

स्वाध्याय

स्वमन्थन

स्वावलम्बन

30 प्र० राजर्षि टण्डन मुक्त विश्वविद्यालय

(उत्तर प्रदेश सरकार द्वारा निर्गत अधिनियम संख्या 16, 1999 द्वारा स्थापित)



इन्दिरा गाँधी राष्ट्रीय मुक्त विश्वविद्यालय



उत्तर प्रदेश राजर्षि टण्डन मुक्त विश्वविद्यालय

UGCHE-05 कार्बनिक रसायन

प्रथम खण्ड : मूल संकल्पनाएं

द्वितीय खण्ड : मूल ढांचा : हाइड्रोकार्बन और

विषमचक्रीय यौगिक

शान्तिपुरम् (सेक्टर-एफ), फाफामऊ, इलाहाबाद - 211013



उत्तर प्रदेश
राजर्षि टण्डन मुक्त विश्वविद्यालय

UGCHE-05

कार्बनिक रसायन

खंड

1

मूल संकल्पनाएँ

इकाई 1	
आबंधन, अभिलक्षकीय समूह वर्गीकरण और नामपद्धति	9
इकाई 2	
त्रिविम-रसायन-I	39
इकाई 3	
त्रिविम-रसायन-II	61
इकाई 4	
भौतिक गुणधर्मों पर आण्विक संरचना का प्रभाव	92
इकाई 5	
संरचना-अभिक्रियाशीलता संबंध	122

कार्बनिक रसायन

कार्बनिक रसायन पाठ्यक्रम, विज्ञान में स्नातक डिग्री के लिए एक वैकल्पिक पाठ्यक्रम है। इस पाठ्यक्रम में जिन संकल्पनाओं की चर्चा की गई है वे "कार्बनिक अभिक्रियाओं की क्रियाविधि" (Organic reaction mechanism) और "जैव रसायन" (Biochemistry) के पाठ्यक्रमों को समझने में उपयोगी होंगी।

कार्बनिक यौगिकों और उनकी अभिक्रियाओं का उपयोग मनुष्य उस समय से करता आया है जब आग की खोज हुई थी। प्राचीन मिश्रवासी, कार्बनिक यौगिकों जैसे नील (indigo) और ऐलिज़रिन का उपयोग कपड़ों को रंगने के लिए करते थे। अंगूरों के किण्वन (distillation) से ऐल्कोहॉल की प्राप्ति तथा पीधों के निष्कर्षण (extraction) से औषधियों की प्राप्ति हजारों वर्षों से ज्ञात है। किन्तु विज्ञान के रूप में कार्बनिक रसायन 200 वर्षों से भी कम पुराना है।

1780 के दशक में वैज्ञानिकों ने कार्बनिक और अकार्बनिक यौगिकों में अंतर करना आरंभ कर दिया था। निर्जीव द्रव्य से प्राप्त पदार्थों के अध्ययन को अकार्बनिक रसायन (Inorganic chemistry) कहा गया जबकि जैव द्रव्य से प्राप्त पदार्थों के अध्ययन को कार्बनिक रसायन (Organic chemistry) कहा गया। "कार्बनिक रसायन" शब्द सन् 1807 में बर्ज़ीलियस (Berzelius) ने प्रयोग किया। दहन (combustion) संबंधी अध्ययनों से यह सुनिश्चित हुआ कि जीवित निकायों से प्राप्त यौगिकों में कार्बन विद्यमान रहता है। इसलिए कार्बनिक रसायन की नई परिभाषा के अनुसार कार्बनिक रसायन कार्बनिक यौगिकों का रसायन होता है। इस परिभाषा का प्रयोग आज भी किया जाता है। उस समय यह माना जाता था कि जीवित निकायों में एक जैव शक्ति (vital force) होती है जो निर्जीव वस्तुओं में नहीं पाई जाती। यह धारणा थी कि यह जैव शक्ति ही कार्बनिक यौगिकों के संश्लेषण के लिए उत्तरदायी है। अतः यह माना जाता था कि इस प्रकार का संश्लेषण केवल जीवित प्राणियों में ही संभव है और कार्बनिक यौगिकों को प्रयोगशाला में संश्लेषित नहीं किया जा सकता।

कार्बनिक और अकार्बनिक रसायन के बीच इस अवरोध को सन् 1828 में जर्मनी के रसायनज्ञ वुलर (Wöhler) ने समाप्त किया। जब वे प्रयोगशाला में अमोनियम सायनेट (NH_4CNO) का संश्लेषण कर रहे



थे तो उन्हें यूरिया ($\text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{NH}_2$) प्राप्त हुआ जो एक कार्बनिक यौगिक है। इस प्रकार, वुलर द्वारा प्रयोगशाला में अकार्बनिक घटकों से कार्बनिक यौगिक का संश्लेषण किया जाना कार्बनिक रसायन के इतिहास में एक महत्वपूर्ण घटना थी क्योंकि उससे "जैव शक्तिवाद" (vital force theory) की समाप्ति आरंभ हो गई।

वुलर द्वारा इस संश्लेषण का दूसरा महत्वपूर्ण परिणाम यह था कि अमोनियम सायनेट और यूरिया दोनों के समान अणुसूत्र होने का ज्ञान हुआ। समान तत्व संघटन (elemental composition) अथवा अणुसूत्र वाले दो अथवा अधिक यौगिकों के पाये जाने की इस परिघटना को बर्ज़ीलियस ने समावयवता (isomerism) कहा।

समावयवता की संकल्पना "संरचना सिद्धांत" (structural theory) से संबंधित विचारों के विकास के लिए महत्वपूर्ण साबित हुई जिसे सन् 1858 और 1861 के बीच केकुले (Kekule), कूपर (Couper) और बूट्लेरोव (Butlerov) ने अलग-अलग प्रस्तुत किया। उन्होंने सुझावे दिया कि कार्बनिक यौगिकों में मौजूद तत्वों के परमाणु निश्चित संख्या में आबंध बना सकते हैं जिसे संयोजकता (valence) कहते हैं। यह प्रस्तावित किया गया कि कार्बन परमाणु सदैव चतुःसंयोजक (tetravalent) होता है और वह अन्य कार्बन परमाणुओं के साथ आबंध बना सकता है। संरचना सिद्धांत के अनुसार परमाणुओं के विन्यास अर्थात् संरचना द्वारा पदार्थ को अभिव्यक्त किया जा सकता है। संरचना सिद्धांत का उपयोग अनेक अणुओं की भौतिक संरचना की व्याख्या करने के लिए किया गया है।

किसी अणु के भौतिक और रासायनिक गुणधर्म तथा अभिक्रियाशीलता उसकी संरचना पर निर्भर करते हैं। इसी धारणा का विकास और अध्ययन इस पूरे पाठ्यक्रम के अंतर्गत किया जाएगा। अणुओं की संरचनाओं और अभिक्रियाओं के बीच संबंध को समझने से आप नये अणुओं के व्यवहार और उनकी अभिक्रियाओं के बारे में प्रागुक्ति कर सकेंगे। इस पाठ्यक्रम में चार खंड हैं। पहले खंड में कार्बनिक रसायन की मूल संकल्पनाओं अर्थात् मौलिक धारणाओं की चर्चा की गई है। इस खंड में जिन संकल्पनाओं की व्याख्या की गई है उनका उपयोग बाद के खंडों में चर्चित धारणाओं को समझने में किया जाएगा।

खंड 2 में हाइड्रोकार्बनों और विषमचकीय यौगिकों के रसायन की चर्चा की गई है। ये यौगिक एक ट्राँचे काम करते हैं जिनमें अनेक अभिलक्षकीय समूहों के जुड़ने से असंख्य प्रकार के कार्बनिक यौगिक प्राप्त होते हैं। हाइड्रोकार्बनों के अभिलक्षकीय व्युत्पन्नों की चर्चा खंड 3 और खंड 4 में की जाएगी। खंड 3 के अंतर्गत

हेल्सेजन व्युत्पन्नो, ऐल्कोहॉलो, फीनॉलो, ईथरो और कार्बोनिल यौगिको की चर्चा की गई है। खंड 4 में कार्बोक्सिलिक और सल्फोनिक अम्लो और उनके व्युत्पन्नो के बारे में बताया गया है। इसके अंतर्गत उन यौगिको की चर्चा भी की गई है जिनके अभिलक्षकीय समूहो में नाइट्रोजन होता है जैसे नाइट्रो- और ऐमीनो-यौगिक। इस खंड की अंतिम इकाई में कार्बनिक रसायन के विस्तार की जानकारी दी गई है। साथ ही प्रकृति में पाये जाने वाले अनेक प्रकार के कार्बनिक यौगिको के महत्व के बारे में बताया गया है।

कार्बनिक रसायन का अध्ययन महत्वपूर्ण है क्योंकि हमारे दैनिक जीवन में कदम-कदम पर कार्बनिक यौगिको का प्रभाव स्पष्ट दिखाई देता है। हमारे द्वारा पहने जाने वाले अनेक वस्त्र कार्बनिक अणुओ के बने होते हैं। उदाहरण के लिए, प्रकृति में पाये जाने वाले कपास और रेशम तथा संश्लेषित पदार्थ जैसे पॉलिएस्टर, नाइलॉन आदि कार्बनिक यौगिक ही हैं। हम जो भोजन खाते हैं उसमें भी कार्बनिक पदार्थ होते हैं, जैसे कार्बोहाइड्रेट, प्रोटीन, वसा, विटामिन आदि। हम जिस फर्नीचर और कागज का प्रयोग करते हैं वह लकड़ी से बनाया जाता है जिसमें कार्बनिक पदार्थ होते हैं। इन मूल आवश्यकताओ के अतिरिक्त हम कोयला, गैसोलीन, लानुन, शैम्पू, औषधियो, वैक्सीन, टूथपेस्ट, सुगन्धियो (perfumes), पेन्ट, रबर और अन्य कार्बनिक पदार्थो का उपयोग भी करते हैं।

उद्देश्य

इस पाठ्यक्रम को पढ़ने के बाद आप :

- विभिन्न यौगिको के आई.यू.पी.ए.सी. नाम लिख सकेंगे,
- कार्बनिक यौगिको की सही त्रिविम रसायन वाली संरचनाओ और आकारो को आरेखित कर सकेंगे,
- विभिन्न कार्बनिक यौगिको को बनाने की सामान्य विधियो को बता सकेंगे,
- यौगिको के विभिन्न वर्गो के भौतिक और रासायनिक गुणधर्मो का उल्लेख कर सकेंगे,
- कार्बनिक अणुओ के गुणधर्मो और अभिक्रियाशीलता का उनकी संरचना के साथ संबंध स्थापित कर सकेंगे,
- दैनिक जीवन में विभिन्न कार्बनिक यौगिको के महत्व पर प्रकाश डाल सकेंगे।

अध्ययन निर्देशिका

कार्बनिक रसायन के अंतर्गत अणुओ की संरचनाओ और उनकी अभिक्रियाओ के बीच संबंधो का अध्ययन किया जाता है। इसलिए, आपको अणुओ के मॉडल बनाने के लिए मॉडलो का एक सेट दिया जा रहा है, जिसकी मदद से आप विभिन्न अणुओ के मॉडल बना सकते हैं और उनके आकार तथा घटक-समूहो और परमाणुओ के त्रिविम विन्यास के बारे में अनुमान लगा सकते हैं। इस मॉडलो के प्रयोग संबंधी निर्देश अध्ययन निर्देशिका के अंत में दिए गए हैं।

विषय को भली-भाँति समझने के लिए, उपयुक्त स्थानो पर हाशिये में अनेक प्रयोग-कार्यो (activities) को शामिल किया गया है।

विषय को आसानी से समझने के लिए विभिन्न स्थानो पर दूसरे रंग (कथई) और भिन्न छायाओ (shades) का उपयोग किया गया है। इसी उद्देश्य से अनेक सचित्र-उदाहरणो और हाशिये में टिप्पणियो को भी दिया गया है।

प्रत्येक इकाई में अनेक “बोध प्रश्नो” और “अंत में कुछ प्रश्नो” को सम्मिलित किया गया है। प्रत्येक महत्वपूर्ण संघारणा के बाद बोध प्रश्न दिए गए हैं ताकि आप उसका उत्तर दें और अपनी जानकारी की जाँच कर सकें। आप बोध प्रश्नो का उत्तर उनके नीचे दिए गए स्थान में लिख सकते हैं। “अंत में कुछ प्रश्नो” को इकाई के अंत में दिया गया है। उसके बाद “बोध प्रश्नो” और “अंत में कुछ प्रश्नो” के उत्तर दिए गए हैं।

आपको सलाह दी जाती है कि प्रश्नो को हल करने से पहले उत्तर न देखें भले ही प्रश्न कितने ही सरल क्यों न हों।

अध्ययन में पेंसिल का महत्वपूर्ण स्थान है। जब भी आप किसी यौगिक के बारे में पढ़ें, पेंसिल से उसकी संरचना अवश्य आरेखित करें। हालांकि इसमें समय लगता है किंतु इससे अध्ययन को बल मिलेगा।

इस पाठ्यक्रम में प्रयुक्त संक्षिप्त रूप नीचे दिए गए हैं :


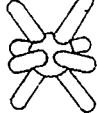

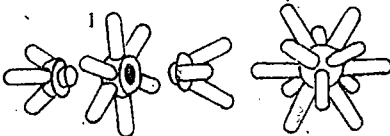


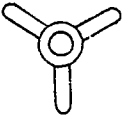

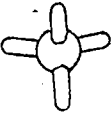
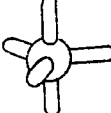
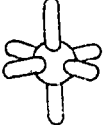
चित्र X·Y	— इकाई X की चित्र संख्या Y
भाग X·Y	— इकाई X की भाग संख्या Y
समीकरण X·Y	— इकाई X की समीकरण संख्या Y
सारणी X·Y	— इकाई X की सारणी संख्या Y

यदि आप किसी विषय का विस्तारपूर्वक अध्ययन करना चाहें, तो आप उन पुस्तकों को पढ़ सकते हैं जिनकी सूची खंड के अंत में दी गई है।

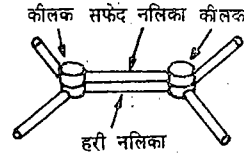
अणुओं के मॉडलों के प्रयोग संबंधी निर्देश

ढाँचा (framework), आकाश-भरक (spacefilling), बॉल और स्टिक (ball and stick) और ड्राइडिंग (drieding) मॉडल आदि कई प्रकार के मॉडल उपलब्ध हैं। आपको दिए गए मॉडल, ढाँचा मॉडल (framework model) हैं। आपको सेट में अनेक परमाणु केन्द्र मिलेंगे जैसाकि नीचे सारणी में दिखाया गया है। किन्तु आबंधों के निरूपण के लिए नलिकाओं (straws) का उपयोग किया जा सकता है। नलिकाओं

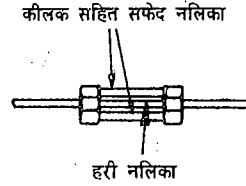
सारणी : विभिन्न परमाणु केन्द्र

परमाणु केन्द्र	संख्या	चित्र	परमाणु केन्द्र	संख्या	चित्र
एकसंयोजक	15		8 उपसहसंयोजक	1	
रेखिक द्विसंयोजक	5		12 उपसहसंयोजक	1	
कोणीय द्विसंयोजक	2		एक संयोजक कीलक	4	
समतलीय त्रिसमनताक्ष	12		रेखिक द्विसंयोजक कीलक	4	
चतुष्फलकीय	12		नलिका (straws)	30	
त्रिसमनताक्ष द्विपिरमिड	2				
अष्टफलकीय	2				

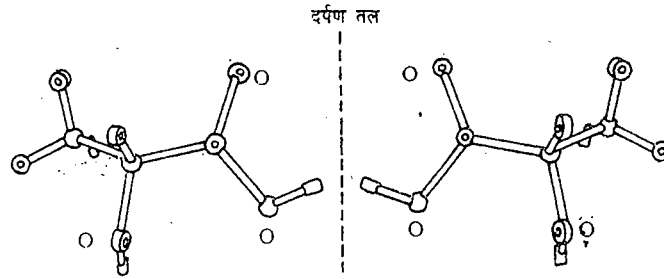
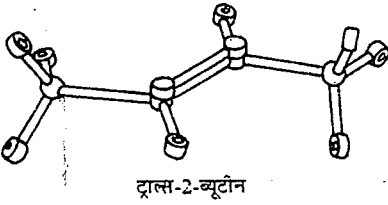
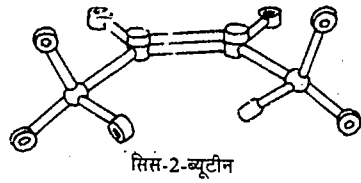
को परमाणु केन्द्रों के प्रक्षेपों पर फिट किया जाता है। उदाहरण के लिए, जब नलिका द्वारा दो परमाणु केन्द्रों को जोड़ा जाता है जो यह अर्थ होता है कि उन दोनों के बीच एकल आबंध है। द्वि-आबंध को निरूपित करने के लिए कीलकों (pegs) का एक और नलिका द्वारा जोड़ा जाता है जैसाकि नीचे दिखाया गया है :



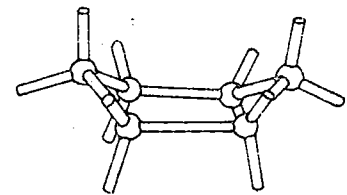
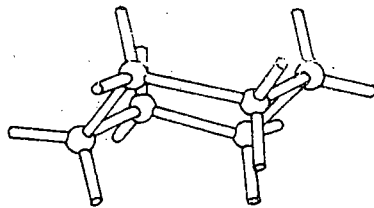
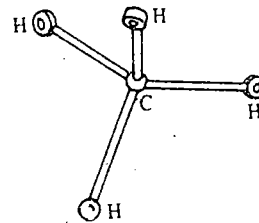
किन्तु यह याद रखें कि द्वि-आबंध (double bond) के दो आबंध भिन्न प्रकार के होते हैं। उनमें एक सिग्मा आबंध होता है और दूसरा पाई आबंध। इसी प्रकार, त्रि-आबंध का मॉडल भी बनाया जा सकता है जैसाकि नीचे दिखाया गया है।



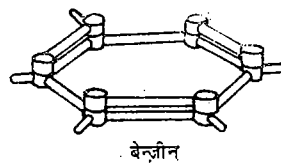
इस बात का ध्यान रखें कि आप सही ज्यामिति वाले परमाणु केन्द्र का चयन करें। भिन्न-भिन्न रंगों के परमाणु केन्द्र दिए गए हैं। आप उन्हें आवश्यकतानुसार प्रयोग कर सकते हैं। उदाहरण के लिए, सिस-2-ब्यूटीन और ट्रांस-2-ब्यूटीन के मॉडलों को बनाते समय आप C-2 और C-3 कार्बन परमाणुओं से संलग्न हाइड्रोजन परमाणुओं को भिन्न रंग (अर्थात् लाल रंग) से दिखा सकते हैं, जबकि मेथिल समूह के हाइड्रोजन परमाणुओं को सफेद रंग से दिखा सकते हैं। इस प्रकार, आप सिस और ट्रांस समावयव में प्रतिस्थापियों के त्रिविम संबंध का स्पष्ट अनुमान लगा सकते हैं। आप अनेक अन्य अणुओं के मॉडल भी बना सकते हैं। जिनमें कुछ इस प्रकार हैं :



लैक्टिक अम्ल के एनेन्टिओमर



साइक्लोहेक्सेन



खंड 1 मूल संकल्पनाएँ

खंड 1 में कार्बनिक रसायन की मूल संकल्पनाओं का परिचय दिया गया है। इस खंड में पांच इकाइयाँ हैं। इकाई 1 में कार्बनिक अणुओं में आबंधन, संकरण (hybridisation) आदि मूल संरचनात्मक लक्षणों की व्याख्या की गई है। इस पाठ्यक्रम के अध्ययन के समय आप यह जान सकेंगे कि कार्बनिक यौगिकों की संख्या बहुत अधिक होती है, इसलिए इस इकाई में इन यौगिकों के वर्गीकरण और नामपद्धति (nomenclature) का उल्लेख भी किया गया है।

इकाई 2 और 3 में त्रिविम रसायन (stereochemistry) के बारे में बताया गया है। उससे तीन विमाओं में अणुओं के आकार के बारे में पता चलता है। मॉडलों द्वारा किए गए विभिन्न प्रयोग-कार्यों (activities) से इन इकाइयों में बताई गई संकल्पनाओं को समझने में सहायता मिलेगी।

इकाई 4 में अणुओं की संरचनाओं और उनके भौतिक गुणधर्मों के पारस्परिक संबंध का उल्लेख किया गया है। इसमें स्पेक्ट्रमी गुणधर्मों के बारे में भी बताया गया है क्योंकि स्पेक्ट्रम विज्ञान ने कार्बनिक यौगिकों को पहचानने में महत्वपूर्ण योगदान दिया है।

इकाई 5 में आण्विक संरचना पर आण्विक अभिक्रियाशीलता की निर्भरता की व्याख्या की गई है। इसके अंतर्गत उन विभिन्न कारणों की चर्चा की गई है जो अणुओं की अभिक्रियाशीलता को प्रभावित करते हैं।

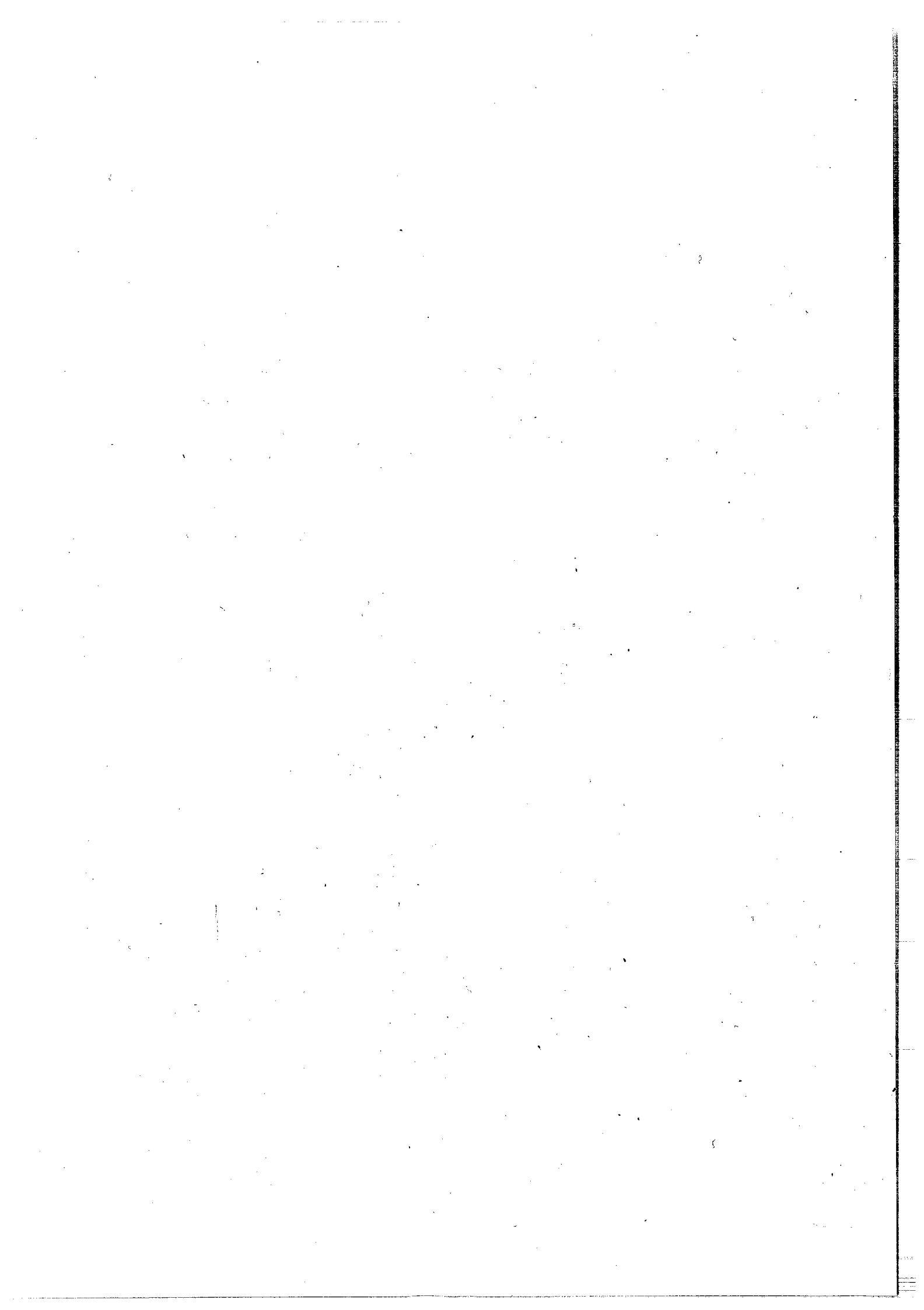
इस खंड में चर्चित संकल्पनाओं का आप धैर्यपूर्वक अध्ययन करें।

इस खंड में आप जिन संकल्पनाओं का अध्ययन करेंगे वे अगले खंडों में दिए गए विषयों को समझने में उपयोगी सिद्ध होंगी।

उद्देश्य

इस खंड का अध्ययन करने के बाद, आप :

- किसी यौगिक की संरचना से उसका आई.यू.पी.ए.सी. नाम लिख सकेंगे अथवा आई.यू.पी.ए.सी. नाम का ज्ञान होने पर उसकी संरचना लिख सकेंगे,
- किसी यौगिक के संभावित समावयव लिख सकेंगे,
- ज्यामितीय समावयवों में भेद कर सकेंगे,
- अणु के विभिन्न केन्द्रों का निरपेक्ष विन्यास (absolute configuration) निर्धारित कर सकेंगे,
- सरल ऐल्केनों और साइक्लोहेक्सेनों के कॉन्फॉर्मेशनों (conformations) को आरेखित कर सकेंगे और उनके स्थायित्व पर टिप्पणी कर सकेंगे,
- परस्पर संबंधित अणुओं के समूहों के भौतिक गुणधर्मों का, उन अणुओं की संरचना के आधार पर, क्रमीकरण (gradation) कर सकेंगे,
- संरचनात्मक, त्रिविम विन्यासी और विलायक प्रभाव आदि अनेक कारकों के आधार पर विभिन्न अणुओं की अभिक्रियाशीलताओं की तुलना कर सकेंगे।



इकाई 1 आबंधन, अभिलक्षकीय समूहों का वर्गीकरण और नामपद्धति

इकाई की रूपरेखा

- 1.1 प्रस्तावना
उद्देश्य
- 1.2 सहसंयोजी आबंध
- 1.3 संरचना-सूत्र
- 1.4 कक्षीय संकरण
 sp^3 संकरण
 sp^2 संकरण
 sp संकरण
- 1.5 अभिलक्षकीय समूहों का वर्गीकरण
- 1.6 कार्बनिक यौगिकों की नामपद्धति
- 1.7 सारांश
- 1.8 अंत में कुछ प्रश्न
- 1.9 उत्तर

1.1 प्रस्तावना

कार्बनिक रसायन, रसायन की एक अति सुव्यवस्थित शाखा है। इसके अंतर्गत अणुओं की संरचनाओं और अभिक्रियाओं के पारस्परिक संबंध का अध्ययन किया जाता है। पहले हम आबंधों की प्रकृति और अणुओं के संरचनात्मक पहलुओं का अध्ययन करेंगे। 'परमाणु और अणु' पाठ्यक्रम के अंतर्गत खंड 1 की इकाई 3 में आप पढ़ चुके हैं कि यौगिकों को मोटे तौर पर दो वर्गों में विभाजित किया जा सकता है – आयनिक (ionic) यौगिक और सहसंयोजक (covalent) यौगिक। आयनिक यौगिकों में धन और ऋण आवेशित आयन परस्पर स्थिर वैद्युत बलों द्वारा जुड़े रहते हैं। आयनों को गोलाकार माना जा सकता है जिनमें आवेश सममित रूप से वितरित रहता है। अतः इस प्रकार के आबंध की कोई विशेष दिशा निर्धारित नहीं की जा सकती है।

उदाहरण के लिये, NaCl जालक में, Na^+ और Cl^- आयन परस्पर स्थिर वैद्युत बलों द्वारा जुड़े रहते हैं और यह नहीं कहा जा सकता कि कोई विशेष Na^+ आयन किसी विशेष Cl^- आयन से जुड़ा है। दूसरे शब्दों में ऐसी कोई स्पीशीज़ (species) नहीं होती जिसे NaCl अणु कहा जा सके। वास्तव में स्थिर वैद्युत बल, किसी विशेष आयन (Na^+) और उसके चारों ओर स्थित विपरीत आवेश के आयनों (Cl^-) के बीच काम करते हैं। इसके विपरीत सहसंयोजक यौगिकों में अणु, संरचना की इकाई होते हैं। अणु, घटक परमाणुओं के बीच इलेक्ट्रॉन युग्मों के सहभाजन से बनते हैं। इलेक्ट्रॉन युग्मों के सहभाजन से बने आबंधों को सहसंयोजी आबंध कहते हैं। कार्बनिक यौगिकों में कार्बन परमाणु सहसंयोजी आबंध बनाते हैं, अतः हम सहसंयोजी आबंधन के कुछ प्रमुख लक्षणों का विस्तारपूर्वक अध्ययन करेंगे। उसके बाद हम संकरण (hybridisation) की संकल्पना के आधार पर अणुओं की आकृतियों पर विचार करेंगे। हम कार्बनिक यौगिकों में उपस्थित विभिन्न प्रकार के अभिलक्षकीय समूहों (functional groups) के बारे में भी पढ़ेंगे और उनके आधार पर कार्बनिक यौगिकों को विभिन्न वर्गों में विभाजित करेंगे। अंत में हम पढ़ेंगे कि विभिन्न वर्गों के यौगिकों का नामकरण कैसे किया जाता है।

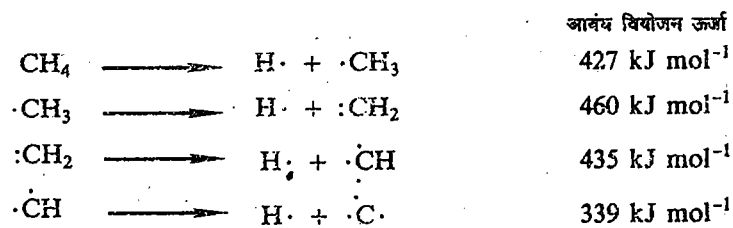
उद्देश्य

इस इकाई को पढ़ने के बाद, आप:

- सहसंयोजी आबंध के सामान्य लक्षणों का उल्लेख कर सकेंगे,
- आबंध लंबाई, आबंध कोण और आबंध-ऊर्जा की परिभाषा दे सकेंगे,
- कार्बनिक यौगिकों में पाये जाने वाले विभिन्न प्रकार के संकरणों की व्याख्या कर सकेंगे,
- किसी अणु में विद्यमान अभिलक्षकीय समूहों की पहचान कर सकेंगे,
- विभिन्न वर्गों के यौगिकों के आई.यू.पी.ए.सी. (IUPAC) नाम बता सकेंगे,
- यौगिकों के नाम से उनकी सही संरचना लिख सकेंगे।

1.2 सहसंयोजी आबंध

सहसंयोजी आबंध के निर्माण में इलेक्ट्रॉनों का सहभाजन होता है जिससे नाभिकों के बीच इलेक्ट्रॉन घनत्व बढ़ जाता है। इस स्थिति में भी इलेक्ट्रॉनों को परस्पर आकर्षण रखने वाले बल स्थिर वैद्युत बल होते हैं। परन्तु, यहाँ ये बल एक परमाणु के इलेक्ट्रॉनों और दूसरे परमाणु के नाभिक के बीच काम करते हैं। ऐसे निकाय (system) की ऊर्जा वियुक्त (isolated) परमाणुओं की ऊर्जा की अपेक्षा कम होती है और वह वियुक्त परमाणुओं की अपेक्षा अधिक स्थायी होता है। इसका कारण यह है कि प्रत्येक इलेक्ट्रॉन दो नाभिकों द्वारा आकर्षित होता है। इसके फलस्वरूप, आबंध के बनने पर ऊर्जा मुक्त होती है। ऐसे आबंध के खंडन के लिये भी उतनी ही ऊर्जा की आवश्यकता होगी। किसी आबंध विशेष के खंडन के लिए आवश्यक ऊर्जा को आबंध वियोजन ऊर्जा (bond dissociation energy) कहते हैं। यह kJ mol^{-1} में व्यक्त की जाती है। आबंध वियोजन ऊर्जा को गलती से आबंध-ऊर्जा नहीं समझ लेना चाहिए क्योंकि आबंध ऊर्जा किसी विशेष आबंध की ऊर्जा का औसत मान होता है। मेथेन, CH_4 , का उदाहरण लेकर इन दो ऊर्जाओं के अंतर को समझा जा सकता है। यदि C-H आबंधों को उत्तरोत्तर (successively) खंडित किया जाए, जैसा कि नीचे दिखाया गया है, तो प्रत्येक चरण में प्राप्त आबंध वियोजन ऊर्जा इस प्रकार होगी :



उपर्युक्त मानों से स्पष्ट है कि प्रत्येक आबंध के खंडन के लिए आवश्यक वियोजन ऊर्जा का मान अलग-अलग होता है। दूसरी ओर आबंध-ऊर्जा का मान उपर्युक्त चारों भागों का औसत होता है जिसे इस प्रकार प्राप्त किया जाता है :

$$\begin{aligned} \text{C-H आबंध की आबंध-ऊर्जा} &= \frac{427 + 460 + 435 + 339}{4} \text{ kJ mol}^{-1} \\ &= \frac{1661}{4} \text{ kJ mol}^{-1} \\ &= 415.25 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

इस प्रकार, मेथेन के लिए C-H आबंध की आबंध-ऊर्जा निम्नलिखित परिवर्तन के लिए आवश्यक ऊर्जा का एक-चौथाई होती है।



स्पष्टतः यदि कोई अणु द्विपरमाणुक हो तो आबंध वियोजन ऊर्जा और आबंध-ऊर्जा समान होंगी। सामान्यतया आबंध वियोजन ऊर्जा मान अधिक उपयोगी होते हैं। सारणी 1.1 में 298 K ताप और 1 एटमोस्फियर दाब पर कुछ आबंधों की आबंध-ऊर्जा और आबंध वियोजन ऊर्जाओं की सूची दी गई है। इन ऊर्जा मानों को kJ mol^{-1} में व्यक्त किया गया है।

सारणी 1.1 : आबंध-ऊर्जा और आबंध वियोजन ऊर्जा मान, kJ mol^{-1} में

आबंध	आबंध ऊर्जा	आबंध ऊर्जा	आबंध वियोजन ऊर्जा	आबंध वियोजन ऊर्जा	आबंध वियोजन ऊर्जा	आबंध वियोजन ऊर्जा	
H-H	436	N-N	163	$\text{CH}_3\text{-H}$	427	Ph-OH	431
F-F	158	N=N	409	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-H}$	418	Ph-NH ₂	381
Cl-Cl	242	N≡N	945	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-H}$	410	Ph-F	485
Br-Br	193	O-H	463	$(\text{CH}_3)_2\text{CH-H}$	395.5	Ph-Cl	406
I-I	151	O-O	146	$(\text{CH}_3)_3\text{C-H}$	381	Ph-Br	301
H-F	565	O=O	497	$\text{CH}_3\text{-CH}_3$	368	Ph-I	272
H-Cl	426.8	C-O	334.7	$\text{CH}_3\text{-F}$	451		

आबंध	आबंध ऊर्जा	आबंध ऊर्जा	आबंध ऊर्जा	आबंध वियोजन ऊर्जा	आबंध वियोजन ऊर्जा
H-Br	364	C=O	694.5	CH ₃ -Cl	349
H-I	297.1	O=C=O	803.3	CH ₃ -Br	293
C-H	414	C-N	284.5	CH ₃ -I	234
C-F	484	C=N	615.1	HO-H	498
C-Cl	338	C≡N	866.1	CH ₃ O-H	427
C-Br	276	N-H	389.1	CH ₃ -OH	383
C-I	238	N-O	200.8	Ph-H	431
C-C	348	N=O	606.7	PhCH ₂ -H	356
C=C	612	S-H	347.3	Ph-CH ₃	389
C≡C	813	S-S	225.9	PhO-H	356
		S=O	497.9		

सहसंयोजी आबंध से संबद्ध दो प्राचल (parameter) और भी हैं जो अणु की आकृति का निर्धारण करते हैं। ये दो प्राचल हैं: आबंध लंबाई (bond length) और आबंध कोण (bond angle)। परस्पर सहसंयोजी आबंधों द्वारा जुड़े परमाणुओं के नाभिकों के बीच की औसत दूरी को आबंध लंबाई कहते हैं। एक ही परमाणु के साथ आबंध बनाने वाले परमाणुओं के बीच के कोण को आबंध कोण कहते हैं।

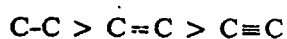
सारणी 1.2 में कुछ आबंधों की आबंध लंबाइयाँ दी गई हैं।

सारणी 1.2 : कुछ आबंधों की आबंध लंबाइयाँ

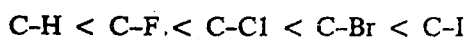
आबंध	आबंध लंबाई/pm	आबंध	आबंध लंबाई/pm
H-H	74	C-F	142
C-H	112	C-Cl	177
C-C	154	C-Br	191
C=C	134	C-I	213
C≡C	120	C-O	143
F-F	144	C=O	120
Cl-Cl	198	N-H	103
Br-Br	228	N-N	147
I-I	266	N=N	130
C-C in C ₆ H ₆	139	C=N	130
O-H	97	C≡N	110

आबंध लंबाइयों के उपर्युक्त मानों से यह निष्कर्ष निकलता है कि :

i) आबंध की बहुकता (multiplicity) में वृद्धि के साथ आबंध लंबाई घटती जाती है। इस प्रकार, कार्बन-कार्बन आबंधों के लिए आबंध लंबाइयों का घटता क्रम इस प्रकार है :



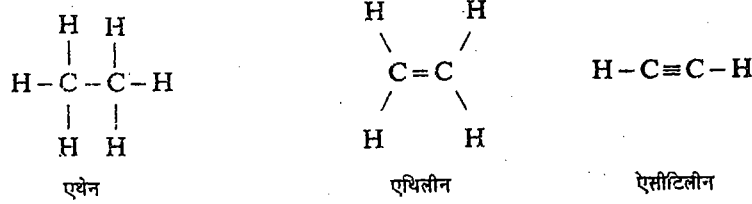
ii) आबंधित परमाणुओं के आकार में वृद्धि के साथ आबंध लंबाई भी बढ़ती जाती है, अर्थात् आबंध लंबाइयों का बढ़ता क्रम इस प्रकार होगा :



भाग 1.4 में संकरण पर विचार करते समय आबंध लंबाइयों और आबंध कोणों पर और चर्चा की जाएगी। इस पाठ्यक्रम की आगामी इकाइयों का अध्ययन करते समय, आप देखेंगे कि किसी यौगिक की रासायनिक अभिक्रियाशीलता (reactivity) को सुनिश्चित करने में इन आबंध प्राचलों का कितना महत्व है। आगे पढ़ने से पहले, आइए यह मालूम करें कि कार्बनिक यौगिकों की संरचना कैसे लिखी जाती है।

1.3 संरचना-सूत्र

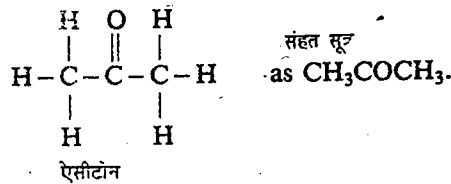
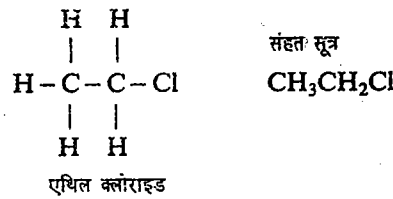
किसी यौगिक के संरचना-सूत्र का तात्पर्य उसकी लूइस संरचना से है जो यह दर्शाती है कि विभिन्न परमाणु एक-दूसरे के साथ किस प्रकार जुड़े होते हैं। 'परमाणु और अणु' पाठ्यक्रम के अंतर्गत खंड 1 की इकाई 3 में आप कुछ यौगिकों की लूइस संरचना के बारे में पढ़ चुके हैं। लूइस संरचनाओं के कुछ उदाहरण इस प्रकार हैं :



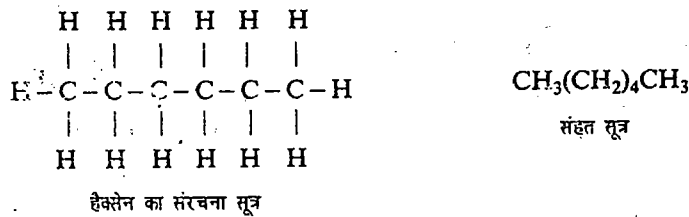
याद रखें कि सूत्रों को दो विमाओं (dimensions) में प्रदर्शित किया जाता है किन्तु वास्तव में अणु त्रिविम (three dimensional) होते हैं। इसके बारे में आप इकाई 2 और इकाई 3 में विस्तार से पढ़ेंगे।

स्थान और समय की बचत की दृष्टि से इन संरचनाओं को **संक्षिप्त सूत्रों (condensed formulas)** द्वारा प्रदर्शित किया जाता है जिनमें आबंध नहीं दिखाए जाते। उदाहरण के लिए, एथेन का संक्षिप्त रूप CH_3CH_3 है।

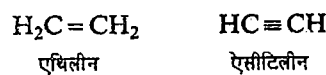
इसी प्रकार, एथिल क्लोराइड और एसीटोन का संक्षिप्त संरचना-सूत्र इस प्रकार है :



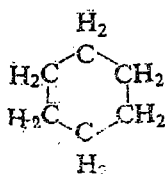
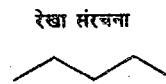
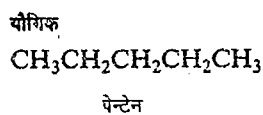
संरचना सूत्र में $-\text{CH}_2-$ जैसी पुनरावर्ती इकाइयों को कोष्ठक में लिखा जाता है, अतः हेक्सेन को इस प्रकार लिख सकते हैं :

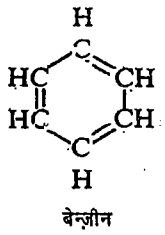
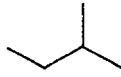
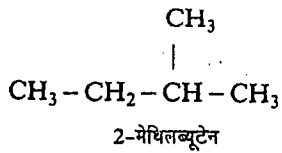


बहु-आबंधों (multiple bonds) वाले यौगिकों के संक्षिप्त सूत्र इस प्रकार लिखे जाते हैं :



सरल यौगिकों का संक्षिप्त सूत्र लिखना आसान है किन्तु जटिल अणुओं में यह भद्दा लगता है तथा इसे और संक्षिप्त करने की आवश्यकता होती है। इन संक्षिप्त रूपों को **रेखा संरचना (line structure)** अथवा **डॉक संरचना (skeletal structure)** कहते हैं। इसमें हाइड्रोजन परमाणु नहीं दिखाए जाते तथा प्रत्येक सिरा तथा मोड़ कार्बन परमाणुओं को व्यक्त करता है, जैसा कि नीचे के उदाहरणों में दिखाया गया है :





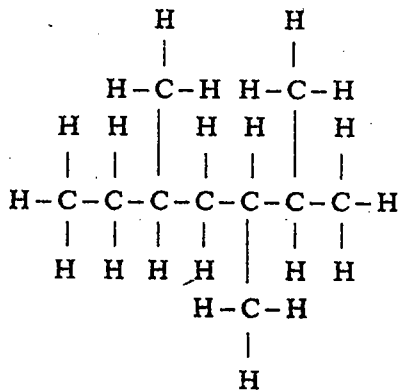
दोँया संरचनाएँ अथवा रेखा संरचनाएँ केवल कार्बन-कार्बन आबंधों को प्रदर्शित करती हैं।

उपर्युक्त प्रतिरूपों (representations) को समझ लेने के बाद नीचे दिए दोध प्रश्न का उत्तर दीजिए।

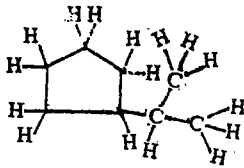
दोध प्रश्न 1

नीचे दिए गए यौगिकों के लिए संदत सूत्र लिखिए :

क)



ख)



1.4 कक्षीय संकरण

परमाणुओं के परस्पर, इलेक्ट्रॉन युग्मों के सहभाजन से अणु बनते हैं। इस आधार पर अधिकांश कार्बनिक यौगिकों के गुणधर्मों और रासायनिक अभिक्रियाओं की आसानी से व्याख्या की जा सकती है। अणु निर्माण की अन्य व्याख्या अणु कक्षक सिद्धांत (molecular orbital theory) पर आधारित है जिसका अध्ययन आपने 'परमाणु और अणु' पाठ्यक्रम के अंतर्गत खंड 1 की इकाई 5 में किया था। कार्बनिक रासायनज्ञों (organic chemists) ने अनेक वर्षों तक एक ऐसे आबंधी मॉडल का प्रयोग किया जिसमें अणु कक्षक सिद्धांत को लूइस मॉडल के साथ संयुक्त किया गया। लूइस मॉडल, इलेक्ट्रॉन सहभाजन द्वारा सहसंयोजी आबंध के निर्माण से संबंधित है। इस आबंधी मॉडल को सन् 1930 में पॉलिंग (Pauling) ने प्रस्तुत किया था जो कक्षीय संकरण (orbital hybridisation) पर आधारित है। इस मॉडल में अणु कक्षक सिद्धांत की शब्दावली का प्रयोग किया गया है किन्तु इसमें आबंधों को परमाणुओं के बीच स्थानीयित (localised) माना जाता है, जैसा कि द्विपरमाणुक अणुओं में होता है। दूसरे शब्दों में, यह एक प्रकार से आबंध का स्थानीयित अणु कक्षक विवेचन होता है।

मूल संकल्पनाएं

संकरण एक सैद्धांतिक संकल्पना है जो आणविक संरचना का यथासंभव यथार्थ मॉडल प्रस्तुत करती है।

जिन कक्षकों का संकरण होता है उनकी ऊर्जाओं में बहुत भिन्नता नहीं होनी चाहिए।

प्राप्त संकर कक्षकों की संख्या सदैव संयोजन में भाग लेने वाले परमाणु कक्षकों की संख्या के बराबर होती है।

sp^3 का उच्चारण sp -थ्री है नकि sp क्यूब।

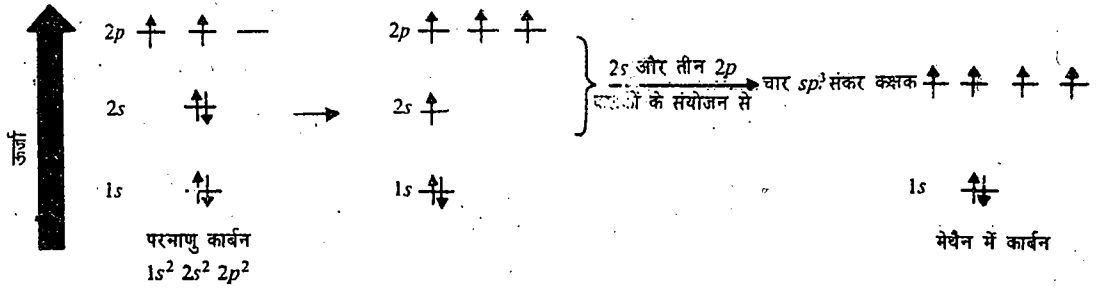
परमाणु कक्षकों के गणितीय संयोजन से संकर-कक्षक प्राप्त होते हैं।

यह आवश्यक नहीं कि संकरण से सदैव तुल्य संकर कक्षक ही प्राप्त हों। 'परमाणु और अणु' पाठ्यक्रम की इकाई 4 में आप पढ़ चुके हैं कि sp^3d संकरण में दो प्रकार के संकर कक्षक प्राप्त होते हैं।

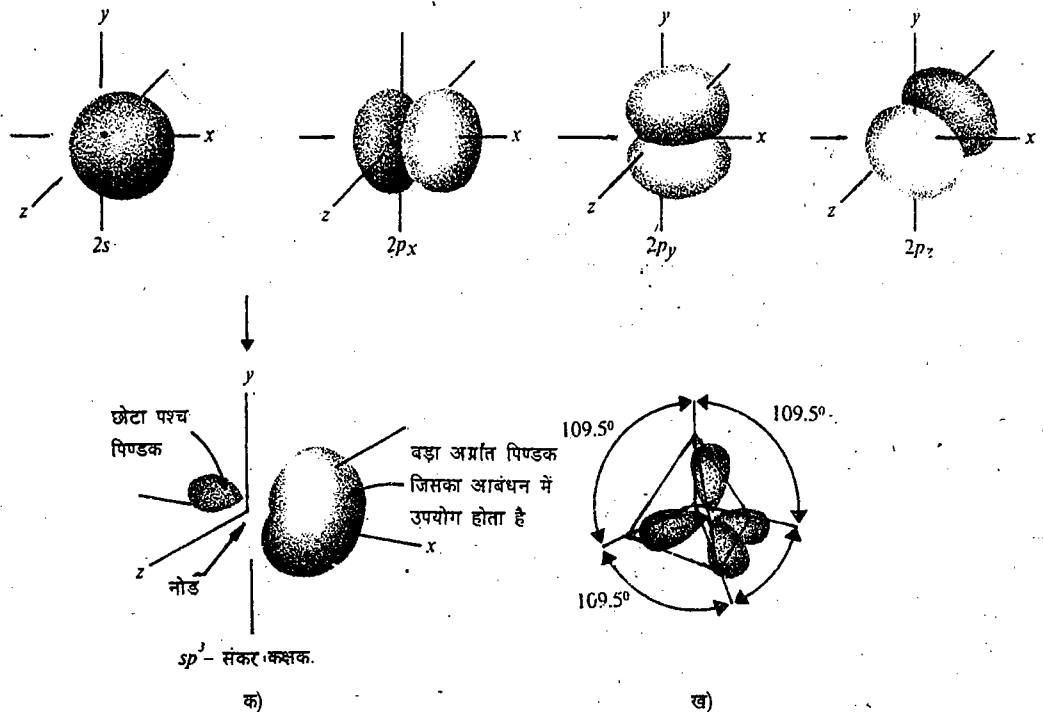
'परमाणु और अणु' पाठ्यक्रम के अंतर्गत खंड 1 की इकाई 4 में आप पढ़ चुके हैं कि अनेक प्रकार के कक्षीय संकरण संभव हैं जो आवेष्टित (involved) कक्षकों की संख्या और प्रकृति पर निर्भर करते हैं। इस इकाई में हम संकरण संबंधी चर्चा s और p कक्षकों तक ही सीमित रखेंगे। आइए, s और p कक्षकों से संबंधित प्रत्येक प्रकार के संकरण का विस्तार से अध्ययन करें ताकि इस संकल्पना (concept) की तथा अणुओं के निर्माण की व्याख्या करने में इसके उपयोग की जानकारी प्राप्त हो जाए।

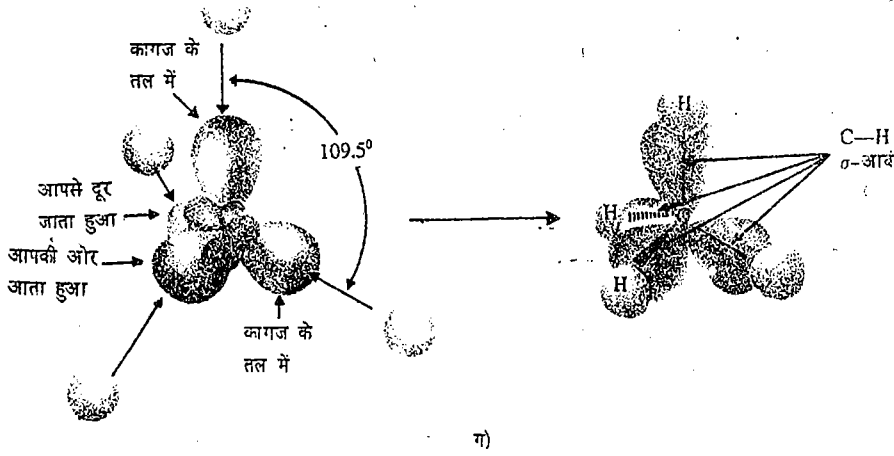
1.4.1 sp^3 संकरण

आइए सबसे सरल कार्बनिक यौगिक मेथेन को लें जिसका आणविक सूत्र CH_4 है। आपको याद होगा कि कार्बन का इलेक्ट्रॉन विन्यास $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1$ है। चूंकि इसमें केवल दो अयुग्मित इलेक्ट्रॉन हैं इसलिए यह आशा की जा सकती है कि वह दो हाइड्रोजन परमाणुओं के साथ केवल दो आबंध बनाएगा जिससे CH_2 प्राप्त होगा। किन्तु वास्तव में वह चार हाइड्रोजन परमाणुओं के साथ चार आबंध बनाता है और CH_4 प्राप्त होता है। पॉलिंग ने सुझाव दिया कि कक्षीय संकरण के आधार पर इसकी व्याख्या की जा सकती है। इस विधि में, परमाणु कक्षकों के संयोजन से नये संकर (hybrid) कक्षक बनते हैं। इसमें पहले दो $2s$ इलेक्ट्रॉनों में से एक इलेक्ट्रॉन का $2p_z$ कक्षक में उन्नयन (promotion) हो जाता है। इस प्रकार प्राप्त इलेक्ट्रॉन विन्यास को इस प्रकार लिखा जा सकता है: $2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$ । इन शुद्ध (अमिश्रित) परमाणु कक्षकों के साथ आबंध निर्माण की स्थिति में एक $2s$ इलेक्ट्रॉन द्वारा निमित्त आबंध तीन $2p$ इलेक्ट्रॉनों द्वारा निमित्त आबंधों से भिन्न होगा। किन्तु मेथेन अणु में चारों आबंध तुल्य होते हैं। इसकी व्याख्या करने के लिए कक्षीय संकरण की धारणा का प्रयोग किया गया। इसके अनुसार एक $2s$ और तीन $2p$ कक्षकों के संकरण से चार नये तुल्य कक्षक प्राप्त होते हैं। इन नये कक्षकों को संकर कक्षक (hybrid orbitals) कहते हैं। एक s और तीन p कक्षकों के संयोजन से बनने के कारण उन्हें sp^3 संकर कक्षक कहते हैं। चारों sp^3 संकर कक्षकों की ऊर्जा समान होती है और उनमें से प्रत्येक में 25% s लक्षण और 75% p लक्षण होते हैं।



इन sp^3 संकर कक्षकों को चित्र 1.1 में दिखाया गया है। चित्र 1.1 (क) में आप देखेंगे कि sp^3 संकर कक्षक में असमान आमाप के दो पिण्डक (lobes) हैं जो नोड (node) द्वारा एक दूसरे से पृथक रहते हैं। यह स्थिति





चित्र 1.1: क) एक $2s$ और तीन $2p$ कक्षकों के संकरण से चार sp^3 संकर कक्षक प्राप्त होते हैं। ख) चार sp^3 संकर कक्षक चतुष्फलक (tetrahedron) के चार कोनों की ओर दिष्ट हैं। छोटे पश्च पिण्डक नहीं दिखाए गए हैं। ग) मेथेन अणु का निर्माण।

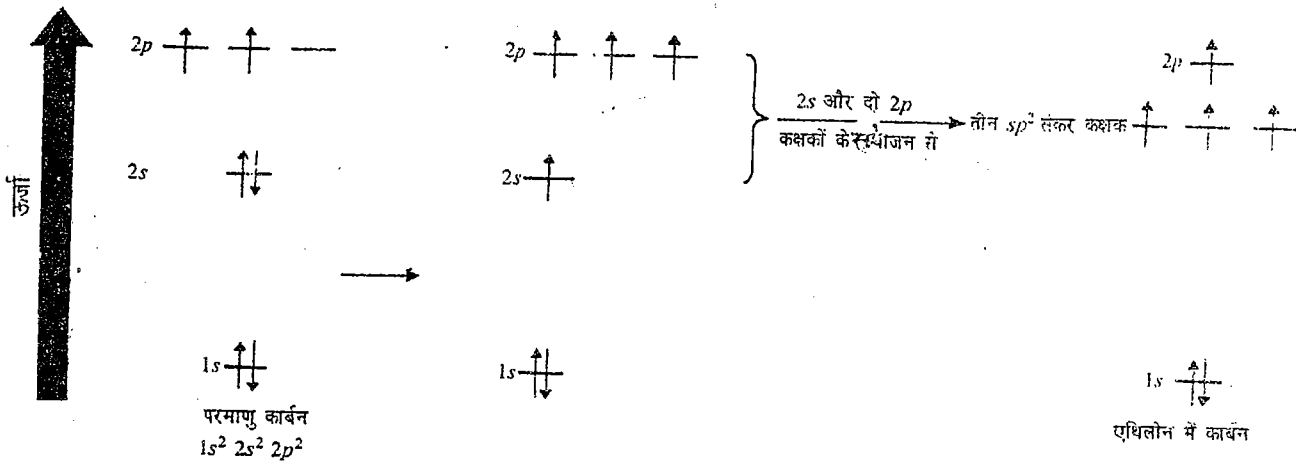
p कक्षक के समान है, अंतर केवल यह है कि इसमें एक पिण्डक बहुत छोटा और दूसरा बहुत बड़ा होता है। दूसरे शब्दों में, sp^3 संकर कक्षक में इलेक्ट्रॉन घनत्व एक दिशा में केन्द्रित रहता है जिसके कारण शुद्ध परमाणु कक्षकों की अपेक्षा उनके द्वारा अतिव्यापन (overlap) अधिक होता है। इसलिए, ऐसे कक्षकों द्वारा निर्मित आबंध, शुद्ध परमाणु कक्षकों द्वारा बने आबंधों की अपेक्षा अधिक प्रबल और स्थायी होते हैं। इन कक्षकों का त्रिविम अभिविन्यास (spatial orientation) गणितीय परिकलनों (calculations) द्वारा प्राप्त किया जाता है तथा इसे चित्र 1.1 (ख) में दिखाया गया है। यह अभिविन्यास वी.एस.ई.पी.आर. (VSEPR) सिद्धांत के अनुरूप है जिसका अध्ययन आपने 'परमाणु और अणु' पाठ्यक्रम के अंतर्गत खंड 1 की इकाई 3 में किया था। चित्र में आप देख सकते हैं कि ये कक्षक चतुष्फलक के कोनों की ओर दिष्ट हैं और किन्हीं दो sp^3 संकर कक्षकों के बीच का कोण 109.5° होता है। मेथेन अणु में चार sp^3 संकर कक्षकों में से प्रत्येक कक्षक हाइड्रोजन परमाणु के $1s$ कक्षक के साथ अतिव्यापन रहता है जैसाकि चित्र 1.1 (ग) में दिखाया गया है।

यह बात ध्यान देने योग्य है कि इस प्रकार निर्मित C-H आबंध σ आबंध (सिग्मा आबंध) होते हैं। हाइड्रोजन परमाणुओं के साथ संयुक्त होने के बजाय यदि संकर कक्षक दूसरे कार्बन परमाणु के इसी प्रकार के संकर कक्षक के साथ आबंध बनाए तो C-H आबंध के स्थान पर C-C आबंध बनेगा। C-C आबंध की आबंध लंबाई 154 pm होती है और आबंध-ऊर्जा 348 kJ mol^{-1} होती है। sp^3 संकरण वाले यौगिकों का और अधिक अध्ययन आप इस पाठ्यक्रम के खंड 2 की इकाई 6 में करेंगे।

1.4.2 sp^2 संकरण

एथिलीन, जिसके अणु में छः C-H आबंध बनाने के लिये पर्याप्त हाइड्रोजन परमाणु नहीं होते हैं, के लिए एक अन्य प्रकार के संकरण जिसे sp^2 संकरण कहते हैं, के बारे में सोचना होगा।

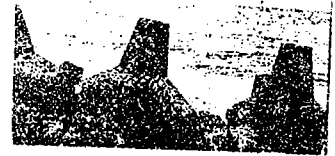
जैसाकि नाम से स्पष्ट है इस प्रकार के संकरण में कार्बन का $2s$ कक्षक, तीन उपलब्ध $2p$ कक्षकों में से केवल दो के साथ संकरित रहता है, जैसाकि नीचे दिखाया गया है।



शुद्ध परमाणु कक्षकों की भांति संकर कक्षक भी ऐसे क्षेत्र होते हैं जिनमें इलेक्ट्रॉन के पाये जाने की निश्चित प्रायिकता (probability) होती है।

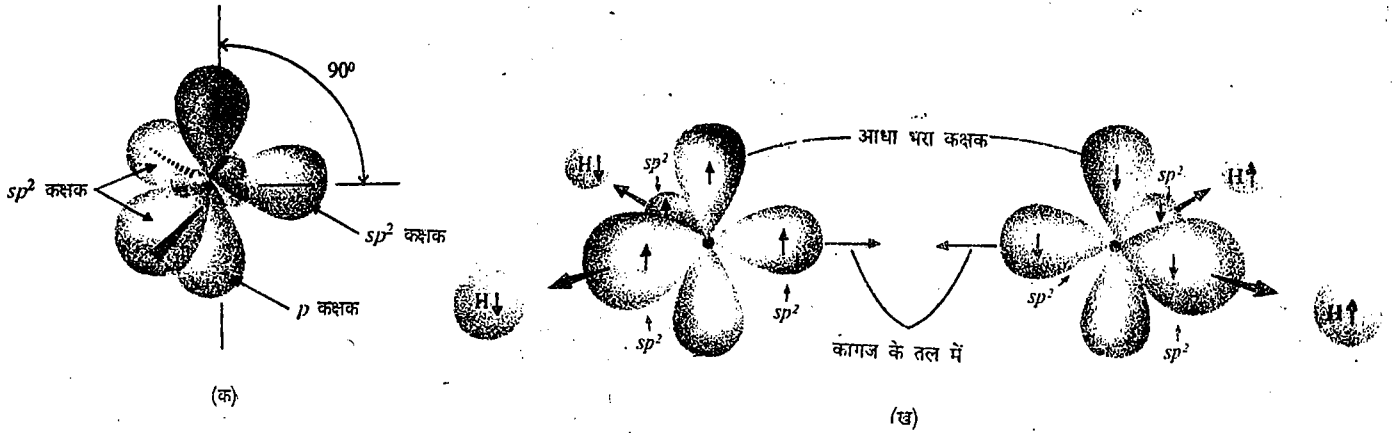
चतुष्फलकीय आकार, सबसे अधिक स्थायी संरचनाओं में से एक है। यह हीरे के उदाहरण से स्पष्ट हो जाता है जो ज्ञात पदार्थों में से सबसे अधिक कठोर है। हीरे की संरचना में चतुष्फलकीय कार्बन परमाणु परस्पर संबद्ध रहते हैं (देखिए 'परमाणु और अणु' पाठ्यक्रम के अंतर्गत चित्र 3.8, भाग 3.4, इकाई 3, खंड 1 में)।

चतुष्फलकीय कंक्रीट (concrete) संरचनाओं का उपयोग समुद्री अपरदन (soil erosion) के नियंत्रण के लिए किया जाता है जैसा कि नीचे के चित्र में दिखाया गया है।



स्मरणीय है कि संकरण में भिन्न भिन्न परमाणुओं के कक्षकों का नहीं बल्कि एक ही परमाणु के कक्षकों का संयोजन होता है।

इसमें तीन कक्षकों के संकरित होने से तीन तुल्य sp^2 संकर कक्षक प्राप्त होते हैं। अब हम एथिलीन का उदाहरण लेकर sp^2 संकरण की व्याख्या करेंगे। वी.एस.ई.पी.आर. सिद्धांत के अनुसार ये कक्षक त्रिविम में इस प्रकार अभिविन्यस्त रहते हैं कि वे एक-दूसरे के साथ 120° का कोण बनाते हैं जैसाकि चित्र 1.2 (क) में दिखाया गया है। यह ध्यान देने योग्य है कि तीनों sp^2 संकर कक्षक, एक ही तल में होते हैं। तीसरा p कक्षक जिसका उपयोग संकरण के लिए नहीं होता है, sp^2 संकर कक्षकों के लंबवत् होता है जैसाकि चित्र 1.2 (क) में लाल रंग से दिखाया गया है।



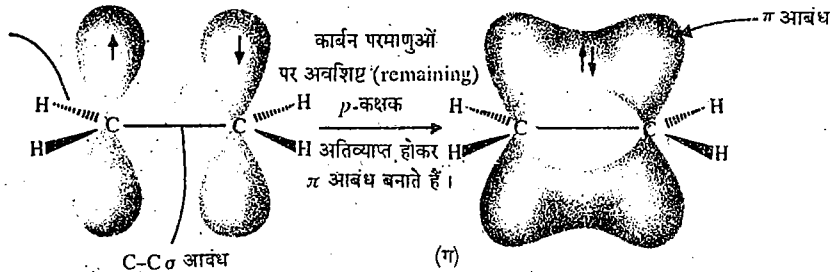
आप जानते हैं कि

- σ आबंध शुद्ध (s और p) अथवा संकर कक्षकों के अक्षीय (edge-on) अतिव्यापन से बनते हैं। σ आबंधों में अंतरानाभिक अक्ष की दिशा में इलेक्ट्रॉन घनत्व अधिकतम होता है।
- π आबंध p कक्षकों के पार्श्व अतिव्यापन (sideways overlap) से बनते हैं। π आबंधों का अधिकतम इलेक्ट्रॉन घनत्व अंतरानाभिक अक्ष के ऊपर और नीचे होता है।

प्रयोग कार्य

एथिलीन अणु का मॉडल बनाइए और सुनिश्चित करिए कि यह समतल होता है। इसमें दोनों कार्बन परमाणु और उनके प्रतिस्थापी (substituent) हाइड्रोजन एक तल में होते हैं जबकि π आबंध इस तल के लंबवत् होता है।

कार्बन के sp^2 संकर कक्षक हाइड्रोजनों के साथ और एक-दूसरे के साथ अतिव्यापन होकर σ आबंध बनाते हैं।



चित्र 1.2 : क) sp^2 संकर कक्षक। ख) C-C σ आबंध का निर्माण। ग) एथिलीन अणु में π आबंध का निर्माण।

जब ऐसे दो sp^2 संकरित कार्बन परमाणु एक आबंध बनाते हैं तो निर्मित C-C आबंध पुनः एक σ आबंध होता है। यदि प्रत्येक कार्बन परमाणु पर शेष दो sp^2 संकर कक्षक, दो हाइड्रोजन परमाणुओं के $1s$ कक्षक के साथ अतिव्यापन करें तो दो कार्बन परमाणुओं पर विद्यमान दो असंकरित p कक्षक एक दूसरे के समांतर होते हैं जैसाकि चित्र 1.2. (ख) में दिखाया गया है। इन p कक्षकों के पार्श्व अतिव्यापन से दूसरा आबंध बनता है जिसे π (पाई) आबंध कहते हैं और इसे चित्र 1.2 (ग) में दिखाया गया है। इस प्रकार प्राप्त एथिलीन अणु में C=C आबंध लंबाई 134 pm होती है। इस मान की तुलना आप C-C एकल आबंध की लंबाई से कर सकते हैं जिसे कि पहले एथेन के लिए दिया गया है। आप sp^2 संकरित कार्बन परमाणु वाले यौगिकों जैसे ऐल्कीनों और डाइ-ईनों (dienes) का विस्तारपूर्वक अध्ययन खंड 2 की इकाई 7 में करेंगे।

बोध प्रश्न 2

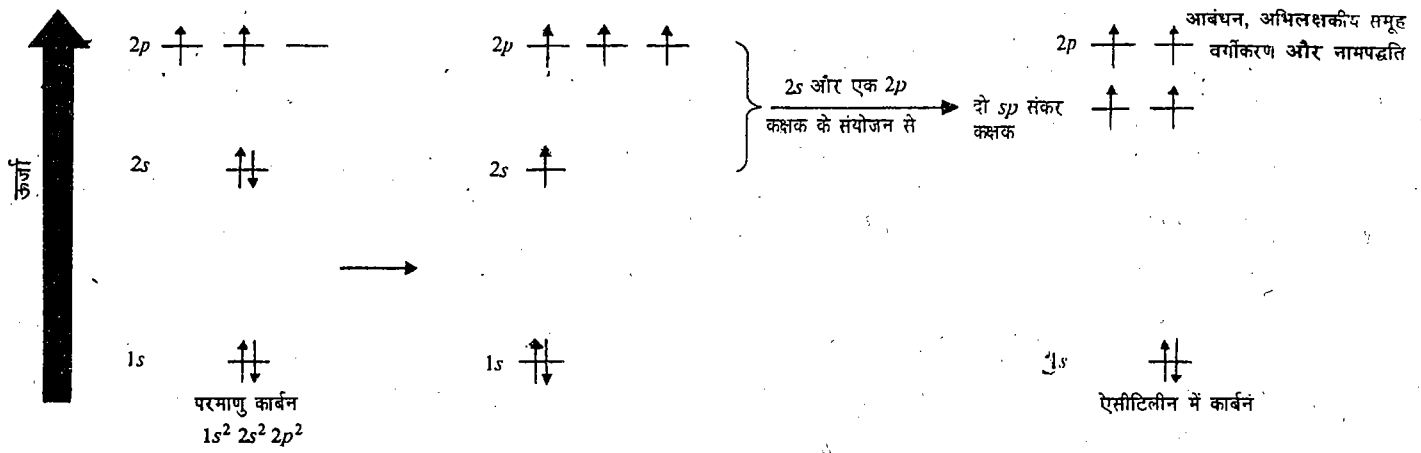
sp^2 संकर कक्षकों में s और p लक्षणों का प्रतिशत बताइए।

.....

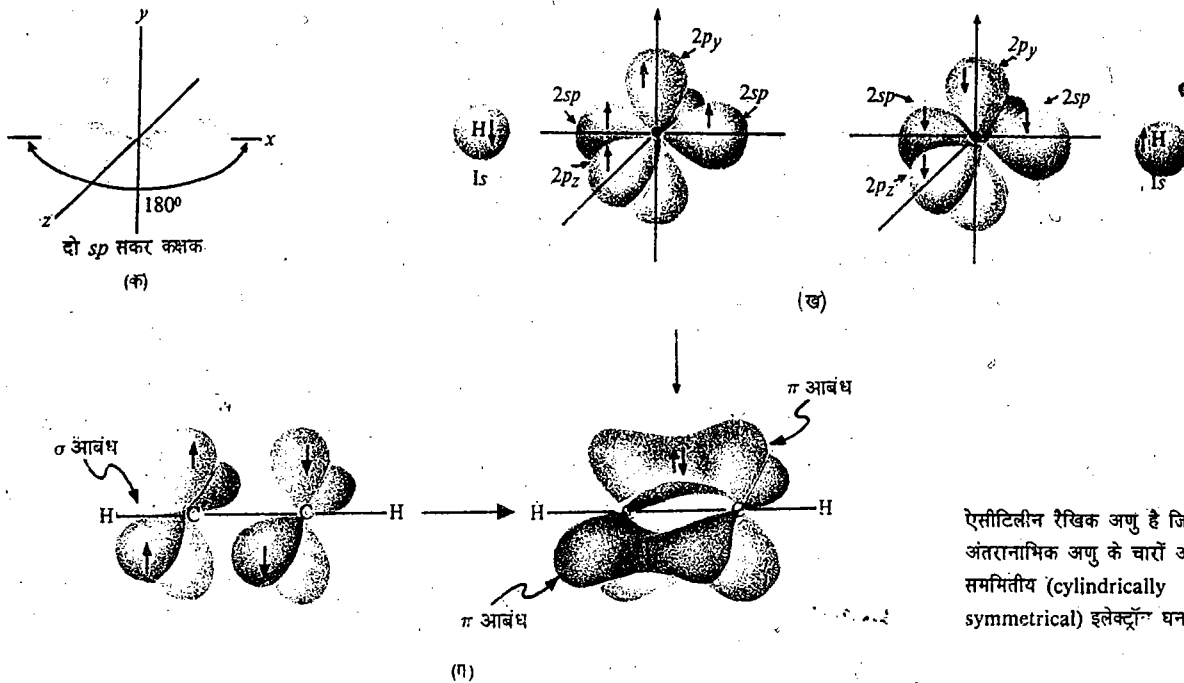
.....

1.4.3 sp संकरण

आइए, अब तीसरे प्रकार के संकरण पर विचार करें जिसमें s और p कक्षक त्रि-आबंध (triple bond) में अनुबद्ध हों। यदि कार्बन परमाणु में $2s$ कक्षक और तीन $2p$ कक्षकों में से केवल एक p कक्षक संकरित हो तो इस प्रकार के संकरण को sp संकरण कहते हैं जैसाकि नीचे दिखाया गया है:



इससे दो नये तुल्य sp संकर कक्षक बनते हैं जैसाकि चित्र 1.3 (क) में दिखाया गया है। वी.एस.ई.पी.आर. सिद्धांत के अनुसार ये दो कक्षक 180° के कोण पर अभिविन्यस्त रहते हैं। आइए, ऐसीटिलीन का उदाहरण



चित्र 1.3 : (क) दो sp संकर कक्षक। (ख) एक σ (सिग्मा) आबंध का निर्माण। (ग) ऐसीटिलीन अणु में दो π आबंधों का निर्माण।

लेकर sp संकरण का अध्ययन करें। जब प्रत्येक कार्बन परमाणु में विद्यमान दो sp संकर कक्षकों में से एक, दूसरे कार्बन परमाणु के sp संकर कक्षक से संयुक्त होता है तो C-C सिग्मा आबंध प्राप्त होता है। प्रत्येक कार्बन में विद्यमान दूसरा sp संकर कक्षक, दो हाइड्रोजनों के $1s$ कक्षकों के साथ सिग्मा आबंध बनाता है जैसाकि चित्र 1.3 (ख) में दिखाया गया है। इससे प्रत्येक कार्बन परमाणु में दो p कक्षक ऐसे रह जाते हैं जिनका sp संकरण में उपयोग नहीं होता है। ये p कक्षक एक-दूसरे के लंबवत होते हैं और सिग्मा आबंध के भी लंबवत होते हैं। इन p कक्षकों के पार्श्व अतिव्यापन से दो π आबंध बनते हैं। ऐसे आबंध को त्रि-आबंध कहते हैं और इस प्रकार ऐसीटिलीन अणु प्राप्त होता है जैसा कि चित्र 1.3 (ग) में दिखाया गया है। ऐसीटिलीन में $C \equiv C$ आबंध की लंबाई 120 pm होती है और H-C-C कोण 180° होता है जो यह प्रदर्शित करता है कि यह रैखिक अणु है। त्रि-आबंध वाले यौगिकों को एल्काइन कहते हैं। खंड 2 की इकाई 8 में इनकी विस्तार से चर्चा की जाएगी। उपर्युक्त सूचना का संक्षिप्त विवरण सारणी 1.3 में दिया गया है।

सारणी 1.3 : सरल अणुओं में कार्बन के आबंध अभिलक्षण और संकरण

यौगिक	कार्बन परमाणु का संकरण	आबंध लंबाई (pm) में	आबंध कोण	कार्बन-कार्बन आबंधों की प्रकृति
एथेन	sp^3	154	109.5°	एक आबंध
एथिलीन	sp^2	134	120°	द्वि-आबंध
ऐसीटिलीन	sp	120	180°	त्रि-आबंध

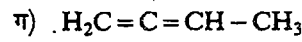
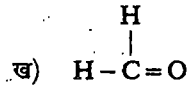
सारणी 1.3 में दिए गए आंकड़ों से यह निष्कर्ष निकलता है कि

- संकर कक्षकों में जैसे-जैसे s लक्षण बढ़ता है, आबंध लंबाई घटती जाती है।
- जैसे-जैसे आबंध क्रम (bond order) बढ़ता है, आबंध लंबाई घटती जाती है।

अगले भाग को पढ़ने से पहले निम्नलिखित बोध प्रश्न का उत्तर दीजिए :

बोध प्रश्न 3

निम्नलिखित यौगिकों में प्रत्येक कार्बन परमाणु का संकरण बताइए :



1.5 अभिलक्षकीय समूहों का वर्गीकरण

रसायन का अथवा सच तो यह है कि विज्ञान की किसी भी शाखा का सुचारु रूप से अध्ययन तब तक संभव नहीं है जब तक पर्याप्त आंकड़े एकत्रित कर लेने के बाद विषय-वस्तु को तर्कसंगत विधि से व्यवस्थित न कर लिया जाए। अकार्बनिक रसायन में आवर्त सारणी (periodic table) के प्रतिपादन (formulation) से न केवल अज्ञात तत्वों को खोजने की प्रेरणा मिली बल्कि आवर्ती व्यवहार की जानकारी भी प्राप्त हुई। कार्बनिक रसायन में, जहाँ ज्ञात यौगिकों की संख्या लाखों में है, प्रत्येक यौगिक का अलग से अध्ययन करना कठिन है। इसलिए समान यौगिकों को एक वर्ग अथवा परिवार में रखने से उनके गुणधर्मों और अभिक्रियाओं आदि को समझना आसान है। ऐसे ही एक प्रकार का वर्गीकरण **अभिलक्षकीय समूहों** (functional groups) पर आधारित है।

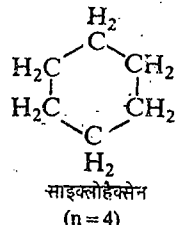
किसी अणु में विद्यमान उस परमाणु अथवा परमाणु समूह को अभिलक्षकीय समूह कहते हैं जो अभिलक्षणीक रासायनिक गुणधर्म प्रदर्शित करता है। अभिलक्षकीय समूह द्वारा प्रदर्शित ऐसे रासायनिक गुणधर्म, विभिन्न कार्बन श्रृंखलाओं वाले अनेक यौगिकों के लिए लगभग समान होते हैं। वास्तव में, अनेक कार्बनिक अभिक्रियाओं में अभिलक्षकीय समूहों का रूपांतरण होता है और शेष अणु-पर अभिक्रिया का कोई प्रभाव नहीं पड़ता है। अभिलक्षकीय समूहों पर आधारित इस प्रकार के वर्गीकरण का लाभ यह है कि कार्बनिक यौगिकों को तर्कसंगत विधि से व्यवस्थित करने के अतिरिक्त, यौगिकों के गुणधर्मों की प्रगुक्ति (prediction) केवल उनकी संरचनाओं को देखकर अर्थात् उपस्थित अभिलक्षकीय समूह की प्रकृति की जानकारी से, की जा सकती है। सारणी 1.4 में अनेक महत्वपूर्ण अभिलक्षकीय समूहों की सूची दी गई है। इस पाठ्यक्रम के आगामी खंडों में आप यौगिकों के प्रत्येक वर्ग का विस्तार से अध्ययन करेंगे।

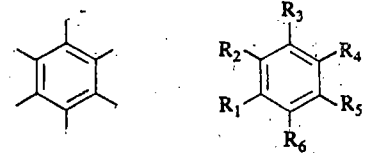
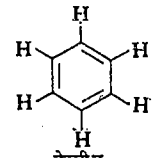
सारणी 1.4 : अभिलक्षकीय समूह

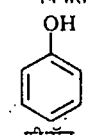
वर्ग	अभिलक्षकीय समूह	सामान्य संरचना सूत्र	उदाहरण	आई.यू.पी.ए.सी. प्रत्यय (suffix) अथवा उपसर्ग (prefix)
जिनमें केवल C और H होते हैं				
एल्केन	कोई नहीं	R-H	CH ₄ मेथेन	- एन
एल्कीन	$\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{R} \quad \text{R}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{R}_1 \quad \text{R}_3 \end{array}$	H ₂ C=CH ₂ एथिलीन	- ईन

एल्काइन $-C \equiv C-$ $R-C \equiv C-R_1$ $H-C \equiv C-H$ - आइन
 ऐसीटिलीन

आबंधन, अभिलक्षकीय समूह
 वर्गीकरण और नामपद्धति

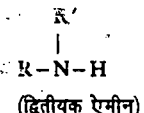
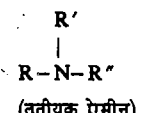
साइक्लोएल्केन कोई नहीं $(CH_2)_n$ साइक्लो...एन

 साइक्लोहेक्सेन
 (n=4)

ऐरोमैटिक यौगिक

 जिनमें C, H और O होते हैं

 वेन्जीन

एल्कोहॉल $-OH$ $R-OH$ CH_3-OH - ऑल
 मेथेनॉल
 फीनॉल $Ar-OH$  - ऑल
 फीनॉल

ईथर $-O-$ $R-O-R'$ CH_3-O-CH_3 - एल्कोक्सी -
 डाइमैथिल ईथर

कार्बोनिल यौगिक
 ऐल्डिहाइड $\begin{matrix} O \\ || \\ -C-H \end{matrix}$ $RCHO$ CH_3CHO - आल
 ऐसीटऐल्डिहाइड
 कीटोन $\begin{matrix} O \\ || \\ -C- $R-C-R'$ $CH_3-C(=O)-CH_3$ - ओन
 ऐसीटोन
 कार्बोक्सिलिक अम्ल $\begin{matrix} O \\ || \\ -C-OH \end{matrix}$ $R-C(=O)OH$ $CH_3-C(=O)OH$ - ओइक अम्ल
 ऐसीटिक अम्ल
 एस्टर $\begin{matrix} O \\ || \\ -C-O- $R-C(=O)OR'$ $CH_3-C(=O)O-CH_3$ - ओएट
 मेथिल ऐसीटेट
 ऐनहाइड्राइड $\begin{matrix} O & O \\ || & || \\ -C-O-C- $R-C(=O)O-C(=O)R'$ $CH_3-C(=O)O-C(=O)CH_3$ - ओइक
 ऐसीटिक ऐनहाइड्राइड ऐनहाइड्राइड$$$

जिनमें C, H और N होते हैं
 ऐमीन $\begin{matrix} & H \\ & | \\ -N- \\ & | \\ & H \end{matrix}$ $R-NH_2$ मेथिलऐमीन
 (प्राथमिक ऐमीन)
 H_3C-NH_2 - ऐमीन अथवा
 डाइमैथिलऐमीन ऐमीनो -
 (द्वितीयक ऐमीन)
 $H_3C-N-CH_3$
 ट्राइमैथिलऐमीन
 (तृतीयक ऐमीन)
 इमीन $\begin{matrix} N \\ || \\ -C- $R-C(=N)R'$ $N-CH_3$
 $H_3C-C(=N)H$
 N-ऐथिलिडीनमेथिलऐमीन$

नाइट्राइल	$-C \equiv N$	$R-C \equiv N$	$CH_3-C \equiv N$ ऐसीटोनाइट्राइल	- नाइट्राइल
जिनमें C, H, N और O होते हैं				
नाइट्रो यौगिक	$-NO_2$	$R-NO_2$	CH_3-NO_2 नाइट्रोमेथेन	नाइट्रो -
एमाइड	$\begin{array}{c} O \\ \\ -C-N \end{array}$	$\begin{array}{c} O \\ \\ R-C-NH_2 \end{array}$	$CH_3-\begin{array}{c} O \\ \\ C-NH_2 \end{array}$ ऐसीटैमाइड	- एमाइड
जिनमें C, H, N और अन्य तत्व होते हैं				
हेलाइड	$-X$	$R-X$	CH_3-Cl मेथिल क्लोराइड	हेलो -
ऐसिल हेलाइड	$\begin{array}{c} O \\ \\ -C-X \end{array}$	$\begin{array}{c} O \\ \\ R-C-X \end{array}$	$CH_3-\begin{array}{c} O \\ \\ C-Cl \end{array}$ ऐसीटिल क्लोराइड	- ओयल हेलाइड
थाइओल	$-SH$	$R-SH$	CH_3-SH मेथेनथाइओल	- थाइओल
सल्फोनिक अम्ल	$-SO_2-OH$	$R-SO_2-OH$	CH_3-SO_2-OH मेथेनसल्फोनिक अम्ल	- सल्फोनिक अम्ल

- यहाँ X हैलोजन (F, Cl, Br और I), R ऐल्किल समूह और Ar ऐरिल समूह को व्यक्त करता है।
- कॉलम 4 में दिए गए नाम साधारण नाम (common names) हैं।
- यहाँ पर आपको सारणी के अंतिम कॉलम के बारे में चिन्तित नहीं होना चाहिए। अगले भाग में कार्बनिक यौगिकों की नामपद्धति के बारे में अध्ययन करते समय आप इस कॉलम का प्रयोग कर सकते हैं।

सारणी 1.4 के पहले संवर्ग (category) में जिन यौगिकों की सूची दी गई है उनमें केवल कार्बन और हाइड्रोजन होते हैं। उन्हें **हाइड्रोकार्बन** भी कहते हैं। हाइड्रोकार्बनों को तीन वर्गों में विभाजित किया जा सकता है - **ऐलिफैटिक (aliphatic)**, **ऐसिसाइकलिक (alicyclic)** और **ऐरोमैटिक (aromatic)**। ऐलिफैटिक हाइड्रोकार्बनों में, कार्बन परमाणु एक दूसरे से जुड़कर श्रृंखलाएँ (ऋजु अथवा शाखित) बनाते हैं। ऐलिफैटिक हाइड्रोकार्बनों का और भी वर्गीकरण किया जा सकता है - **संतृप्त (saturated)** और **असंतृप्त (unsaturated)** हाइड्रोकार्बनों में। संतृप्त हाइड्रोकार्बनों में, कार्बन और हाइड्रोजन परमाणु परस्पर एक आबंधों द्वारा जुड़े रहते हैं और उन्हें **एल्केन (alkane)** कहते हैं। असंतृप्त हाइड्रोकार्बन दो प्रकार के होते हैं: पहला, **एल्कीन (alkene)** जिनमें अभिलक्षकीय समूह द्वि-आबंध (double bond) होता है और दूसरा, **एल्काइन (alkyne)** जिनमें अभिलक्षकीय समूह त्रि-आबंध (triple bond) होता है।

ऐसिसाइकलिक हाइड्रोकार्बनों में, कार्बन परमाणु, वलयों (rings) में व्यवस्थित रहते हैं जिससे चक्रीय संरचनाएँ प्राप्त होती हैं। इन यौगिकों को **साइक्लोएल्केन (cycloalkane)** या चक्रीय-एल्केन कहते हैं।

ऐरोमैटिक यौगिकों के अंतर्गत बेन्जीन और वे यौगिक आते हैं जिनके गुणधर्म बेन्जीन से मिलते हैं।


वास्तव में हाइड्रोकार्बन रीड का काम करते हैं जिनके साथ अनेक अभिलक्षकीय समूह संलग्न होकर कई प्रकार के कार्बनिक यौगिक बनाते हैं।

आइए, ऐलिफैटिक यौगिकों के कुछ वर्गों के संरचनात्मक लक्षणों का अध्ययन करें। जिन यौगिकों में कार्बन और ऑक्सीजन परमाणु, एक आबंध द्वारा जुड़े रहते हैं, वे आक्सीजन के साथ जुड़े ऐल्किल समूहों की संख्या पर निर्भर करते हुए, **एल्कोहॉल (alcohol)** अथवा **ईथर (ether)** वर्ग में आते हैं। एल्कोहॉलों में ऑक्सीजन, केवल एक ऐल्किल समूह और एक हाइड्रोजन से संयुक्त रहता है जबकि ईथरों में ऑक्सीजन के साथ दो ऐल्किल समूह संयुक्त रहते हैं। जिन यौगिकों में कार्बन और ऑक्सीजन द्वि-आबंध द्वारा संयुक्त रहते हैं (अर्थात् $>C=O$, जिसे कार्बोनिल (carbonyl) समूह कहते हैं), उन्हें **ऐल्डिहाइड (aldehyde)** अथवा **कीटोन (ketone)** कहते हैं। इनमें कार्बोनिल कार्बन के साथ संयुक्त ऐल्किल समूहों की संख्या क्रमशः एक और दो होती है। यदि कार्बोनिल कार्बन के साथ ऐल्किल समूह के बजाय हाइड्रॉक्सिल समूह (-OH)

संयुक्त हो तो प्राप्त यौगिकों के वर्ग को **कार्बोक्सिलिक अम्ल (carboxylic acid)** ($R-\begin{array}{c} O \\ || \\ C-OH \end{array}$) कहते हैं।

यदि कार्बोक्सिलिक अम्ल के हाइड्रॉक्सिल समूह को हैलोजनों, $-NH_2$, $-O-C-R$ अथवा $-OR$ समूहों द्वारा प्रतिस्थापित किया जाए तो प्राप्त कार्बोक्सिलिक अम्ल व्युत्पन्नों की क्रमशः अम्ल **हेलाइड (acid halide)**

ऐल्किल समूहों को प्रायः R द्वारा प्रदर्शित किया जाता है। वे एल्केनों से एक हाइड्रोजन को हटाने से प्राप्त होते हैं। मेथिल समूह, (CH_3-) सरलतम ऐल्किल समूह है जिसे मेथेन (CH_4) से प्राप्त किया जाता है। प्रमुख ऐल्किल समूहों की सूची सारणी 1.7 में दी गई है। इसी प्रकार, ऐरिल समूहों को Ar द्वारा व्यक्त किया जाता है। वे बेन्जीन अथवा उसके व्युत्पन्नों से एक हाइड्रोजन को हटाने से प्राप्त होते हैं। **फेनिल (phenyl)** समूह

(C_6H_5-) अथवा  सरलतम ऐरिल

समूह है जिसे संक्षेप में Ph- लिखा जाता है। सामान्य रूप से, निम्नलिखित सूत्रों में से किसी को भी व्यक्त करने के लिए ऐरिल हेलाइड (Ar-X) का प्रयोग किया जा सकता है।

(R-C-X), ऐमाइड (amide) (R-C-NH₂), ऐनहाइड्राइड (anhydride) (R-C-O-C-R) और

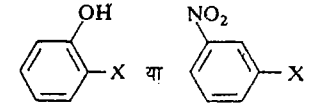
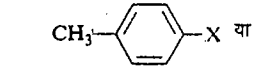
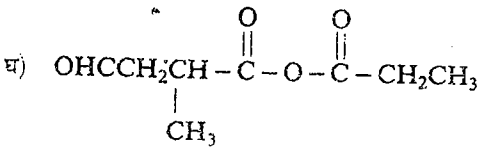
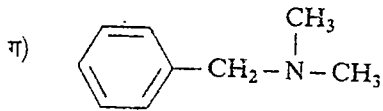
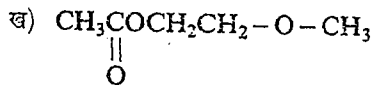
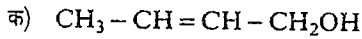
एस्टर (ester) (R-C-OR') कहते हैं। उन्हें कार्बोक्सिलिक अम्लों के अभिलक्षकीय व्युत्पन्न (functional derivatives) भी कहते हैं क्योंकि वे अभिलक्षकीय समूह में परिवर्तन से प्राप्त होते हैं।

इसी प्रकार, जिन यौगिकों में कार्बन-नाइट्रोजन एक आबंध होते हैं उन्हें ऐमीन (amine) कहते हैं। ऐमीन तीन प्रकार के होते हैं : प्राथमिक (primary), द्वितीयक (secondary) और तृतीयक (tertiary) ऐमीन; इनमें नाइट्रोजन से संलग्न ऐल्किल समूहों की संख्या क्रमशः एक, दो और तीन होती है। कार्बन-नाइट्रोजन द्वि-आबंध, इमीन (imine) नामक यौगिकों का अभिलाक्षणिक है जबकि कार्बन-नाइट्रोजन त्रि-आबंध वाले यौगिकों को नाइट्राइल (nitrile) कहते हैं। एक अन्य वर्ग ऐल्किल हैलाइड है जिसका अभिलक्षकीय समूहों के रूपांतरण में विशेष महत्व है जिसकी जानकारी आपको आगामी खंडों में उनकी अभिक्रियाओं का अध्ययन करते समय मिलेगी। ऐल्कोहॉलों और कार्बोक्सिलिक अम्लों के गंधक अनुरूपों को क्रमशः थाइओल (thio!) और सल्फोनिक अम्ल (sulphonic acids) कहते हैं।

ऊपर ऐलिफैटिक यौगिकों के जिन वर्गों की चर्चा की गई है उनके समांतर ऐरोमैटिक यौगिक भी होते हैं जिनमें बेन्जीन एक ढाँचे का काम करता है। बेन्जीन के साथ उपर्युक्त अभिलक्षकीय समूहों के संलग्न होने से ऐरिल हैलाइड (aryl halide), ऐरिल ऐमीन (aryl amine), फीनॉल (phenol), ऐरोमैटिक कार्बोनिल यौगिक, ऐरोमैटिक अम्ल और उनके व्युत्पन्न प्राप्त होते हैं। आपने सारणी 1.4 में देखा कि R का उपयोग ऐल्किल समूह को व्यक्त करने के लिए किया जाता है। संगत ऐरोमैटिक यौगिकों को व्यक्त करने के लिए R के स्थान पर Ar का प्रयोग किया जाता है जैसाकि ऐल्कोहॉल और फीनॉल के उदाहरण से सारणी 1.4 में दिया गया है। Ar, ऐरिल (aryl) समूह को व्यक्त करता है। अगले भाग में हम इन यौगिकों की नामपद्धति का अध्ययन करेंगे। उससे पहले आप निम्नलिखित बोध प्रश्न का उत्तर दीजिए जिससे अभिलक्षकीय समूहों के बारे में आपकी जानकारी का पता लग सके।

बोध प्रश्न 4

निम्नलिखित यौगिकों में विद्यमान अभिलक्षकीय समूहों को गोल घेरे द्वारा दिखाइए और उनका नाम बताइए :



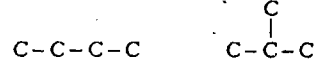
शाखित ऐल्किल प्रतिस्थापियों (branched alkyl substituents) के वर्गीकरण के संदर्भ में प्रयुक्त प्राथमिक, द्वितीयक और तृतीयक शब्दों की ध्याख्या अगले भाग में शाखित शृंखल ऐल्केनों की नामपद्धति के अंतर्गत चरण 8 में की गई है।

1.6 कार्बनिक यौगिकों की नामपद्धति

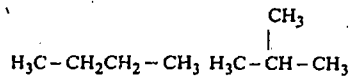
प्रारम्भ में कार्बनिक यौगिकों का नामकरण उनके स्रोत अथवा उनके गुणधर्मों के आधार पर किया जाता था। उदाहरण के लिए, सिट्रिक (citric) अम्ल का नाम रखने का कारण सिट्रस (citrus) फलों में उसकी उपस्थिति था। ऐरोमैटिक यौगिकों को उनकी विशेष गंध के कारण ऐरोमैटिक कहा गया क्योंकि यूनानी (Greek) भाषा में ऐरोमा (aroma) का अर्थ सुगन्ध है। इनके उदाहरण हैं : विन्टरग्रीन (Wintergreen) तेल और वैनिलिन (vanillin) (वैनिला का घटक जिसका उपयोग सुरुचि कर्मक (flavouring agent) के रूप में होता है) जिन्हें अभिलक्षणिक सुगंध के कारण ऐरोमैटिक कहते हैं। रसायन के ज्ञान और विकास में वृद्धि के साथ-साथ, ज्ञात कार्बनिक यौगिकों की संख्या में तेजी से वृद्धि हुई। इसके अतिरिक्त, कार्बन

समावयव वे यौगिक हैं जिनके अणु सूत्र समान होते हैं किन्तु उनके परमाणु एक दूसरे के साथ भिन्न-भिन्न प्रकार से आबंधित रहते हैं। उदाहरण के लिए, C_4H_{10} अणु सूत्र वाले हाइड्रोकार्बन के चार कार्बन परमाणुओं को दो प्रकार से व्यवस्थित किया जा सकता है:

ऋजु शृंखला (straight chain) शाखित शृंखला (branched chain)



इनके संगत हाइड्रोकार्बन इस प्रकार हैं :



साधारण नाम : साधारण नाम :
नॉर्मल ब्यूटेन आइसोब्यूटेन
(normal butane) (isobutane)
अथवा *n*-ब्यूटेन

इस प्रकार *n*-ब्यूटेन और आइसोब्यूटेन समावयव हैं।

सारणी 1.5 : हाइड्रोकार्बनों के समावयवों की संभावित संख्या

हाइड्रोकार्बन में कार्बन परमाणुओं की संख्या	संभावित समावयवों की संख्या
4	2
5	3
6	5
7	9
8	18
9	35
10	75
12	355
15	4,347
20	366,319

अनेक प्रकार के अभिलक्षकीय समूहों के बारे में जानकारी प्राप्त करने के बाद आप अनुमान लगा सकते हैं कि अभिलक्षकीय समूह की प्रकृति और स्थिति के अनुसार यह संख्या कई गुना बढ़ सकती है। ऐसी परिस्थिति में, यौगिकों को बेतरतीब दिए गए नामों को याद रखना असंभव है, विशेष रूप से उस अवस्था में जबकि नाम का यौगिक की संरचना से कोई संबंध न हो। यही कारण है कि एक व्यवस्थित नामपद्धति (systematic nomenclature) की आवश्यकता महसूस की गई जिसके लिए सन् 1892 में रसायनज्ञों की अंतर्राष्ट्रीय समिति (International Committee of Chemists) की जेनेवा में बैठक हुई। अंतर्राष्ट्रीय रसायनज्ञ संघ (International Union of Chemists) (आई.यू.सी.) ने इस पर और काम किया और सन् 1931 में अपनी रिपोर्ट प्रस्तुत की। नामपद्धति की इस व्यवस्था को आई.यू.सी. पद्धति कहते हैं। नामपद्धति में सदैव संशोधन और परिवर्तन होते रहे हैं तथा इस समय व्यापक रूप से स्वीकृत नवीनतम नियमों का अनुमोदन, आई.यू.पी.ए.सी (International Union of Pure and Applied Chemistry) द्वारा गठित कार्बनिक रसायन के नामपद्धति आयोग द्वारा किया गया है। अब हम इस पद्धति का विस्तार से अध्ययन करेंगे।

यौगिकों के अन्य वर्गों की नामपद्धति, ऐल्केनों की नामपद्धति पर आधारित है। इसलिए आइए, ऐल्केनों की नामपद्धति से अध्ययन आरंभ करें। ऐल्केनों का सामान्य सूत्र (general formula) C_nH_{2n+2} है जिसमें *n* का मान 1, 2, 3, 4... आदि होता है। प्रथम चार ऐल्केनों को उनके प्रारंभिक अथवा अव्यवस्थित नामों से जाना जाता है। इनसे उच्च ऐल्केनों का नाम एक उपसर्ग (यूनानी अथवा लैटिन शब्द) से आरंभ होता है जो शृंखला में कार्बन परमाणुओं की संख्या को व्यक्त करता है और नाम के अंत में "एन" (ane) प्रत्यय का प्रयोग किया जाता है। भिन्न-भिन्न शृंखला-लंबाई वाले अनेक ऐल्केनों के आई.यू.पी.ए.सी. नाम सारणी 1.6 में दिए गए हैं। अशाखित ऐल्केनों को सामान्य तौर पर नॉर्मल ऐल्केन अथवा *n*-ऐल्केन कहते हैं।

सारणी 1.6 : C_nH_{2n+2} सामान्य सूत्र वाले ऋजु शृंखला ऐल्केनों के आई.यू.पी.ए.सी. नाम

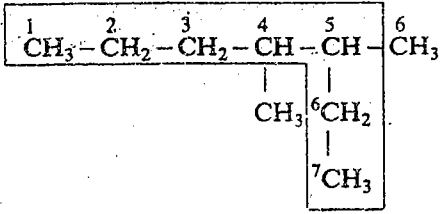
<i>n</i>	सूत्र	नाम	<i>n</i>	सूत्र	नाम
1	CH_4	मेथेन	11	$CH_3(CH_2)_9CH_3$	अन्डेकेन
2	CH_3CH_3	एथेन	12	$CH_3(CH_2)_{10}CH_3$	डोडेकेन
3	$CH_3CH_2CH_3$	प्रोपेन	13	$CH_3(CH_2)_{11}CH_3$	ट्राइडेकेन
4	$CH_3(CH_2)_2CH_3$	ब्यूटेन	14	$CH_3(CH_2)_{12}CH_3$	टेट्राडेकेन
5	$CH_3(CH_2)_3CH_3$	पेन्टेन	15	$CH_3(CH_2)_{13}CH_3$	पेन्टाडेकेन
6	$CH_3(CH_2)_4CH_3$	हेक्सेन	20	$CH_3(CH_2)_{18}CH_3$	आइकोसेन
7	$CH_3(CH_2)_5CH_3$	हेप्टेन	30	$CH_3(CH_2)_{28}CH_3$	ट्रायकॉन्टेन
8	$CH_3(CH_2)_6CH_3$	ऑक्टेन	40	$CH_3(CH_2)_{38}CH_3$	टेट्राकॉन्टेन
9	$CH_3(CH_2)_7CH_3$	नोनेन	50	$CH_3(CH_2)_{48}CH_3$	पेन्टाकॉन्टेन
10	$CH_3(CH_2)_8CH_3$	डेकेन	100	$CH_3(CH_2)_{98}CH_3$	हैक्टेन

*आई.यू.पी.ए.सी. नियमों के सन् 1979 के विवरण से पहले अंग्रेजी में icosane न होकर eicosane था।

शाखित-शृंखला ऐल्केनों के नामकरण में निम्नलिखित चरणों का उपयोग किया जाता है :

- 1) कार्बन परमाणुओं की सबसे लंबी संतत (continuous) शृंखला को मूल (parent) हाइड्रोकार्बन माना जाता है। उदाहरण के लिए, नीचे दिए गए यौगिक में मूल हाइड्रोकार्बन हेप्टेन है न कि हैक्सेन।

जिन यौगिकों के अणु सूत्रों में $-CH_2-$ इकाई का अंतर होता है उन्हें सजातीय श्रेणी (homologous series) का सदस्य माना जाता है। इस प्रकार सारणी 1.6 में दिए गए यौगिक सजातीय श्रेणी बनाते हैं।



- 2) मूल श्रृंखला से संलग्न प्रतिस्थापी (substituent) ऐल्किल समूहों की पहचान की जाती है। कुछ सामान्य ऐल्किल समूहों की सूची सारणी 1.7 में दी गई है। आप देख सकते हैं उपर्युक्त यौगिक में दोनों प्रतिस्थापी मेथिल समूह हैं।

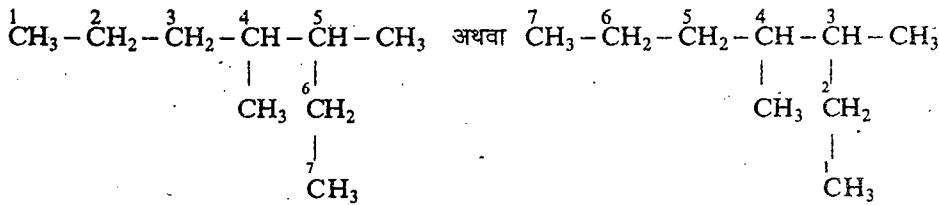
सारणी 1.7 : सामान्य ऐल्किल समूह

ऐल्किल समूह	सामान्य नाम	आई.यू.पी.ए.सी. नाम
CH_3	मेथिल	मेथिल
CH_3CH_2-	एथिल	एथिल
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-$	n-प्रोपिल	प्रोपिल
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{CH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	आइसो प्रोपिल	1-मेथिलएथिल
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$	n-ब्यूटिल	ब्यूटिल
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2 \\ \quad \\ 3 \quad 2 \quad 1 \end{array}$	आइसो ब्यूटिल	2-मेथिलप्रोपिल
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	द्वितीयक-ब्यूटिल	1-मेथिलप्रोपिल
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ 2 \quad 1 \\ \text{CH}_3 \end{array}$	तृतीयक-ब्यूटिल	1,1-डाइमेथिलएथिल
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_2- \\ \quad \\ 3 \quad 2 \quad 1 \\ \text{CH}_3 \end{array}$	निओ पेन्टिल	2,2-डाइमेथिलप्रोपिल

आई.यू.पी.ए.सी. नामपद्धति में शाखित ऐल्किल समूहों के कुछ पुराने नामों को भी रखा गया है, जैसे आइसोप्रोपिल, आइसोब्यूटिल, द्वितीयक-ब्यूटिल, तृतीयक-ब्यूटिल और निओपेन्टिल आदि।

यह बात ध्यान देने योग्य है कि ऐल्किल समूह के कार्बन परमाणुओं का अंकन उस स्थान से शुरू होता है, जहाँ पर समूह, मूल श्रृंखला के साथ जुड़ा रहता है।

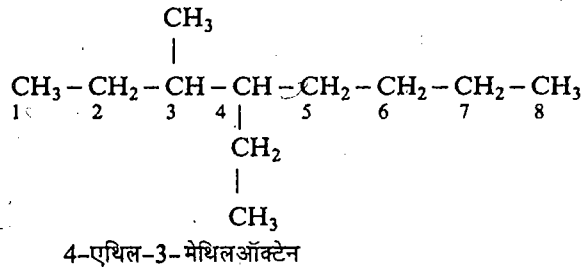
- 3) मूल कार्बन श्रृंखला का अंकन इस प्रकार किया जाता है कि प्रतिस्थापियों को सबसे छोटा अंक मिले। उपर्युक्त यौगिक में कार्बन परमाणुओं का अंकन इस प्रकार किया जा सकता है,



क्या आप बता सकते हैं कि अंकन की इन दो पद्धतियों में से कौन सी पद्धति सही है? पहले प्रकार में, मेथिल समूह, 4 और 5 अंकित कार्बन परमाणुओं के साथ संलग्न हैं। जबकि दूसरी स्थिति में, ये समूह 3 और 4 अंकित कार्बन परमाणुओं के साथ संलग्न हैं। निश्चय ही कार्बन श्रृंखला की गणना की दूसरी पद्धति सही है।

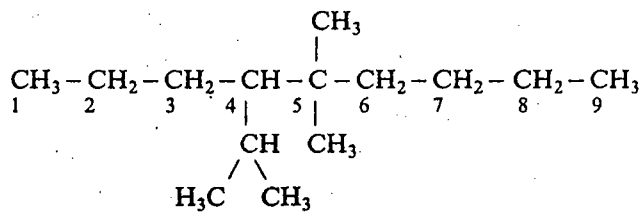
- 4) यदि प्रतिस्थापी एक से अधिक संख्या में उपस्थित हों तो डाइ (di), ट्राइ (tri), टेट्रा (tetra) और पेन्टा (penta), आदि उपसर्गों का प्रयोग किया जाता है। उपर्युक्त यौगिक में मेथिल प्रतिस्थापियों की संख्या दो है। अतः उसके नाम के पहले डाइ-उपसर्ग लगेगा।
- 5) यौगिक का नाम लिखते समय पहले प्रतिस्थापी की स्थिति और नाम लिखा जाता है और उसके बाद मूल ऐल्केन का नाम लिखते हैं। अतः उपर्युक्त यौगिक का नाम 3,4 डाइमेथिलहेप्टेन होगा। यह ध्यान देने योग्य बात है कि दो संख्याओं को पृथक करने के लिए अल्पविराम (, , comma) तथा संख्याओं और समूहों के नाम के बीच में हाइफन (-, hyphen) का प्रयोग किया जाता है। यह भी ध्यान देने योग्य है कि अंतिम प्रतिस्थापी और मूल ऐल्केन के बीच कोई रिक्त स्थान नहीं होता है।

- 5) यदि एक से अधिक प्रकार के ऐल्किल समूह विद्यमान हों तो उनका उल्लेख अंग्रेजी वर्णमाला के वर्णों के क्रम में किया जाता है भले ही मूल श्रृंखला में उनकी स्थिति कोई भी हो। वर्णमाला का क्रम निर्धारित करने में, डाइ, ट्राई, टेट्रा, पेन्टा आदि संख्यात्मक उपसर्गों और द्वितीयक, तृतीयक, आदि हाइफन वाले उपसर्गों को नहीं माना जाता किन्तु आइसो, निओ, साइक्लो उपसर्गों को माना जाता है। इसे समझने के लिए आइए, निम्नलिखित उदाहरण पर विचार करें :



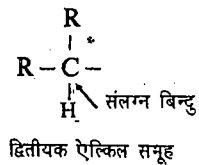
यह ध्यान देने की बात है कि उच्चतर स्थिति-निर्धारण संख्या के बावजूद एथिल (ethyl) समूह का नाम मेथिल (methyl) समूह से पहले रखा गया है।

इस प्रकार, नीचे दिए गए यौगिक का नाम

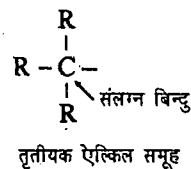


अथवा 4-(1-मेथिलएथिल)-5,5-डाइमेथिलनोनेन है।

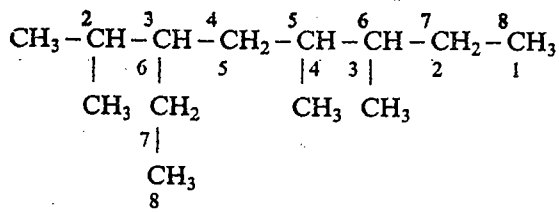
- 7) चरण 6 में प्रदर्शित 1-मेथिलएथिल जैसे शाखित-श्रृंखल प्रतिस्थापियों का अंकन उस कार्बन से आरंभ किया जाता है जो मूल श्रृंखला के साथ सीधा जुड़ा रहता है। सारणी 1.7 में कुछ शाखित प्रतिस्थापियों के लिए अंकन की विधि दी गई है। सबसे लंबी कार्बन श्रृंखला का चयन कर, प्रतिस्थापियों का नामकरण अशाखित प्रतिस्थापियों वाले यौगिकों के लिए ऊपर दिए गए नियमों के अनुसार किया जाता है। यह उल्लेखनीय है कि शाखित प्रतिस्थापी का नाम और संख्या कोष्ठक में लिखी जाती है ताकि उसके और मूल श्रृंखला के अंकन में भेद किया जा सके।
- 8) ऐल्किल प्रतिस्थापियों का आगे वर्गीकरण प्राथमिक (primary), द्वितीयक (secondary) और तृतीयक (tertiary) में किया जाता है। प्राथमिक ऐल्किल समूह वह ऐल्किल समूह है जिसमें संलग्न बिन्दु (point of attachment) वाला कार्बन परमाणु केवल एक अन्य कार्बन से आबंधित हो। उदाहरण के लिए, $\text{R}-\text{CH}_2-$ एक प्राथमिक ऐल्किल समूह है। इसी प्रकार, द्वितीयक ऐल्किल समूह में, दो ऐल्किल समूह उस कार्बन परमाणु से आबंधित रहते हैं जो संलग्न बिन्दु (point of attachment) पर स्थित हो। अतः द्वितीयक ऐल्किल समूह को इस प्रकार लिख सकते हैं :



इसी प्रकार, तृतीयक ऐल्किल समूह में संलग्न बिन्दु वाले कार्बन के साथ तीन अन्य कार्बन परमाणु आबंधित रहते हैं। अतः तृतीयक ऐल्किल समूह को इस प्रकार प्रदर्शित किया जा सकता है :

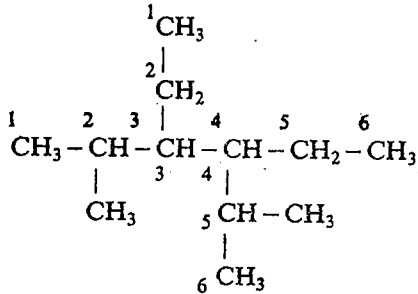


- 9) जब एक समान लंबाई वाली एक से अधिक कार्बन श्रृंखलाएं उपलब्ध हों तो अंकन करते समय निम्नलिखित बातों का ध्यान रखा जाता है :
- क) सबसे अधिक पार्श्व श्रृंखलाओं (side chains) वाली श्रृंखला को मूल श्रृंखला माना जाता है जैसा कि नीचे दिए गए यौगिक में दिखाया गया है ,



जिस श्रृंखला को लाल रंग से अंकित किया गया है उसमें चार पार्श्व श्रृंखलाएँ हैं जबकि काले रंग से अंकित श्रृंखला में तीन पार्श्व श्रृंखलाएँ हैं। अतः मूल श्रृंखला वह है जो लाल रंग से अंकित है। अतः उपर्युक्त यौगिक का नाम 3-एथिल-2,5,6-ट्राइमेथिलऑक्टैन है।

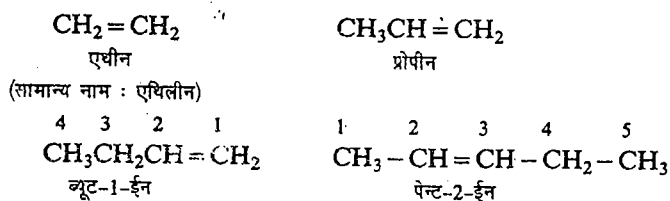
ख) जिस श्रृंखला में प्रतिस्थापियों को निम्नतम संख्या प्राप्त होती है उसे मूल श्रृंखला माना जाता है। नीचे दिए गए यौगिक में यदि काले रंग द्वारा प्रदर्शित संख्याओं के अनुसार अंकित किया जाए तो



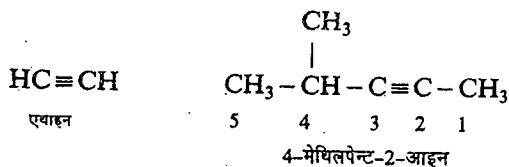
प्रतिस्थापियों का अंकन 3, 4 और 5 होगा। किन्तु यदि लाल रंग में अंकित कार्बन श्रृंखला को मूल श्रृंखला माना जाए तो प्रतिस्थापियों की स्थिति 2, 3 और 4 होगी जो निश्चय ही सही चयन है।

अब तक हम ऐल्केनों की नामपद्धति का अध्ययन कर रहे थे। आइए, अब देखें कि विभिन्न अभिलक्षकीय समूहों वाले यौगिकों का नामकरण कैसे किया जाता है। जिन यौगिकों में एक अभिलक्षकीय समूह होता है उनके नामकरण में ऐल्किल प्रतिस्थापियों की अपेक्षा अभिलक्षकीय समूह को अग्रता मिलती है। अब आप सारणी 1.4 को पुनः देखें जिसमें यौगिकों के अनेक वर्गों के लिए आई.यू.पी.ए.सी. उपसर्ग और प्रत्यय दिए गए हैं।

ऐल्कीन : इनमें मूल हाइड्रोकार्बन के “एन” (ane) प्रत्यय के स्थान पर “ईन” (ene) प्रत्यय लगता है और अभिलक्षकीय समूह (जो कि द्वि-आबंध होता है) को न्यूनतम संभावित संख्या दी जाती है। इसके कुछ उदाहरण इस प्रकार हैं :



ऐल्काइन : इनमें मूल हाइड्रोकार्बन के “एन” (ane) के स्थान पर “आइन” (yne) प्रत्यय का प्रयोग किया जाता है। इनमें भी अभिलक्षकीय समूह को निम्नतम संभावित संख्या दी जाती है।



यदि द्वि-आबंध और त्रि-आबंध दोनों विद्यमान हों तो द्वि-आबंध को निम्न संख्या दी जाती है। इस प्रकार नीचे दिए गए यौगिक

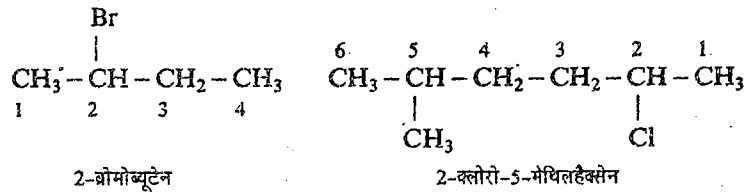


का सही नाम पेन्ट-1-ईन-4-आइन है।

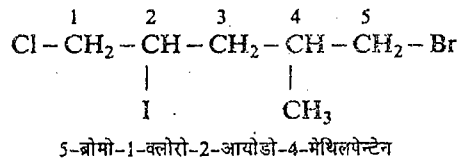
ऐल्किल हैलाइड : ये ऐल्केनों के हैलोजन व्युत्पन्न होते हैं। इनमें प्रायः F, Cl, Br और I हैलोजन विद्यमान होते हैं। इनके सामान्य नाम लिखने के लिए, पहले ऐल्किल समूह का नाम और उसके बाद हैलाइड का नाम लिखा जाता है। इसके लिए उदाहरण नीचे दिए गए हैं।



आई.यू.पी.ए.सी. नामपद्धति में हैलो- (अर्थात् फ्लुओरो-, क्लोरो-, ब्रोमो- याथा आयोडो-) उपसर्ग का प्रयोग किया जाता है और कार्बन श्रृंखला की गिनती इस प्रकार की जाती है कि निम्नतम संख्या उस कार्बन को मिले जिस पर हैलोजन उपस्थित हो। उदाहरण के लिए, कुछ हैलोजन यौगिकों का नामकरण नीचे दिया गया है :



यदि एक से अधिक प्रकार के हैलोजन परमाणु विद्यमान हों तो उन्हें अंग्रेजी वर्णों के क्रमानुसार लिखा जाता है जैसाकि नीचे उदाहरण में दिया गया है :

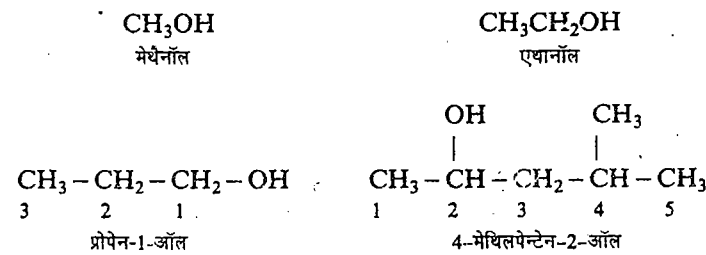


एल्कोहॉल : एल्कोहॉल वे यौगिक होते हैं जिनमें ऐल्किल श्रृंखला में हाइड्रॉक्सिल समूह (-OH) संलग्न रहता है। एल्कोहॉलों के सामान्य नाम लिखने के लिए ऐल्किल समूह के बाद एल्कोहॉल शब्द लिखा जाता है।

उदाहरण के लिए,



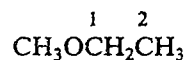
आई.यू.पी.ए.सी. नामपद्धति में मूल हाइड्रोकार्बन के नाम के अंत में "ऑल" (ol) संयुक्त किया जाता है। हाइड्रॉक्सिल समूह की स्थिति दिखाने के लिए उस कार्बन परमाणु को निम्नतम संख्या दी जाती है जिस पर वह संलग्न हो। कुछ उदाहरण इस प्रकार हैं :



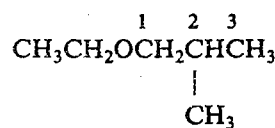
ईथर : ईथरों के सामान्य नाम में दो ऐल्किल समूहों को अंग्रेजी वर्णमाला के क्रम में रख कर अंत में ईथर शब्द का प्रयोग किया जाता है जैसाकि नीचे दिए गए उदाहरणों से स्पष्ट है :



आई.यू.पी.ए.सी. पद्धति में, ईथरों को ऐल्कोक्सी ऐल्केन (alkoxy alkane) कहा जाता है। दो ऐल्किल समूहों में से बड़े ऐल्किल समूह को हाइड्रोकार्बन श्रृंखला माना जाता है। उदाहरण के लिए, निम्न यौगिक



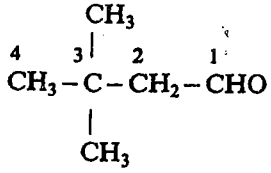
का नाम 1-मेथॉक्सीएथेन है न कि एथॉक्सीमेथेन। इसी प्रकार, यौगिक



का नाम 1-एथॉक्सी-2-मथिलप्रोपेन है।

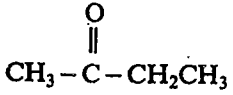
ऐल्डिहाइड : इस वर्ग के निम्न (lower) सदस्यों के सामान्य नाम उन अम्लों के नाम पर आधारित हैं जो उनके उपचयन (oxidation) से प्राप्त होते हैं। उदाहरण के लिए, HCHO का नाम फार्मल्डीहाइड है क्योंकि इसके उपचयन से फॉर्मिक अम्ल, HCOOH, प्राप्त होता है।

आई.यू.पी.ए.सी. नामपद्धति में उन्हें ऐल्केनैल (alkanal) कहा जाता है। सरलतम ऐल्डिहाइड मेथेनैल है।
ऐल्डिहाइड समूह (-CHO) श्रृंखला के अंत में रहता है अतः उसी से गिनती आरंभ की जाती है किन्तु नाम
में इसका उल्लेख नहीं किया जाता है, अर्थात् नीचे दिए गए यौगिक



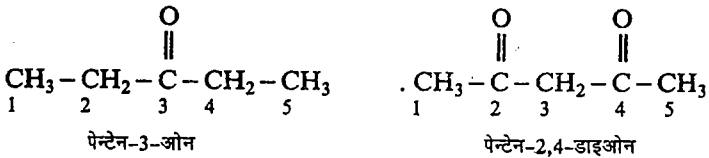
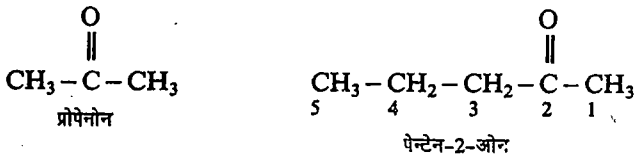
का नाम 3,3-डाइमethylब्यूटेनैल है।

कीटोन : कीटोन यौगिकों के सामान्य नाम ईथरों की भांति लिखे जाते हैं अर्थात् दो ऐल्किल समूहों को
अंग्रेजी वर्णमाला के क्रम में लिखकर बाद में कीटोन शब्द लिखा जाता है। उदाहरण के लिए, नीचे दिए
यौगिक



का नाम एथिल मेथिल कीटोन है।

इसी प्रकार, ऐसीटोन, $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2$ को डाइमethyl कीटोन भी कहते हैं। कीटोनों के आई.यू.पी.ए.सी. नाम
प्राप्त करने के लिए मूल हाइड्रोकार्बन के अंत में 'ओन' (one) प्रत्यय लिखा जाता है। हमेशा की तरह
कार्बोनिल समूह की स्थिति संभावित न्यूनतम संख्या द्वारा व्यक्त की जाती है। इसके कुछ उदाहरण इस प्रकार
हैं :

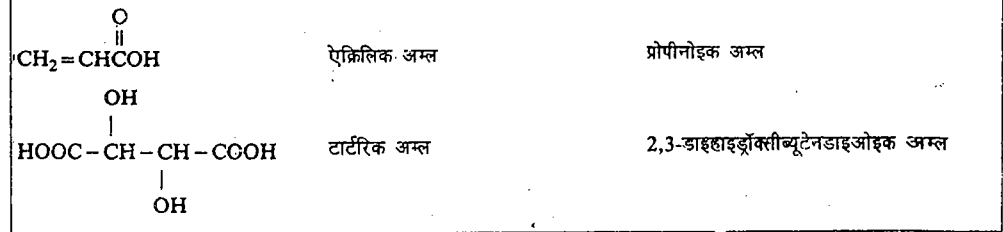


कार्बोक्सिलिक अम्ल : कार्बनिक रसायन में सामान्य नाम अन्यत्र कहीं भी इतने प्रचलित नहीं है जितने कि
कार्बोक्सिलिक अम्लों में। कुछ उदाहरण सारणी 1.8 में दिए गए हैं जिसमें सामान्य नाम और
आई.यू.पी.ए.सी. नाम दोनों दिए गए हैं। मोनोकार्बोक्सिलिक अम्लों में, अर्थात् जिन अम्लों में केवल एक

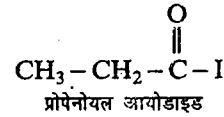
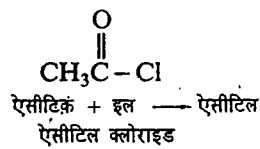
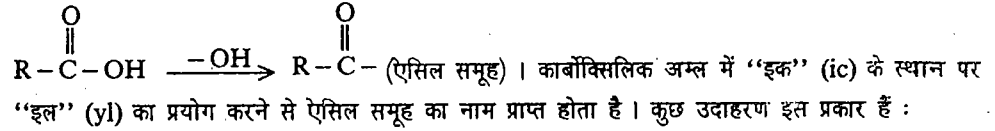
कार्बोक्सिल समूह ($-\text{C}(\text{O})-\text{OH}$) होता है, आई.यू.पी.ए.सी. नाम ऐल्केनों के अंत में "ओइक अम्ल" (oic
acid) लगा कर लिखे जाते हैं। ऐल्डिहाइडों की भांति कार्बोक्सिलिक कार्बन से गिनती आरंभ की जाती है।
किन्तु डाइकार्बोक्सिलिक अम्लों में ऐल्केन के नाम के साथ "डाइओइक अम्ल" (dioic acid) प्रत्यय लगाया
जाता है।

सारणी 1.8 : कुछ कार्बोक्सिलिक अम्ल

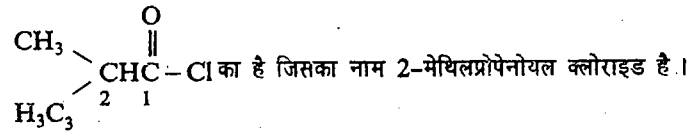
संरचना	सामान्य नाम	आई.यू.पी.ए.सी. नाम
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{HCOH} \end{array}$	फार्मिक अम्ल	मेथेनोइक अम्ल
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{OH} \end{array}$	ऐसीटिक अम्ल	एथेनोइक अम्ल
$\begin{array}{c} \text{OH} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{CH}_3\text{CH} \quad \text{COH} \end{array}$	लैक्टिक अम्ल	2-हाइड्रॉक्सीप्रोपेनोइक अम्ल
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$	स्टिऐरिक अम्ल	ऑक्टाडेकेनोइक अम्ल
$\text{HO}_2\text{C} - \text{CO}_2\text{H}$	ऑक्सैलिक अम्ल	एथेनडाइओइक अम्ल
$\text{HO}_2\text{C}(\text{CH}_2)_4\text{CO}_2\text{H}$	ऐडिपिक अम्ल	हेक्सेनडाइओइक अम्ल



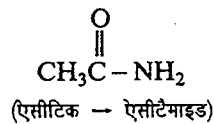
ऐसिल हैलाइड: ऐसिल हैलाइडों के सामान्य नामों में ऐसिल समूह के नाम के बाद हैलाइड का नाम लिखा जाता है। कार्बोक्सिलिक अम्ल से हाइड्रॉक्सिल समूह को पृथक करने से ऐसिल समूह प्राप्त होता है अर्थात्



ऐसिल समूहों की आई.यू.पी.ए.सी. नामपद्धति में संगत हाइड्रोकार्बन के अंत में "ओयल" (oyl) लिखा जाता है। ऐसीटिल क्लोराइड का आई.यू.पी.ए.सी. नाम एथेनोयल क्लोराइड है। दूसरा उदाहरण



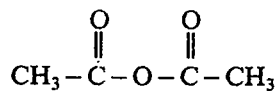
अम्ल ऐमाइड : अम्ल ऐमाइडों के सामान्य नाम प्राप्त करने के लिए कार्बोक्सिलिक अम्ल के "इक" (ic) अथवा "ओइक" (oic) प्रत्यय को "ऐमाइड" (amide) प्रत्यय द्वारा प्रतिस्थापित किया जाता है जैसा कि नीचे दिखाया गया है :



ऐमाइडों के आई.यू.पी.ए.सी. नाम प्राप्त करने के लिए मूल हाइड्रोकार्बन के अंत में "ऐमाइड" प्रत्यय लिखा जाता है। इस प्रकार, ऐसीटेमाइड का आई.यू.पी.ए.सी. नाम एथेनेमाइड है। क्या आप

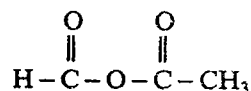
$\text{HC}-\overset{\text{O}}{\parallel}-\text{NH}_2$ का सामान्य नाम और आई.यू.पी.ए.सी. नाम बता सकते हैं? ये क्रमशः इस प्रकार हैं: फार्मेमाइड और मेथेनेमाइड।

अम्ल ऐनहाइड्राइड : सममित (symmetrical) ऐनहाइड्राइड का नाम अम्ल के ऐनहाइड्राइड के रूप में लिखा जाता है। इस प्रकार,



ऐनहाइड्राइड जो एथेनोइक अम्ल (सामान्य नाम: ऐसीटिक अम्ल) से प्राप्त होता है, का सामान्य नाम ऐसीटिक ऐनहाइड्राइड है। इसका आई.यू.पी.ए.सी. नाम एथेनोइक ऐनहाइड्राइड है।

मिश्रित (mixed) ऐनहाइड्राइडों के लिए दोनों मूल कार्बोक्सिलिक अम्लों को अंग्रेजी वर्णों के क्रमानुसार रखा जाता है और बाद में ऐनहाइड्राइड शब्द का प्रयोग किया जाता है जैसाकि नीचे दिखाया गया है :

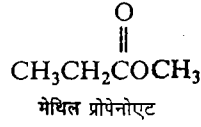
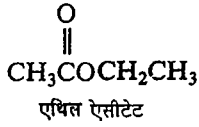


एथेनोइक मेथेनोइक ऐनहाइड्राइड
(सामान्य नाम: ऐसीटिक फॉर्मिक ऐनहाइड्राइड)

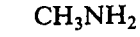
एस्टर : एस्टरों में ऐल्किल और ऐसिल समूह होते हैं इसलिए उन्हें ऐल्किल ऐल्कोएट (alkyl alkanoate) कहा जाता है। ऐल्किल समूह का नाम पहले लिया जाता है और उसके बाद ऐसिल भाग का। ऐसिल समूह

के नाम के लिए कार्बोक्सिलिक अम्ल के अंत में "इक" (ic) के स्थान पर "एट" (ate) का प्रयोग किया जाता है।

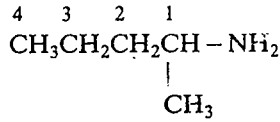
आबंधन, अभिलक्षकीय समूह वर्गीकरण और नामपद्धति



ऐमीन: ऐमीनों के नामकरण की दो पद्धतियां हैं। पहली पद्धति में, उन्हें ऐल्किलऐमीन (alkylamine) और दूसरी में ऐल्केनऐमीन (alkanamine) कहा जाता है। ऐल्केनऐमीन नामपद्धति को केमिकल एब्सट्रैक्ट्स (chemical abstracts) ने प्रस्तुत किया था और इसका प्रयोग पूर्व प्रयोग की जाने वाली आई.यू.पी.ए.सी. की ऐल्किलऐमीन पद्धति से आसान है। आई.यू.पी.ए.सी. के नवीनतम संशोधन में दोनों पद्धतियों को स्वीकार किया गया है और नीचे दिए उदाहरणों में दोनों नाम दिए गए हैं।



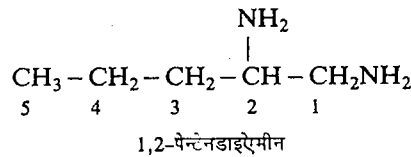
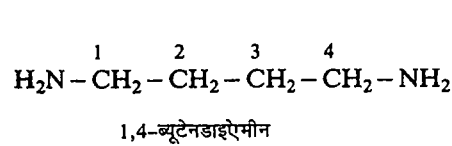
मेथिलऐमीन अथवा मेथेनऐमीन



1-मेथिलब्यूटिलऐमीन अथवा 2-पेन्टेनऐमीन

(यह ध्यान देने योग्य है कि अंकन ऐमीन समूह के कार्बन से आरंभ होता है न कि नाइट्रोजन से)।

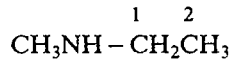
प्राथमिक डाइऐमीनों के नामकरण में हाइड्रोकार्बन के नाम के बाद "डाइऐमीन" प्रत्यय का प्रयोग किया जाता है।



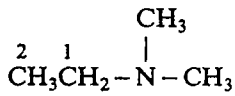
द्वितीयक और तृतीयक ऐमीनों के लिए सबसे लंबे ऐल्किल समूह को मूल श्रृंखला माना जाता है। शेष ऐल्किल समूहों का नामकरण नाइट्रोजन से संलग्न प्रतिस्थापियों के रूप में किया जाता है तथा ऐल्किल समूह के नाम के साथ N-उपसर्ग का प्रयोग किया जाता है।



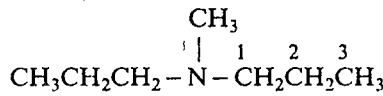
N-मेथिलमेथेनऐमीन
(सामान्य नाम : डाइमेथिलऐमीन)



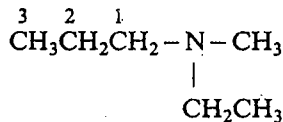
N-मेथिलएथेनऐमीन
(सामान्य नाम : एथिलमेथिलऐमीन)



N,N-डाइमेथिलएथेनऐमीन
(सामान्य नाम : एथिलडाइमेथिलऐमीन)

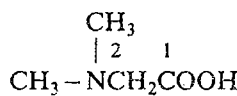
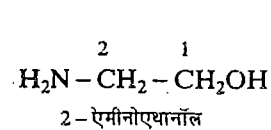


N-मेथिल-N-प्रोपिलप्रोपेनऐमीन
(सामान्य नाम : मेथिलडाइप्रोपिलऐमीन)



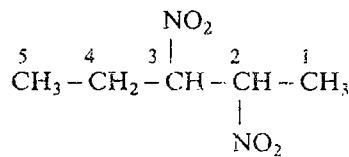
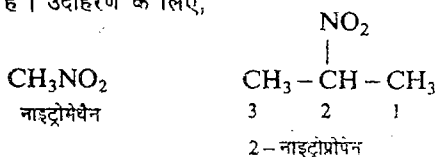
N-एथिल-N-मेथिलप्रोपेनऐमीन
(सामान्य नाम : एथिलमेथिलप्रोपिलऐमीन)

जब -NH₂ समूह का प्रतिस्थापी के रूप में प्रयोग किया जाता है तो उसे ऐमीनो समूह कहते हैं और उसके पहले एक संख्या लिखी जाती है जो उस कार्बन परमाणु की स्थिति व्यक्त करती है जिसके साथ वह संलग्न रहता है।

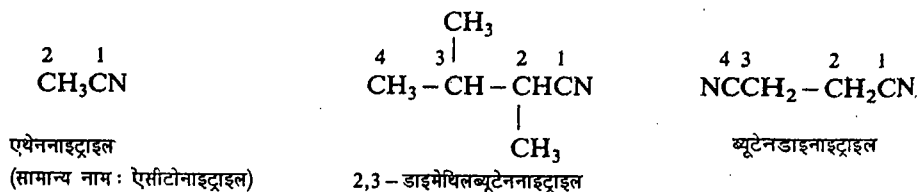


N,N-डाइमेथिलऐमीनोएथेनोइक अम्ल

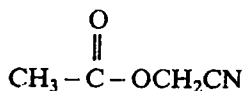
नाइट्रो यौगिक: नाइट्रो यौगिकों का नामकरण संगत हाइड्रोकार्बनों के नाइट्रोव्युत्पन्नों के रूप में किया जाता है। उदाहरण के लिए,



नाइट्राइल: नाइट्राइलों के नामकरण की आई.यू.पी.ए.सी. नामपद्धति में सबसे लंबी कार्बन श्रृंखला के संगत हाइड्रोकार्बन के नाम के साथ "नाइट्राइल" प्रत्यय का प्रयोग किया जाता है। यह ध्यान देने योग्य है कि कार्बन श्रृंखला की गणना करने में नाइट्राइल समूह के कार्बन को शामिल किया जाता है और उसे स्थान 1 दिया जाता है। इसके कुछ उदाहरण नीचे दिए गए हैं:

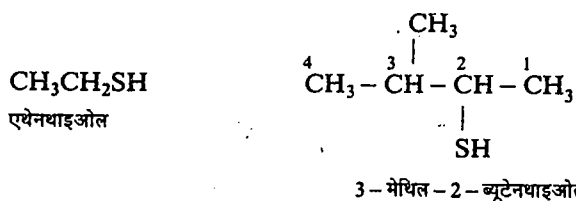


प्रतिस्थापी के रूप में -CN समूह को सायनो (cyano) समूह कहते हैं। उदाहरण के लिए,

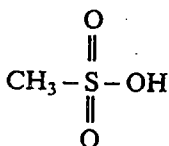


को सायनोमेथिल एथेनोएट कहते हैं।

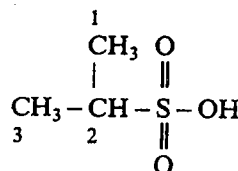
थाइओल: थाइओलों के नामकरण में संगत हाइड्रोकार्बन के नाम के साथ प्रत्यय के रूप में "थाइओल" शब्द का प्रयोग किया जाता है; उदाहरण के लिए,



सल्फोनिक अम्ल: सल्फोनिक अम्लों के नामकरण में संगत हाइड्रोकार्बन के नाम के साथ प्रत्यय के रूप में "सल्फोनिक अम्ल" शब्द का प्रयोग किया जाता है। जैसे



मेथेनसल्फोनिक अम्ल



2-प्रोपेनसल्फोनिक अम्ल

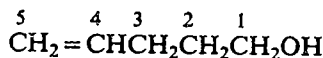
विभिन्न अभिलक्षकीय समूहों के लिए अग्रता-क्रम को निश्चित करने में निम्नलिखित बातों को ध्यान में रखा जाता है:

- i) जिन अभिलक्षकीय समूहों में आई.यू.पी.ए.सी. प्रत्यय होता है और जो कार्बन श्रृंखला में अंत में उपस्थित होते हैं, उन्हें सर्वोच्च अग्रता दी जाती है, उदाहरण के लिए, कार्बोक्सिलिक अम्ल और उनके व्युत्पन्न।
- (ii) इसके बाद प्रत्यय वाले वे समूह आते हैं जो अणु में कहीं भी स्थित हो सकते हैं, उदाहरण के लिए, हाइड्रॉक्सी और एमीनो समूह।
- (iii) वे समूह जिनका कोई प्रत्यय नहीं होता और जिनका प्रतिस्थापी के रूप में नामकरण किया जाता है, उन्हें सबसे कम अग्रता मिलती है, उदाहरण के लिए, हैलोजन एक ऐसा समूह है।

अभी तक आपने एकअभिलक्षकीय (monofunctional) यौगिकों (अर्थात् वे यौगिक जिनमें केवल एक अभिलक्षकीय समूह होता है) और बहुअभिलक्षकीय (polyfunctional) यौगिकों में एक से अधिक अभिलक्षकीय समूह माने हैं। उनमें एक समूह को मुख्य अभिलक्षकीय समूह मान लिया जाता है तथा यौगिक के नामकरण में उसका प्रत्यय के रूप में प्रयोग किया जाता है। मुख्य अभिलक्षकीय समूह के चयन में अनुसरण की जाने वाली अग्रताओं का घटता क्रम इस प्रकार है: कार्बोक्सिलिक अम्ल, सल्फोनिक अम्ल, एस्टर, अम्ल ऐनहाइड्राइड, ऐसिल हैलाइड, ऐमाइड, नाइट्राइल, ऐल्डिहाइड, कीटोन, ऐल्कोहॉल, थाइओल, एमीन, इमीन, ऐल्काइन, ऐल्कीन, ईथर, हैलाइड, नाइट्रो।

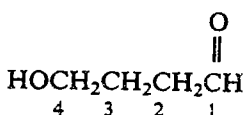
आइए, अब नीचे दिए गए उदाहरणों का अध्ययन करें जिनमें बहुअभिलक्षकीय यौगिकों को स्पष्ट रूप से समझाया गया है।

उदाहरण 1



इसमें दो अभिलक्षकीय समूह विद्यमान हैं: हाइड्रॉक्सिल समूह और द्वि-आबंध। ऊपर दिए गए क्रम के अनुसार हाइड्रॉक्सिल समूह, मुख्य अभिलक्षकीय समूह है, इसलिए यौगिक का नामकरण ऐल्कोहॉल के रूप में होना चाहिए (न कि ऐल्कीन के रूप में)। अतः उपर्युक्त यौगिक का नाम, पेन्ट-4-ईन-1-ऑल होगा।

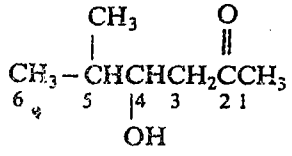
उदाहरण 2



इस उदाहरण में हाइड्रॉक्सिल समूह की जंपेक्षा कार्बोनिल समूह को अथवा अधिक स्पष्ट रूप से कहें तो ऐल्डिहाइड अभिलक्षकीय समूह (-CHO) को अग्रता दी जाती है। अतः इस यौगिक का नाम 4-हाइड्रॉक्सीब्यूटेनैल है।

आबंधन, अभिलक्षकीय समूह
दर्शिकरण और नामपद्धति

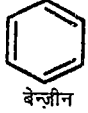
उदाहरण 3



इसमें मुख्य अभिलक्षकीय समूह कीटो समूह है। इसलिए जैसाकि संरचना में दिखाया गया है कार्बन श्रृंखला की गिनती इस प्रकार की जाएगी कि कीटो समूह को निम्नतम संख्या मिले। अतः यौगिक का नाम 4-हाइड्रॉक्सी-5-मेथिल-2-हेक्सेनोन होगा।

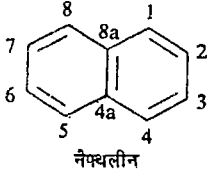
आइए, अब एरोमैटिक यौगिकों की नामपद्धति के बारे में पढ़ें। एरोमैटिक यौगिकों में नीचे दिए गए मूल ढाँचे (skeleton) संभव हैं :

क) एक एरोमैटिक वलय वाले यौगिक : इस वर्ग में बेन्जीन और उसके व्युत्पन्न आते हैं। बेन्जीन के व्युत्पन्नों में वे यौगिक आते हैं जिनमें ऊपर वर्णित कोई भी अभिलक्षकीय समूह बेन्जीन वलय से संलग्न हो।

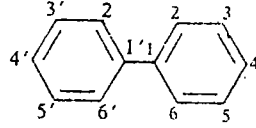


बेन्जीन

ख) दो एरोमैटिक वलयों वाले यौगिक : नैफथलीन और बाइफेनिल इसके उदाहरण हैं।

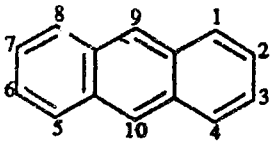


नैफथलीन

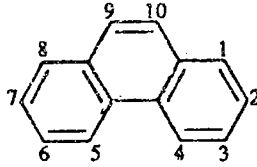


बाइफेनिल

ग) दो से अधिक एरोमैटिक वलयों वाले यौगिक : ऐन्थ्रसीन और फिनेथ्रीन इसके उदाहरण हैं।

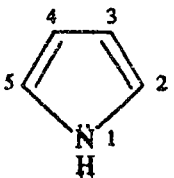


ऐन्थ्रसीन

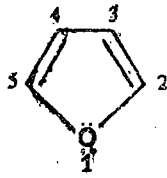


फिनेथ्रीन

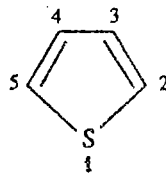
घ) विषमचक्रीय यौगिक (Heterocyclic compounds) : जिन एरोमैटिक यौगिकों के वलय में O, N अथवा S जैसे विषम अणु होते हैं, वे विषमचक्रीय यौगिक कहलाते हैं। कुछ विषमचक्रीय यौगिक नीचे दिए गए हैं :



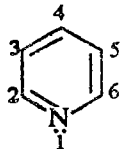
पिरोल



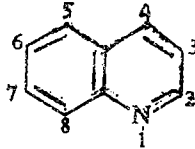
फ्यूरेन



थायोफीन



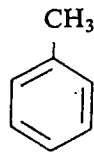
पिरिडीन



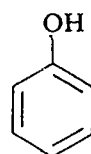
क्विनोलीन

यहाँ पर हम केवल बेन्जीन और उसके व्युत्पन्नों की नामपद्धति का विस्तारपूर्वक अध्ययन करेंगे। यद्यपि यहाँ पर संवर्ग (ख), (ग), और (घ) में दिए गए यौगिकों के कार्बन ढाँचों का अंकन किया गया है किन्तु उनकी नामपद्धति की चर्चा इस पाठ्यक्रम की आगामी इकाइयों में उपयुक्त स्थानों पर की जाएगी।

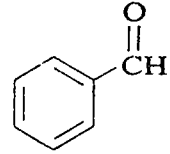
क) बेन्ज़ीन और उसके व्युत्पन्न : अनेक एकप्रतिस्थापित (monosubstituted) बेन्ज़ीन व्युत्पन्नों को उनके विशिष्ट नामों से जाना जाता है। इन नामों का लंबे अर्से से इस्तेमाल हो रहा है अतः आई.यू.पी.ए.सी. ने भी उन्हें अनुमोदित कर दिया है। इन यौगिकों के कुछ उदाहरण नीचे दिए गए हैं। यहाँ उनके सामान्य नाम और कोष्ठक में आई.यू.पी.ए.सी. नाम दिए गए हैं।



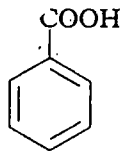
टॉलूईन
(मेथिलबेन्ज़ीन)



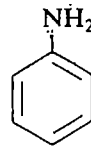
फ़ीनॉल
(बेन्ज़ीनॉल)



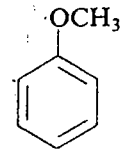
बेन्ज़ॉल्डिहाइड
(बेन्ज़ीनकार्बॉल्डिहाइड)



बेन्ज़ोइक अम्ल
(बेन्ज़ीनकार्बोक्सिलिक अम्ल)

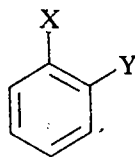


ऐनिलीन
(बेन्ज़ीनैमीन)

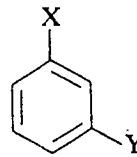


ऐनिसोल
(मेथॉक्सीबेन्ज़ीन)

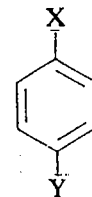
द्विप्रतिस्थापित (disubstituted) बेन्ज़ीन व्युत्पन्नों के लिए प्रतिस्थापियों की निम्नलिखित तीन स्थितियाँ संभव हैं :



आर्थो-

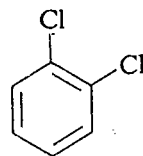


मेटा-

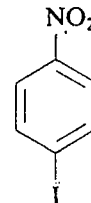


पैरा-

इन व्यवस्थाओं का नाम यूनानी उपसर्गों आर्थो-(ortho), मेटा-(meta) और पैरा-(para) के नाम पर रखा गया है जिन्हें संक्षेप में *o*, *m* और *p* कहते हैं। तत्पश्चात् प्रतिस्थापियों का नामकरण अंग्रेजी वर्णों के क्रमानुसार किया जाता है जैसाकि नीचे उदाहरणों में स्पष्ट किया गया है।

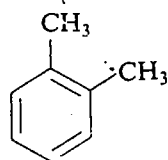


आर्थो-डाइक्लोरोबेन्ज़ीन

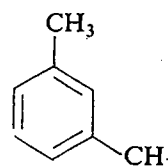


p-आयोडोनाइट्रोबेन्ज़ीन

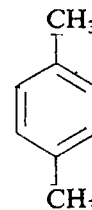
बेन्ज़ीन के डाइमेथिल व्युत्पन्नों को ज़ाइलीन (xylene) कहते हैं। तीन ज़ाइलीन इस प्रकार हैं :



o-ज़ाइलीन
(1,2-डाइमेथिलबेन्ज़ीन)

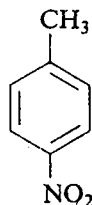


m-ज़ाइलीन
(1,3-डाइमेथिलबेन्ज़ीन)

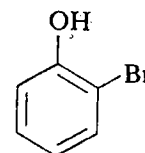


p-ज़ाइलीन
(1,4 डाइमेथिलबेन्ज़ीन)

यदि प्रतिस्थापी एकप्रतिस्थापित बेन्ज़ीन के तदनुरूप हो जिसका विशिष्ट नाम हो तो उस प्रतिस्थापी को मुख्य अभिलाक्षणिकता (principal functionality) कहते हैं तथा यौगिक का नामकरण उस अभिलाक्षणिकता के व्युत्पन्न के रूप में किया जाता है। उदाहरण के लिए,



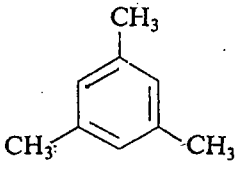
p-नाइट्रोटॉलूईन



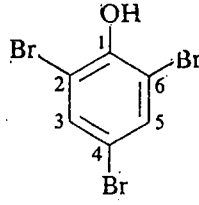
o-ब्रोमोफ़ीनॉल

बहुप्रतिस्थापित बेन्जीनों के नामकरण के लिए अभिलक्षकीय समूहों की पहचान करने के बाद मुख्य अभिलक्षकीय समूह से गणना आरंभ की जाती है। अन्य प्रतिस्थापियों को न्यूनतम संभावित संख्या दी जाती है। निम्नलिखित उदाहरणों में इसे स्पष्ट किया गया है :

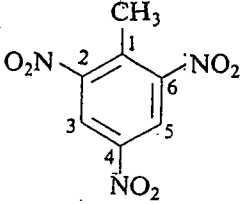
आबंधन, अभिलक्षकीय समूह वर्गीकरण और नामपद्धति



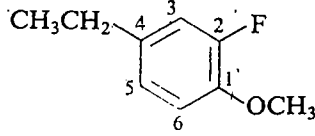
1,3,5-ट्राइमेथिलबेन्जीन
(सामान्य नाम : मेसिटिलीन)



2,4,6-ट्राइब्रोमोफ़ीनॉल



2,4,6-ट्राइनाइट्रोएकॉबूईन (टी.एन.टी.)

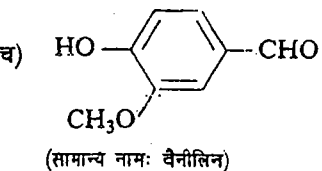
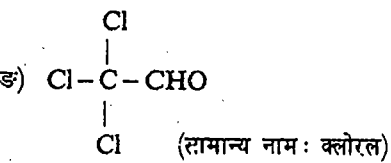
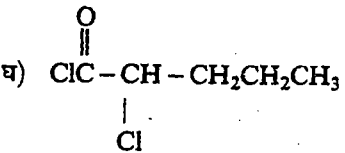
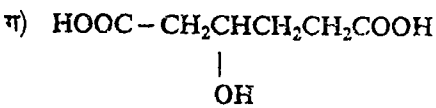
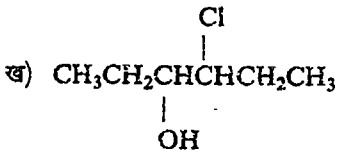
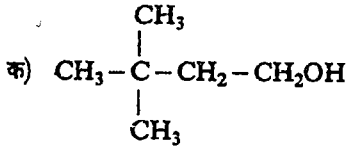


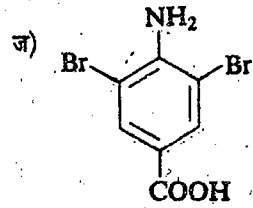
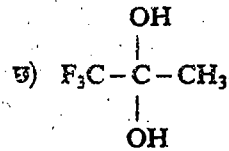
4-एथिल-2-फ्लुओरोबेन्जोइक एसिड

नामपद्धति का विस्तारपूर्वक अध्ययन कर लेने के बाद अब आप निम्नलिखित बोध प्रश्नों का उत्तर दीजिए :

बोध प्रश्न 5

आई.यू.पी.ए.सी. नामपद्धति के अनुसार निम्नलिखित यौगिकों का नामकरण कीजिए :





बोध प्रश्न 6

नीचे कुछ यौगिकों के नाम दिए गए हैं। उनकी संरचनाएँ लिखिए।

क) 3-एथिल-3-पेन्टेनॉल

.....

ख) 3-मेथिल-2-ब्यूटीन-1-ऑल

.....

ग) 2-ब्रोमो-4-नाइट्रो टॉलूईन

.....

घ) 5-हेक्साइन-2-ओन

.....

ड) बेन्ज़ोइक ऐनहाइड्राइड

.....

च) एथिल फॉर्मेट

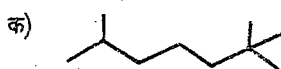
.....

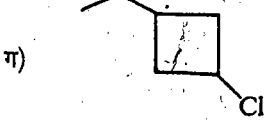
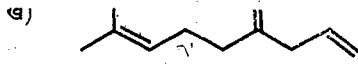
1.7 सारांश

इस इकाई में आपने सहसंयोजी आबंध के मूल लक्षणों के बारे में पढ़ा। सहसंयोजी आबंध सभी कार्बन यौगिकों में पाया जाता है और यह उनके निर्माण के लिए भी उत्तरदायी है। आपने यह भी पढ़ा कि कार्बनिक यौगिकों की संरचनाएँ कैसे लिखी जाती है। सरल कार्बनिक यौगिकों की रचना की व्याख्या, संकरण की धारणा के आधार पर की जा सकती है। समान कार्बनिक यौगिकों को एक वर्ग में रखकर उनका आसानी से अध्ययन किया जा सकता है, इसलिए कार्बनिक यौगिकों के वर्गीकरण की विस्तारपूर्वक चर्चा की गई। साधारण उदाहरण लेकर कार्बनिक यौगिकों के विभिन्न वर्गों की नामपद्धति की भी चर्चा की गई।

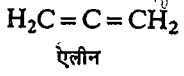
1.8 अंत में कुछ प्रश्न

1) निम्नलिखित रेखा संरचनाओं का विस्तार कीजिए।

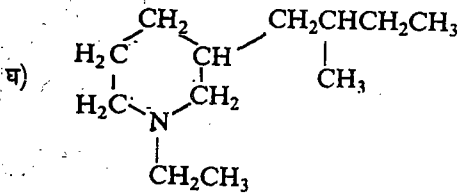
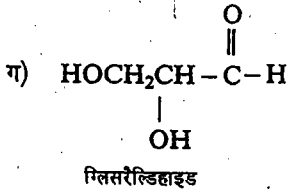
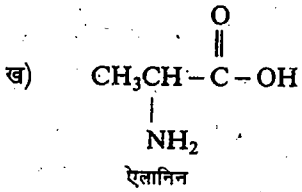
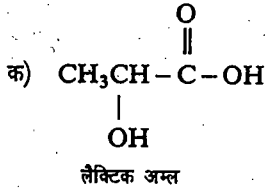




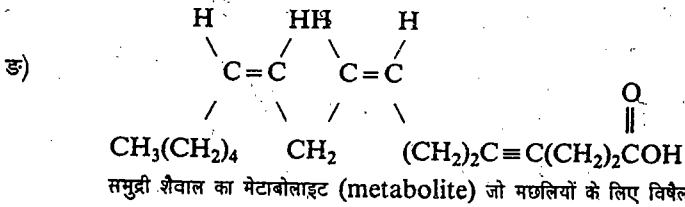
- 2) नीचे ऐलीन का संरचना-सूत्र दिया गया है। आरेख द्वारा कक्षकों का अतिव्यापन दिखाते हुए ऐलीन में आबंधों के निर्माण की व्याख्या कीजिए।



- 3) प्राकृतिक स्रोतों से प्राप्त अधिकांश यौगिकों में एक से अधिक अभिलक्षकीय समूह होते हैं। नीचे ऐसे ही कुछ यौगिक दिए गए हैं। इन यौगिकों में विद्यमान अभिलक्षकीय समूहों की पहचान कीजिए।



भृंग (beetle) द्वारा उत्पन्न पदार्थ जो उसे पानी में तैरने में सहायता करता है।



- 4) $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}_3$ अणुसूत्र वाले यौगिकों के सभी संभावित समावयवों के संरचना सूत्र लिखिए और उनके नाम भी बताइए।

- 5) निम्नलिखित यौगिकों के संरचना सूत्र और आई.यू.पी.ए.सी. नाम लिखिए।

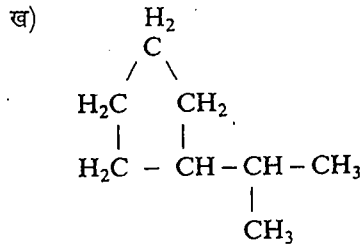
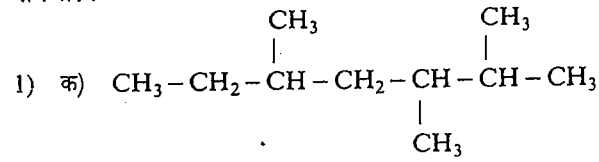
क) ब्यूटेनोइक अम्ल

ख) और इसका

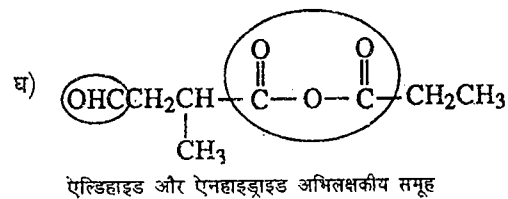
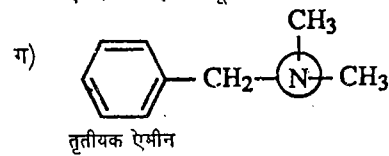
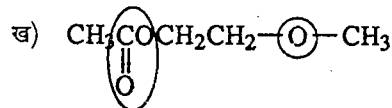
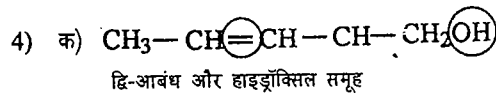
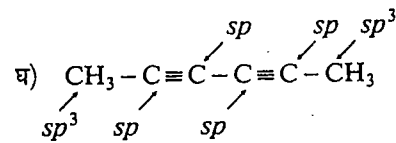
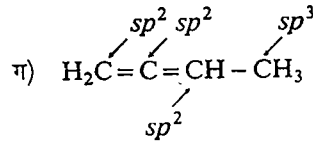
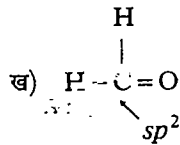
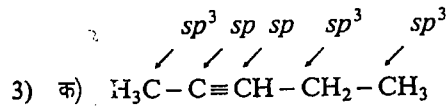
- i) अम्ल क्लोराइड
- ii) अम्ल ऐनहाइड्राइड
- iii) अम्ल ऐमाइड
- iv) मेथिल एस्टर

1.9 उत्तर

बोध प्रश्न



2) sp^2 संकर कक्षक में 33.33% s लक्षण और 66.67% p लक्षण होते हैं।



5) क) 3,3-डाइमेथिलब्यूटेनॉल

ख) 4-क्लोरो-3-हेक्सेनॉल

ग) 3-हाइड्रॉक्सीहेक्सेनडाइऑइक अम्ल

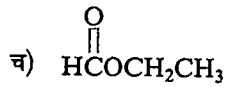
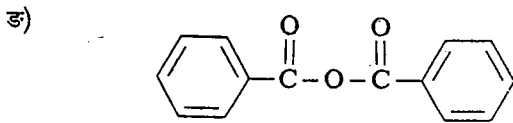
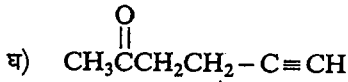
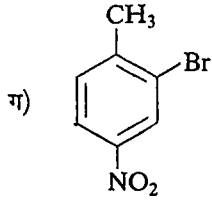
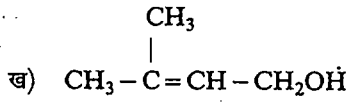
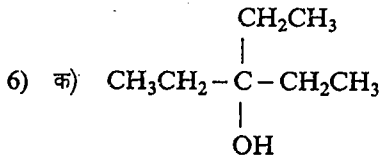
घ) 2-क्लोरोपेन्टेनॉयल क्लोराइड

छ) 1,1,1,3,3,3-हेक्साफ्लुओरो-2,2-प्रोपेनडाइऑल

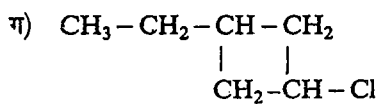
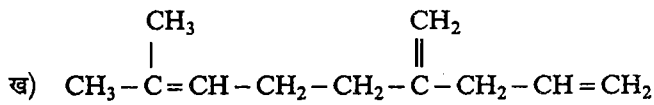
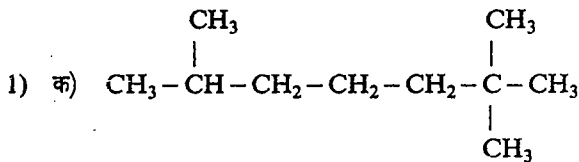
ड) 2,2,2-ट्राइक्लोरोएथेनॉल

ज) 4-एमीनो-3,5-डाइब्रोमोबेन्जोइक अम्ल

च) 4-हाइड्रॉक्सी-3-मेथॉक्सीबेन्ज़िलिहाइड

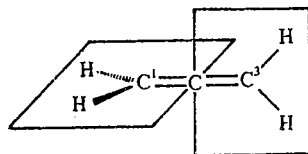


अंत में कुछ प्रश्न

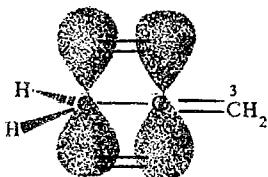


2) $\text{H}_2\text{C} = \text{C} = \text{CH}_2$

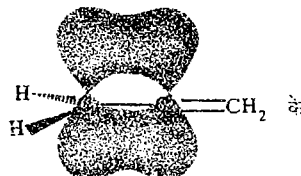
क) $\text{H}(\text{C}-1)\text{H}$ और $\text{H}(\text{C}-3)\text{H}$ द्वारा निरूपित तल परस्पर लंबवत हैं।



ख) C-1 के p कक्षक और C-2 के किसी एक p कक्षक का अतिव्यापन हो सकता है जिससे वे π आबंध बनाते हैं।



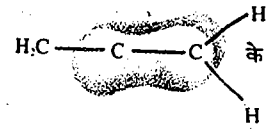
तुल्य है



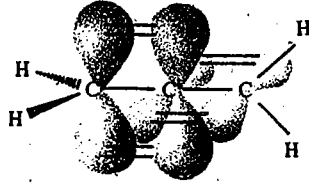
ग) C-3 के p कक्षक और C-2 के एक p कक्षक का अतिव्यापन हो सकता है जिससे वे दूसरा π आबंध बनाते हैं जो (ख) में बने π आबंध के लंबवत होता है।



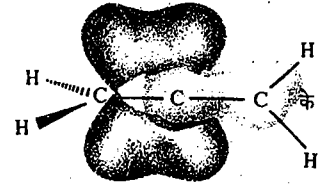
तुल्य है



घ) ऐलीन एक असमतलीय अणु है जिसमें एक रेखिक कार्बन श्रृंखला और दो परस्पर लंबवत π आबंध होते हैं।



तुल्य है



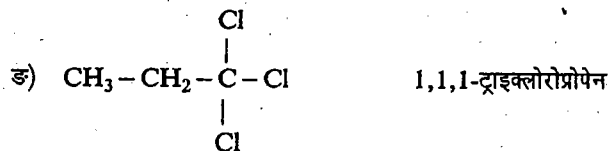
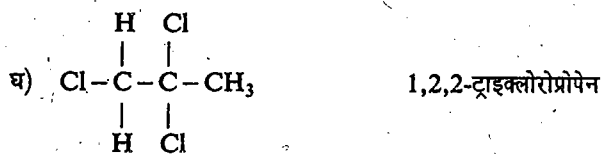
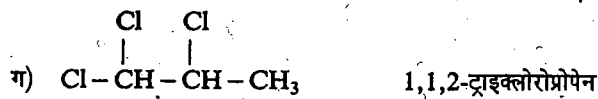
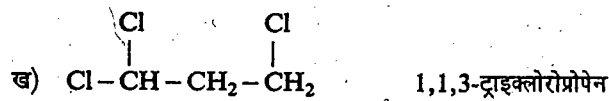
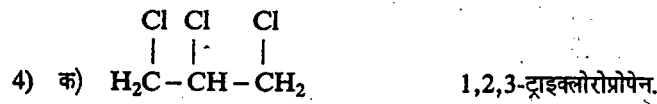
3) क) -OH और -COOH समूह

ख) -NH₂ और -COOH समूह

ग) दो -OH समूह (एक प्राथमिक और एक द्वितीयक) और एक -CHO समूह

घ) -N<- समूह

ङ) दो द्वि-आबंध, एक त्रि-आबंध और एक -COOH समूह



5) सूत्र आई.यू.पी.ए.सी. नाम

क) CH₃CH₂CH₂COOH ब्यूटेनोइक अम्ल

ख) i) CH₃CH₂CH₂COCl ब्यूटेनॉयल क्लोराइड

ii) $\begin{array}{c} \text{O} \quad \quad \quad \text{O} \\ || \quad \quad \quad || \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}-\text{O}-\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \end{array}$ ब्यूटेनोइक ऐनहाइड्राइड

iii) $\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CNH}_2 \end{array}$ ब्यूटेनैमाइड

iv) $\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}-\text{OCH}_3 \end{array}$ मेथिल ब्यूटेनोएट

इकाई 2 त्रिविम-रसायन-I

इकाई की रूपरेखा

- 2.1 प्रस्तावना
उद्देश्य
- 2.2 समावयवता
- 2.3 ज्यामितीय समावयवता
- 2.4 ज्यामितीय समावयवों का लक्षण-वर्णन
- 2.5 प्रकाशिक समावयवता
समतल-ध्रुवित प्रकाश और ध्रुवण घूर्णकता
ध्रुवण घूर्णकता की उत्पत्ति
किरेलिटी
- 2.6 किरेलिटी और सममिति तत्व
- 2.7 सारांश
- 2.8 अंत में कुछ प्रश्न
- 2.9 उत्तर

2.1 प्रस्तावना

यद्यपि हम कार्बनिक अणुओं की संरचनाओं को दो विमाओं (dimensions) में लिखने के आदी होते हैं किन्तु वास्तव में उनकी त्रिविम संरचनाएँ (three dimensional structures) होती हैं। त्रिविम-रसायन (stereochemistry) शब्द की उत्पत्ति यूनानी शब्द "स्टीरिओस" (stereos) से हुई है जिसका अर्थ "ठोस" है और इसके अंतर्गत तीन-विमाओं से संबंधित रसायन का अध्ययन किया जाता है। त्रिविम-रसायन के अंतर्गत अणुओं की ज्यामिति का अध्ययन किया जाता है, जिसे त्रिविम समावयवता (stereoisomerism) कहते हैं। साथ ही इसमें रासायनिक अभिक्रियाओं और रासायनिक साम्य पर आण्विक ज्यामिति (अर्थात् अणुओं की त्रिविम संरचना) के प्रभाव का भी अध्ययन किया जाता है। त्रिविम रसायन के इन पहलुओं पर विस्तृत चर्चा इस पाठ्यक्रम में तथा "कार्बनिक अभिक्रियाओं की क्रियाविधि" पाठ्यक्रम के अंतर्गत उपयुक्त स्थानों पर की जाएगी। इस इकाई में हम अपना ध्यान केवल त्रिविम समावयवता तक ही सीमित रखेंगे। आरंभ में समावयवता संबंधी संकल्पना की सामान्य चर्चा की जाएगी और उसके बाद ज्यामितीय समावयवता (geometrical isomerism) तथा प्रकाशिक समावयवता (optical isomerism) के बारे में विस्तार से बताया जाएगा।

इस इकाई के अतिरिक्त इकाई 3 में भी त्रिविम-रसायन का वर्णन किया गया है। इन दोनों इकाइयों का अध्ययन करते समय आपको मॉडलों की सहायता लेनी चाहिए। आप दिए गए मॉडल-सेट को प्रयोग करने से पहले उन निर्देशों का अध्ययन कीजिए जिनका उल्लेख अध्ययन निर्देशिका में किया गया है। विषय-वस्तु की अच्छी जानकारी के लिए आपको हाशिये में दिए गए प्रयोगकार्य स्वयं करके देखने चाहिए।

उद्देश्य

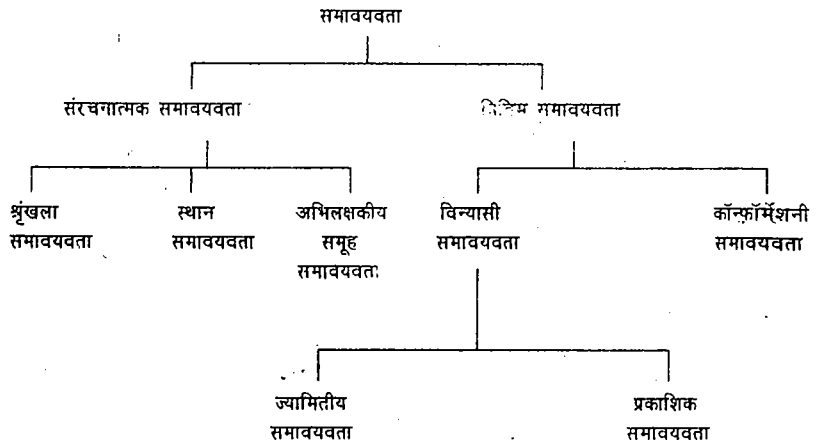
इस इकाई को पढ़ने के बाद, आप :

- विभिन्न प्रकार की समावयवताओं को सूचीबद्ध कर उनकी परिभाषा कर सकेंगे,
- ज्यामितीय समावयवों को लिख सकेंगे और उन्हें सिस- (cis-) अथवा ट्रान्स- (trans-) और E अथवा Z समावयवों में निर्दिष्ट कर सकेंगे,
- किसी यौगिक की संरचना की जाँच करने मात्र से यह प्रागुक्ति (predict) कर सकेंगे कि वह ध्रुवण घूर्णकता (optical activity) प्रदर्शित करेगा या नहीं,
- किसी यौगिक के ऐन्टिओमरों (enantiomers) को लिख सकेंगे,
- ऐन्टिओमरों और डाइस्टीरिओमरों (diastereomers) (अप्रतिबिंबी त्रिविम समावयवों) में भेद कर सकेंगे,
- किसी अणु में किरल केन्द्रों का पता लगा सकेंगे, और
- अणु में विद्यमान सममिति तत्वों की पहचान कर सकेंगे।

2.2 समावयवता

समावयवों के अणुसूत्र समान होते हैं किन्तु वे भौतिक और रासायनिक गुणधर्मों में एक दूसरे से भिन्न होते हैं।

यदि दो या अधिक यौगिकों का समान अणुसूत्र हो तो इस परिघटना को समावयवता (isomerism) कहते हैं और इन यौगिकों को व्यष्टिगत रूप में समावयव (isomers) कहते हैं। समावयवता अनेक प्रकार की होती है। विभिन्न प्रकार की समावयवताओं को नीचे दिए गए व्यवस्था आरेख में प्रदर्शित किया गया है।

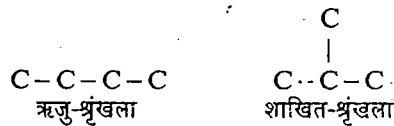


आइए, अब प्रत्येक प्रकार की समावयवता का विस्तार से अध्ययन करें।

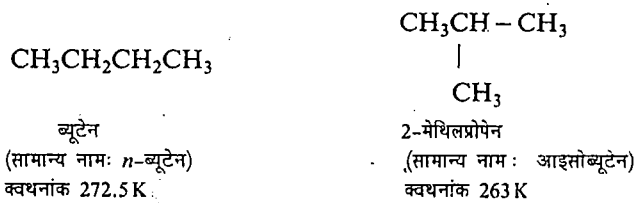
समावयवता, कार्बनिक यौगिकों का महत्वपूर्ण अभिलक्षण है। कार्बन परमाणु, कार्बनिक अणुओं के लिए रीढ़ की भांति हैं। समावयवता का कारण यह है कि कार्बन परमाणु जो कार्बनिक अणुओं का ढाँचा बनाते हैं, परस्पर अनेक प्रकार से संयुक्त हो सकते हैं। इसके अतिरिक्त O, N, S, हैलोजन आदि विषम परमाणुओं की स्थिति और संयोजन के कारण समावयवों की संख्या बहुत अधिक होती है। अणु में विद्यमान परमाणुओं की प्रकृति और संख्या में वृद्धि के साथ समावयवों की संख्या में वृद्धि होती जाती है इसलिए आण्विक संरचना का अध्ययन अनिवार्य है और केवल अणु सूत्र ही पर्याप्त नहीं है।

1) **संरचनात्मक समावयवता (structural isomerism)**: संरचनात्मक समावयवता अणुओं की संरचनाओं में भिन्नता के कारण उत्पन्न होती है। इन संरचनात्मक भिन्नताओं को तीन वर्गों में बांटा जा सकता है जिसके अनुसार तीन प्रकार की समावयवता इस प्रकार है:

क) **शृंखला समावयवता (chain isomerism)**: शृंखला समावयवता उन यौगिकों द्वारा प्रदर्शित की जाती है जिनमें मूल कार्बन ढाँचे अलग अलग प्रकार के होते हैं। इस प्रकार के यौगिकों का अध्ययन आप इकाई 1 के भाग 1.6 में कर चुके हैं जिसमें आपने देखा कि चार कार्बन परमाणु परस्पर दो भिन्न प्रकार से संयुक्त हो सकते हैं—पहले प्रकार में ऋजु-शृंखला प्राप्त होती है और दूसरे में शाखित-शृंखला जैसाकि नीचे दिखाया गया है।

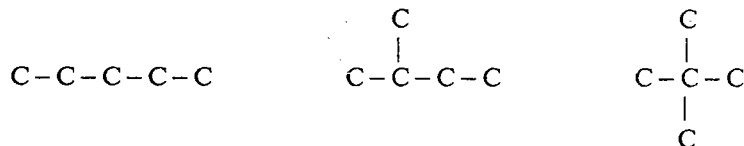


ये ऋजु-शृंखल और शाखित-शृंखल कार्बन ढाँचे दो भिन्न हाइड्रोकार्बनों के तदनुरूप होते हैं जिनका अणु सूत्र C_4H_{10} है। इन्हें *n*-ब्यूटेन और आइसोब्यूटेन सामान्य नामों से जाना जाता है जैसाकि नीचे दिखाया गया है।

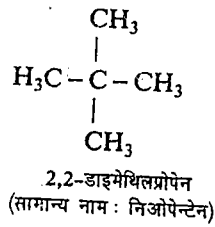
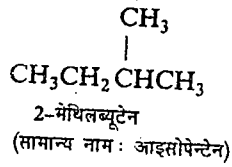
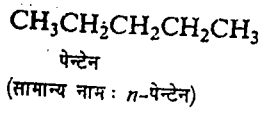


दो समावयवी ब्यूटेन भिन्न यौगिक हैं और उनके भिन्न क्वथनांक होते हैं।

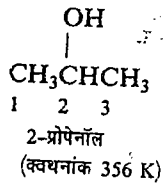
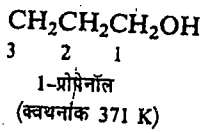
इस प्रकार ब्यूटेन और 2-मेथिलप्रोपेन शृंखला-समावयवता प्रदर्शित करते हैं। इसी प्रकार, पाँच कार्बन परमाणुओं का निम्नलिखित विन्यासों में से कोई भी विन्यास हो सकता है:



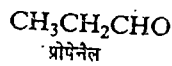
इन विन्यासों के अनुरूप समावयवी हाइड्रोकार्बनों को नीचे दिया गया है।



(ख) स्थान समावयवता (position isomerism): यह शृंखला समावयवता से इस दृष्टि से भिन्न है कि इसमें समावयवों का कार्बन ढाँचा समान होता है किन्तु उनमें प्रतिस्थापी समूहों की स्थिति भिन्न होती है। उदाहरण के लिए, तीन कार्बन परमाणु वाले ऋजु-शृंखल हाइड्रोकार्बनों में, प्रतिस्थापी या तो C-1 स्थिति अथवा C-2 स्थिति ले सकता है। अर्थात् यदि प्रतिस्थापी हाइड्रॉक्सिल समूह हो तो दो स्थान समावयव इस प्रकार होंगे:



(ग) अभिलक्षकीय समूह समावयवता (functional group isomerism): अभिलक्षकीय समूह समावयवता उन यौगिकों द्वारा प्रदर्शित की जाती है जिनके अणु सूत्र समान किन्तु अभिलक्षकीय समूह भिन्न होते हैं। उदाहरण के लिए, प्रोपेनोन और प्रोपेनल दोनों का अणु सूत्र $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ है।



इनमें अभिलक्षकीय समूह क्रमशः कीटो और ऐल्डिहाइड समूह हैं। इस प्रकार ये समावयवी भिन्न-भिन्न वर्गों के सदस्य हैं।

त्रिविम समावयवता (stereoisomerism): त्रिविम समावयवता उन यौगिकों द्वारा प्रदर्शित की जाती है जिनकी लूइस संरचना (अथवा संरचना सूत्र) समान होती है किन्तु उनके अणुओं में विद्यमान परमाणुओं अथवा समूहों का त्रिविम विन्यास भिन्न होता है। ऐसे समावयवों को त्रिविम समावयव (stereoisomers) कहते हैं। त्रिविम समावयवता को दो वर्गों में बाँटा जा सकता है:

(क) विन्यास समावयवता (configurational isomerism): किसी यौगिक के समूहों का त्रिविम में वास्तविक अभिविन्यास (orientation) उसका निरपेक्ष विन्यास (absolute configuration) कहलाता है। विन्यास समावयवता उन त्रिविम समावयवों द्वारा प्रदर्शित की जाती है जिन्हें आबंधों को तोड़े बिना एक-दूसरे में परिवर्तित नहीं किया जा सकता है। इसे पुनः ज्यामितीय और प्रकाशिक समावयवता में विभाजित किया जा सकता है।

i) ज्यामितीय समावयवता (geometrical isomerism): किसी दृढ़ ढाँचे के चारों ओर समूहों के विभिन्न विन्यासों के कारण ज्यामितीय समावयवता उत्पन्न होती है। यह दृढ़ ढाँचा कोई द्वि-आबंध अथवा चक्रीय (cyclic) संरचना हो सकती है जिसके चारों ओर विभिन्न समूह संलग्न रहते हैं। बाद में आप पढ़ेंगे कि इस दृढ़ ढाँचे के कारण ऐसे समावयवों का अंतरारूपान्तरण (interconversion) आसानी से संभव नहीं है।

ii) प्रकाशिक समावयवता (optical isomerism): प्रकाशिक समावयवता आण्विक असममिति के कारण उत्पन्न होती है। जैसाकि नाम से स्पष्ट है इस प्रकार समावयवता समतल-ध्रुवित प्रकाश के तल के घूर्णन से उत्पन्न होती है। इस इकाई में आप ज्यामितीय और प्रकाशिक समावयवताओं का विस्तार से अध्ययन करेंगे।

(ख) कॉन्फॉर्मेशनली समावयवता (conformational isomerism): कॉन्फॉर्मेशनली समावयवता, किसी अणु में समूहों के भिन्न त्रिविम विन्यासों के कारण उत्पन्न होती है। ये त्रिविम विन्यास एकल आबंधों के चारों ओर घूर्णन से प्राप्त होते हैं। ऐसे प्रत्येक विन्यास को कॉन्फॉर्मेशन (conformation) कहते हैं। कॉन्फॉर्मेशनों के बारे में आप इस खंड की इकाई 3 में विस्तार से पढ़ेंगे।

अब आप निम्नलिखित बोध प्रश्न का उत्तर दीजिए ताकि विभिन्न प्रकार की समावयवता के बारे में आप अपने ज्ञान की जाँच कर सकें।

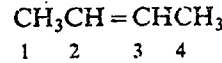
बोध प्रश्न 1

C_3H_8O अणु सूत्र के सभी संभावित संरचना समावयव लिखिए।

2.3. ज्यामितीय समावयवता

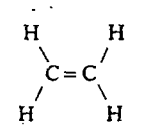
पिछले भाग में यह बताया गया था कि ज्यामितीय समावयवता तब संभव है जब समूह, द्वि-आबंध जैसे किसी दृढ़ ढाँचे के साथ संयुक्त हो। आपने इकाई 1 के भाग 1.4 में यह भी पढ़ा कि एक सिग्मा और एक पाई आबंध द्वारा द्वि-आबंध बनता है। क्योंकि p कक्षकों के पार्श्व अतिव्यापन से π आबंध बनता है अतः द्वि-आबंध के टूटे बिना उसके चारों ओर घूर्णन संभव नहीं है। एथीन का मॉडल बनाकर आप इसे प्रमाणित कर सकते हैं। आपको यह बात ध्यान में रखनी चाहिए कि एथीन का दिए गए मॉडल सेट से बना मॉडल, पाई आबंध का पूर्ण चित्र प्रस्तुत नहीं करता है जैसाकि इकाई 1 के चित्र 1.2 में दिखाया गया था।

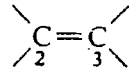
आइए, अब मालूम करें कि इस प्रकार के दृढ़ ढाँचे की उपस्थिति में ज्यामितीय समावयवता कैसे प्राप्त होती है। इसके लिए 2-ब्यूटीन पर विचार करें। हम इसकी संरचना इस प्रकार लिख सकते हैं :



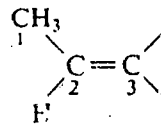
2-ब्यूटीन

किंतु वास्तव में इस संरचना के तदनुरूप दो भिन्न शैलिक पाये जाते हैं। इन दो शैलिकों का संरचना तंत्र लिखकर आप स्वयं इसकी जाँच कर सकते हैं। इसके लिए पहले कार्बन ढाँचे के C-2 और C-3 कार्बन परमाणुओं को इस प्रकार लिखिए :

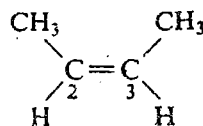
एथीन,  का मॉडल बनाइए। किसी एक कार्बन परमाणु केन्द्र को पकड़कर द्वि-आबंध को घुमाने का प्रयत्न कीजिए। आप देखेंगे कि किसी एक आबंध को तोड़े बिना एक कार्बन परमाणु को दूसरे कार्बन परमाणु के सापेक्ष घुमाना संभव नहीं है।



जैसाकि 2-ब्यूटीन की संरचना में दिखाया गया है, C-2 कार्बन के साथ एक मethyl समूह और एक हाइड्रोजन परमाणु संलग्न हैं। अतः C-2 कार्बन के साथ एक $-\text{CH}_3$ समूह और एक हाइड्रोजन परमाणु को इस प्रकार संयुक्त कीजिए :

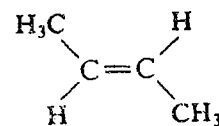


इसी प्रकार, C-3 कार्बन परमाणु के साथ भी एक $-\text{CH}_3$ समूह और एक हाइड्रोजन परमाणु संलग्न रहते हैं। जब आप इस दूसरे मethyl समूह को C-3 कार्बन परमाणु के साथ संयुक्त करते हैं तो नीचे दी गई दो स्थितियाँ संभव होती हैं :



सिस-2-ब्यूटीन

अथवा



ट्रान्स-2-ब्यूटीन

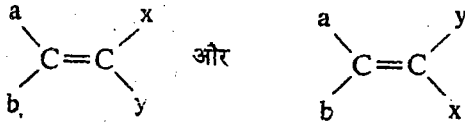
पहली स्थिति में, दो मेथिल समूह द्वि-आबंध के एक ही ओर होते हैं और दूसरी स्थिति में, एक मेथिल समूह द्वि-आबंध के एक ओर तथा दूसरा मेथिल समूह द्वि-आबंध के दूसरी ओर स्थित है। इन दो ब्यूटीनों में भेद करने के लिए उनके नामों के पहले सिस- (cis-) और ट्रान्स- (trans-) उपसर्ग लगाए जाते हैं। सिस-और ट्रान्स-दोनों लैटिन भाषा के शब्द हैं जिनमें सिस का अर्थ "इस तरफ" (on this side) और ट्रान्स का अर्थ "पार" (across) है। इसलिए इन दो ब्यूटीनों के नाम क्रमशः सिस-2-ब्यूटीन और ट्रान्स-2-ब्यूटीन हैं। इस प्रकार, सिस-2-ब्यूटीन और ट्रान्स-2-ब्यूटीन ज्यामितीय समावयवता प्रदर्शित करते हैं और इसलिए उन्हें ज्यामितीय समावयव कहा जाता है।

दूसरे शब्दों में, हम कह सकते हैं कि सिस-ट्रान्स-समावयव अथवा ज्यामितीय समावयव, $baC = Cab$ प्रकार के समावयव होते हैं। इसलिए,



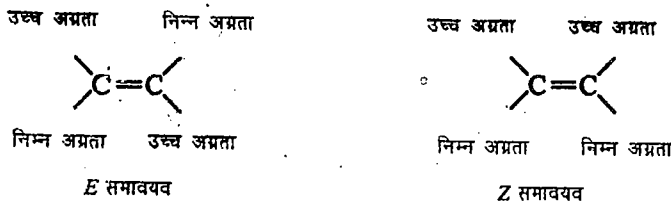
प्रकार के अणुओं में जहाँ द्वि-आबंध बनाने वाले कार्बन परमाणुओं पर समान प्रतिस्थापी होते हैं, इस प्रकार की समावयवता संभव नहीं है।

आइए, अब यह देखें कि यदि द्वि-आबंध के चारों ओर स्थित चारों प्रतिस्थापी भिन्न हों तो क्या होता है? ऐसी स्थिति में समूहों के निम्नलिखित भिन्न विन्यास संभव हैं :



अब प्रश्न यह उठता है कि इन दोनों यौगिकों में भेद कैसे किया जाए? क्या आप इन्हें सिस- अथवा ट्रान्स- कह सकते हैं? इसका उत्तर है, नहीं, क्योंकि सिस-ट्रान्स- नामपद्धति में इन समावयवों के नामकरण के स्पष्ट निर्देश नहीं हैं।

ऐसे समावयवों के नामकरण के लिए अनुक्रम नियमों (sequence rules) पर आधारित सुस्पष्ट नामपद्धति का प्रयोग किया जाता है जिसे कान (Cahn), इंगोल्ड (Ingold) और प्रेलॉग (Prelog) ने विकसित किया था। इस पद्धति में द्वि-आबंध के एक ही कार्बन परमाणु से सलग्न दो समूहों में से प्रत्येक को अनुक्रम नियम के अनुसार अग्रता (priority) दी जाती है। ऐसा द्वि-आबंध बनाने वाले दोनों कार्बन परमाणुओं के लिए किया जाता है। यदि उच्च अग्रता (higher priority) वाले समूह द्वि-आबंध के विपरीत पार्श्वों में हों तो इस विन्यास को समावयव का E ("इ") विन्यास कहते हैं। अन्यथा उच्च अग्रता वाले समूह द्वि-आबंध के एक ओर हो तो ऐसे समावयव को Z ("जेड") समावयव कहते हैं। E और Z अक्षरों को जर्मन भाषा के एन्टगेगेन (entgegen) और जुसाम्मेन (zusammen) शब्दों से लिया गया है। एन्टगेगेन का अर्थ है "विपरीत" तथा जुसाम्मेन का अर्थ है "एक साथ"। इस प्रकार हम E और Z समावयवों के लिए निम्न प्रकार लिख सकते हैं :



आइए, अब कान-इंगोल्ड-प्रेलॉग पद्धति में प्रयुक्त अनुक्रम-नियमों का अध्ययन करें। ये नियम नीचे दिए गए हैं :

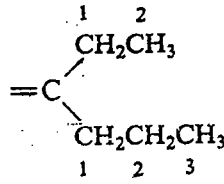
- 1) उच्च परमाणु क्रमांक वाले परमाणुओं की उच्च अग्रता होती है। उदाहरण के लिए, कार्बन (परमाणु क्रमांक 6) की अपेक्षा ऑक्सीजन (परमाणु क्रमांक 8) की उच्च अग्रता होती है और इसी तरह हाइड्रोजन (परमाणु क्रमांक 1) की अपेक्षा कार्बन की उच्च अग्रता होती है।
- 2) यदि ऐसे परमाणुओं की परस्पर अग्रता निश्चित करनी हो जो एक ही तत्व के समस्थानिक (isotope) हों तो उच्च परमाणु संंहति (atomic mass) वाले समस्थानिक की उच्च अग्रता होती है। इस प्रकार हाइड्रोजन (^1_1H) की अपेक्षा उसके समस्थानिक ड्यूटीरियम (^2_1H) की उच्च अग्रता होती है।

प्रयोग-कार्य

सिस-2-ब्यूटीन और ट्रान्स-2-ब्यूटीन के मॉडल बनाइए। सिस-अथवा ट्रान्स-समावयव में से किसी एक को लेकर उसे अंतरापरिवर्तित (interconvert) करने की कोशिश कीजिए। इसके लिए द्वि-आबंध के एक सिरे के प्रतिस्थापियों को स्थिर रखते हुए, उसके दूसरे सिरे के प्रतिस्थापियों को घुमाने का प्रयत्न कीजिए। आप देखेंगे कि प्रतिस्थापियों को घुमाने के लिए लगातार बल लगाने से द्वि-आबंध का एक आबंध टूट जाता है। इसलिए द्विआबंध के चारों ओर घुमाने से सिस-समावयव का ट्रान्स अथवा ट्रान्स समावयव का सिस समावयव में परिवर्तन संभव नहीं है। सैद्धान्तिक दृष्टि से इसका कारण यह है जब प्रतिस्थापियों को द्वि-आबंध के चारों ओर घुमाने का प्रयत्न किया जाता है तो π आबंध बनाने वाले p कक्षकों का अतिव्यापन कम हो जाता है। घूर्णन में वृद्धि से अंततः p कक्षकों का परस्पर अतिव्यापन समाप्त हो जाता है और π आबंध टूट जाता है। इस प्रकार, सिस-और ट्रान्स- समावयव दो भिन्न यौगिक हैं और दोनों का स्वतंत्र रूप से अस्तित्व होता है।

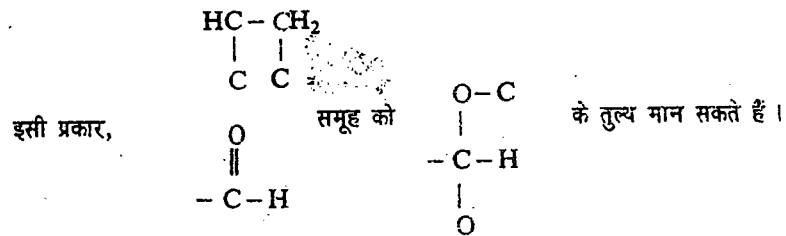
यद्यपि कान-इंगोल्ड-प्रेलॉग अनुक्रम नियमों और E, Z पद्धति का आई.यू.पी.ए.सी. ने अनुमोदन कर दिया है किन्तु इसके साथ सिस- और ट्रान्स-नामपद्धति के प्रयोग की अनुमति, जहाँ उसका असदिग्ध रूप से प्रयोग किया जा सकता है, भी दी है।

- 3) यदि द्वि-आबंध के निर्माण में शामिल कार्बन के साथ संयुक्त दो समूह समान परमाणुओं द्वारा संलग्न हों तो अग्रता के निर्धारण के लिए प्रथम अंतर के अनुसार अग्रता दी जाती है और यहाँ भी परमाणु क्रमांक और परमाणु संहति के नियम लागू किए जाते हैं। इसे समझने के लिए मान लीजिए कि द्वि-आबंध के निर्माण में शामिल कार्बन परमाणु के साथ एथिल और प्रोपिल दो समूह संलग्न हैं जैसाकि नीचे दिखाया गया है :

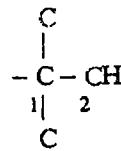


यहाँ द्वि-आबंध बनाने वाले कार्बन परमाणु के साथ संलग्न दोनों समूह कार्बन परमाणुओं द्वारा ही संयुक्त हैं। दोनों में से किसे उच्च अग्रता मिलेगी, यह निश्चित करने के लिए एथिल और प्रोपिल समूहों के C-1 कार्बन परमाणुओं पर विद्यमान प्रतिस्थायियों को देखें। आप यह पाएंगे कि दोनों समूहों में C-1 कार्बन परमाणु के साथ दो हाइड्रोजन संलग्न हैं। आइए, अब C-2 कार्बन को देखें। एथिल समूह में C-2 कार्बन के साथ तीन हाइड्रोजन संलग्न हैं। जबकि प्रोपिल समूह में C-2 कार्बन के साथ दो हाइड्रोजन और एक कार्बन संलग्न हैं। स्पष्ट है कि यहाँ पर दोनों में भिन्नता है। प्रोपिल समूह के C-2 कार्बन पर C, H, H प्रतिस्थापी हैं जबकि एथिल समूह के C-2 कार्बन पर H, H, H प्रतिस्थापी हैं। इस प्रकार, एथिल समूह की अपेक्षा प्रोपिल समूह को अग्रता मिलेगी।

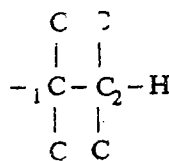
- 4) जब द्वि-आबंधों और त्रि-आबंधों के लिए अग्रता का निर्धारण किया जाता है तो इन समूहों की इस प्रकार कल्पना की जाती है कि आबंधित परमाणु क्रमशः द्विगुणित अथवा त्रिगुणित हो जाए। उदाहरण के लिए, $-\text{HC}=\text{CH}_2$ समूह में एक कार्बन परमाणु जो कि दूसरे कार्बन परमाणु के साथ द्वि-आबंध द्वारा संलग्न है, को दो कार्बन परमाणुओं के साथ आबंधित मान सकते हैं। अतः इस समूह को हम इस प्रकार लिख सकते हैं :



यह एक प्रकार से समूहों का प्रसार है जिसमें प्रत्येक परमाणु दूसरे परमाणु के साथ एकल आबंध द्वारा संलग्न दिखाया जाता है। इस प्रकार समूह $-\text{C}\equiv\text{CH}$ के लिए पहले C-1 कार्बन पर प्रसार (expand) करें जिसके तीनों आबंध C-2 कार्बन के साथ संलग्न हैं। अतः उसे इस प्रकार दिखाया जाता है मानो वह तीन कार्बन परमाणुओं के साथ संलग्न हो जैसाकि नीचे दिखाया गया है :

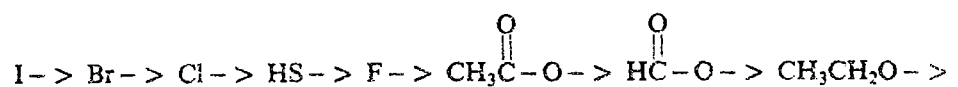


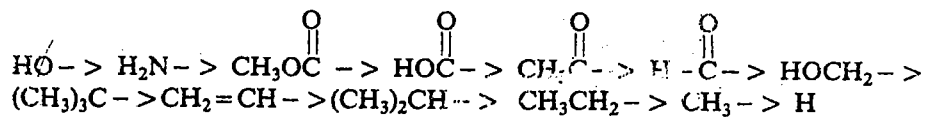
अब ऊपर की तरह C-2 कार्बन के लिए भी दोहराइए जिसके प्रसार से निम्न संरचना



प्राप्त होती है जो $-\text{C}\equiv\text{CH}$ समूह का अग्रता निर्धारण के लिए तुल्य रूप है।

इन अनुक्रम नियमों द्वारा प्रस्तुत निर्देशों के अनुसार कुछ साधारण समूहों को अग्रता के घटते क्रम में इस प्रकार लिख सकते हैं :



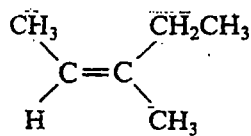


आइए, अब कुछ उदाहरणों का अध्ययन करें जिससे यह स्पष्ट हो जाए कि उपर्युक्त अनुक्रम नियमों का प्रयोग करते हुए किसी यौगिक को *E* अथवा *Z* नाम कैसे दिया जाता है।

उदाहरण 1

उच्च अग्रता

उच्च अग्रता



निम्न अग्रता

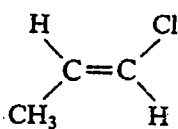
निम्न अग्रता

इस यौगिक में उच्च अग्रता वाले समूह, द्वि-आबंध के एक ही पार्श्व (side) में हैं, अतः यह *Z*-समावयव है।

उदाहरण 2

निम्न अग्रता

उच्च अग्रता



उच्च अग्रता

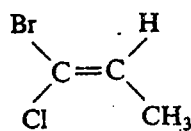
निम्न अग्रता

इस यौगिक में उच्च अग्रता वाले समूह द्वि-आबंध के विपरीत पार्श्वों में हैं, इसलिए यह *E*-समावयव है।

इसी प्रकार, नीचे दिया गया समावयव

उच्च अग्रता

निम्न अग्रता



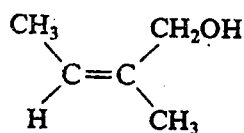
निम्न अग्रता

उच्च अग्रता

E समावयव है और इसका नाम (*E*)-1-ब्रोमो-1-क्लोरोप्रोपीन है। इसी प्रकार, निम्नलिखित समावयव

उच्च अग्रता

उच्च अग्रता

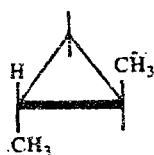
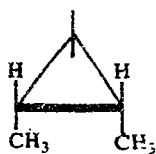


निम्न अग्रता

निम्न अग्रता

(*Z*)-समावयव है।

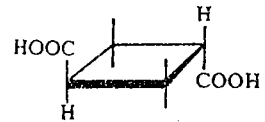
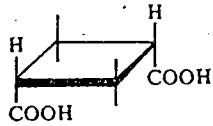
द्वि-आबंध के चारों ओर प्रदर्शित ज्यामितीय समावयवता की भांति चक्रीय दृढ़ ढाँचे वाले यौगिक भी ज्यामितीय समावयवता प्रदर्शित करते हैं। ज्यामितीय समावयवता प्रदर्शित करने वाले कुछ चक्रीय यौगिक इस प्रकार हैं :



सिस-1,2-डाइमिथिलसाइक्लोप्रोपीन

ट्रान्स-1,2-डाइमिथिलसाइक्लोप्रोपीन

1,2-डिमिथिलसाइक्लोप्रोपेन के सिस- और ट्रान्स-समावयवों के मॉडल बनाइए और स्वयं देखिए कि साइक्लोप्रोपेन के तीनों कार्बन परमाणु एक तल में हैं और मिथिल समूह वलय के तल के लंबवत् स्थित हैं। इस प्रकार, सिस-समावयव में दोनों मिथिल समूह अणु तल के ऊपर अथवा नीचे स्थित हैं। किन्तु ट्रान्स-समावयव में एक मिथिल समूह अणु तल के ऊपर और दूसरा मिथिल समूह अणु तल के नीचे स्थित होता है।



सिस-1,3-साइक्लोब्यूटेनडाइकार्बोक्सिलिक अम्ल

ट्रान्स-1,3-साइक्लोब्यूटेनडाइकार्बोक्सिलिक अम्ल

साइक्लोहेक्सेन जैसे सामान्य चक्रीय यौगिकों के त्रिविम रसायन का अध्ययन आप अगली इकाई में करेंगे किन्तु साइक्लोएल्केनों के रसायन संबंधी साधारण पहलुओं की चर्चा इस पाठ्यक्रम के खंड 2 की इकाई 6 में की जाएगी।

ज्यामितीय समावयवों के भौतिक गुणधर्मों में पर्याप्त भिन्नता पाई जाती है। कुछ ज्यामितीय समावयवों के भौतिक गुणधर्मों को सारणी 2.1 में सूचीबद्ध किया गया है।

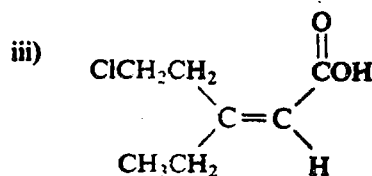
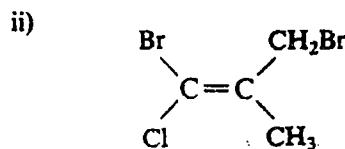
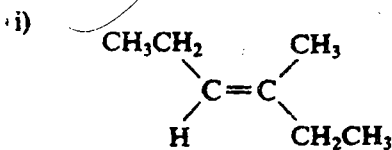
सारणी 2.1 : कुछ ज्यामितीय समावयवों के भौतिक गुणधर्म

यौगिक	गलनांक (K)	क्वथनांक (K)	द्विध्रुव आघूर्ण $\times 10^{-30}$ (Cm)
सिस-2-ब्यूटीन	134	277	1.10
ट्रान्स-2-ब्यूटीन	167	274	0
सिस-1,2-डाइक्लोरोएथीन	193	333	6.17
ट्रान्स-1,2-डाइक्लोरोएथीन	223	321	0
सिस-1,2-डाइब्रोमोएथीन	220	383	4.5
ट्रान्स-1,2-डाइब्रोमोएथीन	267	381	0
सिस-1,2-डाइआयोडोएथीन	259	345	2.50
ट्रान्स-1,2-डाइआयोडोएथीन	461	465	0

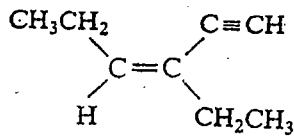
अगले भाग में ज्यामितीय समावयवों की पहचान करने के लिए हम इन भौतिक गुणधर्मों का उपयोग करेंगे। किन्तु उसके पहले आप निम्नलिखित बोध प्रश्न का उत्तर दीजिए।

बोध प्रश्न 2

निम्नलिखित यौगिकों का विन्यास E- और Z- द्वारा दर्शाइए।



iv)



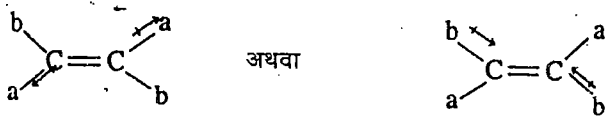
त्रिधिय-रसायन-1

2.4 ज्यामितीय समावयवों का लक्षण-वर्णन

ज्यामितीय समावयवों में भेद करने के लिए अनेक भौतिक और रासायनिक विधियों का प्रयोग किया जाता है। आइए, पहले भौतिक गुणधर्मों के आधार पर ज्यामितीय समावयवों के लक्षण-वर्णन (characterisation) का अध्ययन करें। उसके बाद हम पढ़ेंगे कि इन समावयवों के लक्षण-वर्णन में रासायनिक गुणधर्मों का प्रयोग कैसे किया जाता है।

ज्यामितीय समावयवों अथवा सिस-ट्रान्स-समावयवों के भौतिक गुणधर्मों जैसे गलनांक, क्वथनांक, द्विध्रुव आघूर्ण और स्पेक्ट्रमी अभिलक्षणों आदि में भिन्नता पाई जाती है। सारणी 2.1 में स्पष्ट रूप से दिखाया गया है कि ट्रान्स-समावयव का संगत सिस-समावयव की अपेक्षा उच्च क्वथनांक होता है। इसका कारण यह है कि अधिक सममित होने के कारण ट्रान्स समावयव, क्रिस्टल जालक में अधिक आसानी से ठीक बैठता है, इसलिए सिस-समावयव की अपेक्षा उसका गलनांक अधिक होता है। किन्तु समावयवों के विन्यास के साथ उनके क्वथनांकों का संबंध उतना सुनिश्चित नहीं है जितना गलनांकों का है क्योंकि क्वथनांक आण्विक आयतन (molecular volume) पर निर्भर करते हैं। इसलिए इस प्रकार के निर्धारण के लिए क्वथनांक अधिक उपयोगी नहीं हैं।

इस प्रकार के विभेदन के लिए उपयोगी एक अन्य भौतिक गुणधर्म द्विध्रुव आघूर्ण है। $abC = Cba$ प्रकार के ज्यामितीय समावयवों में ट्रान्स समावयव का द्विध्रुव आघूर्ण शून्य होता है। ऐसे कुछ उदाहरणों की सूची सारणी 2.1 में दी गई है। इसका कारण यह है कि ट्रान्स समावयव में समान प्रतिस्थापी विपरीत दिशाओं में स्थित रहते हैं। इसलिए, एक दिशा में एक आबंध के कारण द्विध्रुव आघूर्ण की मात्रा चाहे जितनी भी हो, उसका विपरीत दिशा में काम कर रहे समान द्विध्रुव आघूर्ण द्वारा निराकरण (cancellation) हो जाता है और इस प्रकार परिणामी द्विध्रुव आघूर्ण शून्य होता है। इलेक्ट्रॉन अपनयक (electron withdrawing) और इलेक्ट्रॉन दाता (electron donating) प्रतिस्थापियों वाले ट्रान्स समावयवों के लिए पृथक आबंधों के कारण उत्पन्न द्विध्रुव आघूर्णों की दिशाएँ नीचे दी गई हैं।

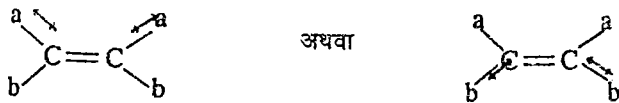


(जब a इलेक्ट्रॉन अपनयक समूह होता है)

(जब b इलेक्ट्रॉन दाता समूह होता है)

किन्तु दोनों अवस्थाओं में परिणामी द्विध्रुव आघूर्ण, μ , शून्य होता है।

परन्तु, सिस-समावयव में, इलेक्ट्रॉन दाता अथवा इलेक्ट्रॉन अपनयक समूहों के अनुसार व्यष्टिगत आबंध आघूर्णों (bond moments) की दिशा इस प्रकार होती है :



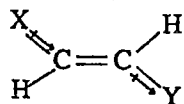
(जब a इलेक्ट्रॉन अपनयक समूह होता है)

(जब b इलेक्ट्रॉन दाता समूह होता है)

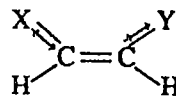
इन दोनों अवस्थाओं में व्यष्टिगत द्विध्रुव आघूर्णों के परस्पर सदिशतः (vectorial) योग से निश्चित परिणामी द्विध्रुव आघूर्ण प्राप्त होता है। इसलिए अणु का कुछ द्विध्रुव आघूर्ण होता है। सारणी 2.1 से आप जांच कर सकते हैं कि इस प्रकार के सिस-यौगिकों के द्विध्रुव आघूर्ण का एक निश्चित धनात्मक मान होता है।

आइए, अब एक ऐसे अणु पर विचार करें जिसका एक प्रतिस्थापी इलेक्ट्रॉन दाता और दूसरा इलेक्ट्रॉन

अपनयक हो। मान लीजिए X एक इलेक्ट्रॉन दाता प्रतिस्थापी और Y एक इलेक्ट्रॉन अपनयक प्रतिस्थापी है। इस प्रकार के ज्यामितीय समावयवों में आबंध आघूर्णों को इस प्रकार प्रदर्शित किया जा सकता है :

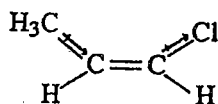


ट्रान्स-समावयव

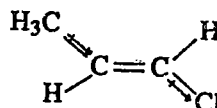


सिस-समावयव

ट्रान्स समावयव के मामले में आबंध आघूर्ण एक-दूसरे को प्रबलित करते हैं और उनके सदिशतः योग से इस समावयव का उच्चतर द्विध्रुव आघूर्ण प्राप्त होता है। सिस-समावयव के द्विध्रुव आघूर्णों के सदिशतः योग से प्राप्त परिणामी द्विध्रुव आघूर्ण का मान कम होता है। इसे नीचे उदाहरण से स्पष्ट किया गया है।



सिस-1-क्लोरो-1-प्रोपीन
 $\mu = 5.70 \times 10^{-30} \text{ C m}$



ट्रान्स-1-क्लोरो-1-प्रोपीन
 $\mu = 6.56 \times 10^{-30} \text{ C m}$

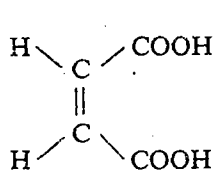
स्पेक्ट्रमी गुणधर्मों के प्रयोग द्वारा ज्यामितीय समावयवों के विभेदन की चर्चा खंड 2 की इकाई 7 में की जाएगी।

ज्यामितीय समावयवों के युग्म में विद्यमान अभिलक्षणीय समूह समान होते हैं। इसलिए उनमें रासायनिक अभिक्रियाओं के आधार पर भेद करना कठिन है। किन्तु कुछ अभिक्रियाएँ ऐसी होती हैं जो समूहों के त्रिविम विन्यास के कारण केवल एक समावयव द्वारा ही संभव होती हैं। ऐसी ही एक अभिक्रिया, मैलेइक अम्ल द्वारा ऐनहाइड्राइड का निर्माण है। मैलेइक अम्ल ब्यूट-2-ईन-1,4-डाइऑइक अम्ल का सिस-समावयव है। इस समावयव में दो कार्बोक्सिल समूह एक-दूसरे के समीप होते हैं और इसलिए जल के एक अणु के निष्कासन से ऐनहाइड्राइड प्राप्त होता है।

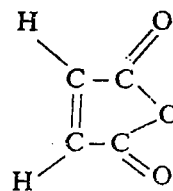
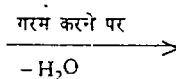
किसी अम्ल से जल के एक अणु के निष्कासन से अम्ल ऐनहाइड्राइड प्राप्त होता है। किसी डाइकार्बोक्सिलिक अम्ल से जल के अणु के निष्कासन से ऐनहाइड्राइड आसानी से केवल तब प्राप्त होता है जब कार्बोक्सिल (-COOH) समूह अणु के एक ही ओर स्थित हों।

प्रयोग-कार्य

मैलेइक (maleic) अम्ल (सिस-ब्यूट-2-ईन-1,4-डाइऑइक अम्ल) और उसके ट्रान्स समावयव फ्यूमरिक (fumaric) अम्ल के मॉडल बनाइए और स्वयं इस बात को सुनिश्चित कीजिए कि सिस-समावयव में कार्बोक्सिल (-COOH) समूह एक दूसरे के समीप हैं जबकि ट्रान्स समावयव में वे एक-दूसरे से दूर हैं।

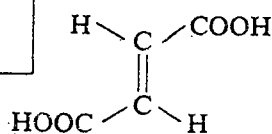


मैलेइक अम्ल (सिस-समावयव)



मैलेइक ऐनहाइड्राइड

किन्तु ट्रान्स समावयव, अर्थात् फ्यूमरिक अम्ल में कार्बोक्सिल समूह विपरीत दिशाओं में होते हैं और इसलिए इसके ऐनहाइड्राइड का बनना संभव नहीं है।

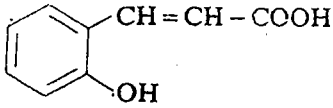


ऐनहाइड्राइड नहीं बनता है

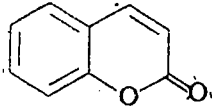
किन्तु यदि उसे अधिक गरम किया जाए तो मैलेइक अम्ल का ऐनहाइड्राइड प्राप्त हो जाता है। इस प्रकार, रासायनिक अभिक्रियाशीलता के आधार पर हम सिस- और ट्रान्स- समावयवों में भेद कर सकते हैं।

अगले भाग में प्रकाशिक समावयवता का अध्ययन आरंभ करने से पहले ज्यामितीय समावयवता के बारे में अपनी जानकारी की जाँच करने के लिए निम्नलिखित बोध प्रश्न का उत्तर दीजिए।

क) *o*-हाइड्रॉक्सीसिनेमिक अम्ल की संरचना नीचे दी गई है। उसके ज्यामितीय समावयव लिखिए।



ख) *o*-हाइड्रॉक्सीसिनेमिक अम्ल के दो समावयवों में आसानी से किसके चक्रीकरण (cyclisation) से निम्नलिखित लैक्टोन प्राप्त होगा। सकारण उत्तर दीजिए।



कुमेरिन

संकेत : उल्लेखनीय है कि जल के निष्कासन से कुमेरिन प्राप्त होता है। जल के निष्कासन के लिए H और OH समूहों को एक-दूसरे के समीप होना चाहिए क्योंकि H और OH द्वारा ही जल का अणु बनता है।

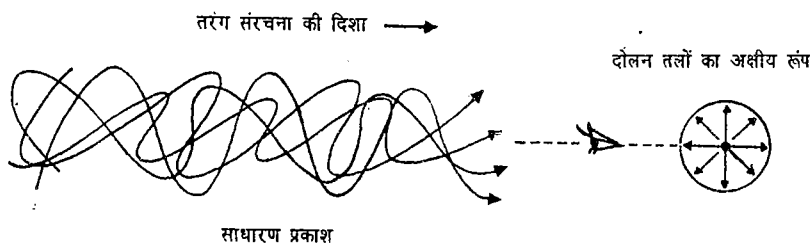
लैक्टोन चक्रीय एस्टर होता है।

2.5 प्रकाशिक समावयवता

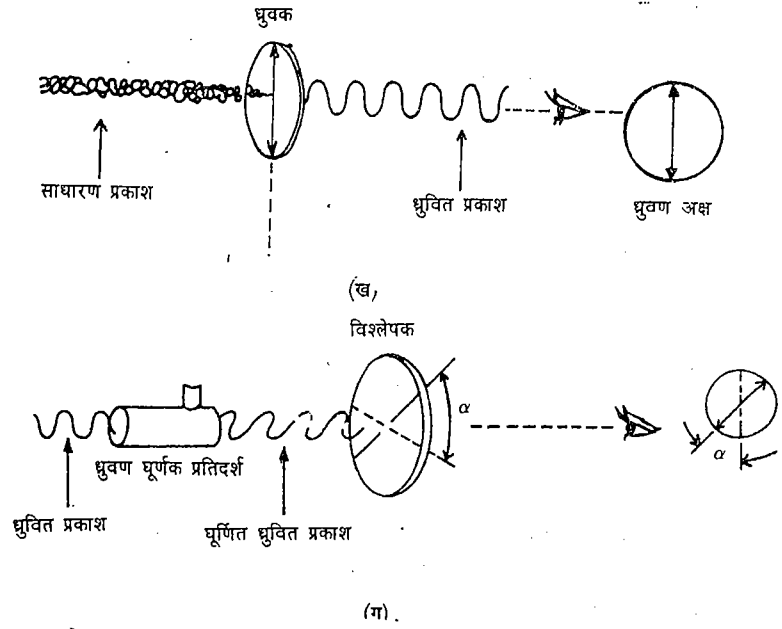
जैसाकि पहले बताया गया है प्रकाशिक समावयवता समतल-ध्रुवित प्रकाश (plane-polarised light) के तल के घूर्णन द्वारा अभिव्यक्त होती है। आइए, पहले यह समझें कि समतल ध्रुवित प्रकाश क्या होता है। उसके बाद हम यह देखेंगे कि ध्रुवण घूर्णकता के निर्धारण में उसका उपयोग कैसे किया जाता है।

2.5.1 समतल-ध्रुवित प्रकाश और ध्रुवण घूर्णकता

आप इस तथ्य से परिचित हैं कि प्रकाश को विद्युत्-चुंबकीय विकिरण माना जा सकता है जिसके साथ दोलायमान विद्युत्-क्षेत्र और चुंबकीय क्षेत्र संबद्ध रहते हैं। इन विद्युत् और चुंबकीय क्षेत्रों को व्यक्त करने वाले सदिश (vectors) एक दूसरे के लंबवत् होते हैं, "परमाणु और अणु" पाठ्यक्रम के अंतर्गत खंड 2 की इकाई 6 में चित्र 6.4 देखिए। साधारण प्रकाश में विभिन्न तरंग-दैर्घ्यों की प्रकाश तरंगें होती हैं। सोडियम लैम्प से प्राप्त एकवर्णी प्रकाश (monochromatic light) (एक तरंग-दैर्घ्य वाला प्रकाश जिसकी तरंग-दैर्घ्य $\lambda = 589 \text{ nm}$ होती है और जिसे सोडियम D(डी) लाइन कहते हैं) का प्रयोगों (experiments) में इस्तेमाल किया जाता है। यह एकवर्णी प्रकाश भी अनेक भिन्न-भिन्न तलों में कंपन करता है जैसाकि चित्र 2.1 (क) में देखाया गया है। ऐसे प्रकाश को अध्रुवित प्रकाश कहते हैं। जब एकवर्णी प्रकाश को पोलैरोइड (polaroid)



(क)

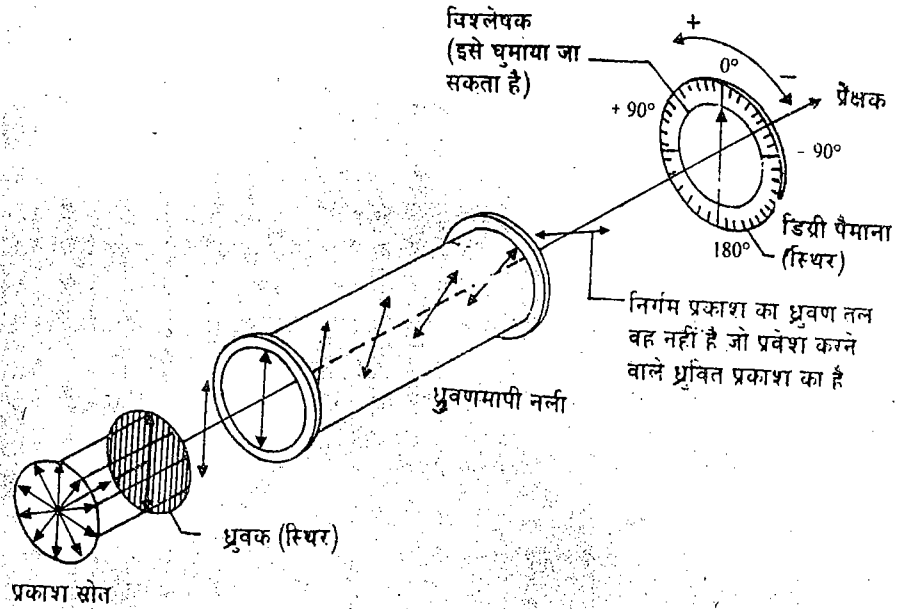


चित्र 2.1 : (क) साधारण प्रकाश । (ख) समतल-ध्रुवित प्रकाश । (ग) समतल-ध्रुवित प्रकाश के तल का घूर्णन ।

लेन्स अथवा निकल प्रिज़म जैसे ध्रुवक (polariser) में प्रविष्ट किया जाता है तो केवल एक तल में कम्पमान प्रकाश (अर्थात् जिसका विद्युत्-क्षेत्र एक तल में कम्पन कर रहा हो), प्राप्त होता है। ऐसे प्रकाश को समतल-ध्रुवित प्रकाश कहते हैं, (देखिए चित्र 2.1 (ख))। क्वार्ट्ज़ क्रिस्टल और अन्य कार्बनिक यौगिक जैसे कपूर (camphor), टार्टरिक अम्ल आदि समतल-ध्रुवित प्रकाश का तल घूर्णित कर देते हैं। ऐसे पदार्थों को ध्रुवण घूर्णक (optically active) कहते हैं। ध्रुवण घूर्णकता के निर्धारण के लिए प्रयुक्त यंत्र को ध्रुवणमापी (polarimeter) कहते हैं।

निकल प्रिज़म का नाम इसके खोजकर्ता निकल (Nicol) के नाम पर रखा गया। निकल ने साधारण प्रकाश को क्रिस्टलीय कैल्सियम कार्बोनेट, जिसे आइसलैन्डकांत (Iceland spar) कहते हैं, के दो टुकड़ों को विशिष्ट कोणों पर जोड़ने से बनी प्रिज़म से गुजारकर समतल ध्रुवित प्रकाश प्राप्त किया।

ध्रुवणमापी का व्यवस्थाआरेख चित्र 2.2 में दिखाया गया है।



चित्र 2.2 : ध्रुवणमापी का व्यवस्थाआरेख।

ध्रुवण घूर्णक यौगिकों के लिए घूर्णन की मात्रा, α , प्रतिदर्श की मोटाई (जो सेल की लंबाई, l , द्वारा व्यक्त की जाती है), उसकी सांद्रता (c), विलायक, ताप और प्रयुक्त प्रकाश के तरंग दैर्घ्य पर निर्भर करती है। यदि l को डेसीमीटरों (dm) और c को kg dm^{-3} में लिया जाए तो डिग्री में व्यक्त घूर्णन को विशिष्ट घूर्णन (specific rotation) कहते हैं जिसे $[\alpha]$ द्वारा दर्शाया जाता है। इस प्रकार, निम्नलिखित व्यंजक द्वारा विशिष्ट घूर्णन का परिकलन किया जा सकता है।

$$[\alpha] = \frac{\alpha}{l \times c} \quad \dots(2.1)$$

ताप, l और प्रयुक्त प्रकाश के तरंग दैर्घ्य, λ को क्रमशः मूर्धांक (superscript) तथा पादोंक (subscript) से

$$1 \text{ kg dm}^{-3} = 1 \text{ gm ml}^{-3}$$

रूप में व्यक्त किया जाता है। विलायक को और विलयन की सांद्रता को कोष्ठक में दिया जाता है। इस प्रकार, किसी प्रतिदर्श के विशिष्ट घूर्णन को इस प्रकार व्यक्त कर सकते हैं :

$$[\alpha]_D^c \text{ (विलायक, } c)$$

अतः $[\alpha]_D^{293}$, 293K ताप पर विशिष्ट घूर्णन को व्यक्त करता है जबकि माप के लिए सोडियम की D लाइन जिस के लिए $\lambda = 589 \text{ nm}$ का प्रयोग किया गया हो।

घूर्णन की दिशा को दक्षिण ध्रुवण-घूर्णक (dextrorotatory) अथवा वामध्रुवण घूर्णक (levorotatory) के रूप में व्यक्त किया जाता है। जब कोई यौगिक ध्रुवित प्रकाश के तल का दक्षिणावर्त (clockwise) दिशा में घूर्णन करता है तो उसे दक्षिण ध्रुवण-घूर्णक (dextrorotatory) कहते हैं। इस धन घूर्णन को व्यक्त करने के लिए यौगिक के नाम के पहले (+) चिह्न लिखा जाता है। दूसरी ओर जो यौगिक ध्रुवित प्रकाश के तल का वामावर्त दिशा में घूर्णन करता है उसे वामध्रुवण घूर्णक (levorotatory) कहते हैं। इस प्रकार के घूर्णन को ऋणात्मक दिशा का घूर्णन माना जाता है। इसलिए, इसे व्यक्त करने के लिए यौगिक के नाम के पहले ऋण (-) चिह्न लिखा जाता है। पहले दक्षिण ध्रुवण-घूर्णन और वाम ध्रुवण-घूर्णन को व्यक्त करने के लिए क्रमशः *d* और *l* अक्षरों का प्रयोग किया जाता था। आइए, अब यह अध्ययन करें कि कुछ यौगिक ध्रुवण घूर्णक क्यों होते हैं और अन्य क्यों नहीं होते ?

2.5.2 ध्रुवण घूर्णकता की उत्पत्ति

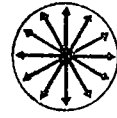
ध्रुवण घूर्णकता की उत्पत्ति सन् 1813 में फ्रांसिसी भौतिक वैज्ञानिक (physicist) बायो (Biot) के प्रेक्षणों से हुई जिन्होंने दो प्रकार के क्वार्ट्ज़ क्रिस्टलों की खोज की जिनको "परमाणु और अणु" पाठ्यक्रम के अंतर्गत खंड 2 में इकाई 6 के चित्र 6.5 में दिखाया गया है। इन क्रिस्टलों में, एक प्रकार के क्रिस्टलों ने ध्रुवित प्रकाश के तल का बायीं ओर और दूसरे प्रकार के क्रिस्टलों ने दायीं ओर घूर्णन प्रदर्शित किया। दो वर्ष बाद उन्होंने यह देखा कि ध्रुवण घूर्णकता केवल क्रिस्टलीय संरचनाओं तक ही सीमित नहीं है बल्कि कपूर, टार्टरिक अम्ल आदि यौगिक विलयन में भी ध्रुवण घूर्णकता प्रदर्शित करते हैं। उन्होंने यह भी अनुभव किया कि विलयन में पाई जाने वाली ध्रुवण घूर्णकता उस आणविक गुणधर्म के कारण उत्पन्न होती है जो विलयन में भी बना रहता है। बाद में पास्तेर (Pasteur) ने टार्टरिक अम्ल और उसके उन्नास विभिन्न लवणों का अध्ययन किया और देखा कि टार्टरिक अम्ल के लवणों के क्रिस्टल दो प्रकार के होते हैं: पहले वे जो कुछ फलकों के संदर्भ में दक्षिणावर्त होते हैं और दूसरे वे जो वामावर्त होते हैं। ये दो प्रकार के क्रिस्टल एक दूसरे के दर्पण प्रतिबिंब (mirror image) थे। पास्तेर ने यह सुझाव दिया कि चूंकि ध्रुवण घूर्णकता, विलयन प्रावस्था में बनी रहती है अतः यह स्वयं अणुओं का गुणधर्म होना चाहिए और जिस प्रकार क्वार्ट्ज़ के क्रिस्टल एक दूसरे के दर्पण प्रतिबिंब होते हैं उसी प्रकार वे अणु भी एक दूसरे के दर्पण प्रतिबिंब होते हैं जिनसे ये क्रिस्टल बने होते हैं। फलस्वरूप, ऐसे यौगिकों, जिनके अणु एक दूसरे के दर्पण प्रतिबिंब होते हैं, के पाये जाने की संभावना पर विचार किया गया। ये दर्पण प्रतिबिंब समावयव समान होते हैं, इसलिए वे समान भौतिक गुणधर्म प्रदर्शित करते हैं यहाँ तक कि ऐसे युग्मों के लिए ध्रुवित प्रकाश के तल के घूर्णन की मात्रा भी समान होती है। उनके भौतिक गुणधर्मों में केवल अंतर समतल ध्रुवित प्रकाश के घूर्णन की दिशा में होता है और एक समावयव दक्षिण ध्रुवण-घूर्णक और दूसरा वाम ध्रुवण-घूर्णक होता है। सारणी 2.2 में 2-ऑक्टैनॉल के दर्पण प्रतिबिंब समावयवों के भौतिक गुणधर्म दिए गए हैं।

सारणी 2.2: 2-ऑक्टैनॉल के समावयवों के भौतिक गुणधर्म

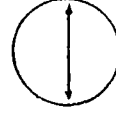
भौतिक गुणधर्म	(-)-2-ऑक्टैनॉल	(+)-2-ऑक्टैनॉल
विशिष्ट घूर्णन, $[\alpha]_D^{290}$	-9.9	+9.9
बुलबुलनांक (K)	448	448
अपवर्तनांक, n^{298}	1.4254	1.4258
आपेक्षिक गुरुत्व, d^{293}	0.838	0.822

अब आप यह पूछ सकते हैं कि किस प्रकार के अणु दर्पण प्रतिबिंब समावयवों के रूप में पाये जा सकते हैं ? इसका उत्तर यह है कि अणु और उसके दर्पण प्रतिबिंब समावयव, अनध्यारोपी (nonsuperimposable) होने चाहिए। ऐसे अनध्यारोपी दर्पण प्रतिबिंब समावयवों को **एनैन्टिओमर (enantiomers)** कहते हैं। इस प्रकार, किसी यौगिक के दो एनैन्टिओमरों में पाये जाने के लिए दर्पण प्रतिबिंब संरचनाओं का अनध्यारोपी होना आवश्यक है।

एनैन्टिओमरता को समझने का सबसे सामान्य उदाहरण हमारे हाथों की अनध्यारोपीता है जैसाकि चित्र 2.3 में दिखाया गया है। आप देख सकते हैं कि दोनों हाथ एक दूसरे के दर्पण प्रतिबिंब है परन्तु यह एक दूसरे पर अध्यारोपी नहीं है। यदि हम दाहिने हाथ के दस्ताने को बायें हाथ में और बायें हाथ के दस्ताने को



अध्रुवित प्रकाश के किरणपुंज के विद्युत् सदिश



ध्रुवक से निकलने के बाद समतल ध्रुवित प्रकाश के विद्युत् सदिश की दिशा

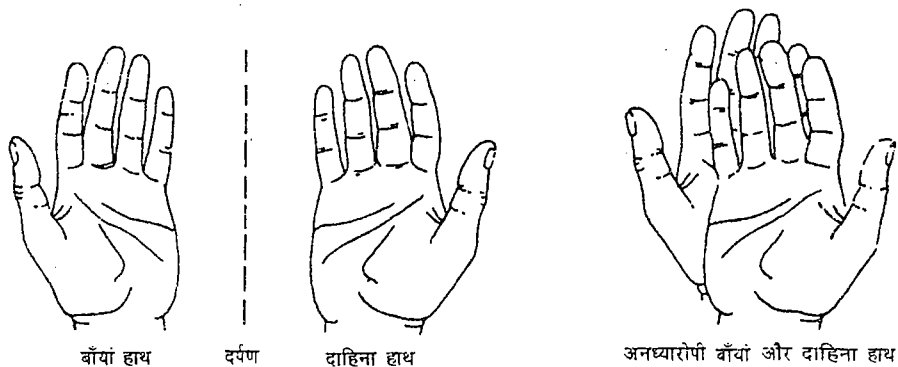


दक्षिण ध्रुवण घूर्णन ध्रुवण तल दक्षिणावर्त घूर्णित घूर्णन-कोण = $+\alpha$



वामध्रुवण घूर्णन ध्रुवणतल वामावर्त घूर्णित घूर्णन-कोण = α

यह निश्चित करने के लिए कि कोई नो दर्पण प्रतिबिंब संरचनाएँ एनैन्टिओमर हैं अथवा एक ही समावयव के अणु हैं, उन्हें एक दूसरे पर अध्यारोपित करने का प्रयास किया जाता है। यदि ये संरचनाएँ अध्यारोपित हो जाती हैं तो वे एक ही समावयव के अणु को प्रदर्शित करती हैं और यदि वे अध्यारोपित नहीं हो पाते हैं तो वे एनैन्टिओमर हैं।



चित्र 2.3 : बाँये और दाहिने हाथों की अनध्यारोपिता और उनका ऐनेन्टिओमर संबंध।

यूनानी भाषा में कियर (*cheir*) शब्द का अर्थ हाथ है इसलिए जो अणु अपने दर्पण प्रतिबिंब पर अध्यारोपित नहीं होता उसे किरैल (*chiral*) कहते हैं तथा किरैलिटी का अर्थ हस्तता (*handedness*) का प्रदर्शन करना होता है। इस प्रकार, ऐनेन्टिओमरों के पाये जाने के लिए किरैलिटी एक आवश्यक और पर्याप्त शर्त है। दूसरी ओर यदि कोई अणु अपने दर्पण प्रतिबिंब पर अध्यारोपित हो सके तो उसे अकिरेल (*achiral*) कहा जाता है। आइए, अब किरैलिटी के कुछ पहलुओं का विस्तार से अध्ययन करें।

हस्तता (*handedness*) का अर्थ अनध्यारोपी दर्पण प्रतिबिंब संरचनाओं का पाया जाना है।

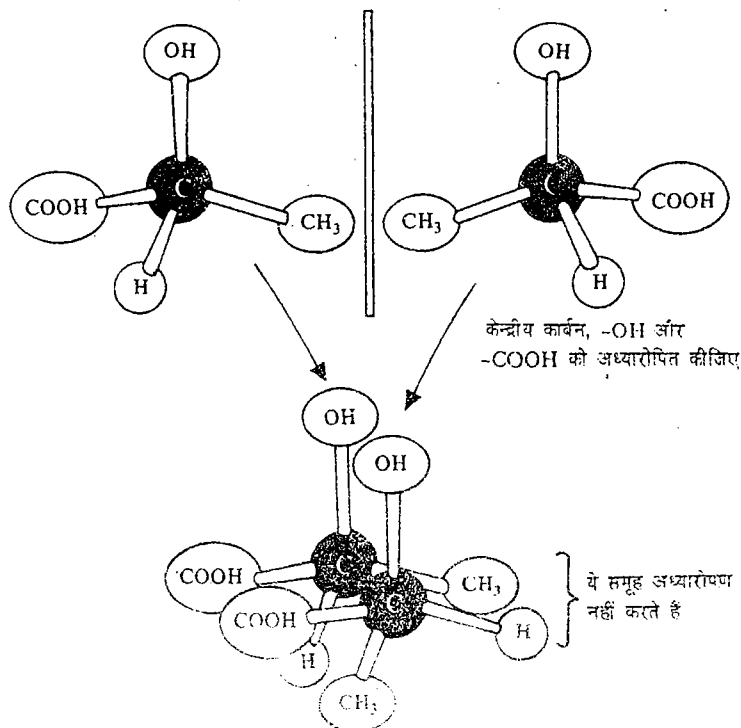
केवल किरैल अणु ऐनेन्टिओमरों के रूप में पाये जाते हैं।

ऐनेन्टिओमरों की विपरीत किरैलिटी होती है।

रसायन में प्रथम नोबेल पुरस्कार सन् 1901 में वान्ट हॉफ को दिया गया।

2.5.3 किरैलिटी

अणु स्तर पर ध्रुवण घूर्णकता की उत्पत्ति (अथवा ऐनेन्टिओमरों के अस्तित्व) की संतोषजनक व्याख्या सन् 1874 में वान्ट हॉफ (*van't Hoff*) और लबेल (*Le Bel*) ने अलग-अलग किन्तु एक ही समय पर प्रस्तुत की। वान्ट हॉफ ने अनुभव किया कि प्रयोगशाला में सामने आ रही समावयवों की समस्या को हल करने के लिए आण्विक संरचनाओं को तीन विभूय मानना आवश्यक है। उन्होंने यह प्रस्तावित किया कि यदि किसी कार्बन परमाणु के चारों ओर चार भिन्न-भिन्न प्रतिस्थापी चतुष्फलकीयतः (*tetrahedrally*) स्थित हों तो उससे ऐनेन्टिओमरों के अस्तित्व की व्याख्या की जा सकती है। कार्बन परमाणु के चारों ओर समूहों के चतुष्फलकीय विन्यास से वामावर्त-दक्षिणावर्त संरचनाएँ (समावयव) प्राप्त होती हैं। इस प्रकार, संतृप्त कार्बन यौगिकों की चतुष्फलकीय ज्यामिति द्वारा ध्रुवण घूर्णकता की परिघटना की संतोषजनक व्याख्या प्रस्तुत की जा सकती है। लबेल ने सुझाव दिया कि यदि किसी कार्बन परमाणु के चारों ओर चार भिन्न प्रतिस्थापी हों तो उससे ध्रुवण घूर्णकता उत्पन्न होती है किन्तु लबेल ने चतुष्फलकीय विन्यास का उल्लेख नहीं किया। इस प्रकार, लैक्टिक अम्ल जिसमें कार्बन परमाणु से संलग्न चारों प्रतिस्थापी अर्थात् H, CH₃, OH और COOH भिन्न-भिन्न हैं और उसके चारों ओर चतुष्फलकीयतः संलग्न हैं, के दो समावयव संभव हैं, (देखिए चित्र 2.4)। ये समावयव अनध्यारोपी दर्पण प्रतिबिंब होने के कारण ऐनेन्टिओमर हैं।



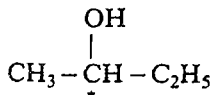
प्रयोग-कार्य

लैक्टिक अम्ल के ऐनेन्टिओमरों के मॉडल बनाइए और यह सुनिश्चित कीजिए कि वे एक दूसरे पर अध्यारोपी नहीं होते हैं।

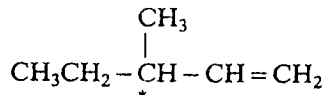
केन्द्रीय कार्बन, -OH और -COOH को अध्यारोपित कीजिए

ये समूह अध्यारोपण नहीं करते हैं

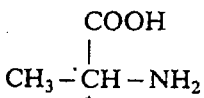
इस प्रकार लैक्टिक अम्ल एक किरल अणु है और वह किरलैटी (chirality) प्रदर्शित करता है। ऐसे अणु जिनमें कार्बन परमाणु के साथ चार भिन्न प्रतिस्थापी संलग्न रहते हैं, असममित (asymmetric) कहलाते हैं अर्थात् उनमें सममिति नहीं होती है। किसी संरचना अथवा अणु में सममिति है या नहीं, यह निश्चित करने के लिए हम सममिति तत्वों (elements of symmetry) का अगले भाग में अध्ययन करेंगे। चार भिन्न प्रतिस्थापियों वाले चतुष्फलकीय कार्बन परमाणु को प्रायः असममित केन्द्र (asymmetric centre) अथवा किरल केन्द्र (chiral centre) कहा जाता है। किसी अणु में विद्यमान परमाणु के बजाय स्वयं वह अणु किरल होता है अतः इस प्रकार के कार्बन परमाणुओं को त्रिविम केन्द्र (stereo centre) कहना अधिक उपयुक्त होगा। त्रिविम-रसायन संकेत पद्धति के आई.यू.पी.ए.सी. नियमों के अनुसार इसके लिए किरल केन्द्र शब्द का प्रयोग किया जाता है। नीचे कुछ असममित यौगिक दिए गए हैं जिनमें किरल केन्द्र को तारक (*) चिह्न द्वारा दिखाया गया है।



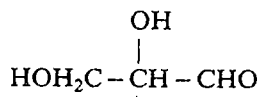
2-ब्यूटेनॉल



3-मेथिल-1-पेन्टीन



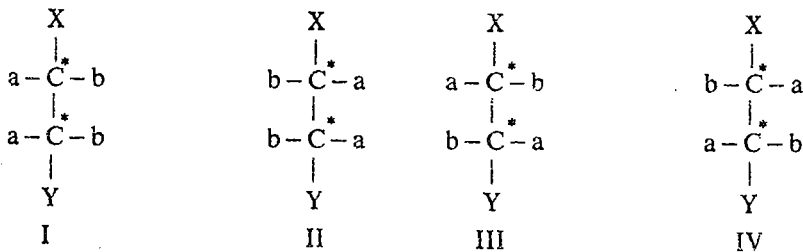
एलानिन



ग्लिसरेल्डिहाइड

याद रखें कि द्वि-आबंध बनाने वाला कार्बन परमाणु किरल केन्द्र नहीं होता है क्योंकि उस पर चार भिन्न प्रतिस्थापी नहीं हो सकते हैं।

अभी तक हमने केवल एक किरल केन्द्र वाले यौगिकों की चर्चा की। आइए, अब यह पढ़ें कि यदि किसी अणु में एक से अधिक किरल केन्द्र होते हैं तो क्या होता है? किसी दो किरल केन्द्र वाले $abX C^* - C^* abY$ प्रकार के अणु के, निम्नलिखित चार समावयव संभव हैं :



आप देख सकते हैं कि समावयव I और II दर्पण प्रतिबिंब समावयव हैं। इसी प्रकार III और IV भी दर्पण प्रतिबिंब समावयव हैं। क्योंकि I और II अध्यारोपी नहीं हैं और इसी प्रकार III और IV भी अध्यारोपी नहीं हैं अतः I और II तथा III और IV दो ऐनैन्टिओमर युग्म हैं। अतः, निम्नलिखित युग्मों में क्या संबंध है ?

I और III

I और IV

II और III, तथा

II और IV

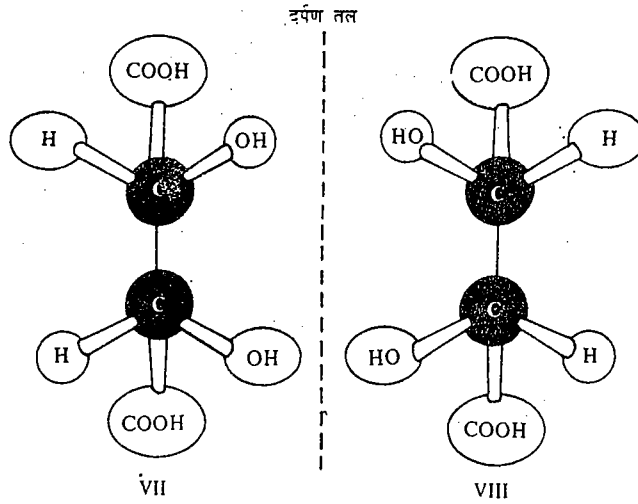
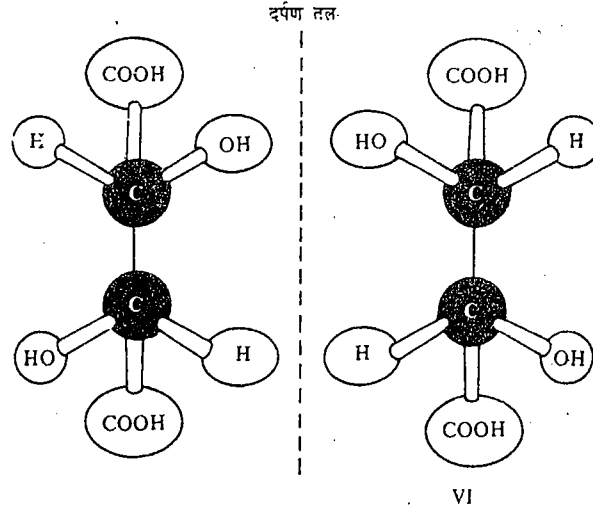
निश्चय ही ये दर्पण प्रतिबिंब समावयव नहीं हैं, हालांकि ये समावयवी हैं। ऐसे त्रिविम समावयव जो ऐनैन्टिओमर नहीं होते हैं उन्हें डाइस्टीरियो आइसोमर (diastereo isomer) या डाइस्टीरिओमर (diastereomer) (अप्रतिबिंबी त्रिविम समावयव) कहते हैं। इसलिए I और III तथा I और IV डाइस्टीरिओमर हैं। इसी प्रकार, II और III तथा II और IV भी डाइस्टीरिओमर हैं। आइए, अब टार्टरिक अम्ल के विशेष उदाहरण पर विचार करें। इसमें दो किरल केन्द्र होते हैं जैसाकि नीचे दिखाया गया है। टार्टरिक अम्ल के संभावित समावयवों V, VI, VII और VIII को नीचे दिखाया गया है। इनमें V और VI को ऐनैन्टिओमरों की श्रेणी में रख सकते हैं। परन्तु VII और VIII को आप क्या कहेंगे? यद्यपि वे दर्पण प्रतिबिंब समावयव हैं लेकिन जब हम उन्हें अध्यारोपित करने का प्रयत्न करते हैं तो उनका अध्यारोपण हो जाता है। अतः वे भिन्न न हो कर समान हैं, इसलिए वे एक ही समावयव के दो अणुओं को प्रदर्शित करते हैं। इस प्रकार, टार्टरिक अम्ल के केवल तीन समावयव होते हैं। साधारणतया जिस यौगिक में n किरल केन्द्र होते हैं उसके संभावित त्रिविम समावयवों की संख्या 2^n होती है। अतः 2 किरल केन्द्र वाले अणु के 4 त्रिविम समावयव संभव हैं। किन्तु कुछ उदाहरणों में (जैसे टार्टरिक अम्ल है) जब किरल केन्द्र समान रूप से प्रतिस्थापित होते हैं, अर्थात् किरल केन्द्रों पर समान प्रतिस्थापी होते हैं, तो 2^n से कम

प्रयोग-कार्य

V और VI के मॉडल बनाइए और यह देखिए कि वे अध्यारोपी नहीं हैं।

प्रयोग-कार्य

VII और VIII के मॉडल बनाइए और सुनिश्चित कीजिए कि (i) वे एक-दूसरे के दर्पण प्रतिबिंब हैं (ii) 180° के घूर्णन द्वारा वे एक-दूसरे में परिवर्तनीय हैं (iii) वे समान हैं और एक ही समावयव के दो अणुओं को प्रदर्शित करते हैं।



समावयव पाये जाते हैं। उपर्युक्त समावयवों में V और VII तथा VI और VIII डाइस्टीरिओमर हैं। चूँकि डाइस्टीरिओमर दर्पण प्रतिबिंब समावयव नहीं होते, अतः उनके भौतिक और रासायनिक गुणधर्म बहुधा भिन्न होते हैं। सारणी 2.3 में V और VI एनैन्टिओमरों के समान भौतिक गुणधर्म (घूर्णन चिह्न के अतिरिक्त) दिखाए गए हैं किन्तु उनके डाइस्टीरिओमर VII (अथवा VIII) के भौतिक गुणधर्म उनसे भिन्न हैं।

सारणी 2.3 : टार्टरिक अम्ल के समावयवों के कुछ भौतिक गुणधर्म

भौतिक गुणधर्म	V	VI	VII (या VIII)
गलनांक/(K)	441 - 443	441 - 443	419 - 421
घनत्व/(kg dm^{-3})	1.7598	1.7598	1.666
$[\alpha]_D^{25}$	+12	-12	0

सारणी 2.3 से स्पष्ट है कि V और VI संरचनाओं वाले यौगिक ध्रुवण घूर्णक होते हैं किन्तु VII अथवा VIII संरचना वाले यौगिक ध्रुवण घूर्णक नहीं होते हैं यद्यपि उनमें भी दो किरल केन्द्र होते हैं। ऐसा क्यों होता है? इस प्रश्न का उत्तर आपको अगले भाग में मिलेगा। उस के अध्ययन से पहले निम्नलिखित बोध प्रश्न का उत्तर दीजिए।

बोध प्रश्न 4

$\text{HOH}_2\text{CCHOHCHOHCHO}$ यौगिक के त्रिविम समावयव लिखिए और उन्हें एनैन्टिओमरों तथा डाइस्टीरिओमरों में वर्गीकृत कीजिए।

.....

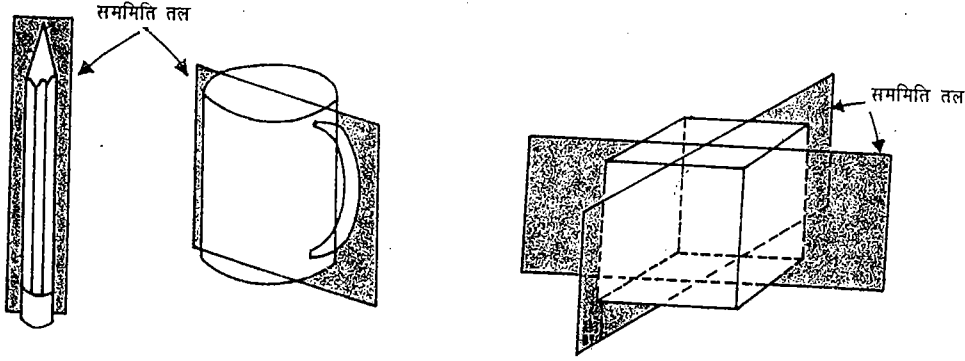
.....

.....

.....

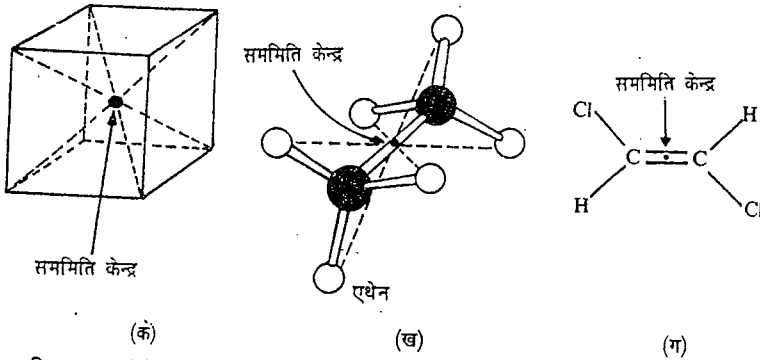
किरैलिटी का एक सामान्य परीक्षण जिसके बारे में आपने पिछले भाग में पढ़ा, यह है कि अणु और उसका दर्पण प्रतिबिम्ब अध्यारोपी नहीं होते हैं। अपितु अणुओं में किरैलिटी की अनुपस्थिति का पता लगाने की एक अन्य सरल विधि है। जो अणु किरैल नहीं होते (अथवा जो अकिरैल होते हैं) उनमें सममिति के एक अथवा अधिक तत्व होते हैं। मुख्यतः तीन सममिति तत्व होते हैं। वे हैं - सममिति तल (plane of symmetry), सममिति केन्द्र (centre of symmetry) और एकान्तर सममिति अक्ष (alternating axis of symmetry)। आइए, इन सममिति तत्वों का एक एक करके अध्ययन करें।

सममिति तल : सममिति तल वह काल्पनिक तल है जो अणु को ऐसे दो आधे भागों में विभाजित करता है जो एक दूसरे के दर्पण प्रतिबिम्ब होते हैं। सममिति तल वाली कुछ वस्तुएँ चित्र 2.5 में दिखाई गई हैं।



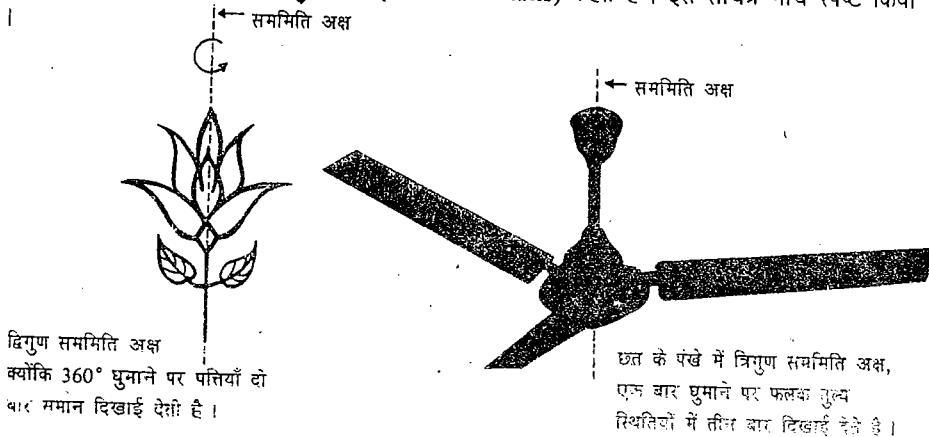
चित्र 2.5 : कुछ सामान्य वस्तुओं में सममिति तल।

सममिति केन्द्र : सममिति केन्द्र वह बिन्दु है जिससे किसी दूसरे बिन्दु (अथवा समूह) तक एक दिशा में खींची गई रेखा को जब विपरीत दिशा में उतनी ही दूरी तक बढ़ाया जाता है तो एक समान बिन्दु (अथवा समूह) प्राप्त होता है। ऐसे सममिति केन्द्र को चित्र 2.6 में दिखाया गया है।



चित्र 2.6 : (क) घन में (ख) एथेन में और (ग) ट्रान्स-1,2-डाइक्लोरोएथीन में सममिति केन्द्र।

सममिति अक्ष : जब सममिति अक्ष वाली किसी संरचना को उस अक्ष के चारों ओर घुमाया जाता है तो दूसरी समान संरचना प्राप्त होती है। यदि अणु को 360° घुमाने पर समान संरचना दुबारा प्राप्त हो तो अक्ष को सममिति का द्विगुण अक्ष (two-fold axis of symmetry) कहते हैं। यदि समान संरचनाओं की तीन बार पुनरावृत्ति हो तो उसे त्रिगुण-अक्ष (three-fold axis) कहते हैं। इसे सचित्र नीचे स्पष्ट किया गया है।

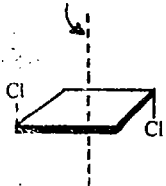


द्विगुण सममिति अक्ष क्योंकि 360° घुमाने पर पत्तियाँ दो बार समान दिखाई देती हैं।

छत के पंखे में त्रिगुण सममिति अक्ष, एक बार घुमाने पर फलक मुख्य स्थितियों में तीन बार दिखाई देते हैं।

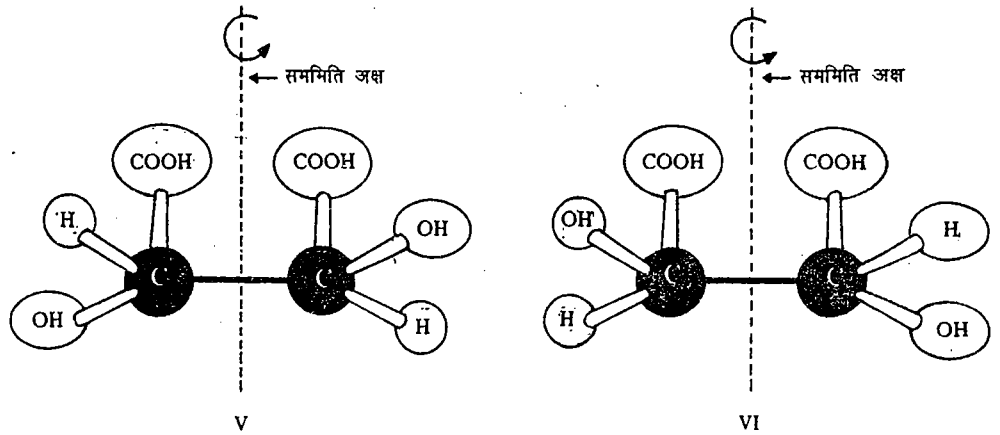
जब ऐसे समान बिंदु, किसी समतल अथवा अक्ष के चारों ओर एकांतर (alternate) दिखाई देते हैं तो सममिति अक्ष को एकांतर सममिति अक्ष (alternating axis of symmetry) कहते हैं। उदाहरण के लिए, ट्रांस-1,3-डाइक्लोरोसाइक्लोब्यूटेन में साधारण सममिति अक्ष न होकर, द्विगुण एकांतर सममिति अक्ष होता है क्योंकि उसे कक्ष के चारों ओर घुमाने पर यद्यपि Cl समूह दो बार दिखाई देता है किन्तु उनमें एक Cl समूह अणु के तल के ऊपर और दूसरा अणु तल के नीचे दिखाई देता है।

एकांतर सममिति अक्ष

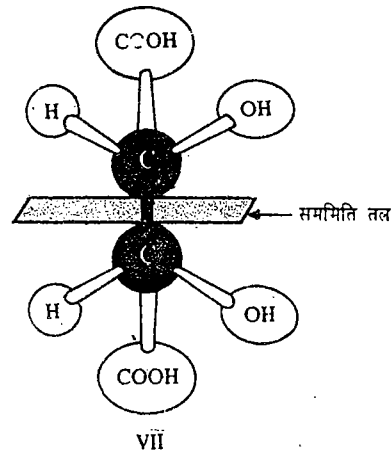


ट्रांस-1,3-डाइक्लोरोसाइक्लोब्यूटेन

जिस अणु में सममिति तल अथवा सममिति केन्द्र अथवा एकांतर सममिति अक्ष होता है वह अपने दर्पण प्रतिबिंब पर अध्यारोपी होता है, इसलिए वह किरल नहीं होता। यह ध्यान देगे योग्य है कि एकांतर सममिति अक्ष की अनुपस्थिति महत्वपूर्ण है, केवल साधारण सममिति अक्ष की नहीं। उदाहरण के लिए, जिस अणु में साधारण सममिति अक्ष होता है वह ध्रुवण घूर्णकता अथवा किरैलिटी प्रदर्शित कर सकता है। उपभाग 2.5.3 में संरचना V और VI के रूप में टार्टरिक अम्ल के एनेन्टिओमरों के मॉडल लीजिए (इन मॉडलों को आप पहले भी बना चुके हैं) और सुनिश्चित कीजिए कि उन दोनों में साधारण द्विगुण सममिति अक्ष है, फिर भी वे ध्रुवण घूर्णक हैं।



आइए, अब उस प्रश्न पर चर्चा करें जिसे हमने पिछले भाग के अंत में बिना उत्तर दिए छोड़ दिया था। संरचना VII द्वारा प्रदर्शित टार्टरिक अम्ल के तीसरे समावयव में सममिति तल है इसलिए वह ध्रुवण घूर्णक



नहीं है। संरचना VII के मॉडल को देखने से आप इस तल की आसानी से कल्पना कर सकते हैं। ऐसे यौगिकों को जिनमें अणु का आधा भाग, दूसरे आधे भाग का दर्पण प्रतिबिंब होता है, मेसो (meso) यौगिक कहते हैं।

मेसो का अर्थ है -
मध्य अथवा बीच में।

इस प्रकार, संरचना VII (अथवा VIII) द्वारा प्रदर्शित मेसो-टार्टरिक अम्ल में दो किरल केन्द्र हैं। किन्तु उसमें सममिति तल होने के कारण एक किरल केन्द्र के कारण उत्पन्न ध्रुवण घूर्णकता दूसरा किरल केन्द्र की ध्रुवण घूर्णकता द्वारा निरसित (cancel) हो जाती है। इसका कारण यह है कि दो आधे भाग एक दूसरे के दर्पण प्रतिबिंब होते हैं और उनका बराबर और विपरीत घूर्णन होता है। इसलिए, मेसो यौगिक ध्रुवण अघूर्णक होते हैं।

दूसरे शब्दों में, यदि अणु के आधे भाग के कारण $+X^\circ$ घूर्णन उत्पन्न हो और दूसरे आधे भाग के कारण $-X^\circ$ घूर्णन उत्पन्न हो, तो अणु का कुल घूर्णन शून्य होगा अर्थात् ध्रुवण घूर्णन कुछ नहीं होगा। इस

प्रकार के एक भाग के ध्रुवण घूर्णन के दूसरे भाग द्वारा रद्द हो जाने को आंतर प्रतिकार (internal compensation) कहते हैं। एक अन्य स्थिति में भी, किरल केन्द्र वाले यौगिक ध्रुवण अघूर्णक की भांति कार्य करते हैं। इसके बारे में आप अगली इकाई में पढ़ेंगे। अब सममिति तत्वों के बारे में अपनी जानकारी के आधार पर निम्नलिखित बोध प्रश्न का उत्तर दीजिए।

मेसो यौगिक आंतर प्रतिकार के कारण ध्रुवण अघूर्णक होते हैं। इनमें एक आधे भाग द्वारा उत्पन्न ध्रुवण घूर्णकता दूसरे आधे भाग की ध्रुवण घूर्णकता द्वारा निरसित हो जाती है।

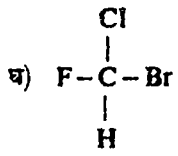
बोध प्रश्न 5

निम्नलिखित में कौन-कौन किरल हैं ?

क) जूता

ख) पुस्तक

ग) मेथेन अणु



2.7 सारांश

इस इकाई में हमने पढ़ा कि

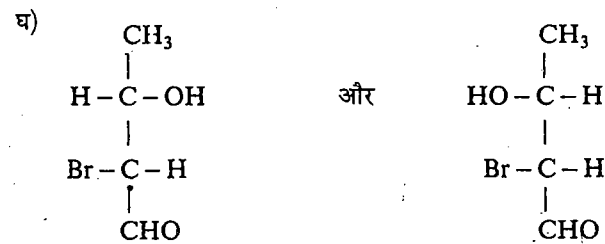
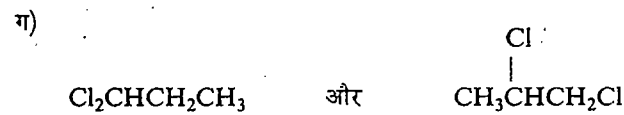
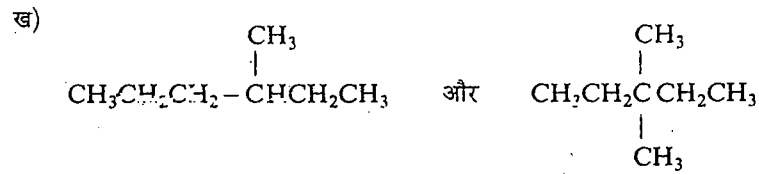
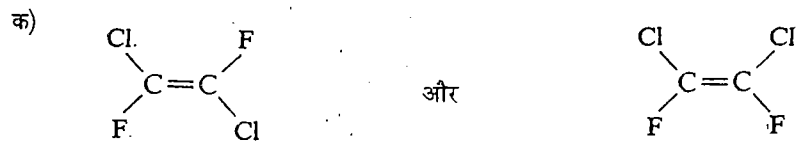
- त्रिविम समावयवों में परस्पर भिन्नता का कारण त्रिविम में उनके परमाणुओं के विन्यास में भिन्नता है।
- ज्यामितीय समावयवों का नामकरण सिस-ट्रान्स- अथवा *E* और *Z* द्वारा किया जाता है।
- प्रकाशिक समावयव दो प्रकार के होते हैं : ऐनैन्टिओमर और डाइस्टीरिओमर अर्थात् अप्रतिबिंबी त्रिविम समावयव। ऐनैन्टिओमर, दर्पण प्रतिबिंब समावयव होते हैं और डाइस्टीरिओमर, ऐनैन्टिओमरों के अतिरिक्त अन्य त्रिविम समावयव होते हैं।
- ऐनैन्टिओमरों के भौतिक गुणधर्म (प्रकाशिक घूर्णन की दिशा के अतिरिक्त) समान होते हैं किन्तु डाइस्टीरिओमरों के भिन्न भौतिक गुणधर्म होते हैं।
- एक किरल केन्द्र वाले अणु ऐनैन्टिओमरों के रूप में पाये जाते हैं। किन्तु एक से अधिक किरल केन्द्र वाले अणु ध्रुवण घूर्णक हो भी सकते हैं और नहीं भी। उदाहरण के लिए, मेसो यौगिक ध्रुवण अघूर्णक होते हैं।
- ध्रुवण घूर्णकता के प्रेक्षणों के आधार पर कार्बन की चतुष्फलकीय प्रकृति की अभिधारणा प्रस्तुत की गई।

2.8 अंत में कुछ प्रश्न

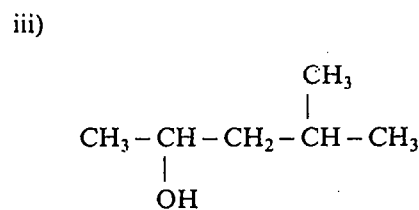
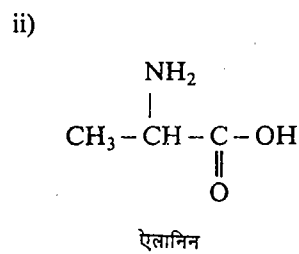
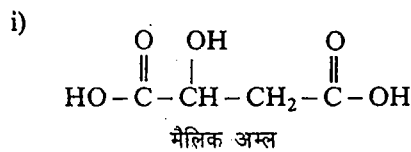
1) नीचे दिए गए यौगिकों में प्रत्येक का संरचना सूत्र लिखिए। निश्चित कीजिए कि आप यौगिक की सही त्रिविम रसायन वाली संरचना लिखते हैं।

- क) (Z)-5-क्लोरो-2-पेन्टीन
 ख) ट्रान्स-1,2-डाइमेथिलसाइक्लोप्रोपेन
 ग) मेसो-2,3-डाइब्रोमोब्यूटेन
 घ) सिस-1,2-डाइक्लोरोसाइक्लोपेन्टेन

2) निम्नलिखित यौगिकों के युग्मों को ध्यानपूर्वक देखिए और बताइए कि वे किस प्रकार की समावयवता प्रदर्शित करते हैं ?



3) क) निम्नलिखित यौगिकों में किरल कार्बन परमाणुओं का पता लगाइए और उन पर तारक का चिह्न लगाइए।



ख) भाग (क) में दिए गए यौगिकों के एनैन्टिओमरों की संरचनाएँ लिखिए।

4) निम्नलिखित में कौन से सममिति तत्व विद्यमान हैं ?

क) गेंद ख) घन ग) कैंची

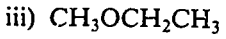
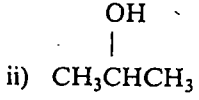
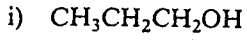
घ) X-अक्षर ङ) मेथेन च) मेथिलक्लोराइड

5) 2,3,4-पेन्टेनट्राइऑल के कितने मेसो त्रिविम समावयव हो सकते हैं ? उनकी संरचनाएँ लिखिए ।

2.9 उत्तर

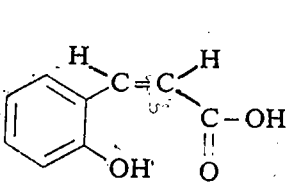
बोध प्रश्न

1) C_3H_8O अणु सूत्र वाले यौगिकों के संरचना-समावयव इस प्रकार हैं :

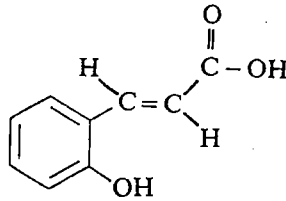


2) i) E ii) Z iii) Z iv) Z

3)



सिस-समावयव

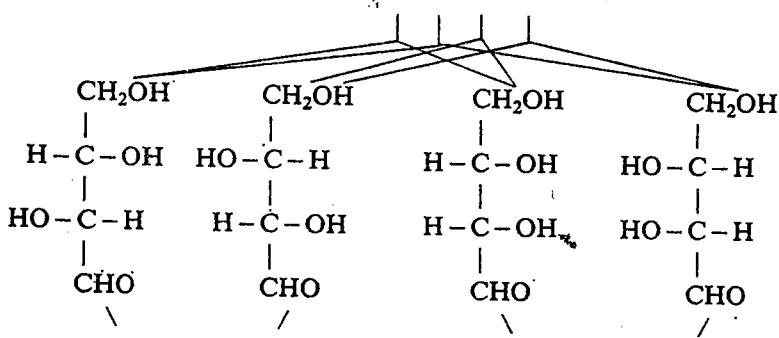


ट्रान्स-समावयव

सिस-समावयव में $-OH$ और $-COOH$ समूह बहुत समीप होते हैं, इसलिए जल के एक अणु के निकल जाने से आवश्यक कुमैरिन प्राप्त हो सकता है ।

4)

डाइस्टीरिओमर



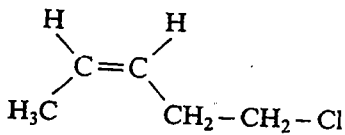
एनेन्टिओमर

एनेन्टिओमर

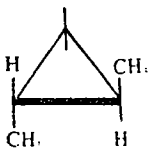
5) क) और घ) किरल हैं ।

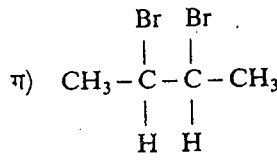
अंत में कुछ प्रश्न

1) क)

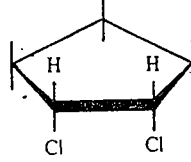


ख)



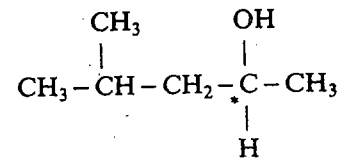
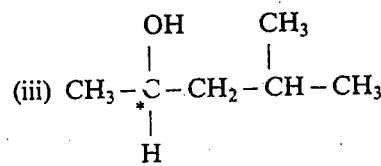
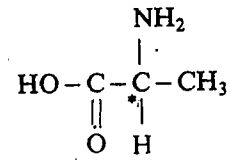
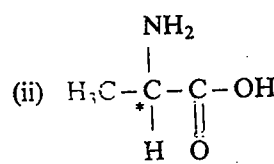
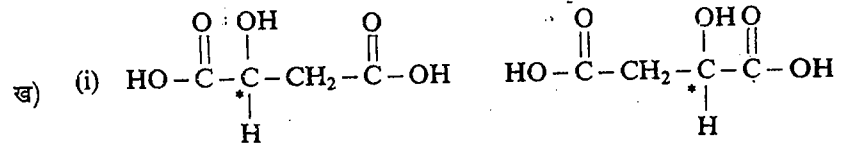
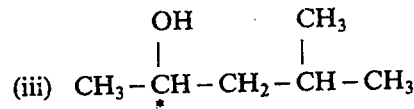
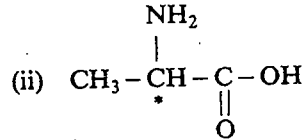
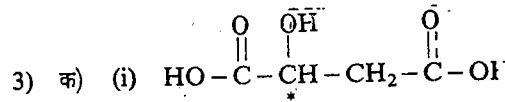


घ)



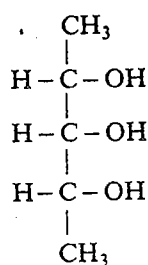
- 2) क) ज्यामितीय
ग) स्थान

- ख) शृंखला
घ) प्रकाशिक (डाइस्टीरिओमर)

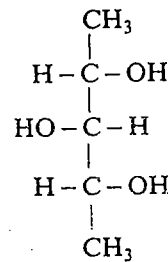


- 4) क) तल, केन्द्र और सममिति अक्ष
ख) तल, केन्द्र और सममिति अक्ष
ग) सममिति तल
घ) तल, केन्द्र और सममिति अक्ष
ङ) तल और सममिति अक्ष
च) तल और सममिति अक्ष

- 5) 2,3,4-पेन्टेनट्राइऑल के दो भेसो त्रिविम समावयव होते हैं जो इस प्रकार हैं :



और



इकाई 3 त्रिविम-रसायन-II

इकाई की रूपरेखा

- 3.1 प्रस्तावना
उद्देश्य
- 3.2 विन्यास और फिशर प्रक्षेप सूत्र
- 3.3 विन्यासी संकेतन
- 3.4 रेसिमिक मिश्रण और उनका विभेदन
- 3.5 असममित संश्लेषण
- 3.6 वाल्डन प्रतीपन
- 3.7 कॉन्फॉर्मेशनी समावयव और उनका निरूपण
- 3.8 एथेन के कॉन्फॉर्मेशन्स
- 3.9 ब्यूटेन के कॉन्फॉर्मेशन्स
- 3.10 चक्रीय यौगिकों के कॉन्फॉर्मेशन्स
साइक्लोहेक्सेन के कॉन्फॉर्मेशन्स
एकप्रतिस्थापित साइक्लोहेक्सेन व्युत्पन्नों के कॉन्फॉर्मेशन्स
द्विप्रतिस्थापित साइक्लोहेक्सेन व्युत्पन्नों के कॉन्फॉर्मेशन्स
- 3.11 सारांश
- 3.12 अंत में कुछ प्रश्न
- 3.13 उत्तर

3.1 प्रस्तावना

इकाई 2 में आपने ज्यामितीय और प्रकाशिक समावयवता के बारे में पढ़ा। इकाई 2 में यह भी बताया गया था कि किसी दृढ़ ढाँचे के चारों ओर त्रिविम में परमाणुओं और समूहों की व्यवस्था को विन्यास (configuration) कहते हैं। ज्यामितीय समावयवता के अंतर्गत आपने पढ़ा कि दृढ़ ढाँचे के चारों ओर समूहों की त्रिविम व्यवस्था के अनुसार ज्यामितीय समावयवों का विन्यास सिस- अथवा ट्रान्स- और *E* अथवा *Z* द्वारा व्यक्त किया जा सकता है। आपने ऐनैन्टिओमरों और डाइस्टीरिओमरों जैसे प्रकाशिक समावयवों के बारे में भी पढ़ा। इन प्रकाशिक समावयवों के विन्यास भिन्न होते हैं।

इस इकाई में आप पढ़ेंगे कि प्रकाशिक समावयवों के विन्यास किस प्रकार बताए जाते हैं। हम यह भी चर्चा करेंगे कि रासायनिक अभिक्रियाओं में विन्यास किस प्रकार प्रभावित होता है। प्रयोगशाला में, रासायनिक अभिक्रियाओं से दो ऐनैन्टिओमरों का सममोलीय (equimolar) मिश्रण प्राप्त होता है। इस इकाई में आप यह भी पढ़ेंगे कि प्रकाशतः शुद्ध यौगिकों को प्राप्त करने के लिए इन मिश्रणों को कैसे पृथक किया जाता है।

इसके बाद हम अपना ध्यान कॉन्फॉर्मेशनी समावयवों (conformational isomers) पर केन्द्रित करेंगे तथा सरल ऋजु-शृंखल और चक्रीय हाइड्रोकार्बनों की कॉन्फॉर्मेशनी समावयवता का अध्ययन करेंगे।

उद्देश्य

इस इकाई को पढ़ने के बाद, आप :

- सरल कार्बनिक यौगिकों के फिशर प्रक्षेप सूत्र लिख सकेंगे,
- किसी यौगिक में किरल केन्द्र के लिए *R* अथवा *S* विन्यास निश्चित कर सकेंगे,
- रेसिमिक मिश्रण को परिभाषित कर सकेंगे और ऐसे मिश्रण के विभेदन (resolution) की विधि बता सकेंगे,
- वाल्डन प्रतीपन का वर्णन कर सकेंगे,
- किसी यौगिक के साँहार्स (sawhorse) और न्यूमन (Newman) प्रक्षेपों को आरेखित कर सकेंगे,
- एथेन, ब्यूटेन आदि सरल ऋजु-शृंखल हाइड्रोकार्बनों के कॉन्फॉर्मेशनों के बारे में बता सकेंगे, और
- साइक्लोहेक्सेन अणु और उसके व्युत्पन्नों के नौका और कुर्सी रूपों (boat and chair forms) को आरेखित कर सकेंगे तथा उनके स्थायित्वों की तुलना कर सकेंगे।

3.2 विन्यास और फिशर प्रक्षेप सूत्र



एमिल फिशर

इन्हें सन् 1902 में नोबेल पुरस्कार प्रदान किया गया।

फिशर प्रक्षेप सूत्र चतुष्फलकीय कार्बन परमाणुओं और उनके प्रतिस्थापियों को दो विमाओं में चित्रित करने की मानक विधि है।

विन्यास शब्द का प्रयोग पहले ज्यामितीय समावयवों के मामले में दृढ़ ढाँचे के चारों ओर समूहों की त्रिविम व्यवस्था को दिखाने के लिए किया गया था। इसी प्रकार, प्रकाशिक समावयवों के मामले में विन्यास शब्द का प्रयोग किरल केन्द्र के चारों ओर परमाणुओं और समूहों की त्रिविम व्यवस्था को दिखाने के लिए किया जाता है।

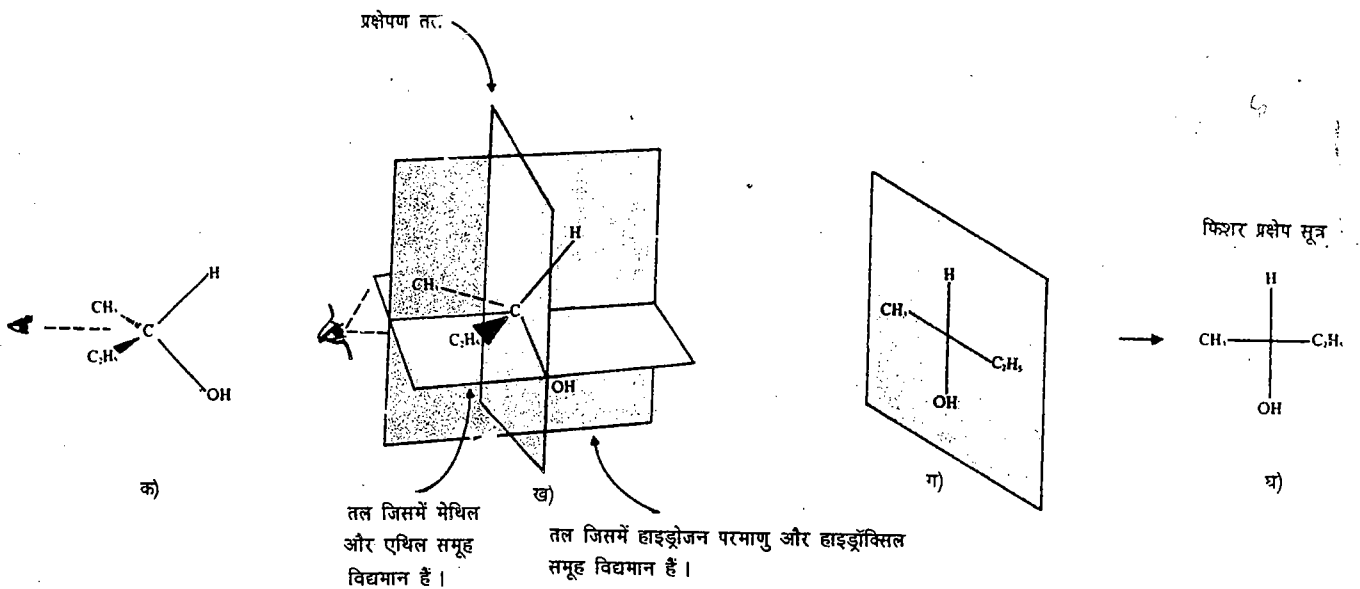
आप जानते हैं कि अणु वास्तव में त्रिविमीय होते हैं। इसलिए, किसी अणु में समूहों की त्रिविम व्यवस्था, अर्थात् उसके विन्यास को, या तो त्रिविमीय मॉडल बनाकर अथवा संगत प्रक्षेप सूत्र लिखकर बताया जा सकता है। एक से अधिक किरल केन्द्रों वाले अणु के विन्यास को बताने के लिए उनके प्रत्येक किरल केन्द्र के विन्यास को बताना आवश्यक होता है।

जैसे-जैसे किसी अणु में किरल केन्द्रों की संख्या बढ़ती जाती है वैसे-वैसे उसके विन्यास का विनिर्देश (specification) कठिन होता जाता है। इसलिए ऐसी परिपाटी (convention) की आवश्यकता महसूस की गई जिससे अणुओं की वास्तविक त्रिविम संरचना को सरल और आसान तरीके से दो विमाओं में (अर्थात् कागज़ के तल में) निरूपित (represent) किया जा सके। जर्मन रसायनज्ञ फिशर (Fischer) ने ऐसी एक परिपाटी प्रस्तुत की। उन्होंने अपने निरूपण का नाम प्रक्षेप सूत्र रखा। इन निरूपणों को उनके नाम पर फिशर प्रक्षेप सूत्र (Fischer projection formulas) कहा जाता है।

फिशर प्रक्षेप सूत्रों का अध्ययन करने से पहले आपको एक अन्य प्रकार के निरूपण से परिचित कराना आवश्यक है जिसे संदर्श आरेखण (perspective drawing) कहते हैं।

इस प्रकार के निरूपण का उपयोग अणुओं की त्रिविमीय संरचनाओं को दो विमाओं में निरूपित करने के लिए किया जाता है। चित्र 3.1 (क) में ऐसे संदर्श आरेखण को दिखाया गया है। संदर्श आरेखण में टूटा हुआ फान (broken wedge) कागज़ के तल के पीछे वाले आबंध को निरूपित करता है और ठोस फान (solid wedge) उस आबंध को निरूपित करता है जो कागज़ के तल के अग्रतः प्रेक्षक की ओर संकेत करता है। साधारण रेखाओं द्वारा निरूपित अन्य दो आबंध उन प्रतिस्थापियों को प्रदर्शित करते हैं जो कागज़ के तल में स्थित रहते हैं।

आइए, अब यह पढ़ें कि जिस अणु का संदर्श आरेखण चित्र 3.1 (क) में दिखाया गया है उसका फिशर प्रक्षेप सूत्र कैसे लिखा जाता है। इसको अधिक अच्छी तरह समझने के लिए आप उन मॉडलों की सहायता लें जो आपको दिए गए हैं। आप एक ऐसे अणु का मॉडल बनाइए जिसमें चतुष्फलकीय कार्बन परमाणु पर चार भिन्न-भिन्न प्रतिस्थापी संलग्न हों। अब आप इस मॉडल को इस प्रकार देखें कि आपकी ओर निर्दिष्ट दो

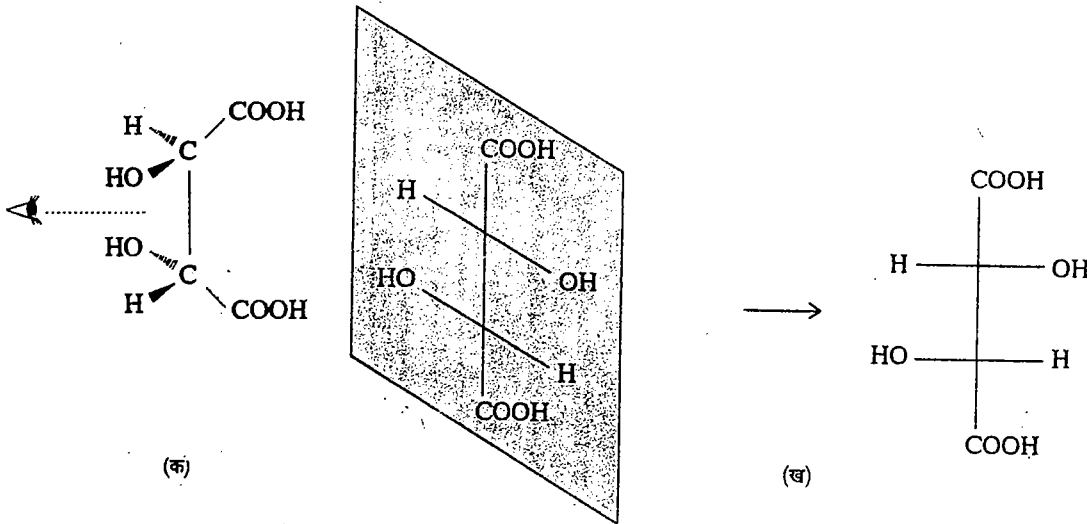


चित्र 3.1: किसी अणु का फिशर प्रक्षेप सूत्र लिखना :

क) एक किरल कार्बन परमाणु वाले अणु का संदर्श आरेखण। (ख) एक-दूसरे के समकोण पर स्थित क्षैतिज और ऊर्ध्वाधर तलों में प्रत्येक में दो प्रतिस्थापी हैं। (ग) कागज़ के तल में अणु का निरूपण। (घ) फिशर प्रक्षेप सूत्र।

प्रतिस्थापी क्षैतिज तल (horizontal plane) में हों और आपसे दूर वाले अन्य दो प्रतिस्थापी ऊर्ध्वाधर तल (vertical plane) में हों जैसाकि चित्र 3.1 (क) में दिखाया गया है। चित्र 3.1 (ख) में आप देखेंगे कि क्षैतिज और ऊर्ध्वाधर तलों के बीच का कोण समकोण है। इसलिए क्षैतिज तल में स्थित प्रतिस्थापी और ऊर्ध्वाधर तल में स्थित प्रतिस्थापी समकोण पर होते हैं। अतः हम प्रतिस्थापियों के इन दो सेटों को दो रेखाओं को एक दूसरे के समकोण पर खींच कर एक तल में (अर्थात् कागज़ के तल में) निरूपित कर सकते हैं। इसके बाद, इन रेखाओं पर प्रतिस्थापियों को उन स्थानों पर लिखा जाता है जैसे वे प्रेक्षक को दिखाई देते हैं अर्थात् जो प्रतिस्थापी प्रेक्षक के बायीं ओर होते हैं उन्हें बायीं ओर और जो दायीं ओर होते हैं उन्हें दायीं ओर लिखा जाता है तथा ऊपर और नीचे के प्रतिस्थापियों को ऊपर और नीचे की स्थितियों में लिखा जाता है जैसाकि चित्र 3.1 (ग) में दिखाया गया है। यदि हम चित्र 3.1 (ग) में दिखाये गए कागज़ के तल को हटा दें तो वह और भी सरल हो जाएगा। इस प्रकार प्राप्त संरचना को चित्र 3.1 (घ) में दिखाया गया है जो उस यौगिक का मात्र फिशर प्रक्षेप सूत्र है जिसे चित्र 3.1 (क) में दिखाया गया है। यह बात ध्यान देने योग्य है कि फिशर प्रक्षेपों में किरल केन्द्र नहीं दिखाया जाता और उसे क्षैतिज तथा ऊर्ध्वाधर रेखाओं के प्रतिच्छेद बिंदु (point of intersection) पर स्थित माना जाता है।

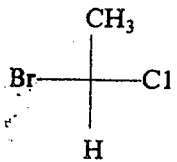
इसी प्रकार, चित्र 3.2 (क) में प्रदर्शित टार्टरिक अम्ल के एक समावयव के फिशर प्रक्षेप सूत्र को चित्र 3.2 (ख) की भांति लिख सकते हैं।



चित्र 3.2: (क) टार्टरिक अम्ल का समावयव। (ख) उसका फिशर प्रक्षेप सूत्र।

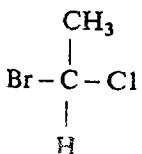
फिशर प्रक्षेप उन अणुओं के मामले में अत्यंत उपयोगी होते हैं जिनमें संतत (continuous) श्रृंखला के रूप में परस्पर संबद्ध अनेक किरल केन्द्र होते हैं। इस पाठ्यक्रम के खंड 4 की इकाई 20 में कार्बोहाइड्रेटों की संरचनाओं को लिखते समय आप इन प्रक्षेप सूत्रों के महत्व का अनुभव करेंगे।

ऊपर हमने जो कुछ पढ़ा, आइए, अब उसका विपरीत सीखें अर्थात् यह जानकारी प्राप्त करें कि किसी अणु के फिशर प्रक्षेपों से उसकी त्रिविमीय संरचना कैसे लिखी जाती है। इसके लिए हमने ऊपर जिस प्रक्रम का वर्णन किया उसे उलटना होगा। इस बात को हमेशा याद रखें कि फिशर प्रक्षेप सूत्र में ऊर्ध्वाधर रेखाएँ उन आबंधों को निरूपित करती हैं जो आपसे दूर निर्दिष्ट होते हैं और क्षैतिज रेखाएँ उन आबंधों को निरूपित करती हैं जो आपकी ओर निर्दिष्ट होते हैं। आइए, एक ऐसे अणु से आरंभ करें जिसका फिशर प्रक्षेप नीचे दिया गया है।

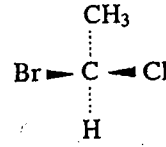


इस अणु की त्रिविमीय संरचना लिखने के लिए हम निम्नलिखित चरणों का उपयोग करेंगे :

- फिशर प्रक्षेप में क्षैतिज और ऊर्ध्वाधर रेखाओं के प्रतिच्छेद (intersection) पर कार्बन परमाणु लिखें जैसाकि नीचे दिखाया गया है :

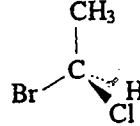


ii) क्योंकि ऊर्ध्वाधर रेखाएँ प्रेक्षक से दूर के आबंधों को निरूपित करती हैं और क्षैतिज रेखाएँ प्रेक्षक की ओर के आबंधों को निरूपित करती हैं अतः चरण (i) में प्रदर्शित अणु की संरचना को इस प्रकार लिख सकते हैं,

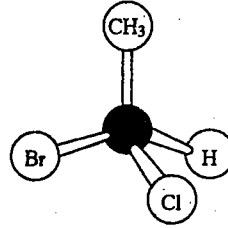


चरण (ii) का अध्ययन करते समय संदर्श सूत्र को लिखने के लिए मॉडलों का प्रयोग कीजिए।

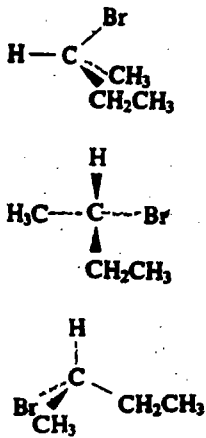
इससे संदर्श सूत्र लिखने के लिए हम अणु को इस प्रकार देखेंगे कि दो प्रतिस्थापी (माना CH₃ और Br) कागज़ के समांतर हों। ऐसी स्थिति में, H कागज़ के तल के पीछे की ओर और Cl कागज़ के तल के आगे की ओर निकला हुआ दिखाई देगा। फलस्वरूप, अणु का संदर्श आरेखण इस प्रकार होगा,



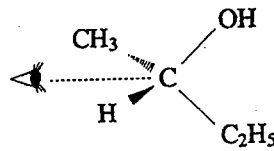
जिससे अणु की त्रिविमीय संरचना को निम्न प्रकार लिखा जा सकता है।



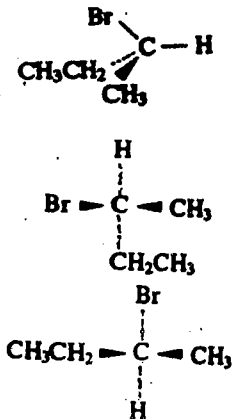
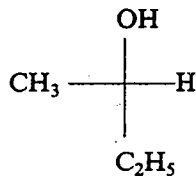
(+)-2-ब्रोमोब्यूटेन के विभिन्न निरूपण



विन्यास को बिना बदले विभिन्न फिशर प्रक्षेपों का अंतरा रूपांतरण: किसी अणु के अभिविन्यास (orientation) को प्रदर्शित करने के अनेक तरीके हैं जो इस बात पर निर्भर करते हैं कि प्रेक्षक की ओर निर्दिष्ट करने के लिए कौन से दो प्रतिस्थापियों का चयन किया जाता है। इसलिए एक ही अणु के विभिन्न फिशर प्रक्षेप लिखे जा सकते हैं। आइए, चित्र 3.1 को फिर से देखें और इस बार उसे, चित्र 3.1 (क) की भांति देखने के बजाय इस तरह देखें कि CH₃ और H प्रतिस्थापी प्रेक्षक की ओर निर्दिष्ट हों। अतः अब प्रतिस्थापी इस प्रकार दिखाई देंगे :

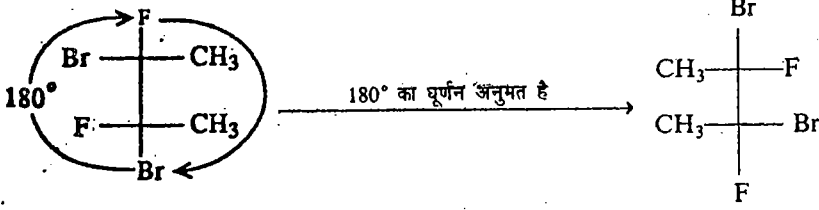


अणु के इस विन्यास के लिए फिशर प्रक्षेप सूत्र को निम्न प्रकार लिख सकते हैं :



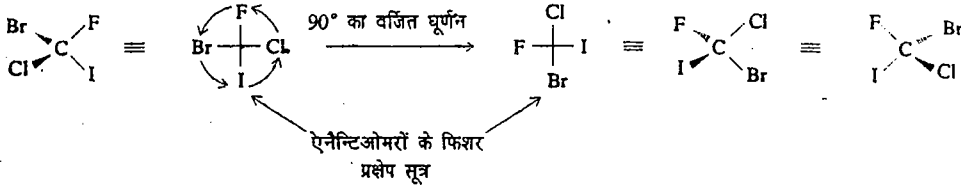
जो उसी अणु का अन्य फिशर प्रक्षेप सूत्र है जिसे चित्र 3.1 (क) में दिखाया गया है। किसी अणु के अनेक फिशर प्रक्षेप संभव हैं, अतः त्रिविमीय मॉडल को बार-बार देखे बिना आपको किसी अणु के विभिन्न फिशर प्रक्षेपों को लिखने का स्पष्ट ज्ञान होना चाहिए। इसलिए आपको किसी अणु के एक फिशर प्रक्षेप सूत्र से उसके विभिन्न प्रक्षेपों को लिखने की जानकारी होनी चाहिए। इसके लिए कुछ नियमों का पालन करना होता है जो इस प्रकार हैं :

1) कागज़ के तल में किसी फिशर प्रक्षेप सूत्र के 180° के घूर्णन से उसी अणु का अन्य फिशर प्रक्षेप प्राप्त होता है, अर्थात्

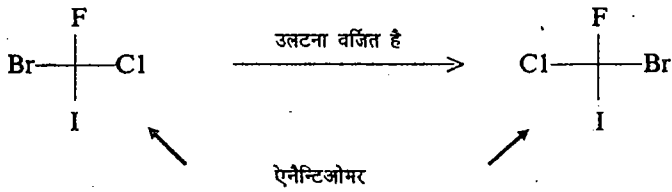


दूसरे शब्दों में, कागज़ के तल में फिशर प्रक्षेप के 180° के घूर्णन से विन्यास में कोई परिवर्तन नहीं होता है।

- 2) किसी यौगिक के फिशर प्रक्षेप सूत्र के कागज़ के तल में 90° के घूर्णन से उसके ऐनैन्टिओमर का फिशर प्रक्षेप सूत्र प्राप्त होता है। जिसका अर्थ यह हुआ कि ऐसे घूर्णन से किरेल केन्द्र के विन्यास में परिवर्तन हो जाता है। इसे नीचे दिए गए उदाहरण द्वारा स्पष्ट किया गया है।

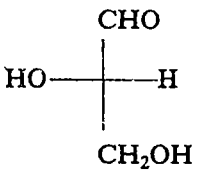


- 3) फिशर प्रक्षेप सूत्र को कागज़ के तल से उठाकर उलटा नहीं जा सकता है जैसाकि नीचे दिखाया गया है :

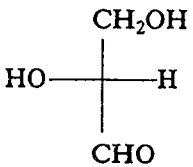


इस प्रकार उलटने से ऐनैन्टिओमर का फिशर प्रक्षेप सूत्र प्राप्त होता है। फिशर प्रक्षेप में इस प्रकार की क्रिया करने से किरेल केन्द्र पर विन्यास में परिवर्तन हो जाता है।

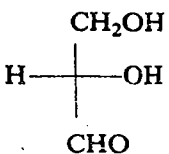
- 4) प्रतिस्थापियों के दो युग्मों के विनिमय (interchange) से उसी समावयव का दूसरा फिशर प्रक्षेप प्राप्त होता है। अतः इस क्रिया द्वारा विन्यास में कोई परिवर्तन नहीं होता है। आइए, अब नीचे दिए गए उदाहरण द्वारा इसे समझने का प्रयत्न करें। माना हमारे पास एक अणु है जिसे नीचे दिए गए फिशर द्वारा निरूपित किया जा सकता है।



प्रतिस्थापियों के एक युग्म (अर्थात् -CHO और -CH₂OH) के विनिमय से निम्न फिशर प्रक्षेप प्राप्त होता है।



प्रतिस्थापियों के दूसरे युग्म के विनिमय से प्राप्त फिशर प्रक्षेप को निम्न प्रकार लिख सकते हैं :

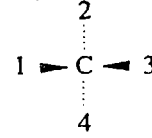


प्रयोग-कार्य

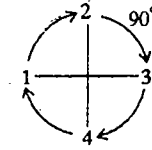
नियम 1 में दिखाए गए दो फिशर प्रक्षेप सूत्रों के संगत अणुओं के मॉडल बनाइए। आप देखेंगे कि वे एक ही यौगिक के दो फिशर प्रक्षेपों को निरूपित करते हैं।

प्रयोग-कार्य

एक ऐसा मॉडल बनाइए जिसमें एक किरेल कार्बन परमाणु, चार भिन्न-भिन्न प्रतिस्थापियों 1, 2, 3 और 4 से संलग्न हों, जैसाकि नीचे दिखाया गया है :

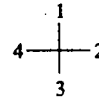


इसके फिशर प्रक्षेप नीचे (क) में दिए गए हैं।



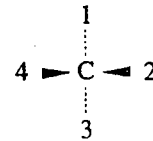
(क)

इस फिशर प्रक्षेप को 90° के कोण से घुमाने से प्राप्त फिशर प्रक्षेप को नीचे ख में दिया गया है।



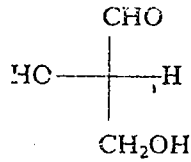
(ख)

(ख) में प्रदर्शित फिशर प्रक्षेप सूत्र के संगत एक मॉडल बनाइए जो इस प्रकार होगा।



इन दो मॉडलों की तुलना करने पर आप देखेंगे कि वे ऐनैन्टिओमरों को निरूपित करते हैं।

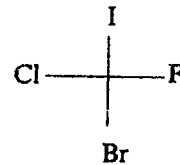
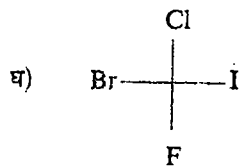
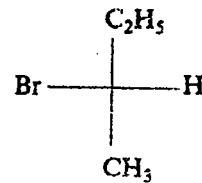
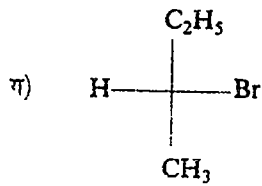
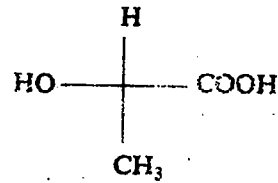
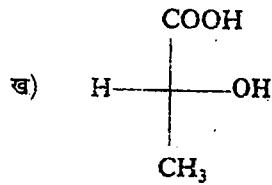
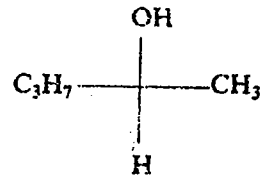
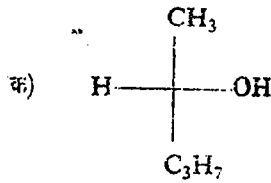
इसको जब 180° से घुमाया जाता है तो निम्नलिखित प्रक्षेप प्राप्त होता है :



जो कि उसी समावयव को दर्शाता है जिससे हमने आरंभ किया था। अगले भाग में आप किसी किरल केन्द्र पर विन्यास के विनिर्देश (specification) के बारे में पढ़ेंगे। उससे पहले आप निम्नलिखित बोध प्रश्न का उत्तर दीजिए ताकि फिशर प्रक्षेपों के बारे में आप अपनी जानकारी का पता लगा सकें।

बोध प्रश्न 1

फिशर प्रक्षेपों के निम्नलिखित युग्मों में से प्रत्येक का सावधानीपूर्वक अध्ययन कीजिए और बताइए कि वे एक ही समावयव को दर्शाते हैं अथवा ऐनैन्टिओमरों के युग्म को ?

