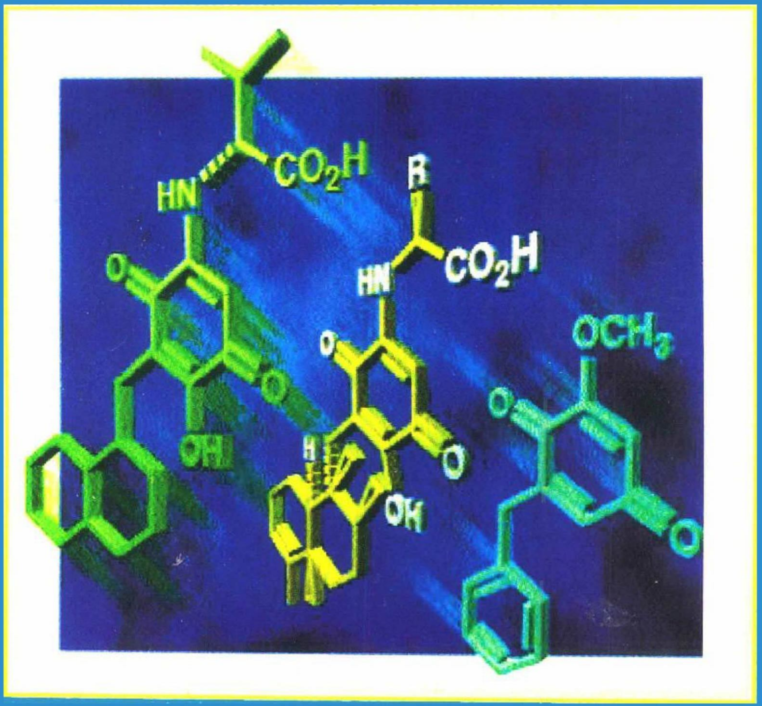
CH - 02

वर्धमान महावीर खुला विश्वविद्यालय, कोटा



कार्बनिक रसायन

2

CH-02

रसायन शास्त्र

वर्धमान महावीर खुला विश्वविद्यालय, कोटा

कार्बनिक रसायन-2

इकाई सं.	इकाई	पृष्ठ सं.
1.	एल्कीन व चक्रीय एल्कीन-II(Alkenes and Cycloalkene- II)	7–33
2.	डाइईन(Dienes)	34–55
3.	ऐल्काइन(Alkynes)	56–80
4.	ऐरीन एवं ऐरोमैटिकता(Arenes and aromaticity)	81–104
5.	ऐरोमैटिक इलेक्ट्रॉनस्नेही प्रतिस्थापन (Aromatic Electrophilic Substitution)	105–129
6.	ऐल्किल एवं ऐरिल हैलाइड्स-I (Alkyl and Aryl halides-I)	130–162
7.	ऐल्किल एवं ऐरिल हैलाइड्स-II (Alkyl and Aryl halides-II)	163–184

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

प्रस्तावना

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

पुस्तक में अध्ययन सामग्री को सरल और ग्राह्य भाषा में प्रस्तुत करने के प्रयास किये गये है, जिससे विषय को स्वयं पढ़ने और समझने में विद्यार्थी को कठिनाई ना हो।

प्रत्येक इकाई की संरचना और उद्देश्यों को प्रारम्भ में दिया गया है। इकाई के प्रत्येक मुख्य शीर्षक के पश्चात् बोध प्रश्न दिये गये है। जिससे विद्यार्थी स्वयं का मूल्यांकन कर सकें। अन्त में बोध प्रश्नों के उत्तर एवं अभ्यासार्थ प्रश्न दिये गये है, 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 आगामी संस्करण हेतु सुझाव स्वागत योग्य होंगे। इससे पुस्तक के उन्नयन में सहयोग प्राप्त होगा।

इकाई-9 ऐल्कीन एवं चक्रीय ऐल्कीन- II

(Alkene and Cycloalkene-II)

इकाई की रूपरेखा

9.0 उद्देश्य

9.1 प्रस्तावना

9.2 रासायनिक गुणधर्म

- 9.2.1 इलेक्ट्रोफिलिक योगात्मक अभिक्रियाएँ
- 9.2.2 ऑक्सीकरण अभिक्रियाएँ
- 9.2.3 बहुलकीकरण
- 9.2.4 ऐलिलिक एवं वाइनिल कार्बन पर प्रतिस्थापन
- 9.2.5 पुनर्विन्यास अभिक्रियाएँ-समावयवीकरण

9.3 एथीन एवं प्रोपीन के औद्योगिक अनुप्रयोग

- 9.3.1 एथीन के अनुप्रयोग
- 9.3.2 प्रोपीन के अनुप्रयोग

9.4 चक्रीय ऐल्कीन

- 9.4.1 विरचन की विधियाँ
- 9.4.2 रासायनिक गुणधर्म
- 9.4.3 समावयवता

9.5 सारांश

9.6 शब्दावली

9.7 संदर्भ ग्रन्थ

9.8 बोध प्रश्नों के उत्तर

9.9 अभ्यासार्थ प्रश्न

9.0 उद्देश्य (Objectives)

इस इकाई के अध्ययन के उपरान्त आप को ऐल्कीनों एवं चक्रीय ऐल्कीनों एवं चक्रीय ऐल्कीनों के निम्न छवियों के बारे में जानकारी प्राप्त हो जाएगी: -

- रासायनिक अभिक्रियाएँ-विशेष रूप से इलेक्ट्रोफिलिक योगात्मक अभिक्रियाएँ, ऑक्सीकरण अभिक्रियाएँ, बहुलीकरण
- ऐलिलिक एवं वाइनिल कार्बन पर प्रतिस्थापन
- पुनर्विन्यास अभिक्रियाएँ-समावयवीकरण
- एथीन एवं प्रोपीन के औद्योगिक अनुप्रयोग, एवं
- चक्रीय ऐल्कीन-विरचन की विधियाँ, रसायनिक गुणधर्म एवं समावयवता ।

9.1 प्रस्तावना (Introduction)

पिछले पाठ में द्विआबन्ध युक्त असंतृप्त हाइड्रोकार्बन यौगिकों की प्रकृति में उपस्थिति, उनके नामकरण, स्थायित्व एवं विरचन व कुछ महत्वपूर्ण अभिक्रियाओं के विषय में विस्तृत जानकारी दी गई है । इस इकाई में कुछ अन्य अभिक्रियाओं से अवगत कराना है, जो औद्योगिक महत्व भी रखती हैं ।

द्विआबन्ध युक्त असंतृप्त हाइड्रोकार्बनों के नामकरण, संश्लेषण एवं कुछ मुख्य इलेक्ट्रोफिलिक योगात्मक अभिक्रियाएँ के विषय में विस्तार से जानकारी इकाई 8 में दी गई है । इस इकाई में कुछ महत्वपूर्ण जानकारी ऐल्कीनों की विभिन्न प्रकार की अभिक्रियाओं की क्रियाविधि सहित दी गई है । खण्ड 9.2.1 में इकाई 8 की शेष इलेक्ट्रोफिलिक अभिक्रियाएँ दी गई है । खण्ड 9.2.2 में ऑक्सीकारकों पर निर्भर उत्पादों का बनना बताया गया है जिनमें मुख्य एपॉक्सीकरण, ओजोनी-अपघटन हाइड्रॉक्सिलीकरण, ऑक्सीकारक विदलन आदि है । खण्ड 9.2.3 में विभिन्न क्रियाविधियों से होने वाले बहुलकीकरण के विषय में विस्तृत जानकारी दी गई है । खण्ड 9.2.4 प्रतिस्थान अभिक्रियाओं के विषय में है, जहाँ ऐलिलिक प्रतिस्थापन की वाइनिल प्रतिस्थापन की अपेक्षा सुगमता को समझाया गया है । पुनर्विन्यास द्वारा समावयवीकरण पर खण्ड 9.2.5 केन्द्रित है । खण्ड 9.3 में ऐल्कीनों के औद्योगिक अनुप्रयोगों, विशेषकर एथीन एवं प्रोपीन के अनुप्रयोगों को विशेष महत्व दिया गया हैं । खण्ड 9.4 में चक्रीय ऐल्कीनों के विरचन रासायनिक अभिक्रियाओं एवं उनकी समावयता के विषय में जानकारी दी गई है ।

9.2 रासायनिक गुणधर्म (Chemical Properties)

असंतृप्त हाइड्रोकार्बन यौगिक ऐल्कीनों की तुलना में अधिक अभिक्रियाशील होते हैं तथा निम्न प्रकार की अभिक्रियाएँ प्रदर्शित करते हैं-

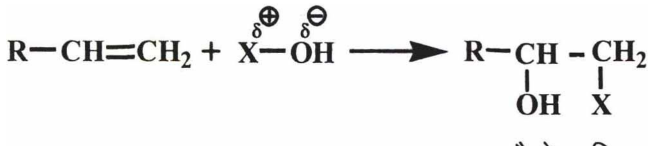
1. इलेक्ट्रोफिलिक योगात्मक अभिक्रियाएँ
2. मुक्त मूलक योगात्मक अभिक्रियाएँ
3. ऑक्सीकरण अभिक्रियाएँ
4. बहुलकीकरण अभिक्रियाएँ
5. प्रतिस्थापन अभिक्रियाएँ, एवं
6. पुनर्विन्यास अभिक्रियाएँ ।

मुक्त मूलक योगात्मक अभिक्रिया (हाइड्रोब्रोमीनीकरण) व कुछ इलेक्ट्रोफिलिक योगात्मक अभिक्रियाएँ (हाइड्रोजनीकरण, हैलोजनीकरण हाइड्रोहैलोजनीकरण हाइड्रोबोरेशन / हाइड्रोबोरॉनन, ऑक्सीमर्क्यूरीकरण-विमर्क्यूरीकरण) के विषय में विस्तार से खण्ड 8.6.1 में अध्ययन कर चुके हैं ।

ऐल्कीन इनके अतिरिक्त कुछ और इलेक्ट्रोफिलिक योगात्मक अभिक्रियाएँ भी दर्शाते हैं ।

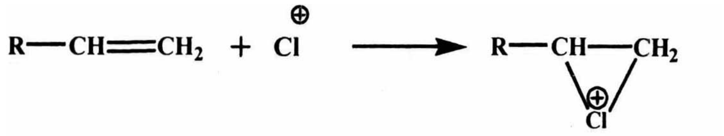
9.2.1 इलेक्ट्रोफिलिक योगात्मक अभिक्रियाएँ

(i) **हाइपोहैलस अम्लों का योग (Addition of hypohalous acids):** ऐल्कीन जल व क्लोरीन (या ब्रोमीन) की उपस्थिति में मार्कोनीकॉफ के नियमानुसार योगात्मक अभिक्रिया दर्शाते हैं।

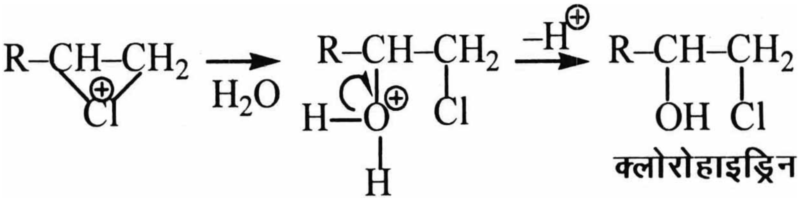


योगात्मक हैलोहाइड्रिन कहलाते है । अर्थात, द्विआबन्ध पर OH एवं हैलोजन परमाणु जुड़ जाते है । अभिक्रिया की क्रियाविधि निम्न है ।

$$Cl-OH+\overset{\oplus}{H}\longrightarrow H_2O+C\overset{\oplus}{l}$$

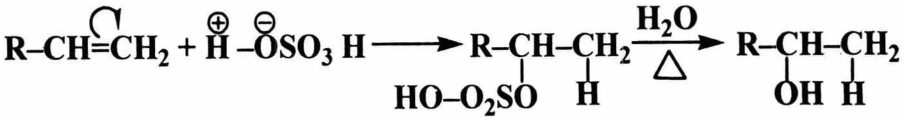


प्रथम पद में हाइपोहैलस अम्ल से इलेक्ट्रोफाइल $Cl^{\oplus}$ का निर्माण होता है, जो द्विआबन्ध पर जुड़कर चक्रीय मध्यवर्ती क्लोरोनियम आयन बनाता है । यह अस्थायी मध्यवर्ती जल के एक मोल के साथ ऑक्सीजन के अनाबन्धी इलेक्ट्रान युग्म द्वारा योग कर आगे की अभिक्रिया निम्नानुसार पूर्ण करता है ।



हाइपोहैलस अम्ल में हैलोजन धनात्मक भाग होने के कारण उस द्विआबन्धित कार्बन से योग करता है जिस पर हाइड्रोजन पहले से अधिक होते हैं । इसका कारण है अधिक स्थायी द्वितीयक कार्बोकैटायन का बनना । इस प्रकार यह मार्कोनिकॉफ नियम की पालना करता है ।

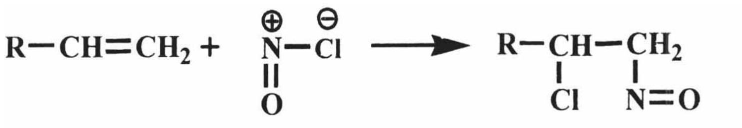
(ii) सान्द्र सल्फ्यूरिक अन्त का योग (Addition of sulphuric acid) : इस अभिक्रिया के फलस्वरूप ऐल्किल हाइड्रोजन सल्फेट मार्कोनिकॉफ के नियमानुसार प्राप्त होते हैं । इनका महत्व यह है कि जल अपघटन कराने पर ऐल्कोहॉल प्राप्त होते हैं ।



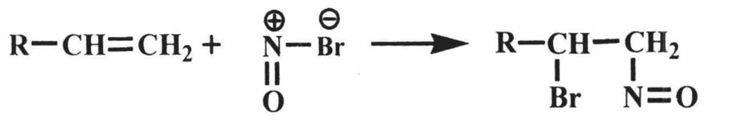
क्रियाविधि में प्रथम पद में अधिक स्थायी द्वितीयक कार्बोकैटायन बनता है, जो द्वितीय पद में एल्किल हाइड्रोजन सल्फेट में परिवर्तित हो जाता है ।

(iii) नाइट्रोसिल हैलाइडों का योग (Addition of nitrosyl halides):

नाइट्रोसिल क्लोराइड $O=N^{+}-Cl^{-}$ को टिल्डन अभिकर्मक भी कहते हैं । इसका योग ऐल्कीन पर मार्कोनिकॉफ के नियमानुसार होता है । अत: उत्पाद ऐल्कीन नाइट्रोसो क्लोराइड, एवं ऐल्कीन नाइट्रोसोब्रोमाइड निम्नानुसार प्राप्त होते हैं।

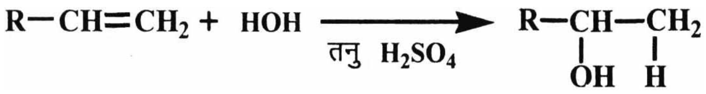


ऐल्कीन नाइट्रोसोक्लोराइड़



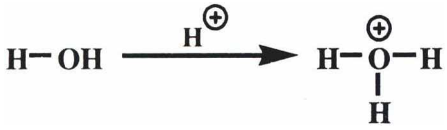
ऐल्कीन नाइट्रोसोब्रोमाइड़

(iv) जल का योग या जलायोजन (Addition of water or hydrogen): इस अभिक्रिया के लिए उत्प्रेरक तनु H_2SO_4 या H_3PO_4 / SiO_2 की आवश्यकता होती है । उत्पाद के रूप में ऐल्कोहॉल प्राप्त होते हैं ।

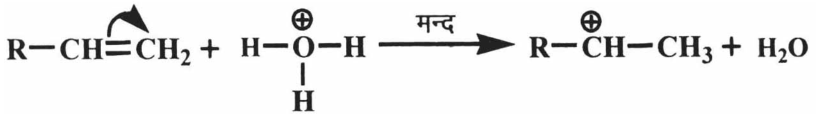


इस अभिक्रिया की क्रियाविधि निम्न है-

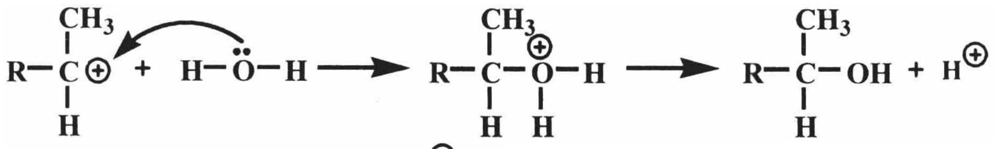
(अ) अम्ल की उपस्थिति में जल प्रोटोनीकृत होकर इलेक्ट्रोफाइल बनाता है ।



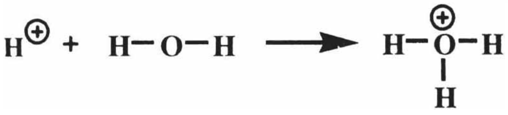
(ब) इस इलेक्ट्रोफाइल का योग ऐल्कीन से होता है ।



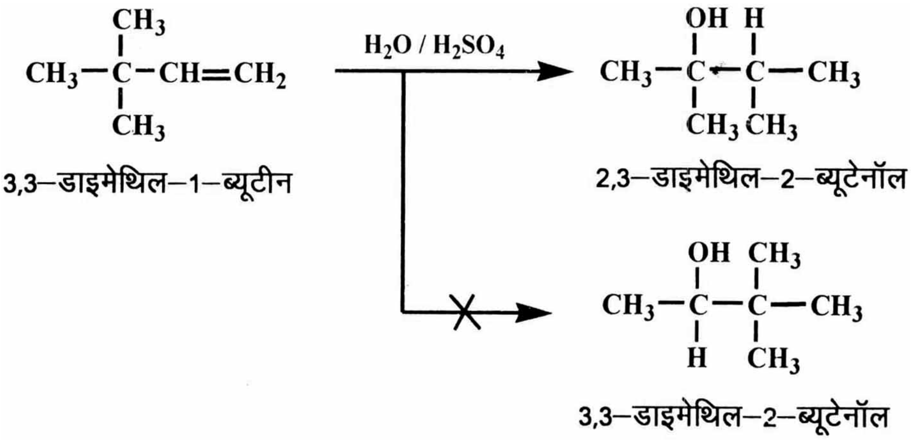
(स)



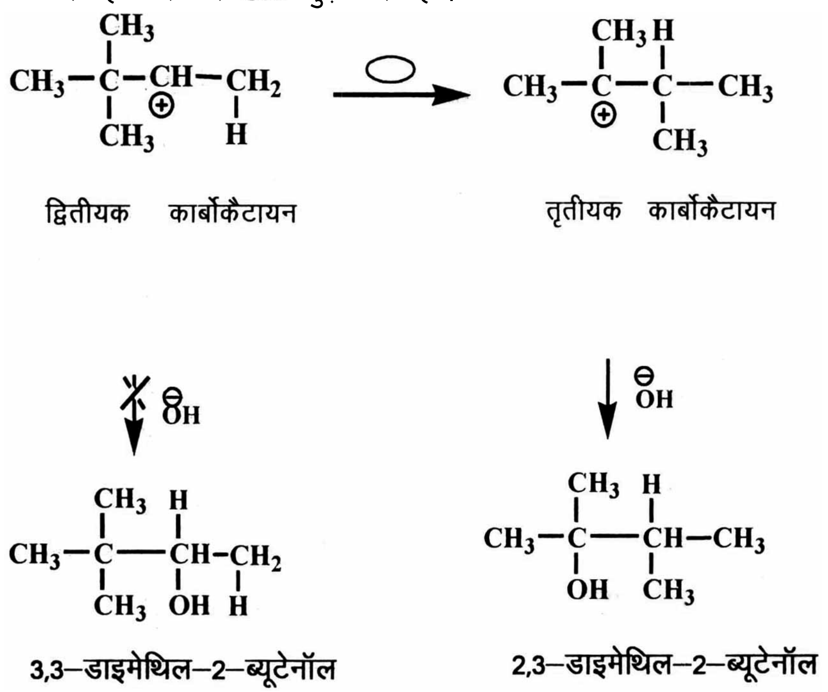
(द)



द्वितीय पद में बनने वाला कार्बोकैटायन यदि पुनर्विन्यासित होकर अधिक स्थायी (जैसे द्वितीयक/ प्राथमिक से तृतीयक) कार्बोकैटायन दे सकता है, तब उत्पाद में पुनर्विन्यासित ऐल्कोहॉल मिलते हैं । उदाहरणार्थ-

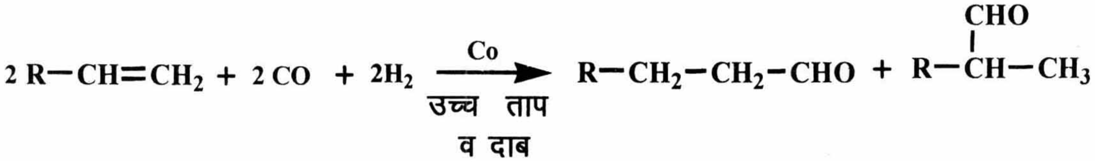


अत: उपरोक्त उदाहरण में मेथिल समूह का स्थानांतरण होकर अधिक स्थायी तृतीयक कार्बोकैटायन बनाता है जिस पर $OH^{\ominus}$ जुड़ जाता है ।



(v) हाइड्रोफॉर्मिलीकरण-ऑक्सो अभिक्रिया (Hydroformylation-Oxo Reaction):

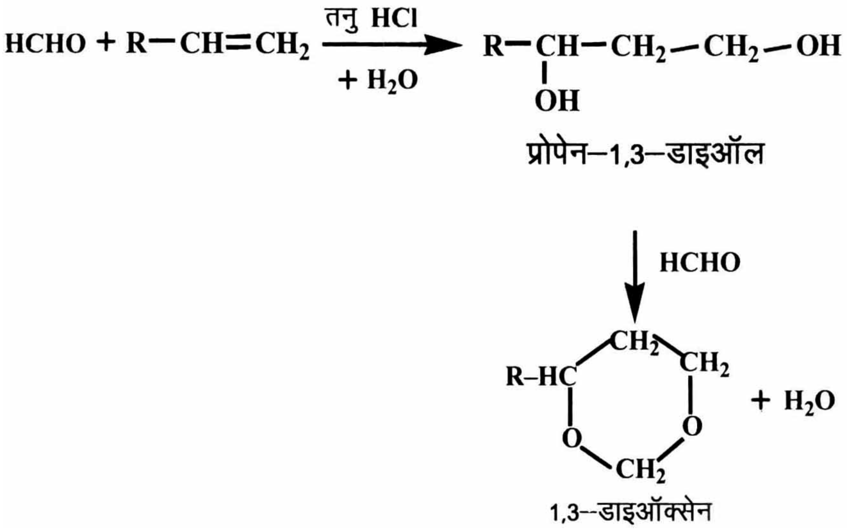
उच्च दाब व ताप पर ऐल्कीन की हाइड्रोजन (H2)व कार्बन मोनोऑक्साइड (CO) के साथ धातु उत्प्रेरक, जैसे कोबाल्ट (Co) की उपस्थिति में अभिक्रिया करवाने पर द्विआबन्ध पर H एवं फॉर्मिल समूह, CHO का योग हो जाता है।



उत्पाद के रूप में ऐल्डिहाइडों का मिश्रण प्राप्त होता है, जिनका पृथक्करण आसवन द्वारा किया जाता है।

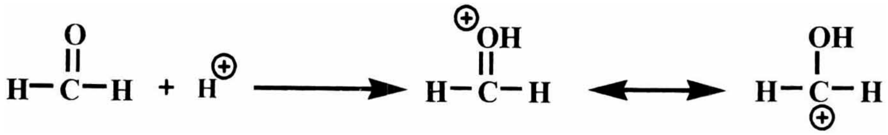
यह अभिक्रिया औद्योगिक महत्व की हैं । इसका प्रयोग ऐल्कीन से ऐल्केनैल ऐल्केनॉल व ऐल्केनॉइक अम्ल के संश्लेषण के लिए किया जाता है ।

(vi) **फॉर्मेल्डिहाइड का योग (Addition of formaldehyde):** ऐल्कीन की फॉर्मेल्डिहाइड से तनु अम्लों की उपस्थिति में अभिक्रिया के फलस्वरूप 1,3-डाइऑल या चक्रीय एसीटैल (चक्रीय ईथर) प्राप्त होते हैं । उदाहरणार्थ-



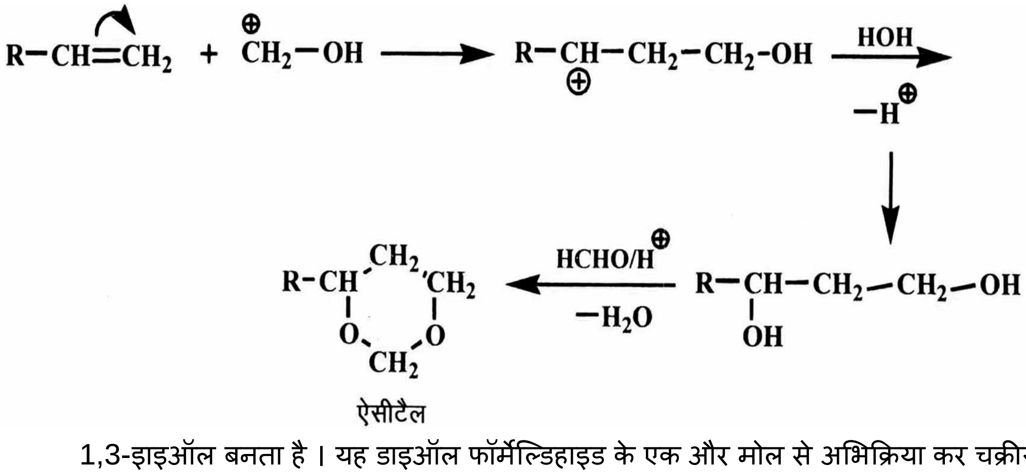
इस अभिक्रिया की क्रियाविधि निम्नानुसार है-

(i)



प्रथम पद में अम्लीय माध्यम में फॉर्मेल्डिहाइड के प्रोटोनीकरण द्वारा कार्बोकैटायन बनता है ।

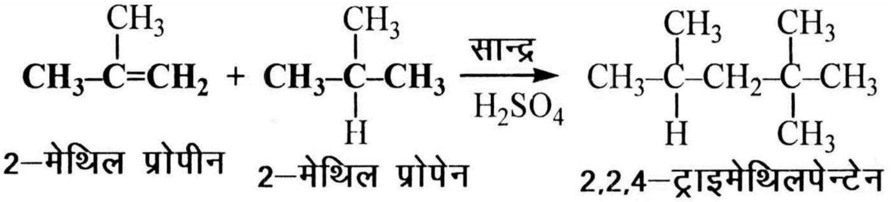
(ii) द्वितीय पद में कार्बोकैटायन और ऐल्कीन का योग होता है जिससे पहले



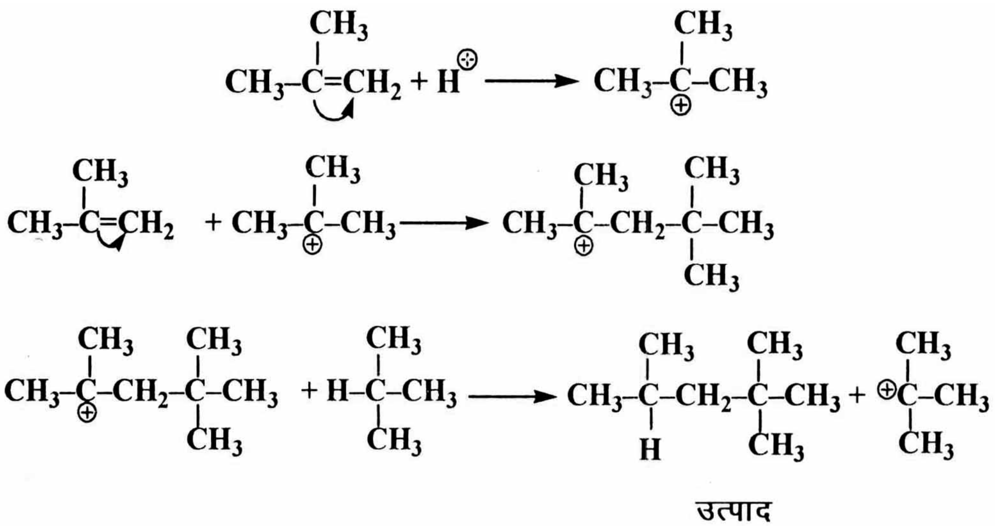
1,3-डाइऑल बनता है । यह डाइऑल फॉर्मेल्डिहाइड के एक और मोल से अभिक्रिया कर चक्रीय ऐसीटैल बनाता है ।

(vii) **ऐल्केन का योग-ऐल्किलीकरण (Addition of alkanes-alkylation):**

अम्ल उत्प्रेरक की उपस्थिति में ऐल्कीन व ऐल्केन योगात्मक अभिक्रिया करते हैं जिसके फलस्वरूप उच्च ऐल्केनों की प्राप्ति होती है ।

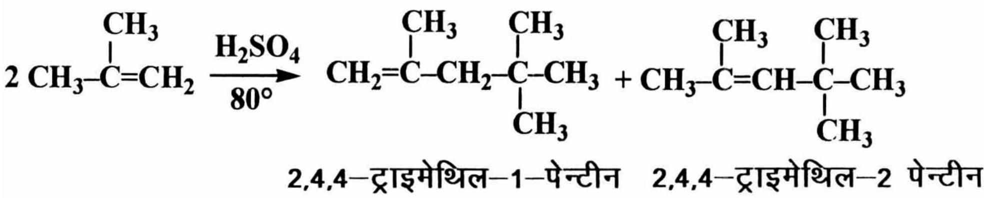


इस अभिक्रिया की क्रियाविधि निम्न है -

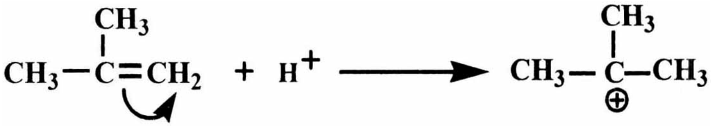


(viii) **ऐल्कीन का योग-ऐल्कीनीकरण (Addition of alkene-alkenylation):** इस अभिक्रिया में अम्ल उत्प्रेरक की उपस्थिति में द्विलकीकरण हो जाता है ।

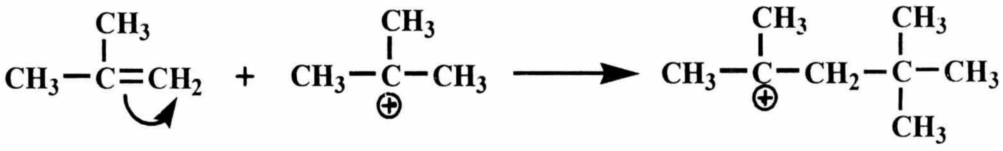
उदाहरणार्थ -



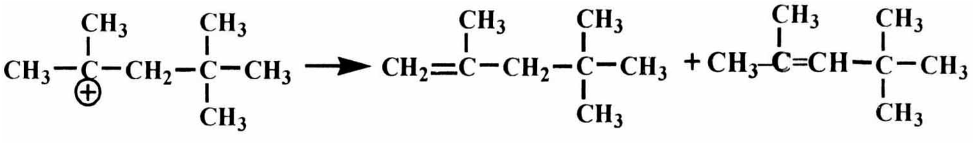
उत्पात में समावयवी द्विलकों का मिश्रण निम्नानुसार प्राप्त होता है ।



इस पद में बनने वाले कार्बोकिटायन द्वितीय मोल पर योग करता है ।



इस कैटायन के दोनों ओर से प्रोटॉन के मुक्त होकर उदासीन अणु बनने की संभावना है । अत: दो उत्पाद प्राप्त होते हैं ।

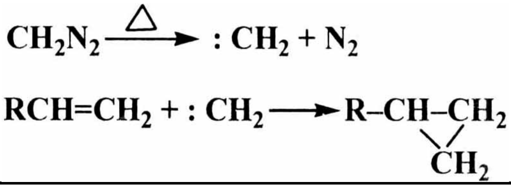


उत्पाद

(ix) कार्बीन का योग (Addition of carbenes) : कार्बन के उदासीन अपूर्ण अष्टक वाले, अभिक्रियाशील मध्यवर्ती कार्बीन की ऐल्कीनों के साथ अभिक्रिया करवाने पर योगोत्पाद साइक्लोऐल्केन प्राप्त होते हैं ।

कार्बीन को अभिक्रिया के समय ही डाइऐजोमेथैन से उत्पन्न किया जाता है ।

उदाहरणार्थ-



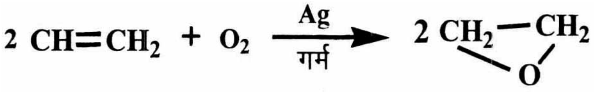
> **बोध प्रश्न 1**: अभिकरियाओं को पूर्ण कीजिए
>
> (i) $CH_2 = CH_2 + HOCl \rightarrow$ अ
>
> (ii) $CH_3 - CH_2 = CH_2 + H_2SO_4 \rightarrow$ ब $\xrightarrow{H_2O}$ स
>
> (iii) $CH_3 - CH = CH_2 + NOCl \rightarrow$ द
>
> (iv) $CH3 - CH = CH_2 + C0 + H_2 \rightarrow$ य+र

9.2.2 ऑक्सीकरण अभिक्रियाएँ (oxidation reaction)

ऐल्कीन का द्विआबन्ध कई प्रकार के ऑक्सीकारकों से ऑक्सीकृत होकर भिन्न-भिन्न उत्पाद बनाते हैं।

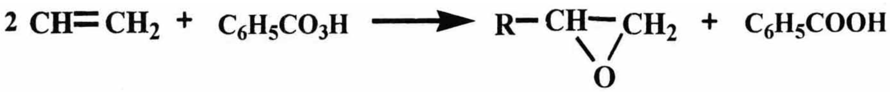
(i) एपॉक्सीकरण (epoxidation) -

ऐल्कीन के द्विआबन्ध पर ऑक्सीजन के योग से उत्पन्न ऐल्कीन ऑक्साइड को इपॉक्साइड या ऑक्सिरेन कहते हैं और इस अभिक्रिया को एपॉक्सीकरण कहते हैं । इसके लिए गर्म रजत चूर्ण अथवा परअम्लों (peracids) का उपयोग किया जाता है ।

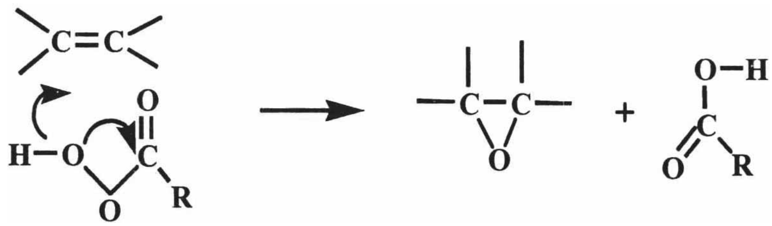


एथिलीन ऑक्साइड़

जब परअम्लों का उपयोग किया जाता है, तब उस अभिक्रिया को प्रिलेश्चफ अभिक्रिया (Prileschiaev's reaction) कहते हैं ।

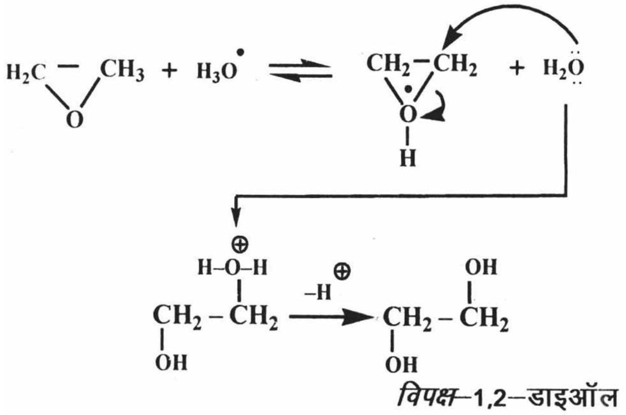


एपॉक्सीकरण की क्रियाविधि निम्न है-



परअम्ल से एक ऑक्सीजन परमाणु इस प्रकार द्विआबन्ध पर समपक्ष (syn) योग करता है।

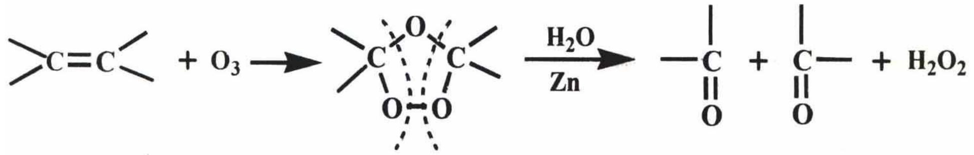
एपॉक्सी यौगिकों की क्षार या तनु अम्ल के साथ अभिक्रिया करवाने पर ट्रान्स 1,2-डाइऑल बनते है । तीन सदस्यीय वलय में तनाव होने के कारण वलय आसानी से टूट जाती है।



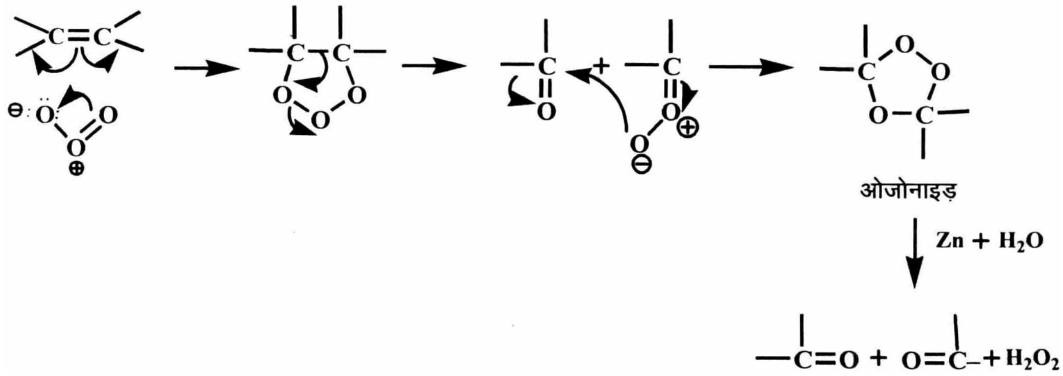
इस प्रकार ऐल्कीन के द्विआबन्ध पर दो हाइड्रॉक्सी समूहों का विपक्षयोग होता है ।

(ii) ओजोनी अपघटन (ozonolysis)

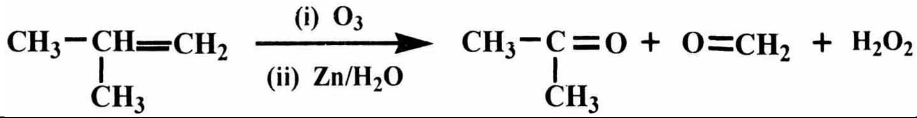
ऐल्कीन की ओजोन से अभिक्रिया करवाने पर द्विआबन्ध पर ओजोन के अणु का योग होकर ओजोनाइड प्राप्त होता है । इस अभिक्रिया को ओजोनीकरण (ozonolysis) तथा योगोत्पाद को ओजोनाइड कहते है । इस ओजोनाइड का जस्ते के चूर्ण से अपचयन करवाने पर कार्बोनिल यौगिक प्राप्त होते हैं ।



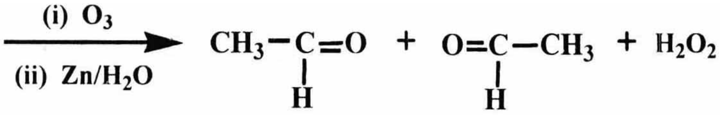
इन अभिक्रियाओं की क्रियाविधि निम्न है:

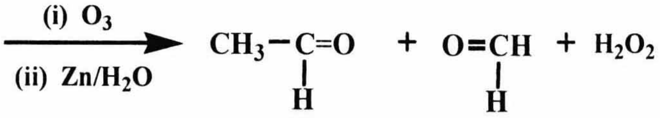


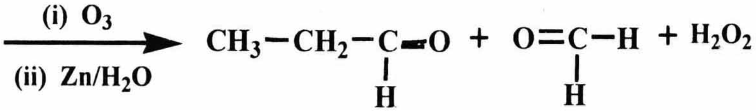
यह अभिक्रिया अज्ञात ऐल्कीनों की संरचना ज्ञात करने के लिए बहुत उपयोगी है । बनने वाले कार्बोनिल यौगिकों की संरचना के आधार पर मूल एल्कीन की पहचान की जाती है । उदाहरणार्थ-



बोध प्रश्न 2: निम्न ऐल्कीनों को पहचानिए।

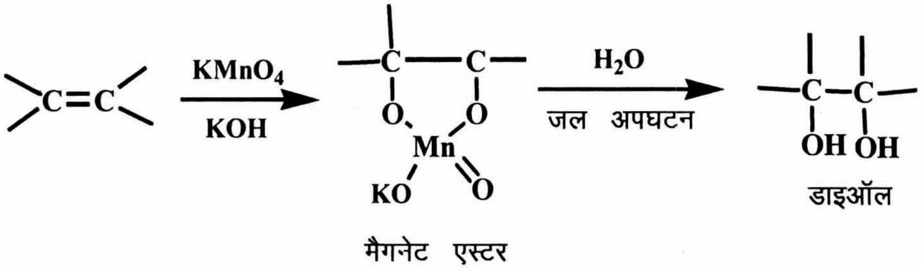
(अ) 

(ब) 

(स) 

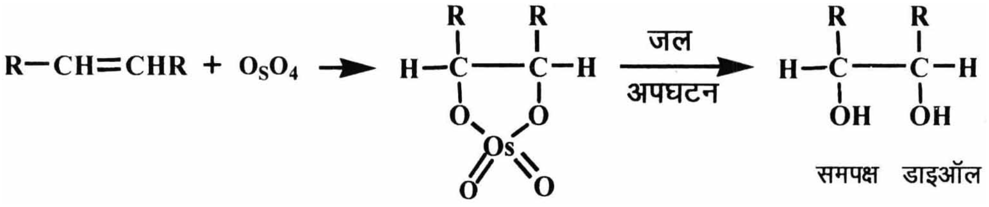
(iii) हाइड्रॉक्सिलीकरण (Hydroxylation): इस अभिक्रिया द्वारा ऐल्कीन से डाइऑल प्राप्त होते हैं ।

(अ) ऐल्कीन की अभिक्रिया उदासीन ($KMnO_4$) या क्षारीय (1%) $KMnO_4$ (बेयर अभिकर्मक) से करवाने पर हल्के बैंगनी रंग का विलयन डाइऑल के कारण रंगहीन हो जाता है । यह अभिक्रिया इसी कारणवश यौगिक में असंतृप्ति के परीक्षण के लिए उपयोग में लाई जाती है ।



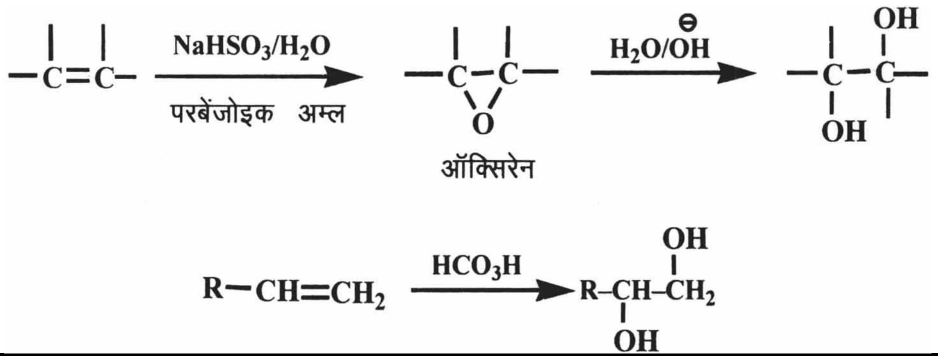
यह समपक्ष योग (Cis addition) का उदाहरण है ।

(ब) ऐल्कीन इसी प्रकार ऑस्मियम ट्रेटाऑक्साइड से अभिक्रिया कर हाइड्रॉक्सिलीकरण प्रदर्शित करते हैं ।



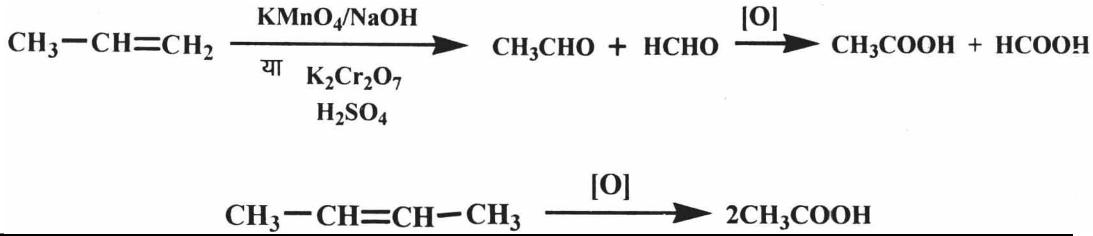
(स) ऐल्कीन की अभिक्रिया यदि ग्लेशियल ऐसीटिक अम्ल में हाइड्रोजन परॉक्साइड के विलयन से करवाई जाती है, तब भी हाइड्रॉक्सिलीकरण होता है । अन्य परअम्ल (Peracids) जो उपयोग में ले सकते हैं, वह हैं परबेंजोइक अम्ल, परफॉर्मिक अम्ल आदि ।

इस अभिक्रिया में पहले ऑक्सिरेन बनता है, जिसकी तीन सदस्यीय वलय टूटकर विपक्षी-1,2, डाइऑल देती है ।

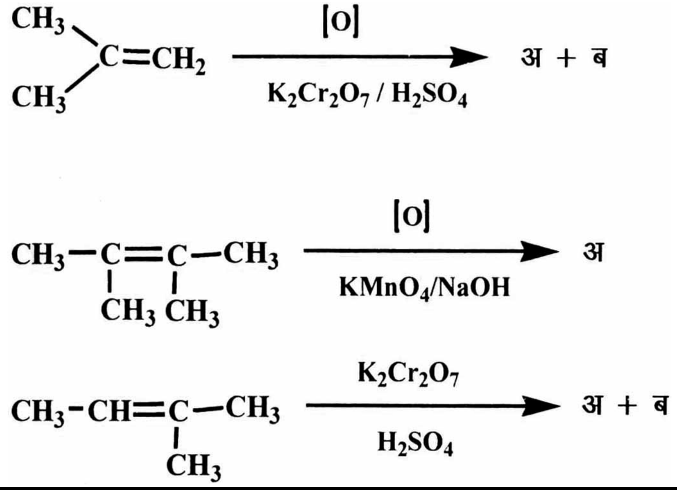


बोध प्रश्न 3: अज्ञात यौगिक में द्विआबन्ध की उपस्थिति की पहचान किन परीक्षणों द्वारा की जाती है? अभिक्रियाओं द्वारा बताइए ।

(iv) **ऑक्सीकारक विदलन (oxidative cleavage):** प्रबल ऑक्सीकारक अम्लीय $K_2Cr_2O_7$ या प्रबल क्षारीय $KMnO_4$ से ऐल्कीनों की अभिक्रिया करवाने पर अणु C-C का आबन्ध टूट जाता है तथा कार्बोक्सिलिक अम्ल अथवा कीटोन प्राप्त होते है।



बोध प्रश्न 4: निम्न अभिक्रियाओं के उत्पाद दीजिये-



(v) **कार्बन-कार्बन आबन्ध के धारण के साथ ऑक्सीकरण (oxidation with retention of C-C bond) :** इस ऑक्सीकरण का औद्योगिक महत्व है तथा इसके द्वारा एथीन से ऐसीटल्डिहाइड प्राप्त करते है ।

$$CH_2 = CH_2 + H_2O_2 \xrightarrow[CuCl_2]{PdCl_2} CH_3CHO$$

इस अभिक्रिया को **वाकर प्रक्रम (Wacker Process)** कहते हैं ।

(vi) **दहन (Combustion):** ऐल्कीन के पूर्ण ऑक्सीकरण की अभिक्रिया दहन कहलाती है । इसके परिणामस्वरूप CO2, एवं जल बनते हैं । इसके लिए ऐल्कीन को वायु में जलाते हैं या सान्द्र HNO3 से अभिक्रिया करवाते हैं ।

$$C_2H_4 + 3O_2 \rightarrow 2CO_2 + 2H_2O$$

9.2.3 बहुलकीकरण (Polymerisation):

जिस अभिक्रिया द्वारा बहुत से सरल अणु मिलकर एक बड़ा जटिल अणु निर्मित हैं उसे बहुलकीकरण कहते हैं । सरल अणुओं को एकलक (monomer) तथा जटिल विशाल अणु को बहुलक (polymer) कहते हैं । बहुलक का अणुभार. सरल अणुओं के अणुभार से बहुत अधिक, किन्तु उसका गुणांक होता है ।

$$nCH_2 = CH_2 \longrightarrow -(CH_2 - CH_2)\overline{n}$$

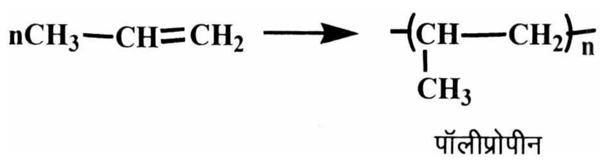
एथीन पॉलीएथीन या पॉलीथीन

बहुलकीकरण का बहुत अधिक औद्योगिक महत्व हैं । इसका प्लास्टिक उद्योग में विशेषमहत्व हैं ।

बहुलकीकरण निम्न क्रियाविधियों द्वारा सम्पन्न होता है ।

(i) **मुक्त मूलक बहुलकीकरण (Free radical polymerization):** इसे परॉक्साइड उत्प्रेरकीय बहुलकीकरण (peroxide catalysed polymerization) भी कहते हैं ।

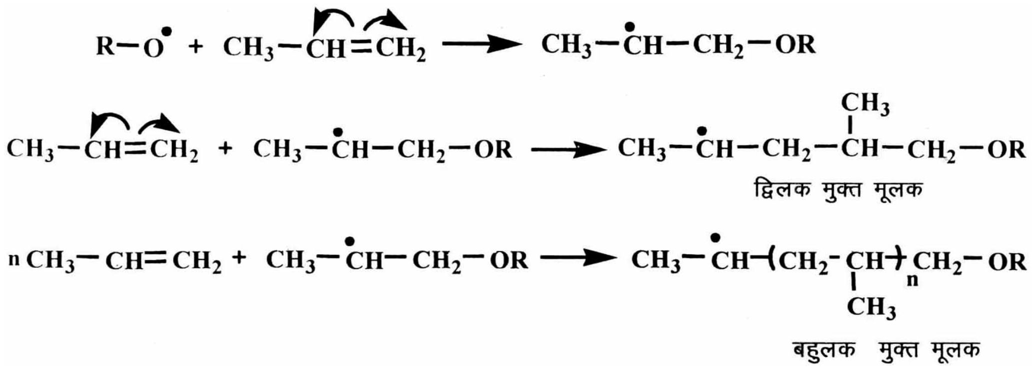
उदाहरणार्थ-



क्रियाविधि-

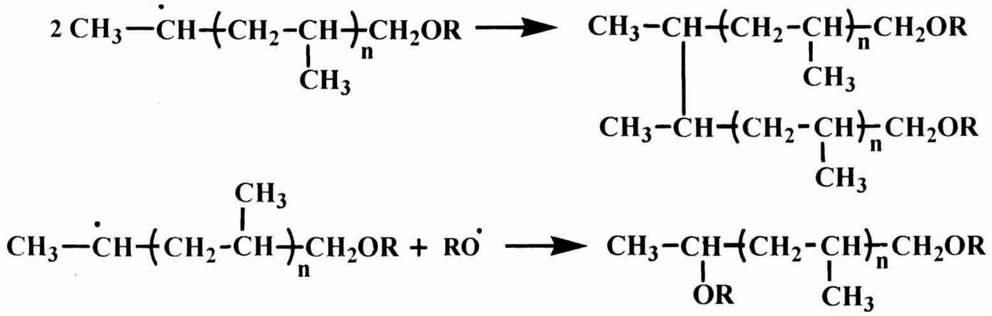
(अ) **श्रृंखला प्रारम्भन पद:** इस पद में परॉक्साइड के समांश विखण्डन द्वारा ऐल्कॉक्सी मुक्त मूलक बनते हैं।

(ब) **श्रृंखला संचरण पद:** इस पद में नए मुक्त मूलक बनते हैं।



इस प्रकार वृहद श्राप वाले मूलक का निर्माण होता है ।

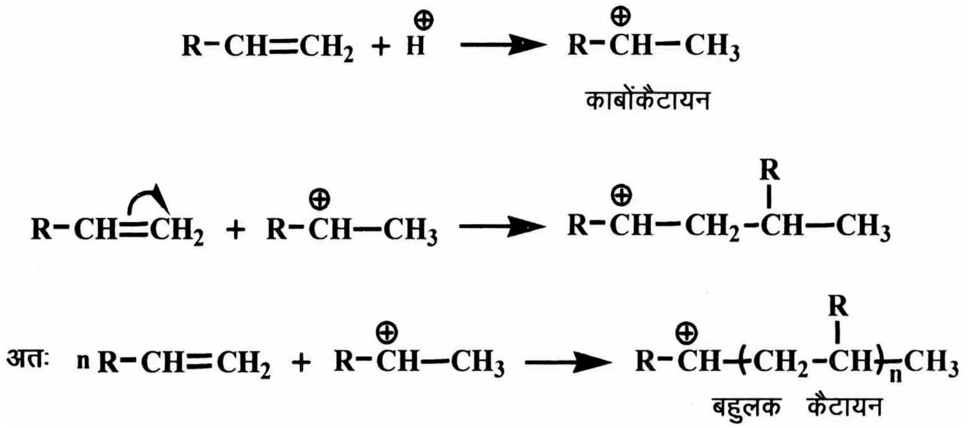
(स) **श्रृंखला समापन पद:** मुक्त मूलकों के योग द्वारा उदासीन अणु बनते हैं ।



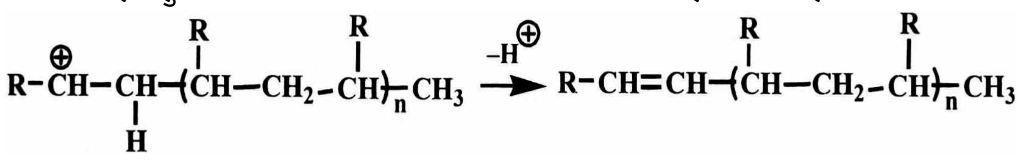
(ii) **आयनिक बहुलकीकरण (Ionic Polymerisation):** जिस प्रकार आयन दो प्रकार के होते है- धनायन एवं ऋणायन, उसी प्रकार बहुलकीकरण अभिक्रिया भी निम्न दो प्रकार की होती हैं-

(अ) **धनायनिक बहुलकीकरण (Cationic Polymerisation):** इसे अम्ल उत्प्रेरकीय बहुलकीकरण भी कहते हैं । अम्ल जैसे H_2SO_4, H_3PO_4, HF, $AICI_3$, BF_3 की उपस्थिति में ऐल्कीन को गर्म करने पर यह बहुलकीकरण सम्पन्न होता है ।

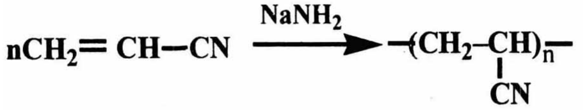
क्रियाविधि-



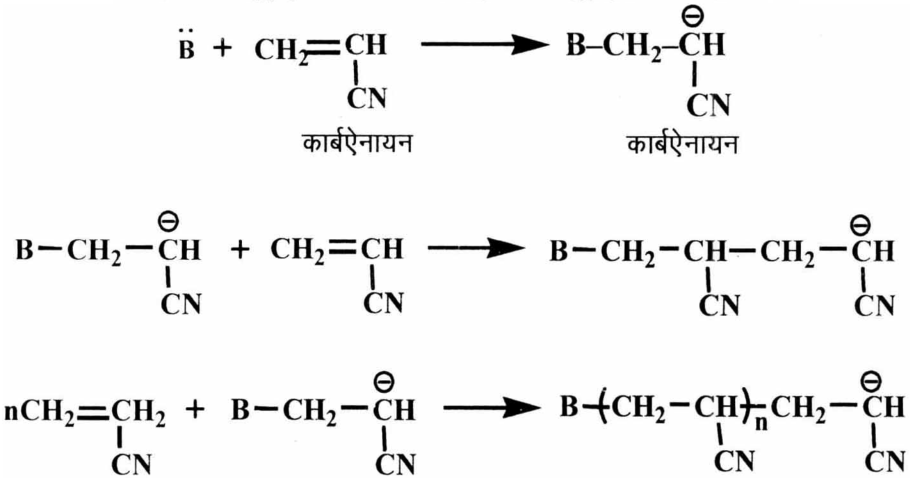
अन्त में यह बहुलक कैटायन एक प्रोटॉन त्याग कर स्थायित्व ग्रहण करता है ।



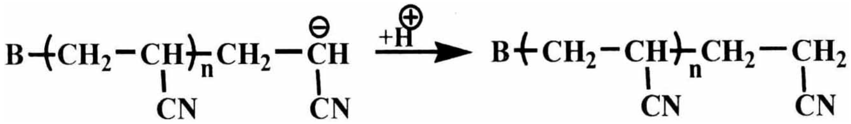
(ब) **ऋणायनिक बहुलकीकरण (Anionic polymerisation):** इसे क्षार उत्प्रेरकीय बहुलकीकरण (Base catalysed polymerisation)भी कहते है । यदि ऐल्कीन में कोई इलेक्ट्रॉन आकर्षित करने वाला समूह, जैसे CN,COOR आदि हो तो यह क्षार जैसे सोडामाइड या KOH की उपस्थिति में निम्न क्रियाविधि द्वारा बहुलकीकरण दर्शाते हैं ।



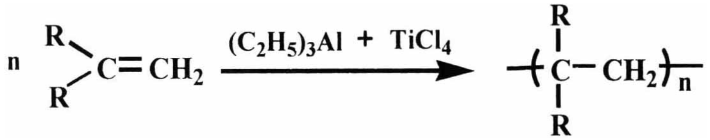
ऐक्रिलोनाइट्राइल पॉलिऐक्रिलोनाइट्राइल या ऐक्रिलॉन



अन्त में यह बहुलक ऋणायन एक प्रोटीन को ग्रहण कर स्थायित्व प्राप्त करता है ।



(iii) **जीग्लर-नाटा बहुलकीकरण (Zieglar-Natta polymerisation):** प्रतिस्थापित ऐल्कीन जीग्लर-नाटा उत्प्रेरक की उपस्थिति में बहुलकीकृत होते है।



9.2.4 ऐलिलिक एवं वाइनिल कार्बन पर प्रतिस्थापन

जब उच्च ऐल्कीनों की गैसीय अवस्था में क्लोरीन अथवा ब्रोमीन से अभिक्रिया करवायी जाती है तो 3-क्लोरों या 3-ब्रोमों प्रोपीन बनता है । उच्च ताप पर ऐलिलिक हाइड्रोजन का हैलोजन द्वारा प्रतिस्थापन हो जाता है । उच्च ताप पर यह अभिक्रिया मुक्त मूलक क्रियाविधि द्वारा सम्पन्न होती है ।

उदाहरणार्थ-

$$CH_2 = CH_2 + Cl_2 \xrightarrow{\Delta} CH_2 = CH - Cl + HCl$$

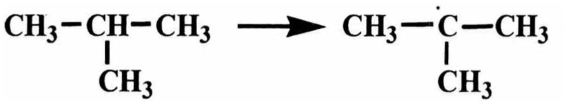
वाइनिल क्लोराइड

$$CH_3 - CH = CH_2 + Cl_2 \xrightarrow{500-600^\circ C} ClCH_2 - CH = CH_2 + HCl$$

ऐलिल क्लोराइड

प्रोपीन CH_2-CH= CH_2 के ऐलिल (द्विआबन्ध से संयुग्मित कार्बन पर उपस्थित हाइड्रोजन) एवं वाइनिल (द्विआबन्ध वाले कार्बन पर उपस्थित हाइड्रोजन, में से ऐलिल हाइड्रोजन की अभिक्रियाशीलता (प्रतिस्थापनीयता) बहुतअधिक होती है। विभिन्न प्रकार के CH आबन्धों की वियोजन ऊष्मा के अध्ययन से यह ज्ञात होता है कि ऐलिलिक C-H की ऊष्मा सबसे कम है। अत: यह सबसे सुगमता से टूटकर प्रतिस्थापित हो जाता है। आबन्ध वियोजन ऊष्माओं के मान से यह भी ज्ञात है कि वाइनिल C-H आबन्ध का मान सर्वाधिक है, अत: यह सबसे कठिनाई से टूटकर प्रतिस्थापित होगा।

$CH_3CH = CH_2 \longrightarrow CH_2 - CH = CH_2 + H$ ΔH =85 कि.कै/ मोल



ΔH =91 कि.कै/ मोल

$CH_3 - CH_2 - CH_3 \longrightarrow CH_3 - CH - CH_3 +$ ΔH =94.5 कि.कै/ मोल

$CH_3 - CH_2 - CH_3 \longrightarrow CH_3 - CH_2 - CH_2$ ΔH =98 कि.कै/ मोल

$CH_2 = CH_2 \longrightarrow CH_2 =^{\bullet} CH +^{\bullet} H$ ΔH =108 कि.कै/ मोल

आबन्ध वियोजन ऊष्माओं के आधार पर विभिन्न प्रकार के मुक्त मूलकों के स्थायित्व का क्रम निम्न होगा-

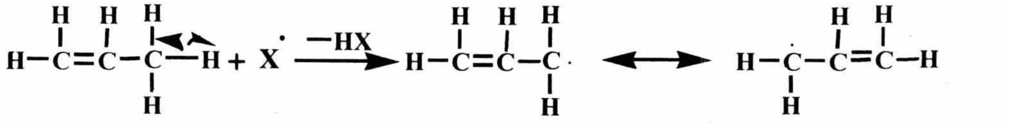
ऐलिल > तृतीयक> द्वितीयक> प्राथमिक > वाइनिल

ऐलिलिक प्रतिस्थापन मुक्त मूलक क्रियाविधि द्वारा निम्न पदों में सम्पन्न होता है।

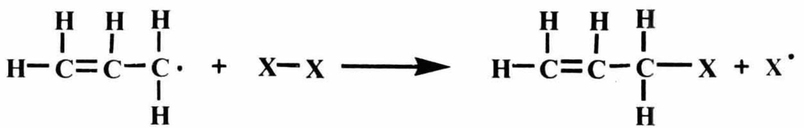
(अ) **श्रृंखला प्रारम्भन पद**-इस पद में हैलोजन मूलक प्राप्त होता है।

$X - X \xrightarrow{hv} 2X$

(ब) **श्रृंखला संचरण पद**-हैलोजन मूलक ऐलिलिक हाइड्रोजन का अपाहरण (abstraction) करता है तथा इस प्रकार ऐलिल स्थायी मुक्त मूलक का निर्माण होता है। यह हैलोजन के अणु से अभिक्रिया करता है जिसके फलस्वरूप हैलोजन मुक्त मूलक पुन: बनता है। इस प्रकार यह पद श्रृंखला के संचरण का कार्य करता हैं।



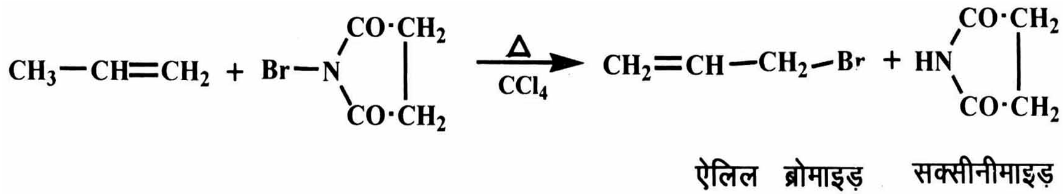
ऐलिल मूलक (अनुनाद द्वारा स्थायीकृत)



(स) **श्राप समापन पद**-इस पद में उदासीन अणु बनते हैं ।

$X^{\bullet} + X^{\bullet} \rightarrow X_2$

ऐलिलिक प्रतिस्थापन को सुगमता से अभिकर्मक NBS (N- ब्रोमोसक्सिनीमाइड) के साथ किया जाता है ।



9.2.5 पुनर्विन्यास अभिक्रियाएँ-समावयवीकरण (Rearrangement Reaction Isomerisation):

उच्च ताप एवं उत्प्रेरक की उपस्थिति में ऐल्कीनों को गर्म करने पर इनका समावयवीकरण हो जाता है । इसके फलस्वरूप श्रृंखला तथा स्थिति समावयवी निम्न प्रकार से बनते हैं ।

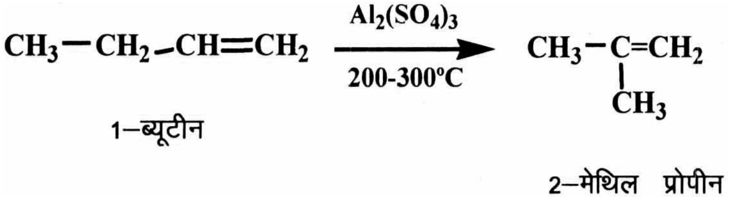
(i) **स्थिति समावयवीकरण**: इसमें द्विआबन्ध की स्थिति में परिवर्तन होता है । उदाहरणार्थ

$$CH_3-CH_2-CH=CH_2 \xrightarrow[200-300^\circ C]{Al_2(SO_4)_3} CH_3-CH_2-CH=CH-CH_3$$

1- पेन्टीन	2-पेन्टीन

(ii) **श्रृंखला समावयवीकरण** : इस प्रकार के समावयवीकरण में समूह के स्थानांतरण द्वारा अशाखित ऐल्कीन शाखित ऐल्कीन में परिवर्तित हो जाता है

उदाहरणार्थ-



9.3 एथीन एवं प्रोपीन के औद्योगिक अनुप्रयोग (Industrial applications of ethene and propene)

9.3.1 एथीन / एथिलीन के मुख्य अनुप्रयोग: निम्न हैं-

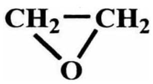
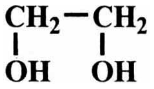
(i) इसका सबसे महत्वपूर्ण उपयोग बहुलक पॉलिथीन बनाना है । पॉलिथीन को पैकेजिंग, प्लास्टिक की बोतल, डिब्बे, पाइप आदि बनाने के उपयोग में लाते है ।

(ii) इसका उपयोग कर कई संश्लेषण किए जाते हैं, जिन्हें औद्योगिक रूप से महत्वपूर्ण वस्तुएँ बनाने में उपयोग में लेते हैं ।

(अ) वाइनिल क्लोराइड,CH_2=CH-CI, से पॉलिवाइनिल क्लोराइड (पी.वी.सी.) बनाते है जिसका उपयोग पाइप बनाने में, PVC ट्यूब तथा चमड़े के स्थान पर किया जाता है । इससे बरसाती कोट, खिलौने, कपड़े व फर्श की पॉलिश भी बनाई जाती है

(ब) स्टाइरिन,C_6H_5 CH=CH_2, से पॉलिस्टाइरिन बनाते हैं जिसका उपयोग पैकेजिंग पदार्थ, रेडियो व टेलीविजन के कैबिनेट, रेफ्रिजरेटर के अस्तर, घर के समान आदि बनाने में करते हैं ।

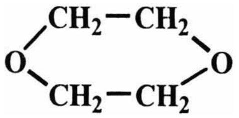
(स) टेट्राफ्लुओरोएथिलीन, CF_2=CF_2, के बहुलकीकरण से टेफ्लॉन (Teflon) बनाते हैं जिसका उपयोग घरेलू बर्तनों पर नॉनस्टिक परत चढ़ाने में किया जाता हैं । इससे गैस्टेक एवं अन्य फिटिंग का सामान भी बनाया जाता है ।

(द) एथिलीन  ऑक्साइड,से एथिलीन ग्लाइकॉल, का  संश्लेषण करतें है । इसका उपयोग हिमशीतक (antifreeze) के रूप में रेडिएटर्स में किया जाता है। इससे पॉलिएस्टर कपड़ों के लिए रेशे भी बनते हैं ।

(iii) एथीन से औद्योगिक महत्व के विलायक भी प्राप्त किये जाते हैं ।

(अ) जलायोजन से एथेनॉल, C_2H_5OH, तथा पुन: एस्टरीकरण से एथिल ऐसीटेट, $CH_3COOC_2H_5$ बनाया जाता है ।

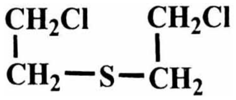
(ब) ट्राइक्लोरोएथीन CI-CH=CCl_2 अध्रुवीय विलायक है, जो औद्योगिक नाम, वेस्ट्रॉसॉल (Vestrosol) के नाम से जाना जाता है । टेट्राक्लोरोएथीन, CCl_2=CCl_2 भी विलायक के रूप में प्रयुक्त होता है । यह ट्राइक्लीन के नाम से शुष्क धुलाई (Dry cleaning) के काम में उपयोग में लाया जाता है ।

(स) महत्वपूर्ण विलायक डाइऑक्सेन भी  एथीन से बनाया जाता है ।

(i) ऑक्सी एथिलीन ज्वाला को वेल्डिंग के लिए उपयोग में लिया जाता हैं

(ii) इसे निश्चेतन के रूप में उपयोग में लाया जाता है ।

(iii) कृत्रिम रूप से फलों को पकाने के लिए भी इसका उपयोग किया जाता है ।

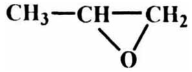
(iv) विषैली मस्टर्ड गैस भी  एथीन से प्राप्त की जाती है ।

9.3.2 प्रोपीन/प्रोपिलीन के अनुप्रयोग

(i) प्रोपीन का भी सबसे महत्वपूर्ण उपयोग बहुलक बनाने में है ।

(अ) प्रोपीन के बहुलकीकरण से प्राप्त व्यापारिक प्लास्टिक का नाम कॉयलीन हैं । पॉलीप्रोपीन का उपयोग पैकेजिंग, थैलों के अस्तर तथा आवरण बनाने में उपयोग में लाया जाता है ।

(ब) प्रोपीन से प्राप्त वाइनिल सायनाइड या ऐक्रिलोनाइट्राइल,CH2=CH-CN ओर का बहुलक पॉलिऐक्रिलोनाइट्राइल का उपयोग गर्म कपडो, गलीचों व कम्बल बनाने में प्रयुक्त होता है । इसका औद्योगिक नाम ऐक्रिलेन (acrilane) है ।

(स) प्रोपीन ऑक्साइड  का उपयोग बहुलक पॉल्यिूरिथेन बनाने में किया जाता

है।

(i) प्रोपीन से प्राप्त क्यूमीन, $C_6H_5CH(CH_3)_2$ का उपयोग ऐसीटोन एवं फीनॉल के संश्लेषण में किया जाता है ।

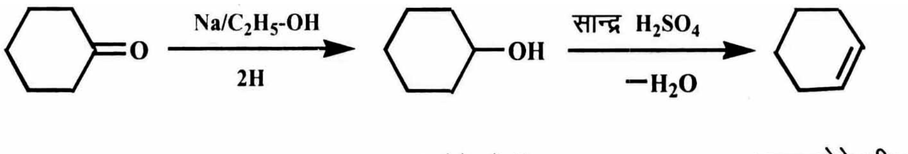
(ii) प्रोपीन से प्राप्त क्यूमीन $C_6H_5CH\left(CH_3\right)_2$ का उपयोग हिमशीतक के रूप मे किया जाता है जिससे ऊँचाई वाले स्थानों पर मशीनें, गाडियाँ आदि आसानी से चलाई जा सकती है ।

9.4 चक्रीय ऐल्कीन (Cycloalkenes)

वलय हाइड्रोकार्बनों में द्विआबन्ध उपस्थित होने पर उन्हें चक्रीय ऐल्कीन कहते हैं ।

9.4.1 विरचन की विधियाँ (Methods of Preparation)

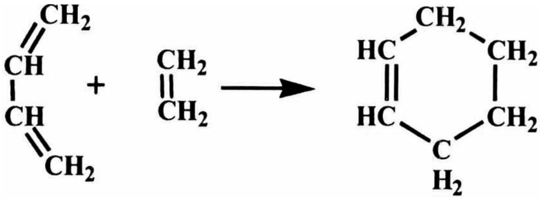
(i) साइक्लोऐल्केनॉल से (From cyloakanols) : उच्च ताप एवं सान्द्र H_2SO_4 द्वारा निर्जलीकरण से साइक्लोऐल्कीन प्राप्त होते हैं ।



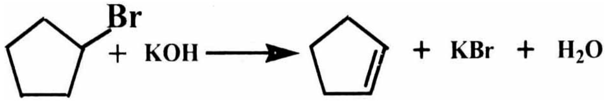
साइक्लोहेक्सेनोन साइक्लोहेक्सेनॉल साइक्लोहेक्सीन

साइक्लोहेक्सेनॉल को चक्रीय कीटोन, साइक्लोहेक्सेनॉन के अपचयन द्वारा प्राप्त करते है ।

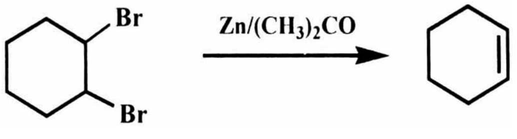
(ii) डील्स-ऐल्डर अभिक्रिया द्वारा (By Diels-Alder Reaction) : यह एक महत्वपूर्ण विधि है जिसके द्वारा साइक्लोऐल्कीन बनाए जाते हैं । इसमें संयुग्मित डाइईन की ऐल्कीन के साथ चक्रीय-संकलन (Cyclo-addition) कराने पर साइक्लोहेक्सीन प्राप्त होता है ।



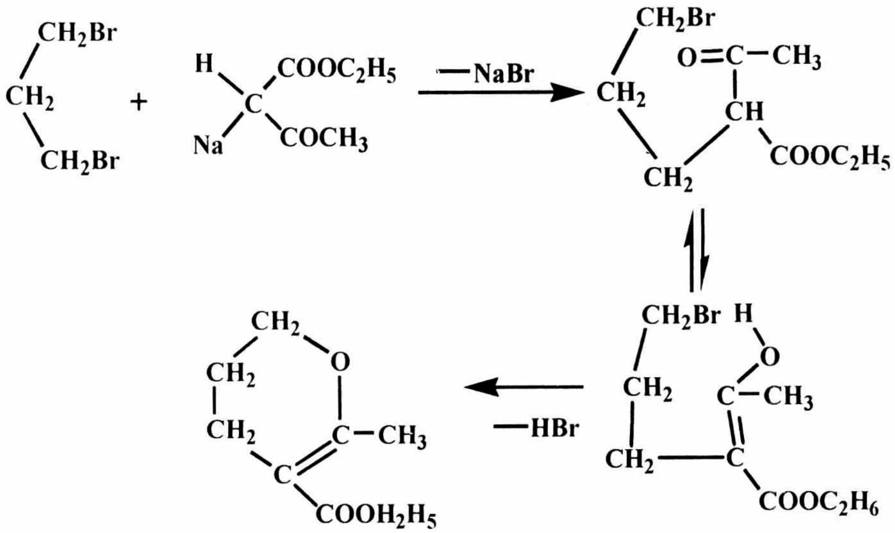
(iii) साइक्लोऐल्केनों के हैलोजन व्युत्पन्नों द्वारा (From halogen derivates of cycloalkanes): ऐल्कोहॉली पोटैशियम हाइड्रॉक्साइ द्वारा. विहाइड्रोहैलोजनीकरण द्वारा साइक्लोऐल्कीन प्राप्त होते हैं



(iv) 1,2-डाइहैलोसाइक्लोऐल्केन से (from 1,2 dihalocycloalkanes): जस्ते के साथ विलोपन अभिक्रिया द्वारा साइक्लोऐल्कीन प्राप्त होते हैं । उदाहरणार्थ-

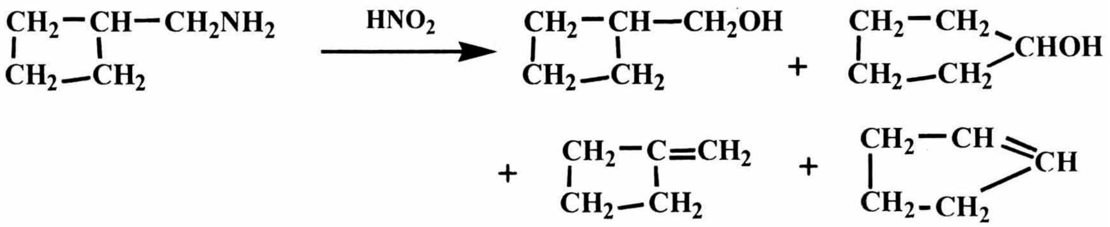


(v) **डाइहैलाइडों की ऐसिटोएसीटिक एस्टर के साथ अभिक्रिया द्‌वारा (From the reaction of dihalides with acetoacetic ester):** इस विधि से साइक्लोऐल्कीन व्युत्पन्न बनाए जाते हैं ।



(vi) **चक्रीय ऐमीनों द्‌वारा (From cyclic amines):** डेमजेनॉव अभिक्रिया द्‌वारा साइक्लोऐल्कीन अन्य उत्पादों के साथ प्राप्त चक्रीय ऐल्केनों से प्राप्त करते हैं ।

उदाहरणार्थ-

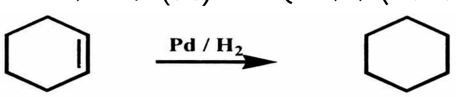


9.4.2 रासायनिक गुणधर्म (Chemical Reactions)

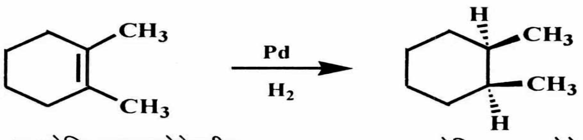
साइक्लोऐल्कीन भी योगात्मक अभिक्रियाएँ प्रमुखता से दर्शाते हैं । इनके अतिरिक्त ऑक्सीकरण तथा प्रतिस्थापन अभिक्रियाएँ भी पाई जाती हैं ।

(i) **योगात्मक अभिक्रियाएँ (Addition Reaction)**

(अ) **हाइड्रोजनीकरण (Hydrogenation)** : धातु उत्प्रेरक पैलेडियम की उपस्थिति में साइक्लोऐल्कीनों पर हाइड्रोजन का समयक्ष (cis) योग होकर साइक्लोऐल्केन प्राप्त होते हैं ।

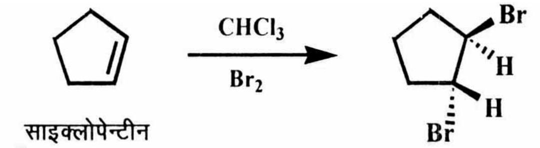


साइक्लोहेक्सीन　　　　साइक्लोहेक्सेन



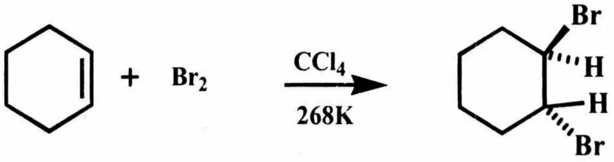
1,2–डाइमेथिलसाइक्लोहेक्सीन　　　　1,2–डाइमेथिलसाइक्लोहेक्सेन

(ब) **हैलोजनीकरण (Halogenation):** साइक्लोऐल्कीनों की क्लोरोफॉर्म में हैलोजन के साथ अभिक्रिया करवाने पर हैलोजन का विपक्ष योग (trans – addition) देखा जाता है ।



साइक्लोपेन्टीन

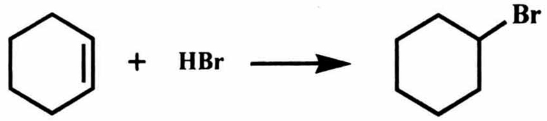
विपक्ष–1, 2–डाइब्रोमोसाइक्लोपेन्टेन



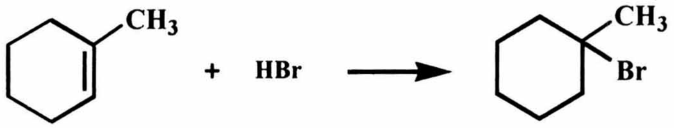
साइक्लोहेक्सीन

विपक्ष–1,2–डाइब्रोमोसाइक्लोहेक्सेन

(स) **हाइड्रोहैलोजनीकरण (Hydrohalogenation):** इस अभिक्रिया द्वारा हैलोसाइक्लोऐल्केन की प्राप्ति मार्कोनिकॉफ के नियमानुसार क्षेत्र वरणात्मकता (Regioselectivity) दर्शाते हुए होती है ।



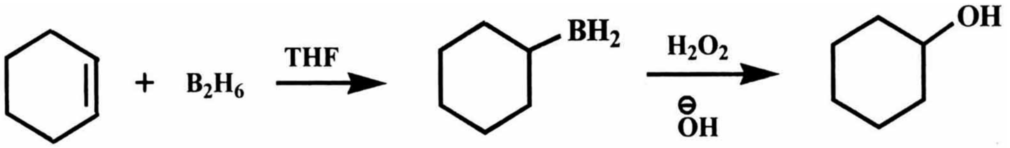
साइक्लोहेक्सिलब्रोमाइड

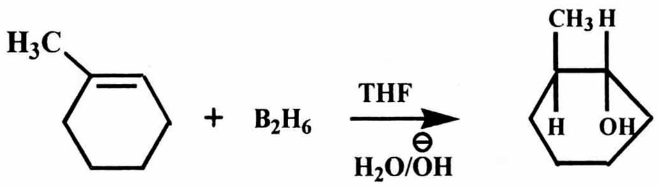


1–मेथिलसाइक्लोहेक्सीन

1–ब्रोमो–1–मेथिलसाइक्लोहेक्सेन

(द) **हाइड्रोब्रोरशन (Hydroboration):** इस अभिक्रिया में समपक्ष योग होता है । इस प्रकार प्राप्त साइक्लोऐल्किल बोरेन क्षारीय हाइड्रोजन परॉक्साइड के साथ ऑक्सीकृत होकर विपक्ष-साइक्लोऐल्केनॉल देते हैं ।

