\oplus}{N}O_2 + H_3\overset{\oplus}{O} + 2HSO_4^{\ominus}$$

(ii) **द्वितीय पद:** इस पद में अभिकारक पर इलेक्ट्रॉन स्नेही अभिकर्मक का आक्रमण होता है और अभिकारक से जुड़ना आरम्भ करता है ।



फलस्वरूप, अभिकारक का एक σ -आबन्ध टूटना शुरू हो जाता है । अत: इस पद में पुराने σ -आबन्ध का टूटना तथा नए σ -आबन्ध बनना दोनों ही देखे जाते हैं । इस मध्यवर्ती को एरीनियम आयन कहते हैं ।

(iii) **तृतीय पद:** इस अन्तिम पद में नया त-आबन्ध पूर्णतया बन जाता है तथा अवशिष्ट समूह निकल जाता हैं ।



SE अभिक्रियाओं के अन्य उदाहरण हैं -

$$C_6H_6 + SO_3 \xrightarrow{H_2SO_4} C_6H_5SO_3H$$

$$C_6H_6 + Cl_2 \xrightarrow{Fe} C_6H_5Cl$$

$$C_6H_6 + CH_3Cl \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5CH_3$$

$$C_6H_6 + CH_3COCl \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5COCH_3$$

1.5.2.3 मुक्त मूलक प्रतिस्थापन अभिक्रियाएँ (Free Radical Substitution Reaction)

यह अभिक्रियाएँ ऊर्जा विकिरणों या उच्च ताप या मूलक जनक यौगिकों (जैसे परॉक्साइड) की उपस्थिति में सम्पन्न होती हैं:

(i) **प्रथम पद:** उदासीन अणु के समांश विखण्डन से मुक्त मूलक बनते हैं ।

$$\mathbf{CH_4 + Cl_2 \longrightarrow CH_3Cl + HCl}$$

जो श्रृंखला को प्रारम्भ करते हैं । अत: इस पद को श्रृंखला को प्रारम्भ करने वाला पद (Chain initiating step) कहते हैं । जैसे:

$$Cl_2 \xrightarrow{hv} \dot{Cl} + \dot{Cl}$$

(ii) **द्वितीय पद:** प्रथम पद में सृजित मुक्त मूलक नए मुक्त मूलक बनाने में सहायक होते हैं । यह पद श्रृंखला को बढ़ाने का कार्य करता है ।

$$\dot{Cl} + CH_4 \longrightarrow HCl + \dot{C}H_3$$

$$\dot{C}H_3 + Cl_2 \longrightarrow CH_3Cl + \dot{C}l$$

अत: इसे श्रृंखला बढ़ाने वाला पद (Chain propagation step) कहते हैं ।

(iii) **तृतीय पद:** इस अन्तिम पद में मुक्त मूलकों के संयोग से उत्पाद अथवा उदासीन अणु बनते हैं । इस प्रकार श्रृंखला का समापन होता है । अत: इसे श्रृंखला को समाप्त करने वाला पद (Chain termination step) कहते हैं ।

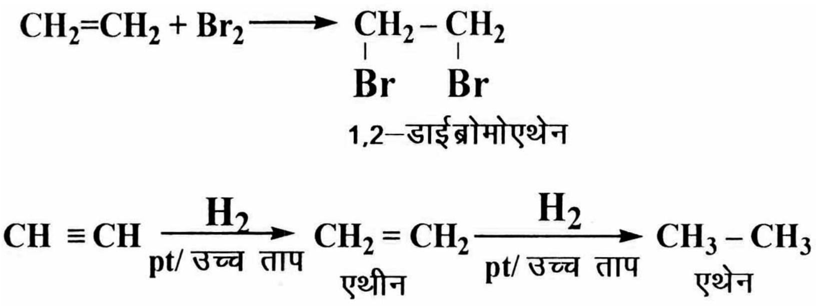
$$\dot{C}H_3 + \dot{C}H_3 \longrightarrow CH_3 - CH_3$$

$$\dot{C}l + \dot{C}l \longrightarrow Cl - Cl$$

$$\dot{C}H_3 + \dot{C}l \longrightarrow CH_3 - Cl$$

1.5.3 योगात्मक अभिक्रियाएँ (Addition Reaction)

इस प्रकार की अभिक्रियाएँ असंतृप्त यौगिकों की अभिलक्षणिक होती हैं । इनमें छोटे अणु असंतृप्त वाले केन्द्र पर जुड़ जाते हैं । अत: एक π-आबन्ध के स्थान पर दो σ -आबन्ध बन जाते हैं । जैसे-

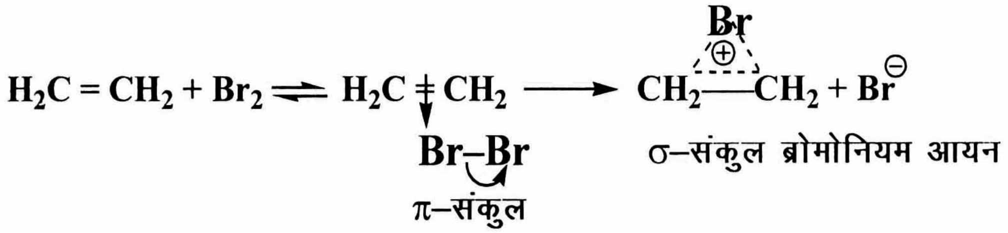


यह अभिक्रियाएँ भी तीन प्रकार की हो सकती है ।

1.5.3.1 इलेक्ट्रॉनस्नेही योगात्मक अभिक्रियाएँ: यह अभिक्रियाएँ असंतृप्त यौगिकों, जिनमें द्विआबन्ध अथवा त्रिआबन्ध पाया जाता है, देखी जाती है । क्रियाविधि के पद निम्न है:

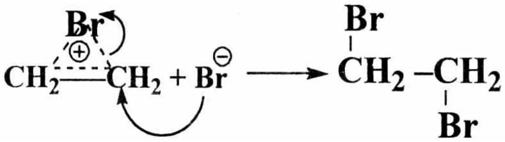
(i) **ऐल्कीन में हैलोजन का योग :** यह अभिक्रिया दो पदों में सम्पन्न होती है ।

प्रथम पद (अ) : ध्रुवीय अभिकर्मक (इलेक्ट्रोफाइल) का आक्रमण असंतृप्तता पर होता है । π-आबन्ध के इलेक्ट्रॉन σ -आबन्ध की तुलना में अधिक आसानी से विस्थापित हो जाते हैं । इस प्रकार π -संकुल का बनना एक उत्क्रमणीय पद हैं । इस संकुल में किसी प्रकार के आबन्ध का निर्माण नहीं होता है, केवल इलेक्ट्रॉनस्नेही π-आबन्ध के निकट आकर एक association होता है ।



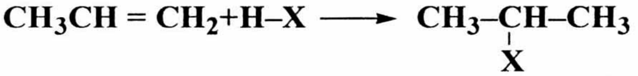
π-संकुल से एक हैलाइड आयन के निकलने के साथ ही चक्रीय σ -संकुल बन जाता है । σ -संकुल में ब्रोमीन परमाणु असंतृप्ता वाले दोनों कार्बन से σ -आबन्ध द्वारा जुड़ जाता है जिसे ब्रामोनियम आयन कहते हैं ।

द्वितीय पद (ब) इसमें हैलाइड आयन ब्रामोनियम आयन के पृष्ठ की ओर से जुड़ता है तथा इस प्रकार दोनों परमाणुओं का योग ट्रान्स स्थिति में होता है । इसी कारणवश, एल्कीनों में हैलोजन का योग ट्रान्स योगात्मक अभिक्रिया का उदाहरण है ।



(ii) **हाइड्रोजन हैलाइडो का योग :** ऐल्कीनों की हाइड्रोजन हैलाइड के साथ अभिक्रिया करवाने पर ऐल्किल हैलाइड बनते हैं । जैसे-

$$CH_2 = CH_2 + H - X \longrightarrow CH_3CH_2X$$



2–हैलोप्रोपेन

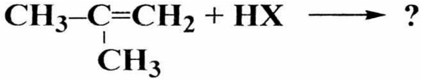
जब ऐल्कीन सममित हैं, तब इलेक्ट्रोफाइल $H^{\oplus}$ किसी भी कार्बन पर जुड़ सकता है । परन्तु, जब असममित ऐल्कीन की HX के साथ अभिक्रिया का अध्ययन करते हैं तो यह ज्ञात होता है कि दो समावयवी ऐल्किल हैलाइडों में से केवल वही उत्पाद बनता है जिसमें हैलोजन उस कार्बन पर जुड़ता है जिस पर कम हाइड्रोजन होते हैं । निम्न अभिक्रिया नहीं होती है ।

$$CH_3CH = CH_2 + H - X \longrightarrow CH_3 - CH_2 - CH_2X$$

1-हैलोप्रोपेन

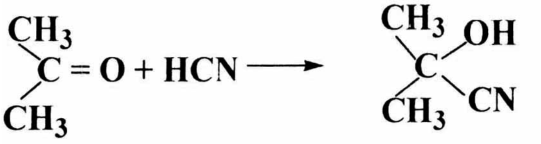
असममित ऐल्कीनों पर HX का योग मार्कोनीकॉफ के नियम (Markonikoff's Rule) के अनुसार होता है । इसके अनुसार "जब हाइड्रोजन हैलाइड का योग असममित ऐल्कीन से होता है तो अभिकर्मक का हाइड्रोजन अथवा धनात्मक भाग ऐल्कीन के द्विआबन्ध से आबन्धित उस कार्बन परमाणु पर जुड़ता है जिस पर हाइड्रोजन परमाणुओं की संख्या पहले से अधिक हों ।" अत:

2–हैलोब्यूटेन

बोध प्रश्न 7: 

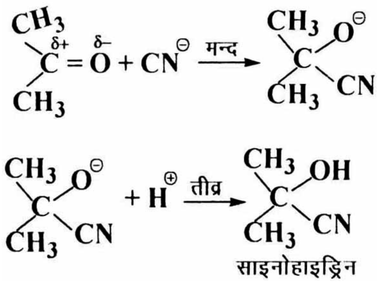
1.5.3.2 नाभिकस्नेही योगात्मक अभिक्रियाएँ (Nucleophilic Addition Reaction):

इन अभिक्रियाओं में नाभिकस्नेही अभिकर्मक का ऋणात्मक भाग असंतृप्ता पर आक्रमण करता है । यह अभिक्रियाएँ कार्बन व अधिक विद्युत ऋणता वाल तत्वो यौगिकों में पाई जाती है । उदाहरणार्थ-



साइनोहाइड्रिन

ऑक्सीजन की अधिक विद्यूतऋणता के कारण π-आबन्ध के इलेक्ट्रॉन ऑक्सीजन की ओर आकर्षित रहते हैं तथा कार्बन आंशिक धनावेशित हो जाता है एवं ऑक्सीजन आंशिक ऋणावेशित । अत: अभिकर्मक HCN $CN^{\ominus}$नावेशित कार्बन पर आसानी से आक्रमण कर जुड़ जाता है ।



द्वितीय पद में उदासीन साइनोहाड्रिन तीव्रता से बन जाता है ।

1.5.3.3 मुक्त मूलक योगात्मक अभिक्रियाएँ: ऐल्कीनों के साथ जब हाइड्रोजन हैलाइड की अभिक्रिया परॉक्साइड की उपस्थिति में कराई जाती है, तब क्रियाविधि में मुक्त मूलकों का भाग होता है ।

$$R-CH=CH_2+HX \xrightarrow[\text{परॉक्साइड}]{} R-CH_2-CH_2-X$$

इसमें मर्कोनीकॉफ नियम की पालना नहीं होती है। यह श्रृंखला अभिक्रिया होती है तथा इसमें निम्न तीन पद होते हैं ।

(अ) श्रृंखला समारम्भन पद: इसमें उदासीन अणु में अत्यन्त अभिक्रियाशील मुक्त मूलक बनते हैं ।

$$R-O-O-R \rightarrow 2RO^{\bullet}$$

$$HX + R\dot{O} \rightarrow \dot{X} + ROH$$

(ब) श्रृंखला संचरण पद: नए मुक्त मूलक बनने के कारण अभिक्रिया आगे बढ़ती हैं ।

$$\dot{X} + 2RCH{=}CH_2 \longrightarrow R\dot{C}H\,CH_2X + RCH(X)\dot{C}H_2$$

(स) श्रृंखला समापन पद : मुक्त मूलकों के योग से उत्पाद बनता है ।

$$\dot{X} + \dot{X} \longrightarrow X_2$$

$$R\dot{C}H\,CH_2X + R\dot{C}H\,CH_2X \longrightarrow \begin{matrix} R-CH-CH_2X \\ | \\ R-CH-CH_2X \end{matrix}$$

$$R\dot{C}H\,CH_2X + \dot{X} \longrightarrow R-CH(X)-CH_2X$$

1.5.4 विलोपन अभिक्रियाएँ (Elimination Reaction):

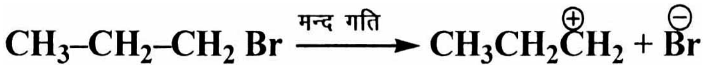
इन अभिक्रियाओं में छोटे अणुओं के निष्कासन के कारण दो σ -आबन्धो का π-आबन्ध के रूप में परिवर्तन होता हैं । उदाहरणार्थ-ऐल्किल हैलाइडों का विहाइड्रोहैलोजनीकरण

(Dehydrohalogenation of alkyl halides) जब 1-ब्रोमोप्रोपेन की ऐल्कोहॉलिक KOH के साथ अभिक्रिया कराते हैं, तो KBr का निष्कासन होता है एवं उत्पाद प्रोपीन प्राप्त होती है

$$CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2\ Br \xrightarrow{Alc.KOH} CH_3CH{=}CH_2{+}KBr{+}H_2O$$

यह दो प्रकार से हो सकता है ।

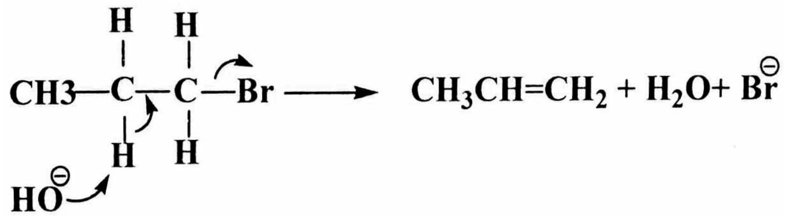
1.5.4.1 एक अणुक (Unimolecular, E1): यह दो पदों में सम्पन्न होती है किन्तु वेग निर्धारण पद में एक ही अणु की सान्द्रता पर निर्भरता देखी जाती है । इस पद में कार्बोकैटायन का सृजन एल्किल हैलाइड के आयनन से होता है ।



द्वितीय पद में कार्बोकैटायन एक हाइड्रोजन आयन को खोकर स्थायित्व को प्राप्त करता है । यह पद तीव्र होता है अतः अभिक्रिया के वेग निर्धारण में इस पद की कोई भूमिका नहीं होती ।

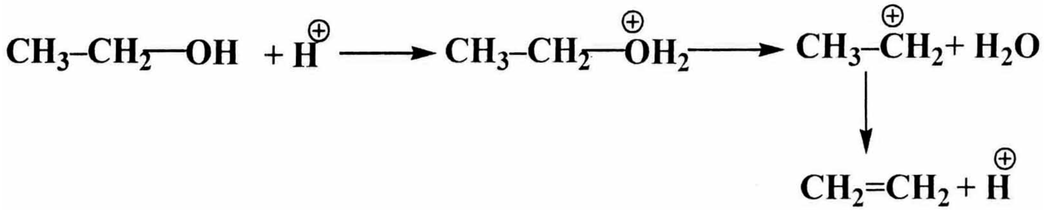
$$CH_3CH_2\overset{\oplus}{C}H_2 \xrightarrow{\text{तीव्र}} CH_3CH = CH_2 + \overset{\oplus}{H}$$

1.5.4.2 द्विअणुक (Bimolecular, E2): इस प्रकार की अभिक्रियाओं में वेग अभिकारक तथा अभिकर्मक दोनों की ही सान्द्रता पर निर्भर करता है । एक ओर से अवशिष्ट समूह (Leaving group) का हैलाइड की तरह निष्कासन तथा दूसरी तरफ नाभिकस्नेही के अभिकारक पीछे की ओर से आक्रमण करके एक एक प्रोटोन का अपहरण करता है । परिणामस्वरूप अणु से एक HX अणु का विलोपन सम्पन्न होता है तथा इस प्रकार असंतृप्त उत्पाद निर्मित होते हैं ।



हैलोजन की अधिक विद्यूतऋणता के कारण कार्बन- हैलोजन आबन्ध में ध्रुवण होता है जिसके कारण β कार्बन पर उपस्थित C-H आबन्ध दुर्बल हो जाता है तथा नाभिक स्नेही उस पर आसानी से आक्रमण, कर एक प्रोटोन का अपहरण करता है ।

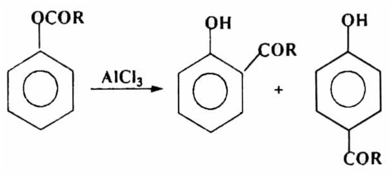
इसी प्रकार ऐल्कोहॉल के निर्जलीकरण (Dehydration) से असंतृप्त यौगिक बनते हैं ।

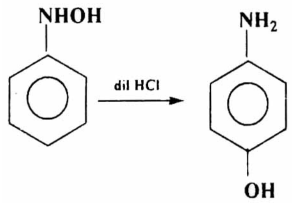


1.5.5 पुनर्विन्यास अभिक्रियाएँ (Rearrangement Reaction)

इस प्रकार की अभिक्रियाओं में अणु में पहले से ही उपस्थित समूहों, परमाणुओं या अणुओं के पुनर्विन्यास से नए उत्पाद बनते हैं ।

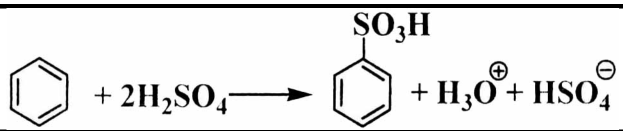
उदाहरणार्थ-

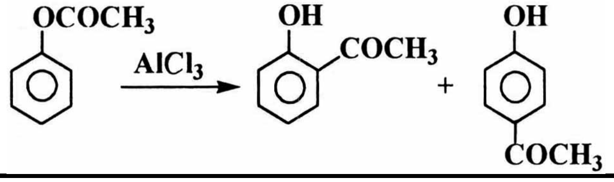




$$NH_4CNO \xrightarrow{\Delta} NH_2CO\,NH_2$$

$$CH_3CH_2CH_2CH_3 \xrightarrow[\Delta]{AlCl_3} CH_3\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}CH_3$$ समावयवीकरण

	बोध प्रश्न 8 : निम्न अभिक्रियाओं के प्रकार बताइये ।
(i)	
(ii)	$CH_2=CH-CH=CH_2 + Br_2 \longrightarrow \underset{Br}{CH_2}-\underset{Br}{CH}-CH=CH_2 + \underset{Br}{CH_2}-CH=CH-\underset{Br}{CH_2}$
(iii)	$CH_3-\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{C}}-H \xrightarrow{Br_2,h\nu} CH_3-\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{C}}-Br + CH_3-\overset{CH_3}{\underset{CH_2Br}{C}}-H$
(iv)	$CH_3Br + \overset{\ominus}{O}H \longrightarrow CH_3OH + Br^{\ominus}$
(v)	$(CH_3)_3\,C-Br + \overset{\ominus}{O}H \longrightarrow (CH_3)_3\,C-OH + Br^{\ominus}$
(vi)	$(CH_3)_3\,C-Cl \longrightarrow CH_3-\underset{CH_3}{C}=CH_2 + HCl$
(vii)	$CH_3CH_2Br + \overset{\ominus}{O}C_2H_5 \longrightarrow CH_2=CH_2 + C_2H_5OH + Br^{\ominus}$
(viii)	$CH_3-CH=CH_2 + HCl \longrightarrow CH_3-\underset{Cl}{CH}-CH_3$
(ix)	$n\ CH_2=CH_2 \xrightarrow[h\nu]{H_2O_2} -\!\!(CH_2-CH_2)\!\!-_n$
(x)	$CH_3-\underset{H}{C}=O \xrightarrow{H_2O} CH_3-\underset{H}{C}\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}$

(xi)	

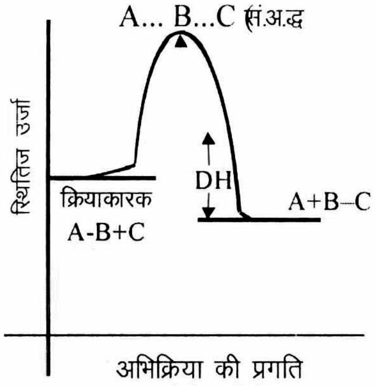
1.6 ऊर्जा पहुओं पर विचार

जब भी कोई रासायनिक अभिक्रिया होती है तब आबन्धों के टूटने और बनने में अणुओं की ऊर्जा की स्थिति में परिवर्तन आता है I यदि अभिक्रियाकारक के दुर्बल आबन्ध टूटकर उत्पाद के प्रबल आबन्ध बनाते हैं, तो इस पूरे प्रक्रम में ऊर्जा मुक्त होती है I इस प्रकार की अभिक्रिया को ऊष्माक्षेपी (Exothermic) अभिक्रिया कहते हैं I क्रियाकारकों की

कुल ऊर्जा E_R की तुलना में उत्पादों की ऊर्जा E_P, कम होती है I अत: $E_R > E_P$ इसे ΔH या अभिक्रिया की ऊष्मा, जिसे हम एंथेल्पी भी कहते हैं, अभिव्यक्त निम्न सम्बन्ध से करते हैं

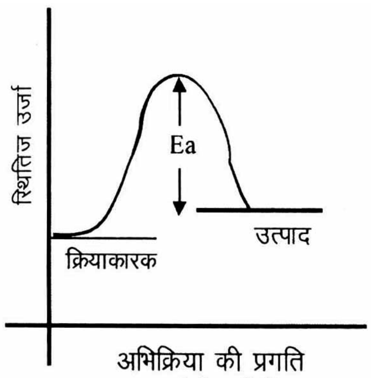
ΔH =E ऊर्जा अभिकारक - E ऊर्जा उत्पाद

ऊष्माक्षेपी अभिक्रिया में ΔH मान ऋणात्मक होता है क्योंकि उत्पाद के प्रबल आबन्ध बनने में जितनी ऊर्जा उत्सर्जित होती है, वह अभिकारक के आबन्ध तोड़ने के लिए आवश्यक ऊर्जा से अधिक होती है I इसलिए ΔH एक ऐसा माप है जिससे हम अभिक्रियाकारक से उत्पाद में परिवर्तित में निहित ऊर्जा परिवर्तन को जान सकते हैं I अणुओं की स्थितिज ऊर्जा एवं अभिक्रिया की प्रगति के मध्य ग्राफ निम्न प्रकार होगा I



ऊष्माक्षेपी अभिक्रिया

इसके विपरीत यदि अभिकारक के आबन्ध उत्पाद के आबन्धों की तुलना में अधिक प्रबल है, तो $E_P > E_R$ एवं ΔH का मान धनात्मक होगा I इस प्रकार की अभिक्रिया को ऊष्माशोषी (Endothermic) अभिक्रिया कहते हैं तथा इसे लेखाचित्र द्वारा निम्न रूप से दर्शाया जाता है I



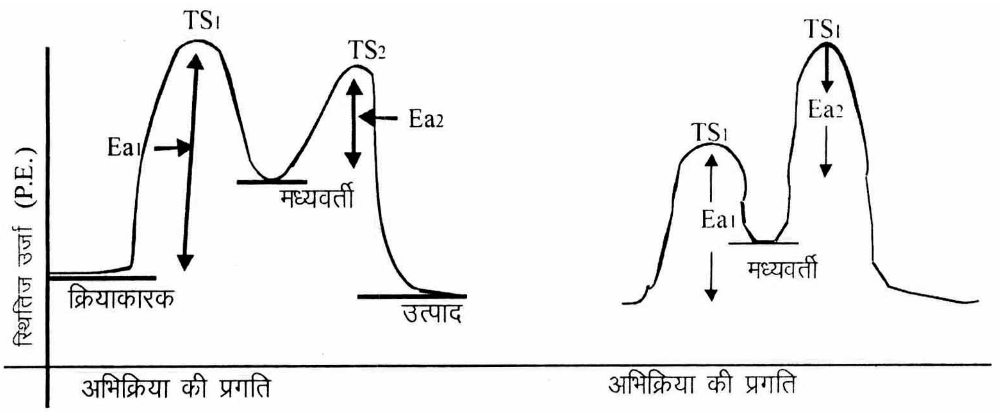
ऊष्माशोषी अभिक्रिया

अभिक्रियाकारक के अणुओं के आपस में संघटन (Collision) से ऊर्जा की न्यूनतम निश्चित मात्रा उत्पन्न होती है, तभी कोई रासायनिक अभिक्रिया पूर्ण होती है । इस आवश्यक न्यूनतम ऊर्जा को सक्रियण ऊर्जा (Energy of activation, Ea) कहते हैं । यह अभिक्रियाकारक एवं उत्पाद के मध्य एक ऊर्जा अवरोध (Energy barrier) होता है जिसे पार करके ही उत्पाद की प्राप्ति हो सकती है । इसका एक ऊर्जा पहाड़ी के रूप में चाक्षुषीकरण (Visualization) किया जा सकता है, जिसकी इकाई कि. कैलोरी / मोल है ।

जब अभिक्रियाकारक अणु सक्रियण ऊर्जा को प्राप्त कर लेते हैं तो वह इस ऊर्जा अवरोध के शीर्ष पर पहुँच जाते हैं । इस समय पुराने आबन्ध टूटने लगते हैं तथा नए आबन्ध बनने आरम्भ हो जाते हैं । अणु की यह अवस्था बहुत गतिक (Dynamic) होती है तथा इसे संक्रमण अवस्था (Transition state,T.S) कहते हैं । इस शिखर ऊर्जा के निकट अणुओं के संग्रह को सक्रियित संकुल (Activated Complex) कहते हैं ।

किसी अभिक्रिया के लिए Ea का मान जितना अधिक होगा, या ऊर्जा अवरोध जितना अधिक होगा, अभिक्रिया उतनी ही मन्द गति से होगी । उच्चतम ऊर्जा स्थिति पर होने के कारण संक्रमण अवस्था के बनते ही वह तुरन्त उत्पाद में परिवर्तित हो कर स्थायित्व को प्राप्त करती है ।

जब किसी रासायनिक अभिक्रिया में एक से अधिक पद होते हैं, तब उतनी ही संक्रमण अवस्थाओं का निर्माण होता है । जैसे, दो पदों वाली अभिक्रिया में दो संक्रमण अवस्थाएँ TS_1 एवं TS_2 बनेंगी । इन दोनों अवस्थाओं के मध्य एक निम्न ऊर्जा स्तर घाटी (valley) के रूप में पाया जाता है । इस घाटी में स्थित स्पीशीज को मध्यवर्ती (Inetemediate) कहते हैं तथा निम्न ऊर्जा के होने के कारण उनमें कुछ स्थायित्व होता है । ऊर्जा की घाटी जितनी गहरी होती है मध्यवर्ती उतना ही स्थायी होता है । इस द्विपद अभिक्रिया का आलेख निम्न हैं ।



अभिक्रिया निर्देशांक (Reaction Co-ordinate)

(i) **प्रथम पद:** वेग निर्धारक पद (ii) **द्वितीय पद:** वेग निर्धारक पद

इस आलेख में $Ea_1 >> Ea_2$, अत: मध्यवर्ती बहुत अस्थायी है तथा वह तुरन्त उत्पाद में परिवर्तित हो जाता है । अत: प्रथम पद मन्द होने के कारण वेग निर्धारक पद होगा । यदि $Ea_2 >> Ea_1$,ऊर्जा घाटी गहरी होगी अत: मध्यवर्ती स्थायी होगा तथा द्वितीय पद वेग निर्धारण का कार्य करेगा ।

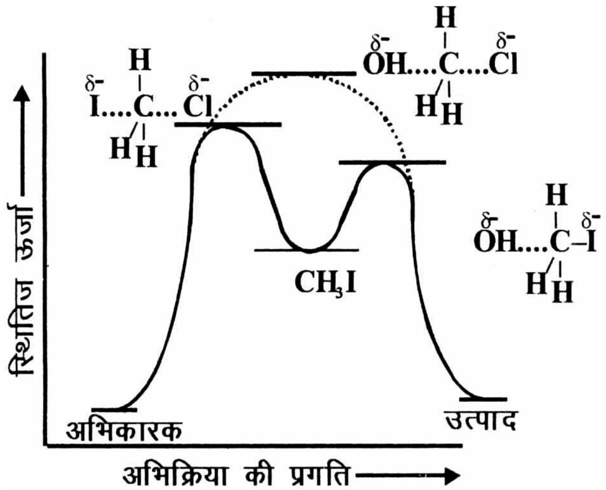
1.6.1 उत्प्रेरण (Catalysis)

उत्प्रेरक एक ऐसा पदार्थ हैं जो अभिक्रिया के वेग को बढ़ाता है, पर स्वयं इसका उपभोग नहीं होता हैं । यह अभिक्रिया के प्रारम्भिक पद में अभिकारक से जुड़ कर ऐसा पथ उपलब्ध कराता है जिसमें संक्रमण अवस्था कम ऊर्जा वाली होती है । अभिक्रिया के अन्तिम पद में उत्प्रेरक का पुनर्जनन (Regeneration) हो जाता है । अत: ऐसा प्रतीत होता है जैसे उत्प्रेरक मात्र अपनी स्थिति से ही अभिक्रिया का वेग बढ़ाता है किन्तु वास्तविकता में यह अभिक्रिया में भाग लेकर कम ऊर्जा वाली संक्रमण अवस्था बनाकर अभिक्रिया को एक अनुकूल विकल्प का पथ देता है ।

यदि मेथिल क्लोराइड के जल अपघटन का अध्ययन किया जाए तो यह देखा जाता है कि अभिक्रिया की क्रियाविधि एक ही पद में निम्न प्रकार से होती है-

$$CH_3Cl + \overset{\ominus}{O}H \longrightarrow CH_3OH + Cl^{\ominus}$$

यह S_N2 अभिक्रिया है । यदि अभिक्रिया में आयोडाइड आयन और डाले जाएँ तो वह उत्प्रेरक की तरह कार्य करते हैं तथा अभिक्रिया का वेग बढ़ जाता है । जब अभिक्रिया में आयोडाइड आयन डाले जाते हैं, तो वह ऐसी संक्रमण अवस्थाएँ बनाते हैं जो एक पद वाली क्रियाविधि की संक्रमण अवस्था से कम ऊर्जा वाली होती है । जैसा कि आलेख में देखा जा सकता है ।



1.7 सारांश (Summary)

- कार्बन परमाणु जितने π- आबन्ध बनाता है, उसके पास उतने ही असंकरित p-कक्षक उपलब्ध होते हैं । π -आबन्ध सदैव σ -आबन्ध बनने के बाद बनता है । इस आबन्ध में नोडीय तल होने के कारण ये σ -आबन्ध से दुर्बल होते हैं तथा थोडी सी ऊर्जा मिलने पर ही टूट जाते हैं ।
- एक आदर्श सहसंयोजक में सहभाजित इलेक्ट्रॉन युग्म दो परमाणुओं के मध्य स्थित होता है । किन्तु इस तरह के आबन्ध का बनना बहुत कठिन होता है क्योंकि अणु में कई कारक कार्य करते हैं जो आदर्श सहसंयोजक आबन्ध में ध्रुवण उत्पन्न करके आबन्ध इलेक्ट्रॉनों को किसी एक की ओर खिसका देते हैं । यदि धुव्रण का कारण विद्यूतऋणता है; तो इसे प्रेरणिक प्रभाव कहते हैं । यह एक स्थायी प्रभाव है जो अणु में सदैव उपस्थित रहता है । इसी प्रकार स्थायी प्रभाव π-आबन्धों के संयुग्मन के कारण अनुनाद तथा σ -आबन्धों के अतिव्यापन के कारण अतिसंयुग्मन होता हैं । अस्थायी इलेक्ट्रोमरी प्रभाव भी इलेक्ट्रॉन को विस्थानीकृत करता है । यह सभी प्रभाव मिलकर अणु के आबन्धों के ध्रुवण को समझाते हैं ।
- इलेक्ट्रॉनों की गतिविधियों को दर्शाने के लिए शीर्ष संकेतन का उपयोग किया जाता है जिसे घुमावदार तीरों द्वारा दिखाया जाता है ।
- कार्बनिक अभिक्रियाएँ मुख्यत: चार प्रकार की होती है-

  प्रतिस्थापन, योगात्मक, विलोपन एवं पुनर्विन्यास । योगात्मक अभिक्रियाएँ असंतृप्त यौगिकों अथवा जो परमाणु द्विआबन्ध बनाते हैं, में पाई जाती हैं, जबकि विलोपन अभिक्रियाओं द्वारा असंतृप्त यौगिक बनते हैं । जब अभिकारक अणु से किसी समूह के स्थान पर दूसरा समूह जुड़ जाता है तब उसे प्रतिस्थापन अभिक्रिया कहते हैं तथा यदि अणु में उपस्थित समूह अपना स्थान बदलकर नया स्थान ले लेते हैं तो उन्हें पुनर्विन्यास अभिक्रिया कहते हैं ।
- उत्पाद की स्थितिज ऊर्जा अभिकारकों की तुलना में कम होती है । यही कारण है कि जिससे स्थिर उत्पाद बनते हैं । इस परिवर्तन के क्रम में कई उच्च ऊर्जा की स्थितियाँ आती है जिन्हें संक्रमण अवस्था व मध्यवर्ती कहाँ जाता हैं । संक्रमण अवस्था की ऊर्जा सर्वोच्च होने के कारण

ये बहुत अस्थायी होते हैं एव तुरन्त मध्यवर्ती (बहुपद अभिक्रिया में) या उत्पाद (एक पद अभिक्रिया में) में परिवर्तित हो जाते हैं। यदि अभिक्रिया में कोई ऐसा उत्पाद डाल दिया जाए जो एक निम्न ऊर्जा पथ उपलब्ध करता हो तो अभिक्रिया की गति त्वरित हो जाती है। इसे उत्प्रेरित अभिक्रिया कहते हैं। अभिक्रिया के अन्त में उत्प्रेरक का पुनर्निमाण हो जाता है तथा ऐसा प्रतीत होता है जैसे इसकी मात्र उपस्थिति ही अभिक्रिया को तेज कर देती हैं।

1.8 शब्दावली

आण्विक कक्षक: एक से अधिक परमाणु से सम्बद्ध कक्षक

आण्विक कक्षकीय सिद्धान्त: वह सिद्धान्त जो परमाणु की तरह अणु में इलेक्ट्रॉनों को कक्षकों में उपस्थित मानता है लेकिन कक्षक पूरे अणु के ऊपर विस्थानीकृत हो।

अतिसंयुग्मन : π-और σ -आबन्ध के अतिव्यापन द्वारा इलेक्ट्रॉन का विस्थानीकरण

उत्प्रेरक : वह यौगिक जो अभिक्रिया की गति को तेज करता है।

अनुनाद: इलेक्ट्रॉनों के विस्थानीकरण के लिए सबसे महत्वपूर्ण गुण धर्म है जो π-π या p-π युग्मन के कारण होता है।

इलेक्ट्रॉनिक अभिविन्यास: किसी परमाणु में निम्नतम ऊर्जा वाले कक्षकों में इलेक्ट्रॉन के वितरण का संकेतात्मक वर्णन

इलेक्ट्रॉनस्नेही योगात्मक अभिक्रिया: वह योगात्मक अभिक्रिया जो इलेक्ट्रॉनस्नेही के आक्रमण से प्रारम्भ हो।

E1, क्रियाविधि प्रथम कोटि की विलोपन अभिक्रिया

E2 क्रियाविधि: द्वितीय कोटि की विलोपन अभिक्रिया

आणविक कक्षक: Molecular orbital

आण्विक कक्षकीय सिद्धान्त, Molecular orbital theory

अतिसंयुग्मन, Hyperconjugation

उत्प्रेरक, Catalyst

अनुनाद, Resonance

इलेक्ट्रॉनिक विन्यास, Electronic configuration

इलेक्ट्रॉनस्नेही योगात्मक अभिक्रिया, Electrophilic addition reaction

E1 क्रियाविधि **E1** Mechanism

E2 क्रियाविधि **E1** Mechanism

ऊष्माशोषी अभिक्रिया Endothermic reaction

ऊष्माक्षेपी अभिक्रिया, Exothermic reaction

ऐल्केन, Alkane

पूर्णऊष्मा, एथैल्पी, Enthalpy

कक्षक, Orbit

नोड, Node

नाभिकस्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रिया, Nucleophilic substitution reaction
नाभिकस्नेही योगात्मक अभिक्रिया, Nucleophilic addition reaction
पाई (π) आबन्ध, pi (π) Bond
पुनर्विन्यास अभिक्रिया, Rearrangement reaction
प्रेरणिक प्रभाव, Inductive effect
परमाण्वीय कक्षक, Atomic Orbital
मध्यवर्ती, Intermediate
योगात्मक अभिक्रिया, Addition reaction
विद्युत्ऋणता, Electronegativity
विलोपन अभिक्रिया, Elimination reaction
संकरित कक्षक, Hybrid Orbital
सक्रियण ऊर्जा, Activation Orbital
साम्य स्थिरांक Equilibrium constant
ऊष्माशोषी अभिक्रिया: अभिक्रिया जिसका ΔH धनात्मक हो
ऊष्माक्षेपी अभिक्रिया: अभिक्रिया जिसका ΔH ऋणात्मक हो
ऐल्केन: एक हाइड्रोकार्बन जिसमें केवल एकल आबन्ध हो
ऐल्कीन: वह हाईड्रोकार्बन जिसमें द्विआबन्ध हो
ऐल्काइन: वह हाड्रोकार्बन जिसमें त्रिआबन्ध हो
ऐन्थेल्पी: अभिक्रिया में निकलने वाली (-ΔH) या अवशोषित होने वाली (ΔH) ऊष्मा ।
कक्षक: नाभिक के चारों ओर वह क्षेत्र जहाँ इलेक्ट्रॉन के पाऐ जाने की सर्वाधिक सम्भावना हो
नोड: कक्षक का वह भाग जहाँ इलेक्ट्रॉन पाए जाने की सम्भावना शून्य हो
नाभिकस्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रिया: वह अभिक्रिया जिसमें किसी समूह का प्रतिस्थापन किसी नाभिकस्नेही से होता है।
नाभिकस्नेही योगात्मक अभिक्रिया: वह अभिक्रिया जिसमें अभिकारक से नाभिकस्नेही जुड़ता हो ।
पाई (π) आबन्ध ρ कक्षक के समपार्शिवक अतिव्यापन से बनने वाला आबन्ध
पुनर्विन्यास अभिक्रिया: जिस अभिक्रिया में पूर्व उपस्थित समूह या परमाणु अपना स्थान बदल कर उत्पाद बनाते हैं ।
प्रेरणिक प्रभाव: विद्यूतऋणता में अन्तर के कारण इलेक्ट्रॉन का विस्थानीकरण
परमाण्वीय कक्षक: एक परमाणु से सम्बन्ध कक्षक
मध्यवर्ती: वह स्पीशीज जो अभिक्रिया में उत्पाद बनने से पूर्व बनती हैं ।
योगात्मक अभिक्रिया: ऐसी अभिक्रिया जिसमें परमाणु या समूह अभिकारक के साथ जुड़ जाते हों ।
विद्युत्ऋणता: इलेक्ट्रॉन को अपनी ओर आकर्षित करने की प्रवृत्ति
विलोपन अभिक्रिया: जिस अभिक्रिया में अभिकारक रवे कोई परमाणु या समूह का निष्कासन हों
संकरित कक्षक: मिश्र कक्षक
सक्रियण ऊर्जा: अभिक्रिया के पूर्ण होने में ऊर्जा अवरोध

1.9 संदर्भ ग्रन्थ (References)

1.9.1 और्गेनिक कैमिस्ट्री - मॉरिसन एण्ड बॉयड, प्रिटिंस हाल ऑफ इण्डिया, नई दिल्ली ।

1.9.2 और्गेनिक कैमिस्ट्री-वॉल्यूम- 1, आई. एल. फिनार, पियरसन संजुकेशन, दिल्ली ।

1.9.3 रिऐक्शन मेकेनिज़्म- सिंह, मुखर्जी, मैकमिलन पब्लिकेशन, नई दिल्ली ।

1.9.4 ऐडवान्सड और्गेनिक कैमिस्ट्री- जेरी मार्च, जॉन वाइले, नई दिल्ली ।

1.10 बोध प्रश्नों के उत्तर

1. कार्बन परमाणुओं की संकरण अवस्था

(i) $\underset{Sp^3}{CH_3} - \underset{sp^2}{CH} = \underset{sp^2}{CH_2}$

(ii) $\underset{Sp^3}{CH_2} = \underset{sp}{C} = \underset{sp^2}{CH_2}$

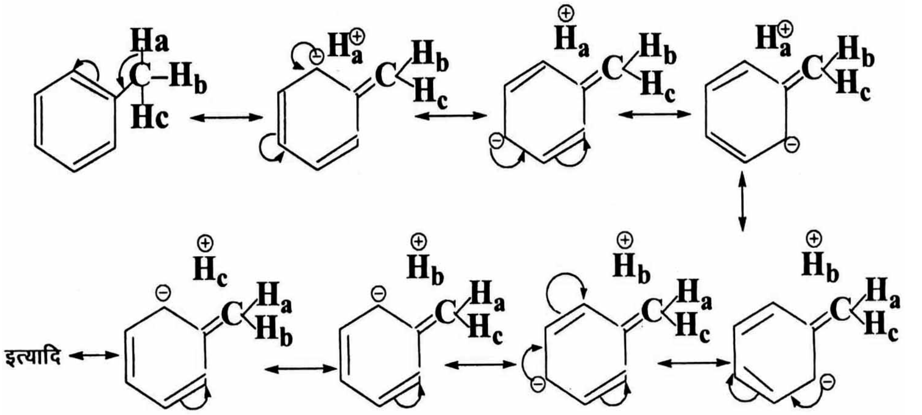
(iii) $\underset{Sp^3}{CH_3} - \underset{sp}{C} \equiv \underset{sp}{CH}$

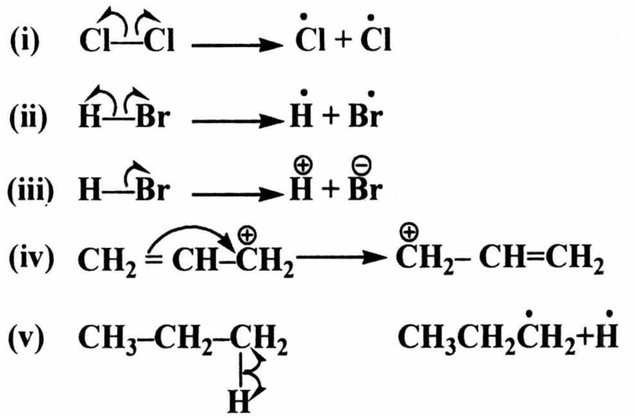
2. (i) $CH_3COOH < ClCH_2COOH$

(ii) $CH_3NH_2 > NH_3$

3. $CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 \longleftrightarrow \overset{\oplus}{C}H_2{-}CH{=}CH{-}\overset{\ominus}{C}H_2 \longleftrightarrow \overset{\ominus}{C}H_2{-}CH{=}CH{-}\overset{\oplus}{C}H$

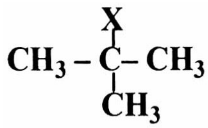
4.



5. 

6.

इलेक्ट्रॉनस्नेही / इलेक्ट्रोफाइल	नाभिकस्नेही / न्यूक्लिओफाइल
$AlCl_3$	$H^{\ominus}$
$CH_3CH_2\overset{\oplus}{C}H_2$	$CH_3O^{\ominus}$
$CH_3\overset{\oplus}{C}HCH_3$	$\ddot{N}H_3$
$NH_4^{\oplus}$	$CH_3CH_2CH_2^{\ominus}$

7. 

8. (I) इलेक्ट्रॉनस्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रिया, S_E
(II) इलेक्ट्रॉन स्नेही योगात्मक अभिक्रिया
(III) मुक्त मूलक प्रतिस्थापन अभिक्रिया ना
(IV) नाभिकस्नेही प्रतिस्थापन, द्विअणुक S_N2
(V) नाभिकस्नेही प्रतिस्थापन, एकअणुक S_N1
(VI) विलोपन, एकअणुक E1
(VII) विलोपन द्विअणुक E2
(VIII) इलेक्ट्रॉनस्नेही योगात्मक अभिक्रिया
(IX) मुक्त मूलक योगात्मक अभिक्रिया
(X) नाभिकस्नेही योगात्मक अभिक्रिया
(XI) पुनर्विन्यास अभिक्रिया

1.11 अभ्यासार्थ प्रश्न

1.11.1 प्रेरणिक प्रभाव से आप क्या समझते हैं उदाहरण-सहित इसका उपयोग बताइए ।

1.11.2 S_N1 एवं S_N2 क्रियाविधि में क्या अन्तर है? एथिल क्लोराइड की KOH से अभिक्रिया की क्रियाविधि समझाइए।

1.11.3 ऊष्माक्षेपी और ऊष्माशोषी अभिक्रियाओं में अन्तर बताइए ।

1.11.4 एथीन, एथेन एवं एथाइन अणुओं की ज्यामिति संकरण के द्वारा समझाइए ।

1.11.5 निम्न अभिक्रियाओं की क्रियाविधि समझाइए ।

(i) मेथैन का क्लोरीनीकरण

(ii) बेन्जीन का नाइट्रीकरण

(iii) एथीन का ब्रोमीनीकरण

(iv) ऐल्किल हैलाइडो का विहाइड्रोहैलोजनीकरण

इकाई-2 कार्बनिक अभिक्रियाओं की सामान्य धारणा II (General Concepts of Organic Reactions-II)

इकाई की रूपरेखा

2.0 उद्देश्य

2.1 प्रस्तावना

2.2 अभिक्रियाशील मध्यवर्ती

22.1 कार्बोधनायन

22.2 कार्बोऋणायन

2.2.3 कार्बन मुक्त मूलक

2.2.4 कार्बीन

2.2.5 ऐराइन

2.2.6 नाइट्रीन

2.3 नियमनिष्ठ आवेश का निर्धारण

2.4 अभिक्रिया-क्रियाविधि ज्ञात करने के विधियाँ

2.4.1 उत्पाद विश्लेषण

2.4.2 मध्यवर्ती की पहचान

(i) पृथक्करण

(ii) विपाशन

(iii) स्पेक्ट्रोमिति

2.4.3 समस्थानिक प्रभाव

2.4.4 गतिकीय अध्ययन

2.4.5 त्रिविम रासायनिक अध्ययन

2.5 सारांश

2.6 शब्दावली

2.7 संदर्भ ग्रन्थ

2.8 बोध प्रश्नों के उत्तर

2.9 अभ्यासार्थ प्रश्न

2.0 उद्देश्य (Objective)

इस इकाई के अध्ययन के उपरान्त आपको कार्बनिक अभिक्रियाओं की निम्न सामान्य धारणाओं के बारे में जानकारी प्राप्त हो जाएगी -

- अभिक्रियाशील मध्यवर्ती-कार्बोधनायन, कार्बोऋणायन, कार्बन मुक्त मूलक, कार्बीन, ऐराइन एवं नाइट्रीन ।
- नियमनिष्ट आवेश का निर्धारण ।
- अभिक्रिया-क्रियाविधि ज्ञात करने की विभिन्न विधियाँ- उत्पाद विश्लेषण, मध्यवर्ती की पहचानने की विधियाँ । समस्थानिक प्रभाव, गतिकीय प्रभाव एवं त्रिविम रासायनिक छबियाँ ।

2.1 प्रस्तावना (Introduction)

इस इकाई का उद्देश्य कार्बनिक अभिक्रियाओं में' भाग ले रहे विभिन्न मध्यवर्तियों एवं विभिन्न अभिक्रियाविधियो के निर्धारण के विषय में जानकारी प्राप्त करना है । सभी अभिक्रियाओं को इन्हीं आधारभूत सिद्धांतों एवं नियमों के आधार पर समझा जा सकता है ।

किसी भी कार्बनिक रासायनिक अभिक्रिया की क्रियाविधि के अध्ययन के लिए उस अभिक्रिया में बनने वाले मध्यवर्ती, उसके स्थायित्व, उसकी क्रियाशीलता की कोटि आदि के विषय में जानकारी होना आवश्यक है । इन सभी बिन्दुओं पर इकाई के खण्ड 2.2 एवं 2.3 में प्रकाश डाला गया है । खण्ड 2.4 सम्बन्धित है उन सभी विधियों से जिनका प्रयोग करके अभिक्रिया की क्रियाविधि के विषय में महत्वपूर्ण जानकारी एकत्रित की जाती है तथा इस जानकारी को प्रयुक्त कर क्रियाविधि का निर्धारण किया जाता है ।

2.2 अभिक्रियाशील मध्यवर्ती (Reactive Intermediates)

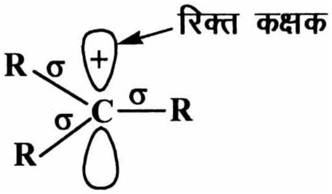
दो या दो से अधिक पदों में सम्पन्न होने वाली अभिक्रियाओं में मध्यवर्ती का बनना पाया जाता है तथा यदि n पदों में अभिक्रिया होती है, तो मध्यवर्ती की संख्या (n-1) होती है । मध्यवर्ती के ऊर्जा स्तर तथा स्थायित्व के विषय में प्रथम अध्याय में कुछ जानकारी के पश्चात् इनके प्रकार तथा स्थायित्व के कारणों के बारे में विस्तार से जानकारी प्राप्त करेंगे । कार्बनिक अभिक्रियाओं की क्रियाविधि में जो मध्यवर्ती प्रमुखता में पाए जाते हैं, वह है कार्बोधनायन, काबोऋणायन मुक्त मूलक, कार्बीन, ऐराइन, नाइट्रीन आदि ।

2.2.1 कार्बोधनायन या कार्बोकैटायन (Carbocation)

इस प्रकार के मध्यवर्ती विषमांश विखण्डन के कारण बनते हैं । जब कार्बन एवं उससे अधिक ऋणाविद्युती परमाणु के मध्य सहसंयोजक आबंध बनता है, तब साझा इलेक्ट्रॉन युग्म (shared pair of electrons) अधिक ऋणाविद्युती परमाणु की ओर खिसका (shifted) हुआ रहता है । इस प्रकार के आबन्ध जब टूटते है, तब इलेक्ट्रॉन युग्म अधिक विद्यूतऋणता वाले परमाणु की ओर आकर्षित होकर उसके पास चला जाता है । फलस्वरूप कार्बन पर इलेक्ट्रॉन की न्यूनता हो जाती है तथा इस प्रकार वह धनावेशित हो जाता है ।

कार्बोधनायन के लिए प्रचलित नाम कार्बोनियम (Carbonium) आयन भी है । इस नाम को वर्तमान समय में प्रयोग नहीं किया जाता है । इसका कारण ओनियम (Onium) अनुलग्न से लगाया जाने वाला तात्पर्य है । जब भी किसी आयन में ओनियम (onium) का उपयोग होता है तब यह निष्कर्ष निकलता है कि वह परमाणु अपनी उदासीन अवस्था से सामान्यतया देखी जानी वाली संयोजकता से अधिक की स्थिति में उपस्थित है । उदाहरणार्थ, अमोनियम आयन, $NH+_4$ में नाइट्रोजन तीन (सामान्य संयोजकता) से अधिक की संयोजकता दर्शाकर धनावेशित है इस प्रकार यदि कार्बन चार से अधिक संयोजकता प्रदर्शित करता है तब $+CH_5$ को मीथेनोनियम आयन (methanonium) कहना सही है लेकिन .$+CH_3$ को मेथिल कार्बोधनायन कहना उचित है ।

(i) **संरचना (Structure) :** कार्बोधनायन में कार्बन की अवस्था sp^2 संकरित होती है तथा इसकी संरचना समतलीय त्रिभुजीय (planar trigonal) होती है । sp^2 संकरण के कारण एक 2p कक्षक रिक्त होता है तथा इसी कक्षक में इलेक्ट्रॉन को ग्रहण कर कार्बन के अष्टक पूर्ण किया जाता है । तीन sp^2 कक्षक तीन समूहों के साथ σ -आबन्ध बनाते है जिनका आबन्ध कोण 120^0 होता है । असंकरित रिक्त p- कक्षक इन समतलीय समूहों के लम्बवत (Perpendicular) होता है ।

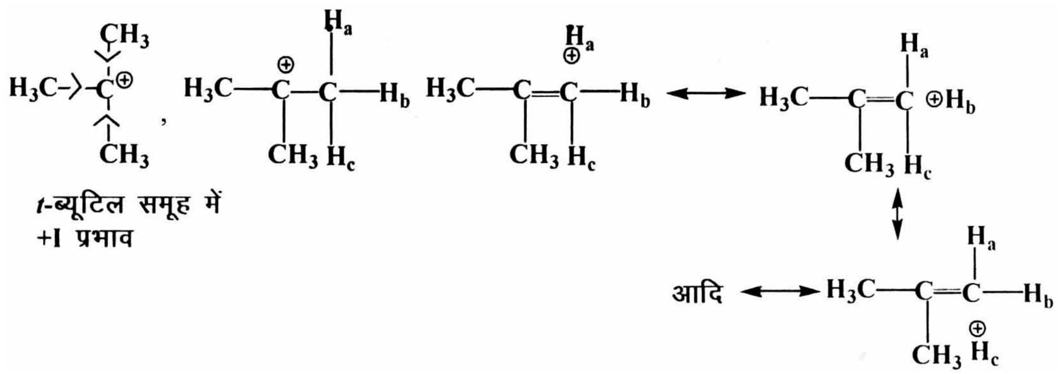


(ii) **स्थायित्व (Stability) :** यदि किसी यौगिक की संरचना ऐसी है कि वह समतलीय त्रिभुजीय मध्यवर्ती को बनने ही न दे, तब कार्बोधनायन का बनना संभव नहीं होता है । यह निम्न प्रकार के होते हैं ।

1. प्राथमिक (Primary, 1^0); $R-\overset{\oplus}{C}H_2$
2. द्वितीयक (secondary,2^0); $R_2-\overset{\oplus}{C}H$
3. तृतीयक (Tertiary, 3^0); $R_3-\overset{\oplus}{C}$

इनके स्थायित्व का क्रम तृतीयक >द्वितीयक > प्राथमिक,$\overset{\oplus}{C}H_3$ होता है । किसी भी आयन या मूलक का स्थायित्व उस पर उपस्थित आवेश के विस्थापन पर निर्भर करता है । अत: प्रेरणिक प्रभाव, अतिसंयुग्मन, संयुग्मन आदि सभी कार्बोधनायन के स्थायित्व को प्रभावित निम्न प्रकार से करते है।

धनावेशित कार्बन पर उपस्थित आवेश का विस्थानीकरण उससे जुड़े ऐल्किल समूहों की संख्या पर निर्भर करता है । ऐल्किल समूहों का +I प्रभाव होता है । t- ब्यूटिल समूह में तीन ऐल्किल समूहों के कारण धनावेश स्थायित्व प्राप्त करता है । इसके स्थायित्व के लिए अतिसंयुग्मन भी उत्तरदायी है ।



अतिसंयुग्मन द्वारा कार्बोधनायन का स्थायित्व **अतिसंयुग्मन** (Hyperconjugation). अतिसंयुग्गम के कारण C-H आबन्ध के σ - इलेक्ट्रॉन, जो α -स्थिति पर होते है, धनावेशित कार्बन। के रिक्त P-कक्षक में ग्रहण कर लिये जाते हैं । अत: जितने अधिक α -C-H आबन्ध होंगे कार्बोधनायन उतना ही अधिक स्थायी होता है ।

ऐलिल तथा बेंजिल कार्बोधनायन में अनुनाद के कारण धनावेश अस्थानीकृत हो जाता है जैसे धनायन $(C_6 H_5 - CH_2)^+$ ऐलिल धनायन $(C_3 H_5^+)$से अधिक स्थाई है ।

$$CH_2 = CH - \overset{\oplus}{C}H_2 \leftrightarrow \overset{\oplus}{C}H_2 - CH = CH_2$$

ऐलिस घनायन

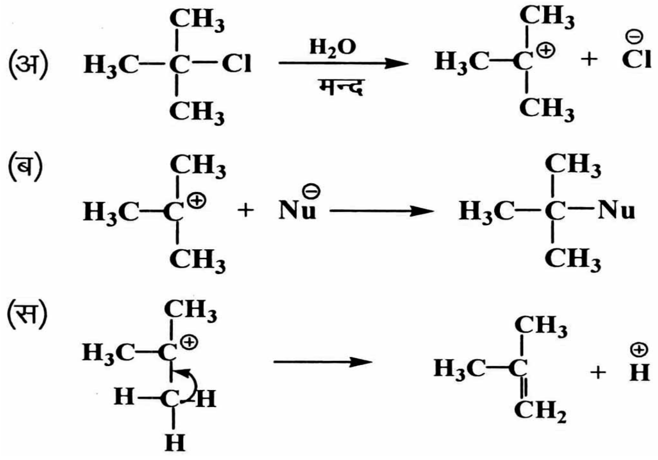
बोध प्रश्न 1 : बेंजिल धनायन की अनुनादी संरचनाएं लिखिए ?

कुछ कार्बोधनायन के स्थायित्व का क्रम निम्न है -

$$(C_6H_5)_3\overset{\oplus}{C} > (C_6H_5)_2\overset{\oplus}{C}H > (C_6H_5)\overset{\oplus}{C}H_2 > CH_2CH - \overset{\oplus}{C}H_2 \approx (CH_3)_3\overset{\oplus}{C} > (CH_3)_2 \overset{\oplus}{C}H > CH_3\overset{\oplus}{C}H_2 > \overset{\oplus}{C}H_3$$

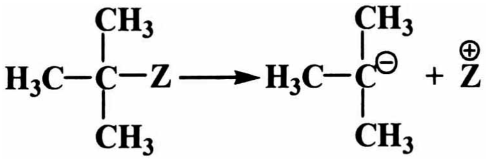
यदि विलायक की ध्रुवणता बढाते हैं, तब भी कार्बोधनायन का स्थायित्व विलायकीकरण के कारण बढ़ाता है ।

उदाहरण-



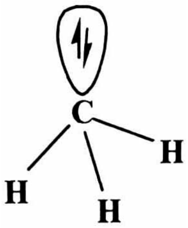
2.2.2 कार्बोऋणायन या कार्बऐनायन (Carbanion):

σ - आबन्ध के विषमांश विखण्डन के कारण यदि इलेक्ट्रॉन युग्म कार्बन पर आ जाता है, तो ऋणावेशित स्पीशीज कार्बोऋणायन का निर्माण होता है । इस प्रकार कार्बन का अष्टक पूर्ण होता है, इस कार्बऐनायन भी कहते हैं ।



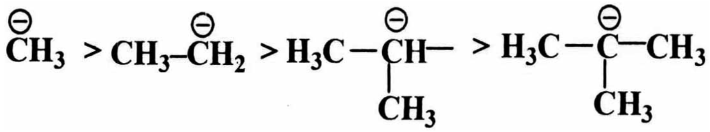
(i) संरचना (Structure) :

ऋणावेशित कार्बन की संकरित अवस्था Sp^3 होती है । तीन Sp^3 कक्षक तीन परमाणुओं के साथ जुड़कर σ -आबन्ध बनाते है। जबकि चौथा σ -कक्षक इलेक्ट्रॉन युग्म को ग्रहण करता है। इसका आकार पिरामिडी होती है । आबन्धी इलेक्ट्रॉन युग्म की उपस्थिति से उत्पन्न प्रतिकर्षण के कारण, आबन्धी इलेक्ट्रॉन युग्मों के मध्य आबन्ध कोण चतुष्फलकीय (Tetrahedral) मान 109^0 28' से कम होता है तथा इसलिए sp^3 संकरण वाले चतुष्फलकीय ज्यामिति के स्थान पर ऋणायन (कार्बऐनायन) पिरामिडी संरचना में पाया जाता है ।



(ii) स्थायित्व (Stability) :

ऋणावेशित होने के कारण कार्बऐनायन पर यदि कोई इलेक्ट्रॉन को आकर्षित करने वाला प्रतिस्थापी उपस्थित होता है, तो कार्बऐनायन स्थायित्व प्राप्त करता है । इसी प्रकार यदि स्पीशीज में द्विआबन्ध उपस्थित होता है तो भी स्थायित्व में वृद्धि होती है । ऐल्किल प्रतिस्थापी कार्बऐनायन में स्थायित्व का क्रम निम्न है ।



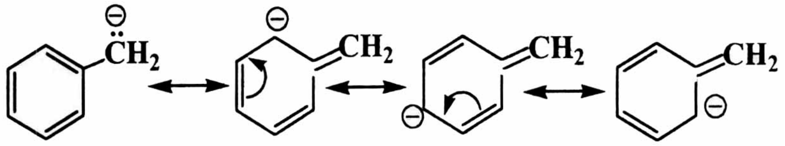
मेथिल ऋणायन > प्राथमिक > द्वितीयक > तृतीयक

मेथिल ऋणायन > प्राथमिक > द्वितीयक > तृतीयक इस क्रम को ऐल्किल समूह के + I प्रभाव के आधार पर समझाया गया है । जब ऋणावेशित कार्बन पर ऐल्किल समूह होता है तब वह +I प्रभाव के कारण कार्बन पर इलेक्ट्रॉन घनत्व को तथा बढ़ा देता है तथा इस प्रकार जैसे-जैसे ऐल्किल समूहों की संख्या बढ़ती जाती है, आयन के स्थायित्व में कमी आती है ।

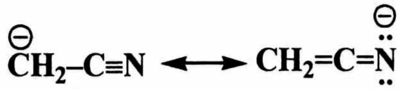
ऐलिल एवं बेंजिल कार्बऐनायनों में एकान्तर कार्बन पर द्विआबन्ध होने के कारण आवेश का विस्थानीकरण हो जाता है । अत: संयुग्मन प्रभाव के कारण अधिक अनुनादी सरचनाऐं लिखी जा सकती है ।

ऐलिल ऋणायन :

बेंजिल ऋणायन :

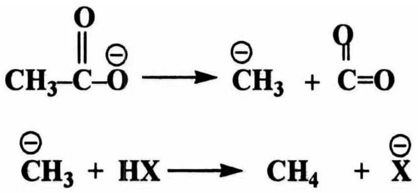


मेथिल सायनाइड़ आयन :

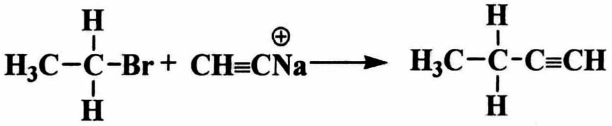


(iii) उदाहरण

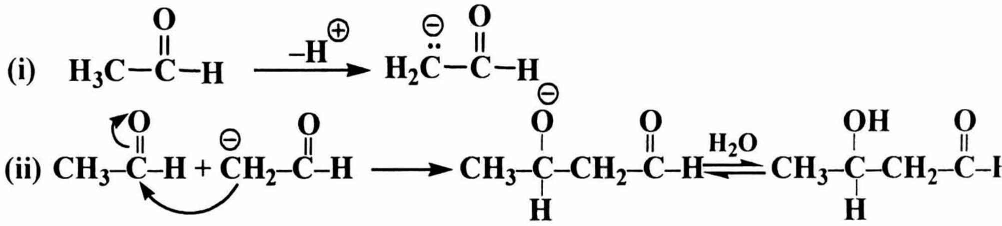
(अ)



(ब)



(स)



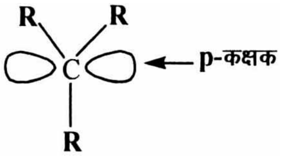
बोध प्रश्न2: तृतीयक ब्यूटिल कार्बोऋणायन के कम स्थायित्व को समझाइए ।

2.2.3 कार्बन मुक्त मूलक (carbon free Radical):

सहसंयोजक आबन्ध के समांश विखण्डन पर कार्बन मुक्त मूलक बनते हैं । इन पर एक अयुग्मित इलेक्ट्रॉन होता है तथा यह आवेश रहित होते हैं । यह अत्यन्त अभिक्रियाशील होते हैं श्रृंखला अभिक्रियाओं में पाए जाते हैं

(i) संरचना (Structure):

अयुग्मित इलेक्ट्रॉन वाला कार्बन sp^2 संकरित होता है । अत: उसके पास तीन $sp^{2'}$ कक्षक तथा एक असंकरित p कक्षक होता है जो तीनों sp^2 कक्षकों के लम्बवत होता है । तीन sp^2 कक्षक तीन परमाणुओं से मिलकर तीन σ -आबन्ध बनाते हैं । जो p -कक्षक असंकरित होता है, उसमें एक अयुग्मित इलेक्ट्रॉन उपस्थित होता है ।

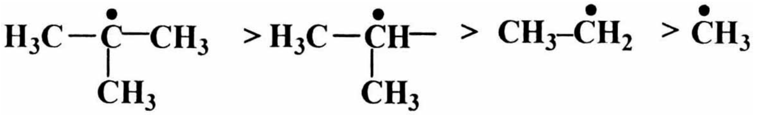


(ii) स्थायित्व (Stability)

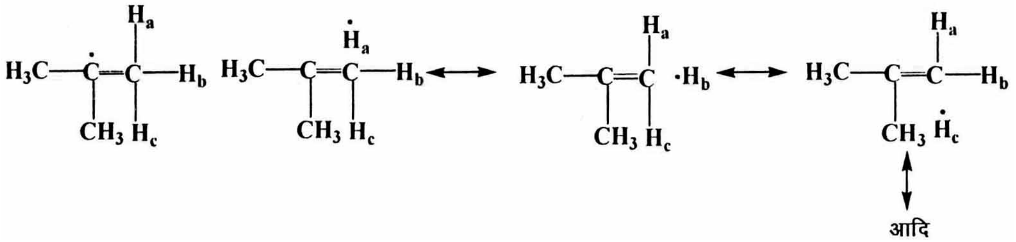
कार्बन मुक्त मूलक तीन प्रकार के होते हैं -

1. प्राथमिक 2. द्वितीयक 3. तृतीयक

इनके स्थायित्व का क्रम है, तृतीयक> द्वितीयक > प्राथमिक > मेथिल मूलक

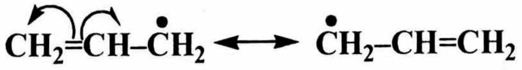


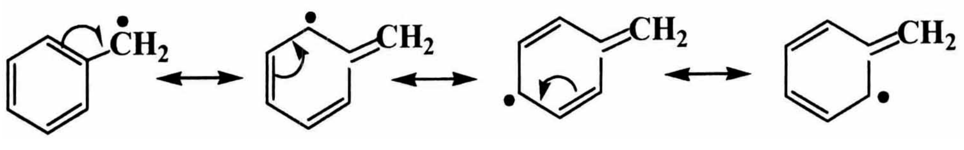
इस क्रम को अतिसंयुग्मन द्वारा अयुग्मित इलेक्ट्रॉन के विस्थानीकरण के आधार पर समझा जा सकता है ।



इस प्रकार एक मेथिल प्रतिस्थापी के कारण तीन अनुनादी संरचनाएँ लिखी जा सकती है । तृतीयक कार्बन मूलक में तीन मेथिल प्रतिस्थापी होने के कारण नौ संरचनाऐं लिखी जा सकती हैं तथा जिस यौगिक / आयन/ मूलक /की जितनी अधिक अनुनादी संरचनाएँ लिखी जा सकती है, वह उतना ही अधिक स्थायी होता है ।

मूलक में इलेक्ट्रॉन का विस्थानीकरण संयुग्मन प्रभाव के कारण भी हो सकता है । जब मूलक में द्विआबन्ध भी उपस्थित हो तथा वह अयुग्मित इलेक्ट्रॉन वाले कार्बन से α -स्थिति में हो तब संयुग्मन के कारण p- π अतिव्यापन होता है तथा इलेक्ट्रॉन का विस्थानीकरण हो जाता हैं ऐसा ऐलिल एवं बेंजिल मुक्त मूलकों में पाया जाता है । यह मुक्त मूलक ऐल्किल मुक्तमूलकों से अधिक स्थायी होते हैं ।



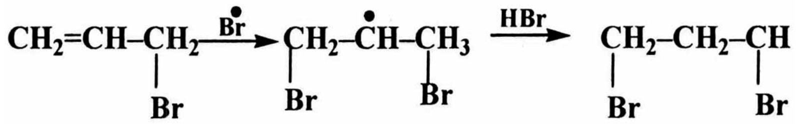


(iii) उदाहरण -

(अ) $2\dot{C}H_3 \longrightarrow CH_3 - CH_3$

(ब) $2CH_3\dot{C}H_2 \longrightarrow CH_3 - CH_3 + CH_2 = CH_2$

(स) $HBr \longrightarrow \dot{H} + \dot{B}r$



बोध प्रश्न 3: ऐलिल तथा बेंजिल मुक्त मूलकों में से कौनसा अधिक स्थायी होगा तथा क्यों ?