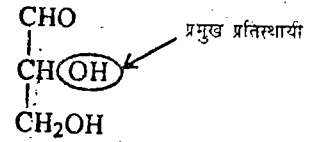


3.3 विन्यासी संकेतन

ऐनैन्टिओमरों की नामपद्धति एक विशेष समस्या के रूप में समाने आती है। चूँकि ऐनैन्टिओमरों के घूर्णन को प्रदर्शित करने के लिए प्रयोग किए गए चिह्न एक दूसरे से भिन्न होते हैं इसलिए पहले दक्षिण ध्रुवण-घूर्णक और वाम ध्रुवण-घूर्णक समावयवों के लिए क्रमशः *d* और *l* वर्णों का प्रयोग किया जाता था। किन्तु यह अनुभव किया गया कि घूर्णन के चिह्न से यौगिक के निरपेक्ष विन्यास (absolute configuration) का

पता नहीं लगता है। इस प्रकार, किसी यौगिक की संरचना को पूरी तरह निरूपित करने के लिए प्रत्येक किरेल केन्द्र पर विन्यास का विशेष रूप से उल्लेख करना आवश्यक है।

विन्यास का उल्लेख करने के लिए आरंभ में जो पद्धतियाँ प्रस्तुत की गईं उनमें एक सन् 1891 में फिशर ने प्रस्तुत की। इस पद्धति के अनुसार, किसी विशेष कार्बन परमाणु पर विन्यास बताने के लिए, नामपद्धति के निर्धारित नियमों के अनुसार अणु में प्रमुख शृंखला का चयन किया जाता है। उसके बाद अणु को ऊर्ध्वाधर रूप में इस प्रकार अभिविन्यस्त किया जाता है कि शृंखला में जिस कार्बन को 1 संख्या दी गई हो वह सबसे ऊपर हो। उसके बाद, किरेल केन्द्र से संलग्न प्रमुख प्रतिस्थापी की पहचान की जाती है। उदाहरण के लिए, ग्लिसरैल्डिहाइड में प्रमुख प्रतिस्थापी -OH समूह है। यदि यौगिक के फिशर प्रक्षेप में प्रमुख प्रतिस्थापी समूह दायीं ओर हो तो कहा जाता है कि अणु का D विन्यास है। यदि प्रमुख प्रतिस्थापी बाँयी ओर हो तो कहा जाता है कि अणु का L विन्यास है।



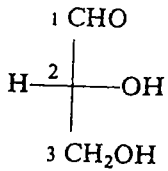
ग्लिसरैल्डिहाइड

एक परिपाटी के अनुसार सबसे लंबी कार्बन शृंखला फिशर प्रक्षेपों के लिए ऊर्ध्वाधर आधार का काम करती है। उसमें सबसे अधिक उपचित (oxidised) कार्बन परमाणु (यदि विद्यमान हो तो) सबसे ऊपर लिखा जाता है और अन्य प्रतिस्थापी क्षैतिज अवस्था में प्रक्षेपित होते हैं।

d (छोटा डी) और l (छोटा एल) तथा D (बड़ा डी) और L (बड़ा एल) में अंतर को स्पष्ट समझना चाहिए। पहले d और l का प्रयोग घूर्णन की दिशा को निर्दिष्ट करने के लिए किया जाता था, जो + और - के समानार्थक है। किन्तु D और L का प्रयोग किरेल पर विन्यास को निर्दिष्ट करने के लिए किया जाता है।

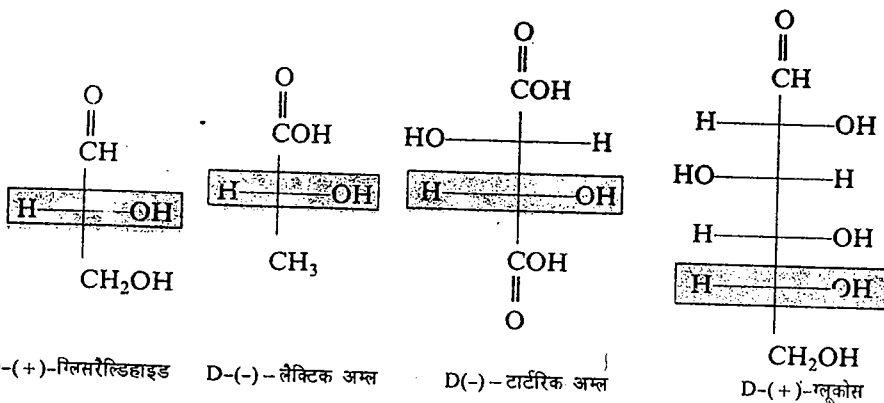
D और L पद्धति कार्बोहाइड्रेटों और ऐमीनों अम्लों के विन्यासों को विनिर्दिष्ट (specify) करने में उपयोगी है।

सन् 1906 में रोजानॉफ (Rosanoff) नामक वैज्ञानिक ने सुझाव दिया कि (+)-ग्लिसरैल्डिहाइड को एक विशिष्ट विन्यास द्वारा व्यक्त किया जा सकता है जिसका संगत फिशर प्रक्षेप नीचे दिया गया है :

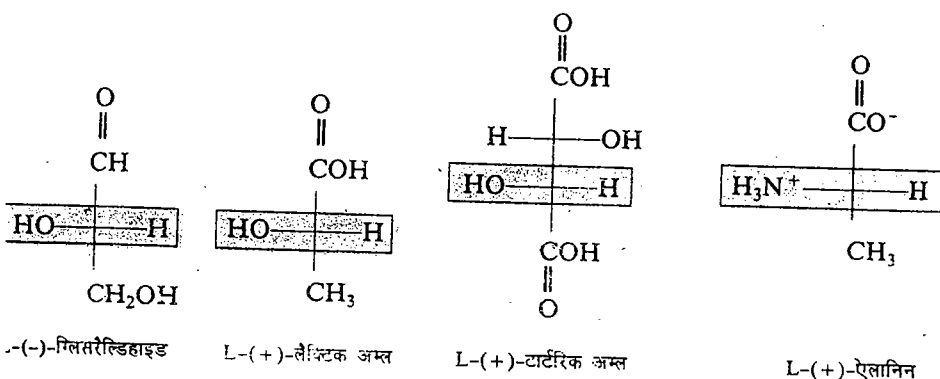


इस प्रकार, विन्यास को D अथवा L से व्यक्त करने की इस पद्धति के अनुसार (+)-ग्लिसरैल्डिहाइड में कार्बन शृंखला को ऊपर दिखाए गए प्रकार से अभिविन्यस्त करके अंकन किया जा सकता है। इसमें किरेल केन्द्र पर विद्यमान प्रतिस्थापी हाइड्रॉक्सिल (-OH) समूह है। यह हाइड्रॉक्सिल समूह दायीं ओर स्थित है, इसलिए (+)-ग्लिसरैल्डिहाइड का D विन्यास है। इसी प्रकार (+)-ग्लिसरैल्डिहाइड के ऐनैन्टिओमर अर्थात् (-)-ग्लिसरैल्डिहाइड का L विन्यास होगा। इसलिए दो ऐनैन्टिओमरों को D-(+)- ग्लिसरैल्डिहाइड और L-(-)-ग्लिसरैल्डिहाइड कह सकते हैं। इसी तरह वे सभी यौगिक D परिवार के सदस्य होते हैं जिनके संगत कार्बन परमाणु पर परमाणुओं का विन्यास उसी प्रकार का होता है जैसा (+)-ग्लिसरैल्डिहाइड के किरेल केन्द्र पर पाया जाता है। यही बात L परिवार के लिए भी कह सकते हैं। D और L परिवारों के यौगिकों के कुछ उदाहरण नीचे दिए गए हैं :

D-परिवार

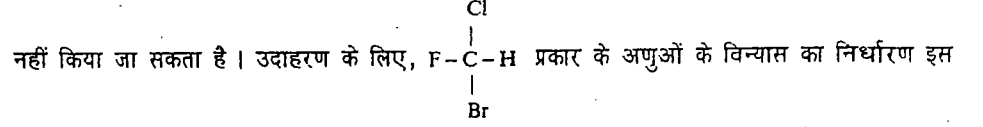


L-परिवार



किरेल केंद्र के विन्यास में तब तक कोई परिवर्तन नहीं किया जा सकता जब तक कि किरेल केंद्र द्वारा बने आबंधों में से कम से कम एक आबंध को तोड़ न दिया जाए। प्रायोगिक प्रमाणों के आधार पर रसायनज्ञों ने यह अनुभव किया कि निरपेक्ष विन्यासों को जाने बिना विभिन्न घूर्णक घूर्णक यौगिकों के विन्यासों को एक दूसरे से संबंधित किया जा सकता है। इस प्रकार अनेक यौगिकों के आपेक्षिक विन्यासों (relative configurations) को निर्धारित किया गया।

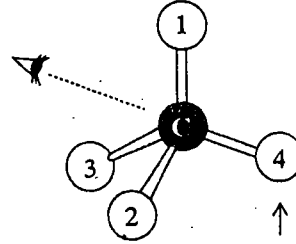
D और L पद्धति को केवल तब लागू किया जा सकता है जब प्रमुख श्रृंखला और प्रमुख प्रतिस्थापियों का स्पष्ट रूप से चयन किया जा सके। इसलिए कुछ अणुओं के मामलों में इस पद्धति द्वारा विन्यास का निर्धारण



नहीं किया जा सकता है। उदाहरण के लिए, F-C-H प्रकार के अणुओं के विन्यास का निर्धारण इस पद्धति द्वारा संभव नहीं है। कुछ ऐसे उदाहरण भी हैं जहाँ एक से अधिक किरेल केंद्र वाले अणुओं का इस पद्धति द्वारा स्पष्ट रूप से विन्यास निर्धारण करना कठिन है।

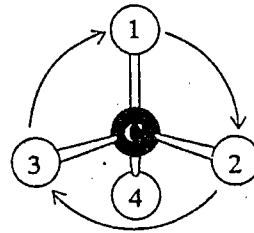
इसलिए विन्यासों के निर्धारण की अधिक सुव्यवस्थित पद्धति की आवश्यकता हुई। फलस्वरूप, एक नई पद्धति का आविर्भाव हुआ जिसे R, S परिपाटी कहते हैं। यह पद्धति यौगिकों के वास्तविक त्रिविमीय सूत्रों पर आधारित है। इस पद्धति में कुछ विशेष नियमों के अनुसार किरेल केंद्र पर विन्यास निर्धारित किया जाता है। इन नियमों की सूची इकाई 2 में कान-इंगोल्ड-प्रेलॉग अग्रता नियमों के नाम से दी गई है। इस पद्धति के अनुसार, किसी किरेल केंद्र पर विन्यास निर्धारित करने की प्रक्रिया निम्नलिखित चरणों में की जाती है :

- 1) जिस कार्बन परमाणु का विन्यास निर्धारित करना हो, उससे संलग्न चार प्रतिस्थापियों की पहचान कीजिए।
- 2) कान-इंगोल्ड-प्रेलॉग नियमों के अनुसार इन प्रतिस्थापियों को अग्रता के घटते क्रम में व्यवस्थित कीजिए जैसे $1 > 2 > 3 > 4$ आदि।
- 3) अब अणु को इस प्रकार देखें कि सबसे कम अग्रता का प्रतिस्थापी प्रेक्षक से दूर हो।



सबसे कम अग्रता का परमाणु प्रेक्षक से दूर है।

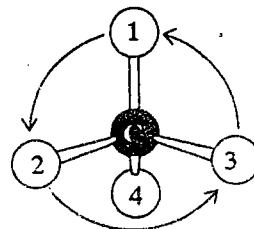
- 4) जब अणु को इस प्रकार देखते हैं जैसे चरण 3 में बताया गया है तो शेष प्रतिस्थापी 1, 2 और 3 पहिये के अरों (spokes) की भांति दिखाई देते हैं जबकि कार्बन परमाणु पहिये के केंद्र में प्रतीत होता है जैसा कि नीचे दिखाया गया है।



दक्षिणावर्त, इसलिए विन्यास R है।

अब उच्चतम अग्रता के प्रतिस्थापी से आरंभ कर, अग्रता क्रम में अगले प्रतिस्थापियों तक पथ का अनुरेखण करें अर्थात् 1 से 2 से 3। यदि यह पथ दक्षिणावर्त दिशा में हो, जैसाकि ऊपर दिखाया गया है तो कहा जाता है कि किरेल केंद्र का R विन्यास है। R, रेक्टस (rectus) शब्द से लिया गया है जिसका लैटिन भाषा में अर्थ दाँया है।

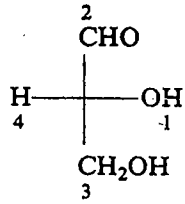
यदि 1 से 2 से 3 पथ की दिशा वामावर्त हो तो किरेल केंद्र का S विन्यास माना जाता है। S, सिनिस्टर (sinister) शब्द से लिया गया है जिसका लैटिन भाषा में अर्थ बाँया है, अर्थात्



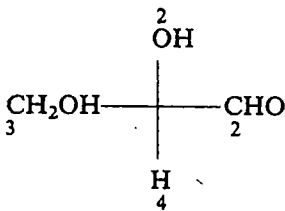
वामावर्त, इसलिए विन्यास S है।

किसी अणु का *R* अथवा *S* विन्यास निर्धारित करने के लिए त्रिविम में उस अणु के विशिष्ट अभिविन्यास की आवश्यकता होती है। इसलिए आपको किसी अणु के फिशर प्रक्षेपों से उसका त्रिविमीय अभिविन्यास लिखना आना चाहिए अथवा इसके विपरीत अणु के त्रिविमीय अभिविन्यास से उसके फिशर प्रक्षेपों को लिखना आना चाहिए।

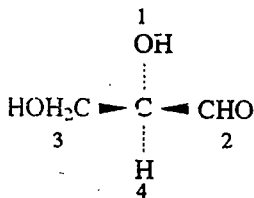
आइए, अब *D*-(+)-ग्लिसरेल्डिहाइड का उदाहरण लेकर यह देखें कि किसी अणु के फिशर प्रक्षेप से आरंभ करके उसके किरल केन्द्र पर विन्यास कैसे निर्धारित किया जाता है। *D*-(+)-ग्लिसरेल्डिहाइड का फिशर प्रक्षेप सूत्र इस प्रकार लिखा जा सकता है:



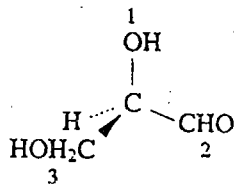
इसमें किरल केन्द्र से संलग्न चार प्रतिस्थापियों का अप्रता क्रम इस प्रकार है: $1 > 2 > 3 > 4$ । अब अणु को इस प्रकार देखना है कि सबसे कम अप्रता का प्रतिस्थापी, जिसका क्रमांक 4 है, और जो इस उदाहरण में हाइड्रोजन है, प्रेक्षक से दूर हो। दूसरे शब्दों में, फिशर प्रक्षेप सूत्र में इसे निचले सिरे में होना चाहिए। अतः उपर्युक्त फिशर प्रक्षेप को हमें एक अन्य फिशर प्रक्षेप में रूपांतरित करना होगा, जैसाकि नीचे दिया गया है:



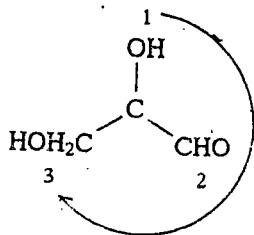
यह नया फिशर प्रक्षेप निम्नलिखित संदर्श आरेखण के तदनुरूप होता है।



तत्पश्चात् अणु को इस प्रकार प्रक्षेपित किया जाता है कि H पीछे की ओर हो जाए।



इसके बाद H पर ध्यान न देते हुए 1 से 2 से 3 के पथ का अनुरेखण किया जाता है जैसाकि नीचे स्पष्ट किया गया है:



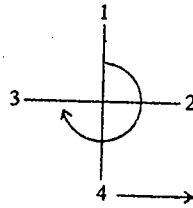
संदर्श आरेखण से विन्यास निर्धारण के रूपांतरणों को समझने के लिए मॉडलों का प्रयोग कीजिए।

यह पथ दक्षिणावर्ती है, इसलिए *D*-(+)-ग्लिसरेल्डिहाइड का *R* विन्यास होता है।

अणु की त्रिविमीय संरचना की कल्पना किए बिना, विन्यास निर्धारण करने की एक अन्य विधि है। आइए, उसको अध्ययन करें।

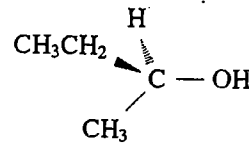
फिशर प्रक्षेपों के प्रयोग द्वारा R अथवा S विन्यास निर्धारित करने की सरल विधि

यह एक आसान विधि है जिसमें फिशर प्रक्षेप को इस प्रकार लिखा जाता है कि सबसे कम अग्रता वाला प्रतिस्थापी नीचे हो। फिर इसकी उपेक्षा करते हुए, 1 से 2 से 3 पथ के अनुरेखण द्वारा विन्यास निर्धारित किया जाता है जैसाकि पहले बताया गया है।



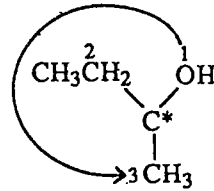
इसकी उपेक्षा करके 1 से 2 से 3 पथ का अनुरेखण कीजिए। यह पथ दक्षिणावर्ती है, इसलिए R विन्यास है।

इसी प्रकार, (+)-2-ब्यूटेनॉल में,



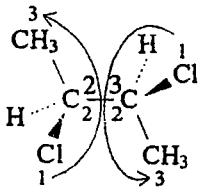
(+)-2-ब्यूटेनॉल

प्रतिस्थापियों का अग्रता क्रम $\text{OH} > \text{CH}_3\text{CH}_2 > \text{CH}_3 > \text{H}$ है। यदि अणु को इस प्रकार देखा जाए कि H पीछे की ओर हो तो अन्य प्रतिस्थापी इस प्रकार दिखाई देते हैं :

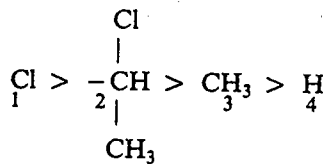


अब 1 से 2 से 3 पथ का अनुरेखण कीजिए जो इस उदाहरण में वामावर्ती है। इसलिए तारक चिन्ह (*) वाले कार्बन परमाणु का विन्यास S है।

एक से अधिक किरल केन्द्र वाले यौगिकों में प्रत्येक केन्द्र पर विन्यास को निर्दिष्ट करना होता है। उदाहरण के लिए, 2,3-डाइक्लोरोब्यूटेन में C-2 और C-3 किरल केन्द्रों पर प्रतिस्थापियों की अग्रतायें इस प्रकार होती हैं :



2,3-डाइक्लोरोब्यूटेन



(+)-टार्टरिक अम्ल के निरपेक्ष विन्यास के निर्धारित होने के साथ, उसके एनेन्टिओमर (-)-टार्टरिक अम्ल का निरपेक्ष विन्यास भी निश्चित हो गया। यह ज्ञात था कि (-)-टार्टरिक अम्ल और (+)-ग्लिसरील्लिहाइड्रड का आपेक्षिक विन्यास समान है। इस प्रकार, (+)-ग्लिसरील्लिहाइड्रड का निरपेक्ष विन्यास भी सुनिश्चित हो गया। तथा (+)-ग्लिसरील्लिहाइड्रड का पहले यादृच्छिक (arbitrarily) निर्धारित किया गया विन्यास ठीक पाया गया।

C-2 कार्बन पर ध्यान केन्द्रित करने पर हम देखते हैं कि 1 से 2 से 3 प्रतिस्थापियों का पथ वामावर्ती दिशा में होता है इसलिए उसका S विन्यास होता है। इसी प्रकार, C-3 कार्बन में भी 1 से 2 से 3 प्रतिस्थापियों का पथ वामावर्ती दिशा में होता है, इसलिए उसका भी S विन्यास होता है। इसलिए 2,3-डाइक्लोरोब्यूटेन के इस समावयव का नाम, (2S,3S)-2,3-डाइक्लोरोब्यूटेन है।

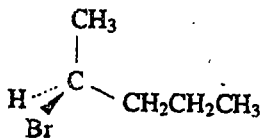
यदि किरल केन्द्र के चारों ओर समूहों का वास्तविक विन्यास ज्ञात हो तो यह निश्चित करना कठिन नहीं है कि अणु का R विन्यास है अथवा S विन्यास। किन्तु समूहों का वास्तविक विन्यास कैसे निर्धारित किया जाए। सन् 1951 तक किसी भी ध्रुवण घूर्णक यौगिक का निरपेक्ष विन्यास ज्ञात नहीं था। सन् 1951 में बिजवोएट (Bijvoet) ने (+)-टार्टरिक अम्ल का निरपेक्ष विन्यास ज्ञात किया। इसके लिए उन्होंने ऐक्स-किरण विवर्तन (X-ray diffraction) के परिष्कृत रूपांतरण (sophisticated modification) का उपयोग किया जिसे असंगत विक्षेपण (anomalous dispersion) कहते हैं। इससे उन सब यौगिकों का निरपेक्ष विन्यास भी ज्ञात हो गया जिनके विन्यास (+)-टार्टरिक अम्ल से संबंधित थे।

किसी यौगिक का विन्यास ज्ञात करने के लिए उसका शुद्ध प्रतिदर्श (sample) उपलब्ध होना चाहिए। किन्तु सामान्यतया ऐसा नहीं होता है और बहुधा रासायनिक अभिक्रियाओं में एनैन्टिओमरों का मिश्रण प्राप्त होता है। आगामी भाग में हम इन मिश्रणों का और एनैन्टिओमरों में उनके पृथक्करण का विस्तृत अध्ययन करेंगे। उसके पहले आप निम्नलिखित बोध प्रश्न का उत्तर दीजिए :

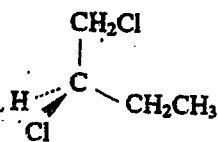
बोध प्रश्न 2

निम्नलिखित यौगिकों में से प्रत्येक का *R* अथवा *S* के रूप में विन्यास निर्धारण कीजिए :

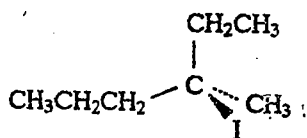
क)



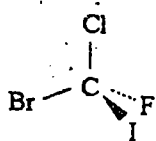
ख)



ग)



घ)



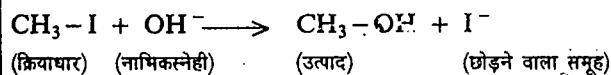
3.4 रेसिमिक मिश्रण और उनका विभेदन

वह मिश्रण जिसमें किसी यौगिक के प्रत्येक एनैन्टिओमर की बराबर मात्राएँ विद्यमान रहती हैं, रेसिमिक मिश्रण (racemic mixture) अथवा रेसिमिक रूपांतरण (racemic modification) अथवा रेसिमेट (racemate) कहलाता है। रेसिमिक मिश्रण को (±) चिह्न द्वारा अथवा यौगिक के नाम में रेसिमिक उपसर्ग लगाकर व्यक्त किया जाता है।

रेसिमिक मिश्रण के भौतिक गुणधर्म, शुद्ध एनैन्टिओमरों के भौतिक गुणधर्मों से भिन्न होते हैं। उदाहरण के लिए, लैक्टिक अम्ल के प्रत्येक एनैन्टिओमर का गलनांक 326K है, किन्तु रेसिमिक लैक्टिक अम्ल का गलनांक 291K होता है। क्योंकि रेसिमिक मिश्रण में एनैन्टिओमरों की बराबर मात्राएँ होती हैं अतः एक एनैन्टिओमर के घुवण घूर्णन को, दूसरे एनैन्टिओमर का बराबर और विपरीत घुवण घूर्णन समाप्त कर देता है। इसलिए रेसिमिक मिश्रण घुवण अघूर्णक होता है हालांकि उसके घटक घुवण घूर्णक होते हैं।

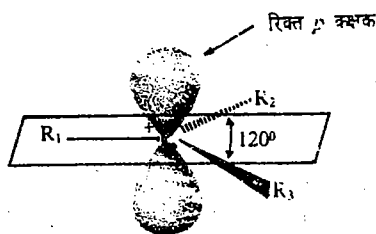
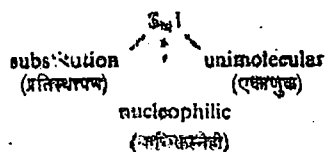
शुद्ध ऐनैन्टिओमरों से रेसिमिक मिश्रण को प्राप्त करने के प्रक्रम को रेसिमीकरण (racemisation) कहा जाता है। दो ऐनैन्टिओमरों को बराबर मात्राओं में मिलाकर भी रेसिमिक मिश्रण प्राप्त किया जाता है। रासायनिक अभिक्रियाओं से भी रेसिमिक मिश्रण प्राप्त हो सकते हैं। ऐसी ही एक प्रकार की अभिक्रियाओं का नाम नाभिकस्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रिया (nucleophilic substitution reaction) है। “कार्बनिक अभिक्रियाओं की क्रियाविधि” पाठ्यक्रम के अंतर्गत आप इन अभिक्रियाओं का विस्तारपूर्वक अध्ययन करेंगे। किन्तु इन अभिक्रियाओं से रेसिमिक मिश्रण कैसे प्राप्त होता है, उसका अनुमान लगाने के लिए ऐसी एक अभिक्रिया कोष्ठ (box) में समझाई गई है।

प्रतिस्थापन अभिक्रिया (substitution reaction) वह अभिक्रिया है जिसमें एक समूह, दूसरे समूह द्वारा प्रतिस्थापित होता है। उदाहरण के लिए, नीचे दी गई अभिक्रिया में



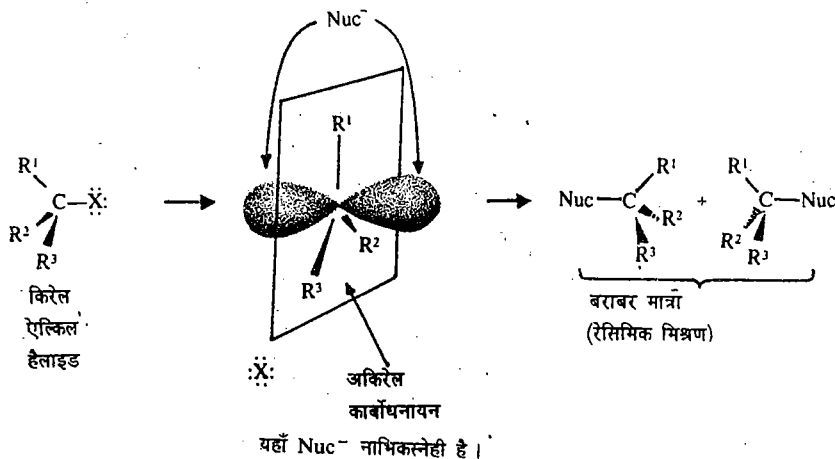
आयोडाइड समूह, हाइड्रॉक्साइड समूह द्वारा प्रतिस्थापित होता है। यदि आगामी (incoming) समूह (यहाँ -OH समूह) नाभिकस्नेही (nucleophile) हो (अर्थात् नाभिक अन्वेषी हो; अतः निश्चित रूप से वह इलेक्ट्रॉन समृद्ध होगा) तो इस अभिक्रिया को नाभिकस्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रिया (nucleophilic substitution reaction) कहते हैं।

नाभिकस्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रियाएँ एकाणुक (unimolecular) अथवा द्वि-अणुक (bimolecular) हो सकती हैं जो अभिक्रिया के वेग निर्धारक पद (rate determining step) में शामिल अणुओं की संख्या पर निर्भर करता है। यदि वेग निर्धारक पद में एक अणु शामिल हो तो उस अभिक्रिया को एकाणुक प्रतिस्थापन अभिक्रिया (unimolecular substitution reaction) कहते हैं और उसे S_N1 द्वारा व्यक्त किया जाता है। S_N1 अभिक्रियाओं में धन आवेशित कार्बन, मध्यवर्ती (intermediate) होता है जिसे कार्बोधनायन (carbocation) कहते हैं। ऐसा ही एक कार्बोधनायन नीचे दिया गया है :



कार्बोधनायन

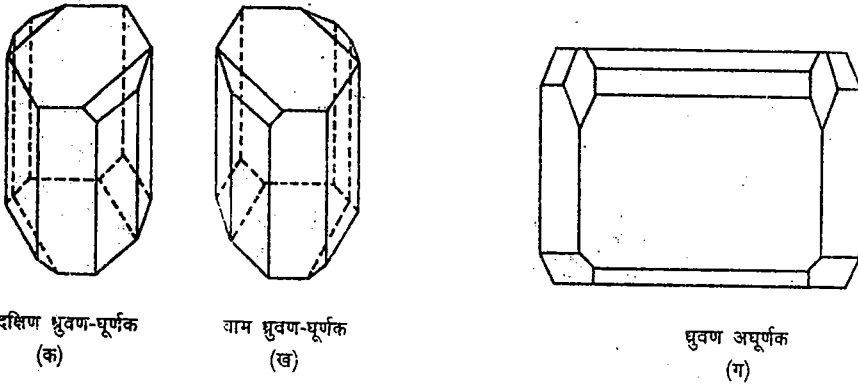
यह कार्बोधनायन समतलीय (planar) होता है अतः इस पर आगामी समूह अथवा नाभिकस्नेही द्वारा दोनों ओर से आक्रमण हो सकता है जिससे दोनों ऐनैन्टिओमर बन सकते हैं। यदि यह आक्रमण दोनों ओर से समान रूप से संभव हो तो ऐनैन्टिओमर बराबर मात्रा में बनते हैं और प्राप्त उत्पाद रेसिमिक मिश्रण होता है।



द्वि-अणुक प्रतिस्थापन अभिक्रियाओं (bimolecular substitution reactions) के त्रिविम रसायन की चर्चा भाग 3.6 में की जाएगी।

रेसिमिक मिश्रण प्राप्त हो जाने के बाद, अगले चरण में उसे शुद्ध घटकों में पृथक करना होता है। किसी रेसिमिक मिश्रण के उसके एनैन्टिओमरों में पृथक्करण को विभेदन (resolution) कहते हैं। सन् 1848 में सबसे पहला विभेदन पास्तेर (Pasteur) ने टार्टरिक अम्ल का किया। मदिरा के उत्पादन में उपोत्पाद (by-product) के रूप में प्राप्त किया गया टार्टरिक अम्ल हमेशा दक्षिण ध्रुवण-घूर्णक 2R,3R-त्रिविम समावयव के रूप में प्राप्त होता था। यदा कदा टार्टरिक अम्ल का ध्रुवण अघूर्णक प्रतिदर्श भी प्राप्त हुआ।

एक दिन पास्तेर (+)-टार्टरिक अम्ल और अघूर्णक टार्टरिक अम्ल के सोडियम अमोनियम द्वि-लवणों (double salts) की जाँच कर रहे थे। उन्होंने पाया कि (+)-टार्टरिक अम्ल के द्वि-लवण के क्रिस्टल अर्ध फलकीय (hemihedral) हैं (देखिए चित्र 3.3 (क))। किन्तु अघूर्णक अम्ल के द्वि-लवण के क्रिस्टल एक प्रकार के न. होकर दो प्रकार के थे। और ये दो प्रकार के क्रिस्टल एक दूसरे के दर्पण प्रतिबिम्ब थे (देखिए चित्र 3.3 (क) और (ख))। उन्होंने इन दो प्रकार के क्रिस्टलों को चिमटी से अलग किया। इन दो प्रकार के क्रिस्टलों ने समान, किन्तु विपरीत ध्रुवण घूर्णन प्रदर्शित किया। इस प्रकार, टार्टरिक अम्ल का अघूर्णक प्रतिदर्श वास्तव में रेसिमिक मिश्रण था। इस प्रकार पास्तेर ने पहला विभेदन हाथों के प्रयोग से किया। इससे पहले टार्टरिक अम्ल का वाम ध्रुवण-घूर्णक समावयव ज्ञात नहीं था। अब यह ज्ञात है कि केवल 299K से कम ताप पर ही रेसिमिक टार्टरिक अम्ल का द्वि-लवण दो प्रकार के क्रिस्टल बनाता है जैसाकि चित्र 3.3 (क) और (ख) में दिखाया गया है। यदि पास्तुर की प्रयोगशाला का तापमान इससे अधिक होता तो उन्हें चित्र 3.3 (ग) में दिखाए गए क्रिस्टलों के समान क्रिस्टल प्राप्त होते और वह यह आविष्कार नहीं कर सके होते।

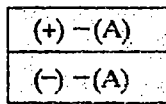


- चित्र 3.3: क) सोडियम अमोनियम टार्टरेट के दक्षिण ध्रुवण-घूर्णक अर्ध फलकीय क्रिस्टल।
 ख) सोडियम अमोनियम टार्टरेट के वाम ध्रुवण-घूर्णक क्रिस्टल।
 ग) रेसिमिक सोडियम अमोनियम टार्टरेट के पूर्णफलकीय (holohedral) क्रिस्टल जो उच्चतर ताप पर प्राप्त होते हैं।

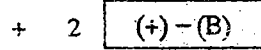
क्रिस्टलन (crystallisation), आसवन (distillation) और वर्णलेखन (chromatography) आदि साधारण भौतिक विधियों द्वारा विभेदन संभव नहीं है क्योंकि घूर्णन की दिशा के अतिरिक्त दोनों घटकों के अन्य सभी भौतिक गुणधर्म समान होते हैं। विभेदन की प्रायः सभी विधियों में इस तथ्य का उपयोग किया जाता है कि केवल दूसरे किरल अभिकर्मक (reagent) के प्रभाव की स्थिति में एनैन्टिओमर अलग-अलग व्यवहार करते हैं।

इसलिए, एनैन्टिओमरी मिश्रण को किसी किरल पदार्थ के साथ क्रिया द्वारा डाइस्टीरिओमरों के मिश्रण में परिवर्तित किया जाता है। डाइस्टीरिओमरों के भौतिक गुणधर्म भिन्न होते हैं, अतः उन्हें भौतिक विधियों द्वारा पृथक किया जा सकता है। फिर प्रत्येक डाइस्टीरिओमर से एनैन्टिओमरों को पुनः प्राप्त कर लिया जाता है। डाइस्टीरिओमरों के निर्माण द्वारा विभेदन की सामान्य विधि को चित्र 3.4 में दिखाया गया है। डाइस्टीरिओमरों को प्राप्त करने में अम्ल-क्षारक गुणधर्मों का भी उपयोग किया जाता है। उदाहरण के लिए, यदि हम किसी अम्ल A का विभेदन करना चाहें जो अपने एनैन्टिओमरों (+)-A और (-)-A के मिश्रण के रूप में विद्यमान हो, जैसाकि चित्र 3.4 (क) में दिखाया गया है, तो हम क्षारक B के किसी एक एनैन्टिओमर का चयन करते हैं जो इस उदाहरण में माना (+)-B है। क्षारक (+)-B को अम्ल A के रेसिमिक मिश्रण में मिलाने पर (+)-A(+)-B और (-)-A(+)-B प्रकार के डाइस्टीरिओमर प्राप्त होते हैं जैसाकि चित्र 3.4 (ख) में दिखाया गया है। तत्पश्चात्, भौतिक विधियों द्वारा इन डाइस्टीरिओमरों को पृथक किया जा सकता है (देखिए, चित्र 3.4 (ग))।

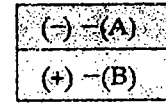
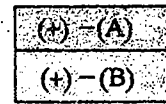
मूल संकल्पनाएँ



किरेल यौगिक का रेसिमिक मिश्रण



एकल एनेन्टिओमर के रूप में पिलाया गया विभेदन कर्मक

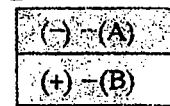
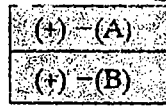


डाइस्टीरिओमरों का मिश्रण

(क)

(ख)

पृथक करने पर

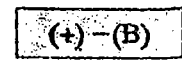


(ग)



यौगिक का एकल एनेन्टिओमर

मूल विभेदन कर्मक



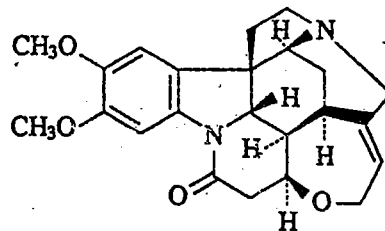
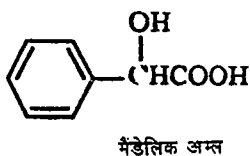
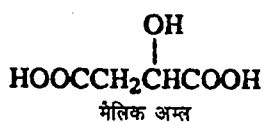
यौगिक का एकल एनेन्टिओमर

मूल विभेदन कर्मक

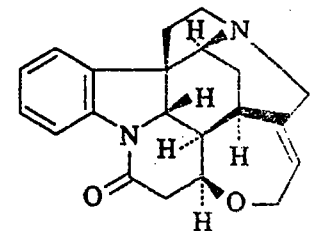
(घ)

चित्र 3.4: क) अम्ल A का रेसिमिक मिश्रण। ख) डाइस्टीरिओमर (+)-A(+)-B और (-)-A(+)-B। ग) पृथक्कृत डाइस्टीरिओमर। घ) डाइस्टीरिओमरों से एनेन्टिओमर पुनः प्राप्त।

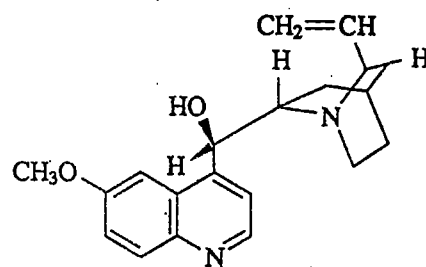
उसके बाद उपर्युक्त प्रत्येक डाइस्टीरिओमर की खनिज अम्ल के साथ क्रिया द्वारा अम्ल A के अलग-अलग एनेन्टिओमरों को प्राप्त किया जाता है, देखें चित्र 3.4 (घ)। इसी प्रकार, किरेल अम्ल का उपभोग कर क्षारक के रेसिमिक मिश्रण का विभेदन किया जा सकता है। किसी रेसिमिक मिश्रण के विभेदन के लिए प्रयुक्त किरेल अभिकर्मकों को विभेदन कर्मक (resolving agents) कहते हैं। अनेक विभेदन कर्मक उपलब्ध हैं। उनमें से कई प्रकृति में पाये जाने वाले अम्ल और क्षारक हैं। उदाहरण के लिए, ब्रूसीन, स्ट्रिक्निन और कुनेन आदि किरेल क्षारकों का उपयोग विभेदन के लिए किया जाता है। दूसरी ओर (+)-टार्टरिक अम्ल, (-)-मैलिक अम्ल और मैडेसिक अम्ल आदि किरेल अम्लों का उपयोग रेसिमिक क्षारकों के विभेदन के लिए किया जाता



ब्रूसीन



स्ट्रिक्निन



(कुनेन)

(मलेरियारोधी औषधि)

है। अन्य अभिलक्षकीय समूहों वाले यौगिकों के विभेदन के लिए भी इसी प्रकार की विधियाँ विकसित की गई हैं।

विभेदन के लिए वर्णलेखन विधियाँ (chromatographic methods) भी विकसित की गई है जिनमें किरेल

अधिशोषकों (adsorbents) का प्रयोग किया जाता है। इन विधियों में किरल अधिशोषक पर एक एनैन्टिओमर दूसरे की अपेक्षा अधिक मज़बूती के साथ अधिशोषित होता है जिससे उनका आंशिक पृथक्करण हो जाता है। वर्णलेखन विभेदन की कमी यह है कि वह मात्रात्मक (quantitative) नहीं होता है।

जैसाकि पहले बताया गया है केवल किरल प्रभाव में ही विभेदन कारगर होता है। ऐसा प्रभाव एन्ज़ाइमों द्वारा भी डाला जा सकता है। एन्ज़ाइम, जिन यौगिकों के साथ क्रिया करते हैं, उनके त्रिविम रसायन के संबंध में अत्यंत चरणात्मक (selective) होते हैं। इसलिए, विभेदन में वे केवल एक एनैन्टिओमर को उपापचय (metabolise) करते हैं और दूसरे को छोड़ देते हैं। उदाहरण के लिए, रेसिमिक अमोनियम टार्ट्रेट का यीस्ट (yeast) अथवा पेनिसिलियम ग्लॉकम (*Penicillium glaucum*) नामक मोल्ड (mold) द्वारा किण्वन (fermentation) करने से हुआ कि मोल्ड द्वारा दक्षिण ध्रुवण-घूर्णक समावयव का अपेक्षाकृत शीघ्र उपभोग होता है और शुद्ध वाम ध्रुवण-घूर्णक समावयव शेष बच जाता है। इस प्रकार के विभेदन की एक कमी यह है कि प्रायः अधिक क्रियाशील एनैन्टिओमर उपलब्ध नहीं होता और विभेदन के अंत में केवल एनैन्टिओमर प्राप्त होता है।

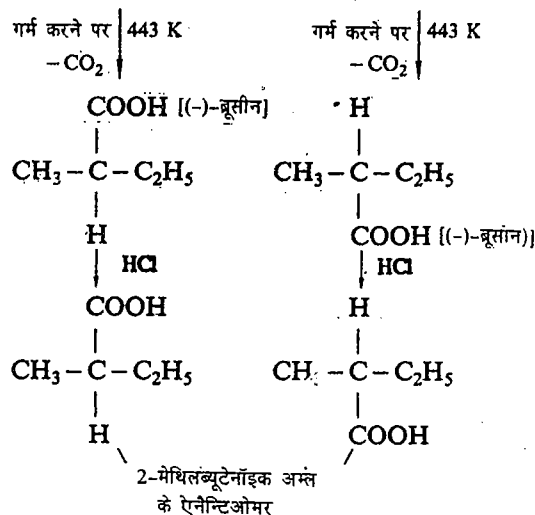
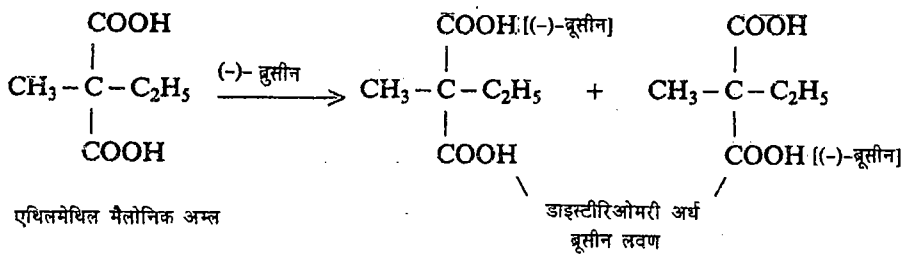
शुद्ध एनैन्टिओमरों को, विभेदन की आवश्यकता के बिना, संश्लेषण विधियों द्वारा भी प्राप्त किया जा सकता है। आगामी भाग में आप इन विधियों के बारे में विस्तार से पढ़ेंगे।

3.5 असममित संश्लेषण

यह एक सामान्य सिद्धांत है कि यदि किसी अभिक्रिया को ध्रुवण अघूर्णक पदार्थों से आरंभ करें तो प्राप्त उत्पाद भी ध्रुवण अघूर्णक ही होता है। अतः ध्रुवण घूर्णक पदार्थ प्राप्त करना ही तो यह आवश्यक है कि अभिक्रिया को इस प्रकार प्रभावित किया जाए कि चरणात्मकतः दो में से एक ही एनैन्टिओमर प्राप्त हो। ऐसे संश्लेषण को असममित संश्लेषण (asymmetric synthesis) अथवा त्रिविमचरणात्मक संश्लेषण (stereoselective synthesis) कहते हैं।

असममित संश्लेषण दो प्रकार का होता है: आंशिक (partial) असममित संश्लेषण और निरपेक्ष (absolute) असममित संश्लेषण। आंशिक असममित संश्लेषण में किसी ध्रुवण घूर्णक क्रियाधार (substrate) अथवा ध्रुवण घूर्णक अभिकर्मक का प्रयोग किया जाता है। आंशिक असममित संश्लेषण को किसी ध्रुवण घूर्णक विलायक अथवा ध्रुवण घूर्णक उत्प्रेरक द्वारा भी संपन्न किया जा सकता है। दूसरी ओर निरपेक्ष असममित संश्लेषण वह है जिसमें किसी ध्रुवण घूर्णक यौगिक का उपयोग नहीं किया जाता है। बल्कि वह वृत्त ध्रुवित प्रकाश (circularly polarised light) जैसे भौतिक अभिकर्मकों द्वारा संपन्न होता है।

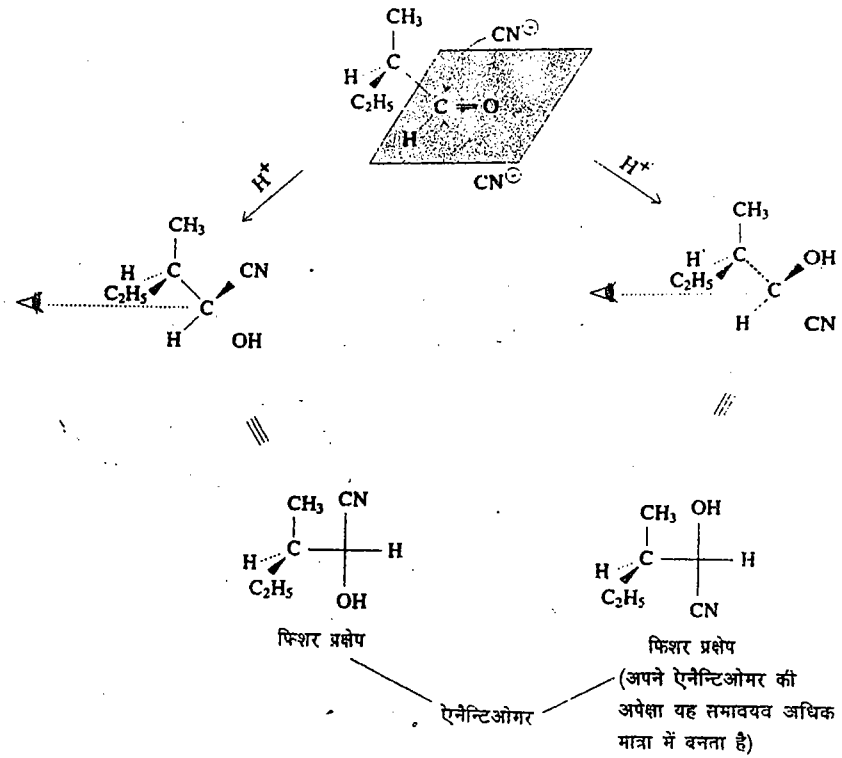
प्रथम असममित संश्लेषण मार्कवाल्ड (Marckwald) ने सन् 1904 में किया। उन्होंने एथिलमेथिल मैलोनिक अम्ल से प्रारंभ करके ध्रुवण घूर्णक (-)-2-मेथिलब्यूटेनॉइक अम्ल प्राप्त किया। इन अभिक्रियाओं को नीचे दिया गया है।



क्योंकि दो अर्ध ब्रूसीन लवण डाइस्टीरिओमर हैं अतः उनसे 2-मेथिलब्यूटेनॉइक अम्ल के एनैन्टिओमर भिन्न-भिन्न मात्राओं में प्राप्त होते हैं जिनमें वाम ध्रुवण घूर्णक समावयव अधिक मात्रा में प्राप्त होता है।

ध्रुवण घूर्णक क्रियाधार के प्रयोग द्वारा आंशिक असममित संश्लेषण का उदाहरण नीचे दिया गया है। इसमें CN^- आयन कार्बोनिल कार्बन पर दो दिशाओं से आक्रमण कर सकता है जिससे एनैन्टिओमरी उत्पाद प्राप्त होते हैं।

आंशिक असममित संश्लेषण के इस उदाहरण को समझने के लिए मॉडलों का उपयोग कीजिए।

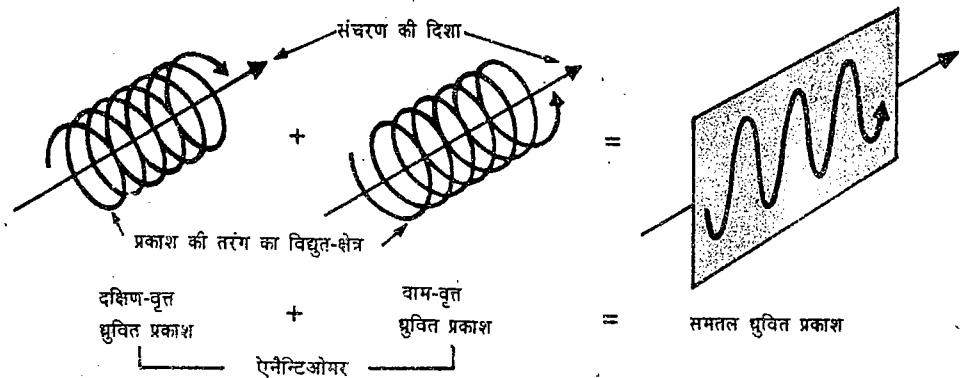


किन्तु अभिकर्मक (CN^- ऋणायन) के कम त्रिविम विन्यासी बाधा (steric hindrance) की दिशा से (अर्थात् नीचे की दिशा से) प्रवेश को वरीयता मिलती है और संगत एनैन्टिओमर अधिक मात्रा में प्राप्त होता है।

इस प्रकार की अनेक अभिक्रियाएँ ज्ञात हैं और कुछ में 100% तक त्रिविम वरणात्मकता (stereoselectivity) प्राप्त होती है।

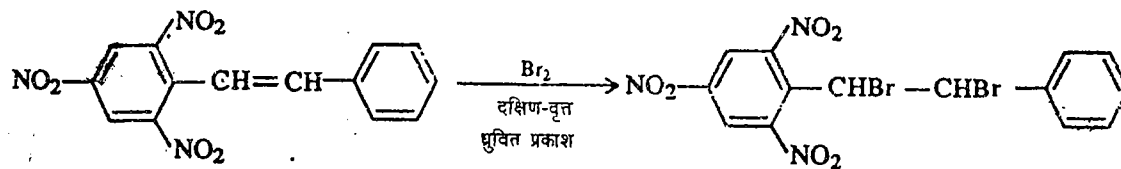
पहले यह बताया जा चुका है कि निरपेक्ष असममित संश्लेषण के लिए वृत्त ध्रुवित प्रकाश का प्रयोग किया जा सकता है। वास्तव में, समतल ध्रुवित प्रकाश दो प्रकार के प्रकाश का मिश्रण होता है जिन्हें वाम वृत्त ध्रुवित प्रकाश और दक्षिण वृत्त ध्रुवित प्रकाश कहते हैं। इन प्रकाश प्ररूपों के विद्युत-क्षेत्र त्रिविम में वामवर्त और दक्षिणवर्ती कुंडलिनियों (helices) की भांति संचारित (propagate) होते हैं जैसाकि नीचे चित्र 3.5 में दिखाया गया है। चित्र में आप देख सकते हैं कि दो कुंडलिनियाँ एनैन्टिओमरी हैं। इन दो रूपों के सदृशतः योग से समतल ध्रुवित प्रकाश प्राप्त होता है। ऐसे दक्षिण-वृत्त ध्रुवित प्रकाश का उपयोग

ऐसा माना जाता है कि जीवन के विकास की आरंभिक प्रावस्थाओं में किरैल जैव अणुओं की उत्पत्ति वृत्त ध्रुवित प्रकाश के प्रभाव से हुई।



चित्र 3.5: दक्षिण-और वाम-वृत्त ध्रुवित प्रकाश के विद्युत-क्षेत्र जिनके सदृशतः योग से समतल ध्रुवित प्रकाश प्राप्त होता है।

2,4,6-ट्राइनाइट्रोस्टिलबीन और ब्रोमीन की अभिक्रिया से दक्षिण ध्रुवण घूर्णक उत्पाद प्राप्त करने के लिए किया गया था।



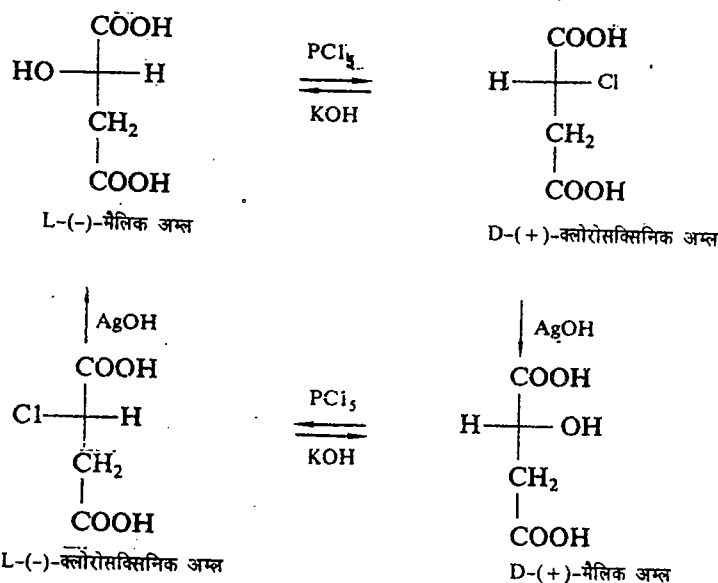
2,4,6-ट्राइनाइट्रोस्टिलबीन

दक्षिण ध्रुवण घूर्णक संभावयव

इस भाग में आपने पढ़ा कि ध्रुवण अघूर्णक पदार्थों से ध्रुवण घूर्णक पदार्थ कैसे प्राप्त किए जाते हैं। अगले भाग में आप पढ़ेंगे कि एक एनैन्टिओमर का दूसरे एनैन्टिओमर में रूपांतरण कैसे किया जाता है जिसमें विन्यास का प्रतीपन (inversion) होता है। इस परिघटना का आविष्कार सबसे पहले वाल्डन ने किया था और उनके नाम पर इसे वाल्डन प्रतीपन कहा जाता है। आइए, अब इस परिघटना का अध्ययन करें।

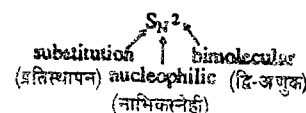
3.6 वाल्डन प्रतीपन

सन् 1893 में वाल्डन (Walden) ने निम्नलिखित रूपांतरण चक्र प्रस्तुत किया :

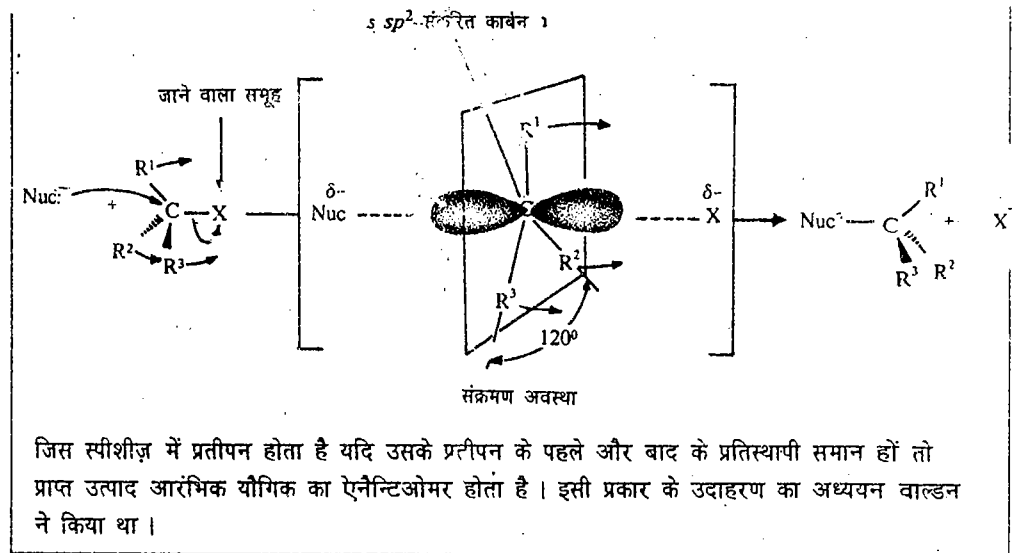


आप देख सकते हैं कि L-(-)-मैलिक अम्ल अपने एनैन्टिओमर D-(+)-मैलिक अम्ल में दो चरणों में परिवर्तित होता है। इसी प्रकार, L-(-)-क्लोरोसक्सिनिक अम्ल को उसके एनैन्टिओमर D-(+)-क्लोरोसक्सिनिक अम्ल में परिवर्तित किया गया। इन अभिक्रियाओं में से प्रत्येक में एनैन्टिओमर प्राप्त होता है। अतः अभिक्रिया के दो चरणों में से किसी एक में किरल केन्द्र पर विन्यास में परिवर्तन हुआ होगा। जिस चरण में विन्यास का परिवर्तन होता है उसके लिए यह कहा जाता है कि उसमें वाल्डन प्रतीपन (Walden inversion) हुआ है। यह ज्ञात है कि कुछ उदाहरणों में 100% वाल्डन प्रतीपन होता है। यह बात ध्यान देने योग्य है कि जिन अभिक्रियाओं में प्रतीपन पूर्ण नहीं होता है उनमें रेसिमीकरण होता है।

वाल्डन प्रतीपन, द्वि-अणुक नाभिकस्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रियाओं (bimolecular nucleophilic substitution reactions) के लिए एक नियम है। द्वि-अणुक शब्द इस तथ्य की ओर संकेत करता है कि अभिक्रिया की संक्रमण-अवस्था (transition state) में दो स्पीशीज़ में आबंधन परिवर्तन होता है। इन अभिक्रियाओं को संक्षेप में S_N2 अभिक्रियाओं के रूप में लिखा जाता है। ऐसी एक अभिक्रिया के त्रिविम रसायन के बारे में नीचे कोष्ठ में दिया गया है।



यदि S_N2 अभिक्रिया में नाभिकस्नेही एक ओर से आक्रमण करे और उसी समय जाने वाला समूह विपरीत ओर से प्रस्थान करे, जैसा कि निम्नलिखित उदाहरण में, संक्रमण अवस्था में दिखाया गया है, तब ऐसी अभिक्रियाओं में विन्यास का प्रतीपन होता है।



अतः हम यह निष्कर्ष निकाल सकते हैं कि S_N1 प्रकार की अभिक्रियाओं में रेसिमिकरण होता है जबकि S_N2 प्रकार की अभिक्रियाओं में विन्यास का प्रतीपन होता है।

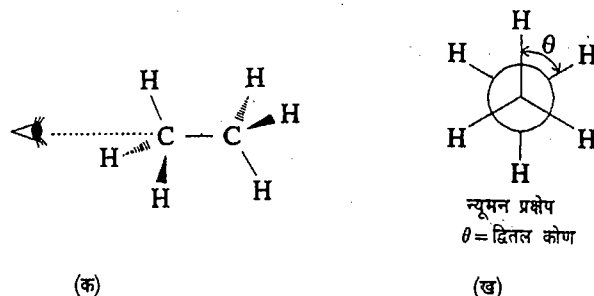
अभी तक आप विन्यासी समावयवों के बारे में पढ़ रहे थे जिनमें आबंधों को तोड़े बिना किरल केन्द्र पर विन्यास को बदला नहीं जा सकता है। आइए, अब ऐसे त्रिविम समावयवों का अध्ययन करें जो परमाणुओं के मध्य आबंधों को तोड़े बिना ही अंतरारूपांतरित (interconvertible) होते हैं।

3.7 कॉन्फॉर्मेशनी समावयव और उनका निरूपण

एकल आबंधों के घूर्णन से प्राप्त अनेक त्रिविम संरचनाओं को कॉन्फॉर्मेशन (conformations) कहते हैं। अणु के विभिन्न कॉन्फॉर्मेशनों में स्थायी कॉन्फॉर्मेशन को संरूपी (conformer) अथवा कॉन्फॉर्मेशनी समावयव (conformational isomer) कहते हैं। ऐसे कॉन्फॉर्मेशनों को प्रदर्शित करने वाला सरलतम अणु एथेन है। विभिन्न अणुओं के कॉन्फॉर्मेशनों का अध्ययन आरंभ करने से पहले आइए यह सीखें कि कॉन्फॉर्मेशनों को दो विमाओं में कैसे निरूपित किया जाता है जो वास्तव में अणु की त्रिविमीय संरचनाएं होती हैं। आपने किसी यौगिक के विन्यास को निरूपित करने के लिए फिशर प्रक्षेपों के प्रयोग के बारे में पहले पढ़ा है। कॉन्फॉर्मेशनों को प्रदर्शित करने के लिए दो प्रकार के निरूपणों का प्रयोग किया जाता है - पहला न्यूमन प्रक्षेप (Newman projections) और दूसरा सॉहार्स प्रक्षेप (Sawhorse projections)। पहले हम न्यूमन प्रक्षेपों की चर्चा करेंगे।

न्यूमन प्रक्षेप

किसी अणु का न्यूमन प्रक्षेप लिखने के लिए उसे कार्बन-कार्बन आबंध की दिशा में देखा जाता है जैसाकि एथेन के लिए चित्र 3.6 (क) में दिखाया गया है। इसमें एथेन अणु को फान (वेज) और डैश (wedge and dash) आरेख में दिखाया गया है। न्यूमन प्रक्षेप के आरेखण में, प्रेक्षक के निकट स्थित कार्बन परमाणु



चित्र 3.6: (क) एथेन का वेज और डैश आरेख। ठोस फान (वेज) कागज तल के ऊपर और डैश कागज तल के पीछे के आबंधों को दिखाता है जबकि साधारण रेखाएँ कागज तल में उपस्थित आबंधों को दर्शाती हैं।
(ख) एथेन का न्यूमन प्रक्षेप।

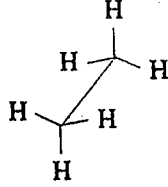
को एक बिन्दु द्वारा निरूपित किया जाता है और उससे संलग्न तीन प्रतिस्थापियों को इस बिन्दु से निकलने वाली तीन रेखाओं द्वारा निरूपित किया जाता है (देखिए चित्र 3.6 (ख))। पिछले कार्बन परमाणु को एक

वृत्त द्वारा दिखाया जाता है और उससे संलग्न तीन प्रतिस्थापियों को वृत्त के किनारे से निकल रही तीन रेखाओं द्वारा प्रदर्शित किया जाता है। H-C-C-H इकाई के H-C-C तल और C-C-H तल के बीच के कोण, θ , को द्वितल कोण (dihedral angle) कहते हैं।

आइए अब यह पढ़ें कि सॉहार्स प्रक्षेप कैसे लिखे जाते हैं।

सॉहार्स प्रक्षेप

इस निरूपण में कार्बन-कार्बन एकल आबंध को एक रेखा द्वारा निरूपित किया जाता है जो विकर्णतः पीछे की ओर अभिविन्यस्त होती है अर्थात् बाँयें हाथ की ओर वाला कार्बन, प्रेक्षक की ओर तथा दाँयें हाथ की ओर वाला कार्बन, प्रेक्षक से दूर प्रक्षेपित होता है। इसे चित्र 3.7 में एथेन के सॉहार्स प्रक्षेपों में स्पष्ट किया गया है। न्यूमन प्रक्षेपों के सदृश इसमें भी प्रत्येक कार्बन के प्रतिस्थापियों को रेखाओं द्वारा प्रदर्शित किया जाता है।

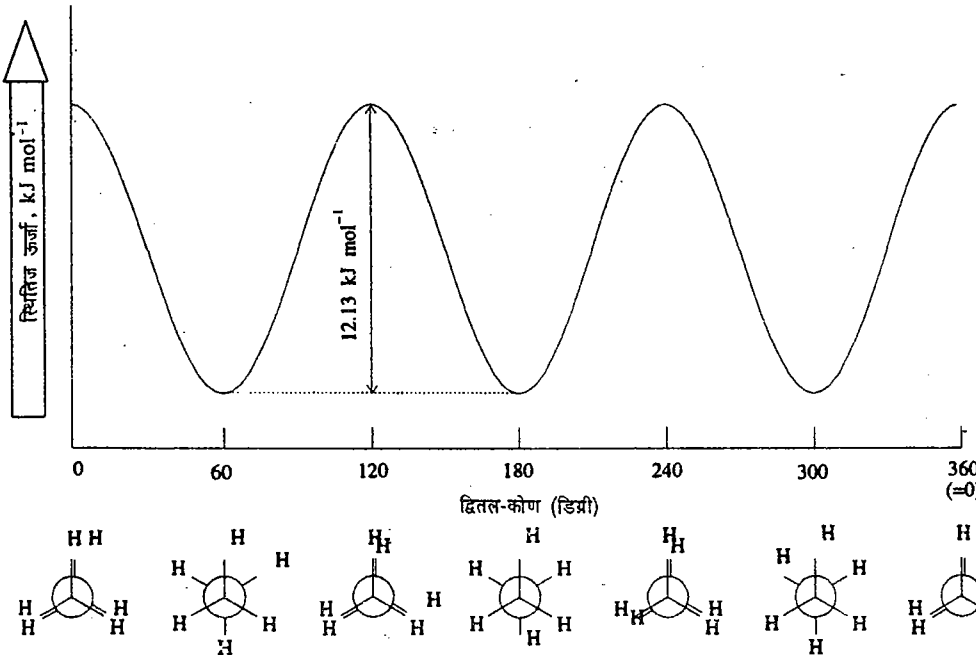


चित्र 3.7: एथेन के सॉहार्स निरूपण।

अब हम जान गए हैं कि किसी अणु को न्यूमन अथवा सॉहार्स प्रक्षेपों में कैसे निरूपित किया जाता है। सामान्य अणुओं के कॉन्फॉर्मेशनों के अध्ययन में ये प्रक्षेप सूत्र उपयोगी होते हैं। आइए अब एथेन के कॉन्फॉर्मेशनों का अध्ययन करें।

3.8 एथेन के कॉन्फॉर्मेशन

एथेन अणु के अनेक कॉन्फॉर्मेशन संभव हैं जो द्वितल कोण, θ , के मान पर निर्भर करते हैं। चित्र 3.8 में एथेन के अनेक कॉन्फॉर्मेशनों की स्थितिज ऊर्जाओं की विविधता को प्रदर्शित किया गया है।



चित्र 3.8: भिन्न-भिन्न द्वितल कोणों के लिए स्थितिज ऊर्जा में विविधता। यहाँ द्वितल कोण को आसानी से समझने के लिए दो कार्बनों से संलग्न दो हाइड्रोजनों को अलग रंग से दिखाया गया है।

जब द्वितल कोण का मान शून्य डिग्री होता है तो दो कार्बन परमाणुओं से संलग्न हाइड्रोजन परमाणु समांतर होते हैं और ऐसे कॉन्फॉर्मेशन को प्रसित कॉन्फॉर्मेशन (eclipsed conformation) कहते हैं। दूसरी सीमा पर एक और कॉन्फॉर्मेशन होती है जिसमें द्वितल कोण का मान 60° होता है और इसे सांतरित कॉन्फॉर्मेशन (staggered conformation) कहते हैं। चित्र 3.8 से ज्ञात होता है कि प्रसित और सांतरित कॉन्फॉर्मेशनों के बीच 12.13 kJ mol⁻¹ का ऊर्जा अंतर होता है जिसमें सांतरित कॉन्फॉर्मेशन की ऊर्जा कम होती है। इसकी व्याख्या सांतरित कॉन्फॉर्मेशन में आबंधित इलेक्ट्रॉन युग्मों के अधिकतम पृथक्करण के आधार पर की

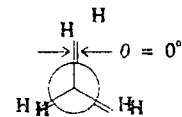
इन निरूपणों को समझने के लिए आगको मॉडलों का प्रयोग करना चाहिए।

यह स्मरणीय है कि एथेन में कार्बन परमाणुओं के साथ संलग्न चार प्रतिस्थापी चतुष्फलकीयतः व्यवस्थित हैं।

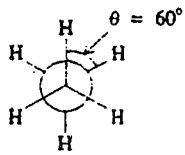
आणविक कॉन्फॉर्मेशनों और उनकी आपेक्षिक ऊर्जाओं के विश्लेषण को कॉन्फॉर्मेशनी विश्लेषण (conformational analysis) कहते हैं।

प्रयोग-कार्य

एथेन अणु का मॉडल बनाइए जिसमें प्रत्येक कार्बन परमाणु पर एक C-H आबंध का भिन्न रंग हो। अब C-C एकल आबंध को घुमाइए और प्रसित तथा सांतरित कॉन्फॉर्मेशनों को बनाइए। यह सुनिश्चित कीजिए कि उनके द्वितल कोण क्रमशः 0° और 60° हैं।



एथेन का प्रसित कॉन्फॉर्मेशन



एथेन का सांतरित कॉन्फॉर्मेशन

विभिन्न कॉन्फॉर्मेशनों के स्थायित्व की तुलना करते समय यह याद रखें कि सबसे कम स्थितिज ऊर्जा वाला कॉन्फॉर्मेशन सबसे अधिक स्थायी होता है। इस प्रकार एथेन का एक संरूपी (conformer) होता है जो उसका सांतरित कॉन्फॉर्मेशन है।

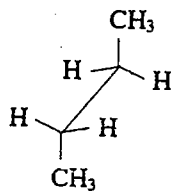
जा सकती है जिससे उनमें परस्पर प्रतिकर्षण न्यूनतम होता है। दूसरी ओर ग्रसित कॉन्फॉर्मेशन में C-H आबंध समीप होते हैं इसलिए इन आबंधों को बनाने वाले इलेक्ट्रॉनों का परस्पर प्रतिकर्षण होता है। इस प्रकार ग्रसित कॉन्फॉर्मेशन की अपेक्षा सांतरित कॉन्फॉर्मेशन अधिक स्थायी होता है। आणविक गति के कारण अणु की गतिज ऊर्जा की तुलना में इन दो कॉन्फॉर्मेशनों के बीच 12.13 kJ mol⁻¹ का ऊर्जा अंतर बहुत कम होता है और कम ताप पर भी अणु एक सांतरित कॉन्फॉर्मेशन से दूसरे सांतरित कॉन्फॉर्मेशन में लगभग 10¹¹ बार प्रति सेकंड की गति से परिवर्तित हो सकता है यद्यपि बीच में उसे ग्रसित कॉन्फॉर्मेशन से भी गुजरना होता है। इस प्रकार कॉन्फॉर्मेशनों का अंतरारूपांतरण बहुत तीव्र गति से होता है। तो भी वह सही अर्थों में पूर्णतया मुक्त नहीं होता है क्योंकि उसे 12.13 kJ mol⁻¹ का ऊर्जा-रोध (energy barrier) पार करना होता है। इसलिए एथेन अणु अपना अधिकांश समय सांतरित कॉन्फॉर्मेशनों में व्यतीत करता है और केवल क्षणिक रूप से ग्रसित कॉन्फॉर्मेशन में से गुजरता है। एक अन्य एल्केन, ब्यूटेन के कॉन्फॉर्मेशनों का अध्ययन आरंभ करने से पहले निम्नलिखित बोध प्रश्न का उत्तर दीजिए।

बोध प्रश्न 3

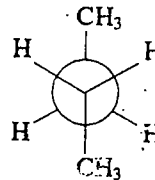
एथेन के ग्रसित और सांतरित कॉन्फॉर्मेशनों को साँहार्स निरूपण में आरेखित कीजिए।

3.9 ब्यूटेन के कॉन्फॉर्मेशन

ब्यूटेन के साँहार्स और न्यूमन प्रक्षेपों को नीचे निरूपित किया गया है।

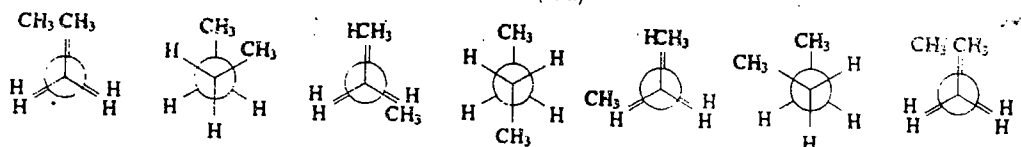
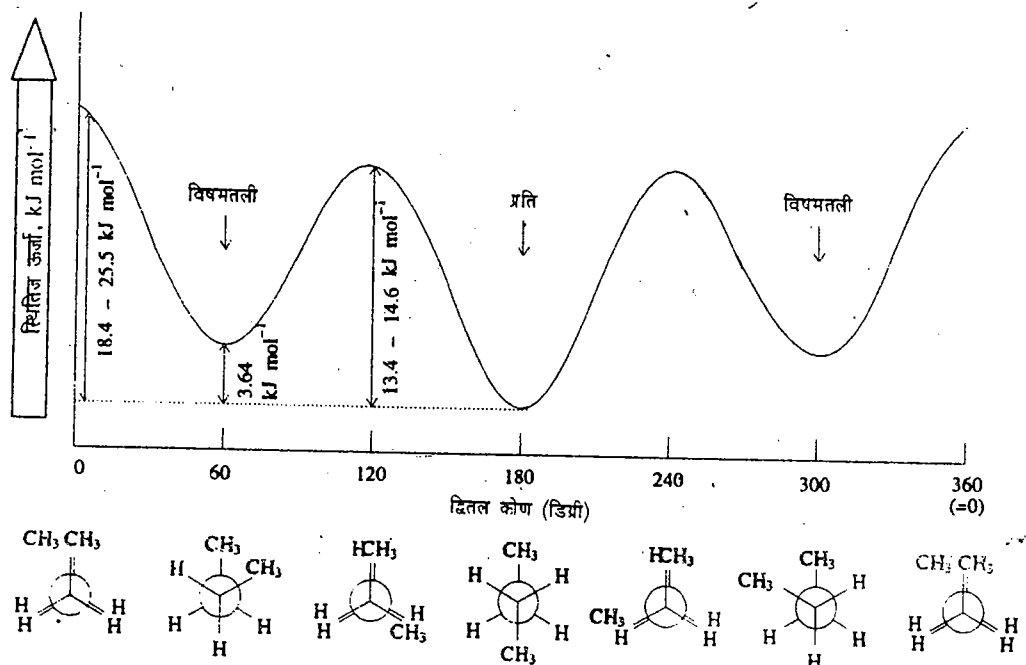


साँहार्स प्रक्षेप



न्यूमन प्रक्षेप

एथेन की भांति ही ब्यूटेन के भी अनेक कॉन्फॉर्मेशन संभव हैं जो 2 और 3 क्रम संख्या वाले कार्बन परमाणुओं द्वारा बनाये गए C-C आबंध के घूर्णन से प्राप्त होते हैं। चित्र 3.9 में ब्यूटेन के विभिन्न कॉन्फॉर्मेशनों की स्थितिज ऊर्जा के रूपांतरों को दिखाया गया है।



जैसाकि चित्र में दिखाया गया है, जब द्वितल कोण का मान शून्य डिग्री हो तो क्लॉन्फॉर्मेशन को प्रसित क्लॉन्फॉर्मेशन (eclipsed conformation) कहते हैं। जैसे ही द्वितल कोण बढ़कर 60° हो जाता है तब एक अन्य क्लॉन्फॉर्मेशन प्राप्त होता है जिसे विषमतली या गौशे क्लॉन्फॉर्मेशन (Gauche conformation) अथवा स्क्रू क्लॉन्फॉर्मेशन (Skew conformation) कहते हैं। C₂-C₃ आबंध का और घूर्णन करने से जब द्वितल कोण का मान 120° हो जाता है तो अन्य प्रसित क्लॉन्फॉर्मेशन प्राप्त होता है। यह बात ध्यान देने योग्य है कि इस क्लॉन्फॉर्मेशन में CH₃ और H प्रसित होते हैं जबकि पिछले प्रसित क्लॉन्फॉर्मेशन में दो मेथिल समूह प्रसित थे। इसलिए यह प्रसित क्लॉन्फॉर्मेशन पिछले प्रसित क्लॉन्फॉर्मेशन से किंचित कम ऊर्जा स्तर का होता है। जब दो मेथिल समूह अधिकतम दूरी पर होते हैं अर्थात् जब द्वितल कोण 180° होता है तो प्राप्त क्लॉन्फॉर्मेशन को प्रति क्लॉन्फॉर्मेशन (anti conformation) कहते हैं। यह ध्यान देने की बात है कि यह ब्यूटेन का सबसे अधिक स्थायी क्लॉन्फॉर्मेशन है क्योंकि इसका ऊर्जा-मान सबसे कम होता है। और घूर्णन करने पर प्रसित और विषमतली क्लॉन्फॉर्मेशनों का दूसरा सेट प्राप्त होता है। प्रति और विषमतली क्लॉन्फॉर्मेशनों के बीच ऊर्जा-अंतर लगभग 3.64 kJ mol⁻¹ होता है। सामान्य ताप पर ब्यूटेन 72% प्रति क्लॉन्फॉर्मेशन और 28% विषमतली क्लॉन्फॉर्मेशन का मिश्रण होता है। एथेन की ही भांति इसमें भी उपर्युक्त क्लॉन्फॉर्मेशनों का अंतरारूपांतरण तीव्र गति से होता है। यदि उन्हें पृथक करना हो तो अंतरारूपांतरण की क्रिया को मंद करने के लिए प्रयोग कार्य लगभग 43 K के अल्प ताप पर करना पड़ेगा।

क्लॉन्फॉर्मेशनों का अध्ययन अथवा क्लॉन्फॉर्मेशनी विश्लेषण अभिक्रियाओं की विशिष्टता (specificity), विशेष रूप से जैव तंत्रों में होने वाली अभिक्रियाओं की विशिष्टता, की व्याख्या करने में सहायक होता है। जैव तंत्रों में इस प्रकार की विशिष्टता यौगिकों के विशेष क्लॉन्फॉर्मेशनों के कारण प्रदर्शित होती है।

अब आप नीचे दिए गए बोध प्रश्न का उत्तर देकर साधारण ऋजु-भृंखल ऐल्केनों के क्लॉन्फॉर्मेशनों के बारे में अपनी जानकारी की जाँच कर सकते हैं।

बोध प्रश्न 4

क) ब्यूटेन के दो विषमतली क्लॉन्फॉर्मेशनों के सांख्यिक प्रक्षेप लिखिए।

.....

ख) इन क्लॉन्फॉर्मेशनों में द्वितल कोण का मान कितना है ?

.....

ग) इन दो विषमतली क्लॉन्फॉर्मेशनों का परस्पर क्या संबंध है ?

.....

3.10 चक्रीय यौगिकों के क्लॉन्फॉर्मेशन

उन्नीसवीं शताब्दी के दौरान यह माना जाता था कि साइक्लोऐल्केन समतलीय होते हैं (आगामी चर्चा में हम देखेंगे कि यह मान्यता गलत थी)। जर्मन रसायनज्ञ बेयर (Baeyer) के अनुसार साइक्लोऐल्केनों के आंतरिक आबंध कोणों का मान वही होना चाहिए जो संगत समबहुभुज (regular polygon) के कोणों का होता है। इसे नीचे दिखाया गया है।



साइक्लोप्रोपेन
60°



साइक्लोब्यूटेन
90°



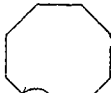
साइक्लोपेन्टेन
108°



साइक्लोहेक्सेन
120°



साइक्लोहेप्टेन
128.6°



साइक्लोऑक्टेन
135°

प्रयोग-कार्य

ब्यूटेन का मॉडल बनाएँ और C₂-C₃ एल्युल आबंध घूर्णन कीजिए। चित्र 3.9 में दिए गए विभिन्न क्लॉन्फॉर्मेशनों को बनाइए और इनके द्वितल कोणों का अध्ययन कीजिए।

ब्यूटेन के दो संरूपी (conformer) होते हैं, प्रति और विषमतली। विषमतली की अपेक्षा प्रति संरूपी अधिक स्थायी होता है जैसाकि चित्र 3.9 में दिखाया गया है।

क्लॉन्फॉर्मेशनी विश्लेषण के क्षेत्र में योगदान के लिए हैसेल (Hassel) और बार्टन (Barton) को सन् 1969 में रसायन का नोबेल पुरस्कार दिया गया।

n भुजाओं वाले बहुभुज का आबंध कोण निम्न व्यंजक द्वारा व्यक्त किया जा सकता है:

$$\left(\frac{2n-4}{n}\right) \times 90^\circ$$

उदाहरण के लिए, साइक्लोप्रोपेन, जिसमें n=3 है, के आबंध कोण का मान

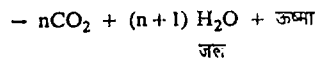
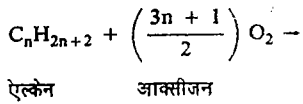
$$= \frac{(2 \times 3 - 4)}{3} \times 90^\circ$$

⇒ 60° होगा।

जिन चक्रीय यौगिकों के वलयों में पाँच से कम और छः से अधिक कार्बन परमाणु होते हैं वे प्रकृति में कम बहुलता में पाये जाते हैं। इस तथ्य की व्याख्या करने के लिए उन्होंने सुझाव दिया कि ऐसे यौगिकों का स्थायित्व चतुष्फलकीय आबंध कोण से संबंधित है जिसका मान 109.5° होता है। इस कोण में विचलन (deviation) से अणु में तनाव (strain) उत्पन्न होता है जिससे उसका स्थायित्व कम हो जाता है। इस प्रकार के अस्थायित्व को कोण तनाव (angle strain) कहते हैं। इस व्याख्या के अनुसार जब चतुष्फलकीय मान से विचलन में कमी होती है तो स्थायित्व में वृद्धि होनी चाहिए। इस प्रकार साइक्लोप्रोपेन — साइक्लोब्यूटेन — साइक्लोपेन्टेन क्रम में स्थायित्व में वृद्धि होनी चाहिए। साइक्लोपेन्टेन में चतुष्फलकीय कोण, 109.5° से, सबसे कम कोणीय विचलन होता है अतः बेयर ने कहा कि वह सबसे अधिक स्थायी होगा। उनके अनुसार साइक्लोहेक्सेन और अन्य उच्च साइक्लोपेन्टेन कम स्थायी होंगे क्योंकि बड़े बहुभुजों के कोण चतुष्फलकीय कोण से अधिक विचलित होते जाएँगे।

प्रति मेथिलीन समूह के दहन ऊष्मा (heat of combustion) के प्रायोगिक मानों से यह पता चलता है कि पहले तीन साइक्लोएल्केनों की ऊर्जा इस क्रम में है : साइक्लोप्रोपेन > साइक्लोब्यूटेन > साइक्लोपेन्टेन।

एल्केनों के दहन का सामान्य समीकरण इस प्रकार है :



कार्बन डाइऑक्साइड

एक मोल पदार्थ के पूर्ण दहन से मुक्त ऊष्मा को उस पदार्थ की दहन ऊष्मा कहते हैं।

विभिन्न अणुओं की आपेक्षिक ऊर्जाओं को निर्धारित करने में दहन ऊष्मा शान उपयोगी होते हैं।

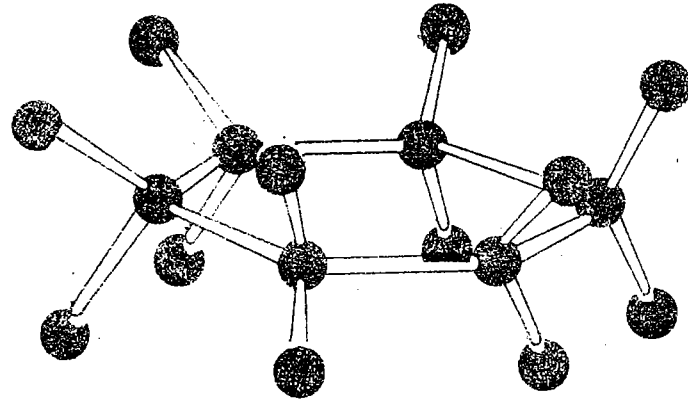
प्रति मेथिलीन समूह दहन ऊष्मा जितनी अधिक होगी, स्थायित्व उतना ही कम होगा।

यह क्रम बेयर तनाव सिद्धांत (Baeyer strain theory) की प्रागुक्ति के अनुरूप है। किन्तु साइक्लोहेक्सेन की दहन ऊष्मा कम होती है जो इसके अधिक स्थायित्व की सूचक है। इसके अतिरिक्त वलय आमाप में और वृद्धि से दहन ऊष्मा पर कोई विशेष प्रभाव नहीं पड़ता है और प्रति मेथिलीन समूह $652.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ का नियत मान प्राप्त होता है। यह बेयर तनाव सिद्धांत के विपरीत है जिसके अनुसार वलय आमाप में वृद्धि के साथ कोण तनाव में भी वृद्धि होनी चाहिए।

बेयर सिद्धांत के असफल होने का कारण यह था कि उसमें साइक्लोएल्केनों को समतलीय माना गया था। साइक्लोप्रोपेन वास्तव में समतलीय होता है क्योंकि तीन कार्बन परमाणु एक ही तल में रहते हैं। किन्तु बड़े साइक्लोएल्केन समतलीय न होकर प्रकुंचित (puckered) होते हैं। प्रकुंचित होने से कोण तनाव कम हो जाता है। आगे साइक्लोहेक्सेन की चर्चा में आप इसके बारे में विस्तार से पढ़ेंगे।

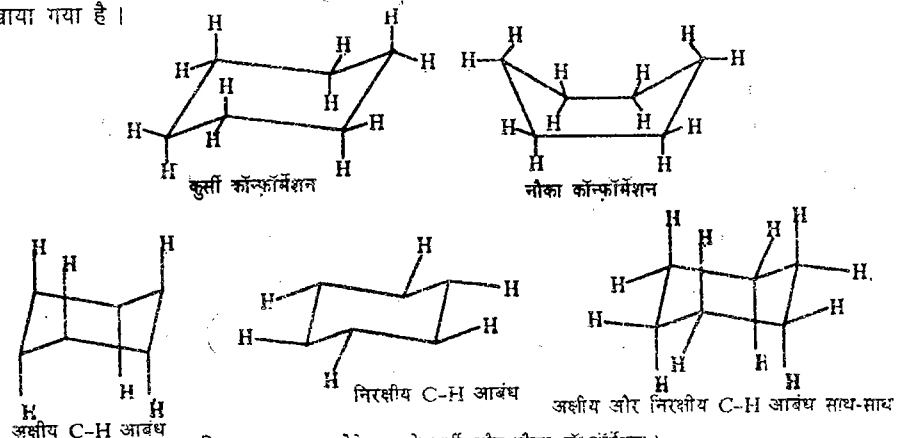
3.10.1 साइक्लोहेक्सेन के कॉन्फॉर्मेशन

यदि आप साइक्लोहेक्सेन का एक मॉडल बनाएँ जिसमें $6 sp^3$ संकर कार्बन परमाणु समषटभुज (regular hexagon) बनाएँ तो आप अनुभव करेंगे कि इस अणु में कोण तनाव के अतिरिक्त, संलग्न कार्बन परमाणुओं पर स्थित हाइड्रोजन परमाणुओं का प्रसित विन्यास है जैसाकि चित्र 3.10 में दिखाया गया है।



चित्र 3.10: साइक्लोहेक्सेन का तनाव वाला समतलीय कॉन्फॉर्मेशन जो प्रसित हाइड्रोजनों को प्रदर्शित करता है।

सैक्से (Sachse) ने सन् 1890 में बताया कि साइक्लोहेक्सेन के दो असमतलीय मॉडल संभव हैं जो कोण तनाव से मुक्त होते हैं। इन्हें कुर्सी और नौका (chair and boat) कॉन्फॉर्मेशन कहते हैं जिन्हें चित्र 3.11 में दिखाया गया है।

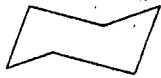


चित्र 3.11: साइक्लोहेक्सेन के कुर्सी और नौका कॉन्फॉर्मेशन।

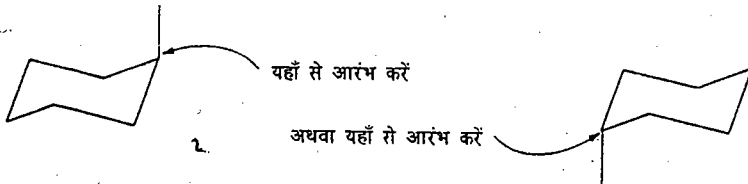
साइक्लोहेक्सेन के कुर्सी रूप में दो प्रकार के हाइड्रोजन होते हैं। कार्बन वलय के तल के ऊपर और नीचे स्थित छः हाइड्रोजनों को अक्षीय (axial) हाइड्रोजन कहते हैं। यह ध्यान देने योग्य बात है कि अक्षीय आबंध संलग्न कार्बन परमाणुओं पर एकांतरतः ऊपर और नीचे की ओर दिष्ट रहते हैं। हाइड्रोजनों के दूसरे सेट को निरक्षीय (equatorial) हाइड्रोजन कहते हैं जो अणु के इक्वेटर (equator) के साथ-साथ स्थित रहते हैं। नीचे वे चरण दिए गए हैं जिनकी मदद से आप साइक्लोहेक्सेन के कुर्सी कॉन्फॉर्मेशन पर अक्षीय और निरक्षीय आबंधों को ठीक-ठीक निरूपित कर सकते हैं।

चरण

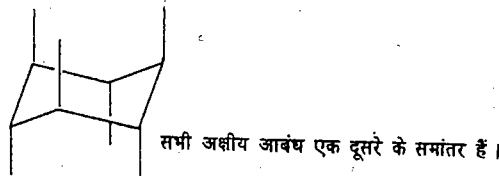
- 1) साइक्लोहेक्सेन के कुर्सी कॉन्फॉर्मेशन को इस प्रकार आरेखित करें।



- 2) एक अक्षीय आबंध निम्न प्रकार आरेखित करें।

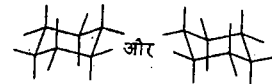


और उसके बाद अक्षीय आबंधों को एकांतरतः ऊपर और नीचे की ओर आरेखित करें, जैसा कि नीचे निरूपित किया गया है।

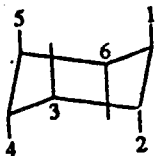


प्रयोग-कार्य

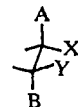
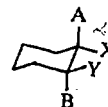
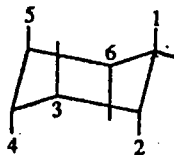
दोनों दिशाओं में अभिविन्यसित साइक्लोहेक्सेन के कुर्सी कॉन्फॉर्मेशनों को आरेखित करने का अभ्यास कीजिए।



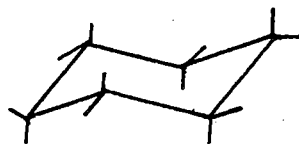
- 3) कार्बन परमाणुओं पर चतुष्फलकीय विन्यास को ध्यान में रखते हुए निरक्षीय आबंधों को आरेखित कीजिए। C-1 कार्बन पर निरक्षीय आबंध को इस प्रकार आरेखित कीजिए कि वह C-2 और C-3 के बीच कार्बन-कार्बन आबंध के समांतर हो। फिर अन्य निरक्षीय आबंधों को इस प्रकार पूरा कीजिए :



निरक्षीय आबंध को C-1 पर इस प्रकार आरेखित कीजिए कि वह C-2 और C-3 तथा C-5 और C-6 के बीच के आबंधों के समांतर हो।

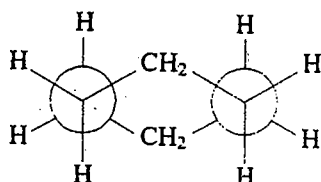


साइक्लोहेक्सेन के कुर्सी आरेख ऐल्केनों के सांतरित कॉन्फॉर्मेशनों के साँहार्स प्रक्षेपों से मिलते जुलते हैं।

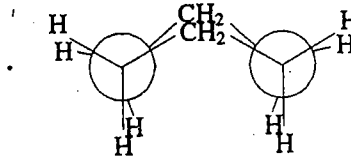


निरक्षीय आबंधों का पूरा सेट

ऊपर के कुर्सी कॉन्फॉर्मेशन में आप सांतरित आबंधों का साँहार्स निरूपण देख सकते हैं। आबंधों की इस सांतरित प्रकृति को साइक्लोहेक्सेन के कुर्सी कॉन्फॉर्मेशन के न्यूमन प्रक्षेपों में भी देखा जा सकता है जैसाकि नीचे दिख गया है।



साइक्लोहेक्सेन के कुर्सी कॉन्फॉर्मेशन में आबंधों का सांतरित विन्यास



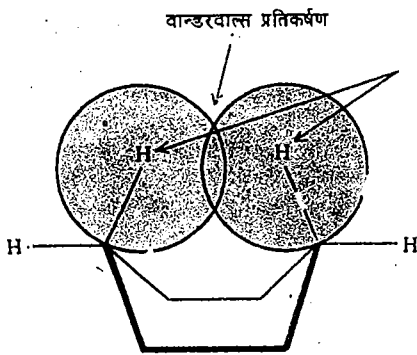
नौका कॉन्फॉर्मेशन में प्रसिद्ध आबंध

इसके अतिरिक्त नौका कॉन्फॉर्मेशन में, नौका के अगले और पिछले भाग में स्थित दो हाइड्रोजनों को फ्लैगपोल (flagpole) हाइड्रोजन कहते हैं जिनके बीच की दूरी 183 pm होती है। यह दूरी, उनकी वान्डरवाल्स त्रिज्याओं के योग (240 pm) से बहुत कम है जिससे उनके बीच प्रतिकर्षण होता है। इन वान्डरवाल्स प्रतिकर्षणों के कारण नौका रूप की ऊर्जा कुर्सी रूप की ऊर्जा की तुलना में लगभग 27 kJ mol^{-1} बढ़ जाती है।

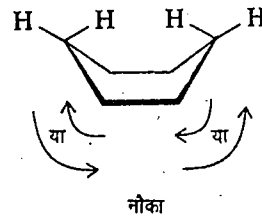
यदि दो अनाबंधित परमाणुओं के बीच की दूरी उनके वान्डरवाल्स त्रिज्याओं के योग से कम हो तो उनके परमाणुओं के बीच प्रतिकर्षी अन्योन्य क्रिया होती है। इसे वान्डरवाल्स प्रतिकर्षण कहते हैं।

नौका कॉन्फॉर्मेशन में फ्लैगपोल अन्योन्य क्रियाओं के कारण जो तनाव उत्पन्न होता है वह कुछ मात्रा में व्यावर्तन नौका (twist boat) कॉन्फॉर्मेशन अथवा विषमतली नौका (skew boat) कॉन्फॉर्मेशन में कम हो जाता है। व्यावर्तन नौका कॉन्फॉर्मेशन, नौका कॉन्फॉर्मेशन में किंचित व्यावर्तन (twisting) से प्राप्त होता है जैसाकि नीचे दिखाया गया है।

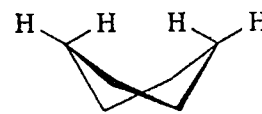
नौका का व्यावर्तन नौका साइक्लोहेक्सेन में परिवर्तन



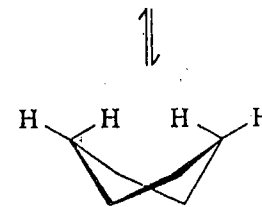
फ्लैगपोल हाइड्रोजन



नौका

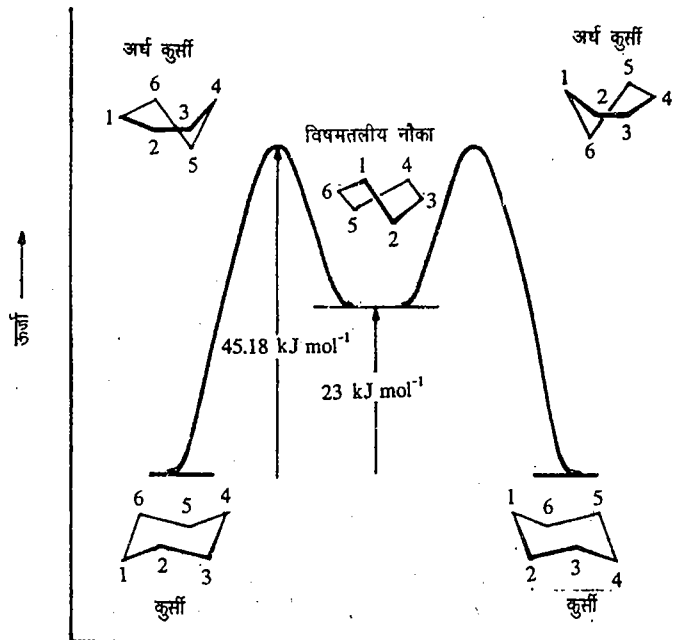


व्यावर्त (विषम-तलीय) नौका



व्यावर्त नौका रूप, नौका कॉन्फॉर्मेशन से अधिक स्थायी, किन्तु कुर्सी कॉन्फॉर्मेशन से लगभग 2.51 kJ mol^{-1} कम स्थायी होता है। कुर्सी कॉन्फॉर्मेशन के सबसे अधिक स्थायी रूप होने के कारण साइक्लोहेक्सेन के अधिकांश अणु कुर्सी रूप में ही पाये जाते हैं। उपलब्ध प्रायोगिक आंकड़ों से संकेत मिलता है कि प्रति एक हजार अणुओं में केवल एक अथवा दो अणु ही विषमतलीय नौका कॉन्फॉर्मेशन रूप में पाये जाते हैं।

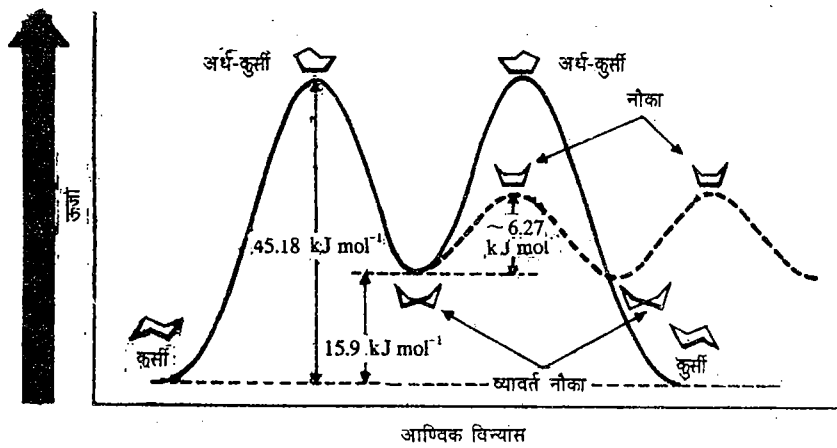
वल्लय प्रतिवर्तन (ring flipping) प्रक्रम द्वारा एक कुर्सी कॉन्फॉर्मेशन दूसरे कुर्सी कॉन्फॉर्मेशन में भी परिवर्तित हो सकता है। इस प्रकार का अंतरारूपांतरण मध्यवर्ती अर्ध कुर्सी और विषमतली नौका कॉन्फॉर्मेशनों से होकर होता है जैसाकि चित्र 3.12 में दिखाया गया है। वल्लय प्रतिवर्तन के लिए $45.18 \text{ kJ mol}^{-1}$ ऊर्जा की आवश्यकता होती है और सामान्य ताप पर भी यह अंतरारूपांतरण बहुत तीव्र होता है।



चित्र 3.12 : वलय प्रतिवर्तन से संबद्ध ऊर्जा मान ।

वलय प्रतिवर्तन का एक महत्वपूर्ण परिणाम यह होता है कि मूल कुर्सी कॉन्फॉर्मेशन में जो प्रतिस्थापी अक्षीय थे वे प्रतिवर्तित कुर्सी कॉन्फॉर्मेशन में निरक्षीय हो जाते हैं तथा जो प्रतिस्थापी मूल कुर्सी कॉन्फॉर्मेशन में निरक्षीय थे वे अक्षीय हो जाते हैं । यह ध्यान देने योग्य है कि इस परिवर्तन में न तो आबंध टूटता है और न बनता है ।

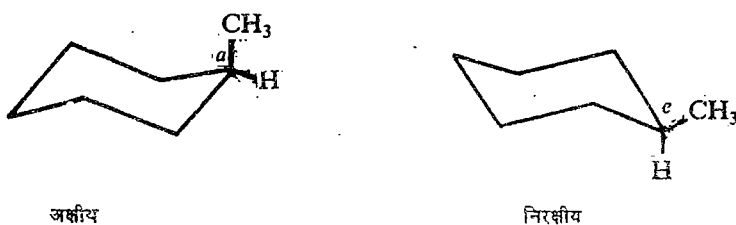
साइक्लोहेक्सेन के विभिन्न कॉन्फॉर्मेशनों से संबद्ध ऊर्जा मानों को चित्र 3.13 में दिया गया है । स्मरणीय है कि विषमतलीय नौका कॉन्फॉर्मेशनों के लिए नौका रूप संक्रमण अवस्था का काम करता है ।



चित्र 3.13 : साइक्लोहेक्सेन के विभिन्न कॉन्फॉर्मेशनों की आपेक्षिक ऊर्जाएँ ।

3.10.2 एकप्रतिस्थापित साइक्लोहेक्सेन व्युत्पन्नों के कॉन्फॉर्मेशन

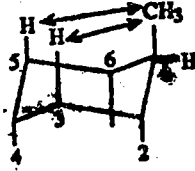
आइए, किसी एकप्रतिस्थापित साइक्लोहेक्सेन, जैसे मेथिलसाइक्लोहेक्सेन के बारे में विचार करें । मेथिल साइक्लोहेक्सेन के कुर्सी कॉन्फॉर्मेशन में मेथिल समूह (-CH₃) की अक्षीय अथवा निरक्षीय स्थिति हो सकती है जिसकी नीचे दिखाया गया है ।



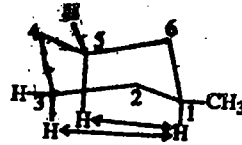
इस उपभाग और अगले उपभाग का अध्ययन करते समय आप बॉडलों का उपयोग कीजिए।

स्मरणीय है कि वलय प्रतिवर्तन से इन दो रूपों का अंतरारूपांतरण हो जाता है और मेथिल समूह अक्षीय से निरक्षीय स्थिति में तथा निरक्षीय से अक्षीय स्थिति से चला जाता है। क्योंकि ये दो त्रिविम समावयव ऐनैन्टिओमर नहीं हैं अतः वे डाइस्टीरिओमर हैं। इसलिए उनकी ऊर्जाएँ और स्थायित्व अलग-अलग होते हैं। आइए देखें कि मेथिल समूह के अक्षीय स्थिति ग्रहण करने पर क्या होता है? इस स्थिति में मेथिल समूह C-3 और C-5 कार्बन परमाणुओं से संलग्न अक्षीय हाइड्रोजनों के अपेक्षाकृत निकट होता है। मेथिल समूह के हाइड्रोजन और C-3 अथवा C-5 के हाइड्रोजन परमाणु के बीच की दूरी, दो हाइड्रोजनों के वान्डरवाल्स त्रिज्याओं के योग से कम है इसलिए वान्डरवाल्स प्रतिकर्षण, मेथिलसाइक्लोहेक्सेन के अक्षीय कॉन्फॉर्मेशन को अस्थायी बना देते हैं।

निरक्षीय कॉन्फॉर्मेशन में इस प्रकार की स्थिति नहीं होती। उसमें मेथिल समूह निरक्षीय स्थिति ग्रहण करता है और हाइड्रोजन अक्षीय स्थिति ग्रहण करता है। मेथिल समूह की अपेक्षा हाइड्रोजन का आमाप कम होने के कारण वह (अक्षीय हाइड्रोजन) कम वान्डरवाल्स प्रतिकर्षणों का अनुभव करता है। इस प्रकार एकप्रतिस्थापित साइक्लोहेक्सेन का निरक्षीय कॉन्फॉर्मेशन अक्षीय कॉन्फॉर्मेशन की अपेक्षा अधिक स्थायी होता है।



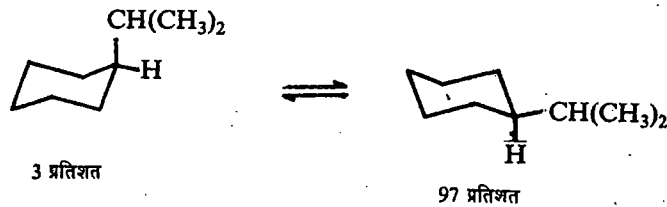
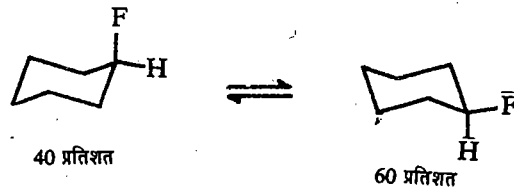
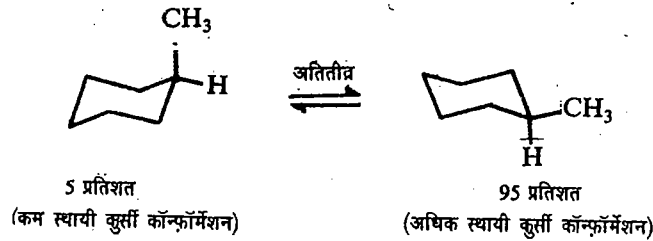
अक्षीय CH_3 और C-3 और C-5 पर अक्षीय हाइड्रोजनों के बीच वान्डरवाल्स प्रतिकर्षण



C-1 हाइड्रोजन और C-3 और C-5 पर अक्षीय हाइड्रोजनों के बीच अपेक्षाकृत कम वान्डरवाल्स प्रतिकर्षण

अक्रिय (inert) विलायक में क्लोरोसाइक्लोहेक्सेन के विलयन को 123K तक ठंडा करके बुश वेलर (Bush Weller) को सन् 1960 में उसके निरक्षीय कॉन्फॉर्मेशन को पृथक करने में सफलता प्राप्त हुई।

इन दो कॉन्फॉर्मेशनों के तीव्र साम्य में होने के कारण इन कॉन्फॉर्मेशनों की आपेक्षिक मात्राएँ प्रतिस्थापी के आमाप पर निर्भर करती हैं। अतः बड़े प्रतिस्थापियों के लिए साम्य पूरी तरह निरक्षीय कॉन्फॉर्मेशन की ओर विस्थापित हो सकता है। कुछ उदाहरण नीचे दिए गए हैं।



3.10.3 द्विप्रतिस्थापित साइक्लोहेक्सेन व्युत्पन्नों के कॉन्फॉर्मेशन

जब हम द्विप्रतिस्थापित साइक्लोहेक्सेनों की बात करते हैं तो प्रतिस्थापन के संभावित पैटर्न 1,2-द्विप्रतिस्थापित, 1,3-द्विप्रतिस्थापित और 1,4-द्विप्रतिस्थापित व्युत्पन्न हैं। आइए, डाइमेथिलसाइक्लोहेक्सेन का उदाहरण लेकर इनमें से प्रत्येक पैटर्न का अध्ययन करें।

1,2-डाइमेथिलसाइक्लोहेक्सेन

माना एक मेथिल समूह C-1 कार्बन पर अक्षीय स्थिति को ग्रहण करता है, जैसाकि नीचे दिखाया गया है।



सिस-1,2-डाइमेथिलसाइक्लोहेक्सेन

यदि दूसरा मेथिल समूह निरक्षीय स्थिति ग्रहण करे, जैसाकि ऊपर निरूपित किया गया है तो दोनों मेथिल समूह एक ही तरफ हैं। इस विन्यास को सिस-विन्यास कहते हैं। दो मेथिल समूहों के एक दूसरे के निकट होने के कारण दो मेथिल समूहों के हाइड्रोजनों के बीच सघनता (crowding) रहती है। सिस-कॉन्फॉर्मेशन के वलय प्रतिवर्तन से वह अन्य तुल्य सिस-रूप में बदल जाता है। किन्तु इससे दो मेथिल समूहों के हाइड्रोजनों के बीच होने वाली अन्योन्य क्रियाओं में कोई परिवर्तन नहीं होता है।

दोनों मेथिल समूहों के अक्षीय स्थिति ग्रहण करने की दूसरा संभावना से समूहों को ट्रान्स विन्यास प्राप्त होता है। यह ध्यान देने योग्य है कि वलय प्रतिवर्तन द्वारा यह ट्रान्स कॉन्फॉर्मेशन अन्य कॉन्फॉर्मेशन में परिवर्तनीय



(दोनों मेथिल समूह अक्षीय हैं, कम स्थायी कुर्सी कॉन्फॉर्मेशन)

(दोनों मेथिल समूह निरक्षीय हैं, अधिक स्थायी कुर्सी कॉन्फॉर्मेशन)

ट्रान्स-1,2-डाइमेथिलसाइक्लोहेक्सेन

है जिसमें दोनों मेथिल समूह निरक्षीय स्थिति ग्रहण करते हैं। यह विन्यास भी ट्रान्स विन्यास है क्योंकि इसमें भी एक प्रतिस्थापी ऊपर की ओर है और दूसरा नीचे की ओर। किन्तु ये दो ट्रान्स विन्यास तुल्य नहीं हैं।

आइए, अब इन दो ट्रान्स विन्यासों के आपेक्षिक स्थायित्व के बारे में करें। पहले प्रकार में, C-1 पर संलग्न -CH₃ समूह, C-3 और C-5 कार्बन परमाणुओं पर संलग्न अक्षीय हाइड्रोजनों द्वारा उत्पन्न बान्डरवाल्स प्रतिकर्षणों का सामना करता है। C-4 और C-6 कार्बन परमाणुओं पर संलग्न हाइड्रोजनों के साथ अक्षीय C-2 मेथिल समूह के ऐसे ही प्रतिकर्षण के फलस्वरूप द्विअक्षीय (diaxial) ट्रान्स कॉन्फॉर्मेशन द्विनिरक्षीय (diequatorial) ट्रान्स कॉन्फॉर्मेशन की अपेक्षा कम स्थायी होता है। निरक्षीय स्थितियाँ ऐसी अन्योन्य-क्रियाओं से मुक्त होती हैं क्योंकि प्रतिस्थापी, अणु से बाहर की ओर प्रक्षेपित होते हैं। इस सामान्य नियम को याद रखें कि कोई भी प्रतिस्थापी अक्षीय स्थिति की अपेक्षा निरक्षीय स्थिति में अधिक स्थायी होता है।

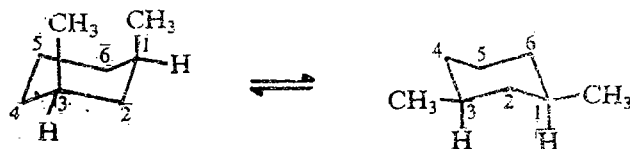
इस प्रकार 1,2-डाइमेथिलसाइक्लोहेक्सेन का ट्रान्स द्विनिरक्षीय कॉन्फॉर्मेशन ट्रान्स द्विअक्षीय और सिस-रूपों से अधिक स्थायी होता है।

1,3-डाइमेथिलसाइक्लोहेक्सेन

माना इस अणु में C-1 मेथिल समूह अक्षीय स्थिति में है। तब C-3 मेथिल समूह की या तो अक्षीय अथवा निरक्षीय स्थिति हो सकती है।

आइए, इन दोनों संभावनाओं का एक-एक करके अध्ययन करें।

(i) जब C-3 मेथिल समूह अक्षीय हो,



(दोनों मेथिल समूह अक्षीय हैं, कम स्थायी कुर्सी कॉन्फॉर्मेशन)

(दोनों मेथिल समूह निरक्षीय हैं, अधिक स्थायी कुर्सी कॉन्फॉर्मेशन)

(दोनों मेथिल समूह ऊपर हैं)

(सिस-1,3-डाइमेथिलसाइक्लोहेक्सेन)

प्रयोग-कार्य

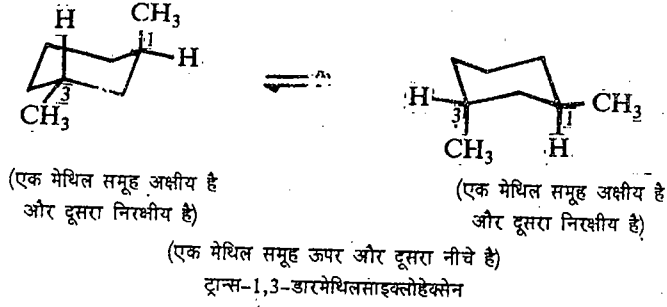
मेथिल समूहों के हाइड्रोजनों के बीच अन्योन्य क्रियाओं की स्पष्ट रूप से साधने के लिए मॉडलों का उपयोग कीजिए।

प्रयोग-कार्य

मॉडलों के प्रयोग द्वारा सुनिश्चित करें कि C-1 और C-2 के मेथिल समूहों का निकटवर्ती हाइड्रोजनों के साथ बान्डर वाला प्रतिकर्षण अक्षीय निरक्षीय स्थितियों ग्रहण करने की स्थिति में अनुपम होता है।

इस प्रकार, दोनों मेथिल समूह एक ही ओर होते हैं और आप देख सकते हैं कि यह विन्यास सिस है। इस सिस-कॉन्फॉर्मेशन के वलय प्रतिवर्तन से अन्य सिस कॉन्फॉर्मेशन प्राप्त होता है जिसमें दोनों मेथिल समूह निरक्षीय स्थितियाँ ग्रहण करते हैं। (मॉडलों के साथ इसे स्वयं करके देखें।)

ii) जब C-3 मेथिल समूह निरक्षीय हो,



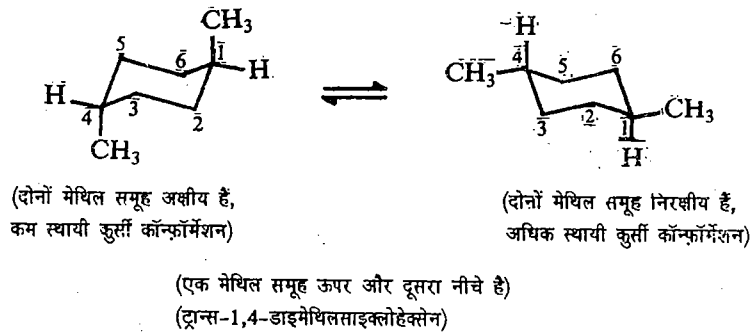
तब दोनों मेथिल समूह ट्रान्स होते हैं। इस ट्रान्स रूप के वलय प्रतिवर्तन से अन्य तुल्य ट्रान्स रूप प्राप्त होता है। आप मॉडलों द्वारा इसकी पुष्टि कर सकते हैं।

ट्रान्स रूप में एक मेथिल समूह निरक्षीय स्थिति में और दूसरा मेथिल समूह अक्षीय स्थिति में होता है जबकि सिस रूप के अधिक स्थायी कॉन्फॉर्मेशन में दोनों मेथिल समूह निरक्षीय: अभिविन्यस्त रहते हैं। इसलिए इस उदाहरण में ट्रान्स रूप की अपेक्षा निरक्षीय प्रतिस्थापियों वाला सिस रूप अधिक स्थायी होता है। आइए इसी प्रकार के तर्क 1,4-डाइमेथिलसाइक्लोहेक्सेन के लिए लागू करके देखें।

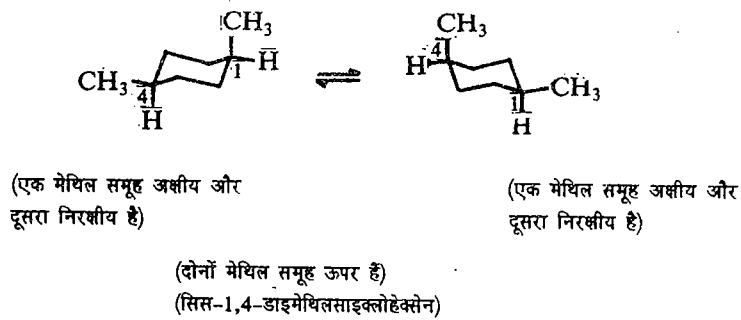
1,4-डाइमेथिलसाइक्लोहेक्सेन

माना C-1 मेथिल समूह अक्षीय स्थिति में है। C-4 मेथिल समूह अक्षीय अथवा निरक्षीय हो सकता है। आइए, इन दोनों संभावनाओं पर विचार करें।

) जब C-4 मेथिल समूह अक्षीय होता है, तब दोनों मेथिल समूह ट्रान्स होते हैं। इस कुर्सी कॉन्फॉर्मेशन को जिसमें मेथिल समूहों का द्विअक्षीय विन्यास होता है, वलय प्रतिवर्तन द्वारा ऐसे कुर्सी रूप में परिवर्तित किया जा सकता है जिसमें मेथिल समूहों का द्विनिरक्षीय विन्यास होता है।



ii) जब C-4 मेथिल समूह निरक्षीय स्थिति में होता है तो मेथिल समूहों का सिस विन्यास प्राप्त होता है। नीचे दिए गए दो तुल्य कुर्सी कॉन्फॉर्मेशनों में ऐसे विन्यास को निरूपित किया गया है।



यह ध्यान देने योग्य है कि इन दोनों तुल्य कुर्सी कॉन्फॉर्मेशनों में एक मेथिल प्रतिस्थापी अक्षीय है और दूसरा निरक्षीय है।

इन सिस- और ट्रान्स-कॉन्फॉर्मेशनों की तुलना करके ज्ञात होता है कि ट्रान्स कॉन्फॉर्मेशन में दोनों मेथिल समूह

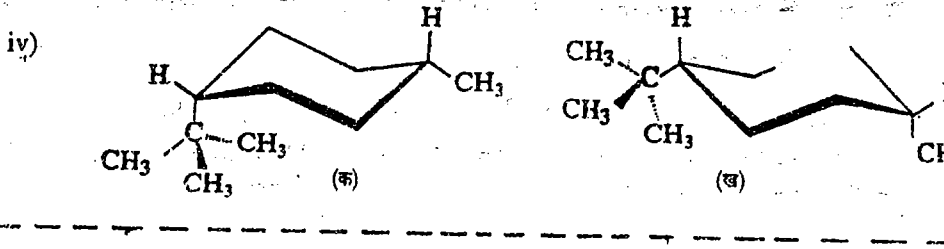
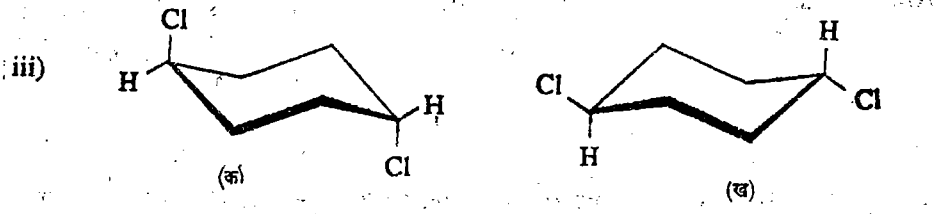
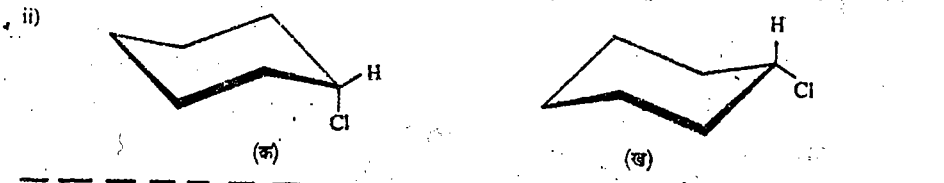
निरक्षीय स्थिति ग्रहण करते हैं जबकि सिस रूप में एक प्रतिस्थापी अक्षीय स्थिति में और दूसरा निरक्षीय स्थिति में होता है। इसलिए सिस रूप की अपेक्षा ट्रान्स रूप अधिक स्थायी होता है।

अन्य द्विप्रतिस्थापित साइक्लोहेक्सेनों में, जब दो प्रतिस्थापी भिन्न होते हैं तो स्थायी समावयव वह होता है जिसमें बड़ा प्रतिस्थापी निरक्षीय स्थिति ग्रहण करता है।

साइक्लोहेक्सेनों के कॉन्फॉर्मेशनों के ज्ञान के आधार पर निम्नलिखित बोध प्रश्न का उत्तर दीजिए।

बोध प्रश्न 5

निम्नलिखित समावयव युग्मों में से कौन सा समावयव अधिक स्थायी होगा ?



3.11 सारांश

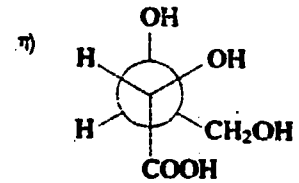
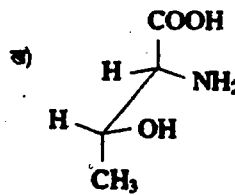
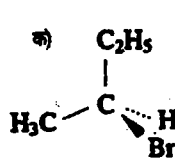
इस इकाई में आपने पढ़ा कि

- किसी अणु में परमाणुओं (अथवा समूहों) की त्रिविम व्यवस्था को विन्यास कहते हैं।
- फिशर प्रक्षेप सूत्रों का प्रयोग द्विविमीय कागज़ तल में अणुओं के विन्यास को निरूपित करने के लिए किया जाता है।
- कान-इंगोल्ड-प्रेलॉग अनुक्रम नियमों का प्रयोग करके किरेल यौगिक का *R* अथवा *S* निरपेक्ष विन्यास नियत किया जा सकता है।
- डाइस्टीरिओमरों के निर्माण द्वारा रेसिमिक मिश्रणों को ध्रुवण घूर्णक यौगिकों में पृथक किया जा सकता है।
- असममित संश्लेषण द्वारा ध्रुवण अधूर्णक यौगिकों से ध्रुवण घूर्णक यौगिकों को संश्लेषित किया जा सकता है।

- वाल्डन प्रतीपन में विन्यास का प्रतीपन होता है।
- कार्बन-कार्बन एकल आबंध के घूर्णन से कॉन्फॉर्मेशनी समावयव प्राप्त होते हैं।
- न्यूमन और सॉहार्स प्रक्षेपों का उपयोग किसी अणु के कॉन्फॉर्मेशनों को निरूपित करने के लिए किया जाता है।
- एथेन के प्रसित कॉन्फॉर्मेशन की अपेक्षा उसका सांतरित कॉन्फॉर्मेशन अधिक स्थायी होता है।
- साइक्लोहेक्सेन के तीन कॉन्फॉर्मेशन अर्थात् कुर्सी, नौका और विषमतलीय नौका, में से कुर्सी कॉन्फॉर्मेशन सबसे अधिक स्थायी होता है।
- साइक्लोहेक्सेन वलय के प्रतिस्थापी अक्षीय स्थिति की अपेक्षा निरक्षीय स्थिति में अधिक स्थायी होते हैं।

3.12 अंत में कुछ प्रश्न

- 1) निम्नलिखित यौगिकों के फिशर प्रक्षेप सूत्र आरेखित कीजिए।



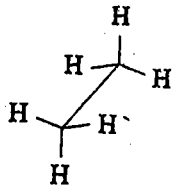
- 2) क) टार्टरिक अम्ल (अर्थात् 2,3-डाइहाइड्रोक्सीब्यूटेनडाइऑइक अम्ल) के त्रिविम समावयव लिखिए।
 ख) भाग (क) के प्रत्येक त्रिविम समावयव में किरल केन्द्रों पर R अथवा S विन्यास निर्धारित कीजिए।
 ग) भाग (क) के कौन से समावयव ध्रुवण घूर्णक हैं ?
- 3) (-) मैलिक अम्ल द्वारा 1-फेनिलएथिलएमीन के विभेदन से कम विलेय डाइस्टीरिओमरी लवण प्राप्त हुआ जिसका विन्यास (R)-1-फेनिलएथिलअमोनियम (S)-मैलेट था। दूसरा डाइस्टीरिओमर अधिक विलेय होने के कारण विलयन में ही रहा। इस अधिक विलेय लवण का विन्यास बताइए।
- 4) एक, प्रतिस्थापित किरल एथेनोइक अम्ल का सूत्र $\text{DHTC}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$ है जिसमें CH_3 -समूह के दो हाइड्रोजनों को ड्यूटीरियम, D और ट्राइटियम, T, द्वारा प्रतिस्थापित किया गया है। इसके दो एनैन्टिओमर संभव हैं। इसके R और S समावयवों की त्रिविमीय संरचनाओं को लिखिए।

3.13 उत्तर

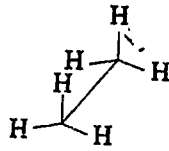
बोधा प्रश्न

- 1) क) एक ही यौगिक, पहला विनिमय $-\text{CH}_3$ और $-\text{OH}$
 दूसरा विनिमय $-\text{H}$ और $-\text{C}_3\text{H}_7$
- ख) एक ही यौगिक, पहला विनिमय $-\text{COOH}$ और $-\text{OH}$
 दूसरा विनिमय $-\text{OH}$ और $-\text{H}$
- ग) एनैन्टिओमर, नियम 3 के प्रयोग द्वारा।
 घ) एनैन्टिओमर, क्योंकि 90° के घूर्णन द्वारा वे अंतरारूपांतरणीय है, (नियम 2)।
- 2) क) S ख) R ग) R घ) S

3)

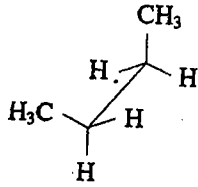
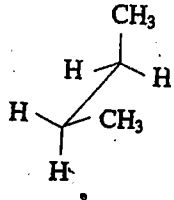


संतुलित कॉन्फॉर्मेशन



प्रसृत कॉन्फॉर्मेशन

4) क) सॉल्वर्स प्रक्षेपों में ब्यूटेन के दो विषमतली (गोशे) रूप :



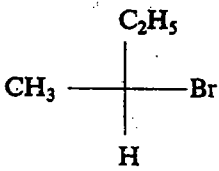
ख) 60°

ग) ये एनेन्टिओमर हैं।

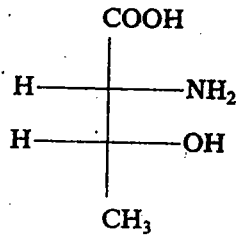
5) i) क (ii) ख (iii) ख (iv) ख

अंत में कुछ प्रश्न

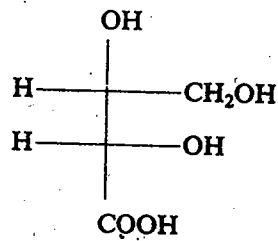
1) क)



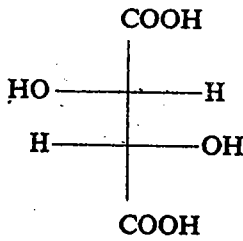
ख)



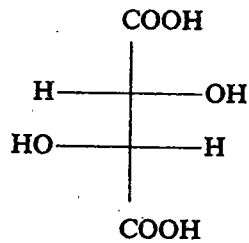
ग)



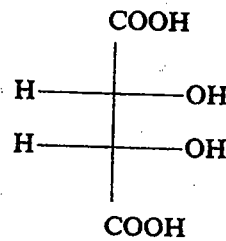
2) क) i)



ii)



iii)

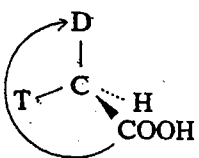


ख) i) 2S, 3S ii) 2R, 3R iii) 2R, 3S

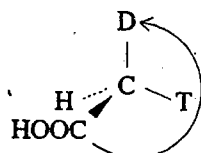
ग) (i) और (ii) ध्रुवण घूर्णक हैं किन्तु (iii) मेसो यौगिक होने के कारण ध्रुवण अघूर्णक है।

3) (S)-1-फेनिलएथिलअमोनियम (S)-मैलेट।

4)



R समावयव



S समावयव

इकाई 4 भौतिक गुणधर्मों पर आण्विक संरचना का प्रभाव

इकाई की रूपरेखा

- 4.1 प्रस्तावना
उद्देश्य
- 4.2 आण्विक संरचना और भौतिक गुणधर्म
अंतराणुक बल
गलनांक
क्वथनांक
विलेयता
- 4.3 स्पेक्ट्रमिकी का सामान्य ज्ञान
- 4.4 पराबैंगनी स्पेक्ट्रमिकी
पराबैंगनी स्पेक्ट्रम का मापन
- 4.5 अवरक्त स्पेक्ट्रमिकी
अवरक्त स्पेक्ट्रमिकी के प्रायोगिक पहलू
- 4.6 नाभिकीय चुंबकीय अनुनाद स्पेक्ट्रमिकी
एन. एम. आर. स्पेक्ट्रम कैसे प्राप्त किया जाता है ?
प्रोटॉन एन. एम. आर. स्पेक्ट्रम की व्याख्या
- 4.7 द्रव्यमान स्पेक्ट्रममिति
- 4.8 सारांश
- 4.9 अंत में कुछ प्रश्न
- 4.10 उत्तर

4.1 प्रस्तावना

पिछली इकाइयों में हमने आबंधन (bonding) के प्रमुख पहलुओं और कार्बनिक अणुओं की संरचनाओं की विस्तार से चर्चा की है। किन्तु क्या आपने कभी सोचा कि अणु की पहचान और संरचना कैसे सुनिश्चित की जाती है ?

इस प्रश्न का एक उत्तर यह हो सकता है कि उस अणु के भौतिक और रासायनिक गुणधर्मों की ज्ञात यौगिक के भौतिक और रासायनिक गुणधर्मों के साथ तुलना की जाए। पहचान करने की आरंभिक विधियों में गलनांक, क्वथनांक, विलेयता, अपवर्तनांक (refractive index) आदि भौतिक गुणधर्मों को निर्धारित करना शामिल था। जबकि रासायनिक विधियों के अंतर्गत या तो अणु का ज्ञात संरचना वाले सरल यौगिकों में निम्नीकरण (degradation) किया जाता था, या फिर ज्ञात संरचना के सरल यौगिकों से उसका संश्लेषण किया जाता था। इस इकाई में इन आण्विक संरचना और भौतिक गुणधर्मों के परस्पर संबंध की चर्चा करेंगे। भौतिक गुणधर्मों का अध्ययन कार्बनिक यौगिकों के शोधन के लिए भी महत्वपूर्ण है।

दूसरी संभावना यह है कि जिस यौगिक की जाँच की जानी है, वह एक नया यौगिक हो जिसका पहले कभी भी अध्ययन नहीं किया गया हो और जिसकी तुलना के लिए कोई आंकड़े भी उपलब्ध न हों। ऐसे यौगिकों के लिए संरचना-निर्धारण की अन्य विधियों का प्रयोग किया जाता है। ऐसी ही एक विधि के अंतर्गत विभिन्न प्रकार की स्पेक्ट्रमिकी (spectroscopy) का प्रयोग किया जाता है। स्पेक्ट्रमी विधियाँ, अणुओं की विद्युत-चुंबकीय विकिरण के साथ पारस्परिक क्रिया, उनके चुंबकीय क्षेत्र में और उच्च ऊर्जा इलेक्ट्रॉनों से टकराने के व्यवहार पर आधारित हैं। इस इकाई में आप कुछ स्पेक्ट्रमी विधियों का अध्ययन करेंगे, जैसे पराबैंगनी (ultraviolet) (यू.वी.) स्पेक्ट्रमिकी, अवरक्त (infrared) (आई.आर.) स्पेक्ट्रमिकी, नाभिकीय चुंबकीय अनुनाद (nuclear magnetic resonance) (एन.एम.आर.) स्पेक्ट्रमिकी और द्रव्यमान स्पेक्ट्रममिति (mass spectrometry)। आप यह भी पढ़ेंगे कि इन विधियों से प्राप्त सूचना का आण्विक संरचना के निर्धारण में कैसे प्रयोग किया जाता है।

लेकिन, संरचना-निर्धारण की सर्वाधिक संपूर्ण विधि ऐक्स-किरण विवर्तन (X-ray diffraction) है। यह विधि अणु में विभिन्न परमाणुओं के त्रिविध विन्यास (spatial arrangement) संबंधी विस्तृत चित्र प्रस्तुत करती है। इसलिए इससे आबंध लंबाई, बंधक कोण और अणु के अन्य ज्यामितीय लक्षणों को ज्ञात किया जा सकता है।

इस इकाई को पढ़ने के बाद आप :

- विभिन्न प्रकार के अंतराअणुक बलों की परिभाषा दे सकेंगे,
- अंतराअणुक बलों के आधार पर अणुओं के गलनांक, क्वथनांक, विलेयता आदि भौतिक गुणधर्मों की प्रवृत्तियों की व्याख्या कर सकेंगे,
- अणुओं के भौतिक गुणधर्मों का आण्विक संरचना के साथ संबंध स्थापित कर सकेंगे,
- आण्विक संरचना के निर्धारण में प्रयुक्त विभिन्न स्पेक्ट्रमी विधियों की सूची बना सकेंगे,
- पराबैंगनी विकिरण द्वारा अणु में होने वाले संभावित संक्रमणों (transitions) के बारे में प्रागुक्ति (prediction) कर सकेंगे,
- यह बता सकेंगे कि अणु अवरक्त स्पेक्ट्रम में अवशोषण करेगा अथवा नहीं और अणु के अवरक्त स्पेक्ट्रम में अवशोषण-बैन्डों का उसमें विद्यमान अभिलक्षकीय समूहों (functional groups) के साथ संबंध स्थापित कर सकेंगे,
- किसी यौगिक के एन.एम.आर. स्पेक्ट्रम में संकेतों (signals) के पैटर्न की प्रागुक्ति कर सकेंगे,
- सरल अणुओं की विखंडन (fragmentation) क्रिया लिख सकेंगे और उसका द्रव्यमान स्पेक्ट्रम में प्राप्त शिखरों (peaks) से मिलान कर सकेंगे, और
- अणु के भौतिक गुणधर्मों और स्पेक्ट्रमी आंकड़ों के आधार पर उसकी संरचना की प्रागुक्ति कर सकेंगे ।

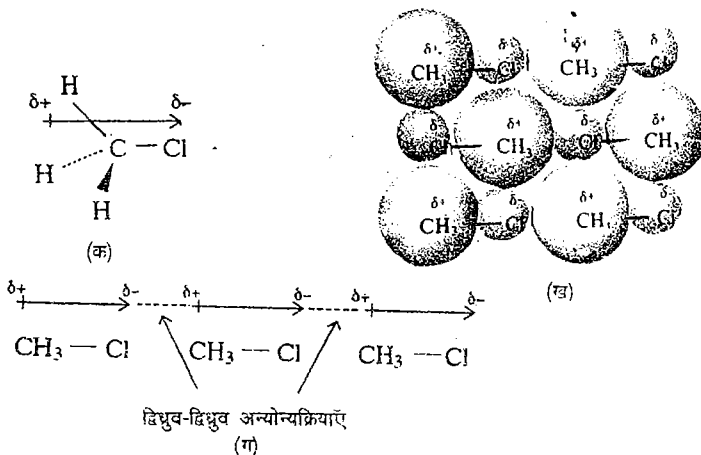
4.2 आण्विक संरचना और भौतिक गुणधर्म

किसी यौगिक में आबंधन और उसके संरचनात्मक लक्षण उसके भौतिक गुणधर्मों में व्यक्त होते हैं। अतः यौगिक के गलनांक, क्वथनांक, विलेयता आदि गुणधर्म उसकी संरचना के बारे में महत्वपूर्ण संकेत देते हैं। इसके विपरीत, यदि किसी यौगिक की संरचना ज्ञात हो तो उसके भौतिक गुणधर्मों की प्रागुक्ति की जा सकती है। किसी यौगिक के भौतिक गुणधर्म उसकी संरचनात्मक इकाइयों के रचक परमाणुओं की संख्या और प्रकृति पर और साथ ही उन इकाइयों को जोड़ने वाले बलों की प्रकृति पर निर्भर करते हैं। आप जानते हैं कि आयनी यौगिकों में धनात्मक आयन और ऋणात्मक आयन परस्पर प्रबल स्थिर वैद्युत बलों द्वारा जुड़े रहते हैं। इसके विपरीत, सहसंयोजक यौगिकों में अणु परस्पर अंतराअणुक बलों द्वारा जुड़े रहते हैं। आइए, अब संक्षेप में इन अंतराअणुक बलों का अध्ययन करें। उसके बाद आप पढ़ेंगे कि अंतराअणुक बल यौगिकों के भौतिक गुणधर्मों को किस प्रकार प्रभावित करते हैं।

4.2.1 अंतराअणुक बल

तीन प्रमुख अंतराअणुक बल इस प्रकार हैं : (i) द्विध्रुव-द्विध्रुव अन्योन्य क्रियाएँ (dipole-dipole interactions), (ii) लंडन बल (London forces) और (iii) हाइड्रोजन आबंधन (hydrogen bonding)। आइए, एक-एक करके इन अंतराअणुक बलों पर विचार करें।

i) **द्विध्रुव-द्विध्रुव अन्योन्य क्रियाएँ** : ये वे अन्योन्य क्रियाएँ हैं जो स्थायी द्विध्रुवों वाले यौगिकों के विभिन्न अणुओं के बीच पाई जाती हैं। उदाहरण के लिए, क्लोरोमेथेन में स्थायी द्विध्रुव होता है। उसके अणु स्वयं इस प्रकार अभिविन्यस्त हो जाते हैं कि एक द्विध्रुव का धनात्मक सिरा दूसरे द्विध्रुव के ऋणात्मक सिरों की ओर अभिमुख हो जाता है, जिससे वे एक-दूसरे को आकर्षित करते हैं। इन अन्योन्यक्रियाओं को द्विध्रुव-द्विध्रुव अन्योन्यक्रियाएँ कहते हैं, जिन्हें चित्र 4.1 में दिखाया गया है।

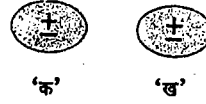


चित्र 4.1 : (क) ध्रुवीय क्लोरोमेथेन अणु जिसके धन ध्रुव और ऋण दिखाए गए हैं। (ख) क्लोरोमेथेन अणुओं का विन्यास।

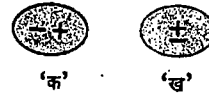
(ग) क्लोरोमेथेन अणुओं के बीच द्विध्रुव-द्विध्रुव अन्योन्यक्रियाएँ।

द्विध्रुव-द्विध्रुव अन्योन्यक्रियाएँ क्षीण होती हैं और इनका मान 4 से 12 kJ mol⁻¹ होता है, जबकि साधारण सहसंयोजी आबंध की आबंध-ऊर्जा 125 से 420 kJ mol⁻¹ तक होती है।

ii) लंडन बल : अंतराणुक अन्योन्यक्रियाएँ अध्रुवी अणुओं के बीच भी पाई जाती हैं। मान लीजिए 'क' और 'ख' दो अध्रुवी अणु हैं, जिनमें धन आवेश और ऋण आवेश के केन्द्र संपाती हैं।



अब अणु 'क' और 'ख' एक-दूसरे के समीप आते हैं तब आवेश के वितरण में विकृति उत्पन्न हो जाती है, जिसके फलस्वरूप एक अणु में अल्प क्षणिक द्विध्रुव उत्पन्न हो जाता है। यह अल्प द्विध्रुव, दूसरे अणु में अन्य द्विध्रुव उत्पन्न कर सकता है जिसे प्रेरित द्विध्रुव (induced dipole) कहते हैं। इस प्रकार यदि अणु 'क' के क्षणिक द्विध्रुव को निम्न प्रकार व्यक्त किया जाए,



तब उससे अणु 'ख' में प्रेरित द्विध्रुव उत्पन्न हो जाता है, जिसे इस प्रकार दिखाया जा सकता है :

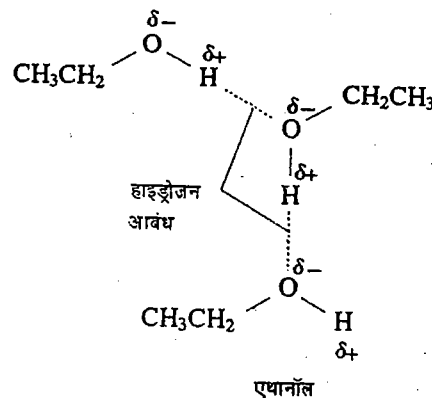


अध्रुवी अणुओं के बीच लंडन बल ही केवल संचालित आकर्षण बल होते हैं :

इस प्रकार के आवेश-वितरण से अणुओं के बीच आकर्षण उत्पन्न हो जाता है। इन प्रेरित द्विध्रुव-प्रेरित द्विध्रुव (induced dipole-induced dipole) अन्योन्यक्रियाओं को लंडन बल कहते हैं। ये अन्योन्यक्रियाएँ, द्विध्रुव-द्विध्रुव अन्योन्यक्रियाओं से दुर्बल होती हैं और इनका मान लगभग 4 kJ mol⁻¹ होता है। ये बल अणुओं के बीच की दूरी के अनुसार बढ़ते हैं। यदि दो अणुओं के बीच की दूरी r हो तो लंडन बल $1/r^6$ के समानुपाती होते हैं।

कुछ रसायनज्ञ केवल लंडन बलों को वान्डरवाल्स बल कहते हैं।

iii) हाइड्रोजन आबंधन : जब हाइड्रोजन परमाणु, ऑक्सीजन, नाइट्रोजन अथवा फ्लुओरीन आदि किसी प्रबल ऋण विद्युती परमाणु के साथ सहसंयोजी आबंध द्वारा जुड़ा रहता है तब हाइड्रोजन आबंधन प्राप्त होता है। ऐसे हाइड्रोजन परमाणु की दूसरे अणु के ऑक्सीजन (अथवा नाइट्रोजन अथवा फ्लुओरीन) परमाणु के अनाबंधी इलेक्ट्रॉनों के लिए बहुत अधिक बंधुता (affinity) होती है। इस प्रकार की अंतराणुक अन्योन्यक्रियाओं को हाइड्रोजन आबंधन कहते हैं। एथानॉल के लिए हाइड्रोजन आबंधन नीचे दिखाया गया है :



हाइड्रोजन आबंधन एक विशिष्ट प्रकार की द्विध्रुव-द्विध्रुव अन्योन्यक्रिया है।

ध्यान रखें कि हाइड्रोजन आबंधन को डेश रेखाओं द्वारा और सहसंयोजी आबंध को संतत रेखाओं द्वारा प्रदर्शित किया गया है।

हाइड्रोजन आबंधन, द्विध्रुव-द्विध्रुव अन्योन्यक्रिया से प्रबल किन्तु सहसंयोजी आबंध से दुर्बल अन्योन्यक्रिया होती है। हाइड्रोजन आबंधन की प्रबलता 12 से 40 kJ mol⁻¹ होती है। हाइड्रोजन आबंधन का पदार्थों के गलनांक, क्वथनांक, जल्यता आदि भौतिक गुणधर्मों पर महत्वपूर्ण प्रभाव पड़ता है। इसे आगे के उपभागों में उदाहरण देकर स्पष्ट किया गया है। द्विध्रुव-द्विध्रुव और प्रेरित द्विध्रुव-प्रेरित द्विध्रुव अन्योन्यक्रियाओं को सामूहिक रूप में वान्डरवाल्स बल कहा जाता है।

अंतराणुक बलों को समझने के बाद आइए, अब यह अध्ययन करें कि आणविक संरचना में परिवर्तन से अंतराणुक बलों पर क्या प्रभाव पड़ता है, जिससे अंततः अणुओं के भौतिक गुणधर्म प्रभावित होते हैं।

4.2.2 गलनांक

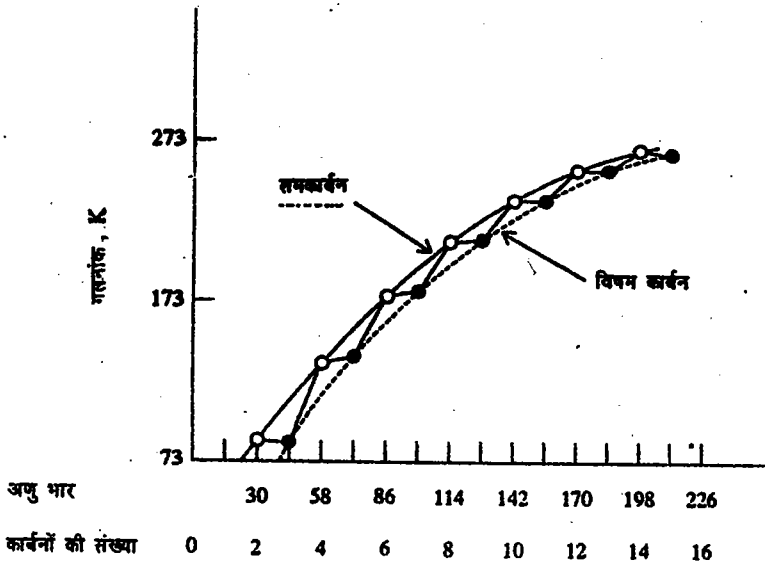
भौतिक गुणधर्मों पर आण्विक संरचना का प्रभाव

किसी पदार्थ का गलनांक वह ताप है, जिसपर उस पदार्थ का ठोस अवस्था से द्रव अवस्था में रूपांतरण होता है।

शुद्ध क्रिस्टलीय ठोसों का निश्चित गलनांक होता है। इस प्रकार, कार्बनिक यौगिकों की पहचान करने और उनकी शुद्धता का निर्धारण करने में गलनांक का एक महत्वपूर्ण भौतिक गुणधर्म के रूप में प्रयोग किया जाता है। क्रिस्टलीय ठोसों में, घटक आयन अथवा अणु एक सुव्यवस्थित और सुनिश्चित रूप में उपस्थित होते हैं। जब ऐसे ठोस को गर्म किया जाता है तो अणुओं की ऊष्मीय ऊर्जा (thermal energy) में वृद्धि हो जाती है। अंततः इससे क्रिस्टलीय संरचना का विघटन हो जाता है और गलनांक पर कणों का अव्यवस्थित और अनियमित विन्यास (random arrangement) प्राप्त होता है, जो कि द्रव का अभिलक्षणिक होता है। आयनों के मध्य स्थिर दैद्युत बल अत्यंत प्रबल होते हैं। अतः उनका प्रभाव केवल उच्च ताप पर समाप्त किया जा सकता है। इसलिए आयनिक यौगिकों के साधारणतया उच्च गलनांक होते हैं। उदाहरण के लिए, सोडियम क्लोराइड का गलनांक 1074 K और सोडियम ऐसीटेट का 595 K होता है। किन्तु अंतराआणविक बलों की तुलना में अंतराअणु बल अत्यंत क्षीण होते हैं, अतः उनका प्रभाव कम ताप पर ही समाप्त हो जाता है। यही कारण है कि सहसंयोजी यौगिकों के गलनांक कम होते हैं। मेथेन, जो एक सहसंयोजी यौगिक है, का गलनांक केवल 90 K है और एक अन्य सहसंयोजी यौगिक मेथेनॉल का गलनांक 179 K है।

शुद्ध क्रिस्टलीय ठोस पदार्थों का निश्चित गलनांक होता है और वे 1° के अथवा अन्तरे भी कम ताप-पटल पर पिघलते हैं।

आइए, अब अध्ययन करें कि अणुभार (molecular weight) का गलनांक पर क्या प्रभाव पड़ता है। ऐल्केनों के अणुभार और गलनांक के परस्पर संबंध को चित्र 4.2 में स्पष्ट किया गया है।



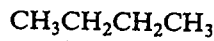
चित्र 4.2 : ऋजु-शृंखल ऐल्केनों के गलनांकों का उनके अणु भारों के सम्मुख अंकित आलेख। ऐल्केन अणुओं में विद्यमान कार्बन परमाणुओं की संख्या भी दी गई है।

चित्र में आप देखेंगे कि अणुभार में वृद्धि के साथ गलनांक में भी वृद्धि होती जाती है, जिसका कारण यह है कि अधिक अणुभार वाले बड़े अणुओं के बीच लंडन बलों में वृद्धि हो जाती है। इस प्रकार, प्रत्येक अतिरिक्त मेथिलीन ($-CH_2$) इकाई गलनांक की वृद्धि में योगदान देती है।

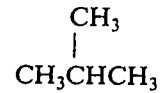
किसी समजातीय श्रेणी (homologous series) में अणुभार जितना अधिक होगा, अणु उतने ही बड़े होंगे और फलस्वरूप दो अणुओं के बीच संपर्क क्षेत्र अधिक होगा, जिससे लंडन बल भी उतने ही अधिक शक्तिशाली होंगे।

चित्र 4.2 में आपने विषम और सम संख्या वाले कार्बन परमाणु युक्त ऐल्केनों के गलनांकों का प्रत्यावर्ती (alternating) पैटर्न देखा। चित्र से यह भी स्पष्ट है कि विषम संख्यक कार्बन परमाणु वाले यौगिकों की तुलना में समसंख्यक कार्बन परमाणु वाले यौगिक उच्चतर वक्र में स्थित हैं। इसकी व्याख्या इस आधार पर की जा सकती है कि ठोस अवस्था में, सम संख्यक कार्बन परमाणु वाले यौगिकों की अपेक्षा विषम संख्यक कार्बन परमाणु वाले यौगिकों में लंडन बल कमजोर होते हैं, जिसका कारण यह है कि समसंख्यक कार्बन परमाणु वाले ऐल्केनों के अणुओं की तुलना में विषम संख्यक कार्बन परमाणु वाले ऐल्केनों के अणु क्रिस्टलीय जालक में ठीक नहीं बैठते हैं।

गलनांक पर अणुभार के प्रभाव का अध्ययन करने के बाद, आइए अब यह ज्ञात करें कि समावयवों (isomers) अर्थात् समान अणुभार किन्तु भिन्न आण्विक संरचना वाले यौगिकों के गलनांकों में किस प्रकार भिन्नता होती है। ब्यूटेन के ऋजु-शृंखल और शाखित-शृंखल समावयवों के गलनांक नीचे दिए गए हैं।



ब्यूटेन
गलनांक 134 K
अणुभार 58

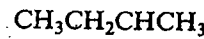


2-मेथिलप्रोपेन
गलनांक 112.25 K
अणुभार 58

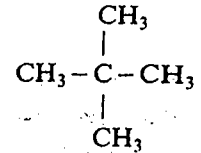
कार्बन शृंखला के शाखन (branching) से क्रिस्टल में विद्यमान अणुओं के नियमित संकुलन (packing) में रुकावट आती है। अतः ऋजु-शृंखल समावयवों की अपेक्षा शाखित-शृंखल समावयवों के गलनांक कम होते हैं। किन्तु, यदि शाखित अणु में पर्याप्त सममिति हो तो उसका गलनांक अपेक्षाकृत अधिक होता है। यह समावयवी पेन्टेनों के गलनाकों से स्पष्ट है, जिन्हें नीचे दिया गया है :



पेन्टेन
गलनांक 143 K



2-मेथिलब्यूटेन
गलनांक 113 K



2,2-डाइमेथिलप्रोपेन
गलनांक 257 K

पेन्टेन की तुलना में शाखन से प्राप्त 2-मेथिलब्यूटेन में गलनांक कम हो जाता है, किन्तु और शाखन से प्राप्त 2,2-डाइमेथिलप्रोपेन में गलनांक बढ़ जाता है। इसकी व्याख्या इस आधार पर की जा सकती है कि सममित अणु, क्रिस्टल जालक में अधिक आसानी से व्यवस्थित हो सकते हैं, अतः कम सममित अणुओं वाले यौगिकों की अपेक्षा सममित अणुओं वाले यौगिकों के गलनांक अधिक होते हैं। इस प्रकार 2,2-डाइमेथिलप्रोपेन का उच्च गलनांक उचित ही है।

सिस- और ट्रांस-समावयवों के गलनाकों से भी यही बात परिलक्षित होती है। ट्रांस समावयव अधिक सममित होने के कारण, कम सममित सिस-समावयव की अपेक्षा, क्रिस्टल जालक में अधिक ठीक बैठता है। अतः साधारणतया ट्रांस समावयवों के उच्च गलनांक होते हैं (देखिए सारणी 2.1, इकाई 2)।

अणु में उपस्थित अभिलक्षकीय समूहों (functional groups) की प्रकृति भी उसके भौतिक गुणधर्मों को प्रभावित करती है। उदाहरण के लिए, यदि अभिलक्षकीय समूह ध्रुवता (polarity) उत्पन्न करे, जिससे अणु में स्थायी द्विध्रुव आघूर्ण उत्पन्न हो जाए, तो ध्रुवीय अणुओं के बीच द्विध्रुव-द्विध्रुव आकर्षण बलों के कारण, समान अणु भार के अध्रुवी अणुओं की अपेक्षा ध्रुवीय अणुओं के गलनांक अधिक होते हैं। उदाहरण के लिए, ऐसीटोन एक ध्रुवीय अणु है, जिसका अणु भार 58 है। इसका गलनांक 178 K है। आप इसकी तुलना अध्रुवी ब्यूटेन (अणु भार = 58) के समावयवों से कीजिए, जिनका आपने ऊपर अध्ययन किया है। इससे आप यह निष्कर्ष निकाल सकते हैं कि अध्रुवी समावयवी ब्यूटेनों की अपेक्षा ध्रुवीय ऐसीटोन का गलनांक अधिक होता है।

हाइड्रोजन आबंधन का गलनांक पर बहुत कम प्रभाव पड़ता है, जबकि क्वथनांक पर इसका विशेष प्रभाव पड़ता है। इसका अध्ययन आप आगे के उपभाग में करेंगे।

4.2.3 क्वथनांक

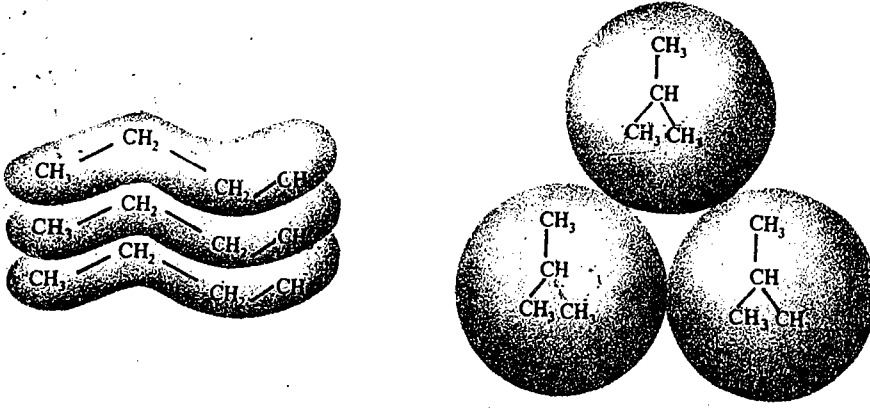
किसी पदार्थ का क्वथनांक वह ताप है, जिस पर वह द्रव से गैसीय अवस्था में परिवर्तित होता है। क्वथनांक पर द्रव का वाष्प दाब, बाहरी दाब के बराबर होता है। इस प्रकार, क्वथनांक बाहरी दाब पर निर्भर करता है। बाहरी दाब में वृद्धि से क्वथनांक भी बढ़ जाता है। अतः किसी पदार्थ का क्वथनांक बताते समय, दाब का उल्लेख करना आवश्यक है। सामान्यतया क्वथनांक वायुमंडलीय दाब पर व्यक्त किए जाते हैं।

गलनाकों की भांति, क्वथनाकों का उपयोग भी द्रव पदार्थों की पहचान करने में किया जाता है। क्वथनाकों का ज्ञान द्रवों के शोधन के लिए भी महत्वपूर्ण होता है। आइए, अब उन कारकों का अध्ययन करें, जो क्वथनांक को प्रभावित करते हैं।

किसी पदार्थ का क्वथनांक उसकी संरचना पर निर्भर करता है। समजातीय श्रेणी (homologous series) में जैसे-जैसे अणु में कार्बन परमाणुओं की संख्या बढ़ती जाती है, यौगिकों के क्वथनांक भी बढ़ते जाते हैं। दूसरे शब्दों में, हम कह सकते हैं कि अणु भार में वृद्धि के साथ क्वथनांक भी बढ़ जाता है। साधारणतया अणु में एक कार्बन परमाणु के बढ़ने से क्वथनांक में 20-30° की वृद्धि होती है। अणु भार में वृद्धि के साथ क्वथनांक में होने वाली वृद्धि का कारण भी अधिक बड़े अणुओं के बीच अधिक लंडन आकर्षण बल हैं।

समावयवी अणुओं में अशाखित (unbranched) समावयव रैखिक (linear) होने के कारण बड़े आकार का होता है। अतः शाखित समावयव की अपेक्षा उसका पृष्ठीय क्षेत्रफल अधिक होता है। इसलिए अशाखित समावयवों में लंडन बल प्रबल होते हैं, जिसके कारण अशाखित समावयव का क्वथनांक अधिक होता है। ब्यूटेन समावयवों का उदाहरण लेकर इसकी व्याख्या चित्र 4.3 में दी गई है।

भौतिक गुणधर्मों पर आण्विक संरचना का प्रभाव

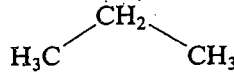
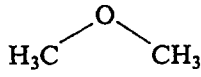


रैखिक अणुओं में अन्योन्यक्रियाएँ
क्वथनांक 272.5 K

गोलाकार अणुओं में अन्योन्यक्रियाएँ
क्वथनांक 263 K

चित्र 4.3 : ब्यूटेन के शृंगु-शृंखल और शाखित-शृंखल समावयवों में अंतराणुक अन्योन्यक्रियाओं की तुलना।

किसी यौगिक की घुवणा का भी उसके क्वथनांक पर प्रभाव पड़ता है। यदि समान आकार और आमाप वाले अणुओं को लें तो अधिक घुवीय अणु का क्वथनांक अधिक होता है। उदाहरण के लिए, डाइमेथिल ईथर और प्रोपेन को लें।



डाइमेथिल ईथर

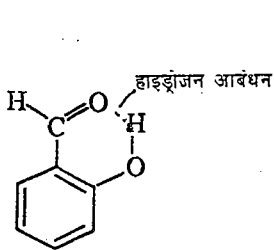
प्रोपेन

द्विध्रुव आचूर्ण 20.98×10^{-30} C m
क्वथनांक 249.4 K
अणुभार 46

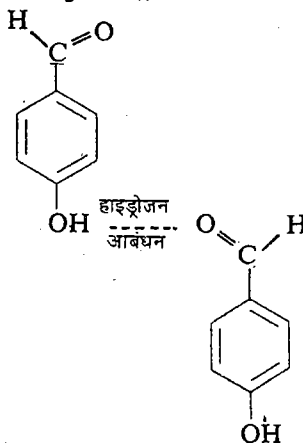
O
231 K
44

समान अणुभार और आमाप के अन्य यौगिकों की तुलना में ऐल्कोहॉलों के असामान्य रूप से उच्च क्वथनांक होते हैं। उदाहरण के लिए, एथानॉल, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ जिसका अणुसूत्र वही है जो डाइमेथिल ईथर का है, का क्वथनांक 351 K है। इसकी व्याख्या हाइड्रोजन आबंधन के आधार पर की जा सकती है। एथानॉल में हाइड्रोजन आबंधन को उपभाग 4.2.1 में चित्र सहित समझाया गया है। ऐसे यौगिक के वाष्पन के लिए अणुओं के बीच हाइड्रोजन आबंधों को तोड़ना आवश्यक है, जिसके लिए ऊर्जा की आवश्यकता होती है। यही ऊर्जा ऐसे यौगिक के उच्च क्वथनांक के रूप में व्यक्त होती है।

एथानॉल के उदाहरण में प्रदर्शित हाइड्रोजन आबंधन को अंतराअणुक (intermolecular) हाइड्रोजन आबंधन कहते हैं, जिसका अर्थ है कि हाइड्रोजन आबंधन भिन्न अणुओं के बीच विद्यमान है। हाइड्रोजन आबंधन एक ही अणु में भी पाया जाता है, जब उसे अंतः अणुक (intramolecular) हाइड्रोजन आबंधन कहते हैं। इस प्रकार, 2-हाइड्रॉक्सीबेन्ज़ैल्डिहाइड अंतःअणुक हाइड्रोजन आबंधन प्रदर्शित करता है जबकि उसका *p*-समावयव, 4-हाइड्रॉक्सीबेन्ज़ैल्डिहाइड केवल अंतराअणुक हाइड्रोजन आबंध बना सकता है।



2-हाइड्रॉक्सीबेन्ज़ैल्डिहाइड
क्वथनांक 470 K



4-हाइड्रॉक्सीबेन्ज़ैल्डिहाइड
क्वथनांक 523 K

अंतराअणुक हाइड्रोजन आबंधन के कारण अंतराअणुक आकर्षण बढ़ जाता है। यही कारण है कि 2-हाइड्रॉक्सीबेन्ज़ोइलहाइड की तुलना में 4-हाइड्रॉक्सीबेन्ज़ोइलहाइड का क्वथनांक अधिक होता है क्योंकि 2-हाइड्रॉक्सीबेन्ज़ोइलहाइड में अंतराअणुक अन्योन्यक्रिया नहीं होती है।

हाइड्रोजन आबंधन अन्य दृष्टियों से भी महत्वपूर्ण है। हम अगले उपभाग में देखेंगे कि हाइड्रोजन आबंधन कार्बनिक यौगिकों की विलेयता में महत्वपूर्ण कार्य करता है।

4.2.4 विलेयता

जब कोई पदार्थ किसी विलायक में घुलता है तो उसके घटक आयन अथवा अणु एक-दूसरे से पृथक हो जाते हैं और उनके बीच के रिक्त स्थान में विलायक के अणु भर जाते हैं। इस क्रिया को विलायकीकरण (solvation) कहते हैं और विलायक की निश्चित मात्रा में घुले पदार्थ की मात्रा, उस विलायक में पदार्थ की विलेयता कहलाती है। इस प्रकार विलेयता, विलेय-विलेय (solute-solute), विलेय-विलायक (solute-solvent) और विलायक-विलायक (solvent-solvent) अणुओं के मध्य अन्योन्यक्रियाओं पर निर्भर करती है। स्पष्ट है कि विलेय-विलेय अथवा विलायक-विलायक की तुलना में प्रबल विलेय-विलायक अन्योन्यक्रियाओं के फलस्वरूप विलयन प्राप्त होगा। यलन और क्वथन की प्रक्रियाओं की भांति ही, किसी पदार्थ के विलयन (dissolution) में भी आयनों अथवा अणुओं के बीच अंतरा-आयनिक अथवा अंतराअणुक आकर्षण बलों को समाप्त करना आवश्यक है। किसी आयनिक यौगिक में विद्यमान आयनों के बीच प्रबल स्थिर वैद्युत बलों को उच्च परावैद्युतांक (dielectric constant) वाले विलायकों से समाप्त किया जा सकता है। इस प्रकार उच्च परावैद्युतांक वाला विलायक जल (परावैद्युतांक $\epsilon = 80$) आयनिक यौगिकों को शीघ्र घोलता है, जबकि कार्बन टेट्राक्लोराइड ($\epsilon = 2.2$) अथवा ईथर ($\epsilon = 4.4$) आयनिक यौगिकों के लिए दुर्बल (poor) विलायक हैं। इसलिए आयनिक यौगिकों को ध्रुवीय विलायकों में अधिक विलेयता होती है।

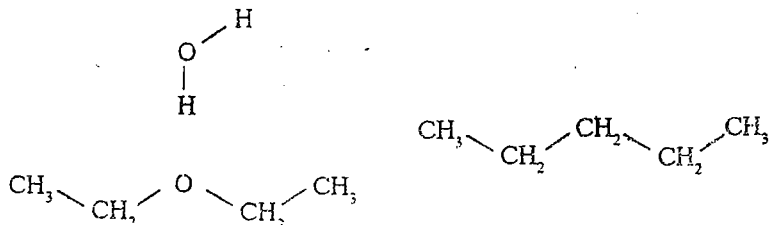
सहसंयोजी यौगिकों की विलेयता को ज्ञात करने का सर्वोत्तम नियम है - विलायक अपने समान प्रकृति के विलेय को घोलता है। जल एक ध्रुवीय यौगिक है। अतः वह किसी ध्रुवीय यौगिक के लिए उत्तम विलायक है, किन्तु अध्रुवी हाइड्रोकार्बनों के लिए दुर्बल विलायक है। इसी प्रकार, हाइड्रोकार्बन दूसरे हाइड्रोकार्बनों जैसे बेन्जीन या अध्रुवी विलायकों जैसे ईथर अथवा टेट्राहाइड्रोफ्यूरेन आदि में भली भांति घुलते हैं। अधिकांश कार्बनिक यौगिकों में ध्रुवीय और अध्रुवी भाग, दोनों होते हैं। अतः उनकी विलेयता दोनों भागों के संतुलन पर निर्भर करती है।

आइए, अब एथानॉल, ब्यूटेनॉल और हैक्सानॉल इन तीन ऐल्कोहॉलों की विलेयताओं पर विचार करें, जो इस प्रकार हैं :

अध्रुवी भाग	ध्रुवीय भाग	अध्रुवी भाग	अध्रुवी भाग
\diagdown	\diagup	\downarrow	\downarrow
$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{OH}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	
यौगिक : एथानॉल	ब्यूटेनॉल	हैक्सानॉल	
विलेयता : जल के साथ	1 dm ³ जल	1 dm ³ जल	
किसी भी अनुपात में मिश्रणीय	में 7.9 g	में 5.9 g	

आप देख सकते हैं कि जैसे-जैसे अणु का अध्रुवी भाग बढ़ता जाता है, जल में उसकी विलेयता घटती जाती है।

जल में कार्बनिक यौगिकों की विलेयता, विलेय और विलायक (जल) के अणुओं के बीच संभावित हाइड्रोजन आबंधन की मात्रा पर भी निर्भर करती है। उदाहरण के लिए, पेन्टेन की अपेक्षा ईथर, जल में अधिक विलेय है क्योंकि ईथर जल के साथ हाइड्रोजन आबंध बना सकता है।



डाइएथिल ईथर

विलेयता : 1 dm³ जल में 75 g

पेन्टेन

1 dm³ जल में 0.36 g

किसी विलायक का परावैद्युतांक, ϵ , उसकी विलेय के आयनों को पृथक करने की क्षमता का माप होता है।

कार्बनिक रसायन में ध्रुवीय शब्द का प्रयोग दो संदर्भों में किया जाता है। जब हम ध्रुवीय अणु की बात करते हैं तो उसका अर्थ यह है कि उस अणु का पर्याप्त द्विध्रुव आघूर्ण, μ , है, लेकिन जब हम ध्रुवीय विलायक कहते हैं तो उसका अर्थ यह है कि विलायक का उच्च परावैद्युतांक, ϵ , है। इस प्रकार, द्विध्रुव आघूर्ण वयष्टिगत अणुओं का गुणधर्म है जबकि विलायक ध्रुवण अथवा परावैद्युतांक एक साथ क्रियारत अनेक अणुओं का गुणधर्म है।

विलायक ईथर डाइएथिल ईथर होता है।



टेट्राहाइड्रोफ्यूरेन में टी.एच.एफ. कहते हैं।

1 dm³ = 1 लिटर

ओलिफिनिक, ऐसीटिलीनी अथवा बेन्ज़ीनाइड लक्षणों का ध्रुवणा पर कोई विशेष प्रभाव नहीं पड़ता है, इसलिए जल में असंतृप्त और ऐरोमैटिक हाइड्रोकार्बनों की विलेयता, ऐल्केनों के समान होती है। ईथरों, एस्टरों, ऐल्डिहाइडों, कीटोनों, ऐल्कोहॉलों, ऐमाइडों, अम्लों और ऐमीनों जैसे यौगिकों के मामले में जल में विलेयता उनके अणुओं में ऐल्किल श्रृंखला की लंबाई पर निर्भर करती है और अणु में पाँच से कम कार्बन परमाणु होने पर सदस्य जल में विलेय होते हैं।

अणुभार में वृद्धि के फलस्वरूप विलेय पदार्थ के अंतराअणुक बलों में वृद्धि, उच्च अणुभार वाले यौगिकों की अल्प विलेयता द्वारा परिलक्षित होती है। उदाहरण के लिए, ग्लूकोस जल में विलेय है परन्तु, इसका बहुलक (polymer) स्टार्च जल में विलेय नहीं होता। इस प्रकार, किसी समजातीय श्रेणी में जैसे-जैसे अणुभार बढ़ता जाता है, सदस्यों की विलेयता घटती जाती है। किन्तु कार्बन श्रृंखला के शाखन से अंतराअणुक बल घट जाते हैं। अतः ऋजु-श्रृंखल समावयव की तुलना में शाखा-श्रृंखल समावयव अधिक विलेय होता है। उपर्युक्त कारकों के अलावा, किसी विलेयक में यौगिक की विलेयता ताप के बढ़ने के साथ बढ़ जाती है।

कभी-कभी यौगिक की उच्च विलेयता रासायनिक अभिक्रिया के कारण होती है, जो प्रेरक बल का काम करती है। अभिक्रियाओं के इस वर्ग में अम्ल-क्षारक अभिक्रियाएँ आती हैं। उदाहरण के लिए, जलीय अम्ल में ऐनिलीन की उच्च विलेयता का कारण ऐनिलीनियम आयन का बनना है।



यद्यपि उपर्युक्त भौतिक गुणधर्मों के निर्धारण से यौगिकों को पहचानने में सहायता मिलती है, किन्तु स्पेक्ट्रमिकी जैसे भौतिक गुणधर्मों के प्रयोग से आण्विक संरचना को शीघ्र, बिना किसी नुकसान के, ज्ञात किया जा सकता है और इसमें पदार्थ की भी बहुत कम मात्रा में आवश्यकता होती है। इसके लिए, स्पेक्ट्रमिकी की अनेक विधियाँ उपलब्ध हैं, किन्तु हम अपनी चर्चा पराबैंगनी स्पेक्ट्रमिकी, अवरक्त स्पेक्ट्रमिकी, नाभिकीय चुंबकीय अनुनाद स्पेक्ट्रमिकी और द्रव्यमान स्पेक्ट्रमिति तक ही सीमित रखेंगे क्योंकि इनका प्रयोग बहुधा कार्बनिक रसायन में किया जाता है। इस इकाई में आगे हम इनमें से प्रत्येक विधि का विस्तार से अध्ययन करेंगे। किन्तु अगला भाग आरंभ करने से पहले आप नीचे दिए गए बोध प्रश्न का उत्तर दीजिए ताकि आपको भौतिक गुणधर्मों और आण्विक संरचना के संबंध में आपकी जानकारी का पता लग सके।

बोध प्रश्न 1

बताइए कि निम्नलिखित कथन सही हैं या गलत :

- ध्रुवीय अणुओं के बीच केवल लंडन बल पाए जाते हैं।
.....
- समजातीय श्रेणी में अणु भार में वृद्धि के साथ गलनांक घटता जाता है।
.....
- अत्यंत सममित अणुओं के असामान्य रूप से उच्च गलनांक होते हैं।
.....
- अणु के आकार का उसके क्वथनांक पर कोई प्रभाव नहीं पड़ता है।
.....
- अध्रुवी यौगिकों की अपेक्षा ध्रुवीय यौगिक साधारणतया उच्च ताप पर उबलते हैं।
.....
- हाइड्रोजन आबंधन से पदार्थों की जल में विलेयता बढ़ जाती है।

4.3 स्पेक्ट्रमिकी का सामान्य ज्ञान

विभिन्न प्रकार की स्पेक्ट्रमी तकनीकों का विस्तार में अध्ययन करने से पहले आइए उन धारणाओं को ताज़ा कर लें, जिनका अध्ययन आपने “परमाणु और अणु” पाठ्यक्रम की इकाई 1, 7 और 8 में किया था।

याद रहे कि :

- आवृत्ति, तरंग-दैर्घ्य के व्युत्क्रमानुपाती होती है, और
- ऊर्जा, आवृत्ति के समानुपाती होती है।

आप जानते हैं कि स्पेक्ट्रमिकी में द्रव्य और प्रकाश अथवा सामान्य तौर पर विद्युत्-चुंबकीय विकिरण, की परस्पर क्रिया का अध्ययन किया जाता है। आपको याद होगा कि विद्युत्-चुंबकीय विकिरण की ऊर्जा, आवृत्ति और तरंग-दैर्घ्य के पारस्परिक संबंध को निम्नलिखित व्यंजक द्वारा व्यक्त किया जा सकता है :

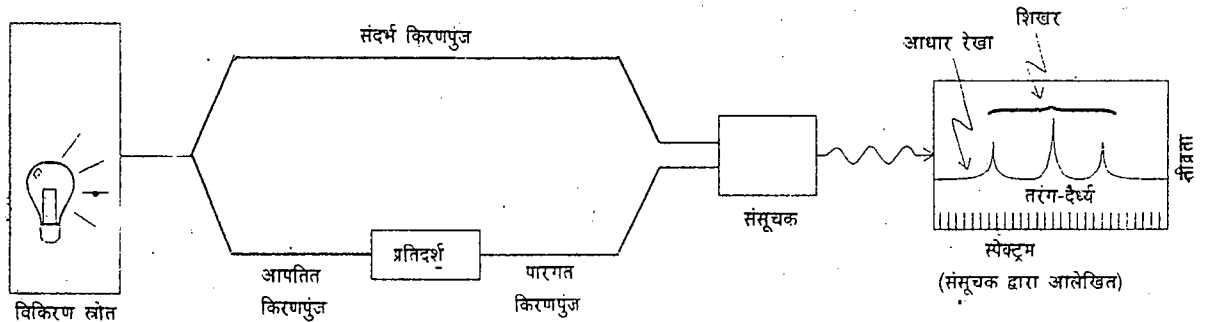
$$E = hv = \frac{hc}{\lambda} \quad \dots(4.1)$$

जिसमें E विद्युत्-चुंबकीय विकिरण की ऊर्जा, ν आवृत्ति और λ तरंग-दैर्घ्य है, जबकि h प्लांक नियतांक है जिसका मान 6.626×10^{-34} Js है। इस व्यंजक में c प्रकाश का वेग है जिसका मान 2.998×10^8 ms⁻¹ है। विद्युत्-चुंबकीय विकिरण के कुल परास (range) को विद्युत्-चुंबकीय स्पेक्ट्रम कहते हैं। विद्युत्-चुंबकीय स्पेक्ट्रम में अनेक प्रकार के विकिरण होते हैं, जिन्हें चित्र 4.4 में दिखाया गया है :

विकिरण	तरंग दैर्घ्य परास	तरंग संख्या, cm ⁻¹	आवृत्ति, Hz	ऊर्जा, kJ mol ⁻¹
रेडियो आवृत्ति	3×10^3 m	3.33×10^{-6}	10^5	3.98×10^{-8}
सूक्ष्म तरंग	0.30 m	0.0333	10^9	3.98×10^{-4}
सुदूर अवरक्त	0.0006 m	16.6	4.98×10^{11}	0.191
	(600 μ m)			
दृश्य	30 μ m	333	10^{13}	3.98
	(800 nm)	1.25×10^4	3.75×10^{14}	149.8
निकट अवरक्त	400 nm	2.5×10^4	7.5×10^{14}	299.2
पराबैंगनी	150 nm	6.66×10^4	19.98×10^{14}	795
निर्वात पराबैंगनी	5 nm	2×10^6	6×10^{16}	2.39×10^4
एक्स किरण और गामा किरण	10^{-4} nm	10^{11}	3×10^{21}	1.9×10^9

चित्र 4.4 : विद्युत्-चुंबकीय स्पेक्ट्रम।

कार्बनिक यौगिकों के संरचना-निर्धारण में सर्वाधिक अवशोषण स्पेक्ट्रमिकी (absorption spectroscopy) का प्रयोग होता है। “परमाणु और अणु” पाठ्यक्रम के अंतर्गत खंड 1 की इकाई 7 में आप पढ़ चुके हैं कि अवशोषण स्पेक्ट्रमिकी, अणुओं द्वारा विद्युत्-चुंबकीय विकिरण की विशिष्ट तरंग-दैर्घ्यों से ऊर्जा के अवशोषण पर आधारित है। विद्युत्-चुंबकीय विकिरण के भिन्न-भिन्न क्षेत्रों की ऊर्जाएँ भिन्न-भिन्न होती हैं। अतः विद्युत्-चुंबकीय विकिरण के भिन्न-भिन्न क्षेत्रों से ऊर्जा अवशोषण से स्पेक्ट्रमिकी के भिन्न-भिन्न प्रकार प्राप्त होते हैं, जैसाकि चित्र 4.4 में दिखाया गया है। इस ऊर्जा अवशोषण को स्पेक्ट्रोमी प्रकाशमापी (spectrophotometer) द्वारा निर्धारित किया जा सकता है और इसे तरंग-दैर्घ्य अथवा आवृत्ति अथवा तरंग-संख्या के रूप में व्यक्त किया जाता है। स्पेक्ट्रोमी प्रकाशमापी के अवयव चित्र 4.5 में दिखाए गए हैं।



चित्र 4.5 : स्पेक्ट्रोमी प्रकाशमापी का व्यवस्था आरेख।

स्पेक्ट्रम एक लैटिन शब्द है, जिसका अर्थ है - प्रकट होना। यह अभिलक्षणिक अभिलिखित (recorded) रेखाओं के प्रकट होने की ओर संकेत करता है।

इसके लिए एक विद्युत्-चुंबकीय विकिरण स्रोत की आवश्यकता होती है, जैसाकि चित्र में दिखाया गया है। प्रतिदर्श को विकिरण किरणपुंज में रखा जाता है और प्रतिदर्श द्वारा अवशोषित विकिरण की तीव्रता संसूचक (detector) द्वारा नाप ली जाती है। तत्पश्चात् विकिरण की तरंग-दैर्घ्य (अथवा आवृत्ति) बदली जाती है और प्रत्येक तरंग-दैर्घ्य पर अवशोषित विकिरण को, पारगत विकिरण (transmitted radiation) अथवा अवशोषित विकिरण और तरंग-दैर्घ्य अथवा आवृत्ति के ग्राफ (graph) के रूप में अंकित कर लिया जाता है। यह ग्राफ, प्रतिदर्श (sample) का स्पेक्ट्रम कहलाता है।

जब कोई अणु विद्युत्-चुंबकीय विकिरण द्वारा उद्भासित (exposed) होता है तो वह कुछ विशिष्ट तरंग-दैर्घ्यों की ऊर्जा अवशोषित कर लेता है और इस प्रकार निम्न ऊर्जा स्तर से उच्च ऊर्जा स्तर में चला जाता है। अणु द्वारा अवशोषित ऊर्जा की यह विशेष मात्रा, आण्विक संरचना पर निर्भर करती है। अतः अवशोषित ऊर्जा उस संरचनात्मक लक्षण की ओर संकेत करती है, जो उस विशेष ऊर्जा पैकेज का अवशोषण कर सकता है।

अवशोषित ऊर्जा की मात्रा के अनुसार अणु में अनेक प्रकार के उत्तेजन (excitation) संभव हैं। अवशोषित ऊर्जा की मात्रा, आपतित (incident) विद्युत्-चुंबकीय विकिरण की ऊर्जा पर निर्भर करती है। उदाहरण के लिए, पराबैंगनी विकिरण और दृश्य विकिरण के अवशोषण से संयोजकता कोश इलेक्ट्रॉन, पूरित (filled) आबंधी अणु कक्षक से रिक्त प्रतिआबंधी (antibonding) अणु कक्षक में चले जाते हैं। इसी प्रकार, अवरक्त क्षेत्र में विकिरणों के अवशोषण से अणु के ढोंचे में कम्पनिक (vibrational) परिवर्तन आ सकते हैं। किन्तु रेडियो-तरंगों के अवशोषण से नाभिकीय प्रचक्रण का पुनः अभिविन्यास (reorientation) हो सकता है और कुछ परमाणु नाभिकों के चुंबकीय गुणधर्मों में परिवर्तन आ सकता है। यह परिघटना (phenomenon), नाभिकीय चुंबकीय अनुनाद स्पेक्ट्रमिकी का आधार है। चौथे प्रकार की स्पेक्ट्रमी तकनीक अर्थात् द्रव्यमान स्पेक्ट्रममिति अवशोषण स्पेक्ट्रमिकी नहीं है। इस दृष्टि से वह पराबैंगनी स्पेक्ट्रमिकी, अवरक्त स्पेक्ट्रमिकी और नाभिकीय चुंबकीय अनुनाद स्पेक्ट्रमिकी से भिन्न है।

इनमें से प्रत्येक विधि आण्विक संरचना के बारे में भिन्न-भिन्न प्रकार की सूचना देती है। आइए, अब देखें कि पराबैंगनी स्पेक्ट्रमिकी से क्या सूचना प्राप्त होती है ?

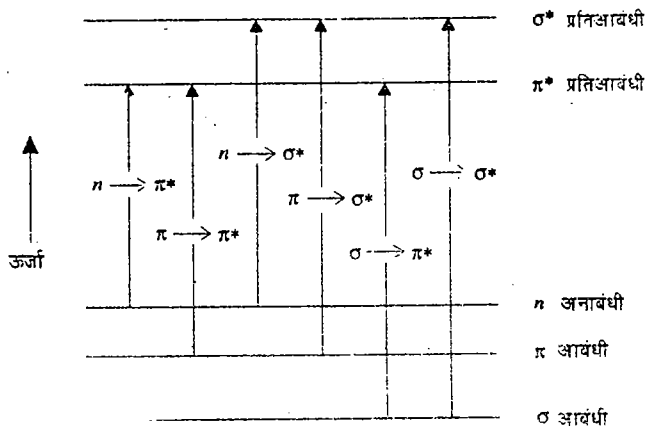
4.4 पराबैंगनी स्पेक्ट्रमिकी

विद्युत्-चुंबकीय स्पेक्ट्रम के पराबैंगनी और दृश्य क्षेत्रों में ऊर्जा अवशोषण से अणु के इलेक्ट्रॉनिक ऊर्जा स्तरों के बीच संक्रमण होता है, इसलिए पराबैंगनी और दृश्य स्पेक्ट्रमिकी को सामूहिक रूप में इलेक्ट्रॉनिक स्पेक्ट्रमिकी भी कहते हैं।

पराबैंगनी क्षेत्र का परास 200 nm से 400 nm तक होता है, जबकि दृश्य क्षेत्र 400 nm से 800 nm तक होता है। इस क्षेत्र में ऊर्जा के अवशोषण से इलेक्ट्रॉनों का आबंधी और अनाबंधी कक्षकों से प्रतिआबंधी (antibonding) कक्षकों में स्थानांतरण होता है। इसलिए अवशोषित ऊर्जा की तरंग-दैर्घ्य अणु की मूल (ground) अवस्था और अत्तेजित अवस्था के बीच ऊर्जा-अंतर पर निर्भर करेगी। यही अंतर, अणु के कक्षकों में ऊर्जा-अंतर को बतलाएगा। उदाहरण के लिए, संतृप्त हाइड्रोकार्बनों में C-C और C-H एकल-आबंध (single bonds) होते हैं। उनमें संभावित इलेक्ट्रॉनिक संक्रमण σ आबंधी कक्षकों से σ^* प्रतिआबंधी कक्षकों की ओर होते हैं। इन संक्रमणों के लिए उच्च ऊर्जा की आवश्यकता होती है। अतः उनके लिए उच्च ऊर्जा अथवा कम तरंग-दैर्घ्य वाले विकिरणों अर्थात् 200 nm से कम तरंग-दैर्घ्य वाले विकिरणों, की आवश्यकता होती है। विद्युत्-चुंबकीय स्पेक्ट्रम के इस परास में स्पेक्ट्रम को अंकित (record) करने के लिए वायु को निष्कासित करना पड़ता है क्योंकि यह भी 200 nm से कम तरंग-दैर्घ्य के विकिरण का अवशोषण कर लेती है। अतः इस क्षेत्र को चरम (extreme) अथवा निर्यात पराबैंगनी स्पेक्ट्रमी खंड भी कहते हैं। दूसरी ओर, पाई-आबंधों वाले अणुओं में $n \rightarrow \pi^*$ संक्रमण हो सकते हैं, जैसाकि चित्र 4.6 में दिखाया गया है।

पराबैंगनी और दृश्य स्पेक्ट्रमों में अवशोषण को 10^{-9} m अथवा nm (nanometer) में व्यक्त किया जाता है।

$n \rightarrow \pi^*$ जो पाई से पाई स्टार पढ़ते हैं।



चित्र 4.6 : अणु में विभिन्न संभावित इलेक्ट्रॉनिक संक्रमणों से संबंधित ऊर्जा-परिवर्तन।

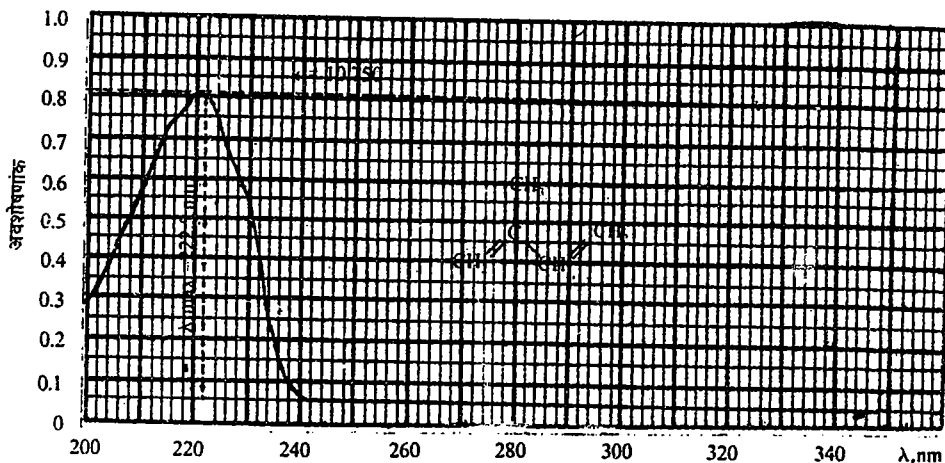
अनावंधी इलेक्ट्रॉनों के लिए भी इलेक्ट्रॉनिक संक्रमण संभव है, जबकि अनावंधी इलेक्ट्रॉनों को σ^* और π^* उच्च ऊर्जा अवस्थाओं में उत्तेजित किया जा सकता है। $n \rightarrow \pi^*$ संक्रमण साधारणतया उन यौगिकों में पाये जाते हैं, जिनमें विषम (hetero) परमाणु (जैसे ऑक्सीजन, सल्फर और नाइट्रोजन) वाले द्वि-आबंध होते हैं। उदाहरण के लिए, जिन यौगिकों में >C=O , >C=S और >C=N आदि संरचनात्मक इकाइयाँ होती हैं, उनमें $n \rightarrow \pi^*$ संक्रमण होते हैं।

चित्र 4.6 से स्पष्ट है कि विभिन्न संक्रमणों को उनकी ऊर्जा के घटते क्रम में व्यवस्थित किया जा सकता है, जैसाकि नाँच दिया गया है:

$$\sigma \rightarrow \sigma^* > \sigma \rightarrow \pi^*, \pi \rightarrow \sigma^* > n \rightarrow \sigma^* > \pi \rightarrow \pi^* > n \rightarrow \pi^*$$

इन संक्रमणों से संबद्ध संरचनात्मक इकाइयों को वर्णमूलक (क्रोमोफोर) (chromophore) कहते हैं। कुछ महत्वपूर्ण क्रोमोफोरों में C=C , $\text{C}\equiv\text{C}$, C=O , $\text{C}\equiv\text{N}$ जैसे असंयुग्मित (unconjugated) क्रोमोफोर और C=C-C=C , C=C-C=O और बेन्जीन जैसे संयुग्मी (conjugated) क्रोमोफोर शामिल हैं।

आप पूछ सकते हैं कि क्या संयुग्मी और असंयुग्मी अणुओं के परावैगनी स्पेक्ट्रमों में कोई अंतर होता है और यदि होता है तो अवशोषित विकिरण के तरंग-दैर्घ्य पर संयुग्मन अर्थात् कान्जुगीकरण (conjugation) का क्या प्रभाव पड़ता है। इन पहलुओं का अध्ययन करने से पहले यह जानना आवश्यक है कि परावैगनी स्पेक्ट्रम कैसा दिखाई देता है और उससे क्या सूचना प्राप्त होती है। इसे समझने के लिए आप 2-मेथिल-1,3-ब्यूटाडाइन के परावैगनी स्पेक्ट्रम को देखिए, जिसे चित्र 4.7 में दिया गया है।



चित्र 4.7 : मेथेनॉल में 2-मेथिल-1,3-ब्यूटाडाइन का परावैगनी स्पेक्ट्रम।

आरंभ में क्रोमोफोर शब्द का प्रयोग उस निकाय को व्यक्त करने के लिए किया जाता था, जो किसी यौगिक को रंग प्रदान करने के उत्तरदायी होता था। यूनानी में क्रोमोफोरस (chromophorous) का अर्थ है - रंग वाहक।

वे बहु-आबंध जो एक-दूसरे से एकल आबंध द्वारा पृथक रहते हैं, संयुग्मित (conjugated) आबंध कहलाते हैं। संयुग्मित आबंध वाले यौगिकों की विशिष्ट संरचनाएँ और रासायनिक गुणधर्म होते हैं, जिनका अध्ययन आप इस पाठ्यक्रम के खंड 2 की इकाइयों 7 और 9 में करेंगे।

अवशोषणांक को प्रकाशिक घनत्व (optical density) भी कहते हैं।

आप चित्र में देख सकते हैं कि क्षैतिज अक्ष परावैगनी विकिरण का तरंग-दैर्घ्य, λ और ऊर्ध्वाधर अक्ष अवशोषणांक, A , प्रदर्शित करता है। अवशोषणांक अवशोषित विकिरण ऊर्जा की मात्रा का माप होता है। यदि प्रतिदर्श में प्रवेश करने वाले विकिरण की तीव्रता I_0 और प्रतिदर्श से बाहर आने वाले विकिरण की तीव्रता I हो तो अवशोषणांक A को $\frac{I_0}{I}$ अनुपात के लघुगणक से व्यक्त किया जाता है। अतः

$$A = \log \left(\frac{I_0}{I} \right) \quad \dots (4.2)$$

अतः $\frac{I_0}{I}$ अनुपात जितना अधिक होगा, अवशोषणांक उतना ही बड़ा होगा और अवशोषित विकिरण

ऊर्जा भी उतनी ही अधिक होगी। जिस तरंग-दैर्घ्य पर अधिकतम अवशोषण होता है, उसे प्रतिदर्श का λ_{\max} कहते हैं। 2-मेथिल-1,3-ब्यूटाडाइन का λ_{\max} 222.5 nm है, जैसाकि चित्र 4.7 में दिखाया गया है।

किसी दी हुई तरंग-दैर्घ्य पर अवशोषणांक, विकिरण-पथ में विद्यमान अणुओं की संख्या पर निर्भर करता है। अतः वह विलयन की सांद्रता, c (जिसे moles dm^{-3} में व्यक्त किया जाता है) और पथ की लंबाई, l , के गुणनफल के समानुपाती होता है, अर्थात्

$$A \propto cl$$

अथवा $A = \epsilon cl \quad \dots (4.3)$

जिसमें आनुपातिकता स्थिरांक, ϵ , को मोलर अवशोषकता (molar absorptivity) अथवा मोलर विलोपन गुणांक (molar extinction coefficient) भी कहते हैं। यह संक्रमण की प्रायिकता का माप होता है।

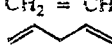




λ_{\max} को लेन्डा मैक्स (अधिकतम) पढ़ा जाता है।

यौगिक के प्रत्येक अवशोषण के लिए मोलर विलोपन गुणांक का विशेष मान होता है, अतः पराबैंगनी स्पेक्ट्रम के मात्रात्मक निर्धारण में λ_{max} और ϵ दोनों को बताना चाहिए। λ_{max} और ϵ के मानों पर विलायक का प्रभाव भी पड़ता है। अतः पराबैंगनी स्पेक्ट्रम संबंधी आँकड़ों का उल्लेख करते समय माप के लिए प्रयुक्त विलायक का नाम बताना भी आवश्यक है। इसलिए 2-मेथिल-1,3-ब्यूटाडाईन के पराबैंगनी स्पेक्ट्रम का विवरण इस प्रकार दिया जा सकता है :

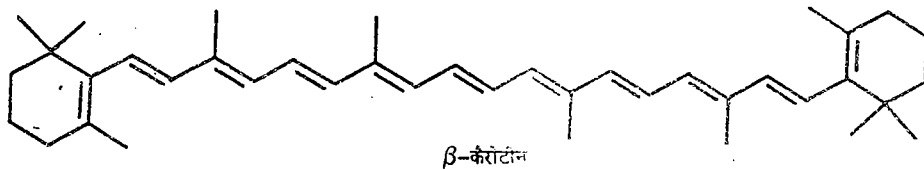
$$\lambda_{max} = 222.5 \text{ nm } (\epsilon = 10750, \text{ मेथेनॉल में})$$

अब हम सारणी 4.1 में दिए गए कुछ ऐल्कीनों के पराबैंगनी स्पेक्ट्रम संबंधी आँकड़ों की व्याख्या कर सकते हैं।

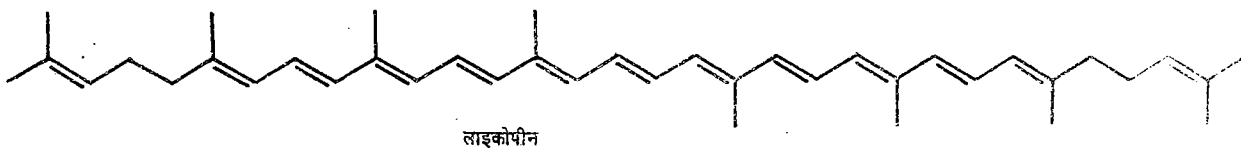
सारणी 4.1 : कुछ ऐल्कीनों के पराबैंगनी अवशोषण

ऐल्कीन	λ_{max}	ϵ/m^2mol^{-1}
<chem>CH2=CH2</chem> 	175	15,000
<chem>CH3-CH=CH2</chem> 	178	ज्ञात नहीं है
<chem>CH3-CH=CH-CH3</chem> 	217	21,000
<chem>CH3-CH=CH-CH2-CH3</chem> 	222.5	10,750
<chem>CH3-CH=CH-CH2-CH2-CH3</chem> 	268	34,600

एथिलीन में एक द्वि-आबंध है और इसके लिए λ_{max} 175 nm है। 1,4-पेन्टाडाईन के लिए λ_{max} का मान 178 nm है। आप इसकी तुलना 1,3-ब्यूटाडाईन अथवा 2-मेथिल-1,3-ब्यूटाडाईन के λ_{max} मानों से कर सकते हैं, जो क्रमशः 217 nm और 222.5 nm हैं। ध्यान दीजिए कि तीनों यौगिकों में दो द्वि-आबंध हैं, जो 1,4-पेन्टाडाईन में पृथक और असंयुग्मित हैं, किन्तु, 1,3-ब्यूटाडाईन और 2-मेथिल-1,3-ब्यूटाडाईन में संयुग्मित हैं। इस प्रकार, असंयुग्मित अणुओं की तुलना में संयुग्मित अणु दीर्घतर तरंग-दैर्घ्यों पर अवशोषण करते हैं। संयुग्मन के और बढ़ने से λ_{max} का मान बढ़ जाता है, जैसे 1,3,5-हेक्साट्राईन का λ_{max} मान 268 nm है। अतः संयुग्मित तंत्र (system) जितना लंबा होगा, λ_{max} का मान उतना अधिक होगा। यदि किसी अणु में संयुग्मन के बहुत लंबा होने से λ_{max} का प्राप्त उच्च मान स्पेक्ट्रम के दृश्य क्षेत्र में आए तो यौगिक रंगीन दिखाई देगा। उदाहरण के लिए, बीटा (β)-कैरोटीन, जो गाजर को लाल रंग प्रदान करता है और जो विटामिन 'ए' का पूर्वगामी (precursor) भी है, में 11 संयुग्मित द्वि-आबंध होते हैं और उसका λ_{max} मान 497 nm है। 497 nm तरंग-दैर्घ्य वाले प्रकाश का



नीला-हरा रंग होता है। जब हम नीले-हरे प्रकाश का बीटा-कैरोटीन अवशोषण करता है तो हमें लाल-नारंगी रंग का आभास होता है, जोकि नीले-हरे का पूरक (complementary) रंग है। इसी प्रकार, लाइकोपीन में भी, जो पके टमाटों का लाल वर्णक है, संयुग्मित तंत्र होता है। उसमें भी 11 द्वि-आबंध होते हैं और उसका λ_{max} मान 505 nm है। यह भी विद्युत्-चुंबकीय स्पेक्ट्रम के दृश्य क्षेत्र में होता है।



रंगीन यौगिकों की चर्चा करते समय यहाँ वर्ण वर्धकों (auxochromes) का उल्लेख करना उचित है। वर्ण वर्धक वह समूह है, जो वर्ण मूलक के रंग प्रदान करने वाले गुणधर्मों में वृद्धि कर देता है, परन्तु वह स्वयं वर्ण मूलक नहीं होता है। वर्ण वर्धकों के उदाहरणों में $-OR$, $-NH_2$, $-NR_2$ आदि समूह शामिल हैं जिनमें R ऐल्किल समूह को व्यक्त करता है।

λ_{max} के मान पर, संयुग्मन के अतिरिक्त द्वि-आबंध पर प्रतिस्थापी (substituent) समूहों की उपस्थिति और द्वि-आबंध के त्रिविध (spatial) विन्यास का भी प्रभाव पड़ता है। सारणी 4.2 में आप देखेंगे कि 2-मेथिल-1,3-ब्यूटाडाईन में मेथिल समूह की उपस्थिति से λ_{max} का मान 1,3-ब्यूटाडाईन की तुलना में 5.5 nm बढ़ जाता है। इसी प्रकार, 2,3-डाइमेथिल-1,3-ब्यूटाडाईन में दो ऐल्किल समूहों की उपस्थिति से λ_{max} का मान 1,3-ब्यूटाडाईन की तुलना में 9 nm बढ़ जाता है।

ध्यान दीजिए कि पहले ϵ का अवशोषण पराबैंगनी क्षेत्र में होता है और फिर भी किया गया है।

समीकरण 4.2 से A का मान समीकरण 4.3 में प्रतिस्थापित करने पर यह समीकरण प्राप्त होता है :

$$\log \left(\frac{I_0}{I} \right) = \epsilon cl$$

अथवा

$$\epsilon = \frac{A}{cl} \text{ जो बिबरन}$$

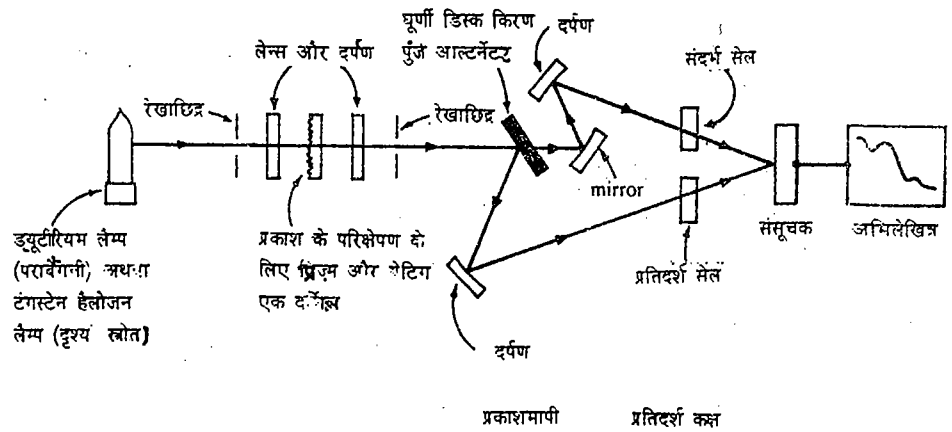
सेन्बर्ट नियम का व्यंजक है। "परमाणु और अणु" पाठ्यक्रम के खंड 2 की इकाई 8 के अंतर्गत भाग 8.11 को देखिए, जिसमें बिबर-सेन्बर्ट नियम का विस्तार में चर्चा की गई है।

संयुग्मन, नुक और उत्पन्न अवस्थाओं के बीच ऊर्जा-अंतर को कम करके अवशोषण के तरंग-दैर्घ्य का बढ़ा देता है।

साधारणतया जिन पालि-ईनों में आठ या अधिक संयुग्मित द्वि-आबंध होते हैं, ये स्पेक्ट्रम के दृश्य क्षेत्र में प्रकाश का अवशोषण करते हैं।

4.4.1 पराबैंगनी स्पेक्ट्रम का मापन

पराबैंगनी-दृश्य स्पेक्ट्रमी प्रकाशमापी (ultraviolet-visible spectrophotometer) यंत्र द्वारा किसी यौगिक के पराबैंगनी-दृश्य स्पेक्ट्रम का अभिलेखन किया जा सकता है। पराबैंगनी-दृश्य स्पेक्ट्रमी प्रकाशमापी के घटकों को चित्र 4.8 में दिखाया गया है परन्तु यहाँ हम इस यंत्र की विस्तार में चर्चा नहीं करेंगे।



चित्र 4.8 : पराबैंगनी-दृश्य स्पेक्ट्रमी प्रकाशमापी का व्यवस्था-आरेख।

जैसाकि चित्र में दिखाया गया है, पराबैंगनी विकिरण का स्रोत एक टंगस्टेन तंतु लैम्प होता है, जो 375 nm से अधिक तरंग-दैर्घ्य के विकिरण उत्पन्न करता है और एक इयूटीरियम विसर्जन-लैम्प होता है जो 375 nm से कम तरंग-दैर्घ्यों के विकिरण उत्पन्न करता है।

प्रतिदर्श के अत्यंत तनु विलयन को लेकर स्पेक्ट्रम का अभिलेखन किया जाता है। प्रतिदर्श-विलयन को स्फटिक (क्वार्ट्ज) अथवा सिलिका के सेलों में डालते हैं। 0.1 cm, 1 cm और 10 cm आदि विभिन्न पथ-लंबाई वाले सेल बाजार में मिलते हैं, किन्तु अधिकांश कार्बनिक यौगिकों के लिए 1 cm पथ-लंबाई वाले सेलों का प्रयोग किया जाता है। एक सेल में प्रतिदर्श-विलयन और दूसरे में शुद्ध विलायक डालकर उन्हें स्पेक्ट्रम प्रकाशमापी में उपयुक्त स्थान पर रख देते हैं। पराबैंगनी विकिरण के समान तीव्रता वाले दो किरण पुंजों को इन सेलों में प्रविष्ट कराते हैं। तत्पश्चात् पारगत किरण पुंजों की तीव्रताओं की यंत्र के संपूर्ण तरंग-दैर्घ्य परास में तुलना की जाती है जिससे प्रत्येक तरंग-दैर्घ्य पर अवशोषणांक प्राप्त होता है। अधिकांश मशीनों में स्पेक्ट्रम का अभिलेखित्र (recorder) द्वारा अवशोषणांक और तरंग-दैर्घ्य के बीच आलेख स्वतः अंकित हो जाता है।

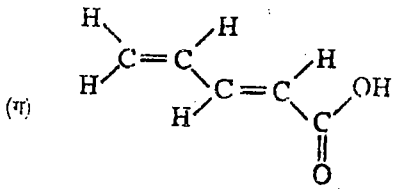
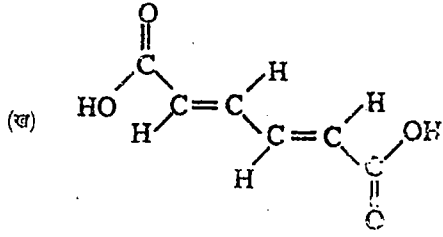
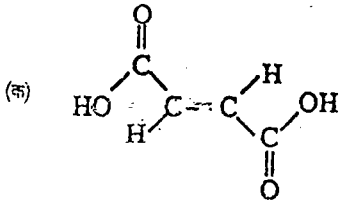
पराबैंगनी स्पेक्ट्रम के अभिलेखन के लिए प्रतिदर्श-विलयन तैयार करते समय ऐसे विलायक का चयन करना चाहिए, जो उस तरंग-दैर्घ्य परास में पारदर्शी रहे जिसमें जाँच की जानी है। प्रायः साइक्लोहेक्सेन, 95 प्रतिशत एथानॉल और 1,4 डाइ-ऑक्सेन को विलायकों के रूप में प्रयुक्त किया जाता है। साइक्लोहेक्सेन का प्रयोग ऐरोमैटिक यौगिकों, विशेष रूप से बहुलकेन्द्रक ऐरोमैटिक यौगिकों, को घोलने के लिए किया जाता है। किन्तु यदि ध्रुवीय विलायक की आवश्यकता हो तो 95 प्रतिशत एथानॉल अथवा परशुद्ध (absolute) ऐल्कोहॉल का प्रयोग किया जाता है। स्पेक्ट्रमी कोटि के अनेक विलायक बाजार में उपलब्ध हैं। जब स्पेक्ट्रम का अभिलेखन विभिन्न विलायकों में किया जाता है तब उससे अवशोषण बैंड की तीव्रता अथवा स्थिति में परिवर्तन हो सकता है। इसे विलायक प्रभाव (solvent effect) कहते हैं। यदि विस्थापन दीर्घतर तरंग-दैर्घ्य की ओर हो उसे वर्णोत्कर्षी विस्थापन (bathochromic shift) अथवा अभिरक्त विस्थापन (red shift) कहते हैं। इसके विपरीत, लघुतर तरंग-दैर्घ्य की ओर होने वाले विस्थापन को वर्णोपकर्षी विस्थापन (hypsochromic shifts) अथवा नील विस्थापन (blue shift) कहते हैं। इसी प्रकार, अवशोषण-तीव्रता में वृद्धि को वर्णातिशायी प्रभाव (hyperchromic effect) और अवशोषण-तीव्रता में कमी को अववर्णी प्रभाव (hypochromic shift) कहते हैं। विभिन्न वर्णों के यौगिकों के पराबैंगनी स्पेक्ट्रमी आंकड़ों की चर्चा इस पाठ्यक्रम की उनसे संबंधित इकाइयों में की जाएगी।

अब आप निम्नलिखित बोध प्रश्न का उत्तर देकर पराबैंगनी स्पेक्ट्रमिकी के बारे में अपने ज्ञान की जांच कर सकते हैं।

बोध प्रश्न 2

निम्नलिखित यौगिकों में विद्यमान वर्ण मूलक की पहचान कीजिए और बताइए कि पराबैंगनी स्पेक्ट्रम में इनमें से किसका λ_{max} सबसे अधिक होगा ?

परिशुद्ध एथानॉल अथवा निर्जल एथानॉल अत्यंत शुद्ध ऐल्कोहॉल है, जो 95 प्रतिशत एथानॉल के शुष्कन से प्राप्त किया जाता है।



4.5 अवरक्त स्पेक्ट्रमिकी

विद्युत्-चुंबकीय स्पेक्ट्रम में अवरक्त क्षेत्र (infrared region), दृश्य क्षेत्र और सूक्ष्म तरंग (microwave) क्षेत्र के बीच में होता है। इसके संगत तरंग-दैर्घ्य का परास लगभग 10^{-4}m से 10^{-6}m के बीच होता है। किन्तु संरचना के निर्धारण के लिए अवरक्त क्षेत्र का सबसे अधिक उपयोगी भाग $2.5 \times 10^{-6}\text{m}$ से $16 \times 10^{-6}\text{m}$ के बीच होता है। अवरक्त स्पेक्ट्रमी आँकड़ों को या तो माइक्रोमीटर मात्रकों में व्यक्त अवशोषित विकिरण के तरंग-दैर्घ्य के शब्दों में अथवा तरंग-संख्या, (wave numbers) में व्यक्त किया जाता है। एक माइक्रोमीटर (μm) 10^{-6}m के बराबर होता है। अतः अवरक्त स्पेक्ट्रम का उपर्युक्त क्षेत्र 2.5 से 16 माइक्रोमीटर के बीच आता है। तरंग-संख्या, तरंग-दैर्घ्यों की वह संख्या है जो एक सेन्टीमीटर में पाई जाती है। अतः तरंग-संख्या को व्युत्क्रम सेन्टीमीटर (cm^{-1}) मात्रकों में व्यक्त किया जाता है। अतः हम अवरक्त विकिरण के वांछित क्षेत्र की तरंग-संख्या का परिकलन इस प्रकार कर सकते हैं :

यदि $\lambda = 2.5 \times 10^{-6}\text{m}$ अथवा $2.5 \times 10^{-4}\text{cm}$

तब,

$$\begin{aligned} \text{तरंग-संख्या, } \bar{\nu} &= \frac{1}{\lambda} \\ &= \frac{1}{2.5 \times 10^{-4} (\text{cm})} \\ &= \frac{1}{2.5} \times 10^4 \text{ cm}^{-1} \\ &= 4000 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

सी प्रकार,

यदि $\lambda = 16 \times 10^{-6}\text{m}$ अथवा $16 \times 10^{-4}\text{cm}$,

तब,

$$\begin{aligned} &= \frac{1}{16 \times 10^{-4} (\text{cm})} \\ &= \frac{10000}{16} \text{ cm}^{-1} \\ &= 625 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

अवरक्त का अर्थ है - लाल के नीचे।

तरंग संख्या को $\bar{\nu}$ से व्यक्त करते हैं।

अनेक वैज्ञानिक तरंग-दैर्घ्य के स्थान पर तरंग-संख्या का प्रयोग पसंद करते हैं, क्योंकि वह ऊर्जा और आवृत्ति के अनुक्रमानुपाती (directly proportional) होती है।

तरंग-संख्या $\bar{\nu}$ तरंग-दैर्घ्य λ , के व्युत्क्रमानुपाती होती है और उनके परस्पर संबंध को इस प्रकार व्यक्त कर सकते हैं :

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} \text{ जबकि } \lambda \text{ को सेन्टीमीटर में}$$

व्यक्त किया जाता है। और

$$\bar{\nu} = \frac{10^4}{\lambda}$$

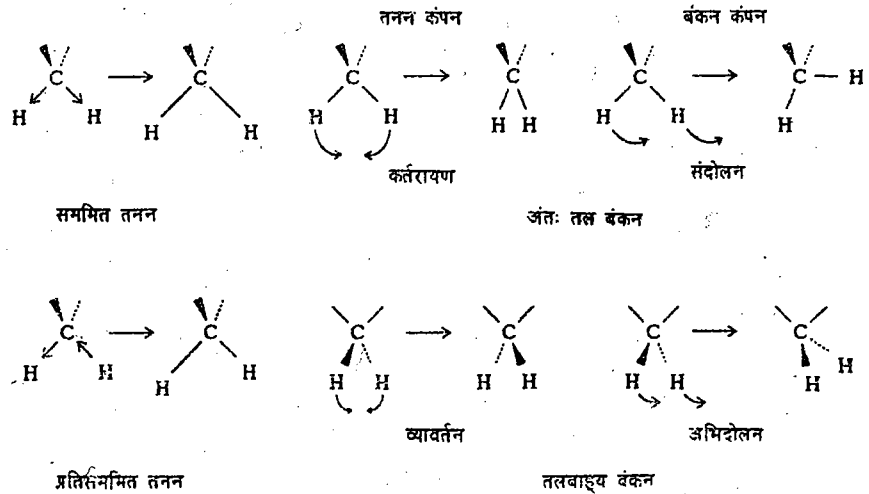
जबकि λ को माइक्रोमीटर में व्यक्त किया जाता है।

625 cm^{-1} से कम तरंग-संख्या के क्षेत्र को सुदूर अवरक्त (far infrared) और 4000 cm^{-1} से अधिक तरंग-संख्या के क्षेत्र को निकट अवरक्त (near infrared) क्षेत्र कहते हैं।

अतः हम तरंग-संख्या 625 cm^{-1} और 4000 cm^{-1} के बीच के अवरक्त क्षेत्र में परीक्षण करेंगे। तरंग-संख्या दो प्रयोग का एक लाभ यह है कि वह ऊर्जा के अनुक्रमानुपाती होती है, जबकि तरंग-दैर्घ्य ऊर्जा के व्युत्क्रमानुपाती होती है।

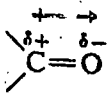
आइए, अब हम यह अध्ययन करें कि अवरक्त विकिरण के अवशोषण का आण्विक संरचना पर क्या प्रभाव पड़ता है।

किसी अणु में विद्यमान परमाणु अपनी माध्य (average) स्थिति पर लगातार कंपन करते हैं। इस प्रकार की गति को आण्विक कंपन (molecular vibration) कहते हैं। आण्विक कंपन अनेक प्रकार के होते हैं। ऐसा आण्विक कंपन जो आबंध-लंबाई में परिवर्तन करता है, तनन कंपन (stretching vibration) कहलाता है। दूसरे प्रकार के आण्विक कंपन को, जो आबंध-कोणों में परिवर्तन करता है, बंकन कंपन (bending vibration) कहते हैं। चित्र 4.9 में अनेक प्रकार के तनन कंपन और बंकन कंपन दिखाए गए हैं।

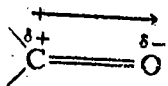


चित्र 4.9: अणु में तनन कंपन और बंकन कंपन।

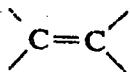
यदि किसी अरीखिक अणु में परमाणुओं की संख्या n हो तो उसमें $3n-6$ कंपन की विधाएँ संभव होती हैं।



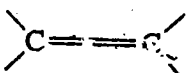
कार्बोनिल समूह में ध्रुवीय आबंध



कार्बोनिल समूह में अंतर्बंध के तनन से द्विध्रुव आघूर्ण में वृद्धि तांत्र अवशोषण



अधुवी कार्बन-कार्बन द्वि-आबंध

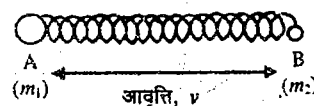


कार्बन-कार्बन द्वि-आबंध के तनन से द्विध्रुव आघूर्ण में बहुत कम अथवा कोई परिवर्तन नहीं होता अल्प अवशोषण अथवा बिल्कुल नहीं

अवरक्त विकिरण के अवशोषण से अणु की कम्पनिक अवस्थाओं में परिवर्तन आ जाते हैं। अणु की अनेक भिन्न-भिन्न कम्पनिक अवस्थाएँ संभव हैं। जब अणु के कम्पनिक ऊर्जा-स्तरों के बीच ऊर्जा-अंतर के बराबर ऊर्जा वाले विकिरण का अवशोषण होता है तो इन कंपनों का आयाम (amplitude) बढ़ जाता है और अणु निम्न कम्पनिक ऊर्जा स्तर से उच्च कम्पनिक ऊर्जा स्तर में चला जाता है।

सभी अणु अवरक्त विकिरण का अवशोषण नहीं करते हैं। साधारणतया, अवरक्त स्पेक्ट्रस में किसी विशिष्ट कंपन के संगत अवशोषण केवल तब प्राप्त होता है जब दो कम्पनिक अवस्थाओं में अणु का द्विध्रुव-आघूर्ण भिन्न हो। इसका कारण यह है कि द्विध्रुव-आघूर्ण की भिन्नता और कंपन के कारण अंतराअणुक दूरी में परिवर्तन से दोलायमान विद्युत-क्षेत्र (oscillating electric field) उत्पन्न हो जाता है, जो आपतित अवरक्त विकिरण के दोलायमान विद्युत-क्षेत्र के साथ अन्योन्यक्रिया कर सकता है। इसलिए कोई कंपन-संक्रमण केवल तब अवरक्त सक्रिय (infrared active) होगा जब इससे संलग्न द्विध्रुव-आघूर्ण में परिवर्तन भी हो। उदाहरण के लिए, कार्बोनिल अभिलक्षकीय समूह में तनन-कंपन से द्विध्रुव-आघूर्ण बढ़ जाता है। इसलिए वह अवरक्त सक्रिय होता है और कार्बोनिल समूह अवरक्त क्षेत्र में विकिरण का अवशोषण करता है। दूसरी ओर, जिन कंपन-संक्रमणों से द्विध्रुव-आघूर्ण में परिवर्तन नहीं होता है, वे अवरक्त स्पेक्ट्रम में प्रेक्षित नहीं होते हैं और उन्हें अवरक्त-निष्क्रिय (infrared inactive) कहा जाता है। अतः H_2 , O_2 आदि सममित अणु अवरक्त विकिरण का अवशोषण नहीं करते हैं।

कम्पमान-स्प्रिंग (vibrating spring) का मॉडल के रूप में प्रयोग करके द्विपरमाणुक अणु में कम्पनिक परिवर्तनों की कल्पना की जा सकती है, जैसाकि चित्र 4.10 में दिखाया गया है।



चित्र 4.10 : कम्पमान स्प्रिंग : द्विपरमाणुक अणु में आवृत्ति के कम्पनिक उत्तेजन का मॉडल।

सिंग के सिरों पर स्थित दो असमान भार, दो परमाणुओं A और B के सदृश हैं, जो आबंध (सिंग) द्वारा परस्पर जुड़े रहते हैं। ऐसे निकाय की कम्पन-आवृत्ति, आबंध की प्रबलता और आबंध बनाने वाले परमाणुओं के द्रव्यमान पर निर्भर करती है। हुक (Hooke) के नियम के अनुसार, कम्पन-आवृत्ति के लिए गणितीय व्यंजक इस प्रकार है :

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\left(\frac{k}{m_1 m_2 / (m_1 + m_2)}\right)} \quad \dots (4.4)$$

जिसमें ν कम्पन-आवृत्ति, k बल नियतांक और m_1 तथा m_2 क्रमशः A और B परमाणुओं के द्रव्यमान हैं।

$\frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ मात्रा को निकाय का समानीत द्रव्यमान, μ , भी कहते हैं। समीकरण 4.4 में $\frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ के

स्थान पर μ रखने पर और उसे तरंग-संख्या $\bar{\nu}$ के रूप में व्यक्त करने पर हम पाते हैं कि

$$\bar{\nu} = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \dots (4.5)$$

जिसमें c प्रकाश का वेग है।

बल नियतांक, आबंध-प्रबलता (bond strength) के अनुसार बदलता रहता है। अतः समीकरण 4.5 से यह परिणाम निकलता है कि अणु का प्रत्येक आबंध, अवरक्त स्पेक्ट्रम में विशिष्ट अवशोषण बैंड प्रदर्शित करेगा। इसलिए भिन्न-भिन्न अभिलक्षणीय समूह, अणु के उस भाग के अनुरूपी कंपनों के संगत, भिन्न-भिन्न आवृत्तियों का अवशोषण करेंगे। इस प्रकार, अवरक्त स्पेक्ट्रम संबंधी आँकड़ों का उपयोग अणु में विद्यमान अनेक अभिलक्षणीय समूहों की पहचान करने के लिए किया जा सकता है। कुछ सामान्य संरचनात्मक इकाइयों के अभिलक्षणीय अवरक्त अवशोषण आँकड़ों को सारणी 4.2 में दिया गया है। किन्तु यौगिकों के विभिन्न वर्गों के अवरक्त अवशोषण संबंधी विस्तृत चर्चा उनसे संबंधित इकाइयों की जाएगी।

सारणी 4.2 : अभिलक्षणीय अवरक्त अवशोषण बैंड

आबंध प्रकार	तनन, cm^{-1}	बंकन, cm^{-1}
C-H ऐल्केन	2960-2850 (s)	1470-1350 (s)
C-H ऐल्कीन	3080-3020 (m)	1000-675 (s)
C-H ऐरोमैटिक	3100-3000 (v)	870-675 (v)
C-H ऐल्डिहाइड	2900-2700 (m, 2 बैंड)	
C-H ऐल्काइन	3000 (s)	
C=C ऐल्काइन	2260-2100 (v)	
C=N नाइट्राइल	2260-2220 (v)	
C=C ऐल्कीन	1680-1620 (v)	
C=C ऐरोमैटिक	1600-1450 (v)	
C=O कीटोन	1725-1705 (s)	
C=O ऐल्डिहाइड	1740-1720 (s)	
C=O α , β -असंतुल कीटोन	1685-1665 (s)	
C=O ऐरिल कीटोन	1700-1680 (s)	
C=O एस्टर	1750-1735 (s)	
C=O ऐसिड	1725-1700 (s)	
C=O ऐमाइड	1690-1650 (s)	
O-H ऐल्कोहॉल (जिसमें हाइड्रोजन आबंधन नहीं है)	3650-3590 (v)	
O-H ऐल्कोहॉल (हाइड्रोजन आबंधित)	3600-3200 (s, विस्तृत)	1620-1590 (v)
O-H ऐसिड	3000-2500 (s, विस्तृत)	1655-1510 (s)
N-H ऐमीन	3500-3300 (m)	
N-H ऐमाइड	3500-3350 (m)	
C-O ऐल्कोहॉल, ईथर, एस्टर	1300-1000 (s)	
C-N ऐमीन, ऐल्किल	1220-1020 (w)	
C-N ऐमीन, ऐरोमैटिक	1360-1250 (s)	

आबंध-ऊर्जा जितनी अधिक होगी, आबंध उतना ही मजबूत होगा और बल-नियतांक उतना ही अधिक होगा। बल नियतांक जितना अधिक होगा, कंपन आवृत्ति भी उतनी ही अधिक होगी।

याद रखें कि

$$E = h\nu = hc/\lambda = hc\bar{\nu}$$

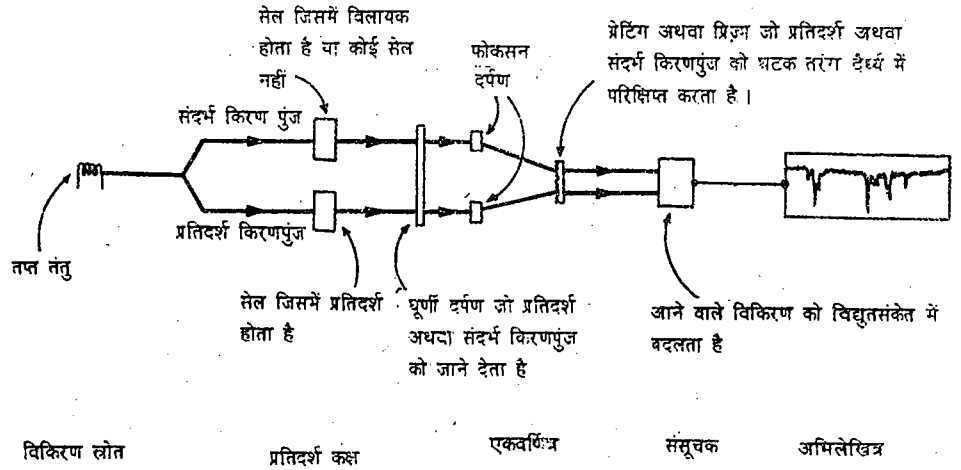
इन संबंधों का अध्ययन आपने "परमाणु और अणु" पाठ्यक्रम के अंतर्गत खंड 2, इकाई 7 में समीकरण 7.2 में किया गया था। इसलिए $h\nu = hc\bar{\nu}$ और $\nu = c\bar{\nu}$ अथवा $\bar{\nu} = \nu/c$

NO_2 नाइट्रो	1560 - 1515 (s)
	1385 - 1345 (s)
s = प्रबल अवशोषण	w = दुर्बल अवशोषण
m = मध्यम अवशोषण	v = परिवर्ती (variable) अवशोषण

अवरक्त स्पेक्ट्रिकी के मूल लक्षणों का अध्ययन करने के बाद आइए अब पढ़ें कि किसी यौगिक के अवरक्त स्पेक्ट्रम का अभिलेखन कैसे किया जाता है और वह वास्तव में कैसा दिखाई देता है ?

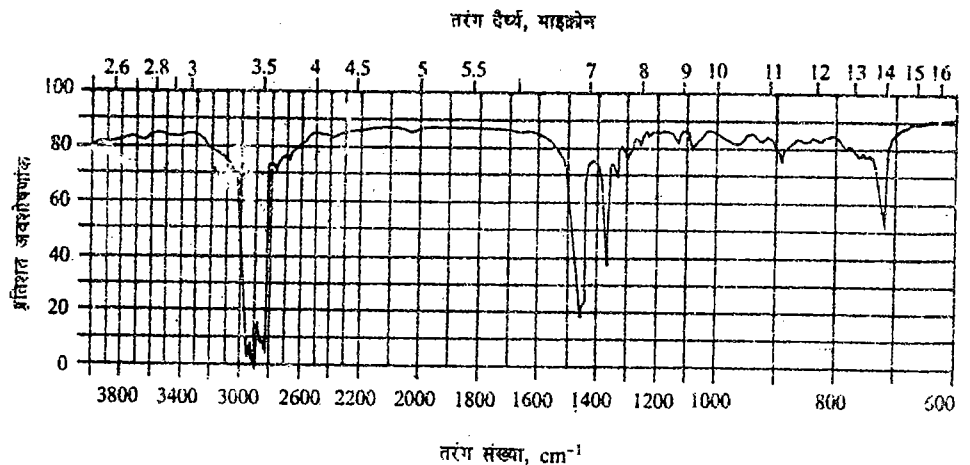
4.5 1 अवरक्त स्पेक्ट्रिकी के प्रायोगिक पहलू

अवरक्त स्पेक्ट्रम के अभिलेखन के लिए एक अवरक्त स्पेक्ट्रमी प्रकाशमापी का विस्तृत विवरण चित्र 4.11 में दिया गया है।



चित्र 4.11 : अवरक्त स्पेक्ट्रमी प्रकाशमापी का व्यवस्था-आरेख।

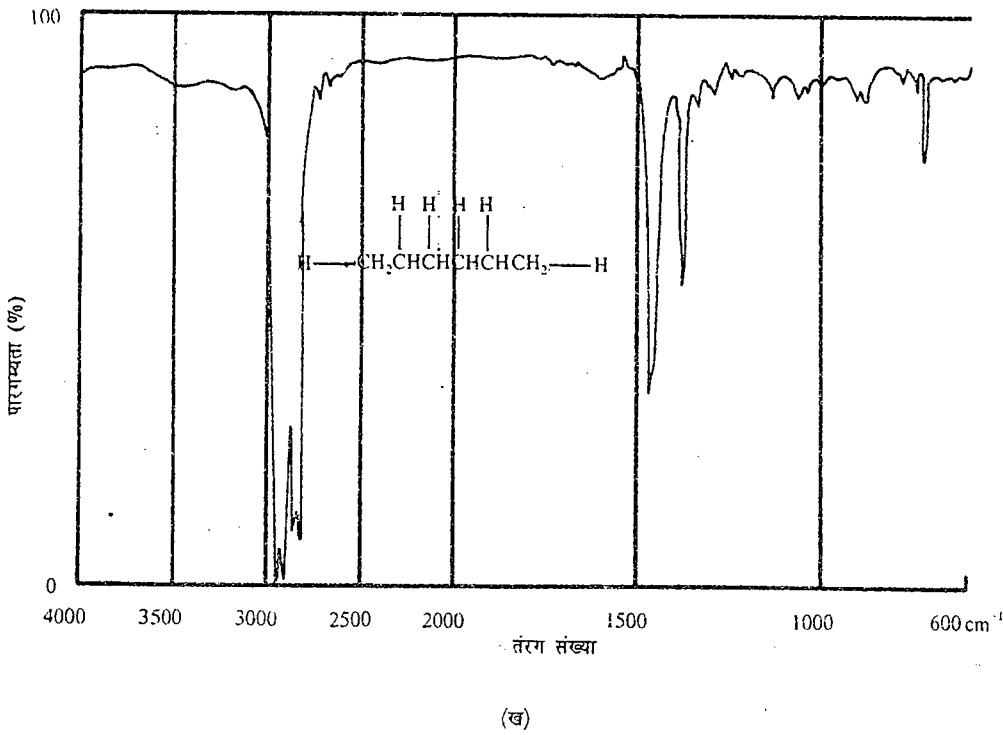
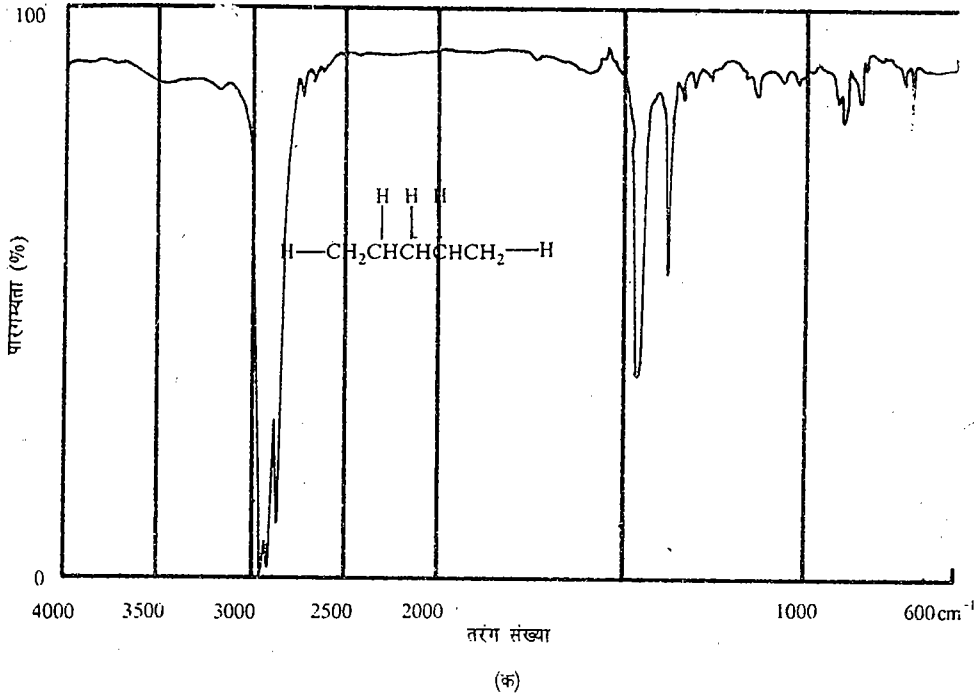
अवरक्त विकिरण प्राप्त करने के लिए नेर्न्स्ट ग्लोवर (Nernst glower) अथवा ग्लोबार की शालाकाओं (rods) को विद्युत् द्वारा गर्म किया जाता है। नेर्न्स्ट ग्लोवर में जर्कोनियम, थोरियम और सीरियम के ऑक्साइड होते हैं, जबकि ग्लोबार में सिलिकन कार्बाइड की एक छोटी शलाका होती है। परावैगनी स्पेक्ट्रम के अभिलेखन की भांति ही इसमें भी विकिरण को दो बराबर किरण-पुंजों में विभाजित किया जाता है, जिनमें से एक भाग प्रतिदर्श में प्रविष्ट होता है और दूसरा संदर्भ (reference) किरण-पुंज की भांति काम करता है। प्रतिदर्श द्वारा अवशोषित विकिरण की मात्रा यंत्र द्वारा आलेख के रूप में रिकार्ड कर ली जाती है। आलेख के ऊर्ध्वाधर अक्ष में प्रतिशत पारगम्यता (per cent transmittance) और इसके सम्मुख क्षैतिज अक्ष में तरंग-संख्या (cm^{-1}) में आलेखित की जाती है। किसी प्रतिदर्श की पारगम्यता, T , को I/I_0 अनुपात द्वारा व्यक्त किया जाता है और वह प्रतिदर्श पर आपतित (पड़ने वाले) विकिरण का प्रतिशत होता है जो प्रेषित होकर संसूचक (detector) में चला जाता है। स्पष्ट है कि जब प्रतिदर्श पूरे विकिरण का अवशोषण कर लेगा तो पारगम्यता शून्य प्रतिशत होगी। इसके विपरीत सौ प्रतिशत पारगम्यता का अर्थ है कि प्रतिदर्श द्वारा विकिरण का बिल्कुल अवशोषण नहीं हो रहा है। इसलिए अवरक्त स्पेक्ट्रम में अवशोषणों को अघोमुखी विक्षेपों (downward deflections) अथवा आँधे शिखरों (upside down peaks) के रूप में व्यक्त किया जाता है। उदाहरण के लिए, चित्र 4.12 में दिखाए गए नोनेन के अवरक्त स्पेक्ट्रम में अवशोषण 2925, 1467, 1378 और 722 cm^{-1} पर होते हैं।



चित्र 4.12 : नोनेन का अवरक्त स्पेक्ट्रम।

अवरक्त स्पेक्ट्रम के 675 cm^{-1} और 1250 cm^{-1} के बीच के क्षेत्र को सामान्यतया अंगुली छाप क्षेत्र (finger print region) कहा जाता है। इस क्षेत्र में होने वाले अवशोषण अणु के अभिलक्षणिक होते हैं। अतः यह क्षेत्र इस बात के निर्धारण में अत्यंत उपयोगी है कि दिए हुए प्रतिदर्श सर्वसम (identical) हैं या नहीं। उदाहरण के लिए, चित्र 4.13 में पेन्टेन और हेक्सेन के अवरक्त स्पेक्ट्रम की तुलना से ज्ञात होता है कि इन दो यौगिकों में अंगुली छाप क्षेत्र का पैटर्न बिल्कुल भिन्न है।

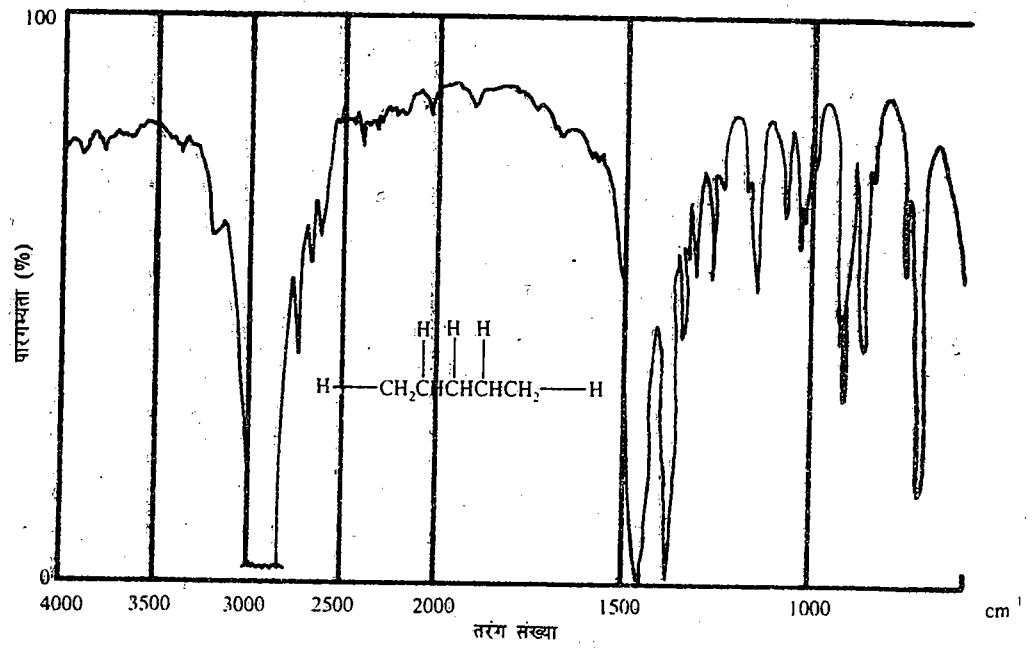
भौतिक गुणधर्मों पर आण्विक संरचना का प्रभाव



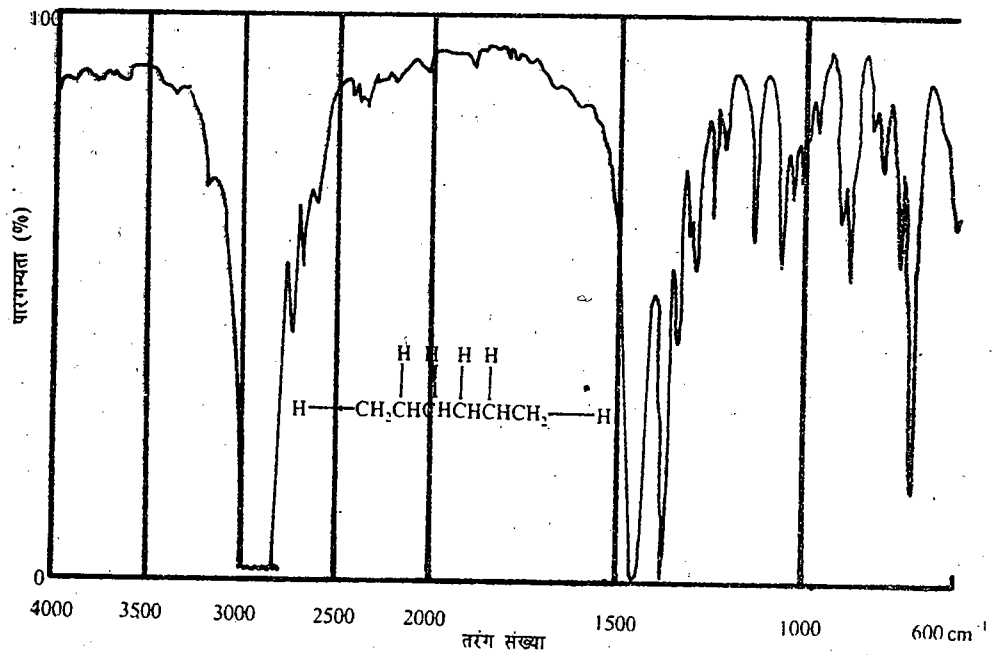
चित्र 4.13 : (क) पेन्टेन का अवरक्त स्पेक्ट्रम, $\bar{\nu}_{\text{C-H}}$ तनन = $2960, 2930$ और 2870 cm^{-1} ,

$\bar{\nu}_{\text{C-H}}$ बंकन = $1460, 1380, 730 \text{ cm}^{-1}$ ।

(ख) हेक्सेन का अवरक्त स्पेक्ट्रम। उल्लेखनीय है कि इसके और पेन्टेन के अवरक्त स्पेक्ट्रम के बैंडों में समानता है।



(ग)



(घ)

चित्र 4.13 : (ग) उच्च अभिलेखी सुग्राहिता (higher recorded sensitivity) पर पेंटेन का अवरक्त स्पेक्ट्रम 600 और 1500 cm^{-1} के बीच अंगुली छाप पैटर्न की ओर ध्यान दीजिए जो हक्सेन के अनुरूपी स्पेक्ट्रम से भिन्न है जिसे (घ) में दिया गया है।

(घ) उच्च अभिलेखी सुग्राहिता पर हेक्सेन का अवरक्त स्पेक्ट्रम।

नूजोल एक उच्च क्वाथी (high boiling), पेट्रोलियम तेल होता है।

KBr डिस्क बनाने के लिए प्रतिदर्श को, भार = 0.1 - 2 प्रतिशत, शुष्क KBr के साथ पीसा जाता है और फिर ठप्पे (die) में उसका डिस्क बना लिया जाता है।

KBr और NaCl अवरक्त स्पेक्ट्रम का अवशोषण नहीं करते हैं।

किसी प्रतिदर्श का अवरक्त स्पेक्ट्रम ठोस, द्रव, गैस अथवा विलयन अवस्था में अभिलिखित किया जा सकता है। ठोस प्रतिदर्शों के लिए साधारणतया नूजोल मल (nujol mull) अथवा KBr डिस्क तैयार की जाती है। द्रव प्रतिदर्शों के लिए, NaCl के सपाट टुकड़ों की बनी दो अवरक्त-पारदर्शक खिड़कियों के बीच द्रव की पतली परत प्रयुक्त की जाती है। गैसों अथवा निम्न-क्वाथी (low boiling) द्रवों के लिए गैस सेलों के प्रयोग से स्पेक्ट्रम प्राप्त किया जा सकता है। विलयन अवस्था में प्रतिदर्श के स्पेक्ट्रम का अभिलेखन करने के लिए यौगिक का कार्बन टेट्राक्लोराइड, कार्बन डाइसल्फाइड अथवा क्लोरोफॉर्म आदि विलायकों में 1-5 प्रतिशत विलयन तैयार किया जाता है। इन विलायकों के अवरक्त अवशोषण अपेक्षाकृत कम होते हैं। अब हम

अवरक्त स्पेक्ट्रमिकी की चर्चा समाप्त करते हैं। विभिन्न यौगिकों के अवरक्त स्पेक्ट्रमों का अध्ययन आप इस पाठ्यक्रम के अगले खंडों में करेंगे।

अगले भाग में एक अन्य प्रकार की स्पेक्ट्रमिकी का वर्णन किया जाएगा, जिसे नाभिकीय चुंबकीय अनुनाद (एन.एम.आर.) स्पेक्ट्रमिकी कहते हैं। उसे आरंभ करने से पहले निम्नलिखित बोध प्रश्न को हल कीजिए।

बोध प्रश्न 3

बताइए कि निम्नलिखित कंपनों में से कौन-से कंपन अवरक्त सक्रिय होंगे और कौन से अवरक्त निष्क्रिय ?

क) $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O}$ में $\text{C}=\text{O}$ तनन

ख) $\text{C}_2\text{H}_5-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_2\text{H}_5$ में $\text{C}\equiv\text{C}$ तनन

ग) $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{Cl} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ में $\text{C}-\text{Cl}$ तनन

घ) $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ | \\ \text{C}=\text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ में $\text{C}=\text{C}$ तनन

4.6 नाभिकीय चुंबकीय अनुनाद स्पेक्ट्रमिकी

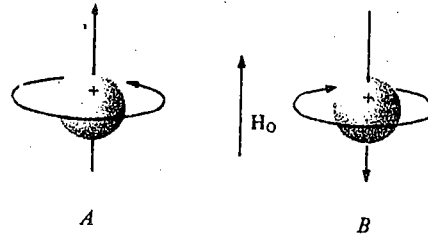
नाभिकीय चुंबकीय अनुनाद (एन.एम.आर.) स्पेक्ट्रमिकी संरचना-निर्धारण की सबसे अधिक उपयोगी विधियों में से एक है। सर्वप्रथम इसका ज्ञान सन् 1946 में हुआ था। यह कुछ नाभिकों द्वारा प्रदर्शित चुंबकीय गुणधर्मों पर आधारित है। अनेक परमाणु नाभिक इस प्रकार व्यवहार करते हैं मानों वे प्रचक्रण (spin) कर रहे हों, अतः उनमें नाभिकीय प्रचक्रण (nuclear spin) होता है। नाभिकीय आवेश के परिसंचरण (circulation) अथवा प्रचक्रण से चुंबकीय द्विध्रुव उत्पन्न होता है, जिसका परिमाण नाभिकीय चुंबकीय आघूर्ण द्वारा प्रदर्शित किया जाता है। ये चुंबकीय गुणधर्म, उन नाभिकों में पाए जाते हैं जिनमें :

- विषम परमाणु क्रमांक और विषम द्रव्यमान संख्या होती है। उदाहरण के लिए, ^1_1H , $^{14}_7\text{N}$, $^{19}_9\text{F}$ तथा $^{31}_{15}\text{P}$
- विषम परमाणु क्रमांक और सम द्रव्यमान संख्या होती है। उदाहरण के लिए, ^2_1H और $^{13}_6\text{C}$; तथा
- सम परमाणु क्रमांक और विषम द्रव्यमान संख्या होती है। उदाहरण के लिए, $^{13}_6\text{C}$ ।

इलेक्ट्रॉन प्रचक्रण की भांति ही नाभिकीय प्रचक्रण भी नाभिकीय प्रचक्रण क्वांटम संख्या, I , द्वारा व्यक्त किया जाता है जिसके मान 0, 1/2, 1, 3/2, 2 आदि होते हैं। प्रचक्रण क्वांटम संख्या, I , में नाभिक में विद्यमान प्रोटॉनों और न्यूट्रॉनों दोनों का योगदान होता है। यदि प्रोटॉनों और न्यूट्रॉनों का योग सम हो तो I का मान शून्य अथवा पूर्णांक होता है, अर्थात् $I = 0, 1, 2$ आदि। यदि यह योग विषम हो तो I का मान अर्ध-पूर्णांक होता है, अर्थात् $I = 1/2, 3/2, 5/2$ आदि। किन्तु यदि प्रोटॉनों और न्यूट्रॉनों दोनों की संख्या सम हो तो I का मान शून्य होता है। इसलिए $^{12}_6\text{C}$ अथवा $^{16}_8\text{O}$ नाभिकों का कोई परिणामी प्रचक्रण अथवा चुंबकीय आघूर्ण नहीं होता है। इसलिए वे अचुंबकीय होते हैं। दूसरी ओर, ^1_1H , $^{19}_9\text{F}$, $^{13}_6\text{C}$, $^{14}_7\text{N}$ और $^{31}_{15}\text{P}$ नाभिकों में I का मान 1/2 होता है और $^{14}_7\text{N}$ तथा ^2_1H नाभिकों में $I = 1$ होता है।

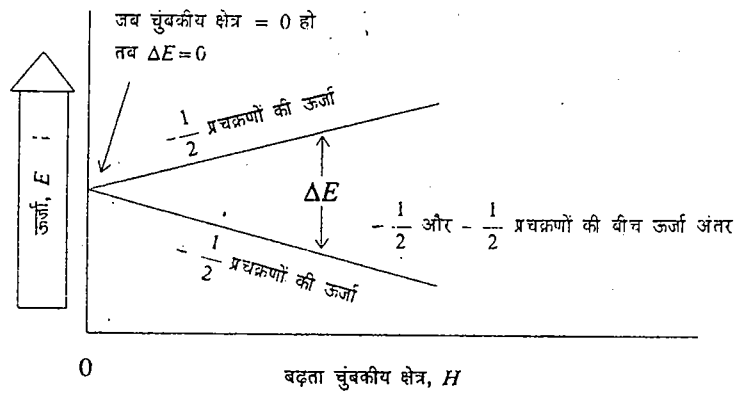
नाभिकीय प्रचक्रण की विशेषता यह है कि उससे नाभिक एक छोटे चुंबक की भांति काम करता है और उसकी प्रवृत्ति चुंबकीय क्षेत्र में संरेखित (align) होने की होती है।

चुंबकीय क्षेत्र में किसी नाभिक के संभावित अभिविन्यासों की संख्या $2I + 1$ होती है। इस प्रकार हाइड्रोजन नाभिक के लिए संभावित अभिविन्यासों की संख्या $2 \times \frac{1}{2} + 1 = 2$ होती है। हाइड्रोजन नाभिक के लिए इन दो प्रचक्रण अवस्थाओं में प्रचक्रण क्वांटम संख्या, I , का मान $+1/2$ और $-1/2$ होता है। चित्र 4.14 में प्रोटॉन की दो प्रचक्रण अवस्थाएँ दिखाई गई हैं।



चित्र 4.14: प्रोटॉन की दो नाभिकीय प्रचक्रण अवस्थाएँ। प्रचक्रण अवस्था "A" में नाभिकीय चुंबकीय आघूर्ण, अनुप्रयुक्त क्षेत्र, H_0 , के समांतर हैं। प्रचक्रण अवस्था "B" में नाभिकीय चुंबकीय आघूर्ण, अनुप्रयुक्त क्षेत्र, H_0 के प्रतिसमांतर हैं। प्रचक्रण अवस्था "B" की तुलना में प्रचक्रण अवस्था "A" की ऊर्जा कम होती है।

चुंबकीय क्षेत्र की अनुपस्थिति में इन दो प्रचक्रण अवस्थाओं की समान ऊर्जा होती है। किन्तु चुंबकीय क्षेत्र के प्रयोग से इन प्रचक्रण अवस्थाओं के बीच ऊर्जा अंतर उत्पन्न किया जा सकता है, जिसकी व्याख्या चित्र 4.15 में की गई है।



चित्र 4.15: दो नाभिकीय प्रचक्रण अवस्थाओं के ऊर्जा-अंतर पर चुंबकीय क्षेत्र का प्रभाव।

यह ऊर्जा-अंतर उपयुक्त ऊर्जा वाले विकिरण के अवशोषण से मालूम किया जाता है, जो विद्युत्-चुंबकीय स्पेक्ट्रम के रेडियो आवृत्ति क्षेत्र के तदनुरूप होता है। इस क्षेत्र में ऊर्जा के अवशोषण से नाभिकों के प्रचक्रण पलट जाते हैं, जिससे $+1/2$ प्रचक्रण वाली निम्न ऊर्जा अवस्था से $-1/2$ प्रचक्रण वाली उच्च ऊर्जा अवस्था प्राप्त हो जाती है। जब स्रोत की ऊर्जा, नाभिकीय प्रचक्रण अवस्थाओं के बीच ऊर्जा-अंतर के बराबर हो जाती है तो कहा जाता है कि नाभिक, विद्युत्-चुंबकीय विकिरण के साथ अनुनाद (resonance) में है।

दो प्रचक्रण अवस्थाओं के ऊर्जा-अंतर, ΔE , को मात्रात्मकतः इस प्रकार व्यक्त किया जा सकता है :

$$\Delta E = \frac{h\gamma}{2\pi} H \quad \dots (4.6)$$

जिसमें h प्लांक नियतांक, H नाभिक में चुंबकीय क्षेत्र की तीव्रता और γ धूर्ण चुंबकीय अनुपात है। 1.4τ से 7.1τ तक की क्षेत्र तीव्रता वाले चुंबकों का प्रयोग विभिन्न यंत्रों में किया जाता है। इसके संगत अनुनाद के प्रेक्षण के लिए आवश्यक आवृत्तियों के मान 60 MHz और 300 MHz के बीच होते हैं। जब 1.4τ चुंबकीय क्षेत्र अनुप्रयुक्त किया जाता है तो हाइड्रोजन नाभिक के लिए 60 MHz आवृत्ति के विकिरण की आवश्यकता होती है। इसी प्रकार 2.1τ चुंबकीय क्षेत्र के लिए 90 MHz आवृत्ति वाले विकिरण की आवश्यकता होती है। लगभग सभी कार्बनिक यौगिकों में हाइड्रोजन परमाणु होता है। अतः हाइड्रोजन नाभिक की एन.एम.आर. स्पेक्ट्रमिकी का अध्ययन कार्बनिक रसायनज्ञों के लिए बहुत उपयोगी है।

इस पर चर्चा करने से पहले, आइए एन.एम.आर. स्पेक्ट्रमिकी के यंत्र समुच्चय (instrumentation) और प्रायोगिक पहलुओं पर विचार करें।

4.6.1 एन.एम.आर. स्पेक्ट्रम कैसे प्राप्त किया जाता है ?

चित्र 4.16 में एक साधारण नाभिकीय चुंबकीय अनुनाद स्पेक्ट्रममापी का व्यवस्था-आरेख दिखाया गया है। जिस प्रतिदर्श का अध्ययन करना हो, उसे ऐसे विलायक में घोलते हैं जो स्वयं उस एन.एम.आर. परास में

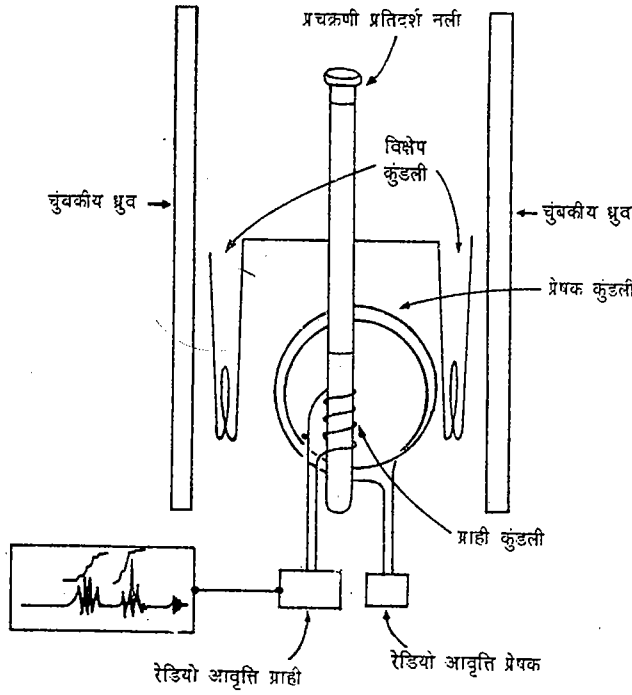
अनुनाद शब्द का यहाँ पर जिस अर्थ में प्रयोग हुआ है, अगली इकाई में इसका उससे भिन्न अर्थ में प्रयोग किया गया है। भ्रमवश दोनों को एक न समझें।

धूर्ण चुंबकीय अनुपात, धूर्ण नाभिकीय द्रव्यमान से प्राप्त कोणीय संवेग तथा धूर्ण नाभिकीय आवेश से प्राप्त चुंबकीय आघूर्ण का अनुपात होता है। प्रत्येक नाभिक के लिए इस अनुपात का मान विशेष, भिन्न-भिन्न होता है।

अनुप्रयुक्त चुंबकीय क्षेत्र जितना अधिक होगा, नाभिक की दो प्रचक्रण अवस्थाओं का ऊर्जा-अंतर भी उतना ही अधिक होगा। अतः नाभिकों द्वारा अवशोषित विकिरण की आवृत्ति भी उतनी ही अधिक होगी। फलस्वरूप अवशोषण-संकेतों के बीच पृथक्करण उतना ही अधिक होगा। इसके कारण उच्चतर विभेदन (resolution) होगा और स्पेक्ट्रम अधिक स्पष्ट होगा।

अवशोषण न करे जिसमें जाँच करनी है। प्रोटॉन एन.एम.आर. के लिए सामान्यता कार्बन टेट्राक्लोराइड

भौतिक गुणधर्मों पर आण्विक संरचना का प्रभाव



चित्र 4.16 : एन.एम.आर. स्पेक्ट्रममापी का व्यवस्था-आरेख।

अथवा इयूटरित विलायकों जैसे CDCl_3 (इयूटीरियो क्लोरोफॉर्म), CD_3COCD_3 (हेक्साइयूटीरियो ऐसीटोन) अथवा C_6D_6 (हेक्साइयूटीरियो बेंज़ीन) का प्रयोग किया जाता है। इस विलयन को एक एन.एम.आर. प्रतिदर्श नली (काँच की 18 cm लंबी और 5 mm व्यास वाली एक बेलनाकार नली) में लेकर उसे स्थायी अथवा विद्युत-चुंबक के ध्रुवों के बीच रख दिया जाता है। इस प्रतिदर्श को चारों ओर से रेडियो आवृत्ति स्रोत घेरे रहता है और उसे किरणित करता है। स्थिर-क्षेत्र तीव्रता वाले स्थायी चुंबक युक्त स्पेक्ट्रममापियों में स्रोत की आवृत्ति का लगातार परिवर्तन किया जाता है। जब स्रोत की ऊर्जा, नाभिकीय प्रचक्रण अवस्थाओं के बीच ऊर्जा-अंतर के बराबर होती है अर्थात् जब दोनों एक-दूसरे के अनुनाद में होते हैं तो इस ऊर्जा के संगत, विद्युत-चुंबकीय विकिरण की आवृत्ति का अवशोषण हो जाता है। ऊर्जा-अवशोषण को रेडियो आवृत्ति प्राप्ति (receiver) में संसूचित कर लिया जाता है, जो एन.एम.आर. स्पेक्ट्रम में शिखर के रूप में प्राप्त होता है।

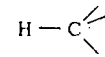
नाभिकीय चुंबकीय अनुनाद स्पेक्ट्रममापी, जिनमें विद्युत-चुंबकों का प्रयोग होता है, पूरक (complementary) रूप में काम करते हैं। इन यंत्रों में स्रोत की आवृत्ति एक नियत मान पर बनाए रखी जाती है और चुंबकीय क्षेत्र की तीव्रता को तब तक बदलते रहते हैं, जब तक प्रचक्रण अवस्थाओं के बीच ऊर्जा-अंतर, स्रोत की ऊर्जा के बराबर न हो जाए।

आइए, अब हम प्रोटॉन एन.एम.आर. स्पेक्ट्रम पर ध्यान केंद्रित करें।

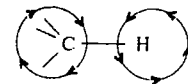
4.6.2 प्रोटॉन एन.एम.आर. स्पेक्ट्रम की व्याख्या

अब तक हमने प्रोटॉन की दो भिन्न प्रचक्रण अवस्थाओं की चर्चा की। किन्तु किसी अणु में वास्तविक स्थिति क्या होती है? कार्बनिक अणुओं में हाइड्रोजन परमाणु दूसरे परमाणु से सहसंयोजी आबंध द्वारा जुड़ा रहता है। जब बाहरी चुंबकीय क्षेत्र अनुप्रयुक्त किया जाता है तो सह-संयोजी आबंध बनाने वाले इलेक्ट्रॉन एक परित चुंबकीय क्षेत्र उत्पन्न करते हैं जो अनुप्रयुक्त चुंबकीय क्षेत्र का विरोध करता है। अतः प्रोटॉन द्वारा अनुभव किया गया चुंबकीय क्षेत्र, अनुप्रयुक्त चुंबकीय क्षेत्र से कम होता है। दूसरे शब्दों में, यह कहा जा सकता है कि हाइड्रोजन नाभिक अपने इलेक्ट्रॉन अभ्र (electron cloud) द्वारा परिरक्षित (shielded) रहता है। परिरक्षण की मात्रा नाभिक के चारों ओर विद्यमान इलेक्ट्रॉन घनत्व पर निर्भर करती है। इस प्रकार, प्रोटॉन के चारों ओर इलेक्ट्रॉन घनत्व में वृद्धि से उसका परिरक्षण होता है, जबकि इलेक्ट्रॉन घनत्व के कम होने से अव-परिरक्षण (deshielding) होता है। यदि रेडियो आवृत्ति को स्थिर रखकर और चुंबकीय क्षेत्र को बदलकर स्पेक्ट्रम का अभिलेखन किया जाए तो परिरक्षित प्रोटॉन के परिरक्षक प्रभाव को समाप्त करने के लिए उच्चतर चुंबकीय क्षेत्र की आवश्यकता होगी। प्रोटॉन, भिन्न-भिन्न इलेक्ट्रॉनिक वातावरणों में परिरक्षण की भिन्न-भिन्न मात्रा का अनुभव करते हैं। अतः उन्हें प्रचक्रण-पलटाव (spin flipping) के लिए चुंबकीय क्षेत्र की भिन्न-भिन्न तीव्रता की आवश्यकता होगी। इस प्रकार, अणु में रसायनतः भिन्न प्रोटॉनों के लिए अलग-

H^+
मात्र प्रोटॉन



प्रोटॉन, किसी कार्बनिक अणु में

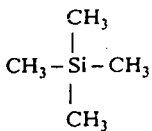
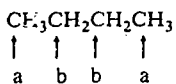


H_0

कार्बन हाइड्रोजन आबंध के इलेक्ट्रॉनों का प्रेरित चुंबकीय क्षेत्र बाहरी चुंबकीय क्षेत्र के विरुद्ध काम करता है। प्रोटॉन पर काम कर रहा परिणामी चुंबकीय क्षेत्र, H_0 से किंचित (slightly) कम होता है।

मूल संकल्पनाएँ

रासायनिक तुल्य (chemically equivalent) प्रोटॉन वे प्रोटॉन हैं जो एकसमान वातावरण में होते हैं। इसलिए वे रासायनिक अभिकर्मकों के साथ एक जैसी क्रिया करते हैं। ब्यूटेन में दो प्रकार के रासायनिक तुल्य प्रोटॉन हैं, जो कि नीचे a और b द्वारा दिखाए गए हैं।



टी.एम.एस.
(टेट्रामेथिलसिलेन)

टेट्रामेथिलसिलेन (टी.एम.एस.) को प्रतिदर्श विलयन में, आंतरिक मानक (internal standard) के रूप में मिलाया जाता है।

"प्रतिदर्श - "टी.एम.एस.

"यंत्र में प्रयुक्त

अलग एन.एम.आर. संकेत दिखाई देंगे, परन्तु रासायनिक तुल्य प्रोटॉन एन.एम.आर. स्पेक्ट्रम में एक ही स्थान पर प्राप्त होंगे। किसी विशेष प्रोटॉन की अवशोषण स्थिति और संदर्भ प्रोटॉन की अवशोषण स्थिति के अंतर को उस विशेष प्रोटॉन की रासायनिक सृति (chemical shift) कहते हैं। साधारणतया टेट्रामेथिलसिलेन (टी.एम.एस.) को संदर्भ यौगिक के रूप में प्रयोग करके रासायनिक सृति रिकॉर्ड की जाती है। एन.एम.आर. स्पेक्ट्रम का अभिलेखन करते समय टी.एम.एस. के मेथिल समूह में विद्यमान हाइड्रोजन परमाणुओं के कारण प्राप्त संकेत को शून्य मान लेते हैं।

वैकल्पिक रूप से, जब आवृत्ति में परिवर्तन कर स्पेक्ट्रम का, स्थायी चुंबकीय क्षेत्र पर अभिलेखन करते हैं, तो परिरक्षण जितना अधिक होगा, प्रोटॉन द्वारा अनुभव किया गया प्रभावी चुंबकीय क्षेत्र उतना ही कम होगा और अनुनाद अवस्था प्राप्त करने के लिए आवश्यक आवृत्ति भी उतनी ही कम होगी।

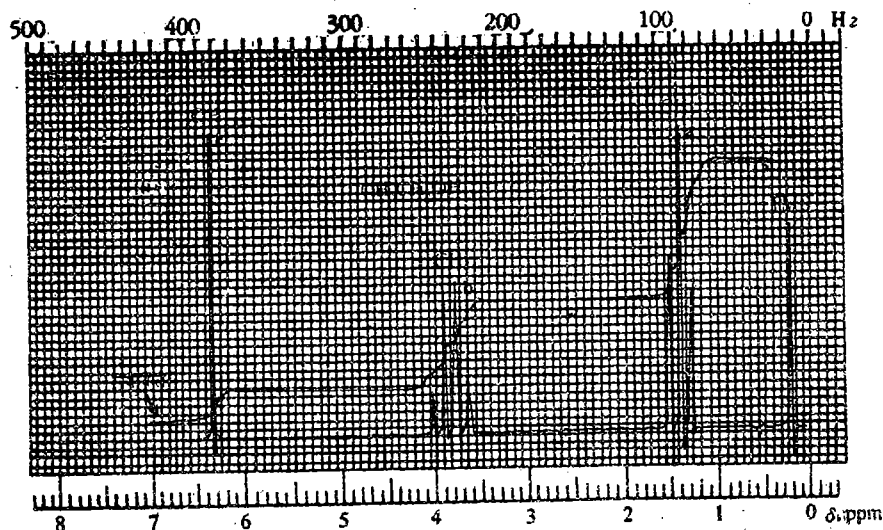
रासायनिक सृति मान, यंत्र में प्रयोग की गई रेडियो आवृत्ति और प्रयुक्त चुंबकीय क्षेत्र के साथ बदलते हैं। अतः रासायनिक सृति के मानों को व्यक्त करने के लिए ऐसे पैमाने की आवश्यकता होती है, जिस पर आवृत्ति अथवा प्रयुक्त क्षेत्र-तीव्रता का कोई प्रभाव न पड़े। ऐसा एक पैमाना डेल्टा पैमाना (δ scale) है, जो रासायनिक सृति और यंत्र की प्रचालन आवृत्ति (operating frequency) का अनुपात होता है। प्राप्त संख्या बहुत छोटी होने के कारण उसे 10^6 से गुणा किया जाता है ताकि उसका आसानी से प्रयोग किया जा सके। इसलिए δ (डेल्टा) मानों को भाग प्रति दस लाख (parts per million) (ppm) (पी.पी.एम.) में व्यक्त किया जाता है। डेल्टा पैमाने का प्रयोग कर, रासायनिक सृति को, शून्य डेल्टा मान पर सेट किए गए संकेत से नीचे की ओर (अर्थात् बाईं ओर) रिकॉर्ड किया जाता है। इसे चित्र 4.17 में दिखाया गया है। आप इस चित्र में देखेंगे कि डेल्टा का मान दाईं ओर से बाईं ओर की तरफ बढ़ता है। कार्बनिक यौगिकों में अधिकांश प्रोटॉन 0-10 ppm डेल्टा-परास पर प्रकट होते हैं।

एन.एम.आर. संकेतों को प्रदर्शित करने के लिए एक अन्य पैमाने का प्रयोग किया जाता है, जिसे टाऊ पैमाना (τ scale) कहते हैं। टाऊ पैमाने और डेल्टा पैमाने में परस्पर संबंध इस प्रकार है :

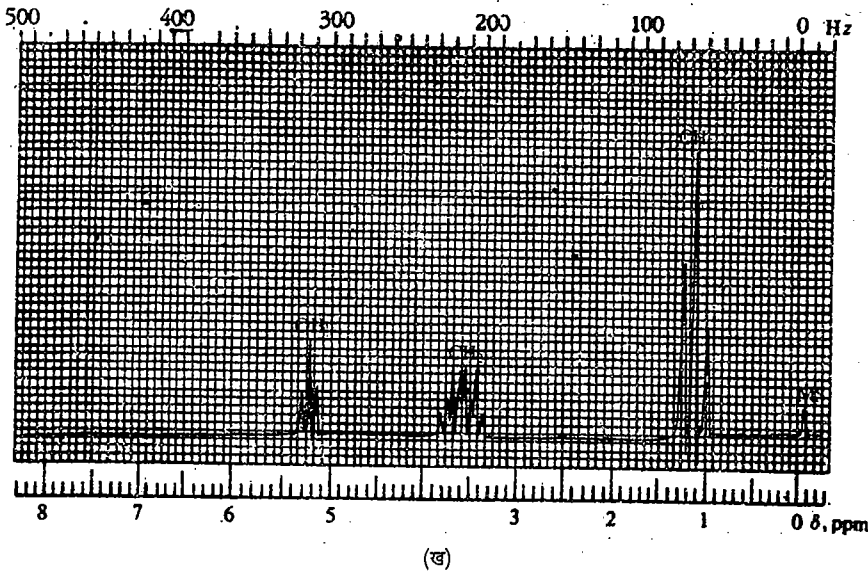
$$\tau = 10 - \delta \quad \dots(4.7)$$

किन्तु, डेल्टा पैमाने का अंतर्राष्ट्रीय स्तर पर प्रयोग होता है, और हम भी रासायनिक सृति को डेल्टा पैमाने में ही व्यक्त करेंगे।

एथानॉल का एन.एम.आर. स्पेक्ट्रम चित्र 4.17 में दिखाया गया है। इसे उदाहरण मानकर आइए, यह मालूम करें कि किसी यौगिक के एन.एम.आर. स्पेक्ट्रम और उसकी अणु-संरचना का आपस में किस प्रकार का संबंध होता है।



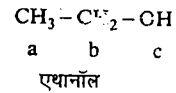
(क)



चित्र 4.17: 60 MHz पर एथानॉल का एन.एम.आर. स्पेक्ट्रम :

क) एथानॉल के वाणिज्य (बाज़ार) प्रतिदर्श का; और ख) निर्जल एथानॉल का उच्च विभेदन एन.एम.आर. स्पेक्ट्रम ।

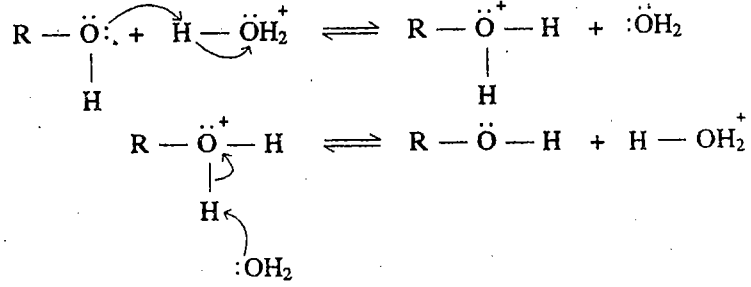
यद्यपि चित्र 4.17 से मालूम होता है कि जिस चार्ट पेपर पर स्पेक्ट्रम का अभिलेखन किया जाता है, वह नीचे ppm (भाग प्रति दस लाख) में और ऊपर Hz में, अर्थात् दोनों में अंशांकित रहता है। परंतु ऊपर के अंशांकन पर आप ध्यान न दें। यदि किसी अणु में विद्यमान हाइड्रोजन परमाणु रसायनतः तुल्य न हों तो उनके रासायनिक सूति मान अलग-अलग होते हैं, अतः वे एन.एम.आर. स्पेक्ट्रम में भिन्न-भिन्न स्थानों पर प्रकट होंगे। एथानॉल के एन.एम.आर. स्पेक्ट्रम में संकेतों के तीन सेटों की उपस्थिति यह दर्शाती है कि उसमें अतुल्य प्रोटॉनों के तीन सेट हैं। इन्हें स्पेक्ट्रम में और एथानॉल की संरचना में a, b और c अक्षरों द्वारा दिखाया गया है। इसमें -CH₂- समूह -OH समूह से जुड़ा है। अतः -CH₂- के हाइड्रोजन परमाणु -CH₃ के हाइड्रोजन परमाणुओं की अपेक्षा अधिक अवपरिरक्षित हैं। इसलिए -CH₂- समूह के हाइड्रोजनों के संकेत -CH₃ समूह के हाइड्रोजनों की अपेक्षा नीचे की ओर (downfield) प्रकट होते हैं।



चित्र 4.17 में आप यह भी देखेंगे कि प्रोटॉनों के तीन सेटों के संगत, संकेतों के पैटर्न और तीव्रताएँ भी भिन्न-भिन्न होती हैं। शिखर तीव्रताएँ, शिखर के नीचे के कुल क्षेत्र द्वारा व्यक्त की जाती हैं, जिसे शिखर के गणितीय समाकलन (mathematical integration) से मालूम किया जाता है। एन.एम.आर. स्पेक्ट्रममापियों में समाकलनी युक्ति (integrating device) विद्यमान रहती है, जो स्पेक्ट्रम के प्रत्येक शिखर पर समाकल को व्यक्त करती है। प्रत्येक समाकल की ऊँचाई शिखर के नीचे विद्यमान क्षेत्र के समानुपाती होती है और वह शिखर के लिए उत्तरदायी प्रोटॉनों की संख्या के भी समानुपाती होती है। एथानॉल के स्पेक्ट्रम में आप देखेंगे कि -CH₃, -CH₂- और -OH इकाइयों के शिखरों के लिए समाकलों की ऊँचाई 3:2:1 के अनुपात में है, जो इन इकाइयों से जुड़े हाइड्रोजन परमाणुओं की संख्या का अनुपात है। चित्र 4.17 (क) में संकेतों के पैटर्न को देखने से पता लगता है कि -OH प्रोटॉन का संकेत एक स्पष्ट शिखर के रूप में दिखाई देता है, जिसे एकक (singlet) कहते हैं। किन्तु -CH₃ प्रोटॉनों का संकेत, तीन शिखरों के पैकेट के रूप में दिखाई देता है, जिसे त्रिक (triplet) कहते हैं। इसी प्रकार -CH₂- प्रोटॉनों के संकेत को चतुष्क (quartet) अर्थात् चार शिखरों का सेट कहते हैं। रसायनतः तुल्य प्रोटॉनों के संकेतों के द्विकों (doublets), त्रिकों अथवा चतुष्कों में विपाटन (splitting) का कारण किसी प्रोटॉन सेट का अपने पड़ोसी प्रोटॉनों के एन.एम.आर. संकेत पर पड़ने वाला प्रभाव होता है। इसलिए रसायनतः तुल्य प्रोटॉनों के सेट के विपाटन के पैटर्न में रेखाओं की संख्या, निकटवर्ती प्रोटॉनों की संख्या पर निर्भर करती है। इस संख्या को n + 1 नियम द्वारा ज्ञात किया जा सकता है। इस नियम के अनुसार यदि n तुल्य प्रोटॉन किसी तुल्य प्रोटॉनों के सेट के निकटवर्ती हो तो इन तुल्य प्रोटॉनों का संकेत n + 1 रेखाओं में विपाटित हो जाएगा। इस नियम से एथानॉल के -CH₃ समूह द्वारा प्रदर्शित संकेत तीन शिखरों (त्रिक) में विपाटित हो जाता है क्योंकि उसके निकटवर्ती दो प्रोटॉन हैं। आइए, अब -CH₂- प्रोटॉनों के संकेत के बारे में देखें। -CH₂- समूह के निकटवर्ती -CH₃ समूह के तीन हाइड्रोजन और -OH समूह का एक हाइड्रोजन होते हैं। अतः इसका संकेत हाइड्रोजन के इन दोनों सेटों द्वारा विपाटित होता है। -CH₃ समूह के तीन हाइड्रोजन, -CH₂- के संकेत को चतुष्क (3 + 1) में विपाटित कर देते हैं। -OH समूह के हाइड्रोजन के कारण इस चतुष्क के चार शिखरों में से प्रत्येक पुनः दो शिखरों में विपाटित हो जाता है। इस प्रकार -CH₂- के संकेत का आठ रेखा वाला पैटर्न प्राप्त होता है।

एन.एम.आर. संकेत पैटर्न का नाम में शिखरों की संख्या	शिखरों के संकेतों का नाम	संक्षिप्त रूप
1	एकक (singlet)	s
2	द्विक (doublet)	d
3	त्रिक (triplet)	t
4	चतुष्क (quartet)	q
5	पंचक (quintet)	quin
6	षट्क (sextet)	sex
7	सप्तक (septet)	sep

-OH प्रोटॉन के संकेत का विपाटन -CH₂- समूह के दो निकटवर्ती प्रोटॉनों के कारण होता है, इसलिए वह (2+1 = 3) त्रिक् होता है। साधारण वाणिज्य (बाजार) एथानॉल के एन.एम.आर. स्पेक्ट्रम में इस प्रकार का विपाटन नहीं पाया जाता है क्योंकि साधारण वाणिज्य एथानॉल में नमी का अंश रहता है, जिसके कारण ऐल्कोहॉल और जल (अथवा ऐल्कोहॉल) के अणुओं में प्रोटॉनों का रासायनिक विनिमय (chemical exchange) हो जाता है जिसे नीचे दिखाया गया है।



किसी विपाटन पैटर्न के निकटवर्ती शिखरों के बीच के अंतराल को युग्मनांक (coupling constant) कहते हैं और उसे J से व्यक्त किया जाता है और Hz में नापा जाता है।

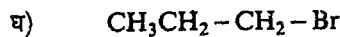
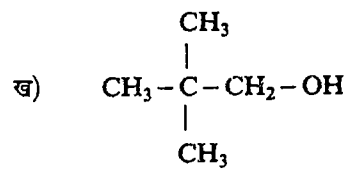
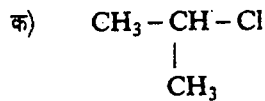
दो युग्मित (coupled) प्रोटॉनों के लिए J का मान समान होता है।

जल, अम्ल और क्षार की उपस्थिति रासायनिक विनिमय की गति को बढ़ा देती है। क्योंकि रासायनिक विनिमय बहुत तीव्र गति से होता है इसलिए -OH समूह के हाइड्रोजन किसी अणु पर इतना समय नहीं रहते कि प्रभावी विपाटन को रिकार्ड किया जा सके। इसलिए ऐसे प्रतिदर्शों में -OH समूह के कारण कोई विपाटन नहीं होता है और प्राप्त स्पेक्ट्रम चित्र 4.17 (क) की भांति होता है। चित्र में -OH के लिए एकक दिखाया गया है अर्थात् उसका विपाटन नहीं होता है। -CH₂- प्रोटॉनों के लिए चतुष्क दिखाया गया है, जो केवल मेथिल हाइड्रोजनों के द्वारा विपाटन के कारण प्राप्त होता है। किन्तु शुद्ध निर्जल एथानॉल के एन.एम.आर. स्पेक्ट्रम में ऐसा विपाटन होता है, जैसे कि चित्र 4.17 (ख) में स्पष्ट है। इससे आप यह निष्कर्ष निकाल सकते हैं कि किसी यौगिक का एन.एम.आर. स्पेक्ट्रम उसकी संरचना संबंधी महत्वपूर्ण सूचना दे सकता है। आगामी इकाइयों में विभिन्न यौगिकों के एन.एम.आर. स्पेक्ट्रमों का अध्ययन करने पर आप एन.एम.आर. स्पेक्ट्रमिकी के महत्व को और भी अधिक समझ सकेंगे।

अब आपको एन.एम.आर. स्पेक्ट्रमिकी का पर्याप्त ज्ञान हो गया है और आप निम्नलिखित बोध प्रश्न का उत्तर दे सकते हैं।

बोध प्रश्न 4

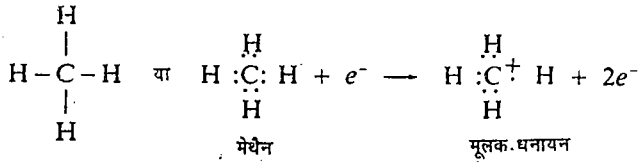
निम्नलिखित यौगिकों में रसायनतः तुल्य प्रोटॉनों को a, b और c से चिह्नित कीजिए।



4.7 द्रव्यमान स्पेक्ट्रमभिति

अब तक बताई गई स्पेक्ट्रमिकी तकनीकों के विपरीत, द्रव्यमान स्पेक्ट्रमभिति में विद्युत्-चुंबकीय विकिरण का अवशोषण नहीं होता है। उसमें अणुओं की उच्च ऊर्जा वाले इलेक्ट्रॉनों से बमबारी (bombardment) की जाती है। उच्च ऊर्जा वाले इलेक्ट्रॉनों का तात्पर्य उन इलेक्ट्रॉनों से है जिनकी ऊर्जा 6700 kJ mol⁻¹ अथवा इससे अधिक हो। यह ऊर्जा, रासायनिक आबंधों की ऊर्जा से अधिक होती है और यह किसी इलेक्ट्रॉन को अणु से बाहर निकालने के लिए पर्याप्त होती है जिससे मूलक धनायन (radical cation) प्राप्त होता है।

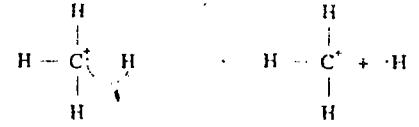
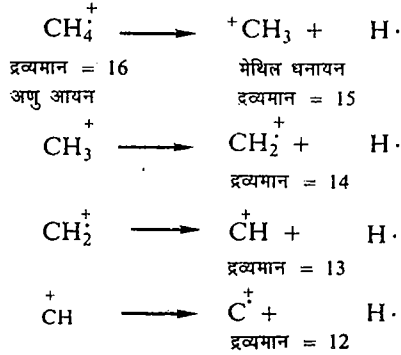
उदाहरण के लिए, यदि मेथेन की इस प्रकार बमबारी की जाए तो उसके एक C-H आबंध से इलेक्ट्रॉन निकल जाता है, जैसाकि नीचे दिखाया गया है।



भौतिक गुणधर्मों पर आणविक संरचना का प्रभाव

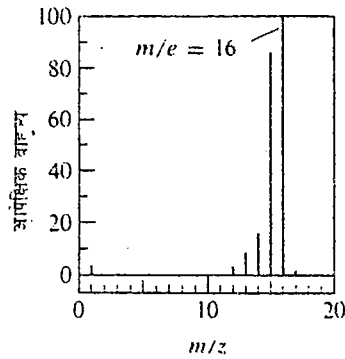
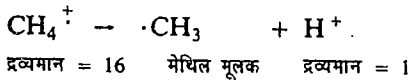
किसी मूलक धनायन को मूलक धनायन इसलिए कहा जाता है क्योंकि यह मूलक भी होता है और धनायन भी। मूलक धनायन + से व्यक्त किया जाता है।

मूलक धनायन को, जो किसी अणु में से एक इलेक्ट्रॉन के निकल जाने से बनता है, अणु-आयन (molecular ion) भी कहा जाता है। इसे प्रायः M⁺ आयन द्वारा प्रदर्शित किया जाता है। इस अणु-आयन में अनेक खंडन अभिक्रियाएँ (fragmentation reactions) संभव होती हैं, जिनके फलस्वरूप अन्य मूलक धनायन, कार्बोधनायन (carbocations) और उदासीन अणु प्राप्त होते हैं। उपर्युक्त मूलक धनायन के लिए इन अभिक्रियाओं को इस प्रकार प्रदर्शित किया जा सकता है :



यदि रखाएँ कि मछली कांटे जैसे तीर (arrow) चिह्न का प्रयोग इलेक्ट्रॉन की गति प्रदर्शित करने के लिए किया जाता है।

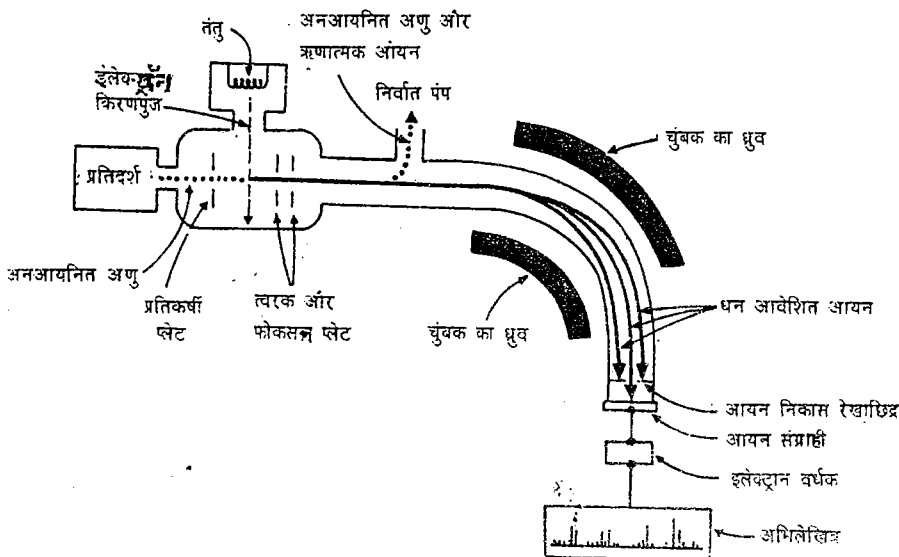
दूसरी संभावना एक मेथिल मूलक और एक प्रोटॉन बनने की है, जैसाकि नीचे दिखाया गया है :



m/z	आपेक्षक बाहुल्य
1	3.36
12	2.80
13	8.09
14	16.10
15	85.90
16	100.00
17	1.11

इस प्रकार प्राप्त मूलक धनायन, आवेशित कण होते हैं, अतः इन्हें विद्युत्-क्षेत्र द्वारा त्वरित (accelerate) किया जा सकता है। इसके बाद उन्हें एक विश्लेषक (analyser) में प्रविष्ट कराते हैं, जिसके चारों ओर एक चुंबक होता है (देखिए चित्र 4.18)। यह चुंबक आयनों को उनके आरंभिक प्रक्षेप-पथ (trajectory)

मेथेन का द्रव्यमान स्पेक्ट्रम



चित्र 4.18 : द्रव्यमान स्पेक्ट्रोमामी का व्यवस्था आरेख।

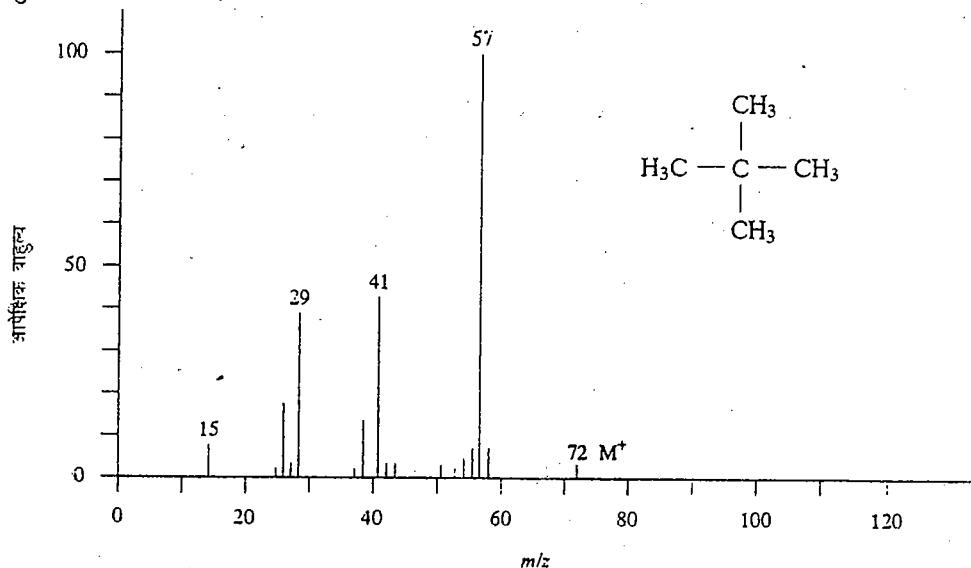
द्रव्यमान स्पेक्ट्रममापी में प्राप्त अधिकांश आयनों में एकल धन आवेश होता है, अतः उनका पृथक्करण मूलतः उनके द्रव्यमान के अनुसार होता है।

जटिल स्पेक्ट्रममापी, जिसे उच्च विभेदन द्रव्यमान स्पेक्ट्रममापी (high resolution mass spectrometer) कहते हैं, ऐसे आयनों का भी विभेदन कर सकता है, जिनके द्रव्यमान में अंतर, द्रव्यमानमात्रक का हजारवाँ भाग हो। उदाहरण के लिए, उच्च विभेदन द्रव्यमान स्पेक्ट्रममापी द्वारा CO^+ ($m/z = 27.9940$), N_2^+ ($m/z = 28.0062$) और $C_2H_4^+$ ($m/z = 28.0312$) में विभेदन किया जा सकता है।

द्रव्यमान स्पेक्ट्रम के अभिलेखन के लिए प्रतिदर्श की बहुत कम मात्रा (लगभग $10^{-6}g$) की आवश्यकता होती है।

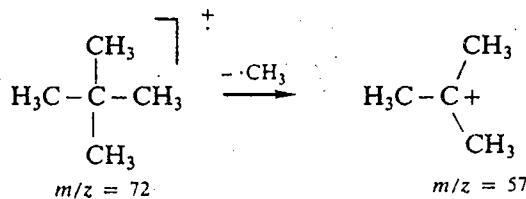
से एक वृत्ताकार पथ में विक्षेपित कर देता है। इस वृत्ताकार पथ की त्रिज्या (radius), द्रव्यमान और आवेश के अनुपात (m/z) और चुंबकीय क्षेत्र की तीव्रता पर निर्भर करती है। इसलिए जिन आयनों का m/z मान कम होता है, वे अधिक विक्षेपित होते हैं। क्षेत्र-तीव्रता अथवा त्वरण की मात्रा में परिवर्तन करके विशेष m/z मान के आयनों की स्पेक्ट्रममापी के संसूचक द्वारा गणना की जा सकती है। सभी m/z मानों के क्रमवीक्षण (scanning) से सभी धन आयनों का वितरण द्रव्यमान-स्पेक्ट्रम के रूप में प्राप्त होता है। किसी यौगिक के द्रव्यमान स्पेक्ट्रम से प्रत्येक आयन की आपेक्षिक मात्रा का पता चलता है जिसे आपेक्षिक बाहुल्य (relative abundance) कहते हैं। आपेक्षिक बाहुल्य को ऊर्ध्वाधर अक्ष में और m/z मान को क्षैतिज अक्ष में आलेखित किया जाता है। याद रहे कि द्रव्यमान स्पेक्ट्रममापी में केवल आयन संसूचित होते हैं, उदासीन अणु अथवा मूलक नहीं।

किसी यौगिक के द्रव्यमान-स्पेक्ट्रम का प्रयोग, स्पेक्ट्रम में अणु-आयन शिखर की पहचान करके, उसका अणु-भार ज्ञात करने के लिए किया जाता है। इसके अतिरिक्त खंड (fragment) आयनों के विश्लेषण से यौगिक की संरचना संबंधी महत्वपूर्ण जानकारी भी मिलती है। आइए, अब 2,2-डाइमेथिलप्रोपेन के द्रव्यमान स्पेक्ट्रम का विश्लेषण करें, जिसे चित्र 4.19 में दिखाया गया है। स्पेक्ट्रम में $m/z = 72$ पर आपको एक छोटा अणु-आयन शिखर दिखाई देगा।



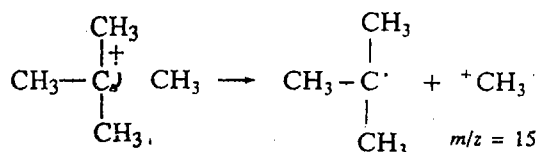
चित्र 4.19 : 2,2-डाइमेथिलप्रोपेन का द्रव्यमान स्पेक्ट्रम।

इस अणु-आयन में से $\cdot CH_3$ मूलक के निकल जाने से एक अन्य खंड प्राप्त होता है, जिसका m/z मान 57 है, जैसाकि नीचे दिखाया गया है :



इस उदाहरण में, इस खंड का बाहुल्य सबसे अधिक होता है, अतः उसे आधार शिखर (base peak) कहते हैं। आधार शिखर का आपेक्षिक बाहुल्य 100 प्रतिशत माना जाता है। अन्य आयनों का बाहुल्य इस शिखर के सापेक्ष प्रदर्शित किया जाता है।

वैकल्पिक रूप में, निम्नलिखित खंडन भी हो सकता है :



स्पेक्ट्रम में $m/z = 15$ शिखर भी दृष्टिगोचर होता है, किन्तु उसकी तीव्रता कम होती है। अन्य प्रमुख शिखर $m/z = 41$ और $m/z = 29$ पर प्राप्त होते हैं। यद्यपि यह अणु क्रमशः m/z मानों के तुल्य $C_3H_5^+$ और $C_2H_5^+$ खंडों को सीधे उत्पन्न नहीं कर सकता है, किन्तु जटिल संरचनात्मक पुनर्गठन से इस प्रकार के खंड आयन उत्पन्न हो सकते हैं, जिसके बारे में हम यहाँ विचार नहीं करेंगे।

अनेक यौगिकों के द्रव्यमान स्पेक्ट्रम में छोटे-छोटे $M+1$ और $M+2$ शिखरों की उपस्थिति दृष्टिगोचर होती है। ये शिखर कार्बन, हाइड्रोजन, ऑक्सीजन और हैलोजनों (जैसे क्लोरीन) के समस्थानिकों की उपस्थिति से प्राप्त होते हैं। उदाहरण के लिए, यौगिक में ^{13}C की उपस्थिति से उसके द्रव्यमान-स्पेक्ट्रम में $(M+1)^+$ शिखर दिखाई देगा। ^{12}C की तुलना में ^{13}C का प्राकृतिक बाहुल्य 1.08 प्रतिशत होता है, जबकि ^{12}C की तुलना में क्लोरीन के भारी समस्थानिकों का प्राकृतिक बाहुल्य 32.5 प्रतिशत होता है। इसलिए, एक क्लोरीन परमाणु युक्त यौगिक $M+2$ शिखर प्रदर्शित करता है, जिसकी M^+ शिखर की तुलना में लगभग एक तिहाई तीव्रता होती है। किन्तु तीन क्लोरीन परमाणुओं वाले क्लोराफॉर्म अणु का द्रव्यमान स्पेक्ट्रम $M+2$, $M+4$ और $M+6$ शिखरों को प्रदर्शित करेगा, जो उपस्थित क्लोरीन के समस्थानिकों के संयोजन पर निर्भर होंगे।

द्रव्यमान स्पेक्ट्रममिति द्वारा ज्ञात संरचना के हज़ारों यौगिकों की जाँच की जा चुकी है तथा अनेक वर्गों के यौगिकों का खंडन-पैटर्न अध्ययन किया गया है। इस प्रकार, खंडन पैटर्नों के ज्ञान से यौगिकों की पहचान करने में सहायता मिलती है।

आइए, अब इस इकाई में हमने जो कुछ पढ़ा, उसे संक्षेप में दोहराएँ।

4.8 सारांश

इस इकाई में आपने पढ़ा कि :

- किसी यौगिक के भौतिक गुणधर्म जैसे गलनांक, क्वथनांक और विलेयता आदि अणुओं के बीच विद्यमान अंतराअणुक बलों पर निर्भर करते हैं। तीन प्रकार के अंतराअणुक बल इस प्रकार हैं :
 - i) द्विध्रुव-द्विध्रुव अन्वोन्यक्रिया
 - ii) लंडन बल और
 - iii) हाइड्रोजन आबंधन
- जैसे-जैसे अणुभार और अणु-संरचना में वृद्धि होती जाती है, वैसे-वैसे गलनांक भी बढ़ते जाते हैं।
- यौगिक का क्वथनांक, अंतराअणुक आकर्षण बलों पर निर्भर करता है। अणु-आमाप में वृद्धि से लंडन बल भी बढ़ जाते हैं, जिससे क्वथनांक में वृद्धि हो जाती है। दूसरी ओर, शाखन से कुल पृष्ठीय क्षेत्र कम हो जाता है, जिससे क्वथनांक कम हो जाता है।
- अंतराअणुक हाइड्रोजन आबंधन से क्वथनांक बढ़ जाता है। इससे जल में यौगिक की विलेयता भी बढ़ जाती है।
- विद्युत्-चुंबकीय विकिरण के भिन्न-भिन्न क्षेत्रों से ऊर्जा-अवशोषण से भिन्न-भिन्न प्रकार की स्पेक्ट्रमिकी प्राप्त होती है।
- पराबैंगनी विकिरण के अवशोषण से अणु में इलेक्ट्रॉनिक उत्तेजन होता है। संयुग्मन में वृद्धि के साथ अवशोषण का तरंग-दैर्घ्य भी बढ़ जाता है। इसलिए अत्यंत संयुग्मित यौगिक रंगीन होते हैं।
- अवरक्त स्पेक्ट्रमिकी के अंतर्गत अभिलक्षणात्मक अणु-कंपन के संगत अवरक्त विकिरण के अवशोषण का अध्ययन किया जाता है। अवरक्त स्पेक्ट्रम से अणु में विद्यमान अनेक संरचना एककों और अभिलक्षणात्मक समूहों की सूचना प्राप्त होती है।
- एन.एम.आर. स्पेक्ट्रम के तीन अवयव हैं : रासायनिक सूत्र, समाकलन और विपाटन। रासायनिक सूत्र से विशिष्ट नाभिक के रासायनिक वातावरण की सूचना मिलती है। समाकलन से प्रेक्षित नाभिकों की आपेक्षिक संख्या का पता लगता है और विपाटन से निकटवर्ती परमाणुओं में विद्यमान नाभिकों की संख्या की सूचना मिलती है।
- किसी यौगिक का द्रव्यमान स्पेक्ट्रम उसके विभिन्न खंडों के m/z मानों और उनके आपेक्षिक बाहुल्य के बीच अभिलेख होता है।

4.9 अंत में कुछ प्रश्न

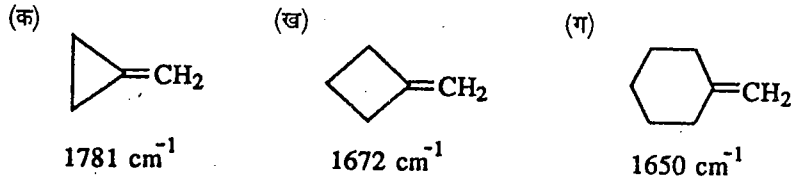
1) निम्नलिखित यौगिकों का उनके गलनांकों से मिलान कीजिए।

यौगिक : 2,2,3,3-टेट्रामेथिलब्यूटेन और ऑक्टेन
गलनांक : 374 K और 216 K

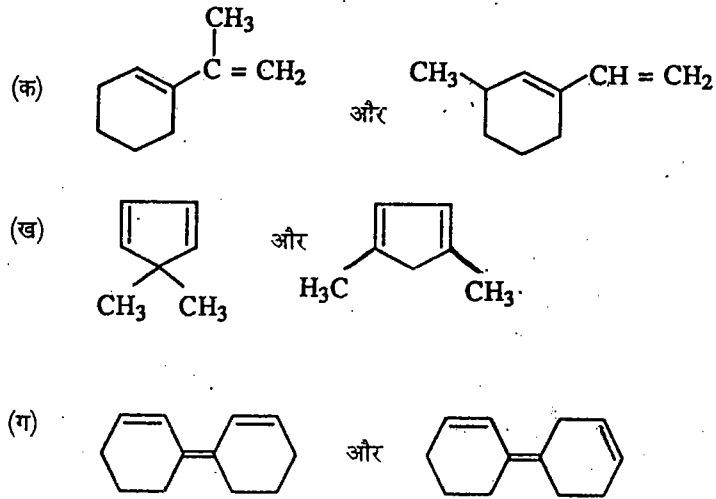
2) निम्नलिखित अणुओं को क्वथनांकों के बढ़ते क्रम में रखिए :

- क) 2-मेथिलहेक्सेन
- ख) हेप्टेन
- ग) 2,2-डाइमेथिलपेन्टेन
- घ) 2,2,3-ट्राइमेथिलब्यूटेन

3) नीचे कुछ यौगिकों के C=C तनन अवशोषण दिए गए हैं। बताइए इनमें से अधिक प्रबल द्वि-आबंध किसका है और क्यों ?