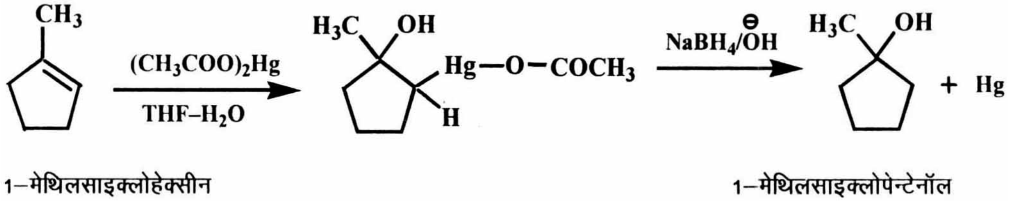




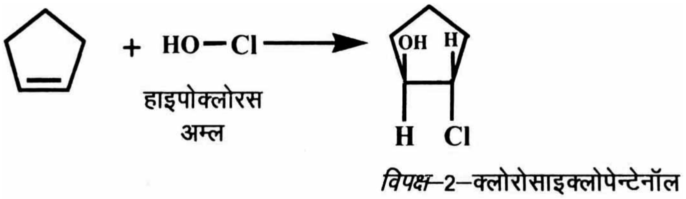
1–मेथिलसाइक्लोहेक्सीन

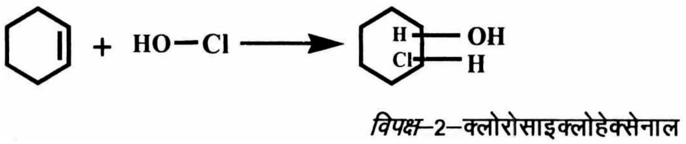
विपक्ष–2–मेथिलसाइक्लोहक्सेनॉल

(य) ऑक्सीमर्क्यूरीकरण-विमर्क्यूरीकरण (Oxymercuration - demercuration): इस अभिक्रिया द्‌वारा द्‌विआबन्ध पर H_2O का योग होता है ।

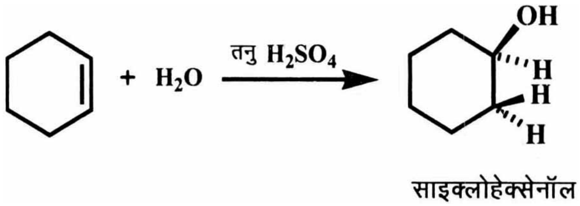


(र) हाइपोहैलस अम्लों का योग (Addition of hypohalous): जलीय विलयन में हैलोजनीकरण करवाने पर द्‌विआबन्ध पर विपक्ष योग के फलस्वरूप हैलोहाइड्रिन प्राप्त होते हैं ।

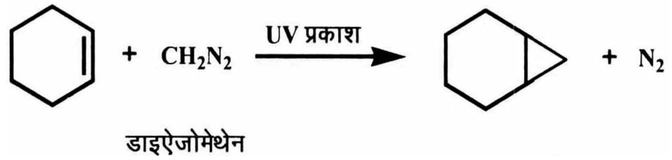




(ल) जल योजन (Hydration): तनु H_2SO_4 से अभिक्रिया करवाने पर साइक्लोऐल्केनॉल प्राप्त होते हैं ।HOH का योग विपक्ष स्थिति में होता है ।

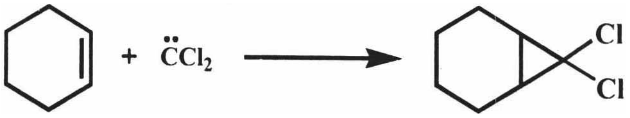


(व) कार्बीन का योग (Addition of Carbenes): समपक्ष योग के उपरान्त बाइसाइक्लो यौगिक प्राप्त होते हैं । यह अभिक्रिया पराबैंगनी प्रकाश की उपस्थिति में होती है ।

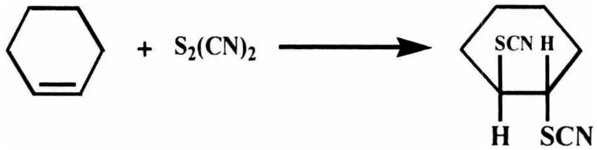


क्लोरोफॉर्म के साथ पोटैशियम तृतीयक ब्यूटॉक्साइड की अभिक्रिया करवाने से प्राप्त डाइक्लोरोकार्बीन द्‌विआबन्ध पर योग कर बाइसाइक्लो उत्पाद देते हैं ।

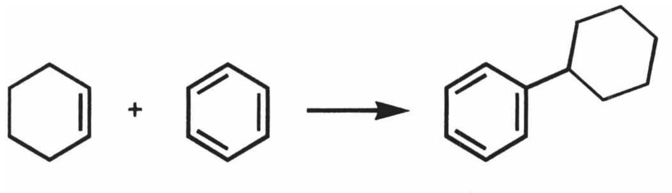
$$CHCl_3 + (CH_3)_3COK \longrightarrow \ddot{C}Cl_2 + (CH_3)_3COH$$



(i) थायोसायनोजन का योग: यह पक्ष योगात्मक अभिक्रिया का उदाहरण है ।



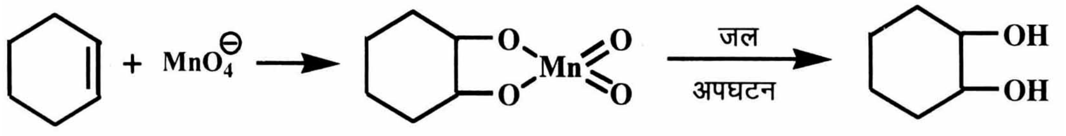
(ii) बेन्जीन का योग: इस अभिक्रिया से साइक्लोऐल्किल बेन्जीन प्राप्त होते है ।



साइक्लोहेक्सिल बेन्जीन

(iii) ऑक्सीकरण अभिक्रियाएँ (Oxidation Reaction): ऑक्सीकारकों पर उत्पाद की प्रकृति निर्भर करती है ।

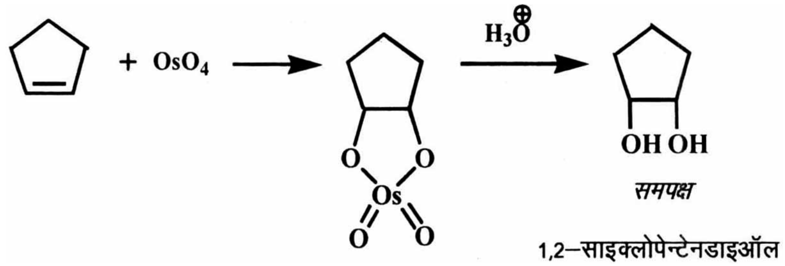
(अ) बेयर अभिकर्मक': (1%) क्षारीय $KMnO_4$ से अभिक्रिया कर समपक्ष डाइऑल प्राप्त होते है ।



समपक्ष

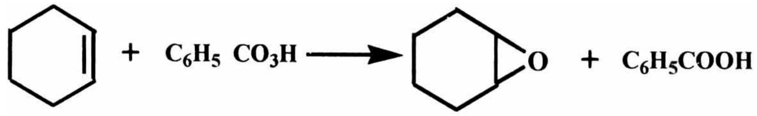
1,2–साइक्लोहेक्सेनडाइऑल

इसी प्रकार के साथ भी हाइड्रॉक्सिलीकरण होता है ।

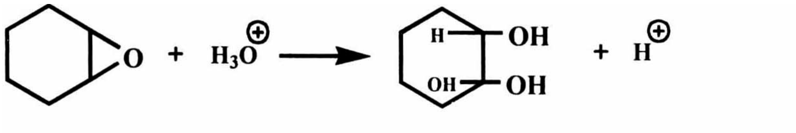


1,2–साइक्लोपेन्टेनडाइऑल

(ब) एपॉक्सीकरण (Epoxidation): परऑक्सीअम्लों (RCO_3H) के साथ द्विआबन्ध पर ऑक्सीजन का समपक्ष योग होने के कारण एपॉक्साइड बनते हैं ।

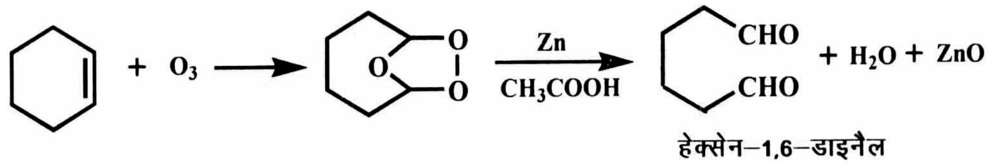


इन एपॉक्साइडो का अम्लीय जल अपघटन करवाने पर 1 ,2-डाइऑल प्राप्त होते है।



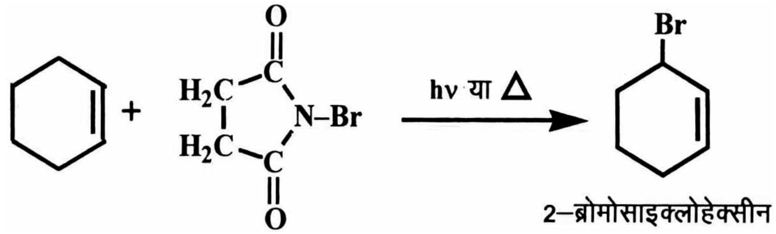
विपक्ष–1,2–साइक्लोहेक्सेनडाइऑल

(स) ओजोनी-अपघटन (Ozonolysis): ऐल्कीनों की भाँति साक्लोऐल्कीन भी ओजोनाइड बनाते हैं । जिनके अपचयन से डाइकार्बोनिल यौगिक प्राप्त होते हैं ।



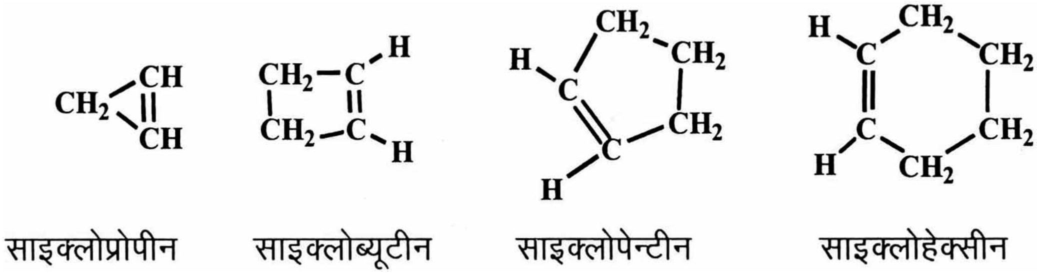
(iii) प्रतिस्थापन अभिक्रियाएँ (Substitution Reaction):

साइक्लोऐल्कीन भी ऐलिलिक हाइड्रोजन का हैलोजन द्वारा प्रतिस्थापन दर्शाते हैं यदि उनकी अभिक्रिया NBS के साथ उच्च ताप या प्रकाश की उपस्थिति में करवाई जाती हैं ।

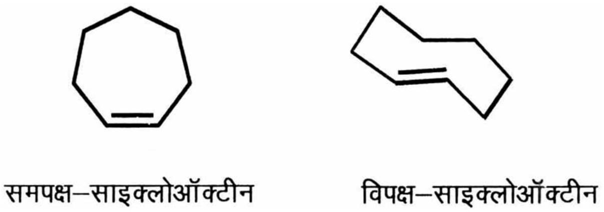


9.4.3 समावयवता (Isomeism)

द्विआबन्ध पर साइक्लोहेक्सीन एवं उससे छोटी वलय वाले चक्रीय ऐल्कीनों की त्रिविम रसायन समपक्ष होती हैं। इनमें विपक्ष समावयवता नहीं देखी गई है। द्विआबन्ध से जुड़े दो कार्बन इतने दूर स्थित होते हैं कि उन्हें केवल दो ओर कार्बन से जोड़ना कठिन है। यदि ऐसी वलय बना भी दी जाए, तो उसमें बहु त तनाव होगा, या उसके द्विआबन्ध पर अणु को विकृत होना पड़ेगा । इससे द्विआबन्ध बनाने वाले कक्षकों का अतिव्यापन दुर्बल हो जाता है । अत: साइक्लोहेक्सीन एवं उससे छोटी वलय ऐल्कीनों के लिए समपक्ष नहीं लिखा जाता है ।



सबसे छोटी विपक्ष -साइक्लोऐल्कीन, विपक्ष -साइक्लोऑक्टीन है जिसका पृथक्करण साधारण ताप-दाब तर किया जा सकता है, किन्तु यह अपने समावयवी से 11.4 कि.कै /मोल कम स्थायी होती है ।



9.5 सारांश (Summary)

- ऐल्कीनों में होने वाली इलेक्ट्रोफिलिक योगात्मक अभिक्रियाएँ मार्कोनिकॉफ के नियम का पालन करती है । यदि किसी यौगिक की संरचना ऐसी है कि वह पुनर्विन्यासित होकर अधिक स्थायी मध्यवर्ती बना सकता है, तब उस स्थिति में अपेक्षित उत्पाद के स्थान पर पुनर्विन्यासित उत्पाद प्राप्त होता है ।
- जब ऐल्कीनों पर हाइपोहैलस अम्ल का योग होता है, तब चक्रीय हैलोनियम आयन द्वारा हैलोहाइड्रिन का निर्माण होता है । सल्फ्यूरिक अम्ल के योग की प्रायोगिक उपयोगिता है कि उनके जल-अपघटन से ऐल्कोहॉल प्राप्त होते हैं । टिल्डन अभिकर्मक, नाइट्रोसिल क्लोराइड, का योग अपेक्षित उत्पाद मार्कोनिकॉफ के नियमानुसार देता है । जल का योग जलयोजन कहलाता है तथा इसके फलस्वरूप ऐल्कोहॉल बनते हैं । इस अभिक्रिया में पुनर्विनयासित ऐल्कोहॉल भी प्राप्त होते हैं । फॉर्मिल या ऑक्सो समूह का योग ऐल्डिहाइडो का मिश्रण बनाता है । अत: अभिक्रिया औद्योगिक महत्व रखती है । फॉर्मेल्डिहाइड के योग द्वारा चक्रीय ईथर प्राप्त होते हैं । ऐल्कीनों पर अम्ल उत्पेरित ऐल्किलीकरण द्वारा उच्च ऐल्केन बनाये जाते हैं जबकि ऐल्कीन के योग द्वारा द्विलकीकरण देखा जाता है । कार्बीन के योग द्वारा साइक्लोऐल्केन प्राप्त होते हैं ।
- ऐल्कीनों के ऑक्सीकरण के उत्पाद ऑक्सीकारक पर निर्भर करते हैं जब ऐल्कीन के द्विआबन्ध पर ऑक्सीजन परमाणु जुड़कर तीन सदस्यीय वलय उत्पाद देता है, तब उसे इपॉक्सीकरण कहते हैं । जब द्विआबन्ध पर ओजोन का योग होता है तब ओजोनाइड एवं उसके अपचयन से कार्बोनिल यौगिक प्राप्त होते है । यह असंतृप्ति की बहुत महत्वपूर्ण अभिक्रिया है । पौटैशियम परमैंगनेट या ऑस्मियम टेट्राऑक्साइड से अभिकृत कराने पर समपक्ष डाइऑल की प्राप्ति होती है। परअम्लों के साथ हाइड्रॉक्सिलीकरण करवाने पर विपक्ष डाइऑल प्राप्त होते है । जब प्रबल ऑक्सीकारकों से अभिक्रिया करवाते हैं तो कार्बन-कार्बन आबन्ध का विखण्डन होकर कार्बोक्सिलिक अम्ल प्राप्त होते हैं जबकि पैलेडियम क्लोराइड एवं क्यूप्रिक क्लोराइड के साथ ऑक्सीकरण करवाने पर कार्बन-कार्बन आबन्ध यथावत रहता है एवं इस अभिक्रिया द्वारा ऐसीटेल्डिहाइड की प्राप्ति, एथीन वाकर प्रक्रम में की जाती है । पूर्ण ऑक्सीकरण से कार्बन डाइऑक्साइड एवं जल बनता है तथा इस अभिक्रिया को दहन कहते हैं।
- बहुलकीकरण औद्योगिक रूप से बहुत महत्वपूर्ण है । यह मुक्त मूलक क्रियाविधि द्वारा परॉक्साइड की उपस्थिति में व आयनिक विधि द्वारा अम्ल अथवा क्षार की उपस्थिति में सम्पन्न होती है । इन्हें क्रमशः धनायनिक एवं ऋणायनिक बहुलकीकरण कहते हैं । जीग्लस्नाटा उत्प्रेरक की उपस्थिति में प्रतिस्थापित ऐल्कीन बहुलकीकरण दर्शाते हैं ।
- प्रोपीन की प्रतिस्थापन अभिक्रियाओं के लिए वाइनिल हाइड्रोजन की अपेक्षा ऐलिल हाइड्रोजन की अभिक्रियाशीलता बहुत अधिक होती है । इस प्रकार के प्रतिस्थापन को सुगमता से करवाने के लिए अभिकर्मक N-ब्रोमोसक्सिनीमाइड का उपयोग किया जाता है । पुनर्विन्यास अभिक्रियाओं द्वारा ऐल्कीन की स्थिति एवं श्रृंखला समावयता दर्शाते हैं ।
- एथीन एवं प्रोपीन के बहुत से औद्योगिक अनुप्रयोग हैं, जिनमें मुख्य इनके बहुलक अथवा इनके द्वारा संश्लेषित बहुत से यौगिकों के बहुलक है। इन बहुलकों का प्लास्टिक उद्योग में बहुत बड़ा योगदान हैं । इनके द्वारा संश्लेषित बहुत से यौगिक विलायकों के रूप में भी प्रयुक्त होते हैं ।

- द्विआबन्ध युक्त वलय हाइड्रोकार्बन के विरचन के लिए सर्वाधिक महत्वपूर्ण डील्स-ऐल्डर अभिक्रिया में डाइईन की अभिक्रिया ऐल्कीन से करवाई जाती है, जिससे साइक्लोहेक्सीन प्राप्त होता है । अन्य विधियाँ जैसे निर्जलीकरण, विहाइड्रोहैलोजनकरण आदि ऐल्कीनों के ही समान, किन्तु चक्रीय अभिकारकों से कराने पर चक्रीय ऐल्कीन बनते हैं । यह यौगिक भी योगात्मक, ऑक्सीकरण एवं ऐलिलिक स्थिति पर प्रतिस्थापन दर्शाते हैं । इनके त्रिविम रसायन के अध्ययन से ज्ञात होता है कि आठ सदस्यों से छोटी वलएँ समपक्ष होती है किन्तु साइक्सोऑक्टीन के विपक्ष समावयवी को सामान्य ताप पर पृथक्कीकृत किया जा सकता है, यद्यपि यह अपने समपक्ष समावयवी से 11.4 कि.कै./मोल कम स्थायी होती है ।

9.6 शब्दावली (Glossary)

ओजोनाइड: पाँच सदस्यीय पुनर्विन्यासित योगोत्पाद जो द्विआबन्ध या त्रिबन्ध पर ओजोन.के योग से प्राप्त होता है ।

ओजोनी अपघटन : कार्बन-कार्बन द्विआबन्ध या त्रिबन्ध की ओजोन से अभिक्रिया व उसके अपचयित उत्पाद प्राप्त करना ।

ईपॉक्साइड (ऑक्सिरेन) : तीन सदस्यीय ऑक्सीजन युक्त वलय संरचना जो ऐल्कीन पर ऑक्सीजन के योग से प्राप्त होती है ।

ऐल्किलीकरण: किसी अभिकारक में ऐल्किल समूह का योग

ऐल्कीनीकरण: किसी अभिकारक में ऐल्कीनिल समूह का योग

ऐलिल समूह: CH_2= CH-CH_2

ऐलिलिक कार्बन: द्विआबन्ध से संयुग्मित sp^3 कार्बन

ऐलिल मूलक: वह मूलक जिसमें एलिल कार्बन पर अयुग्मित इलेक्ट्रॉन हो ।

क्लोरोनियम आयन: धनावेशित क्लोरीन ।

जलयोजन: जल का योग ।

टिल्डन अभिकर्मक: नाइट्रोसिल क्लोराइड $O=\overset{\oplus}{N}-\overset{\odot}{Cl}$

प्रोटोनीकरण: असहभाजित इलेक्ट्रॉन युग्म पर प्रोटॉन का योग

परअम्ल: वह कार्बोक्सिलिक अम्ल जिसमें -OH के स्थान पर -OOH समूह होता है ।

वाइनिल समूह **CH_2=CH-**

वाइनिलिक कार्बन: द्विआबन्धित कार्बन

वाइनिल मूलक : वह मूलक जिसमें वाइनिल कार्बन पर अयुग्मित इलेक्ट्रॉन हो ।

हैलोहाइड्रिन : वह कार्बनिक अणु जिसमें हैलोजन एवं हाइड्राक्सिल समूह उपस्थित हो ।

ओजोनाइड Ozonide

ओजोनी अपघटन, Ozonolysis

एपॉक्साइड (ऑक्सिरेन), epoxide (Oxirane)

ऐल्किलीकरण, alkylation

ऐल्कीनीकरण, alkenylation

ऐलिल समूह, alkyl group

क्लोरोनियम आयन, chlornium ion

जल योजन,hydration

टिल्डन अभिकर्मक,Tildon reagent

प्रोटोनीकरण protonation

परअम्ल, peracid

वाइनिल समूह, vinyl group

वाइनिलिक कार्बन, vinylic carbon

वाइनिल मूलक, vinyl radical

हैलोहाइड्रिन, halohydrin

9.7 संदर्भ ग्रन्थ (References)

9.7.1 ऑर्गेनिक केमिस्ट्री- जी-मार्क लूडन, ऑक्सफर्ड प्रेस, नई दिल्ली ।

9.7.2. ऑर्गेनिक कैमिस्ट्री- मॉरिसन एण्ड बॉयड, प्रिंटिस हाल ऑफ इण्डिया, नई दिल्ली ।

9.7.3. ऑर्गेनिक कैमिस्ट्री- पाला युकोनिस ब्रूइस, प्रिंटिस हाल ऑफ इण्डिया, नई दिल्ली ।

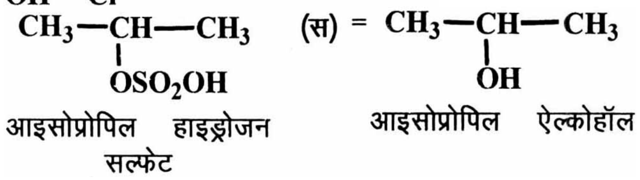
9.7.4. ऑर्गेनिक कैमिस्ट्री - आई.एल.

9.8 बोध प्रश्नों के उतर

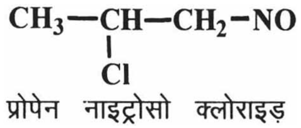
1.

(i) (अ) =

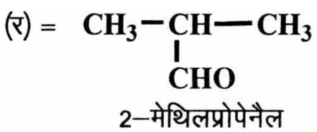
(ii) (ब) =



(iii) (द) =



(iv) (य) = $CH_3-CH_2-CH_2-CHO,$



2.

(अ) =CH_3-CH-CH-CHO

(ब) = CH_3-CH-CH_2

(स) =CH_3-CH_2-CH-CH_2

3.

(i) ब्रोमीनीकरण :

$$CH_2 = CH_2 + Br_2 \xrightarrow{CCl_4} \underset{|}{\underset{Br}{C}}H_2 - \underset{|}{\underset{Br}{C}}H_2$$

1,2–डाइब्रोमोएथेन

1,2-डाइब्रोमो योगोत्पाद बनने के कारण ब्रोमीन का रंग विलीन हो जाता है ।

(ii) हाइड्राकिसलीकरण:

$$CH_2{=}CH_2 + H_2O + [O] \xrightarrow[KMnO_4]{\overset{\ominus}{O}H} \underset{OH}{CH_2} - \underset{OH}{CH_2}$$

1,2–डाइऑल (ग्लाइकॉल)

बेयर अभिकर्मक का बैंगनी रंग 1,2-डाइऑल बनने के कारण रंगहीन हो जाता है।

(i) (अ)= $CH_3CO\ CH_3$, (ब)= HCOOH

(ii) (अ)= $CH_3CO\ CH_3$

(iii) (अ)= CH_3COOH , (ब)= $CH_3CO\ CH_3$

9.9 अभ्यासार्थ प्रश्न (Exercise)

9.9.1 .ऐलिलिक हैलोजनीकरण की दो विधियों का समीकरण दीजिए ।

9.9.2 आवश्यक स्पष्टीकरण देते हुए निम्नलिखित प्रत्येक स्थिति में सम्भावित यौगिक का नाम बताइए-

(i) जो ओजोनी-अपघटन पर केवल CH_3CHO देता हो ।

(ii) जो क्लोरीन के साथ 500-600 ^{o} C पर गरम करने से ऐलिल क्लोराइड देता है ।

(iii) जो हाइड्रोब्रोमीकरण तत्पश्चात् क्षारीय H_2O_2 के साथ क्रिया कराने पर प्रोपेनॉल देता है ।

9.9.3. निम्न के कारण बताइए-

(i) क्षारीय $KMnO_4$ के साथ ऐल्कीनों का हाइड्रॉक्सिलीकरण समपक्ष स्थितियों पर होता है ।

(ii) एथिलीन को प्रवाहित करने पर ब्रोमीन जल रंगहीन हो जाता है ।

9.9.4 क्रियाविधि लिखकर समझाइए कि अम्लीय उत्प्रेरण एवं क्षारीय उत्प्रेरण बहुलकीकरण से आप क्या समझते है '

9.9.5. संक्षिप्त टिप्पणी लिखिए-

(i) हाइड्रॉक्सिलीकरण ।

(ii) ओजोनीकरण ।

(iii) ऐल्कीनों की बहुलकीकरण की क्रियाविधि ।

(iv) ऑक्सो अभिक्रिया ।

इकाई-10 डाइईन (Dienes)

इकाई की रूपरेखा

10.0 उद्देश्य
10.1 प्रस्तावना
10.2 नामकरण एवं वर्गीकरण
10.3 ऐलीन की संरचना
10.4 1,3- ब्यूटाडाइईन की संरचना
10.5 डाइईनों का स्थायित्व
10.5.1 संयुग्मित डाइईनों का स्थायित्व
10.5.2 संचयी डाइईनों का स्थायित्व
10.5.3 विलगित डाइईनों का स्थायित्व
10.6 विरचन की विधियाँ
10.6.1 संचयित ऐल्काडाइईन
10.6.2 संयुग्मित डाइईन
10.6.3 विलगित डाइईन
10.7 बहु लकीकरण
10.8 रासायनिक अभिक्रियाएं
10.8.1 1,2-तथा 1,4 योगात्मक अभिक्रियाएँ : इलेक्ट्रॉनस्नेही क्रियाविधि
10.8.2 1,2-तथा 1 1,4-योगात्मक अभिक्रियाएँ. मुक्त मूलक क्रियाविधि
10.8.3 चक्रीय योगात्मक अभिक्रियाएँ. डील्स-ऐल्डर अभिक्रिया
10.8.4 अपचयन
10.8.5 ओजोनी-अपघटन
10.9 सारांश
10.10 शब्दावली
10.11 संदर्भ ग्रन्थ
10.12 बोध प्रश्नों के उत्तर
10.13 अभ्यासार्थ प्रश्न

10.0 उद्देश्य (Objectives) .

- इस इकाई के अध्ययन के उपरान्त आप को डाइईनों के निम्न छवियों की जानकारी प्राप्त हो जाएगी:-
- नामकरण एवं वर्गीकरण
- ऐलीन एवं 1,3-ब्यूटाडाइईन की संरचना
- डाइईनों का स्थायित्व
- विरचन की विधियाँ

- बहुलकीकरण, एवं
- रासायनिक अभिक्रियाएँ- 1,2-एवं 1,4-योगात्मक अभिक्रिया: इलेक्ट्रॉनस्नेही तथा मुक्तमूलक क्रियाविधि, चक्रीय योगात्मक अभिक्रियाएँ-डील्स-ऐल्डर अभिक्रिया, अपचयन एवं ओजोनी-अपघटन|

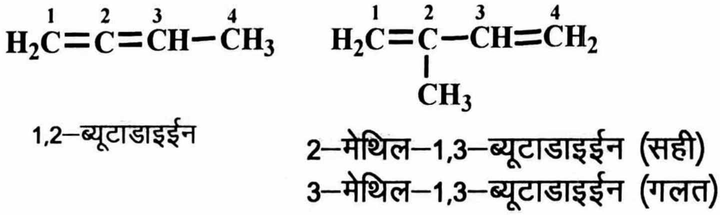
10.1 प्रस्तावना (Introduction)

कई कार्बनिक यौगिकों में एक से अधिक अभिक्रियात्मक समूह उपस्थित होते हैं यदि वह समूह यौगिक में पर्याप्त दूरी पर स्थित होते हैं तो प्रत्येक अपने गुणधर्मों को व्यक्त करते हैं । किन्तु जब वह इस प्रकार स्थित होते हैं कि उनमें परस्पर इलेक्ट्रॉनों का विस्थानीकरण सम्भव हो, तो प्रत्येक अभिक्रियात्मक समूह के गुण धर्म एवं अभिक्रियाशीलता तथा स्थायित्व पर दो द्विबआबन्धों की उपस्थिति के कारण परस्पर प्रभाव के विषय में इस इकाई में जानकारी दी गई है ।

दो द्विआबन्ध युक्त विवृत हाइड्रोकार्बन यौगिकों को डाइईन कहते हैं । इस प्रकार के यौगिकों को तीन श्रेणियों में वर्गीकृत किया गया है जिनके विषय में खण्ड 10.2 में बताया गया है । इनके नामकरण के विषय में भी इसी खण्ड में जानकारी दी गई है । ऐलीन एवं 1, 3-ब्यूटाडाइईन की संरचनाएँ कैसी है तथा संरचना किस प्रकार इन श्रेणियों के सदस्यों को प्रभावित करती है, इस विषय में खण्ड 10.3 से 10.5 में विस्तृत जानकारी दी गई है । डाइईनों के विरचन की विधियाँ खण्ड 10.6 में दी गई है । बहुलकीकरण डाइईनों की एक बहुत ही महत्त्वपूर्ण अभिक्रिया है जिसे औद्योगिक उत्पाद रबड़ बनाने में उपयोग लिया जाता है । इस विषय में खण्ड 10.7 में बताया गया है । खण्ड 10.8 में डाइईनों की रासायनिक अभिक्रियाएँ दी गई हैं । इन अभिक्रियाओं के फलस्वरूप उत्पाद मिश्रण के रूप में प्राप्त होते हैं, अत: अभिक्रियाओं की क्रियाविधि सहित वर्णन दिया गया है ।

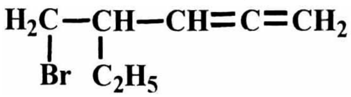
10.2 नामकरण एवं वर्गीकरण (Nomenclature and Classification)

जिन विवृत हाइड्रोकार्बन में दो कार्बन-कार्बन द्विआबन्ध उपस्थित होते हैं, उन्हें आई. यू.पी.एस.सी पद्धति में डाइईन या ऐल्काडाइईन (Diens or alkadienes) कहते हैं । इन्हें रूढ़ पद्धति में डाइऑलिफीन (Diolefins) कहते हैं । इनका सामान्य सूत्र C_nH_{2n-2} होता है । द्विआबन्धों की संख्या के आधार पर इन्हें ऐल्काट्राइईन (alkatetraene), तीन चार से अधिक द्विआबन्ध उपस्थित हों उस श्रृंखला मे जितने कार्बन परमाणुओं को न्यूनतम संख्या मिले। यह संख्या नाम के पहले लिखी जाती है। उदाहरणार्थ

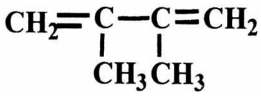


यदि प्रतिस्थापी समूह भी उपस्थित हो तो उसे भी न्यूनतम संख्या दी जाती है किन्तु द्विआबन्ध युक्त कार्बन परमाणुओं को न्यूनतम संख्या देना आग्रता (Priority) रखता है।

बोध प्रश्न-1:निम्न यौगिकों के आई.यू.पी.सी पद्धति से नामकरण कीजिए:-

(i) 

(ii) $CH_2=CH-CH_2-CH=CH_2$

(iii) 

कार्बन श्रृंखला मे दोनों द्विआबन्धों की सापेक्ष स्थिति(Relative position) आधार पर डाइईनों को निम्न प्रकार वर्गीकृत किया गया है।

(i) संचयित ऐल्काडाइईन (Cumulated alkadiene) : इनमें दोनों द्विआबन्ध एक ही कार्बन पर स्थित होते है। इस प्रकार का सरलतम यौगिक का नाम रुढ़ पद्धति के अनुसार ऐलीन(allene) है अत:इस श्रेणी को ऐलीन्स (allene) भी कहते है। जैसे-

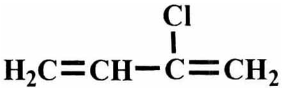
$H_2C=C=CH-CH_2-CH_3$ — 1,2-पेन्टाडाइईन

$H_3CH=C=CH-CH_2CH_3$ — 2,3-हेक्साडाइईन

(i) **संयुग्मित एल्काडाईन (Conjugated alkadiene):** इनमें दो द्विआबन्ध एकान्त होते है। उदाहरणार्थ-

$H_2C=CH-CH=CH_2$

-1,3-ब्यूटाडाइईन



2- क्लोरो -1,3-ब्यूटाडाइईन

इस श्रेणी का प्रथम सदस्य 1,3-ब्यूटाडाइईन है इस श्रेणी का एक औद्योगिक दृष्टि से महत्वपूर्ण सदस्य आइसोप्रीन (2-मेथिल-1,2-ब्यूटाडाईन)है।

(ii) **विलगित ऐल्काड़ाइईन (Isolated alkadiene):** जब ऐल्काडाइईन के दो द्विआबन्धों के मध्य अधिक एकल बन्ध होते है,तो उन्हे विलगित डाइईन कहते है। उदाहरणार्थ-

$H_3C-CH=CH_2-CH=CH_2$

1,4-हेक्साडाइईन

$CH_2=CH-CH_2-CH_2-CH=CH_2$

1,5-हेक्साडाइईन

जब दो द्विआबन्ध चक्रीय हाइड्रोकार्बन मे होते है,तब उन्हे साइक्लोऐल्काडाइईन कहते है। उदाहरणार्थ-

1,5–साइक्लोऑक्टाडाइईन   1,3–साइक्लोऑक्टाडाइईन

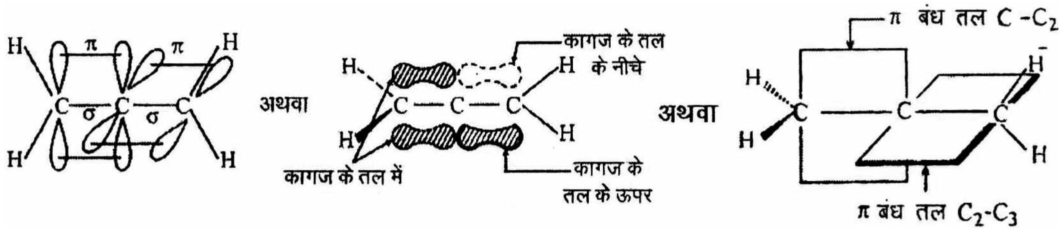
बोध प्रश्न 2:निम्न डाइईनों की श्रेणी संरचना लिखकर बताइए।

(i) 1,5-पेनन्टाडाइईन(ii)1,2-हेक्साडाइईन

(iii) 1,3-पेन्टाडाइईन(iv)2,3-हेक्साडाइईन(v) 2,4-हेक्साडाइईन

10.3 ऐलीन की संरचना (Structure of allene)

ऐलीन संचयित डाइईन का सरलतम यौगिक है और यह इस श्रेणी का पैतृक यौगिक है। इसका IUPAC नाम प्रोपाडाईईन है लेकिन ‘ऐलीन’, रुढ नाम, भी स्वीकार्य है।



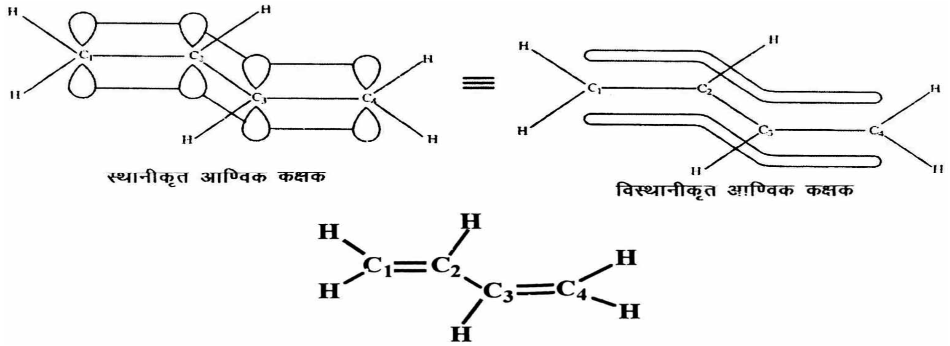
चित्र:10.1 : ऐलीन की संरचना

इस यौगिक मे तीन कार्बन परमाणुओं में से केन्द्रीय परमाणु sp संकरित होते है, अत: इसके पास दो असंकरित p कक्षक है। अन्तस्थ (terminal) कार्बन C-1 और C-3 के संकरण की अवस्था sp^2 है। अत: दोनों के पास एक-एक p कक्षक समपार्श्विक अतिव्यापन से दो π आबन्धों का निर्माण करते हैं जो, परस्पर लम्बवत तल में स्थित होते हैं। π-आबन्ध pकक्षकों के अतिव्यापन से बनते हैं तथा p कक्षक कार्तीय अक्षों (Cartesion axe) की ओर स्थित होते हैं जो परस्पर 90^0 पर स्थित हैं। यही कारण है π-आबन्धों के लम्बवत तल में उपस्थित होने का। अत:C-1 का P कक्षक C-2 के उस P कक्षक के साथ अतिव्यापित होता है जो उसी के तल में हो।C-2 पर दूसरा असंकरित P कक्षक C-3 के P कक्षक को अपने ही तल में अभिविन्यासित करने के पश्चात समपार्श्विक अतिव्यापन द्वारा दूसरा π-आबन्धों के पश्चात समपार्श्विक अतिव्यापन द्वारा दूसरा π-आबन्ध बनाता है(10.1)।

इस श्रेणी के सदस्य घूर्णक (Optically active) होते हैं क्योंकि इनमें आण्विक असममित (molecular asymmetry) होती है। यह यौगिक अस्थायी होते हैं क्योंकि दो कार्बन C-1 और C-3 समतलीय त्रिकोणीय ज्यामिति वाले हैं जबकि C-2 रेखीय ज्यामिति वाला है। दूसरे π-आबन्धों के लम्बवत तल में होने के कारण संयुग्मन नहीं होता है।

10.4 1,3-ब्यूटाडाइईन की संचरना

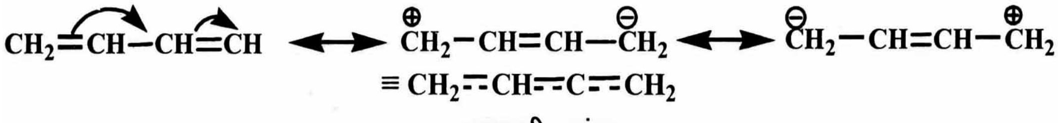
यह यौगिक संयुग्मित ऐल्काडाइईन का उदाहरण है। इसके चारों कार्बन sp^2संकरित अवस्था में है,अत: प्रत्येक कार्बन दूसरे कार्बन से और हाइड्रोजन से120^0 का कोण बनाता है ओर इनके तल के लम्बवत तल में एक असंकरित p-कक्षक उपस्थित होता है।



चित्र 10.2 ब्यूटाडाइईन की संरचना

1,3-ब्यूटाडाइईन में दो π-आबन्धों के मध्य एक आबन्ध होता है, अर्थात C_1 - C_2 के P कक्षक अतिव्यापन द्वारा एक π-आबन्ध बनाते हैं जबकि दूसरा π- आबन्ध C_3-C_4 p कक्षकों के आतिव्यापन द्वारा बनता है। इस प्रकार द्विकेन्द्रि(dicentric) स्थानीकृत π-आण्विक कक्षक का निर्माण होता है (चित्र 10.2)।

इस यौगिक में सभी कार्बन एक प्रकार का संस्करण दर्शाते हैं, अत: परस्पर समान दूरी पर स्थित हैं। इसी कारणवश $C_2 – C_3$ के p कक्षक भी अतिव्यापित हो जाते हैं। इस प्रकार एक विस्थानीकृत आण्विक कक्षक का निर्माण होता है, जो चतुष्केन्द्रीय होता है। अत: 1 ,3-ब्यूटाडाइईन निम्न संरचनाओं का अनुनादी संकर होता है-



अनुनादी संकर

यह देखा गया है कि C_2-C_3 शुद्ध एकल आबन्ध नहीं है इसमें आशिक द्विआबन्धों (Partial double bond) के गुण भी पाए जाते हैं। C_2-C_3 की आबन्ध लम्बाई (Bond length) 1.48 A है, जो शुद्ध C-C की लम्बाई 1.5 A एवं sp^2-sp^2 ऐल्कीन के एकल आबन्ध से कम है। C_2-C_3 की यह आबन्ध लम्बाई यौगिक के C_2-C_3 आबन्ध में द्विआबन्ध अभिलक्षण को दर्शाती है। C_1-C_2 और C_3-C_4 की आबन्ध लम्बाई 1.35 A है।

1,3-ब्यूटाडाइईन के निम्न दो संरूपण, जो समतलीय है, पाए जाते हैं-

S–विपक्ष *S– समपक्ष*

यह दोनों संरूपण एकल आबन्ध के घूर्णन से प्राप्त होते हैं। एकल आबन्ध के सापेक्ष जब दोनों मेथिलीन एक दिशा में होते हैं तब उन्हें S- पक्ष (s-cis) एवं जब विपरीत दिशा में होते हैं तब उन्हें S-विपक्ष (S-trans) कहते हैं। कमरे के ताप पर S-विपक्ष संरूपण अधिक मात्रा में पाया जाता है क्योंकि यह S-समपक्ष संरूपण से 3 कि. कैलोरी /मोल अधिक स्थायी होता है।

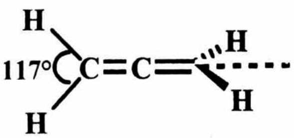
10.5 डाइईनों का स्थायित्व

डाइईनों की सम्भवन ऊष्मा (heats of formation) से उनके सापेक्ष स्थायित्व के विषय में जानकारी प्राप्त होती है।

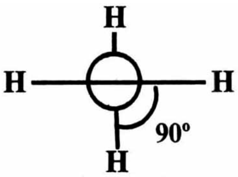
10.5.1 संयुग्मित डाइईनों का स्थायित्व

दो छ: कार्बन युक्त ऐल्काडाइईन, जो केवल द्विआबन्ध की स्थिति में भिन्न हैं, की संभवन ऊष्मा निकाले जाने पर यह पाया गया कि संयुग्मित डाइईन 1 ,3-हेक्साडाइईन, विलगित डाइईन, 1,4-हेक्साडाइईन से 4.7 कि. कैलोरी /मोल अधिक स्थायी है। इसका कारण द्विआबन्धों का संयुग्मित अवस्था में होना है।

10.5.2 संचयी डाइईनों का स्थायित्व



लूइस संरचना



न्यूमैन प्रक्षेपण

जैसा कि ऐलीन की संरचना से स्पष्ट है, दोनों π-आबन्ध परस्पर लम्बवत होते हैं । इसके परिणामस्वरूप एक छोर का H-C-H तल दूसरे छोर के H-C-H तल के लम्बवत होता है । यह ऊपर दिए गए न्यूमैन प्रक्षेपण सूत्र (Newman's projection formula) से स्पष्ट है ।

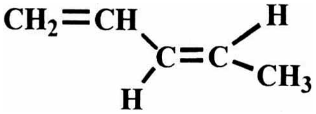
इन्हीं कारणों से ऐलीन अत्यन्त अस्थायी होते हैं । उनकी संभवन ऊष्मा के उच्च मान यह प्रतिबिम्बित करते है।

(i) $CH_3 - HC = C = CH - CH_3$ संभवन ऊष्मा = 31.8कि.कै./मोल

2,3 पेन्टाडाइईन

(ii) $CH_2 = C = CH - CH_2CH_3$ संभवन ऊष्मा = 33.6कि.कै./मोल

1,2 पेन्टाडाइईन

(iii)  संभवन ऊष्मा = 18.1कि.कै./मोल

1,3 पेन्टाडाइईन

(संयुग्मित डाइईन)

(iv) $CH_3 = CH - CH_2 - CH = CH_2$ संभवन ऊष्मा = 25.4कि.कै./मोल

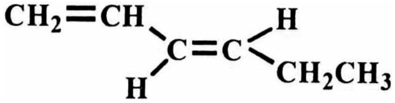
1,4 पेन्टाडाइईन (विलगित डाइईन)

(v) $HC \equiv C - CH_2 - CH_2 - CH_3$ संभवन ऊष्मा = 34.5कि.कै./मोल

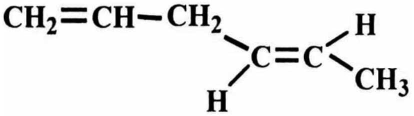
1– पेन्टाइन

(vi) $CH_3 - C \equiv C - CH_2CH_3$ संभवन ऊष्मा = 30.8कि.कै./मो

2– पेन्टाइन

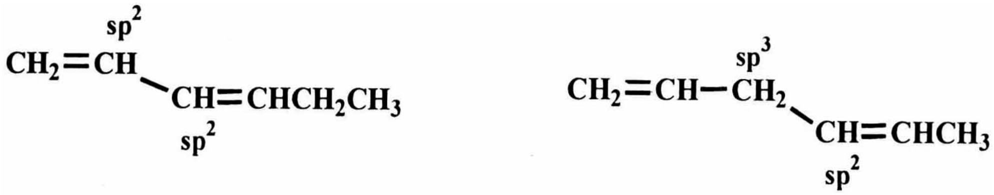
(i)  संभवन ऊष्मा = 13.0 कि.कै./मो

1,3 हेक्साडाइईन

(ii)  संभवन ऊष्मा = 17.7कि.कैलोरी./मोल

1,4 हेक्साडाइईन

यदि यौगिक (अ) के दो द्विआबन्धों के मध्य स्थित C-C एकल आबन्ध वाले कार्बन के संकरण की अवस्था देखी जाए, तो पाया जाता है कि दोनों कार्बन sp^2 संकरित है । जबकि यौगिक (ब) में ऐसा नहीं है । यहाँ एकल आबन्ध बनाने वाले sp^2-sp^3 अतिव्यापन द्वारा σ –आबन्ध बनाते हैं । sp^2-sp^2 जब एकल आबन्ध निर्मित होता है, तो वह sp^2-sp^3 एकल आबन्ध से अधिक प्रबल होता है । यही प्रबल एकल आबन्ध संयुग्मित डाइईनों को अधिक स्थायित्व प्रदान करता है ।



1,3-ब्यूटाडाइईन की संरचना के अध्ययन से यह पता चलता है कि यौगिक के चारों कार्बन परमाणुओं के ρकक्षक अतिव्यापन करते हैं । इस प्रकार C_2-C_3 के मध्य भी अतिरिक्त इलेक्ट्रॉन घनत्व पाया जाता है, जो यौगिक के ऊपर विस्थानीकृत आण्विक कक्षक में पाए जाते हैं । इस विस्थानीकरण के कारण ही C_2-C_2 आबन्ध की लम्बाई शुद्ध एकल आबन्ध (SP^3-SP_3,एथेन,1.54 A) एवं ऐल्कीन के एकल आबन्ध (sp^2-sp^3,प्रोपीन,1.50 A से कम होती है तथा द्विआबन्ध के अभिलक्षण दर्शाती है ।

उदाहरणार्थ, 1,2-पेन्टाडाइईन, 1,3-या ।,4-पेन्टाडाइईन से बहुत अधिक अस्थायी है । अत द्विआबन्धों की संचयी व्यवरथा सबसे कम स्थायी है । इस प्रकार के डाइईन ऐल्काइनों से भी अधिक अस्थायी होती है ।

10.5.3 विलगित डाइईनों का स्थायित्व

इस प्रकार के डाइइनों में दोनों द्विआबन्ध का परस्पर अन्तःक्रिया न होने से दोनों द्विआबन्ध ऐल्कीन के द्विआबन्ध की तरह कार्य करते हैं । अत: ऐल्कीन के एक द्विआबन्ध में के हाइड्रोजनीकरण की ऊष्मा (ΔH=30 कि. कै /मोल) को द्विगुणित करने पर डाइईन के हाइड्रोजनीकरण की ऊष्मा अपेक्षित है ।

(i) CH_2=CH-CH_2-CH= CH_2 हाइड्रोजनीकरण की ऊष्मा=60.8 कि.कै. /मोल

(ii) CH_2=CH-CH_2-CH_2-CH=CH_2 हाइड्रोजनीकरण की ऊष्मा 60.5 कि.कै. /मोल

प्रायोगिक रूप से अपेक्षित मानों. का प्राप्त होना यह सिद्ध करता है विलगित डाइईनों के द्विआबन्ध, स्वतंत्र द्विआबन्धों की तरह कार्य करते हैं ।

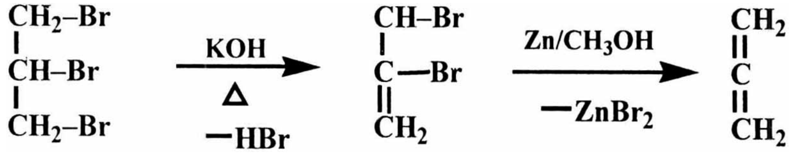
अत: डाइईनों के स्थायित्व के क्रम को निम्न प्रकार व्यक्त किया जा सकता है-

संयुग्मित डाइईन > विलगित डाइईन > संचयी डाइईन

10.6 विरचन की विधियाँ (method of Preparation)

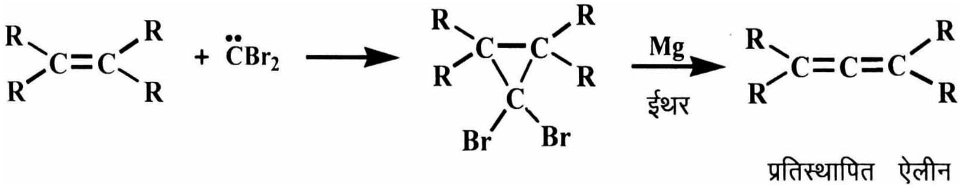
10.6.1 संचयित ऐल्काडाइईन: यह बहुत अभिक्रियाशील होते हैं । ऐलीन को बनाने की निम्न विधियाँ है-

(i) 1,2,3 - ट्राईब्रोमोप्रोपेन की अभिक्रिया ठोस पोटैशियम हाइड्रॉक्साइड के साथ गर्म करने पर 2,3- डाइब्रोमोप्रोपीन प्राप्त होता हैं इस डाइब्रोमोप्रोपीन के मेथेनॉली विलयन को जिंक चूर्ण के साथ अभिकृत करने पर एलीन प्राप्त होता है ।



(ii) ऐल्कीन से प्रतिस्थापित एल्कीन की ब्रोमोफार्म तथा क्षारीय पोटैशियम तृ,. ब्यूटॉक्साइड की अभिक्रिया कार्बीन प्रविष्टि द्वारा साइक्लोप्रोपेन व्युत्पन्न बनता है । इसकी मैग्नीशियम एवं शुष्क ईथर में अभिक्रिया कराने पर संचयित ऐल्काडाइईन निर्मित होती हैं

$$CHBr_3 + (CH_3)_3COK \longrightarrow \ddot{C}Br_2 + (CH_3)_3C - OH + HBr$$

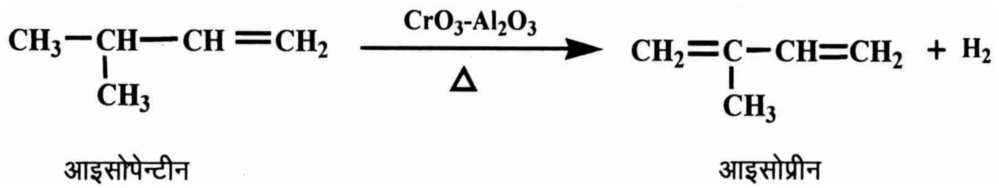


10.6.2 संयुग्मित ऐल्काडाइईन : इस श्रेणी के दो महत्त्वपूर्ण सदस्य 1,3-ब्यूटाडाइईन एवं आइसोप्रीन बनाने की विधियाँ निम्न है-

(i) **ऐल्केनों या ऐल्कीनो के उत्प्रेरकीय हाइड्रोजनीकरण द्वारा:** उत्प्रेरक गरम क्रोमियम-ऑक्साइड -ऐलुमिना के ऊपर प्रवाहित करने पर ऐल्केनों या ऐल्कीनों का विहाइड्रोजनीकरण हो जाता है तथा संयुग्मित डाइईनों की प्राप्ति होती है ।

$$CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_3 \xrightarrow[\Delta]{CrO_3 - Al_2O_3} CH_2 = CH - CH = CH_2 + 2H_2$$

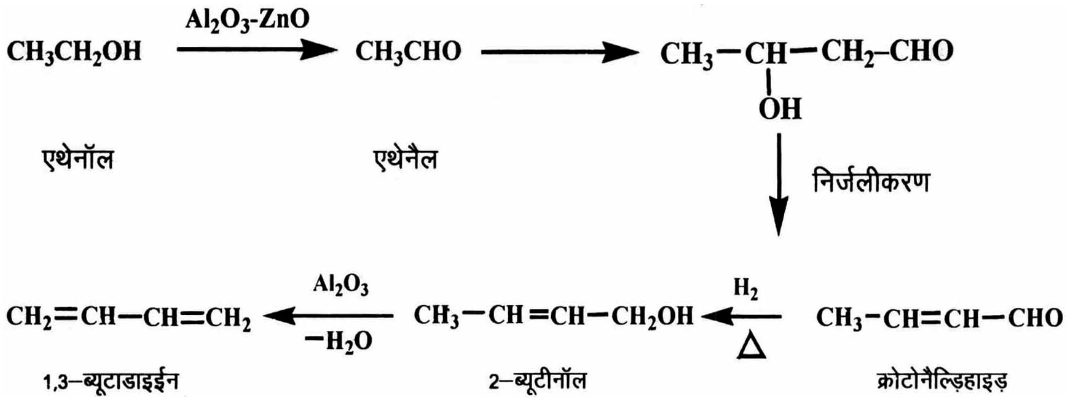
n- ब्यूटेन 1,3-ब्यूटाडाइईन



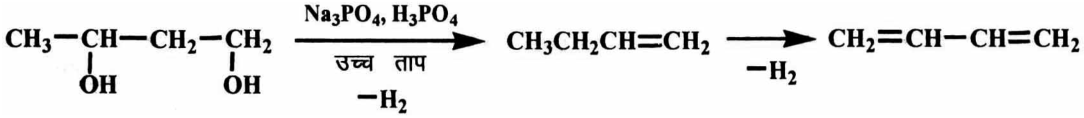
(ii) **ऐल्कोहॉल द्वारा :** जब ऐथेनॉल के वाष्प को उच्च ताप पर उत्प्रेरक AL_2O_3-ZnO पर प्रवाहित करते हैं, तब 1,3-ब्यूटाडाइईन प्राप्त होता है ।

$$2\ C_2H_5OH \xrightarrow[\Delta]{Al_2O_3 - ZnO} CH_2 = CH - CH = CH_2 + 2H_2O + H_2$$

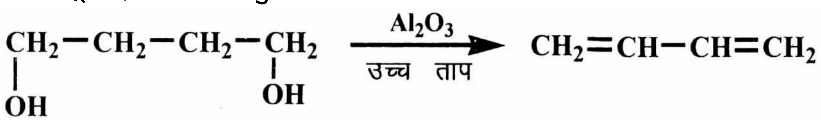
एथेनॉल से निम्न अभिक्रिया पदों द्वारा भी 1,3 - ब्यूटाडाइईन बना सकते हैं।



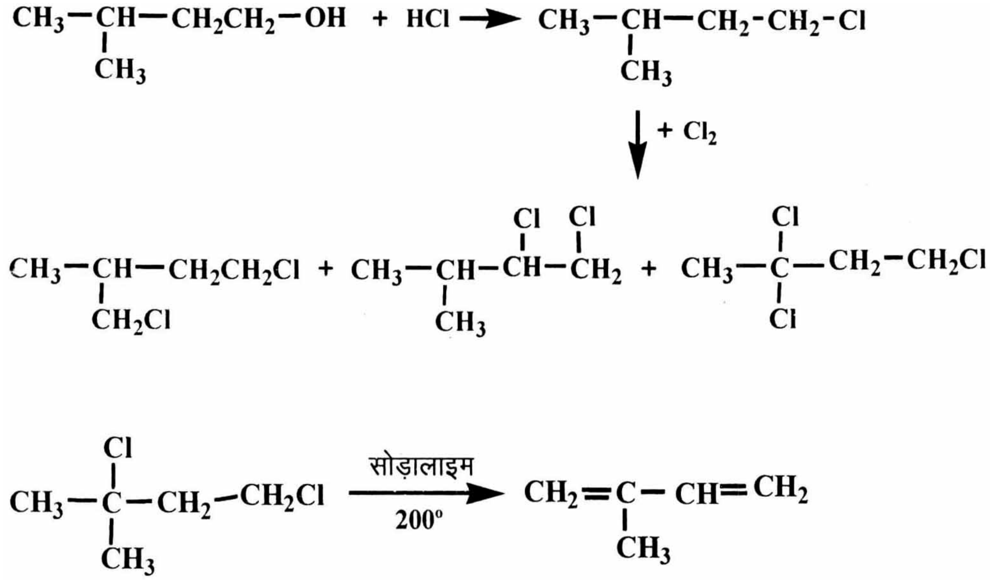
1,3-ब्यूटेनडाइऑल एवं भाप (4:1) मिश्रण को फॉस्फोरिक अम्ल (20% H_3PO_4) युक्त ट्राइसोडियम फॉस्फेट पर उच्च ताप पर प्रवाहित करने से हुए निर्जलीकरण से 1,3-ब्यूटाडाइईन बनता है ।



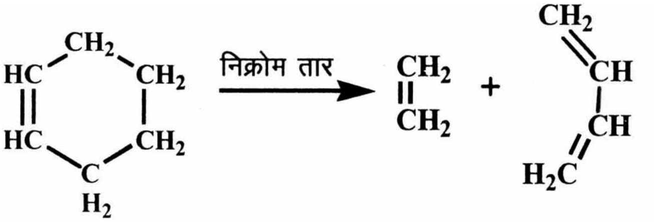
1,4-ब्यूटेडाइऑल को ऐलुमिना पर उच्च ताप पर प्रवाहित करने पर भी,1,3-ब्यूटाडाइईन बनता है ।



यदि आइसोपेन्टिल ऐल्कोहॉल को हाइड्रोजन क्लोराइड के साथ गर्म करते हैं तो आइसोपेन्टिल क्लोराइड बनता है, जो क्लोरीन से अभिक्रिया कर समावयवी डाइक्लोराइड बनाता है । अधिकतम मात्रा में बनने वाला 2,4-डाइक्लोरो व्युत्पन्न 500^0 पर तप्त सोडालाइम पर प्रवाहित करने पर आइसोपीन बनाता है ।

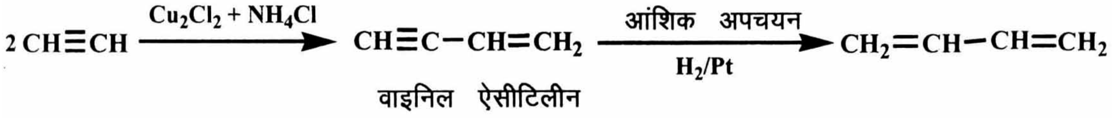


(iii) **साइक्लोहेक्सीन द्वारा:** इसे तप्त निक्रोम तार (निकैल, आयरन एवं क्रोमियम मिश्रधातु, Ni-Fe-Cr alloy) पर प्रवाहित करने पर 1,3-ब्यूटाडाइईन प्राप्त होता है ।

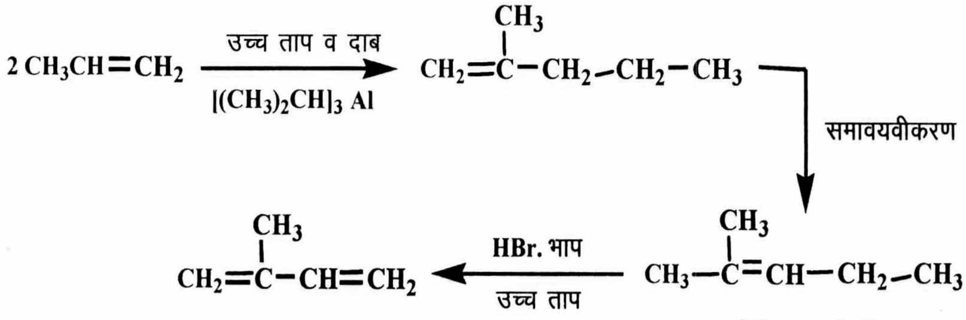


1,3–ब्यूटाडाइईन

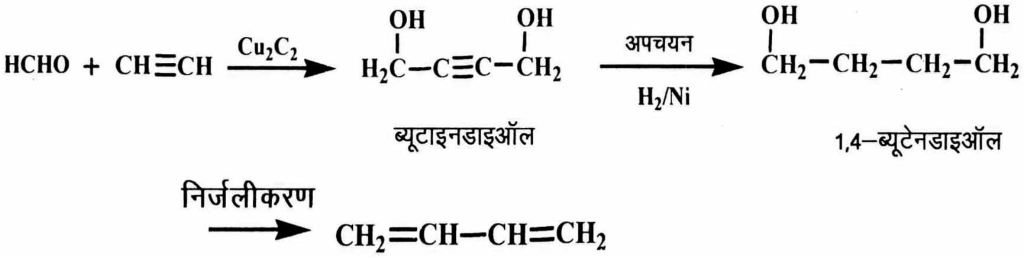
(iv) **ऐसीटिलीन द्वारा :** इसके द्विलक वाइनिल ऐसीटिलीन के आंशिक अपचयन से 1.3 -ब्यूटाडाइईन प्राप्त होती है ।



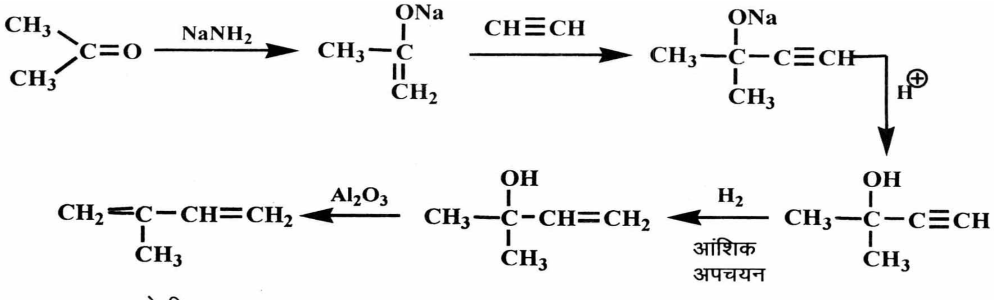
प्रोपीन के द्विलकीकरण से 2-मेथिलपेन्टीन प्राप्त होती है जिसका समावयवीकृत यौगिक HBr भाप के साथ अभिकृत होकर आइसोप्रीन देती है ।



(v) **कार्बोनिल यौगिकों द्वारा:** फॉर्मेल्डिहाइड से एसीटिलीन की अभिक्रिया निम्न पदों में होती है-

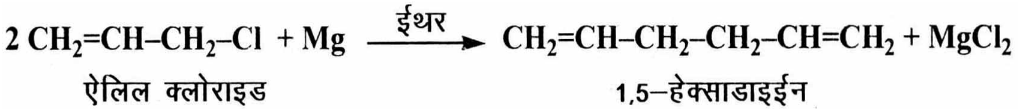


ऐसीटोन प्रयुक्त करने पर निम्न पदों में आइसोप्रीन प्राप्त होती है



आइसोप्रीन

10.6.3 विलगित ऐल्काडाइईन -दोनों द्विआबन्धों में कोई परस्पर सम्बन्ध नहीं होने के कारण यह स्वतंत्र द्विआबन्धों की तरह व्यवहार करते हैं । इन्हें संरचना के आधार पर ऐल्कीन बनाने की किसी भी विधि से बनाया जा सकता है । उदाहरणार्थ-



10.7 बहुलीकरण (Polymerisation)

यह प्रक्रिया औद्योगिक दृष्टि से बहुत महत्वपूर्ण है । एथीन की एकलकी इकाइयों के उच्च दाब पर जुड़ने से पॉलिथीन के विषय में हम ऐल्कीन में अध्ययन कर चुके हैं । संयुग्मित ऐल्काडाइईन भी बहुलकीकरण की प्रक्रिया प्रदर्शित करते हैं । जब सोडियम उत्प्रेरक की उपस्थिति में 1,3 ब्यूटाडाइईन को गरम किया जाता है तब रबड़ जैसा बहुलक 'ब्यूनां (ब्यू= ब्यूटाडाइईन, ना = नाट्रियम) प्राप्त होता है ।

$$nCH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 \xrightarrow{Na} (CH_2{-}CH{=}CH{-}CH_2{-})_n$$

ब्यूना

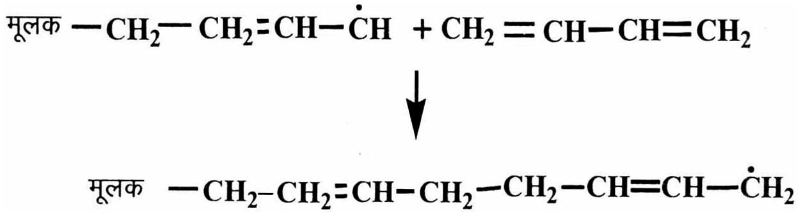
यह अभिक्रिया प्रकाश, परॉक्साइड या ताप की उपस्थिति में मुक्त मूलक क्रियाविधि से निम्न प्रकार से सम्पन्न होती है-

(अ) **समारम्भन पद :** मुक्त मूलक का बनना

परॉक्साइड $\longrightarrow$ परॉक्सी मूलक

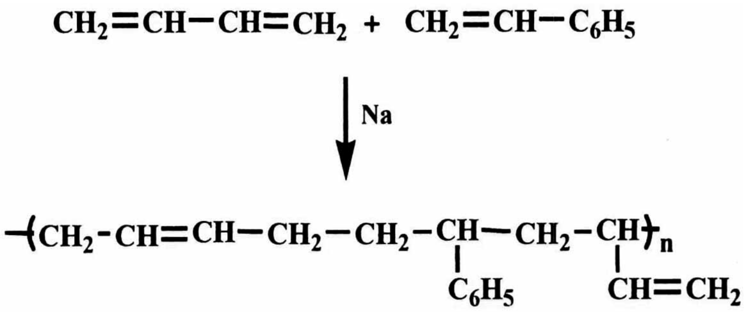
परॉक्सी मूलक + $CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 \longrightarrow$ मूलक $-CH_2{-}CH{=}CH{-}CH_2$

(ब) संचरण पद : यह पद श्रृंखला को बढ़ाने का कार्य करता है ।



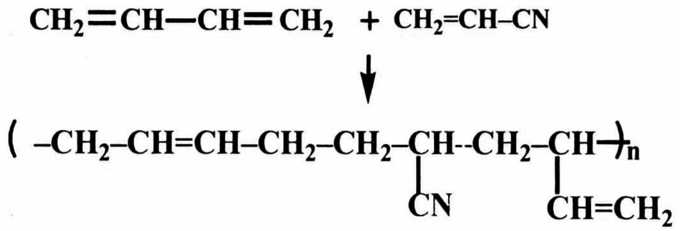
(स) समापन पद : इस पद में मूलक परस्पर जुड़कर रबड़ का निर्माण करते हैं ।

जब ब्यूटाडाइईन (75%) तथा स्टाइरिन (25%) क्रिया सोडियम की उपस्थिति में अभिकृत होती है, तब ब्यूना-S नाम का रबड़ संश्लेषित होता है । इस रबड़ को सल्फर के साथ अभिक्रिया कराने पर द्विआबन्धों का क्रॉस बन्धन (cross linking) हो जाती है, जिससे रबड़ की प्रत्यास्था (Elasticity) बढ़ जाती है । इस प्रक्रिया को वल्कनीकरण (vulcanisation) कहते हैं ।

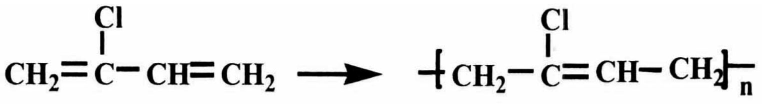


ब्यूना– S

ब्यूटाडाइईन (75%) तथा एक्रिलोनाइट्राइल (25%) के बहुलीकरण से ब्यूना-N प्राप्त होता है । इस पर कार्बनिक विलायकों का कोई असर नहीं होता है ।

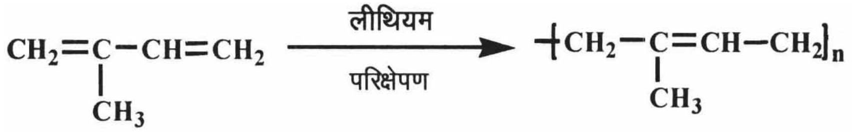


क्लोरोप्रीन या 2-क्लोरो-1 ,3-ब्यूटाडाइईन के बहुलकीकरण से सर्वप्रथम पालीक्लोरोप्रीन (नीओप्रीन, इयूप्रीन) संश्लेषित किया गया था जिसे औद्योगिक रूप से सफलता प्राप्त हुई थी ।



क्लोरोप्रीन पॉलीक्लोरोप्रीन

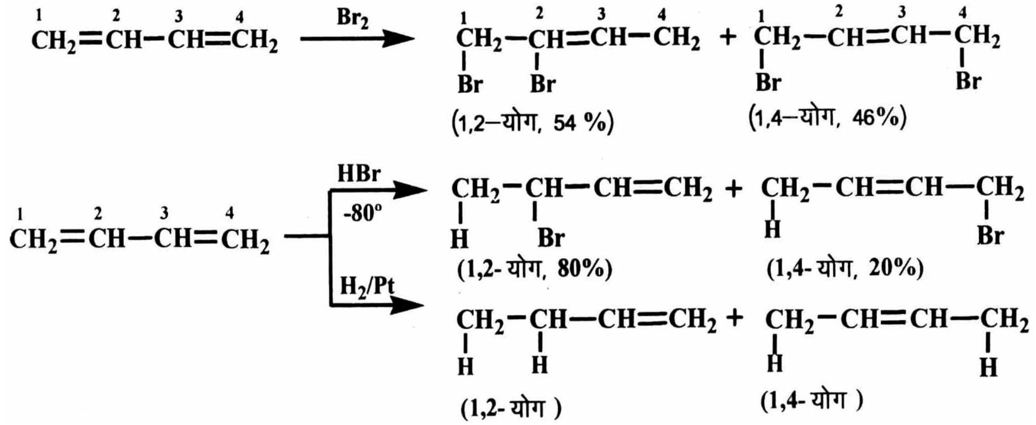
आइसोप्रीन भी बहुलकीकरण की अभिक्रिया प्रदर्शित करता है ।



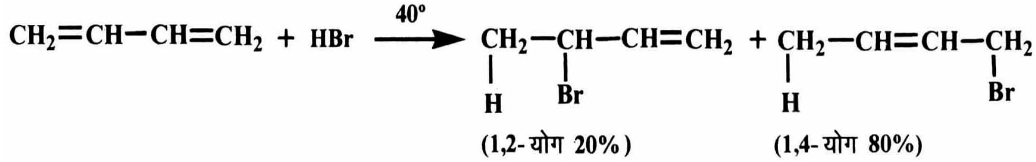
कोरल रबड़ (प्राकृतिक रबड़ सामान)

10.8 रासायनिक अभिक्रियाएँ (Chemical Reactions)

10.8.1 1, 2- तथा -1, 4- योगात्मक अभिक्रियाएँ: इलेक्ट्रॉनस्नेही योग क्रियाविधि संयुग्मित डाइईनों में दो द्विआबन्ध होते हैं, फिर भी यह देखा गया है कि H 2, Br_2 या HBr के साथ अभिक्रिया कराने पर अन अभिकर्मकों का एक अणु ही योगात्मक अभिक्रिया करता है तथा उत्पाद एक मिश्रण के रूप में प्राप्त होता है, जिसमें 1, 2-तथा 1, 4-स्थितियों पर योग होता है । उदाहरणार्थ-

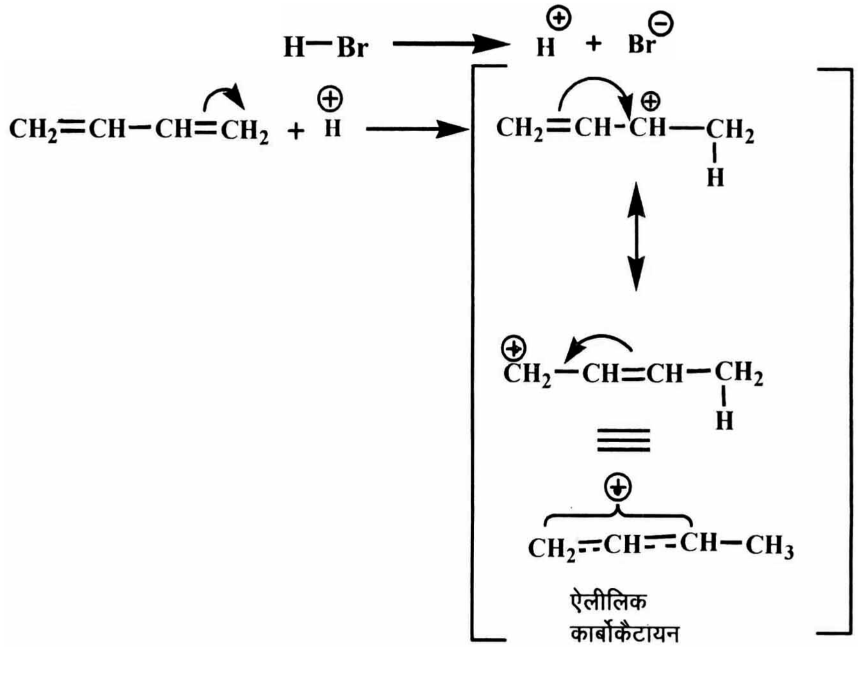


1, 2 -एवं 1, 4-योगोत्पाद की प्रतिशत मात्रा अभिक्रिया के विलायक के ध्रुवणता या एवं ताप पर निर्भर करती है । निम्न ताप एवं अध्रुवीय माध्यम में 1, 2-योग तथा उच्च ताप एवं ध्रुवीय माध्यम में 1, 4-योग अभिक्रियाएँ अधिक मात्रा में सम्पन्न होती हैं । यदि ताप को 40^0 C तक बढ़ा देते हैं तो उत्पाद की प्रतिशत मात्रा उल्टी हो जाती है । उदाहरणार्थ-

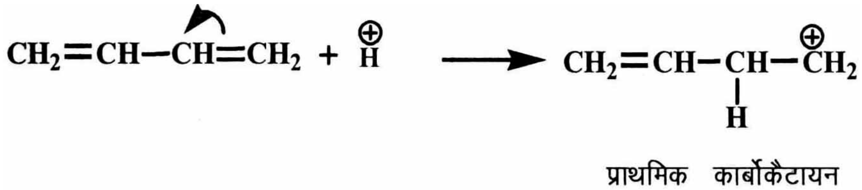


इस अभिक्रिया की क्रियाविधि निम्न है -

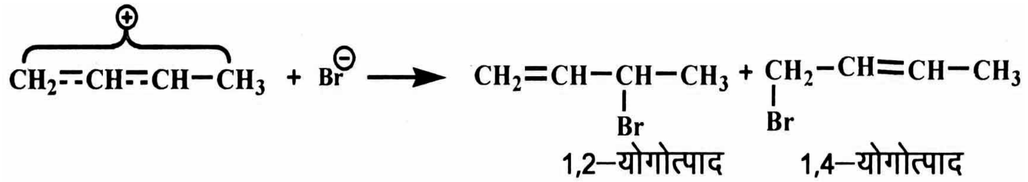
1, 3 - ब्यूटाडाइईन से जुड़ने वाले अणु, जैसे HBr, का धनावेशित भाग या इलेक्ट्रोफाइल, C-1 से जुड़कर प्रथम पद में अनुनाद द्वारा स्थायीकृत ऐलीलिक कार्बोकैटायन बनाता है ।



यदि इलेक्ट्रोफाइल का आक्रमण C-2 पर होता है, तो उससे बनने वाले प्राथमिक कार्बोकैटायन में अनुनाद द्वारा स्थायीकरण नहीं होता है ।

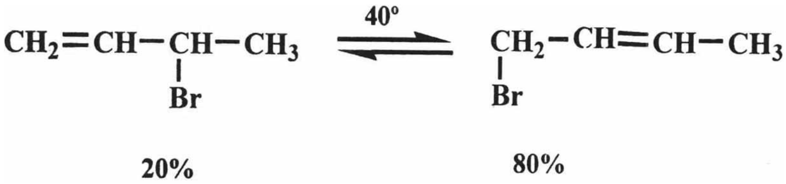


अब जुड़ने वाले अणु का ऋणावेशित भाग Br, इस कार्बोकैटायन के C-2 या C-4 पर योग 'कर 1,2-या 1,4 -योगोत्पाद बनाता है ।



यह देखा गया है कि ताप बढ़ने पर, या कम ताप पर बने योगोत्पाद मिश्रण को गर्म करने पर

1, 4-उत्पाद की प्रतिशत मात्रा बढ़ जाती है । यह इंगित. करता है कि 1, 2-उत्पाद की तुलना में 1, 4 -उत्पाद अधिक स्थायी है ।



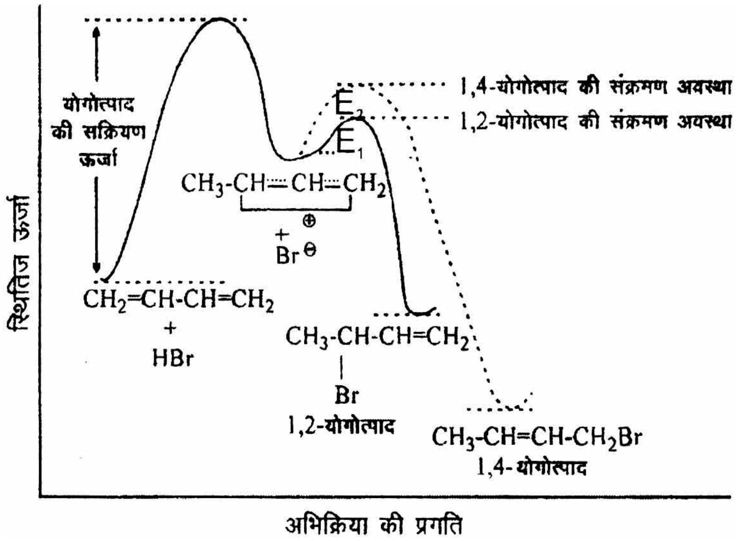
उत्पाद की सापेक्ष मात्राएँ अभिक्रिया की गति पर निर्भर करती है जो अभिक्रिया तीव्र गति से होकर उत्पाद बनाती है, उसे गतिक उत्पाद (kinetic product) कहते हैं । 1,2-योगोत्पाद इसका उदाहरण है । 1,2-योगात्पाद पुनर्विन्यासित होकर 1,4-योगोत्पाद देता है अत: ।,4-उत्पाद अधिक स्थायी होता है । इसे ऊष्मागतिक उत्पाद कहते हैं ।

इस अभिक्रिया का द्वितीय पद जिसमें Br योग होता है । निर्धारित करता है कि उत्पाद 1,2-होगा या 1, 4-1 अत: दोनों उत्पादों की द्वितीय पद की संक्रमण अवस्थाओं के स्थायित्व पर उत्पाद की प्रतिशतता निर्भर करेगी । जब द्वितीय पद में Br ऐलीलिक कार्बोकैटायन पर जुडता है, तब 1,2-योग में द्वितीयक कार्बन पर धनावेश उपस्थित होता है । दूसरी ओर, जब Br 1,4-योग करता है तब ऐलीलिक कार्बोकैटायन में धनावेश प्राथमिक कार्बन पर स्थित है । यह ज्ञात है कि प्राथमिक की तुलना में द्वितीयक कार्बोकैटायन अधिक स्थायी होते हैं । अत: इसके बनने से पूर्व की संक्रमण अवस्था जल्दी बन जाती है । इस कारणवश 1,2-योगोत्पाद बनने की क्रिया तीव्र गति से सम्पन्न -होती है एवं इस उत्पाद को गतिक उत्पाद कहते हैं ।