यदि मुक्त मूलकों के स्थायित्व की तुलना की जाए तो उनका स्थायित्व क्रम निम्न है ।

$(C_6H_5)_3\dot{C} > (C_6H_5)_2\dot{C}H > (C_6H_5)\dot{C}H_2 = \dot{C}H - CH_2 > (CH_3)_3\dot{C} >$

$(CH_3)_2\dot{C}H > CH_3\dot{C}H_2 > \dot{C}H_3$

2.2.4 कार्बीन (carbene)

इस प्रकार के मध्यवर्ती अत्यन्त अस्थायी, आवेश रहित होते हैं । इसमें कार्बन द्विसंयोजक (bivalent) होता है तथा इस पर दो अबन्धी इलेक्ट्रॉन होते हैं । इनकी उत्पत्ति विलोपन या विघटन अभिक्रियाओं द्वारा होती है ।

विलोपन : $CHCl_3 \longrightarrow \ddot{C}Cl_2 + KCl + H_2O$

विघटन : $CH_2{=}N{=}\overset{\ominus}{\ddot{N}}: \longrightarrow \ddot{C}H_2 + N_2$

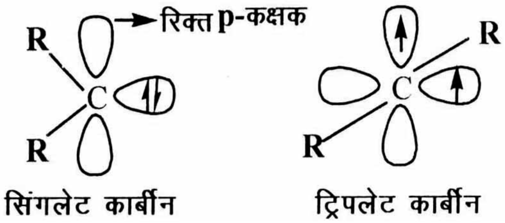
(i) संरचना (Structure)

कार्बीन पर उपस्थित दो इलेक्ट्रॉन दो तरह की स्थितियों में हो सकते हैं । इन इलेक्ट्रॉन की स्थिति के आधार पर कार्बीन भी दो प्रकार के होते हैं ।

(अ) सिंगलेट (singlet) कार्बीन: इस प्रकार के कार्बीन में दोनों इलेक्ट्रॉन एक ही कक्षक में स्थित होते हैं । एक ही कक्षक में दो इलेक्ट्रॉन तभी हो सकते हैं जब वे प्रचक्रण युग्मित (spin paired) होते है । इस प्रकार के कार्बीन में कार्बन sp^2 संकरित होता है । अत: दो sp^3 कक्षक दो परमाणुओं से σ -आबन्ध बनाते हैं । तीसरे sp^2 कक्षक में युग्मित स्पिन वाले दो इलेक्ट्रॉन होते हैं । इनके लम्बवत् एक असंकरित p-कक्षक रिक्त होता है ।

(ब) ट्रिपलेट कार्बीन (Triplet carbene) इस प्रकार के कार्बीन के कार्बीन में दोनों इलेक्ट्रॉन दो विभिन्न कक्षकों में स्थित होते हैं । इस प्रकार स्थित होने के कारण इनके स्पिन समांतर (Parallel) होते है तथा अलग कक्षकों में होने के कारण ट्रिपलेट कार्बीन सिंगलेट कार्बीन की तुलना में अधिक स्थायी होते हैं । कार्बन की संकरण अवस्था sp होती है अत: दो sp कक्षक दो परमाणुओं के साथ σ -आबन्ध बनाते हैं तथा दो p-कक्षक असंकरित

अवस्था में होते हैं । यह दोनों p-कक्षक एक दूसरे के लम्बवत होते हैं एवं प्रत्येक तुल्य (Equivalent) कक्षक में एक इलेक्ट्रॉन स्थित होता है ।

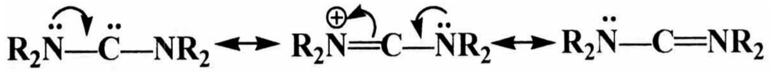


कार्बीनों के नाम प्रतिस्थापित कार्बीन के रूप में दिए जाते हैं । उदाहरणार्थ-

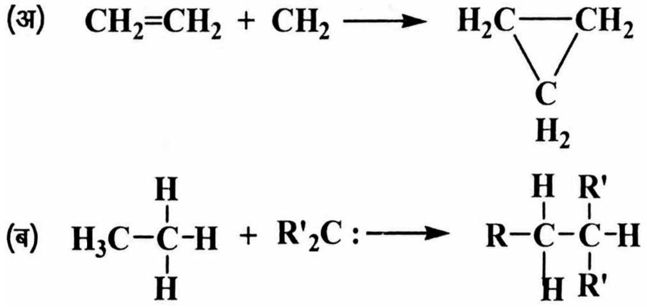
$\dot{C}\dot{C}l_2$ **डाइक्लोरोकार्बीन**	$(C_6H_5)\ddot{C}$ **डाइफेनिल कार्बीन**	$\ddot{C}H_2$ **कार्बीन या मेथिलीन**

(ii) स्थायित्व (Stability)

यदि कार्बन से दो ऐसे परमाणु जुड़े हों जिनके पास एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म हों, तो ऐसे कार्बीन अनुनाद के कारण कुछ स्थायित्व प्राप्त करते हैं ।



(iii) उदाहरण -

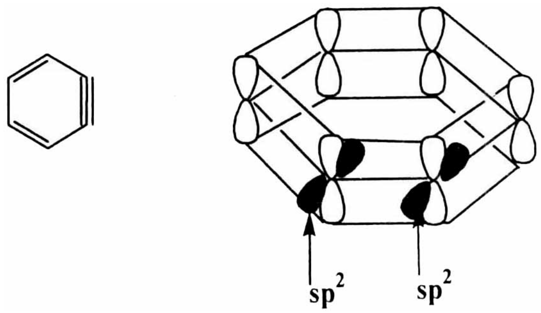


2.2.5 ऐराइन (Aryne)

बेंजीन तथा उसके व्युत्पन्नों के 1 ,2-विहाइड्रोजनीक्[रण से प्राप्त त्रिआबन्ध युक्त संरचना को बेंजाइन्स या ऐराइन्स कहते है । अत: बेंजाइन को डीहाइड्रोबेजीन भी कहते हैं । यह ऐसीटिलीन का ऐरोमैटिक प्रतिरूप है ।

(i) संरचना (Structure)

बेंजाइन मध्यवर्ती में कुल आठ इलेक्ट्रॉन होते हैं । वलय संरचना में छ: π इलेक्ट्रॉन विस्थानीकृत होते है तथा वलय षट्कोणीय समतलीय होता है ।

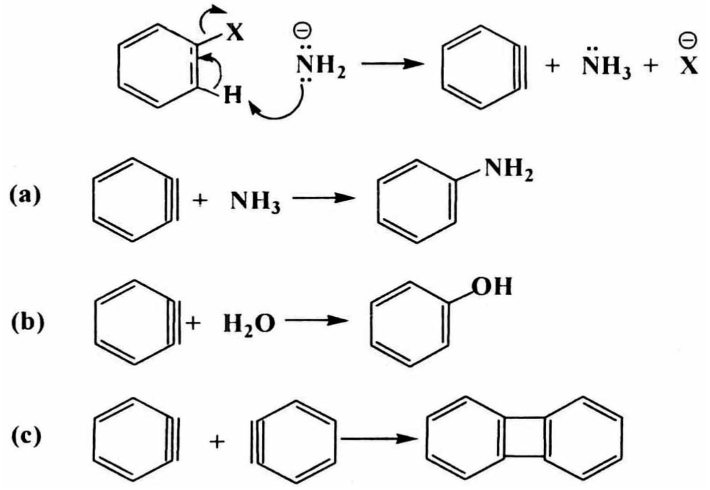


इस अत्यधिक अभिक्रियाशील मध्यवर्ती में दो अतिरिक्त π -इलेक्ट्रॉन होते हैं जो संलग्न कार्बन के sp^2-sp^2 कक्षकों के अतिव्यापन से प्राप्त कक्षक में स्थित होते हैं । अतिव्यापन करने वाले कक्षक बेंजीन वलय के तल के लाम्बिक (orthogonal) होते हैं ।अत: बेंजीन वलय के साथ अतिव्यापन नहीं करते । किसी भी आबन्ध की आबन्ध सामर्थ्य (bond strength) उसके, कक्षकों के अतिव्यापन के समानुपाती होती है । मध्यवर्ती के sp^2 कक्षकों के बहुत कम अतिव्यापन के कारण अतिरिक्त π -आबन्ध अत्यन्त दुर्बल होता हैं तथा इसी कारणवश बेंजाइन बहुत अस्थायी होते हैं एवं इनकी उच्च अभिक्रियाशीलता होती है ।

(ii) **स्थायित्व (stability):**

Sp^2-sp^2 कक्षकों के अतिव्यापन से प्राप्त r-आकन्ध अत्यन्त दुर्बल होता है अत: यह मध्यवर्ती बहुत अभिक्रियाशील होता है एव इसके बनते ही यह उत्पाद में परिवर्तित होजाता है । यह बहुत अस्थायी होता है तथा इसका विलगन (isolation) नहीं किया जा सकता है ।

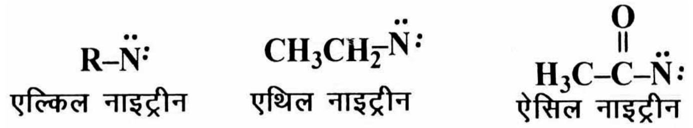
(iii) **उदाहरण-** जब ऐरिल हैलाइड की प्रबल क्षार के साथ अभिक्रिया होती है, तब बेंजाइन मध्यवर्ती का निर्माण होता हैं । इसके बनते ही यह उपस्थित न्यूकिलोफ़ाइल से अभिक्रिया कर उत्पाद में परिवर्तित हो जाता है ।



2.2.6 नाइट्रीन (Nitrene):

(i) संरचना (structure):

नाइट्रीन भी कार्बीन की तरह उदासीन तथा अत्यन्त अभिक्रियाशील नाइट्रोजन के इलेक्ट्रॉन स्नेही मध्यवर्ती हैं । नाइट्रोजन के ब्राह्मतम कोश में छः इलेक्ट्रॉन होते है, अतः इसका अपूर्ण अष्टक होता है तथा यह इलेक्ट्रॉन न्यून स्पीशीज बनाता है ।

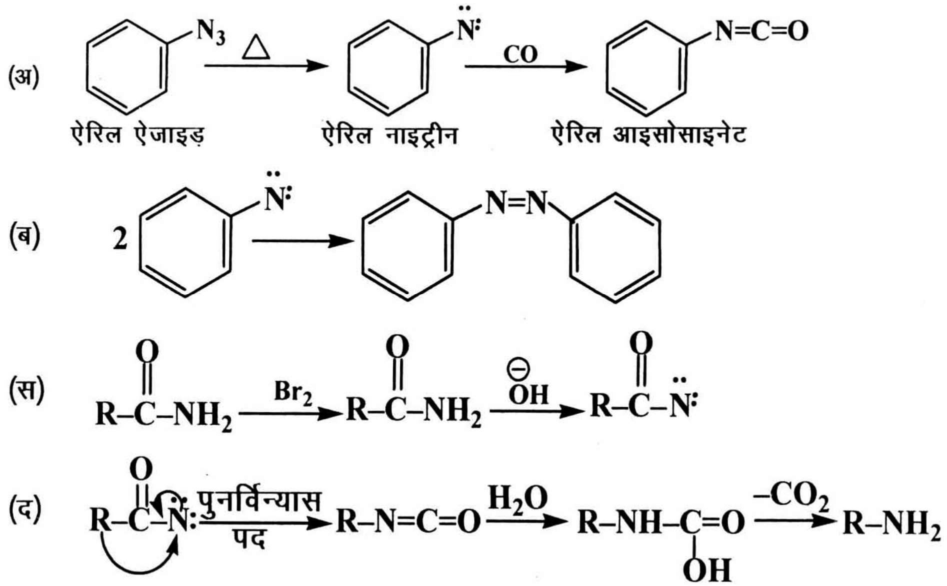


नाइट्रोजन एक सहसंयोजक आबन्ध से जुड़ा होता है तथा इस पर दो इलेक्ट्रॉन युग्म पाए जाते है । इस मध्यवर्ती की भी दो स्थितियाँ, सिंगलेट तथा ट्रिपलेट हो सकती है, जो इलेक्ट्रॉन के स्पिन के युग्मित तथा समांतर होने पर निर्भर करती है ।

(ii) स्थायित्व (stability):

नाइट्रीन के अत्यन्त अभिक्रियाशील होने के कारण इनका स्थायित्व बहुत कम होता है । इनका भी विलयन मध्यवर्ती के रूप में नही किया जा सका है किन्तु कुछ अभिक्रियाओं द्वारा इनके स्थायित्व के विषय में पता लगता है ।

(iii) **उदाहरण-**



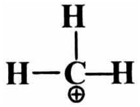
इस अभिक्रिया को हॉफमैन-पुनर्विन्यास कहते हैं जिसमे नाइट्रीन मध्यवर्ती का निर्मित होना पाया जाता है । ऐमीन उत्पाद के रूप में प्राप्त होती है ।

2.3 मध्यवर्ती एवं अन्य आयनिक स्पीशीज पर नियमनिष्ठ आवेश निर्धारण (Assignment of formal charges on intermediates and other ionic species)

नियमनिष्ठ आवेश वह आवेश है जो किसी भी मध्यवर्ती, आयन या अणु के किसी भी परमाणु पर धनावेश या ऋणावेश के रूप में दर्शाया जाता है। सभी परमाणुओं पर स्थित आवेशों का योग उस स्पीशीज के कुल आवेश के बराबर होता है। स्पीशीज के किसी परमाणु पर नियमनिष्ठ आवेश की गणना करने के लिए निम्न सूत्र प्रयुक्त होता है:

नियमनिष्ठ आवेश= परमाणु के संयोजकता कोश में इलेक्ट्रॉन की संख्या (अबन्धी इलेक्ट्रॉन की संख्या-सहसंयोजी आबन्धों की संख्या)

उदाहरण-

(i) 

C परमाणुके लिए संयोजकता कोश में इलेक्ट्रॉन की संख्या=4

अबन्धी इलेक्ट्रॉनों की संख्या = 0

सहसंयोजी आबन्धो की संख्या = 3

C नियमनिष्ठ आवेष= 4-(0+3) =+1

सभी H के लिए नियमनिष्ठ आवेश 1-(0+1) = 0

CH_3 पर कुल आवेश = (+1) + (3x0) =+1

अत: CH_3 पर कुल आवेश +1 होने के कारण यह एक धनावेशित मध्यवर्ती है तथा इसलिए इनका सूत्र CH_3 होगा ।

(ii) $\overset{\ominus}{C}H_3$

C कार्बन पर नियमनिष्ठ आवेश= 4-(2+3) = -1

प्रत्येक H के लिए आवेश = 1-(0+1)=0

अत: CH_3 पर कुल आदेश = (-1)+(3x0) = -1

इस प्रकार $\ddot{C}H_3$ का सूत्र. $\overset{\ominus}{C}H_3$होगा, जिस पर इकाई ऋणावेश होगा ।

(iii) $\dot{C}H_3$ C कार्बन आवेश = 4-(1+3)=0

प्रत्येक H के लिए आवेश = 1-(0+1) = 0

अत: CH_3 पर कुल आवेश = 0+0 =0

CH_3 मूलक पर कोई नियमनिष्ठ आवेश नहीं होता है ।

(iv) $\ddot{C}Cl_2$ या $:\underset{\cdot\cdot}{\ddot{C}}-\ddot{C}-\underset{\cdot\cdot}{\ddot{Cl}}:$

C पर नियमनिष्ठ आवेश = 4-(2+2) = 0

Cl पर नियमनिष्ठ आवेश = 7-(6+1) = 0

इस प्रकार डाइक्लोरोकार्बीन उदासीन स्पीशीज है ।

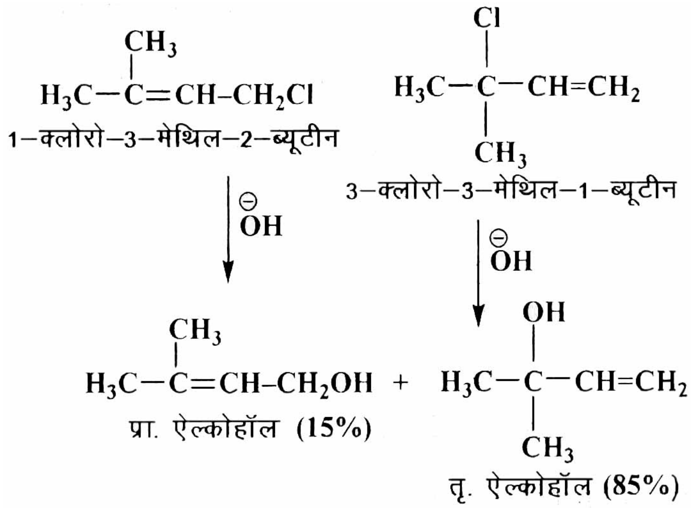
बोध प्रश्न 4: निम्न पर नियमनिष्ठ आवेश की गणना कीजिए ।
(i)CH_2 (ii) $CH_3\ddot{C}H_2$

2.4 अभिक्रिया क्रियाविधि ज्ञात करने की विधियाँ (Methods of Determination of Reaction Mechanism)

कार्बनिक अभिक्रियाओं को विभिन्न प्रकारों में वर्गीकरण अभिक्रिया क्रियाविधि ज्ञात करने की विधियों पर आधारित । इन विधियो में प्रमुखनिम्न है-

2.4.1 उत्पाद विश्लेषण (Product Analysis)

अभिक्रिया से बनने वाले उत्पाद, का विश्लेषण करके उसकी पहचान जाती है । उत्पाद की प्रकृति एवं आपेक्षिक मात्राएँ, करने की क्रियाविधि का अनुमान लगाया जाता है । उदाहरणार्थ-निम्न दो समावयवी ऐलिल क्लोराइडों का क्षारीय जल अपघटन् करवाया जाता है, ऐल्कोहॉल मिश्रण के रूप में प्राप्त होता है जिसका संघटन समान होता है ।

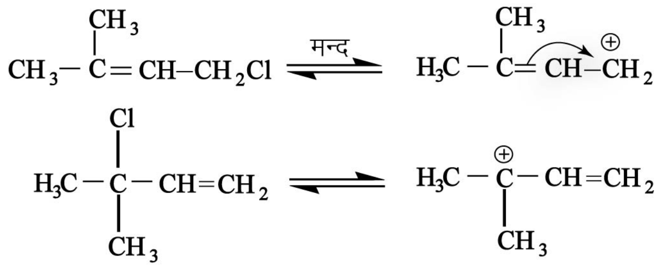


दो भिन्न योगिक उक्त Sn^1 अभिक्रिया करवाने पर समान अनुपात में उत्पाद का बनना। यह दर्शाता है |

(i) दोनों अभिक्रियाओं में मध्यवर्ती समान है |

(ii) मध्यवर्ती में अनुनाद होना चाहिए, जिसमें एक संरचना अधिक स्थायी होगी ।

अत: मध्यवर्ती कार्बोधनायन में अनुनाद निम्न प्रकार से होगा |



प्राथमिक कार्बोधनायन का स्थायित्व तृतीयक धनायन से कम होता है (2.1.1) अत: उससे बने उत्पाद, प्राथमिक ऐल्कोहॉल, 3-मेथिल-2-व्यूटीन-1-ऑल भी कम प्रतिशत (15%) में बनता है । तृतीयक ऐल्कोहॉल को बनाने वाला आयन अधिक स्थायी होता है, जिस कारणवश यह उत्पाद मुख्य उत्पाद (85%) के रूप में प्राप्त होता है ।

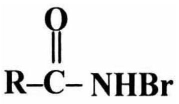
2.4.2 मध्यवर्ती को पहचानना (Identification of Intermediates):

क्रियाविधि को ज्ञात करने की यह बहुत निर्णायक विधि है । अभिक्रिया में बनने वाले मध्यवर्ती को दो प्रकार से पहचाना जा सकता है ।

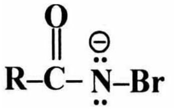
(i) पृथकरण या विलगन (Isolation):

अभिक्रिया में बनने वाले मध्यवर्ती यदि स्थायी है, तब अभिक्रिया के प्रथम पद को मन्द गति से करवा कर या रोक कर मध्यवर्ती को पृथक् किया जा सकता है । उदाहरणार्थ, हॉफमैन पुनर्विन्यास में ऐमाइड से ऐमीन प्राप्त करते है, वह एक बहुपदी अभिक्रिया (2.1.6) है जिसमें तीन मध्यवर्ती

(अ) N- ब्रौमामाइड

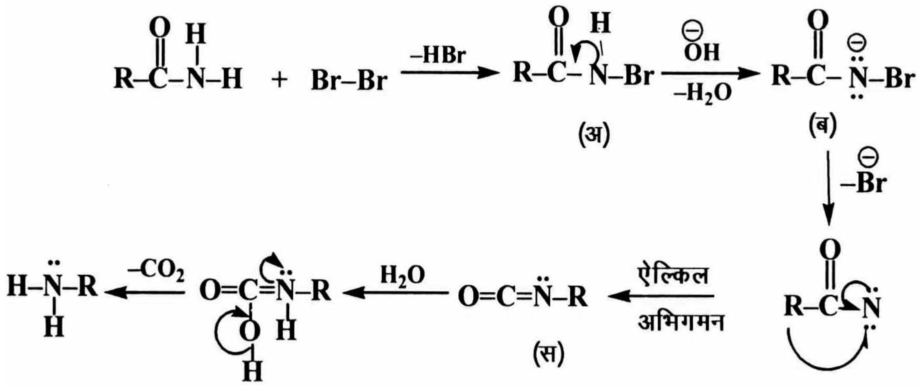


(ब) ऋणायण



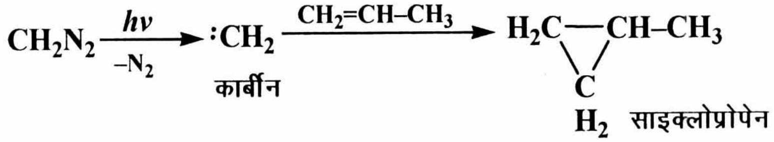
(स) नाइट्रीन का पुनर्विन्यासित आइसोसायनेट R-N-C=0- बनते हैं ।

इन तीनों का पृथक्करण किया जा चुका है । अत: अभिक्रिया का क्रियाविधि ऐसी होनी चाहिए जो इस प्रकार के तीनों मध्यवर्ती का बनना समझा सके । इसलिए हॉफमैन पुनर्विन्यास की क्रियाविधि को निम्न प्रकार से प्रदर्शित किया जाता है-

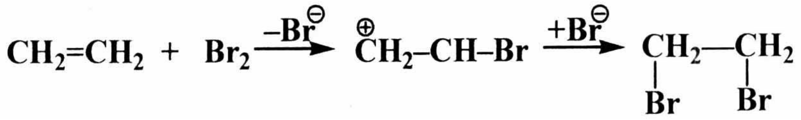


(ii) विपाशन या पिंजरित करना (Trapping):

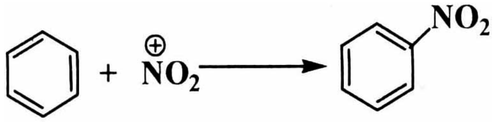
जब मध्यवर्ती अस्थायी हो तब उस यौगिक से अभिक्रिया करवा कर योगात्मक यौगिक बनाकर विपाशित किया जाता है । उदाहरणार्थ -



यदि मध्यवर्ती कार्बोधनायन है, तो नाभिकस्नेही यौगिक से अभिक्रिया कराई जाती है ।



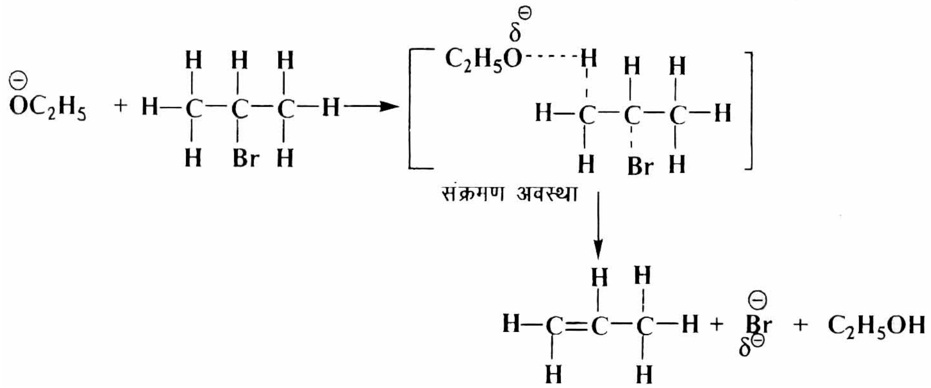
(iii) अस्थायी मध्यवर्ती को स्पेक्ट्रोस्कोपी द्वारा भी पहचाना जा सकता है । उदाहरणार्थ-



मध्यवर्ती $\overset{\oplus}{N}O_2$ नाइट्रोनियम आयन का बनना रमन स्पेक्ट्रोमिति द्वारा निर्धारित किया गया है ।

2.4.3 समस्थानिक प्रभाव (Isotope effect):

जब अभिकारक के किसी परमाणु को उसके समस्थानिक (Isotope) से प्रतिस्थापित किया जाता है, तब उस अभिकारक के रासायनिक व्यवहार में परिवर्तन न आकर उसकी अभिक्रिया के वेग में परिवर्तन आ जाता है । इस प्रतिस्थापन के फलस्वरूप आए वेग परिवर्तन को समस्थानिक प्रभाव कहते है । उत्पाद में समस्थानिक की स्थिति को ज्ञात करके यह जाना जा सकता है कि उस आबन्ध का विदलन होता है तथा क्या जिस पद में उस आबन्ध का विदलन हो रहा है, वह वेग निर्धारक पद है? जिन अभिक्रियाओं में C-H आबन्ध विदलन वेग निर्धारक पद हैं, उनमें H का समस्थानिक ड्यूटिरियम (D) से प्रतिस्थापन महत्वपूर्ण जानकारी देता है । इन अभिक्रियाओं में यह प्रभाव प्राथमिक समस्थानिक प्रभाव कहलाता है । उदाहरणार्थ, आइसोप्रोपिल ब्रोमाइड के विहइड्रोब्रोमीनीकरण से प्रोपीन के बनने को निम्न प्रकार समझा जा सकता है:



यहाँ E2 क्रियाविधि को समझने के लिए C-H को C-D परिवर्तित किया जाता है । यह प्रेक्षित किया गया है कि उक्त प्रतिस्थापन से अभिक्रिया का वेग बहुत कम हो इस वेग को अनुपात kh/kd के रूप में व्यक्त करते है । इसका मान प्राथमिक समस्थानिक प्रभाव वाली अभिक्रियायाओं में 1-17 तक पाया गया है ।

इसका कारण है C-D तथा C-H आबन्ध की वियोजन ऊर्जा | इस ऊर्जा का मान C-D के लिए C-H से अधिक होता है । जिन अभिक्रियाओं में C-H आबन्ध टूटता है । उच्च ऊर्जा स्थिति C-D में देर से प्राप्त होती है इसलिए अभिक्रिया का वेग भी घट जाता है |

2.4.4 गतिकीय अध्ययन (Kinetic Studies)

इस विधि में अभिक्रिया की कोटि (Order of reaction) ज्ञात की जा सकती है । जब अभिक्रियाओं में 'से सही क्रियाविधि का चयन किया'जाता है 1, इस प्रकार गतिकीय अध्ययन से सही क्रियाविधि का निर्धारण करते हैं । उदाहरणार्थ- ऐल्किलो हैलाइड का जल अपघटन नाभिकस्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रिया है तथा S_N^1 एवं S_N^2 दोनों ही क्रियाविधियों द्वारा सम्पन्न होती है | प्राथमिक ऐलिक्ल हैलाडड़ जैसे मैथिल ब्रोमाइन्ड की अभिक्रिया निम्न है:

$$CH_3Br + \overset{\ominus}{O}H \longrightarrow CH_3OH + \overset{\ominus}{Br}$$

इसका वेग समीकरण $$\frac{-d[CH_3Br]}{dt} = k[CH_3Br][\overset{\ominus}{O}H]$$

अभिक्रिया की कोटि दो है। अभिक्रिया का वेग CH_3Br तथा $\overset{\ominus}{OH}$ दोनों की सान्द्रता पर निर्भर करता है । अत: अभिक्रिया की क्रियाविधि निम्न होगी ।

$$H\overset{\ominus}{O} + CH_3Br \xrightarrow{\text{मन्द}} \left[\overset{\delta\ominus}{HO}\cdots CH_3\cdots\overset{\delta\ominus}{Br}\right] \longrightarrow HO\text{–}CH_3 + \overset{\ominus}{Br}$$

इसे S_N^2 क्रियाविधि कहते है |

जब तृतीयक ब्यूटिल ब्रोमाइड की इसी अभिक्रिया का गतिकीय अध्ययन किया गया तब यह देखा गया कि उसका वेग समीकरण निम्न है,

$$\frac{-d[(CH_3)_2CBr]}{dt} = k[(CH_3)_3CBr]$$

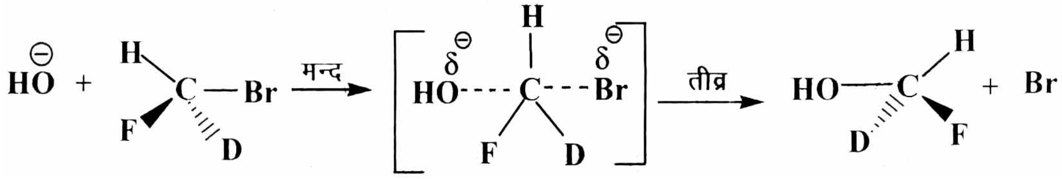
अभिक्रिया की कोई कोटि, एक है 1 अभिक्रिया का वेग केवल $(CH_3)_3$ CBr की, सान्द्रता पर निर्भर है । अत: अभिक्रिया की क्रियाविधि निम्न है |

$$(CH_3)_3CBr \xrightarrow{\text{मन्द}} (CH_3)_3\overset{\oplus}{C} + \overset{\ominus}{Br}$$

$$(CH_3)_3\overset{\oplus}{C} + \overset{\ominus}{O}H \xrightarrow{\text{तीव्र}} (CH_3)_3COH$$

2.4.5 त्रिविम रासायनिक अध्ययन (Stereo chemical studies):

जब किसी योगिक मैं कार्बन के चारो समूह भिन्न होते है, तब वह यौगिक त्रिविम समावयवियों के रूप में बनता है तो उसकी पहचान करके अभिक्रिया की क्रियाविधि ज्ञात की जा सकती है| उदाहरणार्थ-प्राथमिक ऐल्किल हैलाइड, के दो भिन्न समूहों द्वारा प्रतिस्थापित करके उसे असममित बनाते हैं एवं पुन: जल अपघटन कराते है |



उत्पाद में विन्यास का प्रतीपन (Inversion) यह दर्शाता है कि-आक्रमणकारी नाभिकस्नेही -अभिकर्मक $(\overset{\ominus}{OH})$ यौगिक ऐल्किल हैलाइड के अवशिष्ट समूह $(-\overset{\ominus}{Br})$ के पीछे की ओर से आक्रमण करता है । इसके फलस्वरूप विन्यास का प्रतीपन हो जाता है तथा जिसे वाल्डन प्रतीपन कहते हैं

तृतीयक ब्यूटिल ब्रोमाइड का जल - अपघटन एक अणुक नाभिकस्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रिया का उदाहरण है। इसमें कार्बोधनायन का - निर्माण होता है जो एक समतलीय मंध्यवर्ती है| नाभिक स्नेही का $(\overset{\ominus}{OH})$आक्रमण तल के दोनों ओर से हो सकता है, अत: अभिकारक ऐल्किल हैलाइड असममित होते हुए भी उत्पाद रैसिमिक मिश्रण प्राप्त होता

2.5 सारांश (Summary)

- अभिक्रियाओं की क्रियाविधि ज्ञात करने में उसमें बनने वाले मध्यवर्ती एव उस मध्यवर्ती क्रियाशीलता की बहुत महत्वपूर्ण भूमिका होती है । विषमांश विखण्डन द्वारा कार्बोधनायन एवं कार्बोऋणायन की उत्पत्ति होती है । यह दोनों ही आवेशित स्पीशीज होती है तथा इनके स्थायित्व एक दूसरे के विपरीत होते हैं । जहाँ तृतीयक कार्बोधनायन सर्वाधिक स्थायी होता है वहीं तृतीयक कार्बोऋणायन का स्थायित्व सबसे कम होता है । इस स्थायित्व के क्रम को प्रेरणिक प्रभाव के आधार पर समझाया जाता है ।
- कार्बन मुक्त मूलक समांश विखण्डन के फलस्वरूप बनते है । यह उच्च क्रियाशीलता वाले मध्यवर्ती होते है तथा सामान्यत: श्रृंखला अभिक्रियाओं में पाए जाते है । कार्बीन तथा नाइट्रीन उदासीन मध्यवर्ती होते है तथा सिंगलेट तथा अधिक स्थायी ट्रिपलेट अवस्थाओं में पाए जाते है ।
- ऐराइन मध्यवर्ती का सबसे अधिक पाए जाने वाला उदाहरण बेंजाइन है । इसमें आठ इलेक्ट्रॉन होते हैं, जिसमें छ: π -इलेक्ट्रॉन विस्थानीकृत π -अभ्र बनाते है अतिरिक्त दो इलेक्ट्रॉन दो ऑर्थो कार्बन के मध्य एक r-आबन्ध में उपस्थित होते है एवं इस कक्षक के विस्थानीकृत r-अभ्र के लांबिक होने के कारण अतिव्यापन में भाग नहीं लेते है ।
- अभिक्रियाओं की क्रियाविधि ज्ञात करने का प्रथम पद है उत्पाद विश्लेषण जिसमें बनने वाले उत्पाद या उसके मिश्रण से प्रयुक्त क्रियाविधि का अनुमान लगाया जाता है । जब क्रियाविधि को ज्ञात करने के लिए मध्यवर्ती को पहचानना होता है, तब मध्यवर्ती का पृथक्करण, विपाशन

या पिंजरित करना एवं स्पेक्ट्रोमिति द्वारा पहचान कर क्रियाविधि प्रतिपादित की जाती है । इनके अतिरिक्त गतिकीय एवं त्रिविम रासायनिक सिद्धांतों का प्रयोग कर क्रियाविधि को ज्ञात किया जा सकता है

2 .6 शब्दावली (Glossary)

अष्टक: परमाणु के संयोजकता कोश में आठ इलेक्ट्रॉन होने पर वही स्थायी होता है । इसे प्राप्त करने के लिए परमाणु इलेक्ट्रॉन को ग्रहण /दान सहभागिता करता है ।

अभिक्रिया क्रियाविधि: अभिकारकों का उत्पाद में बदलने का क्रमश: शब्दचित्र बेंजिल समूह: C_6H_5 -CH_2- बेंजिल

बेजाइन: वह ऐराइन मध्यवर्ती जिसमें बेंजीन के दो ऑर्थो हाइड्रोजन नहीं होते । उसे डीहाइड्रोबेन्जीन भी कहते है ।

ऐराइन: वे ऐरोमैटिक यौगिक जिसमें एक संरचना में अतिरिक्त r-आबन्ध होते है जिसमें दो इलेक्ट्रॉन होते है ।

ऐलिल समूह: $CH_2=CH-CH_2$

कार्बीन: वह स्पीशीज जिसमें कार्बन पर एक आबन्धी इलेक्ट्रॉन युग्म तथा एक रिक्त कक्षक हों ।

कार्योधनायन: वह यौगिक / आयन जिसमें कार्बन धनावेशित हो ।

कार्बोऋणायन: वह यौगिक / आयन जिसमें कार्बन ऋणावेशित हो ।

नाइट्रीन: अपूर्ण अष्टक वाले नाइट्रोजन की उदासीन स्पीशीज

नियमनिष्ठ आवेश: परमाणु के संयोजकता कोश में इलेक्ट्रॉन- (आबन्धी इलेक्ट्रॉन की संख्या-सहसंयोजी आबन्धों की संख्या)

प्राथमिक कार्बन: वह कार्बन जो एक ही कार्बन से जुड़ा हों ।

तृतीयक कार्बन: वह कार्बन जो अन्य तीन कार्बन से जुड़ा हो ।

द्वितीयक कार्बन: वह कार्बन जो अन्य दो कार्बन से जुडा हो ।

मध्यवर्ती : अभिक्रिया में बनने वाली वह स्पीशीज जो अन्तिम उत्पाद न हो ।

मूलक: वह स्पीशीज जिसमें परमाणु पर एक असहभाजित इलेक्ट्रॉन हो ।

अष्टक, Octet

अभिक्रिया क्रियाविधि, Reaction mechanism.

बेंजिल समूह, Benzyl group

बेंजाइन, Benzyne

ऐराइन, Aryne

ऐलिल समूह, Allyl group

कार्बीन Carbene

कार्बोधनायन Carbocation

कार्बोऋणायन Carbanion

नाइट्रीन Nitrene

नियमनिष्ठ आवेश Formal charge

प्राथमिक , कार्बन Primary carbon

द्वितीयक कार्बन, Secondary carbon

तृतीयक कार्बन Tertiary carbon

मध्यवर्ती, Intermediate

मूलक, Radical

2.7 संदर्भ ग्रन्थ(References)

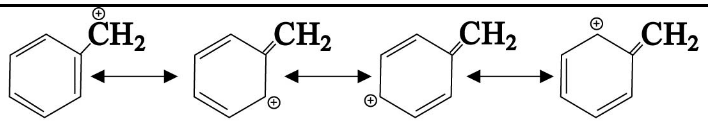
2.7.1 और्गोनिक कैमिस्ट्री- मॉरिसन 'एण्ड बॉयड. प्रिटिस हाल हॉफ इण्डिया,नई दिल्ली|

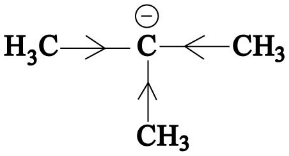
2.7.2 और्गेनिक कैमिस्ट्री-वौल्यूम । आई.एल.फिनार,पियरसन एजुकेशन दिल्ली|

2.7.3 रिएक्सोन मेकेनिज़्म इन आर्गेनिक केमिस्ट्री -एस.एम मुखर्जी एण्ड एस.पी। सिंह मैकमिलन इण्डिया लिमिटेड -दिल्ली|

2.7.4 ऐडवासन्ड.ओर्गेनिक कैमेस्ट्री-जेरी मार्च जॉन वाइले, नई दिल्ली |

2.8 बोध प्रश्नों के उत्तर

1. 

2. 

तृतीयक ब्यूटिल कार्बोऋणायन में ऋणावेषित कार्बन से तीन मेथिल समूह जुडे हैं । मेथिल समूह का +I प्रेरणिक प्रभाव होने के कारण केन्द्रीय ऋणावेशित कार्बन पर इलेक्ट्रॉन धनत्व बढ़ जाता है तथा इसके फलस्वरूप कार्बोऋणायन स्थायित्व कम होता है ।

3. CH_2= CH-CH_2< $C_6H_5CH_2$

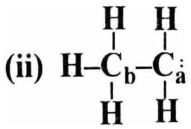
बेंजिल मूलक की ऐलिल मूलक की तुलना में अधिक अनुनादी संरचनाएँ लिखी जा सकती है । किसी भी यौगिक /आयन का स्थायित्व उसकी अनुनादी संरचानओं की संख्या के अनुपाती होता है।

4. (i) H-$\ddot{C}$-H

कार्बन पर नियमनिष्ठ आवेश = 4-(2+2)=0

प्रत्येक हाइड्रोजन पर नियमनिष्ठ आवेश = 1-(0+1)=0

इस प्रकार कार्बीन उदासीन स्पीशीज है ।



कार्बन C_a पर नियमनिष्ठ आवेश = 4-(2+3) =1

कार्बन C_b पर नियनिष्ठ आवेश= 4-(0+4)= 0

प्रत्येक H नियमनिष्ठ आवेश = 1-(0+1) = 0

इस प्रकार CH_3 CH_2 का सूत्र होगा तथा इस पर इकाई ऋणावेश उपस्थित होगा ।

2.9 अभ्यासार्थ प्रश्न (Exercise)

29.1. ट्राइफेनिल कार्बोधनायन का अत्यधिक स्थायित्व को समझाइए।

2.9.2. ऐल्किल कार्बऐनायन की कक्षीय संरचना देते हुए विभिन्न प्रकार के कार्बऐनायनो के स्थायित्व की व्याख्या उदाहरण सहित कीजिए।

2.9.3. सिंगलेट कार्बीन व ट्रिपलेट कार्बन में विभेद कीजिए। ऐसी दो अभिक्रियाएँ दीजिए जिनमें कार्बीन मध्यवर्ती बनते हों ।

2.9.4 ऐराइन क्या है? बेंजाइन का कक्षीय चित्र बनाइये। ऐसी अभिक्रियाओं का उदाहरण दीजिए जिनमें यह मध्यवर्ती बनते हों ।

2.9.5 नाइट्रीन मध्यवर्ती क्या है ? एक अभिक्रिया का वर्णन कीजिये जिसमें यह मध्यवर्ती बनता हो।

2.9.6 निम्न पर टिप्पणी कीजिए:

(i) कार्बोकेटायन

(ii) मुक्त मूलक

2.9.7 कार्बनिक अभिक्रिया की अभिक्रियाविधि के निर्धारण के लिए निम्न विधियाँ उदाहरण सहित समझाइये ।

(i) मध्यवर्ती का पहचानना

(ii) समस्थानिक विधि

(iii) गतिकीय एवं त्रिविम रासायनिक विधि

इकाई 3: त्रिविम रसायन विज्ञान-I (Stereochemistry-I)

इकाई की रूपरेखा:

3.0 उद्देश्य

3.1 प्रस्तावना

3.2 समावयवता का वर्गीकरण)

3.4 प्रकाशिक समावयवता

3.3.1 सममिति के तत्व

3.3.2 आण्विक किरैलता

3.3.3 किरैल कार्बन परमाणु एवं त्रिविमजीनी केन्द्र तथा प्रतिबिम्ब रूप

3.3.4 प्रतिबिम्ब रूपों के गुणधर्म)

3.3.5 दो त्रिविमजीनी केन्द्र मुक्त किरैल एवं अकिरैल अणु

3.3.5.1 दो सर्वसम त्रिविमजीनी केन्द्र युक्त अणु मीसो योगिक

3.3.5.2 दो असमान त्रिविजीनी केन्द्र युक्त अणु अप्रतिबिश्व (विवरिम) समावयवता

3.3.5.3 एरिथ्रो एवं थ्रियो विवरिम समावयवी

3.3.6 प्रकाशिक समावयवयों की संख्या ज्ञात करना ।

3.4 सारांश

3.5 शब्दावली

3.6 संदर्भ ग्रंथ

3.7 बोध प्रश्नों के उत्तर अभ्यासार्थ प्रश्न

3.8 अभ्यासार्थ प्रश्न

3.0 उद्देश्य (Objective)

इस इकाई के अध्ययन करने के पश्चात् आपको निम्न जानकारी प्राप्त हो जाएगी-

- समावयवता की सामान्य अवधारणा एवं वर्गीकरण
- प्रकाशिक समावयवता, सममिति के तत्व, आण्विक किरैलता, किरैल कार्बन परमाणु एवं त्रिविजीनी केन्द्र ।
- किरेल एवं अकिरैल अणु प्रतिबिम्ब रूप एवं अनेक गुणधर्म
- मीसो-यौगिक, अप्रतिबिम्ब रूप (विवरिम) समावयव तथा
- एरिथ्रो एवं थ्रीयो विवरिम समावयवी युग्म ।

3.1 प्रस्तावना (Introduction)

जब दो अथवा दो से अधिक यौगिकों के अणुसूत्र समान होते हैं, परन्तु उनके भौतिक गुणधर्म अथवा रसायनिक गुणधर्म अथवा दोनों प्रकार के गुणधर्मों में भिन्नता होती है तो ऐसे यौगिक समावयवी (Isomer or Isomeride ; Greek - Iso = same,meroses = parts) कहलाते हैं । ऐसे

यौगिकों के लिए शब्द "समावयवी" का सर्वप्रथम उपयोग बर्जीलियस (Berzelius) ने किया था तथा इस परिघटना को समावयवता (Isomerism)कहते हैं ।

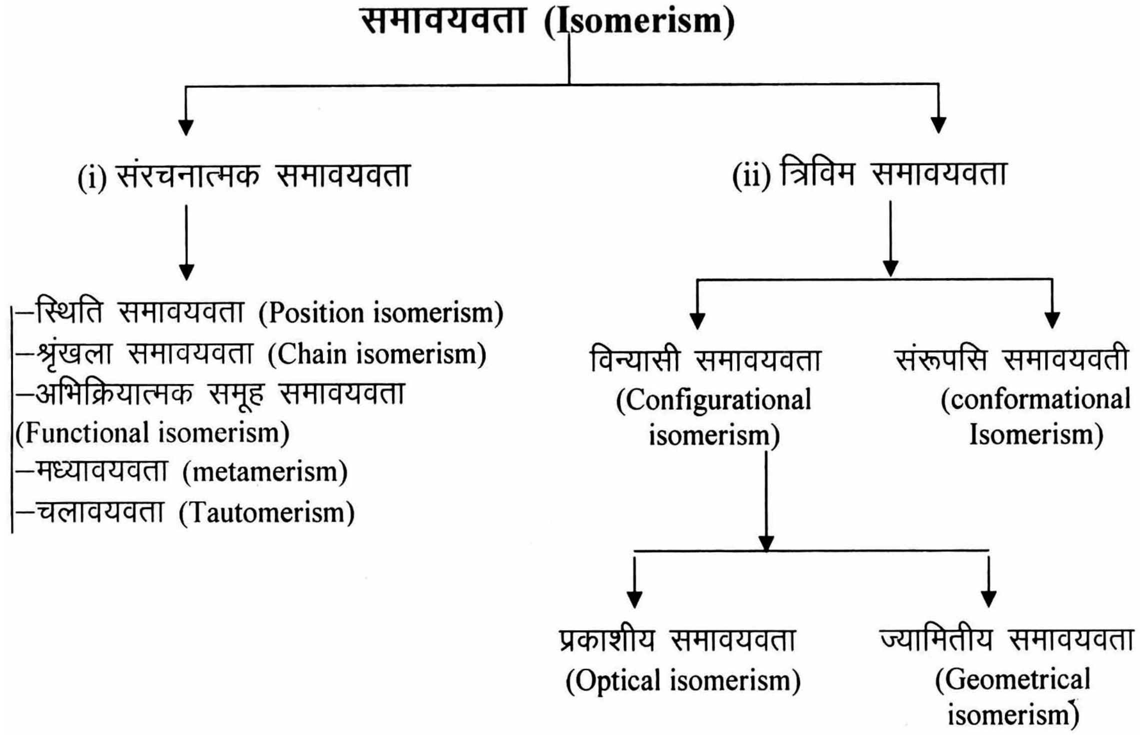
3.2 वर्गीकरण (Classification)

समावयवता मुख्यत: दो प्रकार की होती है; -

(i) संरचनात्मक समावयवता (Structural Isomerism)

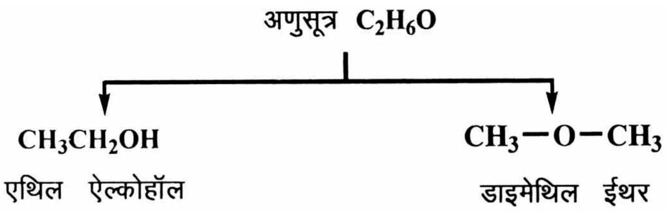
(ii) त्रिविम समावयवता (Stereoisomerism)

समावयवता का वर्गीकरण यहाँ पर निम्न चार्ट द्वारा प्रदर्शित किया गया है -



3.2.1 संरचनात्मक समावयवता (Structural isomerism)

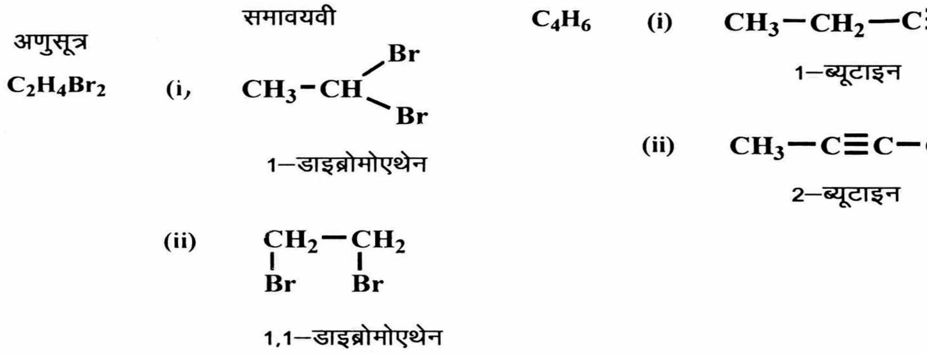
इस प्रकार की समावयवता में समावयविओ का अणुसूत्र समान होता है परन्तु इनके संरचनात्मक सूत्र भिन्न-भिन्न होते हैं अर्थात इन समावयविओं की संरचना में कई प्रकार की भिन्नता हो सकती है । इस प्रकार के समावयविओं को संरचनात्मक समावयवी तथा इस परिघटना को संरचनात्मक समावयवता कहते हैं । उदाहरण अणुसूत्र C_2 H_60 निम्न समावयवी होते हैं ।



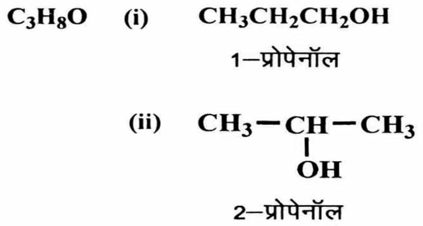
संरचनात्मक समावयवता मुख्यत: पांच प्रकार की होती है :-

3.2.1.1 स्थिति समावयवता (Position isomension): इस प्रकार की समावयवता समान कार्बन श्रृंखला में क्रियात्मक समूह, प्रतिस्थापी, द्विआबन्ध अथवा त्रिआबन्ध की भिन्न-भिन्न स्थितियों के कारण प्रदर्शित होती है, अर्थात इस प्रकार की समावयवता में, समावयविओं की संरचनाओं में क्रियात्मक समूह अथवा प्रतिस्थापी समूह की केवल स्थिति भिन्न-भिन्न होती है । उदाहरणार्थ-

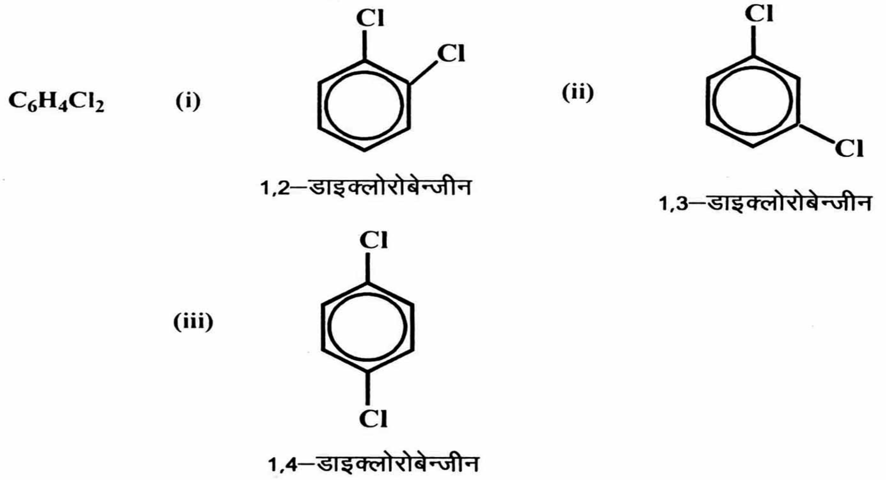
(अ)



(स)

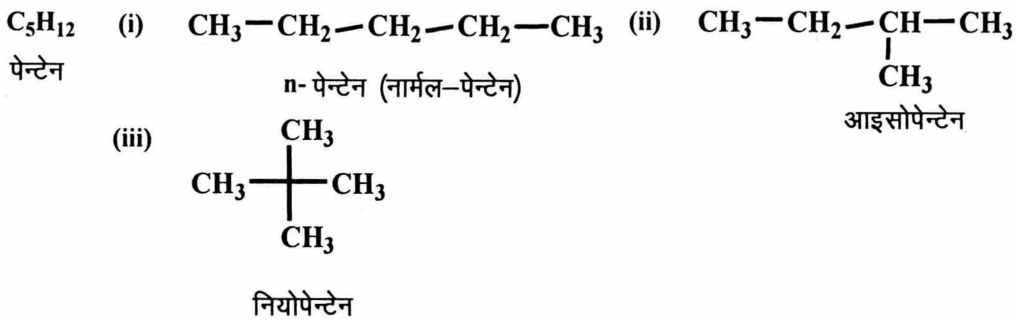


(द)



3.2 श्रृंखला समावयवता (Chain isomerism): इस प्रकार समावयवता में, समावयविओं की कार्बन श्रृंखला की संरचनाएं भिन्न-भिन्न होती हैं । उदाहरणार्थ- अणुसूत्र समावयविओं की संरचनाएं

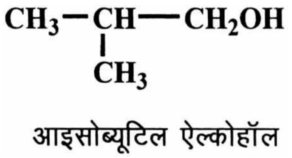
(अ)



(ब) $C_4H_{10}O$ (i) $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-OH$

n- ब्यूटिल ऐल्कोहॉल

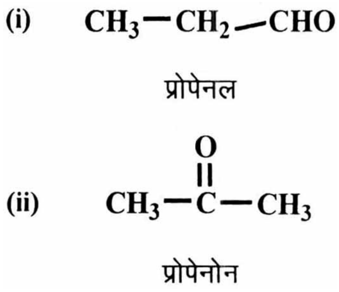
(ii)



3.2.1.3 अभिक्रियात्मक समूह समावयवता (Functional group isomerism): इस प्रकार की समावयवता के अन्तर्गत आने वाले समावयविओं में क्रियात्मक समूह भिन्न-भिन्न होता है, अत: इनके भौतिक एवं रसायनिक दोनों प्रकार के गुणधर्म सर्वथा भिन्न-भिन्न होते हैं । उदाहरण स्वरूप ऐल्कोहॉल एवं ईथर एक दूसरे के समावयवी होते हैं । ऐल्कोहॉल अत्यन्त क्रियाशील होते हैं जबकि ईथर निक्रिय ऐल्कोहॉल के क्वथनांक उच्च होते हैं । जबकि ईथर अतिवष्प्शील होते हैं । इसी प्रकार ऐल्डिहाइड व कीटोन, कार्बोक्सिलिक अम्ल व एस्टर, आदि परस्पर अभिक्रियात्मक समूह समावयवी होते हैं । उदाहरणार्थ -

अणुसूत्र **समावयवियों की संरचना**

(अ) C_3H_6O
ऐल्डिहाइड



उपर्युक्त अणुसूत्र C_3H_5O प्रोपीनॉल का भी होता है

$CH_2=Ch-CH_2OH$
प्रोपीनॉल (ऐलिल ऐल्कोहॉल

(ब) $C_3H_6O_2$ CH_3CH_2COOH
अम्ल एवं एस्टर प्रोपेनॉइक अम्ल
CH_3COOCH_3
मेथिल ऐसीटेट

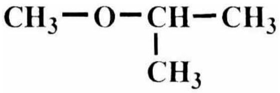
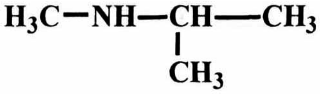
(स) C_2H_3N CH_3CN

सायनाइड एवं आइसोसायनाइड — मेथिल सायनाइड (ऐसीटोनाइट्राइल)

CH_3NC

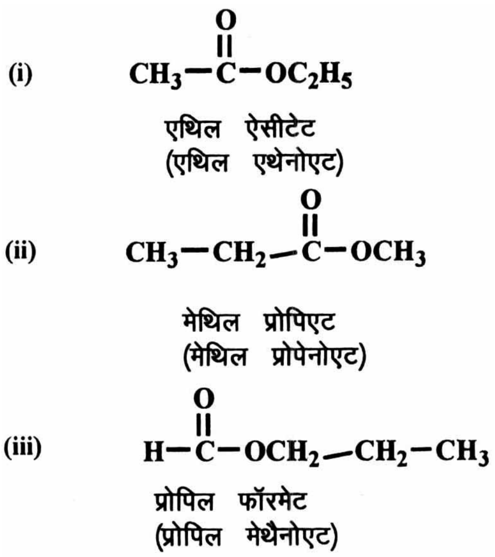
मेथिल आइसोसायनाइड

3.2.1.4 मध्यावयवता (metamerism): अभिक्रियात्मक इस प्रकार की समावयवता, एक ही श्रेणी के यौगिकों में बहु संयोजक (Polyvalent) समूह जिनकी कम से कम दो मुक्त संयोजकताएँ दो भिन्न-भिन्न ऐल्किल समूहों से जड़ी हुई हों, इस प्रकार समावयवता (मध्यावयवता) प्रदर्शित करते हैं । उदाहरणस्वरूप ईथर, कीटोन, द्वितीयक एवं तृतीयक ऐमीन तथा एस्टर श्रेणी के सजातीय यौगिक यह समावयवता प्रदर्शित करते हैं । उदाहरणार्थ-

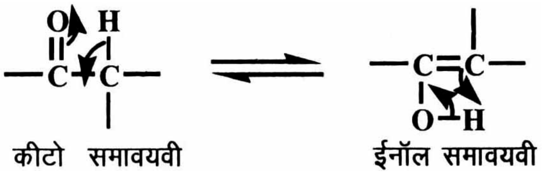
	अणुसूत्र-	**समावयवियों की संरचना**
(अ)	$C_4H_{10}O$ ईथर	$H_3C\text{-}CH_2\ \text{-O–}\ CH_2\ –CH_3$ डाईएथिल ईथर
		$H_3C\text{-O-}CH_2\text{-}\ CH_2\ –CH_3$ मेथिल n- प्रोपिल ईथर
		 मेथिलआइसोप्रोपिलईथर
(ब)	$C_4H_{11}N$ द्वितीयक ऐमीन	$H_5C_2\text{-NH-}C_2H_5$ डाइऐथिल ऐमीन
		$H_3C\text{-NH-}CH_2\text{-}\ CH_2\ \text{-}CH_3$ मेथिल प्रोपिल ऐमीन
		 मेथिल आइसोप्रोपिल ऐमीन

(स) $C_4H_8O_2$

एस्टर

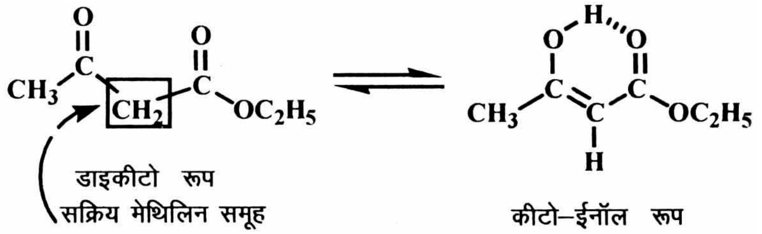


3.2.1.5 चलावयवता (Tautomerism): यह एक विशेष प्रकार की अभिक्रियात्मक समावयवता है जिसमें कीटो एवं ईनॉल दो अभिक्रियात्मक समूह समावयवी एक दूसरे में निरन्तर परिवर्तित होते रहते हैं, तथा दोनों समावयवियों के एक के मध्य एक गतिज साम्य हो जाता है । इस प्रकार की समावयवता में अणुओं के एक आबन्ध एवं एक प्रोटोन (H) के चलायमान होने के फलस्वरूप उत्पन्न होती है । अत: दोनों समावयवियों को चलावयवी (Tautomer) तथा समावयवता को चलावयवता (Tautomerism) कहते हैं । उदाहरणार्थ-

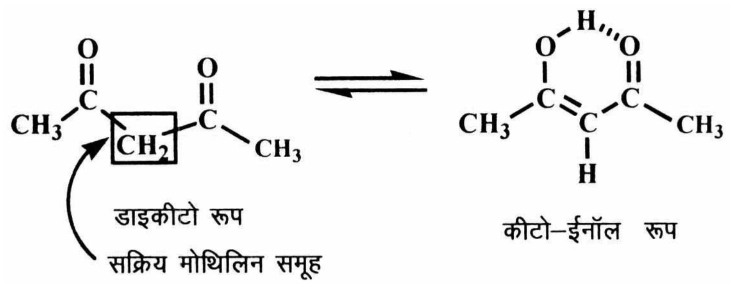


यहाँ पर गतिज साम्य (dynamic equilibrium) को $\rightleftharpoons$ चिन्ह द्वारा प्रदर्शित किया जाता है । उपर्युक्त उदाहरण में एक कीटो तथा दूसरा ईनॉल समावयवी हैं । अत: इस समावयवता को कीटो-ईनॉल चलावयवता **(Keto-enol Tautomerism)** भी कहते हैं । उदाहरणार्थ-ऐसीटो ऐसीटिक एस्टर एवं ऐसीटिल ऐसीटोन में कीटो-ईनॉल चलावयवता प्रदर्शित होती है ।

(i) **ऐसीटो ऐसीटिक एस्टर**



(ii) ऐसीटिल ऐसीटोन



3.2.2 त्रिविम समावयवता (Steroisemerism; Greek, Stereos= space) इस प्रकार की समावयवता में यौगिकों की संरचना (आबन्धों की स्थिति, आदि) एक समान हो परन्तु उसमें उपस्थित विभिन्न परमाणुओं अथवा समूहों की आकाशीय व्यवस्था (Spatial arrangement) भिन्न-भिन्न हो तो इस परिघटना (Phenomenon) को त्रिविम समावयवता कहते हैं । रसायन विज्ञान के उस शाखा को जिसमें इस प्रकार की समावयवता का अध्ययन करते हैं, त्रिविम रसायन विज्ञान (Stereo Chemistry) कहते हैं । त्रिविम समावयवता मुख्यत: दो प्रकार की होती है ।

(i) विन्यासी समावयवता (Configurational isomerism)

(ii) संरूपीय समावयवता (Conformational isomerism)

3.2.2.1 विन्यासी समावयवता (Configurational isomerism);

विन्यासी समावयवियों को सामान्य परिस्थितियों में एक दूसरे में परिवर्तित नहीं किया जा सकता है । चूंकि एक विन्यास को दूसरे विन्यास में परिवर्तित करने के लिए आबन्ध का वियोजन तथा आबन्ध का पुन: निर्माण आवश्यक होता है अत: ऐसे समावयवियों को एक दूसरे से पृथक किया जा सकता है । यह समावयवता दो प्रकार की होती है ।

(i) प्रकाशिक समावयवता (Optical isomerism)

(ii) ज्यामितीय समावयवता (Geometrical isomerism)

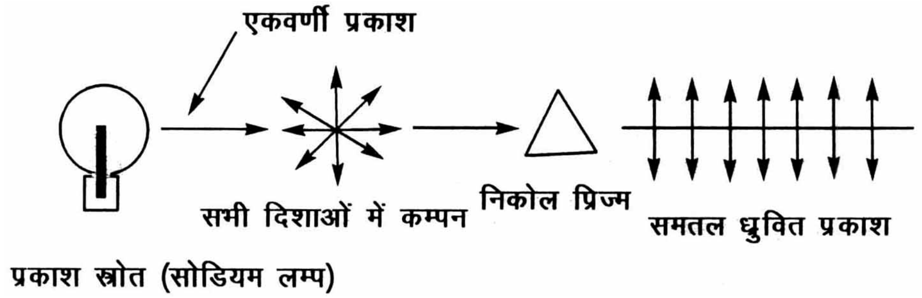
3.3 प्रकाशिक समावयवता (Optical isomerism)

इस प्रकार की समावयवता प्रदर्शित करने वाले समावयवियों की संरचना, भौतिक एवं रसायनिक गुण-धर्म एक समान होते हैं, तथा यौगिकों में समतल ध्रुवित प्रकाश (Plane polarized light) के तल को घूर्णित करने की क्षमता होती है । परन्तु यह प्रकाशीय - गुण-धर्म (Optical property) इन समावयवियों में भिन्न-भिन्न होते हैं । इन समावयवियों का अन्तरपरिवर्तन (Inter conversion) भी अत्यन्त कठिनाई से होता है । एक समावयवी दक्षिणध्रुवणधूर्णक (Dextrorotatory) होता है जो समतल ध्रुवित प्रकाश के तल को दांई ओर अर्थात घड़ी की सूई की दिशा में (Clockwise) घूमा देता है तथा दूसरा समावयणी वामधुवणधूर्णक (Laevorotatory) होता है, जो समतल ध्रुवित प्रकाश के तल को बांई ओर अर्थात घड़ी की सूईयों इस प्रकार के समावयवियों में से, किसी एक प्रकाशिक समावयव की आण्विक संरचना को एक दूसरे के ऊपर अध्यारोपित नहीं किया जा सकता है । एक समावयवी दक्षिणाहवणघ्रर्णक (Dextrorotatory) होता है जो समतल ध्रुवित प्रकाश के तल को दांई ओर अर्थात

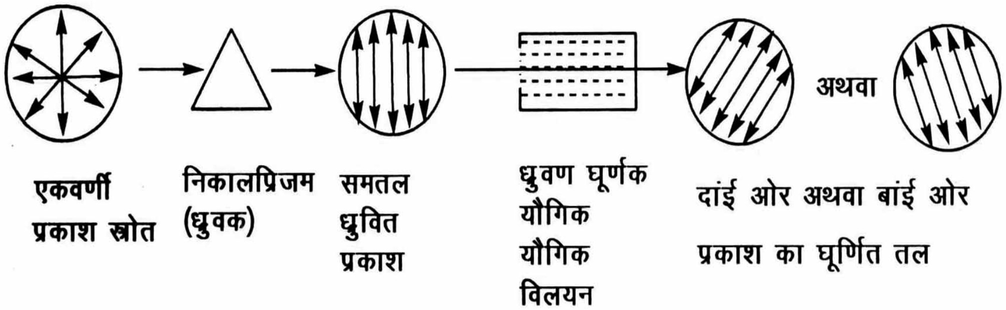
घड़ी की सूई की दिशा में (Anticlockwise) घुमा देता है तथा दूसरा समावयवी वामध्रुवणघूर्णक (Laevorotatory) होता है, जो समतल ध्रुवित प्रकाश के तत्व को बांई ओर अर्थात घड़ी की सूईयों के विपरीत दिशा (Anticlockwise) में घुमा देता है । इन समावयवियों के दोनों रूपों को d-अथवा l-तथा (+) अथवा (-) संकेतों / चिन्हों द्वारा प्रदर्शित करते हैं ।

समतल ध्रुवित प्रकाश (Plane polarized light)

सामान्य प्रकाश में सात वर्ण होते हैं । प्रकाश विद्युत चुम्बकीय तरंगों के रूप मे गति करता है । तरंग में कम्पन होते हैं । यह कम्पन सभी दिशाओं में या तलों में संचरण रेखा के लम्बवत तथा सममित होते हैं । समतल ध्रुवित प्रकाश वह प्रकाश है, जिसमें उपर्युक्त सम्भावित सभी तलों में से किए एक विशेष तल में ही कम्पन होता है (चित्र 3.1) । समतल ध्रुवित प्रकाश प्राप्त करने के लिए सामान्य एकवर्णी प्रकाश किरणों को निकोल प्रिज्म (Nicol prism) में से होकर गुजारते हैं । निकोल प्रिज्म से बाहर निकलने वाला प्रकाश समतल ध्रुवित प्रकाश (Plane polarized light) होता है ।



चित्र 3.1. समतल ध्रुवित प्रकाश



चित्र 3.2 : ध्रुवण घूर्णकता

इस प्रकार के समतल ध्रुवित प्रकाश को किसी ध्रुवण घूर्णक (Optically active) पदार्थ के विलयन से प्रवाहित करते हैं तो समतल ध्रुवित प्रकाश का तल दांई ओर अथवा बांई ओर घूम जाता है । समतल ध्रुवित प्रकाश का तल दांई ओर (Clock wise) अथवा बांई ओर (Anticlock-wise) जितना घूर्णन करता है वही पदार्थ का प्रकाशिक घूर्णन कहलाता है । (चित्र 3.2) यदि ध्रुवित प्रकाश का तल दांई ओर घूर्णित होता है वह यौगिक दक्षिण ध्रुवर्ण घूर्णक (dextrorotatory) एवं यदि बांई ओर होता है तो वह यौगिक वाम ध्रुवर्ण घूर्णक (Levorotatory) कहलाता है । यौगिक का ध्रुवण घूर्णकता उसके विशिष्ट घूर्णन (Specific rotation) द्वारा प्रदर्शित किया जाता है ।

$$\text{विशिष्ट घूर्णन } [\alpha]t^{o}c = \frac{\alpha \text{ प्रेक्षित}}{1 \times c}$$

जहाँ α प्रेक्षित = प्रेक्षित घूर्णन

l = प्रेक्षण नलिका की डेसीमीटर में लम्बाई

(1 डेसीमीटर 10 सेंटी मीटर)

$t^{o}C$विलयन का तापक्रम (°C) में

c=विलयन के 10 मिली लीटर में पदार्थ की ग्राम में मात्रा

λ= समतल ध्रुवित प्रकाश का तरंग दैर्ध्य ।

यदि यौगिक के विशिष्ट घूर्णन को यौगिक के अणुभार से गुणा कर दिया जाय तो प्राप्त मान यौगिक का आण्विक घूर्णन (Molecular rotation) कहते हैं ।

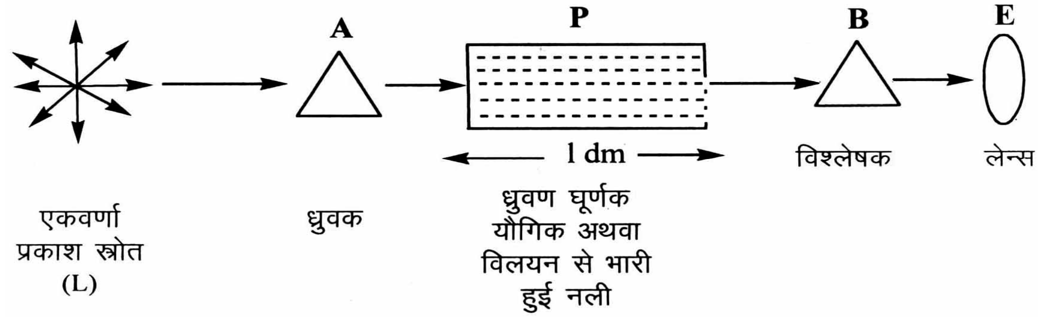
$$\text{आणविक घूर्णन} = \frac{[\alpha]_{\lambda}^{t^{0}c} \times M}{100}$$

यदि स्यूक्रोस का विशिष्ट घूर्णन निम्न प्रकार से प्रदर्शित किया गया है -

$[\alpha]_D^{20}$= + 66.5 (जल, सान्द्रता 0.02 ग्राम / मि.ली.)

तो इसको इस प्रकार से समझा जा सकता है - (+) संकेत का तात्पर्य है कि स्यूक्रोस का विलयन दक्षिण ध्रुवर्ण घूर्णक है, प्रयोग $20^{0}C$ पर सोडियम की D-रेखा के साथ पदार्थ के 0.02 ग्राम / मिली सान्द्रता वाला जलीय विलयन प्रयुक्त किया गया है ।

समतल ध्रुवित प्रकाश का घूर्णन कोण α का मान ध्रुवमापी (Polarimeter) की सहायता से ज्ञात किया जाता है । इसमें दो निकॉल प्रिज्म A एवं B होते हैं । जो क्रमश: ध्रुवक (Polariser) तथा विश्लेषक (Analyser) का कार्य करते हैं । निकॉल प्रिज्म A तथा B के मध्य 1 dm लम्बी नली P होती है जिसमें ध्रुवण घूर्णक यौगिक (द्रव) अथवा उसका जलीय विलयन भर दिया जाता है । प्रकाश स्रोत (L) है जो एकवर्णी प्रकाश (Monochromatic light) उत्पन्न करता है । आई पीस (Eye piece) E से प्रकाश स्रोत देखने के लिए यदि विश्लेषक को दांई ओर घुमाना पड़ता है तो यौगिक दक्षिण ध्रुवण घूर्णक तथा बांई ओर घुमाना पड़ता तो यौगिक वाम ध्रुवण घूर्णक होगा एवं जितने डिग्री कोंण पर विश्लेषक को घुमाना पड़ता है, वह उसके घूर्णन कोंण का मान होता है । ध्रुवण मापी का आरेखी चित्र चित्र 3.3 में प्रदर्शित किया गया है -



चित्र 3.3 ध्रुवमापी का आरेखी चित्र

घूर्णन कोण α का मान निम्न कारकों पर निर्भर करता है -

(क) पदार्थ की प्रकृति

(ख) प्रयुक्त प्रकाश की तरंग दैर्ध्य

(ग) विलयन की सान्द्रता

(घ) प्रेक्षण नली की लम्बाई

(ङ) विलायक की प्रकृति

(च) विलयन का तापक्रम

3.3.1 सममिति के तत्व (Elements of symmetry) : किसी यौगिक की असममिता (asymmetry) ज्ञात करने के लिए उसके अणु की त्रिविमीय संरचना एवं उसका दर्पण प्रतिबिम्ब रूप का निर्माण करते हैं । यदि अणु की संरचना एवं उसका दर्पण प्रतिबिम्ब रूप दोनों एक दूसरे पर अध्यारोपित (Superimposed) हो जाते हैं तो उस अणु संरचना को सममित (symmentrical) अथवा अकिरैल (achiral) कहते हैं । अगर यदि अणु संरचना एवं उसका दर्पण प्रतिबिम्ब रूप एक दूसरे पर पूर्ण रूप से अध्यारोपित नहीं किए जा सकते हैं अर्थात अनअध्यारोपित होते हैं, तो उस अणु को विसममित या असममित अथवा किरैल (Dissymetrical or chiral) कहते हैं । यौगिक अणुओं की सममितता असममितता अथवा किरैलिटी (Chirality) की पहचान मुख्यत: निम्न सममिति तत्वों (Elements of symmetry) के आधार पर की जा सकती है ।

(क) सममिति का तल (Plane of symmetry)

(ख) सममिति अक्ष या घूर्णन अक्ष (Axis of symmetry on Axis of rotation).

(ग) सममिति केन्द्र (Centre of symmetry)

यदि अणु में कोई भी एक सममिति तत्व उपस्थिति हो तो अणु प्रकाशिक समावयवता प्रदर्शित नहीं करते हैं ।

(क) सममिति का तल (Plane of symmetry of mirror plane)

ऐसे काल्पनिक तल को सममिति तल कहते हैं जिससे किसी वस्तु (यौगिक अणु संरचना) को द्विभाजित किया जाए तो प्राप्त हुए दोनों भाग परस्पर एक दूसरे के दर्पण प्रतिबिम्ब होंगे । अत: इस तल को दर्पण तल (mirror plane) भी कहते हैं ।

सममिति तल दो प्रकार के हो सकते हैं :-

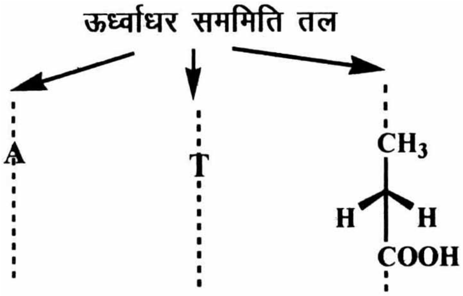
(i) ऊर्ध्वाधर सममिति तल

(ii) क्षैतिज सममिति तल

(i) ऊर्ध्वाधर समिति तल (vertical plane of symmetry)

अंग्रेजी वर्णमाला का अक्षर "A" तथा "T" में एक ऊर्ध्वाधर सममिति तल है जिससे इनको दो सर्वसम भाग में विभाजित किया जा सकता है ।

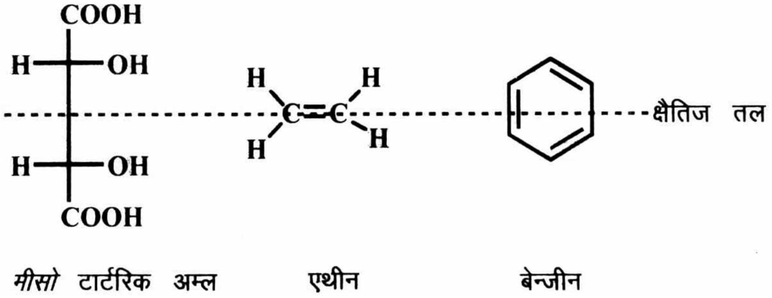
इसी प्रकार प्रोपिऑनिक अम्ल में भी एक ऊर्ध्वाधर समिति तल है (चित्र 3.4)



चित्र 3.4

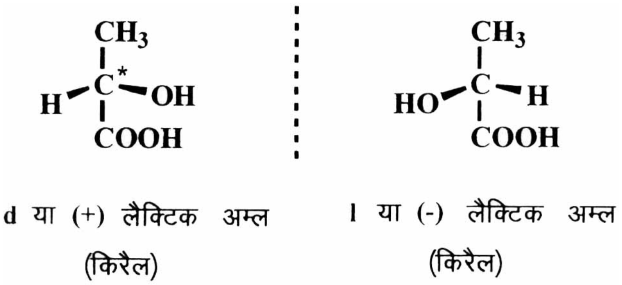
(ii) क्षैतिज सममिति तल (Horizontal plane of symmentry)

जब किसी यौगिक अणु की संरचना को किसी काल्पनिक क्षैतिज तल से द्विभाजित करने के उपरान्त दो सर्वसम भाग प्राप्त होते हैं ।



चित्र 3.5 कुछ अकिरैल यौगिकों के उदाहरण

ऐसी अणु संरचना जिसको किसी भी काल्पनिक सममिति तल से सर्वसम भागों में विभक्त कर सकते हैं, वह सभी अणु संरचनाएँ अपने दर्पण प्रतिबिम्ब के ऊपर पूर्ण रूप से अध्यारोपित हो जाऐंगी । अत: वह सभी यौगिक ध्रुवण अधूर्णकता (Optically inactivity) प्रदर्शित करेंगे । इसके विपरीत अगर अणु संरचना में कोई सममिति तल नहीं होता है तो वह अपने दर्पण प्रतिबिम्ब पर पूर्ण रूप से अध्यारोपित नहीं हो सकता तथा वह यौगिक अणु किरैल होगा । उदाहरणार्थ - लैक्टिक अम्ल जो ध्रुवण घूर्णक होता है ।

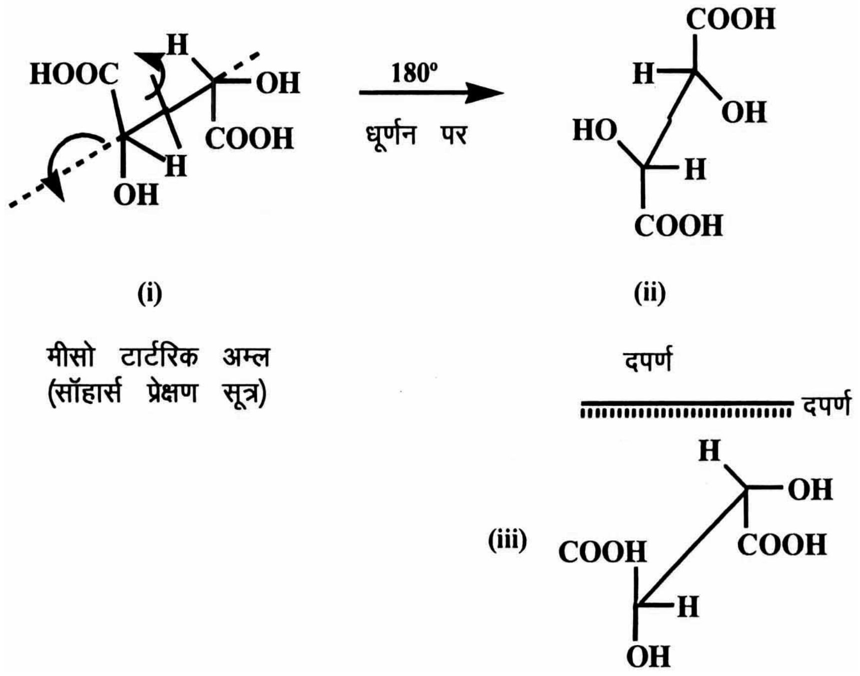


चित्र 3.6 किरैल यौगिक

(ख) सममिति अक्ष या घूर्णन अक्ष (Axis of Symmetry or axis of rotation):

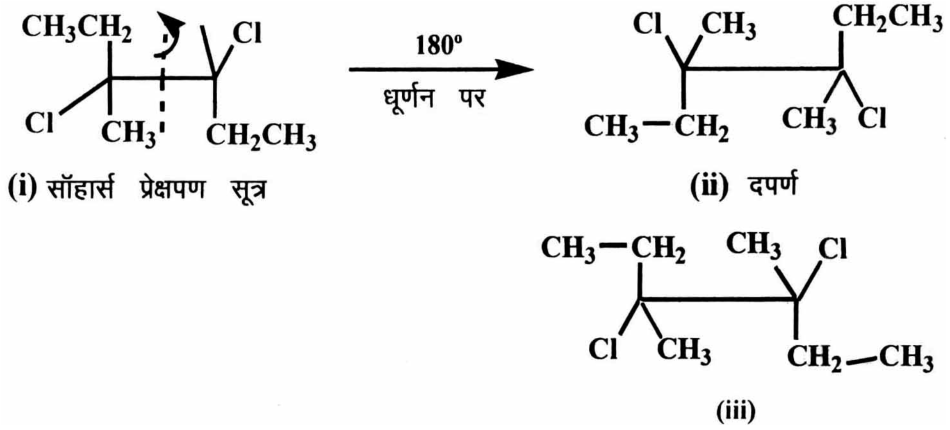
किसी यौगिक के अणु संरचना में सममिति अक्ष वह अक्ष होता है जिस पर अणु संरचना को एक निश्चित कोण पर घूर्णन के पश्चात् प्राप्त अणु संरचना अणु की प्रारम्भिक संरचना के अनुरूप होती है अर्थात नई संरचना को मूल विन्यास पर अध्यारोपित (Superimpose) कर सकते हैं । एकान्तर

सममिति अक्ष (*Alternating axis of symmetry*) अणु विन्यास का एकान्तर सममिति अक्ष वह अक्ष होता है जिस पर अणु विन्यास संरचना को एक निश्चित कोण पर घूर्णन से प्राप्त संरचना का इस अक्ष के लम्बवत् तल पर दर्पण प्रतिबिम्ब मूल अणु विन्यास के अनुरूप हो । उदाहरणार्थ - मीसो टार्टरिक अम्ल



चित्र 3.7 : मीसो टार्टरिक अम्ल में C_2 द्विघूर्णन अक्ष

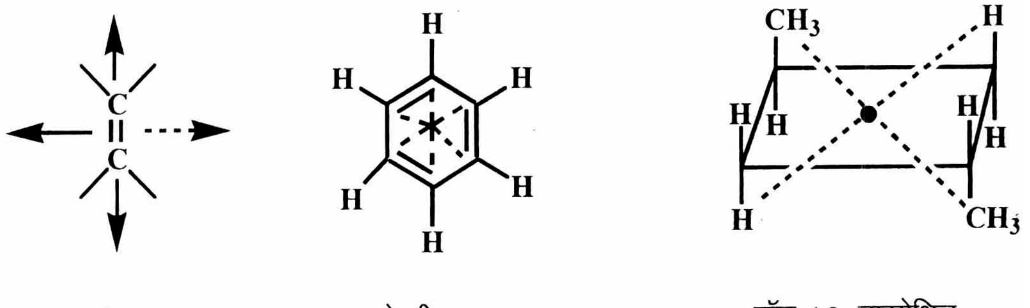
यहां पर अणु संरचना : (i) को 360 / 2 का घूर्णन के पश्चात् संरचना (ii) प्राप्त होती है जिसके अक्ष के लम्बवत दपर्ण रखने से उसका दपर्ण प्रतिबिम्ब संरचना (iii) प्राप्त होती है । यहां पर ध्यान देने की बात यह है कि संरचना (i) एवं (iii) सर्वसम हैं अर्थात (i) = (iii) है । अत: इस अणु संरचना में C_2 द्विघूर्णन अक्ष (two fold rotation axis) सममितता विद्यमान है । इसी प्रकार मीसो-3,3-डाइक्लोरोडाइमेथिलहेक्सेन अणु सरचना में C_2 द्विघूर्णन अक्ष सममितता विद्यमान है -



यहां पर संरचना (i) =(iii) है ।

चित्र 3.8 : मीसो 3, 3-डाइक्लोरोडाइमेथिलहेक्सेन में C_2 घूर्णन अक्ष सममितता

(ग) सममिति केन्द्र संरचना के मध्य वह काल्पनिक बिन्दु होता है जहाँ से यदि कोइ सीधी रेखा खींची जाए तो उस बिन्दु के दोनों ओर अर्थात आमने सामने वाले परमाणु समूह समान दूरी पर पाए जाऐंगे । उदाहरणार्थ - बेन्जीन, एथीन एवं ट्रांस-1,3-डाइमेथिलसाइक्लोब्यूटेन ।



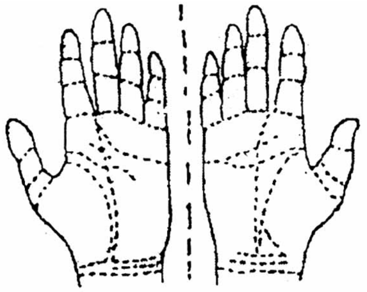
चित्र 3.9: एथीन, बेन्जीन एवं ट्रांस 1,3-डाइमेथिलसाइक्लोब्यूटन अणु संरचनाओं में सममिति केन्द्र।

3.3.2 अण्विकाकिरैलता (Molecular chirality)

जब किसी यौगिकम या अणु संरचना में कोई भी सममिति तत्व विद्‌यमान नहीं होता है तो वह अणु असममित (asymmetric) कहलाता है तथा असममित अणु अपने दपर्ण प्रतिबिम्ब पर अध्यारोपित नहीं होते हैं, ऐसे अणु किरैल अणु (Chiral molecule) अथवा असममित अणु (asymmetric molecule) कहलाते है ।

अणु का यह गुणधर्म आण्विक किरैलता (molecular chirality) कहलाता है तथा यौगिक ध्रुवण घूर्णकता (Optical activity) प्रदर्शित करते हैं ।