4) क्या आप नीचे दिए गए यौगिकों के प्रत्येक युग्म में अंतर कर सकते हैं। इसके लिए आप किस स्पेक्ट्रमी तकनीक का प्रयोग करेंगे, कारण सहित पुष्टि कीजिए।



5) निम्नलिखित यौगिकों के एन.एम.आर. स्पेक्ट्रमों में संकेतों की संख्या और उनके विपाटन-पैटर्न की प्राप्ति कीजिए।

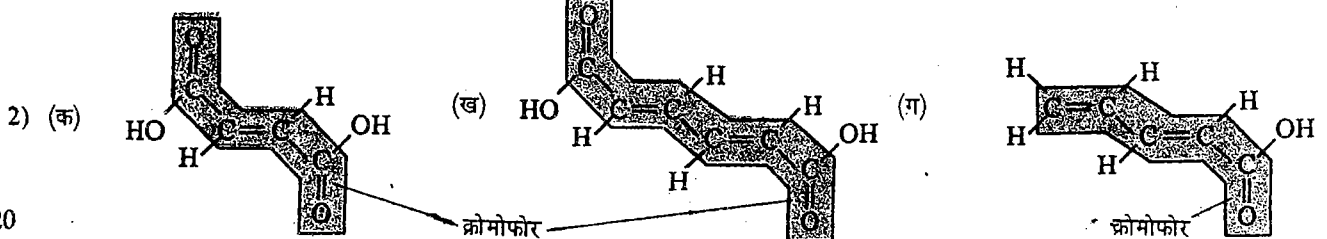
- क) $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{Br}$
- ख) $\text{CH}_3 - \text{CHI} - \text{CH}_3$

6) C, H और O परमाणु युक्त दो यौगिकों (क) और (ख) में अणु-आयन शिखर $m/z = 46$ और $m/z = 30$ पर प्राप्त होते हैं। इन यौगिकों की संभावित संरचनाएँ बताइए।

4.10 उत्तर

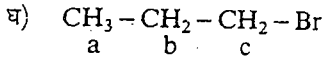
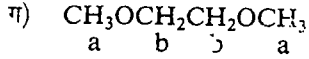
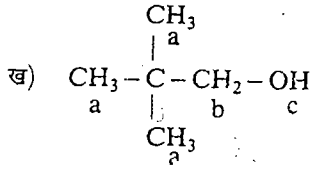
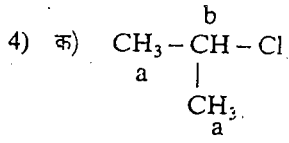
बोध प्रश्न

- 1) i) गलत ii) गलत iii) सही
- iv) गलत v) सही vi) सही



(ख) का सबसे अधिक अवशोषण तरंग-दैर्घ्य होगा ।

3) क) सक्रिय ख) निष्क्रिय ग) सक्रिय घ) सक्रिय




अंत में कुछ प्रश्न गलनांक

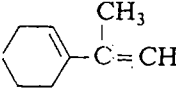
1) 2,2,3,3-टेट्रामेथिलब्यूटेन 374 K
ऑक्टेन 216 K

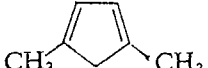
2) क्वथनांक निम्नलिखित क्रम में हैं :

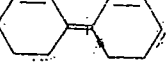
घ) < ग) < क) < ख)

3)  =CH₂ में विद्यमान द्वि-आबंध सबसे अधिक प्रबल होगा क्योंकि उसमें C=C तनन अवशोषण का मान सबसे अधिक है ।

4) जी हाँ, प्रत्येक युग्म के दोनों यौगिकों में अंतर किया जा सकता है । इसके लिए पराबैंगनी स्पेक्ट्रमित्री का प्रयोग किया जा सकता है ।

क) द्वि-आबंध पर अधिक प्रतिस्थापन के कारण  अधिक तरंग-दैर्घ्य पर अवशोषण करेगा ।

ख) ऊपर भाग (क) में बताए गए कारण से  का λ_{\max} अधिक होगा ।

ग)  का λ_{\max} अधिक होगा क्योंकि इस अणु में तीनों द्वि-आबंध संयुग्मन में है ।

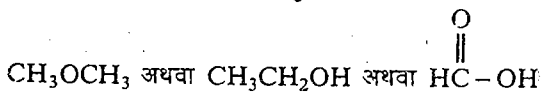
5) क) दो संकेतः

- i) -CH₃ प्रोटॉनों के लिए एक त्रिक
- ii) -CH₂- प्रोटॉनों के लिए एक चतुष्क

ख) दो संकेतः

- i) -CH₃ प्रोटॉनों के लिए एक द्विक
- ii) -CH₂ प्रोटॉनों के लिए एक सप्तक

6) क) $m/z = 46$ के लिए निम्न अणु संभव हैं :



ख) $m/z = 30$ के लिए HCHO अणु हो सकता है ।

इकाई 5 संरचना-अभिक्रियाशीलता संबंध

इकाई की रूपरेखा

- 5.1 प्रस्तावना
 - उद्देश्य
- 5.2 अम्ल और क्षारक क्या होते हैं ?
- 5.3 अम्लों और क्षारकों की प्रबलता
- 5.4 अम्लों और क्षारकों की प्रबलताओं को प्रभावित करने वाले कारक
 - प्रेरणिक प्रभाव
 - अनुनादी प्रभाव
 - अति संयुग्मन
 - हाइड्रोजन आबंधन
 - त्रिविम विन्यासी प्रभाव
 - विलायक
- 5.5 चलावयवता
- 5.6 सारांश
- 5.7 अंत में कुछ प्रश्न
- 5.8 उत्तर

5.1 प्रस्तावना

इकाई 4 में आपने आण्विक संरचना और स्पेक्ट्रमी गुणधर्मों सहित भौतिक गुणधर्मों के संबंध के बारे में पढ़ा। इस इकाई में आप अणुओं की अभिक्रियाशीलता पर आण्विक संरचना के प्रभाव के बारे में पढ़ेंगे। एक पदार्थ की दूसरे के प्रति अभिक्रियाशीलता (reactivity) को दोनों के बीच होने वाली अभिक्रिया के वेग (rate) और प्राप्त उत्पाद (product) की मात्रा से मापा जाता है।

सभी अणु समान रूप से अभिक्रियाशील नहीं होते। किन्तु कुछ कार्बनिक अणु दूसरों की अपेक्षा अधिक क्रियाशील क्यों होते हैं? इस प्रश्न का उत्तर पाने के लिए हमें कार्बनिक अणुओं के बीच होने वाली अभिक्रियाओं के स्वरूप के बारे में जानकारी होनी चाहिए। कार्बनिक अणुओं की अनेक अभिक्रियाओं को अम्ल-क्षारक अभिक्रियाओं (acid-base reactions) के सदृश मानकर समझा जा सकता है। अतः हमारे लिए अम्ल-क्षारक अभिक्रियाओं के मूल लक्षणों को जानना आवश्यक है। इस इकाई के आरंभ में आप अम्लों और क्षारकों को विभिन्न प्रकार से परिभाषित करने के बारे में पढ़ेंगे। इसके बाद आपका परिचय अम्ल-क्षारक साम्यावस्था (acid-base equilibrium) की संकल्पना (concept) से कराया जाएगा। इसके अंतर्गत आप यह जानेंगे कि अम्ल-क्षारक साम्यावस्था की स्थिति आण्विक अभिक्रियाशीलता की माप होती है और साथ ही वह अनेक कारकों द्वारा प्रभावित होती है। यद्यपि किसी अणु में विद्यमान अभिलक्षकीय समूहों का आण्विक अभिक्रियाशीलता के निर्धारण में विशेष महत्त्व होता है किन्तु यह देखा गया है कि एक ही अभिलक्षकीय समूह वाले विभिन्न यौगिकों की अभिक्रियाशीलताएँ भिन्न-भिन्न होती हैं। इस प्रकार, अभिलक्षकीय समूहों की उपस्थिति के अतिरिक्त उनसे संलग्न परमाणुओं की प्रकृति और विन्यास भी आण्विक अभिक्रियाशीलता को नियंत्रित करते हैं। आण्विक संरचना में परिवर्तन से संबद्ध इन प्रभावों को संरचनात्मक प्रभाव (structural effects) कहते हैं। इस इकाई में आप प्रेरणिक प्रभाव (inductive effect), अनुनादी प्रभाव (resonance effect), त्रिविम विन्यासी प्रभाव (steric effect) आदि अनेक संरचनात्मक प्रभावों और आण्विक अभिक्रियाशीलता पर उनके प्रभावों के बारे में पढ़ेंगे।

संरचनात्मक प्रभावों के अतिरिक्त हम विलायक प्रभावों और हाइड्रोजन आबंधन की चर्चा भी करेंगे जो इन अभिक्रियाओं के वेग और साम्यावस्था (मात्रा) को प्रभावित करने वाले महत्वपूर्ण कारक हैं। अंत में आप एक रोचक साम्यावस्था के बारे में पढ़ेंगे जिसमें प्रोटॉन एक परमाणु से दूसरे परमाणु पर स्थानांतरित होता है, इसे चलावयवता (tautomerism) कहते हैं।

इस इकाई को पढ़ने के बाद, आप:

- अम्लों और क्षारकों की परिभाषा दें सकेंगे,
- ब्रन्स्टेड लोरी (Brønsted Lowry) और लूइस (Lewis) परिभाषाओं के अनुसार यौगिकों को अम्लों और क्षारकों में वर्गीकृत कर सकेंगे,
- किसी अम्ल के लिए pK_a की परिभाषा दे सकेंगे,
- pK_a मानों से यौगिकों की आपेक्षिक अम्लता (relative acidities) और आपेक्षिक क्षारकता (relative basicities) की प्रागुक्ति कर सकेंगे,
- अम्लों और क्षारकों की प्रबलताओं को प्रभावित करने वाले विभिन्न कारकों को सूचीबद्ध कर सकेंगे,
- कार्बनिक अणुओं के अम्लीय और क्षारकीय व्यवहार पर संरचनात्मक परिवर्तनों के प्रभाव की व्याख्या कर सकेंगे,
- प्रेरणिक प्रभाव, अनुनादी प्रभाव, त्रिविम विन्यासी प्रभाव, हाइड्रोजन आबंधन, अति संयुग्मन आदि के आधार पर अणुओं की आपेक्षिक अभिक्रियाशीलता की प्रागुक्ति कर सकेंगे,
- चलावयवता की व्याख्या कर सकेंगे और उसके विभिन्न प्रकारों के उदाहरण दे सकेंगे।

5.2 अम्ल और क्षारक क्या होते हैं ?

अम्लों और क्षारकों को परिभाषित करने के अनेक तरीके हैं। स्वीडन के रसायनज्ञ, आरेनियस (Arrhenius) (सन् 1884) के अनुसार अम्ल वह पदार्थ है जो जलीय विलयन में आयनित होकर हाइड्रोजन आयन (H^+), जिसे प्रोटॉन भी कहते हैं, उत्पन्न करता है। क्षारक वह पदार्थ है जो आयनित होकर हाइड्रॉक्साइड आयन (OH^-) उत्पन्न करता है। इस प्रकार, आरेनियस सिद्धान्त में सामान्य वियोजन (dissociation) होता है जैसाकि नीचे दिखाया गया है।



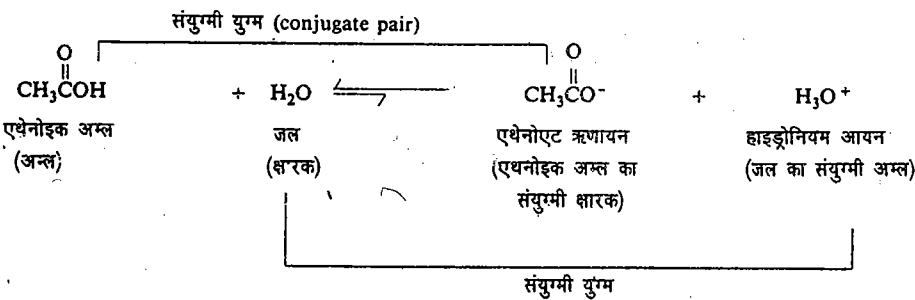
आरेनियस अम्ल



आरेनियस क्षारक

इस प्रकार HCl एक अम्ल है और NaOH एक क्षारक है क्योंकि वियोजन पर वे क्रमशः H^+ और OH^- आयन देते हैं। अतः इन अम्लों और क्षारकों की प्रबलता (strength) उनकी वियोजन मात्रा (degree of dissociation) से संबंधित होती है। HCl, HI, HBr, H_2SO_4 , HNO_3 आदि अकार्बनिक खनिज अम्ल प्रबल अम्ल होते हैं क्योंकि वे जलीय विलयन में पूर्णतया वियोजित हो जाते हैं। इसी प्रकार, क्षारक की प्रबलता भी उसके वियोजन की मात्रा पर निर्भर करती है।

ब्रन्स्टेड और लोरी ने सन् 1923 में स्वतंत्र रूप से अम्लों और क्षारकों का वैकल्पिक सिद्धान्त प्रस्तुत किया। उनके सिद्धांत के अनुसार, अम्ल प्रोटॉन दाता (proton donor) और क्षारक प्रोटॉन ग्राही (proton acceptor) होता है। सामान्य अभिक्रिया अवस्थाओं में मुक्त प्रोटॉन का पृथक रूप में अस्तित्व नहीं होता है। इसलिए जब ब्रन्स्टेड लोरी के अर्थ में किसी अम्ल पर विचार किया जाता है तो अम्ल से प्रोटॉन को ग्रहण करने के लिए क्षारक भी मौजूद होना चाहिए। निम्नलिखित उदाहरण पर विचार कीजिए :



इसमें एथेनोइक अम्ल एक अम्ल है क्योंकि वह जल को एक प्रोटॉन देता है और जल एक क्षारक है क्योंकि वह प्रोटॉन को ग्रहण करता है। इसी प्रकार, एथेनोइक अम्ल से प्रोटॉन की हानि से बना एथेनोएट आयन क्षारक की भांति काम करता है क्योंकि वह प्रोटॉन ग्रहण करके पुनः एथेनोइक अम्ल बनाता है। अतः

आरेनियस को सन् 1903 में रसायन का नोबेल पुरस्कार दिया गया।

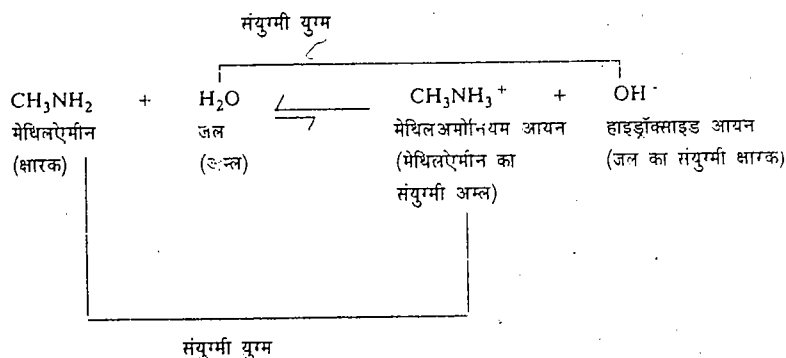
यह विचारणीय है कि वियोजन के दौरान H-A के बीच का सहसंयोजी आबंध टूट जाता है और इस आबंध को बनाने वाले इलेक्ट्रॉन A पर स्थानांतरित हो जाते हैं जैसाकि वक्रिय तीर (curved arrow) द्वारा दिखाया गया है।

ब्रन्स्टेड अम्लों को प्रोटिक (protic) अम्ल भी कहते हैं क्योंकि वे प्रोटॉन के स्थानांतरण द्वारा अभिक्रिया करते हैं।

संयुग्मी (कांजुगेट) (*conjugate*) शब्द को लैटिन शब्द कांजुगेटस (*conjugatus*) से लिया गया है जिसका अर्थ एक साथ संयुक्त है।

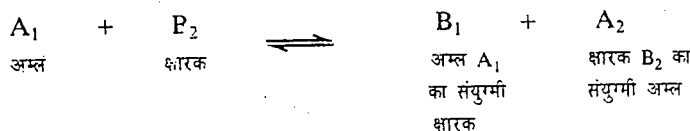
एथेनोएट आयन को एथेनोइक अम्ल का संयुग्मी क्षारक (*conjugate base*) कहते हैं। इसी प्रकार, हाइड्रोनियम आयन, क्षारक जल का संयुग्मी अम्ल (*conjugate acid*) है। क्षारक और उसके संयुग्मी अम्ल अथवा अम्ल और उसके संयुग्मी क्षारक को संयुग्मी अम्ल-क्षारक युग्म (*conjugate acid-base pair*) कहते हैं।

आइए, अब एक ऐसी अम्ल-क्षारक अभिक्रिया पर विचार करें जिसमें मेथिलऐमीन क्षारक की तरह और जल अम्ल की तरह काम करता है, जैसा नीचे दिखाया गया है :



ध्यान दें कि जल अम्ल और क्षारक दोनों की भांति काम कर सकता है। वह प्रोटॉन देकर अम्ल की भांति काम करता है और इस प्रकार H^+ आयन प्राप्त होता है जो उसका संयुग्मी क्षारक है। यह क्षारक की भांति भी कार्य करता है क्योंकि वह प्रोटॉन ग्रहण कर हाइड्रोनियम आयन बनाता है जो उसका संयुग्मी अम्ल है। यद्यपि उपर्युक्त दोनों उदाहरणों में हमने जल को एक घटक के रूप में प्रयोग किया है किन्तु ब्रन्स्टेड-लोरी द्वारा प्रस्तुत अम्लों और क्षारकों की परिभाषा का क्षेत्र जलीय विलयनों तक ही सीमित नहीं है, जैसा आरेनियस परिभाषा में है। अम्लों और क्षारकों की ब्रन्स्टेड और लोरी द्वारा प्रस्तुत संकल्पना अधिक व्यापक है और यह सभी प्रकार के विलायकों के लिए प्रयुक्त होती है।

अतः इस संकल्पना के अनुसार अम्ल-क्षारक अभिक्रिया के व्यापक रूप को इस प्रकार लिख सकते हैं।

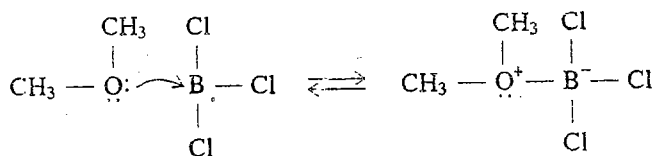


जिसमें $\text{A}_1 - \text{P}_2$ और $\text{A}_2 - \text{B}_2$ संयुग्मी अम्ल-क्षारक युग्म हैं।

सन् 1938 में लूइस ने अम्ल-क्षारक सिद्धांत का और विस्तार किया। उन्होंने प्रस्तावित किया कि अम्ल इलेक्ट्रॉन-युग्म ग्राही (electron pair acceptors) होते हैं और क्षारक इलेक्ट्रॉन युग्म दाता (electron pair donors) होते हैं। अतः इस सिद्धांत के अनुसार, कोई भी अणु अथवा आयन जो इलेक्ट्रॉन युग्म को ग्रहण कर सकता है, अम्ल होता है। उदाहरण के लिए, H^+ लूइस अम्ल है क्योंकि वह इलेक्ट्रॉन युग्म को ग्रहण कर सकता है।

प्रोटॉन उन असंख्य स्पीशीज़ में से एक है जो लूइस अम्ल की भांति काम कर सकते हैं। AlCl_3 , BF_3 , BCl_3 , ZnCl_2 , Mg^{2+} और कार्बोधनायन (carbocation) आदि न्यून इलेक्ट्रॉन (electron deficient) स्पीशीज़ भी लूइस अम्ल हैं। इन स्पीशीज़ के न्यून इलेक्ट्रॉन परमाणु, इलेक्ट्रॉन ग्रहण कर अपने संयोजकता कोश अष्टकों (valence shell octets) को पूरा करते हैं।

इसी प्रकार, ऐसा कोई भी अणु अथवा आयन जिसमें देने के लिए इलेक्ट्रॉनों का असहभाजित (unshared) युग्म होता है, क्षारक की भांति काम कर सकता है। इस प्रकार, डाइमेथिल ईथर, बोरॉन ट्राइक्लोराइड के प्रति लूइस क्षारक की भांति क्रिया करता है जिसमें बोरॉन ट्राइक्लोराइड लूइस अम्ल की भांति क्रिया करता है। इस अम्ल-क्षारक अभिक्रिया को इस प्रकार निरूपित किया जा सकता है :



डाइमेथिल ईथर बोरॉन ट्राइक्लोराइड डाइमेथिल ईथर और बोरॉन
(लूइस क्षारक) (लूइस अम्ल) ट्राइक्लोराइड का संकर (complex)

वक्रित तीर इलेक्ट्रॉन युग्म की गति को स्रोत से गंतव्य तक प्रदर्शित करता है।

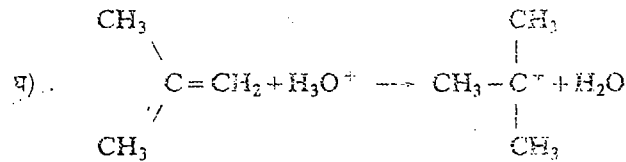
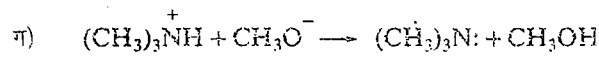
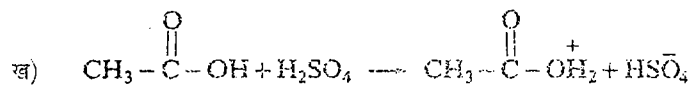
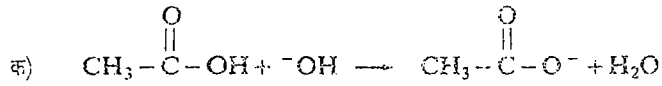
आप यह मानेंगे कि लूइस और ब्रन्स्टेड-लोरी दोनों परिभाषाओं के अनुसार, क्षारक समान होते हैं क्योंकि ब्रन्स्टेड-लोरी क्षारक में भी एक इलेक्ट्रॉन युग्म का होना आवश्यक है ताकि वह प्रोटॉन को ग्रहण कर सके।

उपर्युक्त कसौटी के आधार पर किसी पदार्थ की अम्ल अथवा क्षारक के रूप में पहचान कर लेने के बाद, आइए यह पढ़ें कि किसी अम्ल अथवा क्षारक की प्रबलता कैसे निर्धारित की जाती है।

उससे पहले उपर्युक्त संकल्पना के बारे में अपनी जानवारी की जाँच करने के लिए निम्नलिखित बोध प्रश्न का उत्तर दीजिए।

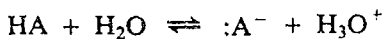
बोध प्रश्न 1

निम्नलिखित अभिक्रियाओं में संयुग्मी अम्ल और संयुग्मी क्षारक बताइए।



5.3 अम्लों और क्षारकों की प्रबलता

किसी अम्ल अथवा क्षारक की प्रबलता को निरपेक्ष रूप में निर्धारित करना संभव नहीं है। इसलिए उनकी प्रबलताओं को सदैव आपेक्षिक शब्दों में ही व्यक्त किया जाता है। अम्लों की आपेक्षिक प्रबलता (relative strength) उनके द्वारा किसी मानक क्षारक को प्रोटॉन स्थानांतरित करने की मात्रा द्वारा निर्धारित की जाती है। ऐसी तुलनाओं के लिए आमतौर पर जल का क्षारक के रूप में प्रयोग किया जाता है। इसलिए किसी अम्ल HA के लिए प्रोटॉन स्थानांतरण को निम्नलिखित साम्य द्वारा निरूपित किया जा सकता है :



उपर्युक्त साम्य के लिए साम्य स्थिरांक (equilibrium constant), K_{eq} को इस प्रकार लिख सकते हैं,

$$K_{eq} = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}][\text{H}_2\text{O}]} \quad \dots(5.1)$$

जिसमें कोष्ठकों में दी गई मात्राएँ साम्यावस्था पर उस स्पीशीज़ की मोलीय (ग्राम-अणुक) सांद्रताएँ (molar concentrations) हैं जिन्हें moles dm⁻³ में व्यक्त किया जाता है।

तनु विलयनों के लिए जल की सान्द्रता बहुत अधिक होती है और लगभग स्थिर होती है, इसलिए साम्य स्थिरांक वाले उपर्युक्त व्यंजक को एक नये स्थिरांक, अम्लता स्थिरांक (acidity constant) के शब्दों में इस प्रकार लिखा जा सकता है:

मूल संकल्पनाएँ

संकेत 5.3 का $-\log$ लेकर उसे सुगम्यस्थित करने पर, हम पाते हैं कि

$$-\log K_a = -\log \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$$

परिभाषा के अनुसार $-\log K_a = pK_a$
और $-\log [H_3O^+] = pH$

इसलिए

$$pK_a = pH + \log \frac{[HA]}{[A^-]}$$

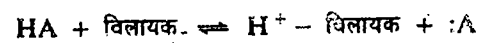
pK_a और pH के बीच संबंध बताने वाले इस व्यंजक को हेन्डरसन हेसेलबाश समीकरण (Handerson Hasselbalsch equation) भी कहते हैं।

यदि, $[HA] = [A^-]$

तो $pK_a = pH$

$$K_{eq}[H_2O] = K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA]}$$

जल के अतिरिक्त दूसरे विलायकों में अम्ल के वियोजन का सामान्य तौर पर इस प्रकार लिख सकते हैं,



तब अम्लता स्थिरांक के व्यंजक को इस प्रकार लिख सकते हैं :

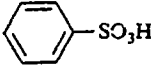
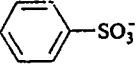
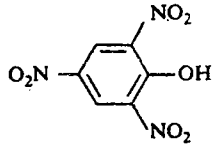
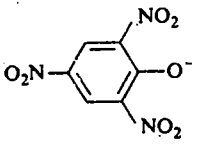
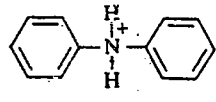
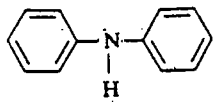
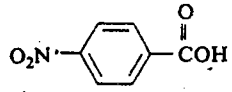
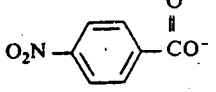
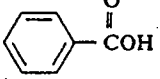
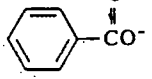
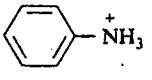
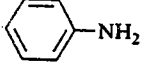
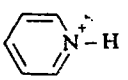

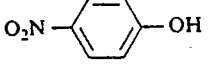
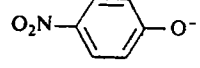
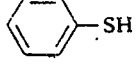
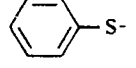
$$K_a = \frac{[H^+ - \text{विलायक}][A^-]}{[HA]} \quad \dots(5.3)$$



विभिन्न अम्लों के अम्लता स्थिरांकों के परिमाण 10^{14} से 10^{-50} के बीच होते हैं। 10 की घात के विस्तृत परास को लिखने से बचने के लिए K_a को साधारणतया pK_a के शब्दों में लिखा जाता है, जबकि

$$pK_a = -\log_{10} K_a \quad \dots(5.4)$$

सारणी 5.1 में अनेक अम्लों और उनके संयुग्मी क्षारकों के pK_a मान दिए गए हैं।

सारणी 5.1 : pK_a मान

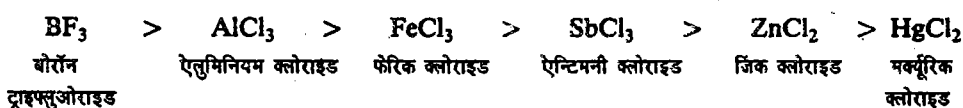
अम्ल	क्षारक	pK_a
H_2SO_4	HSO_4^-	-9
HCl	Cl^-	-7
H_3O^+	H_2O	-1.7
HNO_3	NO_3^-	-1.3
		-0.6
		0.25
		0.8
		3.4
$HCOOH$	$HCOO^-$	2.7
		4.2
		4.6
CH_3COOH	CH_3COO^-	4.8
		5.2
		7.2
		7.8
NH_4^+	NH_3	9.4
$(CH_3)_3NH^+$	$(CH_3)_3N$	9.8

		10.0
CH ₃ CH ₂ SH	CH ₃ CH ₂ S ⁻	10.5
CH ₃ NH ₂	CH ₃ NH ₂	10.6
CH ₃ OH	CH ₃ O ⁻	15.5
H ₂ O	OH ⁻	15.7
CH ₃ CH ₂ OH	CH ₃ CH ₂ O ⁻	17
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{O}^- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	19
CHCl ₃	CCl ₃	25
HC≡CH	HC≡C ⁻	26
NH ₃	NH ₂ ⁻	36
CH ₂ =CH ₂	CH ₂ =CH ⁻	36
CH ₄	CH ₃ ⁻	49

सारणी 5.1 से प्रदर्शित होता है कि सूची में सबसे ऊपर के अम्ल, प्रबल अम्ल होते हैं। H₂SO₄ आदि प्रबल अम्लों द्वारा क्षारक (अर्थात् जल) को प्रोटॉन स्थानांतरण लगभग पूर्ण होता है और साम्य दाँपी ओर स्थित रहता है। इस प्रकार प्रबल अम्लों के उच्च K_a मान होते हैं। अतः समीकरण 5.4 से स्पष्ट है कि अम्ल जितना प्रबल होगा pK_a मान उतना ही कम होगा। जैसाकि सारणी 5.1 से स्पष्ट है फ्रीनॉल और ऐल्कोहॉलों की तुलना में सल्फोनिक अम्ल और कार्बोक्सिलिक अम्ल बहुत अधिक अम्लीय होते हैं।

स्मरणीय है कि प्रबल अम्ल का संयुग्मी क्षारक, दुर्बल क्षारक होगा और दुर्बल अम्ल का संयुग्मी क्षारक, प्रबल क्षारक होगा। इसी प्रकार, संयुग्मी अम्लों के लिए भी कहा जा सकता है।

ध्यान दें कि सारणी 5.1 में केवल प्रोटिक अम्लों अथवा ब्रॉन्स्टेड अम्लों के pK_a मान दिए गए हैं। लूइस अम्लों की आपेक्षिक अम्लताओं के लिए ऐसी सारणी प्रस्तुत करना संभव नहीं है क्योंकि इन अम्लों में संदर्भ के रूप में मानक क्षारक संभव नहीं है। किन्तु विभिन्न लूइस अम्लों की प्रबलताओं का लगभग क्रम इस प्रकार है :



pK_a मानों की सारणी का उपयोग अम्ल-क्षारक अभिक्रियाओं की संभावना (feasibility) की प्रागुक्ति करने के लिए किया जाता है। साधारण तौर पर कोई अम्ल ऐसे किसी संयुग्मी क्षारक को प्रोटॉन स्थानांतरित करेगा जो pK_a सारणी में उससे नीचे होगा। साथ ही अम्ल और क्षारक के संयुग्मी अम्ल के pK_a मानों (अर्थात् अम्लताओं) के बीच जितना अधिक अंतर होगा, अम्ल से क्षारक को प्रोटॉन स्थानांतरण उतना ही अधिक संभव होगा।

अनेक कार्बनिक अभिक्रियाएँ, अभिकारक (reactant) के प्रोटोनीकरण (protonation) अथवा विप्रोटोनीकरण (deprotonation) से प्रारंभ होती हैं। इसलिए pK_a मान-किसी विशेष अभिक्रिया के लिए आवश्यक उचित अम्लीय अथवा क्षारकीय अभिकारकों का चयन करने से भी उपयोगी होते हैं।

अम्लों की भांति, जल में क्षारकों के साम्य को इस प्रकार लिख सकते हैं।



ऐसे साम्य के लिए साम्य स्थिरांक को इस प्रकार व्यक्त किया जा सकता है,

$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{HA}][\text{OH}^-]}{[:A^-][\text{HOH}]} \quad \dots(5.5)$$

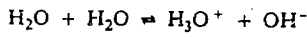
जिसमें कोष्ठक में दी गई मात्राएँ साम्यावस्था पर क्रमिक स्पीशीज़ की मोलीय (ग्राम अणुक) सांद्रताओं को दर्शाती हैं।

अम्ल जितना प्रबल होगा उसका संयुग्मी क्षारक उतना ही दुर्बल होगा तथा इसके विपरीत अम्ल जितना दुर्बल होगा उसका संयुग्मी क्षारक उतना ही प्रबल होगा।

बोरॉन ट्राइफ्लुओराइड और ऐलुमिनियम क्लोराइड जैसे लूइस अम्ल कुछ कार्बनिक अभिक्रियाओं के लिए महत्वपूर्ण अम्ल उत्प्रेरकों का काम करते हैं।

K_a और K_b के व्यंजकों में साधारण तौर पर जल की सांद्रताओं को छोड़ दिया जाता है। इसलिए K_a और K_b के मात्रक moles dm^{-3} होते हैं।

जल के स्वायनीकरण को इस प्रकार निरूपित किया जा सकता है।



शुद्ध जल में H_3O^+ स्वीशीज़ की सांद्रता बहुत कम होती है और 10^{-7} moles dm^{-3} के बराबर होती है। अतः जल के स्वायनीकरण स्थिरांक, K_w , को इस प्रकार व्यक्त किया जाता है।

$$\begin{aligned} K_w &= [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] \\ &= 10^{-7} \times 10^{-7} \text{ moles}^2 \text{ dm}^{-6} \\ &= 10^{-14} \text{ moles}^2 \text{ dm}^{-6} \end{aligned}$$

क्योंकि अभिक्रिया जलीय विलयन में की जाती है अतः जल, विलायक और अम्ल दोनों की भांति कार्य करता है। इसलिए उसकी सांद्रता को लगभग स्थिर माना जा सकता है। इस प्रकार समीकरण 5.5 को क्षारकता स्थिरांक, K_b के शब्दों में इस प्रकार लिख सकते हैं,

$$K_{\text{eq}} [\text{H}_2\text{O}] = K_b = \frac{[\text{HA}][\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]} \quad \dots(5.6)$$

दो स्थिरांकों K_a और K_b के परस्पर संबंध को इस प्रकार प्रदर्शित किया जा सकता है :

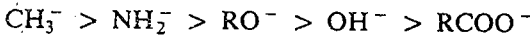
$$\begin{aligned} K_a \cdot K_b &= \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]} \cdot \frac{[\text{HA}][\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]} \\ &= [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = K_w = 10^{-14} \end{aligned}$$

जबकि K_w जल का स्वायनीकरण स्थिरांक (self-ionisation constant) है। अतः

$$\text{p}K_a + \text{p}K_b = 14$$

इसलिए यदि अम्ल HA का $\text{p}K_a$ ज्ञात हो तो उपर्युक्त संबंध से क्षारक A^- का $\text{p}K_b$ मान ज्ञात किया जा सकता है।

कार्बनिक क्षारकों की प्रबलताओं को K_b मानों के रूप में व्यक्त न करके K_a और $\text{p}K_a$ मानों के रूप में व्यक्त करने की प्रथा है क्योंकि ऐसा करने से अम्लों और क्षारकों, दोनों के लिए एक ही संतत पैमाने का प्रयोग किया जा सकता है। जैसाकि ऊपर कहा गया है, अम्ल जितना प्रबल होगा उसका संयुग्मी क्षारक उतना ही दुर्बल होगा अथवा अम्ल जितना दुर्बल होगा उसका संयुग्मी क्षारक उतना ही प्रबल होगा। दूसरे शब्दों में, अम्ल जितना प्रबल होगा उसका $\text{p}K_a$ मान उतना ही कम होगा। किन्तु क्षारक जितना प्रबल होगा उसका $\text{p}K_b$ मान उतना ही अधिक होगा। यह बात सारणी 5.1 से भी स्पष्ट है जिसमें अम्लों की अम्लता ऊपर से नीचे को घटती जाती है किन्तु संयुग्मी क्षारकों की क्षारकता ऊपर से नीचे की ओर बढ़ती जाती है। आप देख सकते हैं कि NH_2^- जो सारणी में लगभग सबसे नीचे है, एक प्रबल क्षारक है (देखिए सारणी 5.1)। सारणी 5.1 से दिए $\text{p}K_a$ मानों की तुलना से मालूम होता है कि कुछ क्षारकों की क्षारकताओं का क्रम इस प्रकार है :



ध्यान दें कि जो कार्बनिक यौगिक क्षारकों की भांति क्रिया करते हैं, उन्हें जल अथवा अमोनिया के ऐल्किल व्युत्पन्न माना जा सकता है। उदाहरण के लिए, ऐल्कोहॉल ($\text{R}-\text{O}-\text{H}$), ईथर ($\text{R}-\text{O}-\text{R}$) और ऐमीन जैसे RNH_2 , R_2NH और R_3N । इन यौगिकों के मूल लक्षणों के लिए नाइट्रोजन और ऑक्सीजन जैसे परमाणु उत्तरदायी होते हैं जिनमें इलेक्ट्रॉनों का कम से कम एक एकाकी युग्म (lone pair) होता है।

अम्लों और क्षारकों की प्रबलताओं पर विचार करने के बाद, आइए, उन कारकों का अध्ययन करें जो अम्लों और क्षारकों की प्रबलताओं को प्रभावित करते हैं। किन्तु आगामी भाग जिसमें इन कारकों की चर्चा की गई है, का अध्ययन आरंभ करने से पहले निम्नलिखित बोध प्रश्न का उत्तर दीजिए।

बोध प्रश्न 2

एक अम्ल HA_1 का $\text{p}K_a = 20$ है और दूसरे अम्ल HA_2 का $\text{p}K_a = 10$ है।

क) इन दो अम्लों में अधिक प्रबल कौन सा है ?

ख) यदि अम्ल HA_2 में Na^+A_1^- लवण मिलाया जाए तो क्या कोई अम्ल-क्षारक अभिक्रिया होगी ? स्पष्ट कीजिए।

.....

.....

.....

.....

.....

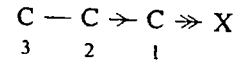
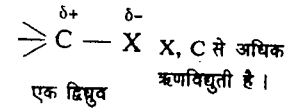
5.4 अम्लों और क्षारकों की प्रबलताओं को प्रभावित करने वाले कारक

अम्लों और क्षारकों की प्रबलताएँ अनेक कारकों पर निर्भर करती हैं। यह पहले बताया गया था कि अभिलक्षकीय समूहों की उपस्थिति के अलावा अणुओं की संरचनात्मक भिन्नता भी उनके अम्लीय और क्षारकीय गुणधर्मों को प्रभावित करती है। अब हम अपना ध्यान कुछ ऐसे प्रभावों पर केंद्रित करेंगे जो अणुओं में संरचनात्मक परिवर्तनों के कारण उत्पन्न होते हैं। आण्विक संरचना में परिवर्तन का अणु की अभिक्रियाशीलता पर प्रभाव पड़ता है क्योंकि उससे निकाय (अणु) का इलेक्ट्रॉन वितरण बदल जाता है। इसे इलेक्ट्रॉनिक प्रभाव (electronic effect) कहते हैं। दूसरी संभावना यह है कि दो अथवा अधिक समूह अथवा परमाणु त्रिविम में बहुत समीप आ जाएँ जिससे उनके बीच की लंडन अन्योन्यक्रियाएँ महत्वपूर्ण हो जाएँ। ऐसी अन्योन्य क्रियाओं से उत्पन्न प्रभावों को त्रिविम विन्यासी प्रभाव (steric effects) कहते हैं।

अब हम एक इलेक्ट्रॉनिक प्रभाव के अध्ययन से चर्चा आरंभ करेंगे जिसे प्रेरणिक प्रभाव (inductive effect) कहते हैं।

5.4.1 प्रेरणिक प्रभाव

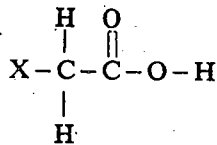
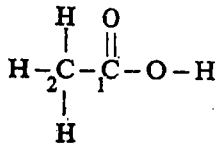
आप इस तथ्य से परिचित हैं कि जब दो भिन्न परमाणु सहसंयोजी आबंध बनाते हैं तो इलेक्ट्रॉनों का सहभाजित युग्म ऋण विद्युती परमाणु द्वारा अधिक कर्षित (pulled) होता है। इस असमान इलेक्ट्रॉन वितरण से आवेश का आंशिक पृथक्करण हो जाता है और इससे ऐसा द्विध्रुव प्राप्त होता है जिसमें एक परमाणु पर आंशिक धनात्मक आवेश और दूसरे परमाणु (अधिक ऋण विद्युती) पर आंशिक ऋणात्मक आवेश होता है। आबंध के ऐसे ध्रुवण (polarisation) के प्रभाव को निकटवर्ती समूह भी अनुभव करते हैं। इस प्रकार, σ आबंधों द्वारा परस्पर जुड़े परमाणुओं की श्रृंखला में आवेश के संरचण की परिघटना को प्रेरणिक प्रभाव कहते हैं।



X का प्रेरणिक प्रभाव

ध्यान दें कि प्रेरणिक प्रभाव, स्थायी प्रभाव होता है।

आइए, अब यह देखें कि प्रेरणिक प्रभाव के कारण अणु की अम्लता अथवा क्षारकता में परिवर्तन कैसे होता है। इसके लिए आइए, एथेनोइक अम्ल का उदाहरण लें, जिसकी संरचना नीचे दी गई है।



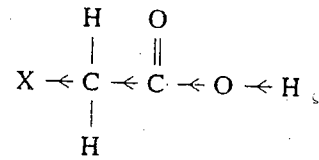
एथेनोइक अम्ल
 pK_a 4.76

प्रतिस्थापित एथेनोइक अम्ल

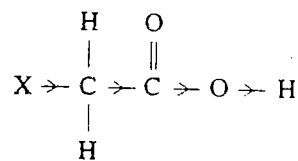
यदि C-2 कार्बन परमाणु के साथ संलग्न एक हाइड्रोजन परमाणु को X द्वारा प्रतिस्थापित किया जाए तो प्रतिस्थापी समूह का प्रभाव O-H आबंध के इलेक्ट्रॉन घनत्व पर पड़ सकता है जिससे अणु की अम्लता में परिवर्तन हो सकता है। यदि प्रतिस्थापी X इलेक्ट्रॉन अपनयनी (electron withdrawing) होगा तो इलेक्ट्रॉन घनत्व घट जाएगा और यदि वह इलेक्ट्रॉन दाता होगा तो इलेक्ट्रॉन घनत्व बढ़ जाएगा। यदि O और H परमाणुओं द्वारा बनाए गए आबंध के बीच से इलेक्ट्रॉन घनत्व घट जाता है तो हाइड्रोजन के H⁺ आयन के रूप में निकलने में आसानी होती है जिससे अणु की अम्लता बढ़ जाती है। दूसरी ओर, O और H परमाणुओं के बीच बने आबंध पर इलेक्ट्रॉन घनत्व के बढ़ जाने से प्रोटॉन के मुक्त होने में कठिनाई होगी जिससे अम्लता घट जाएगी।


यह कहा जाता है कि इलेक्ट्रॉन अपनयक प्रतिस्थापियों का -I (प्रेरणिक) प्रभाव होता है और इलेक्ट्रॉन दाता प्रतिस्थापियों का +I प्रेरणिक प्रभाव होता है। इन दो वर्गों से संबंधित प्रतिस्थापियों के कुछ उदाहरण सारणी 5.2 में दिए गए हैं।

i) जब प्रतिस्थापी X इलेक्ट्रॉन अपनयनी होगा तो उससे H पर इलेक्ट्रॉन घनत्व घट जाएगा जैसाकि नीचे दिखाया गया है।



ii) जब प्रतिस्थापी X इलेक्ट्रॉन दाता होगा तो उससे H पर इलेक्ट्रॉन घनत्व बढ़ जाएगा, जैसाकि नीचे दिखाया गया है :



इलेक्ट्रॉन दाता प्रतिस्थापी (+I)	इलेक्ट्रॉन अपनयक प्रतिस्थापी (-I)	
$-O^-$	$-F$	$-CO_2H$ 
$-CH_3$	$-Cl$	$-CO_2R$ $-N^+$
$-CO_2^-$	$-Br$	$-C(=O)-$
	$-I$	$-C \equiv N$
	$-OR$	$-NO_2$
	$-OH$	$-SO_2-$
	$-N^+$	$-C=C-$
	$-SR$	$-C \equiv C-$
	$-SH$	

प्रतिस्थापित अम्लों की अम्लता पर इन प्रतिस्थापियों के प्रभाव को, उनके pK_a मानों के शब्दों में, सारणी 5.3 में दिखाया गया है।

सारणी 5.3: 298 K पर जल में नियंत्रित कुछ प्रतिस्थापित अम्लों के pK_a मान

नाम	संरचना	pK_a
एथेनोइक अम्ल	$\begin{array}{c} O \\ \\ CH_2COH \\ \\ H \end{array}$	4.76
प्रोपेनोइक अम्ल	$\begin{array}{c} O \\ \\ CH_2COH \\ \\ CH_3 \end{array}$	4.87
फ्लूरोएथेनोइक अम्ल	$\begin{array}{c} O \\ \\ CH_2COH \\ \\ F \end{array}$	2.59
क्लोरोएथेनोइक अम्ल	$\begin{array}{c} O \\ \\ CH_2COH \\ \\ Cl \end{array}$	2.86
ब्रोमोएथेनोइक अम्ल	$\begin{array}{c} O \\ \\ CH_2COH \\ \\ Br \end{array}$	2.90
आयोडोएथेनोइक अम्ल	$\begin{array}{c} O \\ \\ CH_2COH \\ \\ I \end{array}$	3.17

सारणी 5.3 में एथेनोइक अम्ल की तुलना में प्रोपेनोइक अम्ल की घटती अम्लता (अधिक pK_a मान) को दिखाया गया है। उल्लेखनीय है कि एथेनोइक अम्ल में H के स्थान पर प्रोपेनोइक अम्ल में मेथिल समूह है। मेथिल समूह इलेक्ट्रॉन दाता होता है, इसलिए उसका +I प्रभाव होता है जिससे अम्लता घट जाती है।

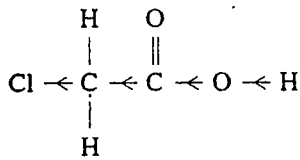
इन प्रतिस्थापियों की संख्या में वृद्धि से उनका प्रेरणिक प्रभाव और भी बढ़ जाता है जिसे सारणी 5.4 में निरूपित किया गया है।

सारणी 5.4 : एथेनोइक अम्ल की अम्लता पर क्लोरिन प्रतिस्थापियों की संख्या में वृद्धि का प्रभाव

अम्ल	संरचना	pK _a
एथेनोइक अम्ल	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	4.76
मोनोक्लोरोएथेनोइक अम्ल	$\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	2.86
डाइक्लोरोएथेनोइक अम्ल	$\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{Cl}-\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	1.30
ट्राइक्लोरोएथेनोइक अम्ल	$\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{Cl}-\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{H} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	0.65

मोनोक्लोरोएथेनोइक अम्ल में, एथेनोइक अम्ल के मेथिल समूह के तीन हाइड्रोजन परमाणुओं में से एक इलेक्ट्रॉन अपनयक क्लोरिन परमाणु द्वारा प्रतिस्थापित होता है। इसलिए, C-Cl आबंध को बनाने वाला इलेक्ट्रॉन युग्म, क्लोरिन परमाणु के अधिक निकट आ जाता है। यह प्रभाव σ आबंध बनाने वाले अन्य

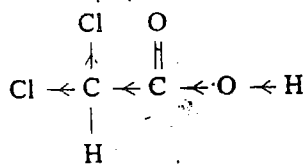
परमाणुओं द्वारा $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{H}$ समूह के $-\text{O}-\text{H}$ आबंध को संचरित हो जाता है। इसके कारण $\text{O}-\text{H}$ आबंध बनाने वाले इलेक्ट्रॉन आक्सीजन परमाणु की ओर विस्थापित हो जाते हैं, जैसाकि नीचे दिखाया गया है,



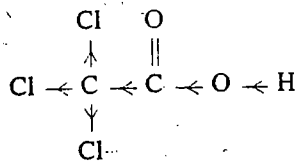
मोनोक्लोरोएथेनोइक अम्ल

क्लोरीन परमाणु द्वारा इस प्रकार के इलेक्ट्रॉन अपनयन से प्रोटॉन के अलग होने में सहायता मिलती है, इसलिए एथेनोइक अम्ल की तुलना में मोनोक्लोरोएथेनोइक अम्ल के अम्लीय लक्षण में वृद्धि हो जाती है।

डाइ-और ट्राइक्लोरो- एथेनोइक अम्लों में दूसरे और तीसरे क्लोरिन परमाणुओं की उपस्थिति से $\text{O}-\text{H}$



डाइक्लोरोएथेनोइक अम्ल



ट्राइक्लोरोएथेनोइक अम्ल

आबंध के हाइड्रोजन परमाणु से इलेक्ट्रॉनों का अपनयन और अधिक होता है जिससे एथेनोइक अम्ल अथवा मोनोक्लोरोएथेनोइक अम्ल की तुलना में, इन यौगिकों की अम्लता में और भी वृद्धि हो जाती है। अतः इन यौगिकों को अम्लता के बढ़ते क्रम में इस प्रकार रखा जा सकता है: एथेनोइक अम्ल < क्लोरोएथेनोइक अम्ल < डाइक्लोरोएथेनोइक अम्ल < ट्राइक्लोरोएथेनोइक अम्ल।

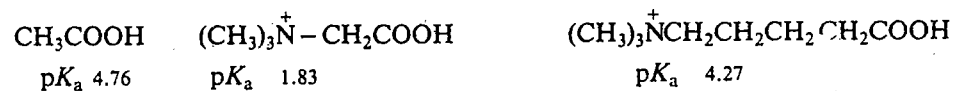
किसी अणु में इलेक्ट्रॉन अपनयक प्रतिस्थापियों की स्थिति का भी उसके अम्लीय लक्षण पर प्रभाव पड़ता है जिसे सारणी 5.5 में समावयवी मोनोक्लोरोब्यूटेनोइक अम्लों के pK_a मानों द्वारा दिखाया गया है।

सारणी 5.5 : अम्लता पर प्रतिस्थापी की स्थिति का प्रभाव

नाम	संरचना	pK_a
ब्यूटेनोइक अम्ल	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\overset{\text{O}}{\parallel}\text{COH}$	4.82
2-क्लोरोब्यूटेनोइक अम्ल	$\text{CH}_3\text{CH}_2\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{COH}$	2.86
3-क्लोरोब्यूटेनोइक अम्ल	$\text{CH}_3\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}\text{CH}_2\overset{\text{O}}{\parallel}\text{COH}$	4.05
4-क्लोरोब्यूटेनोइक अम्ल	$\underset{\text{Cl}}{\text{CH}_2}\text{CH}_2\text{CH}_2\overset{\text{O}}{\parallel}\text{COH}$	4.52

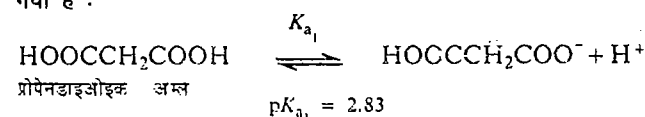
यद्यपि इन यौगिकों में एक क्लोरीन परमाणु ने एक हाइड्रोजन परमाणु को प्रतिस्थापित किया है किन्तु वे भिन्न-भिन्न अम्लताएँ प्रदर्शित करते हैं। उल्लेखनीय है कि जैसे-जैसे अभिक्रिया स्थल (अर्थात् COOH समूह का $\text{O}-\text{H}$ आबंध) से इलेक्ट्रॉन अपनयक क्लोरीन परमाणु की दूरी बढ़ती जाती है, वैसे-वैसे अम्ल की प्रबलता घटती जाती है। इस प्रकार, जब इलेक्ट्रॉन अपनयक क्लोरीन परमाणु, कार्बोक्सिलिक समूह से अगले कार्बन पर उपस्थित रहता है तो अम्ल प्रबलता पर प्रेरणिक प्रभाव का असर सबसे अधिक होता है और दूरी के बढ़ने के साथ वह शीघ्र घट जाता है। श्रृंखला में चौथे कार्बन परमाणु के बाद यह प्रभाव लगभग नगण्य हो जाता है।

जब किसी अणु में धन आवेशित समूह विद्यमान हो तो इसी प्रकार का इलेक्ट्रॉन अपनयन होता है। $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+$, ट्राइमैथिल अमोनियम अथवा $^+\text{NH}_3$ (अमोनियम) जैसे किसी धनात्मक केन्द्र के द्वारा इलेक्ट्रॉनों के अपनयन से प्रोटॉन निकलने में आसानी हो जाती है जिससे अणु के अम्लीय लक्षण में वृद्धि हो जाती है। इसे नीचे दिए गए उदाहरण द्वारा स्पष्ट किया गया है।



उल्लेखनीय है कि यहाँ भी धन आवेशित समूह और कार्बोनिल समूह के बीच दूरी के बढ़ने से प्रेरणिक प्रभाव घट जाता है।

यदि धन आवेशित समूह की उपस्थिति से अणु की अम्लता में वृद्धि होती है तो ऋण आवेशित समूह की उपस्थिति से अम्लता घटनी चाहिए। प्रोपेनडाइऑइक अम्ल के वियोजन पर विचार कीजिए जिसे नीचे दिया गया है :



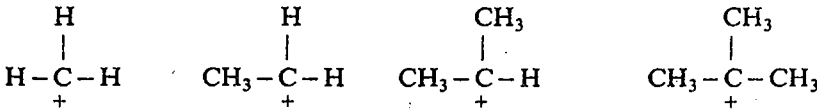
जिसमें K_{a_1} प्रथम वियोजन स्थिरांक (first dissociation constant) है।

यहाँ के दो कार्बोक्सिल समूहों में से एक में से एक प्रोटॉन निकल जाता है। इस वियोजन के वियोजन स्थिरांक को प्रथम वियोजन स्थिरांक कहते हैं जिसे K_{a_1} द्वारा प्रदर्शित किया जाता है। उपर्युक्त वियोजन से प्राप्त ऋणायन का और वियोजन करना कठिन होता है क्योंकि उसमें ऋण आवेशित स्पीशीज से प्रोटॉन को पृथक करना पड़ता है। इसलिए इस चरण में pK_{a_2} का मान 5.69 के बराबर होता है। इसे pK_{a_2} कहते हैं क्योंकि K_{a_2} द्वितीय वियोजन स्थिरांक (second dissociation constant) को व्यक्त करता है।

उपर्युक्त चर्चा के बाद हम कह सकते हैं कि -I प्रभाव वाले प्रतिस्थापी अम्लता को बढ़ाते हैं जबकि +I प्रभाव वाले प्रतिस्थापी अम्लता को कम करते हैं। इस आधार पर, आइए कार्बोधनायनों के स्थायित्व का विश्लेषण करें जो रासायनिक अभिक्रियाओं के दौरान बनने वाले क्रियाशील मध्यवर्ती होते हैं।

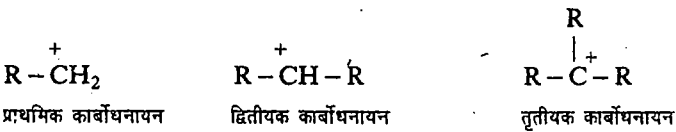
कार्बोधनायनों के आकार से आप परिचित हैं जिसके बारे में आपने इकाई 3 में S_N1 अभिक्रियाओं के त्रिविम रसायन के अंतर्गत अध्ययन किया।

कार्बोधनायनों के निम्नलिखित उदाहरणों को देखिए :



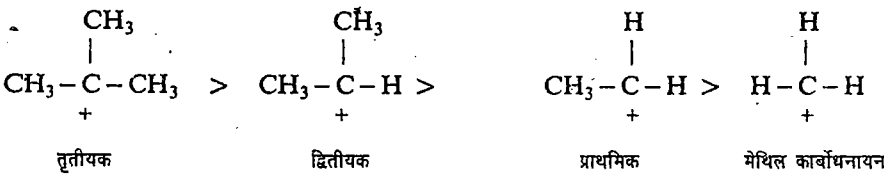
मेथिल कार्बोधनायन प्राथमिक कार्बोधनायन द्वितीयक कार्बोधनायन तृतीयक कार्बोधनायन

कार्बोधनायनों को धन आवेशित कार्बन परमाणु पर ऐल्किल प्रतिस्थापन की मात्रा के अनुसार प्राथमिक, द्वितीयक और तृतीयक कार्बोधनायनों में वर्गीकृत किया जाता है जैसाकि नीचे दिखाया गया है।

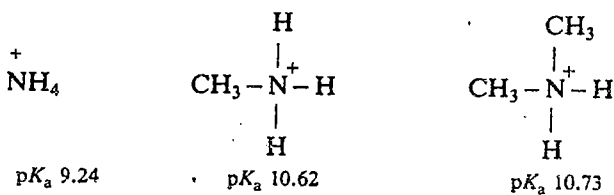


हाँ R ऐल्किल समूह है।

ऐल्किल समूह प्रकृति में इलेक्ट्रॉन दाता होते हैं, इसलिए ऐल्किल समूहों की संख्या में वृद्धि के साथ +I प्रभाव भी बढ़ जाता है। इस प्रकार, कार्बोधनायन में ऐल्किल समूहों की संख्या में वृद्धि से उसके धन आवेश को परिक्षेपित (disperse) करने में सहायता मिलती है। इसलिए, तृतीयक कार्बोधनायन, द्वितीयक कार्बोधनायन से अधिक स्थायी होता है और द्वितीयक कार्बोधनायन, प्राथमिक कार्बोधनायन से अधिक स्थायी होता है। इसलिए उपर्युक्त कार्बोधनायनों को उनके स्थायित्व के क्रम में इस प्रकार रख सकते हैं।



क्योंकि +I प्रभाव वाले प्रतिस्थापी अम्लता को कम कर देते हैं अतः उनकी उपस्थिति से क्षारकता में वृद्धि भी होनी चाहिए। वास्तव में यही होता है। जब अमोनिया के हाइड्रोजन परमाणु क्रमशः मेथिल समूहों द्वारा प्रतिस्थापित होते हैं, तब मेथिलऐमीन, डाइमेथिलऐमीन आदि प्राप्त होते हैं। मेथिल समूहों की संख्या में वृद्धि के साथ उनकी क्षारकता बढ़ती जाती है जैसाकि नीचे उनके संयुग्मी अम्लों के pK_a मानों से प्रदर्शित होता है।



तृतीयक ऐमीनों की क्षारकता की चर्चा उपभाग 5.4.5 में की जाएगी।

अभी तक आप अणुओं की अम्लता और क्षारकता पर विभिन्न प्रतिस्थापियों के प्रेरणिक प्रभाव का अध्ययन कर रहे थे। वास्तव में प्रेरणिक प्रभाव का H-A आबंध के इलेक्ट्रॉन घनत्व पर असर पड़ता है। HA अम्ल से प्रोटॉनों के मोचन (release) को प्रभावित करने वाला दूसरा कारक ऋणायन A^- का स्थायित्व है

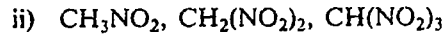
जो अम्ल HA से प्रोटॉन के निकलने से प्राप्त होता है। इसका अध्ययन आप अगले उपभाग में करेंगे। अब आप निम्नलिखित बोध प्रश्न का उत्तर दीजिए।

बोध प्रश्न 3

क) निम्नलिखित यौगिकों को उनकी अम्ल प्रबलता के घटते क्रम में लिखिए। अपने उत्तर की सकारण पुष्टि कीजिए।



.....

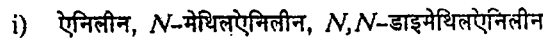


.....

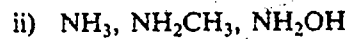


.....

ख) निम्नलिखित यौगिकों को उनकी क्षारक-प्रबलता के घटते क्रम में लिखिए, अपने उत्तर के लिए कारण भी बताइए।



.....



.....

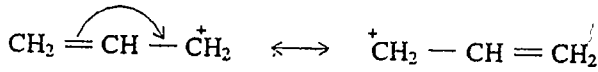
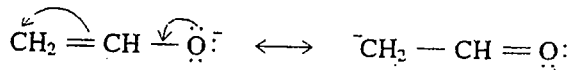
5.4.2 अनुनादी प्रभाव

HA अम्ल की तुलना में A^- ऋणायन को स्थायी बनाने वाले अन्य कारकों में एक कारक अनुनादी प्रभाव (resonance effect) है। आइए, पहले अनुनाद (resonance) संबंधी मूल धारणाओं को दोहराएँ जिनके बारे में आपने “परमाणु और अणु” पाठ्यक्रम के अंतर्गत खंड 1 की इकाई 4 में पढ़ा। उसके बाद हम अणुओं की अम्लता और क्षारकता पर अनुनाद के प्रभाव की चर्चा करेंगे।

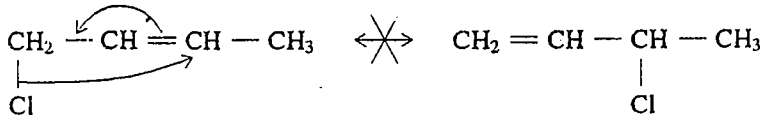
अनुनाद

आप जानते हैं कि कुछ सहसंयोजी अणुओं अथवा आयनों को एक लूइस संरचना द्वारा संतोषजनक रूप से निरूपित नहीं किया जा सकता है। इसलिए, ऐसी स्पीशीज़ के लिए एक से अधिक लूइस संरचनाएँ संभव होती हैं। इस लूइस संरचनाओं को अनुनादी संरचनाएँ (resonance structures) अथवा अनुनादी अंशदाता (resonance contributor) कहते हैं और वास्तविक अणु अथवा आयन को इन संरचनाओं का अनुनादी संकर (resonance hybrid) कहा जाता है। हम अनेक अणुओं की अनुनादी संरचनाओं का उनकी अभिक्रियाशीलता की व्याख्या करने में प्रयोग करेंगे, अतः हमें अणु की सभी संभावित अनुनादी संरचनाओं को लिखने में समर्थ होना चाहिए। इसके लिए कुछ नियमों का अनुसरण करना होता है जो इस प्रकार हैं :

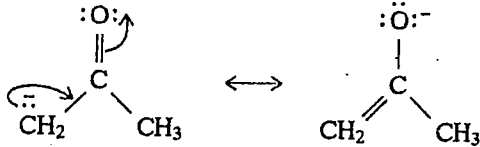
- 1) केवल अनाबंधी इलेक्ट्रॉन और बहु-आबंध बनाने वाले इलेक्ट्रॉन ही एक अनुनादी अंशदाता से दूसरे अनुनादी अंशदाता में स्थिति बदलते हैं। एकल सहसंयोजी आबंधों के इलेक्ट्रॉन इसमें शामिल नहीं होते हैं। यह नीचे के उदाहरणों में दिखाया गया है :



- 2) विभिन्न अनुनादी अंशदाताओं में विभिन्न परमाणुओं के नाभिक समान स्थानों पर होते हैं। इसलिए नीचे दी गई संरचनाएँ, अनुनादी संरचनाएँ नहीं हैं क्योंकि उनमें क्लोरिन परमाणु की स्थिति भिन्न-भिन्न है।

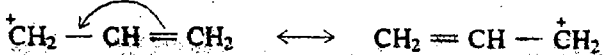


- 3) सभी अनुनादी अंशदाताओं में युग्मित और अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों की संख्या समान होनी चाहिए। इसे नीचे दर्शाया गया है:

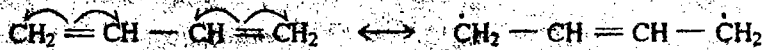


यह जानना आवश्यक है कि पृथक अनुनादी संरचनाएँ, वास्तविक नहीं होती हैं और वास्तविक यौगिक विभिन्न अनुनादी अंशदाताओं का मिश्रण नहीं होता है बल्कि वह इन संरचनाओं का भारित औसत (weighted average) होता है। जब हम भारित औसत शब्दों का प्रयोग करते हैं तो उसका अर्थ है कि कुछ अनुनादी संरचनाएँ दूसरों से अधिक महत्वपूर्ण हैं, इसलिए संकर-संरचना में उनका योगदान अधिक होता है। किंतु यह कैसे ज्ञात करें कि कौन सी संरचना दूसरी संरचनाओं से अधिक महत्वपूर्ण है। विभिन्न अनुनादी संरचनाओं के आपेक्षिक महत्व का मूल्यांकन करने के लिए प्रत्येक संरचना को पृथक स्पीशीज़ मान कर उनके स्थायित्वों की तुलना की जाती है। दूसरे शब्दों में, हम प्रत्येक अनुनादी संरचना को वास्तविक मानते हैं। इस प्रकार, सबसे अधिक स्थायी संरचनाएँ सबसे अधिक महत्वपूर्ण होती हैं। अनुनादी संरचनाओं के आपेक्षिक महत्व को निर्धारित करने के लिए नीचे कुछ सिद्धांत दिए गए हैं:

- 1) समान अनुनादी संरचनाओं का समान महत्व होता है तथा वे अणु की वास्तविक संरचना के लिए समान योगदान करती हैं। उदाहरण के लिए, निम्नलिखित अनुनादी संरचनाएँ अणु की वास्तविक संरचना में बराबर योगदान करती हैं।

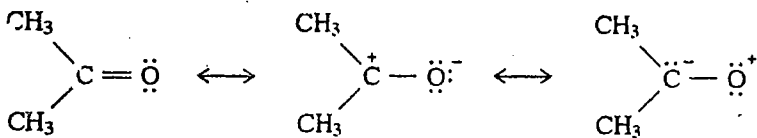


- 2) जिन अनुनादी अंशदाताओं में आबंधों की संख्या अधिक होती है, वे अधिक महत्वपूर्ण होते हैं। इस प्रकार, निम्नलिखित अनुनादी संरचनाओं में बाएँ हाथ की ओर वाली संरचना अधिक महत्वपूर्ण है।



अधिक महत्वपूर्ण

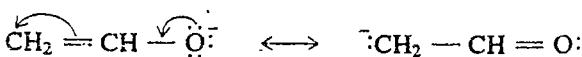
- 3) कम अबंध बिना पृथक्करण आवेश वाले अनुनादी अंशदाता, बहुत अधिक आवेश पृथक्करण वाले अंशदाताओं की अपेक्षा अधिक महत्वपूर्ण होते हैं। इसलिए नीचे दी गई तीन अनुनादी संरचनाओं में पहली सबसे अधिक महत्वपूर्ण है।



सबसे अधिक महत्वपूर्ण

- 4) जिन अनुनादी अंशदाताओं में आवेश का पृथक्करण होता है, उनमें जिसके अधिक ऋण विद्युती परमाणु पर ऋण आवेश होता है, वह अधिक महत्वपूर्ण होता है।

इसलिए निम्नलिखित दो अनुनादी संरचनाओं में से जिसमें अधिक ऋण विद्युती ऑक्सीजन परमाणु पर ऋण आवेश होता है, वह अधिक महत्वपूर्ण है।



अधिक महत्वपूर्ण

यह ध्यान देने योग्य है कि दो सिरों वाले तीर (\curvearrowright) का प्रयोग अनुनादी अंशदाताओं का व्यक्त करने के लिए किया जाता है। आपको स्पष्ट होना चाहिए कि इसका अर्थ यह नहीं है कि अनुनादी अंशदाता द्रुत साम्य में होते हैं। किंतु इसका यह अर्थ होता है कि वास्तविक अणु की एक संरचना होती है जिसमें अनेक अनुनादी अंशदाताओं का योगदान होता है।

एक शीर्ष वाला तीर इलेक्ट्रॉन की गति को व्यक्त करता है।

- 5) जिन अनुनादी संरचनाओं में, आवर्त सारणी के दूसरे आवर्त के तत्वों के परमाणुओं में आठ इलेक्ट्रॉन होते हैं, वे उन अनुनादी संरचनाओं की तुलना में अधिक महत्वपूर्ण होते हैं जिनमें इन परमाणुओं में आठ से कम इलेक्ट्रॉन होते हैं।
- 6) जो अनुनादी संरचनाएँ आवेश अथवा अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों के अस्थानीकरण (delocalisation) में सहायक होती हैं, वे महत्वपूर्ण होती हैं।

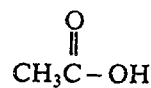
विभिन्न अनुनादी संरचनाओं का आपेक्षिक महत्व कैसे नियत किया जाता है, यह जान लेने के बाद, आइए अब इस बात पर विचार करें कि अणु के स्थायित्व का निर्णय करने में अनुनादी संरचनाएँ क्यों महत्वपूर्ण होती हैं। किसी अणु की अनुनादी संरचनाएँ, कक्षीय अतिव्यापन (orbital overlap) से संलग्न अतिरिक्त आबंधन का सांकेतिक निरूपण होती है। इसलिए महत्वपूर्ण अनुनादी संरचनाओं की संख्या जितनी अधिक होगी, वास्तविक अणु का स्थायित्व उतना ही अधिक होगा। अनुनाद के कारण उत्पन्न इस स्थायित्व को अनुनाद-ऊर्जा (resonance energy) के रूप में मापा जाता है। अनुनाद-ऊर्जा, वास्तविक अणु और उसकी सर्वोत्तम अनुनाद संरचना के बीच का ऊर्जा-अंतर होता है।

सारणी 5.6 में उन विभिन्न समूहों की सूची दी गई है, जो अनुनाद के कारण इलेक्ट्रॉन देते हैं अथवा उनका अपनयन करते हैं। अनुनाद के कारण जो समूह इलेक्ट्रॉन देते हैं उन्हें +R समूह कहते हैं। +R समूहों के कुछ उदाहरण इस प्रकार हैं : हाइड्रॉक्सी (-OH), ऐमीनो (-NH₂), ऐल्कोक्सी (-OR), हैलोजन (-X) और ऐल्किलऐमीनो (-NHR और -NR₂) समूह। दूसरी ओर जो समूह, अनुनाद द्वारा इलेक्ट्रॉनों का अपनयन करते हैं उन्हें -R समूह कहते हैं। -R समूहों के उदाहरण हैं : नाइट्रो (-NO₂), सायनो (-C≡N), कार्बोनिल (>C=O), सल्फोनिक (-SO₃H) समूह आदि।

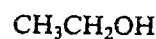
सारणी 5.6 : विभिन्न समूहों के अनुनादी प्रभावी

इलेक्ट्रॉन दाता समूह +R	इलेक्ट्रॉन अपनयक समूह -R
-F	-C≡N
-Cl	O \parallel -C-
-Br	-SO ₂ -
-I	>NO_2
-O ⁻	
-OR	
-OH	
O \parallel -O-C-R	
-N \langle	
-SR	
-SH	
-CH ₃	

आइए, अब यह पढ़ें कि अनुनाद विभिन्न अणुओं की अम्लता और क्षारकता को कैसे प्रभावित करता है। एथेनोइक अम्ल और एथानॉल के pK_a मानों पर विचार कीजिए जिन्हें नीचे दिया गया है :



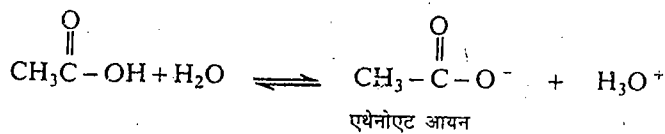
एथेनोइक अम्ल
pK_a 4.76



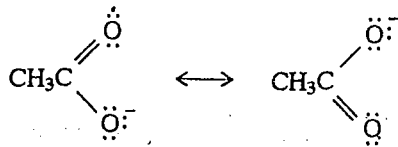
एथानॉल
pK_a 17

आइए, अब इन यौगिकों के वियोजन पर विचार करें जिसे नीचे दिया गया है :

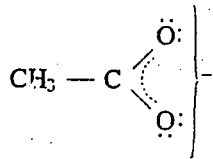
संरचना-अभिक्रियाशीलता संबंध



हम देखते हैं कि एथेनोइक अम्ल के ऋणायन को निम्नलिखित दो अनुनादी संरचनाओं के अनुनादी संकर के रूप में निरूपित किया जा सकता है।



इन दो संरचनाओं के तुल्य होने के कारण उनका ऋणायन की वास्तविक संरचना में बराबर योगदान होता है। अतः ऋणायन की वास्तविक संरचना को इस प्रकार दिखाया जा सकता है :

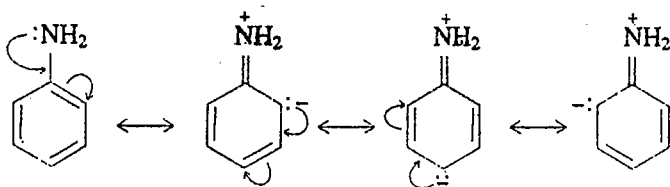


इस प्रकार हम कह सकते हैं कि एथेनोएट ऋणायन में आवेश किसी एक ऑक्सीजन परमाणु में स्थानीकृत (localised) नहीं है, बल्कि दोनों ऑक्सीजन परमाणुओं में समान रूप से वितरित है अथवा अस्थानीकृत (delocalised) है। अस्थानीकरण से उत्पन्न इस आवेश के परिक्षेपण (dispersal of charge) के कारण ऋणायन को स्थायित्व प्राप्त होता है। किन्तु आवेश के अस्थानीकरण से इलेक्ट्रॉनों की उपलब्धता कम हो जाती है, जिससे ऋणायन की क्षारकता कम हो जाती है। इसलिए साम्य दायीं ओर रहता है जिससे अम्ल का वियोजन होता है।

इसी प्रकार का अनुनादी स्थायीकरण एथॉक्साइड आयन में संभव नहीं है क्योंकि वह केवल तब होता है, जब निकाय में π इलेक्ट्रॉन उपस्थित हों। एथॉक्साइड ऋणायन में अनुनादी स्थायीकरण की अनुपस्थिति के कारण एथानॉल, एथेनोइक अम्ल से कम अम्लीय होता है।

फ़ीनॉल की अम्लता की व्याख्या भी अनुनादी परिघटना द्वारा की जा सकती है जिसका अध्ययन आप इकाई 12 में करेंगे। किंतु इकाई 9 में आप एरोमैटिक यौगिकों की अभिक्रियाशीलता पर अनुनाद के प्रभाव का अध्ययन करेंगे।

अम्लता के समान, यौगिकों की क्षारकता पर भी अनुनाद का प्रभाव पड़ता है। उदाहरण के लिए, ऐनिलीन में ऐरिल समूह के इलेक्ट्रॉन अपनयक स्वभाव के अतिरिक्त निम्नलिखित अनुनादी संरचनाएँ संभव हैं।



ऐनिलीन

इन अनुनादी संरचनाओं से स्पष्ट रूप से प्रदर्शित होता है कि नाइट्रोजन परमाणु के अनाबंधी इलेक्ट्रॉन, एरोमैटिक वलय में अस्थानीकृत रहते हैं। इस प्रकार, नाइट्रोजन परमाणु पर इलेक्ट्रॉन घनत्व कम हो जाता है जिसके कारण अमोनिया की तुलना में ऐनिलीन की क्षारकता कम होती है।

अनुनाद के बारे में अपनी जानकारी की जाँच करने के लिए निम्नलिखित बोध प्रश्न का उत्तर दीजिए।

बोध प्रश्न 4

निम्नलिखित स्पीशीज की अनुनादी संरचनाएँ लिखिए ताकि उनके लिए दिए गए तथ्यों को युक्तिसंगत बताया जा सके।

इस उपभाग में जिन अनुनादी संरचनाओं की चर्चा की गई है, उनमें कुछ में π इलेक्ट्रॉन सम्मिलित होते हैं और कुछ में अनाबंधित इलेक्ट्रॉन सम्मिलित होते हैं। अगले उपभाग में आप अति संयुग्मन के बारे में पढ़ेंगे जिसमें π और σ इलेक्ट्रॉन भाग लेते हैं।

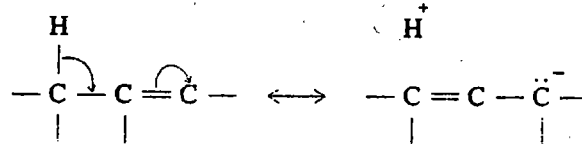
क) $H_2C=O^+-H$ फॉर्मिलिडहाइड का संयुग्मा अम्ल है और इसमें कार्बन परमाणु पर पर्याप्त धन आवेश होता है।

ख) एसीटोनाइड्राइल ऑक्साइड, $H_3C-C=N^+-O^-$ में आंतरिक कार्बन लूइस अम्ल की भांति कार्य कर सकता है।

अब हम अनुनाद के एक विशेष मामले का अध्ययन करेंगे जिसे अति संयुग्मन (hyperconjugation) कहते हैं।

5.4.3 अति संयुग्मन

अति संयुग्मन में सिग्मा इलेक्ट्रॉनों का संलग्न पाई इलेक्ट्रॉनों के साथ संयुग्मन होता है जैसाकि नीचे दिखाया गया है:



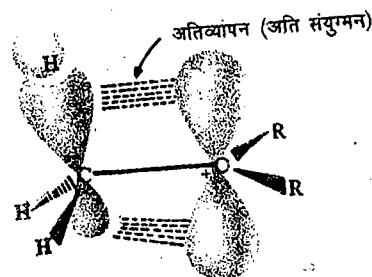
अति संयुग्मन जिसमें हाइड्रोजन सम्मिलित रहते हैं, सबसे अधिक पाया जाता है।

अतः इसे $\sigma-\pi$ संयुग्मन भी कहते हैं।

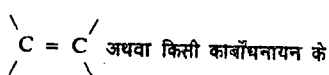
इस प्रकार के अस्थानीकरण से ऐसी स्थिति प्राप्त होती है जब अणु के हाइड्रोजन और कार्बन परमाणु के बीच कोई आबंध नहीं होता है। इसलिए इसे शून्य-आबंध अनुनाद (no bond resonance) भी कहते हैं। स्मरणीय है कि प्रोटॉन अपना स्थान नहीं छोड़ता है और क्योंकि नाभिक अथवा परमाणु अपनी स्थितियाँ नहीं बदलते हैं इसलिए अति संयुग्मन, अनुनाद के समान ही हो जाता है। अति संयुग्मन से भी आवेश का अस्थानीकरण होता है जिसे अब आप कार्बोधनायनों के मामले में पढ़ेंगे। पहले कार्बोधनायनों के स्थायित्व की व्याख्या ऐल्किल समूहों के प्रेरणिक प्रभाव के आधार पर की गई थी। आइए, प्राथमिक कार्बोधनायन पर फिर से विचार करें जिसे नीचे चित्र 5.1 में दिखाया गया है।

प्रयोग कार्य

इस कार्बोधनायन का मॉडल बनाइए और देखिए कि ऐसा अतिव्यापन संभव है जैसाकि यहाँ दिखाया गया है।

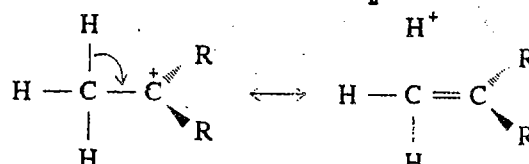


चित्र 5.1 : कार्बोधनायन में अति संयुग्मन।



निकटवर्ती C-H आबंध को α -C-H आबंध कहते हैं।

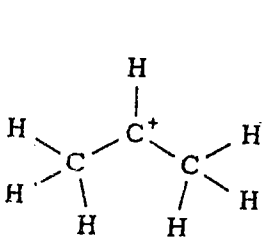
उपर्युक्त संरचना से स्पष्ट है कि α -C-H आबंध बनाने वाले इलेक्ट्रॉन, धन आवेश युक्त कार्बन परमाणु के रिक्त p कक्षक से अतिव्यापन कर सकते हैं। इस प्रकार उत्पन्न अति संयुग्मन को इस प्रकार निरूपित कर सकते हैं:



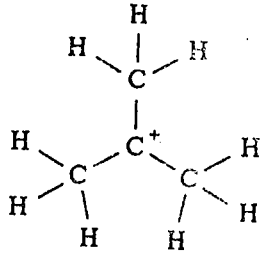
उल्लेख है कि अति संयुग्मन से न्यून इलेक्ट्रॉन कार्बन आर उसके निकटवर्ती कार्बन परमाणु के बीच कुछ अतिरिक्त आबंधन उत्पन्न हो जाता है। इसलिए अति संयुग्मन से धन आवेश के अस्थानीकरण द्वारा कार्बोधनायन का स्थायीकरण हो जाता है। स्पष्ट है कि अति संयुग्मन में भाग लेने वाले $\alpha-C-H$ आबंधों की संख्या जितनी अधिक होगी, कार्बोधनायन उतना ही अधिक स्थायी होगा। आप देख सकते हैं कि ऊपर दिए गए प्राथमिक कार्बोधनायन में ऐसे तीन $\alpha-C-H$ आबंध हैं। आइए, अब द्वितीयक और तृतीयक कार्बोधनायनों को देखें।

परमाणु परमाणुसमता सम्य

अति संयुग्मन होने के लिए धन आवेशित कार्बन के निकटवर्ती प्रतिस्थापी में पूरित (filled) σ कक्षक होना चाहिए जो धन आवेश वाले कार्बन परमाणु के रिक्त p कक्षक के साथ अतिव्यापन के लिए उपलब्ध हो।



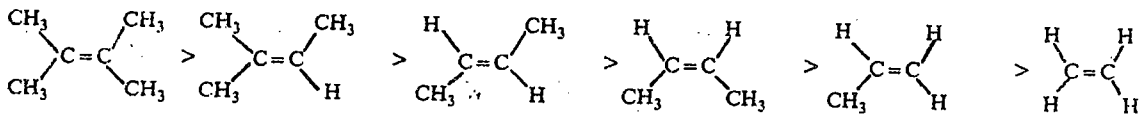
द्वितीयक कार्बोधनायन
6 $\alpha-C-H$ आबंध



तृतीयक कार्बोधनायन
9 $\alpha-C-H$ आबंध

द्वितीयक कार्बोधनायन में 6 $\alpha-C-H$ आबंध हैं जो अति संयुग्मन में भाग ले सकते हैं, जबकि तृतीयक कार्बोधनायन में 9 $\alpha-C-H$ आबंध हैं। निश्चय ही द्वितीयक कार्बोधनायन की अपेक्षा तृतीयक कार्बोधनायन में आवेश का अधिक अस्थानीकरण संभव है और द्वितीयक कार्बोधनायन में प्राथमिक कार्बोधनायन से अधिक अस्थानीकरण संभव है। इसलिए तृतीयक कार्बोधनायन, द्वितीयक कार्बोधनायन से अधिक स्थायी होता है और द्वितीयक कार्बोधनायन प्राथमिक कार्बोधनायन से अधिक स्थायी होता है।

अति संयुग्मन के प्रयोग से प्रतिस्थापित ऐल्कीनों के आपेक्षिक स्थायित्वों की व्याख्या भी की जा सकती है। नीचे दी गई कुछ ऐल्कीनों के स्थायित्व-क्रम पर विचार कीजिए।



12 $\alpha-C-H$ आबंध
वहु: प्रतिस्थापित

9 $\alpha-C-H$ आबंध
त्रिप्रतिस्थापित

द्वान्त
6 $\alpha-C-H$ आबंध
द्विप्रतिस्थापित

सिस

3 $\alpha-C-H$ आबंध
एक प्रतिस्थापित

कोई आबंध नहीं, कोई
अति संयुग्मन नहीं
अप्रतिस्थापित

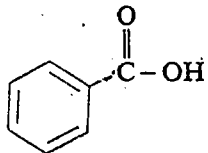
आप देख सकते हैं कि ऐल्कीन में अति संयुग्मन में भाग लेने वाले $\alpha-C-H$ आबंधों की संख्या जितनी अधिक होगी उतना ही स्थायित्व उतना ही अधिक होगा।

इस दृश्य के बावजूद कि अति संयुग्मन का प्रयोग अन्यथा असंबंधित अनेक परिघटनाओं की व्याख्या करने के लिए हो सकता है, वह विवादास्पद है क्योंकि इसमें प्रबल सिग्मा आबंध के बदले दुर्बल पाई आबंध बनता है।

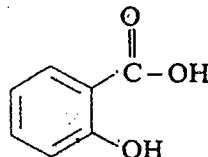
अनुनाद के अतिरिक्त, ऋणायन A^- के स्थायित्व में योगदान करने वाला अन्य कारक हाइड्रोजन आबंधन है जिसके वारे में आप अब पढ़ेंगे।

5.4.4 हाइड्रोजन आबंधन

इस खंड की इकाई 4 से आप हाइड्रोजन आबंधन की संकल्पना से परिचित हैं। यदि आप बेन्जोइक अम्ल और सैलिसिलिक अम्ल के pK_a मानों का विश्लेषण करें, जिन्हें कि नीचे दिया गया है।



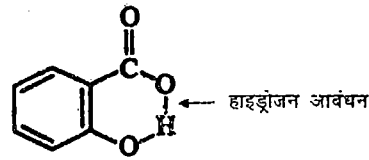
बेन्जोइक अम्ल
 pK_a 4.2



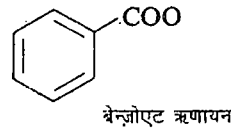
सैलिसिलिक अम्ल
 pK_a 2.98

हाइड्रोजन आबंधन, आवेश के अस्थानीकरण द्वारा ऋणायन को स्थायीकृत कर देता है।

तब आप यह निष्कर्ष निकालेंगे कि बेन्जोइक अम्ल की अपेक्षा सैलिसिलिक अम्ल बहुत अधिक अम्लीय है। इसका कारण यह है कि सैलिसिलिक अम्ल से बना ऋणायन हाइड्रोजन आबंधन द्वारा स्थायीकृत हो जाता है।



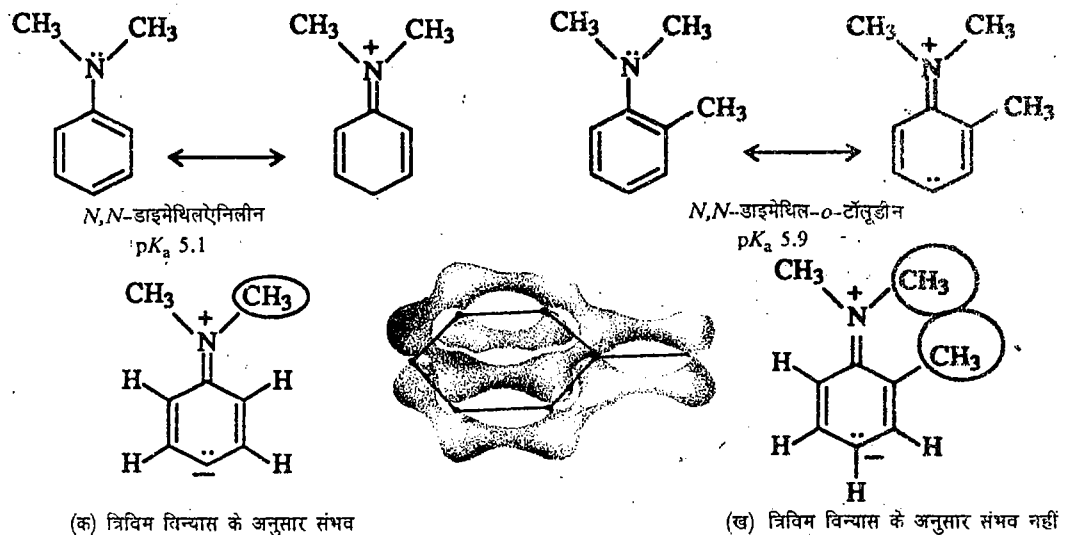
बेन्जोएट ऋणायन के लिए इस प्रकार का स्थायीकरण संभव नहीं है। इसलिए सैलिसिलिक अम्ल की अपेक्षा बेन्जोइक अम्ल कम अम्लीय होता है।



आगामी उपभाग में आप आण्विक अभिक्रियाशीलता पर त्रिविम विन्यासी प्रभाव (steric effect) के बारे में पढ़ेंगे।

5.4.5 त्रिविम विन्यासी प्रभाव

समूहों के बीच त्रिविम अन्योन्यक्रियाओं से उत्पन्न प्रभाव को त्रिविम विन्यासी प्रभाव (steric effect) कहते हैं। ज्यामितीय समावयवों और कॉन्फॉर्मेशनी समावयवों के स्थायित्व पर ऐसी अन्योन्यक्रियाओं के प्रभाव के बारे में आप पहले ही पढ़ चुके हैं। इकाई 2 में ज्यामितीय समावयवों के अंतर्गत आपने पढ़ा कि सिस समावयव की अपेक्षा ट्रान्स समावयव अधिक स्थायी होता है। इकाई 3 में आपने पढ़ा कि ग्रसित कॉन्फॉर्मेशन की अपेक्षा सांतरित कॉन्फॉर्मेशन अधिक स्थायी होती है। अम्ल-क्षारक व्यवहार अथवा आण्विक अभिक्रियाशीलता का संबंध इलेक्ट्रॉनों की उपलब्धता से होता है, अतः त्रिविम विन्यासी कारक भी आण्विक अभिक्रियाशीलता को प्रभावित कर सकते हैं। उदाहरण के लिए, वे आवेश के अस्थानीकरण में बाधा उत्पन्न कर सकते हैं जैसाकि *N,N*-डाइमेथिल-*o*-टॉलूडीन में होता है जैसाकि चित्र 5.2 (क) में *N,N*-डाइमेथिलएनिलीन की संरचना में दिखाया गया है।



चित्र 5.2 : (क) *N,N*-डाइमेथिलएनिलीन के नाइट्रोजन के अनाबंधी इलेक्ट्रॉनों का एरोमैटिक वलय में अस्थानीकरण।

(ख) ऐसा अस्थानीकरण *N,N*-डाइमेथिल-*o*-टॉलूडीन में संभव नहीं है।

नाइट्रोजन पर अनाबंधित इलेक्ट्रॉन युग्म के अस्थानीकरण के लिए आवश्यक है कि नाइट्रोजन और एरोमैटिक वलय के *p* कक्षक समतलीय हों। *N,N*-डाइमेथिल-*o*-टॉलूडीन में ऑर्थो मेथिल समूह की उपस्थिति के कारण ऐसी समतलीयता में बाधा होती है जैसा कि चित्र 5.2 (ख) में दिखाया गया है। इसलिए इस अणु में इलेक्ट्रॉन युग्म अस्थानीकृत नहीं होता है बल्कि प्रोटॉन के साथ आबंधन के लिए उपलब्ध रहता है जिसके कारण यह अणु *N,N*-डाइमेथिलएनिलीन से अधिक क्षारकीय होता है। इस प्रकार के त्रिविम विन्यासी प्रभाव को अनुनाद का त्रिविम विन्यासी-संदमन (steric inhibition of resonance) कहते हैं।

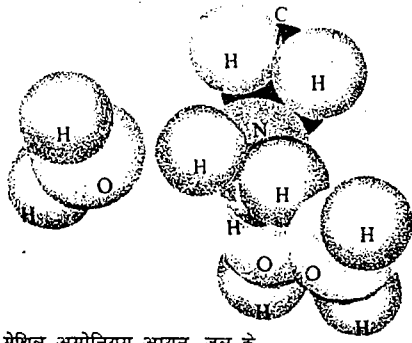
आमतौर पर पाया जाने वाला त्रिविम विन्यासी प्रभाव **त्रिविम विन्यासी बाधा** (steric hindrance) है जिसमें स्थूल (bulky) समूहों की उपस्थिति से अभिकर्मक का अभिक्रिया स्थल पर पहुंचना कठिन हो जाता है। इस प्रकार की त्रिविम विन्यासी बाधा के आधार पर तृतीयक ऐमीनों की द्वितीयक ऐमीनों की अपेक्षा कम क्षारकता की व्याख्या की जा सकती है। तृतीयक ऐमीन के नाइट्रोजन परमाणु से संलग्न तीन ऐल्किल समूहों के कारण त्रिविम विन्यासी बाधा उत्पन्न होती है जो उसके संयुग्मी अम्ल के विलायकीयन (solvation) में रुकावट डालती है (आगामी उपभाग देखिए)। इस प्रकार जैसाकि चित्र 5.3 में दिखाया गया है, ट्राइमेथिल-अमोनियम धनायन अर्थात् ट्राइमेथिलऐमीन के संयुग्मी अम्ल के लिए त्रिविम विन्यासी बाधा सबसे अधिक होती है।

संरचना-अभिक्रियाशीलता संबंध

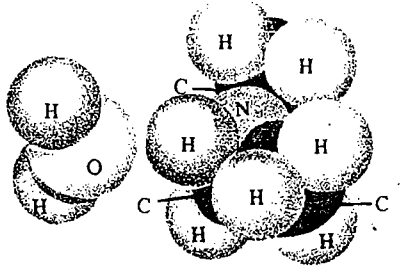
स्मरणीय है कि त्रिविम विन्यासी बाधा का आप्तिक अभिक्रियाशीलता पर प्रभाव इलेक्ट्रॉन उपलब्धता को बढ़ाने अथवा कम करने से नहीं बल्कि त्रिविम संकुलता (spatial congestion) के कारण होता है इसलिए वह इलेक्ट्रॉनिक प्रभाव से भिन्न होता है।

प्रयोग-कार्य

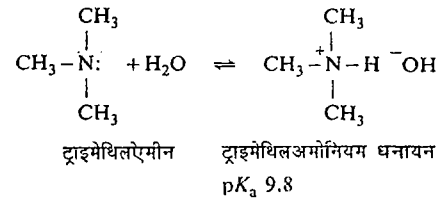
प्राथमिक, द्वितीयक और तृतीयक ऐमीनों के मॉडल बनाइए और इन अणुओं में त्रिविम विन्यासी बाधा की तुलना कीजिए।



मेथिल अमोनियम आयन, जल के तीन अणुओं के साथ हाइड्रोजन आबंधन करता है।



ट्राइमेथिलअमोनियम आयन, जल के केवल एक अणु के साथ हाइड्रोजन आबंधन करता है।

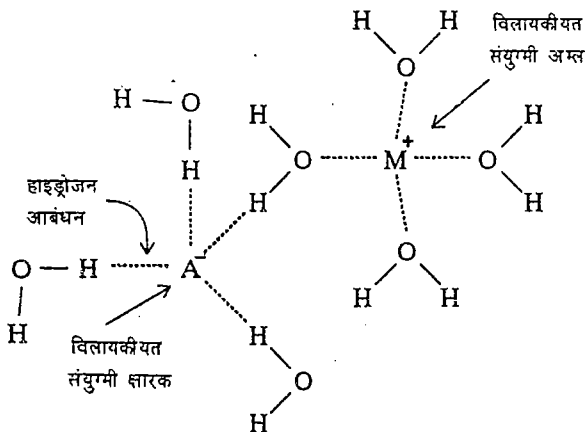


चित्र 5.3 : मेथिलअमोनियम और ट्राइमेथिलअमोनियम आयनों के विलायकीयन की तुलना।

इस प्रकार वह विलायकीयन द्वारा सबसे कम स्थायीकृत होता है जिसके कारण जल में ट्राइमेथिलऐमीन की, डाइमेथिलऐमीन और मेथिलऐमीन की अपेक्षा कम क्षारकता होती है। किन्तु गैस प्रावस्था अथवा निर्जल (non-aqueous) माध्यम में मेथिल समूह का इलेक्ट्रॉन दाता प्रेरणिक प्रभाव मेथिलऐमीनों में ट्राइमेथिलऐमीन को सबसे अधिक क्षारकीय बनाता है। आइए, यह पढ़ें कि विलायकीयन किसे कहते हैं तथा अणुओं की अभिक्रियाशीलता में विलायक की क्या भूमिका है ?

5.4.6 विलायक

अम्ल-क्षारक अभिक्रियाओं में विलायक की उपस्थिति से आयनित स्पीशीज़ का विलायकीयन हो जाता है। जब हम ब्रॉन्स्टेड अम्लों और क्षारकों की बात करते हैं तो ये आयनित स्पीशीज़ संयुग्मी अम्ल और संयुग्मी क्षारक होते हैं। घुली हुई स्पीशीज़ और विलायक अणुओं की परस्पर क्रिया को विलायकीयन कहते हैं जिसमें अनेक विलायक अणु घुली हुई स्पीशीज़ के चारों ओर विलायक कोश (solvent shell) अथवा विलायक पंजर (solvent cage) बनाते हैं जैसाकि नीचे दिखाया गया है।



विलायकीयन जितना अधिक होगा, स्पीशीज़ के आवेश का अस्थानीकरण भी उतना ही अधिक होगा। इस प्रकार, विलायकीयन में वृद्धि से अम्ल अथवा क्षारक के वियोजन में भी वृद्धि हो जाती है क्योंकि उससे आयनों के स्थायित्व में वृद्धि हो जाती है।

जब जल का विलायक के रूप में प्रयोग किया जाता है तो ये अन्योन्यक्रियाएँ विशेष रूप से महत्वपूर्ण हो जाती है क्योंकि इसमें ऋणायनों के विलायकीयन में हाइड्रोजन आबंधन महत्वपूर्ण भूमिका निभाता है। जल का उच्च परावैद्युतांक (dielectric constant) भी अम्लों के वियोजन में सहायक होता है। इस प्रकार, विलायक के परावैद्युतांक में वृद्धि से पदार्थ के आयनन और अम्लता में वृद्धि हो जाती है। यह बात सारणी 5.7 से स्पष्ट होती है।

सारणी 5.7 : 298 K पर एथेनोइक अम्ल के pK_a पर विलायक का प्रभाव

विलायक	pK_a
बेन्जीन	लगभग अनायनित (unionised)
82% डाइऑक्सेन - 18% जल	10.14
70% डाइऑक्सेन - 30% जल	8.32
45% डाइऑक्सेन - 55% जल	6.31
20% डाइऑक्सेन - 80% जल	5.29
जल	4.76

इस प्रकार विलायक में जैसे-जैसे जल का प्रतिशत बढ़ता जाता है, अम्ल का pK_a मान घटता जाता है।

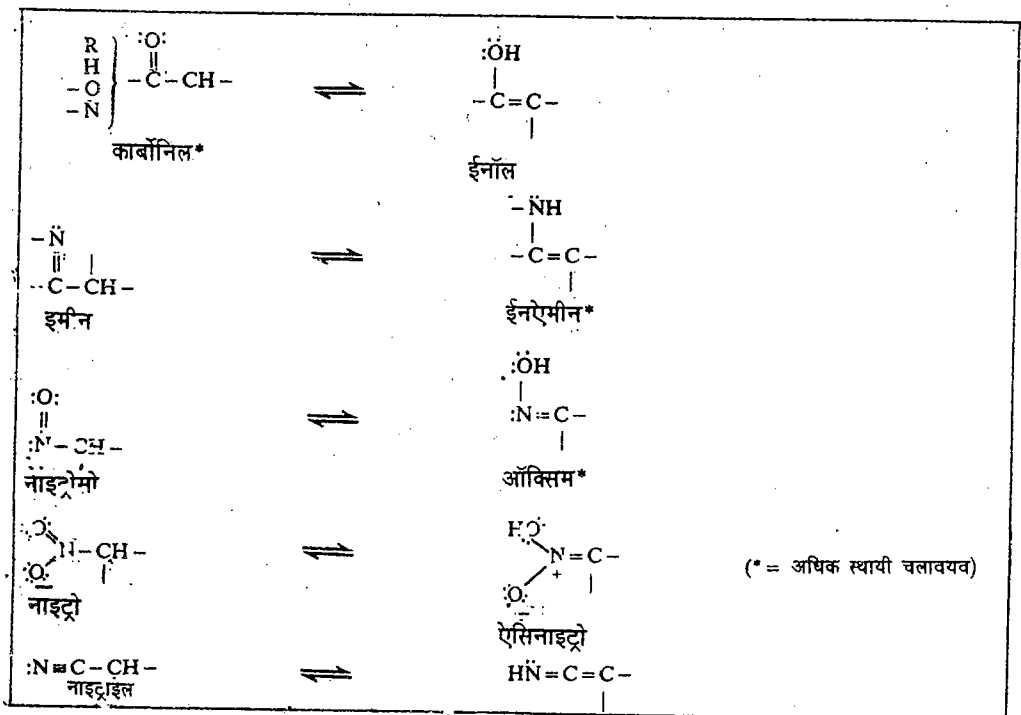
जल एक विशेष प्रकार का विलायक है क्योंकि वह अम्ल और क्षारक दोनों की भांति व्यवहार कर सकता है। किन्तु कुछ कार्बनिक यौगिकों के इसमें विलेय न होने के कारण इसका उपयोग सीमित हो जाता है।

अम्लों और क्षारकों के विभिन्न पहलुओं पर विचार करने के बाद, आइए अपना ध्यान एक आंतरिक अम्ल-क्षारक अभिक्रिया की ओर केन्द्रित करें जिसे चलावयवता कहते हैं।

5.5 चलावयवता

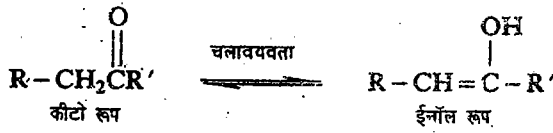
चलावयवता (tautomerism) शब्द उन समावयवों के द्रुत (rapid) और उत्क्रमणीय (reversible) अंतररूपांतरण को निर्दिष्ट करता है जो परस्पर इलेक्ट्रॉनों और साथ-साथ एक या अधिक परमाणुओं की वास्तविक गति द्वारा संबंधित रहते हैं। ऐसे समावयवों को चलावयव (tautomers) कहते हैं। इस प्रकार चलावयवता एक रासायनिक अभिक्रिया है और अनुनाद से भिन्न है जिसमें नाभिक स्थान नहीं बदलते हैं। इसलिए उसे चलावयवों के बीच साम्य चिह्न (\rightleftharpoons) द्वारा निरूपित किया जाता है। जिन चलावयवों के बीच भिन्नता केवल हाइड्रोजन परमाणु और द्वि-आबंध की स्थिति के कारण होती है उन्हें प्रोटॉन चलावयव कहते हैं। सारणी 5.8 में प्रोटॉन चलावयवों के कुछ उदाहरण दिए गए हैं।

सारणी 5.8 : प्रोटॉन चलावयवों के कुछ उदाहरण



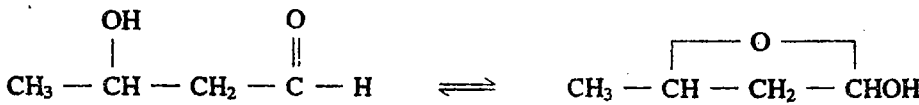
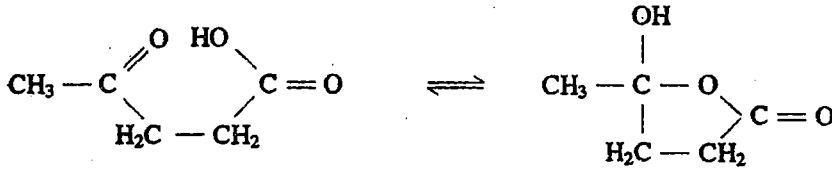
अनुनादी संरचनाओं से भिन्न, चलावयव वास्तविक यौगिक होते हैं और स्वतंत्र रूप में पाये जाते हैं।

चलावयवता के एक विशेष प्रकार को, जिसमें कीटोन कार्बोनिल यौगिक सम्मिलित होते हैं, कीटो-ईनॉल (keto-enol) चलावयवता कहते हैं। इसे नीचे निरूपित किया गया है :

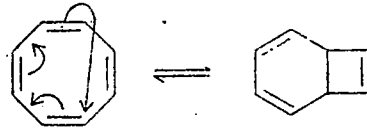


इस पाठ्यक्रम में बाद में और "कार्बनिक अभिक्रियाओं की क्रियाविधि" पाठ्यक्रम के अंतर्गत आप पढ़ेंगे कि कीटो-ईनॉल चलावयवता अत्यंत महत्वपूर्ण है।

कुछ मामलों में प्रोटॉन चलावयवता से एक चलावयव में वलय बन जाता है। ऐसी चलावयवता को वलय-श्रृंखला चलावयवता (ring chain tautomerism) कहते हैं जिसे नीचे स्पष्ट किया गया है :



एक अन्य प्रकार की चलावयवता को संयोजकता चलावयवता (valence tautomerism) कहते हैं। इसमें शेष अणु से किसी परमाणु के पृथक हुए बिना, अणु के अंदर ही अंतरापरमाणुिक दूरियों में परिवर्तन होता है। इस प्रकार की चलावयवता अणु में इलेक्ट्रॉनों की गति के कारण होती है। संयोजकता चलावयवता का एक उदाहरण नीचे दिया गया है।



साइक्लोऑक्टाटेट्राईन

संयोजकता चलावयवता अनुनाद के समान ही लगती है किन्तु याद रहे कि दोनों भिन्न हैं। अंतर यह है कि संयोजकता चलावयवता में σ और π आबंध बनते और टूटते हैं जबकि अनुनाद में केवल पाई इलेक्ट्रॉन अथवा अनाबंधी इलेक्ट्रॉन स्थानांतरित होते हैं और अणु के सिग्मा ढाँचे में कोई परिवर्तन नहीं होता है। चलावयवता और अनुनाद में कुछ अन्य भिन्नताएँ इस प्रकार हैं :

- चलावयवता में परमाणुओं के संकरण में परिवर्तन होता है जिससे अणु के आकार में परिवर्तन हो सकता है जबकि अनुनाद में संकरण और अणु की ज्यामिति में कोई परिवर्तन नहीं होता है।
- चलावयवता का वास्तविक अस्तित्व होता है जबकि अनुनादी संरचनाएँ काल्पनिक होती हैं।
- चलावयवता में दो या अधिक चलावयवतों के बीच साम्य रहता है। दूसरी ओर, अनुनाद में यह निहित है कि अणु की वास्तविक संरचना विभिन्न अनुनाद अंशजाताओं का भारित औसत होती है न कि उनका मिश्रण।

5.6 सारांश

इस इकाई में आपने पढ़ा कि

- कार्बनिक अभिक्रियाओं की अनेक अभिक्रियाओं का अम्ल-क्षारक अभिक्रियाओं के रूप में वर्गीकरण किया जा सकता है। इसलिए कार्बनिक अभिक्रियाओं को समझने के लिए अम्लों और क्षारकों का अध्ययन आवश्यक है।
- ब्रन्स्टेड-लोरी की परिभाषा के अन्तर्गत अम्ल प्रोटॉन दाता और क्षारक प्रोटॉन ग्राही होता है।

ईनॉल की उत्पत्ति इन + ऑल से हुई है।

कीटो-ईनॉल चलावयवतों में कीटो रूप अधिक स्थायी होता है। इसलिए साम्यावस्था में उसकी मात्रा अधिक होती है।

ईनॉलीकरण (enolisation) की क्रियाविधि में प्रोटॉन का कार्बन से ऑक्सीजन को अंतराअणुिक स्थानांतरण सीधा नहीं होता है और इसमें विलायक की मध्यस्थता वाले कई चरण होते हैं।

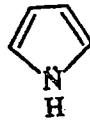
- लूइस की परिभाषा के अनुसार, अम्लों को इलेक्ट्रॉन युग्म ग्राही और क्षारकों को इलेक्ट्रॉन युग्म दाता के रूप में वर्गीकृत किया जाता है।
- ब्रन्स्टेड अम्लों की अम्लताओं को उनके pK_a मानों द्वारा व्यक्त किया जाता है।
- प्रबल अम्ल का दुर्बल संयुग्मी क्षारक और दुर्बल अम्ल का प्रबल संयुग्मी क्षारक होता है तथा दुर्बल अम्ल का प्रबल संयुग्मी क्षारक और प्रबल अम्ल का दुर्बल संयुग्मी क्षारक होता है।
- संरचनात्मक परिवर्तनों से अणु के अम्लीय और क्षारकीय व्यवहार में महत्वपूर्ण अंतर आता है जिसकी प्रेरणिक, अनुनादी और त्रिविम विन्यासी प्रभावों और हाइड्रोजन आबंधन के आधार पर व्याख्या की जा सकती है।
- प्रेरणिक प्रभाव, सिग्मा आबंधों के द्वारा काम करते हैं और प्रतिस्थापी तथा अभिक्रिया स्थल के बीच की दूरी में वृद्धि के साथ शीघ्र कम हो जाते हैं। इस तथ्य के फलस्वरूप कि उपस्थित प्रतिस्थापियों की संख्या में वृद्धि के साथ प्रेरणिक प्रभाव में भी वृद्धि होती है, यह कह सकते हैं कि तृतीयक कार्बोनायन, द्वितीयक से अधिक स्थायी होता है तथा द्वितीयक प्राथमिक से अधिक स्थायी होता है।
- ऋणायन अथवा संयुग्मी क्षारक का अनुनादी स्थायीकरण अम्ल के वियोजन में सहायक होता है।
- त्रिविम विन्यासी प्रभाव, अभिक्रिया स्थल के निकट स्थूल समूहों की उपस्थिति से उत्पन्न होता है जिससे अभिकर्मक को अभिक्रिया स्थल तक पहुंचने में बाधा होती है। प्रोटॉनों के कम आमाप के कारण ब्रन्स्टेड अम्लों के लिए त्रिविम विन्यासी आवश्यकताएँ सामान्यतया नगण्य होती हैं। किन्तु लूइस अम्लों के लिए ये प्रभाव महत्वपूर्ण होते हैं।
- ऊपर बताए गए संरचनात्मक परिवर्तनों के अलावा अम्ल-क्षारक साम्य में विलायक भी महत्वपूर्ण भूमिका निभाता है।

5.7 अंत में कुछ प्रश्न

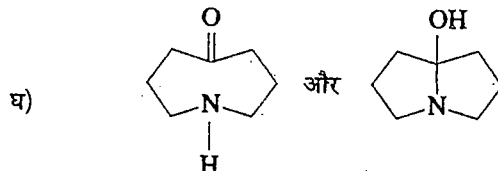
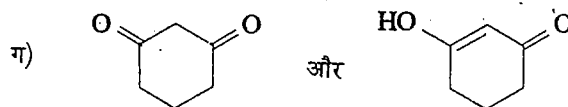
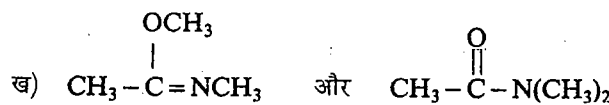
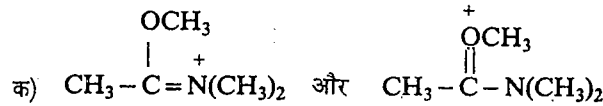
- 1) एथानॉल की तुलना में 2,2,2-ट्राइफ्लुओरोएथानॉल के अम्लीय स्वभाव की व्याख्या कीजिए।
- 2) ब्यूटेनडाइओइक अम्ल के pK_{a_1} (4.16) और pK_{a_2} (5.61) में अंतर की व्याख्या कीजिए।
- 3) निम्नलिखित की अनुनादी संरचनाएँ लिखिए।

- i) क्लोरोबेन्जीन
- ii) ऐसीटोनाइट्राइल

iii) पिरोल,

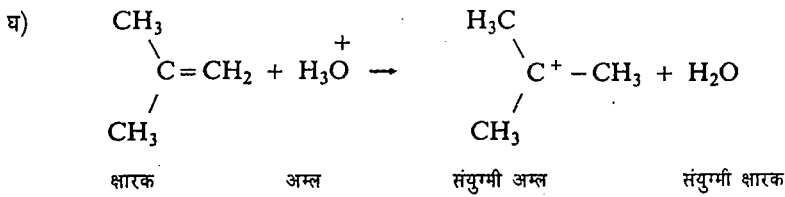
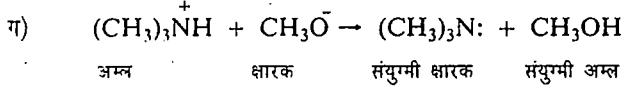
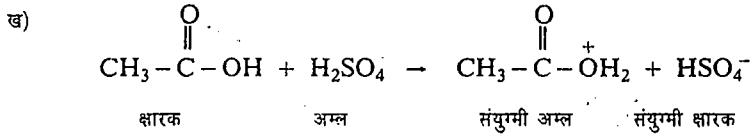
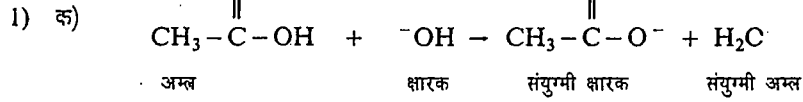


- 4) एथिलऐमीन और ऐनिलीन जलीय HCl के साथ क्रिया करते हैं। इन अभिक्रियाओं के समीकरण लिखिए।
- 5) निम्नलिखित यौगिक युग्म चलावयव हैं अथवा अनुनादी रूप ? बताइए।



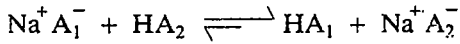
5.8 उत्तर

बोध प्रश्न



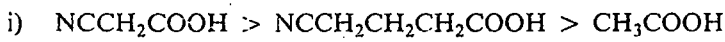
2) क) HA_2 अम्ल का pK_a मान कम है और HA_1 अम्ल का pK_a मान अधिक है। इसलिए HA_1 की अपेक्षा HA_2 प्रबल अम्ल है।

ख) HA_2 अधिक प्रबल अम्ल है, इसलिए A_1^- की अपेक्षा A_2^- दुर्बल क्षारक होगा। अतः Na^+A_1^- और HA_2 के बीच होने वाली निम्नलिखित अम्ल-क्षारक अभिक्रिया में,



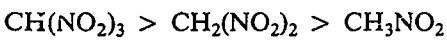
प्रबल क्षारक A_1^- अम्ल HA_2 से प्रोटॉन ले लेगा और साम्यावस्था दाँयी ओर को रहेगी जिससे HA_1 और Na^+A_2^- प्राप्त होंगे।

3) क) अम्लताओं का घटता क्रम इस प्रकार है:

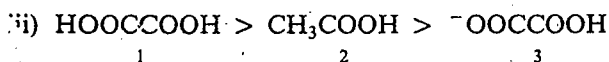


-CN समूह का -I प्रभाव होता है जो एथेनोइक अम्ल की तुलना में NCCH_2COOH और $\text{NCCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ की अम्लता को बढ़ा देता है। किन्तु -CN समूह का -I प्रभाव दूरी के साथ घट जाता है, इसलिए NCCH_2COOH की तुलना में $\text{NCCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ कम अम्लीय होता है।

ii) यौगिकों का अम्लता क्रम इस प्रकार है:

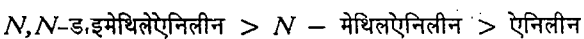


$-\text{NO}_2$ समूह प्रबल इलेक्ट्रॉन अपनयक है। इसलिए नाइट्रो समूहों की संख्या में वृद्धि के साथ अम्लता बढ़ती जाती है।



COOH समूह -I प्रकार का होता है इसलिए वह CH_3COOH की अपेक्षा HOOCCOOH की अम्लता को बढ़ा देता है। किन्तु OOCCOOH में प्रोटॉन का पृथक्करण कठिन है क्योंकि वह ऋण आवेशित स्पीशीज़ है। इसलिए वह CH_3COOH से कम अम्लीय है।

i) क्षारकताएँ निम्नलिखित क्रम में घटती हैं:



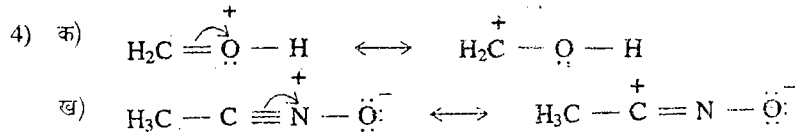
मेथिल समूह इलेक्ट्रॉन दाता होता है, अतः उसकी उपस्थिति से ऐनिलीन की अपेक्षा

मेथिलऐनिलीन की क्षारकता अधिक होती है। *N,N*-डाइमेथिलऐनिलीन में मेथिल समूहों की संख्या में वृद्धि से क्षारकता और भी बढ़ जाती है।

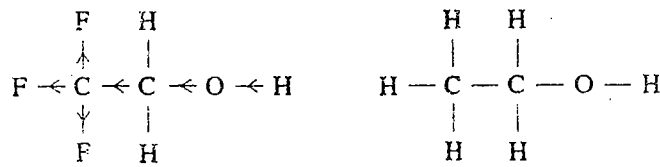
ii) क्षारकताओं का घटता क्रम इस प्रकार है :



मेथिल समूह का +I प्रभाव होता है। अतः उसकी उपस्थिति से NH_3 की अपेक्षा CH_3NH_2 की क्षारकता अधिक होती है। किन्तु NH_3 में $-\text{OH}$ समूह के प्रतिस्थापन से अमोनिया की क्षारकता कम हो जाती है क्योंकि उसका $-I$ प्रभाव होता है।



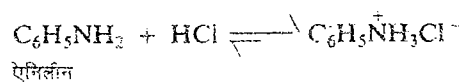
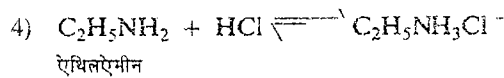
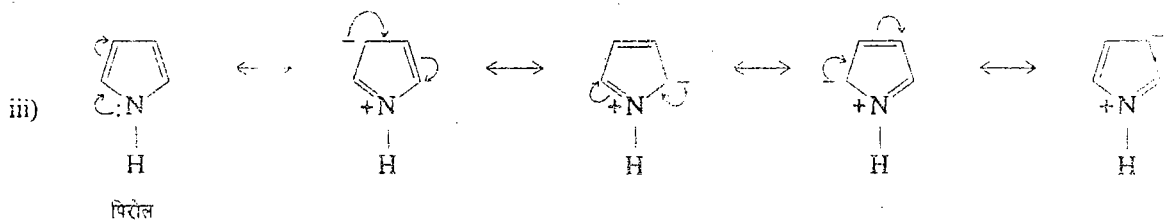
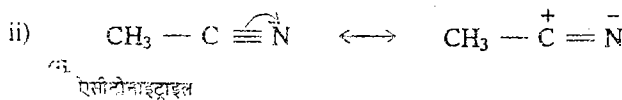
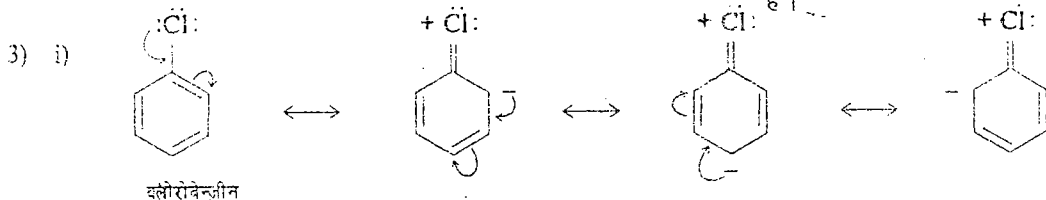
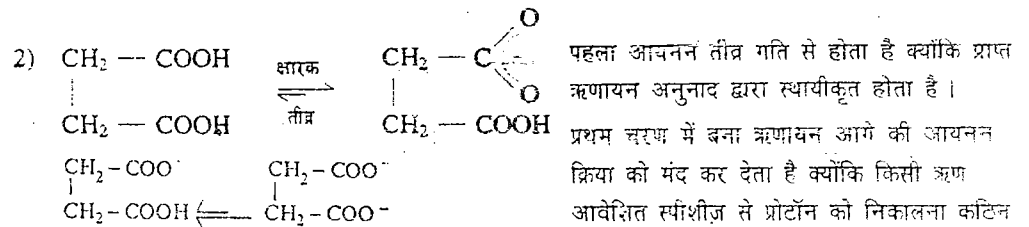
अंत में कुछ प्रश्न



2,2,2-ट्राइफ्लुओरोएथेनॉल

एथेनॉल

तीन प्रबल इलेक्ट्रॉन अपनयक फ्लुओरीन परमाणुओं ($-\text{F}$ समूह) की उपस्थिति से एथेनॉल की तुलना में 2,2,2-ट्राइफ्लुओरोएथेनॉल की अम्लता बढ़ जाती है।



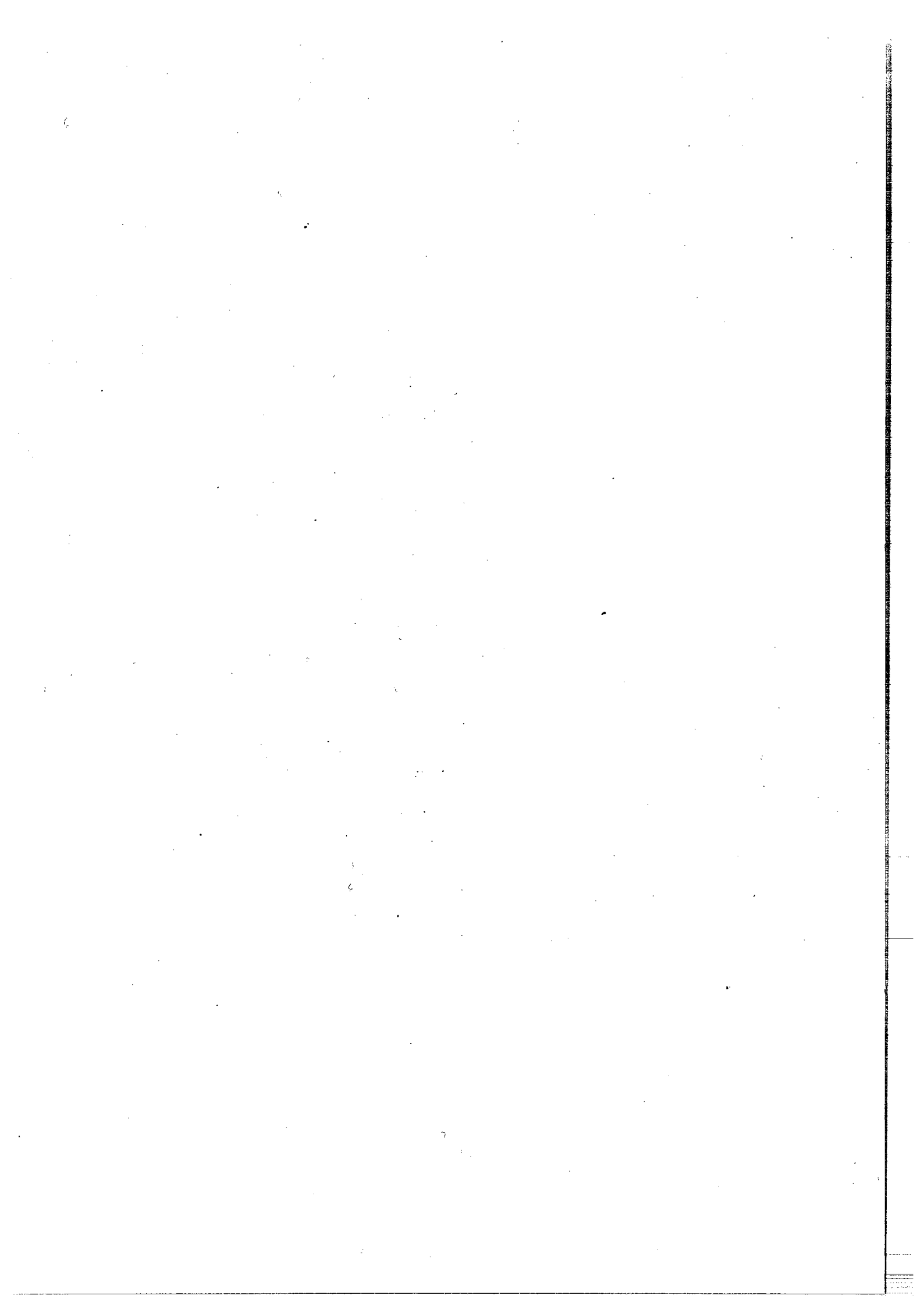
5) केवल (क) अनुनादी संरचनाएँ प्रदर्शित करता है; (ख), (ग) और (घ) चलावयव है।

English

- 1) *Organic Chemistry*, 5th edition; by R.T. Morrison and R.N. Boyd; Prentice-Hall of India Pvt. Ltd.
- 2) *Text book of Organic Chemistry*, 2nd edition; by Lloyd N. Ferguson; Affiliated East-West Press Pvt. Ltd.
- 3) *Organic Chemistry*, Vol. I and II; by S.M. Mukherji, S.P. Singh and R.P. Kapoor; Wiley Eastern Ltd.
- 4) *Text book of Organic Chemistry*, 24th edition; by P.L. Soni and H.M. Chawla; Sultan Chand and Sons.

हिन्दी

- 1) कार्बनिक रसायन, पी.एल. सोनी, भाग I और II, सुलतान चन्द एंड सन्स ।





उत्तर प्रदेश
राजर्षि टण्डन मुक्त विश्वविद्यालय

UGCHE-05

कार्बनिक रसायन

खंड

2

मूल ढांचा : हाइड्रोकार्बन और विषमचक्रीय यौगिक

इकाई 6

ऐल्केन

5

इकाई 7

ऐल्कीन

22

इकाई 8

ऐल्काइन

41

इकाई 9

ऐरोमैटिक हाइड्रोकार्बन और बहुनाभिकीय ऐरोमैटिक यौगिक

58

इकाई 10

विषमचक्रीय यौगिक

87

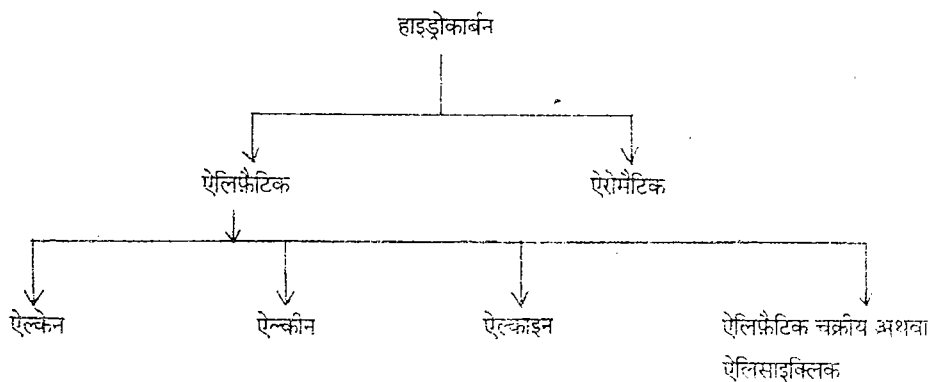
खंड 2 मूल ढांचा : हाइड्रोकार्बन और विषमचक्रीय यौगिक

खंड 1 में आपने नीचे दी गई मौलिक संकल्पनाओं का अध्ययन किया :

- आबंधन
- अभिलक्षणीय समूहों के आधार पर कार्बनिक यौगिकों का वर्गीकरण
- नामपद्धति
- त्रिविम रसायन
- भौतिक गुणधर्मों पर संरचना का प्रभाव
- संरचना-अभिक्रियाशीलता संबंध

इस खंड में आप हाइड्रोकार्बनों और विषमचक्रीय यौगिकों के बारे में पढ़ेंगे। ये यौगिक सभी कार्बनिक यौगिकों को ढांचा प्रदान करते हैं। **हाइड्रोकार्बन** शब्द का प्रयोग कार्बन और हाइड्रोजन के कार्बनिक यौगिकों के लिए किया जाता है। संरचना के आधार पर हाइड्रोकार्बनों को दो मुख्य वर्गों में विभाजित किया जा सकता है: ऐलिफैटिक और ऐरोमैटिक।

ऐलिफैटिक हाइड्रोकार्बनों को पुनः चार वर्गों में विभाजित किया जा सकता है: ऐल्केन, ऐल्कीन, ऐल्काइन और उनके चक्रीय अनुरूप। ऐल्केन संतृप्त ऐलिफैटिक हाइड्रोकार्बन होते हैं। ऐल्कीन और ऐल्काइन असंतृप्त ऐलिफैटिक हाइड्रोकार्बन होते हैं।



इस खंड में पाँच इकाइयाँ हैं। इकाई 6 में, जो इस खंड की पहली इकाई है, ऐल्केनों के रसायन की चर्चा की जाएगी। ऐल्केन संतृप्त ऋजु- अथवा शाखित-श्रृंखला हाइड्रोकार्बन होते हैं। ऐल्केनों को ऐल्कीनों, ऐल्काइनों, ऐल्किल हैलाइडों अथवा कार्बोक्सिलिक अम्लों से बनाया जा सकता है। ये सामान्यतया अनभिक्रिय (unreactive) यौगिक होते हैं। ऐल्केन मुख्यतः प्रतिस्थापन अभिक्रियाएँ करते हैं, वह भी उच्च ताप पर अथवा पराबैंगनी प्रकाश की उपस्थिति में। इसके अलावा आप पेट्रोलियम और उसके परिष्करण (refining) के बारे में पढ़ेंगे।

इकाई 7 में आप ऐल्कीनों के विशेष लक्षणों के बारे में पढ़ेंगे। ऐल्कीन उन ऋजु-अथवा शाखित-श्रृंखला हाइड्रोकार्बनों को कहते हैं जिनमें एक अथवा अधिक कार्बन-कार्बन द्वि-आबंध होते हैं। ऐल्कीनों को ऐल्किल हैलाइडों, ऐल्कोहॉलों और कीटोनों से बनाया जा सकता है। ऐल्कीनों की अभिलक्षणीक अभिक्रियाओं में $C=C$ आबंध पर संकलन (addition) होता है। संकलन अभिक्रिया, इलेक्ट्रॉनस्नेही (electrophile) अथवा मुक्त मूलक (free radical) द्वारा आरंभ होती है।

इकाई 8 में आप एक और प्रकार के हाइड्रोकार्बनों के बारे में पढ़ेंगे जिन्हें ऐल्काइन कहते हैं और जिनमें कार्बन-कार्बन त्रि-आबंध होता है। ऐल्काइनों को अंतस्थ (terminal) ऐल्काइनों के ऐल्कलीकरण से अथवा डाइहैलाइडों से HX के दोहरे विलोपन (elimination) से अथवा टेट्राहैलाइडों के विहैलोजनीकरण (dehalogenation) से बनाया जा सकता है। ऐल्काइन इलेक्ट्रॉनस्नेही अभिकर्मकों के साथ उसी प्रकार अभिक्रिया करते हैं जिस प्रकार ऐल्कीन करते हैं। इलेक्ट्रॉनस्नेही अभिक्रियाओं के अतिरिक्त ऐल्काइन ऑक्सीकरण और अपचयन अभिक्रियाएँ भी करते हैं। इस इकाई में आप अंतस्थ ऐल्काइनों की अम्लता का अध्ययन भी करेंगे जो ऐल्काइनों के रसायन का अद्वितीय पहलू है।

इकाई 9 में ऐरोमैटिक और बहुनाभिकीय हाइड्रोकार्बनों की चर्चा की गई है। इस इकाई में आप वेन्ज़ॉन के पृथक्करण, गुणधर्मों और संरचना का अध्ययन करेंगे। हम देखेंगे कि ऐरोमैटिक हाइड्रोकार्बनों की अभिलक्षणीक अभिक्रियाओं में प्रतिस्थापन शामिल है जिसमें अनुनाद-स्थायीकृत वलय तंत्र सुरक्षित रहता है। प्रतिस्थापन के अलावा ये यौगिक संकलन अभिक्रियाएँ भी करते हैं।

अंतिम इकाई में विषमचक्रीय यौगिकों पर विचार किया जाएगा जिनके वलय में कार्बन परमाणुओं के अलावा अन्य तत्व भी होता है। नाइट्रोजन और अन्य विषम परमाणुओं के इलेक्ट्रॉनों के एकाकी युग्म की उपस्थिति के कारण विषमचक्रीय और कार्बचक्रीय ऐरोमैटिक हाइड्रोकार्बनों के गुणधर्मों में अंतर होता है। उदाहरण के लिए, बेंज़ीन के विपरीत पिपिडीन में

नाभिकस्नेही प्रतिस्थापन होता है परंतु उसमें बेन्ज़ीन के समान इलेक्ट्रॉनस्नेही प्रतिस्थापन होता है। हम प्राकृतिक स्रोतों से फ्यूरेन, पिरोल, थायोफीन और पिरिडीन को पृथक करने और उन्हें बनाने की विधियों का अध्ययन करेंगे। इन यौगिकों के रासायनिक गुणधर्मों की चर्चा भी की जाएगी। पहली चार इकाइयों में यौगिकों के संबंधित वर्ग के स्पेक्ट्रमी अभिलक्षणों की चर्चा भी की गई है।

उद्देश्य

इस खंड के अध्ययन के बाद, आप:

- हाइड्रोकार्बनों का वर्गीकरण कर सकेंगे,
- हाइड्रोकार्बनों के भौतिक और स्पेक्ट्रमी गुणधर्मों को सूचीबद्ध कर सकेंगे,
- हाइड्रोकार्बनों और विषमचक्रीय यौगिकों को बनाने की विभिन्न विधियों की व्याख्या कर सकेंगे, और
- हाइड्रोकार्बनों और विषमचक्रीय यौगिकों के प्रमुख रासायनिक गुणधर्मों की चर्चा कर सकेंगे।

इकाई 6 ऐल्केन

इकाई की रूपरेखा

- 6.1 प्रस्तावना
 - उद्देश्य
- 6.2 पेट्रोलियम: ऐल्केनों का स्रोत
 - संघटन
 - पेट्रोलियम का प्रभाजन
 - संश्लिष्ट पेट्रोलियम
 - ऑक्टेन संख्या
 - सीटेन संख्या
- 6.3 भौतिक गुणधर्म
- 6.4 स्पेक्ट्रमी गुणधर्म
- 6.5 ऐल्केनों और साइक्लोऐल्केनों का विरचन
 - वुर्ट्स अभिक्रिया
 - कोल्बे-विद्युत-अपघटनी विधि
 - असंतृप्त हाइड्रोकार्बनों से
 - ऐल्किल हैलाइडों से
 - कार्बोक्सिलिक अम्ल का विकारोक्सिलकरण
 - साइक्लोऐल्केनों का विरचन
- 6.6 ऐल्केनों की अभिक्रियाएं
 - हैलोजनीकरण
 - नाइट्रिकरण
 - समावयवीकरण
 - ऐरोमैटिकीकरण
 - ताप-अपघटन
 - दहन
 - छोटे वलय वाले यौगिकों की अभिक्रियाएं
- 6.7 सारांश
- 6.8 अंत में कुछ प्रश्न
- 6.9 उत्तर

6.1 प्रस्तावना

ऐल्केन संतृप्त ऐलिफैटिक हाइड्रोकार्बन होते हैं। आप पिछली कक्षाओं में पढ़ चुके हैं कि संतृप्त ऐलिफैटिक हाइड्रोकार्बनों का सामान्य सूत्र C_nH_{2n+2} होता है। sp^3 संकरित कार्बन की चतुष्फलकीय ज्यामिति के कारण टेढ़े-मेढ़े (zigzag) पैटर्न के फलस्वरूप जो कार्बन परमाणु बहुत समीप होते हैं, उनसे उचित मध्यवर्ती चरणों के द्वारा दो हाइड्रोजन परमाणुओं के निकल जाने से वलय बन जाता है। ऐसे वलय-यौगिकों को चक्रीय ऐलिफैटिक हाइड्रोकार्बन कहते हैं। उन्हें ऐलिसाइक्लिक हाइड्रोकार्बन अथवा साइक्लोऐल्केन भी कहते हैं। इनका सामान्य सूत्र C_nH_{2n} है।

ऐल्केनों को पैराफिन (paraffin) भी कहते हैं। पैराफिन नाम लैटिन शब्दों "Paruum" और "affins" से बनता है जिसका अर्थ है "कम बंधुता"। यह नाम देने का कारण यह था कि ये हाइड्रोकार्बन लगभग अनभिक्रिय (unreactive) होते हैं। यह देखा गया कि साधारण अवस्थाओं में ऐल्केन, अम्लों, क्षारकों, आक्सीकारकों, अपचायकों आदि के प्रति भ्रिक्रिय (inert) होते हैं। किन्तु उपयुक्त अवस्थाओं में ऐल्केन हैलोजनीकरण, ताप-अपघटन, ऐरोमैटिकीकरण आदि वैभिन्न अभिक्रियाएं करते हैं। इनमें से अनेक अभिक्रियाएं अत्यंत अभिक्रियाशील मुक्त मूलकों के बनने के कारण होती हैं।

स इकाई में पहले पेट्रोलियम के संघटन और प्रभाजन (fractionation) की चर्चा की जाएगी क्योंकि वह ऐल्केनों का मुख्य स्रोत है। उसके बाद ऐल्केनों को बनाने की विधियों तथा उनके भौतिक और स्पेक्ट्रमी गुणधर्मों पर विचार किया जाएगा। अंत में आप ऐल्केनों और साइक्लोऐल्केनों की रासायनिक अभिक्रियाओं का अध्ययन करेंगे।

देश्य

स इकाई के अध्ययन के बाद, आप:

- 1) पेट्रोलियम के संघटन और प्रभाजन का वर्णन कर सकेंगे,
- 2) ऑक्टेन संख्या और सीटेन संख्या की परिभाषा प्रस्तुत कर सकेंगे,

- ऐल्केनों और साइक्लोऐल्केनों के विरचन की विधियों को सूचीबद्ध कर सकेंगे,
- ऐल्केनों के भौतिक गुणधर्मों की चर्चा कर सकेंगे,
- ऐल्केनों के पराबैंगनी, अवरक्त, एन.एम.आर. और द्रव्यमान स्पेक्ट्रमों की व्याख्या कर सकेंगे, और
- ऐल्केनों और साइक्लोऐल्केनों की महत्वपूर्ण रासायनिक अभिक्रियाओं के बारे में बता सकेंगे।

6.2 पेट्रोलियम: ऐल्केनों का स्रोत

पेट्रोलियम अनेक अचक्रीय और चक्रीय ऐल्केनों का स्रोत है। ऐल्केनों का यह जटिल मिश्रण पृथ्वी के अनेक प्राकृतिक निक्षेपों (deposits) में पर्याप्त मात्रा में पाया जाता है।

पेट्रोलियम एक तैलीय, गाढ़ा, ज्वलनशील और प्रायः गहरे रंग का द्रव होता है। पेट्रोलियम शब्द की उत्पत्ति लैटिन शब्दों **पेट्रा** (शैल) और **ओलियम** (तेल) से हुई है क्योंकि वह भू-पृष्ठ के निकट शैल-संरचनाओं के बीच में पाया जाता है।

भारत में पेट्रोलियम उद्योग में केवल स्वतंत्रता के बाद प्रगति हुई है। पिछले 30 वर्षों में पेट्रोलियम उत्पादन और परिष्करण 100 गुना से भी अधिक बढ़ गया है जबकि खपत लगभग 15 गुना बढ़ी है। परंतु उत्पादन के बढ़ने के बावजूद हमारी केवल दो तिहाई आवश्यकताओं की पूर्ति होती है।

पेट्रोलियम को गैसोलीन, नैफ्था, किरोसिन आदि अनेक प्रभाजों में पृथक किया जा सकता है। आगामी उपभाग में आप पेट्रोलियम के संघटन का अध्ययन करेंगे।

6.2.1 संघटन

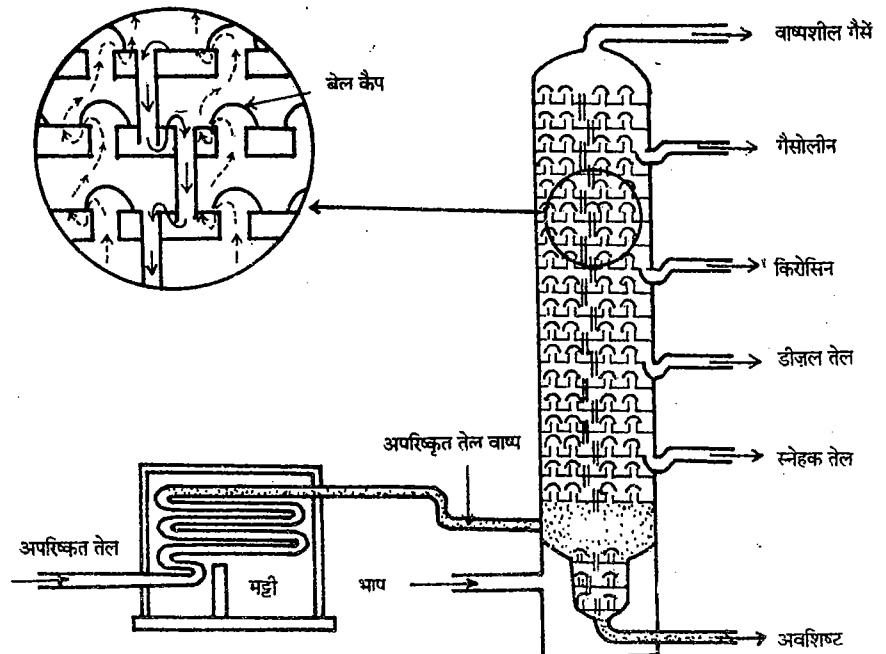
पेट्रोलियम का संघटन, उसके प्राप्ति-स्थान के अनुसार भिन्न-भिन्न होता है किन्तु सभी प्रतिदर्शों (samples) में ऐल्केनों का मिश्रण होता है जिनमें एक कार्बन वाले मेथेन से लेकर 40 कार्बन परमाणु वाली लंबी श्रृंखला के हाइड्रोकार्बन होते हैं। उसमें साइक्लोहेक्सेन, नैफ्थलीन और दूसरे ऐरोमैटिक हाइड्रोकार्बन भी अल्प मात्रा में विद्यमान रहते हैं। उनमें हाइड्रोकार्बनों के अलावा, ऑक्सीजन, नाइट्रोजन और गंधक युक्त यौगिक और धात्विक घटक भी पाए जाते हैं। कभी-कभी तो पेट्रोलियम के किसी प्रतिदर्श में उपस्थित यौगिकों की संख्या 500 तक पाई गई है।

पेट्रोलियम के साथ प्राकृतिक गैस भी पाई जाती है जिसके मुख्य घटक मेथेन (80%) और एथेन (10%) हैं। शेष 10% उच्चतर हाइड्रोकार्बनों का मिश्रण होता है। हाइड्रोकार्बनों के अलावा प्राकृतिक गैस में कार्बन डाइऑक्साइड और नाइट्रोजन भी होती है।

जमीन से प्राप्त पेट्रोलियम का सीधे उपयोग नहीं हो सकता है क्योंकि वह अनेक यौगिकों का मिश्रण होता है। अपरिष्कृत पेट्रोलियम को उपयोगी घटकों में पृथक करने को **परिष्करण (refining)** कहते हैं। परिष्करण का पहला चरण प्रभाजी आसवन (fractional distillation) होता है।

6.2.2 पेट्रोलियम का प्रभाजन

पेट्रोलियम परिष्करण के पहले चरण में उसे प्रभाजी आसवन द्वारा भिन्न-भिन्न क्वथनांक परासों के प्रभाजों (fractions) में पृथक किया जाता है। अपरिष्कृत पेट्रोलियम को 650 K पर एक भट्टी में गरम किया जाता है और गरम द्रव को स्फुर



चित्र 6.1 : पेट्रोलियम का प्रभाजन।

- संघनित द्रव अधिप्रवाह नलिकाओं (overflow pipes) से बहता हुआ ऊपर की प्लेट से नीचे की प्लेट में जाता है।
- वाष्प, बेल कैप को उठाकर संघनित द्रव में से बुदबुदाहट करता हुआ एक प्लेट से दूसरी प्लेट में ऊपर की जाता है।

कक्ष (flash chamber) से प्रवाहित किया जाता है जिसमें कम क्वथनांक वाले प्रभाजों को दाब कम करके वाष्पित किया जाता है। उसके बाद वाष्पों को एक लंबे बुदबुद स्तंभ (bubble-tower) में प्रविष्ट किया जाता है। इस स्तंभ में क्षैतिजतः जंगरोधी इस्पात (stainless steel) के ट्रे (tray) लगे रहते हैं। प्रत्येक ट्रे में चिमनियां लगी रहती हैं जो ढीली टोपियों से ढकी रहती हैं जिन्हें बेल कैप (bell cap) कहते हैं। जैसे-जैसे वाष्प ऊपर को उठते हैं, वे धीरे-धीरे ठंडे होते जाते हैं, इसलिए भिन्न-भिन्न प्रभाज भिन्न-भिन्न ऊंचाइयों पर संघनित होते हैं। उच्च क्वथनांकी प्रभाज स्तंभ के निचले भाग में संघनित होते हैं। इस प्रकार, अपरिष्कृत पेट्रोलियम वाष्प अनेक प्रभाजों में पृथक हो जाते हैं जिनमें से प्रत्येक निश्चित ताप-परास पर संघनित होता है। प्रत्येक प्रभाज विभिन्न हाइड्रोकार्बनों का मिश्रण होता है। इसलिए उसका उपयोग करने से पहले शोधन करना होता है।

सारणी 6.1 में महत्वपूर्ण पेट्रोलियम प्रभाज, उनके क्वथन-परास और मुख्य उपयोग दिए गए हैं।

सारणी 6.1 : पेट्रोलियम का प्रभाजन

नाम	क्वथन परास/ K	लगभग संघटन	उपयोग
प्राकृतिक गैस	—	C ₁ -C ₄	परिष्करणशाला और घरेलू ईंधन
हल्का पेट्रोल	293-373	C ₅ -C ₇	विलायक
बेन्झीन	343-363	C ₆ -C ₇	निर्जल धुलाई (डाइक्लीनिंग, dry cleaning) विलायक
लिप्रोइन	353-393	C ₆ -C ₈	विलायक
पेट्रोल (गैसोलीन)	343-463	C ₆ -C ₁₁	मोटर ईंधन
किरोसिन (पैराफिन तेल)	473-573	C ₁₂ -C ₁₆	प्रकाश के लिए
गैस तेल (भारी तेल)	573 से ऊपर	C ₁₃ -C ₁₈	ईंधन तेल
स्नेहक तेल (खनिज तेल)	573 से ऊपर	C ₁₆ -C ₂₀	स्नेहक
ग्रीज़, वैसलीन, पेट्रोलियम	573 से ऊपर	C ₁₈ -C ₂₂	औषधियों के निर्माण में
पैराफिन मोम (कठोर मोम)	573 से ऊपर	C ₂₀ -C ₃₀	मोमबत्ती, मोमी कागज़ आदि
अवशिष्ट (ऐस्फाल्टिक बिटूमेन)	573 से ऊपर	C ₃₀ -C ₄₀	ऐस्फाल्ट टार, पेट्रोलियम कोक

6.2.3 संश्लिष्ट पेट्रोलियम

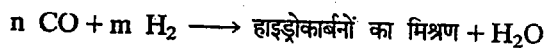
सभ्यता के विकास और उद्योगों में वृद्धि के साथ गैसोलीन और पेट्रोलियम उत्पादों की मांग दिन-प्रतिदिन बढ़ती जा रही है। प्राकृतिक स्रोत सीमित हैं और आशंका है कि वे भी शीघ्र समाप्त हो जाएंगे। इसे ध्यान में रखते हुए रसायनज्ञों ने संश्लिष्ट ईंधनों को बनाने की विभिन्न विधियों के परीक्षण किए हैं। निम्नलिखित प्रक्रम आशाजनक हैं:

बेर्जिअस प्रक्रम (Bergius Process)

इस प्रक्रम में टिन, सीसा आदि उत्प्रेरक की उपस्थिति में बारीक चूर्णित कोयले का हाइड्रोजनीकरण किया जाता है जिससे द्रव हाइड्रोकार्बनों का मिश्रण प्राप्त होता है। इस प्रक्रम में कोयले में विद्यमान कार्बन वलयों के विखंडन से छोटे खंड प्राप्त होते हैं जिनके हाइड्रोजनीकरण से विवृत-शृंखल और चक्रीय हाइड्रोकार्बन प्राप्त होते हैं। हाइड्रोजनीकरण से प्राप्त उत्पादों के प्रभाजी आसवन से गैसोलीन (क्वथनांक 475 K) और किरोसिन (क्वथनांक 575 K तक) प्राप्त होते हैं।

फिशर-ट्रॉप्श प्रक्रम (Fischer-Tropsch Process)

इस विधि को सन् 1923 में जर्मनी के दो रसायनज्ञों, फ्रान्ज़ फिशर (Franz Fischer) और हान्स-ट्रॉप्श (Hans Tropsch) ने विकसित किया था। भाप की लाल तप्त कोक के साथ अभिक्रिया करने से भाप-अंगार-गैस (water gas) प्राप्त होती है जो कार्बन मोनोक्साइड और हाइड्रोजन का मिश्रण है। भाप-अंगार-गैस को उसके आधे आयतन के बराबर हाइड्रोजन के साथ मिलाया जाता है। इस प्रक्रम में कोबाल्ट (100 भाग), थोरिया (5 भाग), मैग्नीशिया (8 भाग) और कीजेलगूर (100 भाग) का उत्प्रेरक के रूप में उपयोग किया जाता है।



भाप-अंगार-गैस के उत्प्रेरक की उपस्थिति में 470-870 K और 1-10 ऐटमोस्फियर दाब पर हाइड्रोजनीकरण द्वारा अपरिष्कृत पेट्रोलियम प्राप्त होता है। इस प्रकार प्राप्त होने वाले अपरिष्कृत तेल का प्रभाजी आसवन द्वारा परिष्करण किया जाता है।

6.2.4 ऑक्टेन संख्या (Octane Number)

स्वचालित वाहनों में सर्वाधिक प्रयुक्त ईंधन गैसोलीन है। सभी ईंधन समान रूप से अच्छे नहीं होते हैं। आइए, देखें कि अच्छे ईंधनों और खराब ईंधनों में भेद कैसे किया जाता है। इसके लिए उनकी ऑक्टेन संख्या की तुलना की जाती है। ऑक्टेन संख्या, गैसोलीन की गुणता की माप होती है। ऑक्टेन संख्या जितनी अधिक होगी, ईंधन उतना ही अच्छा होगा।

2, 2, 4-ट्राइमेथिलपेन्टेन (आइसो-ऑक्टेन) उत्तम ईंधन है और उसे 100 ऑक्टेन संख्या दी गई है जबकि हेप्टेन एक अच्छा ईंधन नहीं है और उसे शून्य ऑक्टेन संख्या दी गई है। इन दो यौगिकों के मिश्रणों का उपयोग ऑक्टेन संख्याओं को शून्य और 100 के बीच निर्धारित करने के लिए किया जाता है। ऑक्टेन संख्या 2, 2, 4-ट्राइमेथिलपेन्टेन और हेप्टेन के उस मिश्रण में उपस्थित 2, 2, 4-ट्राइमेथिलपेन्टेन की प्रतिशत मात्रा को कहते हैं जिसके ज्वलन (ignition) गुणधर्म वही होते हैं जो परीक्ष्य ईंधन के। उदाहरण के लिए, यदि किसी ईंधन के ज्वलन गुणधर्म वैसे ही हों जैसे

2,2, 4-ट्राइमेथिलपेन्टेन और हेप्टेन के 1:1 मिश्रण के, तो उसकी 50 ऑक्टेन संख्या होती है। व्यापारिक गैसोलीन की प्रीमियर, रेगुलर और तृतीय कोटि वाली किस्मों की ऑक्टेन संख्या क्रमशः 81, 74 और 65 होती है। आधुनिक स्वचालित वाहनों में प्रयुक्त उत्तम कोटि के मोटर ईंधनों की ऑक्टेन संख्या 87-95 परास में होती है।

यह देखा गया है कि,

- हाइड्रोकार्बन श्रृंखला के शाखन से ऑक्टेन संख्या में वृद्धि हो जाती है।
- श्रृंखला लंबाई में वृद्धि से ऑक्टेन संख्या घट जाती है।
- संतृप्त हाइड्रोकार्बनों की अपेक्षा असंतृप्त हाइड्रोकार्बनों की ऑक्टेन संख्या अधिक होती है।
- संगत अचक्रीय ऐल्केनों की अपेक्षा साइक्लोऐल्केनों की ऑक्टेन संख्या उच्च होती है।

गैसोलीन की ऑक्टेन संख्या बढ़ाने के लिए टेट्राएथिल लैड $(C_2H_5)_4Pb$ और तृतीयक ब्यूटिल मेथिल ईथर $(CH_3)_3C-O-CH_3$ आदि अनेक योज्य (additives) मिलाए जाते हैं। पर्यावरण संबंधी कारणों से टेट्राएथिल लैड का प्रयोग कम किया जा रहा है।

6.2.5 सीटैन संख्या (Cetane Number)

डीज़ल इंजन की कार्यप्रणाली, गैसोलीन इंजन की कार्यप्रणाली से भिन्न होती है। डीज़ल इंजनों में उच्च ऑक्टेन संख्या की अपेक्षा निम्न ऑक्टेन संख्या वाले ईंधन बहुत अधिक उपयोगी होते हैं। दूसरे शब्दों में, इनके लिए शाखित-श्रृंखल हाइड्रोकार्बनों की अपेक्षा ऋजु-श्रृंखल हाइड्रोकार्बन उत्तम ईंधन होते हैं। डीज़ल ईंधन की कोटि सीटैन संख्या के रूप में व्यक्त की जाती है।

हैक्साडेकेन (सीटैन, $C_{16}H_{34}$) डीज़ल इंजन के लिए उत्तम ईंधन माना जाता है जिसकी सीटैन संख्या 100 मानी गई है। 1-मेथिलनैफ्थलीन एक घटिया ईंधन है। उसे शून्य सीटैन संख्या दी गई है। हैक्साडेकेन और 1-मेथिलनैफ्थलीन के उस मिश्रण में हैक्साडेकेन के प्रतिशत को सीटैन संख्या कहते हैं जिसके ज्वलन गुणधर्म वही होते हैं जो परीक्ष्य ईंधन के। आधुनिक डीज़ल इंजन के लिए आवश्यक उत्तम कोटि के डीज़ल ईंधन की सीटैन संख्या 45 से अधिक होती है।

बोध प्रश्न 1

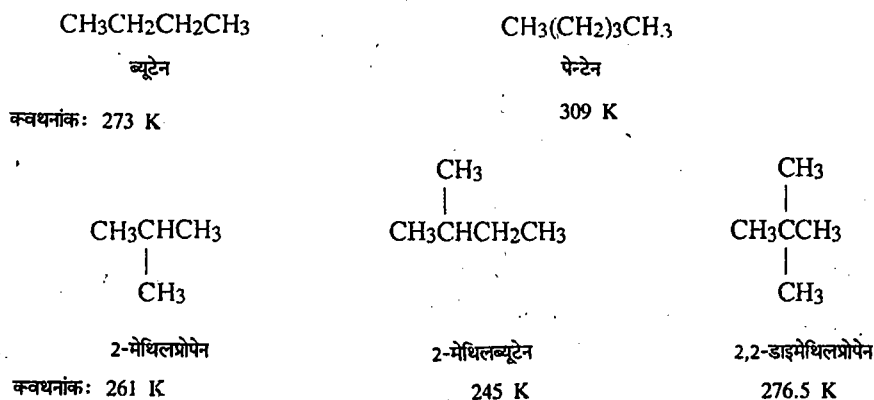
बताइए कि निम्नलिखित युग्मों में किस यौगिक की ऑक्टेन संख्या अधिक होगी ?



6.3 भौतिक गुणधर्म

ऐल्केन अणु के सहसंयोजी आबंध या तो कार्बन-कार्बन आबंध होते हैं अथवा कार्बन और हाइड्रोजन के परस्पर आबंध होते हैं जिनकी विद्युत्-ऋणात्मकता में बहुत कम अंतर होता है। इसलिए ऐल्केन अणु अधुवी अथवा बहुत कम धुवीय होते हैं। उनके भौतिक स्थिरांकों जैसे क्वथनांक, घनत्व आदि में, कार्बन परमाणुओं की संख्या में वृद्धि के साथ, वृद्धि होती है। पहले कुछ सदस्यों को छोड़कर शेष में श्रृंखला में प्रत्येक CH₂ इकाई की वृद्धि से क्वथनांक में 20 से 30 डिग्री की वृद्धि होती है। सहसंयोजी पदार्थ का क्वथनांक अंतराअणुक बलों पर निर्भर करता है। अंतराअणुक बल स्वयं इलेक्ट्रॉनों की संख्या, अणु के पृष्ठ क्षेत्रफल और उसके द्विध्रुव आघूर्ण पर निर्भर करते हैं। इलेक्ट्रॉनों की संख्या, द्विध्रुव आघूर्ण के मान और पृष्ठ क्षेत्रफल में वृद्धि से अंतराअणुक बलों में वृद्धि होती है। अंतराअणुक बल जितने प्रबल होंगे, क्वथनांक उतना ही अधिक होगा। किसी श्रेणी में कार्बन परमाणुओं की संख्या में वृद्धि से अणु का पृष्ठ क्षेत्रफल बढ़ जाता है जिससे अंतराअणुक बल और क्वथनांक भी बढ़ जाते हैं। श्रृंखला के शाखन से पृष्ठ क्षेत्रफल कम हो जाता है, इसलिए क्वथनांक घट जाता है।

इसे इकाई 4, खंड 1 में विस्तारपूर्वक समझाया जा चुका है।



क्वथनांकों के विपरीत ऐल्केनों के गलनांकों में नियमित वृद्धि नहीं होती है। यह पाया गया है कि कार्बन परमाणुओं की सम संख्या वाले अणुओं वाले पदार्थ की अपेक्षा विषम संख्या वाले परमाणुओं वाले पदार्थ का गलनांक कम होता है। इसकी संभावित व्याख्या इस प्रकार है। ऐल्केनों में कार्बन परमाणु sp^3 संकरित अवस्था में रहते हैं जिनमें आबंध कोण 109.5° होता है। कार्बन परमाणुओं की विषम संख्या वाली कार्बन श्रृंखला में अंतस्थ कार्बन परमाणु एक ओर स्थित रहते हैं जबकि कार्बन परमाणुओं की सम संख्या वाली कार्बन श्रृंखला में अंतस्थ कार्बन परमाणु विपरीत ओर स्थित रहते हैं। इसका अर्थ हुआ कि ठोस अवस्था में अणुओं के बीच संकुलन-दक्षता (packing efficiency) और अन्योन्यक्रिया, कार्बन परमाणुओं की सम संख्या वाले ऐल्केनों की अपेक्षा विषम संख्या वाले ऐल्केनों में कम होती है। यह कार्बन परमाणुओं की विषम संख्या वाले ऐल्केनों के कम गलनांकों से प्रदर्शित होता है। ऐल्केनों का अधिकतम घनत्व लगभग 0.8 kg dm⁻³ होता है। इस प्रकार सभी ऐल्केन जल से हल्के होते हैं। ऐल्केन, अधुर्व विलायकों में विलेय किन्तु धुवीय विलायकों में अविलेय होते हैं।

कार्बन परमाणुओं की विषम संख्या वाली कार्बन-श्रृंखला में अंतस्थ कार्बन परमाणु एक ओर स्थित रहते हैं।

कार्बन परमाणुओं की सम संख्या वाली कार्बन-श्रृंखला में अंतस्थ कार्बन परमाणु विपरीत ओर स्थित रहते हैं।

बोध प्रश्न 2

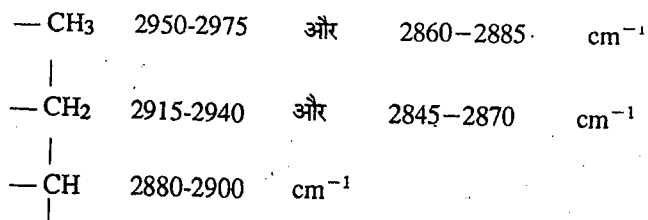
रिक्त स्थानों की पूर्ति कीजिए:

- (क) ऐल्केन अणु बहुत कम धुवीय अथवा अधुवी होते हैं क्योंकि कार्बन और हाइड्रोजन परमाणुओं की के बीच बहुत कम अंतर होता है।
- (ख) कार्बन श्रृंखला की लंबाई में वृद्धि के साथ ऐल्केनों का क्वथनांक है।
- (ग) कार्बन श्रृंखला के शाखन से क्वथनांक है।
- (घ) ऐल्केन विलायकों में विलेय होते हैं।

6.4 स्पेक्ट्रमी गुणधर्म

ऐल्केनों के पहचान में पराबैंगनी स्पेक्ट्रमिकी से विशेष सहायता नहीं मिलती है क्योंकि ऐल्केन 200 nm से ऊपर कोई अवशोषण बैंड प्रदर्शित नहीं करते हैं।

ऐल्केन के अवरक्त स्पेक्ट्रम में C-H तनन बैंड की स्थिति इस बात पर निर्भर करती है कि हाइड्रोजन परमाणु प्राथमिक कार्बन परमाणु से जुड़ा है, द्वितीयक कार्बन परमाणु से जुड़ा है अथवा तृतीयक कार्बन परमाणु से। इस प्रकार बैंड निम्नलिखित क्षेत्र में प्राप्त होते हैं:



कुछ C-H विरूपण अवशोषण बैंड इस प्रकार हैं: $-\text{CH}_3$, 1435-1470 और 1370-1385 cm^{-1} और $>\text{CH}_2$, 1440-1480 cm^{-1} । दो उपयोगी ढांचा कंपन इस प्रकार हैं: $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-$, 1165-1175 cm^{-1} और $(\text{CH}_3)_3\text{C}-$ 1245-1255 cm^{-1} । इस प्रकार किसी अणु में इन समूहों की उपस्थिति ज्ञात की जा सकती है।

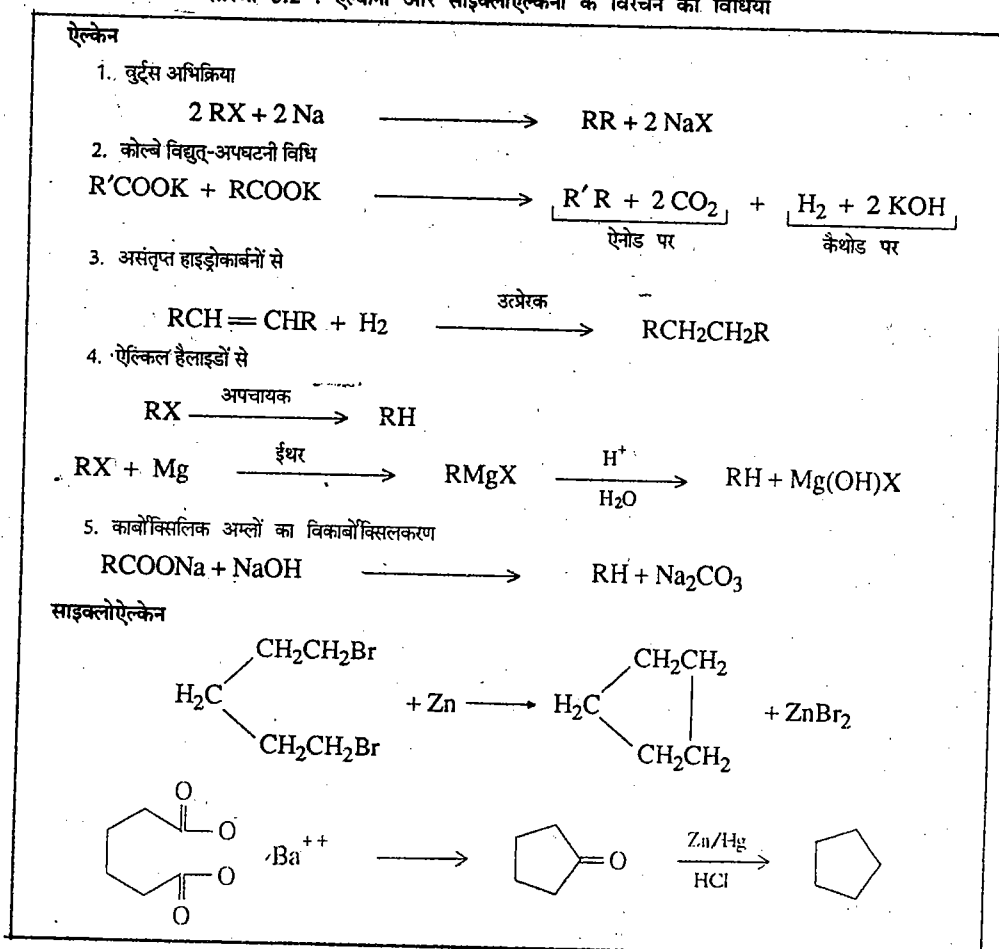
एल्केनों के एन.एम.आर. स्पेक्ट्रम में δ 0.9 (CH_3), δ 1.4 ($-\text{CH}_2$) और δ 1.5 $-\text{CH}$ पर अभिलक्षणिक शिखर प्राप्त होते हैं।

आइए, अब एल्केनों के द्रव्यमान स्पेक्ट्रमों की जांच करें। मूलक आयनों का स्थायित्व इस क्रम में होता है: तृतीयक \rightarrow द्वितीयक \rightarrow प्राथमिक \rightarrow । इसलिए एल्केनों में आबंधों का विखंडन वरणात्मक रूप से (preferentially) शाखित कार्बन परमाणु पर होता है। यदि वैकल्पिक विखंडन संभव हो तो वरणात्मकतः सबसे भारी पार्श्व श्रृंखला का विलोपन होता है। क्योंकि ऐल्किल मूलक आयन प्राप्त होते हैं, अतः ^1H और ^{12}C वाले सभी मूलक आयन अपने द्रव्यमान स्पेक्ट्रमों में विषम द्रव्यमानों के शिखर प्रदर्शित करते हैं। विशेषतः एल्केन अनेक शिखर प्रदर्शित करते हैं जिनमें 14 द्रव्यमान इकाइयों (CH_2) का अंतर होता है। इन शिखरों का आपेक्षिक बाहुल्य (relative abundance) C_3H_7^+ (43), C_4H_9^+ (57) और $\text{C}_5\text{H}_{11}^+$ (71) के लिए प्रायः सबसे अधिक होता है और अधिक द्रव्यमानों के मूलक आयनों के लिए यह नियमित रूप से घटता जाता है।

6.5 एल्केनों और साइक्लोएल्केनों का विरचन

एल्केन सामान्यतः पेट्रोलियम और प्राकृतिक गैस आदि प्राकृतिक स्रोतों से प्राप्त किए जाते हैं। किन्तु शुद्ध एल्केन प्राप्त करने के लिए सांश्लेषिक विधियाँ अधिक उपयुक्त रहती हैं। एल्केनों को क) ऐल्कीनों अथवा ऐल्काइनों, ख) ऐल्किल हैलाइडों और ग) कार्बोक्सिलिक अम्लों से बनाया जा सकता है। एल्केनों और साइक्लोएल्केनों को बनाने की विधियों का आपने पहले भी अध्ययन किया होगा। यहाँ केवल प्रमुख विधियों को दोहराया जाएगा। एल्केनों और साइक्लोएल्केनों को बनाने की सामान्य विधियों को संक्षेप में सारणी 6.2 में दिया गया है।

सारणी 6.2 : एल्केनों और साइक्लोएल्केनों के विरचन की विधियाँ

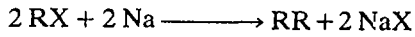


आइए, अब इन विधियों का अध्ययन करें।

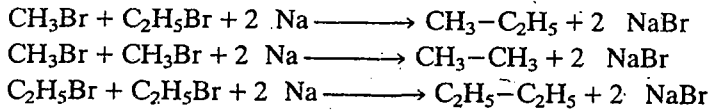
एल्केन

6.5.1 वुर्ट्स अभिक्रिया

वुर्ट्स अभिक्रिया में शुष्क ईथर की उपस्थिति में ऐल्किल हैलाइड की सोडियम के साथ अभिक्रिया कराई जाती है। फलस्वरूप, ऐल्किल हैलाइड के दो अणुओं में से हैलोजनों के निकल जाने से दो ऐल्किल समूह जुड़ जाते हैं।



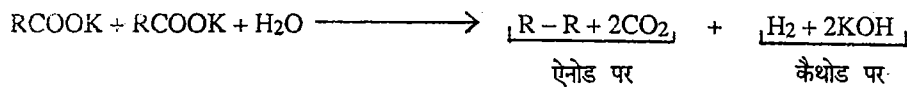
यह अभिक्रिया केवल तब उपयोगी होती है जब दो समान ऐल्किल हैलाइड अणुओं का उपयोग किया जाता है। जब दो भिन्न ऐल्किल हैलाइडों के मिश्रण का उपयोग किया जाता है तो तीन भिन्न ऐल्केनों का मिश्रण प्राप्त होता है। उदाहरण के लिए, यदि ब्रोमोमेथेन और ब्रोमोएथेन का मिश्रण लिया जाए तो तीन भिन्न उत्पाद प्राप्त होंगे, जिन्हें नीचे दिखाया गया है:



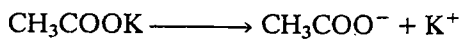
ऐसे मिश्रण से अलग-अलग ऐल्केनों को पृथक करना बहुत कठिन होता है। इस प्रकार दो भिन्न ऐल्किल हैलाइडों के बीच वुर्ट्स अभिक्रिया व्यवहारिक दृष्टि से उपयोगी नहीं होती है। जब केवल एक ऐल्किल हैलाइड का उपयोग किया जाता है तो संश्लेषित हाइड्रोकार्बन में कार्बन परमाणुओं की सम संख्या होती है। दूसरे शब्दों में हम कह सकते हैं कि वुर्ट्स अभिक्रिया केवल उन ऐल्केनों को बनाने के लिए उपयुक्त है जिनमें कार्बन परमाणुओं की सम संख्या होती है। जैसा कि ऊपर दिखाया गया है वुर्ट्स अभिक्रिया के साथ मुख्य कठिनाई यह है कि यदि ऐसा ऐल्केन बनाना हो जिसमें कार्बन परमाणुओं की संख्या विषम हो तो अनेक पार्श्व उत्पाद (side products) प्राप्त होते हैं।

6.5.2 कोल्बे विद्युत् अपघटनी विधि

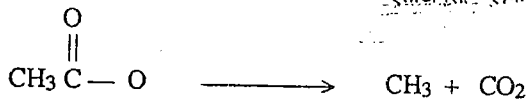
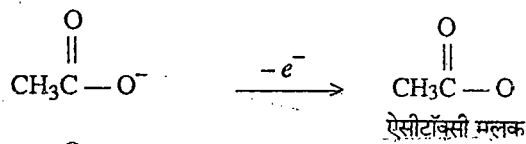
जब कार्बोक्सिलिक अम्ल के सोडियम अथवा पोटैशियम लवण के सांद्र विलयन का विद्युत्-अपघटन किया जाता है तो ऐल्केन प्राप्त होता है। इस अभिक्रिया को कोल्बे विद्युत् अपघटनी विधि कहते हैं।



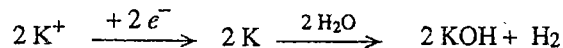
निम्नलिखित क्रियाविधि द्वारा इस विधि की व्याख्या की जा सकती है:



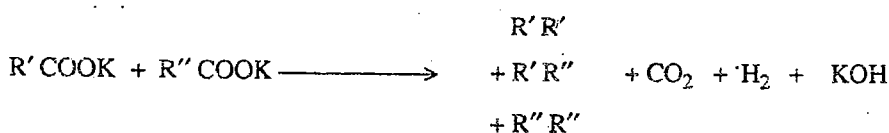
ऐनोड पर



कैथोड पर



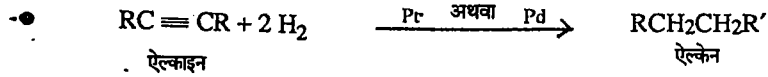
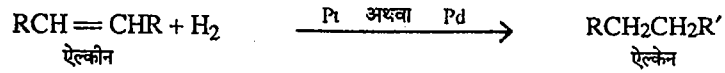
यदि दो कार्बोक्सिलिक अम्लों के लवणों के मिश्रण का विद्युत् अपघटन किया जाए तो ऐल्केनों का मिश्रण प्राप्त होता है:



मुक्त मूलकों की अन्य अभिक्रियाओं के फलस्वरूप अनेक पार्श्व उत्पादों के बनने के कारण इस अभिक्रिया के सांश्लेषिक अनुप्रयोग सीमित हैं।

6.5.3 असंतृप्त हाइड्रोकार्बनों से

ऐल्केनों अथवा साइक्लोऐल्केनों को असंतृप्त हाइड्रोकार्बनों के हाइड्रोजनीकरण से बनाया जा सकता है जिसमें प्लैटिनम अथवा पैलेडियम का उत्प्रेरक के रूप में उपयोग किया जाता है। ऐल्कीनों और ऐल्काइनों के अपचयन की सामान्य अभिक्रिया इस प्रकार है:



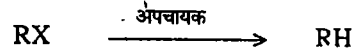
ऐल्कीन के हाइड्रोजनीकरण के लिए उत्प्रेरक के रूप में निकेल का प्रयोग भी किया जा सकता है किन्तु उसके लिए अपेक्षाकृत उच्च ताप और दाब की आवश्यकता होती है। इस अभिक्रिया को साबात्ये-सेन्डेरेंस अभिक्रिया (Sabatier-Senderen's reaction) कहते हैं। इसका उदाहरण नीचे दिया गया है:



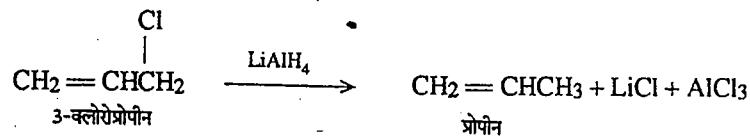
यह अत्यंत उपयोगी सांश्लेषिक विधि है तथा इसमें 100 प्रतिशत उत्पाद प्राप्त होता है।

6.5.4 ऐल्किल हैलाइडों से

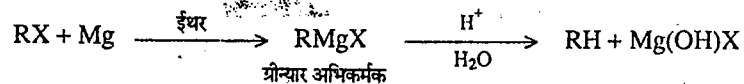
अनेक विधियों द्वारा ऐल्किल हैलाइडों के अपचयन द्वारा भी ऐल्केन बनाए जा सकते हैं। जस्ता और एथेनोइक अम्ल (ऐसीटिक अम्ल) तथा जस्त-ताम्र युग्म जैसे अपचायकों के प्रयोग से ऐल्केन पर्याप्त मात्रा में प्राप्त होते हैं।



लीथियम ऐलुमिनियम हाइड्राइड, LiAlH_4 एक उत्तम अपचायक है। यद्यपि वह $\text{C}=\text{O}$, $-\text{C}\equiv\text{N}$ आदि अनेक असंतृप्त अभिलक्षकीय समूहों का अपचयन करता है किन्तु विलगित (isolated) द्वि-आबंध अथवा त्रि-आबंध पर उसकी कोई अभिक्रिया नहीं होती है। विलायक के रूप में आमतौर पर शुष्क ईथर का प्रयोग किया जाता है। उदाहरण के लिए,

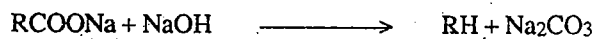


ईथर में ऐल्किल हैलाइड की मैग्नीशियम के साथ अभिक्रिया से ऐल्किल मैग्नीशियम हैलाइड (ग्रोन्यार अभिकर्मक, Grignard reagent) प्राप्त होता है जो जल अथवा तनु अम्ल के द्वारा ऐल्केनों में अपघटित हो जाता है। ग्रोन्यार अभिकर्मकों को बनाने की विधि और उनके गुणधर्मों की चर्चा इस पाठ्यक्रम की इकाई 11 में की जाएगी।



6.5.5 कार्बोक्सिलिक अम्ल का विकार्वोक्सिलकरण

ऐल्केनों को कार्बोक्सिलिक अम्लों से बनाया जा सकता है। इसमें कार्बोक्सिलिक अम्ल के सोडियम लवण और सोडालाइम (सोडा-चूना) के मिश्रण को गरम किया जाता है।

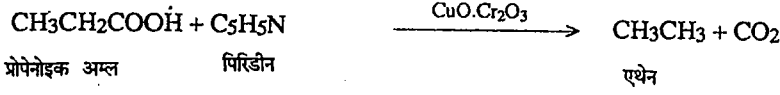


कार्बोक्सिलिक अम्ल से CO_2 के विलोपन के इस प्रक्रम को विकार्वोक्सिलकरण कहते हैं। इस प्रकार प्राप्त ऐल्केनों में मूल अम्ल से एक कार्बन परमाणु कम होता है। ऐल्केन, RH का H, हाइड्रोजन परमाणु, सोडालाइम से प्राप्त होता है।

सोडालाइम, NaOH और CaO का मिश्रण होता है। इसका सक्रिय अवयव NaOH है। CaO, अभिक्रिया मिश्रण को संरक्षित रखने में सहायता करता है।

यद्यपि एथेनोइक अम्ल से मैथेन पर्याप्त मात्रा में प्राप्त होती है, किन्तु अन्य अम्लों से केवल 10-20% संगत हाइड्रोकार्बन प्राप्त होते हैं।

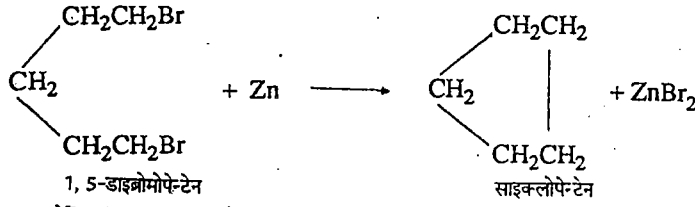
कभी-कभी अम्ल के लवण के विकाबोक्सिलकरण की अपेक्षा स्वयं अम्ल का विकाबोक्सिलकरण अधिक प्रभावशाली होता है! कार्बोक्सिलिक अम्ल का सीधा विकाबोक्सिलकरण करने के लिए उसे कॉपर क्रोमाइट ($\text{CuO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$) उत्प्रेरक की उपस्थिति में पिरिडीन आदि किसी कार्बनिक क्षारक के साथ गरम किया जाता है।



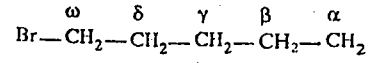
अब, साइक्लोएल्केनों को बनाने की दो विधियों की चर्चा की जाएगी।

6.5.6 साइक्लोएल्केनों का विरचन

- i) जब एल्केनों के 1, 5-डाइहैलोजन व्युत्पन्नों की सोडियम अथवा जस्ते के साथ अभिक्रिया की जाती है तो संगत साइक्लोएल्केन प्राप्त होते हैं।

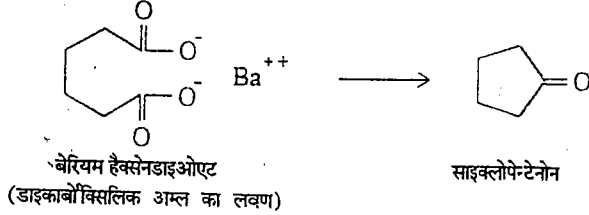


सामान्य नामों में अधिलक्षणीय समूह के सापेक्ष कार्बन ढांचे में स्थिति को बताने के लिए बहुत पहले से ग्रीक अक्षरों, $\alpha, \beta, \gamma, \dots$ आदि का प्रयोग होता रहा है:

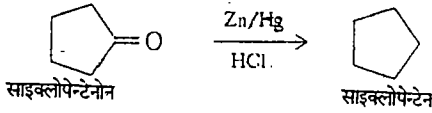


1, 5-डाइब्रोमोपेन्टेन

- ii) जब किसी डाइकार्बोक्सिलिक अम्ल के कैल्शियम अथवा बेरियम लवण का आसवन किया जाता है तो चक्रीय कीटोन प्राप्त होता है, उदाहरणार्थ, बेरियम हैक्सेनडाइओएट से साइक्लोपेन्टेनोन प्राप्त होता है।



जिंक अमलगम और सांद्र हाइड्रोक्लोरिक अम्ल का उपयोग कर चक्रीय कीटोन को संगत साइक्लोएल्केन में अपचित किया जा सकता है। इसे क्लीमेन्सन अपचयन भी कहते हैं।



क्लीमेन्सन अपचयन का विस्तृत अध्ययन आप खंड 3 की इकाई 14 में करेंगे।

बोध प्रश्न 3

दिए गए पदार्थों से निम्नलिखित एल्केनों के संश्लेषण को प्रदर्शित करने वाले समीकरण लिखिए।

- (क) साइक्लोहेक्सेन से साइक्लोहेक्सेन

- (ख) डोडेकेनोइक अम्ल, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$, के सोडियम लवण से अनडेकेन

- (ग) 1, 3-डाइब्रोमोप्रोपेन से साइक्लोप्रोपेन

- (घ) 1-क्लोरोब्यूटेन से ब्यूटेन

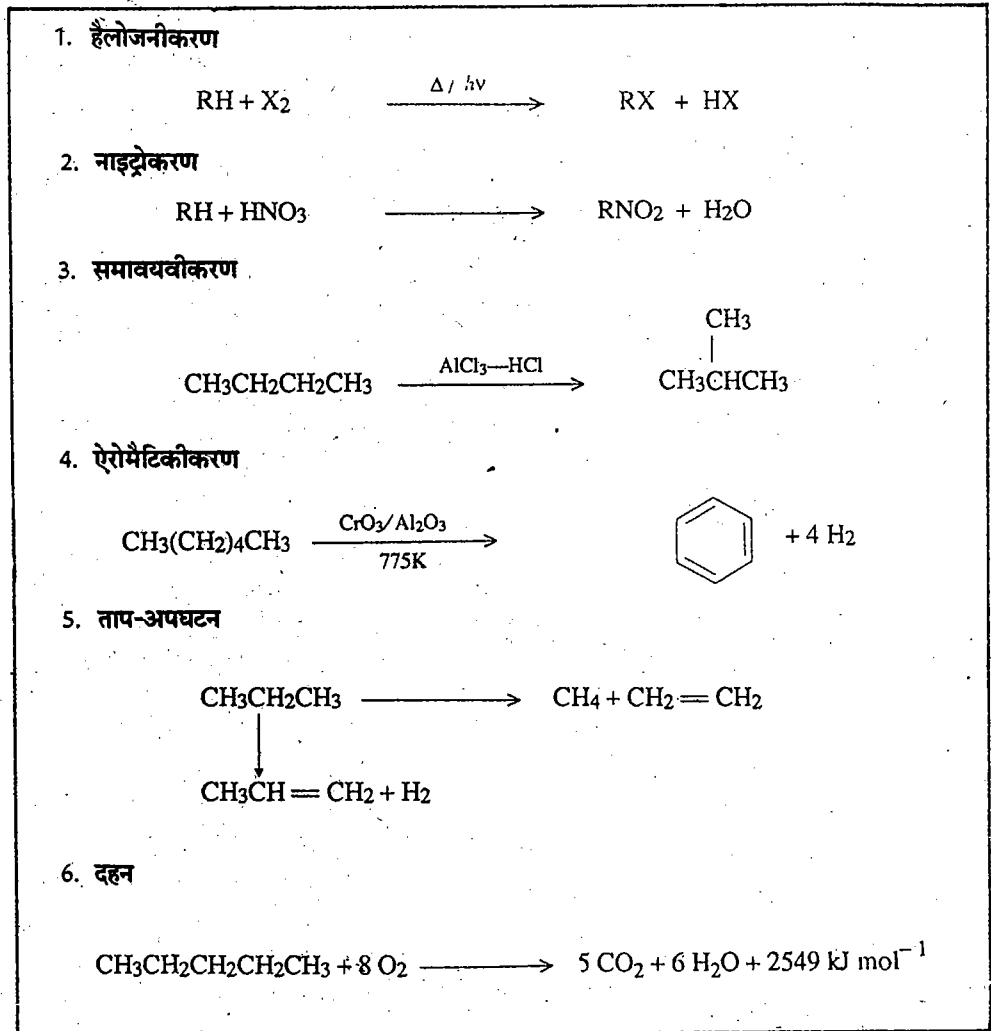
6.6 एल्केनों की अभिक्रियाएं

एल्केन अधिकांश सामान्य अभिकर्मकों के प्रति अनभिक्रिय (unreactive) होते हैं। अभिक्रियाशील और अनभिक्रिय शब्दों की परिभाषा निश्चित करना कठिन है क्योंकि कोई यौगिक एक प्रकार की परिस्थितियों में अभिक्रियाशील और दूसरे

जो रासायनिक अभिक्रियाएं प्रकाश की
उपस्थिति में होती हैं वे प्रकाश रासायनिक
अभिक्रियाएं (photochemical
reactions) कहलाती हैं।

प्रकार की परिस्थितियों में अनभिक्रिय हो सकता है। अभिक्रियाशीलता अथवा अनभिक्रियाशीलता की व्याख्या अणुओं में
विद्यमान C—C और C—H आबंधों की प्रकृति के आधार पर की जा सकती है। कार्बन और हाइड्रोजन की विद्युत
ऋणात्मकताओं में विशेष अंतर नहीं होता है इसलिए C—H आबंध में आबंधित इलेक्ट्रॉन उनमें परस्पर बराबर सहभाजित
रहते हैं। इस प्रकार ऐल्केनों के C—H आबंध लगभग अधुवी होते हैं और यही बात C—C आबंधों के लिए सही है।
अतः ध्रुवीय और आयनी अभिकर्मकों को ऐल्केन अणु में अभिक्रिया करने के लिए कोई भी स्थान प्राप्त नहीं होता है।
ऐल्केन मुख्यतः प्रतिस्थापन अभिक्रिया करते हैं जिसकी व्याख्या मुक्त मूलक श्रृंखला क्रियाविधि के आधार पर की जा
सकती है। ये अभिक्रियाएं पराबैंगनी प्रकाश की उपस्थिति में अथवा उच्च ताप पर अथवा परऑक्साइड जैसे मुक्त मूलक
प्रारंभकों की उपस्थिति में होती हैं। प्रतिस्थापन अभिक्रियाओं में ऐल्केनों के एक अथवा अधिक हाइड्रोजन परमाणु, हैलोजन
अथवा अन्य समूहों द्वारा प्रतिस्थापित होते हैं। ऐल्केनों की कुछ महत्वपूर्ण अभिक्रियाएं सारणी 6.3 में दी गई हैं।

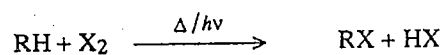
सारणी 6.3 : ऐल्केनों की अभिक्रियाएं



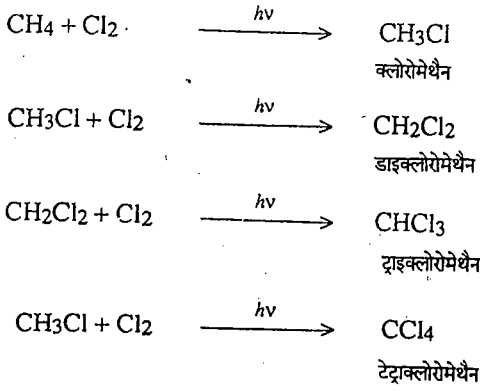
आइए, अब इन अभिक्रियाओं की विस्तार से चर्चा करें।

6.6.1 हैलोजनीकरण

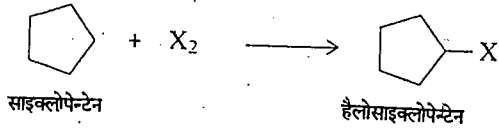
ऐल्केनों का हैलोजनीकरण एक अत्यंत महत्वपूर्ण अभिक्रिया है। ऐल्केन अणु के हाइड्रोजन परमाणुओं को हैलोजन
परमाणुओं द्वारा प्रतिस्थापित करने को हैलोजनीकरण कहते हैं।



यह अभिक्रिया अंधेरे में नहीं होती है, किन्तु जब ऐल्केन और हैलोजन के मिश्रण को प्रकाश में रखा जाता है, अथवा उच्च
ताप पर गरम किया जाता है तो प्रबल (vigorous) अभिक्रिया होती है। किन्तु अधिकांश स्थितियों में इस अभिक्रिया का
सीमित सांश्लेषिक महत्व है क्योंकि इससे कई उत्पादों का मिश्रण प्राप्त होता है। हैलोजनीकरण में बहु-प्रतिस्थापन भी हो
सकता है। उदाहरण के लिए, मेथेन के क्लोरीनीकरण से क्लोरोमेथेन, डाइक्लोरोमेथेन, ट्राइक्लोरोमेथेन और टेट्राक्लोरोमेथेन
का मिश्रण प्राप्त होता है।

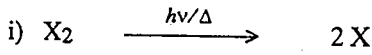


यदि ऐल्केन को आधिक्य में प्रयोग किया जाए तो एक-प्रतिस्थापित उत्पाद की अधिक मात्रा प्राप्त हो सकती है। इसी प्रकार, साइक्लोऐल्केन की हैलोजन के साथ अभिक्रिया से हैलोसाइक्लोऐल्केन प्राप्त होता है, उदाहरण के लिए,

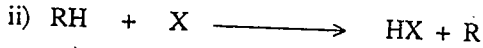


यह माना जाता है कि हैलोजनीकरण की क्रियाविधि निम्नलिखित चरणों द्वारा होती है:

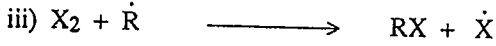
पहले चरण में हैलोजन अणु का सम-अपघटन (homolysis) होता है जिससे मुक्त मूलक बनते हैं। इस चरण को **श्रृंखला उपक्रमण चरण** (chain initiation step) कहते हैं:



दूसरे चरण में हैलोजन परमाणु, ऐल्केन अणु से हाइड्रोजन परमाणु को पृथक कर देता है जिससे ऐल्किल मूलक उत्पन्न होता है।

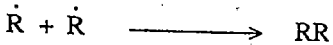
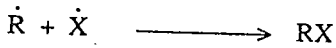
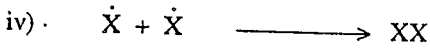


ऐल्किल मूलक हैलोजन के दूसरे अणु के साथ टकराकर उसमें से एक हैलोजन परमाणु पृथक कर देता है जिससे ऐल्किल हैलाइड का एक अणु और हैलोजन मूलक उत्पन्न होते हैं।

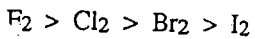


इन दो चरणों को **श्रृंखला संचरण चरण** (chain propagation steps) कहते हैं। जब तक अभिकारक समाप्त न हो जाए, इन दो चरणों की क्रमानुसार पुनरावृत्ति होती रहती है।

अंत में किन्हीं दो मूलकों के युग्मन से उपर्युक्त श्रृंखला समाप्त हो जाती है। इस चरण में **श्रृंखला समापन** (chain termination) कहते हैं।



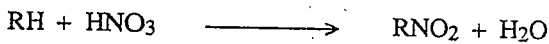
ऐल्केनों के हैलोजनीकरण में हैलोजनों की अभिक्रियाशीलता का क्रम इस प्रकार होता है:



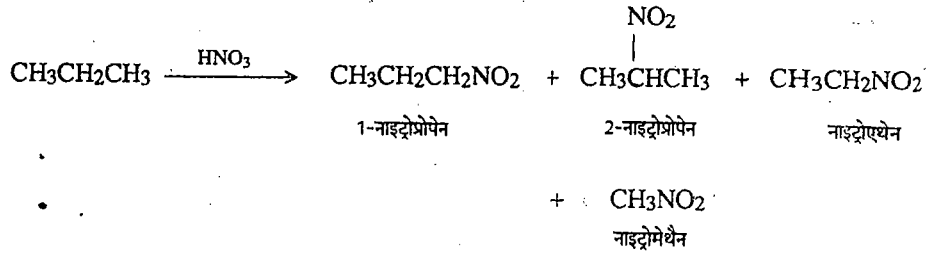
किन्तु फ्लुओरीकरण एक प्रचंड अभिक्रिया है और व्यवहारिक नहीं है और आयोडीन कोई अभिक्रिया नहीं करती है।

6.6.2 नाइट्रोकरण

ऐल्केनों और विशेष रूप से उच्च ऐल्केनों का 675-775 K ताप पर नाइट्रिक अम्ल के साथ नाइट्रोकरण किया जा सकता है। हैलोजनीकरण की भांति नाइट्रोकरण भी मुक्त मूलक अभिक्रिया है।

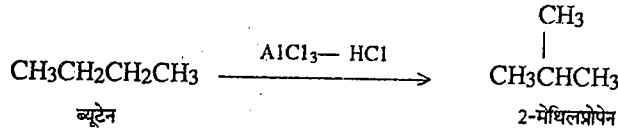


स अभिक्रिया में प्राप्त उत्पाद प्रायः नाइट्रोऐल्केनों का मिश्रण होता है। इसमें वे नाइट्रोऐल्केन भी होते हैं जिनकी कार्बन श्रृंखला जनक ऐल्केन की अपेक्षा छोटी होती है।

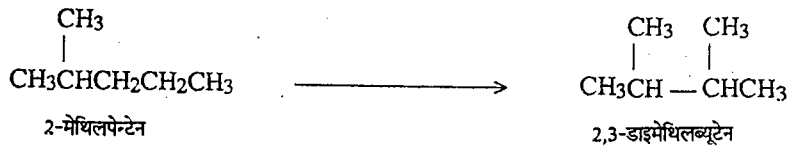


6.6.3 समावयवीकरण

एक यौगिक के दूसरे यौगिक में अथवा एक से अधिक यौगिकों में होने वाले आण्विक पुनर्विन्यास को समावयवीकरण कहते हैं। ऐलुमिनियम क्लोराइड और हाइड्रोजन क्लोराइड की उपस्थिति में ऋजु-शृंखल ऐल्केन, शाखित-शृंखल समावयवों में परिवर्तित हो जाते हैं:



इसी प्रकार, अन्य कम शाखित ऐल्केन, अधिक शाखित ऐल्केनों में समावयवित हो जाते हैं।

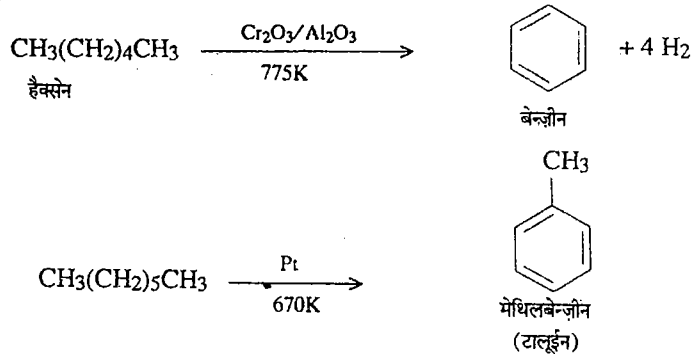


समावयवीकरण का उपयोग भंजन द्वारा उत्पन्न निम्न ऐल्केनों के शाखित शृंखला समावयवों को बढ़ाने के लिए किया जाता है।

उपभाग 6.2.2 में आप पढ़ चुके हैं कि मोटर ईंधन के रूप में ऋजु-शृंखल ऐल्केनों की अपेक्षा शाखित-शृंखल ऐल्केन अधिक उपयोगी होते हैं।

6.6.4 ऐरोमैटिकीकरण

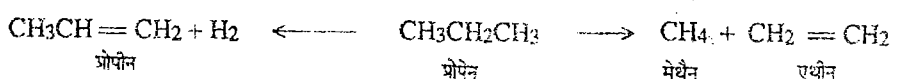
यह ऐलिफैटिक अथवा ऐलिसाइक्लिक यौगिकों को ऐरोमैटिक हाइड्रोकार्बनों में बदलने का प्रक्रम है। छः अथवा अधिक कार्बन परमाणु वाले ऐल्केनों को जब उत्प्रेरक की उपस्थिति में दाब पर तेज़ (strongly) गरम किया जाता है तो ऐरोमैटिक हाइड्रोकार्बन प्राप्त होते हैं। इस प्रक्रम में चक्रीकरण, समावयवीकरण और विहाइड्रोजनीकरण होता है। गैसोलीन के ऐरोमैटिकीकरण से उसकी ऑक्टेन संख्या में 40 से 95 तक वृद्धि हो जाती है क्योंकि असंतृप्त हाइड्रोकार्बन अधिक उत्तम ईंधन होते हैं:



प्लैटिनम की उपस्थिति में उत्प्रेरकी ऐरोमैटिकीकरण को कभी-कभी प्लैट-भावन (platforming) अथवा हाइड्रोसंभवन (hydroforming) भी कहा जाता है। यह प्रक्रम उपर्युक्त हाइड्रोकार्बनों के व्यापारिक उत्पादन की महत्वपूर्ण विधि है।

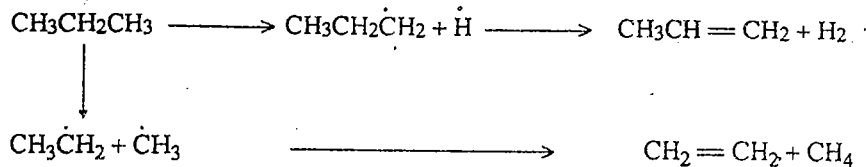
6.6.5 ताप-अपघटन (Pyrolysis)

ऑक्सीजन की अनुपस्थिति में किसी कार्बनिक पदार्थ को उच्च ताप तक गरम कर अपघटित करने का प्रक्रम ताप-अपघटन कहलाता है। पायरोलिसिस शब्द की उत्पत्ति यूनानी शब्दों पायरो (pyro, आग) और लाइसिस (lysis, विघटन) से हुई है। ऐल्केनों के ताप-अपघटन को, विशेष रूप से पेट्रोलियम के ताप-अपघटन को भंजन (cracking) कहते हैं। जब किसी ऐल्केन को 775-875 K तक गरम किया जाता है तो उसका छोटे अणुओं में अपघटन हो जाता है। उदाहरण के लिए, प्रोपेन के भंजन से प्राप्त होने वाले संभावित उत्पाद इस प्रकार हैं:



पेट्रोलियम के उच्च-कवाथी प्रभाजों को भंजन द्वारा निम्न-कवाथी गैसोलीन में परिवर्तित किया जाता है। प्रोपेन के C-H आबंधों के विखंडन के फलस्वरूप प्रोपीन और हाइड्रोजन प्राप्त होते हैं। उच्च एल्केनों में C-C आबंधों का विखंडन अधिक आसानी से होता है। क्रोमियम, वैनेडियम और मॉलिब्डेनम के ऑक्साइडों जैसे उत्प्रेरकों की उपस्थिति में C-H आबंध का विखंडन तांत्र गति से होता है। उत्प्रेरक की उपस्थिति में ताप-अपघटन द्वारा एल्कीनों का उत्पादन किया जाता है।

भंजन की क्रियाविधि अभी स्पष्ट नहीं है किन्तु यह माना जाता है कि यह एक मुक्त मूलक अभिक्रिया है जैसा कि नीचे स्पष्ट किया गया है:



एल्केनों के भंजन से प्राप्त उत्पाद इन बातों पर निर्भर करते हैं (i) एल्केन की संरचना (ii) प्रयुक्त दाब (iii) उत्प्रेरक का होना अथवा न होना।

6.6.6 दहन

एल्केन वायु के आधिक्य में, अथवा ऑक्सीजन की उपस्थिति में जलकर कार्बन डाइऑक्साइड और जल बनाते हैं। इस अभिक्रिया को दहन कहते हैं जो एल्केनों की सबसे अधिक महत्वपूर्ण अभिक्रिया है। दहन अत्यंत ऊष्माक्षेपी अभिक्रिया है। यही कारण है कि एल्केनों का उपयोग बहुमूल्य ईंधनों के रूप में किया जाता है। यह एक मुक्त मूलक श्रृंखला अभिक्रिया है जिसके उपक्रमण (initiation) के लिए अति उच्च ताप की आवश्यकता होती है। एक बार अभिक्रिया के आरंभ होने के बाद होने वाले श्रृंखला संचरण वाले चरण शीघ्रता से होते हैं जिनमें ऊर्जा बहुत अधिक मात्रा में उत्पन्न होती है। उदाहरण के लिए, पेन्टेन की दहन-ऊष्मा 2549 kJ mol⁻¹ होती है।

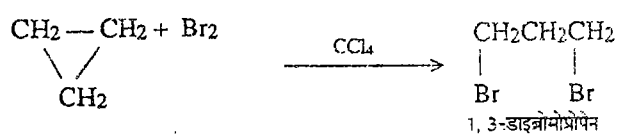
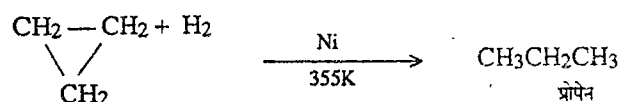


ऊष्मा की उत्पन्न विशाल मात्रा शक्ति का बहुत बड़ा स्रोत हो सकता है। यही कारण है कि पेट्रोल, डीजल आदि का उपयोग अंतर्दहन इंजनों में ईंधन के रूप में किया जाता है। एल्केनों के दहन से कार्बन कज्जल (carbon black) भी प्राप्त होता है जिसका उपयोग भारतीय स्याही, मुद्रक-स्याही, काले वर्णकों के उत्पादन में और पूरक के रूप में रबर आमिश्रण (rubber compounding) में किया जाता है।

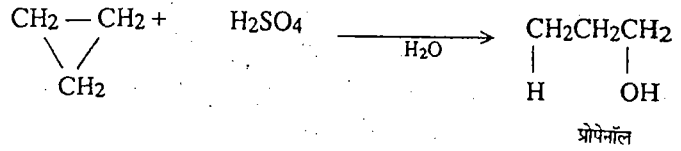
6.6.7 छोटे वलय वाले यौगिकों की अभिक्रियाएँ

आइए, अब साइक्लोप्रोपेन और साइक्लोब्यूटेन जैसे छोटे वलय वाले यौगिकों की अभिलक्षणिक अभिक्रियाओं का अध्ययन करें।

साधारण रूप से साइक्लोएल्केनों और एल्केनों की अभिलक्षणिक मुक्त मूलक प्रतिस्थापन अभिक्रियाओं के अतिरिक्त, साइक्लोप्रोपेन और कुछ हद तक साइक्लोब्यूटेन संकलन अभिक्रियाएँ भी करते हैं। पिछली कक्षाओं में अध्ययन से आपको याद होगा कि साइक्लोप्रोपेन और साइक्लोब्यूटेन में आबंधन इतना मज़बूत नहीं होता है जितना उनके उच्च सजातों (homologues) में होता है। इसलिए साइक्लोप्रोपेन और साइक्लोब्यूटेन, विशिष्ट अभिकर्मकों द्वारा आक्रमण के प्रति संवेदनशील होते हैं। ये संकलन अभिक्रियाएँ साइक्लोप्रोपेन और साइक्लोब्यूटेन के वलय-तंत्र को नष्ट कर विवृत श्रृंखला (open chain) उत्पाद बनाती हैं। कुछ उदाहरण इस प्रकार हैं:

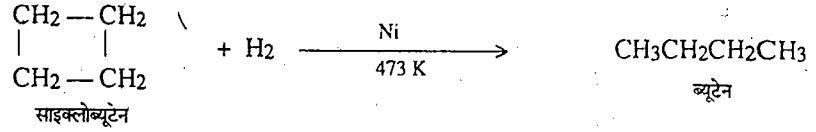


साइक्लोप्रोपेन में कार्बन परमाणुओं के sp³ कक्षकों का एक-दूसरे के साथ पूर्णतः अतिव्यापन नहीं हो सकता है क्योंकि साइक्लोप्रोपेन के कार्बन परमाणुओं के बीच के कोणों को ज्यामितीय रूप से 60° होना चाहिए। साइक्लोप्रोपेन वलय के सिग्मा आबंध चतुष्फलकीय कोणों वाले sp³ आबंधों से कम स्थायी होते हैं।



इनमें से प्रत्येक अभिक्रिया में कार्बन-कार्बन आबंध टूट जाता है और अंतिम कार्बन परमाणुओं पर अभिकर्मक के दो परमाणु जुड़ जाते हैं।

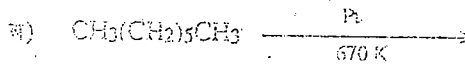
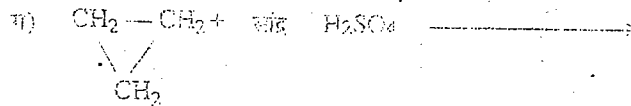
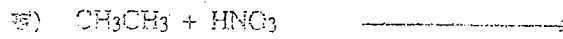
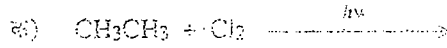
साइक्लोप्रोपेन की वलय को खोलने वाली अधिकांश अभिक्रियाएं साइक्लोब्यूटेन में नहीं होती हैं। इसका हाइड्रोजनीकरण कठोर (rigorous) परिस्थितियों में होता है।



आप देख सकते हैं कि साइक्लोप्रोपेन की अपेक्षा साइक्लोब्यूटेन में संकलन अभिक्रियाएं कम शीघ्रता से होती हैं और कुछ अपवादों को छोड़कर, साइक्लोप्रोपेन में ऐल्कीनों से कम आसानी से होती हैं।

लौक प्रश्न 4

निम्नलिखित अभिक्रियाओं को पूरा कीजिए:



6.7 सारांश

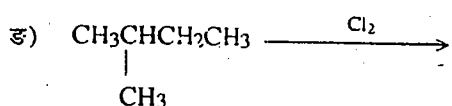
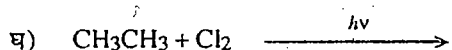
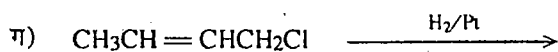
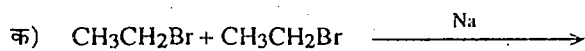
इस इकाई में आपने पढ़ा कि:

- ऐल्केन यौगिकों का सामान्य सूत्र $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ होता है। साइक्लोऐल्केनों में कार्बन परमाणुओं का वलय होता है और उनका सामान्य सूत्र C_nH_{2n} है।
- ऐल्केनों का प्रमुख स्रोत पेट्रोलियम है।
- अंतर्दहन इंजनों के लिए गैसोलिन का निष्पादन ऑक्टेन संख्या द्वारा निर्धारित किया जाता है। सीटेन संख्या डीज़ल की कोटि का माप होता है।
- ऐल्केन अध्रुवी होते हैं। कार्बन परमाणुओं की संख्या में वृद्धि के साथ उनके क्वथनांक, घनत्व आदि भौतिक स्थिरांकों में भी वृद्धि हो जाती है। शृंखला के शाखन से क्वथनांक कम हो जाता है।
- ऐल्केनों को बनाने के लिए निम्नलिखित विधियों का प्रयोग किया जाता है: (i) वर्ट्स अभिक्रिया, (ii) कोल्बे विद्युत् अपघटनी विधि, (iii) असंतृप्त हाइड्रोकार्बनों का हाइड्रोजनीकरण, (iv) कार्बोक्सिलिक अम्लों का विकायोक्सिलकरण, (v) ऐल्किल हैलाइडों का अपचयन और (vi) ग्रीनियर अभिकर्मकों का जल-अपघटन।
- दहन ऐल्केनों की प्रमुख अभिक्रिया है जिसमें उत्पन्न ऊष्मा से ऊर्जा प्राप्त की जाती है।
- ऐल्केनों के हैलोजनीकरण से बहु-प्रतिस्थापित यौगिक प्राप्त होते हैं। हैलोजनों की अभिक्रियाशीलता का क्रम इस प्रकार है $\text{F}_2 > \text{Cl}_2 > \text{Br}_2$ । आयोडीन कोई अभिक्रिया नहीं करती है।
- ऐलुमिनियम क्लोराइड और हाइड्रोजन क्लोराइड की उपस्थिति में ऐल्केन को संगत शाखित-शृंखल समावयव में परिवर्तित किया जा सकता है।

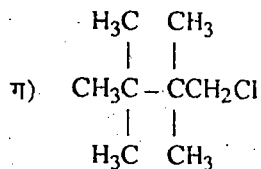
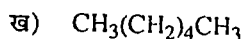
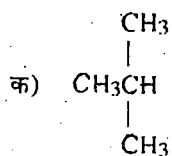
- जब एल्केन को उच्च ताप (लगभग 875 K) तक गरम किया जाता है तो वह छोटे अणुओं में अपघटित हो जाता है। इस प्रक्रम को ताप-अपघटन कहते हैं।
- जब छः या अधिक कार्बन परमाणु वाले एल्केनों को दाब पर उत्प्रेरक की उपस्थिति में गरम किया जाता है तो ऐरोमैटिक हाइड्रोकार्बन प्राप्त होते हैं।

6.8 अंत में कुछ प्रश्न

1. निम्नलिखित अभिक्रियाओं के उत्पाद लिखिए:

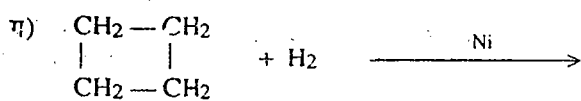
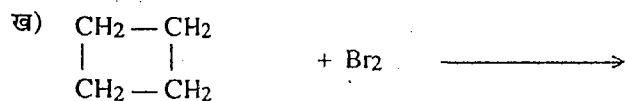
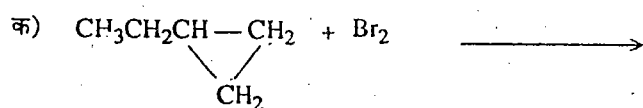


2. $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Br}$ अथवा $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$ से आरंभ कर आप निम्नलिखित यौगिकों को कैसे बनाएंगे?



3. वुर्ट्स अभिक्रिया का समीकरण लिखिए।

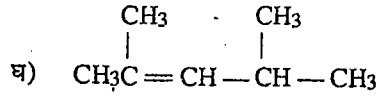
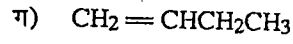
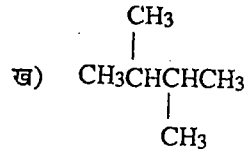
4. निम्नलिखित अभिक्रियाओं को पूरा कीजिए



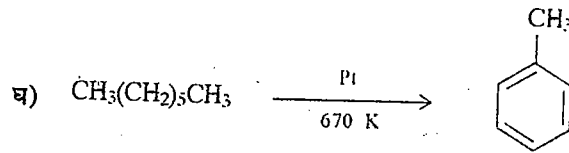
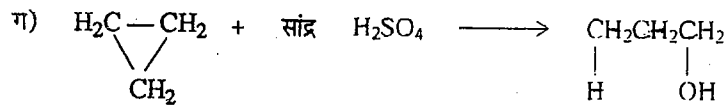
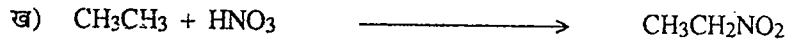
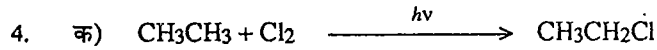
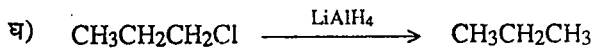
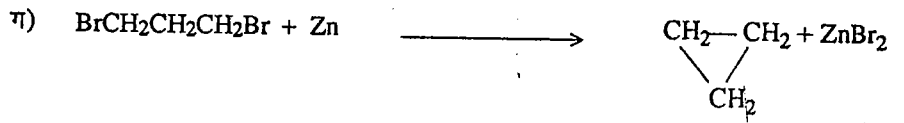
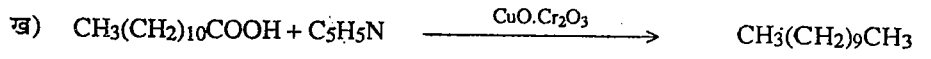
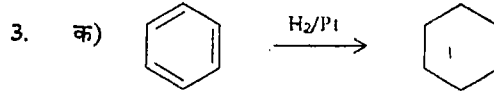
6.9 उत्तर

बोध प्रश्न

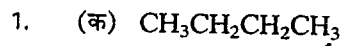
1. क) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$



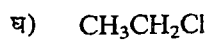
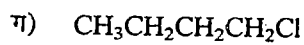
2. क) विद्युत-ऋणात्मकता
ख) बढ़ता
ग) घटता
घ) अधुनी



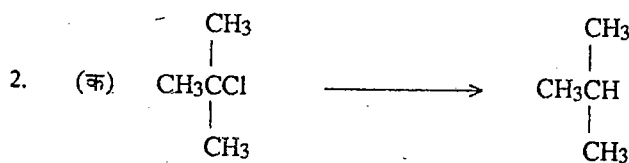
अंत में कुछ प्रश्न

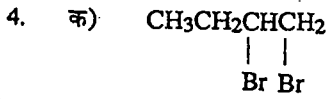
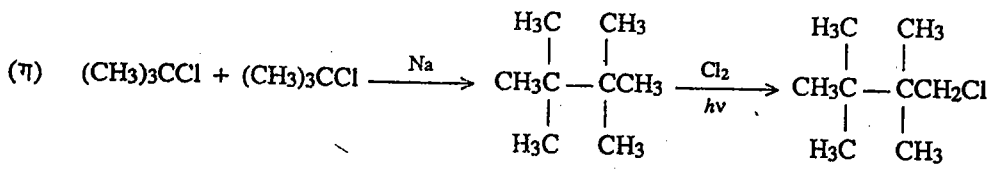
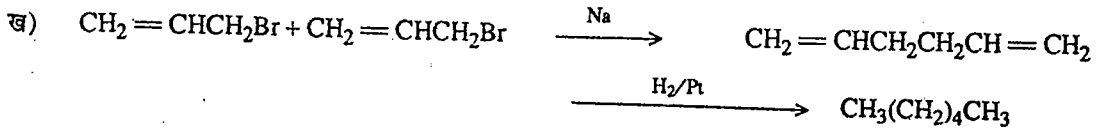


ख) कोई अभिक्रिया नहीं



ङ) कोई अभिक्रिया नहीं





ख) कोई अभिक्रिया नहीं।



इकाई 7 ऐल्कीन

इकाई की रूपरेखा

- 7.1 प्रस्तावना
 - उद्देश्य
- 7.2 ऐल्कीनों का वर्गीकरण
- 7.3 भौतिक गुणधर्म
- 7.4 स्पेक्ट्रमी गुणधर्म
- 7.5 ऐल्कीनों और डाइ-ईनों का विरचन
 - ऐल्किल हैलाइडों का विहाइड्रोहैलोजनीकरण
 - ऐल्कोहॉलों का निर्जलीकरण
 - विटिंग अभिक्रिया
 - पश्च डील्स-ऐल्डर अभिक्रिया
 - डाइ-ईनों का विरचन
- 7.6 ऐल्कीनों की अभिक्रियाएँ
 - हैलोजनों का संकलन
 - हाइड्रोजन हैलाइडों का संकलन
 - जल का संकलन
 - हाइड्रोबोरॉनन
 - ओज़ोनोलिसिस
 - हाइड्रोक्सिलीकरण
 - इपॉक्सीकरण
 - संयुग्मी डाइ-ईन में संकलन
 - डील्स-ऐल्डर अभिक्रिया
- 7.7 सारांश
- 7.8 अंत में कुछ प्रश्न
- 7.9 उत्तर

7.1 प्रस्तावना

इकाई 1 में हमने ऐल्कीनों की संक्षिप्त चर्चा की। इस इकाई में उनके रसायन का विस्तृत अध्ययन किया जाएगा। एथीन सबसे सरल ऐल्कीन है जिसकी जानकारी रसायनज्ञों को अठारहवीं शताब्दी में थी। इसे शुद्ध अवस्था में सन् 1795 में प्राप्त किया गया था। ऐल्कीनों को **ओलिफिन** भी कहते हैं। ऐल्कीन ऐसे हाइड्रोकार्बन हैं जिनमें एक या अधिक कार्बन-कार्बन द्वि-आबंध होते हैं। क्योंकि ऐल्कीनों में प्रति कार्बन परमाणु, हाइड्रोजन परमाणुओं की संख्या अधिकतम संख्या से कम होती है, अतः वे असंतृप्त हाइड्रोकार्बन होते हैं।

ऐल्कीन बहुधा पादप-उत्पादों के रूप में और पेट्रोलियम में पाए जाते हैं। अनेक ऐल्कीन जैव-सक्रिय यौगिक होते हैं। उदाहरण के लिए, एथीन, फलों के पकने में सहायक होती है।

इस इकाई में ऐल्कीनों की संरचना, उनके स्पेक्ट्रमी और भौतिक गुणधर्म, ऐल्कीनों को बनाने की विभिन्न विधियों और अंत में उनकी प्रमुख रासायनिक अभिक्रियाओं का अध्ययन किया जाएगा।

उद्देश्य

इस इकाई के अध्ययन के बाद, आप

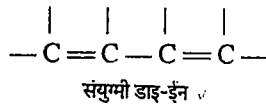
- ऐल्कीनों का वर्गीकरण कर सकेंगे,
- मोनोईनों और डाइ-ईनों की संरचना की व्याख्या कर सकेंगे,
- ऐल्कीनों के स्पेक्ट्रमी और भौतिक गुणधर्मों को सूचीबद्ध कर सकेंगे,
- ऐल्कीनों को बनाने की विभिन्न विधियों को सूचीबद्ध कर सकेंगे, और
- ऐल्कीनों की प्रमुख रासायनिक अभिक्रियाओं को लिख सकेंगे।

7.2 ऐल्कीनों का वर्गीकरण

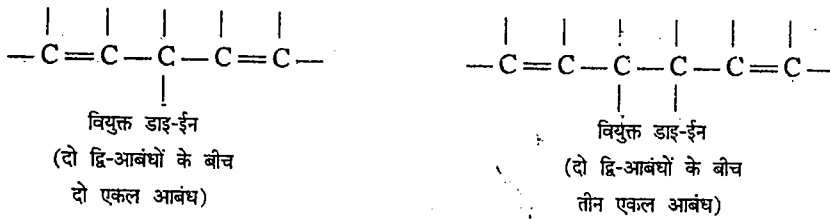
ऐल्कीनों को उनके अणु में विद्यमान द्वि-आबंधों की संख्या के आधार पर वर्गीकृत किया जा सकता है। जिन हाइड्रोकार्बनों में एक कार्बन-कार्बन द्वि-आबंध होता है उन्हें मोनो-ईन (monoene) कहते हैं। मोनो-ईनों का सामान्य सूत्र C_nH_{2n} है।

जिन हाइड्रोकार्बनों में दो द्वि-आबंध होते हैं, उन्हें डाइओलिफिन अथवा ऐल्कडाइ-ईन अथवा डाइ-ईन कहते हैं। उनका सामान्य सूत्र C_nH_{2n-2} होता है और वे ऐल्काइनों के समावयवी होते हैं। ट्राइ-ईनों में तीन द्वि-आबंध होते हैं और टेट्रा-ईनों में चार द्वि-आबंध होते हैं। पॉलि-ईन शब्द का प्रयोग उन हाइड्रोकार्बनों के लिए किया जाता है जिनमें चार से अधिक द्वि-आबंध होते हैं।

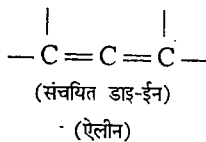
डाइ-ईनों को तीन प्रमुख वर्गों में विभाजित किया जाता है जो अणु में दो द्वि-आबंधों की आपेक्षिक स्थिति पर निर्भर करता है। ये हैं: वियुक्त (isolated) अथवा असंयुग्मित (non-conjugated) डाइ-ईन, संयुग्मी (conjugated) डाइ-ईन और संचयित (cumulated) डाइ-ईन। संयुग्मी डाइ-ईनों में दो द्वि-आबंध एक एकल आबंध द्वारा पृथक रहते हैं। प्ररूपी संयुग्मी डाइ-ईन का ढाँचा इस प्रकार होता है:



वियुक्त डाइ-ईनों में दो द्वि-आबंध कम से कम दो एकल आबंधों द्वारा पृथक रहते हैं। इसके दो प्ररूपी ढाँचे इस प्रकार हैं:



संचयित डाइ-ईन में एक ही कार्बन परमाणु पर दो द्वि-आबंध होते हैं जिसका प्ररूपी ढाँचा नीचे दिया गया है:

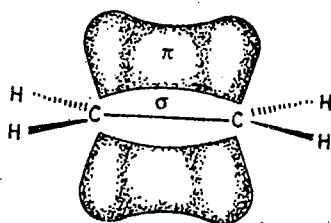


संचयित द्वि-आबंधों वाले यौगिक ज्ञात हैं किन्तु वे बहुत कम हैं। संयुग्मी डाइ-ईन सबसे महत्वपूर्ण डाइ-ईन हैं। वे कुछ अभिक्रियाएं करते हैं जो मोनो-ईन अथवा अन्य डाइ-ईन नहीं करते हैं। अतः इस इकाई में हम अपना ध्यान मोनो-ईनों और संयुग्मी डाइ-ईनों पर केंद्रित करेंगे।

मोनो-ईनों और डाइ-ईनों की संरचना

कार्बनिक रसायन में कार्बन-कार्बन द्वि-आबंध, महत्वपूर्ण संरचनात्मक इकाई और प्रमुख अभिलक्षकीय समूह दोनों हैं। कार्बनिक अणु के आकार पर द्वि-आबंध की उपस्थिति का प्रभाव पड़ता है और ऐल्कीनों में अधिकांश रासायनिक अभिक्रियाएं द्वि-आबंध पर ही होती हैं। अतः इन अणुओं की संरचना को जानना आवश्यक है।

कार्बन-कार्बन द्वि-आबंध मोनो-ईनों और डाइ-ईनों का विविक्तकर (distinguishing) लक्षण है। इस पाठ्यक्रम के खंड 1 की इकाई 1 में आप मोनो-ईनों के आबंधन के बारे में पढ़ चुके हैं। उसमें आपने देखा कि द्वि-आबंध निर्माण में सम्मिलित कार्बन परमाणु sp^2 संकरित होते हैं। sp^2 संकरित कार्बन परमाणुओं में आबंध कोण 120° होता है (देखें चित्र 7.1)।



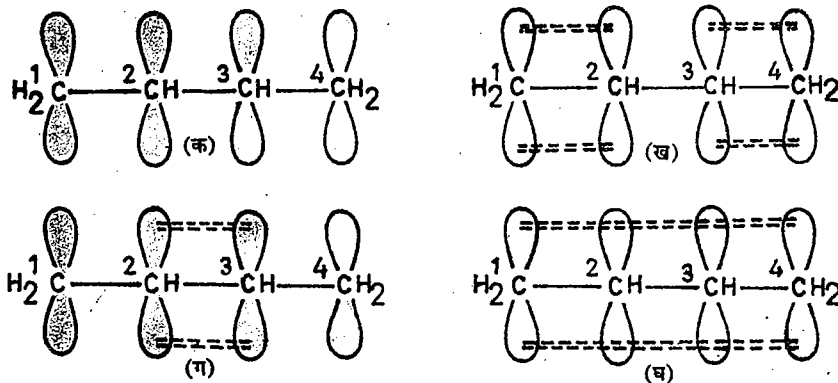
चित्र 7.1: एथीन का कक्षीय चित्र।

वियुक्त द्वि-आबंधों वाले डाइ-ईनों का आबंधन मोनो-ईनों के समान ही होता है। यहाँ हम संयुग्मी और संचयित तंत्रों में π -आबंधों की चर्चा करेंगे।

आइए, संयुग्मी डाइ-ईन के उदाहरण के रूप में 1,3-ब्यूटाडाइईन पर विचार करें,

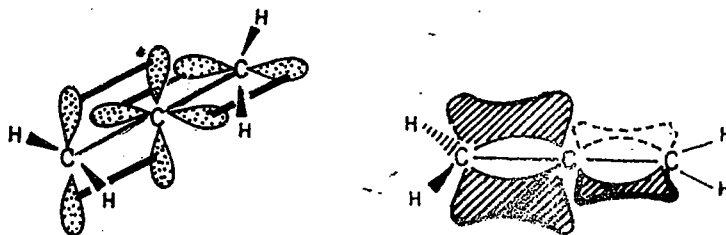


ब्यूटाडाइईन के चार कार्बन परमाणुओं में से प्रत्येक में एक विसंकरित p -कक्षक होता है। विसंकरित p -कक्षकों के पार्श्व अतिव्यापन से दो स्थानागत (localised) π -आबंध प्राप्त होते हैं अर्थात् C_1 और C_2 तथा C_3 और C_4 के बीच के आबंध (देखें चित्र 7.2)। ब्यूटाडाइईन के चार कार्बन परमाणु और छः हाइड्रोजन परमाणु एक ही तल में स्थित रहते हैं जिससे C_2 और C_3 के p -कक्षकों के इलेक्ट्रान-अभ्रों (electron clouds) के बीच अतिव्यापन की निश्चित मात्रा रहती है। इससे पूर्णतया विस्थानित π -कक्षक प्राप्त होते हैं जो चारों कार्बन परमाणुओं पर फैले रहते हैं। π -इलेक्ट्रॉनों का यही अस्थानीकरण, 1,3-ब्यूटाडाइईन को स्थायित्व प्रदान करता है।



चित्र 7.2: 1,3-ब्यूटाडाइईन का कक्षीय चित्र।

एलीन अणु में केंद्रीय कार्बन परमाणु sp संकरित होता है जबकि अंतस्थ कार्बन परमाणु sp^2 संकरित होते हैं। केंद्रीय कार्बन परमाणु प्रत्येक अंतस्थ sp^2 संकरित कार्बन परमाणु के साथ σ आबंध बनाता है। इस कार्बन के शेष दो p कक्षक, अंतस्थ कार्बन परमाणुओं के p कक्षकों के साथ पार्श्व अतिव्यापन द्वारा दो π -आबंध बनाते हैं (चित्र 7.3)।



चित्र 7.3: एलीन का आण्विक कक्षीय चित्र।

छोछ प्रश्न 1

नीचे दिए गए वाक्यांशों में रिक्त स्थानों की पूर्ति कीजिए।

- डाइ-ईन के साथ समावयवी होते हैं।
- पॉलि-ईनों में से अधिक द्वि-आबंध होते हैं।
- डाइ-ईनों में एकल आबंधों के एकांतरतः द्वि-आबंध होते हैं।
- एलीन में केंद्रीय कार्बन परमाणु संकरित होता है तथा अंतस्थ कार्बन परमाणु संकरित होते हैं।

7.3 भौतिक गुणधर्म

साधारण तौर पर ऐल्कीनों के भौतिक गुणधर्म संगत ऐल्केनों के समान होते हैं। ऐल्केनों की भांति ऐल्कीनों की सजातीय श्रेणी में भी क्वथनांक प्रति CH_2 समूह 20-30 K बढ़ते हैं, केवल बहुत छोटे सजातों में यह नियम लागू नहीं होता है।

एल्कीनों की भाँति एल्कीनों में भी शाखन से क्वथनांक कम हो जाता है। एथीन से ब्यूटीन तक निम्न एल्कीन रंगहीन गैसों होती हैं। $C_5 - C_{15}$ तक उच्चतर एल्कीन द्रव हैं और शेष सामान्य ताप पर ठोस होते हैं। संगत एल्कीनों की अपेक्षा एल्कीन जल में किंचित अधिक विलेय होते हैं क्योंकि π -इलेक्ट्रॉन, जल-अणुओं के अंशतः धनात्मक हाइड्रोजन को ओर आकर्षित करते हैं।

7.4 स्पेक्ट्रमी गुणधर्म

पराबैंगनी स्पेक्ट्रम में यद्यपि द्वि-आबंध क्रोमोफोर 200 nm से नीचे अवशोषण बैंड प्रदर्शित करता है तो भी उसका कोई प्रायोगिक महत्व नहीं है क्योंकि इस क्षेत्र में पराबैंगनी स्पेक्ट्रम की माप पर वायु और विलायक अणुओं के अवशोषण का प्रभाव पड़ता है। एल्कीनों की संरचना के निर्धारण में अवरक्त स्पेक्ट्रम विशेष रूप से उपयोगी होता है। असममित एल्कीन ध्रुवीय होते हैं और $1600 - 1700 \text{ cm}^{-1}$ क्षेत्र के बीच अवशोषण करते हैं जबकि सममित एल्कीन अध्रुवी होने के कारण अवशोषण नहीं करते हैं। इसके अलावा $C-H$ तनन के लिए $3000 - 3100 \text{ cm}^{-1}$ के बीच के क्षेत्र में मध्यम तीव्रता के एक या अधिक बैंड प्राप्त होते हैं जो प्रतिस्थापियों पर निर्भर करता है। $RCH=CHR$ प्रकार के समपक्ष-और विपक्ष-समावयवों में विरूपण आवृत्तियों द्वारा भेद किया जा सकता है। समपक्ष समावयव $675 - 730 \text{ cm}^{-1}$ पर और विपक्ष समावयव $960 - 975 \text{ cm}^{-1}$ पर अवशोषण करता है।

एल्कीनों के अवरक्त स्पेक्ट्रमों में $C=C$ तनन-कंपन के लिए 1950 cm^{-1} के पास एक बैंड प्राप्त होता है। $=CH_2$ के अभिदोलन (wagging) से 850 cm^{-1} पर प्रबल बैंड प्राप्त होता है जो ऐलीनों का अभिलक्षणिक होता है। संयुग्मी तंत्र में अभिलक्षणिक $C=C$ तनन आवृत्ति कम होती है और 1600 cm^{-1} के आसपास प्राप्त होती है।

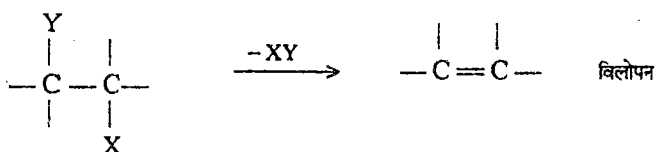
एन.एम.आर. स्पेक्ट्रमों में ओलिफिनिक प्रोटॉनों की रासायनिक सूतियाँ, एल्केन प्रोटॉनों की अपेक्षा निम्न चुंबकीय क्षेत्र की ओर विस्थापित होती हैं। अवशोषण की यथार्थ स्थिति हाइड्रोकार्बन श्रृंखला में द्वि-आबंध की स्थिति पर निर्भर करती है। सामान्य तौर पर अंतस्थ एल्केनिल कार्बन के प्रोटॉन $\delta 4.7 \text{ ppm}$ के पास अवशोषण करते हैं जबकि गैर-अंतस्थ कार्बन के प्रोटॉन निम्न चुंबकीय क्षेत्र (downfield) की ओर थोड़ा दूर $\delta 5.3 \text{ ppm}$ पर अवशोषण करते हैं। द्वि-आबंध से अगले कार्बन के प्रोटॉन ($-CH_2-CH=CH-CH_2-$) $\delta 2.06 \text{ ppm}$ पर प्राप्त होते हैं।

संयुग्मी डाइ-ईनों में ओलिफिनिक प्रोटॉन अधिक विपरिक्षित (deshielded) होते हैं, फलस्वरूप, इन प्रोटॉनों के कारण अनुनाद, निम्न चुंबकीय क्षेत्र की ओर होता है। संयुग्मी डाइ-ईनों में $CH_2=$ प्रोटॉनों के कारण $\delta 5.3 - 5.7 \text{ ppm}$ पर संकेत प्राप्त होता है और $H-C=C$ प्रोटॉन के कारण $\delta 6.0 - 6.5 \text{ ppm}$ पर संकेत प्राप्त होता है। ऐलीनों के एन.एम.आर. स्पेक्ट्रमों में हाइड्रोजन से $\delta 4.7 - 5.7 \text{ ppm}$ पर संकेत प्राप्त होते हैं।

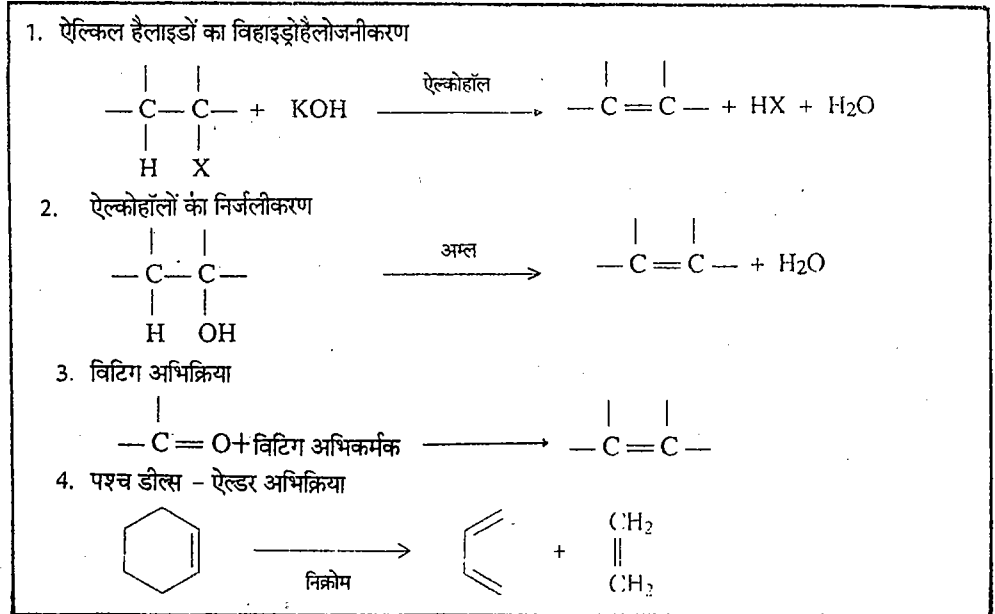
एल्कीनों के द्रव्यमान स्पेक्ट्रमों में अणु-आयन शिखर प्रायः स्पष्ट होता है। एल्कीनों में विशेष खंडन, ऐलिलिक विदलन (allylic cleavage) होता है।

7.5 एल्कीनों और डाइ-ईनों का विरचन

संतृप्त हाइड्रोकार्बनों में दो निकटवर्ती कार्बन परमाणुओं में से परमाणुओं अथवा समूहों के विलोपन से द्वि-आबंध प्राप्त करके एल्कीनों का संश्लेषण किया जा सकता है।



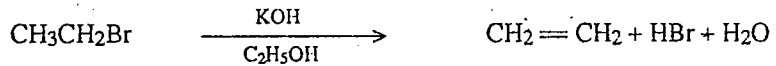
एल्कीनों को ऐलिकल हैलाइडों, एल्कोहॉलों और कीटोनों से विदलन-अभिक्रियाओं द्वारा बनाया जा सकता है। एल्कीनों को बनाने की कुछ महत्वपूर्ण विधियाँ संक्षेप में सारणी 7.1 में दी गई हैं :



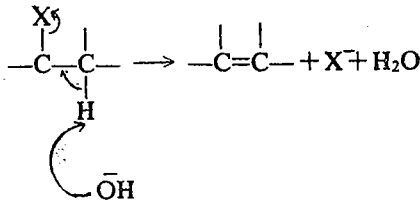
आइए, प्रत्येक विधि की विस्तृत चर्चा करें।

7.5.1 ऐल्किल हैलाइडों का विहाइड्रोहैलोजनीकरण

विहाइड्रोहैलोजनीकरण द्वारा ऐल्किल हैलाइडों को ऐल्कीनों में परिवर्तित किया जा सकता है। विहाइड्रोहैलोजनीकरण में हैलोजन परमाणु के साथ-साथ निकटवर्ती कार्बन परमाणु से हाइड्रोजन परमाणु का विलोपन होता है। विलोपन के लिए ऐल्किल हैलाइड की प्रबल क्षारक के साथ अभिक्रिया की जाती है। इस प्रकार, ब्रोमोएथेन के ऐल्कोहॉली विलयन की पोटैशियम हाइड्रॉक्साइड के साथ अभिक्रिया से एथीन प्राप्त होती है।



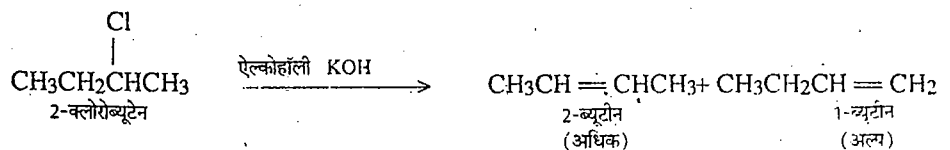
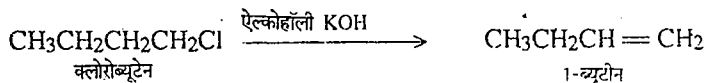
हाइड्राक्साइड आयन का कार्य हैलोजनयुक्त कार्बन के अगले कार्बन परमाणु से एक हाइड्रोजन को पृथक करना है। उसके बाद कार्बन-हाइड्रोजन आबंध के विदलन से द्वि-आबंध प्राप्त होता है।



ऐल्किल हैलाइडों में विहाइड्रोहैलोजनीकरण की सुगमता का क्रम इस प्रकार है :

तृतीयक हैलाइड > द्वितीयक हैलाइड > प्राथमिक हैलाइड

जिन ऐल्किल हैलाइडों में हैलोजन अंतस्थ कार्बन के साथ संलग्न रहता है, वे एक ही ऐल्कीन बनाते हैं। किन्तु जिन ऐल्किल हैलाइडों में हैलोजन परमाणु गैर-अंतस्थ कार्बन परमाणु के साथ संलग्न रहता है और जिसके दोनों निकटवर्ती कार्बन परमाणुओं पर हाइड्रोजन परमाणु होता है वे ऐल्कीनों का मिश्रण बनाते हैं।

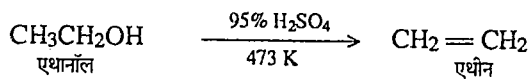


पहली अभिक्रिया में क्लोरोब्यूटेन केवल C₂ से हाइड्रोजन को खो सकता है इसलिए वह केवल एक उत्पाद अर्थात् 1-ब्यूटीन बनाता है। किन्तु दूसरी अभिक्रिया में 2-क्लोरोब्यूटीन दो कार्बन परमाणुओं, C-1 और C-3 में से किसी से भी हाइड्रोजन खो सकता है, अतः उससे 2-ब्यूटीन (80%) और 1-ब्यूटीन (20%) का मिश्रण प्राप्त होता है। आप पूछ

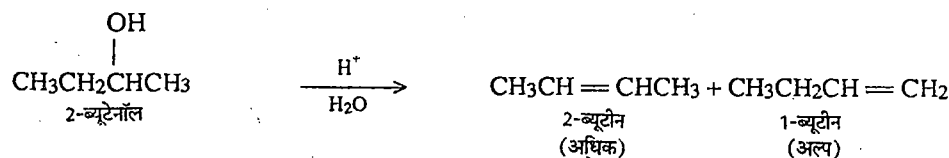
सकते हैं कि 2-ब्यूटीन प्रमुख उत्पाद क्यों होता है? विहाइड्रोहैलोजनीकरण सैत्ज़ेफ नियम (Saytzeff rule) का अनुसरण करता है जिसके अनुसार अधिक उच्च प्रतिस्थापित ऐल्कीन प्रमुख उत्पाद होता है। आप सैत्ज़ेफ नियम का विस्तृत अध्ययन खंड 3 की इकाई 11 में करेंगे।

7.5.2 ऐल्कोहॉलों का निर्जलीकरण

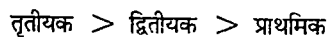
ऐल्कोहॉल निर्जलीकरण द्वारा ऐल्कीनों में परिवर्तित हो जाते हैं। निर्जलीकरण में जल के अणु का विलोपन होता है। निर्जलीकरण के लिए अम्ल की उपस्थिति की और ऊष्मा प्रयुक्त करने की आवश्यकता होती है। ऐल्कोहॉल को सल्फ्यूरिक अम्ल अथवा फ़ॉस्फोरिक अम्ल के साथ 475 K ताप तक गरम किया जाता है। 625-675 K पर ऐल्कोहॉल वाष्प को ऐलुमिना (Al₂O₃) के ऊपर प्रवाहित करने से भी निर्जलीकरण किया जाता है। उदाहरण के लिए,



2-प्रोपेनॉल को छोड़कर द्वितीयक और तृतीयक ऐल्कोहॉलों के मामले में, एक से अधिक ऐल्कीनों के बनने की संभावना रहती है। उदाहरण के लिए, 2-ब्यूटेनॉल में हाइड्रोजन का विलोपन C₁ अथवा C₂ से हो सकता है। अभिक्रिया की दिशा और दर सैत्ज़ेफ नियम का पालन करते हैं। इसलिए 2-ब्यूटीन, जो अधिक प्रतिस्थापित ओलिफिन है, प्रमुख उत्पाद होता है तथा 1-ब्यूटीन अल्प उत्पाद होता है।



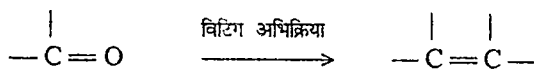
विभिन्न ऐल्कोहॉलों के निर्जलीकरण की सुगमता का क्रम इस प्रकार है :



जो कार्बोधनायनों के आपेक्षिक स्थायित्व के अनुरूप होता है।

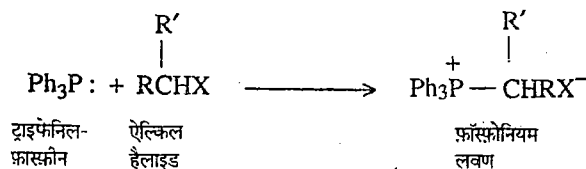
7.5.3 विटिंग अभिक्रिया

सन् 1954 में जॉर्ज विटिंग ने कार्बोनिल यौगिकों से ऐल्कीनों को संश्लिष्ट करने की विधि प्रस्तुत की।

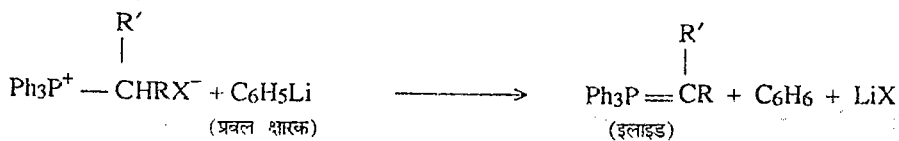


यह अभिक्रिया ऐल्डिहाइडों और कीटोनों के लिए प्रयुक्त होती है जिसमें कार्बोनिल ऑक्सीजन को =CRR' समूह द्वारा प्रतिस्थापित किया जाता है (जिसमें R' δ और R', हाइड्रोजन अथवा ऐल्किल समूह हैं)।

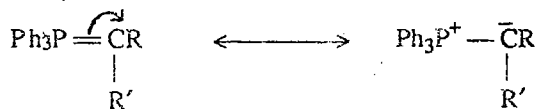
विटिंग अभिक्रिया में दो प्रमुख चरण हैं। पहले चरण में, नाभिकरनेही अभिकर्मक ट्राइफेनिलफ़ॉस्फ़ोन, प्राथमिक अथवा द्वितीयक ऐल्किल हैलाइड से अभिक्रिया कर फ़ॉस्फ़ोनियम लवण बनाता है।



प्राप्त फ़ॉस्फ़ोनियम लवण आगे प्रबल क्षारक के साथ अभिक्रिया करता है जो दुर्बल अम्लीय α-हाइड्रोजन को पृथक करके ऐल्किलिडीनट्राइफेनिलफ़ॉस्फ़ोरेन (फ़ॉस्फ़ोरस इलाइड, phosphorous ylide) बनाता है, जिसे आमतौर पर विटिंग अभिकर्मक कहते हैं।

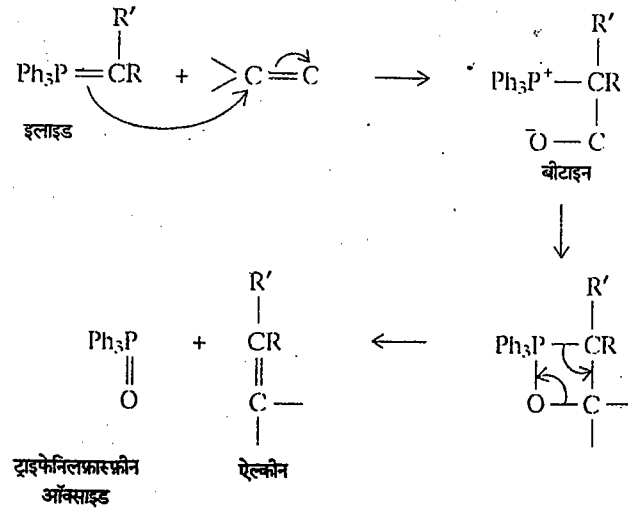


फ़ॉस्फ़ोरस इलाइड का संकर संरचना होती है और कार्बन परमाणु पर ऋण आवेश उनकी अभिलक्षणिक अभिक्रियाओं के लिए उत्तरदायी होता है :



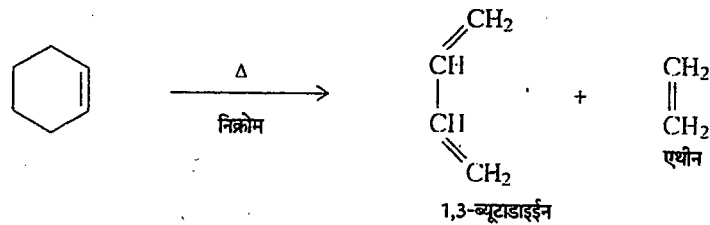
प्राप्त फ्रॉस्फोरस इलाइड कार्बोनिल कार्बन के साथ अभिक्रिया कर बीटाइन (betaine) बनाता है जिसमें से ट्राइफेनिलफॉस्फीन ऑक्साइड के विलोपन से ऐल्कीन प्राप्त होता है।

विटिंग अभिक्रिया की क्रियाविधि काफी चर्चा का विषय रही है। प्राप्त प्रमाण के अनुसार पहले मध्यवर्ती के रूप में बीटाइन प्राप्त होता है और उसके बाद वलय बनता है और अंत में विखंडन होता है।



7.5.4 पश्च डील्स-ऐल्डर अभिक्रिया (Retro Diels Alder Reaction)

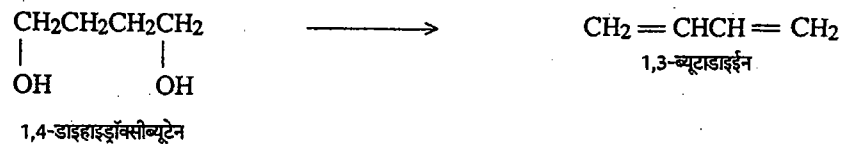
डाइ-ईनों को प्रायः उन्हीं विधियों द्वारा बनाया जाता है जो सरल ऐल्कीनों को बनाने के लिए प्रयुक्त होती है। किन्तु 1,3-ब्यूटाडाइईन को बनाने के लिए गरम निक्रोम (Ni, Cr, Fe मिश्रातु) के ऊपर साइक्लोहेक्सीन के वाष्प प्रविष्ट किए जाते हैं।



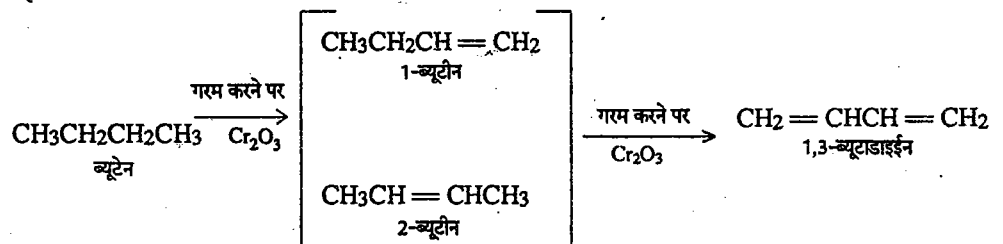
इस अभिक्रिया को पश्च डील्स-ऐल्डर अभिक्रिया भी कहते हैं क्योंकि यह डील्स-ऐल्डर अभिक्रिया की विपरीत होती है। डील्स-ऐल्डर अभिक्रिया का अध्ययन आप उपभाग 7.6.7 में करेंगे।

7.5.5 डाइ-ईनों का विरचन

जैसा कि ऊपर बताया गया है डाइ-ईनों को प्रायः उसी विधि द्वारा बनाया जाता है जिसका उपयोग साधारण ऐल्कीनों को बनाने के लिए किया जाता है। उदाहरण के लिए, 1,4-डाइहाइड्रॉक्सीब्यूटेन की सल्फ्यूरिक अम्ल के साथ अभिक्रिया से 1,3-ब्यूटाडाइईन प्राप्त होता है।

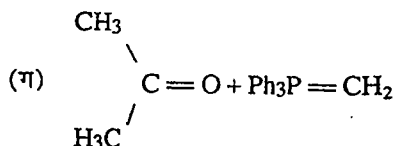
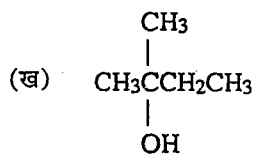
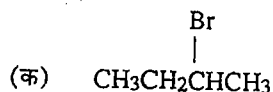


1,3-ब्यूटाडाइईन को Cr₂O₃ का प्रयोग कर ब्यूटेन से भंजन द्वारा भी प्राप्त किया जा सकता है, जैसा कि नीचे दिया गया है:



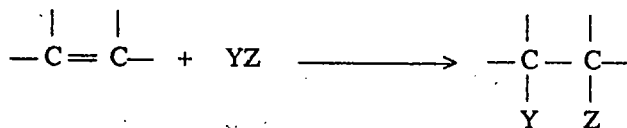
बोध प्रश्न 2

निम्नलिखित पदार्थों से आरंभ कर ऐल्कीनों को बनाने के लिए संस्कारण लिखिए। यदि एक से अधिक उत्पाद प्राप्त हों तो



7.6 एल्कीनों की अभिक्रियाएँ

द्वि-आबंध में एक प्रबल σ आबंध और एक दुर्बल π आबंध होता है। इसलिए एल्कीनों की अधिकांश अभिक्रियाओं में दुर्बल π आबंध टूटता है।



एल्कीन की संकलन अभिक्रियाओं में π आबंध टूट जाता है और उसका इलेक्ट्रॉन युग्म दो नए σ आबंधों को बनाने में प्रयुक्त होता है। इस प्रकार दो p^2 संकरित कार्बन परमाणु sp^3 कार्बनों में पुनः संकरित हो जाते हैं। σ आबंधों वाले यौगिकों की अपेक्षा π आबंधों वाले यौगिकों की उच्च ऊर्जा होती है। फलस्वरूप संकलन अभिक्रियाएँ प्रायः ऊष्माक्षेपी होती हैं।

द्वि-आबंधों के क्षेत्र में आबंधित परमाणुओं के तल के ऊपर और नीचे इलेक्ट्रॉन-अभ्र होता है। π -इलेक्ट्रॉन नाभिक के साथ कम मजबूती से जुड़े होते हैं और इस प्रकार इलेक्ट्रॉनों की तलाश करने वाले अभिकर्मकों के लिए आसानी से उपलब्ध रहते हैं। ऐसे अभिकर्मकों को इलेक्ट्रॉनस्नेही अभिकर्मक कहते हैं और इलेक्ट्रॉनस्नेही संकलन एल्कीनों की अभिलक्षणिक अभिक्रिया है। एल्कीनों की प्रमुख अभिक्रियाएँ सारणी 7.2 में दी गई हैं जिनकी चर्चा नीचे की गई है।

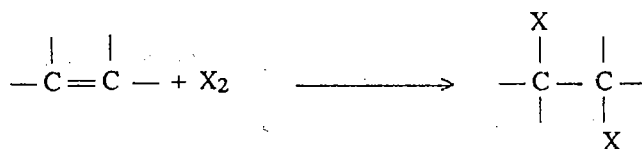
सारणी 7.2: एल्कीनों की अभिक्रियाएँ

अभिक्रिया	टिप्पणी
<p>1. हैलोजनीकरण</p> $\begin{array}{c} \quad \\ -\text{C} = \text{C}- \\ \quad \\ \text{X} \quad \text{X} \end{array}$ <p style="text-align: center;">डाइहैलाइड</p>	<p>$\text{X}_2 = \text{Cl}_2, \text{Br}_2$ F_2 के साथ बहुत तीव्र अभिक्रिया होती है जिसे नियंत्रित करना कठिन होता है। I_2 क्रिया नहीं करता है।</p>
<p>2. हाइड्रोजन हैलाइड का संकलन</p> $\begin{array}{c} \quad \\ -\text{C} = \text{C}- \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{X} \end{array}$ <p style="text-align: center;">एल्किल हैलाइड</p>	

अभिक्रिया	टिप्पणी
3. जल का संकलन $\text{>C=C<} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \begin{array}{c} \quad \\ -\text{C} - \text{C}- \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{OH} \end{array}$	ऐल्कोहॉल
4. हाइड्रोबोरेशन $\begin{array}{c} \text{R} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} = \text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array} \xrightarrow[\text{ii) H}_2\text{O, OH}^-]{\text{i) (BH}_3\text{)}_2} \text{RCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	ऐल्कोहॉल
5. ओज़ोनोलिसिस $\begin{array}{c} \quad \\ -\text{C} = \text{C}- \\ \quad \end{array} + \text{O}_3 \longrightarrow \begin{array}{c} \quad \\ -\text{C} = \text{O} + \text{O} = \text{C}- \\ \quad \end{array}$	ऐल्डहाइड/क्रेटोन
6. हाइड्रॉक्सिलकरण $\begin{array}{c} \quad \\ -\text{C} = \text{C}- \\ \quad \end{array} + \text{KMnO}_4 \text{ अथवा } \text{OsO}_4 \longrightarrow \begin{array}{c} \quad \\ -\text{C} - \text{C}- \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$	ग्लाइकोल का बनना डाइऑल
7. इपॉक्सीकरण $\begin{array}{c} \quad \\ -\text{C} = \text{C}- \\ \quad \end{array} + \text{RCOOH} \longrightarrow \begin{array}{c} \quad \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} - \text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array}$	इपॉक्साइड
8. संयुग्मी डाइ-ईन में संकलन $\text{H}_2\text{C} = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2 + \text{X}_2 \longrightarrow \begin{array}{c} \text{X} \quad \text{X} \\ \quad \\ \text{H}_2\text{C} - \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{X} \quad \text{X} \end{array} + \begin{array}{c} \text{X} \quad \text{X} \\ \quad \\ \text{H}_2\text{C} - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{X} \quad \text{X} \end{array}$	
9. डील्स-ऐल्डर अभिक्रिया $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ // \\ \text{CH} \\ \\ \text{CH} \\ // \\ \text{CH}_2 \end{array} + \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ // \\ \text{CH}_2 \end{array} \longrightarrow \text{Cyclohexene}$	

7.6.1 हैलोजनों का संकलन

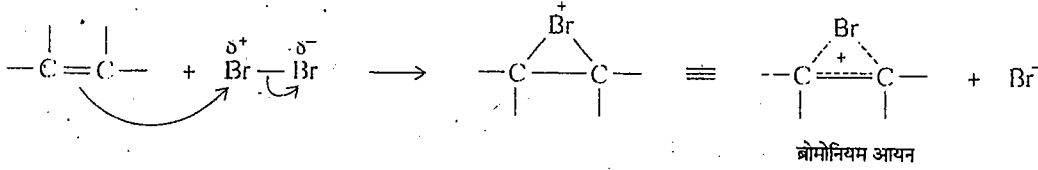
ऐल्कीनों के प्रति हैलोजन बहुत अभिक्रियाशील होते हैं। हैलोजनों के साथ ऐल्कीनों की अभिक्रिया से 1,2-डाइहैलोजनित ऐल्कीन प्राप्त होते हैं।



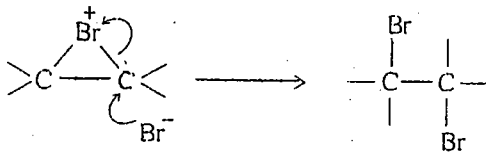
इलेक्ट्रॉनसन्धे अभिक्रियाओं के लिए ब्रोमीन और क्लोरीन विशेष रूप से प्रभावकारी होते हैं। फ्लूओरीन बहुत अधिक अभिक्रियाशील होती है तथा प्रयोगशाला की अधिकांश प्रतिक्रियाओं में उसकी अभिक्रिया को नियंत्रित करना कठिन होता है। आयोडीन की ऐल्कीनों के साथ कोई अभिक्रिया नहीं होती है।

द्वि. प्राद्विधि

यद्यपि ब्रोमीन अणुचूरी है किन्तु वह अत्यंत ध्रुवीय (polarisable) है तथा नाभिकस्नेही द्वि-आबंध के समीप्य में ब्रोमीन अणु ध्रुवित हो जाता है। इसके फलस्वरूप एक ब्रोमीन परमाणु में आंशिक धन आवेश (δ^+) और दूसरे परमाणु में आंशिक ऋण आवेश (δ^-) उत्पन्न हो जाता है। ऐल्कीन के π -इलेक्ट्रॉन ध्रुवित ब्रोमीन अणु के धनात्मक सिरे पर आक्रमण करते हैं जिससे ब्रोमीन आयन के विस्थापन द्वारा चक्रीय ब्रोमोनियम आयन प्राप्त होता है।



चक्रीय संरचना अणु के एक पार्श्व की रक्षा करती है इसलिए Br^- पूर्ववर्ती द्वि-आबंध के विपरीत पार्श्व से आक्रमण करता है। इस प्रक्रम को विपक्ष संकलन (trans addition) कहते हैं। इस अभिक्रिया की यह त्रिविमी दिशा उन ओलिफिनो के मामले में महत्वपूर्ण है जिनसे भिन्न समावयवी उत्पाद प्राप्त हो सकते हैं।



ब्रोमीन का संकलन कार्बन-कार्बन द्वि-आबंध की पहचान करने में अत्यंत उपयोगी होता है। ब्रोमीन विलयन का द्रुत विरंजीकरण (decolourisation) यौगिक में कार्बन-कार्बन द्वि-आबंध की उपस्थिति ज्ञात करने का परीक्षण है।

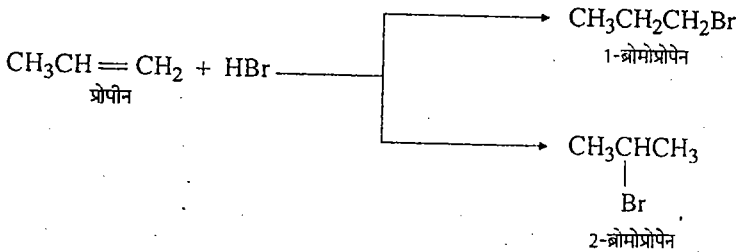
7.6.2 हाइड्रोजन हैलाइडों का संकलन

हाइड्रोजन हैलाइड के संकलन से ऐल्कीन संगत ऐल्किल हैलाइड में परिवर्तित हो जाती है।



जब ओलिफिन सममित होता है, तब केवल एक उत्पाद प्राप्त होता है। असममित ओलिफिनो में नाभिकस्नेही के संकलन की स्थिति प्रतिस्थापियों की प्रकृति पर निर्भर करती है। प्रोपीन में HBr के संकलन से दो उत्पाद प्राप्त होने चाहिए:

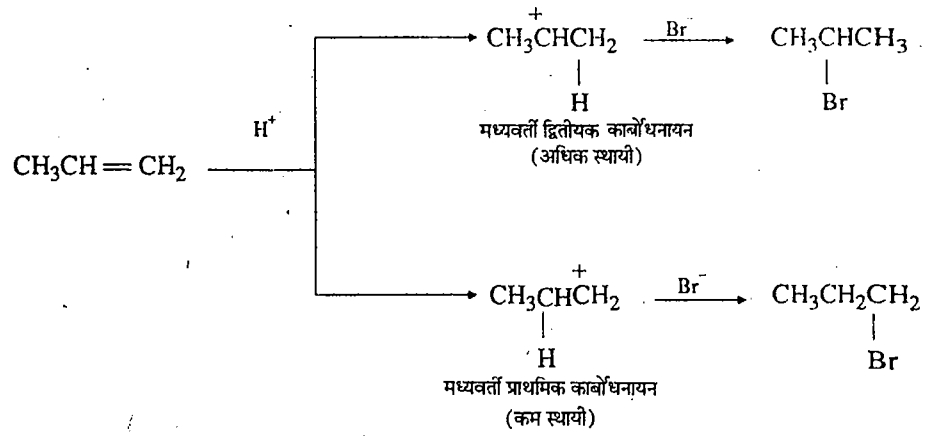
1-ब्रोमोप्रोपेन और 2-ब्रोमोप्रोपेन।



किन्तु वास्तव में केवल एक उत्पाद, 2-ब्रोमोप्रोपेन, प्राप्त होता है। इस प्रकार की अभिक्रियाओं को **दिशा-विशेष (regiospecific) अभिक्रिया** कहते हैं। केवल एक उत्पाद के बनने को स्पष्ट करने के लिए मार्कोनीकोफ नाम के रूसी रसायनज्ञ ने एक नियम प्रस्तुत किया जिसे **मार्कोनीकोफ नियम** कहते हैं। इस नियम के अनुसार हाइड्रोजन हैलाइड अभिकर्मक का ऋणात्मक भाग असममित ऐल्कीन के उस कार्बन परमाणु के साथ संयुक्त होता है जिसमें हाइड्रोजन परमाणुओं की संख्या कम होती है।

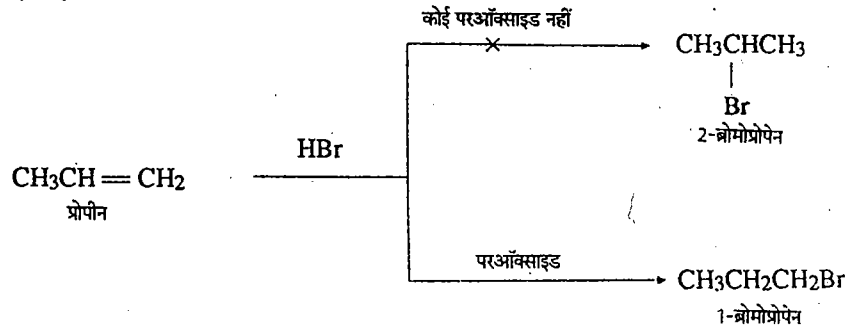
दिशा विशेष: संतुलन केवल एक विशेष दिशा में होता है।

मार्कोनीकोफ नियम की व्याख्या कार्बोधनायनों के आपेक्षिक स्थायित्व के आधार पर की जा सकती है जिसका क्रम इस प्रकार है: तृतीयक > द्वितीयक > प्राथमिक। तदनुसार मध्यवर्ती के रूप में कम प्रतिस्थापित कार्बोधनायन की अपेक्षा अधिक प्रतिस्थापित कार्बोधनायन बनता है। उदाहरण के लिए प्रोपीन के साथ H^+ के संकलन में प्राथमिक अथवा द्वितीयक दोनों कार्बोधनायन संभव हैं। क्योंकि द्वितीयक कार्बोधनायन अधिक स्थायी होता है अतः H^+ के संकलन से अधिक स्थायी मध्यवर्ती द्वितीयक कार्बोधनायन द्वारा केवल 2-ब्रोमोप्रोपेन प्राप्त होता है।



परऑक्साइड प्रभाव

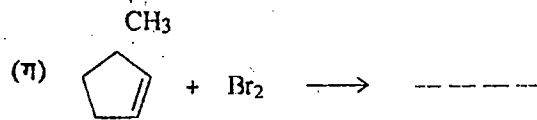
आप यह सोच रहे होंगे कि ऐल्कीन में संकलन से हमेशा मार्कोनीकोफ उत्पाद प्राप्त होता है। किन्तु ऐसा नहीं है। ऐल्कीन के साथ HBr के संकलन की क्रियाविधि का विस्तृत अध्ययन करने के बाद खैरेश (Kharasch) और मायो (Mayo) ने देखा कि परऑक्साइड की उपस्थिति में प्राप्त उत्पाद वह नहीं था जिसकी प्रागुक्ति मार्कोनीकोफ नियम के अनुसार की गई थी। बल्कि उसके विपरीत था। इस प्रकार के संकलन को प्रतिमार्कोनीकोफ संकलन कहते हैं। क्योंकि संकलन का उल्टमण (reversal) परऑक्साइडों की उपस्थिति में होता है अतः इसे परऑक्साइड प्रभाव कहते हैं। उदाहरण के लिए, परऑक्साइडों की उपस्थिति में प्रोपीन के साथ हाइड्रोजन ब्रोमाइड के संकलन से 2-ब्रोमोप्रोपेन के बजाए 1-ब्रोमोप्रोपेन प्राप्त होता है।



ऐसे संकलन में अभिक्रिया का मध्यवर्ती कार्बोधनायन के बजाए मुक्त मूलक होता है। इसकी क्रियाविधि कुछ वैसी ही है जैसी ऐल्केन के हैलोजनीकरण की। इस क्रियाविधि की चर्चा "कार्बनिक अभिक्रियाओं की क्रियाविधि" पाठ्यक्रम के अंतर्गत की जाएगी।

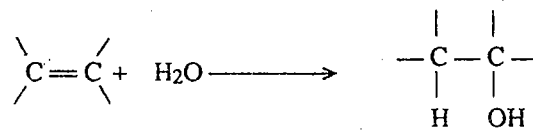
बोध प्रश्न 3

निम्नलिखित अभिक्रियाओं को पूरा कीजिए:

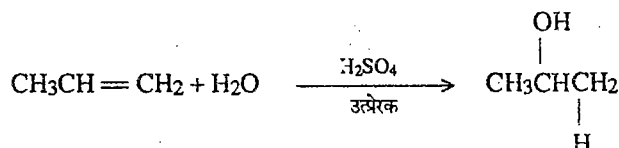


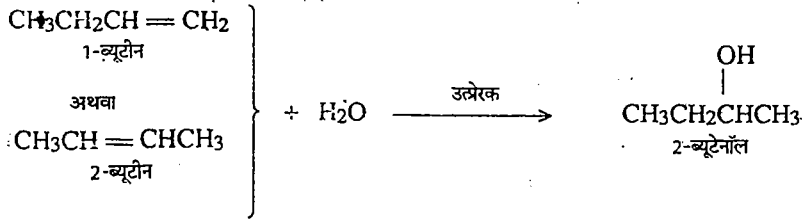
7.6.3 जल का संकलन

ऐल्कीन में जल के संकलन को ऐल्कीन का जलयोजन (hydration) कहते हैं। जब अम्ल-उत्प्रेरक की उपस्थिति में जल ऐल्कीन के साथ संयुक्त होता है तो जलयोजन अभिक्रिया होती है और ऐल्कोहॉल प्राप्त होता है।

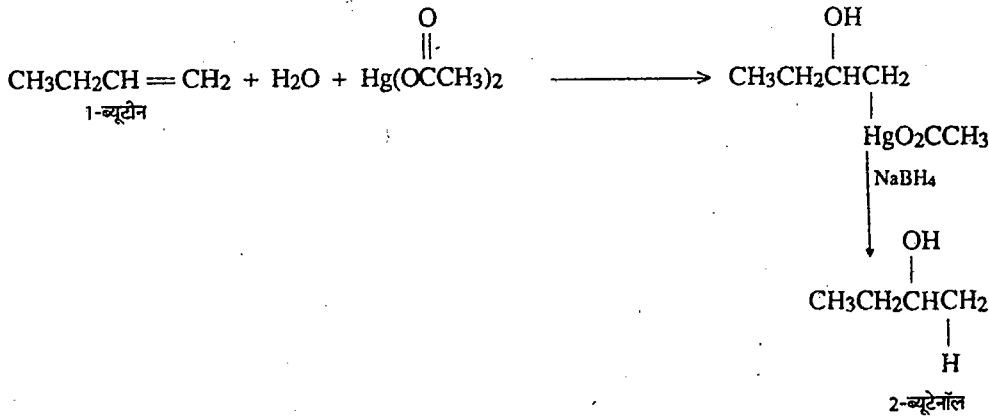


हाइड्रोजनीकरण की भांति असममित ऐल्कीन में जल का संयोजन भी मार्कोनीकोफ नियम के अनुसार होता है।



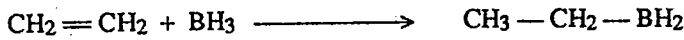


ऐल्कीन के मार्कोनीकोफ जलयोजन के लिए प्रयुक्त दूसरी विधि ऑक्सीपारद निवेशन-विपारद निवेशन (oxymercuration-demercuration) है। जल की उपस्थिति में ऐल्कीन, मर्क्यूरिक एथेनोएट (मर्क्यूरिक ऐसीटेट) के साथ अभिक्रिया कर हाइड्रॉक्सीमर्क्यूरियल (हाइड्रॉक्सी पारदीय) यौगिक बनाता है जिसके अपचयन से विपारद निवेशन होता है और ऐल्कोहॉल प्राप्त होता है। ऑक्सीपारद निवेशन के उत्पाद का सामान्यतः सोडियम बोरोहाइड्राइड (NaBH₄) द्वारा अपचयन किया जाता है। H₂SO₄ की उपस्थिति में जल के संकलन की अपेक्षा ऑक्सीपारद निवेशन-विपारद निवेशन के ऐल्कोहॉल अधिक मात्रा में प्राप्त होते हैं।

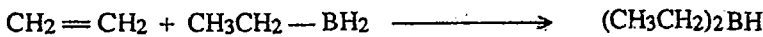


7.6.4 हाइड्रोबोरॉन

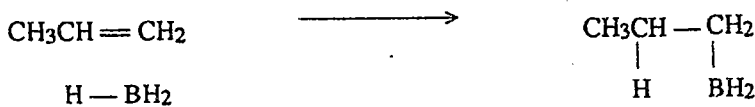
जब कोई ऐल्कीन, बोरेन (borane) के साथ अभिक्रिया करती है तो कार्बन-कार्बन द्वि-आबंध पर संकलन होता है जिससे कार्बोबोरेन प्राप्त होता है। कार्बोबोरेन में कार्बन-बोरोन आबंध होता है। इस अभिक्रिया को हाइड्रोबोरॉन (hydroboration) कहते हैं। यह अभिक्रिया बहुत आसानी से होती है और 273K पर कुछ ही सेकंडों में पूर्ण हो जाती है। इसमें कार्बोबोरेन बहुत अधिक मात्रा में प्राप्त होते हैं।



BH₃ में तीन हाइड्रोजन परमाणु हैं, अतः संकलन तीन बार होता है, जिससे ट्राइऐल्किल बोरेन उत्पाद प्राप्त होता है।

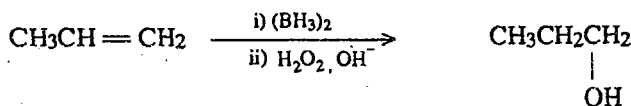


हाइड्रोबोरॉन अभिक्रिया को प्रतिमार्कोनीकोफ संकलन अभिक्रिया माना जाता है। यह केवल शाब्दिक अर्थ में सही है क्योंकि इसमें हाइड्रोजन, अणु का विद्युत धनात्मक भाग न होकर विद्युत ऋणात्मक भाग होता है।

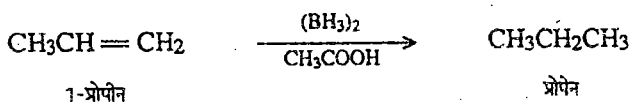


जैसाकि ऊपर दिखाया गया है, हाइड्राइड आयन (H⁻) के रूप में हाइड्रोजन अधिक प्रतिस्थापित कार्बन के साथ संलग्न होता है। यह मार्कोनीकोफ नियम के विपरीत प्रतीत होता है।

साधारणतः कार्बोबोरेनों को पृथक नहीं किया जाता है बल्कि सांश्लेषिक अभिक्रियाओं के लिए अभिक्रियाशील मध्यवर्तियों के रूप में उनका सीधे उपयोग किया जाता है। क्षारीय H₂O₂ द्वारा कार्बोबोरेन के ऑक्सीकरण से संगत ऐल्कोहॉल प्राप्त होता है।



कार्बोबोरेनों को कार्बोक्सिलिक अम्ल के साथ अभिक्रिया से ऐल्केन प्राप्त होते हैं।

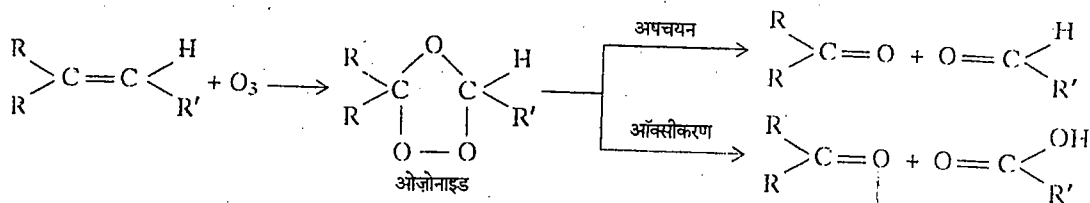


बोरेन (BH₃) स्वयं ज्ञात नहीं है किन्तु उसका द्वितय (dimer), डाइबोरेन (B₂H₆) काल्पनिक एकलक (monomer) की भाँति काम करता है।

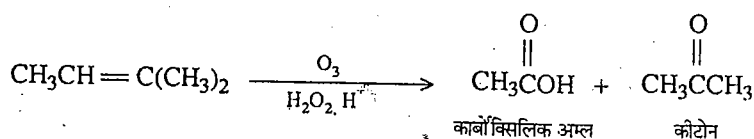
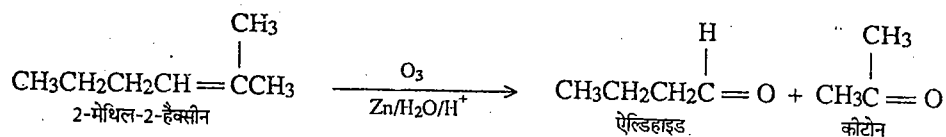
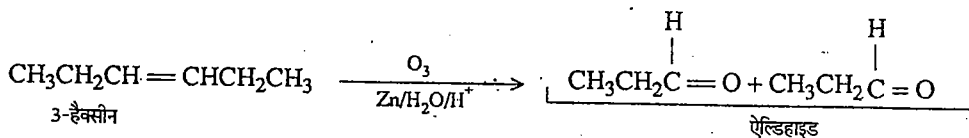
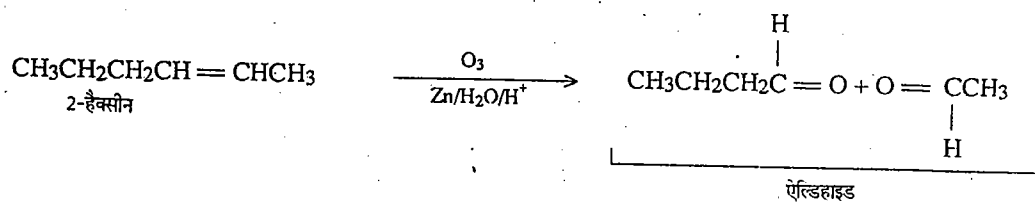
7.6.5 ओज़ोनोलिसिस

अब तक आपने ऐल्कीनों की जितनी भी अभिक्रियाओं का अध्ययन किया, उन सब में प्रारंभिक पदार्थ का कार्बन-ढांचा नहीं बदला। आपने पढ़ा कि विभिन्न अभिकर्मकों द्वारा कार्बन-कार्बन द्वि-आबंध, हैलाइड, ऐल्कोहॉल आदि नए अभिलक्षकीय समूहों में परिवर्तित हो जाते हैं, किन्तु उनमें कार्बन ढांचा न तो टूटता है और न उसका पुनर्विन्यास होता है। ओज़ोनोलिसिस (ozonolysis) एक विदलन (cleavage) अभिक्रिया है अर्थात् इसमें द्वि-आबंध पूरी तरह टूट जाता है और ऐल्कीन अणु दो छोटे अणुओं में परिवर्तित हो जाता है।

ओज़ोनोलिसिस में दो पृथक अभिक्रियाएं होती हैं: पहली, ओज़ोन द्वारा ऐल्कीन के ऑक्सीकरण से ओज़ोनाइड का बनना और दूसरी ओज़ोनाइड के अपचयन अथवा आक्सीकरण द्वारा विदलन-उत्पाद का बनना।

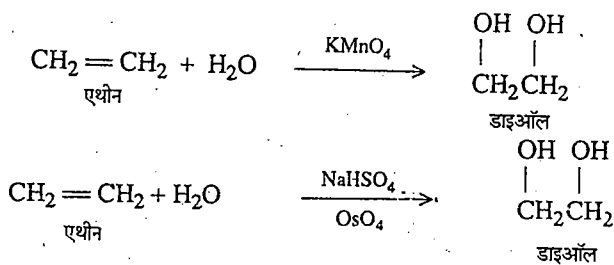


ओज़ोनोलिसिस के कुछ उदाहरण इस प्रकार हैं:



7.6.6 हाइड्रॉक्सिलीकरण

ऐल्कीनों का शीघ्र हाइड्रॉक्सिलीकरण (हाइड्रॉक्सिल समूहों का संकलन) होता है जिससे डाइहाइड्रॉक्सी यौगिक (डाइऑल) प्राप्त होते हैं जिन्हें ग्लाइकोल (glycol) कहते हैं। ऐल्कीन को डाइऑल में परिवर्तित करने के लिए सर्वाधिक प्रयुक्त अभिकर्मक पोटैशियम परमैंगेनेट अथवा ऑस्मियम टेट्राक्साइड का ठंडा क्षारीय जलीय विलयन होता है।

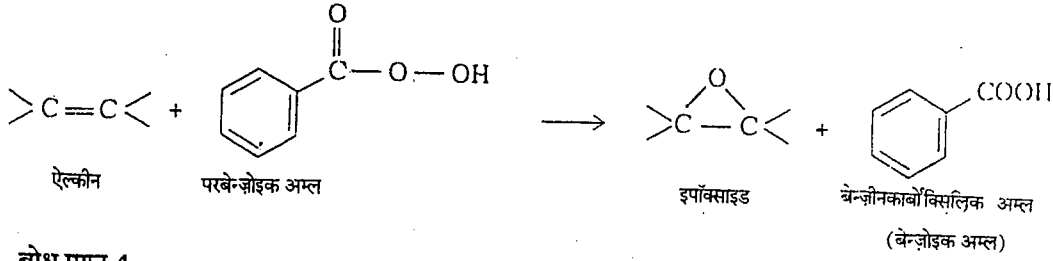


7.6.7 इपॉक्सीकरण

ऐल्कीन का द्वि-आबंध पर-अम्लों (peracids) द्वारा इपॉक्साइड में परिवर्तित हो जाता है। पर-अम्लों में परबेन्ज़ोइक अम्ल (C₆H₅COOH), मोनोपरथैलिक अम्ल (HO₂CC₆H₄COOH) और *p*-नाइट्रोपरबेन्ज़ोइक अम्ल का प्रयोग

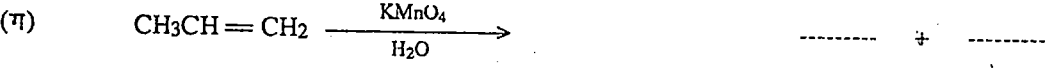
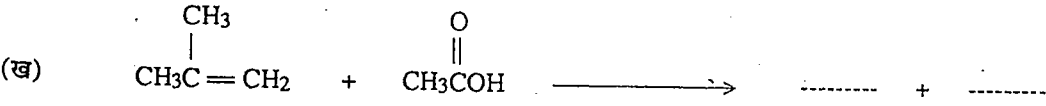
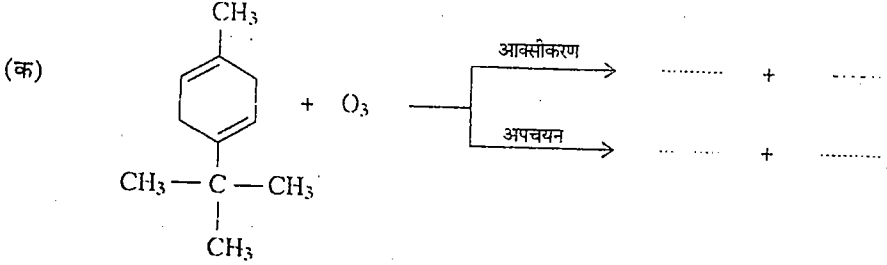
किया जाता है। उदाहरण के लिए,

एल्कीन



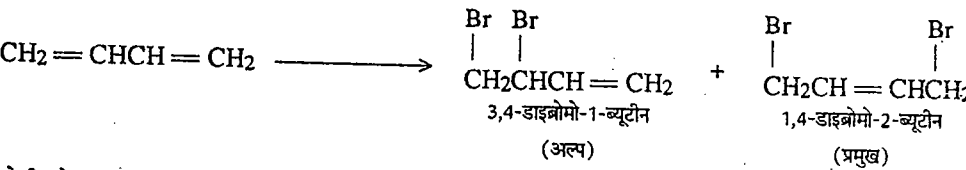
बोध प्रश्न 4

निम्नलिखित अभिक्रियाओं से कौन से उत्पाद प्राप्त होंगे, बताइए।

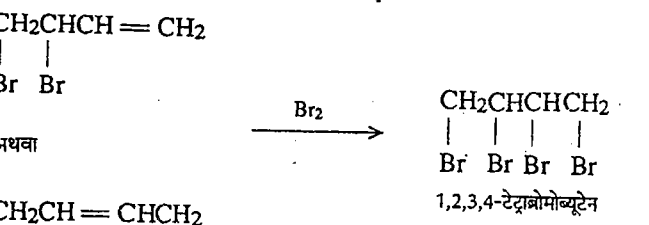


7.6.8 संयुग्मी डाइ-ईन में संकलन

जिन ऐल्कडाइ-ईनों में द्वि-आबंधों का संयुग्मी तंत्र होता है उनमें अप्रसामान्य (abnormal) संकलन अभिक्रिया होती है। उदाहरण के लिए, जब 1,3-ब्यूटाडाइईन की ब्रोमीन के साथ अभिक्रिया की जाती है तो दो डाइब्रोमो व्युत्पन्न प्राप्त होते हैं। उनमें एक 3,4-डाइब्रोमो-1-ब्यूटीन (1:2 संकलन के कारण) और दूसरा 1,4-डाइब्रोमो-2-ब्यूटीन (1:4 संकलन के कारण) है। 1,4-डाइब्रोमो-2-ब्यूटीन प्रमुख उत्पाद के रूप में प्राप्त होता है।

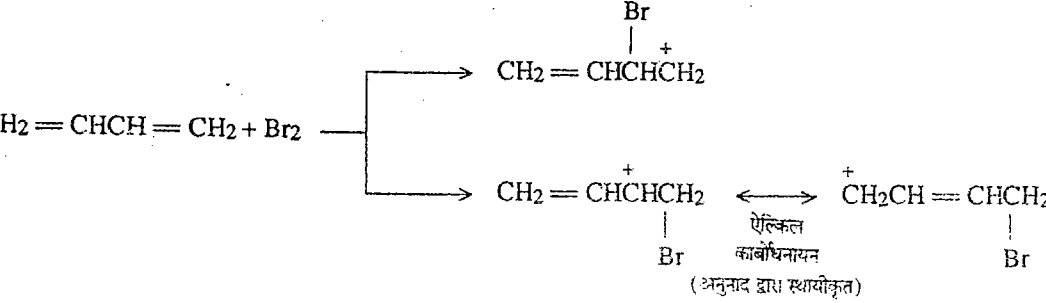


ब्रोमीन के आधिक्य में 1,4-संकलन उत्पाद और 1,2-संकलन उत्पाद दोनों से ही 1,2,3,4-टेट्राब्रोमोब्यूटेन प्राप्त होता है।

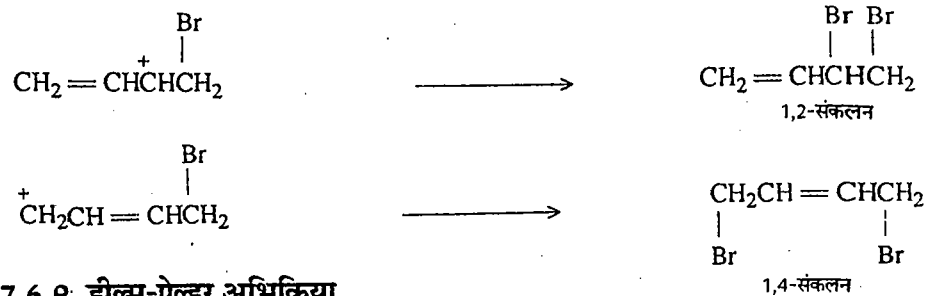


क्रियाविधि

1,3-ब्यूटाडाइईन के हैलोजनीकरण की क्रियाविधि को नीचे स्पष्ट किया गया है:



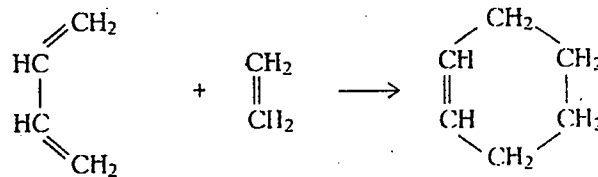
ब्रोमीन C_1 अथवा C_2 से जुड़ सकता है। C_2 पर ब्रोमीन परमाणु के संकलन से अस्थायी प्राथमिक स्थानीकृत कार्बोधनायन प्राप्त होता है। किंतु C_1 पर ब्रोमीन के संकलन से अनुनाद स्थायीकृत ऐलिलिक कार्बोधनायन प्राप्त होता है। यह विद्युत् ऐथिलीन द्वि-आबंधों की अपेक्षा डाइ-ईनों की अधिक अभिक्रियाशीलता को भी स्पष्ट करता है। इलेक्ट्रॉन-स्नेही संकलन-अभिक्रिया को पूरा करने के लिए जब ब्रोमाइड आयन (Br^-) द्वारा ऐलिलिक कार्बोधनायन पर आक्रमण होता है तो आक्रमण C_1 अथवा C_3 दोनों में से किसी पर भी हो सकता है क्योंकि दोनों धन आवेश का सहभाजन करते हैं। फलस्वरूप 1,2- और 1,4-संकलन उत्पादों का मिश्रण प्राप्त होता है। किंतु 1,4-संकलन उत्पाद अधिक मात्रा में प्राप्त होता है क्योंकि उसमें अधिक प्रतिस्थापित द्वि-आबंध होता है इसलिए वह अधिक स्थायी होता है।



7.6.9 डील्स-ऐल्डर अभिक्रिया

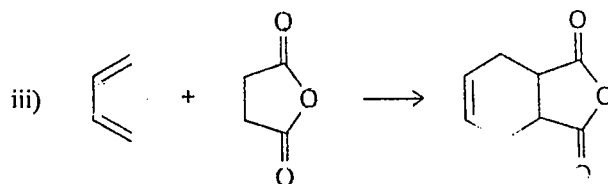
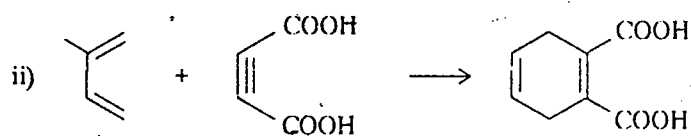
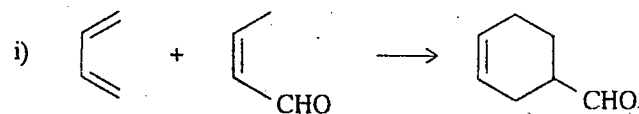
डील्स और ऐल्डर को सन् 1950 में नोबल पुरस्कार प्रदान किया गया।

डील्स-ऐल्डर अभिक्रिया में संयुग्मी डाइ-ईन की एक असंतृप्त यौगिक के साथ अभिक्रिया की जाती है जिसे डाइ-ईनस्नेही (dienophile) कहते हैं। इस अभिक्रिया से एक चक्रीय तंत्र प्राप्त होता है। इस अभिक्रिया का नाम डील्स और ऐल्डर नामक जर्मनी के दो रसायनज्ञों के नाम पर रखा गया है। चक्रीय तंत्रों के संश्लेषण के लिए यह अत्यंत उपयोगी अभिक्रिया है।



1,3-ब्यूटाडाइईन की एथीन के साथ अभिक्रिया से साइक्लोहेक्सीन का बनना सरलतम डील्स-ऐल्डर अभिक्रिया है। प्राप्त उत्पाद को (इसमें साइक्लोहेक्सीन) योगोत्पाद (adduct) कहते हैं।

यह अत्यंत मंद अभिक्रिया है तथा केवल ऊष्मा और दाब के प्रयोग से होती है। यदि ऐल्कीन घटक में इलेक्ट्रॉन अपनयक (electron withdrawing) समूह हों अथवा डाइ-ईन में इलेक्ट्रॉन दाता समूह हों तो डील्स-ऐल्डर संकलन तीव्र गति से होता है और अधिकतम उत्पाद प्राप्त होता है। इस अभिक्रिया की अत्यंत उपयोगिता है क्योंकि डाइ-ईनस्नेही के रूप में त्रि-आबंधित तंत्रों का उपयोग भी किया जा सकता है। डील्स-ऐल्डर अभिक्रिया के कुछ महत्वपूर्ण उदाहरण नीचे दिए गए हैं:



बोध प्रश्न 5

(क) 2,4-हैक्साडाइ-ईन के साथ HI के संकलन से प्राप्त सभी संभावित कार्बोधनायन मध्यवर्तियों की संरचनाएं लिखिए।

.....