1, 4-उत्पाद के बनने से पूर्व की संक्रमण की सक्रियण ऊर्जा E_2 अधिक होती है । अत: क्रिया अत: कम ताप पर इसकी प्रतिशत मात्रा कम होती है किन्तु ताप बढने पर ऊर्जा अवरोधक को पार करने के लिए पर्याप्त ऊर्जा उपलब्ध होती है एवं 1, 4-उत्पाद बन जाता है ।

यह उत्पाद अधिक स्थायी होता है । किसी भी ऐल्कीन का स्थायित्व निर्भर करता है sp2 संकरित कार्बन से जुड़े ऐल्किल समूहों की संख्या पर । 1,2-उत्पाद में एक sp^2 कार्बन पर एक मेथिल समूह जुड़ा है जबकि l,4-उत्पाद में दोनों sp^2 कार्बन पर एक-एक मेथिल समूह जुड़ा है । अतः l,4-उत्पाद अधिक स्थायी होने के कारण ऊष्मागतिक उत्पाद कहलाता है । उच्च ताप पर अभिक्रिया उत्क्रमणीय होती है तथा साम्यावस्था में 1,4-उत्पाद अधिक मात्रा में पाया जाता है । इस अभिक्रिया को साम्य नियंत्रित (Equilibrium controlled) या ऊष्मागतिकीय नियंत्रित (thermodynamically controlled) कहते हैं ।

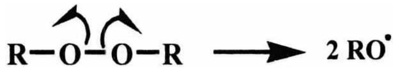
अभिक्रिया की प्रगति एवं स्थितिज ऊर्जा के मध्य आरेख में यही सब तथ्य चित्रित है (चित्र 10.l) ।



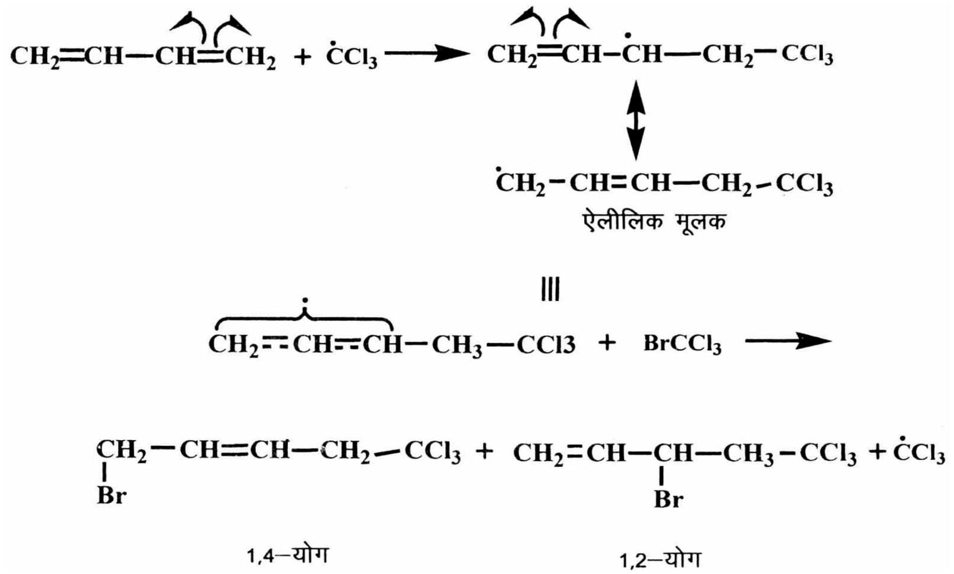
चित्र 10.1: ब्यूटाडाइईन की 1,2-एवं-1,4-योगात्मक अभिक्रियाओं के ऊर्जा आरेख

10.8.2 1, 2-तथा 1, 4- योगात्मक अभिक्रिया: मुक्त मूलक क्रियाविधि यह अभिक्रियाएँ परॉक्साइड की उपस्थिति में संयुग्मित डाइईनों में सम्पन्न होती हैं । ऐल्कीनों की तुलना में संयुग्मित डाइईनों में यह बहुत सुगमता से सम्पन्न होती है । इसका कारण अभिक्रिया में बनने वाले मूलक मध्यवर्ती का अनुनाद द्वारा स्थायीकरण है । अभिक्रिया निम्न क्रियाविधि का पालन करती है-

(अ) **श्रृंखला प्रारम्भन पद :** इस पद में परॉक्साइड के समांश विखण्डन द्वारा ऐल्कॉक्सी मुक्त मूलक बनते हैं, जो श्रृंखला को प्रारम्भ करने का कार्य करते हैं ।



(ब) **श्रृंखला संचरण पद**: उदासीन अणु जैसे $BrCCl_3$ से ऐल्कॉक्सी मुक्त मूलक क्रिया करके नए मुक्त मूलक बनाते हैं । नए मुक्ता मूलक ब्यूटाडाइईन से अभिक्रिया कर नए ऐलीलिक मूलक बनाते हैं ।



अनुनाद द्वारा स्थानीकृत ऐलीलिक मूलक Br CCl_3 के उदासीन अणु से ब्रोमीन लेकर CCl_3 मुक्त मूलक का पुन: निर्माण करता है । इस प्रकार अभिक्रिया के संचरण का कार्य इन पदों में होता है । साथ ही 1 ,2-एवं 1 ,4-योगोत्पाद भी बनते हैं ।

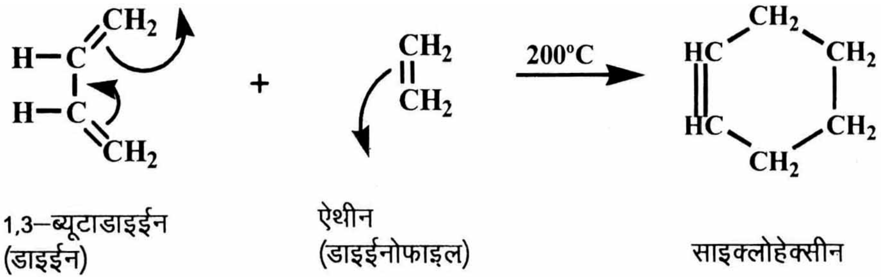
(स) **श्रृंखला समापन पद:** इस पद में मुक्त मूलक परस्पर जुडकर उदासीन अणु बनाकर श्रृंखला समाप्त करते हैं ।

$$2R\dot{O} \longrightarrow ROOR$$

$$\dot{B}r + \dot{C}Cl_3 \longrightarrow Br\,CCl_3$$

बोध प्रश्न 3 :	ब्यूटाडाइईन की HBr से क्रिया भिन्न तापों पर अभिक्रिया करवाने से कौन-कौन से उत्पाद बनेंगे, नाम सहित लिखिए ।

10.8.3 चक्रीय योगात्मक अभिक्रिया (Cycloaddition Reaction) :जिन अभिक्रियाओं में दो बहु-असंतृप्त अभिकर्मक योग करके स्वयं से कम बहुआबन्ध युक्त चक्रीय उत्पाद बनाते हैं, उन्हें चक्रीय योगात्मक अभिक्रिया कहते हैं । डाइईन की ऐल्कीन से अभिक्रिया इस प्रकार का एक बहुत महत्वपूर्ण उदाहरण है तथा इसे डील्स-ऐल्डर अभिक्रिया (Diels – Alder Reaction) कहते हैं ।



इस अभिक्रिया में एथीन का अणु डाइईन की ओर आकर्षित होता है, अत: इसे डाइईनोफाइल कहते हैं । इस अभिक्रिया के प्रमुख लक्षण निम्न है-

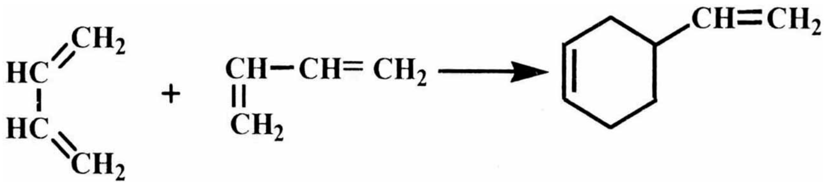
(i) अभिकर्मकों के तीन द्विआबन्ध उत्पाद में एकल आबन्धों में परिवर्तित हो जाते हैं ।

(ii) डाइईन का एकल आबन्ध उत्पाद में द्विआबन्ध में परिवर्तित होता है ।

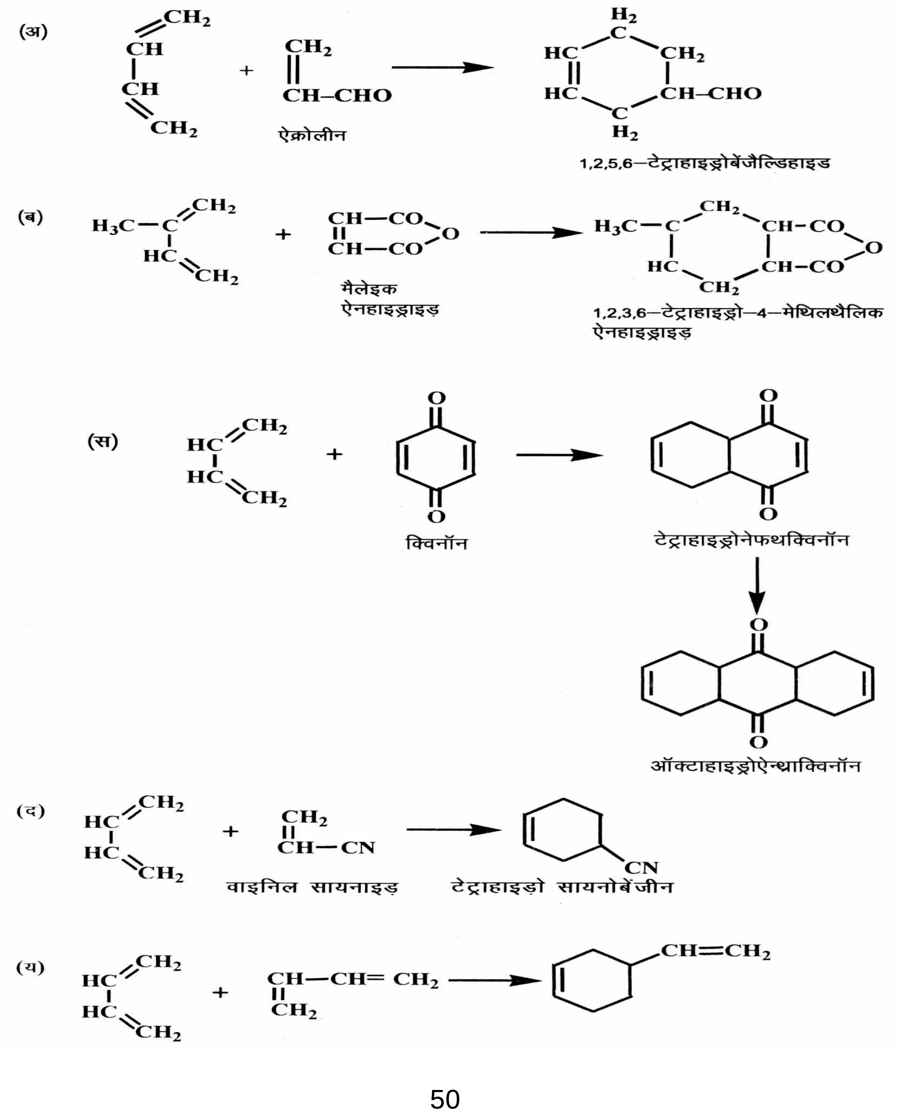
(iii) दो नए सिग्मा आबन्ध (एकल आबन्ध) बनते हैं ।

(iv) यदि डाइईनोफाइल में इलेक्ट्रॉन आकर्षित करने वाले समूह, जैसे - CHO, COOR,-COOH,-C= N, NO_2 या -CHO, उपस्थित हों, तो अभिक्रिया की गति तीव्र होती है ।

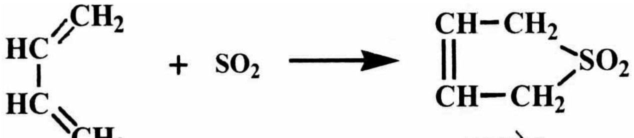
(v) यदि डाइईन में इलेक्ट्रॉन मुक्त करने वाले समूह उपस्थित हो, जैसे मेथिल, तो भी अभिक्रिया तीव्र गति से सम्पन्न होती है ।



(vi) यह अभिक्रिया चक्रीय संक्रमण अवस्था के द्वारा बिना किसी उत्प्रेरक के पूर्ण होती है। डील्स-ऐल्डर अभिक्रिया के अन्य उदाहरण है

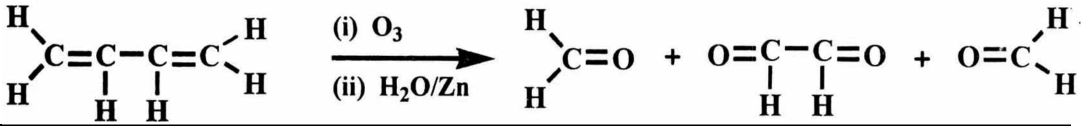


संयुग्मित डाइईन सल्फर डाइऑक्साइड के साथ चक्रिय सल्फोन बनाते हैं ।



10.8.4 अपचयन : सोडियम एवं द्रव अमोनिया की उपस्थिति में संयुग्मित डाइईन अपचयित होती है ।

10.8.5 ओजोनी अपघटन (Ozonolysis): ओजोन से अभिक्रिया कराने पर द्विआबन्ध पर इसका जुड़ना तथा अपघटित होकर कार्बोनिल यौगिक, ऐल्कीनों की भाँति, बनते हैं । संयुग्मित डाइईन इस अभिक्रिया द्वारा कार्बोनिल यौगिक के दो अणु एवं डाइकार्बोनिल यौगिक का एक अणु बनाते हैं ।



बोध प्रश्न 4 : जब आइसोप्रीन का ओजोन अपघटन कराते हैं, तब क्या उत्पाद बनेंगे?

10.9 सारांश (Summary)

- ऐल्काडाइईन या डाइईन उन विवृत श्रृंखला वाले हाइड्रोकार्बन यौगिकों को कहते हैं जिनमें दो द्विआबन्ध उपस्थित हों । जिस प्रकार दो द्विआबन्ध युक्त यौगिकों को डाइईन कहते हैं, उसी प्रकार तीन तथा चार द्विआबन्ध वाले यौगिकों को ट्राइईन तथा ट्रेटाईन कहते हैं । इससे अधिक द्विआबन्ध होने पर यौगिकों को पॉलीईन कहते हैं ।
- नामकरण के लिए दोनों द्विआबन्ध वाली कार्बन श्रृंखला का चयन किया जाता है । इस श्रेणी के यौगिकों के लिए अनुलग्न डाइईन का उपयोग किया जाता हैं यदि ऐल्किल या कोई निम्न वरीयता वाला प्रतिस्थापी यौगिक में उपस्थित हों, तो अंकन श्रृंखला के उस छोर से करते हैं जिस ओर से द्विआबन्ध वाले कार्बन को कम संख्या मिले । जब ' एक ही कार्बन पर दोनों द्विआबन्ध स्थित होते हैं, तो इस प्रकार के डाइईनों को संचयी डाइईन या ऐलीन कहते हैं । जब दो द्विआबन्ध एक एकल आबन्ध द्वारा अलग होते हैं, तब डाइईन को संयुग्मित डाइईन कहते हैं एवं जब दोनों द्विआबन्धों के मध्य एक से अधिक एकल आबन्ध हो तो उसे विलगित डाइईन कहते हैं ।
- ऐलीन की संरचना बहुत रुचिपूर्ण है । इसमें एक ही कार्बन पर दोनों द्विआबन्ध होने के कारण इस कार्बन की रेखीय ज्यामिति होती है और यह sp संकरित होता हैं अन्य कार्बन sp^2 संकरित होते हैं, इस कारण इनकी त्रिकोणीय ज्यामिति होती है । इस प्रकार के भिन्न संकरण के कारण दोनों π-आबन्ध के तल परस्पर लम्बवत होते -हैं । यही कारण है ऐलीन की अत्यधिक अभिक्रियाशीलता का । इसी कारण इसकी संभवन ऊष्मा भी उच्च होती है । संयुग्मित डाइईनों में द्विआबन्धों के इलेक्ट्रॉन पूरे अणु के ऊपर विस्थानीकृत हो जाते हैं अत: इस श्रेणी के यौगिक उच्च स्थायित्व दर्शाते हैं फलस्वरूप इनकी संभवन ऊष्मा भी निम्न होती है ।

- इच्छित ऐल्कीन का प्रकार विरचन की विधि का निर्धारण करता है । ऐल्कीनों उत्प्रेरकीय विहाइड्रोजनीकरण, ऐल्कोहॉलों के निर्जलीकरण या साइक्लोऐल्कीनों के वलय के खुलने द्वारा, संयुग्मित डाइईनों का संश्लेषण किया जाता है ।
- डाइईनो की अभिक्रियाओं में बहुलकीकरण बहुत महत्त्वपूर्ण है । प्राकृतिक रबड़ की संरचना पॉलीडाइईनों से मिलती है । यह आइसोप्रीन या 2-मेथिल- 1,3- ब्यूटाडाईन का बहुलक है । आइसोप्रीन के मेथिल समूहों को क्लोरो से प्रतिस्थापित करने पर प्राप्त क्लोरोप्रीन के बहुलकीकरण से पहला औद्यौगिक रबड़ प्राप्त किया गया था । डाइईनों को कई और यौगिकों के साथ बहुलकीकरण कराने से भिन्न-भिन्न प्रकार के रबड़ प्राप्त किए गए हैं ।
- रासायनिक अभिक्रियाओं में मुख्यतः योगात्मक अभिक्रियाएँ है, जो 1, 2-या 1,4 -स्थितियों पर अभिक्रिया के ताप के अनुसार उत्पाद बनना दर्शाती है । यह अभिक्रियाएँ इलेक्ट्रॉनस्नेही (इलेक्ट्रोफिलिक) या मुक्त मूलकों द्वारा सम्पन्न होती है । यह देखा गया है कि 1 ,2-योगोत्पाद तीव्र गति से बनता है अत: कम ताप पर इसकी 1, 4- योगोत्पाद के सापेक्ष प्रतिशतता अधिक बनती है । उच्च ताप पर यह उत्पाद 1,4 -उत्पाद में परिवर्तित हो जाता है अत: इसकी प्रतिशतता उच्च ताप पर अधिक होती है । यह उत्पाद अधिक स्थायी होता है । परॉक्साइड की उपस्थिति में मुक्त मूलक क्रियाविधि द्वारा भी 1,2-तथा 1,4-योगोत्पाद का मिश्रण प्राप्त होता है ।
- डील्स-ऐल्डर अभिक्रिया चक्रीय योगात्मक अभिक्रिया का उदाहरण है । यह कार्बनिक संश्लेषण की दृष्टि से बहुत महत्तपूर्ण अभिक्रिया है, जिससे ऐलिसाइक्लिक यौगिक बनाये जा सकते हैं । इस अभिक्रिया के दो अभिकर्मकों मे से एक डाइईन तथा दूसरा डाइईनोफाइल होता हैं डाइईनोंफाइल में इलेक्ट्रॉन आकर्षित करने वाले समूह इसकी इलेक्ट्रॉन की ओर आकर्षित होने की प्रवृत्ति को बढ़ाते हैं, अत: अभिक्रिया की गति को बढ़ाते हैं । इसी प्रकार डाइईन पर इलेक्ट्रॉन दाता समूह का होना इस पर इलेक्ट्रॉन घनत्व को बढ़ाता है, अत: यह समूह अभिक्रिया को सुगम बनाते हैं।

10.10 शब्दावली, Glossary

ऊष्मागतिकीय उत्पाद, Thermodynamic product

क्रियात्मक समूह, Functional group

गतिकीय उत्पाद, kinetic product

डाइईन, Diene

चक्रीय योगात्मक अभिक्रिया, Cycloaddition reaction

हाइड्रोजनीकरण ऊष्मा, Heat of hydrogenation

विलगित डाइईन, Isolated diene

s-विपक्ष संरूपण, S- trans conformation

आबन्ध लम्बाई, Bond length

ध्रुवण घूर्णक, Optically active

संचयी डाइईन, Cumulated diene

s-समपक्ष संरूपण, S- cis conformation

संभवन ऊष्मा, Heat of formation

संयुग्मित डाइईन, Conjugated diene

संयुग्मित डाइईन, Conjugated diene

ऊष्मागतिकीय उत्पाद	:	सर्वाधिक स्थायी उत्पाद
अभिक्रियात्मक समूह	:	किसी अणु की अभिक्रियाशीलता का केन्द्र
गतिकीय उत्पाद डाइईन डाइईन	:	जो उत्पाद सर्वाधिक तीव्र गति से बनता है
डाइईन	:	दो द्विआबन्ध युक्त हाइड्रोकार्बन
चक्रीय योगात्मक अभिक्रिया	:	जब दो π-आबन्ध युक्त अणुओं की अभिक्रिया के फलस्वरूप एक चक्रीय उत्पाद बनता हो
हाइड्रोजनीकरण ऊष्मा	:	हाइड्रोजन के योग करने पर मुक्त ऊष्मा
विलगित डाइईन	:	रबड़ के सल्फर के -साथ गर्म करने की क्रिया जिससे लचीलेपन में वृद्धि होती है ।
S- विपक्ष संरूपण	:	वह संरूपण जिसमें द्विआबन्ध एकल आबन्ध की विपरीत दिशाओं में हो ।
आबन्ध लम्बाई	:	न्यूनतम ऊर्जा वाले दो अणुओं के मध्य अन्तरानाभिकीय दूरी जो सर्वाधिक स्थायी होती है ।
ध्रुवण घूर्णक	:	वह अणु जो समतल-ध्रुवित प्रकाश के तल को घुमा दे ।
संचयी डाइईन	:	जिस हाइड्रोकार्बन के दो द्विआबन्ध एक ही कार्बन पर हों ।
S- समपक्ष संरूपण	:	दो द्विआबन्ध एकल आबन्ध के एक ही ओर स्थित हों ।
संभवन ऊष्मा	:	मानक ताप और दाब पर कोई यौगिक उसके तत्वों से
	:	बनाया जाता है, तब मुक्त होने वाली ऊष्मा ।
संयुग्मित डाइईन	:	जिस हाइड्रोकार्बन में दो द्विआबन्ध एकान्तर क्रम हों ।

10.11 सन्दर्भ ग्रन्थ (References)

10.11.1 और्गेनिक कैमिस्ट्री- मॉरिसन एण्ड बॉयड, प्रिटिस हाल हॉफ इण्डिया, नई दिल्ली ।

10.11 .2 और्गेनिक कैमिस्ट्री- पीला युकोनिस बुइस, प्रिटिस हाल हॉफ इण्डिया, नई दिल्ली ।

10.11 .3 और्गेनिक कैमिस्ट्री-जी.माक लुडून, ऑक्सफोर्ड प्रेस, नई दिल्ली ।

10.11 .4 और्गेनिक कैमिस्ट्री-वौल्यूम-I, आई. एल. फिनार, पियरसन एजुकेशन दिल्ली ।

10.12 बोध प्रश्नों के उत्तर

1. (i) 5-ब्रोमोमेथिल-1 ,2-हैकनाडाइईन

   (ii) 1 ,4-पेन्टाडाइईन

   (iii) 2,3ई-डाइमेथिल 1 ,3-ब्यूटाडाइईन

2. CH_2=CH-CH_2-CH_2-CH= CH_2 विलगित डाइईन

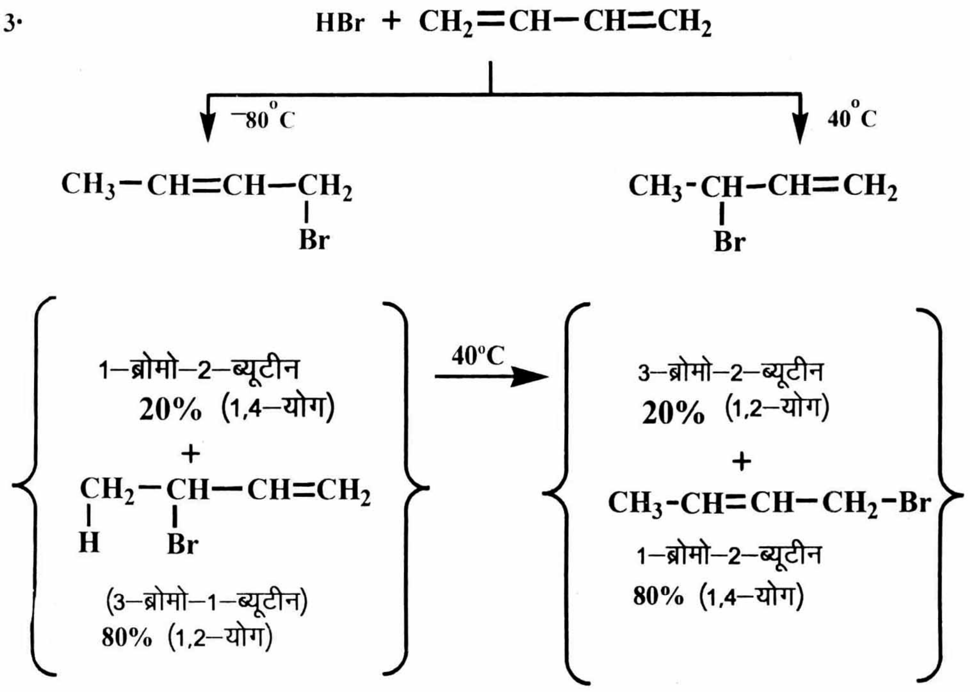
   CH_2=C=CH-CH_2-CH_2-CH_3 संचयी डाइईन

CH_2=CH-CH=CH-CH_3 संयुग्मित डाइईन

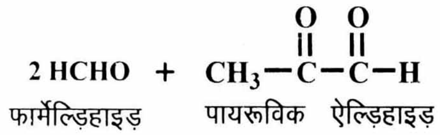
CH_3-CH=C=CH-CH_2-CH_3 संचयी डाइईन

CH_3-CH=CH-CH=CH-CH_3 संयुग्मित डाइईन

3.



4.



10.13: अभ्यासार्थ प्रश्न (Exercise)

10.13.1 संयुग्मित डाइईनों के स्थायित्व को समझाइए ।

10.13.2 1,3-ब्यूटाडाइईन तथा प्रोपाडाइईन की संरचनाओं को सचित्र समझाइए ।

10.13.3 संयुग्मित डाइईनों पर 1, 2-और ।, 4-इलेक्ट्रॉनस्नेही योगात्मक अभिक्रिया की क्रियाविधि का वर्णन कीजिए । दोनों उत्पादों की प्रतिशत मात्रा ताप पर कैसे निर्भर करती है?

10.13.4 संक्षिप्त टिप्पणी लिखिए

(i) डील्स-ऐल्डर अभिक्रिया

(ii) ऐलीन की संरचना

(iii) बहुलकीकरण

10.13.5 1,3-ब्यूटाडाइईन की निम्न यौगिकों से अभिक्रिया लिखिए ।

(i) ऐक्रोलीन

(ii) परॉक्साइड की उपस्थिति में HBr के साथ गर्म करने पर

(iii) सल्फर डाइऑक्साइड

(iv) $BrCCl_3$

10.13.6 एक यौगिक जिसका अणुसूत्र C_5H_8 है को पहचानिए । इसका ओजोनी-अपघटन करने पर दो मोल फॉर्मेल्डिहाइड एवं एक मोल मेथिल ग्लाइऑक्सैल प्राप्त होते हैं । अभिक्रिया सहित समझाइए ।

10.13.7 एक ऊष्मागतिकीय नियंत्रित अभिक्रिया का परिच्छेदिका आरेख द्वारा वर्णन कीजिए ।

इकाई-11 ऐल्काइन (Alkynes)

इकाई की रूपरेखा

11.0 उद्देश्य

11.1 प्रस्तावना

11.2 नामकरण एवं समावयवता

11.3 संरचना एवं आबन्धन

11.4 विरचन की सामान्य विधियाँ

11.5 ऐसीटिलीन की विरचन की विधियाँ

11.6 भौतिक गुणधर्म

11.7 ऐलकाइनों की अम्लीय प्रकृति

11.8. रासायनिक गुणधर्म

11.8.1 इलेक्ट्रोफिलिक योगात्मक अभिक्रियाएँ

11.8.2 प्रतिस्थापन अभिक्रियाएँ

11 8.3 ऑक्सीकरण अभिक्रियाएँ

11.8.4 बहुलकीकरण अभिक्रियाएँ

11.8.5 समावयवीकरण अभिक्रियाएँ

11.8.6 नाभिकस्नेही योगात्मक अभिक्रियाएँ

11.9 सारांश

11.10 शब्दावली

11.11 संदर्भ ग्रन्थ

11.12 बोध प्रश्नों के उत्तर

11.13 अभ्यासार्थ प्रश्न

11.0 उद्देश्य (Objectives)

इस इकाई के अध्ययन के पश्चात् आपको ऐल्काइनों के निम्न छवियों के बारे में जानकारी प्राप्त हो जाएगी:

- नामकरण, समावयवता, संरचना एवं आबन्धन
- विरचन की सामान्य विधियाँ
- भौतिक गुणधर्म एवं अम्लीय प्रकृति, एवं
- रासायनिक अभिक्रियाएँ-इलेक्ट्रोफिलिक योगात्मक, प्रतिस्थापन, ऑक्सीकरण बहुलकीकरण, समावयवीकरण एवं नाभिकस्नेही योगात्मक अभिक्रियाएँ एवं उनकी क्रियाविधि ।

11.1 प्रस्तावना (Introduction)

ऐल्काइन त्रिआबन्ध युक्त हाइड्रोकार्बन होते हैं तथा प्रकृति मे बहु त कमपाये जाते है । वेल्डिंग में काम आने वाली ऑक्सी-ऐसीटिलीन ज्वाला का अभिन्न भाग होने के कारण ऐसीटिलीन सभी के लिए एक जाना पहचाना नाम है । अत इसकी प्रजाति के सजातों के संश्लेशन एवं प्रकृति के विषय मे अध्ययन करना आवश्यक है

ऐल्काइनों से कई प्रकार के समाज के लिए उपयोगी यौगिक और सामग्रियाँ बनाई जाती है । खण्ड 11.2 में इनके नामकरण एवं वर्गीकरण के विषय में बताया गया है । इनकी संरचना एवं आबंधन के कई विशिष्ट पहलुओं पर प्रकाश 11.3 में डाला गया है । ऐल्काइनों एवं ऐसीटिलीन की विरचन की विधियाँ 11.4 और 11.5 में दी गई है । खण्ड 11.6 में इनके भौतिक गुणधर्म एवं 11.7 में ऐल्काइनों की विशिष्टता उनकी अम्लीयता के विषय में विस्तार से जानकारी दी गई है । ऐल्काइनों की समस्त प्रकार की रासायनिक अभिक्रियाएँ खण्ड 11.8 में दी गई है ।

11.2 नामकरण एवं समावयवता (Nomenclature and Isomerism)

रूढ़ पद्धति में त्रिआबन्ध युक्त हाइड्रोकार्बन यौगिकों के सरलतम सदस्य को ऐसीटिलीन (acetylone) एवं अन्य सदस्यों को ऐसीटिलीन व्युत्पन्न कहते हैं । इनका सामान्य सूत्र $C_nH_2n\text{-}_2$ होता है।

$H\text{-}C\equiv C\text{-} H$	ऐसीटिलीन
$H\text{-}C\equiv C\text{-}CH_3$	मेथिलऐसीटिलीन
$CH_3\text{-}C\equiv C\text{-}CH_3$	इमेथिलऐसीटिल
$CH_3\text{-}C\equiv C\text{-}C_2H_5$	एथिल मेथिल ऐसीटिलीन

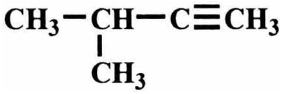
उदाहरणों से स्पष्ट है कि भिन्न ऐल्किल प्रतिस्थापी होने पर अंग्रेजी वर्णमाला के क्रम में लिखते हैं एवं एक जैसे दो प्रतिस्थापी होने पर डाइ पूर्वलग्न का उपयोग करते है

IUPAC पद्धति में इस श्रेणी को ऐल्काइन कहते हैं । यह नाम इनके जनक ऐल्केन पर आधारित है, केवल अन्त में 'एन' के स्थान पर 'आइन' (yne) लिखते हैं । जिन नियमों का पालन किया जाता है वह निम्न हैं-

(i) सबसे लम्बी सतत श्रृंखला जिसमें त्रिआबन्ध उपस्थित हो, का चयन करते हैं ।

(ii) त्रिआबन्ध की स्थिति उस कार्बन की मानी जाती है जिस पर वह आरम्भ होता है । अंकन उस किनारे से करते हैं जिससे त्रिआबन्ध वाले कार्बन को न्यूनतम अंक मिले । सरल यौगिकों में इस अंक को नाम के साथ पूर्वलग्नित करते हैं । जटिल यौगिकों में 'एल्क' एवं आइन के मध्य अंक से त्रिआबन्ध की स्थिति दर्शायी जाती हैं ।

सूत्र	संरचना सूत्र	JUPAC नाम
C_2H_2	$H\text{-}C\equiv C\text{-}H$	एथाइन
C_3H_4	$CH_3\text{-}C\equiv C\text{-}H$	प्रोपाइन
C_4H_6	CH3-CH2-C≡C-H	1-ब्यूटाइन
	$CH_3\text{ -}C\equiv C\text{- }C H_3$	2- ब्यूटाइन

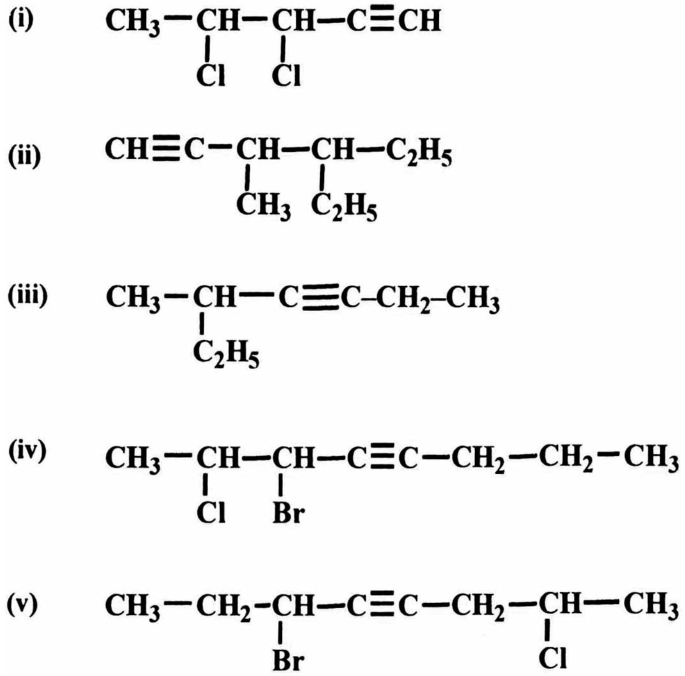
C_5H_8	$CH_3 - CH_2 - CH_2 - C\equiv CH$	1-पेन्टाइन
	$CH_3-CH_2 - C \equiv C - CH_3$	2-पेन्टाइन
		*3-मेथिल1-ब्यूटाइन*
C_3H_4	$CH_3 - C\equiv C - H$	प्रोपाइन

इन उदाहरणों में स्पष्ट है कि ऐल्काइनों में स्थिति समावयता, जब दो -यौगिकों में त्रिआबन्ध की स्थिति में भिन्नता हो, एवं श्रृंखला समावयता, जब अशाखित श्रृंखला में शाखन हो जाए, देखे जा सकते हैं। C_4H_6 के दो स्थिति समावयवी (1-ब्यूटाइन एवं 2-ब्यूटाइन) के साथ ही अभिक्रियात्मक समूह समावयवी (1,3- ब्यूटाडाइईन) भी पाई जाती है ।

ऐल्काइनों के एक हाइड्रोजन के हटाने से प्राप्त एक संयोजी मूलक को ऐल्काइनिल (alkynyl) समूह कहते हैं ।

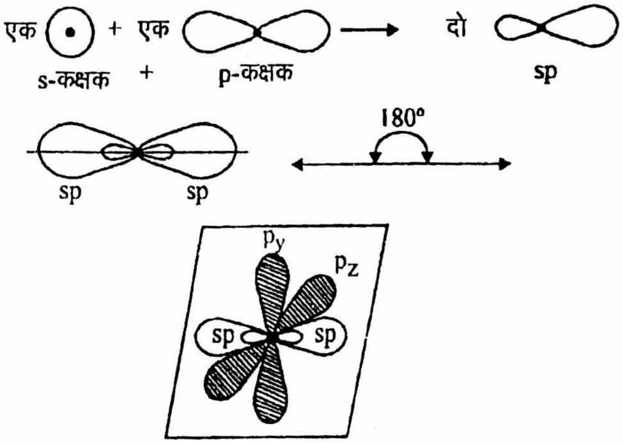
संरचना सूत्र	समूह	
$H-C\equiv C$	एथाइनिल	(ethynyl)
CH_3 -C-C–	प्रोपाइनिल	(propynyl)
H-C=C- CH_2 –	प्रोप-2-आइनिल	(prop-2-ynyl)

बोध प्रश्न 1 : निम्न यौगिकों के IUPAC नाम बताइए ।

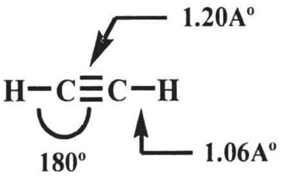


11.3 संरचना एवं आबंधन (Structure bonding)

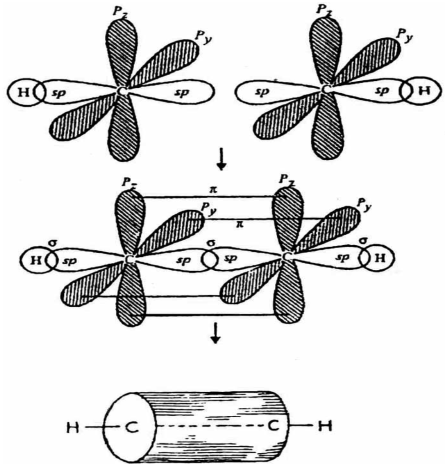
त्रिआबन्ध से आबन्धित प्रत्येक कार्बन sp संकरित होता है (चित्र 11.1) । अत: प्रत्येक कार्बन पर दो असंकरित p कक्षक उपस्थित होते हैं । दोनों कार्बन एवं कार्बन-हाइड्रोजन आबन्ध 180^0 के कोण पर स्थित होते हैं । असंकरित कक्षक अणु के अक्ष एवं परस्पर 90^0 पर होते है ।



चित्र 11.1 sp संकरण



प्रत्येक कार्बन के दो sp संकरित कक्षक दो σ-आबन्ध बनाते हैं एक आबन्ध हाइड्रोजन (अथवा ऐल्किल समूह) के साथ एवं एक आबन्ध दूसरे कार्बन के साथ बनता है । प्रत्येक असंकरित p कक्षक से समपार्श्विक अतिव्यापन कर π-आबन्ध बनाते हैं । इस प्रकार दो π-आबन्ध परस्पर 90^0 के कोण पर प्राप्त होते हैं । अत: दो कार्बन के मध्य एक प्रबल σ-आबन्ध (sp –spअक्षीय अतिव्यापन द्वारा) एवं दो π-आबन्ध (px-px : py-py) समपार्श्विक अतिव्यापन द्वारा निर्मित) उपस्थित होते हैं ।इस प्रकार दो π-आबन्ध कार्बन-कार्बन σ-ढाँचे के चारों ओर एक बेलनाकार कवच बना लेते हैं (चित्र 11.2)



चित्र व 1.2 : एथाइन अणु की संरचना

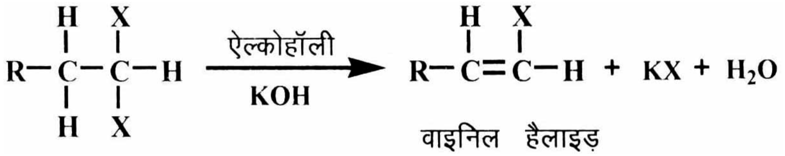
Sp -कक्षक में 50%' s- अभिलक्षण होने के कारण इलेक्ट्रॉन नाभिक के अधिक पास होते हैं । यही कारण है कि ऐसीटिलीन के C-H- आबन्ध की -लम्बाई 10.6 में एथीन के C-H- आबन्ध (33%. s-अभिलक्षण 1.08A) तथा एथेन के C-H आबन्ध (25% s-अभिलक्षण, 1. 10 A) से कम होती है । जैसे-जैसे S-अभिलक्षण बढ़ता है कार्बन की विद्युत ऋणता भी बढ़ती है । अत: sp संकरित कार्बन की विद्युतऋणता सबसे अधिक होती है तथा इसलिए C-H-आबन्ध के विषमांश विखण्डन द्वारा प्रोटॉन सर्वाधिक सुगमता से निकल सकता है । अत: ऐल्काइनों में त्रिआबन्ध से आबन्धित कार्बन पर यदि हाइड्रोजन उपस्थित हो तो वह अम्लीय प्रकृति दर्शाता है ।

ऐल्काइनों में sp संकरण उनकी कम अभिक्रियाशीलता के लिए भी उत्तरदायी है । नाभिक के समीप होने के कारण यह इलेक्ट्रॉन कार्बन-कार्बन द्विआबन्ध की तुलना में दृढ़ता से बंधे रहते हैं अत: इलेक्ट्रोफिलिक योगात्मक अभिक्रियाओं के लिए इनकी उपलब्धता कम होती है । अत: ऐल्कीनों की अपेक्षा ऐल्काइन इलेक्ट्रोफिलिक योगात्मक अभिक्रियाएँ सुगमता पूर्वक होती है ।

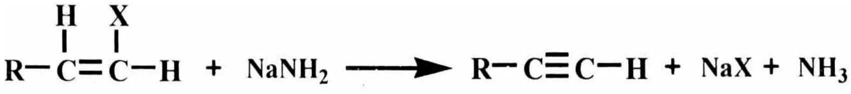
11.4 विरचन की सामान्य विधियाँ (General Method of Preparation)

11.4.1 डाइहैलोऐल्केनों के विहाइड्रोहैलोजनीकरण (Dehydrohalogenation of dihaloalkanes) : ऐल्कोहॉली पोटैशियम हाइड्रॉक्साइड की जैम या मूलाभ डाइहैलोऐल्केनों के साथ विलोपन अभिक्रिया के फलस्वरूप ऐल्काइन दो पदों में प्राप्त होती हैं ।

(अ) **जैम-डाइहैलाइडों अथवा 1, 1- डाइहैलाइडों से -**



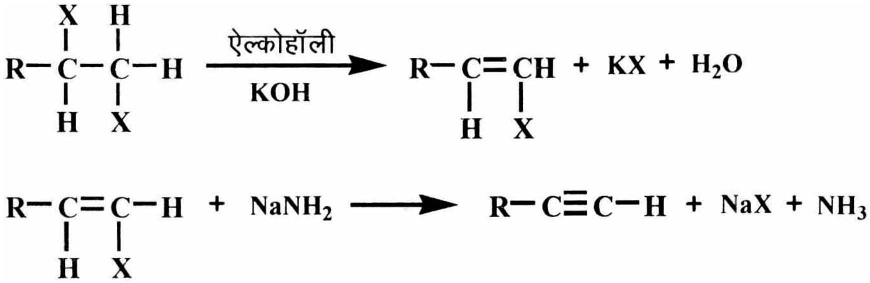
इस पद में प्राप्त वाइनिल हैलाइड व्युत्पन्न अत्याधिक स्थायी होने के कारण कम अभिक्रियाशील होते हैं अत: इन की अभिक्रिया प्रबल क्षार $NaNH_2$ से करवाने पर एक मोल सोडियम हैलाइड और निकल जाने के कारण ऐल्काइन प्राप्त होते हैं



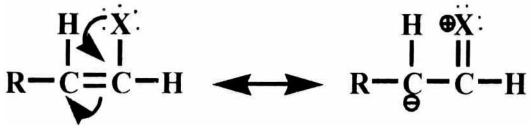
$CH_3\ CHBr_2\ KOH(alc.) \longrightarrow CH_2 = CHBr + KBr + H_2O$

$CH_2 = CHBr + NaNH_2 \longrightarrow CH \equiv CH + NaBr + NH_3$

(ब) मूलाभ डाइहैलाइडों या 1,2 डाइहैलाइडों से -

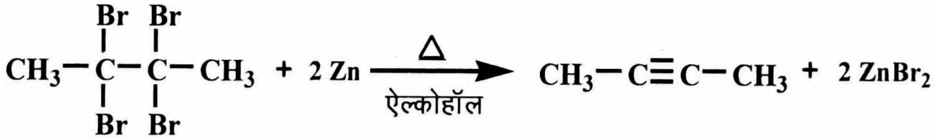


11.4.2 वाइनिल हैलाइडों से (From vinyl halides) : अनुनाद के कारण स्थायी होने के कारण प्रबल क्षार $NaNH_2$ से अभिक्रिया करके ऐल्काइन प्राप्त होते हैं



$$R-CH=CH-X+NaNH_2 \longrightarrow R-C\equiv CH+NaX+NH_3$$

11.4.3 ट्रेटाहैलोऐल्केन (From tetrahaloalkanes): 1, 1, 2, 2 ट्रेटाहैलोऐल्केन जस्ते के चूर्ण के साथ ऐल्कोहॉल में गर्म करने पर ऐल्काइन देते हैं । यह विहैलोजनीकरण आभिक्रिया है ।



11.4.4 ग्रीन्यार अभिकर्मकों से (From Grignard reagents) : इस विधि द्वारा निम्नतर ऐल्काइन का ऐल्किलीकरण करके उच्च ऐल्काइन प्राप्त करते हैं ।

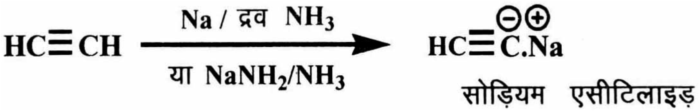
$$\mathbf{CH \equiv CH + R^{-} Mg^{-} X \longrightarrow CH - Mg - X + RH}$$

$$\mathbf{CH \equiv C^{-} MgX + X\text{-} R^{1} \longrightarrow HC \equiv C - R^{1} + MgX_2}$$

$$\mathbf{CH \equiv CH} \underset{-CH_4}{\overset{CH_3MgI}{\rightarrow}} \mathbf{CH \equiv C - MgI} \underset{-MgI_2}{\overset{CH_3I}{\rightarrow}} \mathbf{CH \equiv C - CH_3}$$

11.4.5 ऐसीटिलाइडों के ऐल्किलीकरण द्वारा (Alkylation of acetylides) :

इस विधि द्वारा भी उच्च ऐल्काइन बनाए जाते हैं । निम्नतर ऐल्काइन की अभिक्रिया द्रव अमोनिया में सोडियम धातु से अथवा $NaNH_2$ से करवाने पर अम्लीय हाइड्रोजन का प्रतिस्थापन धातु परमाणु से होकर सोडियम ऐसीटिलाइड या सोडियम ऐल्काइनाइड में परिवर्तित करते हैं ।



इनकी ऐल्किल हैलाइड से अभिक्रिया द्वारा उच्च ऐल्काइन प्राप्त होते हैं ।

$$HC\equiv C.Na+X-R \longrightarrow HC\equiv C-R+NaX$$

दोनों हाइड्रोजन के प्रतिस्थापन से उच्चतर ऐल्काइन प्राप्त किए जा सकते हैं ।

उदाहरणार्थ-

$$CH\equiv CH \xrightarrow[(ii)\,C_2H_5Br]{(i)\,NaNH_2/NH_3} CH\equiv C-C_2H_5 \xrightarrow[(ii)\,C_2H_5I]{(i)\,NaNH_2/NH_3} C_2H_5-C\equiv C_2H_5$$

1-ब्यूटाइन 3-हेक्साइन

11.5 ऐसीटिलीन की विरचन की विधियाँ (Methods of preparation of acetylene)

कुछ विशिष्ट अभिक्रियाओं द्वारा ऐल्काइन श्रेणी का सबसे सरल व महत्वपूर्ण यौगिक ऐसीटिलीन प्राप्त किया जा सकता है ।

11.5.1 औद्योगिक उत्पादन के लिए कैल्सियम कारबाइड, CaC2 की जल के साथ

अभिक्रिया करवाते हैं ।

$$CaC_2 + H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2 + CH^{=} CH$$

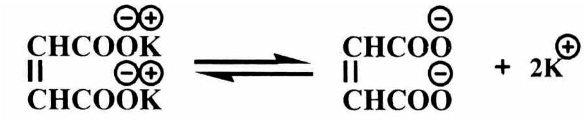
11.5.2 कार्बन तत्व से हाइड्रोजन की अभिक्रिया के लिए दो कार्बन इलेक्ट्रोड के मध्य विद्युत-आर्क (Electric arc) उत्पन्न किया जाता है । जिसके फलस्वरूप एसीटिलीन प्राप्त होती है ।

$$2C + H_2 \longrightarrow CH \equiv CH$$

11.5.3 आयोडोफार्म एवं रजत चूर्ण से भी एसीटिलीन प्राप्त करते हैं ।

$$2CHI_3 + 6\ Ag \longrightarrow CH \equiv CH + 6\ AgI$$

11.5.4 विद्युत-अपघटन द्वारा : मैलेइक (या फ्यूमेरिक) अस्त के पोटैशियम लवण का विद्युत-अपघटन एसीटिलीन बनाता है।



पौटेशियम मेलीएट

एनोड पर अभिक्रिया

कैथोड़ पर अभिक्रिया

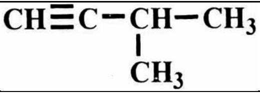
$$2K^{\oplus} \xrightarrow{2H_2O} 2KOH + H_2 + 2e$$

इस प्रकार ऐनोड पर एसीटिलीन एवं कैथोड पर हाइड्रोजन का निर्माण होता है ।

बोध प्रश्न 2 :
(i) प्रोपाइन से ऐल्किलीकरण द्वारा 2 पेन्टाइन बनाने की अभिक्रिया लिखिए।
(ii) प्रोपाइन से ग्रीन्यार अभिकर्मक द्वारा 2 ब्यूटाइन बनाने की अभिक्रिया लिखिए ।
(iii) समीपवर्ती एवं जैम डाइहैलाइडों से प्रोपीन बनाने की अभिक्रियाएँ लिखिए

11.6 भौतिक गुणधर्म (Physical properties)

चार कार्बन तक के ऐल्काइन गैस, पाँच से ग्यारह कार्बन तक द्रव एवं इससे अधिक कार्बन परमाणु वाले ऐल्काइन ठोस होते हैं । ऐल्काइनों के क्वथनांक, द्रवणांक एवं आपेक्षिक घनत्व इनके संगत ऐल्कीनों एवं ऐल्केनों से अधिक होते हैं । 'कार्बन परमाणुओं की संख्या बढ़ने पर इनके क्वथनांक बढ़ते हैं एवं शाखन बढने से घटते हैं (सारणी 11.1)

ऐल्काइन	संरचना सूत्र	क्वथनांक (^oC)	द्रवणांक (^oC)	आपेक्षिक घनत्व
एथाइन	$CH \equiv CH$	- 82	- 75	-
प्रोपाइन	$CH_3 - C \equiv CH$	- 102	- 23.2	-
1-ब्यूटाइन	$CH_3 - CH_2 - C \equiv CH$	- 122	9	-
2-ब्यूटाइन	$H_3C - C \equiv C - CH_3$	-24	27	0.964
1-पेन्टाइन	$CH_3 - CH_2 - CH_2 - C \equiv CH$	- 98	40	0.695
2-पेन्टाइन	$H_3C - C \equiv C - CH_2 - CH_3$	-101	55	0.714
3-मेथिल-1- ब्यूटाइन		-	29	0.665

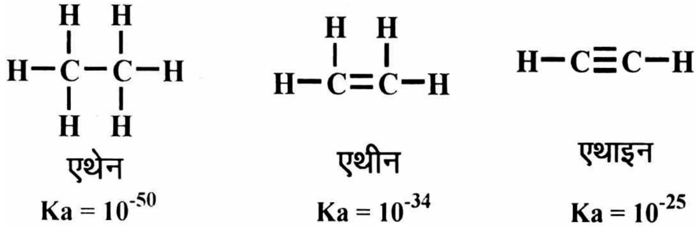
सारणी 11.1 ऐल्काइनों के क्वथनांक द्रवणांक एवं आपेक्षिक घनत्व

11.7 ऐल्काइनों की अम्लीय प्रकृति (Acidic Nature of alkynes)

अम्लों-क्षारों के विषय में प्रतिपादित ब्रॉन्स्टेड-लौरी सिद्धान्त (Bronsted Lowry's Theory) के अनुसार अम्ल उसे कहा जाता है जिसमें हाइड्रोजन आयन (प्रोटॉन) देने की क्षमता हो । अत: जो यौगिक जितनी आसानी से प्रोटॉन देता है वह उतना ही अधिक प्रबल अस्त होता है ।अम्लीयता को प्रदर्शित करने के लिए pKa का उपयोग किया जाता है । pKa किसी यौगिक द्वारा प्रोटोन को मुक्त करने की क्षमता दर्शाता है, जहाँ Ka अम्ल वियोजन स्थिरांक है ।

$$pKa = - \log Ka$$

इस सूत्र के अनुसार किसी यौगिक के लिए ka का मान जितना कम होगा उसके pka का मान उतना ही अधिक होगा । अत: वह यौगिक उतना ही अधिक प्रबल अम्ल होगा । तीनों प्रकार के हाइड्रोकार्बनों, ऐल्केन, ऐल्कीन एवं ऐल्काइन के उदाहरणों में Ka के मान निम्न है-



तीनों ही हाइड्रोकार्बनों में C-H आबन्ध के वियोजन से प्रोटोन प्राप्त किये जाते हैं । इनमें अन्तर है कार्बन के संकरण की अवस्था में, जहाँ ऐल्केन में sp3' एवं ऐल्काइन में sp संकरित हैं । वॉल्श (1947) के अनुसार कार्बन की विद्युतऋणात्मकता इस पर निर्भर है कि वह निकटवर्ती (adjacent)

कार्बन से किस प्रकार आबन्धित है, अर्थात् उसके संकरण की अवस्था क्या है । संकरण से प्राप्त कक्षकों में जितना अधिक s कक्षक का योगदान होगा, वह कक्षक तथा परिणामस्वरूप कार्बन उतना ही अधिक ऋणविद्युती होता है । जिस यौगिक में कार्बन सर्वाधिक ऋणविद्युती होगा, वह उतना ही सुगमता से प्रोटीन मुक्ता करके सर्वाधिक अम्लीयता प्रदर्शित करेगा।

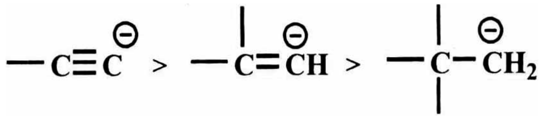
s- अभिलक्षण के बढ़ने पर विद्युतऋणता के बढ़ने का कारण है इस कक्षक में इलेक्ट्रॉन की स्थिति । s- -कक्षक के इलेक्ट्रॉन p- कक्षक की तुलना में नाभिक के अधिक समीप होते हैं । अत: जिन संकरित कक्षकों में s -कक्षक का योगदान अधिक होता है, वह उतने ही अधिक s -कक्षक के अभिलक्षण दर्शाएगा । अत: इलेक्ट्रॉनों को आकर्षित करने की कक्षकों के सामाथ्र्य का क्रम sp>sp2>sp3 है । एथेन में कार्बन sp^2 संकरित होने के कारण कक्षकों में 25%' s अभिलक्षण, एथीन में sp^2 -संकरित होने के कारण 33% s-लक्षण एवं एथाइन में sp संकरण के कारण 5०% s -अभिलक्षण पाए जाते हैं ।

इसका सीधा परिणाम हाइड्रोकार्बनों की अम्लीयता में प्रतिबिम्बत होता है ।

$$HC= CH > CH_2= CH_2 > CH_3- CH_3$$

ऐसीटिलीन से प्राप्त ऋणायन में ऋणावेश SP संकरित कार्बन पर

(सर्वाधिक ऋणविद्युती) होने के कारण इलेक्ट्रॉन युग्म को सबसे प्रबलता से बाँधे रखता है तथा इस प्रकार यह एसीटिलाइड आयन एथीन व एथेन से प्राप्त कार्बऐनायनों से अधिक स्थायी होता है ।



अत: ऐसीटिलीन सर्वाधिक अम्लीय होता है और इससे प्राप्त कार्बऐनायन का क्षार प्राबल्य (Base strength) सबसे कम होता है ।

ऐल्काइनों की अम्लता को परखने के लिए लवणों की विस्थापन विधि का प्रयोग किया जाता है । यह विधि इस सिद्धान्त पर आधारित है कि प्रबल अम्ल दुर्बल अम्लों को उनके लवणों में से विस्थापित कर देते हैं ।

ऐसीटिलीन अमोनियम लवणों से अमोनिया इसी कारण मुक्त करता है क्योंकि वह अमोनिया से प्रबल अम्ल है ।

इसी प्रकार, यदि एसीटिलीन / एसीटिलाइड़ से अधिक अम्लीय जल से अभिक्रिया करवाने पर ऐसीटिलीन मुक्त होती है ।

ऐल्केन से ऐल्काइन बहुत अधिक अम्लीय होने के कारण ऐल्काइन की अभिक्रिया ग्रीन्यार अभिकर्मक से करवाने पर ऐल्केन मुक्त होते हैं ।

$$CH\equiv CH + RMgX \longrightarrow RH + CH\equiv CMgX$$

11.8 रासायनिक गुणधर्म (Chemical Properties)

असंतृप्त हाइड्रोकार्बन होने के कारण ऐल्काइनों की प्रमुख अभिक्रियाएँ इलेक्ट्रोफिलिक योगात्मक अभिक्रियाएँ होती हैं । अन्य प्रकार की अभिक्रियाएँ जो ऐल्काइन
दर्शाते हैं, वह निम्न है-

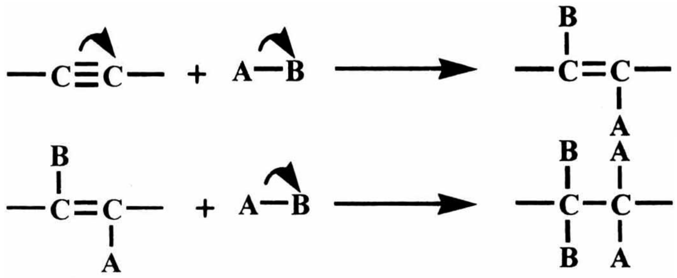
1. ऐल्काइनों की अम्लता
2. प्रतिस्थापन अभिक्रियाएँ
3. बहु लकीकरण अभिक्रियाएँ
4. ऑक्सीकरण अभिक्रियाएँ
5. समावयवीकरण अभिक्रियाएँ

11.8.1 इलेक्ट्रॉनस्नेही योगात्मक अभिक्रियाएँ (Electrophilic addition reactions) :

इस प्रकार की अभिक्रयाएँ ऐल्काइनों में दो पदों में सम्पन्न होती है क्योंकि अभिकारक में दो π-आबन्ध उपस्थित हैं तथा क्रमशः एक-एक कर इन π-आबन्धों पर योगात्मक अभिक्रिया निम्नानुसार होती है-

(अ)

(ब)



ऐल्काइनों में प्रमुखत से निम्न योगात्मक अभिक्रियाएँ पाई जाती है ।

(i) हाइड्रोजनीकरण (Hydrogenation): उत्प्रेरक, पैलेडियम, प्लैटिनम अथवा रैने निकल, एवं उच्च ताप (200-300^0) पर दो अणु हाइड्रोजन के योग के कारण ऐल्केन बनते हैं! यदि अभिक्रिया की परिस्थिति को नियंत्रित किया जाए तो ऐल्कीन प्राप्त होती हैं

$$R-C\equiv CH \xrightarrow[200-300^\circ C]{Pd/Pt/Ni/H_2} R-CH=CH_2 \xrightarrow[H_2,200-300^\circ C]{Pd/Pt/Ni/H_2} R-CH_2-CH_3$$

ऐल्काइन ऐल्कीन ऐल्केन

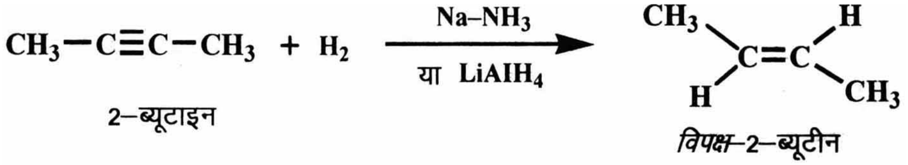
$$CH_3-C\equiv CH \xrightarrow[200-300^\circ C]{Ni/H_2} CH_3-CH=CH_2 \xrightarrow[200-300^\circ C]{Ni/H_2} CH_3-CH_2-CH_3$$

प्रोपाइन प्रोपीन प्रोपेन

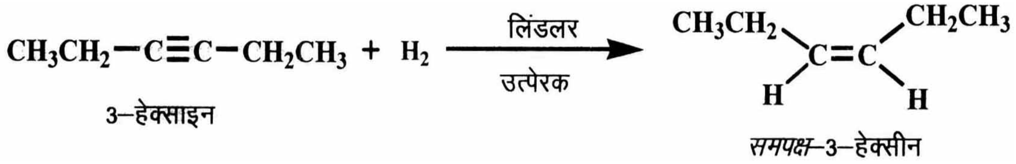
यदि त्रिआबन्धित कार्बन पर कोई ऐल्किल समूह प्रतिस्थापित हों, तो उसके +I प्रभाव के कारण वह इलेक्ट्रॉन का निर्मोचन sp-कार्बन की ओर करता है, अत: ऐल्काइन का स्थायित्व बढ़ता है । इसके फलरचरूप हाइड्रोजनीकरण ऊष्मा का मान कम हो जाता है । इसी कारणवश 2-ब्यूटाइन की हाइड्रोजनीकरण ऊष्मा (65.6 कि. कै /मोल) 1 -ब्यूटाइन की हाइड्रोजनीकरण ऊष्मा (69.9 कि. कै/ मोल) से कम है । ऐल्काइन से ऐल्कीन बनने वाला प्रथम पद द्वितीय पद की तुलना में अधिक ऊष्माक्षेपी होता है ।

हाइड्रोजनीकरण को निम्न प्रकार से नियंत्रित किया जा सकता है

(अ) धातु सोडियम एवं द्रव अमोनिया अथवा लिथियम ऐल्युमिनियम हाइड्राइड द्वारा हाइड्रोजनीकरण करवाने पर विपक्ष - ऐल्कीन बनते है



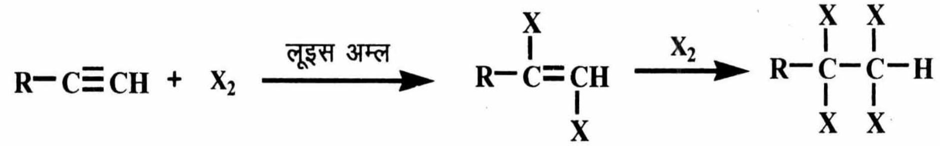
(ब) निकैल बोराइड (Ni_2 B,, P-Z उत्प्रेरक) या लिंडलर उत्प्रेरक (Pd/$CaCO_3$ -PbO) अथवा Pd- $BaSO_4$ उत्प्रेरक की उपस्थिति में हाइड्रोजनीकरण के उपरान्त ऐल्काइन समपक्ष-ऐल्कीन में परिवर्तित हो जाते हैं ।

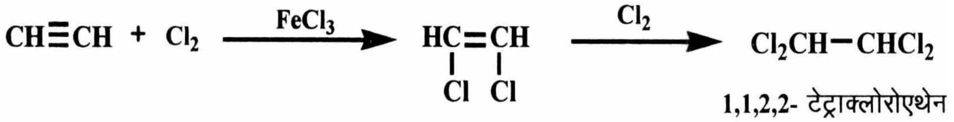


(ii) हैलोजनीकरण (Halogenation):

इस अभिक्रिया द्वारा लुइस अम्ल की उपस्थिति में डाई व टेट्राहैलोजन व्युत्पन्न प्राप्त होते है । हैलोजनों की अभिक्रियाशीलता का क्रम निम्न है

$Cl_2 > Br_2 > I_2$



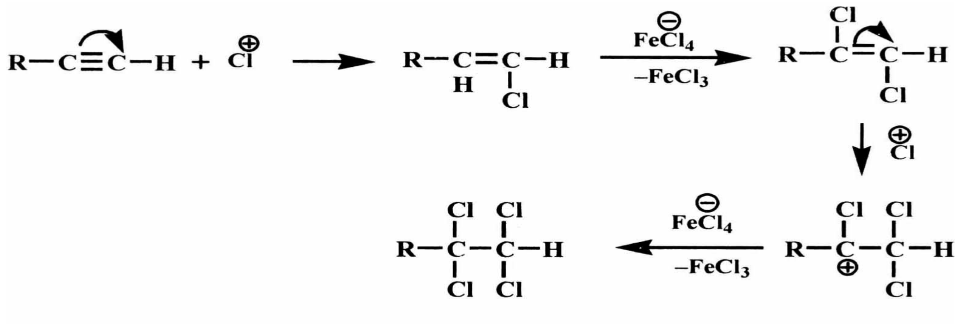


अभिक्रिया की क्रियाविधि निम्न है-

लुइस अम्ल हैलोजन अणु से इलेक्ट्रॉनस्नेही का निर्माण करता है ।

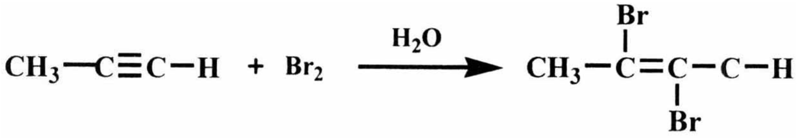
$$FeCl_3 + Cl-Cl \longrightarrow \overset{\ominus}{FeCl_4} + \overset{\oplus}{Cl}$$

यह इलेक्ट्रोफाइल जब ऐल्काइन के π-आबन्ध पर आक्रमण कर कार्बोकैटायन बनाता है तथा अभिक्रिया आगे अभिक्रिया निम्नानुसार होती है ।

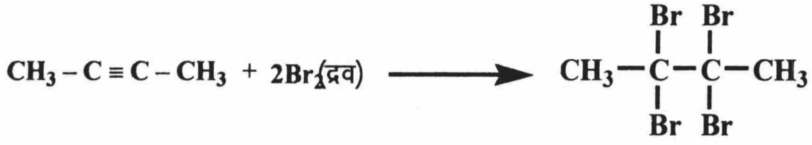


टेट्राक्लोरोऐल्केन

विभिन्न परिस्थितियों में भिन्न-भिन्न उत्पाद प्राप्त होते हैं । उदाहरणार्थ-



1,2–डाइब्रोमोप्रोपीन

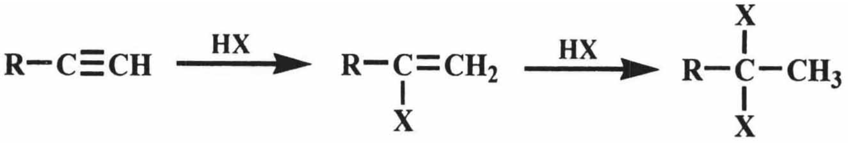


2,2,3,3–टेट्राब्रोमोब्यूटेन

आयोडीन से योग अभिक्रिया कठिनाई से होने के कारण ऐल्कोहॉली विलयन में आयोडीन लेने पर डाइआयोडोयौगिक बनते हैं ।

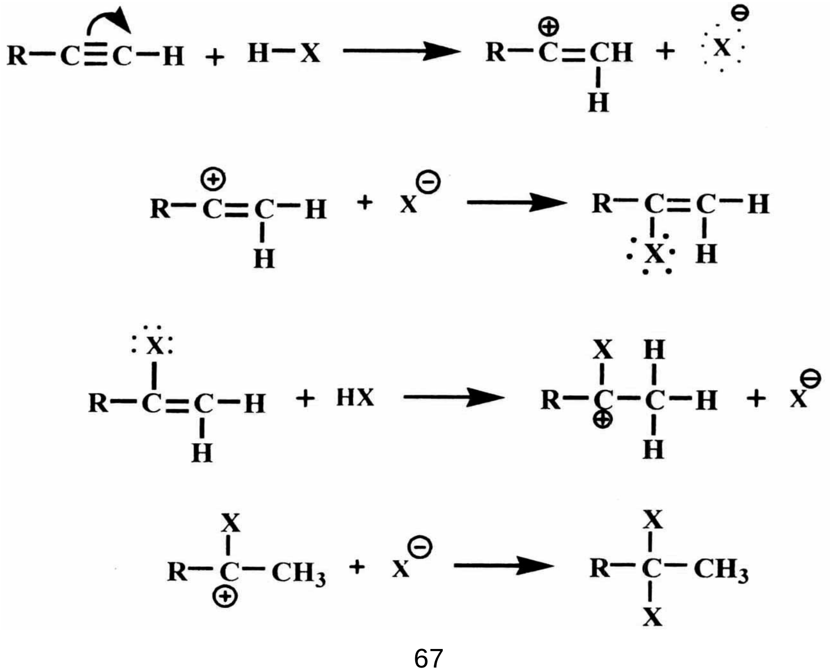
2,3–डाइआयोड़ो–2–ब्यूटीन

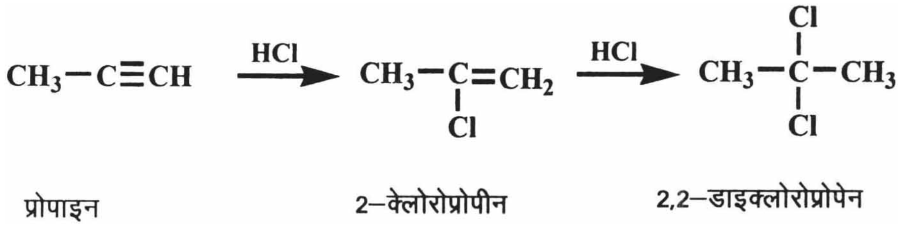
(iii) हाइड्रोहैलोजनीकरण (Hydrohalogenation): ऐल्कीन की यह अभिक्रिया दो पदों में मार्कोनिकॉफ के नियमानुसार सम्पन्न होकर जैम डाइहैलाइड उत्पाद बनाती है ।



जैमडाइहैलाइड़

अभिक्रिया की क्रियाविधि निम्नानुसार होती है

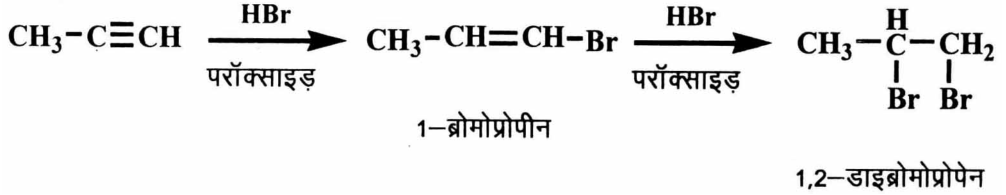




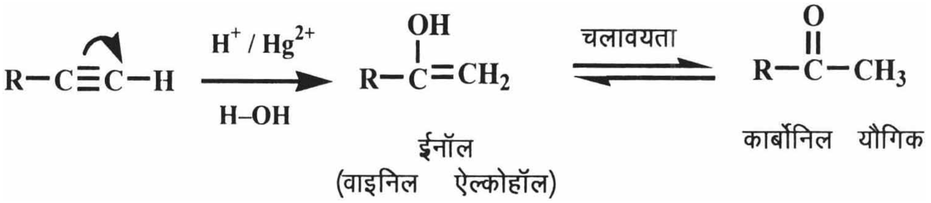
ऐल्काइनों के साथ हाइड्रोजन हैलाइडों की अभिक्रियाशीलता का क्रम निम्न है-

HI > HBr > HCl > HF

अभिक्रिया की परिस्थिति बदलने पर , जैसे परॉक्साइड या ऑक्सीजन की उपस्थिति में HBr से अभिक्रिया द्वारा प्रोपाइन जैम डाइहैलाइड के स्थान पर मूलाभ डाइहैलाइड प्राप्त होता है, जो मार्कोनिकॉफ के नियम के विपरीत होता हैं ।



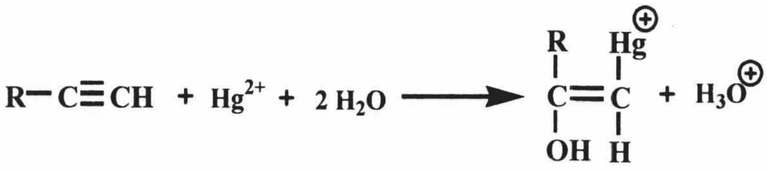
(iv) जलयोजन (HYdration): अम्ल द्वारा उत्पेरित इस अभिक्रिया में ऐल्काइन पर मरक्यूरिक आयन, Hg^{2+} की उपस्थिति में जल योग हाने से ऐल्किनॉल (ईनॉल) प्राप्त होते हैं । यह ईनॉल चलावयता अथवा प्रोटोट्रापी (Tautomerism or Protropy) द्वारा स्थायी कार्बोनिल यौगिक बनाते हैं ।

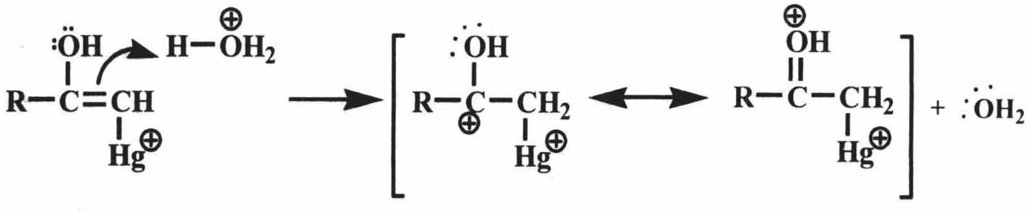


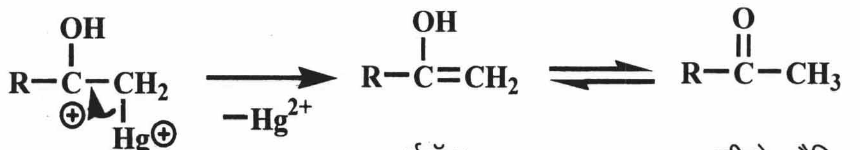
यह एक सामान्य इलेक्ट्रोफिलिक योगात्मक अभिक्रिया है जिसमें ईनॉल उत्पाद के रूप में प्राप्त होता है । इस उत्पाद में प्रोटॉन अपना स्थान बदल कर, अर्थात् प्रोटोट्रॉपी, द्वारा अधिक स्थायी कीटों (कार्बोनिक) यौगिक प्रदान करता है ।

जलयोजन की क्रियाविधि ऐल्कीन के मर्क्यूरीकरण-विमर्क्यूरीकरण के समतुल्य है । पहले त्रिआबन्ध पर मर्क्यूरीक आयन एवं विलायक जल से OH का योग होता है । OH का योग उस त्रिआबन्धित कार्बन पर होता है जिस पर ऐल्किल समूह जुड़ा होता है ।

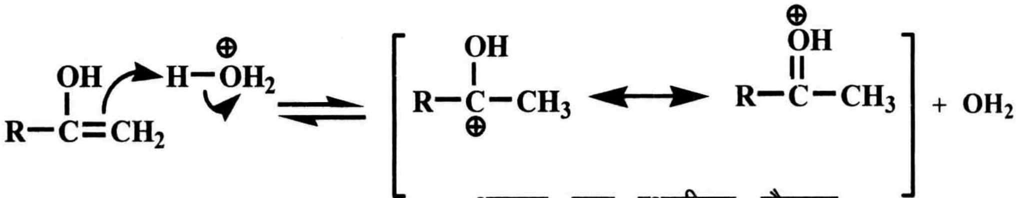
अभिक्रिया की परिस्थितियों में इस योगात्पाद से एक प्रोटॉन मुक्त हो जाता है । यह अभिक्रिया निम्नानुसार हानी है-



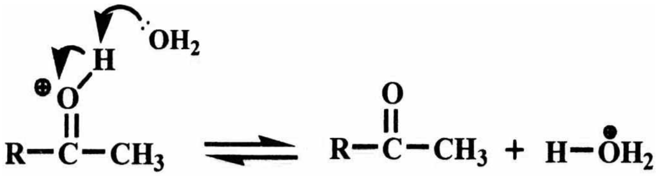




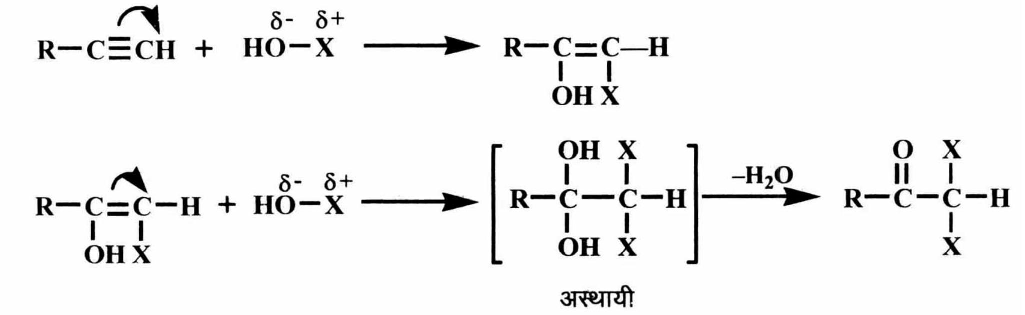
ईनॉल से कीटोन का बनना तीव्र अम्ल उत्पेरित क्रिया है । द्विआबन्ध प्रोटॉनीकृत होकर एक ओर अनुनाद द्वारा स्थायीकृत कार्बोकैटायन देता है ।

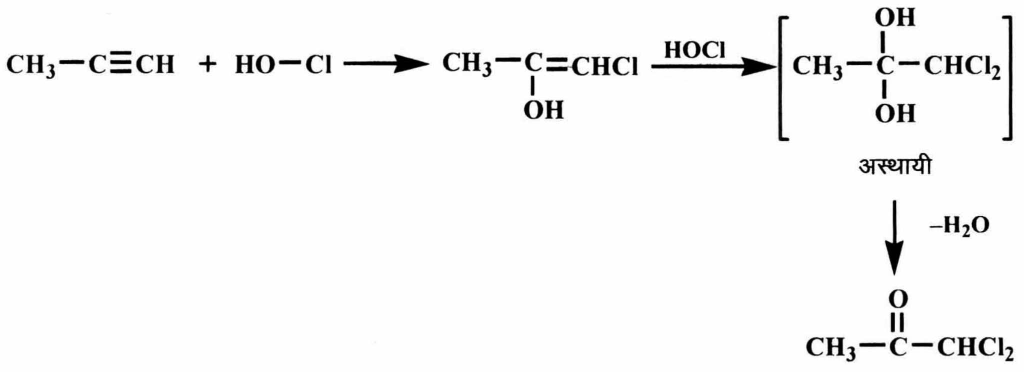


जिससे से एक प्रोटॉन निकलने के कारण कीटोन प्राप्त होता है ।



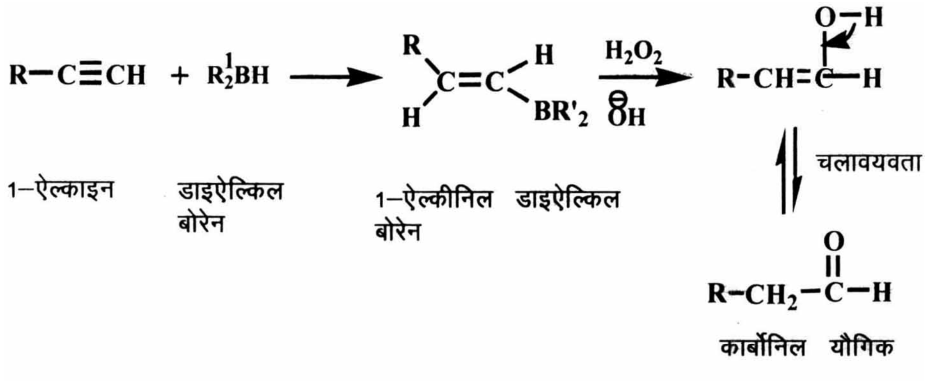
(v) हाइपोहैलस अम्लों का योग (Addition of hypohalous acids) : यह योग भी अभिक्रिया मार्कोनिकॉफ के नियमानुसार होता है, तथा इसके उत्पाद के रूप में डाइहैलोकार्बोनिल यौगिक बनते हैं ।