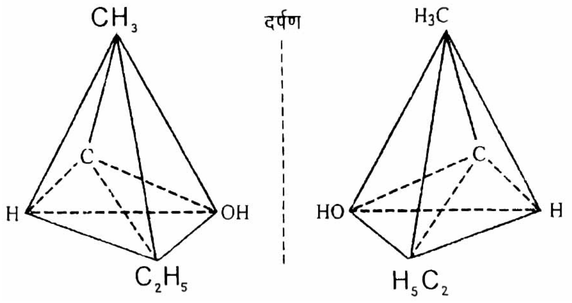
किरैल (Chiral) शब्द की उत्पत्ति ग्रीक भाषा के Cheir=Handness अर्थात हाथ से हुई है । किरैल का अर्थ प्रतिबिम्ब समावयवी से होता है जो एक दूसरे से उसी प्रकार सम्बन्धित होते हैं जैसे दायां एवं बांया हाथ । यदि हम अपने दाएं हाथ का दर्पण में देखें तो उसका दर्पण-प्रतिबिम्ब रूप हमारा बायॉ हाथ होगा चित्र-3.10



चित्र-3.10 दायाँ हाथ एवं उसका प्रतिबिम्ब रूप

बाएँ हाथ एक दूसरे के प्रतिबिम्ब होते हुए भी एक दूसरे पर अध्यारोपित नहीं हो सकते हैं । इसी प्रकार कोई अणु अपने दपर्ण प्रतिबिम्ब पर अध्यारोपित नहीं होता है तो उस अणु को किरैल अणु कहते हैं तथा वह ध्रुवण घूर्णक (Optically active) होता है । ऐसे अणु-युग्म को प्रतिबिम्ब रूप

कहा जाता है जिनका विन्यास (संरचना) एक दूसरे का दर्पण प्रतिबिम्ब रूप होता है । यदि हम एक अणु संरचना के मॉडल को दर्पण के सामने रखें तो दर्पण में उस अणु जो प्रतिबिम्ब बनेगी, वह प्रतिबिम्ब दूसरे अणु जो पहले अणु का प्रतिबिम्ब रूप है, की संरचना होती है । उदाहरणार्थ- 2-ब्यूटेनाल ।

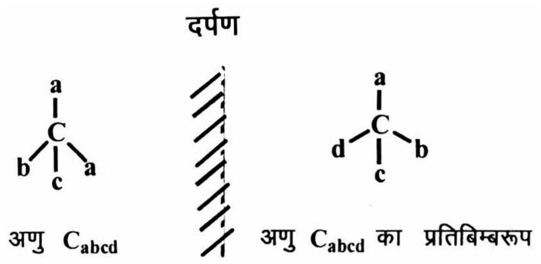


चित्र 3.11 ब्यूटेनॉल के प्रतिबिम्ब रूप

2-ब्यूटेनॉल में एक असममित अथवा किरैल कार्बन परमाणु है, जिसके दो विन्यास सम्भव है तथा दोनों एक दूसरे के दर्पण प्रतिबिम्ब रूप है एवं एक दूसरे पर अनअध्यारोपित (non superimposable) है । इन विन्यासों को हम प्रतिबिम्ब रूप (Enantiomorph) अथवा प्रतिबिम्ब समावयवी (enantiomer) (Greek, Enantio=opposite) अथवा प्रकाशिक प्रतिविन्यासी (optical antipode) कहते हैं । इस परिघटना को आणविक असममिता या किरैलता (Molecular asymmetry or chirality) कहते हैं ।

3.3.3 किरैल कार्बन परमाणु एवं त्रिविमजीनी केन्द्र (Chiral carbon atom and stereogenic centre) तथा प्रतिबिम्ब रूप (Enantiomers)

आइए, यहाँ पर हम बाएं हाथ के दर्पण प्रतिबिम्ब पर विचार करें तो हमें ज्ञात होगा कि वह वस्तुतः दायाँ हाथ ही होता है । अगर हम यहां पर बाएं हाथ के प्रतिबिम्ब को, बाएं हाथ पर रखकर अध्यारोपित करने का प्रयास करें तो हमें ज्ञात होगा कि बायीं हाथ एवं उसका प्रतिबिम्ब एक दूसरे पर अनअध्यारोपित ही रहते हैं । ऐसी वस्तुऐं जो अपने दपर्ण प्रतिबिम्ब पर अनअध्यरोपित रहते हैं । उन्हें किरैल (Chiral; Greek, Cheir=handness) कहते हैं । किरैल शब्द का सर्वप्रथम उपयोग सन् 1964 में कॉन, इनगोल्ड एवं प्रीलोग (Cahn, Ingold and Prelog) ने किया था । इसके विपरीत वह वस्तु जो अपने प्रतिबिम्ब रूप पर अध्यारोपित (Suprimposed) हो जाते हैं, उन्हें अकिरैल (Achiral) कहते हैं । जैसे कि गेंद एवं कॉफी मग । किरैलता एवं प्रकाशिक गुण-धर्म परस्पर निकट रूप से सम्बन्धित होते हैं । परन्तु ध्यान देने योग्य बात यह है कि किरैल यौगिक में ही समतल ध्रुवित प्रकाश के तल का घूर्णन करने की क्षमता होती है । एक अणु में एक चतुष्फलकीय (Tetrahedral) कार्बन परमाणु होता है, जो चार विभिन्न परमाणुओं एवं समूहों द्वारा -जुड़ा होता है । उदाहरणार्थ - यौगिक Cabcd है, जहाँ पर $a \neq b \neq c \neq d$ होता है । अतः यौगिक किरैल होगा तथा उसका दर्पण प्रतिबिम्ब रूप उस मूल यौगिक पर अध्यारोपित नहीं होता है । जैसा कि चित्र 3.12 द्वारा प्रदर्शित होता है :-

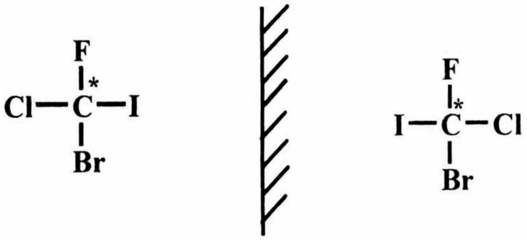


चित्र 3.12 अणु C_{abcd} एवं उसका प्रतिबिम्ब रूप

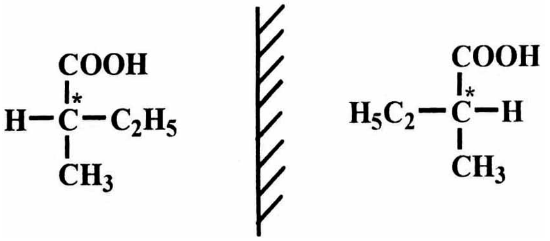
ऐसे कार्बन परमाणु जिसके विद्‌यमान होने पर यौगिक प्रकाशिक गुण-धर्म प्रदर्शित करते हैं, को किरैल केन्द्र अथवा स्टीरियोजेनिक केन्द्र कहते हैं। ऐसे कार्बन परमाणु को तारा (*) द्‌वारा चिन्हित करते हैं। इस प्रकार के प्रकाशिक समावयव को प्रतिबिम्ब रूप समावयव (Enantiomer) तथा इस प्रकार की समावयवता को (Enantioismerism) कहते

हैं। प्रतिबिम्ब रूप समावयवयों के कुछ उदाहरण निम्न हैं: -

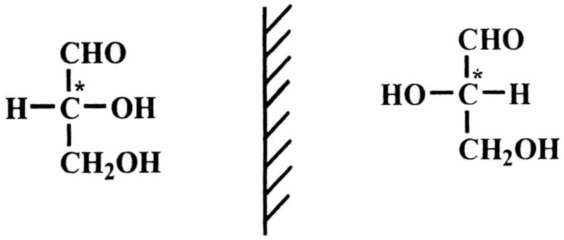
(क) ब्रोमोक्लोरोआयोडोमेथैन



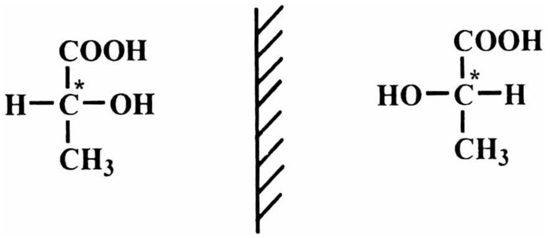
(ख) 2-मेथिलब्यूटिनॉइक अम्ल



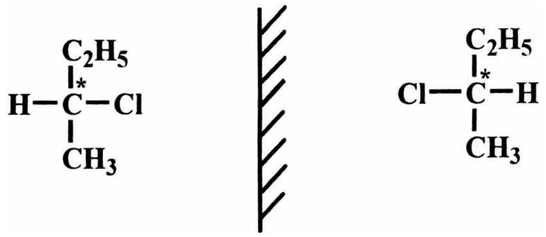
(ग) ग्लिसरिक ऐल्डिहाइड



(घ) लैक्टिक अम्ल



(ङ) 2-क्लोरोब्यूटेनॉल



बोध प्रश्न 1 : निम्न अकिरैल अणुओं में सममिति ताल को दर्शाइए ? (क) मीथेन अणु (ख) एक शंकु (ग) डाइक्लोरोमीथेन (घ) एथेनॉल अणु । **2.** निम्न अणुओं में कौन से अणु किरैल है तथा कैन से अणु अकिरैल हैं? (क) 2-ब्यूटेनॉल (ख) एथेनाल (ग) क्लोरोब्रामोआयोडो मीथेन (घ) प्रोपेनॉइक अम्ल

3.3.4 प्रतिबिम्बरूप समावयवयों के गुणधर्म (Properties of enantiomers)

प्रतिबिम्बरूप समावयवयों के सभी भौतिक एवं रसायनिक गुणधर्म समान अथवा लगभग समान होते है । अत:

(i) प्रतिबिम्ब रूप समावयवयों के गलनॉक एवं क्वथनॉक समान अथवा लगभग समान होते हैं ।

(ii) इनकी विलेयता भी समान होती है ।

(iii) कुछ प्रतिबिम्ब रूप युग्मों की गन्ध भिन्न-भिन्न होती है । गुणधर्म एक दूसरे के विपरीत होता है । उदाहणार्थ - (-) मेन्थॉल में ताजा पुदीने की गन्ध होती है तथा (+) मेन्थॉल में अति अप्रिय गन्ध होती है।

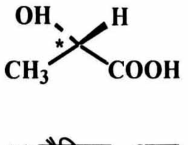
(iv) कुछ प्रतिबिम्ब रूप युग्मों की जैविक सक्रियता भिन्न-भिन्न होती है । उदाहरणार्थ (+) थालिडोमाइड एक निद्राकारक दवा है जबकि (-) थालिडोनाईड एक टेराटोजेनिक औषधि का गुणधर्म प्रदर्शित करता है ।

(v) (-)-निकोटीन (Nicotine), (+)-निकोटीन की अपेक्षा अत्यन्त विषैला (Toxic) होता है ।

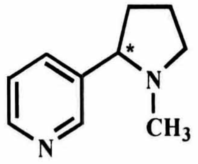
(vi) (-) थाइरोक्सिन (Thyroxine) से शारीरिक भार कम होता है तथा तंत्रिका अवनमन होता है जबकि (+) थाइरोक्सिन में यह गुण धर्म नहीं होता है ।

(vii) (-) डोपा (Dopa) केन्द्रिय तंत्रिका तंत्र की पार्किन्सन्स (Parkinson's) बिमारी को रोकने से लिए अत्यन्त प्रभावी औषधि है जबकि D(+) डोपा का कोई जैविक प्रभाव नहीं होता है।

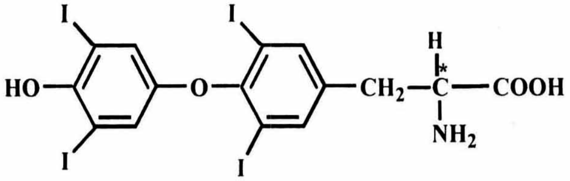
(viii) (+) लैक्टिक अम्ल मानव शरीर में एन्जाइम लैक्टिक ऐसिड डीहाड्रोजिनेज (Dehydrogenase) के ऑक्सीकृत होकर पाइरूविक अम्ल में परिवर्तित हो जाती है जबकि (-) लैक्टिक अम्ल पर इन्हीं परिस्थितियों में कोई परिवर्तन नहीं होता है ।



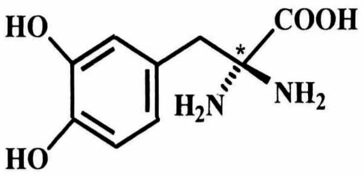
(+) लैक्टिक अम्ल



(-) निकोटीन



(-) थाइरोक्सिन



L (-) डोपा

(प्रति-पार्किन्सन्स औषधि)

प्रतिबिम्ब रूप समावयवयों के प्रकाशिक गुणधर्म समान किन्तु विपरीत दिशा में होते हैं । उदाहरणार्थ d (+) 2-ब्यूटेनॉल का विशिष्ट घूर्णन = +13.9˚ तथा 1 (-) 2- ब्यूटेनॉल का विशिष्ट घूर्णन= -13.9˚ होता है तथा d (+) ग्लिसरैल्डिहाइड का विशिष्ट घूर्णन + 13.5˚ तथा 1 (-) ग्लिसरैल्डिहाइड के विशिष्ट घूर्णन का मान = - 13.5˚ होता है । जैसा कि पहले वर्णन किया जा चुका है । जो प्रतिबिम्ब समावयव समतल ध्रुवित प्रकाश के तल को दांई ओर अर्थात घड़ी की सूईओं की दिशा में घूर्णित करते हैं उन्हें दक्षिण ध्रुवण घूर्णक (dexorotatory) कहते हैं तथा उन्हें पूर्वलग्न d अथवा (+) लगाकर इंगित करते हैं जबकि जो प्रतिबिम्ब समावयव समतल ध्रुवित प्रकाश के तल को बांई ओर अर्थात घड़ी की सूईओं के विपरीत दिशा (Anti-clockwise) में घूर्णित करते हैं उन्हें वाम ध्रुवण घूर्णक (Levorotary) कहते हैं तथा उन्हें पूर्वलग्न 1 अथवा (-) द्वारा इंगित करते हैं । सारणी 3.1 में टार्टरिक अम्ल के कुछ भौतिक गुण-धर्म दिए गए हैं ।

प्रतिबिम्ब रूप समावभव	गलनॉक(˚C)	$(\alpha)_D$ डिग्री (जल में)	जल में विलयता g/100 ml/	घनत्व g/cm^3

			$20^0\,C$	
(+)	170	+12^o	139.0	1.76
(-)	170	-12^o	139.0	1.76
मीसो	148	0	125.0	1.67
(±)	206	0	20.6	1.79

सारणी 3.1 टार्टरिक अम्ल के कुछ भौतिक गुण धर्म ।

3.3.5 दो त्रिविमजीनी केन्द्र युक्त किरैल एवं अकिरैल अणु (Chiral and achiral molecules with stereogenic centres)

दो त्रिविभजीनी केन्द्र मुक्त अणुओं में दो प्रकार की सम्भावनाएँ हो सकती है -

(i) दो सर्वसम त्रिविमजीनी केन्द्र वाले अणु (molecules possessing two identical stereogenic cantres)

(ii) दो असमान त्रिविमजीनी केन्द्र युक्त अणु (Molecules containing two dissimilar stereogenic centres).

3.3.5.1 दो सर्वसम त्रिविमजीनी केन्द्र युक्त अणु मीसो-यौगिक (Molecles containing identical stereogenic centres meso-cerempounds)

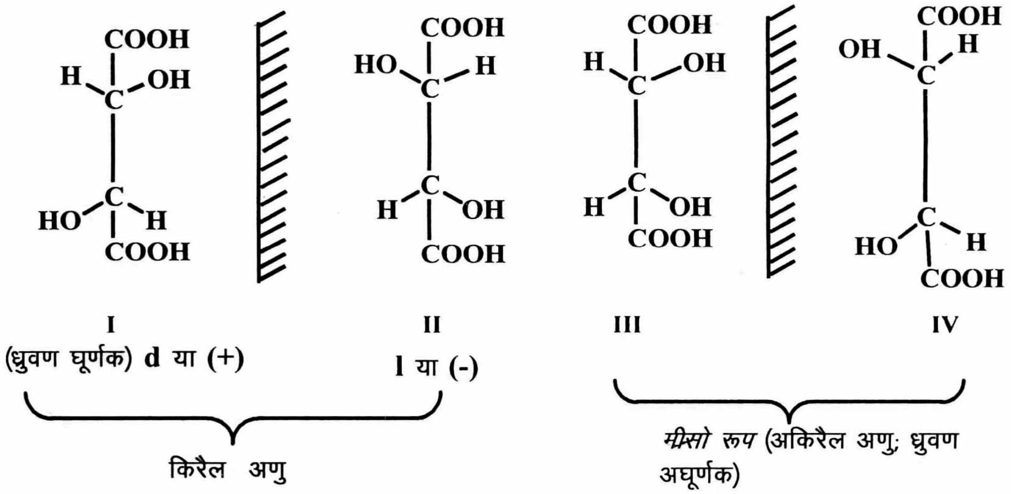
यहाँ पर हम दो सर्वसम त्रिविमजीनी केन्द्र युक्त अणु, टार्टरिक अम्ल का विवेचना करते हैं।

HOOC- $\overset{*}{CH}$ (OH) - $\overset{*}{CH}$ (OH)-COOH

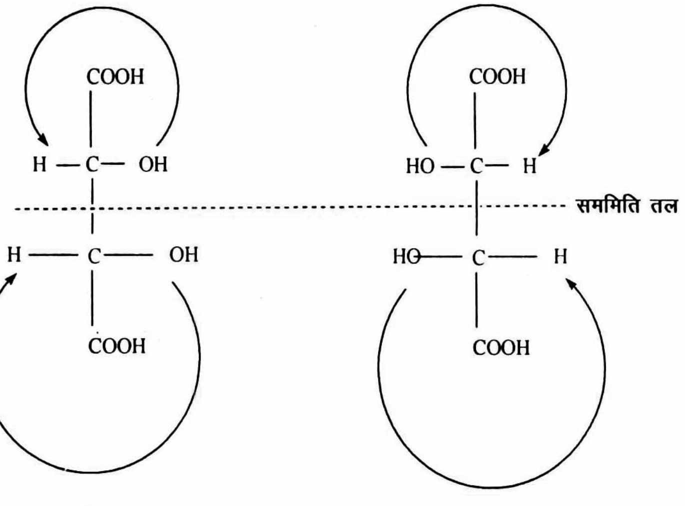
इस अणु में दो प्रकार की संरचनाएँ पाई जाती हैं -

(क) जिसमें सभी समान समूह अथवा परमाणु आमने-सामने उपस्थित हों एवं,

(ख) जिसमें सभी समान समूह विपरीत दिशा में विद्यमान हों । आइए हम इन दो प्रकार के अणु संरचनाओं एवं इनके दर्पण प्रतिबिम्ब रूपों की विवेचना करते हैं - इनकी कुल चार संरचनाएँ सम्भव हैं ।



अगर हम यहाँ पर ध्यान से देखें तो पता चलता है कि संरचना III एवं IV में एक सममित तल विद्यमान है जिसके फलस्वरूप अणु संरचना IIII एवं IV आन्तरिक प्रतिकार (internal compensation) के कारण ध्रुवण अघूर्णक है । ऐसी, अणु संरचनाओं में, अणु के एक-अर्ध भाग का प्रकाशिक गुणधर्म दूसरे-अर्ध भाग के विपरीत दिशात्मक गुण-धर्म वाला होता है । अत: एक अर्ध-भाग का प्रकाशिक गुण-धर्म दूसरे-अर्ध भाग के प्रकाशिक गुण-धर्म द्वारा नष्ट हो जाता है । जिसके फलस्वरूप पूर्ण अणु (Moleculre as a whole) ध्रुवण अघूर्णक (Oplically inactive) हो जाता है । ऐसी अणु संरचना (विन्यास) को हम मीसोरूप (*Mesoform*) कहते हैं ।



III *मीसोरूप* IV *मीसोरूप*

इस प्रकार टार्टरिक अम्ल संरचना कुल तीन मुख्य रूपों में पाई जाती है ।

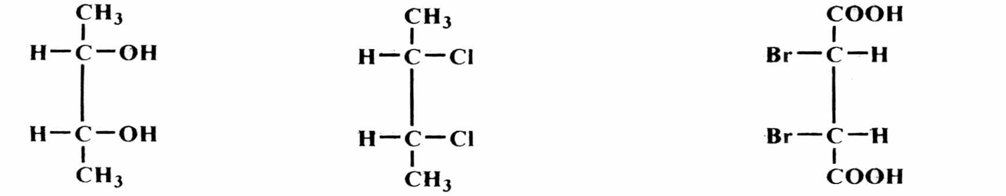
(i) d अथवा (+) टार्टरिक अम्ल जो समतल प्रकाश के तल को दांई ओर अर्थात घड़ी की सूई की दिशा में घूर्णित कर देती है ।

(ii) 1 अथवा (-1) टार्टरिक अम्ल जो समतल प्रकाश के तल को बांई ओर अर्थात घड़ी की सूई के विपरीत दिशा में घूर्णित कर देती है ।

(iii) **मीसो रूप -** यह रूप आन्तरिक प्रतिकार के फलस्वरूप ध्रुवण अर्घूक होता है ।

(iv) इन तीन रूपों के अतिरिक्त, एक और चौथी कृत्रिम रूप जो 50% व रूप 'एवं 50%1- रूप के मिश्रण से प्राप्त होता -है, रेसिमिक अप (Racomic from, ±) कहते हैं । यह रूप बाह्य प्रतिकार (External compensation) फलस्वरूप ध्रुवर्ण अघूर्णक होता है ।

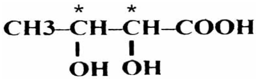
मीसो रूप के कुछ अन्य उदाहरण-



मीसो–2,3–ब्यूटेनडाइऑल *मीसो*–2,3–डाइक्लोरोब्यूटेन *मीसो* –α,α[1]–डाइब्रोमोसक्सिनिक अम्ल

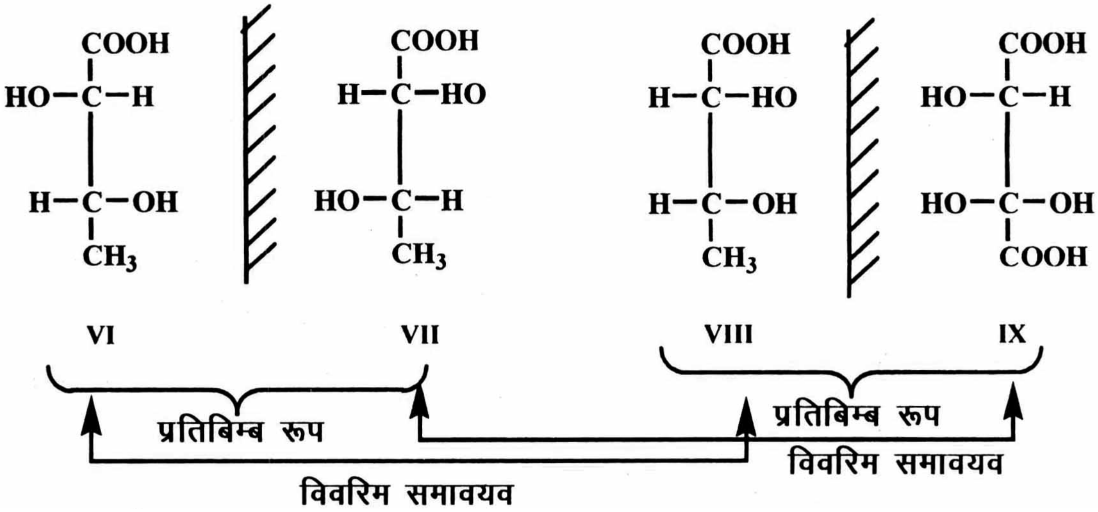
3.3.5.2 दो असमान त्रिविमजीनी केन्द्र युक्त अणु विवरिम समावयव (Molecue containing two dissimilar stereogenic centres Diastereomers);

आइए यहाँ पर हम 2,3, डाइहाइड्रॉक्सीब्यूटेनोइक अम्ल की विवेचना करते हैं जिसमें दो असमान किरैल केन्द्र विद्‌यमान हैं ।

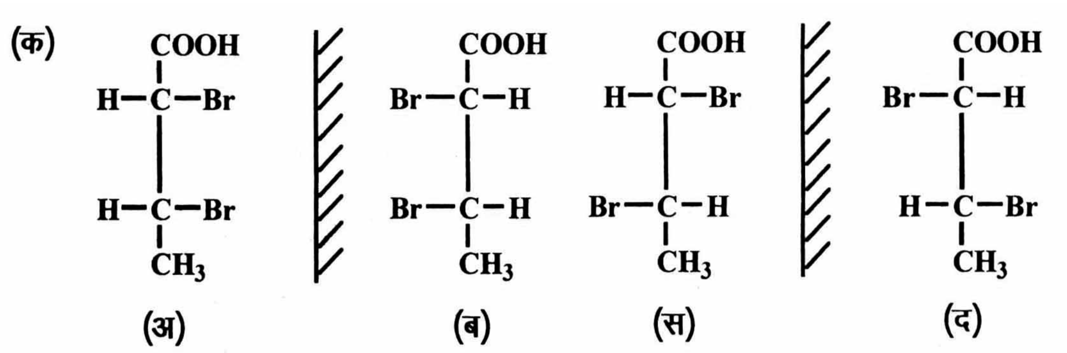


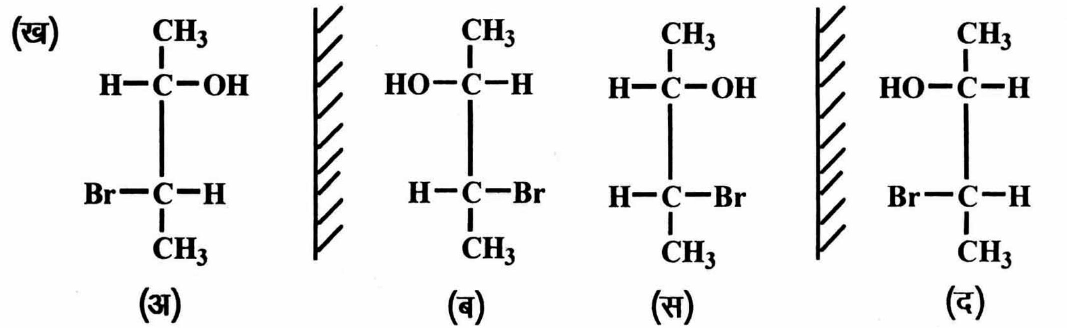
V

चूंकि इस अणु में दो किरैल केन्द्र है । अत: दो युग्म प्रतिबिम्ब रूपों की कल्पना की जा सकती है, जिसको निम्न प्रकार से प्रदर्शित कर सकते हैं ।



यहाँ पर VI एवं VII तथा VIII एवं IX अनअध्यारोपित (Non-superimposable) दर्पण प्रतिबिम्ब संरचनाएँ हैं । परन्तु यहाँ पर प्रश्न उठता है कि VI एव VIII तथा VII एवं IX संरचनाओं में क्या सम्बन्ध है । इन संरचनाओं को अगर हम प्रेक्षित करें तो ज्ञात होता है कि यह संरचनाएँ त्रिविम समावयव ही हैं जो एक दूसरे के दपर्ण प्रतिबिम्ब रूप नहीं है । ऐसी त्रिविम संरचनाएँ जो एक दूसरे के प्रतिबिम्ब रूप नहीं होते हैं, उनको विवरिम समावयव (*Diastereomers*) कहते हैं तथा ऐसी परिघटना को विवरिम समावयवता (*Diasteroisomerism*) कहते हैं । इस प्रकार के अन्य उदाहरण-

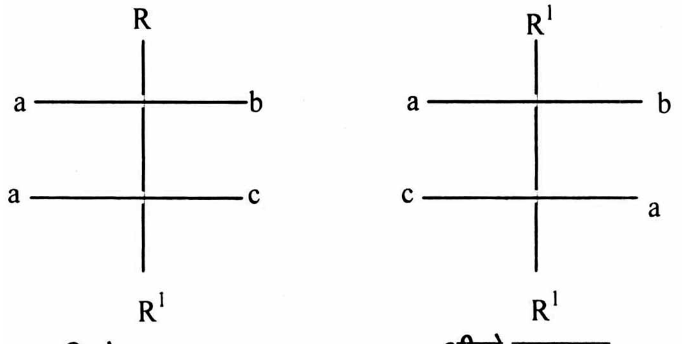




यहाँ पर युग्म (अ) एवं (स), तथा (ब) एवं (द) विवरिम समावयव हैं ।

3.3.5.3 एरिथ्रो एवं थ्रियो विवरिम समावयवी (Erythro and threo Diasterreomers)

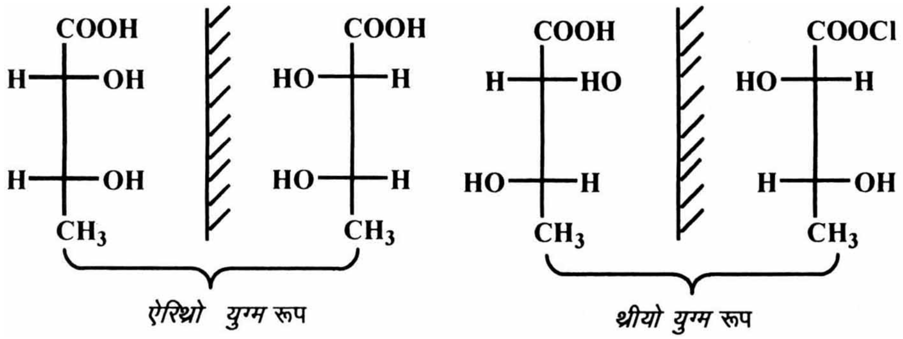
दो त्रिविमजीनी केन्द्र युक्त विवरिम समावयवियों में विभेद करने के लिए रसायनज्ञों ने विवरिम समावयवियों को फिशर-प्रक्षेपण (Fischer- Projection) पर आधारित नामकरण को पद्धति का सूत्रपात किया । इसके अनुसार यदि C-परमाणु श्रृंखला लम्बवत हों तथा फिशर-प्रक्षेपण में समान समूह अथवा परमाणु श्रृंखला के एक ही ओर हों तो उन्हें एरिथ्रो त्रिविम समावयवी कहते हैं । समान समूह अथवा परमाणु कार्बन श्रृंखला के विपरीत ओर स्थित होने पर उन्हें थ्रीयो त्रिविम समावयवी कहते हैं ।



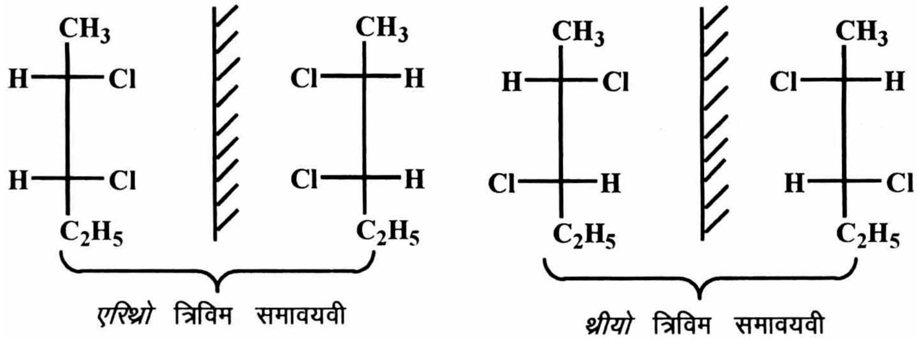
एरिथ्रो समावयव   *थ्रीयो* समावयव

उदाहणार्थ-

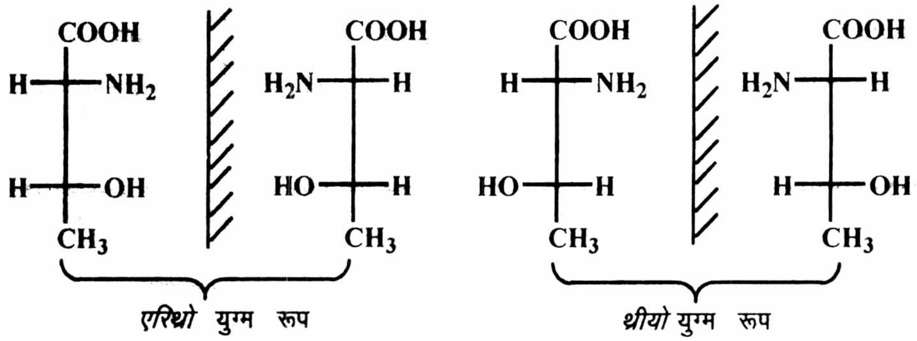
(क) 2.3-डाइहाइड्रॉक्सीब्यूटेनॉइक अम्ल



(ख) 2,3-डाइक्लोरोपेन्टेन



(ग) थ्रीयोनिन (threonine)



3.3.6 प्रकाशिक समावयवों की संख्या ज्ञात करना

अगर किसी अणु में किरैल कार्बन परमाणुओं की संख्या n है, तो प्रकाशिक समावयवयों की संख्या फॉन्ट-हाफ (vant-Hoff) सूत्र, 2^n से निकाल सकते हैं ।

उदाहरण :

(क) एक किरैल केन्द्र युक्त यौगिक लैक्टिक अम्ल :

धुवण घूर्णक समावयवयों (d अथवा 1), की संख्या

$$=2^n=2^1=2$$

धुवण अघूर्णक समावयव की संख्या = 0 सम्पूर्ण प्रकाशिक समावयवयों की संख्या =+ 0=2

(ख) दो सर्वसम किरैल केन्द्र युक्त अणु टार्टरिक अम्ल धुवण घूर्णक समावयवयों की संख्या $=2^{n-1}=2^1=2$

ध्रुवण अघूर्णक मीसो समावयव की संख्या $= 2^{\left\{\frac{n}{2}-1\right\}} = 2^{\circ} = 1$

सम्पूर्ण प्रकाशिक समावयवों की संख्या = 2+1=3

(ग) दो असमान किरैल केन्द्र युक्त अणु 3-क्लोरो-2-ब्यूटेनॉल

ध्रुवण घूर्णक समावयवयों की संख्या = $2^n = 2^2 = 4$

(एरिथ्रो एवं थ्रीयो युग्म)

मीसो समावयवयों की संख्या = 0

सम्पूर्ण प्रकाशिक समावयचयों की संख्या = 4 + 0 = 4

बोध प्रश्न 3 : निम्न अणुओं के प्रकाशिक समावयवियों को दीजिए ?

(क) लैक्टिक अम्ल

(ख) 2, 3-ब्यूटेनडाइऑल

(ग) 3-मिथॉक्सी-2-व्यूटेनॉल ।

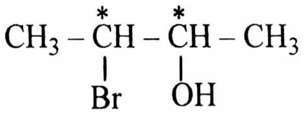
4. निम्न अणुओं में से किन यौगिकों के मीसो त्रिविम समावयवी संभव होंगे?

(क) 2, 3-डाइब्रोमोव्यूटेन

(ख) 3, 5-डाइहाइड्रॉक्सीहेप्टेन

(ग) 2, 4-डाइब्रोमोंहेक्सेन

5. 3-ब्रोमो-2 ब्यूटेनॉल अणु के एरिथ्रो एवं थ्रीयो युग्म विवरिम समावयवियों को दर्शाइए ।



3.4 सारांश (Summary)

- ऐसे समावयव जिनकी आण्विक संरचना तो समान होती है, परन्तु उनकी आकाशीय विन्यास में परमाणुओं कि व्यवस्था भिन्न-भिन्न होती है, उन्हे त्रिविम समावयव कहते हैं ।
- जब कोई C- परमाणु चार भिन्न-भिन्न समूहों से युक्त होता है तो उसे असममित C- परमाणु कहते है । सभी असममित C- परमाणु त्रिविमजीनी केन्द्र होते हैं । ऐसे C- युक्त यौगिक को किरैल अणु कहते हैं ।
- किरैल अणु / अणुओं में सममिति के कुछ तत्व नही पाए जाते हैं जैसे कि सममिति तल, सममिति केन्द्र, इत्यादि।
- किरैल अणु प्रतिबिम्ब रूप समावयवता प्रदर्शित करते हैं ।
- जो प्रतिबिम्ब रूप समावयवी समतल ध्रुवित प्रकाश के तल को दांई ओर घूर्णित करता है उसे दक्षिण ध्रुवण घूर्णक (dextrorotaory) कहते हैं तथा उसे दक्षिण d अथवा (+) द्वारा इंगित करते हैं ।

- जो प्रतिबिम्ब रूप समावयवी समतल ध्रुवित प्रकाश के तल को बांई ओर घूर्णित करता है उसे वाम ध्रुवण घूर्णक (Laevorotatory) कहते है तथा उसे 1 अथवा (-) द्वारा प्रदर्शित करते हैं ।
- एक प्रतिबिम्ब रूप युग्म प्रकाशिक गुणधर्म के अतिरिक्त अन्य सभी भौतिक गुणधर्म एक समान प्रदर्शित करते हैं ।
- d तथा 1 समावयवियों के सम-मोलर मिश्रण को रैसिमिक मिश्रण अथवा रैसिमिक ऊप कहते हैं । यह रूप, बाहय-प्रतिकार (External compensation) के कारण ध्रुवर्ण अघूर्णक होता है ।
- दो किरैल केन्द्रयुक्त अणु विवरिम समावयवता प्रदर्शित करते है । प्रकाशिक समावयवी जो परस्पर एक दूसरे के दर्पण प्रतिबिम्ब नहीं होते हैं, वह विवरिम समावयवी (Diastereomers) कहलाते हैं । इस प्रकार के अप्रतिबिम्बरूपी प्रकाशिक समावयवता को विवरिम समावयवता (Diasteriosmerism) कहते हैं ।
- मीसो-यौगिक वह प्रकाशिक समावयव होते हैं जो आन्तरिक प्रतिकार (internal compensation) के कारण अकिरैल हो जाते हैं तथा समतल ध्रुवित प्रकाश के तल को किसी दिशा में नहीं घूर्णित करते हैं अर्थात ध्रुवण अघूर्णक होते हैं ।
- ऐसे दो किरैल केन्द्र युक्त प्रकाशिक प्रतिबिम्बरूपी समावयव जिनमें समान समूह, दोनों केन्द्रों पर एक ओर होते हैं उन्हें एरिथ्रो-युग्म (Erythro pair) कहते हैं तथा जिस प्रतिविम्बरूपी युग्म में समान समूह, दोनों केन्द्रों पर विपरीत दिशा में होते हैं, उन्हें थ्रीयो-युग्म (Threo-pair) कहते हैं ।

3.5 शब्दावली (Glossary)

संरचनात्मक समावयवता (structural isomerism)
स्थिति समावयवता (Position isomerism)
श्रृंखला समावयवता (Chain isomerism)
अभिक्रियात्मक समूह समावयवता (Functional group isomerism)
मध्यावयवता (Metamerism)
चलावयवता (Tautomerism)
त्रिविम समावयवता (Stereoisomerism)
प्रकाशिक समावयवता (Optical isomerism)
सममिति के तत्व (Element of symmetry)
सममिति का तल (Plane of symmetry)
द्विभाजित (Bisect)
दपर्ण तल (Mirror plane)
ऊर्ध्वाधर सममिति तल (Vertical plane of symmetry)
क्षैतिज सममिति तल (Horizontal plane of symmetry)

सममिति अक्ष (Axis of rotation)

घूर्णन अक्ष (Axis of rotataion)

सममिति केन्द्र (Centre of symmetry)

आणविक किरैलता (Molecular Chirality)

किरैल (Chiral)

अकिरैल (Achiral)

प्रतिबिम्ब रूप(Enantiomers)

त्रिविमजीनी केन्द्र (Stereogenic centre)

ध्रुवण घूर्णकता (Optical activity)

समतल ध्रुवित प्रकाश (Plane pololrised light)

एकवर्णी प्रकाश (monochromatic light)

संचरण (Propagation)

दक्षिण ध्रुवण घूर्णक (dextrorotory)

वामध्रुवण घूर्णक (Laevorotatory)

विशिष्ट घूर्णन (Specific rotataion)

घूर्णन (Rotation)

गुणधर्म (Properties)

आन्तरिक प्रतिकार (Internal compensation), बाह्य प्रतिकर (external compensation).

अप्रतिबिम्बी त्रिविम समावयवता (Diasterero isomerism)

विवरिम समावयवी (Diastereoisomers)

एरिथ्रो युग्म (Erythro-pair)

थ्रीयो युग्म (Threo-pair)

मीसो रूप (meso form)

रैसिमीकरण (Racemization)

रैसिमिक रूप (Racemic from)

ध्रुवण अघूर्णक (optically inactive)

अध्यारोपित (superimposed)

अनअध्यारोपित (Non-superimposed)

घूर्णन कोण (Angle of rotation)

3.8 संदर्भ ग्रन्थ (References)

3.6.1 औरर्गेनिक कैमिस्ट्री- मॉरिसन एण्ड बॉयड, प्रिटिंस हाल ऑफ इण्डिया, नई दिल्ली ।

3.6.2 आर्गेनिक केमिस्ट्री - लूडॉन-ऑक्सफोर्ड यूनिवर्सिटी प्रेस-दिल्ली ।

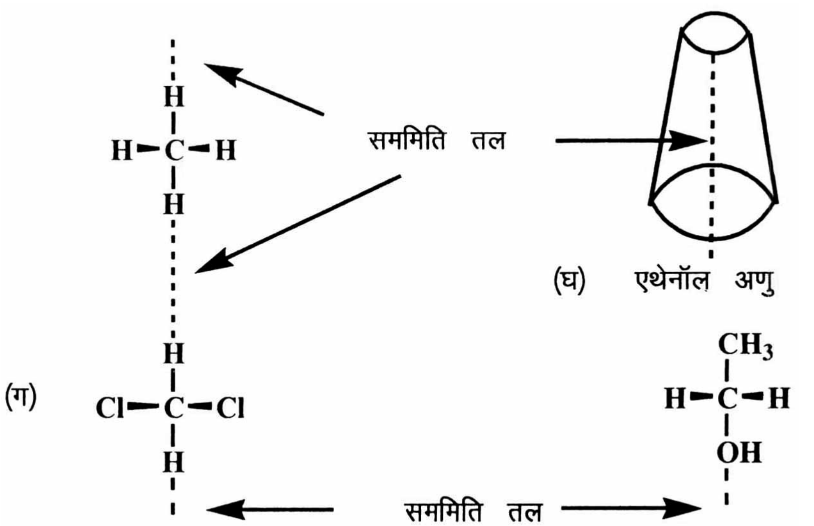
3.6.3 और्गेनिक कैमिस्ट्री- पोला युकोनिस ब्रूइस, प्रिंटिस हाल हॉफ इण्डिया, नई दिल्ली ।

3.6.4 कार्बनिक रसायन- प्रो. पी. सिंह, डा. आर. टी. पारदसानी, एवं डी. एम. के. पाठक-आर. बी. डी. जयपुर ।

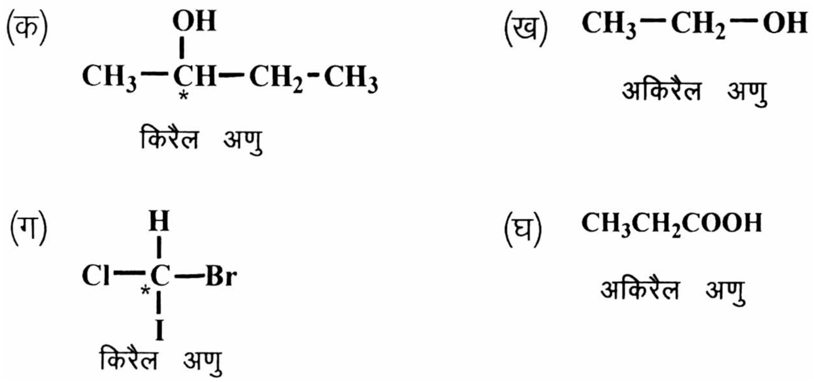
3.6.5 कार्बनिक रसायन- डी. पी. भागचन्दानी-साहित्य भवन पब्लिकेशन्स, आगरा ।

3.7 बोध प्रश्नों के उत्तर

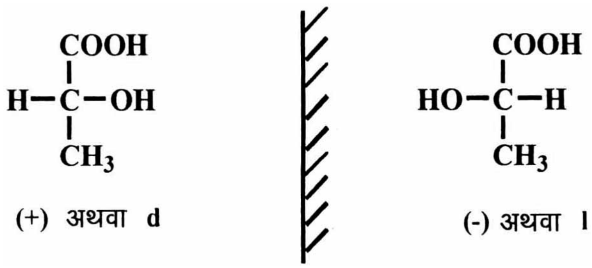
1. (क) मेथैन अणु (ख) एक शंकु



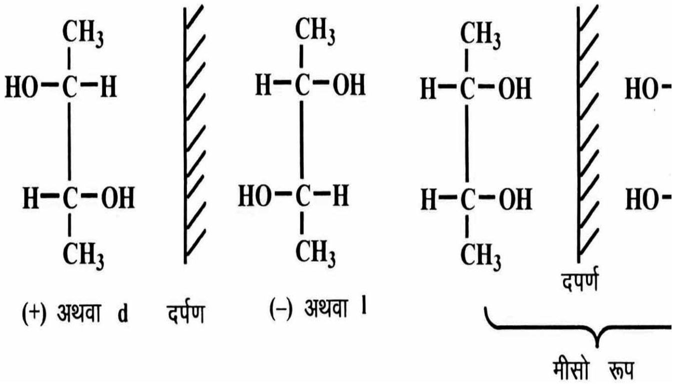
2.



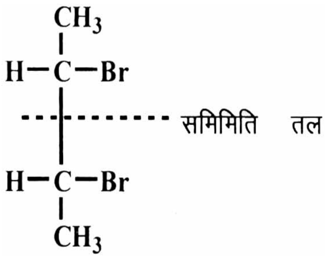
3. (क) लैक्टिक अम्ल - इसके दो प्रकाशिक समावयवी d तथा 1 होते हैं ।



(ख) 2,3-ब्यूटेनडाइऑल - चूंकि इस अणु में दो सर्वसम किरैल केन्द्र हैं । अतः इसके तीन प्रमुख d,1 एवं मीसो प्रकाशिक समावयवी होंगे । इसके अतिरिक्त इसका एक चौथा रूप रेसिमिक मिश्रण होता है जिसमें 50% d तथा 50% 1 का रूप विद्यमान होते हैं । मीसो रूप आन्तिक-प्रतिकार के फलस्वरूप एवं रैसिमिक मिश्रण बाह्य प्रतिकार के फलस्वरूप ध्रुवण अघूर्णक होते हैं ।

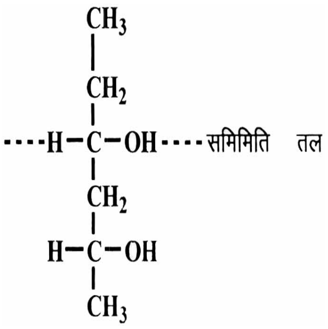


4. (क)



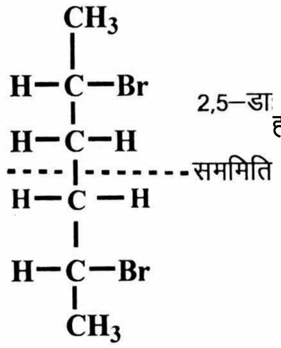
2,3-डाइब्रोमोव्यूटेन- इसमें मीसो रूप उपस्थित हैं |

(ख)



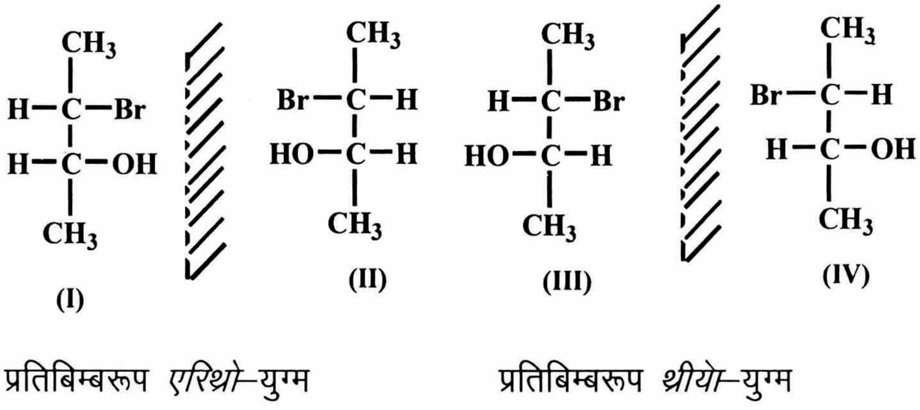
3.5 -डाइड्राक्सीहेप्टेन इसमें मीसों रूप उपस्थित हैं

(ग)



इसमें भी मीसो समावयवी होंगे ।

5. 3-ब्रोमो-2 ब्यूटेनॉल के एरिथ्रो एवं थ्रीयो-युग्म रूप



I एवं III विवरिम त्रिविम समावयव

II एवं IV विवरिम त्रिविम समावयव

3.8 अभ्यासार्थ प्रश्न (Exercise)

3.8.1 निम्न पदों को समझाइए:

(क) कीटो-ईनॉल समावयवता

(ख) प्रतिबिम्ब रूप

(ग) मीसो यौगिक

(घ) विवरिम समावयवता (Diastereoisomerism)

(ङ) रैसिमीकरण

(च) विशिष्ट घूर्णन

3.8.2 निम्न आणविक सूत्रों के सम्भावित प्रकाशिक समावयवियों के विन्यास (संरचनात्मक सूत्र लिखिए) ।

(क) $C_3H_6O_3$ (ख) $C_4\ H_9\ Br$ (ग) $C_5\ H_{12}O$

3.8.3 धुवर्ण घूर्णकता की परिभाषा लिखिए । यह किस प्रकार के अणुओं में पाई जाती है । उदाहरण सहित समझाइए ।

3.8.4 किरैलिटी का क्या तात्पर्य है । उदाहरण सहित समझाइए ।

3.8.5 ध्रुवण घूर्णकता की परिभाषा दीजिए । उदाहरण सहित समझाइए कि यह किस
प्रकार के अणुओं में पाई जाती है ।

3.8.6 प्रकाशिक समावयवता के लिए आवश्यक शर्तों का उल्लेख कीजिए ।

3.8.7 प्रकाशिक समावयवता से आप क्या समझते हैं? दो असममित C -परमाणु युक्त यौगिकों में प्रकाशिक समावयवता
की विवेचना कीजिए ।

3.8.8 त्रिविम समावयवता को समझाइए । टार्टरिक अम्ल की त्रिविम समावयवता की विवेचना कीजिए।

3.8.9 विवरिम समावयवी क्या होते हैं ? भली-भांति समझाइए कि प्रतिबिम्ब रूप एवं विवरिम समावयवता में क्या अन्तर होता है?

3.8.10 एरिथ्रो एवं थ्रीयो- युग्म विवरिम समावयवयों को उदाहरण सहित समझाइए ।

3.8.11 रैसिमिक एवं मीसो-टार्टरिक अम्ल में क्या अन्तर होता है ।

3.8.12 टार्टरिक अम्ल के विभिन्न प्रकाशिक समावयवियों के विन्यास एवं नाम दीजिए ।

इकाई-4 त्रिविम रसायन विज्ञान- II (Stereochemistry-II)

इकाई की रूपरेखा

4.0 उद्देश्य

4.1 प्रस्तावना

4.2 प्रतिबिम्बरूपों का वियोजन

4.2.1 यांत्रिक पृथक्करण

4.2.2 जैवरासायनिक विधि

4.2.3 रासायनिक विधि

4.2.4 स्तम्भ वर्णलेखी विधि

4.3 असममित संश्लेषण

4.4 फानाकार डैश या फानाकर-पलाइंग प्रक्षेपण सूत्र

4.5 फिशर प्रक्षेपण सूत्र

4.6 अनुक्रम नियम

4.7 आपेक्षिक एवं निरपेक्ष विन्यास

4.7.1 आपेक्षिक विन्यास एवं D/L नामकरण पद्धति

4.8. विन्यास का प्रातीपन अथवा अप्रतीपन

4.8.1 वाल्डन प्रतीपन

4.8.2 विन्यास अपरिवर्तन

4.9 रैसिमिकरण

4.10 सारांश

4.11 शब्दावली

4.12 संदर्भ ग्रंथ

4.13 बोध प्रश्नों के उत्तर

4.14 अभ्यासार्थ प्रश्न

4.0 उद्देश्य (Object)

इस इकाई के अध्ययन के एचात् आपको निम्न के बारे में ज्ञान प्राप्त हो जाऐगा -

- प्रतिबिम्ब रूपों के वियोजन की विधियाँ
- असममित संश्लेषण
- फानाकर-डैश अथवा फानाकार-पलाइंग प्रक्षेपण एवं फिशर प्रक्षेपण सूत्र लिखने की विधियाँ
- अनुक्रम नियम
- आपेक्षिक एवं निरपेक्ष विन्यास
- विन्यास का प्रतीपन अथवा अप्रतीपन, एवं

- रैसिमिकरण ।

4.1 प्रस्तावना (Introduction)

जब कोई Sn^1 नाभिक स्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रिया कराके उत्पादों का निर्माण होता है तो प्राप्त उत्पाद में दोनों प्रतिबिम्ब रूप समान मात्रा में होते हैं । जिसके फलस्वरूप प्राप्त उत्पाद ध्रुवण अपूर्णक होता है । इस इकाई में इन प्रतिबिम्ब रूपों को पृथक करने के प्रक्रम (वियोजन) की विभिन्न विधियों का वर्णन खण्ड 4.2 में किया गया है । असममित संश्लेषण की विभिन्न विधियों का वर्णन खण्ड 4.3 में किया गया है । प्रतिबिम्ब रूपों के चतुष्फलकीय वित्रिम विन्यास को कागज पर प्रदर्शित करने की द्विविम फानाकार-पलाइंग प्रक्षेपण अथवा फिशर प्रक्षेपण विधियों का वर्णन खण्ड 4.4 एवं 4.5 में किया गया है । इस इकाई के खण्ड 4.6 में अनुक्रम नियम का वर्णन किया गया है । आपेक्षिक एवं निरपेक्ष विन्यासों का विस्तृत वर्णन खण्ड या में किया गया है । विन्यास का प्रतीपन या वाल्डन प्रतीपन (Walden inversiDn) का वर्णन खण्ड 4.8.1 में किया गया है तथा विन्यास का अपरिवर्तन (Retention of configuration) का वर्णन खण्ड 4.8.2 में दिया गया है । रैसिमिकरण (Racemisation) का वर्णन खण्ड 4.9 में किया गया है ।

4.2 प्रतिबिम्ब रूपों का वियोजन (Resolution of Enantiomers)

जैसा हमें ज्ञान है कि अधिकांश S_N1 अभिक्रियाएं जिनमें ध्रुवण घूर्णक प्रारम्भिक यौगिक नाभिकस्नेही, अभिकर्मकों के साथ अभिक्रिया सम्पन्न होने के पश्चात् रैसिमिक मिश्रण (Racemic mixture) प्रदान करते हैं । इस रैसिमिक मिश्रण से (+) तथा (-) अथवा d तथा 1 रूपों को पृथक करने की प्रक्रिया को वियोजन (Resolution) कहते हैं ।

चूंकि प्रतिबिम्ब रूपों के भौतिक एवं रासायनिक गुणधर्म समान होते हैं । अत: प्रतिबिम्ब रूपों को (Enantiomers) को प्रभाजी आसवन (fractional distillation) तथा क्रिस्टलीकरण (Crystallization) जैसे सामान्य विधियों तथा रासायनिक अभिक्रियाओं द्वारा पृथक नहीं किया जा सकता है । अत: प्रतिबिम्ब रूपों को रैसेमिक मिश्रण से पृथक करने के लिए कुछ विशिष्ट विधियों का संक्षिप्त विवरण निम्न हैं -

4.2.1 यांत्रिक पृथक्करण (Mechanical Separation)

यह वियोजन की सबसे पुरानी विधि है । सन् 1848 में पाश्चर (Paster) ने इस विधि का सर्वप्रथम उपयोग करके सोडियम अमोनियम टार्टरेट के रैसिमिक मिश्रण (+) का वियोजन करके इसके d तथा 1 प्रतिबिम्ब रूपों का पृथक्करण किया था । यह विधि इस तथ्य पर आधारित है कि प्रतिबिम्ब रूपों के क्रिस्टलों की आकृति एक समान नहीं होती है अर्थात इनके क्रिस्टलों की आकृति एक-दूसरे के विपरीत होती है । अत: इनको सूक्ष्मदर्शी (Microscope) की सहायता से चिमटी का उपयोग करके एक-एक क्रिस्टल को चुन-चुन कर पृथक किया जाता है । इस विधि में समय अधिक लगता है तथा सभी कार्बनिक यौगिकों के दर्पण प्रतिबिम्ब रूपी क्रिस्टल नहीं बनते हैं । अत: यह विधि अधिक उपयोगी नहीं है ।

4.2.2 जैव रासायनिक विधि (Biochemical method):

इस विधि को भी सर्वप्रथम पाश्चर ने सन् 1858 में विकसित किया था । यह विधि इस तथ्य पर आधारित है कि कुछ सूक्ष्म जीव जैसे जीवाणु (Bacteria), कवक (Fungi or mould) एवं यीस्ट (yeast) रैसिमिक मिश्रण में से एक प्रतिबिम्बरूप को नष्ट कर देते हैं जबकि दूसरा रूप शेष रह जाता है अर्थात इनसे अप्रभावित रहता है तथा इस प्रकार हम एक दर्पण प्रतिबिम्ब रूप को शुद्धतम अवस्था में प्राप्त कर लेते हैं । उदाहरणार्थ-

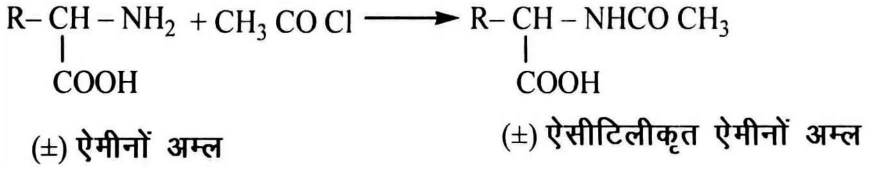
पेनिसिलियम ग्लाउकम (Penicillium glaucum) जो एक कवक (Fungus) है, को जब अमोनियम टार्टरेट के रैसिभिक मिश्रण के विलमन में उगने (पनपने) दिया जाता है तो यह कवक दक्षिण ध्रुवण घूर्णक अमोनियम टार्टरेट (d-रूप) को भक्षण कर नष्ट कर देता है, जिसके फलस्वरूप विलयन में अमोनियम टार्टरेट का केवल वाम ध्रुवण घूर्णक रूप (l-रूप) ही शेष बचता है जिसको क्रिस्टलन द्वारा पृथक कर लेते हैं । यह एक मंहगी विधि है ।

दोष - इस विधि में निम्न दोष हैं

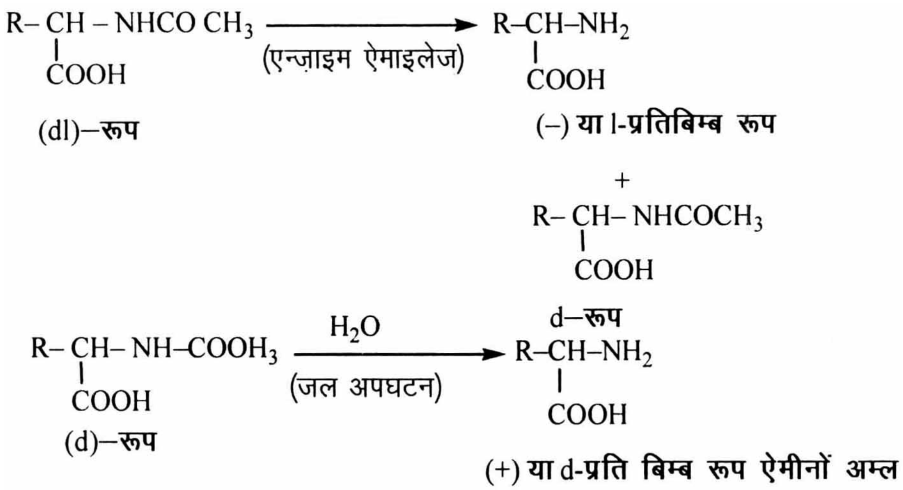
(क) उपयुक्त जीवाणु (Bacteria) अथवा कवक (Fungus) का चयन एक कठिन कार्य है ।

(ख) इस प्रक्रिया में, एक दर्पण प्रतिबिम्ब रूप नष्ट हो जाता है जिसके फलस्वरूप केवल एक प्रतिबिम्ब रूप ही प्राप्त होता है ।

(ग) जीवाणु अथवा कवक को उगने या पनपने (develop or grow) के लिए रैसिमिक मिश्रण का अत्यन्त तनु विलयन होना चाहिए । इस प्रकार इस विलयन से अल्प मात्रा में ही एक शुद्ध प्रतिबिम्ब रूप प्राप्त होता है । उपयुक्त प्राप्ति के लिए अधिक विलयन एवं अधिक समय चाहिए। उदाहरणार्थ - ऐमीनों अम्लों के रैसिमिक मिश्रण से उनके दर्पण प्रतिबिम्ब रूपों का पृथक्करण करते हैं । इस विधि में सर्वप्रथम ऐमीनों अम्लों के रैसिमिक मिश्रण का ऐसीटिलीकरण (Acetylation) करते हैं ।



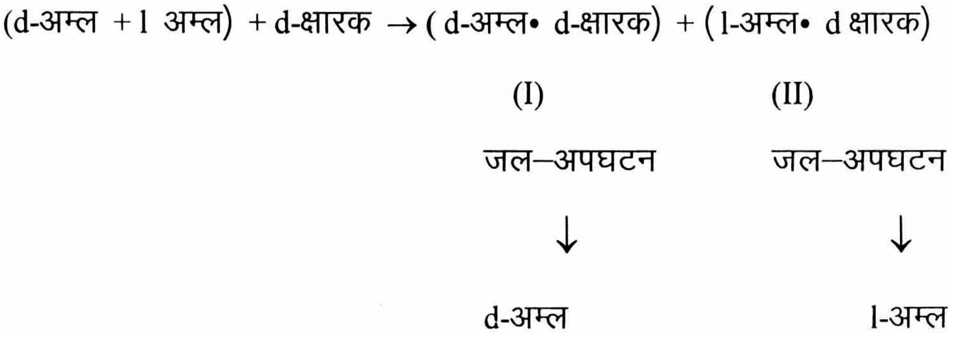
इसके पश्चात् इस ऐसीटिलीकृत रैसिमिक व्युत्पन्नों को यीस्ट के साथ उपचारित करते हैं । जिससे यीस्ट में विद्यमान ऐमाइलेज (Amylase) नामक एनजाइम, जो जल-अपघटन (Hydrolysis) के लिए एक विशिष्ट उत्प्रेरक की भांति कार्य करता है । यह एन्जाइम (Enzyme) केवल l-ऐसीटिलीकृत व्युत्पन्न का ही जल-अपघटन सम्पन्न करती है तथा d-ऐसीटिलीकृत व्युत्पन्न अप्रभावित रह जाता है। जिससे सामान्य जल-अपघटन प्रक्रिया द्वारा d-ऐमीनो अम्ल को प्राप्त करते हैं ।



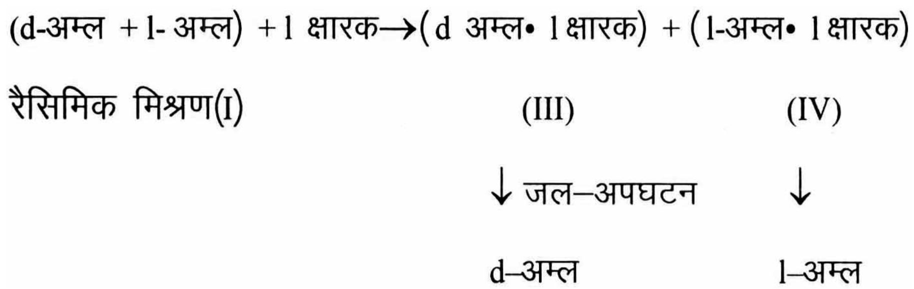
4.2.3 रासायनिक विधि (Chemical method) : सन 1858 में पाश्चर ने इस विधि का सर्वप्रथम उपयोग किया था। वियोजन की यह एक सर्वश्रेष्ठ विधि है। इस विधि में ध्रुवण घूर्णक अम्लों अथवा क्षारको का वियोजन के लिए प्रयुक्त किया जाता है। यह विधि इस तथ्य पर आधारित है कि क्षारकीय अथवा अम्लीय रैसिमिक मिश्रण (±) ध्रुवण घूर्णक अम्ल अथवा क्षारक के साथ क्रमश: अभिक्रिया करके विवरिम समावयवी व्युत्पन्नों (लवणों) में परिवर्तित हो जाते हैं। चूंकि विवरिम समावयवी व्युत्पन्नों की विलेयता भिन्न-भिन्न होती है, अत: इनको प्रभाजी क्रिस्टलन (fractional crystallization) अथवा प्रभाजी आसवन द्वारा पृथक्कृत किया जाता है।

(क) यदि रैसिमिक मिश्रण (±) अम्लीय होता है तो उसको ध्रुवण घूर्णक क्षारक के साथ उपचारित करके विवरिम समावयवी लवण प्राप्त करते हैं। जिनकी विलेयता भिन्न-भिन्न होती है। जिसके फलस्वरूप इनको प्रभाजी-क्रिस्टल द्वारा पृथक करते हैं। इसके पश्चात् पृथक किए गए विवरिम समावयवियों का उचित अभिकर्मक के साथ जल -अपघटन कराकर, d -तथा l-प्रतिबिम्ब रूप (प्रकाशिक समावयवी) प्राप्त करते हैं।

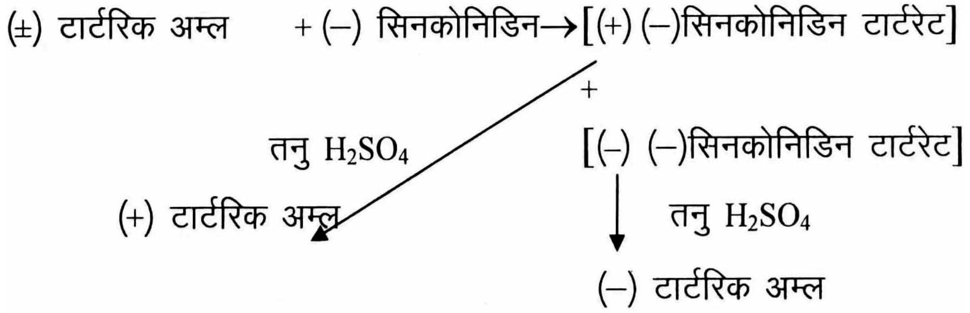
यदि d-क्षारक लेते हैं तो-



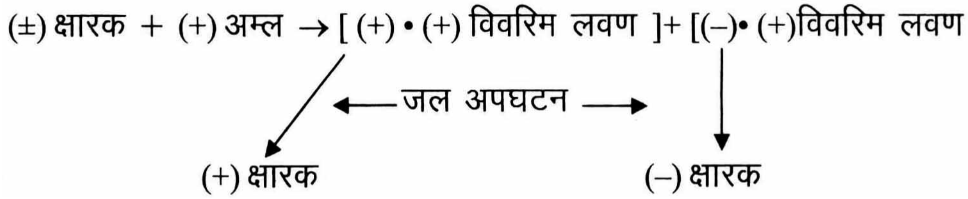
इसी प्रकार यदि (ख) l-क्षारक लेते हैं तो -



उदाहरणार्थ- यदि (+) टार्टरिक अम्ल को (-)सिनकोनिडिन के साथ उपचारित करते है तो-



(ख) यदि रैसिमिक मिश्रण (±) क्षारीय है तो इसकी अभिक्रिया (+) अथवा (-) ध्रुवण घूर्णक अम्ल के साथ कराने पर विवरिम समावयवी लवण-युग्म प्राप्त होते हैं, जिनकों प्रभावी क्रिस्टलन द्वारा पृथक कर लेते हैं । उसके पश्चात विवरिम समावयवी लवणों के जल-अपघटन कराने के पश्चात् दोनो प्रतिबिम्ब रूप क्षारक अलग-अलग प्राप्त होते हैं ।



इसी प्रकार (±) क्षारक को (-) अम्ल द्वारा भी प्रतिबिम्ब रूपी (+) अथवा (-) क्षारकों मे पृथक कर लेते हैं ।

इस वियोजन विधि में मुख्यत: ध्रुवण घूर्णक टार्टरिक अम्ल, कैम्फर सल्फोनिक अम्ल आदि जैसे अम्लीय वियोजक एवं मार्फीन, क्वीनिन, स्ट्रिकनिनि आदि जैसे क्षारकीय वियोजकों का उपयोग करते हैं ।

4.2.4 स्तम्भ वर्णलेखी विधि-(Column chromatographic method)

इस विधि का उपयोग सर्वप्रथम हेन्डरसन तथा रूल (Henderson and Rule) ने सन् 1939 में उपयोग किया था । यह विधि इस तथ्य पर आधारित है कि अगर कुछ ध्रुवण घूर्णक या सामान्य अधिशोषक (adsorbent) का स्तम्भ (column) बना कर उसके ऊपर रैसिमिक मिश्रण के विलयन को डाल दिया जाए एवं तत्पश्चात् उसका क्षालन (elution) किया जाता है । चूंकि स्तम्भ में लिए गए अधिशोषक पर रैसिमिक मिश्रण में विद्यमान प्रतिबिम्ब रूपों

का अधिशोषण वरणात्मक (selective) होता है । अतः एक प्रतिबिम्ब रूप अत्यन्त तीव्रता से स्तम्भ के ऊपर ही अधिशोषित हो जाता है जबकि दूसरा प्रतिबिम्ब रूप जो स्तम्भ पर अल्प अधिशोषित होता है जो निक्षालक (eluant) के साथ विलेय (eluate) होकर शीघ्रता से स्तम्भ में नीचे की ओर चला आता है । जिसे अम्ल ध्रुवीय निक्षालक की सहायता से, स्तम्भ के नीचे पहले इकट्ठा कर लेते हैं । इस प्रकार से प्राप्त विलयन को आसवित करके, उस प्रतिबिम्ब रूप को प्राप्त कर लेते हैं । इसके पश्चात् तीव्रता से अधिशोषित होने वाले प्रतिबिम्ब रूप को अधिक ध्रुवीय विलायक (eluent) को स्तम्भ पर प्रवाहित करते हैं जिससे यह रूप विलेय होकर नीचे चला आता है । इस प्राप्त विलयन को आसवित (Distilled) करने से दूसरा तीव्रता से अधिशोषित होने वाला प्रतिबिम्ब रूप प्राप्त कर लेते हैं ।

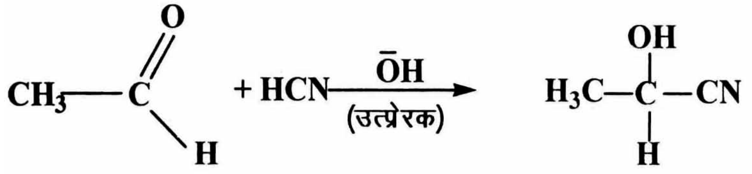
हेण्डरसन तथा रूल ने (सन् 1939) इस विधि का उपयोग करके कैम्फर व्युत्पन्न (camphor derivative) के रैसिमिक मिश्रण ($\pm$) को D-लैक्टोस अधिशेषक के स्तम्भ द्वारा, इसके प्रतिबिम्ब रूपों को पृथक किया था । इसी प्रकार, कैम्फर सल्फोनिक अम्ल के रैसिमिक मिश्रण ($\pm$) को सिलिका जेल अधिशोषक द्वारा इसके ध्रुवण घूर्णक प्रतिबिम्ब रूपों में पृथक किया गया ।

4.3 असममित संश्लेषण (Asymmetric Synthesics)

ऐसी विधि, जिसमें किसी सममित यौगिक (ध्रुवण अध्रुर्णक यौगिक) को रासायनिक अभिक्रियाओं द्वारा असममित (ध्रुवण घूर्णक) यौगिम में परिवर्तित कर देते हैं, असममित संश्लेषण कहलाती है । सामन्यतः इस प्रकार के असममित संश्लेषण में रैसिमिक ($\pm$) मिश्रण ही प्राप्त होता है जिसको उपयुक्त अभिकर्मक द्वारा पृथक कर उसके d (+) अथवा l प्रतिबिम्ब रूप प्राप्त कर लेते हैं ।

उदाहरणार्थ -

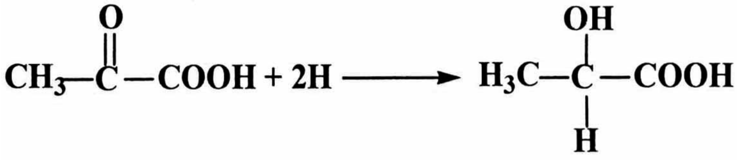
(i) ऐसिटैल्डिहाइड के साथ HCN की अभिक्रिया



(±) ऐसिटैल्डिहाइड सायनोहाइड्रिन

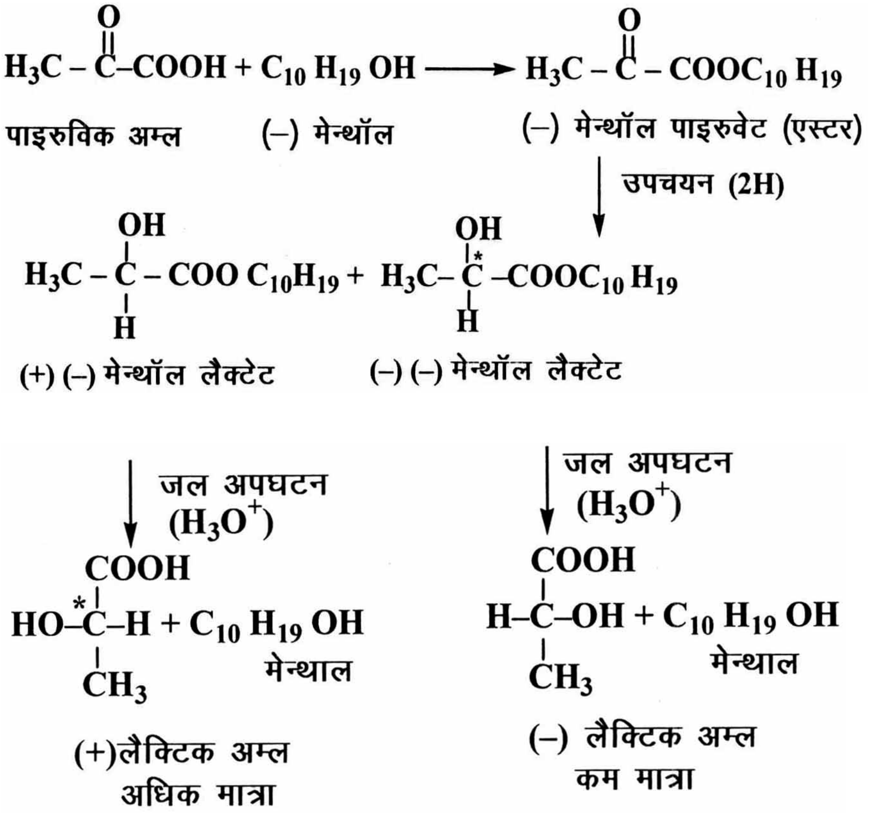
इस अभिक्रिया में रैसिमिक ($\pm$) उत्पाद ही प्राप्त होता है जिसको किसी वियोजन विधि से प्रतिबिम्ब रूपों में पृथक किया जाता है ।

(ii) पाइरुविक अम्ल का अपचयन



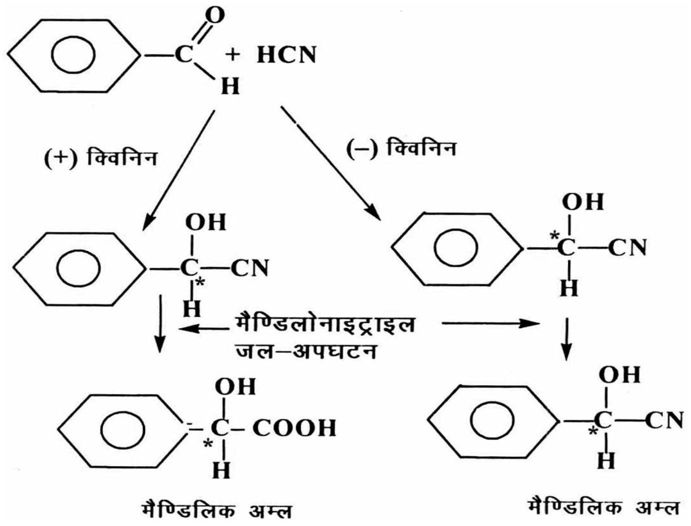
पाइरुविक अम्ल (±) लैक्टिक अमल

(iii) इस अभिक्रिया में देखते है कि पाइरुविक अम्ल का अपचयन करने पर रैसिमिक (±) लैक्टिक अम्ल प्राप्त होता है । परन्तु अगर पाइरुविक अम्ल को पहले ध्रुवण घूर्णक (-) मेंथॉल के साथ अभिक्रिया करा कर (-) संगत एस्टर प्राप्त कर लेते हैं । तदुपरान्त् उसके अपचयन एवं जल अपघटन द्वारा (-) लैक्टिक अम्ल प्राप्त करते हैं ।



(iv) बेन्जैल्डिहाइड पर NCN की अभिक्रिया -

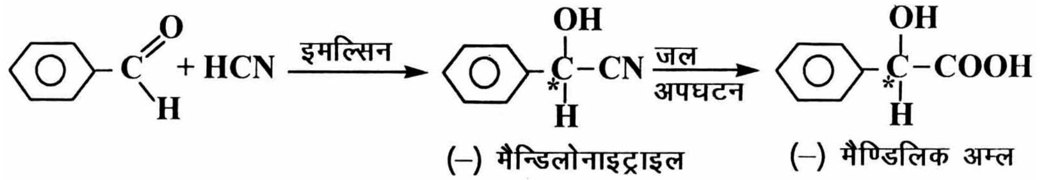
इस अभिक्रिया को जब हम (+) क्विनिन अथवा (-) क्विनिन के उपस्थिति में सम्पन्न कराते हैं तो