.....

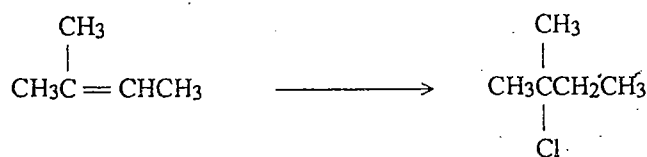
.....

7.7 सारांश

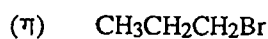
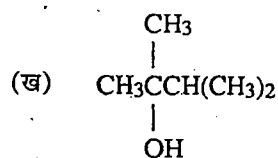
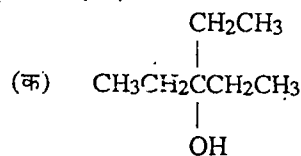
- जिन हाइड्रोकार्बनों में एक कार्बन-कार्बन द्वि-आबंध होता है, उन्हें मोनो-ईन कहते हैं। जिन हाइड्रोकार्बनों में दो द्वि-आबंध होते हैं, उन्हें ऐल्कडाइ-ईन अथवा डाइ-ईन कहते हैं। डाइ-ईनों को तीन वर्गों में विभाजित किया जाता है, अर्थात् संयुग्मी डाइ-ईन, वियुक्त डाइ-ईन और संचयित डाइ-ईन।
- साधारणतः ऐल्कीनों के भौतिक गुणधर्म संगत ऐल्केनों के समान होते हैं।
- ऐल्कीनों को बनाने के लिए निकटवर्ती कार्बन परमाणुओं से, परमाणुओं अथवा समूहों का विलोपन किया जाता है। इस प्रकार की दो अभिक्रियाएँ हैं: ऐल्कल हैलाइडों का विहाइड्रोहैलोजनीकरण और ऐल्कोहॉलों का निर्जलीकरण। ऐल्कल हैलाइडों के विहाइड्रोहैलोजनीकरण अथवा ऐल्कोहॉलों के निर्जलीकरण का सुगमता क्रम इस प्रकार है: तृतीयक > द्वितीयक > प्राथमिक।
- ऐल्कीनों को विटिग अभिक्रिया द्वारा ऐल्डिहाइडों अथवा कीटोनों से भी बनाया जा सकता है।
- डाइ-ईनों को पश्च डील्स-ऐल्डर अभिक्रियाओं द्वारा बनाया जा सकता है।
- इलेक्ट्रॉनस्नेही संकलन अभिक्रियाएँ ऐल्कीनों की प्रमुख अभिक्रियाएँ हैं। इन अभिक्रियाओं में हैलोजनों का संकलन, ऐल्कल हैलाइडों का संकलन और जल का संकलन आदि शामिल हैं।
- ऐल्कीनों का ओजोन, परमेगनेट और ऑस्मियम टेट्राऑक्साइड द्वारा ऑक्सीकरण किया जा सकता है। ऐल्कीनों के ओजोनोलिसिस से ऐल्डिहाइड और कीटोन अथवा कार्बोक्सिलिक अम्ल और कीटोन प्राप्त होते हैं। पोटेशियम परमेगनेट और ऑस्मियम टेट्राऑक्साइड द्वारा ऑक्सीकरण से 1,2-डाइऑल प्राप्त होते हैं।
- संयुग्मी डाइ-ईनों में हैलोजनों के संकलन से अल्प उत्पाद के रूप में 1,2-संकलन-उत्पाद और प्रमुख उत्पाद के रूप में 1,4-संकलन उत्पाद प्राप्त होता है।
- ऐल्कीनों में डील्स-ऐल्डर अभिक्रिया होती है।

7.8 अंत में कुछ प्रश्न

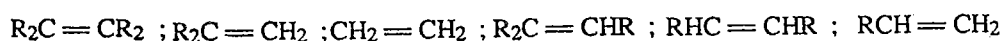
1. निम्नलिखित अभिक्रिया में प्रमुख उत्पाद बनाने वाले मध्यवर्ती कार्बोधनायन का संरचना सूत्र लिखिए।



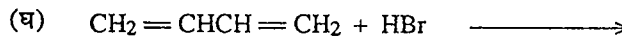
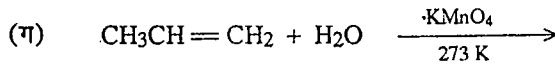
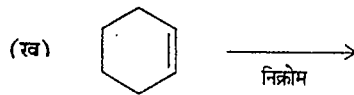
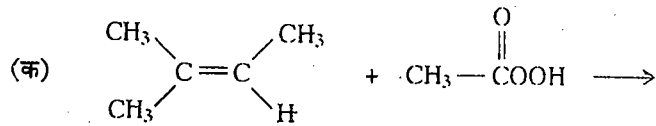
2. नीचे दिए गए प्रत्येक यौगिक के जलयोजन/विहाइड्रोहैलोजनीकरण से प्राप्त ऐल्कीन का नाम बताइए:



3. जब 2-मेथिल-2-ब्यूटीन के साथ HBr (i) परऑक्साइड की उपस्थिति में और (ii) परऑक्साइड की अनुपस्थिति में अभिक्रिया करता है तो प्राप्त होने वाले उत्पाद बताइए।
4. नीचे दी गई ऐल्कीनों को स्थायित्व के घटते क्रम में लिखिए:



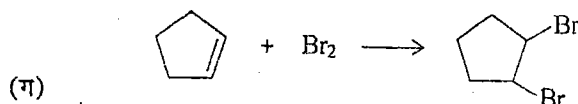
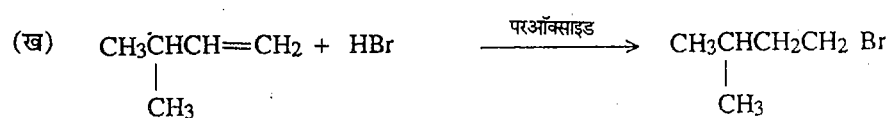
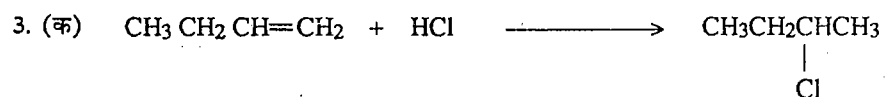
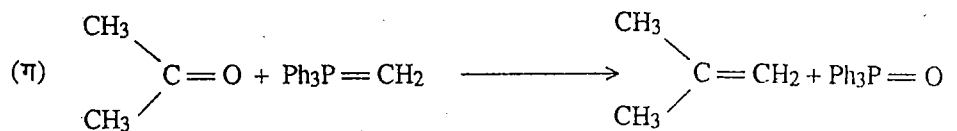
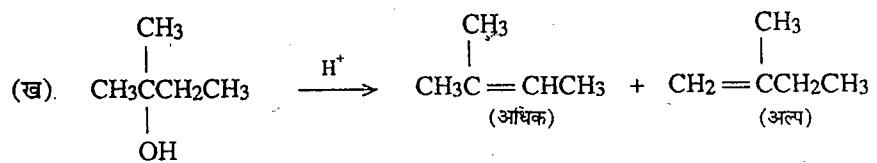
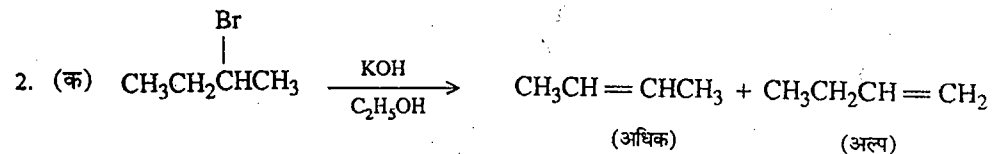
5. निम्नलिखित अभिक्रियाओं को पूरा कीजिए:

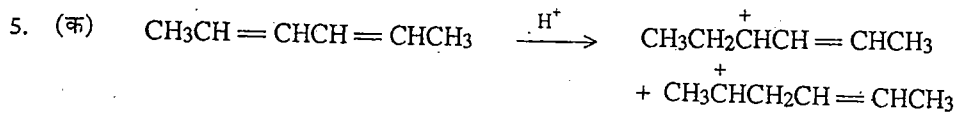
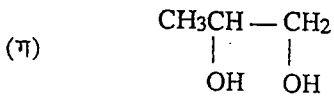
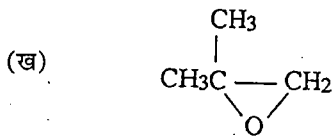
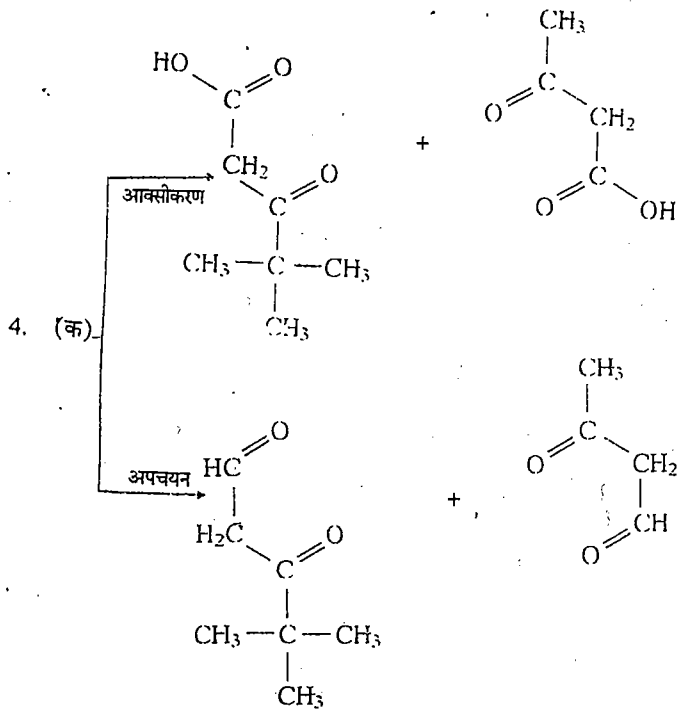


7.9 उत्तर

बोध प्रश्न

- (क) ऐल्काइन
(ख) चार
(ग) संयुग्मी
(घ) sp, sp^2



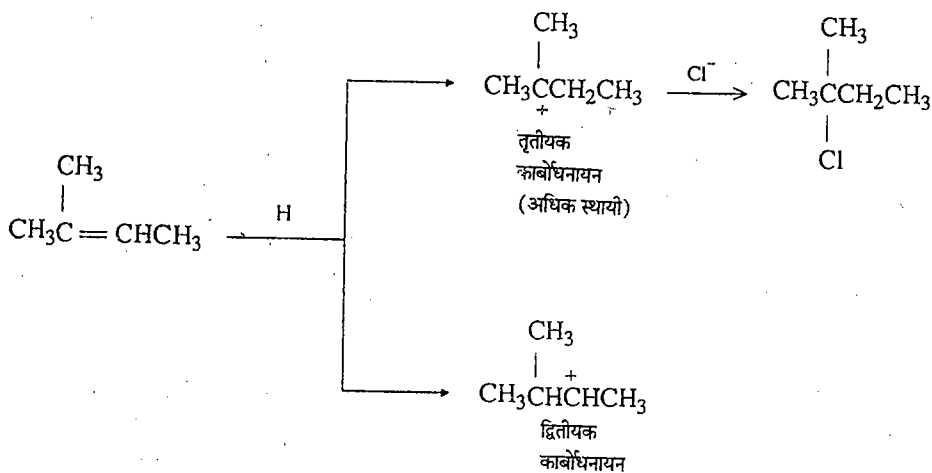


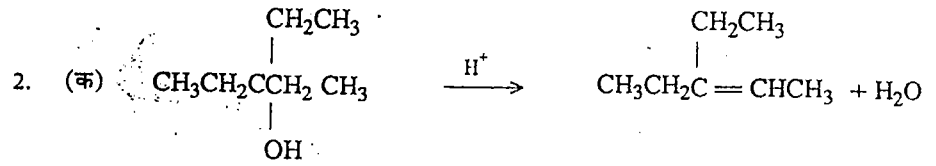
(दूसरे द्वि-आबंध पर H⁺ के संकलन से समान मध्यवर्ती प्राप्त होता है।)

(ख) पहला कार्बोधनायन अधिक स्थायी होगा क्योंकि वह अनुनाद स्थायीकृत ऐलिलिक कार्बोधनायन है, अर्थात्

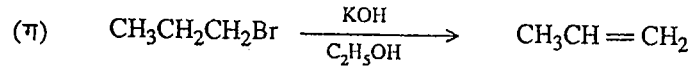
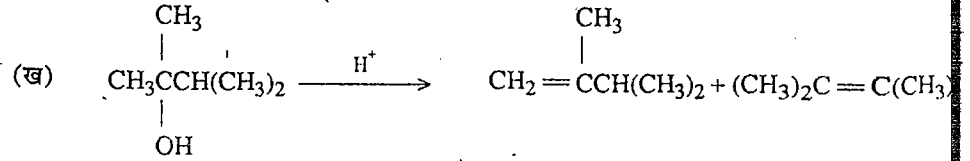


अंत में कुछ प्रश्न

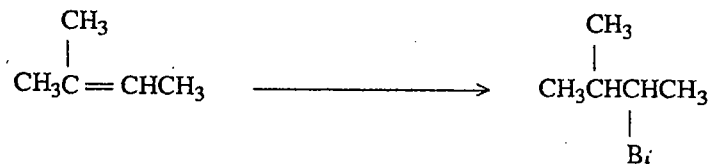




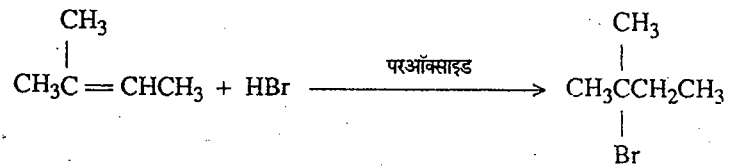
हाइड्रॉक्सिल समूह उस कार्बन पर स्थित रहता है जिसमें आरंभिक ऐल्कोहॉल में तीन तुल्य एथिल प्रतिस्थापी होते हैं। तीन तुल्य दिशाओं में से किसी में भी विलोपन हो सकता है जिससे एक ही ऐल्कीन प्राप्त होता है।



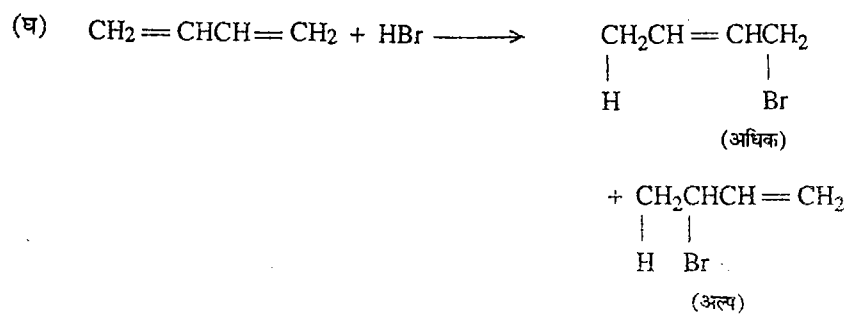
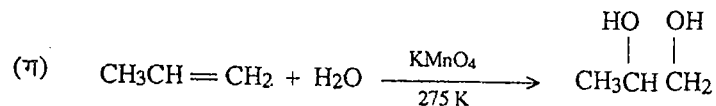
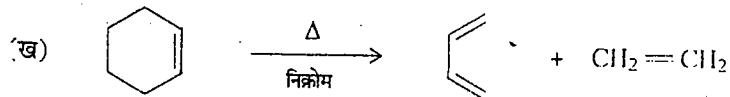
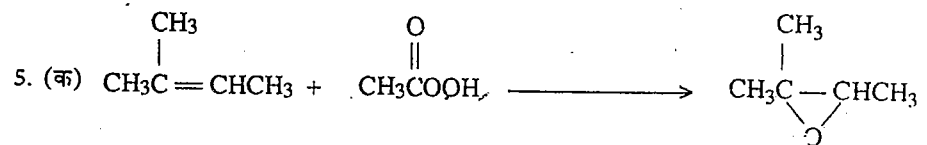
3. परऑक्साइड की अनुपस्थिति में HBr के संकलन से मार्कोनीकोफ उत्पाद प्राप्त होता है।



परऑक्साइड की उपस्थिति में HBr के संकलन से प्रतिमार्कोनीकोफ उत्पाद प्राप्त होता है, अर्थात्



4. $\text{R}_2\text{C}=\text{CR}_2 > \text{R}_2\text{C}=\text{CHR} > \text{R}_2\text{C}=\text{CH}_2$,
 $\text{RCH}=\text{CHR} > \text{RCH}=\text{CH}_2 > \text{CH}_2=\text{CH}_2$



इकाई 8 ऐल्काइन

इकाई की रूपरेखा

- 8.1 प्रस्तावना
उद्देश्य
- 8.2 ऐल्काइनों के प्रकार
- 8.3 भौतिक गुणधर्म
- 8.4 स्पेक्ट्रमी गुणधर्म
- 8.5 ऐल्काइनों का विरचन
डाइहाैलाइडों का विहाइड्रोहैलोजनीकरण
टेट्राहाैलाइडों का विहाैलोजनीकरण
एथाइन का ऐल्कलीकरण
- 8.6 ऐल्काइनों की अम्लता
- 8.7 ऐल्काइनों की अभिक्रियाएँ
इलेक्ट्रॉनरिचि संकलन
अपचयन
ऑक्सीकरण
- 8.8 सारांश
- 8.9 अंत में कुछ प्रश्न
- 8.10 उत्तर

8.1 प्रस्तावना

पिछली दो इकाइयों में आपने ऐल्केनों और ऐल्कीनों के रसायन का अध्ययन किया। अब हम एक अन्य प्रकार के हाइड्रोकार्बनों का अध्ययन करेंगे जिन्हें ऐल्काइन कहते हैं और जिनमें कार्बन-कार्बन त्रि-आबंध होता है।

विद्युत-दीपों (electric lamps) के विकास से पहले, सरलतम ऐल्काइन, एथाइन, $CH \equiv CH$ को खनक-दीपों (miner's lamp) में जलाया जाता था। इसका उपयोग ऑक्सी ऐसीटिलीन टॉर्चों में, धातुओं को काटने और वेल्ड (weld) करने के लिए किया जाता है। ईंधन-गैस के रूप में इसका विस्तृत उपयोग होता है। उद्योग में इसका उपयोग एथेनॉइक अम्ल, क्लोरोएथीन (वाइनिल क्लोराइड), प्रोपेनोन, ब्यूटेनॉल, एथानॉल आदि अनेक रसायनों को बनाने में आरंभिक पदार्थ के रूप में किया जाता है।

प्रकृति में त्रि-आबंधों वाले असंख्य यौगिक वनस्पति जगत से प्राप्त किए गए हैं। उदाहरण के लिए, करडी (safflower) से प्राप्त ट्राइ-आईन (triyne) सूत्रकृमियों (nematodes) के विरुद्ध क्रियाशील होता है और इस प्रकार जीव-जंतुओं के विरुद्ध पादपों की रासायनिक सुरक्षा का काम करता है।

इस इकाई में आप देखेंगे कि कार्बन-कार्बन त्रि-आबंध उन अनेक अभिकर्मकों के साथ अभिक्रिया करता है जो ऐल्कीनों से अभिक्रिया करते हैं। आप ऐल्काइनों के रसायन के अद्वितीय पहलू, अंतस्थ ऐल्काइनों की अम्लता, का अध्ययन भी करेंगे।

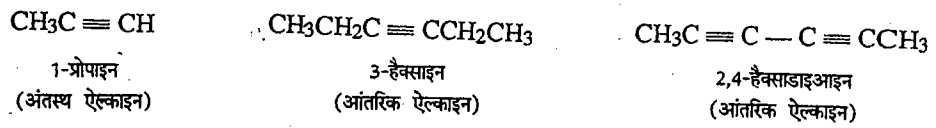
उद्देश्य

इस इकाई के अध्ययन के बाद, आप

- अनेक प्रकार की ऐल्काइनों की सूची बना सकेंगे,
- ऐल्काइनों को बनाने की अनेक विधियों की व्याख्या कर सकेंगे,
- ऐल्काइनों के भौतिक और स्पेक्ट्रमी गुणधर्मों की सूची बना सकेंगे,
- अंतस्थ ऐल्काइनों की अम्लता की व्याख्या कर सकेंगे, और
- ऐल्काइनों की रासायनिक अभिक्रियाओं की व्याख्या कर सकेंगे।

8.2 ऐल्काइनों के प्रकार

ऐल्काइन उन विवृत श्रृंखल असंतृप्त हाइड्रोकार्बनों को कहते हैं जिनमें एक या अधिक कार्बन-कार्बन त्रि-आबंध होते हैं। ऐल्काइन दो प्रकार के होते हैं: अंतस्थ (terminal) और आंतरिक (internal)। अंतस्थ ऐल्काइनों में त्रि-आबंध कार्बन श्रृंखला के अंत में होता है जबकि आंतरिक ऐल्काइनों में त्रि-आबंध अंतस्थ स्थिति के अतिरिक्त कहीं भी स्थित होता है।



8.3 भौतिक गुणधर्म

अणुभार में वृद्धि के साथ क्वथनांक में वृद्धि का कारण लंडन बलों में वृद्धि है जिसकी इस पाठ्यक्रम के खंड 1 की इकाई 4 में चर्चा की जा चुकी है।

किसी द्रव मिश्रण में घटकों को उनके क्वथनांकों में भिन्नता के आधार पर पृथक करने की विधि को प्रभाजी आसवन कहते हैं।

ऐल्काइनों के भौतिक गुणधर्म, संगत ऐल्कीनों के समान होते हैं। वे सब रंगहीन और एथाइन को छोड़कर सब गंधहीन होते हैं। सामान्य ताप पर पहले तीन सदस्य अर्थात् एथाइन, प्रोपाइन और 1-ब्यूटाइन गैस होते हैं, अगले आठ सदस्य द्रव हैं और उनके बाद के सदस्य ठोस होते हैं। अणु भार में वृद्धि के साथ गलनांक, क्वथनांक और घनत्व जैसे भौतिक स्थिरांकों में धीरे-धीरे वृद्धि होती जाती है। संगत ऐल्कीनों और ऐल्केनों की अपेक्षा ऐल्काइनों के क्वथनांक किंचित अधिक होते हैं। अंतस्थ ऐल्काइनों के समावयवी आंतरिक ऐल्काइनों की अपेक्षा, निम्न क्वथनांक होते हैं और उन्हें सावधानीपूर्वक प्रभाजी आसवन द्वारा पृथक किया जा सकता है। ऐल्केनों और ऐल्कीनों की भांति ऐल्काइनों का घनत्व और जल-विलेयता कम होते हैं। वे अध्रुवी होते हैं और डाइएथिल ईथर, क्लोरीनित हाइड्रोकार्बनों आदि विशिष्ट कार्बनिक विलायकों में शीघ्र घुल जाते हैं।

8.4 स्पेक्ट्रमी गुणधर्म

पराबैंगनी क्षेत्र में ऐल्काइनिल क्रोमोफोर ($-\text{C} \equiv \text{C}-$) ($\pi \rightarrow \pi^*$ संक्रमण के कारण) 200 nm के नीचे अवशोषण करता है जिसकी पहचान करना कठिन होता है किन्तु बहु-आबंध के साथ संयुग्मन (conjugation) से वर्णोत्कर्षी सृति होती है।

त्रि-आबंध वाले यौगिकों का अवरक्त अवशोषण क्षेत्र इस बात पर निर्भर करता है कि उनमें ऐल्काइन हाइड्रोजन है अथवा नहीं। इस प्रकार अंतस्थ ऐल्काइनों, $\text{RC} \equiv \text{CH}$ में, $\equiv \text{C}-\text{H}$ तनन के कारण $3100-3300 \text{ cm}^{-1}$ क्षेत्र में एक अवशोषण बैंड और $\text{C} \equiv \text{C}$ तनन के कारण $2100-2140 \text{ cm}^{-1}$ क्षेत्र में दूसरा बैंड प्राप्त होता है। आंतरिक ऐल्काइनों, $\text{RC} \equiv \text{CR}$ में, $-\text{C} \equiv \text{C}-$ तनन के संगत $2190-2260 \text{ cm}^{-1}$ क्षेत्र में अवशोषण होता है।

आंतरिक ऐल्काइनों, $\text{RC} \equiv \text{CR}$ में, ऐल्काइनिल हाइड्रोजन नहीं होता है और उनमें ऐल्काइनिल हाइड्रोजन का अभिलक्षणिक एन.एम.आर. अवशोषण नहीं होता है। अंतस्थ ऐल्काइनों, $\text{RC} \equiv \text{CH}$ में, 8-2-3 के बीच अवशोषण संकेत प्राप्त होता है जो ऐल्काइनिल प्रोटॉन का अभिलक्षणिक है। इस प्रकार, ऐल्कीनिल (alkenyl) प्रोटॉनों की अपेक्षा ऐल्काइनिल (alkynyl) प्रोटॉनों का मान कम होता है। आइए, इसका कारण समझें।

किसी प्रोटॉन की रासायनिक सृति उसके द्वारा अनुभव किए गए चुंबकीय क्षेत्र पर निर्भर करती है। आप जानते हैं कि किसी प्रोटॉन की रासायनिक सृति और उसके द्वारा अनुभव किया गया चुंबकीय क्षेत्र निम्न बातों पर निर्भर करते हैं:

- उस कार्बन की विद्युत ऋणात्मकता जिस पर प्रोटॉन संलग्न रहता है,
- प्रोटॉन, निकटवर्ती π इलेक्ट्रॉन अभ्र (यदि उपस्थित हो तो) की ओर किस प्रकार अभिविन्यस्त रहता है।

ऐल्कीनों में उपस्थित sp^2 संकरित कार्बन की अपेक्षा ऐल्काइनों में उपस्थित sp संकरित कार्बन अधिक विद्युत ऋणात्मक होता है। इसलिए हम मान सकते हैं कि ऐल्कीनिल प्रोटॉनों की अपेक्षा ऐल्काइनिल प्रोटॉनों का δ मान अधिक होगा। किन्तु ऐल्कीनिल प्रोटॉनों की तुलना में ऐल्काइनिल प्रोटॉन का π इलेक्ट्रॉन-अभ्र की ओर अभिविन्यास उच्च δ मानों के लिए प्रतिकूल होता है।

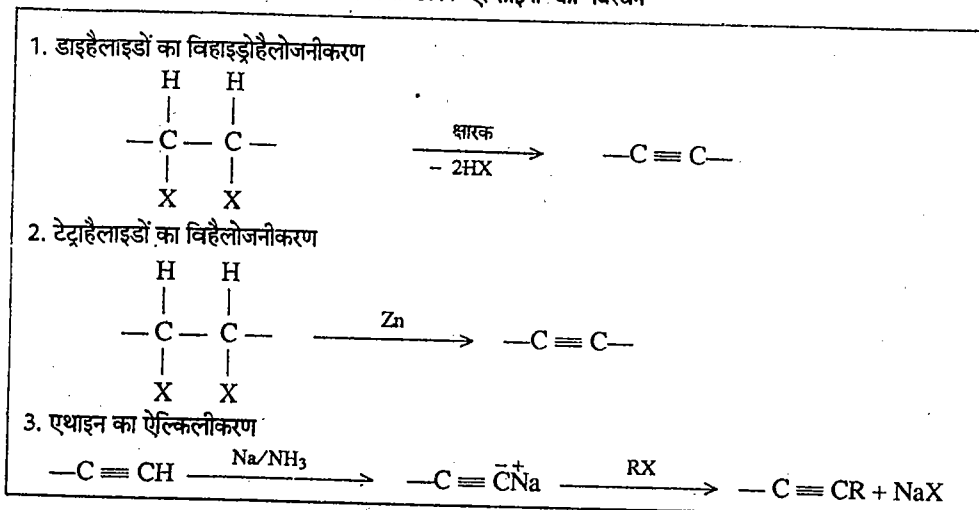
ऐल्काइन का द्रव्यमान स्पेक्ट्रम स्पष्ट अणु आयन-शिखर दर्शाता है। किन्तु ग्लंडन बहुधा जटिल होता है जिसकी आसानी से व्याख्या नहीं की जा सकती है।

8.5 ऐल्काइनों का विरचन

कार्बनिक संश्लेषण में मुख्यतः दो प्रकार की अभिक्रियाओं का उपयोग किया जाता है। एक अभिलक्षणीय समूह रूपांतरण और दूसरा कार्बन-कार्बन आबंध निर्माण अभिक्रिया। ऐल्काइनों को बनाने में इन दोनों का उपयोग किया जाता है। इस

इकाई में हम चर्चा करेंगे कि विलोपन अभिक्रियाओं द्वारा और छोटी एथाइन इकाई के साथ ऐल्किल समूह का संकलन करके ऐल्काइन किस प्रकार बनाए जाते हैं। ऐल्काइनों को बनाने की कुछ महत्वपूर्ण विधियों की रूपरेखा सारणी 8.1 में दी गई है।

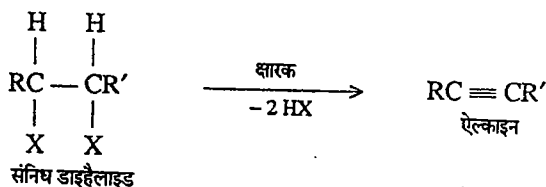
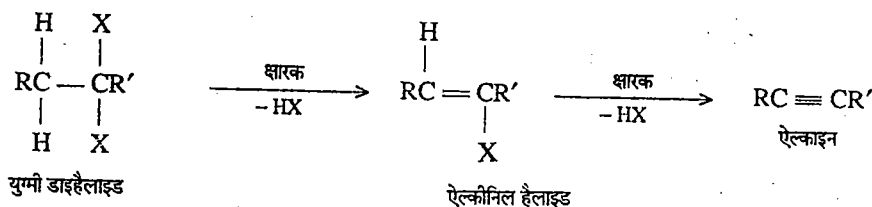
सारणी 8.1: ऐल्काइनों का विरचन



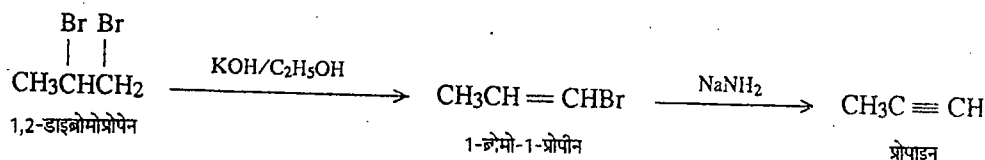
8.5.1 डाइहैलाइडों का विहाइड्रोहैलोजनीकरण

इकाई 7 में आप पढ़ चुके हैं कि ऐल्किल हैलाइडों से HX के विलोपन द्वारा ऐल्कीन बनाए जा सकते हैं। इसी प्रकार, किसी डाइहैलाइड से HX के दो अणुओं को निकालकर ऐल्काइन बनाया जा सकता है। डाइहैलाइड, युग्मी (geminal) अथवा संनिध (vicinal) प्रकार के हो सकते हैं।

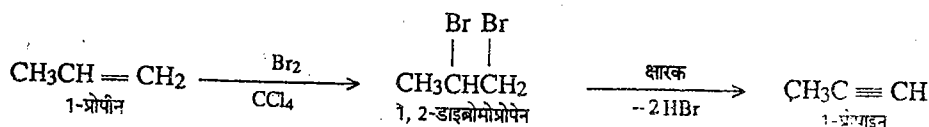
युग्मी (geminal) डाइहैलाइड—वह डाइहैलाइड है जिनमें दोनों हैलोजन परमाणु, एक ही कार्बन परमाणु पर प्रतिस्थापित होते हैं।
संनिध (vicinal) डाइहैलाइड—वह डाइहैलाइड है जिनमें हैलोजन परमाणु संलग्न (निकटवर्ती, adjacent) कार्बन परमाणुओं पर प्रतिस्थापित रहते हैं।



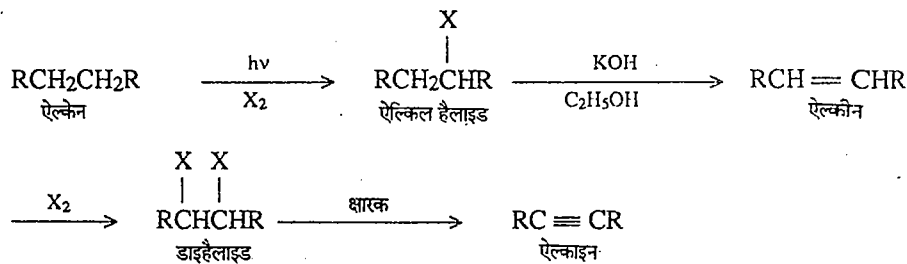
ऐल्काइनों में त्रि-आबंध होता है जबकि ऐल्कीनों में द्वि-आबंध होता है, इसलिए HX के दो अणुओं का विलोपन होना चाहिए। अतः दूसरे HX अणु के विलोपन के लिए अधिक प्रबल परिस्थितियों की आवश्यकता होती है। उदाहरण के लिए, जब 1,2-डाइब्रोमोप्रोपेन, प्रबल क्षारक के साथ क्रिया करता है तो दोहरा विलोपन होता है और फलस्वरूप प्रोपाइन प्राप्त होता है।



इकाई 7 में आप पढ़ चुके हैं कि ऐल्कीन में हैलोजन के संकलन से डाइहैलाइड बनते हैं। इस प्रकार, हैलोजनीकरण-विहाइड्रोहैलोजनीकरण का समग्र अनुक्रम (overall sequence) ऐल्कीन से ऐल्काइन प्राप्त करने की उत्कृष्ट विधि प्रस्तुत करता है, उदाहरण के लिए,



आपको याद होगा कि ऐल्कीनों को ऐल्किल हैलाइडों की विलोपन अभिक्रियाओं द्वारा बनाया जा सकता है जबकि ऐल्किल हैलाइडों को ऐल्केनों से बनाया जा सकता है। इस प्रकार हम कह सकते हैं कि ऐल्काइनों को बनाने के लिए ऐल्केन आरंभिक पदार्थ का काम करते हैं।

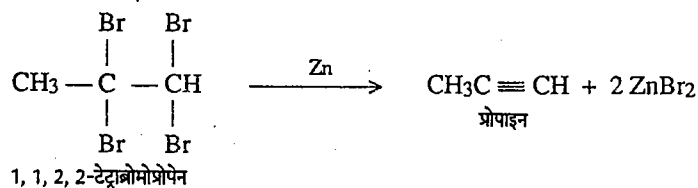


विहाइड्रोहैलोजनीकरण के लिए अनेक क्षारकों का प्रयोग किया जा सकता है। किन्तु सोडियम ऐमाइड को प्रमुखता दी जाती है क्योंकि उससे उत्पाद अधिक मात्रा में प्राप्त होता है।

दोहरे विहाइड्रोहैलोजनीकरण की क्रियाविधि वही है जैसी इकाई 7 में ऐल्किल हैलाइड के ऐल्कीनों में विहाइड्रोहैलोजनीकरण के लिए बताई गई है।

8.5.2 टेट्राहैलाइडों का विहैलोजनीकरण

ऐल्काइनों को टेट्राहैलाइडों के विहैलोजनीकरण द्वारा भी प्राप्त किया जा सकता है। उदाहरण के लिए, 1, 1, 2, 2-टेट्राब्रोमोप्रोपेन के वाष्पों को तप्त जस्ते के ऊपर प्रवाहित करने से प्रोपाइन प्राप्त होता है।

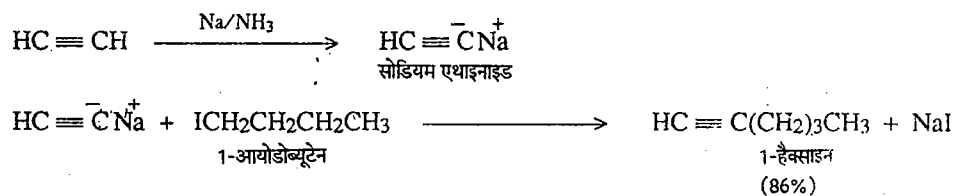


इस अभिक्रिया का कोई सांश्लेषिक महत्व नहीं है क्योंकि स्वयं टेट्राहैलाइडों को ऐल्काइनों से बनाया जाता है। किन्तु यह ऐल्काइनों के शोधन की एक विधि है।

8.5.3 एथाइन का ऐल्कलीकरण

जिन अभिक्रियाओं में ऐल्किल समूह किसी अणु से संलग्न होता है उन्हें ऐल्कलीकरण कहते हैं।

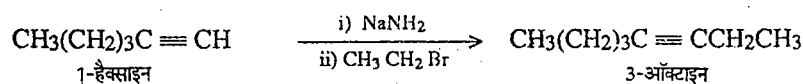
इस उपभाग में हम पढ़ेंगे कि छोटी इकाइयों के संयोजन से बड़ी कार्बन श्रृंखलाएं बनाकर किस प्रकार ऐल्काइन प्राप्त किए जाते हैं। ऐसी ही एक संरचनात्मक इकाई स्वयं एथाइन है। एथाइन पर ऐल्किल समूह के संयोजन से अधिक जटिल ऐल्काइन बनाए जा सकते हैं। उदाहरण के लिए,



ऐल्कलीकरण प्रक्रम दो चरणों में होता है। पहले चरण में एथाइन, सोडियम ऐमाइड के साथ अभिक्रिया कर एथाइनाइड आयन बनाता है जो एथाइन का संयुग्मी क्षारक है।

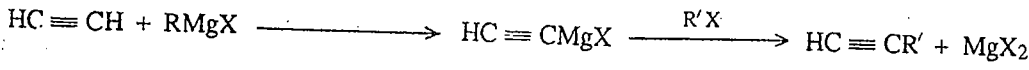
दूसरे चरण में एथाइनाइड आयन, 1-आयोडोब्यूटेन के C-1 कार्बन परमाणु पर आक्रमण कर आयोडाइड आयन को बाहर कर देता है जिससे 1-हैक्साइन प्राप्त होता है। 1-हैक्साइन एक अंतस्थ ऐल्काइन है।

ऊपर प्राप्त 1-हैक्साइन को ऐल्काइनाइड ऋणायन में परिवर्तित किया जा सकता है और दुबारा ऐल्कलीकरण से आंतरिक ऐल्काइन प्राप्त होता है। इस बार भिन्न ऐल्किल हैलाइड का उपयोग किया जा सकता है।



इस अभिक्रिया में केवल प्राथमिक ऐल्किल ब्रोमाइडों और आयोडाइडों के साथ उत्पाद अधिक मात्रा में प्राप्त होता है।

एथाइन और ग्रीनियर अभिकर्मक की अभिक्रिया से प्राप्त उत्पाद की ऐल्किल हैलाइड के साथ अभिक्रिया से भी ऐल्कलीकरण किया जा सकता है।



बोध प्रश्न 1

एथाइन से आरंभ कर निम्नलिखित ऐल्काइनों को बनाने की विधि बताइए। इसमें आप आवश्यकतानुसार किसी भी ऐल्किल हैलाइड का उपयोग कर सकते हैं।

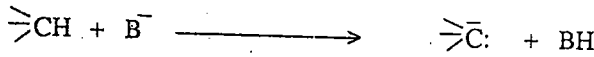
(क) 2-हेप्टाइन

(ख) 3-हेप्टाइन

8.6 ऐल्काइनों की अम्लता

इस पाठ्यक्रम के खंड 1 की इकाई 5 में अम्लों और क्षारकों से संबंधित ब्रन्स्टेद-लोरी सिद्धांत का आप अध्ययन कर चुके हैं। ब्रन्स्टेद-लोरी के अनुसार अम्ल वह स्वीशीज़ है जो H^+ देता है। वास्तव में, कोई भी यौगिक जिसमें हाइड्रोजन परमाणु होता है, उपयुक्त अवस्थाओं में अम्ल की भाँति काम कर सकता है। अम्ल की प्रबलता को, वियोजन स्थिरांकों को मापकर, pK_a मानों के रूप में व्यक्त किया जाता है। दुर्बल अम्लों की अपेक्षा प्रबल अम्लों के pK_a मान कम होते हैं।

हाइड्रोकार्बनों को प्रायः अम्ल नहीं माना जाता है। तो भी किसी अतिप्रबल क्षारक द्वारा हाइड्रोकार्बन से प्रोटॉन के निष्कासन पर विचार किया जा सकता है।

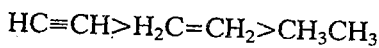


इस समीकरण में हाइड्रोकार्बन ब्रन्स्टेद अम्ल का काम करता है और कार्बन ऋणायन उसका संयुग्मी क्षारक होता है। विभिन्न प्रकार के ऐलिफैटिक हाइड्रोकार्बनों के लगभग अम्लता मान मापे गए हैं और उनके pK_a मान सारणी 8.2 में दिए गए हैं।

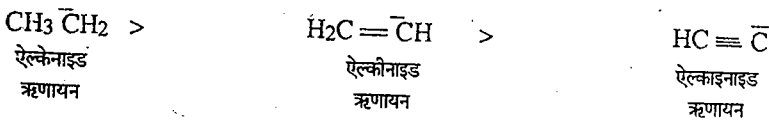
सारणी 8.2: कुछ हाइड्रोकार्बनों की अम्लता

हाइड्रोकार्बन	उदाहरण	pK_a
ऐल्केन	$\text{CH}_3\text{CH}_3 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CH}_2^- + \text{H}^+$	50
ऐल्कीन	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{C}=\text{CH}^- + \text{H}^+$	44
ऐल्काइन	$\text{HC}\equiv\text{CH} \rightleftharpoons \text{HC}\equiv\text{C}^- + \text{H}^+$	25

सारणी 8.2 में दिए गए आंकड़ों से हम देख सकते हैं कि ऐल्काइनों और अन्य हाइड्रोकार्बनों की अम्लता में महत्वपूर्ण अंतर होता है। इन हाइड्रोकार्बनों की अम्ल प्रबलता का क्रम इस प्रकार है:

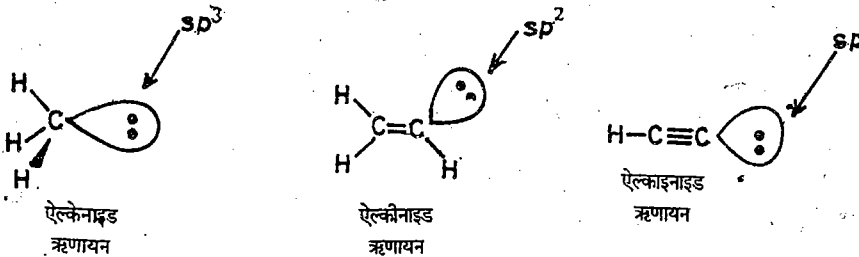


विलोमतः इन हाइड्रोकार्बनों से प्राप्त संयुग्मी ऋणायनों की क्षारीय प्रबलता का घटता हुआ क्रम इस प्रकार होना चाहिए:



हाइड्रोकार्बनों की अम्लताओं और क्षारकताओं के घटते क्रम की व्याख्या इस प्रकार की जा सकती है:

ऐल्केनों, ऐल्कीनों और ऐल्काइनों के संयुग्मी क्षारकों में इलेक्ट्रॉन युग्म क्रमशः sp^3 , sp^2 और sp कक्षकों में होते हैं अर्थात्,

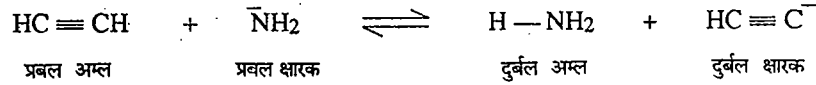


जैसे-जैसे हम ऐल्केनाइड ऋणायन से ऐल्काइनाइड ऋणायन की ओर जाते हैं, संकर कक्षक का s -लक्षण बढ़ता जाता है और p -लक्षण घटता जाता है। ऐल्केनाइड ऋणायन (sp^3 संकरित) में 25% s -लक्षण और 75% p -लक्षण होते हैं। ऐल्कीनाइड ऋणायन (sp^2 -संकरित) में 33.3% s -लक्षण और 66.67% p -लक्षण होते हैं और ऐल्काइनाइड ऋणायन (sp संकरित) में 50% s -लक्षण और 50% p -लक्षण होते हैं। आप पिछली कक्षाओं में पढ़ चुके हैं कि p -कक्षक वाले इलेक्ट्रॉनों की अपेक्षा s -कक्षक वाले इलेक्ट्रॉन नाभिक के निकट होते हैं। क्योंकि s -लक्षण, ऐल्काइनाइड ऋणायन में अधिकतम और ऐल्केनाइड ऋणायन में न्यूनतम होता है इसलिए इलेक्ट्रॉन युग्म, ऐल्काइनाइड ऋणायन में सबसे अधिक भ्रमणशील से जुड़ा रहता है और ऐल्केनाइड ऋणायन में सबसे शिथिल रूप से जुड़ा रहता है। ऐल्कीनाइड ऋणायन में स्थिति इन दो अवस्थाओं के बीच में होती है। दूसरे शब्दों में, ऐल्काइनाइड ऋणायन का इलेक्ट्रॉन युग्म प्रोटॉनीकरण के लिए सबसे कम उपलब्ध रहता है। आप जानते हैं कि यदि इलेक्ट्रॉन युग्म, प्रोटॉनीकरण के लिए आसानी के साथ उपलब्ध हो तो क्षारकीय प्रबलता अधिक होती है। इसलिए उपर्युक्त श्रेणी में ऐल्काइनाइड ऋणायन सबसे दुर्बल क्षारक और ऐल्केनाइड ऋणायन सबसे प्रबल क्षारक होता है। विलोमतः ऐल्काइन प्रबलतम अम्ल और ऐल्केन सबसे दुर्बल अम्ल होता है।

इसकी व्याख्या अन्य प्रकार से भी कर सकते हैं। उपर्युक्त चर्चा के आधार पर हम कह सकते हैं कि किसी ऐल्काइन के C—H आबंध को बनाने वाले इलेक्ट्रॉन-युग्म को sp संकरित कार्बन, ऐल्कीनों और ऐल्काइनों के क्रमशः sp^2 और sp^3 संकरित कार्बनों की अपेक्षा अधिक आकर्षित करेगा। इसका अर्थ हुआ कि किसी ऐल्काइन का C—H आबंध अधिक आयनी होगा और उसकी प्रवृत्ति प्रोटॉन को देने की होगी। इसलिए एथीन और एथेन की अपेक्षा एथाइन अधिक अम्लीय होगा।

आइए, अब एथाइन की अम्लता की तुलना अमोनिया और जल के साथ करें।

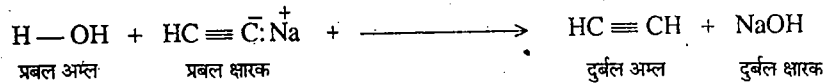
ईंधर में घुले सोडामाइड में एथाइन मिलाने से अमोनिया और सोडियम एथाइनाइड प्राप्त होते हैं।



$\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^-$
अम्ल संयुग्मी क्षारक
संयुग्मी क्षारक जितना प्रबल होगा, अम्ल उतना ही दुर्बल होगा और यह विलोमतः भी सत्य है।

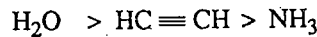
प्रबल अम्ल, $\text{HC} \equiv \text{CH}$, दुर्बल अम्ल $\text{H}-\text{NH}_2$ को उसके लवण से विस्थापित करता है। दूसरे शब्दों में, अधिक प्रबल क्षारक, NH_2^- , एथाइन से हाइड्रोजन आयन को निकालकर दुर्बल संयुग्मी क्षारक, $\text{HC} \equiv \text{C}^-$ उत्पन्न करता है। $\text{HC} \equiv \text{C}^-$ की अपेक्षा हाइड्रोजन आयन NH_2^- से अधिक मजबूती से जुड़ा होता है। अतः एथाइन की अपेक्षा अमोनिया को निश्चय ही दुर्बल अम्ल होना चाहिए।

सोडियम एथाइनाइड में जल के संकलन से सोडियम हाइड्रॉक्साइड बनता है और एथाइन पुनः प्राप्त हो जाता है।



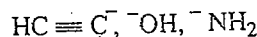
$\text{R}, \text{H}_2\text{C}=\text{CH}, \text{HC} \equiv \text{C}^-$
 OC_2H_5 , आदि अनेक कार्बनिक क्षारक OH^- आयन की अपेक्षा अधिकप्रबल होते हैं।

अधिक प्रबल अम्ल, H_2O , दुर्बल अम्ल एथाइन को उसके लवण से विस्थापित कर देता है। इस प्रकार, एथाइन अमोनिया से अधिक प्रबल अम्ल है किन्तु जल से दुर्बल अम्ल है। अर्थात् इन तीन यौगिकों का अम्ल प्रबलता का क्रम इस प्रकार है:



बोध प्रश्न 2

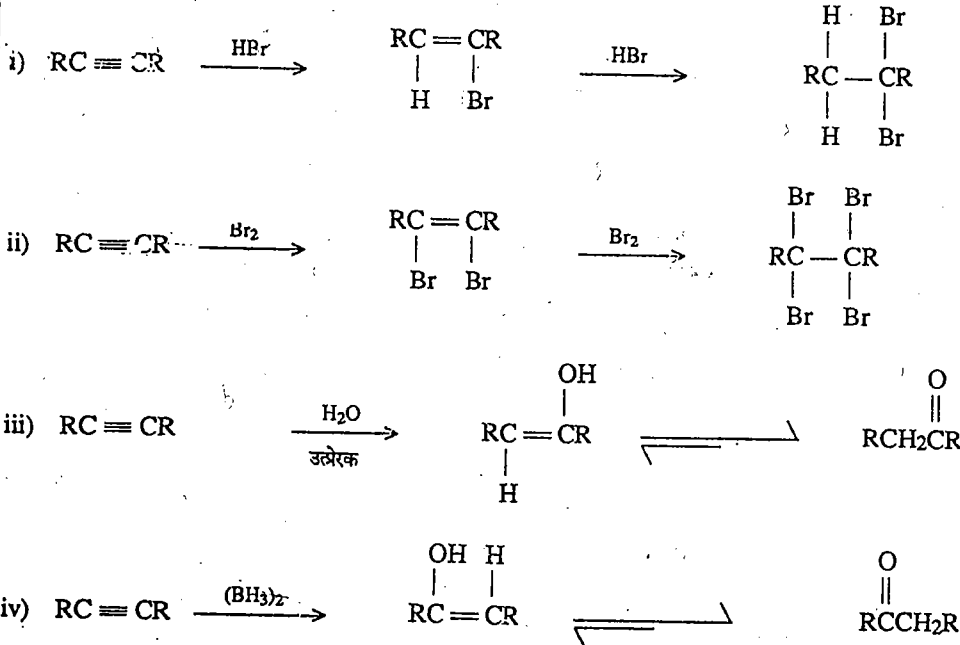
निम्नलिखित क्षारकों को क्षारीय प्रबलता के बढ़ते क्रम में व्यवस्थित कीजिए :



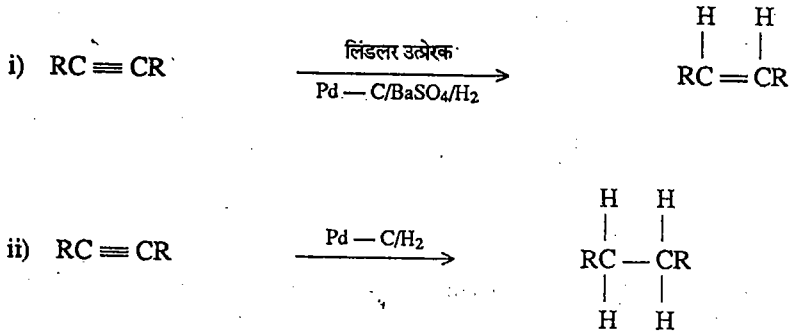
8.7 ऐल्काइनों की अभिक्रियाएँ

शिथिल रूप से बद्ध π इलेक्ट्रॉनों की उपस्थिति के कारण ऐल्काइन उसी प्रकार की अभिक्रियाएँ करते हैं जैसी कि ऐल्कीनों में होती हैं। इस इकाई में आप देखेंगे कि ऐल्काइनों के कुछ रासायनिक अभिलक्षण ऐल्कीनों के सामान ही हैं। ऐल्काइनों की अभिलक्षणिक अभिक्रियाएँ हैं — इलेक्ट्रॉन-स्नेही संकलन, अपचयन और ऑक्सीकरण। ऐल्काइनों की कुछ महत्वपूर्ण अभिक्रियाएँ संक्षेप में सारणी 8.3 में दी गई हैं।

इलेक्ट्रॉनसन्धेही संकलन अभिक्रियाएँ



अपचयन



आक्सीकरण



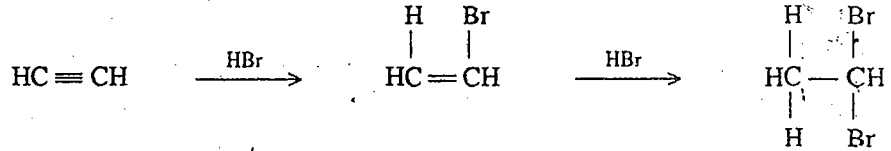
8.7.1 इलेक्ट्रॉनसन्धेही संकलन

इलेक्ट्रॉनसन्धेही संकलन अभिक्रियाएँ ऐल्काइनों की अभिलक्षणिक अभिक्रियाएँ होती हैं। कुछ सामान्य इलेक्ट्रॉनसन्धेही अभिक्रियाएँ नीचे दी गई हैं:

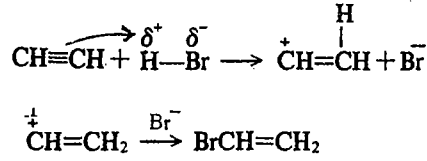
i) हाइड्रोहैलोजनीकरण

ऐल्काइनों के साथ हैलोजन अम्लों का संकलन संभव है। संकलन की क्रिया अंधेरे में नहीं होती है। प्रकाश अथवा धात्विक हैलाइड इस अभिक्रिया को उत्प्रेरित करते हैं। ऐल्कीनों की भाँति, संकलन की अभिक्रिया मार्कोव्निक्ॉफ नियम के अनुसार होती है। उदाहरण के लिए, एथाइन, हाइड्रोजन ब्रोमाइड के साथ संयुक्त होकर पहले 1-ब्रोमोएथीन और फिर 1,1-डाइब्रोमोएथेन बनाता है।

मूल ढांचा: हाइड्रोकार्बन और विषयवस्तु यौगिक

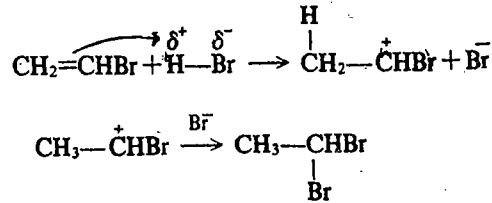


इन अभिक्रियाओं की क्रियाविधि वैसी ही है जैसी ऐल्कीनों के हाइड्रोहैलोजनीकरण की, अर्थात्



यदि एक कार्बन परमाणु दूसरे कार्बन परमाणु के साथ द्वि-आबंध बनाता हो और साथ ही उस पर धन आवेश हो तो इस स्पीशीज़ को ऐल्कीनिल धनायन कहते हैं।

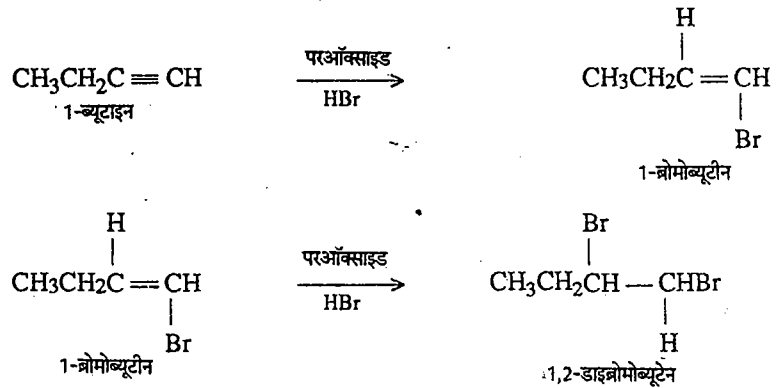
हाइड्रोजन ब्रोमाइड के दूसरे अणु के संकलन से $\text{CH}_3\overset{+}{\text{C}}\text{HBr}$ (द्वितीयक कार्बोधनायन) अथवा $\overset{+}{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2\text{Br}$ (प्राथमिक कार्बोधनायन) प्राप्त हो सकता है। क्योंकि बाद वाले कार्बोधनायन से पहला कार्बोधनायन अधिक स्थायी होता है अतः अभिक्रिया से पहले कार्बोधनायन द्वारा 1,1-डाइब्रोमोएथेन प्राप्त होता है। इस प्रकार,



खंड 1 की इकाई 5 से आपको याद आए कि ब्रोमीन परमाणु को प्रेरणक प्रभाव के अनुसार -I समूह में रखा जाता है।

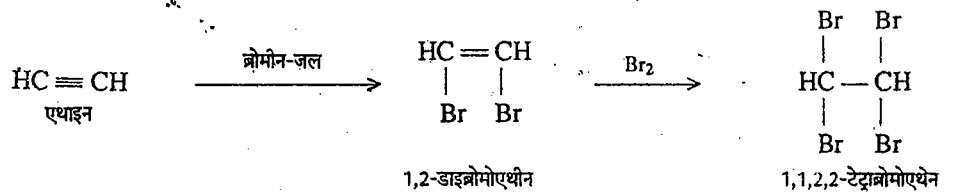
ब्रोमीन परमाणु के इलेक्ट्रॉन अपनयक (electron withdrawing) होने के कारण 1-ब्रोमोएथीन में π इलेक्ट्रॉनों की उपलब्धता एथीन की अपेक्षा कम होती है। इसलिए ब्रोमोएथीन में HBr का इलेक्ट्रॉनस्नेही संकलन एथीन की अपेक्षा धीरे होता है।

परऑक्साइडों आदि मुक्त मूलक प्रारंभकों की उपस्थिति में HBr का प्रतिमार्कोनीकोफ संकलन होता है जैसाकि ऐल्कीनों में होता है। उदाहरण के लिए, परऑक्साइडों की उपस्थिति में 1-ब्यूटाइन में HBr के संकलन से 1,2-डाइब्रोमोब्यूटेन प्राप्त होता है जैसाकि नीचे दिखाया गया है:

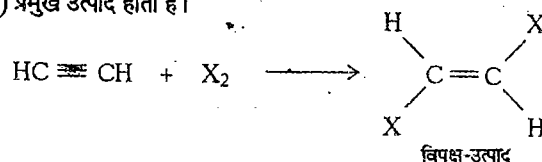


ii) हैलोजनीकरण

ऐल्काइन, क्लोरिन और ब्रोमीन के साथ अभिक्रिया कर टेट्राहैलोऐल्केन बनाते हैं। हैलोजन के दो अणु त्रि-आबंध पर संयुक्त हो जाते हैं। इस अभिक्रिया में डाइहैलोऐल्कीन मध्यवर्ती होता है और उपयुक्त अभिक्रिया अवस्थाओं में उसे पृथक किया जा सकता है। उदाहरण के लिए, एथाइन की ब्रोमीन-जल के साथ अभिक्रिया से केवल 1,2-डाइब्रोमोएथीन प्राप्त होता है जबकि केवल ब्रोमीन के साथ अभिक्रिया से 1,1,2,2-टेट्राब्रोमोएथेन प्राप्त होता है।



एथाइन के साथ हैलोजनों का संकलन त्रिविम वरणात्मक (stereoselective) होता है जिसमें विपक्ष समाह्वय (trans isomer) प्रमुख उत्पाद होता है।



प्रोपाइन की निम्नलिखित अभिकर्मकों के साथ होने वाली अभिक्रियाओं के लिए रासायनिक समीकरण लिखिए :

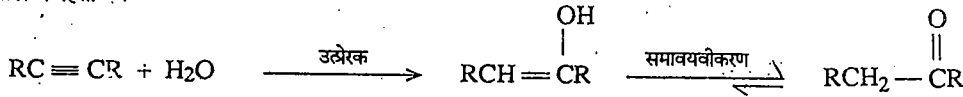
क) HCl

ख) Cl₂

ग) HBr (परऑक्साइड की उपस्थिति में)

iii) जलयोजन

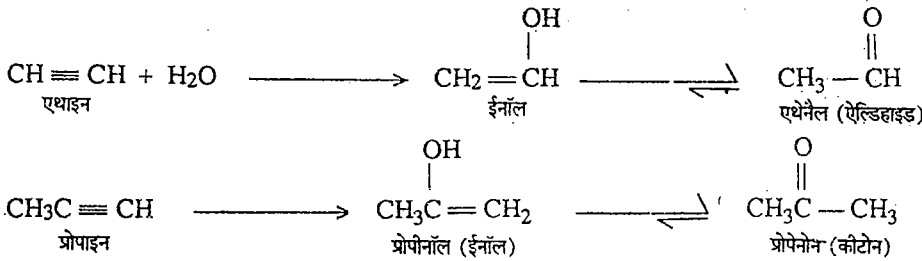
इकाई 7 में आप पढ़ चुके हैं कि ऐल्कीन के साथ जल अणु के संकलन से ऐल्कोहॉल प्राप्त होता है। उसी प्रकार, ऐल्काइन के साथ जल अणु के संकलन से ईनाॅल प्राप्त होता है। ईनाॅल में द्वि-आबंधित कार्बन परमाणु के साथ -OH समूह संलग्न रहता है :



वास्तव में ईनाॅल अत्यंत अस्थायी होते हैं और समावयवीकरण (अथवा चलावयवन) द्वारा ऐल्डिहाइड अथवा कीटोन बनाते हैं। इस प्रकार का समावयवीकरण, चलावयवता का उदाहरण है।

जिस प्रक्रम द्वारा ईनाॅलों के रूपांतरण से ऐल्डिहाइड और कीटोन प्राप्त होते हैं, उसे कीटो-ईनाॅल समावयवता अथवा कीटो-ईनाॅल चलावयवता कहते हैं।

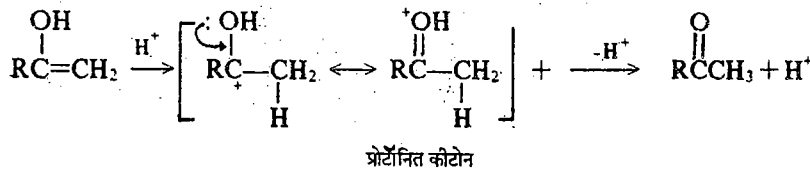
उदाहरण के लिए, जब एथाइन का जलयोजन होता है तो एक ऐल्डिहाइड (एथेनैल) प्राप्त होता है जबकि प्रोपाइन के जलयोजन से एक कीटोन (प्रोपेनोन) प्राप्त होता है।



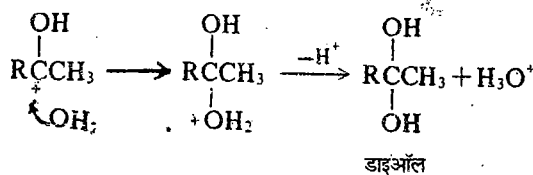
ऐल्डिहाइड अथवा कीटोन की ओर तीर लंबा होता है जो इस बात को प्रदर्शित करता है कि साम्य उस दिशा में अधिक होता है।

असममित ऐल्काइनों में जल का संकलन मार्कोनीकोफ नियम के अनुसार होता है।

ईनाॅल के ऐल्डिहाइड और कीटोन में रूपांतरण की क्रियाविधि उसी प्रकार है जिस प्रकार द्वि-आबंध के जलयोजन की। ईनाॅल द्वि-आबंध के प्रोटॉनीकरण से कार्बोधनायन प्राप्त होता है। नीचे दिये गए उदाहरण में कार्बोधनायन, एक प्रोटॉनित कीटोन होता है। जल के संकलन के बजाए इस आयन से प्रोटॉन के निकल जाने से कीटोन प्राप्त होता है।



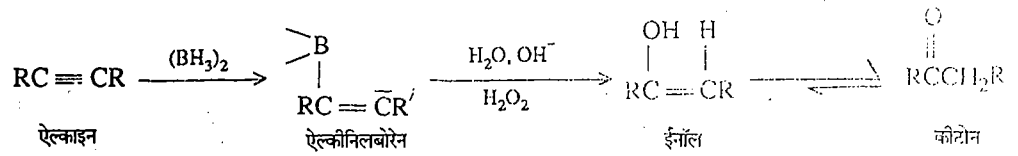
अब आप पूछ सकते हैं कि कार्बोधनायन की जल से अभिक्रिया क्यों नहीं होती है जिससे डाइऑल प्राप्त हो, अर्थात्



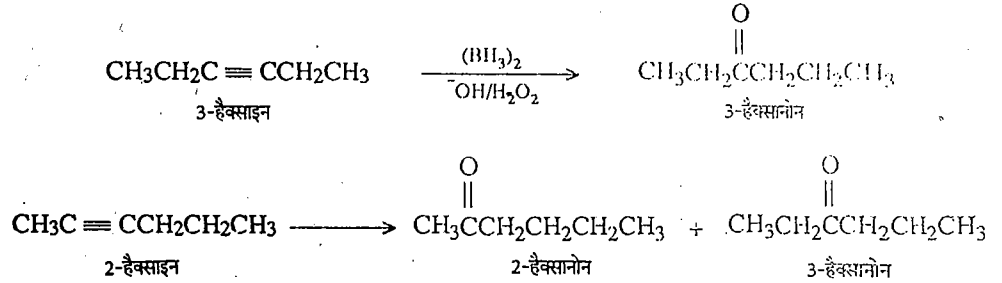
यह अभिक्रिया इसलिए नहीं होती है क्योंकि यह उत्क्रमणीय है तथा बहुधा कीटोनों और संगत डाइऑल के बीच साम्य, कीटोनों के निर्माण की ओर स्थित होता है।

iv) हाइड्रोबोरॉन

एल्काइनों में बोरेन के संकलन से ऐल्कीनिलबोरेन प्राप्त होते हैं जिन्हें क्षारीय हाइड्रोजन परऑक्साइड द्वारा इंग्लिश अम्ल के द्वारा कीटोनों में ऑक्सीकृत किया जा सकता है।

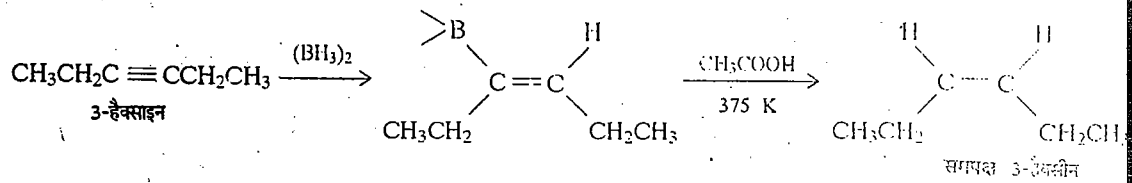


सममित आंतरिक एल्काइनों से केवल एक उत्पाद प्राप्त होता है जबकि असममित आंतरिक एल्काइनों से दोनों संभावित कीटोनों का मिश्रण प्राप्त होता है। उदाहरण के लिए, 3-हैक्साइन से 3-हैक्सानोन प्राप्त होता है जबकि 2-हैक्साइन से 2-हैक्सानोन और 3-हैक्सानोन का मिश्रण प्राप्त होता है।



अंतस्थ एल्काइनों के हाइड्रोबोरॉन से ऐल्डिहाइड प्राप्त होते हैं।

कार्बोबोरे की एक अन्य अभिक्रिया प्रोटॉन-अपघटन (protonolysis) है। अर्थात् एल्काइनों में बोरेन के संकलन के फलस्वरूप प्राप्त ऐल्कीनिलबोरेनों की एथानोइक अम्ल के साथ अभिक्रिया करने से समपक्ष ऐल्कीन प्राप्त होते हैं। यह अभिक्रिया-अनुक्रम, एल्काइनों को समपक्ष-ऐल्कीनों में रूपांतरित करने की एक और विधि प्रस्तुत करता है।



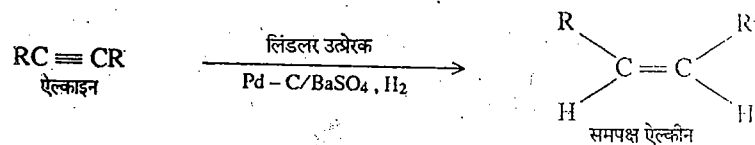
बोध प्रश्न

अंतस्थ एल्काइनों के हाइड्रोबोरॉन का समीकरण लिखिए।

8.7.2 अपचयन

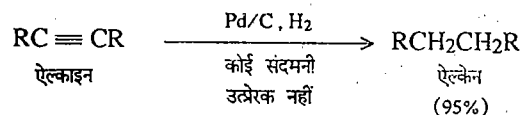
यदि किसी उत्प्रेरक में वरणात्मक संदमनी कर्मक (inhibiting agent) मिला हो तो उसे विषाक्त उत्प्रेरक (poisoned catalyst) कहते हैं।

ऐल्कीनों के समान एल्काइनों का भी उत्प्रेरकी हाइड्रोजनीकरण होता है। एल्काइन के साथ हाइड्रोजन का संकलन दो चरणों में होता है। पहले संकलन से ऐल्कीन बनता है। क्योंकि ऐल्कीन का भी उत्प्रेरकी हाइड्रोजनीकरण हो सकता है अतः दूसरे संकलन से ऐल्केन प्राप्त होता है। हाइड्रोजन की परिकलित मात्रा और विषाक्त उत्प्रेरक का उपयोग कर हाइड्रोजनीकरण को ऐल्कीन के चरण पर रोका जा सकता है। ये उत्प्रेरक ऐल्कीनों के हाइड्रोजनीकरण को वरणात्मक रूप से रोकते हैं।



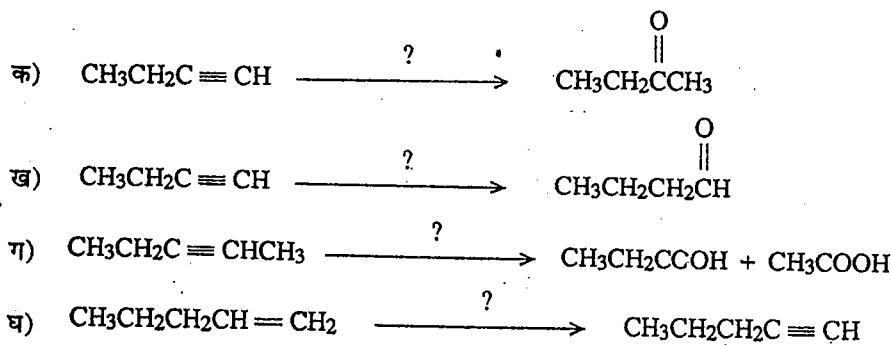
त्रिविमवरणात्मक अभिक्रिया वह अभिक्रिया है जिसमें प्रमुख रूप से एक समावयव प्राप्त होता है।

यह त्रिविमवरणात्मक (stereoselective) संकलन अभिक्रिया है। इसमें मुख्यतः समपक्ष-ऐल्कीन प्राप्त होते हैं। संदमनी कर्मक की अनुपस्थिति में एल्काइन के उत्प्रेरकी हाइड्रोजनीकरण से ऐल्केन प्राप्त होता है।

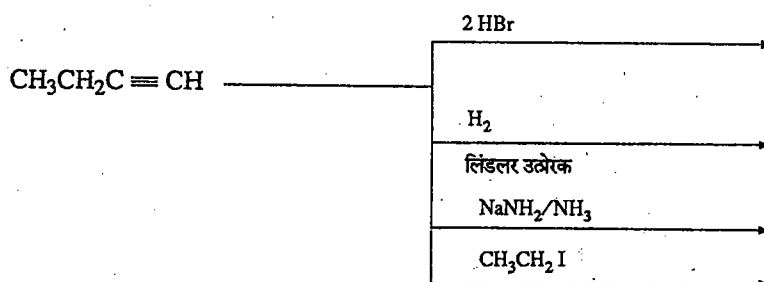


8.9 अंत में कुछ प्रश्न

1. आप निम्नलिखित अभिक्रियाएं कैसे करेंगे:



2. 1-ब्यूटाइन की निम्नलिखित अभिक्रियाओं में उत्पाद की प्राप्ति कीजिए।



3. आप निम्नलिखित को कैसे प्राप्त करेंगे:

- क) 2-ब्रोमोप्रोपेन से 1-प्रोपाइन।
 ख) 1-ब्रोमोप्रोपेन से 2-हेक्साइन।
 ग) 1,1-डाइक्लोरो-3,3-डाइमेथिलब्यूटेन से 3,3-डाइमेथिल 1-ब्यूटाइन।

4. निम्नलिखित रूपांतरणों को किन चरणों में किया जा सकता है, स्पष्ट कीजिए।

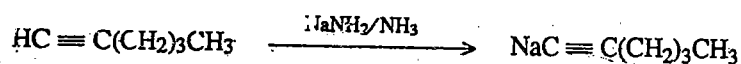
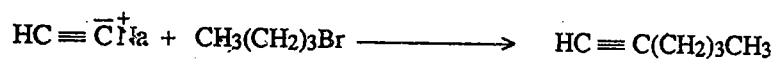
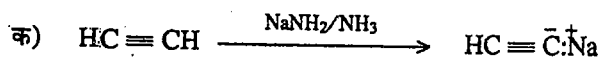
- क) 2,3-डाइब्रोमोपेन्टेन से विपक्ष-2-पेन्टीन
 ख) 3-मेथिल-1-ब्यूटाइन से विपक्ष-2-मेथिल-3-हेप्टीन

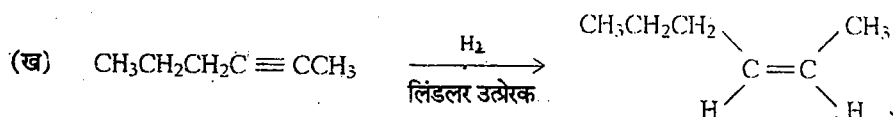
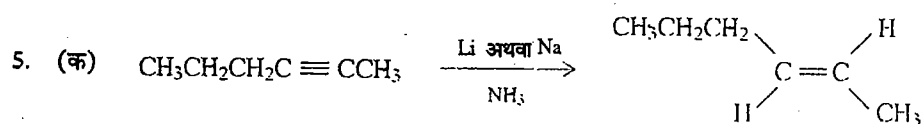
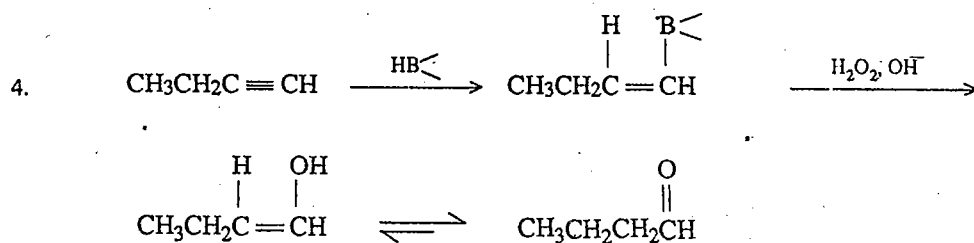
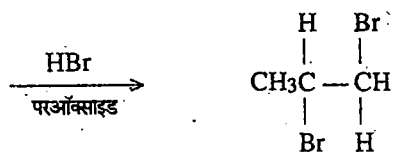
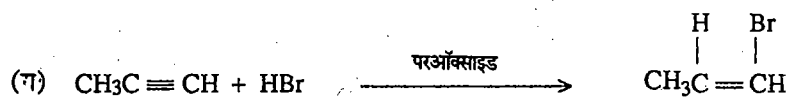
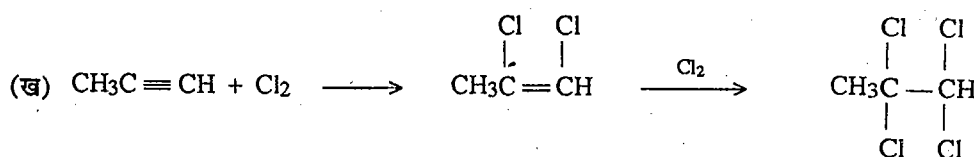
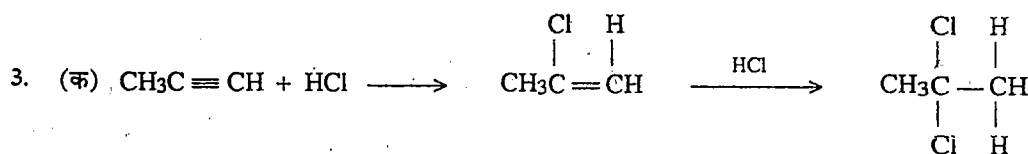
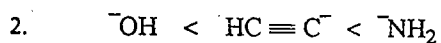
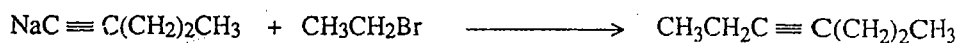
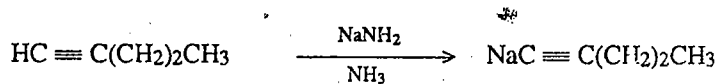
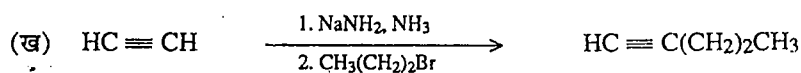
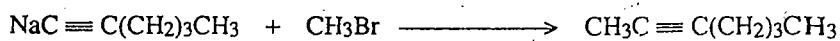
5. उपयुक्त रासायनिक समीकरणों द्वारा बताइए कि निम्नलिखित यौगिकों को 1-हेक्साइन में कैसे रूपांतरित किया जा सकता है:

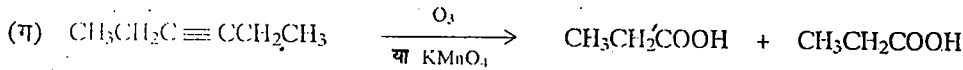
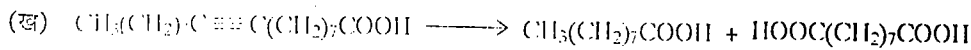
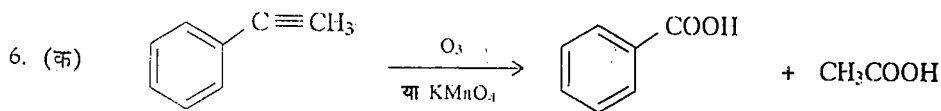
- क) 1,2-डाइब्रोमोहेक्सेन
 ख) 1-हेक्सीन
 ग) हेक्सेन

8.10 उत्तर

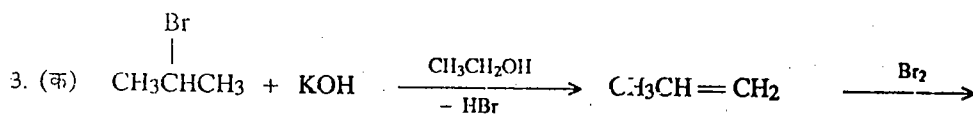
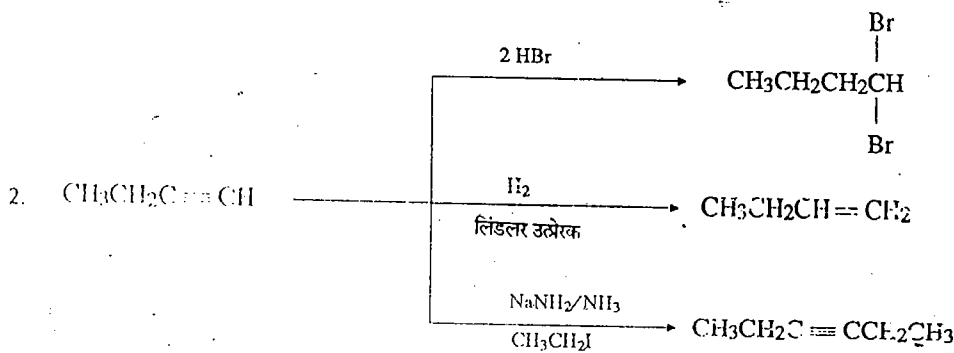
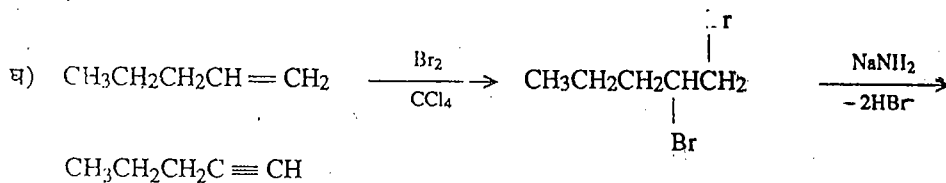
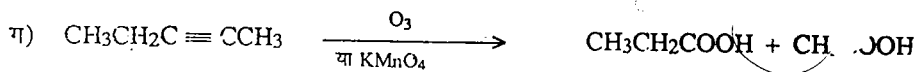
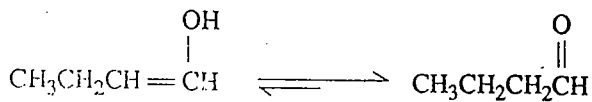
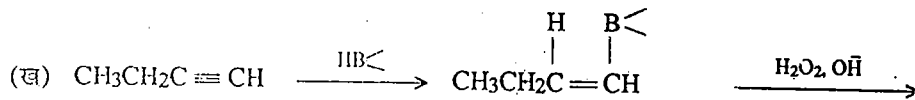
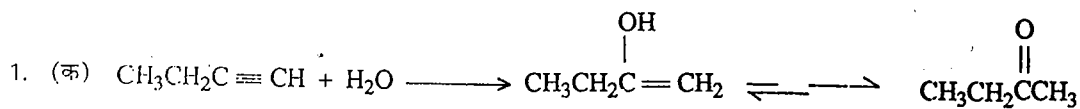
बांध प्रश्न

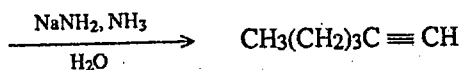
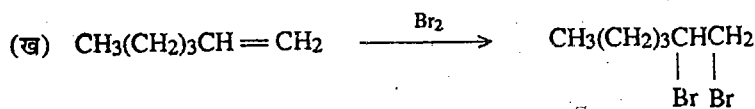
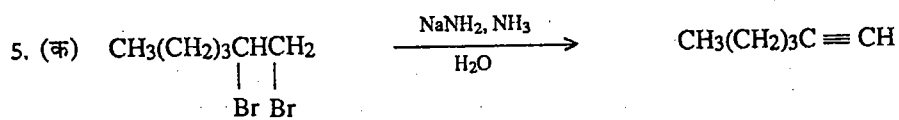
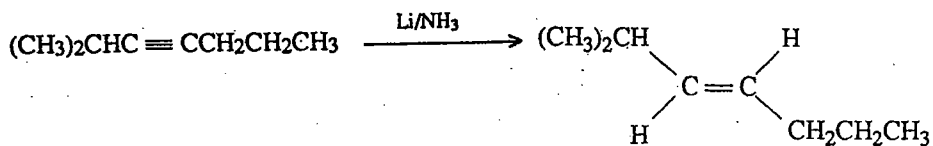
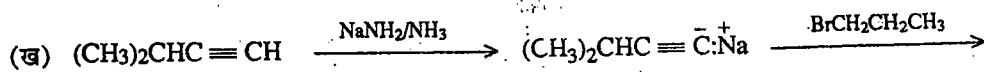
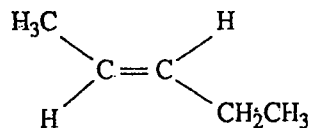
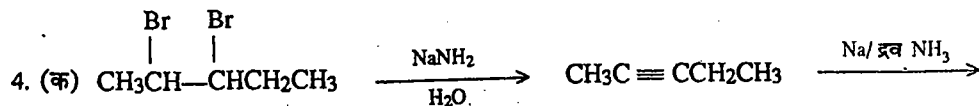
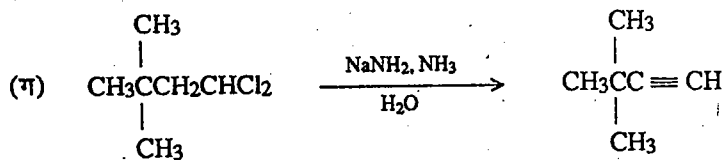
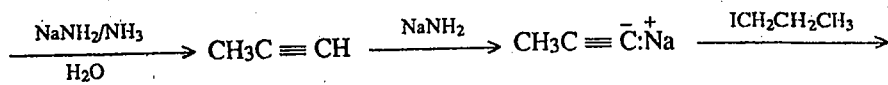
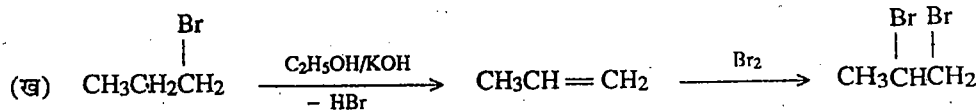
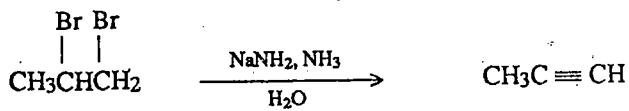


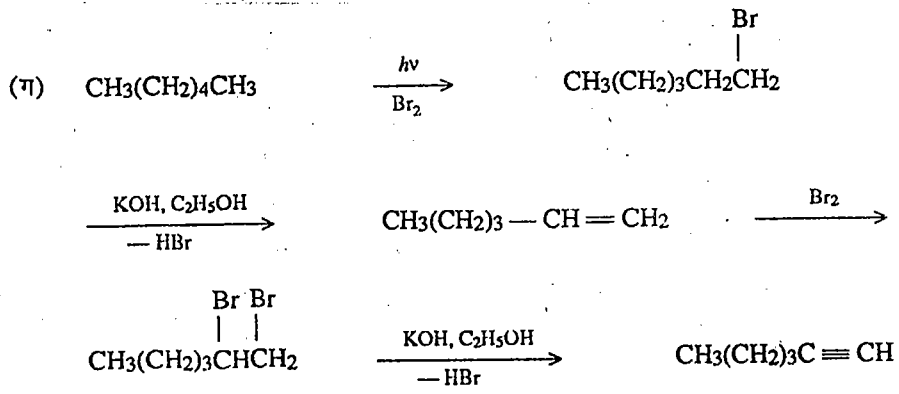




अन्त में कुछ प्रश्न







इकाई 9 ऐरोमैटिक हाइड्रोकार्बन और बहुनाभिकीय ऐरोमैटिक यौगिक

इकाई की रूपरेखा

- 9.1 प्रस्तावना
उद्देश्य
- 9.2 बेन्ज़ीन का पृथक्करण
- 9.3 स्पेक्ट्रमी गुणधर्म
- 9.4 बेन्ज़ीन की संरचना
- 9.5 अनुवाद और ऐरोमैटिकता
- 9.6 ऐरोमैटिक यौगिकों की अभिक्रियाएँ
नाइट्रोकरण
हेलोजनीकरण
सल्फोनेशन
फ्रीडेल-क्राफ्ट्स ऐल्कलीकरण
फ्रीडेल-क्राफ्ट्स ऐसिलीकरण
इलेक्ट्रॉनस्नेही प्रतिस्थापन की क्रियाविधि
- 9.7 अभिक्रियाशीलता और अभिविन्यास पर प्रतिस्थापियों का प्रभाव
अभिक्रियाशीलता पर प्रतिस्थापियों का प्रभाव
अभिविन्यास पर प्रतिस्थापियों का प्रभाव
- 9.8 बेन्ज़ीन की संकलन अभिक्रियाएँ
- 9.9 अपचयन
- 9.10 पार्श्व श्रृंखला की अभिक्रियाएँ
पार्श्व श्रृंखला में प्रतिस्थापन
पार्श्व श्रृंखला का ऑक्सीकरण
- 9.11 बहुनाभिकीय हाइड्रोकार्बन
नैफथलीन
- 9.12 सारांश
- 9.13 अंत में कुछ प्रश्न
- 9.14 उत्तर

9.1 प्रस्तावना

पिछली तीन इकाइयों में ऐलिफैटिक हाइड्रोकार्बनों के रसायन की चर्चा की गई। अब हम यौगिकों के एक अन्य वर्ग का अध्ययन करेंगे, जिन्हें ऐरोमैटिक हाइड्रोकार्बन कहा जाता है।

कार्बनिक रसायन के विकास के आरंभ में कार्बनिक यौगिकों को स्वेच्छ से ऐलिफैटिक अथवा ऐरोमैटिक दो वर्गों में विभाजित किया गया था। ऐलिफैटिक का अर्थ है—वसीय अर्थात् वसा युक्त। ऐलिफैटिक यौगिकों को ऐसा इसलिए कहा जाता था क्योंकि इस वर्ग के आरंभिक सदस्य वसा-अम्ल थे। ऐलिफैटिक यौगिकों के अतिरिक्त एक अन्य प्रकार के यौगिक बहुत बड़ी संख्या में पाए जाते थे जो रेश्मों, बाल्सम (balsam), ऐरोमैटिक तेल आदि प्राकृतिक स्रोतों से प्राप्त होते थे। इन यौगिकों की संरचना ज्ञात नहीं थी किन्तु उन सबकी रोचक गंध थी। अतः उन यौगिकों को स्वेच्छ से ऐरोमैटिक यौगिकों के रूप में वर्गीकृत किया गया। यूनानी में ऐरोमा (aroma) का अर्थ सुगंध है। अब ऐरोमैटिक शब्द का प्रयोग बेन्ज़ीन और उससे संबंधित यौगिकों के लिए किया जाता है। इसलिए अब ऐरोमैटिक शब्द के आरंभिक अर्थ सुगंध की कोई सार्थकता नहीं है।

ऐरोमैटिक यौगिकों के सरलतम सदस्य बेन्ज़ीन को सन् 1825 में माइकेल फैराडे (Michael Faraday) ने गैस से पृथक् किया था जिसे हेल के तेल के ताप-अपघटन से प्राप्त किया गया था। बाद में होल्मन ने सन् 1845 में बेन्ज़ीन को कोलतार से प्राप्त किया था जिसमें बेन्ज़ीन के अतिरिक्त उसके अनेक व्युत्पन्न होते हैं। प्राकृतिक स्रोतों से पृथक् किए गए अनेक यौगिक और अनेक संश्लिष्ट औषधियाँ ऐरोमैटिक होती हैं। स्थानीय निश्चेतक (anesthetic) प्रोकेन, और प्रशांतक (tranquilliser) डायजेपैम (वैलियम) इसके कुछ उदाहरण हैं।

बेन्ज़ीन कैंसरजन (carcinogen) होने के कारण स्वास्थ्य के लिए हानिकारक है। इसके दीर्घकालीन उद्भासन (exposure) से अस्थि मज्जा अवनमन हो जाता है। अतः बिलायक के रूप में बेन्ज़ीन का उपयोग सावधानीपूर्वक करना चाहिए ताकि खुले स्थान में वाष्प न हो अथवा अंतःश्वसन (inhalation) द्वारा उसके वाष्प शरीर में प्रविष्ट न करें।

ऐरोमैटिक यौगिकों के महत्व को ध्यान में रखते हुए इस इकाई में बेन्ज़ीन और उसके व्युत्पन्नों के रसायन का अध्ययन किया जाएगा।

इस इकाई के अध्ययन के बाद, आप

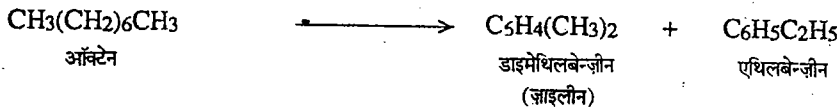
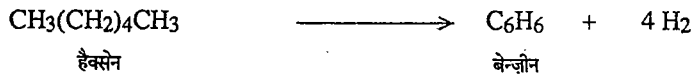
- बेन्जीन के पृथक्करण का वर्णन कर सकेंगे,
- बेन्जीन और उसके व्युत्पन्नो के महत्वपूर्ण स्पेक्ट्रमी शिखरों की सूची बना सकेंगे,
- ऐरोमैटिक यौगिकों की अनुनाद ऊर्जा की व्याख्या कर सकेंगे,
- ऐरोमैटिक यौगिकों की प्रमुख अभिक्रियाओं की व्याख्या कर सकेंगे,
- बहुनाभिकीय हाइड्रोकार्बनों की व्याख्या कर सकेंगे, और
- बहुनाभिकीय हाइड्रोकार्बनों की प्रमुख अभिक्रियाओं को सूचीबद्ध कर उनका वर्णन कर सकेंगे।

9.2 बेन्जीन का पृथक्करण

बहुत पहले बेन्जीन और उसके व्युत्पन्नो का प्रमुख स्रोत कोलतार था। अब उनका निष्कर्षण पेट्रोलियम से किया जा सकता है जिसमें वे प्राकृतिक रूप में पाए जाते हैं। उन्हें पेट्रोलियम के अनेरोमैटिक (nonaromatic) घटकों से भी प्राप्त किया जा सकता है जो आजकल उन्हें प्राप्त करने का प्रमुख स्रोत है। इसके लिए हाइड्रोसंभवन (hydroforming) अथवा उत्प्रेरकी पुनःसंभवन (catalytic reforming) सबसे अधिक महत्वपूर्ण विधि है।

हाइड्रोसंभवन अथवा उत्प्रेरकी पुनःसंभवन

यह विधि विहाइड्रोजेनीकरण, चक्रीकरण और समावयवीकरण अभिक्रियाओं पर आधारित है। इस प्रकार प्राप्त ऐरोमैटिक यौगिकों में कार्बन परमाणुओं की संख्या वही होती है जो आरंभिक ऐलिफैटिक पदार्थों में होती है। हाइड्रोसंभवन अभिक्रिया प्लैटिनम उत्प्रेरक की उपस्थिति में उच्च दाब और लगभग 750–820 K ताप पर की जाती है। हाइड्रोसंभवन के कुछ प्रमुख उदाहरण इस प्रकार हैं:



विभिन्न हाइड्रोकार्बनों को वरणात्मक विलायक प्रक्रम (selective solvent process) द्वारा पृथक् किया जा सकता है। क्योंकि टॉलूईन और ज़ाइलीनों की अपेक्षा बेन्जीन बहुत कम मात्रा में प्राप्त होती है, अतः टॉलूईन और ज़ाइलीनों को किसी धातु-ऑक्साइड उत्प्रेरक की उपस्थिति में दाब पर हाइड्रोजन के साथ गरम करने से बेन्जीन में परिवर्तित किया जा सकता है। इस प्रक्रम को हाइड्रोविऐल्किलीकरण (hydrodealkylation) कहते हैं।

उल्लेखनीय है कि ज़ाइलीनों में
o-, m- और p- ज़ाइलीन का
मिश्रण होता है।

9.3 स्पेक्ट्रमी गुणधर्म

किसी यौगिक में ऐरोमैटिक वलय की उपस्थिति का पता परबैंगनी स्पेक्ट्रमिकी द्वारा लगाया जा सकता है। ऐरोमैटिक यौगिक अवशोषण बैंडों की श्रेणी प्रदर्शित करते हैं जिसमें 205 nm के समीप बहुत तीव्र अवशोषण होता है और 255–275 nm परास में कम तीव्र अवशोषण होता है। जैसे-जैसे संयुग्मन बढ़ता है, λ_{max} में भी वृद्धि होती जाती है।

ऐरोमैटिक यौगिकों की उपस्थिति ज्ञात करने के लिए अवरक्त स्पेक्ट्रम बहुत उपयोगी होता है। ऐरिल C-H तनन कंपन के लिए अवरक्त स्पेक्ट्रम में 3030 cm^{-1} के समीप दुर्बल अवशोषण बैंड प्रदर्शित होता है। बेन्जीन में C=C तनन के कारण होने वाले अवशोषण से प्रायः 1450 और 1600 cm^{-1} के बीच चार बैंडों की श्रेणी प्राप्त होती है।

970–1225 cm^{-1} क्षेत्र में अनेक बैंडों के बहुत अधिक अतिव्यापन के कारण यह क्षेत्र पहचान करने के लिए बहुत उपयोगी नहीं होता है।

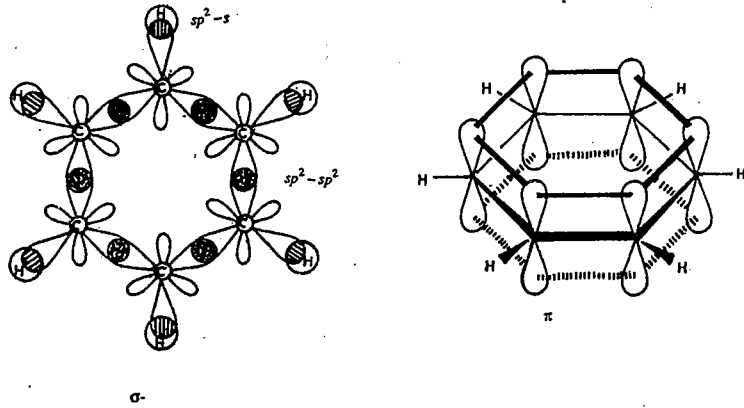
बेन्जीन और उसके व्युत्पन्नो के संरचना-निर्धारण के लिए एन.एम.आर. स्पेक्ट्रम उपयोगी साधन है। बेन्जीन के सभी छः हाइड्रोजन परमाणु तुल्य होते हैं अतः एन.एम.आर. स्पेक्ट्रम में $\delta 7.27$ ppm पर केवल एक एकक (singlet) प्राप्त होता है। स्मरणीय है कि ओलिफिनिक प्रोटॉन उच्च चुंबकीय क्षेत्र मानों, साधारणतया लगभग $\delta 5.0$ ppm पर प्रकट होते

हैं। वलय पर इलेक्ट्रॉन अपनयक प्रतिस्थापी संलग्न प्रोटॉनों के अवशोषण को निम्न चुंबकीय क्षेत्र की ओर विस्थापित कर देते हैं जबकि इलेक्ट्रॉन निर्मोची (electron releasing) समूह, अवशोषण को अप्रतिस्थापित बेन्ज़ीन के प्रोटॉनों की अपेक्षा उच्च चुंबकीय क्षेत्र की ओर विस्थापित कर देते हैं।

बेन्ज़ीन का द्रव्यमान स्पेक्ट्रम एक सुस्पष्ट अणु आयन (M^+) शिखर देता है। ^{13}C और ^2H के कारण $M+1$ और $M+2$ शिखर भी दृष्टिगोचर होते हैं। बेन्ज़ीन $78 (\text{C}_6\text{H}_6)^+$, $77 (\text{C}_6\text{H}_5)^+$, $53 (\text{C}_4\text{H}_5)^+$, $51 (\text{C}_4\text{H}_3)^+$, $50 (\text{C}_4\text{H}_2)^+$ और $39 (\text{C}_3\text{H}_3)^+$ m/z मानों पर सुस्पष्ट शिखर प्रदर्शित करता है। ये सभी शिखर लगभग सभी बेन्ज़ीन व्युत्पन्नों के द्रव्यमान स्पेक्ट्रमों में पाए जाते हैं।

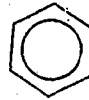
9.4 बेन्ज़ीन की संरचना

अणु कक्षक सिद्धांत के आधार पर बेन्ज़ीन की संरचना का विवरण दिया जा सकता है। इस सिद्धांत के अनुसार बेन्ज़ीन एक समतलीय चपटा सममित अणु है जिसका आकार समषट्भुज के समान होता है। $\text{C}-\text{C}-\text{C}$ आबंध कोण का मान 120° होता है। अणु का प्रत्येक कार्बन परमाणु sp^2 संकरित होता है। संकरित कार्बन परमाणु के दो कक्षक, संलग्न दो कार्बन परमाणुओं के दो कक्षकों के साथ अतिव्याप्त होते हैं जिससे दो σ आबंध बनते हैं। प्रत्येक कार्बन परमाणु का तीसरा कक्षक हाइड्रोजन परमाणु के $1s$ कक्षक के साथ अतिव्याप्त होकर σ आबंध बनाता है। इस प्रकार छः कार्बन-कार्बन σ आबंध बनते हैं। प्रत्येक कार्बन परमाणु में अब भी वलय के तल के ऊर्ध्वाधर एक p -कक्षक होता है। प्रत्येक p -कक्षक में दो पिण्डक होते हैं: एक वलय के तल के ऊपर और दूसरा तल के नीचे। सभी p -कक्षक तुल्य होते हैं अतः वे दोनों निकटवर्ती p -कक्षकों के साथ समान रूप से अतिव्याप्त होते हैं जिससे वलय के ऊपर और नीचे विस्थानीकृत डोनट (doughnut) आकार का π कक्षक अभ्र प्राप्त होता है। इस प्रकार प्राप्त बेन्ज़ीन की संरचना को चित्र 9.1 में दिया गया है।



चित्र 9.1: बेन्ज़ीन के σ और π आबंध।

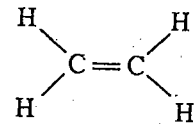
बेन्ज़ीन वलय एक चक्रीय संयुग्मित तंत्र है जिसे प्रायः एक समषट्भुज द्वारा निरूपित किया जाता है जिसके वलय के अंदर एक वृत्त होता है। ऐसा नीचे दिखाया गया है।



यह π -इलेक्ट्रॉनों के विस्थानीकरण का विचार प्रस्तुत करता है।

9.5 अनुनाद और ऐरोमैटिकता

इस पाठ्यक्रम के खंड 1 की इकाई 5 में आप अनुनाद की मौलिक संकल्पना का अध्ययन कर चुके हैं। यहाँ ऐरोमैटिक यौगिकों में अनुनाद के प्रभाव की चर्चा की जाएगी। साधारण आबंध आरेखों की सहायता से अनेक कार्बनिक यौगिकों की संरचनाएँ लिखी जा सकती हैं। उदाहरण के लिए, एथीन को



की तरह और एथाइन को

H-C≡C-H जैसे निरूपित कर सकते हैं। किन्तु ऐसे अनेक यौगिक हैं जिनके अणुओं को साधारण आबंध आरेखों द्वारा निरूपित नहीं किया जा सकता है। ऐसा एक उदाहरण बेन्ज़ीन का है। यदि बेन्ज़ीन की संरचना में स्थानीकृत एकल और द्वि-आबंध होते, जैसा कि चित्र 9.2 में दिखाया गया है, तो कार्बन-कार्बन आबंध लंबाइयों के दो प्रकार के मान प्राप्त होते अर्थात् पहला, एकल आबंधों के लिए (लगभग 154 pm, जैसे एथेन में) और दूसरा द्वि-आबंधों के लिए (लगभग 133 pm, जैसे एथीन में)। किन्तु एक्स-किरण विवर्तन अध्ययन से यह प्रायोगिक प्रमाण मिलता है कि बेन्ज़ीन के सभी छः कार्बन-कार्बन आबंध बराबर होते हैं और प्रत्येक की लंबाई 139 pm होती है। यह संख्या 133 pm और 154 pm के बीच की संख्या है। इससे यह पता चलता है कि बेन्ज़ीन में स्थानीकृत एकल और द्वि-आबंध नहीं होते हैं।

ऐरोमैटिक हाइड्रोकार्बन और
बहुनाभिकीय ऐरोमैटिक यौगिक

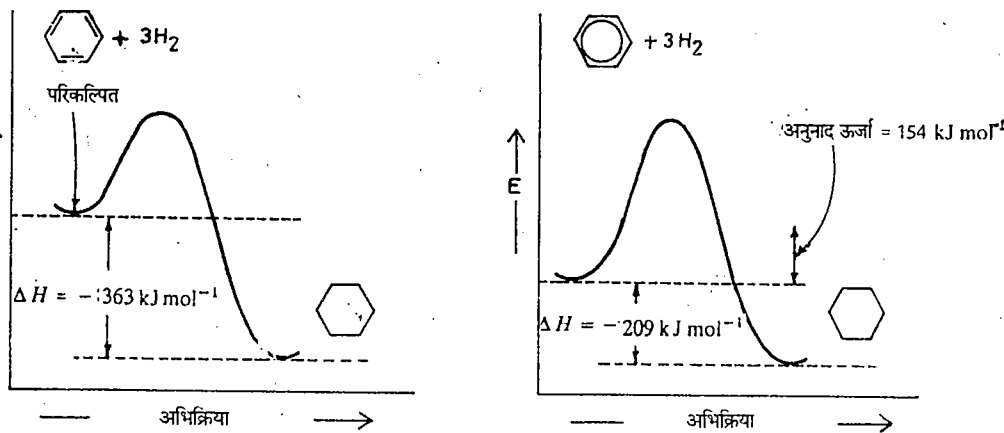


चित्र 9.2: बेन्ज़ीन के स्थानीकृत आबंध।
एक्स-किरण अध्ययन से आबंध-लंबाइयों और
आबंध-कोणों के मान प्राप्त किए जाते हैं।

विस्थानीकृत संरचना को समझने के लिए, आइए, हाइड्रोजनीकरण-ऊष्मा के आंकड़ों पर विचार करें। प्रयोगों द्वारा निर्धारित साइक्लोहेक्सीन और बेन्ज़ीन की हाइड्रोजनीकरण-ऊष्माएँ नीचे दी गई हैं :

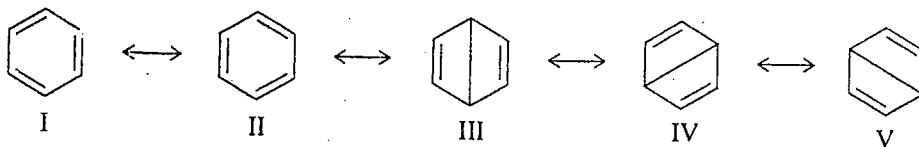


साइक्लोहेक्सीन में एक C=C आबंध होता है। जब उसमें हाइड्रोजन संयुक्त होती है तो 121 kJ mol^{-1} ऊष्मा उत्पन्न होती है (ऊपर पहला समीकरण)। यदि बेन्ज़ीन में तीन द्वि-आबंध होते तो उसमें हाइड्रोजन के संकलन से $3 \times 121 = 363 \text{ kJ mol}^{-1}$ ऊष्मा उत्पन्न होनी चाहिए, देखें चित्र 9.3। किन्तु प्रयोग द्वारा प्राप्त मान 209 kJ mol^{-1} है (ऊपर दूसरा समीकरण)। दोनों मानों में $363 - 209 = 154 \text{ kJ mol}^{-1}$ का अंतर है। अतः हम निष्कर्ष निकाल सकते हैं कि तीन पृथक C=C आबंध वाले परिकल्पित अणु की अपेक्षा बेन्ज़ीन अणु (कम ऊर्जा होने के कारण) अधिक स्थायी होता है। इस ऊर्जा अंतर को अनुनाद-ऊर्जा (resonance energy) कहते हैं।



चित्र 9.3: साइक्लोहेक्साट्राइईन (परिकल्पित) और बेन्ज़ीन के हाइड्रोजनीकरण के ऊर्जा आरेख।

बेन्ज़ीन की कोई एक ऐसी संरचना नहीं लिखी जा सकती जिसमें उसके सभी गुणों जैसे C-C आबंध लंबाई और हाइड्रोजनीकरण ऊष्मा की व्याख्या की जा सके; बल्कि उसे निम्नलिखित परिकल्पित संरचनाओं I-V का अनुनाद संकर (resonance hybrid) माना जा सकता है।



इन संरचनाओं को अनुनाद-संरचनाएँ अथवा योगदाता (contributors) अथवा विहित रूप (canonical forms) कहते हैं। तीन ड्यूअर (Dewar) रूपों, III से V की अपेक्षा दो केकुले रूपों, I और II की ऊर्जा कम है इसलिए वे अधिक स्थायी होते हैं। अतः यह माना जा सकता है कि संकर संरचना में I और II का योगदान III, IV और V की अपेक्षा अधिक होता है। इसलिए बेन्ज़ीन के गुणधर्म III, IV अथवा V रूपों की अपेक्षा I अथवा II से अधिक मेल खाते हैं। I और II रूपों की ऊर्जा समान होने के कारण संकर संरचना में प्रत्येक का योगदान बराबर होगा। अनुनाद का प्रतीक दोहरे सिर का तीर (\longleftrightarrow) है। यह साम्य को व्यक्त नहीं करता है। I-V विहित संरचनाएँ परिकल्पित हैं जिनका भौतिक अस्तित्व नहीं है। इन संरचनाओं के इलेक्ट्रॉनिक विन्यास भिन्न होते हैं और ये अणु में π -इलेक्ट्रॉनों के विस्थापन से उत्पन्न होती हैं।

ऐरोमैटिकता

आप जानना चाहेंगे कि π -इलेक्ट्रॉन वाले दूसरे अन्य चक्रीय यौगिकों को भी ऐरोमैटिक यौगिक माना जाता है या नहीं। ऐसे कुछ यौगिक वास्तव में ऐरोमैटिक होते हैं किन्तु सब नहीं होते हैं। आइए, यह मालूम करें कि किसी अणु के ऐरोमैटिक होने के लिए कौन-से संरचनात्मक लक्षण, आवश्यक होते हैं।

सन् 1931 में जर्मनी के भौतिकविद् एरिक हकल (Erich Hückel) ने हकल-नियम प्रस्तुत किया। इस नियम के अनुसार ऐरोमैटिक अणु एक चक्रीय संयुग्मित स्पीशीज़ होता है जिसमें π -इलेक्ट्रॉनों की संख्या $(4n+2)$ होती है जबकि n एक पूर्णांक है अर्थात् $(n = 0, 1, 2, 3, \dots)$ । इसका अर्थ हुआ कि जिस वलय में 2, 6, 10, 14, 18, π इलेक्ट्रॉन होते हैं वह ऐरोमैटिक हो सकता है किन्तु जिस वलय में 4, 8 अथवा 12 इलेक्ट्रॉन होते हैं वह ऐरोमैटिक नहीं होता है। हकल नियम आयनिक स्पीशीज़ के लिए भी लागू होता है। आइए, हकल नियम की पुष्टि करने वाले कुछ उदाहरण लें।

1. साइक्लोब्यूटाडाइन



π -इलेक्ट्रॉनों की संख्या = 4

ऐरोमैटिक होने के लिए π इलेक्ट्रॉनों की संख्या $(4n+2)$ होनी चाहिए। साइक्लोब्यूटाडाइन में 4π इलेक्ट्रॉन हैं इसलिए वह ऐरोमैटिक नहीं है और वह अत्यंत अस्थायी होता है।

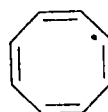
2. बेंज़ीन



π -इलेक्ट्रॉनों की संख्या = 6

इसमें $(4n+2)$ π -इलेक्ट्रॉन नियम लागू होता है क्योंकि इसमें π -इलेक्ट्रॉनों की संख्या 6 है जो ऐरोमैटिकता के लिए आवश्यक है। बेंज़ीन ऐरोमैटिक तंत्र का श्रेष्ठ उदाहरण है।

3. साइक्लोऑक्टाट्राइन



π -इलेक्ट्रॉनों की संख्या = 8

इसमें π -इलेक्ट्रॉनों की संख्या $(4n+2)$ नहीं है। इसलिए यह ऐरोमैटिक नहीं है।

साइक्लोऑक्टाट्राइन के ऐरोमैटिक न होने का अन्य कारण यह है कि वह पूर्णतया संयुग्मित भी नहीं है। यह टब के आकार का अणु है और इसमें π -इलेक्ट्रॉन वाले निकटवर्ती कक्षकों के समुचित अतिव्यापन के लिए आवश्यक ज्यामितीय आकार नहीं होता है।

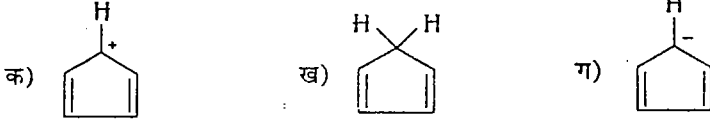


साइक्लोऑक्टाट्राइन

उपर्युक्त उदाहरण से स्पष्ट है कि समुचित अतिव्यापन के लिए चपटी समतलीय ज्यामिति की आवश्यकता होती है जिससे π -इलेक्ट्रॉनों का विस्थानीकरण होता है जो ऐरोमैटिकता के लिए आवश्यक प्रतिबंध है। टब के आकार का होने के कारण साइक्लोऑक्टाट्राइन ऐरोमैटिक नहीं होता है क्योंकि इसमें π -इलेक्ट्रॉन स्थानीकृत होते हैं।

बोध प्रश्न 1

निम्न लिखित यौगिकों में कौन-से ऐरोमैटिक हैं ?



9.6 ऐरोमैटिक यौगिकों की अभिक्रियाएँ

बेन्ज़ीन की अभिलक्षणिक अभिक्रियाओं में प्रतिस्थापन होता है जिसमें अनुनाद-स्थायीकृत वलय तंत्र परिरक्षित (preserved) रहता है। ऐसा क्यों होता है? उत्तर में आप कह सकते हैं कि ऐसा बेन्ज़ीन के अनुनाद स्थायीकरण के कारण होता है। तो प्रश्न उठता है कि बेन्ज़ीन अभिक्रियाएँ करता ही क्यों है, वह अनभिक्रिय क्यों नहीं है? यह दोहरा व्यवहार, अर्थात् स्थायित्व और अभिक्रियाशीलता का साथ-साथ पाया जाना, बेन्ज़ीन वलय के विस्थानीकृत इलेक्ट्रॉनों की उपस्थिति के कारण होता है जो एक ओर कार्बन-नाभिकों को आवंधन-दूरी के अंदर रखता है और दूसरी ओर धन आवेशित स्पीशीज़ के आक्रमण के लिए स्थल उपलब्ध कराता है। इससे बेन्ज़ीन की इलेक्ट्रॉनस्नेही अभिकर्मकों के प्रति अभिक्रियाशीलता स्पष्ट होती है।

इलेक्ट्रॉनस्नेही प्रतिस्थापन के अंतर्गत नाइट्रोकरण, हैलोजनीकरण, सल्फोनेशन और फ्रीडेल-क्राफ्ट्स अभिक्रियाएँ आदि अनेक प्रकार की अभिक्रियाएँ आती हैं। इन अभिक्रियाओं को लगभग सभी ऐरोमैटिक वलय प्रदर्शित करते हैं। कुछ प्रमुख अभिक्रियाओं को संक्षेप में सारणी 9.1 में दिया गया है।

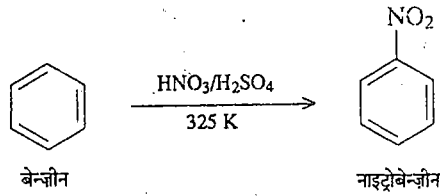
सारणी 9.1: इलेक्ट्रॉनस्नेही ऐरोमैटिक प्रतिस्थापन अभिक्रियाएँ

1. नाइट्रोकरण	$\text{ArH} + \text{HNO}_3 \xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4} \text{ArNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	नाइट्रो यौगिक
2. हैलोजनीकरण	$\text{ArH} + \text{Cl}_2 \xrightarrow{\text{Fe}} \text{ArCl} + \text{HCl}$	ऐरिल क्लोराइड
	$\text{ArH} + \text{Br}_2 \xrightarrow{\text{Fe}} \text{ArBr} + \text{HBr}$	ऐरिल ब्रोमाइड
3. सल्फोनेशन	$\text{ArH} + \text{SO}_3 \xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4} \text{ArSO}_3\text{H} + \text{H}_2\text{O}$	सल्फोनिक अम्ल
4. फ्रीडेल-क्राफ्ट्स ऐल्कलीकरण	$\text{ArH} + \text{RCl} \xrightarrow{\text{AlCl}_3} \text{ArR} + \text{HCl}$	ऐल्किलबेन्ज़ीन
5. फ्रीडेल-क्राफ्ट्स ऐसिलीकरण	$\text{ArH} + \text{RCOCl} \xrightarrow{\text{AlCl}_3} \text{ArCOR} + \text{HCl}$	कीटोन

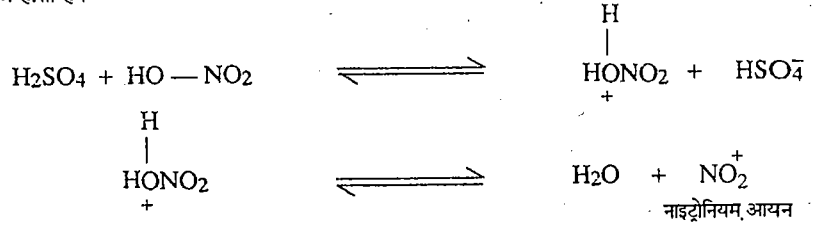
9.6.1 नाइट्रिकरण

नाभिकीय हाइड्रोजन के नाइट्रो समूह द्वारा प्रतिस्थापन को "नाइट्रिकरण" कहते हैं।

बेन्ज़ीन के नाइट्रिकरण के लिए बेन्ज़ीन की सांद्र नाइट्रिक और सल्फ्यूरिक अम्ल के मिश्रण के साथ अभिक्रिया की जाती है।



इस अभिक्रिया में इलेक्ट्रॉनसन्धेही नाइट्रोनियम आयन, NO_2^+ होता है। यह H_2SO_4 की HNO_3 के साथ अभिक्रिया से उत्पन्न होता है।



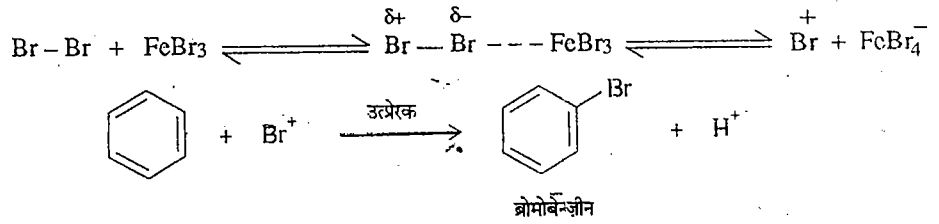
नाइट्रिकरण में नाइट्रोनियम आयन के भाग लेने का अन्य प्रमाण यह है कि NO_2BF_4 , NO_2NO_3 और NO_2ClO_4 आदि स्पीशीज़, जो नाइट्रोनियम आयन उत्पन्न कर सकती हैं, वे भी बेन्ज़ीनोइड यौगिकों का नाइट्रिकरण करती हैं।

बेन्ज़ीन का नाइट्रिकरण एक महत्वपूर्ण अभिक्रिया है क्योंकि नाइट्रो समूह को अन्य अभिलक्षकीय समूहों में परिवर्तित किया जा सकता है। इसकी चर्चा खंड 4 की इकाई 18 में की जाएगी।

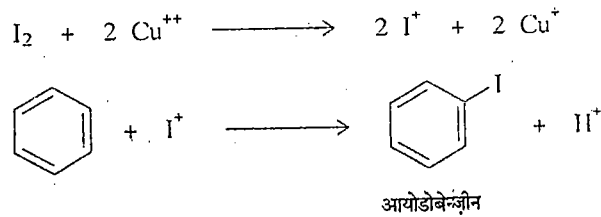
9.6.2 हैलोजनीकरण

FeBr_3 , FeCl_3 आदि किसी उत्प्रेरक की उपस्थिति में बेन्ज़ीन की हैलोजनों के साथ अभिक्रिया से हैलोजन प्रतिस्थापित उत्पाद, अर्थात् ऐरिल हैलाइड प्राप्त होते हैं।

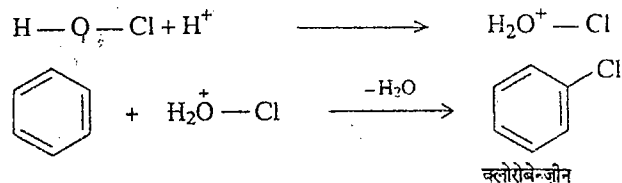
उत्प्रेरक का मुख्य कार्य हैलोजन-हैलोजन आबंध को अंशतः अथवा पूर्णतः ध्रुवित करना है, उदाहरण के लिए,



ऐरोमैटिक हैलोजनीकरण की एक विशिष्ट अभिक्रिया बेन्ज़ीन का ब्रोमीनीकरण है। फ्लूओरीन के बहुत अधिक अभिक्रियाशील होने के कारण फ्लूओरोबेन्ज़ीन बहुत कम मात्रा में प्राप्त होती है। क्लोरीन आसानी के साथ अभिक्रिया करता है और क्लोरोबेन्ज़ीन पर्याप्त मात्रा में प्राप्त होती है। आयोडीन स्वयं अनभिक्रिय होता है, किन्तु बेन्ज़ीन का आयोडीनीकरण हाइड्रोजन परऑक्साइड, H_2O_2 , जैसे ऑक्सीकारक अथवा CuCl_2 जैसे ताम्र लवण की उपस्थिति में किया जाता है। यह ऑक्सीकारक आप्तिक आयोडीन को इलेक्ट्रॉनसन्धेही I^+ में आक्सीकृत कर देता है।

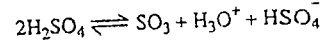
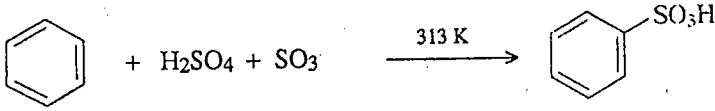


प्रबल अम्लों की उपस्थिति में हाइपोक्लोरस अम्ल अथवा हाइपोब्रोमस अम्ल आदि अभिकर्मकों द्वारा भी हैलोजनीकरण किया जा सकता है।

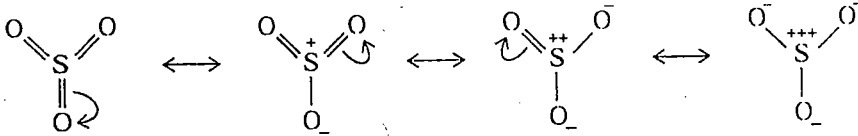


9.6.3 सल्फोनेशन

जिन ऐरोमैटिक यौगिकों में सल्फोनिक समूह ($-SO_3H$) सीधे बेन्ज़ीन वलय से संयुक्त रहता है उन्हें ऐरोमैटिक सल्फोनिक अम्ल कहते हैं। बेन्ज़ीन के हाइड्रोजन के सल्फोनिक समूह द्वारा प्रतिस्थापन को सल्फोनेशन कहते हैं। यह इलेक्ट्रॉनस्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रिया का एक और उदाहरण है। सल्फोनेशन के लिए सल्फ्यूरिक अम्ल अथवा सधूम सल्फ्यूरिक अम्ल ($H_2SO_4 + SO_3$) का उपयोग किया जाता है जिसमें सल्फर ट्राइऑक्साइड की विभिन्न मात्राएं विद्यमान रहती हैं।



इस अभिक्रिया में अभिक्रियाशील इलेक्ट्रॉनस्नेही उदासीन SO_3 होता है जिसकी संरचना नीचे दी गई है:

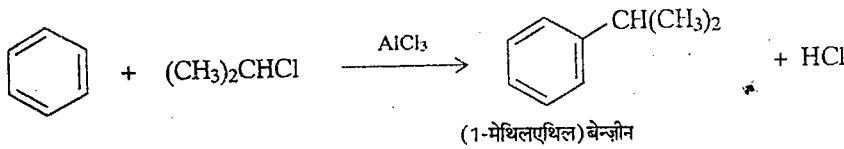


बेन्ज़ीन की अन्य इलेक्ट्रॉनस्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रियाओं के विपरीत सल्फोनेशन एक अत्यंत उत्क्रमणीय (reversible) अभिक्रिया है जिसकी दिशा अभिक्रिया की परिस्थितियों पर निर्भर करती है। सल्फोनेशन की अभिक्रिया सांद्र सल्फ्यूरिक अम्ल अथवा सधूम सल्फ्यूरिक अम्ल की उपस्थिति में होती है जबकि विसल्फोनेशन (desulphonation) की अभिक्रिया गरम, तनु जलीय विलयनों में होती है।

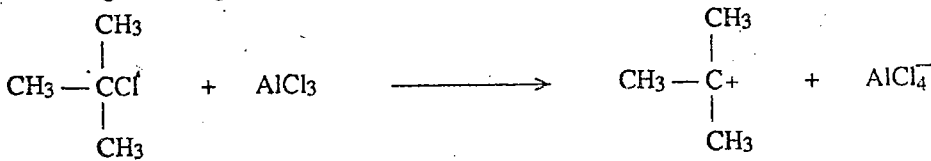
9.6.4 फ्रीडेल-क्राफ्ट्स ऐल्किलीकरण

जटिल प्रतिस्थापित ऐरोमैटिक यौगिक, सदैव सरल, आसानी से उपलब्ध ऐरोमैटिक यौगिकों से संश्लेषित किए जाते हैं। बेन्ज़ीन के आसानी से उपलब्ध होने के कारण रसायनज्ञ इसका आरंभिक पदार्थ के रूप में प्रयोग करते हैं और इस पर वांछित प्रतिस्थापियों को प्रविष्ट करते हैं। आप ऐरोमैटिक वलय में हैलोजन-, नाइट्रोजन- और सल्फर-आधारित अभिलक्षणीय समूहों के प्रतिस्थापन के बारे में पढ़ चुके हैं। अब आप एक और महत्वपूर्ण अभिक्रिया, उदाहरण के लिए, ऐरोमैटिक वलय के ऐल्किलीकरण, के बारे में पढ़ेंगे।

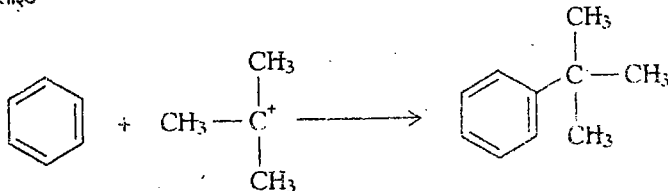
ऐल्किल समूह द्वारा बेन्ज़ीन के वलय के हाइड्रोजन के प्रतिस्थापन को ऐल्किलीकरण कहते हैं। निर्जल $AlCl_3$ उत्प्रेरक की उपस्थिति में ऐल्किल हैलाइडों के साथ ऐरोमैटिक यौगिकों की अभिक्रिया से ऐल्किलीकृत उत्पाद प्राप्त होते हैं। इस अभिक्रिया को फ्रीडेल-क्राफ्ट्स ऐल्किलीकरण कहते हैं। $AlCl_3$ की उपस्थिति में बेन्ज़ीन के साथ 2-क्लोरोप्रोपेन की अभिक्रिया से (1-मेथिलएथिल) बेन्ज़ीन का बनना फ्रीडेल-क्राफ्ट्स ऐल्किलीकरण अभिक्रिया का विशिष्ट उदाहरण है।



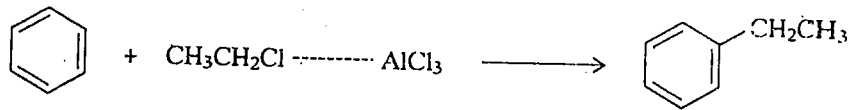
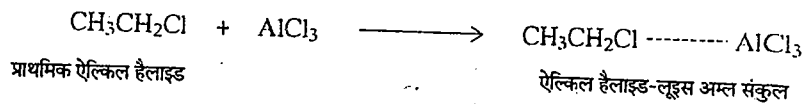
फ्रीडेल-क्राफ्ट्स ऐल्किलीकरण अभिक्रिया में इलेक्ट्रॉनस्नेही R^+ होता है। यह आयन ऐल्किल हैलाइड की लूइस अम्ल के साथ अभिक्रिया से प्राप्त होता है। $AlCl_3$, $FeCl_3$, $ZnCl_2$, $AlBr_3$, BF_3 आदि लूइस अम्लों का फ्रीडेल-क्राफ्ट्स ऐल्किलीकरण में उपयोग किया जाता है। तृतीयक ऐल्किल हैलाइडों के साथ ऐल्किलीकरण में मुक्त कार्बोधनायन इलेक्ट्रॉनस्नेही स्पीशीज़ होता है। किन्तु प्राथमिक और द्वितीयक ऐल्किल हैलाइडों में मुक्त कार्बोधनायन के स्थान पर धन ध्रुवित कार्बन युक्त ऐल्किल हैलाइड-लूइस अम्ल संकुल, इलेक्ट्रॉनस्नेही स्पीशीज़ होता है।



तृतीयक ऐल्किल हैलाइड

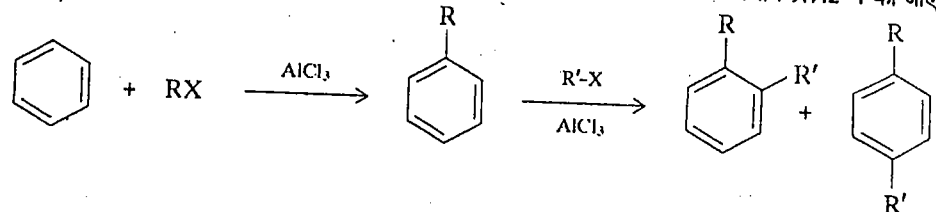


फ्रांसीसी रसायनज्ञ फ्रीडेल (Friedel) और अमरीकी रसायनज्ञ क्राफ्ट्स (Crafts) ने इस अभिक्रिया को सन् 1877 में विकसित किया।



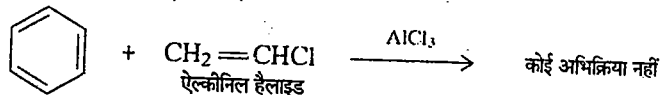
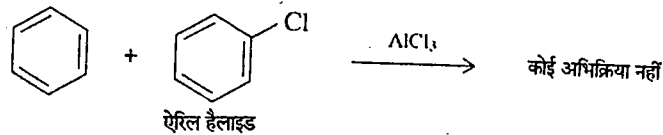
यद्यपि कार्बनिक संश्लेषण में फ्रीडेल-क्राफ्ट्स अभिक्रिया का विस्तृत उपयोग किया जाता है अपितु उसकी कुछ परिसीमाएं (limitations) हैं, जो नीचे दी गई हैं:

- i) फ्रीडेल-क्राफ्ट्स ऐल्किलीकरण की प्रमुख परिसीमा यह है कि पहले ऐल्किल समूह का प्रतिस्थापन, वलय को अतिरिक्त प्रतिस्थापन के लिए सक्रिय करता है। सक्रियण और निष्क्रियण की चर्चा उपभाग 9.7.2 में की जाएगी।

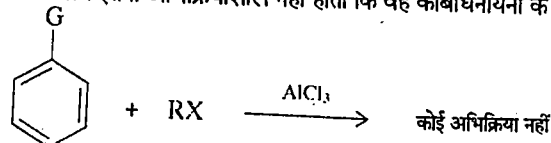


यह दूसरी अभिक्रिया (और ऐल्किलीकरण) न हो, इसका सर्वोत्तम उपाय यह है कि ऐरोमैटिक यौगिक का आधिक्य में उपयोग किया जाए।

- ii) फ्रीडेल-क्राफ्ट्स ऐल्किलीकरण अभिक्रियाएँ ऐल्किल हैलाइडों तक सीमित रहती हैं। ऐरिल हैलाइड और ऐल्कीनिल हैलाइड अभिक्रिया नहीं करते हैं। ऐरिल और ऐल्कीनिल कार्बोधनायन इतने अस्थायी होते हैं कि वे फ्रीडेल-क्राफ्ट्स अभिक्रिया की परिस्थितियों में नहीं बनते हैं।

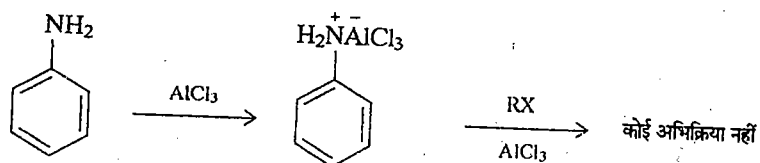


- iii) यदि ऐरोमैटिक यौगिक में इलेक्ट्रॉन अपनयक प्रतिस्थापी हो तो उसका फ्रीडेल-क्राफ्ट्स ऐल्किलीकरण नहीं होता है। निष्क्रियित वलय इतना अभिक्रियाशील नहीं होता कि वह कार्बोधनायनों के साथ अभिक्रिया करे।



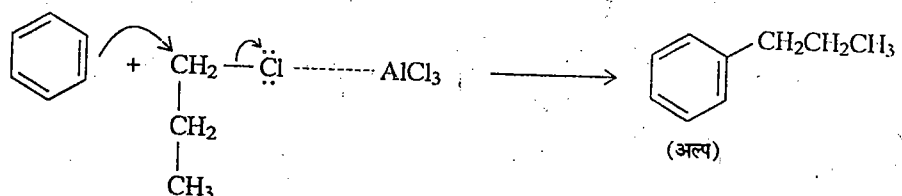
G = कोई इलेक्ट्रॉन अपनयक समूह

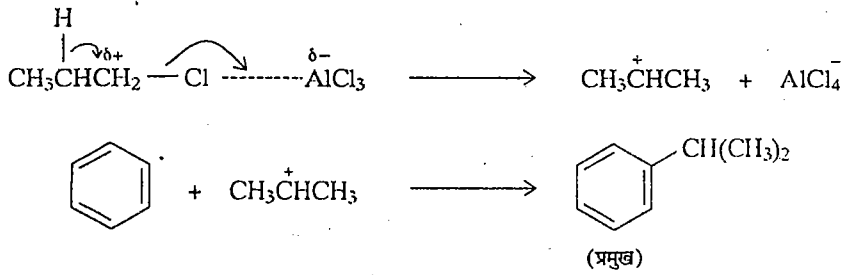
- iv) ऐरोमैटिक ऐमीनों का ऐल्किलीकरण नहीं होता है क्योंकि ऐमीनों समूह लूइस अम्ल के साथ संकुल बनाता है। क्योंकि इस संकुल में विद्यमान नाइट्रोजन पर धन आवेश होता है, अतः वह इलेक्ट्रॉनस्नेही प्रतिस्थापन के लिए ऐरोमैटिक वलय को निष्क्रियित करता है।



- v) कभी-कभी ऐल्किलीकरण के दौरान, आक्रमणकारी इलेक्ट्रॉनस्नेही का H अथवा R के 1,2-विस्थापन (shift) द्वारा पुनर्विन्यास होता है। उदाहरण के लिए, क्लोरोप्रोपेन द्वारा बेंज़ीन के ऐल्किलीकरण से प्रोपिलबेन्ज़ीन और आइसोप्रोपिलबेन्ज़ीन का मिश्रण प्राप्त होता है।

कोई पुनर्विन्यास नहीं

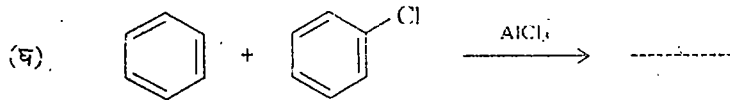
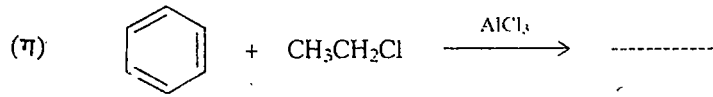
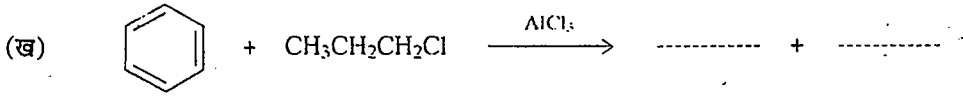
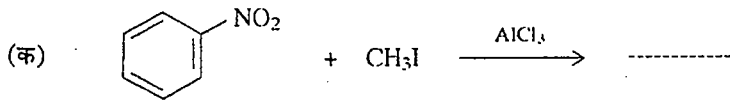




यह अभिक्रिया अधिक स्थायी कार्बोधनायन मध्यवर्ती द्वारा होती है।

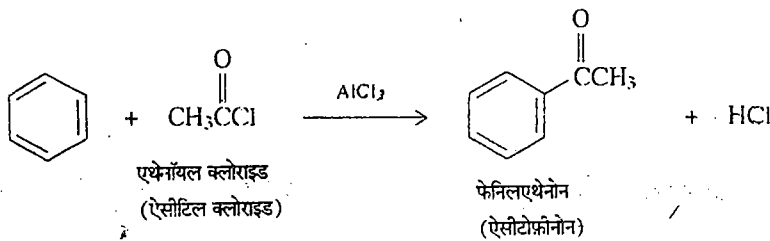
बोध प्रश्न 2

निम्नलिखित अभिक्रियाओं के उत्पाद बताइए:

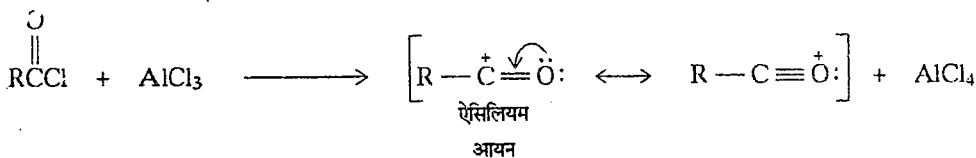


9.6.5 फ्रीडेल-क्राफ्ट्स ऐसिलीकरण

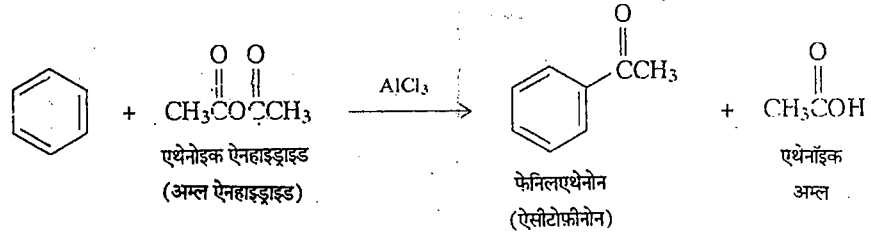
RC=O समूह अथवा ArC=O समूह को ऐसिल समूह कहते हैं। लूइस अम्ल उत्प्रेरक की उपस्थिति में अम्ल-क्लोराइडों के साथ अभिक्रिया द्वारा ऐरोमैटिक वलय में ऐसिल समूह के प्रतिस्थापन को ऐरोमैटिक ऐसिलीकरण अभिक्रिया अथवा फ्रीडेल-क्राफ्ट्स ऐसिलीकरण कहते हैं। उदाहरण के लिए, एथेनॉयल क्लोराइड (ऐसीटिल क्लोराइड) के साथ बेन्ज़ीन की अभिक्रिया से फेनिलएथेनोन (ऐसीटोफ़ीनोन) प्राप्त होता है।



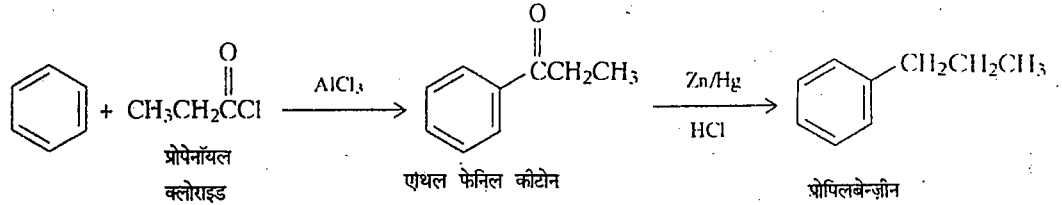
फ्रीडेल-क्राफ्ट्स ऐसिलीकरण की क्रियाविधि अन्य इलेक्ट्रॉनस्नेही ऐरोमैटिक प्रतिस्थापन अभिक्रियाओं के समान होती है जिनका अध्ययन आप पहले कर चुके हैं। इस अभिक्रिया में इलेक्ट्रॉनस्नेही ऐसिलियम आयन होता है जो अनुनाद स्थायीकृत कार्बोधनायन है। यह आयन, अम्ल क्लोराइड की लूइस अम्ल, AlCl₃, के साथ अभिक्रिया से प्राप्त होता है।



फ्रीडेल-क्राफ्ट्स ऐसिलीकरण अभिक्रिया में अम्ल क्लोराइड के विकल्प के रूप में कार्बोक्सिलिक अम्ल ऐनहाइड्राइड का प्रयोग किया जाता है।



फ्रीडेल-क्राफ्ट्स ऐसिलीकरण अभिक्रिया सांश्लेषिक दृष्टि से उपयोगी अभिक्रिया है। उदाहरण के लिए, फ्रीडेल-क्राफ्ट्स ऐसिलीकरण द्वारा उत्पन्न कीटोन के कार्बोनिल समूह को जिंक-अमलगम और हाइड्रोक्लोरिक अम्ल द्वारा $-\text{CH}_2$ समूह में अपचित किया जा सकता है। अपचयन की इस विधि को क्लीमेन्सन अपचयन कहते हैं। फ्रीडेल-क्राफ्ट्स ऐसिलीकरण और क्लीमेन्सन अपचयन के संयोजन से ऐल्किलबेन्ज़ीन बनाया जा सकता है।

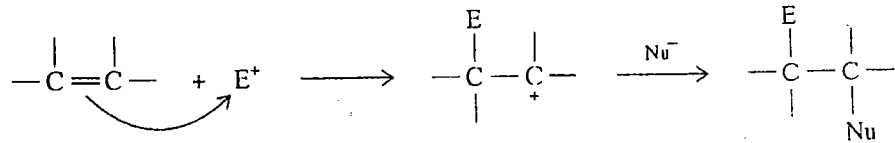


फ्रीडेल-क्राफ्ट्स ऐल्किलीकरण के विपरीत फ्रीडेल-क्राफ्ट्स ऐसिलीकरण अभिक्रियाओं में ऐसिल समूह के अंदर पुनर्विन्यास नहीं होता है। इसके अलावा उसमें बहु-प्रतिस्थापन भी नहीं होता है क्योंकि पहले ऐसिल समूह के प्रवेश के बाद ऐरोमैटिक वलय निष्क्रिय हो जाता है।

9.6.6 इलेक्ट्रॉनस्नेही प्रतिस्थापन की क्रियाविधि

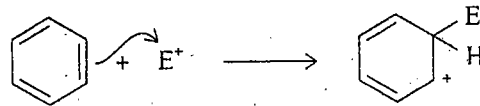
तथ्यों के आधार पर यह माना जाता है कि इलेक्ट्रॉनस्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रियाएँ समान क्रियाविधि द्वारा होती हैं। अतः इस क्रियाविधि के सिद्धांतों को समझना आवश्यक है। इलेक्ट्रॉनस्नेहियों के लिए E^+ का प्रयोग कर यहाँ साधारण इलेक्ट्रॉनस्नेही प्रतिस्थापन क्रियाविधि की चर्चा की जाएगी।

विस्तृत क्रियाविधि का अध्ययन करने से पहले आइए, ऐल्कीनों में इलेक्ट्रॉनस्नेही संकलन के बारे में हमने जो कुछ पढ़ा है उसे दोहराएँ। $\text{C}=\text{C}$ आबंध पर इलेक्ट्रॉनस्नेही के आक्रमण से कार्बोधनायन मध्यवर्ती प्राप्त होता है जिस पर नाभिकस्नेही, Nu^- , के आक्रमण से संकलन उत्पाद प्राप्त होता है।

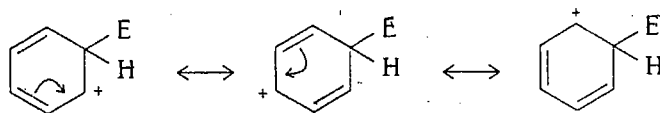


यदि कोई अभिक्रिया अनेक चरणों में होती है तो उसमें मंद चरण को दर-निर्धारक चरण (rate determining step) कहते हैं।

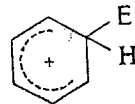
इलेक्ट्रॉनस्नेही ऐरोमैटिक प्रतिस्थापन अभिक्रिया इसी प्रकार आरंभ होती है। वलय के π -इलेक्ट्रॉन, इलेक्ट्रॉनस्नेही E^+ के साथ पहले संकुल बनाते हैं और उसके बाद आबंध द्वारा अभिक्रियाशील मध्यवर्ती बनता है। इस प्रक्रम में इलेक्ट्रॉनस्नेही का धन आवेश वलय के संलग्न कार्बन-परमाणु पर स्थानांतरित हो जाता है जिसे कार्बोधनायन कहते हैं। यह मंद चरण है इसलिए यह दर-निर्धारक चरण है।



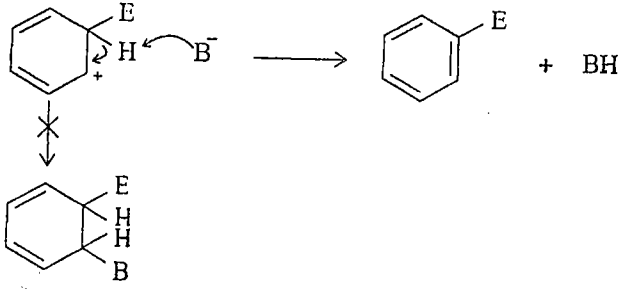
यह कार्बोधनायन अनुनाद द्वारा स्थायीकृत होता है, जैसा कि नीचे दिखाया गया है :



मध्यवर्ती की इन अनुनाद संरचनाओं को संयुक्त रूप से इस प्रकार निरूपित किया जा सकता है :

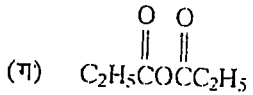
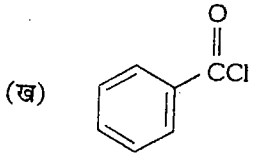
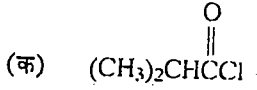


ऐल्कीनों के विषय में आप पढ़ चुके हैं कि नाभिकरनेही कार्बोधनायन पर आक्रमण कर संकलन उत्पाद बनाता है। क्योंकि यहाँ पर नाभिकरनेही के संकलन से बेन्ज़ीन वलय का ऐरोमैटिक स्थायीकरण समाप्त हो जाएगा। अतः इस प्रकार का संकलन ऐरोमैटिक कार्बोधनायन में नहीं होता है। इसके बजाए नाभिकरनेही क्षारक की भांति क्रिया करता है और एक वलय प्रोटॉन को हटा लेता है जिससे प्रतिस्थापित ऐरोमैटिक उत्पाद प्राप्त होता है।



बोध प्रश्न 3

AlCl_3 की उपस्थिति में बेन्ज़ीन के साथ नीचे दिए गए प्रत्येक यौगिक की अभिक्रिया से प्राप्त उत्पाद की संरचना लिखिए।



बोध प्रश्न 4

SO_3 का इलेक्ट्रॉनरनेही के रूप में उपयोग कर बेन्ज़ीन के सल्फोनेशन की क्रियाविधि लिखिए।

9.7 अभिक्रियाशीलता और अभिविन्यास पर प्रतिस्थापियों का प्रभाव

इलेक्ट्रॉनरनेही प्रतिस्थापन द्वारा बेन्ज़ीन केवल एक प्रतिस्थापित उत्पाद बनाता है। आइए, अब देखें कि जब प्रतिस्थापित बेन्ज़ीन पर इलेक्ट्रॉनरनेही प्रतिस्थापन होता है तब क्या है? अध्ययनों से पता लगा है कि प्रतिस्थापी, बेन्ज़ीन वलय की अभिक्रियाशीलता और अभिविन्यास को प्रभावित करते हैं। तीन संभावित द्विप्रतिस्थापित उत्पाद अर्थात् **ऑर्थो** (*ortho*-)-**मेटा** (*meta*-) और **पैरा** (*para*-) प्राप्त हो सकते हैं। ये तीन उत्पाद संयोगवश नहीं बनते हैं बल्कि बेन्ज़ीन वलय में पहले से विद्यमान प्रतिस्थापी, दूसरे प्रतिस्थापी की स्थिति को निर्दिष्ट करता है।

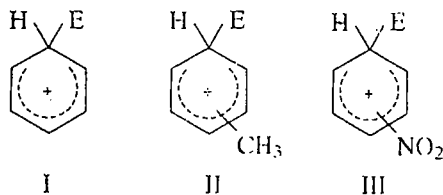
प्रतिस्थापी दो प्रकार के होते हैं: पहले- इलेक्ट्रॉन दाता समूह होते हैं, जैसे $-\text{NR}_2$, $-\text{OH}$, $-\text{OR}$, $-\text{NHCOR}$

और ऐल्किल समूह। दूसरे—इलेक्ट्रॉन अपनयक समूह होते हैं जिसमें हैलोजन, $-\text{CR}$, $-\text{COR}$,

$-\text{CN}$, $-\text{NO}_2$, $-\text{NR}_3$ समूह शामिल हैं। अब हम अभिक्रियाशीलता और अभिविन्यास पर प्रतिस्थापियों के प्रभाव का अध्ययन करेंगे।

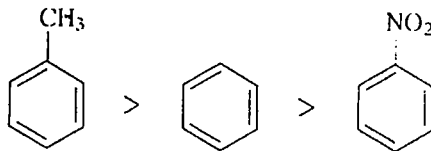
9.7.1 अभिक्रियाशीलता पर प्रतिस्थापियों का प्रभाव

बेन्ज़ीन में इलेक्ट्रॉनस्नेही प्रतिस्थापन की दरों की तुलना करने के लिए मेथिल प्रतिस्थापित बेन्ज़ीन (मेथिलबेन्ज़ीन अथवा टॉलूईन) और नाइट्रोप्रतिस्थापित बेन्ज़ीन (नाइट्रोबेन्ज़ीन) की किसी अभिक्रिया जैसे नाइट्रोकरण अभिक्रिया की तुलना की जाती है। इस अध्ययन से यह पता चला कि बेन्ज़ीन की अपेक्षा मेथिलबेन्ज़ीन (टॉलूईन) का नाइट्रोकरण अधिक आसान होता है जबकि नाइट्रोबेन्ज़ीन का नाइट्रोकरण अधिक कठिन होता है। दूसरे शब्दों में, टॉलूईन में बेन्ज़ीन वलय सक्रियित होता है जबकि नाइट्रोबेन्ज़ीन में निष्क्रियित होता है। आइए, इस अभिक्रिया के दौरान बनने वाले मध्यवर्ती कार्बोधनायन के आधार पर इसकी व्याख्या करने का प्रयास करें।



मेथिलबेन्ज़ीन (II) में मेथिल समूह इलेक्ट्रॉनदाता है और उसकी प्रवृत्ति कार्बोधनायन के आवेश को उदासीन करने की होती है। इस प्रकार, आवेश का परिक्षेपण (dispersal) कार्बोधनायन को स्थायित्व प्रदान करता है जिससे बेन्ज़ीन की अपेक्षा तीव्र अभिक्रिया होती है।

नाइट्रोबेन्ज़ीन (III) में $-NO_2$ समूह इलेक्ट्रॉन अपनयक है। उसकी प्रवृत्ति धन आवेश को बढ़ाने की होती है जिससे कार्बोधनायन अस्थायीकृत हो जाता है। इस प्रभाव के कारण अभिक्रिया बेन्ज़ीन की अपेक्षा मंद होती है। इस प्रकार, इलेक्ट्रॉनस्नेही ऐरोमैटिक प्रतिस्थापन में अभिक्रियाशीलता, प्रतिस्थापी समूह की इलेक्ट्रॉनों को देने अथवा अपनयन करने की प्रवृत्ति पर निर्भर करती है। जो समूह इलेक्ट्रॉनों का मोचन (release) करता है वह वलय को सक्रियित करता है और जो समूह इलेक्ट्रॉनों का अपनयन करता है वह वलय को निष्क्रियित करता है। अतः इलेक्ट्रॉनस्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रिया के प्रति उपर्युक्त यौगिकों की अभिक्रियाशीलता का क्रम इस प्रकार है:

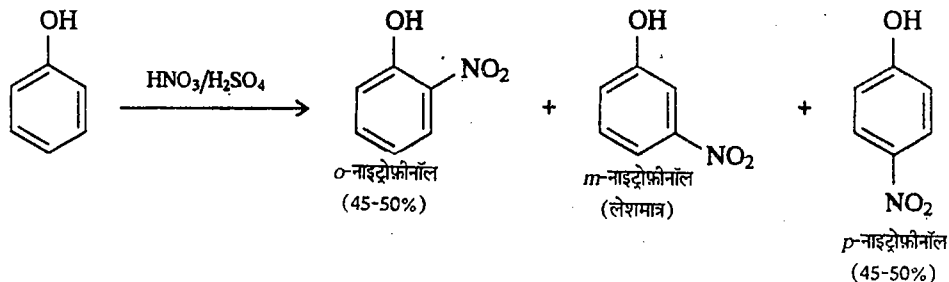


उद्देश्य प्रश्न 5

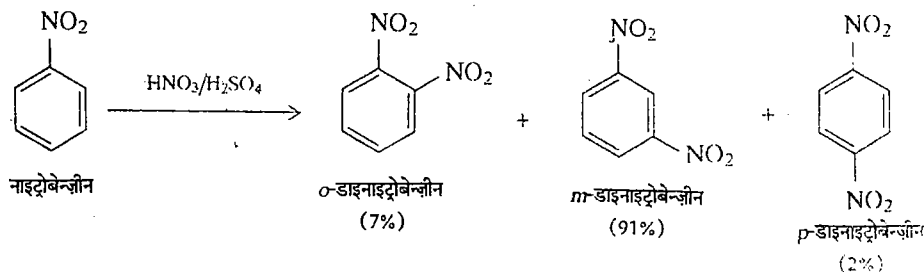
आपके अनुमान से किस यौगिक का ऐरोमैटिक नाइट्रोकरण आसानी से होगा, $C_6H_5CH_3$ का अथवा $C_6H_5CCl_3$ का ?

9.7.2 अभिविन्यास पर प्रतिस्थापियों का प्रभाव

किसी प्रतिस्थापी का दूसरा प्रभाव आने वाले प्रतिस्थापी की स्थिति को निर्दिष्ट करने में है। इस प्रकार, फ्रीनॉल के नाइट्रोकरण से ऑर्थो- और पैरा-नाइट्रोफ्रीनॉल मुख्य उत्पाद के रूप में प्राप्त होते हैं।



दूसरी ओर नाइट्रोबेन्ज़ीन के नाइट्रोकरण से *m*-डाइनाइट्रोबेन्ज़ीन मुख्य उत्पाद के रूप में प्राप्त होता है, अर्थात्



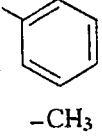
इससे यह प्रदर्शित होता है कि प्रतिस्थापन अभिक्रिया पर भिन्न प्रतिस्थापियों का भिन्न प्रभाव होता है। इस प्रकार प्रतिस्थापियों को तीन वर्गों में विभाजित किया जा सकता है, अर्थात्

- ऑर्थो और पैरा निदेशात्मक सक्रियक
- मेटा निदेशात्मक निष्क्रियक
- ऑर्थो और पैरा निदेशात्मक निष्क्रियक

कोई भी मेटा निदेशात्मक सक्रियक ज्ञात नहीं है।

सारणी 9.2 में प्रत्येक वर्ग में शामिल कुछ समूहों की सूची दी गई है।

सारणी 9.2: सामान्य प्रतिस्थापियों के निदेशात्मक प्रभावों का वर्गीकरण

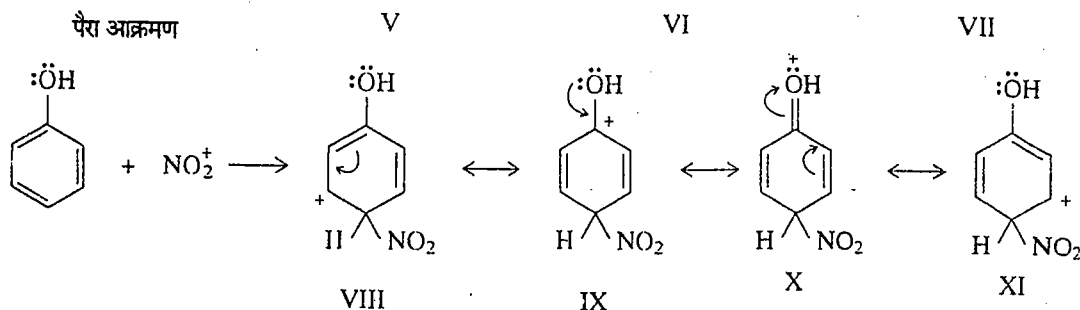
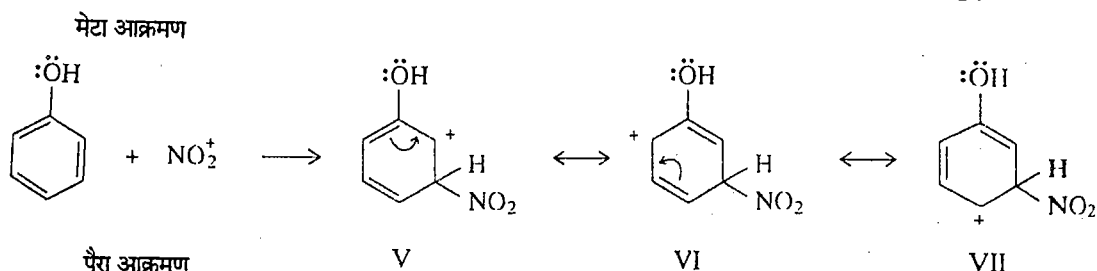
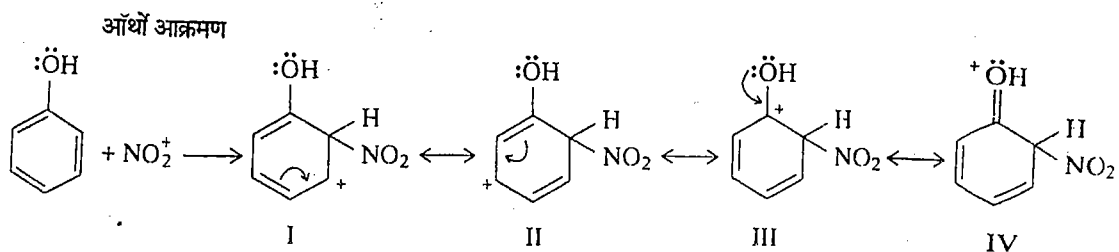
ऑर्थो-और पैरा-निदेशात्मक सक्रियक	ऑर्थो-और पैरा-निदेशात्मक निष्क्रियक	मेटा-निदेशात्मक निष्क्रियक
$-\ddot{\text{N}}\text{H}_2$	$-\text{I}$	$-\text{N}(\text{CH}_3)_3$
$-\ddot{\text{O}}\text{H}$	$-\text{Br}$	$-\text{NO}_2$
$-\ddot{\text{O}}\text{CH}_3$	$-\text{Cl}$	$-\text{CN}$
$-\ddot{\text{N}}\text{HCOCH}_3$	$-\text{F}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{CCH}_3 \end{array}$
		$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{COCH}_3 \end{array}$
		$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{COH} \end{array}$
		$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{CH} \end{array}$

इलेक्ट्रॉनस्नेही प्रतिस्थापन में अभिविन्यास की व्याख्या करने से पहले आइए, सक्रियक और निष्क्रियक का अर्थ स्पष्ट रूप से समझ लें। सक्रियक समूह वलय की सभी स्थितियों को सक्रियित करते हैं। वे ऑर्थो- और पैरा-निदेशात्मक इसलिए होते हैं क्योंकि मेटा- की अपेक्षा ऑर्थो- और पैरा-स्थितियों को बहुत अधिक सक्रियित करते हैं। इसी प्रकार, निष्क्रियक समूह वलय की सभी स्थितियों को निष्क्रियत करते हैं। वे मेटा-निदेशात्मक इसलिए होते हैं क्योंकि वे मेटा-स्थिति की अपेक्षा ऑर्थो- और पैरा-स्थितियों को अधिक निष्क्रियित करते हैं। इस प्रकार, सक्रियक अथवा निष्क्रियक किसी भी समूह का प्रभाव ऑर्थो- पैरा-स्थितियों पर सबसे अधिक होता है।

ऑर्थो- और पैरा-निदेशात्मक सक्रियक

प्रतिस्थापियों के अभिविन्यास पर प्रभाव को समझने से पहले हम तीनों संभावित अभिक्रिया पथों के आवेशित मध्यवर्तियों के सभी संभावित अनुनाद-रूपों को लिखेंगे।

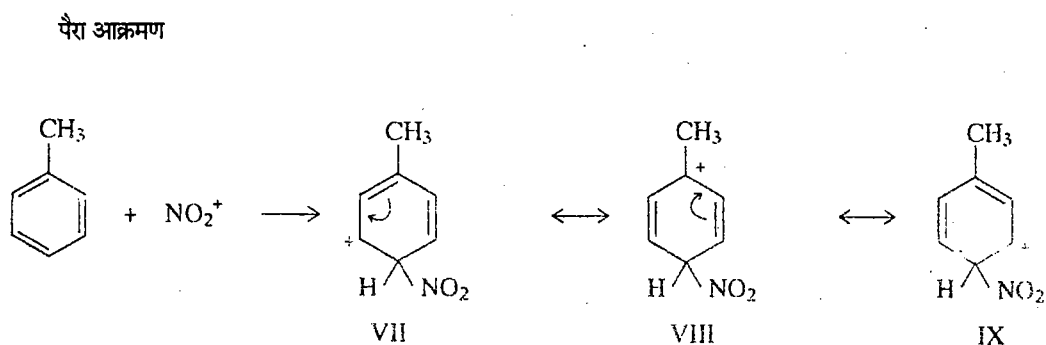
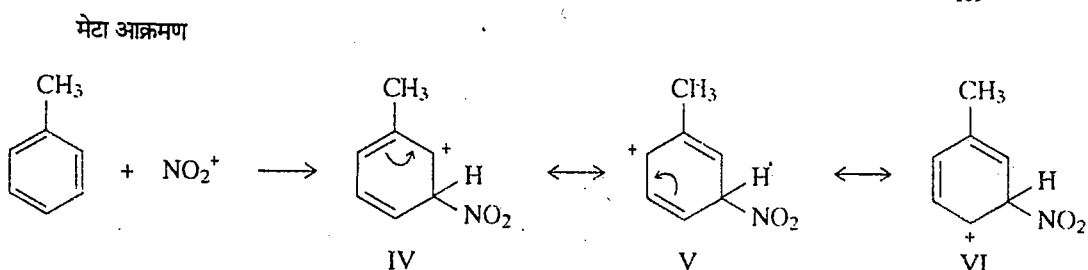
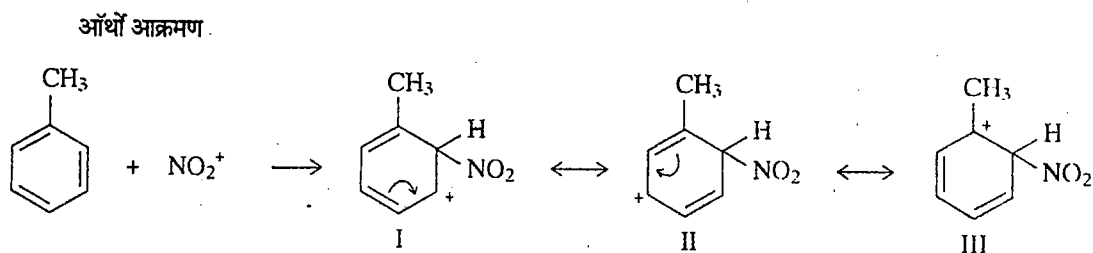
फ्रीनॉल की ऑर्थो-, मेटा- और पैरा-स्थितियों पर अभिक्रिया से प्राप्त मध्यवर्तियों की निम्नलिखित अनुनाद संरचनाएँ होती हैं:



ऑर्थो- और पैरा-आक्रमणों में क्रमशः IV और X संरचनाओं से प्रदर्शित होता है कि ऑक्सीजन का असहभाजित इलेक्ट्रॉन युग्म कार्बोधनायन के धन आवेश को विस्थानीकृत कर देता है जिससे इनमें चार अनुनाद संरचनाएँ संभव हैं।

मेटा-आक्रमण में आवेश को -OH समूह पर विस्थानीकृत नहीं किया जा सकता है और इसमें बनने वाले कार्बोधनायन की केवल तीन अनुनाद संरचनाएँ होती हैं। इसलिए ऑर्थो- और पैरा-आक्रमणों द्वारा बने कार्बोधनायन अधिक स्थायी होते हैं। इसलिए ऑर्थो- और पैरा-नाइट्रोफ़ीनॉल मुख्य उत्पाद के रूप में प्राप्त होते हैं।

आइए, अब ऐल्किल प्रतिस्थापित बेन्ज़ीन वलय पर इलेक्ट्रॉनस्नेही ऐरोमैटिक प्रतिस्थापन का उदाहरण लें। इसके लिए हम टॉलूईन पर इलेक्ट्रॉनस्नेही NO_2^+ के आक्रमण द्वारा बने कार्बोधनायन की संभावित अनुनाद संरचनाओं की जाँच करेंगे।



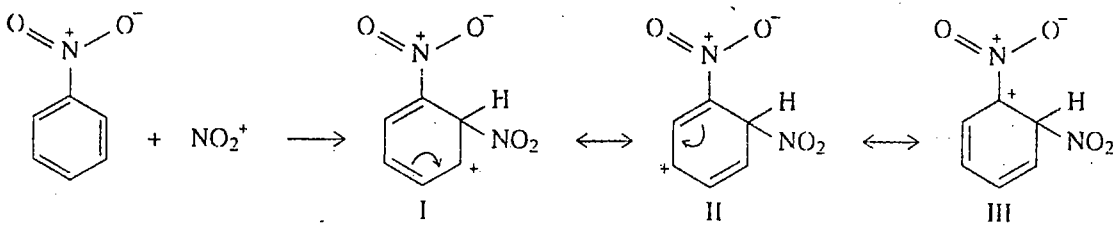
जैसाकि ऊपर दिखाया गया है क्रमशः ऑर्थो- और पैरा-आक्रमणों से उत्पन्न संरचनाओं III और VIII में धन आवेश उस कार्बन परमाणु पर पाया जाता है जिस पर मेथिल समूह संलग्न रहता है। इन संरचनाओं में तृतीयक कार्बोधनायन लक्षण होने के कारण वे उन संरचनाओं से अधिक स्थायी होती हैं जिनमें द्वितीयक कार्बोधनायन बनता है। दूसरी ओर मेटा-आक्रमण से प्राप्त मध्यवर्ती कार्बोधनायन की अनुनाद संरचनाओं में किसी में भी तृतीयक कार्बोधनायन नहीं बनता है। इस प्रकार, मेथिल समूह के ऑर्थो- अथवा पैरा-स्थितियों में विद्यमान कार्बन पर इलेक्ट्रॉनस्नेही आक्रमण से धनायनी मध्यवर्ती प्राप्त होता है जो मेटा कार्बन पर आक्रमण से उत्पन्न मध्यवर्ती से अधिक स्थायी होता है। इसलिए मेटा-प्रतिस्थापन की अपेक्षा ऑर्थो- और पैरा-स्थितियों पर प्रतिस्थापन वरीयतापूर्वक होता है।

इसकी व्याख्या प्रेरणिक प्रभाव के आधार पर भी की जा सकती है। क्रमशः ऑर्थो- और पैरा-आक्रमण द्वारा प्राप्त धनायन III और VIII, मेथिल समूह के प्रेरणिक प्रभाव द्वारा स्थायीकृत होते हैं इसलिए वे अधिक मात्रा में प्राप्त होते हैं।

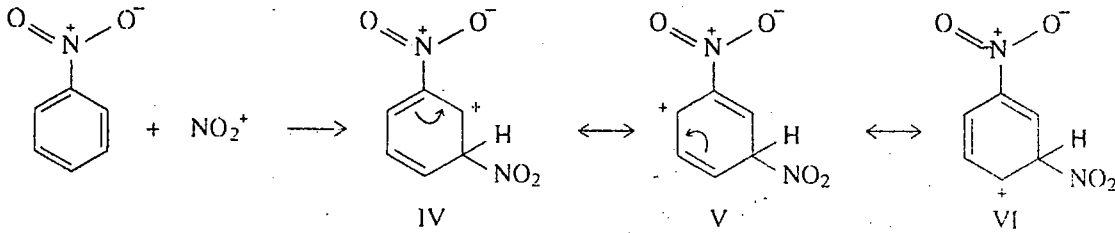
मेटा-निदेशात्मक निष्क्रियक

ऊपर दिए गए तर्क मेटा-निदेशात्मक समूहों के लिए भी लागू किए जा सकते हैं। ये समूह विद्युत ऋणात्मक होते हैं जिनमें बेन्ज़ीन वलय से संलग्न परमाणु में असहभाजित इलेक्ट्रॉन युग्म नहीं होता है। इन सभी समूहों द्वारा बेन्ज़ीन वलय निष्क्रियित होगा। आइए, नाइट्रोबेन्ज़ीन के नाइट्रोकरण का उदाहरण लें। इसमें बने कार्बोधनायन की संभावित अनुनाद संरचनाएं इस प्रकार होती हैं:

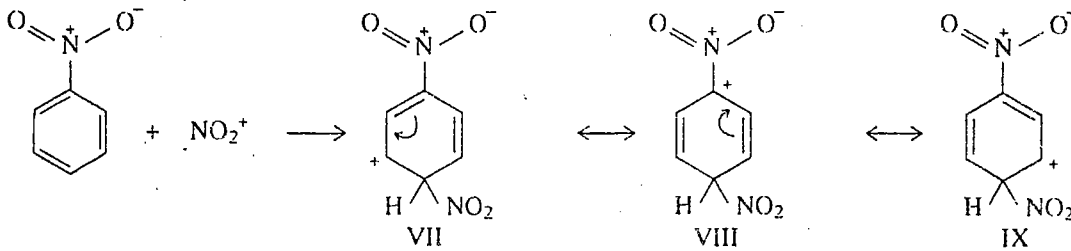
ऑर्थो आक्रमण



मेटा आक्रमण



पैरा आक्रमण

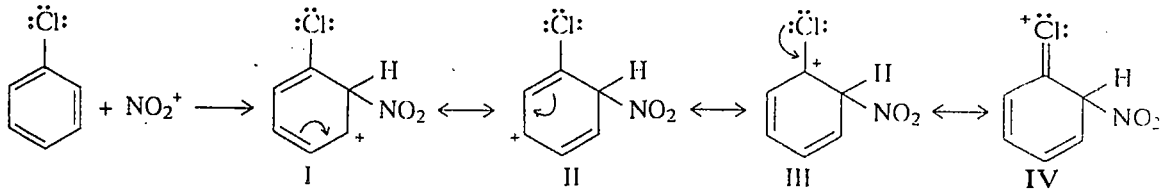


तीनों उदाहरणों में बने कार्बोधनायन की तीन अनुनाद संरचनाएं होती हैं। किन्तु क्रमशः ऑर्थो- और पैरा-आक्रमण से प्राप्त संरचनाएँ III और VIII अत्यंत प्रतिकूल होती हैं क्योंकि उनमें धन आवेश उस कार्बन पर स्थित होता है जिस पर इलेक्ट्रॉन अपनयक समूह होता है। धन आवेश और NO_2^+ समूह के धनात्मक सिरे के बीच उत्पन्न तीव्र स्थिर वैद्युत प्रतिकर्षण अन्योन्यक्रिया इस कार्बोधनायन का समर्थन नहीं करती है। मेटा-आक्रमण द्वारा बने कार्बोधनायन की कोई ऐसी अनुनाद संरचना नहीं होती जिसमें संलग्न परमाणुओं पर समान आवेश हो। इसलिए उसकी संक्रमण अवस्था (transition state) सबसे अधिक स्थायी होती है और मेटा-स्थिति पर आक्रमण को अधिक प्रमुखता मिलती है।

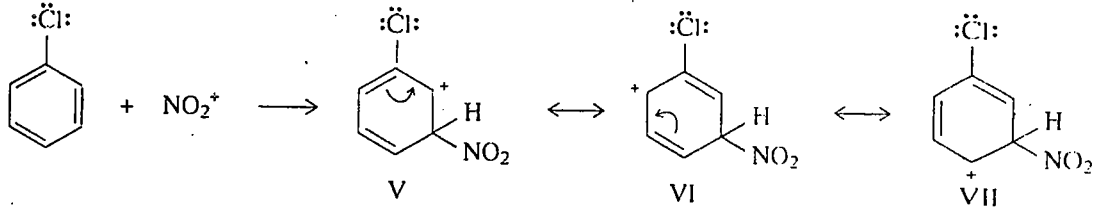
ऑर्थो- और पैरा-निदेशात्मक निष्क्रियक

इलेक्ट्रॉनस्नेही ऐरोमैटिक प्रतिस्थापन में हैलोजनों का प्रभाव असामान्य होता है। वे निष्क्रियक होते हुए भी ऑर्थो- और पैरा-निदेशात्मक होते हैं। अभिविन्यास पर उनके प्रभाव समझने के लिए, आइए, क्लोरोबेन्ज़ीन की ऑर्थो-, मेटा- और पैरा-स्थितियों पर इलेक्ट्रॉनस्नेही के आक्रमण पर विचार करें।

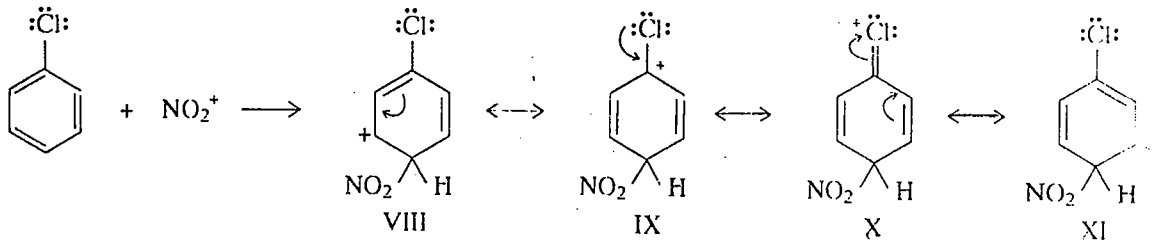
ऑर्थो आक्रमण



मेटा आक्रमण



पैरा आक्रमण



क्रमशः ऑर्थो- और पैरा-आक्रमण से उत्पन्न III और IX संरचनाओं में उस कार्बन पर धन आवेश होता है जिस पर हैलोजन परमाणु संलग्न रहता है। प्रेरणिक प्रभाव के द्वारा क्लोरीन, इलेक्ट्रॉनों का अपनयन करता है जिससे यह संरचना अस्थायी होती है। किन्तु एक और भी कारक है जिसे हमें नहीं भूलना चाहिए। हम जानते हैं कि हैलोजन इलेक्ट्रॉनों के एकाकी युग्म का सहभाजन कर धन आवेश का समायोजन (accommodate) कर सकता है जैसा कि क्रमशः ऑर्थो- और पैरा-आक्रमण के लिए IV और X संरचनाओं में दिखाया गया है। ये संरचनाएँ अपेक्षाकृत स्थायी होती हैं। जब इलेक्ट्रॉनस्नेही मेटा-स्थिति पर आक्रमण करता है तो ऐसी कोई संरचना संभव नहीं होती है। संरचना IV (ऑर्थो आक्रमण से) और संरचना X (पैरा आक्रमण से) उस अस्थायित्व से अधिक प्रभावशाली होती है जो संरचनाओं III और IX से उत्पन्न होता है। इसलिए ऑर्थो- और पैरा-स्थितियों के आक्रमण को वरीयता मिलती है।

बोध प्रश्न 6

निम्नलिखित अभिक्रियाओं से प्राप्त मुख्य और अल्प उत्पादों की प्रागुक्ति कीजिए।

(क) ब्रोमोबेन्ज़ीन का नाइट्रोकरण

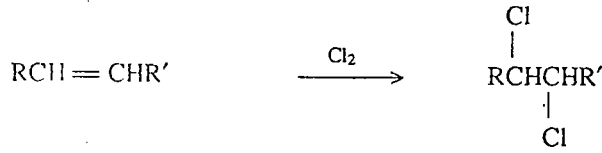
(ख) नाइट्रोबेन्ज़ीन का नाइट्रोकरण

(ग) नाइट्रोबेन्ज़ीन का ब्रोमीनीकरण

(घ) फ्रीनॉल का क्लोरीनीकरण

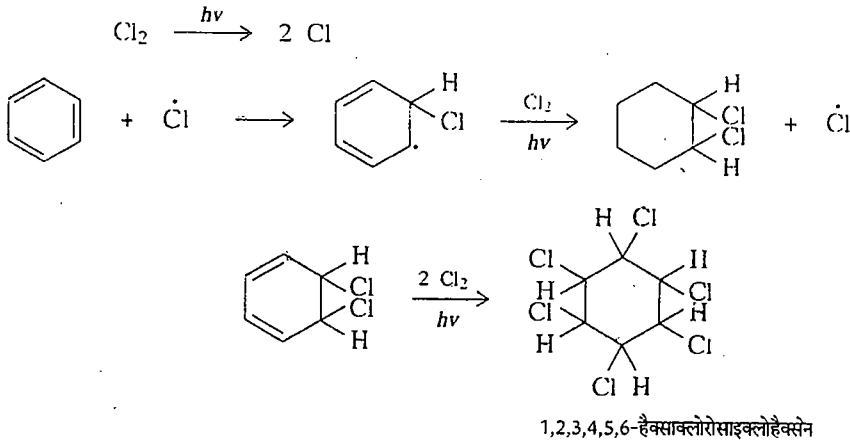
9.8 बेन्ज़ीन की संकलन अभिक्रियाएँ

इकाई 7 में आप पढ़ चुके हैं कि ऐल्कीन के क्लोरीनीकरण से 1,2-डाइक्लोरोऐल्केन प्राप्त होता है।



इसके विपरीत बेन्ज़ीन में क्लोरीन का संकलन कठिनाई से होता है और फलस्वरूप

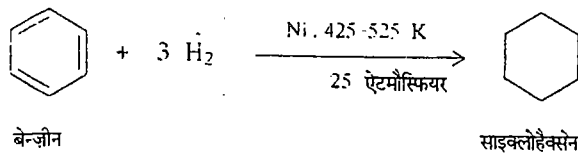
1, 2, 3, 4, 5, 6 - हैक्साक्लोरोसाइक्लोहैक्सेन के अनेक समावयव प्राप्त होते हैं। सूर्य के प्रकाश में बेन्ज़ीन की क्लोरीन अथवा ब्रोमीन के साथ अभिक्रिया से क्रमशः $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_6$ और $\text{C}_6\text{H}_6\text{Br}_6$, हैक्साहैलाइड प्राप्त होते हैं। संकलन अभिक्रिया मुक्त मूलक क्रियाविधि द्वारा होती है।



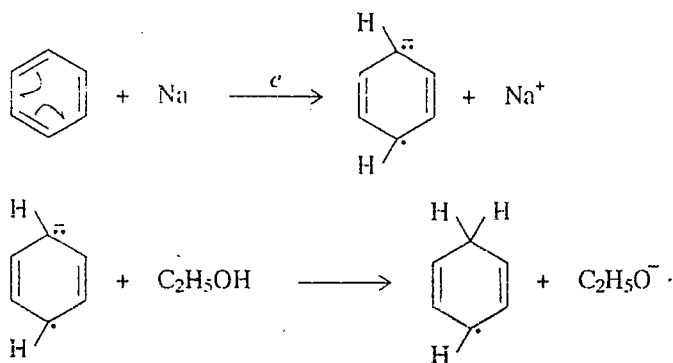
सैद्धांतिक रूप से 1,2,3,4,5,6-हैक्साक्लोरोसाइक्लोहैक्सेन के आठ त्रिविम समावयव हो सकते हैं। किन्तु उनमें से केवल सात ज्ञात हैं। उनमें एक समावयव गैमेक्सेन है जो शक्तिशाली कीटनाशी है। यह अत्यंत स्थायी है और डी.डी.टी. की अपेक्षा शीघ्र क्रिया करता है। सभी समावयव कुर्सी रूप में पाए जाते हैं।

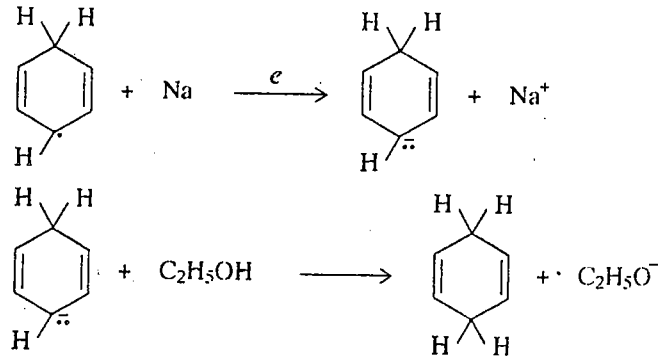
9.9 अपचयन

उच्च ताप और दाब पर बेन्ज़ीन के हाइड्रोजनीकरण से साइक्लोहैक्सेन प्राप्त होता है।



यद्यपि धातु और अम्ल द्वारा अथवा एथानॉल में सोडियम द्वारा बेन्ज़ीन का अपचयन नहीं होता है किन्तु एथानॉल की उपस्थिति में द्रव अमोनिया में सोडियम द्वारा उसका अपचयन हो जाता है। इसे बर्च अपचयन (Birch reduction) कहते हैं और इससे 1,4-डाइहाइड्रोबेन्ज़ीन (साइक्लोहैक्सा - 1,4-डाइ-ईन) प्राप्त होता है। इस अभिक्रिया की भी मुक्त मूलक क्रियाविधि होती है।



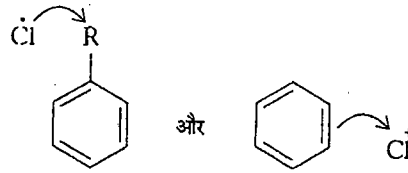


किन्तु निर्जल एथिलऐमीन और लीथियम द्वारा बेन्जीन साइक्लोहेक्सीन और साइक्लोहेक्सेन में अपचित हो जाती है।

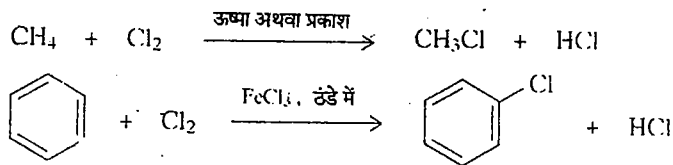
9.10 पार्श्व श्रृंखला की अभिक्रियाएँ

9.10.1 पार्श्व श्रृंखला में प्रतिस्थापन

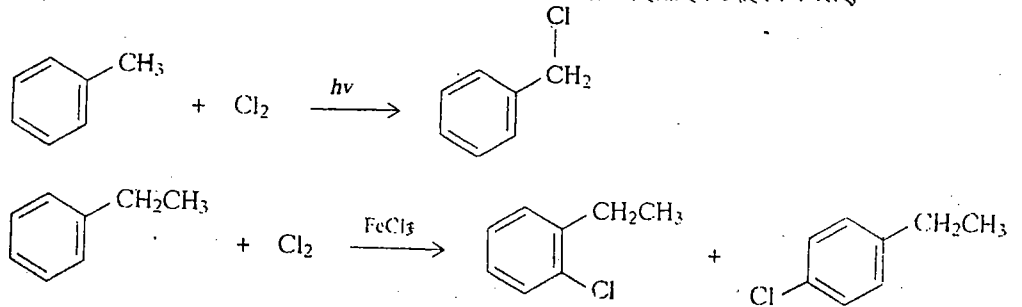
हैलोजन द्वारा आक्रमण के लिए ऐल्किलबेन्जीन में दो स्थल उपलब्ध हैं: वलय और पार्श्व श्रृंखला। अभिक्रिया के लिए उपयुक्त परिस्थितियों के प्रयोग द्वारा आक्रमण स्थल को नियंत्रित किया जा सकता है। ऐल्केनों के हैलोजनीकरण के लिए उन



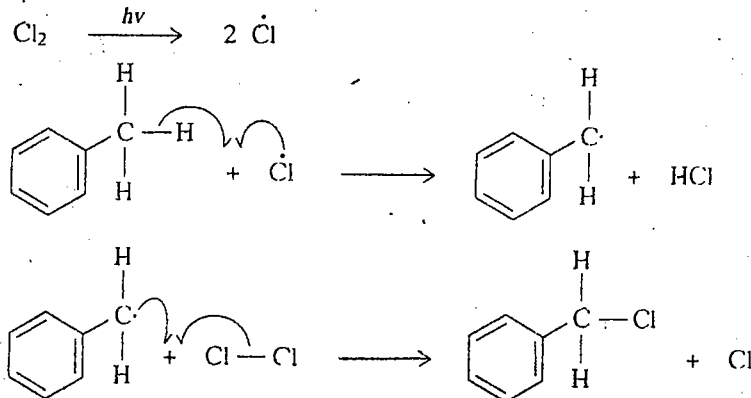
परिस्थितियों की आवश्यकता होती है जिनमें हैलोजन अणु के सम-अपघटन (homolysis) द्वारा हैलोजन मूलक प्राप्त होते हैं। अर्थात् इसके लिए उच्च ताप अथवा प्रकाश की आवश्यकता होती है। दूसरी ओर, बेन्जीन के हैलोजनीकरण में धनात्मक हैलोजन द्वारा अभिक्रिया होती है जिसे फेरिक क्लोराइड के समान किसी लूइस अम्ल उत्प्रेरक की उपस्थिति में किया जाता है।



मेथिलबेन्जीन (टॉलूईन) में आक्रमण स्थल का निर्णय आक्रमणकारी स्पीशीज़ की प्रकृति और प्रयुक्त परिस्थितियों पर निर्भर करता है। यदि अभिक्रिया प्रकाश की उपस्थिति में की जाए तो प्रतिस्थापन पूर्णतया पार्श्व श्रृंखला में होता है। प्रकाश की अनुपस्थिति और फेरिक क्लोराइड की उपस्थिति में प्रतिस्थापन प्रायः वलय में होता है। उदाहरण के लिए,

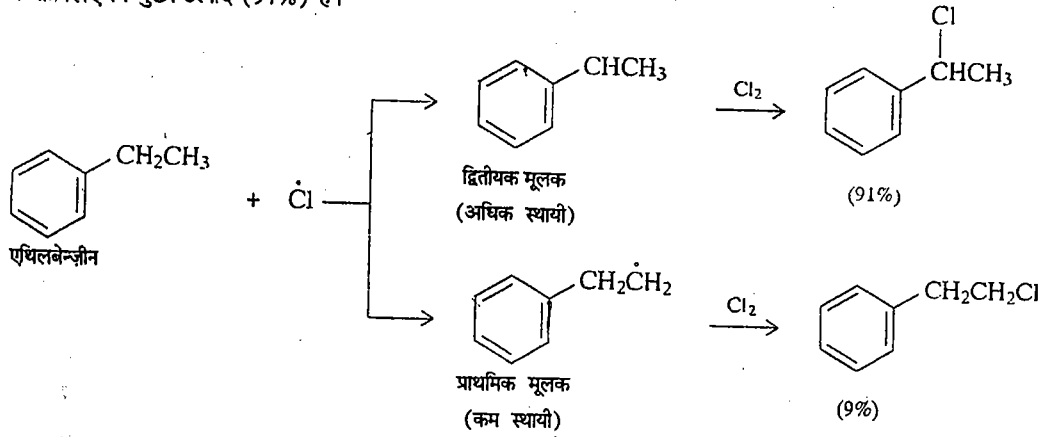


प्रकाश की उपस्थिति में मेथिलबेन्जीन (टॉलूईन) का क्लोरीनीकरण मुक्त मूलक श्रृंखला अभिक्रिया द्वारा होता है जैसा कि नीचे दिखाया गया है:



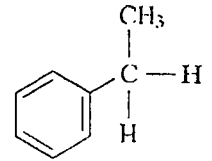
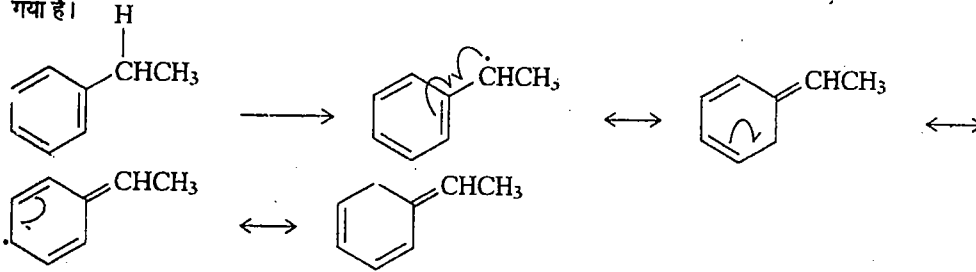
जिन ऐल्किलबेन्जीनों में पार्श्व श्रृंखला में मथिल समूह से बड़ी होती है, उनमें यह आशा की जाती है कि मुक्त मूलक प्रतिस्थापन पार्श्व श्रृंखला के किसी भी कार्बन परमाणु पर हो सकता है। इसलिए हमें समावयवों के मिश्रण को प्राप्त करने की संभावना को ध्यान में रखना चाहिए। उदाहरण के लिए, एथिलबेन्जीन के क्लोरीनीकरण से दो समावयवी उत्पाद, 1-क्लोरो-1-फ़ेनिलएथेन और 2-क्लोरो-1-फ़ेनिलएथेन, बराबर मात्रा में प्राप्त होने चाहिए। किन्तु इनमें 1-क्लोरो-1-फ़ेनिलएथेन मुख्य उत्पाद (91%) है।

ऐरोमैटिक हाइड्रोकार्बन और बहुनायकीय ऐरोमैटिक यौगिक

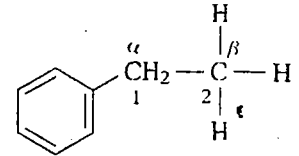


आप पूछेंगे कि ऐसा क्यों होता है? इसका कारण यह है कि 2-फ़ेनिलएथिल C-H आबंध (β-फ़ेनिलएथिल C-H

आबंध) C₆H₅-CH₂CH₂-H (435 kJ mol⁻¹) की अपेक्षा बेन्ज़िलिक C-H आबंध, C₆H₅-CH₂-H (355 kJ mol⁻¹) की आबंध वियोजन ऊर्जा कम होती है। इसका अर्थ हुआ कि बेन्ज़िलिक C-H आबंध के समअपघटनी विखंडन के लिए कम ऊर्जा की आवश्यकता होती है। दूसरे शब्दों में, बेन्ज़िल मूलक अधिक स्थायी होता है। बेन्ज़िल मूलक के अधिक स्थायित्व का कारण वलय में विषम इलेक्ट्रॉन का विस्थानीकरण है, जैसा कि नीचे दिखाया गया है।



बेन्ज़िलिक C-H आबंध



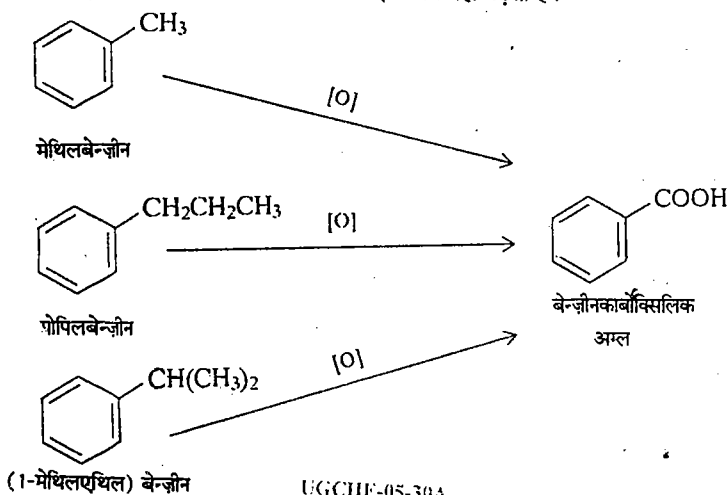
2-फ़ेनिलएथिल C-H आबंध

क्योंकि प्राप्त बेन्ज़िलिक मूलक अधिक स्थायी होता है, अतः 1-क्लोरो-1-फ़ेनिलएथेन मुख्य उत्पाद के रूप में प्राप्त होता है।

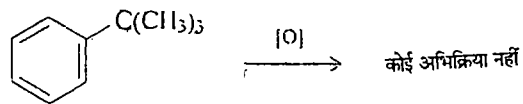
9.10.2 पार्श्व श्रृंखला का ऑक्सीकरण

यद्यपि सामान्य ऑक्सीकारकों (KMnO₄, K₂Cr₂O₇, आदि) के प्रति बेन्जीन और ऐल्केन अनभिक्रिय (unreactive) होते हैं किन्तु बेन्जीन की ऐलिफैटिक पार्श्व-श्रृंखला का ऑक्सीकरण संभव है। भले ही पार्श्व श्रृंखला की लंबाई कुछ भी हो, वह कार्बोक्सिल समूह (-COOH) में ऑक्सीकृत हो जाती है।

तृतीयक ऐल्किल प्रतिस्थापित ऐरोमैटिक यौगिक इस अभिक्रिया को नहीं करते हैं। उदाहरण के लिए, मेथिलबेन्जीन और (1-मेथिलएथिल)बेन्जीन के ऑक्सीकरण से बेन्जीनकार्बोक्सिलिक अम्ल (बेन्ज़ोइक अम्ल) उच्च मात्रा में प्राप्त होता है किन्तु तृतीयक-ब्यूटिलबेन्जीन पर ऑक्सीकरण का कोई प्रभाव नहीं पड़ता है।



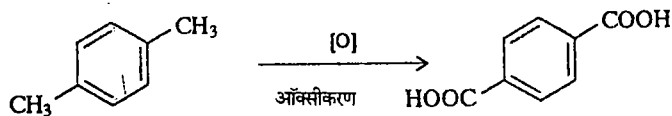
मूल ढांचा: हाइड्रोकार्बन और विषमचक्रीय यौगिक



तृतीयक - ब्यूटिलबेन्ज़ीन

इस प्रकार प्राप्त कार्बोक्सी समूहों की संख्या और स्थिति से ऐरोमैटिक वलय में संलग्न ऐल्किल श्रृंखलाओं की संख्या और स्थिति का पता लगता है।

इस प्रकार 1,4-डाइमेथिलबेन्ज़ीन के ऑक्सीकरण से 1-4-बेन्ज़ीनडाइकार्बोक्सिलिक अम्ल प्राप्त होता है।

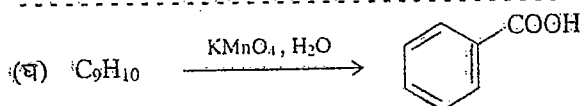
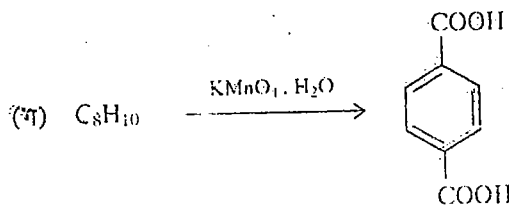
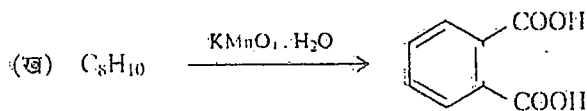
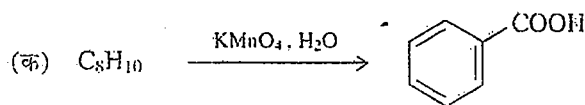


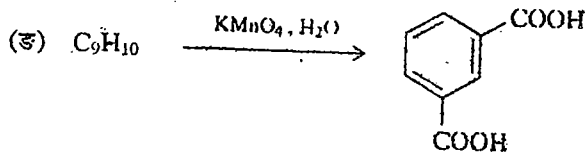
इस अभिक्रिया का उपयोग दो प्रकार से किया जाता है:

- कार्बोक्सिलिक अम्लों के संश्लेषण में
- ऐल्किलबेन्ज़ीनों की पहचान में

उोध प्रश्न 7

निम्नलिखित अभिक्रियाओं में आरंभिक पदार्थ का संरचना सूत्र लिखिए।





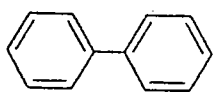
ऐरोमैटिक हाइड्रोकार्बन और
बहुनाभिकीय ऐरोमैटिक यौगिक

9.11 बहुनाभिकीय हाइड्रोकार्बन

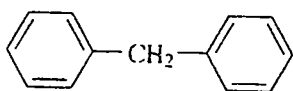
बहुनाभिकीय हाइड्रोकार्बनों के अणुओं में एक से अधिक बेन्ज़ीन वलय होते हैं। विभिन्न वलयों की संलग्नता के अनुसार बहुनाभिकीय ऐरोमैटिक हाइड्रोकार्बनों को दो वर्गों में विभाजित किया जा सकता है। i) वियुक्त (isolated) बेन्ज़ीनाइड हाइड्रोकार्बन और ii) संहत (condensed) अथवा संयोजित (fused) बेन्ज़ीनाइड हाइड्रोकार्बन।

i) वियुक्त बेन्ज़ीनाइड हाइड्रोकार्बन

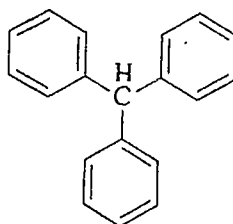
वियुक्त तंत्रों में दो अथवा अधिक वलय एक-दूसरे के साथ सीधे अथवा कार्बन श्रृंखला के द्वारा संयुक्त रहते हैं। कुछ सामान्य उदाहरण हैं: बाइफ़ेनिल, डाइफ़ेनिलमेथेन और ट्राइफ़ेनिलमेथेन।



बाइफ़ेनिल



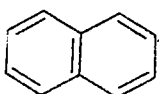
डाइफ़ेनिलमेथेन



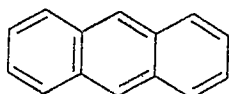
ट्राइफ़ेनिलमेथेन

ii) संहत अथवा संयोजित बेन्ज़ीनाइड हाइड्रोकार्बन

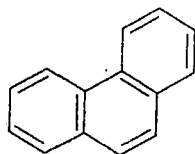
संहत अथवा संयोजित बेन्ज़ीनाइड हाइड्रोकार्बन वे हाइड्रोकार्बन होते हैं जिनमें दो या अधिक बेन्ज़ीन वलय परस्पर ऑर्थो-स्थितियों पर इस प्रकार संयोजित रहते हैं कि वलयों का प्रत्येक युग्म दो कार्बनों का सहभाजन करता है।



नैफ़थलीन



ऐन्थ्रसीन



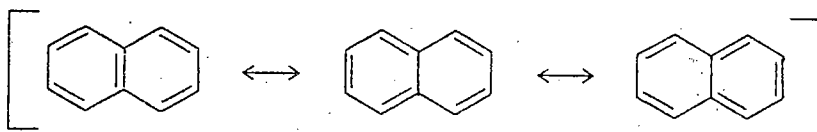
फिनेथ्रीन

संहत बहुनाभिकीय हाइड्रोकार्बन अपेक्षाकृत बड़ा और अधिक महत्वपूर्ण वर्ग है। उनमें से बहुत से हाइड्रोकार्बनों के कैन्सरजन गुण होते हैं। इस इकाई में केवल नैफ़थलीन के रसायन की चर्चा की जाएगी।

9.11.1 नैफ़थलीन

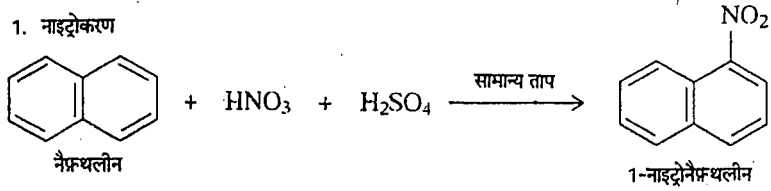
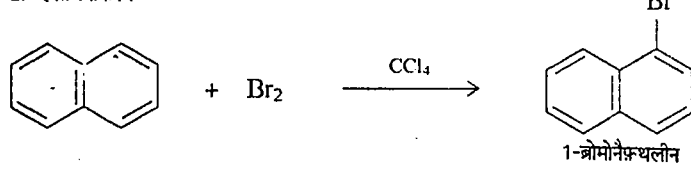
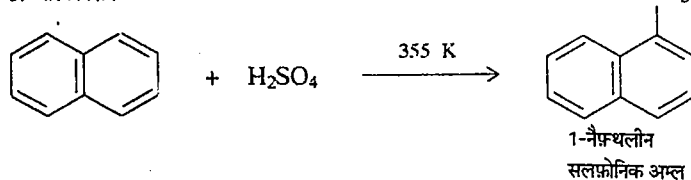
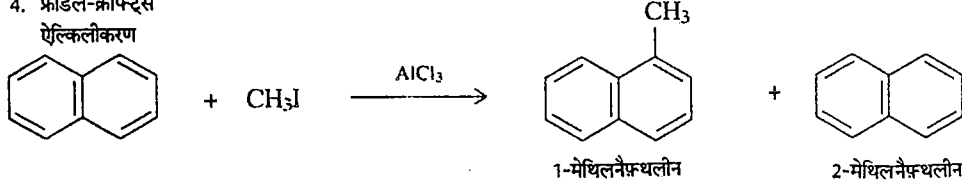
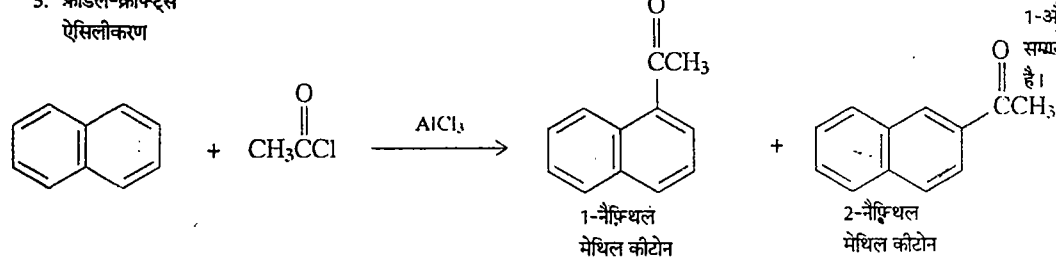
नैफ़थलीन बहुनाभिकीय हाइड्रोकार्बनों का जनक यौगिक है। नैफ़थलीन का गलनांक 355 K है। यह रंगहीन, वाष्पहीन, क्रिस्टलीय ठोस है।

नैफ़थलीन की तीन अनुनाद संरचनाएँ होती हैं। इसमें सब C-C आबंधों की लंबाइयाँ समान नहीं होती हैं किन्तु वे बेन्ज़ीन के C-C आबंध के आबंध लंबाई मान, 139.7 pm के लगभग समान होती हैं।



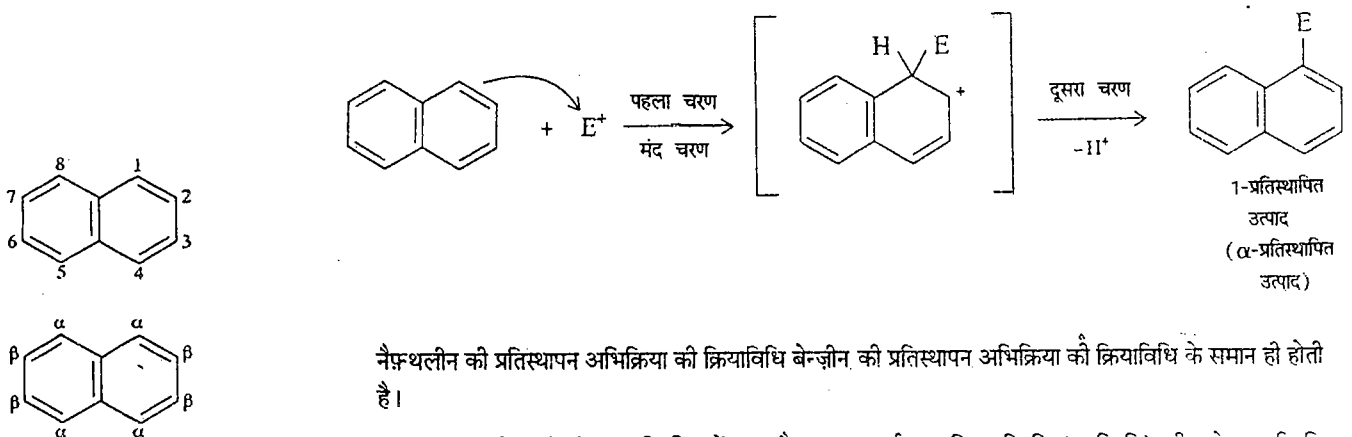
नैफ़थलीन की ऐरोमैटिकता की व्याख्या कैसी की जाए? नैफ़थलीन की उपर्युक्त संरचना से ज्ञात होता है कि उसमें 10 π इलेक्ट्रॉन हैं। अतः हकल नियम के अनुसार नैफ़थलीन को ऐरोमैटिक अणु होना चाहिए।

बेन्ज़ीन की भांति, नैफ़थलीन भी इलेक्ट्रॉनस्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रियाएँ करता है। उसका बेन्ज़ीन की अपेक्षा अधिक शीघ्रतापूर्वक ऑक्सीकरण अथवा अपचयन होता है। नैफ़थलीन की कुछ अभिक्रियाएँ सारणी 9.3 में दी गई हैं।

अभिक्रिया	टिप्पणी
<p>1. नाइट्रोकरण</p>  <p>नैफ़थलीन + $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \xrightarrow{\text{सामान्य ताप}}$ 1-नाइट्रोनैफ़थलीन</p>	<p>उच्च ताप पर 1,5-और 1,8-डाइनाइट्रोनैफ़थलीन का मिश्रण प्राप्त होता है।</p>
<p>2. हैलोजनीकरण</p>  <p>नैफ़थलीन + $\text{Br}_2 \xrightarrow{\text{CCl}_4}$ 1-ब्रोमोनैफ़थलीन</p>	<p>i) FeCl_3 की उपस्थिति में 1-क्लोरोनैफ़थलीन बन सकता है। ii) केवल 1-प्रतिस्थापन उत्पाद प्राप्त होता है।</p>
<p>3. सल्फोनेशन</p>  <p>नैफ़थलीन + $\text{H}_2\text{SO}_4 \xrightarrow{355 \text{ K}}$ 1-नैफ़थलीन सल्फोनिन अम्ल</p>	<p>435 K पर 2-नैफ़थलीन सल्फोनिन अम्ल मुख्य उत्पाद होता है।</p>
<p>4. फ्रीडेल-क्राफ्ट्स ऐल्किलीकरण</p>  <p>नैफ़थलीन + $\text{CH}_3\text{I} \xrightarrow{\text{AlCl}_3}$ 1-मेथिलनैफ़थलीन + 2-मेथिलनैफ़थलीन</p>	<p>1-2और 2-प्रतिस्थापित उत्पादों का समानुपात अधिकर्मकों के आकार पर निर्भर करता है।</p>
<p>5. फ्रीडेल-क्राफ्ट्स ऐसिलीकरण</p>  <p>नैफ़थलीन + $\text{CH}_3\text{COCl} \xrightarrow{\text{AlCl}_3}$ 1-नैफ़थल मेथिल कीटोन + 2-नैफ़थल मेथिल कीटोन</p>	<p>1-और 2-प्रतिस्थापित उत्पादों का समानुपात प्रयुक्त विलायक पर निर्भर करता है।</p>

नैफ़थलीन का इलेक्ट्रॉनस्नेही प्रतिस्थापन

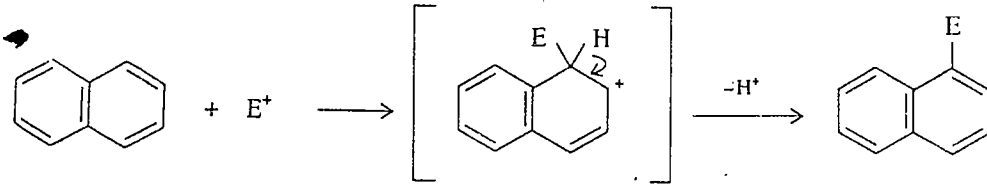
इलेक्ट्रॉनस्नेही आक्रमण के प्रति बेन्ज़ीन की अपेक्षा बहुनाभिकीय हाइड्रोकार्बन अधिक अभिक्रियाशील होते हैं। नैफ़थलीन नाइट्रोकरण, हैलोजनीकरण, सल्फोनेशन, फ्रीडेल-क्राफ्ट्स ऐसिलीकरण, फ्रीडेल-क्राफ्ट्स ऐल्किलीकरण आदि अनेक सामान्य इलेक्ट्रॉनस्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रियाएं करता है।



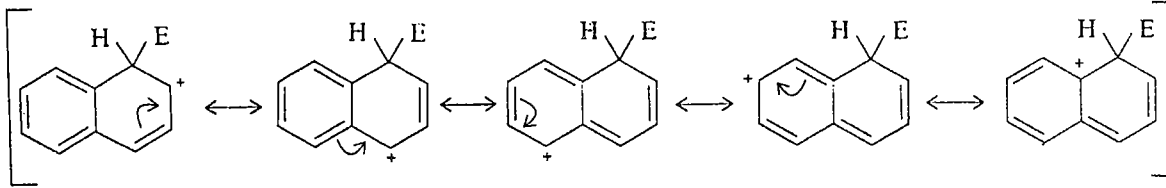
नैफ़थलीन की प्रतिस्थापन अभिक्रिया की क्रियाविधि बेन्ज़ीन की प्रतिस्थापन अभिक्रिया की क्रियाविधि के समान ही होती है।

पहला प्रतिस्थापी, 1-स्थिति (α -स्थिति) में जाता है। इसका अर्थ हुआ कि 2-स्थिति (β -स्थिति) की अपेक्षा 1-स्थिति अधिक अभिक्रियाशील है। आप पूछेंगे कि ऐसा क्यों होता है? इसे समझने के लिए आइए, दोनों स्थितियों में प्राप्त होने वाले मध्यवर्ती कार्बोनायनों की अनुनाद-संरचनाओं की जाँच करें।

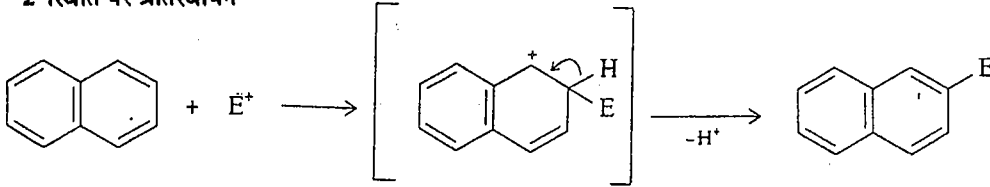
1-स्थिति पर प्रतिस्थापन



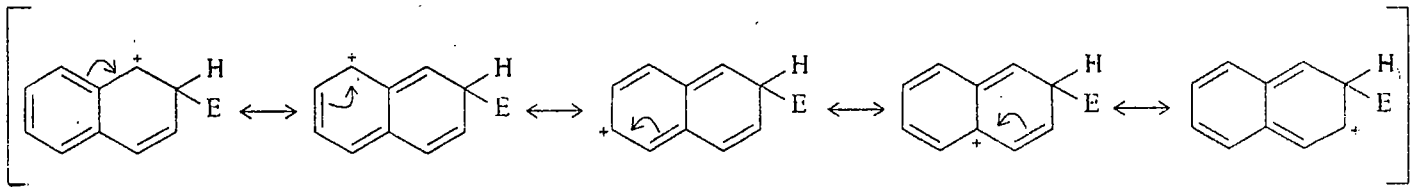
कार्बोधनायन की अनुनाद-संरचनाएँ



2-स्थिति पर प्रतिस्थापन



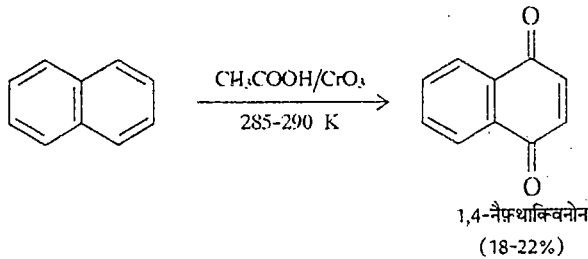
कार्बोधनायन की अनुनाद-संरचनाएँ



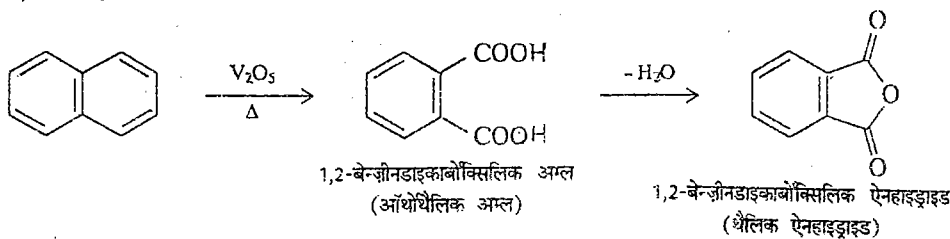
दोनों उदाहरणों में धन आवेश पाँच भिन्न स्थानों में वितरित किया जा सकता है किन्तु इन कार्बोधनायनों की ऊर्जा समान नहीं होती है। पहले उदाहरण में पहली दो संरचनाओं में बेन्ज़ीन वलय बना रहता है और फलस्वरूप वे शेष तीन संरचनाओं से अधिक स्थायी हैं। दूसरे उदाहरण में केवल एक अनुनाद संरचना में बेन्ज़ीनॉइड वलय बना रहता है। प्राप्त अनुनाद संकर की पहले उदाहरण की अपेक्षा दूसरे उदाहरण में उच्च ऊर्जा है। पहले उदाहरण में मध्यवर्ती कार्बोधनायन अनुनाद द्वारा अधिक स्थायीकृत होता है और उसकी संक्रमण अवस्था की ऊर्जा कम होती है। यही कारण है कि पहले उदाहरण में मध्यवर्ती अधिक शीघ्र बनता है और 1-स्थिति अधिक अभिक्रियाशील होती है।

नैफ़थलीन का ऑक्सीकरण और अपचयन

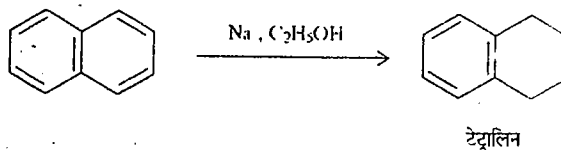
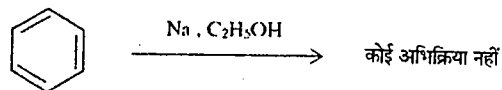
नियंत्रित परिस्थितियों में नैफ़थलीन के ऑक्सीकरण से 1,4-नैफ़थाक्विनोन प्राप्त होता है किन्तु उत्पाद प्रायः बहुत कम मात्रा में प्राप्त होता है।



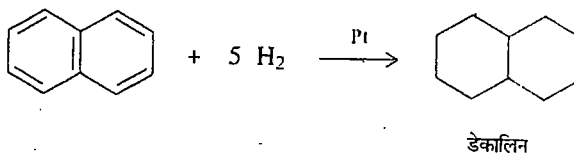
अधिक प्रबल ऑक्सीकरण से एक वलय नष्ट हो जाता है और 1,2-बेन्ज़ीनकार्बोक्सिलिक ऐनहाइड्राइड (थैलिक ऐनहाइड्राइड) प्राप्त होता है। संभवतः इस अभिक्रिया में पहले 1,2-बेन्ज़ीनडाइकार्बोक्सिलिक अम्ल (आर्थो-थैलिक अम्ल) बनता है।



बेन्ज़ीन के विपरीत नैफ़थलीन का बिना ऊष्मा और दाब के आंशिक रूप से हाइड्रोजनीकरण किया जा सकता है अथवा उसका सोडियम और एथानॉल द्वारा अपचयन किया जा सकता है।



नैफ़थलीन का पूर्ण हाइड्रोजनीकरण के लिए ऊष्मा और दाब की आवश्यकता होती है, जैसाकि बेन्ज़ीन के लिए भी होता है।



9.12 सारांश

- कोलतार ऐरोमैटिक हाइड्रोकार्बनों का मुख्य स्रोत है। आजकल ऐरोमैटिक हाइड्रोकार्बनों को प्राप्त करने के लिए 750-820 K पर ऐल्केनों को प्लैटिनम उत्प्रेरक के ऊपर प्रविष्ट किया जाता है। इस प्रक्रम को हाइड्रोसंभवन अथवा उत्प्रेरकी पुनःसंभवन कहते हैं।
- ऐल्कीनों के विपरीत बेन्ज़ीन इलेक्ट्रॉनसनेही संकलन अभिक्रियाएँ नहीं करता है किन्तु वह नाइट्रोकरण, हैलोजनीकरण, सल्फोनेशन, फ्रीडेल-क्राफ्ट्स ऐल्कलीकरण, फ्रीडेल-क्राफ्ट्स ऐसिलीकरण आदि इलेक्ट्रॉनसनेही प्रतिस्थापन अभिक्रियाएँ करता है।
- सूर्य के प्रकाश में बेन्ज़ीन संकलन उत्पाद बनाता है। उदाहरण के लिए, वह बेन्ज़ीनहेक्साब्रोमाइड और बेन्ज़ीनहेक्साक्लोराइड (गैमेक्सेन) बनाता है।
- बेन्ज़ीन वलय से संलग्न समूह अतिरिक्त प्रतिस्थापन के लिए वलय की अभिक्रियाशीलता को प्रभावित करते हैं तथा अतिरिक्त प्रतिस्थापन के अभिविन्यास को भी निर्धारित करते हैं। विभिन्न प्रतिस्थापियों को दो वर्गों में विभाजित किया गया है—इलेक्ट्रॉनदाता और इलेक्ट्रॉन-अपनयक। बेन्ज़ीन से संलग्न इलेक्ट्रॉन-दाता प्रतिस्थापियों का ऑर्थो- और पैरा-निदेशात्मक प्रभाव होता है जबकि इलेक्ट्रॉन-अपनयक प्रतिस्थापी मेटा-निदेशात्मक होते हैं।
- ऐल्किलबेन्ज़ीनों में हैलोजनों के आक्रमण के लिए दो प्रमुख स्थल होते हैं—वलय और पार्श्व श्रृंखला। प्रकाश की उपस्थिति में हैलोजन पार्श्व श्रृंखला में जाता है जबकि अम्ल उत्प्रेरक की उपस्थिति में वह वलय में जाता है।
- ऐल्किलबेन्ज़ीनों की संपूर्ण पार्श्व श्रृंखला को कार्बोक्सिलिक अम्ल में ऑक्सीकृत किया जा सकता है।
- बहुनाभिकीय हाइड्रोकार्बनों में दो अथवा अधिक बेन्ज़ीन वलय होते हैं। बहुनाभिकीय हाइड्रोकार्बन दो प्रकार के होते हैं—वियुक्त और संहत।
- बहुनाभिकीय हाइड्रोकार्बनों में इलेक्ट्रॉनसनेही प्रतिस्थापन अभिक्रियाएँ होती हैं। नैफ़थलीन की 1-स्थिति अधिक अभिक्रियाशील होती है।
- बेन्ज़ीन की अपेक्षा नैफ़थलीन का ऑक्सीकरण और अपचयन शीघ्रतापूर्वक होता है।

9.13 अंत में कुछ प्रश्न

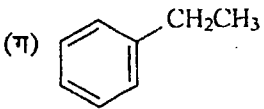
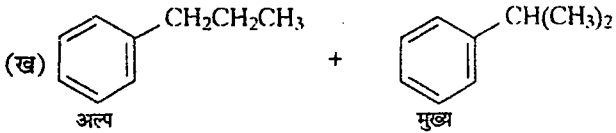
1. निम्नलिखित रूपांतरणों को समीकरणों द्वारा प्रदर्शित कीजिए।
 - (क) टॉलूईन से *m*-ब्रोमोबेन्ज़ोइक अम्ल
 - (ख) बेन्ज़ीन से बेन्ज़ोइक अम्ल
 - (ग) बेन्ज़ीन से *p*-नाइट्रोटॉलूईन
 - (घ) बेन्ज़ीन से *p*-नाइट्रोफ़ेनिलएथेनोन (*p*-नाइट्रोऐसीटोफ़ीनोन)

2. गरम KMnO_4 के साथ निम्नलिखित यौगिकों के ऑक्सीकरण को रासायनिक समीकरण द्वारा प्रदर्शित कीजिए।
- (क) ब्यूटिलबेन्ज़ीन
(ख) 1,1-डाइमेथिलएथिलबेन्ज़ीन
(ग) 1,3,5-ट्राइमेथिलबेन्ज़ीन
3. फ्रीडेल-क्राफ्ट्स ऐल्किलीकरण के लिए अभिक्रियाशीलता के आधार पर निम्नलिखित यौगिकों को अनुमानित क्रम में रखिए। इन यौगिकों में कौन से अनभिक्रिय हैं ?
- (क) ब्रोमोबेन्ज़ीन
(ग) फ्रीनॉल
(ङ) नाइट्रोबेन्ज़ीन
- (ख) मेथिलबेन्ज़ीन (टॉलूईन)
(घ) ऐनिलीन
(च) *p*-ब्रोमोटॉलूईन
4. आप बेन्ज़ीन को निम्नलिखित यौगिकों में कैसे परिवर्तित करेंगे ?
- (क) ब्रोमोबेन्ज़ीन
(ग) साइक्लोहेक्सेन
(ङ) हेक्साक्लोरोसाइक्लोहेक्सेन
- (ख) बेन्ज़ीनसल्फोनिक अम्ल
(घ) एथिलबेन्ज़ीन
5. निम्नलिखित अभिक्रियाओं के दौरान $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ से प्राप्त धनायन की अनुनाद संरचनाएँ लिखिए:
- (क) ऑर्थो-ब्रोमीनीकरण
(ग) पैरा-ब्रोमीनीकरण
- (ख) मेटा-ब्रोमीनीकरण
6. A, B और C तीन समावयवी डाइब्रोमोबेन्ज़ीन हैं। नीचे दिए गए मोनोनाइट्रोकरण उत्पादों की संख्या के आधार पर बताइए कि कौन ऑर्थो, पैरा और मेटा है ?
- (क) यौगिक A $\xrightarrow{\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4}$ दो मोनोनाइट्रोकरण उत्पाद
(ख) यौगिक B $\xrightarrow{\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4}$ तीन मोनोनाइट्रोकरण उत्पाद
(ग) यौगिक C $\xrightarrow{\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4}$ एक मोनोनाइट्रोकरण उत्पाद

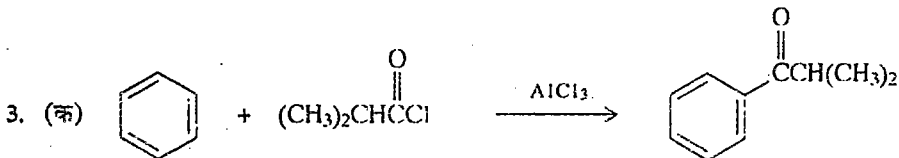
9.14 उत्तर

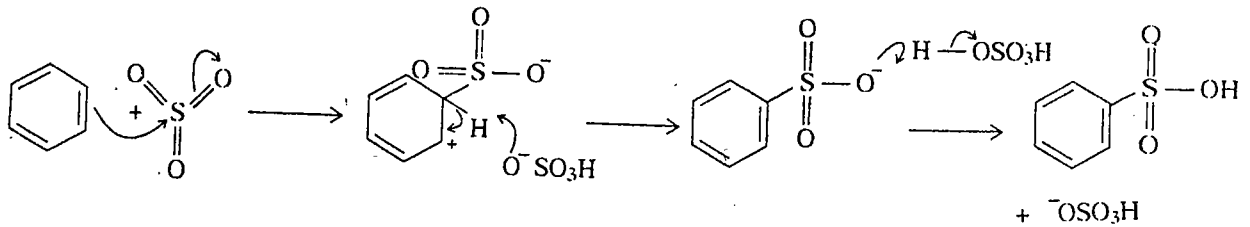
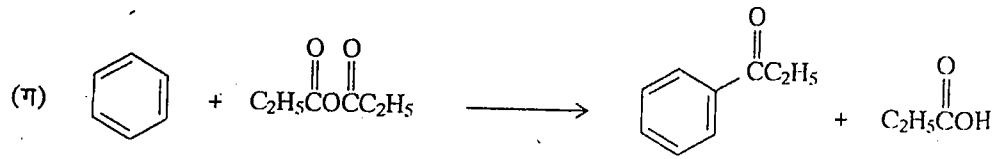
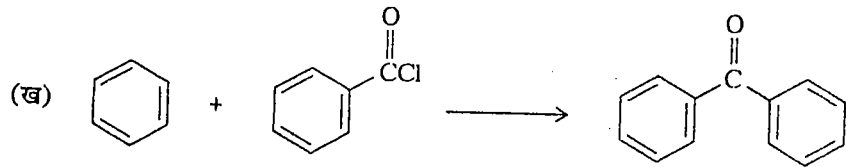
बोध प्रश्न

1. (क) यौगिक में एक वलय कार्बन sp^3 संकरित है और समतलीय नहीं है इसलिए यह ऐरोमैटिक नहीं है।
(ख) आयन में sp^2 संकरित वलय कार्बन परमाणु हैं किन्तु वह हकल नियम का पालन नहीं करता है, इसलिए वह ऐरोमैटिक नहीं है।
(ग) ऐरोमैटिक है क्योंकि उसमें sp^2 संकरित वलय परमाणु हैं।
2. (क) कोई अभिक्रिया नहीं।

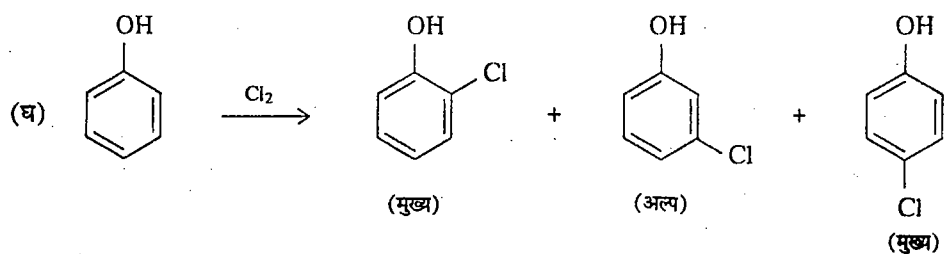
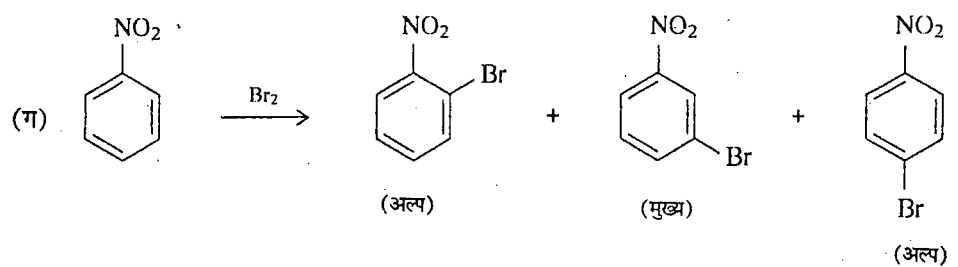
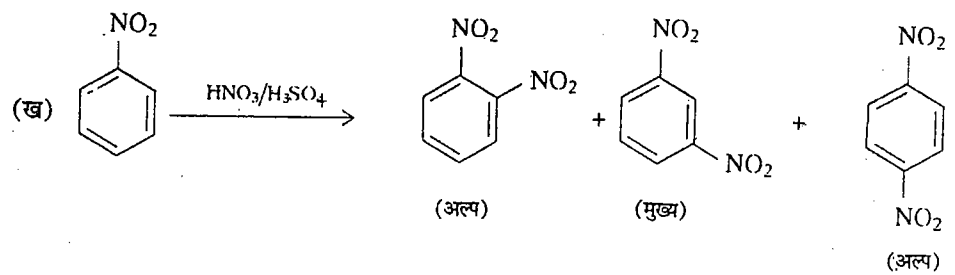
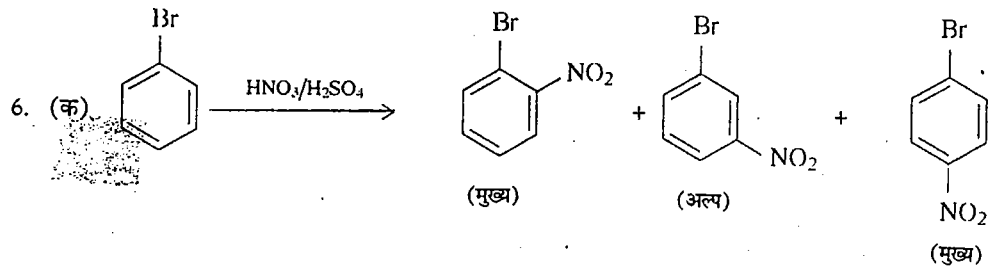


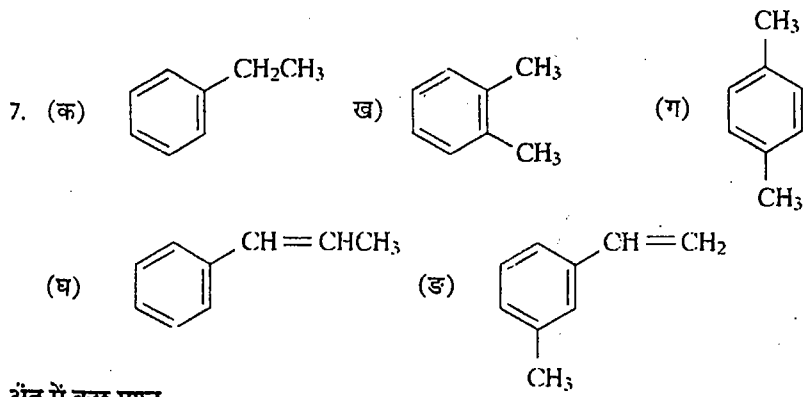
(घ) कोई अभिक्रिया नहीं।



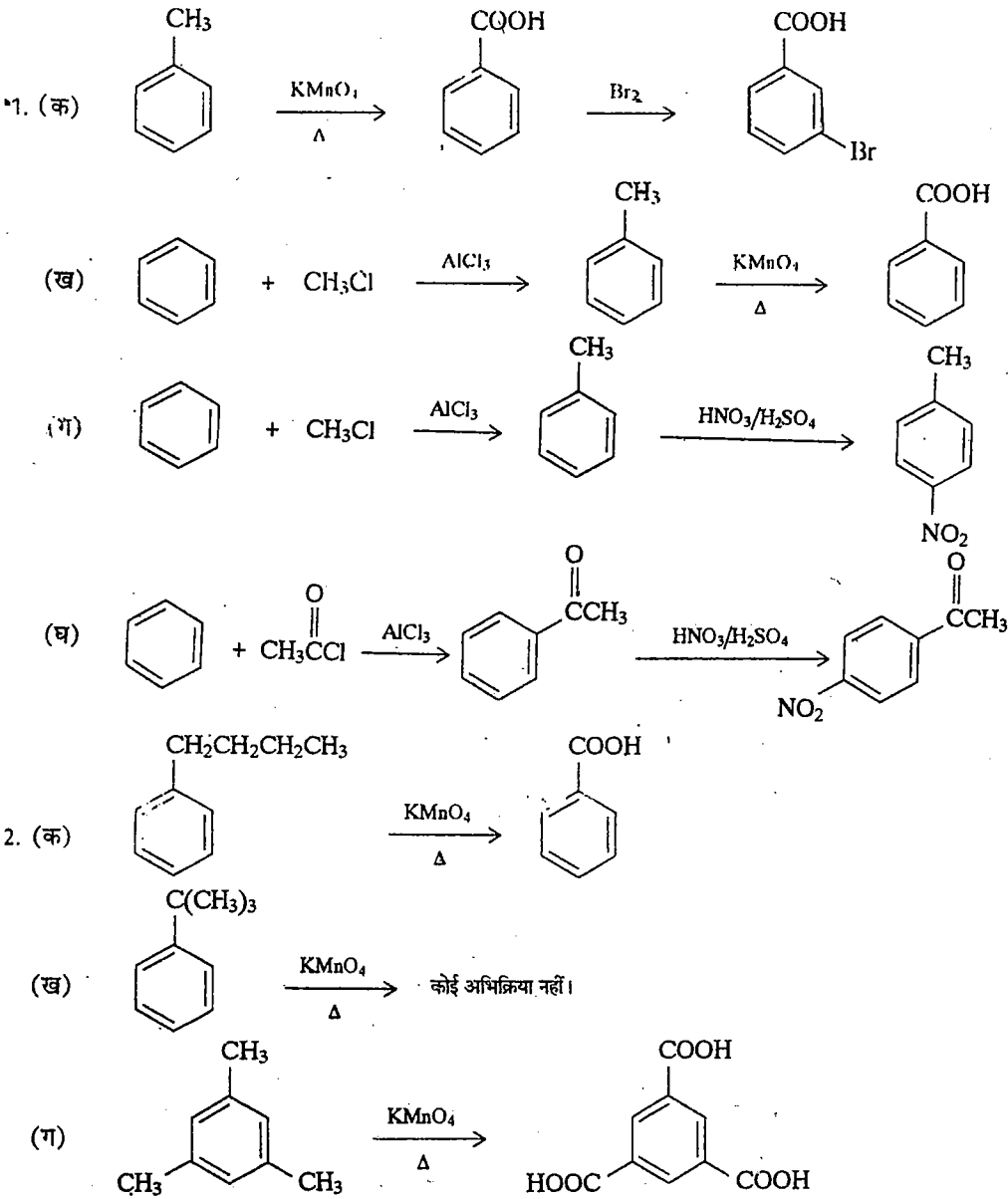


5. $-\text{CH}_3$ समूह इलेक्ट्रॉन मोचक है और वलय को सक्रिय करता है, किन्तु $-\text{CCl}_3$ समूह विद्युत ऋणात्मक क्लोरीन परमाणुओं के प्रभाव के कारण अत्यंत इलेक्ट्रॉन अपनयक है। इसलिए वह वलय को निष्क्रियक बनाता है। इसलिए $\text{C}_6\text{H}_5\text{CCl}_3$ का प्रतिस्थापन मंद गति से होता है।





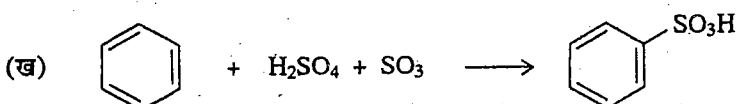
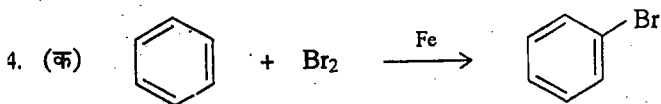
अंत में कुछ प्रश्न

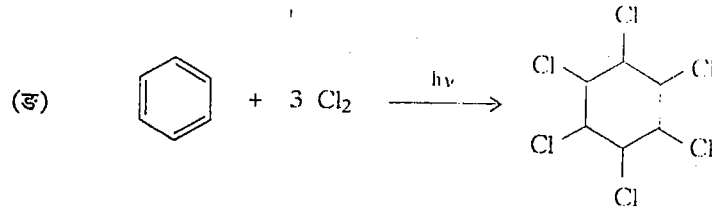
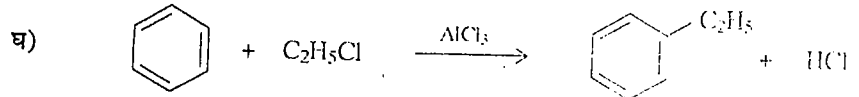
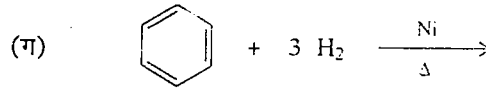


3. फ्रीडेल-क्राफ्ट्स ऐल्किलीकरण के प्रति दिए गए यौगिकों की अभिक्रियाशीलता का क्रम इस प्रकार है:

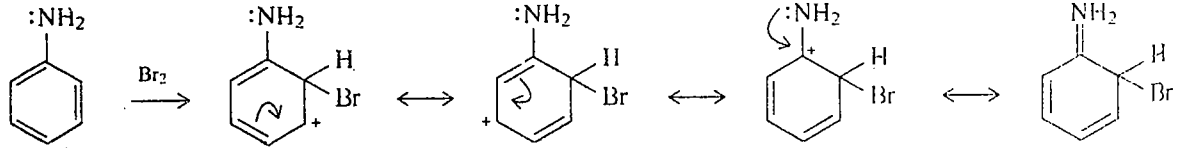
फ्रीनॉल > टॉलूईन > *p*-ब्रोमोटॉलूईन > ब्रोमोबेन्ज़ीन।

नाइट्रोबेन्ज़ीन और ऐनिलीन, ऐल्किलीकरण के प्रति अनभिक्रिय हैं।

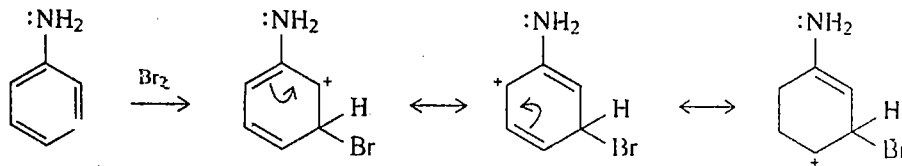




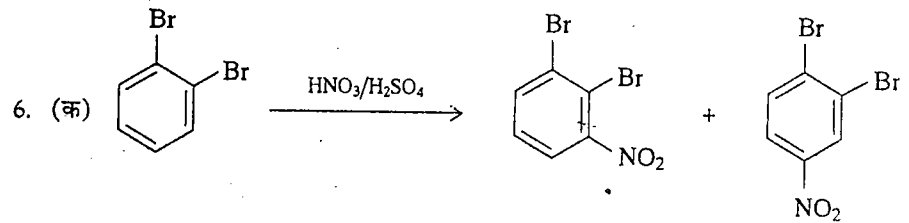
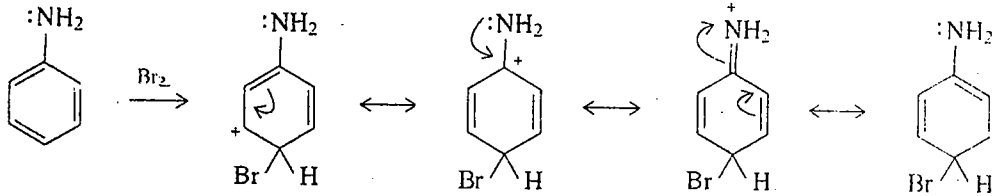
(क) ऑर्थो-आक्रमण



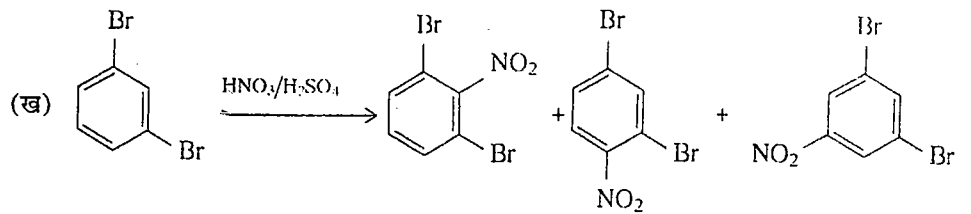
(ख) मेटा-आक्रमण



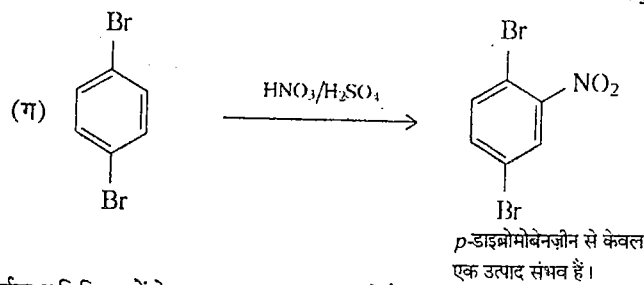
(ग) पैरा-आक्रमण



o-डाइब्रोमोबेन्ज़ीन से ये दो उत्पाद संभव हैं।



m-डाइब्रोमोबेन्ज़ीन से तीन उत्पाद संभव हैं।



p-डाइब्रोमोबेन्ज़ीन से केवल एक उत्पाद संभव है।

उपर्युक्त अभिक्रियाओं के आधार पर हम कह सकते हैं कि यौगिक A *o*-डाइब्रोमोबेन्ज़ीन है, यौगिक B, *m*-डाइब्रोमोबेन्ज़ीन है, यौगिक C, *p*-डाइब्रोमोबेन्ज़ीन है।

इकाई 10 विषमचक्रीय यौगिक

इकाई की रूपरेखा

- 10.1 प्रस्तावना
उद्देश्य
- 10.2 नामपद्धति
- 10.3 पाँच सदस्यों वाले विषमचक्रीय यौगिक
स्रोत
विषमचक्रीय यौगिकों का विरचन
पिरोल के क्षारीय लक्षण
पाँच सदस्यों वाले विषमचक्रीय यौगिकों की अभिक्रियाएँ
- 10.4 छः सदस्यों वाले विषमचक्रीय यौगिक: पिरिडीन
पिरिडीन का स्रोत
पिरिडीन का विरचन
पिरिडीन के क्षारीय लक्षण
पिरिडीन की अभिक्रियाएँ
- 10.5 सारांश
- 10.6 अंत में कुछ प्रश्न
- 10.7 उत्तर

10.1 प्रस्तावना

अभी तक हमारा अध्ययन केवल उन चक्रीय यौगिकों तक सीमित था जिनके वलय में केवल कार्बन परमाणु होते हैं। जिन वलयों में कार्बन के अतिरिक्त दूसरे तत्वों के परमाणु भी होते हैं उन्हें विषमचक्रीय कहते हैं। विषमचक्रीय वलयों में बहुधा पाए जाने वाले विषम परमाणु नाइट्रोजन, गंधक और ऑक्सीजन हैं। विषमचक्रीय यौगिकों के वलय संतृप्त अथवा असंतृप्त हो सकते हैं। असंतृप्त विषमचक्रीय तंत्र, ऐरोमैटिक अथवा अन्ऐरोमैटिक होते हैं। ऐरोमैटिक विषमचक्रीय यौगिकों में आम तौर पर पाँच और छः सदस्यों वाले विषमचक्रीय वलय सर्वाधिक पाए जाते हैं।

जैव-संसार में विषमचक्रीय यौगिक सर्वत्र पाए जाते हैं और उनका विशिष्ट शरीर क्रियात्मक (physiological) महत्व है। उदाहरण के लिए, पत्तियों का हरा वर्णक, क्लोरोफिल, जो प्रकाश संश्लेषण (photosynthesis) को उत्प्रेरित करता है, विषमचक्रीय ढाँचे पर आधारित है। यही बात हीमिन के लिए है जो रुधिर को लाल रंग देता है और ऑक्सीजन वाहक का काम करता है। अनेक एन्जाइमों और सहएन्जाइमों में विषमचक्रीय यौगिक अभिक्रियास्थल प्रदान करते हैं। आनुवंशिकता (heredity) में अंततोगत्वा आधा दर्जन विषमचक्रीय वलय ही विशेष अनुक्रम में न्यूक्लीक अम्लों की लंबी श्रृंखला के साथ संलग्न रहते हैं।

पिरोल वलय पॉर्फिरिन तंत्र की मूल इकाई है जो क्लोरोफिल और हीमोग्लोबिन में पाया जाता है। इस इकाई में आप विषमचक्रीय तंत्रों के महत्व और उनकी जटिलता के बारे में पढ़ेंगे।

उद्देश्य

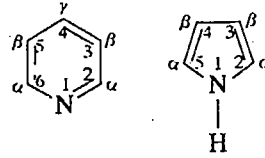
इस इकाई को पढ़ने के बाद, आप

- कुछ विषमचक्रीय यौगिकों के नाम और संरचनाएँ लिख सकेंगे,
- फ्यूरेन, पिरोल, थायोफीन और पिरिडीन के प्राकृतिक स्रोतों की सूची बना सकेंगे,
- विषमचक्रीय यौगिकों के प्रमुख गुणधर्मों की चर्चा कर सकेंगे,
- फ्यूरेन, पिरोल, थायोफीन और पिरिडीन को बनाने की विधियों की सूची बना सकेंगे, और
- इन यौगिकों के रासायनिक गुणधर्मों की व्याख्या कर सकेंगे।

10.2 नामपद्धति

इस उपभाग में हम विषमचक्रीय यौगिकों के नामकरण के लिए आई.यू.पी.ए.सी. द्वारा अपनाए गए कुछ नियमों की चर्चा करेंगे। इस पद्धति में नीचे दिए गए नियमों के अनुसार उपयुक्त उपसर्ग अथवा प्रत्यय का उपयोग करते हुए वलय के आमाप तथा विषम परमाणुओं की संख्या, प्रकार और स्थिति को विनिर्दिष्ट किया जाता है।

- i) एकचक्रीय यौगिकों के नाम: उपस्थित विषम परमाणु की प्रकृति को व्यक्त करने वाले उपसर्ग द्वारा प्राप्त किए जाते हैं जैसे ऑक्सीजन, ऑक्सा (oxa); गंधक, थाया (thia); नाइट्रोजन, ऐज़ा (aza)। उल्लेखनीय है कि यदि नाम में दो स्वर जैसे a/e क्रम में हों तो उपसर्ग का दूसरा स्वर (a) हटा दिया जाता है (देखें सारणी 10.1)।
- ii) यदि वलय में दो अथवा अधिक समान विषम परमाणु हों तो डाइ, ट्राइ आदि उपसर्गों का प्रयोग किया जाता है जैसे-डाइऑक्सा, ट्राइऐज़ा। यदि विषम परमाणु भिन्न हों तो गंधक से पहले ऑक्सीजन और नाइट्रोजन से पहले गंधक का नाम लिया जाता है।
- iii) पाँच और छः सदस्यों वाले वलय का आमाप क्रमशः ओल और ईन प्रत्यय द्वारा व्यक्त किया जाता है।
- iv) जिन एकचक्रीय यौगिकों में केवल एक विषम परमाणु होता है उनका अंकन विषम परमाणु से आरंभ कर इस प्रकार किया जाता है कि प्रतिस्थापी की स्थिति को बताने वाली संख्या का मान अल्पतम हो और संख्यांकन वलय में वामावर्त (counterclockwise) दिशा में किया जाता है। साधारण नामों की पद्धति में वलय में स्थिति को बताने के लिए यूनानी अक्षरों का उपयोग भी किया जाता है। विषम परमाणु का संलग्न कार्बन परमाणु α -कार्बन कहलाता है और उससे अगला कार्बन परमाणु β -कार्बन कहलाता है। दोनों प्रकार का अंकन नीचे दिया गया है।



- v) यदि विषम परमाणु भिन्न हों तो संख्यांकन, नियम (ii) के अनुसार निर्धारित क्रम के अनुसार पहले आने वाले परमाणु से आरंभ होता है और अग्रता-क्रम के अनुसार वलय में आगे की ओर किया जाता है।

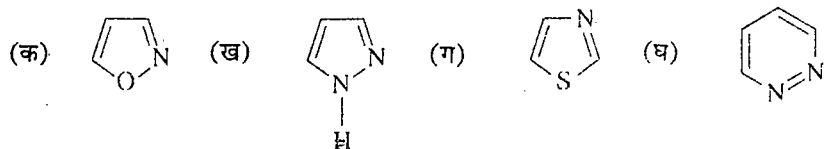
कुछ पाँच और छः सदस्यों वाले असंतृप्त विषमचक्रीय यौगिकों की नामपद्धति को संक्षेप में सारणी 10.1 में दिया गया है।

सारणी 10.1: पाँच और छः सदस्यों वाले विषमचक्रीय यौगिकों का नामकरण

विषम परमाणु का नाम	वलय आकार	नाम का आरंभिक भाग	नाम का अंतिम भाग	उदाहरण	
नाइट्रोजन	5	ऐज़ा (aza)	ओल (ole)	ऐज़ा + ओल = ऐज़ोल (azole)	
	6	ऐज़ा (aza)	ईन (ine)	ऐज़ा + ईन ऐज़ीन (azine)	
ऑक्सीजन	5	ऑक्सा (oxa)	ओल (ole)	ऑक्सा + ओल = ऑक्सोल (oxole)	
गंधक	5	थाया (thia)	ओल (ole)	थाया + ओल = थाइओल (thiole)	

बोध प्रश्न 1

निम्नलिखित यौगिकों के आई.यू.पी.ए.सी. नाम बताइए।

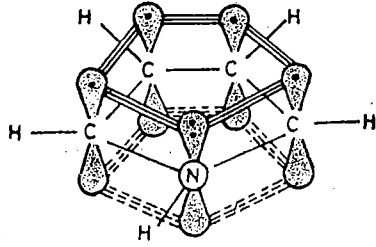


10.3 पाँच सदस्यों वाले विषमचक्रीय यौगिक

एक विषम परमाणु युक्त, तीन सरलतम पाँच सदस्यों वाले विषमचक्रीय यौगिकों के नाम हैं: फ्रयूरेन (ऑक्सोल), पिरोल (ऐज़ोल) और थायोफीन (थाइओल)।

इन यौगिकों की संरचना को देखने पर आप कह सकते हैं कि उनके गुणधर्म संयुग्मित डाइ-ईनों के समान होने चाहिए। किन्तु वे ऐसे गुणधर्म प्रदर्शित नहीं करते हैं। बल्कि वे नाइट्रेशन, सल्फोनेशन, हैलोजनीकरण और फ्रीडेल-क्राफ्ट्स अभिक्रिया आदि इलेक्ट्रॉनसन्ही प्रतिस्थापन अभिक्रियाओं को बहुत आसानी के साथ करते हैं। अतः इन यौगिकों के स्पष्ट रूप से ऐरोमैटिक लक्षण होते हैं। इन यौगिकों की दहन-ऊष्माएँ बेन्ज़ीन की दहन-ऊष्मा ($150.5 \text{ kJ mol}^{-1}$) से कम होती हैं। कुछ आंकड़े इस प्रकार हैं: फ्रयूरेन 66.8 kJ mol^{-1} ; पिरोल, 87.8 kJ mol^{-1} , और थायोफीन $121.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ ।

वास्तव में पिरोल, फ्रयूरेन और थायोफीन ऐरोमैटिक यौगिक हैं। ये विषमचक्रीय यौगिक समतलीय पंचभुज होते हैं जिनमें sp^2 -संकरित कार्बन परमाणु होते हैं (देखें चित्र 10.1)। हकल नियम के अनुसार ऐरोमैटिकता के लिए 6π इलेक्ट्रॉनों की आवश्यकता होती है जिनमें द्वि-आबंधों से चार इलेक्ट्रॉन और विषम परमाणु के एकाकी युग्म से शेष दो इलेक्ट्रॉन प्राप्त होते हैं।



चित्र 10.1 : पाँच सदस्य वाले विषमचक्रीय यौगिकों का कक्षीय चित्र;
X = N, O अथवा S।

10.3.1 स्रोत

पिरोल कोलतार और अस्थि तेल में पाया जाता है। इसे अस्थि तेल से पृथक करने के लिए अस्थि तेल का पहले ननु क्षारक से धावन (washing) किया जाता है जिससे अम्लीय पदार्थ पृथक हो जाते हैं। उसके बाद अम्ल से धावन किया जाता है जिससे प्रबल क्षारीय पदार्थ पृथक हो जाते हैं। अंत में प्रभाजन किया जाता है। फ्रयूरेन कोलतार और लकड़ी, विशेष रूप से चीड़ की लकड़ी, से निष्कर्षित किया जाता है।

थायोफीन कोलतार और शेल तेल में पाया जाता है। उसका क्वथनांक 355 K है जो बेन्ज़ीन के क्वथनांक के लगभग होता है। इसलिए उसे कोलतार से प्राप्त बेन्ज़ीन अंश से पृथक करना कठिन होता है। बेन्ज़ीन की अपेक्षा थायोफीन का सल्फोनेशन आसानी से किया जा सकता है। इस गुणधर्म का प्रयोग दोनों को पृथक करने के लिए किया जाता है। उसके लिए कोलतार से प्राप्त बेन्ज़ीन को ठंडे सांद्र सल्फ्यूरिक अम्ल के साथ बार-बार हिलाया जाता है जिससे जल विलेय थायोफीनसल्फोनिक अम्ल प्राप्त होता है। जब थायोफीनसल्फोनिक अम्ल को तनु हाइड्रोक्लोरिक अम्ल के साथ क्वथित किया जाता है तो $-\text{SO}_3\text{H}$ समूह को हाइड्रोजन प्रतिस्थापित कर देता है जिससे थायोफीन प्राप्त होता है।

अस्थि तेल:

अस्थियों के भंजक आसवन (destructive distillation) से प्राप्त उत्पाद। यह कार्बन, तैलीय, दुर्गन्ध युक्त द्रव होता है।

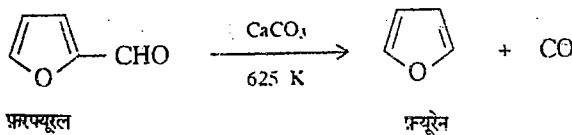
शेल तैल (shale oil):

पेट्रोलियम एक प्रकार की चट्टान (शैल) से निष्कर्षित किया जाता है जिसे शेल (shale) कहते हैं। इस चट्टान में हाइड्रोकार्बन विद्यमान रहते हैं। शेल के भंजक-आसवन से तेल प्राप्त होता है।

10.3.2 विषमचक्रीय यौगिकों का विरचन

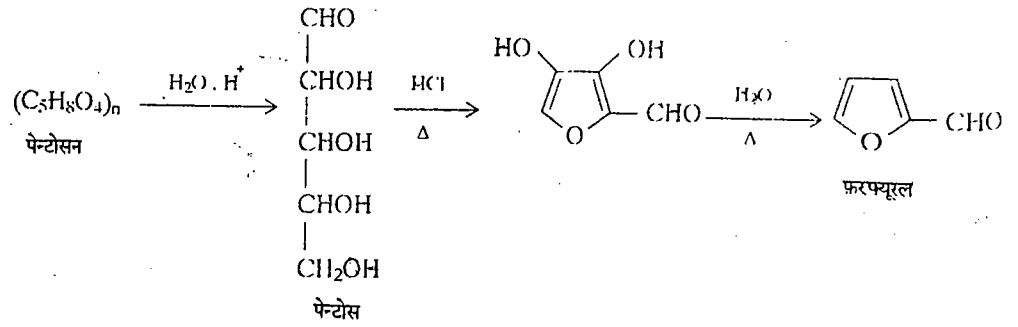
जैसाकि ऊपर बताया गया है पिरोल, फ्रयूरेन और थायोफीन को प्राकृतिक स्रोतों से प्राप्त किया जा सकता है। किन्तु वे प्राकृतिक स्रोतों से इतनी कम मात्रा में प्राप्त होते हैं कि उससे हमारी आवश्यकताओं की पूर्ति नहीं हो सकती है। अतः इन यौगिकों को बड़े पैमाने पर बनाने के लिए नीचे दी गई प्रमुख विधियों का प्रयोग किया जाता है:

i) फ्रयूरेन को फ्रफ्यूरल के विकारबोनिलन (decarbonylation) ($\text{C}=\text{O}$ समूह के निष्कासन) से प्राप्त किया जा सकता है।



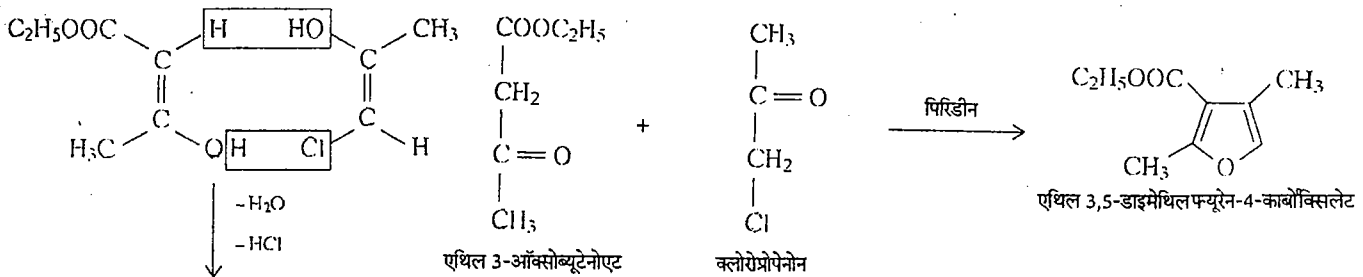
मूल बांका: हाइड्रोकार्बन और विषयचक्रीय यौगिक

फ्रफ्यूरल का उत्पादन, औद्योगिक अपशिष्ट उत्पादों के उपयोग का उत्तम उदाहरण है। धान (rice) और जई (oat) के छिलके में बहुलकों कार्बोहाइड्रेट होते हैं जिन्हें पेन्टोसन कहते हैं। इन बहुलकी पदार्थों से प्राप्त पेन्टोसों के निर्जलीकरण और तत्पश्चात् चक्रीकरण से फ्रफ्यूरल प्राप्त होता है।

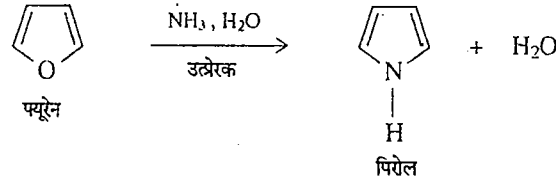


आप देख सकते हैं कि अनेक संश्लेषण प्रक्रियाओं में कीटोनी यौगिक, ईनॉल रूप द्वारा अभिक्रिया करते हैं, जैसे-

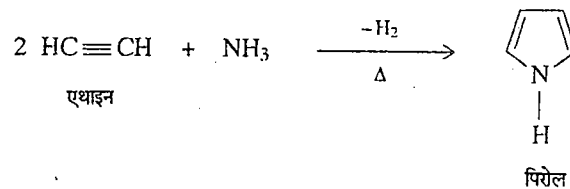
ii) प्रतिस्थापित फ्यूरेनों को प्रयोगशाला में बनाने की एक महत्वपूर्ण विधि फीस्टबेनारी संश्लेषण (Fiest-Benary synthesis) है जिसमें पिरिडीन की उपस्थिति में 2-कीटो एस्टर (β -कीटो एस्टर) और 1-हैलोकीटोन (α -हैलोकीटोन) की परस्पर अभिक्रिया की जाती है। उदाहरण के लिए, एथिल 3-ऑक्सोब्यूटेनोएट (एथिलऐसीटोऐसीटेट) के ईनॉल रूप और क्लोरोप्रोपेनोन (क्लोरोऐसीटोन) की परस्पर अभिक्रिया से एथिल 3,5-डाइमैथिलफ्यूरेन-4 कार्बोक्सिलेट प्राप्त होता है।



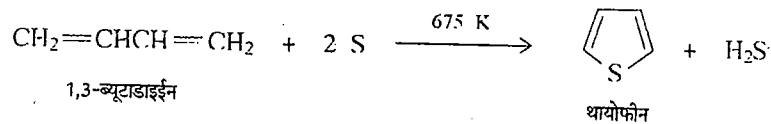
iii) पिरोल का व्यापारिक उत्पादन फ्यूरेन, अमोनिया और भाप से 675 K तापमान पर किया जाता है जिसमें ऐलुमिना को उत्प्रेरक के रूप में प्रयोग किया जाता है।



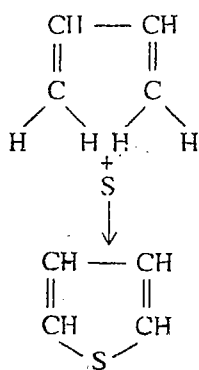
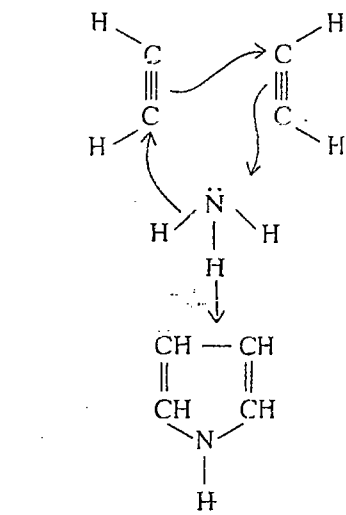
iv) एथाइन और अमोनिया के मिश्रण को लाल गरम नलिका में प्रविष्ट करने से भी पिरोल प्राप्त होता है।

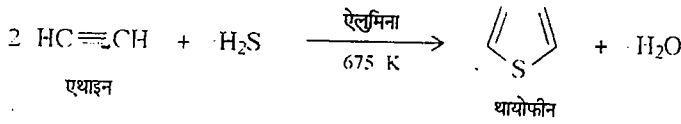


v) थायोफोन को ब्यूटेन, ब्यूटीन अथवा ब्यूटाडाईन आदि हाइड्रोकार्बनों से प्राप्त किया जाता है। 875 K पर गंधक द्वारा ब्यूटेन अथवा ब्यूटीन के विहाइड्रोजनीकरण से बना ब्यूटाडाईन संभवतः थायोफोन का पूर्वगामी (precursor) यौगिक है।

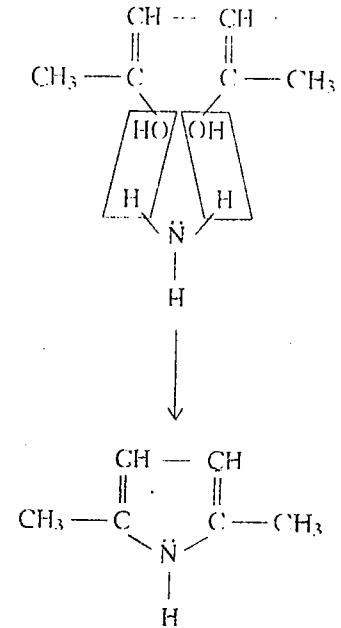
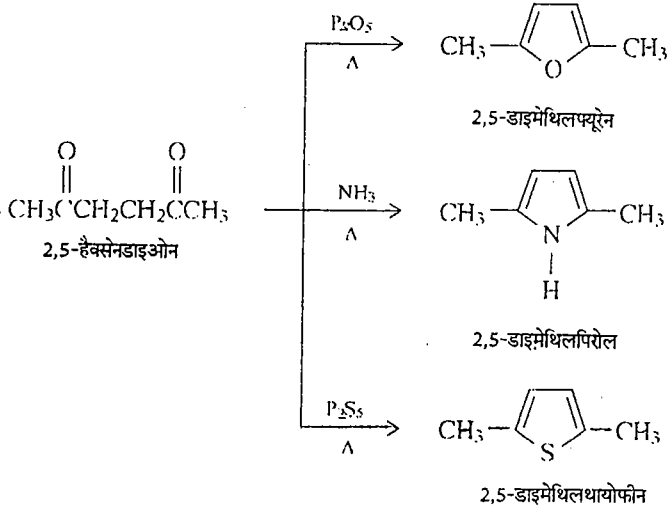


vi) एथाइन और H_2S के मिश्रण को गरम ऐलुमिना के ऊपर प्रवाहित करके भी थायोफोन को व्यापारिक मात्रा में बनाया जा सकता है।





1) इन विषमचक्रिय यौगिकों के संश्लेषण के लिए 1,4-डाइकाबोर्निल यौगिक उपयोगी आरंभिक पदार्थ हैं। यदि डाइकाबोर्निल यौगिक को P_2O_5 , ZnCl_2 आदि निर्जलीकारक के साथ गरम किया जाए तो फ्यूरेन प्राप्त होता है और यदि नाइट्रोजन अथवा गंधक के स्रोत के साथ गरम किया जाए तो क्रमशः पिरोल अथवा थायोफीन प्राप्त होते हैं। इन अभिक्रियाओं को पाल-नॉर (Paal Knorr) विधि कहते हैं।



10.3.3 पिरोल के क्षारीय लक्षण

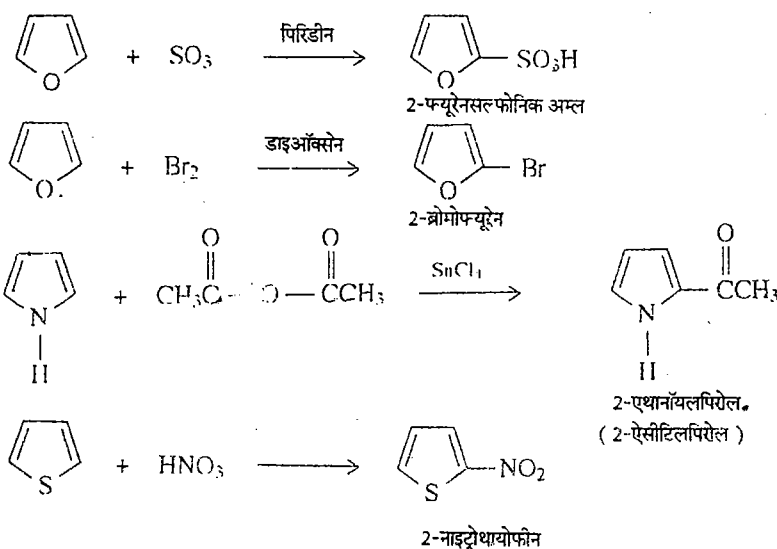
नाइट्रोजन में एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म नाइट्रोजन यौगिकों की क्षारकता के लिए उत्तरदायी होता है। पिरोल के नाइट्रोजन में भी एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म होता है इसलिए वह क्षारक की भांति क्रिया करता है। किन्तु वह अत्यंत दुर्बल क्षारक ($K_b = 2.5 \times 10^{-14}$) होता है दुर्बल क्षारीय लक्षण का कारण यह है कि नाइट्रोजन का एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म विस्थानीकृत अणु कक्षक के निर्माण में शामिल रहता है और हाइड्रोजन के साथ नया आबंध बनाने के लिए उपलब्ध नहीं रहता है। इसके अलावा अम्ल के साथ अभिक्रिया द्वारा नाइट्रोजन परमाणु के साथ यदि हाइड्रोजन का संकलन किया जाए तो फलस्वरूप प्राप्त संरचना ऐरोमैटिक नहीं रहती है। इससे पिरोल धनायन अन्तयंत अस्थायी हो जाता है जिससे पिरोल में विशेष क्षारकता नहीं होती है।

10.3.4 -पाँच सदस्यों वाले विषमचक्रिय यौगिकों की अभिक्रियाएँ

पाँच सदस्य वाले विषमचक्रिय यौगिक, इलेक्ट्रॉनस्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रिया, डील्स-ऐल्डर अभिक्रिया और वलय प्रसार अभिक्रियाएँ करते हैं।

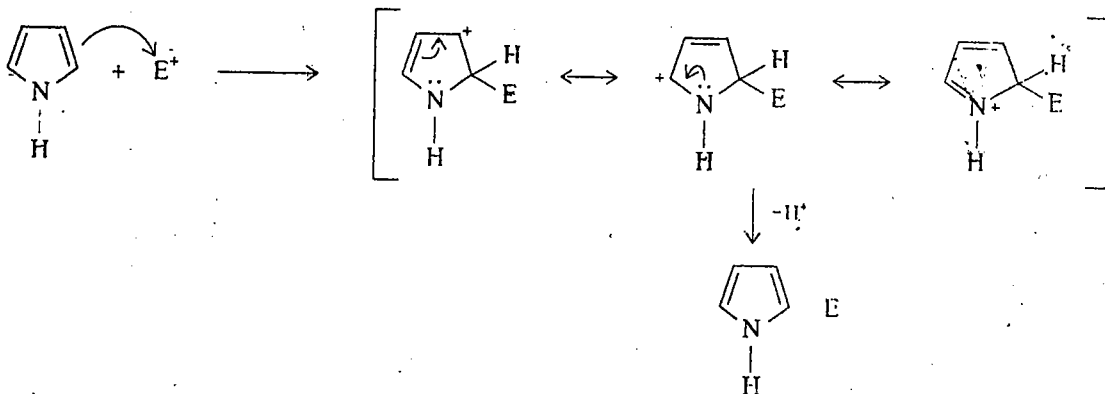
i) इलेक्ट्रॉनस्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रिया

अन्य ऐरोमैटिक यौगिकों की भांति पिरोल, फ्यूरेन और थायोफीन भी नाइट्रोजन, सल्फोनेशन, हैलोजनीकरण, फ्रीडेल-क्राफ्ट्स ऐसिलीकरण आदि इलेक्ट्रॉनस्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रियाएँ करते हैं, उदाहरण के लिए

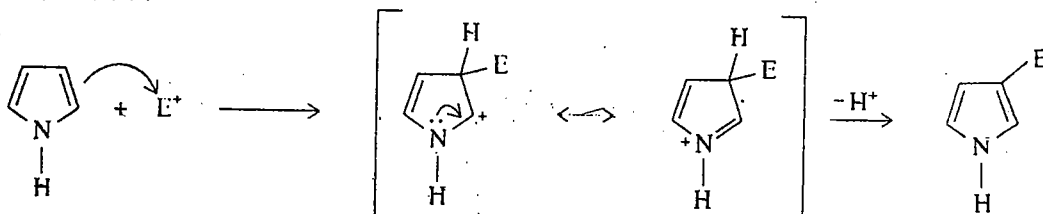


इन विषमचक्रिय यौगिकों में इलेक्ट्रॉनस्नेही का आक्रमण C-2 स्थिति पर होता है अर्थात् विषम परमाणु से अगली स्थिति पर होता है। इकाई 9 में आप पढ़ चुके हैं कि आप निम्नलिखित के आधार पर अभिविन्यास ज्ञात कर सकते हैं: ऐरोमैटिक वलय पर इलेक्ट्रॉनस्नेही अभिकर्मक का संकलन नियंत्रक चरण होता है जो इस प्रकार होता है कि सबसे स्थायी कार्बोधनायन मध्यवर्ती प्राप्त हो। आइए, इस विचार को पिरोल की अभिक्रिया के लिए लागू करें। पिरोल की 2 स्थिति में आक्रमण से प्राप्त कार्बोधनायन तीन संरचनाओं, अर्थात् I, II और III का संकर होता है जबकि स्थिति 3 में आक्रमण से प्राप्त धनायन केवल दो संरचनाओं अर्थात् IV और V का संकर होता है। स्थिति 2 में आक्रमण से संरचना III द्वारा प्राप्त कार्बोधनायन के अतिरिक्त स्थायीकरण के कारण स्थिति 2 के आक्रमण को प्रमुखता मिलती है।

C-2 पर आक्रमण



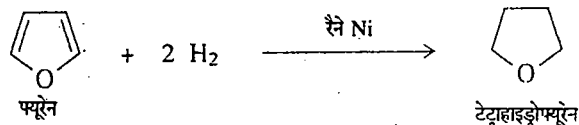
C-3 पर आक्रमण



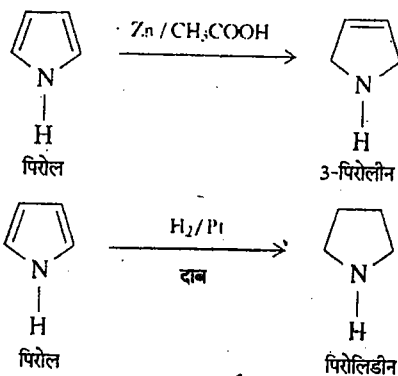
फ्यूरेन और थायोफेन में प्रतिस्थापन के अभिविन्यास की व्याख्या भी इसी प्रकार की जा सकती है।

ii) अपचयन

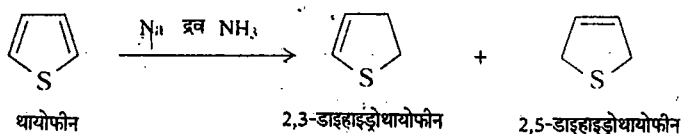
टेट्राहाइड्रोफ्यूरेन (टी.एच.एफ.) एक महत्वपूर्ण औद्योगिक विलायक है। यह रैने निकल उत्प्रेरक की उपस्थिति में फ्यूरेन के उत्प्रेरकी अपचयन द्वारा प्राप्त होता है।



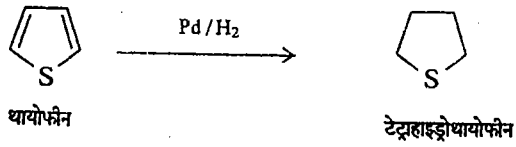
जस्ता और एथेनोइक अम्ल के साथ पिरोल के मंद अपचयन से 3-पिरोलीन (2,5-डाइहाइड्रोपिरोल) प्राप्त होता है। उत्प्रेरकी अपचयन से वलय तंत्र का पूर्णतया हाइड्रोजनीकरण हो जाता है जिससे पिरोलिडीन प्राप्त होता है।



2,3-डाइहाइड्रोथायोफेन और 2,5-डाइहाइड्रोथायोफेन को प्राप्त करने के लिए बर्च अपचयन (द्रव अमोनिया में सोडियम) का प्रयोग किया जाता है।

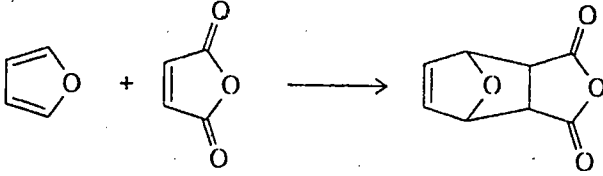


यदि पर्याप्त मात्रा में पैलेडियम का उत्प्रेरक के रूप में उपयोग किया जाए तो टेट्राहाइड्रोथायोफीन उत्पाद के रूप में प्राप्त होता है।

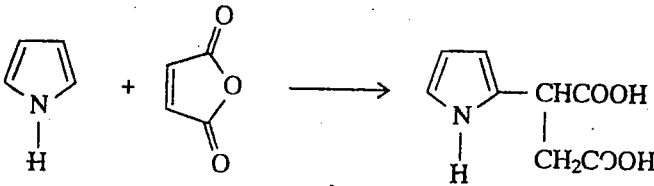


iii) डील्स-ऐल्डर अभिक्रिया

फ्यूरेन में पर्याप्त डाइ-ईन गुण होते हैं। वह मैलेइक (maleic) ऐनहाइड्राइड के साथ डील्स-ऐल्डर अभिक्रिया करके संकलन उत्पाद बनाता है।



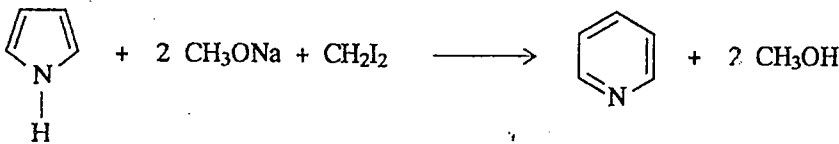
पिरोल, मैलेइक ऐनहाइड्राइड के साथ डील्स-ऐल्डर अभिक्रिया नहीं करता है बल्कि वह एक प्रतिस्थापन उत्पाद बनाता है।



थायोफीन, मैलेइक ऐनहाइड्राइड के साथ न तो डील्स-ऐल्डर अभिक्रिया करता है और न प्रतिस्थापन अभिक्रिया।

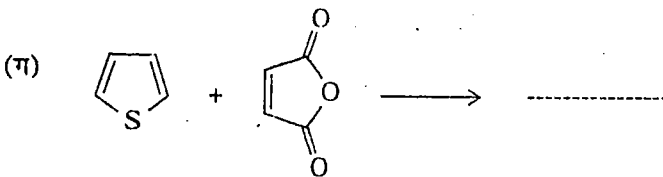
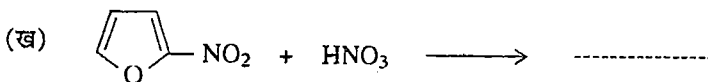
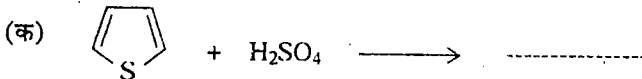
iv) वलय प्रसार अभिक्रिया

सोडियम मेथॉक्साइड और डाइआयोडोमेथेन के साथ अभिक्रिया द्वारा पिरोल के वलय का प्रसार होता है और पिरिडीन प्राप्त होता है।



बोध प्रश्न 2

बताइए कि निम्नलिखित अभिक्रियाओं में कौन-से उत्पाद प्राप्त होंगे ?

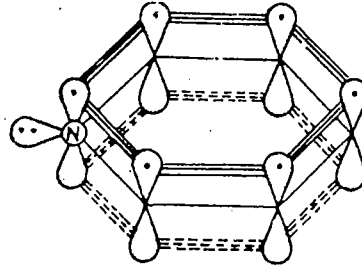


10.4 छः सदस्यों वाले विषमचक्रीय यौगिक : पिरिडीन

छः सदस्यों वाले विषमचक्रीय यौगिकों में केवल नाइट्रोजन विषमचक्रीय यौगिक, पिरिडीन, एक स्थायी ऐरोमैटिक यौगिक है। इसलिए इस इकाई में हम केवल पिरिडीन के बारे में विचार करेंगे।

पिरिडीन में छः सदस्यों वाला वलय है जिसमें पांच कार्बन परमाणु और एक नाइट्रोजन परमाणु होता है। पिरिडीन की संरचना और बेन्ज़ीन की संरचना में बहुत समानता है। पिरिडीन अणु समतलीय होता है और इसमें आबंध कोण 120° होते हैं।

सभी पांच कार्बन परमाणु और नाइट्रोजन परमाणु sp^2 -संकरित होते हैं। सभी कार्बन परमाणु और नाइट्रोजन परमाणु अपने sp^2 -कक्षकों का प्रयोग आबंधों को बनाने में करते हैं। ध्यान रहे कि नाइट्रोजन परमाणु का एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म पिरिडीन के क्षारीय लक्षणों के लिए उत्तरदायी होता है। कार्बन और नाइट्रोजन परमाणुओं के असंकरित कक्षकों के छः इलेक्ट्रॉन तीन द्वि-आबंधों के निर्माण के लिए उत्तरदायी होते हैं (चित्र 10.2)।



चित्र 10.2 : पिरिडीन का कक्षीय चित्र।

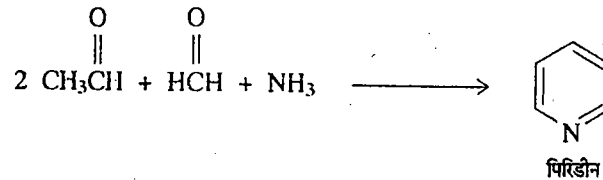
10.4.1 पिरिडीन का स्रोत

पिरिडीन, कोलतार के हल्का-तेल प्रभाज में और अस्थि तेल में पाया जाता है। यह अनेक ऐल्केलॉइडों का अपघटन-उत्पाद है। हल्के तेल का तनु सल्फ्यूरिक अम्ल के साथ उपचार करने से पिरिडीन प्राप्त होता है। तनु सल्फ्यूरिक अम्ल पिरिडीन और अन्य क्षारीय पदार्थों को घोल देता है। इस प्रकार प्राप्त विलयन को सोडियम हाइड्रॉक्साइड के साथ उदासीन किया जाता है और प्राप्त द्रव का बार-बार प्रभाजन करने पर पिरिडीन प्राप्त होता है।

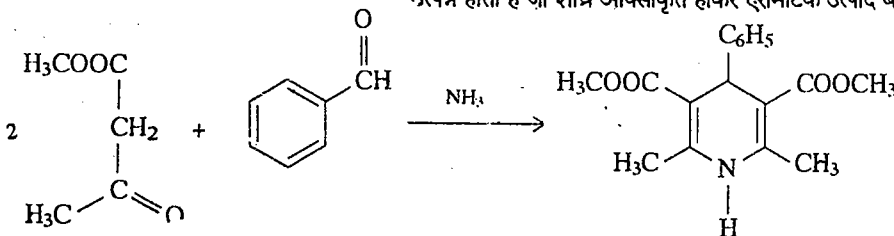
10.4.2 पिरिडीन का विरचन

पिरिडीन को निम्नलिखित विधियों द्वारा बनाया जा सकता है:

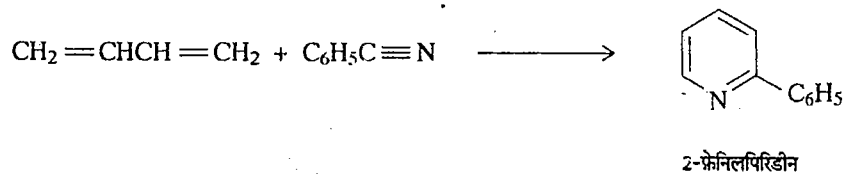
- i) अमोनिया की उपस्थिति में मेथेनैल और एथेनैल का संयोजन कर पिरिडीन को बड़े पैमाने पर बनाया जा सकता है।



- ii) प्रयोगशाला में पिरिडीन को हान्ज़श संश्लेषण (Hantzsch synthesis) द्वारा बनाया जाता है। इस विधि में अमोनिया की उपस्थिति में 2-कीटो एस्टर के दो मोल ऐल्डिहाइड के साथ संयुक्त होते हैं। आरंभ में डाइहाइड्रोपिरिडीन उत्पन्न होता है जो शीघ्र ऑक्सीकृत होकर ऐरोमैटिक उत्पाद बनाता है।



- iii) प्रतिस्थापित पिरिडीन को बनाने के लिए डील्स-ऐल्डर अभिक्रिया का उपयोग किया जाता है। इसमें बेंज़ोनाइट्राइल का डाइ-ईनस्नेही (dienophile) के रूप में प्रयोग किया जाता है।



10.4.3 पिरिडीन के क्षारीय लक्षण

पिरिडीन एक क्षारक है जिसका $K_b = 2.3 \times 10^{-9}$ होता है। इसमें sp^2 कक्षक में एक इलेक्ट्रॉन युग्म होता है जो प्रोटॉन द्वारा सहभाजन के लिए उपलब्ध रहता है। इसके विपरीत पिरोल ($K_b = 2.5 \times 10^{-14}$) प्रोटॉनों को केवल अपने ऐरोमैटिक लक्षण की कीमत पर ग्रहण कर सकता है। इसलिए पिरोल की तुलना में पिरिडीन बहुत अधिक क्षारीय होती है।

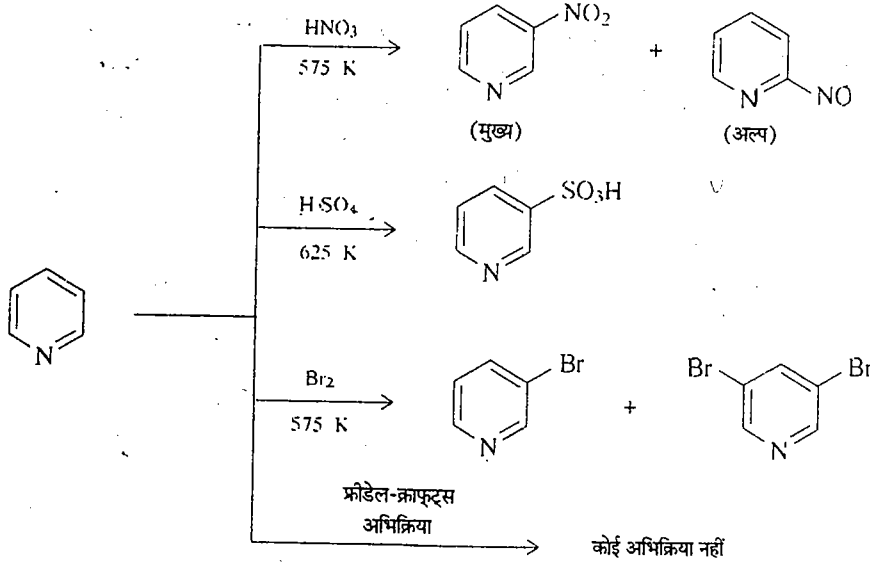
किन्तु पिरिडीन ऐल्किलऐमीनों ($K_b = 10^{-14}$) की तुलना में बहुत कम क्षारीय होती है। इसका कारण यह है कि ऐल्किलऐमीनों के sp^3 -संकरित नाइट्रोजन परमाणु की तुलना में पिरिडीन का sp^2 -संकरित नाइट्रोजन परमाणु बहुत अधिक इलेक्ट्रॉनरुद्ध होता है। फलस्वरूप पिरिडीन का एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म ऐल्किलऐमीनों की तुलना में अधिक मात्रा में उपलब्ध रहता है और प्रोटॉनीकरण के लिए कम उपलब्ध रहता है।

10.4.4 पिरिडीन की अभिक्रियाएँ

पिरिडीन इलेक्ट्रॉनस्नेही और नाभिकस्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रियाएँ करता है।

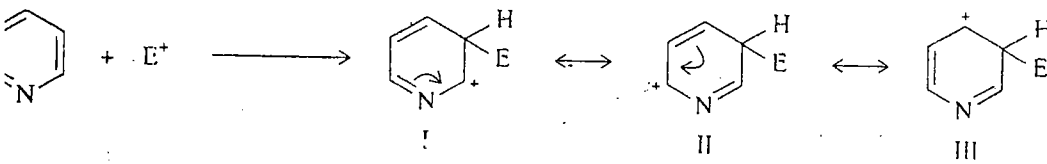
i) इलेक्ट्रॉनस्नेही प्रतिस्थापन

पिरिडीन वलय इलेक्ट्रॉनस्नेही प्रतिस्थापन के लिए निष्क्रिय होता है क्योंकि विद्युत ऋणात्मक नाइट्रोजन परमाणु वलय इलेक्ट्रॉनों को अपनी ओर आकर्षित करता है। प्रोटॉनीकरण द्वारा यह प्रभाव बढ़ जाता है क्योंकि प्रोटॉनीकरण अम्लीय परिस्थितियों में होता है। इसका नाइट्रोजन, सल्फोनेशन और हैलोजनीकरण केवल प्रबल परिस्थितियों में होता है और उस पर भी उत्पाद कम मात्रा में प्राप्त होते हैं। यह फ्रीडेल-क्राफ्ट्स अभिक्रिया बिल्कुल नहीं करता है।

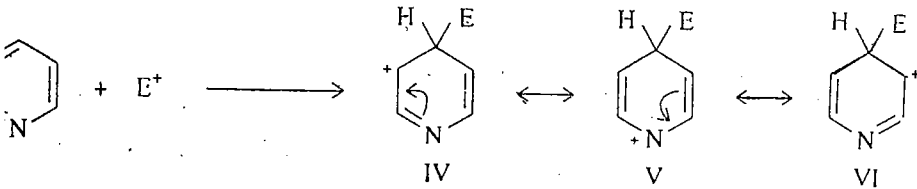


प्रतिस्थापन मुख्य रूप से 3- (अथवा β) स्थिति पर होता है क्योंकि इस स्थिति में प्रतिस्थापन से प्राप्त संक्रमण अवस्था ऊर्जा की दृष्टि से अधिक अनुकूल होती है। 3-स्थिति पर आक्रमण के कारण प्राप्त मध्यवर्ती धन आवेशित स्पीशीज़ I से III अनुनाद संरचनाओं द्वारा स्थायीकृत होती है।

C-3 पर आक्रमण



C-4 पर आक्रमण

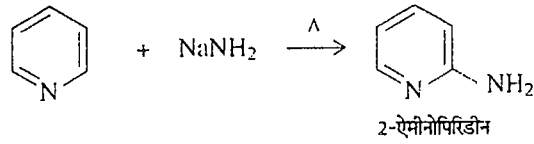


यदि इलेक्ट्रॉनस्नेही 4-स्थिति पर आक्रमण करता है तो धनात्मक स्पीशीज़ प्राप्त होती है जिसे IV, V और VI, तीन अनुनाद संरचनाओं द्वारा निरूपित किया जा सकता है। एक अनुनाद संरचना (V) में धन आवेश, विद्युत ऋणात्मक नाइट्रोजन परमाणु पर होता है। इससे संक्रमण अवस्था की ऊर्जा बहुत बढ़ जाती है। इसलिए मध्यवर्ती V अस्थायी होता है। फलस्वरूप 4-स्थिति पर आक्रमण विशेष रूप से मंद होता है। जब इलेक्ट्रॉनस्नेही 3-स्थिति पर आक्रमण करता है तो ऐसी कोई संरचना नहीं बनती है इसलिए प्रतिस्थापन मुख्यतः 3-स्थिति पर होता है।

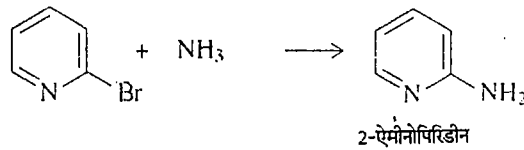
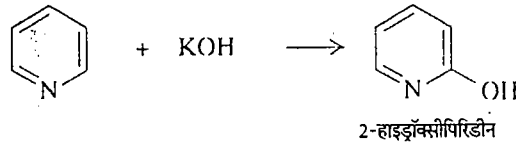
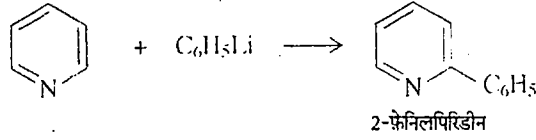
2-स्थिति पर आक्रमण 4-स्थिति पर आक्रमण के समान है। यह ठीक उसी प्रकार है जिस प्रकार बेन्ज़ीन श्रेणी में ऑर्थो आक्रमण और पैरा आक्रमण में समानता होती है।

ii) नाभिकस्नेही प्रतिस्थापन

इलेक्ट्रॉन अपनयक नाइट्रोजन परमाणु की उपस्थिति के कारण नाभिकस्नेही प्रतिस्थापन के लिए पिरिडीन की अभिक्रियाशीलता इतनी अधिक होती है कि एमाइड ऋणायन द्वारा प्रबल क्षारीय हाइड्राइड आयन, H^- , को भी विस्थापित किया जा सकता है जैसाकि नीचे अभिक्रिया में दिखाया गया है।

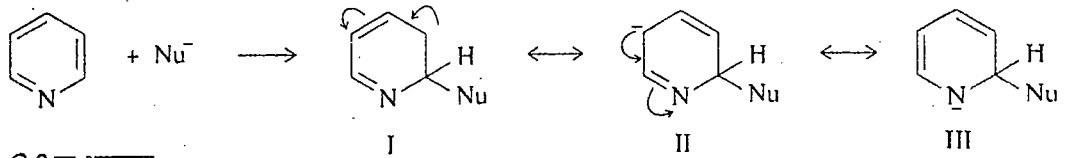


पिरिडीन की अन्य प्ररूपी नाभिकस्नेही अभिक्रियाएँ इस प्रकार हैं:

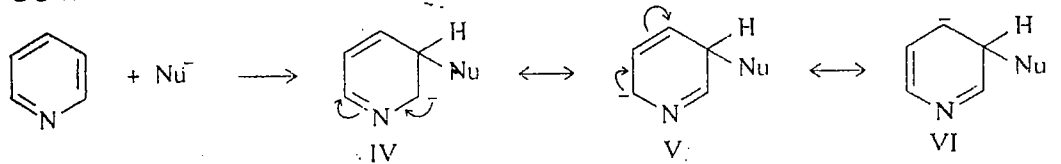


अब हमने केवल 2-स्थिति पर नाभिकस्नेही प्रतिस्थापन को दिखाया है यद्यपि इस प्रकार का प्रतिस्थापन 2 और 4 दोनों स्थितियों में होते हैं। इसकी व्याख्या निम्नलिखित संरचनाओं द्वारा की जा सकती है:

C-2 पर आक्रमण



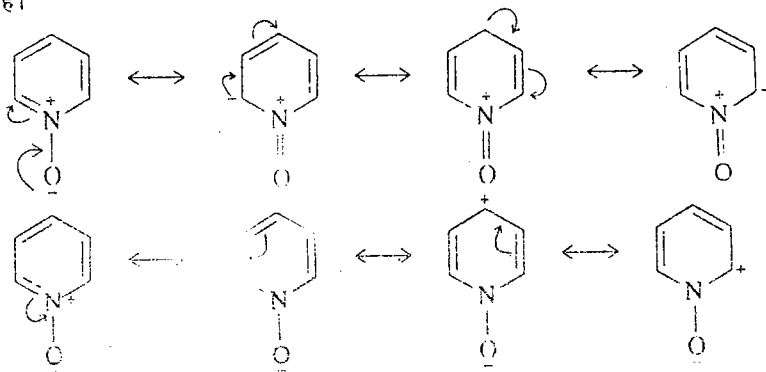
C-3 पर आक्रमण



केवल 2-स्थिति पर नाभिकस्नेही के आक्रमण से अनुनाद संरचना III प्राप्त होती है जिसमें ऋण आवेश विद्युत ऋणात्मक नाइट्रोजन परमाणु पर रहता है। यह ऊर्जा की दृष्टि से अनुकूल होता है। इसी प्रकार का तर्क 4-स्थिति पर नाभिकस्नेही के आक्रमण के लिए दिया जा सकता है। इस प्रकार नाभिकस्नेही का आक्रमण वरणात्मकतः पिरिडीन वलय की 2- और 4-स्थितियों में होता है।

iii) N-ऑक्साइड

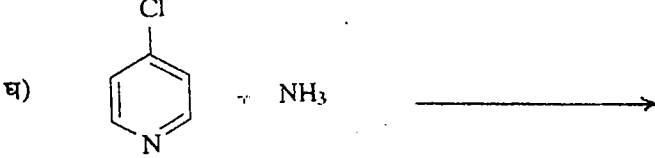
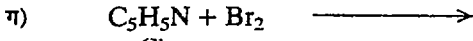
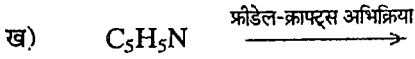
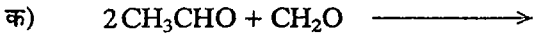
जब पिरिडीन को परएथेनोइक अम्ल अथवा परबेन्जोइक अम्ल आदि किसी परअम्ल के साथ अभिक्रिया की जाती है तो वह पिरिडीन N-ऑक्साइड में परिवर्तित हो जाता है। इसे निम्नलिखित संरचनाओं के अनुनाद संकर के रूप में व्यक्त किया जा सकता है।



उपर्युक्त संरचनाओं में से कुछ में विभिन्न वलय स्थितियों पर इलेक्ट्रॉन घनत्व घट जाता है जबकि दूसरी स्थितियों पर बढ़ जाता है। यह देखा गया है कि इलेक्ट्रॉनस्नेही और नाभिकस्नेही दोनों प्रकार के अभिकर्मकों के प्रति पिरिडीन की तुलना में पिरिडीन N-ऑक्साइड अधिक क्रियाशील होता है।

बोध प्रश्न 3

बताइए कि निम्नलिखित अभिक्रियाओं से कौन से उत्पाद प्राप्त होंगे?