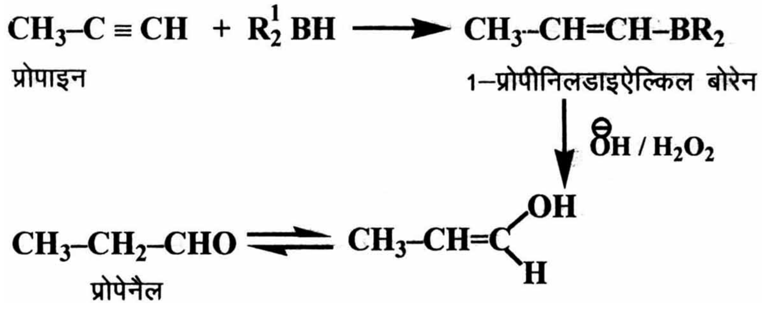




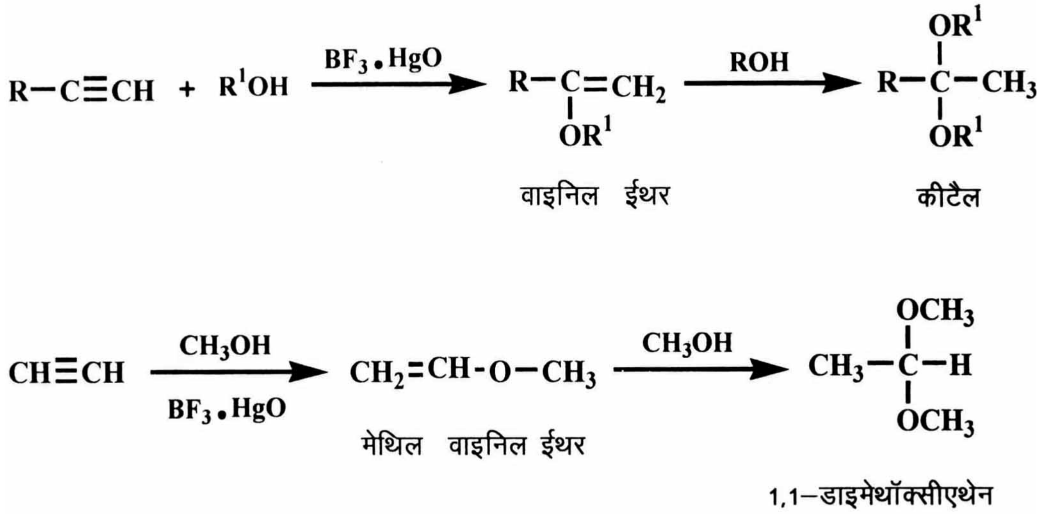
1,1,–डाइक्लोरो–2–प्रोपेनॉन

(vi) हाइड्रोबोरेशन-बोरॉन हाइड्राइड का योग (Hydroboration addition of boronhydride) डाइऐलिकल बोरेन से ऐल्काइन अभिक्रिया कर ऐल्किनिल डाइऐल्किल बोरेन बनाते हैं । जो क्षारीय हाइड्रोजन परॉक्साइड से ऑक्सीकृत होकर ईनॉल बनाते हैं, जो चलावयवता के उपरान्त कार्बोनिल यौगिक प्रदान करते है ।



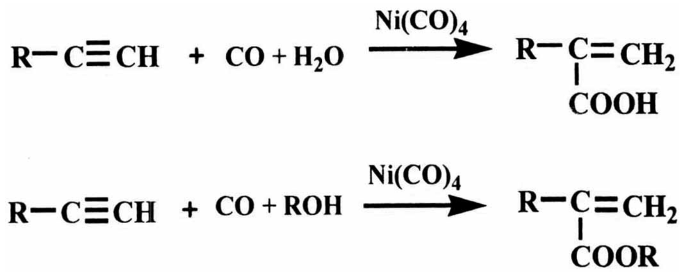


(vii) ऐल्कोहॉल का योग (Addiotion of alcohol) : ऐल्काइन से ऐल्कोहॉल के दो अणुओं का योग उत्प्रेरक BF_3, Hgo की उपस्थिति में होता है एवं उत्पाद कीटैल दो पदों में प्राप्त होता है ।



यह इलेक्ट्रोफिलिक योगात्मक अभिक्रिया मार्कोनिकॉफ के नियम की पालना करती है ।

(viii) कार्बन मोनोऑक्साइड व जल अथवा ऐल्कोहॉल का योग (Addition of carbon monoxide and water or alcohol) उत्प्रेरक निकैल कार्बोनिल की उपस्थिति में CO + H_2O या CO + ROH की अभिक्रिया ऐल्काइन से होती है तथा ऐल्कीनोइक अम्ल अथवा ऐल्कीनोइक एस्टर बनते हैं ।



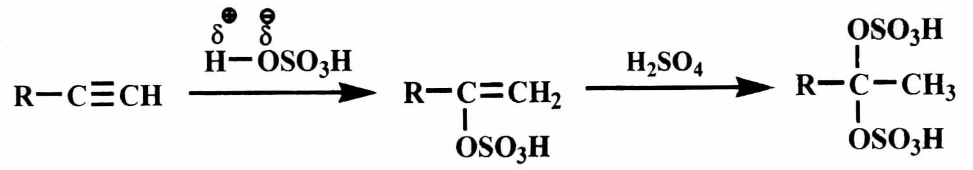
$$HC \equiv CH + CO + H_2O \xrightarrow{Ni(CO)_4} H_2C = CH - COOH$$

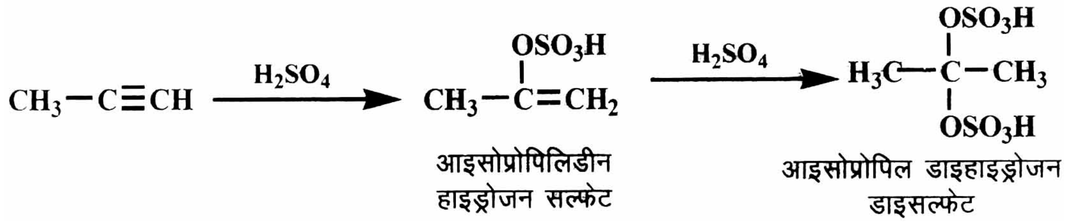
प्रोपेनोयिक अम्ल (ऐक्रेलिक अम्ल)

$$HC \equiv CH + CO + CH_3OH \xrightarrow{Ni(CO)_4} H_2C = CH - COOCH_3$$

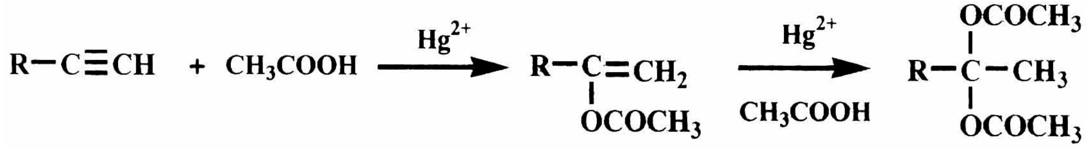
मेथिल प्रोपिनोएट(मेथिल ऐक्रिलेट)

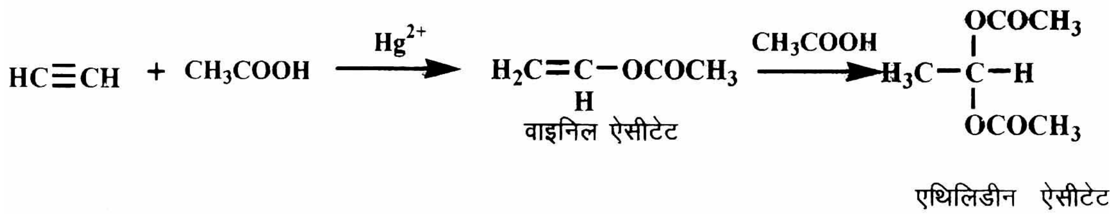
(ix) सल्फ्यूरिक अम्ल का योग (Addition of Sulphuric acid) : मार्कोनिकॉफ नियम की पालना में हाने वाली इस अभिक्रिया द्वारा ऐल्किलिडीन हाइड्रोजन सल्फेट बनते हैं ।





इसी प्रकार ऐसीटिक अम्ल Hg^{2+} उत्प्रेरक की उपस्थिति में ऐल्काइन पर योग कर एल्किलिडीन ऐसीटेट बनाते हैं ।





(x) **कार्बीन का योग (Addition of carbenes)** कार्बीन के ऐल्काइन पर योग द्वारा बाइसाक्लो उत्पाद बनते हैं ।

बोध प्रश्न 3 :

(i) 2- ब्यूटाइन की HBr के साथ अभिक्रिया परॉक्साइड की उपस्थिति व अनुपस्थिति में लिखिए ।

(ii) ऐसीटिलीन की अभिक्रिया हाइपोक्लोरस अम्ल के साथ लिखिए ।

(iii) 2- ब्यूटाइन की डाइऐल्किल बोरेन के साथ अभिक्रिया लिखिए ।

11.8.2 प्रतिस्थापन अभिक्रियाएँ (Substitution Reaction)

ऐसीटिलीन एवं 1- ऐल्काइन अम्लीय प्रकृति दर्शाते हैं तथा इसी कारण इनके हाइड्रोजन को प्रबल नाभिकस्नेही द्वारा प्रतिस्थापित किया जा सकता है ।

(i) ऐल्काइनाइड का बनना (Formation of alkynidesd) : द्रव अमोनिया एवं सोडियम की उपस्थिति में ऐल्काइनों के हाइड्रोजन का प्रतिस्थापन सोडियम से हो जाता है । उत्पाद को सोडियम ऐल्काइनाइड या ऐसीटिलाइड कहते हैं । ऐसीटिलीन के दोनों हाइड्रोजन प्रतिस्थापित होकर डाइसोडियम ऐल्काइनाइड बनाते हैं ।

$$2CH_3-C\equiv CH + 2Na \xrightarrow{\text{द्रव } NH_3} 2CH_3-C\equiv C-Na + H_2$$

प्रोपाइन — सोड़ियम प्रोपाइनाइड़ (सोड़ियम प्रोपइलाइड)

$$CH\equiv CH + Na \xrightarrow{\text{द्रव } NH_3} HC\equiv C\cdot Na \xrightarrow[\text{द्रव } NH_3]{Na} Na-C\equiv C-Na$$

सोड़ियम ऐसीटिलाइड

इस अभिक्रिया की उपयोगिता यह है कि इन ऐसीटिलाइड की क्रिया ऐल्किल हैलाइड से करवाने पर उच्च ऐल्काइन प्राप्त होते हैं ।

$$R-C\equiv C-Na+R^1X \rightarrow R-C\equiv C-R^1+NaX$$

$$CH_3-C\equiv CH \xrightarrow[\text{द्रव } NH_3]{Na} CH_3-C\equiv C.Na \xrightarrow{CH_3I} CH_3-C\equiv C-CH_3 + NaI$$

2–ब्यूटाइन

(i) भारी धातु ऐल्काइनाइड का बनना :

(अ) फेलिंग विलय अथवा अमोनियम क्यूप्रस क्लोराइड के साथ लाल रग के क्यूप्रस एल्कानाइड बनते है।

$$CH\equiv CH+Cu_2Cl_2+2NH_4OH \rightarrow CuC\equiv CCu+2NH_4Cl+2H_2O$$

कॉपर ऐसीटिलाइड

(लाल अवक्षेप)

(ब) टॉलेन अभिकर्मक (अमोनियामय सिल्वर नाइट्रेट) में 1- ऐल्काइन या ऐसीटिलीन प्रवाहित करने पर सिल्वर ऐल्काइनाइड का श्वेत अवक्षेप प्राप्त होता है ।

$$CH= CH = 2\ AgNO_3 + NH_4\ OH \longrightarrow Ag\ -C\equiv C-Ag + 2NH_4\ NO_3 + 2H_2O$$

सिल्वर ऐसीटिलाइड

(श्वेत अवक्षेप)

$$CH_3 - C \equiv CH + AgNO_3 + NH_4\ OH \longrightarrow CH_3 - C \equiv C- CAg + NH_4\ NO_3 +H_2\ O$$

सिल्वर प्रोपाइलाइड

इन दोनों अभिक्रियाओं का उपयोग ।-ऐल्काइन तथा 2- ऐल्काइन में विभेद करने के लिए किया जाता है । 2-ऐल्काइन में त्रिआबन्धित कार्बन पर कोई हाइड्रोजन नहीं होता अत: यह उपरोक्त दोनों अभिक्रियाएँ देने में असमर्थ होता हैं ।

बोध प्रश्न 4-: 1-पेन्टाइन एवं 2-पेन्टाइन को किस परीक्षण द्वारा विभेदित किया जाता है।

(ii) ग्रीन्यार अभिकर्मक के साथ अभिक्रिया (Reaction with Grignard Reagent): -इस अभिक्रिया द्वारा ऐसीटिलीन एवं 1-ऐल्काइन ऐल्केन बनाते हैं ।

$$CH\equiv CH + RMg \longrightarrow X\ R-H + CH= CMgX$$

ऐल्काइनिल मैग्नीशियम हैलाइडों का उपयोग उच्च ऐल्काइन बनाने में किया जाता है ।

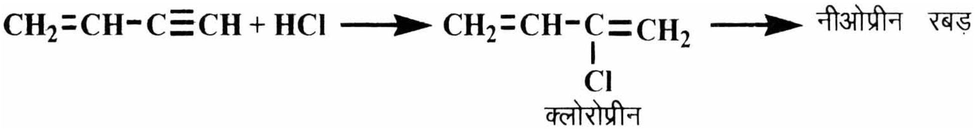
11.8.3 बहुलकीकरण अभिक्रियाएँ

विभिन्न परिस्थितियों में ऐल्काइनों की होने वाली बहुलकीकरण अभिक्रियाएँ निम्न हैं -

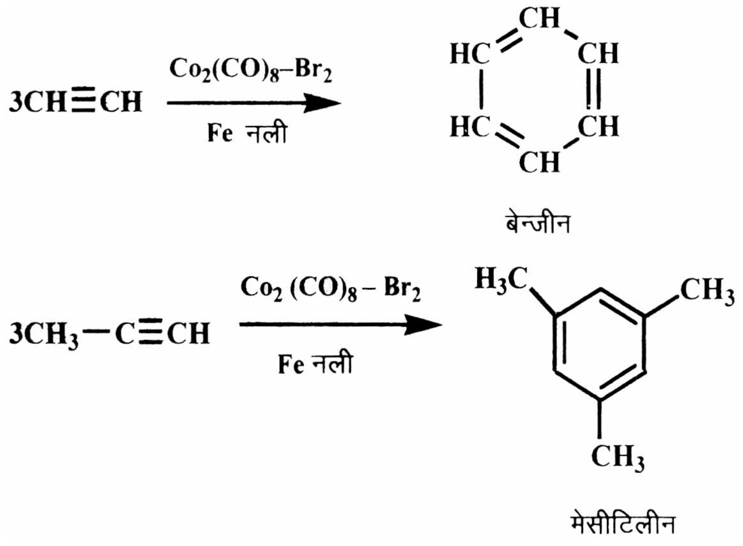
(i) द्विलकीरण (Dimerisation) : क्यूप्रस क्लोराइड एवं अमोनियम क्लोराइड विलयन में ऐसीटिलीन को प्रवाहित करने पर रेखीय वाइनिल एसीटिलीन बनता है ।

$$2CH \equiv CH \xrightarrow[NH_4Cl]{Cu_2Cl_2} CH_2 = CH - C \equiv CH$$

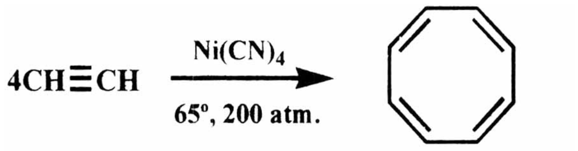
वाइनिल ऐसीटिलीन की HCI के साथ अभिक्रिया से क्लोरोप्रीन बनता है जो पुन. बहुलकीकृत होकर नीओप्रीन रबड़ प्रदान करता है ।



(ii) त्रितयीकरण (Trimerisation) ऐसीटिलीन या 1 - ऐल्काइन को रक्त-तप्त,लोहे की नली से अथवा कोबाल्ट ऑक्टाकार्बोनिल की उपस्थिति में गर्म करके ब्रोमीन के साथ ऑक्सीकारक-अपघटन करने से त्रितयीकरण द्वारा बेन्जीन या प्रतिस्थापित बेन्जीन प्राप्त होते हैं ।



(iii) चतुष्टयीकरण (Tetramerisation) : ऐसीटिलीन में यह अभिक्रिया उतेरक निकल सायनाइड की उपस्थिति में उच्च (65^0C) तथा उच्च दाब (200 वायुमण्डल) पर सम्पन्न होकर साइक्लोऑक्टाटेट्राईन बनाती है ।

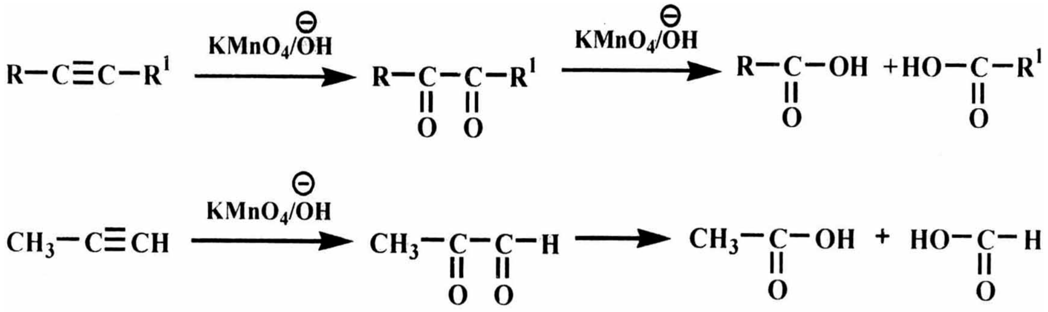


साइक्लोऑक्टाटेट्राईन

त्रितयीकरण एवं चतुष्टीकरण चक्रीय योगात्मक अभिक्रियाओं के उदाहरण हैं ।

11.8.4 आक्सीकरण अभिक्रियाएँ (Oxidation Reactions)

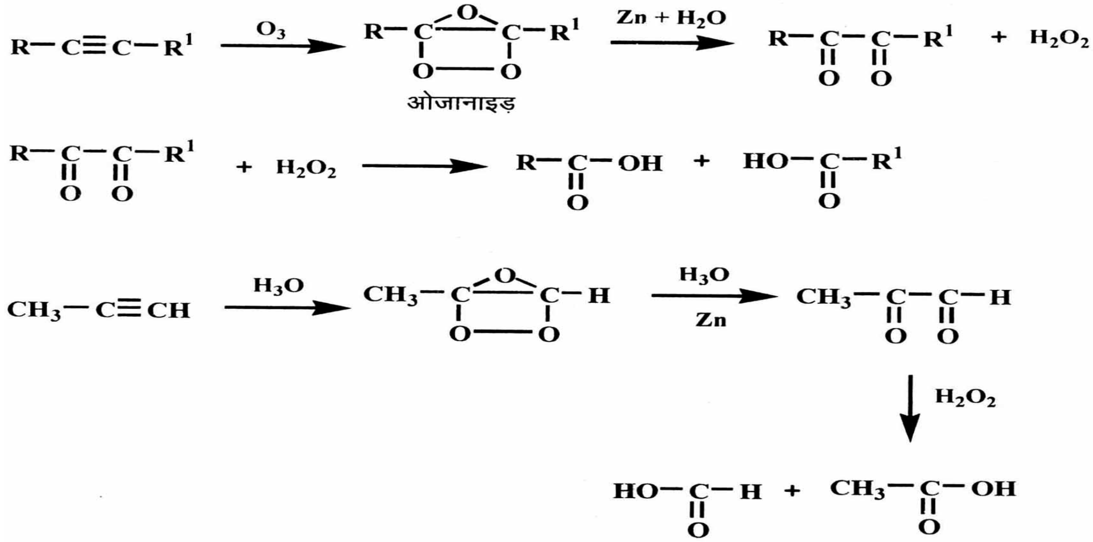
(i) **क्षारीय $KMnO_4$ या अम्लीय $K_2 Cr_2 O_7$** (प्रबल ऑक्सीकारक) -से अभिक्रिया करके ऐल्काइन कार्बोनिल यौगिक बनाते हैं जिनके पुन: ऑक्सीकरण से कार्बोक्सिलिक अम्ल निर्मित होते हैं ।



ऐसीटिक अम्ल फॉर्मिक अम्ल

इस अभिक्रिया की उपयोगिता यह है कि इसका उपयोग ऐल्काइन में त्रिआबन्ध की स्थिति जानने के लिए किया जाता है ।

(ii) **ओजोनी-अपघटन (Ozonolysis)** : ऐल्काइनों की ओजोन के साथ योगात्मक क्रिया से ओजोनाइड बनते हैं जो तुन अम्ल से अपघटित होकर डाई कार्बोनिल यौगिक बनाते हैं । अभिक्रिया की परिस्थितियों के कारण (H_2O_2) इनका भी ऑक्सीकरण हो जाता है तथा कार्बोक्सिलिक अस्त के दो अणु प्राप्त होते हैं ।

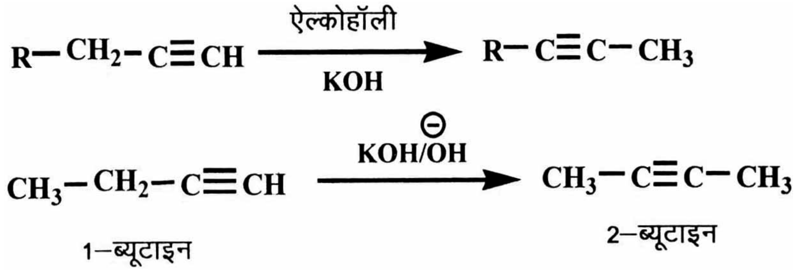


(iii) **दहन (Combustion)** : वायु / आक्सीजन की उपस्थिति में पूर्ण ऑक्सीकरण पर CO_2 एवं जल की प्राप्ति होती है । यह एक तीव्र ऊष्माक्षेपी अभिक्रिया है ।

$CH_3\text{-} C\equiv CH = 4O_2 \longrightarrow 3CO_2 + 2\, H_2O +$ ऊष्मा

> **बोध प्रश्न 5 :**
>
> (i) 2-ब्यूटाइन की क्षारीय $KMnO_4$ की उपस्थिति में ऑक्सीकरण अभिक्रिया लिखिए ।
>
> (ii) ऐसीटिलीन की ओजोनी-अपघटन अभिक्रिया दीजिए ।

11.8.5 समावयवीकरण अभिक्रिया (Isomerisation Reaction) :ऐल्काइन क्षारीय माध्यम में स्थिति समावयवता दर्शाते हैं ।



यदि प्रबल क्षार, जैसे सोडामाइड, $NaNH_2$, का उपयोग किया जाए, तो 2-ऐल्काइन का समावयवीकरण 1-ऐल्काइन में हो जाता है ।

$$CH_3 - C\equiv C\text{-}\ CH_3 \xrightarrow[-NH_3]{NaNH_2} CH_3\ CH_2\ C\equiv C.Na \xrightarrow[-NaOH]{H_2O} CH_3 - CH_2 - C\equiv CH$$

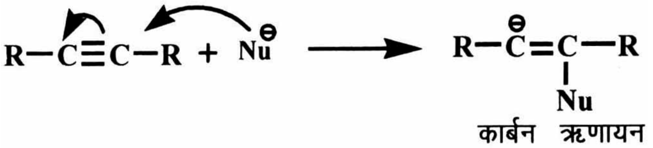
1–ब्यूटाइन

11.8.6 नाभिकस्नेही योगात्मक अभिक्रियाएँ (Nucleophilic Addition Reactions):

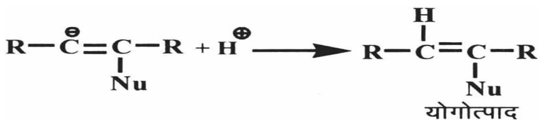
कार्बन-कार्बन आबन्ध पर इलेक्ट्रॉनों का बेलनाकार अभ्र होने के कारण ऐल्काइन इलेक्ट्रोफिलिक योगात्मक अभिक्रियाएँ सुगमता से नहीं दर्शाते हैं । यदि त्रिआबन्धित कार्बन पर कोई प्रबल इलेक्ट्रॉन आकर्षी समूह, जैसे- CN, - CHO- NO_2- COOH- COOR आदि उपस्थित हों, तो वह कार्बन पर इलेक्ट्रॉन घनत्व को कम करते हैं एवं इस स्थिति में नाभिकस्नेही का आक्रमण ऐल्काइन पर सम्भव हो जाता है ।

क्रियाविधि: यह क्रिया निम्न पदों में सम्पन्न होती है ।

(i) **प्रथम पद :** इस पद में नाभिक स्नेही का योग त्रिबन्धित कार्बन पर होकर ऐल्कीनिल ऋणायन बनता है । यह पद मन्द गति से होने के कारण वेग निर्धारक पद है ।



(ii) **द्वितीय पद:** इस पद में प्रथम पद में बना ऋणायन प्रोटॉन ग्रहण कर स्थायी ऐल्कीनिल उत्पाद बनाता है ।



इस प्रकार की क्रियाविधि का पालन निम्न अभिक्रियाएँ करती है-

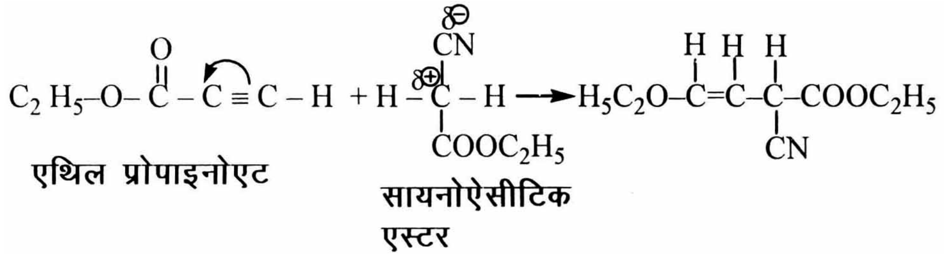
(i) **मेथेनॉल का योग (Addition of methanol)** : सोडियम मेथॉक्साइड की उत्प्रेरकीय मात्रा में उपस्थिति में ऐल्काइनों पर मेथेनॉल का योग होता है ।

$$H\equiv CH + CH_3OH \rightarrow CH_2= CH- O - CH_3$$

मेथिल बाइनिल ईथर

ऐसीटिलीन पर क्षारीय माध्यम में सक्रिय हाइड्रोजन का योग वाइनिलीकरण (Vinylation) कहलाता है । मेथिल वाइनिल ईथर का उपयोग पॉलीवाइनिल ईथर प्लास्टिक उद्योग में किया जाता है ।

(ii) **माइकेल संघनन (Michael Condensation)** सक्रियता त्रिआबन्ध वाले यौगिक अभिक्रियाशील मेथिलीन समूह वाले यौगिकों के साथ योगात्पाद नाभिकस्नेही योगात्मक क्रियाविधि से बनाते हैं ।



11.9 सारांश (Summary) :

- कार्बन- कार्बन त्रिआबन्ध बाले हाइड्रोकार्बनों को ऐल्काइन कहते हैं तथा इनका सामान्य सूत्र C_nH_{2n-2} होता है । इनके त्रिआबन्ध को ऐसीटिलीनिक आबन्ध कहते हैं । इनके नामकरण के लिए सर्वाधिक लम्बी त्रिआबन्ध युक्त श्रृंखला का चयन करते हैं और अंकन इस प्रकार करते हैं कि त्रिआबन्ध तथा प्रतिस्थापियों को न्यूनतम अंक प्राप्त हों ।
- ऐल्काइनों के त्रिबन्धित कार्बन sp संकरित होते हैं तथा इनके दो π-आबन्ध परस्पर लम्बवत होने के कारण अक्षीय आबन्ध पर बेलनाकार अभ्र की तरह उपस्थित होते हैं । इस संकरण की स्थिति के कारण π-आबन्ध की लम्बाई ऐल्कीनों की लम्बाई से कम होती है । कक्षकों में s- अभिलक्षण 50% होने के कारण ऐसीटिलीन एवं 1 -ऐल्काइनों के हाइड्रोजन अम्लीय प्रकृति दर्शाते हैं ।
- विरचन की विधियाँ एक से अधिक पदों में सम्पन्न होती है क्योंकि दो बार विलोपन अभिक्रिया द्वारा उत्पाद में दो π-आबन्ध बन सकते हैं । भौतिक गुणधर्मों जैसे क्वथनांक, द्रवणांक, आपेक्षिक घनत्व में क्रमिक वृद्धि पाई जाती है ।
- उत्प्रेरकीय हाइड्रोजनीकरण द्वारा ऐल्कीन तथा पुन: हाइड्रोजनीकरण द्वारा ऐल्केन प्राप्त होते हैं । योगात्मक अभिक्रियाएँ मुख्यतः इलेक्ट्रोफिलिक क्रियाविधि द्वारा सम्पन्न होती है । इनमें अभिकारक ऐल्काइन के अणु के साथ दो मोल अभिकर्मक का योग सम्भव होता है, जो अभिक्रिया की परिस्थितियों पर निर्भर करता है । प्रतिस्थापन अभिक्रियाएँ प्रबल क्षारीय माध्यम में करवाने पर एसीटिलीन एवं 1 -ऐल्काइनों का अम्लीय हाइड्रोजन धातु के परमाणु से प्रतिस्थापित होकर एसीटिलाइड बनाता है ।
- चक्रीय योगात्मक अभिक्रियाओं द्वारा ऐरोमैटिक यौगिकों का संश्लेषण किया जा सकता है ।

- कुछ परिस्थितियाँ, जैसे प्रबल इलेक्ट्रॉन आकर्षी समूहों से प्रतिस्थापन द्वारा नाभिकस्नेही क्रियाविधि द्वारा योगात्मक अभिक्रियाएं भी पाई जाती हैं । इनमें मुख्य माइकेल संघनन है ।
- समावयवीकरण अभिक्रियाओं द्वारा त्रिआबन्ध की स्थिति में परिवर्तन किया जा सकता है ।

11.10 शब्दावली (Glossary)

ऐल्काइनाइड	:	एसीटिलीन एवं 1-ऐल्काइनों के अम्लीय हाइड्रोजन के धातु परमाणु से प्रतिस्थापन से प्राप्त यौगिक
जैम-यौगिक	:	सम्बन्धित समूहों की एक ही कार्बन पर उपस्थिति
pKa	:	यह यौगिक के प्रोटॉन के निर्मोचन की क्षमता का मान है, जो अम्ल वियोजन स्थिरांक Ka के व्युत्क्रमानुपाती होता है ।
P-2 उत्प्रेरक	:	निकल बोराइड **Ni_2B**
मूलाभ यौगिक	:	सम्बन्धित समूहों का एक दूसरे के सापेक्ष 1,2 स्थिति पर उपस्थित होना।
ऐल्काइनाइड,		Alkynide
जैम, यौगिक,		Gem- compound
चतुष्कयीकरण,		Tetramerisation
त्रितयीकरण		Trimerisation
चतुष्कयीकरण	:	चतुष्क का बनना
लिंडलर उत्प्रेरक	:	$Pd/CaCO_3$ – Pbo
त्रितयीकरण	:	त्रिलक का बनना

11.11 संदर्भ ग्रन्थ (References)

11.11.1 और्गोनिक कैमिस्ट्री- मॉरिसन एण्ड बॉयड, प्रिंटिस हाल हॉफ इण्डिया, नई दिल्ली ।

11.11.2 और्गेनिक कैमिस्ट्री-जी मार्क, लुड़न, ऑक्सफोर्ड प्रेस, नई दिल्ली ।

11.11.3 और्गेनिक कैमिस्ट्री- पाला युकोनिस ब्रुइस, प्रिंटिस हाल हॉफ इण्डिया, नई दिल्ली ।

11.11.4 और्गेनिक कैमिस्ट्री-वौल्यूम-1, आई. एल. फिनार, पियरसन एजुकेशन, दिल्ली ।

11.12 बोध प्रश्न का उत्तर

1. (i) 3,4 डाइक्लोरो - । पेन्टाइन
   (ii) 4 - ऐथिल-3-मेथिल -।-हेक्साइन
   (iii) 4 - मेथिल-2-हेक्साइन
   (iv) 3 - ब्रोमो-2-क्लोरो-4-ऑक्टाइन
   (v) 6 - ब्रोमो-2-क्लोरो-4-आक्टाईन

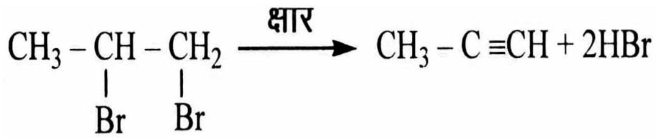
2. (i) $CH_3\text{-}C\equiv CH + NaNH_2 \rightarrow CH_3\text{-}C\equiv C\text{-}Na \xrightarrow{C_2H_5I} CH_3\text{-}C\equiv C\text{-}C_2H_5$

   2-पेन्टाइन

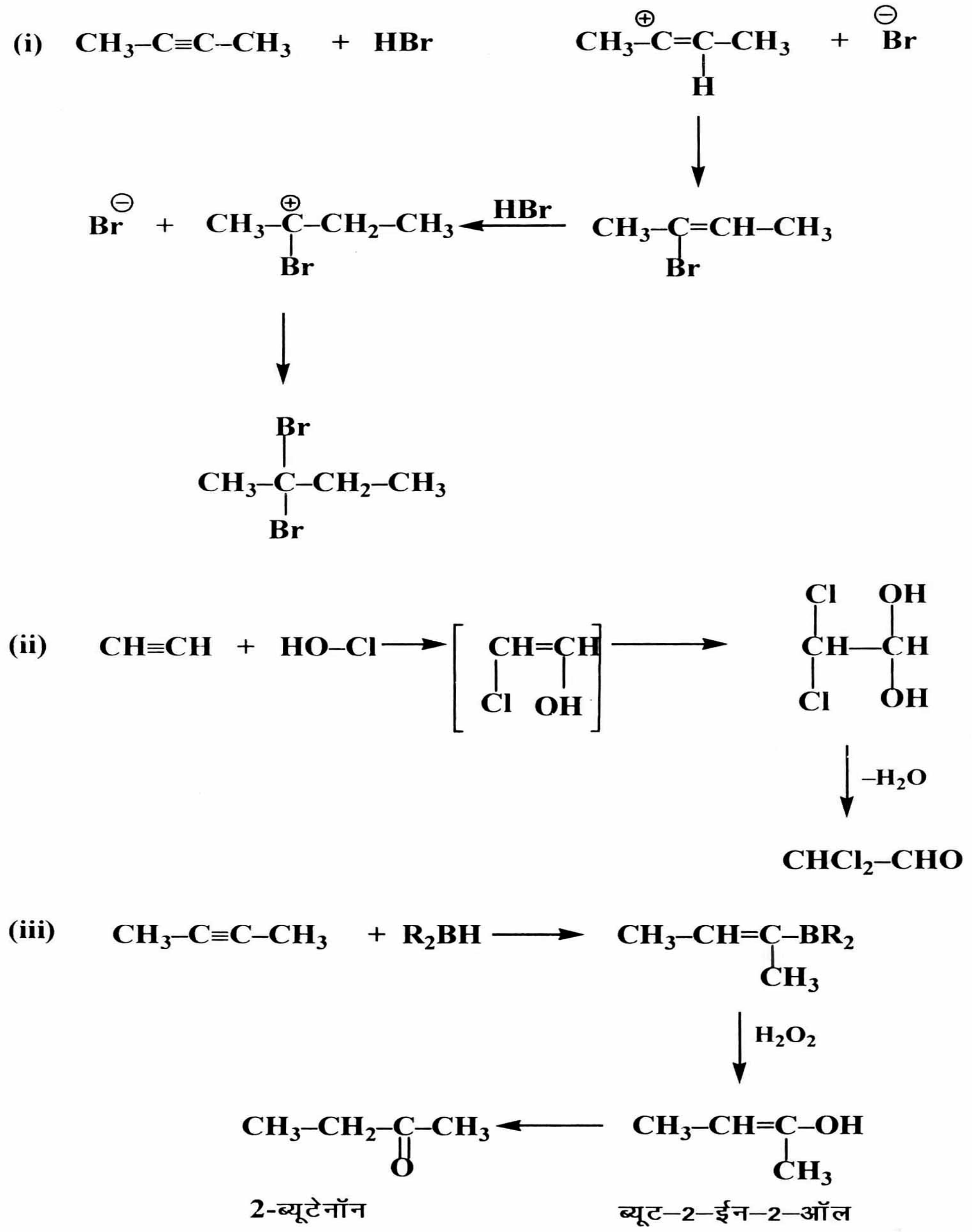
   (ii) $\mathbf{CH_3\text{-}C\equiv CH + C_2H_5MgCl \rightarrow CH_3\text{-}C\equiv C - MgCl + C_2H_5\text{-}H}$

$$CH_3\text{-}C \equiv CMgCl + CH_3\text{-}Cl \rightarrow CH_3\text{-}C \equiv C\text{-}CH_3 + MgCl_2$$

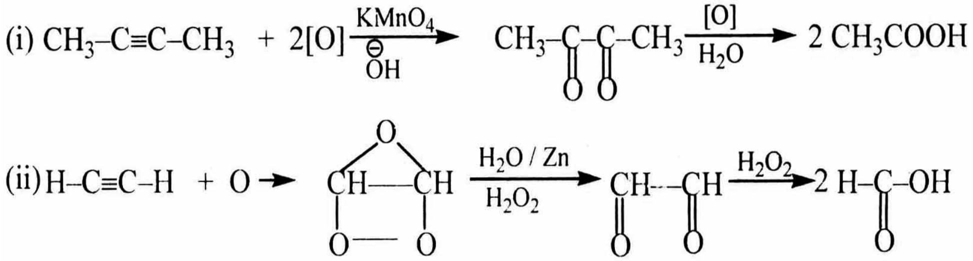
(iii)



$$CH_3 - CH_2 - CHBr_2 \xrightarrow{AlcKOH} CH_3CH = CHBr \underset{NH_3}{\overset{NaNH_2}{\rightarrow}} CH_3 - C \equiv CH + HBr$$



4. 1-पेन्टाइन फेलिंग विलयन के साथ कॉपर ऐल्काइलाइड का लाल अवक्षेप एवं टॉलेन अभिकर्मक के साथ सिल्वर ऐल्काइलाइड का श्वेत अवक्षेप देता है जबकि 2-पेन्टाइन से परीक्षण नहीं देती है

5. 

11.13 अभ्यासार्थ प्रश्न (Exercises)

11.13.1 प्रोपाइन को आयोडोफार्म में कैसे परिवर्तित करोगे? '

(संकेत CH_3 - C= CH $\rightarrow$ CHN_3 COCH3---- CHI_3

11.13.2 निम्न के कारण समझाइए-

(i) -C= C- से जुड़ा हुआ हाइड्रोजन परमाणु अम्लीय होता है जबकि >C= C < से जुड़ा हुआ हाइड्रोजन परमाणु अम्लीय नहीं होता ।

(ii) एथाइन ग्रीन्यार अभिकर्मक के साथ अभिक्रिया करती है एथीन नहीं ।

(iii) ऐसीटिलीन अणु का हाइड्रोजन अम्लीय होता है?

(iv) 1-ब्यूटाइन की अभिक्रिया Na/NH_3 से होती है जबकि 2-ब्यूटाइन की नहीं ।

11.13.3 निम्न पर टिप्पणी लिखिए-

(i) विहाड्रोहैलोजनीकरण

(ii) विहैलोजनीकरण

(iii) ओजोनी-अपघटन

(iv) निर्जलीकरण

(v) हाइड्रोबोरीकरण

11.13.4 एथाइन को निम्न में कैसे परिवर्तित करोगे?

(i) ऐसीटिक अम्ल

(ii) फॉर्मिक अम्ल

(iii) क्लोरोप्रीन

11.13.5 क्या होता है जबकि-

(i) ऐसीटिलीन अमोनियामय सिल्वर नाइट्रेट के विलयन में प्रवाहित की जाती है।

(ii) ऐसीटिलीन रक्त-तप्त नली में गुजारी जाती है ।

(iii) प्रोपाइन मेथिलमैग्नीशियम आयोडाइड के साथ अभिक्रिया करती है

इकाई-12 ऐरीन एवं ऐरोमैटिकता (Arenes and aromaticity)

इकाई की रूपरेखा

12.0 उद्देश्य

12.1 प्रस्तावना

12.2 बेन्जीन व्युत्पनों के नामकरण

12.3 अभिक्रियात्मक समूह युक्त ऐरोमैटिक यौगिकों का नामकरण

12.4 ऐरोमैटिक हाइड्रोकार्बनों के स्त्रोत

12.5 बेन्जीन की संरचना

12.5.1 केकुले संरचना

12.5.2 केकुले संरचना की कमियाँ

12.6 बेन्जीन की संरचना के संदर्भ में आधुनिक सिद्धान्त

12.6.1 ऐरोमैटिक षटकवाद सिद्धान्त

12.6.2 अणु-कक्षक सिद्धान्त

12.7 बेन्जीन के स्थायित्व की व्याख्या

12.8 ऐरोमैटिकता

12.9 हकल का (4n + 2) π इलेक्ट्रॉन नियम

12.9.1 तीन सदस्यी वलय

12.9.2 पाँच सदस्यी वलय

12.9.3 छः सदस्यी वलय

12.9.4 सात सदस्यी वलय

12.10 बेन्जीन बनाने की विधियाँ

12.11 सारांश

12.12 शब्दावली

12.I3 सन्दर्भ ग्रन्थ

12.14 बोध प्रश्नों के उत्तर

12.15 अभ्यासार्थ प्रश्न

12.0 उद्देश्य (Objectives)

- इस इकाई के अध्ययन के पश्चात् आपको ऐरोमैटिक यौगिकों के बारे में निम्न जानकारी प्राप्त हो जाएगी:-
- बेंजीन व्युत्पन्नों एवं अभिक्रियात्मक समूह युक्त यौगिकों के नामकरण
- ऐरोमैटिक हाइड्रोकार्बनों के स्रोत
- बेंजीन की संरचना- के कुले संरचना एवं इसकी कमियाँ
- बेंजीन की संरचना के संदर्भ में आधुनिक सिद्धान्त

- ऐरोमैटिक षटकवाद सिद्धान्त एवं अणुकक्षक सिद्धान्त
- बेंजीन के स्थायित्व की व्याख्या
- ऐरोमैटिकता एवं हकल का (4n +2)π इलेक्ट्रॉन नियम, एवं
- बेंजीन के विरचन की विभिन्न विधियाँ ।

12.1 प्रस्तावना-(Introduction)

ऐरोमैटिक शब्द का अर्थ खुशबू या सुगन्ध से है अत: प्रारम्भ मे खुशबू या सुगन्ध युक्त पदार्थो से प्राप्त किए गए या एक विशेष प्रकार की खुशबू या सुगंध (aroma) युक्त यौगिकों को सामान्यत: ऐरोमैटिक यौगिकों के रूप में जाना जाता था । बाद में अनेक ऐसे यौगिकों की भी जानकारी मिली जो खुशबूदार होते हुए भी ऐरोमैटिक नहीं हैं तथा असुगन्धित होते हुए भी ऐरोमैटिक है ।

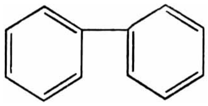
ऐलिफैटिक व ऐरोमैटिक कार्बनिक योगिकों को मुख्यतः उनके स्त्रोत के आधार पर दो मुख्य भागों में बांटा गया है । ऐलिफैटिक शब्द ग्रीक शब्द ऐलीफोज (Aliphos) से बना है । जिसका शाब्दिक अर्थ वसा (Fat) है व ऐरोमैटिक शब्द भी ग्रीक भाषा के ऐरोमा शब्द से लिया गया है जिसका शाब्दिक अर्थ खुशबू या गंध (fragrance or smell)से है ।

ऐरोमैटिक हाइड्रोकार्बन वह ऐरोमैटिक कार्बनिक यौगिक हैं, जो केवल कार्बन एवं हाइड्रोजन तत्वों से बने हो । इस समूह के यौगिकों का सामान्य नाम ऐरीन (Arenes) है ।

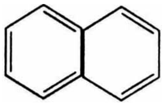
ऐरीन मुख्य रूप से तीन प्रकार की होती है।

(i) एक चक्रीय ऐरीन (Mono cyclic arene)

(ii) बहु चक्रीय ऐरीन (polycyclic isolated arene)



(iii) बहुचक्रीय संघनित ऐरीन (polycylic condensed arene)

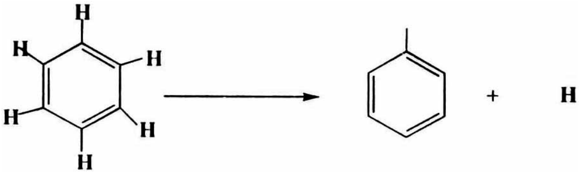


12.2 बेन्जीन व्युत्पन्नों का नामकरण (Nomendature of benzens derivatives)

मिशेरलिच (Mitscerilich) ने ऐरोमैटिक यौगिकों के पैतृक हाइड्रोकार्बन $C_6 H_6$ को सन 1834 में बेन्जीन नाम दिया । लीविस (Liebig) में इस यौगिक को ऐल्कोहॉलों जैसा होने के कारण बेन्जोल नाम दिया जो जर्मन भाषा में अभी तक प्रचलित है । इस यौगिक मे कार्बन-कार्बन द्विआबन्धों की उपस्थिति तथा हाइड्रॉक्सिल समूह (OH group) के अभाव के कारण ब्रिटिश रसायनज्ञों ने इसे बेन्जीन नाम दिया । अन्य ऐरोमैटिक यौगिकों को' बेन्जीन का ही व्युत्पन्न माना जाता है । अपवाद स्वरूप कुछ ऐरोमैटिक यौगिक रूढ नाम से भी जाने जाते हैं ।

बेन्जीन अणु मे से यदि एक हाइड्रोजन परमाणु को मुक्त मूलक की तरह अलग कर दिया जाए तो शेष भाग को फेनिल (Pheny) समूह कहेंगे जिसे ph अथवा

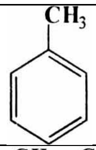
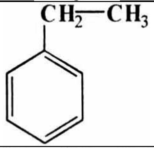
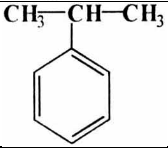
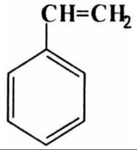
∅ प्रतीको द्‌वारा भी प्रदर्शित करते हैं । इस प्रकार फेनिल समूह एक मूलक है ।



फेनिल समूह (Phenyl group)

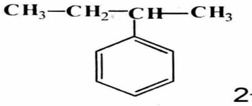
फेनिल समूह व ऐल्किल समूह को जोड़कर बनाए गए यौगिक को ऐल्किल बेन्जीन कहा जाता है ।

उदाहरणार्थ -

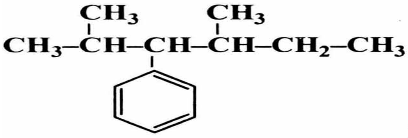
यौगिक	सूत्र	सामान्य नाम
(i) मेथिलबेन्जीन (methylbenzene)		टालूईन (Touluene)
(ii) ऐथिलबेन्जीन (ethylbenzene)		–
(iii) आइसोप्रोपिलबेन्जीन (isopropylbenzene)		क्यूमीन (cumene)
(iv) वाइनिलबेन्जीन (vinylbenzene)		स्टाइरीन (Styrene)

उच्च ऐल्किल (Alkyl) अथवा ऐल्काइनिल समूह से प्रतिस्थापित बेन्जीन को (corresponding) ऐल्केन या ऐल्काइन का फेनिल व्युत्पन्न भी माना जा सकता है ।

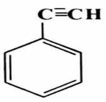
उदाहरणार्थ -



2—फेनिलब्यूटेन (2-Phenylbutane)



2,4—डाइमेथिल—3—फेनिलहेक्सेन (2, 4-dimethyl-3-phenylhexane)

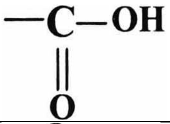
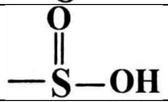
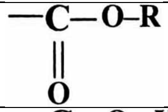
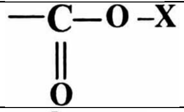
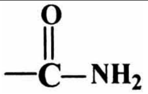
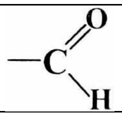


फेनिलऐसीटिलीन (phenylacetylene)

12.3 अभिक्रियात्मक समूह युक्त ऐरोमैटिक यौगिकों का नामकरण (Nomenclature of functional group containing aromatic compounds)

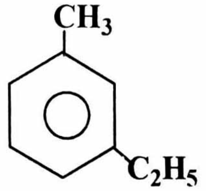
यदि ऐरोमैटिक यौगिक मे कोई अतिरिक्त अभिक्रियात्मक समूह भी उपस्थित हो तो उसकी प्रकृति के अनुसार उसका उल्लेख पूर्वलग्न (perfix) या अनुलग्न (suffix) के रूप मे किया जाता है । इनमें से हैलो (-x), नाइट्रो (-N02), नाइट्रोसो (-NO), ऐत्कॉक्सी (-OR) आदि समूहो को सदैव पूर्वलग्न (Prefix) की तरह ही किया जाता है । जबकि कार्बोक्सिलिक अम्ल (-COOH), सल्फोनिक अम्ल (-SO_3 H), ऐमाइड (-$CONH_2$), एस्टर I (COOR), ऐल्डिहाइड (-CHO), कीटोन(C= O), ऐल्कोहॉल(-OH), फीनॉल(OH-AR), ऐमीन(NH_2), आदि ऐसे अभिक्रियात्मक समूह (functional group) है ।जिन्हें अग्रता (Priority) के आधार पर अनुलग्न (Suffix) या पूर्वलग्न (Prefix) के रूप मे लिखे जा सकते हैं।

अग्रता के आधार पर (order of Priority) इन अभिक्रियात्मक समूहों को (functional group) निम्न सारणी से क्रमबद्ध किया गया हैं ।

क्रम संख्या	अभिक्रियात्मक समूह (functional group)	पूर्वलग्न (pefix)	अनुलग्न (Suffix)
1.		कार्बोक्सी(Carboxy)	ओइकअम्ल(-oic acid)
2.		सल्फो (Sulpho)	सल्फोनिक अम्ल (-Sulphonic acid)
3.		ऐल्कॉक्सी कार्बोनिल (Alkoxy carbonyl)	ऐल्किल कार्बोक्सिलेट (- Alkyl carboxylate)
4.		हैलोफार्मिल (halo formyl)	आइल हैलाइड (- oyl halide)
5.		कार्बामॉयल (carbamoyl)	ऐमाइड (-amide)
6.	$-C \equiv N$	सायनो (cyno)	नाइट्राइल (-nitrile)
7.		फार्मिल (formyl)	ऐल्डिहाइड (-aldehyde)
8.	$>C=O$	ऑक्सो (OXO)	ओन (-one)
9.	**-OH**	हाइड्रॉक्सी	ऑल (-ol)

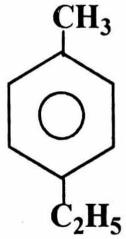
		(hydroxyl)	
10.	**-SH**	मार्कप्टों	थायोल (thiol)
11.	**$-NH_2$**	ऐमीनो	ऐमीन

डाइऐल्किलबेन्नीन वे ऐरोमैटिक यौगिक है, जो बेन्जीन वलय में दो ऐल्किल समूह प्रतिस्थापित करने से प्राप्त होते हैं । इन डाइऐल्किलबेन्जीन में ऐल्किल समूह समान या असमान हो सकते हैं । द्विप्रतिस्थापित बेन्जीन यौगिकों (disubstituted benzene) में प्रतिस्थापित समूहो की सापेक्ष स्थिति दर्शाने के लिए इनके नाम से पूर्व कुछ पूर्वलग्न लिखे जाते हैं । यदि प्रतिस्थापित समूह परस्पर समीपवर्ती (adjacent) अथवा 1 ,2-स्थिति पर हो तो उन्हे आर्थो (ortho) ०-.द्वारा प्रदर्शित किया जाता है । इसी क्रम में यदि वह परस्पर एकान्तर (alternate) या आमने सामने (opposite) हो तो उन्हे क्रमशः मेटा (meta)m- या पैरा (para) p-द्वारा प्रदर्शित किया जाता है । यदि बेन्जीन वलय मे दो भिन्न-भिन्न ऐल्किल समूह उपस्थित हो तो उन्हे अंग्रेजी वर्णमाला के क्रम में लिखा जाता है उदाहरणार्थ -



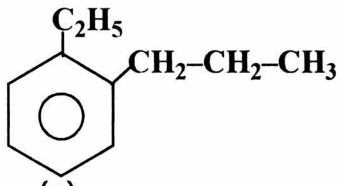
(क)

1– एथिल–3–मेथिलबेंजीन



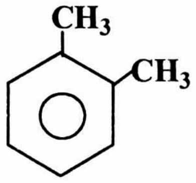
(ख)

1–एथिल–4–मेथिलबेंजीन



(ग)

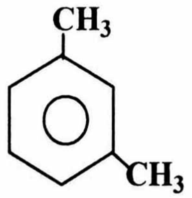
1– प्रोपिल–2–एथिलबेन्जीन



(घ)

1,2–डाइमेथिल बेंजीन

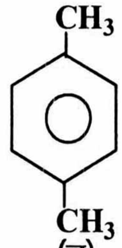
(*O*–जाइलीन)



(ङ.)

1,3–डाइमेथिलबेंजीन

(*m*–जाइलीन)

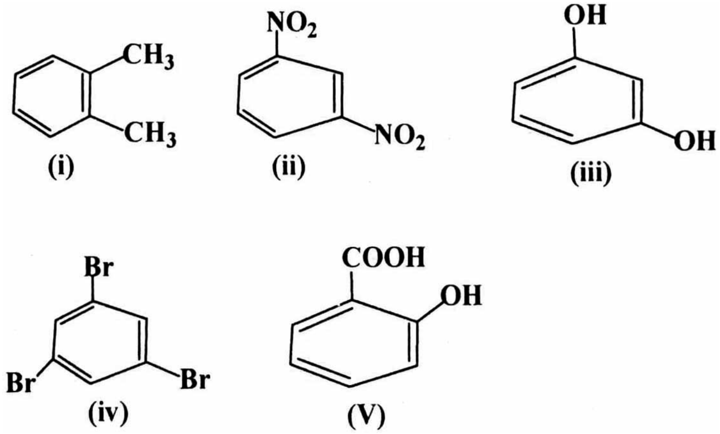


(च)

1,4–डाइमेथिलबेंजीन

(*p*–जाइलीन)

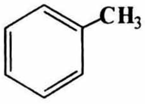
बोध प्रश्न 1 : निम्न यौगियों के आई.यूपी.ऐ .सी. नाम लिखिए ।



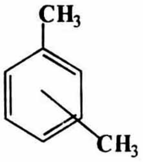
12.4 ऐरोमैटिक हाइड्रोकार्बनो के स्त्रोत (Sources of aromatic hydrocarbon)

सरल ऐरोमैटिक हाइड्रोकार्बन के दो मुख्य स्त्रोत कोयला (coal) व पैट्रोलियम (Petroleum) हैं । कोयला एक बहु त ही जटिल मिश्रण होता है । जिसमें मुख्यतः बेन्जीन जैसी अनेक वलयों के जुडने से प्राप्त संरचना की अनेक परते पाई जाती हैं । कोयले को यदि वायु की अनुपस्थिति में 1000^0 C ताप पर अपघटित किया जाए तो वाष्पशील उत्पादों का मिश्रण, जिसे कोलतार कहा जाता है, प्राप्त होता है । कोलतार के प्रभाजी आसवन (fractional distillation) में बेंजीन, टॉलूईन, जाइलीन नेफ्थलीन एवं अनेक ऐरोमैटिक यौगिक प्राप्त होते है । इनके प्रमुख यौगिक निम्न है

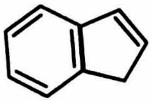
बेन्जीन



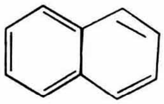
टॉलूईन,



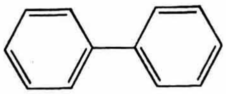
जाइलीन,



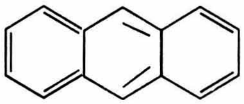
इन्डीन



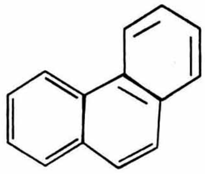
नेफ्थलीन



बाइफेनिल



ऐन्थ्रासीन



फिनेन्थ्रीन

प्राकृतिक स्त्रोतों से प्राप्त अनेक यौगिक अंशतः ऐरोमैटिक प्रकृति के होते हैं । उदाहरणस्वरूप-बेन्जीन, बेन्जेल्डिहाइडं, टॉलूईन, फीनाल आदि ।

बेन्जीन स्वयं भी एक अस्थिमज्जा अवनमनी (bone marrow depressor) है । इसके अत्यधिक प्रभावन (exposure) से श्वेताणु न्यूनता (Leukomeia) जो एक प्रकार का कैन्सर (cancer) है, जिससे रोगी मे सफेद रक्त कोशिकाओं की संख्याओं मे कमी हो जाती है । अत: बेन्जीन को जहाँ तक सम्मन हो प्रयोगशाला मे विलायक की तरह कम से कम उपयोग मे लाना चाहिए, तथा यदि इसका उपयोग अनिवार्य ही हो तो इसको उपयोग करते समय समुचित सावधानियाँ रखनी चाहिए ताकि प्रयोगकर्ता के स्वास्थ पर इसका विपरित प्रभाव न पड़ने पाए ।

12.5 बेन्जीन की संरचना (Structure of benzene)

बेन्जीन की संरचना का ज्ञान आप निम्नलिखित पदो का अध्ययन कर प्राप्त कर सकते है ।

(1) अणुभार (molecular formula)

बेन्जीन का अणुसूत्र $C_6 H_6$ विभिन्न प्रकार के रासायनिक विश्लेषणों के परिणामों के आधार पर, निर्धारित किया गया है

(2) प्रकृति: बेन्जीन मे संतृप्त हाइड्रोकार्बन हेक्सेन ($C_6 H_{14}$) की अपेक्षा आठ हाइड्रोजन परमाणु कम है । अत: सामान्यतः यह अणु. बहु त ही असंतृप्त होना चाहिए इस अणुसूत्र के आधार पर यदि बेन्जीन की संरचना सामान्य विवृत-श्रृंखला वाली मानी जाए तो इसमे चार द्विआबन्ध होने चाहिए जो चार द्विआबन्ध (double bond) अथवा दो द्विआबन्ध व एक द्विआबन्ध (tripie bond) या दो द्विआबन्ध हो सकते है । इन परिस्थितियों में बेन्जीन की संभावित संरचना निम्न प्रकार की हो सकती है ।

(i) $CH_2 = C = C - CH = C = CH_2$
(H below the third C)

(ii) $CH_2 = CH - C = C - CH = CH_2$

(iii) $HC \equiv C - CH_2 - CH_2 - C = CH$

परन्तु उपरोक्त सभी संरचनाएँ बेन्जीन के लिए अमान्य हैं । क्योंकि बेन्जीन मे निम्न गुण पाए जाते हैं-

(अ) बेन्जीन क्षारीय $KMnO_4$ या ब्रोमीन के जलीय विलयन को रंगहीन नहीं करती है ।

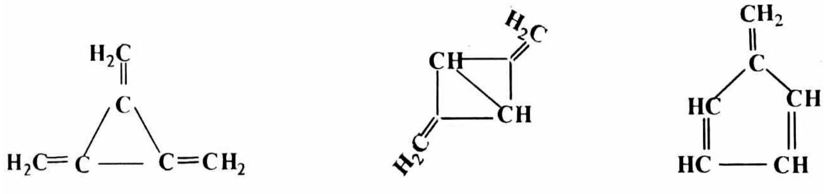
(ब) न्जीन हैलोजन अम्लों व हाइपोहैलस अम्लों के साथ योगात्मक उत्पाद नहीं बनाती है ।

(स) बेन्जीन का एक अणु अधिकतम तीन हाइड्रोजन अणुओं से योग कर सकती हैं । जबकि उपरोक्त सभी संरचनाएं चार हाइड्रोजन अणुओं से संयोग कर सकती हैं । जबकि उपरोक्त सभी संरचनाएँ चार हाइड्रोजन अणुओं से संयोग कर सकती हैं ।

(द) बेन्जीन ओजोन से अभिक्रिया करके ओजोनाइड बनाती हैं । जिसमे ओजोन के सिर्फ तीन अणु ही प्रयुक्त होते हैं ।

(य) बेन्जीन उत्प्रेरक की उपस्थिति में हैलोजन के साथ प्रतिस्थापन (Substitution reaction)दर्शाती हैं ।

उपरोक्त तथ्यों से यह स्पष्ट है कि बेन्जीन एक सामान्य विवृत श्रृंखला वाला यौगिक नहीं है । अपितु तीन द्विआबन्धों वाला एक चक्रीय यौगिक हैं । क्योंकि चक्रीय यौगिकों में संतृप्त हाइड्रोकार्बन का सामान्य सूत्र CnH_2n होता है । तद्नुसार बेन्जीन, $C_6 H_6$ $(C_6 H_{2X6-6})$ के एक अणु मे तीन द्विआबन्ध ही होने चाहिए जैसा कि बेन्जीन की हाइड्रोजन या ओजोन. के साथ अभिक्रियाओं से प्रमाणित होता है । बेन्जीन के लिए तीन द्विआबन्ध निम्न प्रकार की संरचनाएँ सम्भव हैं



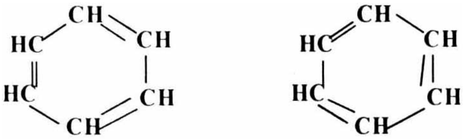
(iv) (v) (vi)

बेन्जीन की इलेक्ट्रॉन स्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रियाएं, प्रमुख अभिलक्षणीय रासायनिक अभिक्रियाएं हैं । इन सभी अभिक्रियाओं में बेन्जीन सदैव एक ही प्रकार का प्रतिस्थापी यौगिक (monosubstituted compound) ही बनाता है यह तभी सम्भव हो सकता है । जब बेन्जीन के सभी छः हाइड्रोजन परमाणु पूर्णत: समान हो । चूंकि संरचना V व VI जिनमें सभी हाइड्रोजन परमाणु एकदम समान नहीं है । अत: यह सब बेन्जीन की संरचनाएं सम्भव नहीं हैं ।

बेन्जीन से तीन द्विप्रतिस्थापी व्युत्पन्न (disubstituted derivative) प्राप्त होते हैं । जो यदि IV को बेन्जीन की संरचना मानने पर प्राप्त नहीं किए जा सकते है । अत: यह भी बेन्जीन की संरचना नहीं हो सकती है ।

12.51. केकुले संरचना

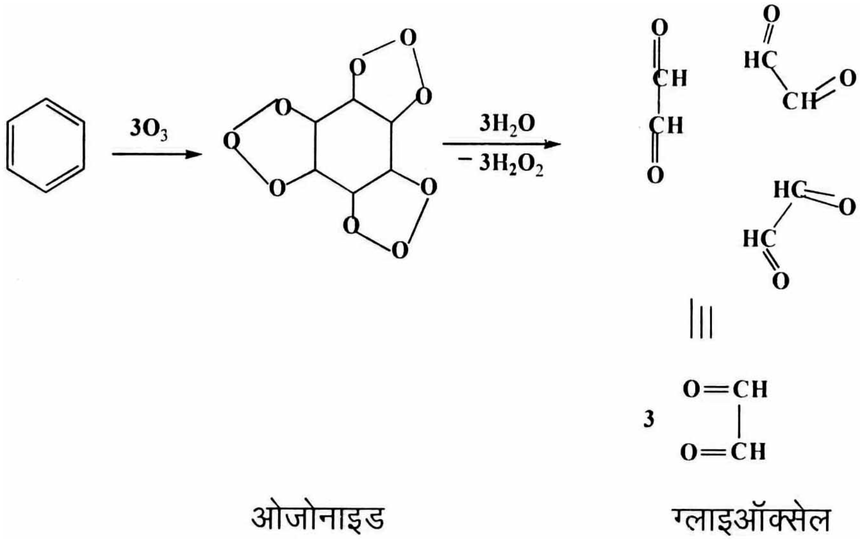
जर्मन रसायनज्ञ फ्रेड्रिक ऑगस्ट केकुले (Friedrich August Kekule) ने 1865 में बेन्जीन के लिए संरचना VII तथा VIII दी जिन्हें केकुले संरचनाओं के नाम से जाना जाता है । यह संरचनाएँ आज भी मान्य हैं ।



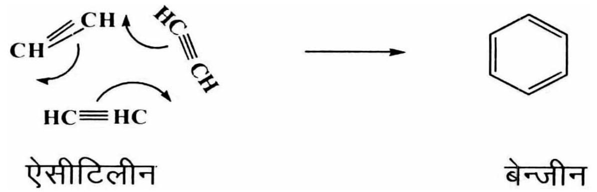
(vii) (viii)

(i) केकुले की इन संरचनाओं से बेन्जीन का अणुसूत्र, इससे तीन द्विआबन्धों का होना, इसके सभी छः हाइड्रोजन परमाणुओं की समानता के साथ इसके तीन द्विप्रतिस्थापित समावयवों, आर्थो मेटा एवं पैरा के होने की भी पुष्टि करती है ।

(ii) बेन्जीन के ओजोनी-अपघटन से तीन मोल ग्लाइआक्सेल प्रतिमोल बेन्जीन प्राप्त होते हैं । जो तभी सम्भव है । जब छः कार्बन परमाणुओं की वलय में एकान्तर क्रम (alternate order) में एकल व द्विआबन्ध उपस्थित हो ।



(iii) ऐसीटिलीन के रक्त-तप्त नली में से प्रवाहित करने पर वह बहुलकीकृत होकर बेन्जीन बनाती है । इस अभिक्रिया मे ऐसीटिलीन के तीन मोल प्रति मोल बेन्जीन के लिए प्रयुक्त होते हैं



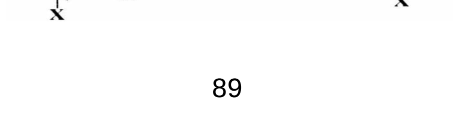
(iv) बेन्जीन वैनेडियम पेन्टाऑक्साइड (V_2O_5) उत्प्रेरक की उपस्थिति में ऑक्सीकृत होकर मेंलेइक अम्ल बनाती है । जिसे बेन्जीन की केकुले संरचना द्वारा ही समझाया जा सकता है ।

(v) बेन्जीन के आण्विक अपवर्तन (Moleoular refraction) व चुम्बकीय घुर्णन (magnetorotation) अध्ययन से भी ज्ञात होता है । कि बेन्जीन वलय संरचना में तीन एकल व तीन द्विआबन्ध एकान्तर क्रम में हैं ।

(vi) IR-NMR स्पेक्टोस्कोपी:- अवरक्त स्पेक्ट्रम एवं नाभिकीय चुम्बकीय अनुवाद से भी यह स्पष्ट होता है, कि बेन्जीन में सभी छः हाइड्रोजन परमाणु समान हैं ।

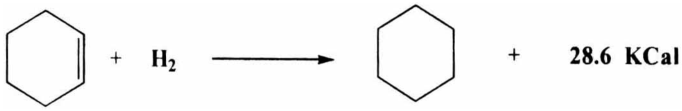
12.5.2 केकुले संरचना में कमियाँ (Drawbacks in kekule structure)

(क) केकुले की संरचना के आधार पर बेन्जीन के दो समान आर्थो द्विप्रतिस्थापित व्युत्पन्न 1,2 व 1,6 संभव हैं । जबकि वास्तव में बेन्जीन का एक ही ऐसा व्युत्पन्न होता है । जो तभी संभव हो सकता है, जब उपरोक्त दोनो व्युत्पन्न एक दूसरे के समरूप हो । ऐसा केकुले की संरचना से सम्भव नहीं है ।

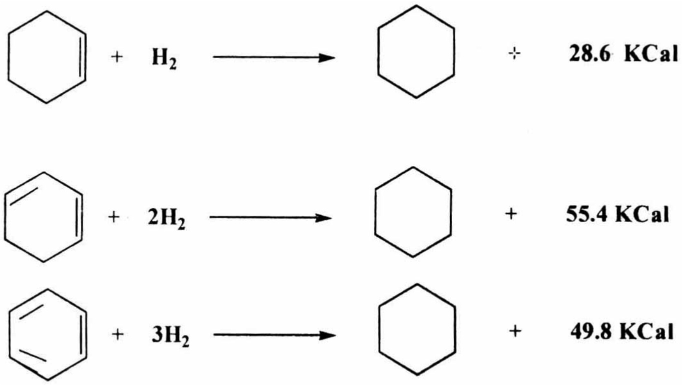


(ख) केकुले की संरचना के आधार पर बेन्जीन में तीन द्विआबन्ध होने के कारण इसे एक ऐल्कीन से तीन गुणा अधिक असंतृप्त व अभिक्रियाशील होना चाहिए जबकि यह वस्तुतः इतनी असंतृप्तता नहीं दर्शाता अपितु अनेक अभिक्रियाओं के साथ तो यह एक संतृप्त हाइड्रोकार्बन के अनुरूप प्रतिस्थापन अभिक्रियाओं को भी सहजता से दर्शाता है ।

(ग) एक द्विआबन्ध के हाइड्रोजनीकरण में मुक्त ऊष्मा को हाइड्रोजीनीकरण ऊष्मा कहते है । जिसका मान 28.6 Kcal है । '

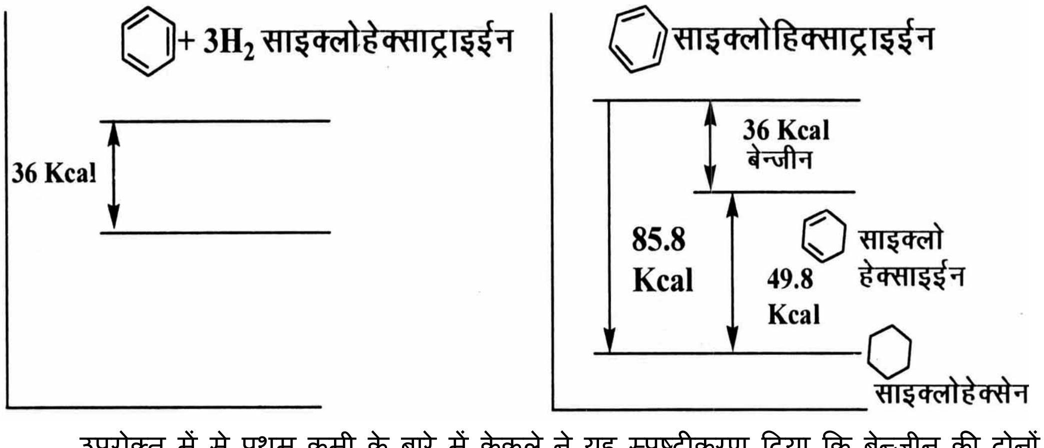


इसी प्रकार साइक्लोहेक्साडाईन व साइक्लोहेक्साट्राइईन के लिए हाइड्रोजिनीकरण ऊष्मा का मान क्रमशः 2×28.6=57.2 koal व 3×28.6=85.8 kcal होना चाहिए ।



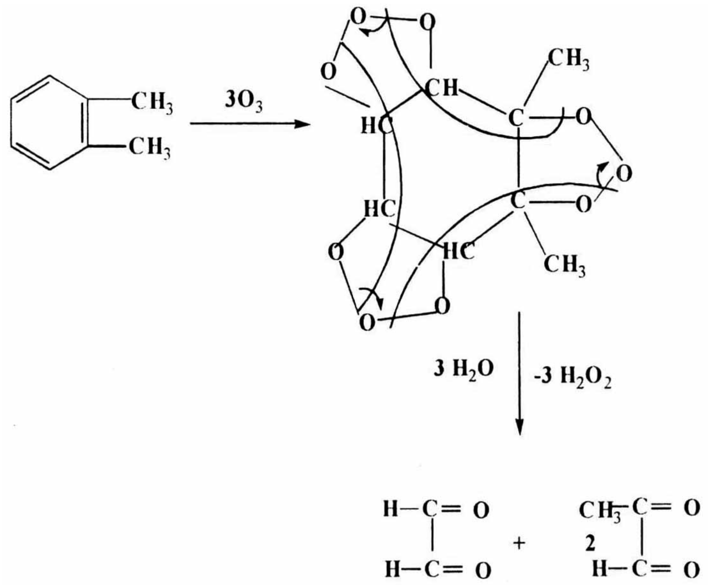
परन्तु वास्तव में यह ऊष्मा साइक्लोहेक्साडाइर्डन व साइक्लोहेक्साट्राईन के लिये इस ऊष्मा का मान प्रेक्षित मान से क्रमशः 1.8 Kcal (2 × 28.6 -55.4= 1 .8) व 36 (3×28.6-49.8=36) Kcal कम है ।

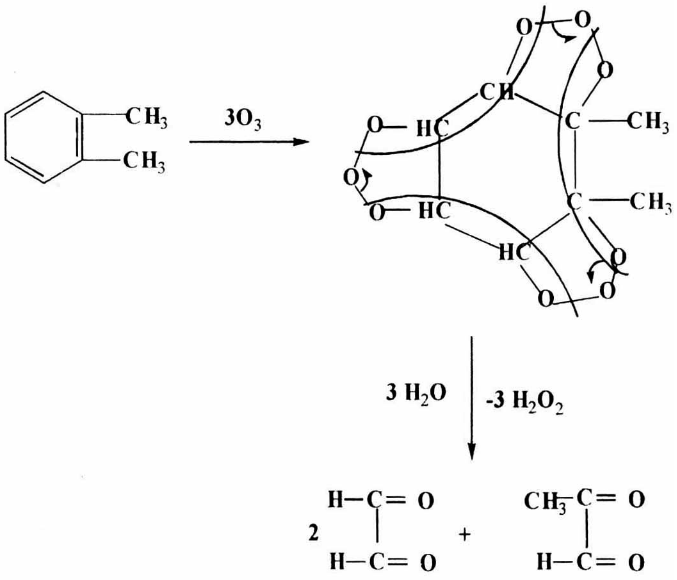
अत: यह स्पष्ट है कि बेन्जीन अपने अपेक्षित ऊर्जा स्वर से 36 Kcal कम ऊर्जा स्तर पर है । तथा फलस्वरूप उतना ही अधिक स्थाई अवस्था होती है ।



उपरोक्त में से प्रथम कमी के बारे में केकुले ने यह स्पष्टीकरण दिया कि बेन्जीन की दोनों संभावित संरचनाएँ बहु त तीव्र गति से एक दूसरे में अन्तर परिवर्तित होती रहती हैं । जिसके फलस्वरूप उनमें एक प्रकार का गतिज साभ्य स्थापित हो जाता है तथा उनमें यह भेद करना भी संभव नहीं है

। केकुले की इस धारणा की पुष्टि लेविन व कोल (Levine and coal) ने 1932 में की थी । उन्होने o-जाइलीन का ओजोनी अपघटन करवाया जिससे ग्लाइऑक्सेल, मेथिलग्लाइऑक्सेल एवं डाइमेथिलग्लाइऑक्सल प्राप्त हुए । इन प्रयोग को निम्न रासायनिक समीकरणों से स्पष्ट किया जा सकता है ।





उपरोक्त अभिक्रियाओं से यह सुस्पष्ट हैं कि o-जाइलीन (2 मोल के) ओजोनी-अपघटन से एक अणु डाइमेथिलग्लाइऑक्सेल, दो अणु मेथिल ग्लाइऑक्सेल तथा तीन अणु ग्लाइऑक्सेल प्राप्त होते हैं । इसी संदर्भ में हायमान (Haaymann) के अनुसार उपरोक्त प्राप्त उत्पादों का सैद्धान्तिक व प्रयोगात्मक अनुपात 1 :2:3 के समरूप अनुपात में तभी बन सकते है, जब बेन्जीन की दोनो संरचनाएँ एक दूसरे में तीव्र गति से अन्तर्परिवर्तित हो रही है जैसा कि केकुले का मानना था ।

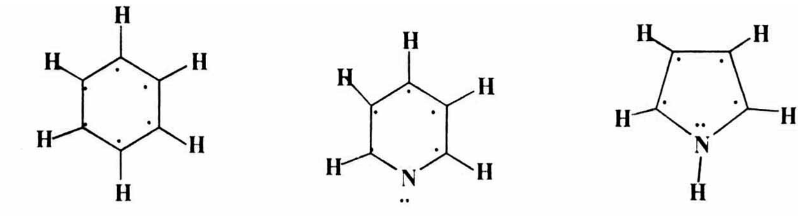
हालांकि केकुले बेन्जीन के असधारण स्थायित्व की स्पष्ट व्याख्या नहीं कर सके ।

12.6 बेन्जीन की संरचना के संदर्भ में आधुनिक सिद्धान्त (Modern theories regarding structure of benzene)

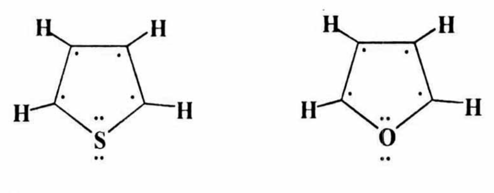
बेन्जीन की संरचना को सुस्पष्ट करने के लिए मुख्यतः तीन आधुनिक सिद्धान्त हैं । जिनके गहन अध्ययन के पश्चात निश्चय ही इस विषय की अब तक की सभी शंकाओं का समाधान हो पाएगा।

12.6.1 ऐरोमैटिक षटकबाद सिद्धान्त (Aromatic sextet theory) :

ऐरोमैटिक का षटक सिद्धान्त सर्वप्रथम बोम्बर्गर (Bomberger) द्वारा 1891 में दिया गया जिसे समय पर राबिन्स (Robinson), इनगोल्ड (Engold 1928) एवं हुकल (Hueckel 1933) में संशोधित किया । इस सिद्धान्त के अनुसार यदि छः कार्बन परमाणु परस्पर जुडकर एक वलय की संरचना करें तथा उस वलय का प्रत्येक कार्बन परमाणु यदि एक-एक हाइड्रोजन परमाणु से जुडा हुआ हो तो वलय के प्रत्येक कार्बन परमाणु पर एक मुक्त इलेक्ट्रॉन शेष रहता है तथा इस प्रकार से बने यह छः इलेक्ट्रॉन परस्पर मिलकर एक बन्द तंत्र (closed sysytem) बनाते है । इस छः इलेक्ट्रॉन के बन्द समूह को ऐरोमैटिक षट्कवाद (aromatic sextet) कहा जाता है । यही ऐरोमैटिक षट्कवाद बेन्जीन के अति विशिष्ट स्थायित्व व विशेष गुणधर्मो के लिए उत्तरदायी है । इसके विपरीत साइक्लोब्यूटाडाईन (cyctalobutadiene) साइक्लोऑक्टाट्रेटाईन (cyclooctatetraene) आदि उन चक्रीय संरचनाओं में जिनमें इस प्रकार के ऐरोमैटिक षटक नहीं होता उनमें बेन्जीन के इन ऐरोमैटिक गुणधर्मो का भी अभाव होता है । इतना ही नहीं ऐरोमैटिक घटक धारी कुछ विषभवक्रीय यौगिक (heterocylic compound) यथा पिरीडीन (Pyridine) पिरोल (pyrrole) फ्यूरेन (Furane) थायोफीन (thiophene) आदि बेन्जीन की तरह ऐरोमैटिकता दर्शाते हैं ।



बेन्जीन (benzene) पिरीडीन (Pyridine) पिरोल (Pyrrole)

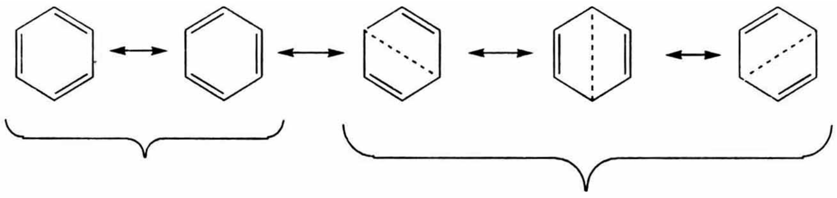


थायोफीन (Thiophene) फ्यूरेन (furan)

12.6.2 सयोंजकता आबन्ध सिद्धान्त (Valence bond theory) :

यह सिद्धान्त बेन्जीन के गुणों विशेषकर भौतिक गुणों से संबधित प्रायोगिक तथ्यों पर आधारित है । बेन्जीन का ऐक्स किरण (X- ray studies) संरचना से यह स्पष्ट होता है कि इसके अणु का आकार एक नियमित षटकोण (regular haxagon) का है । जिसके प्रत्येक कोण120^0 के

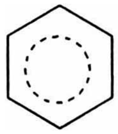
होते हैं । यह समतलीय (Planar) होता है । जिसमें छः कार्बनों का षटकोणीय (cheragenal) वलय है । प्रत्येक कार्बन से एक हाइड्रोजन परमाणु जुडे है तथा यह सभी बारह परमाणु (6 कार्बन एवं 6 हाइड्रोजन) एक ही तल में हैं । तथा इस स्थिति में प्रत्येक C-C-H कोण भी 120^0 का ही होता है । प्रत्येक C-C आबन्ध दूरी 1.397 A^0 ज्ञात की गई है । जो एक C-C एकल आबन्ध (1 .54A०) व C-C द्विआबन्ध (1 .334^0) के बीच की है । अत: बेन्जीन का प्रत्येक C-C आबन्ध न तो पूर्णत: एकल आबन्ध है, तथा न ही द्विआबन्ध है । अपितु यह दोनो की बीच की स्थिति का है । बेन्जीन के इन उपरोक्त समरस गुणधर्मों की सरल व सुस्पष्ट व्याख्या के लिए अनुनाद (resonance) के द्वारा की जा सकती है । इसके अनुसार बेन्जीन निम्न पांच संभावित संरचनाओं का अनुनादी संकर होता है ।



केकुले संरचनाएँ 80% योगदान   डेवार संरचनाएँ 20% योगदान

उपरोक्त पांच अनुनादी संरचनाओं में से केवल दो ही संरचनाएँ केकुले की है । परन्तु अनुनाद में उनका प्रमुख योगदान 80%' होता है एवं तीन संरचनाएँ जो देवार की है । वह अनुनाद में शेष योगदान 2०% देती हैं