इस विधि से -
(+) रूप 55%, एवं
(-) रूप 45% प्राप्त होता है ।

इस विधि से - (+) रूप
48.5% एवं (-) रूप 51.5%
प्राप्त होता है ।

उपरोक्त अभिक्रिया जब एन्जाइम (enzyme) इमल्सिन (emulsin) की उपस्थिति में सम्पन्न कराते है तो केवल (-) मैण्डिलोनाइट्राइल प्राप्त होता है जिसके जल अपघटन के उपरान्त (-) मैण्डिलिक अम्ल प्राप्त होता है ।



यहाँ पर हम असममित संश्लेशण को पुर्नपरिभाषित कर सकते हैं । ऐसा संश्लेषण जो प्रारम्भ तो अघूर्णक यौगिक से किया जाता है परन्तु अभिक्रिया सम्पन्न होने के पश्चात् या तो केवल (+) अथवा (-) प्रतिबिम्ब रूप प्राप्त होता है या एक प्रतिबिम्ब रूप दूसरे कि तुलना में अधिक मात्रा में प्राप्त होता है, तो उसको असममित संश्लेषण कहते हैं । असममित संश्लेषण प्रक्रिया में दोनों प्रतिबिम्ब रूप (enantiomers) बराबर मात्रा में नहीं प्राप्त होते हैं । अर्थात प्राप्त उत्पाद ध्रुवण घूर्णक गुणधर्म प्रदर्शित करता है ।

ऐसी संश्लेषण अभिक्रिया जिसके सम्पन्न होने के पश्चात् ध्रुवण अपूर्णक रैसिमिक (±) उत्पाद प्राप्त होता है, उस प्रक्रिया को रैसिमिकरण (racemisation) कहते हैं ।

4.4 फानाकर-डैश या फानाकार-पलाइंग प्रक्षेपण सूत्र (Wedge- Dash or Wedge - Flying projection formula)

किसी यौगिक अणु के फानाकार-डैश अथवा फानाकार फ्लाइंग प्रक्षेपण सूत्र लिखने के लिए निम्न प्रथा का पालन करते हैं ।

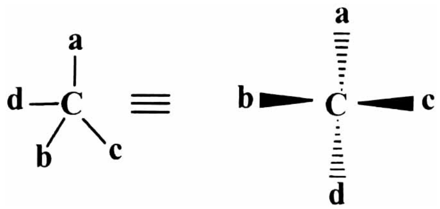
(क) एक चतुष्फलकीय अणु को इस प्रकार से देखते हैं कि उसके दो समूह पेपर (कागज) के तल में निहित हो तथा दो समूह उसके तल के नीचे स्थित हो ।

(ख) असममिति कार्बन-परमाणु (किरैल केन्द्र) से जो समूह या परमाणु दृष्टा की ओर झुके होते हैं उन्हें ठोस रेखा से प्रदर्शित करते हैं ।

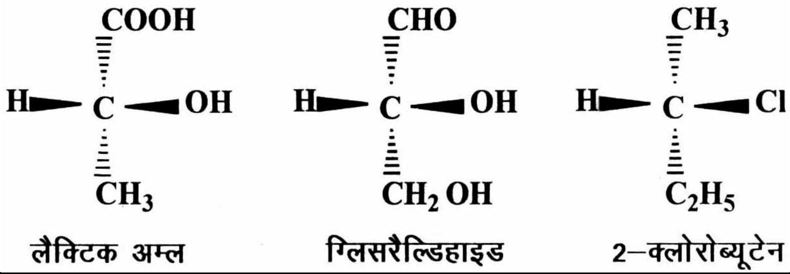
(ग) किरैल केन्द्र से जो समूह या परमाणु दृष्टा से दूर नीचे की ओर झुके होते हैं उन्हें कटी हुई रेखा द्वारा प्रदर्शित करते हैं । तथा

(घ) पेपर तल में निहित समूह या परमाणु को साधारण रेखा द्वारा प्रदर्शित करते हैं ।

उदाहरणार्थ - किसी एक चतुष्फलकीय सामान्य अणु abcd का फानाकार-पलाइंग प्रक्षेपण सूत्र संरचना इस प्रकार से प्रदर्शित करते हैं । अणु में अगर b एवं c समूह हमारे सामने (दृष्टा) विद्यमान हो तथा a एवं d समूह हमसे (दृष्टा) से दूर स्थित हो तो उस अणु का फानाकार फ्लाइंग प्रक्षेपण सूत्र इस प्रकार से प्रदर्शित होगा-



कुछ सामान्य अणुओं के फानाकार फ्लाइंग प्रेक्षेपण संरचना सूत्र निम्न हैं -

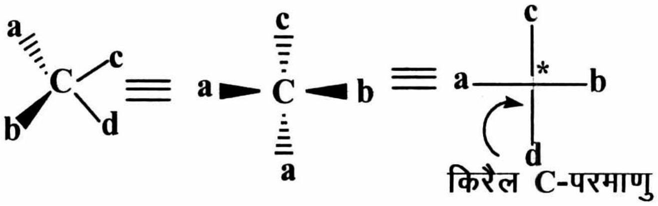


4.5 फिशर-प्रक्षेपण सूत्र (Fische Projection formula) :

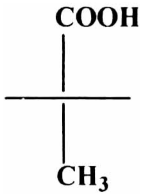
फिशर प्रक्षेपण सूत्र लिखने के लिए निम्न नियमों (प्रथा) का पालन करते हैं -

(क) दृष्टा अणु को इस प्रकार से देखता है कि अणु इसके दो समूह पेपर तल के ऊपर तथा दो समूह तल के नीचे विद्‌यमान हों ।

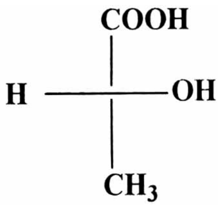
(ख) कागज के तल पर दो लम्बवत् काटती (क्रॉस) हुई रेखाएँ खींचते है । एक रेखा ऊर्ध्वाधर एवं दूसरी क्षैतिज होती है । जहाँ पर दोनों रेखाएँ परस्पर क्रास (काटती) हैं, वह बिन्दु किरैल C-परमाणु को प्रदर्शित करता है ।



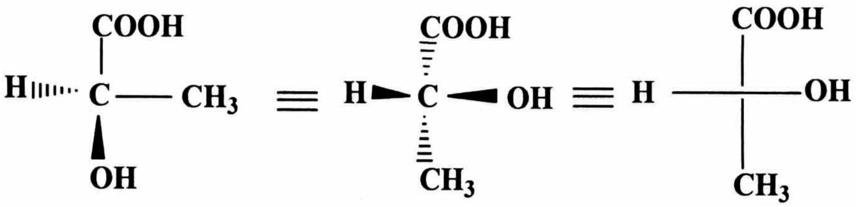
(ग) ऊर्ध्वाधर रेखा अणु की सबसे लम्बी श्रृंखला को प्रदर्शित करती है । ऊर्ध्वाधर रेखा के ऊपरी सिरे पर सर्वोच्च अग्रता प्राप्त समूह अथवा सर्वाधिक ऑक्सीकृत समूह को लिखते हैं । यह स्थिति C-1 होती है । इसी समूह द्‌वारा यौगिक प्रमुख (मूल) नामकरण करते हैं । अन्य ऐल्किल समूह को इस रेखा के नीचे लिखते हैं । उदाहरणार्थ-लैक्टिक अम्ल में CDDH समूह को इस ऊर्ध्वाधर रेखा के ऊपरी सिरे पर तथा CH समूह को सर्वोच्च लम्बी श्रृंखला के निचले सिरे पर लिखते हैं ।



(घ) अन्त में शेष दो समूहों को क्षैतिज रेखा के सिरों पर रखा रखते हैं । उदाहरणार्थ-लैक्टिक अम्ल के शेष H एवं OH समूहों को क्षैतिज रेखा के सिरों पर रखकर, इसका फिशर प्रक्षेपण सूत्र पूरा करते हैं ।

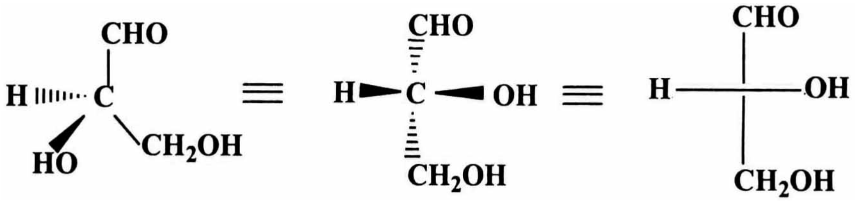


अर्थात-लैक्टिक अम्ल का पूर्ण फिशर प्रक्षेपण सूत्र निम्न प्रकार से लिखते हैं ।

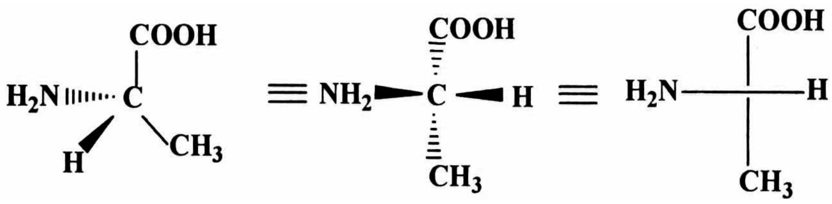


कुछ अन्य अणुओं के फिशर-प्रक्षेपण सूत्र निम्न को इस प्रकार से लिखते हैं ।

(i) ग्लिसरैल्डिहाइड



(ii) ऐलानिन

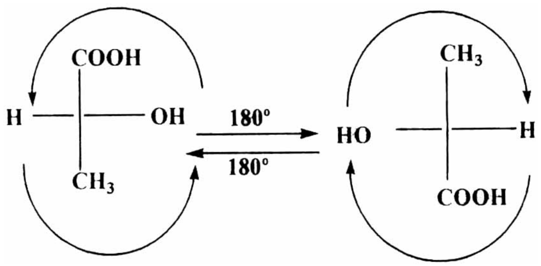


फिशर प्रक्षेपण सूत्र के साथ निम्न बातों का ध्यान रखना आवश्यक होता है :

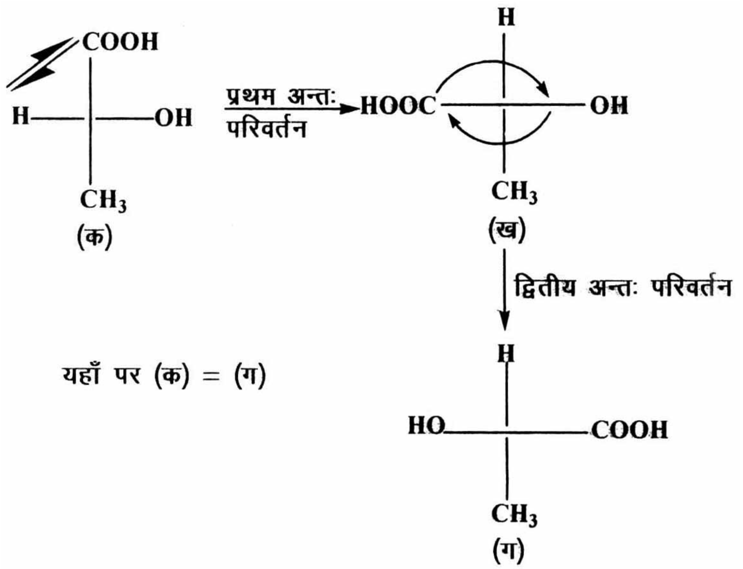
(अ) प्रक्षेपण सूत्र को प्रक्षेपण तल से न तो कभी उठाया जाना चाहिए तथा न ही घुमाया जाना चाहिए।

(ब) लम्बवत् आबन्ध वास्तव में तल के नीचे होते हैं तथा समानान्तर रेखा पर स्थित आबन्ध तल के ऊपर होते हैं । अत: प्रक्षेपण सूत्र को कागज पर 90° अथवा 270° के कोण पर नहीं घूर्णित करना चाहिए । क्योंकि इस प्रकार के घूर्णन से क्षैतिज रेखा के समूह ऊर्ध्वाधर रेखा पर आ जाते है तथा ऊर्ध्वाधर रेखा के समूह क्षैतिज रेखा पर पहुंच जाते हैं । जिसके फलस्वरूप अणु का विन्यास (संरचना) बदल जाती है।

(स) प्रेक्षपण सूत्र को कागज के तल में 180° अथवा 360° घूर्णित कर सकते हैं । इससे त्रिविम रूप अणु-विन्यास नहीं बदलता है ।



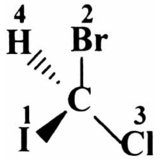
(द) किरैल C-परमाणु पर दो समूहों के दो बार अन्तः परिवर्तन से अणु का विन्यास नहीं बदलता है ।



4.6 अनुक्रम नियम (Sequence rule)

इस नियम को सर्वप्रथम कॉह-इन्गोल्ड एवं प्रीलॉग (Cahn-Ingold-Prelog) ने प्रतिपादित किया था । इसके अनुसार किसी किरैल कार्बन परमाणु से जुड़े हुए सभी परमाणु एवं समूहों की अग्रता(priority) निर्धारित करते हैं तथा उन्हें घटती हुई अग्रता के आधार पर क्रमबद्ध कर व्यवस्थित करते हैं । इस नियम को अग्रता का अनुक्रम नियम कहते हैं, तथा इसे क्रमशः तीन चरणों में सम्पन्न करते हैं ।

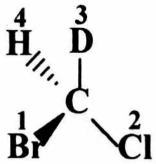
4.6.1 नियम-(i) किरैल केन्द्र से जड़े परमाणुओं अथवा समूहों की अग्रता उनके परमाणु-संख्या पर निर्भर करता है । उच्च परमाणु संख्या वाले परमाणु अथवा समूह की अग्रता अधिक होती है । उदाहरणार्थ -



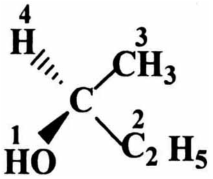
यहां पर ब्रोमोक्लोरोआयडोमेथैन, CH Cl Br I में– चारों परमाणुओं का अग्रता का क्रम I>Br> Cl> H होगा

अगर किरैल केन्द्र दो समस्थानिक परमाणु (Isotopic atoms) से जुड़े हैं, तो अग्रता उस परमाणु को ही जाएगी जिसका द्रव्यमान अधिक होता है ।

उदाहरणार्थ - ब्रोमोक्लोरोड्यूटीरोमेथैन CHDClBr में चारों परमाणुओं का अग्रता का क्रम Br> Cl> D> H होगा ।



4.6.2 नियम: (ii) यदि किसी किरैल केन्द्र जे बन्धित दो परमाणुओं अथवा समूहों की अग्रता समान हो तो फिर उनसे सीधे जुड़े परमाणुओं के आधार पर अग्रता निर्धारित की जाती है । उदाहरणार्थ - (क) 2-ब्यूटेनॉल



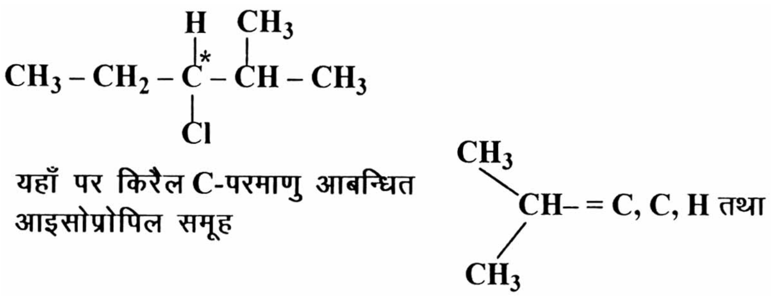
उपरोक्त उदाहरण में किरैल कार्बन से सीधे आबन्धित आक्सीजन परमाणु है ।अत: OH समूह की अग्रता क्रम 1 होगा तथा -H परमाणु का परमाणु क्रमांक न्यूनतम होने के कारण यह अग्रता क्रम 4 पर है । चूंकि-CH_3, तथा CH_2, CH_3 दोनों समूहों में C-परमाणु ही सीधे किरैल केन्द्र से आबन्धित है । अत: इनकी अग्रता को निश्चित करने के लिए, इन समूहों को निम्न प्रकार से प्रदर्शित करके तुलना करते हैं -

$–CH_3$=CHHH

– CH_2–CH_3=CHH CHHH

समान परमाणुओं को बराबर का स्थान देते हु ए आगे बढ़ते हैं । फलस्वरूप CH_3 में H तथा - CH_2 - CH_3 में C आता है । अत: - CH_2 - CH_3 अग्रता क्रमांक 2 तथा- CH_3 को अग्रता क्रमांक 3 प्राप्त होता है । अत: 2 -ब्यूटेनॉल में समूहों का अग्रता क्रमांक निम्न होता है - -OH>C_2H_5>CH_3>H

(ख) 3-क्लोरो-2-मेथिलपेन्टेन

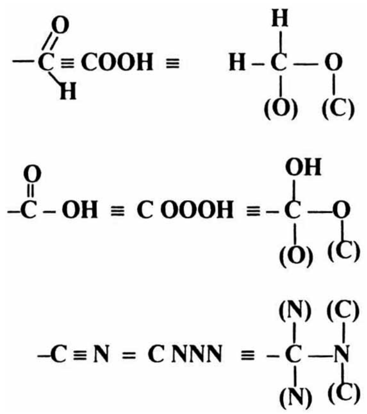


एथिल समूह CH_2-CH_3-C,H,H है । अत:

यहां पर अग्रता क्रम Cl>$(CH_3)_2$ CH>-C_2H_5>H होगा ।

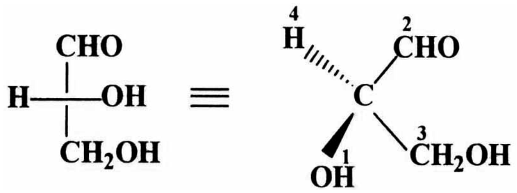
4.6.3 नियम - (iii) जब द्विआबन्ध अथवा त्रिआबन्ध युक्त कोई समूह किरैल कार्बन परमाणु त्रिआबन्ध युक्त कोई समूह किरैल कार्बन परमाणु से जुड़ा हो तो उसे क्रमश: उसी परमाणु

से दो बार तथा तीन बार आबन्धित होता हुआ माना जाता है । उदाहरणस्वरूप हम -CHO, -COOH एवं -C ≡N समूह को निम्न प्रकार से प्रदर्शित करते हैं -

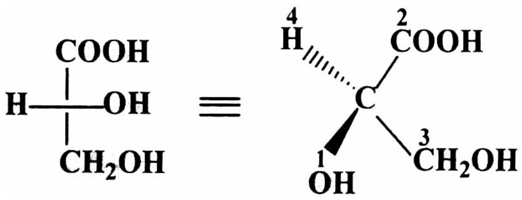


अत: अग्रता क्रम में COOH समूह -CHO से पहले आएगा । उदाहरणार्थ -

(क) D(+) ग्लिसरैल्डिहाइड



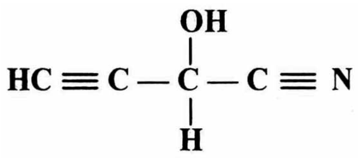
(ख)

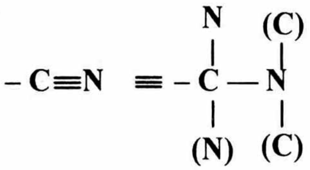


D(+) ग्लिसरिक अम्ल यहां पर अग्रता कम

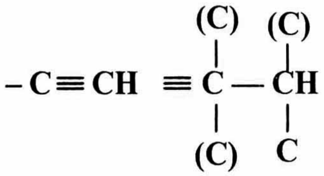
OH>COOH>CH2OH>H

(ख) 2-हाइड्रॉक्सी-3-ब्यूटाइन नाइट्राइल





तथा



अतः इस यौगिक में अग्रता क्रम **-OH> -CN>–C≡CH>H** है । इन नियमों का पालन करते हुए कुछ समूहों का अग्रता क्रम निम्न है -

I > Br > Cl > SO_3H > SO_2R > SOR > SR > SH > F > OCOR > OC_6H_5 > OCH_3 >OH > NO_2 > NO > N $(CH_3)_2$ >$NHCH_3$ > NH_2 > COOR > COOH > $CONH_2$ > COR > CHO > CH_2OH > C≡ N

C_6H_5 > $(CH_3)_3$ C > $(CH_3)_2$ CH > CH_3 > CH_2 > CH_3 > D > H

बोध प्रश्न 1 : निम्न सेटो (समुच्चयों) के समूहों की अग्रता कम दीजिए :

(I) - H, - Br, - CH_2CH_3, - CH_2, -CH_2 -OH

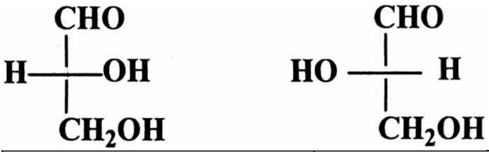
(ii) - COOH, - $COOCH_3$, - CH_2OH, -OH

(iii) - Br, - CH_2Br, - Cl, - CH_2Cl

4.7 आपेक्षिक एवं निरपेक्ष विन्यास (Relative and Absolute Configuration)

किसी अणु में परमाणुओं की आकाशीय व्यवस्था (Spatial arrangement), जो उस समावयव को विशिष्ट रूप से अभिलक्षणित करता है, उस यौगिक अणु का विन्यास (Configuration) कहते हैं । सन् 1950 तक प्रतिबिम्ब रूपी समावयवियों के नामकरण के लिए कोई एक मानक विधि (Standard method) ज्ञात नहीं था । सन् 1890 में जर्मन रसायनज्ञ प्रोफेसर एमिल फिशर (Emil Fischer) जब शर्करा एवं ऐमीनों अम्लों के ऊपर कार्य करते हुए इन दोनों श्रेणिओं के यौगिकों के विन्यासत्मक सम्बन्ध स्थापित करने का प्रयास किया, तथा स्वेच्छा पूर्वक, स्वयं स्थापित सूत्रों (फिशर सूत्रों) की सहायता से (+)

ग्लिसरैल्डिहाइड एवं (-) ग्लिसरैल्डिहाइड को पूर्वलग्न (Prefix) D- एवं L- लगा कर नामांकित करने का सुझाव दिया ।

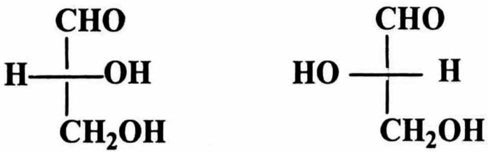


D-(+) - ग्लिसरैल्डिहाइड	**L-(-) - ग्लिसरैल्डिहाइड**

4.7.1 आपेक्षिक विन्यास एवं D/L नामकरण पद्धति

(Relative Configuration and D/L nomenclature system)

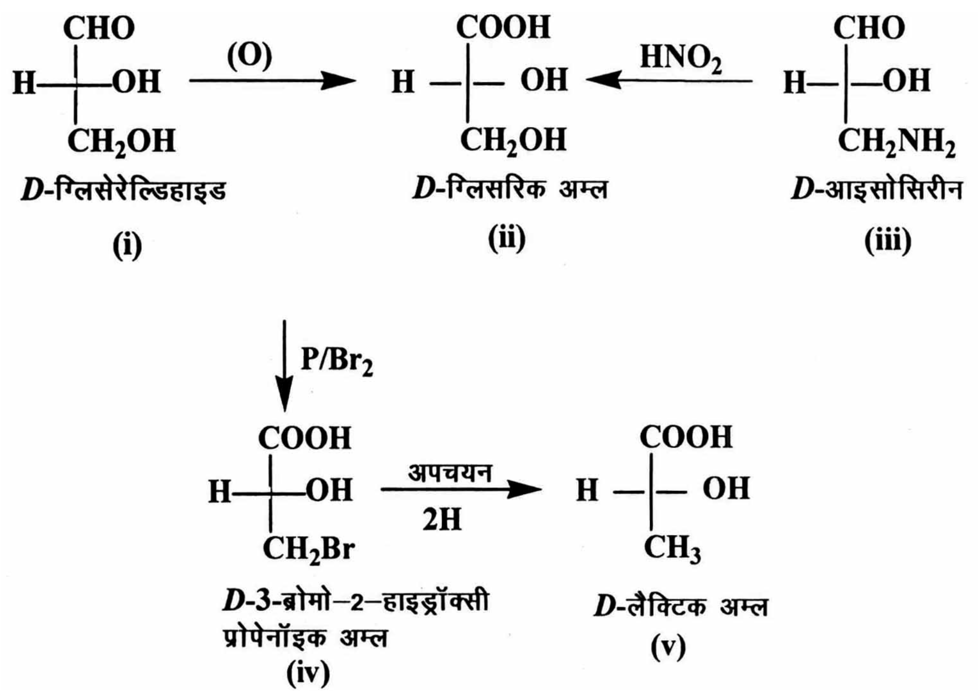
वैज्ञानिक फिशर द्वारा प्रस्तावित D-तथा L नामकरण पद्धति को अपनाते हुए, रोजेनॉफ (Rosanoff) ने सन् 1906 ई. में D- एवं L- नामकरण पद्धति के लिए (+) ग्लिसेरेल्डिहाइड एवं (-) ग्लिसेरेल्डिहाइड के विन्यास (I एवं II) को स्वेच्छा से निम्न प्रकार से नामांकित किया।



D- (+) -ग्लिसरैल्डिहाइड L- (-) - ग्लिसरैल्डिहाइड

I II

यहाँ पर, D-विन्यास (I) में किरैल केन्द्र पर दांई ओर OH समूह तथा बांई ओर H परमाणु स्थित है । इसके विपरीत L-विन्यास (II) में किरैल केन्द्र पर दांई ओर H परमाणु एवं बांई ओर OH समूह विद्यमान है । दोनों विन्यासों में - CHO एवं -CH_2OH समूह समान स्थिति पर हैं । इस नामकरण पद्धति में इन दो अणु विन्यासों (संरचनाओं) को मानक (Standard) मान कर अन्य अणु का विन्यास ज्ञान किया जाता है । अत: इस पद्धति द्वारा प्राप्त विन्यास आपेक्षिक (Relative) विन्यास कहते हैं । दूसरे शब्दों में यह कहा जा सकता है कि जो समावयवी D- ग्लिसरैल्डिहाइड से विरचित हो सकते हैं अथवा उन समावयवी से D- ग्लिसरैल्डिहाइड प्राप्त किया जा सकता है, उन्हें D-विन्यास वाले यौगिक कहते हैं । इसी प्रकार से जिस यौगिक को L-ग्लिसरैल्डिहाइउ से निर्मित कर सकते है अथवा उस यौगिक से L-ग्लिसरैल्डिहाइड प्राप्त किया जा सकता है उसको L- विन्यास वाला अणु कहते हैं ।



उपर्युक्त उदाहरण में D-ग्लिसरैल्डिहाइड से D-ग्लिसरिक अम्ल (ii), 3-ब्रोमो-2-हाइड्रॉक्सीप्रोपेनॉइक् अम्ल (iv) तथा लैक्टिक अम्ल (v) प्राप्त होते हैं । अत: यह सभी यौगिक D-विन्यास (D-श्रेणी) के यौगिक हैं । इसी प्रकार आइसोजिरिन (iii) से D-ग्लिसरिक अम्ल प्राप्त होता है, जो D-ग्लिसरैल्डिहाइड से सीधे परिवर्तन द्वारा प्राप्त होता है । अत: आइसोसिरन (v) भी D-विन्यास वाला यौगिक है । इसी प्रकार, आइसोसिरिन (iii) से D-ग्लिसरिक अम्ल प्राप्त होता है, जो D-ग्लिसरैल्हिाइड से सीधे परिवर्तन द्वारा प्राप्त होता है । अत: आइसोसिरिन (v) भी D-विन्यासवाला यौगिक है ।

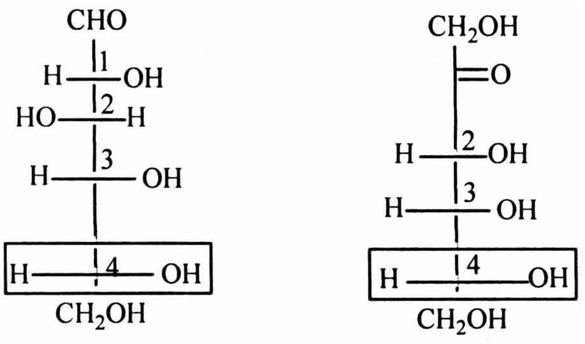
किसी यौगिक में पूर्वलग्न D-अथवा L- के द्वारा केवल किरैल कार्बन परमाणु के विन्यास का ज्ञान होता है । तथा L-पूर्वलग्नों के द्वारा यौगिक के ध्रुवण घूर्णन का ज्ञान नहीं होता है । ध्रुवण घूर्णन की दिशा को प्रदर्शित करने के लिए d अथवा (+) एवं l अथवा (-) द्वारा इंगित किया जाता है ।

D-एवं d का अथवा L एवं l का आपस में कोई सम्बन्ध नहीं होता है । D-विन्यास वाले यौगिक दक्षिण ध्रुवण घूर्णक [(+) या (d)] अथवा वाम ध्रुवण घूर्णक [(-) l] हो सकते है।

4.7.1.1 कुछ अन्य यौगिकों का D-एवं L-नामकरण

जब किसी यौगिक में एक से अधिक किरैल कार्बन विद्यमान होता है तो उसका सर्वप्रथम फिशर प्रक्षेपण सूत्र लिख लेते हैं । तत् पश्चात् उस अणु के फिशर प्रक्षेपण सूत्र उपस्थित अन्तिम किरैल कार्बन परमाणु के विन्यास को D -ग्लिसरैलिहाइड एवं L- ग्लिसरैल्डिहाइड के विन्यास के साथ तुलना करके, उसका नामकरण करते हैं ।

उदाहरणार्थ -



D (+) ग्लूकोस D (–) फ्रुक्टोज़

यहाँ पर ग्लूकोस के फिशर प्रेक्षपण सूत्र के अन्तिम किरैल कार्बन पर दांई ओर OH समूह तथा बांई ओर H स्थित है । अत: इस विन्यास की तुलना हम D-ग्लिसरैल्डिहाइड से कर सकते है तथा ग्लूकोस के इस विन्यास को हम पूर्वलग्न D-लगा नामांकित करते हैं । इसी प्रकार से फ्रक्टोज के दिए गए विन्यास में अन्तिम किरैल केन्द्र पर दांई ओर OH समूह तथा बांई ओर H परमाणु विद्यमान है । अत: विन्यास को भी हम पूर्वलग्न D-लगा कर नामांकित करते हैं ।

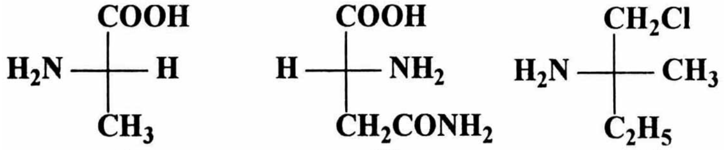
4.7.1.2 D-एवं L-श्रेणी नामकरण पद्धति की सीमाएँ

(क) यदि किसी यौगिक में दो या दो से अधिक किरैल कार्बन विद्यमान हों तो उन यौगिकों का आपेक्षित विन्यास इस विधि द्वारा ज्ञात नहीं कर सकते हैं ।

(ख) केवल उन्हीं यौगिकों का नामकरण इस पद्धति से सम्भव है जिसके फिशर प्रक्षेपण सूत्र लिखे जा सकते हैं ।

(ग) नामकरण की इस पद्धति से यौगिकों के केवल आपेक्षिक विन्यास प्रदर्शित होते हैं न कि निरपेक्ष विन्यास ।

(घ) ऐमीनों अम्लों को इस पद्धति से नामांकित करने में कठिनाई आती है । उदाहरणार्थ यहां पर I एवं II को इस पद्धति से नामांकित करने में कोई बाधा नहीं है । परन्तु III के विन्यास लिखने में कठिनाई आती है क्योंकि इस अणु के किरैल केन्द्र के दांई अथवा बांई ओर H परमाणु नहीं है । यहां पर इसको नामांकित करने के लिए H की जगह अल्पतम अग्रता प्राप्त CH_3 समूह का चयन करते हैं ।



I L–विन्यास II D–विन्यास III L–विन्यास

4.7.2 निरपेक्ष विन्यास एवं R/S नामकरण पद्धति (Absolute configuration and R/S Nomenclature system)

D/L नामांकरण पद्धति के दोषों को दूर करने के लिए काह, इन्गोल्ड तथा प्रीलॉग (Cahn Ingold and Prelog's) ने प्रकाशिक समावयवियों के विन्यास ज्ञात के लिए एक नई नामकरण पद्धति, R/S नामाकरण पद्धति प्रस्तुत की इस पद्धति में प्रकाशिक समावयवियों के नाम में पूर्वलग्न R (लैटिन शब्द rectus≡left) अर्थात बायां लगाकर नामाकरण सम्पन्न करते हैं । यहाँ पर आणविक किरैलता को क्रमशः R, दांई हस्तता (right handedness) तथा S, बांई हस्तता (left handedness) के लिए प्रयुक्त किया जाता है । प्रकाशिक समावयवियों के R/S नामकरण पद्धति निम्न पदों में सम्पन्न होतो है ।

(क) किरैल कार्बन परमाणु से जुड़े हुए चारों परमाणु अथवा समूहों को अनुक्रम नियम का पालन करते हुए, उनके घटते हुए अग्रता के अनुसार 1,2,3, व 4 अंक प्रदान करते हैं । उच्चतम अग्रता प्राप्त परमाणु अथवा समूह को अंक-1 प्रदान करते हैं । जबकि न्यूनतम अग्रता वाले समूह / परमाणु को अंक-4 प्रदान करते हैं ।

(ख) किरैलता नियम-अनुक्रम नियम से अग्रता क्रम प्राप्त करने के पश्चात् निम्न प्रकार से आग बढ़ते हैं ।

(i) अब हम किरैल केन्द्र को इस प्रकार से अवलोकित करते हैं कि न्यूनतम अग्रता प्राप्त परमाणु समूह जो सामान्यतः H होता है, को दृष्टा से अधिकतम दूरी पर रखते हैं

(ii) इसके पश्चात् शेष तीन समूहों को अनुक्रम नियम से प्राप्त अग्रता कम 1>2>3 में व्यवस्थित करते हैं । अगर घटती हुई अग्रता क्रम दांई ओर का है अर्थात दृष्टा को अपनी आँख दांई ओर घुमा कर देखना पड़ता है तो वह व्यवस्था अणु की दांई हस्तता (Right handedness) अर्थात R-विन्यास प्रदर्शित करता है । इसके विपरीत अर्थात R-विन्यास प्रदर्शित करता है । इसके विपरीत अगर घटती हुई अग्रता क्रम को अवलोकित करने के लिए दृष्टा को अपनी आँख को बांई ओर घुमाना पड़ता है तो वह अणु व्यवस्था (आणविक किरैलता) बांई हस्तता (Left Handedness) अर्थात S- विन्यास दर्शाता है । उदाहरणार्थ -

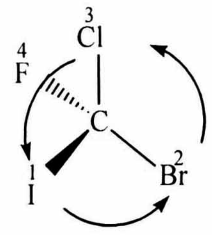
(क) 2-ब्यूटेनॉल : CH_3 - CH(OH) CH_2 CH_3

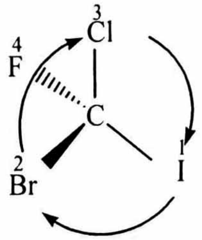
यहाँ पर अग्रता क्रम OH > C_2 H_5 > CH_3 > है

S–2-ब्यूटेनॉल *R*–2-ब्यूटेनॉल

(ख) ब्रोमोक्लोरोपलुओरोआयडोमेथैन : CClBrIF

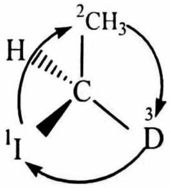
अग्रता क्रम I>Br>Cl>F

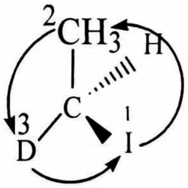




S–ब्रोमोक्लोरोफ्लुओरोआयडोमेथैन *R*–ब्रोमोक्लोरोफ्लुओरोआयडोमेथैन

(ग) 1-आयडो-।ड्यूटीरियोएथेन: $CHDICH_3$





R–**1–आयडो–*1*–ड्यूटीरियोएथेन** *S*–**1–आयडो–*1*–ड्यूटीरियोएथेन**

टिप्पणी : यहाँ पर ध्यान देने योग्य बात यह है कि D/L संकेतों की भांति, R तथा S पूर्वलग्न संकेत हैं जिनका प्रकाशिक ध्रुवण घूर्णन की दिशा से कोई सम्बन्ध नहीं होता है ।

4.7.3 फिशर प्रक्षेपण सूत्रों को R/S नामकरण (R/S Namenclature in Fischer Lrojection):

अगर अणुओं के त्रिविम संरचनाएँ दिए गए हो तो पूर्व वर्णित अनुक्रम नियम को ध्यान में रहते हुए, इन अणु-विन्यासों के लिए R/S पूर्वलग्न प्रयुक्त करके हुए, इनको सरलतापूर्वक R/S नामकरण पद्धति द्वारा नामांकित किया जा सकता है। परन्तु यदि इन अणुओं की द्विविम संरचना दी गई हो, जैसा कि कागज पर फिशर प्रक्षेपण सूत्र लिखा जाता है तो अनुक्रम नियम के अनुसार इन अणु संरचनाओं (विन्यासों) को R/S पूर्वलग्न प्रयुक्त करते हुए, R/S नामकरण कठिन हो जाता है । ऐसी परिस्थिति में हम अणु विन्यासों को R/S नामकरण पद्धति से नामांकित करने के लिए निम्न दो विधियों में से किसी एक विधि द्वारा R/S नामकरण संपन्न कराते हैं ।

4.7.3.1 विधि-प्रथम

इस विधि में R/S नामकरण तीन चरणों में संपन्न होता है :-

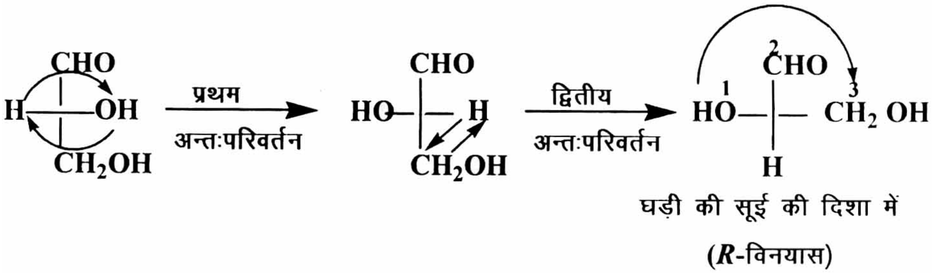
(i) किरैल कार्बन से जड़े परमाणुओं / समूहों का अग्रता क्रम उपरोक्त अनुक्रम नियम पालन करते हुए अग्रता कम, 1>2>3>4 प्राप्त करते हैं ।

(ii) इसके पश्चात् फिशर प्रक्षेपण सूत्र को इस प्रकार से निर्मित करते हैं कि न्यूनतम अग्रता वाला समूह/परमाणु ऊर्ध्वाधर रेखा के ठीक ऊपर अथवा नीचे स्थान प्राप्त करे । इसे संपन्न करने के लिए, किरैल केन्द्र से जुड़े समूहों को दो बार इस प्रकार से अन्तःपरिवर्तित करते हैं कि चौथी अग्रता प्राप्त समूह, ऊर्ध्वाधर रेखा के ऊपर अथवा नीचे स्थान ग्रहण कर ले।

टिप्पणी: समूहों के दो अन्त:परिवर्तन से अणु का विन्यास नहीं बदलता है अर्थात अणु का विन्यास वही रहता है । अत: समूहों के दो अन्तःपरिवर्तन की आज्ञा रहती है ।

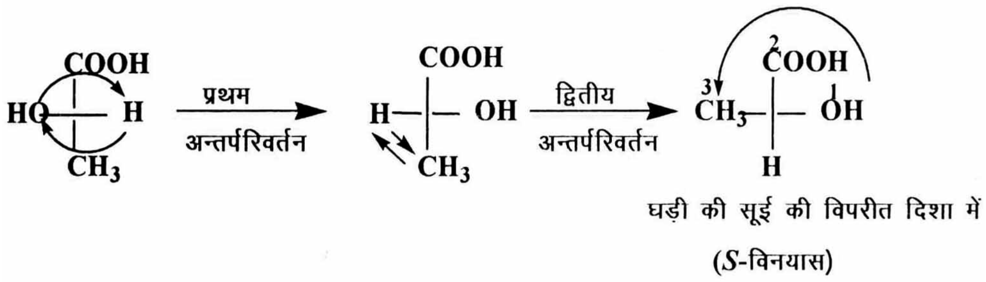
(iii) अन्त में शेष बचे तीन समूहों /परमाणुओं के अग्रता अनुक्रम 1>2>3 प्राप्त करते है जिससे उस विन्यास की आण्विक किरैलता हस्तता प्राप्त होती है अर्थात वह ज्ञात होता है कि अग्रता 1>2>3 वाले समूह दाई हस्तता, R वाले अथवा बांई हस्तता वाले हैं । इसी आधार पर पूर्व लग्न R/S का उपयोग करते हैं । उदाहणार्थ -

(क) ग्लिसरैल्डिहाइड



अत: इस अणु का नाम होगा R-ग्लिसरैल्डिहाइड

(ख) लैक्टिक अन्त

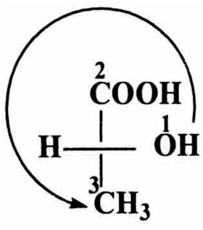


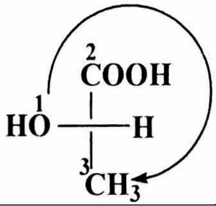
अत: इस अणु विन्यास का नाम होगा S-लैक्टिक अम्ल

4.7.3. विधि - II

यदि न्यूनतम अग्रता प्राप्त समूह क्षैतिज रेखा पर है अर्थात दृष्टा की ओर स्थित है, तो सर्वप्रथम इस विन्यास का R/S पद्धति नियमों के अनुसार इसको नामांकित करते हैं । इस प्रकार किरैल कार्बन कां काल्पनिक विन्यास प्राप्त होता है। वास्तविक विन्यास इसका ठीक विपरीत होता है । उदाहणार्थ -

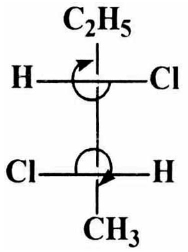
(क) लैक्टिक अम्ल

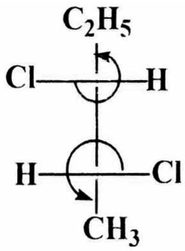




काल्पनिक विन्यास =S	काल्पनिक विन्यास =R
वास्तविक विन्यास =R	वास्तविक विन्यास =S
अतः अणु R- लैक्टिक अम्ल है।	अतः अणु S- लैक्टिक अम्ल है।

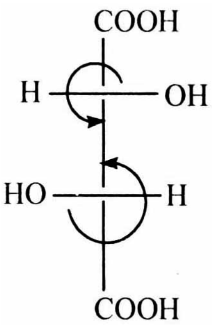
(ख) 2,3 -डाइक्लोरोपेन्टेन

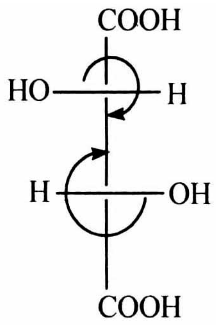


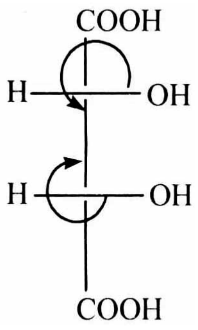


काल्पनिक विन्यास = 2 R, 3 R	काल्पनिक विन्यास = 2 S, 3 S
वास्तविक विन्यास = 2 S, 3 S	वास्तविक विन्यास = 2 R, 3 R
अत: अणु का नाम 2S,3S डाइक्लोरोपेन्टेन है ।	अत: अणु का नाम 2R, 3R-डाइक्लोरोपेन्टन है ।

(ग) टार्टरिक अम्ल

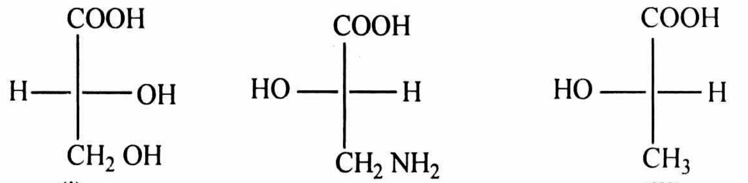




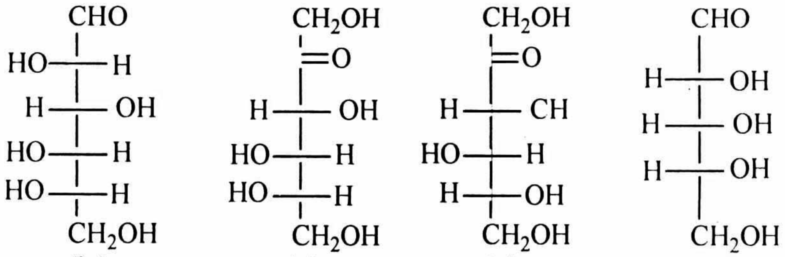


काल्पनिक विन्यास = 2S, 3S	काल्पनिक विन्यास = 2R,3R	काल्पनिक विन्यास = 2S,3R
काल्पनिक विन्यास = 2R, 3R	वास्तविक विन्यास = 2S,3S	वास्तविक विन्यास = 2R,3S

बोध प्रश्न 2 : निम्न किरैल अणुओं के D/L विन्यास लिखिए :

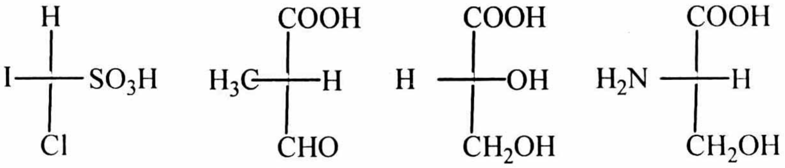


(i) ग्लिसरिक अम्ल (ii) आइसोसिरिन (iii) लैक्टिक अम्ल



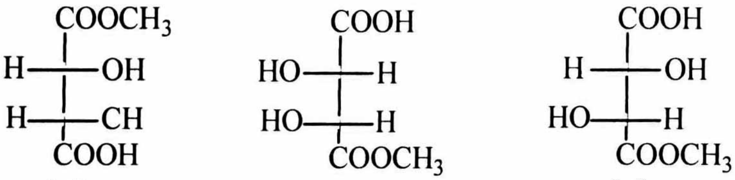
(iv) ग्लूकोस (v) फ्रुक्टोज (vi) फ्रुक्टोज (vii) राइबोज

3. निम्न प्रतिबिम्ब रूपों के R/S विन्यास दर्शाते हुए नामकरण कीजिए-



(i) (ii) (iii) (iv)

4. अ, ब, एवं स यौगिकों के लिए कौनसा कथन सत्य है ।



(अ) (ब) (स)

(i) अ एवं ब सर्वसम हैं ।

(ii) अ एवं स दर्पण प्रतिबिम्ब है ।

(iii) अ एवं ब विवरिम समावयवी हैं ।

(iv) अ एवं ब दपर्ण प्रतिबिम्ब हैं ।

5. निम्न युग्म किस प्रकार के समावयव हैं :

(2R, 3R) डाइब्रोमोपेन्टेन एवं (2S, 3R) डाइब्रोमोपेन्टेन

4.8 विन्यास का प्रतीपन अथवा अप्रतीपन (Inversion and Retention of Configuration)

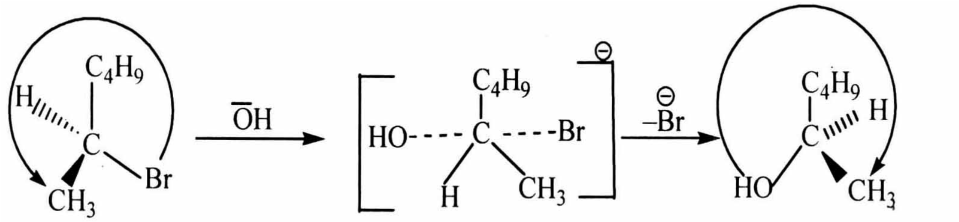
जब किसी किरैल केन्द्र से जड़ा हुआ एक प्रतिस्थापी को जब हम किसी अन्य समूह/परमाणु द्वारा रासायनिक अभिक्रिया द्वारा विस्थापित करते हैं तो दो प्रकार की घटनाएं सम्पन्न होती हैं :-

(क) प्राप्त उत्पाद का विन्यास, अभिक्रियाकारक के विपरीत हो जाता है, इसे वाल्डन प्रतीपन अथवा वाल्डन प्रतिलोपन (Walden's inversion) कहते है । यह $S_N{}^2$ अभिक्रिया का अभिलक्षण होता है ।

(ख) प्राप्त उत्पाद का विन्यास वही रहता है जो प्रारम्भिक अधिक्रियाकारक का था अर्थात अभिक्रिया के उपरान्त अणु का विन्यास अपरिवर्तित रहता है । सामान्यत: इस प्रकार का विन्यास अपरिवर्तन अथवा अप्रतीपन $S_N{}^1$ अभिक्रिया का अभिलक्षण होता है ।

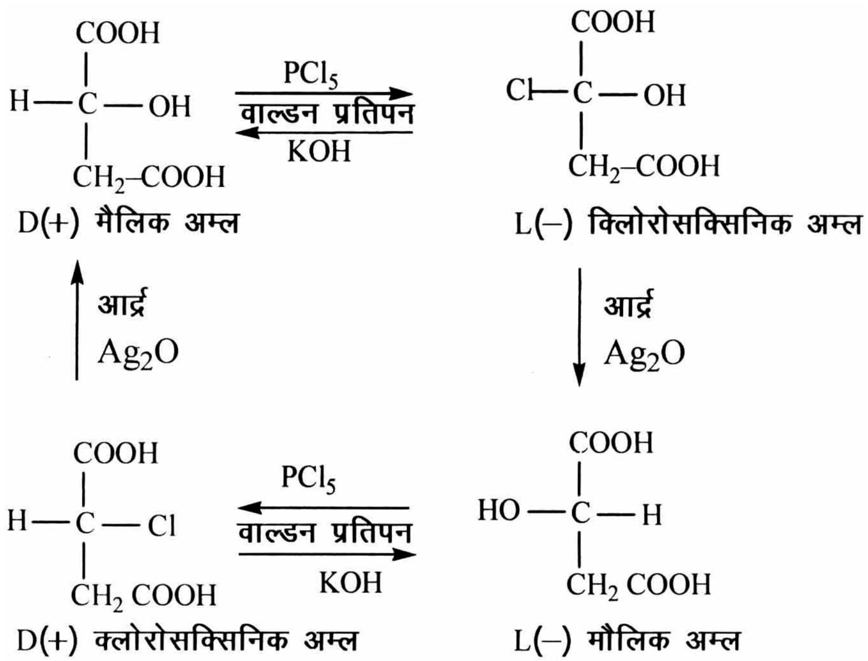
4.8.1 वाल्डन प्रतीपन (Walden's Inversion)

जब किसी रासायनिक अभिक्रिया में किरैल कार्बन परमाणु से आबन्धित परमाणु। समूह का किसी अन्य परमाणु या समूह द्वारा प्रतिस्थापित किया जाए तो उत्पाद में किरैल कार्बन परमाणु के विन्यास प्रतीपन (अर्थात प्रतिलोमन अथवा उल्टा) हो जाता है । इस प्रक्रिया को वाल्डन प्रतीपन अथवा प्रकाशिक प्रतिलोमन (Optical Inversion) कहते है । जब किसी किरैल कार्बन युक्त ध्रुवण घूर्णक यौगिक का वाल्डन प्रतीपन होता है तो उसका दर्पण प्रतिबिम्ब (Enantiomer) प्राप्त होता है । जिसके फलस्वरूप D-विन्यास वाले यौगिक से L-विन्यास वाला यौगिक एवं L-विन्यास वाले यौगिक D-विन्यास वाले यौगिक प्रदान करते हैं । $S_N{}^1$अभिक्रियाएँ इसके मुख्यत उदाहरण हैं ।



L-विन्यास अथवा *S*-विन्यास — संक्रमण अवस्था — *D*-विन्यास अथवा *R*-विन्यास

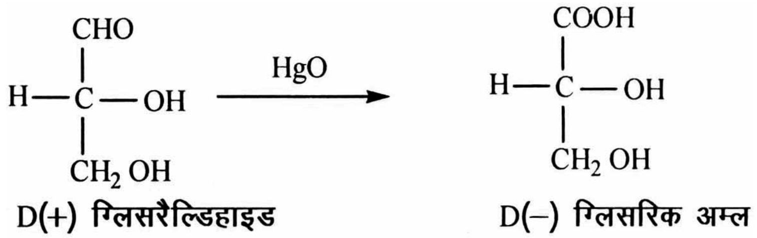
इस प्रकार $S_N{}^2$अभिक्रियाओं में नाभिक स्नेह (OH) सदैव वहिर्गमन करने वाले समूह (Leaving group) के ठीक विपरीत दिशा (Back side) से प्रहार अथवा आक्रमण करता है । जिसके फलस्वरूप विन्यास का प्रतीपन (Inversion) हो जाता है । यहाँ पर यह ध्यान रखना चाहिए कि वाल्डन प्रतिपन में केवल किरैल कार्बन परमाणु के विन्यास का ही प्रतीपन होता है । चूंकि इस प्रकार की रासायनिक अभिक्रियाओं का अध्ययन सर्वप्रथम वाल्डन (P.Walden) ने सन् 1885 में किया था । अत: इस प्रकार के विन्यास परिवर्तन वाली अभिक्रियाओं को वाल्डन प्रतीपन कहते हैं । उदाहरणार्थ-



वाल्डन प्रतीपन में उत्पाद का केवल विन्यास बदलता है । ध्रुवण घूर्णन परिवर्तन अथवा अपरिवर्तन से कोई संबंध नहीं होता है । उपरोक्त अभिक्रियाओं में वाल्डन प्रतीपन के साथ-साथ ध्रुवण घूर्णन भी परिवर्तित हो जाता है जो मात्र केवल एक संयोग ही है ।

यदि किसी किरैल कार्बन परमाणु पर अभिक्रिया के पश्चात् ध्रुवण घूर्णन परिवर्तित हो जाए परन्तु अगर विन्यास में कोई बदलाव नहीं आए तो उस अभिक्रिया को वाल्डन प्रतीपन नहीं कहा जा सकता है ।

उदाहणार्थ -



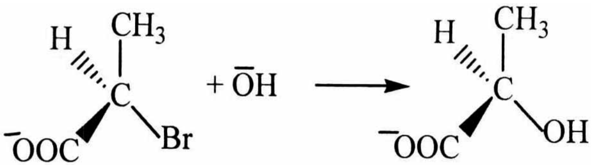
यह अभिक्रिया वाल्डन प्रतीपन नहीं है क्योंकि यहाँ पर उत्पाद के विन्यास में कोई परिवर्तन नहीं होता है अर्थात सबस्ट्रेट (Substract) एवं उत्पाद दोनों का ही D-विन्यास युक्त हैं । अत: यह अभिक्रिया वाल्डन प्रतिपन नहीं हैं ।

4.8.2 विन्यास का अपरिवर्तन (Retention of configuration)

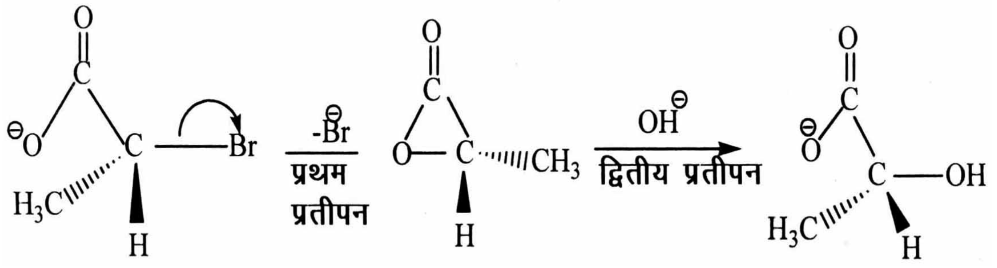
किसी रासायनिक अभिक्रिया में विन्यास अपरिवर्तन निम्न दो दशाओं में संभव होता है ।

(क) पड़ोसी समूह का योगदान (Neighbouring group participation) : कभी-कभी नाभिकस्नेही अभिक्रियाओं में पड़ौसी समूह भाग लेकर किरैल कार्बन परमाणु के विन्यास परिवर्तन को रोक देता है ।

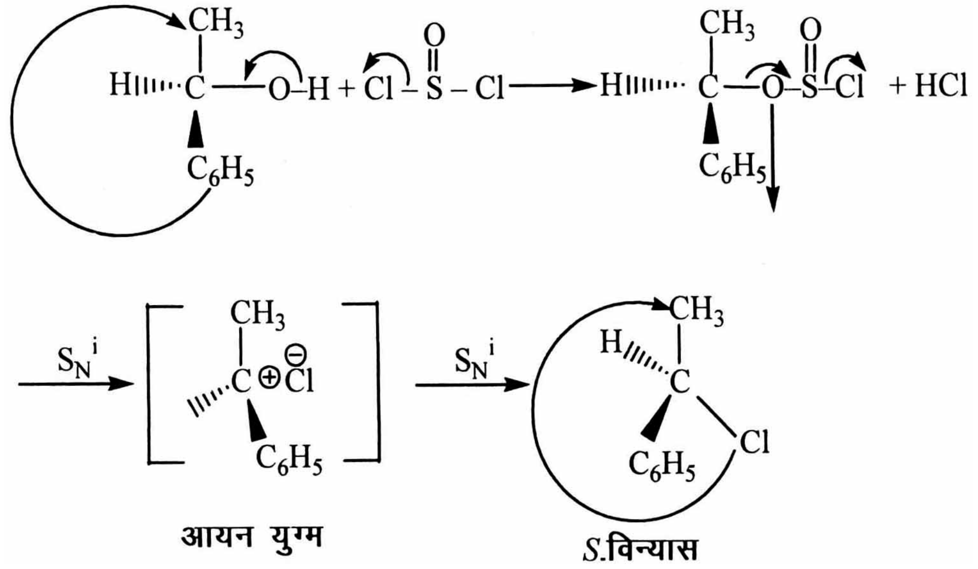
उदाहरणार्थ -



उपर्युक्त अभिक्रिया में - COO⁻ समूह अभिक्रिया में भाग लेकर किरैल कार्बन परमाणु के विन्यास परिवर्तन से रोक देता है । सम्पूर्ण अभिक्रियादो पदों में सम्पन्न होती है । विन्यास प्रतीपन दो बार होता है जिसके फलतः उत्पाद का विन्यास अभिक्रिया कारक जैसा ही रह जाता है ।



(ख) S_N^1 क्रिया विधि प्रतिस्थापन द्वारा (Substitution Nucleophilic internal mechanism) जब हम ध्रुवण घूर्णक α-फेनिलएथेनॉल थायोनिल क्लोराइड के साथ अभिकृत होने के पश्चात् α- फेनिलएथिलक्लोराइड प्रदान करता है ।

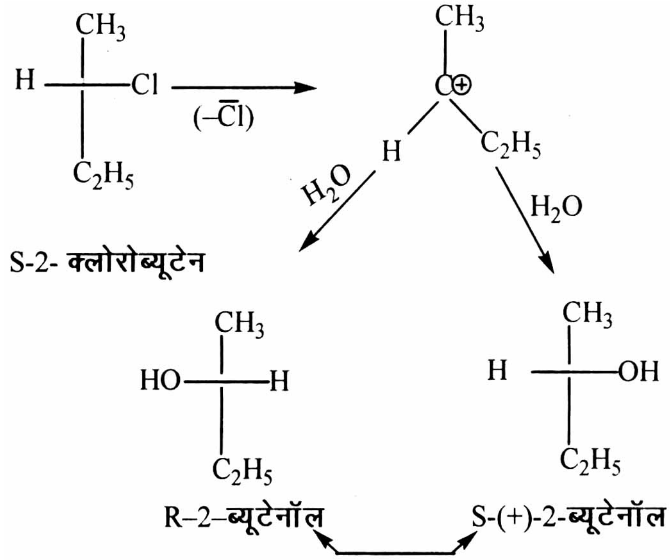


4.9 रैसिमिकरण (Racemisation)

यहाँ पर हम ध्रुवण घूर्णक 2-क्लोरोब्यूटेन के जल-अपघटन अभिक्रिया पर विचार करें, जो तनु HCl अथवा तनु H_2SO_4 की उपस्थिति में सम्पन्न होती है ।

$$CH_3-\underset{Cl}{\underset{|}{\overset{*}{C}H}}-CH_2-CH_3+H_2O\xrightarrow[H_2O]{H^+}CH_3-\underset{OH}{\underset{|}{\overset{*}{C}H}}-CH_2CH_3$$

यह अभिक्रिया दो चरणों में S_N^1 क्रिया विधि से सम्पन्न होती है । प्रथम पद में द्‌वितीयक ब्यूटिल कार्बोकैटायन निर्मित होता है जो समतलीय (Planer) होता है । यहाँ पर दूसरे पद में नाभिकस्नेही अभिकर्मक (जल अणु) कार्बोकेटायन पर दोनों दिशाओं से प्रहार (आक्रमण) करता है जिसके फलस्वरूप 2-ब्यूटेनॉल के प्रतिबिम्बरूपों का एक रैसिमिक मिश्रण प्राप्त होता है। इस प्रक्रिया को रैसिमिकरण कहते हैं ।



प्रतिबिम्बरूपो का 1:1 मिश्रण

चूंकि इस अभिक्रिया द्‌वारा बराबर मात्रा में प्राप्त प्रतिबिम्ब रूप समवयवियों का ध्रुवण घूर्णन बराबर एवं विपरीत दिशात्मक होता है । अत: प्राप्त रैसिमिक मिश्रण ध्रुवण अघूर्णक होता है । इस परिघटना को बाह्य प्रतिकार (External compensation) कहते हैं ।

4.10 सारांश (Summary)

- जब कोई असममित अणु S_N^1 नाभिकस्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रिया सम्पन्न करके उत्पादों का निर्माण करता हैं तो उस उत्पाद में दोनों प्रतिबिम्बरूप (Enantiomers) समान मात्रा में उपस्थित रहते हैं अर्थात प्राप्त उत्पाद ध्रुवण अघूर्णक होता है जिसको रैसिमिक उत्पाद (Racemic product) कहते हैं । रैसिमिक उत्पाद में दक्षिण ध्रुवण घूर्णक (dextrorotatory) एवं वाम ध्रुवण घूर्णक (Laevorotatory) प्रतिबिम्ब रूप 50% - 50% होते हैं । इन रूपों को शुद्ध अवस्था में पृथक करने की विधियों को वियोजन कहते हैं । वियोजन की कुल चार विधियाँ हैं ।

(i) यांत्रिक पृथक्करण-इस विधि में सूक्ष्मदर्शी एवं चिमटी का उपयोग करके एक-एक क्रिस्टल को अलग किया जाता है। इस विधि का सर्वप्रथम उपयोग पाश्चर ने सन् 1848 में किया था ।

(ii) जैवरासायनिक विधि (Biochemical method) इस विधि में कुछ सूक्ष्म जीव जेसे जीवाणु कवक एवं यीस्ट का उपयोग करते हैं जो रैसिमिक मिश्रण में से एक रूप को खाकर नष्ट कर देते हैं तथा इस प्रकार केवल एक प्रतिबिम्ब रूप शेष बच जाता है ।

(iii) रासायनिक विधि (Chemical method) इस विधि में क्षारकीय अथवा अम्लीय रैसिमिक मिश्रण (±) को ध्रुवण घूर्णक अम्ल अथवा क्षारक के साथ अभिक्रिया कराकर विवरिम समावयवी व्युत्पन्नों में परिवर्तित कराते हैं । जिनकी विलयता भिन्न-भिन्न होती है जिनको पुन: प्रभाजी क्रिस्टलन (Fractional crystallization) अथवा प्रभाजी आसवन (fractional distillation) द्वारा पृथक करते हैं ।

(iv) स्तम्भ वर्णलेखी विधि (column chromatography) इस विधि में ध्रुवण घूर्णक अथवा सामान्य अधिशोषक का स्तम्भ का उपयोग करके रैसिमिक मिश्रण को पृथक करते हैं ।

- ऐसी अभिक्रिया जिसमें अपूर्णक यौगिक से अभिक्रिया द्वारा केवल (+) अथवा (-) प्रतिबिम्ब रूप उत्पाद प्राप्त होता है । अथवा ऐसी अभिक्रियाएँ जिनके उत्पाद में एक प्रतिबिम्ब रूप की मात्रा दूसरे प्रतिबिम्ब रूप से अधिक होती है अर्थात प्राप्त उत्पाद ध्रुवण घूर्णक होता है, असममित संश्लेषण (Asymmetric Sythesis) कहते हैं । इस इकाई में फानाकार-डैश अथवा फानाकर-पलाइंग प्रक्षेपण सूत्र एवं फिशर प्रक्षेपण सूत्र निर्मित करने के नियमों की विवेचना की गई है । इस इकाई में अनुक्रम नियम (Sequence Rule) जो परमाणुओं अथवा समूहों की अग्रता पर निर्भर होती है, का वर्णन किया गया है ।
- जब किसी एक संरचना (विन्यास) को मानक मानकर उसकी तुलना किसी अन्य अणु का विन्यास किया जाए तो प्राप्त विन्यास को आपेक्षिक अथवा सापेक्ष विन्यास Relative configuration कहते हैं । जिस समावयवी के विन्यास की तुलना D-ग्लिसरैल्डिहाइड से किया जा सकता हो उसे D-विन्यास वाला यौगिक कहते हैं । इसी प्रकार जिस समावयवी के विन्यास की तुलना L-ग्लिसरैल्डिहाइड से किया जा सकता हो उसे L-विन्यास वाला यौगिक कहते हैं।
- नामकरण की R तथा S पद्धति-इस पद्धति द्वारा प्रकाशिक समावयवियों के नामकरण में R-या S-पूर्वलग्न प्रयुक्त करके उसे यौगिक का आई.यू.पी.ए.सी. नाम लिख दिया जाता है । इस पद्धति का विकास कान (Cahn) एवं उनके सहयोगियों के अग्रता अनुक्रम नियमों (sequence rule) पर आधारित है । अनुक्रम नियमों के अनुसार परमाणुओं अथवा समूहों को घटती हुई अग्रता से व्यवस्थित करते है । अगर यह घटती हुई व्यवस्था दांई हस्तता(Right handedness) की प्राप्त होती है तो प्रतिबिम्ब रूप आणविक किरैलता को पूर्वलग्न R(R=Rectus≡right अर्थात दायां) द्वारा इंगित करते हैं तथा यदि यह व्यवस्था बांई हस्तता (left handedness) की प्राप्त होती है तो प्रतिबिम्ब रूप को पूर्वलग्न S(Sinister =left = अर्थात बायां) द्वारा इंगित करते हैं ।
- जब किसी किरैल कार्बन से आबन्धित परमाणु अथवा समूह का किसी अन्य परमाणु अथवा समूह द्वारा प्रतिस्थापित किया जाए तो यदि उत्पाद के किरैल कार्बन का विन्यास उलट जाए (प्रतीपन हो जाए अर्थात प्रतिलोमन हो जाए) तो इस प्रक्रिया को वाल्डन प्रतीपन (Walden inversion) कहते हैं । S_N2 अभिक्रियाएँ इस प्रकार के प्रतीपन के प्रमुख उदाहरण हैं ।
- जब किसी किरैल कार्बन से आबन्धित समूह को किसी दूसरे परमाणु अथवा समूह द्वारा प्रतिस्थापित करने के उपरान्त यदि उत्पाद के किरैल कार्बन का विन्यास अभिकारक के विन्यास

समान हो पाया जाता है अर्थात उत्पाद के विन्यास में कोई परिवर्तन नहीं होता है तो प्रक्रिया को विन्यास का अपरिवर्तन (Retention of configuration) कहते हैं । कुछ S_N1 तथा S_N1 अभिक्रियाएँ इस प्रकार के विन्यास अपरिवर्तन के प्रमुख उदाहरण हैं ।

- ऐसी S_N1 अभिक्रियाएँ, जिनमें अभिक्रिया मध्यवर्ती कार्बोकैटायन निर्मित होते है जिस पर न्यूक्लिओफाईल के दोनों दिशाओं से आक्रमण करने के कारण, उत्पाद में, 50% प्रतिशत R-विन्यास का प्रतिबिम्ब रूप तथा 50% S- विन्यास का प्रतिबिम्ब रूप प्राप्त होते हैं । अर्थात यह अभिक्रिया मिश्रण ध्रुवण अघूर्णक होता है । इस प्रक्रिया को रैसिमिकरण (Racemisation) कहते हैं ।

4.11 शब्दावली (Glossary)

दर्पण प्रतिबिम्ब रूप : Enantiomorph or Enantiomers

विवरिम समावयवी : Diastereoisomers or diastereomers

ध्रुवण घूर्णक : Optical activity

ध्रुवण अघूर्णक : Optically inactive

वियोजन : Resolution

एरिथो एवं थ्रियो रूप : Erythro and threo forms

असममित : Asymmetric

किरैल : Chiral

विन्यास : Configuration

आपेक्षिक या सापेक्ष विन्यास : Relative configuration

फानाकार : Wedge

निरपेक्ष विन्यास : Absolute configuration

अनुक्रम नियम : Sequence rule

वाम हस्तता : Left handedness

दायां हस्तता : Right handedness

आणविक किरैलता : Moleculer chirality

स्टीयरिंग चक्र : Stearing wheel

काल्पनिक विन्यास : Fictacious configuration

अन्तर्परिवर्तन : Interconversion

ऊर्ध्वाधर : vertical

क्षैतिज : Hotizontal

पद्धति : System

रासायनिक विधि : Chemical method

रैसिमिक मिश्रण : Racemic mixture

यांत्रिक विधि : Mechanical method

जैवरासायनिक विधि : Biochemical method

स्तम्भ वर्णलेखी विधि : Column chromatographics method

असममित संश्लेषण : Asymmetric synthesis

क्षालन : Eluation

वरणात्मक : Selective

विलेय : Eluate

विलेय : Eluent

वाल्डन प्रतीपन या वाल्डन प्रतिलोमन : Walden inversion

विन्यास प्रतीपन: Inversion of configuration

विन्यास का अपरिवर्तन : Retention of configuration

जीवाणु : Bacteria

कवक : Fungi or mould

यीस्ट : Yeast

ऐसीटिलीकरण : Acetylation

एन्जाइम : Enzyme

अधिशोषक : Adsorbent

अग्रता : Priority

इमाल्सिन : Emulsin

फानाकार : Wedge

4.12 संदर्भ ग्रन्थ (References)

4.12.1 आर्गेनिक केमिस्ट्री - लूडॉन-ऑक्सफोर्ड यूनिवर्सिटी प्रेस-दिल्ली ।

4.12.2 आर्गेनिक केमिस्ट्री - मॉरिसन एवं बॉयड प्रीन्टिस-हॉल ऑफ इंडिया प्राइवेट लिमिटेड-नई दिल्ली ।

4.12.3 आर्गेनिक केमिस्ट्री- वाडे-पीयरसन पब्लिकेशन-इंडियन रीप्रिन्ट दिल्ली ।

4.12.4 कार्बनिक रसायन-भाग-प्रथम, पहु पसिंह आरटी पारदसानी एवं महेन्द्र कुमार-रमेश बुक डिपो-जयपुर ।

4.12.5 कार्बनिक रसायन-भाग-प्रथम-पीं. भागचन्दानी, स्ताहित्य भवन पब्लिकेशन्स-आगरा।

4.13 बोध प्रश्नों के उत्तर:

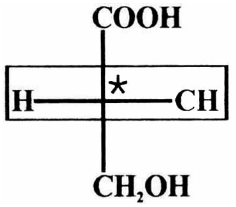
(1) घटती हुई अग्रता क्रम

(ii) $-Br > -CH_2 - CH_2 - OH > -CH_2-CH_3 > H$

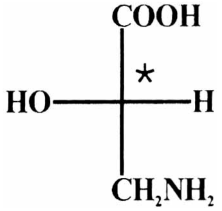
(iii) $-OH > -COOCH_3 > -COOH > -CH_2OH$

(iv) -Br>C1> - CH_2 Br>-CH_2C1

2. (i) **ग्लिसरिक अम्ल :** चूँकि इस अणु के फिशर प्रक्षेपण के किरैल कार्बन परमाणु में दाई ओर OH समूह तथा बांई ओर H-परमाणु स्थित हैं अत: इस संरचना की,D -ग्लिसरैल्डिहाइड की संरचना से तुलना की जा सकती है। जिसके फलस्वरूप इसका विन्यास D होगा तथा यौगिक D-ग्लिसरिक कहलाएगा ।



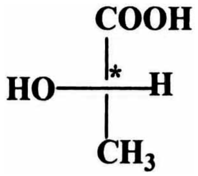
(ii) आइसोसिरीन



L- आइसोसिरीन

इस अणु संरचना के फिशर प्रक्षेपण सूत्र में किरैल कार्बन के बॉए ओर-OH समूह तथा दॉए ओर H-परमाणु विद्यमान है अत: इस संरचना (विन्यास) की तुलना L- ग्लिसरैल्डिहाइड से की जा सकती है अत: यह अणु विन्यास, L-होता तथा यौगिक L- आइसोसिरीन कहलाएगा ।

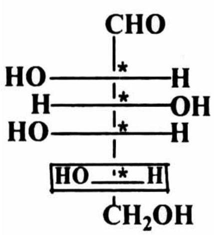
(iii) लैक्टिक अम्ल



L- लैक्टिक अम्ल

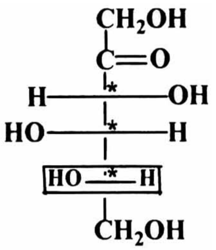
चूंकि इस अणु विन्यास की तुलना L-ग्लिसरैल्डिहाइड से की जा सकती है । अत: इस अणु का विन्यास L-होगा, तथा अणु L-लैक्टिक अम्ल कहलाएगा ।

(iv) एवं (v):



L–ग्लूकोस

(iv)

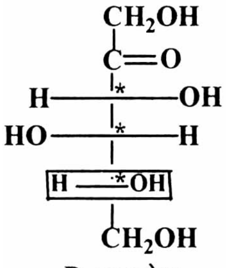


L–फ्रुक्टोज

(v)

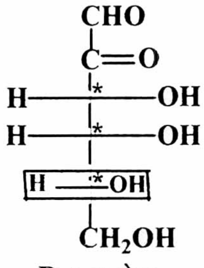
चूंकि इन दोनों अणु विन्यासों में, **अन्तिम किरैल कार्बन परमाणु** के बांई ओर -OH समूह तथा दांई ओर H-परमाणु स्थित है जिसकी तुलना हम L -ग्लिसरैल्डिहाइड से कर सकते हैं । जिसके परिणाम स्वरूप इन अणु संरचनाओं का विन्यास L-होगा । अत: अणु (iv) L-ग्लूकोस एवं (v) L-फ्रुक्टोन है ।

(vi) एवं (vii)



D–फ्रुक्टोज

(vi)

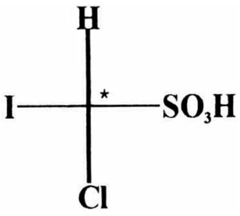


D–राइबोज

(vii)

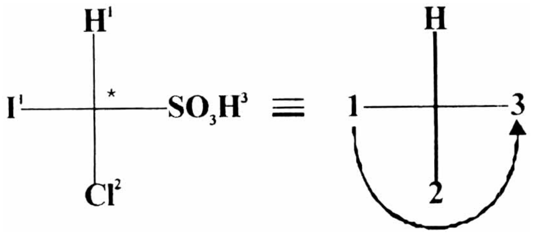
चूंकि इन दोनों अणु-विन्यासों के **अन्तिम किरैल कार्बन परमाणु** की तुलना D- ग्लिसरैल्डिहाइड से किया जा सकता है । अत: इन दोनों का विन्यास D-होगा । (vi) D- फ्रक्टोज तथा (vii) का नाम D-राइबोज होगा ।

3. (i)

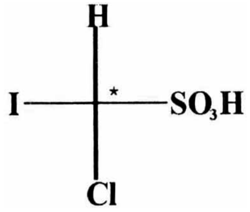


चूंकि इस फिशर प्रक्षेपण सूत्र में, ऊर्ध्वाधर रेखा के शीर्ष स्थान पर H-परमाणु स्थित है अत: यहाँ पर हम केवल समूहों की अग्रता ज्ञात करके, उनके घटते हुए क्रम में व्यवस्थित करते हैं । यहाँ पर समूहों की अग्रता निम्न है

1 = I, 2 = Cl, 3 = SO_3H, 4 = H अत: यहाँ पर फिशर प्रक्षेपण में:-

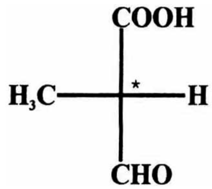


चूंकि यहाँ पर घटता हुआ कम बांए से दांए हाथ की ओर जा रहाअर्थात घड़ी की सूई के विपरीत दिशा की ओर है अत: यह प्रकाशिक समावयव S-विन्यास का है तथा पूरा नाम:

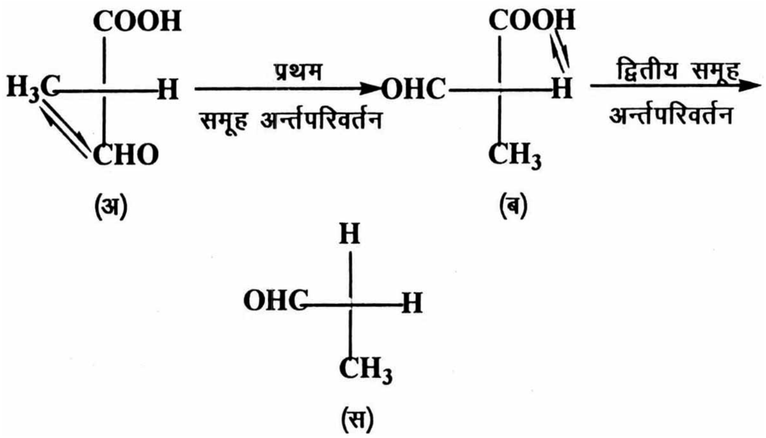


(S)-क्लोरोआयडोमेथैन सल्फोनिक अम्ल होगा ।

(ii)



चूंकि इस अणु के फिशर प्रक्षेपण सूत्र में अल्पतम अग्रता प्राप्त H-परमाणु ऊर्ध्वाधर रेखा के शीर्ष अथवा निम्नतम स्थिति में नहीं है अत: समूह अन्तर्परिवर्तन करके निम्न फिशर प्रक्षेपण प्राप्त करते हैं :

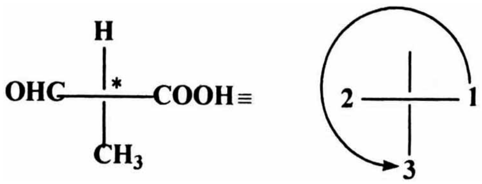


प्राप्त फिशर प्रक्षेपण सूत्र में अब H-परमाणु शीर्ष स्थान पर है । अत: इनकी अग्रता को घटते हुए क्रम में व्यवस्थित करते हैं ।

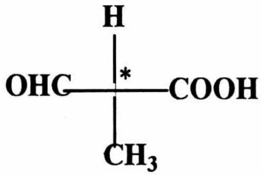
घटती हुई अग्रता क्रम निम्न है :-

1 = COOH, 2 = CHO, 3 = CH_3, 4 = H

अत:

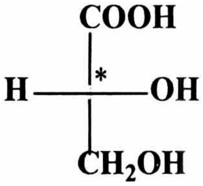


चूंकि यह घटता हुआ अग्रता क्रम वाम हस्तता वाला है । अत अणु का विन्यास S- होगा तथा पूर्ण नाम :

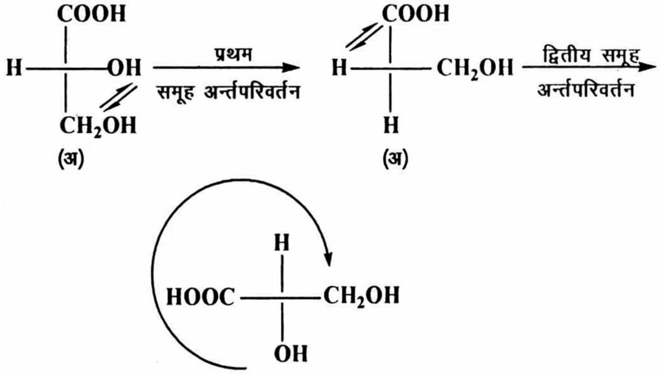


S-2 फार्मिलप्रोपेनाइक अम्ल होगा ।

(iii)

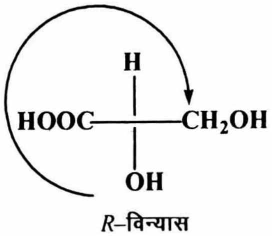


चूंकि इस फिशर सूत्र में भी अल्पतम अग्रता प्राप्त H-परमाणु ऊर्ध्वाधर रेखा के शीर्ष अथवा निम्न स्थिति पर नहीं है । अत: समूहों के दो अन्तर्परिवर्तनों द्वारा निम्न फिशर सूत्र प्राप्त करते हैं।



यहाँ पर समूहों की घटती -OH> COOH> CH_2OH> H है ।

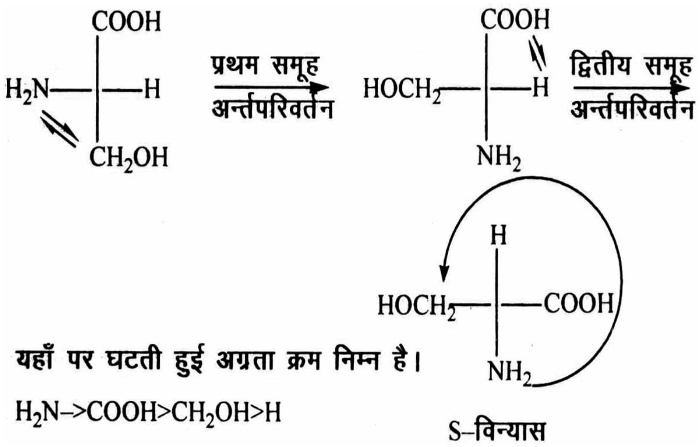
चूंकि उक्त फिशर सूत्र में घटती हुई अग्रता का विन्यास(R)- युक्त है अत: अणु का विन्यास R होगा तथा पूर्ण नाम



R–विन्यास

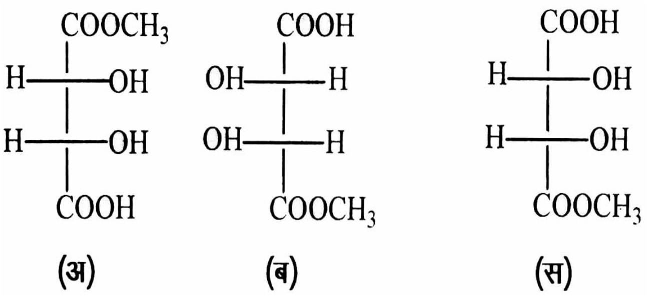
R-2-3- डाइहाइड्रॉक्सीप्रोपेनाइक अम्ल है

(iv)



अत: अणु का विन्यास S-होगा तथा पूर्ण नाम S-2-ऐमीनो-3-हाइड्रॉक्सीप्रोपेनाइक अम्ल होगा।

4.