10.5 सारांश

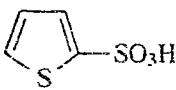
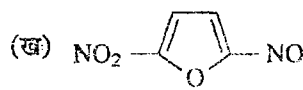
- फ्यूरेन, पिरोल, थायोफीन और पिरिडीन विषमचक्रीय यौगिक हैं।
- विषमचक्रीय यौगिक साधारणतया कोलतार और अस्थि तेल में पाए जाते हैं।
- पिरोल दुर्बल क्षारक की भांति कार्य करता है। उसका K_b मान 2.5×10^{-14} है। पिरोल की अपेक्षा पिरिडीन प्रबल क्षारक है और उसका K_b मान 22.5×10^{-14} है। किन्तु ऐलिफैटिक ऐमीनों की तुलना में पिरिडीन दुर्बल क्षारक होता है।
- पाँच सदस्यों वाले विषमचक्रीय यौगिकों को पाल-नॉर विधि और कुछ अन्य विधियों द्वारा बनाया जा सकता है।
- पाँच सदस्यों वाले विषमचक्रीय यौगिक, इलेक्ट्रॉनस्नेहा प्रतिस्थापन, अपचयन और वलय प्रसार अभिक्रियाएँ करते हैं।
- पिरिडीन हनज़श संश्लेषण, डील्स-ऐल्डर अभिक्रिया तथा मेथेनैल और एथेनैल के संयोजन से बनाया जा सकता है।
- इलेक्ट्रॉनस्नेही प्रतिस्थापन मुख्यतः 2-स्थिति पर होता है।
- पिरिडीन, इलेक्ट्रॉनस्नेही और नाभिकस्नेही प्रतिस्थापन दोनों अभिक्रियाएँ करता है।
- पिरिडीन में इलेक्ट्रॉनस्नेही प्रतिस्थापन प्रमुख रूप से 3-स्थिति पर होता है जबकि नाभिकस्नेही प्रतिस्थापन प्रमुख रूप से 2-और 4-स्थितियों पर होता है।

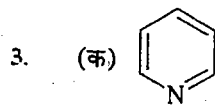
10.6 अंत में कुछ प्रश्न

1. निम्नलिखित यौगिकों को क्षारीय प्रबलता के बढ़ते क्रम में लिखिए: पिरिडीन, पिरोल, और ऐलिफैटिक ऐमीन।
2. फ्यूरेन की निम्नलिखित यौगिकों के साथ अभिक्रिया से प्राप्त उत्पादों की संरचना लिखिए —
(क) मैलेइक ऐनहाइड्राइड (ख) उत्प्रेरकी अपचयन (ग) $\text{CH}_3\text{COO}^- \text{NO}_2^+$ (घ) SO_3 , पिरिडीन।
3. यदि किसी अभिक्रिया में इलेक्ट्रॉनस्नेही E^+ , पिरिडीन की 2-स्थिति पर अग्रक्रमण करे तो उत्पन्न मध्यवर्ती की अन्नाद संरचनाएँ लिखिए।

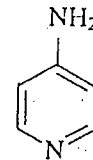
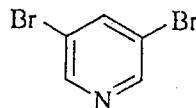
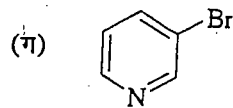
10.7 उत्तर

बोध प्रश्न

1. (क) 1,2-ऑक्साज़ोल (ग) 1,3-थायाज़ोल
(ख) 1,2-डायोज़ोल (घ) 1,2-डायोज़ोन
2. (क)  (ख) 
(ग) कोई अभिक्रिया नहीं

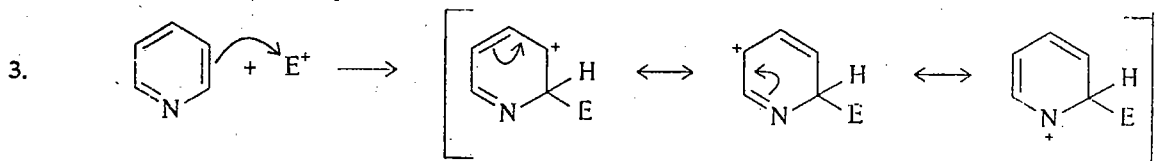
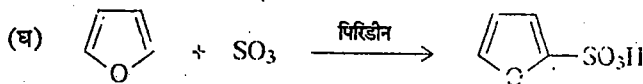
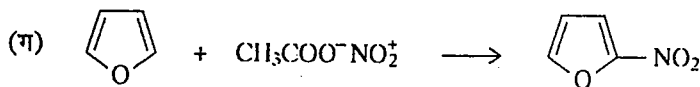
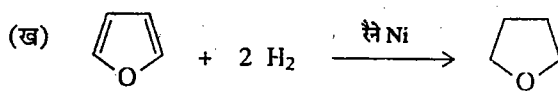
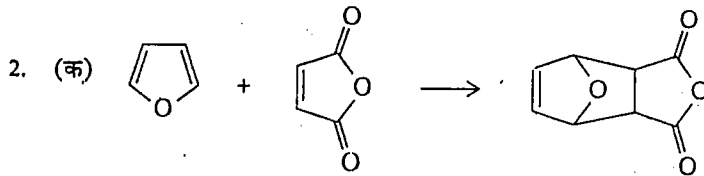


(ख) कोई अभिक्रिया नहीं



अंत में कुछ प्रश्न

1. ऐलिफैटिक ऐमीन > पिरिडीन > पिरोल



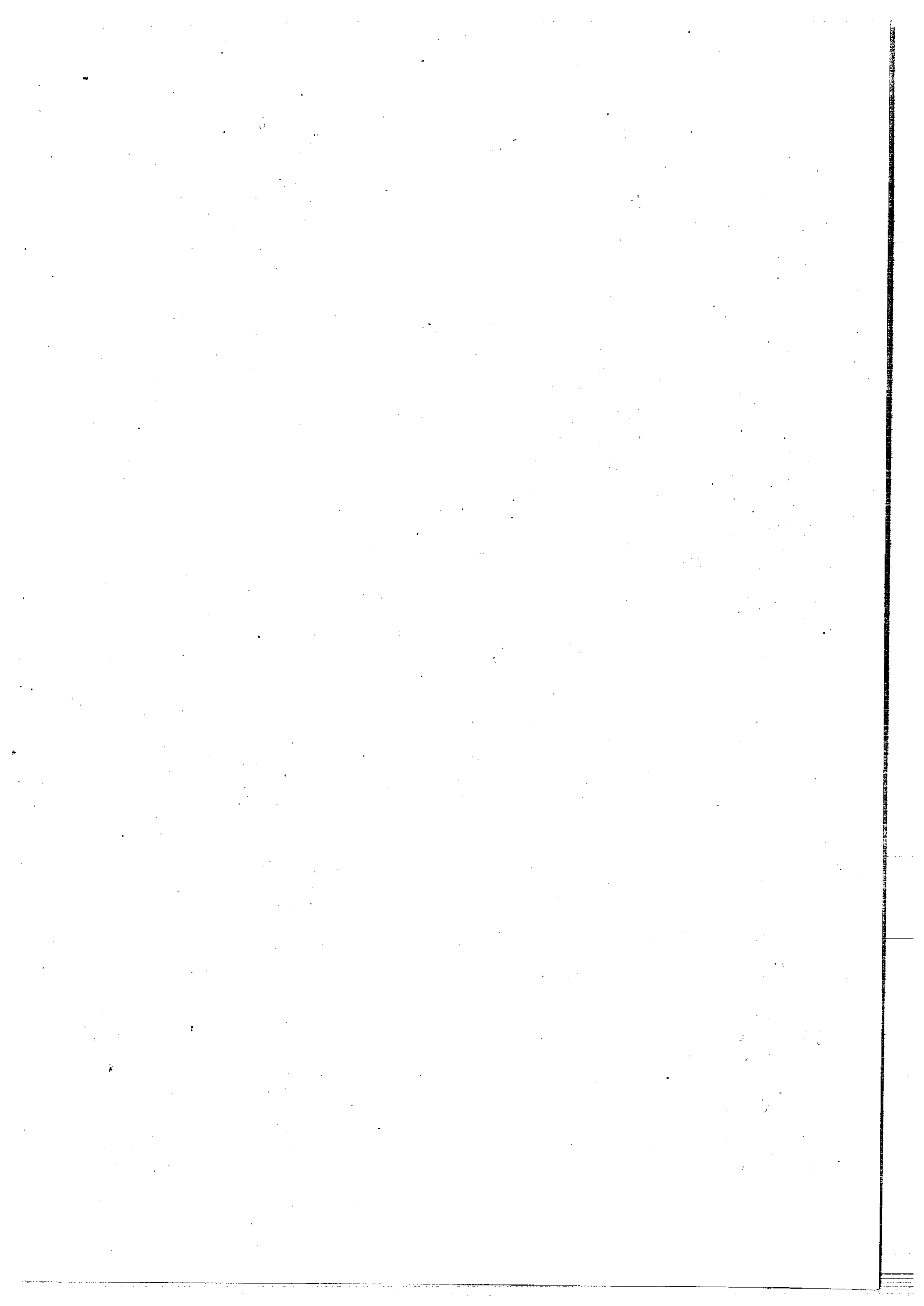
कुछ उपयोगी पुस्तकें

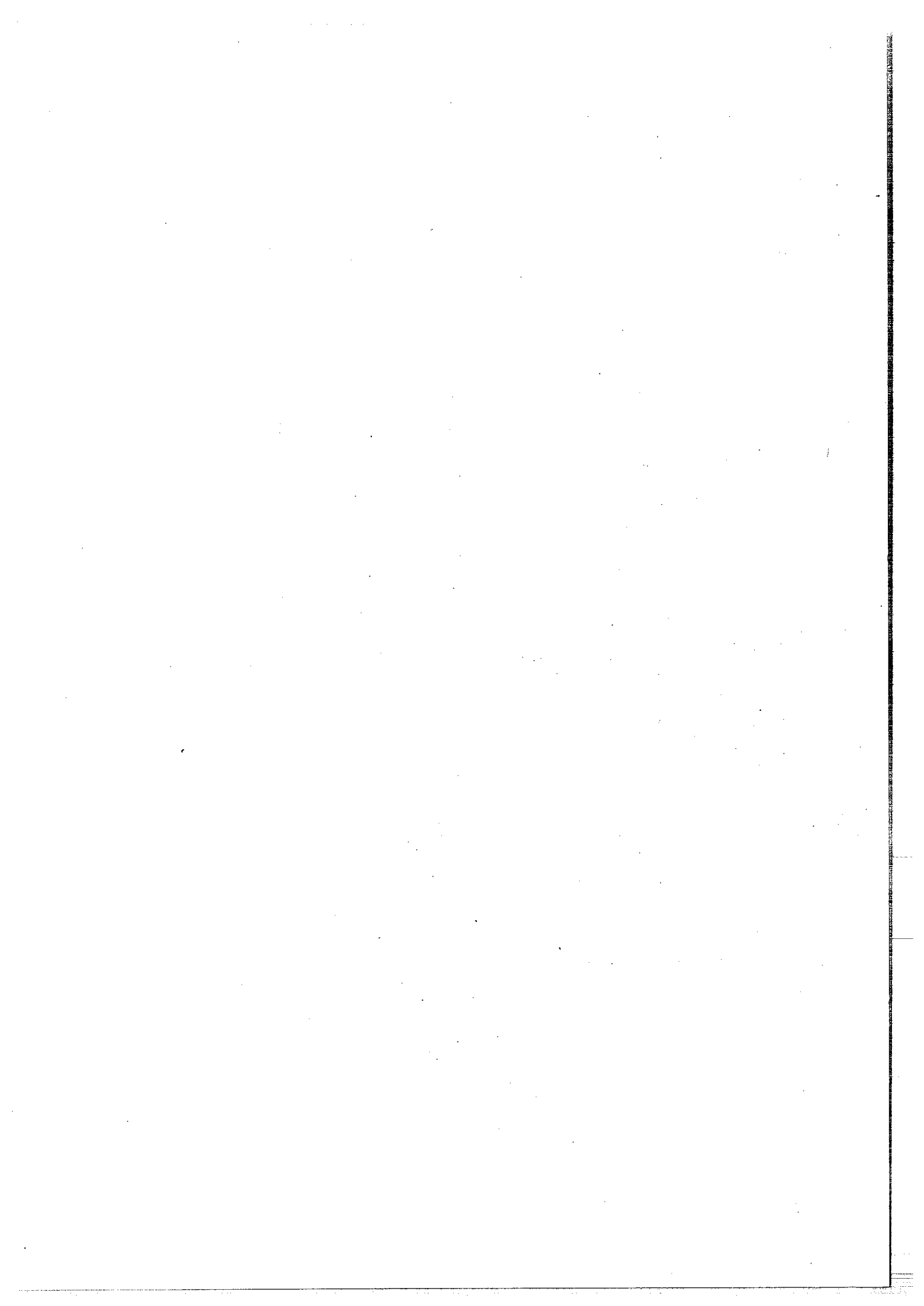
ENGLISH

1. Organic Chemistry, 6th edition; by R.T. Morrison and R.N. Boyd; Prentice-Hall of India Pvt. Ltd.
2. Text book of Organic Chemistry, 2nd edition; by Lloyd N. Ferguson. Affiliated East-West Press Pvt. Ltd.
3. Organic Chemistry, Vol. I and II; by S.M. Mukherji, S.P. Singh and R.P. Kapoor; Wiley Eastern Ltd.
4. Text book of Organic Chemistry, 24th edition; by P.L. Soni and H.M. Chawla; Sultan Chand and Sons.

हिन्दी

1. कार्बनिक रसायन, पी.एल. सोनी, भाग I और II, सुलतान चन्द एंड सन्स।







उत्तर प्रदेश
राजर्षि टण्डन मुक्त विश्वविद्यालय

UGCHE-05

कार्बनिक रसायन

खंड

3

हाइड्रोकार्बनों के व्युत्पन्न-I

इकाई 11	
हैलोजन व्युत्पन्न	5
इकाई 12	
ऐल्कोहॉल और फीनॉल	31
इकाई 13	
ईथर और ऐल्कोहॉलों तथा ईथरों के गंधक अनुरूप	63
इकाई 14	
ऐल्डिहाइड और कीटोन	76

खंड 3 का परिचय

इस पाठ्यक्रम के पहले खंड में हमने कार्बनिक रसायन की मूल धारणाओं से आपका परिचय करवाया। दूसरे खंड में आपने हाइड्रोकार्बनों और विषमचक्र, यौगिकों के बारे में पढ़ा। ये यौगिक अनेक प्रकार के कार्बनिक यौगिकों के लिए मूल ढाँचा प्रस्तुत करते हैं।

इस खंड में अब उन कार्बनिक यौगिकों का अध्ययन करेंगे जिनमें :

- कार्बन-हैलोजन आबंध होते हैं, अर्थात् हाइड्रोकार्बनों के हैलोजन व्युत्पन्न।
- कार्बन-ऑक्सीजन एकल-आबंध होते हैं, अर्थात् ऐल्कोहॉल, फीनाॅल और ईथर।
- कार्बन-गंधक एकल-आबंध होते हैं अर्थात् थाइओल और सल्फाइड, और
- कार्बन-ऑक्सीजन द्वि-आबंध होते हैं अर्थात् ऐल्डिहाइड और कीटोन।

इस खंड में चार इकाइयाँ हैं। इकाई 11 में हैलोजन व्युत्पन्नों के रसायन की चर्चा की गई है। इस इकाई में हम आपका ध्यान नाभिक स्नेही प्रतिस्थापन और विलोपन आदि महत्वपूर्ण अभिक्रियाओं पर केंद्रित करेंगे।

इकाई 12 में ऐल्कोहॉलों और फीनाॅलों पर विचार किया गया है। ऐल्कोहॉल में $-OH$ समूह ऐल्केन कार्बन परमाणु के साथ आवंधित रहता है जबकि फीनाॅल में $-OH$ समूह, ऐरोमैटिक वलय के कार्बन परमाणु के साथ आवंधित रहता है। इस इकाई में हम ऐल्कोहॉलों और फीनाॅलों को प्रयोगशाला में तथा औद्योगिक पैमाने पर बनाने की विधियों की चर्चा करेंगे। दुर्बल अम्लों के रूप में भी ऐल्कोहॉलों और फीनाॅलों की चर्चा की जाएगी तथा उनके रासायनिक गुणधर्मों के उदाहरण भी दिए जाएंगे।

इकाई 13 में ईथरों, और ऐल्कोहॉलों तथा ईथरों के गंधक अनुरूपों (analogues) के संबंध में विचार किया जाएगा। इस इकाई में पहले हम विभिन्न प्रकार के ईथरों और उन्हें बनाने की विधियों के बारे में पढ़ेंगे। तत्पश्चात् उसके भौतिक, स्पेक्ट्रमी और रासायनिक गुणधर्मों की चर्चा करेंगे। थाइओल और सल्फाइडों का भी संक्षिप्त परिचय दिया जाएगा।

ऐल्डिहाइडों और कीटोनों के रसायन की चर्चा इकाई 14 में की गई है। इस इकाई में आप पहले ऐल्डिहाइडों और कीटोनों को बनाने की विधियों के बारे में पढ़ेंगे और उसके बाद कार्बोनिल समूह की अभिलाक्षणिक अभिक्रियाओं की चर्चा की जाएगी। अंत में ऐल्डिहाइडों और कीटोनों के औद्योगिक उपयोगों और उन्हें पहचानने की विधियों पर विचार किया जाएगा।

इस खंड में हमने आई.यू.पी.ए.सी नामों को अपनाया है। पर कुछ मुख्य कार्बनिक यौगिकों के सामान्य नाम अब भी काफी प्रचलित हैं। अतः आई.यू.पी.ए.सी नामों के साथ-साथ हमने कोष्ठकों में सामान्य नाम भी दिए हैं।

उद्देश्य

इस खंड के अध्ययन के बाद आप,

- हैलोजन व्युत्पन्नों, ऐल्कोहॉलों, फीनाॅलों, ईथरों ऐल्डिहाइडों और कीटोनों का वर्गीकरण कर सकेंगे तथा उनकी संरचना बता सकेंगे, और
 - उन्हें बनाने की विधियों की रूपरेखा प्रस्तुत कर सकेंगे,
 - उसके भौतिक और स्पेक्ट्रमी गुणधर्मों का उल्लेख कर सकेंगे,
 - उनकी अभिक्रियाओं का वर्णन कर सकेंगे,
 - उनके औद्योगिक उपयोगों का उल्लेख कर उन्हें सूचीबद्ध कर सकेंगे,
 - उनकी प्रयोगशाला में पहचान करने की विधियों का वर्णन कर सकेंगे,
- हैलोजन व्युत्पन्नों और ऐल्कोहॉलों के नाभिक स्नेही प्रतिस्थापन और विलोपन अभिक्रियाओं की क्रियाविधि (mechanism) की व्याख्या कर सकेंगे, और
- ऐल्डिहाइडों और कीटोनों के कार्बोनिल समूह पर नाभिकस्नेही संकलन अभिक्रिया की क्रियाविधि की व्याख्या कर सकेंगे।

इकाई 11 हैलोजन व्युत्पन्न

इकाई की रूपरेखा

- 11.1 प्रस्तावना
उद्देश्य
- 11.2 हैलोजन व्युत्पन्नों का वर्गीकरण
- 11.3 हैलोजन व्युत्पन्नों को बनाने की विधियाँ
ऐल्किल हैलाइड
ऐरिल हैलाइड
एथेनिल हैलाइड
- 11.4 हैलोजन व्युत्पन्नों की संरचना और गुणधर्म
हैलोजन व्युत्पन्नों की संरचना
हैलोजन व्युत्पन्नों के भौतिक गुणधर्म
हैलोजन व्युत्पन्नों के स्पेक्ट्रमी गुणधर्म
ऐल्किल हैलाइडों के रासायनिक गुणधर्म
ऐरिल और एथेनिल हैलाइडों के रासायनिक गुणधर्म
- 11.5 कार्ब-धात्विक यौगिक
- 11.6 पॉलिहैलोजन व्युत्पन्न
डाइहैलोजन व्युत्पन्न
ट्राइहैलोजन व्युत्पन्न
- 11.7 हैलोजन व्युत्पन्नों के उपयोग
- 11.8 प्रयोगशाला में पहचान करना
- 11.9 सारांश
- 11.10 अंत में कुछ प्रश्न
- 11.11 उत्तर

11.1 प्रस्तावना

खंड 2 में हाइड्रोकार्बनों और कुछ विषमचक्रीय यौगिकों को बनाने की विधियों और अभिक्रियाओं का उल्लेख किया गया है। इस इकाई में और आगामी इकाइयों में हाइड्रोकार्बनों के कुछ व्युत्पन्नों का अध्ययन किया जाएगा।

किसी हाइड्रोकार्बन के एक अथवा अधिक हाइड्रोजन परमाणुओं को हैलोजन परमाणुओं (F, Cl, Br अथवा I) द्वारा प्रतिस्थापित करने से हैलोजन व्युत्पन्न प्राप्त होते हैं। ये यौगिक प्रयोगशाला और उद्योगों में प्रयुक्त होने वाले महत्वपूर्ण विलायक हैं और दूसरे कार्बनिक यौगिकों के संश्लेषण में मध्यवर्ती (intermediate) का काम करते हैं। अनेक क्लोरोहाइड्रोकार्बनों का कीटनाशी (insecticide) के रूप में विशेष महत्व है। यद्यपि प्रकृति में पाए जाने वाले हैलोजन व्युत्पन्नों की संख्या बहुत कम है, फिर भी, आप थायरोक्सिन से भलीभाँति परिचित हैं, जो प्रकृति में पाया जाने वाला थाइराइड हार्मोन है।

इस इकाई में हम हैलोजन व्युत्पन्नों के रसायन का विस्तारपूर्वक अध्ययन करेंगे। पहले हैलोजन व्युत्पन्नों का वर्गीकरण किया जाएगा और बाद में उन्हें बनाने की विधियों की चर्चा की जाएगी। हैलोजन यौगिकों की अभिक्रियाशीलता की चर्चा की जाएगी और हम अपना ध्यान विशेष रूप से नाभिकसेही प्रतिस्थापन और विलोपन अभिक्रियाओं पर केंद्रित करेंगे। अंत में हम हैलोजन व्युत्पन्नों के उपयोग और उन्हें पहचानने की विधियों का वर्णन करेंगे।

उद्देश्य

इस इकाई के अध्ययन के बाद आप,

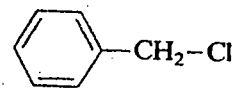
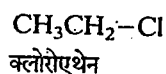
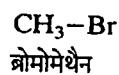
- हैलोजन व्युत्पन्नों का वर्गीकरण कर सकेंगे,
- ऐल्किल हैलाइडों, क्लोरोबेन्ज़ीन और क्लोरोएथेन को बनाने की विधियों को बता सकेंगे,
- हैलोजन व्युत्पन्नों के भौतिक और स्पेक्ट्रमी गुणधर्मों को स्पष्ट रूप से बता सकेंगे,
- हैलोजन व्युत्पन्नों की अभिक्रियाओं, विशेष रूप से नाभिकसेही प्रतिस्थापन और विलोपन अभिक्रियाओं का वर्णन कर सकेंगे,
- नाभिकसेही प्रतिस्थापन अभिक्रियाओं में ऐल्किल, एथेनिल, ऐरिल और बेन्ज़िल हैलाइडों की अभिक्रियाशीलता में अंतर बता सकेंगे,

- कार्ब-धात्विक यौगिकों और बहु-हैलोजन व्युत्पन्नों के रसायन का वर्णन कर सकेंगे,
- हैलोजन व्युत्पन्नों के औद्योगिक उपयोगों को सूचीबद्ध कर उनका वर्णन कर सकेंगे, और
- हैलोजन व्युत्पन्नों की प्रयोगशाला में पहचान करने की विधियों का उल्लेख कर सकेंगे।

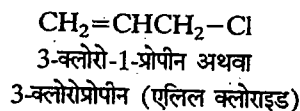
11.2 हैलोजन व्युत्पन्नों का वर्गीकरण

जिस हाइड्रोकार्बन अवशिष्ट के साथ हैलोजन परमाणु जुड़ा होता है उसके स्वभाव के अनुसार हैलोजन व्युत्पन्नों को आसानी से तीन वर्गों में विभाजित किया जा सकता है। ये हैं — (i) ऐल्किल हैलाइड (ii) ऐरिल हैलाइड और (iii) एथेनिल हैलाइड। जिन यौगिकों में हैलोजन परमाणु किसी ऐल्किल समूह अथवा प्रतिस्थापित ऐल्किल समूह के साथ आबंधित रहता है, उन्हें ऐल्किल हैलाइड कहते हैं। जिन यौगिकों में ऐरोमैटिक वलय (ring) का एक हाइड्रोजन परमाणु किसी हैलोजन परमाणु द्वारा प्रतिस्थापित होता है उन्हें ऐरिल हैलाइड कहते हैं। अंत में वे यौगिक जिनमें हैलोजन परमाणु ऐसे कार्बन परमाणु के साथ संलग्न रहता है, जो द्वि-आबंध द्वारा अन्य कार्बन परमाणु के साथ संयुक्त रहता है, उन्हें एथेनिल (वाइनिलिक अथवा वाइनिल) हैलाइड कहते हैं। कुछ उदाहरण नीचे दिए गए हैं :

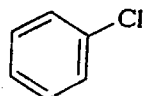
ऐल्किल हैलाइड (R-X)



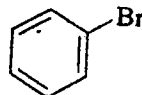
(क्लोरोमेथिल) बेन्ज़ीन
(बेन्ज़िल क्लोराइड)



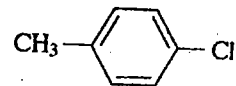
ऐरिल हैलाइड (Ar-X)



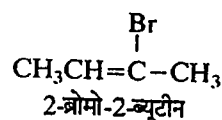
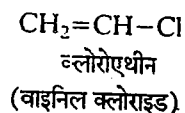
क्लोरोबेन्ज़ीन



ब्रोमोबेन्ज़ीन

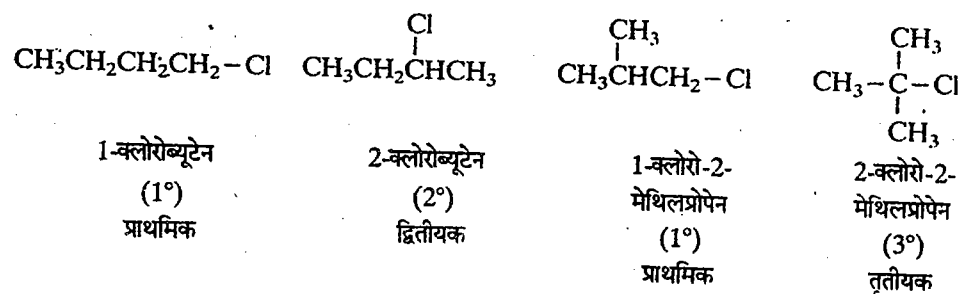


1-क्लोरो-4 मेथिलबेन्ज़ीन
(p-क्लोरोटॉलूईन)

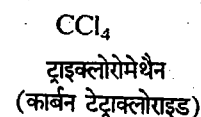
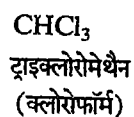
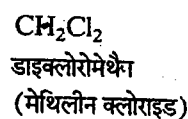


अणु में विद्यमान हैलोजन परमाणुओं की संख्या के अनुसार हैलोजन व्युत्पन्न मोनो, डाइ, ट्राइ आदि प्रतिस्थापन उत्पाद (substitution products) हो सकते हैं। ऐल्किल हैलाइडों के मोनो हैलोजन व्युत्पन्नों को प्राथमिक (1°), $-\text{CH}_2-\text{X}$; द्वितीयक (2°), $-\text{CH}-\text{X}$ और तृतीयक (3°), $-\text{C}-\text{X}$ किस्मों में उपविभाजित किया जाता है जो

अणु में ऐल्किल समूह के स्वभाव पर अथवा अणु में हैलोजन परमाणु की स्थिति पर निर्भर करता है। उदाहरण के लिए, $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ अणु-सूत्र निम्नलिखित चार समावयवी हैलोजन व्युत्पन्नों को निरूपित करता है :



डाइ-, ट्राइ-, टेट्राक्लोरोमेथेन क्रमशः डाइ-, ट्राइ-, और टेट्राहैलोजन व्युत्पन्नों के उदाहरण हैं।

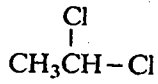


ये हैलोजन व्युत्पन्न, अधुवी और अल्पधुवी पदार्थों के लिए उत्तम विलायक होते हैं।

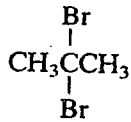
ऐल्किल हैलाइडों के डाइहैलोजन व्युत्पन्नो को दो वर्गों में उप-विभाजित किया जा सकता है :

हैलोजन व्युत्पन्न

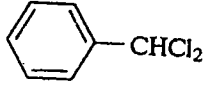
- i) युग्मी डाइहैलाइड (geminal dihalides) : इनमें दोनों हैलोजन परमाणु एक ही कार्बन के साथ जुड़े रहते हैं अर्थात् वे युग्मी स्थिति (geminal position) में होते हैं। युग्मी हैलाइडों को ऐल्किलिडीन हैलाइड भी कहते हैं।



1,1-डाइक्लोरोएथेन
(एथिलिडीन डाइक्लोराइड)

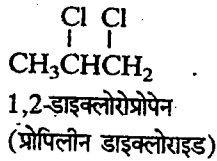
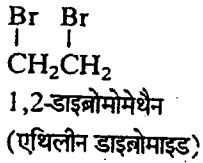


2,2-डाइब्रोमोप्रोपेन
(आइसो प्रोपिलिडीन-1-डाइब्रोमाइड)



डाइक्लोरोमेथिल बेन्ज़ीन
(बेन्ज़िलिडीन क्लोराइड अथवा बेन्ज़ल क्लोराइड)

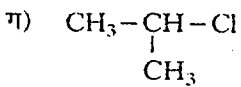
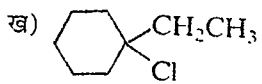
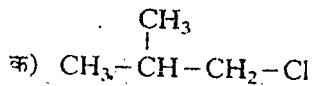
- ii) संनिध डाइहैलाइड (vicinal dihalide) : जब दो हैलोजन परमाणु, संलग्न कार्बन परमाणुओं के साथ जुड़े रहते हैं तो उन्हें संनिध स्थिति (vicinal position) में कहा जाता है। इन यौगिकों को उन ऐल्कीनों का डाइहैलाइड भी कहते हैं जिनसे उन्हें हैलोजनों के संकलन द्वारा बनाया जा सकता है।



ऊपर हमने हैलोजन व्युत्पन्नो के वर्गीकरण की चर्चा की। अगले उपभाग में हम ऐलिफैटिक और ऐरोमैटिक हाइड्रोकार्बनों के मोनो हैलोजन व्युत्पन्नो को बनाने की विधियों के बारे में पढ़ेंगे। पॉलिहैलोजन व्युत्पन्नो पर उपभाग 11.6 में चर्चा की जाएगी। उससे पहले नीचे दिए गए बोध प्रश्न का उत्तर दीजिए ताकि हैलोजन व्युत्पन्नो के वर्गीकरण के बारे में आपके ज्ञान का पता लग सके।

बोध प्रश्न I

निम्नलिखित ऐल्किल हैलाइडों में से प्रत्येक को 1°, 2° अथवा 3° में वर्गीकृत कीजिए।



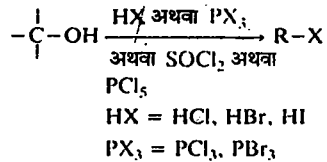
11.3 हैलोजन व्युत्पन्नो को बनाने की विधियाँ

इकाई 6, 7, 8 और 9 में हमने हैलोजन व्युत्पन्नो को बनाने की अनेक विधियों के बारे में पढ़ा। इस उपभाग में उन विधियों का संक्षेप में पुनरावलोकन किया जाएगा तथा हैलोजन व्युत्पन्नो को बनाने की कुछ अन्य विधियों पर भी विचार किया जाएगा।

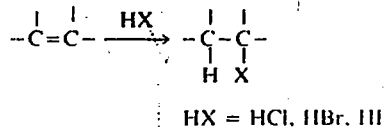
11.3.1 ऐल्किल हैलाइड

ऐल्किल हैलाइडों को ऐल्कोहॉलों, ऐल्कीनों, ऐल्केनों, ग्रिन्यार अभिकर्मकों (Grignard reagents) कार्बोक्सिलिक अम्लों, अन्य हैलाइडों से तथा बेन्ज़ीन के क्लोरो मेथिलीकरण द्वारा बनाया जा सकता है। ऐल्किल हैलाइडों को बनाने में इन विधियों के सामान्य समीकरणों को संक्षेप में नीचे सारणी 11.1 में दिया गया है।

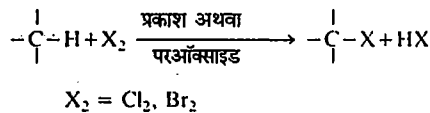
ऐल्कोहॉलों से :



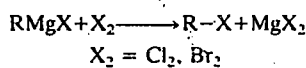
ऐल्कीनों से :



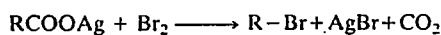
ऐल्केनों से :



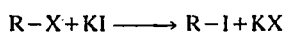
ग्रीनियार अभिकर्मकों से :



कार्बोक्सिलिक अम्लों से :



हैलाइड विनिमय :

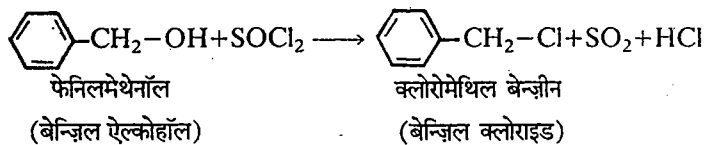
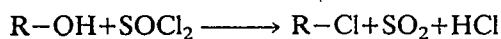
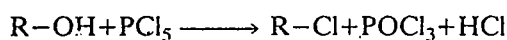
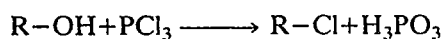
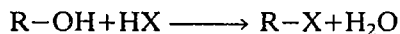


बेन्ज़ीन के क्लोरोमेथिलन से :



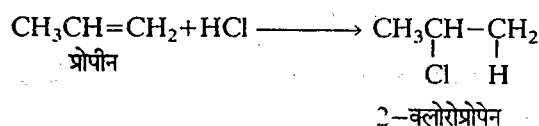
आइये इनका संक्षेप में अध्ययन करें।

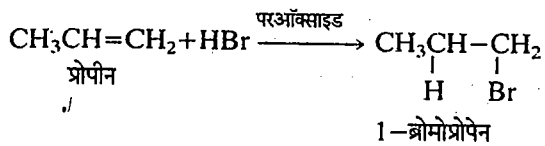
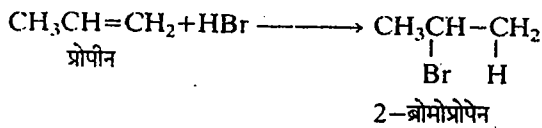
- i) **ऐल्कोहॉलों से** : यह ऐल्किल हैलाइडों को बनाने की सर्वाधिक प्रयुक्त विधि है। इसमें किसी हाइड्रोजन हैलाइड (HX), फ़ास्फ़ोरस हैलाइड (PX₃ अथवा PCl₅) अथवा थायोनिल क्लोराइड (SOCl₂) के उपयोग से ऐल्कोहॉल (R-OH) के हाइड्रॉक्सिल समूह को हैलोजन परमाणु द्वारा प्रतिस्थापित किया जा सकता है। इन अभिक्रियाओं की विस्तृत चर्चा इकाई 12 में की जाएगी। नेट अभिक्रिया को इन समीकरणों द्वारा निरूपित किया जा सकता है :



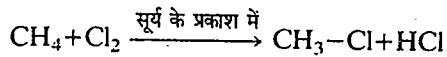
- ii) **ऐल्कीनों से** : हाइड्रोजन हैलाइड (HCl, HBr, HI) ऐल्कीनों के साथ क्रिया कर ऐल्किल हैलाइड बनाते हैं। संकलन, मार्कोनीकोफ नियम के अनुसार होता है। केवल परऑक्साइड की उपस्थिति में हाइड्रोजन ब्रोमाइड के संकलन के उदाहरण में यह नियम लागू नहीं होता है। संयोजन की दोनों विधाओं की क्रियाविधि (mechanism) खंड 2 की इकाई 7 में दी गई है।

उदाहरण

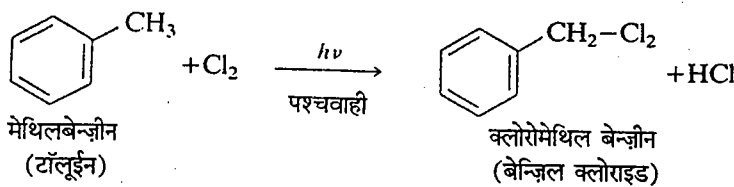




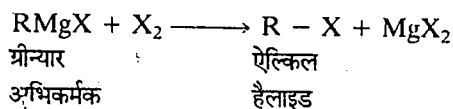
- iii) **ऐल्केनों से :** ऐल्केनों के सीधे हैलोजनीकरण का सीमित अनुप्रयोग है क्योंकि अधिकांश मामलों में मोनो और पॉलि हैलोजनित यौगिकों के मिश्रण प्राप्त होते हैं। किन्तु इकाई 6 में आपने पढ़ा कि यदि मेथेन की बहुत अधिक मात्रा का प्रयोग किया जाए तो प्रकाश क्लोरीनीकरण द्वारा क्लोरोमेथेन को सीधे बनाया जा सकता है।



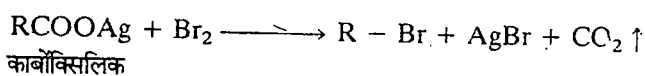
इसीप्रकार, क्लोरोमेथिल बेन्ज़ीन भी बनायी जा सकती है।



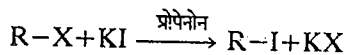
- iv) **ग्रोन्यार अभिकर्मकों से :** किसी शुष्क विलायक में धात्विक मैग्नीशियम के साथ किसी ऐल्किल अथवा ऐरिल हैलाइड की प्रत्यक्ष अभिक्रिया से ग्रोन्यार अभिकर्मक प्राप्त होते हैं जो सांश्लेषिक कार्बनिक रसायन में महत्वपूर्ण मध्यवर्ती का काम करते हैं। उपभाग 11.5 में इस अभिकर्मक की अधिक विस्तार से चर्चा की जाएगी। हैलोजनों के साथ ग्रोन्यार अभिकर्मकों की क्रिया से ऐल्किल हैलाइड प्राप्त होते हैं।



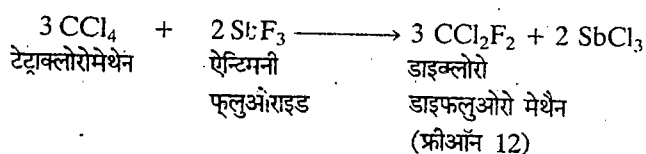
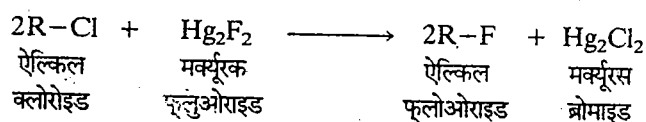
- v) **कार्बोक्सिलिक अम्लों से :** किसी कार्बोक्सिलिक अम्ल के शुष्क रजत लवण का टेट्राक्लोरोमेथेन (कार्बन टेट्राक्लोराइड) में घुली ब्रोमीन के साथ पश्चवाहन (refluxing) से संगत ऐल्किल ब्रोमाइड प्राप्त होता है। इस अभिक्रिया को **हुन्डीकर अभिक्रिया (Hunsdiecker reaction)** कहते हैं।



- vi) **हैलाइड विनिमय :** यह ऐल्किल आयोडाइडों और ऐल्किल फ्लुओराइडों को बनाने की उत्तम विधि है।



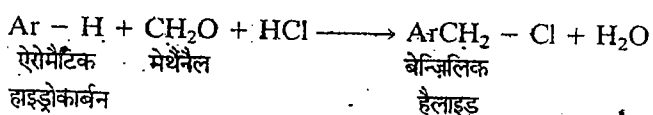
ऐल्किल फ्लुओराइड बहुधा मर्क्यूरस अथवा ऐन्टिमनी फ्लुओराइडों की ऐल्किल क्लोराइडों के साथ अभिक्रिया से बनाए जाते हैं।



एतः क्लोरोफ्लुओरो कार्बन (सी. एफ. सी)

क्लोरोफ्लुओरो कार्बनों (सी. एफ. सी) को फ्रीऑन भी कहते हैं। ये अक्रिय निराविषी गैस हैं जिनका वातानुकूलित्रों (air conditioners) और प्रशीतित्रों (refrigerators) में प्रशीतकों के रूप में प्रयोग होता है। फ्रीऑन 12 का प्रशीतकों के रूप में सर्वाधिक प्रयोग होता है। दुर्भाग्य से फ्रीऑन, ओज़ोन के अपघटन को उत्प्रेरित करते हैं और इस प्रकार पृथ्वी के चारों ओर विद्यमान ओज़ोन को संरक्षी पर्त को नष्ट कर देते हैं। इस कारण दुनिया के अधिकांश देशों में फ्रीऑनों के उपयोग पर प्रतिबंध लगा दिया है।

- vii) **बेन्ज़ीन का क्लोरोमेथिलीकरण :** इस विधि का प्रयोग बेन्ज़िलिक हैलाइडों को बनाने में किया जाता है।

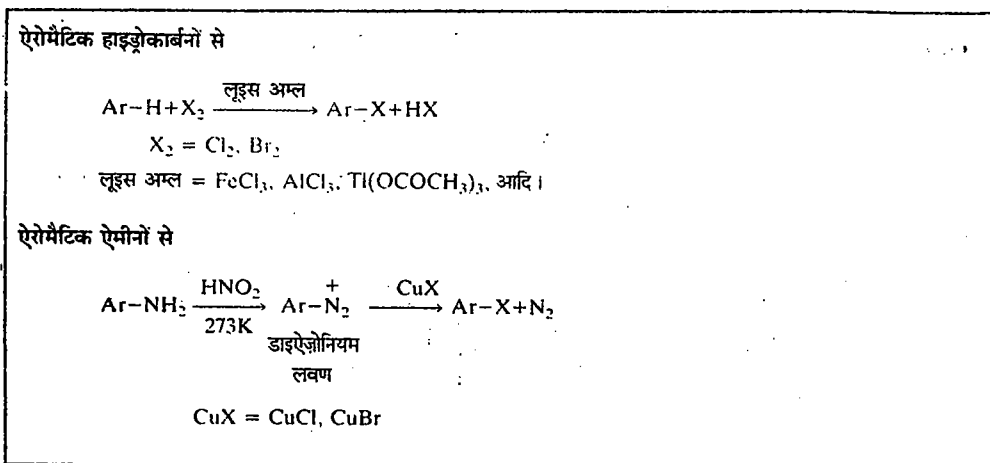


ZnCl₂, ऐलुमिनियम क्लोराइड, स्टेनिक क्लोराइड जैसे लूइस अम्ल तथा एथनोइक (ऐसीटिक) अम्ल और सल्फ्यूरिक अम्ल इस अभिक्रिया को उत्प्रेरित करते हैं।

11.3.2 ऐरिल हैलाइड

ऐरिल हैलाइडों को नीचे सारणी 11.2 में दी गई किसी भी विधि से बनाया जा सकता है।

सारणी 11.2 : ऐरिल हैलाइडों को बनाने की विधियाँ

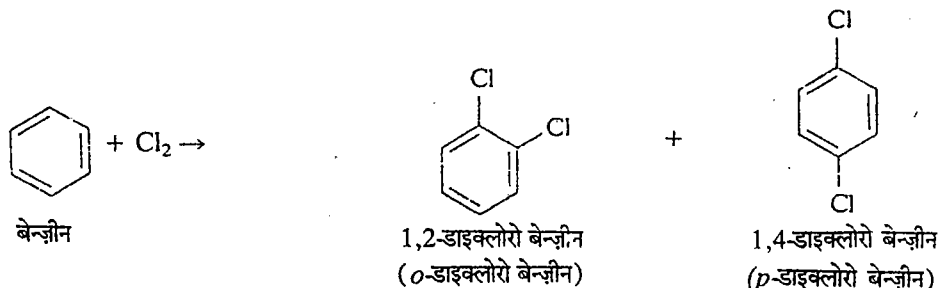


आइए, उपर्युक्त विधियों पर संक्षेप में विचार करें।

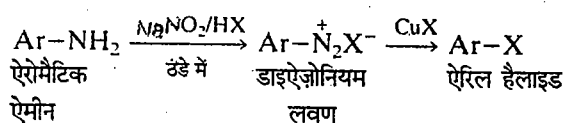
i) ऐरोमैटिक हाइड्रोकार्बनों से : जैसा कि इकाई 10 में बताया गया है ऐरोमैटिक हाइड्रोकार्बनों के हैलोजनीकरण में किसी लूइस अमल की उत्प्रेरक के रूप में आवश्यकता होती है। साधारण तौर पर फेरिक क्लोराइड अथवा ऐलुमिनियम क्लोराइड का उत्प्रेरक के रूप में प्रयोग किया जाता है।



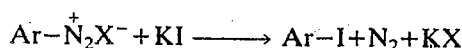
यदि बेन्ज़ीन के प्रति मोल के लिए क्लोरीन के दो मोलों का प्रयोग किया जाए तो ऑर्थो-और पैरा-डाइक्लोरो बेन्ज़ीन का मिश्रण प्राप्त होता है जिनमें त्रिविमी (steric) और इलैक्ट्रॉनिक कारणों से पैरा यौगिक की प्रधानता रहती है।



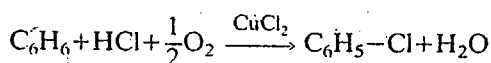
ii) ऐरोमैटिक ऐमीनों से : इस प्रक्रम में पहले ऐमीन डाइऐज़ोनियम लवण (Ar-N₂X⁺) में परिवर्तित होता है जो क्यूप्रस हैलाइड के संगत सान्द्र हैलोजन अम्ल में बने विलयन के साथ क्रिया कर ऐरिल हैलाइड में बदल जाता है। इस विधि को सैंडमायर अभिक्रिया (sandmeyer reaction) कहते हैं।



डाइऐज़ोनियम समूह के I (आयोडीन समूह) द्वारा विस्थापन के लिए क्यूप्रस हैलाइड के प्रयोग की आवश्यकता नहीं रहती है।



राशिंग प्रक्रम (Rasching process) द्वारा क्लोरोबेन्ज़ीन को व्यापारिक मात्रा में बनाया जा सकता है। इसमें बेन्ज़ीन वाष्प, वायु और हाइड्रोजन क्लोराइड के मिश्रण को कॉपर क्लोराइड के ऊपर प्रवाहित किया जाता है।

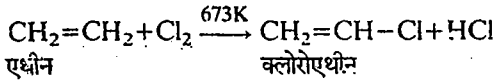


11.3.3 एथेनिल हैलाइड

सबसे आसानी से उपलब्ध एथेनिल हैलाइड, क्लोरोएथीन है जिसे वाइनिल क्लोराइड भी कहते हैं। उसे नीचे दी गई किसी भी विधि से बनाया जा सकता है :

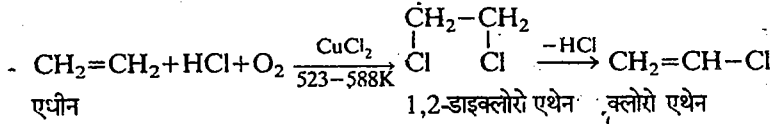
i) एथीन का क्लोरीनीकरण:

एथीन का उच्च ताप क्लोरीनीकरण व्यापारिक मात्रा में बनाने की सबसे सस्ती विधि है।



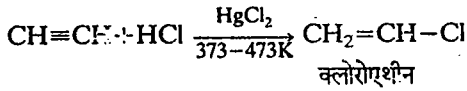
ii) एथीन और हाइड्रोजन क्लोराइड से :

यह क्रिया निम्नलिखित चरणों में होती है :



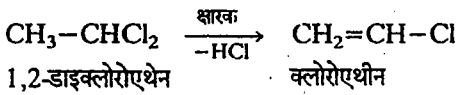
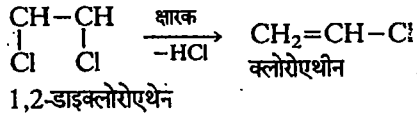
iii) एथाइन में हाइड्रोजन क्लोराइड अम्ल का संकलन :

यह विधि एथाइन में जल के Hg^{2+} उत्प्रेक्षित योग से सट्टा है जिससे एथेनॉल प्राप्त होता है (इकाई 8)



iv) डाइहैलाइड से हाइड्रोजन क्लोराइड का निराकरण:

इस अभिक्रिया का अंतिम उत्पाद एथाइन है किन्तु दुर्बल क्षारक के प्रयोग से HCl के केवल एक मोल के योग के बाद अभिक्रिया को रोका जा सकता है। यह प्रक्रम निम्नलिखित चरणों में होता है :



बोध प्रश्न 2

निर्दिष्ट पदार्थों से आरंभ कर निम्नलिखित हैलाइडों को बनाने की विधियों को समीकरणों द्वारा व्यक्त कीजिए :

क) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_3$ से $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHBrCH}_3$

ख) $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$ से $\text{CH}_3\text{CHBrCH}_3$

ग) 1-प्रोपीन से 1-ब्रोमोप्रोपीन

घ) 2-प्रोपेनॉल से 2-क्लोरोप्रोपीन

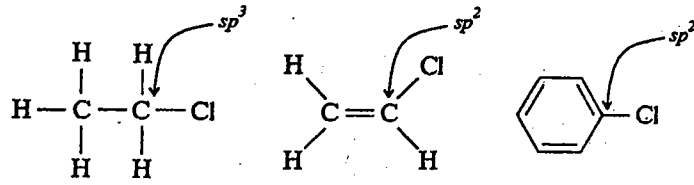
11.4 हैलोजन व्युत्पन्नों की संरचना और गुणधर्म

पिछले उपभाग में हमने मुख्यतः हैलोजन व्युत्पन्नों को बनाने की विधियों के बारे में पढ़ा। अब हम इन यौगिकों की संरचना, उनके स्पेक्ट्रमी गुणधर्मों और रासायनिक गुणधर्मों के बारे में चर्चा करेंगे।

11.4.1 हैलोजन व्युत्पन्नों की संरचना

हैलोजन व्युत्पन्न में हैलोजन परमाणु अभिलक्षणीय समूह है और C-X आबंध रासायनिक क्रिया का स्थल है। प्रत्याशा के अनुसार हैलोजन और कार्बन के बीच रासायनिक आबंध का स्वभाव हैलोजन व्युत्पन्नों की अभिक्रियाशीलता को सुनिश्चित करता है।

ऐल्किल हैलाइड में हैलोजन परमाणु के p कक्षक (p -orbital) के साथ कार्बन के sp^3 संकर कक्षक के अतिव्यापन (overlap) से कार्बन-हैलोजन सिग्मा आबंध प्राप्त होता है जबकि एथेनिल और ऐरिल हैलाइडों में कार्बन हैलोजन सिग्मा आबंध हैलोजन के p कक्षक के साथ कार्बन के sp^2 संकर कक्षक के अतिव्यापन से प्राप्त होता है।



जैसा कि इकाई 1 में बताया गया है sp^3 संकरित कार्बन के साथ बने आबंध की अपेक्षा sp^2 संकरित कार्बन के साथ बना आबंध अधिक मजबूत होता है। C-X आबंध के स्वभाव में यह अंतर, ऐल्किल हैलाइडों की अपेक्षा ऐरिल और एथेनिल हैलाइडों के भिन्न व्यवहार के लिए मुख्य रूप से उत्तरदायी होता है। ऐरिल और एथेनिल हैलाइडों के अद्वितीय रसायन की आगे व्याख्या करने के लिए हम उपभाग 11.4.5 में क्लोरोबेन्जीन और क्लोरो एथीन की अभिक्रियाओं का अध्ययन करेंगे। आइए, पहले C-X आबंध के ध्रुवीय स्वभाव के बारे में जानकारी प्राप्त करें।

पॉलिंग और सैन्डर्सन पैमानों में
बंधित ऋणात्मकता

तत्व	पॉलिंग	सैन्डर्सन
F	4.0	4.000
Cl	3.0	3.475
Br	2.8	3.219
I	2.5	2.778
C	2.5	2.746

आपको याद होगा कि कार्बन की अपेक्षा हैलोजन अधिक ऋणविद्युती होते हैं और C-X आबंध में X की दिशा में अधिक इलैक्ट्रॉन घनत्व होता है। इससे हैलोजन परमाणु में अंशतः ऋण आवेश (δ^-) और कार्बन परमाणु में अंशतः धन आवेश (δ^+) उत्पन्न हो जाता है। इसके फलस्वरूप द्विध्रुव आघूर्ण पर्याप्त मात्रा में उत्पन्न हो जाता है और उसका हैलोजन व्युत्पन्नों के अधिकांश भौतिक और रासायनिक गुणधर्मों पर प्रभाव पड़ता है।

मेथिल हैलाइडों के द्विध्रुव आघूर्ण मानों को संक्षेप में सारणी 11.3 में दिया गया है। आगामी उपभागों में हम पढ़ेंगे कि कार्बन परमाणु में विद्यमान किंचित धन आवेश किस प्रकार हैलोजन व्युत्पन्नों की नाभिक-स्नेही प्रतिस्थापन (S_N) अभिक्रियाओं के लिए मुख्य रूप से उत्तरदायी होता है।

सारणी 11.3 : मेथिल हैलाइडों का द्विध्रुव आघूर्ण

यौगिक	$\mu/C\ m$
CH_3-F	5.07×10^{-30}
CH_3-Cl	6.47×10^{-30}
CH_3-Br	5.97×10^{-30}
CH_3-I	5.47×10^{-30}

किन्तु इन अभिक्रियाओं का विस्तारपूर्वक अध्ययन करने से पहले आइए हैलोजन व्युत्पन्नों के भौतिक गुणधर्मों पर दृष्टि डालें।

11.4.2 हैलोजन व्युत्पन्नों के भौतिक गुणधर्म

कुछ ऐल्किल हैलाइडों, ऐरिल हैलाइडों और एथेनिल हैलाइडों के क्वथनांक और घनत्व आदि भौतिक गुणधर्म को संक्षेप में सारणी 11.4 में दिया गया है। उनमें से कुछ यौगिकों के सामान्य नाम भी दिए गए हैं।

सारणी 11.4 : हैलोजन व्युत्पन्नों के भौतिक गुणधर्म

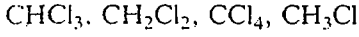
आई.यू.पी.ए.सी. नाम	सामान्य नाम	सूत्र	क्वथनांक K	293 पर घनत्व $Kg\ dm^{-3}$
ऐल्किल हैलाइड				
फ्लूओरोमेथेन	मेथिलफ्लूओराइड	CH_3F	195	गैस
क्लोरोमेथेन	मेथिलक्लोराइड	CH_3Cl	249	गैस
ब्रोमोमेथेन	मेथिलब्रोमाइड	CH_3Br	277.5	गैस
आयोडोमेथेन	मेथिलआयोडाइड	CH_3I	315.8	2.28
डाइक्लोरोमेथेन	मेथिलीनक्लोराइड	CH_2Cl_2	313	1.34
ट्राइक्लोरोमेथेन	क्लोरोफॉर्म	$CHCl_3$	334	1.49
टेट्राक्लोरोमेथेन	कार्बनटेट्राक्लोराइड	CCl_4	350	1.60
ऐरिल हैलाइड				
फ्लूओरोबेन्जीन	—	C_6H_5F	358	1.024
क्लोरोबेन्जीन	—	C_6H_5Cl	405	1.107
ब्रोमोबेन्जीन	—	C_6H_5Br	429	1.495
आयोडोबेन्जीन	—	C_6H_5I	462	1.832
एथेनिल हैलाइड				
क्लोरोएथेन	वाइनिल क्लोराइड	$CH_2=CHCl$	259	गैस

यह देने की बात है कि हैलोजन परमाणु के परमाणु भार और परमाणु आमाप में वृद्धि के साथ क्वथनांक और घनत्व में भी वृद्धि होती है। सारणी से यह भी ज्ञात होता है कि हाइड्रोजन परमाणुओं को क्रमशः हैलोजन परमाणुओं द्वारा प्रतिस्थापित करने से क्वथनांक में वृद्धि होती है। इन प्रभावों का संबंध अणु-आयतन में वृद्धि के साथ वाण्डरवाल्स आकर्षण में वृद्धि से है। उदाहरण के लिए CH_3Cl , CH_2Cl_2 , CHCl_3 और CCl_4 के क्वथनांक की तुलना कीजिए। घनत्व में भी उसी प्रकार से वृद्धि होगी।

सामान्य तौर पर हैलोजन यौगिक जल में अविलेय हैं किन्तु कार्बनिक विलायकों में शीघ्र विलेय होते हैं। कुछ फ्लुओरो और मोनो क्लोरो यौगिकों को छोड़कर सभी जल से अधिक सघन होते हैं। ऐरिल हैलाइड रुचिकर गंध युक्त द्रव होते हैं किन्तु बेन्ज़िलिक हैलाइड, जिनकी संरचना $\text{ArCH}_2\text{-X}$ होती है, आंखों, त्वचा और नासा-पथ में जलन पैदा कर देते हैं। उनकी विषालुता में भिन्नता होती है। किन्तु CCl_4 और $\text{CHCl}_2\text{-CHCl}_2$ आदि पॉलिक्लोरोनेटिड हाइड्रोकार्बन बहुत विषैले होते हैं और उनका उपयोग सावधानी के साथ करना चाहिए।

बोध प्रश्न 3

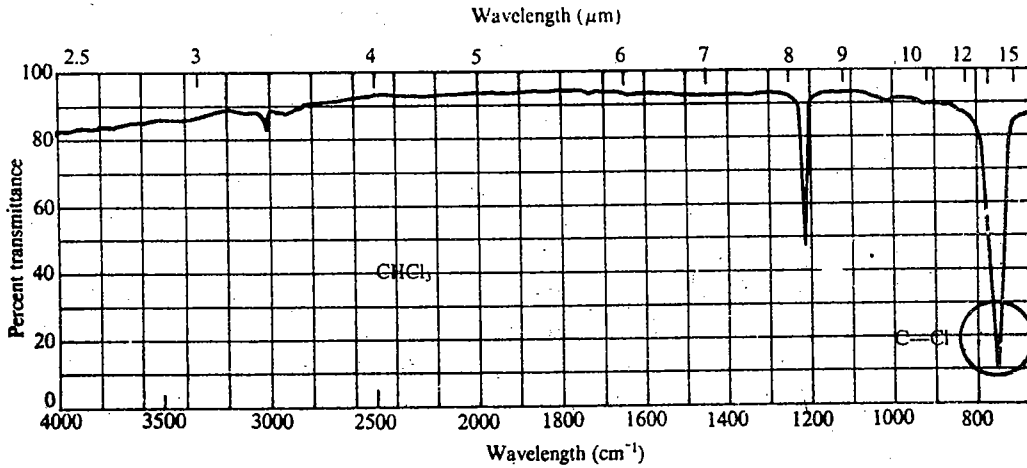
नीचे दिए गए अणुओं को क्वथनांकों के बढ़ते हुए क्रम में रखिए। इस प्रवृत्ति के कारण स्पष्ट कीजिए।



11.4.3 हैलोजन व्युत्पन्नो के स्पेक्ट्रमी गुणधर्म

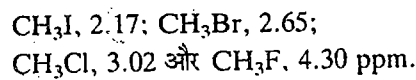
ऐल्किल हैलाइडों के पराबैंगनी दृश्य स्पेक्ट्रम हैलोजन के शिथिल अनाबंधी इलेक्ट्रॉनों के कारण 170-258 nm के बीच दुर्बल अवशोषण प्रदर्शित करते हैं। इन इलेक्ट्रॉनों का $n \rightarrow \pi^*$ संक्रमण होता है। संगत एरोमैटिक हाइड्रोकार्बनों के समान ऐरिल हैलाइड अतिरिक्त अवशोषण प्रदर्शित करते हैं।

ऐल्किल हैलाइडों के अवरक्त (ir) स्पेक्ट्रम में प्रदर्शित C-X कि तनन-आवृत्ति (stretching frequency) विद्यमान हैलोजन के स्वभाव पर निर्भर करती है। सामान्यतया C-F आबंध का अवशोषण क्षेत्र 1100-1000 cm^{-1} , C-Cl आबंध का 750-700 cm^{-1} , C-Br आबंध का 600-500 cm^{-1} और C-I आबंध का 500 cm^{-1} है। ये कार्बन-हैलोजन तनन स्पेक्ट्रम में प्रबल-बैंड के रूप में दिखते हैं। दृष्टांत के रूप में चित्र 11.1 में ट्राइक्लोरोमेथेन (क्लोरोफार्म) का अवरक्त स्पेक्ट्रम दिखाया गया है। ऐरिल हैलाइड 1100 cm^{-1} के निकट (C-X) बैंड प्रदर्शित करते हैं।



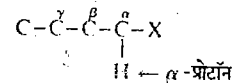
चित्र 11.1 : ट्राइक्लोरोमेथेन (क्लोरोफार्म) का अवरक्त स्पेक्ट्रम

हैलोजनों के विशेष इलेक्ट्रॉन आकर्षण (ऋणविद्युती) स्वभाव के कारण ऐल्किल हैलाइडों के नाभिकीय चुंबकीय अनुनाद (nmr) स्पेक्ट्रम, α -प्रोटॉनों के न्यून रासायनिक सृति (chemical shift) प्रदर्शित करते हैं। विपरिक्षण (deshielding) से उत्पन्न रासायनिक सृति के न्यूनन का क्रम वही होता है जो विद्युत्-ऋणात्मकता का अर्थात् $I < \text{Br} < \text{Cl} < \text{F}$ इस प्रकार मेथिल प्रोटॉनों के δ मान इस प्रकार होते हैं :



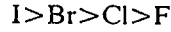
फ्लुओरीन में नाभिकीय प्रचक्रण, I , $+\frac{1}{2}$ और $-\frac{1}{2}$ होता है (हाइड्रोजन के समान)। अतः यह प्रोटॉन के साथ प्रचक्रण-प्रचक्रण युग्मन कर सकता है और इस प्रकार प्रोटॉन संकेत का विपाटन (splitting) हो जाता है। CH_3F

साधारण नामों के साथ α -, β -, γ δ -, ω - आदि ग्रीक अक्षरों का प्रयोग संलग्न बिन्दुओं को व्यक्त करने के लिए किया जाता है। α -कार्बन उसे कहते हैं जिस पर अभिलक्षकीय समूह संलग्न रहता है और उसके प्रोटॉनों को α -प्रोटॉन कहते हैं :

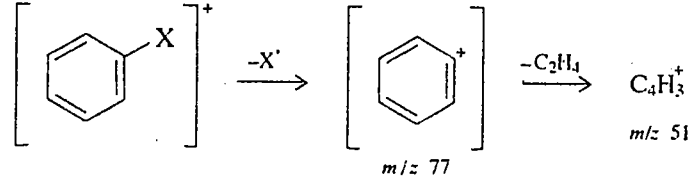


में मॉथिल समूह में प्रोटॉनों का द्विक (doublet) दिखाई देता है। प्रोटॉन अनुनाद की अवस्थाओं में फ्लुओरीन का संकेत नहीं दिखाई देता है किन्तु अवस्थाओं को बदलने से फ्लुओरीन संकेत को CH_3F के एन. एम.आर. स्पेक्ट्रम में चतुष्क (quartet) के रूप में देख सकते हैं।

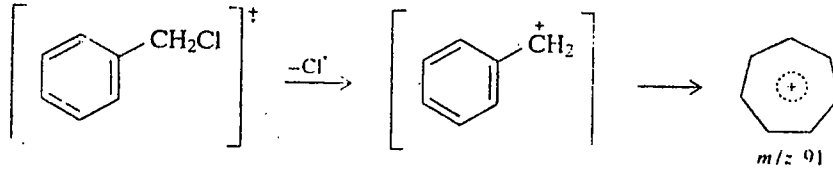
ऐल्किल क्लोराइडों और ऐल्किल ब्रोमाइडों के द्रव्यमान स्पेक्ट्रम M और $M+2$ पर अणु आयन शिखर (peak) प्रदर्शित करते हैं क्योंकि क्लोरीन और ब्रोमीन समस्थानिकों के रूप में पाए जाते हैं। फ्लुओरो और आयोडो यौगिकों में अणु-आयनों के कारण उत्पन्न शिखर प्रबल होते हैं। M^+ शिखर की तीव्रता, हैलोजन परमाणु के आमाप में वृद्धि के अनुसार, घटती जाती है अर्थात् उसका क्रम इस प्रकार होता है :



ऐरोमैटिक हैलाइडों के द्रव्यमान स्पेक्ट्रमों में अणु आयन शिखर प्रायः प्रबल होता है। उनमें प्रायः इस प्रकार का खंडन होता है :



क्लोरोमेथिलबेन्ज़ीन (बेन्ज़िलिक हैलाइड) का खंडन इस प्रकार होता है :

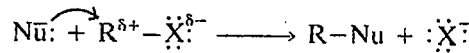


11.4.4 ऐल्किल हैलाइडों के रासायनिक गुणधर्म

ऐल्किल हैलाइडों की सर्वाधिक महत्वपूर्ण अभिक्रियायें नाभिकस्नेही प्रतिस्थापन (Substitution nucleophilic, S_N) और विलोपन (elimination, E) हैं। इस उपभाग में इन अभिक्रियाओं का विस्तारपूर्वक वर्णन किया जायेगा। हम नाभिक स्नेही अभिकर्मण अथवा नाभिक स्नेही शब्द के बारे में पढ़ चुके हैं और जानते हैं कि उसका प्रयोग $:\ddot{\text{O}}\text{H}^-$, $\ddot{\text{N}}\text{H}_3$, $\text{R}\ddot{\text{O}}\text{H}$, $\text{H}\ddot{\text{O}}\text{H}$ जैसे इलेक्ट्रॉन-समृद्ध समूह अथवा परमाणु के लिये किया जाता है।

i) ऐल्किल हैलाइडों की विस्थापन अभिक्रियायें :

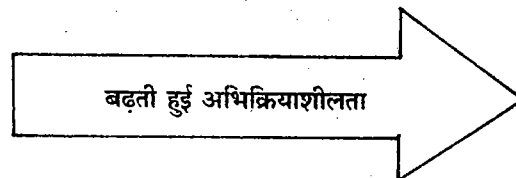
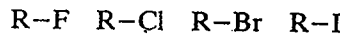
यह पहले बताया जा चुका है कि $\text{C}-\text{X}$ आबंध ध्रुवीय होता है और ऐल्किल हैलाइड में कार्बन की अपेक्षा हैलोजनों की उच्च विद्युत ऋणात्मकता होती है जिस कारण ऐल्किल हैलाइड के हैलाजन से जुड़े कार्बन में धन आवेश होता है। इसलिये कार्बन परमाणु नाभिकस्नेही आक्रमण के प्रति संवेदनशील होता है।



नाभिकस्नेही
(प्रबल क्षारक)

अवशिष्ट समूह
(दुर्बल क्षारक)

यदि हम अभिक्रिया को एक प्रकार की लुइस अम्ल-क्षारक अभिक्रिया मान लें तो हम समझ सकते हैं कि यह हैलाइड आयन के बनने के कारण होता है क्योंकि प्रबल अम्ल (HX) का संयुग्मी क्षारक, दुर्बल क्षारक होगा। तदनुसार हैलाइड आयन के समान दुर्बल क्षारक को उत्तम अवशिष्ट समूह (leaving group) कहा जाता है। ऐल्किल हैलाइडों का अभिक्रियाशीलता-क्रम फ्लुओराइडों से आयोडाइडों को बढ़ता है।



इसका स्पष्टीकरण यह है कि आयोडाइड आयन जो सबसे दुर्बल क्षारक है, सर्वोत्तम अवशिष्ट समूह होता है [क्योंकि यह प्रबल अम्ल, HI का संयुग्मक क्षारक (conjugate base) है] जबकि फ्लुओराइड आयन प्रबल क्षारक होने के कारण निम्नतर अवशिष्ट समूह है।

सारणी 11.5 में ऐल्किल हैलाइडों की कुछ नाभिक स्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रियाओं को संक्षेप में दिया गया है।

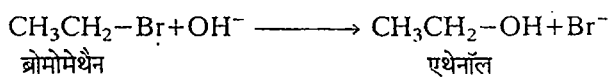
$R-X + \text{नाभिक स्नेही (नाम)}$	\longrightarrow	$:X^- + \text{उत्पाद (नाम)}$
$R-X + :Y^-$ (अन्य हैलाइड)	\longrightarrow	$:X^- + R-Y$ (अन्य ऐल्किल हैलाइड)
$+ :C \equiv N$ (सायनाइड)	\longrightarrow	$+ R-C \equiv N$ (नाइट्राइल)
$+ :OH^-$ (हाइड्रॉक्साइड)	\longrightarrow	$+ R-OH$ (ऐल्कोहॉल)
$+ :OR^-$ (ऐल्कोक्साइड)	\longrightarrow	$+ R-O-R$ (ईथर)
$+ :N_3^-$ (एजाइड = $:\ddot{N}=\ddot{N}=\ddot{N}^-$)	\longrightarrow	$+ R-N_3$ (ऐल्किल एजाइड)
$+ :SR^-$ (एल्केन थायोनेट)	\longrightarrow	$+ R-S-R'$ (थायोईथर)
$+ :NR_3$ (एमोन)	\longrightarrow	$R-NR_3^+ X^-$ (ऐल्किल आमोनियम लवण)
$+ :OH_2$ (जल)	\longrightarrow	$R-\overset{\oplus}{O}(H)-H + X^- \rightleftharpoons R-\overset{\ominus}{O}-H + HX$ (ऐल्कोहॉल)
$+ :OR^-$ (ऐल्कोहॉल)	\longrightarrow	$R-\overset{\oplus}{O}(H)-R' + X^- \rightleftharpoons R-\overset{\ominus}{O}-R' + HX$ (ईथर)

प्रतिस्थापन अभिक्रियाओं की क्रियाविधि के आधार पर नाभिकस्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रिया दो प्रकार की होती हैं :

- S_N2 अभिक्रियाएँ (S_N2 का अर्थ है प्रतिस्थापन (substitution), नाभिकस्नेही (nucleophilic), द्विअणुक (bimolecular))
- S_N1 अभिक्रियाएँ (S_N1 का अर्थ है प्रतिस्थापन (Substitution), नाभिक स्नेही (nucleophile), एक-अणुक (unimolecular))

द्विअणुक और एक अणुक शब्दों का संबंध इन अभिक्रियाओं के दर-निर्धारक चरण में सम्मिलित अणुओं की संख्या से है। आइए, इन अभिक्रियाओं पर विस्तार से विचार करें।

S_N2 अभिक्रिया : हाइड्रॉक्साइड आयन के साथ ब्रोमोएथेन की अभिक्रिया से एथेनॉल और ब्रोमाइड आयन की प्राप्ति S_N2 अभिक्रिया का विशिष्ट उदाहरण है।



सामान्यतया मेथिल अथवा प्राथमिक ऐल्किल हैलाइड, OH^- , OR^- , CN^- आदि अपेक्षाकृत प्रबल नाभिकस्नेही के साथ S_N2 अभिक्रिया करते हैं। द्वितीय ऐल्किल हैलाइड भी S_N2 अभिक्रिया करते हैं किन्तु तृतीयक ऐल्किल हैलाइड S_N2 अभिक्रिया नहीं करते हैं। उपर्युक्त अभिक्रिया द्वितीय कोटि बलगतिकी (second order kinetics) का अनुसरण करती है। जिसका अर्थ हुआ कि अभिक्रियादर हैलाइड और हाइड्रॉक्साइड आयन दोनों की सांद्रताओं के समानुपाती होती है। इस प्रकार उपर्युक्त अभिक्रिया के लिए

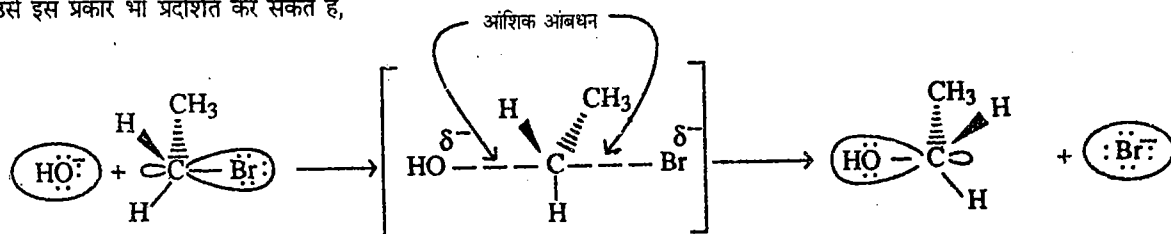
$$\text{दर} = k_2 [\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}] [\text{OH}^-]$$

जिसमें k_2 दर-स्थिरांक है तथा $[\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}]$ और $[\text{OH}^-]$ क्रमशः ऐल्किल हैलाइड और हाइड्रॉक्साइड आयन की mol dm^{-3} में सांद्रताओं को निरूपित करते हैं।

क्रियाविधि (mechanism): अभिक्रिया बलगतिकी के आधार पर और S_N2 अभिक्रियाओं के त्रिविम रसायन (stereo chemistry) के आधार पर एक चरण, सम्मिलित क्रियाविधि (concerted mechanism) प्रस्तुत की गई है।



उसे इस प्रकार भी प्रदर्शित कर सकते हैं,



चित्र 11.2 : S_N2 अभिक्रिया की क्रियाविधि

हाइड्रोकार्बनों के व्युत्पन्न-1

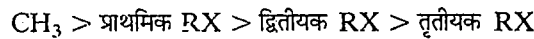
S_N2 अभिक्रिया में प्रतिस्थापन में भाग न लेने वाले केंद्रीय कार्बन के अन्य तीन आवंध उत्तरांतर चपटे होकर कार्बन के दूसरी ओर उलट जाते हैं जिस प्रकार आंघी में छतरी के अर (spokes)। प्रतिवर्तन (flipping) की इस क्रिया को विन्यास-प्रतिलोमन अथवा वाल्डन-प्रतीपन कहते हैं।

यह ध्यान देने योग्य है कि हाइड्रोक्साइड आयन, ब्रोमाइड आयन के ऋण आवेशित क्षेत्र से हट-कर पीछे से, आक्रमण करता है। जब हाइड्रोक्साइड आयन पीछे से कार्बन परमाणु के साथ आबंधित होने लगता है तो आगे से ब्रोमीन, ब्रोमाइड आयन के रूप में अलग होने लगती है। हाइड्रोजन से बड़े समूह नाभिकस्नेही के उपगमन (approach) को रोकते हैं इसलिए अन्य प्राथमिक हैलाइडों की अपेक्षा मेथिल हैलाइड अधिक अभिक्रियाशील होते हैं। सारणी 11.6 में अभिक्रिया-दर पर ऐल्किल हैलाइडों की संरचना के प्रभाव को दिखाया गया है। इस सारणी में एथिल हैलाइडों की अभिक्रिया-दर को एक मानते हुए कुछ ऐल्किल हैलाइडों की S_N2 अभिक्रिया के औसत अभिक्रिया-दर दिए गए हैं।

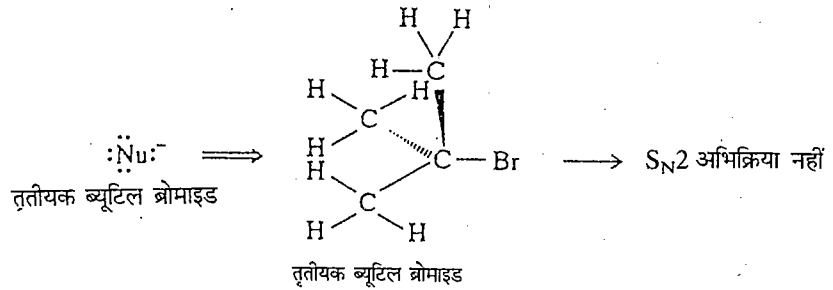
सारणी 11.6 : ऐल्किल हैलाइड में शाखन (branching) का S_N2 अभिक्रिया की दर पर पड़ने वाला प्रभाव

ऐल्किल हैलाइड	अभिक्रिया-दर
CH_3-X	30
CH_3CH_2-X	1
$(CH_3)_2CH-X$	0.02
$(CH_3)_3C-X$	0

इसलिए ऐल्किल हैलाइडों में अभिक्रियाशीलता की दर का क्रम इस प्रकार होता है :



अभिक्रियाशीलता के इस क्रम की व्याख्या त्रिविम विन्यासी बाधा के आधार पर की जा सकती है। जिसका अर्थ है—अन्तरिक्ष की बाधा (obstruction of space)। हैलोजन युक्त कार्बन के चारों ओर जितने अधिक ऐल्किल समूह होंगे, कार्बन परमाणु के पीछे की तरफ से नाभिक स्नेही के पास आने में उतनी ही बाधा होगी। देखिए चित्र 11.3।



चित्र 11.3 : अभिक्रिया में त्रिविम विन्यासी बाधा

S_N1 अभिक्रिया

H_2O , CH_3CH_2OH आदि नाभिकस्नेही पदार्थों का प्रयोग विलायक के रूप में भी होता है। ऐसे नाभिकस्नेही पदार्थों की प्रतिस्थापन अभिक्रियाओं को कभी-कभी विलायक-अपघटन (solvolysis) अभिक्रिया भी कहते हैं। विलायक-अपघटन विलायक और भंजन अथवा शिथिलन से मिलकर बना है।

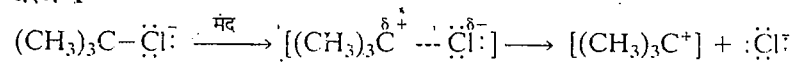
सारणी 11.6 से आप देख सकते हैं कि तृतीयक ऐल्किल हैलाइडों में S_N2 अभिक्रिया नहीं होती है। फिर भी यदि 2-क्लोरो-2-मेथिल प्रोपेन (तृतीयक ब्यूटिल क्लोराइड) की H_2O , CH_3CH_2OH आदि किसी अत्यंत दुर्बल क्षारक के साथ धी क्रिया की जाय तो भी प्रतिस्थापन होता है। अब प्रश्न उठता है कि यदि तृतीयक ऐल्किल हैलाइड S_N2 अभिक्रिया नहीं कर सकते हैं तो प्रतिस्थापन उत्पाद कैसे बनते हैं? इसका उत्तर यह है कि तृतीयक ऐल्किल हैलाइडों का प्रतिस्थापन भिन्न क्रियाविधि द्वारा होता है जिसे S_N1 अभिक्रिया (प्रतिस्थापन, नाभिक-स्नेही, एक अणुक) कहते हैं। ऐसी अभिक्रिया का एक उदाहरण 2-क्लोरो-2-मेथिल प्रोपेन का जल के साथ अपघटन है। यह अभिक्रिया प्रथम कोटि (S_N1) की है। इसका अर्थ हुआ है कि अभिक्रिया-दर हैलाइड की सांद्रता के समानुपाती होती है और उस पर नाभिकस्नेही की सांद्रता का कोई प्रभाव नहीं पड़ता है।

$$\text{दर} = k_1[(CH_3)_3C-Cl]$$

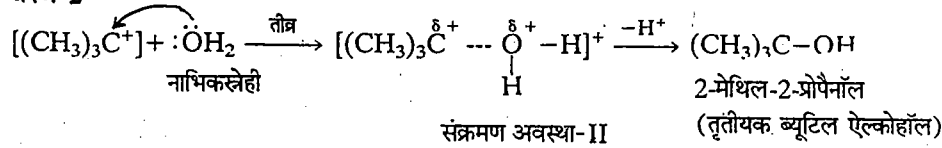
इस समीकरण में k_1 प्रथम कोटि दर स्थिरांक और $[(CH_3)_3C-Cl]$ ऐल्किल हैलाइड की mol dm^{-3} में सांद्रता निरूपित करता है।

क्रियाविधि : S_N1 अभिक्रिया की बलगतिकी और त्रिविम रसायन के आधार पर इस अभिक्रिया की क्रियाविधि को दो चरणों में प्रस्तुत किया जा सकता है।

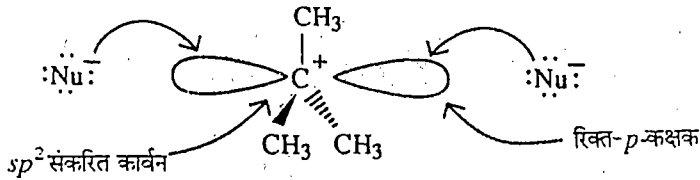
चरण 1



2-क्लोरो-2-मेथिल प्रोपेन संक्रमण अवस्था-1 कार्बोकैशन मध्यवर्ती
(तृतीयक ब्यूटिल क्लोराइड)



स्पष्ट है कि क्रियाविधि के पहले चरण में ऐल्किल हैलाइड के आयनन से कार्बोधनायन मध्यवर्ती प्राप्त होता है। आयनन की यह क्रिया एक सरल विषम-अपघटनी आबंध विदलन (heterolytic bond cleavage) है। दूसरे चरण में नाभिकस्नेही, केंद्रीय कार्बन परमाणु पर दोनों ओर से पहुंच सकता है (जबकि इसके विपरीत S_N2 अभिक्रिया में नाभिकस्नेही केवल पीछे की ओर से पहुंचता है)। इकाई 3 में बताया जा चुका है कि कार्बोधनायन की समतलीय ज्यामिति होती है। इसलिए नाभिकस्नेही, रिक्त- p -कक्षक में अणु के दोनों ओर से मिल सकता है।



इस प्रकार, जैसा कि इकाई 3 में बताया गया है, किसी ध्रुवण-धर्गक (optically active) ऐल्किल हैलाइड की अभिक्रिया से रेसिमिक प्रतिस्थापन उत्पाद प्राप्त होते हैं।

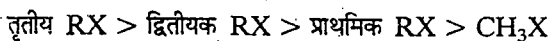
S_N1 अभिक्रिया की भांति ऐल्किल हैलाइड की संरचना भी अभिक्रिया-दर को प्रभावित करती है। विशिष्ट S_N1 अवस्थाओं में कुछ ऐल्किल ब्रोमाइडों के आपेक्षिक अभिक्रिया दर सारणी 11.4 दिए गए हैं।

सारणी 11.4 : विशिष्ट S_N1 अवस्थाओं में कुछ ऐल्किल ब्रोमाइडों के जल-अपघटन की आपेक्षिक अभिक्रिया-दरें।

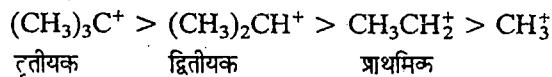
ऐल्किल ब्रोमाइड	आपेक्षिक दर
CH_3-Br	1.00*
$\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{Br}$	1.00*
$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{Br}$	11.6
$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{Br}$	1.2×10^6

* मेथिल अथवा अन्य प्राथमिक ब्रोमाइडों की प्रेक्षित अभिक्रियाएं संभवतः भिन्न मार्गों से होती हैं। (S_N2 , न कि S_N1)

इसलिए ऐल्किल हैलाइडों में आपेक्षिक दरों का क्रम इस प्रकार है :

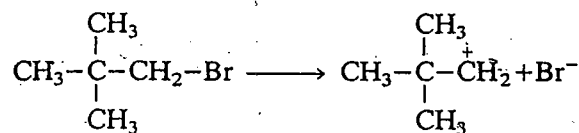


यह क्रम संतोषजनक है क्योंकि मंद दर निर्धारक चरण में बने मध्यवर्ती कार्बोधनायन के स्थायित्व का क्रम भी यही होता है।



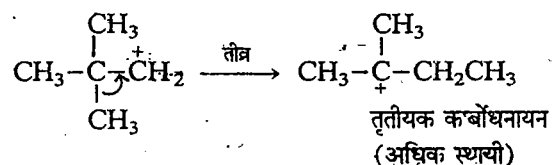
S_N1 अभिक्रिया, पुनर्विन्यास के फलस्वरूप होती है जिसमें मध्यवर्ती कार्बोधनायन के पुनर्विन्यास से अधिक स्थायी कार्बोधनायन बनता है। ऐसे पुनर्विन्यास का एक उदाहरण नीचे दिया गया है :

चरण 1

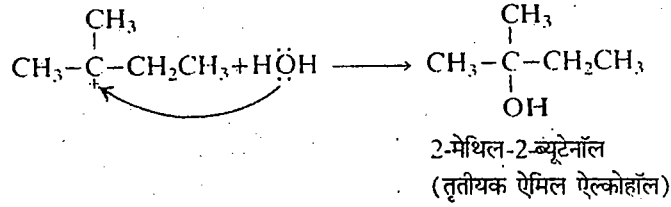


1-ब्रोमो-2, 2-डाइमेथिलप्रोपेन प्राथमिक कार्बोधनायन
(निओपेंटिल ब्रोमाइड) (कम स्थायी)

चरण 2



चरण 3:

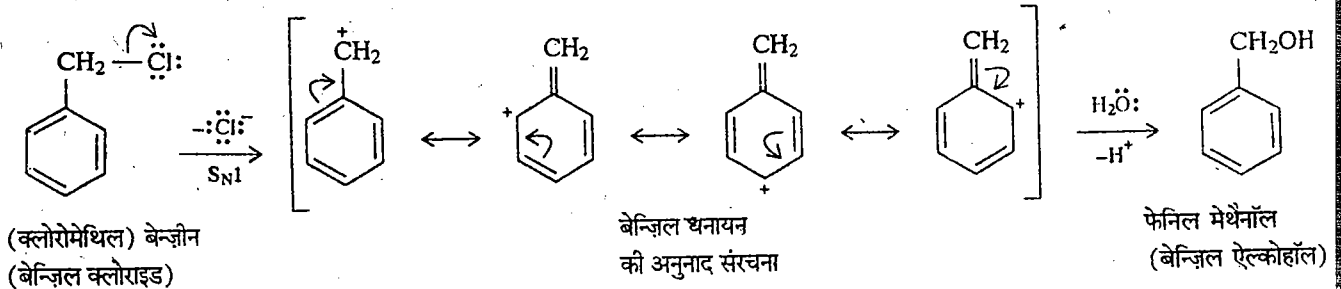
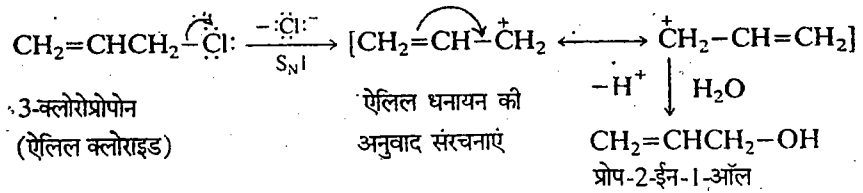


आप देख सकते हैं कि किस प्रकार $-\text{CH}_3$ समूह के विस्थापन से प्राथमिक कार्बोधनायन का पुनर्विन्यास होता है जिससे अधिक स्थायी तृतीयक कार्बोधनायन प्राप्त होता है।

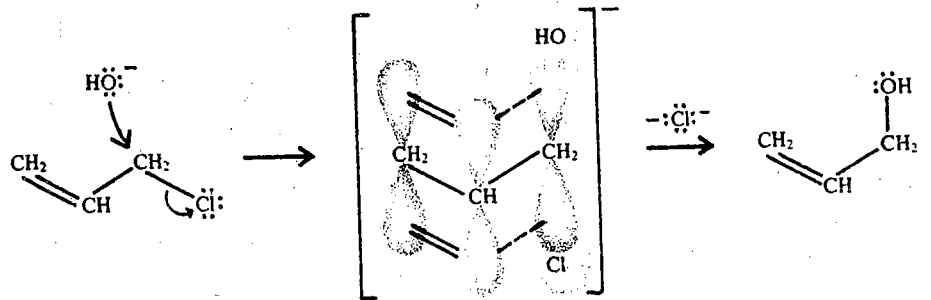
ऐलिलिक और बेन्ज़िलिक हैलाइडों की प्रतिस्थापन अभिक्रियाएं :

$\text{S}_{\text{N}}1$ और $\text{S}_{\text{N}}2$ अभिक्रियाओं में ऐलिलिक और बेन्ज़िलिक हैलाइडों जैसे प्रतिस्थापित ऐल्किल हैलाइडों के व्यवहार पर अलग से विचार करने की आवश्यकता है। $\text{S}_{\text{N}}1$ और $\text{S}_{\text{N}}2$ दोनों अवस्थाओं में ये दोनों हैलाइड बहुत अभिक्रियाशील होते हैं।

तृतीयक ऐल्किल हैलाइडों की अपेक्षा ऐलिलिक और बेन्ज़िलिक हैलाइड $\text{S}_{\text{N}}1$ अभिक्रिया तीव्र गति से करते हैं। $\text{S}_{\text{N}}1$ अवस्थाओं में बढ़ी हुई अभिक्रियाशीलता का कारण कार्बोधनायन मध्यवर्ती का अनुवाद स्थायीकरण है। इसे अधिक स्पष्ट करने के लिए आइए ऐलिल क्लोराइड और बेन्ज़िल क्लोराइड की जल के साथ होने वाली $\text{S}_{\text{N}}1$ अभिक्रिया पर विचार करें।



आइए, अब $\text{S}_{\text{N}}2$ अभिक्रियाओं पर विचार करें। प्राथमिक-ऐल्किल हैलाइडों अथवा मेथिल हैलाइडों की अपेक्षा ऐलिलिक हैलाइड और बेन्ज़िलिक हैलाइड भी तीव्र गति से $\text{S}_{\text{N}}2$ अभिक्रिया करते हैं। ऐलिलिक और बेन्ज़िलिक हैलाइडों की अधिक $\text{S}_{\text{N}}2$ अभिक्रियाशीलता का कारण संक्रमण अवस्था का स्थायी होना है। ऐलिलिक और बेन्ज़िलिक हैलाइडों में π आबंध-कक्षकों के आंशिक अतिव्यापन से संक्रमण-संरचना में ऋण-आवेश के विस्थानीकरण से सहायता मिलती है जिससे अभिक्रिया दर बढ़ जाती है (देखिए चित्र 11.4)।

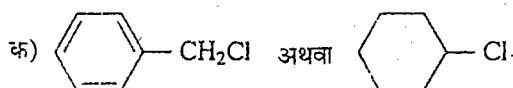


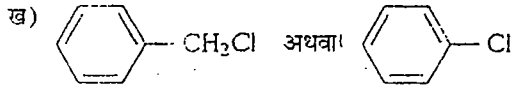
संक्रमण अवस्था जिसमें p -कक्षक अतिव्यापन दिखाया गया है।

चित्र 11.4 : 3-क्लोरोप्रोपेन (ऐलिल क्लोराइड) की $\text{S}_{\text{N}}2$ अभिक्रिया में संक्रमण-अवस्था का स्थायीकरण। क्लोरोमेथिल बेन्ज़ीन (बेन्ज़िल क्लोराइड) में भी इसी प्रकार होता है।

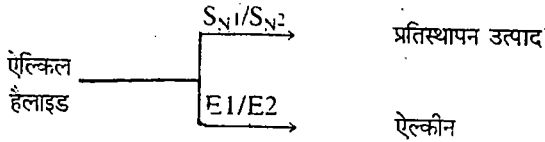
सोध प्रश्न 4

नीचे दिए गए यौगिक युग्मों में कौन-सा सदस्य अधिक तीव्र अभिक्रिया करेगा। उत्तर को स्पष्ट कीजिए।





ii) विलोपन अभिक्रियाएं : ऐल्किल हैलाइडों की प्रतिस्थापन अभिक्रियाओं के दौरान एक पार्श्व अभिक्रिया होती है जिसमें HX के विलोपन (विहाइड्रोहैलोजनीकरण) से ऐल्कीन बनते हैं।



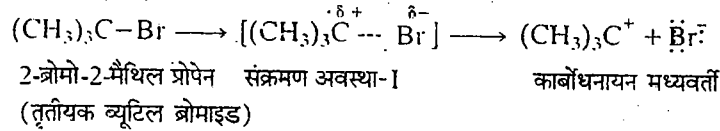
प्रबल क्षारकों (HO^- अथवा RO^-) का उपयोग, उच्च ताप की उपस्थिति आदि उपयुक्त अवस्थाओं में विलोपन प्रमुख क्रिया हो जाती है और इस प्रकार ऐल्कीनों को बनाने की यह एक प्रमुख विधि है। हम इकाई 7 में ऐसी अभिक्रियाओं के बारे में पढ़ चुके हैं।

नाभिकस्रेही प्रतिस्थापन अभिक्रियाओं की भांति ऐल्किल हैलाइडों की विलोपन अभिक्रियाओं की क्रियाविधि भी पहले अथवा दूसरे कोटि की हो सकती है। पहले कोटि की विलोपन अभिक्रिया को E1 (unimolecular elimination) और दूसरे कोटि की विलोपन अभिक्रिया को E2 (bimolecular elimination) कहते हैं।

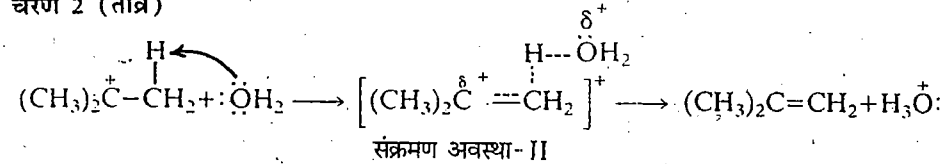
E1 अभिक्रिया : तृतीयक ऐल्किल हैलाइडों और कुछ हद तक द्वितीयक ऐल्किल हैलाइडों का भी प्रबल क्षारक की अनुपस्थिति में E1 क्रियाविधि द्वारा विहाइड्रोहैलोजनीकरण होता है। क्रियाविधि दो चरणों में होती है।

पहले चरण में, $\text{S}_\text{N}1$ अभिक्रियाओं की भांति ही, ऐल्किल हैलाइड का आयनन होता है। क्योंकि यह मंद अर्थात् निर्धारक चरण होता है इसलिए E1 अभिक्रिया प्रथम कोटि बलगतिकी का अनुसरण करती है।

चरण 1 (मंद)



चरण 2 (तीव्र)

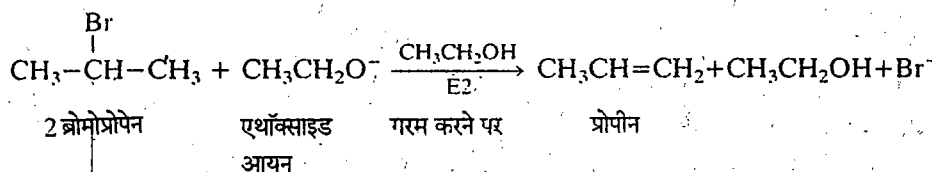


स्मरणीय है कि इसमें क्षारक, हाइड्रोजन परमाणु पर आक्रमण करता है, न कि धन आवेश युक्त कार्बन पर।

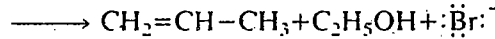
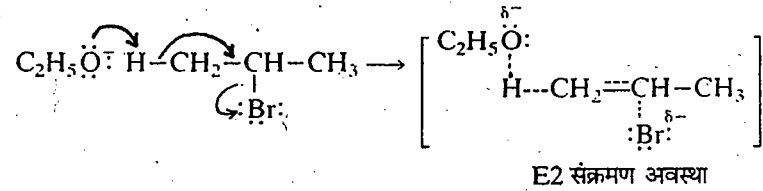
E1 अभिक्रिया, $\text{S}_\text{N}1$ अभिक्रिया की प्रबल प्रतिद्वंदी है क्योंकि E1 अभिक्रिया की भी अभिक्रिया अवस्था $\text{S}_\text{N}1$ के भांति होती है। विभिन्न प्रकार के हैलाइडों की अभिक्रियाशीलता का क्रम दोनों अभिक्रियाओं में समान होता है, अर्थात् तृतीयक > द्वितीयक > प्राथमिक। उच्च ताप, E1 अभिक्रिया में सहायक होते हैं।

E2 अभिक्रिया : ऐल्किल हैलाइडों की सबसे अधिक उपयोगी विलोपन अभिक्रिया, E2 अभिक्रिया (द्वि-अणुक विलोपन) है। ऐल्किल हैलाइडों की E2 अभिक्रियाओं में HO^- अथवा RO^- जैसे प्रबल क्षारक और उच्च ताप सहायक होते हैं। प्रायः ऐल्किल हैलाइडों को एथेनॉल में KOH अथवा $\text{Na}^+\text{OCH}_2\text{CH}_3$ के साथ गरम करने पर E2 क्रिया संतोषजनक होती है।

E2 विलोपन अभिक्रिया, β -विलोपन का उदाहरण है। β -विलोपन अभिक्रिया में संलग्न परमाणुओं से दो समूहों का विलोपन होता है। कार्बनिक रसायन में इसे प्रकार की विलोपन अभिक्रिया आमतौर पर पाई जाती है।

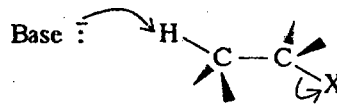


इसकी क्रियाविधि नीचे दी गई है जो दर-नियम के संगत होती है। इसमें प्रोटॉन और हैलाइड, आयन के एक साथ निकलने से ऐल्कीन प्राप्त होता है।



त्रिविम रासायनिक अध्ययनों से ज्ञात होता है कि विलोपन अभिक्रियाएं, त्रिविम चयनात्मक प्रतिविलोपी (stereoselective anti-eliminations) होती हैं। प्रतिविलोपन में संपूर्ण पश्च इलेक्ट्रॉनिक विस्थापन (backside electron displacement) होता है।

C-X आबंध पर क्षारक का पश्च आक्रमण



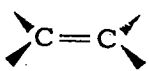
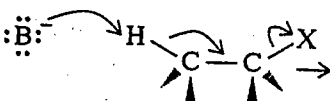
क्षारक: प्रतिविलोपन

पहले बताया जा चुका है कि प्रतिस्थापन और विलोपन प्रतिद्वंदी अभिक्रियाएं हैं। एक, दूसरे की कीमत पर होती है। अब हम अभिक्रिया की दिशा को निर्धारित करने वाले प्रमुख चरों पर विचार करेंगे।

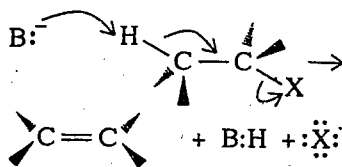
- i) ऐल्किल हैलाइडों की संरचना।
- ii) क्षारक का स्वभाव।

कोई विलोपन-अभिक्रिया त्रिविम रसायनतः दो भिन्न विधियों से हो सकती है। ऐल्किल हैलाइड से H-X के विलोपन की व्याख्या नीचे की गई है।

समपक्ष



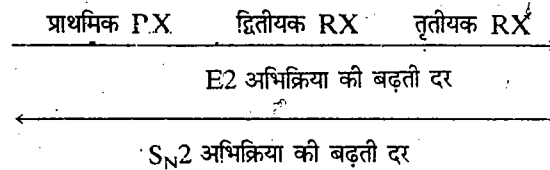
विपक्ष



यहाँ B^- क्षारक है।

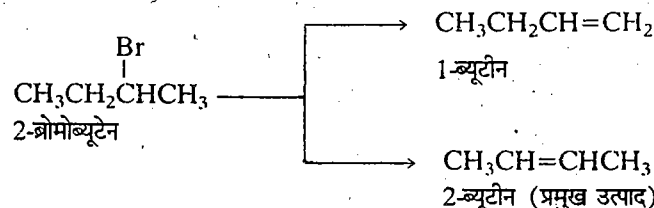
समपक्ष विलोपन में H और X- ऐल्किल हैलाइड अणु में एक ही पार्श्व से पृथक होते हैं। विपक्ष विलोपन में H और X- विपरीत पार्श्वों से पृथक होते हैं।

$\text{S}_{\text{N}}2$ और E2 अभिक्रियाओं की क्रियाविधि से यह स्पष्ट है कि ऐल्किल हैलाइडों में शाखन से प्रतिस्थापन की अपेक्षा विलोपन का अनुपात बढ़ जाता है।



इस प्रकार हैलाइडों की किस्म के अनुसार E2 अभिक्रिया के लिए अभिक्रियाशीलता का क्रम इस प्रकार है: तृतीयक > द्वितीयक > प्राथमिक जो सैत्जेफ मैनिम के अनुसार, प्राप्त होने वाले ऐल्कीनों के स्थायीता का क्रम भी है। आइए, अब इस नियम की चर्चा करें।

सैत्जेफ नियम (Saytzeff Role): जिन ऐल्किल हैलाइडों में हैलोजन अंत्य (terminal) कार्बन परमाणु से संलग्न नहीं रहता है उनमें दो दिशाओं में विलोपन हो सकता है जिससे दो संभाव्य ऐल्कीन प्राप्त होते हैं। 2-ब्रोमोब्यूटेन के विहाइड्रो ब्रोमीनन से 1-और 2-ब्यूटीनों का बनना इसके उदाहरण हैं।

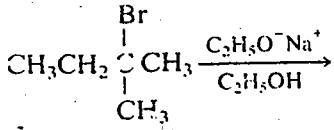


उपर्युक्त अभिक्रिया में 2-ब्यूटीन, प्रमुख उत्पाद है। यह 1875 में अलेक्जेंडर सैत्जेफ द्वारा प्रस्तुत नियम का पालन करता है। सैत्जेफ नियम के अनुसार ऐल्किल हैलाइडों के विहाइड्रो हैलोजनन अभिक्रिया में उस उत्पाद की मात्रा अधिक होगी जिसके परिणामी कार्बन-कार्बन द्वि-आबंध में अधिक ऐल्किल समूह संलग्न होंगे। यह नियम ऐल्कीनों के ऊष्मागतिक स्थायित्व के अनुरूप है जिसके अनुसार जिस ऐल्कीन के कार्बन-कार्बन द्वि आबंध से संलग्न ऐल्किल समूहों की संख्या अधिक होगी व अधिक स्थायी होगा।

प्राप्त ऐल्कीनों के आपेक्षिक स्थायित्व के कारण द्वितीयक हैलाइडों की अपेक्षा तृतीयक हैलाइडों की विहाइड्रोहैलोजनन अधिक शीघ्रता के साथ होता है और तदनुसार द्वितीयक हैलाइडों का प्राथमिक हैलाइडों की अपेक्षा शीघ्रतापूर्वक विहाइड्रोहैलोजनन होता है। यह निष्कर्ष हम पहले ही निकाल चुके हैं।

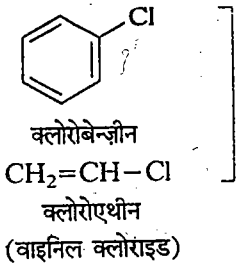
बोध प्रश्न 5

नीचे दिए गए पदार्थों से आरंभ कर ऐल्कीनों के निर्माण के लिए समीकरण लिखिए। यदि एक से अधिक उत्पाद बनते हों तो बताइए कि कौन-सा ऐल्कीन प्रमुख उत्पाद होगा।



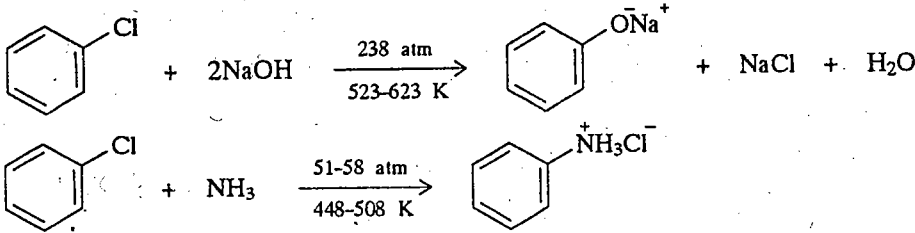
11.4.5 ऐरिल और एथेनिल हैलाइडों के रासायनिक गुणधर्म

ऐरिल और एथेनिल हैलाइड अपेक्षाकृत अक्रिय होते हैं। साधारण अवस्थाओं में वे NaOH, NaOC₂H₅, NaCN, NaSH, H₂O, आदि के साथ प्रतिस्थापन क्रिया नहीं करते हैं।

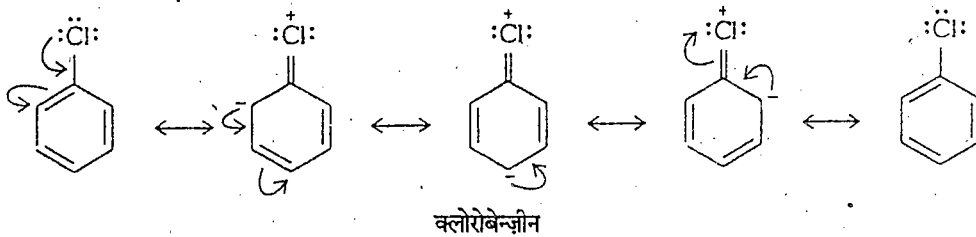
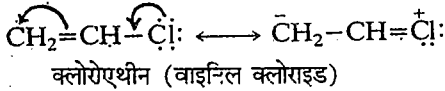


+ नाभिकस्नेही, जैसे OH^- , OR^- , CN^- , NH_3 \longrightarrow कोई अभिक्रिया नहीं

उच्च ताप और दाब जैसी उग्र अवस्थाओं में ऐरिल हैलाइडों की नाभिकस्नेहियों के साथ अभिक्रिया की जा सकती है।

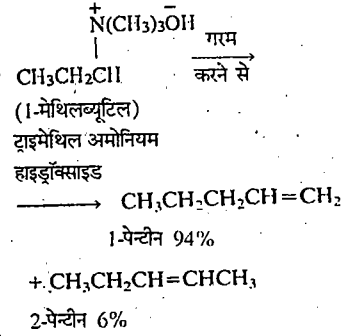


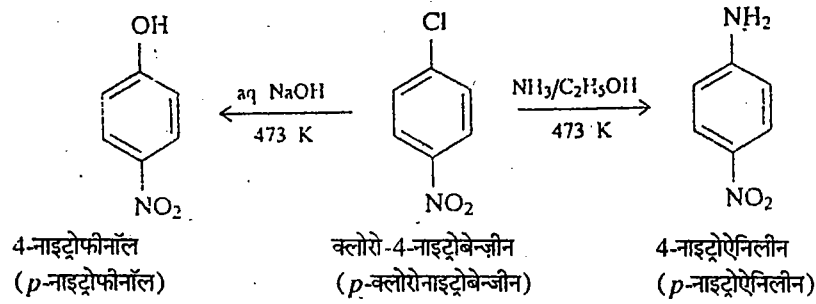
ऐरिल और एथेनिल हैलाइडों में हैलाजन परमाणु की कम अभिक्रियाशीलता का कारण स्पष्ट नहीं है। इसकी एक संभावित व्याख्या उपभाग 11.4.1 में दी जा चुकी है। C-C-Cl की अपेक्षा Ar-Cl और C=C-Cl में sp² कार्बनों के उच्चतर s लक्षण के कारण C-Cl समूह में Cl परमाणु अधिक मजबूती से बद्ध रहता है। दूसरी व्याख्या यह है कि अनुनाद के कारण ऐरिल और एथेनिल हैलाइडों में कार्बन हैलोजन आबंध में द्वि-आबंध लक्षण उत्पन्न हो जाते हैं। इसलिए ऐल्किल हैलाइडों की अपेक्षा हैलोजन परमाणु अधिक मजबूती के साथ बद्ध रहते हैं। ऐल्किल हैलाइडों में इस प्रकार का कोई अनुनाद नहीं होता है।



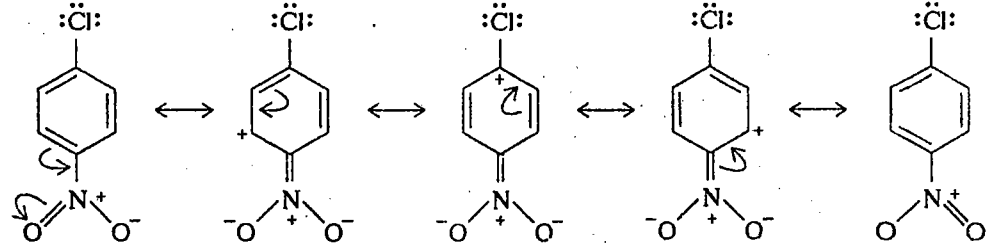
दूसरी ओर यदि ऐरिल हैलाइडों में हैलोजन के आर्थो और/अथवा पैरा स्थिति में प्रबल इलेक्ट्रॉन अपनयक समूह (electron withdrawing group) विद्यमान होता है तो नाभिकस्नेही अभिकर्मकों द्वारा हैलोजन का प्रतिस्थापन आसानी से होता है, उदाहरणार्थ

चतुष्क अमोनियम हाइड्राक्साइडों ($\text{R}_4\text{N}^+\text{OH}^-$) में होने वाली विलोपन अभिक्रिया सैल्जेफ नियम के अनुसार नहीं होती है। उनमें होने वाली विलोपन अभिक्रियाओं से हॉफमान उत्पाद प्राप्त होता है। हॉफमान उत्पाद वर ऐल्कीन होता है जिसके *m*-आबंधित कार्बनों में ऐल्किल समूहों की संख्या कम होती है। इस प्रकार की अभिक्रियाओं को हॉफमान विलोपन कहते हैं जो E2 क्रियविधि का पालन करते हैं। न्यून प्रतिस्थापित, कम स्थायी ऐल्कीन के बनने का कारण व्यूटिल R_4N^+ आदि समूह के कारण संक्रमण अवस्था में उत्पन्न त्रिविम विन्यासी बाधा है।





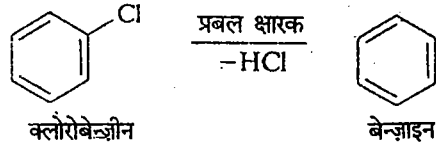
आरंभी पदार्थ (p-क्लोरोनाइट्रोबेन्ज़ीन) के अनुनादी रूप हैलोजन युक्त कार्बन पर न्यून इलेक्ट्रॉन घनत्व का संकेत देते हैं।



क्लोरो-4-नाइट्रोबेन्ज़ीन (p-क्लोरोनाइट्रोबेन्ज़ीन) की अनुनादी संरचनाएँ

इससे हाइड्रॉक्साइड आयन अथवा अन्य नाभिकस्नेही द्वारा आक्रमण करने में आसानी रहती है।

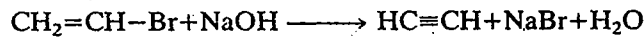
नाभिकस्नेही ऐरोमैटिक प्रतिस्थापन S_N1 और S_N2 पथों का अनुसरण नहीं करते हैं। वे दो भिन्न क्रियाविधियों द्वारा होते हैं। संयोजन विलोपन क्रियाविधि और बेन्ज़ाइल मध्यवर्ती क्रियाविधि जिसमें उच्च अभिक्रियाशील विलोपन उत्पाद बेन्ज़ाइन बनता है।



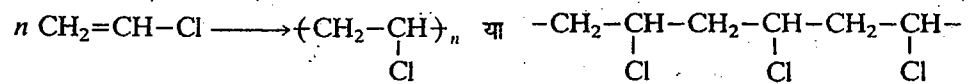
नाभिकस्नेही ऐरोमैटिक प्रतिस्थापन अभिक्रियाओं की क्रियाविधि का वर्णन कार्बनिक अभिक्रिया क्रियाविधि पाठ्यक्रम के अंतर्गत किया जाएगा।

जिस ऐरोमैटिक क्लय पर हैलोजन संलग्न रहता है वह विशेष नाभिकस्नेही ऐरोमैटिक प्रतिस्थापन अभिक्रियाएं करता है जिसकी चर्चा इकाई 9 में पहले ही की जा चुकी है। आपको स्मरण होगा कि हैलोजन निष्क्रियक और ऑर्थो, पैरा निर्देशक समूह होते हैं।

क्लोरोएथीन (वाइनिल क्लोराइड की विलोपन अभिक्रियाएं कम मुश्किल हैं; यह क्षारक के साथ गरम करने पर एथाइन में परिवर्तित हो जाती है।



परऑक्साइड जैसे मूल आरंभिक की उपस्थिति में क्लोरोएथीन का बहुलकीकरण (polymerisation) हो जाता है जिससे पॉलि वाइनिल क्लोराइड प्राप्त होता है।



अभी तक हम हैलोजन व्युत्पन्नों की नाभिकस्नेही प्रतिस्थापन तथा विलोपन अभिक्रियाओं के बारे में पढ़ रहे थे। आइए, अब इन यौगिकों की धातुओं के साथ अभिक्रियाओं के बारे में अध्ययन करें। उससे पहले निम्नलिखित बोध प्रश्न का उत्तर दीजिए।

बोध प्रश्न 6

साधारण अवस्थाओं में एरिल और एथेनिल हैलाइड नाभिकस्नेही पदार्थों के प्रति कम अभिक्रियाशील होते हैं। इसका कारण बताइए।

.....

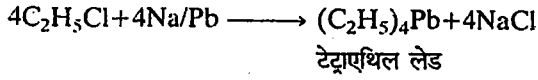
.....

.....

.....

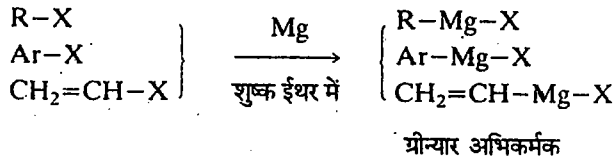
11.5 कार्ब-धात्विक यौगिक

ऐल्किल, ऐरिल और एथेनिल हैलाइडों का धात्विक मिश्रातुओं के साथ उपचार करने से कार्बधात्विक यौगिक प्राप्त होते हैं जिनमें कार्बन सीधे धातु-परमाणु के साथ आबंधित रहता है। उदाहरण के लिए दाब पर सोडियम लेड मिश्रातु के साथ क्लोरोएथेन की क्रिया से टेट्राएथिल लेड प्राप्त होता है।



जैसा कि पहले बताया जा चुका है टेट्रामेथिल लेड और टेट्राएथिल लेड का उपयोग पेट्रोल में अपस्फोटरोधी योज्य (anti-knock additive) के रूप में किया जाता है।

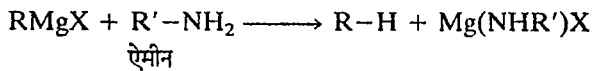
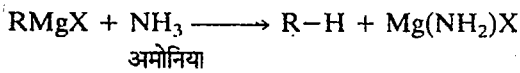
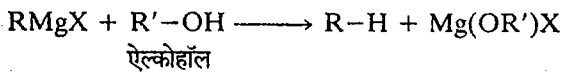
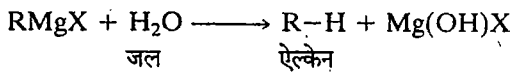
ग्रोन्यार अभिकर्मकों (कार्ब मैग्नीशियम हैलाइडों), को बनाने में हाइड्रोकार्बनों के हैलोजन व्युत्पन्नों का विस्तृत उपयोग किया जाता है। कार्बनिक संश्लेषण में यौगिकों के इस वर्ग का अत्यधिक महत्व है। ग्रोन्यार अभिकर्मकों को बनाने के लिए ऐल्कोहॉल मुक्त ईथर के समान किसी शुष्क ऐप्रोटिक विलायक की उपस्थिति में मैग्नीशियम और ऐल्किल हैलाइड, अथवा ऐरिल हैलाइड अथवा एथेनिल हैलाइड की परस्पर क्रिया की जाती है।



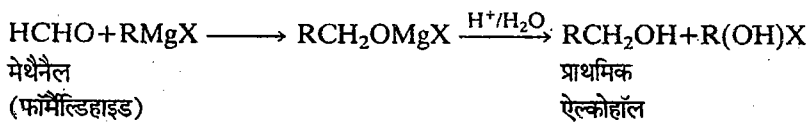
जिसमें R=ऐल्किल, Ar ऐरिल और X=Cl, Br अथवा I है।

ग्रोन्यार अभिकर्मक अत्यंत क्रियाशील यौगिक हैं क्योंकि कार्बन-मैग्नीशियम आबंध अत्यंत ध्रुवित होता है जिससे कार्बन परमाणु नाभिकसेही और अत्यंत क्षारकीय हो जाता है। इसलिए ग्रोन्यार अभिकर्मक नाभिकसेही संकलन अभिक्रियाओं में भाग लेते हैं। कार्बोनिल समूह पर ग्रोन्यार अभिकर्मकों के नाभिकसेही संकलन की क्रियाविधि की इकाई 14 में विस्तारपूर्वक चर्चा की जाएगी। ग्रोन्यार अभिकर्मकों का उपयोग अनेक प्रकार के कार्बनिक यौगिकों को बनाने में किया जाता है। कुछ महत्वपूर्ण अभिक्रियाएं इस प्रकार हैं :

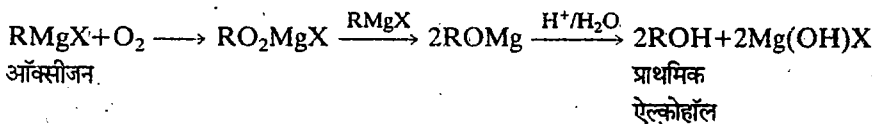
i) **ऐल्केनों को बनाना** : जल, ऐल्कोहॉल, अमोनिया, ऐमीन आदि के साथ ग्रोन्यार अभिकर्मकों की अभिक्रिया से ऐल्केन बनाए जाते हैं :



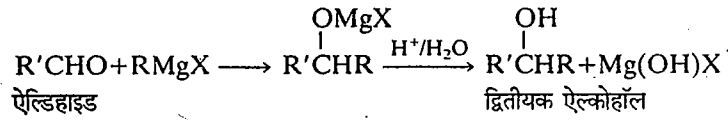
ii) **ऐल्कोहॉलों को बनाना** : प्राथमिक ऐल्कोहॉलों को बनाने के लिए या तो मेथेनैल और ग्रोन्यार अभिकर्मक की अभिक्रिया के बाद तनु अम्ल के साथ उपचार किया जाता है :



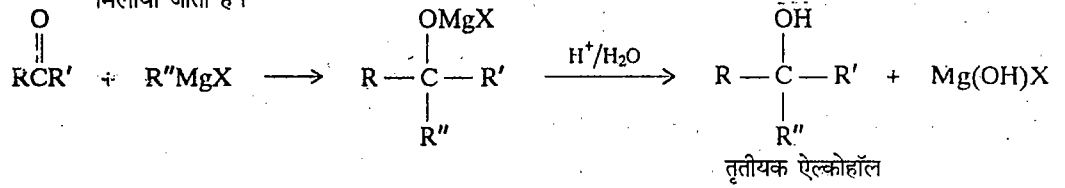
अथवा ग्रोन्यार अभिकर्मक का शुष्क आक्सीजन के साथ उपचार करने के बाद अम्ल द्वारा अपघटन किया जाता है।



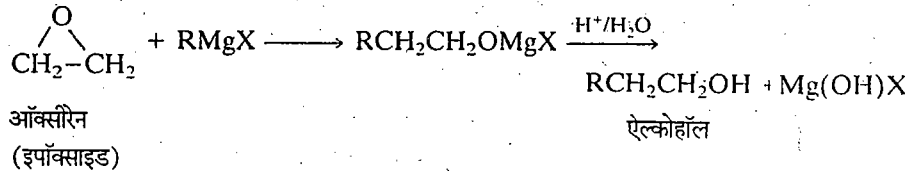
द्वितीयक ऐल्कोहॉलों को बनाने के लिए ग्रोन्यार अभिकर्मक की ऐल्डहाइड (मेथेनैल को अतिरिक्त) के साथ क्रिया करने के बाद प्राप्त संकलन उत्पाद की तनु अम्ल के साथ अभिक्रिया की जाती है :



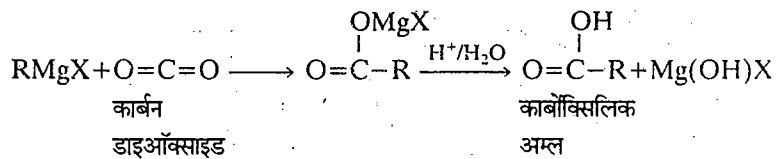
तृतीयक ऐल्कोहॉल बनाने के लिए कीटोन की ग्रीनियर अभिकर्मक के साथ क्रिया करने के बाद उसमें तनु अम्ल मिलाया जाता है।



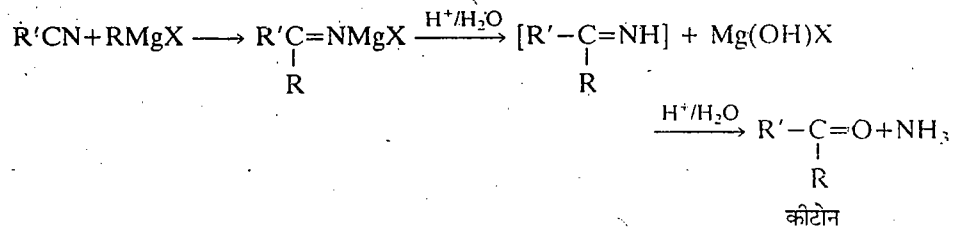
इपॉक्साइडों की ग्रीनियर अभिकर्मकों के साथ अभिक्रिया से प्राप्त संकलन उत्पाद का तनु अम्ल के साथ जल-अपघटन करने से भी ऐल्कोहॉल प्राप्त किए जाते हैं:



iii) कार्बोक्सिलिक अम्लों को बनाना : ग्रीनियर अभिकर्मक की कार्बन डाइऑक्साइड के साथ अभिक्रिया से प्राप्त संकलन उत्पाद का तनु अम्ल द्वारा अपघटन करने से कार्बोक्सिलिक अम्ल बनते हैं।



iv) कीटोनों को बनाना : ऐल्किल सायनाइड की ग्रीनियर अभिकर्मक के साथ अभिक्रिया से कीटोन बनाए जा सकते हैं।



उपर्युक्त अभिक्रियाओं के आधार पर निम्नलिखित बोध प्रश्न का उत्तर दीजिए :

बोध प्रश्न 7

आप प्राथमिक, द्वितीयक और तृतीयक ऐल्कोहॉल कैसे बनाएंगे। प्रत्येक की एक अभिक्रिया दीजिए।

.....

.....

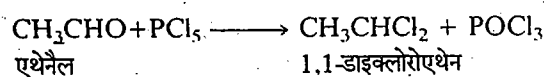
.....

11.6 पॉलिहैलोजन व्युत्पन्न

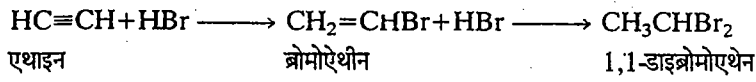
इस उपभाग में कुछ डाइ और ट्राइहैलोजन व्युत्पन्नों की संक्षेप में चर्चा की जाएगी।

11.6.1 डाइहैलोजन व्युत्पन्न

जेम अथवा 1,1-डाइहैलाइडों को बनाने के लिए या तो फ्रास्फोरस पेन्टाहैलाइडों की ऐल्डिहाइडों अथवा कीटोनों के साथ अभिक्रिया की जाती है, उदाहरण के लिए,

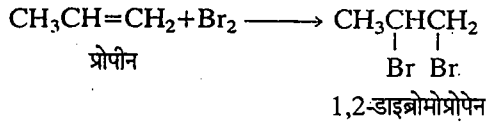


अथवा ऐल्काइनों में हैलोजन अम्लों का संकलन किया जाता है, उदाहरणार्थ,

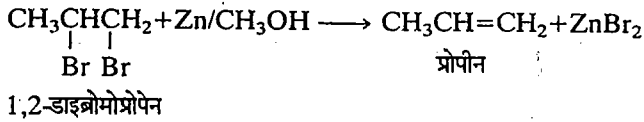


हेलोजन व्युत्पन्न

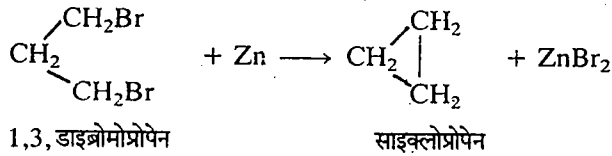
इस अभिक्रिया की इकाई 8 में चर्चा की जा चुकी है। जैसा कि इकाई 7 में बताया गया है, संनिधि अथवा 1,2-डाइहाैलाइड को बनाने के लिए हैलोजनों का ऐल्कीनों में संकलन किया जाता है, उदाहरणार्थ,



आइए, डाइहाैलोजन व्युत्पन्नों की कुछ महत्वपूर्ण अभिक्रियाओं की चर्चा करें। यशद-धूलि (Zinc dust) और मेथेनॉल द्वारा 1,2-डाइहाैलाइडों के विहाैलोजनीकरण से ऐल्कीन प्राप्त होते हैं।



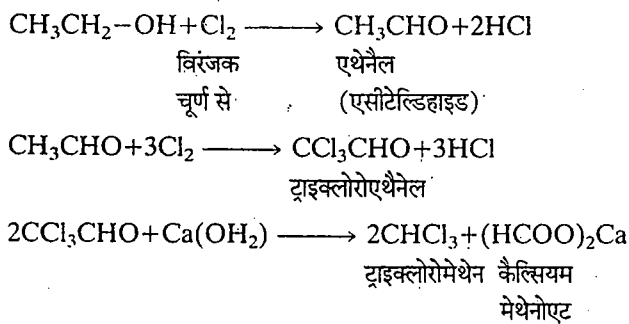
इस अभिक्रिया का उपयोग (3-6 सदस्यों वाले) चक्रीय यौगिकों को बनाने के लिए भी किया जाता है। उदाहरण के लिए, ट्राइमेथिलीन डाइब्रोमाइड जस्ते के साथ अभिक्रिया कर साइक्लोप्रोपेन बनाता है :



उपभाग 11.2 में मेथेन के कुछ पॉलिहाैलोजन व्युत्पन्न यौगिकों अर्थात् डाइक्लोरोमेथेन (मेथिलीन क्लोराइड), ट्राइक्लोरोमेथेन (क्लोरोफॉर्म) और टेट्राक्लोरोमेथेन (कार्बन टेट्राक्लोराइड) का उल्लेख किया गया था। इन यौगिकों का व्यापारिक महत्व है क्योंकि प्रयोगशाला और उद्योग में उनका विलायकों के रूप में विस्तृत प्रयोग किया जाता है। नीचे दिए गए उपभाग में हम ट्राइक्लोरोमेथेन की चर्चा करेंगे जो मेथेन का ट्राइहाैलोजन व्युत्पन्न है।

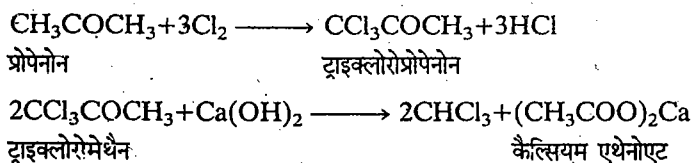
11.6.2 ट्राइहाैलोजन व्युत्पन्न

ट्राइहाैलोजन व्युत्पन्नों का एक सुपरिचित उदाहरण ट्राइक्लोरोमेथेन (क्लोरोफॉर्म) है। अभी हाल तक क्लोरोफॉर्म का उपयोग निश्चेतक के रूप में किया जाता था। प्रयोगशाला अथवा उद्योग में ट्राइक्लोरोमेथेन को बनाने के लिए एथेनॉल अथवा प्रोपेनोन (ऐसीटोन) को विरंजक चूर्ण के साथ गरम किया जाता है। यह क्रिया निम्नलिखित चरणों में होती है :

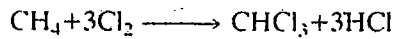


विरंजक चूर्ण से क्लोरीन प्राप्त होती है जो पहले चरण में एथेनॉल को एथेनैल में ऑक्सीकृत कर देती है और दूसरे चरण में एथेनैल को ट्राइक्लोरोएथेनैल अथवा ट्राइक्लोरोऐसीटैल्डिहाइड (क्लोरेल) में क्लोरीनित कर देती है। तीसरे चरण में ट्राइक्लोरोएथेनैल और विरंजक चूर्ण में विद्यमान कैल्सियम हाइड्रॉक्साइड की अभिक्रिया से ट्राइक्लोरोमेथेन और कैल्सियम मेथेनोएट प्राप्त होते हैं। यदि एथेनॉल के स्थान पर प्रोपेनोन (ऐसीटोन) का उपयोग किया जाता है तो पहले चरण में ट्राइक्लोरोप्रोपेन बनता है जो अंततः कैल्सियम हाइड्रॉक्साइड के साथ अभिक्रिया कर ट्राइक्लोरोमेथेन और कैल्सियम एथेनोएट बनाता है।

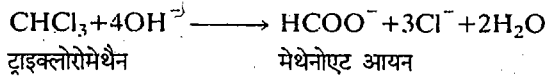
विरंजक चूर्ण (CaOCl₂) को कैल्सियम हाइड्रॉक्साइड की क्लोरीन के साथ अभिक्रिया से बनाया जाता है यह क्लोरीन के स्रोत के रूप में काम करता है।



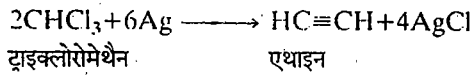
ट्राइक्लोरोमेथेन का व्यापारिक उत्पादन करने के लिए नाइट्रोजन की उपस्थिति में मेथेन का क्लोरीनीकरण किया जाता है। इसमें आंशिक रूप से अपचित क्यूप्रिक क्लोराइड का उत्प्रेरक के रूप में प्रयोग किया जाता है। क्लोरीन की मात्रा को उपयुक्त रूप से समंजित किया जाता है ताकि ट्राइक्लोरोमेथेन प्रमुख उत्पाद के रूप में प्राप्त हो



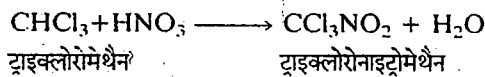
आइए, अब ट्राइक्लोरोमेथेन के गुणधर्मों पर विचार करें। यह भीठी गंध का रंगहीन द्रव है। क्षारक के साथ उबालने पर यह मेथेनोएट आयन देता है :



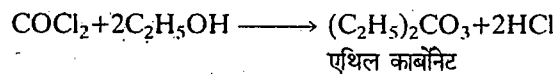
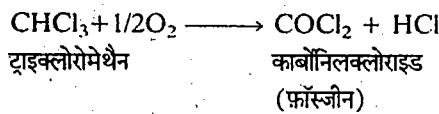
ट्राइक्लोरोमेथेन को रजत-चूर्ण के साथ गरम करने पर एथाइन प्राप्त होती है :



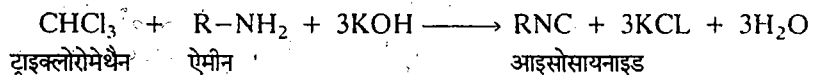
ट्राइक्लोरोमेथेन का सान्द्र नाइट्रिक अम्ल के साथ उपचार करने पर ट्राइक्लोरोनाइट्रोमेथेन (क्लोरोपिक्रिन) प्राप्त होता है :



ट्राइक्लोरोमेथेन को भलीभांति डाट लगाकर रंगीन बोतल में रखा जाता है जो लबालब भरी होती है। इसके ऑक्सीकरण से कार्बोनिल क्लोराइड (फ्रॉस्जीन) के उत्पादन को रोकने के लिए जो एक विषैली गैस है, उसमें लगभग 1% एथेनॉल मिला दिया जाता है। ताकि यदि कोई फ्रॉस्जीन बनी हो तो हानिरहित एथिल कार्बोनेट में बदल जाय।



ट्राइक्लोरोमेथेन को प्राथमिक ऐमीन और एथेनोलिक पोटैशियम हाइड्रॉक्साइड के साथ गरम करने पर आइसोसायनाइड प्राप्त होता है जिससे दुर्गन्ध आती है। इस अभिक्रिया को कार्बिलैमीन अभिक्रिया कहते हैं। यह ट्राइक्लोरोमेथेन (क्लोरोफॉर्म) और प्राथमिक ऐमीनों का एक सूक्ष्म परीक्षण (delicate text) है।

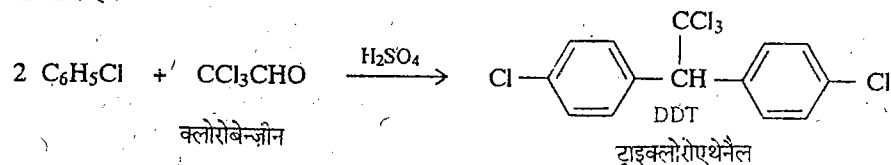


ब्रोमोमेथेन अथवा ब्रोमोफॉर्म को भी उन्हीं विधियों द्वारा बनाया जा सकता है जिनसे ट्राइक्लोरोमेथेन को बनाया था। उसे औद्योगिक बनाने के लिए प्रोपेनोन के जलीय विलयन का विद्युत-अपघटन अथवा सोडियम कार्बोनेट और पोटैशियम ब्रोमाइड युक्त एथेनॉल का विद्युत अपघटन किया जाता है।

ट्राइआयडोमेथेन (आयडोफॉर्म) को व्यापारिक पैमाने पर उसी प्रकार बनाया जा सकता है जिस प्रकार ट्राइब्रोमोमेथेन को। केवल पोटैशियम ब्रोमाइड के स्थान पर पोटैशियम आयोडाइड का प्रयोग किया जाता है। ट्राइआयडोमेथेन पीला क्रिस्टलीय ठोस होता है जो जल में अविलेय किन्तु एथेनॉल अथवा ईथर में विलेय होता है। इसका प्रतिरोधी (antiseptic) के रूप में उपयोग किया जाता है।

11.7 हैलोजन व्युत्पन्नों के उपयोग

डी.डी.टी. [2,2-बिस (*p*-क्लोरोफेनिल) 1,1,1-ट्राइक्लोरोएथेन अथवा *p*, *p*' डाइक्लोरोडाइफेनिल ट्राइक्लोरोएथेन] बी.एच.सी. (बेन्ज़ीन हैक्साक्लोराइड) आदि अनेक क्लोरोयौगिकों का कीटनाशी के रूप में उपयोग किया जाता है। डी.डी.टी. का निर्माण करने के लिए क्लोरोबेन्ज़ीन और ट्राइक्लोरो एथेनैल को सान्द्र सल्फ्यूरिक अम्ल के साथ गरम किया जाता है।

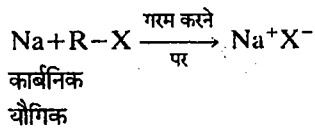


व्यापारिक डी.डी.टी. 75% *p*, *p*' यौगिक, 20% *o*, *p*-यौगिक और 5% अन्य अपद्रव्यों का मिश्रण होता है। अधिकांश देशों में डी.डी.टी. के प्रयोग पर प्रतिबंध लगा दिया है। यह विषैला होता है और मंद निम्नीकरण

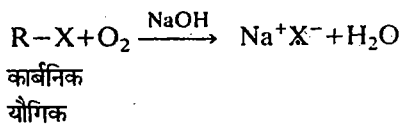
(degradation) के कारण पर्यावरण में इसकी सान्द्रता बढ़ने लगती है। इसकी अर्ध आयु 10 वर्ष है। इसी प्रकार बेन्ज़ीन हेक्साक्लोराइड (बी.एच.सी) के कारण भी पर्यावरण प्रदूषित हो जाता है। बी.एच.सी. को बनाने की विधि का उल्लेख इकाई 9 में किया जा चुका है। हेक्साक्लोरोएथेन का उपयोग शलभप्रतिकर्षी (moth repellent) के रूप में किया जाता है। क्लोरोफ्लूओरोकार्बन (सी.एफ.सी.), मेथेन और एथेन के व्युत्पन्ना है। उनका उपयोग फ्रीऑन के नाम से प्रशीतकों (refrigerants) और एरोसॉल नोदकों (propellants) के रूप में किया जाता है। फ्रीऑन-12, CF_2Cl_2 सर्वाधिक प्रयुक्त प्रशीतक है। यह माना जाता है कि सी.एफ.सी. के अत्यधिक उपयोग से वायुमंडल में ओज़ोन परत का हास हो गया है। सी.एफ.सी. बनाने के लिए हाइड्रोजन फ्लूओराइड की टेट्राक्लोरोएथेन ट्राइक्लोरोमेथेन (कार्बनटेट्राक्लोराइड) और हेक्साक्लोरोएथेन के साथ क्रिया की जाती है। टेट्राफ्लूओरोएथेन के $(CF_2=CF_2)$ के बहुलकन से टेट्राफ्लॉन नामक प्लास्टिक प्राप्त होता है। इस पर रासायनिक अभिकर्मकों का कोई प्रभाव नहीं पड़ता है, यहां तक कि उबलते एक्वा रेंजिया का भी कोई प्रभाव नहीं पड़ता है। इसका तलने वाले वर्तनों, और अन्य बर्तनों और औजारों में अस्तर के रूप में बहुत अधिक उपयोग किया जाता है। पॉलिक्लोरोफ्लूओरोएथीनों का तेलों और ग्रीजों के रूप में उपयोग किया जाता है। परफ्लूओरोहेप्टेन का उपयोग यूरेनियम समस्थानिकों के पृथक्करण में किया जाता है। पॉलिक्लोरोएथीन अथवा पॉलिवाइनिल क्लोराइड (पी.वी.सी.), व्यापारिक महत्व का प्लास्टिक पदार्थ है।

11.8 प्रयोगशाला में पहचान करना

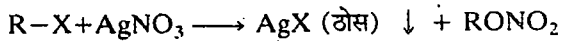
कार्बनिक यौगिक में हैलोजन की पहचान बाइस्टाइन परीक्षण (Beilstein Test) द्वारा शीघ्रतापूर्वक की जा सकती है। इस परीक्षण में यौगिक की अल्प मात्रा को तांबे के तार के छोटे से लूप में रखा जाता है और लूप को ज्वाला में गरम किया जाता है। ज्वाला का हरा रंग होना हैलोजन की उपस्थिति को बतलाता है। यह सुनिश्चित करने के लिए कि कौन सा हैलोजन उपस्थित है, सहसंयोजक आबंध वाले हैलोजन को हैलाइड आयन में परिवर्तित किया जाता है। प्राप्त हैलाइड आयन को अकार्बनिक मात्रात्मक विश्लेषण की सामान्य विधियों से पहचाना जा सकता है। यह दो विधियों से किया जाता है: पहला, सोडियम संगलन से (गरम गलित सोडियम धातु के साथ उपचार से):



अथवा क्षारीय अवस्थाओं में ऑक्सीजन गैस द्वारा शोनिगर ऑक्सीजन से



ऐल्किल हैलाइडों, बेन्ज़िल हैलाइडों और ऐलिल हैलाइडों में हैलोजन की उपस्थिति ज्ञात करने के लिए कार्बनिक यौगिक को ऐल्कोहॉली सिल्वर नाइट्रेट के साथ हल्का गरम किया जाता है। प्राप्त सिल्वर हैलाइड का आगे विश्लेषण किया जा सकता है।



किन्तु ऐरिल हैलाइड और एथेनिल हैलाइड, ऐल्कोहॉली सिल्वर नाइट्रेट के साथ क्रिया नहीं करते हैं।

इस अभिक्रिया द्वारा ऐल्किल हैलाइडों को ऐरिल और एथेनिल हैलाइडों से भेद करने में सहायता मिलती है।

11.9 सारांश

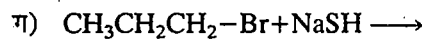
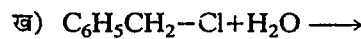
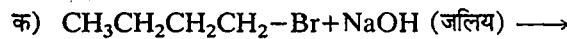
इस इकाई में हमने हाइड्रोकार्बनों के हैलोजन व्युत्पन्नों के रसायन का उल्लेख किया। हमने जो कुछ पढ़ा, वह संक्षेप में इस प्रकार है:

- हाइड्रोकार्बनों में एक अथवा अधिक हाइड्रोजन परमाणुओं का हैलोजन परमाणुओं द्वारा प्रतिस्थापन से ऐल्किल हैलाइड, ऐरिल हैलाइड, एथेनिल हैलाइड आदि हैलोजन व्युत्पन्न प्राप्त होते हैं। ऐल्किल हैलाइडों के मोनोहैलोजन व्युत्पन्नों को पुनः प्राथमिक, द्वितीयक और तृतीयक हैल्लाइडों में वर्गीकृत किया जा सकता है जो इस बात पर निर्भर करता है कि हैलोजन किस ऐल्किल समूह के साथ संलग्न है।
- ऐल्किल हैलाइडों को ऐल्कोहॉलों, ऐल्केनों, ग्रीन्यार अभिकर्मकों से अथवा हाइड्रोकार्बनों के हैलोजनीकरण से बनाया जा सकता है।

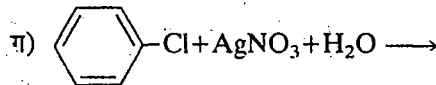
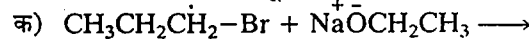
- ऐल्किल हैलाइडों के हैलोजनों को अनेक नाभिकस्नेहियों द्वारा प्रतिस्थापित किया जा सकता है। दो भिन्न पथों द्वारा अभिक्रिया हो सकती है, S_N1 और S_N2 । ऐल्किल हैलाइडों की अपेक्षा बेन्ज़िल और ऐरिल हैलाइड अधिक अभिक्रियाशील होते हैं। ऐरिल और वाइनिल हैलाइड सबसे कम अभिक्रियाशील होते हैं और वे S_N1 और S_N2 पथों का अनुसरण नहीं करते हैं। हैलाइडों का प्रतिस्थापन अभिक्रियाशीलता क्रम ऐलिल $>$ बेन्ज़िल $>$ ऐल्किल $>$ ऐरिल अथवा वाइनिल है। किन्तु जब बेन्ज़ीन वलय में हैलोजन परमाणु के ऑर्थो-अथवा/और पैरा स्थिति में इलेक्ट्रॉन-अपकर्षी समूह विद्यमान होता है तो ऐरिल हैलाइड की अभिक्रियाशीलता बढ़ जाती है।
- ऐल्किल हैलाइडों को प्रबल क्षारकों के साथ गरम करने पर विलोपन अभिक्रिया (विहाइड्रो हैलोजनीकरण) होती है जिससे ऐल्कीन प्राप्त होते हैं। ये अभिक्रियाएं E1 या E2 पथ से होती हैं। यदि हैलाइड इस प्रकार हों कि संलग्न कार्बन पर हाइड्रोजन की हानि दोनों ओर से हो सके तो समावयवी ऐल्कीन बनते हैं। सेल्जेफ नियम के अनुसार सामान्यतया अधिक स्थायी अर्थात् अधिक उच्च प्रतिस्थापित ऐल्कीन प्रमुख उत्पाद के रूप में प्राप्त होता है।
- ऐल्किल अथवा ऐरिल हैलाइड, मैग्नीशियम के साथ क्रिया कर ऐल्किल अथवा ऐरिल मैग्नीशियम हैलाइड बनाते हैं जिन्हें ग्रीनियर अभिकर्मक कहते हैं। वे अत्यंत अभिक्रियाशील यौगिक होते हैं और अनेक अभिक्रियाओं में भाग लेकर ऐल्केन, ऐल्कोहॉल (प्राथमिक, द्वितीयक और तृतीयक), कीटोन, कार्बोक्सिलिक अम्ल आदि बनाते हैं।
- ऐल्केनों के डाइ और ट्राइ हैलोजन व्युत्पन्न भी अभिक्रियाशील यौगिक होते हैं।
- हैलोजन व्युत्पन्न, उद्योग में अत्यंत उपयोगी होते हैं। क्लोरोयौगिक शक्तिशाली कीटनाशी और शलभ (moth) अपकर्षी होते हैं। क्लोरोफ्लुओरो यौगिक (फ्रीऑन), प्रशीतक और ऐरोसॉल नोदक होते हैं। वाइनिल क्लोराइड और टेट्राफ्लुओराएथिलीन के बहुलकन से क्रमशः पी.वी.सी. और टेफ्लॉन नामक प्लास्टिक प्राप्त होते हैं।
- हैलोजन का संसूचन हैलाइड आयन के रूप में किया जा सकता है। कार्बनिक रसायन में हैलोजन की उपस्थिति ज्ञात करने के लिए अवरक्त स्पेक्ट्रम-विज्ञान का उपयोग किया जाता है।

11.10 अंत में कुछ प्रश्न

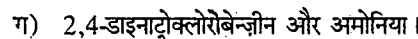
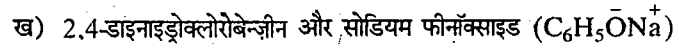
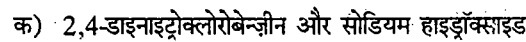
1) निम्नलिखित अभिक्रियाओं के लिए समीकरण लिखिए :



2) नीचे दिए गए समीकरणों को पूरा कीजिए

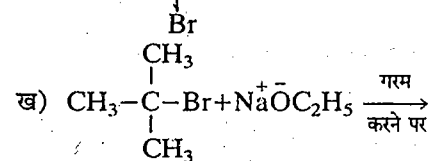
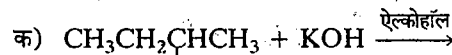


3) नीचे दी गई प्रत्येक अभिक्रिया के लिए समीकरण लिखिए:

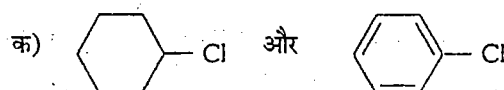


4) नीचे दी गई अभिक्रियाओं के लिए समीकरण लिखिए:

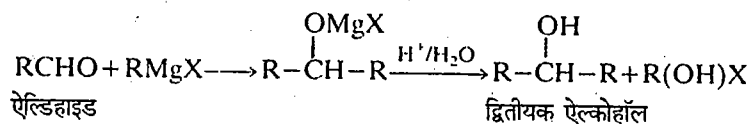
यदि एक से अधिक उत्पाद बनते हों तो बताइए कि प्रमुख उत्पाद कौन होगा?



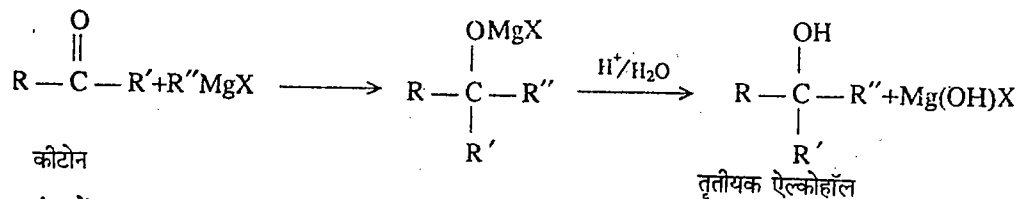
5) किसी ऐसे सरल रासायनिक परीक्षण अथवा अभिकर्मक का नाम बताइए जो नीचे दिए गए यौगिकों के युग्म में भेद करेगा।



द्वितीयक ऐल्कोहॉल प्राप्त करने के लिए ग्रिन्यार अभिकर्मकों की मैथेनैल के अलावा अन्य ऐल्डिहाइडों के साथ क्रिया की जाती है और उसके बाद जल-अपघटन किया जाता है।

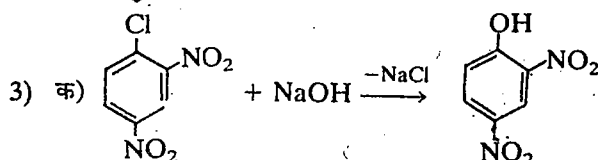
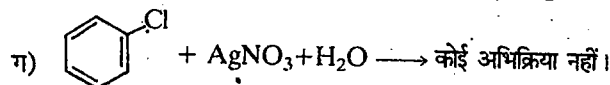


तृतीयक ऐल्कोहॉल को बनाने के लिए ग्रिन्यार अभिकर्मकों की कीटोनों के साथ अभिक्रिया करने के बाद तनु अम्ल मिलाया जाता है।



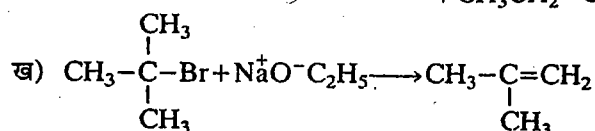
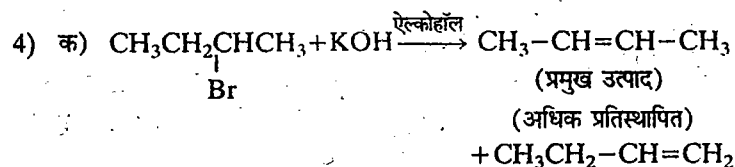
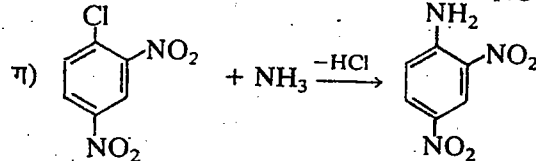
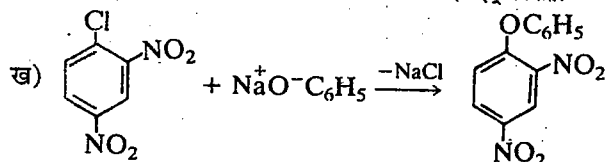
अंत में कुछ प्रश्न

- 1) क) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Br} + \text{NaOH}(\text{जलीय}) \longrightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OH} + \text{NaBr}$
 ख) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-\text{Cl} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-\text{OH} + \text{HCl}$
 ग) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Br} + \text{NaSH} \longrightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{SH} + \text{NaBr}$
- 2) क) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Br} + \text{Na}^+\text{O}^-\text{CH}_2\text{CH}_3 \longrightarrow \text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{CH}_2\text{CH}_3\text{OH} + \text{NaBr}$
 ख) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl} + \text{AgNO}_3 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH} + \text{AgCl}$

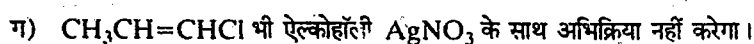
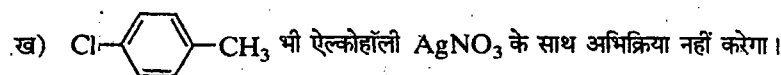
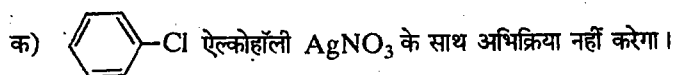


2,4-डाइनाइट्रोक्लोरो-बेन्ज़ीन

2,4-डाइनाइट्रोफेनॉल



5) हैलाइडों के साथ ऐल्कोहॉली AgNO_3 अभिकर्मक की अभिक्रिया द्वारा निम्नलिखित युग्मों में भेद किया जा सकता है —



इकाई 12 ऐल्कोहॉल और फीनाॅल

इकाई की रूपरेखा

- 12.1 प्रस्तावना
उद्देश्य
- 12.2 वर्गीकरण
- 12.3 ऐल्कोहॉलों और फीनाॅलों को बनाने की विधियाँ
ऐल्कोहॉलों को बनाने की सामान्य विधियाँ
फीनाॅलों को बनाने की सामान्य विधियाँ
ऐल्कोहॉलों और फीनाॅलों का व्यापारिक उत्पादन
- 12.4 भौतिक गुणधर्म
- 12.5 स्पेक्ट्रमी गुणधर्म
- 12.6 रासायनिक गुणधर्म
ऐल्कोहॉलों और फीनाॅलों की क्षारकता और अम्लता
ऐल्कोहॉलों की अभिक्रियाएँ
फीनाॅलों की अभिक्रियाएँ
- 12.7 पॉलिहाइड्रिक ऐल्कोहॉल)
डाइहाइड्रिक ऐल्कोहॉल
ट्राइहाइड्रिक ऐल्कोहॉल
- 12.8 ऐल्कोहॉलों और फीनाॅलों के औद्योगिक उपयोग
- 12.9 प्रयोगशाला में पहचान
- 12.10 सारांश
- 12.11 अंत में कुछ प्रश्न
- 12.12 उत्तर

12.1 प्रस्तावना

पिछली इकाई में हाइड्रोकार्बनों के हैलोजन व्युत्पन्नों का वर्णन किया गया। इस इकाई और आगामी इकाइयों में ऑक्सीजन युक्त कार्बनिक यौगिकों की चर्चा की जाएगी।

ऐल्कोहॉलों और फीनाॅलों को जल का क्रमशः मोनोऐल्किल और मोनोऐरिल प्रतिस्थापन उत्पाद माना जा सकता है। इसी प्रकार ईथर को भी जल व्युत्पन्न माना जा सकता है जिसमें जल के दोनों हाइड्रोजन परमाणुओं को ऐल्किल अथवा ऐरिल अथवा दोनों समूहों द्वारा प्रतिस्थापित किया गया हो। ईथरों के रसायन का अध्ययन इकाई 13 में किया जाएगा।



इस इकाई में हम ऐल्कोहॉलों और फीनाॅलों के बारे में पढ़ेंगे। उन्हें हाइड्रोकार्बनों का हाइड्रॉक्सी व्युत्पन्न भी माना जा सकता है। ऐल्कोहॉलों और फीनाॅलों से अनेक उपयोगी उत्पाद प्राप्त होते हैं जिनमें रोगाणुनाशी (germicide), प्रतिहिम कर्मक (antifreeze agent), औषधि (pharmaceuticals), विस्फोटक, विलायक और प्लास्टिक, आदि शामिल हैं।

यहां सबसे पहले ऐल्कोहॉलों और फीनाॅलों के वर्गीकरण के बारे में बताया जाएगा। उसके बाद उन्हें बनाने की विभिन्न विधियों की रूपरेखा दी जाएगी। तत्पश्चात् ऐल्कोहॉलों और फीनाॅलों के भौतिक गुणधर्मों का अध्ययन किया जाएगा। उनके रासायनिक गुणधर्मों का अलग-अलग अध्ययन किया जाएगा क्योंकि ऐल्कोहॉलों और फीनाॅलों के रासायनिक व्यवहार में बहुत भिन्नता पाई जाती है। हम ऐल्कोहॉलों और फीनाॅलों के औद्योगिक उपयोगों के बारे में तथा उनके इस्तेमाल में ली जाने वाली सावधानियों के बारे में भी पढ़ेंगे। अंत में उनकी पहचान करने की विधियों के बारे में जानकारी दी जाएगी।

उद्देश्य

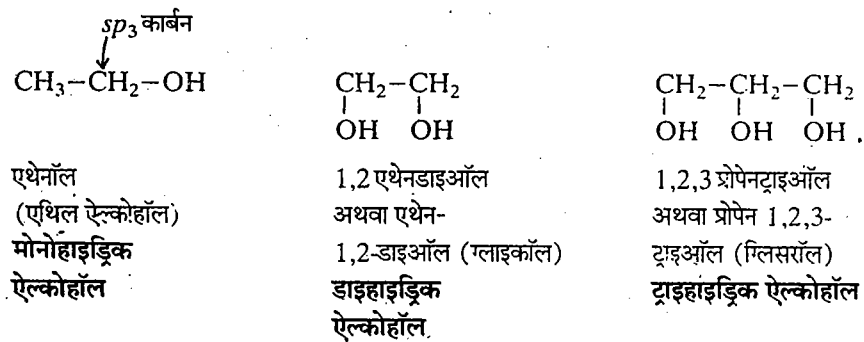
इस इकाई के अध्ययन के बाद आप,

- ऐल्कोहॉलों और फीनाॅलों का वर्गीकरण कर सकेंगे,
- ऐल्कोहॉलों और फीनाॅलों को बनाने की विधियाँ बता सकेंगे,

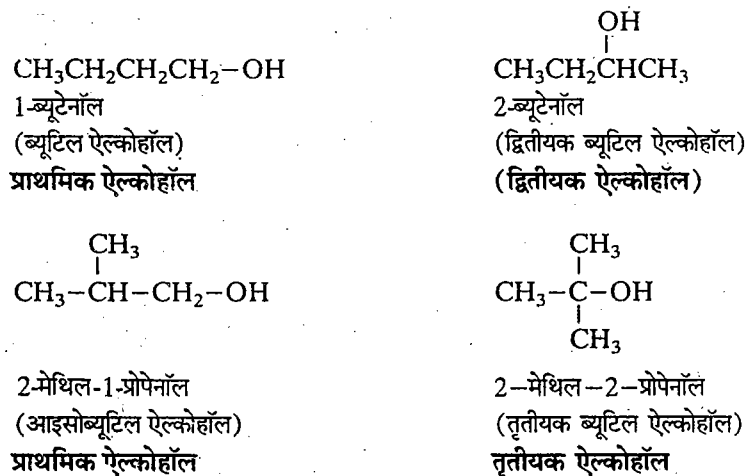
- ऐल्कोहॉलों और फीनालों के निर्माण की व्यापारिक विधियों का उल्लेख कर सकेंगे,
- ऐल्कोहॉलों और फीनालों के भौतिक और स्पेक्ट्री गुणधर्मों को बता सकेंगे,
- प्राथमिक, द्वितीयक और तृतीयक ऐल्कोहॉलों और फीनालों की अभिक्रियाशीलता की तुलना कर सकेंगे,
- ऐल्कोहॉलों और फीनालों की अभिक्रियाओं का वर्णन कर सकेंगे,
- ऐल्कोहॉलों और फीनालों के औद्योगिक उपयोगों को सूचीबद्ध कर उनका उल्लेख कर सकेंगे, और
- ऐल्कोहॉलों और फीनालों को प्रयोगशाला में पहचानने की विधियों का वर्णन कर सकेंगे।

12.2 वर्गीकरण

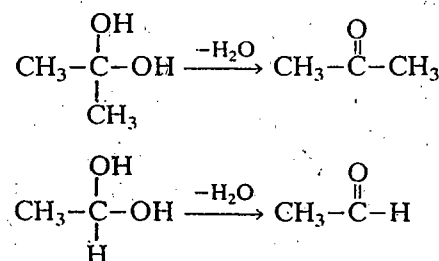
हाइड्रोकार्बन के व्युत्पन्न जिनमें sp^3 कार्बन हाइड्रॉक्सिल समूह ($-OH$) से संलग्न होता है, ऐल्कोहॉल कहलाते हैं। अणु में विद्यमान हाइड्रॉक्सिल समूहों की संख्या के अनुसार ऐल्कोहॉलों को मोनोहाइड्रिक (एक $-OH$ समूह), डाइहाइड्रिक (दो $-OH$ समूह), ट्राइहाइड्रिक (तीन $-OH$ समूह) अथवा पॉलिहाइड्रिक (तीन $-OH$ समूहों से अधिक) ऐल्कोहॉल कहा जाता है।



ऐल्कल हैलाइडों की भांति मोनोहाइड्रिक ऐल्कोहॉलों को प्राथमिक, द्वितीयक और तृतीयक ऐल्कोहॉलों में उप-विभाजित किया जा सकता है। प्राथमिक ऐल्कोहॉलों में $-CH_2-OH$ समूह, द्वितीयक ऐल्कोहॉलों में $-CH-OH$ समूह और तृतीयक ऐल्कोहॉलों में $-C-OH$ समूह होता है। उदाहरण के लिए C_4H_9OH अणु सूत्र निम्नलिखित चार मोनोहाइड्रिक ऐल्कोहॉलों को निरूपित करता है :



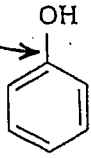
जेम (gem) डाइहाइलाइडों के विपरीत जेम डाइऑल अस्थायी होते हैं क्योंकि उनके निर्जलीकरण से संगत ऐल्डिहाइड और कीटोन प्राप्त होते हैं।



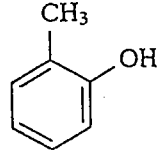
फीनॉल ऐरोमैटिक यौगिक होते हैं जिनमें हाइड्रॉक्सिल समूह, बेन्ज़ीन वलय के साथ संलग्न रहते हैं। इस प्रकार उनमें हाइड्रॉक्सिल समूह, ऐरिल sp^2 संकरित कार्बन पर संलग्न रहता है। फीनॉलों को, अणु में विद्यमान $-OH$ समूहों की संख्या के आधार पर मोनो, डाइ- अथवा ट्राइ-हाइड्रिक में वर्गीकृत किया जाता है। फीनॉलों के कुछ उदाहरण नीचे दिए गए हैं :

Chemical Abstract में प्रतिस्थापित फीनॉलों को बेन्ज़ीनॉल (benzenol) व्युत्पन्न कहा जाता है।

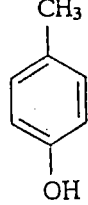
sp^2 संकरित कार्बन



बेन्ज़ीनॉल
(फीनॉल)

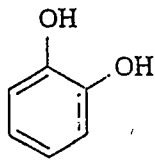


2-मेथिलबेन्ज़ेनॉल
(*o*-क्रीसॉल)

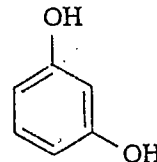


4-मेथिलबेन्ज़ेनॉल
(*p*-क्रीसॉल)

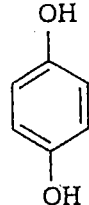
मोनो हाइड्रिक फीनॉल



1,2-बेन्ज़ीनडाइऑल
(कैटेकॉल)

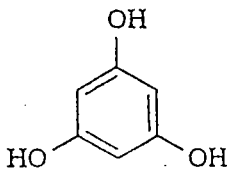


1,3-बेन्ज़ीनडाइऑल
(रिसॉर्सिनॉल)

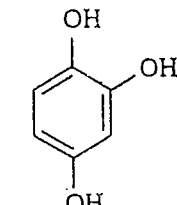


1,4-बेन्ज़ीनडाइऑल
(क्विनॉल अथवा हाइड्रो-क्विनोन)

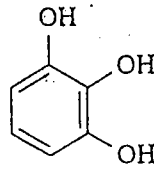
डाइहाइड्रिक फीनॉल



1,3,5-बेन्ज़ीन-
ट्राइऑल
(फ्लोरोग्लूसिनॉल)



1,2,4-बेन्ज़ीन-
ट्राइऑल
(हाइड्रॉक्सीक्विनॉल)



1,2,3-बेन्ज़ीन-
ट्राइऑल
(पायरोगैलॉल)

ट्राइहाइड्रिक फीनॉल

महत्वपूर्ण फीनॉलों के साधारण नामों का उपयोग अब भी बहुत किया जाता है, अतः इस खंड में हम साधारण नामों का उपयोग करेंगे।

ऐल्कोहॉलों और फीनॉलों में ऑक्सीजन को गंधक द्वारा प्रतिस्थापित करने से क्रमशः थायोऐल्कोहॉल और थायोफीनॉल प्राप्त होते हैं। इनके रसायन का अध्ययन इकाई 14 में किया जाएगा। आइए, ऐल्कोहॉलों और फीनॉलों को बनाने की विधियों का वर्णन करें।

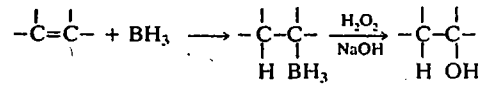
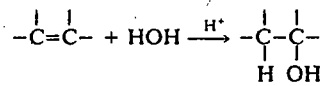
12.3 ऐल्कोहॉल और फीनॉलों को बनाने की विधियाँ

इस भाग में पहले ऐल्कोहॉलों और फीनॉलों को प्रयोगशाला में बनाने की साधारण विधियों का अध्ययन किया जाएगा। उसके बाद इन दोनों वर्गों के कुछ महत्वपूर्ण सदस्यों के औद्योगिक उत्पादन का उल्लेख किया जाएगा।

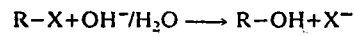
12.3.1 ऐल्कोहॉलों को बनाने की सामान्य विधियाँ

ऐल्कोहॉलों को ऐल्कीनों, ऐल्किल हैलाइडों, एस्टरों, ईथरों, ऐल्डिहाइडों, कीटोनों और ग्रैन्यार अभिकर्मकों से बनाया जा सकता है। ऐल्कोहॉलों को बनाने की विधियों की व्यापक अभिक्रियाएं सारणी 12.1 में दी गई हैं।

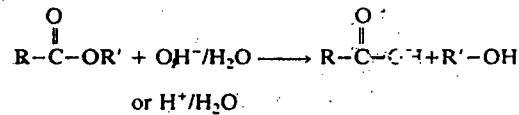
ऐल्कीनों से



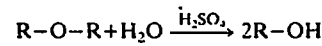
ऐल्किल हैलाइडों से



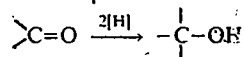
एस्टरों से



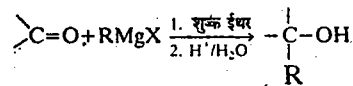
इंधरों से



ऐल्डिहाइडों और कीटोनों से

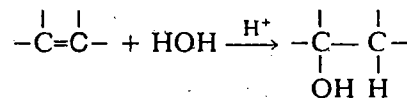


ग्रीनियर अभिकर्मकों से

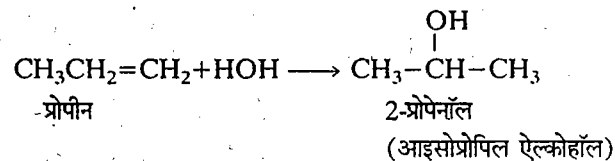
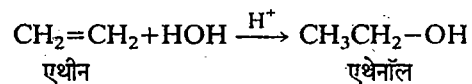


आइए, बनाने की इन विधियों का संक्षेप में अध्ययन करें।

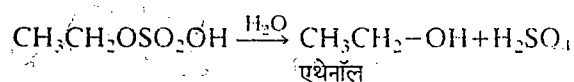
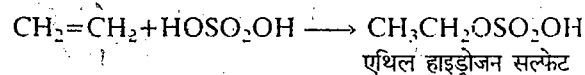
- i) ऐल्कीनों से : ऐल्कीनों के अम्ल उत्प्रेरित जल-योजन का वर्णन इकाई 7 में किया जा चुका है। इस अभिक्रिया में संकलन की दिशा मार्कनीकोफ नियम के अनुसार निर्धारित होती है। व्यापक अभिक्रिया इस प्रकार होती है :

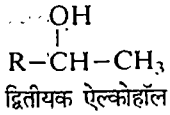
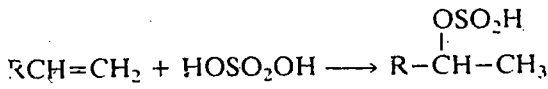


इस विधि का इस्तेमाल अनेक ऐल्कोहॉलों को बनाने के लिए किया जाता है :



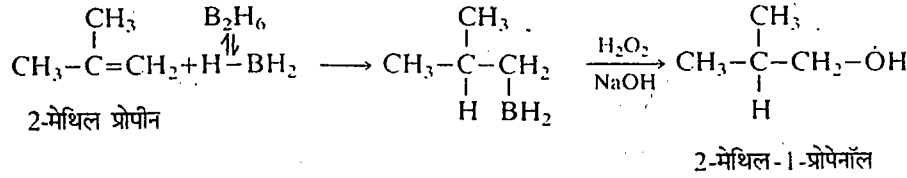
यदि उत्प्रेरक के रूप में सल्फ्यूरिक अम्ल का उपयोग किया जाय तो अभिक्रिया इस प्रकार होती है :



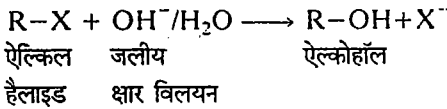


ये अभिक्रियाएँ प्रयोगशाला-संश्लेषण और ऐल्कोहॉलों के औद्योगिक उत्पादन के लिए उपयोगी होती हैं।

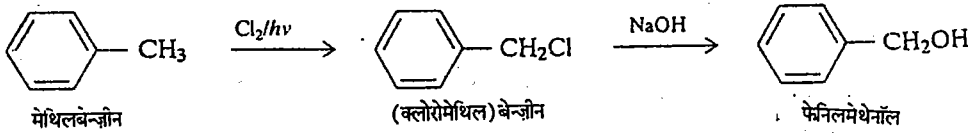
हाइड्रोबोरॉन-ऑक्सीकरण (hydroboration-oxidation) ऐल्कीन्स से ऐल्कोहॉल प्राप्त करने के लिए एक महत्वपूर्ण विधि है, क्योंकि इस विधि से मार्कोनीकोफ नियम के विपरित जल का संकलन होता है। जैसा कि इकाई 7 में चर्चा की गई है, यह अभिक्रिया निम्न पदों में सम्पन्न होती है



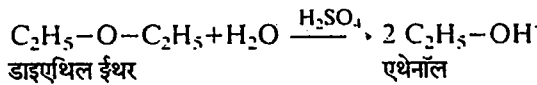
ii) ऐल्किल हैलाइडों से : किसी क्षार के जलीय विलयन के साथ ऐल्किल हैलाइडों का जल-अपघटन ऐल्कोहॉलों के संश्लेषण की सर्वाधिक प्रयुक्त आसान विधि है। उदाहरण के लिए,



ये अभिक्रियाएँ $\text{S}_{\text{N}}1$ अथवा $\text{S}_{\text{N}}2$ क्रियाविधि के अनुसार हो सकती हैं। जिनका उल्लेख इकाई 11 में किया जा चुका है। इस विधि का एक उपयोगी अनुप्रयोग (क्लोरोमेथिल)बेन्ज़ीन से फेनिल मेथेनॉल (बेन्ज़िल ऐल्कोहॉल) का संश्लेषण है। (क्लोरोमेथिल)बेन्ज़ीन स्वयं मेथिल बेन्ज़ीन (टॉलूईन) से प्राप्त किया जाता है :

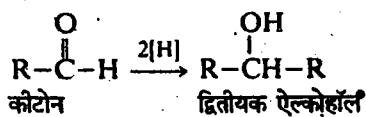
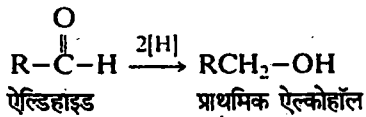


iii) ईथरों से : ईथरों को दाब पर तनु सल्फ्यूरिक अम्लों के साथ गरम करके भी ऐल्कोहॉलों को प्राप्त किया जाता है।

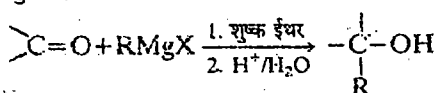


इस विधि का औद्योगिक महत्व है क्योंकि कुछ ऐल्कोहॉलों को बनाने में ईथर उपोत्पाद (by product) के रूप में प्राप्त होते हैं। इस अभिक्रिया की विस्तृत चर्चा इकाई 13 में की जाएगी।

iv) ऐल्डिहाइडों और कीटोनों से : ऐल्कोहॉलों को ऐल्डिहाइडों और कीटोनों के सोडियम तथा एथेनॉल के साथ अथवा H_2/Ni के साथ क्रिया कर के अथवा धातु हाइड्राइडों द्वारा अपचयन से प्राप्त किया जाता है।



v) ग्रीनियर अभिकर्मकों से : प्राथमिक, द्वितीयक और तृतीयक ऐल्कोहॉलों, को उपयुक्त कार्बोनिल यौगिकों की ग्रीनियर अभिकर्मक के साथ अभिक्रिया से भी बनाया जा सकता है। इस विधि का अध्ययन इकाई 11 में किया जा चुका है।



बोध प्रश्न 1

निम्नलिखित विधियों में से प्रत्येक द्वारा 2-ब्यूटेनॉल को बनाने के लिए, आवश्यक अभिकर्मकों को दिखाते हुए, रासायनिक समीकरण लिखिए।

क) ऐल्कीन का जलयोजन

.....

ख) ऐल्कल हैलाइड का जल-अपघटन

.....

ग) ग्रिन्यार अभिकर्मक का उपयोग

.....

घ) कीटोन का अपचयन

.....

12.3.2 फीनॉलों को बनाने की सामान्य विधियाँ

फीनॉलों को ऐरिल सल्फोनिक अम्ल, फीनॉलिक अम्ल, डाइऐज़ोनियम लवण और ग्रिन्यार अभिकर्मकों से बनाया जा सकता है। फीनॉल को बनाने की इन विधियों से संबंधित व्यापक अभिक्रियाओं को संक्षेप में सारणी 12.2 में दिया गया है।

सारणी 12.2 : फीनॉलों को बनाने की सामान्य विधियाँ

ऐरिलसल्फोनेट का सोडियम हाइड्रॉक्साइड के संगलन

$$\text{ArSO}_3\text{Na} \xrightarrow[2. \text{H}^+]{1. 573 \text{ K/KOH}} \text{Ar-OH}$$

फीनॉल

फीनॉलिक अम्ल को सोडा-लाइम के साथ गरम करना

डाइऐज़ोनियम लवण को जल के साथ उबालना

$$\text{ArN}_2^+\text{X}^- + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Ar-OH} + \text{HX} + \text{N}_2$$

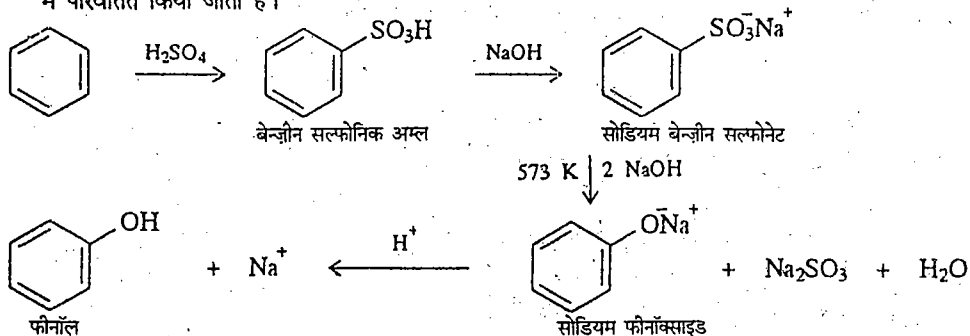
ग्रिन्यार अभिकर्मक के साथ ऑक्सीजन की अभिक्रिया और उसके बाद जल-अपघटन

$$2\text{ArMgX} + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{ArOMgX} \xrightarrow{\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}} 2\text{Ar-OH}$$

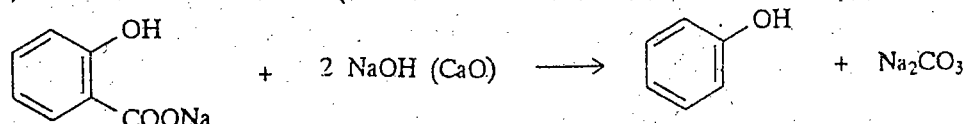
आइए, एक-एक करके इन अभिक्रियाओं का अध्ययन करें।

i) ऐरिलसल्फोनेटों का सोडियम हाइड्रॉक्साइडों के साथ संगलन

फीनॉल को बेन्ज़ीन के सफोनेशन से प्राप्त सोडियम बेन्ज़ीन सल्फोनेट का सोडियम हाइड्रॉक्साइड के साथ संगलन द्वारा प्राप्त किया जाता है। अभिक्रिया में प्राप्त सोडियम फीनॉक्साइड को अम्ल के साथ उपचार द्वारा मुक्त फीनॉल में परिवर्तित किया जाता है।



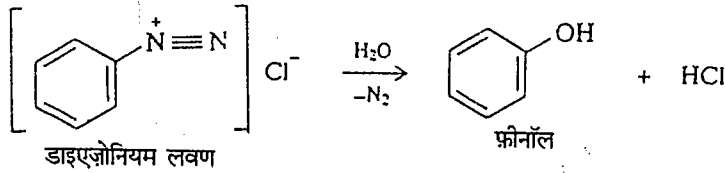
ii) फीनॉलिक अम्लों का सोडा लाइम के साथ विकारोक्सिलीकरण



सोडियम-2 हाइड्रॉक्सी-बेन्ज़ोएट (सोडियम सैलिसिलेट)

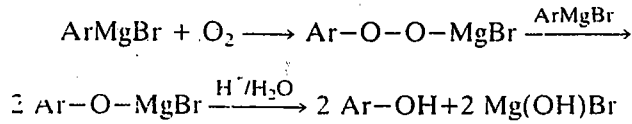
iii) डाइएज़ोनियम लवण को जल के साथ उबालना

ऐरोमैटिक ऐमीन, नाइट्रस अम्ल के साथ क्रिया कर डाइएज़ोनियम लवण बनाते हैं जो अपने ऐलिफैटिक अनुरूपों के विपरीत, कम ताप पर स्थायी होते हैं और उन्हें पृथक किया जा सकता है। उबालने पर लवण का जलीय विलयन फीनॉल में अपघटित हो जाता है और नाइट्रोजन उत्पन्न होती है।



iv) ग्रीनियार अभिकर्मक के साथ ऑक्सीजन की अभिक्रिया और तत्पश्चात् जल-अपघटन

जिस प्रकार ग्रीनियार अभिकर्मक CO_2 के साथ संयुक्त होते हैं, उसी प्रकार ऐरिल ग्रीनियार अभिकर्मक ऑक्सीजन के साथ संयुक्त होते हैं। मध्यवर्ती उत्पाद ग्रीनियार अभिकर्मक के अन्य अणु के साथ अभिक्रिया करता है और इस प्रकार प्राप्त उत्पाद के जल-अपघटन से फीनॉल प्राप्त होता है।



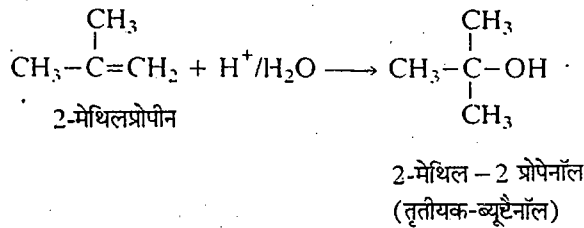
12.3.3 ऐल्कोहॉलों और फीनॉलों का व्यापारिक उत्पादन

ऐल्कोहॉलों और फीनॉलों का अत्यंत व्यापारिक महत्व है। इस उपभाग में आप पढ़ेंगे कि विभिन्न बाहुल्य प्राकृतिक स्रोतों से इन यौगिकों को वृहत् परिमाण में कैसे बनाया जाता है।

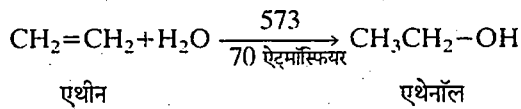
v) ऐल्कोहॉलों का व्यापारिक उत्पादन

क) तनु अम्ल विलयन में ऐल्कीनों के उत्प्रेरकी जलयोजन से

ऐल्कोहॉलों को छोटे पैमाने पर बनाने की व्यापक विधियों के संबंध में हम पढ़ चुके हैं कि ऐल्कीनों को ऐल्कोहॉलों में परिवर्तित किया जाता है। इस विधि को एथेनॉल, 2-प्रोपेनॉल आदि कुछ ऐल्कोहॉलों के व्यापारिक उत्पादन के लिए भी प्रयोग किया गया है। एथेनॉल और 2-प्रोपेनॉल को बनाने की अभिक्रियाएँ पहले दी जा चुकी हैं; उसी प्रकार जलीय अम्लीय माध्यम में 2-मेथिलप्रोपीन (आइसोब्यूटीन) जलयोजन से तृतीयक ऐल्कोहॉल प्राप्त होता है।

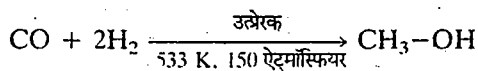


हाल के संशोधन में 573 K ताप और लगभग 70 ऐटमोस्फियर दाब पर ठोस अम्ल उत्प्रेरक (सिलिका पर फॉस्फोरिक अम्ल) के ऊपर ऐल्कीन और भाप के मिश्रण को प्रवाहित कर ऐथीन का सीधा जल-योजन किया जा सकता है।



ख) दाब पर उत्प्रेरक की उपस्थिति में कार्बन मोनोक्साइड और हाइड्रोजन के मिश्रण को गरम करके

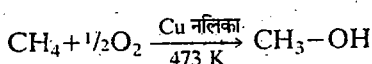
इस विधि का उपयोग मेथेनॉल को बनाने में किया जाता है।



ग) प्राकृतिक गैस के ऑक्सीकरण से

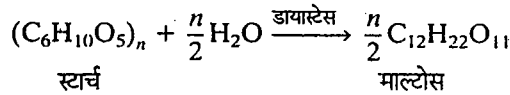
इसमें मेथेनॉल, एथेनॉल, प्रोपेनॉल और ब्यूटेनॉल का मिश्रण प्राप्त होता है।

मेथेन के उत्प्रेरकी ऑक्सीकरण से मेथेनॉल प्राप्त होता है:



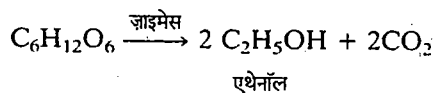
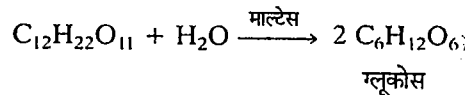
घ) स्टार्च के किण्वन से

यह विधि एथेनॉल का प्रमुख स्रोत रही है, जो प्राचीन काल से ही मादकता के लिए प्रसिद्ध ऐल्कोहॉली पेयों का घटक है। गेहूँ, जौ, आलू आदि स्टार्च के सामान्य स्रोत हैं। इन्हें गरम जल के साथ मसलकर माल्ट (अंकुरित जौ) के साथ गरम किया जाता है जिसमें डायस्टेस ऐन्जाइम होता है। 323 K पर स्टार्च के ऐन्जाइमी जल-अपघटन से माल्टोस शर्करा प्राप्त होता है।

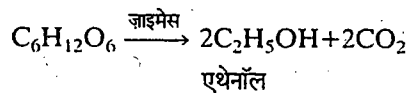
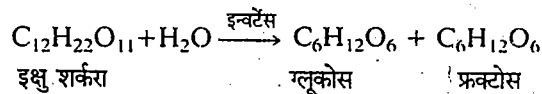


ऐन्जाइम प्रोटीनों का एक महत्वपूर्ण समूह है। ये उत्प्रेरक होते हैं जो जीवित प्राणियों में आवश्यक अभिक्रियाएं करते हैं।

उत्पाद को 303 K तक ठंडाकर यीस्ट के साथ किण्वित किया जाता है जिसमें अनेक ऐन्जाइम होते हैं। इनमें एक माल्टोस होता है जो माल्टोस को ग्लूकोस में परिवर्तित कर देता है और दूसरा ब्राइमेस ग्लूकोस को एथेनॉल में अपघटित कर देता है।



मोलैसेज (शर्करा उद्योग का उपोत्पाद) के किण्वन से भी एथेनॉल प्राप्त होता है।



एथेनॉल को ग्लूकोस से सीधे भी बनाया जा सकता है। अंगूर का रस ग्लूकोस का उत्तम स्रोत है जिसके किण्वन से मदिरा प्राप्त होती है जिसमें ऐल्कोहॉल की मात्रा आयतन से लगभग 12% होती है। लिकरों में ऐल्कोहॉल की मात्रा को प्रूफ स्पिरिट के रूप में व्यक्त किया जाता है। 100 प्रूफ का अर्थ है, आयतन से लगभग 50% ऐल्कोहॉल की मात्रा। "प्रूफ स्पिरिट" पद की उत्पत्ति व्हिस्की में ऐल्कोहॉल की मात्रा को निर्धारित करने की पुरानी स्थूल वैश्लेषिक प्रक्रिया से हुई है। ऐल्कोहॉल की उच्च मात्रा युक्त व्हिस्की को जब गन पाउडर में डाला जाता था तो वह प्रज्वलित हो जाती थी जिसकी ज्वाला में इतनी गरमी होती थी कि वह पाउडर को भी प्रज्वलित कर देती थी। यह स्पिरिट की मात्रा का प्रमाण होता था। यदि गन पाउडर प्रज्वलित नहीं होता था तो जल की बहुत अधिक मात्रा विद्यमान होने का संकेत मिलता था जिससे पाउडर इतना आर्द्र हो जाता था कि वह जल नहीं सकता था।

परिशुद्ध एथेनॉल (absolute alcohol) : भले ही एथेनॉल का किसी भी विधि द्वारा उत्पादन किया जाय, एथेनॉल के सभी जलीय विलयनों के प्रभाजी आसवन से एक "स्थिर क्वाथी मिश्रण" प्राप्त होता है। इसे परिशोधित स्पिरिट (rectified spirit) कहते हैं। दो अथवा अधिक द्रवों के स्थिर क्वाथी मिश्रण को प्रभाजी आसवन द्वारा पृथक नहीं किया जा सकता है। परिशुद्ध अथवा 100% शुद्ध एथेनॉल प्राप्त करने के लिए जल प्रभाजन के अतिरिक्त दूसरी विधियों से पृथक करना होता है। प्रयोगशाला में परिशोधित स्पिरिट को बिना बुझे चूने (quick lime) के ऊपर 6 घंटे तक पश्चवाह (reflux) किया जाता है फिर पूरी रात स्थिर रखा जाता है। आसवन करने पर 99.5% अथवा चूना आसवित ऐल्कोहॉल प्राप्त होता है। शेष जल मैग्नीशियम धातु के साथ अभिक्रिया द्वारा पृथक किया जाता है जिसमें जल अविलेय Mg(OH)₂ में परिवर्तित हो जाता है। उद्योगों में परिशोधित स्पिरिट में बेन्ज़ीन की परिकलित मात्रा मिलाई जाती है। मिश्रण के आसवन से तीन प्रभाज प्राप्त होते हैं :

338 K पर एथेनॉल, बेन्ज़ीन और जल का स्थिरक्वाथी मिश्रण (त्रि-अंगी स्थिरक्वाथी)।

341 K पर एथेनॉल और बेन्ज़ीन का स्थिरक्वाथी मिश्रण (द्वि-अंगी स्थिरक्वाथी)

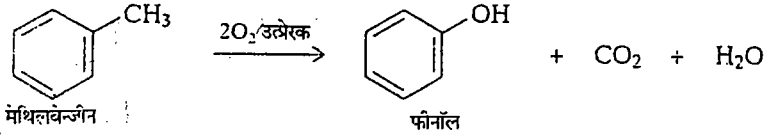
351 K पर शुद्ध एथेनॉल अथवा परिशुद्ध ऐल्कोहॉल।

ii) फीनॉलों का व्यापारिक उत्पादन : प्राकृतिक स्रोतों से :

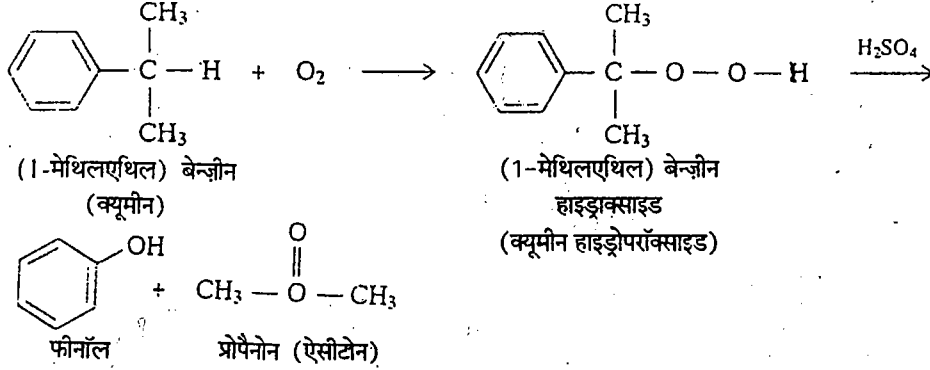
फीनॉलों को व्यापारिक मात्रा में कोलतार से प्राप्त किया जाता है। कोलतार को प्रभाजित कर उस से प्राप्त मध्यम तेल (middle) को ठंडा करने पर नैफ्थेलीन क्रिस्टलित हो जाता है। द्रव की जलीय सोडियम हाइड्रॉक्साइड के साथ क्रिया की जाती है जिसमें फीनॉल धुल जाते हैं। कार्बन डाइऑक्साइड द्रव से प्रवाहित की जाती है और जलीय परत पृथक हो जाती है। प्रभाजन से फीनॉल 20%, क्रीसॉल 43% जाइलीनॉल 26% और अवशेष पिच प्राप्त होता है। भारी तेल का इसी भांति उपचार करने से डाइ और ट्राइहाइड्रॉक्सी फीनॉल प्राप्त होते हैं।

अन्य ऐरोमैटिक हाइड्रोकार्बनों से

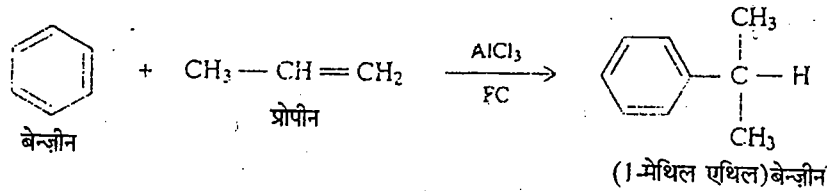
- क) मैगनस और क्यूप्रिक लवणों की उपस्थिति में वायु द्वारा मेथिलबेन्ज़ीन (टॉलूईन) के उत्प्रेरकी ऑक्सीकरण से फीनॉल प्राप्त किया जा सकता है।



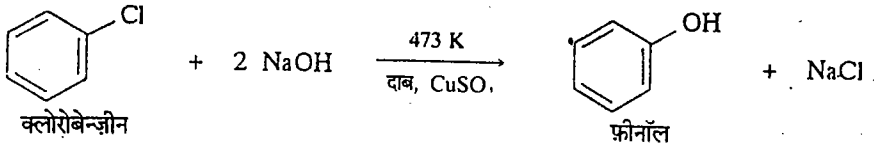
- ख) **क्यूमीन प्रक्रम (Cumene process):** (1-मेथिल एथिल) बेन्ज़ीन (क्यूमीन अथवा आइसोप्रोपिल बेन्ज़ीन) का हाइड्रोपेरोक्साइड में ऑक्सीकरण और उसके बाद अम्ल द्वारा अपघटन से फीनॉल और महत्वपूर्ण उत्पाद प्रोपेनोन (ऐसीटोन) प्राप्त होता है :



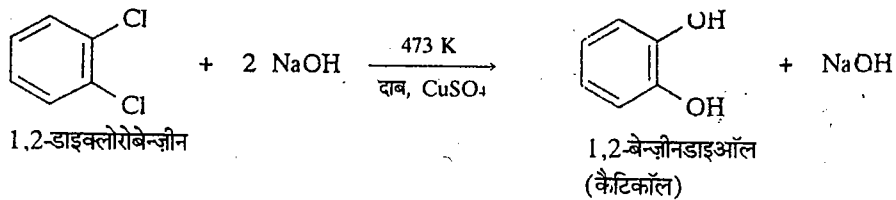
(1-मेथिल एथिल) बेन्ज़ीन को बेन्ज़ीन और प्रोपीन से फ्रीडेल क्रॉफ्ट्स अभिक्रिया द्वारा बनाया जाता है।



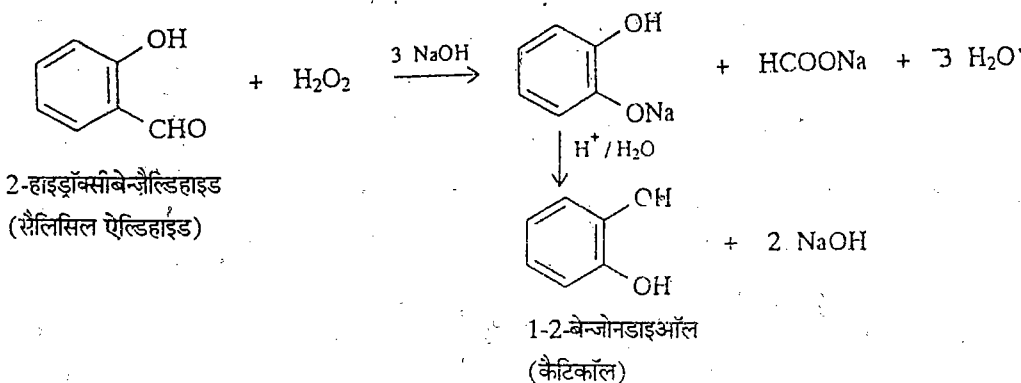
- ग) **डाउ प्रक्रम (Dow process) :** क्लोरोबेन्ज़ीन और सोडियम हाइड्रॉक्साइड उत्प्रेरक ताप लवण की उपस्थिति में उच्च ताप और दाब पर अभिक्रिया कर फीनॉल बनाते हैं।



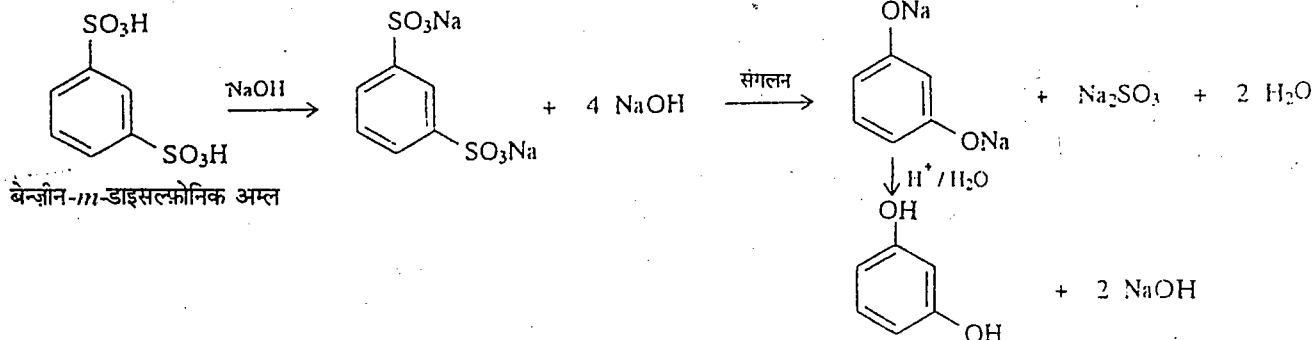
जब यह प्रक्रम 1,2-डाइक्लोरोबेन्ज़ीन के लिए प्रयुक्त किया जाता है तो कैटिकॉल प्राप्त होता है,



- घ) सैलिसिल ऐल्डिहाइड पर क्षारीय हाइड्रोजन पराक्साइड की क्रिया से कैटिकॉल को आसानी से बनाया जा सकता है। यह अभिक्रिया बेयर विलिगर (Baeyer Villiger) पुनर्विन्यास का उदाहरण है जिसका अध्ययन आप "कार्बनिक अभिक्रियों की क्रियाविधि" पाठ्यक्रम की इकाई 11 में करेंगे।

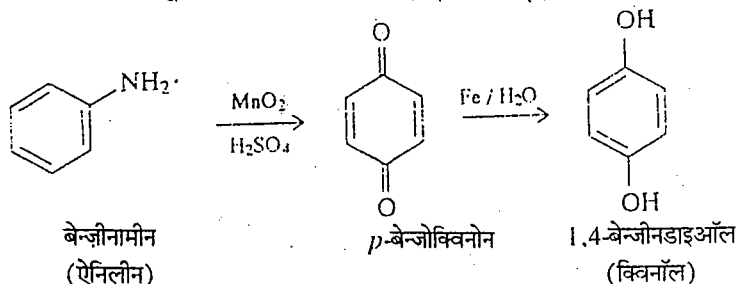


ड) रिसॉर्सिनॉल को औद्योगिक पैमाने पर बेन्ज़ीन *m*-डाइसल्फोनिक अम्ल के क्षारीय संगलन से बनाया जा सकता है :



1,3-बेन्ज़ीनडाइऑल (रिसॉर्सिनॉल)

च) क्विनॉल के व्यापारिक पैमाने पर उत्पादन के लिए मैंगनीज़ डाइऑक्साइड और सल्फ्यूरिक अम्ल के साथ बेन्ज़ीनामीन (ऐनिलीन) का ऑक्सीकरण किया जाता है। प्राप्त उत्पाद *p*-बेन्ज़ोक्विनोन को लोहा और गरम जल के साथ अभिक्रिया द्वारा क्विनॉल में अपचित कर दिया जाता है।

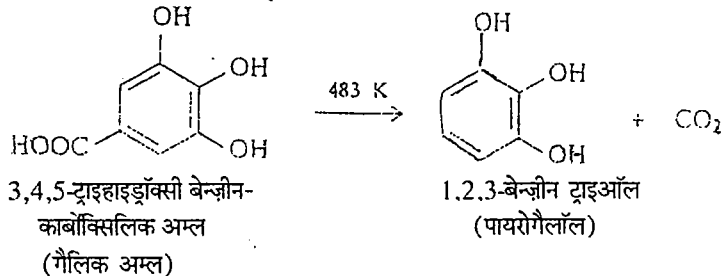


बेन्ज़ीनामीन
(ऐनिलीन)

p-बेन्ज़ोक्विनोन

1,4-बेन्ज़ीनडाइऑल
(क्विनॉल)

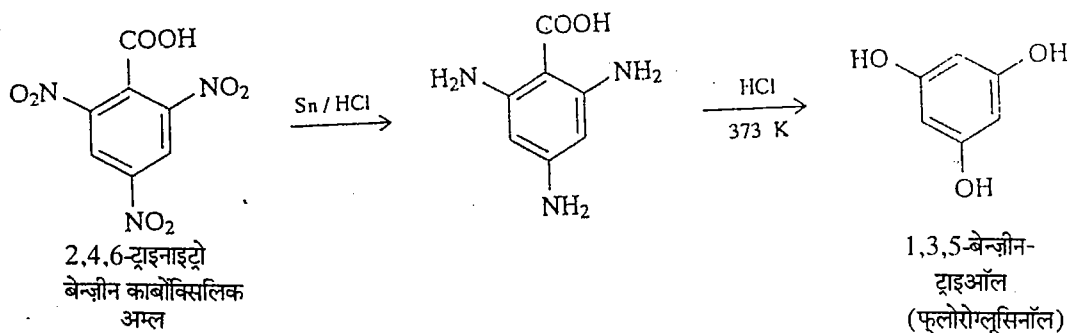
छ) पायरोगैलॉल को बनाने के लिए गैलिक अम्ल (3,4,5-ट्राइहाइड्रॉक्सी बेन्ज़ीन कार्बोक्सिलिक अम्ल) को कार्बन डाइऑक्साइड की धारा में गरम किया जाता है अथवा 483 K ताप और दाब पर गैलिक अम्ल के जलीय विलयन को गरम किया जाता है :



3,4,5-ट्राइहाइड्रॉक्सी बेन्ज़ीन-
कार्बोक्सिलिक अम्ल
(गैलिक अम्ल)

1,2,3-बेन्ज़ीन ट्राइऑल
(पायरोगैलॉल)

ज) अनेक पादप रेजिनो का क्षार के साथ संगलन से फ्लोरोग्लूसिनॉल प्राप्त होता है। इसे 2,4,6-ट्राइनाइट्रो बेन्ज़ीन कार्बोक्सिलिक अम्ल के ऐमीनों व्युत्पन्न में अपचयन और उसके बार गरम हाइड्रोक्लोरिक अम्ल के साथ अभिक्रिया से भी प्राप्त किया जा सकता है।

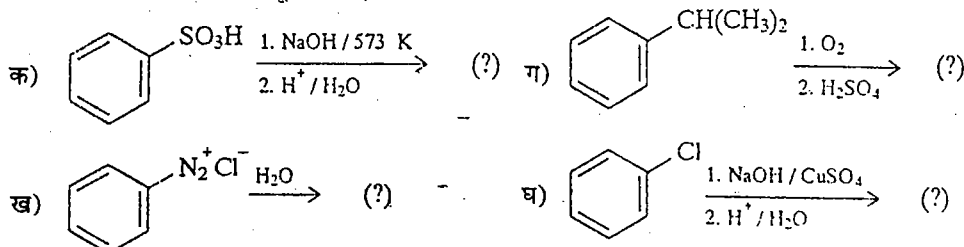


2,4,6-ट्राइनाइट्रो
बेन्ज़ीन कार्बोक्सिलिक
अम्ल

1,3,5-बेन्ज़ीन-
ट्राइऑल
(फ्लोरोग्लूसिनॉल)

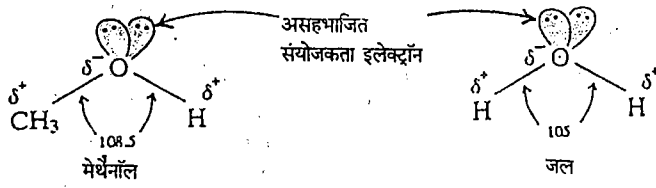
बोध प्रश्न 2

निम्नलिखित अभिक्रियाओं को पूरा कीजिए —

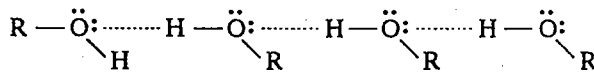


12.4 भौतिक गुणधर्म

यदि हम इस तथ्य को मान लें कि ऐल्कोहॉलों की संरचना जल के समान है तो ऐल्कोहॉलों के भौतिक गुणधर्मों को समझा जा सकता है। ऐल्कोहॉल अणु में ऑक्सीजन sp^3 संकरित अवस्था में होती है और उसमें संयोजकता इलेक्ट्रॉनों के दो असहभाजित युग्म होते हैं। जल में हाइड्रॉक्सिल समूहों की भांति, ऐल्कोहॉल के हाइड्रॉक्सिल समूह भी ध्रुवीय होते हैं।



आशा के अनुसार जल की भांति ऐल्कोहॉल भी प्रबल हाइड्रोजन आबंधित होते हैं। हाइड्रोजन आबंधों के बनने से अनेक ऐल्कोहॉल-अणुओं का संगुणन (association) हो जाता है। उबलने से पहले इस अणु संगुणन को तोड़ना होता है। इसलिए समान आमाप के अन्य अणुओं की तुलना में ऐल्कोहॉल का उच्च क्वथनांक होता है।



ऐल्कोहॉल अणुओं में हाइड्रोजन आबंधन

सारणी 12.3 में समान कार्बन ढाँचे वाले ऐल्कोहॉलों और क्लोरोऐल्केनों के क्वथनांकों की तुलना की गई है।

सारणी 12.3 : कुछ ऐल्कोहॉलों और डाइक्लोरोऐल्केनों की तुलना

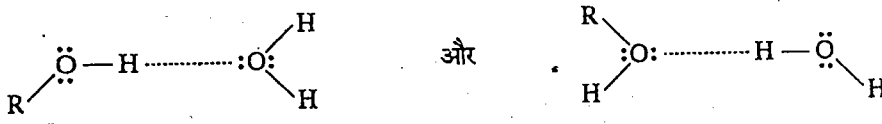
ऐल्कोहॉल	क्वथनांक, K	क्लोरोऐल्केन	क्वथनांक, K
CH_3-OH	337.5	CH_3-Cl	249
CH_3CH_2-OH	351.3	CH_3CH_2-Cl	286
$CH_3CH_2CH_2-OH$	370.2	$CH_3CH_2CH_2-Cl$	319

इसके अतिरिक्त समावयवी ऐल्कोहॉलों के समूह में प्राथमिक ऐल्कोहॉलों का सबसे अधिक और तृतीयक ऐल्कोहॉलों का सबसे कम क्वथनांक होता है जबकि द्वितीयक ऐल्कोहॉलों का मध्यवर्ती मान होता है। ऋजु शृंखल यौगिकों में अधिक पृष्ठीय क्षेत्रफल के कारण वांडरवाल्स आकर्षण बल अधिक प्रबल होते हैं। शाखित शृंखल संरचनाओं में अणु गोलाकार होते जाते हैं इसलिए पृष्ठीय क्षेत्र कम हो जाने से आकर्षण बल कम होते हैं। कुछ ऐल्कोहॉलों के भौतिक गुणधर्मों को संक्षेप में सारणी 12.4 में दिया गया है।

सारणी 12.4 : कुछ ऐल्कोहॉलों के भौतिक गुणधर्म

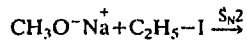
आई.यू.पी.ए.सी. नाम	साधारण नाम	सूत्र	क्वथनांक	घनत्व	जल में विलेयता
मेथेनॉल	मेथिल ऐल्कोहॉल	CH_3-OH	337.5	0.79	अनंत
एथेनॉल	एथिल ऐल्कोहॉल	CH_3CH_2-OH	351.3	0.79	अनंत
1-प्रोपेनॉल	प्रोपिल ऐल्कोहॉल	$CH_3CH_2CH_2-OH$	370.2	0.80	अनंत
2-प्रोपेनॉल	आइसोप्रोपिल ऐल्कोहॉल	$(CH_3)_2CH-OH$	355.3	0.79	अनंत
1-ब्यूटेनॉल	ब्यूटिल ऐल्कोहॉल	$CH_3(CH_2)_3-OH$	380.3	0.81	8.3g/100 cm ³

निम्न ऐल्कोहॉलों की जल में विलेयता की व्याख्या उनकी जल-अणुओं के साथ हाइड्रोजन आबंधों को बनाने की क्षमता के आधार पर भी की जा सकती है।

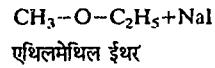


हाइड्रोकार्बनों के व्युत्पन्न-1

क्षार धातुओं के ऐल्कोक्साइड प्रबल क्षारक (नाभिक्रनेही) होते हैं जो ऐल्कल हैलाइड के हैलोजन से S_N2 प्रतिस्थापन करते हैं। इस अभिक्रिया को विलियमसन ईथर संश्लेषण कहते हैं और इसका उपयोग ईथरों को बनाने के लिए किया जाता है।



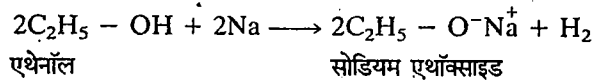
सोडियम आयोडोएथेन
मेथाक्साइड



एथिलमेथिल ईथर

i) O-H आबंध की सक्रिय धातुओं के साथ अभिक्रियाएँ

Li, K, Na, Mg, Al और Zn जैसे प्रबल धनविद्युती धातु ऐल्कोहॉलों से हाइड्रोजन मुक्त कर ऐल्कोक्साइड बनाते हैं, उदाहरण के लिए,

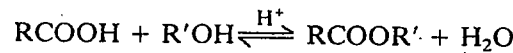


एथेनॉल

सोडियम एथाक्साइड

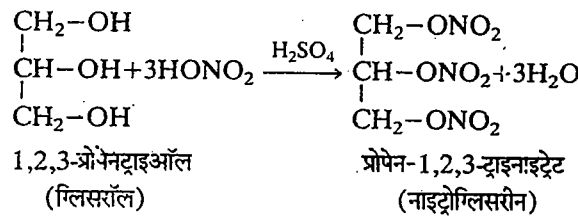
उपर्युक्त अभिक्रिया में ऐल्कोहॉल का ऑक्सीजन हाइड्रोजन आबंध टूट जाता है और इस प्रकार ऐल्कोहॉल अम्ल की भांति कार्य करता है। किन्तु पूर्ववर्ती अभिक्रिया में यह बताया जा चुका है कि ऐल्कोहॉल, जल की अपेक्षा दुर्बल अम्ल होते हैं। इसलिए ऐल्कोहॉलों का संयुग्मी क्षारक, हाइड्रॉक्साइड आयन से अधिक प्रबल क्षारक होगा। इस अभिक्रिया में विभिन्न प्रकार के ऐल्कोहॉलों की अभिक्रियाशीलता का क्रम इस प्रकार है $CH_3OH >$ प्राथमिक $>$ द्वितीयक $>$ तृतीयक। यह क्रम वही है जो पहले ऐल्कोहॉलों की अम्लता के लिए दिया गया है।

एस्टरीकरण : ऐल्कोहॉलों की अन्य दिलचस्प अभिक्रिया अम्लों के साथ होती है जिससे एस्टर और जल बनते हैं। इस अभिक्रिया में ऐल्कोहॉल का ऑक्सीजन-हाइड्रोजन आबंध टूट जाता है।

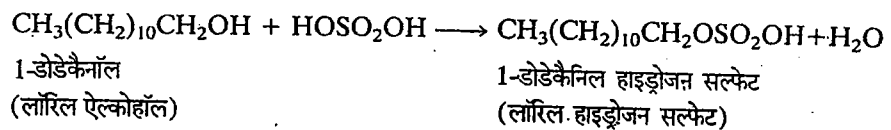


इस अभिक्रिया को एस्टरीकरण कहते हैं। इस प्रकार की अभिक्रियाओं की इकाई 15 में विस्तार से चर्चा की जाएगी।

कार्बोक्सिलिक अम्ल के स्थान पर किसी भी अकार्बनिक अम्ल का उपयोग किया जा सकता है। ये अकार्बनिक एस्टर बहुमूल्य व्यापारिक उत्पाद होते हैं। उदाहरण के लिए 1,2,3-प्रोपेन ट्राइऑल (ग्लिसरॉल) के साथ नाइट्रिक अम्ल के एस्टरीकरण से प्रोपेन-1,2,3-ट्राइनाइट्रेट (नाइट्रोग्लिसरीन) को शीघ्रता पूर्वक बनाया जा सकता है।

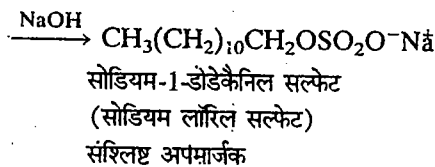


नाइट्रोग्लिसरीन एक विस्फोटक है जिसका उपयोग डायनामाइट बनाने में किया जाता है। इसी प्रकार सोडियम लॉरिल सल्फेट एक संश्लिष्ट अपमार्जक (synthetic detergent) है जिसे लॉरिल ऐल्कोहॉल के एस्टरीकरण से प्राप्त किया जा सकता है।



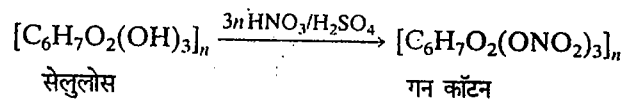
1-डोडेकैनॉल
(लॉरिल ऐल्कोहॉल)

1-डोडेकैनिल हाइड्रोजन सल्फेट
(लॉरिल हाइड्रोजन सल्फेट)



सोडियम-1-डोडेकैनिल सल्फेट
(सोडियम लॉरिल सल्फेट)
संश्लिष्ट अपमार्जक

अन्य महत्वपूर्ण एस्टर सेलुलोस ट्राइनाइट्रेट (गन कॉटन) है। जब सेलुलोस (एक पॉलिसैकेराइड) का सुनियंत्रित अवस्थाओं में पूर्णतया नाइट्रोजन किया जाता है, ताकि सेलुलोस अणु का निम्नीकरण (degradation) न हो, तो सेलुलोस ट्राइनाइट्रेट प्राप्त होता है।



सेलुलोस

गन कॉटन

गन कॉटन में 12-13% नाइट्रोजन होता है। यह एक विस्फोटक है जिसका उपयोग धूमहीन पाउडर को बनाने में किया जाता है।

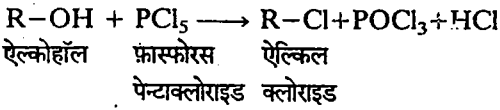
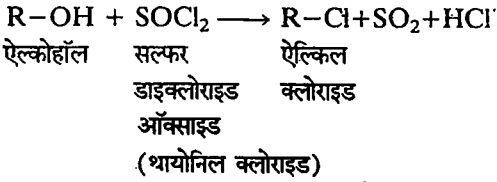
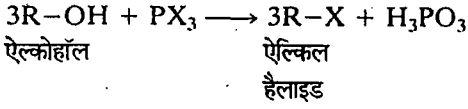
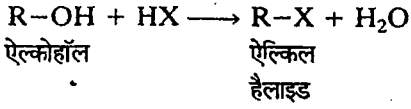
सेलुलोस का ऐसीटिक ऐनहाइड्राइड के साथ एस्टरीकरण से सेलुलोस ऐसीटेट प्राप्त होता है। यह एक एस्टर है किन्तु विस्फोटक नहीं है। सेलुलोस ऐसीटेट का उपयोग पतले रेशों को बनाने में किया जाता है जिनसे ऐसीटेट वस्त्र बनाए जाते हैं। सेलुलोस ऐसीटेट से फोटोग्राफी फिल्म भी बनाई जाती है।

इसी प्रकार ऐल्कल हैलाइडों, जिनका वर्णन इकाई 11 में किया गया है, हैलोजन अम्लों का एस्टर माना जाता है।

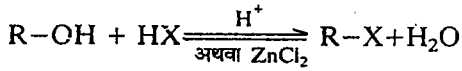
ii) C-O आबंध की अभिक्रियाएं :

ऐल्कोहॉलों की प्रतिस्थापन अभिक्रियाएं :

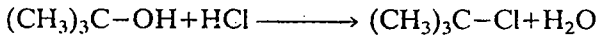
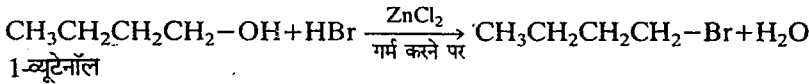
ऐल्कोहॉलों की HX, PX₃, SOCl₂ के साथ अभिक्रिया से ऐल्किल हैलाइडों को बनाने का विधियों का उल्लेख संक्षेप में इकाई 11 में किया जा चुका है।



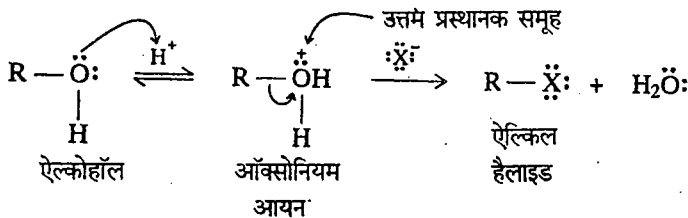
आइए, हाइड्रोजन हैलाइडों के साथ ऐल्कोहॉल की प्रतिस्थापन अभिक्रिया पर विस्तार से चर्चा करें। ऐल्कोहॉल, अम्लीय अवस्थाओं में अथवा ZnCl₂ के समान लूइस अम्ल की उपस्थिति में, HX के साथ प्रतिस्थापन अभिक्रिया करते हैं। व्यापक अभिक्रिया इस प्रकार निरूपित की जा सकती है,



उदाहरण :



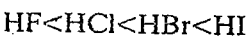
यदि ऐल्कोहॉल और ऐल्किल हैलाइड के प्रतिस्थापन अभिक्रियाओं की तुलना की जाए तो हम देखते हैं कि ऐल्किल हैलाइडों के विपरीत ऐल्कोहॉलों का उदासीन अथवा क्षारीय विलयन में प्रतिस्थापन नहीं होता है। उसके लिए अम्लीय अवस्थाओं (H⁺) अथवा ZnCl₂ जैसे उत्प्रेरकों की आवश्यकता होती है। इकाई 11 में हमने देखा कि Cl⁻, Br⁻ और I⁻ उत्तम प्रस्थानक समूह और दुर्बल क्षारक होते हैं। किन्तु OH⁻ प्रबल क्षारक और अत्यंत दुर्बल प्रस्थानक समूह होता है। अम्लीय विलयन में ऐल्कोहॉल प्रोटॉनित हो जाते हैं,



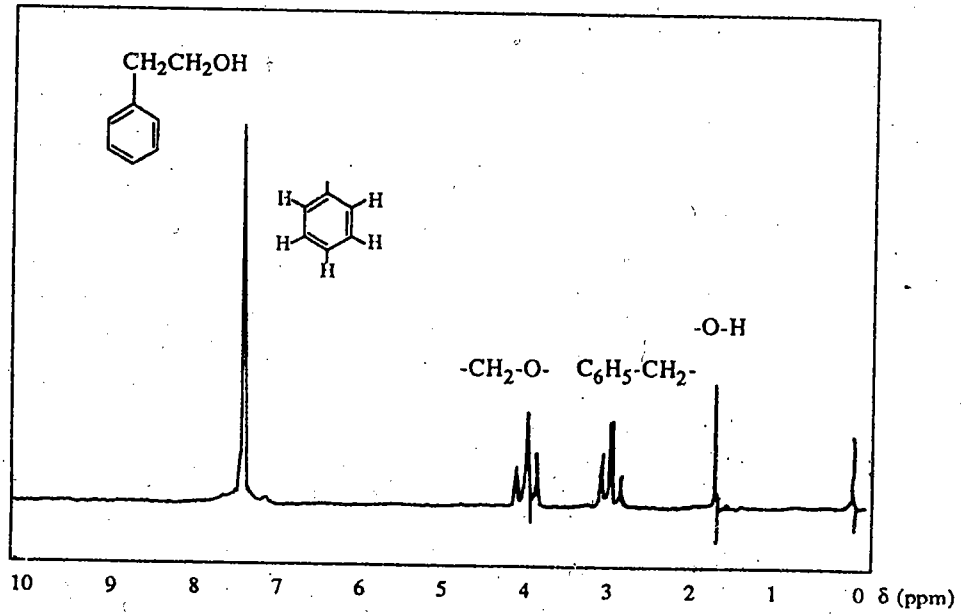
यहाँ -OH दुर्बल प्रस्थानक समूह है किन्तु -OH₂⁺ उत्तम प्रस्थानक समूह है क्योंकि वह जल के रूप में निकल जाता है जो दुर्बल क्षारक है। हैलाइड आयन के समान दुर्बल नाभिकस्नेही जल-अणु को विस्थापित कर ऐल्किल हैलाइड बनाता है। जिंक क्लोराइड का कार्य वैसा ही है जैसा H⁺ का। निर्जल जिंक-क्लोराइड एक प्रबल लूइस अम्ल है जिसके रिक्त कक्षक ऐल्कोहॉल के ऑक्सीजन परमाणु से इलेक्ट्रॉन ग्रहण करते हैं। ऐल्कोहॉल ऑक्सीजन के साथ ZnCl₂ का संकुल बनने से C-O आबंध कमजोर हो जाता है और इस प्रकार हाइड्रॉक्सिल समूह की प्रस्थानक क्षमता बढ़ जाती है।

उत्तम प्रस्थानक समूह बनाने के लिए हाइड्रॉक्सिल समूह के प्रोटॉनीकरण के लिए अम्ल उत्प्रेरण का उपयोग संश्लिष्ट कार्बनिक रसायन में पर्याप्त रूप में किया जाता है।

ऐल्कोहॉल प्रतिस्थापन अभिक्रियाओं में हाइड्रोजन हैलाइडों की अभिक्रियाशीलता इस प्रकार होती है :



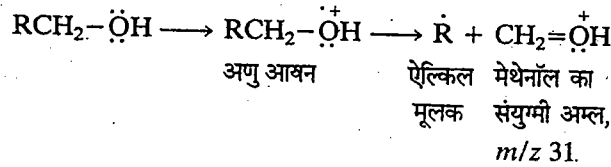
अतः ऋणायन की अम्ल-प्रबलता और नाभिक-स्नेह जितना अधिक होगा R-OH के प्रति अभिक्रियाशीलता उतनी ही अधिक होगी।



चित्र 12.3 : 2-फेनिल एथेनॉल का एन.एम.आर. स्पेक्ट्रम

दूसरी ओर फीनालों के एन.एम.आर. स्पेक्ट्रमों में हाइड्रॉक्सिल प्रोटॉन ऐल्कोहॉलों की अपेक्षा निम्न क्षेत्र ($\delta = 4$ से 12 ppm) में और ऐरोमैटिक प्रोटॉन लगभग $\delta = 7 \text{ ppm}$ पर प्रकट होते हैं।

प्राथमिक और द्वितीयक ऐल्कोहॉलों के द्रव्यमान स्पेक्ट्रम अणु-आयन के कारण दुर्बल शिखर प्रदर्शित करते हैं। तृतीयक ऐल्कोहॉलों के स्पेक्ट्रमों में अणु आयन के कारण प्राप्त शिखर अत्यंत दुर्बल अथवा नहीं होता है। अणु-आयन के कारण फीनाल अत्यंत तीव्र शिखर प्रदर्शित करते हैं। इसके अलावा ऐल्कोहॉल एक पथ द्वारा शीघ्र विखंडित हो जाते हैं जिसमें अणु-आयन, हाइड्रॉक्सिल युक्त कार्बन से ऐल्किल समूह खोकर स्थायी धनायन बनाता है। इस प्रकार अधिकांश प्राथमिक ऐल्कोहॉलों के द्रव्यमान स्पेक्ट्रम m/z 31 पर सुस्पष्ट शिखर प्रदर्शित करते हैं।

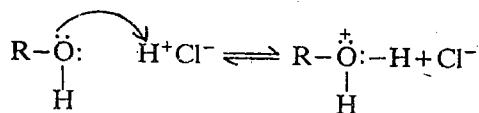


12.6 रासायनिक गुणधर्म

जैसा कि पहले बताया गया है, फीनालों के रासायनिक गुणधर्म ऐल्कोहॉलों से बहुत भिन्न होते हैं, अतः इस भाग में उनके रासायनिक गुणधर्मों पर अलग-अलग विचार किया जाएगा। परंतु ऐल्कोहॉलों और फीनालों की अम्लता की तुलना करना तथा ऐल्किल ऐरिल समूह का उसपर पड़ने वाले प्रभाव की जानकारी प्राप्त करना उचित ही होगा।

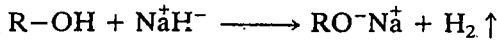
12.6.1 ऐल्कोहॉलों और फीनालों की क्षारकता तथा अम्लता

ऐल्कोहॉल, लिटमस के प्रति उदासीन होते हैं किन्तु अभिक्रियाओं में वे परिस्थिति के अनुसार अम्ल और क्षारक दोनों की भांति क्रिया करते हैं। उदाहरण के लिए अम्लीय विलयन में ऐल्कोहॉल प्रोटोनित होते हैं और इस प्रकार यह सुनिश्चित हो जाता है कि अम्ल क्षारक साम्य में ऐल्कोहॉल, क्षारक की भांति क्रिया करता है। यह उसी प्रकार की अभिक्रिया है जैसी जल और अम्ल के बीच होती है। प्रोटोनित ऐल्कोहॉल अणु को ऑक्सोनियम आयन कहते हैं।



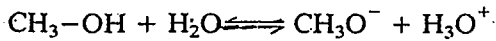
ऐल्कोहॉल भी प्रबल क्षारक को प्रोटॉन दे देता है जिससे ऐल्कोक्साइड आयन RO^- प्राप्त होता है। इस अभिक्रिया में ऐल्कोहॉल अम्ल की भांति क्रिया करता है।

ऐल्कोक्साइड प्रबल क्षारक होते हैं जो प्रायः हाइड्रॉक्साइडों से भी प्रबल होते हैं। ऐल्कोहॉल से ऐल्कोक्साइड बनाने के लिए हमें ऐल्कोक्साइड से भी प्रबल क्षारक की आवश्यकता होती है, जैसे क्षार धातु हाइड्राइड, NaH , KH , आदि।



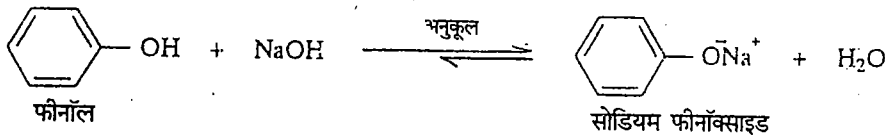
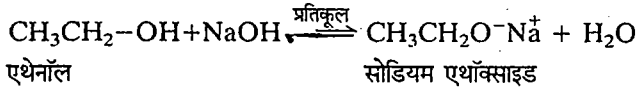
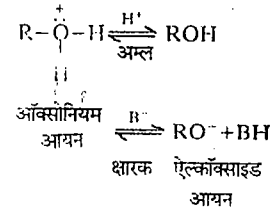
ऐल्कोहॉल सोडियम हाइड्राइड सोडियम ऐल्कोक्साइड

तनु जलीय विलयनों में ऐल्कोहॉल का लगभग वही pK_a मान होता है जो जल का। उदाहरण के लिए जल में मेथेनॉल का pK_a मान 15.5 होता है जब कि शुद्ध जल का 15.74 होता है। इसलिए यह जल के बराबर अम्लीय होता है।

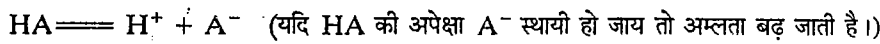


दूसरी ओर फीनॉल गुणों में स्पष्ट रूप से अम्लीय होते हैं। फीनॉल जिसका pK_a मान 10.00 है, ऐल्कोहॉल अथवा जल से अधिक प्रबल अम्ल होता है। ऐल्कोहॉलों के ऐल्कोक्साइड आयन के विपरीत फीनॉक्साइड आयन (ArO^-), की अपेक्षा दुर्बल क्षारक होता है। इसलिए फीनॉक्साइड को फीनॉल का जलीय सोडियम हाइड्राइड के साथ उपचार से बनाया जा सकता है।

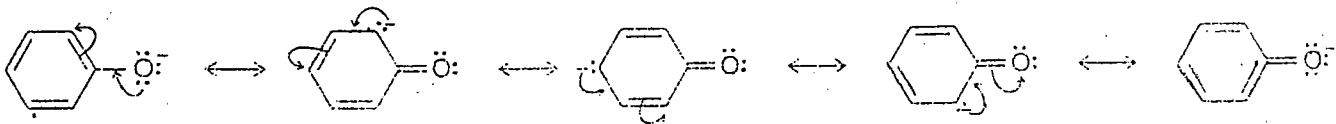
जो अणु अम्ल और क्षारक दोनों की भांति क्रिया करते हैं उभयधर्मी (amphoteric) कहलाते हैं। ग्रीक में amphic का अर्थ दोनों है। जल और ऐल्कोहॉल इसके उदाहरण हैं।



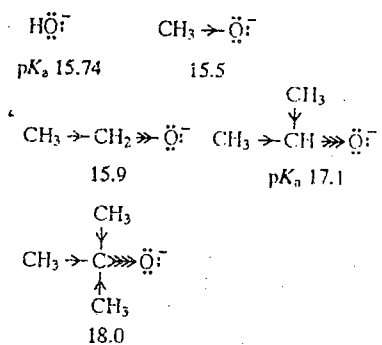
यदि हम इस तथ्य को याद रखें कि दुर्बल अम्ल की आयनन मात्रा को आयनित यौगिक और ऋणायन के आपेक्षिक स्थायित्वों द्वारा ज्ञात किया जाता है तो फीनॉल के अम्लीय लक्षण की व्याख्या की जा सकती है।



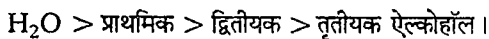
ऐल्कोहॉल की अपेक्षा फीनॉल की अधिक अम्लता का कारण यह है कि आयनित उत्पाद अनुनाद स्थायीकृत होता है जिसमें ऐरोमैटिक वलय ऋण आवेश को विस्थानीकृत कर देता है।



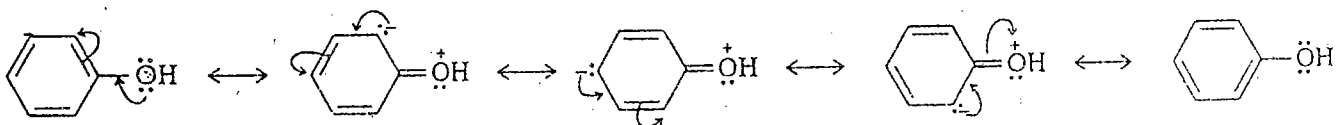
ऐल्कोक्साइड आयन (RO^-) में ऋण आवेश विस्थानीकृत नहीं किया जा सकता है। इसलिए ऐल्कोहॉल की अपेक्षा ऐल्कोक्साइड आयन की उच्च ऊर्जा होती है फलस्वरूप ऐल्कोहॉल इतने प्रबल अम्ल नहीं होते हैं जितने कि फीनॉल। इसके अलावा ऐल्कोक्साइड आयन में ऐल्किल समूह का धन प्रेरणिक प्रभाव (+I) के कारण विस्थायीकारी प्रभाव (destabilising effect) होता है।



इसलिए α -कार्बन में ऐल्किल समूहों के योग से ऐल्कोहॉलों की अम्लता कम हो जाती है। अब हम अम्ल प्रबलता के घटते क्रम को लिख सकते हैं:



ऐल्कोहॉलों की भांति फीनॉलों का भी प्रबल अम्लों द्वारा प्रोटॉनीकरण करने से संगत ऑक्सोनियम आयन प्राप्त होते हैं। इस प्रकार ऐल्कोहॉलों की भांति, फीनॉलों के उभयधर्मी (amphoteric) गुण होते हैं। किन्तु फीनॉलों की क्षारकता ऐल्कोहॉलों से भी कम होती है क्योंकि ऑक्सीजन के एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म, बेन्ज़ीन वलय में विस्थानीकृत हो जाते हैं।



ऑक्सीजन के एकाकी युग्म का विस्थानीकरण

12.6.2 ऐल्कोहॉलों की अभिक्रियाएँ

ऐल्कोहॉलों की अभिक्रियाओं में O-H आबंध अथवा C-O आबंध टूटता है। इस उपभाग में हम पहले O-H आबंध और C-O आबंध की अभिक्रियाओं पर विचार करेंगे। उसके बाद ऐल्कोहॉलों की ऑक्सीकरण अभिक्रियाओं पर विचार किया जाएगा।

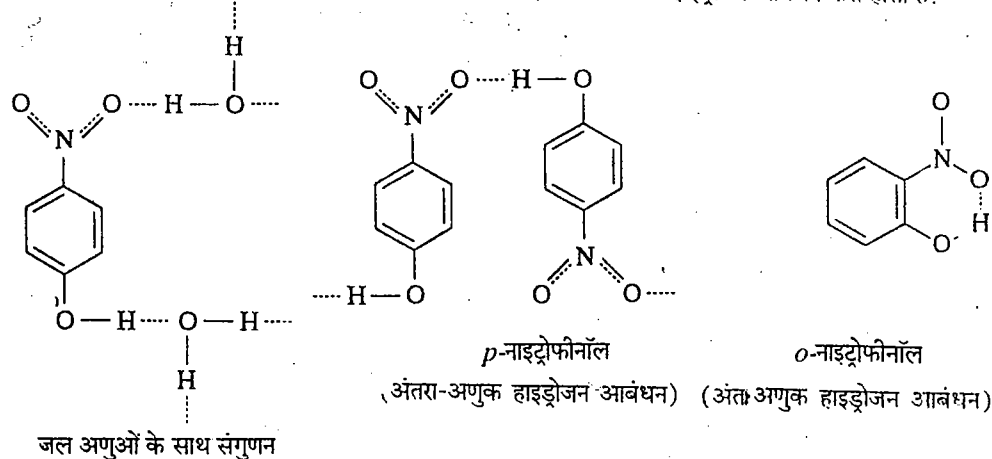
जैसे-जैसे ऐल्कोहॉल अणु में हाइड्रोकार्बन शृंखला की लंबाई बढ़ती जाती है, जल में ऐल्कोहॉलों की विलेयता घटती जाती है। जैसाकि इकाई 4 में बताया जा चुका है, उच्च ऐल्कोहॉलों में अणु का हाइड्रोकार्बन लक्षण अर्थात् जलविरागी (hydrophobic) लक्षण बढ़ता जाता है।

ऐल्कोहॉलों की भाँति फीनाँलों के भी, हाइड्रोकार्बन आबंधन के कारण, उच्च क्वथनांक और साधारण विलेयता होती है। वायु और प्रकाश के प्रभाव में स्व-ऑक्सीकरण के कारण उनका रंग गुलाबी हो जाता है। कुछ फीनाँलों के भौतिक गुणधर्मों को संक्षेप में सारणी 12.5 में दिया गया है।

सारणी 12.5 : कुछ फीनाँलों के भौतिक गुणधर्म

नाम	गलनांक K	क्वथनांक K	जल में विलेयता (g/100cm ³)
फीनाँल	314	455	9.3
कैटिकॉल	377	-	45.0
रिसॉर्सिनाँल	383	-	123.0
हाइड्रोक्विनोन	446	-	8.0
<i>o</i> -नाइट्रोफीनाँल (भाप में वाष्पशील)	318	-	0.2
<i>p</i> -नाइट्रोफीनाँल (भाप में अवाष्पशील)	387	-	1.7

सारणी 12.5 में हम देखते हैं कि नाइट्रोफीनाँल के आँधों और पैरा समावयवों के भौतिक स्थिरांकों में बहुत भिन्नता है। इस भिन्नता का क्या कारण हो सकता है? आइए, ज्ञात करें कि इन समावयवों में हाइड्रोजन आबंधन कैसे होता है?

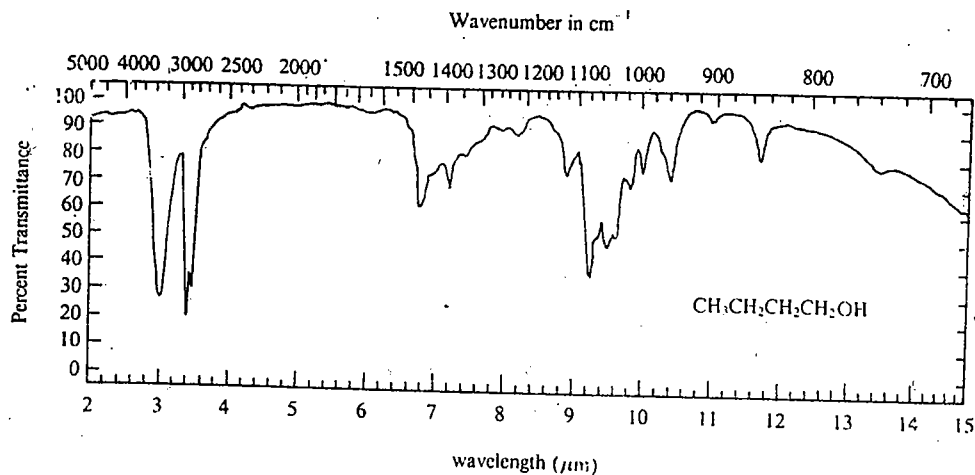


इससे हम अनुमान लगा सकते हैं कि अंतरा-अणुक हाइड्रोजन आबंधन (intermolecular hydrogen bonding) और जल-अणुओं के साथ संगुणन के कारण *p*-समावयव का गलनांक और जल में विलेयता अधिक होती है। दूसरी ओर *o*-नाइट्रोफीनाँल में एकल-अणु में अंतः अणुक हाइड्रोजन आबंधन (intramolecular hydrogen bonding) होता है। वह अन्य ऐल्कोहॉल अणुओं अथवा जल के साथ संगुणित नहीं होता है। इसलिए उसका गलनांक और विलेयता कम होते हैं।

12.5 स्पेक्ट्रमी गुणधर्म

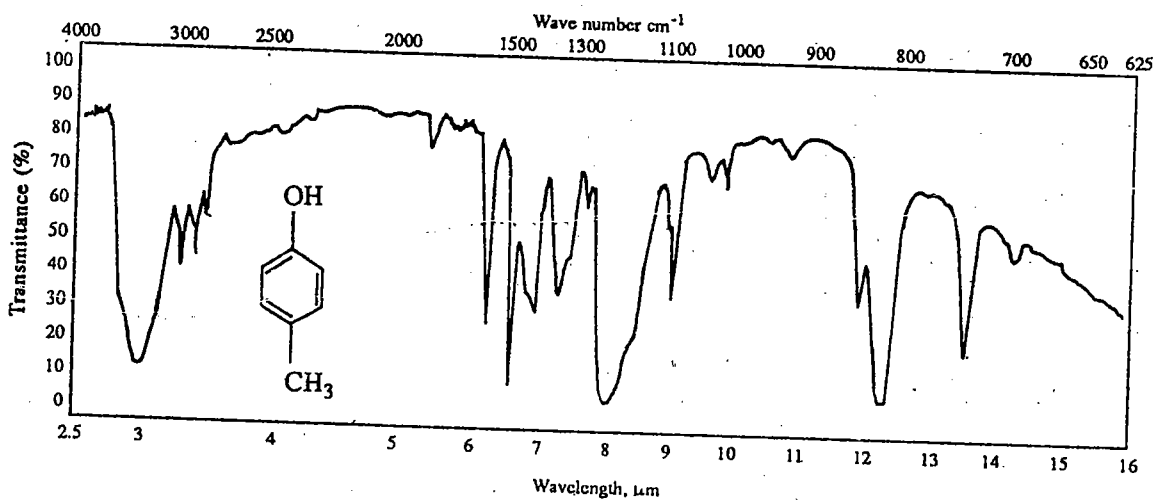
इस उपभाग में ऐल्कोहॉलों और फीनाँलों के स्पेक्ट्रमी गुणधर्मों पर विचार किया जाएगा। आइए, पहले पराबैंगनी स्पेक्ट्रम पर विचार करें। ऐल्कोहॉलों के लिए पराबैंगनी स्पेक्ट्रम का कोई विशेष उपयोग नहीं है क्योंकि वे केवल 180-188 nm क्षेत्र में अवशोषण प्रदर्शित करते हैं जो सामान्यतया पराबैंगनी स्पेक्ट्रमिकी विज्ञान के अंतर्गत नहीं आता है।

ऐल्कोहॉलों के अवरक्त स्पेक्ट्रम 3650-3590 cm⁻¹ क्षेत्र में O-H तनन प्रदर्शित करते हैं। अंतरा-अणुक आबंधन के कारण O-H तनन 3590-3420 cm⁻¹ क्षेत्र में स्थानांतर हो जाता है। C-O तनन ऐल्कोहॉलों की किस्म का अभिलाक्षणिक होता है : प्राथमिक ऐल्कोहॉल लगभग 1050 cm⁻¹, द्वितीयक ऐल्कोहॉल लगभग 1100 cm⁻¹ और तृतीयक ऐल्कोहॉल लगभग 1150 cm⁻¹। दृष्टांत के रूप में चित्र 12.1 में 1-ब्यूटेनाँल का अवरक्त स्पेक्ट्रम दिया गया है।



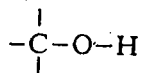
3400 cm^{-1} का विस्तृत बैंड, अणु में O-H तनन की उपस्थिति दर्शाता है। बैंड का विस्तीर्णन, अंतरा-अणुक हाइड्रोजन आबंधन का संकेत देता है। 1050 cm^{-1} पर C-O तनन प्राथमिक हाइड्रॉक्सिल समूह ($-\text{CH}_2-\text{OH}$) का अभिलाक्षणिक है।

फीनॉलों के अवरक्त स्पेक्ट्रमों में एल्कोहॉलों और ऐरोमैटिक यौगिकों के संयुक्त लक्षण होते हैं। फीनॉलिक O-H समूह, O-H तनन के कारण $3600-3200\text{ cm}^{-1}$ क्षेत्र में प्रबल विस्तृत बैंड प्रदर्शित करते हैं और C-O तनन के कारण $1200-1250\text{ cm}^{-1}$ के आसपास अन्य प्रबल विस्तृत बैंड प्रदर्शित होता है। आप चित्र 12.2 में *p*-क्रीसॉल के अवरक्त स्पेक्ट्रमों में इन लक्षणों को देख सकते हैं।

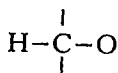


चित्र 12.2 : *p*-क्रीसॉल के अवरक्त स्पेक्ट्रम

एल्कोहॉलों के एन.एम.आर. स्पेक्ट्रमों के विशेष लक्षणों में O-H संकेत की उपस्थिति तथा प्राथमिक और द्वितीय एल्कोहॉलों में $\text{H}-\text{C}-\text{O}$ यूनिट के प्रोटॉन का रासायनिक विस्थापन है।



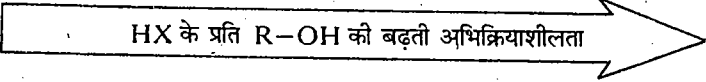
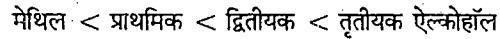
$$\delta = 0.5-5\text{ ppm}$$



$$\delta = 3.3-4.0\text{ ppm}$$

चित्र 12.3 में 2-फेनिलएथेनॉल का एन.एम.आर. स्पेक्ट्रम दिखाया गया है जिसमें हाइड्रॉक्सिल प्रोटॉन संकेत एकक (singlet) के रूप में $\delta = 1.6\text{ ppm}$ पर तथा $-\text{CH}_2-\text{O}-$ यूनिट का प्रोटॉन त्रिक के रूप में $\delta = 3.8\text{ ppm}$ पर प्रकट होता है। 2.8 ppm पर प्रकट होने वाला दूसरा त्रिक और 7.2 ppm पर प्रकट होने वाला एकल क्रमशः बेन्ज़िलिक और ऐरोमैटिक प्रोटॉनों के होते हैं।

हाइड्रोजन हैलाइडों के प्रति ऐल्कोहॉलों की अभिक्रियाशीलता का क्रम इस प्रकार है :

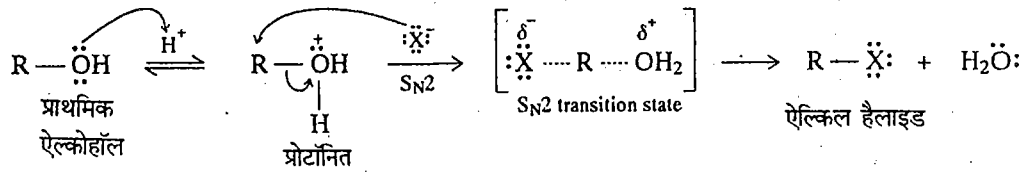


अभिक्रियाशीलता का यह क्रम ल्यूकैस परीक्षण (Lucas test) का आधार है जिसके द्वारा प्राथमिक, द्वितीयक और तृतीयक ऐल्कोहॉलों में भेद किया जाता है। ल्यूकैस अभिकर्मक सांद्रित HCl और ZnCl₂ का बना होता है। ल्यूकैस अभिकर्मक के साथ हिलाने पर तृतीयक ऐल्कोहॉल शीघ्र क्रिया करते हैं और ऐल्किल क्लोराइड की ऊपरी परत बनाते हैं। द्वितीयक ऐल्कोहॉल 2-3 मिनट बाद क्रिया करते हैं और प्राथमिक ऐल्कोहॉल केवल मिश्रण को गरम करने पर क्रिया करते हैं।

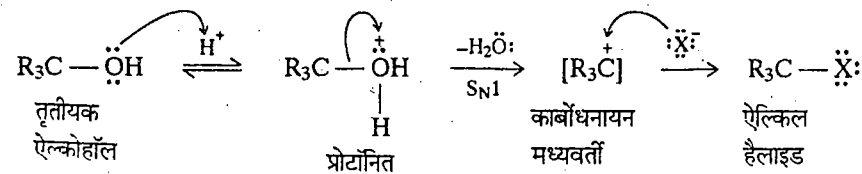
क्रियाविधि :

ऐल्किल हैलाइडों की भाँति प्राथमिक ऐल्कोहॉल S_N2 क्रियाविधि द्वारा तृतीयक ऐल्कोहॉल S_N1 क्रियाविधि द्वारा और द्वितीयक ऐल्कोहॉल S_N1 अथवा S_N2 क्रियाविधि द्वारा क्रिया करते हैं। प्राथमिक ऐल्कोहॉल के साथ HX की अभिक्रिया की क्रियाविधि इस प्रकार होती है :

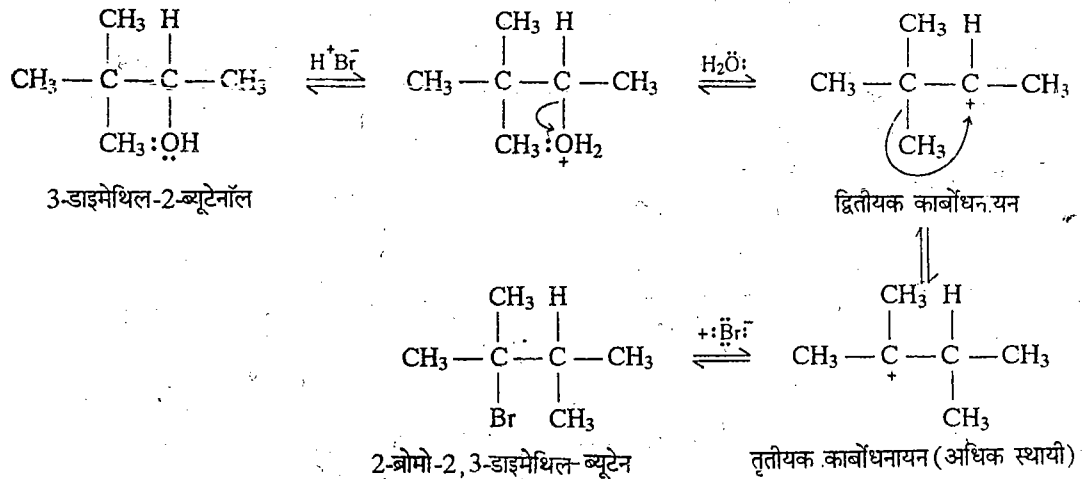
तृतीयक R-OH बहुत आसानी से कार्बनधनायन बनाता है और S_N1 क्रियाविधि द्वारा क्रिया करता है। प्राथमिक R-OH कठिनाई से कार्बनधनायन बनाता है किन्तु प्राथमिक संरचना में पीछे से आक्रमण हो सकता है इसलिए S_N2 अभिक्रिया संभव है। द्वितीयक R-OH S_N2 अथवा S_N1 अभिक्रिया द्वारा क्रिया कर सकता है।



तृतीयक ऐल्कोहॉलों की अभिक्रिया की क्रियाविधि इस प्रकार है :



द्वितीयक और तृतीयक ऐल्किल हैलाइडों की भाँति द्वितीयक और तृतीयक ऐल्कोहॉल में भी S_N1 अभिक्रिया के दौरान पुनर्विन्यास होता है।



प्राथमिक, द्वितीयक और तृतीयक ऐल्कोहॉल भिन्न अभिकर्मकों के साथ भिन्न पथों से क्रिया करते हैं। सारणी 12.4 में संक्षेप में ऐल्कोहॉलों की प्रतिस्थापन अभिक्रियाएँ दी गई हैं जिनके फलस्वरूप ऐल्किल हैलाइड प्राप्त होते हैं।

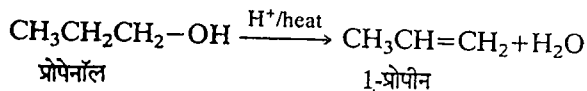
सारणी 12.4 : ऐल्कोहॉलों के प्रतिस्थापन अभिक्रियाओं का सारांश जिसके फलस्वरूप ऐल्किल हैलाइड बनते हैं :

ऐल्कोहॉल	अभिकर्मक	उत्पाद	अभिक्रिया का स्वभाव
प्राथमिक: RCH ₂ -OH	HCl+ZnCl ₂ or HBr or HI PBr ₃	RCH ₂ -X RCH ₂ -Br	S _N 2 S _N 2
द्वितीयक: R ₂ CH-OH	HCl+ZnCl ₂ or HBr or HI PBr ₃	R ₂ CH-X R ₂ CH-Br	S _N 1 S _N 2
तृतीयक: R ₃ C-OH	HCl, HBr or HI	R ₃ C-X	S _N 1

ऐल्कोहॉलों का ऐल्कीनों में निर्जलीकरण :

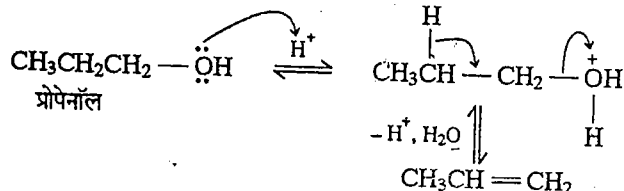
ऐल्कोहॉल और फीनाल

ऐल्कोहॉलों की अन्य अभिक्रिया निर्जलीकरण है। इसमें C-O आबंध का विदलन होता है और साथ में β -स्थिति से प्रोटॉन निकलता है। इसके लिए ऐल्कोहॉलों को 673-1073 K तक गरम किया जाता है अथवा ऐलुमिना आदि उत्प्रेरक अथवा सल्फ्यूरिक अम्ल आदि खनिज अम्ल की उपस्थिति में कम ताप तक गरम किया जाता है। ऐल्कोहॉल के निर्जलीकरण के फलस्वरूप कोई ऐल्कीन अथवा ऐल्कीनों का मिश्रण प्राप्त होता है। ऐल्कोहॉलों के निर्जलीकरण क्रम इस प्रकार है : तृतीयक > द्वितीयक > प्राथमिक। प्राथमिक ऐल्कोहॉलों के निर्जलीकरण से केवल एक उत्पाद प्राप्त होता है, जैसे —

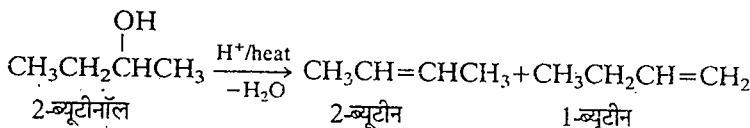


प्राथमिक ऐल्कोहॉलों का E2 पथ द्वारा निर्जलीकरण होता है जो इकाई 11 में बताए गए विहाइड्रो हैलोजनीकरण क्रियाविधि के समान होता है।

उपर्युक्त अभिक्रिया के लिए E2 क्रियाविधि को इस प्रकार लिख सकते हैं,



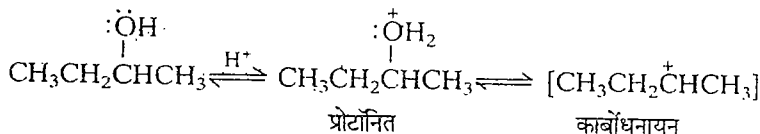
द्वितीयक और तृतीयक ऐल्कोहॉलों के मामले में दो ऐल्कीनों का मिश्रण बनता है।



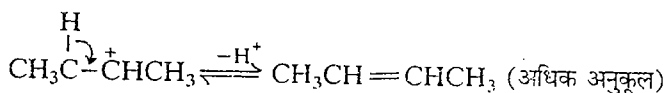
ऐल्किल हैलाइडों की विहाइड्रो हैलोजनीकरण अभिक्रिया के समान उपर्युक्त अभिक्रिया का प्रमुख उत्पाद 2-ब्यूटीन है जो अधिक प्रतिस्थापित ऐल्कीन है (सेल्जेफ नियम के अनुसार जिसका वर्णन इकाई-11 में किया गया था)।

द्वितीयक और तृतीयक ऐल्कोहॉलों में निर्जलीकरण E1 पथ से होता है। E1 क्रियाविधि की विस्तृत चर्चा पहले ही इकाई 11 में की जा चुकी है। आइए, अब 2-ब्यूटीनॉल के निर्जलीकरण की क्रियाविधि लिखें।

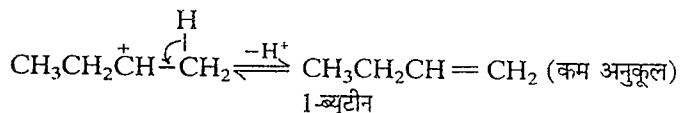
चरण 1:



चरण 2:



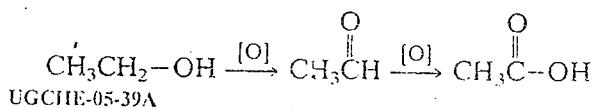
अथवा



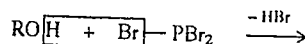
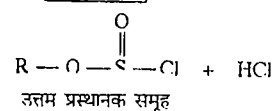
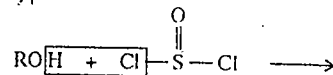
iii) ऐल्कोहॉलों का ऑक्सीकरण :

ऐल्कोहॉलों का ऑक्सीकरण होता है, उत्पाद का स्वभाव इस बात पर निर्भर करता है कि ऐल्कोहॉल प्राथमिक, द्वितीयक अथवा तृतीयक कौन-सा है। आमतौर पर प्रयुक्त ऑक्सीकारक हैं — अम्लीय डाइक्रोमेट; अम्लीय अथवा क्षारकीय पोटैशियम परमैंगनेट; गरम, सान्द्र नाइट्रिक अम्ल अथवा क्रोमिक अम्ल (H_2CrO_4) अथवा पिरिडीन युक्त क्रोमियम डाइऑक्साइड (CrO_3) संकुल।

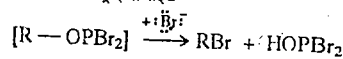
प्राथमिक ऐल्कोहॉल के ऑक्सीकरण से ऐल्डिहाइड प्राप्त होता है जिसका आगे ऑक्सीकरण करने से कार्बोक्सिलिक अम्ल प्राप्त होता है। ऑक्सीकरण उत्पादों में कार्बन परमाणुओं की संख्या वही होती है जो ऐल्कोहॉल में।



थायोनिल क्लोराइड SOCl_2 फ्रास्कोरस ट्राइहैलाइड (PX_3) आदि दूसरे हैलोजनकारी अभिकर्मक ऐल्कोहॉल के साथ क्रिया कर मध्यवर्ती अकार्बनिक ईथर बनाते हैं जिनकी चर्चा पहले की जा चुकी है। प्राप्त अकार्बनिक एस्टर समूह उत्तम प्रस्थानक समूह होते हैं जो हैलाइड आयन द्वारा विस्थापित किए जा सकते हैं।



फ्रास्कोरस ट्राइब्रोमाइड



उत्तम प्रस्थानक समूह

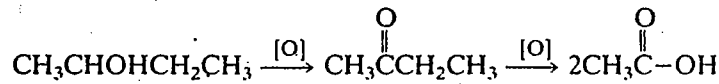
ऐल्कोहॉल की थायोनिल क्लोराइड के साथ अभिक्रिया से ऐल्किल हैलाइड का बनना $\text{S}_{\text{N}}2$ प्रतिस्थापन नाभिकस्नेही आंतरिक क्रियाविधि द्वारा होता है।

क्रोमियम ट्राइऑक्साइड-पिरिडीन संकुल प्राथमिक ऐल्कोहॉल को ऐल्डिहाइड में ऑक्सीकृत करने का उत्तम अभिकर्मक है। अन्य अभिकर्मकों से उत्पाद बहुत कम मात्रा में प्राप्त होता है क्योंकि उनके साथ ऑक्सीकरण तब तक होता रहता है जब तक कार्बोक्सिलिक अम्ल प्राप्त न हो जाय।

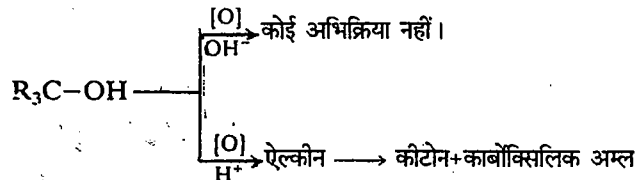
हाइड्रोकार्बनों के व्युत्पन्न-1

द्वितीयक ऐल्कोहॉलों से कीटोनों को प्राप्त करने के लिए प्रायः अम्लीय अवस्थाओं का उपयोग किया जाता है। कीटोनों को क्षारीय अवस्थाओं में मानक ऑक्सीकारकों द्वारा ऑक्सीकृत किया जा सकता है।

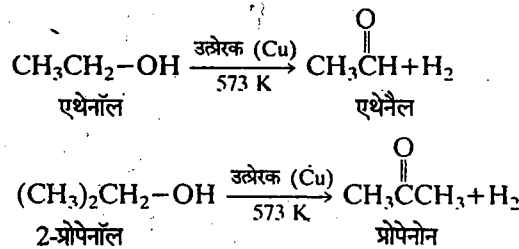
द्वितीयक ऐल्कोहॉल के ऑक्सीकरण से कीटोन प्राप्त होता है जिसमें कार्बन परमाणुओं की संख्या ऐल्कोहॉल के बराबर होती है। कीटोनों का ऑक्सीकरण आसानी से नहीं होता है किन्तु उग्र-ऑक्सीकरण से कार्बोक्सिलिक अम्लों का मिश्रण प्राप्त होता है जिनमें कार्बन परमाणुओं की संख्या ऐल्कोहॉल से कम होती है।



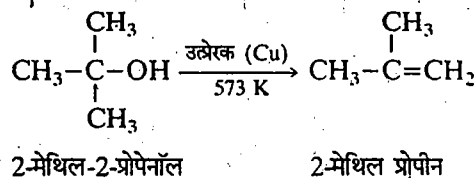
तृतीयक ऐल्कोहॉलों का उदासीन अथवा क्षारीय अवस्थाओं में आसानी से ऑक्सीकरण नहीं होता है। अम्लीय ऑक्सीकारक, तृतीयक ऐल्कोहॉल को ऐल्कीन में परिवर्तित कर देते हैं और ऐल्कीन ऑक्सीकृत होकर कीटोनों और कार्बोक्सिलिक अम्लों का मिश्रण बनाते हैं। इस प्रकार प्राप्त कीटोनों और कार्बोक्सिलिक अम्लों में कार्बन परमाणुओं की संख्या ऐल्कोहॉल से कम होती है। ऐल्कीन के ऑक्सीकरण की चर्चा इकाई 8 में की गई थी।



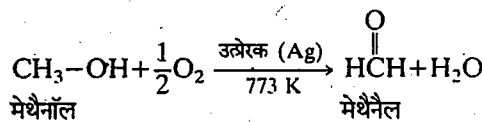
ऐल्कोहॉल का ऑक्सीकरण उत्प्रेरकी विहाइड्रोजनीकरण द्वारा भी किया जा सकता है। इस प्रक्रम में ऐल्कोहॉल के वाष्प को तांबे के ऊपर गरम किया जाता है। उदाहरण के लिए,



जैसाकि ऊपर बताया गया है तृतीयक ऐल्कोहॉल ऑक्सीकरणरोधी होते हैं, जब तृतीयक ऐल्कोहॉल के वाष्प को 573 K पर तप्त तांबे के ऊपर प्रवाहित किया जाता है तो उनके विहाइड्रोजनीकरण से ऐल्कीन प्राप्त होते हैं, उदाहरण के लिए,



उत्प्रेरक के रूप में रजत (Ag) का उपयोग भी किया जाता है।



विहाइड्रोजनीकरण का उपयोग बहुधा ऐल्डिहाइडों और कीटोनों के औद्योगिक उत्पादन के लिए किया जाता है।

बोध प्रश्न 3

बताइए कि निम्नलिखित ऐल्कोहॉलों में से प्रत्येक के निर्जलीकरण से कौन से ऐल्कीन बनाए जा सकते हैं? यह भी बताइए कि कौन-सा ऐल्कीन सबसे अधिक मात्रा में बनेगा और कौन सबसे कम मात्रा में?

क) 2-मेथिलब्यूटेनॉल

.....

ख) 2-पेन्टेनॉल

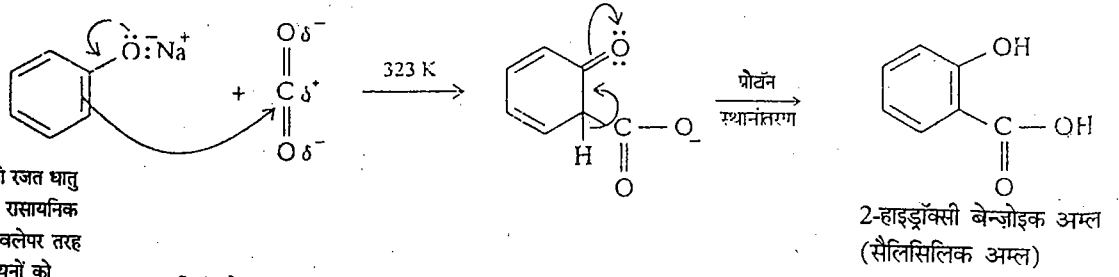
.....

ग) 2-मेथिल साइक्लोहेक्सेनॉल

.....

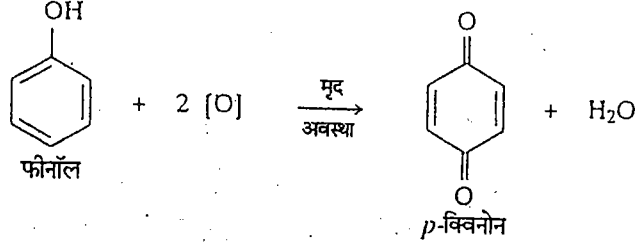
घ) 1,2-मेथिल साइक्लोहेक्सेनॉल

.....

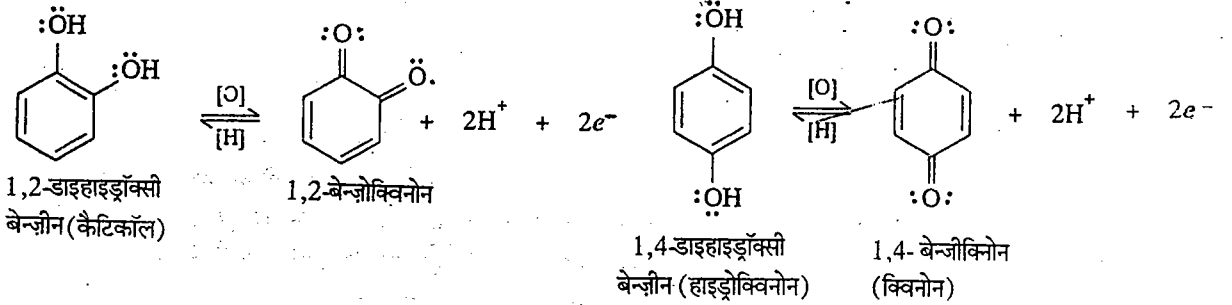


हाइड्रोक्विनोन द्वारा रजत आयन को रजत धातु में अपचित करना फोटोग्राफी का रासायनिक आधार है। हाइड्रोक्विनोन एक डेवलेपर तरह है जो प्रकाश सक्रियित रजत आयनों को अनावरित न हुए रजत आयनों की अपेक्षा तीव्र गति से अपचित करता है। स्थायीकरण (fixing) में प्रक्रम में अनभिक्रियित (unreacted) सिल्वर हैलाइड, सोडियम थायोसल्फेट के जल-विलेय रजत-संकुल में परिवर्तित हो जाता है जिसे फिल्म से धो लिया जाता है। इसके फलस्वरूप सुविदित फोटोग्राफिक नेगेटिव प्राप्त होता है।

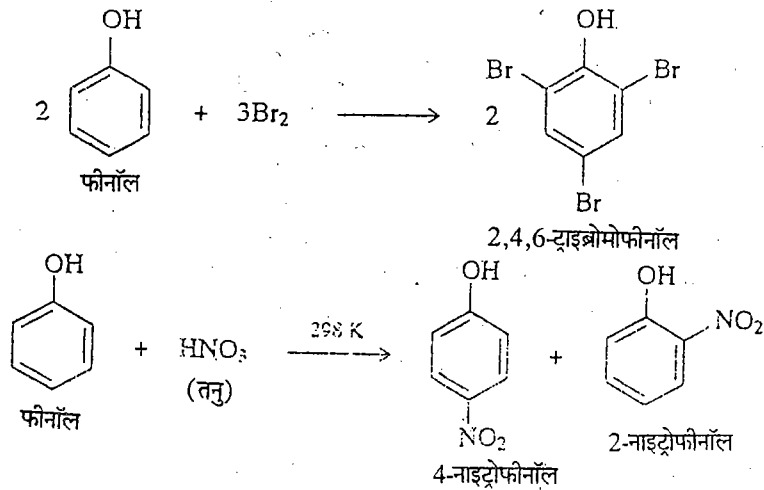
iv) **फीनॉलों का ऑक्सीकरण** : फीनॉल आसानी से ऑक्सीकृत हो जाते हैं किन्तु बहुधा उनके उत्पाद जटिल होते हैं। यह ऑक्सीकरण केवल वायु द्वारा (स्वतः ऑक्सीकरण) अथवा अन्य ऑक्सीकारकों के साथ हो सकता है। फीनॉल की वायु में विद्यमान ऑक्सीजन के साथ होने वाली अभिक्रिया का औद्योगिक उपयोग किया जाता है। गैसोलीन, रबर और अन्य उत्पादों में प्रतिऑक्सीकारक (antioxidant) के रूप में फीनॉल का उपयोग होता है। अन्य कार्बनिक यौगिकों की अपेक्षा फीनॉल, ऑक्सीजन के साथ शीघ्र अभिक्रिया करते हैं और ऑक्सीकरण से उनकी रक्षा करते हैं।



Ag⁺, Fe³⁺, आदि मृदु ऑक्सीकारकों द्वारा हाइड्रोक्विनोन और कैटिकोल का आसानी से ऑक्सीकरण हो जाता है जिससे क्विनोन प्राप्त होते हैं।

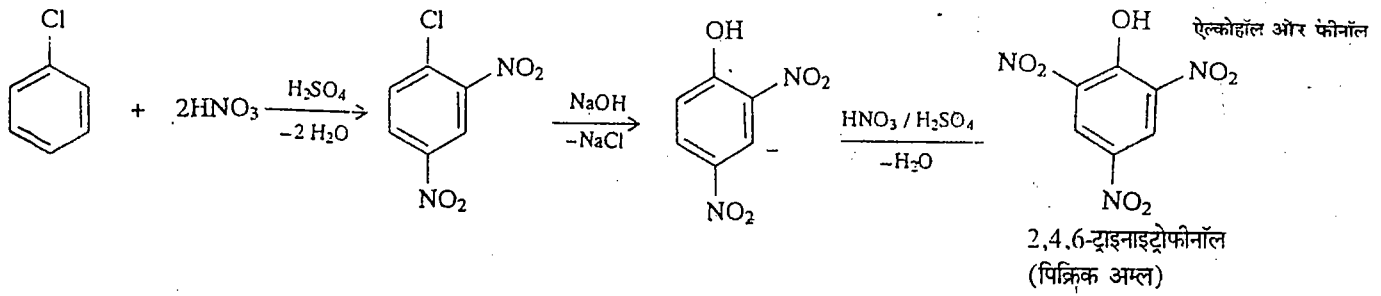


v) **विद्युतस्नेही ऐरोमैटिक प्रतिस्थापन अभिक्रिया** : जैसाकि इकाई 9 में बताया गया था -OH समूह, विद्युतस्नेही ऐरोमैटिक प्रतिस्थापन अभिक्रियाओं में शक्तिशाली सक्रियकारक होता है। इसलिए फीनॉल का शीघ्रतापूर्वक विद्युतस्नेही ऐरोमैटिक प्रतिस्थापन हो जाता है। सामान्य ताप पर फीनॉल को ब्रोमीन-जल के साथ हिलाने पर 2,4,6-ट्राइब्रोमोफीनॉल प्राप्त होता है।

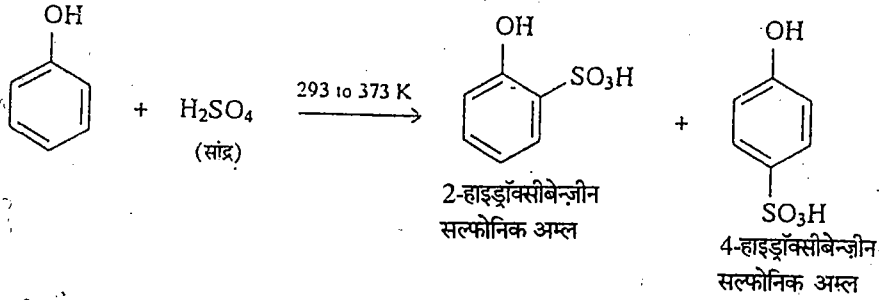


तनु नाइट्रिक अम्ल के साथ उपचार करने से नाइट्रोफीनॉल प्राप्त होते हैं :

फीनॉल की सांद्र नाइट्रिक अम्ल के साथ सीधे क्रिया से ऑक्सीकरण हो जाता है। इस कारण अत्यंत विस्फोटक 2,4,6-ट्राइनाइट्रोफीनॉल अथवा पिक्निक अम्ल संश्लेषण द्वारा प्राप्त किया जाता है जो क्लोरोबेन्जीन से आरंभ होता है। प्रथम उत्पाद 2,4-डाइनाइट्रोक्लोरोबेन्जीन का आसानी से 2,4-डाइनाइट्रोफीनॉल में जल-अपघटन किया जाता है जिसके नाइट्रोकरण से पिक्निक अम्ल की पर्याप्त मात्रा प्राप्त होती है।

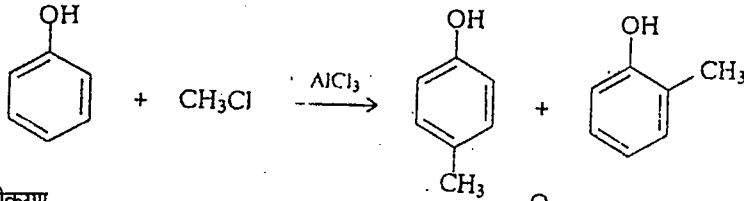


फीनॉल का सल्फ्यूरिक अम्ल के साथ उपचार करने से आर्थो और पैरा दोनों उत्पाद प्राप्त होते हैं।

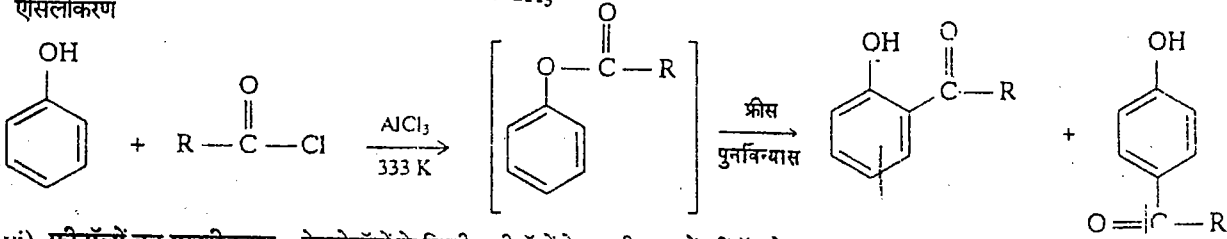


फीनॉल का फ्रीडल-क्राफ्ट्स ऐल्किलीकरण अथवा ऐसीलीकरण आसानी से हो जाता है।

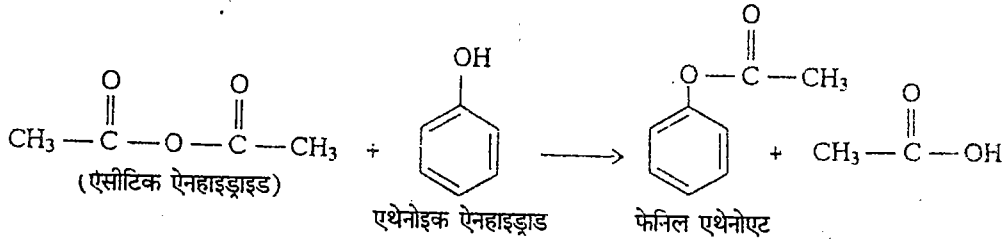
ऐल्किलीकरण



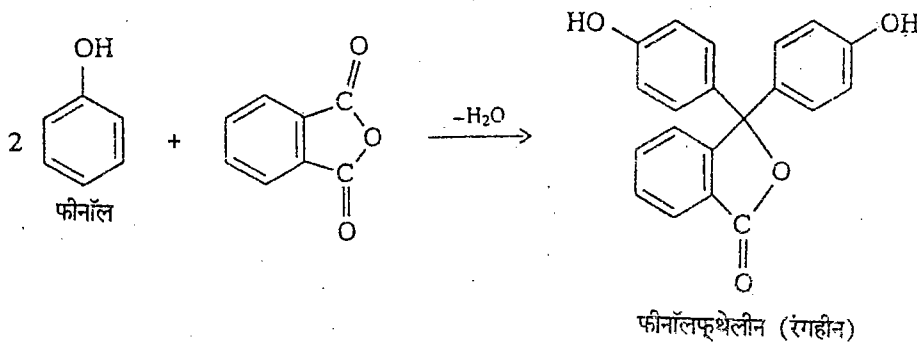
ऐसीलीकरण



vi) फीनॉलों का एस्टरीकरण : एल्कोहॉलों के विपरीत फीनॉलों के एस्टरीकरण में फीनॉल के मजबूत C-O आबंध का विदलन नहीं होता है। किन्तु एस्टरीकरण O-H आबंध के विदलन पर निर्भर करता है। फीनॉलों के एस्टरीकरण की क्रियाविधि की चर्चा 'कार्बनिक अभिक्रियाओं की क्रियाविधि' के अंतर्गत की जाएगी।



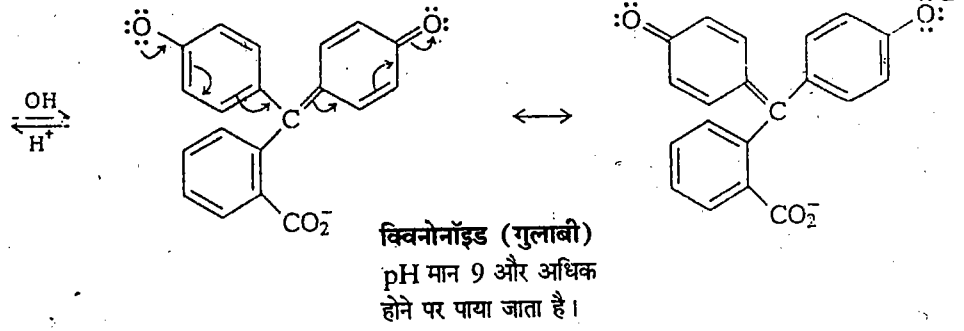
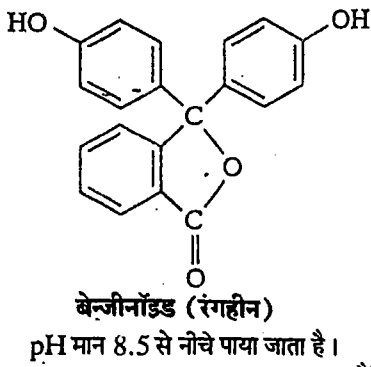
vii) फीनॉलों की संघनन अभिक्रिया : किसी निर्जलीकारक की उपस्थिति में थैलिक ऐनहाइड्राइड के साथ फीनॉलों के संघनन से यौगिकों का एक वर्ग प्राप्त होता है जिन्हें थैलीन कहते हैं। ये रंजक होते हैं। सान्द्र सल्फ्यूरिक अम्ल की उपस्थिति में फीनॉल और थैलिक ऐनहाइड्राइड के मिश्रण को गरम करने से फीनॉलफ्थेलीन प्राप्त होता है :



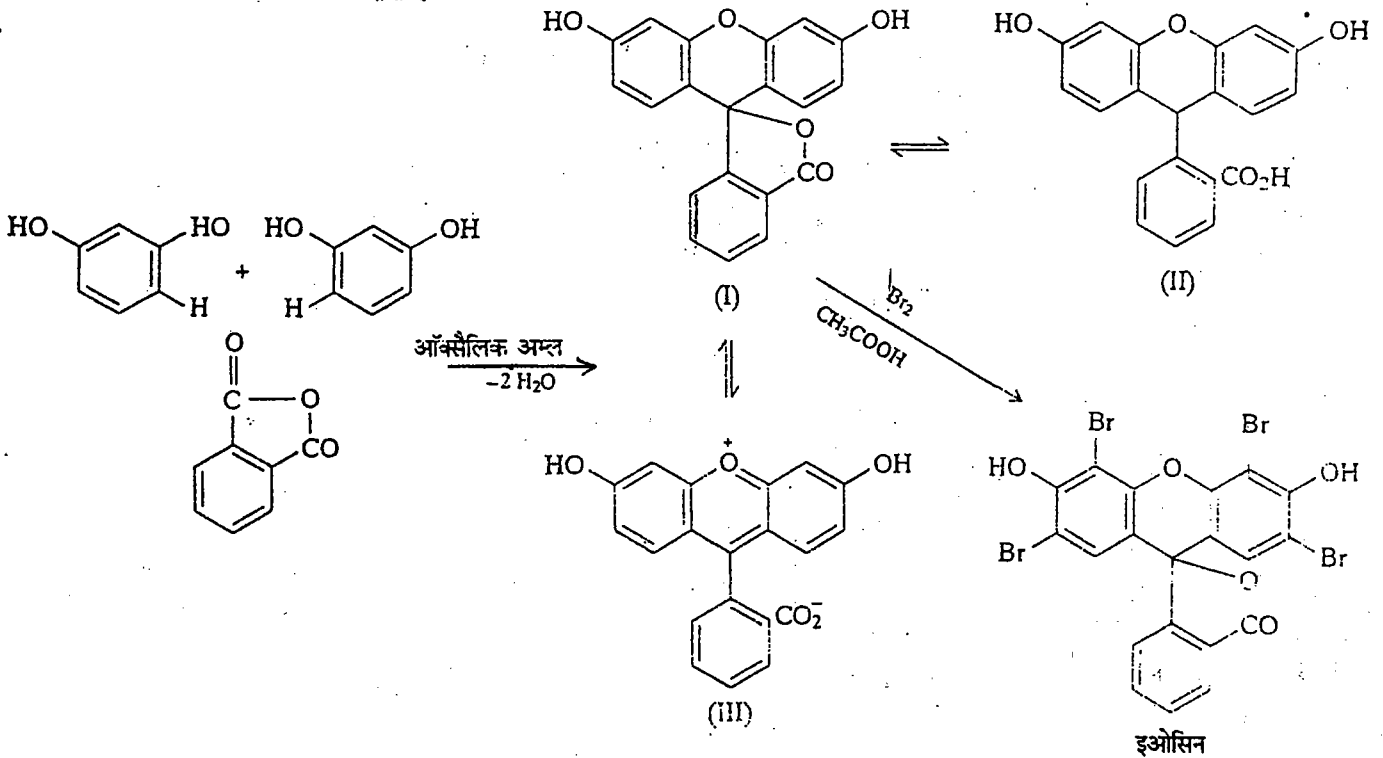
फीनॉलफ्थेलीन, अम्लीय माध्यम में रंगहीन होता है। क्षार मिलाने से क्विनोनाइड रूप के कारण गुलाबी रंग बन जाता है। क्षार की अधिक मात्रा मिलाने से बेन्जीनाइड रूप पुनः प्राप्त होता है जो रंगहीन है। इसलिए प्रयोगशाला में आमतौर

पर फीनॉलफथेलीन का उपयोग pH सूचक के रूप में किया जाता है। 8.5 से कम pH पर अणु रंगहीन रूप में पाया जाता है तथा ~ 9 pH पर अथवा अधिक होने पर गुलाबी रूप में प्राया जाता है।

फीनॉलफथेलीन pH सूचक के रूप में



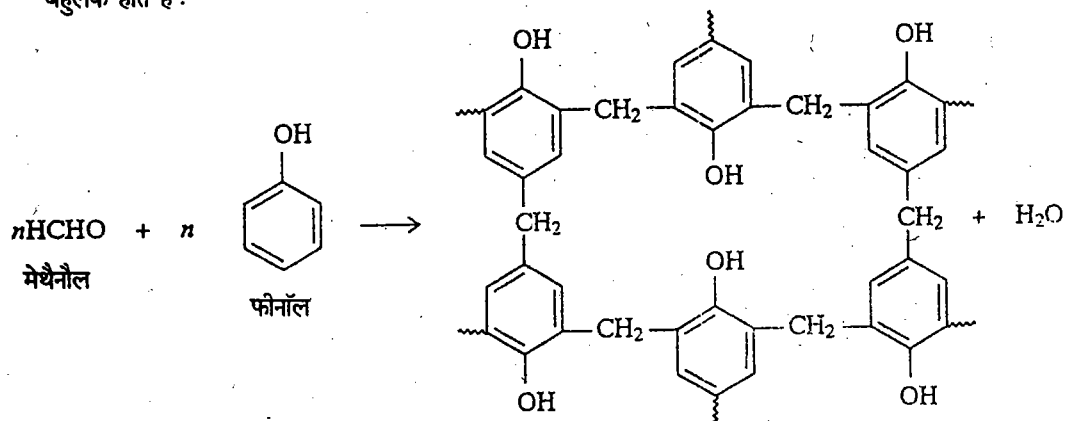
थैलिक एनहाइड्राइड और रिसॉर्सिनॉल के मिश्रण का निर्जल ऑक्सैलिक अम्ल के साथ गरम करने से फ्लुओरेसाइन प्राप्त होता है।



यद्यपि फ्लुओरेसाइन के लिए II और III दो क्विनोनोंइड संरचनाएँ लिखी जा सकती हैं किन्तु स्पेक्ट्रोमी प्रमाण संरचना I का अनुमोदन करता है। फ्लुओरेसाइन लाल चूर्ण होता है जो जल में अविलेय है। यह क्षारों में घुलकर लाल-भूरे रंग का विलयन बनाता है जिसे तनु करने पर पीली-हरी प्रतिदीप्ति प्राप्त होती है। फ्लुओरेसाइन के ग्लैशन ऐसीटिक अम्ल विलयन में ब्रोमीन की क्रिया से टेट्राब्रोमोफ्लुओरेसाइन प्राप्त होता है जिसे आमतौर पर इओसिन कहते हैं।

विद्युत्रोधी होने के कारण, बैकेलाइट विद्युत प्लगों, स्विचों और औजारों को बनाने में विशेष उपयोगी होता है।

तनु सोडियम हाइड्रॉक्साइड की उपस्थिति में मेथेनॉल (फार्मैल्डिहाइड) के आधिक्य के साथ फीनॉल के संघनन से बहुलक प्राप्त होते हैं जिन्हें बैकेलाइट कहते हैं। ये फीनॉल-मेथेनॉल रेजिन होते हैं जो निम्नलिखित संरचना के त्रिविम बहुलक होते हैं:



पॉलिहाइड्रिक ऐल्कोहॉलों का अध्ययन आरंभ करने से पहले निम्नलिखित बोध प्रश्न का उत्तर दीजिए।

बोध प्रश्न 5

फीनॉल का ट्राइक्लोरोमेथेन (क्लोरोफॉर्म) और जलीय सोडियम हाइड्रॉक्साइड के साथ उपचार से प्राप्त होता है :

क) 2-क्लोरोफीनॉल

.....

ख) 2-हाइड्रॉक्सीबेन्जैल्डहाइड

.....

ग) 3-हाइड्रॉक्सीबेन्जैल्डहाइड

.....

घ) 3-क्लोरोफीनॉल

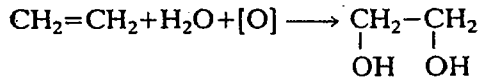
.....