बेन्जीन की हाइड्रोजनीकरण ऊष्मा के मान का उसके परिकलित ऊष्मा से 36 किलो कैलोरी कम होने का कारण अनुनाद ही है । अनुनाद से ही 1,2 एवं 1,6 आबन्धों की समानता तथा प्रत्येक आबन्ध में एकल आबन्ध एवं द्विआबन्ध के अभिलक्षणों का एक साथ विद्यमान होने की भी व्याख्या आसानी से की जा सकती है । क्योकि वस्तुतः बेन्जीन की वास्तविक संरचना तो एक अनुनादी संकर है । जो इनमें से किसी भी एक संरचना से पूर्णत: मेल नहीं खाती परन्तु इसमें उन प्रत्येक संरचनाओं के सभी गुणधर्मों का अनुपातिक समावेश (Proportionate incorporation) है । ऐसी संरचना को निम्न प्रकार से प्रदर्शित कर सकते हैं ।



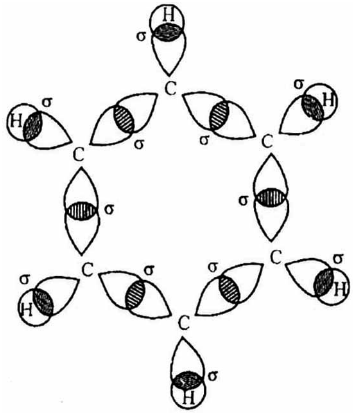
बेन्जीन का अनुनादी संकर

12.6.3 अणु कक्षक सिद्धान्त (Molecular orbital theory):

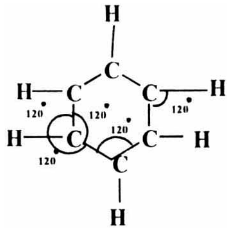
बेन्जीन के प्रत्येक गुण की सरल एवं सुस्पष्ट व्याख्या करने के लिए अणु कक्षक सिद्धान्त ही सक्षम है । जो न केवल आधुनितम है । अपितु सर्वमान्य भी है । जैसा की आप जानते है X- किरण विश्लेषण, NMR, IR, UV स्पेक्ट्रम इलेक्ट्रॉन विवर्तन अध्ययन (electron diffraction studies) आदि की सहायता से यह सिद्ध हो चुका है कि बेन्जीन एक समतलीय नियमित षटकोणीय आकार (regukar hexagonal shape) वाला अणु है । जिसके बनने में छः कार्बन परमाणुओं एवं छः हाइड्रोजन परमाणुओं

का योगदान हैं तथा इस समतलीय संरचना में C-C आबन्ध की लम्बाई $1.397A^0$ एवं प्रत्येक HCC तथा CCC आबन्ध कोण 120^0 का होता है ।

अणुकक्षक सिद्धान्त के अनुसार बेन्जीन वलय का प्रत्येक कार्बन परमाणु SP^2 संकरित अवस्था में होता है । जैसा कि आप एथाइलीन की संरचना के बारे में अध्ययन कर चुके हैं । SP^2 संकरण में तीन संकरित कक्षक समतल त्रिकोणीय (Planar triangular') आकार के होते है तथा इनमें प्रत्येक दो कक्षकों के बीच का आबन्ध कोण 120^0 का होता है । बेन्जीन वलय के निर्माण में लगे प्रत्येक कार्बन परमाणु के दो SP^2 कक्षक अपने निकटवर्ती कार्बन परमाणुओं के sp2' कक्षकों के साथ अतिव्यापन करके दो σ -आबन्ध का निर्माण करते हैं । शेष तीसरा SP^2 कक्षक हाइड्रोजन के एक परमाणु के S-कक्षक के' साथ अतिव्यापन करके एक-एक σ- आबन्ध बनाते हैं । इस प्रकार बेन्जीन वलय के निर्माण में संलग्न प्रत्येक कार्बन परमाणु दो कार्बन-कार्बन σ-आबन्ध एवं एक कार्बन हाइड्रोजन σ- आबन्ध बना कर षटकोणीय वलय की संरचना करते है । जैसा कि चित्र (अ) में दर्शाया गया है ।



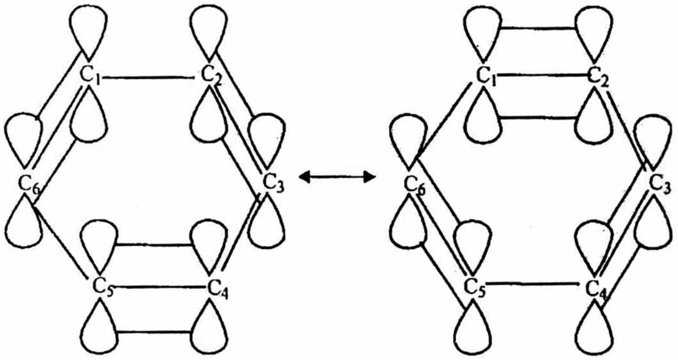
इस प्रकार प्रत्येक कार्बन परमाणु 120^0 के आबन्ध कोण पर तीन σ-आबन्ध बनाते हैं । जिसमें से दो σ-आबन्ध तो निकटवर्ती (adjacent) कार्बन परमाणुओं के साथ बनते हैं व तीसरा σ-आबन्ध एक उस कार्बन परमाणु तथा एक हाइड्रोजन परमाणु के बीच निर्मित होता हैं । जिसे चित्र (ब) द्वारा सरल रूप से प्रदर्शित करते हैं ।

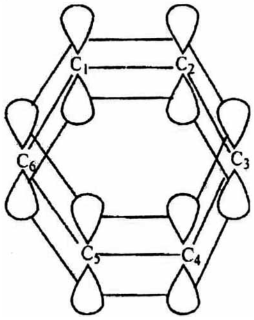


इन तीन तीन σ-आबन्ध बनाने के पश्चात भी बेन्जीन वलय बनाने में लगे प्रत्येक कार्बन परमाणु के पास एक विशुद्ध P कक्षक शेष रहता है । इस प्रकार बनी छः कार्बन परमाणुओं एवं छः हाइड्रोजन परमाणु युक्त समतल षटकोणीय संरचना में प्रत्येक कार्बन परमाणु पर समानान्तर दूरी छः समानान्तर P कक्षक रहते हैं । जो छः कार्बन एवं छः हाइड्रोजन से निर्मित बेन्जीन वलय की तल के लम्बवत होते हैं ।

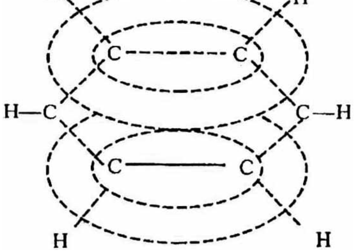
यह तो आप भली-भांति जानते हैं कि p कक्षक डमरू (dumbbell) के आकार का होता है । जिसकी एक पाली (lobe) तल से ऊपर एवं दूसरी पाली (lobe) तल के नीचे की ओर होती है । अत:

इस प्रकार से बनी संरचना में छः कार्बन परमाणुओं की षटकोणीय वलय के तल से छः पालियां ऊपर की ओर एवं छः पालियां नीचे की तरफ इंगित होती हैं तथा यह सभी p कक्षक एक दूसरे के समानान्तर होने के कारण सहपार्श्वीय अतिव्यापन (collateral overlapping) द्वारा π आबन्धों की रचना करते हैं । उपरोक्त चित्र में यह स्पष्ट है कि C_1 का p कक्षक C_2 का P कक्षक से उतनी ही दूरी पर स्थित है । जितना कि वह C_6 के P कक्षक से दूर है एवं सभी कक्षक समतलीय तो है ही ऐसी स्थिति में C_1 परमाणु के लिएC_2 के परमाणु के साथ π-आबन्ध बनाने की संभावना उतनी ही है । जितनी की, उससे दूसरी ओर स्थित C_6 परमाणु के साथ अर्थात ऐसे में दो निम्न संरचनाएँ (स) एवं (द) संभव हैं । जो वास्तव में केकुले संरचनाओं के समरूप हैं ।





अर्थात C_1-C_2 (चित्र द) में द्विआबन्ध अभिलक्षण हैं तो C_1-C_2 (चित्र स) में भी द्विआबन्ध अभिलक्षण हैं । अर्थात् बेन्जीन अणु में एक ऐसी आण्विक कक्षक (molecular orbital) जिसके वलय में वलय के सभी छः कार्बन परमाणुओं के परमाण्वीय कक्षक (atomic orbitals) भाग ले रहे है । (चित्र य) या बेन्जीन वलय के π-आबन्ध किसी विशेष स्थिति पर स्थाइकृत (localized) न होकर पूर्णरूपेण पूरी वलय पर विस्थाईकृत (delacalized) हो गए हैं । जिसे चित्र (य) में दर्शाया गया है ।



अत: बेन्जीन का अणु एक छः कार्बन परमाणुओं की एक समषटभुजी चपटी वलय (flat ring) है । जिसके तल में ही सभी बारह परमाणु (छः कार्बन एवं उनसे जुडे छः हाइड्रोजन) स्थित हैं तथा

इसी वलय के ऊपर व नीचे के तल में π-इलेक्ट्रॉन अभ्र (π-electron cloud) एक आवेशित वलय (charged ring) के रूप में रहता है यह चित्र (र) से स्पष्ट है ।

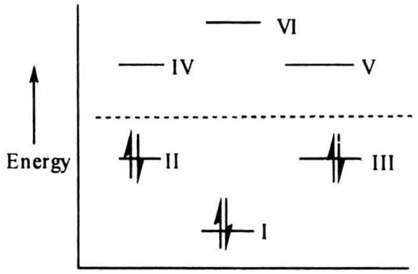
इस प्रकार की संरचना में सभी छ: कार्बन परमाणु पूर्णत: समान हैं तथा इसी तरह सभी छ: हाइड्रोजन परमाणु भी पूर्णत समान हैं । इस संरचना से बेन्जीन के सभी ज्ञात गुणों की व्याख्या की जा सकती है ।

12.7 बेन्जीन के स्थायित्व की व्याख्या (Explanation of stability of Benzene)

बेन्जीन के असाधारण स्थायित्व (extraordinary stability) की व्याख्या इसके आण्विक कक्षक चित्र (Mdiecular orbital diagram) के आधार पर आसानी से की जा सकती है ।

यह तो आप सभी अब जानते है कि आण्विक कक्षक सिद्धान्त (molecular orbital theory) के अनुसार किसी सहसंयोंजक आबन्ध के निर्माण के लिए जितने परमाण्विक कक्षक (atomic orbital) हिस्सा लेते हैं, उतने ही आण्विक कक्षक निर्मित होते हैं । इसके पश्चात इनमें हु ण्ड के नियमानुसार इलेक्ट्रॉन भरे जाते हैं ।

बेन्जीन के अणु बनाने के लिए छ: परमाण्वीय कक्षक (atomic orbital) प्रयुक्त होते हैं । अत: इनसे छ: आण्विक कक्षकों का निर्माण होता है । जिनमें से तीन आबन्धी आण्विक कक्षक (bonding molecular) तथा तीन विपरीत आबन्धी आण्विक कक्षक(antibonding molecular orbitals) होते हैं । बेन्जीन के अणु इलेक्ट्रॉन अभ्र के निर्माण में चूकि छ: कार्बन परमाणुओं के छ: इलेक्ट्रॉन ही भाग लेते हैं । अत: यह छ: इलेक्ट्रॉन तीन आबन्धी आण्विक कक्षकों में भरे जाते हैं । ऐसी स्थिति में कम ऊर्जा वाली तीनों कक्षक पूर्णत: भरे हु ए रहते है । व उच्च ऊर्जा वाली तीनों विपरीत आबन्धी कक्षकों में एक भी इलेक्ट्रॉन नहीं होता है । वह पूर्णत: खाली रहती हैं । जिसके कारण बेन्जीन एक स्थाई संरचना बनती है । बेन्जीन के आण्विक कक्षकों को निम्न चित्र (ल) से प्रदर्शित किया गया है ।



चित्र ल: बेन्जीन के π - आण्विक कक्षकों (M.O.S) के ऊर्जा स्तर आरेख

12.8 ऐरोमैटिकता (Aromaticity)

वह कार्बनिक यौगिक जो जिनका रासायनिक व्यवहार बेन्जीन के निम्नलिखित अभिलाक्षणिक गुणधर्मों के समान होता है, वह भी ऐरोमैटिक अभिलक्षण या ऐरोमैटिकता दर्शाते हैं । यह अभिलक्षणिक गुणधर्म रखने वाले यौगिक जो बिना बेन्जीन वलय के भी हो सकते है, ऐरोमैटिकता दर्शाते हैं ।

(i) इनमें उच्च असंतृप्तता होती है । परन्तु यह असंतृप्त यौगिकों की योगात्मक अभिक्रिया नहीं देते हैं तथा $KMnO_4$ एवं ब्रोमीन जल से भी अप्रभावित रहते हैं ।

(ii) इनमें अस्थानीकृत (delocalised) π-इलेक्ट्रॉनों का चक्रीय अभ्र होता है ।

(iii) ऐरोमैटिक यौगिक का असाधारण स्थायित्व होता है । क्योंकि इनकी हाइड्रोजनीकरण तथा दहन ऊष्मा के प्रायोगिक मान सैद्धान्तिक मानो से कम होते हैं ।

(iv) ऐरोमैटिक यौगिक के अणु चक्रीय समतलीय (Cyclic planar) होते है । जिनमें संयुग्मित द्विआबन्ध विद्यमान होते हैं ।

(v) यह यौगिक इलेक्ट्रॉन स्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रियाएँ जैसे नाइट्रीकरण सल्फोनिकरण आदि प्रदर्शित करते हैं ।

(vi) (इनमें अस्थानीकृत π-इलेक्ट्रॉनों की संख्या हकल के नियमानुसार (4n+2) होनी चाहिए, जहाँ n एक पूर्णांक (0,1, 2,3...) है । अर्थात जो हकल के नियम का पालन करते है ।

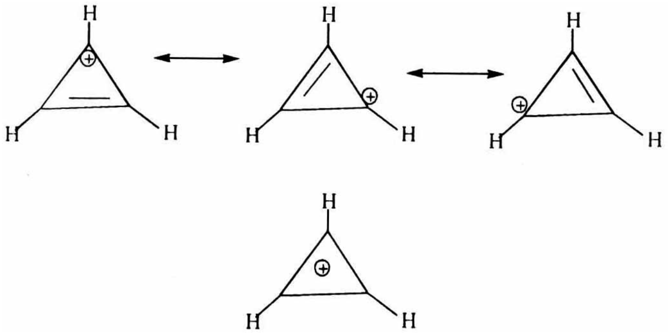
12.9 हकल का (4n+2) नियम (Hueckel's rule)

हकल का नियम क्वाटंम यान्त्रिकी पर आधारित है । इनके अनुसार "वह वलय जिसमें (4n+2)π इलेक्ट्रॉन होने के साथ साथ यह चक्रीय समतलीय एवं इसमें उपस्थित इलेक्ट्रॉनो का अस्थानीकृत अभ्र उपस्थित होना चाहिए, तभी यह वलय रखने वाले कार्बनिक यौगिक ऐरोमैटिकता दर्शाते है । जिस कारण इन कार्बनिक यौगिकों का असाधरण स्थायित्व, उच्च अनुनाद ऊर्जा होती है ।"

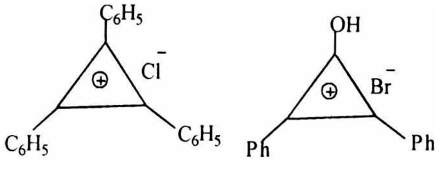
यदि किसी यौगिक की समतलीय चक्रीय में n=० तब 4 ×0 +2 = 2, n=1, 4 × 1 + 2= 6,n =2, 4 × 2 +2=10 π इलेक्ट्रॉन हो तो वह ऐरोमैटिकता दर्शाएगे ।

12.9.1 तीन सदस्यीय वलय (Three membered ring) :

उदाहरण - साइक्लोप्रोपाइनियम कैटायन



उपर्युक्त संरचना में 2 π इलेक्ट्रॉन है । जो (4n+2) π इलेक्ट्रॉन (4 × 0 + 2 =2) का पालन करते हैं । अत: साइक्लोप्रोपीनियम धनायन ऐरोमैटिकता दर्शाता है ।

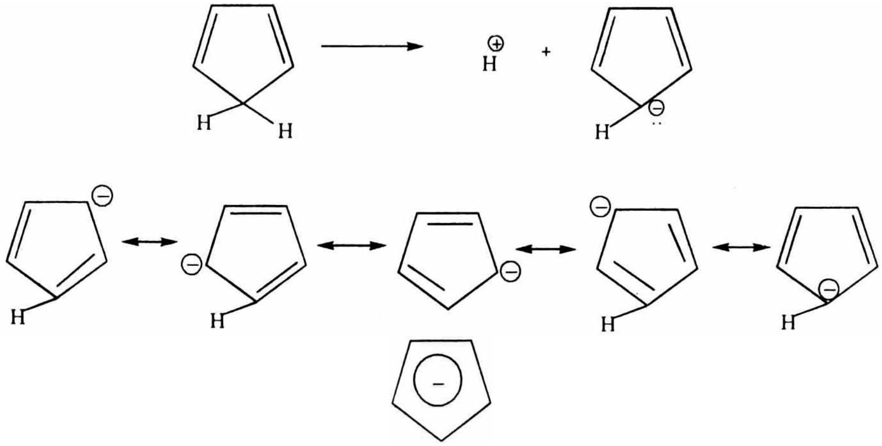


12.9.2 पांच सदस्यीय वलय (Five membered ring)

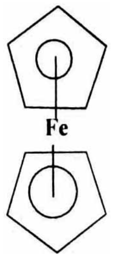
उदाहरण -

(i) साइक्लोपेंटाडाईईन कार्बेनायन

साइक्लोपेंटाडाईईन यौगिक ऐरोमैटिक नहीं होता है । क्योकि इनमें (4n+2) π इलेक्ट्रॉन का बन्द इलेक्ट्रॉन अभ्र नहीं है । जब यह प्रोटोन त्यागकर साइक्लोपेंटाडाईईन कार्बेनायन बना लेता है । तो इसमें हकल नियम का पालन होता हैं तथा ऐरोमैटिकता दर्शाता है।



(अ) ऐरोमैटिक



(ब) फैरोसीन (बीस साइक्लोपेंटाडाइनिल आयरन)

(ii) विषम चक्रीय यौगिकों:-

Pyrrole	(Furan)	(Thiophene)
(पिरोल)	(फ्यूरेन)	(थायोफीन)

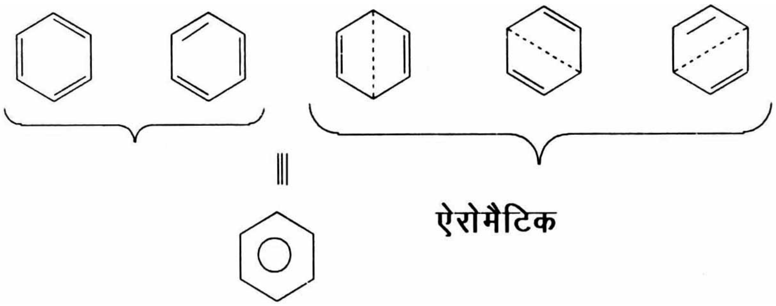
इन सभी विषम चक्रीय यौगिकों (Heterocyclic compounds) में विषय परमाणु क्रमशः N,O,S पर उपस्थित एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म ऐरोमैटिक षटक में भाग लेकर (4n+2) π इलेक्ट्रॉन के हकल नियम का पालन करते हैं । जिस कारण यह ऐरोमैटिक व्यवहार प्रदर्शित करते हैं ।

पिरोल फ्यूरॉन तथा थायोफीन की अनुनाद ऊर्जाएँ क्रमशः 2I, 16 तथा 28 Kcal प्रतिमोल है ।

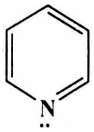
12.9.3 छः सदस्यीय वलय (Six membered ring)

उदाहरण -

(i) **बेन्जीनः-** बेन्जीन एक सममतल चक्रीय 4n + 2 (4×1 +2=6) π इलेक्ट्रॉनों का एक बन्द निकाय है। जिसकी अनुनाद ऊर्जा 36 Kcal प्रतिमोल होता है। यह हकल के नियम का पालन करने के कारण ऐरोमैटिकता दर्शाती है।



(ii) **पिरीडीनः-** पिरीडीन में उपस्थित नाइट्रोजन के एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म ऐरोमैटिक षटक में भाग नहीं लेते हैं।

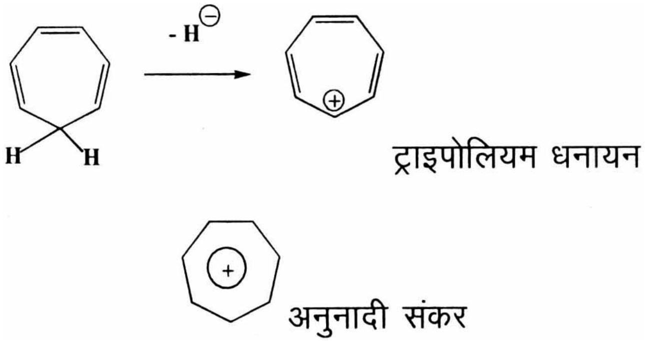


अनुनादी ऊर्जा 37 Kcal/mole

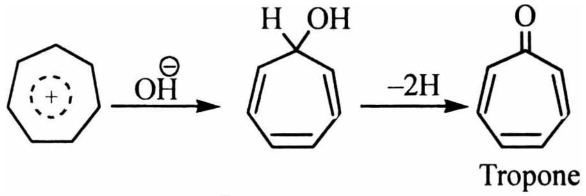
12.9.4 सात सदस्यीय वलय (Seven membered rings) :

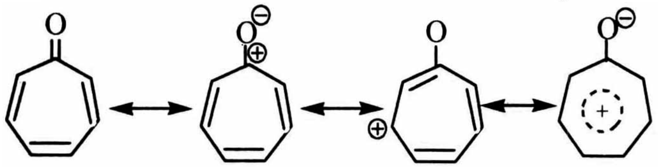
उदाहरण -

(i) **ट्रोपाइलियम लवणः** जब सात सदस्यीय असतृप्त हाइड्रोकार्बन साइक्लोहेप्टा ट्राइईन (cycloheptatriene) में एक हाइड्राइड (H) आयन निकल जाने से साइक्लोहेप्टाट्राइनिल धनायन बनता है। इसे इसके रूढ नाम ट्राइपोलियम धनायन से जाना जाता है। इसमें छः π इलेक्ट्रॉनों का एक बन्द निकाय है। जिसके कारण यह ऐरोमैटिकता दर्शाता है।



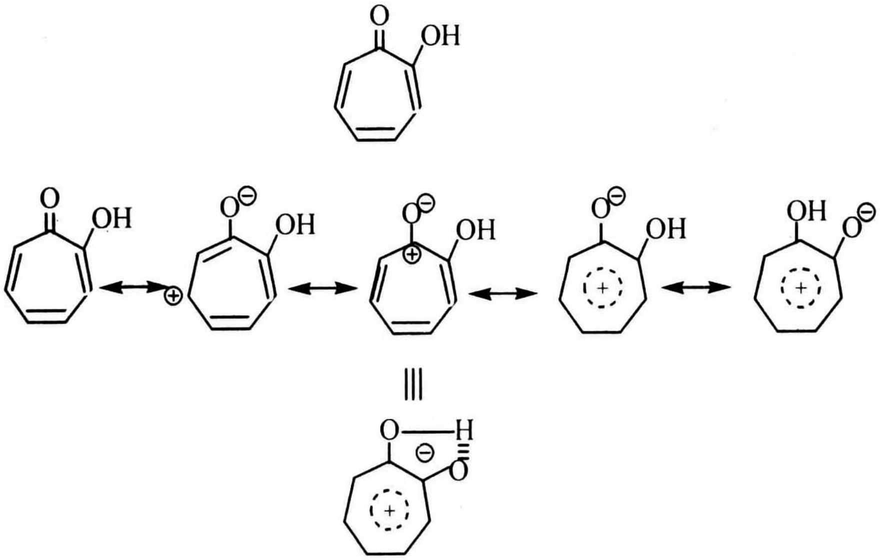
(ii) **ट्रोपोन(Tropone)**





ट्रोपोन के अनुनादी संकर में 6π इलेक्ट्रॉन हैं तथा यह अनुनादी संकर (Resonance hybrid) हकल के नियम का पालन करता है । इसीलिए यह ऐरोमैटिक व्यवहार प्रदर्शित करता है ।

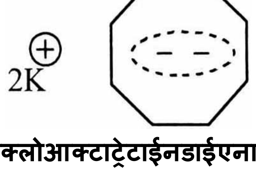
(iii) ट्रोपोलोन



ट्रोपोलोन की समतलीय नियमित 6π इलेक्ट्रॉनका एक बन्द इलेक्ट्रॉन अभ्र है तथा यह हकल के नियम का पालन करता है अत: इसका व्यवहार ऐरोमैटिक होता है ।

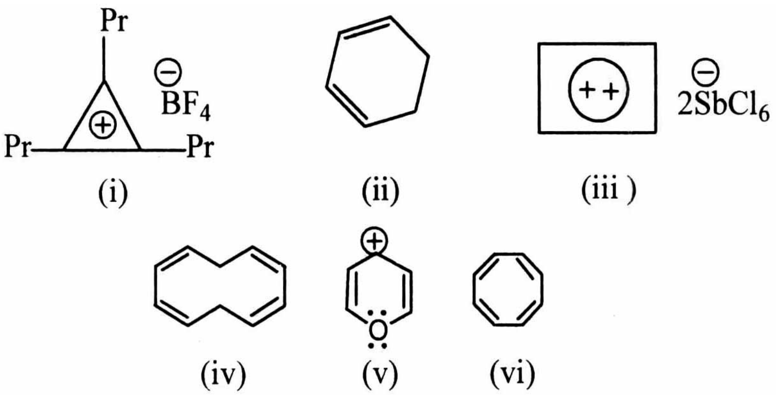
इसका द्विध्रुव आघूर्ण (Dipole moment) 3.71D होता है ।

12.9.5 आठ सदस्यीय वलय: यदि साइक्लोआक्टाटेट्राईन (Cyclooctateraene) यदि दो इलेक्ट्रॉन ग्रहण कर ले तो इसके पास हकल के नियमानुसार 10π इलेक्ट्रॉन (4×2 + 2 = 10) हो जाते हैं । तथा यह ऐरोमैटिक व्यवहार दर्शाता है । उदाहरण -



साइक्लोआक्टाट्रेटाईनडाईएनायन

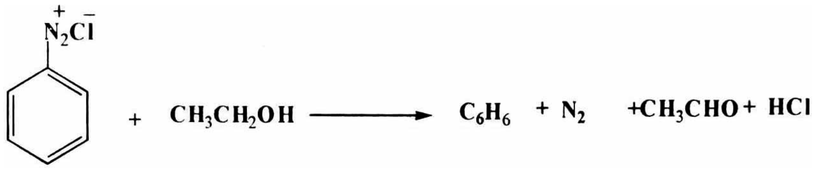
बोध प्रश्न 2:	हकल नियम के अनुसार निम्न यौगिकों में से कौन-कौन से यौगिक ऐरोमैटिक हैं ।



12.10 बनाने की विधियाँ: (methods of preparation)

(i) डाइऐजोनियम लवणों से: जब डाइऐजोनियम लवणों का ऐल्कोहल, अथवा सोडियम स्टैनाइट अथवा हाइपोफास्फोरस अम्ल के साथ अपचयन करवाया जाता है तो ऐरोमैटिक हाइड्रोकार्बन बनता है ।

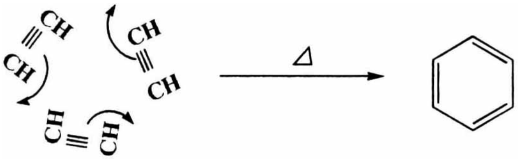
(अ) एल्कोहलो से:-



(ब) सोडियम स्टैनाइट से:- $C_6H_5N_2CL + SnCl_2 + NaOH \xrightarrow{\Delta} C_6H_6 + N_2 + HCl$

(स) हाइपोफॉस्फोरस अम्लों से:- $C_6H_5N_2CL + H_3PO_2 \xrightarrow[273K]{H2O} C_6H_6 + N_2 + H_3PO$

(ii) एथाइन से: - एथाइन गैस को रक्त-तप्त लोह नलिका में से प्रवाहित करने पर तीन अणु बहुलकीकृत होकर बेन्जीन बनाते हैं ।



(iii) ऐरोमैटिक सल्फोनिक अम्लों से:-

(iv) फीनॉल से:- फीनॉल का यशदरज के साथ गरम करने पर बेन्जीन बनती है ।

$$C_6H_5OH + Zn \xrightarrow{\Delta} C_6H_6 + Zn\,o$$

(v) ऐल्केन के चक्रीकरण से:- उच्च ऐल्केन वाष्प को उच्च ताप पर उत्प्रेरक (MO,V,Ti या Se के ऑक्साइड) एवं ऐलुमिना पर प्रवाहित करने पर, ऐल्केन विहाइड्रोजनीकृत होकर बेन्जीन प्रदान करते हैं ।

$$CH_3\,CH_2\,CH_2\,CH_2 - CH_2 - CH_3 \xrightarrow[\text{उच्च ताप}]{\text{उत्प्रेरक}/Al_2O_3} C_6H_6 + 4H_2$$

(vi) ग्रीन्यार अभिकर्मक से:-

$$C_6H_5Br + Mg \xrightarrow{\text{शुष्क ईथर}} C_6H_5\,Mg\,Br \xrightarrow[-Mg\,Br\,OH]{HOH} C_6H_6$$

12.11 सारांश (Summary)

ऐरोमैटिक हाइड्रोकार्बन का तात्पर्य जैसे कार्बनिक यौगिकों से है जो कार्बन एवं हाइड्रोजन तत्वों से बने होते हैं ।

- ऐरोमैटिक यौगिकों के नामकरण के लिए अग्रता के प्रतिस्थापित आधार पर उन्हें अनुलग्न अथवा पूर्वलग्न के रूप में उपयोग किया जाता है ।
- प्रतिस्थापी समूह परस्पर समीपवर्ती अथवा 1,2 स्थिति पर, एकान्तर अथवा 1, 3-स्थिति पर, विपरीत अथवा 1,4-स्थिति पर होने पर उन्हें क्रमशः ऑर्थो (o), मेटा (m) तथा पैरा (p) द्वारा प्रदर्शित किया जाता है ।
- बेन्जीन की संरचना की व्याख्या केकुले की संरचना द्वारा पहली बार सफलतम रूप में दिया गया है ।
- बेन्जीन की संरचना के सन्दर्भ में तीन आधुनिक सिद्धान्त प्रतिपादित किए गए जो कि क्रमशः ऐरोमैटिक षट्कवाद सिद्धान्त, संयोजकता आबंध सिद्धान्त तथा अणु कक्षक सिद्धान्त हैं ।
- ऐरोमैटिकता को हकल के नियम के आधार पर समझाया जाता है । इस नियम के अनुसार जिस वलय में (4n+2) π-इलेक्ट्रॉन हो तथा वह चक्रीय, समतलीय तथा अस्थाकीकृत इलेक्ट्रॉन हो तो वह यौगिक ऐरोमैटिक होता है ।

12.12 शब्दावली (Glossary)

सुगंध	Aroma
व्युत्पन्न	Derivative
मुक्त मुलक	Free Radical
प्रतिस्थापित	Substituted
अभिलक्षणिक समूह	Funcitional group
विलायक	Solvent

अणुसूत्र	Molecular formula
अन्र्तपरिवर्तित	Interchange
अनुनादी संकर	Resonance hybride
अतिव्यापन	Overlapping
असंतृप्तता	Unsaturation

12.13 संदर्भ ग्रन्थ (Reference)

12.13.1 आर्गेनिक कैमिस्ट्री - मोरीसन एण्ड बायड प्रिंटिस हॉल-नई दिल्ली

12.13..2आर्गेनिक कैमिस्ट्री` - जी .मार्क लूडोन, ऑक्सफोर्ड प्रेस - नई दिल्ली

12.13.3 आर्गेनिक कैमिस्ट्री - एम. जोन्स, जूनियर, नार्टन एण्ड कम्पनी-न्यूयार्क

12.13.4 कार्बनिक रसायन भाग-I, पहु पसिंह आर .टी पारदशानी एवं महेन्द्र कुमार आर.बी.डी. पब्लिकेशन्स, जयपुर

12.13.5 कार्बनिक रसायन भाग-I, पी. भागचंदानी साहित्य पब्लिकेशन्स-I, आगरा

12.12 बोध प्रश्नों के उत्तर

1. (अ) 1,2- डाइमेथिलबेन्जीन
   (ब) 1 ,3 -डाइनाइट्रोबेन्जीन
   (स) 1 ,3 -डाइहाइड्राक्सिबेन्जीन
   (द) 1,3,5 -ट्राईब्रोमोबेन्जीन
2. हकल नियम (4n+2) π इलेक्ट्रॉन नियम के अनुसार यौगिक (i), (iii) (v) ऐरोमैटिक हैं ।

12.15 अभ्यासार्थ प्रश्न (Exercise)

12.15.1 निम्नलिखित वाक्यों में रिक्त स्थानों की पूर्ति कीजिए ।

(अ) ऐरोमैटिक समूह के यौगिकों को सामान्य नाम..............से जाना जाता है ।

(ब) मेथिल प्रतिस्थापी बेंजीन का रूढ़ नाम ....है ।

(स) ऐरोमैटिक यौगिकों के ऐरोमैटिकता के गुण को ....सिद्धान्त द्वारा समझाया जाता है ।

(द) ऐरोमैटिक यौगिकों की अभिलाक्षणिक अभिक्रियाएँ........................ प्रतिस्थापन अभिक्रियाएँ हैं ।

12.15.2 निम्नलिखित कथनों में सही (√) अथवा गलत (×) का चिन्ह कोष्ठक में लगाइए ।

(अ) किसी द्विप्रतिस्थापी ऐरोमेटिक यौगिक के दोनों प्रतिस्थापी एकान्तर क्रम में हो तो उसे "मेटा' द्वारा प्रदर्शित किया जाता है । ()

(ब) ऐरोमैटिक यौगिकों का ऐरोमैटिकता का गुणधर्म केवल उनकी सुगन्ध पर निर्भर करता है । ( )

(स) बैंजीन के अधिकांश गुणों की व्याख्या केकुले संरचना के द्वारा किया जा सकता है । ( )

(द) हकल सिद्धान्त को $(4n+1)$ π सिद्धान्त द्वारा जाना जाता है ()

12.15.3 निम्नलिखित कथनों के लिए सत्य /असत्य बताइये-

(अ) बेन्जीन तथा टालुइन ऐरोमैटिक यौगिक है ।

(ब) बेन्जीन के तीनों द्विआबन्ध एकान्तर क्रम में पाए जाते हैं ।

(स) साइक्लो पेंटा डाइईनाइल ऐरोमेटिकता दर्शाता है ।

(द) साइक्लो ऑक्टाटेडाइन डाईएनायन एक ऐरोमैटिक यौगिक है ।

12.15.4 बेंजीन की विरचन की विभिन्न विधियों की विवेचना कीजिए-

12.15.5 हकल के $(4n+2)$ π सिद्धान्त को उपयुक्त उदाहरणों के द्वारा समझाइए ।

12.15.6 बेन्जीन की संरचना को विभिन्न सिद्धान्तों की सहायता से समझाइए?

12.15.7 बेन्जीन के व्यूत्पनों के नामकरण को समझाइए ?

12.15.8 बेन्जीन के स्थायित्व की व्याख्या कीजिए ?

इकाई- 13 ऐरोमैटिक इलेक्ट्रॉनस्नेही प्रतिस्थापन(Aromatic Electrophilic Substitution)

इकाई की रूपरेखा

13.0 उद्देश्य

13.1 प्रस्तावना

13.2 ऐरोमैटिक इलेक्ट्रॉनस्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रिया

13.2.1 क्रियाविधि

13.2.2 समस्थानिक प्रभाव

13.2.3 σ-एवं π-संकुलों का योगदान

13.3 प्रमुख ऐरोमैटिक इलेक्ट्रॉनस्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रियाएँ ।

13.3.1 नाइट्रीकरण

13.3.2 हैलोजनीकरण

13.3.3 सल्फोनीकरण

13.3.4 मर्क्यूरीकरण

13.3.5 फ्रीडल-क्राफ्ट्स ऐल्किलीकरण

13.3.6 फ्रीडल-क्राफ्ट्स ऐसिलिकरण

13.4 ऊर्जा अवस्था आरेख

13.5 दिष्टकारी प्रभाव

13.6 सक्रियकारक एवं निष्क्रियकारक प्रतिस्थापी

13.7 अभिविन्यास एवं ऑर्थो-पैरा अनुपात

13.8 बेंजीन व्युत्पन्नों की पार्श्व श्रृंखला अभिक्रियाएँ

13.8.1 ऑक्सीकरण

13.8.2 पार्श्व श्रृंखला हैलोजनीकरण

13.9 बर्च अपचयन

13.10 सारांश

13.11 शब्दावली

13.12 सन्दर्भ ग्रन्थ

13.13 बोध प्रश्नों के उत्तर

13.14 अभ्यासार्थ प्रश्न

13.0 उद्देश्य (Objective)

प्रस्तुत इकाई के अध्ययन के पश्चात् आप निम्न तथ्यों को आसानी से समझ सकेंगे:-

ऐरोमैटिक इलेक्ट्रॉन स्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रियाएँ एवं इनकी क्रियाविधि

- प्रमुख ऐरोमैटिक इलेक्ट्रॉन स्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रियाएँ जैसे- नाइट्रीकरण, हैलोजनीकरण सल्फोनीकरण, मर्क्यूरीकरण, फ्रीडल-क्राफ्ट्स ऐल्किलीकरण एवं ऐसिलीकरण
- उर्जा अवस्था आरेख
- दिष्टकारी प्रभाव
- सक्रियकारक एवं निष्क्रियकारक प्रतिस्थापी
- अभिविन्यास की अवधारणा एवं ऑर्थो- पेश अनुपात
- बेंजीन व्युत्पन्नों की पार्श्व श्रृंखला अभिक्रियाएँ जैसे ऑक्सीकरण एवं पार्श्व श्रृंखला हैलोजनीकरण एवं
- बर्च अपचयन ।

13.1 प्रस्तावना (Introduction)

ऐरोमैटिक यौगिकों के अभिलक्षणीय गुणों में कुछ प्रमुख गुण धर्म निम्न है -

(i) असाधारण स्थायित्व ।

(ii) समतलीय संरचना ।

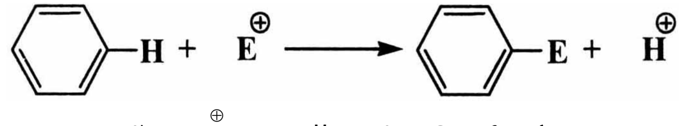
(iii) हकल के नियम के पालना अर्थात $(4n + 2)$ π-इलेक्ट्रॉन के आबन्ध निकाय की उपस्थिति।

(iv) योगात्मक अभिक्रियाओं की अपेक्षा प्रतिस्थापन अभिक्रियाओं का अधिक आसानी से सम्पन्न होना ।

ऐरोमैटिक योगिकों का योगात्मक अभिक्रियाओं की अपेक्षा प्रतिस्थापन अभिक्रियाओं यथा हैलोजनीकरण नाइट्रीकरण, सल्फोनीकरण, ऐल्किलीकरण आदि अभिक्रियाओं 'में भाग लेकर प्रतिस्थापी उत्पाद बनाना एक बहु त ही महत्वपूर्ण गुण धर्म है । जिसे विस्तार से अध्ययन करना अत्यन्त उपयोगी है क्योंकि इन अभिक्रियाओं के द्वारा लगभग सभी प्रकार के ऐरोमैटिक यौगिकों के निर्माण किए जा सकते है ।

13.2 ऐरोमैटिक इलेक्ट्रॉन स्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रियाएँ एवं इसकी क्रियाविधि

इलेक्ट्रॉनस्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रियाएँ बेंजीन तथा इसके अधिकांश व्यूत्पनों की अभिलाक्षणिक अभिक्रिया है । ऐरोमैटिक इलेक्ट्रॉनस्नेही (लुइस अम्ल) के द्वारा प्रतिस्थापन होता है । चूंकि बेंजीन वलय पर π-इलेक्ट्रॉन घनत्व आसानी से उपलब्ध रहता है । अत: इस अभिक्रिया में बेंजीन तथा इसके व्युत्पन्न नाभिक स्नेही की तरह व्यवहार करते है जो किसी इलेक्ट्रॉन न्यून अभिकर्मक के साथ आसानी से अभिक्रिया कर प्रतिस्थापन बना सकते है । एक प्रारूपिक इलेक्ट्रॉनस्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रिया को निम्न प्रकार से प्रदर्शित किया जा सकता है ।



यहीं पर $\overset{\oplus}{E}$ इलेक्ट्रॉनस्नेही अभिकर्मक है ।

ऐरोमैटिक इलेक्ट्रॉनस्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रियाएँ द्वितीय कोटि वेग नियम का पालन करती है अत: यह द्वितीय कोटि की द्विअणुक अभिक्रियाएँ होती है :-

वेग =K (Substrate) ($E^{\oplus}$)

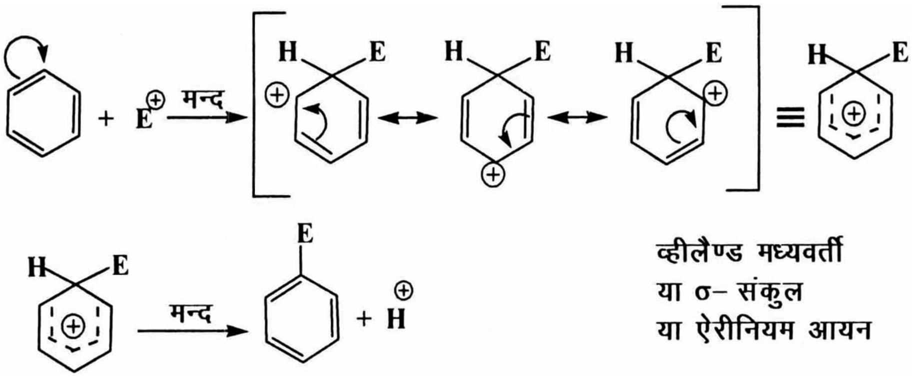
13.2.1 क्रियाविधि Mechanism

वास्तव में समस्त प्रकार की ऐरोमैटिक इलेक्ट्रोफिलिक प्रतिस्थापन अभिक्रियाएँ समान क्रियाविधि द्वारा सम्पन्न होती हैं जिनके निम्न तीन प्रारूपिक पद माने गए हैं ।

प्रथम पद : इलेक्ट्रॉन स्नेही का निर्माण

द्वितीय पद: ऐरोमैटिक वलय के π -इलेक्ट्रॉन का इलेक्ट्रॉनस्नेही पर आक्रमण तथा अनुवाद द्वारा स्थायी कार्बोकैटायन का निर्माण

तृतीय पद: काबोकैटायन मध्यवती से एक प्रोटोन के निष्कासन द्वारा प्रतिस्थापी ऐरोमैटिक योगिक का निर्माण



ऐरीनियम आयन का बनना मन्द गति से होता है अत: यह वेग निर्धारक पद है । ऐरीनियम आयन का अनुनाद के द्वारा स्थायीकरण होता है । इस ऐरीनियम आयन से एक प्रोटोन के निष्कासन के द्वारा प्रतिस्थापित उत्पाद बनता है ।

13 2.2 समस्थानिक प्रभाव (Isotope Effect)

समस्थानिक की उपस्थिति के कारण अभिक्रिया के वेग में परिवर्तन समस्थानिक प्रभाव (Isotope Effect) कहलाता है । ऐरोमैटिक इलेक्ट्रॉन स्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रियाओं में C -H आबन्ध वेग निर्धारक पद में नहीं टूटता है, इसे समस्थानिक प्रभाव के द्वारा स्थापित किया जा सकता है । सर्वविदित तथ्य है कि कार्बन-हाइड्रोजन आबन्ध कार्बन- ड्यूटीरियम आबन्ध की अपेक्षा अधिक आसानी से टूटता है इसी प्रकार कार्बन ड्यूटीरियम आबन्ध कार्बन, ट्राइटियम आबन्ध की अपेक्षा अधिक आसानी से टूटता है ।

अर्थात : -

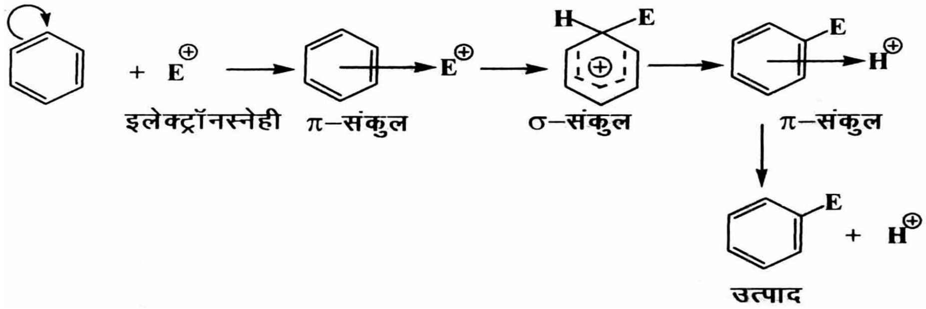
$$K^H / K^D = 5\text{-}8 \text{ व } K^H / K^T = 12\text{-}15$$

अत: यदि वेग निर्धारक पद में C-H आबन्ध टूटता है तथा इस हाइड्रोजन का प्रतिस्थापन ड्यूटीरियम अथवा ट्राइटियम से कर दिया जाए तो समस्थानिक प्रभाव के फलस्वरूप अभिक्रिया की गति मन्द हो जानी चाहिए लेकिन ऐरोमैटिक इलेक्ट्रॉन स्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रियाओं में इस प्रकार का कोई प्रभाव प्रदर्शित नहीं होता है अर्थात इन अभिक्रियाओं के लिए **r k^H / k^D =1** होता है।

इससे यह सिद्ध होता है कि इन अभिक्रियाओं में C -H आबन्ध का टूटना वेग निर्धारक पद नहीं होता है अपितु प्रथम पद, जिसमें इलेक्ट्रोफाइल बेंजीन वलय से जुड़ता है, वेग निर्धारक पद होता है ।

13.2.3 सिग्मा (σ) एवं पाई संकुलों का योगदान (Role Of σ and π Complexes)

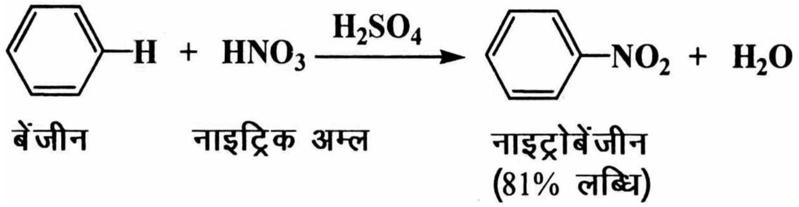
ऐरोमैटिक इलेक्ट्रॉनस्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रियाओं में σ-संकुल मध्यवर्ती स्पीशीज होती है । इस σ-संकुल में वलय के कार्बन परमाणु तथा अभिकर्मक के मध्य वास्तविक आबन्ध पाया जाता है, π इलेक्ट्रॉन केवल पांच परमाणुओं पर ही विस्थानीकृत रहते हैं तथा ऐरोमैटिकता का ह्रास हो जाता है । प्रायौगिक प्रमाणों द्वारा यह स्थापित हो चुका है कि σ-संकुल के बनने से पहले एक अन्य संकुल का निर्माण भी होता है जिसे π-संकुल (π Complex) भी कहते है । σ-संकुल के विपरीत π-संकुल में वास्तविक आबन्ध नहीं पाया जाता है तथा इलेक्ट्रोफाइल का बेंजीन वलय के π-इलेक्ट्रॉन अभ्र के साथ शिथिल संगुणन होता है । यह π- संकुल दाता-ग्राही (Donar - accepter) प्रकार का संकुल होता है । जिसमें ऐरोमैटिक वलय दाता तथा इलेक्ट्रॉनस्नेही अभिकर्मक ग्राही की तरह व्यवहार करता है । यहां पर ध्यान रखने योग्य है कि σ-संकुल से प्रोटॉन के निष्कासन से पूर्व भी एक π-संकुल बनता है । इस प्रकार सम्पूर्ण इलेक्ट्रॉनस्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रिया को निम्न प्रकार से दर्शाया जा सकता है ।



13.3 प्रमुख ऐरोमैटिक इलेक्ट्रॉनस्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रियाएँ

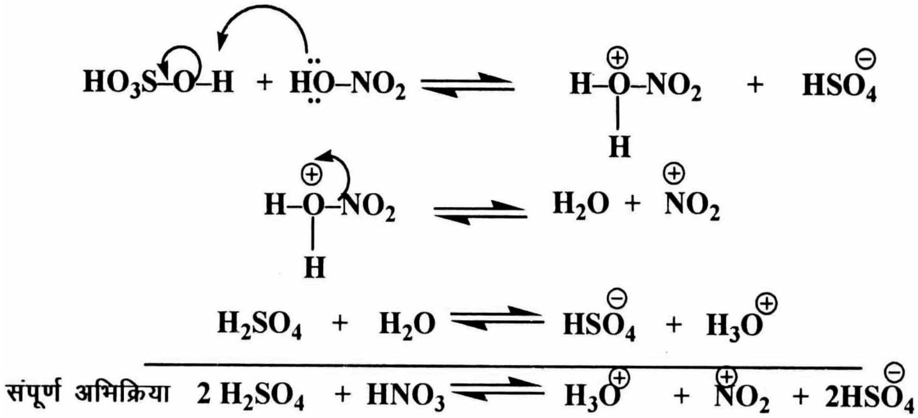
13.3.1 नाइट्रीकरण (Nitration)

सान्द्र सल्फ्यूरिक अम्ल की उपस्थिति में बेंजीन की अभिक्रिया सान्द्र नाइट्रिक साथ करवाने पर नाइट्रोबेंजीन बनती है । इस अभिक्रिया को बेंजीन का नाइट्रीकरण कहते हैं । सान्द्र H_2SO_4 तथा सान्द्र HNO_3 का मिश्रण नाइट्रीकारक मिश्रण कहलाता है । इस अभिक्रिया में बेंजीन के एक हाइड्रोजन के स्थान पर इलेक्ट्रॉनस्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रिया द्वारा NO_2 समूह जुड़ता है । अभिक्रिया में नाइट्रोनियम आयन (Nitronium ion) NO_2 इलेक्ट्रॉनस्नेही की तरह व्यवहार करता है ।

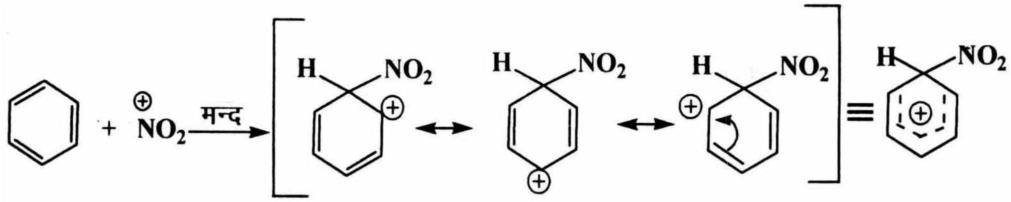


नाइट्रीकरण. की क्रियाविधि को निम्न चरणों में समझाया जा सकता है-

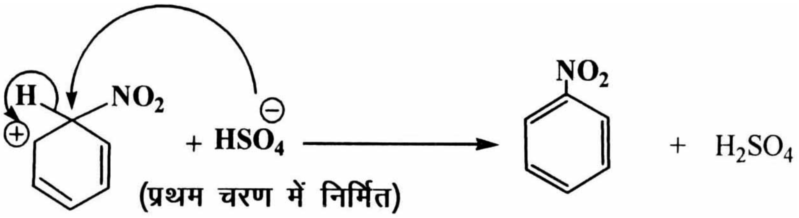
प्रथम पद: चूंकि इलेक्ट्रॉनस्नेही नाइट्रोनियम आयन पर बेंजीन के π-इलेक्ट्रॉन का आक्रमण होता है । अत: सर्वप्रथम नाइट्रोनियम आयन का निर्माण होता है । नाइट्रीकारक मिश्रण के द्वारा नाइट्रोनियम आयन का निर्माण निम्नानुसार होता है ।



द्वितीय पद: इस पद में π इलेक्ट्रॉन का इलेक्ट्रॉनस्तेही नाइट्रोनियम आयन पर आक्रमण होता है । फलस्वरूप कार्बोकैटायन मध्यवर्ती ऐरीनियम आयन (Arenium ion) का निर्माण होता है जो कि अनुवाद द्वारा स्थायित्व ग्रहण करता है । द्वितीय पद वेग निर्धारक पद होता है, अर्थात अभिक्रिया की गति ऐरोमैटिक यौगिक तथा नाइट्रोनियम आयन की सान्द्रता पर निर्भर करती है । अत: अभिक्रिया की गतिज समीकरण इस प्रकार होती है ।



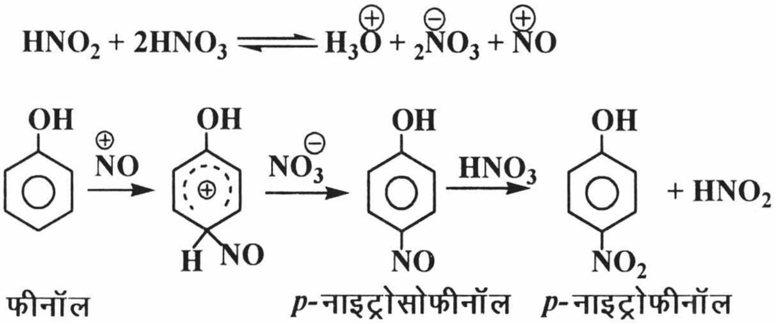
तृतीय पद: इस पद में कार्बोकैटायन में से एक प्रोटोन निकलकर नए एकल प्रतिस्थापी ऐरोमैटिक यौगिक का निर्माण होता है ।(प्रथम चरण में निर्मित)



ज्ञात्वय है कि नाइट्रीकरण अभिक्रिया एक अनुत्क्रमणीय अभिक्रिया है । नाइट्रीकरण में सामान्यतया Conc. HNO_3 तथा conc. H_2SO_4 का उपयोग किया जाता है क्योंकि जल की उपस्थिति में नाइट्रोनियम आयन का निम्नानुसार अपचयन हो जाता है ।

$$\overset{\oplus}{NO_2} + H_2O \rightleftharpoons \overset{\oplus}{H_2NO_3} \xrightleftharpoons{HS\overset{\ominus}{O_4}} H_2SO_4 + HNO_3$$

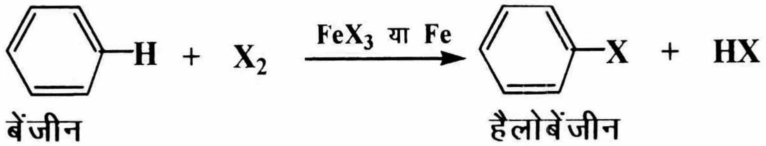
परन्तु जैसे अत्यधिक अभिक्रियाशील यौगिक का नाइट्रीकरण तनु HNO_3 के द्वारा भी करवाया जा सकता है । वास्तव में इस अभिक्रिया में पहले नाइट्रोसेशन (Nitrosation) होता है । तद्उपरान्त बने हुए नाइट्रोसो योगिक ऑक्सीकृत होकर नाइट्रोयौगिक बनते है । नाइट्रोसेशन में सर्वप्रथम नाइट्रिक अम्ल में उपस्थित नाइट्रस अम्ल की थोडी सी मात्रा से नाइट्रोसोनियम आयन बनता है जो ऐरोमैटिक यौगिक के साथ अभिक्रिया कर उत्पाद बनाता है ।



13.3.2 हैलोजनीकरण (Halogenation)

बेंजीन की अभिक्रिया जब लुइस अम्ल की उपस्थिति में हैलोजन के साथ करवायी जाए तो बेंजीन वलय के हाइड्रोजन परमाणु का हैलोजन परमाणु के द्वारा प्रतिस्थापन हो जाता है । यह अभिक्रिया हैलोजनीकरण अथवा नाभिकीय हैलोजनीकरण कहलाती है ।

ऐलुमिनियम के हैलाइडों अथवा आयरन चूर्ण को हैलोजन वाहक के रूप में प्रयुक्त किया जाता है । आयरन चूर्ण हैलोजन के साथ अभिक्रिया करके हैलाइड ही बनाएगा ।



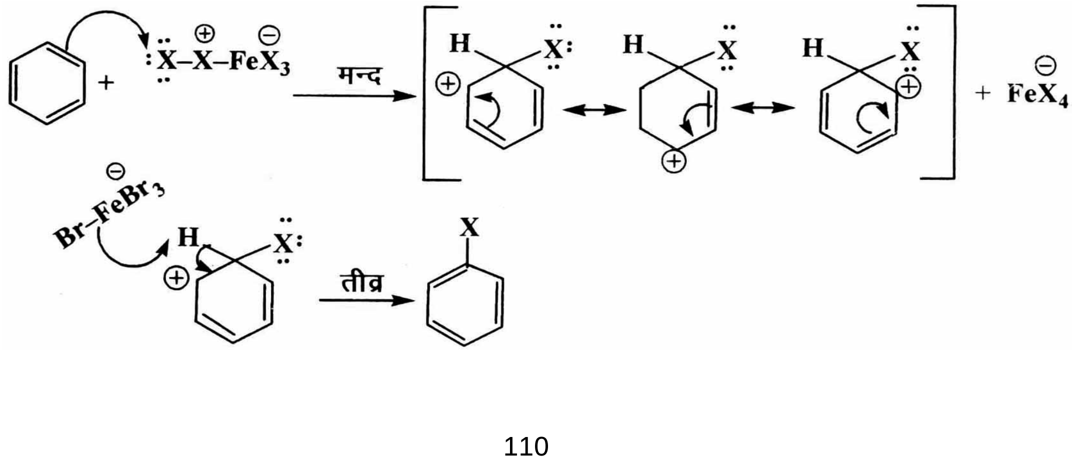
इन अभिक्रियाओं की गतिज समीकरण (Kinetic equation) निम्न प्रकार की होती है ।

वेग = K [Ar - H] $[X_2]$ $[FeX_3]$

हैलोजनीकरण की क्रियाविधि को निम्न प्रकार से प्रदर्शित किया जा सकता है ।

$$FeX_3 + X_2 \xrightarrow{\text{तीव्र}} X_3\overset{\ominus}{Fe} - X - \overset{\oplus}{X}$$

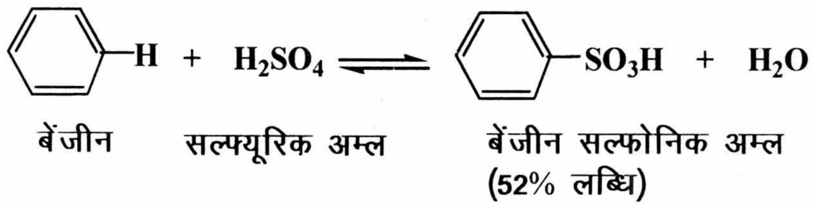
अर्थात सर्वप्रथम हैलोजन तथा हैलोजन वाहक की अभिक्रिया से हैलोनियम आयन (Halonium ion) बनता है जो इलेक्ट्रॉनस्नेही की तरह कार्य करता हैं ।



ऐल्कीन के हैलोजनीकरण को बिना किसी लुइस अम्ल की सहायता से सम्पन्न नहीं करवाया जा सकता है क्योंकि ऐल्कीन के ढीले आबन्धित π-इलेक्ट्रॉन (loosely bonded π- electrons) इसे अधिक अभिक्रियाशील बनाते हैं । अत:. हैलोजन अणु X_2 से $\overset{\ominus}{X}$के निष्कासन के साथ $\overset{\oplus}{X}$ आसानी से एल्कीन पर स्थानान्तरित हो जाता है । जबकि कम अभिक्रियाशील बेंजीन के हैलोजनीकरण के लिए लुइस अम्ल की आवश्यकता पड़ती है जिसमें उत्तम अवशिष्ट समूह का निष्कासन होता है । वहीं अभिक्रियाशील ऐरोमैटिक यौगिकों का हैलोजनीकरण बिना किसी लुइस अम्ल की सहायता के करवाया जा सकता है ।

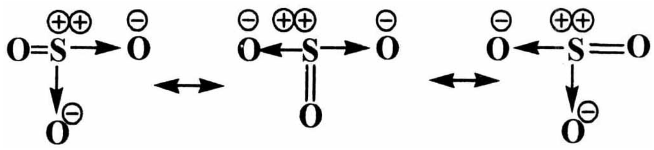
13.3.3 सल्फोनीकरण (Sulphonation)

बेंजीन को बेंजीन सल्फोनिक अम्ल में परिवर्तन करने की अभिक्रिया को बेंजीन का सल्फोनीकरण कहते हैं।

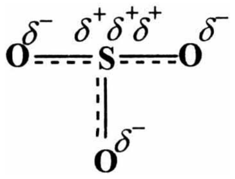


बेंजीन की अन्य अभिक्रियाओं के विपरीत सल्फोनीकरण एक उत्क्रमणीय अभिक्रिया है तथा धनात्मक समस्थानिक प्रभाव (Positive isotope effect) प्रदर्शित करती है । अर्थात हाइड्रोजन के स्थान पर यदि ड्यूटीरियम अथवा ट्रिटियम का प्रतिस्थापन किया जाए तो सल्फोनीकरण की गति मंद हो जाती है ।

इस अभिक्रिया में SO_3 अणु $\overset{\oplus}{SO_3H}$ आयन इलेक्ट्रोफाइल की तरह व्यवहार करता हैं । यद्यपि यह विवाद का विषय है कि वास्तव में कौन इलेक्ट्रोफाइल तरह व्यवहार करता है? SO_3 अथवा $\overset{\oplus}{SO_3H}$ आयन परन्तु सामान्यतया यह माना जाता है कि SO_3 इलेक्ट्रोफाइल की तरह व्यवहार करता है । यद्यपि SO_3 अणु धनावेशित नहीं है फिर भी एक अच्छे इलेक्ट्रॉनस्नेही की तरह व्यवहार करता है । क्योंकि SO_3 अणु में सल्फर परमाणु अत्यधिक इलेक्ट्रॉन न्यून है जिसे निम्न अनुवादी संरचनाओं द्वारा प्रदर्शित किया जा सकता है ।

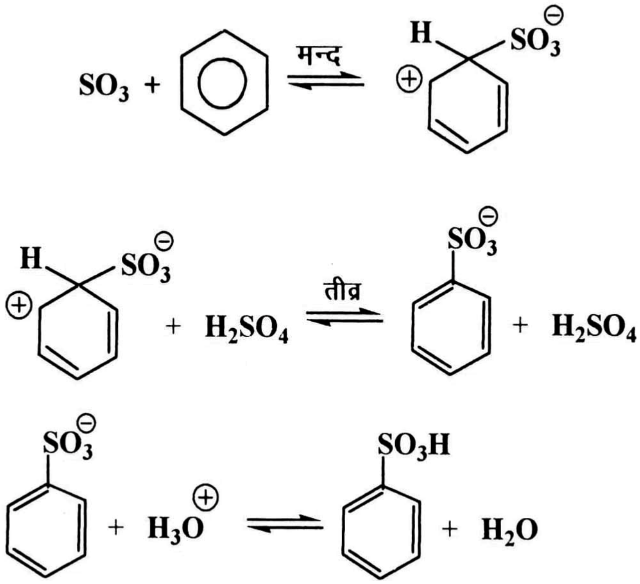


उपरोक्त तीनों अनुनादी संरचनाओं की निम्न अनुनादी संकर द्वारा प्रदर्शित किया जा सकता है ।



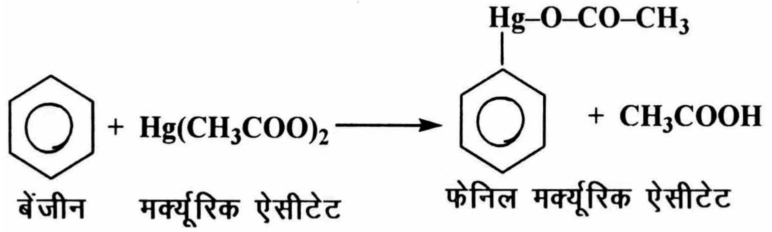
सल्फोनीकरण की अभिक्रिया सधूम सल्फ्यूरिक अम्ल या ओलियम (SO_3+H_2SO_4) अथवा सान्द्र H_2SO_4 के साथ सम्पन्न करवायी जाती है। सल्फोनीकरण अभिक्रिया की क्रियाविधि निम्न प्रकार दी जा सकती है :-

$$2\,H_2SO_4 \rightleftharpoons H_3O^{\oplus} + HSO_4^{\ominus} + SO_3$$

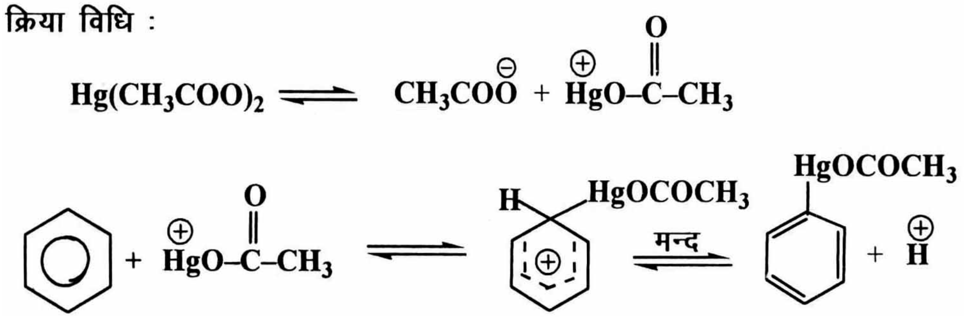


13.3.4 मर्क्यूरीकरण (Mercuration)

बेंजीन को यदि मर्क्यूरिक ऐसीटेट के साथ गर्म किया जाए तो यह अभिक्रिया मर्क्यूरीकरण कहलाती है। मर्क्यूरिक ऐसीटेट आयनन के फलस्वरूप बनने वाला ऐसिटोमर्क्यूरिक आयन इलेक्ट्रोफाइल की तरह व्यवहार करता है तथा बेंजीन के साथ इलेक्ट्रॉनस्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रिया के फलस्वरूप फेनिलमर्क्यूरिकऐसीटेट बनाता है ।



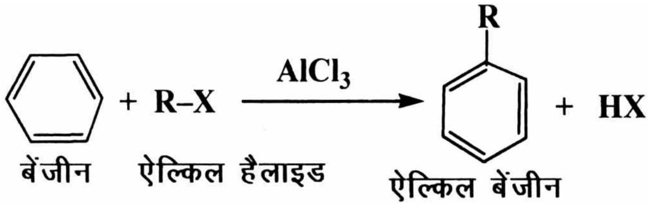
क्रिया विधि :



मर्क्यूरीकरण भी सकारात्मक (धनात्मक) समस्थानिक प्रभाव प्रदर्शित करती है जिससे यह निष्कर्ष निकलता है कि C-H आबन्ध का विखण्डन वेग निर्धारक पद होता है ।

13.3.5 फ्रीडल-क्राफ्ट्स ऐल्किलीकरण (Friedel - Crafts alkylations)

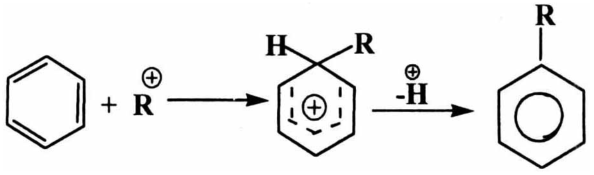
यदि लुइस अम्ल की उपस्थिति में किसी बेंजीन की अभिक्रिया एल्किल हैलाइड से करवायी जाए तो एल्किल बेंजीन बनती है । इस अभिक्रिया को फ्रीडल-क्राफ्ट्स ऐल्किलीकरण कहते है । ऐल्किलीकरण में किसी अम्ल उत्प्रेरक (acid catalyst) की उपस्थिति में ऐरोमैटिक वलय पर एक ऐल्किल समूह जुड़ता है। इस अभिक्रिया में कार्बोकैटायन एक इलेक्ट्रोफाइल की तरह व्यवहार करता है । लुइस अम्ल के रूप में $ALCL_3$, BF_3, $AlBr_3$, तथा $GaCl_3$ इत्यादि का उपयोग किया जा सकता है ।



इसकी क्रियाविधि में लुइस अम्ल की सहायता से इलेक्ट्रोफाइल का बनना वेग निर्धारक पद द्वारा सम्पन्न होता है, अत: इसकी क्रियाविधि को निम्न प्रकार से प्रदर्शित किया जा सकता है ।

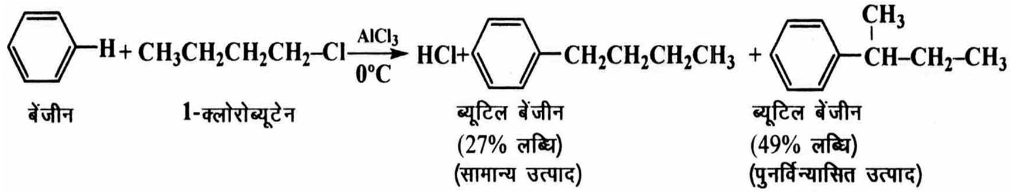
$$R - X + AlX_3 \xrightarrow{\text{मन्द}} \overset{\ominus}{AlX_4} + \overset{\oplus}{R}$$

इस प्रकार बना हुआ कार्बोकैटायन इलेक्ट्रॉन स्नेही की तरह कार्य करता है ।



हम जानते है कि कम स्थायी कार्बोकैटायन पुनर्विन्यासित होकर अधिक स्थायी कार्बोकैटायन में परिवर्तित हो सकता है । अत: यदि किसी ऐसे एल्किल हैलाइड के साथ फ्रीडल-क्राफ्ट्स ऐल्किलीकरण करवाया जाए जिसमें बनने वाले मध्यवर्ती कार्बोकैटायन के पुनर्विन्यासित होने की सम्भावना हो तो वहाँ कार्बोकैटायन के पुनर्विन्यास के फलस्वरूप पुनर्विन्यासित ऐल्किल बेंजीन ही मुख्य उत्पाद के रूप में बनती है ।

उदाहरणार्थ-

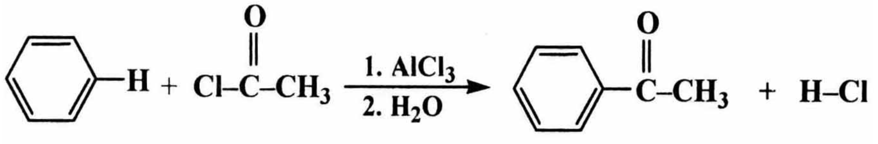


1° कार्बोकैटायन की अपेक्षा 2° कार्बोकैटायन के अधिक स्थायी होने के कारण कार्बोकैटायन का निम्न प्रकार से पुनर्विन्यास हो जाता है:-

$$CH_3CH_2CH_2\overset{\oplus}{C}H_2 \longrightarrow CH_3 - \overset{\oplus}{C}H - CH_2 - CH_2$$

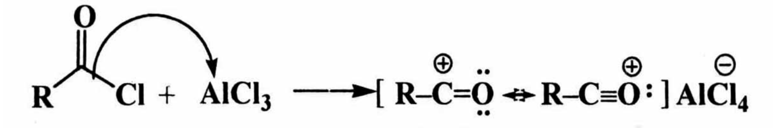
13.3.6 फ्रीडल-क्राफ्ट्स ऐसिलीकरण(Friedel - Crafts- Acylation)

बेंजीन की अभिक्रिया यदि लुइस अम्ल की उपस्थिति में, अम्ल क्लोराइड के साथ करवायी जाए तो कीटोन बनता है । इस अभिक्रिया को फ्रीडल-क्राफ्ट्स ऐसिलीकरण कहते है ।

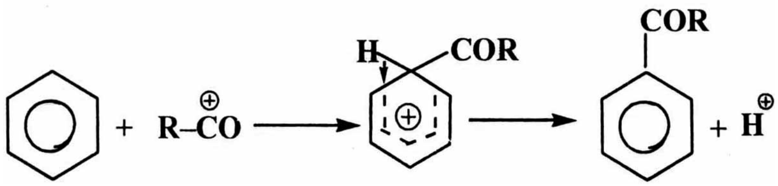


ऐसिटोफीनोन (97%)

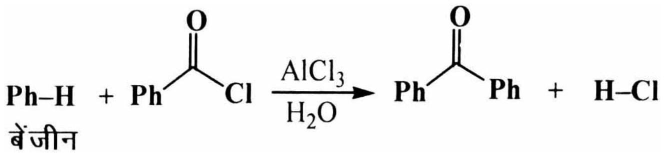
इस अभिक्रिया में भी इलेक्ट्रॉनस्नेही एक कार्बोकैटायन ही होता है जो कि ऐसीलियम आयन कहलाता है जो कि अम्ल क्लोराइड तथा लुइस अम्ल की अभिक्रिया द्वारा निम्नानुसार बनता है ।



ऐसीलियम आयन

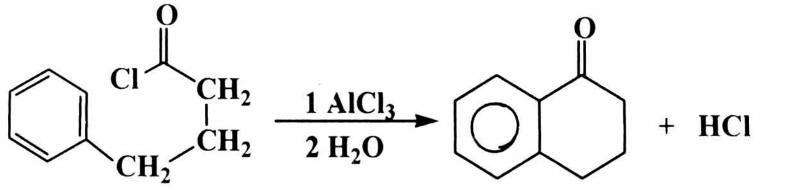


उदाहरणार्थ-



बेंजीन

अन्तराणुक फ्रीडल - क्राफ्टस ऐसिलिकरण



4–फेनिल ब्यूटेनाइल क्लोराइड α–टेट्रालॉन (74–91 % लब्धि)

4-फेनिल ब्यूटेनाइल क्लोराइड α-टेट्रालॉन (74-91 ◦4 लब्धि)

बोध प्रश्न 1 : (अ) बेंजीन के इलेक्ट्रॉनस्नेही प्रतिस्थापन से निम्न में से कौनसा यौगिक प्राप्त करना सामान्य परिस्थितियों में संभव नहीं है ।

(i) टालूईन

(ii) नाइट्रोबेंजीन'

(iii) फ्लुओरोबेन्जीन

(iv) ऐसीटोफीनोन

(ब) निम्न में से कौनसी अभिक्रिया उत्क्रमणीय (reversible) है ?

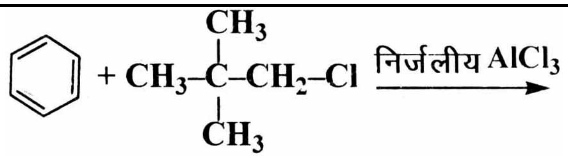
(i) हैलोजनीकरण

(ii) सल्फोनीकरण

(iii) नाइट्रीकरण

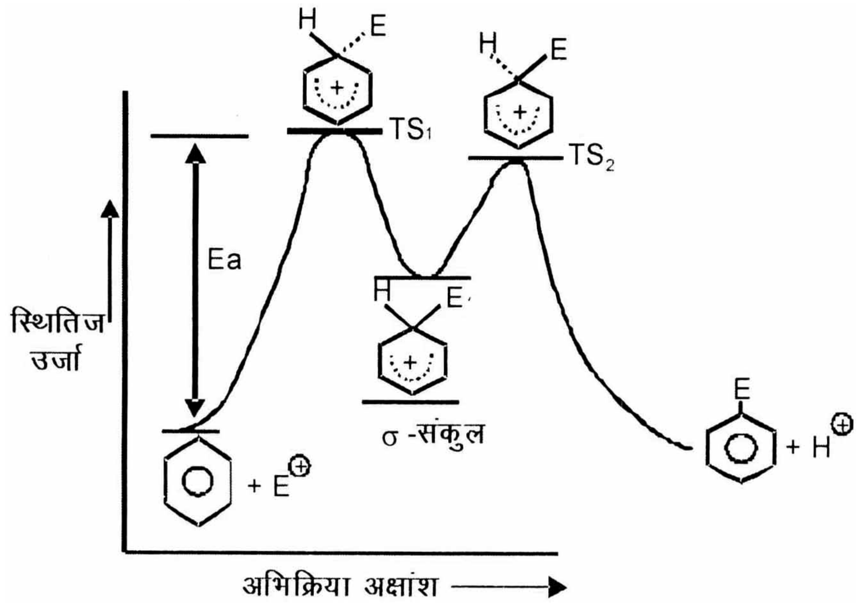
(iv) ऐसीलीकरण

(स) निम्न अभिक्रिया से प्राप्त होने वाला प्रमुख उत्पाद क्या होगा?