चूंकि यहाँ पर फिशर सूत्र (अ)को 180^0 कागज के तल में घुमाने पर फिशर सूत्र (ब) प्राप्त होता है तथा इसी प्रकार सूत्र (ब) को 180^0 कागज के तल में घुमाने पर फिशर सूत्र (अ) प्राप्त होता है । अत: फिशर सूत्र (अ) एवं (ब) सर्वसम हैं अर्थात् कथन (i) सत्य है ।

5. चूंकि युग्म (2R, 3R)-डाइब्रोमोपेन्टेन एवं (2S, 3R) डाइब्रामोपेन्टेन के दोनों किरैल केन्द्रों का एक दूसरे के समान अथवा दूसरे के विपरीत नहीं हैं । अत: यह यौगिक युग्म विवरिम समावयव है ।

4.14 अभ्यासार्थ प्रश्न (Exercise)

4.14.1 प्रकाशीय समावयवता क्या है? इसके नामकरण के विभिन्न पद्धतियों को समझाइए ।

4.14.2 आपेक्षिक एवं निरपेक्ष विन्यास से आप क्या समझते हैं? किरैल कार्बन युक्त यौगिकों के नामकरण की R/S पद्धति का वर्णन कीजिए ।

4.14.3 रैसिमीकरण क्या है? रैसिमिक मिश्रण के वियोजन की विभिन्न विधियों का वर्णन कीजिए।

4.14.4 किरैलता से क्या तात्पर्य है?

4.14.5 1-ब्यूटेनॉल प्रकाशीय समावयवता नहीं प्रदर्शित करता है जबकि 2-ब्यूटेनॉल प्रदर्शित करता है ? क्यों ?

4.14.6 निरपेक्ष विन्यास से आप क्या समझते हो?

4.14.7 उचित उदाहरणों सहित प्रतिबिम्ब रूप एवं विवरित समावयवियों को समझाइए ।

4.14.8 उपयुक्त उदाहरणों सहित एरिथ्रो एवं थ्रीयो युग्म को समझाइए ।

4.14.9 असममित संश्लेषण की उदाहरण सहित व्याख्या कीजिए ।

4.14.10 निम्न के फिशर प्रक्षेपण सूत्र एवं R/S पद्धति में नामकरण दीजिए ।

(i) 2-क्लोरोब्यूटेन (ii) ब्रामोक्लोरोआयडोमेथेन

(iii) ग्लिसरैल्डिहाइड (iv) सक्रिय वैलेरिक अम्ल

4.14.11 निम्नलिखित पर संक्षिप्त टिप्पणियाँ लिखिए -

(i) वियोजन (ii) निरपेक्ष विन्यास

(iii) D/L नामकरण पद्धति (iv) फिशर प्रक्षेपण सूत्र

(v) फानाकार-डैश प्रक्षेपण सूत्र । (vi)

4.14.12. निम्न में क्या अन्तर है?

(i) सापेक्ष एवं निरपेक्ष विन्यास

(ii) प्रतिबिम्ब समावयवी एवं विवरिम समावयवी

(iii) मीठो रूप एवं रेसिमिक मिश्रण

(iv) रैसिमिकरण एवं वाल्डन प्रतीपन

(v) असममित संश्लेषण एव वियोजन

इकाई -5 त्रिविम रसायन विज्ञान -III : ज्यामितीय समावयवता (Stereo chemistry- III: Geometrical isomerism)

इकाई की रूपरेखा

5.0 उद्देश्य

5.1 प्रस्तावना

5.2 ऐल्कीनों में ज्यामिति समावयवता

5.3 नामकरण की E एवं Z पद्धति

5.4 ज्यामितीय समावयवयों के विन्यास का निर्धारण

5.5 ऑक्सिमों में ज्यामितीय समावयवता

5.6 ऐलिसाइक्लिक यौगिको में ज्यामितीय समावयवता

5.7 सारांश

5.8 शब्दावली

5.9 संदर्भ ग्रन्थ

5.10 बोध प्रश्नों के उत्तर

5.11 अभ्यासार्थ प्रश्न

5.0 उद्देश्य (Objectives)

इस इकाई के अध्ययन के पश्चात् आपको ज्यामितीय समावयवताओं के निम्न छवियों की जानकारी प्राप्त हो जाएगी-

- ऐल्कीनों की समपक्ष-विपक्ष समावयवता
- E एवं Z नामकरण पद्धति
- समावयवों के विन्यास का निर्धारण
- ऑक्सिमों में समावयवता, एवं
- ऐलिसाइक्लिक यौगिकों में समावयवता ।

5.1 प्रस्तावना (Introduction)

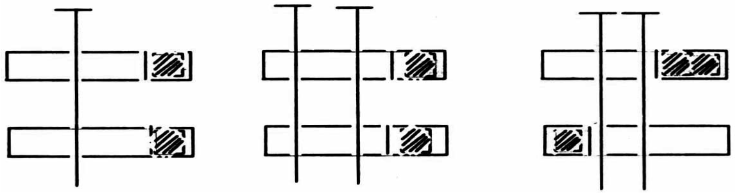
इस इकाई में आप ज्यामिति समावयवता के बारे में अध्ययन- करेंगे । खण्ड 5.2 में ऐल्कीनों की ज्यामिति समावयवता का वर्णन किया गया है । खण्ड 5.3 में ज्यामिति समावयवों के नामकरण की E एवं Z पद्धति दी गई है । खण्ड 5.4 में ज्यामिति समावयवों के विन्यासों का निर्धारण करने की विधियों का वर्णन किया गया है । खण्ड 5.5 में ऑक्सिमों के ज्यामिति समावयवताओं का वर्णन किया गया है । खण्ड 5.6 में ऐलिसाइक्लिक यौगिकों ज्यामिति समावयवता का वर्णन किया गया है।

5.2 ऐल्कीनों में ज्यामिति समावयवता (Geometrical Isomerism in alkenes)

ज्यामितीय समावयवता कार्बन-कार्बन या कार्बन-नाइट्रोजन द्विआबंध युक्त ऐसे असंतृप्त यौगिकों में पाई जाती है, जिनमें कार्बन से जुडे दोनो समूह अलग-अलग होते हैं ।

ऐसे समावयवी जिनके संरचना सूत्र तो समान होते है, परन्तु आबन्ध के चारों ओर परमाणु या समूहों की व्यवस्थाएँ भिन्न होती है, उन्हे ज्यामिति समावयवी कहते है ।

(i) **यौगिक में द्विआबन्ध का होना:-** जब किसी यौगिक में एक द्विआबन्ध आ जाता है तो उसका अक्ष पर घूर्णन सम्भव नहीं होता । एकल बन्ध वाले यौगिको में मुक्त घूर्णन **(Free rotation)** के कारण एक संरूपण सुगमता से दूसरे संरूपण में परिवर्तित हो जाती हैं, किन्तु जब अणु में द्विआबन्ध आ जाए तो मुक्त घूर्णन सम्भव नहीं होता, इसे प्रतिबन्धित घूर्णन (restricted rotation) कहते है । इसके परिणामस्वरूप दो सापेक्ष संरचनाएँ या विन्यास संभव हो जाते हैं । जिनमें ज्यामिति समावयव कहते हैं तथा वह परिघटना ज्यामिति समावयवता कहलाती है ।



चित्र 5.1

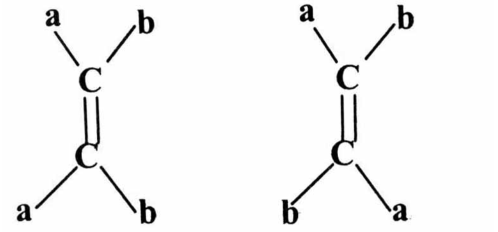
दो चतुष्फलकीय कार्बन परमाणुओं के मध्य द्विआबन्ध निर्माण एवं प्रतिबन्धित घूर्णन की उपस्थिति । प्रतिबन्धित घूर्णन के कारण विभिन्न सापेक्ष ज्यामितीय संरचनाएँ प्रदर्शित करने वाले यौगिक ज्यामितीय सयावयवी तथा यह परिघटना ज्यामितीय समावयवता कहलाती है । समान समूह एक ही दिशा में हो तो उस समावयवी को समपक्ष (Cis) तथा विपरीत दिशा में हो तो समावयवी को विपक्ष (Trans) समावयवी कहते हैं । इस समावयवता को समपक्ष-विपक्ष समावयवता (Cis- trans isomenism) भी कहते हैं ।

ज्यामितीय समावयवता के लिए दूसरी महत्वपूर्ण आवश्यकता यह है कि द्विआबन्धित कार्बन परमाणु की दोनों संयोजकताएँ समान समूह से न जुड़ी हुई हो क्योंकि उस स्थिति में प्रतिबन्धित घूर्णन के कारण जो दो संरचनाएँ बनेंगी उनमें कोई अन्तर ही नहीं होगा अर्थात एक ही विन्यास होगा, अत: ज्यामितीय समावयवता का प्रश्न उत्पन्न ही नहीं होता ।

उदाहरण के लिए संरचना:

में कोई अन्तर नहीं है, प्रथम अणु को पलटने से दूसरा अणु प्राप्त हो जाएगा ।

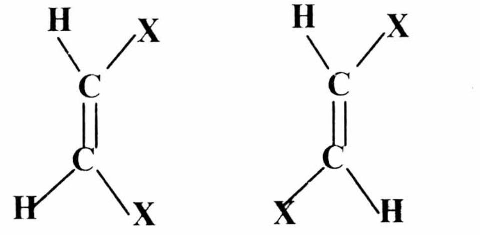
उपर्युक्त विवेचना से स्पष्ट है कि abC = Cxy अथवा baC = Cab अणु निम्न दो विन्यासों द्वारा दर्शाया जा सकता है।



समपक्ष (Cis) *विपक्ष (Trans)*

ज्यामितीय समावयवता दर्शाने वाले कुछ उदाहरण निम्न है: -

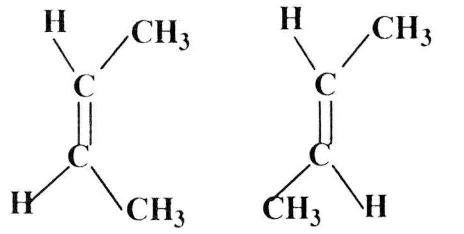
(अ) 1,2. डाइहैलोऐल्कीन (XCH=CHX)



समपक्ष (Cis) *विपक्ष (Trans)*

(X=Cl) (μ=1.89D) **(μ=0.00D)**

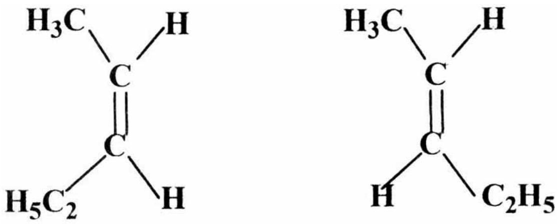
(ब) 2-ब्यूटीन ($H_3CHC=CHCH_3$)



समपक्ष (Cis) (μ=0.4D) b.p. = 3.7°C

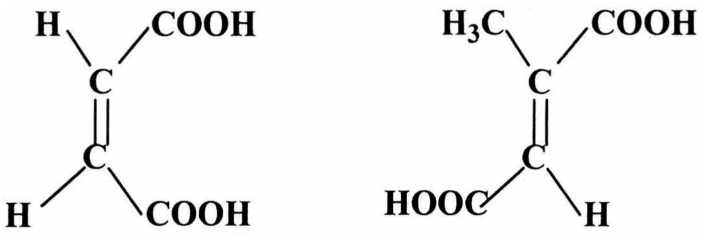
विपक्ष (Trans) (μ=0.0D) b.p. = 0.9°C

(स) 2- पेन्टीन (CH_3-CH=CH-C_2H_5)



समपक्ष (Cis) विपक्ष (Trans)

(द) ब्यूटीनडाइओइकअम्ल (HOOC-CH=CH-COOH)



समपक्ष (Cis) (मैलेइक अम्ल) m.p. 130°C

विपक्ष (Trans) (फ्यूमेरिक अम्ल) m.p. 287°C

बोध प्रश्न 1 : निम्न योगिकों का समपक्ष एवं विपक्ष ज्यामितीय समावयवता दर्शाइए ।

(क) 2-ब्यूटीनॉइक अम्ल (CH_3CH= CH-COOH)

(ख) फेनिलप्रोपीनॉइक अम्ल (C_6H_5 =CH-COOH)

5.3 नामकरण की E व Z पद्धति (E and Z System of nomenclature)

ज्यामितीय समावयवों के नामकरण की आधुनिक पद्धति E व Z के समरूप है । Z का तात्पर्य जर्मन शब्द (Zusammen) से है । जिसका अर्थ है साथ-साथ होता है तथा E का तात्पर्य जर्मन शब्द Entgegen से है जिसका अर्थ है विपरीत । यदि अणु में अनुक्रम में नियम के अनुसार उच्च अग्रता समूह एक तरफ हो तो Z तथा विपरीत दिशा में हों तो E लिखा जाता है ।

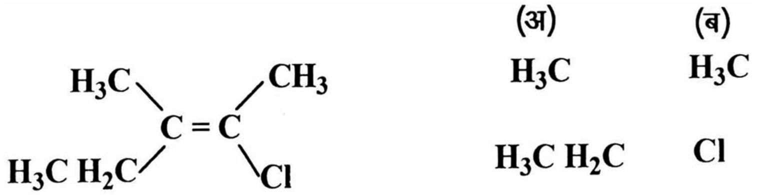
E /Z नामकरण पद्धति का उपयोग निम्न प्रकार से किया जाता है ।

(i) सर्वप्रथम द्विआबनित कार्बन परमाणुओं से जुड़े हुए परमाणुओं अथवा समूहों को अनुक्रम नियम के अनुसार लिखते हैं। तत्पश्चात् देखते हैं कि दोनों परमाणुओं के उच्च अग्रता अथवा वरीयता वाले परमाणु या समूह एक ही ओर है अथवा विपरीत । यदि वह एक ओर है तो अणु का विन्यास (Z) होगा तथा यदि विपरीत दिशा में हैं तो उनका विन्यास (E) होगा । उच्च वरीयता वाले परमाणु अथवा समूह को * से अंकित किया जाता है ।

(ii) दिआबंध वाले कार्बन से जुड़े परमाणु या समूहों के प्रथम परमाणु के परमाणु क्रमांक की तुलना करके अधिक परमाणु क्रमांक वाले, परमाणु या समूह को प्रथम अग्रता प्रदान करते हैं । परमाणुओं के परमाणु क्रमांक का घटता हुआ क्रम निम्न होता है ।

$$_{53}I >_{35} Br >_{17} Cl >_{16} S >_{9} F >_{8} O >_{7} N >_{6} C >_{1} H$$

(iii) यदि द्विआबन्ध से जुड़े दोनों समूहों में प्रथम परमाणु समान हो तो, उनके द्वितीय परमाणु के परमाणु क्रमांक की तुलना करके, अग्रता क्रम का निर्धारण करते हैं ।

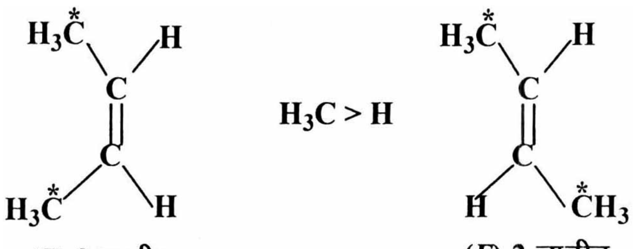


उपरोक्त उदाहरण में CH_3 व CH_3CH_2 में प्रथम परमाणु समान है इसलिए द्वितीय परमाणु के परमाणु क्रमांक की तुलना करके अग्रता का निर्धारण करते हैं, CH_3 के द्वितीय परमाणु HHH जबकि CH_3CH_2 में द्वितीय परमाणु CHH होते हैं । अत: इन दोनों में प्रथम अग्रता वाला समूह CH_3CH_2 होता है ।

(iv) यदि द्विआबंध वाले कार्बन से एक ही तत्व के दो समावयवी जुड़े हुए हों, तो उनके द्रव्यमान संख्या (परमाणु भारों) की तुलना करके, अधिक द्रव्यमान संख्या वाले समूह को प्रथम अग्रता देते हैं । समूहों एवं परमाणुओ की अग्रता की विस्तृत जानकारी इकाई4-, के खण्ड 4,6में दी गई है ।

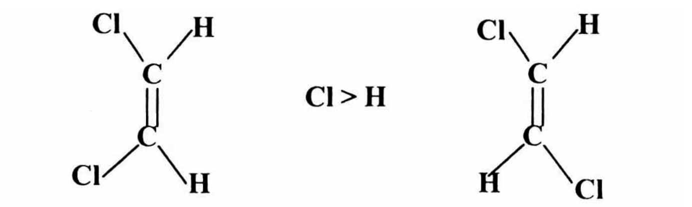
उदाहरणार्थ-

(क) 2 - ब्यूटीन



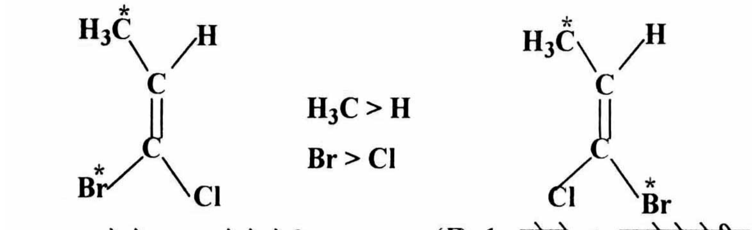
(*Z*)-2-ब्यूटीन (*E*)-2-ब्यूटीन

(ख) 1, 2- डाइक्लोरोएथीन



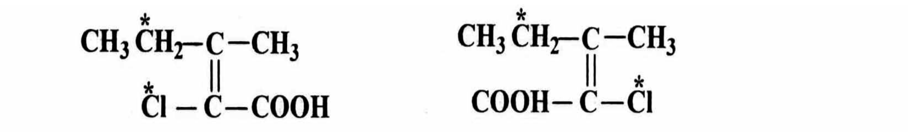
(*Z*)- 1,2-डाइक्लोरोएथीन (*E*)- 1,2-डाइक्लोरोएथीन

(ग) 1-ब्रोमो-1-क्लोरोप्रोपीन



(*Z*)- 1- ब्रोमो–1–क्लोरोप्रोपीन (*E*)- 1- ब्रोमो–1–क्लोरोप्रोपीन

(घ) 2-क्लोरो-3 मेथिल-2-पेंटीनोइक अम्ल



(*Z*)- 2- क्लोरो–3–मेथिल–2–पेंटीनोइक अम्ल (*E*)- 2- क्लोरो–3–मेथिल–2–पेंटीनोइक अम्ल

(ङ) 3-एथिल-1,3-पेन्टाडाइईन

(*Z*)- 3-एथिल–1, 3–पेंन्टा–डाइईन (*E*)- 3-एथिल–1, 3–पेंन्टा–डाइईन

बोध प्रश्न 2: निम्न यौगिकों में E एवं Z ज्यामितीय समावयवता दर्शाइयें ।

(क) 1-ब्रोमो-2-क्लोरो-2-फ्लुओरोएथीन

(ख) 1-ब्रोमो-1,2 -डाइक्लोरोएथीन

5.4 ज्यामितीय समावयवों के विन्यासों का निर्धारण (Determination of Configuration of Geometrical isomers)

प्रकाशकीय समावयवयवों के भौतिक (प्रकाशीय गुणधर्म के अतिरिक्त) व रासायनिक गुणधर्म समान होते हैं, जब कि ज्यामिती समावयवियों के कई भौतिक व रासायनिक गुणधर्मो में भिन्नता पाई जाती है, क्योंकि ज्यामिती समावयवियों में समूहों की व्यवस्था में भिन्नता होती है, सिस व ट्रांस समावयवियों के विभिन्न प्रकार के गुण धर्मो, ज्यामिती समावयवियों के अभिविन्यास का निर्धारण करने में सहायक होते हैं । प्रकाशकीय समावयवी की तरह, ज्यामिती समावयवियों के अभिविन्यास का निर्धारण किसी एक विधि से नहीं कर सकते, ज्यामिती समावयवयों के विन्यासों का निर्धारण निम्न विधियों द्वारा किया जाता है ।

5.4.1 भौतिक गुणधर्मो पर आधारित विधियां (Method based on physical properties)

क्रमांक	गुणधर्म	सिम समावयवी	ट्रांस समावयवी
1.	गलनांक	निम्न	उच्च
2.	क्वथांक	उच्च	निम्न
3.	विलेयता	उच्च	निम्न
4.	घनत्व	उच्च	निम्न
5.	द्विधुण आधूर्ण	उच्च	निम्न
6.	परावर्तन नियतांक	उच्च	निम्न
7.	संभवन ऊष्मा	उच्च	निम्न
8.	स्थायित्व	निम्न	उच्च

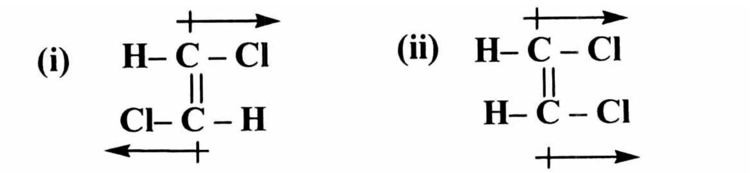
सारणी 5.1 सिस एवं ट्रांस समावयवियों के भौतिक गुणधर्मो की तुलना

उपरोक्त भौतिक गुणधर्मो की तुलना करके ज्यामिती समावयवियों के अभिविन्यास का निर्धारण किया जा सकता है ।

(अ) द्विधुव आघूर्ण विधि (Dipolemonent)

सामान्यतया समपक्ष रूप द्विधुव आघूर्ण वाले होते हैं जबकि विपक्ष रूपों का द्विधुव आघूर्ण का मान शून्य (या बहु त कम) होता है, कारण कि समान समूह विपरीत दिशा में होने के कारण एक दूसरे का इलेक्ट्रॉनिक प्रभाव उदासीन कर देते हैं ।

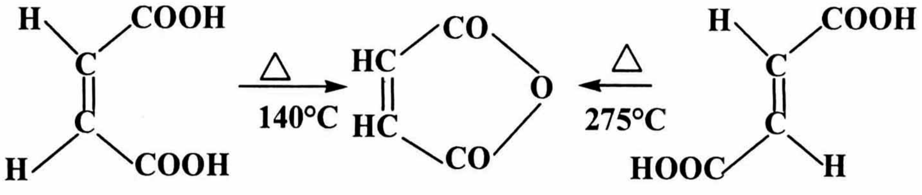
उदाहरण- सिस 1, 2-डाइक्लोरोएथीन के लिए द्विध्रुव आर्धूण का मान 1.89D तथा 1,2-डाइक्लोरोएथीन के लिए शून्य होता है ।



ट्रांस–1,2–डाइक्लोरोएथीन μ=0.00D | *सिस*–1,2–डाइक्लोरोएथीन μ=1.89D

(ब) चक्रीकरण विधि (Cyclisation method)

समपक्ष समावयवियों में अभिक्रियात्मक समूह एक ही तरफ होने के कारण उनकी अर्न्तक्रिया द्वारा अणु का शीघ्रता से चक्रीकरण हो जाता है, किन्तु विपक्ष रूपों में ऐसा सम्भव नहीं है। उदाहरण-यदि मैलेइक अम्ल (समपक्ष) को 140˚C तक गरम किया जाए तो मैलेइक ऐनहाइड्राइड बनता है, जबकि फ्यूमेरिक अम्ल ऐसा नहीं करता । यदि फ्यूमेरिक अम्ल को 275˚C तक गरम किया जाए तो उसका π आबन्ध दुर्बल होकर अणु का घूर्णन कर देता है तथा मैलेइक एनहाइड्राइड बनाता है ।



मैलेइक अम्ल | मैलेइक ऐनहाइड्राइड | फ्यूमेरिक अम्ल

(स) गलनांक व क्वथनांक (M.P.and B.P)

सामान्यतया विपक्ष रूपों में वाण्डर वाल्स बल समपक्ष रूपों की तुलना में अधिक होता है, अत: उनके गलनांक - क्वथनांक भी ऊँचे होते हैं ।

यौगिक	गलनांक
मैलेइक अम्ल (समपक्ष)	130˚C
फ्यूमेरिक अम्ल (विपक्ष)	287˚C
ऐलोसिनैमिक अम्ल (समपक्ष)	68˚C
मिनैमिक अम्ल (विपक्ष)	133˚C

यदि विपरीत इलेक्ट्रॉनिक प्रभाव वाले समूह दोनों कार्बन परमाणु पर जुड़े हुए हों तो वाण्डर वाल्स बल समपक्ष रूप का अधिक हो जाएगा । अत: ऐसी स्थितियों में समपक्ष रूपों के गलनांक व क्वथनांक विपक्ष रूपों से अधिक होते हैं ।

उदाहरण- आइसोक्रोटोनिक अम्ल (समपक्ष रूप) का गलनांक 150˚C है जबकि क्रोटोनिक अम्ल (विपक्ष रूप) का गलनांक 72˚C है ।

आइसोक्रोटोनिक अम्ल (*समपक्ष*) — M.P. 150°C क्रोटोनिक अम्ल (*विपक्ष*) — M.P. 72°C

(द) इनके अतिरिक्त कई आधुनिक विधियों जैसे X- किरण एवं स्पेक्ट्रोस्कोपी की सहायता से भी ज्यामितीय समावयवों के विन्यास का निर्धारण किया जाता है ।

5.5 ऑक्सिमों में ज्यामितीय समावयवता (Geometrical isomerism in Oximes)

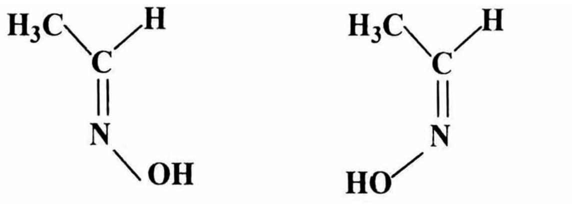
जिन यौगिकों में कार्बन-नाइट्रोजन (ऑक्सिम) द्विआबन्ध पाया जाता है वह ज्यामितीय समावयवता दर्शाते हैं ।

ऑक्सिम (Oximes) ऐल्डिहाइड एवं कीटोन हाइड्रॉक्सिम ऐमीन से अभिक्रिया कर क्रमश: ऐल्डॉक्सिम तथा कीटोक्सिम का निर्माण करते हैं । इनके कार्बन एवं नाइट्रोजन परमाणु के मध्य द्विआबन्ध उपस्थित होता है । त्रिसंयोजी नाइट्रोजन को तीन संयोजकताएँ समतलीय न होकर कोणीय होती हैं, जहाँ एक त्रिभुजीय पिरैमिड के शीर्ष पर नाइट्रोजन है तथा तीनों संयोजकताएँ शेष तीनों कोनों में निर्दिष्ट है । कार्बन-नाइट्रोजन द्विआबन्ध बनने के कारण मुक्त घूर्णन प्रतिबंधित हो जाता है तथा भिन्न-भिन्न ज्यामितीय व्यवस्थाएँ सम्भव हो जाती हैं ।

टिप्पणी-कीटोक्सिम में यदि R व R1 समान हो तो ज्यामितीय समावयवता सम्भव नहीं होगी ।

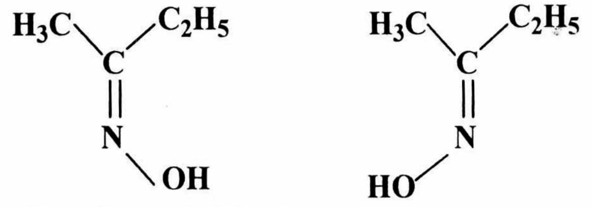
ऐल्डॉक्सिम में कार्बन पर उपस्थित हाइड्रोजन परमाणु तथा नाइट्रोजन पर उपस्थित हाइड्रोक्सिल समूह यदि एक दिशा में हो तो इस ज्यामितीय समावयवी को सम (Syn) तथा विपरीत दिशा में हो तो प्रति (anti) समावयवी कहते हैं । ध्यान रहे कि यहाँ कार्बन-कार्बन द्विबन्ध युक्त यौगिकों के लिए प्रयुक्त समयक्ष (Cis) एवं विपक्ष (Trans) के स्थान पर सम (Syn) तथा प्रति (Anti) शब्दों का प्रयोग होता है ।

उदाहरणार्थ-



सम–ऐसीटैल्डॉक्सिम *प्रति*–ऐसिटैल्डॉक्सिम

कीटॉक्सिमों में भिन्न-भिन्न ज्यामितीय समावयवियों का नामकरण स्वेच्छिक आधार पर किया जा सकता है ।



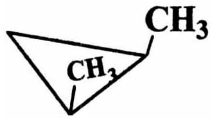
सम–एथिल मेथल कीटोक्सिम या *सम*–मेथिलऐथिल कीटॉक्सिम — *प्रति*–एथिल मेथिल कीटॉक्सिम या *प्रति*–मेथिलऐथिल कीटॉक्सिम

5.6 ऐलिसाइक्लिक योगिकों में ज्यामितीय समावयवता (Geometrical isomerism in alicyclic compounds)

ज्यामितीय समावयवता प्रतिबंधित घूर्णन या बाधित घूर्णन के कारण उत्पन्न होती है । द्विबन्ध (>C=C<), (>C=N-), (-N=N-) पर प्रतिबंधित घूर्णन के विषय में पहले बताया जा चुका है ।

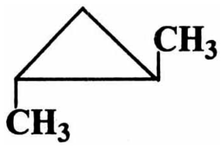
द्विप्रतिस्थापित साइक्लोऐल्केन व्युत्पन्न जैसे साइक्लोप्रोपेन, साइक्लोब्यूटेन, साइक्लोपेन्टेन एवं साइक्लोहेक्सेन आदि के द्विप्रतिस्थापी व्युत्पन्न भी इस प्रकार की समावयवता प्रदर्शित करते हैं क्योंकि वलय के C - परमाणुओं पर उपस्थित समूह उन C - परमाणुओं का अपने अक्ष पर मुक्त घूर्णन प्रतिबंधित कर देते हैं । दोनों प्रति स्थापित समूहों के वलय तल में एक ही तरफ उपस्थित होने पर समपक्ष समावयव तथा दोनों प्रतिस्थापी वलय तल के विपरीत दिशा में उपस्थित होने पर विपक्ष समावयवी बनते हैं ।

ऐलिसाइक्लिक यौगिकों की ज्यामितीय समावयवता के कुछ उदाहरण -



समपक्ष-डाइमेथिल साइक्लोप्रोपेन

(क) डाइमेथिलसाइक्लोप्रोपेन

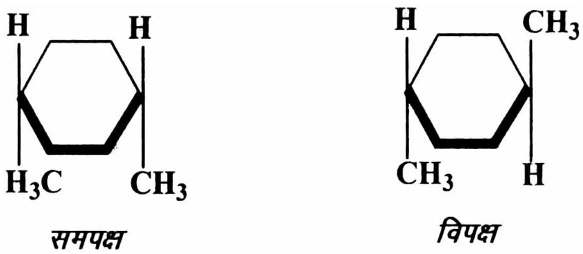


विपक्ष-डाइमेथिल साइक्लोप्रोपेन

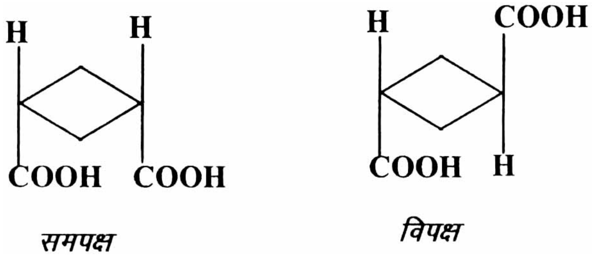
(ख) 1,2 -डाइमेथिलसाइक्लोहेक्सेन

समपक्ष *विपक्ष*

(ग) 1, 4 -डाइमेथिलसाइक्लोहेक्सेन

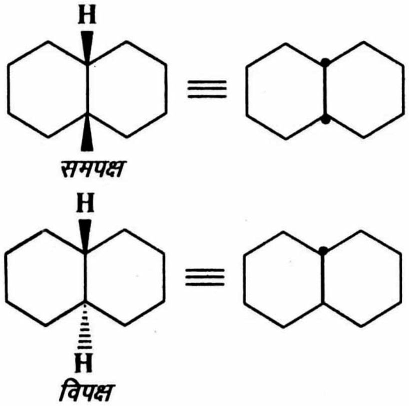


(घ) साइक्लोब्यूटेन-1,4-डाइकार्बोक्लिक अम्ल



(ङ) संलीन वलय तंत्र (Fused ring system) में वलय निकटवती C-परमाणुओं पर सलीन (Fused) होती है । यह वलय समपक्ष या विपक्ष रूप सें संलीन हो सकती है ।

उदाहरणार्थ- समपक्ष डेकालीन तथा विपक्ष डेकालीन



मोटी ठोस रेखा तल के ऊपर आबंध को तथा बिन्दुदार रेखा तल के नीचे की ओर आबंध को दर्शाती है ।

5.7 सारांश (Summary)

- ज्यामितीय समावयवता कार्बन कार्बन या कार्बन नाइट्रोजन द्विआबन्ध युक्त ऐसे योगिकों में पाई जाती है, जिसमें कार्बन से जुड़े दोनों समूह अलग-अलग होते हैं ।
- समावयवी जिनके संरचना सूत्र तो समान होते हैं, परन्तु द्विआबन्ध के चारों और परमाणु या समूहों को व्यवस्थाऐं भिन्न-भिन्न होती है, उन्हें ज्यामितीय समावयवी कहते हैं ।

- समान समूह एक ही दिशा में हो तो उस समावयवी को समपक्ष तथा विपरीत दिशा में हो तो उस समावयवी को विपक्ष समावयवी कहते हैं । इस समावयवता को समपक्ष विपक्ष समावयवता भी कहते हैं ।
- ज्यामितीय समावयवों का नामकरण की आधुनिक पद्धति E व Z है ।
- ज्यामितीय समावयवों के विन्यासों का निर्धारण भौतिक तथा रासायनिक विधियों जैसे द्विध्रुव आघूर्ण, चक्रीकरण गलनांक व क्वथनांक एवं आधुनिक विधियां जेसे X-किरण एवं स्पेक्ट्रोस्कोपी की सहायता से ज्ञात किया जा सकता है ।
- ऑक्सिम (Oximes) ऐल्डिहाइड एवं कीटोन हाइड्रोक्सिलऐमीन से अभिक्रिया कर क्रमश: ऐल्डाक्सिम तथा कीटोक्सिम का निर्माण करते है । कार्बन-नाइट्रोजन द्विआबन्ध बनने के कारण मुक्त घूर्णन प्रतिबांधित हो जाता है तथा भिन्न-भिन्न ज्यामितीय समावयवता दशार्ते हैं ।
- ऐल्डाक्सिम में कार्बन पर उपस्थित हाइड्रोजन परमाणु तथा नाइट्रोजन पर उपस्थित हाइड्रोक्सिल समूह यदि एक ही दिशा में हो तो इस ज्यामितीय समावयवी के सम (Syn) तथा विपरीत दिशा में हो तो प्रति (Anti) समावयवी कहते हैं ।
- ऐलिसाक्लिक यौगिकों में ज्यामितीय समावयवता, वलय के कार्बन परमाणुओं पर उपस्थित समूह उन कार्बन परमाणुओं का अपने अक्ष पर मुक्त घूर्णन प्रतिबंधित कर देते हैं । दोनों प्रतिस्थापित होने पर समपक्ष समावयवी तथा दोनों प्रतिस्थापी वलय तल के विपरीत दिशा में उपस्थित होने पर विपक्ष समावयवी बनाते हैं
- सलीन वलयतंत्र वलय निकटवर्ती C- परमाणुओं पर सलीन होती है । वह वलय समपक्ष या विपक्ष रूप से संलीन हो सकती है ।
- मोटी ठोस रेखा (▬)के ऊपरी आबंध को एवं बिन्दुदार रेखा (----) तल के नीचे की ओर आबंध दर्शाती है।

5.8 शब्दावली (Glossary)

ज्यामितीय समावयवता	Geometrical isomerism
मुक्त घूर्णन	Free rotation
प्रतिबान्धित घूर्णन	Restracted rotation
विपक्ष	Trans
समपक्ष	Cis
पद्धति	System
नामकरण	Nomenclature
विन्यास	Dipolomoment
चक्रीकरण	Cyclisation
सम	Syn
प्रति सलीन वलय तंत्र	Anti Fused ring system

5.9 संदर्भ ग्रन्थ (References)

5.9.1 कार्बनिक रसायन, पी. भागचन्दानी साहित्य भवन पब्लिकेशन्स, आगरा

5.9.2 कार्बनिक रसायन, वी. के. गोयल, विमल प्रसाद, कालेज बुक हाउस जयपुर ।

5.9.3 कार्बनिक रसायन मोरीसन एवं बॉयड़, प्रिन्टाइस हॉल इन्डिया, नई दिल्ली ।

5.10 बोध-प्रश्न-उत्तर

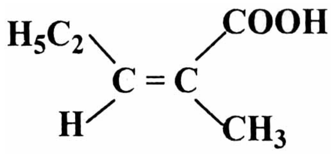
1.	(क)	(i)	समपक्ष	(ii)	विपक्ष
	(ख)	(iii)	समपक्ष	(iv)	विपक्ष
2.	(क)	(i)	(E) 1-ब्रोमो - 2 - क्लोरो-2 क्लोरो-2 फ्लूओरो		
		(ii)	(Z) 1-ब्रोमो - 2 - क्लोरो-2 फ्लूओरो एथीन		
	(ख)	(Z)	(Z) 1-ब्रोंमो 1,2-डाइक्लोशेएथीन		
		(ii)	1-ब्रोमो - 1, 2-डाइक्लोरोएथीन		

5.11 अभ्यासार्थ प्रश्न (Exercise)

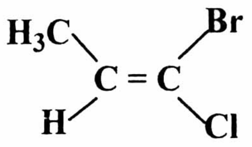
5.11.1 C = C रखने वाले यौगिक ज्यामिति समावयवता दिखाते हैं लेकिन C ≡ रखने वाले योगिक नहीं दिखाते हैं, क्यों?

5.11.1 निम्न योगिक का E/ Z पद्धति से IUPAL नाम लिखिए:

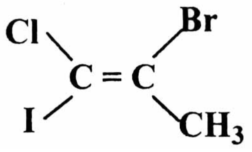
(i)



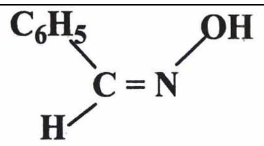
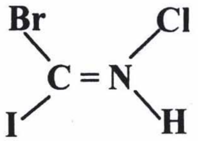
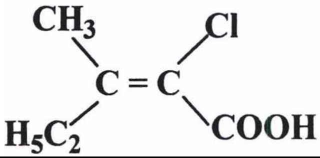
(ii)



(iii)



5.11.2 E एवं Z संकेत क्या दर्शाते हैं? निम्न योगिकों के E या Z संकेत बतलाइए:

(i)	
(ii)	
(iii)	

5.11.3 ज्यामितीय समावयवता से क्या तात्पर्य है? ज्यामितीय समावयवता की आवश्यक शर्तें लिखिए?

5.11.4 अनुक्रम नियम की व्याख्या कीजिए तथा विभिन्न समूहों को अग्रता के क्रम में लिखिए ।

5.11.5 ज्यामितीय समावयवों के नामकरण की E/Z विधि का वर्णन कीजिए तथा कम से कम दो उदाहरण दीजिए ।

इकाई -6: त्रिविम रसायन विज्ञान IV: संरूपीय समावयवता (Stereochemistry - IV: Conformational isomerism)

इकाई की रूपरेखा

6.0 उद्देश्य
6.1 प्रस्तावना
6.2 सॉहार्स प्रक्षेपण सूत्र
6.3 न्यूमैन प्रक्षेपण सूत्र
6.4 फिशर एवं फ्लाइंगवेज प्रक्षेपण सूत्र
6.5 एथेन के संरूपण
6.6 प्रोपेन के संरूपण:
6.7 ब्यूटेन के संरूपण
6.8 अभिविन्यास तथा संरूपण में अन्तर
6.9 सारांश
6.10 शब्दावली
6.11 संदर्भ ग्रन्थ
6.12 बोध प्रश्नों के उत्तर
6.13 अभ्यासार्थ प्रश्न

6.0 उद्देश्य (Objectives)

इस इकाई के अध्ययन के पश्चात् आपको वित्रिम रसायन विज्ञान के अन्तर्गत संरूपीय समावयवों के निम्न छबिओं का ज्ञान प्राप्त हो जाएगा-

- सॉहार्स प्रक्षेपण सूत्र समझना एवं लिखना
- फानाकार-फ्लाइंग प्रक्षेपण सूत्र समझना एवं लिखना
- न्यूमैन प्रक्षेपण सूत्र समझना एवं लिखना
- एथेन, प्रोपेन एवं ब्यूटेन के विभिन्न संरूपणों को समझना एवं लिखना, तथा
- विन्यास एवं संरूपण में अन्तर को समझना ।

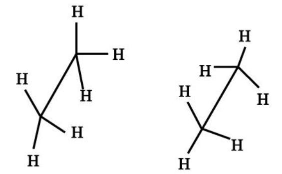
6.1 प्रस्तावना (Introduction)

एल्केनो की विशेषता यह है कि इसमें सभी σ -आबन्ध उपस्थित रहते हैं । σ -आबन्ध के अन्तनाभिकीय अक्ष पर बने σ -आणविक कक्षक का इलेक्ट्रॉन घनत्व सममित होता है, जिसके कारण σ -आबन्ध के अक्ष पर मुक्त घूर्णन (free rotation) सम्भव होता है, इसी मुक्त घूर्णन के कारण अणुओं में उनके परमाणुओं की त्रिविम में विभिन्न सापेक्ष स्थितियाँ सम्भव है, ये सामान्य ताप पर एक स्थिति दूसरी स्थिति में आसानी से परिवर्तित होती रहती है ।

एकल बंध पर मुक्त घूर्णन के परिणामस्वरूप परमाणुओं की विभिन्न सापेक्ष त्रिविम व्यवस्थाएँ जो एक दूसरे में आसानी से परिवर्तित हो जाती हैं, निर्मित होती हैं । उन्हें अणु के संरूपण (Conformation), संरूपी (conformers) या चक्रण समावयवी (rotational isomer or rotamers) कहते है । जिन्हें पृथक करना सम्भव नहीं होता है । इस प्रकार एल्केनों में कार्बन-कार्बन एकल आबंध पर मुक्त घूर्णन के कारण अणु में अनन्त विभिन्न त्रिविम सापेक्ष व्यवस्थाएँ, जिन्हें संरूपण कहते हैं । विभिन्न संरूपणों को साँहार्स, फानाकार-फ्लाइंग एवं न्यूमैन प्रक्षेपण सूत्रों एवं फिशर प्रक्षेपण सूत्रों द्वारा प्रदर्शित किया जाता है । इन विभिन्न प्रक्षेपण सूत्रों की सहायता से एथेन, प्रोपेन एवं n-ब्यूटेन के सभी संरूपणों का अध्ययन आप इस इकाई में करेंगे ।

6.2 साँहार्स प्रक्षेपण सूत्र (Sawhorse Projection formula)

इस विधि के द्वारा अणु की त्रिविम संरचना को पेपर पद दर्शाया जाता है, अणु की वित्रिम संरचना को थोड़ा सा दाँई ओर से इस प्रकार से देखते हैं कि C-C आबन्ध तिरछा दिखाई दे । C-C आबंध अधिक लम्बी रेखा द्वारा दर्शाया जाता है। बाएँ कार्बन को सामने की तरफ तथा दाएँ कार्बन को पीछे की ओर प्रदर्शित करते है । एक सिरे पर अंग्रेजी के Y की आकृति बनाते है जो पहले सिरे के Y सामान्तर हो, जिस पर इससे जुड़े अन्य तीन समूह को लगाया जाता है, तो प्राप्त संरूपण ग्रस्त (eclipsed) संरूपण कहलाता है । यदि दूसरे सिरे पर पहले का विपरीत Y बनाता है, तो प्राप्त संरूपण सांतरित staggered कहलाता है (चित्र 6.1)



(I) ग्रसित रूप　　(II) सांतरित या अन्तरित रूप

चित्र 6.1-एथेन के साहार्स प्रक्षेपण सूत्र

ग्रस्त एवं सांतरित दोनों संरूपणों के लिए H परमाणु Y आकृति पर लगा दते है ।

ग्रस्त संरूपण को दाई ओर से देखने पर एक C परमाणु पर उपस्थित H परमाणु दूसरे C परमाणु पर उपस्थित H परमाणु के ठीक सीध मे समानान्तर रूप मे उपस्थित होते है जबकि सांतरित संरूपण मे एक C परमाणु पर उपस्थित H परमाणु दूसरे C परमाणु पर उपस्थित H परमाणुओं के ठीक बीच में उपस्थित होता है ।

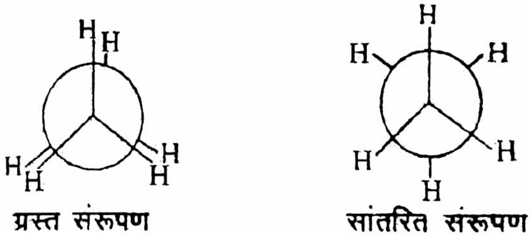
6.3 न्यूमैन प्रक्षेपण (Newman's Projection formula)

न्यूमैन के द्वारा प्रतिपादित किसी अणु को त्रिविम संरचना को पेपर पर प्रदर्शित किया जा सकता है, इसके नाम के पश्चात् इसे न्यूमैन प्रक्षेपण (Newman Projection) कहा जाता है । न्यूमैन प्रक्षेपण सूत्र में अणु को कार्बन-कार्बन आबन्ध की सीध मे सामने से देखते है । पीछे वाला कार्बन परमाणु सामने वाले कार्बन परमाणु की ठीक पीछे छिप जाता है । इन दोनो कार्बन परमाणुओं को एक दूसरे पर अध्यारोपित वृत्तों द्वारा प्रदर्शित करते है । सूत्र में एक ही वृत दिखाई देता है । प्रत्येक कार्बन

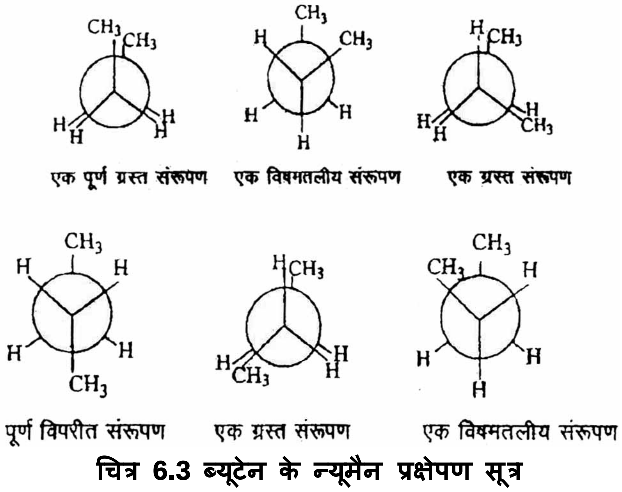
परमाणु पर उपस्थित तीन आबन्धों को वृत की परिधि पर से इसके केन्द्र की ओर खींची गई तीन रेखाओं द्वारा दिखाया जाता है ।

एक कार्बन के तीन आबन्ध एक-दूसरे से 120^0 का कोण बनाते है । सामने वाला कार्बन वृत के केन्द्र में स्थिर माना जाता है । दोनों कार्बन परमाणुओं के आबन्धों मे अन्तर करने के लिए सामने वाला कार्बन परमाणु के आबन्ध वृत के केन्द्र से जुड़े हु ए दिखाए जाते हैं तथा पीछे वाले कार्बन परमाणु के आबन्ध वृत की सतह से निकलते हु ए दिखाए जाते हैं । एथेन के ग्रस्त संरूपण एवं सांतरित संरूपण चित्र 6.2 में गए है । इसी प्रकार ब्यूटेन के विभिन्न ग्रस्त एवं सांतरित संरूपण चित्र 6.3 में दिए गए हैं ।

ग्रस्त संरूपण में पीछे वाले C परमाणु पर उपस्थित परमाणु या समूह आगे वाले C परमाणु या समूह के पीछे छिप जाते है जबकि सांतरित संरूपण में सामने वाले C परमाणु पर उपस्थित परमाणु या समूह पीछे वाले C परमाणु पर उपस्थित परमाणुओं या समूहों के ठीक मध्य में रहता है अर्थात् यदि समाने वाले C परमाणु को पीछे वाले C परमाणु के सापेक्ष 60^0 पर घुमा दिया जाए तो यह संरचना एक दूसरे में परिवर्तित हो जाती है ।



चित्र 6.2 एथेन के न्यूमैन प्रक्षेपण सूत्र (ग्रस्त एवं सांतरित संरूपण)

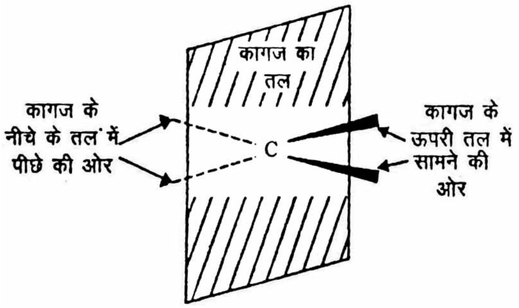


चित्र 6.3 ब्यूटेन के न्यूमैन प्रक्षेपण सूत्र

6.4 फिशर एवं फ्लाइंग वेज सूत्र (Fisher and flying wedge formulae)

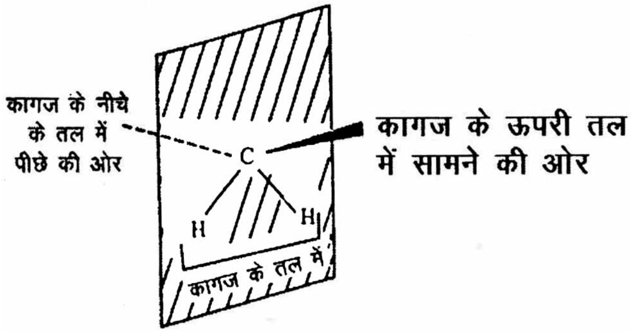
किसी अणु की त्रिविमीय आकृति को द्विविमीय कागज पर दर्शाना होता है उसे दर्शाने की एक विधि फानाकार-पलाइंग सूत्र है ।

यदि किसी चतुष्फलकीय कार्बन के मॉडल को कागज पर इस प्रकार रखें कि कार्बन परमाणु कागज की सतह पर हो, तथा चारों सयोजकताएँ कागज की सतह के बाहर हों तो दो हमारे सामने होंगी तथा दो कागज के पीछे । सामने वाले आबन्धों को जो दृष्टा से दूर होते हैं, को टूटी लाइनों द्वारा दर्शाया जाता है, इस प्रकार का सूत्र प्रदर्शित करने वाली विधि को फानाकार-फ्लाइंग सूत्र कहा जाता है चित्र 6.4 (अ) ।



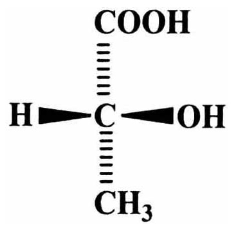
चित्र 6.4 (अ) : फानाकार-फ्लाइंग सूत्र का प्रदर्शन ।

यदि आणविक मॉडल को इस प्रकार व्यवस्थित करे कि कार्बन परमाणु के साथ दो आबन्ध भी कागज के तल मे हो तथा शेष दो बची हुई आबन्ध मे से एक बन्ध कागज के ऊपरी तल में अर्थात प्रेक्षक की तरफ तथा दूसरी कागज के नीचे तल में अर्थात -प्रेक्षक से -दूर होगा । कागज के तल वाले आबन्धो को सामान्य लाइन द्वार दिखाया जाता है 6.4 (ब)|



चित्र 6.4 (ब) : अणु का चतुष्फलकीय प्रदर्शन

यदि किसी अणु मे एक से अधिक असममित कार्बन परमाणु हो, उदाहरणार्थ- कार्बोहाइड्रेट तो इस प्रकार की संरचनाएँ बनाना कठिन होता है, इसके लिए फिशर ने द्विवीमीय प्रक्षेपण सूत्र दर्शाए । इसके लिये फानाकार-फ्लाइंग सूत्र को निम्न प्रकार से परिवर्तित किया कि समकोण पर परस्पर काटती हुई दो सीधी रेखाएँ होती हैं जिसका केन्द्रबिन्दु कार्बन परमाणु को दर्शाता है, जिसमे कार्बन को नही दर्शाते है । जो समूह कागज के तल के ऊपरी होते है उन्हे क्षैतिज (horizontal) रेखा पर लिखते है, ये आबंध प्रेक्षक के ओर होते हैं, जो समूह पेपर के नीचे के तल में होती हैं उन्हे ऊर्ध्वाधर (vertical) रेखा पर लिखते है, यह आबंध दृष्टा से दूर होते है । उदाहरणार्थ-लैक्टिक अम्ल



चित्र 6.5: लैक्टिक अम्ल का फानाकार-फ्लाइंग सूत्र

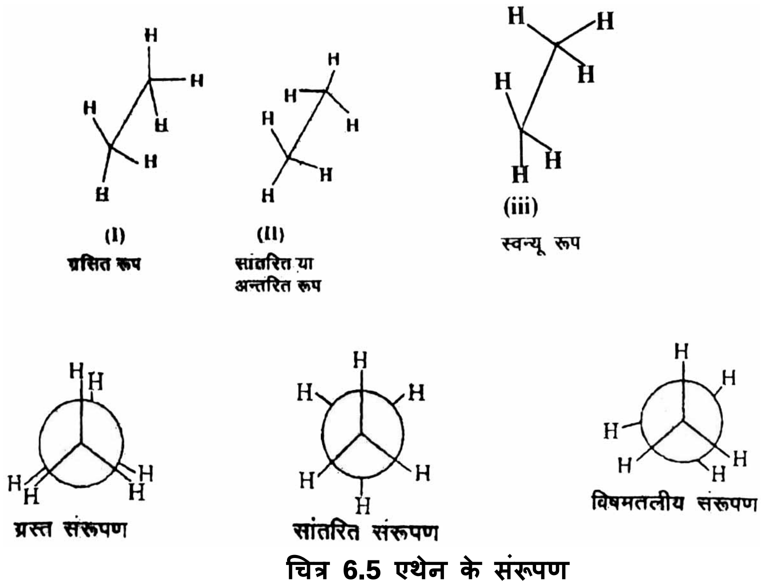
फिशर प्रक्षेपत्र सूत्र इस प्रकार लिखते हैं कि कार्बन की लम्बी श्रृंखला ऊर्ध्वाधर (vertical) रेखाओं पर हो तथा सबसे अधिक ऑक्सीकृत समूह ऊर्ध्वाधर रेखा के ऊपरी सिरे पर स्थित होता है (इसके विस्तृत वर्णन के लिए इकाई 4 के खण्ड 4.5 में देखिए ।

6.5 एथेन का संरूपण (Conformational analysis of ethane)

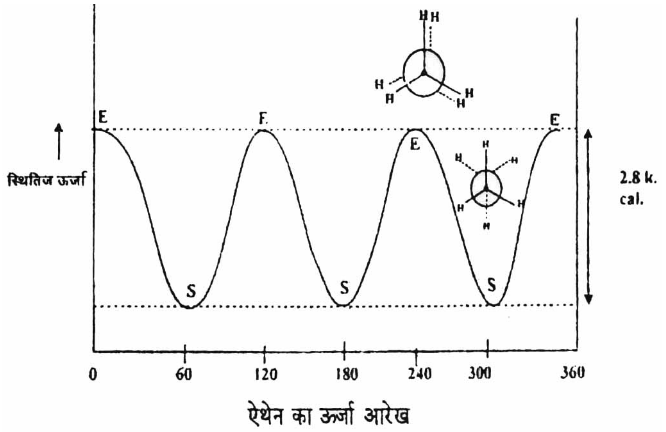
एथेन (CH_3-CH_3)मे दो मेथिल समूह परस्पर कार्बन-कार्बन एकल आबन्ध द्‌वारा जुडे रहते है, इसमें प्रत्येक कार्बन की चतुष्फलकीय संरचना पाई जाती है । इस प्रकार की व्यवस्था में प्रत्येक परमाणु चतुष्फलक के चारो कोनो की ओर विन्यस्त रहते हैं इसमे C-C तथा C-H के बीच आबन्ध दूरी का मान क्रमश: 1.54A° तथा 1.10A^{0} तथा आबन्ध कोण 109°28' का होता है ।

यदि एक मेथिल समूह को स्थिर रखकर दूसरे मेथिल समूह को घुमाएँ तो विभिन्न प्रकार के संरूपण संरचनाएँ प्राप्त होती हैं, एथेन में मुख्य रूप से ग्रसित (eclipsed) व सांतरित (staggered) दो प्रकार की संरूपण संरचनाएँ पाई जाती हैं (चित्र 6.5) ।

एथेन में कार्बन-कार्बन एकलआबन्ध के सापेक्ष मुक्त घूर्णन से स्थितिज ऊर्जा मे परिवर्तन को चित्र 6.6 में दर्शाया गया है ।



चित्र 6.5 एथेन के संरूपण



चित्र 6.6ऐथेन का ऊर्जा आरेख

(i) ग्रसित संरूपण (Eclipsed conformation)

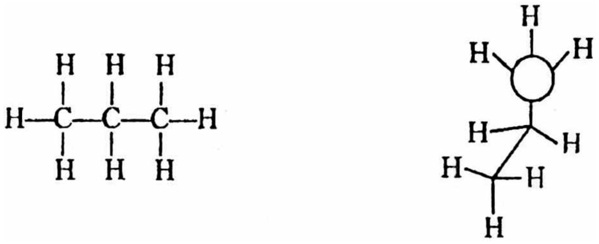
एथेन की ग्रसित संरूपण संरचना में एक मेथिल समूह के ठीक सामने दूसरा मेथिल समूह होता है अर्थात् एक मेथिल समूह की हाइड्रोजन परमाणुओ के ठीक सामने दूसरे मेथिल समूह की हाइड्रोजन होती है, इसलिए इनके मध्य अधिकतम प्रतिकर्षण बल लगने के कारण अणु की ऊर्जा 2.8 कि.कै / मोल अधिक होती है ।

(ii) सांतरित संरूपण (Staggered conformation)

इस प्रकार की संरचना मे एथेन के दोनो मेथिल समूह की हाइड्रोजन एक दूसरे से अधिकतम दूरी पर स्थित होते हैं, इसलिए उनके मध्य न्यूनतम प्रतिकर्षण बल लगने के कारण अणु की ऊर्जा भी न्यूनतम होती है । अत: ग्रसित संरूपण की अपेक्षा सांतरित संरूपण संरचना अधिक स्थाई होती है । इन दोनो संरूपण संरचनाओ की ऊर्जाओं में केवल 2.8 कि.कै प्रतिमोल का अन्तर होता है । ग्रसित संरूपणों की अपेक्षा, सांतरित संरूपण संरचना 2.8 कि.कै. ऊर्जा द्‌वारा अधिक स्थाई होती है ।

6.6 प्रोपेन के संरूपण (Conformation of propane)

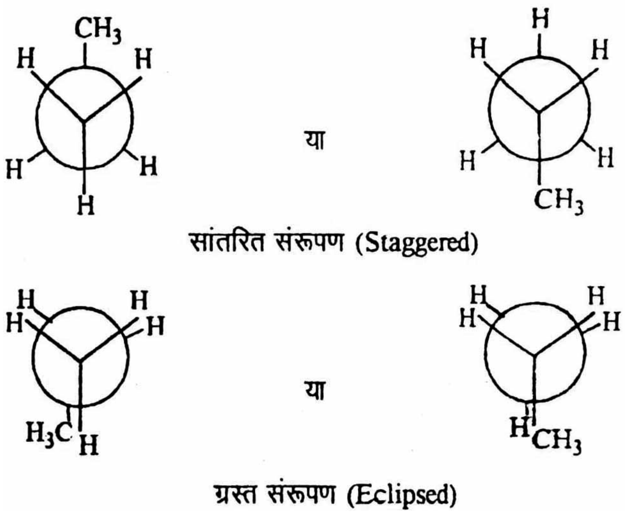
प्रोपेन C_3H_8 एल्केन श्रेणी का तृतीय सदस्य है, प्रोपेन मे प्रति हाइड्रोजन एकल बंध और प्रति कार्बन चार बंध बनाते हुये निम्न संरचना दी जा सकती है ।



प्रोपेन की संरचना

यहां मुक्त घूर्णन दो C-C आबंधो के मध्य संभव है, हाइड्रोजन की तुलना में मेथिल समूह का आकार बडा होता है, इसलिए प्रोपेन मे घूर्णन ऊर्जा का मान 3.3 कि.कै. प्रतिमोल इथेन 2.8 कि.कै. प्रतिमोल को तुलना मे थोडा अधिक है । इथेन की भाँति प्रोपेन मे भी दो प्रकार की ग्रसित एवं सांतरित संरूपण संस्थानाएँ पायी जाती है ।

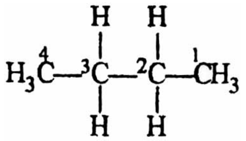
प्रोपेन के संरूपणों का ऊर्जा आरेख भी एथेन के ऊर्जा आरेख के समान ही होता है । केवल अन्तर एथेन की स्थितिज ऊर्जा 2.8 Kcal/mole के स्थान पर 3.3 Kcal/mole होती है ।



चित्र 6.7 प्रोपेन के संरूपण

6.7 n-ब्यूटेन के संरूपण (Conforamtings of n-butone)

n--ब्यूटेन, एल्केन श्रेणी का चतुर्थ सदस्य है, इसकी संरचना सूत्र को निम्न प्रकार से लिख सकते हैं ।



ब्यूटेन की संरचना

एथेन CH_3-CH_3 के दोनो कार्बन परमाणुओं से एक एक हाइड्रोजन परमाणुओ का प्रतिस्थापन मैथिल समूह द्वारा कराने से n-CH_3-CH_2-CH_2-CH_3 प्राप्त होता, इसमे प्रत्येक कार्बन से दो हाइड्रोजन एवं एक मेथिल समूह जुडा होता है ।

n- ब्यूटेन मे, सान्तरित गाँश, ग्रसित तथा पूर्ण ग्रसित चार प्रकार की संरूपण संरचनाएँ पाई जाती है, इन्हे न्यूमैन के प्रक्षेपण सूत्रो के द्वारा चित्र में प्रदर्शित किए गए हैं ।

(i) पूर्ण ग्रसित (Fully eclipsed)

इस रूप में दोनो कार्बन परमाणुओं के मेथिल समूह आमने सामने होते है, अर्थात द्वितल कोण (Dihedral angle) 0^{O} या 360^{o} के होते हैं । इस कारण इस रूप की उच्चतम उर्जा व न्यूनतम स्थायित्व होता है ।

(ii) गाँश रूप (Gauche from)

इस रूप मे एक कार्बन का मेथिल समूह दूसरे कार्बन के हाइड्रोजन परमाणु एवं मेथिल समूह दूसरे कार्बन के हाइड्रोजन परमाणु एवं मेथिल समूह के मध्य में होता है। यह एक प्रकार का सांतरित संरूपण ही है लेकिन दोनों मेथिल समूहों के मध्य दूरी कम दूरी है अर्थी द्वितल कोण

(Dihedral angle) 60^o अथवा 360^o के होते हैं । अत: सांतरित संरूपण की तुलना मे यह उच्चतर ऊर्जा स्तर पर होता है ।

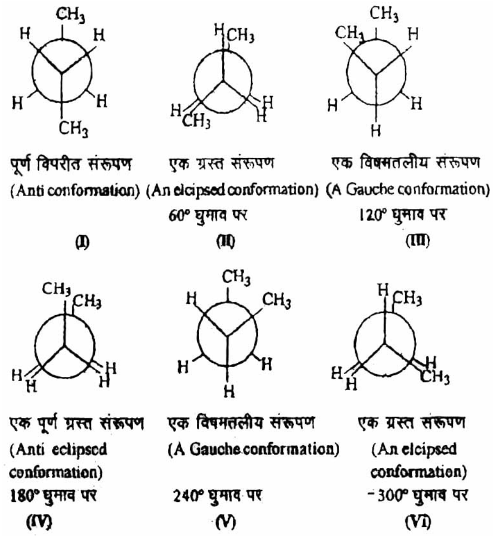
(iii) ग्रसित रूप (Eclipsed from)

इस रूप में एक कार्बन का मेथिल समूह दूसरे कार्बन के हाइड्रोजन परमाणु के सामने होता है । यद्यपि रूप तो ग्रसित है, अत: उच्च ऊर्जा स्तर पर होता है, लेकिन दोनों मेथिल समूहों के मध्य पूर्ण ग्रसित रूप की तुलना में अधिक दूरी रहती है अर्थात द्वितल कोण 120^o या 240^o के होते हैं । अत: इसका ऊर्जा स्तर पूर्ण ग्रसित संरूपण की तुलना मे कम होता है ।

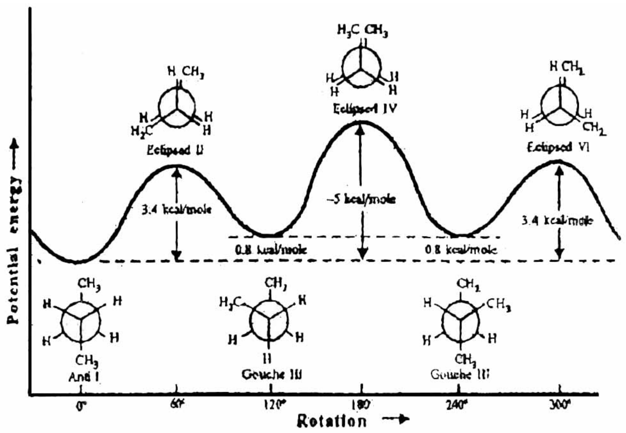
(iv) सांतरित रूप (Eclipsed from)

यह निम्नतम ऊर्जा वाला सबसे अधिक स्थायी रूप है, इनमे दोनो मेथिल समूह एक दूसरे से अधिकतम दूरी पर स्थित होते है अर्थात द्वितल कोण 180^o का होता है । एक कार्बन का मेथिल समूह दूसरे कार्बन के दोनो हाइड्रोजन परमाणुओं के मध्य स्थिर होता है । अत: प्रतिकर्षक निम्नतम होता है, फलस्वरूप इसकी ऊर्जा निम्नतम होती है और स्थायित्व अधिकतम होता है ।

n- ब्यूटेन के विभिन्न संरूपणों के न्यूमैन प्रक्षेपण सूत्र चित्र 6.8 तथा उर्जा आरेख चित्र **6.9** में दर्शाए गए हैं ।



चित्र 6.8 : ब्यूटेन के संरूपण



चित्र 6.9 : ब्यूटेन का ऊर्जा आरेख

6.8 अभिविन्यास तथा संरूपण अन्तर (Difference between configuration and confirmation)

कार्बनिक यौगिकों के संरचना सूत्र में केन्द्रीय कार्बन परमाणु के चारों ओर अन्तरिक्ष में एक दूसरे के सापेक्ष, विभिन्न परमाणु व समूहों की स्थिति को अभिविन्यास कहते हैं ।

उदाहरण- लैक्टिक अम्ल D तथा L दो प्रकार के विन्यास होते है ।

D- लैक्टिक अम्ल में OH समूह दाँई ओर तथा L-लैक्टिक अम्ल में बाँई ओर होता है ।

जबकि कार्बनिक यौगिकों मे एकल आबन्ध के सापेक्ष मुक्त घूर्णन के कारण प्राप्त विभिन्न प्रकार की संरचनाओं को संरूपण संरचनाएँ कहते हैं, तथा इस घटना को संरूपण (Conformation) कहते है. उदाहरणार्थ: एथेन मे कार्बन-कार्बन एकल आबन्ध के सापेक्ष मुक्त घूर्णन के कारण सांतरित व ग्रसित दो प्रकार की संरूपण संरचनाएँ प्राप्त होती है ।

बोध प्रश्न :

1. एथेन की ग्रसित एवं सांतरित संरूपणों का न्यूमैन प्रक्षेपण सूत्र दीजिए ।
2. एथेन का सॉहार्स प्रक्षेपण सूत्र दीजिए ।
3. एथेन के विभिन्न संरूपणों के फानाकार-फ्लाइंग (Wedge-flying) प्रक्षेपण सूत्र लिखिए
4. प्रोपेन की ग्रसित एवं सांतरित संरूपणों का न्यूमैन प्रक्षेपण सूत्र दीजिए ।
5. ब्यूटेन के विभिन्न संरूपणों के न्यूमैन प्रक्षेपण सूत्र दीजिए ।

6.9 सारांश (Summary)

- एकल आबंध परमुक्त घूर्णन के परिणामस्वरूप परमाणुओं की विभिन्न सापेक्ष त्रिविम व्यवस्थाएँ जो एक दूसरे में आसानी से परिवर्तित हो जाती है उन्हें संरूपण कहते है ।
- संरूपण को पृथक करना सम्भव नहीं है ।
- एथेन मे मुख्य रूप से ग्रसित (eclipsed) व सांतरित (staggered) दो प्रकार की संरूपण संरचनाएँ पाई जाती है ।
- ग्रसित संरूपण की अपेक्षा सांतरित संरूपण संरचना 2.9 कि.कै. ऊर्जा द्वारा अधिक स्थाई होती है ।

- n-ब्यूटेन मे आन्तरित जॉश, ग्रसित तथा पूर्ण ग्रसित चार प्रकार की संरूपण संरचनाएँ पाई जाती है ।
- कार्बनिक यौगिको के संरचना सूत्र में केन्द्रीय कार्बन परमाणु के चारों ओर अन्तरिक्ष में एक दूसरे के सापेक्ष विभिन्न परमाणु व समूहों की स्थिति की विन्यास कहते है ।

6.10 शब्दावली (Glossary)

संरूपण	Conformation
संरूपी	Conformers
चक्रण समावयवी	Rotational isomers
मुक्त घूर्णन	Free rotation
संरूपीय विश्लेषण	Conformational anelysis
ग्रसित	Eclipsed
सांतरित, स्टैगर्ड	Staggere
प्रक्षेपण सूत्र	Projection formulae
विन्यास	Configuration

6.11 संदर्भ ग्रन्थ (References)

6.11.1 कार्बनिक रसायन, भाग-I पी. भागचन्दानी साहित्य भवन पब्लिकेशन्स: आगरा ।

6.11.2 कार्बनिक रसायन, के.एस. रावत, आर. बी. एस. पब्लिकेशर्स, जयपुर ।

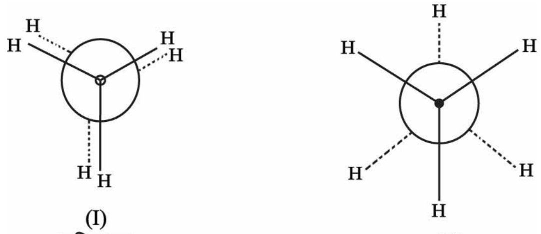
6.11.3 कार्बनिक रसायन, वी.के. गोयल, विमल प्रसाद अग्रवाल, कालेज बुक हाउस, जयपुर ।

6.11.4 कार्बनिक रसायन, थॉमस एन. सोरल, वीवा बुक्स प्राइवेट लिमिटेड़, नई दिल्ली ।

6.11.5 कार्बनिक रसायन, भाग-I पी. सिंह, आर.टी पारदशानी एवं महेन्द्र कुमार, आर.बी.डी., जयपुर।

6.12 बोध प्रश्नों के उत्तर

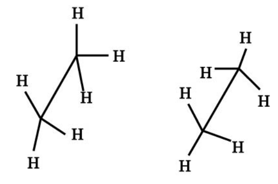
1. एथेन के ग्रसित एवं सांतरित संरूपण



(I) ग्रसित रूप

(II) सांतरित रूप

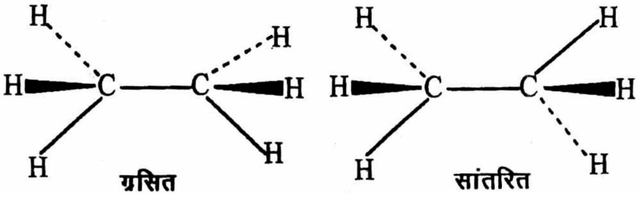
2. एथेन के सॉहार्स प्रक्षेपण सूत्र



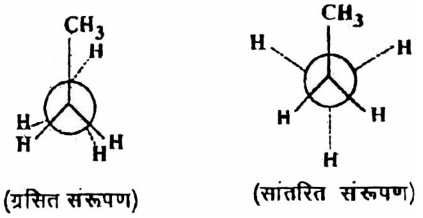
(I) ग्रसित रूप

(II) सांतरित या अन्तरित रूप

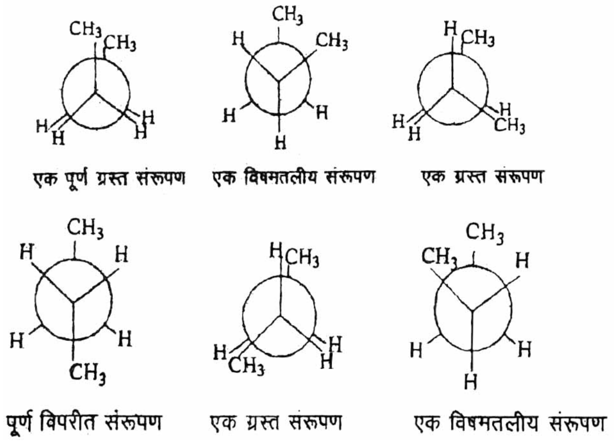
3. एथेन के फानाकार-फ्लाइंग प्रक्षेपण सूत्र



4. प्रोपेन के ग्रसित एवं सांतरित संरूपणों के न्यूमैन प्रक्षेपण सूत्र



5. ब्यूटेन के संरूपणों के न्यूमैन प्रक्षेपण सूत्र



इकाई-7 ऐल्केन एवं चक्रीय ऐल्केन (Alkanes and Cycloalkances)

इकाई की रूपरेखा

7.0 उद्देश्य
7.1 प्रस्तावना
7.2 हाइड्रोकार्बन एवं उनका वर्गीकरण
7.3 ऐल्केन : नामकरण
7.4 कार्बन व हाइड्रोजन परमाणुओं के प्रकार
7.5 समावयवता
7.6 ऐल्केनों के स्त्रोत
7.7 सामान्य विरचन की विधियाँ
7.8 भौतिक गुणधर्म
7.9 रासायनिक गुणधर्म
 7.9.1 हैलोजनीकरण : मुक्त मूलक क्रियाविधि
 (i) विन्यास, अभिक्रियाशीलता वरणात्मकता
 7.9.2 नाइट्रीकरण
 7.9.3 सल्फोनीकरण
 7.9.4 ऑक्सीकरण
 7.9.5 समावयवता
 7.9.6 कार्बन का प्रविष्टीकरण
 7.9.7 ताप अपघटन
7.10 चक्रीय ऐल्केन
 7.10.1 नामकरण एवं वर्गीकरण
 7.10.2 संश्लेषण की विधियाँ
 7.10.3 भौतिक गुणधर्म
 7.10.4 साइक्लोप्रोपेन: संरचना बनाना आबंध
 7.10.5 रासायनिक अभिक्रियाएँ
 7.10.6 सूक्ष्म वलय पर वलय तनाव
 7.10.7 बेयर का सिद्धान्त
 7.10.8 बेयर के विकृतिवाद सिद्धान्त की सीमाएँ
 7.10.9 तनावहीन वलयो का सिद्धान्त
 7.10.10साइक्लोहेक्सेन के संरूपण
7.11 सारांश
7.12 शब्दावली

7.13 संदर्भ ग्रन्थ
7.14 बोध प्रश्नों के उत्तर
7.15 अभ्यासार्थ प्रश्न

7.0 उद्देश्य (Objectives)

इस इकाई के अध्ययन के उपरान्त आपको ऐल्केन एवं चक्रीय ऐल्केन के निम्न छवियों की जानकारी प्राप्त हो जाएगी-

- हाइड्रोकार्बन-वर्गीकरण, नामकरण, कार्बन एवं हाइड्रोजन परमाणुओं के प्रकार एवं समावयवता
- ऐल्केनों के स्रोत एवं विरचन की विविध विधियाँ ।
- भौतिक गुणधर्म
- रासायनिक अभिक्रियाएँ- हैलोजनीकरण (मुक्त मूलक क्रिया विधि, विन्यास, अभिक्रियाशीलता तथा वरणात्मकता), नाइट्रीकरण, सल्फोनीकरण, ऑक्सीकरण समावयवता, कार्बन का प्रविष्टीकरण एवं ताप अपघटन तथा उनकी क्रियाविधियाँ
- चक्रियऐल्केन-वर्गीकरण, नामकरण, संश्लेषण की विभिन्न विधियाँ एवं भौतिक गुणधर्म
- साइक्लोप्रोपेन-संरचना बनाना (केला) आबन्ध
- रासायनिक अभिक्रियाएँ
- सूक्ष्म वलय पर तनाव, बेयर का सिद्धान्त एवं सीमाएँ
- तनावविहिन वलयों का सिद्धान्त, एवं
- साइक्लोहेक्सेन के संरूपण ।

7.1 प्रस्तावना (Introduction)

इस इकाई में हाइड्रोकार्बनों, मुख्यत: एल्केनों एवं उनके चक्रीय -समजातों के विषय में जानकारी दी गई है । ऐल्केन प्राकृतिक गैसों एवं पैट्रोलियम जैसे ऊर्जा के प्रमुख स्त्रोतों में पाए जाते हैं । अत: इनका अध्ययन अति आवश्यक है । कार्बनिक रसायन के मूलभूत सिद्धान्तों का अनुप्रयोग इनके रासायनिक तथा भौतिक गुणधर्म दर्शाते हैं ।

कार्बनिक रसायन जगत में हाइड्रोकार्बनों का महत्वपूर्ण स्थान है । उनके वर्गीकरण के विषय में खण्ड 7.2 में बताया गया है । हाइड्रोकार्बनों की विवृत संतृप्त कार्बन युक्त श्रेणी को ऐल्केन कहते हैं तथा उनकी समस्त विरचन / संश्लेषण की विधियाँ, उनके भौतिक एवं रासायनिक गुणधर्म सहित उनका प्राकृतिक स्त्रोत, नामकरण, समावयवता आदि के विषय में जानकारी खण्ड 7.3 से 7.9 में दी गई है । संतृप्त कार्बन और हाइड्रोजन युक्त वलय संरचनाओं को चक्रीयऐल्केन या साइक्लोऐल्केन कहते हैं, जिनके विषय में समस्त जानकारी खण्ड 7.10 में दी गई है ।

7.2 हाईड्रोकार्बन एवं उनका वर्गीकरण

कार्बन तथा हाइड्रोजन से निर्मित यौगिक हाइड्रोकार्बन कहलाते हैं । इन्हें मुख्यत: निम्न वर्गो में बाँटा जाता है.