12.7 पॉलिहाइड्रिक ऐल्कोहॉल

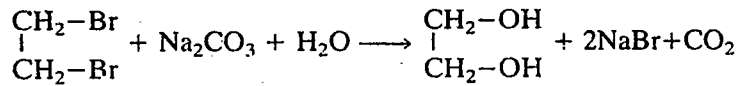
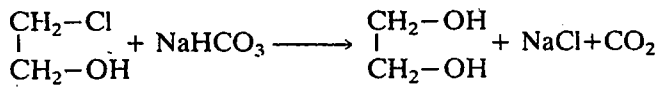
अभी तक हमने मोनोहाइड्रिक ऐल्कोहॉलों का अध्ययन किया। आइए, अब संक्षेप में पॉलिहाइड्रिक ऐल्कोहॉलों पर विचार करें।

12.7.1 डाइहाइड्रिक ऐल्कोहॉल

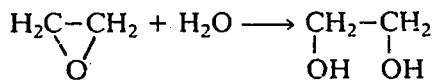
डाइहाइड्रिक ऐल्कोहॉलों का आई.यू.पी.ए.सी. नाम डाइऑल है इन्हें ग्लाइकॉल भी कहते हैं। 1,2 एथेन डाइऑल (एथिलीन ग्लाइकॉल अथवा केवल ग्लाइकॉल) को एथीन का ठंडे तनु क्षारीय पोटेशियम परमैंगनेट के साथ हाइड्रॉक्सिलीकरण ऑक्सीकरण द्वारा बनाया जा सकता है :



एथीन क्लोरोहाइड्रिन अथवा डाइहैलाइड का जलीय NaHCO_3 अथवा Na_2CO_3 आदि मृदु क्षार के साथ जल-अपघटन से 1,2-एथीन डाइऑल प्राप्त होता है।



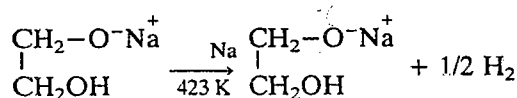
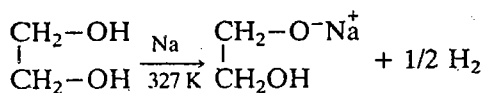
1,2-एथेन डाइऑल का उत्पादन ऑक्सीरिन (एथिलीन आक्साइड) के जल-योजन द्वारा किया जाता है।



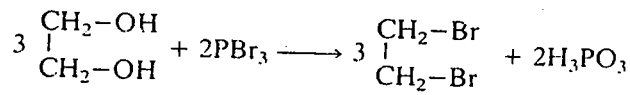
यह क्रिया अम्ल विलयन के साथ लगभग 333 K पर अथवा जल के साथ दाब पर 473 K पर होती है।

हम यहाँ 1,2 एथेन डाइऑल को एक विशिष्ट उदाहरण के रूप में विचार करेंगे। यह मोनोहाइड्रिक ऐल्कोहॉलों के समान रासायनिक अभिक्रियाएँ करता है किन्तु कभी-कभी दो हाइड्रॉक्सिल समूहों में से दूसरे के लिए अधिक उग्र-अवस्थाओं की आवश्यकता होती है। उदाहरण के लिए,

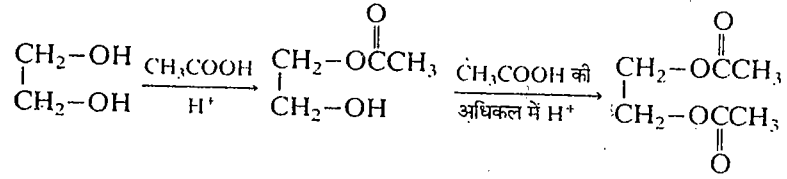
i) यह सोडियम के साथ क्रिया कर मोनोऐल्कोक्साइड और उच्च ताप पर डाइऐल्कोक्साइड बनाता है।



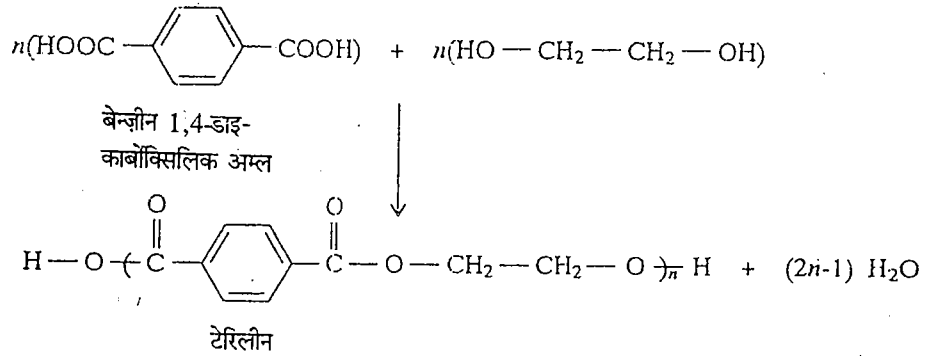
ii) यह फ्रास्फोरस हैलाइडों के साथ क्रिया कर डाइ-हैलाइड बनाता है।



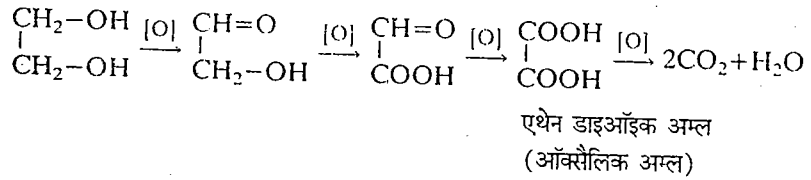
iii) यह कार्बोक्सिलिक अम्ल के साथ अभिक्रिया कर एस्टर बनाता है।



द्वि-क्षारकीय अम्ल के साथ एस्टरीकृत करने पर यह बहुलक बनाता है, उदाहरण के लिए,



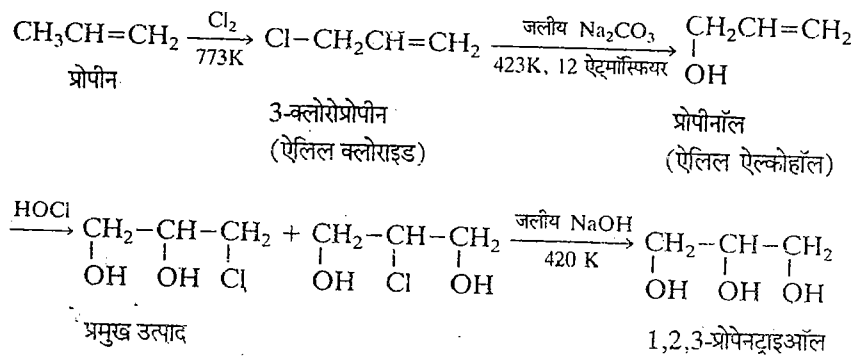
iv) नाइट्रिक अम्ल द्वारा आक्सीकरण करने पर दोनों प्राथमिक ऐल्कोहॉल समूह आक्सीकृत हो जाते हैं, पहले ऐल्डिहाइड में और फिर कार्बोक्सिल समूहों में। एथेन डाइऑइक अम्ल अंततः कार्बन डाइ-ऑक्साइड और जल में आक्सीकृत हो जाता है।



1,2-एथेन डाइऑल का विस्तृत उपयोग विलायक के रूप में, प्रतिहिमकर्मक के रूप में और टेरिलीन के उत्पादन में होता है।

12.7.2 ट्राइहाइड्रिक ऐल्कोहॉल

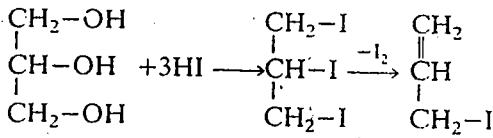
1,2,3-प्रोपेन ट्राइऑल (ग्लिसरॉल अथवा ग्लिसरीन) एक महत्वपूर्ण ट्राइहाइड्रिक ऐल्कोहॉल (ट्राइऑल) है। यह प्रकृति में तेलों और वसाओं में उच्च ऐलिफैटिक अम्लों, उदाहरण के लिए हेक्साडेकानॉइक अम्ल, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$ (पामिटिक अम्ल), ऑक्टाडेकानॉइक अम्ल, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$ (स्टेरिक अम्ल) के ग्लिसरिल एस्टरों अथवा ग्लिसराइडों के रूप में पाया जाता है। यह व्यापारिक मात्रा में साबुन के निर्माण में उपोत्पाद के रूप में पाया जाता है। इसे प्रोपीन से निम्नलिखित चरणों में बनाया जा सकता है: i) क्लोरीनीकरण ii) क्षारीय जल-अपघटन, iii) हाइपोक्लोरोस अम्ल का संकलन और iv) क्लोरोहाइड्रिन का क्षारीय जल-अपघटन



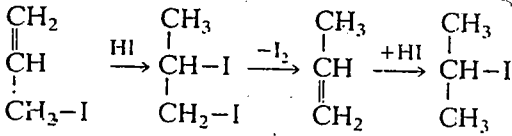
1,2,3 प्रोपेन ट्राइऑल में एक द्वितीयक और दो प्राथमिक ऐल्कोहॉली समूह होते हैं। यह ऐल्कोहॉलों की अनेक विशिष्ट अभिक्रियाएं करता है। इसका उपयोग प्रतिहिमकारी के रूप में, विस्फोटकों को बनाने में तथा साबुनों और तम्बाकू में आर्द्रता कर्मक के रूप में किया जाता है।

i) जैसाकि पहले बताया जा चुका है 1,2,3-प्रोपेन ट्राइऑल ठंड सांद्र नाइट्रिक और सल्फ्यूरिक अम्लों के मिश्रण के साथ नाइट्रोग्लिसरीन बनाता है जो एक शक्तिशाली विस्फोटक है।

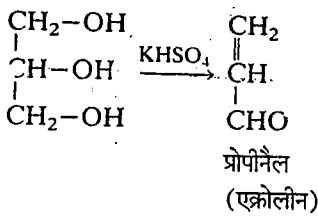
ii) जब 1,2,3-प्रोपेन ट्राइऑल को हाइड्रोजन आयोडाइड की सीमित मात्रा के साथ गरम किया जाता है तो 3-आयडोप्रोपीन (ऐलिल आयोडाइड) प्राप्त होता है।



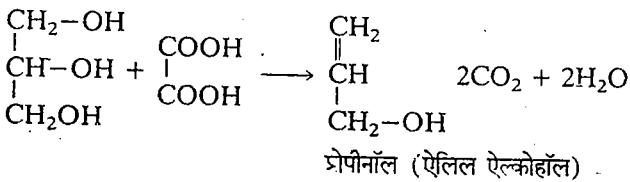
हाइड्रोजन आयोडाइड के आधिक्य में 2-आयडोप्रोपेन प्राप्त होता है।



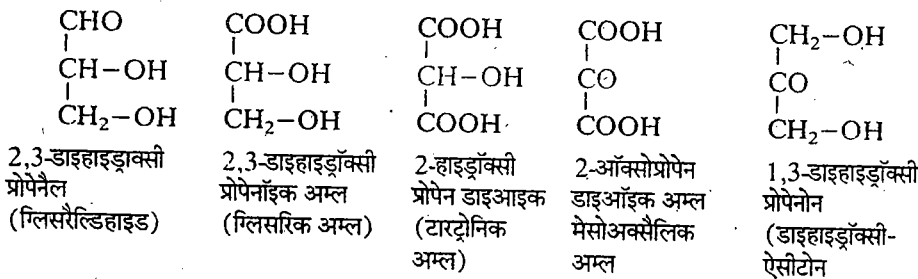
iii) पोटैशियम हाइड्रोजन सल्फेट के साथ गरम करने पर 1,2,3-प्रोपेन ट्राइऑल के निर्जलीकरण से प्रोपीनैल (एक्रोलीन) प्राप्त होता है।



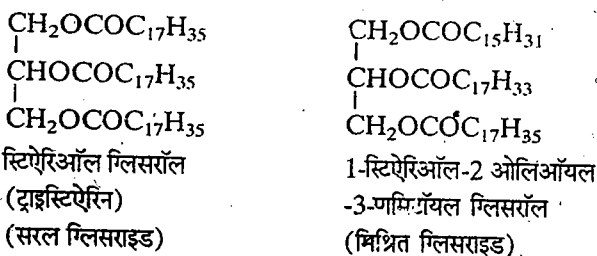
533 K पर एथेनडाइऑइक अम्ल (ऑक्सैलिक अम्ल अथवा मेशेनॉइक अम्ल को 1,2,3-प्रोपेन ट्राइऑल के साथ गरम करने पर प्रोपीनॉल (ऐलिल एल्कोहॉल) प्राप्त होता है।



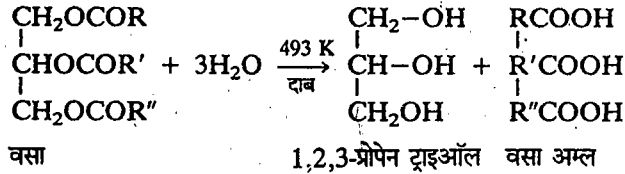
1,2,3 प्रोपेन ट्राइऑ के ऑक्सीकरण से अनेक उत्पाद प्राप्त होते हैं जिनका स्वभाव प्रयुक्त ऑक्सीकारक के प्रकार पर निर्भर करता है। प्राथमिक एल्कोहॉली समूहों के ऑक्सीकरण से ऐल्डिहाइड अथवा कार्बोक्सिलिक अम्ल तथा द्वितीय एल्कोहॉलिक समूहों के ऑक्सीकरण से कीटोन समूह प्राप्त होते हैं। 1,2,3-प्रोपेन-ट्राइऑल के ऑक्सीकरण उत्पाद इस प्रकार होते हैं:



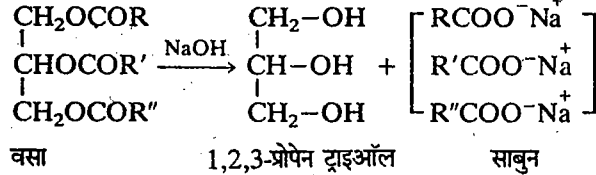
उच्च वसा अम्लों के ग्लिसरिल एस्टर अथवा ग्लिसराइडों को तेल अथवा वसा कहते हैं। वे सरल लिपिड होते हैं और सरल ग्लिसराइड अथवा मिश्रित ग्लिसराइड हो सकते हैं। साधारणतया प्रकृति में सरल ग्लिसराइड पाये जाते हैं। कुछ उदाहरण इस प्रकार हैं:



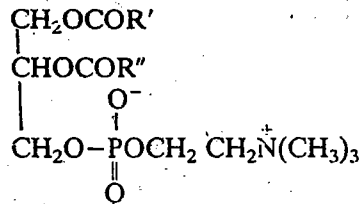
जैसाकि पहले बताया गया है, 1,2,3-प्रोपेन ट्राइऑल उच्च दाब और 493 K पर जल के साथ तेलों और वसाओं के जल-अपघटन से प्राप्त होता है।



इस प्रकार प्राप्त वसा-अम्लों का उपयोग मोमबत्तियों के उत्पादन में किया जाता है। यदि तेलों और वसाओं के जल-अपघटन क्षार द्वारा किया जाय तो वसा अम्लों के सोडियम लवण (साबुन) प्राप्त होते हैं। इस प्रक्रम को साबुनीकरण कहते हैं। संतृप्त वसाओं से कठोर साबुन प्राप्त होते हैं जबकि असंतृप्त वसाओं से (तेलों से) मृदु साबुन प्राप्त होते हैं। सोडियम लवण कठोर साबुन होते हैं किन्तु पोटैशियम लवण मृदु साबुन होते हैं।



फ़ास्फोलिपिड भी ग्लिसराइड होते हैं जिनमें दो हाइड्रॉक्सिल समूह, वसा-अम्ल अंशों द्वारा एस्टरीकृत होते हैं और तीसरा फॉस्फोरिक अम्ल अर्धांश द्वारा जिसमें फॉस्फोरस और नाइट्रोजन होते हैं। एक उदाहरण इस प्रकार है :

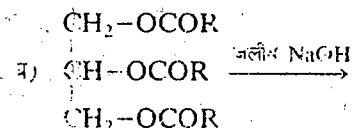
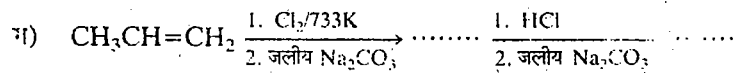
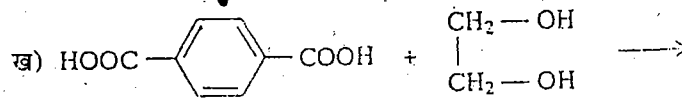
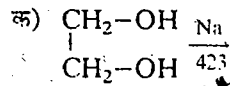


फस्फोटेडाइल कोलिन

फ़ास्फोलिपिड मस्तिष्क और रीढ़ रज्जु में पाए जाते हैं।

बोध प्रश्न 6

निम्नलिखित समीकरणों को पूरा कीजिए —



12.8 ऐल्कोहॉलों और फीनॉलों के औद्योगिक उपयोग

मेथेनॉल विषाक्त होता है। वह जल और अन्य कार्बनिक विलायकों में मिश्रणीय है। पेन्टों और वार्निशों के विलायक के रूप में, रंजकों, सुगंधियों, मेथेनॉल (फॉर्मिलिडहाइड) के निर्माण में तथा मेथिलित स्पिरिट और स्वचालित वाहनों के लिए प्रतिहिमकारी मिश्रणों को बनाने में इसका विस्तृत उपयोग किया जाता है।

औद्योगिक ऐल्कोहॉल साधारण परिशोधित स्पिरिट (rectified spirit) होता है जिसमें 95% ऐल्कोहॉल और शेष जल होता है। एथेनॉल का उपयोग एस्टरों, ईथरों, ट्राइक्लोरो एथेनॉल (क्लोरेल), ट्राइक्लोरोमेथेन (क्लोरोफॉर्म) को बनाने, गोंदों, रेजिनों, पेन्टों, वार्निशों आदि के विलायक के रूप में होता है। यह ऐल्कोहॉली-पेयो जैसे व्हिस्की, वॉ, वाइन, बियर आदि का यह प्रमुख घटक होता है।

फीनालों का उपयोग प्रतिरोधी और रोगाणुनाशी के रूप में, रंजकों, औषधियों और प्लास्टिकों को बनाने में और फोटोग्राफी में डेवलेपर के रूप में किया जाता है।

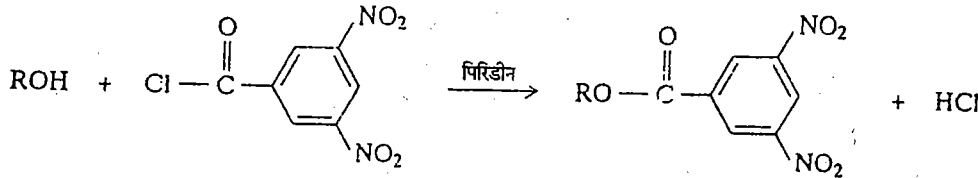
एल्डिहाइड और कीटोन

पॉलिहाइड्रिक ऐल्कोहॉलों के कुछ नाइट्रो व्युत्पन्न (जैसे—नाइट्रोग्लिसरीन) विस्फोटकों के रूप में किया जाता है। अल्फ्रेड नोबेल ने शक्तिशाली विस्फोटक डायनेमाइट का आविष्कार किया जो किजेलगूर में अवशोषित नाइट्रोग्लिसरीन है। सेलुलोस नाइट्रेट नाम के अन्य विस्फोटक को गन कॉटन कहते हैं। कोर्डॉइट, नाइट्रोग्लिसरीन, गन कॉटन और वैसलिन का मिश्रण होता है। सेलुलोस ऐसीटेट का उपयोग कृत्रिम रेशम को बनाने में किया जाता है।

पॉलिहाइड्रिक ऐल्डिहाइड और कीटोन, यौगिकों का महत्वपूर्ण वर्ग है जो कार्बोहाइड्रेटों के रूप में प्रकृति में विस्तृत रूप से पाए जाते हैं। इनमें ग्लूकोस, पादपों और जन्तुओं का प्रमुख ऊर्जा-स्रोत है।

12.9 प्रयोगशाला में पहचान

ऐल्कोहॉलों की सोडियम धातु के साथ अभिक्रिया से हाइड्रोजन गैस उत्पन्न होती है। इसका उपयोग ऐल्कोहॉलों की पहचान करने में किया जाता है। किन्तु नमी का लेशमात्र होने पर भी इस अभिक्रिया पर प्रभाव पड़ता है। किसी अणु में हाइड्रॉक्सिल समूह की उपस्थिति से दर्शन के लिए अम्ल क्लोराइड अथवा ऐन्हाइड्राइड के साथ उपचार किया जाता है जिससे एस्टर बनता है। ऐल्कोहॉल, फीनाल, प्राथमिक और द्वितीयक ऐमीन आदि सक्रिय हाइड्रोजन परमाणु वाले यौगिकों का तनु जलीय सोडियम हाइड्रॉक्साइड की उपस्थिति में बेन्जॉयल क्लोराइड के साथ अभिक्रिया से बेन्जॉयल व्युत्पन्न प्राप्त होते हैं (शॉटन-बोमान अभिक्रिया—Schotten-Bauman reaction)। कभी-कभी 4-नाइट्रोबेन्जॉयल अथवा 3,5-डाइनाइट्रोबेन्जॉयल क्लोराइडों का उपयोग ऐल्कोहॉलों और फीनालों के व्युत्पन्न को बनाने के लिए किया जाता है जिससे इन यौगिकों की पहचान की जा सकती है।



फीनाल, फेरिक क्लोराइड के साथ बैंगनी अथवा नीला अथवा हरा रंग देते हैं। रंग का उत्पन्न होना एक सुग्राही परीक्षण जिससे फीनालों की पहचान की जा सकती है।

जैसाकि पहले बताया जा चुका है विभिन्न वर्गों के ऐल्कोहॉलों में उनकी ल्युकैस अभिकर्मक (HCl-ZnCl₂) के साथ अभिक्रिया-दर के आधार पर भेद किया जा सकता है। यदि ऐल्कोहॉल को परखनली में लेकर उसमें HCl-ZnCl₂ का मिश्रण मिलाया जाय तो निम्नलिखित परिणाम प्राप्त होते हैं:

प्राथमिक ऐल्कोहॉल $\xrightarrow{\text{HCl-ZnCl}_2}$ सामान्य ताप पर कोई अभिक्रिया नहीं।

द्वितीयक ऐल्कोहॉल $\xrightarrow{\text{HCl-ZnCl}_2}$ 5-10 मिनट बाद अभिक्रिया-मिश्रण धुंधला हो जाता है।

तृतीयक ऐल्कोहॉल $\xrightarrow{\text{HCl-ZnCl}_2}$ अभिक्रिया मिश्रण तुरंत धुंधला हो जाता है।

फीनाल $\xrightarrow{\text{HCl-ZnCl}_2}$ उच्च ताप पर भी कोई अभिक्रिया नहीं।

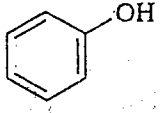
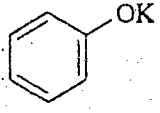
12.10 सारांश

इस इकाई में हमने ऐल्कोहॉलों और फीनालों के रसायन का वर्णन किया। हमने इस इकाई में जो कुछ पढ़ा, वह संक्षेप में इस प्रकार है:

- ऐल्कोहॉल, ऐल्कल हैलाइडों के जल-अपघटन से तथा ऐल्डिहाइडों और कीटोनो के अपचयन से प्राप्त होते हैं। ऐल्कीनों के जलयोजन, जल-गैस के उत्प्रेरकी उपचार, प्राकृतिक गैस के उत्प्रेरकी ऑक्सीकरण और स्टार्च अथवा शर्कराओं के किण्वन द्वारा बड़े पैमाने पर बनाया जा सकता है।
- ऐल्कोहॉल अत्यंत दुर्बल अम्ल होते हैं। इनके अणु हाइड्रोजन आबंध बनाकर परस्पर संगुणित हो जाते हैं। ऐल्कोहॉलों के ऑक्सीकरण अथवा विहाइड्रोजनीकरण से मुख्यतः कार्बोनिल यौगिक प्राप्त होते हैं। ऐल्कोहॉल कार्बोक्सिलिक अम्लों के साथ अभिक्रिया कर एस्टर बनाते हैं। ऐल्कोहॉलों के निर्जलीकरण से ऐल्कीन प्राप्त होते हैं।

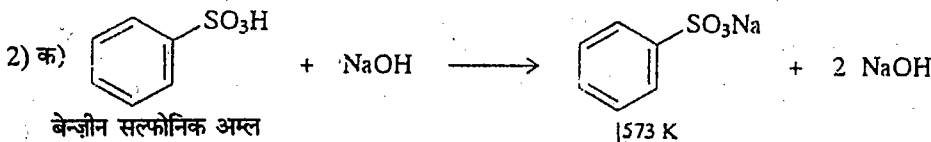
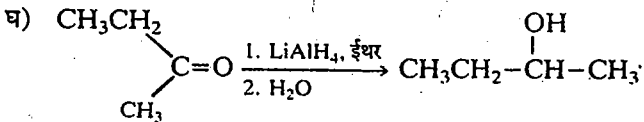
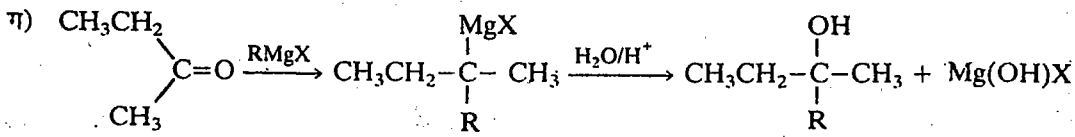
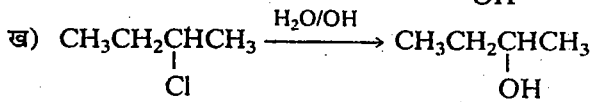
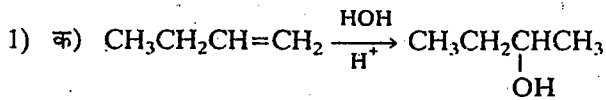
- फीनॉल, फीनॉलिक अम्ल के विकारोक्सिलीकरण, डायजोनियम लवणों पर जल की अभिक्रिया तथा ग्रीनियर अभिकर्मकों से प्राप्त किए जाते हैं। व्यापारिक मात्रा में उन्हें मेथिलबेन्ज़ीन (टॉलूईन) के उल्मेरकी ऑक्सीकरण से अथवा क्यूमीन परऑक्साइड के अपघटन से अथवा डाउ प्रक्रम द्वारा क्लोरोबेन्ज़ीन से बनाया जाता है। फीनॉल, कोलतार से भी प्राप्त किए जाते हैं।
- फीनॉल को ट्राइक्लोरोमेथेन (क्लोरोफार्म) और पोटेशियम हाइड्रॉक्साइड के साथ गरम करने से, 2-हाइड्रॉक्सी बेन्ज़ैल्डहाइड प्राप्त होता है। फीनॉल और जलीय सोडियम हाइड्रॉक्साइड के मिश्रण में कार्बन डाइआक्साइड प्रवाहित करने से 2-हाइड्रॉक्सी बेन्ज़ोइक अम्ल बनता है।
- फीनॉल का शीघ्रता से विद्युतस्नेही प्रतिस्थापन (नाइट्रोकरण, हैलोजनीकरण, फ्रीडल-क्राफ्ट्स अभिक्रिया, सल्फोनेशन आदि) होता है जिससे ऑर्थो और पैरा व्युत्पन्नो मिश्रण प्राप्त होता है।
- किसी निर्जलीकारक की उपस्थिति में फीनॉल का थैलिक ऐनहाइड्राइड के साथ संघनन से थैलीन रंजक प्राप्त होते हैं। मेथेनल के साथ फीनॉल, बैकेलाइट बनाता है जो एक बहुलक है।
- पॉलिहाइड्रिक ऐल्कोहॉलों के गुणधर्म वही होते हैं जो ऊपर ऐल्कोहॉलों के लिए बताए गए हैं।
- ऐल्कोहॉलों का उपयोग संरक्षण और उद्योग (वार्निशव पेंट, आदि) में विलायक के रूप में होता है। उनका उपयोग रंजकों औषधियों, विस्फोटकों, सुगन्धियों, इत्रों आदि अनेक रसायनों के निर्माण में भी किया जाता है।
- फीनॉलों का उपयोग प्रतिरोधी, रोगाणुनाशी के रूप में, रंजकों, औषधियों और प्लास्टिकों के निर्माण में और फोटोग्राफी डेवलेपर के रूप में होता है।

12.11 अंत में कुछ प्रश्न

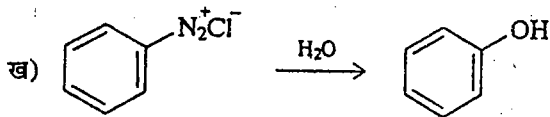
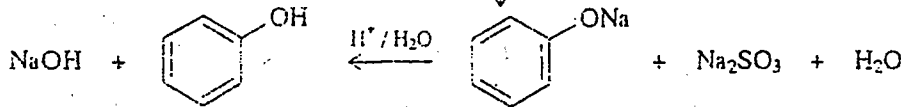
- 1) नीचे दिए गए प्रत्येक नाम के लिए संरचना सूत्र लिखिए और बताइए कि वह प्राथमिक, द्वितीयक है अथवा तृतीयक?
 - क) 3-पेन्टेनॉल
 - ख) 2, 2-डाइमेथिल-1-प्रोपेनॉल
 - ग) 2-मेथिल-1-ब्यूटेनॉल
 - घ) 3-मेथिल-2-पेन्टेनॉल
 - ड) 1-मेथिल साइक्लो पेन्टेनॉल
- 2) नीचे दिए गए प्रत्येक युग्म में से किस यौगिक का क्वथनांक अधिक है और कौन जल में अधिक विलेय है?
 - क) 1-क्लोरोप्रोपेन अथवा प्रोपेनॉल
 - ख) 1-ब्यूटेनॉल अथवा 2-मेथिल-2-प्रोपेनॉल
 - ग) 2-ब्यूटेनॉल अथवा 2-प्रोपेनॉल
 - घ) *o*-नाइट्रोफीनॉल अथवा *p*-नाइट्रोफीनॉल
- 3) कौन प्रबल अम्ल और कौन प्रबल क्षारक है, एथेनॉल अथवा फीनॉल
- 4) निम्नलिखित अभिक्रियाओं की क्रियाविधि लिखिए —
 - क) एथिल ऐल्कोहॉल की HBr के साथ
 - ख) 3-डाइमेथिल-2-ब्यूटेनॉल की HBr के साथ।
- 5) निम्नलिखित अभिक्रियाओं को पूरा कीजिए —
 - क) $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{OH} + \text{HCl} \longrightarrow (?)$
 - ख) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \xrightarrow{\text{Na}} (?)$
 - ग)  + 3Br₂ $\xrightarrow{\text{H}_2\text{O}}$ (?)
 - घ)  + CO₂ $\xrightarrow[2. \text{H}^+ / \text{H}_2\text{O}]{1. \text{ गरम करने पर}}$ (?)
- 6) प्राथमिक, द्वितीयक और तृतीयक ऐल्कोहॉलों में भेद करने के लिए कोई साधारण रासायनिक परीक्षण बताइए।

12.12 उत्तर

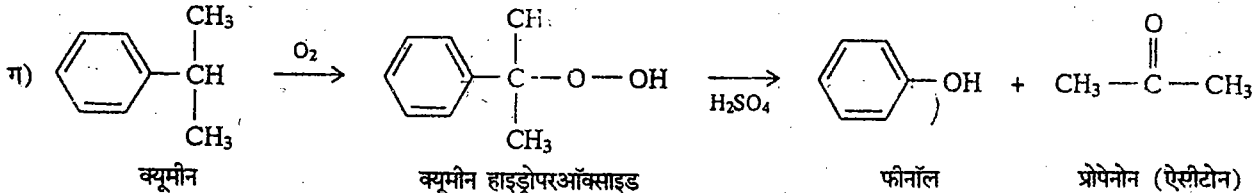
बोध प्रश्न



बेन्ज़ीन सल्फोनिक अम्ल



बेन्ज़िल डाइऐजोनियम लवण

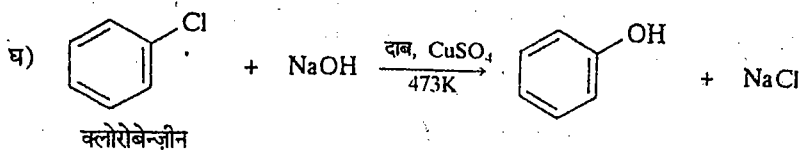


क्यूमीन

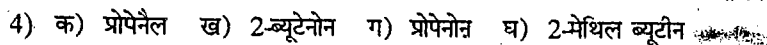
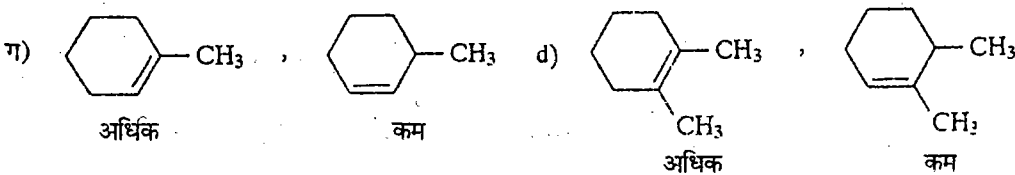
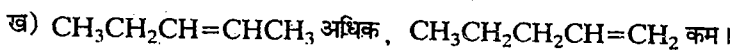
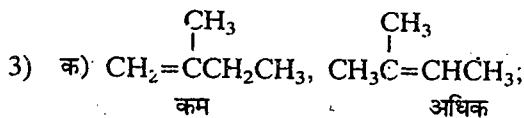
क्यूमीन हाइड्रोपरऑक्साइड

फीनॉल

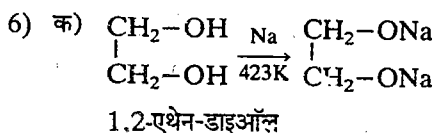
प्रोपेनोन (ऐसीटोन)

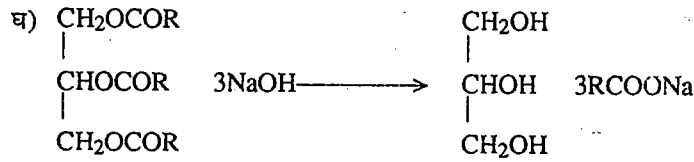
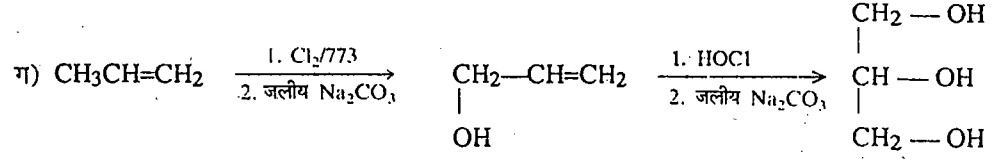
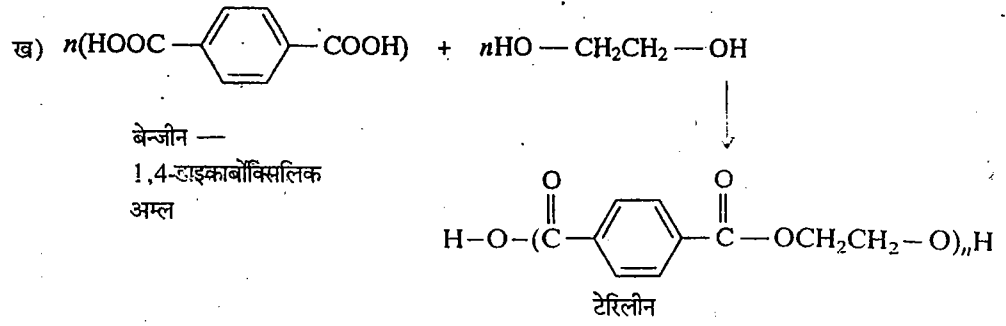


क्लोरोबेन्ज़ीन

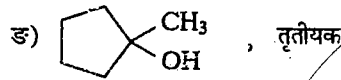
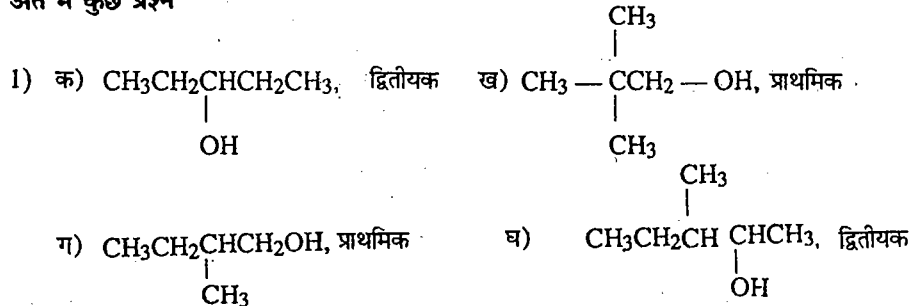


5) ख)





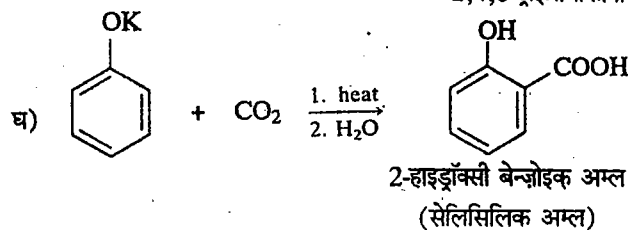
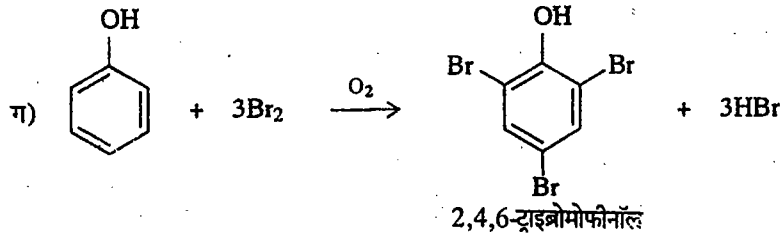
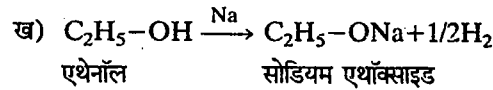
अंत में कुछ प्रश्न



2) क्षयनांक : क) प्रोपेनॉल ख) 1-ब्यूटेनॉल ग) 2-ब्यूटेनॉल घ) *p*-नाइट्रोफीनॉल
जल में विलेयता : मेपेनॉल 1-ब्यूटेनॉल 2-प्रोपेनॉल *p*-नाइट्रोफीनॉल

3) क) फीनॉल ख) एथेनॉल

4) देखिए उपभाग 12.6.2



6) ल्यूकैस अभिकर्मक (Lucas reagent) HCl/ZnCl₂ का उपयोग प्राथमिक, द्वितीयक और तृतीयक ऐल्कोहॉलों में भेद करने के लिए किया जाता है। तृतीयक ऐल्कोहॉल परखनली में ल्यूकैस अभिकर्मक के साथ हिलाने पर तुरंत अभिक्रिया करते हैं, द्वितीयक ऐल्कोहॉल 2-3 मिनट बाद अभिक्रिया करते हैं और प्राथमिक ऐल्कोहॉल केवल गरम करने पर अभिक्रिया करते हैं।

इकाई 13 ईथर और ऐल्कोहॉलों तथा ईथरों के गंधक अनुरूप

इकाई की रूपरेखा

- 13.1 प्रस्तावना
 - उद्देश्य
- 13.2 ईथरों का वर्गीकरण
- 13.3 ईथरों को बनाने की विधियाँ
 - विवृत शृंखल ईथरों को बनाने की विधियाँ
 - इपॉक्साइडों को बनाने की विधियाँ
- 13.4 ईथरों के गुणधर्म
 - भौतिक गुणधर्म
 - स्पेक्ट्रमी गुणधर्म
 - विवृत शृंखल ईथरों के रासायनिक गुणधर्म
 - इपॉक्साइडों के रासायनिक गुणधर्म
- 13.5 क्राउन ईथर
- 13.6 ईथरों के औद्योगिक उपयोग
- 13.7 ऐल्कोहॉलों और ईथरों के गंधक अनुरूप
 - थाइओलों और सल्फाइडों को बनाने की विधियाँ
 - थाइओलों और सल्फाइडों के गुणधर्म
- 13.8 सारांश
- 13.9 अंत में कुछ प्रश्न
- 13.10 उत्तर

13.1 प्रस्तावना

पिछली इकाई में ऐल्कोहॉलों के रसायन की चर्चा करते समय यह बताया गया था कि उन्हें जल का ऐल्किल व्युत्पन्न माना जा सकता है। यह भी बताया गया था कि जल के डाइऐल्किल व्युत्पन्नों को ईथर कहते हैं। इस इकाई में हम ईथरों के रसायन पर विचार करेंगे।

इस इकाई में सबसे पहले विभिन्न प्रकार के ईथरों के बारे में जानकारी दी जाएगी और उन्हें बनाने की विधियों के बारे में बताया जाएगा। तत्पश्चात् उनकी संरचना, भौतिक, स्पेक्ट्रमी और रासायनिक गुणधर्मों और औद्योगिक उपयोगों के बारे में चर्चा की जाएगी। संक्षेप में बृहत् चक्रीय (large ring) यौगिकों का उल्लेख भी किया जाएगा जिन्हें क्राउन ईथर कहते हैं। अंत में ऐल्कोहॉलों और ईथरों के गंधक अनुरूपों पर विचार किया जाएगा।

उद्देश्य

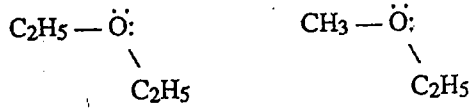
इस इकाई के अध्ययन के बाद आप,

- विभिन्न प्रकार के ईथरों जैसे विवृत शृंखल ईथर, इपॉक्साइड, क्राउन ईथर आदि को सूचीबद्ध कर सकेंगे,
- विवृत शृंखल ईथरों और इपॉक्साइडों को बनाने की विधियों को संक्षेप में बता सकेंगे,
- ईथरों के भौतिक और स्पेक्ट्रमी गुणधर्म बता सकेंगे,
- विवृत शृंखल यौगिकों, ईथरों और इपॉक्साइडों के रासायनिक गुणधर्मों का उल्लेख कर सकेंगे,
- क्राउन ईथरों का वर्णन कर सकेंगे,
- ईथरों के विभिन्न औद्योगिक उपयोगों को बता सकेंगे, और
- थाइओलों और सल्फाइडों को बनाने की विधियों और उनके गुणधर्मों का वर्णन कर सकेंगे।

13.2 ईथरों का वर्गीकरण

जल और ऐल्कोहॉलों की भांति ईथरों में भी sp^3 संकरित ऑक्सीजन परमाणु होते हैं। किन्तु ईथर में ऑक्सीजन दो कार्बन परमाणुओं से आबंधित रहता है। ईथर ऑक्सीजन से आबंधित समूह ऐल्किल, ऐरिल, एथेनिल अथवा अन्य

कार्बन युक्त समूह हो सकता है। ऐलिफैटिक ईथर दो प्रकार के होते हैं: पहला सरल अथवा सममित जिनमें दोनों ऐल्किल समूह समान होते हैं तथा दूसरा मिश्रित अथवा असममित जिसमें दो ऐल्किल समूह भिन्न होते हैं, उदाहरण के लिए,



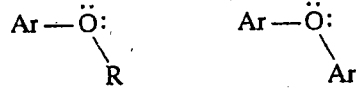
डाइएथिलईथर
(ईथर)

सरल ईथर

मेथिलएथिल ईथर
(मेथाक्सीएथेन)

मिश्रित ईथर

ऐरोमैटिक ईथरों को फीनॉल का व्युत्पन्न माना जा सकता है। इन्हें भी दो वर्गों में विभाजित किया जा सकता है: ऐल्किल ऐरिल ईथर फीनॉली ईथर और डाइऐरिल ईथर

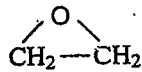


ऐल्किल ऐरिल ईथर

डाइऐरिल ईथर

जिसमें R ऐल्किल समूह और Ar ऐरिल समूह है।

ईथर विवृत शृंखल अथवा चक्रीय हो सकते हैं। जब वलय में, ऑक्सीजन परमाणु सहित, पांच अथवा अधिक परमाणु होते हैं तो चक्रीय ईथर का रसायन विवृत शृंखल ईथरों के समान ही होता है। तीन सदस्यों वाले चक्रीय ईथरों को ऑक्सिरिन (oxirane) (आई.यू.पी.ए.सी. नाम) कहते हैं जिन्हें प्रायः इपॉक्साइड भी कहते हैं। छोटे वलयों में बेअर विकृति (Baeyer strain) होने के कारण अन्य ईथरों की अपेक्षा इपॉक्साइड अधिक अभिक्रियाशील होते हैं।



ऑक्सिरिन
(एथिलीन ऑक्साइड)
इपॉक्साइड

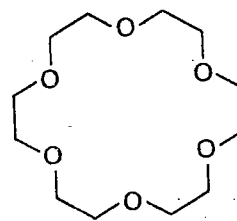


टेट्राहाइड्रोफ्यूरेन
(टी.एच.एफ.)



1,4-डाइऑक्सेन

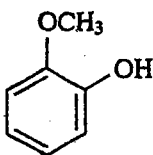
बृहत् वलय तंत्रों को, जिनमें $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ इकाइयों की पुनरावृत्ति होती है, क्रान्ठन ईथर कहते हैं। ये महत्वपूर्ण यौगिक हैं, जिनका उपयोग कार्बनिक विलायकों में अकार्बनिक लवणों को घोलने के लिए किया जाता है। क्रान्ठन ईथरों का नाम x -क्रान्ठन- y की भांति रखा जाता है जिसमें x = वलय में परमाणुओं की कुल संख्या और y =वलय में ऑक्सीजन परमाणुओं की कुल संख्या है। उदाहरण के लिए,



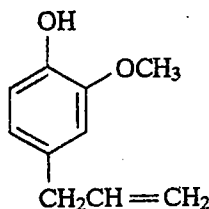
18-क्रान्ठन-6

यह एक क्रान्ठन ईथर है जिसके वलय में कुल परमाणु 18 और ऑक्सीजन परमाणु 6 हैं।

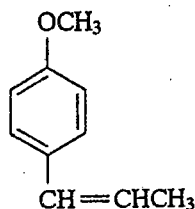
ईथर प्रकृति में बहुतायत में पाए जाते हैं। प्रकृति में पाए जाने वाले कुछ ईथर इस प्रकार हैं:



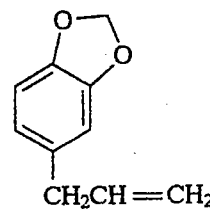
व्वायाकॉल
(बीचवुड टार)



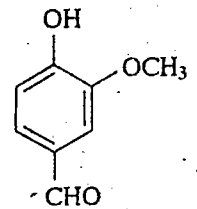
युजिनॉल
(लौंग का तेल)



ऐनिथॉल
(शतपुष्पा तेल)



सैप्रोल
(कपूर तेल)



वैनीलिन
(वैनीला बीन)

13.3 ईथरों को बनाने की विधियाँ

ईथर और ऐल्कोहॉलों तथा ईथरों के गंधक अनुरूप

इस उपभाग में पहले विस्तृत शृंखल ईथरों को बनाने की विधियों पर विचार किया जाएगा और उसके बाद हम इपॉक्साइडों को बनाने की विधियों पर विचार करेंगे।

13.3.1 विवृत्त शृंखल ईथरों को बनाने की विधियाँ

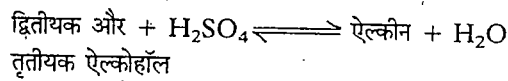
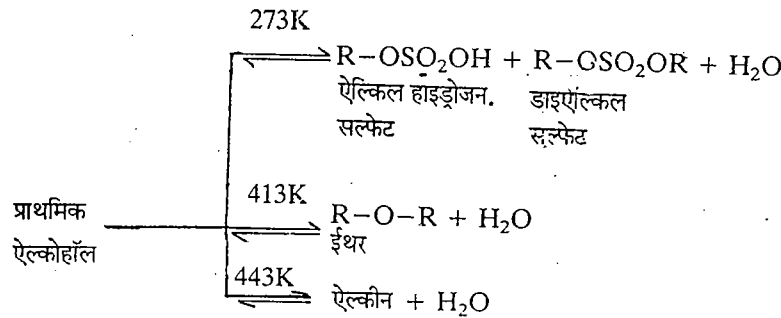
ईथरों को साधारणतया ऐल्कोहॉलों से बनाया जाता है। ईथरों को बनाने की दो विधियाँ हैं :

- अम्ल-उत्प्रेरित निर्जलीकरण
- नाभिलेखेही विस्थापन (विलियमसन ईथर संश्लेषण)।

आइए, इन विधियों की संक्षेप में चर्चा करें।

i) अम्ल-उत्प्रेरित निर्जलीकरण

इकाई 7 में हमने सल्फ्यूरिक अम्ल की उपस्थिति में ऐल्कोहॉलों का ऐल्कीनों में परिवर्तन का उल्लेख किया। जब ऐल्कोहॉल की H_2SO_4 के साथ अभिक्रिया की जाती है तो भिन्न-भिन्न प्रायोगिक अवस्थाओं में अनेक उत्क्रमणीय अभिक्रियाएँ होती हैं। किस अभिक्रिया-उत्पाद की प्रधानता होगी यह ऐल्कोहॉल की संरचना, अभिकारकों की आपेक्षिक सान्द्रता और अभिक्रिया-मिश्रण के ताप पर निर्भर करता है। उदाहरण के लिए,

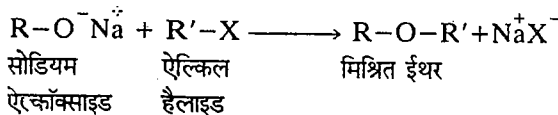
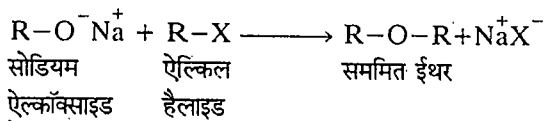


जैसाकि ऊपर दिखाया गया है प्राथमिक ऐल्कोहॉल कम ताप पर ऐल्किल हाइड्रोजन सल्फेट और डाइऐल्किल सल्फेट बनाते हैं। वे मध्यम ताप पर सममित ईथर और उच्च ताप पर ऐल्कीन बनाते हैं। तृतीयक ऐल्कोहॉल और काफी हद तक द्वितीयक ऐल्कोहॉल ऐल्कीन बनाते हैं।

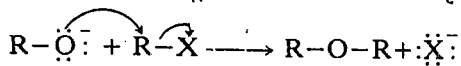
औद्योगिक पैमाने पर डाइएथिल ईथर को इस विधि द्वारा एथेनॉल की सल्फ्यूरिक अम्ल के साथ क्रिया से बनाया जाता है। इस विधि का अन्य ईथरों के संश्लेषण के लिए बहुत कम प्रयोग किया जाता है क्योंकि इसमें अनेक संभावित उत्पाद प्राप्त होते हैं।

ii) विलियमसन ईथर संश्लेषण (Williamson Ether Synthesis)

ईथरों को विलियमसन संश्लेषण द्वारा भी प्राप्त किया जाता है जिसमें ऐल्कोहॉलों का आंशिक पदार्थ के रूप में प्रयोग होता है। एक ऐल्कोहॉल अणु, ऐल्किल हैलाइड ($R-X$) में परिवर्तित होता है और दूसरे ऐल्कोहॉल अणु से सोडियम अथवा पोटैशियम ऐल्कोक्साइड ($R-O^-Na^+$ अथवा $R-O^-K^+$) प्राप्त होता है। तत्पश्चात् दोनों उत्पादों को परस्पर गरम किया जाता है।



इस अभिक्रिया की S_N2 क्रियाविधि है जिसकी विस्तृत चर्चा इकाई 11 में की गई है।



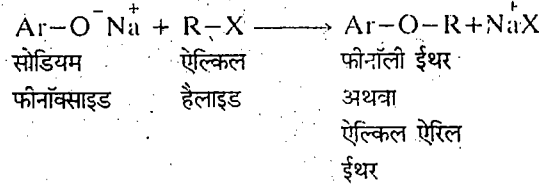
हाइड्रोकार्बनों के व्युत्पन्न-1

द्वितीयक और तृतीयक ऐल्किल हैलाइडों से ऐल्कीन प्राप्त होते हैं जबकि ऐरिल और एथेनिल हैलाइड, S_N2 अभिक्रियाएँ नहीं करते हैं। इसलिए वे ऐल्कोक्साइडों अथवा फीनॉक्साइडों के साथ ईथर नहीं बनाते हैं।

जैसाकि पहले बताया जा चुका है, ऐल्किल हैलाइडों द्वारा इस अभिक्रिया को करने का क्रम इस प्रकार है :

प्राथमिक > द्वितीयक > तृतीयक

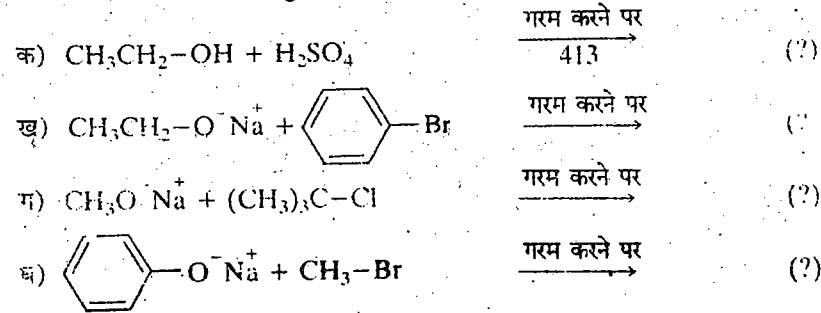
इस विधि का उपयोग फीनॉली ईथरों को बनाने के लिए भी किया जा सकता है :



ईथरों के गुणधर्मों का अध्ययन करने से पहले निम्नलिखित बोध प्रश्न का उत्तर दीजिए।

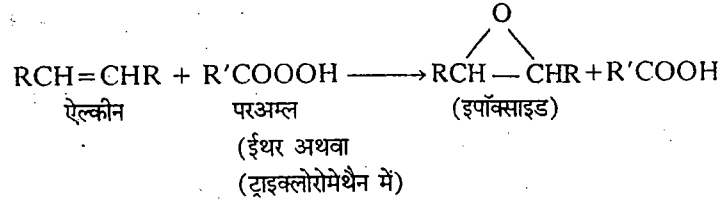
बोध प्रश्न 1

नीचे दी गई अभिक्रियाओं में प्रमुख उत्पाद बताइए।

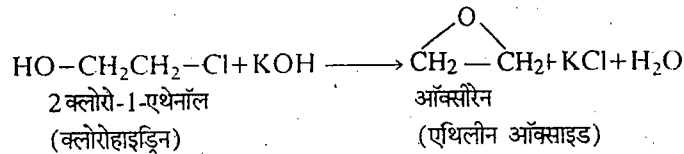


13.3.2 इपॉक्साइडों को बनाने की विधियाँ

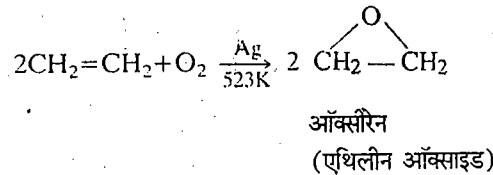
क) ऐल्कीनों की परअम्लों के साथ अभिक्रिया से इपॉक्साइड प्राप्त होते हैं, उदाहरण के लिए,



ख) उन्हें क्षार के साथ क्लोरोहाइड्रिन की अभिक्रिया से भी बनाया जा सकता है, अर्थात्



एथिलीन ऑक्साइड का निर्माण करने के लिए एथिलीन का ऑक्सीजन के साथ रजत उत्प्रेरक ऑक्सीकरण किया जाता है।



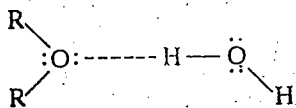
13.4 ईथरों के गुणधर्म

विवृत शृंखल ईथरों और इपॉक्साइडों की अभिक्रियाओं का विस्तारपूर्वक अध्ययन करने से पहले आइए उनके भौतिक और स्पेक्ट्रमी गुणधर्मों का अध्ययन करें।

13.4.1 भौतिक गुणधर्म



ईथर ध्रुवीय यौगिक हैं। डाइएथिल ईथर का द्विध्रुव आघूर्ण 3.9×10^{-30} C m है। किन्तु वे जल और ऐल्कोहॉलों के समान ध्रुवीय नहीं हैं। जल का द्विध्रुव आघूर्ण 6.0×10^{-30} C m है और मेथेनॉल का 5.7×10^{-30} C m है।

समान कार्बन परमाणु वाले ऐल्कोहॉलों की तुलना में ईथरों का वृथनांक कम होता है। इसका कारण यह है कि ऐल्कोहॉलों के विपरीत ईथर शुद्ध अवस्था में हाइड्रोजन आबंध के द्वारा संगुणित नहीं हो सकते हैं क्योंकि उनमें ऑक्सीजन के साथ कोई हाइड्रोजन संलग्न नहीं रहता है। किन्तु ईथर, जल, ऐल्कोहॉलों और ऐनिऑलों के साथ हाइड्रोजन आबंध बना सकते हैं। जल के साथ हाइड्रोजन आबंध के कारण ईथर, जल में अत्यंत विलय होते हैं,



कुछ ईथरों के भौतिक गुणधर्मों को संक्षेप में सारणी 13.1 में दिया गया है।

सारणी 13.1 : कुछ ईथरों के भौतिक गुणधर्म

नाम	सूत्र	वृथनांक K	घनत्व (293 K पर)	जल में विलेयता
डाइमेथिल ईथर	CH_3OCH_3	249.0	गैस	मिश्रणीय
डाइएथिल ईथर	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$	307.6	0.71	8 g 100 cm ³
मेथिलफेनिल ईथर (ऐनिसॉल)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_3$	427.0	-	-
टेट्राहाइड्रोफ्यूरान (टी.एच.एफ.)		339.0	0.89	मिश्रणीय
ऑक्सीरिन (एथिलीन ऑक्साइड)		286.5	8.88 (283K पर)	मिश्रणीय

ईथरों के स्पेक्ट्रमी गुणधर्मों का अध्ययन करने से पहले निम्नलिखित बोध प्रश्न का उत्तर दीजिए।

बोध प्रश्न 2

ईथरों की जल-विलेयता के लिए कौन-सा प्रभाव उत्तरदायी होता है, स्पष्ट कीजिए।

.....

.....

.....

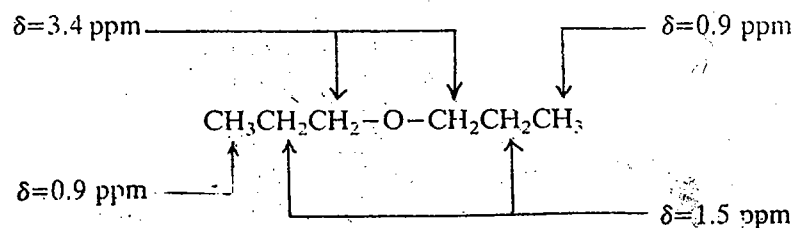
.....

.....

13.4.2 स्पेक्ट्रमी गुणधर्म

ऐल्कोहॉलों की भाँति ईथर भी अवरक्त स्पेक्ट्रम में $1060-1300 \text{ cm}^{-1}$ के परास में C—O तनन-कंपन प्रदर्शित करते हैं। उनमें ऐल्कोहॉलों का अभिलक्षणिक O—H बैंड नहीं होता है।

ऐल्कोहॉलों की भाँति ईथरों में भी एन.एम.आर. स्पेक्ट्रमों में, ऑक्सीजन परमाणु संलग्न कार्बन परमाणु पर स्थित प्रोटॉनों (α -प्रोटॉनों) का विपरिक्षण करते हैं और उनके अवशोषण को निम्न चुंबकीय क्षेत्र की ओर विस्थापित कर देते हैं।



13.4.3 विवृत शृंखल ईथरों के रासायनिक गुणधर्म

ईथर बहुत अक्रिय होते हैं और वे अभिलक्षणीय समूह वाले कार्बनिक यौगिकों के बजाए ऐल्केनों की भाँति व्यवहार करते हैं। ईथर में कार्बन और ऑक्सीजन के बीच के आबंध को ईथर बंधता कहते हैं। इस ईथर बंधता पर क्षारकों, आक्सीकारकों और अपचायकों का प्रभाव नहीं पड़ता है। ईथरों में ऑक्सीजन परमाणु प्रोटॉनों को शीघ्र ग्रहण करता है

अभिक्रिया मिश्रण से वाष्पशील आयोडोमेथेन अथवा आयोडोएथेन का आसवन किया जाता है। उसके बाद फिर आंयडोएलेक्नेनों का सिल्वर नाइट्रेट के एथेनाइक विलयन के साथ उपचार किया जाता है और इस प्रकार प्राप्त सिल्वर आयोडाइड को तोल लिया जाता है।

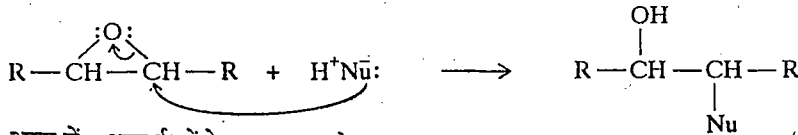
ईथर और ऐल्कोहॉलों तथा ईथरों के गंधक अनुरूप

बोध प्रश्न 3

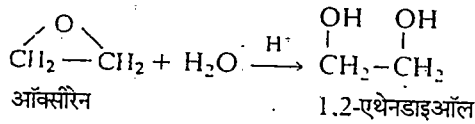
उपभाग 13.2 में हमने प्रकृति में पाए जाने वाले ईथर, वैनीलिन की संरचना का उल्लेख किया। अब मेथाक्विसल समूहों की संख्या के निर्धारण में होने वाली अभिक्रियाओं के लिए समीकरण लिखिए।

13.4.4 इपॉक्साइडों के रासायनिक गुणधर्म

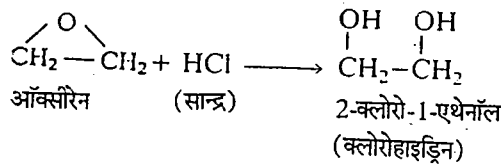
जैसाकि पहले बताया गया है इपॉक्साइड अत्यंत अभिक्रियाशील यौगिक होते हैं। नाभिकस्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रियाएं, इपॉक्साइडों की अभिलक्षणिक अभिक्रियाएँ होती हैं जो क्षारीय अथवा अम्लीय अभिक्रिया अवस्थाओं में हो सकती हैं। इन अभिक्रियाओं में वलय खुल जाता है। व्यापक अभिक्रिया इस प्रकार लिखी जा सकती है:



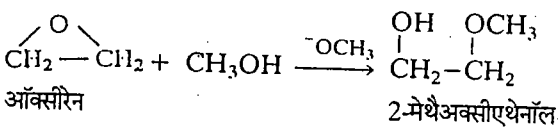
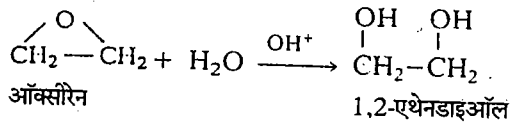
अम्ल में: अन्य ईथरों के समान अम्ल के साथ इपॉक्साइड का उपचार करने से कार्बन-ऑक्सीजन आबंध का विदलन हो जाता है। किन्तु उनकी उच्च अभिक्रियाशीलता के कारण विवृत शृंखल ईथरों के विदलन के लिए प्रयुक्त अम्लीय अवस्थाओं की अपेक्षा बहुत मृदु अवस्थाओं की आवश्यकता होती है।



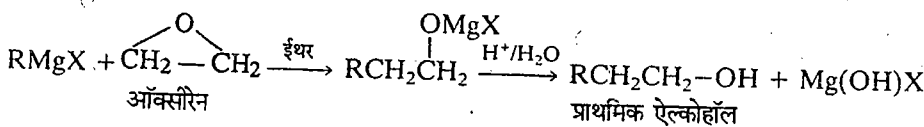
आदि सान्द्र अम्ल HCl के साथ क्लोरोहाइड्रिन प्राप्त होते हैं:



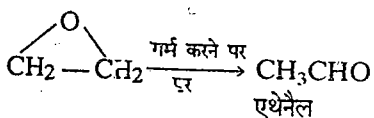
क्षारक में: विवृत शृंखल अथवा 5 या अधिक सदस्यों वाले चक्रीय ईथरों से भिन्न इपॉक्साइड NaOH, NaOCH₃ आदि क्षारकों के साथ क्रिया कर क्रमशः 1,2-एथेनडाइऑल (एथिलीन ग्लाइकॉल) और 2-मेथैअक्सीएथेनॉल बनाते हैं।



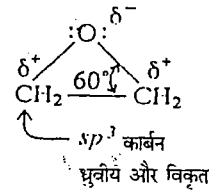
इपॉक्साइडों का उपयोग संश्लेषण में मध्यवर्ती के रूप में किया जाता है। ग्रिन्यार अभिकर्मकों के साथ इपॉक्साइडों की अभिक्रिया का उल्लेख इकाई 11 में किया जा चुका है। ग्रिन्यार अभिकर्मक के साथ ऑक्सीरेन की अभिक्रिया से प्राथमिक ऐल्कोहॉल प्राप्त होते हैं:



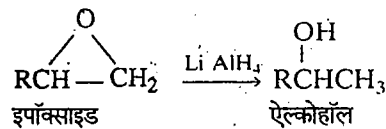
ऑक्सीरेन को गरम करने पर एथेनॉल प्राप्त होता है:



इपॉक्साइड वलय में सामान्य sp³ आबंध कोण 109° नहीं होता है। इसके बजाय अंतरानाभिक कोण 60° के होते हैं जो तीन सदस्य वाले वलय की ज्यामितीय आवश्यकता है। वलय आबंधों को बनाने वाले कक्षकों में अधिकतम अतिव्यापन की क्षमता नहीं होती है। इसलिए इपॉक्साइड वलय में विकृति होती है। C-O आबंध की ध्रुवता, और साथ में वलय विकृति के कारण अन्य ईथरों की तुलना में इपॉक्साइडों की उच्च अभिक्रियाशीलता होती है।



इपॉक्साइडों का लीथियम ऐलुमिनियम हाइड्राइड के साथ अपचयन करने से वे ऐल्कोहॉलों में परिवर्तित हो जाते हैं, उदाहरण के लिए,



बोध प्रश्न 4

आप ग्रीनियार-अभिकर्मक $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ से ब्यूटिल ऐल्कोहॉल कैसे प्राप्त करेंगे? इस संश्लेषण में निहित चरणों को स्पष्ट कीजिए।

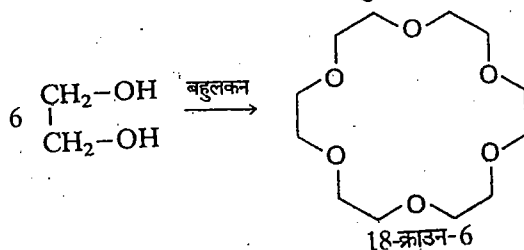
.....

.....

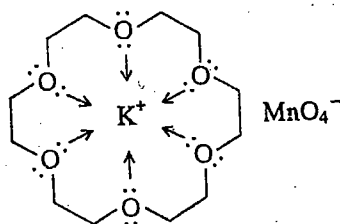
.....

13.5 क्राउन ईथर

जैसाकि पहले बताया जा चुका है, क्राउन ईथर, चक्रीय ईथर हैं जिनकी संरचना में $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ इकाइयों की पुनरावृत्ति होती है। वे 1,2-एथेनडाइऑल (ग्लाइकोल) के बहुलक होते हैं।



क्राउन ईथरों का विशेष गुण यह है कि वे धातु आयनों के साथ कीलेटन द्वारा धातु संकुल (metal complex) बनाते हैं जो अध्रुवी कार्बनिक विलायकों में विलेय होते हैं। इस रूप में क्राउन ईथर को मेजबान तथा धातु आयन को मेहमान कहते हैं। उदाहरण के लिए, पर्पल बेन्ज़ीन एक अभिकर्मक जिसमें 18-क्राउन-6 द्वारा संकुलित KMnO_4 बेन्ज़ीन में घुला होता है।



18-क्राउन-6 संकुल

कुछ क्राउन ईथर जैव झिल्लियों के आरपार आयनों के अभिगमन में सम्मिलित रहते हैं।

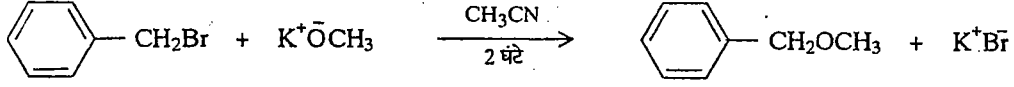
13.6 ईथरों के औद्योगिक उपयोग

तेल, वसा, गोंद, रेज़िन आदि के विलायक के रूप में ईथरों का विस्तृत उपयोग होता है। डाइएथिल ईथर का उपयोग प्रशीतक के रूप में किया जाता है। इसका उपयोग कार्बनिक पदार्थों के निष्कर्षण में विलायक के रूप में, शल्यक्रिया में निश्चेतक के रूप में और प्रयोगशाला में ग्रीनियार-अभिकर्मकों को बनाने के लिए किया जाता है। यह ज्ञात है कि ग्रीनियार अभिकर्मक, ईथर के साथ उपसहसंयोजित होते हैं और ईथर विलयन में वह $\text{RMgX}(\text{OR})_2$ (डाइएथैरेट) के रूप में पाया जाता है। मेथिल तृतीयक ब्यूटिल ईथर और डाइ-आइसोप्रोपिल ईथर का उपयोग अत्यंत विषालु टेट्राएथिल लेड के स्थान पर अपस्फोटरोधी कर्मक (antiknocking agent) के रूप में किया जाता है। इन यौगिकों को पेट्रोल के साथ मिलाने से ऑक्टेन संख्या बढ़ जाती है।

वायु और प्रकाश की उपस्थिति में ईथर, परऑक्साइड $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OOH})\text{OC}_2\text{H}_5$, बनाता है जो अत्यंत विस्फोटक है। परऑक्साइड के उत्पादन को रोकने के लिए कुछ एथेनॉल अथवा किसी व्यूप्रस यौगिक (व्यूप्रस ऑक्साइड आदि) की अल्प मात्रा मिलाई जाती है।

सांश्लेषिक कार्बनिक रसायन में क्राउन ईथर अत्यंत लाभकारी होते हैं। एक लाभ यह है कि आयनी अभिकर्मक को कार्बनिक प्रावस्था में घोला जा सकता है जिसमें वह जल-अविलेय कार्बनिक यौगिक के साथ क्रिया कर सकता है। दूसरा लाभ यह है कि CN^- अथवा CH_3COO^- जैसे ऋणायन की नाभिकसेहिता अधुवी विलायकों में बहुत बढ़ जाती है क्योंकि उनमें ऋणायन बहुत कम विलायक संकरित (solvated) अथवा अनावरित रहता है।

जैसाकि नीचे दिखाया गया है, ऐसीटोनाइट्राइल की उपस्थिति में बेन्जिल मेथिल ईथर की प्राप्ति बढ़ जाती है। ऐसीटोनाइट्राइल में आयनी यौगिक नहीं घुलते हैं। यह इसका उदाहरण है कि क्राउन ईथर द्वारा प्रांतस्थापन अभिक्रिया की दर में किस प्रकार वृद्धि हो जाती है।

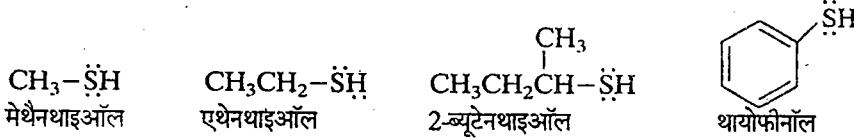


5% प्राप्ति, क्राउन ईथर के बिना
100% प्राप्ति, 18-क्राउन-6 के साथ

13.7 ऐल्कोहॉलों और ईथरों के गंधक अनुरूप

इकाई 13 में और इस इकाई में ऐल्कोहॉलों और ईथरों के रसायन की चर्चा की गई है। इस उपभाग में ऐल्कोहॉलों और ईथरों के गंधक अनुरूपों पर विचार किया जाएगा।

द्विसंयोजी गंधक यौगिकों को संगत ऑक्सीजन यौगिकों का गंधक अनुरूप माना जा सकता है। ऐल्कोहॉल के गंधक अनुरूप को ऐल्केनथाइऑल अथवा केवल थाइऑल कहते हैं। इसका पुराना नाम मर्केप्टन है। उसी प्रकार फीनॉल के गंधक अनुरूप को ऐरोमैटिक-थाइऑल अथवा थायोफीनॉल कहते हैं। $-SH$ समूह को थाइऑल समूह कहते हैं।



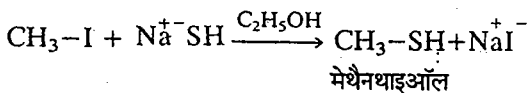
ईथर के गंधक अनुरूप को सल्फाइड अथवा थायोईथर ($\text{R}-\ddot{\text{S}}-\text{R}$) कहते हैं।



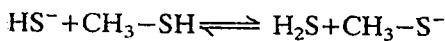
आइए, थाइऑलों और सल्फाइडों को बनाने की विधियों का अध्ययन करें।

13.7.1 थाइऑलों और सल्फाइडों को बनाने की विधियाँ

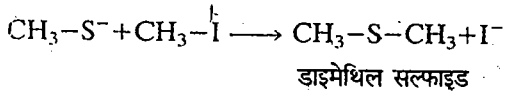
एथेनॉल विलयन में ऐल्किल हैलाइडों के हैलाइड आयन को हाइड्रोसल्फाइड आयन, HS^- द्वारा विस्थापन से थाइऑल प्राप्त होते हैं।



साम्य के कारण हाइड्रोसल्फाइड की पर्याप्त मात्रा के प्रयोग से ही उत्पाद अधिक मात्रा में प्राप्त होता है।

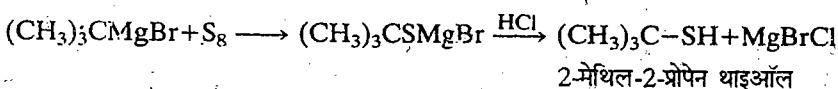


इस साम्य में उत्पन्न थाइऑल ऋणायन स्वयं अच्छा नाभिकसेहि है और ऐल्किल हैलाइड से क्रिया कर संगत सल्फाइड बनाता है।

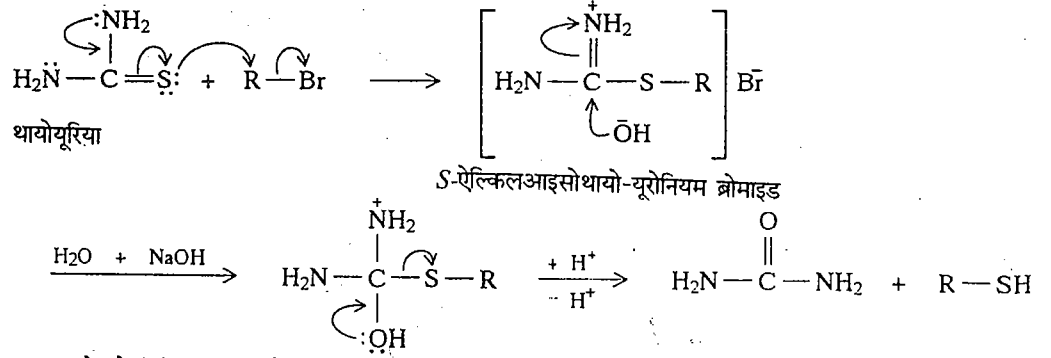


हाइड्रोसल्फाइड की बहुत अधिकता से ऐल्किल हैलाइड के साथ उसकी अभिक्रिया को अधिक संभावित बना देता है जिससे थाइऑल की प्राप्ति बंद जाती है।

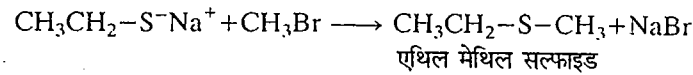
गंधक के साथ ग्रीनियर अभिकर्मकों की अभिक्रिया से भी थाइऑल बनाए जा सकते हैं,



अत्यंत नाभिकस्नेही थायोयूरिया के ऐल्कलीकरण और उसके बाद क्षारकीय जल-अपघटन से भी थाइऑलों को पर्याप्त मात्रा में बनाया जा सकता है।



सल्फाइडों को विलियमसन संश्लेषण के विचरण से प्राप्त किया जाता है।



13.7.2 थाइऑलों और सल्फाइडों के गुणधर्म

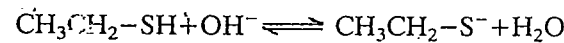
थाइऑलों और सल्फाइडों का अभिलक्षणिक गुणधर्म उनकी अरुचिकर गंध है। मनुष्य की सूंघने की शक्ति इन यौगिकों के प्रति अत्यंत संवेदनशील है और वायु के प्रति दस लाख भागों में थाइऑल के 0.02 भाग भी हों तो भी उन्हें पहचाना जा सकता है। यही कारण है कि प्राकृतिक अथवा एल.पी.गैस में सुरक्षा की दृष्टि से गंधकारक के रूप में मेथिल सल्फाइड मिलाई जाती है। प्राकृतिक गैस अथवा एल.पी. गैस स्वयं गंधहीन होती है।

ऑक्सीजन की अपेक्षा गंधक कम विद्युत् ऋणात्मक होता है और उसके बाहरी इलेक्ट्रॉन अधिक विसरित होते हैं। इसलिए ऑक्सीजन परमाणुओं की अपेक्षा गंधक परमाणु दुर्बल हाइड्रोजन आबंध बनाते हैं। यही कारण है कि जल के क्वथनांक (373 K) की अपेक्षा H₂S का क्वथनांक (212 K) कम होता है तथा थाइऑलों का क्वथनांक उनके अनुरूपी ऐल्कोहॉलों से कम होता है (देखिए सारणी 13.2)।

सारणी 13.2 : थाइऑलों और ऐल्कोहॉलों के क्वथनांको की तुलना

यौगिक	क्वथनांक, K
CH-SH	279.2
CH ₃ -OH	388.0
CH ₃ CH ₂ -SH	310.0
CH ₃ CH ₂ -OH	351.5

अपेक्षाकृत दुर्बल हाइड्रोजन-गंधक आबंध के कारण थाइऑल, जल की अपेक्षा अम्लीय होते हैं जिनका pK_a मान 9 से 12 के बीच होता है। ऐल्कोहॉलों को केवल सोडियम धातु अथवा NH₂⁻ जैसे प्रबल क्षार द्वारा ही विप्रोटॉनित किया जा सकता है जबकि थाइऑलों को हाइड्रॉक्साइड आयन द्वारा आयनित किया जा सकता है।

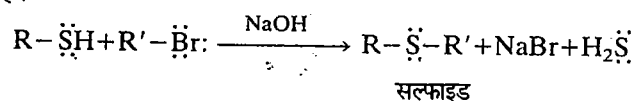


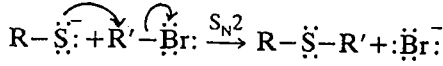
H₂C से RS⁻ से
अधिक प्रबल अम्ल अधिक प्रबल क्षारक

थाइऑलों और सल्फाइडों की रासायनिक अभिक्रियाशीलता

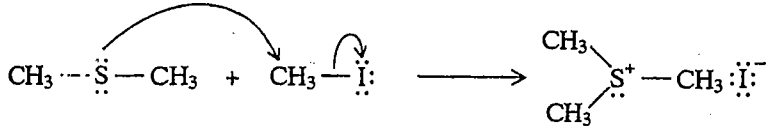
थाइऑल और सल्फाइड उसी प्रकार क्रिया कर सकते हैं जिस प्रकार संगत ऑक्सीजन अनुरूप करते हैं। थाइऑल और सल्फाइड अपने ऑक्सीजन अनुरूपों की अपेक्षा अधिक शीघ्रता से क्रिया करते हैं क्योंकि थाइऑलों और सल्फाइडों में गंधक परमाणु ऐल्कोहॉलों के ऑक्सीजन परमाणु की अपेक्षा अधिक नाभिकस्नेही होता है। गंधक अनुरूपों की अधिक नाभिकस्नेहिता की संभावित व्याख्या यह है कि ऑक्सीजन परमाणु की अपेक्षा गंधक परमाणु के बड़े आकार के कारण बाहरी इलेक्ट्रॉन अधिक विसरित रहते हैं। किसी अभिक्रिया में इसलिए नाभिकस्नेही गंधक के इलेक्ट्रॉन क्रियाधार (substrate) (इलेक्ट्रॉन स्नेही) के लिए शीघ्र उपलब्ध रहते हैं।

क्षारक की उपस्थिति में, थाइऑल ऐल्कल हैलाइडों के साथ सामान्य S_N2 क्रियाविधि द्वारा अभिक्रिया कर सल्फाइड बनाते हैं।



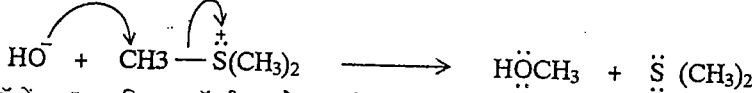


इसी प्रकार, सल्फाइड S_N2 क्रियाविधि द्वारा ऐल्किल हैलाइडों के साथ शीघ्र क्रिया कर ट्राइऐल्किल सल्फोनियम लवण बनाते हैं।

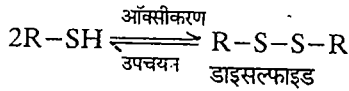


ट्राइमेथिलसल्फोनियम आयोडाइड

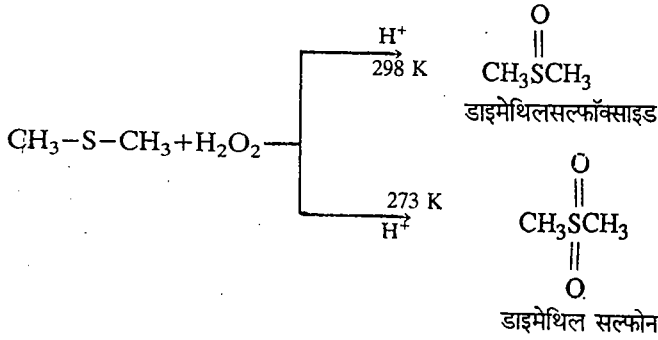
अपने आक्सोनियम अनुरूपों की तरह सल्फोनियम लवणों में कार्बन परमाणु पर नाभिकस्नेही आक्रमण होता है जिसमें सल्फाइड प्रस्थानक समूह (leaving group) का काम करता है।



थाइऑलों का I_2 आदि मृदु ऑक्सीकारकों द्वारा शीघ्र डाइसल्फाइडों में ऑक्सीकृत किया जा सकता है। डाइसल्फाइड आबंध दुर्बल होता है और अपचायक, जैसे द्रव NH_3 में लीथियम धातु, द्वारा आसानी से अपचित होकर थाईऑल बनाता है।



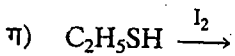
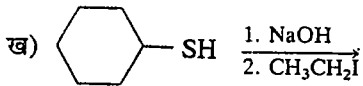
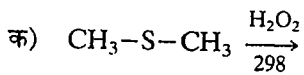
डाइसल्फाइड को अभिक्रिया की परिस्थितियों के अनुसार सल्फॉक्साइड अथवा सल्फोन में परिवर्तित किया जा सकता है। दाहरण के लिए अम्लीय उत्प्रेरक की उपस्थिति में 30% हाइड्रोजन परॉक्साइड 298 K पर सल्फाइड को सल्फॉक्साइड में और 373 K पर सल्फोन में ऑक्सीकृत कर देता है।



सल्फॉक्साइड के विशिष्ट व्यवहार का कारण गंधक परमाणु में रिक्त d कक्षक की उपस्थिति है।

बोध प्रश्न 5

निम्नलिखित समीकरणों को पूरा कीजिए :



डाइसल्फाइड बंधता कुछ प्रोटीनों का महत्वपूर्ण संरचनात्मक लक्षण है। डाइसल्फाइड बंधता प्रोटीन शृंखलाओं को परस्पर समुचित आकार में रखने में सहायक होता है।

डाइमेथिल सल्फॉक्साइड (डी.एम.एस.ओ) एक विशिष्ट और बहुमुखी (versatile) विलायक है। इसका उच्च परावैद्युतांक (dielectric constant) होता है। यह अकार्बनिक आयनों और कार्बनिक यौगिकों दोनों का शक्तिशाली विलायक है। अभिकारकों की अभिक्रियाशीलता, ऐल्कोहॉली विलायकों की तुलना में डी.एम.एस.ओ. में अधिक होती है। डी.एम.एस.ओ. शीघ्र त्वचा में प्रविष्ट कर जाता है, इसलिए उसका उपयोग औषधियों के त्वचा-अवशोषण को बढ़ावा देने में किया जाता है।

13.8 सारांश

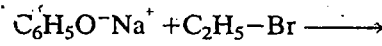
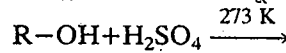
इस इकाई में हमने जो कुछ पढ़ा है, वह संक्षेप में इस प्रकार है :

- ईथरों को बनाने के लिए सामान्य ताप पर ऐल्कोहॉलों की सल्फ्यूरिक अम्ल के साथ अभिक्रिया की जाती है अथवा ऐल्कोक्साइड (RO^-) या फीनॉक्साइड (ArO^-) की ऐल्किल हैलाइड के साथ अभिक्रिया (विलियम्सन ईथर संश्लेषण) की जाती है।

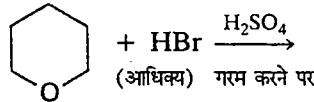
- इपॉक्साइडों को बनाने के लिए पर अम्ल (RCOOH) की ऐल्कीन के साथ अथवा क्लोरोहाइड्रिन की क्षार के साथ अभिक्रिया की जाती है।
- ईथर, ऐल्कोहॉलों की अपेक्षा कम अभिक्रियाशील होते हैं तथा HBr अथवा HI के साथ गरम करने पर ही ईथर विदलन अभिक्रिया होती है।
- ईथरों से इपॉक्साइड अधिक अभिक्रियाशील होते हैं तथा अम्लों अथवा क्षारों अथवा ग्रीनियर-अभिकर्मकों के साथ अभिक्रिया से वलय खुल जाते हैं।
- क्राउन ईथर, चक्रीय ईथर होते हैं जिनका उपयोग धातु आयनों के कीलेटन के लिए होता है।
- चक्रीय ईथर अनेक सांश्लेषिक अभिक्रियाओं में मध्यवर्ती होते हैं। अधिकांश ईथरों का उपयोग विलायक के रूप में होता है।
- थाइऑल और सल्फाइड अनेक अभिक्रियाओं में अपने ऑक्सीजन अनुरूपों के समान होते हैं, यद्यपि वे अधिक प्रबल नाभिकस्नेही होते हैं।

13.9 अंत में कुछ प्रश्न

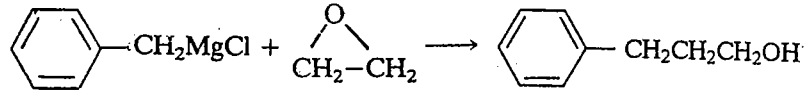
- 1) निम्नलिखित समीकरणों को पूरा कीजिए :



सोडियम फीनॉक्साइड



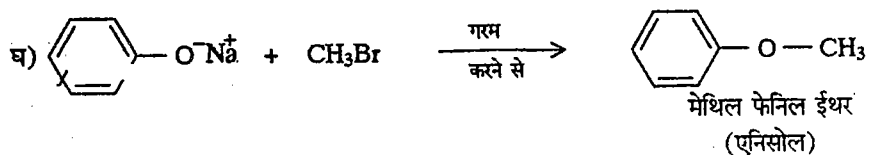
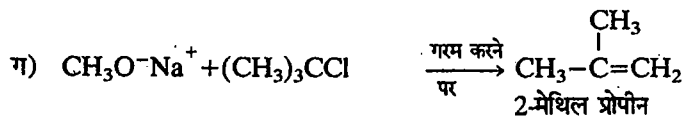
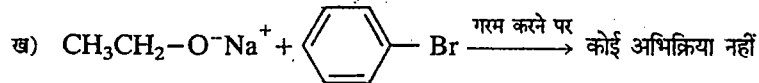
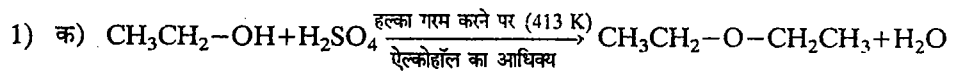
- 2) समीकरण द्वारा स्पष्ट कीजिए कि निम्नलिखित परिवर्तन कैसे करेंगे?



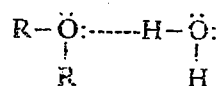
- 3) किसी यौगिक में मेथाक्सी और इथाक्सी समूहों का आकलन कैसे किया जाता है?
- 4) क्राउन ईथरों के दो प्रमुख लक्षण बताइए।
- 5) ऐल्कोहॉलों और ईथरों के गंधक अनुरूप अधिक नाभिकस्नेही क्यों होते हैं? उसकी नाभिकस्नेही अभिक्रियाओं के दो उदाहरण दीजिए।

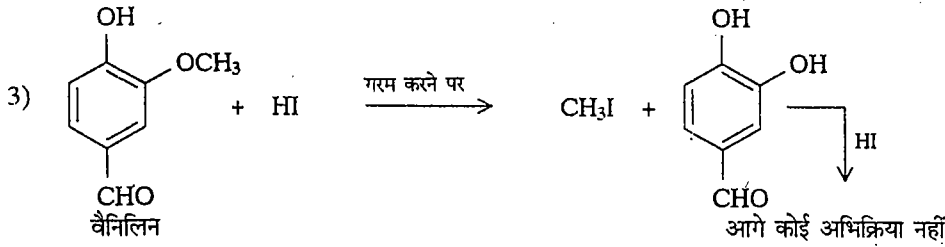
13.10 उत्तर

बोध प्रश्न

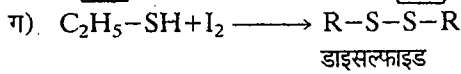
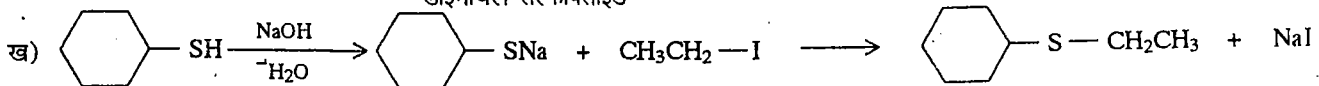
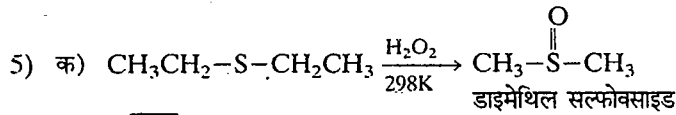
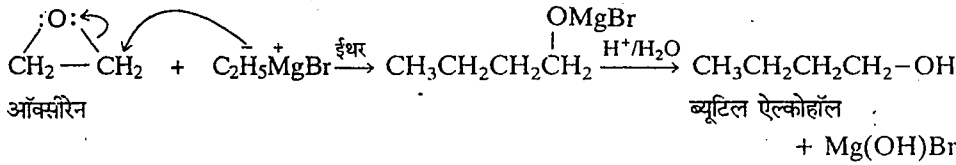


- 2) ईथर की जल-विलेयता का कारण ईथर के ऑक्सीजन की जल के साथ हाइड्रोजन आबंधन है।

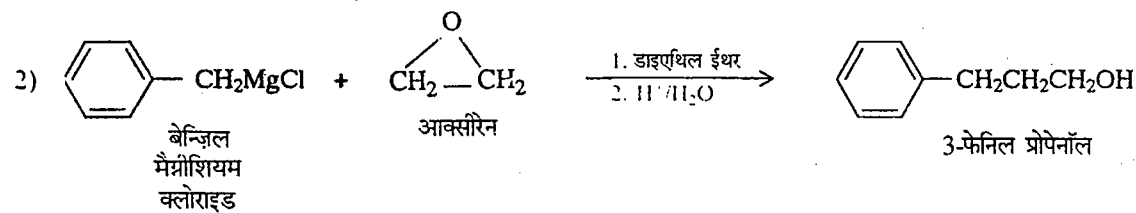
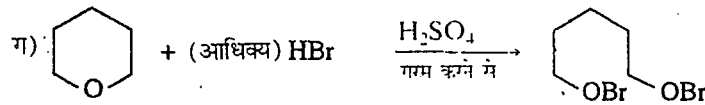
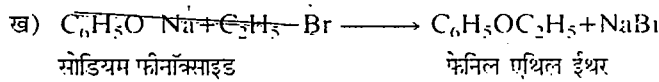
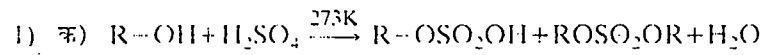




4) ग्रीनियर अभिकर्मक C₂H₅MgBr की ऑक्सैरिन के साथ अभिक्रिया के फलस्वरूप प्राप्त उत्पाद का जल द्वारा जल-अपघटन से ब्यूटिल ऐल्कोहॉल प्राप्त किया जा सकता है।



अंत में कुछ प्रश्न



3) कार्बनिक यौगिकों में मेथाक्सी अथवा ऐथॉक्सी समूहों का आकलन जाइसेल विधि द्वारा किया जाता है। इस विधि में कार्बनिक यौगिक को HI के आधिक्य के साथ गरम किया जाता है और उसके बाद वाष्पशील आयोडोमेथेन अथवा आयोडोएथेन का अभिक्रिया मिश्रण से आसवन किया जाता है। उसके बाद आयोमेथेन अथवा आयोडोएथेन का सिल्वर नाइट्रेट के एथेनाइक विलयन के साथ उपचार किया जाता है और प्राप्त सिल्वर आयोडाइड को तोल लिया जाता है।

4) i) क्राउन ईथर धातु आयनों से क्रीलेटन कर धातु संकुल बनाते हैं जो अधुनीय कार्बनिक विलायकों में विलेय होते हैं।

ii) क्राउन ईथरों द्वारा कुछ ऋणायनों की नाभिकसेहिता भी बढ़ जाती है जिससे ऐसे ऋणायनों की अभिक्रिया-दर बढ़ जाती है।

5) देखिए उपभाग 13.10.2.

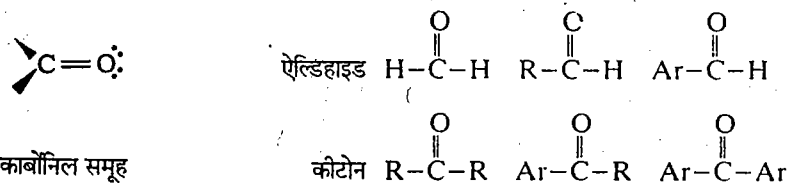
इकाई 14 ऐल्डिहाइड और कीटोन

इकाई की रूपरेखा

- 14.1 प्रस्तावना
 - उद्देश्य
- 14.2 ऐल्डिहाइडों और कीटोनों को बनाने की विधियाँ
 - ऐल्डिहाइडों और कीटोनों को बनाने की सामान्य विधियाँ
 - बेन्ज़ैल्डिहाइड को बनाने की विशिष्ट विधियाँ
 - ऐल्डिहाइडों और कीटोनों का औद्योगिक उत्पादन
- 14.3 भौतिक और स्पेक्ट्रमी गुणधर्म
 - कार्बोनिल समूह का स्वभाव
 - भौतिक गुणधर्म
 - स्पेक्ट्रमी गुणधर्म
- 14.4 ऐल्डिहाइडों और कीटोनों की अभिक्रियाएँ
 - संकलन अभिक्रियाएँ
 - α -हाइड्रोजन की अभिक्रियाएँ
 - ऑक्सीकरण
 - अपचयन
 - मेथेनल की विशिष्ट अभिक्रियाएँ
 - कीटोनों की विशिष्ट अभिक्रियाएँ
- 14.5 ऐरोमैटिक ऐल्डिहाइडों और कीटोनों की अभिक्रियाएँ
 - बेन्ज़ैल्डिहाइड
 - फेनिलएथेनोन
- 14.6 औद्योगिक उपयोग
- 14.7 प्रयोगशाला में पहचान
- 14.8 सारांश
- 14.9 अंत में कुछ प्रश्न
- 14.10 उत्तर

14.1 प्रस्तावना

पिछली इकाइयों में आपने ऐल्कोहॉलों और ईथरों के रसायन का अध्ययन किया। इस इकाई में हम ऐल्डिहाइडों और कीटोनों का अध्ययन करेंगे। कार्बनिक यौगिकों के इन दोनों वर्गों में कार्बोनिल समूह होता है। कीटोन में कार्बोनिल कार्बन से दो ऐल्किल (अथवा ऐरिल) समूह संलग्न होते हैं जबकि ऐल्डिहाइड में कार्बोनिल कार्बन के साथ कम से कम एक हाइड्रोजन संलग्न रहता है। ऐल्डिहाइड में दूसरा समूह ऐल्किल अथवा ऐरिल समूह होता है।



कार्बोनिल समूह की असाधारण अभिक्रियाशीलता के कारण ऐल्डिहाइडों और कीटोनों का रसायन, सांश्लेषिक कार्बनिक रसायन की रीढ़ है। इन यौगिकों में कार्बन और ऑक्सीजन परमाणुओं के बीच का द्वि-आबंध, उन अनेक अन्य अभिलक्षकीय समूहों की अभिक्रियाओं के लिए मॉडल का काम करता है जिनमें असमान परमाणुओं के बीच π आबंध होते हैं। यद्यपि कार्बोनिल यौगिकों की अभिक्रियाएँ बहुत सरल होती हैं किन्तु उनकी सांश्लेषिक उपयोगिता बहुत अधिक है। उनकी संकलन और प्रतिस्थापन अभिक्रियाएँ विशेष महत्व की होती हैं। इस इकाई में आप उन मूल सिद्धांतों के बारे में पढ़ेंगे जो इन यौगिकों की अत्यंत अभिक्रियाशीलता के लिए उत्तरदायी हैं और जिनके आधार पर विश्वसनीय प्रागुक्ति की जा सकती है।

इस इकाई में पहले ऐल्डिहाइडों और कीटोनों को बनाने की विधियों की चर्चा की जाएगी। उसके बाद कार्बोनिल समूह की अभिलक्षकीय अभिक्रियाओं पर विचार किया जाएगा। अंत में ऐल्डिहाइडों और कीटोनों के औद्योगिक उपयोगों तथा उन्हें पहचानने के लिए प्रयुक्त विधियों का अध्ययन किया जाएगा।

उद्देश्य

इस इकाई को पढ़ने के बाद आप,

- ऐल्डिहाइडों और कीटोनों को बनाने की विधियों को सूचीबद्ध कर, उनका उल्लेख कर सकेंगे,

- मेथेनैल, एथेनैल, प्रोपेनोन, बेन्ज़ैल्डिहाइड और फेनिलएथेनोन के व्यापारिक उत्पादन की विधियों का उल्लेख कर सकेंगे,
- कार्बोनिल यौगिकों के भौतिक गुणधर्मों और स्पेक्ट्रमी अभिलक्षणों का वर्णन कर सकेंगे,
- ऐल्डिहाइडों और कीटोनों की अभिक्रियाशीलता की व्याख्या कर सकेंगे,
- प्रयोगशाला में कार्बोनिल यौगिकों की पहचान करने की विधियों का उल्लेख कर सकेंगे तथा ऐल्डिहाइडों और कीटोनों में भेद करने वाले परीक्षणों को बता सकेंगे, और
- ऐल्डिहाइडों और कीटोनों के औद्योगिक उपयोगों को बता सकेंगे।

14.2 ऐल्डिहाइडों और कीटोनों को बनाने की विधियाँ

हम अनेक अभिक्रियाओं के बारे में पढ़ चुके हैं जिनका उपयोग ऐल्डिहाइडों और कीटोनों को बनाने के लिए किया जा सकता है। इनमें ओज़ोन द्वारा ऐल्कीनों का ऑक्सीकरण, ऐल्काइनों का जलयोजन और ऐल्कोहॉलों का ऑक्सीकरण अथवा विहाइड्रोजनीकरण शामिल है।

इस भाग में पहले ऐल्डिहाइडों और कीटोनों को बनाने की सामान्य विधियों पर विचार किया जाएगा, उसके बाद बेन्ज़ैल्डिहाइड को बनाने की विशेष विधियों तथा मेथेनैल, एथेनैल, प्रोपेनोन, बेन्ज़ैल्डिहाइड और फेनिलएथेनोन (ऐसीटोफीनोन) के उत्पादन की औद्योगिक विधियों की चर्चा की जाएगी।

14.2.1 ऐल्डिहाइडों और कीटोनों को बनाने की सामान्य विधियाँ

ऐल्डिहाइडों और कीटोनों को ऐल्कीनों, ऐल्काइनों, ऐल्कोहॉलों, कार्बोक्सिलिक अम्लों और उनके व्युत्पन्नों से बनाया जा सकता है। इन विधियों की अभिक्रियाएँ संक्षेप में नीचे सारणी 14.1 में दी गई हैं :

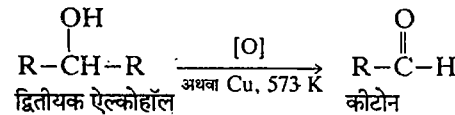
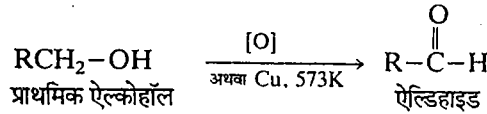
सारणी 14.1 : ऐल्डिहाइडों और कीटोनों को बनाने की विधियाँ

ऐल्कीनों से	$\begin{array}{c} & \\ -C=C- \\ \end{array} \xrightarrow[2. Zn/H_2O]{1. O_3} \begin{array}{c} O \\ \\ -C- \end{array}$
ऐल्काइनों से	$-C\equiv C- \xrightarrow{H_2^+/H^+} \begin{array}{c} H & O \\ & \\ -C-C- \\ \\ H \end{array}$
ऐल्कोहॉल से	$\begin{array}{c} OH \\ \\ -C-H- \end{array} \xrightarrow[\text{अथवा विहाइड्रोजनीकरण}]{[O]} \begin{array}{c} O \\ \\ -C- \end{array}$
कार्बोक्सिलिक अम्लों और उनके व्युत्पन्नों से	
क) कार्बोक्सिलिक अम्लों के कैल्शियम लवणों से	$(RCOO)_2Ca \longrightarrow R-\overset{\overset{O}{ }}{C}-R + CaCO_3$
ख) मैंगनस ऑक्साइड के साथ कार्बोक्सिलिक अम्लों की अभिक्रियाएँ	$2 RCOOH \xrightarrow[573]{MnO} R-\overset{\overset{O}{ }}{C}-R + CO_2 + H_2O$
ग) रोजेनमुड विधि द्वारा अम्ल क्लोराइडों से	$RCOCl + H_2 \xrightarrow{H_2/Pd/BaSO_4} RCHO + HCl$
स्टीफन विधि से	$2 RCN \xrightarrow[HCl]{SnCl_2} 2 RCHO + (NH_4)_2 \cdot SnCl_6$
फ्रीडल-क्राफ्ट्स ऐसीलीकरण अभिक्रिया द्वारा	$Ar-H + R-\overset{\overset{O}{ }}{C}-Cl \xrightarrow{AlCl_3} Ar-\overset{\overset{O}{ }}{C}-R$

ऐल्कीनों और ऐल्काइनों से ऐल्डिहाइडों और कीटोनों को बनाने की विधियों की चर्चा खंड 2 की क्रमशः इकाई-7 और इकाई-8 में की गई है। यहाँ पर इन यौगिकों को ऐल्कोहॉलों और कार्बोक्सिलिक अम्लों तथा उनके व्युत्पन्नो से बनाने की विधियों पर विचार किया जाएगा।

i) ऐल्कोहॉलों से

जैसाकि इकाई 12 में बताया गया है विहाइड्रोजनीकरण और ऑक्सीकरण से प्राथमिक ऐल्कोहॉलों से ऐल्डिहाइड और द्वितीयक ऐल्कोहॉलों से कीटोन प्राप्त होते हैं। यह प्रयोगशाला में ऐल्डिहाइडों और कीटोनों के संश्लेषण की सर्वाधिक प्रयुक्त विधि है :

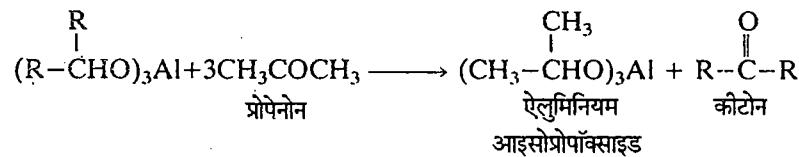
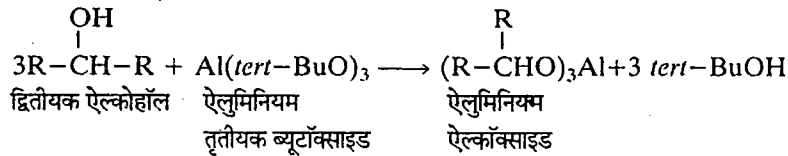
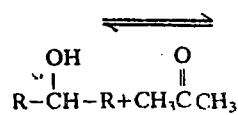
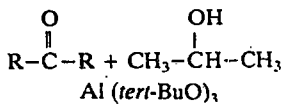


ऐल्कोहॉलों के ऑक्सीकरण के लिए साधारणतया निम्नलिखित ऑक्सीकारकों का उपयोग किया जाता है :

- i) क्षारीय पोटैशियम परमैंगनेट विलयन
- ii) गरम, सान्द्र HNO₃
- iii) क्रोमिक अम्ल (H₂CrO₄)
- iv) पिरिडीन और HCl अथवा पिरिडीन के साथ क्रोमियम ट्राइऑक्साइड (CrO₃) संकुल।

द्वितीयक ऐल्कोहॉलों के ऑक्सीकरण के लिए **ओपेनॉअर आक्सीकरण (Oppenauer oxidation)** में ऐलुमिनियम तृतीयक ब्यूटॉक्साइड का उपयोग किया जाता है। इस विधि में पहले अभिक्रिया मिश्रण को गरम किया जाता है और उसके बाद प्रोपेनोन मिलाया जाता है।

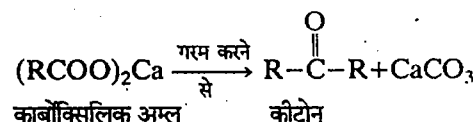
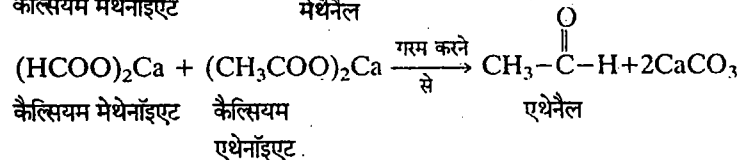
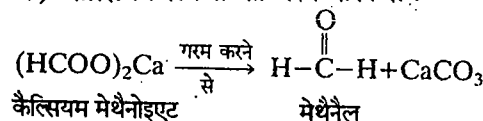
ओपेनॉअर ऑक्सीकरण उत्क्रमणीय होता है और उत्क्रम अभिक्रिया को **मीरवाइन-पोन्डोर्फ-अपचयन (Meerwein-Ponndorf)** कहते हैं।

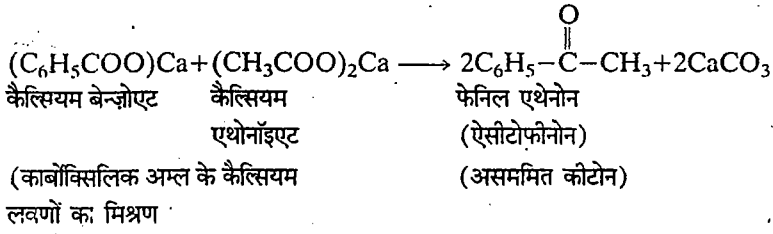


ii) कार्बोक्सिलिक अम्लों और उनके व्युत्पन्नो से

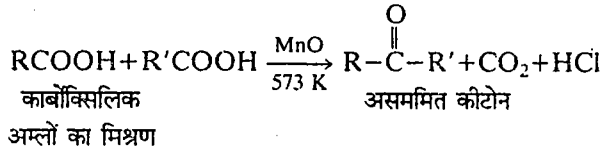
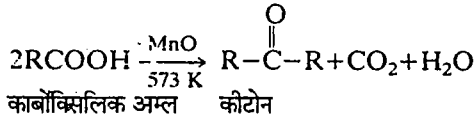
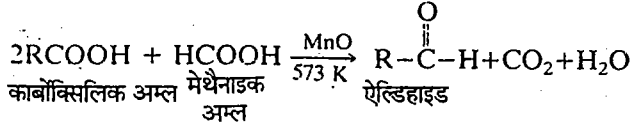
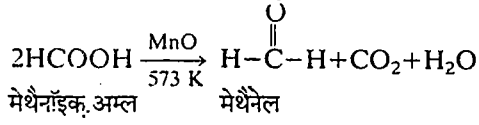
कार्बोक्सिलिक अम्लों को ऐल्डिहाइडों अथवा कीटोनों में परिवर्तित करने के लिए उनके कैल्सियम लवणों को गरम किया जाता है अथवा अम्ल के वाष्प तप्त मैंगनस ऑक्साइड के ऊपर प्रवाहित किए जाते हैं अथवा बेरियम सल्फेट के ऊपर पैलेडियम (रोजेनमुन्ड विधि Rosenmunds method) की उपस्थिति में हाइड्रोजन द्वारा अम्ल क्लोराइडों का अपचयन किया जाता है। खंड 4 की इकाई 15 और 17 में इन अभिक्रियाओं पर अधिक विस्तार से चर्चा की जाएगी। इन अभिक्रियाओं के सामान्य समीकरण नीचे दिए गए हैं :

क) कैल्सियम लवणों को गरम करने से :



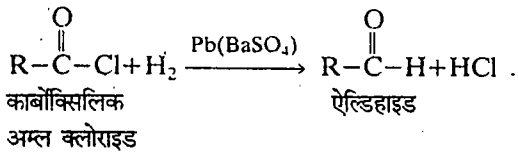


ख) मैगनेस ऑक्साइड के साथ कार्बोक्सिलिक अम्लों की अभिक्रिया से :



यह ध्यान देने योग्य है कि मेथेनैल के अलावा अन्य ऐल्डिहाइडों के लिए और असममित कीटोनों के लिए अम्लों और उनके कैल्सियम लवणों के मिश्रण को मोलर समानुपात में लिया जाता है।

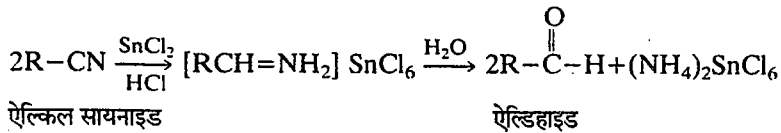
ग) रोजेनमुंड विधि (Rosenmund's method) द्वारा अम्ल क्लोराइडों से :



BaSO₄ ऐल्डिहाइड अवस्था में अपचयन को रोकने में सहायता करता है।

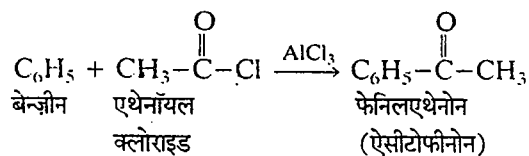
iii) स्टीफेन विधि (Stephen's method) से

स्टेनस क्लोराइड और हाइड्रोक्लोरिक अम्ल के साथ ऐल्किल सायनाइड के अपचयन करने और उसके बाद भाप के साथ जल-अपघटन से ऐल्डिहाइड प्राप्त होता है (स्टीफेन विधि) :



iv) फ्रीडेल-क्राफ्ट्स ऐसिलीकरण (Friedel-Crafts Acylation) अभिक्रिया द्वारा

ऐरिल कीटोनों को फ्रीडेल-क्राफ्ट्स ऐसिलीकरण अभिक्रिया द्वारा बनाया जा सकता है। उदाहरण के लिए फेनिलएथेनोन (ऐसीटोफीनोन) को इस प्रकार बनाया जा सकता है :



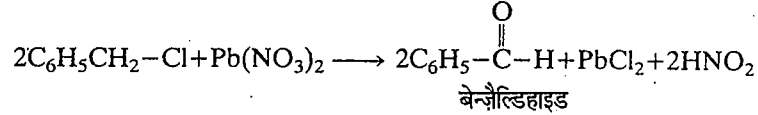
बोध प्रश्न :

- एक कार्बनिक यौगिक A (अणु सूत्र, C₃H₇Cl) का जलीय सोडियम हाइड्रॉक्साइड के साथ उपचार किया गया और प्राप्त उत्पाद के वाष्पों को तप्त तांबे के ऊपर प्रवाहित करने से प्रोपेनोन (ऐसीटोन) प्राप्त हुआ। यौगिक A है —
- क) 1-क्लोरोप्रोपेन
 ख) 2-क्लोरोप्रोपेन
 ग) साइक्लोप्रोपेन हाइड्रोक्लोराइड

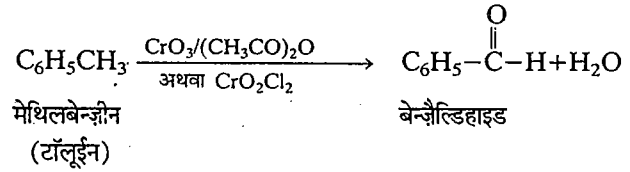
14.2.2 बेन्ज़ैल्डिहाइड बनाने की विशिष्ट विधियाँ

बेन्ज़ैल्डिहाइड को निम्नलिखित विधियों द्वारा बनाया जा सकता है :

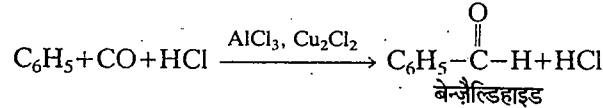
- i) क्लोरोमेथिलबेन्ज़ीन (बेन्ज़िलक्लोराइड) को जलीय कॉपर अथवा लेड नाइट्रेट के साथ उबालने से :



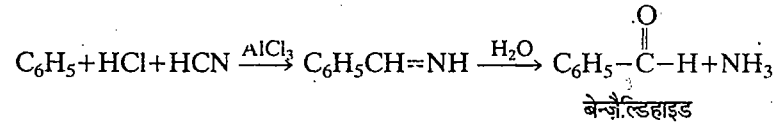
- ii) एथेनाइक ऐनहाइड्राइड (ऐसीटिक ऐनहाइड्राइड) में क्रोमियम ट्राइऑक्साइड के साथ अथवा क्रोमिल क्लोराइड के साथ ऑक्सीकरण से बेन्ज़ैल्डिहाइड प्राप्त होता है [ईटार्ड अभिक्रिया (Etard' reaction)] :



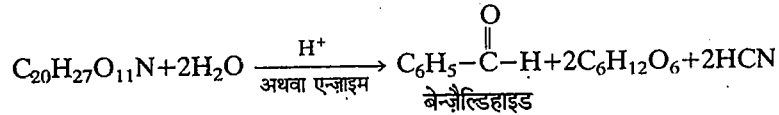
- iii) ऐलुमिनियम क्लोराइड और क्यूप्रस क्लोराइड की उपस्थिति में कार्बन मोनोक्साइड और हाइड्रोक्लोरिक अम्ल गैस के मिश्रण को बेन्ज़ीन में प्रविष्ट करने से [गाटरमान-कोख संश्लेषण (Gattermann-Koch Synthesis)] :



- iv) ऐलुमिनियम क्लोराइड की उपस्थिति में हाइड्रोजन सायनाइड और हाइड्रोजन क्लोराइड की अभिक्रिया [गाटरमान संश्लेषण (Gattermann Synthesis)] और उसके बाद जल के साथ उपचार से बेन्ज़ैल्डिहाइड प्राप्त होता है।



- v) बेन्ज़ैल्डिहाइड प्रकृति में ग्लूकोसाइड ऐमिग्डालिन (amygdalin) के रूप में पाया जाता है जो कड़वे बादामों उपस्थित रहता है। उसे कड़वे बादामों का तेल भी कहते हैं। ऐमिग्डालिन का तनु अम्लों अथवा एन्जाइमों द्वारा जल-अपघटन से बेन्ज़ैल्डिहाइड, ग्लूकोस और हाइड्रोजन सायनाइड प्राप्त होता है।



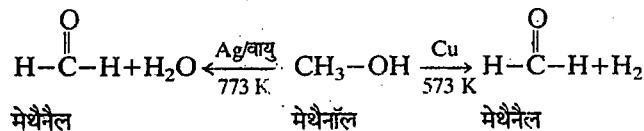
14.2.3 ऐल्डिहाइडों और कीटोनों का औद्योगिक उत्पादन

कुछ आम कार्बोनिल यौगिकों के औद्योगिक उत्पादन का वर्णन नीचे किया गया है :

मेथैनेल

इसका उत्पादन मेथेनॉल से दो प्रक्रमों द्वारा किया जाता है :

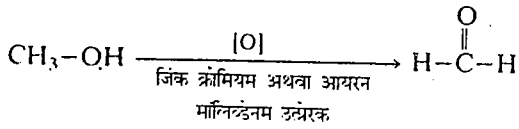
- i) रजत अथवा ताम्र उत्प्रेरक की उपस्थिति में मेथैनेल के ऑक्सीकरण से



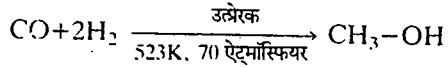
यद्यपि रजत उत्प्रेरक कीमती है किन्तु इसमें रजत व्यय नहीं होता है। उत्प्रेरक का आसानी से पुनरुत्पादन कर उसे पुनर्चक्रित किया जा सकता है।

एल्डिहाइड और कीटोन

ii) जिंग-क्रोमियम अथवा आयरन-मॉलिब्डेनम ऑक्साइड उत्प्रेरक द्वारा ऑक्सीकरण :



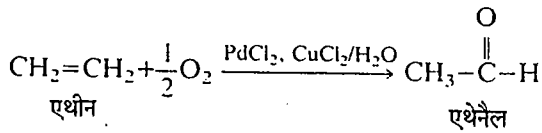
इसके लिए मेथेनॉल को समृद्ध जल-गैस (enriched water gas) से बनाया जाता है,



एथेनैल

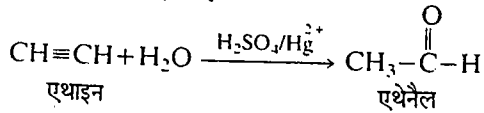
एथेनैल के उत्पादन के लिए निम्नलिखित विधियों का उपयोग किया जा सकता है :

i) दाब पर और 323 K ताप पर एथीन और ऑक्सीजन के मिश्रण को जल में पैलेडियम (II)/क्यूप्रिक क्लोराइड उत्प्रेरक के ऊपर प्रवाहित करने से :

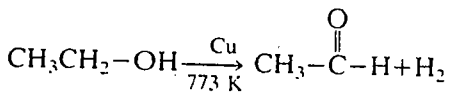
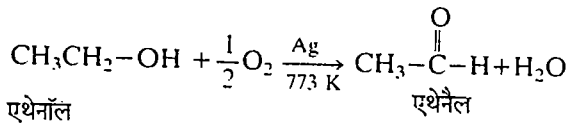


इस प्रक्रम को वाकर प्रक्रम (Wacker process) कहते हैं। एथाइन की अपेक्षा एथीन सस्ती है, इसलिए इस प्रक्रम ने नीचे दी गई दो पुरानी विधियों का स्थान ले लिया है :

i) 336 K पर एथाइन को मर्करी (II) सल्फेट उत्प्रेरक की उपस्थिति में तनु सल्फ्यूरिक अम्ल में प्रवाहित करने से एथेनैल प्राप्त होता है।

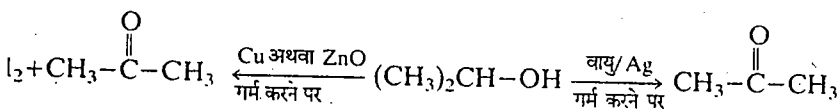


ii) रजत अथवा ताम्र उत्प्रेरक की उपस्थिति में गैस-प्रावस्था में एथेनॉल को ऑक्सीकरण द्वारा। इसके लिए एथेनॉल का निर्माण एथीन से किया जाता है।

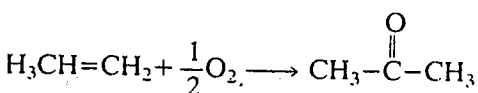


प्रोपेनोन

तम्र अथवा जिंक ऑक्साइड द्वारा 2-प्रोपेनॉल के विहाइड्रोजनीकरण अथवा तप्त रजत उपस्थिति में उसके वायु रा ऑक्सीकरण से प्रोपेनोन प्राप्त होता है।



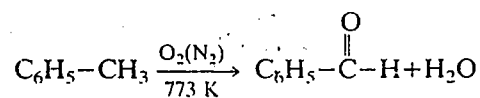
प्रोपेनॉल को प्रोपीन से प्राप्त किया जाता है। प्रोपेनोन का निर्माण प्राकृतिक गैस से प्राप्त प्रोपीन के ऑक्सीजन अथवा यु द्वारा सीधे ऑक्सीकरण से भी किया जा सकता है। इसमें पैलेडियम और क्यूप्रस क्लोराइड के मिश्रण का उत्प्रेरक रूप में प्रयोग किया जाता है (वाकर प्रक्रम)।



गई 12 में हम देख चुके हैं कि क्यूमीन का फीनॉल में ऑक्सीकरण करते समय प्रोपेनोन उपोत्पाद के रूप में प्राप्त ता है।

बेन्ज़ैल्डहाइड

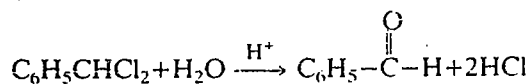
इसका व्यापारिक निर्माण मेथिलबेन्ज़ीन के ऑक्सीकरण से किया जाता है। यह क्रिया वाष्प प्रावस्था अथवा द्रव प्रावस्था में की जाती है। वाष्प प्रावस्था ऑक्सीकरण में वायु के साथ मिश्रित मेथिलबेन्ज़ीन वाष्पों को उत्प्रेरक के ऊपर प्रवाहित किया जाता है। इसमें 773 K ताप तक गरम किया गया मैंगनीज, मॉलिब्डेनम, जर्कोनियम आदि के ऑक्साइडों के मिश्रण का उत्प्रेरक के रूप में प्रयोग किया जाता है।



मेथिलबेन्ज़ीन उत्प्रेरक बेन्ज़ैल्डहाइड
(टॉल्यूईन)

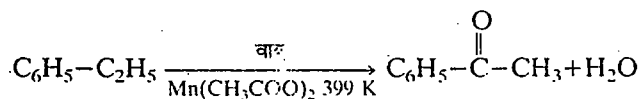
द्रव-प्रावस्था ऑक्सीकरण में 313 K पर मैंगनीज डाइ-ऑक्साइड और 65% सल्फ्यूरिक अम्ल का प्रयोग किया जाता है।

जब डाइक्लोरोमेथिल बेन्ज़ीन (बेन्ज़िलिडीन क्लोराइड) का जलीय अम्ल के साथ जल-अपघटन किया जाता है तो बेन्ज़ैल्डहाइड प्राप्त होता है।



फेनिलएथेनोन

इसका निर्माण 399 K पर मैंगनस ऐसीटेट (उत्प्रेरक) की उपस्थिति में वायु द्वारा एथिलबेन्ज़ीन के ऑक्सीकरण से किया जाता है।



फेनिलएथेनोन
(ऐसीटोफीनोन)

बोध प्रश्न 2

बेन्ज़ैल्डहाइड निम्नलिखित यौगिकों में किसके जल-अपघटन से प्राप्त होता है :

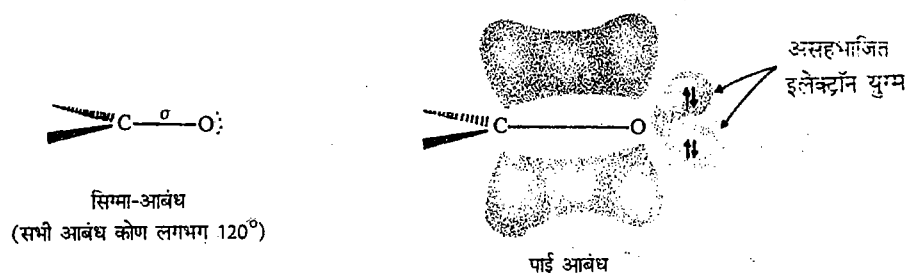
- मेथिलबेन्ज़ोएट
- क्लोरोमेथिल बेन्ज़ीन
- डाइक्लोरोमेथिल बेन्ज़ीन

14.3 भौतिक और स्पेक्ट्रमी गुणधर्म

ऐल्डहाइडों और कीटोनों के भौतिक, स्पेक्ट्रमी और रासायनिक गुणधर्मों का विस्तारपूर्वक अध्ययन करने से पहले कार्बोनिल समूह के स्वभाव पर विचार करना ठीक होगा।

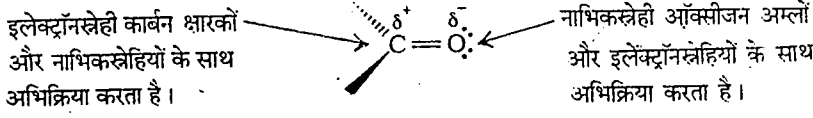
14.3.1 कार्बोनिल समूह का स्वभाव

कार्बोनिल समूह में sp^2 संकरित कार्बन परमाणु होता है जो सिग्मा-आबंध और पाई आबंध द्वारा ऑक्सीजन परमाणु से जुड़ा रहता है (देखिए चित्र 14.1)।



चित्र 14.1 : कार्बोनिल समूह में आबंधन

आशा के अनुसार, कार्बन की अपेक्षा ऑक्सीजन की उच्च विद्युत ऋणात्मकता के कारण कार्बन-ऑक्सीजन द्वि-आबंध ध्रुवित होता है, $>C^{\delta+}=O^{\delta-}$ । इसलिए कार्बोनिल समूह ध्रुवीय होता है। जिसमें कार्बन में किंचित धन आवेश होता है। इस प्रकार वह इलेक्ट्रॉनस्नेही स्थल होता है जिस पर नाभिकस्नेही आक्रमण करते हैं। इसके विपरीत कार्बोनिल ऑक्सीजन ऋण आवेशित होता है और वह नाभिकस्नेही स्थल होता है।

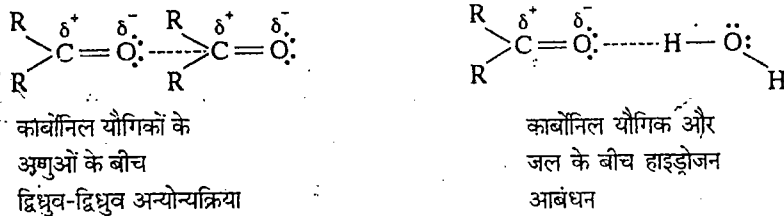


अगले भागों में हम देखेंगे कि समतलीयता, पाई-आबंध, ध्रुवता और ऑक्सीजन पर असहभाजित इलेक्ट्रॉन सभी संरचनात्मक लक्षण कार्बोनिल समूह के गुणधर्मों और अभिक्रियाशीलता में योगदान करते हैं।

14.3.2 भौतिक गुणधर्म

जैसाकि ऊपर बताया जा चुका है ऐल्डिहाइड और कीटोन ध्रुवीय यौगिक होते हैं इसलिए उनमें अंतरा-अणुक द्विध्रुव-द्विध्रुव आकर्षण होता है। इन पारस्परिक क्रियाओं के इन अणुओं का क्वथनांक, समान अणुभार वाले अध्रुवीय यौगिकों की अपेक्षा अधिक होता है। किन्तु ऐल्डिहाइडों और कीटोनों को क्वथनांक, संगत ऐल्कोहॉलों की अपेक्षा बहुत कम होते हैं। इसका कारण यह है कि ऐल्कोहॉल अणु परस्पर हाइड्रोजन आबंधों द्वारा जुड़े रहते हैं जबकि ऐल्डिहाइडों और कीटोनों के अणु परस्पर द्विध्रुवों के बीच बहुत दुर्बल स्थिर विद्युत् अन्योन्यक्रिया द्वारा जुड़े रहते हैं।

आंशिक विलेयता और हाइड्रोजन के निर्माण की व्याख्या कार्बोनिल यौगिकों और जल के बीच हाइड्रोजन आबंधों के बनने के आधार पर की जा सकती है। ऑक्सीजन के असहभाजित इलेक्ट्रॉन युग्म, इस प्रकार के हाइड्रोजन आबंधन के लिए उत्तरदायी होते हैं। कार्बोनिल-कार्बोनिल और कार्बोनिल-जल अन्योन्यक्रियाओं की व्याख्या निम्नलिखित संरचनाओं में की गई है :



कुछ ऐल्डिहाइडों और कीटोनों के भौतिक गुणधर्म संक्षेप में सारणी 14.2 में दिए गए हैं :

सारणी 14.2 : कुछ ऐल्डिहाइडों और कीटोनों के भौतिक गुणधर्म

आइ.यू.पी.ए.सी. नाम	सामान्य नाम	संरचना	क्वथनांक K	जल में विलेयता
ऐल्डिहाइड				
मैथेनेल	फॉर्मल्डिहाइड	$HCHO$	252	मिश्रणीय
एथेनेल	ऐसीटल्डिहाइड	CH_3CHO	293	मिश्रणीय
प्रोपेनेल	प्रोपिओनेल्डिहाइड	CH_3CH_2CHO	322	16g/100 cm ³
ब्यूटेनेल	ब्यूटिरेल्डिहाइड	$CH_3CH_2CH_2CHO$	349	7g/100 cm ³
बेन्ज़ैल्डिहाइड	बेन्ज़ैल्डिहाइड	C_6H_5CHO	451	किंचित
कीटोन				
प्रोपेनोन	ऐसीटोन	CH_3COCH_3	329	मिश्रणीय
2-ब्यूटेनोन	मेथिलएथिल कीटोन	$CH_3COCH_2CH_3$	353	26g/100 cm ³
फेनिलएथेनोन (ऐसीटोफीनोन)	—	$C_6H_5COCH_3$	475	अविलेय
बेन्ज़ोफीनोन	—	$C_6H_5COC_6H_5$	579	अविलेय

बोध प्रश्न 3

कार्बनिक यौगिकों के भौतिक गुणधर्मों की सारणी की सहायता के बिना, बताइए कि प्रत्येक युग्म में कौन-से यौगिक का अधिक क्वथनांक होगा।

क) 1-ब्यूटेनैल अथवा 1-पेन्टेनॉल

ख) मेथिलब्यूटेन अथवा मेथिल प्रोपेनैल

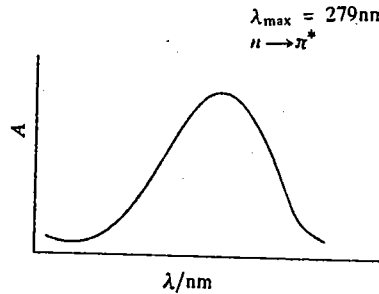
ग) 2-पेन्टेनोन अथवा 2-पेन्टेनॉल

घ) वेन्जैल्डहाइड्रड अथवा फेनिलमेथेनॉल

ङ) पेन्टेन अथवा 1-पेन्टेनैल

14.4.3 स्पेक्ट्रमी गुणधर्म

ऐल्डिहाइडों और कीटोनों के पराबैंगनी स्पेक्ट्रम कार्बोनिल समूह के लिए दो अवशोषण बैंड प्रदर्शित करते हैं। ऐल्डिहाइडों में $n \rightarrow \pi^*$ और $\pi \rightarrow \pi^*$ संक्रमणों के लिए 295 और 180 nm पर तथा कीटोनों में $n \rightarrow \pi^*$ और $\pi \rightarrow \pi^*$ संक्रमणों के लिए 270-280 और 190 nm पर। प्रोपेनोन का स्पेक्ट्रम चित्र 14.2 में दिखाया गया है।



चित्र 14.2 : प्रोपेनोन का पराबैंगनी स्पेक्ट्रम

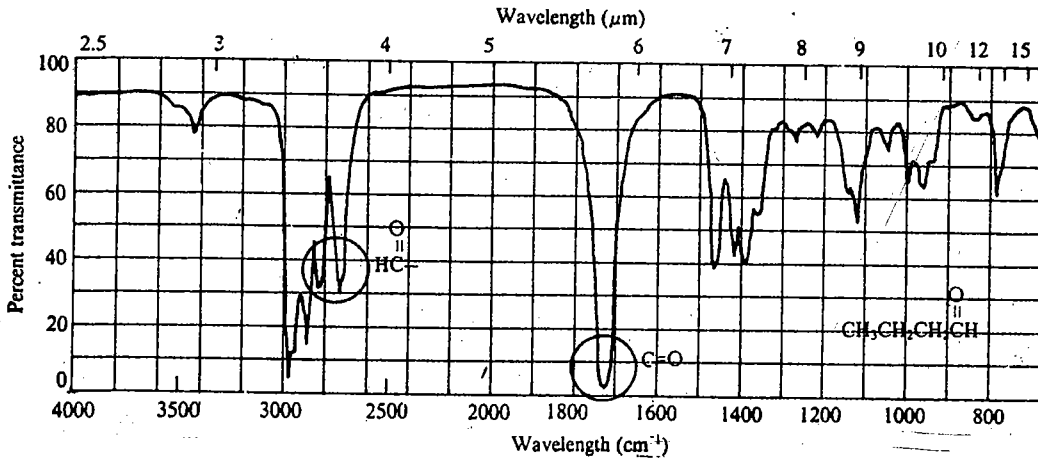
किसी यौगिक में कार्बोनिल समूह की पहचान करने में अवरक्त स्पेक्ट्रम उपयोगी होता है। ऐल्डिहाइडों और कीटोनों में अवरक्त स्पेक्ट्रम C=O तनन के लिए प्रबल बैंड प्रदर्शित करता है जो ऐल्डिहाइडों के लिए $1700-1740 \text{ cm}^{-1}$ पर और कीटोनों के लिए $1660-1750 \text{ cm}^{-1}$ पर दृष्टिगोचर होता है। सारणी 14.3 में कुछ अभिलाक्षणिक अवशोषण बैंड दिए गए हैं।

सारणी 14.3 : ऐल्डिहाइडों और कीटोनों का अभिलाक्षणिक अवरक्त अवशोषण

कंपन	अवशोषण की स्थिति* Cm^{-1}
ऐल्डिहाइडः	
-CHO का C-H तनन	2700-2900
C=O तनन	1700-1740
कीटोनः	
C=O तनन	1660-1750

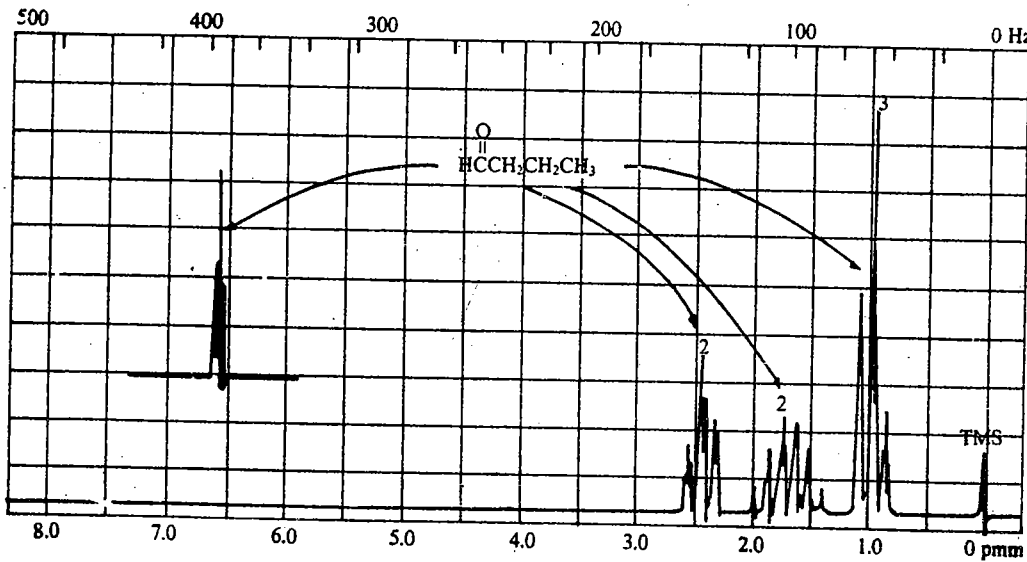
* अन्य प्रतिस्थापियों अथवा वलय विकृति के कारण कार्बोनिल अवशोषण सूचीकृत परासों के बाहर हो सकता है।

दृष्टांत के तौर पर ब्यूटेनैल का अवरक्त स्पेक्ट्रम चित्र 14.3 में दिया गया है। 1710 cm^{-1} के आसपास तीव्र बैंड पर ध्यान दें जो C=O तनन का अभिलाक्षणिक होता है। इस स्पेक्ट्रम में ऐल्डिहाइड समूह का C-H तनन भी 2700 cm^{-1} के आसपास दो शिखरों के रूप में दृष्टिगोचर होता है।



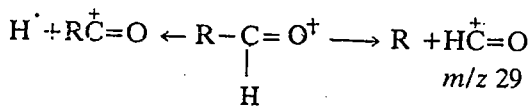
चित्र 14.3 : 1-ब्यूटेनॉल का अवरक्त स्पेक्ट्रम

एन.एम.आर. स्पेक्ट्रम δ 9.0–10 ppm पर ऐल्डिहाइडी प्रोटॉन प्रदर्शित करते हैं जो अत्यंत अपरिश्रित (deshield) रहता है। पाई-इलेक्ट्रॉनों के विषममैदशिक अपरिरक्षण (anisotropic deshielding) तथा कार्बोनिल समूह के धन विद्युती कार्बन के प्रेरणिक (inductive) अपरिरक्षण के संयुक्त प्रभाव से यह अत्यंत सूति (shift) उत्पन्न होती है। ऐल्डिहाइडों और कीटोनों दोनों में निकटवर्ती कार्बन (α कार्बन), ये संलग्न प्रोटॉन δ 2.0–2.5 ppm पर प्रकट होते हैं जो अन्य C–H अवशोषण (लगभग δ 1.5 ppm) से, ऋणविद्युती ऑक्सीजन परमाणु द्वारा इलेक्ट्रॉन-अपनयन (electron withdrawal) के कारण क्षेत्र में कुछ नीचे की ओर होते हैं। उदाहरण के लिए 1-ब्यूटेनॉल का एन.एम.आर. स्पेक्ट्रम (चित्र 14.4) –CHO समूह में हाइड्रोजन के लिए $\delta = 9.5$ ppm के निकट और α -प्रोटॉनों के लिए $\delta = 2.4$ ppm के निकट संकेत प्रदर्शित करता है।



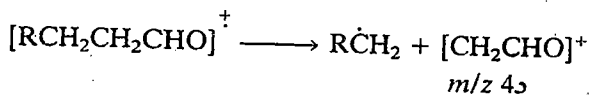
चित्र 14.4 : 1-ब्यूटेनॉल का एन.एम.आर. स्पेक्ट्रम

ऐल्डिहाइडों के द्रव्यमान स्पेक्ट्रमों में अणु आयन शिखर कम तीव्रता से दिखाई देता है और शीघ्र विदलन होता है :

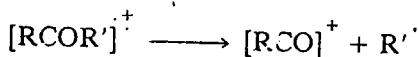


द्रव्यमान स्पेक्ट्रम में $\text{RC}^+\text{=O}$ और $m/z \ 29$ शिखरों की उपस्थिति ऐल्डिहाइडों की अभिलक्षणिक होती है।

β -विदलन भी हो सकता है :



कीटोनों के द्रव्यमान स्पेक्ट्रमों में अणु आयन शिखर प्रबल होता है तथा α -विदलन शीघ्र हो जाता है। $[\text{RCO}]^+$ शिखर बहुधा आधार शिखर होता है। उदाहरण के लिए,



प्रोपेनोन और प्रोपेनॉल समावयव हैं। यदि उनके

क) अवरक्त स्पेक्ट्रमों,

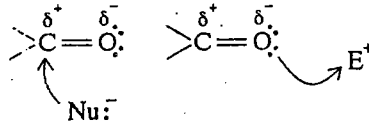
ख) एन.एम.आर. स्पेक्ट्रमों,

की जाँच की जाय तो दोनों के कौन-कौन से लक्षणों में भिन्नता पाई जाएगी।

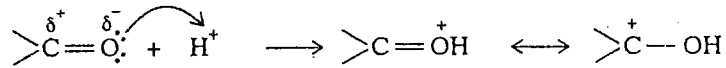
14.4 ऐल्डिहाइडों और कीटोनों की अभिक्रियाएँ

ऐल्डिहाइडों और कीटोनों की अभिक्रियाओं को चार वर्गों में विभाजित किया जा सकता है : क) कार्बोनिल समूह की अभिक्रियाएँ, ख) α -कार्बन की अभिक्रियाएँ, ग) ऑक्सीकरण अभिक्रियाएँ, घ) अपचयन अभिक्रियाएँ।

जैसाकि पहले कहा जा चुका है, कार्बन-ऑक्सीजन द्वि-आबंध ध्रुवीय होता है। कार्बोनिल यौगिक पर नाभिकस्नेही अथवा इलेक्ट्रॉनस्नेही द्वारा आक्रमण हो सकता है। इसलिए, अधिकांश अभिकर्मकों के साथ कार्बोनिल संकलन में समग्र अभिक्रिया (over all reaction) समान होती है अर्थात् अभिकर्मक का ऋणात्मक, नाभिकस्नेही भाग का संकलन कार्बन परमाणु पर तथा धनात्मक इलेक्ट्रॉनस्नेही भाग का संकलन ऑक्सीजन परमाणु पर होता है।



अम्लीय माध्यम में प्रोटॉन कार्बोनिल परमाणु पर संकलित होता है। इससे कार्बोनिल कार्बन का इलेक्ट्रॉनस्नेही स्वभाव बढ़ जाता है।

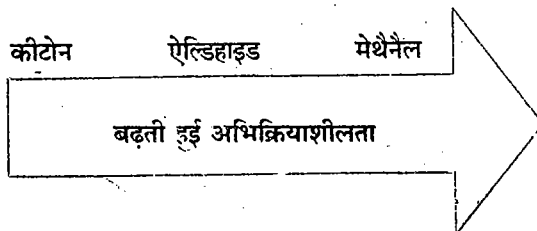


प्रोटॉनित कार्बोनिल समूह की अनुनाद-संरचना

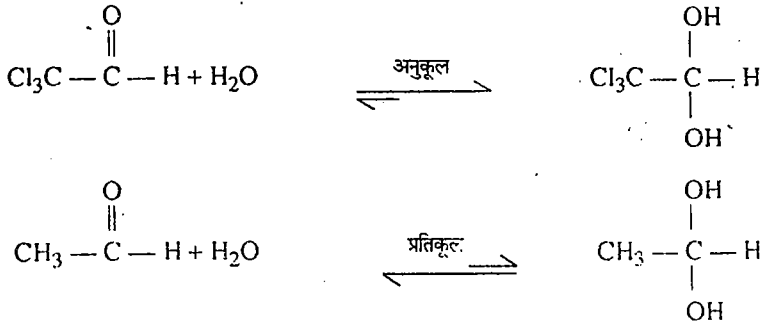
इसलिए कार्बोनिल यौगिकों के नाभिकस्नेही संकलन बहुधा अम्लों द्वारा उत्प्रेरित होते हैं। कार्बोनिल यौगिकों की अभिक्रियाओं की विस्तृत चर्चा करने से पहले आइए, ऐल्डिहाइडों और कीटोनों की आपेक्षिक अभिक्रियाशीलता का अध्ययन करें।

संकलन अभिक्रियाओं में ऐल्डिहाइडों और कीटोनों की आपेक्षिक अभिक्रियाशीलता के लिए अंशतः कार्बोनिल कार्बन पर ध्रुवन की मात्रा को उत्तरदायी माना जा सकता है। कार्बोनिल समूह जितना अधिक ध्रुवित होगा कार्बोनिल कार्बन पर धन आवेश उतना ही अधिक होगा। अधिक धन आवेश का अर्थ है अधिक अभिक्रियाशीलता। यदि यह आंशिक धन आवेश पूरे अणु में परिक्षिप्त हो तो कार्बोनिल कार्बन कम अभिक्रियाशील होता है।

जैसाकि आप जानते हैं कि ऐल्किल समूह इलेक्ट्रॉनविमोची (electron releasing) होता है (+ I प्रभाव)। इसलिए कीटोनों में दो ऐल्किल समूहों की उपस्थिति के कारण कार्बोनिल समूह का कार्बन, ऐल्डिहाइडों की अपेक्षा कम न्यून-इलेक्ट्रॉन (electron deficient) होता है। इसलिए ऐल्डिहाइडों की अपेक्षा कीटोनों कम अभिक्रियाशील होंगे। इसके अतिरिक्त मेथेनॉल, जिसके कार्बोनिल कार्बन में कोई ऐल्किल समूह संलग्न नहीं रहता है, एथेनॉल और अन्य अप्रस्थापित ऐल्डिहाइडों की अपेक्षा अधिक अभिक्रियाशील होता है।

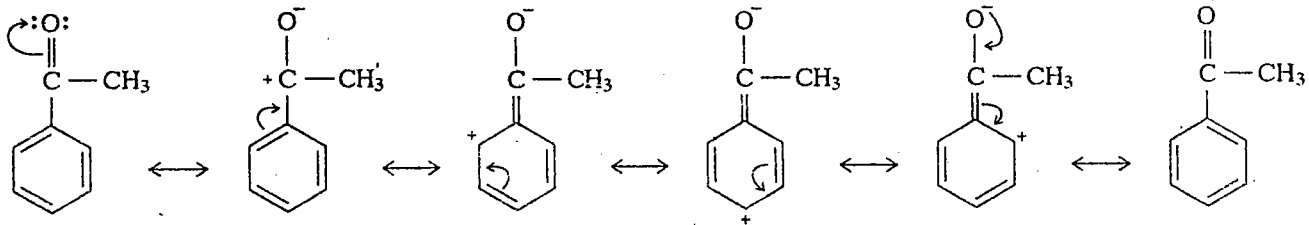


सबसे अधिक अभिक्रियाशील ऐल्डहाइड, ट्राइक्लोरोएथेनैल (क्लोरोल), $(\text{Cl})_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$ है जिसमें तीन क्लोरीन परमाणुओं द्वारा इलेक्ट्रॉन-अपनयन (electron withdrawal) से कार्बोनिल कार्बन पर इलेक्ट्रॉन-घनत्व का हास हो जाता है। यहाँ तक कि वह जल के साथ स्थायी हाइड्रेट बना लेता है।



ऐल्डहाइडों और कीटोनों की आपेक्षिक अभिक्रियाशीलता में त्रिविमविन्यासी कारक (steric factor) भी प्रभाव डालते हैं। कार्बोनिल कार्बन का संकरण आरंभिक पदार्थ में sp^2 से संकलन उत्पाद में sp^3 में परिवर्तित हो जाता है अतः ऐल्डहाइडों की अपेक्षा कीटोन कम अभिक्रियाशील होते हैं। इसका कारण दो ऐल्किल समूहों और उत्पाद के अन्य दो समूहों के बीच त्रिविमविन्यासी अन्योन्यक्रिया है। उत्पाद में ऐसी त्रिविम विन्यासी बाधा का न होना मेथेनैल की उच्च अभिक्रियाशीलता का अतिरिक्त कारण है।

ऐरोमैटिक वलय से जुड़ा कार्बोनिल समूह ऐलिफैटिक ऐल्डहाइडों और कीटोनों की अपेक्षा संकलन अभिक्रियाओं में कम अभिक्रियाशील होता है। इसका कारण कार्बोनिल समूह और ऐरोमैटिक वलय के बीच अनुनाद अन्योन्यक्रिया (resonance interaction) होना है।



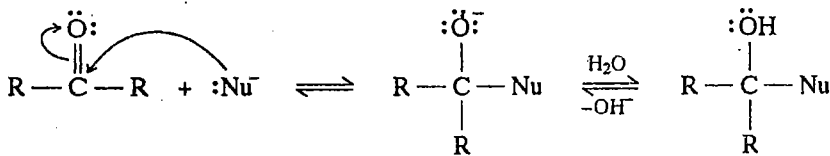
फेनिलएथेनोन (ऐसीटोफीनोन) की अनुनाद-संरचना

इस अन्योन्यक्रिया के परिणामस्वरूप वलय में आवेश के परिक्षेपण के द्वारा कार्बोनिल कार्बन परमाणु पर धन आवेश कमजोर हो जाता है। उपर्युक्त अनुनाद संरचनाओं से यह भी स्पष्ट है कि ऐरोमैटिक वलय से संयुक्त कार्बोनिल समूह, इलेक्ट्रॉन-अपनयक समूह की भांति व्यवहार करता है इसलिए वह वलय को इलेक्ट्रॉनस्नेही प्रतिस्थापन की ओर निष्क्रिय (deactivation) करता है। इसके अलावा मेटा-स्थिति पर इलेक्ट्रॉन घनत्व, कार्बोनिल समूह द्वारा अधिक प्रभावित नहीं होता है। अतः जब प्रतिस्थापन होता है तो इलेक्ट्रॉनस्नेही मेटा-स्थिति पर जाता है। इसलिए हम कहते हैं कि बेन्जैल्डहाइड में कार्बोनिल समूह मेटा निर्देशक है।

उपर्युक्त सामान्य धारणाओं के साथ ऐल्डहाइडों और कीटोनों की अभिक्रियाओं का अध्ययन आसान होगा। नीचे दी गई अभिक्रियाएँ सभी ऐल्डहाइड और कीटोन करते हैं किन्तु कुछ सदस्य विशिष्ट व्यवहार प्रदर्शित करते हैं जिस पर अलग से विचार किया जाएगा।

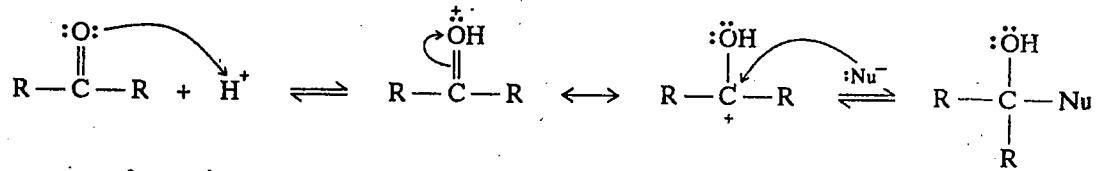
14.4.1 संकलन अभिक्रियाएँ

कार्बोनिल समूह के अंशतः धनात्मक कार्बन पर नाभिकस्नेही संकलन, ऐल्डहाइडों और कीटोनों की प्रमुख अभिक्रिया है। सामान्य अभिक्रियाओं की क्रियाविधि इस प्रकार है :



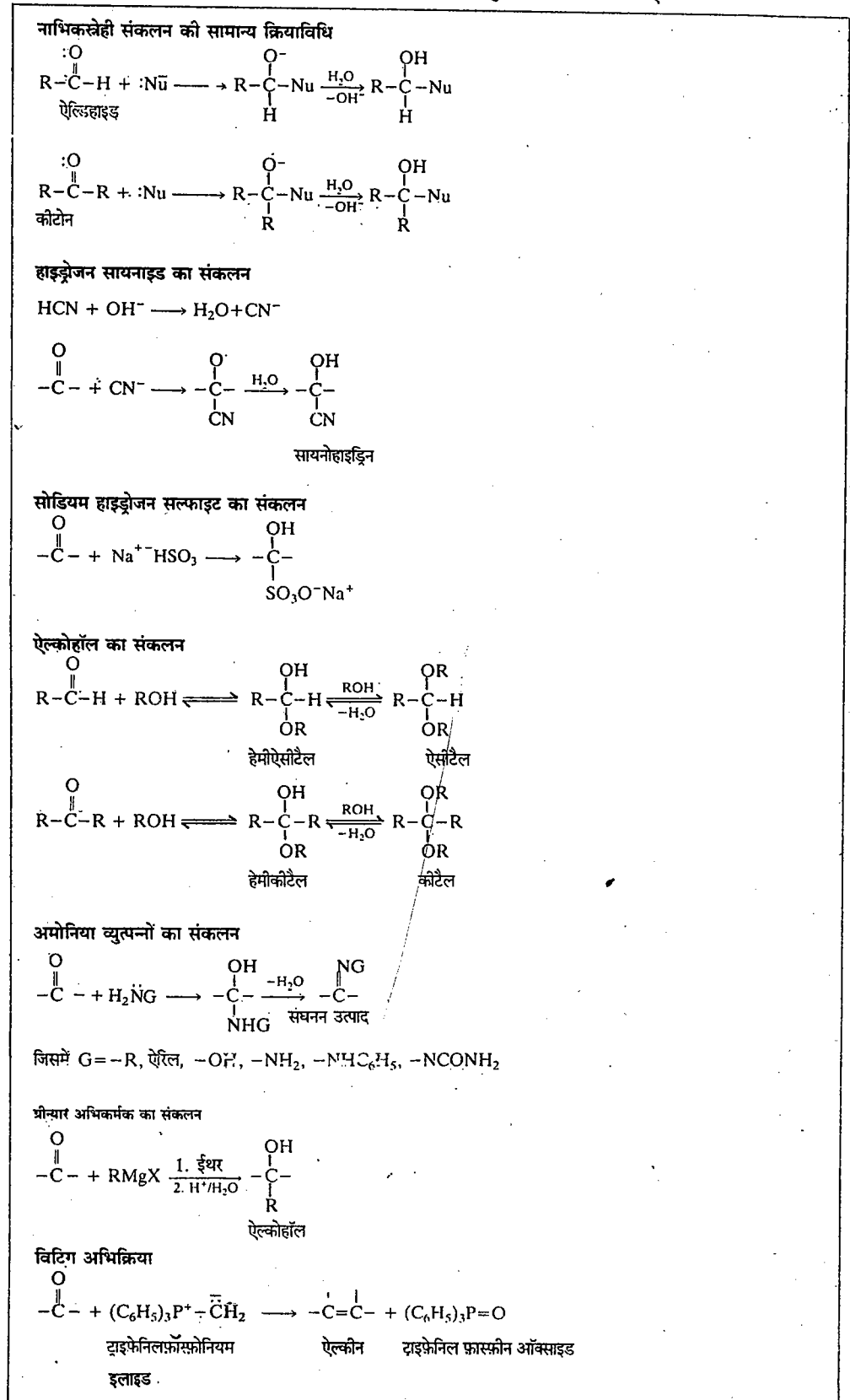
नाभिकस्नेही, Nu^- , में OH^- , OR^- , CN^- , NH_3 , H_2O , $\text{R}'\text{OH}$, NH_2OH , $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNH}_2$, RMgX , आदि हो सकता है।

जैसाकि ऊपर बताया जा चुका है, अम्ल-उत्प्रेरण से प्रोटॉनीकरण द्वारा और फलस्वरूप कार्बोनिल समूह के कार्बन परमाणु के धनात्मक स्वभाव में वृद्धि होने से, जल, ऐल्कीहॉल, अमोनिया आदि दुर्बल नाभिकस्नेही की अभिक्रिया आसानी से होती है।



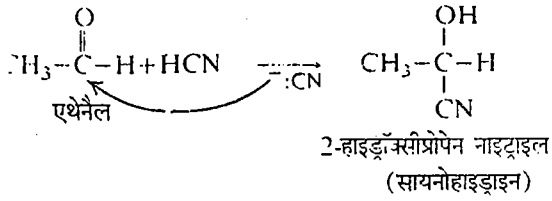
सारणी 14.4 में विभिन्न प्रकार की नाभिकस्त्रेही संकलन अभिक्रियाओं के लिए व्यापक समीकरण दिए गए हैं।

सारणी 14.4 : ऐल्डिहाइडों और कीटोनों की कुछ संकलन अभिक्रियाएँ

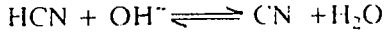


हाइड्रोजन सायनाइड का संकलन

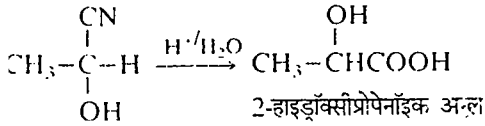
ऐल्डिहाइड और कीटोन, हाइड्रोजन सायनाइड के साथ अभिक्रिया कर सायनोहाइड्रिन बनाते हैं, उदाहरण के लिए,



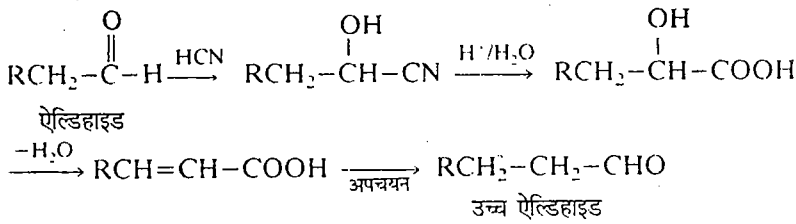
। अभिक्रियाएँ बहुत धीरे-धीरे होती हैं किन्तु क्षार मिलाने से उनकी गति बहुत बढ़ जाती है। इसका कारण यह है कि तार से सायनाइड आयनों की सांद्रता बढ़ जाती है।



सायनोहाइड्रिनो के जल-अपघटन से α -हाइड्रॉक्सी अम्ल प्राप्त होते हैं :



हाइड्रोजन सायनाइड संकलन अभिक्रिया का एक महत्वपूर्ण परिणाम यह निकलता है कि कार्बन श्रृंखला में एक अतिरिक्त कार्बन जुड़ जाता है। उदाहरण के लिए,



सोडियम हाइड्रोजन सल्फाइड का संकलन

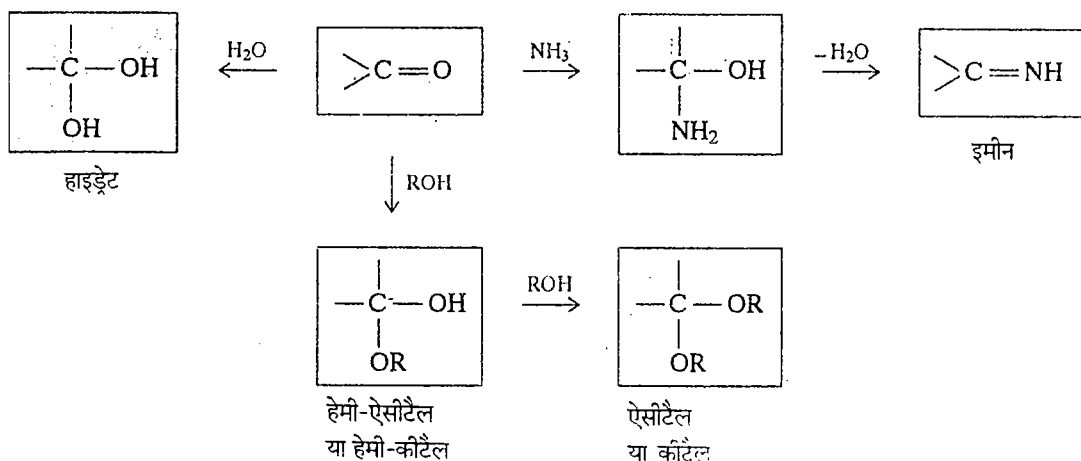
सोडियम हाइड्रोजन सल्फाइड (NaHSO₃) के साथ अभिक्रिया से हाइड्रोजन सल्फाइड योगोत्पाद प्राप्त होता है,



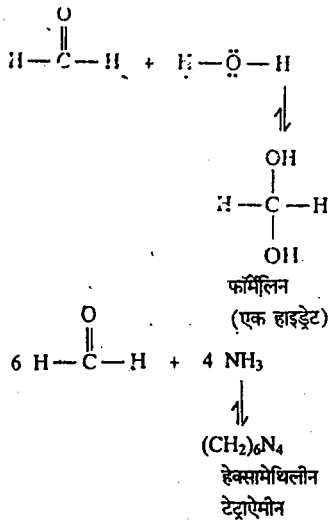
हाइड्रोजन सल्फाइड योगोत्पाद क्रिस्टलीय ठोस होते हैं। तनु अम्ल अथवा जलीय सोडियम कार्बोनेट के साथ गरम करने पर कार्बोनिल यौगिक पुनः उत्पन्न हो जाता है। इस अभिक्रिया का उपयोग प्रायः ऐल्डिहाइडों और कीटोनो के पृथक्करण और शोधन के लिए किया जाता है।

ऐल्कोहॉलों का संकलन

ऐल्डिहाइडों और कीटोनो की संयोजन अभिक्रियाओं में, लूइस क्षार जैसे जल, ऐल्कोहॉल, अमोनिया और उसके व्युत्पन्न नाभिकस्त्रेही का काम करते हैं। चित्र 14.5 में समग्र अभिक्रियाएँ संक्षेप में दी गई हैं।



मेथेनल उन थोड़े से कार्बोनिल यौगिकों में से है जो जल अमोनिया के साथ स्थायी यौगिक बनाते हैं :

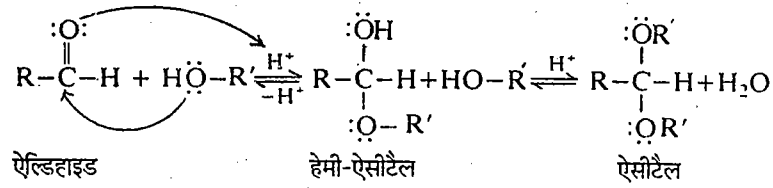


यह ध्यान देने योग्य है कि साम्यावस्थाएँ क्रमशः स्थायी हाइड्रेट, फॉर्मिलिन और हेक्सामेथिलीनटेट्रापैमीन का समर्थन करती हैं।

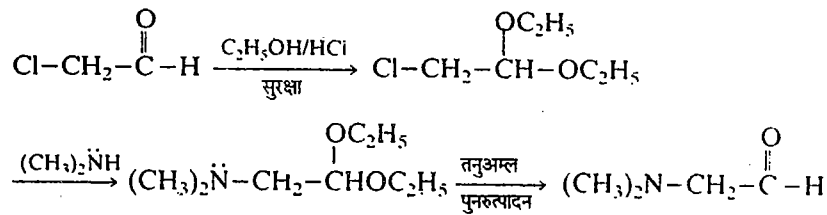
कई अभिक्रिया जिसमें दो अभिकारकों के परस्पर संकलन से जल का अणु अथवा किसी उदासीन पदार्थ का अणु पृथक् हो जाता है, संघनन अभिक्रिया कहलाती है।

ये अभिक्रियाएँ उत्क्रमणीय (reversible) हैं तथा जल और अमोनिया के संयोजन के लिए साम्यावस्था प्रतिकूल होती है। इसलिए सामान्यतः ऐल्डिहाइडों और कीटोनों में जल और अमोनिया के संकलन का कोई विशेष महत्व नहीं है।

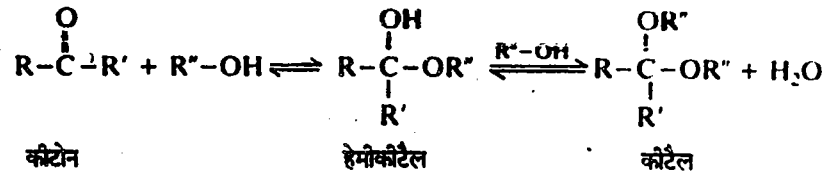
दूसरी ओर ऐल्कोहॉल, ऐल्डिहाइडों और कीटोनों के साथ पर्याप्त संकलन अभिक्रिया करते हैं। आइए, इन अभिक्रियाओं का कुछ विस्तार से अध्ययन करें, ऐल्डिहाइड पहले हेमीऐसीटैल बनाते हैं और ऐल्कोहॉल के अतिरिक्त तुल्य के साथ क्रिया कर ऐसीटैल बनाते हैं। ये सभी अभिक्रियाएँ लेशमात्र प्रबल अम्ल द्वारा उत्प्रेरित हो जाती हैं :



अन्य ईथरों की भाँति, ऐसीटैल उत्तम विलायक होते हैं। वे क्षारकों और ऑक्सीकारकों के प्रति स्थायी होते हैं किन्तु तनु अम्ल भी उनका विदलन कर देते हैं। इसकी क्रियाविधि ऐसीटैल निर्माण की क्रियाविधि के ठीक विपरीत है। ऐसीटैल के इस गुणधर्म का उपयोग संश्लेषण में कार्बोनिल को अभिक्रिया होने से रोकने में किया जाता है जबकि अणु में अन्यत्र संकलन अथवा प्रतिस्थापन अभिक्रिया की जाती है। अभिक्रिया के बाद ऐसीटैल के जल-अपघटन से पुनः ऐल्डिहाइड प्राप्त किया जाता है। नीचे दिए गए उदाहरण में संश्लेषण अभिक्रियाओं में इस प्रकार की सुरक्षा की उपयोगिता को स्पष्ट किया गया है।



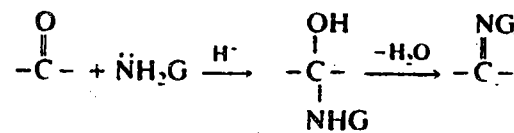
इसी प्रकार कीटोनों की ऐल्कोहॉलों के साथ अभिक्रिया से हेमीकीटैल प्राप्त होते हैं। इस से आगे अभिक्रियाओं में काफी कठिनाई से कीटैल प्राप्त होते हैं।



कीटैल का उपयोग भी कार्बोनिल समूहों की सुरक्षा के लिए किया जाता है।

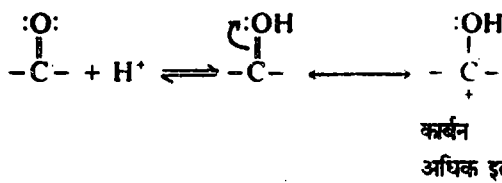
अमोनिया व्युत्पन्नों का संकलन

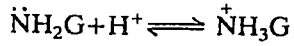
ऊपर बताया जा चुका है कि अमोनिया का संकलन एक उत्क्रमणीय अभिक्रिया है जिसमें प्रतिकूल साम्य होता है। किन्तु कुछ अमोनिया व्युत्पन्नों के कार्बोनिल यौगिकों के साथ संघनन अभिक्रिया होती है जिसमें आरंभिक संकलन के बाद निर्वलीकरण होता है जिससे कार्बन-नाइट्रोजन द्विआबंध प्राप्त होता है। नेट परिणाम में अन्य समूह द्वारा आंक्सीजन का प्रतिस्थापन होता है। सामान्य अभिक्रिया को संक्षेप में इस प्रकार लिखा जा सकता है :



G=अनेक समूह (सारणी 14.5)

ये अभिक्रियाएँ अम्लों द्वारा उत्प्रेरित होती हैं। कार्बोनिल यौगिकों के प्रोटॉनीकरण से नाभिकस्नेही के प्रति उनकी अभिक्रियाशीलता बढ़ जाती है जबकि अभिकर्मक के प्रोटॉनीकरण से $\ddot{\text{N}}_2\text{G}$ का नाभिकस्नेही गुण कम हो जाएगा।



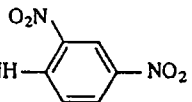
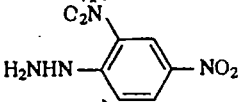
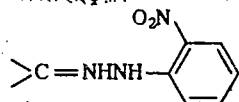


संयुग्मी अम्ल
नाइट्रोजन नाभिकस्नेही का
काम नहीं कर सकता है।

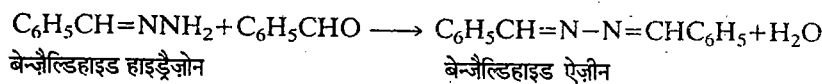
अभिक्रिया के लिए अनुकूलतम pH, $\overset{+}{\text{N}}\text{H}_2\text{G}$ में G की प्रकार पर निर्भर करता है। उसे इस प्रकार समंजित किया जातः है कि संपूर्ण $\overset{+}{\text{N}}\text{H}_2\text{G}$, $\overset{+}{\text{N}}\text{H}_3\text{G}$ में परिवर्तित न हो और साथ ही कार्बोनिल समूह की सक्रियता करने के लिए कार्बोनिल यौगिक के संयुग्मी अम्ल की पर्याप्त सांद्रता हो।

सारणी 14.5 में भिन्न-भिन्न G के साथ अभिकारकों के नाम, सामान्य संघनन उत्पाद और उनका वर्ग दिया गया है। इनमें से अनेक संघनन-उत्पाद क्रिस्टलीय ठोस होते हैं जिनका सुस्पष्ट गलनांक होता है। इसलिए उनका उपयोग पहचान करने के लिए प्रयुक्त ऐल्डिहाइड और कीटोन व्युत्पन्नों को बनाने के लिए किया जाता है।

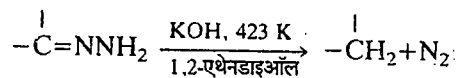
सारणी 14.5 : अमोनिया व्युत्पन्नो का संघनन

G	अमोनिया व्युत्पन्न	सामान्य संघनन	उत्पाद का वर्ग
(ऐल्किल/R/Ar ऐरिल)	$\text{RNH}_2/\text{ArNH}_2$ ऐमीन/ऐरोमैटिक ऐमीन	—C=NR/—C=NAr प्रतिस्थापित इमीन	इमीन (शिफ क्षारक)
-OH	NH_2OH हाइड्रॉक्सिल ऐमीन	—C=NOH ऑक्सिम	ऑक्सिम
-NH ₂	NH_2NH_2 हाइड्रैज़ोन	—C=NNH_2 हाइड्रैज़ोन	हाइड्रैज़ोन
-NHC ₆ H ₅	NHNHC_6H_5 फेनिल हाइड्रैज़ोन	$\text{—C=NHC}_6\text{H}_5$ फेनिल हाइड्रैज़ोन	प्रतिस्थापित हाइड्रैज़ोन
-NH- 	 2,4-डाइनाइट्रो फेनिल हाइड्रैज़ोन	 2,4-डाइनाइट्रो फेनिल हाइड्रैज़ोन	प्रतिस्थापित हाइड्रैज़ोन
-NHNHCONH ₂	$\text{NH}_2\text{NHCONH}_2$ सेमीकार्बेज़ाइड	—C=NNHCONH_2 सेमीकार्बेज़ोन	सेमीकार्बेज़ोन

कभी-कभी ऊपर बना हाइड्रैज़ोन, कार्बोनिल यौगिक के दूसरे अणु के साथ क्रिया कर ऐज़ोन बनाते हैं :



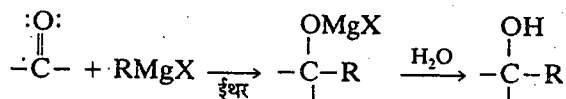
जब हाइड्रैज़ोनों को पोटैशियम हाइड्रॉक्साइड अथवा सोडियम एथॉक्साइड के साथ गरम किया जाता है तो ऐल्केन बनते हैं और नाइट्रोजन मुक्त होती है।



इस तरह हाइड्रैज़ोन के द्वारा कार्बोनिल समूह, मेथिलीन समूह में परिवर्तित हो जाता है। इस अभिक्रिया को **वोल्फ किशनर अभिक्रिया (Wolff Kishner reaction)** कहते हैं। उपर्युक्त अभिक्रिया में हाइड्रैज़ोनों के समान सेमीकार्बेज़ोनों का उपयोग भी किया जा सकता है।

ग्रीन्यार अभिकर्मकों का संकलन

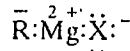
ऐल्डिहाइडों और कीटोनों में ग्रीन्यार-अभिकर्मकों के संकलन की सामान्य अभिक्रिया इस प्रकार है :



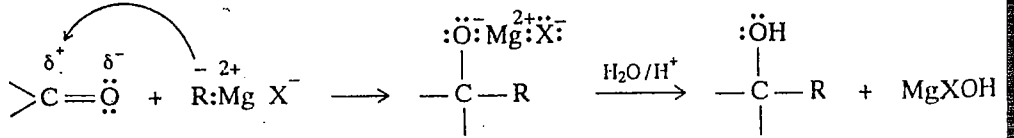
इस अभिक्रिया की चर्चा इकाई 11 में की गई थी। हमने यह भी बताया था कि मेथेनल (फॉर्मैल्डिहाइड) से प्राथमिक ऐल्कोहॉल, अन्य ऐल्डिहाइडों से द्वितीयक ऐल्कोहॉल और कीटोनों से तृतीयक ऐल्कोहॉल प्राप्त होते हैं। आइए, कार्बोनिल यौगिकों के साथ ग्रीन्यार अभिकर्मकों की अभिक्रिया की क्रियाविधि का अध्ययन करें।

अभिक्रिया की क्रियाविधि

ग्रीनियार अभिकर्मक में आवेश वितरण का विश्लेषण करने से हम पाते हैं कि मैग्नीशियम धनात्मक है, इसलिए अभिकर्मक का हाइड्रोकार्बन पात्र (R) ऋणात्मक होना चाहिए। इसलिए यह शक्तिशाली नाभिकसेही होगा।

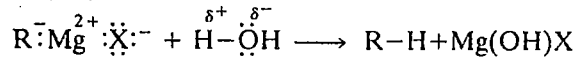


जब ग्रीनियार अभिकर्मक को ऐल्डिहाइड अथवा कीटोन के साथ मिलाया जाता है तो ऋणात्मक हाइड्रोकार्बन समूह शीघ्र धनात्मक कार्बोनिल कार्बन पर आक्रमण कर नए कार्बन-कार्बन आबंध के लिए दो इलेक्ट्रॉन देता है। π -इलेक्ट्रॉन ऑक्सीजन में विस्थापित हो जाते हैं जिससे ऐल्कोहॉल लवण बनता है जो जल और अम्ल के साथ उदासीन होकर ऐल्कोहॉल उत्पन्न करता है।



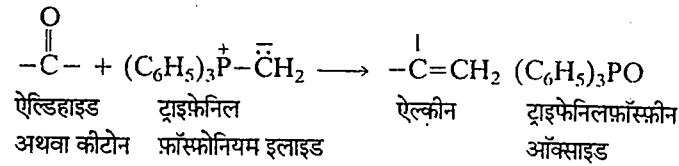
उल्लेखनीय है कि ग्रीनियार अभिकर्मक का हाइड्रोकार्बन भाग मुख्य रूप से कार्बन ऋणायन के रूप में काम करता है।

यही कारण है कि ग्रीनियार अभिक्रियाओं को शुष्क ईथर में करना चाहिए। लेशमात्र नमी भी अभिकर्मक को उदासीन बना देती है।



विटिंग अभिक्रिया (Witting reaction)

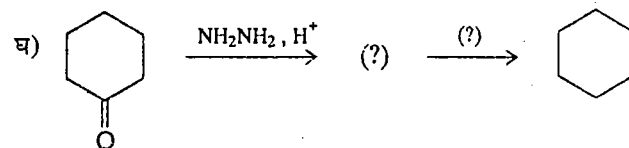
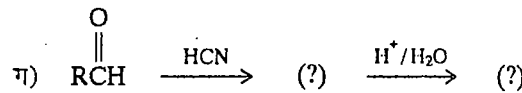
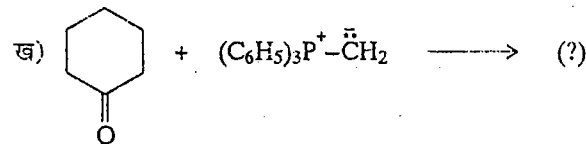
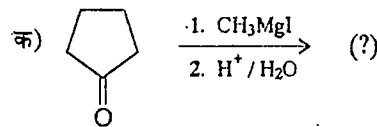
विटिंग अभिक्रिया, ऐल्कीनों के संश्लेषण की महत्वपूर्ण और उपयोगी विधि है। इसमें ऐल्डिहाइड अथवा कीटोन और फॉस्फोरस इलाइड (ylide) के परस्पर अभिक्रिया होती है।



इस अभिक्रिया में कार्बोनिल समूह का ऑक्सीजन, मेथिलीन समूह द्वारा प्रतिस्थापित होता है और ट्राइफेनिलफॉस्फीन-ऑक्साइड अन्य उत्पाद होता है। औद्योगिक संश्लेषण में विटिंग अभिक्रिया अत्यंत महत्वपूर्ण है। अधिकांश संश्लेषण विटामिन A, जिस अभिक्रिया-अनुक्रम द्वारा प्राप्त होता है उसमें विटिंग अभिक्रिया भी सम्मिलित है।

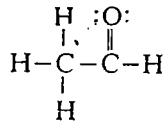
बोध प्रश्न 5

निम्नलिखित अभिक्रियाओं में से कौन-से उत्पाद प्राप्त होंगे?

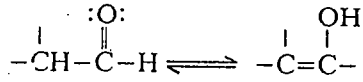


14.4.2 α -हाइड्रोजन की अभिक्रियाएं

कार्बोनिल समूह के ऐल्फा स्थिति में विद्यमान कार्बन परमाणु से संलग्न हाइड्रोजन परमाणुओं की अम्लता, कार्बोनिल यौगिकों का अन्य महत्वपूर्ण अभिलक्षण है। इन हाइड्रोजन परमाणुओं को α -हाइड्रोजन कहते हैं। इकाई 8 में ऐल्काइनों में C-H अम्लता के बारे में हम पढ़ चुके हैं। एथाइन की अपेक्षा प्रोपेनोन 100,000 गुना प्रबल अम्ल है। α -हाइड्रोजनों की अभिक्रियाशीलता के कारण ऐल्डिहाइड और कीटोन दो समावयवी रूपों, कीटो (keto) रूप और ईनॉल (enol) रूप के साय्य-मिश्रण के रूप पाए जाते हैं।



एथेनैल (ऐसीटेल्डिहाइड)
तीन α -हाइड्रोजन



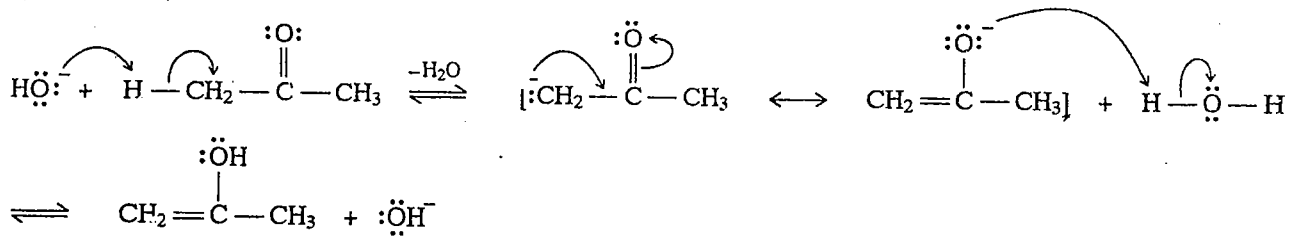
कीटो रूप

ईनॉल रूप

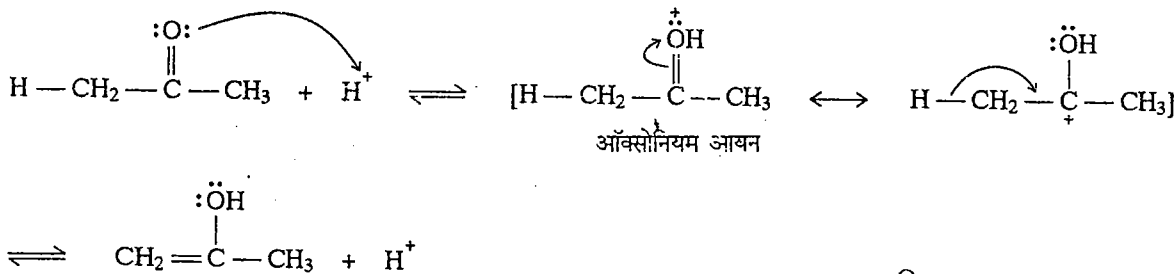
जैसाकि इकाई 5 में बताया गया है इस प्रकार की समावयवता को, जिसमें दो रूपों के परस्पर गतिक साम्य (dynamic equilibrium) होता है, **चलावयवता (tautomerism)** कहते हैं और ऐसे समावयवों को **चलावयव (tautomers)** कहते हैं। शुद्ध द्रव-अवस्था में अथवा उदासीन विलयनों में ईनॉल रूप अति अल्प मात्रा में पाया जाता है क्योंकि कीटो रूप की अपेक्षा ईनॉल रूप कम स्थायी होता है।

अम्ल और क्षारक दोनों ही ईनॉलीकरण की क्रिया को उत्प्रेरित करते हैं जैसाकि नीचे समीकरणों में दिखाया गया है :

क्षारक-उत्प्रेरित ईनॉलीकरण



अम्ल-उत्प्रेरित ईनॉलीकरण

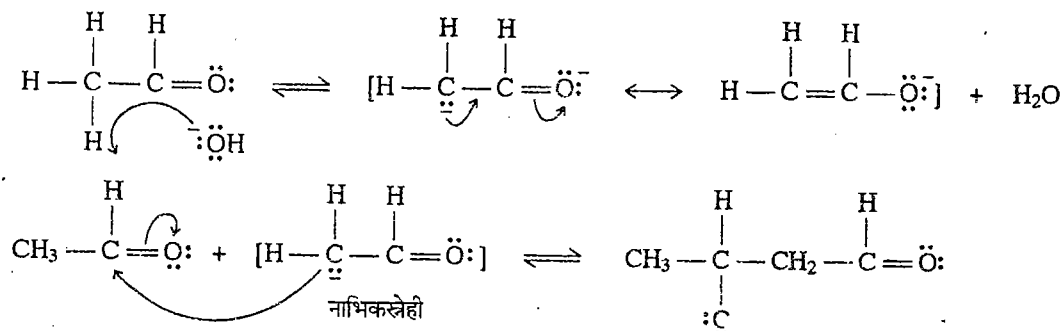
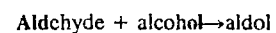


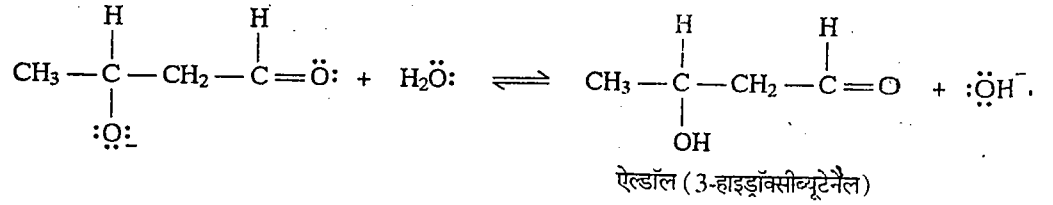
प्रबल अम्लों के आयनीकरण से दुर्बल संयुग्मित क्षारक उत्पन्न होते हैं। प्रोपेनोन के आयनीकरण से $\text{:CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$ उत्पन्न होता है जिसमें ऋण आवेश विस्थानीकृत हो जाता है। इसलिए वह एक दुर्बल क्षारक है। दूसरी ओर CH_4 के आयनीकरण से :CH_3 प्राप्त होता है जो अत्यंत प्रबल क्षारक है इसलिए CH_4 अत्यंत दुर्बल अम्ल है। CH_4 यहाँ तक कि एथाइन की अपेक्षा प्रोपेनोन की अधिक अम्लता का कारण अनुनाद द्वारा ऋणायन का स्थायीकरण है। अब हम कार्बोनिल यौगिकों की इन अभिक्रियाओं पर विचार करेंगे जिनमें α -हाइड्रोजन शामिल होते हैं।

ऐल्डॉल संघनन (Aldol Condensation)

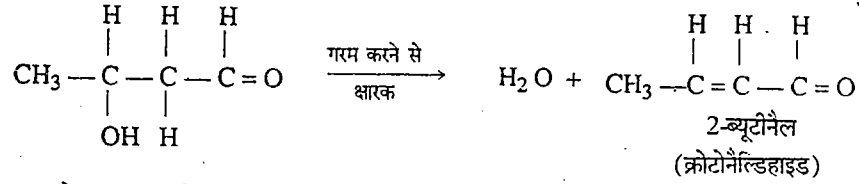
जब ईनॉलेट आयन ऐल्डिहाइड अथवा कीटोन के अन्य अणु के साथ संयुक्त होता है तो इस अभिक्रिया को **ऐल्डॉल संघनन (aldol condensation)** कहते हैं। यह अभिक्रिया क्षारक उत्प्रेरित अथवा अम्ल उत्प्रेरित होती है। किसी क्षारक उत्प्रेरक की उपस्थिति में एथेनॉल के दो अणुओं के स्व-संघनन (self condensation) को प्रदर्शित करने वाले ऐल्डॉल संघनन का उदाहरण नीचे दिया गया है :

ऐल्डॉल, ऐल्डिहाइड और ऐल्कोहॉल का संयुक्त शब्द है।

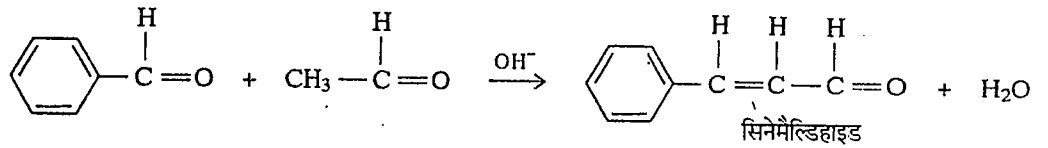




अधिक उग्र अवस्थाओं में ऐल्डॉल में से जल के निकल जाने से α, β -असंतृप्त कार्बोनिल यौगिक प्राप्त होता है।

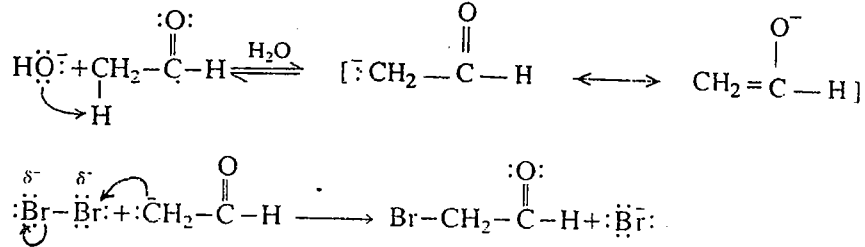


α -हाइड्रोजन युक्त कीटोन की ऐल्डॉल प्रकार का संघनन कर सकते हैं। जिन ऐल्डिहाइडों में α -हाइड्रोजन नहीं होते हैं वे α -हाइड्रोजन युक्त दूसरे ऐल्डिहाइडों के साथ मिश्रित ऐल्डॉल संघनन करते हैं। इसके लिए वे कार्बनणायनग्राही (acceptor) की भाँति क्रिया करते हैं। उदाहरण के लिए बेन्ज़ैल्डिहाइड, ऐसीटैल्डिहाइड के साथ क्रिया कर सिनेमैल्डिहाइड बनाता है। यह एक α, β -असंतृप्त ऐरोमैटिक ऐल्डिहाइड है जिसका उपयोग सुसुचि कर्मक (flavouring agent) के रूप में होता है।



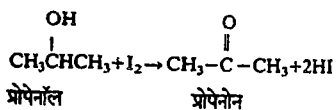
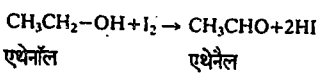
हैलाफॉर्म अभिक्रिया (Haloform reaction)

किसी क्षार की उपस्थिति में α -हाइड्रोजन युक्त कार्बोनिल यौगिकों का हैलोजनों-क्लोरीन, ब्रोमीन अथवा आयोडीन के साथ उपचार करने से हैलोजनीकरण होता है, जैसे —



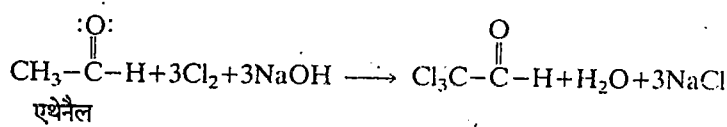
ऐसा कोई भी यौगिक हैलोफॉर्म परीक्षण देता है जिसमें $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\text{C}}-$ समूह से अथवा ऐसा कोई समूह हो जो विहाइड्रोजनीकरण पर

$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\text{C}}-$ समूह उत्पन्न करे। एथेनॉल के उदाहरण में विहाइड्रोजनीकरण से एथेनॉल प्राप्त होता है और 2-प्रोपेनॉल तथा प्रोपेनोन दोनों के मामले हैलोफॉर्म अभिक्रिया होती है।

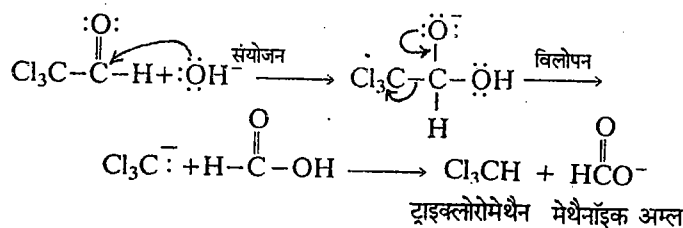


इस प्रकार के हैलोजनीकरण से बहुहैलोजन उत्पाद प्राप्त होते हैं। इसके अतिरिक्त जय क्लोरीन, ब्रोमीन, अथवा आयोडीन के क्षारीय विलयन के साथ एथेनॉल अथवा मेथिलकीटोन को गरम किया जाता है तो क्रमशः ट्राइक्लोरोमेथेन (क्लोरोफॉर्म) अथवा ट्राइआयोडोमेथेन (आयोडोफॉर्म) प्राप्त होता है। इस अभिक्रिया को हैलोफॉर्म अभिक्रिया कहते हैं जो दो चरणों में होती है:

चरण 1 : हैलोजनीकरण

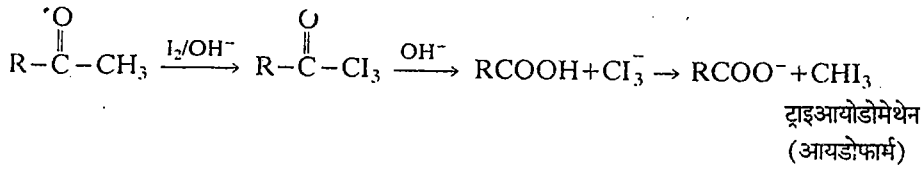


चरण 2 :



पहले चरण में इनाॅलेट आयन द्वारा बहुहैलोजनीकरण होता है। दूसरे चरण में संकलन विलोपन क्रियाविधि से क्षारक द्वारा ध्रुवित आवंध, $\text{Cl}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{H}$ का विदलन होता है। हैलोफॉर्म अभिक्रिया न केवल हैलोफॉर्मों को बनाने में

उपयोगी है बल्कि बताए गए समूहों की उपस्थिति ज्ञात करने का परीक्षण भी है। जिस यौगिक की जाँच करनी हो उसके जलीय क्षारीय विलयन में आयोडीन विलयन मिलाया जाता है। सकारात्मक अभिक्रिया में ट्राइआयोडोमेथेन (आयोडोफार्म), CHI_3 प्राप्त होगा जो चटके पीले रंग का ठोस होता है। उसे स्पष्ट तीक्ष्ण गंध और गलनांक द्वारा पहचाना जा सकता है। ट्राइक्लोरोमेथेन और ट्राइब्रोमोमेथेन द्रव हैं।



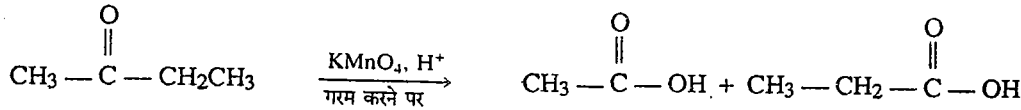
बोध प्रश्न 6

एक कार्बोनिल यौगिक आयोडीन और सोडियम कार्बोनेट के साथ उपचार करने पर आयोडोफार्म नहीं बनाता है। वह यौगिक है :

- क) एथेनल
- ख) प्रोपेनोन
- ग) बेंजिलिडहाइड
- घ) फेनिलएथेनोन

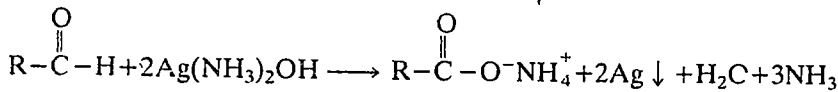
14.4.3 ऑक्सीकरण

ऐल्डिहाइडों का ऑक्सीकरण बहुत आसानी से हो जाता है और सबसे मंद ऑक्सीकारक भी उन्हें उम्लों में परिवर्तित कर देते हैं। दूसरी ओर कीटोन, ऑक्सीकरण का पर्याप्त प्रतिरोध करते हैं। यदि कीटोनों का ऑक्सीकरण तीव्र ऑक्सीकारकों और ऊष्मा द्वारा बलपूर्वक किया जाय तो कार्बन-कार्बन आबंधों के विदलन से अम्ल प्राप्त हैं।

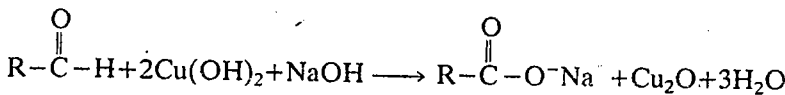


ऐल्डिहाइडों का ऑक्सीकरण आसानी से हो जाता है और कीटोनों का कठिनाई से। अतः ऐल्डिहाइडों और कीटोनों में भेद करने की यह सरल विधि है। इस कार्य के लिए, मंद ऑक्सीकारकों का उपयोग किया जाता है। ऐल्डिहाइड समूह की उपस्थिति ज्ञात करने के लिए आमतौर पर तीन अभिकर्मकों का प्रयोग किया जाता है। वे हैं: (1) टॉलेन अभिकर्मक (Tollen's reagent) जो सिल्वर ऑक्साइड का अमोनियामय विलयन, $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{OH}$; (2) फेलिंग विलयन (Felling's solution), जो क्यूप्रिक आयन का सोडियम पोटैशियम टारट्रेट के साथ संकुलित क्षारीय विलयन है और (3) बेनेडिक्ट विलयन, (Benedict's solution) जो क्यूप्रिक आयन का सोडियम सिट्रेट के साथ संकुलित क्षारीय विलयन है।

जब ऐल्डिहाइड के ऑक्सीकरण के लिए टॉलेन अभिकर्मक का प्रयोग किया जाता है तो सिल्वर आयन, धात्विक रूप में अपचित हो जाता है और यदि अभिक्रिया स्वच्छ परख नली में की जाए तो रजत दर्पण (silver mirror) प्राप्त होता है।



यदि ऐल्डिहाइड के ऑक्सीकरण के लिए फेलिंग और बेनेडिक्ट विलयन का उपयोग किया जाय तो संकुलित गहरा नीला क्यूप्रिक आयन के अपचयन से लाल क्यूप्रस ऑक्साइड प्राप्त होता है।

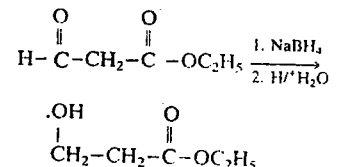


ऐरोमैटिक ऐल्डिहाइड टॉलेन अभिकर्मक के साथ क्रिया करते हैं किन्तु फेलिंग विलयन अथवा बेनेडिक्ट विलयन के साथ नहीं करते। इस तरह दो प्रकार के अभिकर्मकों के बीच अभिक्रियाशीलता में इस अंतर के द्वारा ऐलिफैटिक और ऐरोमैटिक ऐल्डिहाइडों में भेद किया जा सकता है।

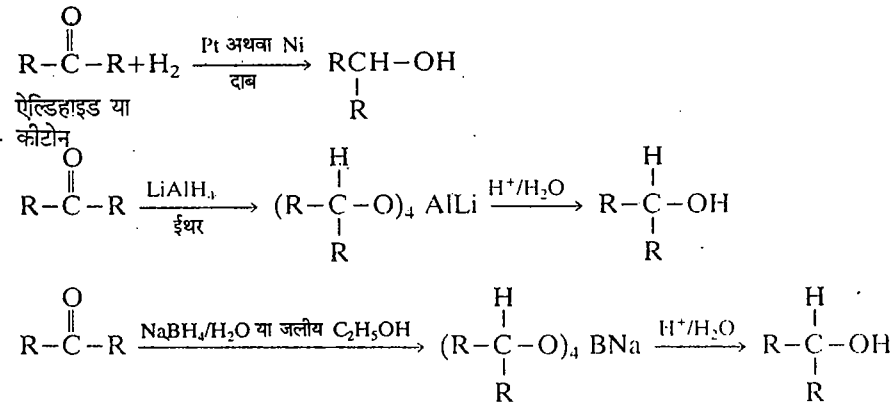
14.4.4 अपचयन

ऐल्डिहाइडों और कीटोनों दोनों का अपचयन हो सकता है किन्तु उत्तम उत्पाद, अपचयन के लिए प्रयुक्त अभिकर्मक पर निर्भर करता है। उत्प्रेरकी हाइड्रोजनीकरण अथवा विलेय धातुओं (उदाहरण के लिए सोडियम और ऐल्कोहॉल) अथवा

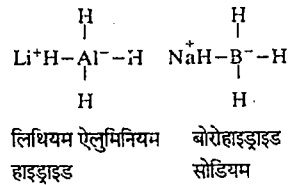
LiAlH_4 की अपेक्षा सोडियम बोरोहाइड्राइड अधिक मंद अपचायक है। NaBH_4 , ऐल्डिहाइडों और कीटोनों का शीघ्र अपचयन कर देता है किन्तु एस्टरों का अपचयन धीरे-धीरे करता है। इसलिए NaBH_4 से ऐल्डिहाइड अथवा कीटोन कार्बोनिल समूह का वरणात्मक अपचयन किया जा सकता है। उदाहरण के लिए



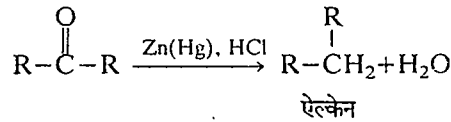
धात्विक हाइड्राइडों (लीथियम ऐलुमिनियम हाइड्राइड अथवा सोडियम बोरोहाइड्राइड) द्वारा अपचयन से ऐल्कोहॉल प्राप्त होते हैं। ऐल्डिहाइडों से प्राथमिक ऐल्कोहॉल तथा कीटोनों से द्वितीयक ऐल्कोहॉल प्राप्त होते हैं।



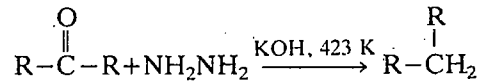
लीथियम ऐलुमिनियम हाइड्राइड (LiAlH₄) और सोडियम बोरोहाइड्राइड (NaBH₄) में हाइड्रोजन ऋण आवेशित (H^{δ-}) होता है तथा अन्य क्षारकों की भाँति कार्बोनिल समूह के कार्बन के साथ संयुक्त हो सकता है।



जब कार्बोनिल यौगिकों को जिंक अमलगम और हाइड्रोक्लोरिक अम्ल के साथ अपचित किया जाता है तो ऐल्केन प्राप्त होते हैं। इस अभिक्रिया को क्लीमेंसन अपचयन (Clemmensen reduction) कहते हैं।

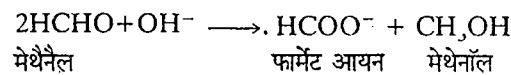


अम्ल-संवेदी कीटोन के लिए क्लीमेंसन अपचयन की वैकल्पिक विधि वॉल्फ किशनेर अपचयन (Wolff Kishner reduction) है। जैसाकि पहले बताया जा चुका है। उसमें हाइड्रैज़िन (NH₂NH₂) और पोटैशियम हाइड्रॉक्साइड का प्रयोग किया जाता है। इसमें 1,2-एथेनडाइऑल (ग्लाइकोल) विलायक के रूप में प्रयुक्त होता है।

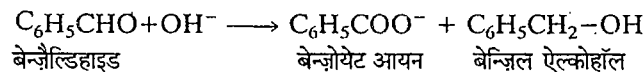


14.4.5 मेथेनैल की विशिष्ट अभिक्रियाएँ

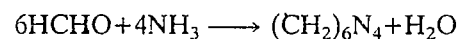
मेथेनैल (फार्मैल्डिहाइड) कार्बोनिल यौगिकों की अनेक सामान्य अभिक्रियाएँ करता है किन्तु उसमें α-हाइड्रोजन न होने के कारण वह ऐसी अभिक्रियाएँ नहीं करता है। जिनमें कार्बोनिल समूह के α-स्थिति में विद्यमान हाइड्रोजन शामिल रहते हैं। इस प्रकार वह श्राक उत्प्रेरित स्व-संघनन नहीं करता है। जलीय सोडियम अथवा पोटैशियम हाइड्रॉक्साइड के साथ उपचार से वह मेथेनॉल और फार्मेट आयन बनाता है। इस अभिक्रिया को कैनिज़ारो अभिक्रिया (Cannizzaro reaction) कहते हैं



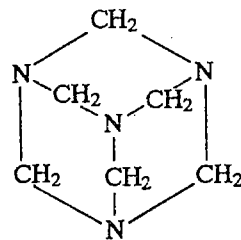
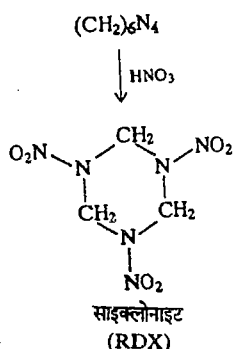
बेन्ज़ैल्डिहाइड में कोई α-हाइड्रोजन नहीं होता है और वह भी कैनिज़ारो अभिक्रिया करता है, उदाहरण के लिए,



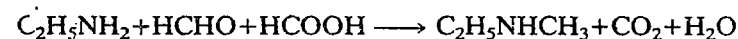
अमोनिया के साथ मेथेनैल के उपचार से हैक्सामेथिलीन टेट्रामीन प्राप्त होता है।



हेक्सामेथिलीनटेट्राऐमीन को यूट्रोपिन भी कहते हैं। उसकी निम्नलिखित चक्रीय संरचना होती है।



मेथेनैल का उपयोग मेथिलेन कारक के रूप में किया जाता है।



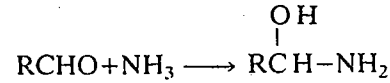
14.4.6 ऐल्डहाइडों की विशिष्ट अभिक्रियाएँ

इस उपभाग में उन अभिक्रियाओं पर विचार किया जाएगा जो केवल ऐल्डहाइड करते हैं, कीटोन नहीं करते। ऐल्डहाइडों द्वारा शिफ अभिकर्मक (Schiff's reagent) का मैजेटा रंग पुनः प्राप्त हो जाता है। शिफ अभिकर्मक, जलीय रोजेनिलीन हाइड्रोक्लोराइड विलयन है जिसका मैजेटा रंग सल्फर डाइऑक्साइड द्वारा लुप्त कर दिया जाता है।

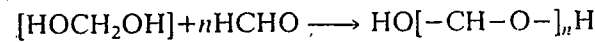
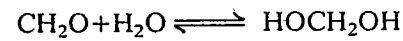
जैसाकि पहले बताया जा चुका है, ऐल्डहाइड आसानी से ऑक्सीकृत हो जाते हैं इसलिए वे टॉलेन अभिकर्मक को रजत धातु में तथा फेलिंग और बेनेडिक्ट विलयनों को क्यूप्रस ऑक्साइड में अपचित कर देते हैं।

मेथेनैल को छोड़कर अन्य ऐल्डहाइडों को सांद्र सोडियम हाइड्रॉक्साइड विलयन के साथ हल्का गरम करने से बार-बार ऐल्डॉन संघनन होता है जिसके साथ-साथ निर्जलीकरण भी होता है। इससे अनिश्चित संरचना के बहुल की उत्पाद प्राप्त होते हैं जो श्यान (viscous) अथवा रेजिनी होते हैं।

मेथेनैल के अतिरिक्त अन्य ऐल्डहाइड अमोनिया के साथ अभिक्रिया कर ऐल्डहाइड अमोनिया बनाते हैं :

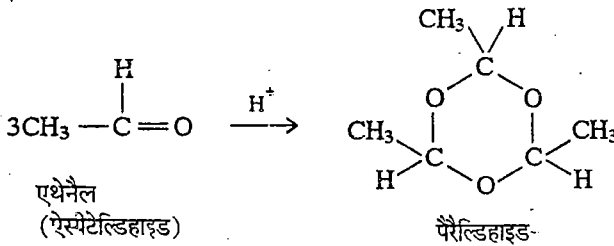


मेथेनैल और एथेनैल का शीघ्र बहुलकन हो जाता है जबकि प्रोपेनोन का नहीं होता है। मेथेनैल (फॉर्मैल्डहाइड) के बहुलक को पैराफॉर्मैल्डहाइड $\text{HO}(\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ कहते हैं जिसमें n का औसत मान 30 है। पैराफॉर्मैल्डहाइड एक अक्रिस्टलीय सफेद ठोस है जिसे समानोत दाब पर फॉर्मैलिन (मेथेनैल (फॉर्मैल्डहाइड) का 37-40% जलीय विलयन) के मंद वाष्पन से बनाया जाता है।



गरम करके पैराफॉर्मैल्डहाइड का विबहुलकन किया जा सकता है। ठोस से गैसीय अवस्था में आसानी से परिवर्तित हो सकने के कारण मेथेनैल का भंडारण एवं उपयोग इस अवस्था सुगमतापूर्वक किया जा सकता है।

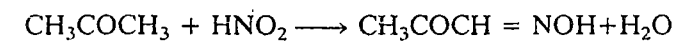
एथेनैल (ऐसीटैल्डहाइड) का कम ताप पर अम्ल के साथ उपचार करने से चक्रीय त्रिलक प्राप्त होता है जिसे पैरैल्डहाइड कहते हैं (क्वथनांक 398 K)। पैरैल्डहाइड को हल्का गरम करने से उसका विबहुलकन हो जाता है और एथेनैल (ऐसीटैल्डहाइड) पुनः प्राप्त हो जाता है। पैरैल्डहाइड के रूप में मेथेनैल की भांति एथेनैल का भी आसानी से भंडारण किया जा सकता है।



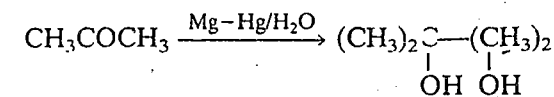
अंत में आगामी उपभाग में हम उन अभिक्रियाओं के बारे में पढ़ेंगे जिन्हें केवल कीटोन करते हैं, ऐल्डहाइड नहीं।

14.4.7 कीटोनों की विशिष्ट अभिक्रियाएँ

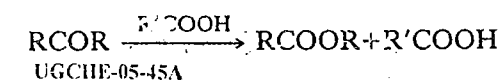
कीटोनों की अमोनिया के साथ अभिक्रिया से संकुल संघनन उत्पाद बनते हैं। कीटोनों का नाइट्रस अम्ल के साथ उपचार करने से ऑक्सीमीनों व्युत्पन्न प्राप्त होते हैं, उदाहरण के लिए,



कीटोनों का मैग्नेशियम के साथ अपचयन करने से द्विलक (dimers) प्राप्त होते हैं। इस प्रकार प्रोपेनोन (ऐसीटोन) से पिनाकोल प्राप्त होता है।



कीटोनों का पराम्लों के साथ उपचार करने से एस्टर प्राप्त होते हैं। इस अभिक्रिया को बेयर विलिगर ऑक्सीकरण (Baeyer-Villiger oxidation) कहते हैं :

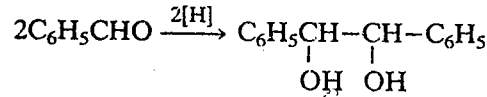


14.5 ऐरोमैटिक ऐल्डिहाइडों और कीटोनों की अभिक्रियाएँ

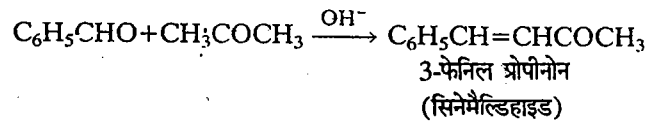
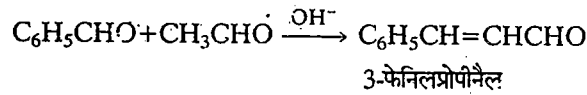
उपभाग 14.4 में बताया गया था कि संकलन-अभिक्रियाओं में ऐलिफैटिक कार्बोनिल यौगिकों की अपेक्षा ऐरोमैटिक कार्बोनिल यौगिक कम अभिक्रियाशील होते हैं। इस अभिक्रियाशीलता की कमी का कारण भी बताया जा चुका है। अब हम इस वर्ग के दो प्रमुख सदस्यों, बेन्ज़ैल्डिहाइड और फेनिलएथेनोन (ऐसीटोफोनोन) के रसायन की कुछ विस्तारपूर्वक चर्चा करेंगे।

14.5.1 बेन्ज़ैल्डिहाइड

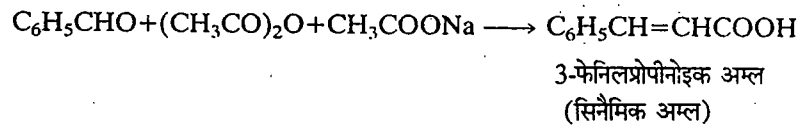
बेन्ज़ैल्डिहाइड, ऐल्डिहाइडों की ऊपर वर्णित अनेक सामान्य अभिक्रियाएँ करता है। किन्तु वह फेलिंग विलयन का अपचयन नहीं करता है। जस्ता और हाइड्रोक्लोरिक अम्ल अथवा सोडियम अमलगम के साथ उसके अपचायी द्वितयन (reductive dimerisation) से हाइड्रोबेन्ज़ोइन प्राप्त होता है :



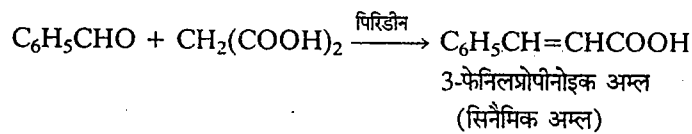
हम पढ़ चुके हैं कि क्षार की उपस्थिति में बेन्ज़ैल्डिहाइड का उन ऐल्डिहाइडों और कीटोनों के साथ मिश्रित ऐल्डॉल संघनन होता है जिनमें α -हाइड्रोजन होता है जिसके फलस्वरूप α - β -असंतृप्त कार्बोनिल यौगिक प्राप्त होते हैं। इस अभिक्रिया को **क्लेजर अभिक्रिया** (Claisen reaction) भी कहते हैं :



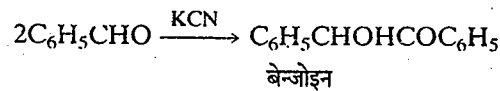
बेन्ज़ैल्डिहाइड का एथेनाइक ऐनहाइड्राइड और सोडियम एथेनोएट के साथ उपचार करने से 3-फेनिलप्रोपीनोइक अम्ल (सिनेमिक अम्ल) प्राप्त होता है। इस संघनन को **पर्किन अभिक्रिया** (Perkin reaction) कहते हैं।



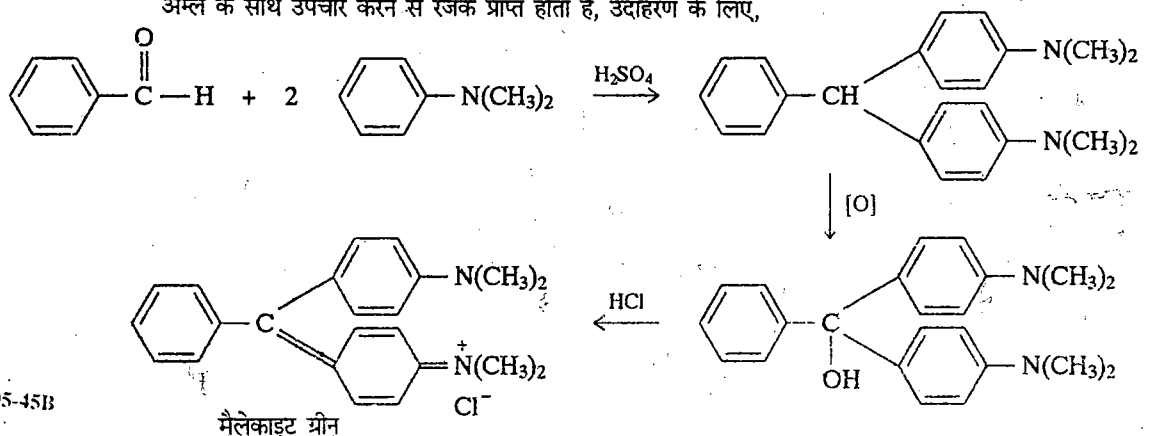
बेन्ज़ैल्डिहाइड पिरिडीन की उपस्थिति में प्रोपेनडाइऑइक अम्ल (मेलोनिक अम्ल) के साथ 3-फेनिलप्रोपीनोइक अम्ल बनाता है। इस अभिक्रिया को **नोवेनेजेल अभिक्रिया** (Knoevenagel reaction) कहते हैं।



बेन्ज़ैल्डिहाइड का जलीय एथेनोलिक पोटैशियम सायनाइड के साथ पश्चवाह करने से बेन्ज़ोइन प्राप्त होता है। इसे **बेन्ज़ोइन संघनन** (Benzoin Condensation) कहते हैं।



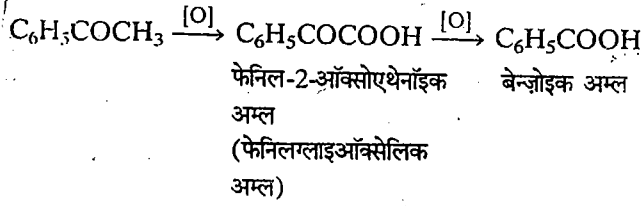
बेन्ज़ैल्डिहाइड का H_2SO_4 अथवा ZnCl_2 जैसे निर्जलीकारकों की उपस्थिति में फीनाॅल या तृतीयक ऐरोमैटिक ऐमीनों के साथ संघनन से ट्राइफेनिल व्युत्पन्न प्राप्त होते हैं। लेड डाइऑक्साइड के साथ ऑक्सीकरण करने के बाद हाइड्रोक्लोरिक अम्ल के साथ उपचार करने से रंजक प्राप्त होता है, उदाहरण के लिए,



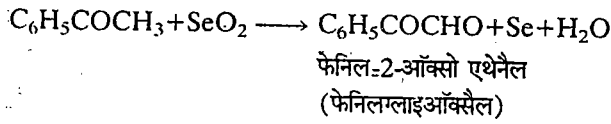
14.5.2 फेनिलएथेनोन

फेनिलएथेनोन (ऐसीटोफ्रीनोन), कीटोनों की विशिष्ट अभिक्रियाएँ करता है। उदाहरण के लिए, सोडियम और एथेनॉल के साथ अपचयन से फेनिलएथेनॉल प्राप्त होता है और क्लोमेन्सन अपचयन से एथिल बेन्ज़ीन प्राप्त होता है।

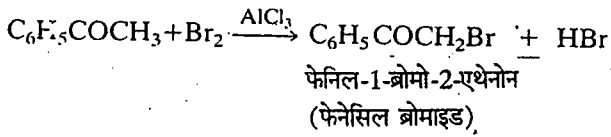
ठंडे पोटैशियम परमैंगनेट द्वारा इसके ऑक्सीकरण से फेनिल-2-ऑक्सोएथेनॉइक अम्ल (फेनिल ग्लाइऑक्सेलिक अम्ल) प्राप्त हो सकता है। इसके आगे ऑक्सीकरण से बेन्ज़ोइक अम्ल प्राप्त होता है।



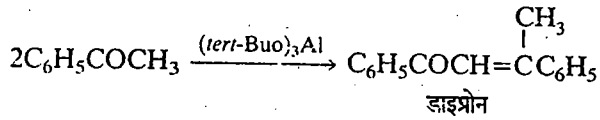
सिलिनियम डाइऑक्साइड के साथ ऑक्सीकरण से फेनिल-2-ऑक्सोएथेनैल (फेनिलग्लाइऑक्सेल) प्राप्त होता है।



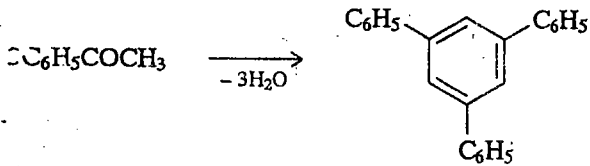
273 K पर ऐलुमिनियम क्लोराइड की उपस्थिति में ईथर में घुली ब्रोमीन के साथ उपचार से फेनिल-1-ब्रोमो-2-एथेनोन (फेनेसिल ब्रोमाइड) प्राप्त होता है :



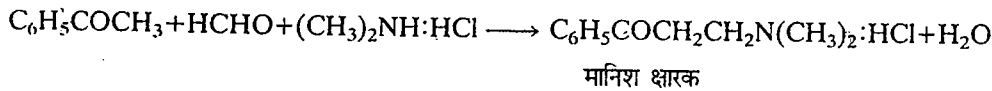
ऐलुमिनियम तृतीयक ब्यूटॉक्साइड की उपस्थिति में फेनिलएथेनोन के दो अणु संघनित होकर डाइप्रोन बनाते हैं :



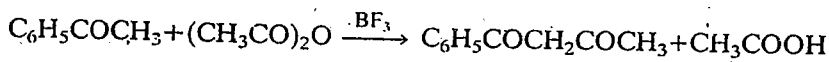
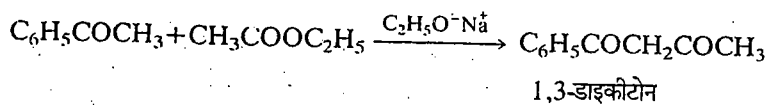
हाइड्रोक्लोरिक अम्ल की उपस्थिति में संघनन से 1,3,5-ट्राइफेनिलबेन्ज़ीन प्राप्त होता है



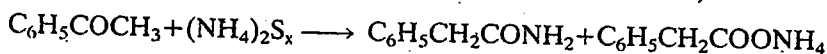
मेथेनैल और अमोनिया के साथ अथवा हाइड्रोक्लोराइड के रूप में प्राथमिक अथवा द्वितीयक ऐमीन के साथ फेनिलएथेनोने की अभिक्रिया से कीटोऐमीन प्राप्त होते हैं जिन्हें मानिश क्षारक (Mannich base) कहते हैं। इस अभिक्रिया को मानिश अभिक्रिया (Mannich reaction) कहते हैं। उदाहरण के लिए



फेनिलएथेनोन का सोडियम एथाॅक्साइड की उपस्थिति में एथिल एथेनोएट के साथ संघनन से अथवा बोरोन ट्राइफ्लूओराइड की उपस्थिति में एथेनोइक ऐनहाइड्राइड के साथ संघनन से 1,3-डाइकीटोन प्राप्त होते हैं :



फेनिलएथेनोन को जलीय पीले अमोनियम पॉलिसल्फाइड के साथ गरम करने पर फेनिलएथेनैमाइड और अमोनियम फेनिलएथेनोएट प्राप्त होते हैं विल्जेरोट अभिक्रिया (Willgerodt reaction)।



14.6 औद्योगिक उपयोग

संभवतः मेथेनैल ऐल्डिहाइड परिवार का सबसे अधिक महत्वपूर्ण सदस्य है। उसका औद्योगिक महत्व मुख्यतः इस बात पर निर्भर करता है कि वह फीनॉल और यूरिया के साथ सहबहुलकन से क्रमशः बैकेलाइट और यूरिया मेथेनैल रेज़िन बनाता है। मेथेनैल पृतिरोधी (antiseptic) और रोगाणुनाशी (disinfectant) भी है। फार्मैलिन के रूप में उसका उपयोग शारीरिक नमूनों के परिरक्षण, रजकों के निर्माण तथा जिलेटिन और केसीन में किया जाता है।

एथेनैल का उपयोग एथेनैल, एथेनाइक अम्ल, फीनॉलिक रेज़िन, सांश्लेषिक औषधियों और रबर त्वरकों को बनाने के लिए किया जाता है। इसके त्रिलग, पैरैल्डिहाइड (CH₃CHO)₃ का उपयोग चिकित्सा में संमोहक (hypnotic) के रूप में किया जाता है।

सहबहुलकन (Copolymerisation) वह अभिक्रिया है जिसमें दो या अधिक असमान एकलक परस्पर बहुलकित हो जाते हैं।

प्रोपेनोन का उपयोग सेलुलॉयड, लैकरों (lacquers) सेलुलोस ऐसीटेट, सेलुलोस नाइट्रेट तथा कार्बनिक यौगिकों के संश्लेषण में सल्फोनैल और कीटोन (CH₂=C=O) को बनाने में किया जाता है। अन्य कीटोनों का उपयोग रेज़िनों और सांश्लेषिक रब के विलायक के रूप में किया जाता है।

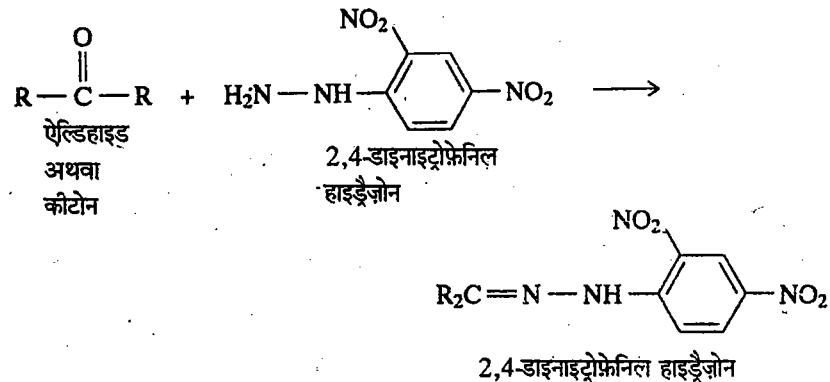
बेन्ज़ैल्डिहाइड का उपयोग सुगंधशाला (perfumery) में, रंजकों को बनाने में, सुरचिकर्मक (flavouring agent) के रूप में तथा α , β -असंतृप्त व्युत्पन्नों को बनाने में किया जाता है।

फेनिलएथेनोन (ऐसीटोफीनोन) का उपयोग सुगंधशाला में और संमोहक (हिप्नोन) के रूप में किया जाता है। इसका उपयोग फीनैसिल हैलाइडों, 1,3-डाइकीटोनों आदि अनेक कार्बनिक यौगिकों को बनाने में किया जाता है। जिनका संश्लेषण में इस्तेमाल होता है।

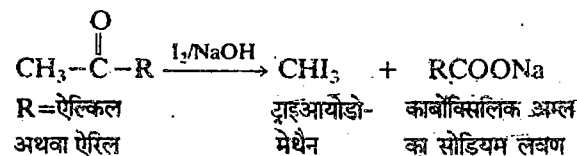
कुछ कीटनाशियों (insecticides) को कार्बोनिल यौगिकों के संघनन से बनाया जाता है। उदाहरण के लिए, डी.डी.टी. (इकाई 11) बनाने के लिए सान्द्र सल्फ्यूरिक अम्ल की उपस्थिति में ट्राइक्लोरोएथेनैल (क्लोरोल) को क्लोरोबेन्ज़ीन के साथ गरम किया जाता है।

14.7 प्रयोगशाला में पहचान

ऐल्डिहाइड और कीटोन दोनों, अम्लीय माध्यम में 2,4-डाइनाइट्रोफेनिल हाइड्रैज़ोन (DNP) के ऐल्कोहॉली विलयन के साथ गरम करने पर नारंगी लाल क्रिस्टलीय हाइड्रैज़ोन व्युत्पन्न बनाते हैं जिन्हें अभिलाक्षणिक गलनाकों से पहचाना जा सकता है।



ऐल्डिहाइड, टॉलेन अभिकर्मक और फेलिंग अथवा बेनेडिक्ट विलयनों का अपचयन कर देते हैं जबकि कीटोन नहीं करते। इन परीक्षणों द्वारा ऐल्डिहाइडों और कीटोनों में भेद किया जा सकता है। ग्लूकोस (एक ऐल्डिहाइड) को फेलिंग विलयन के साथ गरम करने पर लाल अवक्षेप प्राप्त होता है। यह परीक्षण गुणात्मक भी है और मात्रात्मक भी। इसका उपयोग मधुमेह के रोगियों के मूत्र में ग्लूकोज की मात्रा का आकलन करने के लिए किया जाता है। जैसाकि उपभाग 14.4.3 में बताया गया है एथेनैल और मेथिल कीटोनों की विशेषता यह है कि वे ट्राइआयोडोमेथेन (आयोडोफॉर्म) परीक्षण देते हैं।



परख नली अभिक्रियाओं द्वारा आप निम्नलिखित यौगिकों में भेद कैसे करेंगे?

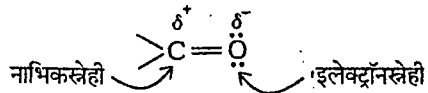
- क) बेन्ज़ैल्डिहाइड
ख) एथेनैल
ग) प्रोपेनोन

.....
.....
.....

14.8 सारांश

इस इकाई में हमने एल्डिहाइडों और कीटोनों के रसायन का वर्णन किया। इस विषय में हमने जो अध्ययन किया वह संक्षेप में इस प्रकार है :

- एल्डिहाइडों और कीटोनों में कार्बोनिल ($C=O$) समूह होता है जो बहुत अभिक्रियाशील होता है। कीटोनों को एल्डिहाइडों का ऐल्किल अथवा ऐरिल व्युत्पन्न माना जा सकता है।
- एल्डिहाइडों और कीटोनों को ऐल्कोहालों के ऑक्सीकरण अथवा विहाइड्रोजनीकरण से अथवा कार्बोक्सिलिक अम्लों के उत्प्रेरकी अपघटन से अथवा रोजेनमुन्ड विधि और स्टीफेन विधि द्वारा बनाया जाता है। फेनिलएथेनोन को बेन्ज़ीन के ऐसिलीकरण द्वारा बनाया जा सकता है (फ्रीडेल क्रॉफ्ट्स अभिक्रिया)।
- मेथेनैल को व्यापारिक मात्रा में मेथेनॉल के उत्प्रेरकी ऑक्सीकरण द्वारा बनाया जा सकता है। एथेनैल और प्रोपेनोन को औद्योगिक पैमाने पर ऐल्काइनों के जलयोजन से अथवा ऐल्कीनों के उत्प्रेरकी ऑक्सीकरण द्वारा बनाया जा सकता है। प्रोपेनोन को प्राकृतिक गैस के ऑक्सीकरण से और क्यूमीन के ऑक्सीकरण में उपोत्पाद के रूप में प्राप्त किया जाता है।
- बेन्ज़ैल्डिहाइड को व्यापारिक मात्रा में मेथिलबेन्ज़ीन (टॉलूईन) के ऑक्सीकरण और बेन्ज़ैलक्लोराइड के जल-अपघटन से बनाया जाता है। फेनिल एथेनोन (ऐसीटोफोनोन) को एथिलबेन्ज़ीन के उत्प्रेरकी ऑक्सीकरण द्वारा बनाया जाता है।
- एल्डिहाइडों और कीटोनों में $C=O$ समूह संकलन अभिक्रिया करता है। द्विध्रुव आघूर्ण होने के कारण नाभिकस्नेही कार्बोनिल कार्बन परमाणु पर संयुक्त होते हैं तथा इलेक्ट्रॉनस्नेही कार्बोनिल ऑक्सीकरण परमाणु पर।



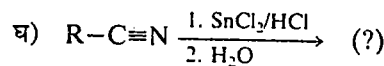
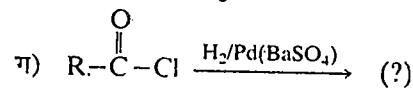
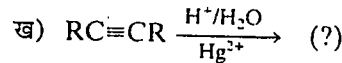
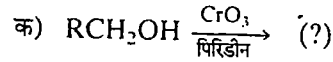
कार्बोनिल समूह पर HCN, NaHSO₃, ROH, अमोनिया व्युत्पन्न, RMgX आदि अनेक अभिकर्मक संयुक्त होकर संकलन उत्पाद बनाते हैं।

- कार्बोनिल यौगिकों की फ्रास्क्रोरस इलाइड के साथ अभिक्रिया से ऐल्कीन प्राप्त होते हैं (विटिंग अभिक्रिया)।
- जिन एल्डिहाइडों और कीटोनों में α -हाइड्रोजन होता है उनमें अम्ल अथवा क्षारक उत्प्रेरित ईनालीकरण, क्षारक उत्प्रेरित हैलोजनीकरण, हैलोफार्म अभिक्रिया और ऐल्डॉल संघनन आदि होते हैं।
- एल्डिहाइडों को कार्बोक्सिलिक अम्लों में ऑक्सीकृत किया जा सकता है। कीटोनों को, कार्बन-कार्बन आबंधों को विभाजित किए बिना ऑक्सीकृत नहीं किया जा सकता है। एल्डिहाइड अथवा कीटोन के कार्बोनिल समूह को उत्प्रेरकी हाइड्रोजनीकरण अथवा धात्विक हाइड्राइडों द्वारा ऐल्कोहालों में अपचित किया जा सकता है। उन्हें वोल्फ किरशर अपचयन अथवा क्लीमेन्सन अपचयन द्वारा ऐल्केनों में अपचित किया जा सकता है।
- मेथेनैल और बेन्ज़ैल्डिहाइड, जलीय NaOH के साथ क्रिया कर ऐल्कोहॉल और कार्बोक्सिलेट आयन का मिश्रण बनाते हैं। मेथेनैल की अमोनिया के साथ अभिक्रिया से हैक्सामेथिलीनटेट्राऐमीन प्राप्त होता है। मेथेनैल और एथेनैल का शीघ्र बहुलकन हो जाता है।
- HNO₂ के साथ कीटोन ऑक्सीमीनों व्युत्पन्न बनाते हैं। पर अम्लों के साथ ऑक्सीकरण से ऐस्टर और मैग्नीशियम अमलगम तथा जल के साथ पिनाकोल बनाते हैं।
- बेन्ज़ैल्डिहाइड के अपचायी द्वितयन से हाइड्रोबेन्ज़ोइन प्राप्त होता है। वह अन्य एल्डिहाइडों, कीटोनों, एथेनाइक ऐनहाइड्राइड और प्रोपेनडाइऑइक (मेलोनिक) अम्ल के साथ संघनन से α, β -असंतृप्त व्युत्पन्न बनाता है। CN⁻ की उपस्थिति में संघनन से बेन्ज़ोइन बनता है और जब बेन्ज़ैल्डिहाइड को ऐरोमैटिक एमीनों के साथ संघनित किया जाता है तो ट्राइफेनिलमेथेन व्युत्पन्न प्राप्त होते हैं।

- फेनिलएथेनोन का KMnO_4 अथवा SeO_2 द्वारा ऑक्सीकरण से क्रमशः फेनिल-2-ऑक्सोएथेनोइक अम्ल और फेनिल-2-ऑक्सोएथेनैल प्राप्त होते हैं। फेनिलएथेनोन, मेथेनैल और अमोनिया अथवा ऐमीनों की अभिक्रिया से मानिश क्षारक प्राप्त होते हैं।
- कार्बनिक यौगिकों में कार्बोनिल समूह की पहचान करने के लिए किस्टलीय 2,4-डाइनाइट्रोफेनिल हाइड्रैज़ोन बनाए जाते हैं। एल्डिहाइडों को अमोनियामय सिल्वर नाइट्रेट के अपचयन द्वारा अथवा फेलिंग विलयन के अपचयन द्वारा और शिफ अभिकर्मक द्वारा पहचाना जाता है।

14.9 अंत में कुछ प्रश्न

1) निम्नलिखित अभिक्रियाओं में उत्पाद का नाम बताइए :

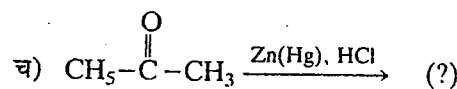
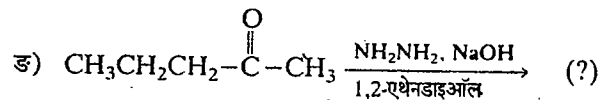
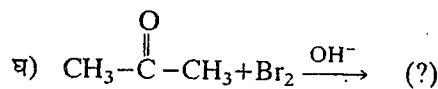
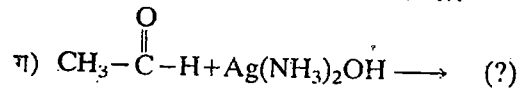
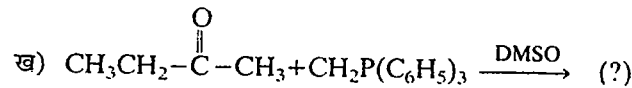
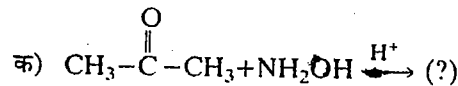


2) निम्नलिखित अभिक्रियाओं की क्रियाविधि लिखिए :

क) प्रोपेनैल में मेथेनॉल का संकलन

ख) बेन्ज़ैल्डिहाइड में हाइड्रैज़ोन का संकलन

3) निम्नलिखित अभिक्रियाओं के उत्पाद बताइए।



4) मेथेनैल के जलीय विलयन के अवरक्त स्पेक्ट्रम के 1700 cm^{-1} क्षेत्र में $\text{C}=\text{O}$ तनन-बैंड नहीं होता है। क्या आप कारण देकर स्पष्ट कर सकते हैं।

5) निम्नलिखित नामक अभिक्रियाओं (named reactions) के समीकरण लिखिए।

क) ओपेनॉअर ऑक्सीकरण

ख) कैनिज़ारो अभिक्रिया

ग) ऐल्हॉल संघनन

घ) गाटरमान-कोख संश्लेषण

ङ) नोवेनेजेल अभिक्रिया

च) पर्किन अभिक्रिया

छ) बेन्ज़ाइन संघनन

ज) मानिश अभिक्रिया

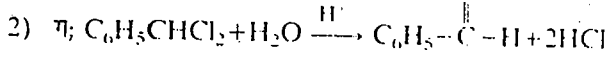
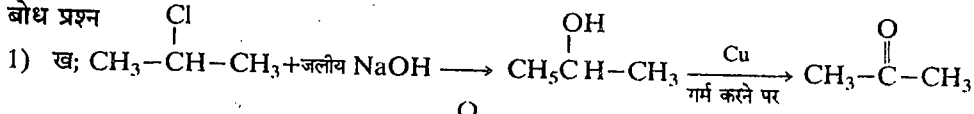
6) नम्नालाखत को कैसे प्राप्त करेंगे —

क) बेन्ज़ीन से बैन्ज़ैल्डिहाइड

ख) बेन्ज़ीन से फेनिलएथेनोन

14.10 उत्तर

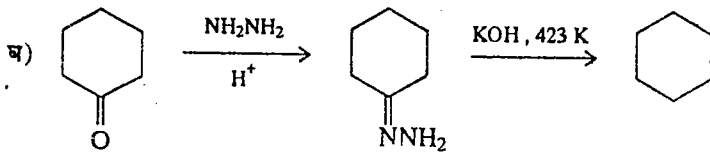
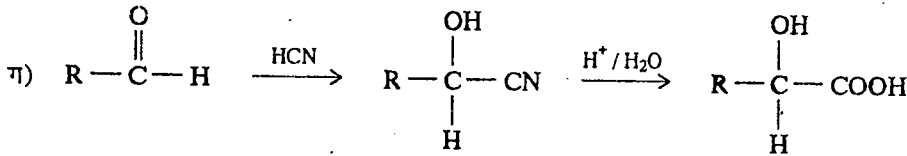
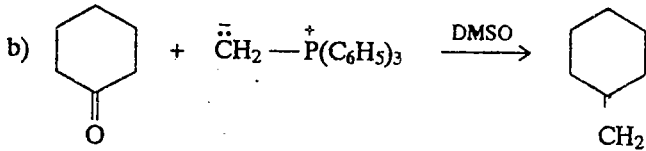
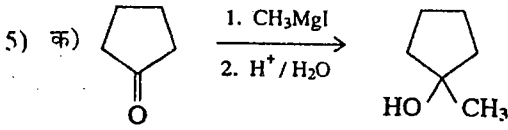
बोध प्रश्न



3) क) 1-पेन्टेनॉल, ख) मेथिलब्यूटेनोन, ग) 2-ब्यूटेनॉल, घ) फेनिलमेथिनॉल, ङ) 1-पेन्टेनैल

4) क) प्रोपेनैल और प्रोपेनोन के अवरक्त स्पेक्ट्रमों में लगभग 1720 cm^{-1} पर $\text{C}=\text{O}$ बैंड होता है किन्तु $\text{C}-\text{H}$ बैंड के कारण 2720 cm^{-1} और 2820 cm^{-1} पर प्रबल बैंड केवल प्रोपेनैल प्रदर्शित करता है।

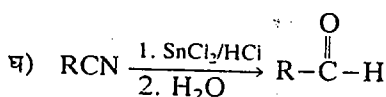
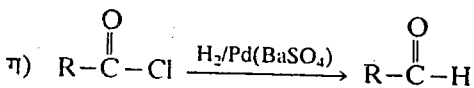
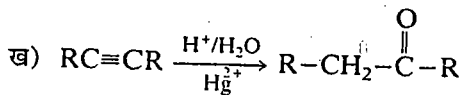
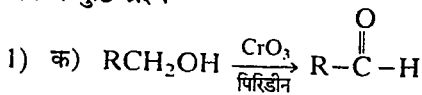
ख) प्रोपेनैल का एन.एम.आर. स्पेक्ट्रम $-\text{CHO}$ समूह में हाइड्रोजन के लिए $\delta = 10 \text{ ppm}$ के निकट अभिलाक्षणिक संकेत प्रस्तुत करता है जो प्रोपेनोन के एन.एम.आर. स्पेक्ट्रम में नहीं पाया जाता है।

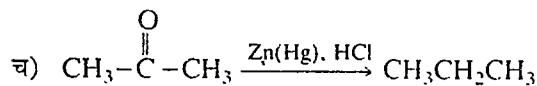
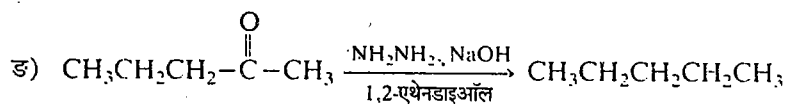
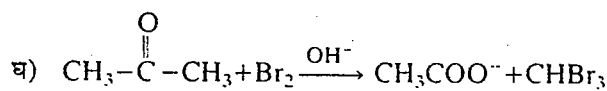
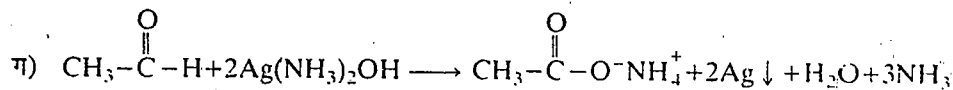
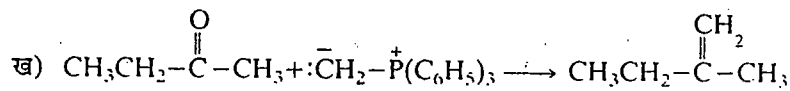
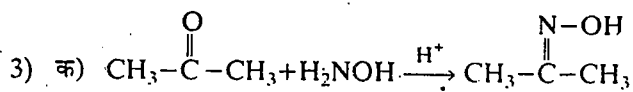
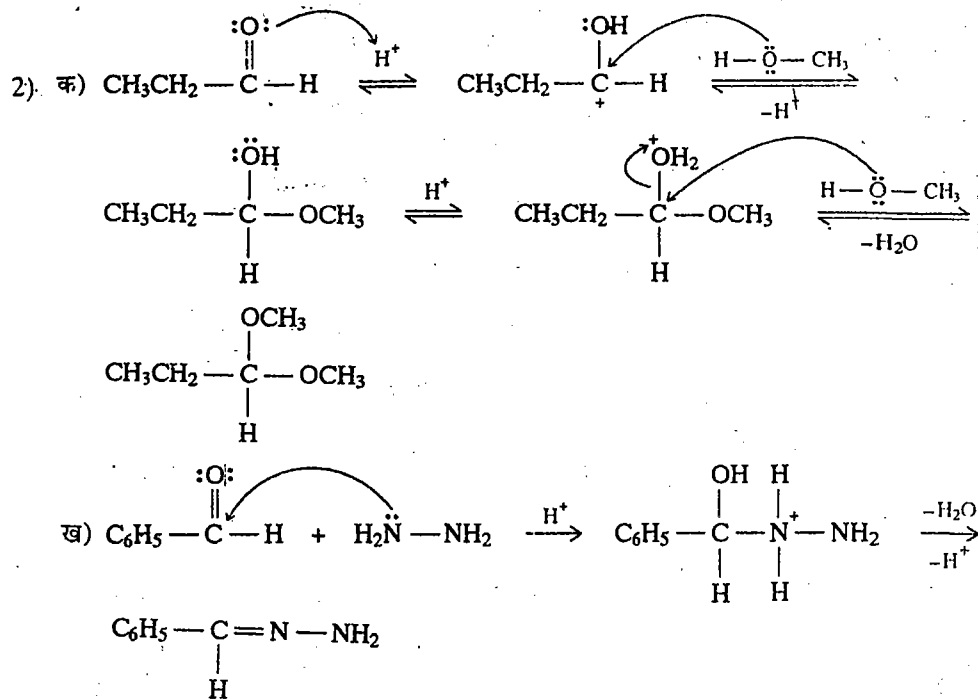


6) ग) क्योंकि उसमें α हाइड्रोजन नहीं है।

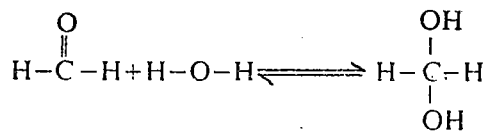
7) एथेनैल टॉलेन अभिकर्मक और फेलिंग अभिकर्मक दोनों का अपचयन करता है। बेन्ज़ैल्डिहाइड टॉलेन अभिकर्मक का अपचयन कर सकता है किन्तु फेलिंग विलयन का नहीं करता। दूसरी ओर प्रोपेनोन टॉलेन अभिकर्मक और फेलिंग विलयन दोनों के साथ कोई क्रिया नहीं करता है।

अंत में कुछ प्रश्न



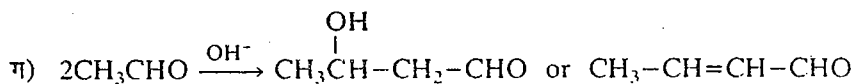
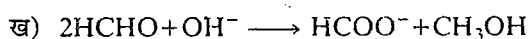
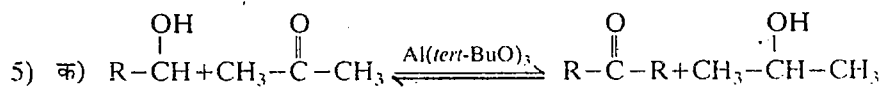


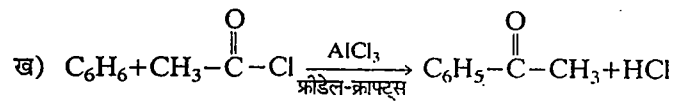
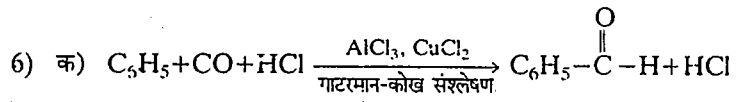
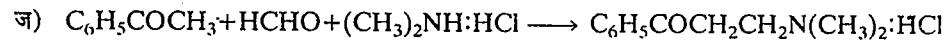
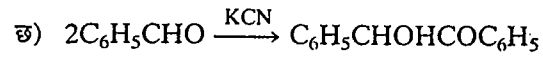
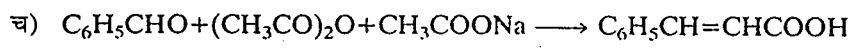
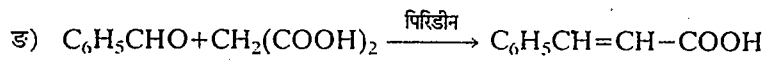
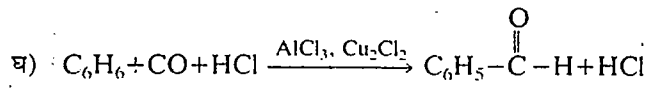
4) जल में, मेथेनॉल स्थायी हाइड्रेट, फार्मेलिन, में परिवर्तित हो जाता है।



फार्मेलिन (हाइड्रेड)

फार्मेलिन में कार्बोनिल समूह नहीं होता है इसलिए वह अवरक्त स्पेक्ट्रमों में C=O तनन प्रदर्शित नहीं करता है।





कुछ उपयोगी पुस्तकें

- 1) *Organic Chemistry*, 6th Ed., by R.T. Morrison and R.N. Boyd, Prentice-Hall of India Pvt. Ltd.
- 2) *Text Book of Organic Chemistry*, 2nd Ed., by Lloyd N. Ferguson, Affiliated East-West Press Pvt. Ltd.
- 3) *Organic Chemistry*, Vol. I and II, by S.M. Mukherji, S.P. Singh and R.P. Kapoor, Wiley Eastern Ltd.
- 4) *Text Book of Organic Chemistry*, 24th Ed., by P.L., Soni and H.M. Chawla, Sultan Chand and Sons.
- 5) *The Chemistry of Carbonyl Compounds*; Gutsche, C. David, Prentice-Hall of India Pvt. Ltd.
- 6) कार्बनिक रसायन, पी.एल. सोनी, भाग I और II; सुलतान चन्द्र एंड संस।



उत्तर प्रदेश
राजर्षि टण्डन मुक्त विश्वविद्यालय

UGCHE-05 कार्बनिक रसायन

खंड

4

हाइड्रोकार्बनों के व्युत्पन्न-II

इकाई 15

मोनोकार्बोक्सिलिक और सल्फोनिक अम्ल 5

इकाई 16

प्रतिस्थापित कार्बोक्सिलिक अम्ल 30

इकाई 17

मोनोकार्बोक्सिलिक अम्लों के अभिलक्षकीय व्युत्पन्न 67

इकाई 18

नाइट्रो यौगिक 98

इकाई 19

ऐमीनो यौगिक और डाइऐज़ोनियम लवण 107

इकाई 20

प्राकृतिक उत्पाद 135

हाइड्रोकार्बनों के व्युत्पन्न-II

खंड 3 में आपने हाइड्रोकार्बनों के कुछ व्युत्पन्नो के रसायन का अध्ययन किया जिनमें हैलोजन व्युत्पन्न, ऐल्कोहॉल, फीनॉल, ईथर, ऐल्कोहॉलों और ईथरों के गंधक-अनुरूप तथा ऐलिडहाइड और कीटोन जैसे कार्बोनिल यौगिक शामिल थे। इस खंड में हाइड्रोकार्बनों के अधिक जटिल व्युत्पन्नो की चर्चा की जाएगी।

इस पाठ्यक्रम का यह अंतिम खंड है और इसमें छः इकाइयाँ हैं।

इकाई 15 इस खंड की प्रथम इकाई है जिसमें कार्बोक्सिलिक और सल्फोनिक अम्लों की चर्चा की गई है। इस इकाई में आप इन अम्लों को बनाने की विधियों, उनके भौतिक और रासायनिक गुणधर्मों, उनके औद्योगिक उपयोगों और प्रयोगशाला में उनकी पहचान करने की विधियों का अध्ययन करेंगे।

इकाई 16 में प्रतिस्थापित कार्बोक्सिलिक अम्लों के रसायन की चर्चा की जाएगी जिनमें हैलो अम्ल, हाइड्रॉक्सी अम्ल, ऐमीनो अम्ल, डाइकार्बोक्सिलिक अम्ल, कीटो अम्ल और असंतृप्त अम्ल शामिल हैं। आप उन्हें बनाने की विधियों और प्रत्येक अभिलक्षकीय समूह की अभिक्रियाओं के अतिरिक्त उनके अभिलक्षणिक व्यवहार और दो अभिलक्षकीय समूहों की अन्योन्यक्रिया से उत्पन्न अभिक्रियाओं का अध्ययन भी करेंगे।

इकाई 17 में कार्बोक्सी ($\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—OH}$) अभिलक्षकीय समूह के —OH के प्रतिस्थापन से प्राप्त कार्बोक्सिलिक अम्लों के अभिलक्षकीय व्युत्पन्नो का वर्णन किया जाएगा। उनके अंतर्गत कार्बोक्सिलिक अम्ल हैलाइडों, ऐनहाइड्राइडों, एस्टरों और ऐमाइडों की चर्चा की जाएगी। उन्हें बनाने की विधियों, उनके भौतिक गुणधर्मों और उनकी अभिक्रियाओं के अतिरिक्त उनकी आपेक्षिक अभिक्रियाशीलताओं की तुलना भी की जाएगी।

ऐसे कार्बनिक यौगिकों की संख्या बहुत अधिक है जिनमें नाइट्रोजन विद्यमान रहता है। इससे भी अनेक अभिलक्षकीय समूहों के होने की संभावना बढ़ जाती है। इस पाठ्यक्रम में उन सब की चर्चा करना संभव नहीं है इसलिए हम अपनी चर्चा नाइट्रो यौगिकों और ऐमीनों तक ही सीमित रखेंगे। इकाई 18 में नाइट्रो यौगिकों की चर्चा की गई है। नाइट्रो यौगिकों का अध्ययन महत्वपूर्ण है क्योंकि उनसे अन्य कार्बनिक यौगिकों को प्राप्त किया जा सकता है। ऐमीनों की चर्चा इकाई 19 में की गई है। ऐमीन, कार्बनिक यौगिकों का एक बहुत बड़ा वर्ग है। ऐमीनों की चर्चा में उनकी प्राकृतिक उपस्थिति, भौतिक और रासायनिक गुणधर्म, उपयोग और प्रयोगशाला में पहचान शामिल हैं। इस इकाई में डाइऐज़ोनियम लवणों के सांश्लेषिक महत्व की चर्चा भी की जाएगी।

इकाई 20, अंतिम इकाई है जो प्रकृति में पाए जाने वाले अनेक प्रकार के कार्बनिक यौगिकों का झरोखा प्रस्तुत करती है। इससे आपको प्रकृति में पाए जाने वाले विविध प्रकार के कार्बनिक यौगिकों, उनकी संरचनाओं और महत्व की जानकारी प्राप्त होगी।

उद्देश्य

इस खंड के अध्ययन के बाद, आप

- कार्बोक्सिलिक और सल्फोनिक अम्लों, नाइट्रो यौगिकों और ऐमीनों के महत्व का उल्लेख कर सकेंगे,
- कार्बनिक यौगिकों के विभिन्न वर्गों जैसे कार्बोक्सिलिक और सल्फोनिक अम्लों, प्रतिस्थापित कार्बोक्सिलिक अम्लों, कार्बोक्सिलिक अम्लों के अभिलक्षकीय व्युत्पन्नो, नाइट्रो यौगिकों और ऐमीनों, को बनाने की विधियों तथा उनके भौतिक और रासायनिक गुणधर्मों की चर्चा कर सकेंगे।
- कार्बोक्सिलिक अम्लों के अभिलक्षकीय व्युत्पन्नो जैसे कार्बोक्सिलिक अम्ल हैलाइडों, ऐनहाइड्राइडों, एस्टरों और ऐमाइडों की आपेक्षिक अभिक्रियाशीलता की व्याख्या कर सकेंगे, और
- प्रकृति में पाए जाने वाले कार्बनिक यौगिकों के उदाहरण दे सकेंगे, उनकी संरचनाएँ लिख सकेंगे और उनके महत्व पर प्रकाश डाल सकेंगे।

इकाई 15 मोनोकार्बोक्सिलिक अम्ल और सल्फोनिक अम्ल

इकाई की रूपरेखा

- 15.1 प्रस्तावना
उद्देश्य
- 15.2 कार्बोक्सिलिक अम्ल
- 15.3 मोनोकार्बोक्सिलिक अम्लों का विरचन
- 15.4 मोनोकार्बोक्सिलिक अम्लों के भौतिक गुणधर्म
- 15.5 कार्बोक्सिलिक अम्लों के स्पेक्ट्रमी गुणधर्म
- 15.6 कार्बोक्सिलिक अम्लों की अभिक्रियाएँ
- 15.7 सल्फोनिक अम्ल
वेन्जीनसल्फोनिक अम्ल का विरचन
वेन्जीनसल्फोनिक अम्ल की अभिक्रियाएँ
- 15.8 कार्बोक्सिलिक अम्लों और सल्फोनिक अम्लों के औद्योगिक उपयोग
- 15.9 कार्बोक्सिलिक अम्लों और सल्फोनिक अम्लों की प्रयोगशाला में पहचान
- 15.10 सारांश
- 15.11 अंत में कुछ प्रश्न
- 15.12 उत्तर

15.1 प्रस्तावना

कार्बोक्सिलिक अम्ल वे यौगिक हैं जिनमें कार्बोक्सी ($-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{COH}$) अभिलक्षकीय समूह होता है और

जिन्हें $\overset{\text{O}}{\parallel}\text{RCOH}$ अथवा RCOOH के रूप में निरूपित किया जा सकता है। कार्बोक्सिलिक अम्ल, कार्बनिक यौगिकों का एक महत्वपूर्ण वर्ग तो है ही, साथ ही वे यौगिकों के बहुत बड़े समूह के जनक यौगिक (parent compound) भी हैं जिन्हें कार्बोक्सिलिक अम्लों के अभिलक्षकी व्युत्पन्न (functional derivative) कहते हैं और जिन्हें अम्ल हैलाइड, अम्ल ऐनहाइड्राइड, अम्ल ऐमाइड और एस्टरों के रूप में वर्गीकृत किया जा सकता है। इन वर्गों के यौगिकों की चर्चा इकाई 17 में की जाएगी। कार्बोक्सिलिक अम्ल विभिन्न जैव प्रक्रमों में भी महत्वपूर्ण भूमिका अंदा करते हैं। इकाई 16 में आप ऐसे कुछ कार्बोक्सिलिक अम्लों का अध्ययन करेंगे।

कार्बोक्सिलिक अम्लों के अलावा कार्बनिक अम्लों का अन्य महत्वपूर्ण वर्ग है जिन्हें सल्फोनिक अम्ल कहते हैं। सल्फोनिक अम्ल वे यौगिक हैं जिनमें $-\text{SO}_3\text{H}$ समूह होता है जिसे सल्फोनिक अम्ल समूह कहते हैं। सल्फोनिक अम्ल सल्फ्यूरिक अम्ल से संबंधित कार्बनिक अम्ल होते हैं। सल्फोनिक अम्लों और कार्बोक्सिलिक अम्लों के रसायन में काफी समानता है। इसलिए इस इकाई में पहले आप कार्बोक्सिलिक अम्लों के रसायन का अध्ययन करेंगे और उसके बाद सल्फोनिक अम्लों के रसायन का।

उद्देश्य

इस इकाई के अध्ययन के बाद, आप

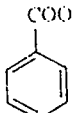
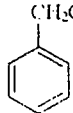
- कार्बोक्सिलिक अम्लों को बनाने की विभिन्न विधियों की सूची बना सकेंगे,
- उपर्युक्त विधियों द्वारा उपयुक्त पदार्थों से आरंभ कर विभिन्न कार्बोक्सिलिक अम्लों के संश्लेषण की रूपरेखा प्रस्तुत कर सकेंगे,
- कार्बोक्सिलिक अम्लों के भौतिक गुणधर्मों, जैसे गलनांक, क्वथनांक, विलेयता और स्पेक्ट्रमी अभिलक्षणों का उनकी संरचनाओं के साथ संबंध स्थापित कर सकेंगे और उनकी संरचना से इन भौतिक गुणधर्मों की प्रागुक्ति (prediction) कर सकेंगे,

- कार्बोक्सिलिक अम्लों की अभिक्रियाओं का वर्णन कर सकेंगे,
- सल्फोनिक अम्लों को बनाने की विधियों और उनकी अभिक्रियाओं की व्याख्या कर सकेंगे,
- कार्बोक्सिलिक अम्लों और सल्फोनिक अम्लों के महत्व और उपयोगों का उल्लेख कर सकेंगे, और
- कार्बोक्सिलिक अम्लों और सल्फोनिक अम्लों की प्रयोगशाला में पहचान करने की विधियों को बता सकेंगे।

15.2 कार्बोक्सिलिक अम्ल

आप खंड I की इकाई I में कार्बोक्सिलिक अम्लों के बारे में पढ़ चुके हैं। वहाँ आपने मोनोकार्बोक्सिलिक और डाइकार्बोक्सिलिक अम्लों की नामपद्धति के बारे में पढ़ा। मोनोकार्बोक्सिलिक अम्लों के रसायन का अध्ययन करने से पहले आप सारणी 15.1 में दी गई कार्बोक्सिलिक अम्लों की सूची को देखकर अपनी याद ताज़ा कर सकते हैं।

सारणी 15.1 : कुछ कार्बोक्सिलिक अम्ल

संरचना	आई.यू.पी.ए.सी. नाम	साधारण नाम
HC [∞] OOH	मेथेनोइक अम्ल	फार्मिक अम्ल
CH ₃ COOH	एथेनोइक अम्ल	ऐसीटिक अम्ल
CH ₃ CH ₂ COOH	प्रोपेनोइक अम्ल	प्रोपिऑनिक अम्ल
CH ₃ (CH ₂) ₂ COOH	ब्यूटेनोइक अम्ल	ब्यूटिरिक अम्ल
CH ₃ (CH ₂) ₃ COOH	पेन्टेनोइक अम्ल	वैलरिक अम्ल
CH ₃ (CH ₂) ₄ COOH	हैक्सेनोइक अम्ल	केप्रोइक अम्ल
CH ₃ (CH ₂) ₅ COOH	हैप्टेनोइक अम्ल	इनैन्थिक अम्ल
CH ₃ (CH ₂) ₆ COOH	ऑक्टेनोइक अम्ल	कैप्रिलिक अम्ल
CH ₃ (CH ₂) ₇ COOH	नोनेनोइक अम्ल	पेलागॉनिक अम्ल
CH ₃ (CH ₂) ₈ COOH	डेकानोइक अम्ल	कैप्रिक अम्ल
CH ₃ (CH ₂) ₉ COOH	डोडेकानोइक अम्ल	लौरिक अम्ल
CH ₃ (CH ₂) ₁₀ COOH	टेट्राडेकानोइक अम्ल	मिरिस्टिक अम्ल
CH ₃ (CH ₂) ₁₁ COOH	हैक्साडेकानोइक अम्ल	पार्मिटिक अम्ल
CH ₃ (CH ₂) ₁₂ COOH	ऑक्टाडेकानोइक अम्ल	स्टिऐरिक अम्ल
	बेन्जीनकार्बोक्सिलिक अम्ल	बेन्जोइक अम्ल
	फेनिलएथेनोइक अम्ल	फेनिलऐसीटिक अम्ल

ऐलिफैटिक अम्लों को वसा-अम्ल (fatty acids) भी कहते हैं क्योंकि उनमें से अनेक अम्लों को आरंभ में पादप अथवा जन्तु मूल की वसाओं और तेलों के जल-अपघटन से प्राप्त किया गया था। आइए, अब यह पढ़ें कि मोनोकार्बोक्सिलिक अम्लों को कैसे बनाया जाता है।

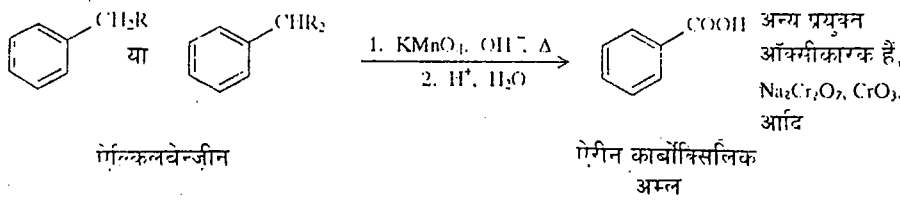
15.3 मोनोकार्बोक्सिलिक अम्लों का विरचन

आइए, पहले सारणी 15.2 पर दृष्टि डालें जिसमें मोनोकार्बोक्सिलिक अम्लों को बनाने की विभिन्न विधियों की सूची दी गई है। उसके बाद हम प्रत्येक विधि की विस्तारपूर्वक चर्चा करेंगे।

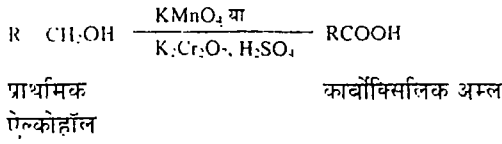
सारणी 15.2 : कार्बोक्सिलिक अम्लों के विरचन की कुछ विधियाँ

1. ऐल्कीनों का ऑक्सीकरण
$RCH=CHR' \xrightarrow[2. H^+, H_2O]{1. KMnO_4, OH^-, \Delta} RCOOH + R'COOH$
$RCH=CR' \xrightarrow[2. H^+, H_2O]{1. KMnO_4, OH^-, \Delta} RCOOH + R'C=O$

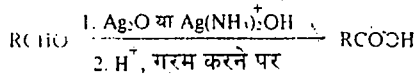
2. ऐल्किलबेन्जीनों का पार्श्व-श्रृंखली ऑक्सीकरण



3. प्राथमिक ऐल्कोहॉलों का ऑक्सीकरण

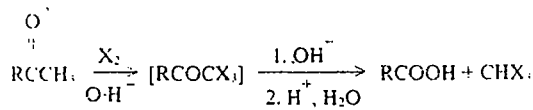


4. ऐलिडहाइडों का ऑक्सीकरण

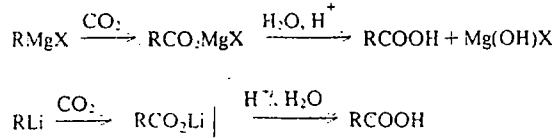


KMnO_4 , क्रोमिक अम्ल जैसे अन्य ऑक्सीकारकों का उपयोग भी किया जा सकता है।

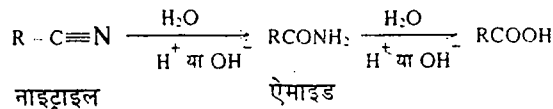
5. मेथिल कीटोनों का ऑक्सीकरण (हेलोफॉर्म अभिक्रिया)



6. कार्ब-धात्विक अभिकर्मकों का कार्बोनेटीकरण

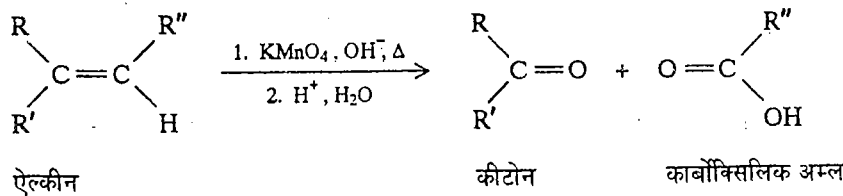


7. नाइट्राइलों का जल-अपघटन



1. ऐल्कीनों का ऑक्सीकरण

क्षारीय पोटैशियम परमैंगनेट ऐल्कीनों का दो कार्बोनिल यौगिकों में विदलन कर देता है। यदि द्वि-आबंध पर एक प्रतिस्थापी हाइड्रोजन हो तो विदलन-उत्पाद ऐलिडहाइड होता है, जो अभिक्रिया की अवस्थाओं में शीघ्र कार्बोक्सिलिक अम्ल में ऑक्सीकृत हो जाता है, अर्थात्



इस ऑक्सीकरण में, द्वि-आबंध का प्रत्येक कार्बन, कार्बोनिल समूह का कार्बन परमाणु बन जाता है और द्वि-आबंध का हाइड्रोजन प्रतिस्थापी, हाइड्रॉक्सिल समूह द्वारा प्रतिस्थापित हो जाता है।

क्योंकि इन अभिक्रियाओं में कार्बोक्सिलिक अम्ल अपने पोटैशियम कार्बोक्सिलेट लवणों के रूप में प्राप्त होते हैं, अतः उत्पाद को मुक्त अम्ल के रूप में पृथक करने के लिए अम्लीकरण आवश्यक है।

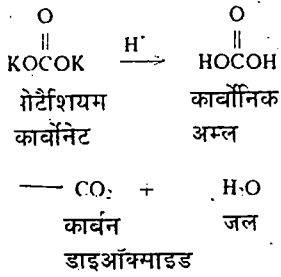
इस अभिक्रिया में डाइऑल एक मध्यवर्ती हो सकता है जिसके ऑक्सीकरण से कार्बन-कार्बन आबंध का विदलन हो जाता है।

पोटैशियम परमैंगनेट गहरे बैंगनी रंग का क्रिस्टलीय ठोस है जो जल में घुलकर गहरे बैंगनी रंग का विलयन बनाता है। परमैंगनेट ऋणायन, MnO_4^- में मैंगनीज की ऑक्सीकरण अवस्था +7 होती है। क्षारीय विलयन में ऑक्सीकारक की भांति प्रयुक्त होने पर मैंगनीज के अपचयन से MnO_2 प्राप्त होता है जो भूरे अवक्षेप के रूप में प्राप्त होता है। MnO_2 में Mn की ऑक्सीकरण अवस्था +4 है।

आपको याद होगा कि ठंडे तनु KMnO_4 विलयन द्वारा ऐल्कीनों का डाइऑलों में ऑक्सीकरण किया जा सकता है, (देखें खंड 2. इकाई 7. उपभाग 7.6.6)।

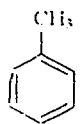
हाइड्रोकार्बनों के व्युत्पन्न-II

1-एल्कीन के अंतस्थ कार्बन पर दो हाइड्रोजन होते हैं, इसलिए उसके ऑक्सीकरण से कार्बोनिक अम्ल प्राप्त होता है जो अपने पोटैशियम लवण अर्थात् पोटैशियम कार्बोनेट के रूप में विद्यमान रहता है। उसके अम्लीकरण से कार्बोनिक अम्ल प्राप्त होता है और कार्बोनिक अम्ल के अपघटन से कार्बन डाइऑक्साइड तथा जल प्राप्त होते हैं।

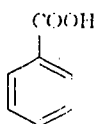
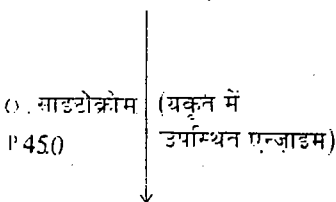


यह ध्यान देने की बात है कि ऐल्किल श्रृंखला की लंबाई फ़ितनी भी हो, वह COOH समूह में ऑक्सीकृत होती है। इन अवस्थाओं में तृतीयक-ऐल्किल प्रतिस्थापियों का ऑक्सीकरण नहीं होता है।

ऐल्किलबेन्जीनों का पार्श्व-श्रृंखली ऑक्सीकरण कुछ उपाचयी प्रक्रमों (metabolic processes) में महत्वपूर्ण होता है। शरीर द्वारा अवांछनीय पदार्थों के छुटकारा पाने का एक तरीका यह है कि यकृत में उनका ऐसे पदार्थों में ऑक्सीकरण हो जाता है कि जिनका मूत्र द्वारा आसानी से उत्सर्जन (excretion) हो सके। उदाहरण के लिए मथिलबेन्जीन का बेन्जीनकार्बोक्सिलिक अम्ल में ऑक्सीकरण हो जाता है जिसका आसानी से उत्सर्जन हो जाता है।

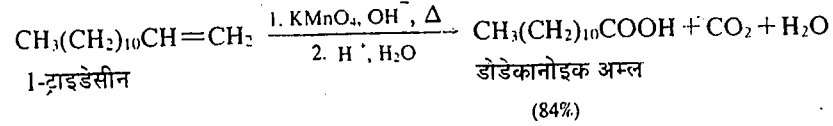


मथिलबेन्जीन



बेन्जीनकार्बोक्सिलिक अम्ल

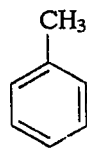
1-एल्कीन का अंतस्थ =CH₂ समूह पूर्णतया ऑक्सीकृत होकर कार्बन डाइऑक्साइड और जल बनाता है। उदाहरण के लिए,



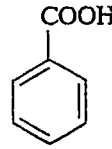
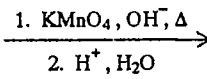
यह ध्यान देने की बात है कि अंतस्थ ऐल्कीन से उत्पन्न अम्ल में ऐल्कीन से एक कार्बन कम है।

2. ऐल्किलबेन्जीन का पार्श्व-श्रृंखली ऑक्सीकरण

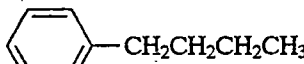
ऐरोमैटिक कार्बोक्सिलिक अम्लों को ऐल्किलबेन्जीनों के ऑक्सीकरण द्वारा प्राप्त किया जा सकता है। ऑक्सीकरण की क्रिया पोटैशियम परमैंगनेट, Cr⁶⁺ व्युत्पन्नो जैसे सोडियम डाइक्रोमेट, अथवा जलीय नाइट्रिक अम्ल द्वारा की जा सकती है।



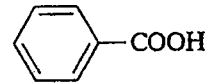
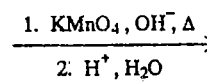
मथिलबेन्जीन
(टालूइन)



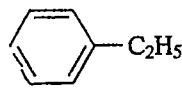
बेन्जीनकार्बोक्सिलिक अम्ल
(बेन्ज़ोइक अम्ल)
(100%)



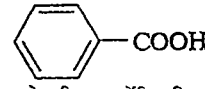
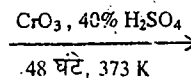
ब्युटिलबेन्जीन



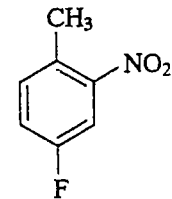
बेन्जीनकार्बोक्सिलिक अम्ल



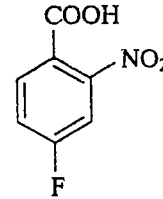
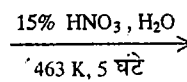
एथिलबेन्जीन



बेन्जीनकार्बोक्सिलिक अम्ल
(80%)



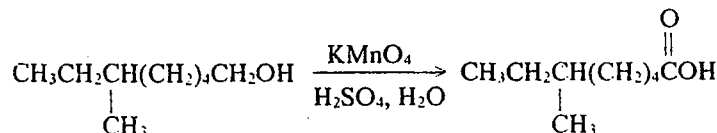
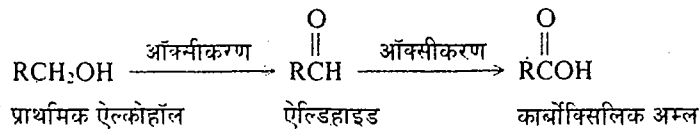
4-फ्लूओरो-1-मथिल-
2-नाइट्रोबेन्जीन



4-फ्लूओरो-2-नाइट्रोबेन्जीनकार्बोक्सिलिक अम्ल
(69%)

3. प्राथमिक ऐल्कोहॉलों का ऑक्सीकरण

खंड 3 की इकाई 12 के उपभाग 12.6.2 में आपने पढ़ा कि KMnO₄, CrO₃, नाइट्रिक अम्ल आदि का उपयोग कर प्राथमिक ऐल्कोहॉलों को कार्बोक्सिलिक अम्लों में ऑक्सीकृत किया जा सकता है। प्राप्त कार्बोक्सिलिक अम्ल में कार्बन परमाणुओं की संख्या उतनी ही होती है जितनी आरंभिक ऐल्कोहॉल में। ऑक्सीकरण का आरंभिक उत्पाद ऐलिडहाइड होता है। किन्तु यदि जलीय KMnO₄ का उपयोग किया जाए तो ऐलिडहाइड शीघ्र ऑक्सीकृत हो जाता है और कार्बोक्सिलिक अम्ल उत्पाद के रूप में प्राप्त होता है।

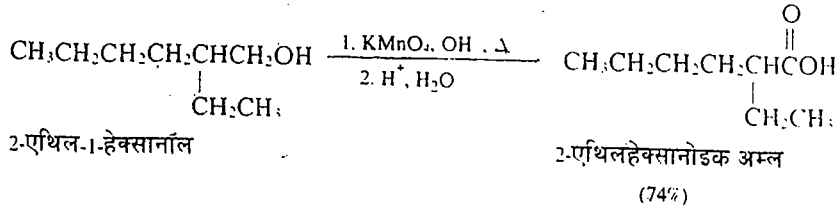


6-मथिल-1-ऑक्टानॉल

6-मथिलऑक्टानोइक अम्ल
(66%)

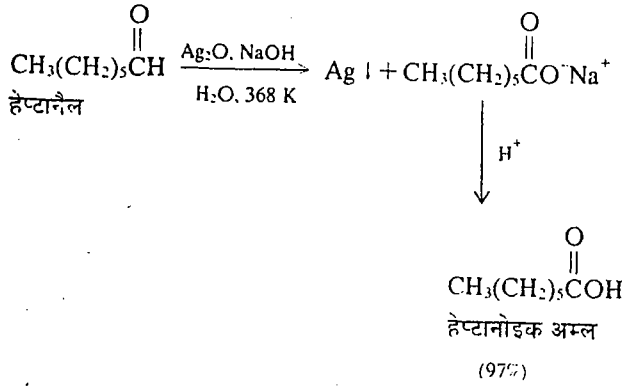
यदि ऑक्सीकरण, क्षारीय अवस्थाओं में किया जाए तो कार्बोक्सिलिक अम्ल, कार्बोक्सिलेट लवण के रूप में प्राप्त होता है जिसके अम्लीकरण से कार्बोक्सिलिक अम्ल प्राप्त होता है।

मोनोकार्बोक्सिलिक अम्ल और सल्फोनिक अम्ल



4. ऐलिडहाइडों का ऑक्सीकरण

जैसा कि पहले बताया गया है KMnO_4 , CrO_3 और HNO_3 आदि प्रबल ऑक्सीकारकों द्वारा ऐलिडहाइड शीघ्र कार्बोक्सिलिक अम्लों में ऑक्सीकृत हो जाते हैं। इस ऑक्सीकरण के लिए प्रयुक्त मृदु ऑक्सीकारक, जलीय क्षारक में निलंबित (suspended) आर्द्र सिल्वर ऑक्साइड है।



सिल्वर ऑक्साइड बनाने के लिए सिल्वर नाइट्रेट विलयन को सोडियम हाइड्रॉक्साइड के साथ मिलाया जाता है। प्राप्त अवक्षेप को छानकर जल में धो लिया जाता है और उसका जलीय निलंबन (suspension) के रूप में उपयोग किया जाता है।

इस अभिक्रिया में $\text{Ag}(I)$, धात्विक रजत में अपचित हो जाता है। यदि अभिक्रिया एक स्वच्छ परखनली में की जाए तो नली की दीवारों पर एक दर्पण निक्षेपित हो जाता है। यह अभिक्रिया टॉलेन परीक्षण (Tollen's test) का आधार है।

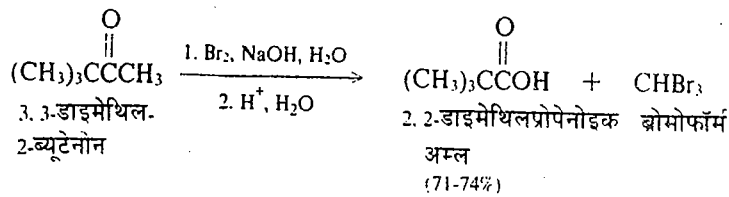
टॉलेन परीक्षण, ऐलिडहाइडों का गुणात्मक परीक्षण है। एक स्वच्छ परखनली में यौगिक की अमोनियामय (ammoniacal) सिल्वर नाइट्रेट के साथ अभिक्रिया की जाती है। यदि परखनली की दीवारों पर रजत का चमकीला दर्पण बन जाए तो वह यौगिक में ऐलिडहाइड अथवा अन्य आसानी से ऑक्सीकृत होने वाले समूह की उपस्थिति दर्शाता है।

सिल्वर ऑक्साइड, केवल ऐलिडहाइड अभिलक्षकीय समूह का वरणात्मक रूप से ऑक्सीकरण करता है और द्वि-आबंध तथा त्रि-आबंध जैसे सुग्राही (sensitive) समूहों पर उसका कोई प्रभाव नहीं पड़ता है।

यद्यपि इस विधि से वांछित अम्ल पर्याप्त मात्रा में प्राप्त होता है किन्तु सिल्वर ऑक्साइड के महंगा होने के कारण इसका उपयोग उन अभिक्रियाओं में किया जाता है जिनमें कार्बोक्सिलिक अम्ल कम मात्रा में बनाना हो।

5. मेथिल कीटोनों का ऑक्सीकरण

हैलोफॉर्म अभिक्रिया, जिसके बारे में आपने खंड 3 की इकाई 14 के उपभाग 14.4.2 में पढ़ा, का उपयोग आसानी से उपलब्ध मेथिल कीटोनों से कार्बोक्सिलिक अम्लों को बनाने के लिए किया जाता है।



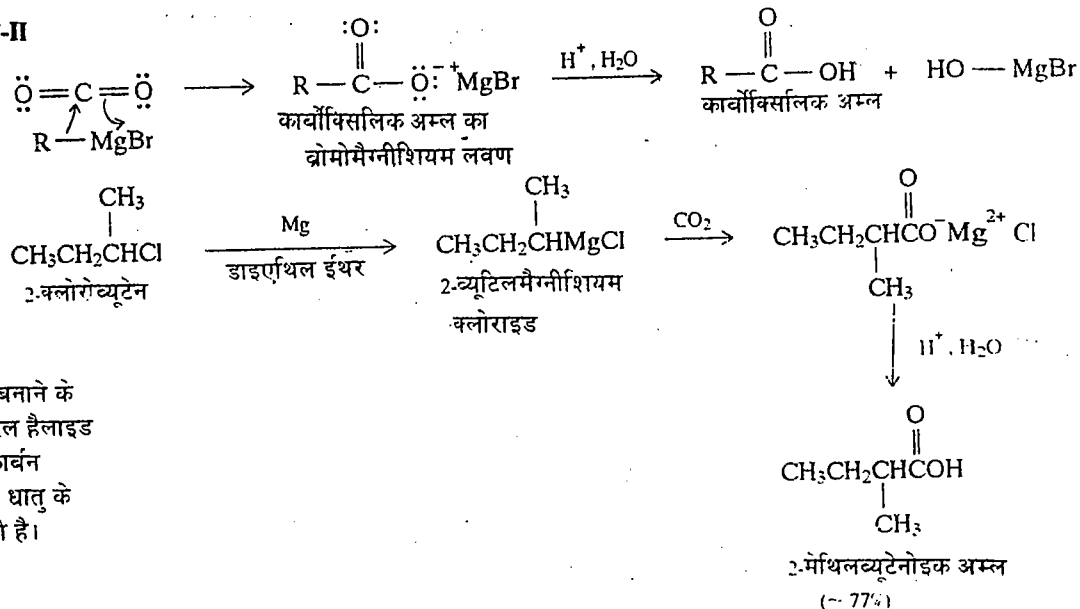
6. कार्ब-धात्विक अभिकर्मकों का कार्बोनेटीकरण (carbonation)

कार्ब-धात्विक यौगिकों (organometallic compounds) जैसे ग्रीनियार अभिकर्मकों (Grignard reagents) और कार्ब-लीथियम यौगिकों (organolithium compounds) का उपयोग कार्बोक्सिलिक अम्लों के संश्लेषण के लिए किया जाता है।

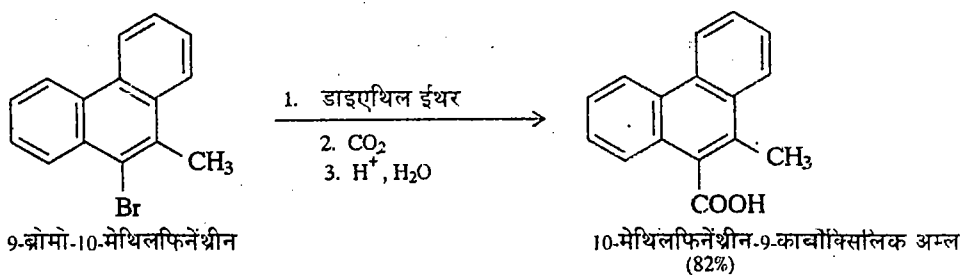
कार्ब-धात्विक अभिकर्मक कार्बन डाइऑक्साइड के साथ अभिक्रिया कर कार्बोक्सिलिक अम्लों के लवण बनाते हैं।

ग्रीनियार अभिकर्मकों, RMgX , का नाम फ्रांसिसी रसायनज्ञ विकटर ग्रीनियार के नाम पर रखा गया है जिन्होंने सन् 1900 में उनका आविष्कार किया। इस आविष्कार के लिए उन्हें सन् 1912 में नोबेल पुरस्कार दिया गया।

हाइड्रोकार्बनों के व्युत्पन्न-II

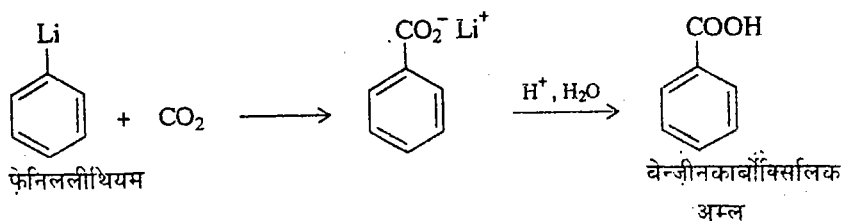


ग्रीन्यार अभिकर्मकों को बनाने के लिए ऐल्किल अथवा ऐरिल हैलाइड की ईथर अथवा हाइड्रोकार्बन विलायक में मैग्नीशियम धातु के साथ अभिक्रिया की जाती है।



ध्यान दें कि प्राप्त अम्ल में ग्रीन्यार अभिकर्मक को बनाने के लिए प्रयुक्त ऐल्किल अथवा ऐरिल हैलाइड से एक कार्बन परमाणु अधिक होता है।

कार्बन डाइऑक्साइड और कार्ब-लीथियम यौगिकों के बीच भी इसी प्रकार की अभिक्रिया होती है।

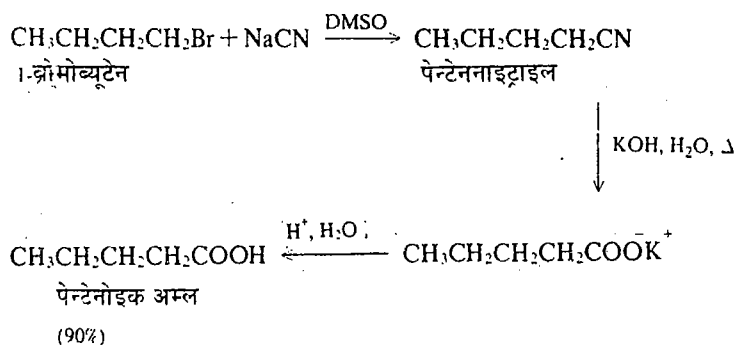


7. नाइट्राइलों का जल-अपघटन

यह S_N2 प्रकार की अभिक्रिया है - और प्राथमिक ऐल्किल हैलाइडों के साथ बहुत प्रभावकारी होती है। द्वितीयक ऐल्किल हैलाइडों के साथ यह अभिक्रिया मंद गति से होती है। तृतीयक ऐल्किल हैलाइडों के साथ विलोपन होता है और ऐरिल तथा वाइनिल हैलाइड अभिक्रिया नहीं करते।

इस अभिक्रिया के लिए डी.एम.एस.ओ. (DMSO, डाइमेथिलसल्फोक्साइड) अधिमानित (preferred) विलायक है किन्तु ऐल्कोहॉलों और जल-ऐल्कोहॉल मिश्रणों का उपयोग भी किया जाता है।

प्राथमिक-और द्वितीयक-ऐल्किल हैलाइडों को दो चरणों वाले प्रक्रम द्वारा ऐसे कार्बोक्सिलिक अम्लों में परिवर्तित किया जा सकता है जिनमें उनसे एक कार्बन परमाणु अधिक हो। पहले चरण में नाइट्राइल अथवा ऐल्किल सायनाइड बनता है। अम्लीय अथवा क्षारीय अवस्थाओं में नाइट्राइल के जल-अपघटन से कार्बोक्सिलिक अम्ल प्राप्त होता है।



यह कार्ब-धात्विक अभिकर्मकों के कार्बनेटीकरण (carbonation) की पूरक विधि है क्योंकि इसमें अणु में उपस्थित हाइड्रॉक्सी और कार्बोक्सी समूह के संरक्षण (protection) की आवश्यकता नहीं होती है।

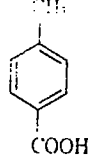
बोध प्रश्न 1

ग्रीनियार अभिकर्मकों का उपयोग कर आप निम्नलिखित कार्बोक्सिलिक अम्लों को कैसे बनाएंगे?