13.4 ऊर्जा अवस्था आरेख (Energy Profile Diagram)

सर्वविदित है कि इलेक्ट्रॉनस्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रियाओं की गति भी अन्य अभिक्रियाओं की भांति अभिकर्मक की आद्य अवस्था (ground state) तथा उत्तेजित अवस्था (excited stale) के ऊर्जा के अन्तर पर निर्भर करती है । ऊर्जा का यह अन्तर सक्रियता ऊर्जा (activation energy) कहलाता है । चूंकि इन अभिक्रियाओं की गति σ-संकुल के बनने की दर पर निर्भर करती है । अत: π-संकुल के बनने की उपेक्षा करते हुए ऊर्जा
अवस्था आरेख को निम्नानुसार खींचा जा सकता है -



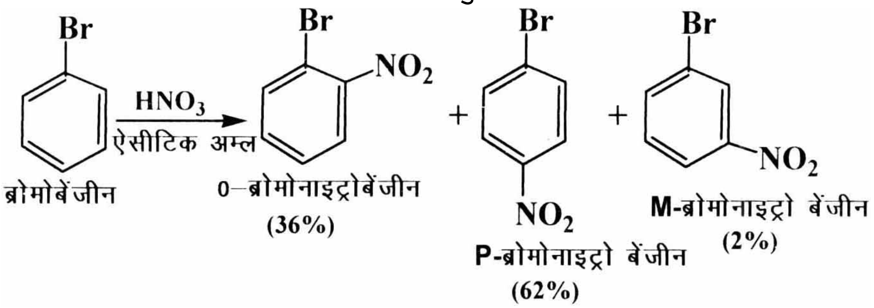
चित्र 13.1 : प्रतिस्थापन अभिक्रिया का ऊर्जा अवस्था आरेख

किसी रासायनिक अभिक्रिया में अभिक्रियाकारक से उत्पाद बनने की प्रक्रिया के समय ऊर्जा के परिवर्तन को दर्शाने वाले चित्र को ऊर्जा अवस्था आरेख कहते है । उपरोक्त वर्णित समस्त अभिक्रियाओं के ऊर्जा अवस्था आरेख को एक ही आरेख द्वारा प्रदर्शित किया जा सकता है । स्पष्ट है कि कोई भी ऐसा प्रभाव जो कि σ-संकुल का स्थायित्व बढ़ाता है, तो अभिक्रिया की दर बढ़ जाती है तथा कोई भी

ऐसा प्रभाव जिसमें σ-संकुल का स्थायित्व घट जाता है तो वह प्रतिस्थापन की दर को कम कर देता है ।

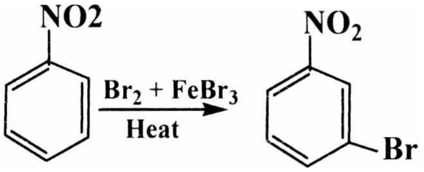
13.5 निर्दिष्टकारी प्रभाव (Directive Influence)

जब किसी एकल प्रतिस्थापी बेंजीन (Monosubstitutedbenzene) की इलेक्ट्रॉनस्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रिया सम्पन्न करवाई जाए तो तीन द्विप्रतिस्थापी उत्पाद बनने की संभावना है । उदाहरणार्थ ब्रोमोबेंजीन का नाइट्रीकरण करवाया जाए तो ऑर्थो मेटा तथा पैरा-ब्रोमोनाइट्रोबेंजीन बन सकती है । परन्तु वास्तव में केवल आर्थो तथा पैरा उत्पाद ही मुख्य रूप से प्राप्त होते हैं ।



अत: यदि किसी ऐरोमैटिक यौगिक की इलेक्ट्रॉनस्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रिया सम्पन्न करवाई जाए एवं आर्थो तथा पैरा प्रतिस्थापी मुख्य उत्पाद के रूप में प्राप्त हो तो ऐसे प्रतिस्थापी समूह आर्थो-पैरा निर्दिष्टकारी समूह (O.P - directing Group) कहलाते हैं । अत: ब्रोमो समूह एक आर्थो पैरा निर्दिष्टकारी समूह है ।

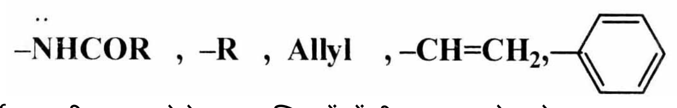
इसी प्रकार यदि नाइट्रोबेंजीन का ब्रोमीनीकरण करवाया जाए तो मेटा प्रतिस्थापी मुख्य उत्पाद के रूप में बनता है ।



अत: इस प्रकार के प्रतिस्थापी मेटा निर्दिष्टकारी कहलाते हैं जो प्रतिस्थापन अभिक्रिया के फलस्वरूप मेटा उत्पाद बनाते हैं ।

O.P निर्दिष्टकारी समूह-ऐल्किल समूह तथा ऐसे समूह जिनमें बेंजीन वलय से जुड़े परमाणु पर एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म उपस्थित हो, O.P निर्दिष्टकारी होते है जैसे -

$$-\ddot{O}H\ ,\ -\ddot{S}H\ ,\ -\ddot{O}COR\ ,\ -\ddot{O}R\ ,\ ,\ -\ddot{N}H_2\ ,\ -\ddot{X}:\ ,$$



m- निर्दिष्टकारी समूह ऐसे समूह जिनमें बेंजीन वलय से जुड़े परमाणु पर एकांकी इलेक्ट्रॉन युग्म नहीं पाया जाता हो, मेटा निर्दिष्टकारी होते है । जैसे-

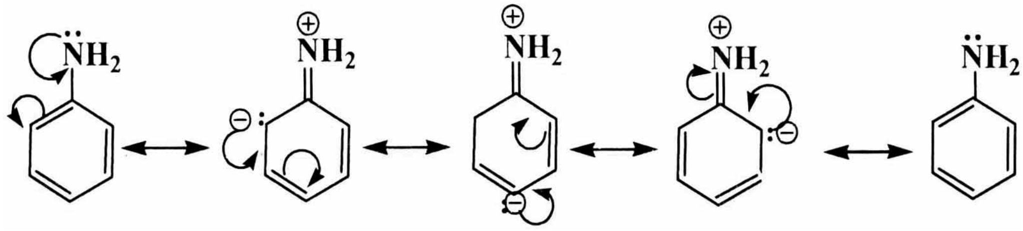
$-CX_3$, $-CN$, $-SO_3H$, $-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NHR$, $-COOR$, $-\overset{\oplus}{N}H_3$, $-CHO$, $-\underset{O}{\underset{\downarrow}{N}}=O$, $-COR$

$-CX\equiv C$, $-COCl$, $-COOCOR$

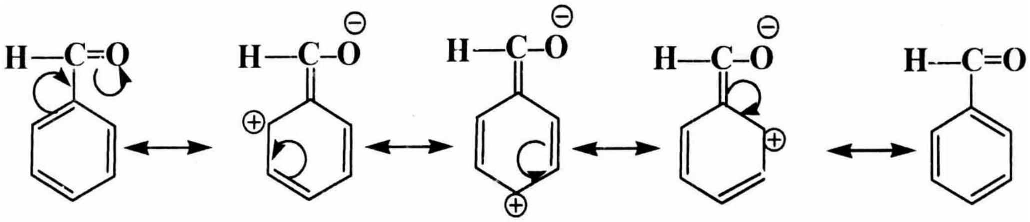
ध्यातव्य है कि जब o.p तथा m- के मध्य प्रतिस्पर्धा हो अर्थात अभिक्रियाकारक में दोनों प्रकार के प्रतिस्थापी हो तो बनने वाला उत्पाद O.P निर्दिष्टकारी के अनुसार बनता है जैसा कि निम्न उदाहरण से स्पष्ट है -

यहाँ NO_2-निर्दिष्टकारी तथा - OCH_3, o,p,- निर्दिष्टकारी समूह हैं ।

आर्थो - पैरा निर्दिष्टकारी समूह वलय के आर्थो तथा पैरा स्थिति पर इलेक्ट्रॉन घनत्व बढा देते है । अतः इलेक्ट्रॉनस्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रियाएँ सामान्यतया इन स्थितियों पर सम्पन्न होती है । दूसरी तरफ, मेटा निर्दिष्टकारी समूह o - तथा p -स्थितियों पर इलेक्ट्रॉन घनत्व कम कर देते हैं अर्थात मेटा, स्थिति पर आर्थो पैरा की अपेक्षा अधिक इलेक्ट्रॉन घनत्व होता है । परिणामस्वरूप इलेक्ट्रॉनस्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रियाएँ मेटा स्थिति पर सम्पन्न होती है ।



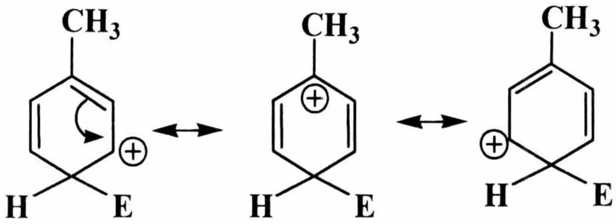
o,p, -निर्दिष्टकारी ऐमिनों समूह की उपस्थिति से o.p -स्थितियों पर बढ़ा इलेक्ट्रॉन घनत्व)



(m-निर्दिष्टकारी ऐमीनों समूह की उपस्थिति से o.p. -स्थितियों पर घटा इलेक्ट्रॉन घनत्व)

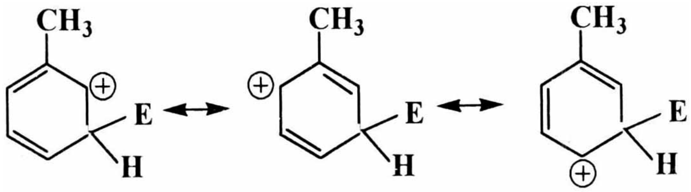
किसी प्रतिस्थापी के निर्दिष्टकारी प्रभाव की व्यवस्था o.p - एवं m -स्थिति पर प्रतिस्थापन अभिक्रिया के समय बनने वाले कार्बोकैटायन के स्थायित्व के आधार पर की जा सकती है । उदाहरणार्थ टॉलूईन की प्रतिस्थापन अभिक्रिया में मेथिल समूह के निर्दिष्टकारी प्रभाव की व्याख्या निम्नानुसार की जा सकती है ।

p - स्थिति पर इलेक्ट्रॉनस्नेही का आक्रमण -

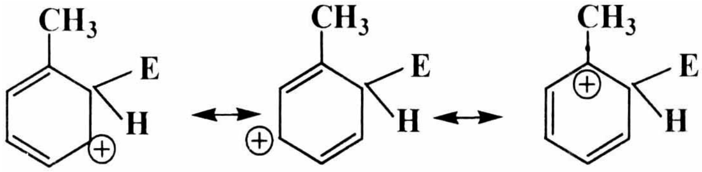


तृतीयक कार्बोकैटायन (अपेक्षाकृत अधिक स्थायी)

m -स्थिति पर इलेक्ट्रॉनस्नेही का आक्रमण-



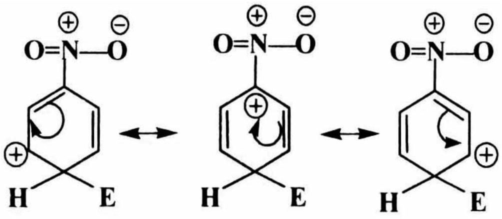
o -स्थिति पर इलेक्ट्रॉनस्नेही का आक्रमण-



अत: स्पष्ट है कि यदि o - तथा p -स्थिति पर इलेक्ट्रॉनस्नेही का आक्रमण हो तो बनने वाले मध्यवर्ती की अनुनादी संस्थाओं में कम से कम एक संरचना ऐसी है जिसमें अत्यधिक स्थायी तृतीयक कार्बोकैटायन बन रहा है । अत: स्पष्ट है कि प्रतिस्थापन अभिक्रिया o - तथा p -स्थिति पर सम्पन्न होती है ।

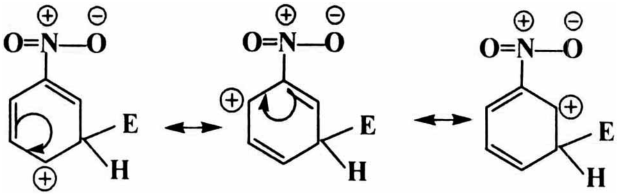
इसी तरह नाइट्रोबेंजीन की इलेक्ट्रॉनस्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रियाओं के समय बनने वाले कार्बोकैटायन को निम्न अनुनादी संरचनाओं द्वारा प्रदर्शित किया जा सकता है ।

p- स्थिति पर इलेक्ट्रॉनस्नेही का आक्रमण : -

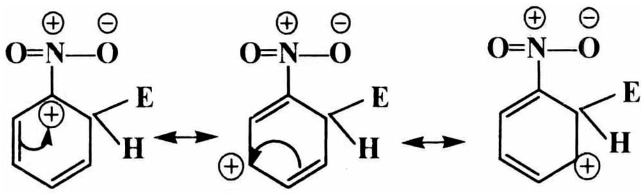


(अपेक्षाकृत अस्थायी)

m - स्थिति पर इलेक्ट्रॉनस्नेही का आक्रमण



o - स्थिति पर इलेक्ट्रॉनस्नेही का आक्रमण



(अपेक्षाकृत अस्थायी)

इस प्रकार हम देखते हैं कि o - तथा p - स्थिति पर इलेक्ट्रॉनस्नेही प्रतिस्थापन होने पर बनने वाली अनुनादी संरचनाओं में एक-एक ऐसी अनुनादी संरचना शामिल है जो कि अपेक्षाकृत कम स्थायी है क्योंकि धनावेशित नाइट्रोजन परमाणु के पास वाले कार्बन पर धनावेश विद्यमान है। m-स्थिति पर इस प्रकार की कोई अस्थायी संरचना नहीं है । अत: स्पष्ट है नाइट्रोबेंजीन की इलेक्ट्रॉनस्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रिया m-स्थिति पर सम्पन्न होती है ।

13.6 सक्रिय कारक एवं निष्क्रिय कारक प्रतिस्थापी (Activating and Deactivating substituents)

यदि प्रतिस्थापी बेंजीन व्युत्पन्न की इलेक्ट्रॉनस्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रियाएँ बेंजीन की तुलना में तीव्र गति से सम्पन्न हो तो इस प्रकार के प्रतिस्थापी सक्रिय कारक प्रतिस्थापी (Activating substitutes) कहलाते हैं । उदाहरणार्थ-मेथॉक्सीबेंजीन (methoxybenzene) की फ्रीडल-क्राफ्ट्स ऐसिलिकरण बेंजीन की तुलना में 3,00,000 गुना अधिक तीव्र गति से सम्पन्न होता है अर्थात मेथॉक्सी समूह सक्रिय कारक समूह है ।

इसके विपरीत यदि प्रतिस्थापी बेंजीन व्युत्पन्न की इलेक्ट्रॉनस्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रियाएँ बेंजीन की तुलना में मन्द गति से हो तो इस प्रकार के प्रतिस्थापी निष्क्रियकारक प्रतिस्थापी (Deactivating substituents) कहलाते हैं। उदाहरणार्थ बेंजीन का ब्रोमीनीकरण नाइट्रोबेंजीन की तुलना में 105 गुना अधिक तीव्रता से सम्पन्न होता है अर्थात नाइट्रोसमूह एक निष्क्यि कारक समूह है ।

ज्ञातव्य है कि:

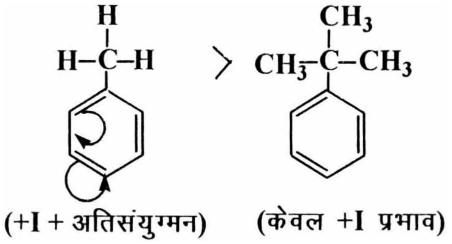
(अ) समस्त m-निर्दिष्टकारी समूह निष्क्रियकारक होते हैं ।

(ब) हैलोजन को छोड़कर समस्त o. p -निर्दिष्टकारी समूह वलय सक्रिय कारक होते है।

(स) समस्त हैलोजन वलय निक्रिय कारक एवं o -एवं p -निर्दिष्टकारी होते है ।

इलेक्ट्रॉनिक प्रभावों के आधार पर विभिन्न समूहों में निम्न वर्गों में विभाजित किया जा सकता है ।

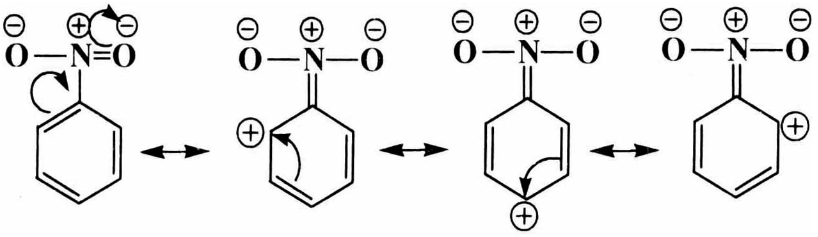
(i) **+I प्रभाव वाले समूह-** इस प्रभाव के परिणामस्वरूप बेंजीन वलय पर इलेक्ट्रॉन घनत्व में वृद्धि होती है अत: इस प्रभाव से बेंजीन वलय का सक्रियण हो जाता है, इसीलिए ऐसे समूहों को सक्रियकारक समूह कहते है। यह समूह o -तथा p -निर्दिशकारी होते हैं। ऐल्किल समूहों में +1 प्रभाव के समान दिशा में अतिसंयुग्मन प्रभाव भी कार्य करता है जिससे वलय की अभिक्रियाशीलता और अधिक बढ जाती है । इसी कारण टॉलूईन की अभिक्रियाशीलता ब्यूटिलबेंजीन से अधिक होती है ।



(ii) **-I प्रभाव वाले समूह :** यदि बेंजीन वलय पर -I प्रभाव वाला समूह जुडा हो तो परिणामस्वरूप बेंजीन वलय पर इलेक्ट्रॉन घनत्व कम हो जाता है जिससे इलेक्ट्रॉनस्नेही के प्रति वलय की अभिक्रियाशीलता कम हो जाती है । इसीलिए एसे समूहों को निष्क्रियकारक समूह कहते हैं । ऐसे समूह m- निर्दिष्टकारी होते है । उदाहरणार्थ-

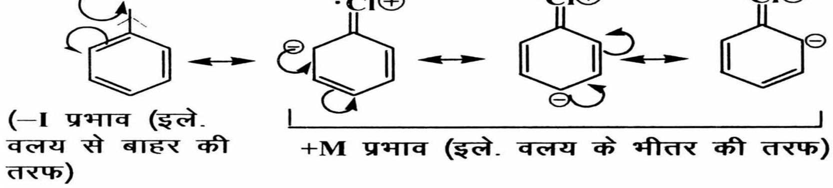
$$C_6\ H_3\text{-}\ CX_3$$

(iii) **-I एवं -M प्रभाव वाले समूह.** यह दोनों प्रभाव एक ही दिशा में इस प्रकार कार्यरत होते है कि बेंजीन वलय पर इलेक्ट्रॉन घनत्व अत्यधिक कम हो जाता है । अत: स्पष्ट है कि यह वलय पर निष्क्रिय कारक प्रभाव डालते है । ऐसे समूह m -निर्दिष्टकारी होते हैं ।

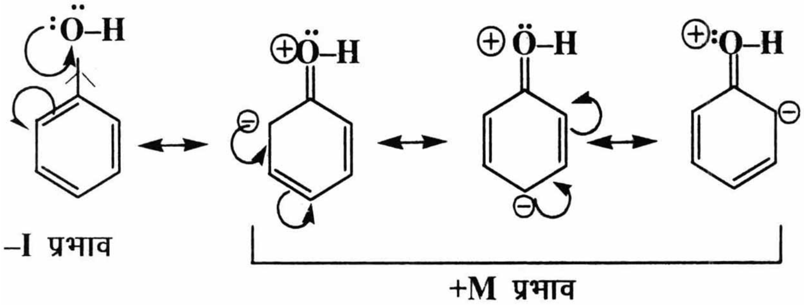


(iv) **- I तथा +M प्रभाव वाले समूह :** यह दोनों प्रभाव एक दूसरे के विपरीत दिशा में कार्य करते हैं । यह समूह -I प्रभाव + M के कारण इलेक्ट्रॉन को प्रतिकर्षित करते हैं अर्थात अनुनाद के द्वारा बेंजीन वलय में इलेक्ट्रॉन घनत्व में वृद्धि करते हैं । अत: समाकलित रूप से कौनसा प्रभाव होगा, निष्क्रियकारक अथवा सक्रिय कारक, यह इस बात पर निर्भर करता है कि वलय का कुल इलेक्ट्रॉन घनत्व बेंजीन से अधिक है अथवा कम ।

(अ) -I > + M हम जानते हैं कि हैलोजनों का अधिक विद्युत ऋणता के कारण वलय पर -I प्रभाव पड़ता है । दूसरी तरफ इनके एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म वलय के साथ संयुग्मन में होने के कारण वलय पर + M प्रभाव डालते है । चूकि इनका प्रेरणिक प्रभाव, मेसोमेरिक (मेसोमरी) प्रभाव की तुलना में अधिक होता है अत: ऐसे समूह वलय निष्क्रियकारक होते हैं । लेकिन इनकी निम्नलिखित अनुनादी संरचनाएँ देखे तो पाते हैं कि + M प्रभाव के कारण बेंजीन वलय की o-एवं p- स्थितियों पर ऋणावेश आ जाता है । अत: इलेक्ट्रॉन स्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रियाएँ o- एवं p -स्थितियों पर ही सम्पन्न होती है ।



(ब) जब + M > I - मेसोमेरिक प्रभाव की अधिकता के कारण वलय में इलेक्ट्रॉन घनत्व की वृद्धि होती है, परिणामस्वरूप वलय का सक्रियण हो जाता है।



उपरोक्त अनुनादी संरचनाओं से स्पष्ट है कि +M प्रभाव के कारण o - तथा p- स्थितियों पर ऋणावेश है जिससे इलेक्ट्रॉनस्नेही इन्हीं स्थितियों ही पर जुड़ता है ।

उपरोक्त सम्पूर्ण विवेचन को निम्न सारणी 13.1 द्वारा संक्षिप्त रूप में समझा जा सकता है ।

प्रतिस्थापी समूह	निर्दिशकारी प्रभाव	सक्रियकारक / निष्क्रिय कारक
$\ddot{N}H_2$, $-\ddot{N}R_2$, $-\ddot{O}H$, $-\ddot{S}H$, $-\ddot{O}R$, $-\ddot{N}H-C(=O)R$, R, $-\ddot{O}-COR$, फेनिल, वाइनिल	o-p, निर्दिशकारी	सक्रियकारक प्रतिस्थापी
$\ddot{F}$, $-\ddot{C}l$, $-\ddot{B}r$, $-\ddot{I}$	o-,p-निर्दिशकारी	निष्क्रियकारक
$-COOH$, $-CONH_2$, $-COOR$, $-C(=O)-R$, $-SO_3H$, $-CN$, $-NO_2$, $-COCl$	m- निर्दिशकारी	निष्क्रिय कारक

सारणी 13.1 ऐरोमैटिक इलेक्ट्रॉनस्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रियाओं में प्रतिस्थापियों का प्रभाव

13.7 अभिविन्यास (Orientation)

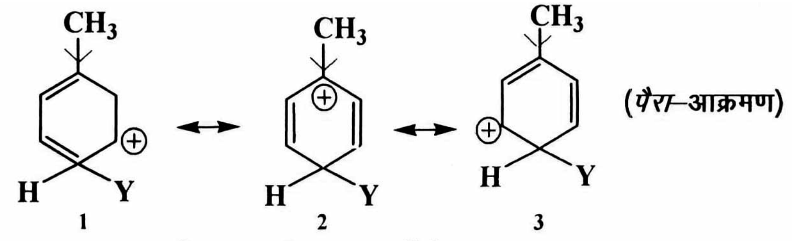
अभिविन्यास की धारणा का अध्ययन करने से पहले निम्न तथ्यों पर ध्यान देना अत्यावश्यक होता है ।

(i) एक सक्रियकारक समूह बेंजीन वलय की समस्त स्थितियों आर्थो, पैरा तथा मेटा तीनों का सक्रियण करता है लेकिन यह अलग बात है कि सक्रियण की यह मात्रा ऑर्थो व पैरा पर मेटा की तुलना में अधिक होती है । सक्रिय कारक समूह आर्थो पैरा निर्दिष्टकारी इसीलिए होते हैं कि यह ऑर्थो तथा पैरा स्थितियों का सक्रिय मेटा की तुलना में अधिक करता है ।

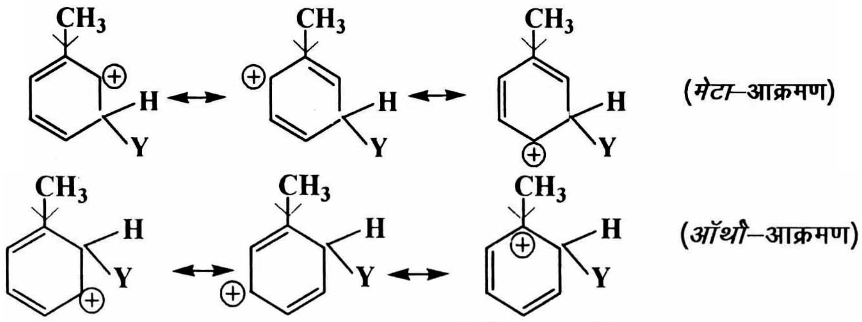
(ii) इसी प्रकार एक निक्रियकारक समूह वलय की समस्त स्थितियों का निष्क्रियकरण करता है । यद्यपि यह अलग बात है कि निष्क्रियकरण की यह मात्रा आधी व पैरा पर मेटा की तुलना में अधिक होती है ।

इन तथ्यों से यह स्पष्ट है कि ऑर्थो पैरा अभिविन्यास अथवा मेटा विन्यास की उत्पत्ति एक ही कारण से होती है कि प्रतिस्थापी समूह का चाहे कोई सा भी प्रभाव हो, यह ऑर्थो पैरा स्थितियों पर अधिक होता है ।

इस तथ्य को समझाने के लिए हम टॉलूईन की उदाहरण लेते है । मेथिल प्रतिस्थापी के सक्रियकारक प्रभाव के कारण अभिक्रिया के समय उत्पन्न कार्बोकैटायनों को इस प्रकार लिखा जा सकता है ।



अधिक स्थायी (3° कार्बोकैटायन)



(अधिक स्थायी)
3° कार्बोलेटायन

उपरोक्त अनुनादी संरचनाओं के अध्ययन से यह स्पष्ट हो जाता है कि पैरा तथा ऑर्थो स्थिति पर इलेक्ट्रॉन स्नेही के आक्रमण के समय बनने वाली अनुनादी संरचनाएँ 2 तथा 9 अत्यन्त स्थायी है क्योंकि इन दोनों संरचनाओं में धनावेश प्रतिस्थापी के पास वाले कार्बन पर है जिससे कि तृतीयक कार्बोकैटायन का निर्माण होता है जो कि अपेक्षाकृत अधिक स्थायी होते हैं । यद्यपि प्रतिस्थापी मेथिल समूह तो वलय के सभी कार्बन परमाणुओं पर इलेक्ट्रॉन घनत्व बढ़ाता है चूंकि यह प्रभाव ऑर्थो व पैरा स्थिति पर अधिक होता है अत: आर्थो तथा पैरा प्रतिस्थापियों का निर्माण होता है ।

बोध, प्रश्न 2 :

(अ) निम्न में से कौन सा समूह m-निर्दिष्टकारी है ।

(i) - NH CH_3

(ii) $-N(CH_3)_2$

(iii) $\overset{\oplus}{-N}-(CH_3)_3$

(iv) - O – CH_3

(ब) निम्न में से कौनसा समूह निष्क्रिय कारक एवं o- तथा P-निर्दिष्टकारी है?

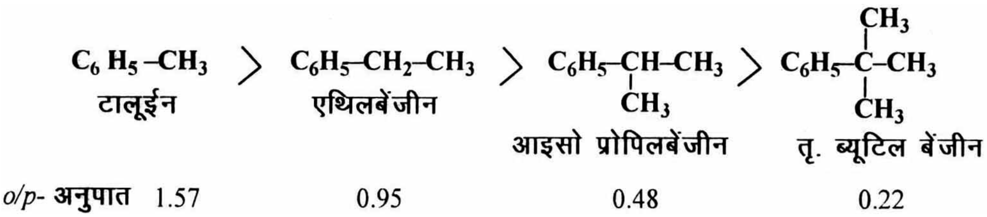
(i) - OH

(ii)	- $N(CH_3)_2$
(iii)	- NH_2
(iV)	-Cl

13.7.1 आर्थो / पैरा अनुपात (Ortho- para ratio)

अब तक तो आप यह जान चुके होंगे कि एक सामान्य एकल प्रतिस्थापी बेंजीन में दो आर्थो तथा एक पैरा स्थिति होती है । अत: आर्थो पैरा मिश्रण में बनने वाले दोनों समाव्यवों के अनुपात भी 2 : 1 होना चाहिए । लेकिन वास्तव में यह अनुपात दो से कम आता है । इस असामान्य व्यवहार के निम्न कारण बताए जा सकते हैं ।

(i) चूंकि आर्थो तथा पैरा स्थितियों पर इलेक्ट्रॉन घनत्व लगभग समान होता है अत: उपरोक्त असामान्य व्यवहार को त्रिविमिय बाधा के आधार पर समझाया जा सकता है । बेंजीन वलय पर पहले से उपस्थित प्रतिस्थापी तथा आने वाले प्रतिस्थापी की इसमें अहम भूमिका होती है कि आर्थो / पैरा अनुपात क्या होगा । अन्य कारक (यथा ताप, विलायक) यदि समान हो तो ऐल्किल बेंजीनों में टॉलूईन से तृतीयक ब्यूटिल बेंजीन तक जाने में ऐल्किल समूह के आकार में वृद्धि होती है अर्थात त्रिविमीय बाधा में वृद्धि होती है । फलतः इनके o- p-अनुपात घटते जाते हैं । ऐल्किल बेंजीनों के नाइट्रीकरण अभिक्रिया में o-p अनुपात निम्न क्रम में घटता जाता है । उदाहरणार्थ-



वास्तव में होता क्या है कि o- प्रतिस्थापी ऐरोमैटिक यौगिक में o -प्रतिस्थापी तथा आने वाले इलेक्ट्रॉनस्नेही में परस्पर त्रिविमिय अन्तर्किया होती है जिसके फलस्वरूप संक्रमण अवस्था की ऊर्जा बढ़ जाती है एवं वह कम स्थायी हो जाता है ।

(ii) प्रतिस्थापी समूह का +I तथा +M प्रभावों द्वारा इलेक्ट्रॉनिक प्रभाव ।

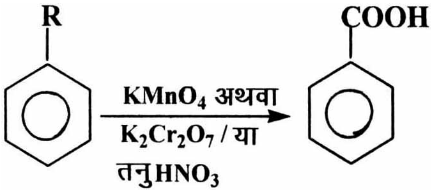
(iii) अभिक्रिया के तापमान का प्रभाव ।

(iv) विलायक का प्रभाव ....आदि ।

13.8 बेंजीन व्युत्पन्नों की पार्श्व श्रृंखला अभिक्रियाएँ (Side chain reactions of Benzene derivative)

बेंजीन व्युत्पन्नों की पार्श्व श्रृंखला अभिक्रियाओं में निम्नलिखित अभिक्रियाएँ महत्वपूर्ण हैं

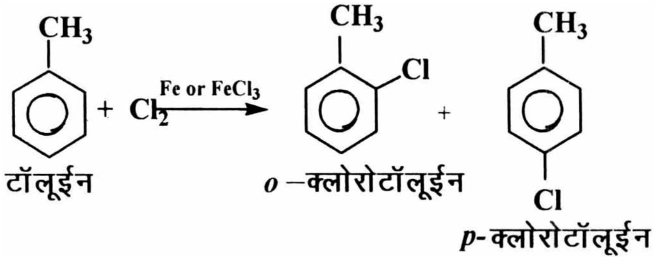
13.8.1 ऑक्सीकरण : ऐल्किल बेंजीन का यदि सम्पूर्ण ऑक्सीकरण करवाया जाए तो ऐल्किल समूह -COOH समूह में परिवर्तित हो जाता है तथा ऐरोमैटिक कार्बोक्सिलिक अम्लों का निर्माण होता है ।



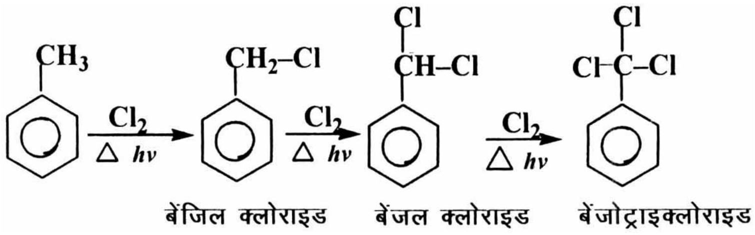
13.8.2 पार्श्व श्रृंखला हैलोजनीकरण या मुक्त मूलक हैलोजनीकरण (Side chain halogenation)

ऐल्किल बेंजीन के हैलोजनीकरण में हैलोजन परमाणु के यौगिक की दो स्थितियों पर आक्रमण करने की संभावना है । हैलोजन ऐरोमैटिक वलय तथा पार्श्व श्रृंखला दोनों पर आक्रमण कर सकता है । पार्श्व श्रृंखला हैलोजनीकरण मुक्ता मूलक प्रतिस्थापन द्वारा होता है जबकि वलय पर हैलोजनीकरण (नाभिकीय हैलोजनीकरण) इलेक्ट्रॉनस्नेही प्रतिस्थापना द्वारा होता है ।

(अ) इलेक्ट्रॉनस्नेही प्रतिस्थापन :-

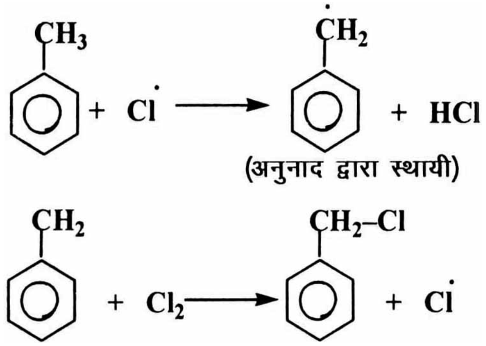


(ब) मुक्त मूलक प्रतिस्थापन:-



मुक्त मूलक प्रतिस्थापन अभिक्रिया की क्रियाविधि इस प्रकार दी जाती है

$$Cl_2 \rightarrow 2\ \dot{Cl}$$

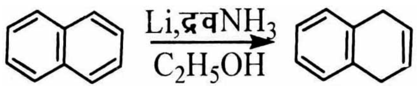


13.9 बर्च अपचयन (Birch reduction)

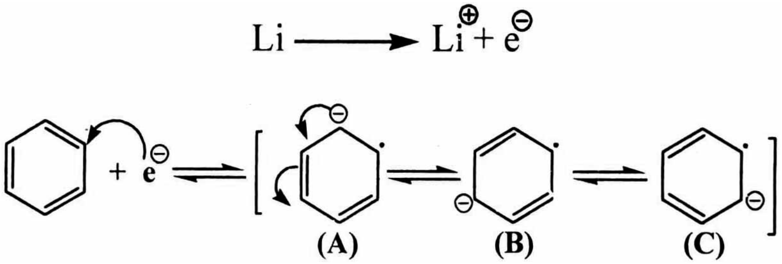
द्रव अमोनिया में धातु (K. या Na य Li) को घोलकर एथेनॉल की उपस्थिति में किसी ऐरोमैटिक यौगिक के साथ अभिक्रिया करवाई जाए तो ऐरोमैटिक वलय का अपचयन हो जाता है । यह अभिक्रिया बर्च अपचयन (Birch Reduction) कहलाती है । उच्च ताप पर एथेनॉल की जगह अमोनिया ही प्रोटोन दाता के रूप में कार्य करता, है । उदाहरणार्थ-

बेंजीन 1,4–साइक्लोहेक्साडाइईन

इसी प्रकार

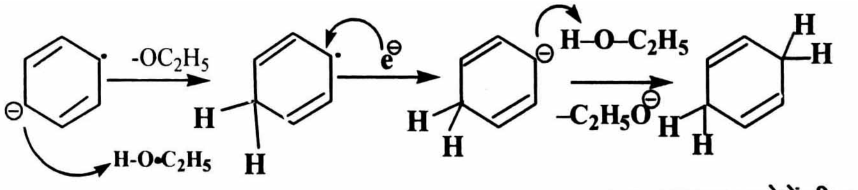


क्रियाविधि - सर्वप्रथम धातु परमाणु के द्‌वारा बेंजीन वलय पर एक इलेक्ट्रॉन का स्थानान्तरण होता है, जिससे एक ऋणायन मुक्त मूलक (Anion redical) का निर्माण होता है जो कि अनुनाद द्‌वारा स्थायी होता है ।



(मध्यवर्ती ऋणायन मुक्त मूलक)

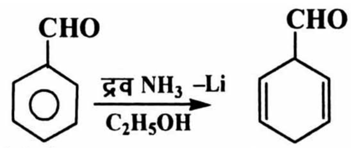
उपरोक्त अनुनादी संरचनाओं में संरचना (ब) सबसे कम अन्तर इलेक्ट्रॉनिक प्रतिकर्षण के कारण सर्वाधिक स्थायी है । संरचना (ब) ऐल्कोहॉल से प्रोटोन ग्रहण कर मुक्त मूलक का निर्माण करती है जो कि पुन: क्षार धातु से इलेक्ट्रॉन ग्रहण कर एक मुक्त मूलक बनाता है । यह मुक्त मूलक ऐल्कोहॉल से प्रोटॉन ग्रहण कर उत्पाद बनाता है



1,4–डाइहाइड्रोबेंजीन

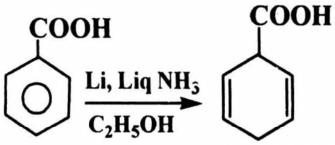
उदाहरण-

(अ)



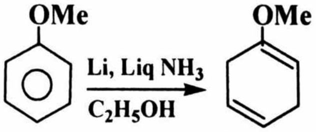
बेजेल्डिहाइड — 1,4- डाइहाइड्रोबेंजेल्डिहाइड

(ब)



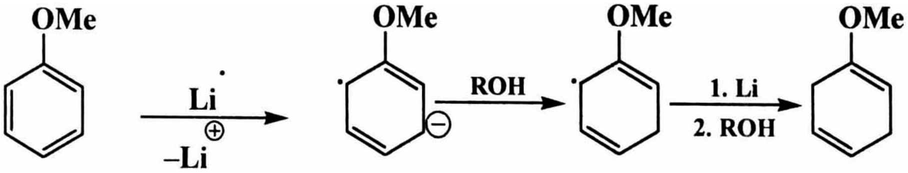
1,4 – डाइहाइड्रोबेंजोइक अम्ल

(स)



2,5 – डाइहाइड्रोमेथॉक्सीबेंजीन
(क्योंकि +M प्रभाव के कारण o, p स्थितियों पर इलेक्ट्रॉन घनत्व अत्यधिक हो जाता है)

उदाहरण (स) की क्रियाविधि निम्न प्रकार दी जा सकती है ।



बोध प्रश्न 3 :
(अ) कैसे प्राप्त करेंगे
(i) बेंजीन से 1,4-साइक्लोहेक्साडाइईन
(ii) टॉलूईन से ट्राइक्लोरोटॉलूईन
(iii) टॉलूईन से O. तथा p-क्लोरोटॉलूईन
(ब) नाभिकीय व पार्श्व श्रृंखला हैलोजनीकरण में प्रमुख विभेद क्या है ?

13.10 सारांश (Summary)

- इलेक्ट्रॉनस्नेही ऐरोमैटिक प्रतिस्थापन अभिक्रियाएँ ऐरोमैटिक वलय का एक प्रमुख अभिलक्षण हैं । जिसमें वलय के हाइड्रोजन परमाणु का किसी इलेक्ट्रॉनस्नेही द्वारा प्रतिस्थापन होता है
- समस्थानिक प्रभाव-समस्थानिक की उपस्थिति के कारण अभिक्रिया वेग पर पड़ने वाला प्रभाव समस्थानिक प्रभाव कहलाता है ।
- नाइट्रीकरण - नाइट्रीकारक मिश्रण (सान्द्र HNO_3 एवं सान्द्र H_2SO_4) के उपयोग द्वारा बेंजीन वलय के हाइड्रोजन परमाणु का नाइट्रो समूह द्वारा प्रतिस्थापन ।
- हैलोजनीकरण- लुइस अम्ल की उपस्थिति में बेंजीन वलय के हाइड्रोजन परमाणु का हैलोजन परमाणु द्वारा प्रतिस्थापन ।

- सल्फोनीकरण - सधूम H_2SO_4 अथवा सान्द्र H_2SO_4 के उपयोग से ऐरोमैटिक वलय के हाइड्रोजन परमाणु का सल्फोनिक अम्ल समूह ($-SO_3H$) द्वारा प्रतिस्थापन ।
- फ्रीडल-क्राफ्ट्स अभिक्रिया - लुइस अम्ल $AlCl_3$ की उपस्थिति में ऐल्किल हैलाइड (RX) अथवा ऐसिल हैलाइड (RCOX) द्वारा ऐरोमैटिक वलय के हाइड्रोजन परमाणु का ऐल्किल या ऐसिल समूह द्वारा प्रतिस्थापन ।
- ऊर्जा अवस्था आरेख - किसी रासायनिक अभिक्रिया में अभिक्रिया कारक से उत्पाद बनने की प्रक्रिया के समय ऊर्जा के परिवर्तन को दर्शाने वाले चित्र को ऊर्जा अवस्था आरेख कहते हैं ।
- दिष्टकारी प्रभाव-यदि किसी ऐरोमैटिक यौगिक की इलेक्ट्रॉनस्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रिया सम्पन्न करवाई जाए तथा o - एवं p - प्रतिस्थापी प्राप्त हो तो ऐसे प्रतिस्थापी समूह o -, P - दिष्टकारी समूह कहलाते है । इसी प्रकार वह प्रतिस्थापी m - दिष्टकारी कहलाते है जो प्रतिस्थापन अभिक्रिया के फलस्वरूप मेटा उत्पाद बनाते हैं ।
- सक्रिय कारक एवं निष्क्रियकारक प्रतिस्थापी-यदि प्रतिस्थापी बेंजीन व्युत्पन्न की इलेक्ट्रॉनस्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रियाएँ बेंजीन की तुलना में तीव्र गति से हो तो इस प्रकार के प्रतिस्थापी सक्रियकारक प्रतिस्थापी कहलाते हैं । इसके विपरीत यदि प्रतिस्थापी बेंजीन व्युत्पन्न की अभिक्रिया बेंजीन की तुलना में मन्द गति से हो तो इस प्रकार के प्रतिस्थापी निष्किय कारक प्रतिस्थापी कहलाते हैं ।
- ऐरोमैटिक इलेक्ट्रॉनस्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रिया के फलस्वरूप बनने वाले उत्पादों का आर्थो / पैरा अनुपात त्रिविमिय बाधा, तापमान, विलायक की प्रकृति तथा प्रेरणिक व मेसोमेरिक प्रभाव पर निर्भर करता है ।
- ऑक्सीकरण तथा पार्श्व-श्रृंखला हैलोजनीकरण बेंजीन व्युत्पनों की प्रमुख पार्श्व-श्रृंखला अभिक्रियाएँ है ।

13.11 शब्दावली (Glossary)

अनुनाद	:	Resonance
अनुनादी संकर	:	Resonance hybrid
इलेक्ट्रॉन अभ्र	:	Electron cloud
ऑक्सीकरण	:	Oxidation
अपचयन	:	Reduction
उत्क्रमणीय अभिक्रिया	:	Reversible reaction
अनुत्कमणीय अभिक्रिया	:	Irreversible reaction
पुनर्विन्यास	:	Rearrangement
प्रेरणिक प्रभाव	:	Inductive Effect
त्रिविमिय बाधा	:	Steric hinderance
संक्रमण अवस्था	:	Transition State
मध्यवर्ती	:	Intermediate

मुक्त मूलक	:	Free radical
मेसोमरी	:	Mesomeric
नाइट्रोसोकरण (नाइट्रोसेशन)	:	Nitrosation

13.12 सन्दर्भ ग्रन्थ (Reference)

13.12.1 आर्गेनिक कैमिस्ट्री-मोरीसन एण्ड बायड, प्रिंटिस हॉल ऑफ इण्डिया,नई दिल्ली ।

13.12.2 आर्गेनिक कैमिस्ट्री-जी. मार्क लूडोन, ऑक्सफोर्ड प्रेस, नई दिल्ली।

13.12.3 रिऐक्शन मेकेनिज्म इन आर्गेनिक केमिस्ट्री-एस .एम. मुखर्जी एण्ड एम.पी.सिंह, मैकमिलन इण्डिया लिमिटेड-दिल्ली ।

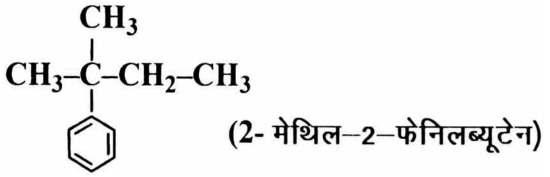
13.13 बोध प्रश्नों के उत्तर

बोध' प्रश्न 1:

(अ) (iii)

(ब) (ii)

(स)



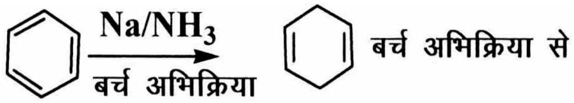
2.

(अ) (iii)

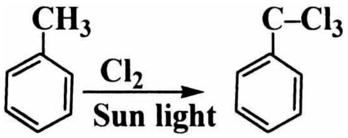
(ब) (iv)

3.

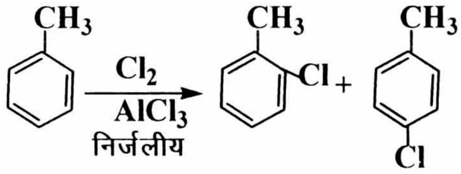
(i)



(ii) क्लोरीन से सूर्य के प्रकाश में अभिक्रिया करवाने से



(iii) निर्जलीय $AlCl_3$ की उपस्थिति में Cl_2 से अभिक्रिया से



2. नाभिकीय हैलोजनीकरण : यह इलेक्ट्रॉनस्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रिया है । पार्श्व श्रृंखला हैलोजनीकरण. यह मुक्ता मूलक प्रतिस्थापन अभिक्रिया है ।

13.14 अभ्यासार्थ प्रश्न (Exercise)

13.14.1 ऐरीनो में इलेक्ट्रोफिलिक प्रतिस्थापन की सामान्य क्रियाविधि को समझाइए । बताइए कि निम्न अभिक्रियाओं की क्रियाविधि क्या होगी?

(i) नाइट्रीकरण (ii) सल्फोनीकरण

(iii) ब्रोमीनीकरण (iv) ऐल्किलीकरण

13.14.2 फ्रीडल-क्राफ्ट्स अभिक्रियाओं से आप क्या समझते हो ? फ्रीडल-क्राफ्ट्स ऐल्किलीकरण के दोषों की विवेचना कीजिए ।

13.14.3 निम्नलिखित पर संक्षिप्त टिप्पणी लिखिए-

(i) किसी समूह का निर्दिशकारी प्रभाव

(ii) सक्रियकारक तथा निष्क्रियकारक समूह

(iii) मेसोमेरी प्रभाव

13.14.4 ऐरीन मध्यवर्ती से आप क्या समझते हो 7 बताइए कि ऐरीन मध्यवर्ती के स्थायित्व के आधार पर किसी समूह का निर्देशकारी प्रभाव कैसे ज्ञात कर सकते हैं?

13.14.5 समझाइए कि क्यों?

(i) -OH समूह o,p निर्दिशकारी एवं सक्रियकारक समूह है ।

(ii) -CI समूह o, p निर्दिशकारी एवं निष्क्रियकारक समूह है ।

(iii) $-NO_2$ समूह m- निर्दिशकारी एवं निष्क्रियकारक समूह है ।

13.14.6 समझाइए कि क्यों ?

(i) हैलोजन वाहक की अनुपस्थिति में बेंजीन वल्य की पार्श्व श्रृंखला में प्रतिस्थापन होता है जबकि हैलोजन वाहक की उपस्थिति में बेंजीन वलय का हैलोजनीकरण होता है ।

(ii) $-NO_2$, -CHO, - COOH एवं CF_3 समूह निष्क्रियणकारी सहित m - दिष्टकारी होते हैं, जबकि - OH , $-NH_2$ एवं - CH_3 समूह सक्रियणकारी सहित o, एवं p दिष्टकारी हैं ।

13.14.7 टॉलूईन के विभिन्न परिस्थितियों में क्लोरीनीकरण से क्या उत्पाद बनते हैं? क्रियाविधि देते हुए स्पष्ट कीजिए ।

इकाई-14 ऐल्किल एवं ऐरिल हैलाइड्स -I (Alkyl and Aryl halides - I)

इकाई की रूपरेखा

14.0 उदेश्य
14.1 प्रस्तावना
14.2 ऐल्किल हैलाइड्स तथा उनका वर्गीकरण
14.3 नामकरण
14.4 सामान्य विरचन की विधियाँ
14.5 संरचना
14.6 भौथ्तक गुणधर्म
14.7 रासायनिक गुणधर्म
14.7.1 द्विअणुक नाभिकस्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रियाएं
14.7.2 एकअणुक नाभिकस्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रियाएं
14.7.3 नाभिकस्नेही अभिक्रियाओं के उदाहरण
14.8 ऐरिल हैलाइड्स एवं उनका वर्गीकरण
14.9 नामकरण
14.10 सामान्य विरचन की विधियाँ
14.11 संरचना
14.12 भौतिक गुणधर्म
14.13 रासायनिक गुणधर्म
14.13.1 नाभिकीय प्रतिस्थापन अभिक्रियाएं
14.13.1.1 इलेक्ट्रॉनस्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रियाएं
14.13.1.2 नाभिकस्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रियाएं
14.13.2 क्लोरीन परमाणु की अभिक्रियाएं
14.14 सारांश
14.15 शब्दावली
14.16 संदर्भ ग्रन्थ
14.17 बोध प्रश्नों के उत्तर
14.18 अभ्यासार्थ प्रश्न

14.0 उद्देश्य (Objective)

इस इकाई के अध्ययन के उपरान्त आपको ऐल्किल एवं ऐरिल हैलाइड के निम्न छवियों के बारे में जानकारी प्राप्त हो जाएगी:-

- ऐल्किल हैलाइड-वर्गीकरण, नामकरण, संरचना एवं विरचन की विभिन्न विधियाँ
- भौतिक गुणधर्म
- रासायनिक अभिक्रियाएं- द्विअणुक नाभिकस्नेही प्रतिस्थापन एवं एक अणुक नाभिकस्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रियाएं एवं उनकी क्रियाविधि
- ऐरिल हैलाइड-वर्गीकरण, नामकरण, संरचना एवं उनके विरचन की विभिन्न विधियाँ, एवं
- रासायनिक अभिक्रियाएं-नाभिकीय प्रतिस्थापन अभिक्रियाएं एवं C-CI आबन्ध की अभिक्रियाएं ।

14.1प्रस्तावना (Introduction)

इस इकाई में हाइड्रोकार्बनों के हैलोजन व्युत्पनों मुख्यतः ऐल्किल ऐरिल हैलाइड्स के विषय में जानकारी दी गई है । हाइड्रोकार्बनों के हैलोजन व्युत्पन्न प्राकृतिक अवस्था में नहीं पाए जाते हैं वरन् संश्लेषित किए जाते हैं । ऐल्किल हैलाइड्स का इनकी अत्याधिक क्रियाशीलता की वजह से संश्लेषित कार्बनिक रसायन (Synthetic organic chemistry) में बहु त उपयोग किया जाता है । इसके अलावा इनका उपयोग बड़े पैमाने पर विलायक प्रसीतक (refrigerants) कीटनाशक (Insecticides) कवकनाशक (Fungicides) आदि के रूप में किए जाते है ।

कार्बनिक रसायन जगत में हाइड्रोकार्बनों के हैलोजन व्युत्पनों का महत्वपूर्ण स्थान है । ऐल्किल हैलाइड्स के वर्गीकरण के विषय में खण्ड 14.2 में बताया गया है । इनके नामकरण, संश्लेषण, संरचना, तथा गुणधर्मों की विस्तृत जानकारी खण्ड 14.3 से 14.7 में दी गई है । इसी प्रकार ऐरिल हैलाइड्स का वर्गीकरण नामकरण संश्लेषण, तथा गुणधर्मों के बारे में खण्ड 14.8 से 14.13 में बताया है ।

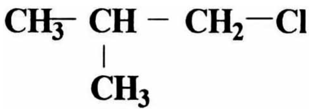
14.2 ऐल्किल हैलाइड्स एवं उनका वर्गीकरण

संतृप्त हाइड्रोकार्बनों के एक या अधिक हाइड्रोजन परमाणुओं को हैलोजन परमाणुओं द्वारा विस्थापित करने पर प्राप्त व्युत्पन्नों को ऐल्केनों के हैलोजन व्युत्पन्न कहते हें इन हैलोव्युत्पन्नों में हैलोजन परमाणुओं की संख्या के आधार पर इन्हें मोनो, डाइ, ट्राई, टेट्रा आदि हैलोजन व्युत्पन्न कहते हैं । जैसे--एक, दो, तीन, चार या अधिक हैलोजन परमाणु वाले हैलोजन व्युत्पन्नों को क्रमशः मोनो, डाइ, ट्राई, टेट्रा या पालि हैलोजन व्युत्पन्न कहते हैं ।

CH_3	$CH_2\ Cl_2$	$CHCl_3$	CCl_4	$C_2\ HCl_5$
मोनोक्लोरो	डाइक्लोरो	ट्राईक्लोरो	टेट्रोक्लोरो	पॉलिक्लोरोएथेन
मेथैन	मेथैन	मेथैन	मेथैन	(पेन्टाक्लोरो एथेन)

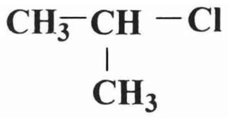
ऐल्केनों (संतृप्त हाइड्रोकार्बनों) के मोनो हैलोजन व्युत्पन्नों को ऐल्किल हैलाइड कहते हैं । इनका सामान्य सूत्र $Cn\ H_{2n+1}\ X$ होता है, इन्हें R - X दर्शाते हैं जहां R ऐल्किल समूह है तथा हैलोजन परमाणु (X= CI, Br, I) ऐल्किल हैलाइडों में हैलोजन युक्त कार्बन के प्रकार के आधार पर इन्हें तीन वर्गो में वर्गीकृत करते हैं:-

14.2.1 प्राथमिक ऐल्किल हैलाइड (Primary Alkyl halides) : यदि ऐल्किल हैलाइड में हैलोजन परमाणु किसी प्राथमिक कार्बन परमाणु से जुड़ा रहता है तो उसे प्राथमिक ऐल्किल हैलाइड कहते हैं। प्राथमिक को p या 1^0 से' भी व्यक्त करते हैं ।

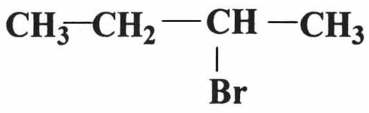
CH_3 –CH_2–Br CH_3–CH_2– CH_2–I   

एथिल ब्रोमाइड   n-प्रोपिल आयोडाइड   आइसो ब्यूटिल क्लोराइड

14.2.2 द्वितीयक ऐल्किल हैलाइड (Secondary alkyl halides) : जब हैलोजन परमाणु किसी द्वितीयक कार्बन से जुड़ा रहता है तो उसे द्वितीयक ऐल्किल हैलाइड कहते हैं । द्वितीयक को s या 2^0 भी व्यक्त किया जा सकता है ।

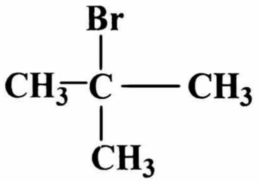


आइसो प्रोपिल क्लोराइड

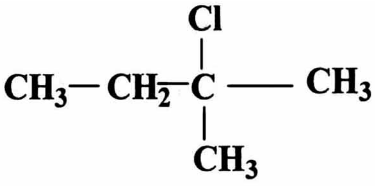


***s*- ब्यूटिल ब्रोमाइड**

14.2.3 तृतीयक ऐल्किल हैलाइड, (Tertiary alkyl halides): जब हैलोजन परमाणु किसी तृतीयक कार्बन से जुड़ा रहता है, उसे तृतीयक ऐल्किल हैलाइड कहते हैं । तृतीयक को t अथवा 3^0 से भी व्यक्त करते हैं ।



***t*- ब्यूटिल ब्रोमाइड**



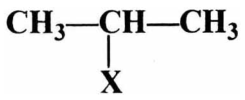
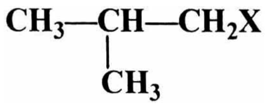
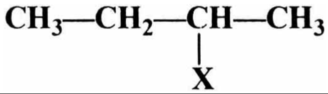
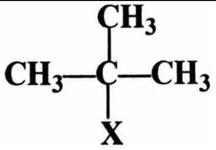
***t*- पेन्टिल क्लोराइड**

14.3 नामकरण (Nomenclature):

नामकरण की रूढ पद्धति में ऐल्केन के मोनों हैलोजन व्युत्पन्न को तदनुरूपी ऐल्किल समूह का हैलाइड कहते हैं, जबकि आई. यू .पी. ए. सी- पद्धति में हैलोजन को प्रतिस्थापी मानकर हैलोऐल्केन नाम दिया जाता है । सारणी 14.। में चार कार्बन परमाणु तक के ऐल्किल हैलाइड के रूढ नाम तथा आई.यू.पी.ए.सी पद्धति में नाम दिए गए हैं ।

सारणी 12.1

अणु सूत्र एवं संरचना X = CI, Br, I	रूढ़ नाम[a]	आई.यू.पी.ए.सी. नाम[b]
1. CH_3X	मेथिल हैलाइड	हैलोमेथेन
2.C_2H_5-X; (i) CH_3 -CH_2 -X	एथिल हैलाइड	हैलोएथेन

3. C_3H_7X; (i) CH_3-CH_2-CH_2-X (ii) 	प्रोपिल हैलाइड आइसोप्रोपिल हैलाइड	1-हैलाप्रोपेन 2-हैलाप्रोपेन
4.C_6H_9X (i) CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-X (ii) 	n-ब्यूटिल हैलाइड आइसोब्यूटिल हैलाइड	1-हैलाब्यूटेन 1 -हैलो-2-मेथिलप्रोपेन
(iii) 	द्वितीयक ब्यूटिल हैलाइड	2-हैलोब्यूटेन
(iv) 	तृतीयक ब्यूटिल हैलाइड	2-हैलो 2-मेथिलप्रोपेन
a:Cl - क्लोराइड, Br-ब्रोमाइड, I- आयोडाइड b:Cl - क्लोरो, Br-ब्रोमो, I-आयोडो		

बोध प्रश्न 1 : निम्न यौगिक का आई.यू.पी.ए.सी. नामकरण कीजिए ।

14.4 विरचन की सामान्य विधियाँ (General methods for preparation)

14.4.1 ऐल्केनों से (From alkanes) : ऐल्केनों के हैलोजनीकरण से ऐल्किल हैलाइड बनाए जाते हैं ।

$$R - H + X_2 \rightarrow R - X + H - X$$

(X= CL,Br)

(i) ऐल्केनों का हैलोजनीकरण (क्लोरीनीकरण या ब्रोमीनीकरण) पराबैंगनी प्रकाश, उच्चताप या उत्प्रेरक की उपस्थिति में होता है ।

(ii) ऐल्केनों का हैलोजनीकरण मुक्त-मूलक प्रतिस्थापन क्रियाविधि से होता है ।

(iii) हैलोजनीकरण में हैलोजनों की अभिक्रियाशीलता का क्रम इस प्रकार है.

$$F_2 > Cl_2 > Br_2 > I_2$$

ऐल्केन की फ्लुओरीन के साथ ऊष्माक्षेपी(exothermic) अभिक्रिया होती है । यह अत्यन्त तीव्र गति से होती है तथा विस्फोटक होती है जबकि आयोडीनीकरण एक ऊष्माशोषी (endothermic) अभिक्रिया है तथा यह उत्क्रमणीय (reversible) होती है । अत: आयोडीनीकरण में किसी ऑक्सीकारक पदार्थ की उपस्थिति की आवश्यकता होती है ।

(iv) ऐल्केन में हाइड्रोजन परमाणु के हैलोजन परमाणु द्‌वारा प्रतिस्थापन का क्रम इस प्रकार है:

$$3^0 - H > 2^0 - H > 1^0 - H$$

$$CH_3-CH_3 \xrightarrow[h\nu \text{ or } \Delta]{Cl_2} CH_3CH_2Cl$$

(क्लोरोएथेन)

$$CH_3-CH_3 \xrightarrow[h\nu \text{ or } \Delta]{Br_2} CH_3CH_2Br$$

(ब्रोमोएथेन)

$$CH_3-CH_2-CH_3 \xrightarrow[h\nu \text{ or } \Delta]{Cl_2} CH_3CH_2CH_2Cl + CH_3-\underset{\underset{Cl}{|}}{CH}-CH_3$$

1—क्लोरोप्रोपेन (45%) 2—क्लोरोप्रोपेन (55%)

$$CH_3-CH_2-CH_3 \xrightarrow[h\nu \text{ or } \Delta]{Br_2} CH_3-CH_2-CH_2Br + CH_3-\underset{\underset{Br}{|}}{CH}-CH_3$$

1—ब्रामोप्रोपन (3%) 2—ब्रामोप्रोपेन (97%)

$$CH_3-\overset{\overset{CH_3}{|}}{CH}-CH_3 \xrightarrow[h\nu \text{ or } \Delta]{Cl_2} CH_2-\overset{\overset{CH_3}{|}}{CH}\,CH_2Cl + CH_3-\underset{\underset{Cl}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{CH}}-CH_3$$

1—क्लोरो—2—मेथिलप्रोपेन (64%) 2—क्लोरो—2—मेथिलप्रोपेन (36%)

$$CH_3-\overset{\overset{CH_3}{|}}{CH}-CH_3 \xrightarrow[h\nu \text{ or } \Delta]{Br_2} CH_3-\overset{\overset{CH_3}{|}}{CH}\,CH_2Br + CH_3-\underset{\underset{Br}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}}-CH_3$$

1—ब्रोमो—2—मेथिलप्रोपेन (1%) 2—ब्रोमो—2—मेथिलप्रोपेन (99%)

कुछ उपयोगी एवं महत्त्वपूर्ण ऐल्किलहैलाइडों (विशेषतः क्लोराइड) को सीधे ऐल्केन के क्लोरीनीकरण द्वारा औद्योगिक रूप से बनाया जाता है । यद्यपि इसमें क्लोरोऐल्केन का मिश्रण प्राप्त होता है परन्तु उन्हें प्रभाजी आसवन द्वारा अलग कर लिया जाता है ।

$$CH_4 \xrightarrow[\Delta]{Cl_2} CH_3Cl \xrightarrow[\Delta]{Cl_2} CH_2Cl_2 \xrightarrow[\Delta]{Cl_2} CHCl_3 \xrightarrow[\Delta]{Cl_2} CCl_4$$

ऐल्केन का आयोडीनीकरण आयोडीन के साथ आक्सीकारक अभिकर्मकों (जैसे सान्द्र HNO_3, HIO_4 Or HIO_3) की उपस्थिति में गर्म करके किया जाता है -

$CH_4 + I_2 \rightleftharpoons CH_3I + HI$

$HI + 5HOI_3 \rightarrow 3I_2 + 3H_2O$

ऑक्सीकारक, HI को ऑक्सीकृत कर देता है जिससे आयोडिन की अभिक्रिया अग्रिम दिशा में अग्रसर हो जाती है ।

14.4.2 ऐल्कीन से (From alkenes): ऐल्कीन की हैलोजन अम्ल (HX= HCl, HBr या HI) के साथ इलेक्ट्रॉन स्नेही योगात्मक अभिक्रिया से ऐल्किल हैलाइड बनते हैं ।

$$R-CH=CH_2 + H-X \longrightarrow R-\underset{\displaystyle X}{\underset{|}{CH}}-CH_3$$

$$CH_3-CH=CH_2 + H-Cl \longrightarrow CH_3-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}}-CH_3$$

2–क्लोरोप्रोपेन

(i) हैलोजन अम्ल का ऐल्कीन के कार्बन-कार्बन द्विआबन्ध पर योग मार्कोनीकोफ नियम के अनुसार होता है ।

(ii) हैलोजन अम्लों की ऐल्कीन के प्रति अभिक्रियाशीलता का क्रम HI > HBr > HCl

परन्तु जब ऐल्कीनों की अभिक्रिया H- Br के साथ परॉक्साइड की उपस्थिति में कराई जाती है तो H- Br का योग मार्कोनीकोफ नियम के विपरीत होता है । इसे **परॉक्साइड प्रभाव (Peroxide effect)** या **खराश प्रभाव (Khrasch effect)** कहते हैं ।

$$CH_3-CH=CH_2 + HBr \xrightarrow{Peroxid} CH_3-CH_2-CH_3Br$$

1 -ब्रोमोप्रोपीन

14.4.3 **ऐल्कोहॉलो से (From Alcohols)**

14.4.3.1 हैलोजन अम्लों की अभिक्रिया से: ऐल्किल हैलाइड बनाने की यह अत्यन्त ही प्रचलित विधि है । जब ऐल्कोहॉल की हैलोजन अम्ल (हाइड्रोजन हैलाइड) के साथ अभिक्रिया कराते है तो ऐल्कोहॉल का -OH समूह नाभिकस्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रिया द्वारा हैलोजन परमाणु से प्रतिस्थापित हो जाता है तथा ऐल्किल हैलाइड बनते हैं ।

$$R-OH+ \rightarrow R-X + H_2O$$

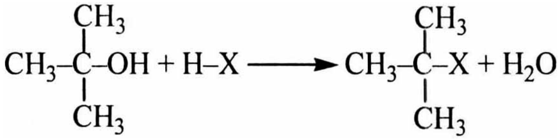
(i) हैलोजन अम्लों (-X) की अभिक्रियाशीलता का क्रम इस प्रकार है :

HI > HBr > HCl > HF

(ii) एल्कोहॉल की H -X के प्रति अभिक्रिया का क्रम निम्न प्रकार से है.

तृतीक > द्वितीयक > प्राथमिक

(iii) तृतीय ऐल्कोहॉल H-Cl तथा H-Br के साथ सुगमतापूर्वक कमरे के ताप पर ही अभिक्रिया करके तृतीयक ऐल्किल हैलाइड बनाते हैं ।



(iv) द्वितीय व प्राथमिक ऐल्कोहॉल H-Br के साथ सल्फ्यूरिक अम्ल की उपस्थिति में गर्म करके ऐल्किल ब्रोमाइड बनाते हैं ।

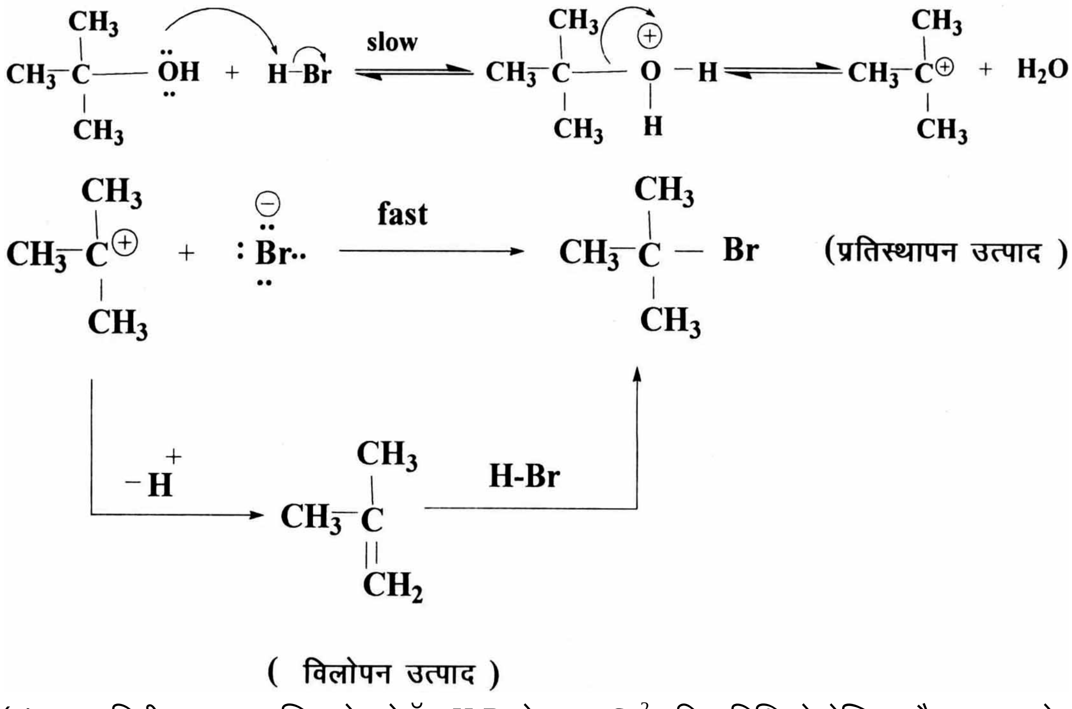
$$CH_3 - CH_2OH + H - Br \xrightarrow[H_2SO_4]{\Delta} CH_3 - CH_2 - Br + H_2O$$

(v) जबकि प्राथमिक एवं द्वितीय ऐल्कोहॉल H- Cl के साथ लुइस अस्त, $ZnCl_2$ उत्प्रेरक की उपस्थिति में ही अभिक्रिया करके ऐल्किल हैलाइड बनाते हैं.

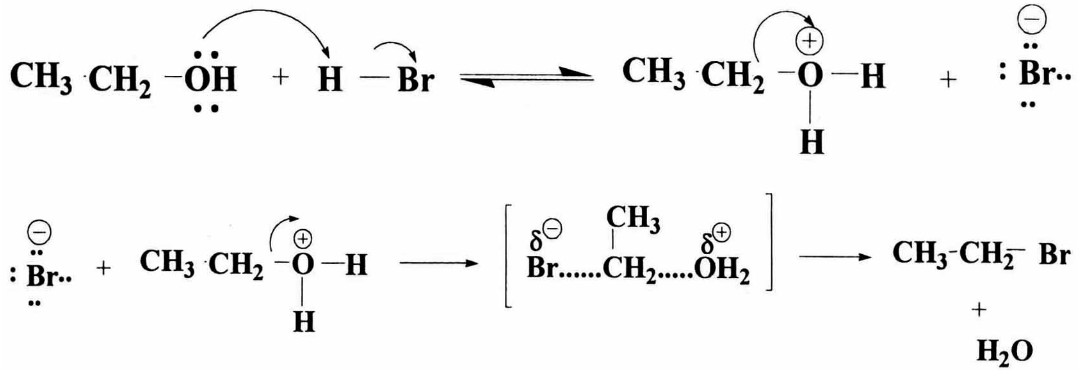
$$CH_3 - CH_2OH + H - Cl \xrightarrow{ZnCl_2} CH_3 - CH_2 - Cl + H_2O$$

क्रियाविधि -

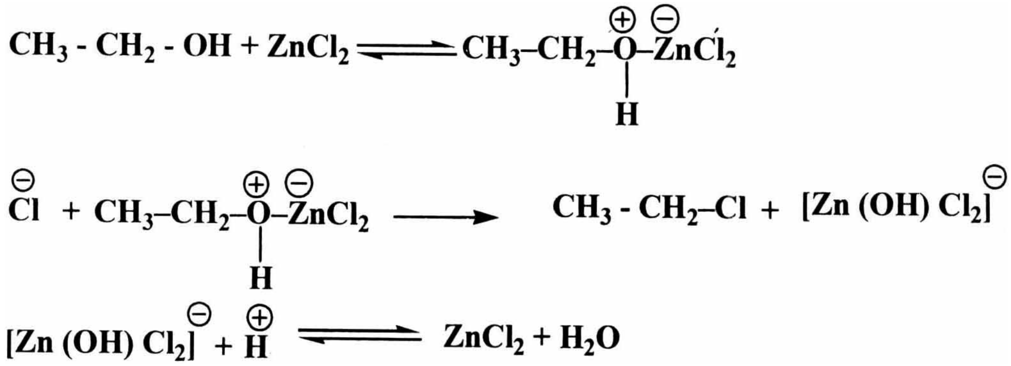
(अ) तृतीयक ऐल्कोहॉल की H-X(X-Cl, Br) के साथ अभिक्रिया $S_N{}^1$- क्रियाविधि द्वारा होती है, क्योंकि इसमें स्थायी तृतीयक कार्बोकैटायन बनता है ।



(ब) द्वितीयक व प्राथमिक ऐल्कोहॉल H-Br के साथ $S_N{}^2$- क्रियाविधि से ऐल्किल हैलाइड बनते हैं ।



(स) प्राथमिक एल्कोहॉल की H-Cl के साथ अभिक्रिया में $ZnCl_2$ उत्प्रेरक की आवश्यकता होती है क्योंकि क्लोराइड आयन (Cl), ब्रोमाइड (Br) तथा आयोडाइड (I) आयनों की अपेक्षा एक दुर्बल नाभिकस्नेही (Weaker nucleophile) हैं ।



लुकास परिक्षण इसी अभिक्रिया पर आधारित है क्योंकि लुकास अभिकर्मक (सान्द्र HCl + $ZnCl_2$) की प्राथमिक, द्वितीयक तथा तृतीयक ऐल्कोहॉल के साथ अभिक्रियाशीलता का क्रम इस प्रकार होता है:

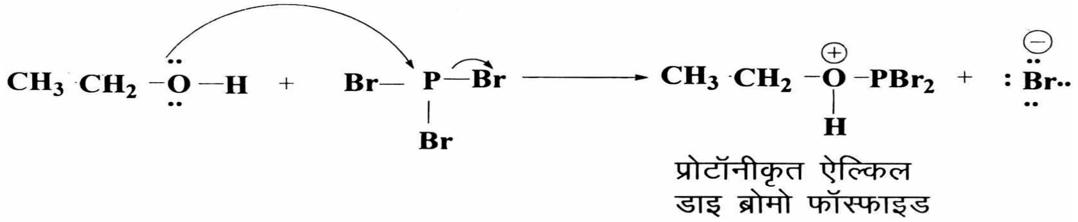
तृतीयक > द्वितीयक > प्राथमिक

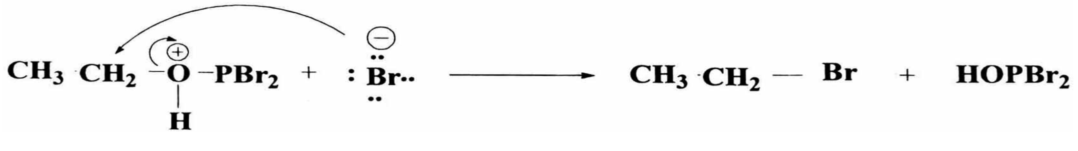
14.4.3.2 फॉस्फोरस ट्राइब्रोमाइड की अभिक्रिया से प्राथमिक व द्वितीय ऐल्कोहॉल फास्फोरस ट्राइब्रोमाइड से अभिक्रिया करके ऐल्किल ब्रोमाइड बनाते हैं ।

$$3R-OH+PBr_3 \rightarrow 3R-Br+H_3PO_3$$

फॉरफोरस अम्ल

क्रियाविधि : यह अभिक्रिया S_N^2 क्रियाविधि से सम्पन्न होती है तथा प्रारम्भ में प्रोटॉनीकृत ऐल्किल डाइब्रोमोफॉस्फाइट बनता है:





इस प्रकार ऐल्कोहॉल के तीन अणु फास्फोरस ट्राइब्रोमाइड के एक अणु से अभिक्रिया करके तीन अणु ऐल्किल ब्रोमाइड बनाते हैं ।

14.4.3.3 थायोनिल क्लोराइड की अभिक्रिया से: प्राथमिक एवं द्वितीय ऐल्कोहॉल, थायोनिल क्लोराइड के साथ क्षार, पिरीडीन की उपस्थिति में अभिक्रिया करके ऐल्किल हैलाइड बनाते हैं ।

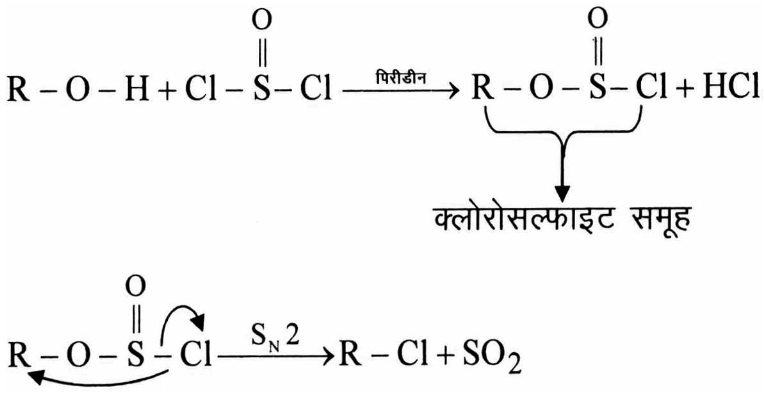
$$R-O-H+SOCl_2 \xrightarrow{\text{पिरीडीन}} R-Cl+SO_2+HCl$$

क्रियाविधि :

(i) यह अभिक्रिया $S_N{}^2$ क्रियाविधि से सम्पन्न होती है ।

(ii) इसमें कार्बोकैटायन नहीं बनता है । इस कारण पुनर्विन्यासित उत्पाद नहीं बन पाता है ।

(iii) इस क्रियाविधि में -OH समूह क्लोरोसल्पाइट समूह में परिवर्तित हो जाता है जो कि बहुत अच्छा अवशिष्ट समूह (leaving group) है एवं अस्थाई है, तथा SO_2 एवं क्लोराइड आयन में कम कर ऐल्किल क्लोराइड बनाता है ।



14.4.4 हैलोजन - विनियम विधि द्वारा (By halogen – exchange method): एल्किल आयोडाइड बनाने के लिए इस विधि को प्रयुक्त किया जाता है । इस विधि में, ऐल्किल क्लोराइड या ऐल्किल ब्रोमाइड की सोडियम आयोडाइड के साथ ऐसीटोन (विलायक) को उपस्थिति में क्रिया कराने पर ऐल्किल आयोडाइड प्राप्त होते हैं ।

$$CH_3-\underset{\underset{X}{|}}{CH}-CH_3+NaI \xrightarrow[\text{विलायक}]{\text{ऐसीटोन}} CH_3-\underset{\underset{I}{|}}{CH}-CH_3+NaX$$

(X = Cl or Br)

सोडियम आयोडाइड ऐसीटोन में विलेय होता है जबकि सोडियम ब्रोमाइड एवं सोडियम क्लोराइड ऐसीटोन में अविलेय होते है जो कि छानकर अलग किए जाते हैं ।

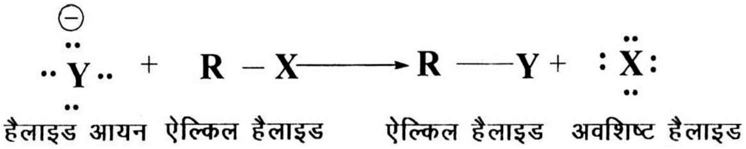
इस अभिक्रिया को फिंकैल्सटाइन अभिक्रिया (Finkelstein reaction) कहते हैं ।

इस विधि से ऐल्किल फ्लुओराइड भी बना सकते हैं । इसके लिए ऐल्किल फ्लुओराइड ब्रोमाइड या आयोडाइड की अभिक्रिया पोटेशियम फ्लुओराइड के साथ उच्च क्वथनांक वाले ऐल्कोहॉल, एथिलीन ग्लाइकॉल (विलायक) की उपस्थिति में कराते है ।

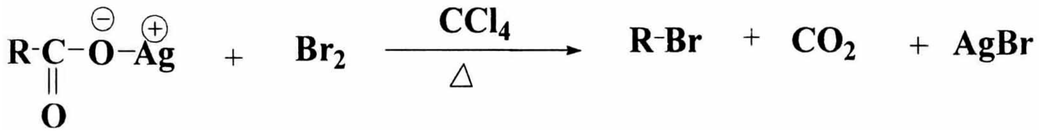
$$CH_3-CH_2-CH_2-Br+KF \xrightarrow[\text{125° डिग्री}]{\text{एथिलीन ग्लाइकॉल}} CH_3-CH_2-CH_2-F+KBr$$

ऐल्किल फ्लुओराइड का क्वथनांक सभी ऐल्किल हैलाइडों से कम होता हैं, अत: इसे आसवन द्वारा मिश्रण से पृथक कर लिया जाता है । अन्य विधियों से ऐल्किल फ्लुओराइड नहीं बनाया जा सकते हैं । अत: यह ऐल्किल फ्लुओराइड बनाने की उपयोगी विधि है ।

क्रियाविधि: हैलोजन विनिमय नाभिकस्नेही प्रतिस्थापन (Nucleophilic substitution) क्रियाविधि द्वारा सम्पन्न होता है जिसमें एक हैलोजन दूसरे हैलोजन से प्रतिस्थापित हो जाता है ।

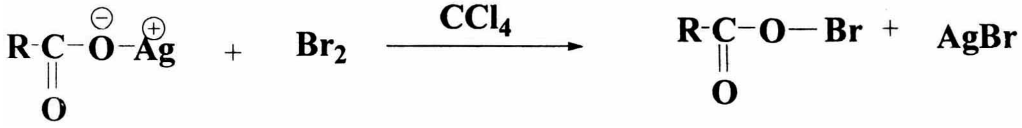


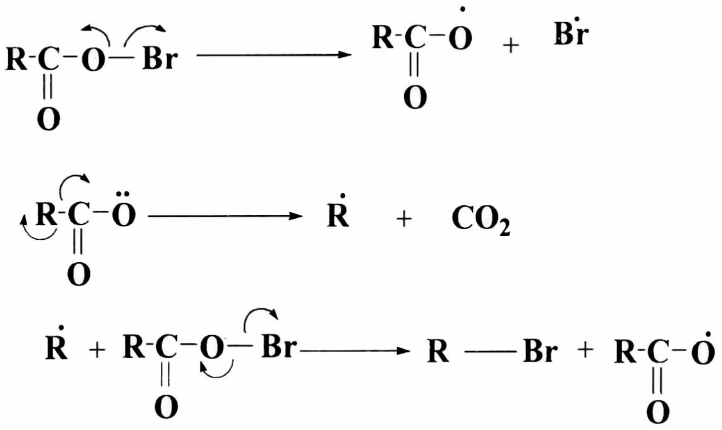
14.4.5 हुन्सडीकर अभिक्रिया द्वारा (By Hunsdiecker reaction) :ऐल्किल ब्रोमाइड बनाने की यह एक उपयुक्त विधि है । इस विधि में मोनोकार्बोक्सिलिक अम्ल के रजत लवण की कार्बन टेट्राक्लोराइड विलयन में ब्रोमीन के साथ अभिक्रिया कराने से एल्किल ब्रोमाइड बनते है ।



इस अभिक्रिया में विकार्बोक्सिलीकरण (decarboxylation) तथा ब्रोमीनीकरण (bromination) होता है ।

क्रियाविधि : यह अभिक्रिया मुक्त-मूलक क्रियाविधि द्वारा निम्न पदों में सम्पन्न होती हैं



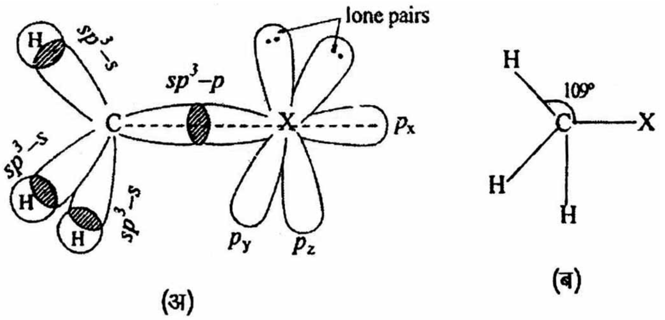


क्रिस्टल-फ्रिथ संशोधन (Cristal – Frith modification) : ऐल्किल ब्रोमाइड उत्पाद की मात्रा बढ़ाने के लिए हुन्सडीकर अभिक्रिया में संशोधन किया गया । इसके अनुसार मोनोकार्बोक्सिलिक अन्त तथा ब्रोमीन को HgO (मरक्यूरिक ऑक्साइड) की उपस्थिति में गर्म करते हैं।

$$R-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-OH + Br_2 \xrightarrow[\Delta]{HgO} R-Br + CO_2$$

14.5 संरचना (Structure)

ऐल्किल हैलाइड में कार्बन का Sp^3- संकरित कक्षक हैलोजन के अर्द्धपूरित p- कक्षक से अतिव्यापन करता है जिसके फलस्वरूप कार्बन-हैलोजन सिग्मा (σ)-आबन्ध बनता है । इस अतिव्यापन के लिए, फ्लुओरीन -2p कक्षक, क्लोरीन -3p कक्षक, ब्रोमीन - 4p कक्षक तथा आयोडीन -5p कक्षक का उपयोग करते हैं । अत: जैसे-जैसे हैलोजन परमाणु का आकार बढ़ता जाता है उसी तरह ऐल्किल हैलाइडों में कार्बन-हैलोजन आबन्ध की लम्बाई भी बढ़ती जाती है एवं आबन्ध अपेक्षाकृत कमजोर भी हो जाता है । ऐल्किल हैलाइडों की चतुष्फलकीय ज्यामिति होती है चित्र 14.1 (अ) तथा इनमें H-C-X आबन्ध कोण लगभग 109^0 के होते हैं (चित्र 14.1 (ब) ।

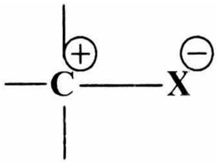


चित्र 14.1 (अ) ऐल्किल हैलाइड की चतुष्फलकीय संरचना

चित्र 14.1 (ब) ऐल्किल हैलाइड में H – C -X आबन्ध कोण

आबन्ध की प्रकृति (Nature of C- X bond):

ऐल्किल हैलाइडों में कार्बन-हैलोजन आबन्ध ध्रुवीय प्रकृति का होता है । कार्बन की अपेक्षा हैलोजनों की विद्युत ऋणता (C = 2.5 F=4.0, Cl = 3.0, Br = 2.87, I= 2.55) अधिक होती है जिससे कार्बन-हैलोजन आबन्ध के इलेक्ट्रॉन युग्म को हैलोजन परमाणु अपनी ओर आकर्षित कर लेता है । इस कारण कार्बन पर आशिक धन आवेश तथा हैलोजन पर आंशिक ऋणावेश आ जाता है अर्थात् सहसंयोजक आबन्ध में ध्रुवता आ जाती है।



इन यौगिकों में x की विद्युतऋणता बढ़ने के साथ साथ आबन्ध में ध्रुवता बढ़ती है।

14.6 भौतिक गुणधर्म (Physical properties)

(1) इस श्रेणी के निम्नतर ऐल्किल हैलाइड जैसे CH_3CI, CH_3Br, CH_3CH_2CI सामान्य ताप पर गैसीय अवस्था में होते है । इनके अतिरिक्त C_{18} तक के ऐल्किल हैलाइड द्रव अवस्था होते हैं तथा C_{18} से उच्च ऐलिकल हैलाइड ठोस होते हैं ।

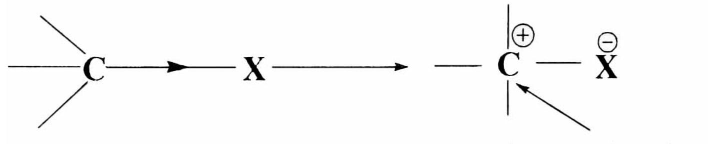
(2) ऐल्किल हैलाइड के क्वथनांक उनके संगत ऐल्केन के क्वथनांक से अधिक होते हैं क्योंकि ऐल्किल हैलाइडों के अणुओं में द्विधुक्द्विधुव आकर्षण बल (dipole- dipole attraction) व वान्डरवाल्स आकर्षण बल (van der Waals attraction) अधिक हैं । समान ऐल्किल समूह युक्त विभिन्न हेलोजन परमाणु वाले ऐल्किल हैलाइडों के क्वथनांक क्रम निम्न प्रकार से होता है :

(3) R-I>R–Br>R-Cl>R-F

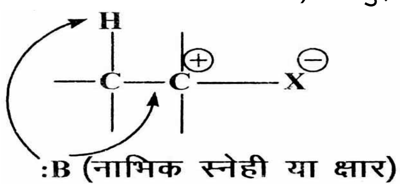
(4) ऐल्किल हैलाइडों में ध्रुवीय गुण ते हैं । अत: ऐल्किल फ्लुओराइडों को छोड़कर अन्य ऐल्किल हैलाइड जल में अल्प मात्रा में घुलनशील हैं क्योंकि यह जल के साथ हाइड्रोजन आबन्ध नहीं बनाते हैं, लेकिन कार्बनिक विलायकों में ऐल्किल हैलाइड विलेय हैं । यह जल से भारी होते हैं ।

14.7 रासायनिक गुणधर्म (Chemical properties)

ऐल्किल हैलाइड में हैलोजन परमाणु sp^3 संकरित कार्बन से जुड़ा रहता है कार्बन-हैलोजन आबन्ध में कार्बन परमाणु की विद्युतऋणता हैलोजन परमाणु (X) की विद्युतऋणता से बहुत अल्प है । विद्युतऋणतों में अन्तर होने के कारण C -X आबन्ध के इलेक्ट्रॉन युग्म का इन दोनों परमाणुओं के बीच असमान वितरण हो जाता है । इस प्रकार अधिक विद्युतऋणता वाला हैलोजन परमाणु आंशिक रूप ऋणावेशित तथा कम विद्युतऋणता वाला कार्बन परमाणु आंशिक धनावेशित हो जाता है । अत: कार्बन-हैलोजन आबन्ध की ध्रुवीय प्रकृति के कारण आंशिक रूप से धनावेशित कार्बन को इलेक्ट्रॉनस्नेही केन्द्र भी कहते हैं ।



अत: ऐल्किल हैलाइड में विद्युतऋणी हैलोजन परमाणु के sp^3 संकरित कार्बन से जुड़े होने के कारण दो प्रकार की अभिक्रियाएं सम्भव हैं क्योंकि किसी भी नाभिकस्नेही के आक्रमण के लिए ऐल्किल हैलाइड गे दो उपयुक्त स्थान हैं: (क) इलेक्ट्रॉन स्नेही कार्बन, (ख) हाइड्रोजन परमाणु जो कि हβ-कार्बन (हैलोजन परमाणु से आबन्धित कार्बन के निकटवर्ती कार्बन) से जुड़ा रहता है ।



(आक्रमण के लिए दो उपयुक्त स्थान)

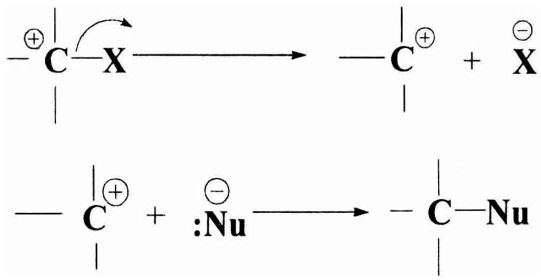
अत: ऐल्किल हैलाइड में दो प्रकार की अभिक्रियाएं होती हैं जो कि नाभिकस्नेही 'के आक्रमण के स्थान पर निर्भर करती हैं

(i) नाभिकस्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रियाएं (Nucleophilic substitution reaction)

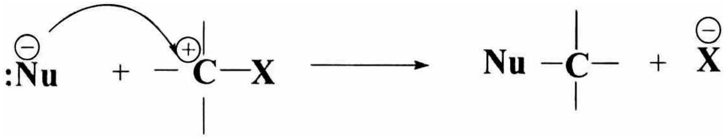
(ii) विलोपन अभिक्रियाएं (Elimination reaction)

(i) नाभिकस्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रिया: अगर नाभिकस्नेही का आक्रमण इलेक्ट्रॉनस्नेही कार्बन पर होता है तो इस कार्बन से जुड़ा हैलोजन परमाणु हैलाइड आयन के रूप में अलग हो जाता है ।यह अभिक्रिया चूंकि एक नाभिकस्नेही के द्वारा प्रारम्भ होती है इसलिए इसे नाभिकस्नेही अभिक्रिया (S_N) कहते हैं । प्रतिस्थापन अभिक्रिया दो प्रकार की द्वारा सम्पन्न होती है:

(अ) यह अभिक्रिया दो पदों में होती है । प्रथम पद में कार्बन-हैलोजन आबन्ध का विषमांश (heterolytic) विखण्डन धीमी गति से होता है जिसके फलस्वरूप कार्बोकैटायन बनता है तथा प्रथम पद में बना हुआ कार्बोकैटायन दूसरे पद में शीघ्रता से नाभिकस्नेही से योग करके नाभिकस्नेही प्रतिस्थापन उत्पाद बनता है।



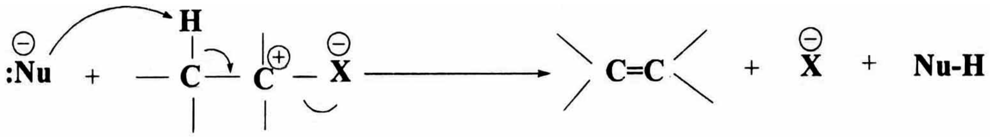
(ब) नाभिकस्नेही, इलेक्ट्रॉनस्नेही कार्बन केन्द्र की तरफ आकर्षित होकर आबन्ध बनाता है तथा साथ ही साथ कार्बन-हैलोजन आबन्ध टूट जाता है तथा हैलोजन परमाणु हैलाइड आयन के रूप में निकल जाता है । यह क्रिया एक ही पद में सम्पन्न हो जाती है



(ii) विलोपन अभिक्रिया

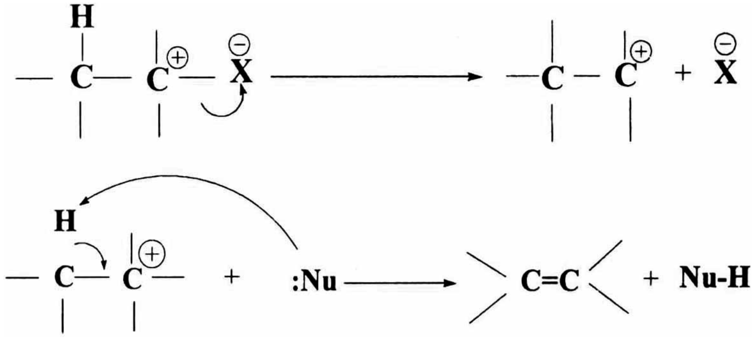
विलोपन अभिक्रियाएं भी दो प्रकार की क्रियाविधियों द्वारा सम्पन्न होती हैं:

(अ) इस क्रियाविधि में नाभिकस्नेही एक क्षार की तरह कार्य करता है जो कि β - कार्बन से जुड़े हाइड्रोजन परमाणु को प्रोटॉन के रूप में हटाता है तथा कार्बन-हाइड्रोजन आबन्ध का इलेक्ट्रॉन युग्म कार्बन-कार्बन द्विआबन्ध बनाता है और कार्बन-हैलोजनआबन्ध टूटने के बाद हैलोजन परमाणु हैलाइड आयन के रूप में अलग हो जाता है । यह क्रियाविधि एक ही पद में निम्न प्रकार से- सम्पन्न होती है:



(ब) इस क्रियाविधि के प्रथम पद में कार्बन-हैलोजन आबन्ध का धीमी गति से विषमांश विखंडन द्वारा कार्बोनियम आयन बनता है । दूसरे पद में नाभिकस्नेही एक क्षार की तरह कार्य करता है तथा

कार्बोनियम आयन के β -कार्बन से जुड़े हुए हाइड्रोजन परमाणु को प्रोटॉन के रूप में निकाल देता है, इसके फलस्वरूप ऐल्कीन बन जाती है । अत: यह क्रियाविधि दो पदों में निम्न प्रकार से सम्पन्न होती है:

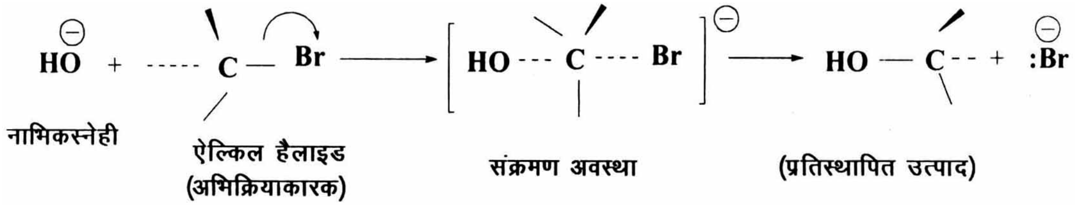


इन दोनों ही प्रकार की क्रियाविधियों में बहुत अधिक समानता होने के कारण दोनों ही अभिक्रियाएं एक-दूसरे की प्रतिद्वन्द्वी होती हैं । अत: ऐल्किल हैलाइड की अभिक्रिया नाभिकस्नेही अभिकर्मक द्वारा किस क्रियाविधि द्वारा सम्पन्न होती हैं - यह विभिन्न कारकों, जैसे ऐल्किल हैलाइड की संरचना, नाभिकस्नेही अभिकर्मक की प्रकृति तथा विलायक की प्रकृति पर निर्भर करता है ।

बोध प्रश्न 2 : ऐल्किल हैलाइड नाभिकस्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रिया क्यो देते है?