1. **विवृत श्रृंखला अथवा अचक्रीय हाइड्रोकार्बन :** इन्हें ऐलिफैटिक हाइड्रोकार्बन भी कहा जाता है । ऐलिफैटिक शब्द ग्रीक भाषा से लिया गया है जिसका अर्थ है वसा / वसीय अम्ल इस वर्ग के पहले ज्ञात यौगिक है । इन्हें तीन वर्गो में वर्गीकृत किया जाता है :

(i) **ऐल्केन अथवा असंतृप्त हाइड्रोकार्बन :** इस वर्ग के अधिकतर यौगिक प्राकृतिक स्त्रोतों, मुख्यत: खनिज तेल, पेट्रोलियम में पाए जाते हैं । इनकी रासायनिक अभिक्रियाशीलता निम्न होने के कारण इन्हें पैराफिन कहा जाता है । (पैराफिन लेटिन भाषा के दो शब्दों, parum= अल्प एवं affins = अभिक्रियाशीलता, से मिलकर बना है ।) इनका सामान्य सूत्र C_nH_{2n+2} होता है जहाँ पर n पूर्ण संख्या होती है ।

(ii) **ऐल्कीन :** यह असंतृप्त हाइड्रोकार्बन है जिनमें एक द्विआबन्ध होता है जिसे ओलिफिनिक आबन्ध अथवा एथिलिनी आबन्ध कहते हैं । इस समजातीय श्रृंखला का नाम ओलिफिन है क्योंकि इस श्रृंखला का प्रथम सदस्य एथिलीन, क्लोरीन अथवा ब्रोमीन के साथ अभिक्रिया करके तैलीय द्रव बनाता है, जिसे ओलीफाऐंट गैस अथवा तेल बनाने की गैस कहा जाता है। बाद में, मूल तत्वों के लिए अनुलग्न 'ene' का उपयोग किया गया अत: मूल शब्द की वृहद् सहमति को देखते हुए इस श्रृंखला का नाम रूपान्तरित करके ओलिफिन रखा गया । इनका सामान्य सूत्र C_nH_{2N} है जहाँ n पूर्ण संख्या है ।

(iii) **ऐल्काइन :** यह असंतृप्त हाइड्रोकार्बन है जिनमें एक त्रिआबन्ध होता है जिसे ऐसीटिलीनी आबन्ध कहते हैं । इस वर्ग के हाइड्रोकार्बनो को ऐसीटिलीन भी कहा जाता है जो कि इस श्रृंखला के प्रथम सदस्य ऐसीटिलीन से व्युत्पन्न हुआ है । इनका सामान्य सूत्र C_nH_{2n-2} है ।

2. **संवृत वलय अथवा चक्रीय हाइड्रोकार्बन :** इस वर्ग के यौगिकों में समचक्रीय अथवा कार्बवलीय वलय तन्त्र होता है । इन्हें दो वर्गो में वर्गीकृत किया जाता है:

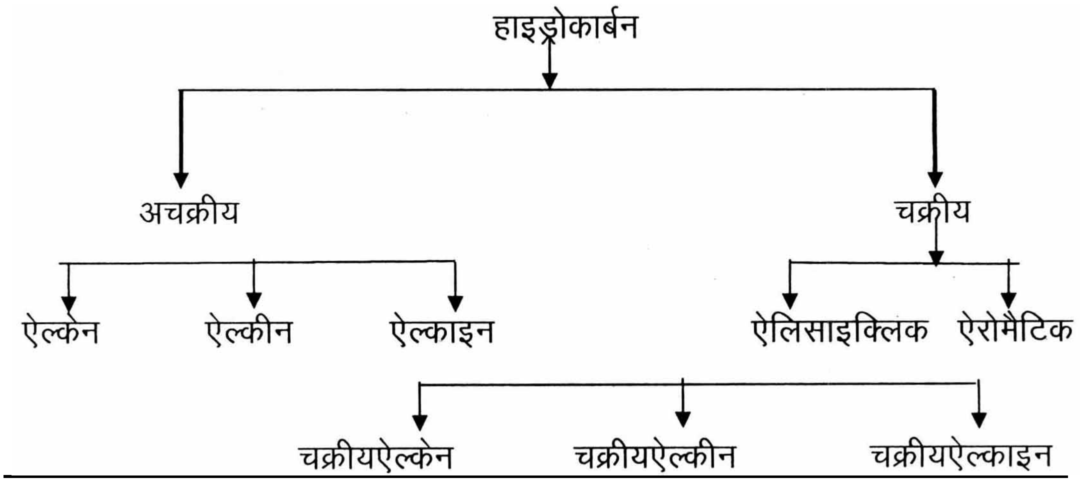
(i) **ऐलिसाइक्लिक हाइड्रोकार्बन :** इनके रासायनिक गुणधर्म ऐलिफैटिक यौगिकों के समान होते हैं परन्तु इन्हें ऐलिसाइक्लिक यौगिक कहा जाता है क्योंकि इनमें कार्बन परमाणु से बने हुए संवृत वलय होते हैं । इन्हें पुन: दो वर्गो में वर्गीकृत किया गया है :

(अ) संतृप्त ऐलिसाइक्लिक हाइड्रोकार्बन : इन्हें साइक्लोऐल्केन अथवा साइक्लोपैराफिन भी कहा जाता है । इनका सामान्य सूत्र C_nH_{2n} है जो कि ऐल्कीन के लिए भी है जिनमें द्विआबन्ध होता है जबकि इनमें वलय संरचना होती है । जब संतृप्त ऐलिसाइक्लिक हाइड्रोकार्बनों को सामान्य सूत्र C_nH_{2n-2} द्वारा दर्शाया जाता है तो उन यैगिकों में दो वलय होते हैं एवं जब सामान्य सूत्र C_nH_{2n-4} स होता है तो तीन वलय होते हैं, आदि ।

(ब) असंतृप्त ऐलिसाइक्तिक यौगिक : इनके रासायनिक गुण ऐल्कीन एवं ऐल्काइन के समान होने के कारण इन्हें पुन: चक्रीयऐल्केन एवं चक्रीयऐल्काइन में वर्गीकृत किया जाता है ।

(ii) **ऐरोमैटिक हाइड्रोकार्बन :** इन यौगिकों में तीन संयुग्मी द्विआबन्ध होते हैं एवं यह विशेष रासायनिक एवं भौतिक गुणधर्म दर्शाते हैं ।

अत: हाइड्रोकार्बनों को संक्षिप्त रूप में इस प्रकार वर्गीकृत किया जाता है :



7.3 ऐल्केन : नामकरण

इन यौगिकों के नामकरण के लिए तीन पद्धतियों का उपयोग किया जाता है । इस समजातीय श्रृंखला के सदस्यों के नाम के अन्त में अनुलग्न 'एन' (-ane) का उपयोग किया जाता है ।

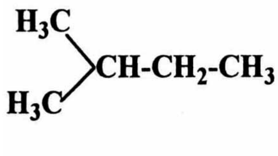
(अ) **रूढ़ पद्धति:** इस श्रेणी के निम्न सदस्यों का नाम सामान्यत उनके स्त्रोत के नाम अथवा ऐतिहासिक अवलोकन के आधार पर किया गया है । उदाहरणार्थ मेथैन (CH_4), मेथिल ऐल्कोहॉल (CH_3OH) जिसे काष्ठ स्पिरीट भी कहते हैं से व्युत्पन्न हुआ है । रूढ़ पद्दति का लाभ यह है कि इसमें यौगिकों के नाम छोटे होने के कारण उन्हें आसानी से याद रखा जाता सकता है लेकिन इस पद्धति का अवगुण यह है कि एक ही यौगिक के लिए एक से अधिक नाम दिए गए हैं तथा जटिल ऐल्केनों का नाम इस पद्धति द्वारा देना कठिन है ।

अशाखित यौगिकों को नॉर्मल (Normal) यौगिक कहते हैं जिसके लिए n का उपयोग किया जाता है । यदि दिए हुए किसी कार्बन से तीन कार्बन जुड़े हो तो पूर्वलग्न आइसो (iso) का उपयोग करते हैं जबकि चार कार्बन जुड़े हों तो पूर्वलग्न नियो (neo) का उपयोग होता है ।

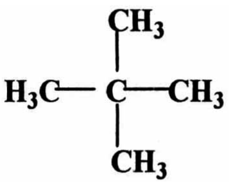
जैसे :

$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3$

n-पेन्टेन



आइसोपेन्टेन



नियोपेन्टेन

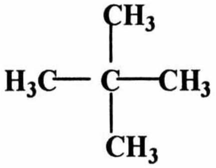
प्रथम चार ऐल्केनों के ऐतिहासिक नाम यथावत् ले लिए गए तथा पाँच तथा उसके बाद के सदस्यों के नामकरण के लिए ग्रीक । लैटिन संख्यासूचक पदों का उपयोग कार्बन की संख्या बताने के लिए किया जाता है (सारणी संख्या 7.1) ।

कार्बन संख्या	संख्यासूचक पद	कार्बन संख्या	संख्यासूचक पद
1	मेथ	6	हेक्स

2	एथ	7	हेप्ट
3	प्रोप	8	ऑक्टा
4	ब्यूट	9	नोन
5	पेन्ट	10	डेक

सारणी 7.1 : एल्केनों के नामकरण के लिए प्रयुक्त किए गए ग्रीक एवं लैटिन संख्या सूचक पद

(ब) **व्युत्पन्न पद्धति :** n-यौगिकों के अतिरिक्त, सभी हाइड्रोकार्बनों को मेथैन के प्रतिस्थापित उत्पादों के रूप में लिया जाता है । सर्वाधिक प्रतिस्थापित कार्बन को मेथैन का नाभिक कहा जाता है तथा ऐल्किल प्रतिस्थापितों को वर्णमाला के आधार पर नाम दिया जता है ।



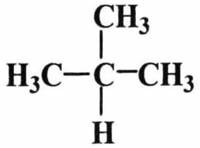
ट्रेटामेथिलमेथैन (निओपेन्टेन)

जटिल एवं नार्मल ऐल्केनों का नामकरण इस पद्धति द्वारा नहीं किया जा सकता ।

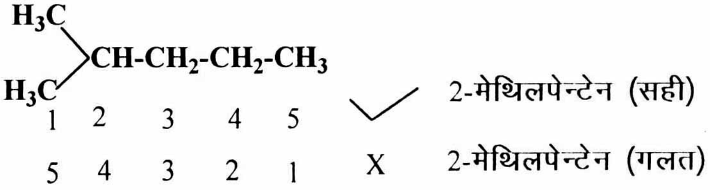
(स) **IUPAC पद्धति :** अन्तराष्ट्रीय विशुद्ध तथा अनुप्रयुक्त रसायन संघ (International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC) के कार्बनिक रसायन के नामकरण के कमीशन ने कार्बनिक यौगिकों के नामकरण के लिए 1969 में नियम दिए । ऐल्केनों के नामकरण के लिए निम्न नियम है :

(i) सर्वाधिक लम्बी आशाखित श्रृंखला का चयन किया जाता है तथा यौगिक को इस n-हाइड्रोकार्बन का व्युत्पन्न माना जाता है । चयनित श्रृंखला के कार्बन के अतिरिक्त कार्बनों को ऐल्किल प्रतिस्थापी लिया जाता है ।

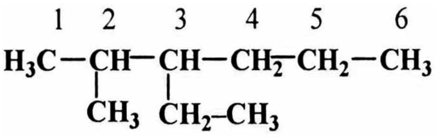
उदाहरण-मेथिलप्रोपेन

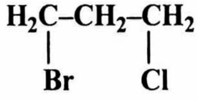


(ii) जनक श्रृंखला का क्रमांकन उस सिरे से किया जाता है जिधर से प्रतिस्थापित अथवा पार्श्व श्रृंखला को न्यूनतम क्रमांक मिले । नाम में प्रतिस्थायियों के स्थान को उस कार्बन के क्रमांक के अनुसार दिया जाता है जिस पर वह उपस्थित हो।



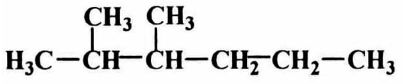
(iii) जब एक से अधिक अलग प्रकार के प्रतिस्थापी समूह उपस्थित होते हैं तब उन्हें नाम में उनके स्थान के आधार पर न रख कर अंग्रेजी वर्णमाला के क्रमानुसार रखा जाता है ।

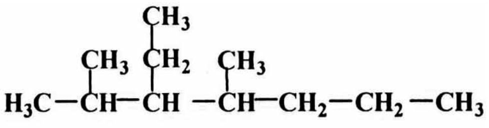




3–ऐथिल–2–मेथिलहेक्सेन 1–ब्रोमो--3–क्लोरोप्रोपेन

(iv) जब एक से अधिक समान प्रकार के प्रतिस्थापी समूह उपस्थित होते हैं तब उनके स्थान के बाद डाइ, ट्राई अथा ट्रेटा पूर्वलग्नो का उपयोग किया जाता है । नाम लिखते समय वर्णमाला के क्रम में इन्हें (डाइ, ट्रेटा, ट्राई) स्थान नहीं दिया जाता ।

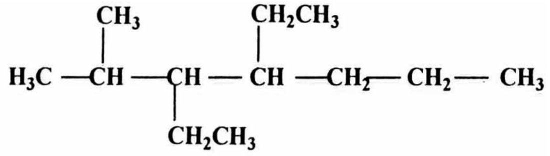


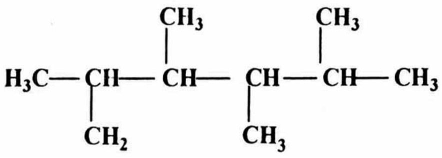


2,3-डाइमेथिलहेक्सेन 3-एथिल–2,4–डाइमेथिलहैप्टेन

यौगिकों के नाम एक शब्द में लिखे जाते हैं । प्रतिस्थापियों का स्थान दर्शाने के लिए संख्या नाम से पहले लिखी जाती हैं । संख्या एवं शब्द के मध्य हाइफन एवं संख्याओं के मध्य कॉमा का उपयोग किया जाता है, उदाहरणार्थ, 2,4-डाइमेथिल।

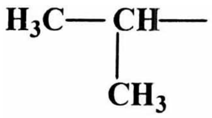
बोध प्रश्न 1 : निम्न अणुसूत्रों का IUPAC नामकरण कीजिए ।

(i) 

(ii) 

ऐल्किल समूह : ऐल्केन के एक हाइड्रोजन के हटाये जाने से प्राप्त एकसंयोजी समूह को ऐल्किल समूह कहते हैं इनके नामो को उसके जनक हाइड्रोकार्बनो के ऐन (-ane) को बदल कर ईल (yl) करके व्युत्पन्न किया जाता है अत: मेथैन (CH_4) से मेथिल ($-CH_3$) तथा एथेन (C_2H_6) से एथिल (C_2H_5) समूह प्राप्त होते हैं । तीन कार्बन वाला ऐल्केन प्रोपेन (C_3H_8)

निम्न दो प्रकर के समूह बना सकता है :

$CH_2CH_2CH_3$ $CH_3CH_2CH_2-$ 

n-प्रोपेन **n-प्रोपिल** आइसोप्रोपिल

इस प्रकार जैसे-जैसे कार्बन श्रृंखला बढ़ती जाती है भिन्न प्रकार के ऐल्किल समूहों के बनने की सम्भावना भी बढ़ती जाती है ।

बोध प्रश्न 2 : ब्यूटेन से प्राप्त ऐल्किल (ब्यूटिल) समूहों के संरचनात्मक सूत्र लिखिए ।

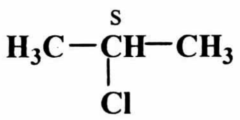
7.4 कार्बन एवं हाइड्रोजन परमाणुओं के प्रकार

प्रत्येक कार्बन को अन्य कार्बनों की संख्या से जुड़ाव के आधार पर वर्गीकृत किया जाता है। जब कार्बन केवल एक कार्बन से जुड़ा हो तो उसे प्राथमिक (primary, p ; या 1°) कार्बन परमाणु कहते हैं ।

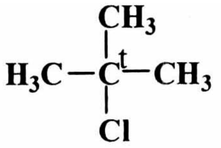
उदाहरण $CH_3\overset{P}{C}H_2-CL$

CH_4 में यद्‌यपि कोई कार्बन श्रृंखला नहीं है, किन्तु इसे भी प्राथमिक की श्रेणी में रखा जाता है । इसी प्रकार CH_3OH में भी प्राथमिक कार्बन उपस्थित हैं ।

जब कार्बन दो कार्बन से जुड़ा हो तो उसे द्‌वितीयक (Secondary, s या 2°) कार्बन एवं जब तीन कार्बन से जुड़ा हो तो उसे तृतीयक (teritiary, t या 3°) कार्बन परमाणु कहते हैं ।



द्वितीयक **कार्बन युक्त यौगिक**

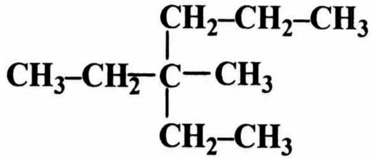


तृतीयक **कार्बन युक्त यौगिक**

यदि कार्बन की चारों संयोजकताएँ कार्बन परमाणुओं से आबन्धित होती हैं, तो ऐसे कार्बन को चतुष्क (quaternary, q या 4°) से प्रदर्शित करते हैं ।

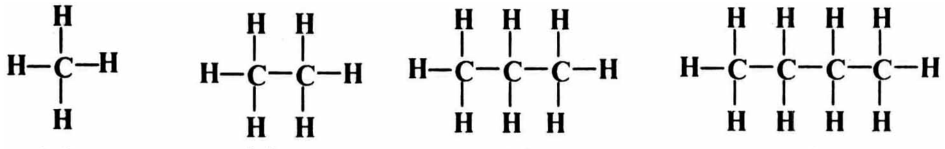
इसी प्रकार हाइड्रोजनो को भी प्राथमिक, द्‌वितीयक अथवा तृतीयक हाइड्रोजन कहते हैं । अत: ऐल्केन में तीन प्राथमिक, दो द्‌वितीयक एवं एक तृतीयक हाइड्रोजन होता है ।

बोध प्रश्न 3 : निम्न संरचना में कार्बन के प्रकार अंकित कीजिए ।



7.5 समावयवता

ऐल्केन श्रृंखला के प्रथम सदस्य मेथैन का अणुसूत्र CH_4 है जिसका संरचनात्मक सूत्र निम्न है -



मेथैन ऐथेन प्रोपेन ब्यूटेन

मेथैन के हाइड्रोजन को ऐल्किल समूह से प्रतिस्थापित कर सभी ऐल्केनों को व्युत्पन्न किया जाता है । तीन से अधिक कार्बन के ऐल्केन, जिनका अणुसूत्र समान हो, को एक से अधिक संरचनात्मक सूत्र द्‌वारा लिखे जा सकते हैं। उदाहरण- n ब्यूटेन एवं आइसोब्यूटेन (2-मेथिलप्रोपेन) अत: यौगिकों

जिनके अणुसूत्र समान हो परन्तु संरचना अलग हो को संरचनात्मक समावयव कहते हैं एवं इस गुणधर्म को समावयवता कहते हैं । इन यौगिकों के गलनांक, क्वथनांक, घनत्व, विलेयता और दूसरे भौतिक गुणधर्म अलग-अलग होते हैं । सरंचनात्मक समावयवियों को निम्न में वर्गीकृत किया जाता है :

(i) श्रृंखला समावयवता : इनमें कार्बन श्रृंखला शाखित एवं अशाखित हो सकती है, उदाहरणार्थ, n ब्यूटेन, आइसोब्यूटेन; n-पेन्टेन, आइसोपेन्टेन, निओपेन्टेन अर्थात् कार्बन श्रृंखला के ढाँचे में अन्तर होता है ।

(ii) स्थिति समावयवता : उदाहरण C_6H_{14}

2–मेथिलपेन्टेन (क्वथनांक 60°C) 3–मेथिलपेन्टेन (क्वथनांक 65°C)

उपरोक्त दिए गए उदाहरण में मेथिल समूह का स्थान अलग-अलग होने से दो अलग-2 यौगिक बनते हैं जिनका आण्विक सूत्र समान है । C_6H_{14} के लिए श्रृंखला व स्थिति समावयव लिखे जा सकते हैं । जैसे 2,2-डाइमेथिलब्यूटेन (क्वथनांक 50°C) एवं 2,3-डाइमेथिलब्यूटेन (क्वथनांक 58°C) ।

संरचनात्मक सूत्र को लिखने के लिए अधिक स्थान की आवश्यकता होती है अतः सूत्र को सीधी श्रृंखला में एवं पार्श्व श्रृंखलाओं को कोष्ठक में बन्द करके लिखा जाता है ।

उदाहरण -

$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$	$(CH_3)_2-CH-CH_2-CH_3$	$(CH_3)_4-C$
n-पेन्टन	**आइसोपेन्टेन**	**नियोपेन्टन**

बोध प्रश्न 4 : निम्नलिखित अणुसूत्रों के सभी संभावित ऐल्केन समावयवियों को लिखिए तथा उनका नामकरण भी कीजिए (रूढ़ एवं IUPAC)

(i) C_5H_{12} (ii) C_6H_{14}

समजातीय श्रेणी : यौगिकों की श्रेणी जिसमें प्रत्येक सदस्य अपने से अगले सदस्य से एक निश्चित मात्रा में अलग होता है समजातीय श्रेणी कहते हैं एवं इस श्रेणी के सदस्यों को समजात कहते हैं । ऐल्केन के सजातीय श्रेणी के दो क्रमागत सदस्यों के मध्य एक CH_2 का अन्तर होता है एवं जैसे-जैसे कार्बन परमाणुओं की संख्या बढ़ती है उसी के अनुरूप समावयवयों की संख्या भी बढ़ती जाती है ।

7.6 ऐल्केनों के स्त्रोत

पेट्रोलियम एवं प्राकृतिक गैस ऐल्केनों के सबसे महत्वपूर्ण स्त्रोत है । इनमें ऐल्केनों का मिश्रण पाया जाता है। अतः पेट्रोलियम के प्रभाजी आसवन (Fractional distillation) से मेथैन से n-पेन्टेन तक के ऐल्केन प्राप्त किये जाते हैं । प्राकृतिक गैस में निम्न सजातीय जैसे मेथैन, ऐथेन, प्रोपेन, ब्यूटेन आदि होते हैं । मोम में ठोस ऐल्केन पाए जाते है ।

7.7 सामान्य विरचन विधियाँ

इस श्रेणी के सजातों को बनाने के लिए कई विधियाँ दी गई हैं ।

7.7.1 असंतृप्त हाइड्रोकार्बनों के उत्प्रेरकीय अपचयन द्वारा :

द्विआबन्ध अथवा त्रिआबन्ध पर आण्विक हाइड्रोजन का योग अभिक्रियाशील धातु उत्प्रेरकों जैसे प्लेटिनम, पेलेडियम एवं निकैल की उपस्थिति में होने पर ऐल्केन बनते हैं। उत्प्रेरकों को महीन चूर्ण के रूप में उपयोग किया जाता है ।

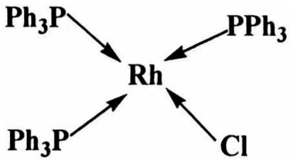
$$R\text{–}CH{=}CH_2 + H_2 \xrightarrow{\text{धातु उत्प्रेरक}} RCH_2CH_3$$

ऐल्कीन के विलयन एवं उत्प्रेरक को H_2 गैस के कम दाब पर मिलाया जाता है तो अभिक्रिया तीव्रता से संपन्न होती है तथा प्राप्त उत्पाद को फिल्टर करके उत्प्रेरक से अलग किया जाता है । इसे विषमांगी हाइड्रोजनीकरण कहा जाता है । जब रेने निकल का उपयोग किया जाता है तो तापमान कमरे के ताप से परिवर्तित करके 200-300°C लिया जाता है। जब कार्बनिक यौगिक के वाष्प को H_2 के साथ मिलाकर गर्म निकल जो कि 200-300°Cपर है, से गुजारा जाता है तो इस अभिक्रिया को साबत्ये-सेण्डेरेन्स अपचयन कहते हैं । इस अभिक्रिया का नाम इसे आरम्भ करने वाले वैज्ञानिक के नाम पर दिया गया है।

रैने निकल : इसे सर्वप्रथम रैने ने 1927 में बनया था । **Ni-Al** मिश्र धातु सोडियम हाइड्रॉक्साइड के साथ पाचन किया जाता है तो Al विलेय हो जाता है तथा Ni महीन चूर्ण के रूप में अवशेष जैसे प्राप्त होता है जिसे H_2O,EtOH आदि में रखा जाता है ।

Supported Ni उत्प्रेरक: निकैल ऑक्साइड को अक्रिय छिद्रदार अवलम्बन (support) जैसे किसेलगुर पर जमा कर सोडियम हाइड्रॉक्साइड के साथ धोकर, सुखाते हैं । इस पर हाइड्रोजन वाष्प को 300-400°C तापमान पर गुजार कर अपचयन किया जाता है ।

समांगी हाइड्रोजनीकरण वरणात्मक अभिक्रिया है जिसे विलयन अवस्था में किया जाता है । इसमें उत्प्रेरक को कार्बनिक विलायक में विलय करते हैं । इस प्रकार के हाइड्रोजनीकरण में उपयोग लिए जाने वाले उत्प्रेरक का उदाहरण विलकिन्सन उत्प्रेरक, $RhCl(PPh_3)_3$, ट्रिस (ट्राइफेनिल फॉस्फीन) क्लोरो रोडियम (I) है ।



इन उत्प्रेरको को उपयोग लेने का अवगुण यह है कि अभिक्रिया के पूरे होने पर इन्हें उत्पाद से पृथक करना कठिन होता है ।

हाइड्रोजनीकरण की अभिक्रिया ऊष्माक्षेपी अभिक्रिया है अत: निष्कासित ऊष्मा परिपार्शिवक ग्रहण करता है और तापमान बढ़ जाता है । एक मोल असंतृप्त यौगिक के हाइड्रोजनीकरण द्वारा जितनी ऊष्मा निकलती है उसे हाइड्रोजनीकरण की ऊष्मा (ΔH) कहा जाता है । ऐल्कीन के एक द्विआबन्ध के हाइड्रोजनीकरण की ऊष्मा 30 K.cal/mol होती है ।

7.7.2 ऐल्कीन का अनुत्प्रेरकीय अपचयन: ऐल्कीन डाइबोरेन के साथ कमरे के ताप पर तीव्रता से अभिक्रिया करके ट्राईऐल्किल बहैन बनाते हैं । ऐल्किलबोरेन एसीटिक अथवा प्रोपिओनिक अम्ल

के साथ जब अभिक्रिया करता है तो इनका प्रोटीनीकरण हो जाता है जिसके परिणामस्वरूप जल अपघटन के पश्चात् ऐल्केन बनते हैं ।

$$R-CH=CH_2 \xrightarrow{B_2H_6} \left(R-CH_2-CH_2\right)_3 B$$

$$\left(R-CH_2-CH_2\right)_3 B \xrightarrow{\overset{\oplus}{H}/H_2O} 3R-CH_2-CH_3$$

7.7.3 ऐल्किल हैलाइड के अपचयन से: यह निम्न प्रकार हो सकता है:-

(i) घुलनशील धातु के अपचयन द्वारा : Zn तथा ऐसीटिक अथवा हाइड्रोक्लोरिक अम्ल का उपयोग किया जाता है।

$$R-X \ + \ Zn \ + \ 2H \xrightarrow{Zn,\overset{\oplus}{H}} 2\,R-H \ + \ ZnX_2$$

यह इलेक्ट्रॉन स्थानान्तरण अभिक्रिया है जहाँ धातु से इलेक्ट्रॉन तथा विलायक से प्रोटोन ऐल्किल हैलाइड पर स्थानान्तरित होते हैं ।

$$\mathbf{Zn} \longrightarrow \mathbf{Zn^{2+}} + \mathbf{2e^{\ominus}}$$

$$\mathbf{RX} + \mathbf{e^{\ominus}} \longrightarrow \mathbf{X^{\ominus}} + \mathbf{\dot{R}}$$

$$\mathbf{\dot{R}} + \mathbf{e^{\ominus}} \longrightarrow \mathbf{\overset{\ominus}{R}:}$$

$$\mathbf{\overset{\ominus}{R}:} + \mathbf{\overset{\oplus}{H}} \longrightarrow \mathbf{R{-}H}$$

ऐल्किल हैलाइड के अपचयन के लिए दूसरे उत्प्रेरक भी उपयोग में लिए जा सकते हैं जिनमें हैलोजन परमाणु को हाइड्रोजन परमाणु से प्रतिस्थापित किया जाता हैं ।

यह उत्प्रेरक निम्न है :

1. Zn एवं NaOH
2. Zn-Cu युग्म एवं C_2H_5OH
3. सोडियम अमलगम एवं C_2H_5OH
4. ऐलुमिनियम अमलगम और C_2H_5OH
5. Sn एवं HCl

(ii) **हाइड्राइड दाता द्वारा अपचयन :** प्राथमिक एवं द्वितीयक ऐल्किल हैलाइड लीथियम ऐलुमिनियम हाइड्राइड ($LiAlH_4$) के साथ अभिक्रिया करके ऐल्केन देते हैं । सोडियम बोरोहाइड्राइड ($NaBH_4$) द्वितीयक एवं तृतीयक हैलाइडों का अपचयन करते हैं परन्तु प्राथमिक का नहीं करते हैं ।

$$4R-X \ + \ LiAlH_4 \longrightarrow 4\,R-H \ \ + LiAlH_4$$

(iii) **उत्प्रेरकीय हाइड्रोजनीकरण :** उत्प्रेरक, उदाहरणार्थ Pd-C अथवा रेने-निकल, के आधिक्य में प्राथमिक, द्वितीयक एवं तृतीयक आयोडाइडों, तृतीयक क्लोराइडों और तृतीय ब्रोमाइडों के हाइड्रोजनीकरण द्वारा ऐल्केन बनते हैं ।

$$R-X \ + \ H_2 \xrightarrow{Pd-C} R-H \ + \ HX$$

(iv) **ऐल्किल आयोडाइड का अपचयन :** ऐल्किल आयोडाइड उच्च तापमान (150°C) एवं उत्प्रेरकीय लाल फॉस्फोरस की उपस्थिति में सान्द्र हाइड्रोआयोडिक अम्ल के साथ अभिक्रिया कर ऐल्केन देते हैं ।

$$RI + HI \xrightarrow[150^0C]{\text{लाल P}} RH + I_2$$

> बोध प्रश्न 5 : निम्न अभिक्रियाओं को पूर्ण कीजिए ।
>
> (i) $CH_3\text{-}CH{=}CH_3{+}H_2$
>
> (ii) $CH3 - CH2 - CH = CH2 \xrightarrow{B_2H_6}$
>
> (iii) $CH_3 - Br + H_2 \xrightarrow{Pd-C}$

7.7.4 ग्रीन्यार अभिकर्मक: ऐल्किल हैलाइड ईथर की उपस्थिति में Mg से अभिक्रिया करके ऐल्किल मैग्नीशियम हैलाइड अथवा ग्रीन्यार अभिकर्मक बनाते हैं ।

$$RX + Mg \xrightarrow{\text{ईथर}} RMgX$$

यह पानी अथवा तनु अम्लों के साथ क्रिया करके ऐल्केन बनाते हैं । इस अभिक्रिया से ऐल्केन बहुत अच्छी मात्रा में प्राप्त होते हैं ।

$$RMgX + H_2O \longrightarrow RH + Mg(OH)X$$

7.7.5 कार्बोक्सिलिक अम्ल के लवणों के विकार्बोक्सिलीकरण द्वारा: जब कार्बोक्सिलिक अम्ल के लवण एवं सोडा लाइम के मिश्रण को गर्म किया जाता है तो CO_2 के निष्कासन द्वारा ऐल्केनों की प्राप्ति होती है । प्राप्त ऐल्केनों में प्रारम्भिक कार्बोक्सिलिक अम्ल से एक कार्बन कम होता है ।

$$RCOONa + NaOH(CaO) \longrightarrow RH + Na_2CO_3$$

7.7.6 वुर्टज अभिक्रिया (Wurtz reaction): जब ऐल्किल हैलाइड, मुख्यत: आयोडाइड एवं ब्रोमाइड, को ईथर विलायक में सोडियम धातु के साथ गर्म किया जाता है तो उच्च ऐल्केन प्राप्त होते हैं ।

$$2\ R\text{-}X + 2Na \xrightarrow{\text{ईथर}} R\text{-}R + 2NaX$$

इस अभिक्रिया के लिए स्थितियों के आधार पर दो क्रियाविधि दी गई है ।

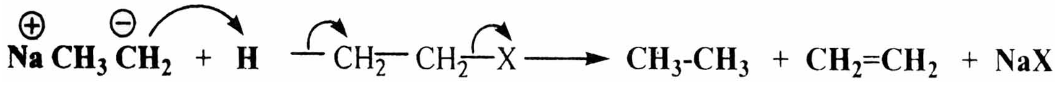
(i) आयनिक क्रियाविधि :

$$R\text{-}X + 2Na \longrightarrow \overset{\ominus}{R}\text{-}\overset{\oplus}{Na} + Na\,X$$

$$\overset{\oplus}{Na}\text{-}\overset{\ominus}{R} + R\text{-}X \longrightarrow R\text{-}R + Na\text{-}X$$

अभिक्रिया की आयनिक क्रियाविधि, मध्यवर्ती कार्बआयनिक ऐल्किल सोडियम धात्विक यौगिक के विलयन में बनने से प्रारम्भ होती है । द्वितीय पद S_N^2 क्रियाविधि द्वारा होता है ।

अनुपातहीनता (Disproportionation) के कारण द्विअणुक विलोपन (E2) द्वारा ऐल्कीन सह उत्पाद के रूप में प्राप्त होता है ।



अन्तराण्विक हाइड्रोजनीकरक अर्थात् एक अणु हाइड्रोजन को दूसरे अणु से लेता है को अनुपातहीनता (Disproportionation) कहते हैं ।

(ii) **मुक्त मूलक क्रियाविधि :** यह वाष्प अवस्था में होती है जिसमें मुक्त मूलक मध्यवर्ती बनते हैं ।

$$R - X + Na \longrightarrow R^{\bullet} + NaX$$

$$R^{\bullet} + R^{\bullet} \longrightarrow R - R$$

ऐल्किल हैलाइड युग्मित होकर उच्च ऐल्केन बनाते हैं । ऐल्किल हैलाइड के अनुपातहीनता के कारण ऐल्कीन सह उत्पाद के रूप में बनता है ।

$$C_2H_5^{\bullet} + C_2H_5^{\bullet} \longrightarrow CH_3 - CH_3 + CH_2 = CH_2$$

7.7.7 कोल्बे विद्युत अपघटन विधि (Kolbe's electrolytic method) : संतृप्त काबोक्सिलिक अम्लो के सोडियम या पोटैशियम लवण अथवा कार्बोक्सिलिक अम्लो के मिश्रण के जलीय विलयन के विद्युत अपघटन से उच्च ऐल्केन बनते हैं ।

$$2\ RCOONa + 2H_2O \longrightarrow R - - R\ +\ 2CO_2 +\ H_2 +\ 2NaOH$$

जब भिन्न-भिन्न कार्बोक्सिलिक अम्लो के मिश्रण का उपयोग किया जाता है तो ऐल्केनों के मिश्रण प्राप्त होते हैं जिन्हें पृथक किया जा सकता है । ऐल्कीन, ऐल्कोहॉल एवं एस्टर सह उत्पाद के रूप में प्राप्त होते हैं, पर ऐल्केनों की प्राप्ति अच्छी मात्रा (50-90%) में होती है ।

यह अभिक्रिया मुक्त मूलक क्रियाविधि द्वारा संपन्न होती है ।

कैथोड पर अभिक्रिया: धातु आयन कैथोड पर इलेक्ट्रॉन लेकर धातु परमाणु बनाता है तथा H_2O के साथ अभिक्रिया करके H_2 को मुक्त कर हाइड्रॉक्साइड बनाता है ।

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

$$2\ Na + 2H_2O \longrightarrow 2\ NaOH + H_2$$

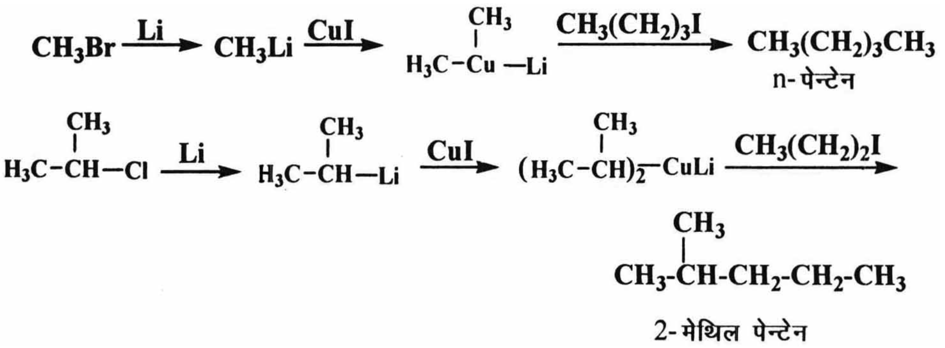
ऐनोड पर अभिक्रिया: कार्बोक्सिलेट आयन ऐनोड पर जा कर कार्बोक्सिलेट मूलक बनाता है जो कि CO_2 को मुक्त करके ऐल्किल मूलक बनाता है । ऐल्किल मूलक युग्मित होकर उच्च ऐल्केन बनाते हैं ।

$$RCOO^{\ominus} \xrightarrow{-e^{\ominus}} RCOO^{\bullet} \longrightarrow R^{\bullet} + CO_2$$

$$R^{\bullet} + R^{\bullet} \xrightarrow{\text{मूलकयुग्मन}} R - R$$

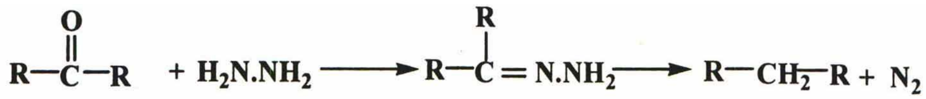
7.7.8 कोरे हाउस संश्लेषण (Corey- House Synthesis) : यह विधि उच्च ऐल्केनों को बनाने में बहुत उपयोगी हैं। इस विधि में दो ऐल्किल समूह का युग्मन होता है। ऐल्किल हैलाइड से सर्वप्रथम कार्बधात्विक यौगिक, ऐल्किललीथियम बनता है । इस ऐल्किल लीथियम में क्यूप्रस हैलाइड मिलाकर लीथियमडाइऐल्किल कॉपर (R_2CuLi) बनाया जाता है । जब दूसरा ऐल्किल

हैलाइड मुख्यत: प्राथमिक हैलाइड को लीथियमडाइऐल्किल कॉपर के साथ मिलाया जाता है तब ऐल्किल समूह कॉपर से अपने इलेक्ट्रॉनों के साथ दूसरे ऐल्किल हैलाइड के ऐल्किल समूह, जो प्राथमिक, द्वितीयक अथवा तृतीयक हो सकता है, के साथ युग्मन करके उच्च ऐल्केन निर्मित करते हैं । उदाहरणार्थ-

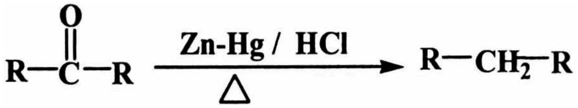


7.7.9 ऐल्डिहाड़ों एवं कीटोनों के अपचयन से:

(i) **वुल्फ किश्नर अपचयन (Wolf-Kishner reduction) :** ऐल्डिहाइड एवं कीटोन हाइड्रेजीन के आधिक्य में आसानी से अपचयनित होकर हाइड्रोकार्बन बनते हैं ।



(ii) **क्लिमेन्सन अपचयन (Clemmensen reduction) :** Zn-Hg अम्लीय माध्यम में ऐल्डिहाइड एवं कीटोनो का अपचयन करके हाइड्रोकार्बन बनाते हैं ।



बोध प्रश्न 6 : मेथिल आयोडाइड व एथिल आयोडाइड के मिश्रण को शुष्क ईथर की उपस्थिति में सोडियम के साथ गर्म करने पर क्या होगा ? संश्लेषण की अभिक्रिया नाम सहित दीजिए

7.8 भौतिक गुणधर्म

निम्न ऐल्केन (C_1-C_4) गैसीय होते हैं, C_5-C_{17} तक द्रव होते हैं तथा C_{18} के बाद के ठोस होते हैं । n ऐल्केन के क्वथनांक CH_2, इकाई के बढ़ने के साथ 20-30°C तक बढ़ जाते हैं (सारणी 7.2) ।

ऐल्केन	क्वथनांक (°c)
मेथैन	161.7
ऐथेन	88.6
प्रोपेन	42.1

ब्यूटेन	0.5
पेन्टेन	36
हेक्सेन	68.7

सारणी 7.2 कुछ ऐल्केनों के क्वथनांक

क्वथनांकों में अन्तर उच्च समजातों में धीरे-धीरे कम होता जाता है । ऐल्केन अध्रुवीय होते हैं तथा इनमे केवल वॉण्डर वाल (van der waals) बल ही अन्त:आण्विक आकर्षण बल है । यह आकर्षण प्रभाव आण्विक आकार बढ़ने के साथ है I अत: n-ऐल्केनों के क्वथनांको में इस प्रकार अनुक्रम होता है । समावयवी ऐल्केनों में शारवन बढ़ने से क्वथनांक कम होता है । सीधी श्रृंखला के ऐल्केनों का क्वथनांक शाखित समावयवों से अधिक होता है क्योंकि सीधी श्रृंखला के ऐल्केनों में अधिक सतह होने से वह पास आ जाते हैं एवं क्वथनांक उच्च हो जाते हैं । गलनांक में इसी प्रकार का अनुक्रम नहीं होता है । सम कार्बन परमाणु संख्या वाले ऐल्केनों का गलनांक विषम संख्या वाले ऐल्केनों से अधिक होता है । समसंख्या वाले ऐल्केनों में सुगठित क्रिस्टल संरचना होने से उनके गलनांक विषम संख्या वाले ऐल्केनों से अधिक होता है ।

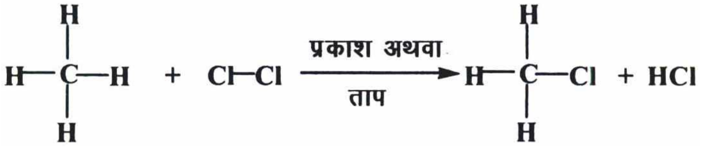
ऐल्केन अध्रुवीय होने के कारण जल में अविलेय होते हैं परन्तु कार्बनिक विलायकों में विलेय होते हैं ।

बोध प्रश्न 7 : निन्न में से किसका क्वथनांक अधिक होता है तथा क्यों?

C_4H_{10} **एवं** C_5H_{12}

7.9 रासायनिक गुणधर्म

7.9.1 हैलोजनीकरण: जब ऐल्केन एवं हैलोजन मुख्यत: क्लोरीन को प्रकाश की उपस्थिति अथवा उच्च ताप पर अथवा उत्पेरक की उपस्थिति में अभिक्रिया कराई जाती है तो ऐल्केन का एक हाइड्रोजन हैलोजन परमाणु से प्रतिस्थापित हो जाता है जबकि मुक्त हु आ हाइड्रोजन दूसरे हैलोजन परमाणु के साथ जुड़ जाता है ।



प्राप्त उत्पाद को हैलोऐल्केन कहते हैं तथा इस प्रक्रम को हैलोजनीकरण कहते हैं I क्लोरीनीकरण क्लोरीन की मात्रा पर निर्भर करता है । प्राथमिक, द्वितीयक एवं तृतीयक हाइड्रोजनों की क्रियाशीलता भिन्न-भिन्न होने के कारण बनने वाले विभिन्न समावयवी उत्पादों की मात्रा भी भिन्न-भिन्न होती है । प्राथमिक, द्वितीयक एवं तृतीयक हाइड्रोजनों की अभिक्रियाशीलता का क्रम निम्न है :-

तृतीयक > द्वितीयक > प्राथमिक

ब्रोमोनीकरण विगोरस नहीं होता जबकि आयोडोनीकरण अनुत्क्रमणीय होती है I ऑक्सीकारक अभिकर्मक जैसे HIO_3, HNO_3, HgO अग्र, अभिक्रिया को बढ़ाते हैं क्योंकि अभिक्रिया में बना HI ऑक्सीकारक अभिकर्मक से क्रिया कर लेता हैं।

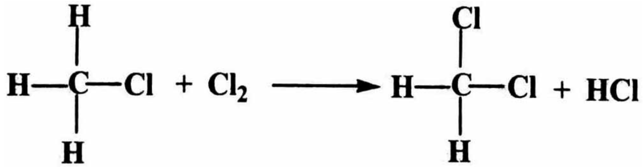
$$CH_4 + I_2 \rightleftharpoons CH_3I + HI$$

$$5\,HI + HIO_3 \longrightarrow I_2 + 3H_2O$$

फ्लुओरीनीकरण की अभिक्रिया विस्फोटीकारक होती है। अत: इसे विशेष परिस्थितियों में किया जाता है। जैसे अभिकारकों को अक्रिय गैसों जैसे N_2 के साथ तनु करके निम्न ताप (-80°C) पर फ्लुओरीनीकरण अभिक्रिया संपन्न कराई जाती है।

अत: हैलोजनों का मेथैन के लिए अभिक्रियाशीलता का क्रम $F_2 > Cl_2 > Br_2 > I_2$ होता है।

यह देखा गया है कि मेथिल क्लोराइड का पुन: प्रतिस्थापन हो जाता है तथा डाइक्लोरोमेथैन अथवा मेथिलीन क्लोराइड बनता है जो आगे ट्राइक्लोरोमेथैन अथवा क्लोरोफॉर्म देता है तथा अन्तत: ट्रेटाक्लोरोमेथैन अथवा कार्बन ट्रेटाक्लोराइड़ देता है।



$$CH_4 \xrightarrow[-HCl]{Cl_2} CH_3Cl_2 \xrightarrow[-HCl]{Cl_2} CH_2Cl \xrightarrow[-HCl]{Cl_2} CHCl_3 \xrightarrow[-HCl]{Cl_2} CCl_4$$

क्लोरोनीकरण की क्रियाविधि : मेथैन के क्लोरीनीकरण के परिणामस्वरूप मेथिल क्लोराइड बनता है जो कि श्रृंखला अभिक्रिया द्वारा बनता है। अर्थात इस अभिक्रिया में पदो की एक श्रृंखला होती है जिसमें हर पद में अभिक्रियाशील उत्पाद बनते हैं जो कि अगले पद के लिए अभिकारक होते हैं।

इस प्रकार की अभिक्रिया के मुख्यत: तीन पद होते हैं :

(अ) श्रृंखला आरम्भन (श्रृंखला उपक्रमण; Initiation of chain)

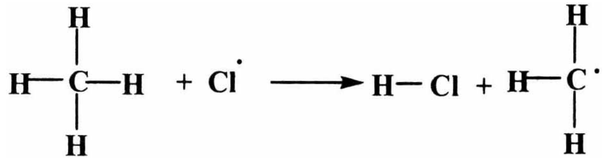
$$Cl_2 \xrightarrow[h\nu]{400^\circ C} Cl^\bullet + Cl^\bullet$$

समांगी आबंध विघटन ऊर्जा ΔH =58 K.cal/mol

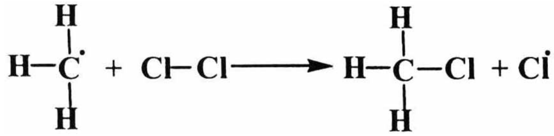
क्लोरीन अणु के समांगी विघटन अर्थात् Cl - Cl आबन्ध के सममित विदलन के लिए 58 K.cal/mol ऊर्जा की आवश्यकता होती है जिसकी पूर्ति ऊष्मा अथवा प्रकाश द्वारा की जाती है। इस विखण्डन के परिणामस्वरूप बने क्लोरीन पर अयुग्मित इलेक्ट्रॉन अथवा विषम इलेक्ट्रॉन होते हैं जिन्हें मुक्त मूलक कहते हैं। मुक्त मूलक अत्यधिक अभिक्रियाशील होते हैं क्योंकि इन्हें अपना अष्टक पूर्ण करने के लिए इलेक्ट्रॉन की आवश्यकता होती है। दूसरे शब्दों में, यह अधिक ऊर्जा को रासायनिक आबन्ध बना कर कम करते हैं। इसे श्रृंखला आरम्भन पद कहते हैं। इसमें मूलक बनते हैं जिन्हें श्रृंखला संचरण पद में उपयोग लिया जाता है।

(ब) श्रृंखला संचरण पद (Propagation of chain):

क्लोरीन मूलक मेथैन के अणु से टकरा कर एक हाइड्रोजन परमाणु को एक इलेक्ट्रॉन के साथ अपाहरण (abstraction) करके मेथिल मूलक बनाता है।



मेथिल मूलक अत्यधिक अभिक्रियाशील होता है तथा क्लोरीन के साथ अभिक्रिया करके क्लोरीन का अपाहरण करके दूसरा क्लोरीन मुक्त मूलक बनाता है ।



अत: एक अभिक्रियाशील पदार्थ उपयोग में आ जाता है तथा दूसरा बन जाता है । यह नया क्लोरीन मुक्त मूलक दूसरे मेथैन से अभिक्रिया करके दूसरा मेथिल मूलक बनाता है । अभिक्रिया का यह क्रम बार-बार होता रहता है । यह दोनों पद संचरण पद बनाते हैं । प्रथम पद में बना मूलक द्वितीय पद में उपयोग आकर दूसरा मूलक बना देता है ।

(स) श्रृंखला समापन पद (Termination of chain):

अभिक्रिया मिश्रण में दो मूलक एक दूसरे के साथ मिलकर अणु बना देते हैं जिसमें सभी इलेक्ट्रॉनयुग्मित होते हैं । इस पद को श्रृंखला समापन पद कहते हैं क्योंकि मूलकों की संख्या को कम करते हुए अभिक्रिया का अन्त कर देता है ।

$$\dot{C}l + \dot{C}l \rightarrow Cl + Cl$$

$$\dot{C}H_3 + \dot{C}H_3 \rightarrow CH_3 + CH_3$$

$$\dot{C}H_3 + \dot{C}l \rightarrow CH_3 + Cl$$

7.9.1 (i) विन्यास, अभिक्रियाशीलता, वरणात्मकता

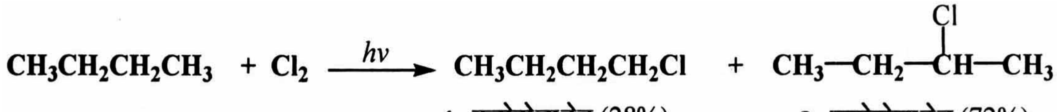
इन कारकों द्वारा उत्पाद के वितरण की गणना की जा सकती है ।

विन्यास कारक : अभिक्रिया के सफलतापूर्वक होने में अभिकारकों के विन्यास की महत्वपूर्ण भूमिका होती है । अणुओं का विन्यास इस प्रकार होना चाहिए कि मध्य संघट्ट (Collision) प्रभावी हो तथा परमाणुओं के मध्य नए आबन्ध बन सके । अत: अभिक्रिया की दर संघट्टन आवृत्ति (Collision frequency) अर्थात् इकाई आयतन में एक सेकण्ड में होने वाले संघट्टों की संख्या के समानुपाती होती है ।

अत: अणुओं की सान्द्रता बढ़ाने पर संघटन आवृति भी बढ़ जाती है । सान्द्रता को बढ़ाने के लिए दाब बढ़ाया जाता है। संघट्टन आवृत्ति को बढ़ाने की दूसरी विधि है ताप का बढ़ाना । ताप के बढ़ने से अणुओं की गतिशीलता बढ़ती है जिसके फलस्वरूप संघट्टों की संख्या भी बढ़ जाती है ।

7.9.1.2 अभिक्रियाशीलता एवं वरणात्मकता

इसे समझाने के लिए ब्यूटेन के मोनोक्लोरीनीकरण का उदाहरण लेते हैं ।



1–क्लोरोब्यूटेन (28%) 2–क्लोरोब्यूटेन (72%)

प्राथमिक हाइड्रोजन के प्रतिस्थापन से 1-क्लोरोब्यूटेन एवं द्वितीयक हाइड्रोजन के प्रतिस्थापन से 2-क्लोरोब्यूटेन बनता है । इन उत्पादों की संभावित मात्रा का अनुपात 60% प्रतिशत एवं 40%

प्रतिशत है जबकि उत्पाद 28:72% प्रतिशत अनुपात में प्राप्त होते हैं । अत: प्रत्येक प्रकार के हाइड्रोजन की संख्या प्रत्येक उत्पाद की गणना नहीं करता ।

क्लोरीनीकरण की अभिक्रिया में, दर निर्धारण पद में हाइड्रोजन का अपाहरण क्लोरीन मूलक द्‌वारा होता है जिससे ऐल्किन मूलक बनता है । अत: उत्पादों का अनुपात हाइड्रोजन परमाणुओं की अपाहरण की सुगमता पर निर्भर करता है ।

7.9.1.3 ऐल्किल मूलकों का तुलनात्मक स्थायित्व: मूलकों का तुलनात्मक स्थायित्व आबंध विघटन ऊर्जा पर निर्भर करता है । आबंध विघटन ऊर्जा वह ऊर्जा है जो कि एक आबंध के बनने व टूटने में उपयोग आती है अथवा निकलती है ।

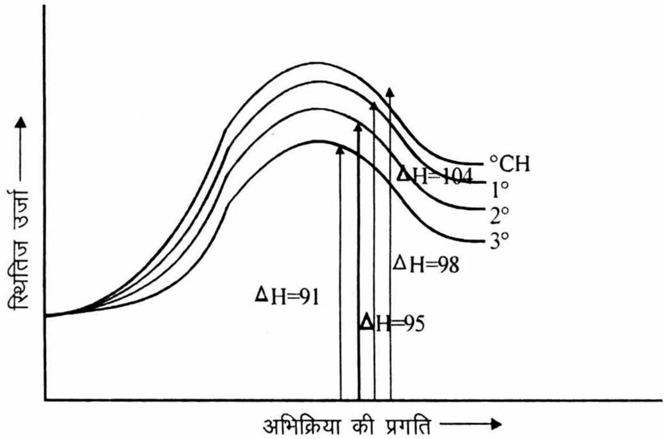
$$CH_4 \longrightarrow C\dot{H} + \dot{H} \qquad \Delta H = 104 \text{ K.cal/mol}$$

$$CH_3CH_2CH_3 \longrightarrow CH_3CH_2\dot{C}H_2 + \dot{H} \qquad \Delta H = 98 \text{ K.cal/mol}$$

$$CH_3CH_2CH_3 \longrightarrow CH_3CHCH_3 + H^{\bullet} \qquad \Delta H = 95 \text{ K.cal/mol}$$

$$H_3C{-}CH(CH_3){-}CH_3 \longrightarrow H_3C{-}\dot{C}(CH_3){-}CH_3 + \dot{H} \qquad \Delta H = 91 \text{ K. cal / mol}$$

यदि इन चारों अभिक्रियाओं के लिए स्थितिज ऊर्जा तथा अभिक्रिया की प्रगति के मध्य आरेख खींचा जाए तो वह निम्न प्रकार का होगा (चित्र 7.I)



चित्र 7.1

इस आरेख से यह स्पष्ट है कि मूलकों का बनना ऊष्माशोषी अभिक्रिया है । तृतीयक मूलक सर्वाधिक स्थायी होते हैं और इनकी सक्रियण ऊर्जा न्यूनतम होती है । किसी अभिक्रिया के होने के लिए आवश्यक को सक्रियण ऊर्जा (Activation energy) कहते हैं । इसकी मात्रा संक्रमण अवस्था (Trasition state) की ऊर्जा और अभिकारकों की ऊर्जा के अन्तर के बराबर होती है । यह अन्तर जितना अधिक होता है, अभिक्रिया उतनी ही धीमी गति होती है । अभिकारक अणुओं के संघट्ट (Collision) से यह ऊर्जा प्राप्त होती है । अत: ऐल्केनों के हाइड्रोजन परमाणुओं की अभिक्रियाशीलता का क्रम निम्न है.

तृतीयक > द्‌वितीयक > प्राथमिक > मेथिल

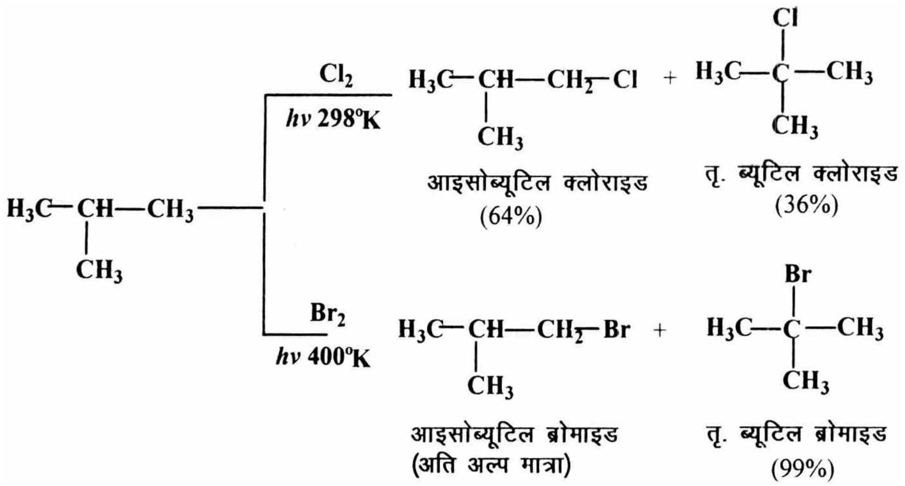
विभिन्न प्रकार के हाइड्रोजन परमाणुओं की कमरे के ताप पर अभिक्रियाशीलता का क्रम निम्न सारणी (7.3) में दिया गया है.

H परमाणु का प्रकार	Cl के लिए अभिक्रियाशीलता	Br के लिए अभिक्रियाशीलता हाइड्रोजन परमाणु प्रति हाइड्रोजन परमाणु
प्राथमिक	1	1
द्वितीयक	3.8	82
तृतीयक	5.0	1600

सारणी 7.3 : क्लोरीन एवं ब्रोमीन की अभिक्रियाशीलता क्रम

उक्त सारणी की सहायता से ऐल्केनों के हैलोजनीकरण में बनने वाले उत्पादों की प्रतिशत मात्रा की गणना की जा सकती है। इसे आइसोब्यूटेन के (अ) क्लोरीनीकरण एवं (ब) ब्रोमीनीकरण के उदाहरणों द्वारा समझा जा सकता है ।

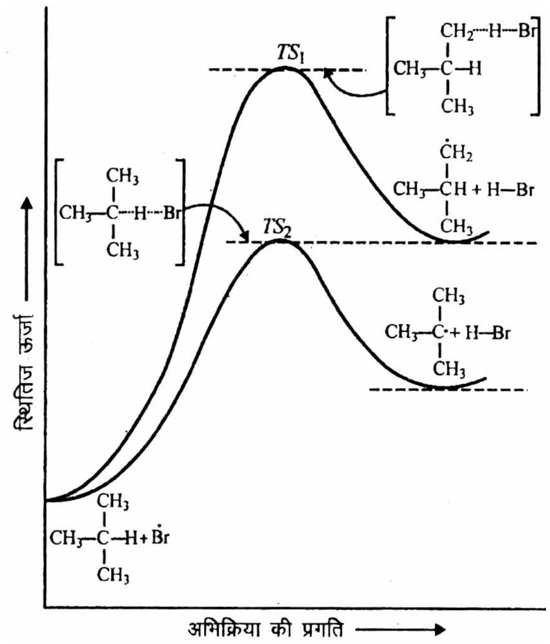
(अ) क्लोरीनीकरण



आइसोब्यूटेन की संरचना से स्पष्ट हे कि इसमें दो प्रकार के हाइड्रोजन उपस्थित है: प्राथमिक, जिनकी संख्या नो है, तथा तृतीयक, जिसकी संख्या एक है । अत: इनके हैलोजन द्वारा विस्थापन से दो प्रकार के उत्पाद उनकी संख्या के अनुरूप अपेक्षित है । किन्तु मोनोक्लोरो उत्पादों की प्रेक्षित प्रतिशतता इस अपेक्षा के अनुरूप नहीं है । तृ.ब्यूटिल क्लोराइड की वास्तविक प्रतिशतता इस प्राथमिक आइसोब्यूटिल क्लोराइड की लगभग आधी है । जब मोनोब्रोमो उत्पाद तृतीयक उत्पाद की मुख्य उत्पाद के रूप में बनता है ।

(ब) ब्रोमीनीकरण

आइसोब्यूटेन की ब्रोमीन के साथ क्रिया कर मुक्त मूलक बनाना ऊष्माशोषी अभिक्रिया है । हैमण्ड की परिकल्पना के अनुसार इस प्रकार की अभिक्रियाओं में संक्रमण अवस्था देरी से स्थापित होती है एवं उनकी उर्जा स्थिति उत्पाद के समीप होने के कारण प्राथमिक एवं तृतीयक मूलकों के अभिलक्षण होते हैं । इन्हें निम्न उर्जा आरेख द्वारा (चित्र 7.2) चित्रित किया गया है-



चित्र 7.2 आइसोब्यूटेन का ब्रोमीनीकरण

इस आरेख से स्पष्ट है कि दोनों संक्रमण अवस्थाएँ अभिकारक [$(CH_3)_3CH$ + Br)] के समान है । अत: दोनों प्रकार के CH आबन्ध (प्राथमिक एवं तृतीयक के) टूटने का अभिक्रिया दर पर बहुत कम प्रभाव पड़ता है ।

तृ. मूलक की ऊर्जा कम होती है जिससे उसका स्थायित्व बढ जाता है तथा बनने की सम्भावना बढ़ जाती है। यही कारण है कि तृ. हाइड्रोजन परमाणु की अभिक्रियाशीलता अधिक है ' इसकी कारण नौ प्राथमिक हाइड्रोजन परमाणु की तुलना में एक तृ. हाइड्रोजन परमाणु के होते हुए भी तृ उत्पाद प्राथमिक उत्पाद का आधार बनता है ।

इस आरेख से स्पष्ट है कि 1° और 3° मूलकों की संरचना भिन्न होती है तथा दोनों की स्थितिज ऊर्जाओं में भी बहुत अधिक अन्तर होता है । दोनों मूलकों के बनने की संक्रमण अवस्थाएँ भी भिन्नभिन्न होगी तथा C-H आबन्ध के टूटने की दर भी भिन्न-भिन्न होगी अत: दोनों अभिक्रियाओं के दर भी भिन्न-भिन्न अत: इन अभिक्रियाओं का विस्तार से अध्ययन आवश्यक है ।

क्लोरीनीकरण

आइसोब्यूटेन के क्लोरीनीकरण के फलस्वरूप बनने वाले उत्पादों की प्रतिशतता को हाइड्रोजन की क्लोरीन के लिए अभिक्रियाशीलता के आधार पर समझ सकते हैं ।

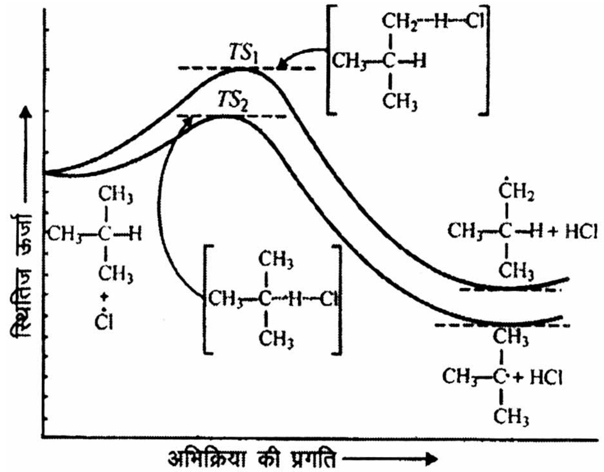
आइसोब्यूटिल क्लोराइड बनने सम्भावना	=	प्राथमिक हाइड्रोजन की संख्या × उनकी अभिक्रियाशीलता
	=	9 × 1
	=	9
तृ. ब्यूटिल क्लोराइड बनने	=	1× 5
की सम्भावना	=	5

अतः आइसोब्यूटिल क्लोराइड की प्रतिशतता = $\frac{9}{9+5}$ × 100= 64%

तृ. ब्यूटिल क्लोराइड की प्रतिशतता = $\frac{5}{9+5}$ × 100= 36%

आइसोब्यूटेन के दोनों प्रकार के हाइड्रोजन परमाणुओं के अपाहरण से प्रा. ऐल्किल मूलक एवं तृ. ऐल्किल मूलक ऊष्माक्षेपी अभिक्रिया द्वारा बनते हैं । हैमण्ड (Hammond) की परिकल्पना के अनुसार ऊष्माक्षेपी अभिक्रिया में संक्रमण अवस्था की संरचना उत्पाद की उपेक्षा अभिकारकों से अधिक मिलती है । अतः संक्रमण अवस्था पहुँचने तक आबन्ध बहुत कम मात्रा में टूटते हैं तथा संक्रमण अवस्था शीघ्र ही स्थापित हो जाती है ।

प्राथमिक एवं तृतीयक ब्यूटिल मूलकों के बनने को निम्न स्थितिज ऊर्जा आरेख (चित्र 7.3) द्वारा दर्शाया गया है।



चित्र 7.3 आइसोब्यूटेन के क्लोरीनीकरण के लिए ऊर्जा अवस्था चित्र

तृ. मूलक बनने की दर बहुत अधिक होती है क्योंकि

(i) इस मूलक का स्थायित्व प्राथमिक मूलक की तुलना में बहुत अधिक हैं ।

(ii) तृतीयक H परमाणु के ब्रोमीन द्वारा अपाहरण की सक्रियण ऊर्जा प्राथमिक H परमाणु की तुलना में कम हैं।

अतः तृतीयक ब्यूटिल ब्रोमाइड की अभिक्रिया में उच्च मात्रा में (99%) में बनता है ।

तृ. ब्यूटिल ब्रोमाइड के बनने की प्रतिशत मात्रा को प्राथमिक व तृतीयक H परमाणुओं की ब्रोमीन के लिए अभिक्रियाशीलता के आधार पर निम्न प्रकार से परिकलित करते हैं-

आइसोब्यूटिल ब्रोमाइड बनने = प्राथमिक H परमाणुओं की संख्या x उनकी अभिक्रियाशीलता की संभावना

= 9x1

= 9

तृ. ब्यूटिल ब्रोमाइड बनने = तृ. H परमाणुओं की संख्या x उनकी अभिक्रियाशीलता की सम्भावना

= 1x1600

$= 1600$

अत: तृ. ब्यूटिल ब्रोमाइड बनने की प्रतिशतता = $\frac{1600}{9+1600} \times 100 = 99.4\%$

और आइसोब्यूटिल ब्रोमाइड बनने की प्रतिशतता = $\frac{9}{9+1600} \times 100 = 0.6\%$

अत: इस अध्ययन से यह निष्कर्ष निकलता है कि

(i) ब्रोमीन परमाणु क्लोरीन परमाणुओं की तुलना में कम अभिक्रियाशील है, क्योंकि ब्रोमीनीकरण के लिए उच्च ताप की आवश्यकता है ।

(ii) क्लोरीन की तुलना में ब्रोमीन की तृ. हाइड्रोजन परमाणु के लिए वरणात्मकता अधिक है क्योंकि तृतीयक H परमाणु का क्लोरीनीकरण प्राथमिक की तुलना में पाँच गुना होता है जबकि इनका ब्रोमीनीकरण 1600 गुना होता है ।

बोध प्रश्न 8: प्रोपेन के क्लोरोनीकरण एवं ब्रोमीनीकरण से प्राप्त भिन्न-भिन्न उत्पादों की प्रतिशतता की गणना कीजिए।

7.9.2 नाइट्रीकरण: उच्च ताप पर HNO_3 वाष्प अवस्था में ऐल्केन के साथ क्रिया करके एक हाइड्रोजन की नाइट्रो समूह द्वारा प्रतिस्थापित कर देता है ।

$$R-H \xrightarrow{400-500^0 C} R-NO_2 + H_2O$$

यह अभिक्रिया भी मूलकों द्वारा प्रारम्भ होती है ।

(i) श्रृंखला आरम्भन पद :

$$HO-NO_2 \longrightarrow \dot{O}H + NO_2$$

(ii) श्रृंखला संचरण पद :

$$R-H + \dot{O}H \longrightarrow \dot{R} + H_2O$$

$$\dot{R} + HONO_2 \longrightarrow R-NO_2 + \dot{O}H$$

$$\dot{R} + HONO_2 \longrightarrow R-OH + N^{\bullet}O_2$$

(iii) श्रृंखला समापन पद :

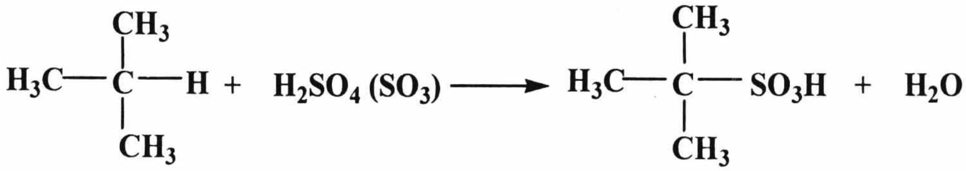
$$\dot{R} + \dot{N}O_2 \longrightarrow R-NO_2$$

$$\dot{R} + \dot{O}H \longrightarrow R-OH$$

जब एल्केन का नाइट्रीकरण किया जाता है तो सभी संभावित समावयवियों का मिश्रण जिनमें कम कार्बन परमाणु के नाइट्रोऐल्केन भी सम्मिलित हैं, बन सकते हैं ।

$$CH_3CH_2CH_3 \xrightarrow[400\text{-}500\ ^\circ C]{HNO_3} CH_3CH_2CH_2NO_2 + CH_3\underset{\underset{NO_2}{|}}{CH}CH_3 + CH_3CH_2NO_2 + CH_3NO_2$$

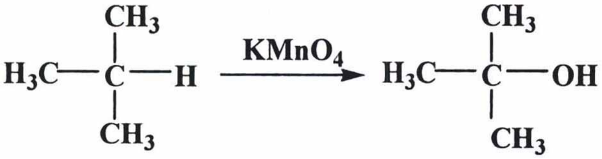
7.9.3 सल्फोनीकरण: इसमें एक हाइड्रोजन सल्फोनिक अम्ल समूह, SO_3H द्वारा प्रतिस्थापित हो जाता है । प्रतिस्थापन का क्रम, तृतीयक>द्वितीयक>प्राथमिक हैं । यह अभिक्रिया ऐल्केनों को सधूम सल्फ्यूरिक अम्ल के साथ गर्म करके की जाती है ।



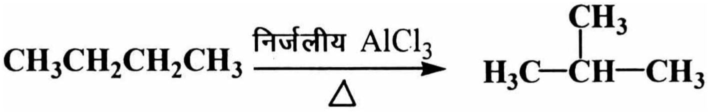
7.9.4 आक्सीकरण: ऐल्केनों को ऑक्सीजन के आधिक्य में दहन करने से कार्बनडाइ ऑक्साइड, पानी तथा ऊष्मा का उत्पादन होता है । यह ऊष्मा इंजन के अन्त: दहन में उपयोग ली जाती है ।

$$C_5H_{12} + 8O_2 \longrightarrow 5CO_2 + 6H_2O \Delta H = -845\ K.cal$$

यह मुक्त मूलक श्रृंखला अभिक्रिया है जो कि अत्यधिक ऊष्माक्षेपी होती है । तृतीयक हाइड्रोजन वाले ऐल्केन आसानी से ऑक्सीकारकों जैसे $KMnO_4$ उपस्थिति में ऑक्सीकृत होकर तृतीयक ऐल्कोहॉल बनाते हैं ।