(क) 2-डाइमेथिलपेन्टेनोइक अम्ल

(ख) ट्रेन्टेनोइक अम्ल

(ग) 4-मेथिलबेन्जीनकार्बोक्सिलिक अम्ल



15.4 मोनोकार्बोक्सिलिक अम्लों के भौतिक गुणधर्म

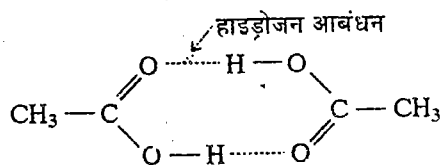
कुछ ऋजु-शृंखल कार्बोक्सिलिक अम्लों के गलनांक, क्वथनांक, जल में विलेयता आदि भौतिक गुणधर्मों की सूची सारणी 15.3 में दी गई है।

सारणी 15.3 : कार्बोक्सिलिक अम्लों के भौतिक गुणधर्म

अम्ल	गलनांक/K	क्वथनांक/K	293 K पर kg dm^{-3} में विलेयता $\times 10^2$
मेथेनोइक अम्ल	281	374	∞
एथेनोइक अम्ल	289	391	∞
प्रोपेनोइक अम्ल	252	414	∞
ब्यूटेनोइक अम्ल	268	437	∞
पेन्टेनोइक अम्ल	239	459	4.97
हेक्सेनोइक अम्ल	270	478	0.968
हेप्टेनोइक अम्ल	265	496	0.244
ऑक्टेनोइक अम्ल	290	512	0.068
नोनेनोइक अम्ल	288	528	0.026
डेकानोइक अम्ल	305	543	0.015
बेन्जीनकार्बोक्सिलिक अम्ल	395	522	0.21

सारणी 15.3 से आप देख सकते हैं कि निम्न सदस्य सामान्य ताप पर द्रव हैं। सारणी 15.3 से यह भी प्रदर्शित होता है कि विषम संख्यक कार्बन परमाणु वाले कार्बोक्सिलिक अम्लों की तुलना में सम संख्यक कार्बन परमाणु वाले कार्बोक्सिलिक अम्लों के गलनांक उच्च होते हैं। इस प्रकार, यह "आरादंती" (saw-tooth) पैटर्न का उदाहरण प्रस्तुत करता है जिसका अध्ययन आपने खंड 1 की इकाई 4 के चित्र 4.2 में किया था। उच्च सदस्य और ऐरोमैटिक अम्ल सामान्य ताप पर ठोस होते हैं।

कार्बोक्सिलिक अम्ल ध्रुवीय होते हैं। वे ठोस और द्रव दोनों अवस्थाओं में हाइड्रोजन आबंध बना सकते हैं। फलस्वरूप, प्रायः उनके उच्च क्वथनांक होते हैं। ठोस अवस्था में और कुछ परिस्थितियों में गैस और विलयन प्रावस्था में कार्बोक्सिलिक अम्ल हाइड्रोजन आबंधित द्वितयों (dimers) के रूप में पाए जाते हैं।



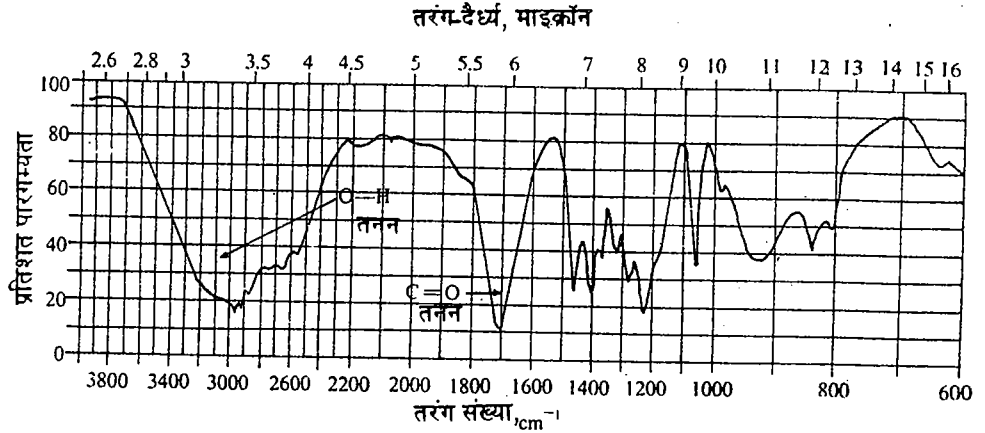
वाष्प प्रावस्था में एथेनोइक अम्ल का द्वितय

हाइड्रोजन आबंधन के कारण इस वर्ग के निम्न सदस्य जल में पर्याप्त विलेयता प्रदर्शित करते हैं। प्रथम चार मोनोकार्बोक्सिलिक अम्ल सभी अनुपातों में जल में मिश्रणीय हैं। किन्तु जैसे-जैसे शृंखला की लंबाई बढ़ती है, जल विलेयता कम होती जाती है।

15.5 कार्बोक्सिलिक अम्लों के स्पेक्ट्री गुणधर्म

कार्बोक्सिलिक अम्लों के अवरक्त स्पेक्ट्रम

कार्बोक्सी समूह में एक कार्बोनिल समूह और एक संलग्न हाइड्रॉक्सी समूह होता है। इन दोनों समूहों के संगत अभिलक्षणिक तनन आवृत्तियों को कार्बोक्सिलिक अम्लों के अवरक्त स्पेक्ट्रमों में देखा जा सकता है। उदाहरण के लिए, प्रोपेनोइक अम्ल का अवरक्त स्पेक्ट्रम चित्र 15.1 में दिया गया है।



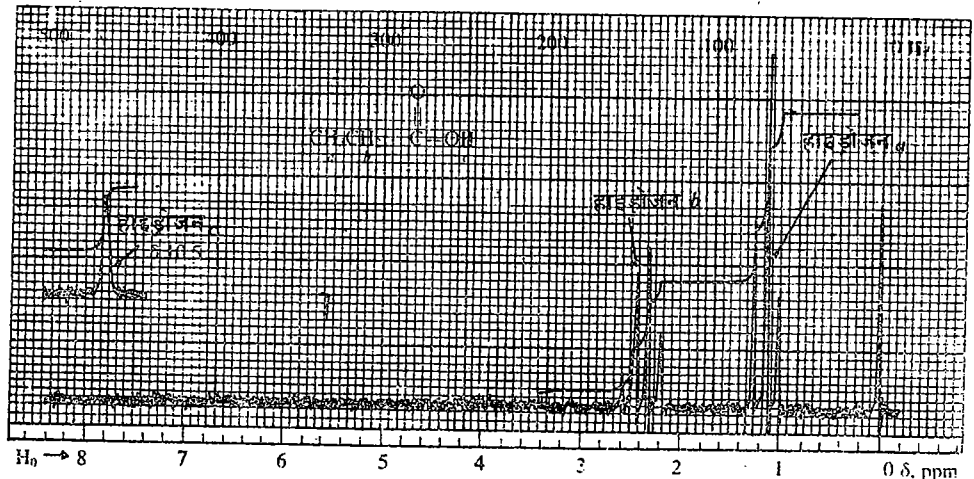
चित्र 15.1 : प्रोपेनोइक अम्ल का अवरक्त स्पेक्ट्रम।

हाइड्रोजन आबंधन के कारण, O-H तनन और C=O तनन, दोनों के फलस्वरूप उत्पन्न बैंड चौड़े होते हैं।

जैसाकि चित्र 15.1 से स्पष्ट है, कार्बोक्सिलिक अम्लों में O—H तनन चौड़े बैंड के रूप में तरंग संख्या 2400—3600 cm⁻¹ पर दिखाई देता है। O—H तनन आवृत्तियाँ प्रायः अणु की C—H तनन आवृत्तियों के साथ अतिव्याप्त होती हैं। कार्बोक्सिलिक अम्लों में C=O तनन 1710 cm⁻¹ के समीप दिखाई देता है, (देखिए चित्र 15.1)। जिन अम्लों में कार्बोनिल समूह द्वि-आबंध अथवा ऐरोमैटिक वलय के साथ संयुग्मित रहता है उनमें C=O तनन 1680—1710 cm⁻¹ के बीच प्रकट होता है। उदाहरण के लिए, बेन्ज़ीनकार्बोक्सिलिक अम्ल में C=O तनन 1680 cm⁻¹ पर दिखाई देता है।

कार्बोक्सिलिक अम्लों के एन.एम.आर. स्पेक्ट्रम

कार्बोक्सी समूह का हाइड्रॉक्सिल प्रोटॉन (—O—H) साधारणतया ऑक्सीजन से आविधित सभी हाइड्रोजनों की तुलना में सबसे कम परिरक्षित (shielded) रहता है। वह निम्न चुंबकीय क्षेत्र की ओर 8-9 के बीच दिखाई देता है और इसकी स्थिति सांद्रता, विलायक और तापमान जैसे हाइड्रोजन आबंधन की मात्रा को प्रभावित करने वाले कारकों पर निर्भर करती है। अन्य अम्लीय प्रोटॉनों की भांति (उदाहरण के लिए, ऐल्कोहॉलों और फीनॉलों के O—H प्रोटॉन) कार्बोक्सी प्रोटॉनों की पहचान, प्रतिदर्श (sample) में D₂O मिलाकर की जा सकती है। हाइड्रोजन-ड्यूटीरियम विनिमय से —COOH समूह —COOD में परिवर्तित हो जाता है जिससे स्पेक्ट्रम में —COOH प्रोटॉन का संगत संकेत लुप्त हो जाता है। प्रोपेनोइक अम्ल का एन.एम.आर. स्पेक्ट्रम चित्र 15.2 में दिखाया गया है।



चित्र 15.2 : प्रोपेनोइक अम्ल का एन.एम.आर. स्पेक्ट्रम।

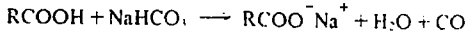
15.6 कार्बोक्सिलिक अम्लों की अभिक्रियाएँ

मोनोकार्बोक्सिलिक अम्ल और
सल्फोनिक अम्ल

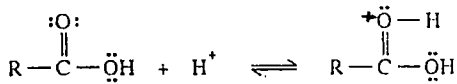
कार्बोक्सिलिक अम्लों की अभिक्रियाओं को संक्षेप में नीचे सारणी 15.4 में दिया गया है। इसके बाद उनकी विस्तृत चर्चा की गई है।

सारणी 15.4 : कार्बोक्सिलिक अम्लों की अभिक्रियाएँ

1. अम्लों के रूप में

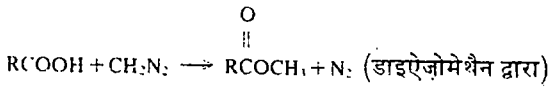
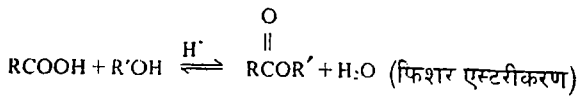


2. क्षारकों के रूप में

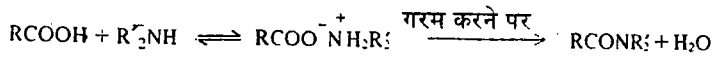
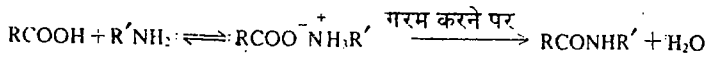
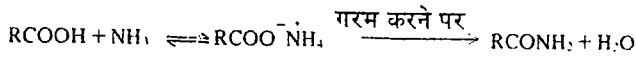


(अनुनाद म्थायीकृत)

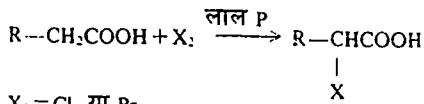
3. एस्टरीकरण



4. ऐमाइड में परिवर्तन

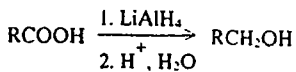


5. 2-हैलो अम्लों में परिवर्तन

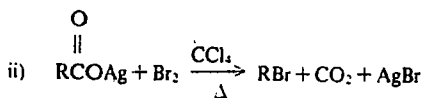
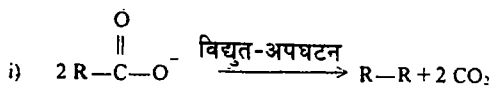


X: = Cl₂ या Br₂

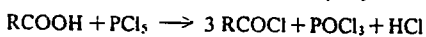
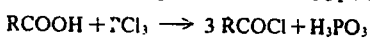
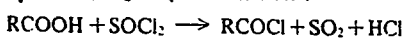
6. अपचयन



7. विकार्बोक्सिलकरण



8. ऐल्केनॉयल हैलाइडों में परिवर्तन



1. अम्लता

जैसाकि नाम से स्पष्ट है, कार्बोक्सिलिक अम्ल अम्लीय होते हैं। कार्बोक्सिलिक अम्लों की अम्लता और उसे प्रभावित करने वाले अनेक कारकों की चर्चा खंड 1 की इकाई 5 में की गई थी। वहाँ यह बताया गया था कि इस प्रकार उत्पन्न कार्बोक्सिलेट आयन अनुनाद स्थायीकृत होता है।

कार्बोक्सिलिक अम्लों की अम्लता से संबंधित दूसरा पहलू लवणों का निर्माण है। NaOH जैसे क्षारकों के साथ कार्बोक्सिलिक अम्लों की अभिक्रिया से लवण प्राप्त होते हैं।

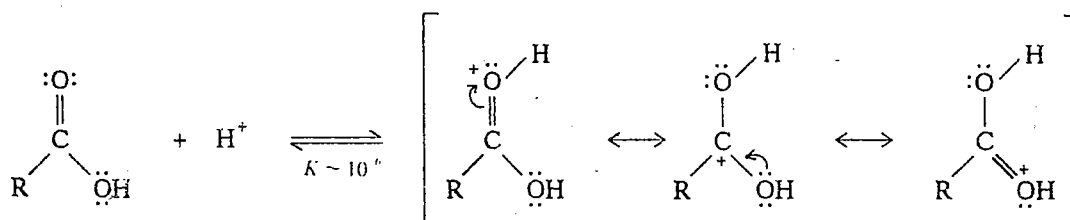


इन लवणों के नामकरण के लिए धातु के नाम के बाद अम्ल के नाम में इक (ic) अम्ल के स्थान पर एट (ate) का प्रयोग किया जाता है।

सोडियम बाइकार्बोनेट (NaHCO₃) का 5% विलयन भी कार्बोक्सिलिक अम्ल का सोडियम लवण बनाने के लिए पर्याप्त क्षारीय (pH=8.5) होता है। इस प्रकार, कार्बोक्सिलिक अम्ल, सोडियम बाइकार्बोनेट और सोडियम हाइड्रॉक्साइड के जलीय विलयनों के साथ शीघ्र अभिक्रिया करके विलेय सोडियम लवण बनाते हैं। इस प्रकार, जल-अविलेय कार्बोक्सिलिक अम्लों और अन्य जल-अविलेय गैर-अम्लीय पदार्थों में भेद किया जा सकता है। जल-अविलेय कार्बोक्सिलिक अम्ल, जलीय सोडियम हाइड्रॉक्साइड अथवा जलीय सोडियम बाइकार्बोनेट में घुल जाएंगे किन्तु गैर-अम्लीय यौगिक नहीं घुलेंगे। क्षारीय जलीय विलयन को पृथक करने के बाद उसे खनिज अम्ल द्वारा अम्लीकृत करके कार्बोक्सिलिक अम्ल प्राप्त किया जा सकता है।

2. कार्बोक्सिलिक अम्लों की क्षारकता

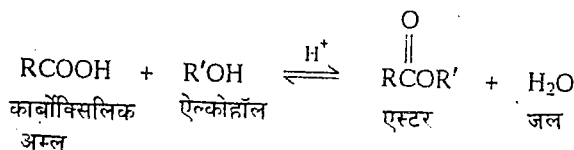
कार्बोक्सिलिक अम्ल का कार्बोनिल समूह दुर्बल क्षारीय होता है और उसके प्रोटॉनीकरण से प्रोटॉनित कार्बोक्सिलिक अम्ल प्राप्त होता है जिसके नीचे दिए गए तीन अनुनाद-योगदाता (resonance contributors) होते हैं।



इस प्रकार की क्षारकता अथवा प्रोटॉनीकरण की कार्बोक्सिलिक अम्लों और उनके व्युत्पन्नों की अनेक अभिक्रियाओं में महत्वपूर्ण भूमिका है जिसके बारे में आप इस खंड की आगामी इकाइयों में पढ़ेंगे।

3. एस्टरीकरण

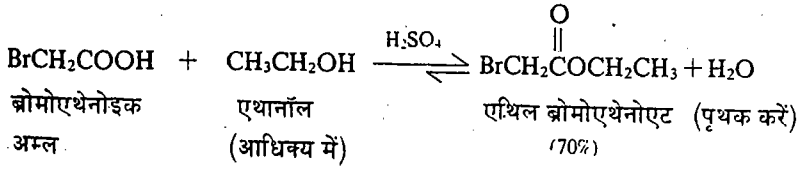
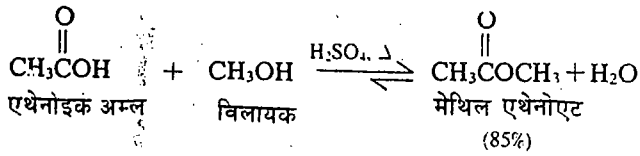
किसी अम्ल उत्प्रेरक की उपस्थिति में कार्बोक्सिलिक अम्लों की ऐल्कोहॉलों के साथ अभिक्रिया से एस्टर प्राप्त होते हैं। इस अभिक्रिया को फिशर एस्टरीकरण (Fischer esterification) कहते हैं।



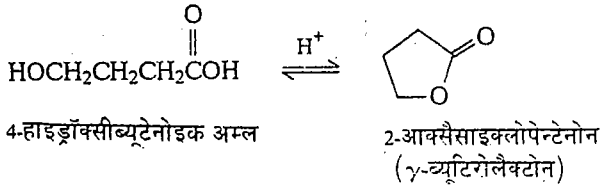
यह अभिक्रिया एक साम्य प्रक्रम है और प्राप्त जल को पृथक करने से साम्य एस्टर की ओर विस्थापित किया जा सकता है। एस्टर को अधिक मात्रा में प्राप्त करने की दूसरी विधि यह है कि किसी एक अभिकारक का आधिक्य में प्रयोग किया जाए (ला-शातैलिए (Le-Chatelier's) का नियम)। साधारण रूप से दो अभिकारकों में से सस्ते अभिकारक को आधिक्य में लिया जाता है। इस प्रकार एस्टरीकरण में बहुधा ऐल्कोहॉलों का विलायक के रूप में प्रयोग किया जाता है।

इस विधि द्वारा अनेक प्रकार के एस्टरों को बनाया जा सकता है। आमतौर पर प्रयुक्त अम्ल उत्प्रेरक सान्द्र सल्फ्यूरिक अम्ल, हाइड्रोजन क्लोराइड अथवा *p*-टॉलूईनसल्फोनिक अम्ल हैं।

एस्टर बनाने के कुछ उदाहरण नीचे दिए गए हैं।



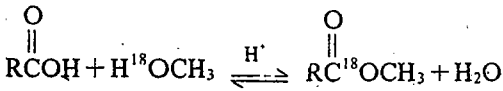
यदि कार्बोक्सी और हाइड्रॉक्सी समूह एक ही अणु में विद्यमान हों तो अंतः अणुक एस्टरिकरण द्वारा लैक्टोन (चक्रीय एस्टर) प्राप्त होता है। उदाहरण के लिए,



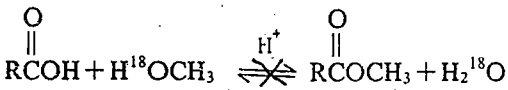
मोनोकार्बोक्सिलिक अम्ल और सल्फोनिक अम्ल

लैक्टोनों का अध्ययन आप इकाई 16 के उपभाग 16.3.2 में करेंगे।

अम्ल उत्प्रेरित एस्टरिकरण की क्रियाविधि का अध्ययन करने से पहले यह जानना रुचिकर होगा कि अभिक्रिया में उत्पन्न जल में विद्यमान ऑक्सीजन, ऐल्कोहॉल से आता है अथवा अम्ल से। एक प्रयोग में, जिसमें समस्थानिक लेबल युक्त ऐल्कोहॉल (^{18}O समस्थानिक युक्त) का प्रयोग किया गया था, यह देखा गया कि उत्पन्न जल में उपस्थित ऑक्सीजन केवल कार्बोक्सिलिक अम्ल से प्राप्त होता है। इस प्रकार यह देखा गया कि,

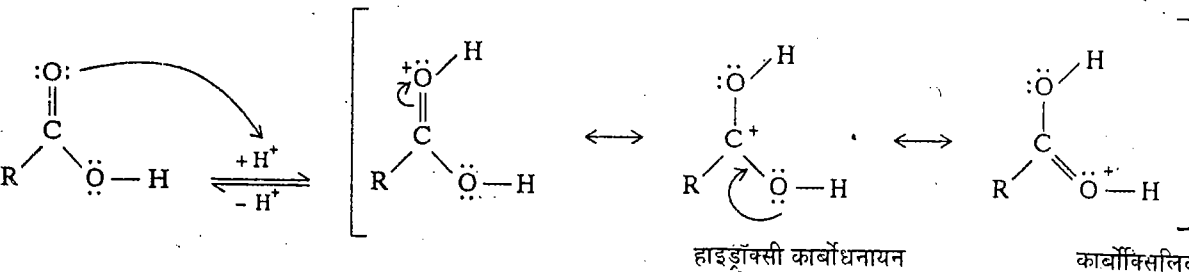


न कि



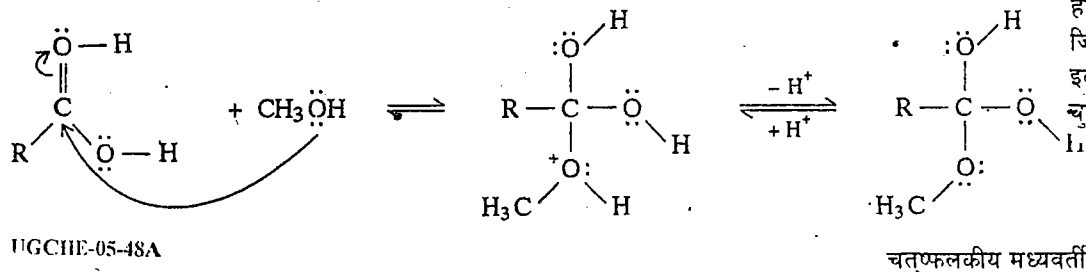
दूसरे शब्दों में, ऐल्कोहॉल का ऑक्सीजन एस्टर में जाता है। इस प्रेक्षण से तथा अन्य प्रेक्षणों से ज्ञात होता है कि एस्टरिकरण की क्रियाविधि इस प्रकार है :

चरण 1 : कार्बोक्सी समूह का प्रोटॉनीकरण



प्रोटॉनीकृत कार्बोक्सिलिक अम्ल, ऐल्कोहॉल जैसे नाभिकस्नेहियों के आक्रमण के प्रति सुग्राही होता है, जैसा कि चरण 2 में दिखाया गया है।

चरण 2 : ऐल्कोहॉल द्वारा आक्रमण



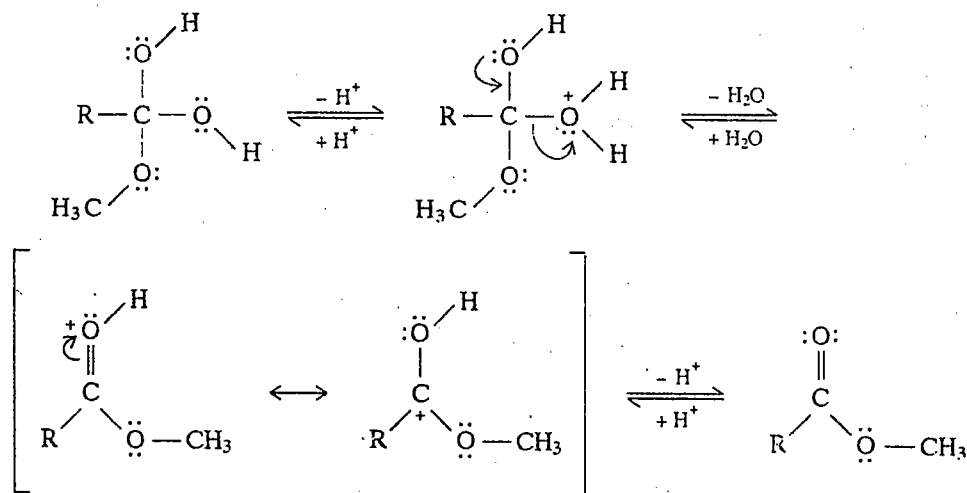
जब तक प्रबल अम्ल का उत्प्रेरक के रूप में प्रयोग न किया जाए, कार्बोक्सिलिक अम्ल, ऐल्कोहॉल के साथ अभिक्रिया नहीं करता है। कार्बोक्सी समूह के प्रोटॉनीकरण से कार्बोनिल ($>\text{C}=\text{O}$) अधिक इलेक्ट्रॉनस्नेही हो जाता है जिससे वह ऐल्कोहॉल के साथ, जो एक दुर्बल नाभिकस्नेही है, अभिक्रिया कर लेता है।

कार्बोक्सिलिक अम्ल में ऐल्कोहॉल के संकलन से चतुष्फलकीय मध्यवर्ती का बनना वैसा ही है जैसा ऐलिहाइड अथवा कीटोन में ऐल्कोहॉल के संकलन से हेमिएसीटैल (hemiacetal) का बनना, जिसका अध्ययन आप खंड 3 की इकाई 14 के उपभाग 14.4.1 में कर चुके हैं।

हाइड्रोकार्बनों के व्युत्पन्न-II
एस्टरीकरण अभिक्रिया में चरण 2
दर निर्धारक (rate-determining)
चरण है।

प्रोटॉनीकृत कार्बोक्सिलिक अम्ल पर ऐल्कोहॉल के आक्रमण से एक यो... पाद बनता है जो प्रोटॉन के निकल जाने पर चतुष्फलकीय मध्यवर्ती बनाता है। चतुष्फलकीय मध्यवर्ती से जल के निष्कासन द्वारा एस्टर बनता है जैसा चरण 3 में दिखाया गया है।

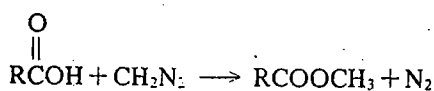
चरण 3 : जल का निष्कासन और विप्रोटॉनीकरण



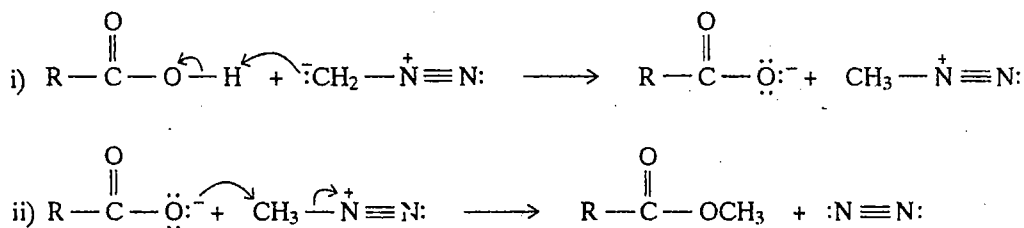
अम्ल उत्प्रेरित एस्टरीकरण में तृतीयक ऐल्कोहॉलों और फीनॉलों का उपयोग नहीं किया जा सकता है। विविध विन्यास कारकों (steric factors) के कारण तृतीयक ऐल्कोहॉल, एस्टरीकरण अभिक्रिया में बहुत मंद गति से क्रिया करते हैं और प्रायः उनमें, एस्टरीकरण की अपेक्षा, विलोपन होता है। फीनॉलों के लिए भी एस्टरीकरण छे साम्य-स्थिरांक बहुत कम होते हैं।

तृतीयक ऐल्कोहॉलों और फीनॉलों से अन्य विधियों से एस्टर प्राप्त किए जाते हैं जिनका अध्ययन आप इकाई 17 के उपभाग 17.5.2 में करेंगे।

कार्बोक्सिलिक अम्लों से मेथिल एस्टर प्राप्त करने की अन्य विधि में डाइऐजोमेथेन, CH_2N_2 का उपयोग किया जाता है। जब कार्बोक्सिलिक अम्ल की ईथर विलयन में डाइऐजोमेथेन के साथ अभिक्रिया की जाती है तो वह शीघ्र मेथिल एस्टर में परिवर्तित हो जाता है।



इस एस्टरीकरण के लिए क्रियाविधि इस प्रकार लिखी जा सकती है :

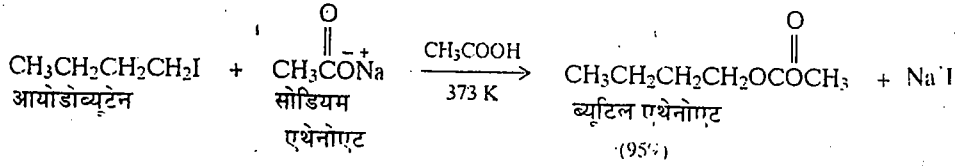


पहले चरण में डाइऐजोमेथेन का प्रोटॉनीकरण होता है। इसलिए आप समझ सकते हैं कि इस अभिक्रिया में कार्बोक्सिलिक अम्ल की अम्लता महत्वपूर्ण है। प्राप्त मेथिल डाइऐजोनियम आयन में एक उत्तम प्रस्थानक समूह (leaving group) अर्थात् आण्विक नाइट्रोजन होता है। इस प्रकार, मेथिल डाइऐजोनियम आयन के साथ कार्बोक्सिलेट आयन की S_N2 अभिक्रिया से N_2 का विस्थापन होता है और एस्टर बनता है। ध्यान दें कि इसमें कार्बोक्सिलेट समूह का ऑक्सीजन नाभिकस्नेही के रूप में काम करता है जबकि अम्ल उत्प्रेरित एस्टरीकरण में प्रोटॉनित कार्बोक्सिल समूह का कार्बोनिल समूह इलेक्ट्रॉनस्नेही को भाँति काम करता है। यह उन दो साधारण विधियों के उदाहरण हैं जिनके अनुसार कार्बोक्सिलिक अम्ल अभिक्रिया करते हैं।

डाइऐजोमेथेन एक विषैली पीली गैस है। वह विस्फोटक और ऐलर्जीकारी (allergenic) होती है। इसलिए इस विधि का उपयोग केवल कम मात्रा में एस्टर बनाने के लिए किया जाता है। किन्तु एस्टरीकरण इतना मृदु तथा पार्श्व अभिक्रियाओं से मुक्त होता है, जिससे अनेक बार मेथिल एस्ट्रों के संश्लेषण में इस विधि को वरीयता दी जाती है।

चरण (i) एक अम्ल-क्षारक अभिक्रिया है जिनके बारे में आप खंड 1 की इकाई 5 में पढ़ चुके हैं।

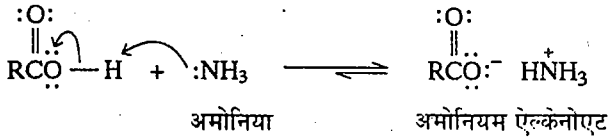
कार्बोक्सिलेट आयनों के साथ कुछ ऐल्किल हैलाइडों, विशेष रूप से प्राथमिक हैलोऐल्केनों, की अभिक्रिया से भी कार्बोक्सिलेट आयन की नाभिकस्नेही प्रकृति स्पष्ट होती है। उदाहरण के लिए,



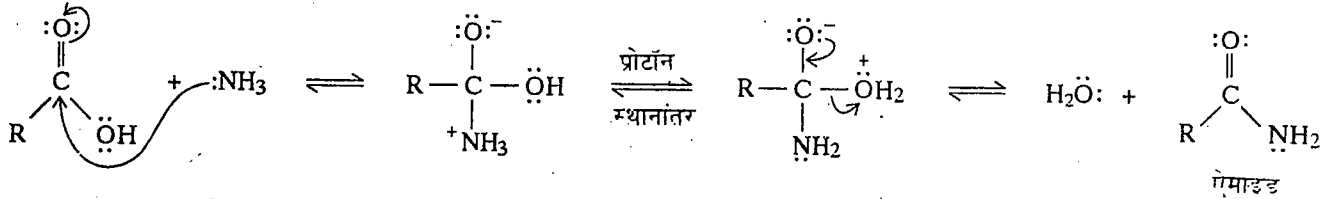
मोनोकार्बोक्सिलिक अम्ल
संश्लेषित अम्ल

4. ऐमाइड का बनना

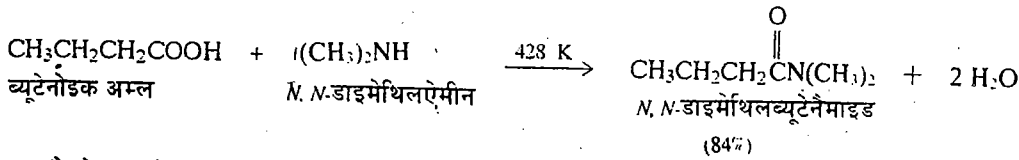
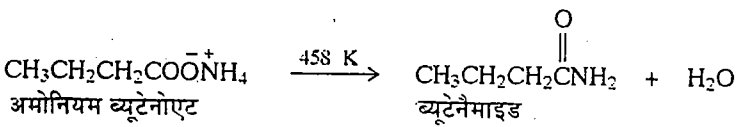
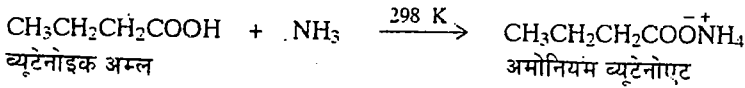
कार्बोक्सिलिक अम्ल अमोनिया अथवा ऐमीनों (प्राथमिक अथवा द्वितीयक) के साथ अभिक्रिया कर आरंभ में अमोनियम लवण बनाकर अंततः ऐमाइड बनाते हैं।



गरम करने पर लवण-निर्माण क्रिया का उत्क्रमण (reversal) होता है और कार्बोनिल कार्बन पर नाइट्रोजन द्वारा नाभिकस्नेही आक्रमण होता है। उसके बाद जल के विलोपन से ऐमाइड बनना है जैसाकि नीचे दिखाया गया है :



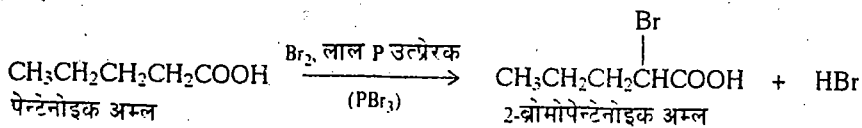
कुछ उदाहरण नीचे दिए गए हैं :



5. 2-हैलो अम्लों का निर्माण

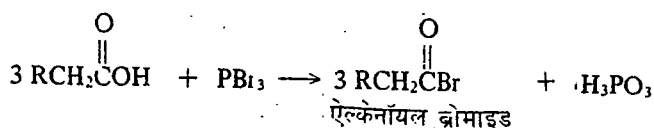
फास्फोरस (अथवा फॉस्फोरस हैलाइड) की उपस्थिति में ऐलिफैटिक कार्बोक्सिलिक अम्ल ब्रोमीन अथवा क्लोरीन के साथ अभिक्रिया कर 2-हैलो अम्ल बनाते हैं। इस अभिक्रिया को उसके आविष्कारकों के नाम पर हेल-वोलार्ड जेलिंस्की अभिक्रिया (Hell-Volhard-Zelinski reaction) कहते हैं।

फास्फोरस, Br₂ के साथ अभिक्रिया कर PBr₃ बनाता है।

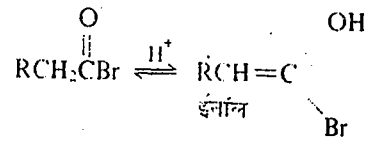


यदि अभिक्रिया में हैलोजन के एक से अधिक तुल्यांक का उपयोग किया जाए तो 2, 3-डाइहैलो अम्ल अथवा 2, 2, 2-ट्राइहैलो अम्ल प्राप्त होते हैं। इस अभिक्रिया की क्रियाविधि नीचे दी गई है :

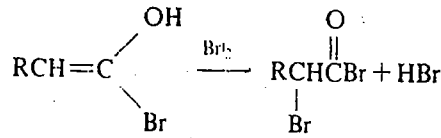
चरण 1 : ऐल्केनॉयल ब्रोमाइड निर्माण



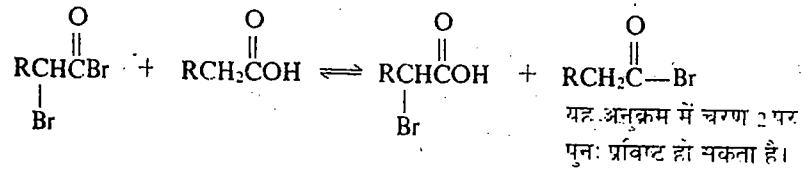
चरण 2 : इन्डोलीकरण



चरण 3 : ब्रोमीनीकरण

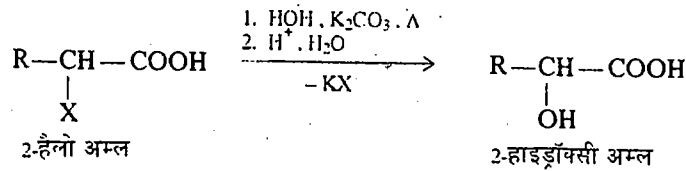


चरण 4 : विनिमय

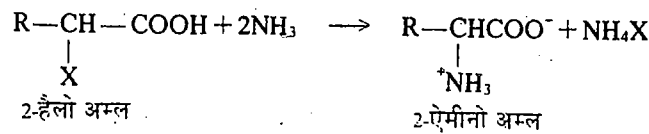


हेल-फोलाड-जेनिंस्की अभिक्रिया का सांश्लेषिक महत्व है क्योंकि इसमें प्राप्त 2-हैलो अम्ल अनेक नाभिकस्नेही पदार्थों के साथ आगे क्रिया कर सकते हैं, जैसाकि नीचे दिखाया गया है :

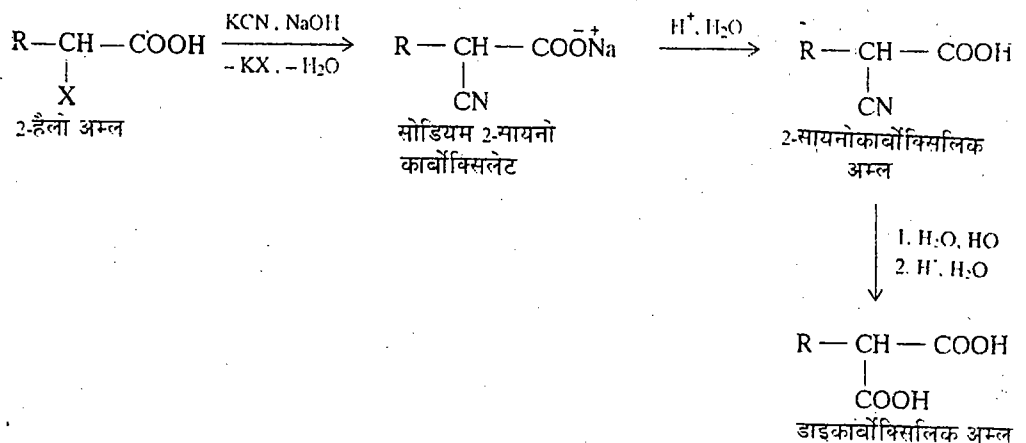
2-हाइड्रॉक्सी अम्लों में परिवर्तन



2-ऐमीनो अम्लों में परिवर्तन



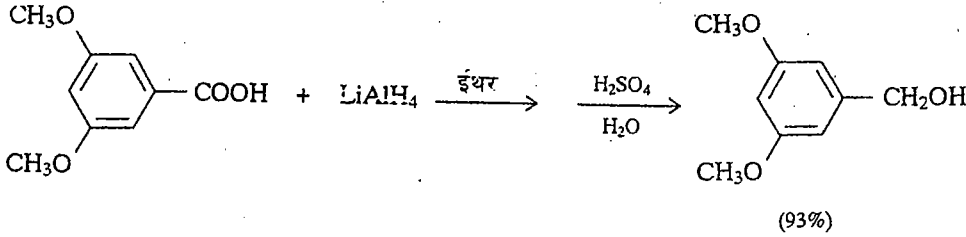
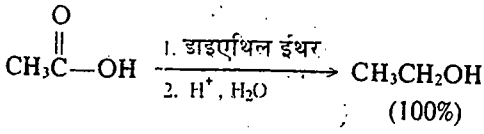
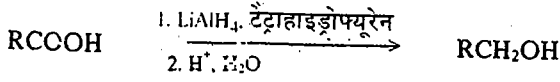
2-सायनोकार्बोक्सिलिक अम्लों में परिवर्तन



इस प्रकार प्राप्त सायनोकार्बोक्सिलिक अम्ल के जल-अपघटन से डाइकार्बोक्सिलिक अम्ल प्राप्त किया जा सकता है जैसाकि ऊपर दिखाया गया है।

6. कार्बोक्सिलिक अम्लों का अपचयन

लीथियम ऐलुमिनियम हाइड्राइड, LiAlH_4 जैसे प्रबल अपचायकों द्वारा कार्बोक्सिलिक अम्लों को प्राथमिक ऐल्कोहॉलों में अपचित किया जा सकता है।



7. विकार्षिकरण

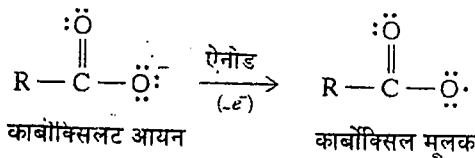
किसी कार्बोक्सिलिक अम्ल से कार्बन डाइऑक्साइड के एक अणु के निकल जाने को विकार्षिकरण (decarboxylation) कहते हैं।

सरल ऐलिफैटिक कार्बोक्सिलिक अम्लों का विकार्षिकरण आसानी से नहीं होता है और उसके लिए कुछ संरचनात्मक लक्षणों की आवश्यकता होती है। उदाहरण के लिए, जिन कार्बोक्सिलिक अम्लों की 2-स्थिति में प्रबल इलेक्ट्रॉनकर्षी (electron attracting) समूह होते हैं, उनका 373 से 423 K के बीच गरम करने पर शीघ्र विकार्षिकरण हो जाता है।

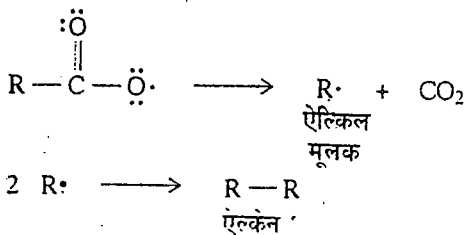
शीघ्र विकार्षिकृत होने वाले अन्य कार्बोक्सिलिक अम्ल हैं : i) 3-कीटो अम्ल
ii) प्रोपेनडाइओइक अम्ल (मैलोनिक अम्ल) और उसके व्युत्पन्न तथा iii) कार्बोनिक अम्ल व्युत्पन्न। इन अम्लों के बारे में आप इकाई 16 के उपभाग 16.5.3 और भाग 16.6 में पढ़ेंगे।

जो विकार्षिकरण अभिक्रियाएँ कार्बोक्सिल मूलकों द्वारा होती हैं उनमें कोल्बे विद्युत्-अपघटन (Kolbe electrolysis) और हुन्डीकर अभिक्रिया (Hunsdiecker reaction) आदि प्रमुख हैं।

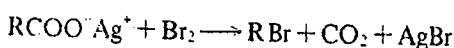
कोल्बे विद्युत्-अपघटन में कार्बोक्सिलिक अम्ल के सोडियम अथवा पोटैशियम लवण के जलीय विलयन का विद्युत्-अपघटन किया जाता है। ऐनोड पर कार्बोक्सिलेट आयन में से एक इलेक्ट्रॉन के निकल जाने से कार्बोक्सिल मूलक प्राप्त होता है।



उसके बाद कार्बोक्सिल मूलक का विकार्षिकरण होता है और इस प्रकार प्राप्त ऐल्किल मूलक संयुक्त होकर ऐल्केन बनाते हैं।



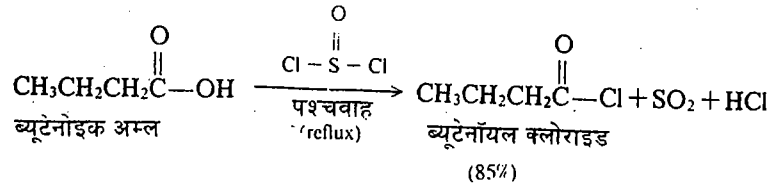
हुन्डीकर अभिक्रिया में कार्बोक्सिलिक अम्ल के रजत लवण को हैलोजन के साथ सामान्यतया CCl_4 में ब्रोमीन के साथ गरम किया जाता है।



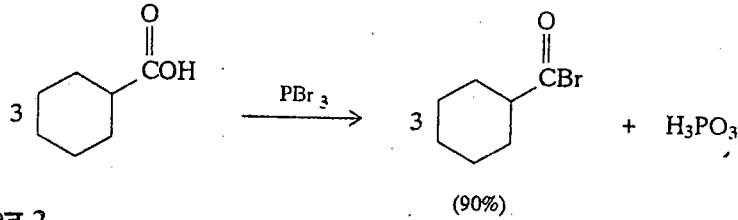
इस अभिक्रिया में ब्रोमोऐल्केन प्राप्त होता है जिसमें आरंभिक कार्बन पर ब्रोमिन का अणु कम होता है।

8. ऐल्केनॉयल (ऐसिल) हैलाइडों का निर्माण

कार्बोक्सिलिक अम्ल फॉस्फोरस ट्राइक्लोराइड (PCl₃), फॉस्फोरस पेन्टाक्लोराइड (PCl₅) अथवा थायोनिल क्लोराइड (SOCl₂) के साथ अभिक्रिया कर ऐल्केनॉयल क्लोराइड बनाते हैं।



अम्ल की PBr₃ के साथ अभिक्रिया द्वारा ऐल्केनॉयल ब्रोमाइड प्राप्त किया जा सकता है।



बोध प्रश्न 2

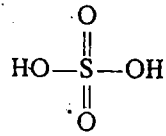
यदि 2-मेथिलप्रोपेनोइक अम्ल, निम्नलिखित यौगिकों के साथ अभिक्रिया करे तो क्या उत्पाद प्राप्त होंगे?

(क) ईथर में डाइएजोमेथेन

(ख) व्यूटेनॉल (विलायक के रूप में), H₂SO₄

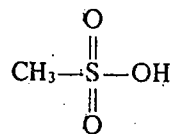
15.7 सल्फोनिक अम्ल

यह पहले बताया जा चुका है कि सल्फोनिक अम्ल, सल्फ्यूरिक अम्ल से संबंधित कार्बनिक अम्ल होते हैं :

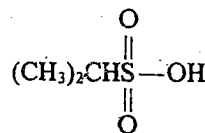


सल्फ्यूरिक अम्ल

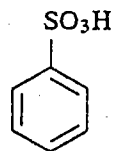
सल्फ्यूरिक अम्ल के एक हाइड्रॉक्सिल समूह का ऐल्किल अथवा ऐरिल समूह द्वारा प्रतिस्थापन करने से ऐल्केनसल्फोनिक अम्ल (RSO₃H) अथवा ऐरीनसल्फोनिक अम्ल (ArSO₃H) प्राप्त होते हैं कुछ उदाहरण इस प्रकार हैं :



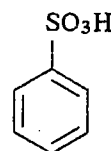
मेथेनसल्फोनिक अम्ल



2-प्रोपेनसल्फोनिक अम्ल



बेन्जीनसल्फोनिक अम्ल

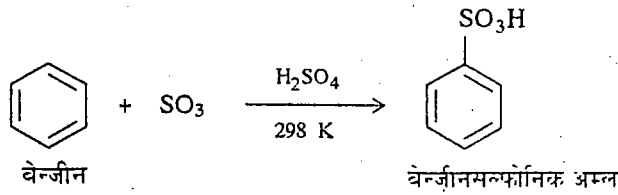


4-मेथिलबेन्जीनसल्फोनिक अम्ल
(p-टॉल्डिनसल्फोनिक अम्ल)

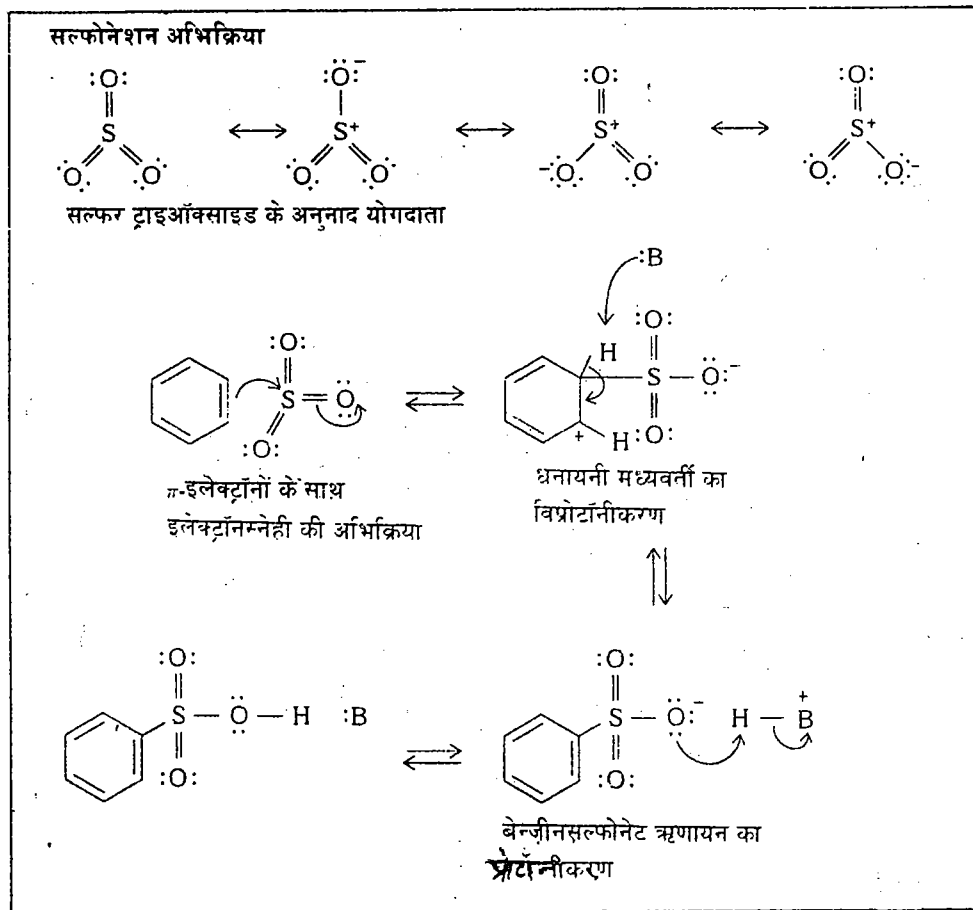
15.7.1 बेन्जीनसल्फोनिक अम्ल का विरचन

मोनोकार्बोक्सिलिक अम्ल और
सल्फोनिक अम्ल

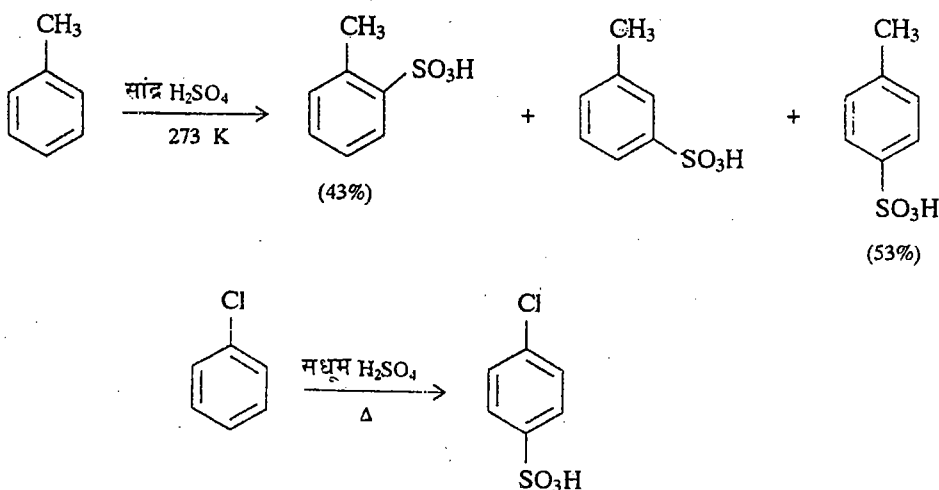
बेन्जीनसल्फोनिक अम्ल को बेन्जीन के सल्फोनेशन (sulphonation) द्वारा बनाया जा सकता है। ऐरोमैटिक यौगिकों के सल्फोनेशन के बारे में आप खंड 2 की इकाई 9 के उपभाग 9.6.3 में पहले ही पढ़ चुके हैं। सल्फोनेशन में सल्फर ट्राइऑक्साइड द्वारा इलेक्ट्रॉनस्नेही प्रतिस्थापन होता है। सल्फर ट्राइऑक्साइड, प्रायः सधम सल्फ्यूरिक अम्ल (fuming sulphuric acid) अथवा ओलियम (oleum), जिसमें 10-30% SO₃, सान्द्र H₂SO₄ में घुली होती है, से प्राप्त किया जाता है।



सल्फोनेशन की क्रियाविधि निम्नलिखित चरणों में होती है :



सल्फोनेशन एक व्यापक अभिक्रिया है और अन्य प्रतिस्थापित बेन्जीनों के साथ भी होती है। उदाहरण के लिए,



हाइड्रोकार्बनों के व्युत्पन्न-II

सल्फोनेशन एक उत्क्रमणीय अभिक्रिया है, इसलिए सल्फोनेशन में सधूम सल्फ्यूरिक अम्ल की उच्च सांद्रता का उपयोग किया जाता है। विसल्फोनेशन के लिए तनु 3-नल का उपयोग किया जाता है और मिश्रण में अति तप्त भाप (superheated steam) प्रविष्ट की जाती है जिसमें भाप-आसवन द्वारा अधिक वाष्पशील बेन्जीन पृथक हो जाती है।

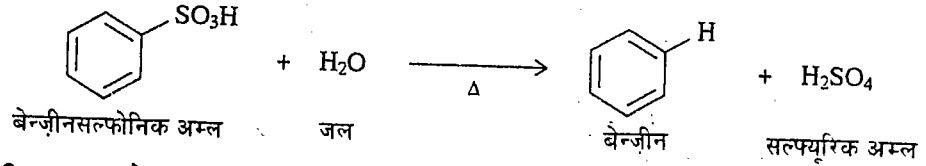
सल्फोनेशन और विसल्फोनेशन अभिक्रियाएँ कार्बनिक यौगिकों के संश्लेषण में उपयोगी होती हैं। उदाहरण के लिए, सल्फोनिक अम्ल समूह का उपयोग प्रतिस्थापन में ऐरोमैटिक वलय के रक्षक समूह के रूप में किया जा सकता है। इस प्रकार, वह आगे की अभिक्रिया को प्रभावित कर सकता है। बाद में उसे विसल्फोनेशन द्वारा आसानी से हटाया जा सकता है।

4. मेथिलबेन्जीनसल्फोनिल क्लोराइड (p-टॉलूईनसल्फोनिल क्लोराइड) एक महत्वपूर्ण अभिकर्मक है।

15.7.2 बेन्जीनसल्फोनिक अम्ल की अभिक्रियाएँ

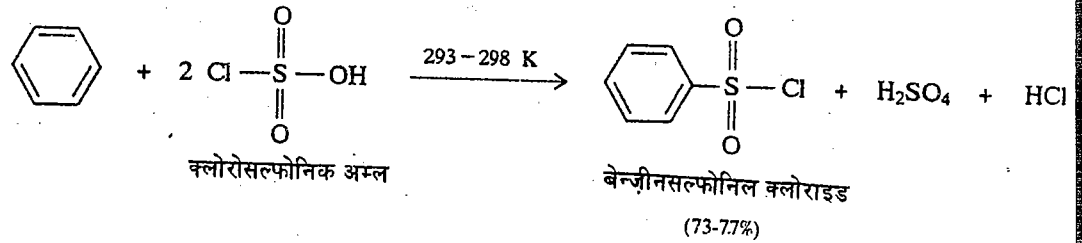
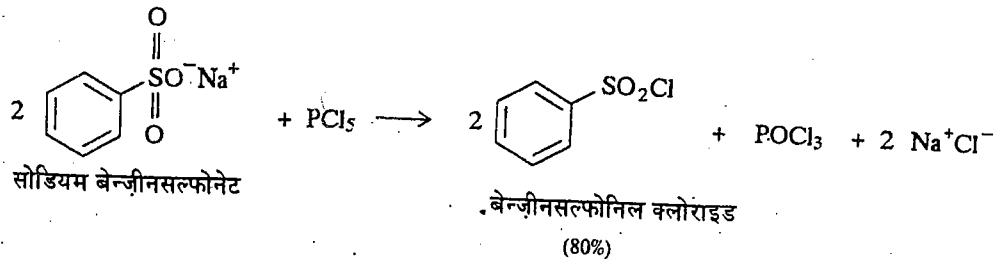
1. विसल्फोनेशन

सल्फोनेशन अभिक्रिया, जिसका अध्ययन आपने ऊपर और इकाई 9 में किया, एक उत्क्रमणीय (reversible) अभिक्रिया है। इस प्रकार, सल्फोनेशन की उल्टी अर्थात् विसल्फोनेशन की अभिक्रिया सल्फोनिक अम्ल को तनु सल्फ्यूरिक अम्ल के साथ गरम करके की जा सकती है। विसल्फोनेशन करने के लिए प्रायः भाप भी प्रवाहित की जाती है।



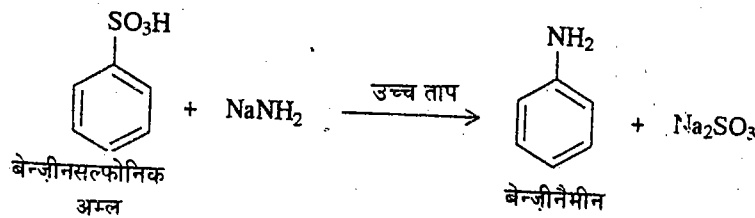
2. अम्ल क्लोराइड का निर्माण

कार्बोक्सिलिक अम्लों के समान सल्फोनिक अम्लों के अम्ल क्लोराइडों, अर्थात् सल्फोनिल क्लोराइडों को बनाने के लिए सल्फोनिक अम्ल को थायोनिल क्लोराइड अथवा फास्फोरस पेन्टाक्लोराइड के साथ गरम किया जाता है। ऐरोमैटिक सल्फोनिल क्लोराइडों को क्लोरोसल्फोनिक अम्ल का उपयोग कर सीधे ऐरोमैटिक यौगिकों से भी बनाया जा सकता है।



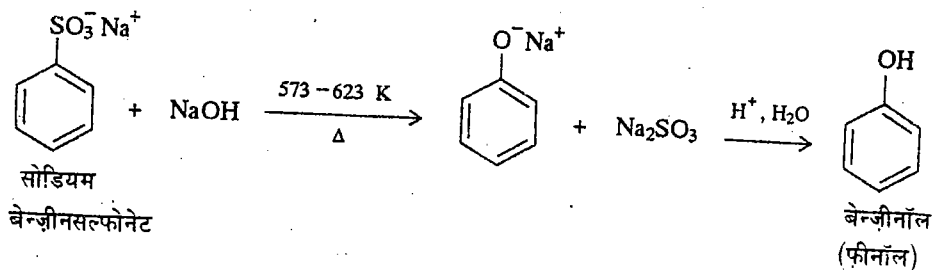
3. सोडामाइड के साथ संगलन

जब बेन्जीनसल्फोनिक अम्ल के सोडियम लवण की सोडामाइड, NaNH_2 , के साथ अभिक्रिया की जाती है तो बेन्जीनैमीन (ऐनिलीन) उत्पाद के रूप में प्राप्त होती है।



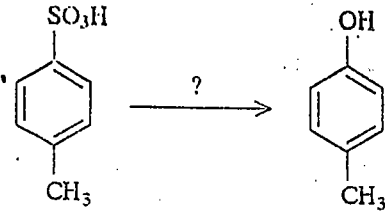
4. क्षार हाइड्रॉक्साइडों के साथ संगलन

सल्फोनिक अम्ल के सोडियम लवण का क्षार हाइड्रॉक्साइड के साथ संगलन (fusion) करने से बेन्जीनॉल प्राप्त होता है।



ध प्रश्न 3

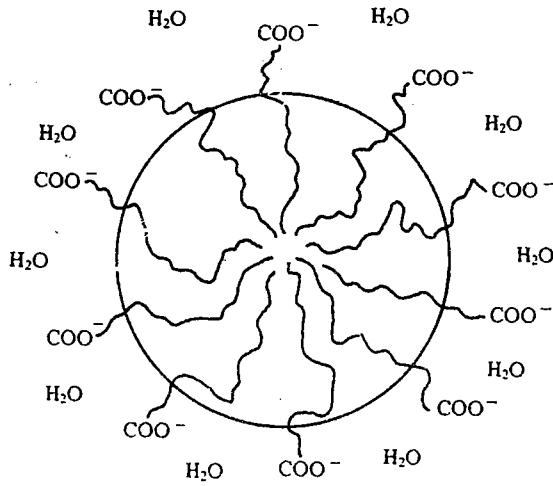
य निम्नलिखित रूपांतरण कैसे करेंगे?



15.8 कार्बोक्सिलिक अम्लों और सल्फोनिक अम्लों के औद्योगिक उपयोग

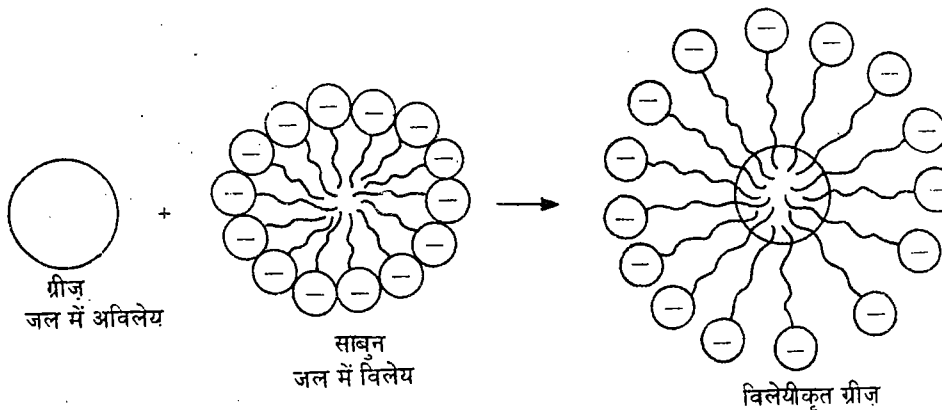
1. साबुन और अपमार्जक

उन्नीसवीं शताब्दी तक दीर्घ श्रृंखला कार्बोक्सिलिक अम्लों के सोडियम और पोटैशियम लवणों का उपयोग साबुनों के रूप में किया जाता था। इन अणुओं में एक आयनी जलस्नेही (*hydrophilic*, water loving) कार्बोक्सिलेट समूह और एक अध्रुवी वसास्नेही (*lipophilic*, fat loving) हाइड्रोकार्बन श्रृंखला होती है; जलीय विलयन में वे गोलाकार पुंज बनाते हैं जिन्हें **मिसेल** (*micelle*) कहते हैं जैसाकि चित्र 15.3 में दिखाया गया है।



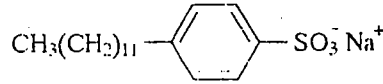
चित्र 15.3: मिसेल का व्यवस्था निरूपण।

साबुन द्वारा शोधन कार्य में अध्रुवी अणुओं ग्रीज़, तेल आदि मिसेल के अध्रुवी केन्द्र की ओर आकर्षित होते हैं। मिसेल का बाहरी ध्रुवीय भाग जल की ओर आकर्षित होता है और विलेयीकृत (*solubilised*) ग्रीज़ घुल जाता है। इसे चित्र 15.4 में दिखाया गया है।



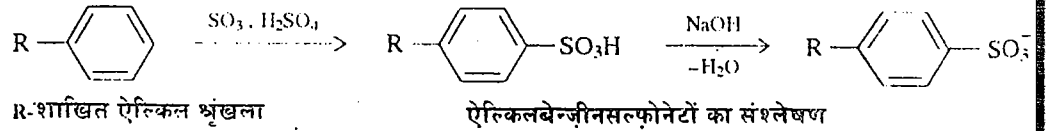
चित्र 15.4: साबुन द्वारा शोधन-क्रिया।

कार्बोक्सिलेट साबुनों के साथ मुख्य परेशानी यह है कि वे बहुधा जल में विद्यमान कौल्म्यम और मैग्नीशियम आयनों के साथ संयुक्त होकर **अविलेय झाग** (insoluble scums) बनाते हैं। सन् 1933 में सश्लिष्ट अपमार्जकों (detergents) के निर्माण से इस समस्या का समाधान किया गया। सबसे पहले निर्मित अपमार्जक पेट्रोलियमसल्फोनेट थे। इन अपमार्जकों का लाभ यह है कि वे कठोर जल के साथ अविलेय झाग नहीं बनाते हैं। सश्लिष्ट अपमार्जक का एक उदाहरण नीचे दिया गया है :



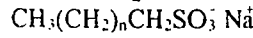
सोडियम 1-डोडेसिलबेन्जीनसल्फोनेट

कुछ समय पहले तक दीर्घ श्रृंखला वाले शाखित पेट्रोलियमबेन्जीनों के सल्फोनेशन से प्राप्त सल्फोनिक अम्लों को सोडियम लवणों में परिवर्तित किया जाता था और इन सोडियम लवणों का अपमार्जक के रूप में उपयोग किया जाता था।



जैव निम्नीकरणीय का अर्थ है बैक्टीरिया आदि जीवित प्राणियों द्वारा निम्नीकरण अथवा मरल अणुओं में खंडन।

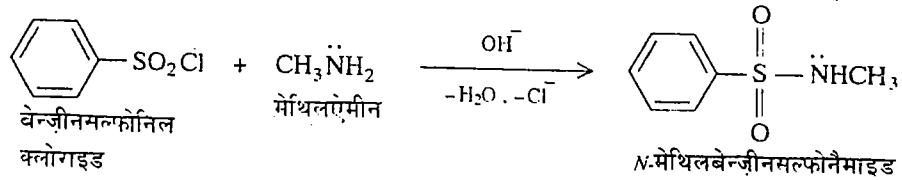
किन्तु ये अपमार्जक शीघ्र **जैव निम्नीकरणीय** (biodegradable) नहीं होते हैं। अत्यधिक अनुसंधान के बाद रैखिक ऐल्केनसल्फोनेट अपमार्जकों को प्राप्त किया गया जो जैव निम्नीकरणीय हैं। रैखिक ऐल्केनसल्फोनेट की सामान्य संरचना इस प्रकार है :



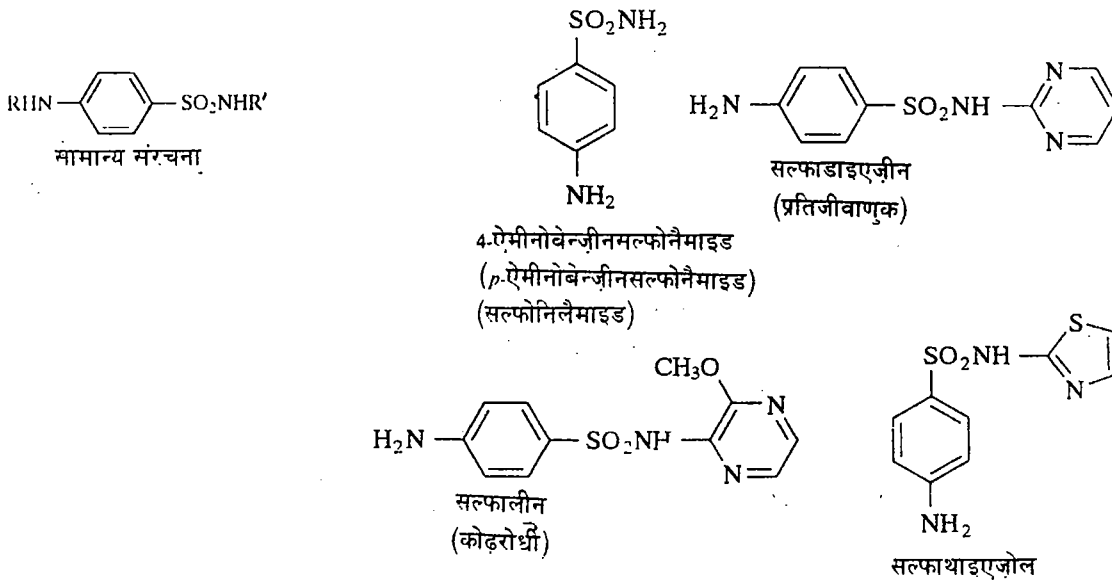
ऐल्केनसल्फोनेट अपमार्जक, n = 12 से 15

2. सल्फोनैमाइडों का रसोचिकित्सीय (chemotherapeutic) कर्मकों के रूप में उपयोग

सल्फोनिल क्लोराइडों का अध्ययन आपने उपभाग 15.7.2 में किया। वे अमोनिया अथवा ऐमीनों के साथ अभिक्रिया कर संगत सल्फोनैमाइडों (sulphonamide) बनाते हैं। उदाहरण के लिए,



अनेक सल्फोनैमाइडों का प्रतिजीवाणु कर्मकों (antibacterial agents) के रूप में औषधियों में महत्वपूर्ण उपयोग है। ऐसी सल्फा औषधियों के कुछ उदाहरण इस प्रकार हैं :

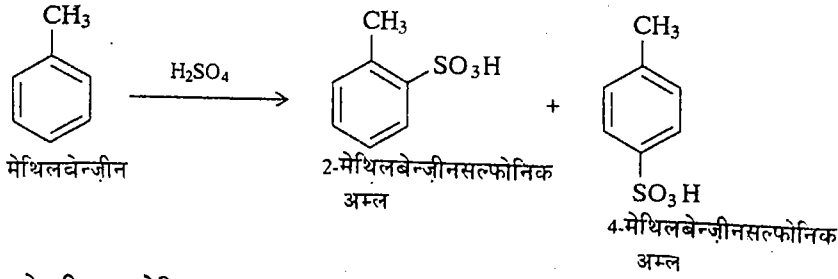


सन् 1930 और 1940 के दशकों में सल्फा औषधियों का उपयोग मनुष्यों के उपचार के लिए किया जाता था। किन्तु जब उनके स्थान पर पेनिसिलिन, टेट्रासाइक्लीन आदि अधिक प्रभावकारी प्रतिजीवाणुकों का उपयोग किया जाता है। इन प्रतिजीवाणुओं का अध्ययन आप इकाई 20 में करेंगे।

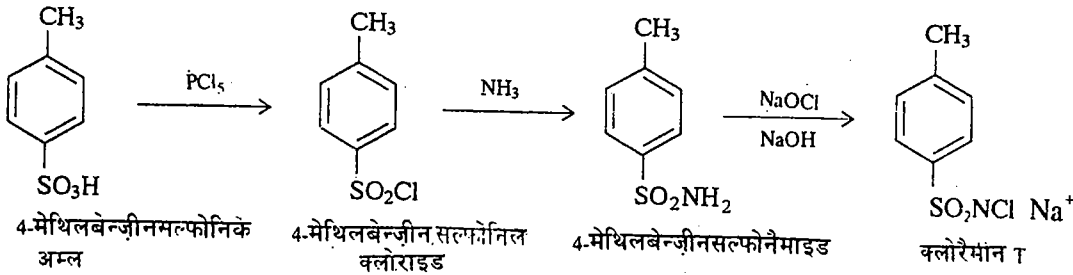
3. क्लोरैमीन T

मोनोकार्बोक्सिलिक अम्ल और
सल्फोनिक अम्ल

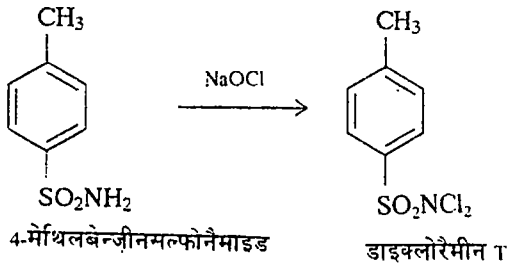
जब मेथिलबेन्जीन की सान्द्र सल्फ्यूरिक अम्ल के साथ अभिक्रिया की जाती है तो 2-मेथिलबेन्जीनसल्फोनिक अम्ल और 4-मेथिलबेन्जीनसल्फोनिक अम्ल का मिश्रण प्राप्त होता है। कम ताप (373 K के नीचे) 2-मेथिलबेन्जीनसल्फोनिक अम्ल के निर्माण में और अधिक ताप (373 K के ऊपर) 4-मेथिलबेन्जीनसल्फोनिक अम्ल के निर्माण में सहायक होता है।



4-मेथिलबेन्जीनसल्फोनिक अम्ल का उपयोग क्लोरैमीन T और डाइक्लोरैमीन T पूतिरोधियों (antiseptics) के निर्माण के लिए किया जाता है। क्लोरैमीन T, *m*-क्लोरो-4-मेथिलबेन्जीनसल्फोनैमाइड का सोडियम लवण है और नीचे दी गई विधि द्वारा बनाया जाता है।

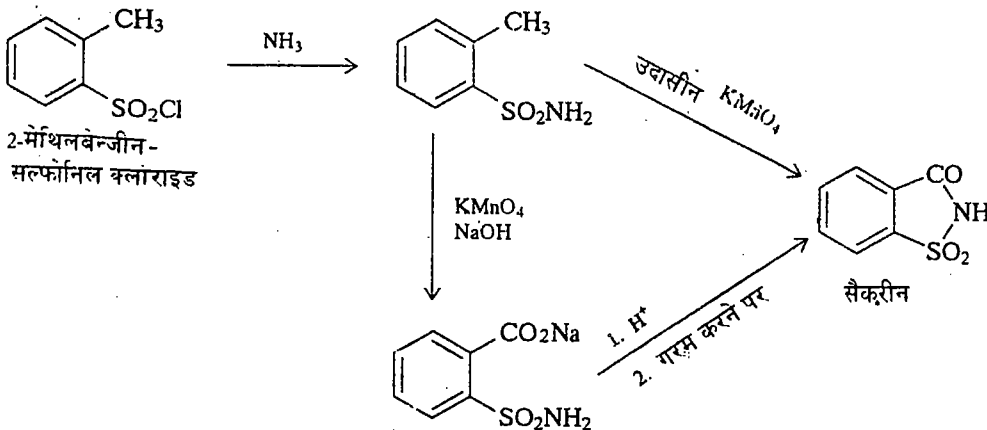


पूतिरोधी के रूप में प्रयुक्त होने के अलावा क्लोरैमीन T का उपयोग हाइपोक्लोराइट लवणों के स्थान पर प्रयोगशाला अभिकर्मक के रूप में भी होता है क्योंकि यह स्थायी होता है और अम्लीकृत होने पर हाइपोक्लोरस अम्ल मुक्त करता है। 4-मेथिलबेन्जीनसल्फोनैमाइड की सोडियम हाइपोक्लोराइट की बहुत अधिक मात्रा के साथ अभिक्रिया करने पर डाइक्लोरैमीन T प्राप्त होता है।

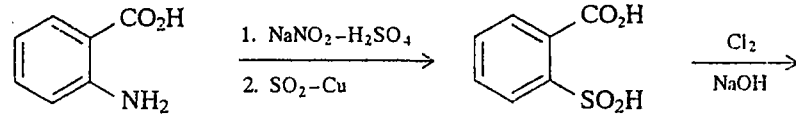


4. सैकरीन

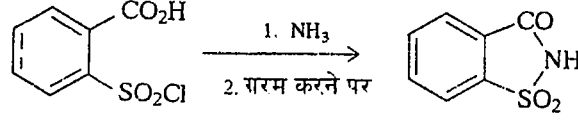
2-मेथिलबेन्जीनसल्फोनिल क्लोराइड की अमोनिया के साथ अभिक्रिया से ऐमाइड प्राप्त होता है। प्राप्त ऐमाइड का पोटैशियम परमैंगनेट द्वारा ऑक्सीकरण करने पर संगत बेन्जोइक अम्ल प्राप्त होता है जिसे गरम करने पर सैकरीन बनता है।



यद्यपि उपर्युक्त विधि औद्योगिक पैमाने पर सैकरीन के निर्माण की सबसे पहले प्रयुक्त विधियों में से थी, किन्तु आजकल अन्य विधियों का उपयोग किया जाता है। उदाहरण के लिए, अब 2-ऐमीनोबेन्ज़ीनकार्बोक्सिलिक अम्ल (एन्थ्रानिलिक अम्ल) से सैकरीन इस प्रकार प्राप्त किया जाता है।



2-ऐमीनोबेन्ज़ीनकार्बोक्सिलिक अम्ल



सैकरीन क्रिस्टलीय ठोस है जिसका गलनांक 497 K है। यह शर्करा से 550 गुना मीठा होता है। इसका उपयोग शर्करा के स्थान पर परिरक्षकों, पेयों आदि को मीठा बनाने के लिए किया जाता है। मधुमेह के रोगी और मोटे लोग इसका उपयोग शर्करा के स्थान पर करते हैं। संदिग्ध कैंसरजन गुणधर्मों के कारण अनेक देशों में इसका उपयोग बंद कर दिया गया है।

बोध प्रश्न 4

साबुनों और अपमार्जकों में क्या अन्तर है?

15.9 कार्बोक्सिलिक अम्लों और सल्फोनिक अम्लों की प्रयोगशाला में पहचान

सोडियम वाइकार्बोनेट में विलेयता कार्बोक्सिलिक अम्लों और अर्धकांश फीनालों में भेद दर्शाती है। डाइ-और ट्राइ-नाइट्रोफीनालों के अतिरिक्त अन्य फीनाल सोडियम वाइकार्बोनेट में नहीं घुलते हैं।

कार्बोक्सिलिक अम्लों और सल्फोनिक अम्लों की पहचान उनके अम्लीय स्वभाव द्वारा की जाती है। वे जलीय सोडियम हाइड्रॉक्साइड और सोडियम वाइकार्बोनेट में घुल जाते हैं। सोडियम वाइकार्बोनेट के साथ अभिक्रिया में कार्बन डाइऑक्साइड के बुलबुले निकलते हैं। इसके अलावा सल्फोनिक अम्लों में तत्व-विश्लेषण से गंधक की उपस्थिति प्रदर्शित होती है।

भौतिक स्थिरांकों के निर्धारण और व्युत्पन्नों के निर्माण से अंतिम पहचान होती है। कार्बोक्सिलिक अम्लों के आम तौर पर बनाए जाने वाले व्युत्पन्नों में, ऐमाइड और एस्टर शामिल हैं। इसी प्रकार, सल्फोनिक अम्लों को सल्फोनामाइडों में परिवर्तित किया जा सकता है।

15.10 सारांश

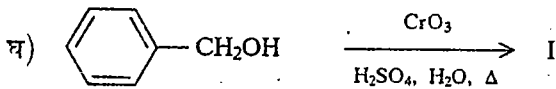
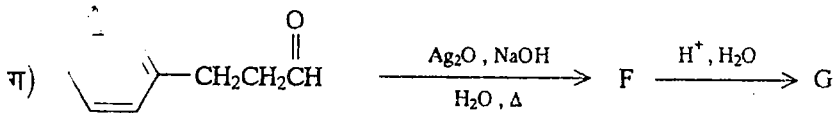
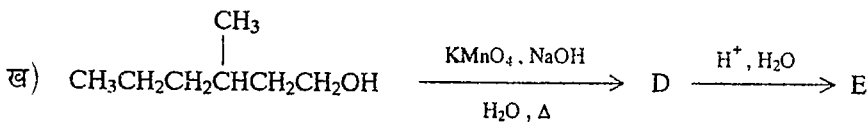
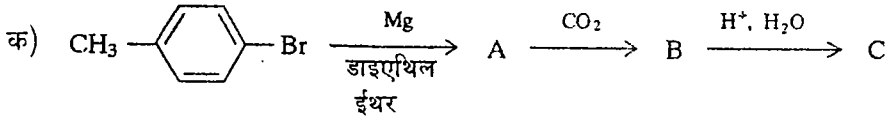
इस इकाई में आपने पढ़ा कि,

- कार्बोक्सिलिक अम्लों का अभिलक्षकीय समूह कार्बोक्सी समूह और सल्फोनिक अम्लों का अभिलक्षकीय समूह सल्फोनिक अम्ल समूह होता है।
- लंबी अशाखित कार्बन श्रृंखला वाले कार्बोक्सिलिक अम्लों को वसा अम्ल कहते हैं।
- कार्बोक्सिलिक अम्लों को निम्नलिखित विधियों द्वारा बनाया जा सकता है :
 - i) ऐल्कीनों का ऑक्सीकरण
 - ii) ऐल्किलबेन्ज़ीनों का पार्श्व श्रृंखली ऑक्सीकरण
 - iii) प्राथमिक ऐल्कोहॉलों का ऑक्सीकरण
 - iv) ऐलिडहाइडों का ऑक्सीकरण
 - v) मेथिलकीटोनों का ऑक्सीकरण
 - vi) कार्ब-धात्विक अभिकर्मकों का कार्बोनेटीकरण
 - vii) नाइट्राइलों का जल-अपघटन

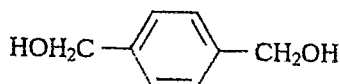
- अपनी अम्लता के कारण कार्बोक्सिलिक अम्ल न केवल जलीय सोडियम हाइड्रॉक्साइड में बल्कि सोडियम बाइकार्बोनेट आदि दुर्बल क्षारकों के जलीय विलयन में भी घुलते हैं।
- फिशर एस्टरीकरण द्वारा अथवा डाइएज़ोमेथेन द्वारा कार्बोक्सिलिक अम्लों का एस्टरीकरण किया जा सकता है।
- उपयुक्त अभिकर्मकों और अवस्थाओं के प्रयोग द्वारा कार्बोक्सिलिक अम्लों को निम्नलिखित यौगिकों में परिवर्तित किया जा सकता है :
 - i) ऐमाइड
 - ii) 2-हैलो अम्ल
 - iii) ऐल्कोहॉल
 - iv) ऐल्केन
 - v) ऐल्केनॉयल हैलाइड
- सल्फोनिक अम्लों को सल्फोनेशन अभिक्रिया द्वारा बनाया जा सकता है।
- सल्फोनेशन एक उत्क्रमणीय अभिक्रिया है।
- बेन्ज़ीनसल्फोनिक अम्ल का
 - i) विसल्फोनेशन हो सकता है।
 - ii) सोंडामाइड के साथ संगलन से बेन्ज़ीनमाइड और पोटैशियम हाइड्रॉक्साइड के साथ बेन्ज़ीनॉल प्राप्त होता है।
- कार्बोक्सिलिक अम्लों और सल्फोनिक अम्लों के लवणों का उपयोग साबुनों और अपमार्जकों के रूप में किया जाता है।
- सल्फोनिक अम्लों का उपयोग सल्फोनैमाइडों और क्लोरैमीन T आदि रसोचिकित्सीय कर्मकों को बनाने तथा कृत्रिम मधुरक, सैकरीन को बनाने के लिए किया जाता है।

15.11 अंत में कुछ प्रश्न

1. निम्नलिखित अभिक्रियाओं में दिए गए यौगिकों की संरचनाएँ लिखिए :



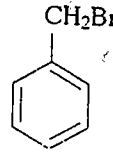
- 4-ब्रोमोमेथिलबेन्ज़ीन और 4-ब्रोमोबेन्ज़ीनकार्बोक्सिलिक अम्ल के अभिक्रिया अभिप्रेरण से आप शुद्ध अम्ल कैसे पृथक करेंगे?
- एक कार्बोक्सिलिक अम्ल का अणु सूत्र $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_3$ है। उसका LiAlH_4 द्वारा अपचयन और फिर जल-अपघटन करने से निम्नलिखित उत्पाद प्राप्त हुआ :



अम्ल की संरचना बताइए।

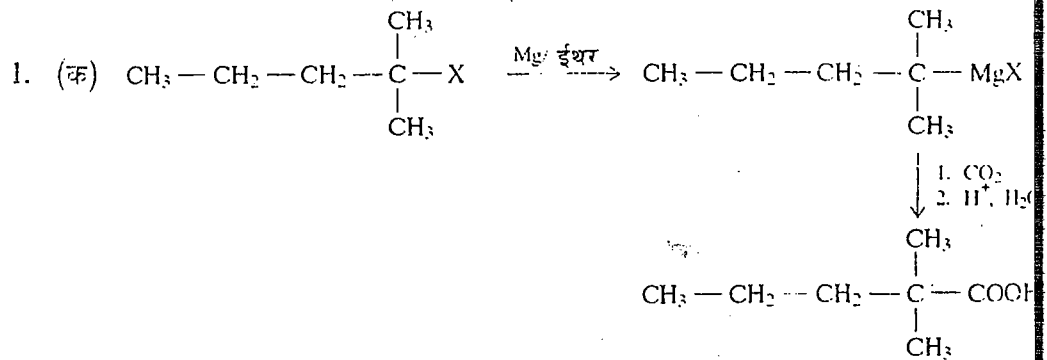
4. उपयुक्त, औद्योगिक पदार्थों का उपयोग कर वि कार्बोक्सिलकरण अभिक्रिया द्वारा आप निम्नलिखित उत्पाद कैसे प्राप्त करेंगे?
(क) डेकेन

(ख) फेनिलमेथिल (बेन्जिल) ब्रोमाइड,

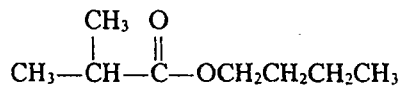
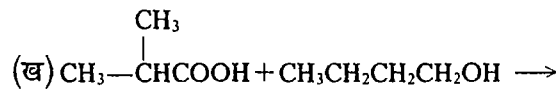
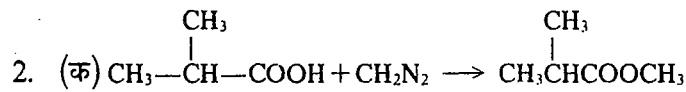
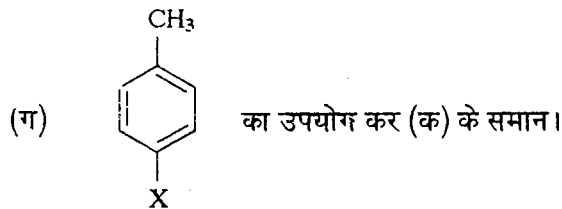


15.12 उत्तर

बोध प्रश्न

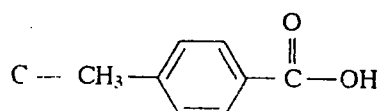
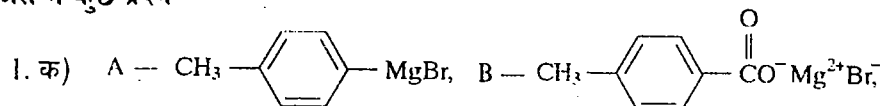


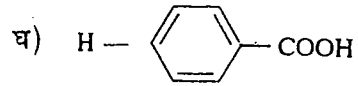
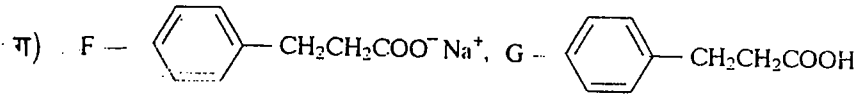
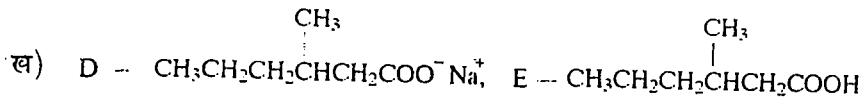
(ख) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4 \text{X}$ का उपयोग कर (क) के समान।



3. 500-600 K पर NaOH/KOH के साथ संगलन से।
4. i) साबुन कठोर जल के साथ अविलेय झाग बनाते हैं जबकि अपमार्जक नहीं बनाते।
ii) साबुन लंबी श्रृंखला कार्बोक्सिलिक अम्लों के सोडियम अथवा पोटैशियम लवण होते हैं जबकि अपमार्जक सल्फोनिक अम्लों के सोडियम लवण होते हैं।

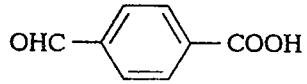
अंत में कुछ प्रश्न



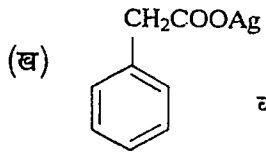


2. मिश्रण को जलीय क्षार में घोलिए। जलीय परत को पृथक कर अम्लित कीजिए।
4. ब्रोमोबेन्जीनकार्बोक्सिलिक अम्ल प्राप्त होगा।

3. आण्विक सूत्र, $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_3$



4. (क) पेन्टेनोइक अम्ल के सोडियम अथवा पोटेशियम लवण का कोल्बे जल-अपघटन।



को Br_2 के साथ गरम करके, हुंसीकर अभिक्रिया के उपयोग द्वारा।

इकाई 16 प्रतिस्थापित कार्बोक्सिलिक अम्ल

इकाई की रूपरेखा

- 16.1 प्रस्तावना
उद्देश्य
- 16.2 हैलो अम्ल
हैलो अम्लों की अभिक्रियाएँ
- 16.3 हाइड्रॉक्सी अम्ल
हाइड्रॉक्सी अम्लों का विरचन
हाइड्रॉक्सी अम्लों की अभिक्रियाएँ
- 16.4 ऐमीनो अम्ल
2-ऐमीनो अम्लों का विरचन
ऐमीनो अम्लों के भौतिक गुणधर्म
ऐमीनो अम्लों की अभिक्रियाएँ
- 16.5 डाइकार्बोक्सिलिक अम्ल
डाइकार्बोक्सिलिक अम्लों का विरचन
डाइकार्बोक्सिलिक अम्लों के भौतिक गुणधर्म
डाइकार्बोक्सिलिक अम्लों की अभिक्रियाएँ
- 16.6 कीटो अम्ल
- 16.7 एथिल 3-ऑक्सोब्यूटेनोएट और डाइएथिल प्रोपेनडाइओएट
- 16.8 असंतृप्त कार्बोक्सिलिक अम्ल
असंतृप्त कार्बोक्सिलिक अम्लों का विरचन
असंतृप्त अम्लों की अभिक्रियाएँ
- 16.9 सारांश
- 16.10 अंत में कुछ प्रश्न
- 16.11 उत्तर

16.1 प्रस्तावना

इकाई 15 में आपने मोनोकार्बोक्सिलिक अम्लों के रसायन का विस्तृत अध्ययन किया। इस इकाई में आप उनके अणुओं में दूसरा अभिलक्षकीय समूह प्रविष्ट करने से गुणधर्मों में होने वाले परिवर्तनों का अध्ययन करेंगे। दूसरा अभिलक्षकीय समूह कोई हैलोजन, हाइड्रॉक्सिल समूह, ऐमीनो समूह, दूसरा कार्बोक्सिल समूह, कार्बोनिल समूह अथवा द्वि-आबंध या त्रि-आबंध हो सकता है। उपर्युक्त अभिलक्षकीय समूहों के तदनुसार क्रमशः हैलो अम्ल, हाइड्रॉक्सी अम्ल, ऐमीनो अम्ल, डाइकार्बोक्सिलिक अम्ल, कीटो अम्ल और असंतृप्त अम्ल प्राप्त होते हैं। इस इकाई में आप इन वर्गों के यौगिकों के रसायन का अध्ययन करेंगे।

उद्देश्य

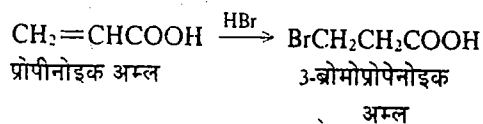
इस इकाई का अध्ययन करने के बाद, आप

- हैलो अम्लों को बनाने की विधियों और उनकी अभिक्रियाओं का उल्लेख कर सकेंगे,
- प्रकृति में पाए जाने वाले कुछ हाइड्रॉक्सी अम्लों को सूचीबद्ध कर सकेंगे तथा उनकी संरचनाएँ और आई.यू.पी.ए.सी. नाम लिख सकेंगे,
- हाइड्रॉक्सी अम्लों के विरचन की रूपरेखा प्रस्तुत कर सकेंगे तथा जलीय अम्लों के साथ विभिन्न हाइड्रॉक्सी अम्लों की अभिक्रिया से प्राप्त उत्पादों को लिख सकेंगे,
- विभिन्न ऐमीनो अम्लों की संरचनाएँ लिख सकेंगे और उन्हें बनाने की विधियाँ बता सकेंगे,
- ऐमीनो अम्लों की उभयनिष्ठ आयनिक (zwitterionic) प्रकृति की व्याख्या कर सकेंगे,

- ऐमीनो अम्लों की अभिक्रियाओं की चर्चा कर सकेंगे,
- किसी दिए गए डाइकार्बोक्सिलिक अम्ल के संश्लेषण की रूपरेखा प्रस्तुत कर सकेंगे,
- गरम करने पर विभिन्न डाइकार्बोक्सिलिक अम्लों के व्यवहार की व्याख्या कर सकेंगे और उनकी अन्य अभिक्रियाओं की चर्चा कर सकेंगे,
- कुछ कीटो अम्लों के उदाहरण दे सकेंगे,
- एथिल 3-ऑक्सोब्यूटेनोएट और डाइएथिल प्रोपेनडाइओएट की सांश्लेषिक उपयोगिता की चर्चा कर सकेंगे, और
- असंतृप्त कार्बोक्सिलिक अम्लों को बनाने की विधियों और उनकी अभिक्रियाओं का वर्णन कर सकेंगे।

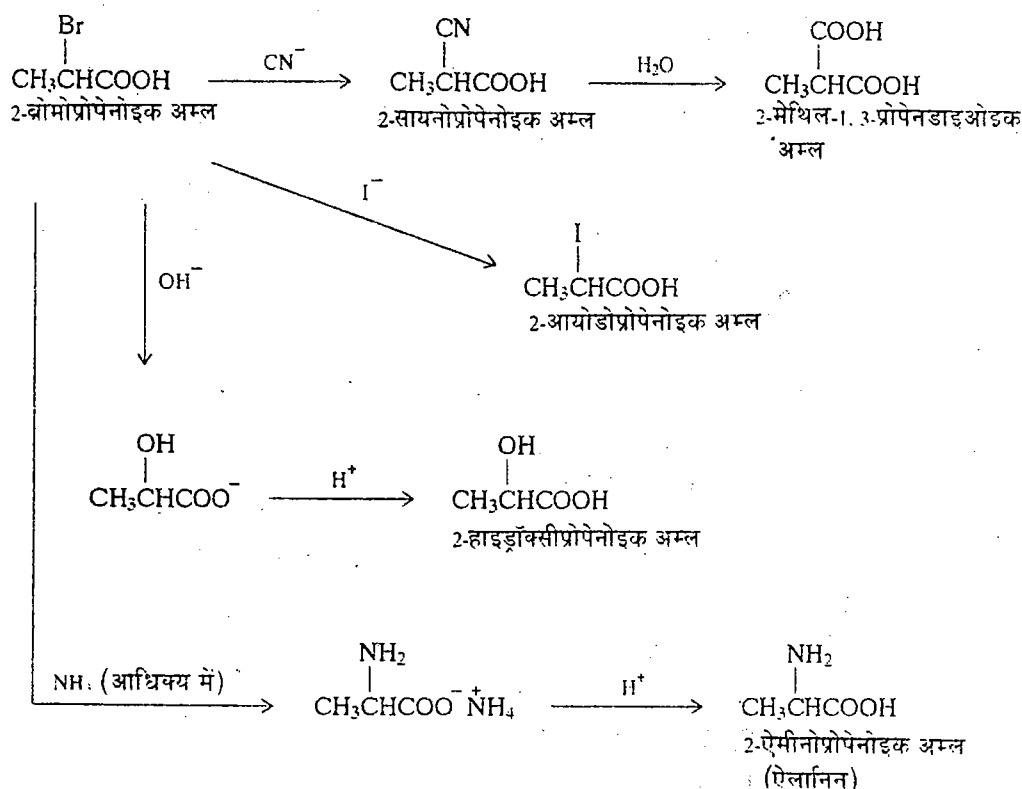
16.2 हैलो अम्ल

आप खंड 1 की इकाई 5 में और इकाई 15 में हैलो अम्लों के बारे में पढ़ चुके हैं। इकाई 5 के उपभाग 5.4.1 में हमने कार्बोक्सिलिक अम्लों की अम्लता पर हैलोजन परमाणुओं के प्रेरणिक प्रभाव (inductive effect) के बारे में चर्चा की थी। इकाई 15 के भाग 15.6 में हेल-फोलार्ड-जेलिंस्की अभिक्रिया द्वारा 2-हैलो अम्लों को बनाने के बारे में चर्चा की गई थी। किन्तु 3-हैलो अम्लों को 2, 3-असंतृप्त अम्ल में हाइड्रोजन हैलाइड के संकलन द्वारा प्राप्त किया जाता है। उदाहरण के लिए,

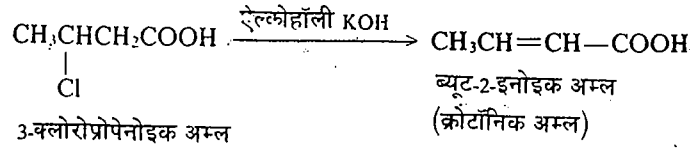


16.2.1 हैलो अम्लों की अभिक्रियाएँ

2-हैलो अम्लों के हाइड्रोजन परमाणु को CN^- , OH^- , I^- और NH_3 आदि नाभिकस्नेही अभिकर्मकों द्वारा आसानी से प्रतिस्थापित किया जा सकता है। इससे अनेक प्रकार के 2-प्रतिस्थापित अम्ल प्राप्त होते हैं, जैसाकि नीचे दिखाया गया है :



किन्तु जब 3-हैलो अम्लों को ऐल्कोहॉली KOH के साथ हल्का गरम किया जाता है तो असंतृप्त अम्ल प्राप्त होते हैं।



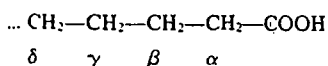
16.3 हाइड्रॉक्सी अम्ल

प्रकृति में अनेक महत्वपूर्ण हाइड्रॉक्सी अम्ल पाए जाते हैं। जैसाकि पहले खंड की इकाई 5 में संतृप्त मोनोकार्बोक्सिलिक अम्लों के बारे में बताया गया था, हाइड्रॉक्सी अम्लों के साधारण नाम भी उनके स्रोतों के नाम पर रखे गए हैं जिनसे उन्हें आरंभ में प्राप्त किया गया था। कुछ महत्वपूर्ण हाइड्रॉक्सी अम्लों की संरचनाएँ, उनके प्राकृतिक स्रोत, साधारण नामों और आई.यू.पी.ए.सी. नामों की सूची सारणी 16.1 में दी गई है।

सारणी 16.1 : हाइड्रॉक्सी अम्ल

संरचना	स्रोत	साधारण नाम	आई.यू.पी.ए.सी. अम्ल
HOCH ₂ COOH	गन्ने का रस (इक्षु-शर्करा रस)	ग्लाइकोलिक अम्ल	हाइड्रॉक्सीएथेनोइक अम्ल
CH ₂ (OH)COOH	खट्टा दूध	लैक्टिक अम्ल	2-हाइड्रॉक्सीप्रोपेनोइक अम्ल
$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{HOOCCH}_2\text{CHCOOH} \end{array}$	फलों का रस	मैलिक अम्ल	2-हाइड्रॉक्सीब्यूटेनडाइओइक अम्ल
$\begin{array}{c} \text{OH} \quad \text{OH} \\ \quad \\ \text{HOOCCH}-\text{CHCOOH} \end{array}$	(डेक्स्ट्रा गमावयव) फलों में	टार्टरिक अम्ल	2, 3-डाइहाइड्रॉक्सीब्यूटेन-डाइओइक अम्ल
$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{COOH} \\ \\ \text{HO}-\text{C}-\text{COOH} \\ \\ \text{CH}_2\text{COOH} \end{array}$	सिट्रस फल	सिट्रिक अम्ल	2-हाइड्रॉक्सी-1, 2, 3-प्रोपेनट्राइकार्बोक्सिलिक अम्ल
$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5-\text{CHCOOH} \end{array}$	प्लम (आलूबुखारा), आड़ू और अन्य फल	मैन्डेलिक अम्ल	2-हाइड्रॉक्सी-2-फेनिलएथेनोइक अम्ल
$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH}) \end{array}$	विलो छाल	गॉनिसिलिक अम्ल	2-हाइड्रॉक्सीबेन्जीन-कार्बोक्सिलिक अम्ल

सामान्यतया हाइड्रॉक्सी अम्लों का नाम जनक अम्ल के व्युत्पन्नों के रूप में रखा जाता है। अणु में हाइड्रॉक्सी समूह की स्थिति ग्रीक अक्षरों α, β, γ, δ, ... द्वारा व्यक्त की जाती है। α, β, γ, δ, ... स्थितियाँ इस प्रकार दिखाई जाती हैं :

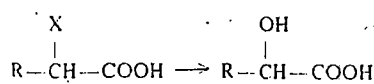


आइए, अब यह पढ़ें कि हाइड्रॉक्सी अम्लों को प्रयोगशाला में कैसे बनाया जाता है।

16.3.1 हाइड्रॉक्सी अम्लों का विरचन

हाइड्रॉक्सी अम्लों को बनाने की विधियाँ संक्षेप में सारणी 16.2 में दी गई हैं।

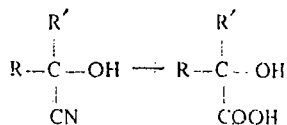
1. हैलो अम्लों से



टिप्पणियाँ

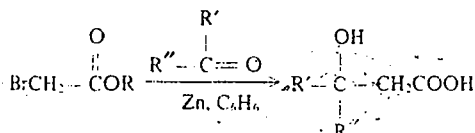
यह विधि 2-हाइड्रॉक्सी अम्लों के लिए प्रयुक्त होती है किन्तु 3-हाइड्रॉक्सी अम्लों के लिए नहीं।

2. सायनोहाइड्रिनों से



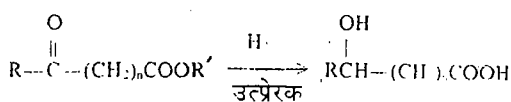
केवल अम्लीय परिस्थितियों में

3. 2-ब्रोमोएस्टरों और कार्बोनिल यौगिकों से



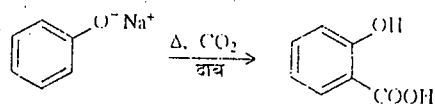
रिफॉर्मेट्स्की अभिक्रिया

4. कीटो एस्टरों से



5. कोल्बे-शिम्पट अभिक्रिया

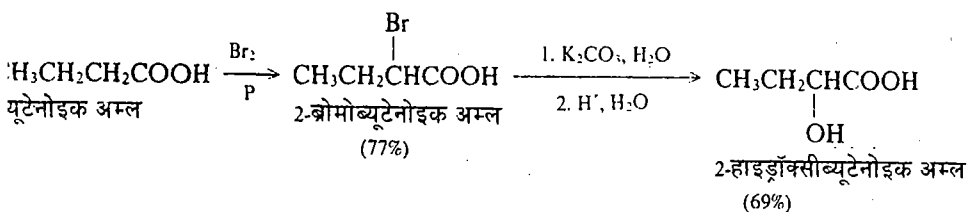
औद्योगिक विधि



आइए, अब इनमें से प्रत्येक विधि का विस्तार से अध्ययन करें।

हैलो अम्लों से

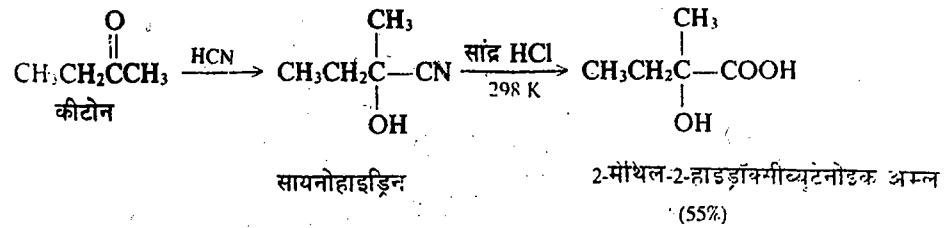
2-हाइड्रॉक्सी (α-हाइड्रॉक्सी) अम्लों को 2-हैलो अम्लों के जल-अपघटन से बनाया जा सकता है। आपको याद होगा कि स्वयं 2-हैलो अम्लों को हैलो-फोलाई-जेलिंस्की अभिक्रिया द्वारा बनाया जा सकता है जिसका उल्लेख इकाई 15 के भाग 15.6 में किया गया है। इस प्रकार, कार्बोक्सिलिक अम्ल में हाइड्रॉक्सिल समूह को दो चरणों में प्रविष्ट किया जा सकता है जैसाकि नीचे दिखाया गया है :



छले भाग में बताया गया था कि क्षारक की उपस्थिति में 3-हैलो अम्लों में विलोपन होता है और संतृप्त अम्ल प्राप्त होते हैं। इसलिए 3-हाइड्रॉक्सी अम्लों के संश्लेषण के लिए ऊपर दिया गया नुक्रम प्रयोग नहीं किया जा सकता है।

सायनोहाइड्रिनों के जल-अपघटन से

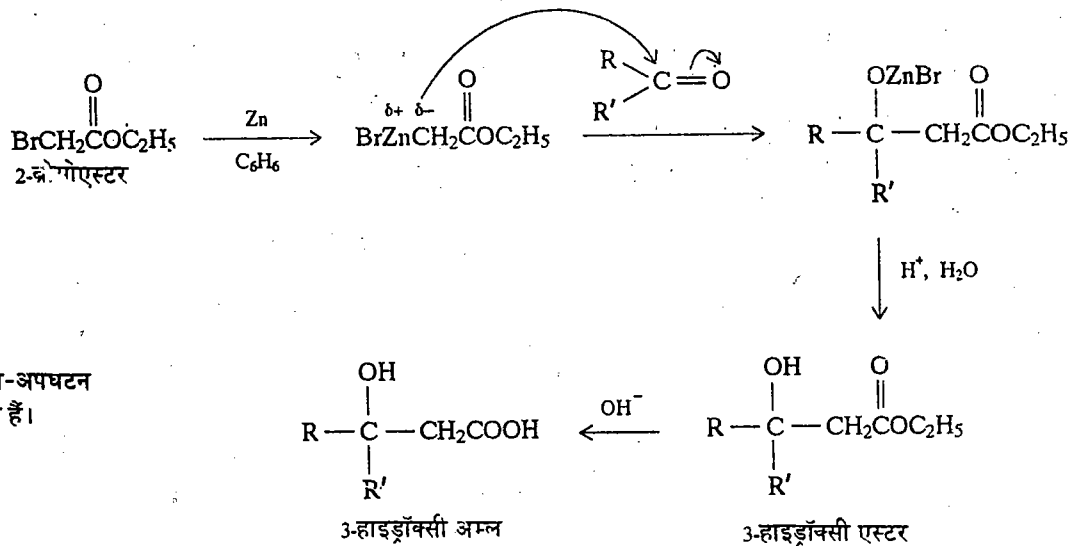
लिडहाइड्रो और कीटोनों के साथ HCN की अभिक्रिया से प्राप्त सायनोहाइड्रिनों (खंड 3 की काई 14 के भाग 14.4 के अनुसार) के जल-अपघटन से हाइड्रॉक्सी अम्ल प्राप्त होते हैं।



दूसरे चरण में सायनोहाइड्रिन का अम्लीय अवस्थाओं में जल-अपघटन करना आवश्यक है क्योंकि क्षारीय अवस्थाओं में अभिक्रिया के पहले चरण का उल्टक्रमण (reversal) हो जाता है और सायनोहाइड्रिन मध्यवर्ती, आरंभिक कार्बोनिल यौगिक में परिवर्तित हो जाता है।

3. 2-ब्रोमोएस्टरों और कार्बोनिल यौगिकों की अभिक्रिया से : रिफॉर्मेट्स्की अभिक्रिया

2-ब्रोमोएस्टर, यशद धातु (zinc metal) की उपस्थिति में बेन्ज़ीन जैसे गैर-हाइड्रॉक्सिलिक (nonhydroxylic) विलायकों में ऐलिडहाइडों अथवा कीटोनों के साथ अभिक्रिया कर 3-हाइड्रॉक्सी एस्टर बनाते हैं।

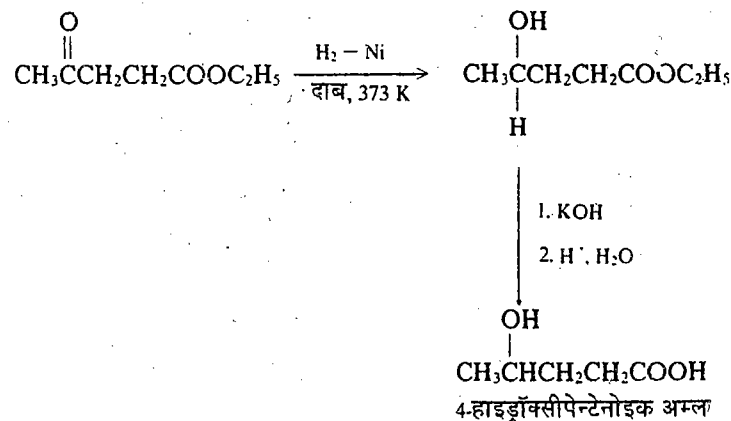


अम्लीय परिस्थितियों में
3-हाइड्रॉक्सी एस्टरों के जल-अपघटन से असंतृप्त अम्ल प्राप्त होते हैं।

अंत में 3-हाइड्रॉक्सी एस्टर के क्षारीय जल-अपघटन से 3-हाइड्रॉक्सी अम्ल प्राप्त होता है।

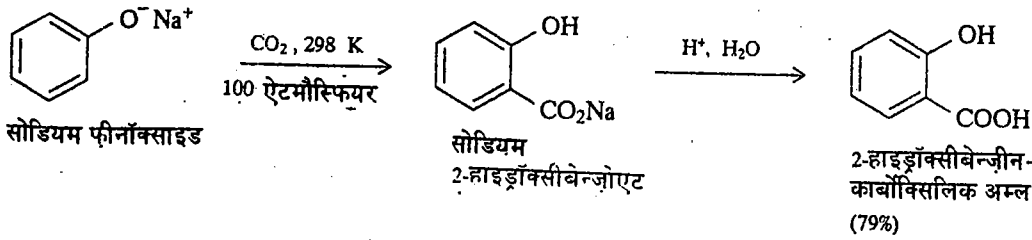
4. कीटो एस्टरों के उत्प्रेरकी अपचयन से

हाइड्रॉक्सी अम्लों को संगत कीटो एस्टरों के उत्प्रेरकी अपचयन से भी बनाया जा सकता है, उदाहरण के लिए,



5. 2-हाइड्रॉक्सीबेन्ज़ीनकार्बोक्सिलिक अम्ल का औद्योगिक निर्माण : कोल्बे-शिम्ट अभिक्रिया

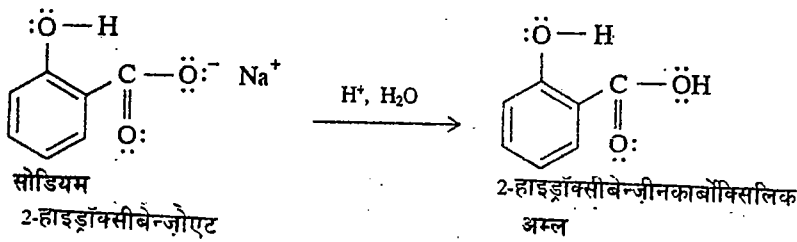
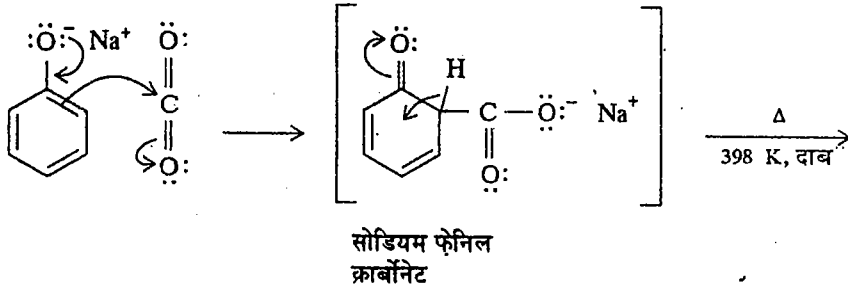
इससे बेन्ज़ीनॉल (फ़ीनॉल) के सोडियम लवण को दाब पर CO_2 के साथ गरम किया जाता है।



प्रतिस्थापित कार्बोक्सिलिक अम्ल

इस अभिक्रिया की चर्चा खंड 3 की इकाई 12 के उपभाग 12.6.3 में भी की गई थी।

इसमें पहले सामान्य ताप पर CO₂ के अवशोषण से सोडियम फेनिल कार्बोनेट बनता है जैसाकि नीचे दिखाया गया है।

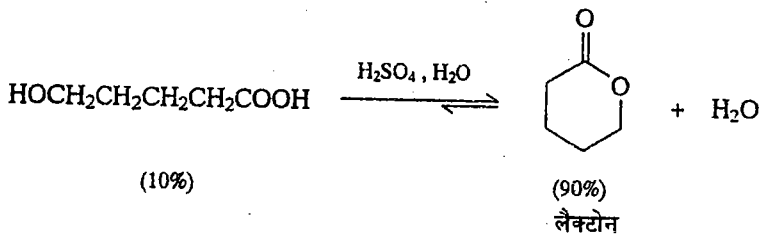


398 K दाब पर सोडियम फेनिल कार्बोनेट के पुनर्विन्यास से सोडियम 2-हाइड्रॉक्सीबेन्ज़ोएट प्राप्त होता है जिसके अम्लीकरण से 2-हाइड्रॉक्सीबेन्ज़ीनकार्बोक्सिलिक अम्ल बनता है।

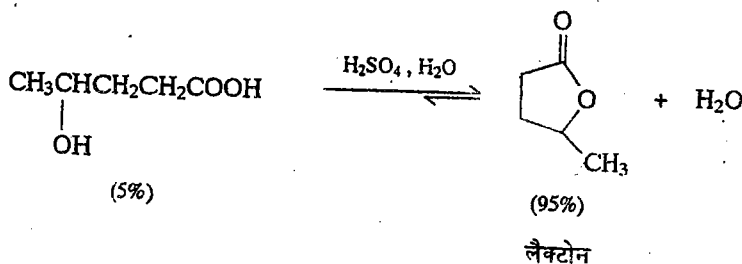
16.3.2 हाइड्रॉक्सी अम्लों की अभिक्रियाएँ

हाइड्रॉक्सी अम्लों में एक हाइड्रॉक्सिल और एक कार्बोक्सी अभिलक्षकीय समूह होता है। वे इन अभिलक्षकीय समूहों की अभिक्रियाएँ प्रदर्शित करते हैं विशेष रूप से जब ये समूह एक दूसरे से दूर होते हैं। उदाहरण के लिए, कार्बोक्सी समूह को एस्टर, ऐमाइड, नाइट्राइल अथवा ऐल्केनॉयल हैलाइड में और हाइड्रॉक्सिल समूह को एस्टर अथवा ईथर में परिवर्तित किया जा सकता है।

प्रत्येक अभिलक्षकीय समूह की अभिलक्षणीक अभिक्रियाओं के अतिरिक्त हाइड्रॉक्सी अम्ल, अम्ल उत्प्रेरक की उपस्थिति में अंतः अणुक एस्टरीकरण द्वारा लैक्टोन बनाते हैं।

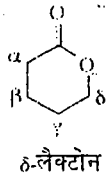
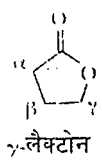


लैक्टोन चक्रीय एस्टर होते हैं।



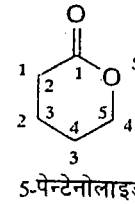
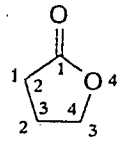
हाइड्रॉकार्बनों के व्युत्पन्न-II

यदि पांच या छः सदस्यों वाला लैक्टोन वलय संभव हो तो हाइड्रॉक्सी अम्लों को बनाने वाली अभिक्रिया में बहुधा लैक्टोन प्राप्त होता है।

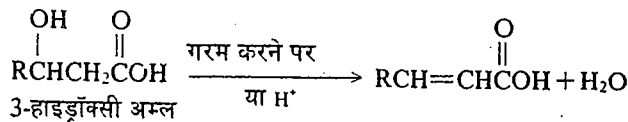


यदि प्राप्त होने वाला लैक्टोन पांच या छः सदस्यों वाला हो तो लैक्टोन आसानी से बनता है। जिन लैक्टोनों में पांच सदस्यों वाले वलय हों, उन्हें γ-लैक्टोन कहते हैं जबकि छः सदस्यों वाले लैक्टोनों को δ-लैक्टोन कहते हैं।

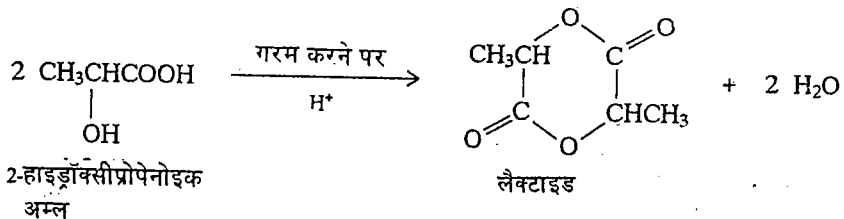
लैक्टोनों के नामकरण के लिए जनक कार्बोक्सिलिक अम्ल के अंत में ओइक अम्ल (oic acid) के स्थान पर ओलाइड (olide) लिखा जाता है और उनके ऑक्सीजनित कार्बन परमाणु को एक संख्या द्वारा व्यक्त किया जाता है।



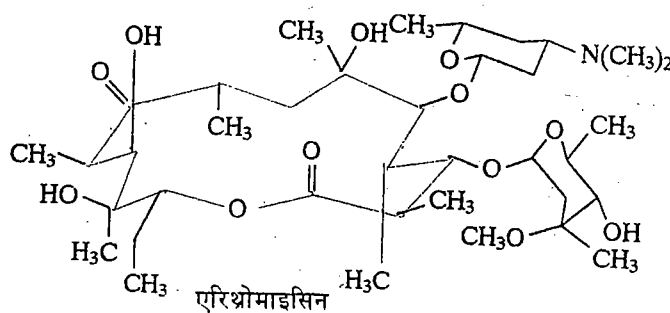
चार सदस्यों वाले वलयों के लैक्टोनों (अर्थात् β-लैक्टोनों) को कुछ अभिक्रियाओं में अत्यंत अभिक्रियाशील मध्यवर्तियों के रूप में ज्ञात किया गया है। किन्तु उन्हें 3-हाइड्रॉक्सी अम्लों से संश्लेषित करने के प्रयास में 2, 3-असंतुप्त अम्ल प्राप्त होते हैं, अर्थात्



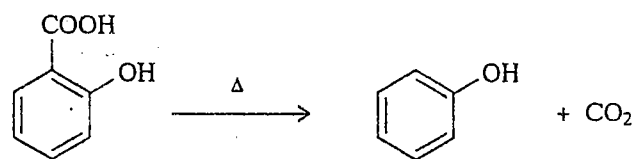
दूसरी ओर, 2-हाइड्रॉक्सी अम्ल चक्रीय डाइएस्टर बनाते हैं जिन्हें लैक्टाइड (lactide) कहते हैं जैसाकि नीचे दिखाया गया है :



बड़े वलय वाले लैक्टोनों अर्थात् बृहत् चक्रीय (macrocyclic) लैक्टोनों के संश्लेषण का विशेष महत्व है क्योंकि प्रतिस्थापित बृहत् चक्रीय लैक्टोन अनेक प्रतिजीवाणुकों का मूल ढाँचा बनाते हैं जिनका एक उदाहरण एरिथ्रोमाइसिन है। एरिथ्रोमाइसिन में 14 सदस्यों वाला लैक्टोन वलय होता है।



2-हाइड्रॉक्सीबेन्जीनकार्बोक्सिलिक अम्ल को हल्का गरम करने पर विकार्बोक्सिलकरण होता है और बेन्जीनॉल प्राप्त होता है।

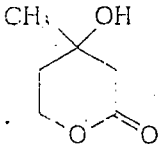


2-हाइड्रॉक्सीबेन्जीन-कार्बोक्सिलिक अम्ल

बेन्जीनॉल

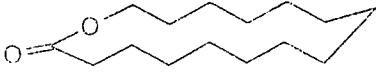
बोध प्रश्न 1

उन हाइड्रॉक्सी अम्लों की संरचना लिखिए जिनसे निम्नलिखित लैक्टोनों का संश्लेषण किया जा सकता है।



मेन्थॉलोनोलेक्टोन
(टर्पीनों और स्टेरॉयडों के जैव-संग्रहण में मध्यवर्ती)

ख)



1,5-पेन्टाडेकेनोलाइड
(सर्वांध्रियों में प्रयुक्त)

16.4 ऐमीनो अम्ल

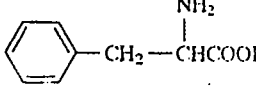
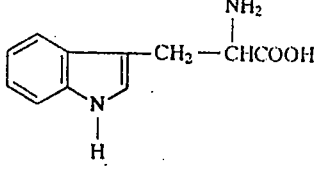
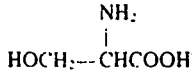
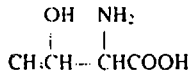
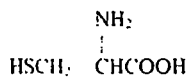
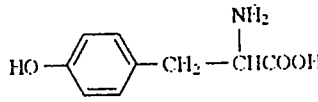
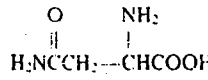
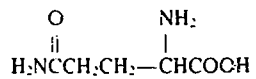
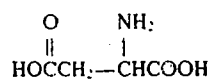
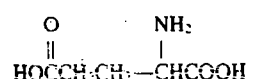
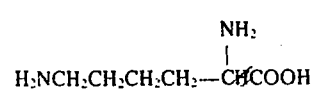
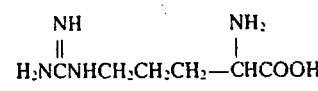
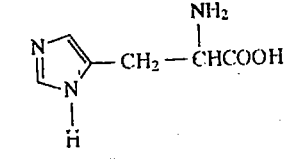
ऐमीनो अम्ल उन यौगिकों को कहते हैं जिनके अणुओं में ऐमीनो समूह और कार्बोक्सी समूह दोनों होते हैं। वे द्विक्रियात्मक (bifunctional) यौगिकों का एक विशेष महत्वपूर्ण वर्ग हैं, क्योंकि वे प्रोटीनों के रचक खंड (building block) होते हैं।

प्रोटीनों की विस्तृत चर्चा इकाई 20 में की जाएगी।

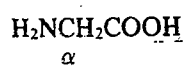
यद्यपि प्रकृति में हजारों ऐमीनो अम्ल पाए जाते हैं, किन्तु उनमें से 20 विशेष रूप से उल्लेखनीय हैं क्योंकि वे प्रोटीनों में पाए जाते हैं। उनकी सूची सारणी 16.3 में दी गई है। सारणी में ऐमीनो अम्लों के प्रचलित सामान्य नाम दिए गए हैं। प्रत्येक ऐमीनो अम्ल को संक्षेप में लिखने के लिए तीन अक्षरों वाले संकेत (code) का प्रयोग किया जाता है जैसाकि सारणी में दिया गया है। ये संक्षिप्त नाम पेप्टाइडों और प्रोटीनों में ऐमीनो अम्लों के अनुक्रम को व्यक्त करने में विशेष रूप से उपयोगी होते हैं। पेप्टाइडों और प्रोटीनों के बारे में आप इकाई 20 में पढ़ेंगे।

सारणी 16.3 : प्रोटीनों में पाए जाने वाले सामान्य ऐमीनो अम्ल

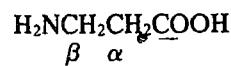
$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \\ \text{R}-\text{CHCOOH} \end{array}$	नाम	संक्षेप
$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \\ \text{H}-\text{CHCOOH} \end{array}$	ग्लाइसिन (glycine)	Gly
$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \\ \text{CH}_3-\text{CHCOOH} \end{array}$	ऐलानिन (alanine)	Ala
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{NH}_2 \\ \quad \\ \text{CH}_3\text{CH}-\text{CHCOOH} \end{array}$	वैलीन (valine)	Val
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{NH}_2 \\ \quad \\ \text{CH}_3\text{CHCH}_2-\text{CHCOOH} \end{array}$	ल्यूसीन (leucine)	Leu
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{NH}_2 \\ \quad \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}-\text{CHCOOH} \end{array}$	आइसोल्यूसीन (isoleucine)	Ile
$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \\ \text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2-\text{CHCOOH} \end{array}$	मेथाइओनीन (methionine)	Met
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{HOOC}-\text{CH}-\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{HN} \quad \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \end{array}$	प्रोलीन (proline)	Pro

	फेनिलऐलानिन (phenylalanine)	Phe
	ट्रिप्टोफान (tryptophan)	Trp
	सेरीन (serine)	Ser
	थ्रिऑनीन (threonine)	Thr
	सिस्टीन (cysteine)	Cys
	टाइरोसिन (tyrosine)	Tyr
	ऐस्पेराजीन (asparagine)	Asn
	ग्लूटेमिन (glutamine)	Gln
	ऐस्पार्टिक अम्ल (aspartic acid)	Asp
	ग्लूटैमिक अम्ल (glutamic acid)	Glu
	लाइसीन (lysine)	Lys
	आर्जिनीन (arginine)	Arg
	हिस्टिडीन (histidine)	His

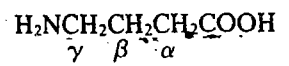
ऐमीनो अम्लों को α , β , γ , ... आदि में वर्गीकृत किया जा सकता है जो कार्बोक्सी अभिलक्षकीय (carboxy functional) समूह वाली कार्बन श्रृंखला में ऐमीनो समूह की स्थिति पर निर्भर करता है। कुछ उदाहरण नीचे दिए गए हैं :



2-ऐमीनोएथेनोइक अम्ल
(α -ऐमीनो अम्ल)



3-ऐमीनोप्रोपेनोइक अम्ल
(β -ऐमीनो अम्ल)



4-ऐमीनोब्यूटेनोइक अम्ल
(γ -ऐमीनो अम्ल)

इस प्रकार सारणी 16.3 में दिए गए ऐमीनो अम्ल α -ऐमीनो अम्ल अथवा 2-ऐमीनो अम्ल हैं।

ऐमीनो अम्लों की संरचना से संबंधित कुछ सामान्य पहलुओं पर विचार करने के बाद, आइए, अब 2-ऐमीनो अम्लों के संश्लेषण पर ध्यान केन्द्रित करें।

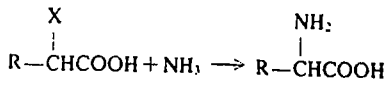
16.4.1 2-ऐमीनो अम्लों का संश्लेषण

प्रतिस्थापित कार्बोक्सिलिक अम्ल

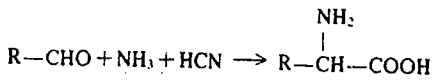
ऐमीनो अम्लों का संश्लेषण, सारणी 16.4 में दी गई विधियों द्वारा किया जा सकता है।

सारणी 16.4 : 2-ऐमीनो अम्लों को बनाने की विधियाँ

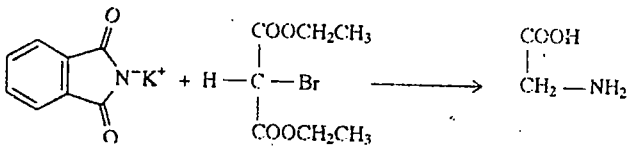
1. 2-हैलो अम्लों से



2. ऐल्डिहाइडों से : स्ट्रेकर संश्लेषण



3. 1, 2-बेन्जीनडाइकार्बोक्सिलिक इमाइड के N-ऐल्किलीकरण द्वारा

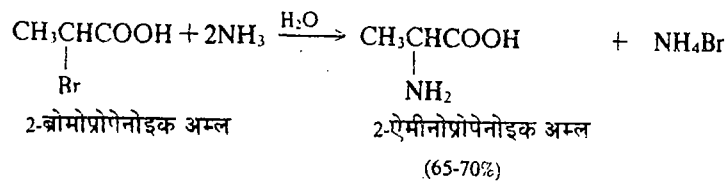


डाइएथिल 2-ब्रोमोप्रोपेनडाइओएट

2-प्रतिस्थापित ऐमीनो अम्ल भी बनाए जा सकते हैं।

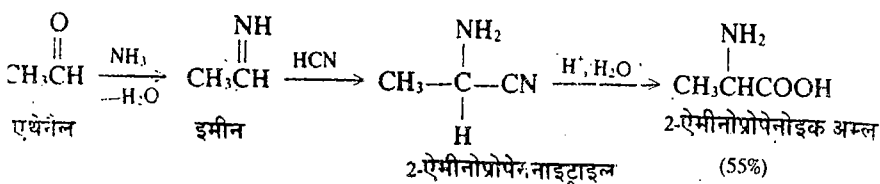
1. 2-हैलो अम्लों से

इकाई 15 के भाग 15.6 में आपने पढ़ा कि 2-हैलो अम्लों को कार्बोक्सिलिक अम्लों से हेल-फोलाड-जेलिंस्की अभिक्रिया द्वारा प्राप्त किया जा सकता है। इन हैलो अम्लों के NH_3 द्वारा नाभिकस्नेही प्रतिस्थापन से 2-ऐमीनो अम्ल प्राप्त होते हैं जैसाकि नीचे दिखाया गया है :



2. ऐल्डिहाइडों से : स्ट्रेकर संश्लेषण

खंड 3 की इकाई 14 के उपभाग 14.4.1 में बताया गया था कि ऐल्डिहाइडों की हाइड्रोजन सायनाइड के साथ अभिक्रिया से मायनोहाइड्रिन प्राप्त होते हैं। किन्तु यदि वही अभिक्रिया अमोनिया की उपस्थिति में की जाए तो प्रथम चरण में ऐल्डिहाइड की अमोनिया के साथ अभिक्रिया से पहले इमीन बनता है। इमीन के साथ हाइड्रोजन सायनाइड के संकलन से संगत 2-ऐमीनो नाइट्राइल प्राप्त होता है जिसके अम्लीय अथवा क्षारीय जल-अपघटन से 2-ऐमीनो अम्ल प्राप्त होता है। इसे स्ट्रेकर संश्लेषण (Strecker synthesis) कहते हैं। इस संश्लेषण में होने वाली अभिक्रियाओं का क्रम इस प्रकार है :

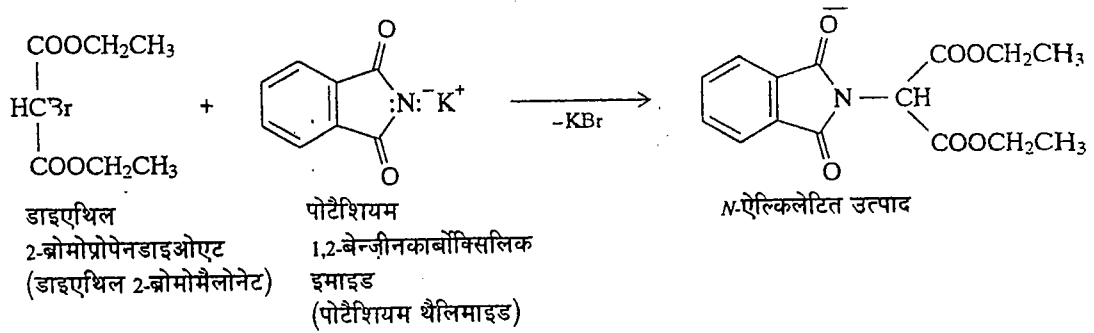


3. पोटैशियम थैलिमाइड से

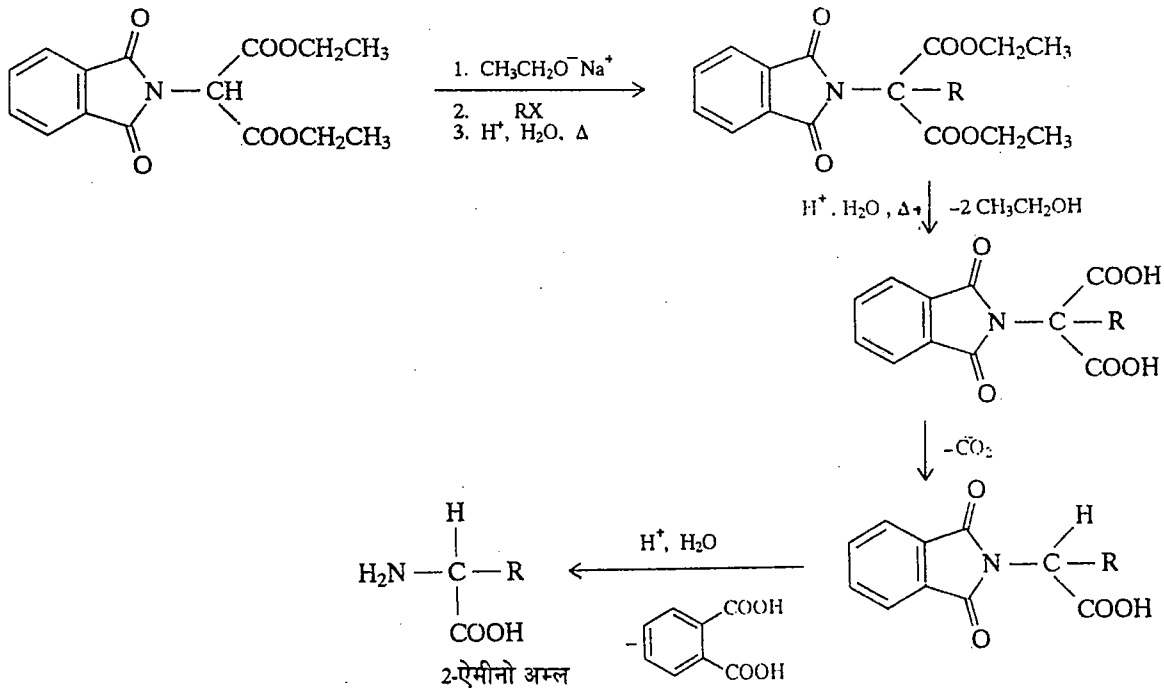
इह विधि ऐमीनो के गैब्रील संश्लेषण का रूपांतर है जिसकी चर्चा इकाई 19 के भाग 19.6 में की जाएगी।

इसमें 1, 2-बेन्जीनडाइकार्बोक्सिलिक इमाइड (थैलिमाइड) आयन का डाइएथिल 2-ब्रोमोप्रोपेनडाइओएट के साथ N-ऐल्किलीकरण किया जाता है, जैसाकि नीचे दिखाया गया है :

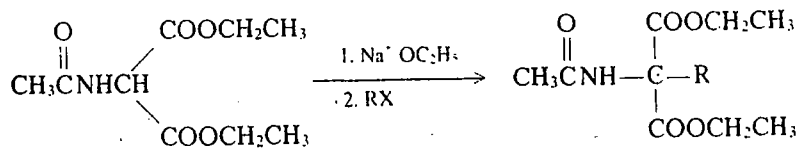
डाइएथिल 2-ब्रोमोप्रोपेनडाइओएट को डाइएथिल प्रोपीनडाइओएट के ब्रोमीनीकरण से बनाया जाता है।



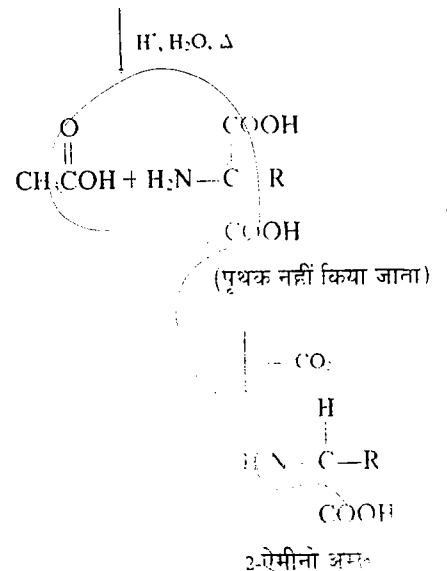
इस विधि का लाभ यह है कि उपर्युक्त अभिक्रिया में प्राप्त ऐल्किलेटित उत्पाद का निम्नलिखित अभिक्रिया-क्रम द्वारा आगे ऐल्कलीकरण किया जा सकता है जिससे अनेक प्रकार के प्रतिस्थापित ऐमीनो अम्ल प्राप्त होते हैं।



इस प्रकार, R की प्रकृति के अनुसार हम विभिन्न प्रकार के ऐमीनो अम्ल प्राप्त कर सकते हैं। उपर्युक्त विधि के एक रूपांतर में इमाइड व्युत्पन्न के स्थान पर डाइएथिल N-एथानॉयल-2-ऐमीनोप्रोपेनडाइओएट का प्रयोग किया जाता है। निहित अभिक्रियाओं का क्रम इस प्रकार है :



डाइएथिल-N-एथानॉयल-2-ऐमीनोप्रोपेनडाइओएट

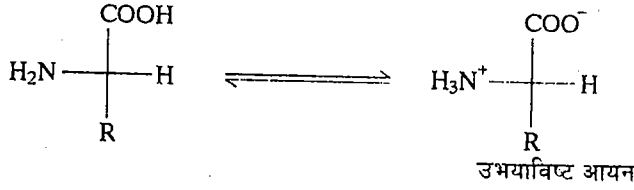


16.4.2 ऐमीनो अम्लों के भौतिक गुणधर्म

प्रतिस्थापित कार्बोक्सिलिक अम्ल

1. अम्ल-क्षारक गुणधर्म

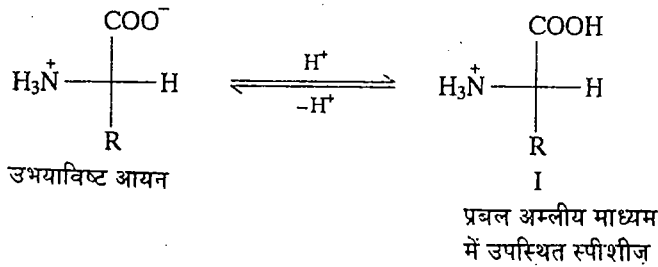
ऐमीनो अम्लों के अणुओं में कार्बोक्सी और ऐमीनो दोनों समूह होते हैं इसलिए उनकी प्रकृति **उभयधर्मी** (amphoteric) होती है। अर्थात् वे अम्लों और क्षारकों दोनों की भाँति क्रिया करते हैं। वास्तव में ऐमीनो अम्ल, आंतरिक लवणों के रूप में पाए जाते हैं जिन्हें **उभयाविष्ट आयन** (zwitterion) कहते हैं। ऐमीनो अम्लों में उभयाविष्ट आयनिक संरचना इसलिए संभव है क्योंकि ऐमीनो समूह की प्रकृति क्षारीय होती है और वह अम्लीय कार्बोक्सी समूह से प्रोटॉन ग्रहण कर सकता है। उभयाविष्ट आयन को इस प्रकार निरूपित किया जा सकता है :



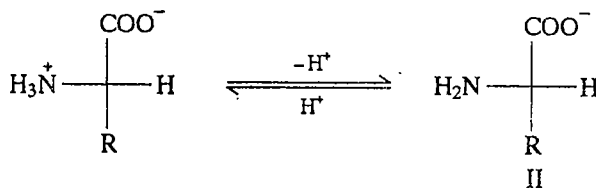
उभयाविष्ट आयन के अत्यंत ध्रुवीय स्वभाव के कारण, आयनिक यौगिकों के समान, ऐमीनो अम्लों में प्रबल क्रिस्टल जालक बनते हैं। इसलिए ऐमीनो अम्ल ठोस अवस्था से द्रव अवस्था में परिवर्तित होने का प्रतिरोध करते हैं। वे गरम करने पर पिघलते नहीं हैं बल्कि अपघटित हो जाते हैं।

उभयाविष्ट आयनिक प्रकृति के कारण ही ऐमीनो अम्ल जल में अधिक विलेय और अध्रुवी विलायकों में कम विलेय होते हैं। उपर्युक्त प्रेक्षणों के अतिरिक्त उच्च द्वि-ध्रुव आघूर्ण भी ऐमीनो अम्लों की उभयाविष्ट आयनिक प्रकृति को व्यक्त करते हैं।

आइए, अब ऐमीनो अम्लों के उभयाविष्ट आयनिक रूप का विस्तार से अध्ययन करें। ऊपर दिए गए उभयाविष्ट आयन में आप देख सकते हैं कि ऐमीनो समूह प्रोटॉनित होता है और कार्बोक्सी समूह, कार्बोक्सिलेट ऋणायन के रूप में पाया जाता है। इस प्रकार, प्रतिस्थापित अमोनियम आयन अम्लीय समूह होता है और कार्बोक्सिलेट ऋणायन क्षारीय समूह होता है। फलस्वरूप, प्रबल अम्लीय माध्यम में, अर्थात् न्यून pH पर, कार्बोक्सिलिक समूह के प्रोटॉनीकरण से निम्नलिखित स्पीशीज़ प्राप्त होगी:

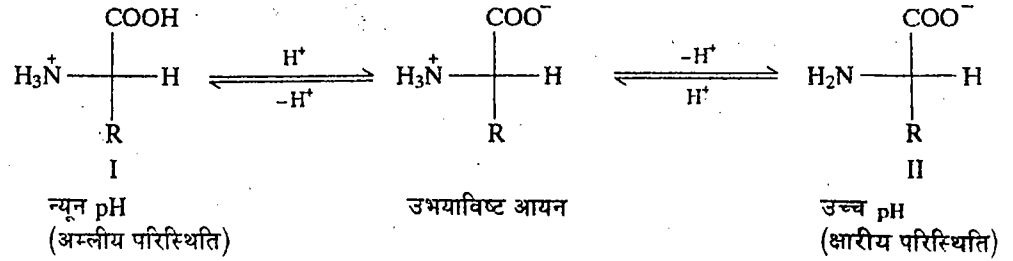


आइए, अब प्रबल क्षारीय माध्यम अर्थात् उच्च pH पर, उपस्थिति स्पीशीज़ पर विचार करें। इन अवस्थाओं में NH_3 समूह से प्रोटॉन के पृथक होने से निम्नलिखित स्पीशीज़ प्राप्त होगी।



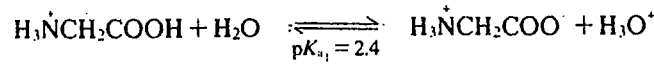
प्रबल क्षारीय
परिस्थितियों में उपस्थित
स्पीशीज़

इस प्रकार ऐमीनो अम्लों के अम्ल-क्षारक व्यवहार के लिए एक संयुक्त समीकरण इस प्रकार लिखा जा सकता है :

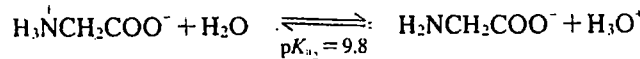


आप देखेंगे कि न्यून pH पर स्पीशीज़ I पर नेट धन आवेश होता है और उसमें दो अम्लीय स्थल (NH_3^+ और COOH) होते हैं। दूसरी ओर, उच्च pH पर, स्पीशीज़ II पर नेट ऋण आवेश होता है और उसमें दो क्षारीय स्थल (NH_2 और COO^-) होते हैं। उपर्युक्त समीकरण से स्पष्ट है कि पहले ऐमीनो समूह का प्रोटॉनीकरण होगा और बाद में कार्बोक्सिलेट ऋणायन का। साथ ही एक मध्यवर्ती pH मान पर ऐमीनो अम्ल, उभयाविष्ट आयन के रूप में पाया जाता है जिसका नेट आवेश शून्य होता है। जिस pH पर नेट आवेश शून्य होता है उसे ऐमीनो अम्ल का समविभव बिंदु (isoelectric point), pH_i , कहते हैं। इस pH पर किसी विद्युत्-क्षेत्र में ऐमीनो अम्ल स्थिर रहता है अर्थात् न तो वह ऋणात्मक ध्रुव की ओर गमन करता है और न धनात्मक ध्रुव की ओर क्योंकि उस पर आवेश संतुलित होते हैं।

ऐमीनो अम्ल में दो ऐमीनो स्थल होने के कारण उसके दो pK_a मान होते हैं। अधिक अम्लीय स्थल के संगत pK_a मान को pK_{a1} कहते हैं तथा कम अम्लीय स्थल के संगत pK_a मान को pK_{a2} कहते हैं। इस प्रकार, सरलतम ऐमीनो अम्ल, ग्लाइसिन, के लिए दो साम्य समीकरण लिखे जा सकते हैं जिन्हें नीचे दिया गया है



और



यहाँ आप pK_{a1} की एथानोइक अम्ल के pK_a से तुलना कर सकते हैं जिसका मान 4.76 है। इससे यह परिणाम निकलता है कि प्रोटॉनित ऐमीनो समूह के इलेक्ट्रॉन अपकर्षी (electron withdrawing) स्वभाव के कारण एथेनोइक अम्ल की तुलना में ऐमीनो अम्ल की अम्लता बढ़ जाती है। सारणी 16.5 में कुछ ऐमीनो अम्लों के pK_a मान और pH_i मान दिए गए हैं।

सारणी 16.5 : कुछ ऐमीनो अम्लों के pK_a और pH_i मान

ऐमीनो अम्ल	pK_{a1}	pK_{a2}	pH_i
ग्लाइसिन,	2.34	9.60	5.97
ऐलानीन	2.34	9.69	6.00
वेलीन	2.32	9.62	5.96
ल्यूसीन	2.36	9.60	5.98
आइसोल्यूसीन	2.36	9.60	6.02
मेथाइओनीन	2.28	9.21	5.74
प्रोलीन	1.99	10.60	6.30
फेनिलऐलानिन	1.83	9.13	5.48
ट्रिप्टोफान	2.83	9.39	5.89
ऐस्पेराजीन	2.02	8.80	5.41
ग्लूटेमीन	2.17	9.13	5.65
सेरीन	2.21	9.15	5.68
थ्रिओनीन	2.09	9.10	5.60

सारणी 16.5 से आप देख सकते हैं कि

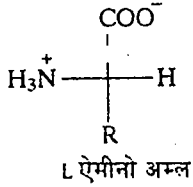
$$\text{pH}_i = \frac{\text{pK}_{a1} + \text{pK}_{a2}}{2}$$

जिन ऐमीनो अम्लों में अम्लीय और क्षारीय पार्श्व शृंखलाएं होती हैं उनके तीन pK_a मान होते हैं। तीसरा pK_a मान अर्थात् pK_a , पार्श्व शृंखला में उपस्थित अभिलक्षकीय समूह की प्रकृति को प्रदर्शित करता है।

2. ऐमीनो अम्लों का त्रिविम रसायन

2-ऐमीनोएथेनोइक अम्ल (ग्लाइसिन) को छोड़कर अन्य सभी 2-ऐमीनो अम्लों में कम से कम एक किरल केन्द्र होता है।

विन्यास (configuration) को विनिर्दिष्ट करने की पुरानी D, L पद्धति के अनुसार (जिसकी चर्चा खंड 1 की इकाई 3 के भाग 3.3 में की गई है) यह पाया गया कि प्राणियों और उच्च पादपों से प्राप्त 2-ऐमीनो अम्लों का L-विन्यास होता है अर्थात् उनका आपेक्षिक विन्यास (relative configuration) वही होता है जो L-ग्लिसरैलिडहाइड का। इस प्रकार, L-ऐमीनो अम्ल का फिशर प्रक्षेप सूत्र इस प्रकार लिखा जा सकता है।

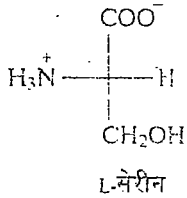


निरपेक्ष विन्यास (absolute configuration) निर्धारित करने के अपने ज्ञान के आधार पर क्या आप निम्नलिखित बोध प्रश्न का उत्तर दे सकते हैं?

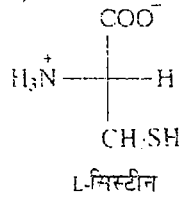
बोध प्रश्न 2

निम्नलिखित ऐमीनो अम्लों का निरपेक्ष विन्यास R है अथवा S है?

क)



ख)



यहाँ यह उल्लेख करना भी उपयुक्त होगा कि ऊपर दी गई विधियों से संश्लेषित ऐमीनो अम्ल रेसेमिक मिश्रण होते हैं। ऐनैन्टिओमर की दृष्टि से शुद्ध ऐमीनो अम्लों को रेसेमिक मिश्रणों के विभेदन से अथवा एन्जाइमों के प्रयोग द्वारा जैव-विधियों से प्राप्त किया जा सकता है।

एन्जाइम अधिमानतः एक ऐनैन्टिओमर का उपयोग करते हैं।

3. ऐमीनो अम्लों के स्पेक्ट्रमी गुणधर्म

जब तक ऐमीनो अम्लों में ऐरोमैटिक समूह उपस्थित न हों वे पराबैंगनी स्पेक्ट्रमों में बहुत उपयोगी अवशोषण नहीं दर्शाते हैं। फेनिलएलानिन, ट्रिप्टोफान, टाइरोसिन में ऐरोमैटिक समूह होते हैं इसलिए वे 260 से 280 nm के बीच λ_{max} प्रदर्शित करते हैं। किन्तु ये अवशोषण सामान्य ऐमीनो अम्लों के बजाय प्रोटीनों के रासायनिक और कॉन्फॉर्मेशनी (conformational) परिवर्तनों के अध्ययन में अधिक उपयोगी होते हैं।

2-ऐमीनो अम्लों का अवरक्त स्पेक्ट्रम कार्बोक्सिलेट ऋणायन के कारण 1600 cm^{-1} के निकट प्रबल अवशोषण बैंड प्रदर्शित करता है। NH_3 में N-H तनन $2600-3100 \text{ cm}^{-1}$ के बीच प्रबल विस्तृत (broad) बैंड के रूप में प्रकट होता है।

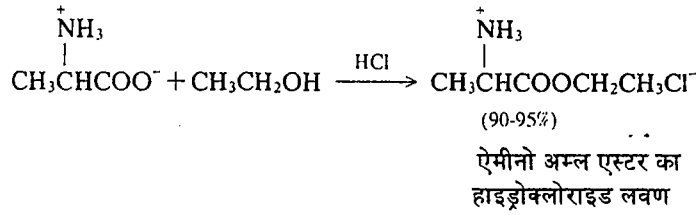
16.4.3 ऐमीनो अम्लों की अभिक्रियाएँ

ऐमीनो अम्ल ऐमीनो समूह और कार्बोक्सी समूह की अनेक अभिलक्षणीक अभिक्रियाएँ करते हैं। उदाहरण के लिए, कार्बोक्सी समूह की अभिलक्षणीक अभिक्रिया एस्टरीकरण और ऐमीनो अभिलक्षकीय समूह की ऐल्केनॉयलीकरण है। आइए, इन अभिक्रियाओं का विस्तारपूर्वक अध्ययन करें।

1. एस्टरीकरण

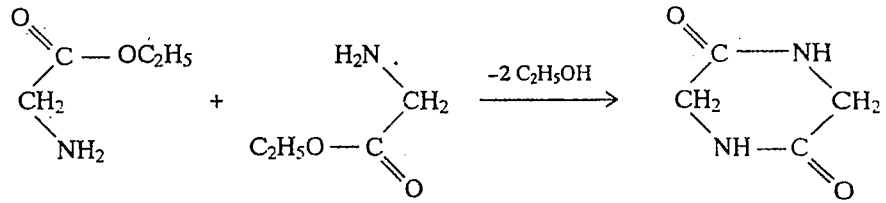
ऐमीनो अम्ल के कार्बोक्सी समूह का एस्टरीकरण सामान्य विधि से अम्लीय परिस्थितियों में ऐल्कोहॉल के आधिक्य में प्रयोग से किया जा सकता है।

पेप्टाइडों के संश्लेषण में मेथिल, एथिल और बेंजिल एस्टरों का मध्यवर्ती के रूप में उपयोग किया जाता है।



क्षार द्वारा हाइड्रोक्लोराइड के उदासीनीकरण से एस्टर प्राप्त होता है।

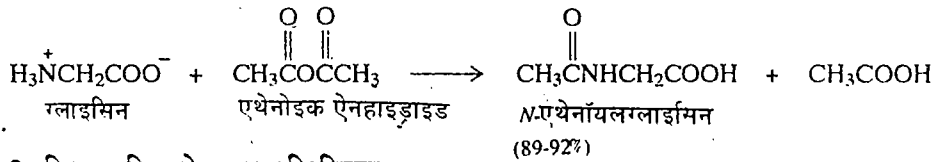
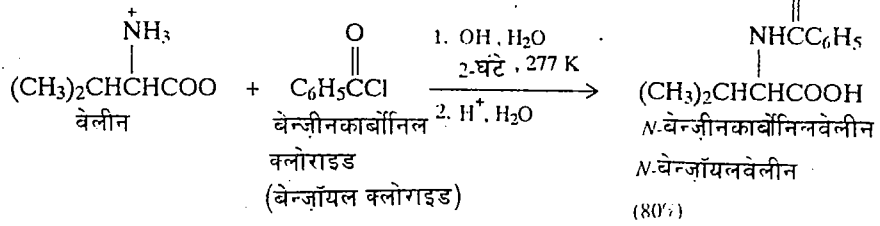
ऐमीनो अम्लों के एस्टरों के अंतरा-अणुक चक्रीकरण से चक्रीय एमाइड प्राप्त होते हैं जैसाकि नीचे दिखाया गया है।



2. 5-डाइऐजामाइकनोहेक्सेन।
1. 4-हाइऑन
(डाइकीटोपिपेरैजीन)

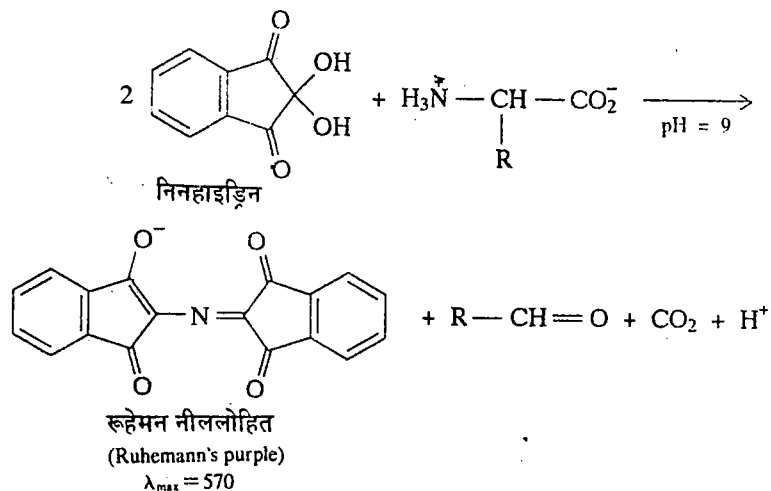
2. ऐमीनो अम्लों का ऐल्केनॉयलीकरण

ऐमीनो अम्ल के ऐमीनो समूह का ऐल्केनॉयलीकरण क्षारीय अवस्थाओं में किया जाता है ताकि मुक्त ऐमीनो रूप की पर्याप्त सांद्रता मौजूद हो। ऐल्केनॉयलीकरण ऐल्केनॉयल हैलाइडों (अम्ल क्लोराइडों) अथवा कार्बोक्सिलिक ऐनहाइड्राइडों द्वारा किया जा सकता है। अंत में अभिक्रिया मिश्रण के अम्लीकरण द्वारा उत्पाद प्राप्त होता है।



3. निनहाइड्रिन के साथ अभिक्रिया

जब 2-ऐमीनो अम्ल के विलयन की ट्राइकीटोहाइड्रिन्डीनहाइड्रेट (निनहाइड्रिन) के साथ अभिक्रिया की जाती है तो नीला-बैंगनी रंग प्राप्त होता है।

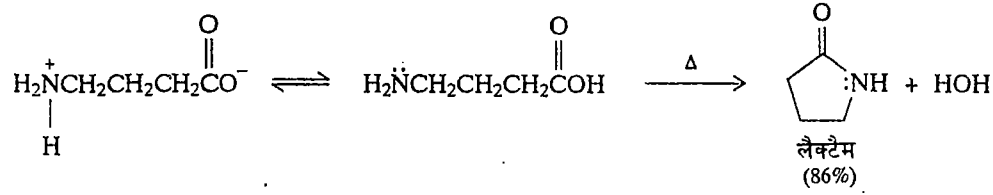


प्राप्त नीले-वैंगनी रंग के यौगिक को **रूहेमन नीललोहित** भी कहते हैं

यह ऐमीनो अम्लों की अल्प मात्रा की पहचान करने के लिए प्रयुक्त एक महत्वपूर्ण अभिक्रिया है।

4. लैक्टोनों का निर्माण

कुछ ऐमीनो अम्लों के चक्रीयकरण से चक्रीय ऐमाइड प्राप्त होते हैं जिन्हें लैक्टैम (lactam) कहते हैं।



(लैक्टैमों की नामपद्धति के लिए इकाई 17 के भाग 17.8 को देखिए)।

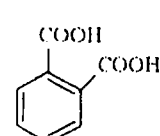
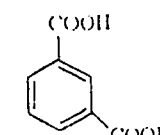
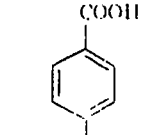
5. पेप्टाइडों का निर्माण

उपर्युक्त अभिक्रियाओं के अतिरिक्त ऐमीनो अम्ल पेप्टाइडों और प्रोटीनों के संरचना एकक भी होते हैं जिनके बारे में आप इकाई 20 के भाग 20.3 में पढ़ेंगे।

16.5 डाइकार्बोक्सिलिक अम्ल

जैवार्क नाम से स्पष्ट है कि डाइकार्बोक्सिलिक अम्ल वे अम्ल होते हैं जिनके अणुओं में दो कार्बोक्सी समूह होते हैं। खंड 1 की इकाई 1 के भाग 1.6 से आपको याद होगा कि आई.यू.पी.ए.सी. नामपद्धति में डाइकार्बोक्सिलिक अम्लों को ऐल्केनडाइऑइक अम्ल कहते हैं। कुछ संतृप्त ऐलिफैटिक और ऐरोमैटिक डाइकार्बोक्सिलिक अम्लों के साधारण नाम और आई.यू.पी.ए.सी. नाम सारणी 16.6 में दिए गए हैं।

सारणी 16.6 : कुछ डाइकार्बोक्सिलिक अम्ल

संरचना	साधारण नाम	आई.यू.पी.ए.सी. नाम
HOOC'COOH	ऑक्सैलिक अम्ल	एथेनडाइऑइक अम्ल
HOOC'CH ₂ 'COOH	मैलोनिक अम्ल	प्रोपेनडाइऑइक अम्ल
HOOC(CH ₂) ₂ 'COOH	सक्सिनिक अम्ल	ब्यूटेनडाइऑइक अम्ल
HOOC(CH ₂) ₃ 'COOH	ग्लूटेरिक अम्ल	पेन्टेनडाइऑइक अम्ल
HOOC(CH ₂) ₄ 'COOH	ऐडिपिक अम्ल	हेक्सैनडाइऑइक अम्ल
HOOC(CH ₂) ₅ 'COOH	पिमेलिक अम्ल	हेप्टेनडाइऑइक अम्ल
	थैलिक अम्ल	1, 2-बेन्जीनडाइकार्बोक्सिलिक अम्ल
	आइसोथैलिक अम्ल	1, 3-बेन्जीनडाइकार्बोक्सिलिक अम्ल
	टेरेथैलिक अम्ल	1, 4-बेन्जीनडाइकार्बोक्सिलिक अम्ल

आइए, अब यह पढ़ें कि डाइकार्बोक्सिलिक अम्ल कैसे प्राप्त किए जा सकते हैं।

निनहाइड्रिन परीक्षण वे ऐमीनो अम्ल दर्शाते हैं जिनमें प्राथमिक ऐमीनो समूह होता है।

16.5.1 डाइकार्बोक्सिलिक अम्लों का विरचन

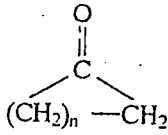
सारणी 16.7 : डाइकार्बोक्सिलिक अम्लों को बनाने की विधियाँ

1. नाइट्राइलों के जल-अपघटन से

$$\text{NC-CH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-COOH} \xrightarrow{\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}} \text{HOOC-CH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-COOH}$$

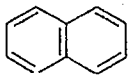
$$\text{NC(CH}_2\text{)}_n\text{CN} \xrightarrow{\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}} \text{HOOC(CH}_2\text{)}_n\text{COOH}$$

2. चक्रीय कीटोनों के ऑक्सीकरण से



$$\text{(CH}_2\text{)}_n\text{-C(=O)-CH}_2 \xrightarrow{\text{HNO}_3} \text{HOOC(CH}_2\text{)}_n\text{COOH}$$

3. नैफथलीन के ऑक्सीकरण से



नैफथलीन

$$\text{Naphthalene} \xrightarrow[2 \text{ जल-अपघटन}]{1 \text{ V}_2\text{O}_5 \text{ वायु}} \text{1,2-बेन्जीनडाइकार्बोक्सिलिक अम्ल}$$

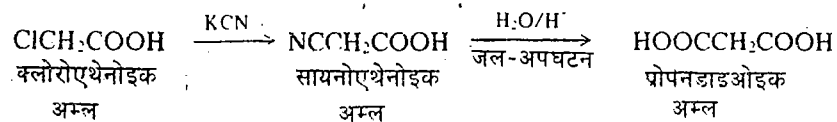
1,2-बेन्जीनडाइकार्बोक्सिलिक अम्ल

4. डाइमेथिलबेन्जीनों के ऑक्सीकरण से

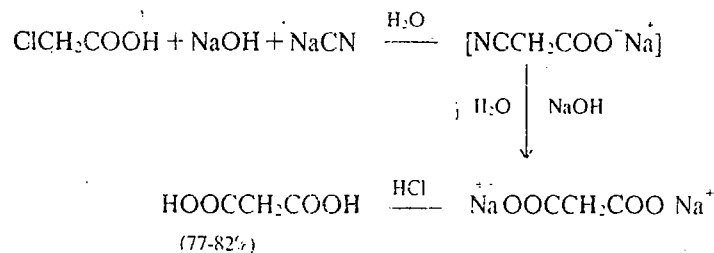
आइए, अब इन विधियों का विस्तारपूर्वक अध्ययन करें।

1. नाइट्राइलों के जल-अपघटन से

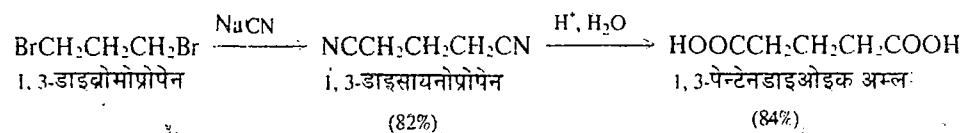
इस विधि का अध्ययन आप इकाई 15 के भाग 15.3 में मोनोकार्बोक्सिलिक अम्लों को बनाने के लिए कर चुके हैं। इसका उपयोग डाइकार्बोक्सिलिक अम्लों के संश्लेषण के लिए भी किया जा सकता है। आरंभिक पदार्थ, हैलो अम्ल अथवा डाइब्रोमोएल्केन हो सकता है। उदाहरण के लिए, क्लोरोएथेनोइक अम्ल को सायनोएथेनोइक अम्ल में परिवर्तित किया जा सकता है जिसके जल-अपघटन से प्रोपेनडाइऑइक अम्ल प्राप्त होता है।



NaOH और NaCN का उपयोग कर सायनो समूह द्वारा प्रतिस्थापन और जल-अपघटन दोनों अभिक्रियाओं को एक चरण में किया जा सकता है जैसाकि नीचे दिखाया गया है।

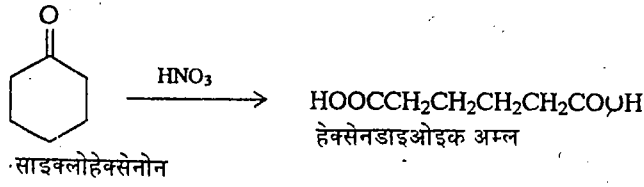


इसी प्रकार, 1,3-डाइब्रोमोप्रोपेन को 1,3-डाइसायनोप्रोपेन में परिवर्तित किया जा सकता है जिसके अम्लीय जल-अपघटन से पेन्टेनडाइऑइक अम्ल प्राप्त होता है जैसा कि नीचे दिखाया गया है।



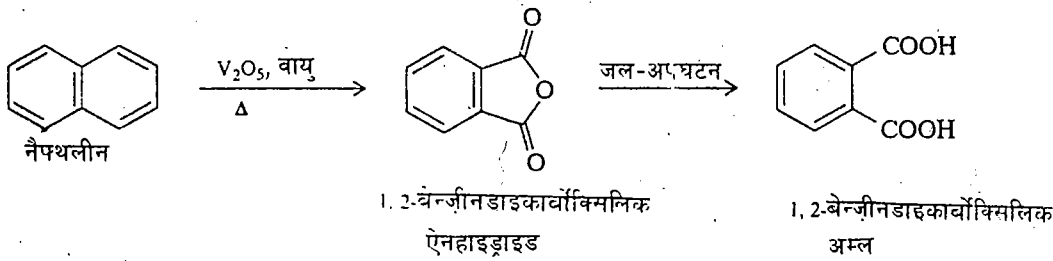
2. चक्रीय कीटोनों के ऑक्सीकरण से

चक्रीय कीटोनों के नाइट्रिक अम्ल द्वारा ऑक्सीकरण से डाइकार्बोक्सिलिक अम्ल प्राप्त होते हैं। साइक्लोहेक्सेनोन से हेक्सेनडाइओइक अम्ल के संश्लेषण द्वारा इसे नीचे स्पष्ट किया गया है।



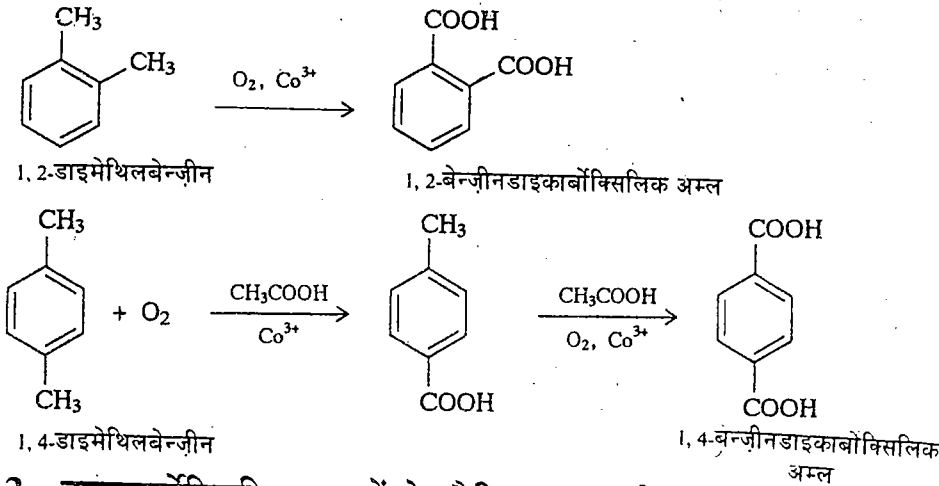
3. नैफथलीन के ऑक्सीकरण से

नैफथलीन के प्रबल ऑक्सीकरण से 1, 2-बेन्जीनडाइकार्बोक्सिलिक अम्ल का ऐनहाइड्राइड प्राप्त होता है जिसके जल-अपघटन से डाइकार्बोक्सिलिक अम्ल प्राप्त होता है।



4. डाइमेथिलबेन्जीनों का ऑक्सीकरण

समावयवी डाइमेथिलबेन्जीनों के ऑक्सीकरण से संगत बेन्जीनडाइकार्बोक्सिलिक अम्ल प्राप्त होते हैं।



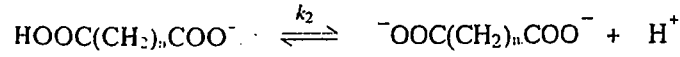
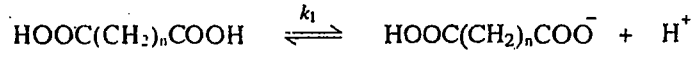
16.5.2 डाइकार्बोक्सिलिक अम्लों के भौतिक गुणधर्म

कुछ डाइकार्बोक्सिलिक अम्लों के गलनांक, वियोजन स्थिरांक आदि भौतिक गुणधर्म सारणी 16.8 में दिए गए हैं।

सारणी 16.8 : कुछ डाइकार्बोक्सिलिक अम्लों के भौतिक गुणधर्म

अम्ल	गलनांक /K	$k_1 \times 10^5$ (298 K पर)	$k_2 \times 10^5$ (298 K पर)
एथेनडाइओइक अम्ल	462	5400.0	5.4
प्रोपेनडाइओइक अम्ल	409	140.0	0.20
	(अपघटन)		
ब्यूटेनडाइओइक अम्ल	458	6.2	0.23
पेन्टेनडाइओइक अम्ल	371	4.6	0.39
हेक्सेनडाइओइक अम्ल	425	3.7	0.24
1, 2-बेन्जीनडाइकार्बोक्सिलिक अम्ल	504	130.0	0.39
1, 3-बेन्जीनडाइकार्बोक्सिलिक अम्ल	618	29.0	2.5
1, 4-बेन्जीनडाइकार्बोक्सिलिक अम्ल	ऊर्ध्वपातन	31.0	1.5

जिसमें k_1 और k_2 क्रमशः निम्नलिखित साम्यों को प्रदर्शित करते हैं।



खंड I की इकाई 5 के उपभाग 5.4.1 में आप पढ़ चुके हैं कि डाइकार्बोक्सिलिक अम्लों में k_2 का मान k_1 से कम क्यों होता है।

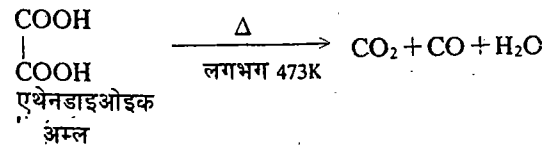
16.5.3 डाइकार्बोक्सिलिक अम्लों की अभिक्रियाएँ

1. डाइकार्बोक्सिलिक अम्लों पर ऊष्मा का प्रभाव

डाइकार्बोक्सिलिक अम्ल कई प्रकार से ऊष्मीय अभिक्रियाएँ करते हैं। इनसे प्राप्त उत्पाद दो कार्बोक्सी समूहों को पृथक करने वाली कार्बन शृंखला की लंबाई पर निर्भर करता है। आइए, कुछ साधारण डाइकार्बोक्सिलिक अम्लों पर ऊष्मा के प्रभाव का अध्ययन करें।

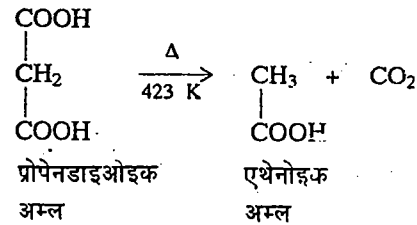
i) एथेनडाइओइक अम्ल

गरम करने पर एथेनडाइओइक अम्ल के अपघटन से कार्बनडाइऑक्साइड, कार्बन मोनोऑक्साइड और जल प्राप्त होता है।



ii) प्रोपेनडाइओइक अम्ल

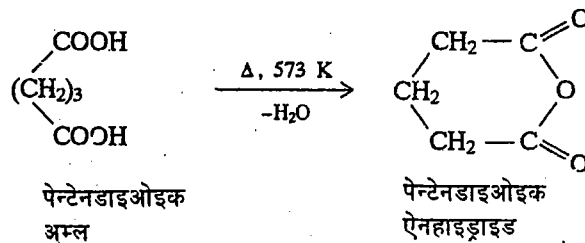
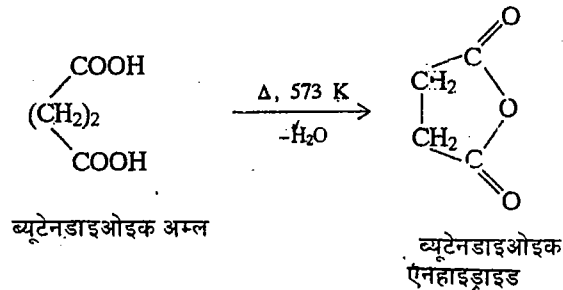
423 K तक गरम करने पर प्रोपेनडाइओइक अम्ल के विकार्षोक्सिलकरण से एथेनोइक अम्ल प्राप्त होता है।



विकार्षोक्सिलकरण उन सभी अम्लों का विशेष लक्षण होता है जिनके एक ही कार्बन परमाणु पर दो कार्बोक्सी समूह होते हैं। यह उन मोनोकार्बोक्सिलिक अम्लों का भी विशेष लक्षण होता है जिनमें कार्बोक्सी समूह से अगले कार्बन परमाणु पर प्रबल विद्युत ऋणात्मक समूह होता है।

iii) ब्यूटेनडाइओइक अम्ल और पेन्टेनडाइओइक अम्ल

इन डाइकार्बोक्सिलिक अम्लों को गरम करने पर चक्रीय ऐनहाइड्राइड प्राप्त होते हैं जिनमें क्रमशः पाँच और छः सदस्यों वाले वलय होते हैं।

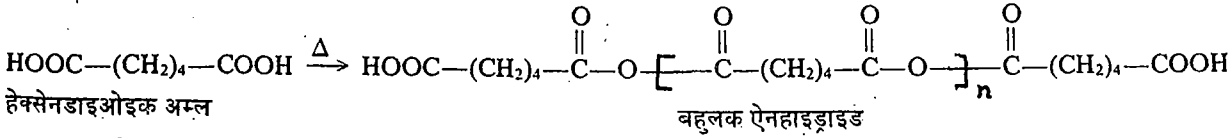


PCl_3 , P_2O_5 , POCl_3 और SOCl_2 आदि निर्जलीकारकों के उपयोग से चक्रीय ऐनहाइड्राइडों के निर्माण में बहुत सहायता मिलती है।

iv) हेक्सेनडाइओइक और उच्च डाइकार्बोक्सिलिक अम्ल

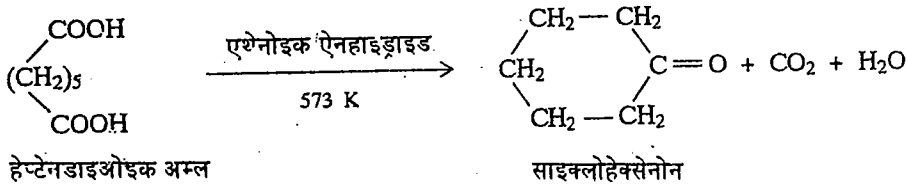
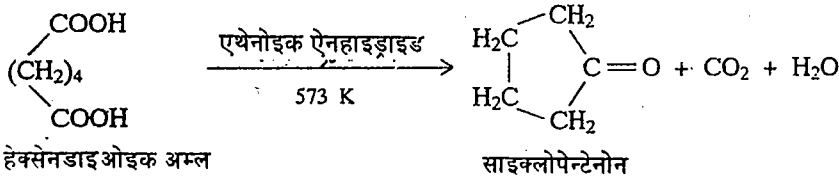
पतिस्थापित कार्बोक्सिलिक अम्ल

हेक्सेनडाइओइक अम्ल को गरम करने पर संगत ऐनहाइड्राइड की, जो सात सदस्यों वाले वलय वाला यौगिक होता है, सूक्ष्म मात्रा प्राप्त होती है। इसके स्थान पर इस अभिक्रिया से अपेक्षाकृत उच्च अणु भार का बहुलक ऐनहाइड्राइड (polymeric anhydride) प्राप्त होता है।



छः से अधिक कार्बन परमाणु वाले डाइकार्बोक्सिलिक अम्ल भी इसी तरह व्यवहार करते हैं।

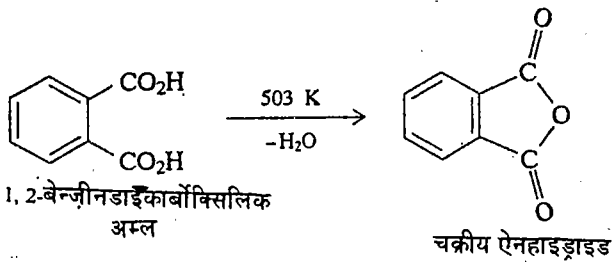
किन्तु जब हेक्सेनडाइओइक और हेप्टेनडाइओइक अम्लों को एथेनोइक ऐनहाइड्राइड के साथ गरम किया जाता है और प्राप्त उत्पाद को 573 K पर आसवित किया जाता है तो उनसे चक्रीय कीटोन प्राप्त होते हैं।



हेक्सेनडाइओइक अम्ल का उपयोग पालिएस्टर्स और नाइलॉन-6, 6 को बनाने में किया जाता है। नाइलॉन -6, 6 एक पॉलिएमाइड है जो हेक्सेनडाइओइक अम्ल और हेक्सामेथिलीनडाइऐमीन ($\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$) की अभिक्रिया से प्राप्त होता है।

v) बेन्जीनडाइकार्बोक्सिलिक अम्ल

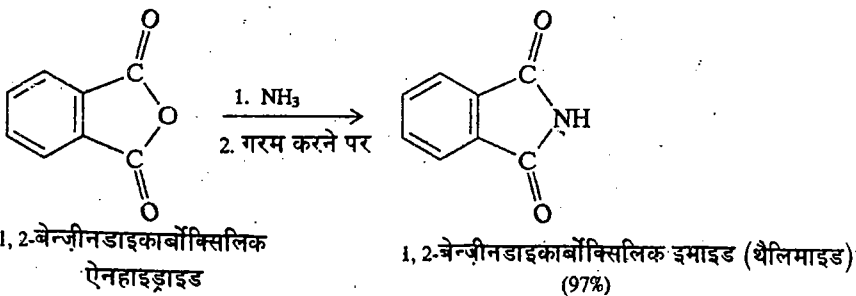
1, 2-बेन्जीनडाइकार्बोक्सिलिक अम्ल अपने गलनांक पर चक्रीय ऐनहाइड्राइड बनाता है।



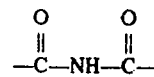
इसके अन्य दो समावयवी 1, 3-बेन्जीनडाइकार्बोक्सिलिक अम्ल और 1, 4-बेन्जीनडाइकार्बोक्सिलिक अम्ल ऐनहाइड्राइड नहीं बनाते हैं।

2. इमाइडों का निर्माण

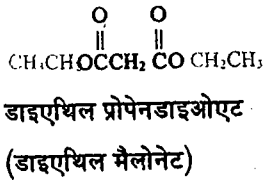
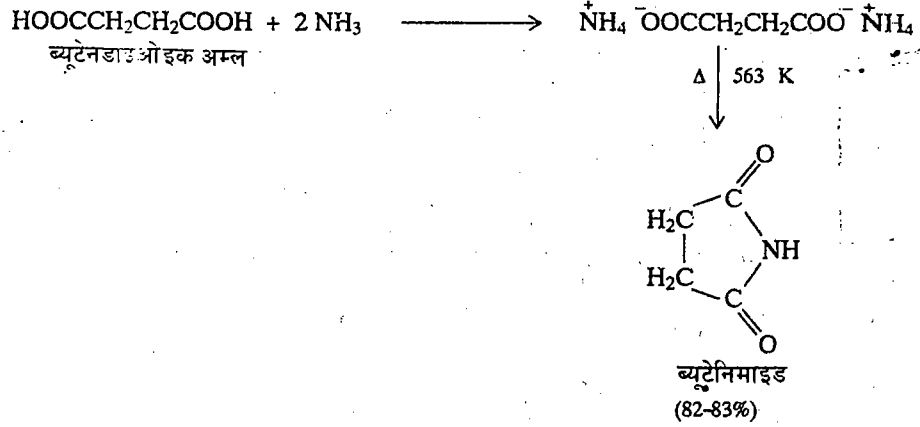
इमाइड, ऐनहाइड्राइडों के नाइट्रोजन तुल्य रूप (analog) होते हैं। उन्हें ऐनहाइड्राइडों के साथ अमोनिया अथवा ऐमीनों की अभिक्रिया से अथवा डाइकार्बोक्सिलिक अम्ल के अमोनिया लवण को गरम करने से बनाया जा सकता है। 1, 2-बेन्जीनडाइकार्बोक्सिलिक अम्ल ऐनहाइड्राइड और ब्यूटेनडाइओइक अम्ल से चक्रीय इमाइडों का विरचन नीचे दिया गया है।



इमाइडों में नाइट्रोजन से संलग्न दो ऐल्केनॉयल (ऐसिल) समूह होते हैं, अर्थात् उनमें



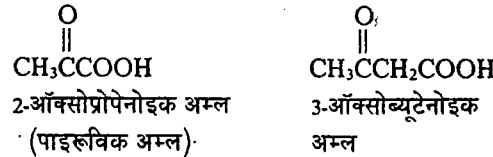
बंध होता है।



3. प्रोपेनडाइऑइक अम्ल का एक महत्वपूर्ण व्युत्पन्न उसका डाइएथिल एस्टर है जिसे डाइएथिल प्रोपेनडाइऑएट कहते हैं। यह कार्बनिक यौगिकों के संश्लेषण के लिए अत्यंत महत्वपूर्ण अभिकर्मक है जिसका अध्ययन आप भाग 16.7 में करेंगे। भाग 16.7 में एथिल-3-ऑक्सोब्यूटेनोएट की चर्चा भी की जाएगी जो एक कीटो एस्टर है। आइए, पहले कीटो अम्लों का अध्ययन करें।

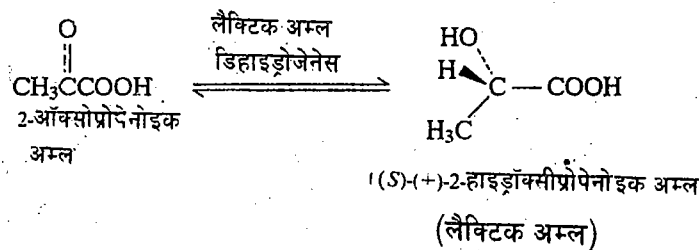
16.6 कीटो अम्ल

कीटो अम्ल वे यौगिक हैं जिनके अणुओं में कीटो और कार्बोक्सी समूह दोनों होते हैं। कीटो समूह की स्थिति के अनुसार कीटो अम्लों को 2-ऑक्सो-अथवा 3-ऑक्सो-एल्केनोइक अम्ल आदि नाम दिए जाते हैं।



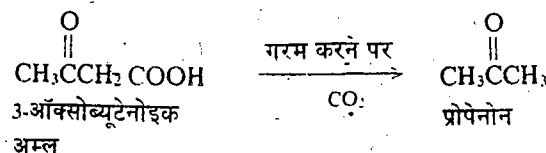
लैक्टिक अम्ल डिहाइड्रोजेनेस शारीरिक व्यायाम के दौरान 2-ऑक्सोप्रोपेनोइक अम्ल को 2-हाइड्रॉक्सीप्रोपेनोइक अम्ल में अपचित कर देता है। जब मांसपेशियां विश्राम करती हैं तो एन्जाइम इस प्रक्रम को उत्क्रमित कर देता है।

2-ऑक्सोप्रोपेनोइक अम्ल शरीरक्रियात्मक (physiological) दृष्टि से महत्वपूर्ण प्राकृतिक कीटो अम्ल है क्योंकि 2-ऑक्सोप्रोपेनोइक अम्ल और 2-हाइड्रॉक्सीप्रोपेनोइक अम्ल (लैक्टिक अम्ल) मांसपेशियों में उपस्थित लैक्टिक अम्ल डिहाइड्रोजेनेस नामक एन्जाइम द्वारा अंतरारूपांतरित (interconvert) हो जाते हैं।

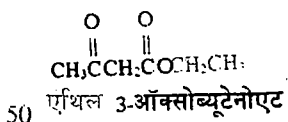


3-ऑक्सोब्यूटेनोइक अम्ल

हल्का गरम करने पर 3-ऑक्सोब्यूटेनोइक अम्ल का विकार्बोक्सिलकरण हो जाता है।



इस प्रकार, अस्थायी होने के कारण 3-ऑक्सोब्यूटेनोइक अम्ल अधिक उपयोगी नहीं है जबकि उसके एस्टरों, विशेष रूप से एथिल 3-ऑक्सोब्यूटेनोएट, का विशेष सांश्लेषिक महत्व है जिसके बारे में आप अगले भाग में पढ़ेंगे। आप देखेंगे कि एथिल 3-ऑक्सोब्यूटेनोएट और डाइएथिल

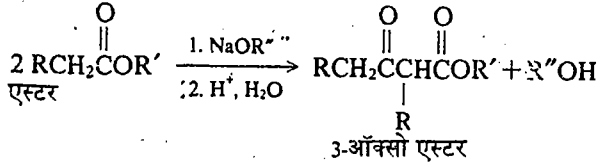


प्रोपेनडाइओएट की संरचनाओं में समानता है। इसलिए, दोनों एक जैसी अभिक्रियाएं करते हैं जिनसे विभिन्न प्रकार के नए यौगिक प्राप्त होते हैं। आइए, अब हम इनका अध्ययन करें।

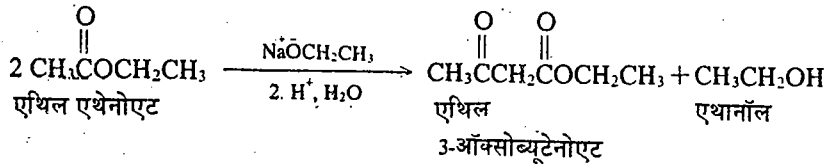
प्रतिस्थापित कार्बोक्सिलिक अम्ल

16.7 एथिल 3-ऑक्सोब्यूटेनोएट और डाइएथिल प्रोपेनडाइओएट

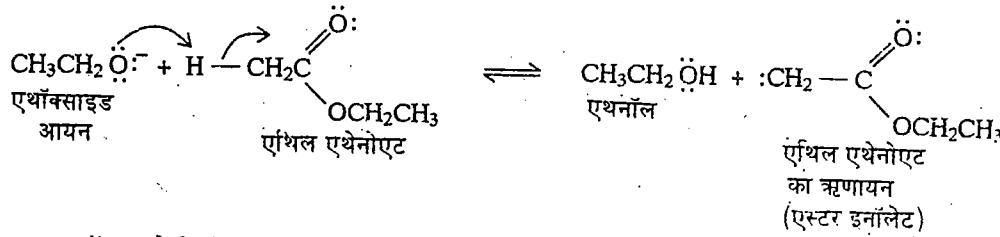
3-ऑक्सोएस्टरों को सामान्यतया संघनन अभिक्रिया द्वारा बनाया जाता है जिसे क्लेज़न संघनन (Claisen condensation) कहते हैं। ऐल्कोक्साइड क्षारकों के साथ अभिक्रिया से एस्टरों का स्व-संघनन (self condensation) होता है जिससे 3-ऑक्सोएस्टर और ऐल्कोहॉल प्राप्त होते हैं।



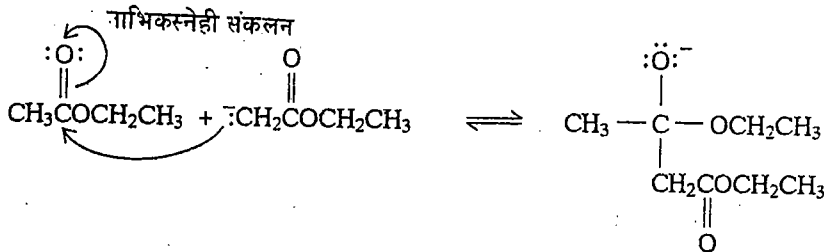
इस प्रकार, एथिल एथेनोएट की सोडियम एथाॉक्साइड के साथ अभिक्रिया से एथिल 3-ऑक्सो-ब्यूटेनोएट और एथानॉल बनता है।



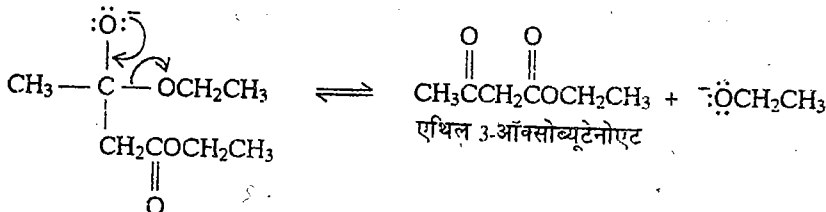
इस अभिक्रिया में अनेक साम्य-अभिक्रियाएं होती हैं। पहले चरण में क्षारक द्वारा एस्टर से प्रोटॉन का पृथक्करण होता है, अर्थात्



प्रबल नाभिकस्नेही होने के कारण, एस्टर इन्ॉलेट दूसरे एस्टर अणु के कार्बोनिल कार्बन पर आक्रमण करता है जैसाकि नीचे दिखाया गया है :



इसके बाद एथाॉक्साइड आयन के विलोपन से एथिल 3-ऑक्सोब्यूटेनोएट प्राप्त होता है।

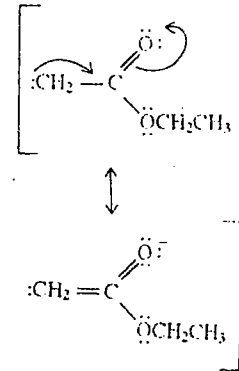


इस प्रकार प्राप्त एथिल 3-ऑक्सोब्यूटेनोएट अधिक प्रबल अम्ल होता है और एथाॉक्साइड आयन के साथ अभिक्रिया कर एथानॉल और एथिल 3-ऑक्सोब्यूटेनोएट का संयुग्मी क्षारक बनाता है जैसाकि नीचे दिखाया गया है :

क्लेज़न संघनन, ऐल्डॉल संघनन का एस्टर तुल्य रूप है जिसका अध्ययन आपने खंड 3 की इकाई 14 के उपभाग 14.4.2 में किया।

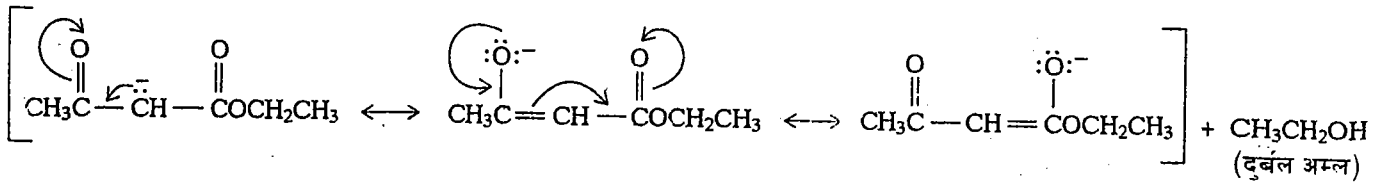
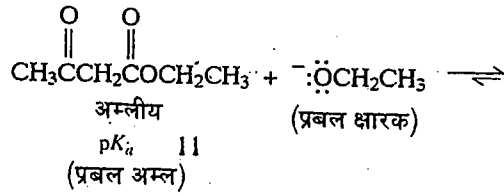
एथिल 3-ऑक्सोब्यूटेनोएट को आमतौर पर एथिलऐसीटोऐसीटेट या ऐसीटोऐसीटिक एस्टर कहते हैं। क्लेज़न संघनन को साधारण तौर पर ऐसीटोऐसीटिक एस्टर संघनन (acetoacetic ester condensation) भी कहते हैं।

एस्टर इन्ॉलेट की अनुनाद संरचना



हाइड्रोजन की अम्लीय प्रकृति का कारण दो कार्बोनिल समूहों के बीच उसकी स्थिति है।

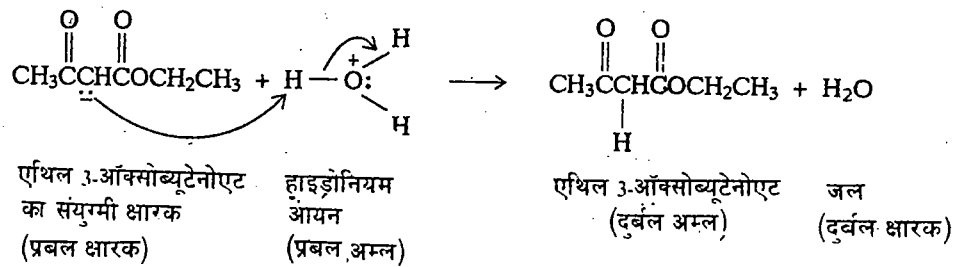
हाइड्रोकार्बनों के व्युत्पन्न-II



एथिल 3-ऑक्सोब्यूटेनोएट का संयुगी क्षारक
(दुर्बल-क्षारक)

इस अभिक्रिया का साम्य दाईं ओर रहता है और अभिक्रिया के लिए प्रेरक बल (driving force) का काम करता है।

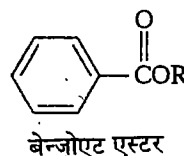
बाद में अम्लीकरण से उपर्युक्त ऋणायन उदासीन हो जाता है जिसे पृथक कर लिया जाता है।



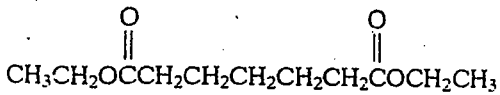
क्लेज़न संघनन के लिए अंतिम ईनॉलेट आयन का बनना आवश्यक है। यदि विप्रोटॉनीकरण द्वारा स्थायी ऋणायन न बने तो साम्यावस्था पर उत्पाद बहुत सूक्ष्म मात्रा में प्राप्त होता है। उदाहरण

के लिए, एथिल 2-मेथिलप्रोपेनोएट, $(\text{CH}_3)_2\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CCHCOCH}_2\text{CH}_3$ से आरंभ कर यदि आप ऊपर दिए गए चरणों को लिखें तो आप देखेंगे कि उत्पाद में कोई अम्लीय हाइड्रोजन नहीं है और अंतिम ईनॉलेट का बनना संभव नहीं है। इसलिए उन एस्टरों का क्लेज़न संघनन नहीं होता है जिनमें एस्टर कार्बोनिल समूह के संलग्न कार्बन परमाणु पर केवल एक हाइड्रोजन होता है।

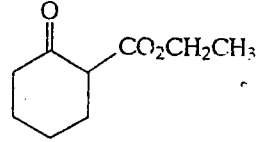
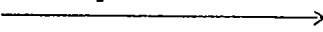
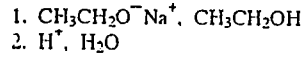
मिश्रित क्लेज़न संघनन द्वारा अनेक प्रकार के 3-ऑक्सो एस्टरों का संश्लेषण किया जा सकता है। मिश्रित क्लेज़न संघनन में दो भिन्न एस्टरों के बीच अभिक्रिया होती है। क्या आप बता सकते हैं कि मिश्रित क्लेज़न संघनन द्वारा कितने 3-ऑक्सो एस्टर प्राप्त होंगे? उत्तर है—चार। इस प्रकार प्राप्त उत्पाद चार ऑक्सो एस्टरों का मिश्रण होता है। किन्तु यदि किसी एक एस्टर में, एस्टर कार्बोनिल समूह के संलग्न कार्बन परमाणु पर कोई हाइड्रोजन परमाणु न हो और इस प्रकार, वह ईनॉलेट बनाने में असमर्थ हो, तो वरणात्मक मिश्रित संघनन संभव होता है। ऐसे कुछ एस्टर नीचे दिए गए हैं :



अंतःअणुक क्लेज़न संघनन को **डिकमान संघनन** (Dieckmann condensation) कहते हैं जिससे चक्रीय 3-ऑक्सो एस्टर प्राप्त होते हैं।



डाइएथिल हेप्टेनडाइओएट



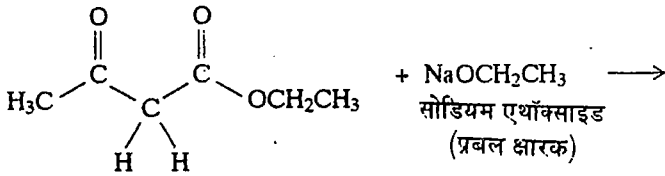
एथिल 3-ऑक्सोसाइक्लो हेक्सेनकार्बोक्सिलेट (60%)

बोध प्रश्न 3

यदि एथिल 2-मेथिलप्रोपेनोएट का क्लोजन संघनन किया जाए तो संभावित अभिक्रियाएं निर्धारण और टिप्पणी कीजिए।

3-ऑक्सो एस्टरों को बनाने की विधियों का विस्तृत अध्ययन करने के बाद, आइए, अब इन यौगिकों के सांश्लेषिक अनुप्रयोगों का अध्ययन करें। हम एथिल 3-ऑक्सोब्यूटेनोएट के उदाहरण द्वारा यह अध्ययन करेंगे।

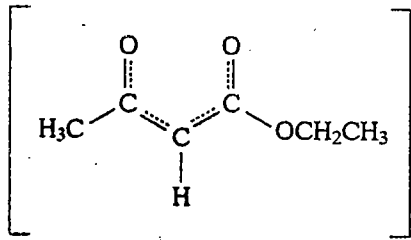
आपने ऊपर पढ़ा कि एथिल 3-ऑक्सोब्यूटेनोएट की सोडियम एथॉक्साइड के साथ अभिक्रिया से एस्टर ईनालेट प्राप्त होता है।



सोडियम एथॉक्साइड
(प्रबल क्षारक)

एथिल 3-ऑक्सोब्यूटेनोएट
(प्रबल अम्ल)

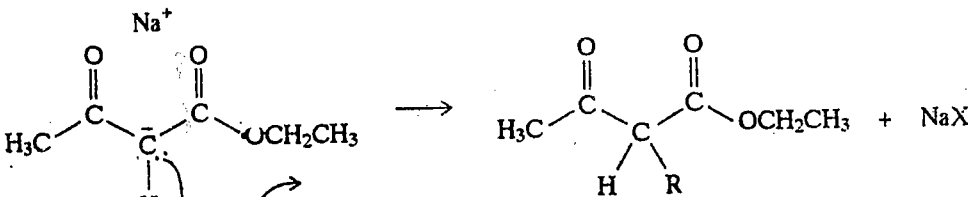
$K_a 10^{-11}$
 $pK_a 11$



एथिल एथेनोएट का
सोडियम लवण
(दुर्बल क्षारक)
(एस्टर ईनालेट)

$\text{Na}^+ + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$
एथानॉल
(दुर्बल अम्ल)
 $K_a 10^{-16}$
 $pK_a 16$

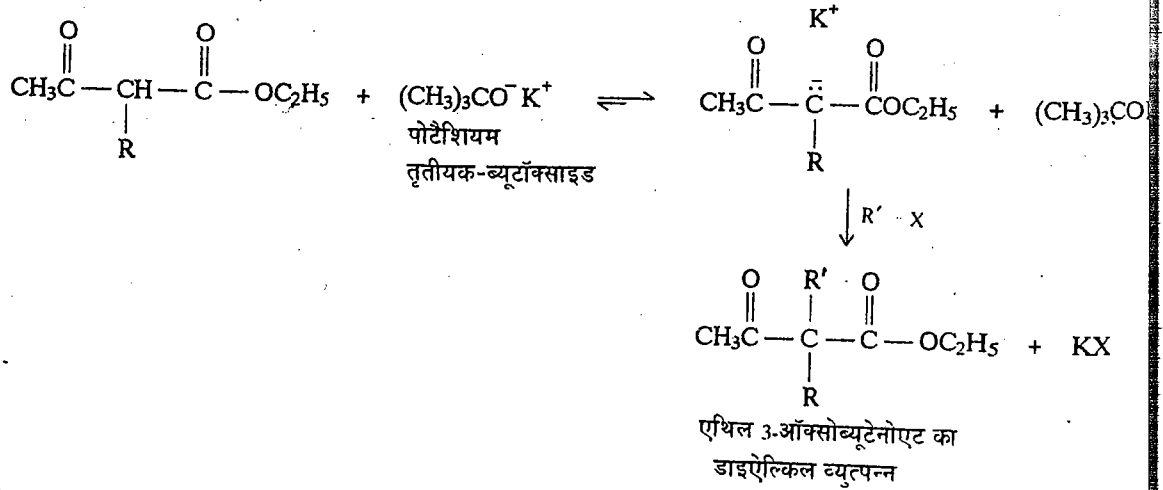
एस्टर ईनालेट नाभिकस्नेही होता है और ऐल्किल हैलाइड के साथ अभिक्रिया द्वारा उसका ऐल्किलीकरण किया जा सकता है।



एथिल 2-ऐल्किल
3-ऑक्सोब्यूटेनोएट

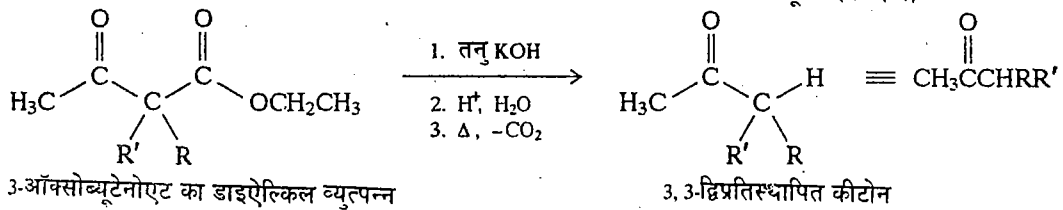
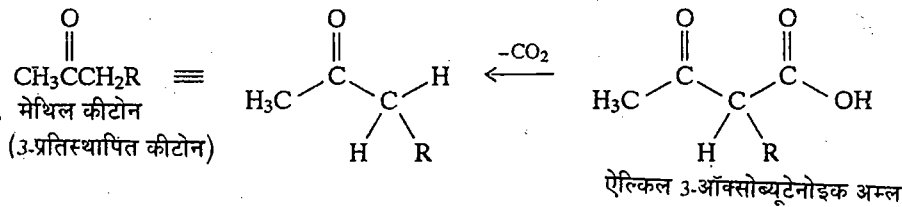
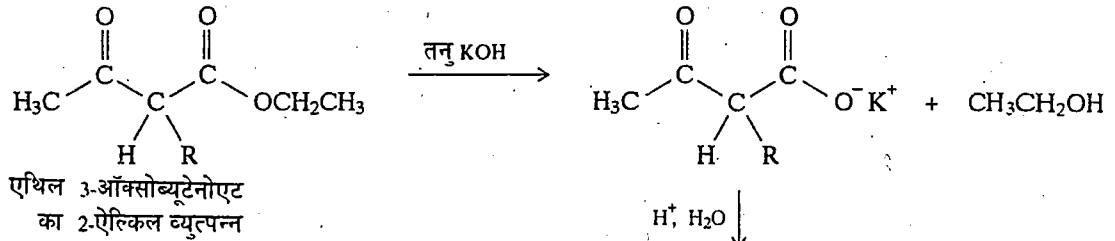
2-ऐल्किल व्युत्पन्न में अब भी एक अम्लीय हाइड्रोजन होता है और दूसरा ऐल्किलीकरण किया जा सकता है जैसाकि नीचे दिखाया गया है :

हाइड्रोकार्बनों के व्युत्पन्न-II

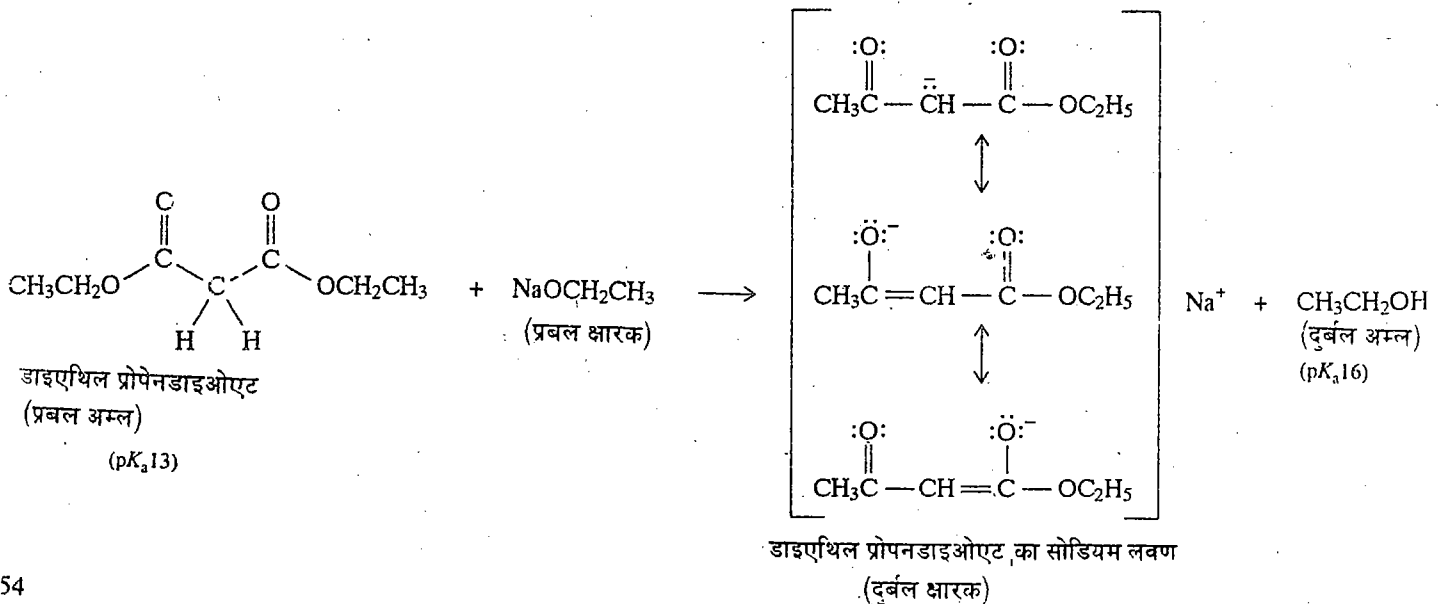


जैसाकि पहले बताया गया है
3-ऑक्सो अम्लों का
विकारबोक्सिलकरण आसानी से हो
जाता है।

ऊपर प्राप्त मोनो- और डाइऐल्किल-व्युत्पन्नों के साबुनीकरण (saponification) और उसके बाद
अम्लीकरण से क्रमशः एकप्रतिस्थापित और द्विप्रतिस्थापित कीटोन प्राप्त होते हैं।

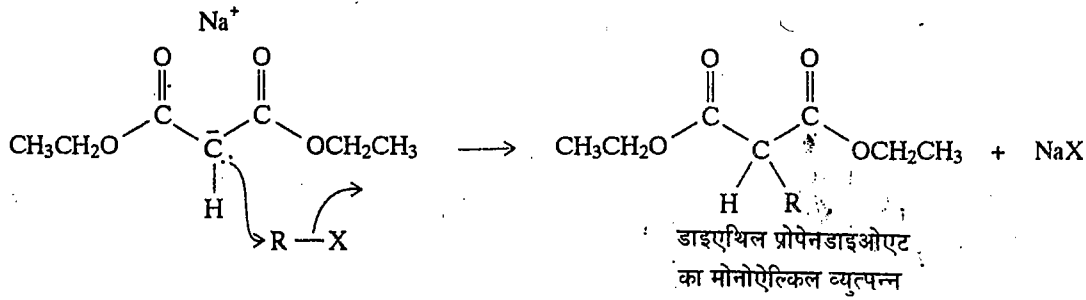


आईए, अब डाइएथिल प्रोपेनडाइओएट की संरचना पर विचार करें। आप देखेंगे कि इसमें भी दो
अम्लीय हाइड्रोजन होते हैं जो दो कार्बोनिल समूहों के मध्य स्थित कार्बन पर विद्यमान होते हैं।
प्रबल क्षारक, $\text{Na}^+ \text{OCH}_2\text{CH}_3$ के साथ अभिक्रिया करने पर एक ऋणायन प्राप्त होता है जो
अनुनाद स्थायीकृत होता है, जैसाकि नीचे दिखाया गया है :

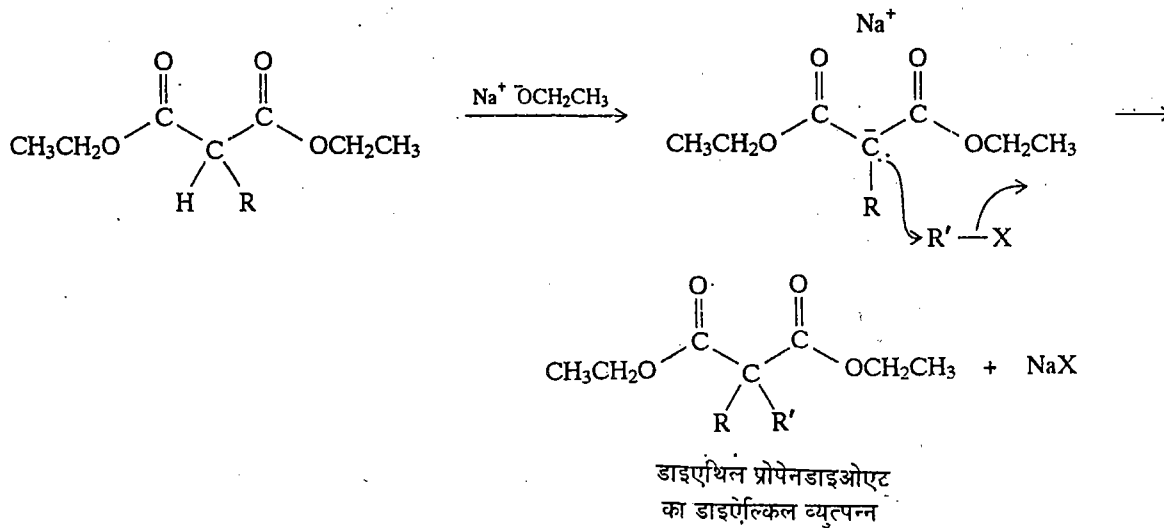


उपर्युक्त ऋणायन की ऐल्किल हैलाइड के साथ अभिक्रिया से दो कार्बोनिल कार्बनों के बीच विद्यमान कार्बन परमाणु पर ऐल्कलीकरण होता है।

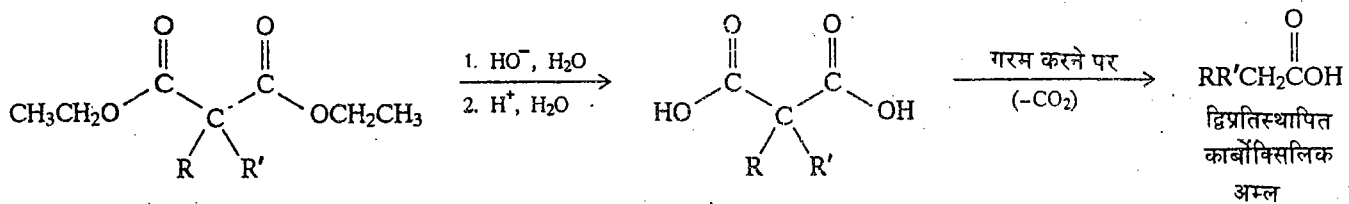
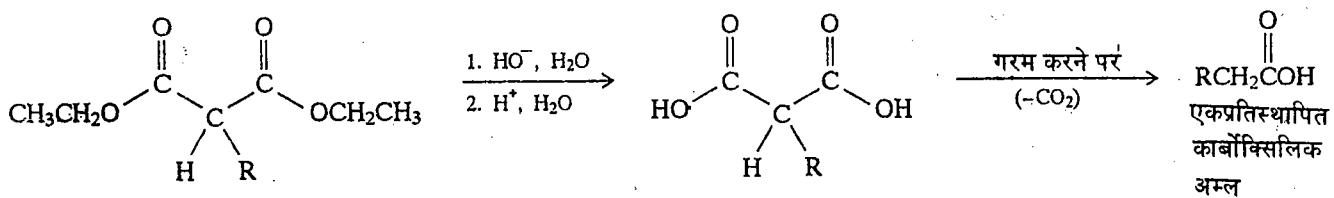
प्रतिस्थापित कार्बोक्सिलिक अम्ल



3-ऑक्सोब्यूटेनोएट की भाँति यहाँ भी उपर्युक्त अनुक्रम को दोहराकर दूसरा ऐल्कलीकरण किया जा सकता है।



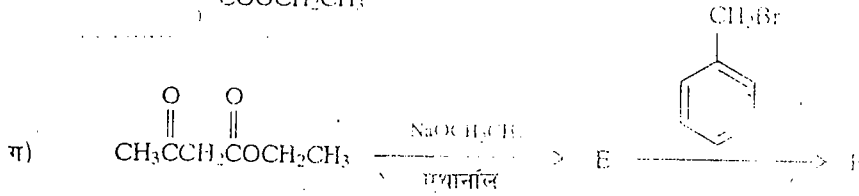
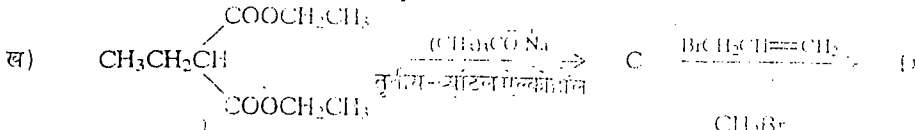
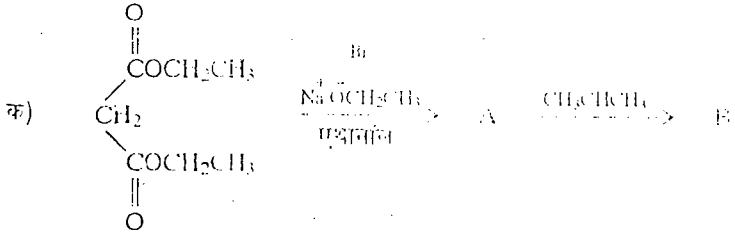
जब डाइएथिल प्रोपेनडाइओएट के मोनोऐल्किल-और डाइऐल्किल-व्युत्पन्नो को जल-अपघटन करने के बाद 453 K तक गरम किया जाता है तो उनके विकार्षोक्सिलकरण से प्रतिस्थापित कार्बोक्सिलिक अम्ल प्राप्त होता है जैसाकि नीचे दिखाया गया है :



इस प्रकार उपर्युक्त ऐल्किल हैलाइडों का चयन कर विभिन्न प्रकार के प्रतिस्थापित कार्बोक्सिलिक अम्लों का संश्लेषण किया जा सकता है।

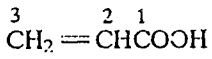
डाइएथिल प्रोपेनडाइओएट (मैलोनिक एस्टर) के ऐल्कलीकृत व्युत्पन्नो के संश्लेषण को मैलोनिक एस्टर संश्लेषण (malonic ester synthesis) कहते हैं।

निम्नलिखित समीकरणों में अक्षरों द्वारा व्यक्त किए गए पदार्थों के संरचनात्मक सूत्र लिखिए।

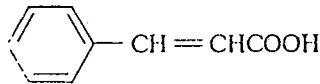


16.8 असंतृप्त कार्बोक्सिलिक अम्ल

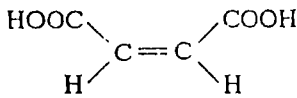
असंतृप्त कार्बोक्सिलिक अम्लों के अणुओं में एक कार्बोक्सी समूह और एक द्वि-आबंध अथवा/और त्रिआबंध होता है। असंतृप्त कार्बोक्सिलिक अम्लों के कुछ उदाहरण नीचे दिए गए हैं।



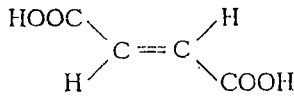
प्रोपीनोइक अम्ल
(ऐल्किलिक अम्ल)



3-फेनिलप्रोपीनोइक अम्ल
(सिनेमिक अम्ल)



समपक्ष-ब्यूटीनडाइओइक अम्ल
(मैलेइक अम्ल)



विपक्ष-ब्यूटीनडाइओइक अम्ल
(फूमेरिक अम्ल)

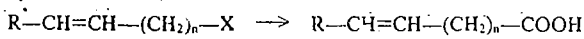
ब्यूटीनडाइओइक अम्ल की ज्यामितीय समावयवता की चर्चा खंड 1 की इकाई 2 में की गई है।

16.8.1 असंतृप्त कार्बोक्सिलिक अम्लों का विरचन

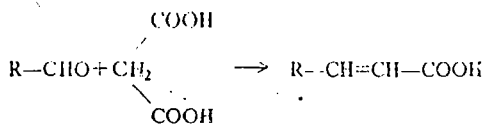
असंतृप्त कार्बोक्सिलिक अम्लों को बनाने की विधियों का विस्तारपूर्वक अध्ययन करने से पहले भाइए सारणी 16.9 पर दृष्टि डालें।

सारणी 16.9 : असंतृप्त कार्बोक्सिलिक अम्लों को बनाने की विधियाँ

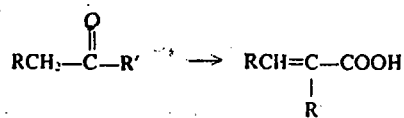
1. ऐल्किल हैलाइडों से



2. नोबेनेजेल संघनन द्वारा



3. कीटोनों से



4. ऐरोमैटिक ऐलिडहाइडों से



5. असंतृप्त ऐलिडहाइडों के ऑक्सीकरण से

संतृप्त कार्बोक्सिलिक अम्लों को बनाने के लिए जिन विधियों का उपयोग किया गया था उनमें से कुछ विधियों का उपयोग असंतृप्त कार्बोक्सिलिक अम्लों को बनाने के लिए भी किया जा सकता है। उदाहरण के लिए, उपयुक्त हैलाइड के उपयोग से।

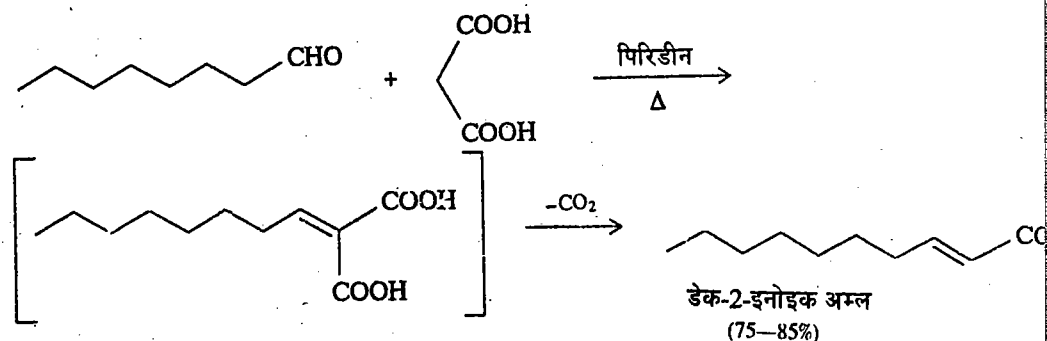
1. ऐल्किनिल हैलाइडों से

जिन ऐल्किनिल हैलाइडों में उपयुक्त स्थिति में द्वि-आबंध होता है उन्हें नाइट्राइलों में परिवर्तित किया जा सकता है। नाइट्राइलों के जल-अपघटन से वांछित असंतृप्त कार्बोक्सिलिक अम्ल प्राप्त होता है।



2. नोवेनेजेल संघनन द्वारा

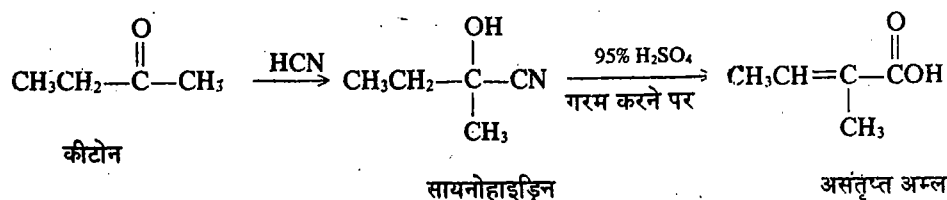
नोवेनेजेल संघनन का अध्ययन आपने पिछले भाग में किया है। उसका उपयोग असंतृप्त कार्बोक्सिलिक अम्लों को बनाने के लिए भी किया जा सकता है। इस अभिक्रिया के रूपांतर में प्रोपेनडाइओइक अम्ल का उपयोग किया जाता है। प्रोपेनडाइओइक अम्ल किसी क्षारक की उत्प्रेरकी मात्रा की उपस्थिति में उपयुक्त ऐलिडहाइड के साथ संघनन करने और उसके बाद गरम करने से असंतृप्त अम्ल बनाता है।



इस अभिक्रिया से ऐलिडहाइडों के साथ उत्तम परिणाम प्राप्त होते हैं, किन्तु कीटोनों के साथ उत्पाद प्रायः कम मात्रा में प्राप्त होते हैं।

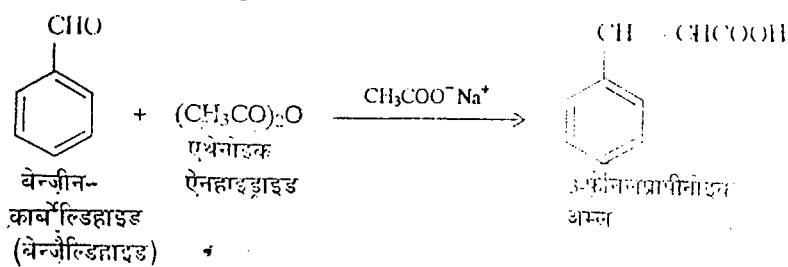
3. कीटोनों से

कीटोनों से प्राप्त सायनोहाइड्रिनों के अम्लीय जल-अपघटन से असंतृप्त कार्बोक्सिलिक अम्ल प्राप्त होते हैं।



4. ऐरोमैटिक ऐलिडहाइडों से

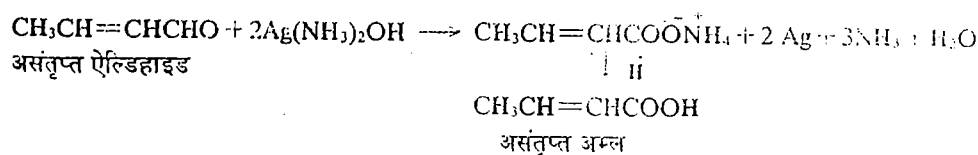
ऐरोमैटिक ऐलिडहाइडों को किसी ऐलिफैटिक अम्ल के ऐनहाइड्राइड और सँगन कार्बोक्सिलिक अम्ल के साथ गरम करने पर 2, 3-असंतृप्त कार्बोक्सिलिक अम्ल प्राप्त होते हैं।



इस अभिक्रिया को **पर्किन संघनन (Perkin condensation)** भी कहते हैं।

5. असंतृप्त ऐलिडहाइडों के ऑक्सीकरण से

ऐलिडहाइडों के ऐल्डोल संघनन से प्राप्त असंतृप्त ऐलिडहाइडों को असंतृप्त अम्लों में ऑक्सीकृत किया जा सकता है। ऑक्सीकरण के लिए अमोनियामय सिल्वर नाइट्रेट का उपयोग किया जाता है जो एक मृदु ऑक्सीकारक है।

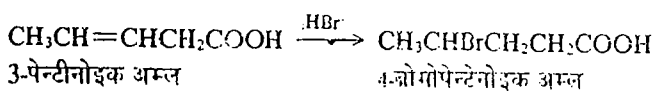
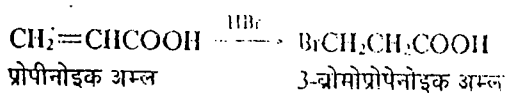


16.8.2 असंतृप्त अम्लों की अभिक्रियाएँ

जिन असंतृप्त कार्बोक्सिलिक अम्लों में दोनों अभिलक्षणीय समूह वियुक्त (isolated) रहते हैं, वे इन अभिलक्षणीय समूहों से संबंधित अभिलक्षणीय गुणधर्म प्रदर्शित करते हैं। किन्तु जब ये समूह बहुत समीप होते हैं तो उनकी अन्योन्यक्रिया से उनकी अभिक्रियाशीलता पर प्रभाव पड़ता है और वे कुछ अभिलक्षणीय अभिक्रियाएँ प्रदर्शित करते हैं जिन्हें नीचे दिया गया है।

1. हैलोजन अम्लों का संकलन

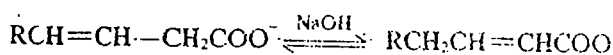
2, 3-और 3, 4-असंतृप्त अम्ल, हैलोजन अम्ल के साथ इन प्रकार संकलित होते हैं कि हैलोजन परमाणु उस कार्बन परमाणु के साथ जुड़ता है जो कार्बोक्सी समूह से दूर स्थित होता है। प्रतिमार्कोनीकोफ विधि से संयुक्त होता है।



ऐसा कार्बोक्सी समूह के प्रेरणिक प्रभाव के कारण होता है। जैसाकि आप जानते हैं प्रेरणिक प्रभाव दूरी के साथ घटता जाता है, इसलिए 4, 5-असंतृप्त अम्लों में हैलोजन अम्लों का संकलन मार्कोनीकोफ नियम के अनुसार होता है।

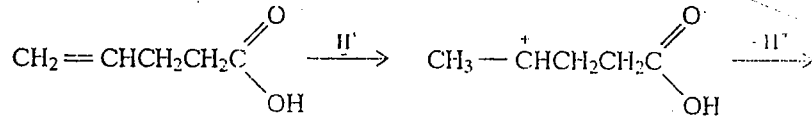
2. द्वि-आबंध का अभिगमन (migration)

द्वि-आबंध के अभिगमन के कारण 2, 3-और 3, 4-असंतृप्त अम्लों की प्रवृत्ति अंतरा रूपांतरण की होती है।

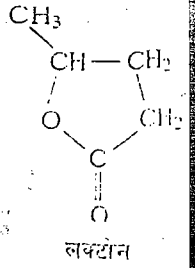


3. लैक्टोनों का बनना

अम्ल उत्प्रेरकों की उपस्थिति में द्वि-आबंध और कार्बोक्सी समूह की परस्पर क्रिया से लैक्टोन प्राप्त होते हैं। यदि पॉन् अथवा छः सदस्यों वाला वलय बन रहा हो तो लैक्टोन शीघ्र प्राप्त होते हैं।



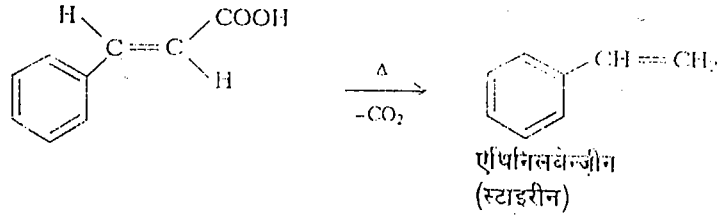
3. पेन्टीनोइक अम्ल



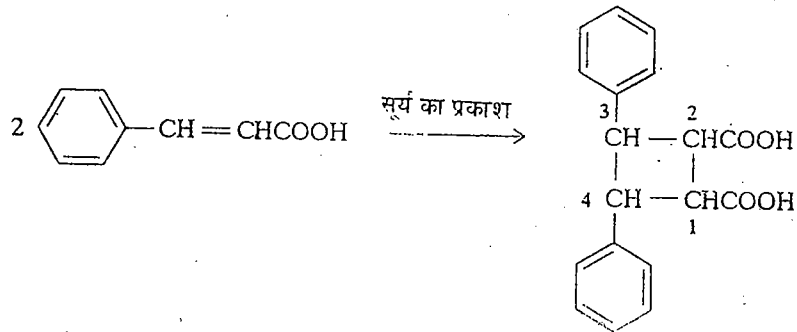
4. 3-फेनिलप्रोपीनोइक अम्ल की कुछ अभिक्रियाएँ

3-फेनिलप्रोपीनोइक अम्ल के समपक्ष- और विपक्ष-समावयव कुछ विशेष अभिक्रियाएँ प्रदर्शित करते हैं जिनकी चर्चा नीचे की गई है।

क) विपक्ष-समावयव के शुष्क-आसवन से उसका विकार्वॉक्सिलकरण होता है।

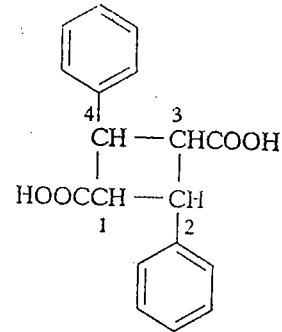


ख) विपक्ष-समावयव को सूर्य के प्रकाश में उद्भासित करने पर उसका द्वितयीकरण हो जाता है।



3,4-डाइफेनिलसाइक्लोब्यूटेन-1,2-डाइकार्बोक्सिलिक अम्ल

+



2,4-डाइफेनिलसाइक्लोब्यूटेन-1,3-डाइकार्बोक्सिलिक अम्ल

ग) समपक्ष-समावयव शीघ्र विपक्ष-समावयव में परिवर्तित हो जाता है।

5. समपक्ष और विपक्ष-ब्यूटीनडाइऑइक अम्ल की अभिक्रियाएँ

ब्यूटीनडाइऑइक अम्लों के उत्प्रेरकी अपचयन से ब्यूटेनडाइऑइक अम्ल और ऑक्सीकरण से 2,3-डाइहाइड्रॉक्सीब्यूटेनडाइऑइक अम्ल प्राप्त होते हैं। इसके अतिरिक्त वे अम्ल एनहाइड्राइड भी बनाते हैं। अम्ल एनहाइड्राइडों के निर्माण की चर्चा खंड 1 की इकाई 2 में की गई थी।

16.9 सारांश

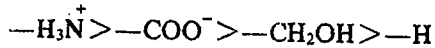
इस इकाई में आपने पढ़ा कि

- 2-हैलो अम्लों की नाभिकस्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रियाओं से 2-प्रतिस्थापित अम्ल प्राप्त होते हैं जबकि 3-हैलो अम्ल की विलोपन अभिक्रिया से असंतृप्त अम्ल प्राप्त होते हैं।
- हाइड्रॉक्सी अम्ल प्रकृति में पाए जाते हैं और उनका हैलो अम्लों, सायनोहाइड्रिनों, कीटो एस्टरों, ब्रोमोएस्टरों और कार्बोनिल यौगिकों की अभिक्रिया से तथा कोल्बे-शिम्ट अभिक्रिया द्वारा संश्लेषण किया जा सकता है। हाइड्रॉक्सी और कार्बोक्सी समूहों की सामान्य अभिक्रियाओं के अतिरिक्त उन्हें लैक्टोनों, असंतृप्त अम्लों और लैक्टाइडों में भी परिवर्तित किया जा सकता है जो कार्बोक्सी समूह के सापेक्ष हाइड्रॉक्सी समूह की स्थिति पर निर्भर करता है।
- प्रोटीनों में पाए जाने वाले 20 ऐमीनो अम्ल L-ऐमीनो अम्ल होते हैं।
- 2-ऐमीनो अम्लों का 2-हैलो अम्लों, ऐलिडहाइडों (स्ट्रेकर संश्लेषण) और पोटेरिशियम 1, 2-बेन्जीनडाइकार्बोक्सिलिक इमाइड से संश्लेषण किया जा सकता है।
- ऐमीनो अम्ल, आंतरिक लवणों के रूप में पाए जाते हैं जिन्हें उभयाविष्ट आयन कहते हैं।
- ऐमीनो अम्लों की अभिक्रियाओं में कार्बोक्सी और ऐमीनो अम्ल की सामान्य अभिक्रियाएँ सम्मिलित हैं। उदाहरण के लिए, वे एस्टरीकरण (कार्बोक्सी समूह की अभिलक्षणिक) और ऐल्केनॉयलीकरण (ऐमीनो समूह की अभिलक्षणिक) अभिक्रियाएँ करते हैं। वे निनहाइड्रिन के साथ नीला-बैंगनी रंग देते हैं और कुछ ऐमीनो अम्लों को लैक्टैमों में परिवर्तित किया जा सकता है।
- डाइकार्बोक्सिलिक अम्लों को नाइट्राइलों के जल-अपघटन द्वारा अथवा चक्रीय कीटोनों, नैफ्रथलीन और डाइमेथिलबेन्जीन के ऑक्सीकरण से बनाया जा सकता है। उन्हें गरम करके अथवा एथेनोइक ऐनहाइड्राइड के साथ अभिक्रिया द्वारा, ऐनहाइड्राइडों में परिवर्तित किया जा सकता है जो आंशिक अम्ल की संरचना पर निर्भर करता है। एथेनडाइओइक अम्ल और प्रोपेनडाइओइक अम्ल आदि निम्न सदस्यों को गरम करने पर विकार्बोक्सिलकरण हो जाता है।
- एथिल 3-ऑक्सोब्यूटेनोएट और डाइएथिल प्रोपेनडाइओएट संश्लेषण में प्रयुक्त अत्यंत महत्वपूर्ण अभिकर्मक हैं। उनका उपयोग एक- और द्वि-प्रतिस्थापित कीटोनों और प्रतिस्थापित कार्बोक्सिलिक अम्लों को बनाने के लिए किया जाता है। ऐलिडहाइडों और कीटोनों के साथ अभिक्रिया करने पर वे असंतृप्त एस्टर बनाते हैं। वे असंतृप्त ऐलिडहाइडों, कीटोनों, नाइट्राइलों और कार्बोक्सिलिक अम्ल व्युत्पन्नों के साथ माइकेल संकलन अभिक्रिया करते हैं। अतः उनका उपयोग अनेक प्रकार के कार्बोनिक यौगिकों को बनाने के लिए किया जाता है।
- अंत में हमने कुछ असंतृप्त अम्लों के संश्लेषण की विधियों और अभिक्रियाओं की चर्चा भी की।

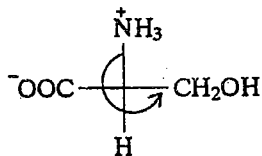
16.10 अंत में कुछ प्रश्न

1. निम्नलिखित हाइड्रॉक्सी अम्लों को अम्लों के साथ गरम करने पर प्राप्त उत्पादों को लिखिए।
 - क) 2-हाइड्रॉक्सीब्यूटेनोइक अम्ल
 - ख) 3-हाइड्रॉक्सीब्यूटेनोइक अम्ल
 - ग) 4-हाइड्रॉक्सीब्यूटेनोइक अम्ल
2. टाइरोसिन के स्ट्रेकर-संश्लेषण को संक्षेप में लिखिए।
3. निम्नलिखित नोवेनेजेल संघनन अभिक्रियाओं से प्राप्त होने वाले उत्पाद लिखिए :

2. क) प्रतिस्थापियों का अग्रता क्रम इस प्रकार है :

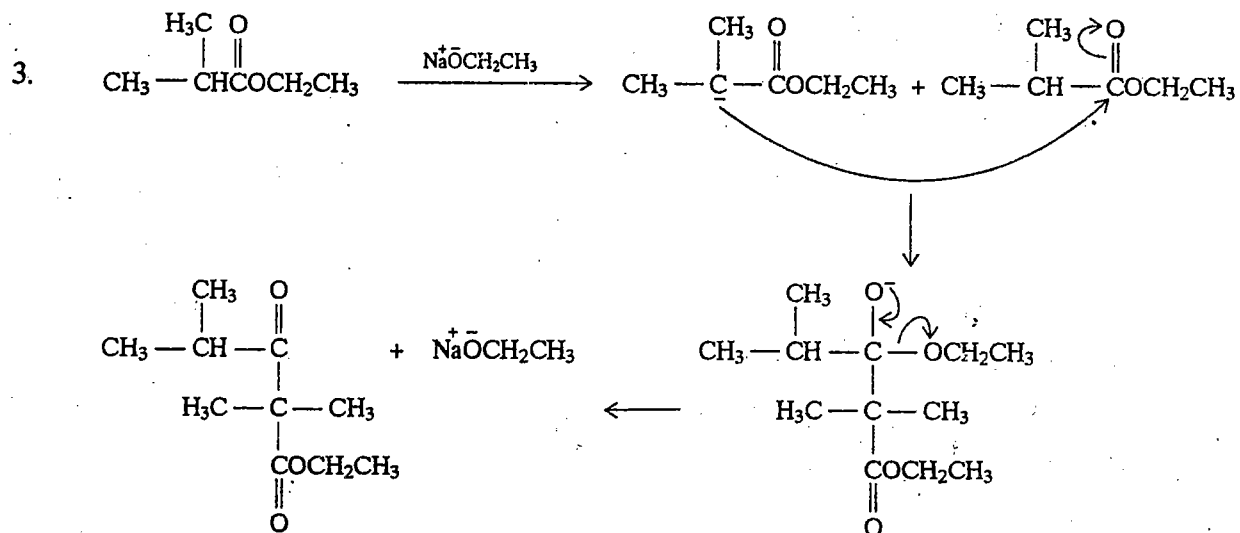


दो प्रतिस्थापियों के दो बार विनिमय करने से दिए गए फिशर प्रक्षेप को नीचे प्रस्तुत फिशर प्रक्षेप में बदला जा सकता है :

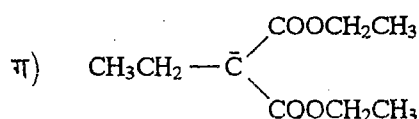
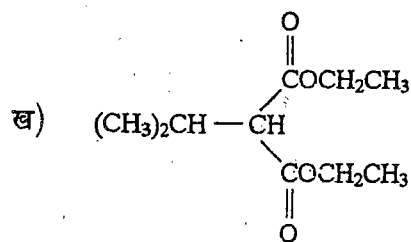
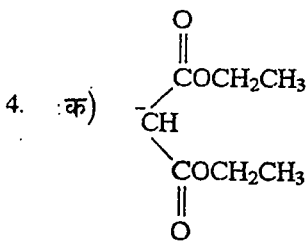


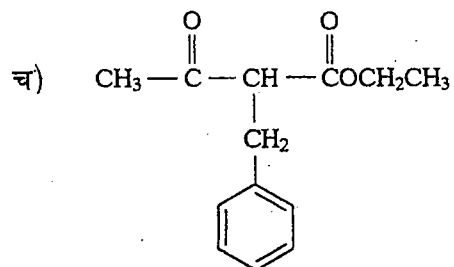
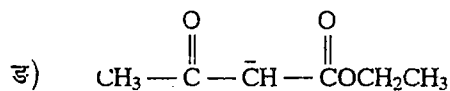
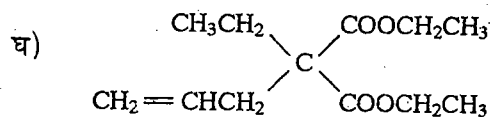
H को न देखकर, उच्चतम अग्रता के प्रतिस्थापियों से निम्न अग्रता के प्रतिस्थापियों की ओर जाते हुए दिशा: वामावर्त होती है, इसलिए विन्यास, S है।

ख) R।

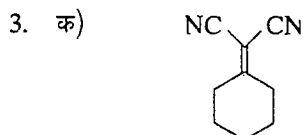
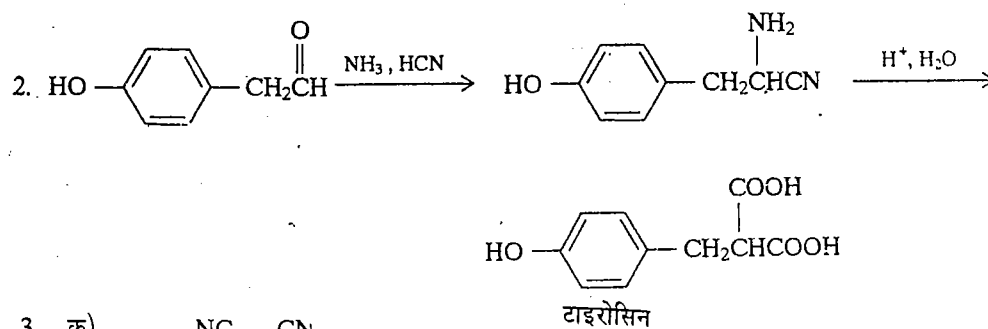
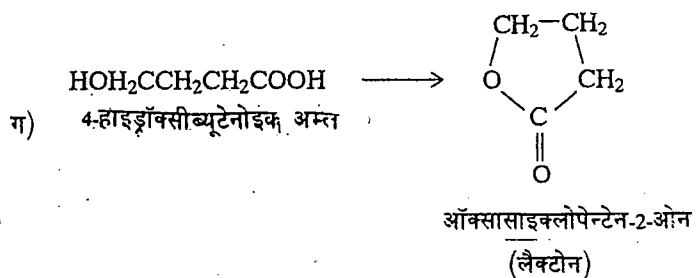
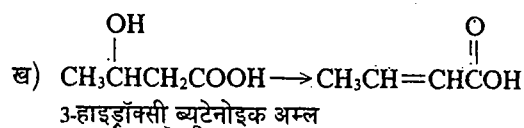
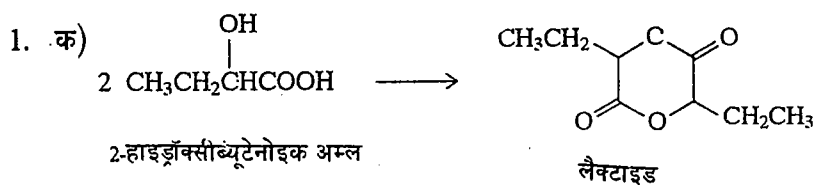


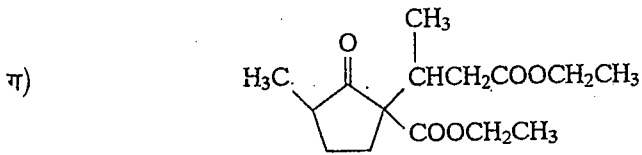
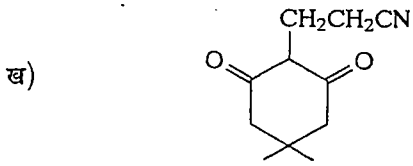
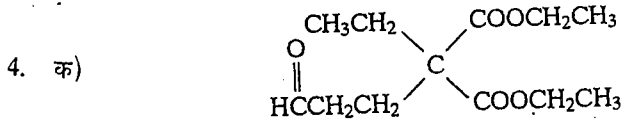
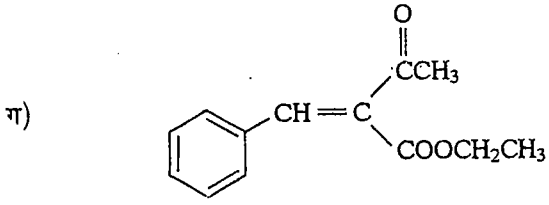
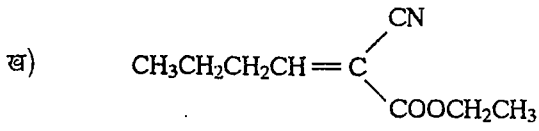
एस्टर कार्बोनिल कार्बन से संलग्न कार्बन परमाणु पर कोई हाइड्रोजन नहीं है इसलिए साम्य दाहिने हाथ की ओर विस्थापित नहीं हो सकता है और 3-ऑक्सो एस्टर प्राप्त नहीं हो सकता है।



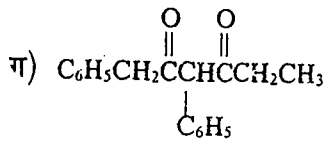
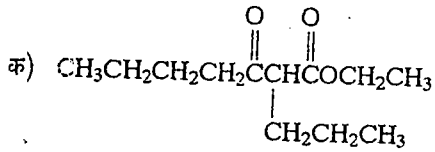


अंत में कुछ प्रश्न

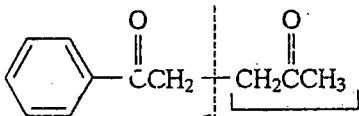




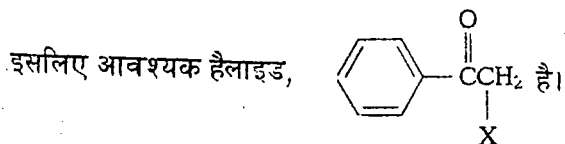
5. ख) एथिल बेन्जोएट का क्लेज़न संघनन नहीं हो सकता है। (क) और (ग) में दिए गए यौगिकों के क्लेज़न उत्पाद नीचे दिए गए हैं।



6. क)

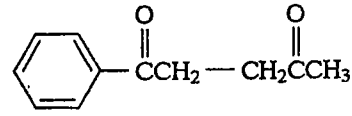
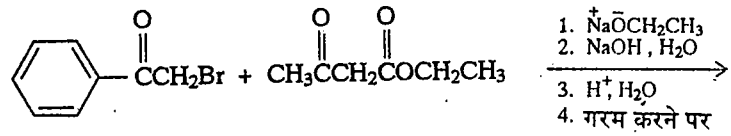


यहाँ से अलग करें। इस भाग को एथिल 3-ऑक्सोब्यूटेनोएट से प्राप्त किया जा सकता है।
1-फ़ेनिल-1, 4-पेन्टेनडाइऑन

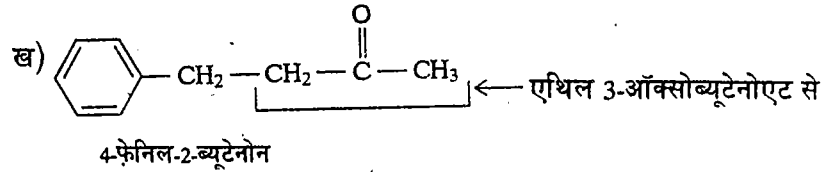


इस अभिक्रिया को इस प्रकार लिख सकते हैं :

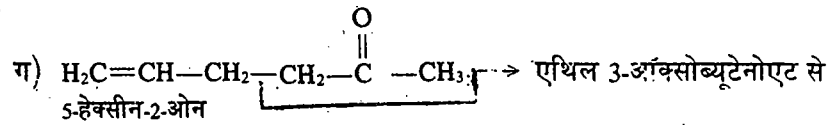
हाइड्रोकार्बनों के व्युत्पन्न-II



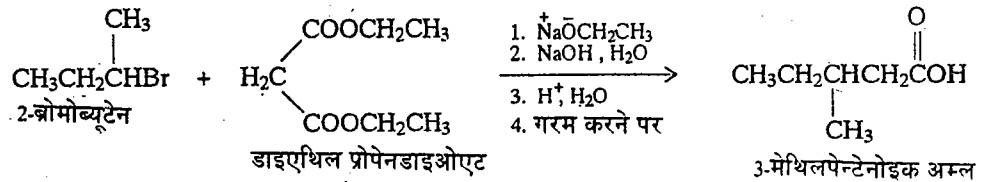
1-फेनिल-1, 4-पेन्टेनडाइऑन



आवश्यक हैलाइड $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{X}$ है।



आवश्यक हैलाइड $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{X}$ है।



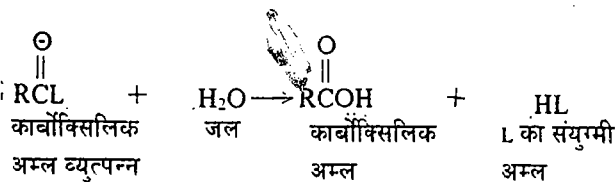
इकाई 17 मोनोकार्बोक्सिलिक अम्लों के अभिलक्षकीय व्युत्पन्न

इकाई की रूपरेखा

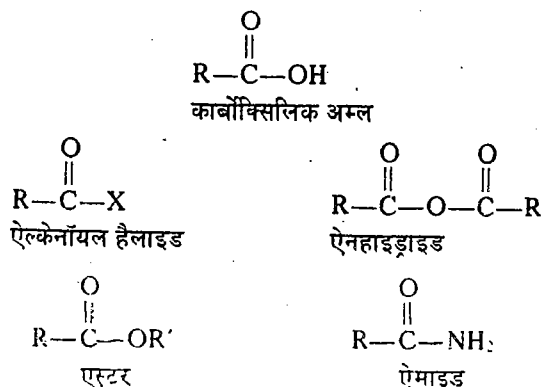
- 17.1 प्रस्तावना
उद्देश्य
- 17.2 कार्बोक्सिलिक अम्ल व्युत्पन्नों की संरचना
- 17.3 कार्बोक्सिलिक अम्ल व्युत्पन्नों के भौतिक गुणधर्म और स्पेक्ट्रमी अभिलक्षण
- 17.4 कार्बोक्सिलिक अम्ल व्युत्पन्नों की क्षारकता और अम्लता
- 17.5 कार्बोक्सिलिक अम्ल हैलाइड
कार्बोक्सिलिक अम्ल हैलाइडों का विरचन
कार्बोक्सिलिक अम्ल हैलाइडों की अभिक्रियाएँ
- 17.6 कार्बोक्सिलिक अम्ल ऐनहाइड्राइड
कार्बोक्सिलिक अम्ल ऐनहाइड्राइडों का विरचन
कार्बोक्सिलिक अम्ल ऐनहाइड्राइडों की अभिक्रियाएँ
- 17.7 कार्बोक्सिलिक अम्ल एस्टर
कार्बोक्सिलिक अम्ल एस्टरों का विरचन
कार्बोक्सिलिक अम्ल एस्टरों की अभिक्रियाएँ
- 17.8 ऐमाइड
ऐमाइडों का विरचन
ऐमाइडों की अभिक्रियाएँ
- 17.9 सारांश
- 17.10 अंत में कुछ प्रश्न
- 17.11 उत्तर

17.1 प्रस्तावना

किसी कार्बोक्सिलिक अम्ल का अभिलक्षकीय व्युत्पन्न (functional derivative) वह यौगिक है जो उस कार्बोक्सिलिक अम्ल के हाइड्रॉक्सिल समूह को किसी अन्य समूह, L, द्वारा प्रतिस्थापित करने से प्राप्त होता है। इन व्युत्पन्नों का विशिष्ट लक्षण यह है कि उनके जल-अपघटन से कार्बोक्सिलिक अम्ल पुनः प्राप्त होते हैं, अर्थात्



कार्बोक्सिलिक अम्लों के अनेक अभिलक्षकीय व्युत्पन्न संभव हैं जो L की प्रकृति पर निर्भर करते हैं। इस इकाई में आप जिन अभिलक्षकीय व्युत्पन्नों का अध्ययन करेंगे उनमें कार्बोक्सिलिक अम्ल हैलाइड जिन्हें ऐल्केनॉयल हैलाइड भी कहते हैं, ऐनहाइड्राइड, एस्टर और ऐमाइड शामिल हैं। इन अभिलक्षकीय व्युत्पन्नों को निम्नलिखित संरचनाओं द्वारा निरूपित कर सकते हैं :



आप देखेंगे कि इन सभी व्युत्पन्नो में ऐल्केनॉयल समूह, $R-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-$ होता है। इस इकाई का अध्ययन करते समय आप अनुभव करेंगे कि कार्बोक्सिलिक अम्लों और उनके व्युत्पन्नो के बीच न केवल संरचनात्मक समानता है बल्कि उनके रसायन में भी निकट संबंध है।

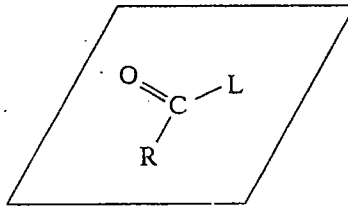
उद्देश्य

इस इकाई के अध्ययन के बाद, आप

- कार्बोक्सिलिक अम्ल व्युत्पन्नो की परिभाषा दे सकेंगे,
- विभिन्न कार्बोक्सिलिक अम्ल व्युत्पन्नो के उदाहरण दे सकेंगे,
- विभिन्न कार्बोक्सिलिक अम्ल व्युत्पन्नो के अम्लीय और क्षारीय व्यवहार पर टिप्पणी कर सकेंगे,
- कार्बोक्सिलिक अम्ल व्युत्पन्नो की अभिक्रियाशीलता का उनकी संरचनाओं के साथ संबंध स्थापित कर सकेंगे,
- विभिन्न कार्बोक्सिलिक अम्ल व्युत्पन्नो के संश्लेषण की रूपरेखा दे सकेंगे,
- विभिन्न कार्बोक्सिलिक अम्ल व्युत्पन्नो की अभिक्रियाओं की व्याख्या कर सकेंगे,
- विभिन्न कार्बोक्सिलिक अम्ल व्युत्पन्नो के जल-अपघटन, ऐमाइडों का निर्माण, आदि विभिन्न नाभिकस्नेही संकलन-विलोपन अभिक्रियाओं में व्यवहार, आवश्यक अभिक्रिया परिस्थितियों और प्राप्त उत्पादों की प्रकृति की तुलना कर सकेंगे,
- विभिन्न कार्बोक्सिलिक अम्ल व्युत्पन्नो की कार्ब-धात्विक अभिक्रियों के साथ होने वाली अभिक्रियाओं का वर्णन कर सकेंगे, और
- कार्बोक्सिलिक अम्ल व्युत्पन्नो द्वारा की जाने वाली अपचयन अभिक्रियाओं की व्याख्या कर सकेंगे।

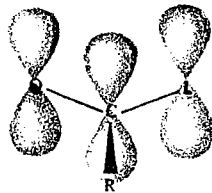
17.2 कार्बोक्सिलिक अम्ल व्युत्पन्नो की संरचना

कार्बोनिल यौगिकों और कार्बोक्सिलिक अम्लो की संरचना के समान, कार्बोक्सिलिक अम्लो के व्युत्पन्नो की भी त्रिसमनताक्ष ज्यामिति (trigonal geometry) होती है, अर्थात् कार्बोनिल कार्बन के सभी आबंध एक ही तल में होते हैं। इसे चित्र 17.1 में दिखाया गया है।

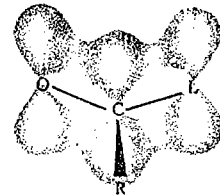


चित्र 17.1 : कार्बोक्सिलिक अम्ल व्युत्पन्नो में कार्बोनिल कार्बन के आबंधों का समतलीय विन्यास।

कार्बोक्सिलिक अम्ल व्युत्पन्नो का एक महत्वपूर्ण लक्षण यह है कि $R-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-$ समूह से संलग्न परमाणु में असहभाजित (unshared) इलेक्ट्रॉन युग्म होता है जो कार्बोनिल समूह के π -इलेक्ट्रॉनों के साथ अन्योन्यक्रिया कर सकता है। इसे चित्र 17.2 में दिखाया गया है।



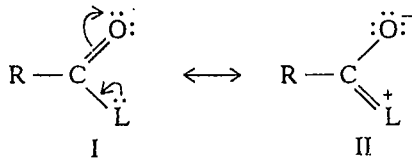
कार्बोक्सिलिक अम्ल व्युत्पन्न में व्युत्पन्न p -कक्षक



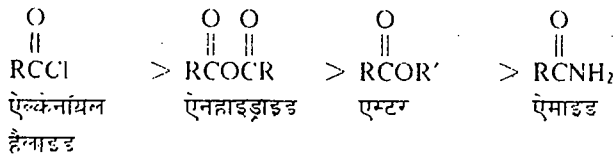
कार्बोक्सिलिक अम्ल व्युत्पन्न का विस्तृत π तंत्र

चित्र 17.2 : कार्बोक्सिलिक अम्ल व्युत्पन्नो में विस्तृत π -इलेक्ट्रॉन तंत्र।

इस इलेक्ट्रॉन विस्थानीकरण (delocalisation) को निम्नलिखित अनुनाद संरचनाओं द्वारा निरूपित किया जा सकता है :



इसमें इलेक्ट्रॉन विस्थानीकरण, L के इलेक्ट्रॉन दाता गुणधर्मों पर निर्भर करता है। इस प्रकार, अधिक विद्युत्-ऋणात्मक L की अपेक्षा कम विद्युत्-ऋणात्मक L, इलेक्ट्रॉनों को अधिक आसानी से देगा। L द्वारा इलेक्ट्रॉनों के मोचन से कार्बोनिल समूह का ध्रुवण (polarisation) कम हो जाता है जिससे उसका इलेक्ट्रॉनस्नेही अभिलक्षण घट जाता है। इस प्रकार L से इलेक्ट्रॉनों का मोचन जितना अधिक होगा उसका स्थायीकरण प्रभाव भी उतना ही अधिक होगा। फलस्वरूप, जब L अधिक विद्युत्-ऋणात्मक होता है तो अनुनाद की मात्रा कम हो जाती है और अभिक्रियाशीलता बढ़ जाती है। इस प्रकार, नाभिकस्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रियाओं के प्रति अम्ल व्युत्पन्नों की अभिक्रियाशीलता का क्रम निम्नलिखित है :



उच्च क्रम में उच्च क्रम वाले व्युत्पन्न को निम्न क्रम वाले व्युत्पन्न में परिवर्तित किया जा सकता है किन्तु इसका विपरीत संभव नहीं है।

आप अम्ल व्युत्पन्नों की नाभिकस्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रियाओं का विस्तृत अध्ययन इस इकाई के बाद के भागों में करेंगे।

अनुनाद स्थायीकरण की मात्रा, कार्बोक्सिलिक अम्ल व्युत्पन्नों के संरचना प्राचलों (structural parameters) और स्पेक्ट्रमी अभिलक्षणों में प्रदर्शित होती है जिनके बारे में आप अगले भाग में पढ़ेंगे।

17.3 कार्बोक्सिलिक अम्ल व्युत्पन्नों के भौतिक गुणधर्म और स्पेक्ट्रमी अभिलक्षण

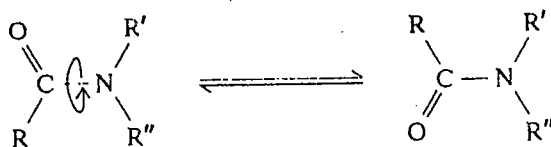
पिछले भाग में बताया गया था कि अनुनाद की मात्रा संरचना प्राचलों में प्रदर्शित होती है। यदि विभिन्न अम्ल व्युत्पन्नों में विद्यमान C—L आबंध लंबाइयों की, R—L प्रकार के यौगिकों में विद्यमान C—L आबंध लंबाइयों के साथ तुलना की जाए तो यह और भी स्पष्ट हो जाएगा। इन आबंध लंबाइयों की सूची सारणी 17.1 में दी गई है।

सारणी 17.1 : कुछ कार्बोक्सिलिक अम्ल व्युत्पन्नों और कुछ R—L प्रकार के यौगिकों की C—L आबंध लंबाइयों

L	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{L} \text{ में} \\ \text{(pm)} \end{array}$	R—L में (pm)
Cl	179	178
OCH ₃	136	143
NH	136	147

सारणी 17.1 में दी गई आबंध-लंबाइयों से संकेत मिलता है कि जैसे-जैसे हम सबसे अधिक अभिक्रियाशील ऐल्केनायल हैलाइडों से बहुत कम अभिक्रियाशील एस्टरों और ऐमाइडों की ओर जाते हैं तो C—L आबंध, सामान्य C—L एकल आबंध की तुलना में, छोटा होता जाता है। इस प्रकार, ऐमाइडों में कार्बन-नाइट्रोजन आबंध को द्वि-आबंध के लक्षण का संकेत कार्बन-नाइट्रोजन

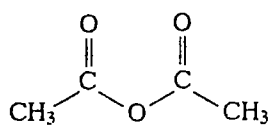
संरचना, II, का योगदान बहुत अधिक होता है। द्विआबंध के लक्षण का संकेत कार्बन-नाइट्रोजन आबंध के घूर्णन में 75 से 84 kJ mol⁻¹ की रोधिका (barrier) द्वारा भी मिलता है।



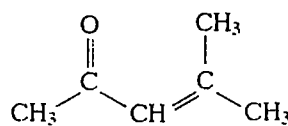
विभिन्न कार्बोक्सिलिक अम्ल व्युत्पन्नो के अन्य भौतिक गुणधर्मों को संक्षेप में नीचे दिया गया है।

एल्केनॉयल हैलाइड और ऐनहाइड्राइड

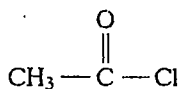
इन व्युत्पन्नो के निम्न सदस्य सघन, जल-अविलेय द्रव होते हैं जिनकी वेधन गंध (piercing odour) होती है। इनके क्वथनांकों में, समान आप्ठिक भार और आमाप के अन्य ध्रुवीय अणुओं के क्वथनांकों से, कोई विशेष भिन्नता नहीं होती है। कुछ उदाहरण नीचे दिए गए हैं।



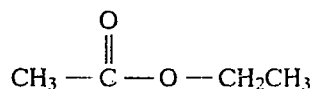
क्वथनांक 413 K



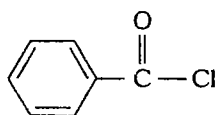
क्वथनांक 403 K



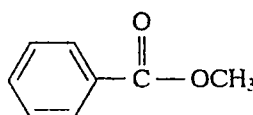
क्वथनांक 324 K



क्वथनांक 330 K



क्वथनांक 470 K



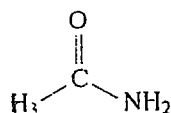
क्वथनांक 486 K

एस्टर

उस वर्ग के निम्न सदस्य वाष्पशील, सुगंध वाले द्रव हैं जिनका घनत्व जल के घनत्व से कम होता है। अधिकांश एस्टर जल में विलेय नहीं होते हैं।

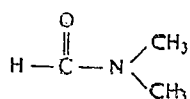
ऐमाइड

निम्न सदस्य जल में विलेय और ध्रुवीय होते हैं और उनके उच्च क्वथनांक होते हैं। प्रथमिक-और द्वितीयक-ऐमाइड ठोस और द्रव अवस्था में संगणित होकर हाइड्रोजन आबंधित द्वितय (dimer) अथवा उच्च पुंज (higher aggregates) बनाने हैं।



एथेनैमाइड
गलनांक 355 K
क्वथनांक 494 K

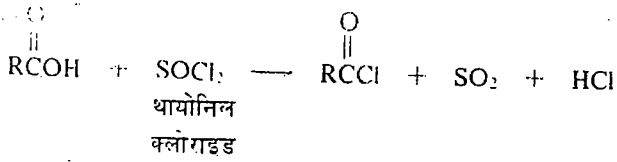
अनेक ऐमाइडों का उच्च परावैद्यतांक होता है। *N, N*-डाइमेथिलमेथेनेमाइड (जिसे आम तौर पर *N, N*-डाइमेथिलफॉर्मैमाइड और संक्षेप में DMF कहते हैं) का ध्रुवीय ऐप्रोटिक विलायक (polar aprotic solvent) क रूप में विस्तृत उपयोग किया जाता है।



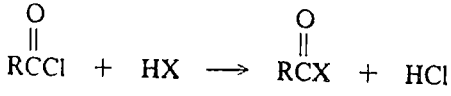
N, N-डाइमेथिलमेथेनेमाइड

स्पेक्ट्री अभिलक्षण

द्विध्रुवीय अनुनाद संरचना, II, का योगदान बढ़ने से C=O आबंध दुर्बल हो जाता है और तदनुसार कार्बोनिल तनन आवृत्ति कम हो जाती है जैसाकि सारणी 17.2 में दिखाया गया है।



कार्बोक्सिलिक अम्ल क्लोराइडों की HF, HBr और HI के साथ अभिक्रिया से क्रमशः कार्बोक्सिलिक अम्ल फ्लूओराइड, ब्रोमाइड और आयोडाइड बनाए जाते हैं।



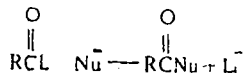
HX = HF, HBr या HI

17.5.2 कार्बोक्सिलिक अम्ल हैलाइडों की अभिक्रियाएँ

कार्बोक्सिलिक अम्ल हैलाइडों की अभिक्रियाओं की सूची सारणी 17.4 में दी गई है।

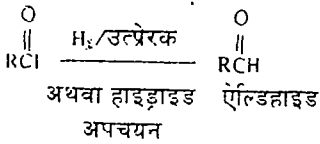
सारणी 17.4 : कार्बोक्सिलिक अम्ल हैलाइडों की अभिक्रियाएँ

क. नाभिकस्नेही अभिकर्मकों के साथ अभिक्रियाएँ



जिसमें NuH = H₂O, RCOOH, ROH, ArOH, NH₃, NR₂; और कार्ब-धात्विक अभिकर्मक है।

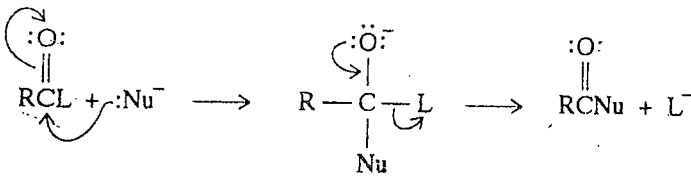
ख. अपचयन



ग. फ्रीडेल-क्राफ्ट्स अभिक्रिया (इसकी चर्चा खंड 2 की इकाई 9 में की गई है)।

क. नाभिकस्नेही अभिकर्मकों के साथ अभिक्रियाएँ

नाभिकस्नेही अभिकर्मकों के साथ कार्बोक्सिलिक अम्ल हैलाइडों और अन्य कार्बोक्सिलिक अम्ल व्युत्पन्नों की अभिक्रियाएँ संकलन-विलोपन चरणों द्वारा होती हैं जिनमें कार्बोनिल कार्बन पर नाभिकस्नेही प्रतिस्थापन होता है। इसे नीचे दिखाया गया है।



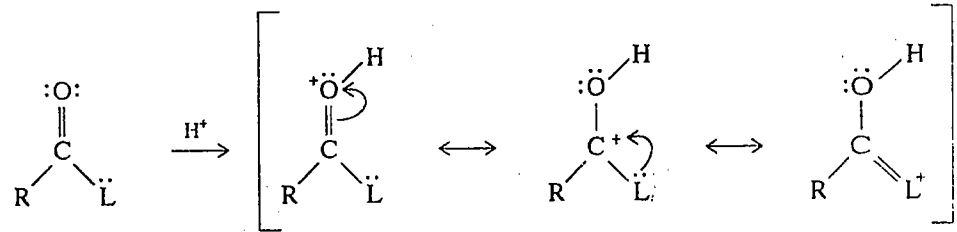
इस प्रकार, कार्बोक्सिलिक अम्ल व्युत्पन्न में नाभिकस्नेही :Nu⁻, L समूह को प्रतिस्थापित करता है।

कार्बोक्सिलिक अम्ल हैलाइड अनेक प्रकार के नाभिकस्नेही अभिकर्मकों जैसे जल, कार्बोक्सिलिक अम्ल, ऐल्कोहॉल, फीनॉल, ऐमीन, कार्ब-धात्विक अभिकर्मकों आदि के साथ अभिक्रिया करते हैं। भाइए, इनमें से प्रत्येक अभिक्रिया का विस्तारपूर्वक अध्ययन करें। इनमें हम कार्बोक्सिलिक अम्ल फ्लोराइडों का उदाहरण लेंगे क्योंकि वे सबसे अधिक आसानी से उपलब्ध हैलाइड हैं।

1. जल के साथ अभिक्रिया

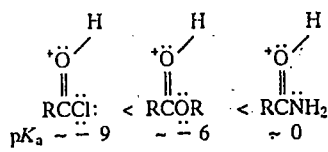
इह पहले बताया गया था कि कार्बोक्सिलिक अम्ल व्युत्पन्नों के जल-अपघटन से कार्बोक्सिलिक अम्ल प्राप्त होते हैं। इस प्रकार, कार्बोक्सिलिक अम्ल हैलाइडों की जल के साथ अभिक्रिया से कार्बोक्सिलिक अम्ल प्राप्त होते हैं। उदाहरण के लिए,

हाइड्रोकार्बनों के व्युत्पन्न-II



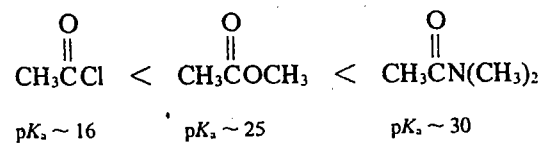
कार्बोक्सिलिक अम्ल व्युत्पन्नो के संयुग्मी अम्लों के pK_a मानों से प्रदर्शित होता है कि ऐल्केनॉयल हैलाइड सबसे दुर्बल क्षारक होते हैं क्योंकि उनके संयुग्मी अम्लों के pK_a मान अल्पतम होते हैं। अतः वे प्रबलतम अम्ल होते हैं।

कार्बोक्सिलिक अम्ल व्युत्पन्नो के संयुग्मी अम्लों के pK_a मान

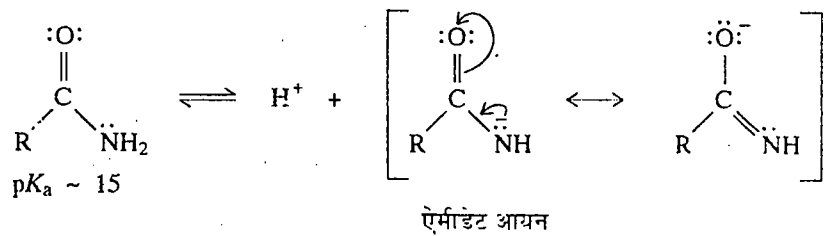


एस्टर कार्बोक्सिलिक अम्लों के समान ही क्षारीय होते हैं जबकि ऐमाइड सबसे अधिक क्षारीय होते हैं।

कार्बोनिल समूहों के निकट स्थित हाइड्रोजनों की अम्लता का, कार्बोक्सिलिक अम्ल व्युत्पन्नो में, निम्नलिखित क्रम होता है :



प्राथमिक-और द्वितीयक-ऐमाइडों को नाइट्रोजन पर विप्रोटॉनित करने से ऐमीडेट आयन प्राप्त होता है जो कार्बोक्सिलेट आयन की भाँति ही अनुनाद स्थायीकृत होता है।

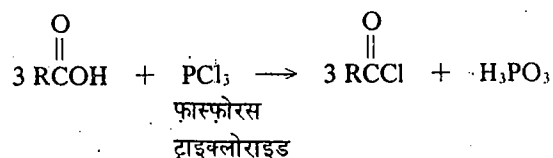
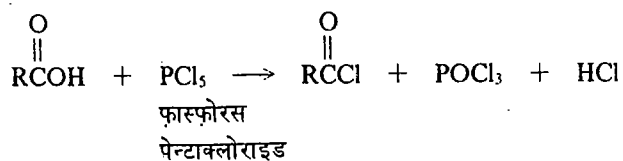


आइए, अब विभिन्न प्रकार के व्युत्पन्नो का विस्तार से अध्ययन करें।

17.5 कार्बोक्सिलिक अम्ल हैलाइड

17.5.1 कार्बोक्सिलिक अम्ल हैलाइडों का विरचन

कार्बोक्सिलिक अम्ल हैलाइडों को कार्बोक्सिलिक अम्लों और अकार्बनिक अम्लों के अम्ल क्लोराइडों की अभिक्रिया से बनाया जा सकता है। अकार्बनिक अम्लों के अम्ल क्लोराइडों में PCl_5 (फास्फोरिक अम्ल का अम्ल क्लोराइड), PCl_3 (फास्फोरस अम्ल का अम्ल क्लोराइड) और $SOCl_2$ (सल्फ्यूरस अम्ल का अम्ल क्लोराइड) प्रमुख हैं। सामान्य अभिक्रियाओं को इस प्रकार निरूपित किया जा सकता है :



सारणी 17.2 : कार्बोक्सिलिक अम्ल व्युत्पन्न, $R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-L$ की कार्बोनिल तनन आवृत्तियाँ

L	$\nu_{C=O}$ (cm^{-1})
Cl	1790-1815
$\begin{array}{c} O \\ \parallel \\ OC-R \end{array}$	1740-1790 सममित और असममित तनन के 1800-1850 कारण दो बैंड प्राप्त होने हैं।
OR	1735-1750
NR ₂	1650-1690

प्राथमिक-और द्वितीयक-ऐमाइड 3200-3400 cm^{-1} क्षेत्र में N—H तनन अवशोषण प्रदर्शित करते हैं और प्रबल N—H बंकन अवशोषण 1640 cm^{-1} के निकट प्राप्त होता है।

विभिन्न कार्बोक्सिलिक अम्ल व्युत्पन्नों के एन.एम.आर. स्पेक्ट्रमों में प्राप्त संकेतों की स्थितियाँ सारणी 17.3 में दी गई हैं।

सारणी 17.3 : कार्बोक्सिलिक अम्ल व्युत्पन्नों में मेथिल प्रोटॉनों की रासायनिक सूतियाँ

$\begin{array}{c} O \\ \parallel \\ CH_2CL \end{array}$	δ ($-CH_2$ प्रोटॉन)
$\begin{array}{c} O \\ \parallel \\ CH-COR \end{array}$	2.1
$\begin{array}{c} O \\ \parallel \\ CH-CCl \end{array}$	2.67
$\begin{array}{c} O \\ \parallel \\ CH-CNR_2 \end{array}$	2.0

ऐमाइडों के N-एल्किल प्रोटॉन δ 2.6-3 परास में रासायनिक सूति प्रदर्शित करते हैं तथा प्राथमिक-और द्वितीयक-ऐमाइडों के N—H प्रोटॉन δ 7.5-8.5 क्षेत्र में रासायनिक सूतियाँ प्रदर्शित करते हैं। O—H संकेतों के समान, N—H संकेत भी विस्तृत होते हैं और D₂O विनिमय करते हैं।

बोध प्रश्न 1

$\begin{array}{c} O \\ \parallel \\ CH_2CNH-CH \end{array}$ ऐमाइड के एन.एम.आर. स्पेक्ट्रम में निम्नलिखित δ मानों पर तीन संकेत प्राप्त हुए :

1.97 (s), 2.74 (d) और 8.18 (विस्तृत, D₂O विनिमय प्रदर्शित करने वाला)

यह बताइए कि कौन-सा संकेत ऐमाइड में उपस्थित किन प्रोटॉनों को दर्शाता है?

.....

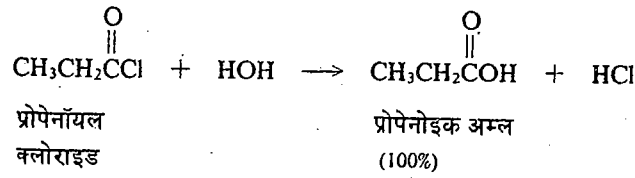
.....

17.4 कार्बोक्सिलिक अम्ल व्युत्पन्नों की क्षारकता और अम्लता

कार्बोक्सिलिक अम्ल व्युत्पन्नों का कार्बोनिल ऑक्सीजन किंचित क्षारीय होता है जिसे प्रबल अम्लों द्वारा प्रोटॉनित किया जा सकता है। यह गुणधर्म एस्टरों और ऐमाइडों की कुछ अम्ल उत्प्रेरित अभिक्रियाओं में विशेष रूप से उपयोगी होता है।

हाइड्रोकार्बनों के व्युत्पन्न-II

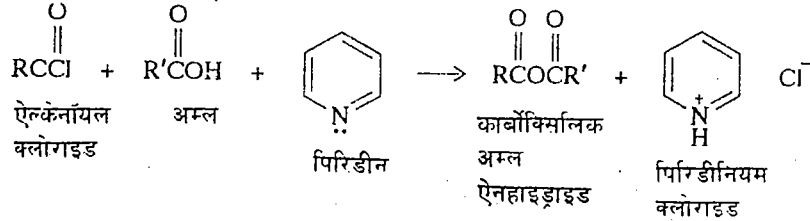
इस अभिक्रिया का सांश्लेषिक महत्व नहीं है क्योंकि अम्ल हैलाइड स्वयं अम्लों से बनाए जाते हैं।



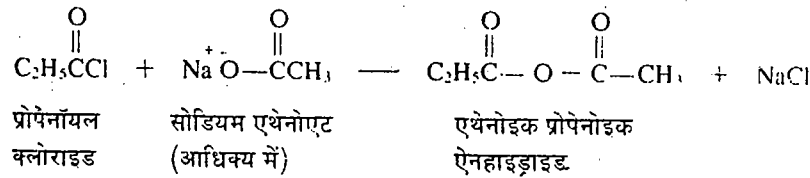
2. कार्बोक्सिलिक अम्लों के साथ अभिक्रिया

कार्बोक्सिलिक अम्ल हैलाइडों की कार्बोक्सिलिक अम्लों के साथ अभिक्रिया से अम्ल ऐनहाइड्राइड प्राप्त होते हैं, अर्थात्

पिरिडीन, उत्प्रेरक और क्षारक दोनों की भांति क्रिया करता है और अभिक्रिया में बने हाइड्रोजन क्लोराइड को उदासीन कर देता है।

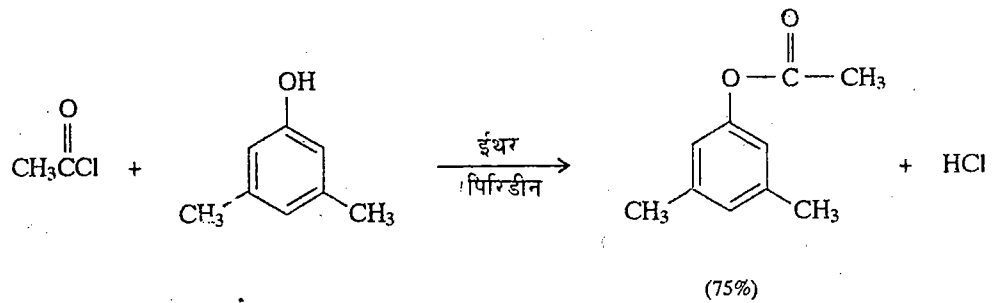
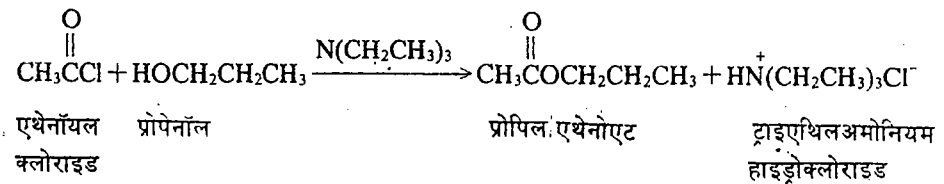


कार्बोक्सिलिक अम्लों के लवण भी कार्बोक्सिलिक अम्ल हैलाइडों से अभिक्रिया कर अम्ल ऐनहाइड्राइड बनाते हैं। उदाहरण के लिए,



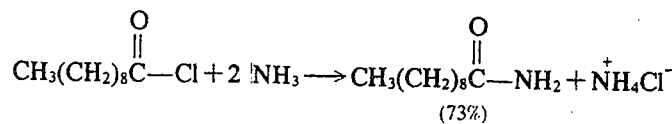
3. ऐल्कोहॉलों और फीनॉलों के साथ अभिक्रिया

कार्बोक्सिलिक अम्ल हैलाइडों की ऐल्कोहॉलों और फीनॉलों के साथ अभिक्रिया से एस्टर प्राप्त होते हैं। इसमें उपोत्पाद (byproduct) के रूप में प्राप्त हाइड्रोजन क्लोराइड को उदासीन करने के लिए प्रायः कोई क्षारक मिलाया जाता है। सामान्य रूप से क्षारक के रूप में पिरिडीन, ऐमीनों अथवा क्षार धातु हाइड्रॉक्साइडों का उपयोग किया जाता है।

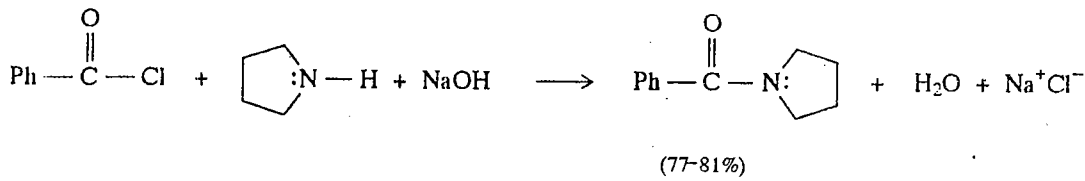
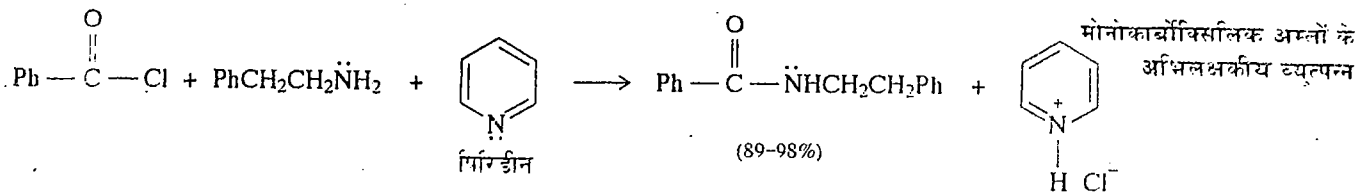


4. अमोनिया और ऐमीनों के साथ अभिक्रिया

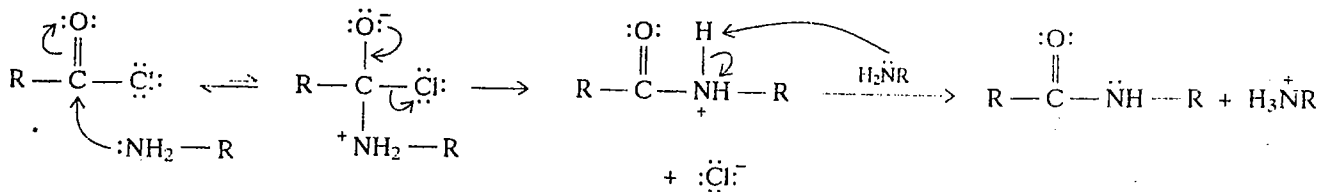
अमोनिया और प्राथमिक- तथा द्वितीयक-ऐमीन, कार्बोक्सिलिक अम्ल हैलाइडों के साथ अभिक्रिया कर ऐमाइड बनाते हैं। अमोनिया के साथ अभिक्रिया से प्राथमिक ऐमाइड प्राप्त होता है। जैसाकि नीचे दिखाया गया है।



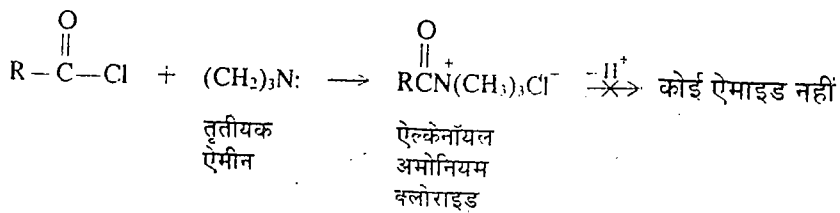
प्राथमिक ऐमीनों के साथ अभिक्रिया से द्वितीयक ऐमाइड प्राप्त होते हैं जबकि द्वितीयक ऐमीनों के साथ अभिक्रिया से तृतीयक ऐमाइड बनते हैं।



किन्तु तृतीयक ऐमीनों के साथ क्या होता है? क्या वे कार्बोक्सिलिक अम्ल हैलाइडों के साथ अभिक्रिया करते हैं? इन प्रश्नों का उत्तर जानने से पहले, आइए, ऐमाइड निर्माण की क्रियाविधि को समझने का प्रयत्न करें जिसे नीचे दिया गया है।



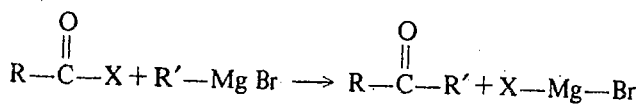
क्रियाविधि के अंतिम चरण में नाइट्रोजन से प्रोटॉन की हानि होती है जो तृतीयक ऐमीनों के साथ होने वाली अभिक्रिया में संभव नहीं है।



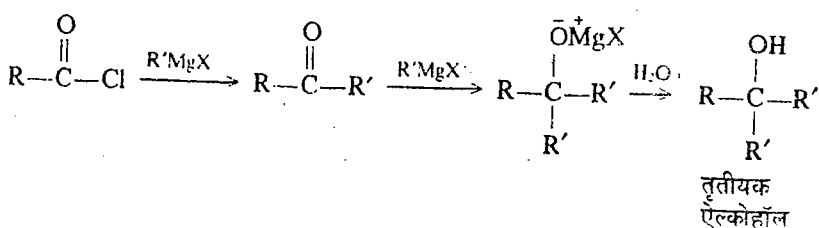
ऐमाइड निर्माण का एक महत्वपूर्ण पहलू यह है कि निर्मित ऐमाइड के प्रत्येक तुल्यांक (equivalent) के लिए क्षारक के अतिरिक्त तुल्यांक की आवश्यकता होती है जो अभिक्रिया में बने हाइड्रोजन क्लोराइड को उदासीन करता है। जब अभिक्रिया में प्रयुक्त ऐमीन सस्ती और आसानी से उपलब्ध होती है तो उसकी अधिक मात्रा का उपयोग किया जाता है ताकि वह क्षारक का काम भी करे। किन्तु यदि ऐमाइड को बनाने के लिए प्रयुक्त ऐमीन महंगी हो और इसलिए अधिक मात्रा में इस्तेमाल न की जा सके तो किसी ऐसी ऐमीन तृतीयक का क्षारक के रूप में प्रयोग किया जा सकता है जो अभिक्रिया में बाधा न डाले।

5. कार्ब-धात्विक अभिकर्मकों के साथ अभिक्रिया

कार्बोक्सिलिक अम्ल हैलाइड अनेक कार्ब-धात्विक यौगिकों के साथ अभिक्रिया कर कीटोन बनाते हैं। यदि ग्रीनियार अभिकर्मक का उपयोग किया जाए तो सर्वोत्तम परिणाम तब प्राप्त होते हैं जब अभिक्रिया कम ताप पर की जाए और ग्रीनियार अभिकर्मक के एक तुल्यांक का उपयोग किया जाए।

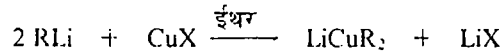


यदि ग्रीनियार अभिकर्मक का आधिक्य में उपयोग किया जाए तो प्राप्त कीटोन ग्रीनियार अभिकर्मक की अतिरिक्त मात्रा के साथ अभिक्रिया कर ऐल्कोहॉल बनाता है, जैसाकि नीचे दिखाया गया है :



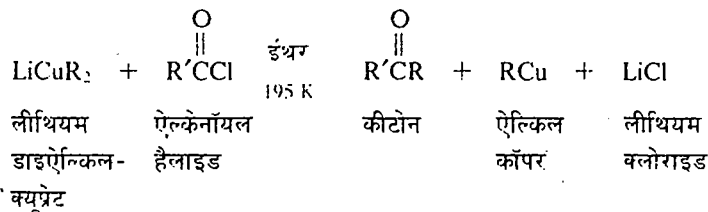
इस प्रकार कार्बोक्सिलिक अम्ल हैलाइड में कीटोन का संश्लेषण करने के लिए प्रयुक्त कार्ब-ध्रान्विक अभिकर्मक का चयन इस प्रकार करना चाहिए कि वह उत्पाद कीटोन की अपेक्षा प्रारंभिक हैलाइड के साथ अधिक तीव्र गति में अभिक्रिया करे। इस आवश्यकता की पूर्ति करने वाले दो प्रकार के कार्ब-ध्रान्विक अभिकर्मक हैं—कार्ब-क्यूप्रेट (organocuprate) अभिकर्मक और कार्बकैडमियम (organocadmium) अभिकर्मक।

डाइऐरिलकल क्यूप्रेट और डाइऐरिल क्यूप्रेट जैसे कार्बक्यूप्रेट अभिकर्मकों को बनाने के लिए ऐल्किल-अथवा ऐरिल-लीथियम अभिकर्मक की क्यूप्रस लवण के साथ अभिक्रिया की जाती है।

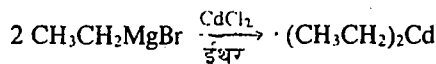


ऐल्किल- लीथियम	क्यूप्रस हैलाइड	लीथियम डाइऐरिलकल- क्यूप्रेट	लीथियम हैलाइड
-------------------	--------------------	-----------------------------------	------------------

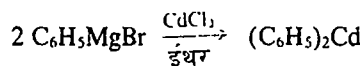
लीथियम डाइ-कार्बक्यूप्रेट के साथ कार्बोक्सिलिक अम्ल हैलाइड की अभिक्रिया में कीटोन प्राप्त होता है।



डाइऐरिलकल कैडमियम और डाइऐरिल कैडमियम जैसे कार्ब-कैडमियम अभिकर्मकों को बनाने के लिए ग्रीनियर अभिकर्मकों की कैडमियम क्लोराइड के साथ अभिक्रिया की जाती है।

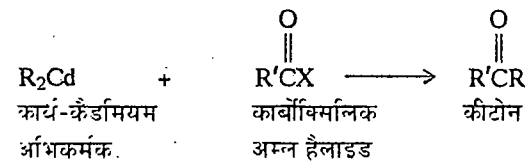


एथिलमैग्नीशियम ब्रोमाइड	डाइएथिलकैडमियम
----------------------------	----------------



फेनिलमैग्नीशियम ब्रोमाइड	डाइफेनिलकैडमियम
-----------------------------	-----------------

वांछित कीटोन को बनाने के लिए किसी उपयुक्त कार्ब-कैडमियम अभिकर्मक की उपयुक्त कार्बोक्सिलिक अम्ल हैलाइड के साथ अभिक्रिया की जाती है।



द्वितीयक- और तृतीयक-ऐल्किल क्यूप्रेट तथा द्वितीयक- और तृतीयक-ऐल्किलकैडमियम अभिकर्मक स्थायी नहीं होते और शीघ्र अपघटित हो जाते हैं। इसलिए उनका कीटोन संश्लेषण में उपयोग नहीं हो सकता है। इस कारण से इन अभिक्रियाओं की सांश्लेषिक उपयोगिता प्राथमिक ऐल्किल और ऐरिलक्यूप्रेट तथा प्राथमिक डाइऐरिलकल और डाइऐरिल कैडमियम अभिकर्मकों तक ही सीमित रहती है।

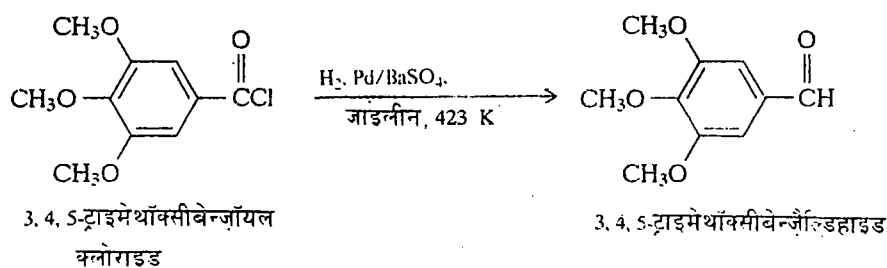
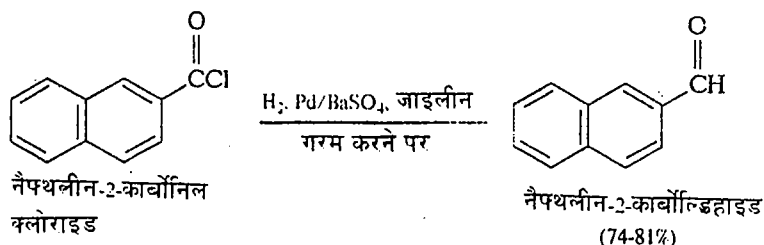
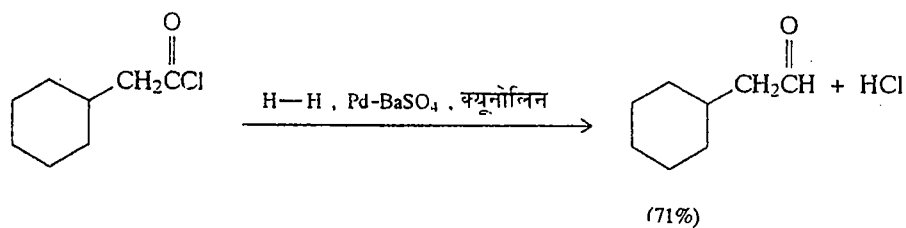
ख. अपचयन

नीचे दी गई दो विधियों में से किसी भी विधि से कार्बोक्सिलिक अम्ल हैलाइडों का ऐलिडहाइडों में अपचयन किया जा सकता है : पहली विधि में उत्प्रेरकी हाइड्रोजनीकरण (catalytic hydrogenation) और दूसरी में हाइड्राइड अपचयन (hydride reduction) होता है।

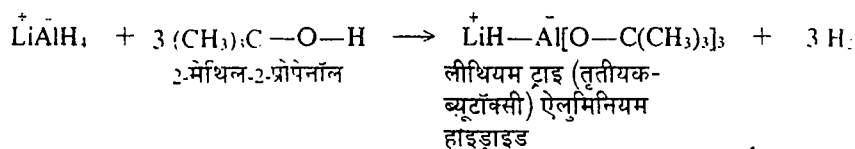
उत्प्रेरकी अपचयन में किसी विशेष उत्प्रेरक का उपयोग कर कार्बोक्सिलिक अम्ल हैलाइड का हाइड्रोजनीकरण किया जाता है। ऐसे विशिष्ट उत्प्रेरक का एक उदाहरण बेरियम सल्फेट पर

निक्षेपित पैलेडियम है जिसे क्यूनोलिन जैसे किसी ऐमीन द्वारा विषाक्त (poison) किया गया हो। उत्प्रेरक के विषाक्तन से उत्प्रेरक की प्रभावता कम हो जाती है जिससे प्राप्त ऐलिडहाइड उत्पाद का ऐल्कोहॉल में अपचयन नहीं होता है। इस अभिक्रिया को **रोजेनमुन्ड अपचयन** (Rosenmund reduction) कहते हैं।

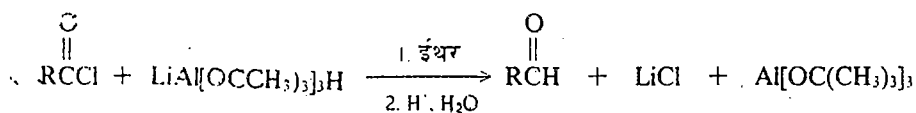
मोनोकार्बोक्सिलिक अम्लों के अभिलक्षकीय व्युत्पन्न



सोडियम बोरोहाइड्राइड, लीथियम ऐलुमिनियम हाइड्राइड आदि साधारण अपचायक हाइड्राइडों द्वारा हाइड्राइड अपचयन से अभिक्रिया में प्राप्त ऐलिडहाइडों का ऐल्कोहॉलों में अपचयन हो जाता है। इस अधि-अपचयन को रोकने के लिए लीथियम ट्राइ (तृतीयक-ब्यूटॉक्सी)-ऐलुमिनियम हाइड्राइड जैसे रूपांतरित (modified) लीथियम ऐलुमिनियम हाइड्राइड का उपयोग किया जाता है जिसे 2-मेथिल-2-प्रोपेनॉल के तीन तुल्यांकों के साथ लीथियम ऐलुमिनियम हाइड्राइड की अभिक्रिया द्वारा प्राप्त किया जाता है।



लीथियम ट्राइ (तृतीयक-ब्यूटॉक्सी) ऐलुमिनियम हाइड्राइड में लीथियम ऐलुमिनियम हाइड्राइड के तीन अभिक्रियाशील हाइड्राइड परमाणुओं का ऐल्कोक्सी समूहों द्वारा प्रतिस्थापन होता है और शेष एक हाइड्राइड केवल सबसे अधिक अभिक्रियाशील अभिलक्षकीय समूहों का अपचयन करता है। नाभिकस्नेही अभिकर्मकों के प्रति ऐलिडहाइडों की अपेक्षा अम्ल हैलाइड अधिक अभिक्रियाशील होता है इसलिए अभिकर्मक, उत्पाद ऐलिडहाइड की अपेक्षा कार्बोक्सिलिक अम्ल हैलाइड का अपचयन करता है।

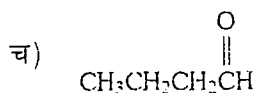
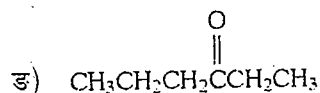
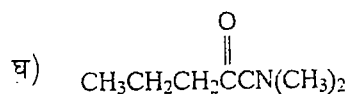
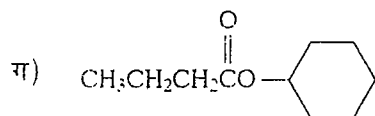
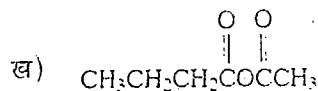
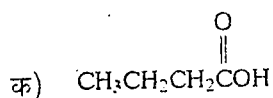


ग. फ्रीडेल-क्राफ्ट्स अभिक्रिया

ऐल्केनॉयल हैलाइडों द्वारा ऐरोमैटिक यौगिकों के फ्रीडेल-क्राफ्ट्स ऐल्केनॉयलीकरण (मैथिलीकरण) की चर्चा खंड 2 की इकाई 9 के उपभाग 9.6.5 में की गई थी।

बोध प्रश्न 2

आप ब्यूटेनॉयल क्लोराइड को निम्नलिखित उत्पादों में कैसे परिवर्तित करेंगे?