14.7.1 द्विअणुक नाभिकस्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रिया (S_N^2) (Bimolecular Nucleophilic substitution reaction) :

प्राथमिक तथा कुछ द्वितीयक ऐल्किल हैलाइड इस क्रियाविधि से प्रतिस्थापन अभिक्रिया देते हैं । यह क्रिया एक ही पद में होती है । S_N^2 अभिक्रिया में नाभिकस्नेही, इलेक्ट्रॉन न्यून कार्बन पर हैलोजन परमाणु की विपरीत दिशा (पीछे) से आक्रमण करता है जिस गति से नाभिकस्नेही इलेक्ट्रॉन न्यून कार्बन के निकट पहुँचकर आबन्ध बनाता है, लगभग उसी गति से हैलोजन परमाणु आबन्धित युग्म को खींचता हुआ दूर होता जाता है । यह
अभिक्रिया धीरे-धीरे होती है तथा इसे गति निर्धारक पद कहते हैं । 'जिसके परिणामस्वरूप संक्रमण अवस्था प्राप्त होती है जिसमें नाभिकस्नेही एवं अवशिष्ट समूह आंशिक आबन्ध द्वारा कार्बन से जुड़े रहते हैं । संक्रमण अवस्था से हैलाइड आयन तीव्रता से अलग होकर प्रतिस्थापन उत्पाद बनाता है ।



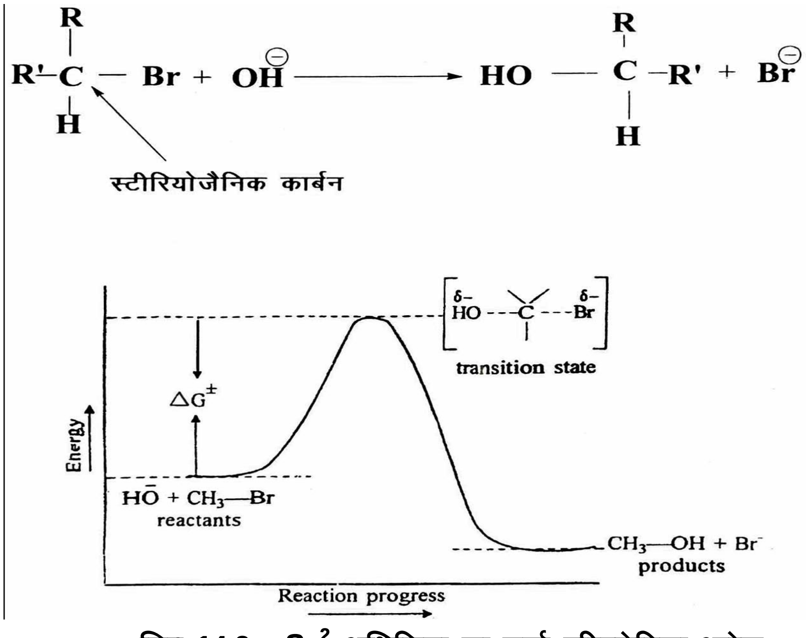
इस अभिक्रिया के प्रायोगिक प्रेक्षणों से स्पष्ट होता है कि अभिक्रिया का दर मेथिल ब्रोमाइड हैलाइड) तथा हाइड्रॉक्साइड आयन की सान्द्रता पर निर्भर करता है ।

अभिक्रिया का दर $\alpha\ [CH_3 - Br]\ [\overset{\ominus}{OH}]$

$$= k\ [CH_3 - Br]\ [\overset{\ominus}{OH}]$$

अत: यदि मेथिल ब्रोमाइड की सान्द्रता अभिक्रिया मिश्रण में दुगुनी कर दी जाए तथा हाइड्रॉक्साइड आयन की सान्द्रता स्थिर रखी जाए, तो अभिक्रिया का दर भी दुगुना हो जाता है । इसी प्रकार यदि मेथिल ब्रोमाइड की सान्द्रता स्थिर रखकर, हाइड्रॉक्साइड आयनों की सान्द्रता दुगुनी कर देते हैं तो भी अभिक्रिया का दर दुगुना हो जाता है । अत: यह अभिक्रिया द्‌वितीय कोटि गतिकी (Second order kinetics) का अनुसरण करती है तथा अभिक्रिया का दर, एक अणु मेथिल ब्रोमाइड व एक अणु हाइड्रॉक्साइड आयन पर निर्भर करता है । अत: यह द्‌विअणुक अभिक्रिया (bimolecular reaction) है । इस प्रकार की अभिक्रियाओं को द्‌विअणुक नाभिकस्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रियाएं कहते हैं तथा इन्हें S_N2 द्‌वारा प्रदर्शित किया जाता है ।

$S_N{}^2$ अभिक्रियाओं में विपरीत विन्यास वाला प्रतिस्थापन उत्पाद बनता है क्योंकि इस अभिक्रिया में नाभिकस्नेही आशिक धनावेशित कार्बन या इलेक्ट्रॉनस्नेही कार्बन केन्द्र, जिस पर हैलोजन समूह जुड़ा रहता है, पर अवशिष्ट समूह की विपरीत दिशा से आक्रमण करता है । अत: ऐल्किल हैलाइड, जिसमें हैलोजन परमाणु त्रिविमजीनी (stereogenic centre) कार्बन से जुड़ा रहता है, किसी नाभिकस्नेही अभिकर्मक से $S_N{}^2$- क्रियाविधि द्‌वारा अभिक्रिया करता है तो प्राप्त होने वाले प्रतिस्थापन उत्पाद का विन्यास ऐल्किल हैलाइड (अभिक्रियाकारक) के विन्यास का विपरीत (प्रतीपित inverted) होता है । अत: हमेशा $S_N{}^2$- क्रियाविधि वाली अभिक्रियाओं में विन्यास (configuration) का प्रतीपन (inversion) हो जाता है । इस प्रतीपन को वाल्डन प्रतीपन (Walden inversion) कहते हैं (जिसका विस्तृत अध्ययन आप इकाई-4 में कर चुके है।)



चित्र 14.2 : $S_N{}^2$ अभिक्रिया का ऊर्जा परिच्छेदिका आरेख

$S_N{}^2$ अभिक्रिया की दर साधारणतया निम्न कारकों द्वारा प्रभावित होती है -

(अ) **ऐल्किल हैलाइड की संरचना -** विभित्र ऐल्किल हैलाइडों की $S_N{}^2$ अभिक्रिया में अभिक्रियाशीलता का क्रम निम्न प्रकार है -

CH_3X > प्राथमिक > द्वितीयक > तृतीयक ऐल्किल हैलाइड

$S_N{}^2$ - अभिक्रियाओं में कोई भी मध्यवर्ती नहीं बनता अपितु संक्रमण अवस्था द्वारा अभिक्रिया पूर्ण होती है । इस संक्रमण अवस्था में नाभिकस्नेही तथा हैलोजन परमाणु कार्बन से आंशिक आबन्ध से जुड़े रहते हैं । अतः अगर ऐल्किल हैलाइड में ऐल्किल समूह का आकार बड़ा होता है तो वह त्रिविम विन्यासी बाधा (steric hindrance) उत्पन्न करता है जिसके फलस्वरूप संक्रमण अवस्था की ऊर्जा बढ़ जाती है तथा स्थायित्व कम हो जाता है एवं अभिक्रिया का दर कम हो जाती हैं ।

(ब) **अवशिष्ट समूह की प्रकृति -** अभिक्रियाओं के दर पर अवशिष्ट समूह (हैलोजन परमाणु की प्रकृति का भी प्रभाव पड़ता है क्योंकि निकलने वाला समूह ऋणआवेशित होता है । किसी अवशिष्ट समूह की क्षारकता घटने के साथ-साथ उसके हटने की प्रवृत्ति बढ़ती जाती है । अतः विभित्र हैलोजनों की हटने की प्रवृत्ति निम्न क्रम में बढ़ती हैं क्योंकि हैलाइड आयनों की क्षारकता इसी क्रम में घटती है ।

$$\overset{\ominus}{F} < \overset{\ominus}{Cl} < \overset{\ominus}{Br} < \overset{\ominus}{I}$$

अतः इस आधार पर ऐल्किल हैलाइड की अभिक्रियाशीलता का क्रम $S_N{}^2$ अभिक्रिया में इस प्रकार होता है -

$$R - F < R - Cl^{\bullet} < R - Br < R - I$$

(स) **नाभिकस्नेही की सान्द्रता एवं अभिक्रियाशीलता -** $S_N{}^2$ अभिक्रिया के गति निर्धारक पद में नाभिकस्नेही व ऐल्किल हैलाइड दोनों भाग लेते हैं, अतः नाभिकस्नेही की सान्द्रता बढ़ने के साथ अभिक्रिया की गति बढ़ती हैं । नाभिकस्नेही की अभिक्रियाशीलता से भी अभिक्रिया की गति बढ़ती है । कुछ नाभिकस्नेही अभिकर्मकों की अभिक्रियाशीलता (नाभिकस्नेहिता) का क्रम निम्न प्रकार है -

(i) नाभिकस्नेहियों के एक समूह में, जिनमें प्रत्येक में नाभिकस्नेही परमाणु समान होता है, नाभिकस्नेहिता क्षारकता के समानान्तर होती है ।

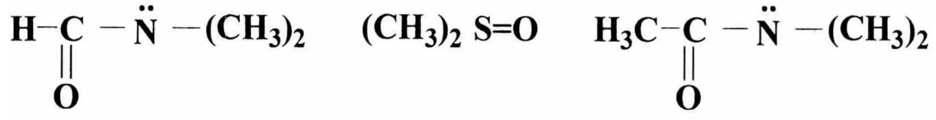
जैसे- $R\overset{\ominus}{O} > \overset{\ominus}{O}H > RCO\overset{\ominus}{O} > R-OH > H_2O$ (क्षारकता का क्रम)

(ii) आवर्तसारणी के एक ही वर्ग के अन्तर्गत परमाणु के आकार के बढ़ने के साथ नाभिकस्नेहिता बढ़ती जाती है । अतः हैलाइड आयनों की नाभिकस्नेहिता का क्रम -

$$\overset{\ominus}{I} > \overset{\ominus}{Br} > \overset{\ominus}{Cl} > \overset{\ominus}{F}$$

अतः नाभिकस्नेही की नाभिकस्नेहिता अधिक होने से $S_N{}^2$ अभिक्रिया का दर भी बढ़ जाता हैं ।

(द) **विलायक-की प्रकृति -** ध्रुवीय अप्रोटिक विलायक में S_N^2 अभिक्रिया का दर प्रोटिक विलायक की अपेक्षा अधिक होता है। अप्रोटिक विलायक वह होते हैं जिनके अणुओं में हाइड्रोजन परमाणु सीधे प्रबल विद्युतऋणी तत्व से जुड़ा हुआ नहीं हो, जैसे -



DMF DMSO DMA

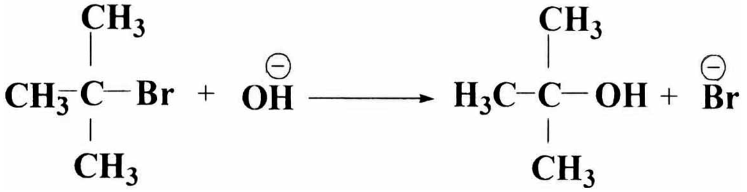
बोध प्रश्न 4 : $CH_3CH_2CH_2Cl$ एवं $CH_3CH_2CH_2I$ में से कौनसा S_{N2}) क्रियाविधि द्वारा तेजी से अभिक्रिया करेगा ? कारण दीजिए ।

5: निम्न नाभिकस्नेहियों के जोड़ों में से अधिक अभिक्रियाशील नाभिकस्नेही कौनसा है?

(i) H_2O एवं H_2S (ii) $\overset{\ominus}{RS}$ एवं $\overset{\ominus}{RO}$

14.7.2 एक अणुक. नाभिकस्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रिया (S_N^2) (Unimolecular Nucleophilic substitution reaction) :

तृतीयक ब्यूटिल ब्रोमाइड (हैलाइड) का जलीय सोडियम हाइड्रॉक्साइड विलयन के साथ जल - अपघटन S_N^1 अभिक्रिया का उदाहरण है:-



इस अभिक्रिया के प्रायोगिक प्रेक्षणों से स्पष्ट होता है कि अभिक्रिया का दर केवल तृतीयक ब्यूटिल ब्रोमाइड की सान्द्रता पर ही निर्भर करता है, OH- आयन की सान्द्रता पर नहीं ।

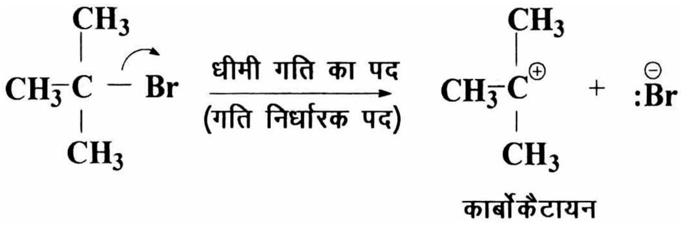
अभिक्रिया का दर α $[(CH_3)_3\ C - Br]$

$= K\ [(CH_3)_3\ C - Br]$

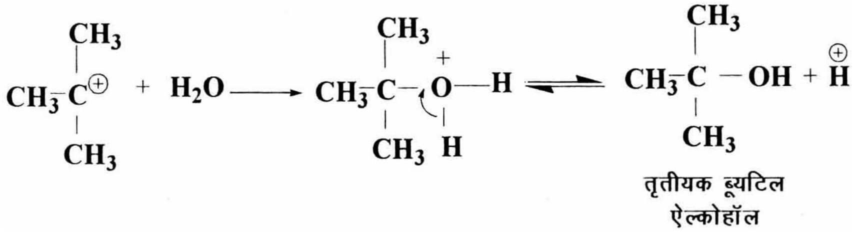
अर्थात् इस अभिक्रिया का दर केवल ऐल्किल हैलाइड की सान्द्रता द्वारा ही प्रभावित होती है तथा नाभिकस्नेही की सान्द्रता का अभिक्रिया दर पर प्रभाव नहीं पड़ता है। अत: यदि तृतीय ब्यूटिल ब्रोमाइड की सान्द्रता को दुगुना कर देते हैं तो अभिक्रिया का दर भी दुगुनी हो जाती है। अत: यह अभिक्रिया प्रथम कोटि की अभिक्रिया है ।

S_N^1 - क्रियाविधि दो पदों में सम्पन्न होती है.

प्रथम पद : प्रथम पद धीमी गति से होता है तथा यह गति निर्धारक पद (Rate determining step) कहलाता है। इस पद में कार्बन-हैलोजन आबन्ध के विषमांश विखण्डन द्वारा कार्बोकैटायन (Carbocation or Carbonium ion) बनता है, जो कि प्रेरण प्रभाव, अनुनाद व अतिसंयुग्मन प्रभाव के कारण स्थायी हो जाता है ।

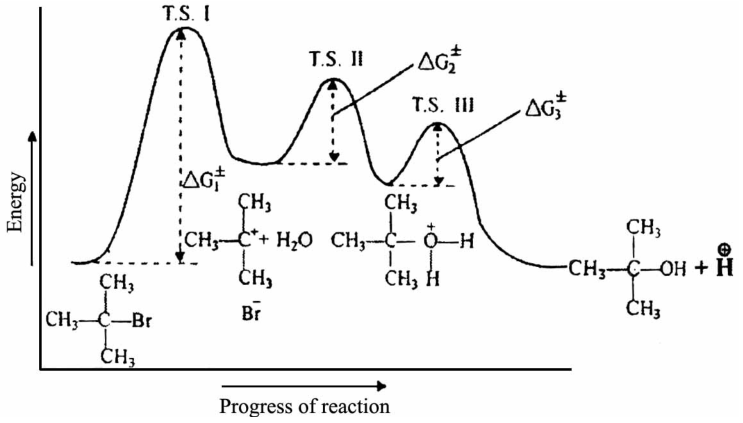


द्वितीय पद : यह पद तीव्र गति से सम्पन्न होता है । इस पद में, प्रथम पद से बना हुआ कार्बोकैटायन शीघ्रता से नाभिकस्नेही से अभिक्रिया कर लेता है तथा प्रतिस्थापित उत्पाद बनाता है ।



तृतीयक ब्यूटिलोक्सोनियम आयन

प्रथम पद की अभिक्रिया उच्च सक्रियण ऊर्जा वाली ऊष्माशोषी अभिक्रिया है तथा इसके लिए आवश्यक ऊर्जा जल की उच्च आयनीकरण क्षमता द्वारा प्रदान की जाती है । क्योंकि जल, प्रथम पद में बनने वाले कार्बोकैटायन तथा ऐनायन को चारों तरफ से घेर लेता है तथा उन्हें स्थायित्व प्रदान करता है एवं इस स्थायीकरण से ऊर्जा निकलती है ।

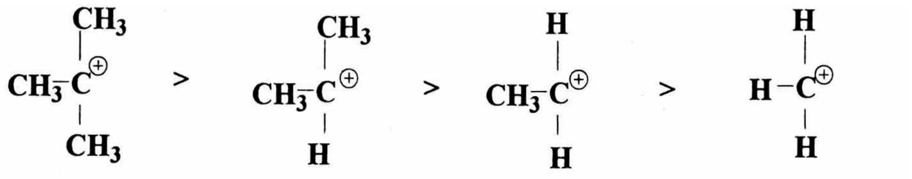


चित्र 14.3 S_N1 अभिक्रिया का ऊर्जा परिच्छेदिका आरेख

तृतीयक ब्यूटिल ब्रोमाइड के S_N1 क्रियाविधि से क्षारीय जलअपघटन का ऊर्जा परिच्छेदिका आरेख

S_N1 अभिक्रिया की दर निम्न कारकों पर निर्भर करती है -

(अ) ऐल्किल हैलाइड की संरचना - वह ऐल्किल हैलाइड जो आयनीकृत होकर स्थायी कार्बोनियम आयन बनाते हैं उनमें S_N1 अभिक्रिया होती है । अत: ऐल्किल कार्बोनियम आयन का स्थायित्व का क्रम इस प्रकार होता है.



अत: ऐल्किल हैलाइडों की अभिक्रियाशीलता भी कार्बोनियम आयन के स्थायित्व के अनुसार ही होगी ।

3^0 'ऐल्किल हैलाइड > 2^0 ऐल्किल हैलाइड, >1^0 ऐल्किल हैलाइड > मेथिल हैलाइड

(ब) अवशिष्ट समूह की प्रकृति - S_N1 अभिक्रियाओं में प्रथम पद गति निर्धारक पद होता है जिसमें ऐल्किल हैलाइड के कार्बन-हैलोजन आबन्ध के विषमांश विखण्डन से मध्यवर्ती कार्बोकैटायन बनता है । अवशिष्ट समूह का निकलकर जाना कार्बोकैटायन के स्थायित्व पर निर्भर करता है । अत: तृतीयक ऐल्किल हैलाइड की अभिक्रियाशीलता अधिक होती है क्योंकि यह अधिक स्थायी तृतीय कार्बोकैटायन बनाते हैं । समान ऐल्किल समूह वाले ऐल्किल हैलाइडों में जिनमें हैलोजन परमाणु भिन्न-भिन्न होते हैं, अभिक्रिया का दर अवशिष्ट समूह के प्रकृति पर निर्भर करती है । अच्छे अवशिष्ट समूह वह आयन होते हैं जो ऋण आवेश को अत्यधिक प्रभावी रूप से स्थायित्व देते हैं । अत: दुर्बल क्षार अच्छे अवशिष्ट समूह होते हैं क्योंकि दुर्बल क्षार कार्बन से मजबूती से जुड़े नहीं रहते हैं तथा आबन्ध आसानी से टूट सकता है । इस प्रकार ऐल्किल आयोडाइड सबसे अधिक अभिक्रियाशील होता है तथा ऐल्किल फ्लुओराइड सबसे कम अभिक्रियाशील होता है ।

R- I > R - Br > R - Cl > R - F

(स) विलायक की प्रकृति - ध्रुवीय प्रोटिक विलायकों में S_N1 अभिक्रिया तेजी से होती है, क्योंकि ध्रुवीय विलायक जिनका परावैद्युत-स्थिरांक (dielectric constant) अधिक होता है, संक्रमण अवस्था, जो कि कार्बोकैटायन बनाती है, का विलायकन करके संकमण ऊर्जा को कम कर देते हैं, इसके फलस्वरूप अभिक्रिया का दर बढ जाता है ।

बोध प्रश्न 6 : निम्न ऐल्किल हैलाइडों को उनकी S_N1 अभिक्रिया ओं में अभिक्रियाशीलता के क्रम में लिखिए: आइसोप्रोपिल ब्रोमाइड, प्रोपिल ब्रोमाइड, तृतीय ब्यूटिल ब्रोमाइड तथा मेथिल ब्रोमाइड ।

7: निम्न जोड़े में से उस यौगिक को पहचानिए जो S_N1 - अभिक्रिया में अधिक तेजी से अभिक्रिया करता है -

(i) आइसोप्रोपिल ब्रोमाइड या आइसोब्यूटिल ब्रोमाइड

(ii) तृतीयक ब्यूटिल ब्रोमाइड या तृतीय ब्यूटिल आयोडाइड

14.7.3 नाभिकस्नेही अभिक्रियाओं के उदाहरण : ऐल्किल हैलाइड संश्लेषित महत्व के यौगिक हैं जिनमें प्रतिस्थापन अभिक्रिया द्वारा हैलोजन परमाणु को अन्य क्रियात्मक समूहों द्वारा विस्थापित करक C-O , C-S, C-N और C-C आबन्धों वाले अनेक यौगिकों हरा संश्लेषण किया जा सकता है ।

(i) हाइड्रॉक्साइड आयन द्‌वारा प्रतिस्थापन (ऐल्कोहॉलों का संश्लेषण): ऐल्किल हैलाइड, पोटैशियम हाइड्रॉक्साइड या सिल्वर ऑक्साइड के जलीय विलयन के साथ अभिक्रिया करने पर ऐल्कोहॉल देते हैं ।

$$R - X + KOH \xrightarrow{H2O} R - OH + KX$$

$$R - X + AgOH \xrightarrow{H2O} R - OH + Ag\ X$$

$$(Ag_2\ O + H_2\ O)$$

(ii) ऐल्काइनाइड आयन द्‌वारा प्रतिस्थापन (ऐल्काइनों का संश्लेषण): ऐल्किल हैलाइडों की सोडियम ऐल्काइनाइड के साथ अभिक्रिया से उच्चतर एल्काइनें प्राप्त होती हैं?

$$R - X + R - C \equiv \overset{\ominus\oplus}{CNa} \longrightarrow R - C \equiv C - R + NaX$$

(iii) ऐल्कॉक्साइड आयन द्‌वारा प्रतिस्थापन (ईथरों का संश्लेषण) : जब ऐल्किल हैलाइड सोडियम ऐल्कॉक्साइड के साथ गर्म किए जाते हैं तो ऐल्कॉक्सी ऐल्केन (ईथर) प्राप्त होते हैं। यह विलियमसन संश्लेषण (Williamson's synthesis) कहलाता है ।

$$R - X + R'\ \overset{\ominus\oplus}{ONa} \longrightarrow R - O - R' + Na\ X$$

$$C_2\ H_5 - X + C_2\ H_5ONa \rightarrow C_2\ H_5 - O - C_2\ H_5 + Na\ X$$

(iv) कार्बोक्सिलेट आयन द्‌वारा प्रतिस्थापन (एस्टरों का संश्लेषण): जब ऐल्किल हैलाइड को मोनोकार्बोक्सिलिक अम्ल के सिल्वर लवण के ऐल्कोहॉली विलयन के साथ गर्म करते हैं तो एस्टर का निर्माण होता है ।

$$R - X + R' - \overset{\overset{O}{\|}}{C} - O - Ag \longrightarrow R' - \overset{\overset{O}{\|}}{C} - OR + Ag\ X$$

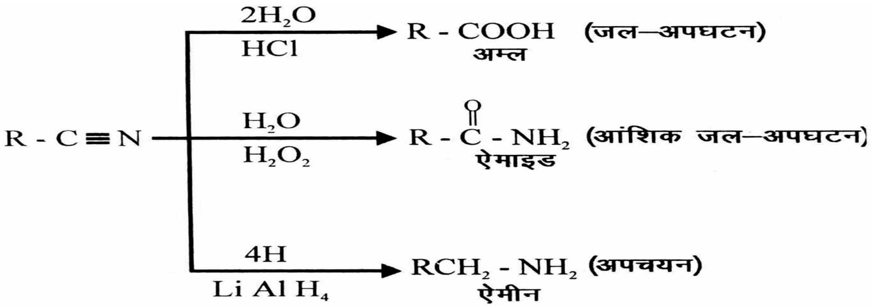
(v) हाइड्रोजन सल्फाइड आयन द्‌वारा प्रतिस्थापन (थायोल या मर्केप्टन का संश्लेषण) : जब ऐल्किल हैलाइड, पोटैशियम हाइड्रोन सल्फाइड के एल्कोहॅली विलयन के साथ अभिक्रिया करते हैं तो ऐल्केन थायोल या मर्केप्टन बनाते हैं ।

$$R - X + \overset{\oplus\ominus}{K\ SH} \longrightarrow R - SH + K\ X$$

(vi) सायनाइड आयन द्‌वारा प्रतिस्थापन (नाइट्राइलों का संश्लेषण) : ऐल्किल हैलाइडों की पोटैशियम सायनाइड के ऐल्कोहॉली विलयन के साथ अभिक्रिया करते हैं तो ऐल्केन सायनाइड (नाइट्राइल) बनते हैं ।

$$R - X + KCN \xrightarrow{C_2H_2OH} R - CN + KX$$

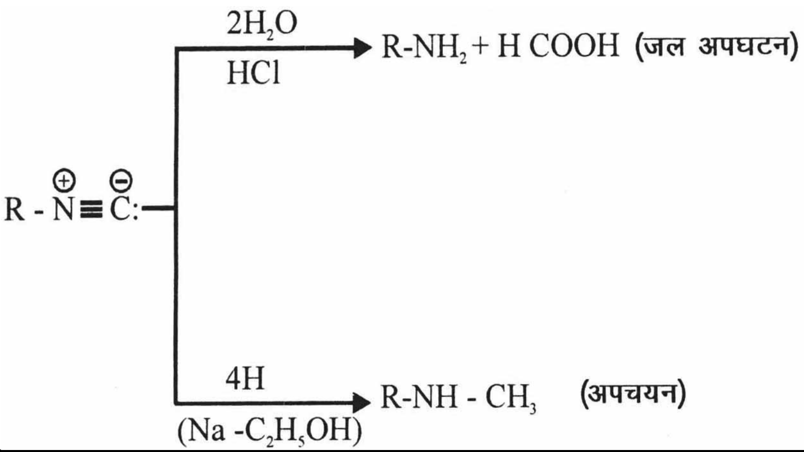
ऐल्किल सायनाइडों को कार्बोक्सिलिक अम्लों, ऐमाइडों व ऐमीनों में परिवर्तित किया जा सकता है ।



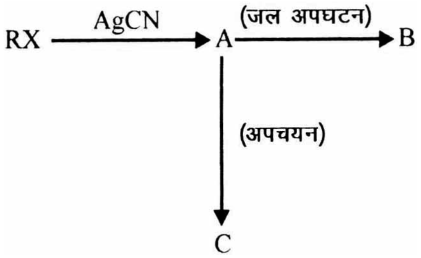
(vii) **आइसोसायनाइड आयन द्‌वारा प्रतिस्थापन (आइसोसायनाइडों का संश्लेषण) :** यदि ऐल्किल हैलाइडों की सिल्वर सायनाइड के साथ अभिक्रिया कराई जाती है तो ऐल्किल आइसोसायनाइड बनते हैं ।

$$\mathbf{R{-}X + Ag\,CN \longrightarrow R - \overset{\oplus}{N} \equiv \overset{\ominus}{C}: + Ag - X}$$

ऐल्किल आइसोसायनाइड जलअपघटन से प्राथमिक ऐमीन प्रदान करते हैं जबकि अपचयन से द्‌वितीयक ऐमीन बनाते हैं ।



बोध प्रश्न 8 : अभिक्रिया क्रम में A, B , C को पहचानिए।



9 : अभिक्रिया क्रम में A, B, C को पहचानिए

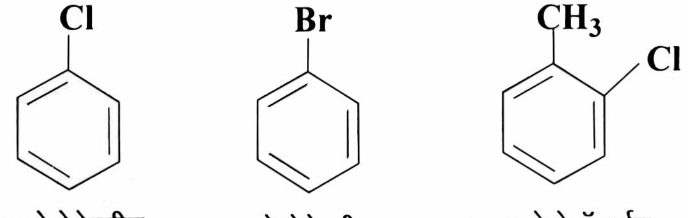
$$A \xrightarrow{KCN} B \xrightarrow{4H} C$$

14.8 ऐरिल हैलाइड एवं उनका वर्गीकरण

ऐरोमैटिक हैलोजन व्युत्पन्नों में हैलोजन परमाणुओं की स्थिति के आधार पर उन्हें मुख्यतः दो प्रमुख वर्गों में वर्गीकृत करते हैं ।

(अ) नाभिक प्रतिस्थापित हैलोजन यौगिक (ऐरिल हैलाइड):

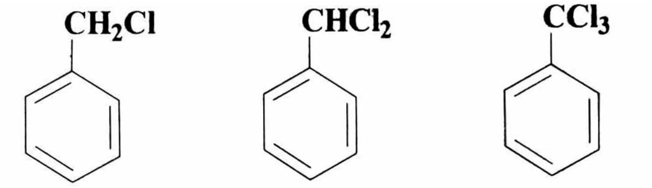
इन यौगिकों में हैलोजन परमाणु बेंजीन वलय या नाभिक से जुड़ा रहता है ।



क्लोरोबेन्जीन ब्रोमोबेन्जीन 2–क्लोरोटॉलूईन

(ब) पार्श्व श्रृंखला प्रतिस्थापित हैलोजन यौगिक (ऐरिल्किल हैलाइड):

इन यौगिकों में हैलोजन परमाणु बेन्जीन वलय से जुड़ा हुआ नहीं होता, बल्कि पार्श्व श्रृंखला (Side chain) (ऐलिफैटिक भाग) से जुड़ा रहता है । इन्हें ऐरिल प्रतिस्थापित ऐल्किल हैलाइड मानते हैं, इस कारण इन यौगिकों को ऐरिल्किल हैलाइड कहते हैं ।



बेंजिल क्लोराइड बेंजल क्लोराइड बेंजो ट्राइक्लोराइड

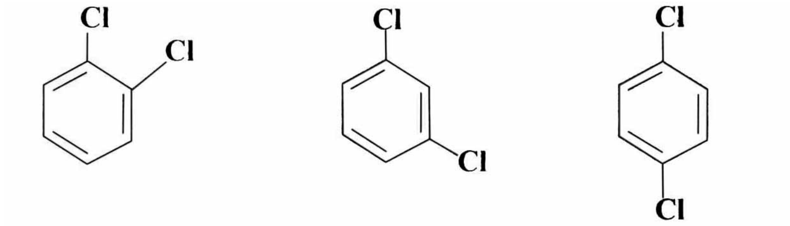
14.9 नामकरण (Nomenclature)

आई.यू.पी.ए.सी. पद्धति के अनुसार ऐरिल हैलाइडों को ऐरोमैटिक हाइड्रोकार्बनों के प्रतिस्थापी उत्पाद मानकर नामकरण किया जाता है । इसके लिए निम्नलिखित नियमों का अनुसरण किया जाता है :

(i) जब हैलोजन परमाणु सीधा बेंजीन वलय से जुड़ा हुआ होता है तो यौगिक के नामकरण के लिए हैलोजन परमाणु के पूर्वलग्न (prefix) हैलो (फ्लुओरो- क्लोरो-, ब्रोमो- या आयडो) को बेंजीन शब्द के पहले जोड़ देते हैं ।

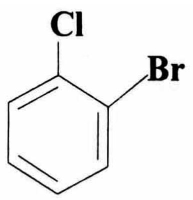
क्लोरोबेंजीन ब्रोमोबेंजीन

(ii) जब दो समान हैलोजन परमाणु बेंजीन वलय से जुड़े होते है तो उनकी वलय में स्थिति लिखकर ऑर्थो (O) मैटा (m) या पेश (p) पूर्वलग्न लगाकर दर्शाते हैं ।

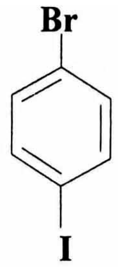


1, 2–डाइक्लोरोबेंजीन (*o*–डाक्लोरोबेंजीन) 1, 3–डाइक्लोरोबेंजीन (*m*–डाक्लोरोबेंजीन) 1, 4–डाइक्लोरोबेंजीन (*p*–डाक्लोरोबेंजीन)

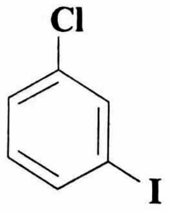
(iii) जब दो असमान हैलोजन परमाणु बेंजीन वलय से जुड़े रहते हैं तो उन्हें अंग्रेजी के क्रम में उनकी वलय में स्थिति के अनुसार पूर्वलग्नित कर देते हैं । बेंजीन वलय का अंकन उस तरफ से किया जाता है जिधर से हैलोजन परमाणुओं को न्यूनतम अंक प्राप्त हों ।



2–ब्रोमोक्लोरोबेंजीन
(*o*–ब्रोमोक्लोरोबेंजीन)

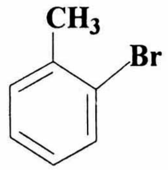


4–ब्रोमोआयडोबेंजीन
(*p*–ब्रोमोआयडोबेंजीन)

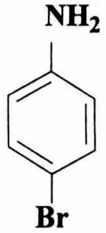


3–क्लोरोआयडोबेंजीन
(*m*–क्लोरोआयडोबेंजीन)

(iv) यदि दोनों प्रतिस्थायी समूह असमान हों (एक हैलोजन तथा दूसरा अन्य हैलोजन नहीं) एवं दूसरा प्रतिस्थापी समूह यौगिक को विशेष नाम देता है, तब यौगिक को विशेष यौगिक का हैलोजन व्युत्पन्न मानते हैं तथा उसी के अनुसार उनका नामकरण करते हैं ।



o-ब्रोमोटॉलूईन

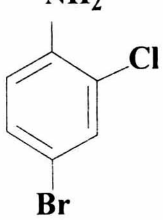


p-ब्रोमोऐनिलीन

(v) यदि वलय से दो से अधिक हैलोजन परमाणु जुड़े रहते हैं तो उनकी बेंजीन वलय में स्थिति संख्या लिखकर प्रदर्शित करते हैं ।

1,2,4- ट्राइब्रोमोबेंजीन

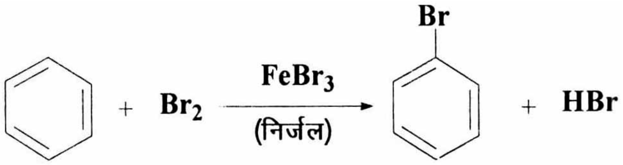
(vi) यदि बेंजीन वलय में किसी अन्य प्रतिस्थापी के अलावा दो असमान हैलोजन परमाणु जुड़े होते हैं तो उन्हें अंग्रेजी वर्णमाला के क्रम में उपयुक्त संख्याओं द्वारा प्रदर्शित करते हैं ।

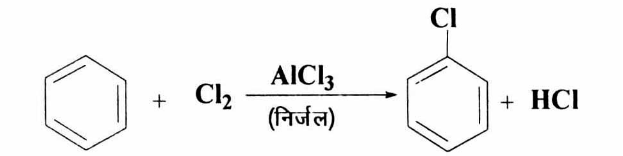


4–ब्रोमो–2–क्लोरोऐनिलीन

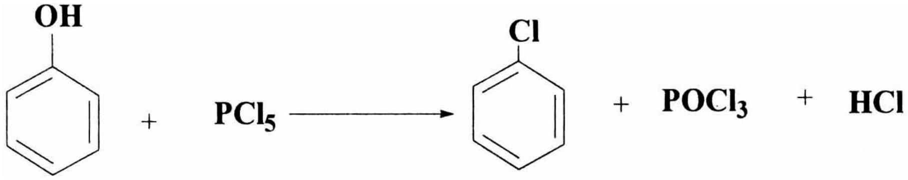
14.10 विरचन की सामान्य विधियाँ (General methods for preparation)

14.10.1 ऐरीनों के हैलोजनीकरण (From halogenations of arenes): एरिल क्लोराइड व रेरिल ब्रोमाइड, ऐरोमैटिक यौगिकों का लुइस अम्ल (हैलोजन वाहक) की उपस्थिति में हैलोजनीकरण (क्लोरीनीकरण व ब्रोमीनीकरण) करके आसानी से बनाए जाते हैं

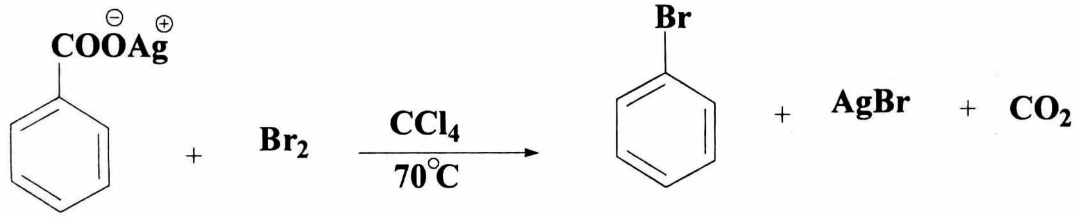




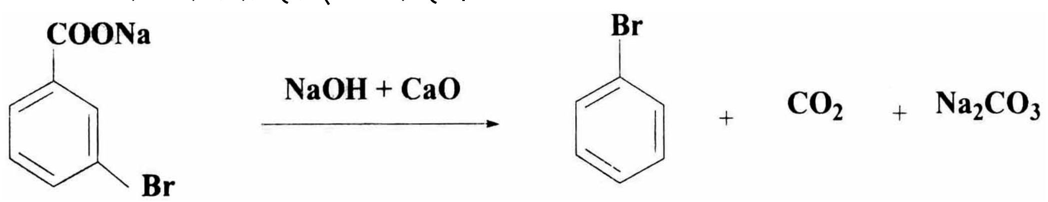
14.10.2 फीनॉलों से (From phenols): यदि फीनॉलों की PCl_5 के साथ अभिक्रिया कराई जाती है तो ऐरिल क्लोराइड प्राप्त होते हैं ।



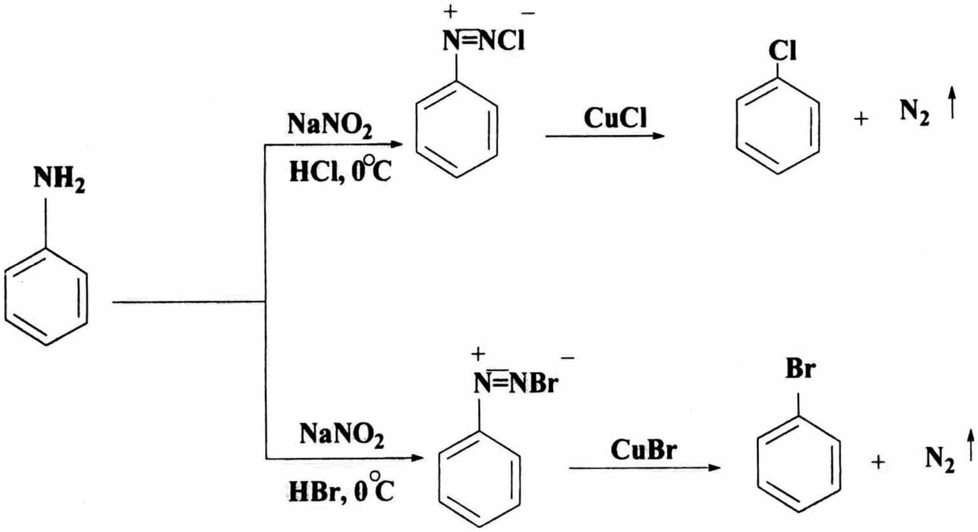
14.10.3 हुन्सडीकर अभिक्रिया से (From Hunsdieaker reaction) : इस अभिक्रिया में ऐरोमैटिक कार्बोक्सिलिक अम्ल के सिल्वर लवण की ब्रोमीन के साथ CCl_4 विलायक की उपस्थिति में क्रिया कराई जाती है तथा ऐरिल ब्रोमाइड प्राप्त होता है।



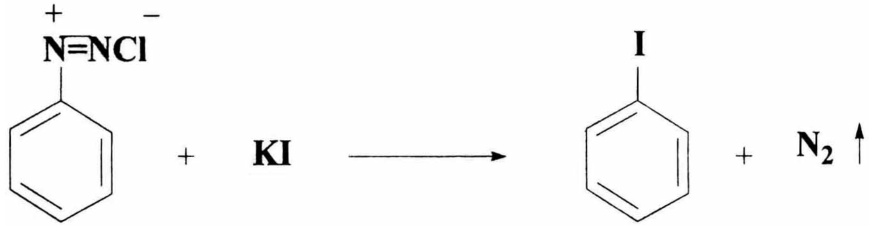
14.10.4 हैलोजनीकृत अम्लों 'के विकार्बोक्सिलीकरण से (Decarboxylation of halogenated acids) : हैलोजनीकृत अम्लों के सोडियम लवणों का सोडालाइम के साथ विकार्बोक्सिलीकरण करने पर ऐरिल हैलाइड बनते हैं ।



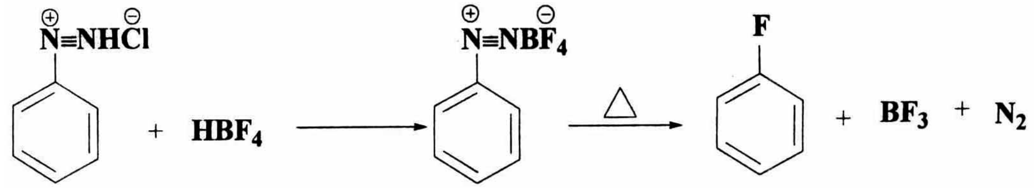
14.10.5 सैण्डमायर अभिक्रिया से (From Sandmeyer's reaction) : इस विधि में प्राथमिक ऐरिल ऐमीन का डाइऐजोटीकरण करके उसके डाइऐजोनियम लवण में परिवर्तित कर लिया जाता है जिसकी क्यूप्रस लवण (CuBr या CuCl) के साथ अभिक्रिया कराके ऐरिल हैलाइड प्राप्त कर लेते हैं ।



ऐरिल आयोडाइड बनाने के लिए डाइएजोनियम लवण की अभिक्रिया , पोटैशियम आयोडाइड के साथ कराई जाती हैं ।

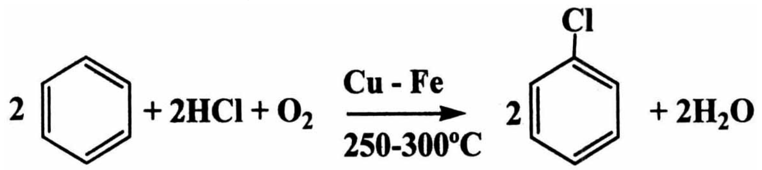


14.10.6 बाल्ज-शीमान अभिक्रिया से (From Balz - Schiemann reaction) : इस अभिक्रिया का उपयोग ऐरिल फ्लुओराइड बनाने में किया जाता है । इसमें ऐरिल डाइऐजोनियम लवण की फ्लुओरोबोरिक अम्ल (H B F4) के साथ क्रिया कराके ऐरिल फ्लुओराइड बनाते हैं ।

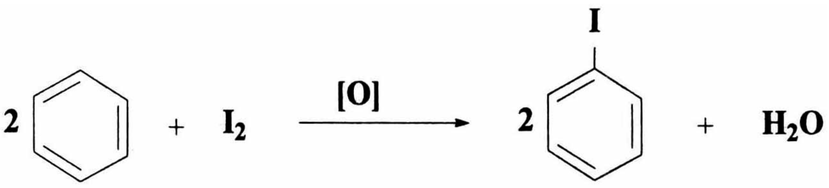


बेंजीनडाइऐजोनियम टेट्राफ्लुओरोबोरेट

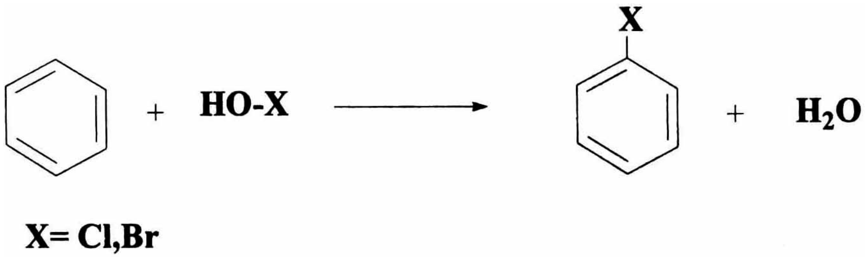
14.10.7 राशीग प्रक्रम (Rashing process) : बेन्जीन को वायु व HCl के साथ 250 -300^{0}c ताप पर Cu - Fe उत्प्रेरक की उपस्थिति में गरम करने पर क्लोरोबेन्जीन बनती है । इस विधि से क्लोरोबेन्जीन को औद्योगिक स्तर पर तैयार करते हैं ।



14.10.8 : आयोडीन यौगिकों को सीधे आयोडीनीकरण के द्वारा नहीं बनाया जा सकता है क्योंकि आयोडीन बहुत कम अभिक्रियाशील होती है परन्तु ऑक्सीकारक जैसे नाइट्रिक अम्ल, मरक्यूरिक ऑक्साइड की उपस्थिति में आयोडीनीकरण सुगमता पूर्वक सम्पन्न हो जाता है ।

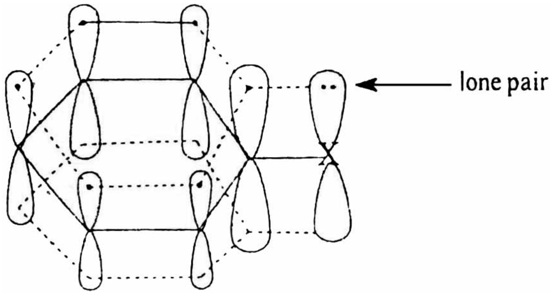


14.10.9 : क्लोरो- तथा ब्रोमो व्युत्पन्नों को बेंजीन की हाइपोक्लोरस एवं हाइपोब्रोमस अम्लों के साथ अभिक्रिया द्वारा भी बनाया जाता है ।



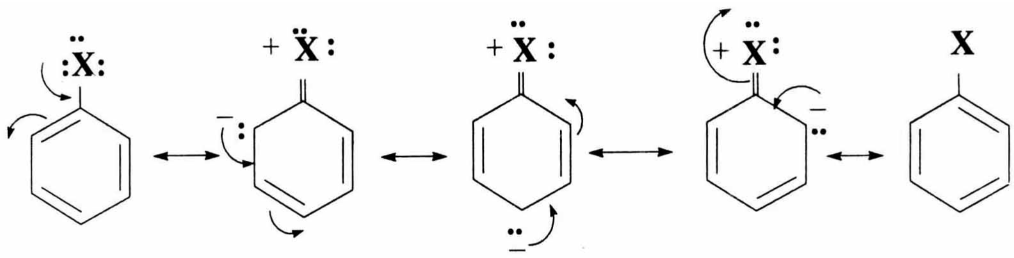
14.11 संरचना (Structure)

14.11.1 अणुक कक्षक संरचना (Molecular Orbital Structure) : ऐरिल हैलाइड की संरचना बेंजीन की संरचना के समान ही है परन्तु ऐरिल हैलाइड में हैलोजन परमाणु, जो कि बेंजीन वलय के कार्बन से जुड़ा रहता है, केp -कक्षक में एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म होता है । बेंजीन वलय के कार्बन परमाणुओं केp - कक्षकों तथा हैलोजन के एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म p -कक्षक एक ही तल में व्यवस्थित रहते हैं । इस कारण, हैलोजन p-कक्षक बेंजीन वलय के कार्बन परमाणु जिससे हैलोजन परमाणु जुड़ा रहता है p - कक्षक से समपार्श्व अतिव्यापन करता है । इस प्रकार, बेंजीन वलय के कार्बन परमाणुओं पर उपस्थित p - कक्षक (जिनमें प्रत्येक में एक इलेक्ट्रॉन रहता है) तथा हैलोजन परमाणु का p - कक्षक (एकांकी इलैक्ट्रान युग्म) परस्पर अतिव्यापन करके विस्तारित π आणविक कक्षक(extended π - molecular orbitals) बनाते हैं । यह π - आण्विक कक्षक, छः कार्बन परमाणु तथा एक हैलोजन परमाणु को ढक लेता है तथा इसमें 8 π -इलेक्ट्रॉन (एक प्रत्येक कार्बन तथा दो हैलोजन परमाणु का) होते हैं । यह 8π -इलेक्ट्रॉन विस्तारित 7 -आण्विक कक्षक में सम्मिलित सभी परमाणु पर विस्थानीकृत रहते हैं । इस कारण इसे विस्थानीकृत आण्विक कक्षक भी कहते हैं । π - इलेक्ट्रॉन के विस्थानीकरण से कार्बन- हैलोजन आबन्ध में द्विआबन्ध के अभिलक्षण आ जाते हैं ।

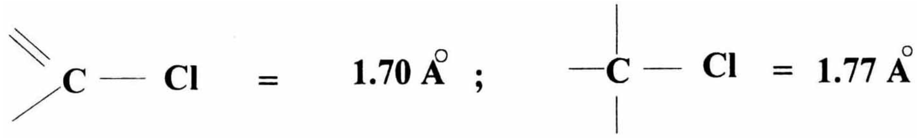


चित्र 144 : ऐरिल हैलाइड की संरचना

14.11.12 अनुनादी संरचनाएँ (Resonating structure): ऐरिल हैलाइडा में, कार्बन-हैलोजन आबन्ध में द्विआबन्ध के गुण आ जाते हैं जैसा कि अनुनादी संरचनाओं से स्पष्ट है:



अत: ऐरिल हैलाइडों में कार्बन-हैलोजन आबन्ध ऐल्किल हैलाइडों की अपेक्षा छोटा एवं प्रबल होता है ।



ऐरिल हैलाइड के कार्बन-हैलोजन आबन्ध की वाइनिल हैलाइड के कार्बन-हैलोजन आबन्ध से समानता कर सकते हैं क्योंकि दोनों ही में हैलोजन परमाणु sp2- संकरित कार्बन sp3'-संकरित कार्बन की अपेक्षा अधिक विद्युतऋणी होता है इसलिए sp2- संकरित कार्बन की कार्बन-हैलोजन आबन्ध के आबन्ध इलेक्ट्रॉन को आकर्षित करने की क्षमता sp3 - संकरित कार्बन की अपेक्षा अधिक होती है । इस कारण ऐलि हैलाइडों में कार्बन-हैलोजन आबन्ध ऐल्किल हैलाइडों के आबन्ध से अपेक्षाकृत छोटे एवं प्रबल होते हैं

14.12 भौतिक गुणधर्म (Physical properties)

ऐरिल हैलाइड भौतिक गुणों में अपने संगत ऐल्किल हैलाइडों से समानता रखते हैं ।

विलेयता: ऐरिल हैलाइड ध्रुवीय होते हैं लेकिन जल में अविलेय हैं क्योंकि ऐरिल हैलाइड जल के साथ हाइड्रोजन आबन्ध नहीं बनाते हैं । गलनांक व क्वथनांक:

(i) विभिन्न ऐरिल हैलाइडों के गलनांक एवं क्वथनांक निम्न श्रेणी में घटते हैं -

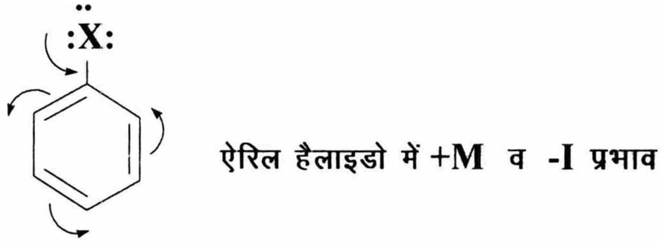
ऐरिल आयोडाइड > ब्रोमाइड ,> क्लोराइड >फ्लुओराइड

(ii) समावयवी ऐरिल हैलाइडों में पैरा - समावयव का गलनांक अन्य समावयवों (आर्थो व मैटा) से अधिक होता है ।

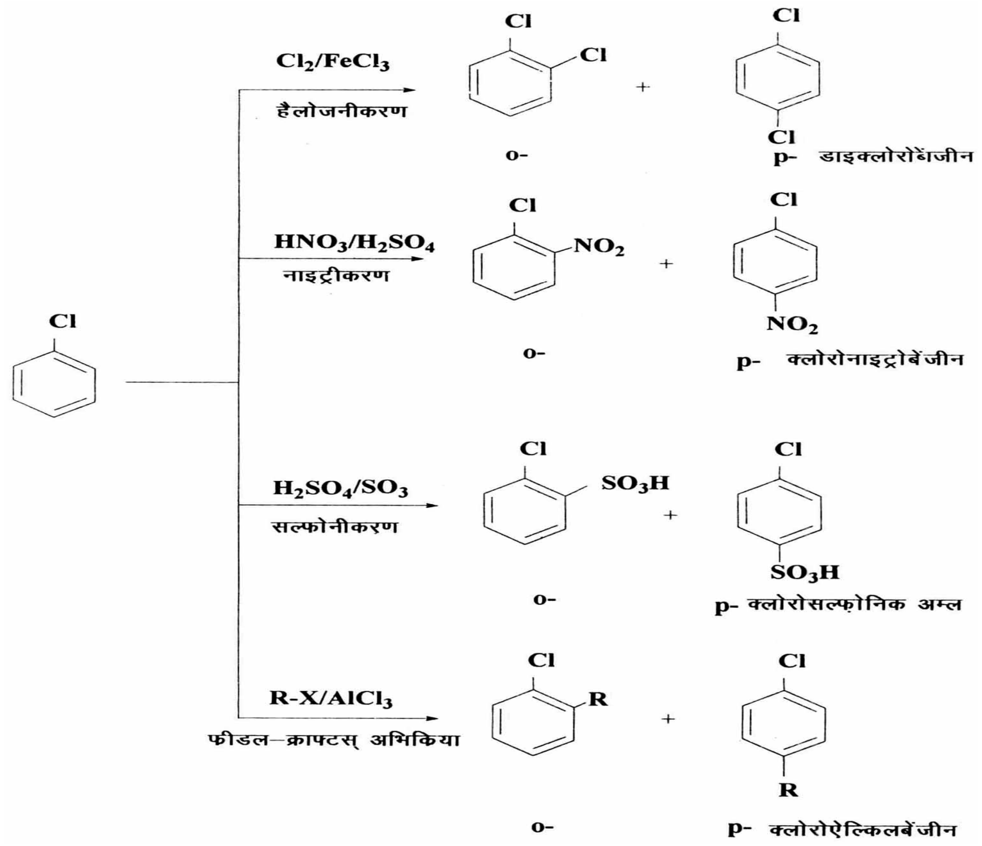
14.13 रासायनिक गुणधर्म (Chemical Properties)

14.13.1 नाभिकीय प्रतिस्थापन अभिक्रियाएं (Nuclear Substitution Reactions)

14.13.1.1 इलेक्ट्रॉनस्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रियाएं (Electrophilic Substitution Reactions) : ऐरिल हैलाइड बेंजीन वलय के कारण विशिष्ट इलेक्ट्रॉनस्नेही ऐरोमैटिक प्रतिस्थापन अभिक्रियाएं देते हैं । ऐरिल हैलाइडों में हैलोजन परमाणु बेंजीन वलय से जुड़ा होता है तथा अभिक्रिया की गति हैलोजन परमाणु के ऋणात्मक प्रेरणिक प्रभाव (-I) के कारण अप्रतिस्थापित बेंजीन की अपेक्षा मन्द होती है । हैलोजन परमाणु के O/ p - दिष्टकारी प्रभाव के कारण प्रतिस्थापन ऑर्थो एवं पैरा स्थिति पर होता है । अत: हैलोजन परमाणु एक o - व p- निर्देशी तथा निष्क्रियकारी समूह की भांति व्यवहार करता है ।



क्लोरोबेंजीन की कुछ प्रमुख इलेक्ट्रॉन स्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रियाएं



14.13.1.2 नाभिकस्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रियाएं (Nucleophilic Substitution Reactions):

ऐरिल हैलाइड में नाभिकस्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रिया कठिनाई से होती है । यह केवल प्रबल अवस्था में ही सम्पन्न होती है । जैसे -

(i) हैलोजन परमाणु का -OH समूह द्वारा प्रतिस्थापन -

$$C_6H_5Cl + NaOH \text{ (जलीय)} \xrightarrow[\text{उच्च दाब}]{350^oC} C_6H_5OH + NaCl$$

(ii) हैलोजन परमाणु का -CN समूह द्वारा प्रतिस्थापन

$$C_6H_5Cl + CuCN \xrightarrow[\text{पिरीडीन}]{200^oC} C_6H_5CN + CuCl$$

(iii) हैलोजन परमाणु का -NH_2 समूह द्वारा प्रतिस्थापन -

$$2C_6H_5Cl + 2NH_3 + Cu_2O \text{ (जलीय)} \xrightarrow[\text{उच्च दाब}]{200^oC} 2C_6H_5NH_2 + Cu_2Cl_2 + H_2O$$

14.13.2 C-C। आबन्ध की अभिक्रियाएं:

(1) **वुर्टस-फिटिस अभिक्रिया (Wurtz – Fittig Reaction) :** किसी ऐरिल हैलाइड की ईथर विलायक में सोडियम उपस्थिति में ऐल्किल हैलाइड के साथ अभिक्रिया करवाने पर ऐल्किल ऐरीन बनती है । इस अभिक्रिया को वुर्टसू-फिटिस अभिक्रिया कहते है।

$$C_6H_5 - Cl + 2Na + Cl - C_6H_5 \xrightarrow{\text{ईथर}} C_6H_5 - CH_3 + 2Na\,Cl$$

टॉलूईन

ऐरिल हैलाइड को Na के साथ ईथर में गर्म करने पर डाइऐरिल व्युत्पन्न बनता है । इस अभिक्रिया को फिटिस अभिक्रिया कहते हैं ।

$$C_6H_5 - Cl + 2Na + Cl - C_6H_5 \xrightarrow{\text{ईथर}} C_6H_5 - C_6H_5 + 2Na\,Cl$$

(2) अपचयन (Reducation) :

$$C_6H_5 - Cl + 2H \xrightarrow[NaOH]{Ni-Al} C_6H_5 - HCL$$

14.14 सारांश (Summary)

- ऐल्केन के मोनो हैलोजन व्युत्पन्न को ऐल्किल हैलाइड कहते हैं । ऐल्किल हैलाइड को प्राथमिक, द्वितीयक तथा तृतीयक हैलाइड में वर्गीकृत किया गया है ।
- ऐल्किल हैलाइड को मुख्यतया ऐल्केनों से, एल्कीनों से, ऐल्कोहॉलों द्वारा, हैलोजन विनिमय विधि द्वारा तथा हु न्सडीकर अभिक्रिया द्वारा प्राप्त किया जाता है ।
- ऐल्किल हैलाइड्स में दो प्रकार की अभिक्रियाएं होती हैं-नाभिकस्नेही प्रतिस्थापन तथा विलोपन अभिक्रियाएं । नाभिकस्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रियाओं को उनकी क्रियाविधि के आधार पर मुख्यतः दो वर्गो में वर्गीकृत किया गया है-
  (i) द्विअणुक नाभिकस्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रिया ($S_N 2$) - यह अभिक्रिया के गति निर्धारक पद में ऐल्किल हैलाइड तथा नाभिकस्नेही दोनों भाग लेते हैं

(ii) एकअणुक नाभिकस्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रिया ($S_N{}^1$)- यह अभिक्रिया दो पदों में सम्पन्न होती है । $S_N{}^1$ अभिक्रिया के गति निर्धारक पद में केवल ऐल्किल हैलाइड भाग लेता है एवं नाभिकस्नेही भाग नहीं लेता है ।

- ऐरिल हैलाइड्स में हैलोजन परमाणु बेंजीन वलय से जुड़ा रहता है । ऐरिल हैलाइडो को मुख्यतया ऐरीनों के हैलोजनीकरण से तथा हुन्सडीकर, सैण्डमायर, बाल्ज-शीमान अभिक्रियाओं से तथा राशिग प्रक्रम से एवं फीनॉलों से भी प्राप्त किए जाते हैं ।
- ऐरिल हैलाइड्स की नाभिकीय प्रतिस्थापन अभिक्रियाओं में इलेक्ट्रॉनस्नेही तथा नाभिकस्नेही प्रतिस्थापन दोनों अभिक्रियाएं सम्पन्न होती हैं ।

14.15 शब्दावली (Glossary)

ऐल्किल हैलाइड (Alkylll halide): ऐल्केन के मोनो हैलोजन व्युत्पन्न को ऐल्किल हैलाइड कहते है

प्राथमिक ऐल्किल हैलाइड (Primary alkyl halide): ऐल्किल हैलाइड में हैलोजन परमाणु प्राथमिक कार्बन परमाणु से जुड़ा रहता है ।

द्वितीयक ऐल्किल हैलाइड (Secondary alkyl halide) . ऐल्किल हैलाइड में हैलोजन परमाणु द्वितीय कार्बन परमाणु से जुड़ा रहता है ।

तृतीयक ऐल्किल हैलाइड (Tertiary alky halide) हैलोजन परमाणु किसी तृतीयक कार्बन से जुड़ा रहता है ।

विद्युतऋणता (Electronegativity). इलेक्ट्रॉन को अपनी तरफ आकर्षित करने की प्रवृत्ति ।

नाभिकस्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रिया (Nucleophilic substitution reaction) ' जिस अभिक्रिया में नाभिकस्नेही किसी परमाणु अथवा समूह को प्रतिस्थापित करता है ।

विषमांश विखण्डन (Heterolytic fission) ' किसी आबन्ध का इस तरह टूटना, जिससे दोनों इलेक्ट्रॉन किसी एक परमाणु पर ही स्थित रहें ।

स्टीरियोजैनिक कार्बन (Stereogenic carbon). ऐसा कार्बन जिस पर चारों समूह अलग-अलग होते हैं ।

कार्बोकैटायन (Carbocation,) _ धनात्मक आवेशित कार्बन युक्त यौगिक कार्बोकैटायन कहलाता है ।

अवशिष्ट समूह (leaving group) ' नाभिकस्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रिया में निकलने वाला (प्रतिस्थापित) समूह

ऐरिल हैलाइड (Aryl halide): ऐरोमैटिक हैलोजन व्युत्पन्न ।

ऊष्माशोषी अभिक्रिया (Endothermic reaction) ' अभिक्रिया जिसका ΔH का मान धनात्मक हो ।

ऊष्माक्षेपी अभिक्रिया (Enothermioc reaction,): अभिक्रिया जिसका ΔH का मान ऋणात्मक हो ।

14.16 संदर्भ ग्रन्थ (References)

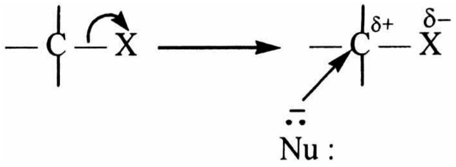
14.16.1 ऑर्गेनिक कैमिस्ट्री : मॉरिसन एण्ड बॉयड-प्रिंटिस हॉल आफ इण्डिया नई दिल्ली ।

14.16.2 सिंह, मुखर्जी, वॉल्यूम I. ऑर्गेनिक कैमिस्ट्री

14.16.3 एडवान्सड और्गेनिक कैमिस्ट्री: जैरी मार्च- जॉन-वाइले, नई दिल्ली ।
14.16.4 और्गेनिक कैमिस्ट्री: आई.एल. फिनार, वॉन्यूम I-पीयरसन एजुकेशन, दिल्ली ।

14.17 बोध प्रश्न के उत्तर

1. 1-ब्रोमो - 3 - क्लोरो - 4 - मेथिलहेक्सेन
2. ऐल्किल हैलाइड नाभिकस्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रिया देते हैं क्योंकि हैलोजन में -I प्रभाव के कारण कार्बन-हैलोजन बंध का इलेक्ट्रॉनयुग्म हैलोजन की ओर आकर्षित हो जाता है जिसके फलस्वरूप हैलोजन पर आंशिक ऋणात्मक तथा कार्बन पर आंशिक धनात्मक आवेश आ जाता है । आंशिक धनात्मक आवेशित कार्बन (इलेक्ट्रॉन न्यून) पर नाभिकस्नेही आक्रमण करता है ।



3. चूँकि नाभिकस्नेही, अवशिष्ट समूह की विपरीत दिशा से C - X आबन्ध वाले कार्बन पर आक्रमण करता है, अत: अभिक्रिया के परिणामस्वरूप इस कार्बन परमाणु पर विन्यास बदल जाता हैं अर्थात् कार्बन परमाणु के विन्यास का प्रतीपन (Inversion) हो जाता है ।
4. $CH_3CH_2CH_2l\ S_N{}^2$ क्रियाविधि द्वारा तेजी से अभिक्रिया करेगा । क्योंकि ऐल्किल हैलाइड की अभिक्रियाशीलता का क्रम $S_N{}^2$ अभिक्रिया में इस प्रकार होता है

   $$R - F < R - Cl < R - Br < R\text{-}I$$

   किसी अवशिष्ट समूह की क्षारकता घटने के साथ-साथ उसके हटने की प्रवृत्ति बढ़ती जाती है । अत: विभिन्न हैलोजनों की हटने की प्रवृत्ति निम्न क्रम में बढती है

   $$\overset{\ominus}{F} < \overset{\ominus}{Cl} < \overset{\ominus}{Br} < \overset{\ominus}{I}$$

5. (i) $\overset{\ominus}{OH}$ की अपेक्षा $\overset{\ominus}{SH}$ प्रबल नाभिकस्नेही है ।

   (ii) $R\overset{\ominus}{O}$ की अपेक्षाप्रबल नाभिकस्नेही है ।

   क्योंकि आवर्त्त सारणी के एक ही वर्ग के अन्तर्गत परमाणु के आकार के बढ़ने के साथ नाभिकस्नेहिता बढ़ जाती है ।
6. तृतीयक न्यूटिल ब्रोमाइड > आइसोप्रोपिल ब्रोमाइड > प्रोपिल ब्रोमाइड,> प्रोपिल ब्रोमाइड,> मेथिल ब्रोमाइड
7. (i) आइसोप्रोपिल ब्रोमाइड

   (ii) तृतीय न्यूटिल आयोडाइड
8. $A \rightarrow R - N \equiv \overline{C}$ (ऐल्किल आइसोसायनाइड)

   $B \rightarrow R - NH_2$ (प्राथमिक ऐमीन)

   $C \rightarrow R - CH_2 - NH_2$ (द्वितीयक ऐमीन)
9.

   $A \rightarrow R - X$

$B \rightarrow R-CN$

$C \rightarrow R-CH_2-NH_2$

10. ऐरिल हैलाइड ध्रुवीय होते हुए भी जल में अविलेय हैं क्योंकि यह जल के साथ हाइड्रोजन आबंध नहीं बनाते हैं ।

14.18 अभ्यासार्थ प्रश्न (Exercise)

14.18.1. ऐल्किल $S_N{}^1$ व $S_N{}^2$ अभिक्रियाओं की क्रियाविधियों की ऊर्जा अवस्था चित्रों द्वारा समझाइए।

14.18.2. $S_N{}^2$ - अभिक्रियाओं में ऐल्किल हैलाइडों की सापेक्ष अभिक्रियाशीलता की व्याख्या कीजिए।

14.18.3. $S_N{}^1$- क्रियाओं की क्रियाविधि एवं त्रिविम रसायन का वर्णन कीजिए ।

14.18.4. $S_N{}^1$ एवं $S_N{}^2$ - अभिक्रियाओं में विलायक की ध्रुवता के प्रभाव को समझाइए ।

14.18.5. निम्न पर टिप्पणी लिखिए

(i) प्रतिस्थापन बनाम (V/S) विलोपन

(ii) वुर्टज - फिटिंग अभिक्रिया

(iii) $S_N{}^1$ बनाम (V/S) $S_N{}^2$

(iv) हुंसडीकर अभिक्रिया ।

14.18.6. क्या होता है जब -

(i) 1-ब्रोमोप्रोपेन को सिल्वर सायनाइड से अभिक्रिया करवाकर उत्पाद का जलअपघटन करते हैं ।

(ii) शुष्क ईथर में एथिल ब्रोमाइड की सोडियम के साथ अभिक्रिया करवाते हैं ।

(iii) एथिल ब्रोमाइड को ऐसीटोन में सोडियम आयोडाइड से अभिक्रिया करवाते है।

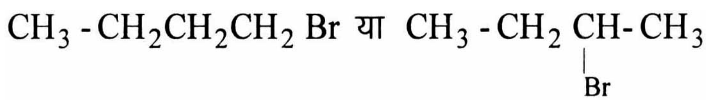
14.18.7. निम्न को कारण सहित समझाइए -

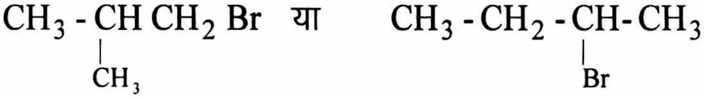
(i) क्लोरोफार्म की तुलना में ब्रोमोफार्म का द्विध्रुव आघूर्ण कम होता है ।

(ii) एथिल ब्रोमाइड ऐल्कोहॉली KOH के साथ क्रिया करके एथिलीन बनाता है जबकि जलीय KOH के साथ एथिल ऐल्कोहॉल देता है ।

(iii) क्लोरोफार्म को रंगीन बोतलों में रखा जाता है ।

14.18.8. निम्न ऐल्किल हैलाइडों में से कौनसा $S_N{}^2$ क्रियाविधि द्वारा तेजी से अभिक्रिया करेगा - कारण दीजिए।

(i) 

(ii) 

(iii) $CH_3CH_2CH_2CH_2Cl$ या $CH_3CH_2CH_2CH_2Br$

14.18.9 निम्न अभिक्रियाओं की क्रियाविधि दीजिए -

(i) ऐल्कोहॉल की PCl_3 के साथ अभिक्रिया

(ii) ऐल्कोहॉल की HCl के साथ निर्जल $ZnCl_2$ की उपस्थिति में अभिक्रिया

(iii) एथेनॉल की थायोनिल क्लोराइड के साथ अभिक्रिया ।

इकाई- 15 ऐल्किल एवं ऐरिल हैलाइड- II (Alkyl and Aryl halides II)

इकाई की रूपरेखा

15.0 उद्देश्य

15.1 प्रस्तावना

15.2 पार्श्वश्रृंखला हैलोजनीकरण

15.2.1 क्लोरीनीकरण

15.2.2 ब्रोमीनीकरण

15.3 नाभिकस्नेही ऐरोमैटिक प्रतिस्थापन अभिक्रियाएं

15.3.1 योगात्मक-विलोपन क्रियाविधि

15.3.2 विलोपन-योगात्मक अथवा बेंजाइन क्रियाविधि

15.4 ऐल्किल हैलाइड के सापेक्ष ऐलिल, वाइनिल एवं ऐरिल हैलाइडों की आपेक्षिक अभिक्रियाशीलता

15.5 पॉलीहैलोयौगिक

15.5.1 क्लोरोफॉर्म

15.5.2 कार्बन टेट्राक्लोराइड

15.5.3 डी. डी. टी

15.5.4 बी.एच.सी.