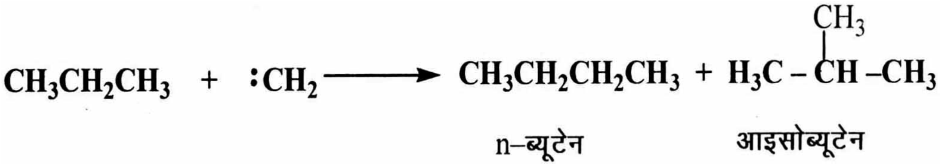
7.9.5 समावयवता: n-ऐल्केनों को जब लुइस अम्ल जैसे निर्जलीय $AlCl_3$ के साथ गर्म किया जाता है तो शाखित हाइड्रोकार्बन बनते हैं ।



इस अभिक्रिया के पेट्रोलियम उद्योग में बहुत से अनुप्रयोग है ।

7.9.6 कार्बन का प्रविष्टीकरण: जब ऐल्केन और कीटोन को पराबैंगनी प्रकाश में विकरीत किया जाता है तो कार्बन का ऐल्केन में प्रविष्टि हो जाती है । अत: इस अभिक्रिया द्वारा उच्च समजात बनाये जा सकते हैं ।

$$CH_2 = C = O \xrightarrow{hv} :CH_2 + CO$$



7.9.7 ताप अपघटन (Pyrolysis, ग्रीक Pyr=ताप, lysis= अपघटन): इस अभिक्रिया में यौगिकों को ताप के द्वारा अपघटित किया जाता है । ऐल्केन को जब उच्च ताप के गर्म कक्ष में से गुजारा जाता है तो उसका अपघटन हो जाता हैं पैट्रोलियम में ऐल्केनों के ताप अपघटन को भंजन कहते हैं । निम्न ऐल्केन अपघटित होकर कार्बन तथा हाइड्रोजन देते हैं जबकि उच्च ऐल्केन निम्न ऐल्केनों और एल्कीनों का मिश्रण देते हैं ।

$$C_{18}H_{38} \xrightarrow{\Delta} C_9H_{20} + C_9H_{18}$$

बोध प्रश्न 9 : निम्न अभिक्रियाओं को पूर्ण कीजिए ।

(i) $C_6H_{14}+O_2 \longrightarrow$

(ii) $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3 + :CH_2 \longrightarrow$

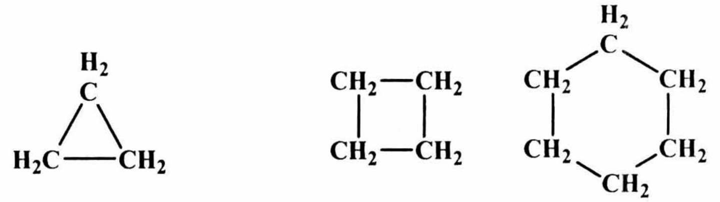
(iii) $CH_3CH_2CH_2CH_3+HNO_3 \xrightarrow[400-500^0C]{}$

7.10 चक्रीय ऐल्केन (Cycloalkane)

संवृत श्रृंखला यौगिक (Closed chain compound) जिनमें केवल कार्बन श्रृंखला उपस्थित होती है । समचक्रीय या कार्बोसाइक्लिक (Homocyclic or carbocyclic) यौगिक कहलाते हैं । इनके रासायनिक गुण ऐलिफैटिक यौगिकों के समान होते हैं । यदि श्रृंखला बनाने वाले सभी कार्बन संतृप्त होते हैं तो इस प्रकार के ऐलिसाइक्लिक यौगिकों को चक्रीय ऐल्केन या साइक्लोऐल्केन कहते हैं । ऐल्केनों की भाँति साइक्लोऐल्केनों में भी कार्बन sp^3 संकरित होता है । इन्हें सूत्र C_nH_{2n} द्वारा निर्दिष्ट किया जाता है ।

7.10.1 नामकरण एवं वर्गीकरण (Nomenclature and classification)

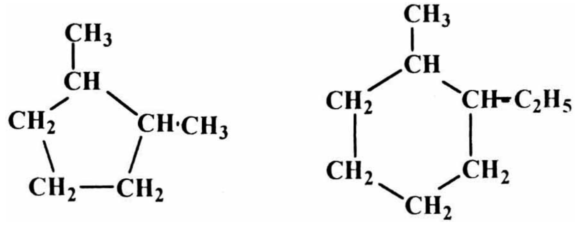
चक्रीय ऐल्केन मेथिलीन ($-CH_2-$) इकाईयों के जुड़ने से बनते हैं अत: रूढ़ पद्धति में इन्हें पॉलिमेथिलीन (Polymethylene) भी कहते हैं । यौगिक में उपस्थित मेथिलीन इकाइयों की संख्या के आधार पर डाइ, ट्रेआ, पेन्टा आदि पूर्वलग्नों को लगा कर नाम दिया जाता है । उदाहरणार्थ-



रूढ़ नाम : ट्राईमेथिलीन ट्रेटामेथिलीन हेक्सामेथिलीन
IUPAC नाम : साइक्लोप्रोपेन साइक्लोब्यूटेन साइक्लोहेक्सेन

आई यू. पी. ए. सी. पद्दति में इन यौगिकों को साइक्लोऐल्केन कहते हैं । नाम देते समय वलय में कार्बन की संख्या के आधार पर ऐल्केन की तरह नाम देकर 'साइक्लो' पूर्वलग्न लगाया जाता है ।

यदि कोई प्रतिस्थापी उपस्थित हो, तो उसे साइक्लोऐल्केन के पूर्व लिखा जाता है । वलय के कार्बन परमाणुओं को इस प्रकार अंकित किया जाता है कि प्रतिस्थापी वाले कार्बन को कम से कम संख्या मिले । नाम लिखते समय अंग्रेजी वर्णमाला में पहले आने वाला समूह लिखा जाता है । उदाहरणार्थ-



वलय में उपस्थित कार्बन की संख्या (n) के आधार पर साइक्लोऐल्केनो को निम्न प्रकार वर्गीकृत किया गया है

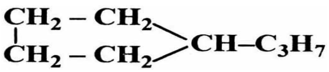
(i) निम्न वलय साइक्लोऐल्केन (small ring, n = 3-4)

(ii) सामान्य वलय साइक्लोऐल्केन (Common ring, n = 5-7)

(iii) मध्यम वलय साइक्लोऐल्केन (medium ring, n=8-11)

(iv) दीर्घ वलय साइक्लोऐल्केन (Large ring, n≥12)

बोध प्रश्न 10 :



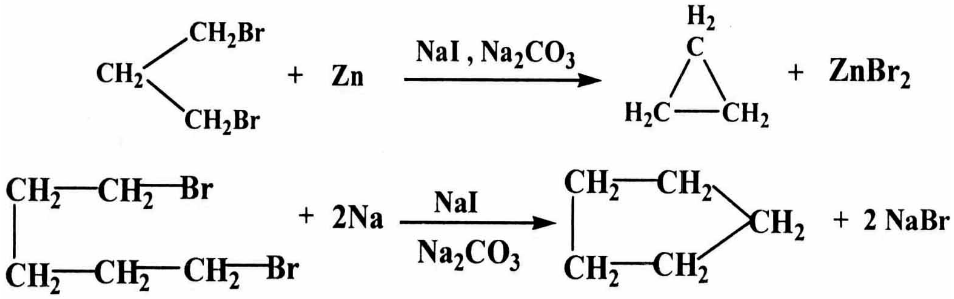
का नाम बताइए ।

7.10.2 संश्लेषण की विधियाँ (Methods of Preparation)

चक्रीय ऐल्केनों को मुख्यत: ऐलिफैटिक यौगिकों के चक्रीकरण द्वारा या ऐरोमैटिक यौगिकों की विभिन्न अभिक्रियाओं द्वारा संश्लेषित किया जाता है ।

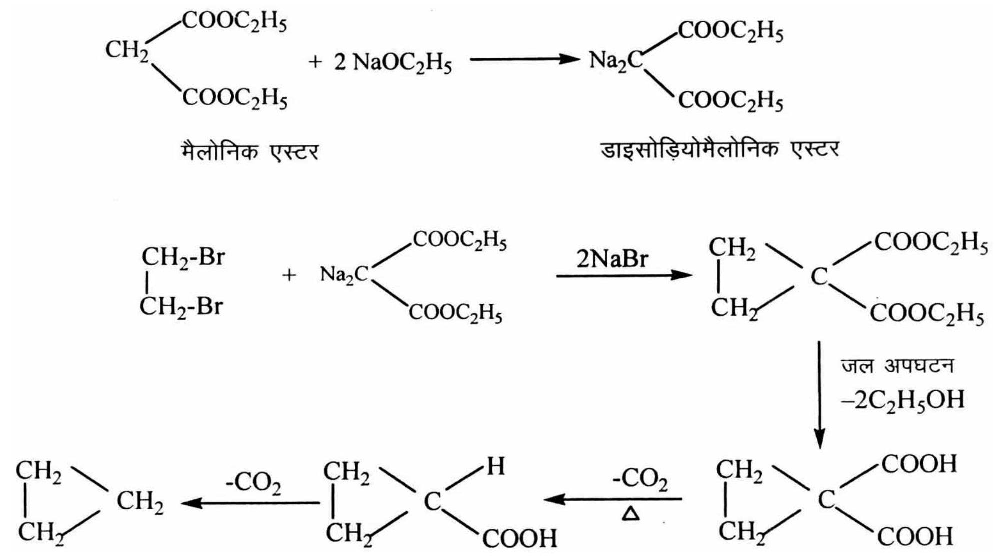
चक्रीय ऐल्केनों के संश्लेषण के लिए निम्न विधियाँ प्रयुक्त की जाती है ।

(i) **फ्र्युण्डविधि (Freund's method),** α, w डाइहैलोऐल्केन (श्रृंखला के दोनों सिरों पर जब हैलोजन उपस्थित हो) की अभिक्रिया सोडियम अथवा जिंक के साथ, उत्पेरक की उपस्थिति में कराने पर साइक्लोऐल्केन प्राप्त होते हैं

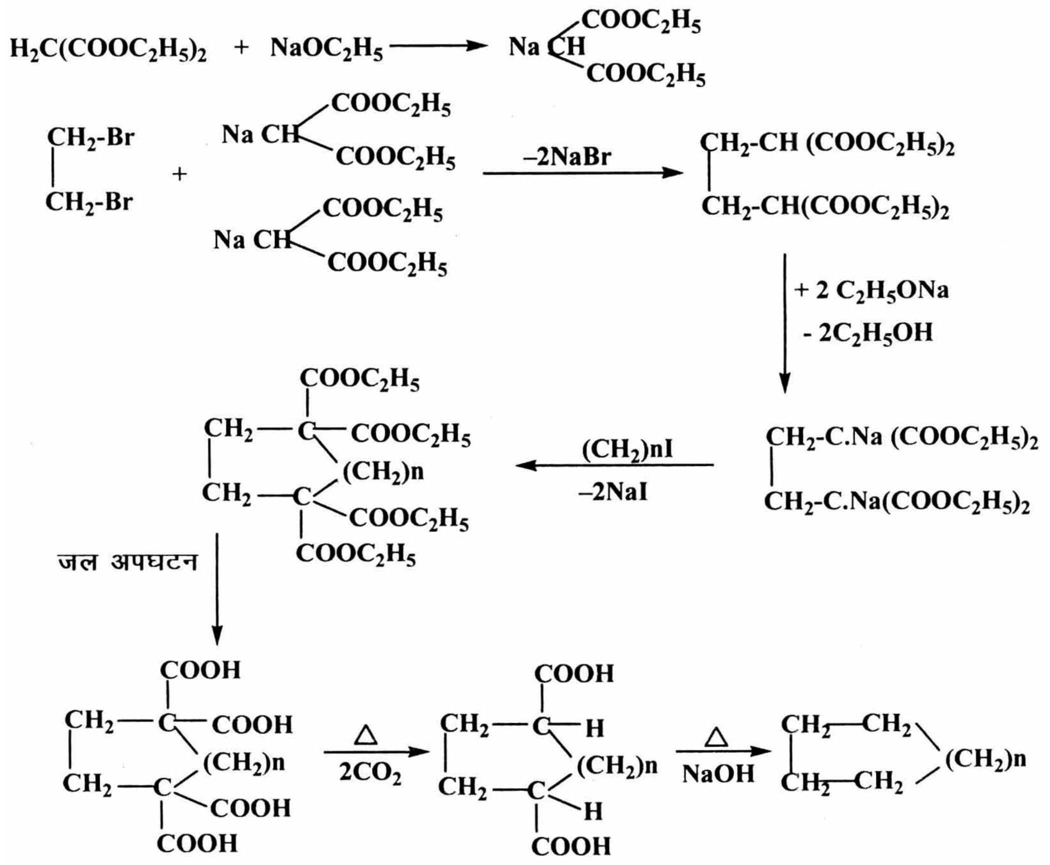


यह अन्त: अणुक वुर्ट्ज अभिक्रिया का विस्तार है ।

(ii) **पर्किन विधि (Perkin's method) :** जब α, ω डाइहैलोऐल्केन की अभिक्रिया मैलानिक एस्टर से करवाई जाती है, तब डाइएस्टर बनते हैं । इस डाइएस्टर के जल अपघटन के पश्चात् विकार्बोक्सिलीकरण द्वारा साइक्लोऐल्केन प्राप्त होते हैं । इस विधि से 3-7 कार्बन की वलय बनाई जा सकती है ।



यदि डाइसोडियम व्युत्पन्न के स्थान पर मोनोसोडियो मैलोनिक एस्टर का उपयोग किया जाता है तब इसके दो मोल काम में आते हैं। इस पद में बने ट्रेटाएस्टर का डाइसोडियो लवण बनाकर ऐल्किल आयोडाइड से अभिक्रिया करवाने पर चक्रण हो जाता हैं अंत में जल अपघटन एवं विकार्बोक्सिलीकरण द्वारा उत्पाद के रूप में साइक्लोऐल्केन प्राप्त होते हैं।

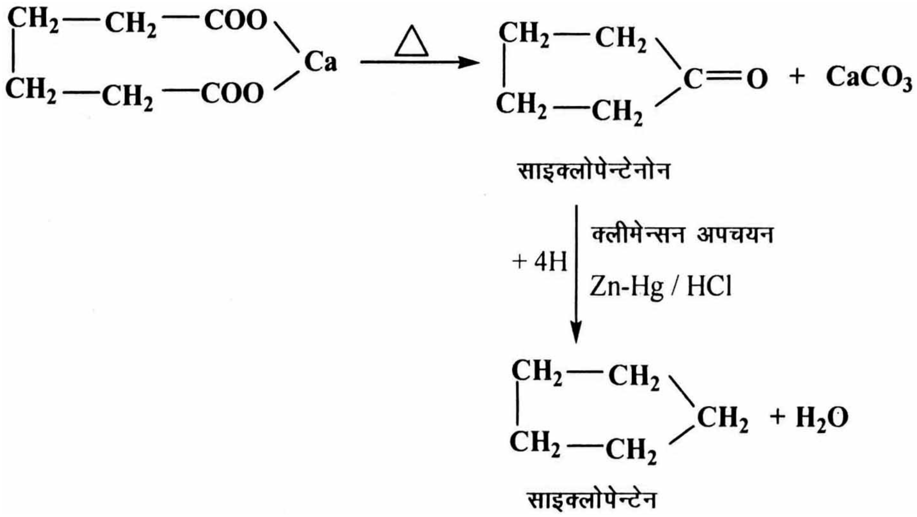


जब ऐल्किल आयोडाइड के स्थान पर आयोडीन प्रयुक्त होती है तब साइक्लोब्यूटेन प्राप्त होती है ।

यदि n=1, तब CHI_2 लेने पर साइक्लोपेन्टेन तथा n=2 होने पर ICH_2-CH_2I- लेंगे तब साइक्लोहेक्सेन बनते हैं ।

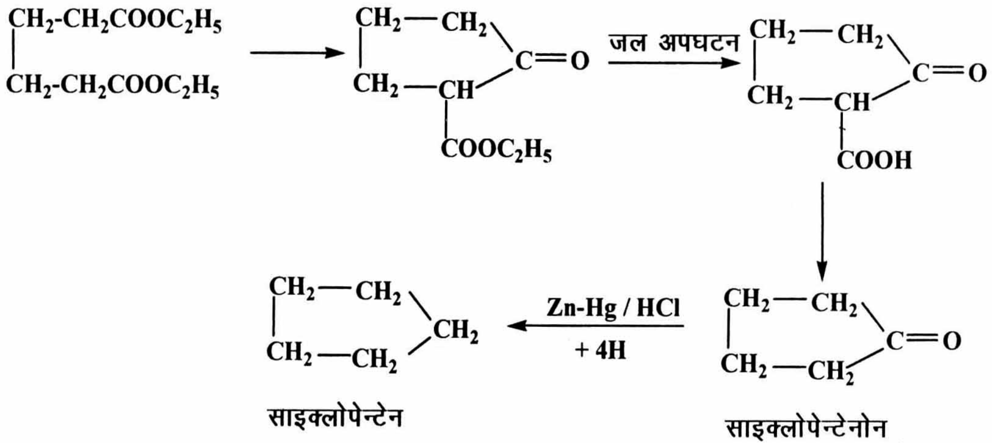
(iii) **विस्लीसेनस विधि (Wislicenus's method) :** जब डाइकार्बोक्सिलिक अम्लों के कैल्सियम या बेरियम लवण

का शुल्क आसवन (dry distillation) करते हैं तब चक्रीय कीटोन बनते हैं इन कीटोनों में कार्बन की संख्या एक कम होती है । अत: कीटोन के अपचयन से प्राप्त साइक्लोऐल्केन में प्रारम्भिक डाइकार्बोक्सिलिक अम्ल से एक कार्बन कम होता है ।

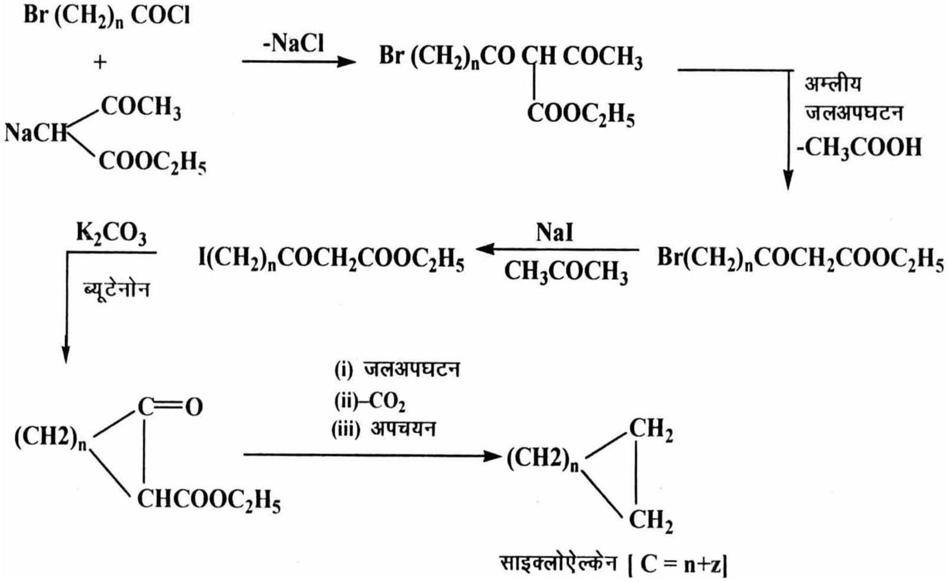


रूजिका (Ruzicka) के अनुसार थोरियम या इट्रियम लवणों को प्रयुक्त करने पर चक्रीय कीटोन की अच्छी लब्धि प्राप्त होती है।

(iv) **डकिमान विधि (Diekman's method) :** यह अन्त:अणुक संघनन (Intramolecular condensation) अभिक्रिया है । इसमें डाईकार्बोक्सिलक अम्लों के एस्टर में संघनन होने से चक्रीय कीटोन बनता है जिसका क्लीमेन्सन अपचयन करवाने पर एक कार्बन परमाणु कम वाले साइक्लो ऐल्केन की प्राप्ति होती है ।

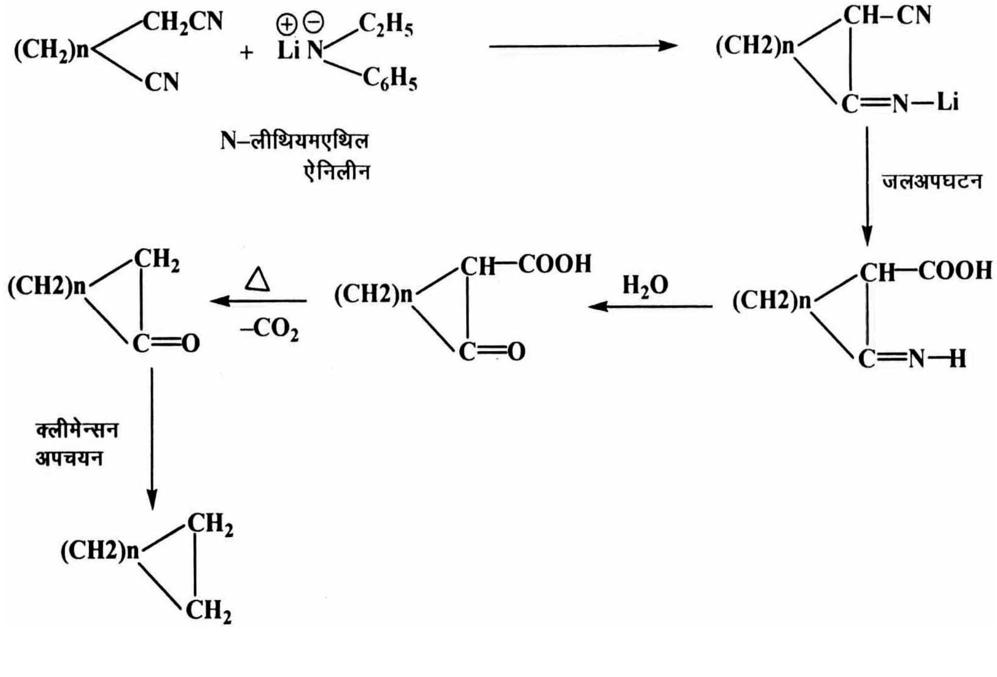


(v) **हुसडीकर विधि (Hunsdicker's method) :** इस विधि के प्रारम्भ में ω ब्रोमोऐसिल क्लोराइड की अभिक्रिया ऐसीटोऐसीटिक ऐस्टर के मोनोसोड़ियो व्युत्पन्न के साथ कराते हैं । इस उत्पाद का अम्लीय जलअपघटन एवं ब्रोमीन के आयोडीन के प्रतिस्थापन के फलस्वरूप प्राप्त उत्पाद के चक्रीकरण से साइक्लोऐल्केन बनते हैं ।



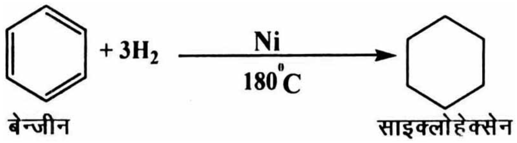
(vi) **जीग्लर-थार्प विधि (Zieglar-Thorpe's method)** , डाइसायनाइडों की द्वितीयक लीथियम ऐमीन से अभिक्रिया कराने

पर चक्रीकरण हो जाता है । अन्त: अणुक चक्रीकरण के पश्चात् निम्न अभिक्रिया से साइक्लोऐल्केन प्राप्त होते हैं।

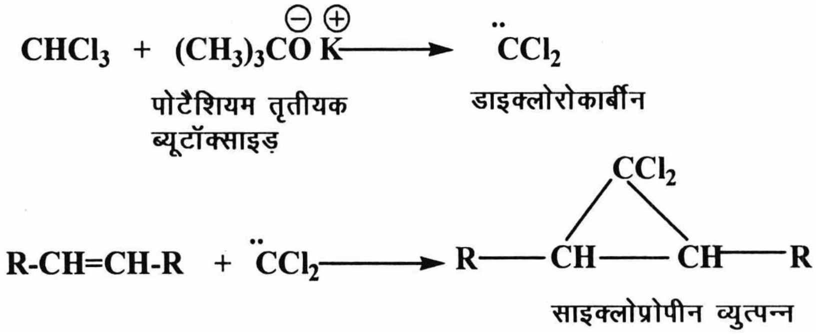


प्रयुक्त ऐमीन में नाइट्रोजन पर स्थूल समूह (Bulky group) जुड़े होने के कारण सायनाइड समूह पर त्रिविमीय बाधा उत्पन्न होती है और इस समूह पर योगात्मक उत्पाद नहीं बनता है । इस विधि से 5-6 कार्बन संख्या वाले चक्रीय ऐल्केन का आसानी से संश्लेषण किया जा सकते हैं ।

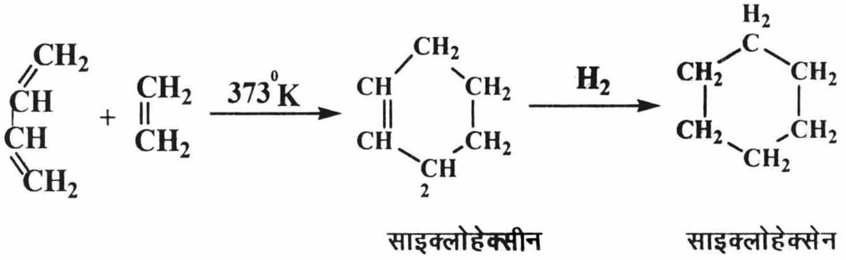
(vii) **ऐरोमैटिक यौगिकों द्वारा :** असंतृप्त चक्रीय यौगिकों के उत्पेरक की उपस्थिति में हाइड्रोजनीकरण से भी साइक्लोऐल्केन प्राप्त होते हैं ।



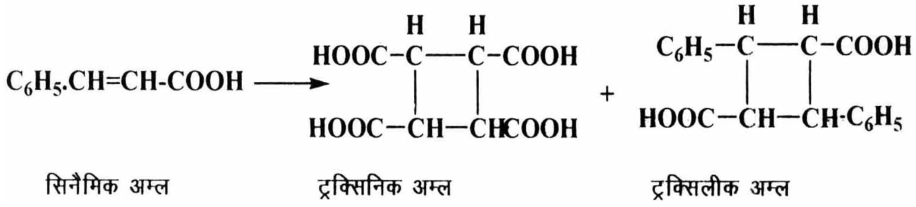
(viii) **ऐल्कीन पर कार्बीन के योग से :** CH_2 मेथिलीन कार्बीन के सरलतम उदाहरण से इसे डाइब्रोमो या डाइक्लोरो प्रतिस्थापित कार्बीन : CBr_2 या : CCl_2 अधिक स्थायी होते हैं । इन्हें ब्रोमोफार्म या क्लोरोफॉर्म से प्राप्त करते हैं । जब इन कार्बीनो की अभिक्रिया ऐल्कीन से होती है, तब यह योगात्मक अभिक्रिया द्वारा साइक्लोऐल्केन बनाते हैं।



(ix) **डील्स ऐल्डर अभिक्रिया द्वारा (Diels-Alder Reaction) :** ऐल्कीन की अभिक्रिया संयुग्मित डाइईन से कराने पर योगात्मक क्रियाविधि से चक्रीय ऐल्केन प्राप्त होते हैं ।



(x) **द्विलकीकरण (Dimerization) :** कुछ असंतृप्त यौगिक प्रकाश की उपस्थिति में द्विलकीकरण द्वारा साइक्लोऐल्केन व्युत्पन्न बनाते हैं ।



7.10.3 भौतिक गुणधर्म

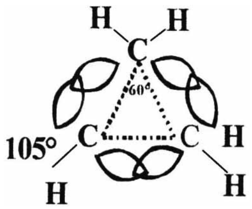
चक्रीय ऐल्केनों के भौतिक एवं रासायनिक गुणधर्म ऐल्केनों के समान होते हैं । साइक्लोप्रोपेन एवं साइक्लोब्यूटेन कमरे के ताप पर गैस है तथा उच्च सजातीय रंगहीन गंधयुक्त द्रव है । इनका क्वथनांक एवं गलनांक अणुभार बढ़ने के साथ बढ़ता है । यह जल में अविलेय होते हैं लेकिन ईथर ऐल्काहॉल आदि में विलेय होते है कुछ चक्रीय ऐल्केनों के अणुसूत्र, क्वथनांक एवं गलनांक सारणी 7.4 में दिए गए हैं ।

नाम	सूत्र	क्वथनांक (^{0}c)	गलनांक (^{0}c)
साइक्लोप्रोपेन	C_3H_6	-33	-127
साइक्लोब्यूटेन	C_4H_8	13	-80
साइक्लोपेन्टेन	C_5H_{10}	49	-94
साइक्लोहेक्सेन	C_6H_{12}	81	6.5
साइक्लोहेप्टेन	C_7H_{14}	116	-12
साइक्लोऑक्टेन	C_8H_{16}	149	14
साइक्लोनोनेन	C_9H_{18}		

सारणी 7.4 : कुछ चक्रीय ऐल्केनों के अणुसूत्र, क्वथनांक एवं गलनांक

7.10.4 संरचना

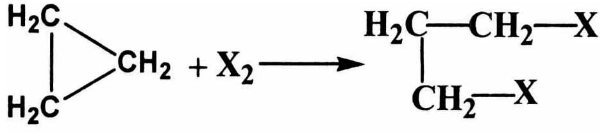
साइक्लोप्रोपेन में बनाना (केला) आबंध (Structure : Banana in cyclopropane) कार्बन की संकरण अवस्था sp^3 होने पर इसकी ज्यामिति चतुष्फलकीय होती है । इसमें आबन्ध कोण $109^{0}28'$ होता है तब sp^3 कक्षकों का अतित्यापन अनुकूलतम (Optimum) होता है तथा यौगिक चतुष्फलकीय होते हैं । जब तीन sp^3 संकरित कार्बन एक वलय बनाते हैं, तब उसकी ज्यामिति एक समबाहु त्रिभुज (Equilateral triangle) की होती है जिसका आन्तिक कोण 60^{0} होता है । अत: साइक्लोप्रोपेन का आबन्ध कोण sp^3 संकरित आवश्यक कोण ($109^{0}28'$) से $49^{0}28'$ छोटा होता है । इस कोणीय विकृति (Angle strain) के कारण अणु में कक्षकों का प्रभावी अतिव्यापन ऐल्केनों की भाँति नहीं हो पाता । इस विकृति के कारण C-C सीधी रेखा में न होकर झुके हुए आबन्ध बनाते हैं । इन आबन्धों को बनाना / केला आबन्ध कहते हैं । तनाव के कारण ही साइक्लोप्रोपेन कम स्थायी यौगिक होते हैं ।



7.10.5 रासायनिक अभिक्रियाएँ

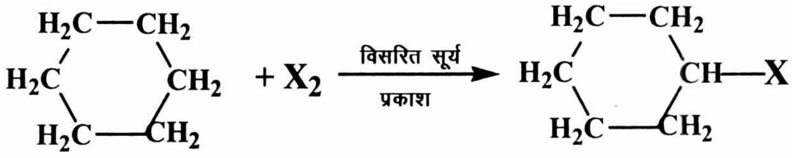
संतृप्त यौगिक होने के कारण साइक्लोऐल्केन कम क्रियाशील होते हैं । साइक्लोप्रोपेन और साइक्लोब्यूटेन अस्थायी है अत: वलय टूटकर विवृत श्रृंखला वाले यौगिक बनाते हैं । इनकी अभिक्रियाएँ निम्न है:

(i) **हैलोजन के साथ अभिक्रिया :** योगात्मक अभिक्रिया के फलस्वरूप साइक्लोप्रोपेन तथा सइक्लोब्यूटेन डाइहैलोऐल्केन बनाते हैं ।



1,3–डाइहैलोऐल्केन

स्थायी वलय के कारण उच्च साइक्लोऐल्केन प्रतिस्थापन अभिक्रियाएँ दर्शाते हैं ।

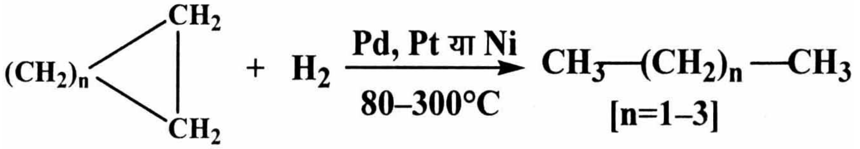


हैलोसाइक्लोहेक्सेन

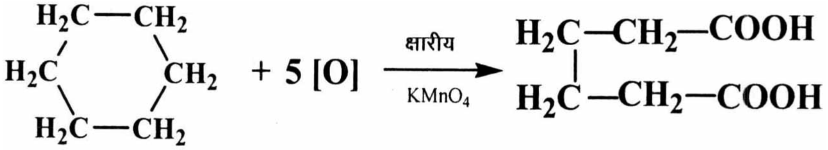
(ii) **हेलौजन अम्लों के साथ अभिक्रिया :** निम्न सजातीयों में वलय का विदलन होता है जबकि उच्च सजातीय कोई क्रिया नहीं करते ।

1,4–योगोत्पाद

(iii) **उत्प्रेरकीय हाइड्रोजनीकरण:** इस अभिक्रिया की सहजता वलय का आकार बढ़ने के साथ घटती है।



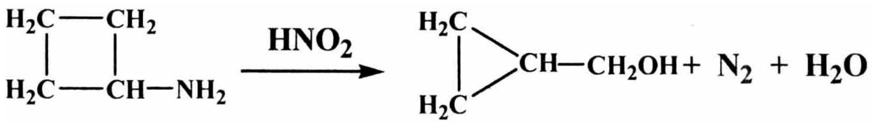
(iv) **ऑक्सीकरण :** क्षारीय $KMnO_4$ के साथ चक्रीय ऐल्केन डाइकार्बोक्सिलिक अम्ल बनाते हैं ।



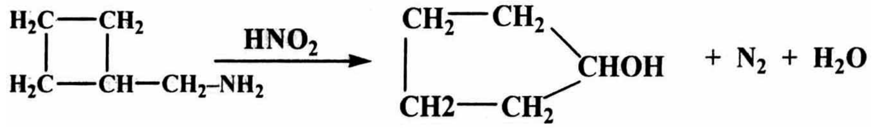
ठण्डे जलीय $KMnO_4$ ओजोन के साथ ये यौगिक कोई अभिक्रिया नहीं करते हैं,

(v) **पुनर्विन्यास (Rearrangements) :** वलय का संकुचन (Contraction) तथा प्रसार (expansion) इन यौगिकों के महत्त्वपूर्ण गुण धर्म हैं । चक्रीय ऐमीनों में अभिक्रियाएँ निम्न प्रकार होती है ।

(अ) वलय संकुचन



(ब) वलय प्रसार: यदि ऐमीनों समूह वलय कार्बन से नहीं जुड़ा होता है तथा HNO_2 से अभिक्रिया करवाते हैं, तो वलय के संकुचन के स्थान पर इसका प्रसार होता है ।



7.10.6 सूक्ष्म वलय पर वलय तनाव (Ring strain in small rings)

प्रारम्भिक रसायनज्ञों ने यह प्रेक्षित किया था कि प्रकृति में पाए जाने वाले चक्रीय ऐल्केनों में पाँच या छ कार्बन सदस्यों की वलय उपस्थित होती है । इसके विपरीत तीन तथा चार कार्बन की वलय वाले चक्रीय यौगिक बहुत कम पाए जाते हैं इससे इंगित होता है कि तीन या चार कार्बन की वलय वाले चक्रीय यौगिक उतने स्थायी नहीं होते जितने की पाँच या छः कार्बन की वलय वाले यौगिक

बेयर (Baeyer) ने यह सुझाव दिया कि सूक्ष्म वलय के कम स्थायित्व का कारण उनमें उपस्थित कोण विकृति (Angle strain) हैं । बेयर ने 1885 में यह कहा कि किसी वलय यौगिक के स्थायित्व को उसमें उपस्थित वलय विकृति के परिकलन के आधार पर अनुमानित किया जा सकता है । संतृप्त कार्बन sp^3 संकरित होने के कारण $109^0 28'$ के आबन्ध कोण वाली चुतष्फलकीय संरचनाएँ बनाता है । चक्रीय यौगिक में आबन्ध कोण जितना $109^0 28'$ के पास होता है, उस यौगिक में विकृति उतनी ही कम होगी तथा वह उतना ही अधिक स्थायी होगा ।

साइक्लोप्रोपेन (त्रिभुजीय संरचना) में 60^0 का आबन्ध कोण आवश्यक है । अत: $109^0 28'$ का आबन्ध कोण त्रिभुजीय वलय बनाने के लिए संपीड़ित (compress) होकर 60^0 का हो जाता है । इस संपीड़न से वलय में तनाव आ जाता है, जिसे कोण विकृति कहते हैं । साइक्लोप्रोपेन की तीन सदस्यीय वलय में sp^3- sp^3 कार्बन के आतिव्यापन से आबन्ध बनते हैं । इन आबन्धों को बनाने के लिए कक्षकों को झुक कर अतिव्यापन करना पड़ता है । यह झुकाव ही अणु में उपस्थित तनाव के लिए उत्तरदायी होता हैं कक्षकों के झुकाव के कारण अतिव्यापन उतना प्रभावी नहीं होता तथा C-C आबन्ध कमजोर होता है ।

साइक्लोब्यूटेन की ज्यामितिस तलीय होती है । अत: आबन्ध कोण $109^0 28'$ से संपीड़ित होकर 90^0 होता है । इस प्रकार साइक्लोब्यूटेन में कोण विचलन (deviation) $109^0 28'$ का होता है, जो साइक्लोप्रोपेन के कोण विचलन ($49^0 28'$) से कम है । इस प्रकार साइक्लोब्यूटेन में साइक्लोप्रोपेन की तुलना में वलय में तनाव कम होता है ।

इस तनाव के कारण ही अभिकर्मकों के साथ अभिक्रिया करवाने पर वलय कम जाती है एवं योगात्मक उत्पाद प्राप्त होते हैं ।

7.10.7 बेयर का सिद्धान्त

साइकेऐल्केनों के स्थायित्व को समझाने के लिए बेयर ने एक सिद्धान्त प्रतिपादित किया जिसे बेयर का विकृतिवाद का सिद्धान्त (Baeyer’strain theory) कहते हैं । इस सिद्धान्त के मुख्य बिन्दु है :

(i) जब sp^3कार्बन आबन्ध बनाते हैं, तब दो आबन्धों के मध्य आबन्ध कोण $109^0 28'$ से विचलित हो जाता है । यह तनाव आबन्ध कोण की विकृति पर निर्भर है । अत: अणु का स्थायित्व आबन्ध कोण से विचलन के समानुपाती होता है ।

वलय में चतुष्फलकीय कोण से विचलन की गणना के लिए निम्न सूत्र प्रयुक्त होता है,

विचलन = 1/2 ($109^0 28'$-वलय में आबन्ध कोण)

किसी वलय के आबन्ध कोण को निम्न सूत्र द्वारा परिकलित किया जा सकता है ।

$$\text{आबन्ध कोण} = \frac{n \times 180^0 - 360^0}{n} = \frac{180^0 (n-2)}{n}$$

जहाँ n = वलय में उपस्थित कार्बन की संख्या

यह सूत्र बेयर के सिद्धान्त के प्रथम बिन्दु का गणितीय समीकरण है । इस प्रकार प्रत्येक आबन्ध में उपस्थित तनाव के विषय में उस सूत्र द्वारा जानकारी प्राप्त की जा सकती है ।

साइक्लोप्रोपेन 1/2 ($109^0 28'-60^0$)=+ $24^0 44'$

साइक्लोब्यूटेन 1/2 ($109^0 28'-90^0$)=+ $9^0 44'$

साइक्लोपेन्टेन 1/2 ($109^0 28'-108^0$)=+$0^0 44'$

साइक्लोहेक्सेन 1/2 ($109^0 28'-120^0$)=+$5^0 16'$

विचलन का धनात्मक मान दर्शाता है कि आबन्ध कोण संपीडित है । जबकि ऋणात्मक मान आबन्ध कोण का प्रसार दर्शाता है । इन दोनों स्थितियों में अणु में तनाव रहेगा ।

योगिक	**समत्तीय वलय मे आबंध कोण**	**विचलन**	**दहन ऊष्मा किके/ CH_2 ईकाई**
साइक्लोप्रोपेन	60^0	½(109.5-60)=24.75^0	166.6
साइक्लोब्यूटेन	90^0	½(109.5-90)=9.75^0	164.0
सॉइक्लोपेन्टेन	108^0	½(109.5-108)=0.75^0	158.7
साइक्लोहेक्सेन	120^0	½(109.5-120)=-5.25	157.4
साइक्लोहेप्टेन	128.5^0	½(109.5-128.5)=-9.5	158.3
साइक्लोऑक्टेन	135^0	½(109.5-135)=-12.75^0	158.6
एल्केन	-	-	157.5

सारणी 7.5 : कुछ साइक्लोऐल्केनों के कोणीय विकृति एवं दहन ऊष्मा

विकृति के उक्त मानों (सारणी 7.5 से यह स्पष्ट है कि आबन्ध कोण के बढ़ते हुए मान के साथ साइक्लोप्रोपेन से साईक्लोपेन्टेन तक तनाव में कमी आती है, जिसके फलस्वरूप चक्रीय ऐल्केनों का स्थायित्व बढ़ता है ।

बेयर सिद्धान्त के आधार पर 5 और 6 सदस्यीय वलय के अधिक स्थायी होने के कारण कई अभिक्रियाओं के चक्रीय उत्पादों के बनने को समझाया जा सकता है ।

(i) γ तथा δ हाइड्रोक्सी अम्ल गर्म करने पर लैक्टोन बनते हैं ।

(ii) γ तथा δ ऐमीनो अम्ल से लैक्टम बनते हैं ।

(iii) 1,4 -तथा 1,5-डाइकाबोक्सिलिक अम्लों चक्रीय से ऐनहाड्राइड तथा कीटोन बनते हैं ।

दहन ऊष्माओं के आधार पर भी बेयर के सिद्धान्त की पुष्टि होती है । किसी यौगिक के ऑक्सीकरण पर उसके एनथैलपी में परिवर्तन को दहन ऊष्मा कहते हैं । जब समावयवी हाइड्रोकार्बन के एक मोल का पूर्ण दहन किया जाता है, तब समान मोल में जल एवं कार्बन डाइऑक्साइड मिलते हैं यदि इस अभिक्रिया में भिन्न मात्रा में ऊष्माओं में मान प्राप्त होते हैं, तो दहन ऊष्मा के आधार पर यौगिक के स्थायित्व के विषय में निष्कर्ष निकाला जा सकता है । जिस यौगिक या समावयवी की दहन ऊष्मा का मान अधिक होता है, वह उतना कम स्थायी होता है ।

$$(CH_2)_n + 3/2O_2 \longrightarrow nCo_2 + nH_2O + \text{ऊष्मा}$$

साइक्लोऐल्केनों के विवृत संतृप्त ऐल्केनों के समावयवी न होने के कारण तुलनात्मक अध्ययन के लिए प्रति CH_2, दहन ऊष्मा परिकलित की जाती है । दहन ऊष्मा के परिकलन के पश्चात् निम्न सूत्र के अनुसार अणु में तनाव की गणना की जा सकती है ।

तनाव= वलय में कार्बन परमाणुओं की संख्या (साइक्लोऐल्केन की दहन ऊष्मा का प्रति CH_2 मान-विवृत एल्केन के लिए दहन ऊष्मा का प्रति CH_2 मान)

प्रेक्षणों एवं परिकलनों के आधार पर तनाव को सारणी 7.6 में दर्शाया गया है ।

यौगिक	**कुल तनाव (किजू)**
nऐल्केन	0
साइक्लोप्रोपेन	120
साइक्लोब्यूटेन	112
साइक्लोपेन्टेन	35
साइक्लोहेक्सेन	12
साइक्लोहेप्टेन	35
$C_{12}H_{24}$ से उच्च साइक्लोऐल्केन	0-48

सारणी 7.6 : चक्रीयऐल्केन में तनाव

7.10.8 बेयर के विकृतिवाद सिद्धान्त की सीमाऐं (Limitation of aeyer's strain theory)

बेयर का विकृतिवाद सिद्धान्त जिन बिन्दुओं को समझाने मे असफल रहा, वह निम्न है ।

(i) आबन्ध कोण में विचलन साइक्लोपेन्टेन की अपेक्षा साइक्लोहेक्सेन में कम है, अत: वह अधिक स्थायी होना चाहिए। किन्तु यह एक तथ्य है कि साइक्लोऐल्केनों की श्रेणी में सर्वाधिक स्थायी साइक्लोहेक्सेन है।

(ii) जैसे-जैसे वलय में CH_2, इकाई बढ़ती है, कोणीय विकृति बढ़ती है । अत: बेयर के सिद्धान्त के अनुसार बड़ी वलय संरचनाएँ अस्थायी होती है जबकि दहन ऊष्माओं से स्पष्ट है कि यह पर्याप्त स्थायी (कुछ वलय लगभग n ऐल्केन जितनी स्थायी) है।

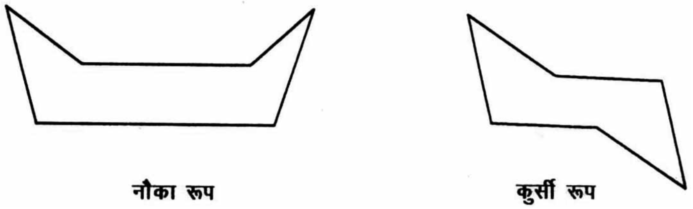
(iii) इस सिद्धान्त के अनुसार वलयें समतलीय होती है किन्तु वास्तविकता मे यह कुछ छोटी वलयों को छोड़कर, असमतलीय (non-planar) होती है ।

7.10.9 विकृतिविहीन वलयों का सिद्धान्त (Theory of stainless rings)

सभी वलयों को समतलीय मानते हु ए बेयर ने विकृतवाद का सिद्धान्त प्रतिपादित किया । यह सिद्धान्त छोटी वलयों के स्थायित्व को तो समझाने में सफल रहा किन्तु साइक्लोहेक्सेन और दीर्घ वलयों के स्थायित्व को समझाने में यह असफल रहा ।

बेयर के समतलीय वलयों पर आधारित सिद्धान्त के विपरीत साशे (Sache) ने 1890 में यह कहा गया कि जिन वलयों में 6 या इससे अधिक कार्बन होते हैं, वह समतलीय नहीं होती हैं । वह पुटित(puckered) होती हैं, जिससे प्रत्येक कार्बन अपने ($109^0 28'$) वाले आबन्ध कोण बनाने में सफल होता है । इस प्रकार वलय के सभी कार्बन एक ही तल में नहीं होते जिसके फलस्वरूप आबन्ध कोण में विकृति की अनुपस्थिति में वलय में कोई तनाव नहीं होता तथा वह स्थायी होती हैं ।

इस आधार पर साशे ने साइक्लोहेक्सेन के दो प्रतिरूप (models) बनाए । इन्हें कुर्सी रूप (Chair form) एवं नौका रूप (boat form) कहते हैं, जिनकी ज्यामिति निम्न है:



नौका रूप कुर्सी रूप

साशे के सुझाव को प्रारम्भ में अधिक मान्यता नहीं मिली क्योंकि इसके अनुसार साइक्लोहेक्सेन के दो रूप होते हैं, जबकि उस समय केवल एक ही रूप में साइक्लोहेक्सेन ज्ञात था । कुछ समय पश्चात् सन 1931 में मोर (Mohr) ने साशे के सिद्धान्त का पुनरूत्थान (Revival) किया । उन्होंने सुझाया कि साइक्लोहेक्सेन के दोनों रूप का एक दूसरे में अन्तर-रूपान्तरण (Interconversion) होता है । इस रूपान्तरण के लिए एकल आबन्ध में घूर्णन (Rotation of single bond) होता है तथा दो रूपों के रूपान्तरण को प्रयोगिक परीक्षणों में भौतिक एवं ऊष्मागतिकीय मापों द्वारा सिद्ध कि या जा चुका है ।

इस सिद्धान्त को साशे-मोर की तनावरहित वलय सिद्धान्त कहते हैं । इसके आधार पर कई दीर्घ व

लय संरचनाओं का संश्लेषण किया गया ।

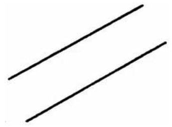
7.10.10 साइक्लोहेक्सेन के संरूपण (Conformation of Cyclohexane)

सामान्यता पाए जाने वाले चक्रीय यौगिकों में साइक्लोहैक्सेन वलय पाई जाती है । इसका कारण यह है कि यह वलय तनावरहित अवस्था में होती है । इस अवस्था को कुर्सी संरूपण कहते हैं । इस

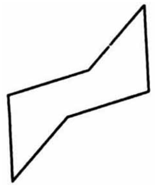
संरुपण में सभी आबन्ध कोण 111^0 के होते हैं जो चतुष्फलकीय आबन्ध कोण $109^0 28'$ के बहुत समीप है, और सभी कार्बन-हाइड्रोजन आबन्ध सांतरित (staggered) होते हैं ।

इस संरूपण को सही प्रकार से चित्रित करने के लिए,

(i) दो समान लम्बाई की तिरछी रेखाएँ बनाएँ



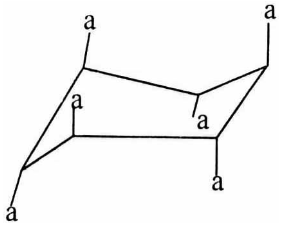
(ii) दोनों रेखाओं के सिरों को आपस में 'V' की आकृति से जोड़े ।



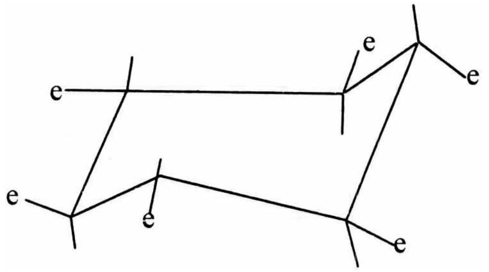
इस प्रकार साइक्लोहेक्सेन का कार्बन-ढाँचा प्राप्त होता है ।

(iii) साइक्लोहेक्सेन के बारह हाइड्रोजन दो प्रकार की अक्षीय (Axial) एवं निरक्षीय (equatorial) ज्यामिति में पाए जाते हैं अर्थात् प्रत्येक कार्बन पर एक अक्षीय तथा एक निरक्षीय हाइड्रोजन उपस्थित होता है ।

अक्षीय हाइड्रोजन कागज के तल के समान्तर (parallel to the plane of the paper) होता है एवं यह अपनी दिशा एकांतर करते हैं, जो कार्बन सबसे ऊपर होता है, उसका अक्षीय हाइड्रोजन भी ऊपर की ओर निर्दिष्ट होता है । उसके बाद वाले कार्बन का अक्षीय हाइड्रोजन नीचे की ओर, अगला ऊपर की ओर..... । इस प्रकार तीन अक्षीय हाइड्रोजन ऊपर की ओर और तीन नीचे की ओर होते हैं।

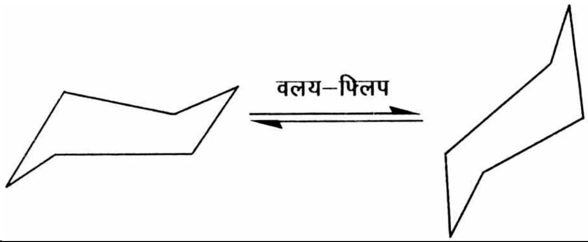


(iv) निरक्षीय हाइड्रोजन वलय से बाहर की ओर निर्दिष्ट होता है । यदि अक्षीय हाइड्रोजन ऊपर की ओर है, तो निरक्षीय हाइड्रोजन तल के नीचे की ओर होता है।



कार्बन-कार्बन घूर्णन के कारण, साइक्लोहेक्सेन के कई संरूपण बनते हैं किन्तु कुर्सी संरूपण की स्थितिज ऊर्जा सबसे कम होने के कारण यह सर्वाधिक स्थायी होता है।

एक कुर्सी संरूपण के दूसरे कुर्सी संरूपण में रूपान्तरण के लिए 10.8 कि. कैलोरी/मोल की आवश्यकता होती है । परिकलनों के आधार पर यह पाया गया है कि कमरे के ताप पर एक कुर्सी संरूपण नौका संरूपण द्वारा दूसरे कुर्सी संरूपण में परिवर्तित होता है और वलय का पलटना (ring flip) 10^5/सैकण्ड की दर होता है अर्थात् दोनों कुर्सी संरूपण तीव्र संतुलन (Rapid equilibrium) की स्थिति में होते हैं ।



7.11 सारांश (Summary)

- ऐल्केन श्रेणी के सदस्य जैसे मेथैन, एथेन, प्रोपेन, ब्यूटेन पेट्रोलियम एवं प्राकृतिक गैसों में पाए जाते है । घरेलू गैस भी उच्च दाब में सिलेण्डरों में बन्द ऐल्केन श्रेणी के निम्नतर सदस्य होते हैं । उच्च दाब के कारण यह गैसीय अवस्था से द्रव अवस्था में आ जाते हैं अत: जैसे ही इस दाब को कम किया जाता है, यह पुन: अपनी गैसीय अवस्था में आ जाते हैं, जो रसोई गैस के रूप में उपलब्ध होती है ।
- ऐल्केनों के नामकरण के लिए आई.यू. पी. पद्धति सर्वमान्य हैं । इसके नियमों के पालन द्वारा किसी भी यौगिक का नामकरण किया जा सकता है ।
- ऐल्केनों के निम्नतर सदस्य गैसीय होते हैं । जिन ऐल्केनों में कार्बन की संख्या 5 से 17 तक होती है, वह द्रव अवस्था में होते हैं । उससे अधिक की संख्या में कार्बन होने पर ऐल्केन ठोस अवस्था में होते हैं तथा उससे अधिक की संख्या में कार्बन होने पर ऐल्केन ठोस अवस्था में पाए जाते हैं । क्वथनांकों में श्रेणीकरण (gradation) पाया जाता है तथा प्रत्येक CH_2 इकाई के बढ़ने से 20-30 की बढ़ोतरी देखी जाती है ।
- रासायनिक अभिक्रियाओं में हैलोजनीकरण एक महत्वपूर्ण अभिक्रिया है, जो मुक्त मूलक क्रियाविधि द्वारा सम्पन्न होती हैं । इस प्रकार की क्रियाविधि में प्रथम पद श्रृंखला उपक्रमण (प्रारम्भ) का होता है । जिसमें हैलोजन मुक्त मूलक का पराबैंगनी प्रकाश द्वारा निर्माण होता है । द्वितीयक पद में यह मुक्त मूलक ऐल्किल मुक्त मूलक को जन्म देता है जो पुन: हैलोजन मुक्त मूलक बनता है जिसमें हैलोजन मुक्त मूलक का पराबैंगनी प्रकाश द्वारा निर्मित होते हैं । इस प्रकार द्वितीय पद में बनने वाले मूलक अभिक्रिया 'को आगे बढ़ाने का कार्य करते हैं, अत: इस पद को श्रृंखला संचरण पद भी कहा जाता है । तृतीय पद में श्रृंखला का समापन मूलकों के साथ मिलने से उत्पाद निर्माण द्वारा श्रृंखला समापन पद में होता है । हैलोजनों में फ्लुओरीन के साथ अभिक्रिया विस्फोटक होने तक, तीव्र गति से सम्पन्न होती है, जबकि यह अभिक्रिया आयोडीन के साथ सबसे धीमी गति से होती है। तृतीयक ऐल्केन सबसे अधिक अभिक्रियाशीलता प्रदर्शित करते हैं । क्लोरीन की तुलना में ब्रोमीन धीमी गति से अभिक्रिया करने के कारण अधिक वरण क्षमता दर्शाती है ।

- साइक्लोऐल्केन ऐल्केनों की भाँति रासायनिक गुणधर्म दर्शाते हैं तथा वलय में तनाव होने के कारण निम्नतर सदस्य या छोटी वलय वाले चक्रीय यौगिक अस्थायी होते हैं। फलस्वरूप यह अत्यन्त अभिक्रियाशील होते हैं।
- मध्यम वलय सामान्यतया स्थायी होते हैं । साइक्लोहैक्सेन में तनाव रहित पुटित वलय पाई जाती है । वलय अपने तनाव का असमतलीय होकर मोचन (Release) करता है । यह दो संरूपण-कुर्सी एवं नौका, में पाई जाती है । कुर्सी संरूपण और नौका संरूपण परस्पर पलटते रहते हैं, जिसे 'रिंग-फ्लिप' कहते हैं ।

7.12 शब्दावली (Glossary)

ऐल्काइन	:	त्रिआबन्ध वाले हाइड्रोकार्बन
ऐल्कीन	:	द्विआबन्ध वाले हाइड्रोकार्बन
ऐल्केन	:	यह संतृप्त हाइड्रोकार्बन है ।
ऐल्किल	:	ऐल्केन के एक हाइड्रोजन के हटाये जाने से प्राप्त एक संयोजी समूह
ग्रीन्यार	:	अभिकर्मक: ऐल्किल मैगनीशीयम हैलाइड
भंजन	:	पेट्रोलियम में ऐल्केनों के ताप अपघटन को भंजन कहते हैं ।
मुक्त मूलक	:	स्पीशीज जिस पर अयुग्मित इलेक्ट्रॉन हो
विकार्बोक्सिलीकरण	:	कार्बन डाइऑक्साइड का निकलना
हाइड्रोजनीकरण	:	कार्बन एवं हाइड्रोजन से बने यौगिक
हाइड्रोजनीकरण	:	हाइड्रोजन का योग
हैलोजनीकरण	:	हैलोजन का योग
साइक्लोऐल्केन	:	संवृत संतृप्त कार्बन के श्रृंखला यौगिक
संरचनात्मक समावयवी	:	यौगिक जिनके अणुसूत्र समान हो परन्तु संरचना अलग हो ।
सजातीय श्रेणी	:	यौगिकों की श्रेणी जिसमें प्रत्येक सदस्य अपने क्रमागत सदस्य से एक निश्चित मात्रा में अलग होता है ।
श्रृंखला अभिक्रिया	:	अभिक्रिया जिसमें पदों की एक श्रृंखला होती है ।

ऐल्किल, alkyl

ग्रीन्यार अभिकर्मक, Grignard reagent

भंजन, Cracking

मुक्त मूलक, free radical

विकार्बोक्सिलीकरण, Decarboxylation

हाइड्रोकार्बन, Hydrocarbon

हाइड्रोजनीकरण, Hydrogenation

हैलोजनीकरण,Halogenation

साइक्लोऐल्केन, Cycloalkane

संरचनात्मक समावयव, Structural isomer

सजातीय श्रेणी, Homologous series

श्रृंखला अभिक्रिया, Chain reaction

7.13 संदर्भ ग्रन्थ References)

7.13.1 और्गोनिक कैमिस्ट्री - मॉरिसन एण्ड बॉयड: प्रिंटिस हाल हॉफ इण्डिया, नई दिल्ली ।

7.13.2 और्गेनिक कैमिस्ट्री-वौल्यूम-1, आई. एल. फिनार पियरसन एजुकेशन, दिल्ली ।

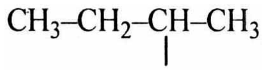
713.3 और्गेनिक कैमिस्ट्री- पॉला युकोनिस ब्रुइस, प्रिंटिस हाल हॉफ इण्डिया, नई दिल्ली ।

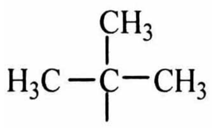
7.14 बोध प्रश्नों के उत्तर

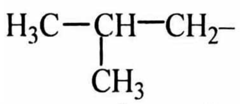
1. (i) 3,4 डाईऐथिल -2- मेथिलहेप्टेन

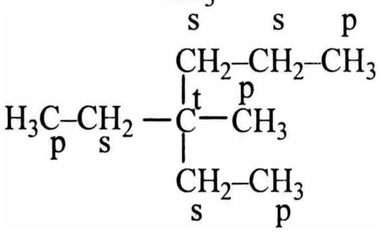
(ii) 2,3,5,6- ट्रेटामेथिलहेक्सेन

2. (i) CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-

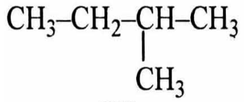
(ii) 

(iii) 

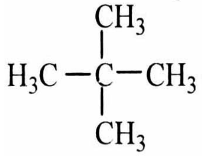
(iv) 

3. 

4. (i) $CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_3$ पेन्टेन (n-पेन्टेन)



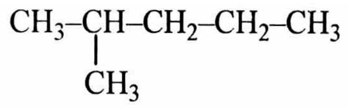
2–मेथिलब्यूटेन (आइसोपेन्टेन)

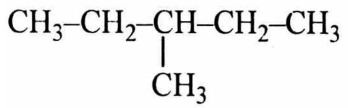


2,2–डाइमेथिलप्रोपेन (नीओपेन्टेन)

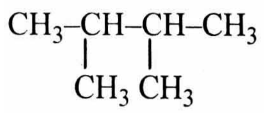
(ii) $CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_3$ हेक्सेन (n-हेक्सेन

2- मेथिलपेन्टेन (आइसोहेक्सेन)

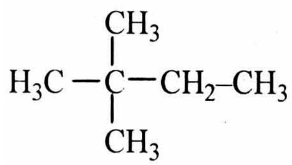




3–मेथिलपेन्टेन



2,3–डाईमेथिलब्यूटेन



2,2–डाईमेथिलब्यूटेन (नीओहेक्सेन)

5. **(i)** CH_3-CH_2-CH_2-CH_3

(ii) CH_3-CH_2-CH_2-CH_3

(iii) CH_4

6. वुर्टज अभिक्रिया

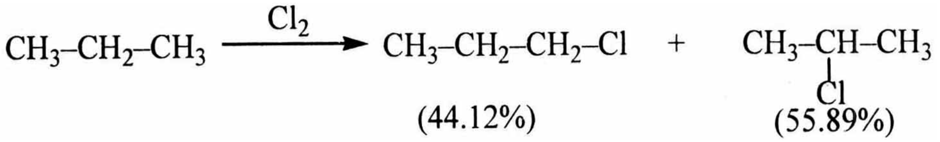
$$CH_3I \ + \ 2Na \ + \ CH_3I \longrightarrow H_3C - CH_3 + 2Na$$

$$CH_3 + \ 2Na \ + \ C_2H_5I \longrightarrow H_3C - CH_3 + \ 2NaI$$

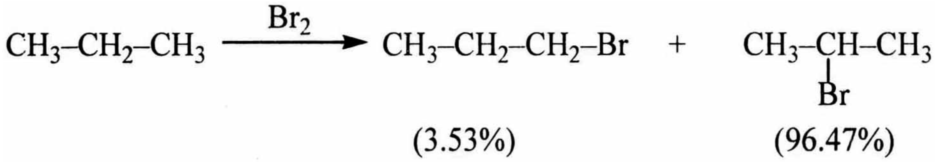
$$C_2H_5I \ + 2Na \ + C_2H_5I \longrightarrow C_4H_{10} + \ 2Na$$

7. C_4H_{10} क्वथनांक अधिक होगा क्योंकि इसमें सुगठित क्रिस्टल संरचना होती है ।

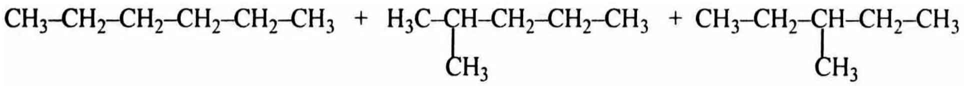
8. **क्लोरीनीकरण**

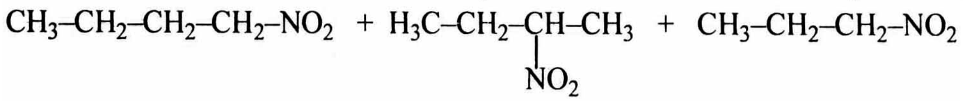


ब्रोमीनीकरण



(i) $CO + H_2O$

(ii) 

(iii) 

10. 1-प्रोपिल साइक्लोपेन्टेन

7.15 अभ्यासार्थ प्रश्न (Exercise)

7.15.1 वुटर्ज अभिक्रिया से आइसोब्यूटेन कैसे प्राप्त करेंगे?

7.15.2 निम्न पदों अथवा अभिक्रियाओं की व्याख्या कीजिए ।

(अ) वेग निर्धारण पद

(ब) संक्रमण अवस्था

(स) $(CH_3)_3CH \xrightarrow[hv]{Cl_2} \underset{(64\%)}{(CH_3)_2\,CHCH_2Cl} + \underset{(36\%)}{(CH_3).C.Cl}$

(द) $(CH_3)_3CH \xrightarrow[hv]{Br_2} \underset{(1\%)}{(CH_3)_2\,CHCH_2Br} + \underset{(99\%)}{(CH_3).C.Br}$

(य) अभिक्रियाशीलता तथा वरणात्मकता

(र) सक्रियण ऊर्जा

7.15. पॉलीमेथिलीनों से आप तया समझते हैं? इनके आपेक्षिक स्थायित्व को बेयर का विकृतिवाद सिद्धान्त कैसे समझता है ?

7.15. साइक्लोहेक्सनों के संरूपणों की विवेचना कीजिए ।

इकाई-8: ऐल्कीन एवं चक्रीय ऐल्कीन -I (Alkenes and Cycloalkene - I)

इकाई की रूपरेखा

8.0 उद्देश्य

8.1 प्रस्तावना

8.2 नामकरण

8.3 विरचन की विधियाँ

8.4 भौतिक गुणधर्म

8.5 ऐल्कीनों का आपेक्षिक स्थायित्व

8.6 रासायनिक अभिक्रियाएँ

8.6.1 इलेक्ट्रॉनस्नेही योगात्मक अभिक्रियाएँ

8.6.1.1 हाइड्रोजनीकरण

8.6.1..2हैलोजनीकरण

8.6.1.3 हाइड्रोहैलोजनीकरण

8.6.1.4 हाइड्रोबोरेन

8.6.1.5 ऑक्सीमर्क्यूरीकरण-विमर्क्यूरीकरण

8.7 सारांश

8.8 शब्दावली

8.9 संदर्भ ग्रन्थ

8.10 बोध प्रश्नों के उत्तर

8.11 अभ्यासार्थ प्रश्न

8.0 उद्देश्य (Objectives)

इस इकाई के अध्ययन के पश्चात् आपको ऐल्कीन एवं चक्रियऐल्कीन के निम्न छवियों की जानकारी प्राप्त हो जाएगी:-

- नामकरण की विभिन्न पद्धतियाँ
- विरचन की विभिन्न विधियाँ
- भौतिक गुणधर्म
- ऐल्कीनों का आपेक्षिक स्थायित्व एवं अतिसंयुग्मन का महत्व, एवं
- रासायनिक अभिक्रियाएँ- हाइड्रोजनीकरण, हैलोजनीकरण, हाइड्रोहैलोजनीकरण, हाइड्रोबोरेनन एवं ऑक्सीमर्क्यूरीकरण-विमर्क्यूरीकरण इलेक्ट्रॉनस्नेही योगात्मक अभिक्रियाएँ । इनकी क्रिया विधियाँ एवं अनुप्रयोग।

8.1 प्रस्तावना (Introduction)

ऐल्कीन हाइड्रोकार्बनों की जीव विज्ञान में महत्त्वपूर्ण भूमिका है । इस श्रेणी का सरलतम यौगिक ऐथीन एक पादप हार्मोन है तथा बीज के अंकुरण एवं फूल एवं फलों के परिपक्वन में विशिष्ट भूमिका निभाता है । कीटों में संदेशों का संचार फीरोमोन्स (Pheromones) द्वारा होता है । फीरोमोन्स एल्कीन यौगिक होते हैं । ऐल्कीनों के द्विआबन्ध पर योगात्मक अभिक्रिया करके कई अन्य यौगिकों का संश्लेषण कर सकते हैं । इसी कारण इस श्रेणी के सदस्य महत्त्वपूर्ण स्थान रखते हैं

इनके नामकरण के विषय में जानकारी खण्ड 8.2 में दी गई है । 8.3 में ऐल्कीनों के संश्लेषण में उपयोग की जाने वाली प्रमुख विधियाँ दी गई हैं । सैत्जेफ का नियम ऐल्कोहॉल के निर्जलीकरण से प्राप्त असममित ऐल्कीन की प्रतिशत मात्रा के विषय में बताया है । यह नियम विस्तार से खण्ड 8.3.2 में बताया गया है । 8.3.3 खण्ड हॉफमान विलोपन समझाता है जिससे सैल्जेफ के नियम के विरुद्ध ऐल्कीन प्राप्त होती है । इस श्रेणी के सदस्यों के भौतिक गुणों की जानकारी खण्ड 8.4 में दी गई है । स्थायित्व के विषय में जानकारी खण्ड 8.5 में दी गई है । खण्ड 8.6 में कुछ मुख्य रासायनिक अभिक्रियाएँ समझाई गई हैं । इस खण्ड में हाइड्रोजनीकरण, हैलोजनीकरण हाइड्रोहैलोजनीकरण मार्कोनिकौफ का नियम, मुक्त मूलक क्रियाविधि द्वारा हाइड्रोबोरीकरण एवं मार्क्यूरीकरण

-विमर्क्यूरीकरण के विषय में जानकारी दी गई है ।

ऐल्कीन एवं चक्रीयऐल्कीन

ऐल्कीन कार्बन एवं हाइड्रोजन से निर्मित असंतृप्त यौगिक होते हैं जिनमें द्विआबन्ध होते हैं । इन्हें ओलीफिन भी कहते हैं क्योंकि हैलोजन से अभिक्रिया करके यह तैलीय द्रव बनाते हैं ।

ऐल्कीन का सामान्य सूत्र C_nH_{2n} होता है (n=2,3,4...) । द्विआबन्ध होने के कारण ये ऐल्केन की तुलना में अधिक अभिक्रियाशील हैं । इस द्विआबन्ध को या एथिलीनिक आबन्ध कहते हैं ।

यदि यह द्विआबन्ध वलय संरचना में उपस्थित हो तो उस यौगिक को साइक्लोऐल्कीन कहते हैं ।

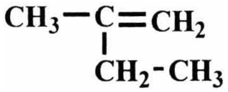
8.2 नामकरण (Nomenclature)

(i) रूढ़ पद्धति (Trivial System): ऐल्केन के 'एन' अनुलग्न के स्थान पर 'इलीन' लगाया जाता हैं । अत: इस पद्धति के अनुसार यह श्रेणी 'एल्किलीनं (alkylene) कहलाती है । उदाहरणार्थ-

C_2H_4 एथिलीन, C_3H_6 प्रोपिलीन, C_6H_8 ब्यूटिलीन

(ii) व्युत्पन्न पद्धति (Derived system): एथिलीन को जनक यौगिक (Parent compound) और सभी एल्कीनों को उसके व्युत्पन्न मानते हुए नाम दिया जाता है । जैसे- :

$H_3C\text{-}CH\text{=}CH\text{-}CH_3$

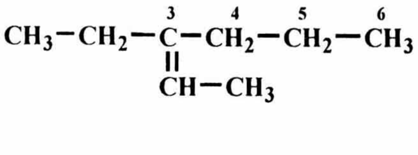


सममित-डाइमेथिलएथिलीन असममित-डाइमेथिलएथिलीन

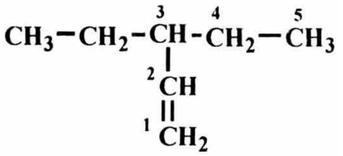
(iii) आई. यू पी. ए. सी. पद्धति : एक द्‌विआबन्ध युक्त विवृत श्रृंखला वाले हाइड्रोकार्बन यौगिकों को इस पद्धति में ऐल्कीन एवं चक्रीय हाइड्रोकार्बन यौगिक जिनमें द्‌विआबन्ध होता है, साइक्लोऐल्कीन कहलाते हैं । नामकरण के लिए सबसे लम्बी श्रृंखला, जिसमें द्‌विआबन्ध हो, का चयन करते हैं । इसे जनक यौगिक मानकर कार्बन परमाणुओं की संख्या के आधार पर ऐल्केन का नाम देकर, अनुलग्न 'ऐन' के स्थान पर 'ईन' लगा देते हैं । द्‌विआबन्ध को उस कार्बन पर स्थित मानते है, जिससे वह आरम्भ होता है और द्‌विआबन्ध वाले कार्बन को न्यूनतम संख्या देतें हैं । नाम लिखते समय द्‌विआबन्ध की स्थिति को 'एल्कीन' के पहले लिखते हैं । यदि कोई प्रतिस्थापी भी उपस्थित हों तो उन्हें संख्या सहित ऐल्कीन के पूर्व लिखते हैं ।

चक्रीय एल्कीनों के नामकरण में भी द्‌विआबन्धित कार्बन को न्यूनतम अंक दिया जाता है । अन्य प्रतिस्थापियो

का अंकन करके नाम में पूर्वलग्नित करते हैं ।



3-ऐथिल-2-हेक्सीन



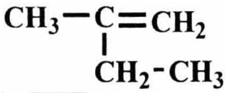
3-ऐथिल-1-पेन्टीन

बोध प्रश्न 1 : निम्न के नाम बताइए :

(1) CH_3-CH_2-CH=CH_2

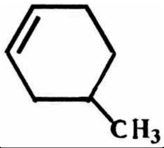
(2)

(3)



(4)

(5)



ऐल्कीन के एक हाइड्रोजन हटाने से प्राप्त समूह ऐल्कीनिल (alkenyl) समूह कहलाता ई । उदाहरणार्थ- -

$CH_2=CH_2$ ऐथीन $\quad$ $CH_2=CH_2$- ऐथीनिल (वाइनिल)

CH_3-$CH=CH_2$ प्रोपीन $\quad$ $CH_2=CH$-CH_2 - 3-प्रोपीनिल (ऐलिल)

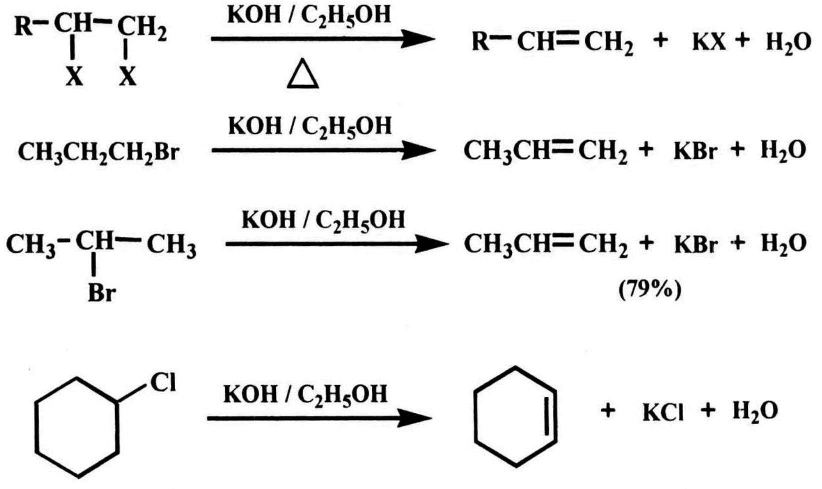
वाइनिल एवं एलिल सामान्यतया उपयोग में लिए जाने वाले नाम हैं ।

8.3 विरचन की विधियाँ (Methods of Preparation)

ऐल्कीनों के विरचन के लिए जिन विलोपन अभिक्रियाओं का उपयोग किया जाता है, वह निम्न हैं-

8.3.1 ऐल्किल हैलाइडों का विहाइड्रोहैलोजनीकरण (Dehydrohalogenation of alkyl halides):

ऐल्किल हैलाइडों को एथेनॉलिक पोटैशियम हाइड्रॉक्साइड के साथ गर्म करने पर संगत ऐल्कीन प्राप्त होती हैं । यह 1,2 विलोपन अभिक्रिया है क्योंकि निकटवर्ती कार्बन परमाणु से हाइड्रोजन एवं हैलोजन का विलोपन होता है ।

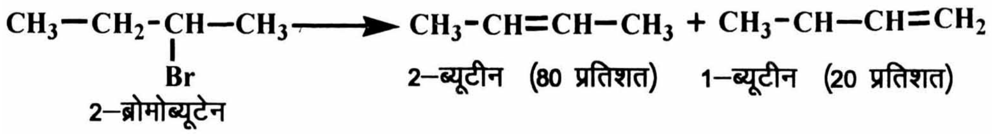


प्राथमिक एल्किल हैलाइडों से ऐल्कीन बहु त कम मात्रा में प्राप्त होती हैं । द्‌वितीयक एवं तृतीय ऐल्किल हैलाइड की अभिक्रियाशीलता का क्रम निम्न है : -

तृतीयक ऐल्किल हैलाइड, > द्‌वितीयक ऐल्किल हैलाइड > प्राथमिक ऐल्किल हैलाइड

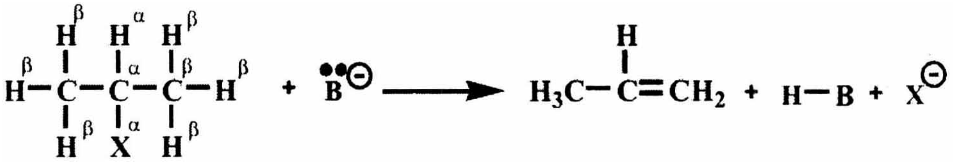
यदि ऐल्किल हैलाइड में हैलोजन वाले कार्बन के दोनों ओर से हाइड्रोजन विलोपित किए जा सकते हों, तब उत्पाद के रूप में ऐल्कीनों का मिश्रण प्राप्त होता है ।

उदाहरणार्थ-



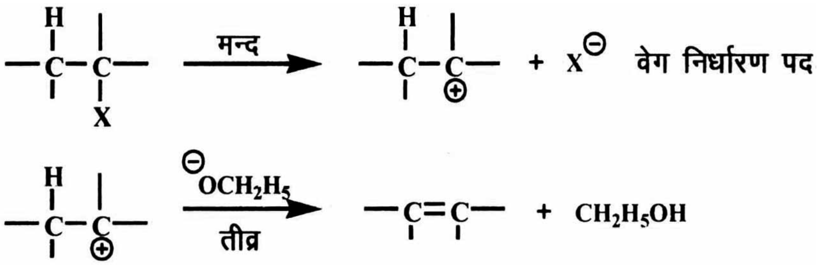
अभिक्रिया विधि में दो σ - आबन्ध टूटकर एक π-आबन्ध बनाते हैं तथा इसके लिए एक प्रबल क्षार की आवश्यकता होती है ।

जिस कार्बन पर हैलोजन जुड़ा होता है, α- कार्बन कहलाता है तथा उसका निकटवर्ती कार्बन β- कार्बन कहलाता है। इस अभिक्रिया में β- हाइड्रोजन का विलोपन होता है, अत: इसे β- विलोपन भी कहते हैं।

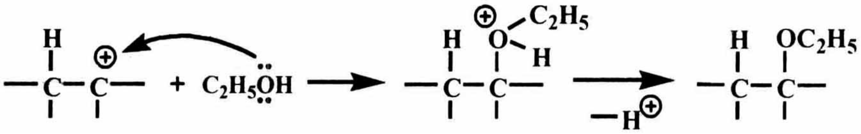


β -विलोपन अभिक्रियाएँ दो प्रकार से हो सकती हैं ।

(i) E1 क्रियाविधि या एक अणुक विलोपन अभिक्रिया (E1 mechanism of Unimolecular Elimination Reaction) इस प्रकार की क्रियाविधि में कार्बोकैटायन का निर्माण होता है, जो कि एक मन्द पद है अत: अभिक्रिया का वेग केवल ऐल्किल हैलाइड की सान्द्रता पर निर्भर करता है। प्रथम पद में ऐल्किल हैलाइड का वियोजन कार्बोकैटायन एवं हैलाइड आयन में हो जाता है।

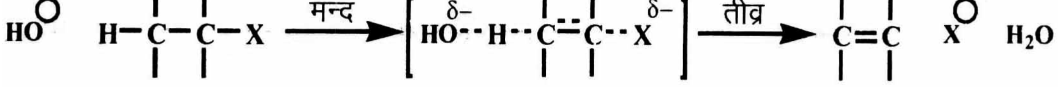


उच्च ताप एवं प्रबल क्षार लेने पर विलोपन उत्पाद अधिक प्राप्त होते हैं। यह देखा गया है कि **E1** के साथ-साथ S_N1 उत्पाद भी प्राप्त होते हैं।



क्षार के रूप में सोडियम एथॉक्साइड $NaOC_2H_5$ एवं एथेनॉल, C_2H_5OH या तृतीय व्यूटॉक्साइड एवं तृतीयक ऐल्कोहॉल भी ले सकते हैं। पोटैशियम तृतीयक व्यूटॉक्साइड बहुत प्रभावी क्षार है।

(ii) क्रियाविधियां द्विअणुक विलोपन अभिक्रिया (E2 mechanism or Bimolecular Elimination) : इस क्रियाविधि में अभिक्रिया दोनों अभिकर्मक-ऐल्किल हैलाइड व क्षार पर निर्भर करती है। यह अभिक्रिया एक ही पद में संक्रमण अवस्था के निर्माण द्वारा पूर्ण होती है। इस संक्रमण अवस्था में आबन्ध आशिक रूप से बनते हैं एवं टूटते हैं, जैसे क्षार एवं हू-हाइड्रोजन के मध्य एवं कार्बन-हैलोजन के मध्य आबन्ध।

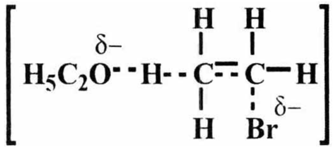


उदाहरणार्थ-जब 2-ब्रोमोप्रोपेन को सोडियम एथॉक्साइड एवं एथेनॉल के साथ गर्म करते हैं, तब प्रोपीन बनती है।

$$CH_3-\underset{Br}{CH}-CH_3 + \overset{\ominus}{O}C_2H_5 \longrightarrow CH_3CH=CH_2 + NaBr + C_2H_5OH$$

$$\text{अभिक्रिया दर} = K\left[CH_3-\underset{Br}{CH}-CH_3\right]\left[\overset{\ominus}{O}C_2H_5\right]$$

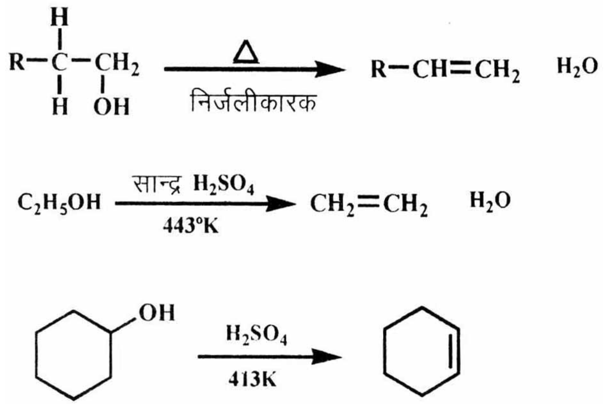
इस दर समीकरण से संक्रमण अवस्था की संरचना निम्न प्रकार लिख सकते हैं ।



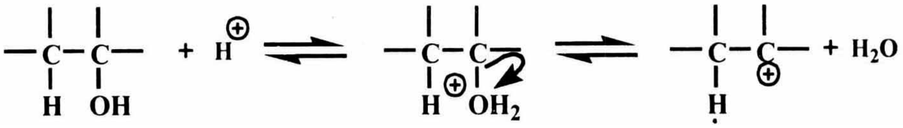
जब क्षारीय एथॉक्साइड आयन β -हाइड्रोजन से आबन्ध बनाना प्रारम्भ करता है, उस समय C_{β}-h_{β} आबन्ध के इलेक्ट्रॉन π-आबन्ध बनना प्रारम्भ करते हैं तथा ब्रोमीन भी अपने कार्बन से बने आबन्ध से इलेक्ट्रॉन युग्म लेकर ब्रोमाइड आयन के रूप में निकलना आरम्भ करता है। इसी कारण OC_2H_5 एवं Br पर आंशिक ऋणावेश होता है अत: इस संक्रमण अवस्था में दो σ -आबन्ध का टूटना एवं एक π-आबन्ध का बनना देखे जा सकते है।

इस क्रियाविधि के लिए भी ऐल्किल हैलाइड की अभिक्रियाशीलता का क्रम निम्न होता है- तृतीयक > द्वितीयक > प्राथमिक ऐल्किल हैलाइड >CH_3X

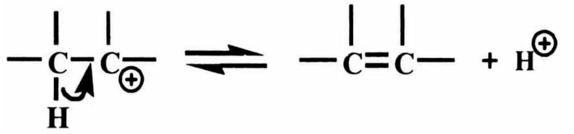
8.3.2 ऐल्कोहॉल का निर्जलीकरण (Dehydration of alcohol): इस β -विलोपन अभिक्रिया में अम्लीय उत्प्रेरक प्रयुक्त होता है, जैसे, सान्द्र H_2SO_4, निर्जल $ZnCl_2$, ऐलुमिना (Al_2O_3) सान्द्र H_3PO_3, HPO_3, P_2O_5 आदि।



क्रियाविधि. प्रथम पद में ऐल्कोहॉल अम्ल द्वारा प्रोटोनीकृत होकर कार्बोकैटायन बनाता है।



निर्जलीकरण के लिए निकटवर्ती कार्बन परमाणुओं से H और OH निकलते हैं। पर OH एक अच्छा अवशिष्ट समूह (leaving group) नहीं है जबकि OH_2 बहुत अच्छा अवशिष्ट समूह है। इसी कारणवश OH का पहले प्रोटोनीकरण अम्ल उत्प्रेरक द्वारा कराई जाती है। इस धनावेशित ऑक्सीजन वाले आयन को ऑक्सोनियम आयन कहते हैं। इस अभिक्रिया में प्रोटोनीकृत ऐल्कोहॉल द्वारा कार्बोकैटायन बनना **E1** क्रियाविधि का प्रथम पद (वेग निर्धारक पद) है। द्वितीय पद में कार्बोकैटायन निकटवर्ती C-H के वियोजन द्वारा ऐल्कीन बनाती है।

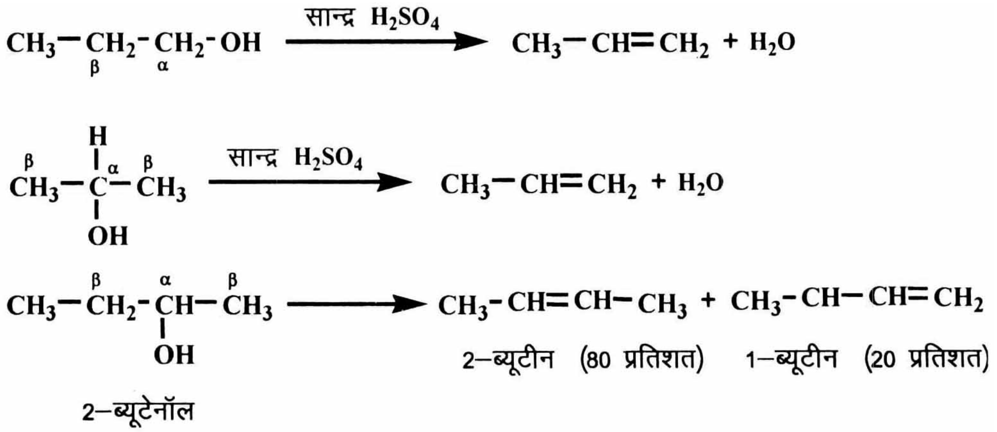


ऐल्कोहॉल की अभिक्रियाशीलता का क्रम तृतीयक, द्वितीयक, प्राथमिक दर्शाता है कि यह अभिक्रिया **E1** द्वारा ही सम्पन्न होती है।

ऐल्कोहॉल क निर्जलीकरण में क्षेत्र वरणात्मकता -सैत्जेफ नियम

(Regioselectivity in dehydration of alcohol-Saytzeff's Rule):

यदि ऐल्कोहॉल में दो प्रकार के β -हाइड्रोजन होते हैं, तो दो प्रकार के ऐल्कीन बनने की सम्भावना होती है । उदाहरणार्थ-



इस अभिक्रिया में 2- ब्यूटीन मुख्य उत्पाद के रूप में प्राप्त होता है। जब दो प्रकार के हाइड्रोजन का विलोपन सम्भव हो तो अणु के किस क्षेत्र से प्रोटोन का विलोपन होकर कौनसा ऐल्कीन बने, इस क्षेत्र की वरणात्मकता (Regioselectivity) कहते हैं।

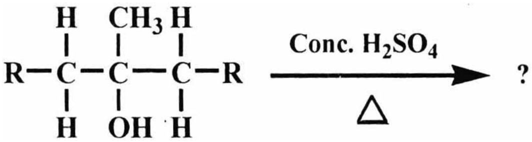
ऐल्कीन के मिश्रण में किस ऐल्कीन की प्रतिशत मात्रा अधिक होगी, यह सैत्जेफ के नियम से पता लगता है।

सैत्जेफ का नियम (Saytzeff 's Rule): यदि किसी विलोपन अभिक्रिया के फलस्वरूप दो ऐल्कीनों की बनने की संभावना हो तो बहुशाखित (More branched) ऐल्कीन अधिक मात्रा में बनेगी और कम शाखित (Less branched) ऐल्कीन कम बनेगी अर्थात् वह ऐल्कीन अधिक मात्रा में बनेगा जिसके द्विआबन्ध बनाने वाले कार्बन पर अधिक ऐल्किल समूह उपस्थित हों।

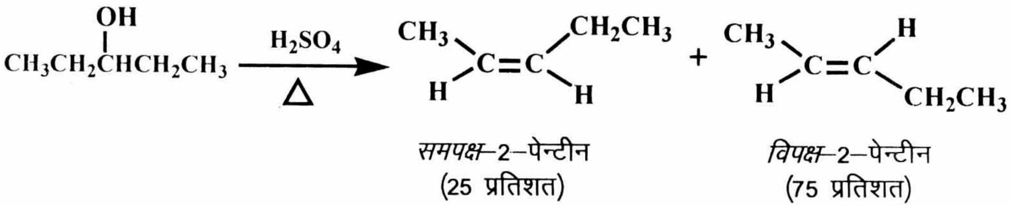
इस नियम के परिपेक्ष्य में अब यदि 2-ब्यूटीन एवं 1-ब्यूटीन की संरचनाएँ देखें, तो 2-ब्यूटीन के sp^2 कार्बन परमाणुओं पर दो मेथिल समूह उपस्थित हैं, जबकि

1-ब्यूटीन के sp^2 कार्बन परमाणुओं पर एक एल्किल (एथिल) समूह उपस्थित हैं। अत: मिश्रण में 2-ब्यूटीन मुख्य उत्पाद जैसे प्राप्त होता है। बहु शाखित ऐल्कीनों का स्थायित्व कम शाखित एल्कीन की तुलना में अधिक होता है।

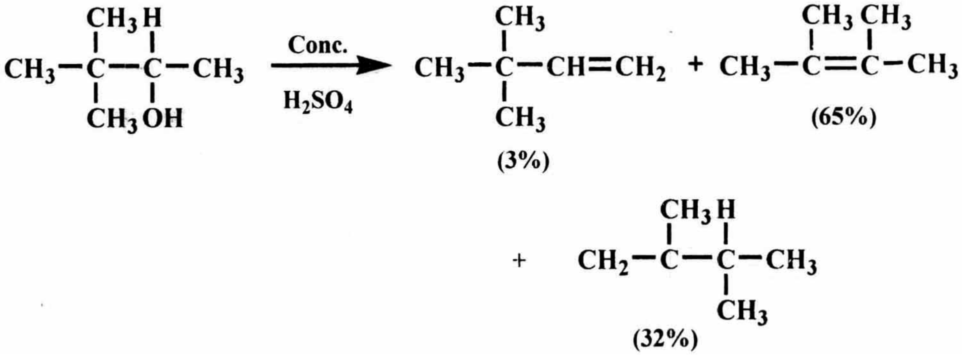
बोध प्रश्न-2 : निम्न ऐल्कोहॉल के निर्जलीकरण से कौन सी ऐल्कीन मुख्य उत्पाद के रूप प्राप्त होगी।



यदि निर्जलीकरण के फलस्वरूप दो समावयवी ऐल्कीन बनते हैं, तो इस अभिक्रिया में क्षेत्र वरणात्मक के साथ ही त्रिविम वरणात्मकता भी देखी जाती है। वह ऐल्कीन अधिक मात्रा में बनती हैं, जो अधिक त्रिविम स्थायी होती है। उदाहरणार्थ-



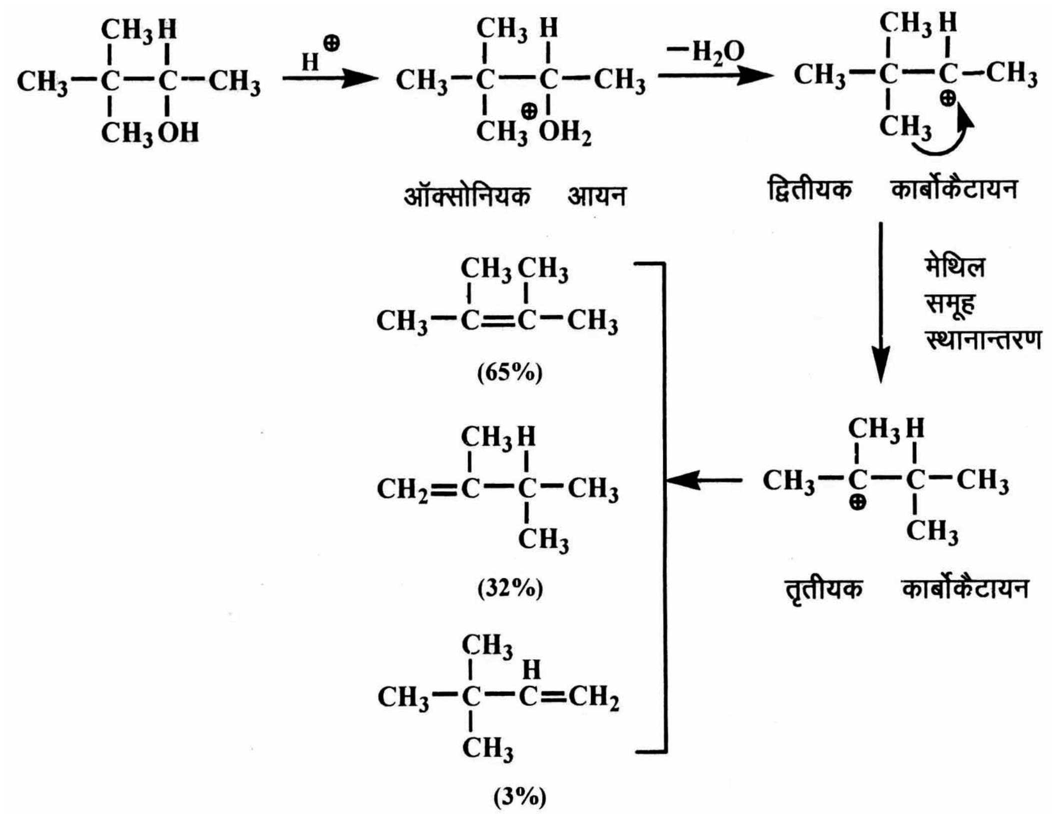
यह भी देखा गया है कि निर्जलीकरण के फलस्वरूप आपेक्षित ऐल्कीन न मिलकर उसकी समावयवी ऐल्कीन प्राप्त होती है। उदाहरणार्थ-



इस प्रकार के ऐल्कोहॉल से जब कार्बोकैटायन बनता है, तब उसमें पुनर्विन्यास होकर अधिक स्थायी कार्बोकैटायन बनता है, तथा फिर β - हाइड्रोजन के विलोपन द्वारा ऐल्कीन बनती है। यह पुनर्विन्यास दो प्रकार से होता है-

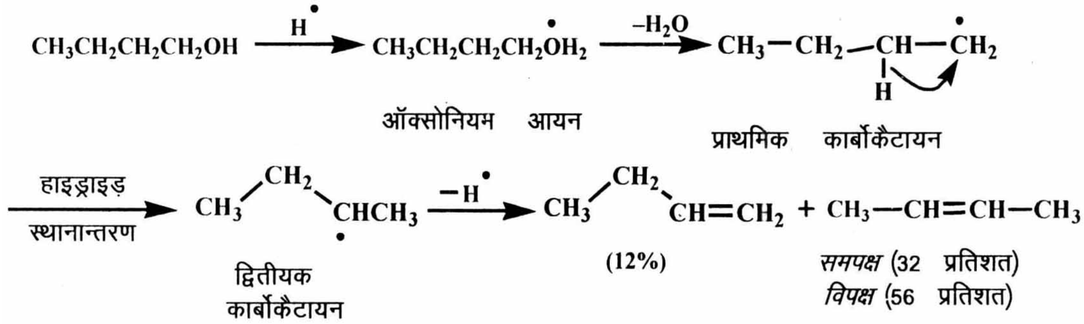
(i) ऐल्किल समूह का स्थानान्तरण (Alkyl group migration) :

3, 3-डाइमेथिल-2-व्यूटेनॉल से 2, 3-डाइमेथिल-2-ब्यूटीन (65%) एवं 2, 3-डाइमेथिल-1 -ब्यूटीन (32%) प्राप्ति को निम्न पुनर्विन्यास द्वारा समझाया जा सकता है।



इस पुनर्विन्यास का प्रेरक बल (driving force) है द्‌वितीयक कार्बोकैटायन से अधिक स्थायी कार्बोकैटायन का बनना है।

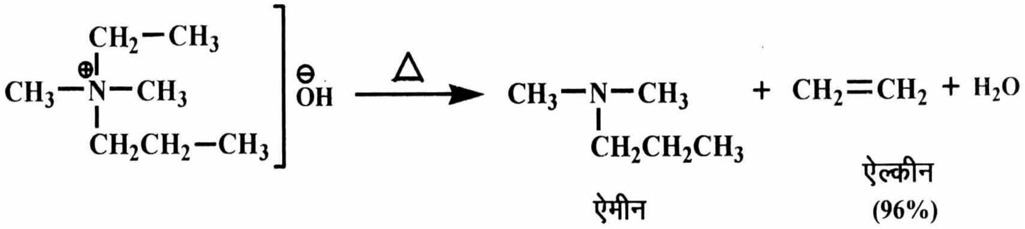
(ii) हाइड्राइड आयन का स्थानान्तरण (Hydride ion migration) इस स्थानान्तरण का भी प्रेरक बल अधिक स्थायी कार्बोकैटायन का बनाना है।



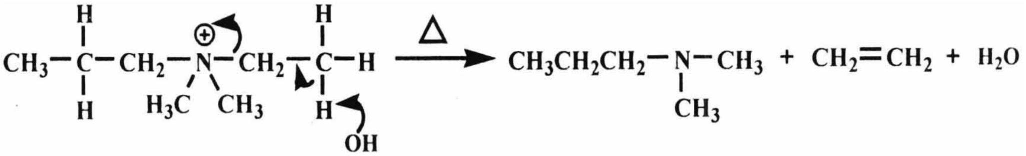
8.3.3 हॉफमान विलोपन (Hoffman Elmination): इस विलोपन अभिक्रिया में सैत्जेफ के नियम के विपरीत कम प्रतिस्थापित ऐल्कीन अधिक मात्रा में प्राप्त होती है । चतुष्क अमोनियम लवण को सर्वप्रथम उसको हाइड्रॉक्साइड में परिवर्तित किया जाता है । अब इस चतुष्क अमोनियम हाइड्रॉक्साइड को गर्म करने पर सैत्जेफ के नियम के विरुद्ध कम प्रतिस्थापित ऐल्कीन निम्न प्रकार मिलती है:-

$$2R_4\overset{\oplus}{N}\overset{\ominus}{I} + Ag_2O + H_2O \longrightarrow 2R_4\overset{\oplus}{N}\overset{\ominus}{O}H + 2AgI$$

चतुष्क अमोनियम हाइड्रॉक्साइड़

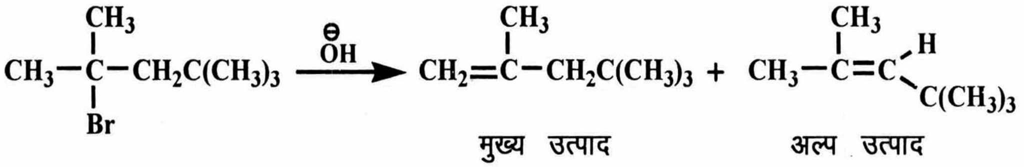


इस चतुष्क हाइड्रॉक्साइड में तीन प्रकार के ऐल्किल समूह जुड़े हैं किन्तु विलोपन के उपरान्त ऐल्कीन, ऐथीन प्राप्त होती है । इसे निम्न क्रियाविधि द्वारा समझाया गया है -



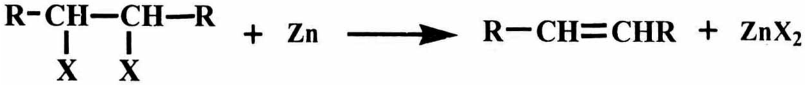
नाइट्रोजन का तीव्र -I प्रभाव होने के कारण सभी β -कार्बन इलेक्ट्रॉन न्यून हो जाते हैं । अत: के साथ H_2O के रूप में मुक्त होने की क्षमता रखते हैं । किन्तु यदि β कार्बन से कोई ऐल्किन समूह जुड़ा हों तो वह +I प्रभाव होने के कारण β कार्बन पर इलेक्ट्रॉन की कमी को अपने इलेक्ट्रॉन शिथिल कर कम कर देता है । अत: ऐसे β-H नहीं निकलते हैं जिन पर मेथिल समूह प्रस्थापित हों । अत: उदाहरण में दिए गए टेट्राऐल्किलअमोनियम हाइड्रॉक्साइड से ऐथिल समूह टूटकर ऐथीन उच्च लब्धि में बना है । यह विलोपन इस प्रकार क्षेत्र वरणात्मकता (Regioselectivity) प्रदर्शित करता है, जो सैत्जेफ नियम के विपरीत है ।

अत: हॉफमान नियम के अनुसार शाखित ऐल्किल समूहों की उपस्थिति में कम प्रतिस्थापित ऐल्कीन मुख्य उत्पाद के रूप में प्राप्त होते हैं । शाखाएँ बढ़ने पर सैत्जेफ विलोपन को हॉफमान विलोपन में बदला जा सकता है । तब ऐल्किल हैलाइडों में भी इस नियम की पालना देखी गई है । उदाहरणार्थ-



8.3.4 डाइहैलाइडों का विहैलोजनीकरण (Dehalogenation of dihalides)

(i) **निकटवर्ती या मूलाम डाइहैलोऐल्केन से (From vicinal dihaloalkanes):** यदि किसी यौगिक में निकटवर्ती कार्बन परमाणुओं पर हैलोजन उपस्थित हों, तो उस यौगिक को मूलाभ या विसिनल डाइहैलोऐल्केन कहते हैं । इन्हें जस्ता चूर्ण के साथ गर्म करने पर एल्कीन प्राप्त होती हैं ।



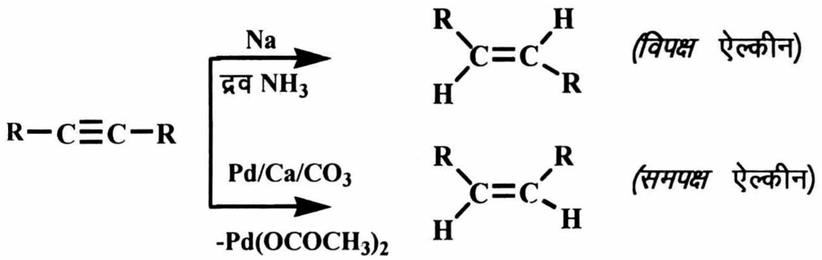
(ii) **जैम-डाइहैलाइडो से (From gem- dihalides):** यदि किसी यौगिक में एक ही कार्बन परमाणु पर दोनों हैलोजन उपस्थित हों, तो ऐसे यौगिक को जैम-डाइहैलाइड कहते हैं । इन्हें जिंक चूर्ण के साथ गर्म करने पर उच्च ऐल्कीन प्राप्त होती हैं ।

$$2R - CH_2CHBr_2 + 2Zn \longrightarrow RCH_2CH = CHCH_2R + 2ZnBr_2$$

8.3.5 ऐल्काइनों के हाइड्रोजनीकरण द्वारा: ऐल्कीनों को ऐल्काइनों के हाइड्रोजनीकरण द्वारा भी प्राप्त किया जा सकता हैं यह योगात्मक अभिक्रिया उत्प्रेरक की उपस्थिति में करवाने पर त्रिआबन्ध का आंशिक हाइड्रोजनीकरण होकर द्विआबन्ध प्राप्त होता है ।

$$HC \equiv CH + H_2 \longrightarrow CH_2 = CH_2$$

यदि ऐल्काइन असममित होती है, तो ऐल्कीन भी दो प्रकार की समपक्ष (cis or syn) एवं विपक्ष (trans or anti) बनने की संभावना होती है । यह निर्भर करता है कि कौन सा उत्प्रेरक प्रयुक्त हो रहा है । उदाहरणार्थ-



ऐल्कीन प्राप्त करने के लिए लिण्डलर उत्प्रेक उपयोग करते हैं । यदि Pd/$CaCO_3$ को $Pb(OCOCH_3)_2$ से धोकर प्राप्त होता है ।

बोध प्रश्न- 3 :

(अ) 2 -मेथिलप्रोपीन को निम्न से कैसे प्राप्त करेंगे?

(i) ऐल्किल हैलाइड से

(ii) ऐल्कोहॉल से

(ब) सैत्जेफ नियमानुसार 2 -मेथिलसाइक्लोहेक्सेनॉल के निर्जलीकरण से मुख्य एवं अल्प उत्पाद क्या होंगे?

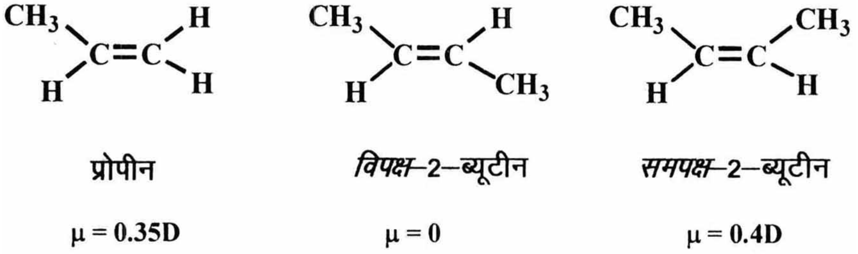
(स) को गर्म करने पर कौनसे ऐल्कीन की लब्धि अधिक होगी?

8.4 भौतिक गुणधर्म (Physical Properties)

दो से चार कार्बन संख्या वाली ऐल्कीनों गैसीय, पाँच से पन्द्रह संख्या वाली द्रव एवं इसे उच्च ऐल्कीन ठोस होते हैं । यह जल में अविलेय व अध्रुवीय कार्बनिक विलायकों, जैसे बेन्जीन एवं कार्बन ट्रेटाक्लोराइड में विलेय हैं । कार्बन की संख्या बढ़ने पर इनके क्वथनांक एवं गलनांक बढ़ते हैं । सममित ऐल्कीनों के क्वथनांक असममित ऐल्कीनों की तुलना में अधिक होते हैं । समपक्ष ऐल्कीन ऐल्किल समूह

के +I प्रभाव के कारण ध्रुवीय होते हैं तथा कम सममित अणु होने के कारण ठोस अवस्था में अपेक्षाकृत ढ़ीले बंधे होते हैं अत: इनका गलनांक कम होता है ।

सममित एवं विपक्ष ऐल्कीन अध्रुवीय होते हैं । ऐल्कीनों में sp^2 कार्बन होने के कारण कुछ ध्रुवण होता है क्योंकि इस संकरण वाले कार्बन sp^3 कार्बन की अपेक्षा ऋणविद्युती होते हैं ।

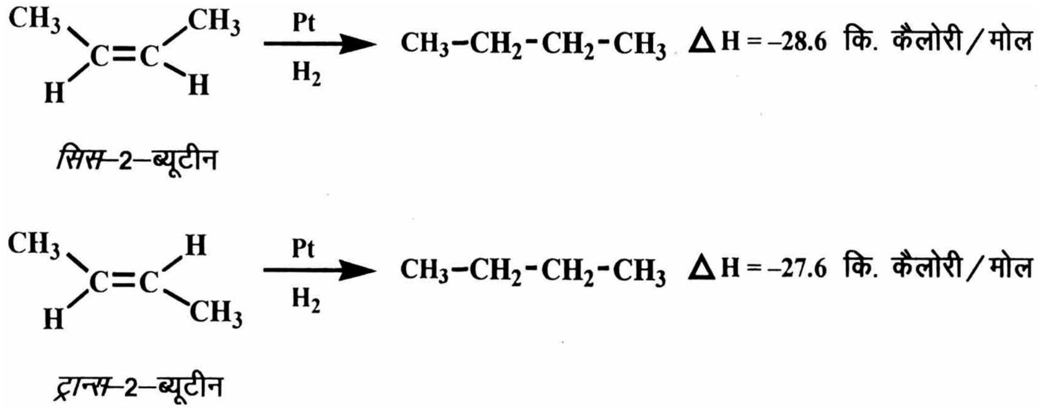


8.5 ऐल्कीनों का आपेक्षिक स्थायित्व (Relative stability of alkenes)

यदि दो समावयवी ऐल्कीनों के हाइड्रोजनीकरण पर समान ऐल्केन प्राप्त होते हैं, तो उनके आपेक्षिक स्थायित्व को उनकी हाइड्रोजनीकरण की ऊष्माओं के अन्तर द्वारा गणना कर सकते हैं । इसे ऐन्थेल्पी परिवर्तन ΔH द्वारा प्रदर्शित करते हैं ऊष्मा का जितना अधिक मान होगा, वह ऐल्कीन उतना ही अधिक अस्थायी होगा क्योंकि यह ऊष्मा यौगिक की स्थितिज ऊर्जा का माप होती है, और जितनी स्थितिज ऊर्जा अधिक होती है, वह यौगिक उतना ही अधिक अस्थायी होता है । उदाहरणार्थ-

$CH_3CH_2CH = CH_2 \xrightarrow[H_2]{Pt} CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_3 \Delta H = 30.3$ **की. कैलोरी / मोल**

1- ब्यूटीन



अत: हाइड्रोजनीकरण की ऊष्मा के आधार पर उक्त समावयवी ऐल्कीनों के स्थायित्व का क्रम निम्न है :-

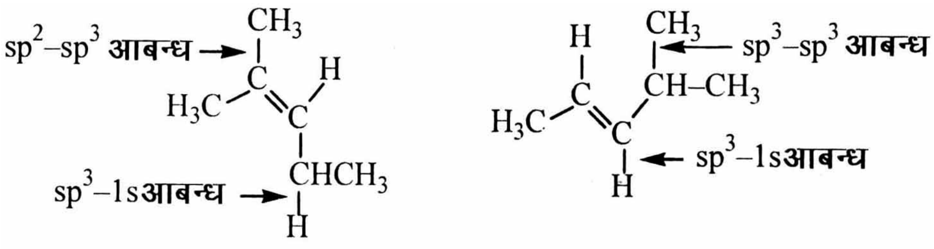
ट्रान्स 2-ब्यूटीन > सिस 2-ब्यूटीन > 1-ब्यूटीन

विभिन्न ऐल्कीनों की हाइड्रोजनीकरण की ऊष्माओं की गणना से यह पता चलता है कि sp^2 कार्बन पर जितने अधिक ऐल्किल समूह होते हैं, वह उतना ही अधिक स्थायी होता है । अत: स्थायित्व का क्रम निम्न होगा :-

$R_2C=CR_2$ > $R_2C=CHR$ > ट्रान्स RCH = CHR > सिस RCH = CHR $\simeq$ $R_2C = CH_2$>

$RHC = CH_2 > H_2C = CH_2$

द्विआबन्ध पर शाखन (branching) स्थायित्व को बढ़ाता है ।

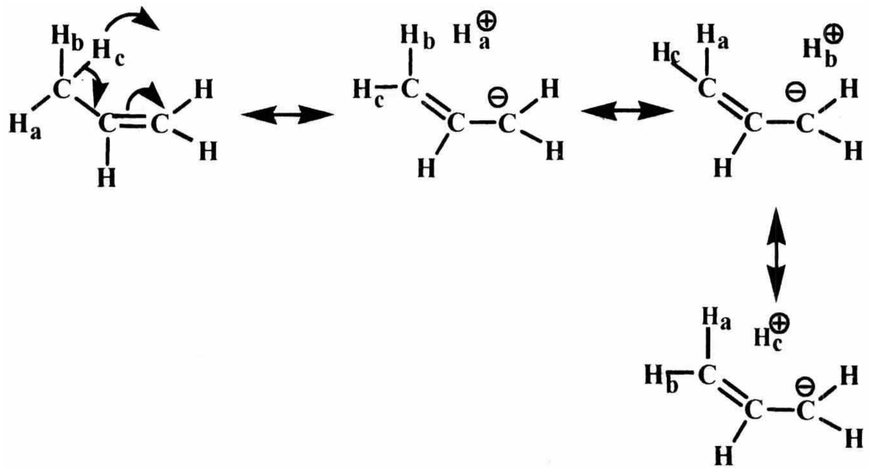


अधिक स्थायी   अधिक स्थायी

जब sp^2-sp^3 कार्बन-कार्बन आबन्ध बनता है, तब वह sp^3- sp^3 कार्बन-कार्बन आबन्ध से अधिक प्रबल होता हे । sp^2 कार्बन की विद्युतऋणता sp^3 कार्बन की तुलना में अधिक होती है । ऐल्किल समूह +I के प्रभाव के कारण वह इलेक्ट्रॉन निर्मोची

होता है । अत: sp^2-sp^3 आबन्ध प्रबल होता तथा ऐसे जितने अधिक आबन्ध होंगें, एल्कीन उतना ही अधिक स्थायी होगा।

ऐल्कीनों के स्थायित्व को अतिसंयुग्मन (Hyperconjugation) के आधार पर भी समझाया गया है । जब एल्किल समूह के C-H आबन्ध के इलेक्ट्रॉन अतिव्यापन दर्शाते हैं तथा अनुनादी संरचनाएँ निम्न प्रकार लिखी जा सकती है :-

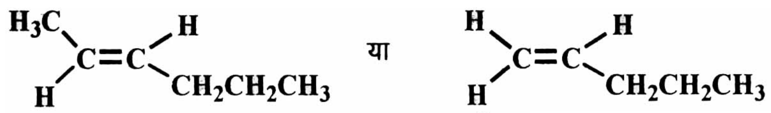


प्रोपीन की अतिसंयुग्मन दर्शाती अनुनादी संरचनाएँ

अत: जितने अधिक ऐल्किल समूह द्विआबन्धित कार्बन पर उपस्थित होंगे उसकी उतनी ही अधिक अनुनादी संरचनाएँ लिखी जा सकती हैं, तथा उतना स्थायी ऐल्किल प्रतिस्थापित ऐल्कीन होगा ।

बोध प्रश्न 4 : निम्न यौगिकों में अधिक स्थायी कौन सा होगा ?

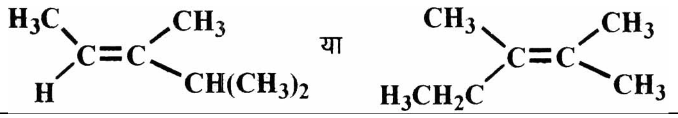
(i)



(ii)

(iii)

(iv)

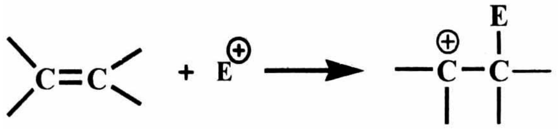


8.6 रासायनिक अभिक्रियाएँ

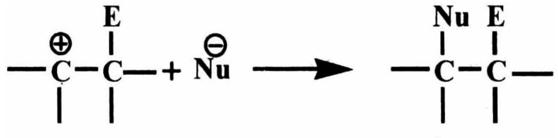
ऐल्कीनों में π -आबन्ध होने के कारण मुख्यत: इलेक्ट्रॉनस्नेही योगात्मक अभिक्रियाएँ देखी जाती हैं ।

8.6.1 इलेक्ट्रॉनस्नेही योगात्मक अभिक्रियाएँ

इन अभिक्रियाओं में अभिकर्मक (इलेक्ट्रॉनस्नेही) के प्रभाव से ऐल्कीन के π -आबन्ध में ध्रुवण हो जाता है । इस प्रभाव को इलेक्ट्रोमरी प्रभाव कहते हैं । ऋणावेशित कार्बन पर इलेक्ट्रोफाइल जुड़ जाता है और इस प्रकार कार्बोकैटायन का निर्माण प्रथम पद में होता है । यह पद मन्द गति से होने वाला, अत: वेग निर्धारक पद होता है ।

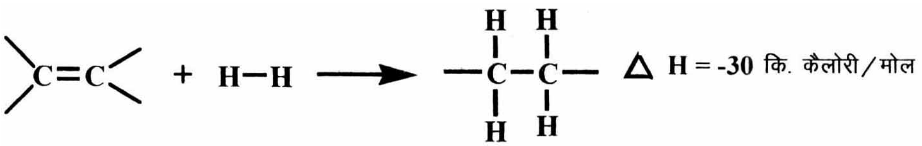


द्वितीय पद में इस कार्बोकैटायन पर नाभिकस्नेही का योग होता है एवं योगोत्पाद (adduct or addition product) बन जाता है ।



योगात्पाद

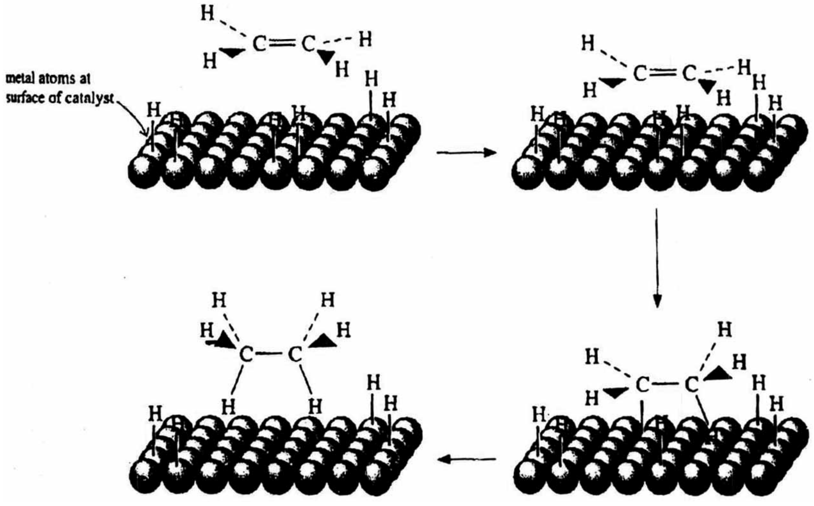
8.6.1.1 हाइड्रोजनीकरण (Hydrogenation): किसी असंतृप्त पर हाइड्रोजन का योग हाइड्रोजनीकरण कहलाता है । इस अभिक्रिया में ऐल्कीन का एक π -आबन्ध एवं हाइड्रोजन का एक आबन्ध टूटकर दो नए σ -आबन्ध बनते हैं । यह एक ऊष्माक्षेपी अभिक्रिया है तथा उत्पाद में अभिकारकों की तुलना में अधिक प्रबल आबन्ध होते हैं ।



इस अभिक्रिया की सक्रियण ऊर्जा उच्च होती है अत: यह बहुत मन्द गति से होती है । यदि उत्प्रेरक का उपयोग किया जाए, तो सक्रियण ऊर्जा कम हो जाती है तथा अभिक्रिया की गति बढ़ जाती है । उत्प्रेरकों एवं उत्प्रेरण के विषय में जानकारी ऐल्केनों के विरचन खण्ड (खण्ड 7.7.1) में दी गई हैं ।

विषमांगी उत्प्रेरण में धातु उत्प्रेरक के पृष्ठतल पर हाइड्रोजन का अणु अधिचूषित (adsorb) हो जाती है । यह एक रासायनिक अभिक्रिया है, जिसमें H-H का प्रबल आबन्ध लगभग टूट जाता है एवं दो नए प्राप्त M-H σ - आबन्ध बनते हैं **(अ)** ।

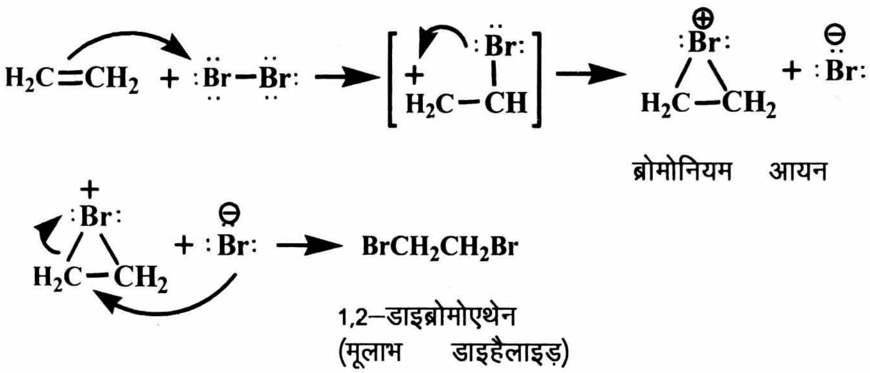
इस स्थिति में जब ऐल्कीन की टक्कर हाइड्रोजन अधिचूषित उत्प्रेरक की सतह से होती है, तब ऐल्कीन धात्विक उत्प्रेरक की सतह के रिक्त कक्षकों के साथ अपने p- कक्षक की पालियों द्वारा संकुलीकरण (complexation) करता है । **(ब)** इस प्रकार π आबन्ध टूटकर नए दुर्बल M-C आबन्ध बनते हैं । इसके पश्चात् दो हाइड्रोजन परमाणुओं का स्थानान्तरण उत्प्रेरक की सतह से कार्बन परमाणुओं पर हो जाता है तथा ऐल्केन का निर्माण होता है । **(स)** ऐल्कीन के π-आबन्ध का टूटना, हाइड्रोजन के आबन्ध का टूटना और CH आबन्धों का बनना, सभी क्रियाएँ धातु के पृष्ठतल पर होती है । जब ऐल्केन उत्पाद सतह पर बन जाता है, तब वह अपने स्थान से विसरित (diffuse) हो जाता हैं (चित्र 8.1)



चित्र 8.1 : उत्प्रेरक की उपस्थिति में ऐल्कीन का हाइड्रोजनीकरण

8.6.1.2 हैलोजनीकरण (Halogenation): जब ऐल्कीन की अभिक्रिया हैलोजन, जैसे Cl_2 या Br_2, के साथ करवाते हैं, तो मूलाभ डाइहैलाइड बनते हैं । यद्यपि हैलोजन ऋणविद्युत तत्व होते हैं, किन्तु जब ऐल्कीन का अणु इसके समीप आता है, तो हैलोजन का एक परमाणु जो ऐल्कीन की ओर होता है, वह π-आबन्ध के इलेक्ट्रॉन को ग्रहण कर लेता है तथा अपने इलेक्ट्रॉन को

दूसरे हैलोजन परमाणु को दे देता है । एक हैलोजन अणु इस प्रकार का वियोजित होकर Br^+ और Br^- या Cl^+ और Cl^-बनाते हैं ।

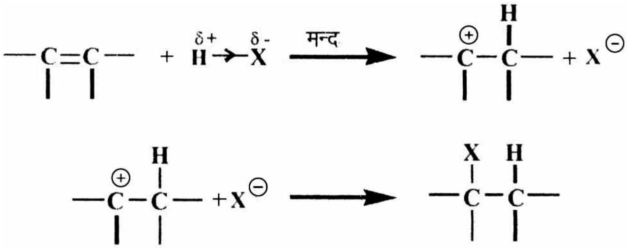


कोष्ठक में दिया गया कार्बोकैटायन नहीं बनता है, अपितु ब्रोमीन का एक अनाबंधी इलेक्ट्रॉन युग्म (Non-bonded electron pair) धनावेशित कार्बन से आबन्ध बनाकर चक्रीय ब्रोमोनियम आयन बनाता है । अभिक्रिया के दूसरे पद में $Br^{\ominus}$ का आक्रमण ब्रोमोनियम आयन पर होता है तथा मूलाभ डाइहैलाइड़ बन जाता है, जिसमें दोनों हैलोजन परमाणुओं का योग विपरीत या ट्रान्स होता है ।

यह अभिक्रिया किसी यौगिक में असंतृप्ति का परीक्षण है । यदि किसी यौगिक में असंतृप्ति होगी, तो ब्रोमीन का विलयन डालने पर बहु आबन्ध पर उसका योग हो जाता है एवं गहरे लाल रंग के स्थान पर रंगहीन डाइब्रोमाइड बन जाता है । अत: ब्रोमीन विलयन का रंगहीन होना यौगिक में असंतृप्ति का सूचक होता है ।

8.6.1.3 हाइड्रोहैलोजनीकरण (Hydrohalogenation)

(i) **इलेक्ट्रॉस्नेही योगात्मक क्रियाविधि:** इस महत्वपूर्ण अभिक्रिया के फलस्वरूप ऐल्कीन एवं हाइड्रोजन हैलाइड ऐल्किल हैलाइड बनते हैं ।



असममित ऐल्कीन लेने पर दो प्रकार के ऐल्किल हैलाइड संभव है । उदाहरणार्थ-

$$CH_3-CH=CH_2 \xrightarrow{HBr} CH_3CH_2CH_2Br + CH_3-\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{CH}}-CH_3$$

1–ब्रोमोप्रोपेन (अल्प उत्पाद) 2–ब्रोमोप्रोपेन (मुख्य उत्पाद)

इस अभिक्रिया का अध्ययन रूसी रसायनज्ञ मार्कोनीकॉफ ने 1869 में किया तथा एक नियम प्रतिपादित किया, जिसे मार्कोनीकॉफ का नियम कहते हैं ।

मार्कोनीकॉफ का नियम (Markonikoff 's Rule) असममित ऐल्कीन पर जब हाइड्रोजन हैलाइड या ध्रुवीय अणु का योग होता है तब योग करने वाले अणु का हाइड्रोजन या धनात्मक भाग ऐल्कीन के उस कार्बन परमाणु से जुड़ता है जिस पर हाइड्रोजन परमाणुओं की संख्या पहले से अधिक होती है ।

$$R-\overset{2}{C}H=\overset{1}{C}H_2 + HX \longrightarrow R-\underset{}{\overset{X}{\overset{|}{C}}}H-\overset{H}{\overset{|}{C}}H_2$$

अत: प्रोपीन की HBr से अभिक्रिया में हाइड्रोजन C-1 पर योग करता है । द्वितीय पद में Br^-, C-2 पर जुड़ जाता है । इस अभिक्रिया की क्रियाविधि को निम्न प्रकार व्यक्त किया जाता है :-

(अ) इलेक्ट्रॉनस्नेही का बनना: इस पद में H-Br का वियोजन होकर इलेकट्रॉफाइल, $H^{\oplus}$ बनता है ।

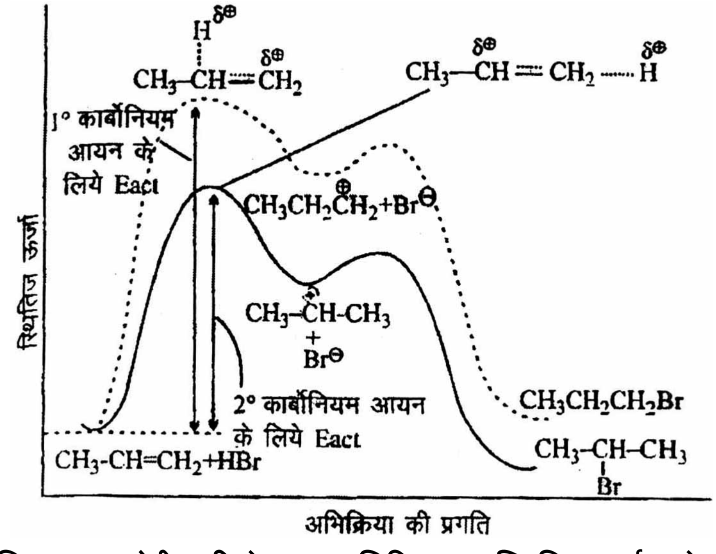
$$H-Br \rightleftharpoons H^{\oplus} + Br^{\ominus}$$

(ब) इलेक्ट्रॉनस्नेही के आक्रमण से मध्यवर्ती कार्बोकैटायन का बनना:

$$CH_3-CH=CH_2 + H \longrightarrow CH_3-\overset{\oplus}{C}H\text{-}CH_3 + CH_3-CH_2-CH_2-\overset{\oplus}{C}H_2$$

द्वितीयक कार्बोकैटायन प्राथमिक कार्बोकैटायन अधिक स्थायी

इस पद में एल्कीन के π -आबन्ध के इलेक्ट्रॉन के संचलन (Movement) के कारण दो प्रकार के कार्बोकैटायन बनते हैं। प्राथमिक एवं द्वितीयक । इनके स्थायित्व एवं संरचना के विषम में खण्ड 2.1 में जानकारी दी गई है । यह ज्ञात है कि द्वितीयक (2^0) कार्बोकैटायन अनुनाद अतिव्यापन के कारण अधिक स्थाई होता है । इसकी सक्रियण ऊर्जा (Eact.) भी कम होती है (चित्र 8.2) ।



चित्र 8.2 : प्रोपीन की के साथ अभिक्रिया का स्थितिज ऊर्जा आरेख

मार्कोनीकॉफ के नियमानुसार द्वितीय पद में इलेक्ट्रोफाइल $H^{\oplus}$ के योग के उपरान्त कार्बोकैटायन बनता है । इसका कारण है कि C_2 पर +I का प्रभाव वाले मेथिल समूह का उपस्थित होना । इसकी उपस्थिति के कारण π -आबन्ध के इलेक्ट्रॉन C_1 की ओर निर्मोचित होते हैं यह C_1

पर इलेक्ट्रॉन घनत्व को बढ़ाता है अत: इलेक्ट्रॉफाइल का योग C_1 पर होता है तथा द्वितीयक (2^0) कर्बोकैटायन मध्यवर्ती बन जाता है ।

बोध प्रश्न 5 : 2-मेथिल प्रोपीन की HBr की अभिक्रिया से क्या उत्पाद बनेंगे?

(ii) मुक्त मूलक क्रियाविधि (Free radical mechanism)

असममित ऐल्कीन की HBr/HCl से अभिक्रिया साधरणतया इलेक्ट्रॉनस्नेही अभिक्रिया होती है तथा मार्कोनीकॉफ नियम का पालन होता है किन्तु यदि अभिक्रिया परॉक्साइड की उपस्थिति में करवाई जाती है, तो उत्पाद मार्कोनीकॉफ के नियम के विपरीत प्राप्त होता है । इसे परॉक्साइड प्रभाव (Peroxide effect) कहते है । उदाहरणार्थ,

$$CH_3-CH=CH_2 + HBr \xrightarrow{\text{परॉक्साइड}} CH_3CH_2CH_2Br$$

1–ब्रोमोप्रोपेन

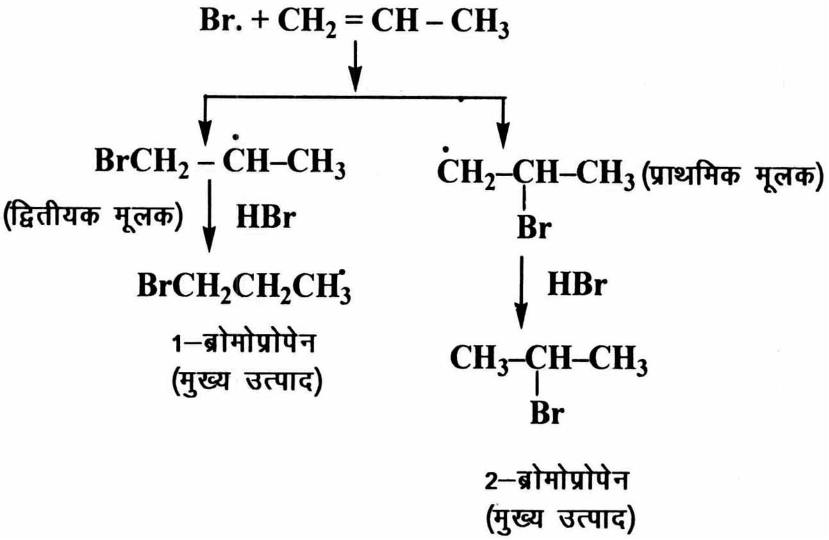
यह अभिक्रिया मुक्त मूलक क्रियाविधि द्वारा सम्पन्न होती है । यह श्रृंखला अभिक्रिया है तथा निम्न तीन पदों में पूर्ण होती है-

(अ) श्रृंखला प्रारम्भ पद : परॉक्साइड़ का समांश विखण्डन होकर ऐल्कॉक्सी मुक्त मूलक बनता है । यह मूलक ब्रोमीन मुक्त मूलक का निर्माण करता है ।

$$RCCOR \longrightarrow 2RO$$

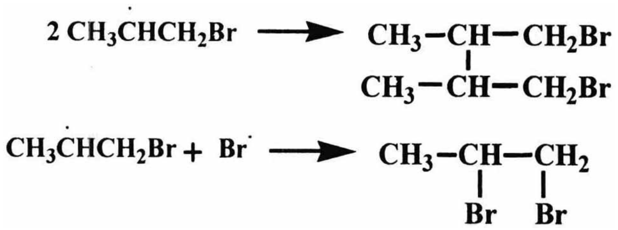
$$RO^{\bullet} + HBr \longrightarrow ROH + \dot{Br}$$

(ब) श्रृंखला संचरण पद: इस पद मैं ब्रोमीन $\dot{Br}$ प्रोपीन के साथ योग कर कार्बन मुक्त मूलक बनाता है । कार्बन मुक्त मूलक द्वितीयक (अधिक स्थायी) तथा प्राथमिक (अल्प स्थायी) प्रकृति के होते हैं। यह मुक्त मूलक इस पद में उत्पाद का निर्माण निम्न प्रकार करता हैं:-



(स) श्रृंखला समापन पद. इस पद में मुक्त मूलक परस्पर योग कर उदासीन अणु बनाते हैं ।

$$\dot{Br} + \dot{Br} \longrightarrow Br_2$$

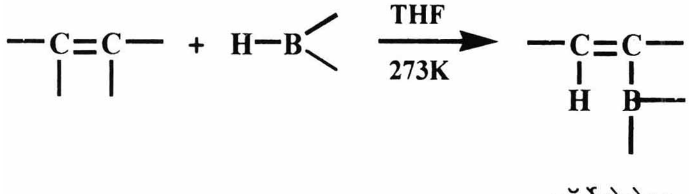


परॉक्साइड प्रभाव केवल HBr के साथ देखा गया है । HCl,HI,HF यह प्रभाव नहीं दर्शाते क्योंकि इनके समांश विखण्डन के लिए पर्याप्त ऊर्जा उपलब्ध नहीं होती है ।

ऐल्कीनों की कुछ अन्य योगात्मक अभिक्रियाएँ निम्न है :-

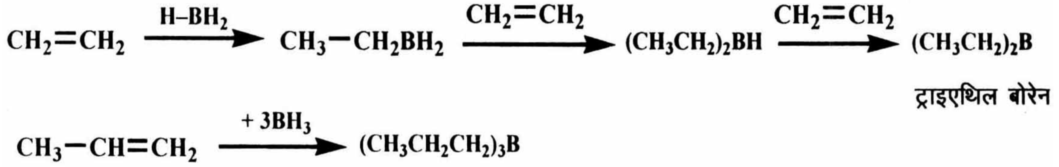
8.6.1.4 हाइड्रोबोरीकरण: ऐल्कीन का ऑक्सीकरण (Hydroboration-Oxidation of alkene):

जब ऐल्कीन की अभिक्रिया बोरॉन हाइड्राइड R_2BH से करवाई जाती है, तो योगात्मक अभिक्रिया के फलस्वरूप ऑर्गेनोबोरेन प्राप्त होते हैं ।

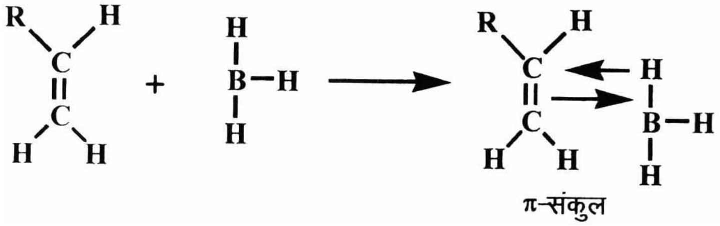


ऑर्गेनोबोरन

ऑर्गेनोबोरेन का कार्बनिक संश्लेष्णों में विशेष महत्व है । इस अभिक्रिया के लिए सबसे उपयुक्त बोरेन-टेट्राहाइड्रोप्यूरेन (BH_3-THF) का विलयन होता है । यह एक अभिक्रियाशील संकुल बनाते हैं तथा 273K पर तीव्र गति से अभिक्रिया करते हैं ।

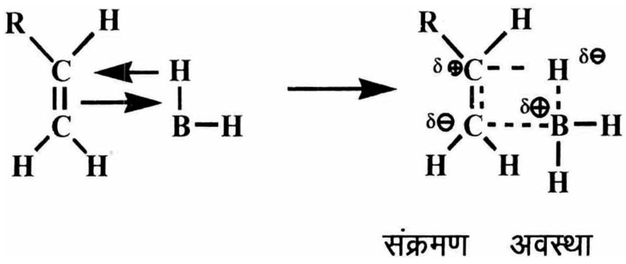


क्रियाविधि : BH_3 एक इलेक्ट्रॉन न्यून यौगिक है अत: यह THF के ऑक्सीजन से इलेक्ट्रॉन युग्म लेकर संकुल बनाता है। जब यह संकुल ऐल्कीन के द्विआबन्ध के समीप आता है, तो π-इलेक्ट्रॉन BH_3 के बोरॉन के p कक्षक में स्थानान्तरित होकर एक π-संकुल बनाते है ।

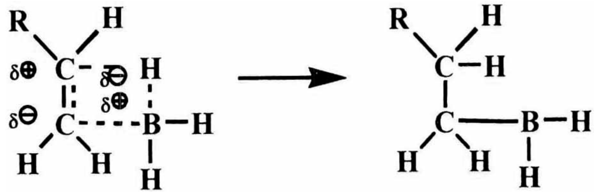


π-संकुल

द्वितीय पद में यह π -संकुल एक चक्रीय चतुष्केन्द्रीय संक्रमण अवस्था में परिवर्तित हो जाता है । इस संक्रमण अवस्था में बोरॉन कम प्रतिस्थापित द्विआबन्धित कार्बन से जुड़ना आरम्भ करता है । साथ ही एक B-H आबन्ध का टूटना, हाइड्रोजन अधिक प्रतिस्थापित कार्बन से जुड़ना एवं π-आबन्ध का टूटना एक साथ होता है ।



यह संक्रमण अवस्था ऐल्किल बोरेन में परिवर्तित हो जाती है ।

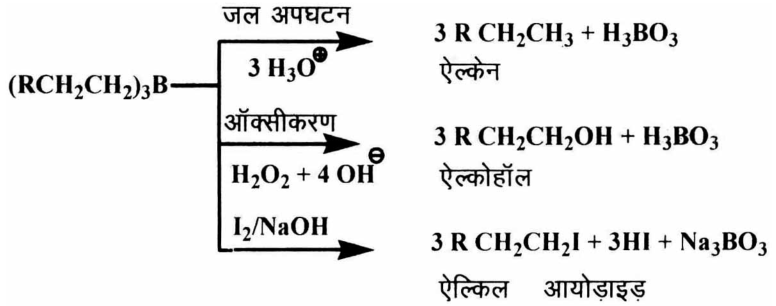


इस प्रकार BH_3 का एक हाइड्रोजन ऐल्किल समूह से प्रतिस्थापित हो जाता है । यह अभिक्रिया तब तक चलती है जब तक तीनों हाइड्रोजन ऐल्किल समूहों से प्रतिस्थापित न हो जाएँ । इस प्रकार ट्राइऐल्किल बोरेन का निर्माण होता है ।

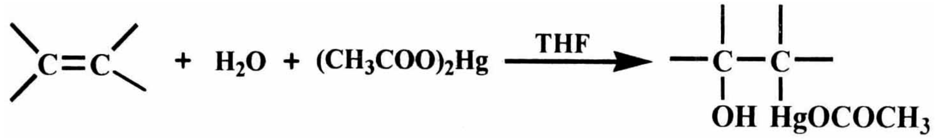
यह अभिक्रिया क्षेत्र वरणात्मकता एवं मार्कोनीकॉफ के नियमानुसार होती है । BH_3 में ध्रुवीकरण के उपरान्त $H^{\delta-}$ और $BH^{\delta+}{}_2$ का योग π-आबन्ध पर योग करता है । अत: H^- उस कार्बन पर जुड़ता है जिस पर हाइड्रोजन की संख्या पहले से कम होती है तथा धनात्मक भाग उस कार्बन पर योग करता है जिस पर हाइड्रोजन की संख्या अधिक होती है । बड़ा समूह (Bulky group) होने के कारण भी BH_2 कम प्रतिस्थापित कार्बन पर योग करता है ।

ऑर्गेनोबोरेन की विभिन्न अभिक्रियाओं द्वारा कई संश्लेषण किए जाते है ।

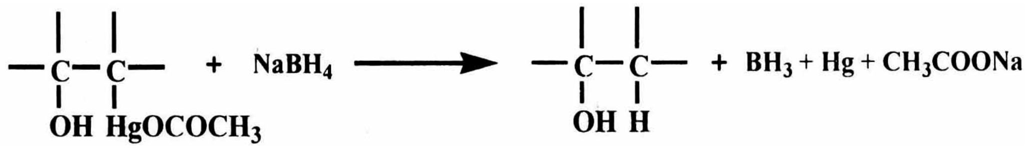
उदाहरणार्थ-



8.6.1.5 ऑक्सीमर्क्यूरीकरण- अपचयन (Oxymercuration - seduction): THF जल की उपस्थिति में मरक्यूरीक ऐसीटेट से ऐल्कीन मार्कोनीकॉफ के नियमानुसार योग कर हाइड्रॉक्सी मर्करी यौगिक बनाते हैं । यह अभिक्रिया ऑक्सीमर्क्यूरीकरण कहलाती है ।



जब इस मर्करी यौगिक का अपचयन सोडियम बोरोहाइड्राइड से कराते हैं, लो ऐल्कोहॉल प्राप्त होता है । साथ ही धातु मर्करी मुक्त होती है । यह पद विमर्क्यूरीकरण कहलाता है ।



उत्पाद से यह स्पष्ट है कि इन अभिक्रियाओं द्वारा जल का एक मोल द्विआबन्ध पर मार्कोनीकॉफ के नियमानुसार योग होता है ।

8.7 सारांश (Summary)

- ऐल्कीन प्रकृति में प्राणी एवं पादप जगत में पाए जाते है । फीरोमोन्स, फलों-फूलों के परिपक्वन के लिए उत्तरदायी हार्मोन्स एवं कई तेलों के सौरभ तथा सुवास (aroma and flovour) में ऐल्कीन पाए जाते हैं ।
- IUPAC के नियमों के अनुसार द्विआबन्ध युक्त हाईड्रोकार्बनो का नामकरण किया जाता है । कुछ सामान्य नाम भी अपना लिए गए जैसे वाइनिल एवं एलिल । यह ऐल्कीनिल समूह हैं, जिन्हें ऐथीन एवं प्रोपीन से एक हाइड्रोजन परमाणु के हटाने से प्राप्त किया जाता है ।
- इन यौगिकों के विरचन के लिए विलोपन अभिक्रियाएँ उपयोग में लाई जाती है । इनमें ऐल्किल हैलाइड़ का विहाड़ोहैलोजनीकरण प्रमुख अभिक्रियाओं में से है । इसके लिए एथेनॉलिक पोटैशियम हाइड्रॉक्साइड के साथ तृतीयक एल्किल हैलाइडों को गरम करने पर अच्छी लब्धि में ऐल्कीन प्राप्त होती हैं । ऐल्कोहॉल के निर्जलीकरण के लिए अप्ल उत्प्रेरक की उपस्थिति में अभिक्रिया करवाते हैं। यह अभिक्रिया क्षेत्र वरणात्मकता प्रदर्शित करती है तथा बहु शाखित ऐल्कीन अधिक प्रतिशत मात्रा में प्राप्त होती है । त्रिविम वरणात्मकता एवं पुनर्विन्यास भी इस अभिक्रिया में देखे जा सकते हैं । विरचन के लिए जब चतुष्क अमोनियम हाइड्रॉक्साइडों का उपयोग करते हैं तो हॉफमान विलोपन होता है एवं सैत्जेफ के नियम के विपरीत कम प्रतिस्थापित ऐल्कीन अधिक मात्रा में मिलते हैं! मूलाभ एवं जैम डाइहैलाइडों को जस्ते के चूर्ण के साथ अभिकृत करने पर भी ऐल्कीन प्राप्त होती हैं।
- हाइड्रोजनीकरण की ऊष्माओं से यह ज्ञात होता है कि जो ऐल्कीन अधिक प्रतिस्थापित होता है, वह अधिक स्थायी होता है, और सिस (समपक्ष) की तुलना में ट्रान्स (विपक्ष) समावयवी अधिक स्थायी है।
- इस इकाई में कुछ इलेक्ट्रोस्नेही योगात्मक अभिक्रियाओं की विस्तार से समझाया गया है। विषमांगी हाइड्रोजनीकरण उत्प्रेरक की सतह पर होती है तथा उसके फलस्वरूप ऐल्केन प्राप्त होते हैं। हैलोजनीकरण विशिष्टत: ब्रोमीनीकरण को असंतृप्ति की पहचान करने के लिए उपयोग में लाया जाता है। यह अभिक्रिया चक्रीय ब्रोमोनियम आयन के द्वारा पूर्ण होती है। हाइड्रोहैलोजनीकरण मार्कोनीकॉफ के नियमानुसार होता है तथा अभिकर्मक का धनात्मक भाग उस द्विआबन्धित कार्बन पर जुड़ता है जिस पर पहले से ही अधिक हाइड्रोजन उपस्थित होते हैं। मुक्त मूलक क्रियाविधि परॉक्साइड की उपस्थिति में कार्य करती है तथा इसमें मार्कोनीकॉफ के नियम का पालन नहीं होता है। हाइड्रोबोरेन द्वारा प्राप्त ऑर्गेनोबोरेन संश्लेषणों के लिए बहुत उपयोगी सबस्ट्रेक्ट है। मरक्यूरीक ऐसीटेट से अभिक्रिया कराने पर मार्क्यूरीकरण-विमर्क्यूरीकरण द्वारा जल का एक मोल द्विआबन्ध पर योग कर मार्कोनीकॉफ उत्पाद देता है।

8.8 शब्दावली (Glossary)

असमित ऐल्कीन : द्विआबन्धित कार्बन परमाणु पर दो ऐल्किल समूह एक ही कार्बन पर जुड़े होते हैं।

इलेक्ट्रॉन न्यून यौगिक : यौगिक जिनका अष्टक अपूर्ण हो।

ऐल्कीन असंतृप्त हाइड्रोकार्बन

ऐल्कीनिल ऐल्कीन के एक हाइड्रोजन प्रतिस्थापन से प्राप्त समूह

सक्रीय ऐल्कीन द्विआबन्ध वलय संरचना वाले हाइड्रोकार्बन

जैम डाइहैलाइड : दो हैलोजन एक ही कार्बन परमाणु पर उपस्थित हो

लिण्डलर उतप्रेरक : $Pd/CaCo_3$ अपचयन में प्रयुक्त होने वाला उत्प्रेरक

विहाइड्रोहैलोजनीकरण अभिक्रिया जिसमें हाइड्रोजन एवं हैलोजन का विलोपन होता है।

विसिनल (मूलाभ) डाइहैलाइड : यौगिक जिसमें दो हैलोजन निकटवर्ती कार्बन पर उपस्थित हों।

β -विलोपन अभिक्रिया: अभिक्रिया जिसमें β कार्बन से किसी समूह का विलोपन हो।

सममित ऐल्कीन : ऐल्कीन जिसमें दो समान समूह दोनों कार्बन पर जुड़े होते हैं।

सैत्जेफ नियम: इस नियम द्वारा ऐल्कीन के मिश्रण में किस ऐल्कीन की प्रतिशत मात्रा अधिक होगी, पता लगाया जा सकता है ।

असममित ऐल्कीन, Asymmetric alkene

इलेक्ट्रॉन न्यून यौगिक, Electron deficient compound

ऐल्कीनिल, Alkenyl

चक्रीय ऐल्कीन, Cylcoalkene

जैम-डाइहैलाइड, Gem-dihalide

लिण्डलर उगेरक, Lindlar’s catalyst

विहाइड्रोहैलोजनीकरण, Dehydrohalogenation

विसिनल (मूलाभ) डाइहैलाइड, Vicinal dihalide

β -विलोपन अभिक्रिया, β -elimination reaction

सममित ऐल्कीन, Symmetric alkene

सैत्जेफ नियम, Saytzeff’s rule

8.9 सन्दर्भ ग्रन्थ (References)

8.9.1 ऑर्गेनिक कैमिस्ट्री- पॉला युर्कानिस ब्रुडस, प्रिटिस हाल ऑफ इण्डिया, नई दिल्ली।

8.9.2 ऑर्गेनिक कैमिस्ट्री- जी मार्क लूड़न, ऑक्सफोर्ड प्रेस, नई दिल्ली।

8.9.3 ऑर्गेनिक कैमिस्ट्री-मॉरिसन एण्ड बॉयड, प्रिटिस हाल ऑफ इण्डिया, नई दिल्ली।

8.9.4 ऑर्गेनिक कैमिस्ट्री-वाल्यूम-I, आई. एल. फिनार, पियरसन एजुकेशन, दिल्ली।

8.10 बोध प्रश्नों के उत्तर

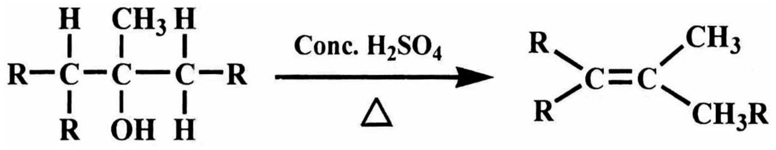
2. (i) I-ब्यूटीन

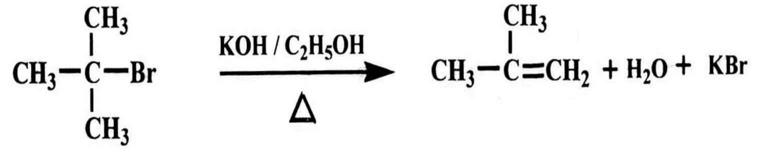
(ii) 2-मेथिल-1-ब्यूटीन

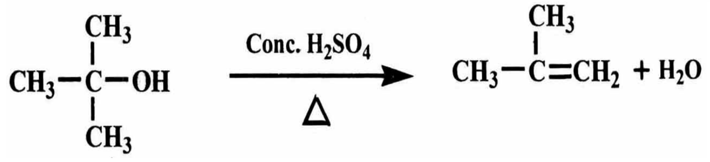
(iii) 2-मेथिल-2-ब्यूटीन

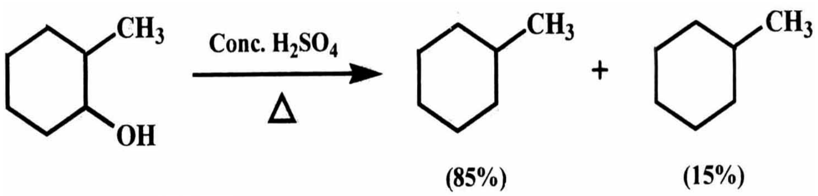
(iv) साइक्लोहेक्सीन

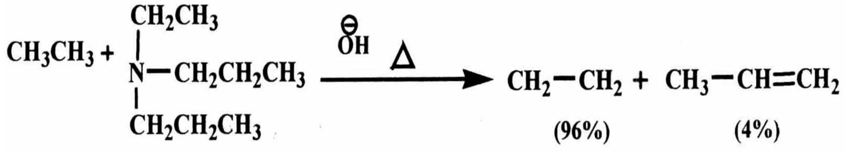
(v) 4- मेथिलसाइक्लोहेक्सीन

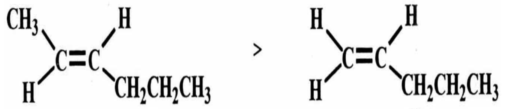
2. 

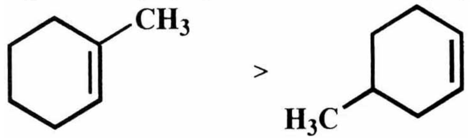
3. (अ) (i) 

(ii) 

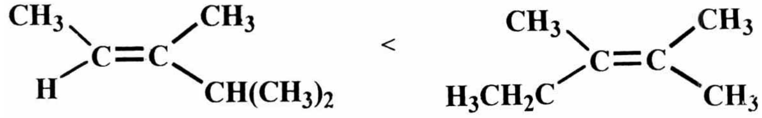
(ब) 

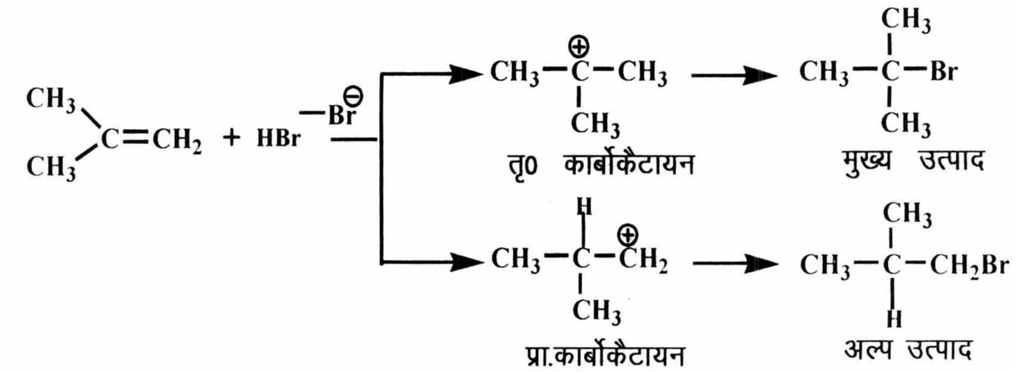
(स) 

4. **(i)** 

(ii) 

(iii)

(iv) 

5. 

8.11 अभ्यासार्थ प्रश्न (Exercise)

8.11 .1 निम्न पर टिप्पणी लिखिए

(i) सैत्जेफ का नियम (ii) अम्ल उत्पेरित विलोपन

(iii) इलेक्ट्रॉनस्नेही योग (iv) हाइड्रोहैलोजनीकरण की क्रियाविधि

8.11.2 ऐल्कीनों के स्थायित्व को समझाइये। निम्न ऐल्कीनों को स्थायित्व के बढते हु ए क्रम में लिखिए।

विपक्ष-3-हेक्सीन, 1-हैक्सीन, 2-मेथिल-2-पेन्टीन, समपक्ष-2-हैक्सीन, 2,3-डाइमेथिल-2-व्यूटीन

8.11.3 प्रोपीन की हाइड्रोहैलोजनीकरण की अभिक्रिया को विस्तार से समझाइए।