15.6 सारांश

15.7 शब्दावली

15.8 संदर्भग्रन्थ

15.9 बोधप्रश्नों के उत्तर

15.10 अभ्यासार्थ प्रश्न

15.0 उद्देश्य (Objectives)

इस इकाई के अध्ययन के उपरान्त आपको ऐल्किल एवं ऐरिल हैलाइड के निम्न छवियों की जानकारी प्राप्त हो जाएगी -

- पार्श्वश्रृंखला हैलोजनीकरण-क्लोरीनीकरण एवं ब्रोमीनीकरण
- नाभिकस्नेही ऐरोमैटिक प्रतिस्थापन अभिक्रियाएं- योगात्मक (बेन्जाइन) क्रियाविधि
- ऐल्किल हैलाइड के सापेक्ष ऐलिल, वाइनिल एवं ऐरिल हैलाइडों की आपेक्षिक अभिक्रियाशीलता, एवं
- पालीहैलोयौगिक - क्लोरोफार्म, कार्बन टेट्राक्लोराइड, डी.डी.टी. एवं बी.एच.सी ।

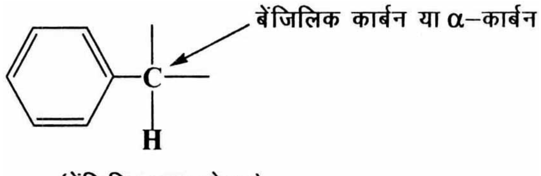
15.1 प्रस्तावना (Introduction)

इस इकाई में मुख्यतः ऐरिल हैलाइड की पार्श्व श्रृंखला हैलोजनीकरण तथा नाभिकस्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रियाओं की जानकारी दी गई है । ऐरिल हैलाइडों का कार्बनिक रसायन में बहु त योगदान है । पॉलीहैलोयौगिकों के महत्वपूर्ण उपयोगों में आने की कारण से इनका अध्ययन अति आवश्यक है ।

ऐरोमैटिक हैलोजन व्युत्पन्नों का कार्बनिक रसायन में एक महत्वपूर्ण स्थान है । ऐरोमैटिक यौगिकों की पार्श्व श्रृंखला हैलोजनीकरण को क्लोरीनीकरण (15.2.1) तथा ब्रोमीनीकरण (15.2.2) द्वारा समझाया गया है । नाभिकस्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रियाओं की (15.3) दोनों क्रियाविधियों को खण्ड 15.3.1 तथा 15.3.2 में विस्तारपूर्वक समझाया गया है । खण्ड 15-4 में विभिन्न हैलाइड की अभिक्रियाशीलता की परस्पर में तुलना की गई हैं । खण्ड 15.5 में पालीहैलोयौगिकों के संश्लेषण तथा उपयोगों की विवेचना की गई है ।

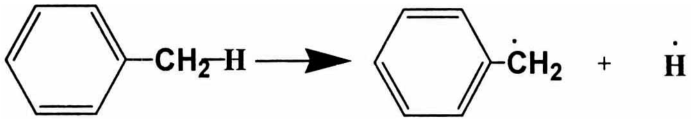
15.2 पार्श्व श्रृंखला हैलोजनीकरण (Side chain Halogenation)

15.2.1 क्लोरीनीकरण (Cholorination): जब ऐल्किलबेंजीनों की प्रकाश की उपस्थिति में क्लोरीन के साथ उच्च ताप पर क्रिया कराते हैं तो केवल पार्श्व श्रृंखला में ही क्लोरीनीकरण होता है । ऐल्किल बेंजीनों का क्लोरीनीकरण बेंजिलिक कार्बन (Benzlic carbon or α-carbon)पर मुक्ता मूलक क्रियाविधि द्वारा सम्पन्न होता है । ऐल्किल बेंजीन में बेजिलिक स्थिति ऐलिलिक स्थिति के समान ही होती है।



(बेंजिलिक हाइड्रोजन)

इस कारण बेंजिलिक C-H आबन्ध भी ऐलिलिक C-H आबन्ध के समान ही एल्केन के C-H आबन्ध की अपेक्षा दुर्बल होता है । जैसा कि आबन्ध वियोजन ऊजाओं (bond dissociation energies) से स्पष्ट है-



(ΔH° = 85 कि.कै. प्रतिमोल)

$$CH_2 = CH - CH_2 - H \longrightarrow CH_2 = CH - CH_2 + \dot{H}$$

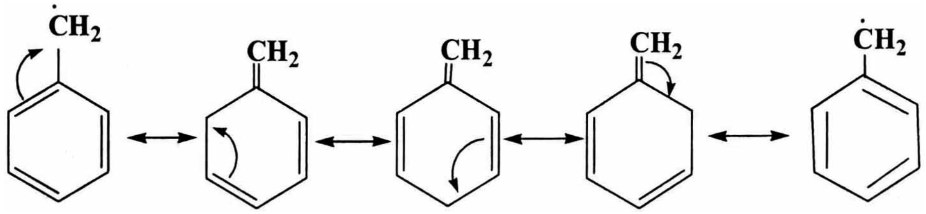
(ΔH° = 87 कि.कै. प्रतिमोल)

$$(CH_3)_3C - H \longrightarrow (CH_3)_3\dot{C} + \dot{H}$$

(ΔH° = 91 कि.कै. प्रतिमोल)

प्रोपीन तथा टॉलूईन में आबन्ध वियोजन ऊर्जा कम होने का कारण यह है कि इनसे प्राप्त होने वाले मुक्त मूलक क्रमशः ऐलिल व बेंजिल, इलेक्ट्रॉन अस्थानीकरण (electron delocalization) के कारण

स्थायी हो जाते हैं । बेंजिल मुक्त मूलक के स्थायित्व के कारण बेंजिलिक C-H आबंध दुर्बल हो जाता है । अत: इस कारण से बेंजिलिक हाइड्रोजन आसानी से निकल कर बेंजिल मुक्त मूलक बनाता है । बेंजिल व ऐलिल मुक्त मूलक तृतीयक मुक्त मूलकों से अधिक स्थायी होते हैं । अत: अधिक स्थायी मुक्त मूलक अधिक आसानी से बनते हैं ।



बेंजिल मुक्त मूलकों का अनुनाद स्थायित्व

मुक्त मूलकों के स्थायित्व का क्रम इस प्रकार होता है-

बेंजिल > ऐलिल> 3^0 > 2^0 > 1^0 > CH_3 > वाइनिल

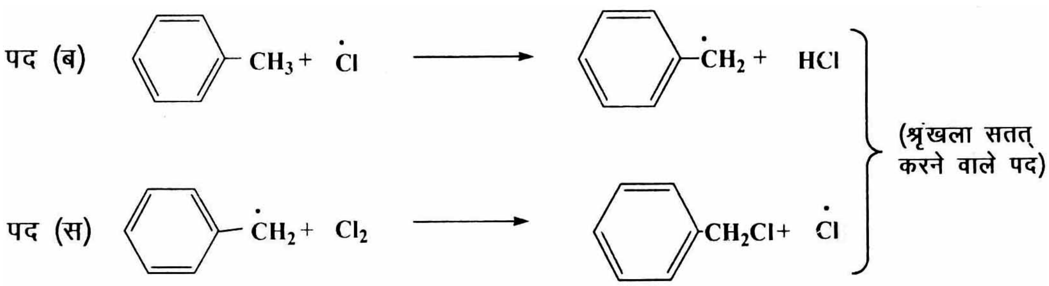
मुक्त मूलक बनने के लिए हाइड्रोजन निकलने की प्राथमिकता का क्रम इस प्रकार होता है जो कि मुक्त मूलकों के स्थायित्व पर निर्भर करता है ।

बेंजिल > ऐलिल 3^0 > 2^0 > 1^0 > CH_3> वाइनिलिक

क्रियाविधि: ऐल्किल बेंजीन का क्लोरीनीकरण मुक्त मूलक क्रियाविधि द्वारा निम्न पदों में सम्पन्न होता है:

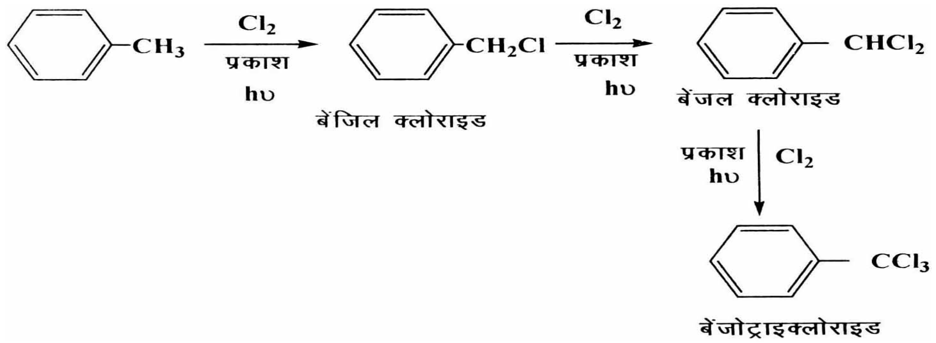
पद (अ) Cl–Cl $\longrightarrow \dot{C}l + \dot{C}l$

(श्रृंखला प्रारम्भ करने वाला पद)

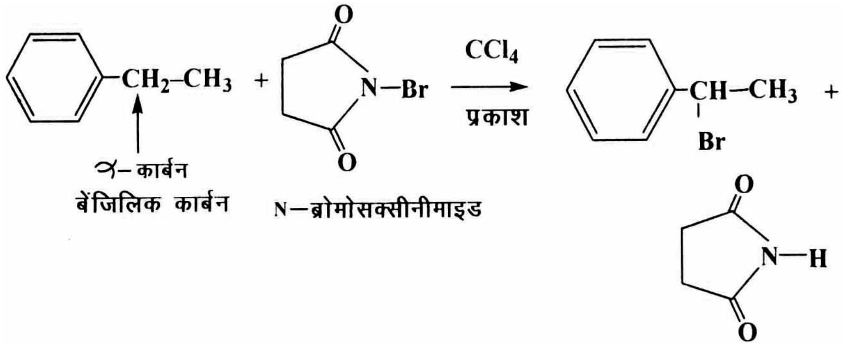


पद - (ब) पद- (स) की पुनरावृत्ति होती है ।

जब अभिक्रिया में क्लोरीन अधिकता में प्रयुक्त किया जाता है तो α-कार्बन (बेंजिलिक कार्बन) पर उपस्थित हाइड्रोजनों को एक-एक करके क्लोरीन विस्थापित कर देती है । जिसे बहु क्लोरीनीकरण कहते हैं, निम्न अभिक्रिया से स्पष्ट है:

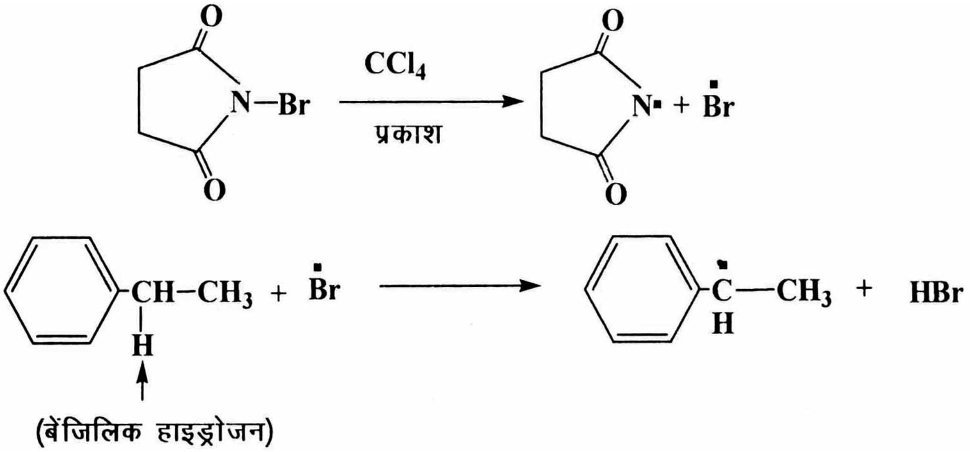


15.2.2 ब्रोमीनीकरण (Bromination) : जब ऐल्किल बेंजीन की प्रकाश की उपस्थिति में ब्रोमीन से या N-ब्रोमोसक्सीनीमाइड से अभिक्रिया कराई जाती है तो पार्श्व श्रृंखला के बेंजिलिक कार्बन (α-कार्बन, जो बेंजीन वलय से सीधा जुडा है) पर ब्रोमीनीकरण होता है । इसे बेंजिलिक ब्रोमीनीकरण कहते हैं ।



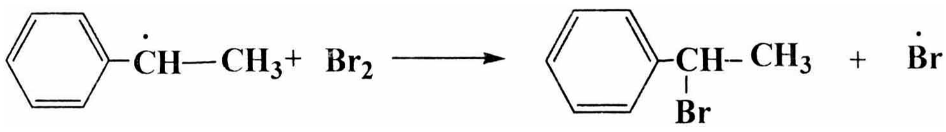
क्रियाविधि: बेंजिलिक ब्रोमीनीकरण की क्रियाविधि भी ऐलिलिक ब्रोमीनीकरण के समान ही होती है तथा इसमें बेंजिल मुक्त मूलक मध्यवर्ती के रूप में बनता है । अभिक्रिया निम्न पदों में सम्पन्न होती है :

पद (अ): बेंजिल मुक्त मूलक का बनना: ब्रोमीन मुक्त मूलक बेंजिलिक हाइड्रोजन को अपनी तरफ खींचता है, इसके फलस्वरूप बेंजिल मुक्त मूलक बनता है:



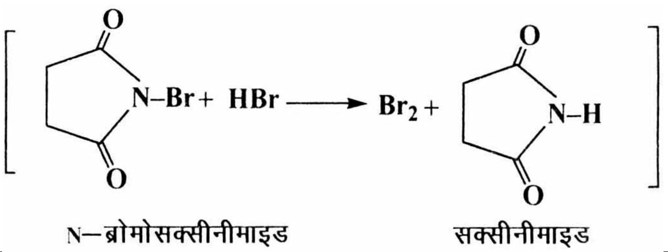
पद (ब): बेंजिल मुक्त मूलक ब्रोमीन के साथ अभिक्रिया करके ब्रोमीन युक्त मूलक तथा प्रतिस्थापी उत्पाद बनाता है । इस पद में बना ब्रोमीन मुक्त मूलक प्रथम पद में प्रयुक्त होता है तथा श्रृंखला अभिक्रिया को सतत रूप आगे बढती रहती है ।

$$B\dot{r} + HBr\ Br_2 + \dot{H}$$



$$\dot{H} + \dot{B}r \longrightarrow HBr$$

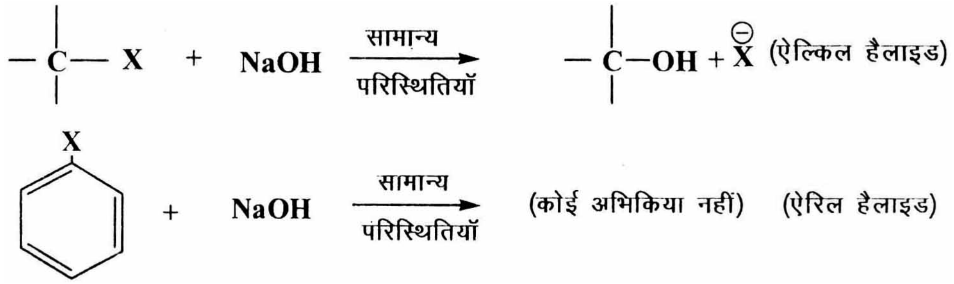
इस अभिक्रिया के लिए आवश्यक ब्रोमीन, N- ब्रोमोसक्सीनीमाइड की H-Br के साथ अभिकृत होने से प्राप्त होती है ।



बोध प्रश्न 1: टालूईन का N- ब्रोमोसक्सीनीमाइड के साथ एलिलिक ब्रोमोनीकरण होता है, समझाइए ।

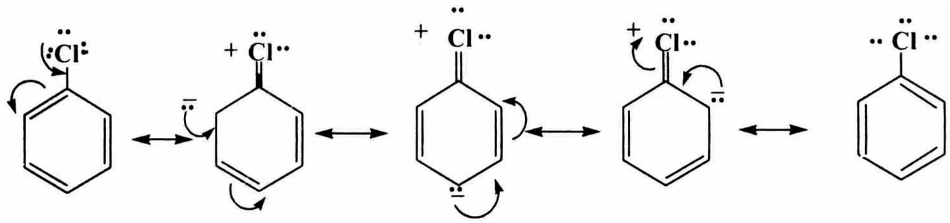
15.3 नाभिकस्नेही ऐरोमैटिक प्रतिस्थापन अभिक्रियाएं (Nucleophilic Aromatic Substitution Reactions)

जिन सामान्य परिस्थितियों में ऐल्किल हैलाइडों में नाभिकस्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रियाएं होती हैं उन परिस्थितियों में ऐरिल हैलाइड नाभिकस्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रिया के लिए अपेक्षाकृत कम अभिक्रियाशील होते हैं । इस कारण ऐरिल हैलाइडों में नाभिकस्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रियाएं कठिनाई से होती हैं तथा इन्हें पूर्ण होने के लिए विशेष परिस्थितियों की आवश्यकता होती है:



नाभिकस्नेही अभिकर्मकों के साथ ऐरिल हैलाइडों की अभिक्रियाशीलता ऐल्किल हैलाइडों अपेक्षा बहुत की कम है । ऐल्किल हैलाइड में हैलोजन परमाणु के अनुनाद प्रभाव (+R) के कारण कार्बन-हैलोजन अबंध में आंशिक द्विआबंध-अभिलक्षण आ जाता है जिससे कार्बन हैलोजन आबंध की लम्बाई कम हो जाती है तथा द्विआबंध ऊर्जा का मान बढ जाता है ।

क्लोरोबेंजीन में कार्बन-क्लोरीन आबंध की लम्बाई 1.60 A है जबकि ऐल्किल क्लोराइड में 17.7 A है जबकि ऐल्किल क्लोराइड में 17.7 A है । अत: क्लोरोबेंजीन में कार्बन-क्लोरीन आबंध में आशिक



आबंध-अभिलक्षण की पुष्टि होती है । इस आबंध को खण्डित करने के लिए अतिरिक्त ऊर्जा की आवश्यकता होती है:

क्लोरोबेंजीन में अनुनाद प्रभाव

इस प्रकार ऐरिल हैलाइडों में हैलोजन परमाणु sp^2 संकरित कार्बन से जुडा रहता है । यदि ऐरिल हैलाइडों में ऑर्थो व पैरा स्थितियों पर इलेक्ट्रॉन आकर्षित करने वाले समूह उपस्थित हों या अभिक्रिया प्रबल क्षार की उपस्थिति में करवाते हैं तो इनकी अभिक्रियाशीलता बढ़ जाती है तथा नाभिकस्नेही अभिक्रियाएं सम्पन्न हो जाती हैं ।

ऐरिल हैलाइडों में नाभिकस्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रियाएं निम्न दो क्रियाविधियों से सम्पन्न होती है

1. योगात्मक-विलोपन क्रियाविधि (Addition –Elimination Mechanism)
2. विलोपन-योगात्मक अथवा बेंजाइन क्रियाविधि (Elimination – Addition or Benzyne Mechanism)

15.3.1 योगात्मक विलोपन क्रियाविधि

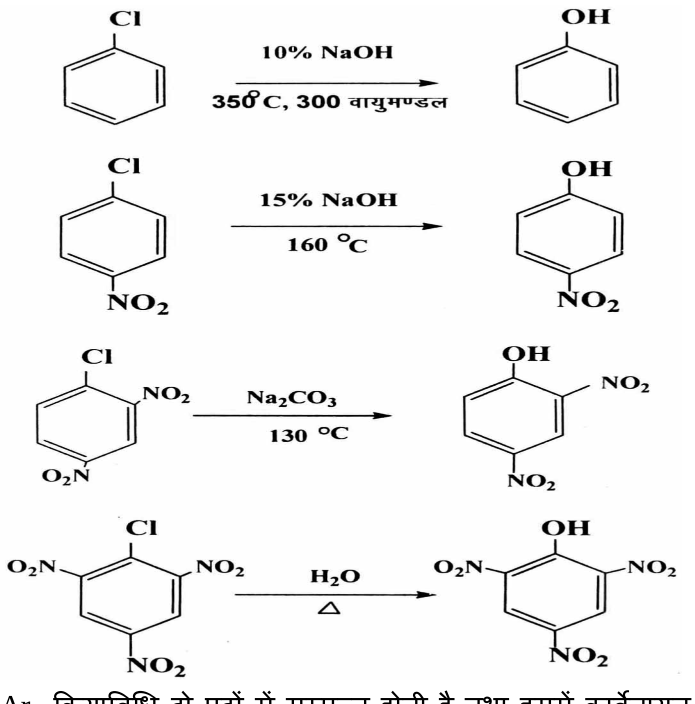
ऐरिल हैलाइडों में नाभिकस्नेही प्रतिस्थापन क्रियाविधि तभी सम्भव होती है जबकि ऐरिल हैलाइड में बेंजीन वलय की ऑर्थो (o) व पैरा (p) स्थितियों पर इलेक्ट्रॉन आकर्षित करने वाले समूह जुडे हों । वलय में जितने अधिक इलेक्ट्रॉन आकर्षित समूह जुड़े हुए होंगे अभिक्रिया उतनी ही सुगमता पूर्वक सम्पन्न होगी । उदाहरणार्थ-

(अ)

(ब)

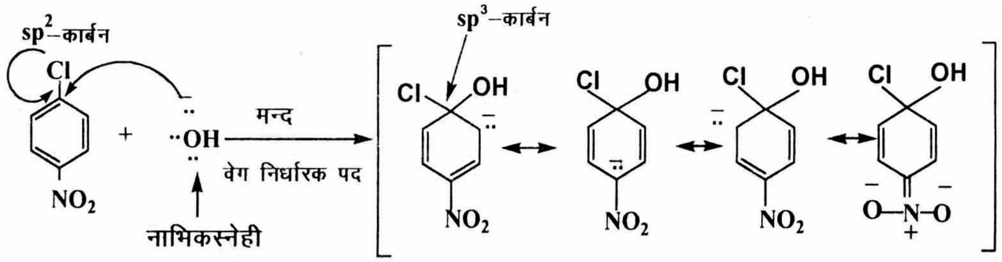
(स)

(द)



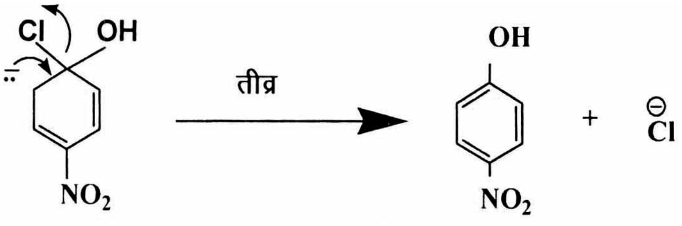
क्रियाविधि: S_N Ar- क्रियाविधि दो पदों में सम्पन्न होती है तथा इसमें कार्बेनायन मध्यवर्ती निर्मित होता है जो कि अनुनाद के द्वारा स्थायित्व प्राप्त कर लेता है ।

(अ) प्रथम पद: प्रथम पद में आक्रमणकारी नाभिकस्नेही (OH-), P -नाइट्रोक्लोरोबेंजीन के क्लोरीन परमाणु वाले C-परमाणु (इलेक्ट्रॉन-न्यून कार्बन) पर योग करके मध्यवर्ती कार्बेनायन (साइक्लोहेक्साडाईईनाइल ऐनायन-नॉन ऐरोमैटिक) बनाता है जो कि अनुनाद (resonance) द्वारा स्थायित्व प्राप्त कर लेता है ।



इस पद के अन्तर्गत sp^2 संकरित कार्बन sp^3 संकरित कार्बन में बदल जाता है तथा बेंजीन वलय की ऐरोमैटिकता समाप्त हो जाती है ।

(ब) द्वितीय पद: इस पद में अस्थानीकृत कार्बेनायन रो क्लोराइड आयन (अवशिष्ट समूह) का विलोपन हो जाता है तथा वलय की ऐरोमैटिकता पुन: स्थापित हो जाती है ।



प्रतिस्थापी उत्पाद

अभिक्रिया को प्रभावित करने वाले कारक: जैसा कि अभिक्रिया के वेग निर्धारक पद में दो अणु सम्मिलित होते हैं इसलिए यह अभिक्रिया द्विअणुक (bimolecualr) है, क्योंकि वेग निर्धारक पद में स्थायी कार्बेनायन (Carbanion) मध्यवर्ती बनता है, इसलिए कार्बेनायन जितना अधिक स्थायी होगा, उतने ही अधिक तीव्र गति से अभिक्रिया सम्पन्न होगी । अत: वह कारक जो कार्बेनायन के स्थायित्व को बढ़ाते हैं, अभिक्रिया की गति भी बढ़ा देते हैं तथा जो कारक, कार्बेनायन को अस्थायी करते हैं, अभिक्रिया की गति भी कम कर देते है।

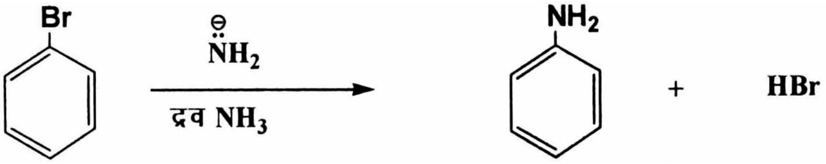
इस अभिक्रिया के वेग निर्धारक पद में कार्बन-हैलोजन आबन्ध नहीं टूटता है, अत: अभिक्रिया का वेग (गति) कार्बन-हैलोजन आबन्ध की सामर्थ्य पर निर्भर नहीं करता है । इसकी तत्व प्रभाव (element effect) की अनुपस्थिति से पुष्टि की जा सकती है क्योंकि नाभिकस्नेही अभिक्रियाओं में ऐरिल आयोडाइडों, ऐरिल ब्रोमाइडों, ऐरिल क्लोराइडों व ऐरिल फ्लुओराइडों की अभिक्रियाशीलता में बहु त कम अन्तर होता है ।

हैलोजन परमाणु के m -स्थिति पर उपस्थित इलेक्ट्रॉन आकर्षी समूह का नाभिकस्नेही प्रतिस्थापन पर कोई प्रभाव नहीं पडता ।

बोध प्रश्न 2: नाभिकस्नेही प्रतिस्थापन क्रियाविधि किस ऐरिल हैलाइडों में संभव होती है ।
बोध प्रश्न 3: योगात्मक विलोपन नाभिकस्नेही प्रतिस्थापन में अभिक्रिया का वेग कार्बन हैलोजन आबन्ध पर निर्भर नहीं करता, समझाइए ।

15.3.2 विलोपन-योगात्मक अथवा बेंजाइन क्रियाविधि

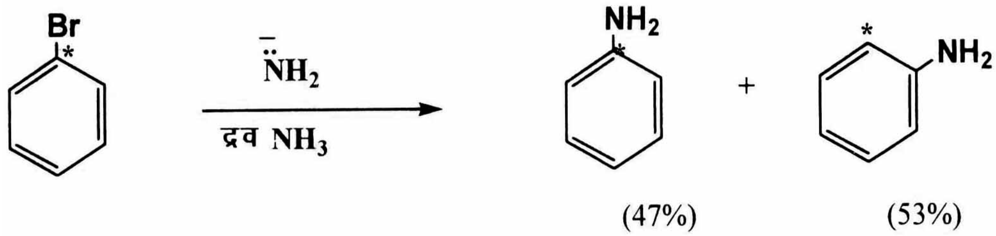
ऐसे ऐरिल हैलाइड जिनमें हैलोजन परमाणु के आर्थो या पैरा स्थितियों पर इलेक्ट्रॉन आकर्षी समूह उपस्थित नहीं होते उनमें साधारण स्थितियों में नाभिक रनेही प्रतिस्थापन कठिन है । इनमें अभिक्रिया केवल तभी सम्भव है जबकि अभिक्रिया प्रबल क्षार (ऐमाइड आयन, $\ddot{N}H_2^{\ominus}$- द्रव अमोनिया) की उपस्थिति में कराई जाती है । इन परिस्थतियों में अभिक्रिया, विलोपन-योगात्मक, क्रियाविधि द्वारा सम्पन्न होती है । इस क्रियाविधि में मध्यवर्ती के रूप में बेंजाइन बनता है । अभिक्रिया की क्रियाविधि को ब्रोमोबेंजीन के ऐमाइड आयन के साथ अभिक्रिया का उदाहरण लेकर समझा जा सकता है ।



15.3.2.1 इस अभिक्रिया की मुख्य विशेषताएँ -

(i) ऐरिल हैलाइड की बेंजीन वलय से कोई भी इलेक्ट्रॉन आकर्षित करने वाला समूह जुडा हुआ नहीं रहता है

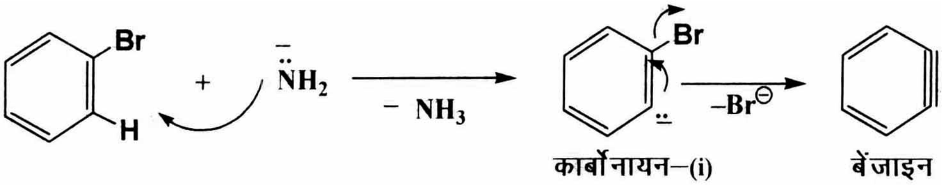
(ii) आने वाला नाभिकस्नेही (incoming mucleophile)हमेशा केवल उसी कार्बन पर ही नहीं जुड़ता, जिस स्थिति से जाने वाला समूह (हैलाइड आयन) हटकर जाता है । यह निम्न अभिक्रिया से स्पष्ट है जिसमें दो उत्पाद निम्नलिखित मात्रा में प्राप्त होते है ।



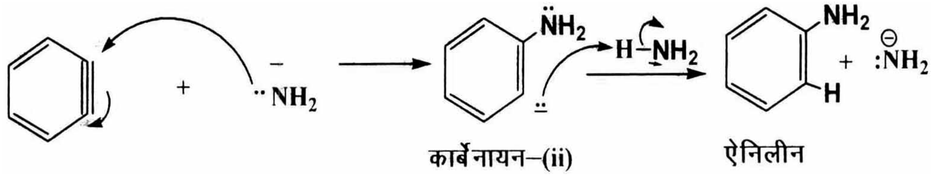
(iii) ऐरिल हैलाइड में हैलोजन परमाणु के आर्थो (O-)स्थिति में हाइड्रोजन परमाणु की उपस्थिति आवश्यक है ।

15.3.2.2 क्रियाविधि: अभिक्रिया दो पदों; (i) विलोपन पद; (ii) योगात्मक पद में सम्पन्न होती है तथा बेंजाइन मध्यवर्ती के रूप में बनती है ।

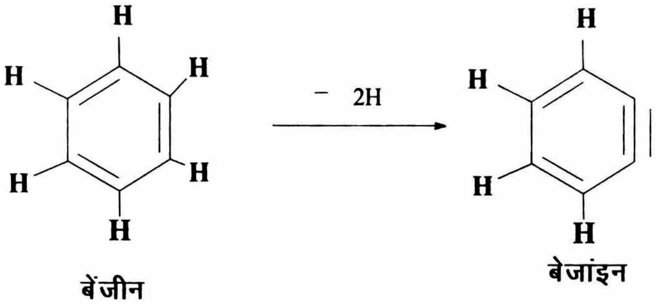
(अ) प्रथम पद (विलोपन): इसमें ऐमाइड आयन ऑर्थो स्थिति से प्रोटीन का विलोपन कर देता है । आर्थो स्थिति में प्रोटीन के अलग होने पर जो ऋणावेश आता है वह हैलोजन (ब्रोमीन) के प्रेरणिक प्रभाव द्वारा स्थायी हो जाता है । इस प्रकार प्राप्त ऋणायन (I) में से ब्रोमाइड आयन (Br) अलग हो जाता है एवं एक उच्च असंतृप्त तथा उच्च अभिक्रियाशीलता वाला बेंजाइन मध्यवर्ती बनता है ।



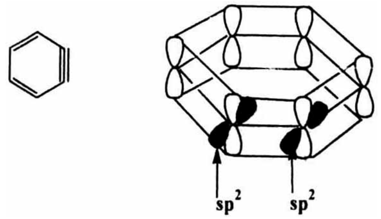
(अ) द्वितीय पद (योगात्मक): इस पद में ऐमाइड आयन नाभिक स्नेही की तरह व्यवहार करता है तथा बेंजाइन मध्यवर्ती के कार्बन-कार्बन त्रिआबन्ध के किसी एक कार्बन पर आक्रमण करके कार्बेनायन (ii) बनता है तथा कार्बेनायन अमोनिया से प्रोटीन लेकर प्रतिस्थापी उत्पाद देता है ।



15.3.2.3 बेंजाइन की संरचना: बेंजाइन एक अत्यन्त अभिक्रियाशील अस्थायी अणु है जिसमें बेंजीन वलय में एक कार्बन-कार्बन द्विआबन्ध के स्थान पर कार्बन-कार्बन त्रिआबन्ध होता है ।

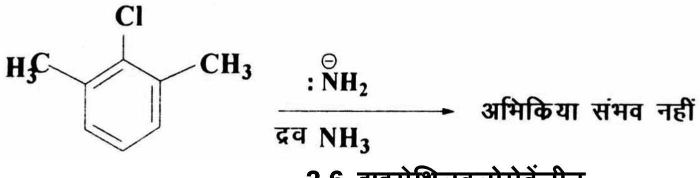


बेंजाइन में कार्बन-कार्बन त्रिआबन्ध निकटवर्ती कार्बन परमाणुओं के दो sp^2 संकरित कक्षक के समपार्श्व अतिव्यापन से बनता है । यह आबन्ध अपेक्षाकृत दुर्बल π-आबन्ध होता है । इन sp^2 कक्षकों के अक्ष का तल एवं बेंजीन वलय का एक तल में होता है । अत: यह बेंजीन वलय के π-आबन्ध के साथ अतिव्यापन नहीं करते । इन sp^2 कक्षकों में अतिव्यापन बहुत ही अल्प मात्रा में होता है । इसलिए बेंजाइन अत्यन्त अस्थायी एवं अभिक्रियाशील होते हैं ।



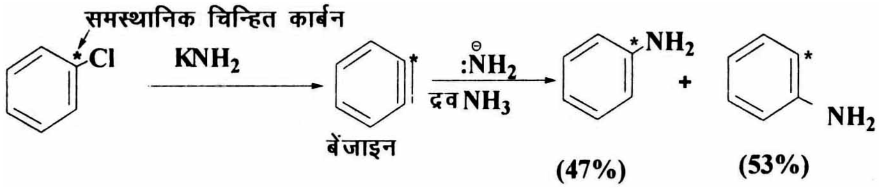
बेंजाइन क्रियाविधि के पक्ष में निम्न प्रमाण है-

(i) ऑर्थो-हाइड्रोजन की उपस्थिति ऐरिल हैलाइडों में बेंजाइन क्रियाविधि द्वारा नाभिकस्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रियाएं सम्पन्न होने के लिए बेंजीन वलय में हैलोजन परमाणु के आर्थो स्थिति पर हाइड्रोजन परमाणु का उपस्थित होना आवश्यक है । अत: ऐसे ऐरिल हैलाइड जिनमें हैलोजन परमाणु के समीप दोनों ही आर्था स्थितियों पर समूह संलग्न है उनमें नाभिकस्नेही प्रतिस्थापन बेंजाइन क्रियाविधि द्वारा संभव नहीं है ।

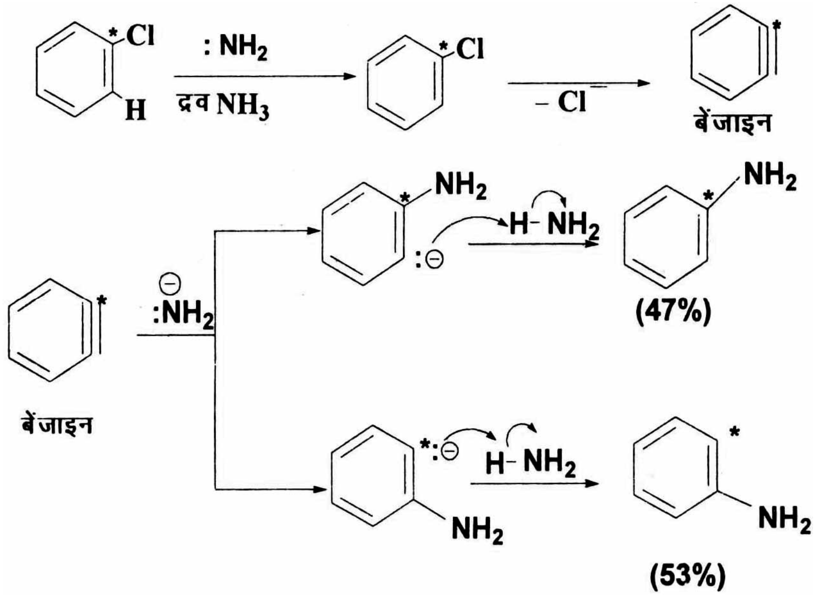


2,6 डाइमेथिलक्लोरोबेंजीन

(ii) दो उत्पादों का बनना (समस्थानिक चिन्हित करके): जब हम ऐसी क्लोरोबेन्जीन लेते हैं जिसमें क्लोरीन परमाणु ^{14}C परमाणु से जुडा होता' है, उसे पोटैशियम ऐमाइड एवं द्रव अमोनिया के साथ अभिक्रिया कराते हैं तो या 47% उत्पाद में ऐमीनों समूह उसी कार्बन से संयुका होता है जिस पर क्लोरीन परमाणु संयुक्त था तथा शेष 53% उत्पाद में क्लोरीन वाहक कार्बन के निकटवर्ती कार्बन पर विद्यमान होता है यह तभी संभव है जब मध्यवर्ती बेंजाइन निर्मित होती हो । बेंजाइन में नाभिकस्नेही द्वारा त्रिआबन्ध के दोनों किनारों पर प्रहार करने की समान संभावना रहती है । जिससे उत्पाद लगभग समान मात्रा में बनते हैं



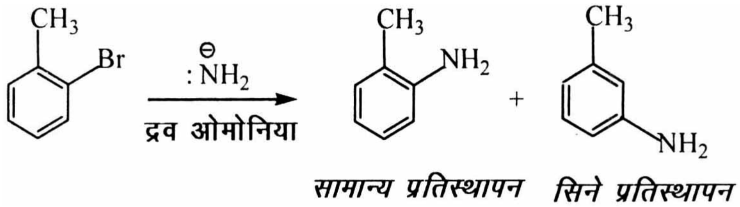
इन दोनो उत्पादों के बनने की व्याख्या बेंजाइन क्रियाविधि द्वारा ही की जा सकती है-



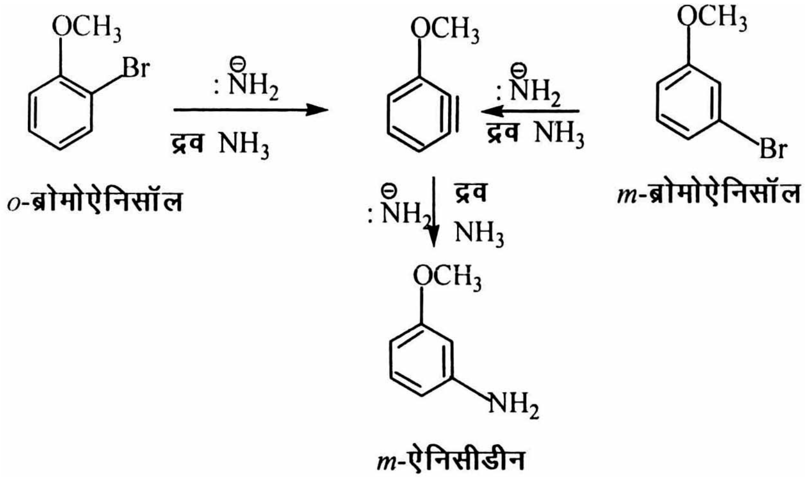
(iii) सिने व सामान्य प्रतिस्थापन: विलोपन योगात्मक क्रियाविधि में दो उत्पादों का बनना तभी संभव है जब बेंजाइन एक मध्यवर्ती के रूप में बनता है । अत: दो प्रकार से प्रतिस्थापन होता है-

(अ) सिने प्रतिस्थापन: नाभिकस्नेही बेंजीन वलय की उस स्थिति पर नहीं जुड़ता है जिस स्थिति से हैलोजन विस्थापित होता है । अपितु समीपस्थ या निकटवर्ती कार्बन से जुडता है । इस प्रकार का सिने प्रतिस्थापन कहलाता है ।

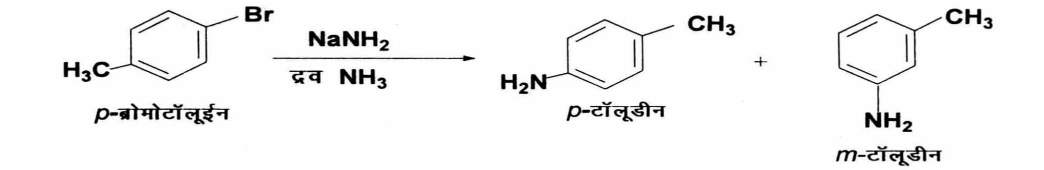
(ब) सामान्य प्रतिस्थापन : नाभिकस्नेही बेंजीन वलय के उसी कार्बन पर जुड़ता है जिससे हैलोजन परमाणु हैलाइड आयन के रूप में विस्थापित होता है । इसे सामान्य प्रतिस्थापन कहते हैं ।



(iv) समावयवी ऐरिल हैलाइडों से समान उत्पाद बनना: O-ब्रोमोऐनिसॉल एवं m-ब्रोमोऐनिसॉल द्रव NH_3 में $NaNH_2$ या KNH_2 से अभिक्रिया करके एक ही उत्पाद m,-ऐनिसिडीन देते हैं । इसे बेंजाइन क्रियाविधि से ही समझा जा सकता है । दोनों से एक ही बेंजाइन बनती है जिसके कारण दोनों एक ही उत्पाद देते हैं । इस अभिक्रिया में m-ऐनिसिडीन के साथ कुछ मात्रा मे o -एवं p- ऐनिसिडीन भी बनती है ।

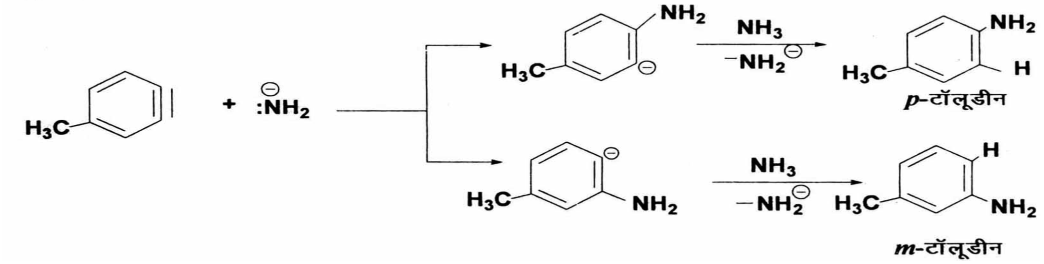


(v) यदि p- ब्रोमोटॉलूइ - की सोडालाइम के साथ अभिक्रिया कराई जाती है तो p-टॉलूडीन तथा m-टॉलूडीन दोनों उत्पाद बनते हैं । m-टॉलूडीन के बनने को बेंजाइन क्रियाविधि के द्वारा ही निम्न प्रकार समझाया जा सकता है ।



प्रथम पद:

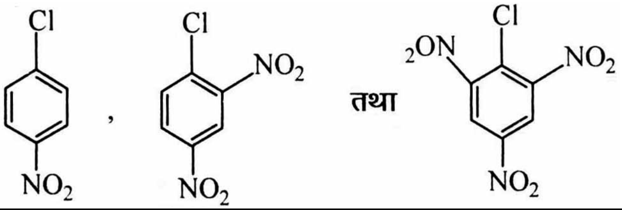
द्वितीय पद :



p-ब्रोमोटॉलूईन में 'आयन -Br के ऑर्थो स्थिति से प्रोटीन का अपाहरण कर लेता है । इस प्रकार CH3 के 3 तथा 4 स्थितियों के बीच त्रिआबन्ध बनता है । अब ऐमाइड आयन C-3 अथवा C-4 स्थितियों पर योग करके क्रमशः m-टॉलूडीन तथा p-ल्टॉलूडीन बनाता है ।

बोध प्रश्न 4: विलोपन योगात्मक अभिक्रिया में बनने वाले मध्यवर्ती का नाम बताइए ।

बोध प्रश्न 5: योगात्मक विलोपन अभिक्रिया में को अभिक्रियाशीलता के क्रम में लिखिए ।



15.4 एल्किल हैलाइड के सापेक्ष ऐलिल वाइनिल एवं ऐरिल हैलाइडों की आपेक्षिक अभिक्रियाशीलता (Relative reactivaties of alkyl halides versus alkyl, vinyl and arylhalides)

नाभिकस्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रियाओं में विभिन्न हैलाइडों की सापेक्ष अभिक्रियाशीलता उनकी संरचनाओं पर निर्भर करती हैं,-

15.4.1 ऐल्किल हैलाइड: ऐल्किल हैलाइडों में नाभिकस्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रियाएं S_N^{1}' या S_N^{2}' क्रियाविधि द्वारा सम्पन्न होती है । यह ऐल्किल हैलाइड की संरचना पर निर्भर करता है । S_N^{1}' अभिक्रियाओं में ऐल्किल हैलाइडों की अभिक्रियाशीलता का क्रम इस प्रकार होता है

3° ऐल्किल हैलाइड > 2° ऐल्किल हैलाइड > 1° ऐल्किल हैलाइड > मेथिलहैलाइड S_N^1 अभिक्रियाओं में ऐल्किल हैलाइडों की अभिक्रियाशीलता के क्रम की उनसे प्राप्त कार्बोकैटायनों के स्थायित्व के आधार पर व्याख्या की जा सकती हैं । कार्बोकैटायनों के स्थायित्व का क्रम इस प्रकार होता है:

3° कार्बोकैटायन 2° कार्बोकैटायन > 1° कार्बोकैटायन >मेथिलकार्बोकैटायन

जैसा कि अधिक स्थायी कार्बोकैटायन अपेक्षाकृत अधिक आसानी से बन जाता है, इसलिए 3° ऐल्किल हैलाइड, 2° ऐल्किल हैलाइड की अपेक्षा S_N^1 अभिक्रिया में अधिक अभिक्रियाशील होगे । 1° व मेथिल कार्बोकैटायन अल्प स्थायी होते हैं, इस कारण 1° ऐल्किल हैलाइड व मेथिल हैलाइडों में नाभिकस्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रिया पुल क्रियाविधि द्वारा सम्पन्न नहीं होती है ।

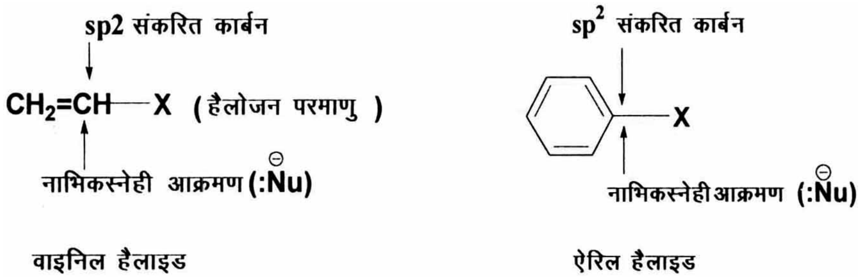
S_N^2 अभिक्रियाओं में ऐल्किल हैलाइडों की अभिक्रियाशीलता का क्रम इस प्रकार होता है:

मेथिल हैलाइड > 1° ऐल्किल हैलाइड >2° ऐल्किल हैलाइड > 3° ऐल्किल हैलाइड S_N^{2}' अभिक्रियाओं में ऐल्किल हैलाइडों की अभिक्रियाशीलता की व्याख्या त्रिविम विन्यासी बाधा (Steric hindrance) के आधार पर की जा सकती है । 3° ऐल्किल हैलाइड में वह कार्बन जिस पर हैलोजन परमाणु जड़ा रहता है, तीन ऐल्किल समूहों से इतना अधिक त्रिविम विन्यासी बधित होता है कि नाभिकस्नेही का उस कार्बन पर पीछे की तरफ से आक्रमण सम्भव नहीं हो पाता है । अगर, यदि आक्रमण होता है तो इसमें संक्रमण अवस्था में तीनों ऐल्किल समूह बहुत पास्पास होते हैं, इस कारण उनके अनाबन्धी इलेक्ट्रॉनों

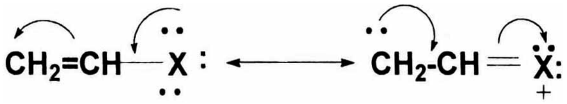
(nonbonding electrons) के परस्पर अन्योन्यक्रिया (interaction) से संक्रमण अवस्था की ऊर्जा -बढ जाती है तथा अस्थायी हो जाती है । अत: तृतीयक ऐल्किल हैलाइडों में तीन ऐल्किल समूहों के त्रिविम विन्यासी बाधा के कारण नाभिकस्नेही प्रतिस्थापन S_N2 क्रियाविधि द्‌वारा सम्पन्न नहीं हो पाता है ।

15.4.2 वाइनिल एवं ऐरिल हैलाइड: वाइनिल व ऐरिल हैलाइडों में S_N1 -एवं S_N2 अभिक्रियाएं सम्भव नहीं हैं । वाइनिल तथा ऐरिल हैलाइडों की नाभिकस्नेही अभिक्रियाओं S_N1 व S_N2 में निफियता (बहु त अल्प अभिक्रियाशीलता) के प्रमुख कारण निम्न है-

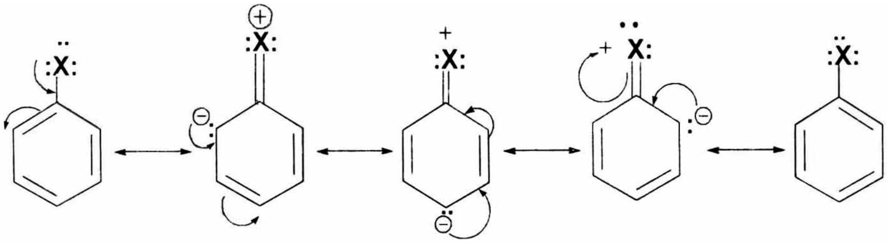
(i) S_N2 अभिक्रियाओं में नाभिकस्नेही SP^2 संकरित कार्बन जिस पर हैलोजन परमाणु जुडा है, के पीछे की दिशा (हैलोजन परमाणु के विपरीत दिशा) से आक्रमण के लिए जैसे ही कार्बन के पास आता है तो वाइनिल समूह के C=C आबन्ध तथा बेंजीन वलय के π -इलेक्ट्रॉन अस से क्रमशः वाइनिल हैलाइड एवं ऐरिल हैलाइड के बीच प्रतिकर्षित हो जाता है ।



(ii) वाइनिल एवं ऐरिल हैलाइडों की अनुनादी संरचनाओं को निम्न प्रकार प्रदर्शित कर सकते हैं-



वाइनिल हैलाइड की अनुनादी संरचनाएँ

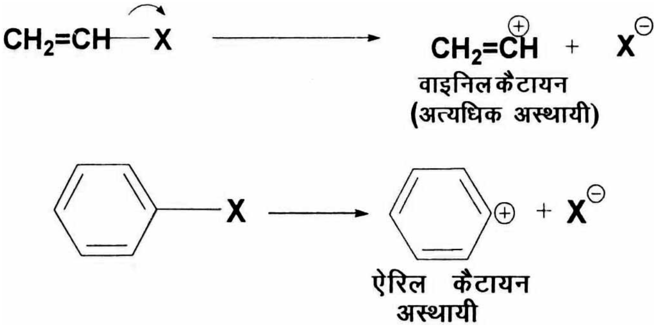


ऐरिल हैलाइड की अनुनादी संरचनाएं

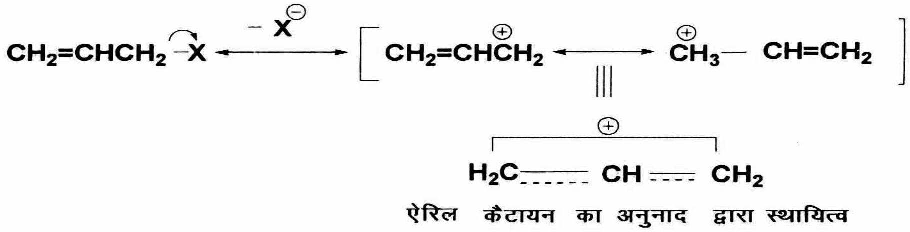
अनुनादी संरचनाओं से स्पष्ट है, वाइनिल एवं ऐरिल हैलाइडों में कार्बन-हैलोजन आबन्ध अनुनाद के कारण द्‌विआबंध के अभिलक्षण प्राप्त कर लेता है । अत: इसी कारण वाइनिल एवं ऐरिल हैलाइडों में कार्बन-हैलोजन आबन्ध ऐल्किल हैलाइडों के कार्बन-हैलोजन आबन्ध की अपेक्षा छोटे एवं शक्तिशाली हो जाते हैं । इसलिए वाइनिल एवं ऐरिल हैलाइडों के कार्बन-हैलोजन आबन्धों को तोड़ने के लिए ऐल्किल हैलाइड के कार्बन-हैलोजन आबन्ध की अपेक्षा अधिक ऊर्जा की आवश्यकता होगी ।

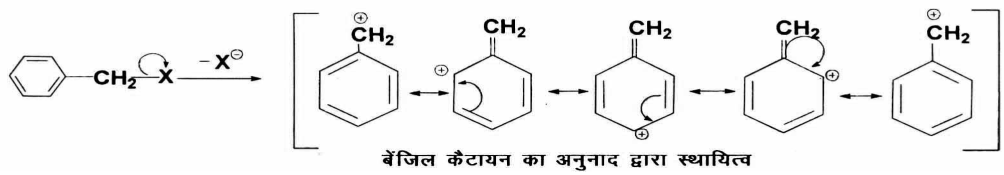
(iii) वाइनिल व ऐरिल हैलाइडों में, हैलोजन परमाणु sp^2 संकरित कार्बन रो जुड़ा रहता है जो कि ऐल्किल हैलाइड के sp^2 संकरित कार्बन से अधिक विद्युतऋणी होता है । sp^2 संकरित कार्बन, sp^3 संकरित कार्बन की अपेक्षा आबन्ध इलेक्ट्रॉनों पर अपनी शक्तिशाली पकड़ रखता है तथा अपनी ओर आकर्षित करता है जिसके फलस्वरूप कार्बन-हैलोजन आबन्ध में कुछ द्विआबन्ध के अभिलक्षण आ जाते है । अत: यह कार्बन-हैलोजन आबन्ध ऐल्किल हैलाइड के कार्बन-हैलोजन आबन्ध की अपेक्षा अधिक शक्तिशाली हो जाता है । इस कारण इन परिस्थितियों में हैलोजन परमाणु का प्रतिस्थापन किसी नाभिकस्नेही द्वारा S_N^1 व S_N^2 अभिक्रियाओं में सम्भव नहीं है ।

(iv) वाइनिल हैलाइड एवं ऐरिल हैलाइड में S_N^1 अभिक्रियाएं सम्भव न होने के कारण यह भी है कि दोनों ही हैलाइडों से प्राप्त कार्बोकैटायन, प्राथमिक कार्बोकैटायन से बहुत अधिक अस्थायी होते है । जैसा कि हम जानते है कि प्राथमिक ऐल्किल हैलाइडों में नाभिकस्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रिया S_N^1 क्रियाविधि द्वारा सम्पन्न नहीं होती है, इस प्रकार वाइनिल तथा ऐरिल हैलाइडों में कार्बोकैटायन अत्याधिक अस्थायी होने के कारण S_N^1अभिक्रियाओं की बिलकुल सम्भावना नहीं होती है ।

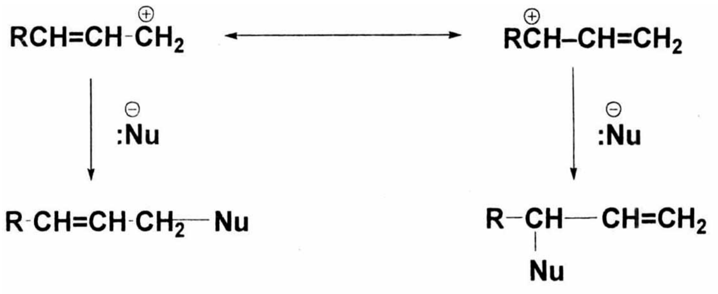


15.4.3 ऐलिल हैलाइड : नाभिकस्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रिया में हैलोजन परमाणु की कार्बन-कार्बन द्विआबन्ध (C=C) के सापेक्ष स्थिति हैलोजन परमाणु की अभिक्रियाशीलता निर्धारित करती है । ऐलिल हैलाइड, ऐल्किल हैलाइडों की अपेक्षा बहुत आसानी से नाभिकस्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रियाएं देते हैं, क्योंकि ऐलिल हैलाइड के कार्बन-हैलोजन आबन्ध टूटने से प्राप्त कार्बोकैटायन अनुनाद द्वारा स्थायित्व प्राप्त कर लेता है जैसा कि बेंजिल हैलाइड से प्राप्त कार्बोकैटायन करता है ।





परन्तु ऐलिल हैलाइडों में नाभिकस्नेही प्रतिस्थापन के साथ-साथ पुनर्विन्यास (Rearrangement) भी हो जाता है । क्योंकि नाभिकस्नेही दो विद्युतधनी कार्बन परमाणुओं में से किसी भी कार्बन पर आक्रमण कर सकता है तथा इस प्रकार दो समावयवी उत्पाद प्राप्त होते है । दोनों समायवयी उत्पादों में प्रतिस्थापी समूह की स्थिति अलग-अलग होती है । यदि नाभिकस्नेही उसी स्थिति (कार्बन) पर आकर जुड़ता है जिस पर हैलोजन जुडा हुआ था तो $S_N{}^1$ -अभिक्रिया कहते हैं । यदि नाभिकस्नेही दूसरे कार्बन (विधुतधनी) से जुड़ता है तो इसे ऐलिलिक पुनर्व्यवस्था या पुनर्विन्यास (Allyllic rearrangement) कहते हैं तथा $S_N{}^1$ से प्रदर्शित किया जाता है ।



$S_N{}^1$ अभिक्रिया   ऐलिलिक पुनर्व्यवस्था ($S_N{}^1$ अभिक्रिया)

15.4.4 विभिन्न प्रकार के हैलाइडों की अभिक्रियाशीलता क्रम को निम्न प्रकार प्रदर्शित कर सकते हैं-

बेंजिल ≥ ऐलिल हैलाइड ≥ 3° ऐल्किल हैलाइड, > 2° ऐल्किल हैलाइड > 1° ऐल्किल हैलाइड > मेथिल हैलाइड, वाइनिल हैलाइड, ऐरिल हैलाइड ऐल्किल, एलिलिक एवं बेंजीलिक हैलाइड की संरचना का उनकी अभिक्रियाशीलता पर प्रभाव को निम्न प्रकार सांराशित किया जा सकता है-

(i) मेथिल हैलाइड $CH_3X, 1^0$ हैलाइड RCH_2X एवं 2^0

R – CH – X
      |
      R

, $S_N{}^2$ अभिक्रिया देते है ।

(ii) 1^0 - बेंजिलिक हैलाइड ArCH2 X,, 2'- बेंजिलिक हैलाइड

Ar – CH – X
        |
        R

1° - ऐलिलिक हैलाइड CH_2=CH-CH_2X एवं

2° ऐलिलिक हैलाइड $S_N{}^2$ एवं $S_N{}^2$ दोनो प्रकार की अभिक्रियाएं दे सकते हैं ।

(iii) तृतीयक ऐल्किल हैलाइड, तृतीयक बेंजिलिक हैलाइड एवं तृतीयक ऐलिलिक हैलाइड केवल $S_N{}^1$ अभिक्रिया देते हैं।

बोध प्रश्न : 6	ऐलिल हैलाइडों में नाभिकस्नेही प्रतिस्थापन के साथ-साथ पुनर्विन्यास भी जाता है, क्यों ?
बोध प्रश्न :7	नाभिकस्नेही अभिक्रियाओं में ऐरिल हैलाइड, ऐल्किल हैलाइडों की अपेक्षा कम क्रियाशील हैं, क्यों?

बोध प्रश्न :8 विभिन्न प्रकार के हैलाइडों को अभिक्रियाशीलता के क्रम में लिखिए ।

15.5 पोलीहैलो योगिक (Polyhalo compounds)

ट्राइहैलोजन व्युत्पन्नः जब किसी हाइड्रोकार्बन (ऐल्केन) के तीन हाइड्रोजन परमाणुओं को हैलोजन परमाणुओं द्वारा विस्थापित कर दिया जाता है तो ट्राइहैलोजन व्युत्पन्न प्राप्त होते हैं । जिसका सामान्य सूत $C_nH_{2n-1}X_3$ होता है । उदाहरणार्थ-

मेथेन के ट्राइहैलोजन व्युत्पन्नों को हैलोफार्म कहते हैं ।

$CHCL_3$	$CHBr_3$	CHI_3
क्लोरोफार्म	ब्रोमोफार्म	आयोडोफार्म
(ट्राइक्लोरोमेथैन)	(ट्राइब्रोमोमेथैन)	(ट्राइआयोडोमेथैन)

15.5.1 क्लोरोफार्म (CHCl3) : इसे निम्न विधियों द्वारा बनाया जा सकता है

15.5.1.1 प्रयोगशाला विधि : ऐसीटोन या एथेनोल का विरंजक चूर्ण एवं जल के साथ आवसन करने पर क्लोरोफॉर्म प्राप्त होता है । अभिक्रिया निम्न पदों में होती है

$CaOClI_2 + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 + Cl_2$

$[H_2O + Cl_2 \rightarrow 2\ HCL + O)$

एथेनॉल से-

$CH_3\text{-}\ CH_2 - OH + (O) \rightarrow CH_3 =\text{-}\ CJHO + H_2O$

$CH_3 - CHO + 3Cl_2 \rightarrow CCl_3 - CHO + 3HCl$

$2\ CCl_3 - CHO + Ca\ (OH)_2 \rightarrow 2CHHCl_3 + (HCOO)_2\ Ca$

क्लोरल

ऐसीटोन से-

$CH_3 - CO - CH_3 + 3\ Cl_2 \rightarrow COCH_3 + 3\ HCl$

$2CCL3 - CO - CH3 + Ca\ (OH)_2 \rightarrow 2\ CHCL_3 + (CH_3COO)_2\ Ca$

15.5.1.2 औद्योगिक विधि : CCl_4 का Fe एंव जल से अपचयन करके $CHCl_3$ को औद्योगिक मात्रा में प्राप्त किया जाता है ।

$$CCl_4 + 2H \xrightarrow{Fe/H_2O} CHCl_3 + HCl$$

15.5.1.3 शुद्ध क्लोरोफार्म का निर्माणः विशुद्ध क्लोरोफार्म बनाने के लिए क्लोरल की NaOH से क्रिया करवाते है ।

$CCl_3 - CHO + NaOH \rightarrow CHCl_3 + HCOONa$

15.5.1.4 उपयोग

(i) विलायक एवं अभिकर्मक के रूप में काम में लेते हैं ।

(ii) निश्चेतक के रूप में काम में आता है ।

(iii) क्लोरोपिक्रिन एवं क्लोरीटोन के निर्माण में काम आता है । क्लोरीटोन औषधि के रूप में प्रयुक्त होता है ।

(iv) रोगाणुनाशक के रूप में काम आता है ।

(v) प्राथमिक ऐमीन के आइसोसायनाइड परीक्षण में ।

(vi) जैविक नमूनों के संरक्षण में ।

15.5.2 कार्बनटेट्राक्लोराइड (CCl_4)

इसे निम्न प्रमुख विधियों द्वारा बनाया जा सकता है ।

15.5.2.1 मैथेन के क्लोरीनीकरण द्वारा : मैथेन को क्लोरीन के आधिक्य के साथ 40^0C ताप पर गरम करने पर या प्रकाश की उपस्थिति में क्रिया करवाने पर CCl_4 मुख्य उत्पाद के रूप में प्राप्त होता है । इसे प्रभाजी आसवन द्वारा शुद्ध करते है।

$$CH_4 + 4\ Cl_2 \rightarrow CCl_4 + 4\ HCl$$

15.5.2.2 कार्बन डाइसल्फाइड से : कार्बनडाइसल्फाइड का Fe या $AlCl_3$ या $SbCl_5$ या l_2, उत्प्रेरक की उपस्थिति में क्लोरीनीकरण करने पर कार्बन टेट्रॉक्लोराइड बनता है ।

$$CS_2 + 3Cl_2 \rightarrow CC\ l_4 + S2\ C\ l_2$$

$$CS_2 + 2\ S_2\ C1_2 \rightarrow CC1_4 + 6S$$

15.5.2.3 प्रोपीन से : प्रोपीन को क्लोरीन के साथ 400°C ताप व दाब पर गरम करके कार्बन टेट्रॉक्लोराइड बनाया जा सकता है ।

$$C_3H_8 + 9Cl_2 \xrightarrow[\text{दबाव}]{400°C} CCl_4 + C_2Cl_6 + 8HCl$$

15.5.2.4 उपयोग :

(i) पायरीन नाम से अग्निशामक के रूप में काम में लेते हैं ।

(ii) वसा, तेल, मोम, आदि के लिए उत्तम विलायक के रूप में ।

(iii) कृमि नाशक, जैसे टेप वर्म एवं हुक वर्म के उपचार में ।

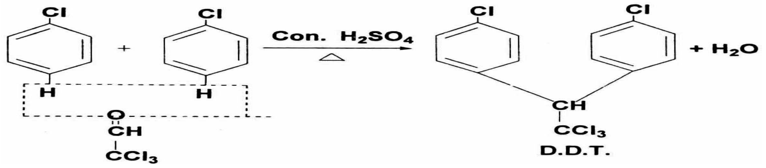
(iv) प्रयोगशाला में अभिकर्मक के रूप में ।

(v) शुष्क धुलाई में ।

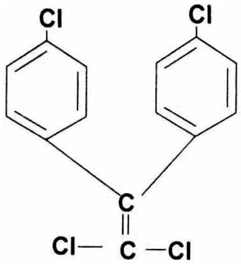
(vi) क्लोरोफॉर्म के औद्योगिक निर्माण में ।

15.5.3 डी. डी. टी. (डाइक्लोरो डाइफेनिल ट्राइक्लोरो एथेन)

डी. डी. टी. का IUPAC नाम 2,2 - डाइ(p-क्लोरोफेनिल)-1,1, 1-ट्राइक्लोरोएथेन है । इसे क्लोरोबेंजीन एवं क्लोरल को सांद्र सल्फ्यूरिक अम्ल के साथ गर्म करके संश्लेषित किया जाता है ।



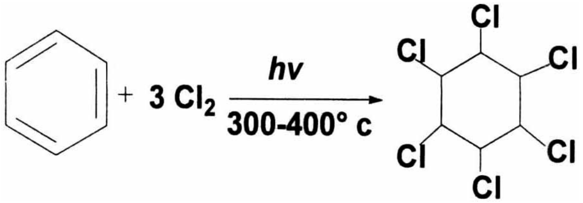
डी. डी. टी. का गलनांक 110°C है । यह एक प्रभावी कीटनाशक है तथा यह मलेरिया की रोकथाम के लिए प्रयोग किया जाता है । खेतों में कीटाणुओं को मारने के लिए भी उपयोग में लाया जाता है । परन्तु इसके विघटन के फलस्वरूप बनने वाला मुख्य उत्पाद DDE है जो कि वातावरण में अनेकों खतरनाक प्रभाव डालता है । इस कारण डी. डी. टी. (D.D.T) के उपयोग पर पूर्ण रूप से प्रतिबन्ध लगा दिया गया है ।



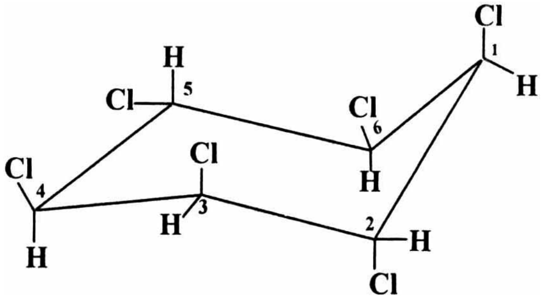
डी.डी.ई (D.D.E) (डाइक्लोडाइफेनिल डाइक्लोरोएथीन)

15.5.4 बी. एच. सी (बेंजीनहेक्साक्लोराइड)

बी. एच. सी. का IUPAC नाम 1,2,3,4,5, 6- हेक्साक्लोरोसाइक्लोहेक्सेन है । जब बैंजीन को सूर्य के प्रकाश अथवा पराबैंगनी प्रकाश की उपस्थिति में क्लोरीन के साथ गर्म करते है, तो क्लोरीन अणुओं का बेंजीन वलय के कार्बन - कार्बन द्विआबन्धों (C=C) पर योग होता है जिसके फलस्परूप बेंजीन हैक्साक्लोराइड प्राप्त होता है ।



बेंजीन हेक्साक्लोराइड के आठ त्रिविम समावयवी होते है जो कि हाइड्रोजन एवं क्लोरीन परमाणुओं की विभिन्न आकाशीय व्यवस्था पर निर्भर करते हैं । γ -समावयवी शक्तिशाली कीटनाशी है । इसे गैमेक्सेन, लिंडेन या 666 कहते है ।



मुलिन्स (Mullins) के अनुसार γ - BHC का साइज दूसरे त्रिविम समायववियों की अपेक्षा छोटा होता है । इसलिए इसकी भेदक क्षमता (penetration power) अधिक होती है।

15.6 सारांश (Summary)

- ऐरोमैटिक हाइड्रोकार्बन की पार्श्व-श्रृंखला से H- परमाणु का हैलोजन परमाणु के द्वारा प्रतिस्थापन हो जाता है । जब ऐल्किल बेंजीनों की प्रकाश की उपस्थिति में क्लोरीन के साथ उच्च ताप पर क्रिया कराई जाती है तो केवल पार्श्व श्रृंखला में ही क्लोरीनीकरण होता है । क्लोरीनीकरण मुक्त मूलक क्रियाविधि द्वारा सम्पन्न होता है । इसी प्रकार जब ऐल्किल बेंजीन की प्रकाश की उपस्थिति में ब्रोमीन अथवा N- ब्रोमोसक्सीनीमाइड से अभिक्रिया कराई जाती है तो मुक्त मूलक क्रियाविधि द्वारा पार्श्व - श्रृंखला के बेंजिलिक कार्बन पर बोमीनीकरण होता है ।
- ऐरिल हैलाइडों में नाभिकस्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रिया दो प्रकार की क्रियाविधियों द्वारा सम्पन्न होती है ।

(i) योगात्मक विलोपन क्रियाविधि : इसमें प्रथम पद में नाभिकस्नेही का योग होता है तथा मध्यवर्ती कार्बेनायन बनता है । द्वितीय पद में अस्थानीकृत कार्बेनायन से हैलाइड आयन का विलोपन हो जाता है तथा प्रतिस्थापी ऐरोमैटिक उत्पाद प्राप्त होता है ।

(ii) विलोपन योगात्मक अथवा बेंजाइन क्रियाविधि : इस क्रियाविधि में प्रथम पद में प्रोटीन का विलोपन होता है तथा बेंजाइन मध्यवर्ती बनता है । द्वितीय पद में नाभिकस्नेही का योग होता है जिसके फलस्वरूप प्रतिस्थापी उत्पाद बनता है ।

- नाभिकस्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रियाओं में विभिन्न हैलाइडों की सापेक्ष अभिक्रियाशीलता उनकी संरचनाओं पर निर्भर करती है । विभिन्न हैलाइडों की अभिक्रियाशीलता क्रम इस प्रकार है - बेंजिल $\geq$ ऐलिल हैलाइड $\geq$ 3° ऐल्किल हैलाइड $\geq 2^{0}$ ऐल्किल हैलाइड > 1^{0} ऐल्किल हैलाइड > मेथिल हैलाइड > वाइनिल हैलाइड, ऐरिल हैलाइड ।
- जब किसी हाइड्रोकार्बन (ऐल्केन अथवा ऐरोमेटिक हाइड्रोकार्बन) में से एक से अधिक हाइड्रोजन परमाणुओं को हैलोजन परमाणुओं द्वारा विस्थापित कर दिया जाता है तो पीली हैलो यौगिक प्राप्त होते हैं ।

15.7 शब्दावली (Glossary)

नाभिकस्नेही ऐरोमैटिक प्रतिस्थापन (Nucleophiclic Anomatic Substitution): अभिक्रिया जिसमें नाभिकस्नेही ऐरोमैटिक वलय के हाइड्रोजन को प्रतिस्थापित कर दे ।

योगात्मक-विलापन अभिक्रिया (Addition – Elimination Mechanism): ऐरोमैटिक नाभिकस्नेही प्रतिस्थापन, जिसमें प्रथम पद में योगात्मक अभिक्रिया होती है तथा द्वितीय पद में विलोपन अभिक्रिया ।

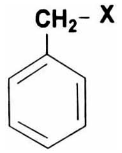
विलापन-योगात्मक अभिक्रिया (Elimination Addition Mechanism) ऐरोमैटिक नाभिकस्नेही प्रतिस्थापन, जिसमें प्रथम पद में विलोपन तथा द्वितीय पद में योगात्मक अभिक्रिया होती है ।

ऐलिल हैलाइड (Allyl halide) : $CH_2 = CH – CH_2 - X$

वाइनिल हैलाइड (Vinyl halide) $CH_2 = CH- X$

बेंजाइन (Benzyne) एक अत्यन्त अभिक्रियाशील अस्थायी अणु है ।

बेंजिल हैलाइड (Benzyl halide)



पोलीहैलोयौगिक (Polyhalo Compound) : किसी हाइड्रोकार्बन के एक से अधिक हाइड्रोजन परमाणु हैलोजन परमाणु द्वारा विस्थापित हों ।

15.8 संदर्भ ग्रन्थ (References)

15.8.1 एडवान्सड ऑर्गेनिक केमिस्ट्री	जैरी मार्च, जॉन वाइले, नई दिल्ली
15.8.2. ऑर्गेनिक कैमिस्ट्री	सोलोमन एवं फ्रिहले, जॉन वाइले, दिल्ली
15.8.3. ऑर्गेनिक कैमिस्ट्री	मोरिसन एवं बॉयड, प्रिंटिस हाल ऑफ इण्डिया, नई दिल्ली
15.8.4. औगेनिक कैमिस्ट्री	सिंह मुखर्जी, एवं कपूर न्यू ऐज इन्टरनेशनल (प.) लिमिटेड़, नई दिल्ली

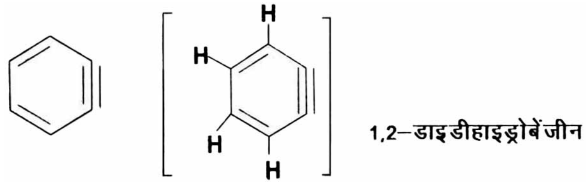
15.9 बोध प्रश्नों के उत्तर

1: क्योंकि ऐलिलिक ब्रोमीनीकरण में बेंजिल मुक्त मूलक मध्यवर्ती के रूप में बनता है जो कि अनुवाद द्वारा स्थायी होता है ।

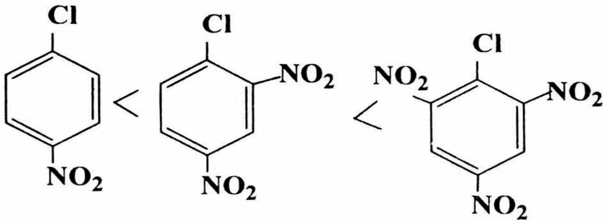
2: ऐरिल हैलाइड में नाभिकस्नेही प्रतिस्थापन क्रियाविधि द्वारा तभी सम्भव हो पाती है । जबकि ऐरिल हैलाइड में बेंजीन वलय की ऑर्थो (o-) व पैरा p-) स्थितियों पर इलेक्ट्रॉन आकर्षित करने वाले समूह जुड़े हों ।

3: इस अभिक्रिया के वेग निर्धारक पद (प्रथम पद) में कार्बन हैलोजन बन्ध नहीं टूटता है, अत: अभिक्रिया का वेग कार्बन-हैलोजन बन्ध की सामर्थ्य पर निर्भर नहीं करता है ।

4: बेंजाइन



5:



6: क्योंकि नाभिकस्नेही दो विद्युतधनी कार्बन परमाणुओं में से किसी भी कार्बन पर आक्रमण कर सकता है और इस प्रकार दो समावयवी उत्पाद प्राप्त होते हैं । यदि नाभिकस्नेही दूसरे कार्बन (अनुवाद द्वारा विद्युतधनी कार्बन) से जुड़ता है तो इसे पुनर्विन्यास कहते हैं ।

7: ऐरिल हैलाइड में, हैलोजन परमाणु sp2-संकरित कार्बन से जुड़ा रहता है, जो कि ऐल्किल हैलाइड के sp3 -संकरित कार्बन से अधिक विद्युत ऋणी होता है । sp2 -संकरित कार्बन, sp3-संकरित कार्बन की अपेक्षा बन्ध इलेक्ट्रॉनों पर अपनी पकड़ मजबूत रखता है । जिसके फलस्वरूप C-X आबन्ध में कुछ द्विआबन्ध के गुण आ जाते हैं । अत: C-X आबन्ध ऐल्किल हैलाइड के C-X आबन्ध की अपेक्षा अधिक शक्तिशाली हो जाता है, इसलिए ऐरिल हैलाइड, एल्किल हैलाइड की अपेक्षा कम अभिक्रियाशील है ।

8: बेंजिल हैलाइड > ऐलिल हैलाइड > 3° ऐल्किल हैलाइड > 2° ऐल्किल हैलाइड > 1° ऐल्किल हैलाइड > मेथिल हैलाइड > वाइनिल हैलाइड > ऐरिल हैलाइड ।

15.1.0 अभ्यासार्थ प्रश्न (Exercise)

15.10.1 टॉलूईन की पार्श्व श्रृंखला के हैलोजनीकरण की विधि को लिखिए तथा क्रियाविधि का उल्लेख कीजिए।

15.10.2 नाभिकस्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रियाओं में ऐरिल हैलाइडों की क्रियाशीलता पर प्रतिस्थापी समूहों के पड़ने वाले प्रभावों को स्पष्ट कीजिए ।

15.10.3 द्विअणुक नाभिकस्नेही ऐरोमैटिक प्रतिस्पान (S_N^{Ar})का वर्णन कीजिए तथा इसकी पुष्टि प्रमाण सहित कीजिए ।

15.10.4 नाभिकस्नेही प्रतिस्थापन की बेंजाइन क्रियाविधि दीजिए । इसके पक्ष में प्रमाण भी दीजिए।

15.10.5 ऐलिल क्लोराइड SN^1 - क्रियाविधि द्वारा नाभिकस्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रिया देता है जबकि n- प्रोपिल क्लोराइड SN^1- क्रियाविधि द्वारा समझाइए ।

15.10.7 निम्न यौगिकों में हैलोजन परमाणु की अभिक्रिया क्षमता के कारण बताइए-

(i) वाइनिल क्लोराइड

(ii) क्लोरो बेंजीन

(iii) ऐलिल क्लोराइड

15.10.7 निम्न को कारण सहित समझाइए-

(i) ऐरिल हैलाइडों की नाभिकस्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रियाओं के प्रति अक्रियाशीलता ।

(ii) वाइनिल हैलाइड ऐलिफैटिक हैलोजन यौगिक है परन्तु अभिक्रियाशीलता में ऐरिल हैलाइडों से समानता रखते हैं ।

(iii) ऐलिल ब्रोमाइड में नाभिकस्नेही प्रतिस्थापन तृतीयक ब्युटिलक्लोराइड की अपेक्षा सुगमता से होता है ।

15.10.8 निम्न यौगिकों को नाभिकस्नेही प्रतिस्थापन के प्रति अभिक्रियाशीलता के बढते हुए क्रम मे लिखिए

(i) क्लोरोबेंजीन (ii) मेथिल क्लोराइड (iii) एथिल क्लोराइड

(iv) वाइनिल क्लोराइड (v) बेंजिल क्लोराइड (vi) वाइनिल क्लोराइड

15.10.9 निम्न पर संक्षिप्त टिप्पणी लिखिए-

(i) बी. एच. सी

(ii) डी. डी. टी.

(iii) क्लोरोफार्म