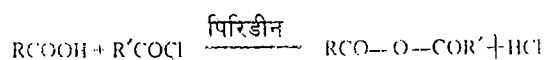
17.6 कार्बोक्सिलिक अम्ल ऐनहाइड्राइड

17.6.1 कार्बोक्सिलिक अम्ल ऐनहाइड्राइडों का विरचन

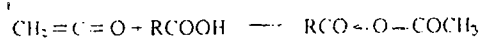
कार्बोक्सिलिक अम्ल ऐनहाइड्राइडों को सारणी 17.5 में दी गई विधियों द्वारा बनाया जा सकता है।

सारणी 17.5 : कार्बोक्सिलिक अम्ल ऐनहाइड्राइडों को बनाने की विधियाँ

1. कार्बोक्सिलिक अम्ल हैलाइडों और कार्बोक्सिलिक अम्लों से

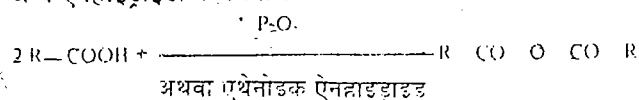


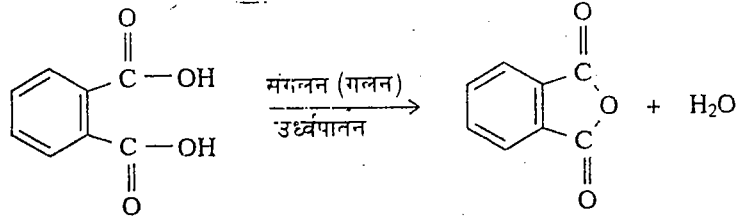
2. कीटिन और कार्बोक्सिलिक अम्लों से



(एथेनोइक ऐनहाइड्राइड के व्यापारिक उत्पादन में प्रयुक्त)

3. अन्य ऐनहाइड्राइडों के उपयोग से





1, 2-बेन्जीनडाइकार्बोक्सिलिक अम्ल
(थैलिक अम्ल)

1, 2-बेन्जीनडाइकार्बोक्सिलिक
ऐनहाइड्राइड
(थैलिक ऐनहाइड्राइड)

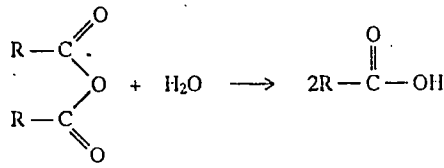
17.6.2 कार्बोक्सिलिक अम्ल ऐनहाइड्राइडों की अभिक्रियाएँ

सारणी 17.6 में कार्बोक्सिलिक अम्ल ऐनहाइड्राइडों की अभिक्रियाओं की सूची दी गई है।

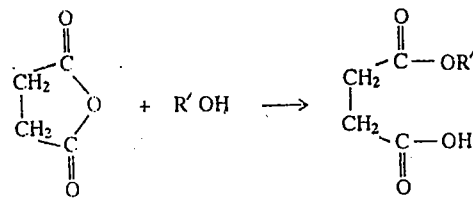
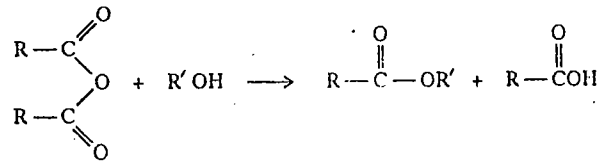
सारणी 17.6 : अम्ल ऐनहाइड्राइडों की अभिक्रियाएँ

क. नाभिकस्नेही अभिकर्मकों के साथ अभिक्रियाएँ

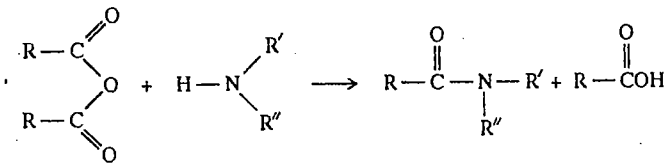
1. जल-अपघटन



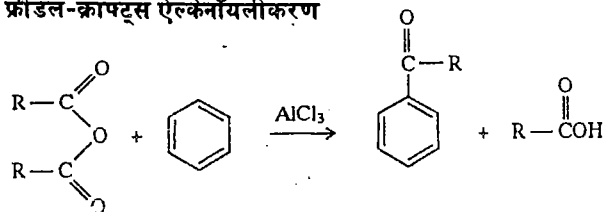
2. ऐल्कोहॉलों के साथ अभिक्रिया



3. अमोनिया और ऐमीनों के साथ अभिक्रिया



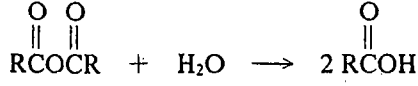
ख. फ्रीडल-क्राफ्ट्स ऐल्केनॉयलीकरण



क. नाभिकस्नेही अभिकर्मकों के साथ अभिक्रियाएँ

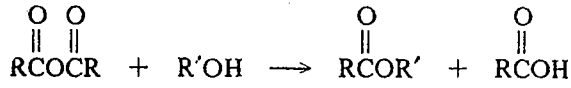
नाभिकस्नेही अभिकर्मकों के साथ कार्बोक्सिलिक अम्ल ऐनहाइड्राइडों की अभिक्रियाएँ, कार्बोक्सिलिक अम्ल हैलाइडों के सदृश होती हैं जिनका अध्ययन आप पिछले भाग में कर चुके हैं। अंतर केवल इतना है कि इसमें प्रस्थानक समूह (leaving group) कार्बोक्सिलेट आयन होता है जबकि कार्बोक्सिलिक अम्ल हैलाइडों के मामले में प्रस्थानक समूह हैलाइड आयन होता है। जल, ऐल्कोहॉलों और ऐमीनों के साथ होने वाली कार्बोक्सिलिक अम्ल ऐनहाइड्राइडों की अभिक्रियाएँ नीचे दी गई हैं :

1. जल-अपघटन



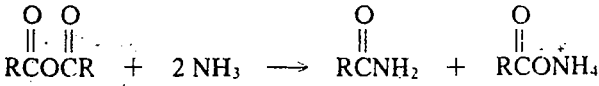
कार्बोक्सिलिक अम्ल ऐनहाइड्राइड कार्बोक्सिलिक अम्ल

2. ऐल्कोहॉलों के साथ अभिक्रियाएँ

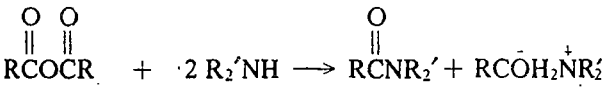


कार्बोक्सिलिक अम्ल ऐनहाइड्राइड ऐल्कोहॉल ऐस्टर कार्बोक्सिलिक अम्ल

3. अमोनिया और ऐमीनों के साथ अभिक्रियाएँ



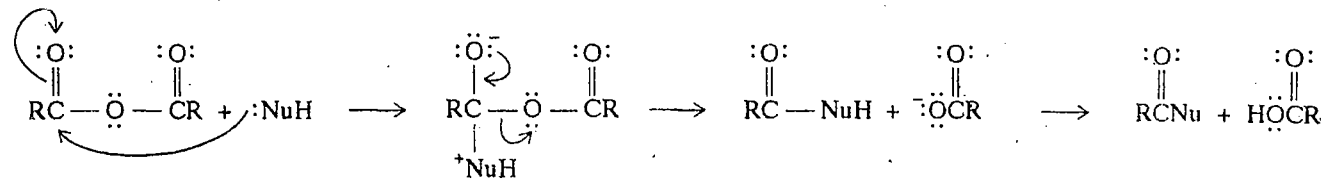
कार्बोक्सिलिक अम्ल ऐनहाइड्राइड अमोनिया ऐमाइड अमोनियम कार्बोक्सिलेट लवण



कार्बोक्सिलिक अम्ल ऐनहाइड्राइड ऐमीन ऐमाइड अमोनियम कार्बोक्सिलेट लवण

इस अभिक्रिया से ऐमाइड और कार्बोक्सिलिक अम्ल उत्पाद के रूप में प्राप्त होते हैं। कार्बोक्सिलिक अम्ल, अमोनिया अथवा ऐमीन के साथ अभिक्रिया कर लवण बनाते हैं। इसलिए अमोनिया अथवा ऐमीन के दो मोलों की आवश्यकता होती है। दूसरा विकल्प यह है कि तृतीयक ऐमीन के एक तुल्यांक का उपयोग किया जाए जैसाकि आप कार्बोक्सिलिक अम्ल हैलाइडों के मामले में पढ़ चुके हैं।

ऐनहाइड्राइडों का सामान्य नाभिकस्नेही संकलन-विलोपन नीचे दिखाया गया है :



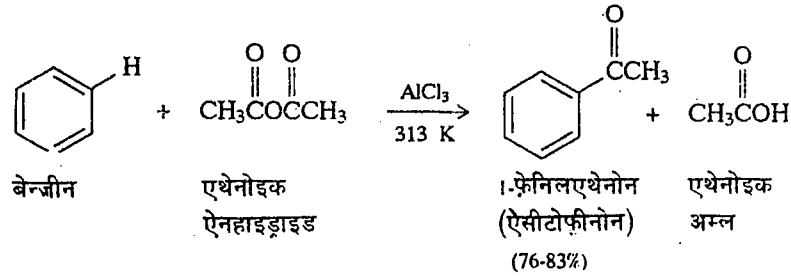
ऊपर आपने जिन नाभिकस्नेही अभिक्रियाओं का अध्ययन किया है उनका उपयोग एक कार्बोक्सिलिक अम्ल व्युत्पन्न से दूसरे कार्बोक्सिलिक अम्ल व्युत्पन्न का संश्लेषण करने के लिए किया जा सकता है जिसके बारे में आप अगले भागों में पढ़ेंगे।

यदि आप इकाई 17 के भाग 17.2 में दिए गए विभिन्न कार्बोक्सिलिक अम्ल व्युत्पन्नों की अभिक्रियाशीलता-क्रम को याद करें तो आप देखेंगे कि कम अभिक्रियाशील कार्बोक्सिलिक अम्ल

व्युत्पन्नो को अधिक अभिक्रियाशील कार्बोक्सिलिक अम्ल व्युत्पन्नो से संश्लेषित किया जा सकता है किन्तु इसका विपरीत सामान्यतया कठिन होता है और उसके लिए विशेष परिस्थितिया की अथवा किसी उत्प्रेरक की आवश्यकता होती है।

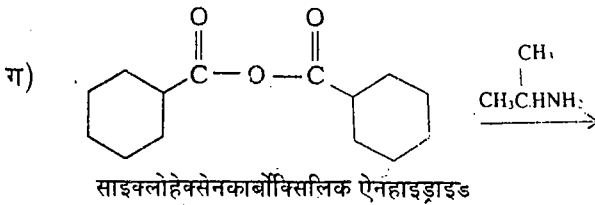
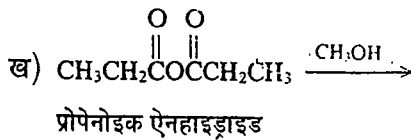
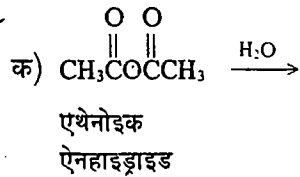
ख. फ्रीडेल-क्राफ्ट्स ऐल्केनॉयलीकरण

कार्बोक्सिलिक अम्ल ऐनहाइड्राइड, ऐल्केनॉयल धनायनों के स्रोत का काम भी करते हैं और उनका उपयोग फ्रीडेल-क्राफ्ट्स ऐल्केनॉयलीकरण में किया जा सकता है जैसाकि नीचे दिखाया गया है :



बोध प्रश्न 3

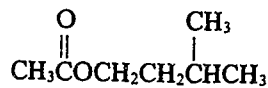
निम्नलिखित अभिक्रियाओं के उत्पाद लिखिए।



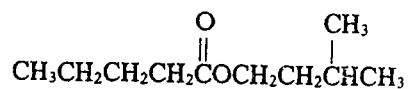
17.7 कार्बोक्सिलिक अम्ल एस्टर

कार्बोक्सिलिक अम्ल एस्टर, कार्बोक्सिलिक अम्ल व्युत्पन्नो का अत्यंत महत्वपूर्ण वर्ग है। प्रकृति में पाए जाने वाले कुछ एस्टरों के उदाहरण नीचे दिए गए हैं।

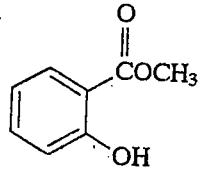
एस्टरों की रोचक गंध होती है।



3-मेथिलब्यूटिल एथेनोएट
 (केले के सुरुचिक (flavour)
 का घटक)



3-मेथिलब्यूटिल पेन्टेनोएट
 (सेब के सुरुचिक का घटक)

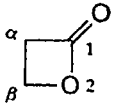


मेथिल 2-हाइड्रॉक्सीबेन्जीनकार्बोक्सिलेट
(विन्टरग्रीन तेल का प्रमुख घटक)

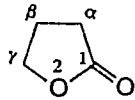
पादपों और जन्तुओं में पाए जाने वाले तेल और वसा 1, 2, 3-प्रोपेनट्राइऑल (ग्लिसरॉल) के ट्राइएस्टर होते हैं।

एस्टरों की नामपद्धति की चर्चा खंड 1 की इकाई 1 में की गई थी जिसमें आपने पढ़ा कि एस्टरों को ऐल्किल ऐल्केनोएट कहते हैं।

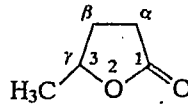
चक्रीय एस्टरों अर्थात् लैक्टोनों के आई.यू.पी.ए.सी. नामों की चर्चा पहले नहीं की गई थी। उन्हें नीचे के उदाहरणों द्वारा स्पष्ट किया गया है।



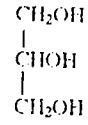
2-ऑक्सासाइक्लो-
ब्यूटेनोन
(β -प्रोपिओलैक्टोन)



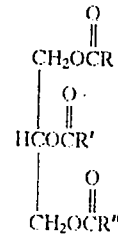
2-ऑक्सासाइ-
क्लोपेन्टेनोन
(γ -ब्यूटिरोलैक्टोन)



2-ऑक्सा-3-
मेथिलसाइक्लोपेन्टेनोन
(γ -वैलरोलैक्टोन)



1, 2, 3-प्रोपेनट्राइऑल
(ग्लिसरॉल)



1, 2, 3-प्रोपेनट्राइऑल ट्राइएस्टर
(ट्राइग्लिसराइड)

आइए, अब कार्बोक्सिलिक अम्ल एस्टरों को बनाने की विधियों का अध्ययन करें।

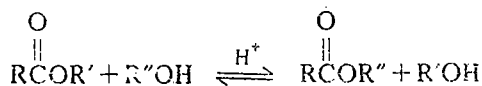
17.7.1 कार्बोक्सिलिक अम्ल एस्टरों का विरचन

आइए, पहले एस्टर बनाने की उन विधियों की सूची बनाएँ जिनके बारे में आप पहले ही पढ़ चुके हैं।

1. कार्बोक्सिलिक अम्लों और ऐल्कोहॉलों की अभिक्रिया से (फिशर एस्टरिकरण) : इसकी विस्तृत चर्चा इकाई 15 के भाग 15.6 में की गई थी।
2. डाइएजोमेथेन का उपयोग कर कार्बोक्सिलिक अम्लों से : इसकी चर्चा भी इकाई 15 के भाग 15.6 में की गई थी।
3. कार्बोक्सिलिक अम्ल हैलाइडों से : ऐल्कोहॉलों और फीनालों के साथ कार्बोक्सिलिक अम्ल हैलाइडों की अभिक्रिया से भी एस्टर बनते हैं। इसमें दुर्बल क्षारक का उपयोग किया जाता है। इसकी चर्चा उपभाग 17.5.2 में की गई थी।
4. कार्बोक्सिलिक अम्ल ऐनहाइड्राइडों से : कार्बोक्सिलिक अम्ल ऐनहाइड्राइड अम्ल उत्प्रेरक की उपस्थिति में ऐल्कोहॉलों से अभिक्रिया कर एस्टर बनाते हैं। इस अभिक्रिया की चर्चा उपभाग 17.6.2 में की जा चुकी है।

उपर्युक्त विधियों के अतिरिक्त एस्टरों को एस्टर विनिमय (ester interchange) द्वारा भी बनाया जा सकता है जिसके बारे में आप अब पढ़ेंगे।

5. एस्टर विनिमय : एस्टरों को एस्टर विनिमय द्वारा भी बनाया जा सकता है। जब कोई एस्टर ऐल्कोहॉल के साथ अम्लीय अवस्थाओं में अभिक्रिया करता है अथवा क्षारीय अवस्थाओं में ऐल्कोक्साइड आयन के साथ अभिक्रिया करता है तो नया एस्टर प्राप्त होता है। इस अभिक्रिया को विपक्ष एस्टरिकरण (transesterification) कहते हैं। सामान्य अभिक्रिया को इस प्रकार निरूपित कर सकते हैं :



विपक्ष एस्टरिकरण की विस्तृत चर्चा अगले उपभाग में एस्टरों की अभिक्रियाओं के अंतर्गत की जाएगी।

17.7.2 कार्बोक्सिलिक अम्ल एस्टरों की अभिक्रियाएँ

कार्बोक्सिलिक अम्ल एस्टरों की अभिक्रियाओं की सूची सारणी 17.7 में दी गई है। उसके बाद उनकी विस्तृत चर्चा की गई है।

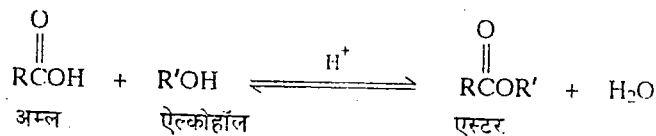
सारणी 17.7 : एस्टरों की अभिक्रियाएँ

<p>1. जल-अपघटन</p> $\begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{O}-\text{R}' + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{H}^+} \text{R}-\text{C}-\text{OH} + \text{R}'-\text{OH} \\ \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{O}-\text{R}'' + \text{OH} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{R}-\text{C}-\text{O} + \text{R}'-\text{OH} \end{array}$
<p>2. ऐमाइडों में परिवर्तन</p> $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OR}' + \text{HN} \begin{array}{l} \text{R}'' \\ \text{R}''' \end{array} \longrightarrow \text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{N} \begin{array}{l} \text{R}'' \\ \text{R}''' \end{array} + \text{R}'-\text{OH}$ <p style="text-align: center;">R'' और/या R''', H हो सकता है।</p>
<p>3. दूसरे एस्टरों में परिवर्तन : विपक्ष एस्टरीकरण</p> $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{R}' + \text{R}''-\text{OH} \xrightleftharpoons{\text{H}^+} \text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{R}'' + \text{R}'-\text{OH}$
<p>4. ग्रीन्यार अभिकर्मकों के साथ अभिक्रिया</p> $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OR}' + 2 \text{R}''\text{MgX} \xrightarrow{\text{ईथर}} \begin{array}{c} \text{OMgX} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{R}'' \\ \\ \text{R}'' \\ \\ \text{H} \\ \\ \text{OH} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{R}'' \\ \\ \text{R}'' \end{array} + \text{R}'\text{OMgX}$
<p>5. अपचयन</p> $\begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{O}-\text{R}' + \text{H}_2 \xrightarrow{\text{Ni}} \text{R}-\text{CH}_2\text{OH} + \text{R}'-\text{OH} \\ \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{O}-\text{R}' + \text{LiAlH}_4 \longrightarrow \text{R}-\text{CH}_2\text{OH} + \text{R}'-\text{OH} \\ \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{OR}' + \text{Na} \xrightarrow{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} \text{R}-\text{CH}_2\text{OH} + \text{R}'-\text{OH} \end{array}$
<p>5. ईनॉलेट का निर्माण</p> $\text{RCH}_2\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{OR}' + :\text{B}^- \rightleftharpoons \text{RCH}=\overset{\text{O}^-}{\text{C}}\text{OR}' + \text{BH}$ <p style="text-align: center;">एस्टर एस्टर ईनॉलेट</p>

1. जल-अपघटन

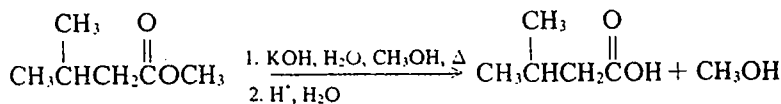
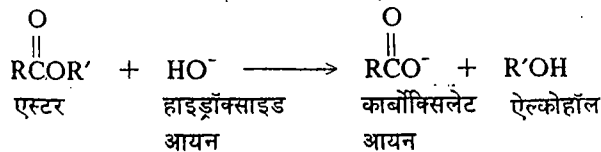
कार्बोक्सिलिक अम्ल हैलाइडों और ऐनहाइड्राइडों के विपरीत, एस्टर किसी उत्प्रेरक की अनुपस्थिति में जल के साथ अभिक्रिया नहीं करते हैं। किन्तु अम्ल उत्प्रेरित और क्षारक उत्प्रेरित, दोनों प्रकार की अभिक्रियाएँ संभव हैं।

अम्ल उत्प्रेरित जल-अपघटन, अम्ल उत्प्रेरित एस्टर निर्माण की विपरीत अभिक्रिया है, जिसकी विस्तृत चर्चा इकाई 15 के भाग 15.6 में की गई थी। आपने भाग 15.6 में पढ़ा कि एस्टरीकरण एक साम्य अभिक्रिया है, अर्थात्



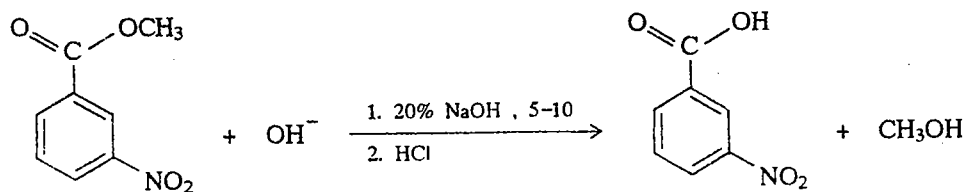
एस्टरीकरण में या तो आरंभिक ऐल्कोहॉलों की अधिक मात्रा का उपयोग किया जाता है अथवा उत्पन्न जल को अभिक्रिया मिश्रण से पृथक कर दिया जाता है ताकि साम्य अग्र-दिशा (forward direction) में विस्थापित हो जाए। किन्तु यदि एस्टर का जल-अपघटन करना हो तो अभिक्रिया किसी खनिज अम्ल की उपस्थिति में जल की पर्याप्त मात्रा के साथ की जाती है। याद रहे कि अम्ल उत्प्रेरित जल-अपघटन एक साम्य प्रक्रम है।

अम्ल-उत्प्रेरित जल-अपघटन के विपरीत, एस्ट्रों का क्षारक उत्प्रेरित जल-अपघटन एक साम्य प्रक्रम न होकर अनुत्क्रमणीय (irreversible) प्रक्रम है क्योंकि जल-अपघटन से उत्पन्न कार्बोक्सिलिक अम्ल, क्षारीय अवस्थाओं में अपने ऋणायन में परिवर्तित हो जाता है।



मेथिल-3-मेथिल-व्यूटेनोएट

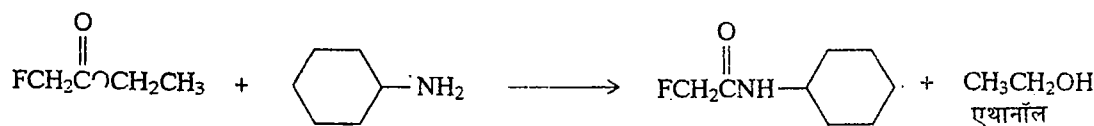
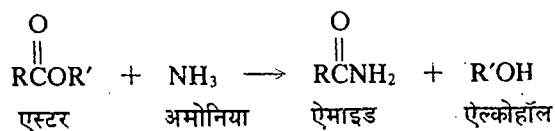
3-मेथिलब्यूटेनोइक अम्ल



जैसा कि ऊपर के उदाहरण में दिखाया गया है, कार्बोक्सिलेट आयन से मुक्त अम्ल प्राप्त करने के लिए एक पृथक अम्लीकरण चरण की आवश्यकता होती है।

2. अमोनिया और ऐमीनों के साथ अभिक्रिया : ऐमाइडों में परिवर्तन

एस्टर, अमोनिया और ऐमीनों के साथ अभिक्रिया कर ऐमाइड और ऐल्कोहॉल बनाते हैं।

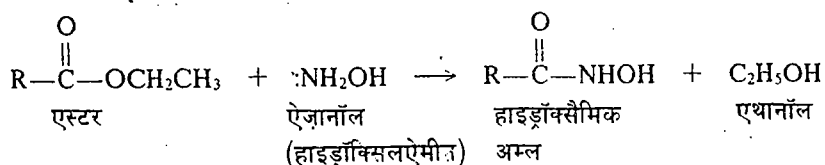


फ्लुओरोएथेनोएट

साइक्लोहेक्सिलऐमीन

N-साइक्लोहेक्सिलफ्लुओरोएथेनैमाइड (61%)

ऐजानॉल (हाइड्रॉक्सिलऐमीन, :NH₂OH) के साथ एस्ट्रों की अभिक्रिया से N-हाइड्रॉक्सिलऐमाइड प्राप्त होते हैं। इन यौगिकों को हाइड्रॉक्सैमिक अम्ल कहते हैं।



हाइड्रॉक्सैमिक अम्ल, फेरिक आयन के साथ रंगीन संकुल बनाते हैं जो एस्ट्रों की पहचान करने के लिए प्रयुक्त हाइड्रॉक्सैमिक परीक्षण का आधार है।

3. ऐल्कोहॉलों के साथ अभिक्रिया : विपक्ष एस्टरीकरण

पिछले उपभाग में बताया गया था कि विपक्ष एस्टरीकरण द्वारा किसी ऐल्कोहॉल की एस्टर के साथ अभिक्रिया से नया एस्टर बनाया जा सकता है।

विपक्ष एस्टरीकरण एक साम्य अभिक्रिया है और उसमें ऐल्कोहॉल की बहुत अधिक मात्रा की आवश्यकता होती है और उसका प्रायः विलायक के रूप में उपयोग किया जाता है।

सो-नोकार्बोक्सिलिक अम्लों के अभिलक्षकीय व्युत्पन्न

एस्ट्रों के क्षारक उत्प्रेरित

जल-अपघटन को साबुनीकरण

(saponification) कहते हैं क्योंकि

इसका उपयोग वसाओं से साबुनों के

निर्माण में किया जाता है। इस शब्द

का उपयोग कभी-कभी अम्ल

व्युत्पन्नों के क्षारक उत्प्रेरित

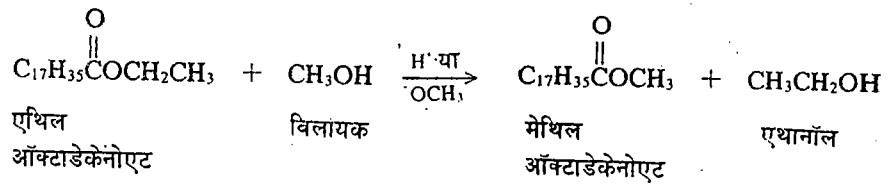
जल-अपघटन के लिए भी होता है।

एस्ट्रों का क्षारक उत्प्रेरित

जल-अपघटन, अम्ल उत्प्रेरित

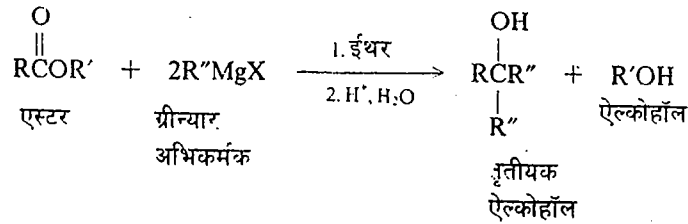
जल-अपघटन की अपेक्षा अधिक

तीव्र गति से होता है।

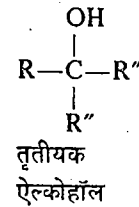
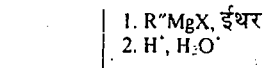
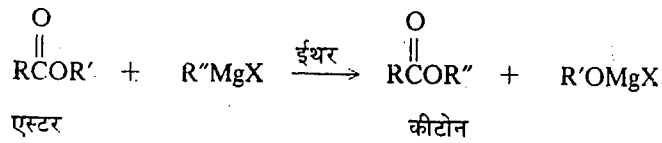


4. ग्रीन्यार अभिकर्मकों के साथ अभिक्रिया

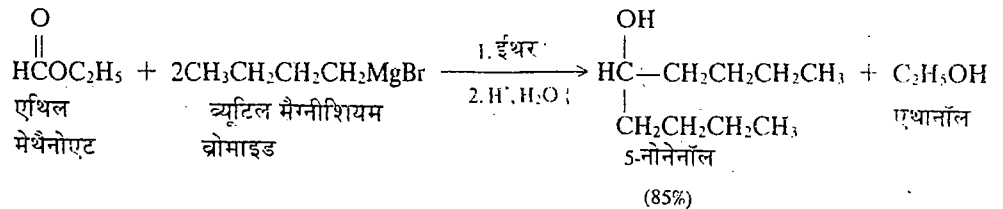
एस्टर, ग्रीन्यार अभिकर्मक के दो तुल्यांकों के साथ अभिक्रिया कर तृतीयक ऐल्कोहॉल बनाते हैं।



इस अभिक्रिया में कीटोन मध्यवर्ती के रूप में प्राप्त होता है किन्तु जैसे ही वह बनता है, शीघ्र ग्रीन्यार अभिकर्मक के दूसरे तुल्यांक के साथ अभिक्रिया करता है।



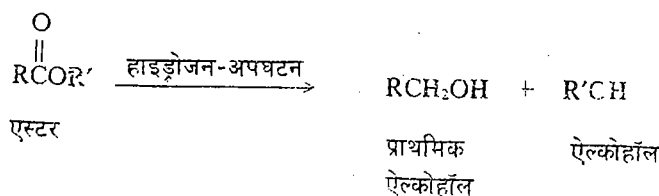
स्पष्ट है कि मेथैनोइक एस्टर, ग्रीन्यार अभिकर्मक के साथ अभिक्रिया कर द्वितीयक ऐल्कोहॉल बनाते हैं। उदाहरण के लिए,



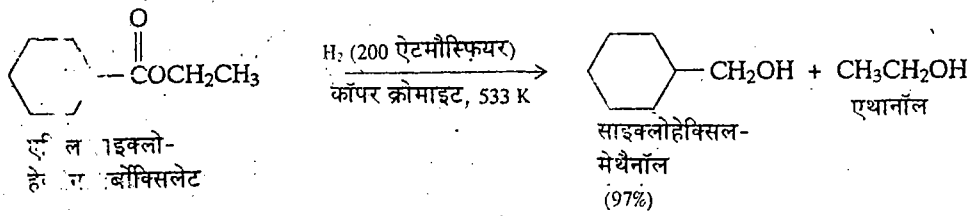
यह अभिक्रिया उन ऐल्कोहॉलों के संश्लेषण की महत्वपूर्ण विधि है जिनमें हाइड्रॉक्सिल समूह युक्त कार्बन परमाणु पर दो समान समूह संलग्न रहते हैं।

5. अपघटन

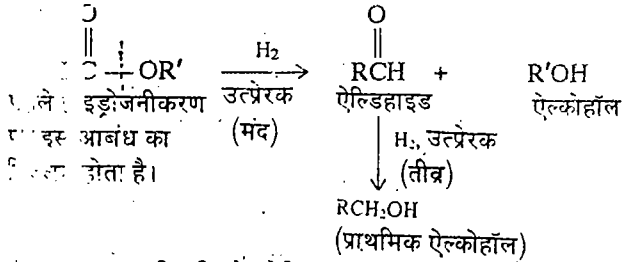
इस अभिक्रिया में एस्टरों के हाइड्रोजनीकरण के साथ-साथ विदलन भी होता है जिससे दो ऐल्कोहॉल प्राप्त होते हैं। अतः इस अभिक्रिया को हाइड्रोजन-अपघटन (hydrogenolysis) कहते हैं।



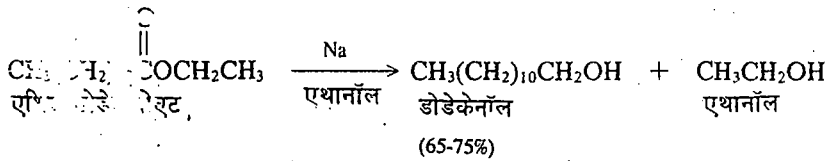
हाइड्रोजन-अपघटन सामान्यतया उच्च ताप और दाब पर कॉपर-क्रोमियम ऑक्साइडों के मिश्रण द्वारा किया जाता है जिसे कॉपर क्रोमाइट कहते हैं।



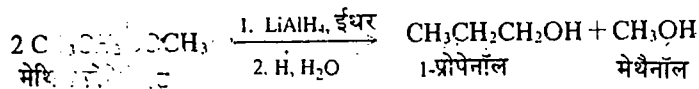
अपचयन दो चरणों में होता है। पहले चरण में ऐलिडहाइड बनता है जिसके शीघ्र अपचयन से प्राथमिक ऐल्कोहॉल बनता है।



ऐल्कोहॉल की उपस्थिति में सोडियम द्वारा भी एस्टर्स का अपचयन होता है। यह बहुत पुरानी विधि है और इसे **बूवो-ब्लांक अपचयन (Bouveault-Blanc reduction)** कहते हैं। लीथियम ऐल्कोहॉल हाइड्राइड के आविष्कार से पहले प्रयोगशाला में प्रयोग की जाने वाली यह एक आम विधि थी।



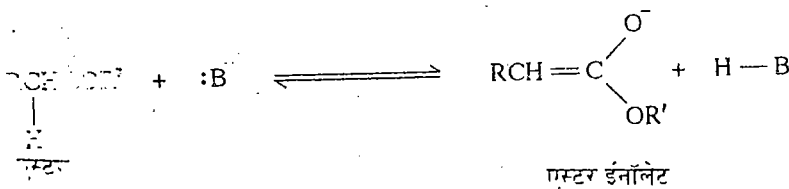
लीथियम ऐल्कोहॉल हाइड्राइड द्वारा एस्टर्स के अपचयन में LiAlH_4 के कवल 0.5 तुल्यांक की आवश्यकता होती है क्योंकि प्रति एस्टर समूह केवल दो हाइड्रोजनों की आवश्यकता होती है।



अपचयन में ऐलिडहाइड बनता है जो शीघ्र LiAlH_4 के साथ अभिक्रिया कर अम्लीकरण के बाद ऐल्कोहॉल बनता है।

6. एलिडहाइडों का निर्माण

यदि एलिडहाइड एस्टर्स की प्रबल क्षारकों के साथ अभिक्रिया की जाए तो एस्टर ईनालेट प्राप्त होते हैं। इन्हें एलिडहाइड एस्टर समूह के निकटवर्ती कार्बन परमाणु से अम्लीय हाइड्रोजन ले लेता है।



आप बेंजोइक अम्ल के बारे में इकाई 16 के भाग 16.7 में पढ़ चुके हैं जिसमें एस्टर ईनालेटों से एथिल ब्यूटेनोएट और निम्नलिखित अभिकर्मकों के बीच अभिक्रिया से प्राप्त होने वाले उत्पाद लिखिए।

एस्टर्स के आणविक संरचनाओं का अध्ययन करने के बाद निम्नलिखित बोध प्रश्न का उत्तर दीजिए।

बोध प्रश्न 4

एथिल बेंजोएट और निम्नलिखित अभिकर्मकों के बीच अभिक्रिया से प्राप्त होने वाले उत्पाद लिखिए।

क) H^+ , H_2O , गरम करने पर

ख) NaOH, H₂O

ग) जलीय NH₃, गरम करने पर

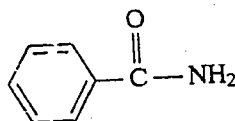
घ) i) LiAlH₄
ii) H⁺, H₂O

ङ) i) CH₃CH₂CH₂MgBr आधिक्य में
ii) H⁺, H₂O

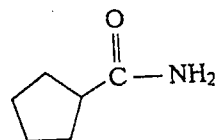
17.8 ऐमाइड

खंड 1 की इकाई 1 के भाग 1.6 में आप पढ़ चुके हैं कि ऐमाइडों के नामकरण के लिए कार्बोक्सिलिक अम्ल के इक (ic) अथवा ऑइक (oic) अम्ल प्रत्यय के स्थान पर ऐमाइड प्रत्यय का प्रयोग किया जाता है। इस प्रकार, ऐमाइडों को ऐल्केनैमाइड कहते हैं। ऐमाइडों को

प्रतिस्थापित कार्बोक्सैमाइड (carboxamide) भी कहते हैं। इस पद्धति के अनुसार, R—C(=O)—NH₂ में पहले R समूह का नाम और बाद में कार्बोक्सैमाइड प्रत्यय लगाने से नामकरण किया जाता है। उदाहरण के लिए, बेन्जीनकार्बोक्सैमाइड और साइक्लोपैन्टेनकार्बोक्सैमाइड।



बेन्जीनकार्बोक्सैमाइड

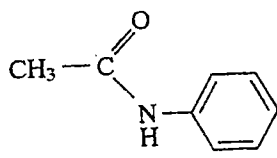


साइक्लोपैन्टेनकार्बोक्सैमाइड

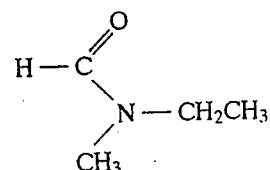
ऐमाइड नाइट्रोजन पर प्रतिस्थापन की मात्रा के अनुसार, ऐमाइडों का प्राथमिक, द्वितीयक अथवा तृतीयक ऐमाइडों के रूप में वर्गीकरण किया जाता है।

RCONH ₂	RCONHR'	RCONR'R''
प्राथमिक	द्वितीयक	तृतीयक
ऐमाइड	ऐमाइड	ऐमाइड

द्वितीयक और तृतीयक ऐमाइडों के मामले में नाइट्रोजन से संलग्न प्रत्येक भिन्न समूह के नाम के पहले N-का प्रयोग करना चाहिए।

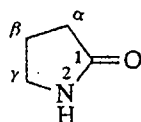


N-फेनिलएथेनैमाइड

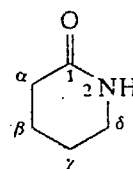


N-एथिल-N-मेथिलमेथेनैमाइड

चक्रीय ऐमाइडों को लेक्टैम कहते हैं। लेक्टैमों के उदाहरण नीचे दिए गए हैं :



2-पैज़ासाइक्लोपेन्टेनोन
(γ-ब्यूटिरोलैक्टैम)

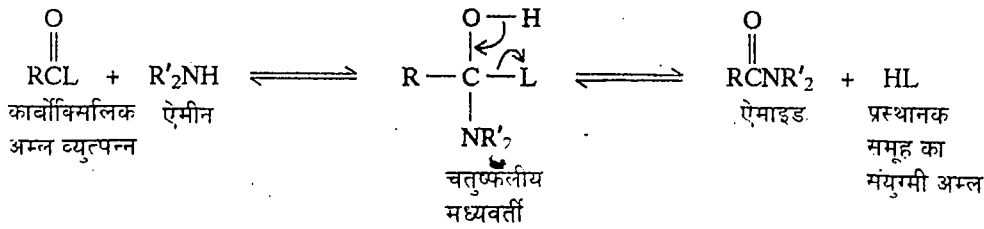


2-पैज़ासाइक्लोहेक्सेनोन
(δ-वैलरोलैक्टैम)

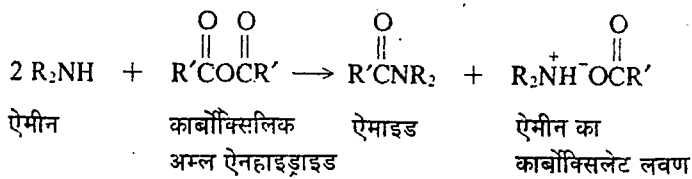
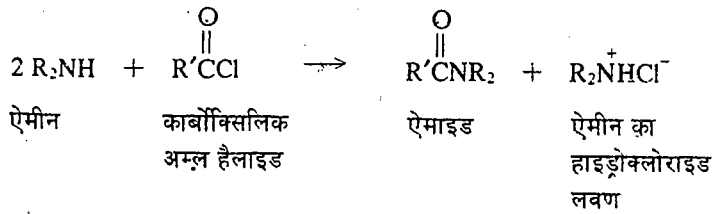
17.8.1 ऐमाइडों का विरचन

मोनोकार्बोक्सिलिक अम्लों के
अभिलक्षणीय व्युत्पन्न

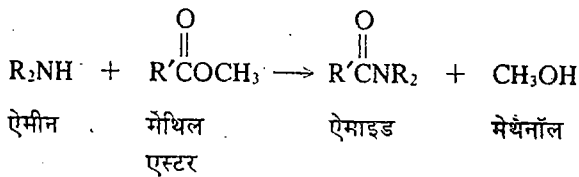
कार्बोक्सिलिक अम्ल हैलाइडों, ऐनहाइड्राइडों और एस्टरों से ऐमाइडों को बनाने की चर्चा क्रमशः उपभाग 17.5.2, 17.6.2 और 17.7.2 में की गई है। ऐमीनों (अथवा अमोनिया) के साथ उपर्युक्त कार्बोक्सिलिक व्युत्पन्नों की सामान्य अभिक्रियाएँ इस प्रकार निरूपित की जा सकती हैं :



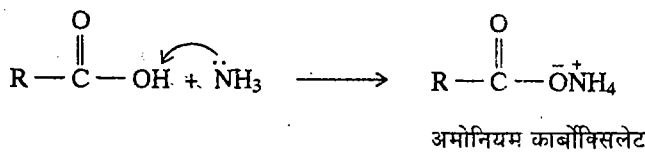
आपको याद होगा कि कार्बोक्सिलिक अम्ल हैलाइड और ऐनहाइड्राइड के मामले में ऐमीन के दो मोलीय तुल्यांकों की आवश्यकता होती है।



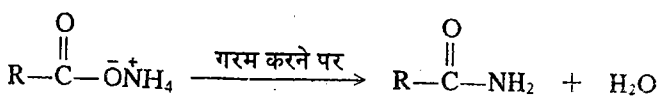
किन्तु एस्टरों के मामले में कोई अम्ल नहीं बनता है। इसलिए एस्टर और ऐमीन को 1:1 मोलीय अनुपात में लेकर अभिक्रिया की जाती है जिससे ऐमाइड प्राप्त होता है।



उपर्युक्त विधियों के अतिरिक्त ऐमाइडों को अमोनियम कार्बोक्सिलेटों से भी बनाया जा सकता है। अमोनियम कार्बोक्सिलेटों को बनाने के लिए अमोनिया की कार्बोक्सिलिक अम्लों के साथ अभिक्रिया की जाती है।



शुष्क अमोनियम कार्बोक्सिलेट को गरम करने से निर्जलीकरण होता है और ऐमाइड प्राप्त होते हैं।

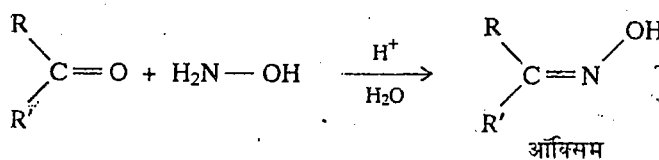


(ठोस)

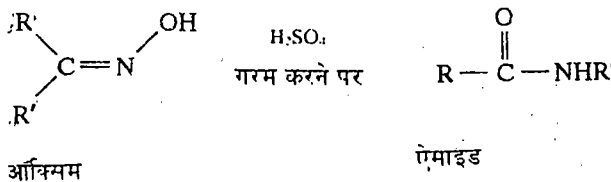
अमोनिया के स्थान पर ऐमीनों का उपयोग करने से भी इसी प्रकार से अभिक्रिया होती है।

किन्तु यह ऐमाइडों को बनाने की अच्छी विधि नहीं है। अम्ल को अम्ल हैलाइड में परिवर्तित कर उससे ऐमाइड प्राप्त करना एक बेहतर विधि है जिसकी चर्चा इकाई 17 के उपभाग 17.5.2 में की जा चुकी है।

खंड 3 की इकाई 14 के उपभाग 14.4.1 से आपको याद होगा कि कीटोन RNH_2 यौगिकों के साथ अभिक्रिया कर संघनन उत्पाद बनाते हैं। जब ऐज़ानॉल (हाइड्रोक्सिलऐमीन, HONH_2) कीटोनों के साथ अभिक्रिया करता है तो ऑक्सिम (oxime) प्राप्त होता है जैसाकि नीचे दिखाया गया है।



प्रबल अम्ल के साथ गरम करने पर ऑक्सिमों के पुनर्विन्यास से ऐमाइड प्राप्त होते हैं।



इस अभिक्रिया को बेकमान पुनर्विन्यास (Beckmann rearrangement) कहते हैं।

17.8.2 ऐमाइडों की अभिक्रियाएँ

ऐमाइडों की अभिक्रियाओं की सूची सारणी 17.8 में दी गई है।

सारणी 17.8 : ऐमाइडों की अभिक्रियाएँ

1. जल-अपघटन

$$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{NR}' \\ | \\ \text{R}'' \end{array} + \text{H}_3\text{O}^+ \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{OH} + \text{R}'-\text{NH}_2 \\ | \\ \text{R}'' \end{array}$$

$$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{NR}' + \text{OH}^- \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{RC}-\text{O}^- + \text{R}'-\text{NH}_2 \\ | \\ \text{R}'' \end{array}$$

R, R' और/अथवा R'' की जगह H हो सकता है।

2. अपचयन

$$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{NR}' \end{array} \xrightarrow[\text{या B}_2\text{H}_6]{\text{LiAlH}_4} \text{RCH}_2\text{NR}'$$

3. निर्जलीकरण

$$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{CNH}_2 \end{array} \xrightarrow[\text{गरम करने पर } (-\text{H}_2\text{O})]{\text{P}_2\text{O}_5} \text{R}-\text{C}\equiv\text{N}$$

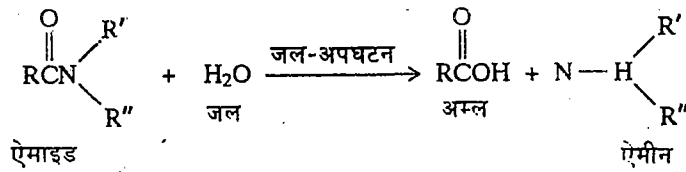
4. हॉफमान पुनर्विन्यास

$$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{NH}_2 \end{array} \xrightarrow{\text{Br}_2, \text{NaOH}, \text{H}_2\text{O}} \text{RNH}_2 + \text{O}=\text{C}=\text{O}$$

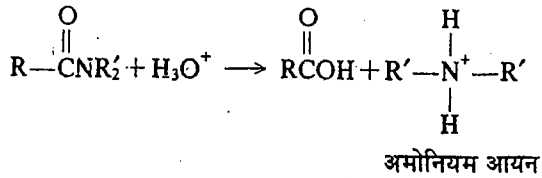
अब तक जिन कार्बोक्सिलिक अम्ल व्युत्पन्नों की चर्चा की गई है उनमें ऐमाइड सबसे कम अभिक्रियाशील होते हैं। इसलिए उनके नाभिकस्लेही संकलन-विलोपन के लिए अपेक्षाकृत अधिक उन्नत अभिक्रिया परिस्थितियों की आवश्यकता होती है। आइए, जल-अपघटन का उदाहरण लेकर इसे समझने का प्रयत्न करें।

1. ऐमाइडों का जल-अपघटन

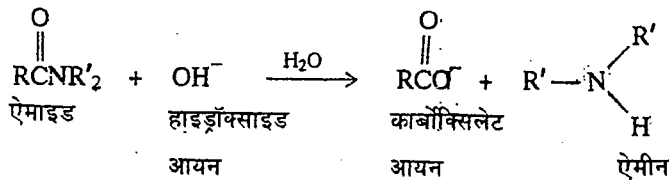
ऐमाइडों का जल-अपघटन प्रबल अम्लीय अथवा क्षारीय जलीय अवस्थाओं में लंबी अवधि तक गरम करने पर होता है जिससे ऐमीन और कार्बोक्सिलिक अम्ल प्राप्त होते हैं।



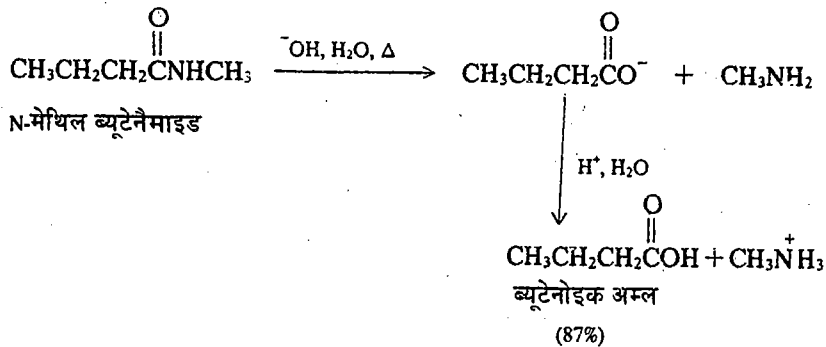
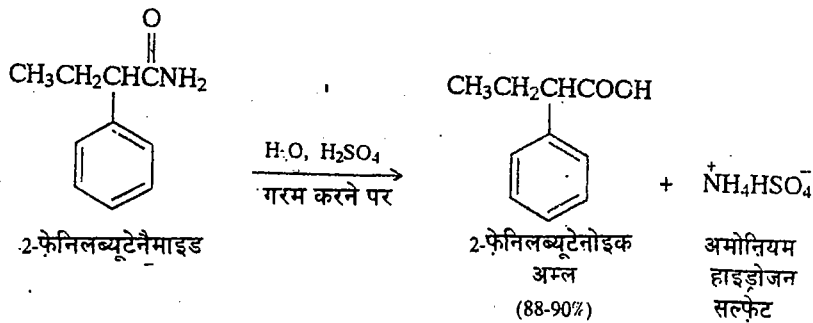
यदि जल-अपघटन, अम्लीय माध्यम में किया जाए तो प्राप्त ऐमीन के प्रोटोनीकरण से अमोनियम आयन प्राप्त होता है, अर्थात्



किन्तु यदि जल-अपघटन क्षारक द्वारा किया जाए तो प्राप्त कार्बोक्सिलिक अम्ल के विप्रोटोनीकरण से कार्बोक्सिलेट आयन प्राप्त होता है।

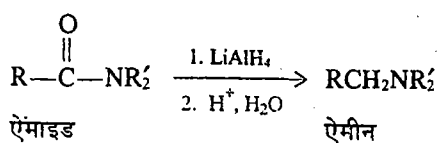


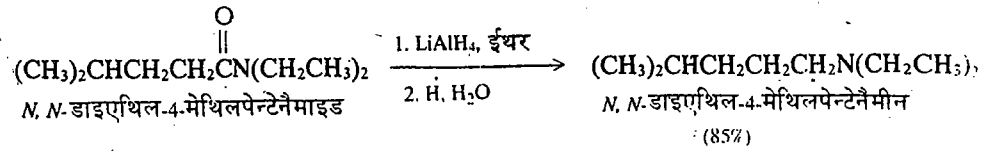
निम्नलिखित उदाहरण द्वारा ऐमाइड के जल-अपघटन को स्पष्ट किया गया है।



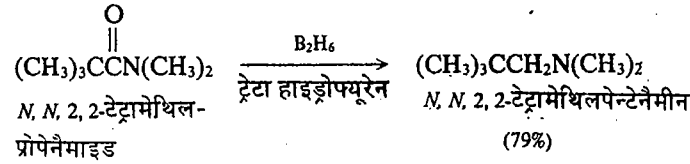
2. ऐमाइडों का अपचयन

ऐमाइडों का लीथियम ऐलुमिनियम हाइड्राइड के साथ अपचयन करने से संगत ऐमीन प्राप्त होते हैं।



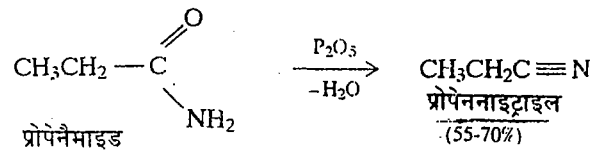


ऐमाइडों के अपचयन के लिए डाइबोरेन, B₂H₆, का उपयोग भी किया जा सकता है।



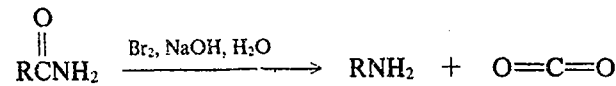
3. ऐमाइडों का निर्जलीकरण

P₂O₅, अथवा एथेनोइक ऐनहाइड्राइड जैसे अनेक निर्जलीकारकों का उपयोग कर ऐमाइडों का संगत नाइट्राइडों में निर्जलीकरण किया जा सकता है। उदाहरण के लिए,

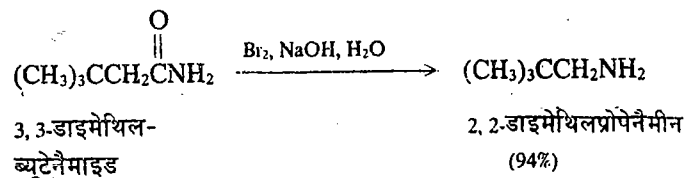


4. हॉफमान पुनर्विन्यास (Hofmann rearrangement)

क्षारीय विलयन में प्राथमिक ऐमाइडों की ब्रोमीन के साथ एक रोचक अभिक्रिया होती है जिससे ऐमीन प्राप्त होते हैं।



इस अभिक्रिया के परिणामस्वरूप ऐसा प्रतीत होता है कि ऐमाइड में से एक कार्बोनिल समूह के निकल जाने से ऐमीन प्राप्त होता है जिसमें ऐमाइड की अपेक्षा एक कार्बन परमाणु कम होता है।

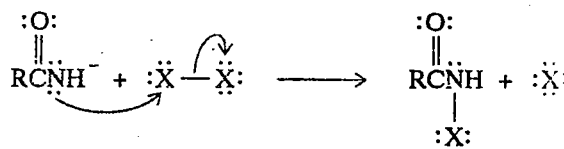


अभिक्रिया निम्नलिखित चरणों में होती है :

चरण 1 : ऐमिडेट निर्माण

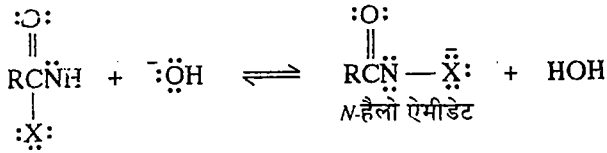


चरण 2 : हैलोजनीकरण

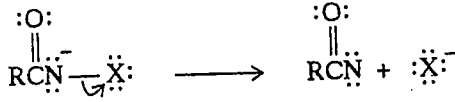


चरण 3 : N-हैलो ऐमीडेट निर्माण

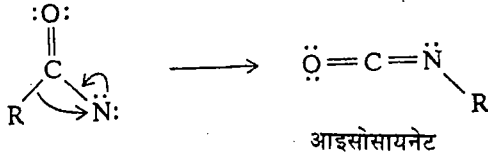
मोनोकार्बोक्सिलिक अम्लों के
अभिलक्षकीय व्युत्पन्न



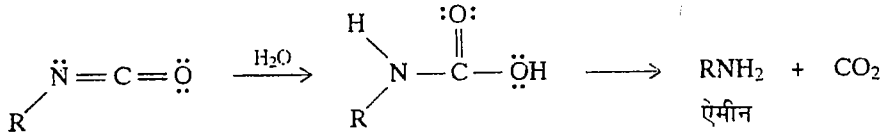
चरण 4 : हैलाइड विलोपन



चरण 5 : पुनर्विन्यास



चरण 6 : कार्बोक्सिलिक अम्ल में जल-अपघटन और अपघटन



ऐमाइडों के रसायन का अध्ययन करने के बाद निम्नलिखित बोध प्रश्न का उत्तर दीजिए।

बोध प्रश्न 5

संक्षेप में बताइए कि आप व्यूटेनोइक अम्ल से प्रोपेनैमीन, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ का संश्लेषण कैसे करेंगे?

.....

.....

17.9 सारांश

इस इकाई में आपने पढ़ा कि,

- कार्बोक्सिलिक अम्लों के अभिलक्षकीय व्युत्पन्न उन यौगिकों को कहते हैं जो कार्बोक्सी समूह के -OH भाग के प्रतिस्थापन द्वारा प्राप्त होते हैं और जिनके जल-अपघटन से कार्बोक्सिलिक अम्ल बनते हैं।

- विभिन्न कार्बोक्सिलिक अम्ल व्युत्पन्नों को उनकी अभिक्रियाशीलता के अनुसार निम्नलिखित क्रम में व्यवस्थित किया जा सकता है :

कार्बोक्सिलिक अम्ल हैलाइड > कार्बोक्सिलिक अम्ल ऐनाहाइड्राइड > एस्टर > ऐमाइड।

- कार्बोक्सिलिक अम्ल व्युत्पन्नों में कार्बोनिल कार्बन की इलेक्ट्रॉनसनेही अभिक्रियाशीलता अच्छे इलेक्ट्रॉनदाता प्रतिस्थापियों के कारण कम हो जाती है। कार्बोक्सिलिक अम्ल व्युत्पन्नों में बढ़ती हुई क्षारकता के निम्नलिखित क्रम का कारण भी यही है।

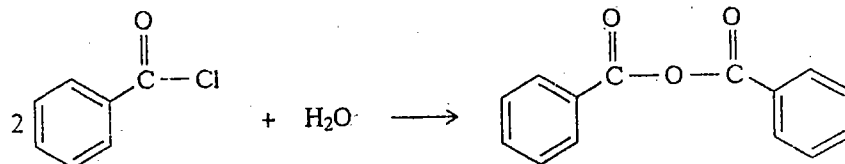
कार्बोक्सिलिक अम्ल हैलाइड < ऐनाहाइड्राइड < एस्टर < ऐमाइड

- कार्बोक्सिलिक अम्ल व्युत्पन्नों में संकलन-विलोपन क्रियाविधि द्वारा नाभिकसनेही प्रतिस्थापन अभिक्रियाएँ होती हैं।

- नाभिकस्नेही संकलन-विलोपन द्वारा एक कार्बोक्सिलिक अम्ल व्युत्पन्न को दूसरे में परिवर्तित किया जा सकता है तथा अधिक अभिक्रियाशील व्युत्पन्न को आसानी से कम अभिक्रियाशील व्युत्पन्न में परिवर्तित किया जा सकता है किन्तु कम अभिक्रियाशील व्युत्पन्न को अधिक अभिक्रियाशील व्युत्पन्न में परिवर्तित करने के लिए विशेष परिस्थितियों और उपयुक्त उत्प्रेरकों की आवश्यकता होती है।
- जल, कार्बोक्सिलिक अम्लों, ऐल्कोहॉलों, ऐमीनों और कार्ब-धात्विक अभिकर्मकों के साथ कार्बोक्सिलिक अम्ल हैलाइडों की नाभिकस्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रियाएँ होती हैं।
- जल, ऐल्कोहॉल और ऐमीनों के साथ कार्बोक्सिलिक अम्ल ऐनहाइड्राइडों की अभिक्रियाएँ कार्बोक्सिलिक अम्ल हैलाइडों के समान होती हैं।
- कार्बोक्सिलिक अम्लों, कार्बोक्सिलिक अम्ल हैलाइडों और कार्बोक्सिलिक अम्ल ऐनहाइड्राइडों की ऐल्कोहॉलों के साथ अभिक्रिया से एस्टर प्राप्त होते हैं।
- एस्ट्रों का अम्लीय और क्षारीय, दोनों परिस्थितियों में जल-अपघटन किया जा सकता है। वे ऐमीनों के साथ अभिक्रिया कर ऐमाइड और ऐल्कोहॉल बनाते हैं। उनके उत्प्रेरकी हाइड्रोजनीकरण से और ग्रीन्यार अभिकर्मकों और LiAlH_4 के साथ अभिक्रिया से ऐल्कोहॉल बनते हैं।
- अमोनिया अथवा ऐमीनों की कार्बोक्सिलिक अम्ल हैलाइडों, ऐनहाइड्राइडों-और एस्ट्रों के साथ अभिक्रिया से ऐमाइड बनाए जा सकते हैं। जल-अपघटन, अपचयन, निर्जलीकरण और हॉफमान पुनर्विन्यास, ऐमाइडों की महत्वपूर्ण अभिक्रियाएँ हैं।

17.10 अंत में कुछ प्रश्न

1. जल के एक मोलीय तुल्यांक को बेन्जीनकार्बोनिल क्लोराइड के दो मोलीय तुल्यांकों में मिलाने से बेन्जीनकार्बोक्सिलिक ऐनहाइड्राइड बनाया जा सकता है, अर्थात्

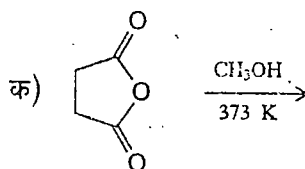


बेन्जीनकार्बोनिल क्लोराइड

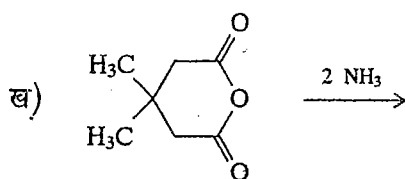
बेन्जीनकार्बोक्सिलिक ऐनहाइड्राइड

स्पष्ट कीजिए कि यह अभिक्रिया कैसे होती है?

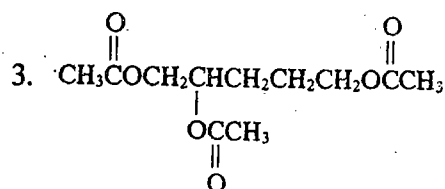
2. निम्नलिखित अभिक्रियाओं के उत्पाद लिखिए।



ब्यूटेनडाइऑइक ऐनहाइड्राइड



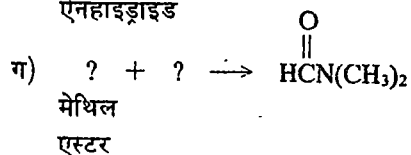
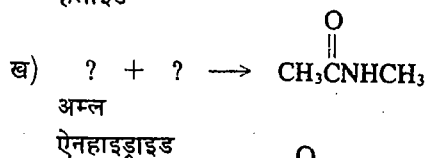
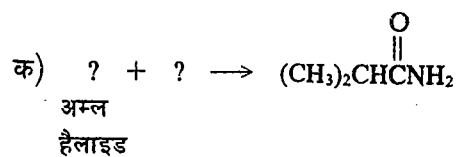
3, 3- डाइमेथिलपेन्टेनडाइऑइक ऐनहाइड्राइड



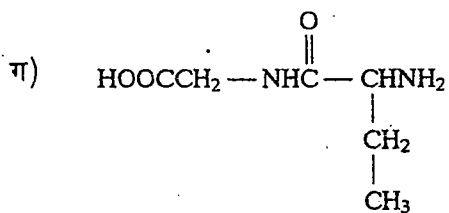
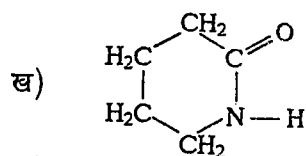
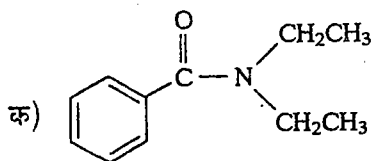
उपर्युक्त यौगिक का अम्लीय माध्यम में जल-अपघटन करने से प्राप्त यौगिक का आण्विक सूत्र $C_3H_{12}O_3$ है। इस यौगिक की संरचना लिखिए। इस अभिक्रिया में बनने वाला अन्य यौगिक कौन-सा है?

मोनोकार्बोक्सिलिक अम्लों के अभिलक्षणीय व्युत्पन्न

4. निम्नलिखित अभिक्रियाओं के लिए उपयुक्त आरंभिक पदार्थों को बताइए।

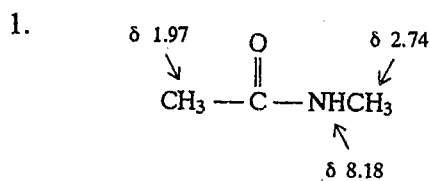


5. निम्नलिखित यौगिकों के जल-अपघटन उत्पाद लिखिए।

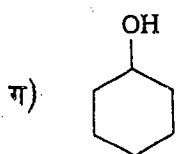
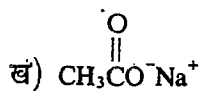


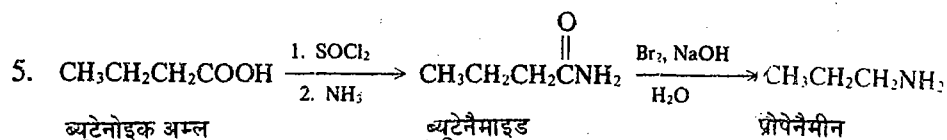
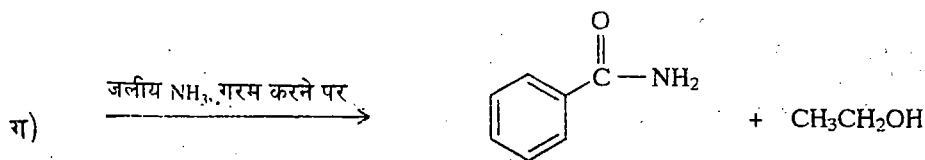
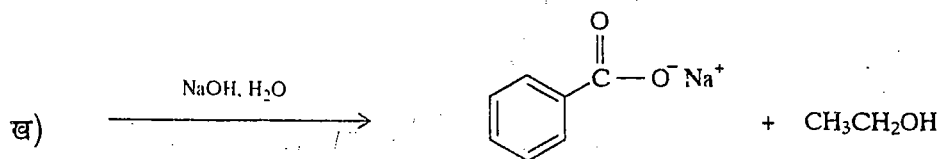
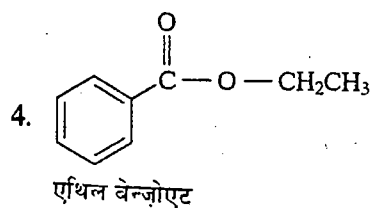
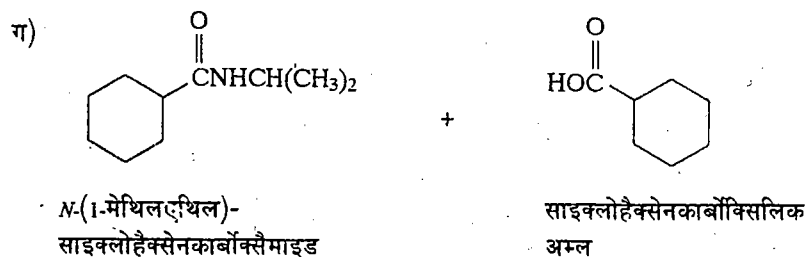
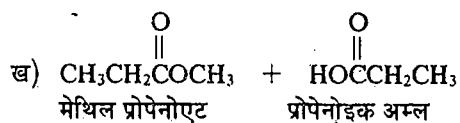
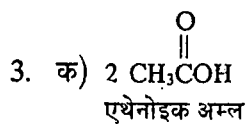
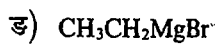
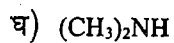
17.11 उत्तर

बोध प्रश्न



2. क) H_2O

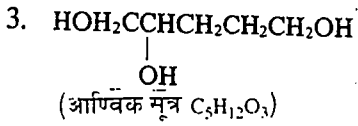
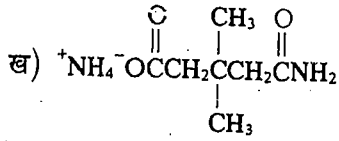
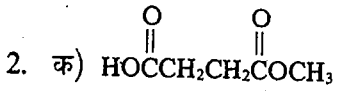




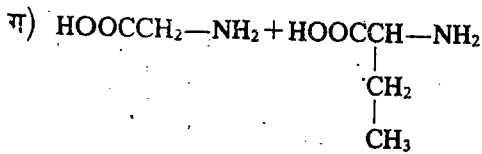
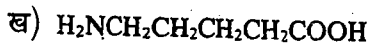
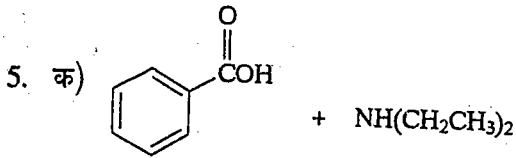
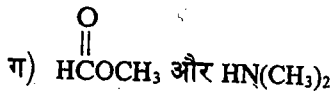
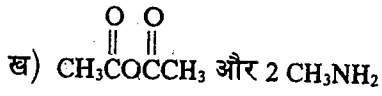
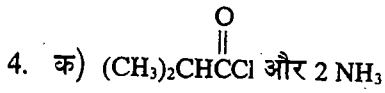
अंत में कुछ प्रश्न

मोनोकार्बोक्सिलिक अम्लों के
अभिलक्षकीय व्युत्पन्न

1. बेन्जीनकार्बोनिल क्लोराइड जल के साथ अभिक्रिया कर बेन्जीनकार्बोक्सिलिक अम्ल बनाता है जो बेन्जीनकार्बोनिल क्लोराइड के दूसरे मोलीय तुल्यांक के साथ अभिक्रिया कर बेन्जीनकार्बोक्सिलिक ऐनहाइड्राइड बनाता है।



दूसरा उत्पाद एथेनोइक अम्ल है।



इकाई 18 नाइट्रो यौगिक

इकाई की रूपरेखा

- 18.1 प्रस्तावना
 - उद्देश्य
- 18.2 नाइट्रो यौगिकों की संरचना और गुणधर्म
- 18.3 नाइट्रो यौगिकों का विरचन
- 18.4 नाइट्रो यौगिकों की अभिक्रियाएँ
- 18.5 नाइट्रो यौगिकों के महत्वपूर्ण उपयोग
- 18.6 सारांश
- 18.7 अंत में कुछ प्रश्न
- 18.8 उत्तर

18.1 प्रस्तावना

इकाई 17 में आपने कार्बोक्सिलिक अम्ल व्युत्पन्नो का अध्ययन किया। इस इकाई में आप नाइट्रोजन युक्त कार्बनिक यौगिकों के एक महत्वपूर्ण वर्ग का अध्ययन करेंगे, जिन्हें **नाइट्रो यौगिक** कहते हैं। आपको याद होगा कि नाइट्रो यौगिकों की नामपद्धति की चर्चा खंड 1 की इकाई 1 के भाग 1.6 में की गई थी। नाइट्रो समूह को अनेक अन्य अभिलक्षकीय समूहों में परिवर्तित किया जा सकता है, इसलिए नाइट्रो समूह, अन्य कार्बनिक यौगिकों के संश्लेषण में उत्तम आरंभिक पदार्थ का काम करता है। पहले हम पढ़ेंगे कि नाइट्रो यौगिकों को कैसे बनाया जा सकता है। उसके बाद आप नाइट्रो यौगिकों की विभिन्न अभिक्रियाओं का अध्ययन करेंगे। अंत में नाइट्रो यौगिकों के उपयोगों की व्याख्या की जाएगी।

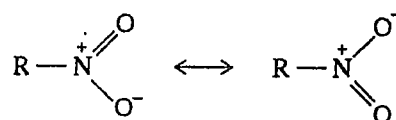
उद्देश्य

इस इकाई के अध्ययन के बाद, आप

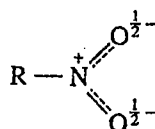
- नाइट्रो यौगिकों के संश्लेषण की रूपरेखा प्रस्तुत कर सकेंगे,
- नाइट्रो ऐल्केनो की अम्लीय प्रकृति की व्याख्या कर सकेंगे,
- विभिन्न अभिक्रिया-परिस्थितियों में नाइट्रो यौगिकों के अपचयन-उत्पादों को लिख सकेंगे, और
- नाइट्रो यौगिकों के उपयोगों को सूचीबद्ध कर सकेंगे।

18.2 नाइट्रो यौगिकों की संरचना और गुणधर्म

नाइट्रो समूह, $-\text{NO}_2$, नाइट्रो यौगिकों का अभिलक्षकीय समूह है। वह दो तुल्य योगदाता संरचनाओं का अनुनाद संकर (resonance hybrid) होता है, जैसाकि नीचे दिखाया गया है।



अतः उसे निम्नलिखित संकर संरचना द्वारा निरूपित किया जा सकता है।



स्मरणीय है कि कार्बोक्सिलेट आयन को भी इसी प्रकार अनुनाद संकर द्वारा निरूपित किया गया था।

संकर संरचना में आप देख सकते हैं कि नाइट्रोजन परमाणु पर धन आवेश है और ऋण आवेश, दो ऑक्सीजन परमाणुओं में बराबर मात्रा में वितरित है। इस प्रकार आवेशों के पृथक्करण के कारण नाइट्रो यौगिकों का द्विध्रुव आघूर्ण मान अधिक होता है जो हाइड्रोकार्बन समूह की प्रकृति के अनुसार 11.67×10^{-30} C m और 13.35×10^{-30} C m के बीच होता है। उनके उच्च क्वथनांकों से भी उनकी ध्रुवीय प्रकृति का संकेत मिलता है।

नाइट्रो यौगिकों के स्पेक्ट्रमी गुणधर्म

$n \rightarrow \pi^*$ संक्रमणों के कारण ऐलिफैटिक नाइट्रो यौगिक अपने पराबैंगनी स्पेक्ट्रमों में 270 nm के समीप अवशोषण प्रदर्शित करते हैं। किन्तु ऐरोमैटिक नाइट्रो यौगिक अपने विस्तृत संयुग्मन (extended conjugation) के कारण अधिक लंबे तरंगदैर्घ्यों, अर्थात् ~ 300 nm पर अवशोषण करते हैं।

नाइट्रो ऐल्केनों के अवरक्त स्पेक्ट्रम लगभग 1375 cm^{-1} और 1550 cm^{-1} पर तीव्र बैंड प्रदर्शित करते हैं जबकि ऐरोमैटिक नाइट्रो यौगिक इन अवशोषणों को कुछ कम आवृत्तियों पर प्रदर्शित करते हैं।

नाइट्रो यौगिक

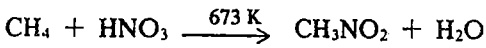
नाइट्रो यौगिक	क्वथनांक (K)
नाइट्रोमेथेन	374
नाइट्रोएथेन	387
2-नाइट्रोप्रोपेन	393
1-नाइट्रोप्रोपेन	404
नाइट्रोबेन्जीन	484

18.3 नाइट्रो यौगिकों का विरचन

नाइट्रो यौगिकों को अनेक विधियों द्वारा बनाया जा सकता है। आइए, अब उनका अध्ययन करें।

1. हाइड्रोकार्बनों के नाइट्रोकरण से

हाइड्रोकार्बनों का नाइट्रोकरण, नाइट्रिक अम्ल द्वारा किया जा सकता है। ऐलिफैटिक हाइड्रोकार्बनों के साथ अभिक्रिया के लिए उच्च ताप की आवश्यकता होती है और यह अभिक्रिया वाष्प प्रावस्था में की जाती है। उदाहरण के लिए,



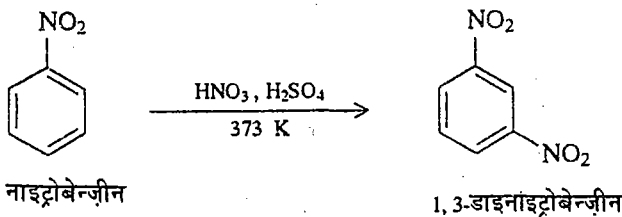
मेथेन

नाइट्रोमेथेन

खंड 2 की इकाई 6 के उपभाग 6.6.2 में आप ऐल्केनों के नाइट्रोकरण के अंतर्गत पढ़ चुके हैं कि उच्च ऐल्केनों के नाइट्रोकरण से नाइट्रोऐल्केनों का मिश्रण प्राप्त होता है जिन्हें प्रभाजी आसवन द्वारा पृथक् किया जाता है।

इसके विपरीत, ऐरोमैटिक यौगिकों का नाइट्रोकरण द्रव प्रावस्था में शीघ्रतापूर्वक होता है और उसे सामान्य ताप पर अथवा भापीय तापक (steam bath) में किया जाता है। खंड 2 की इकाई 9 के उपभाग 9.6.1 में आप बेन्जीन के नाइट्रोकरण के बारे में पढ़ चुके हैं। आपको याद होगा कि ऐरोमैटिक यौगिकों का नाइट्रोकरण एक इलेक्ट्रॉनस्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रिया है जिसमें इलेक्ट्रॉनस्नेही, नाइट्रोनियम आयन, NO_2^+ होता है।

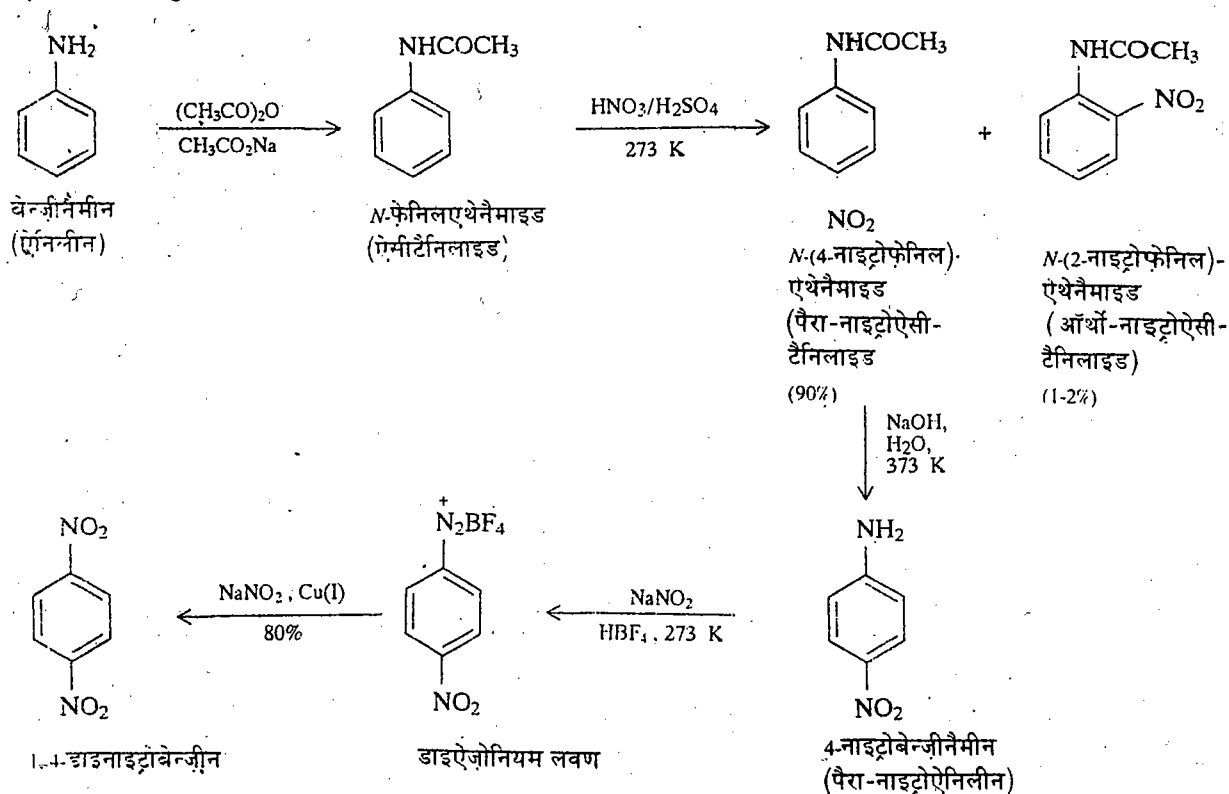
प्रतिस्थापित बेन्जीनों के नाइट्रोकरण उत्पाद, अणु में पहले से विद्यमान प्रतिस्थापी समूहों की प्रकृति पर निर्भर करते हैं। स्वयं नाइट्रो समूह मेटा-निदेशात्मक (meta-directing) होता है इसलिए नाइट्रोबेन्जीन के नाइट्रोकरण से 1, 3- डाइनाइट्रोबेन्जीन मुख्य उत्पाद के रूप में प्राप्त होता है।



बेन्जीनैमीन से आरंभ कर 1, 4-डाइनाइट्रोबेन्जीन को बनाया जा सकता है। ऐमीनो समूह *o*-, *p*-निदेशात्मक होता है इसलिए बेन्जीनैमीन के नाइट्रोकरण और उसके बाद ऐमीनो समूह को नाइट्रो समूह में परिवर्तित करने से आवश्यक यौगिक प्राप्त होना चाहिए। बेन्जीनैमीन, ऑक्सीकरण के प्रति सुराही होता है, इसलिए ऐमीनो समूह को पहले एथेनॉयलीकरण (ऐसिटिलीकरण) द्वारा संरक्षित (protect) कर लिया जाता है। इस अभिक्रिया का क्रम नीचे दिया गया है :

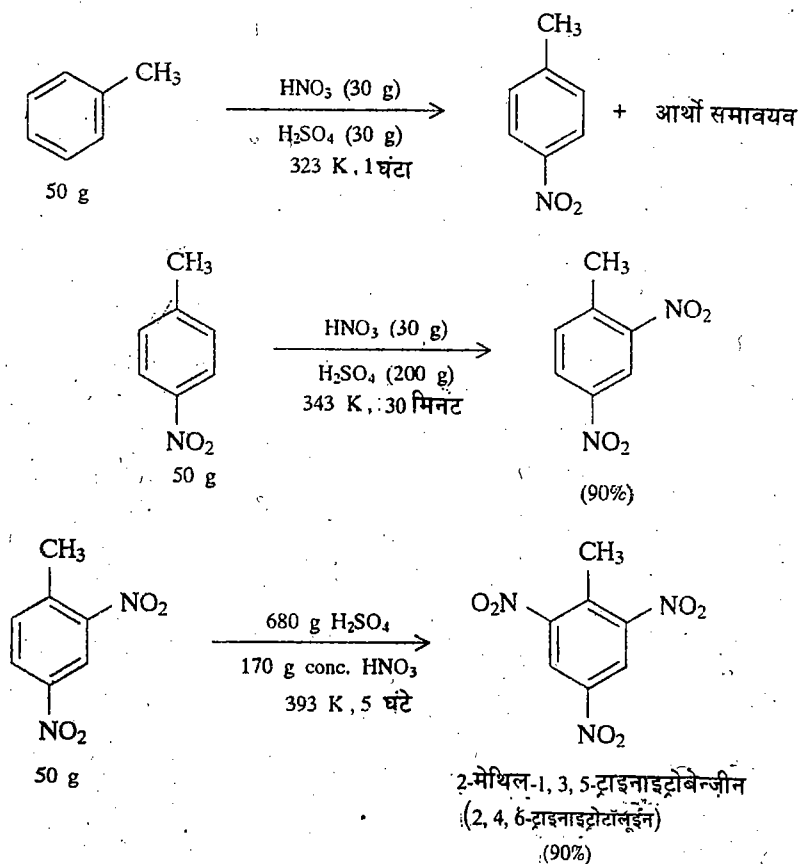
नाइट्रोकरण के साथ ऑक्सीकरण भी होता है।

हाइड्रोकार्बनों के व्युत्पन्न-II



डाइऐज़ोनियम लवणों की विस्तृत चर्चा इकाई 19 में की जाएगी।

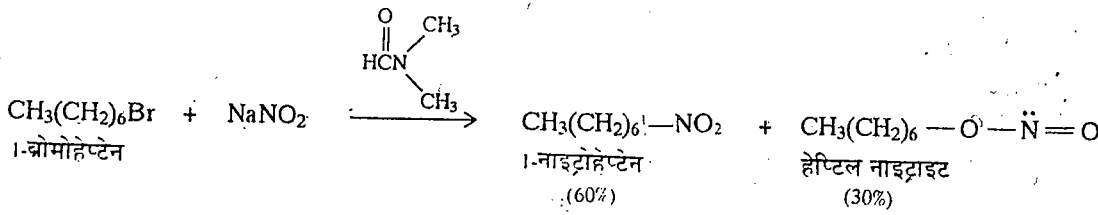
नाइट्रोकरण अभिक्रियाओं से ट्राइनाइट्रो व्युत्पन्न प्राप्त करने के लिए बहुत प्रबल अभिक्रिया परिस्थितियों की आवश्यकता होती है, जैसे आरंभिक नाइट्रो यौगिक को नाइट्रिक अम्ल और सधूम सल्फ्यूरिक अम्ल के साथ बहुत समय तक गरम करना आदि। किन्तु सक्रियक समूहों का उपयोग करने से नाइट्रोकरण में सुविधा रहती है और मेथिलबेन्जीन को आसानी से 2-मेथिल-1, 3, 5-ट्राइनाइट्रोबेन्जीन (2, 4, 6-ट्राइनाइट्रोटॉलूईन), टी.एन.टी., में परिवर्तित किया जा सकता है।



टी.एन.टी. एक महत्वपूर्ण विस्फोटक है। वह प्रघात (shock) के प्रति सुग्राही नहीं है इसलिए उसका उपयोग अधिस्फोटक (detonator) के साथ किया जाता है। टी.एन.टी. को अमोनियम नाइट्रेट के साथ मिलाने पर ऐमाटोल (amatol) विस्फोटक प्राप्त होता है।

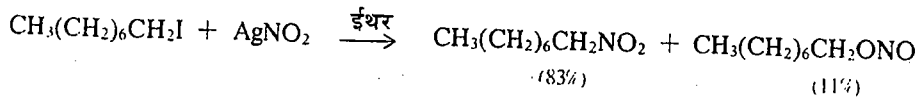
2. नाइट्राइट आयन द्वारा प्रतिस्थापन

कुछ नाइट्रो यौगिकों को बनाने के लिए ऐल्किल हैलाइडों की सोडियम नाइट्राइट के साथ अभिक्रिया की जाती है। इसमें डाइमेथिलमेथेनैमाइड का विलायक के रूप में उपयोग किया जाता है।

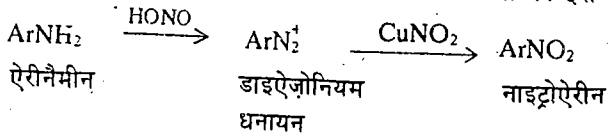


इस अभिक्रिया में कुछ मात्रा में ऐल्किल नाइट्राइट उपोत्पाद के रूप में प्राप्त होता है।

यदि सोडियम नाइट्राइट के स्थान पर सिल्वर नाइट्राइट का उपयोग किया जाए तो नाइट्रोऐल्केन अधिक मात्रा में प्राप्त होते हैं। किन्तु जैसाकि आप जानते हैं सिल्वर नाइट्राइट महंगा होता है इसलिए नाइट्रो यौगिकों के बड़े पैमाने पर उत्पादन के लिए उसका उपयोग मितव्ययी (economical) नहीं होता है।



किन्तु इसी प्रकार ऐरिल हैलाइडों से ऐरिल नाइट्रो यौगिकों अथवा नाइट्रोऐरीनों का संश्लेषण नहीं किया जा सकता है। इसके स्थान पर नाइट्रोऐरीनों को डाइऐज़ोनियम समूह के विस्थापन द्वारा बनाया जा सकता है। इसकी चर्चा इकाई 19 में की जाएगी। ऐरीनेमीनों की अभिक्रिया से डाइऐज़ोनियम लवण प्राप्त किए जाते हैं और फिर डाइऐज़ोनियम लवणों के उपयोग से नाइट्रोऐरीन प्राप्त किए जाते हैं। इन अभिक्रियाओं को इस प्रकार निरूपित कर सकते हैं :

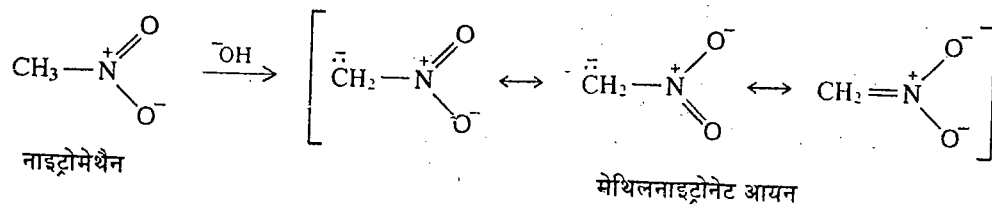


आइए, अब नाइट्रो यौगिकों की अभिक्रियाओं का अध्ययन करें।

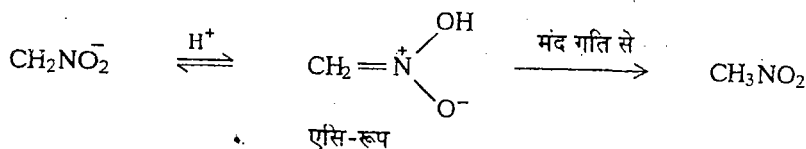
18.4 नाइट्रो यौगिकों की अभिक्रियाएँ

1. दुर्बल अम्लों के रूप में

नाइट्रो समूह युक्त कार्बन परमाणु से आबंधित हाइड्रोजन परमाणु की प्रकृति अम्लीय होती है। इस प्रकार नाइट्रो यौगिक, सोडियम हाइड्रॉक्साइड जैसे क्षारकों में घुल जाते हैं। इस प्रकार प्राप्त ऋणायन अनुनाद-स्थायीकृत होता है, जैसाकि नीचे दिखाया गया है :



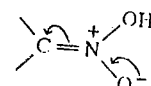
अम्लीकरण पर, ऋणायन से नाइट्रोमेथेन का अम्लीय समावयव प्राप्त होता है जिसे एसि-रूप (aci form) कहते हैं। यह एसि-रूप धीरे-धीरे अधिक स्थायी नाइट्रो रूप में परिवर्तित हो जाता है।



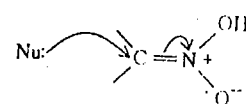
नाइट्रोऐल्केन	pK _a
नाइट्रोमेथेन	10.2
नाइट्रोएथेन	8.5
नाइट्रोप्रोपेन	7.8

एसि-रूप, नाभिकस्नेही और इलेक्ट्रॉनस्नेही दोनों की भांति व्यवहार कर सकता है :

नाभिकस्नेही की भांति

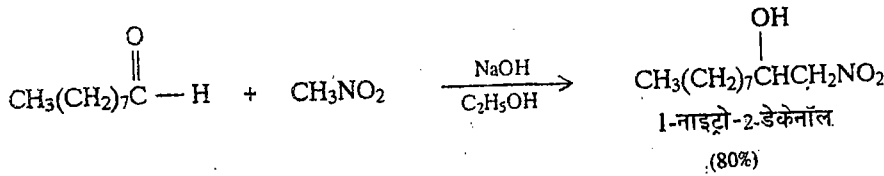
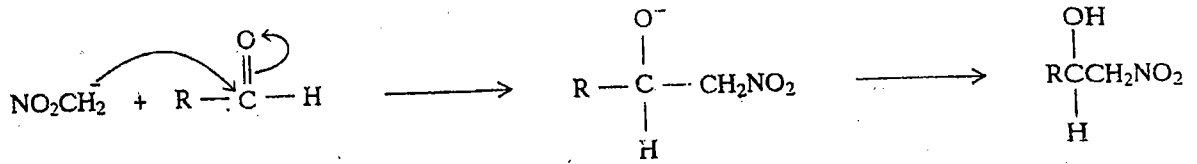


इलेक्ट्रॉनस्नेही की भांति

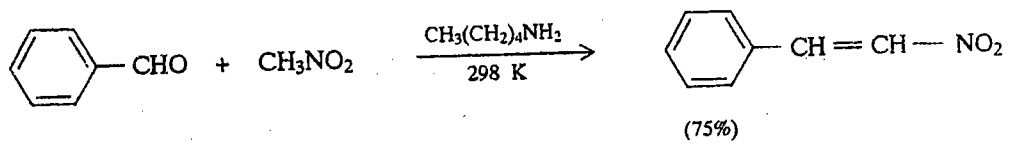


2. हेनरी अभिक्रिया

ऊपर बताई गई विधि द्वारा नाइट्रोएल्केनों से प्राप्त ऋणायनों की कार्बोनिल यौगिकों के साथ नाभिकस्नेही अभिक्रियाएँ होती हैं। ये लगभग उसी प्रकार होती हैं जिस प्रकार ऐल्डोल संकलन अभिक्रियाएँ होती हैं।

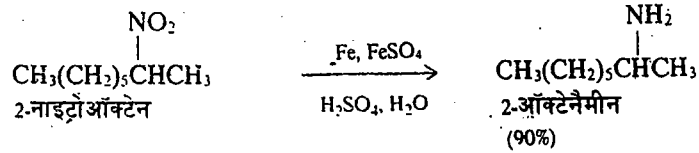


ऐरोमैटिक ऐल्डिहाइडों में प्राप्त उत्पाद का निर्जलीकरण होता है, जैसाकि नीचे दिखाया गया है :



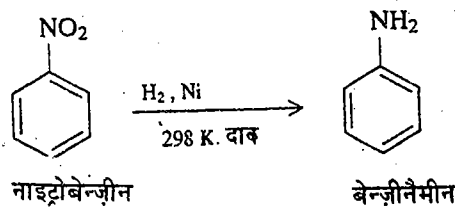
3. अपचयन

नाइट्रो यौगिकों को विभिन्न प्रकार के अपचायकों द्वारा अपचित किया जा सकता है। नाइट्रोएल्केनों को ऐल्केनैमीनों में इस प्रकार परिवर्तित किया जा सकता है :

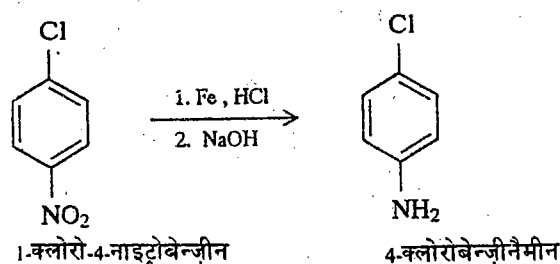


ऐरोमैटिक नाइट्रो यौगिकों का अपचयन-उत्पाद प्रयुक्त अभिक्रिया-परिस्थितियों पर निर्भर करता है। उत्प्रेरकी अपचयन और अम्लीय माध्यम में अपचयन से ऐरोमैटिक ऐमीन प्राप्त होते हैं।

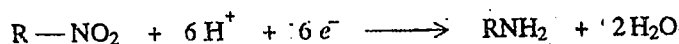
उत्प्रेरकी हाइड्रोजनीकरण के लिए प्लैटिनम, पैलेडियम अथवा निकैल का उत्प्रेरक के रूप में उपयोग किया जाता है।



अम्लीय माध्यम में अपचयन के लिए धातु और अम्ल का उपयोग किया जाता है। सामान्यतया लोहा अथवा जस्ता और हाइड्रोक्लोरिक अम्ल का प्रयोग किया जाता है।

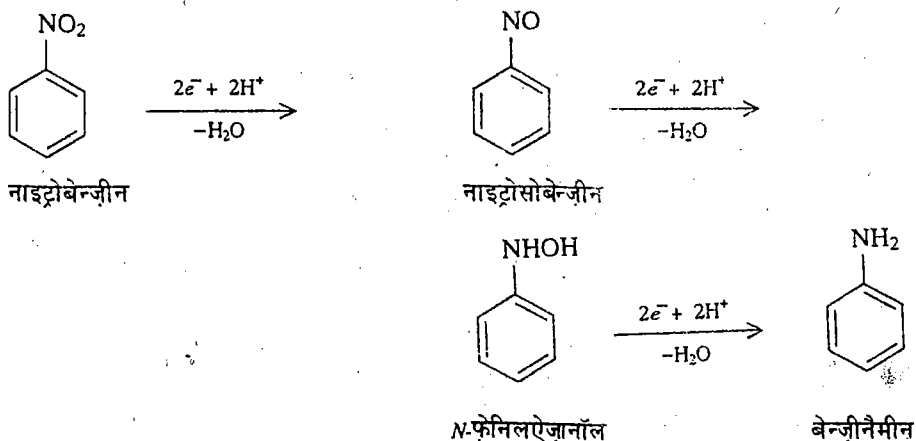
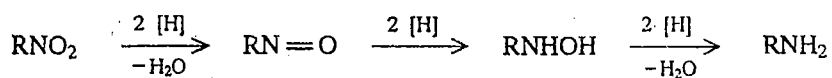


नाइट्रो यौगिक का ऐमीन में अपचयन करने के लिए अपचायक के 6 तुल्यांकों की आवश्यकता होती है, अर्थात्

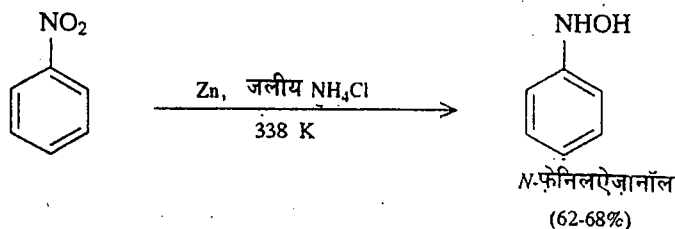


वास्तव में अपचयन दो इलेक्ट्रॉन चरणों के क्रम में होता है जिसमें क्रमशः नाइट्रोसो यौगिक (R - N = O) और *N*-प्रतिस्थापित ऐज़ानॉल (RNHOH) मध्यवर्ती होते हैं।

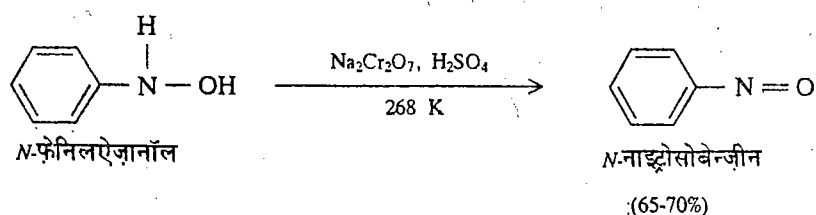
नाइट्रो यौगिक



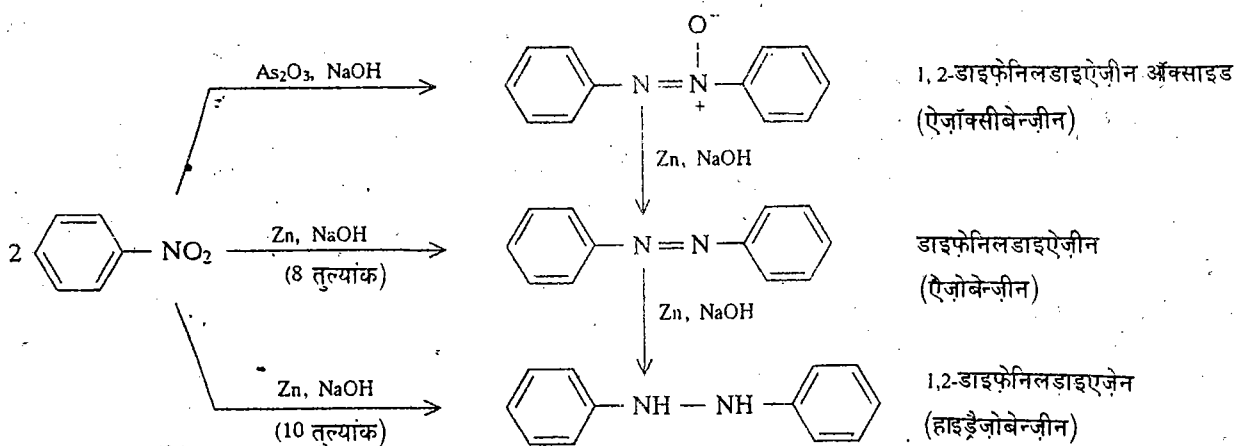
जस्ता और अमोनियम क्लोराइड का उपयोग कर अपचयन को उदासीन परिस्थितियों में करने से अपचयन को *N*-प्रतिस्थापित ऐज़ानॉल चरण पर रोका जा सकता है।



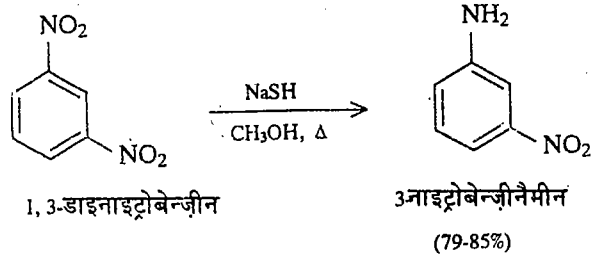
ऊपर प्राप्त *N*-फेनिलऐज़ानॉल को नाइट्रोसोबेन्ज़ीन में ऑक्सीकृत किया जा सकता है।



क्षारीय माध्यम में नाइट्रो यौगिकों के अपचयन से द्विकेंद्रीय (binuclear) यौगिक प्राप्त होते हैं। नीचे क्षारीय माध्यम में नाइट्रोबेन्ज़ीन के अपचयन-उत्पाद दिए गए हैं।



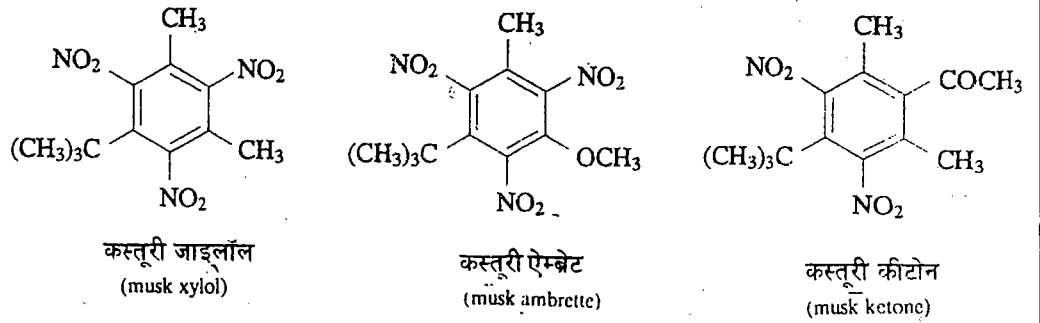
नाइट्रो समूह का वरणात्मक अपचयन भी किया जा सकता है, जैसाकि नीचे दिखाया गया है :



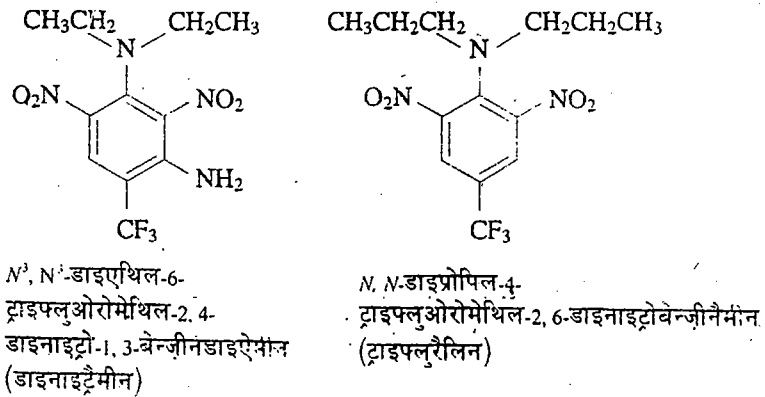
18.5 नाइट्रो यौगिकों के महत्वपूर्ण उपयोग

आपने पढ़ा कि नाइट्रो यौगिकों की सांश्लेषिक उपयोगिता के अतिरिक्त उनका उपयोग विस्फोटकों को बनाने में किया जाता है।

अनेक पॉलिनाइट्रो यौगिकों की कस्तूरी (musk) के समान गंध होती है। इसलिए उनका उपयोग सुगंधशालाओं (perfumery) में किया जाता है। कुछ ऐसे उदाहरण नीचे दिए गए हैं :



नाइट्रो यौगिकों का शाकनाशी (herbicides) के रूप में भी उपयोग होता है। कपास, सोयाबीन और मूंगफली की फसलों के लिए खरपतवारनाशी (weedicide) के रूप में प्रयुक्त कुछ नाइट्रो यौगिक नीचे दिए गए हैं :



18.6 सारांश

इस इकाई में आपने पढ़ा कि :

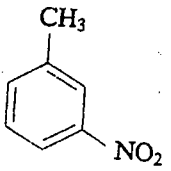
- नाइट्रोएल्केनों को बनाने के लिए प्रबल परिस्थितियों की आवश्यकता होती है जबकि ऐरोमैटिक नाइट्रो यौगिकों को बनाना आसान होता है।
- प्राथमिक और द्वितीयक नाइट्रो यौगिक दुर्बल अम्लों की भांति व्यवहार करते हैं। वे नाइट्रो-एसिनाइट्रो चलावयवता (tautomerism) प्रदर्शित करते हैं।
- क्षारीय माध्यम में नाइट्रो यौगिकों की कार्बोनिल यौगिकों के साथ अभिक्रिया से ऐल्डोल प्रकार के उत्पाद प्राप्त होते हैं।

- नाइट्रोऐल्केनों के अपचयन से ऐल्केनैमीन प्राप्त होता है।
- ऐरोमैटिक नाइट्रो यौगिकों के उत्प्रेरकी अपचयन से और अम्लीय परिस्थितियों में अपचयन से ऐमीन प्राप्त होते हैं जबकि उदासीन माध्यम में अपचयन से उत्पाद के रूप में *N*-प्रतिस्थापित ऐज़ानॉल प्राप्त होता है। क्षारीय माध्यम में अपचयन से भिन्न द्विकेन्द्रीय अपचयन उत्पाद प्राप्त होते हैं, जो प्रयुक्त अपचायक की प्रकृति पर निर्भर करते हैं।

18.7 अंत में कुछ प्रश्न

1. 3-नाइट्रोपेन्टेन की निम्नलिखित अभिकर्मकों के साथ होने वाली अभिक्रियाओं के समीकरण लिखिए :

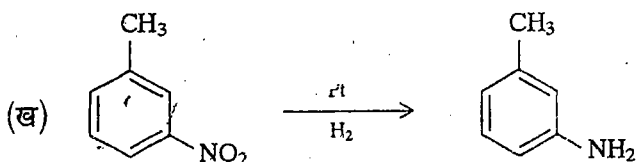
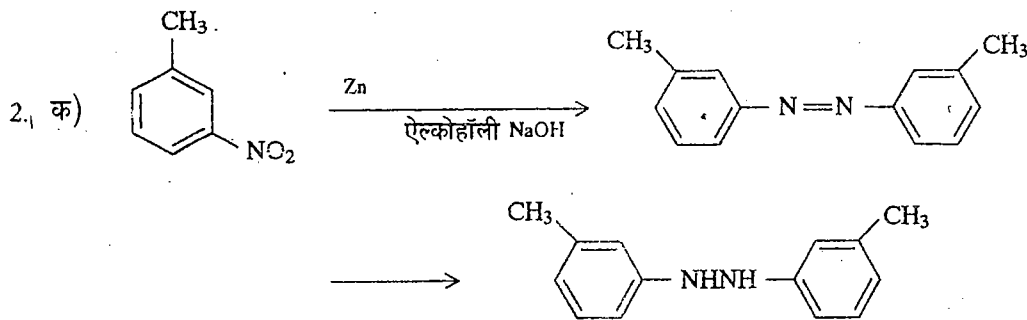
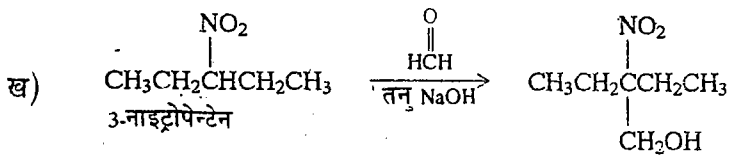
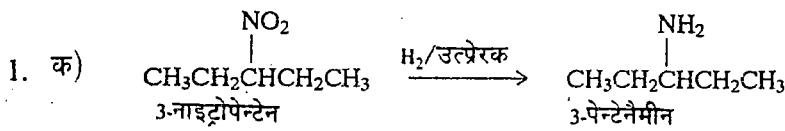
- क) H_2 /उत्प्रेरक
ख) तनु $NaOH$, $HCHO$

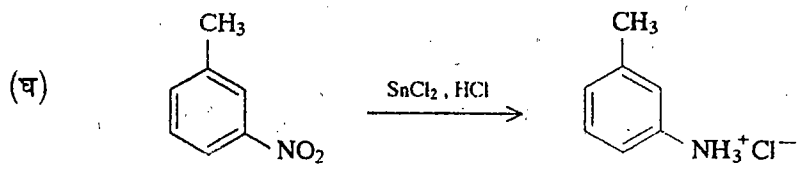
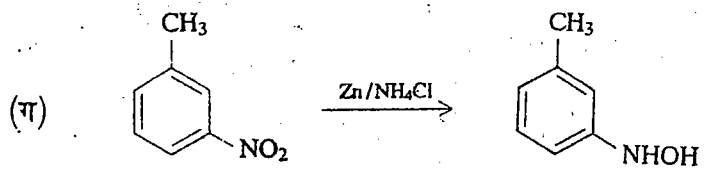
2.  के निम्नलिखित के साथ अपचयन से प्राप्त प्रमुख उत्पाद लिखिए।

- क) Zn /ऐल्कोहॉली $NaOH$
ख) Pt/H_2
ग) Zn /जलीय NH_4Cl
घ) $SnCl_2/HCl$

18.8 उत्तर

अंत में कुछ प्रश्न





इकाई 19 ऐमीनो यौगिक और डाइएज़ोनियम लवण

इकाई की रूपरेखा

- 19.1 प्रस्तावना
 - उद्देश्य
- 19.2 ऐमीनों की प्राकृतिक उपस्थिति और नामपद्धति
- 19.3 ऐमीनों की संरचना
- 19.4 ऐमीनों के भौतिक गुणधर्म
- 19.5 ऐमीनों के स्पेक्ट्रमी लक्षण
- 19.6 ऐमीनों का विरचन
- 19.7 ऐमीनों की अभिक्रियाएँ
- 19.8 डाइएज़ोनियम लवणों की अभिक्रियाएँ
- 19.9 ऐमीनों के उपयोग
- 19.10 ऐमीनों की प्रयोगशाला में पहचान
- 19.11 सारांश
- 19.12 अंत में कुछ प्रश्न
- 19.13 उत्तर

19.1 प्रस्तावना

ऐमीन, नाइट्रोजन युक्त कार्बनिक यौगिकों के सबसे बड़े वर्गों में से एक वर्ग है। आप जानते हैं कि ऐमीन वे यौगिक होते हैं जिनमें नाइट्रोजन के साथ एक अथवा अधिक ऐल्किल या ऐरिल समूह संलग्न रहते हैं। आप इकाई 18 में पढ़ चुके हैं कि नाइट्रो यौगिकों को ऐमीनों में अपचित किया जा सकता है। इस इकाई में आप ऐमीनों को बनाने की अन्य विधियों के बारे में पढ़ेंगे। नाइट्रोजन परमाणु में अनाबंधी इलेक्ट्रॉन युग्म होने के कारण ऐमीन महत्वपूर्ण कार्बनिक क्षारक होते हैं। वे नाभिकस्नेहियों की भांति व्यवहार करते हैं जैसाकि आपने कार्बोक्सिलिक अम्ल व्युत्पन्नो के साथ उनकी अभिक्रियाओं में पढ़ा था। वे नाइट्रस अम्ल के साथ अभिक्रिया करते हैं जो स्वभाव में इलेक्ट्रॉनस्नेही होता है। प्राथमिक ऐरोमैटिक ऐमीन और नाइट्रस अम्ल की अभिक्रिया से डाइएज़ोनियम लवण प्राप्त होते हैं जिनसे अनेक प्रकार के कार्बनिक यौगिक बनाए जा सकते हैं। इस इकाई में डाइएज़ोनियम लवणों की अभिक्रियाओं की भी चर्चा की जाएगी। अंत में आप ऐमीनों के उपयोग तथा उनकी पहचान के लिए प्रयोगशाला में प्रयुक्त विधियों के बारे में पढ़ेंगे।

उद्देश्य

इस इकाई के अध्ययन के बाद, आप

- ऐमीनों का प्राथमिक, द्वितीयक और तृतीयक ऐमीनों में वर्गीकरण कर सकेंगे,
- ऐमीनों के आई.यू.पी.ए.सी. नाम बता सकेंगे,
- ऐमीनों के भौतिक गुणधर्मों का उनकी संरचनाओं के साथ संबंध स्थापित कर सकेंगे,
- विभिन्न विधियों द्वारा ऐमीनों के संश्लेषण की रूपरेखा प्रस्तुत कर सकेंगे,
- ऐमीनों की अभिक्रियाओं का वर्णन कर सकेंगे,
- डाइएज़ोनियम लवणों के सांश्लेषिक उपयोगों की व्याख्या कर सकेंगे,
- कुछ महत्वपूर्ण ऐमीनों और उनके उपयोगों की सूची बना सकेंगे, और
- प्रयोगशाला में ऐमीनों के पहचान की विधियाँ बता सकेंगे।

19.2 ऐमीनों की प्राकृतिक उपस्थिति और नामपद्धति

ऐमीन प्रकृति में व्यापक रूप से पाए जाते हैं। वनस्पति से प्राप्त ऐमीनों के बहुत बड़े वर्ग को ऐल्केलॉइड (alkaloid) कहते हैं। खंड 1 की इकाई 3 में आपने स्ट्रिकनीन और ब्रूसीन का अध्ययन ऐनैन्टोमोरफों के विभेदन के संबंध में किया था। ये दोनों ऐल्केलॉइड हैं। कुछ ऐल्केलॉइडों के औषधीय गुणधर्म होते हैं जबकि अन्य विषैले होते हैं। औषधीय ऐल्केलॉइडों में क्विनिन (quinine) शामिल है जो मलेरियारोधी (antimalarial) और प्रांतिसूक्ष्मजीवी (antimicrobial) है। अन्य

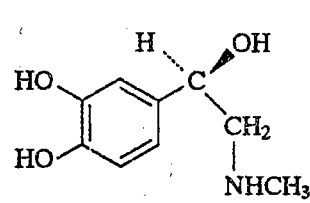
ऐल्केलॉइड शब्द का प्रयोग एफ.डब्ल्यू.ए. सर्तनर (F.W.A. Serturmer) ने किया। उन्होंने सन् 1816 में मोर्फीन की व्याख्या क्षारीय और क्षार-सदृश के रूप में की।

नाइट्रोजन यौगिकों के व्युत्पन्न-II

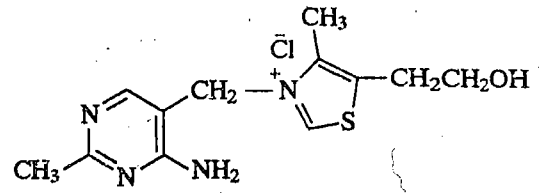
ऐल्केलॉइडों की इकाई 20 में भी चर्चा की जाएगी।

उदाहरण कैफीन (Caffeine) और ऐट्रोपीन (atropine) हैं जिनका उपयोग उद्दीपक (stimulant) के रूप में किया जाता है।

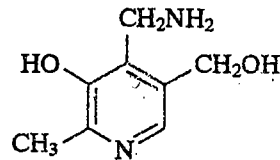
प्राणियों में पाए जाने वाले ऐल्केलॉइडों में अनेक अनिवार्य (essential) विटामिन और हार्मोन शामिल हैं। इनके कुछ उदाहरण नीचे दिए गए हैं।



ऐड्रिनलीन
(अधिवृक्क ग्रंथियों द्वारा स्रावित हार्मोन)

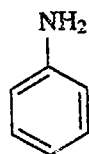
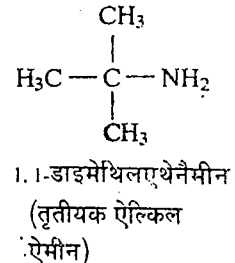
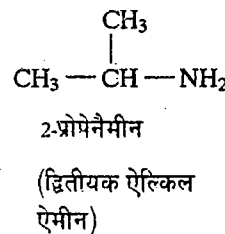
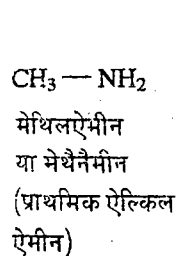


विटामिन B₁
(थायमीन क्लोराइड)

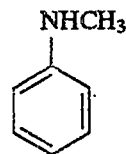


पिरिडॉक्सैमीन
(B₆ विटामिन समुदाय का एक विटामिन)

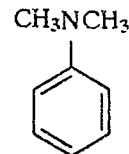
खंड 1 की इकाई 1 से आपको याद होगा कि ऐमीनों को प्राथमिक, द्वितीयक और तृतीयक ऐमीनों में वर्गीकृत किया जा सकता है जो नाइट्रोजन परमाणु से संलग्न ऐल्किल अथवा ऐरिल समूहों की संख्या पर निर्भर करता है। यदि नाइट्रोजन परमाणु से संलग्न प्रतिस्थापी ऐल्किल समूह हों तो ऐमीन को ऐल्किल ऐमीन कहते हैं। किन्तु जिन ऐमीनों में नाइट्रोजन परमाणु से संलग्न प्रतिस्थापियों में कम से कम एक प्रतिस्थापी ऐरिल समूह हो तो उन्हें ऐरिल ऐमीन कहते हैं।



बेन्जीनैमीन
(ऐनिलीन)
(प्राथमिक ऐरिल
ऐमीन)



N-मेथिलबेन्जीनैमीन
(N-मेथिलऐनिलीन)
(द्वितीयक ऐरिल
ऐमीन)



N, N-डाइमेथिल बेन्जीनैमीन
(N, N-डाइमेथिलऐनिलीन)
(तृतीयक ऐरिल
ऐमीन)

ऐल्किल और ऐरिल ऐमीनों की नामपद्धति की चर्चा खंड 1 की इकाई 1 के भाग 1.6 में की गई थी जबकि विषमचक्रीय नाइट्रोजन यौगिकों की नामपद्धति की चर्चा खंड 2 की इकाई 10 के भाग 10.2 में की गई थी।

अब नाम निम्नलिखित बोध प्रश्न का उत्तर देकर ऐमीनों की नामपद्धति से संबंधित अपनी जानकारी की जांच कर सकते हैं।

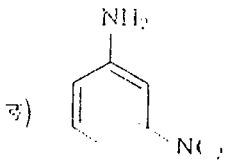
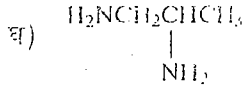
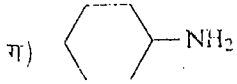
बोध प्रश्न 1

निम्नलिखित ऐमीनों के क्रमबद्ध नाम (systematic name) लिखिए।

क) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$

ख) $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{N}$

एमीनों यांत्रिक और
आइसोमरिज्म लक्षण



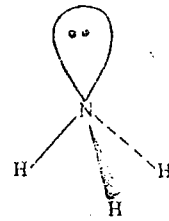
यदि आप ऐमीनों के सही नाम नहीं लिख सके हों तो नामपद्धति के बारे में अपने ज्ञान को ताज़ा करने के लिए खंड 1 की इकाई 1 के भाग 1.6 को फिर से पढ़िए।

19.3 ऐमीनों की संरचना

आपको अपने पिछले अध्ययन से याद होगा कि अमोनिया का पिरैमिडी आकार होता है। अमोनिया का HNH कोण 107.3° होता है जो लगभग चतुष्फलक के कोण के बराबर ही होता है।

इस प्रकार, अमोनिया में संकरण sp^3 माना जा सकता है।

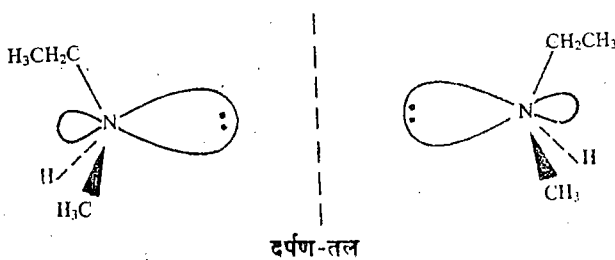
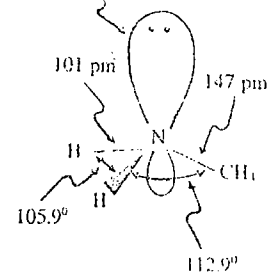
ऐमीनों की संरचना, अमोनिया की संरचना के समान ही होती है। ऐलिफैटिक ऐमीनों का पिरैमिडी आकार होता है अथवा यदि एकाकी इलेक्ट्रॉन-युग्म को एक समूह मान लिया जाए तो उनका लगभग चतुष्फलकीय आकार होगा। चतुष्फलक के तीन शीर्षों पर तीन प्रतिस्थापी समूह होते हैं और चौथे पर एकाकी इलेक्ट्रॉन-युग्म होता है। यदि तीन प्रतिस्थापी भिन्न हों तो नाइट्रोजन, किरैल होता है। इससे ऐनैन्टिओमरों के पाए जाने की संभावना होती है। *N*-मेथिलएथेनैमीन व ऐनैन्टिओमर चित्र 19.1 में दिखाए गए हैं।



अमोनिया

मेथेनैमीन (मेथिलऐमीन) की
लगभग चतुष्फलकीय संरचना

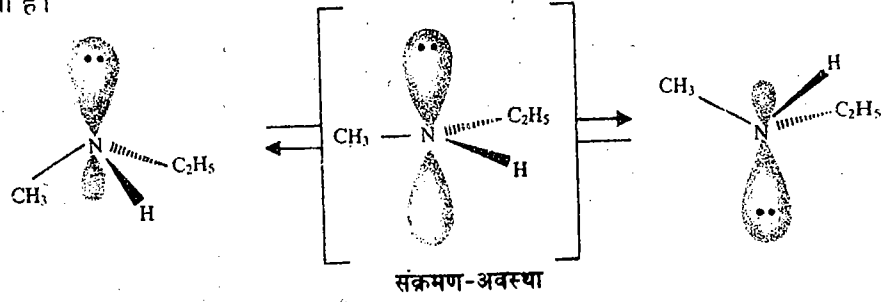
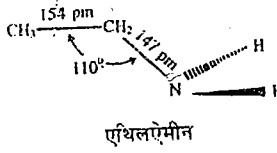
एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म



चित्र 19.1 : *N*-मेथिलएथेनैमीन के ऐनैन्टिओमर।

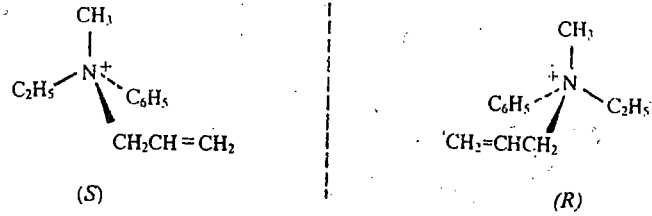
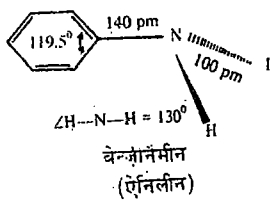
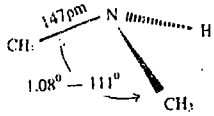
किन्तु त्रिविम विन्यासी कारकों की अनुपस्थिति में ऐमीनों का नाइट्रोजन पर द्रुत प्रतिलोमन (rapid inversion) होता है। इस प्रतिलोमन में एक समतलीय संक्रमण अवस्था के द्वारा ऐमीनों के

एनैन्टिओमर प्राप्त होते हैं, देखिए चित्र 19.2। इसलिए, एनैन्टिओमरों को पृथक करना संभव नहीं होता है।

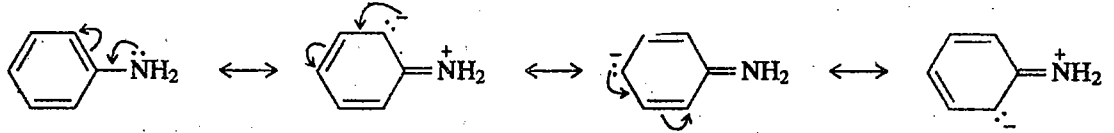


चित्र 19.2 : नाइट्रोजन पर प्रतिलोमन से *N*-मेथिलएथेनैमीन के एनैन्टिओमर अंतरा रूपांतरित हो जाते हैं।

इस प्रकार का प्रतिलोमन चतुष्क अमोनियम यौगिकों में संभव नहीं है इसलिए उन्हें एनैन्टिओमरों में पृथक किया जा सकता है। चतुष्क अमोनियम आयन के एनैन्टिओमर नीचे दिए गए हैं :



ऐरिल ऐमीनों के HNH और HNC कोण बड़े होते हैं जा इस बात का संकेत करता है कि ऐल्किल ऐमीनों की अपेक्षा ऐरिल ऐमीनों में नाइट्रोजन अधिक समतलीय होता है। ऐरिल ऐमीनों में इलेक्ट्रॉनों का एकाकी-युग्म, ऐरोमैटिक वलय के इलेक्ट्रॉनों के साथ विस्थानीकृत हो जाता है। इस प्रकार प्राप्त बेन्जीनैमीन की अनुनाद संरचनाएं नीचे दी गई हैं।



C-N आबंध के द्वि-आबंध लक्षणों को आप इनमें से कुछ अनुनाद-संरचनाओं में देख सकते हैं। इस प्रकार ऐलिफैटिक ऐमीनों के C-N आबंध (147 pm) की अपेक्षा बेन्जीनैमीन का C-N आबंध (140 pm) छोटा होता है।


आइए, अब ऐमीनों के भौतिक गुणधर्मों का अध्ययन करें और उनका ऐमीनों की संरचना के साथ संबंध स्थापित करने का प्रयत्न करें।

19.4 ऐमीनों के भौतिक गुणधर्म

कुछ ऐमीनों के भौतिक स्थिरांक सारणी 19.1 में दिए गए हैं।

सारणी 19.1 : ऐमीनों के भौतिक स्थिरांक

ऐमीन	आण्विक भार	गलनांक/K	क्वथनांक/K
प्राथमिक ऐमीन			
CH ₃ NH ₂	31	179	277
CH ₃ CH ₂ NH ₂	45	192	290
CH ₃ CH ₂ CH ₂ NH ₂	59	190	321
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ NH ₂	73	224	351
(CH ₃) ₂ CHCH ₂ NH ₂	73	188	341
(CH ₃) ₃ CNH ₂	73	206	318
ऐनिलीन, C ₆ H ₅ NH ₂	93	267	467
<i>o</i> -नाइट्रोऐनिलीन	138	345	557
<i>m</i> -नाइट्रोऐनिलीन	138	387	579
<i>p</i> -नाइट्रोऐनिलीन	138	421	605

द्वितीयक ऐमीन (CH ₃) ₂ NH	45	181	280
(CH ₃ CH ₂) ₂ NH	73	223	329
	70	275	336
N-मेथिलऐनिलीन	106	216	469
N-एथिलऐनिलीन	120	210	478
डाइफेनिलऐमीन	169	327	575
तृतीयक ऐमीन			
ट्राइमेथिल ऐमीन, (CH ₃) ₃ N	59	156	276
ट्राइएथिल ऐमीन, (C ₂ H ₅) ₃ N	101	159	363
N, N-डाइमेथिलऐनिलीन	121	276	467
ट्राइफेनिलऐमीन	245	400	638

सारणी 19.1 में दिए गए ऐमीनों के भौतिक स्थिरांकों से व्यक्त होता है कि अधिकांश ऐमीन द्रव होते हैं। साधारणतया ऐमीनों की मछलियों के समान अरुचिकर गंध होती है।

सारणी 19.1 में दिए गए ऐमीनों के भौतिक स्थिरांकों से आप स्पष्ट रूप से कुछ प्रवृत्तियों को देख सकते हैं जिनका अध्ययन आपने खंड 1 की इकाई 4 में किया।

प्राथमिक और द्वितीयक ऐमीन अंतराणुक हाइड्रोजन आबंधन में भाग ले सकते हैं।

O—H...O हाइड्रोजन आबंधों की अपेक्षा N—H...N हाइड्रोजन आबंध दुर्बल होते हैं क्योंकि नाइट्रोजन, ऑक्सीजन से कम विद्युत्-ऋणात्मक होता है। इस प्रकार, प्राथमिक ऐमीनों के क्वथनांक, समान आणविक भार के ऐल्कोहॉलों और ऐल्केनों के बीच होते हैं। हाइड्रोजन आबंधन ऐमीनों की जल-विलेयता को निर्धारित करने वाला एक कारण भी है।

बोध प्रश्न 2

2-नाइट्रोबेन्ज़ीनैमीन (o-नाइट्रोऐनिलीन) के गलनांक और क्वथनांक उसके 3-नाइट्रो (मेटा-) अथवा 4-नाइट्रो (पैरा-) समावयवों से कम होते हैं। क्यों?

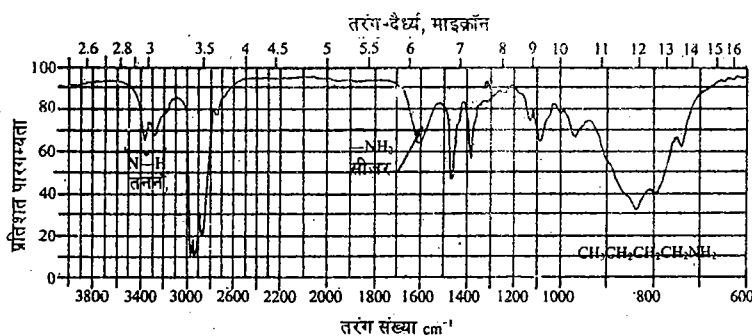
19.5 ऐमीनों के स्पेक्ट्रमी लक्षण

पराबैंगनी स्पेक्ट्रम

संतृप्त ऐमीनों में $n \rightarrow \sigma^*$ संक्रमणों के कारण अवशोषण, लघु तरंग-दैर्घ्यों (~ 200 nm) पर होते हैं इसलिए पहचान करने के लिए उनका विशेष उपयोग नहीं होता है।

अवरक्त स्पेक्ट्रम

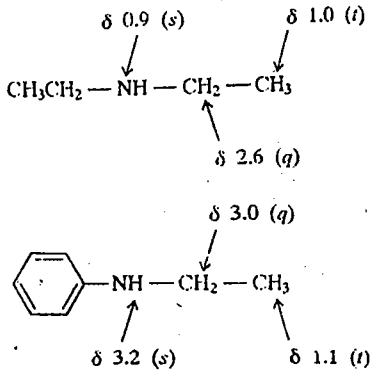
प्राथमिक और द्वितीयक ऐमीनों के अवरक्त स्पेक्ट्रम N—H तनन अवशोषण के कारण 3300 से 3500 cm^{-1} के बीच के क्षेत्र में अभिलक्षणिक चौड़ा बैंड प्रदर्शित करते हैं, देखिए चित्र 19.3। इस क्षेत्र में प्राथमिक ऐमीन दो बैंड प्रदर्शित करते हैं जबकि द्वितीयक ऐमीन केवल एक बैंड प्रदर्शित करते हैं। प्राथमिक ऐमीनों का बंकन अवशोषण 1600 cm^{-1} समीप दिखाई देता है।



चित्र 19.3 : ब्यूटेनैमीन का अवरक्त स्पेक्ट्रम।

एन.एम. आर. स्पेक्ट्रम

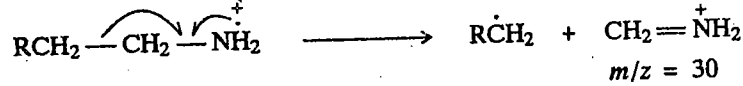
ऐल्किल ऐमीनों के H — C — N प्रोटॉन, δ 2.5 — 3.0 ppm के परास में अवशोषण करते हैं। ऐरोमैटिक ऐमीनों में अवशोषण निम्न चुंबकीय क्षेत्र की ओर अर्थात् $\delta = 3$ ppm के समीप होता है। ऐल्कोहॉलों में O — H प्रोटॉन की भाँति, N — H प्रोटॉन की रासायनिक सूति, ऐमीन की सांद्रता पर तथा विलायक, ताप आदि अन्य कारकों पर निर्भर करती है। N — H प्रोटॉन का रासायनिक विनिमय भी होता है जैसाकि ऐल्कोहॉलों के O — H प्रोटॉनों में होता है।



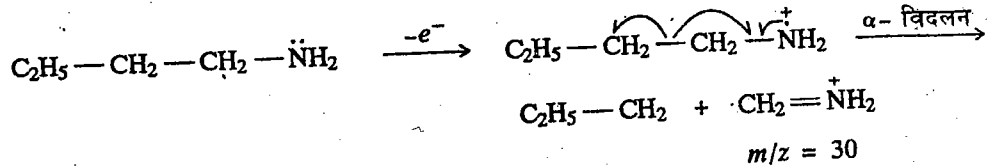
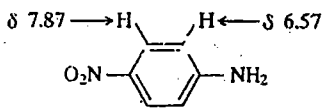
ऐरोमैटिक वलय में ऐमीनो नाइट्रोजन की मेटा-स्थिति में उपस्थित प्रोटॉनों की अपेक्षा ऑर्थो-और पैरा-स्थितियों में उपस्थित प्रोटॉनों का अवशोषण उच्च चुंबकीय क्षेत्र की ओर विस्थापित हो जाता है जिससे प्रकट होता है कि ऑर्थो-और पैरा-स्थितियों में इलेक्ट्रॉन-घनत्व बढ़ जाता है।

द्रव्यमान स्पेक्ट्रम

ऐल्किल ऐमीनों के द्रव्यमान स्पेक्ट्रम में, M^+ आयन से निम्नलिखित खंडन (fragmentation) के कारण $m/z = 30$ पर शिखर प्रदर्शित होता है।



उदाहरण के लिए,

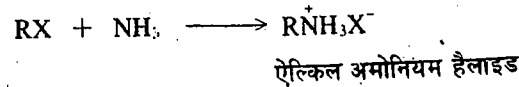


19.6 ऐमीनों का विरचन

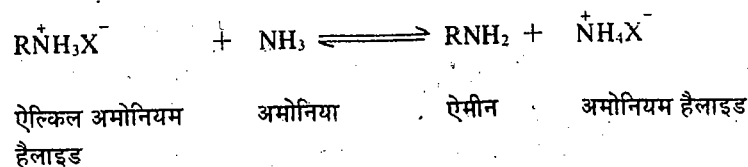
ऐमीनों को बनाने के लिए प्रयुक्त विभिन्न विधियों का उल्लेख नीचे किया गया है।

1. अमोनिया और दूसरी ऐमीनों के ऐल्कलीकरण से

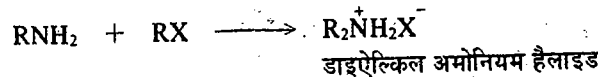
अमोनिया और ऐमीनों की ऐल्किल हैलाइडों के साथ अभिक्रिया से ऐमीन प्राप्त होते हैं। आइए, अमोनिया और प्राथमिक ऐल्किल हैलाइड का उदाहरण लेकर इस अभिक्रिया को समझें।



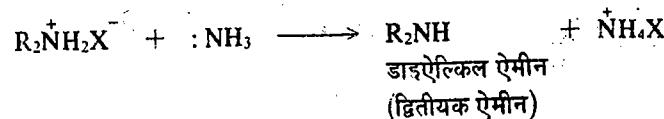
यह अभिक्रिया $\text{S}_{\text{N}}2$ पथ का अनुसरण करती है। यदि अमोनिया का आधिक्य में उपयोग न किया जाए तो अभिक्रिया ऐल्किल अमोनियम हैलाइड चरण पर रुक जाती है। अमोनिया के आधिक्य में, अमोनिया का दूसरा अणु ऐल्किल अमोनियम आयन का विप्रोटॉनीकरण करता है जिससे मुक्त ऐमीन प्राप्त होता है।

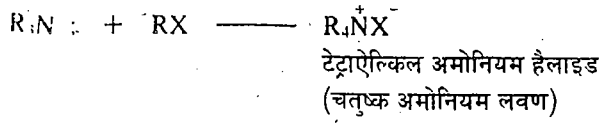
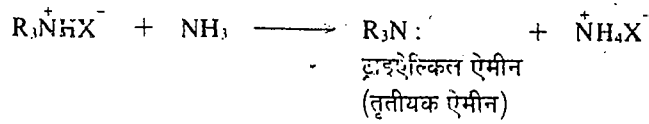
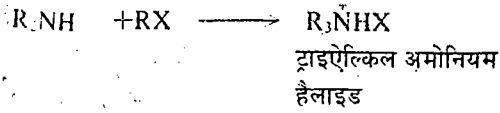


इस प्रकार प्राप्त ऐमीन नाभिकस्नेही होने के कारण ऐल्किल हैलाइड के साथ आगे अभिक्रिया कर डाइऐल्किल ऐमीन, ट्राइऐल्किल ऐमीन और चतुष्क अमोनियम लवण बनाता है जैसाकि नीचे दिखाया गया है।

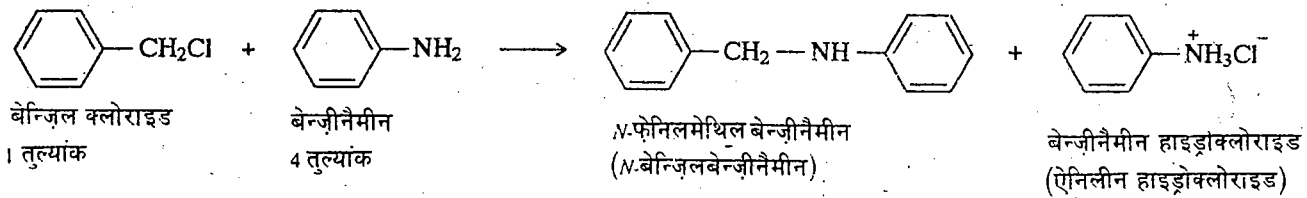
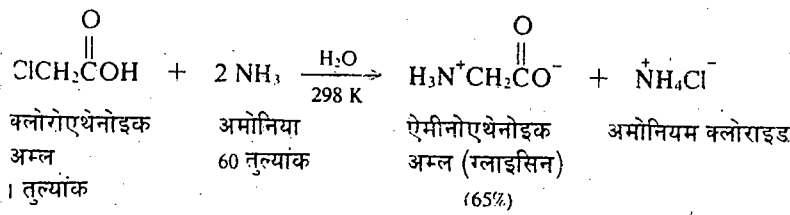


प्राथमिक ऐमीन की अपेक्षा द्वितीयक ऐमीन अधिक प्रबल नाभिकस्नेही होता है।





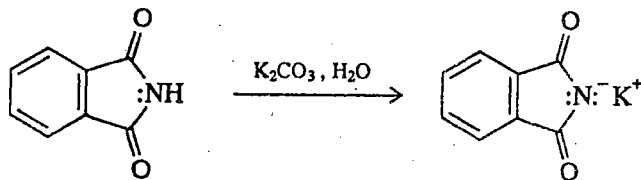
इस प्रकार उत्पादों का मिश्रण प्राप्त होता है जिससे प्राथमिक ऐमीनों के संश्लेषण के लिए इस अभिक्रिया का महत्व सीमित रह जाता है। अमोनिया अथवा ऐमीन की बहुत अधिक मात्रा का उपयोग करके अतिऐल्कलीकरण (overalkylation) को कम किया जा सकता है बशर्ते ऐमीन महंगा न हो और वांछित उत्पाद को अभिक्रिया मिश्रण से आसानी से पृथक किया जा सके। कुछ उदाहरण नीचे दिए गए हैं।



अनेक बार ऐमीन अथवा अमोनिया की बहुत अधिक मात्रा का उपयोग करने पर भी वांछित ऐमीन की बहुत कम मात्रा प्राप्त होती है। ऐसे में अधिक उत्पाद देने वाली अप्रत्यक्ष विधियों का उपयोग किया जाता है। ऐसी एक विधि गैब्रिल संश्लेषण (Gabriel synthesis) है जिसका आप अब अध्ययन करेंगे।

2. अप्रत्यक्ष ऐल्कलीकरण : गैब्रिल संश्लेषण

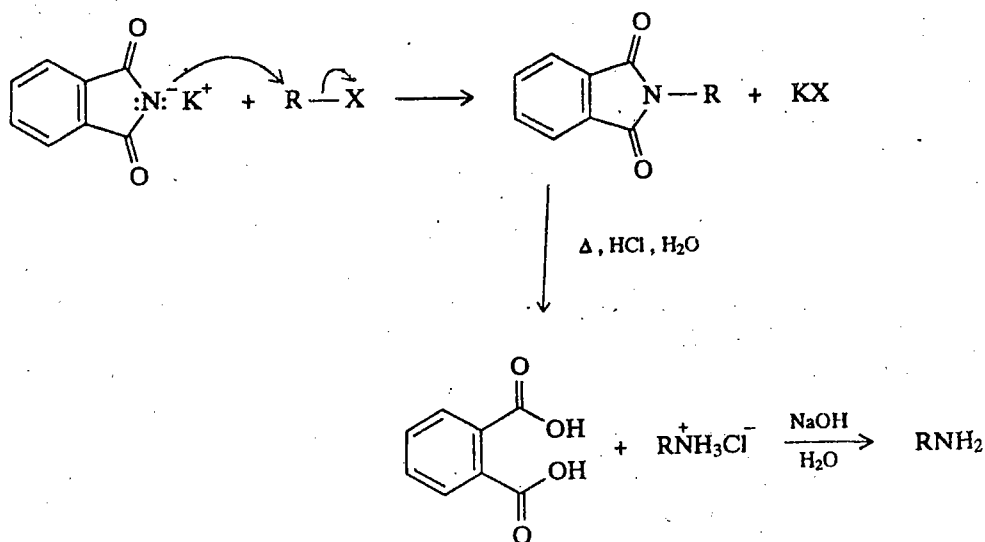
यदि नाइट्रोजन परमाणु को इस प्रकार सुरक्षित रखा जाए कि ऐल्कलीकरण केवल एक बार संभव हो तो शुद्ध प्राथमिक ऐमीनों को आसानी से बनाया जा सकता है। 1, 2-बेन्जीनडाइकार्बोक्सिलिक इमाइड में ऐसा सुरक्षित नाइट्रोजन उपलब्ध रहता है। नाइट्रोजन परमाणु में दो संलग्न कार्बोनिल समूह होने के कारण NH समूह पर्याप्त अम्लीय (pK = 8.3) होता है, जिससे मृदु क्षारक द्वारा उसे विप्रोटॉनीकृत कर लवण में नाइट्रोजन ऋणायन प्राप्त हो जाता है।



1, 2-बेन्जीनडाइकार्बोक्सिलिक इमाइड
(थैलिमाइड)

नाइट्रोजन ऋणायन युक्त
पोटैशियम लवण

नाइट्रोजन ऋणायन उत्तम नाभिकस्नेही है और अनेक प्रकार की नाभिकस्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रियाएँ कर सकता है। वह ऐल्किल हैलाइडों के साथ अभिक्रिया कर *N*-ऐल्किल व्युत्पन्नों को पर्याप्त मात्रा में उत्पन्न करता है। *N*-ऐल्किल व्युत्पन्न के अम्लीय जल-अपघटन से अमोनियम लवण प्राप्त होता है जिसकी क्षारक के साथ अभिक्रिया से मुक्त ऐमीन प्राप्त किया जा सकता है। ऐसे अभिक्रिया क्रम का उपयोग उन ऐमीनों को बनाने के लिए किया जा सकता है जिन्हें अमोनिया के साधारण ऐल्कलीकरण द्वारा बनाना कठिन होता है। इस अभिक्रिया-क्रम को गैब्रिल संश्लेषण कहते हैं।



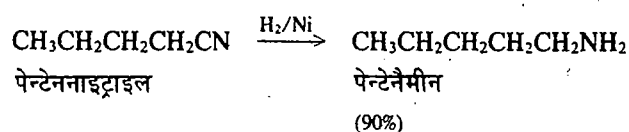
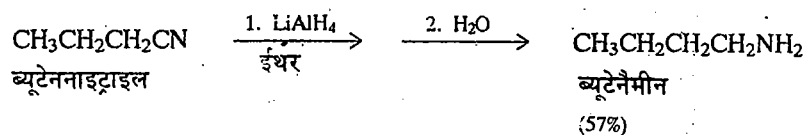
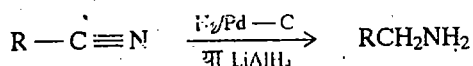
ग्रैबिल संश्लेषण का उपयोग प्राथमिक और अशाखित द्वितीयक ऐल्किल हैलाइडों तक सीमित है। किन्तु तृतीयक ऐल्किल हैलाइडों में इन परिस्थितियों में विलोपन होता है।

3. नाइट्रो यौगिकों का अपचयन

नाइट्रो यौगिकों के अपचयन से प्राथमिक ऐमीनों को प्राप्त करने की चर्चा इकाई 18 के भाग 18.4 में की गई थी।

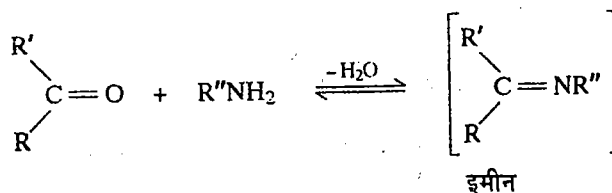
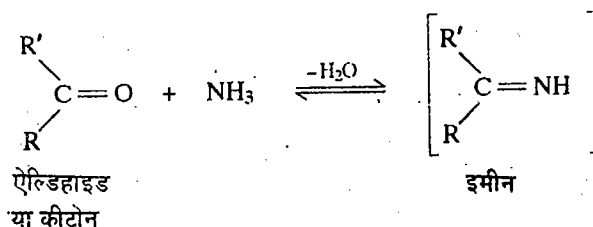
4. नाइट्राइलों का अपचयन

नाइट्राइलों को उत्प्रेरकी हाइड्रोजनीकरण द्वारा अथवा LiAlH_4 के साथ अभिक्रिया द्वारा प्राथमिक ऐमीनों में अपचित किया जा सकता है।

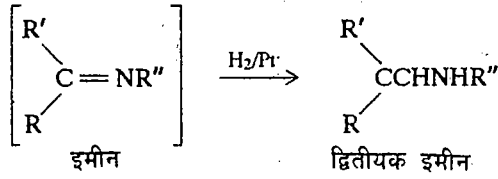
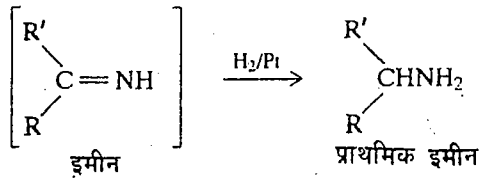


5. इमीनों का अपचयन

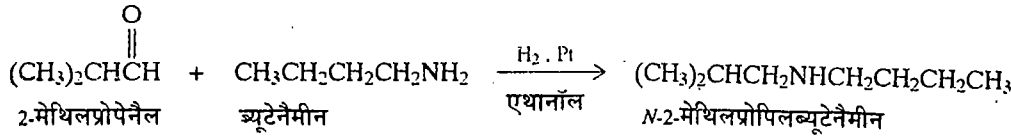
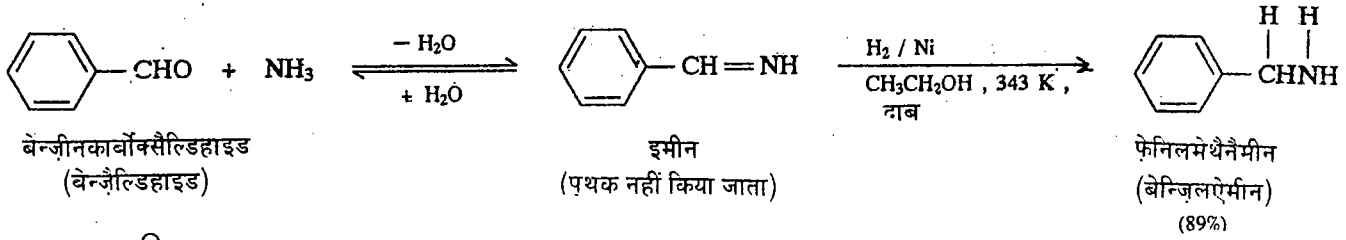
अमोनिया और प्राथमिक ऐमीनों के ऐल्डिहाइडों और कीटोनों के साथ संघनन से इमीन प्राप्त होते हैं जैसाकि नीचे दिखाया गया है :



इमीन के कार्बन-नाइट्रोजन द्वि-आबंध को उत्प्रेरकी हाइड्रोजनीकरण द्वारा अपचित कर प्राथमिक अथवा द्वितीयक ऐमीन प्राप्त किया जा सकता है।



कुछ उदाहरण नीचे दिए गए हैं :

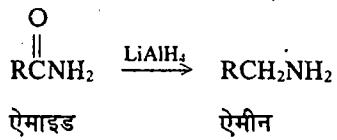


उपर्युक्त अभिक्रिया में आप देख सकते हैं कि कार्बोनिल समूह अपचित हो जाता है और ऐमीन का ऐल्किलीकरण हो जाता है। इसलिए इस अभिक्रिया को अपचायी ऐल्किलीकरण (reductive alkylation) अथवा अपचायी ऐमीनीकरण (reductive amination) भी कहते हैं।

अपचायी ऐमीनीकरण एक उपयोगी सांश्लेषिक प्रक्रिया है। उसका कारण यह है कि उसे एक ही प्रचालन (बार) में किया जा सकता है, जिसमें मध्यवर्ती इमीन को पृथक किए बिना, उत्प्रेरक की उपस्थिति में कार्बोनिल यौगिक और अमोनिया (अथवा ऐमीन) के विलयन का हाइड्रोजनीकरण किया जाता है।

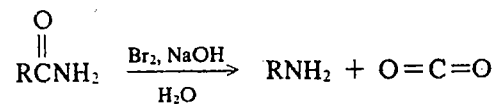
6. ऐमाइडों से

इकाई 17 के भाग 17.8, उपभाग 17.8.2 से आप जानते हैं कि ऐमाइडों को ऐमीनों में अपचित किया जा सकता है, अर्थात्



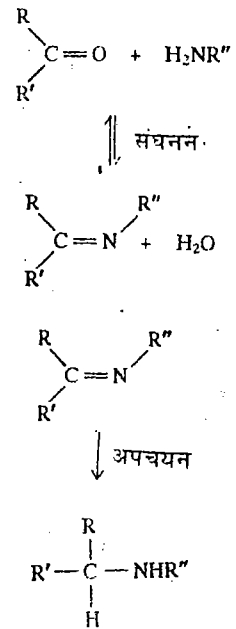
आरंभिक ऐमाइड की संरचना के अनुसार प्राथमिक, द्वितीयक अथवा तृतीयक ऐमीनों का संश्लेषण किया जा सकता है। यह ध्यान देने की बात है कि आरंभिक ऐमाइड में जितने कार्बन परमाणु होते हैं उतने ही उससे प्राप्त ऐमीन में हते हैं।

ऐमाइडों से प्राथमिक ऐमीनों को बनाने की अन्य विधि हॉफमान पुनर्विन्यास है। इस विधि से प्राप्त ऐमीन में आरंभिक ऐमाइड से एक कार्बन परमाणु कम होता है। हॉफमान पुनर्विन्यास की चर्चा इकाई 17 के भाग 17.8 में की गई थी। हॉफमान पुनर्विन्यास की साधारण अभिक्रिया नीचे दी गई है :

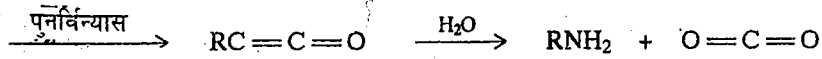
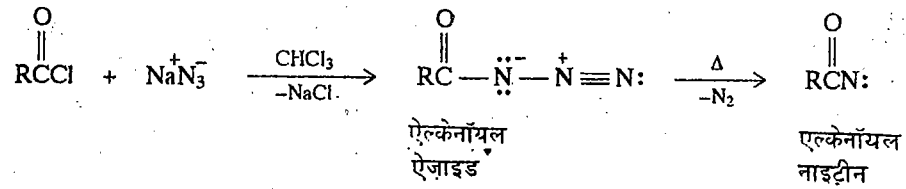


इसी प्रकार के रूपांतरण को, जिसमें ऐल्केनॉयल हैलाइड की सोडियम ऐज़ाइड, NaN_3 के साथ

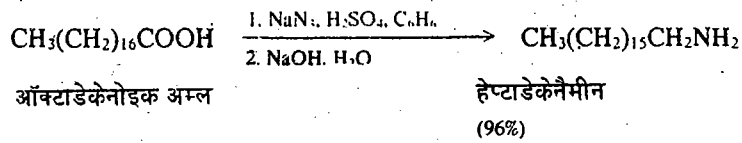
कीटोन का साधारण अपचायी ऐमीनीकरण



अभिक्रिया से ऐमीन प्राप्त होते हैं, **कर्टियस पुनर्विन्यास** (Curtius rearrangement) कहते हैं। यह अभिक्रिया निम्नलिखित चरणों में होती है।

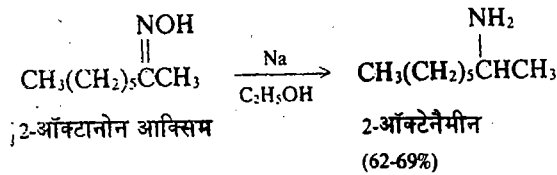


जब आरंभिक पदार्थ कार्बोक्सिलिक अम्ल होता है तब भी यही अभिक्रिया अनुक्रम होता है। अम्ल उत्प्रेरक की उपस्थिति में कार्बोक्सिलिक अम्ल की सोडियम ऐज़ाइड के साथ अभिक्रिया से एल्केनॉयल ऐज़ाइड प्राप्त होता है जिससे अंत में ऐमीन प्राप्त होता है। इस अभिक्रिया को **शिमिट-पुनर्विन्यास** (Schmidt rearrangement) कहते हैं। शिमिट पुनर्विन्यास का उदाहरण नीचे दिया गया है।



7. ऑक्सिमों का अपचयन

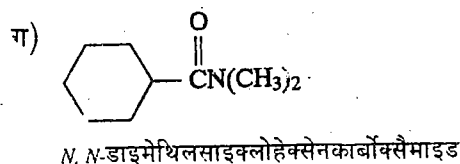
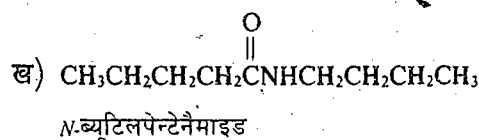
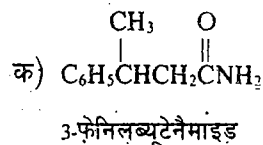
खंड 3 की इकाई 14 के भाग 14.4 में यह बताया गया था कि ऐल्डिहाइडों और कीटोनों की एज़ानॉल (हाइड्रॉक्सिल ऐमीन) के साथ अभिक्रिया से **ऑक्सिम** (oxime) प्राप्त होते हैं। इस प्रकार प्राप्त ऑक्सिमों का LiAlH_4 अथवा ऐल्कोहॉल में सोडियम के साथ अपचयन करने से प्राथमिक ऐमीन प्राप्त होते हैं।



अब तक प्राप्त अपने ज्ञान के आधार पर निम्नलिखित बोध प्रश्न का उत्तर दीजिए।

बोध प्रश्न 3

LiAlH_4 के साथ निम्नलिखित ऐमाइडों के अपचयन-उत्पाद लिखिए।



19.7 ऐमीनों की अभिक्रियाएँ

1. क्षारकों के रूप में

नाइट्रोजन में अनाबन्धी इलेक्ट्रॉन-युग्म के होने के कारण ऐमीन लूइस क्षारकों की भाँति अभिक्रिया करते हैं। प्रोटॉन ग्रहण कर वे विभिन्न अम्लों के साथ अभिक्रिया करते हैं।



निम्नलिखित साम्य के कारण ऐमीनों के जलीय विलयन, क्षारीय होते हैं।



यहाँ K_{eq} साम्य-स्थिरांक है।

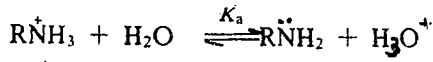
खंड 1 की इकाई 5 के भाग 5.3 के समीकरण 5.6 से आपको याद होगा कि K_{eq} के क्षारकता-स्थिरांक, K_b , के साथ संबंध को निम्नलिखित व्यंजक द्वारा व्यक्त कर सकते हैं।

$$K_b = K_{\text{eq}}[\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{RNH}_3^+][\text{OH}^-]}{[\text{RNH}_2]}$$

और

$$\text{p}K_b = -\log K_b$$

खंड 1 की इकाई 5 में यह भी बताया गया था कि क्षारक प्रबलता को संगत अमोनियम-आयन के वियोजन-स्थिरांक, K_a , के शब्दों में व्यक्त करना सुविधाजनक रहता है, अर्थात्,

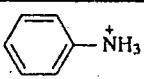
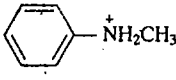
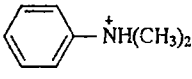
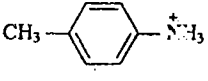
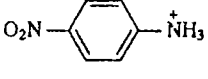


जिसमें

$$K_a = \frac{[\text{RNH}_2][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{RNH}_3^+]}$$

कुछ विशिष्ट अमोनियम आयनों के $\text{p}K_a$ मान सारणी 19.2 में दिए गए हैं।

सारणी 19.2 : $\text{p}K_a$ मानों के रूप में कुछ अमोनियम आयनों की क्षारकताएँ

अमोनियम आयन	$\text{p}K_a$	अमोनियम आयन	$\text{p}K_a$
CH_3NH_3^+	10.62		4.62
$(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$	10.64		4.85
$(\text{CH}_3)_3\text{NH}^+$	9.76		5.06
$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+$	10.63		5.07
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2^+$	10.98		1.11
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH}^+$	10.65		

क्षारकता को प्रभावित करने वाले विभिन्न कारकों के बारे में अपनी जानकारी के आधार पर आप सारणी 19.2 में दिए गए $\text{p}K_a$ मानों में निम्नलिखित प्रवृत्तियों को देख सकते हैं :

i) ऐमीन के नाइट्रोजन पर ऐलिकल प्रतिस्थापन में वृद्धि से क्षारकता में वृद्धि होती है।

- ii) खंड 1 की इकाई 5 में बताया गया था कि जलीय विलयन में प्राथमिक और द्वितीयक ऐमीनों की तुलना में तृतीयक ऐमीनों के pK_b मानों के कम होने का कारण अमोनियम आयन का विलायकीयन (solvation) प्रभाव है।
- iii) $-\text{CH}_3$, $-\text{OCH}_3$ आदि इलेक्ट्रॉन-दाता प्रतिस्थापी, क्षारकता में वृद्धि करते हैं जबकि $-\text{Cl}$, $-\text{CN}$, $-\text{NO}_2$ आदि इलेक्ट्रॉन अपनयक प्रतिस्थापी क्षारकता को कम करते हैं।
- iv) बेन्ज़ीनमिन (ऐनिलीन), अमोनिया से कम क्षारीय होता है क्योंकि नाइट्रोजन का इलेक्ट्रॉन युग्म ऐरोमैटिक वलय में विस्थानीकृत होता है (ऐनिलीन की अनुनाद संरचनाओं के लिए भाग 19.3 अथवा खंड 1 की इकाई 5 देखिए)।

2. नाभिकस्नेही के रूप में

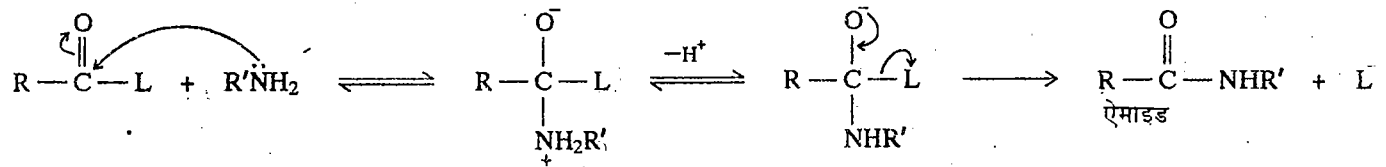
ऐल्किलीकरण और ऐल्केनॉयलीकरण अभिक्रियाओं में ऐमीन नाभिकस्नेही के रूप में क्रिया करते हैं।

ऐल्किलीकरण अभिक्रियाएँ

भाग 19.6 में बताया गया था कि ऐल्किल हैलाइडों की प्राथमिक ऐमीनों के साथ अभिक्रिया से द्वितीयक ऐमीन, तृतीयक ऐमीन और चतुष्क अमोनियम लवण प्राप्त होते हैं। इस प्रकार प्राप्त ऐमीनों के मिश्रण को अलग-अलग ऐमीनों में पृथक् किया जाता है। इस अभिक्रिया का औद्योगिक पैमाने पर व्यावहारिक महत्व है।

ऐल्केनॉयलीकरण अभिक्रियाएँ

ऐमीनों की कार्बोक्सिलिक अम्ल व्युत्पन्नों के साथ ऐल्केनॉयलीकरण अभिक्रिया से ऐमाइड प्राप्त होते हैं जिसकी चर्चा इकाई 17 के 17.5.2, 17.6.2 और 17.7.2 उपभागों में की गई थी। साधारण अभिक्रिया को इस प्रकार निरूपित कर सकते हैं :

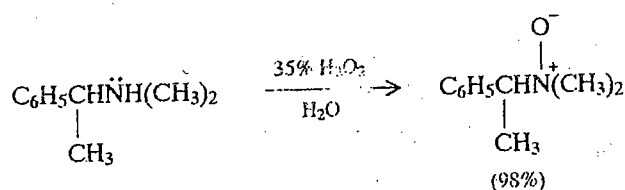
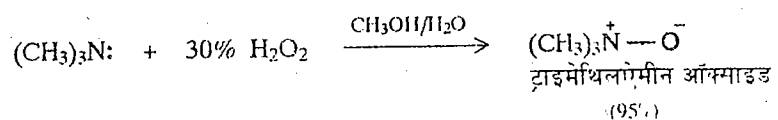


जिसमें $\text{L} = \text{हैलोजन}, -\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}$ अथवा $-\text{OR}$

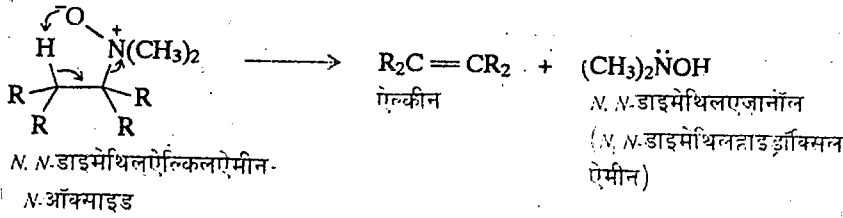
3. ऐमीनों का ऑक्सीकरण

ऐमीन हाइड्रोजन परॉक्साइड, H_2O_2 , परऑक्सी अम्ल, $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{COOH}}$ आदि ऑक्सीकारकों के प्रति संवेदनशील होते हैं।

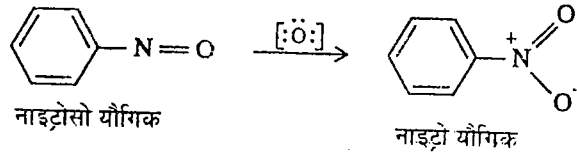
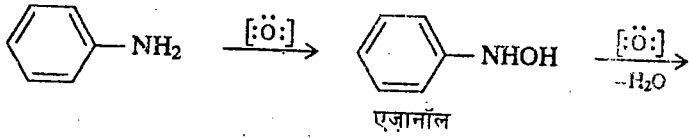
प्राथमिक और द्वितीयक ऐलिफैटिक ऐमीनों के ऑक्सीकरण सेजटिल मिश्रण प्राप्त होते हैं। किन्तु तृतीयक ऐलिफैटिक ऐमीनों के ऑक्सीकरण से संगत ऐमीन ऑक्साइड प्राप्त होते हैं। कुछ उदाहरण नीचे दिए गए हैं :



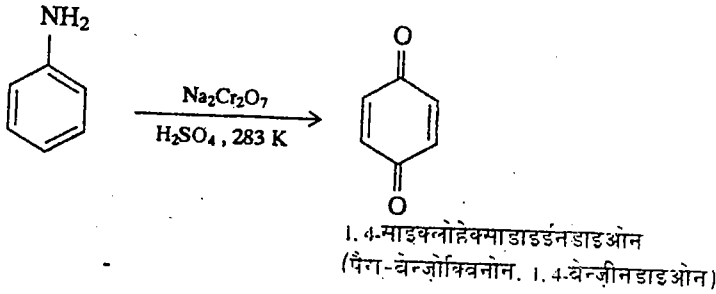
ऐमीन ऑक्साइडों को 373K से ऊपर ताप तक गरम करने पर N,N -डाइऐल्किलहाइड्राक्सिल-ऐमीन और ऐल्कीन प्राप्त होते हैं। इस अभिक्रिया को कोप-विलोपन (Cope elimination) कहते हैं जिसे नीचे निरूपित किया गया है :



ऐरोमैटिक ऐमीनों का वायु में उपस्थित ऑक्सीजन सहित अनेक अभिकर्मकों द्वारा आसानी से ऑक्सीकरण हो जाता है। ऑक्सीकरण उत्पाद, ताप, pH और ऑक्सीकारक की मात्रा पर निर्भर करता है। हाइड्रोजन परऑक्साइड अथवा परऑक्सी अम्लों के साथ ऑक्सीकरण से अनेक उत्पाद प्राप्त होते हैं, जैसाकि नीचे दिखाया गया है :

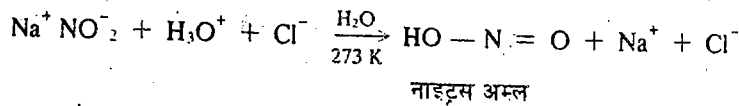


जलीय सल्फ्यूरिक अम्ल में सोडियम डाइक्रोमेट द्वारा बेन्ज़ीनैमीन के ऑक्सीकरण से 1,4-माइक्लोहेक्साडाइडिनडाइऑन प्राप्त होता है।

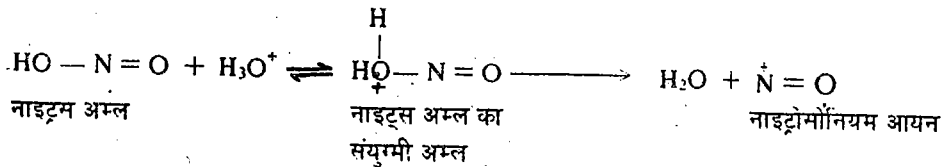


4. नाइट्रस अम्ल के साथ

नाइट्रस अम्ल, HNO_2 एक दुर्बल अस्थायी अम्ल होता है। इसे, 273-278 K पर प्रायः हाइड्रोक्लोरिक अम्ल जैसे प्रबल खनिज अम्ल के साथ सोडियम नाइट्राइल की अभिक्रिया द्वारा स्वस्थाने (*in situ*) बनाया जाता है।



प्रबल अम्लीय विलयनों में नाइट्रस अम्ल का पहले प्रोटोनीकरण होता है और उसके बाद जल के निष्कासन से नाइट्रोसोनियम आयन प्राप्त होता है।



नाइट्रोसोनियम आयन इलेक्ट्रॉनस्नेही होता है और वह ऐमीनों के साथ रोचक अभिक्रियाएँ करता है जिन्हें नाइट्रोसेशन अभिक्रियाएँ (nitrosation reactions) कहते हैं। नाइट्रोसेशन के उत्पाद इस बात पर निर्भर करते हैं कि ऐमीन प्राथमिक है, द्वितीयक है अथवा तृतीयक है तथा वह ऐलिफैटिक है अथवा ऐरोमैटिक। आइए, उनमें से प्रत्येक का विस्तारपूर्वक अध्ययन करें।

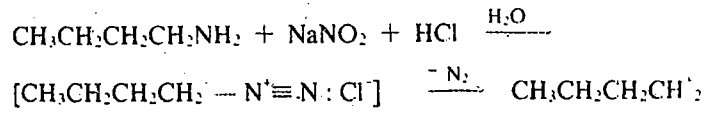
प्राथमिक ऐमीनों का नाइट्रोसेशन

प्राथमिक ऐमीन नाइट्रस अम्ल के साथ अभिक्रिया कर डाइऐज़ोनियम लवण बनाते हैं।

अभिक्रिया में अनेक मध्यवर्ती उत्पाद बनते हैं। इस अभिक्रिया को डाइऐज़ोटीकरण (diazotisation) कहते हैं।

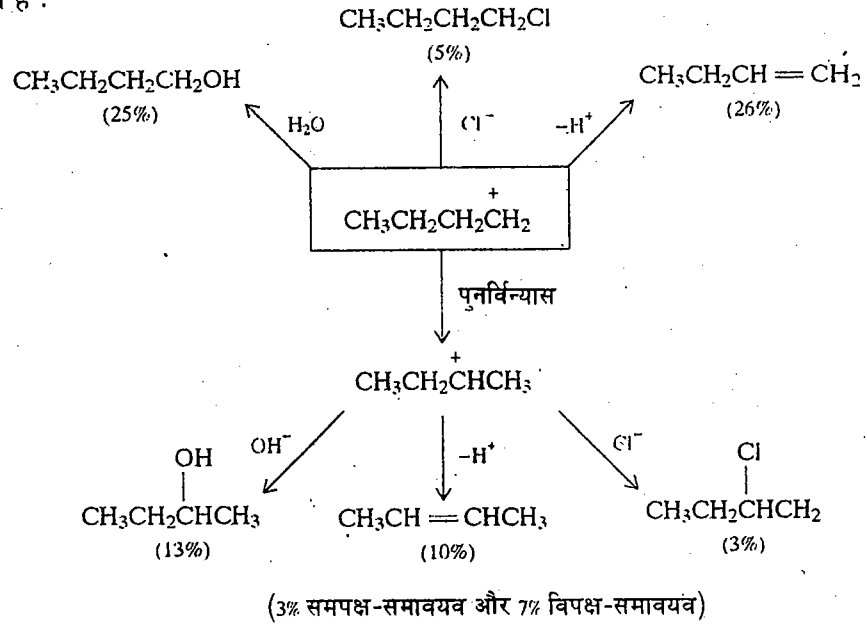
डाइएजोटीकरण के दौरान नाइट्रोजन का उत्पन्न होना एलिफैटिक प्राथमिक ऐमीनों का उत्तम गुणान्मक परीक्षण (qualitative test) है।

प्राथमिक ऐलिफैटिक ऐमीनों के डाइएजोटीकरण से ऐल्किल डाइएजोनियम लवण प्राप्त होते हैं। ऐल्किल डाइएजोनियम लवण अस्थायी होते हैं और न्यून ताप पर भी मध्यवर्ती कार्बोधनायनों से होते हुए नाइट्रोजन और अनेक अन्य उत्पादों में अपघटित हो जाते हैं। इसकी व्याख्या निम्नलिखित उदाहरण द्वारा की गई है।

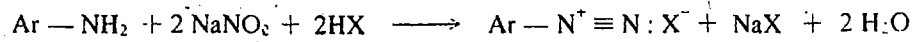


1-ब्यूटेनडाइएजोनियम क्लोराइड कार्बोधनायन
(डाइएजोनियम लवण)
(अत्यंत अस्थायी)

उपर्युक्त कार्बोधनायन से अनेक उत्पादों का जटिल मिश्रण प्राप्त होता है, जैसाकि नीचे दिखाया गया है :



प्राथमिक ऐरोमैटिक ऐमीनों के डाइएजोटीकरण से ऐरीनडाइएजोनियम लवण प्राप्त होते हैं। ऐल्किलडाइएजोनियम लवणों की अपेक्षा ऐरीनडाइएजोनियम लवण अधिक स्थायी होते हैं और उन्हें 273 K से 278 K के बीच संग्रहित किया जा सकता है। ऐरीनडाइएजोनियम लवण अनेक प्रकार की अभिक्रियाएँ करते हैं और विभिन्न ऐरोमैटिक यौगिकों के संश्लेषण में महत्वपूर्ण मध्यवर्ती होते हैं। उनका विस्तृत अध्ययन भाग 19.8 में किया जाएगा। किन्तु ऐरीनडाइएजोनियम लवण के निर्माण को इस प्रकार निरूपित किया जा सकता है :



प्राथमिक ऐरिल
ऐमीन

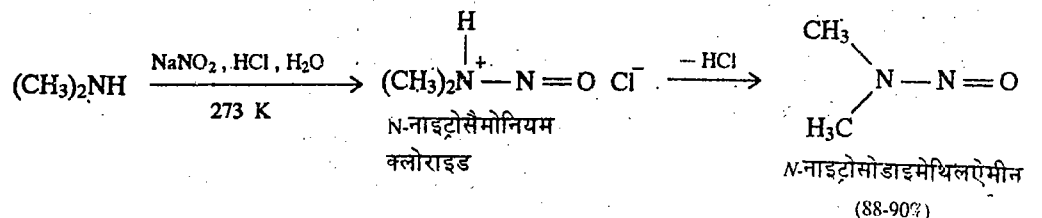
ऐरीनडाइएजोनियम
लवण
(278 K से कम ताप पर स्थायी)

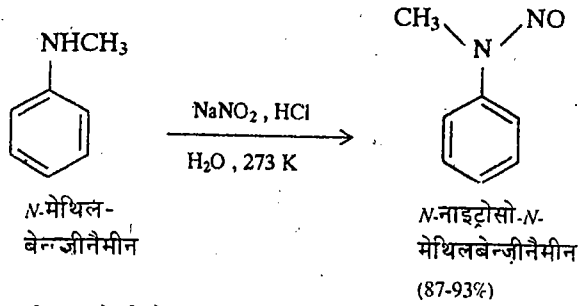
नाइट्रोसैमीन अत्यंत शक्तिशाली कैंसरजन होते हैं। मांस में परिरक्षक के रूप में प्रयुक्त मोर्डियम नाइट्राइट तथा नाइट्रेट उर्वरकों के अपचयन से उत्पन्न नाइट्राइट, उदर में पाए जाने वाले अम्ल की उपस्थिति में प्राकृतिक ऐमीनों के साथ अभिक्रिया कर नाइट्रोसैमीन बनाते हैं।

डाइमेथिल ऐमीन और एथिलमेथिलऐमीन तम्बाकू के धुएँ में भी पाए जाते हैं।

द्वितीयक ऐमीनों का नाइट्रोसेशन

ऐलिफैटिक और ऐरोमैटिक द्वितीयक ऐमीन नाइट्रस अम्ल के साथ अभिक्रिया कर N-नाइट्रोसो यौगिक बनाते हैं जिन्हें नाइट्रोसैमीन (nitrosamine) भी कहते हैं। प्रायः अभिक्रिया-मिश्रण से नाइट्रोसैमीन पीले तैलीय द्रवों के रूप में पृथक होते हैं। नाइट्रोसैमीनों के निर्माण के कुछ उदाहरण नीचे दिए गए हैं :

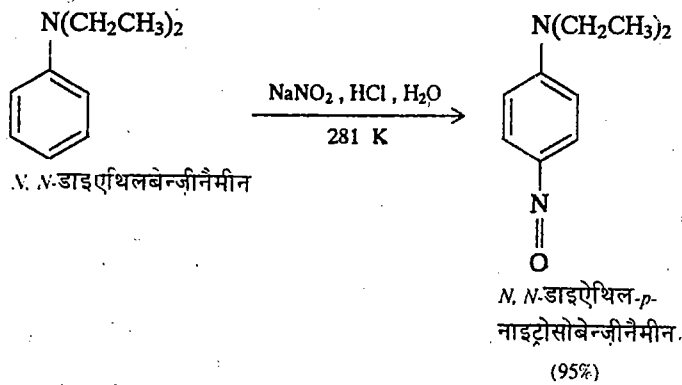




तृतीयक ऐमीनों का नाइट्रोसेशन

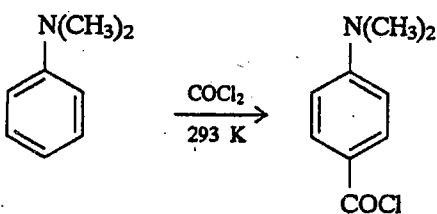
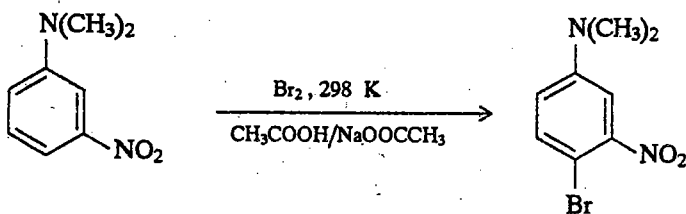
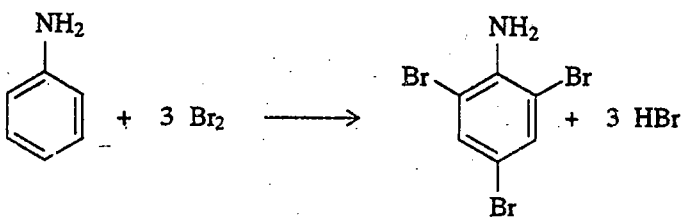
तृतीयक ऐलिफैटिक ऐमीनों की नाइट्रस अम्ल के साथ अभिक्रिया से जटिल मिश्रण प्राप्त होते हैं किन्तु नाइट्रोजन उत्पन्न नहीं होती है।

तृतीयक ऐरोमैटिक ऐमीनों की नाइट्रस अम्ल के साथ अभिक्रिया से C-नाइट्रोसो ऐरोमैटिक यौगिक प्राप्त होते हैं। नाइट्रोसेशन, ऐरोमैटिक वलय में केवल पैरा-स्थिति में होता है।



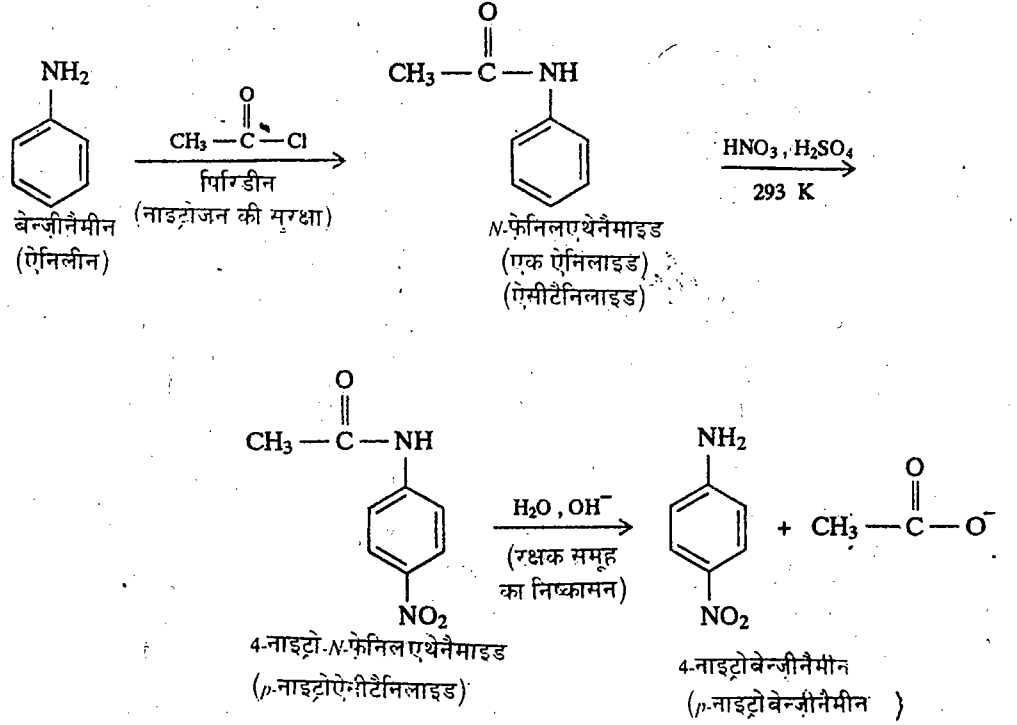
4. इलेक्ट्रॉनस्नेही ऐरोमैटिक प्रतिस्थापन

ऐमीनों समूह ऐरोमैटिक वलय को इलेक्ट्रॉनस्नेही अभिकर्मकों द्वारा प्रतिस्थापन के लिए सक्रियित करता है। इस अभिक्रिया के लिए मृदु परिस्थितियों की आवश्यकता होती है। ऐमीनों समूह, ऑर्थो-पैरा-निदेशात्मक समूह होता है जैसाकि निम्नलिखित उदाहरणों से स्पष्ट है :



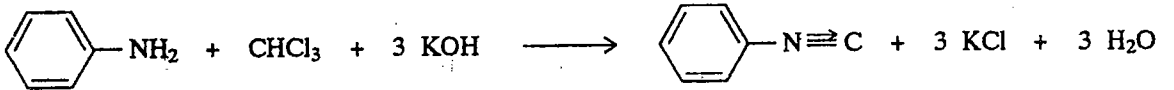
ऐमीनों समूह, ऑक्सीकारकों, ऐल्कलीकारकों और कार्बोनिल यौगिकों जैसे अनेक अभिकर्मकों के आक्रमण के प्रति सुग्राही होता है, इसलिए उसे उपयुक्त रूप से सुरक्षित करने की आवश्यकता होती है।

यदि ऐमीनो समूह को ऐमाइड में परिवर्तित कर दिया जाए तो उसकी अभिक्रियाशीलता कम हो जाती है जैसाकि नीचे दिखाया गया है :



5. आइसोसायनाइड (कार्बिलऐमीन) अभिक्रिया

ऐलिफैटिक और ऐरोमैटिक प्राथमिक ऐमीन, दोनों ही पोटैशियम हाइड्रॉक्साइड की उपस्थिति में क्लोरोफॉर्म के साथ अभिक्रिया कर आइसोसायनाइड बनाते हैं जिनकी वमनकर (nauseating) गंध होती है। यह अभिक्रिया अत्यंत संवेदनशील है और इसका उपयोग द्वितीयक और तृतीयक ऐमीनों में अपद्रव्य (impurity) के रूप में विद्यमान प्राथमिक ऐमीनों की अति सूक्ष्म मात्राओं की उपस्थिति ज्ञात करने के लिए किया जा सकता है।



सावधानी : उत्पादों को प्रयोगशाला के सिंक (sink) में फेंकने से पहले अभिक्रिया-मिश्रण को अम्ल के साथ गरम कर, आइसोसायनाइड को नष्ट कर देना चाहिए।

बोध प्रश्न 4

जब 4-ऐमीनोबेन्जीनॉल की एथेनोइक ऐनहाइड्राइड के एक मोलर तुल्यांक के साथ अभिक्रिया होती है तो एक यौगिक प्राप्त होता है जिसका आण्विक सूत्र, $\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}_2$ है। प्राप्त यौगिक की संरचना लिखिए।

19.8 डाइऐज़ोनियम लवणों की अभिक्रियाएँ

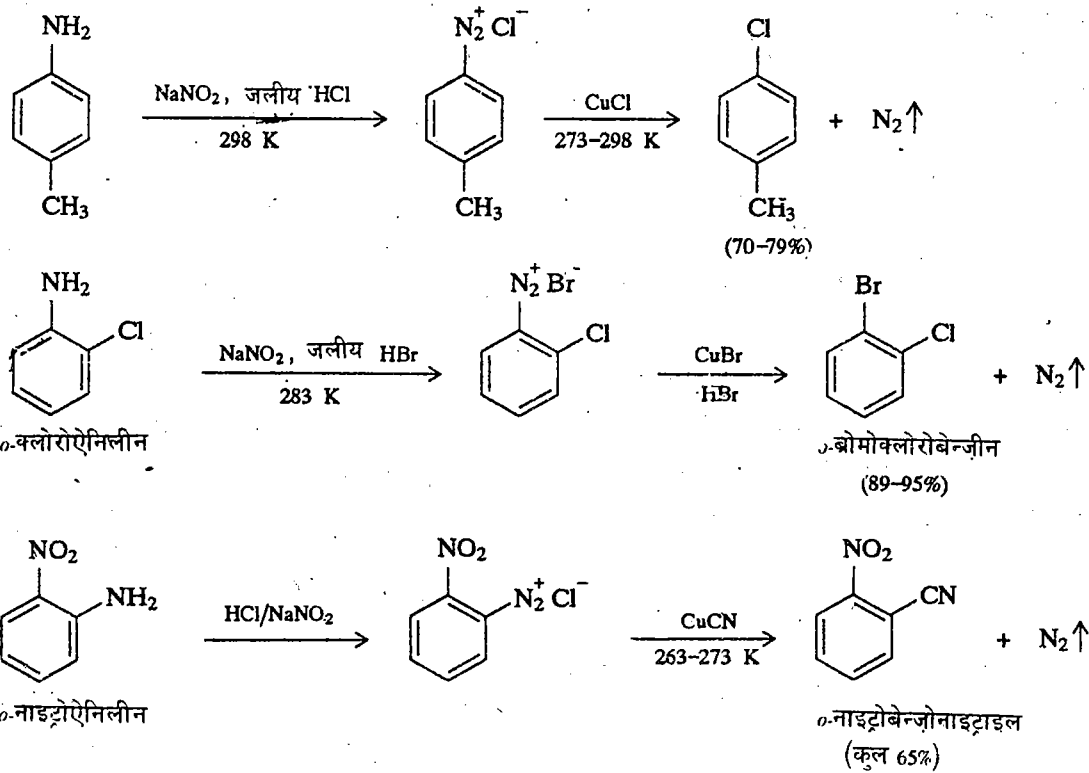
पिछले भाग में आपने डाइऐज़ोनियम लवणों के निर्माण के बारे में पढ़ा। वहाँ बताया गया था कि ऐरीनडाइऐज़ोनियम लवण 298K से कम ताप पर स्थायी होते हैं और उनका उपयोग ऐरोमैटिक यौगिकों के संश्लेषण में किया जा सकता है। अब आप ऐरीनडाइऐज़ोनियम लवणों द्वारा की जाने वाली विभिन्न अभिक्रियाओं का अध्ययन करेंगे।

1. सैन्डमायर अभिक्रिया (Sandmeyer reaction)

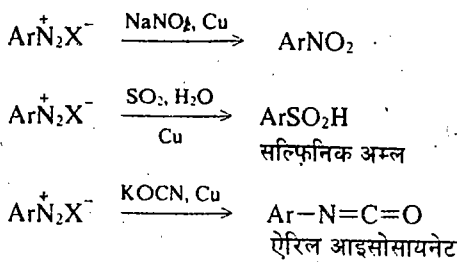
डाइऐज़ोनियम लवणों की क्यूप्रस लवणों के साथ होने वाली अभिक्रिया को सैन्डमायर अभिक्रिया कहते हैं।

ऐमीनडाइऐज़ोनियम लवणों की क्यूप्रस क्लोराइड, क्यूप्रस ब्रोमाइड और क्यूप्रस सायनाइड के साथ अभिक्रिया से प्राप्त उत्पादों में डाइऐज़ोनियम समूह क्रमशः — Cl, — Br और — CN समूहों द्वारा प्रतिस्थापित होता है।

ऐमीनो यौगिक और डाइऐज़ोनियम लवण

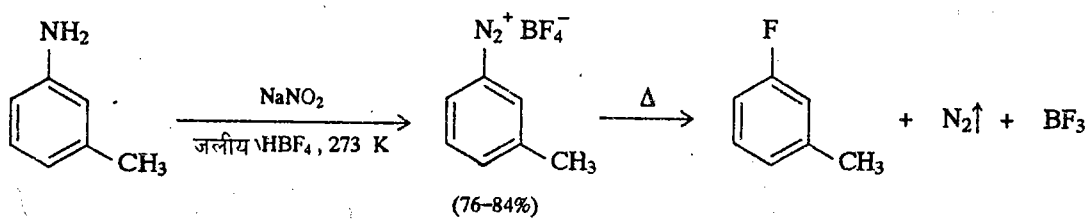


डाइऐज़ोनियम लवण के अपघटन के लिए ताम्र चूर्ण का उत्प्रेरक के रूप में उपयोग करने से भी सैन्डमायर अभिक्रिया के समान अभिक्रियाएँ होती हैं। यह विधि उन मामलों में विशेष उपयोगी होती है जिनमें संगत क्यूप्रस लवण नहीं बनाए जा सकते हैं। इस अभिक्रिया को **गाटरमान अभिक्रिया (Gattermann reaction)** कहते हैं।



2. ऐरिल फ्लुओराइडों का निर्माण

सोडियम नाइट्राइट और फ्लुओबोरिक अम्ल, HBF_4 , के साथ ऐमीन के डाइऐज़ोटीकरण से फ्लुओबोरेट डाइऐज़ोनियम लवण का अवक्षेप प्राप्त होता है। इस अवक्षेप को पृथक करने के बाद ऊष्मा द्वारा अपघटन करने से ऐरिल फ्लुओराइड प्राप्त होता है। इस अभिक्रिया को **सीमान-अभिक्रिया (Schiemann reaction)** कहते हैं।



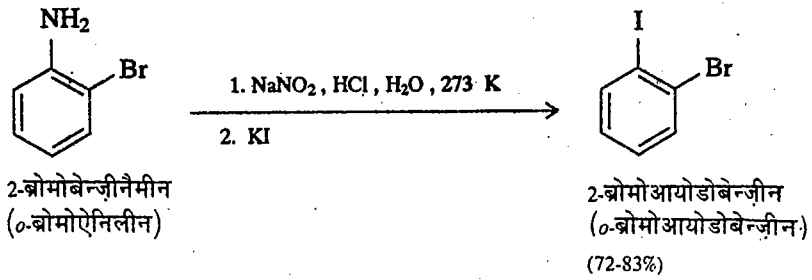
3-मेथिलबेन्जीनैमीन
(*m*-टॉलूडीन)

3-मेथिलबेन्जीनडाइऐज़ोनियम
फ्लुओबोरेट
(*m*-मेथिलबेन्जीनडाइऐज़ो-
नियम फ्लुओबोरेट)
(76-84%)

3-मेथिलफ्लुओरोबेन्जीन
(*m*-फ्लुओरोटॉलूडीन)

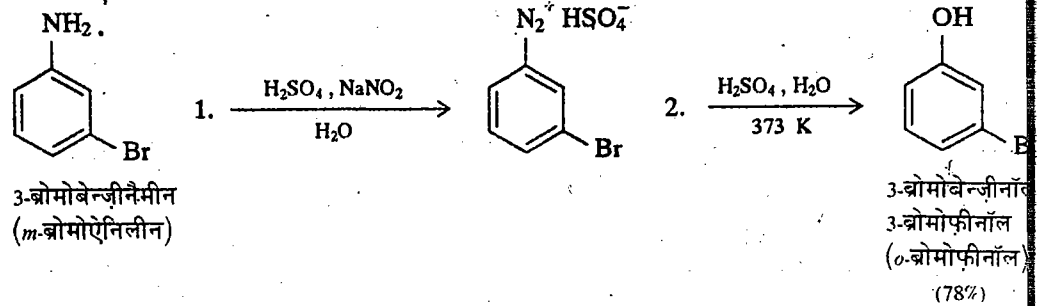
3. पोटैशियम आयोडाइड के साथ

डाइऐज़ोनियम लवणों की पोटैशियम आयोडाइड के साथ अभिक्रिया से ऐरिल आयोडाइड प्राप्त होते हैं। पहले डाइऐज़ोनियम लवण को सामान्य विधि से बनाया जाता है और उसके बाद पोटैशियम आयोडाइड का विलयन मिलाकर अभिक्रिया-मिश्रण को गरम किया जाता है जिससे ऐरिल आयोडाइड प्राप्त होता है।



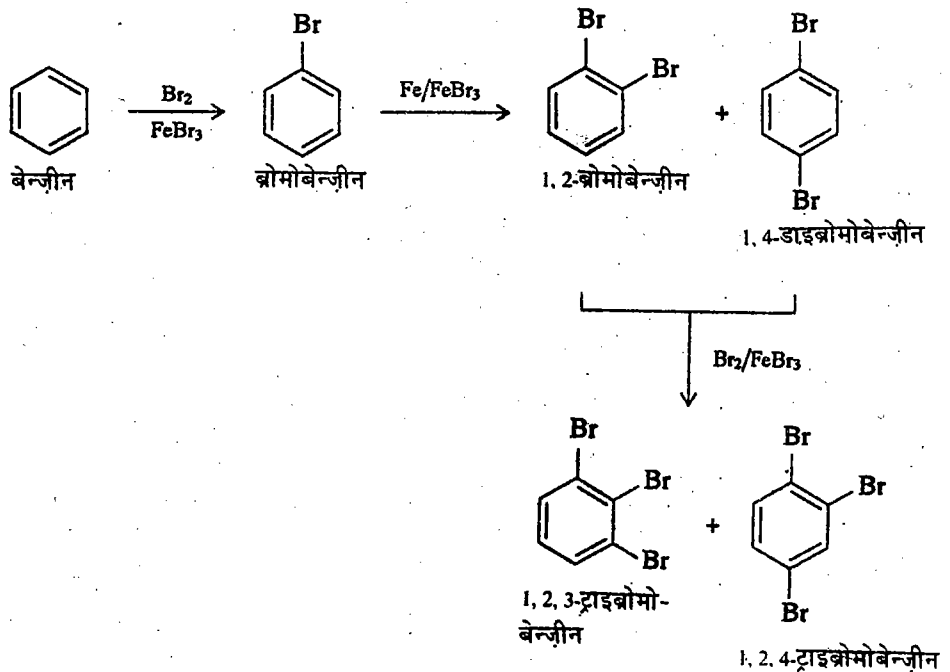
4. जल के साथ

फीनॉलों को बनाने की सबसे साधारण विधि में डाइऐज़ोनियम लवण को जलीय अम्ल के साथ गरम किया जाता है।



5. डाइऐज़ोनियम समूह का हाइड्रोजन द्वारा प्रतिस्थापन

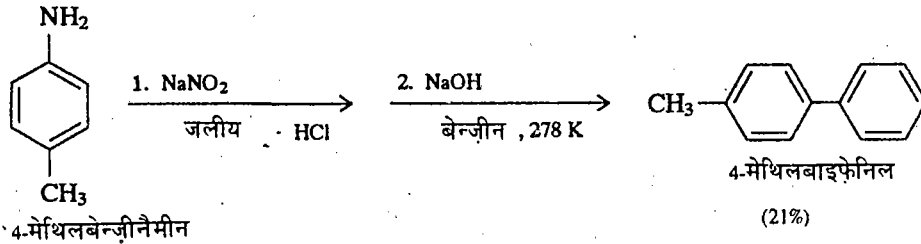
जब डाइऐज़ोनियम लवण की हाइपोफॉस्फोरस अम्ल, H_3PO_2 के साथ अभिक्रिया की जाती है, तो डाइऐज़ोनियम समूह हाइड्रोजन द्वारा प्रतिस्थापित होता है। इस प्रकार की अभिक्रियाओं को अपचायी विऐमीनीकरण (reductive deaminations) कहते हैं। यह अभिक्रिया तब उपयोगी होती है जब आगे की अभिक्रिया के अभिविन्यास को प्रभावित करने के लिए ऐरोमैटिक वलय में ऐमीनो समूह प्रविष्ट किया जाता है। बाद में ऐमीनो समूह को हटाने के लिए उसे डाइऐज़ोनियम लवण में परिवर्तित किया जाता है और फिर डाइऐज़ोनियम लवण की H_3PO_2 के साथ अभिक्रिया की जाती है। उदाहरण के लिए, बेन्जीन के सीधे ब्रोमीनीकरण से 1, 2, 3- और 1, 2, 4- ट्राइब्रोमोबेन्जीन प्राप्त होते हैं।



इस प्रकार, 1, 3, 5-ट्राइब्रोमोबेन्ज़ीन, जिसे बेन्ज़ीन के सीधे ब्रोमीनीकरण से नहीं बनाया जा सकता है, उसे ट्राइब्रोमोऐनिलीन के डाइऐज़ोनियम लवण की H_3PO_2 के साथ अभिक्रिया द्वारा बनाया जा सकता है।

6. ऐरिलीकरण

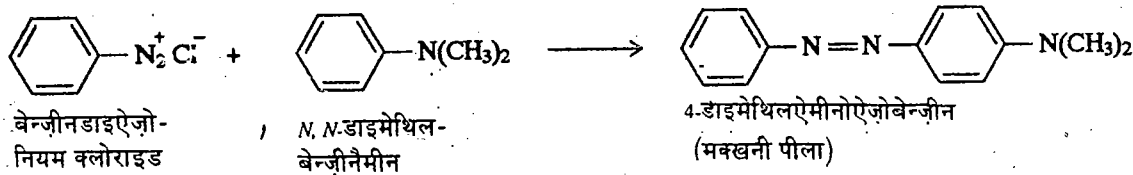
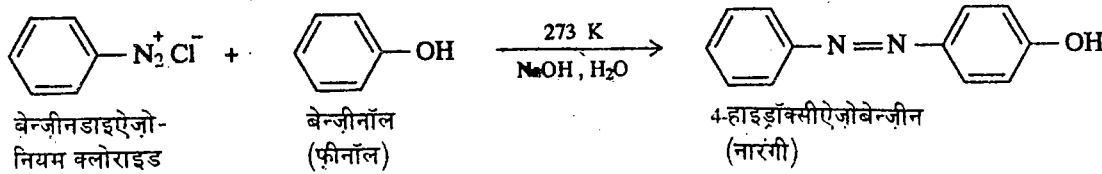
ठंडे में डाइऐज़ोनियम लवणों के क्षारीय विलयनों की ऐरोमैटिक यौगिकों के साथ अभिक्रिया से बाइऐरिल (biaryl) यौगिक प्राप्त होते हैं जिसमें डाइऐज़ोनियम समूह, ऐरोमैटिक वलय द्वारा प्रतिस्थापित होता है। इसे नीचे दिए गए उदाहरण द्वारा स्पष्ट किया गया है।



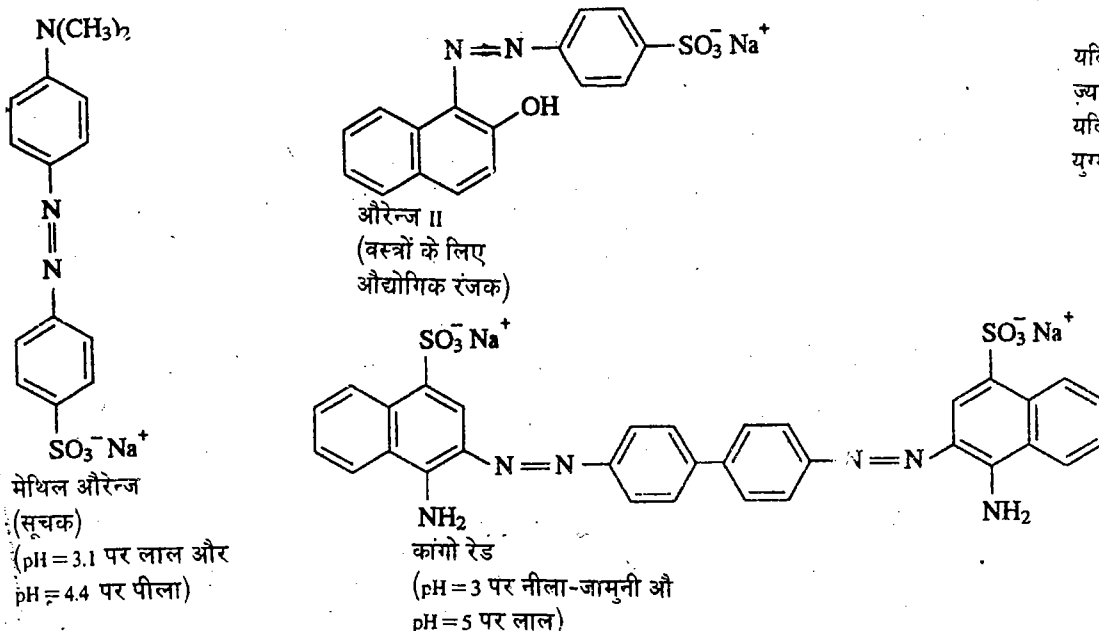
इस अभिक्रिया को गोम्बर्ग-बेकमान अभिक्रिया (Gomberg Bachmann reaction) कहते हैं।

7. युग्मन अभिक्रियाएँ (Coupling reactions)

ऐरीनडाइऐज़ोनियम लवण दुर्बल इलेक्ट्रॉनस्नेही होते हैं और वे ऐमीन, फीनॉल आदि अत्यंत सक्रिय यौगिकों के ऐरोमैटिक वलय पर आक्रमण कर ऐज़ो यौगिक बनाते हैं। इस इलेक्ट्रॉनस्नेही ऐरोमैटिक प्रतिस्थापन अभिक्रिया को डाइऐज़ोयुग्मन (diazo coupling) कहते हैं जिसे नीचे दिखाया गया है।



इस प्रकार प्राप्त ऐज़ो यौगिक अत्यंत रंगीन होते हैं और अनेक ऐज़ो यौगिकों का उपयोग रंग कारकों (colouring agents) के रूप में किया जाता है जिन्हें ऐज़ो रंजक (azo dyes) कहा जाता है। पहले बटर यलो (butter yellow, मखनी पीला) का उपयोग खाद्य रंग कारक के रूप में किया जाता था। ऐज़ो रंजकों का उपयोग सूचकों (indicators) के रूप में और वस्त्रों को रंगने में भी किया जाता है। कुछ उदाहरण नीचे दिए गए हैं।



यदि पैरा-स्थिति खाली हो तो युग्मन ज्यादातर पैरा-स्थिति पर होता है। यदि पैरा स्थिति खाली न हो तो युग्मन ऑर्थो-स्थिति पर होता है।

डाइऐजोनियम लवणों की अभिक्रियाओं का अध्ययन करने के बाद निम्नलिखित बोध प्रश्न का उत्तर दीजिए।

बोध प्रश्न 5

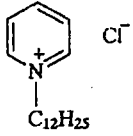
मेथिल औरैन्ज और कांगो रेड, इन ऐजो यौगिकों को बनाने के लिए आवश्यक आरंभिक पदार्थों को बताइए।

ऐमीनों की चर्चा समाप्त करने से पहले, आइए, ऐमीनों के उपयोग और प्रयोगशाला में उनके पहचान की विधियों का अध्ययन करें।

19.9 ऐमीनों के उपयोग

ऐमीनों के विविध उपयोग हैं। उनमें से अधिकांश का अध्ययन आप इस इकाई में ऐमीनों की चर्चा के समय कर चुके हैं। आइए, उनकी पुनरावृत्ति करें।

1. अनेक ऐमीन शरीर क्रियात्मक रूप से सक्रिय होते हैं और उनका औषधि के रूप में उपयोग किया जाता है।
2. प्रकृति में पाए जाने वाले कुछ ऐमीन विशेष रूप से ऐल्केलॉइडों का उपयोग धुवन घूर्णक यौगिकों के लिए विभेदन कर्मकों के रूप में किया जाता है। उनका अध्ययन आप खंड 1 की इकाई 3 में भी कर चुके हैं।
3. यह भी बताया गया था कि चतुष्क अमोनियम लवण प्रावस्था-स्थानांतरण उत्प्रेरकों (phase transfer catalysts) के रूप में क्रिया करते हैं। चतुष्क अमोनियम लवण जल और कार्बनिक विलायकों दोनों में विलेय होते हैं। इस प्रकार वे अभिश्रणीय द्रवों में घुले सपीशीज के बीच होने वाली अभिक्रियाओं के लिए मध्यस्थ के रूप में कार्य करते हैं। हेक्साडेसिल ट्राइमेथिल अमोनियम क्लोराइड, $[C_{16}H_{33}N(CH_3)_3]^+ Cl^-$ जैसी लंबी शृंखला युक्त ऐल्किल समूहों वाले चतुष्क अमोनियम लवणों के अपमार्जक गुणधर्म होते हैं। उन्हें धनायनी पृष्ठ-सक्रियक (cationic surfactants) अथवा प्रतीप-साबुन (invert soaps) कहते हैं क्योंकि पृष्ठ-क्रियाशीलता साधारण साबुन की भांति ऋणात्मक आयन में न होकर धनात्मक आयन में पाई जाती है। डोडेसिल पिरिडीनियम क्लोराइड आदि अधिकांश पृष्ठ सक्रियक चतुष्क अमोनियम लवण शक्तिशाली रोगाणुनाशी होते हैं।
4. ऐमीनों से प्राप्त डाइऐजोनियम लवणों का उपयोग अनेक ऐरोमैटिक यौगिकों और ऐजो रंजकों के संश्लेषण के लिए किया जाता है।



डोडेसिल पिरिडीनियम क्लोराइड

19.10 ऐमीनों की प्रयोगशाला में पहचान

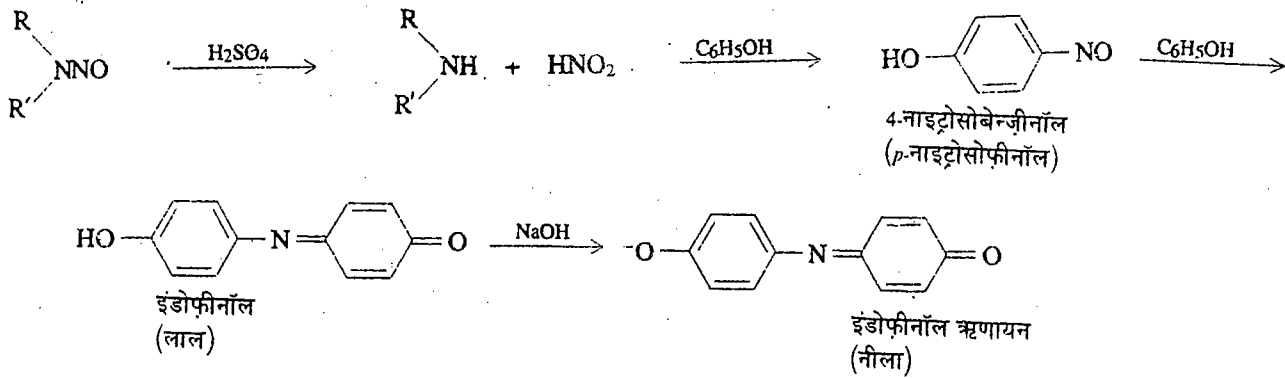
ऐमीनों की अपनी क्षारीय प्रकृति के कारण पहचान की जा सकती है। वे तनु जलीय अम्लों में घुल जाते हैं। ऐमीनों के तत्व-विश्लेषण से नाइट्रोजन की उपस्थिति का पता लगता है।

ऐमीन नाइट्रस अम्ल के साथ अभिक्रिया से भी पहचाने जा सकते हैं। ऐमीन को तनु HCl में घोलकर उसमें सोडियम नाइट्राइट का हिमशीत (ice cold) विलयन मिलाया जाता है। यदि स्वच्छ (clear) विलयन प्राप्त हो और नाइट्रोजन गैस उत्पन्न हो, तो ऐमीन या तो प्राथमिक ऐलिफैटिक ऐमीन है अथवा प्राथमिक ऐल्किलऐरिल ऐमीन है। यदि नाइट्रोजन उत्पन्न न हो तो उपर्युक्त अभिक्रिया मिश्रण में, सोडियम हाइड्रॉक्साइड में बनाए गए 2-नैफथॉल (2-naphthol) के ठंडे विलयन को मिलाया जाता है। यदि रंगीन ऐजो रंजक प्राप्त हो तो वह ऐमीन, प्राथमिक ऐरोमैटिक ऐमीन है।

यदि ऐमीन के अम्लीय विलयन में ठंडा सोडियम नाइट्राइट विलयन मिलाने पर पीला तैलीय द्रव प्राप्त हो तो ऐमीन कोई द्वितीयक ऐमीन है। तैलीय नाइट्रोसैमीन के निर्माण की पृष्ठ लीबरमान नाइट्रोसो अभिक्रिया (Liebermann nitroso reaction) द्वारा की जाती है। पीले तैलीय पदार्थ को फीनॉल और सांद्र सल्फ्यूरिक अम्ल के साथ हल्का गरम किया जाता है। सल्फ्यूरिक अम्ल

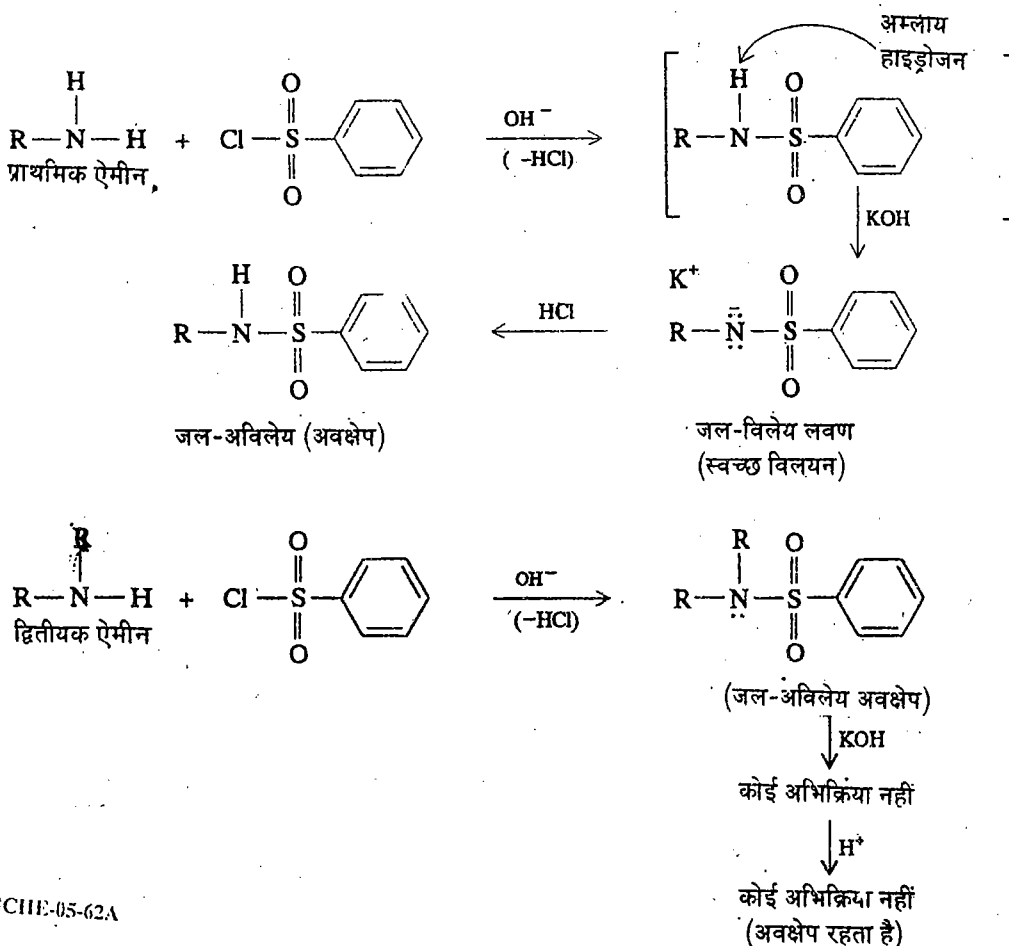
नाइट्रोसेमीन से नाइट्रस अम्ल मुक्त करता है जो फीनॉल के साथ अभिक्रिया कर *p*-नाइट्रोसोफीनॉल बनाता है। *p*-नाइट्रोसोफीनॉल, फीनॉल के अन्य अणु के साथ अभिक्रिया कर लाल रंग का इंडोफीनॉल (indophenol) बनाता है। क्षारीय विलयन में इंडोफीनॉल का नीले रंग का ऋणायन प्राप्त होता है। इस अभिक्रिया क्रम को इस प्रकार निरूपित कर सकते हैं :

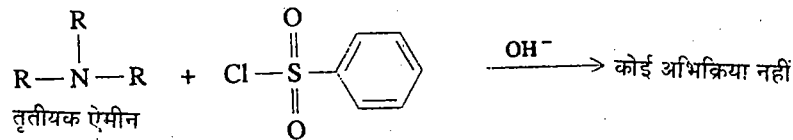
ऐमीनो यौगिक और डाइऐंजोजियम लवण



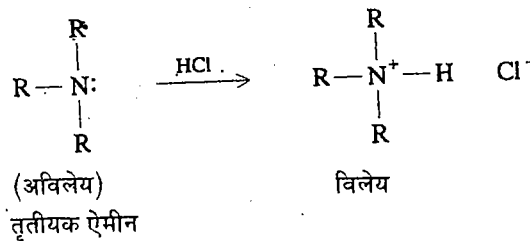
यदि ऐमीन की नाइट्रस अम्ल के साथ अभिक्रिया से गहरा नारंगी-लाल रंग का विलयन प्राप्त हो और क्षार मिलाने पर उसका रंग बदलकर हरा हो जाए तो वह ऐमीन एक तृतीयक ऐरोमैटिक ऐमीन है।

कोई ऐमीन प्राथमिक है, द्वितीयक है अथवा तृतीयक, इसकी पहचान करने की उपयुक्त विधि हिन्सबर्ग परीक्षण (Hinsberg test) है। इसमें जलीय पोटैशियम हाइड्रॉक्साइड की उपस्थिति में ऐमीन और बेन्जीनसल्फोनिल क्लोराइड के बीच अभिक्रिया की जाती है। प्राथमिक और द्वितीयक ऐमीन प्रतिस्थापित सल्फोनैमाइड बनाते हैं किन्तु तृतीयक ऐमीन प्रतिस्थापित सल्फोनैमाइड नहीं बनाते हैं। प्राथमिक ऐमीन से प्राप्त सल्फोनैमाइड में इस आधार पर भेद किया जा सकता है कि वह पोटैशियम हाइड्रॉक्साइड में विलेय है जबकि द्वितीयक ऐमीन से प्राप्त व्युत्पन्न में कोई अम्लीय हाइड्रोजन न होने के कारण वह पोटैशियम हाइड्रॉक्साइड में अविलेय होता है और इसलिए वह अवक्षेपित हो जाता है। प्रत्येक प्रकार की ऐमीन के साथ होने वाली अभिक्रियाओं को नीचे दिया गया है :





किन्तु अम्लीकरण पर ऐमीन घुल जाएगी।



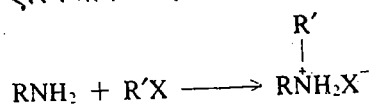
आइए, इस इकाई में हमने जो कुछ पढ़ा है, उसे संक्षेप में दोहराएं।

19.11 सारांश

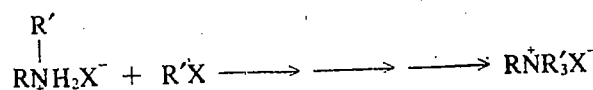
इस इकाई में आपने पढ़ा कि,

- ऐमीन, नाइट्रोजन युक्त कार्बनिक क्षारक होते हैं।
- नाइट्रोजन परमाणु पर प्रतिस्थापन की मात्रा के अनुसार ऐमीनों को प्राथमिक, द्वितीयक और तृतीयक ऐमीनों में वर्गीकृत किया जा सकता है।
- ऐमीनों की चतुष्फलकीय संरचना होती है जिसमें नाइट्रोजन, sp^3 संकरित होता है। sp^3 संकर कक्षकों में से एक में असहभाजित इलेक्ट्रॉन-युग्म होता है।
- ऐमीनों के भौतिक गुणधर्मों जैसे गलनांक, क्वथनांक आदि, की व्याख्या उन विभिन्न कारकों के आधार पर की जा सकती है जिनका अध्ययन आपने खंड 1 की इकाई 4 में किया था।
- अवरक्त स्पेक्ट्रमों की सहायता से प्राथमिक और द्वितीयक ऐमीनों में अंतर किया जा सकता है।
- ऐमीनों को निम्नलिखित विधियों द्वारा बनाया जा सकता है :

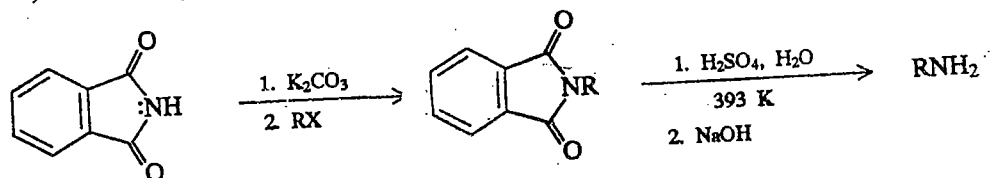
i) ऐल्किलीकरण द्वारा



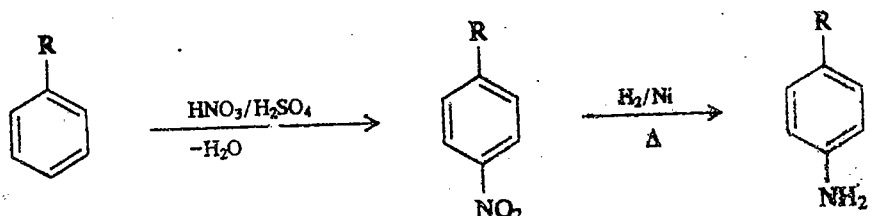
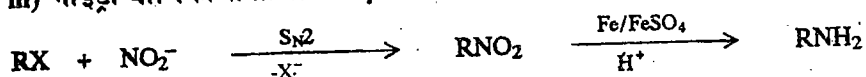
कमी : बहुऐल्किलीकरण



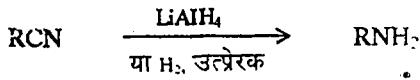
ii) प्राथमिक ऐमीनों का गैब्रिल संश्लेषण



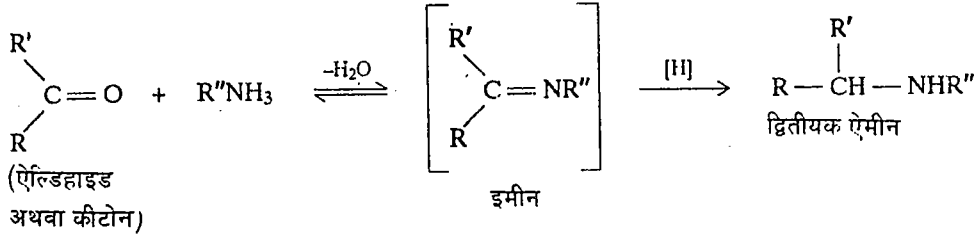
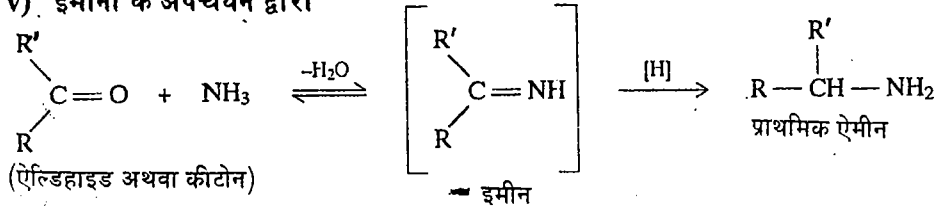
iii) नाइट्रो यौगिकों से प्राथमिक ऐमीन



iv) नाइट्राइलों के अपचयन से

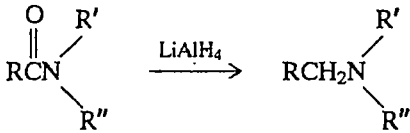


v) इमीनों के अपचयन द्वारा

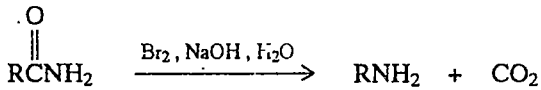


vi) ऐमाइडों से

क) अपचयन द्वारा

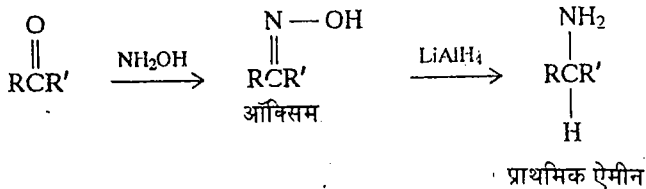


ख) हॉफमान पुनर्विन्यास द्वारा



सोडियम ऐंजाइड की ऐंकेनॉयल हैलाइडों (कर्टियस-पुनर्विन्यास) तथा कार्बोक्सिलिक अम्लों (शिमट-पुनर्विन्यास) के साथ अभिक्रियाओं के फलस्वरूप होने वाले रूपान्तरणों से भी ऐमीन प्राप्त होते हैं।

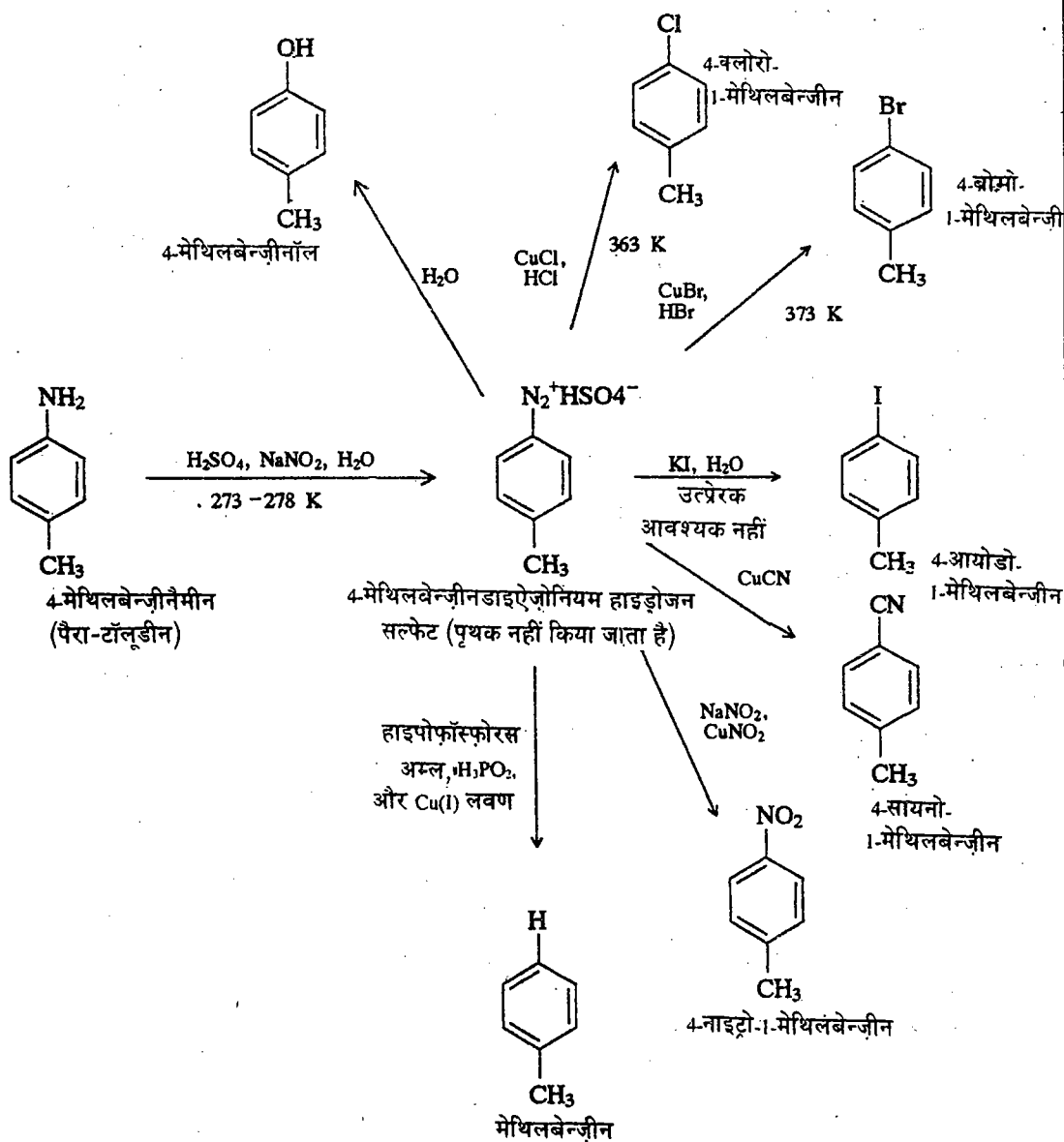
vii) ऑक्सिमों से



ऐमीन निम्नलिखित अभिक्रियाएँ करते हैं :

- वे जलीय विलयनों में क्षारकों की भाँति व्यवहार करते हैं तथा अम्लों के साथ लवण बनाते हैं।
- वे ऐल्कल हैलाइडों के साथ ऐल्कलीकरण और कार्बोक्सिलिक अम्लों तथा उनके व्युत्पन्नों के साथ ऐंकेनॉयलीकरण करते हैं।
- तृतीयक ऐमीनों को ऐमीन ऑक्साइडों में ऑक्सीकृत किया जा सकता है जिन्हें गरम करने पर कोप विलोपन होता है जिससे ऐल्कीन और *N, N*-डाइऐल्कलहाइड्राइडॉक्सिलऐमीन प्राप्त होते हैं।
- ऐरोमैटिक ऐमीनों के ऑक्सीकरण से विभिन्न ऑक्सीकरण उत्पाद प्राप्त होते हैं जो प्रयुक्त ऑक्सीकारकों और अभिक्रिया परिस्थितियों पर निर्भर करते हैं।

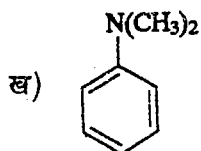
- ऐमीनों की नाइट्रस अम्ल के साथ नाइट्रोसेशन अभिक्रिया होती है जिससे अनेक प्रकार के उत्पाद प्राप्त होते हैं जो इस बात पर निर्भर करता है कि प्रयुक्त ऐमीन प्राथमिक है, द्वितीयक है अथवा तृतीयक तथा वह ऐलिफैटिक है अथवा ऐरोमैटिक।
- ऐमीनो समूह, ऐरोमैटिक वलय को इलेक्ट्रॉनस्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रियाओं के प्रति सक्रियत करता है।
- डाइऐज़ोनियम लवणों की कुछ अभिक्रियाएँ संक्षेप में इस प्रकार हैं :

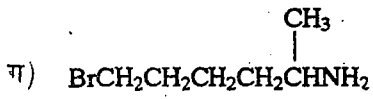


- ऐमीनों के अनेक उपयोग हैं।
- प्रयोगशाला में ऐमीनों की पहचान उनकी नाइट्रस अम्ल के साथ अभिक्रिया द्वारा और हिन्सबर्ग परीक्षण द्वारा की जा सकती है।

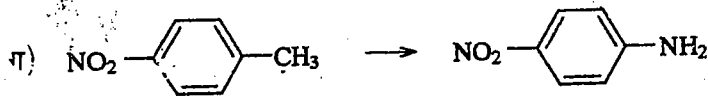
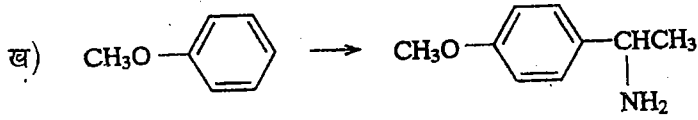
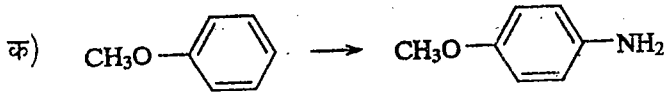
19.12 अंत में कुछ प्रश्न

1. निम्नलिखित ऐमीनों के नाम बताइए।

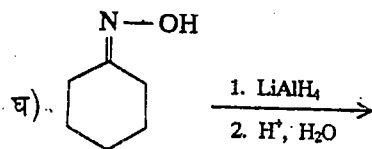
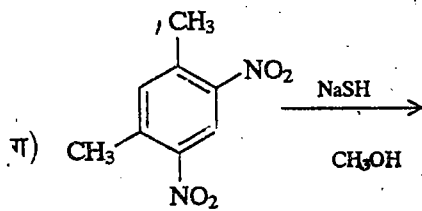
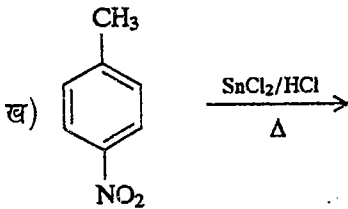
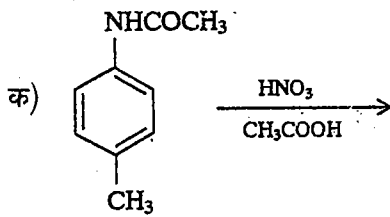




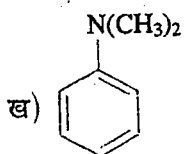
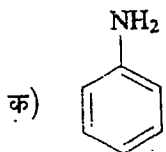
2. आप निम्नलिखित रूपांतरण कैसे करेंगे?

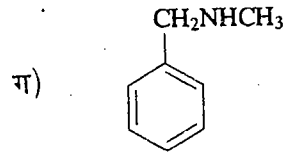


3. निम्नलिखित अभिक्रियाओं को पूरा कीजिए।



4. निम्नलिखित यौगिकों के नाइट्रोसेशन उत्पाद लिखिए।

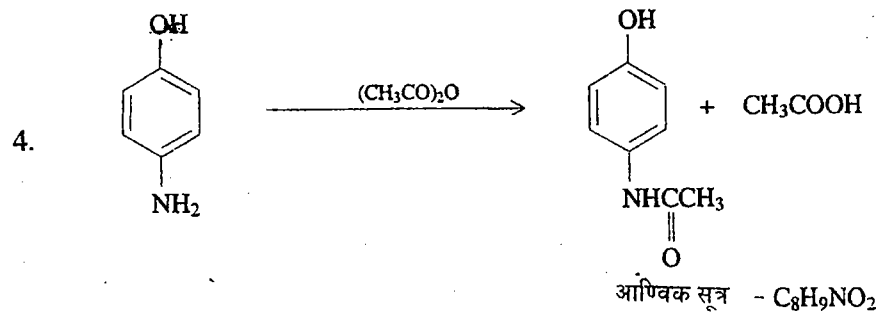
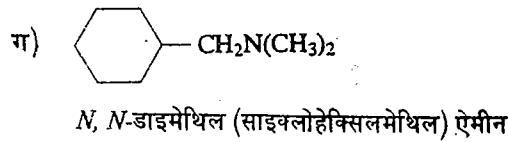
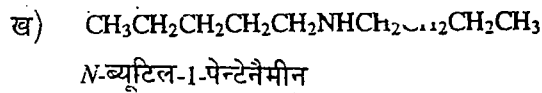
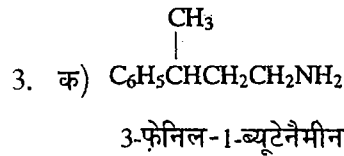




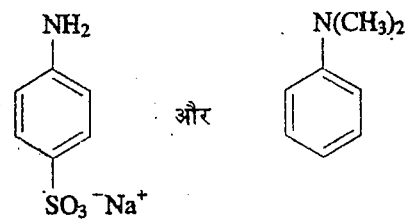
19.13 उत्तर

बोध प्रश्न

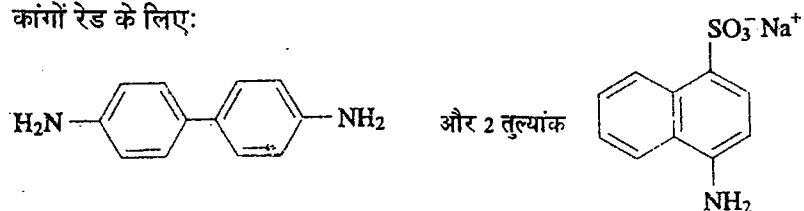
1. क) 2-मेथिलप्रोपेनैमीन
 ख) *N, N*-डाइएथिलएथेनैमीन अथवा ट्राइएथिलऐमीन
 ग) साइक्लोहेक्सिलऐमीन
 घ) 1, 2-प्रोपेनडाइऐमीन
 ङ) 3-नाइट्रोबेन्जीनैमीन अथवा 3-नाइट्रोऐनिलीन
2. ऑर्थो-नाइट्रोऐनिलीन में अंतः अणुक हाइड्रोजन आबंधन होता है जबकि उसके मेटा-और पैरा-समावयवों में अंतरा अणुक हाइड्रोजन आबंधन होता है। इस कारण ऑर्थो-नाइट्रोऐनिलीन का गलनांक और क्वथनांक उसके मेटा-और पैरा-समावयवों की अपेक्षा कम होता है।



5. मेथिल औरेंज के लिए :



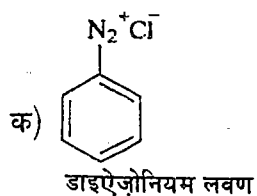
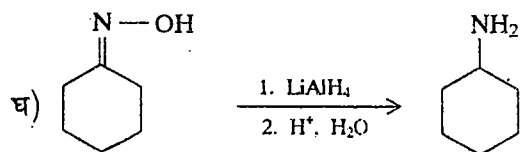
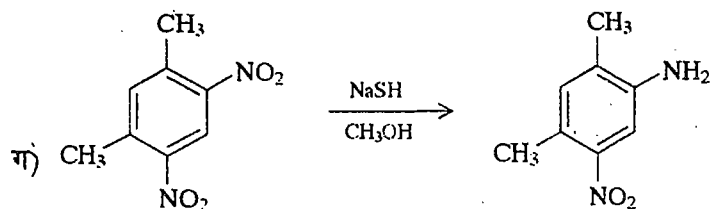
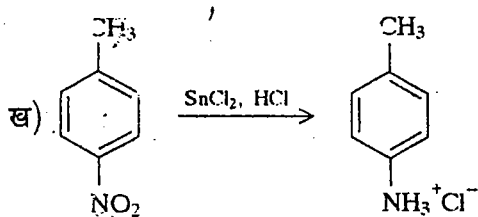
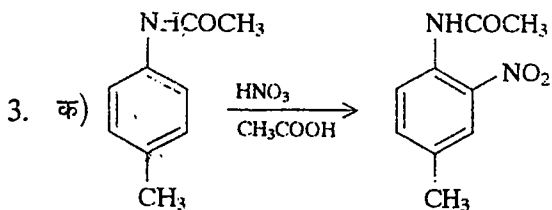
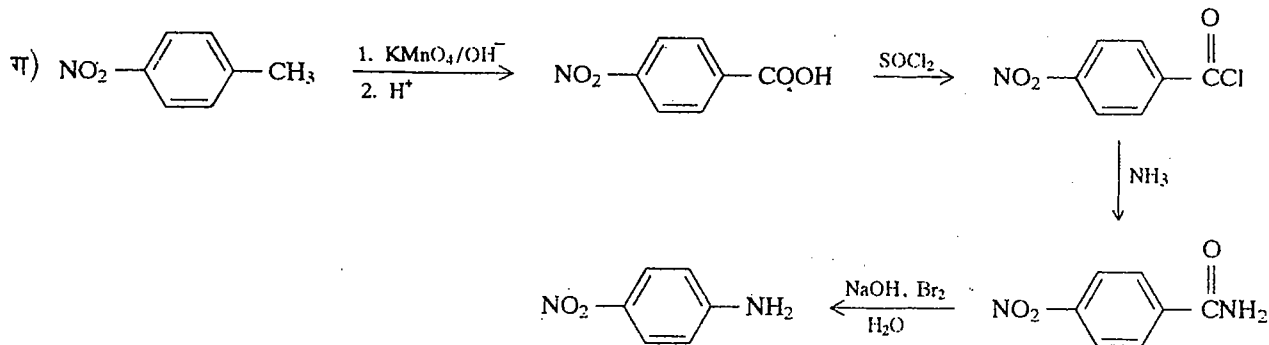
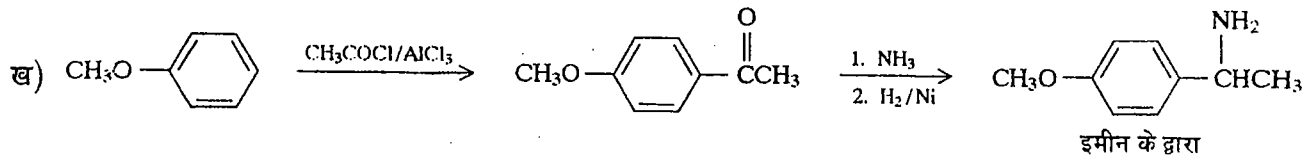
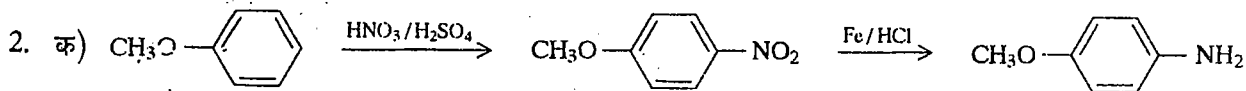
कांगो रेड के लिए:



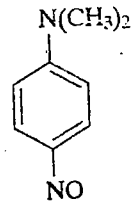
अंत में कुछ प्रश्न

ऐमीनो यौगिक और
डाइऐज़ोनियम लवण

1. क) 2-ब्यूटेनैमीन
- ख) *N,N*-डाइमेथिलबेन्जीनैमीन
- ग) 6-ब्रोमो-2-हेक्सेनैमीन

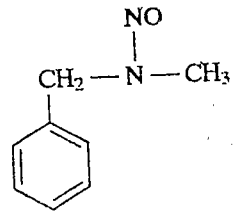


ख)



p-नाइट्रोसो यौगिक

ग)



N-नाइट्रोसो यौगिक

इकाई 20 प्राकृतिक उत्पाद

इकाई की रूपरेखा

- 20.1 प्रस्तावना
उद्देश्य
- 20.2 कार्बोहाइड्रेट
कार्बोहाइड्रेटों की संरचना और वर्गीकरण
- 20.3 पेप्टाइड और प्रोटीन
पेप्टाइडों और प्रोटीनों की संरचना
- 20.4 न्यूक्लीक अम्ल
न्यूक्लीक अम्लों की संरचना
न्यूक्लीक अम्ल और आनुवंशिक कोड
- 20.5 तेल और वसा
तेलों और वसाओं का विश्लेषण
- 20.6 टर्पीन
- 20.7 स्टेरॉयड
- 20.8 ऐल्केलॉइड
- 20.9 प्रतिजैविक
- 20.10 सारांश
- 20.11 अंत में कुछ प्रश्न
- 20.12 उत्तर

20.1 प्रस्तावना

अभी तक कार्बनिक रसायन के अंतर्गत हमने अधिकतर विभिन्न अभिलक्षकीय समूहों वाले यौगिकों को बनाने की विधियों और उनकी अभिक्रियाओं का अध्ययन किया और साथ ही उनके व्यवहार तथा संरचनाओं के बीच संबंध स्थापित किया। जीवित प्राणियों द्वारा उत्पन्न कार्बनिक यौगिकों का एक अद्वितीय और विस्तृत संवर्ग (category) है जिसके बारे में आपने अभी तक नहीं रखा है। ऐसे यौगिकों को प्राकृतिक उत्पाद (natural products) कहते हैं। प्राकृतिक उत्पादों के विभिन्न वर्ग हैं। कार्बोहाइड्रेट, प्रोटीन, न्यूक्लीक अम्ल और वसा लगभग सभी प्राणियों में पाए जाते हैं और उपापचयी प्रक्रमों (metabolic processes) में महत्वपूर्ण भूमिका अदा करते हैं। इन प्राकृतिक उत्पादों को प्राथमिक उपापचयज (primary metabolites) कहते हैं। प्राकृतिक उत्पादों के एक अन्य वर्ग को द्वितीयक उपापचयज (secondary metabolites) कहते हैं, जिसके अंतर्गत टर्पीन, स्टेरॉयड और ऐल्केलॉइड आते हैं। द्वितीयक उपापचयजों का वितरण कहीं अधिक प्रजाति पर निर्भर (species dependent) होता है। इन यौगिकों का उपयोग औषधियों, मरुचिकर्मकों, विषों, रंजकों आदि के रूप में किया जाता है। इस इकाई में आप प्राकृतिक उत्पादों के संबंधित मूल संकल्पनाओं और उनके रसायन का अध्ययन करेंगे।

उद्देश्य

- स इकाई के अध्ययन के बाद, आप
- 1 कार्बोहाइड्रेटों का मोनोसैकेराइड, ओलिगो सैकेराइड (डाइ-सैकेराइड, ट्राइ सैकेराइड आदि) अथवा पालि-सैकेराइड के रूप में वर्गीकरण कर सकेंगे,
 - 2 विभिन्न कार्बोहाइड्रेटों की संरचनाएँ लिख सकेंगे,
 - 3 न्यूक्लीक अम्लों की संरचनाएँ लिख सकेंगे तथा प्रोटीन संश्लेषण में डी.एन.ए. की भूमिका की चर्चा कर सकेंगे,
 - 4 पेप्टाइडों और प्रोटीनों की प्राथमिक, द्वितीयक, तृतीयक और चतुष्क संरचनाओं की व्याख्या कर सकेंगे,
 - 5 तेलों और वसाओं में विद्यमान अम्लों की सूची बना सकेंगे,
 - 6 तेलों और वसाओं के अम्ल मान, साबुनीकरण मान और आयोडीन मान की परिभाषा दे सकेंगे,
 - 7 टर्पीनों के प्रत्येक संवर्ग के कुछ यौगिकों के उदाहरण दे सकेंगे,

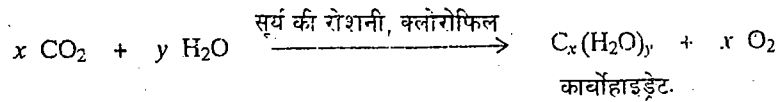
- कुछ ऐल्केलॉइडों के शरीरक्रियात्मक गुणधर्मों का वर्णन कर सकेंगे, और
- कुछ प्रतिजैविकों के नाम, संरचनाएँ और उपयोग बता सकेंगे।

20.2 कार्बोहाइड्रेट

कार्बोहाइड्रेटों को यह नाम उनके सामान्य सूत्र $C_x(H_2O)_y$ के कारण प्राप्त हुआ। सामान्य सूत्र के अनुसार ऐसा लगता है कि वे कार्बन के हाइड्रेट (hydrates of carbon) हैं।

कार्बोहाइड्रेट, प्रकृति में व्यापक रूप से पाए जाते हैं। पादपों का 80% शुष्क भार, कार्बोहाइड्रेट का होता है। पादपों में पाए जाने वाले कार्बोहाइड्रेटों में सेलुलोज (जो पादपों को संरचनात्मक आधार प्रदान करता है), स्टार्च (जो आरक्षित ऊर्जा-स्रोत का काम करता है) और शर्कराएँ (ग्लूकोस, सुक्रोज आदि) शामिल हैं। ग्लूकोस, उच्च कोटि प्राणियों के रुधिर का एक आवश्यक घटक है तथा यकृत और मांसपेशियों में ग्लाइकोजन के रूप में पाया जाता है। ग्लाइकोजन, ग्लूकोस का बहुलकी रूप है। कार्बोहाइड्रेट, ऐडेनोसिन ट्राइफॉस्फेट में भी पाए जाते हैं जो जैव ऊर्जा संचरण (biological energy storage) और अभिगमन तंत्रों (transport-systems) से संबंधित होता है। वे न्यूक्लीक अम्लों में भी उपस्थित रहते हैं जो एन्जाइमों के उत्पादन और आनुवंशिक सूचना का स्थानांतरण करते हैं।

प्रकृति में कार्बोहाइड्रेटों का संश्लेषण जिस प्रक्रम द्वारा होता है उसे प्रकाश संश्लेषण (photosynthesis) कहते हैं। इस प्रक्रम में हरे पादपों में विद्यमान क्लोरोफिल से टकराने वाली सूर्य की रोशनी का अवशोषण हो जाता है और इस प्रकार प्राप्त प्रकाश रसायनिक ऊर्जा का उपयोग कार्बन डाइऑक्साइड और जल को कार्बोहाइड्रेटों और ऑक्सीजन में परिवर्तित करने में किया जाता है। कुल प्रक्रम को इस प्रकार निरूपित कर सकते हैं :



20.2.1 कार्बोहाइड्रेटों की संरचना और वर्गीकरण

कार्बोहाइड्रेट, पॉलिहाइड्रॉक्सी ऐलिडहाइड्रॉस और कीटोनों को तथा उन पदार्थों को कहते हैं जो पॉलिहाइड्रॉक्सी ऐलिडहाइड्रॉस अथवा कीटोनों में जल-अपघटित हो जाते हैं।

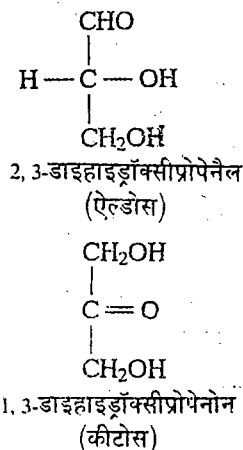
सरलतम कार्बोहाइड्रेटों को शर्कराएँ अथवा सैकेराइड (saccharide) (लैटिन : सैकेरम *saccharum*, शर्करा) कहते हैं। कार्बोहाइड्रेटों का वर्गीकरण मोनोसैकेराइडों, ओलिगो सैकेराइडों और पॉलिसैकेराइडों में किया जा सकता है।

शर्कराएँ, क्रिस्टलीय पदार्थ होते हैं जिनका मीठा स्वाद होता है। वे जल में विलेय होते हैं।

मोनोसैकेराइड

मोनोसैकेराइड सरलतम कार्बोहाइड्रेट होते हैं जिन्हें अधिक छोटे और सरल कार्बोहाइड्रेटों में जल-अपघटित नहीं किया जा सकता है।

यदि मोनोसैकेराइड में ऐलिडहाइड समूह हो तो उसे ऐल्डोज (aldose) कहते हैं और यदि कीटो समूह हो तो उसे कीटोज (ketose) कहते हैं। 2, 3-डाइहाइड्रॉक्सीप्रोपेनॉल (ग्लिसरेलिडहाइड) और 1, 3-डाइहाइड्रॉक्सीप्रोपेनोन सरलतम मोनोसैकेराइड हैं। उनकी संरचनाएँ नीचे दी गई हैं।

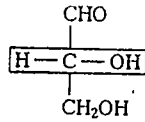


शृंखला में कार्बन परमाणुओं की संख्या के आधार पर शर्कराओं को ट्रायोस (3 कार्बन), टेट्रोस, (4 कार्बन), पेन्टोस (5 कार्बन), हैक्सोस (6 कार्बन) आदि कहते हैं। इसलिए

2, 3-डाइहाइड्रॉक्सीप्रोपेनॉल एक ऐल्डोट्रायोस (aldotriose) है और 1, 3-डाइहाइड्रॉक्सीप्रोपेनोन एक कीटोट्रायोस (ketotriose) है।

खंड 1 की इकाई 3 में बताया गया था कि मोनोसैकेराइडों को D अथवा L में वर्गीकृत किया जा सकता है जो इस बात पर निर्भर करता है प्राथमिक ऐल्कोहॉली समूह से अगले कार्बन पर स्थित हाइड्रॉक्सी समूह की स्थिति अणु के फिशर प्रक्षेप में दाईं ओर है अथवा बाईं ओर, जबकि अणु को ऊर्ध्वाधर स्थिति में इस प्रकार प्रक्षेपित किया गया हो कि ऐलिडहाइड समूह शीर्ष पर हो। D-परिवार के ऐल्डोसों की संरचनाएँ सारणी 20.1 में दी गई हैं।

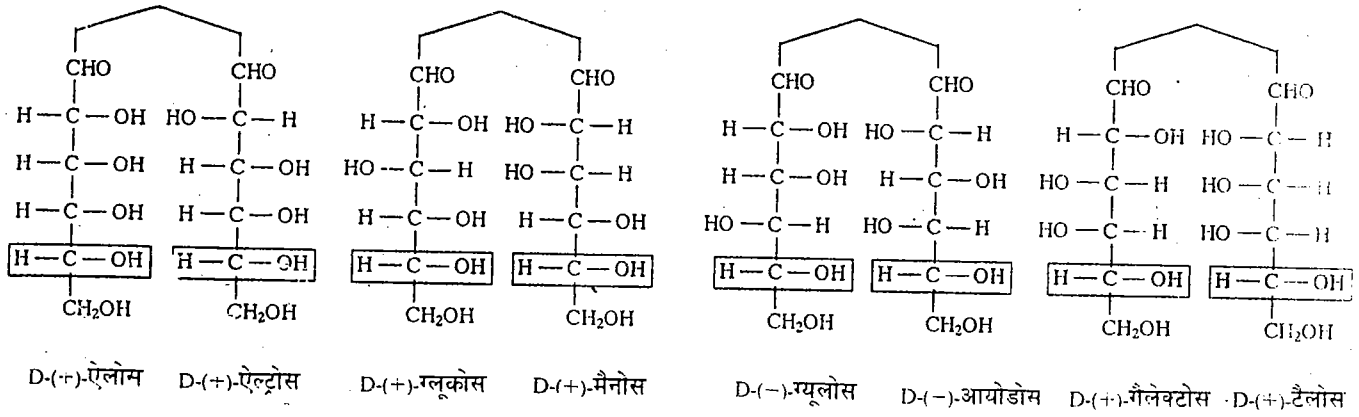
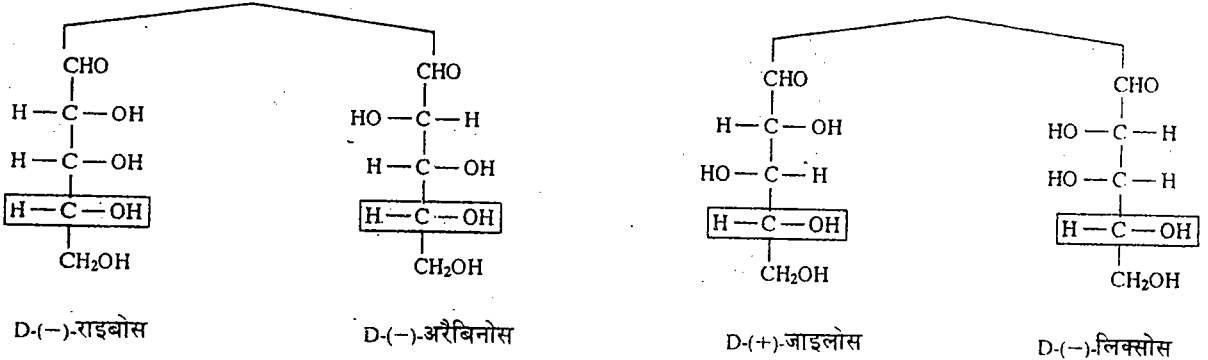
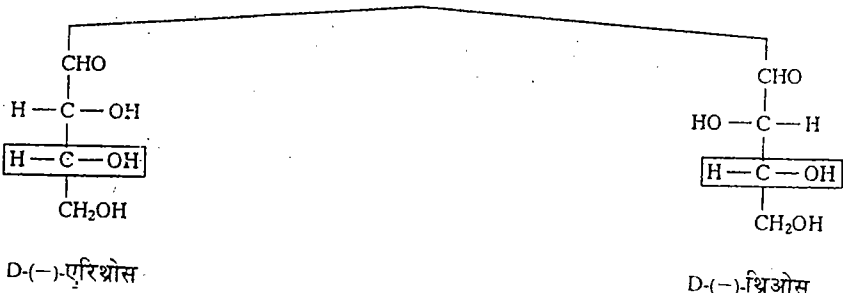
सारणी 20.1 : D-परिवार के ऐल्डोस



D-(+)-ग्लिसरैलिडहाइड

प्रकृति में पाई जाने वाली अधिकांश शर्कराएँ D-परिवार की होती हैं।

स्मरणीय है कि (+) और (-) चिह्न ध्रुवण घूर्णकता प्रदर्शित करते हैं।



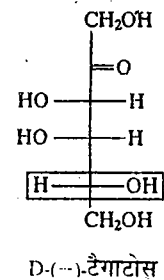
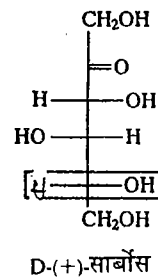
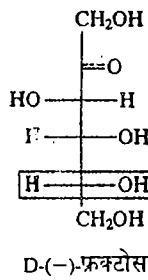
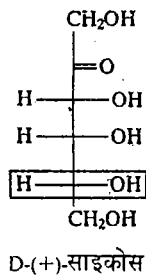
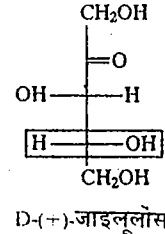
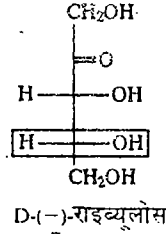
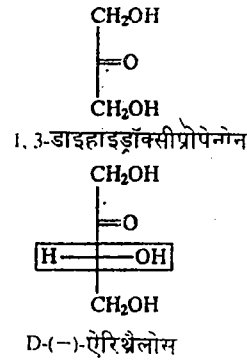
सारणी 20.1 में दी गई प्रत्येक शर्करा का एक L-एनैन्टिओमर होता है।

निरपेक्ष विन्यासों का वर्णन करने के लिए अणु में प्रत्येक त्रिविम केन्द्र (stereocentre) का विन्यास निर्धारित किया जाता है। उदाहरण के लिए, D-(+)-ग्लूकोस 2R, 3S, 4R, 5R) - 2, 3, 4, 5, 6-पेन्टाहाइड्रोहैक्सेनॉल है।

आपको याद होगा कि खंड 1 की इकाई 3 में विन्यास निर्धारण करने की R, S पद्धति के बारे में बताया गया था।

सारणी 20.1 में दिखाए गए D-ऐल्डोसों की भांति ही D-कीटोस श्रेणी के मोनोसैकेराइडों के फिशर प्रक्षेप, सारणी 20.2 में दिए गए हैं।

सारणी 20.2 : D-कीटोस



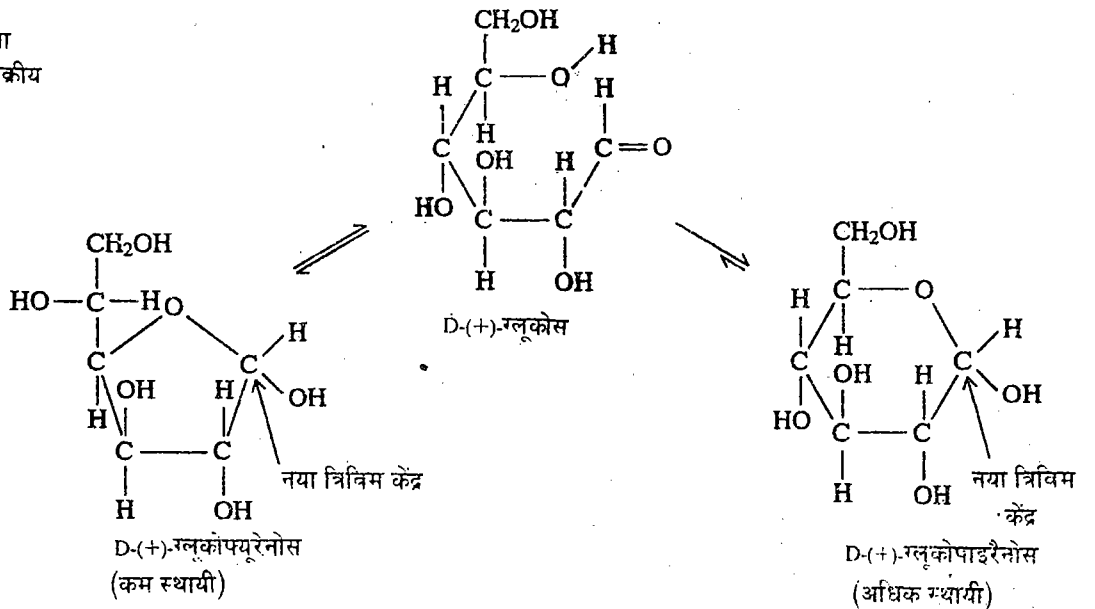
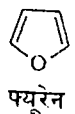
खंड 3 की इकाई 14 के उपभाग 14.4.1 में आप पढ़ चुके हैं कि ऐल्कोहॉलों के साथ ऐलिडहाइडों और कीटोनों की अभिक्रिया से क्रमशः हेमीऐसीटैल और हेमीकीटैल बनते हैं। हाइड्रॉक्सी कार्बोनिल यौगिक होने के कारण शर्कराएं अंतः अणुक चक्रीय हेमीऐसीटैल और हेमीकीटैल बना सकते हैं। यद्यपि सैद्धांतिक रूप से कोई भी हाइड्रॉक्सी समूह कार्बोनिल समूह के साथ संयुक्त हो सकता है किन्तु छः सदस्य वाले वलय को वरीयता मिलती है यद्यपि पांच सदस्य वाले वलय भी बनते हैं। ग्लूकोस के उदाहरण में चक्रीय हेमीऐसीटैल का निर्माण इस प्रकार होता है :

ग्लूकोस द्वारा चक्रीय हेमीऐसीटैल का निर्माण

पाइरैनोस नाम पाइरैन से लिया गया है जो छः सदस्यों वाला चक्रीय ईथर है।



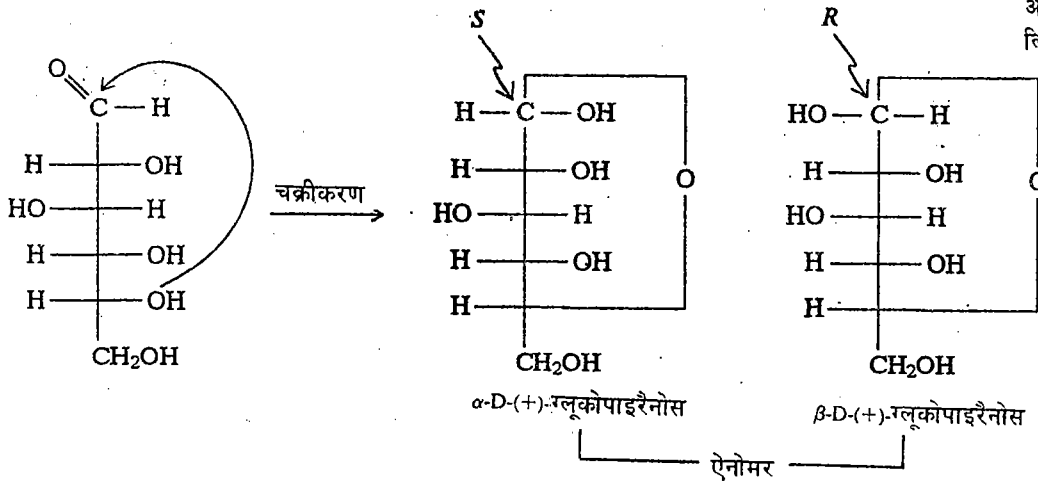
इसी प्रकार, फ्यूरेनोस नाम, फ्यूरेन से लिया गया है।



आप देख सकते हैं कि हेमीऐसीटैल (अथवा हेमीकीटैल) के बनने से कार्बोनिल कार्बन एक नये त्रिविम केंद्र में परिवर्तित हो जाता है। इससे दो नये यौगिक प्राप्त होते हैं जो डाइस्टीरिओमर (diastereomer) होते हैं और जिनके C-1 पर भिन्न विन्यास होते हैं। ऐसे समावयवों को ऐनोमर (anomers) कहते हैं तथा हेमीऐसीटैल अथवा हेमीकीटैल कार्बन (C-1) को ऐनोमरी कार्बन

(anomeric carbon) कहते हैं। दो एनोमरों में यूनानी अक्षरों, α और β द्वारा भेद किया जाता है। इस प्रकार, ग्लूकोस के एनोमरों को α -D-(+)-ग्लूकोपाइरैनोस और β -D-(+)-ग्लूकोपाइरैनोस कहते हैं। इन एनोमरों को रूपांतरित फिशर प्रक्षेपों में नीचे निरूपित किया गया है जिसमें नए बने आबंधों को प्रदर्शित करने के लिए लंबी रेखाओं का उपयोग किया जाता है।

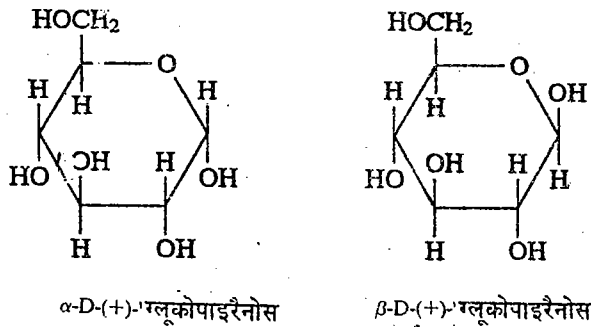
ध्यान दें कि β -एनोमर में C-1 पर -OH बाईं ओर तथा α -एनोमर में दाईं ओर लिखा जाता है।



ये रूपांतरित फिशर-प्रक्षेप, अणु की आबंध लंबाइयों का सही चित्र प्रस्तुत नहीं करते हैं। इसलिए हॉवर्थ (Haworth) ने वैकल्पिक प्रक्षेप सूत्र प्रस्तुत किया जिसे **हॉवर्थ प्रक्षेप (Haworth projections)** कहते हैं। हावर्थ प्रक्षेपों में चक्रीय ईथर को समतलीय पंचभुज अथवा छटभुज के रूप में लिखा जाता है जिसके दाईं ओर एनोमरी कार्बन होता है और शीर्ष पर ईथर ऑक्सीजन होता है। वलय के ऊपर और नीचे स्थित प्रतिस्थापी, वलय-कार्बनों के साथ ऊर्ध्वाधर रेखाओं द्वारा जुड़े रहते हैं। एनोमरी कार्बन (C-1) पर OH को β -एनोमर में ऊपर और α -एनोमर में नीचे दिखाया जाता है।

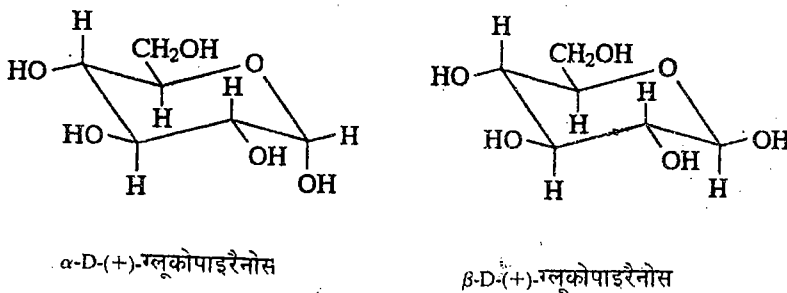
कार्बोहाइड्रेट रसायन में कार्य के लिए इंग्लैंड के रसायनज्ञ हॉवर्थ को सन् 1937 में नोबेल पुरस्कार दिया गया।

D-(+)-ग्लूकोस के हॉवर्थ प्रक्षेप नीचे दिए गए हैं।

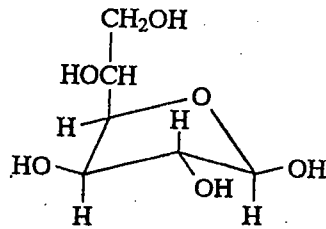


खंड 1 की इकाई 3 में चक्रीय तंत्रों के कॉन्फॉर्मेशनों के बारे में हमें जो जानकारी प्राप्त हुई उसके आधार पर D-(+)-ग्लूकोस के एनोमरी रूपों के कौसी कॉन्फॉर्मेशनों को इस प्रकार लिख सकते हैं:

ग्लूकोस मुख्य रूप से पाइरैनोस रूप में पाया जाता है जबकि फ्रक्टोस, पाइरैनोस और फ्यूरेनोस रूपों का 70:30 के अनुपात में साम्य-मिश्रण बनाता है।

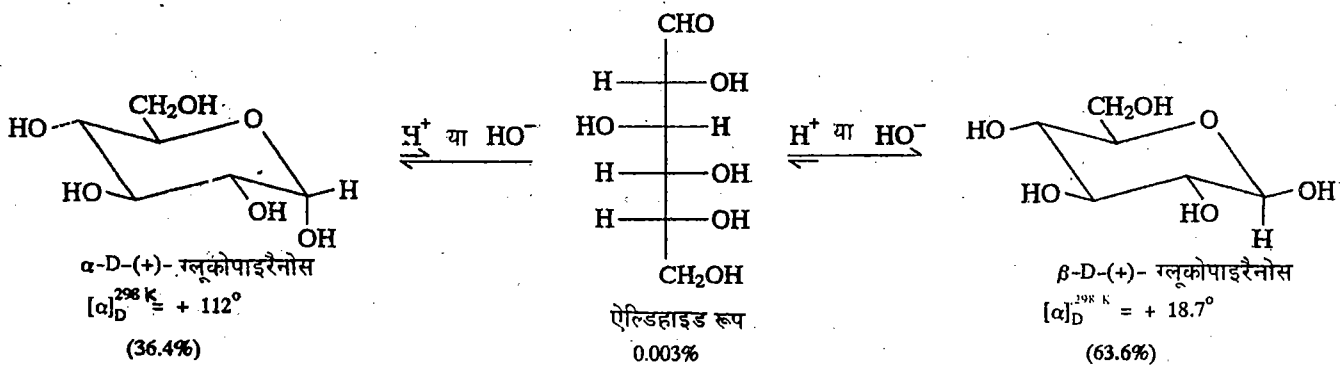


फ्यूरेनोस रूप के आवरण कॉन्फॉर्मेशन (envelope conformation) को इस प्रकार निरूपित कर सकते हैं :



β -D- ग्लूकोप्युरेनोस

α -D-(+)-ग्लूकोपाइरैनोस और β -D-(+)-ग्लूकोपाइरैनोस दोनों ध्रुवण घूर्णक होते हैं किन्तु उनकी ध्रुवण घूर्णकताओं में बहुत अंतर होता है। α -D-(+)-ग्लूकोपाइरैनोस का विशिष्ट घूर्णन $[\alpha]_D^{298K} = +112^\circ$ होता है जबकि β -D-(+)-ग्लूकोपाइरैनोस का विशिष्ट घूर्णन $[\alpha]_D^{298K} = +18.7^\circ$ होता है। जल में घोलने पर विलयन की ध्रुवण घूर्णकता में धीरे-धीरे परिवर्तन होता है और अंत में साम्यावस्था में उसका मान $+52.7^\circ$ हो जाता है। इसका कारण यह है कि α -D-(+)-ग्लूकोपाइरैनोस शीघ्र विवृत्त श्रृंखला के ऐलिडहाइड रूप की अल्प मात्रा के साथ साम्य स्थापित कर लेता है जिसकी β -एनोमर में उत्क्रमणीय वलय संवृत्ति (ring closure) हो जाती है।



लैटिन में *mutare* का अर्थ है बदलना।

परिवर्ती ध्रुवण घूर्णन अम्लों और क्षारकों द्वारा उत्प्रेरित होता है।

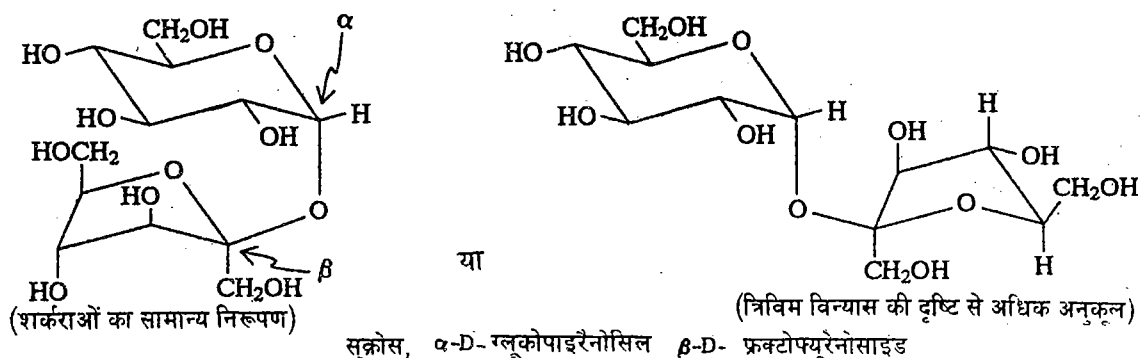
इस अंतरा रूपांतरण को **परिवर्ती ध्रुवण घूर्णन (mutarotation)** कहते हैं। इसकी जानकारी सबसे पहले सन् 1846 में हुई। इसमें एक से अधिक त्रिविम केन्द्रों वाले यौगिक के किसी एक त्रिविम केन्द्र में विन्यास-परिवर्तन होता है।

ओलिगो सैकेराइड

ओलिगो सैकेराइड उन कार्बोहाइड्रेटों को कहते हैं जिनके जल-अपघटन से दो से आठ मोनोसैकेराइड इकाइयाँ प्राप्त होती हैं। जो कार्बोहाइड्रेट जल-अपघटन पर दो मोनोसैकेराइड इकाइयाँ उत्पन्न करते हैं उन्हें **डाइसैकेराइड** और जो तीन मोनोसैकेराइड इकाइयाँ उत्पन्न करते हैं उन्हें **ट्राइसैकेराइड** कहते हैं, आदि।

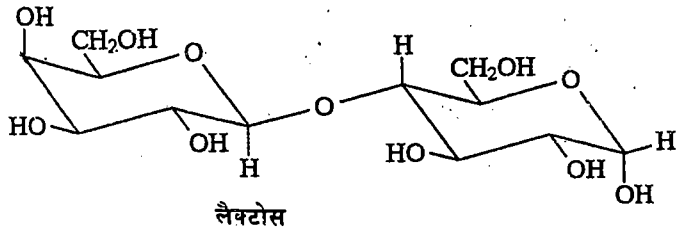
सबसे अधिक परिचित डाइसैकेराइड चीनी है जिसे **सुक्रोस** कहते हैं। इसमें ग्लूकोस और फ्रक्टोस प्रत्येक की एक-एक इकाई होती है जो ऐसीटिल बंधन द्वारा जुड़ी रहती है जैसाकि नीचे दिखाया गया है।

सुक्रोस इक्षु शर्करा (cane sugar) और चुकन्दर में पर्याप्त मात्रा में पाया जाता है जिनमें इसकी मात्रा भार द्वारा 14-20% होती है।

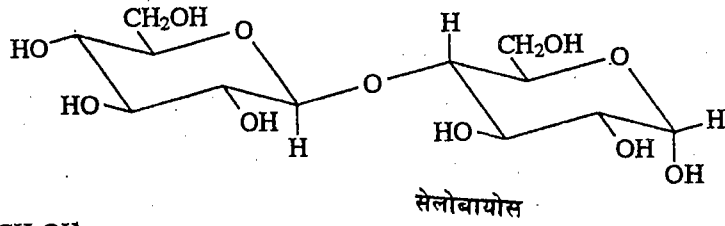


अन्य प्रमुख डाइसैकेराइड हैं—लैक्टोस, माल्टोस और सेलोबायोस। उनकी संरचनाएँ नीचे दी गई हैं:

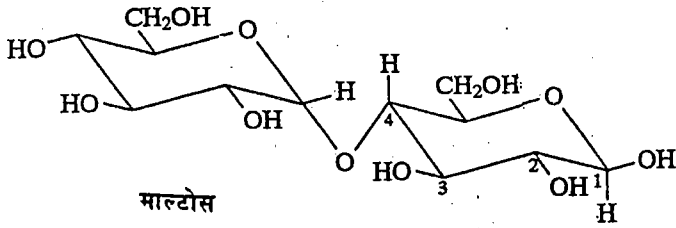
प्राकृतिक उत्पत्ति



β -D-गैलेक्टोपाइरैनोसिल α -D-ग्लूकोपाइरैनोसाइड



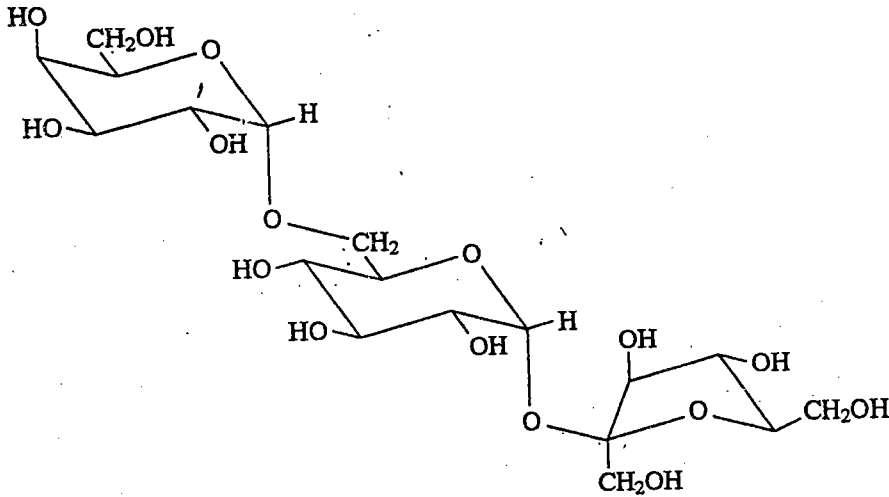
β -D-ग्लूकोपाइरैनोसिल β -D-ग्लूकोपाइरैनोसाइड



α -D-ग्लूकोपाइरैनोसिल β -D-ग्लूकोपाइरैनोसाइड

मनुष्यों और अधिकांश पशुओं के दूध में भार से लगभग 5% लैक्टोस होता है। माल्टोस को प्राप्त करने के लिए एमिलेस (amylase) नामक एन्जाइम द्वारा स्टार्च का निम्नीकरण (degradation) किया जाता है जबकि सेलोबायोस को सेलुलोस के जल-अपघटन से बनाया जाता है।

रैफिनोस, एक ट्राइसैकेराइड है। वह चुकंदर और बिनीलों में पाया जाता है। उसके जल-अपघटन से D-गैलेक्टोस, D-ग्लूकोस और D-फ्रक्टोस प्रत्येक की एक-एक इकाई प्राप्त होती है जो इसमें परस्पर इस प्रकार जुड़े होते हैं।

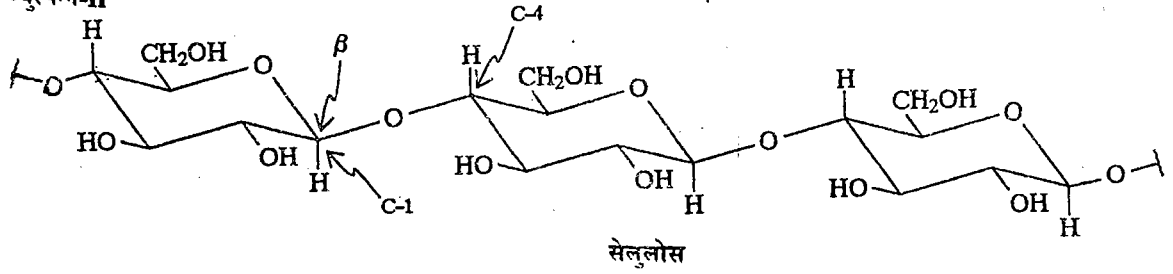


रैफिनोस

पॉलिसैकेराइड

पॉलिसैकेराइड, मोनोसैकेराइडों के बहुलक होते हैं। प्राकृतिक पॉलिसैकेराइडों में 100—3000 मोनोसैकेराइड इकाइयाँ होती हैं। सबसे अधिक पाए जाने वाले तीन प्राकृतिक पॉलिसैकेराइड हैं : सेलुलोस, स्टार्च और ग्लाइकोजन। ये तीनों एक ही एकलक (monomer) अर्थात् ग्लूकोस से प्राप्त होते हैं।

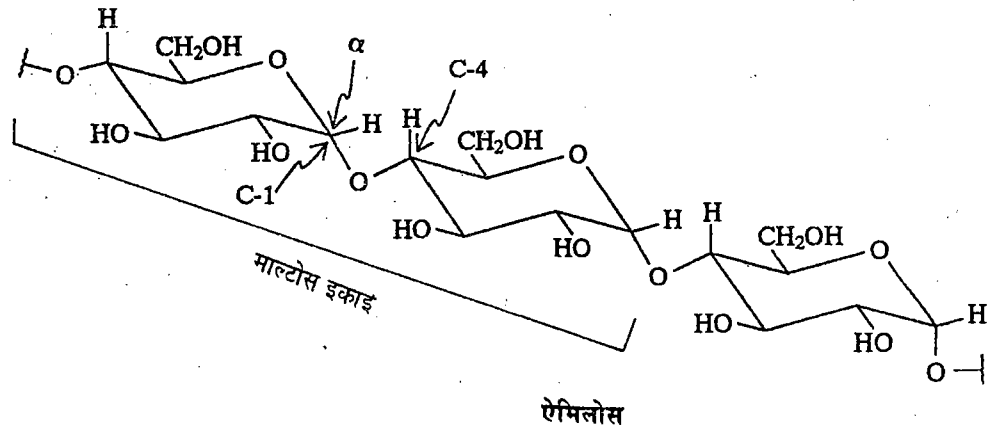
सेलुलोस में लगभग 3000 एकलक इकाइयाँ परस्पर संयुक्त रहती हैं और इसका आप्ठिक भार लगभग 500,000 होता है। इसमें इकाइयाँ परस्पर β -ग्लाइकोसाइड आबंधों द्वारा जुड़ी रहती हैं। β -ग्लाइकोसाइड आबंध में एक इकाई का ऐनोमरी कार्बन अगली इकाई के C—4 हाइड्रॉक्सिल से जुड़ा होता है जैसाकि नीचे सेलुलोस की संरचना में दिखाया गया है।



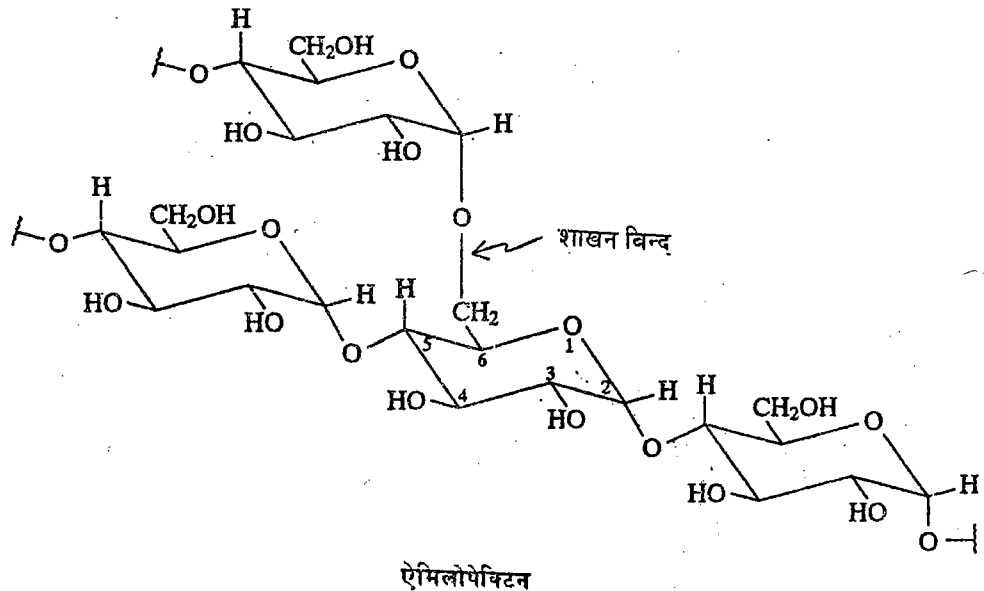
वृक्षों और पादपों में सेलुलोज पर्याप्त मात्रा में पाया जाता है। कपास के रेशे में भार से 90% सेलुलोज होता है।

सेलुलोज के विपरीत, स्टार्च में ग्लूकोस इकाइयाँ α -ग्लाइकोसाइड आबंधों द्वारा जुड़ी रहती हैं। स्टार्च के मुख्य स्रोत मक्का, आलू, गेहूँ और चावल हैं जो मनुष्यों के लिए कार्बोहाइड्रेट के प्रमुख स्रोत हैं। स्टार्च, पौधों में कणिकाओं (granules) के रूप में पाया जाता है। ये कणिकाएँ गरम जल में फूलकर दो प्रमुख घटकों में पृथक हो जाती हैं : **ऐमिलोस (amylose) (20%)** और **ऐमिलोपेक्टिन (amylopectin) (80%)**।

ऐमिलोस के प्रत्येक अणु में कुछ सौ इकाइयाँ होती हैं जो अशाखित रूप में जुड़ी रहती हैं। इसका आण्विक भार 1,50,000—6,00,000 के बीच होता है।

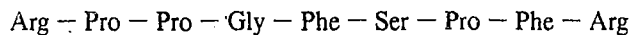


दूसरी ओर, ऐमिलोपेक्टिन C-6 स्थिति पर शाखित रहता है। प्रत्येक 20—25 इकाइयों के बाद शाखन हो जाता है। इसका आण्विक भार लाखों में होता है। ऐमिलोपेक्टिन की संरचना का एक हिस्सा नीचे दिया गया है।



पेप्टाइडों का वर्गीकरण डाइपेप्टाइडों, ट्राइपेप्टाइडों और टेट्रापेप्टाइडों आदि में किया जा सकता है जो इस बात पर निर्भर करता है कि उनमें ऐमीनों अम्लों की संख्या क्रमशः दो, तीन, अथवा चार आदि है। जिन पेप्टाइडों में ऐमीनो अम्लों की संख्या 50 तक होती है उन्हें पॉलिपेप्टाइड कहते हैं। ब्रेडीकिनिन एक महत्वपूर्ण प्राकृतिक नोनापेप्टाइड है जो रूधिर-प्लाज़्मा (blood plasma) में पाया जाता है और रक्तदाब का नियमन करता है।

स्मरणीय है कि इकाई 16 के भाग 16.4 की सारणी 16.1 में ऐमीनो अम्लों को निरूपित करने वाला तीन अक्षरों का कोड दिया गया था।



ब्रेडीकिनिन

प्रोटीन बृहत् पॉलिपेप्टाइड होते हैं जिनमें प्रति अणु 50 से लेकर 8,000 से अधिक ऐमीनो अम्ल होते हैं। प्रोटीन विविध जैव क्रियाएँ करते हैं। एन्जाइमों और हार्मोनों के रूप में प्रोटीन हमारे शरीर में होने वाली अनेक अभिक्रियाओं का नियमन करते हैं। त्वचा और रोमों के रूप में वे हमारे शरीर को बाहरी आवरण प्रदान करते हैं और मांसपेशियों के द्वारा गति प्रदान करते हैं। प्रतिरक्षियों (antibodies) के रूप में वे रोगों से हमारी रक्षा करते हैं। सांस द्वारा अंदर ली जाने वाली वायु में विद्यमान ऑक्सीजन का शरीर में अभिगमन (transport) हीमोग्लोबिन नामक प्रोटीन करता है। जीनों (genes) में उपस्थित न्यूक्लियोप्रोटीन, कोशिका-विभाजन में आनुवंशिक सूचना (genetic information) प्रदान करते हैं और उसका प्रेषण करते हैं। इसके अलावा प्रोटीन अन्य पदार्थों के साथ मिलकर संरचनात्मक आधार भी प्रदान करते हैं।

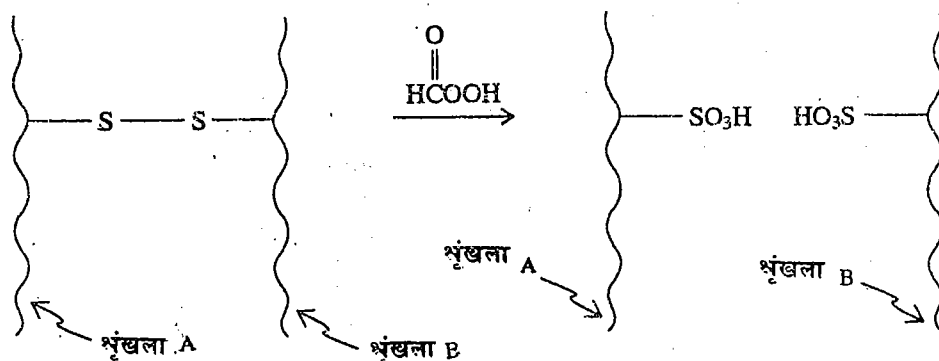
प्रोटीनों के महत्व के बारे में जानकारी प्राप्त करने के बाद आपको पेप्टाइडों और प्रोटीनों की संरचना के बारे में जानने की उत्सुकता होगी।

20.3.1 पेप्टाइडों और प्रोटीनों की संरचना

क्योंकि पेप्टाइडों और प्रोटीनों में अनेक ऐमीनो अम्ल परस्पर जुड़े रहते हैं, अतः उनकी संरचना को निर्धारित करने में पहले यह जानने की आवश्यकता है कि उनमें कौन से ऐमीनो अम्ल विद्यमान हैं और वे परस्पर किस प्रकार जुड़े होते हैं तथा उनमें डाइसल्फाइड आबंध उपस्थित हैं अथवा नहीं। जिस क्रम में ऐमीनों अम्ल परस्पर संयुक्त रहते हैं, उसे पेप्टाइड और प्रोटीन की प्राथमिक संरचना (primary structure) कहते हैं।

प्रोटीन अणु में डाइसल्फाइड आबंध, पेप्टाइड शृंखलाओं को परस्पर जोड़े रखते हैं।

प्राथमिक संरचना के निर्धारण के लिए पेप्टाइडों अथवा प्रोटीनों की शृंखलाओं को जोड़ने वाले डाइसल्फाइड आबंधों का परऑक्सीमैथेनोइक अम्ल द्वारा सल्फोनिक अम्लों में ऑक्सीकरण किया जाता है जैसाकि नीचे दिखाया गया है:



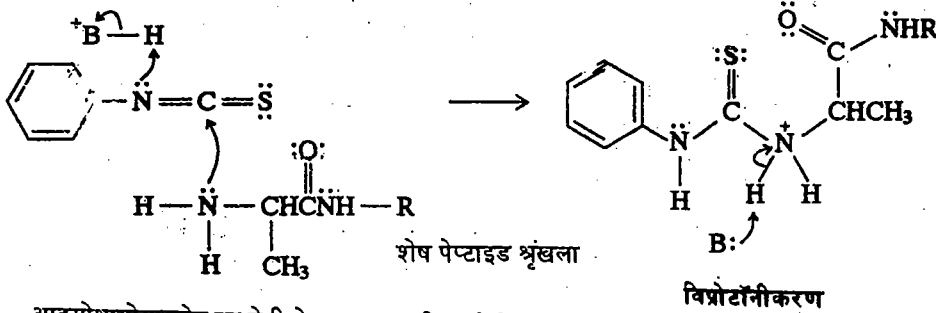
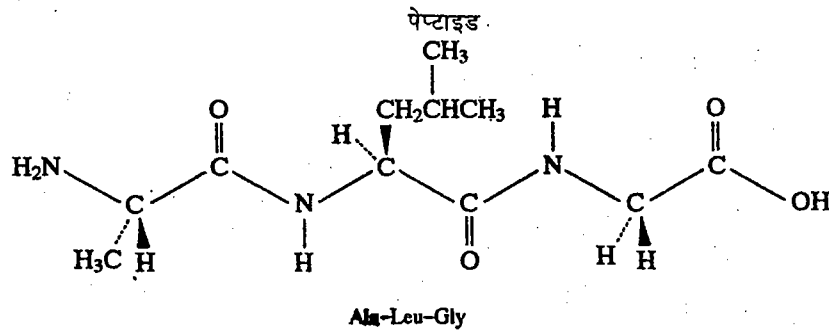
तनु हाइड्रोक्लोरिक अम्ल अथवा एन्जाइमों का उपयोग करके आंशिक जल-अपघटन द्वारा प्रोटीनों का पेप्टाइडों में निम्नीकरण किया जा सकता है। पेप्टाइडों को 24 घंटे तक 6 N HCl के साथ गरम करने से पूर्ण जल-अपघटन हो जाता है जिससे सभी उपस्थित ऐमीनो अम्लों का मिश्रण प्राप्त होता है। ऐमीनो अम्लों के अम्ल-क्षारक गुणधर्मों का लाभ उठाते हुए इस मिश्रण को ऐमीनो अम्ल विश्लेषक (amino acid analyser) नामक उपकरण में पृथक कर लिया जाता है। पृथक्करण की यह क्रिया आयन-विनियम वर्णलौखकी (ion exchange chromatography) द्वारा होती है। इस विश्लेषण से ज्ञात होता है कि मिश्रण में कौन-से ऐमीनों अम्ल विद्यमान हैं तथा उनकी आपेक्षिक मात्राएँ कितनी हैं।

पेप्टाइड शृंखला में उपस्थित ऐमीनों अम्लों के क्रम को निर्धारित करने के लिए या तो आंशिक जल-अपघटन से प्राप्त उत्पादों का विश्लेषण किया जाता है अथवा अंत्य समूह विश्लेषण (end group analysis) किया जाता है। आइए, इन विधियों को उदाहरणों द्वारा समझें।

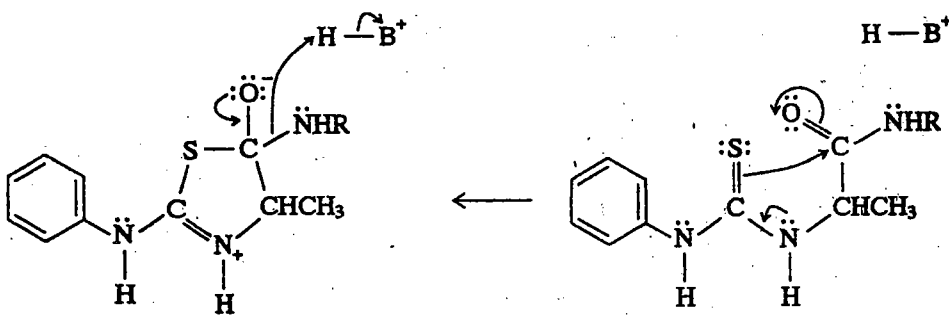
किया जा सकता है। ऐसी एक विधि का नाम **एडमैन निम्नीकरण** (Edman degradation) है जिसमें एक बार में एक ऐमीनो अम्ल की पहचान की जा सकती है।

एडमैन निम्नीकरण में, अंतिम ऐमीनो समूह फ़ेनिल आइसोथायोसायनेट, $C_6H_5N=C=S$ के साथ संयुक्त होकर थायोयूरिया व्युत्पन्न बनाता है। मृदु अम्ल के साथ अभिक्रिया से फ़ेनिल थायोहाइड्रैन्टाइन के रूप में ऐमीनो अम्ल और पेप्टाइड श्रृंखला का अवशेष प्राप्त होता है। चिन्हित ऐमीनो अम्ल की पहचान की जाती है और शेष पेप्टाइड का पुनः एडमैन निम्नीकरण किया जाता है। यह क्रम तब तक दोहराया जाता है जब तक पेप्टाइड में सभी ऐमीनो अम्लों की पहचान न हो जाए। एक उदाहरण नीचे दिया गया है जिसमें Ala - Leu - Gly पेप्टाइड का उपयोग किया गया है।

एडमैन अभिकर्मक द्वारा पेप्टाइड का निम्नीकरण

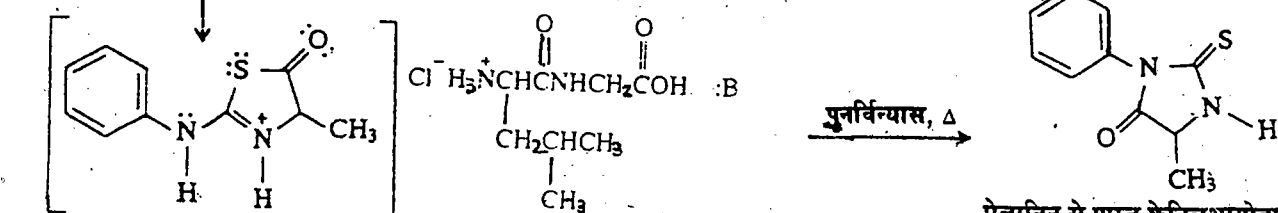


आइसोथायोसायनेट पर ऐमीनो समूह का नाभिकस्नेही आक्रमण और बाद में नाइट्रोजन का प्रोटोनीकरण



पेप्टाइड आबंध का विदलन

कार्बोनिल समूह पर गंधक द्वारा नाभिकस्नेही आक्रमण



एलानिन से प्राप्त फ़ेनिलथायोहाइड्रैन्टाइन

C-सिरे पर विद्यमान ऐमीनो अम्ल की एन्ज़ाइमी जल-अपघटन द्वारा पहचान की जाती है। प्रयुक्त एन्ज़ाइमों को **पेप्टिडेस** (peptidase) अथवा **प्रोटिएस** (protease) कहते हैं। इस प्रकार, कार्बोक्सीपेप्टिडेस C-सिरे वाले ऐमीनो अम्लों का अनुक्रमतः (sequentially) विदलन करते हैं। इस प्रकार, विदलित ऐमीनो अम्लों को समय के साथ मॉनीटर किया जाता है ताकि क्रम का पता लग जाए।

उन पेप्टीडेसों का भी क्रम-विश्लेषण में उपयोग किया जा सकता है जो कुछ विशिष्ट ऐमाइड-आबंधों के विदलन पर नियंत्रित जल-अपघटन करते हैं। उदाहरण के लिए आंत्र (intestine) में विद्यमान ट्रिप्सिन उन पेप्टाइड आबंधों के जल-अपघटन को उत्प्रेरित करता है जिनमें लाइसीन और आर्जिनिन के कार्बोक्सी समूह शामिल रहते हैं। इसी प्रकार, काइमोट्रिप्सिन उन ऐमीनो अम्लों के ऐमाइड आबंधों का विदलन करता है जिनकी पार्श्व शृंखलाओं में ऐरोमैटिक समूह होते हैं, जैसे फेनिऐलानिन, टाइरोसिन और ट्रिप्टोफान।

अभी तक आपने पेप्टाइडों और प्रोटीनों की प्राथमिक संरचना के बारे में पढ़ा। आइए, अब उनकी द्वितीयक संरचना, अर्थात् पेप्टाइड शृंखलाओं के त्रिविम विन्यास, के बारे में अध्ययन करें।

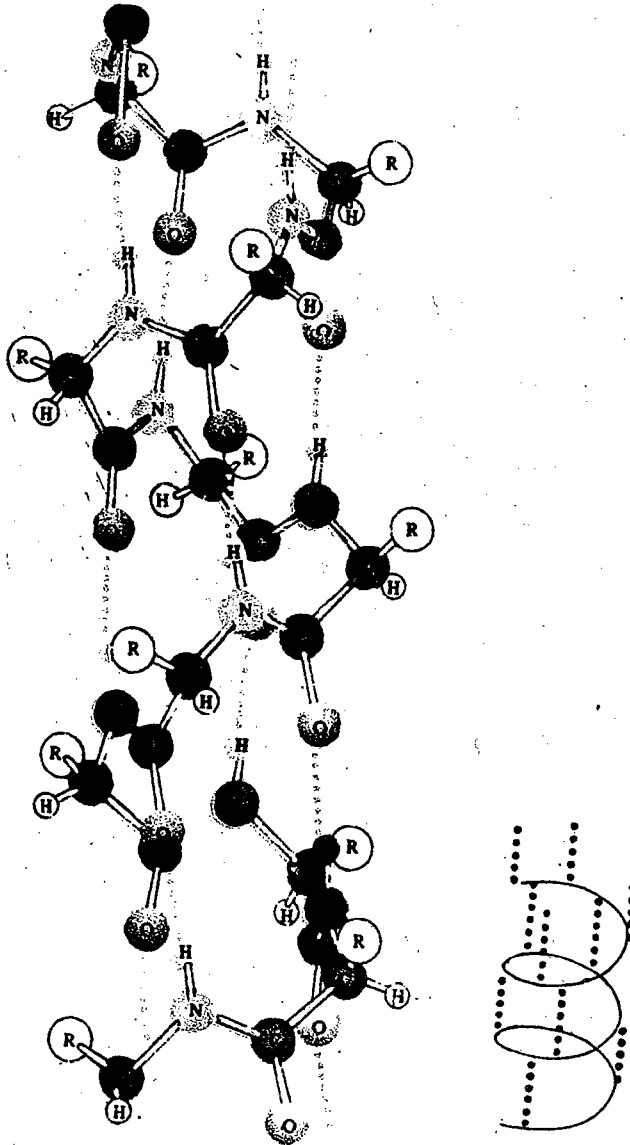
किसी पेप्टाइड में निकटतम ऐमीनो अम्लों के कॉन्फ़ॉर्मेशनी संबंध के विवरण को उसकी द्वितीयक संरचना कहते हैं। दो कॉन्फ़ॉर्मेशनी विन्यास विशेष रूप से स्थायी होते हैं, जिन्हें α -कुंडलिनी (α -helix) और β -लहरिया शीट (β -pleated sheet) कहते हैं।

α -कुंडलिनी कॉन्फ़ॉर्मेशन को चित्र 20.1 में दिखाया गया है। इसमें पॉलिपेप्टाइड शृंखला दक्षिणावर्ती कुंडली बनाती है जिसके प्रत्येक फेरे में 3.7 ऐमीनो अम्ल होते हैं। इसके फलस्वरूप प्रत्येक कार्बोनिल ऑक्सीजन और ऐमाइड हाइड्रोजन के बीच हाइड्रोजन आबंध संभव होते हैं जो कॉन्फ़ॉर्मेशन को स्थायित्व प्रदान करते हैं।

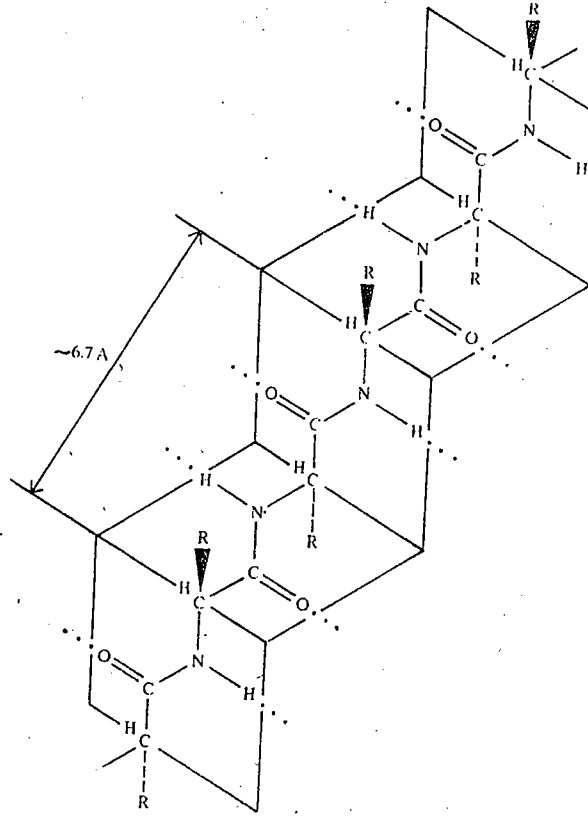
α -कुंडलिनी का α -किरेटिन, आदि संरचनात्मक प्रोटीनों में विशेष महत्व है जो त्वचा, नाखून, बाल, पंख में विद्यमान प्रोटीन होते हैं।

α और β अक्षर दो अभिलक्षणिक α -किरण विवर्तन पैटर्नों को व्यक्त करते हैं। α -प्रकार के पैटर्न का संबंध दक्षिणावर्ती कुंडलिनी से और β -प्रकार का लहरिया वाली शीट से है।

दक्षिणावर्ती कुंडलिनी में शृंखला दक्षिणावर्त दिशा में घूमती है।



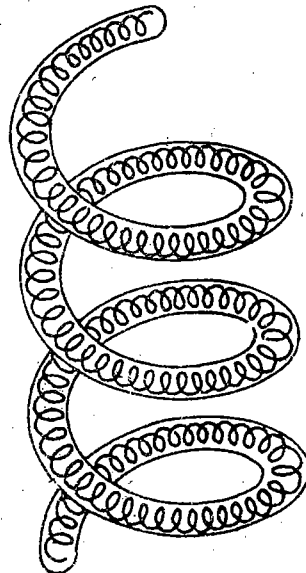
चित्र 20.1 : α -कुंडलिनी।



चित्र 20.2 : पॉलिपेप्टाइड में β -लहरिया शीट।

यहाँ ध्यान देने की बात यह है कि β -लहरिया शीट में हाइड्रोजन आबंध दो श्रृंखलाओं के कार्बोनिल ऑक्सीजन और ऐमाइड हाइड्रोजन के बीच बनता है। आप देखेंगे कि पार्श्व श्रृंखलाएं बारी-बारी से लहरिया के तल के ऊपर और नीचे स्थित होती हैं।

तृतीयक संरचना पेप्टाइड श्रृंखला के मुड़ने से प्राप्त उसके त्रिविम आकार को कहते हैं। मुड़ने का प्रभाव भौतिक और जैव गुणधर्मों पर पड़ता है। तृतीयक संरचना, हाइड्रोजन आबंधन, वान्डरवाल्स बलों और स्थिर-वैद्युत् बलों आदि अनेक कारकों पर निर्भर करती है। प्रोटीन, तृतीयक संरचना इस प्रकार ग्रहण करता है कि अनुकूल अन्योन्यक्रियाएं अधिक से अधिक हों तथा प्रतिकूल कम से कम। प्रोटीन की तृतीयक संरचना का महत्व इस दृष्टि से भी है कि वह क्रियाधार में फिट होने वाले उपयुक्त सक्रिय स्थल को निर्धारित करती है। इसके कारण एन्जाइम विशिष्ट क्रिया कर सकता है। रेशेदार प्रोटीनों की तृतीयक संरचना में अति कुंडलिनी (superhelix) बनती है जिसमें अनेक α -कुंडलिनियाँ कुंडलित रहती हैं, देखिए चित्र 20.3।



चित्र 20.3 : अति कुंडलिनी : कुंडलिनी के अंदर कुंडलिनी।

गोलिकाय प्रोटीनों (globular proteins) में सुस्पष्ट मोड़ होते हैं जिनकी तृतीयक संरचना उन्हें गोलाकार रूप प्रदान करती है। गोलिकाय प्रोटीन, रासायनिक अभिगमन (chemical transport) में महत्वपूर्ण कार्य करते हैं।

हीमोग्लोबिन आदि कुछ प्रोटीनों की चतुष्क संरचना (quaternary structure) होती है जिसमें दो अथवा अधिक पेप्टाइड श्रृंखलाएं मिलकर समुच्चय (assembly) बनाती हैं। जिस प्रकार ये उप एकक (subunits) संगठित रहते हैं, उसे प्रोटीन की चतुष्क संरचना कहते हैं।

बोध प्रश्न 2

ट्राइपेप्टाइड Val-Phe-Ser की संरचना लिखिए।

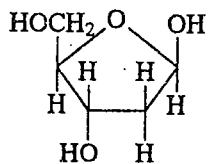
20.4 न्यूक्लीक अम्ल

पेप्टाइडों और प्रोटीनों की संरचना का अध्ययन करने के बाद, आइए, अब प्रोटीन-जैव संश्लेषण (protein biosynthesis) के नियंत्रण और आनुवंशिक सूचना के स्थानांतरण में सम्मिलित पदार्थों का अध्ययन करें। ये कोशिकाओं के नाभिकों में उपस्थित जैव बृहदणु (biological macromolecules) होते हैं जिन्हें न्यूक्लीक अम्ल (nucleic acid) कहते हैं। दो मुख्य प्रकार के न्यूक्लीक अम्ल हैं : डिऑक्सीराइबोन्यूक्लीक अम्ल (deoxyribonucleic acid, DNA) (डी.एन.ए.) और राइबोन्यूक्लीक अम्ल (ribonucleic acid) (आर.एन.ए.)। न्यूक्लीक अम्ल प्राकृतिक बहुलक होते हैं जिनमें न्यूक्लिओटाइड एककों (nucleotide units) की पुनरावृत्ति होती है। इसलिए उन्हें पॉलिन्यूक्लिओटाइड भी कहते हैं।

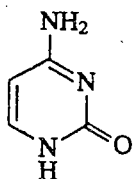
डिऑक्सी उपसर्ग का अर्थ है—बिना ऑक्सीजन के।

न्यूक्लिओटाइडों में शर्करा (sugar) द्वारा फॉस्फेट समूह, नाइट्रोजन विषमचक्र के साथ संयुक्त रहते हैं।

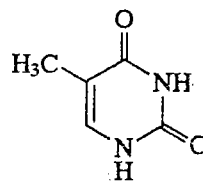
डी.एन.ए. में 2-डिऑक्सीराइबोस, शर्करा और चार नाइट्रोजन विषमचक्रीय क्षारक होते हैं जिनके नाम हैं : साइटोसीन (cytosine) (C), थाइमीन (thymine) (T), ऐडेनीन (adenine) (A) और ग्वानीन (guanine) (G)। उनकी संरचनाएँ नीचे दी गई हैं :



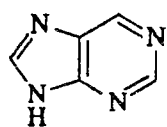
2-डिऑक्सीराइबोस



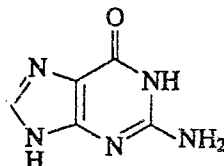
साइटोसीन



थाइमीन



ऐडेनीन



ग्वानीन

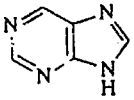
हाइड्रोकार्बनों के व्युत्पन्न-II

आर.एन.ए. में शर्करा राइबोस होती है तथा चार क्षारक होते हैं : साइटोसीन, ऐडेनीन, ग्वानीन और यूरेसिल। राइबोस और यूरेसिल की संरचनाएँ नीचे दी गई हैं :

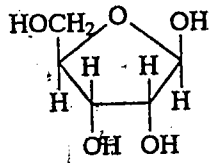
ध्यान रहे कि विषमचक्रीय क्षारक, पिरिमिडीन और प्यूरिन, इन दो विषमचक्रीय वलय तंत्रों, के व्युत्पन्न हैं।



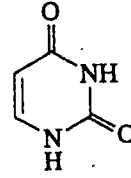
पिरिमिडीन



प्यूरिन



राइबोस

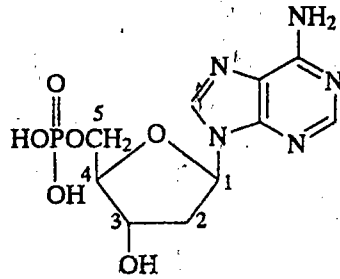


यूरेसिल

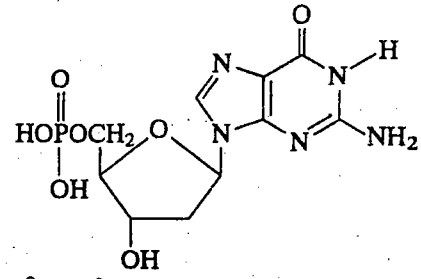
इस प्रकार, डी.एन.ए. और आर.एन.ए. में उपस्थित न्यूक्लिओटाइडों को इस प्रकार लिखा जा सकता है :

डी.एन.ए. के चार न्यूक्लिओटाइड

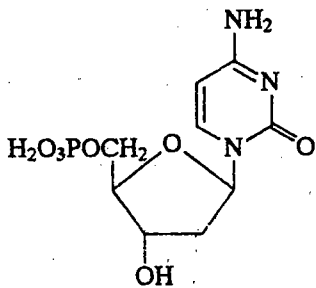
ऐडेनोसीन के अन्य महत्वपूर्ण 5'-न्यूक्लिओटाइड हैं : ऐडेनोसीन डाइफॉस्फेट (ए.डी.पी.) और ऐडेनोसीन ट्राइफॉस्फेट (ए.टी.पी.)। इनकी संरचनाएँ नीचे दी गई हैं :



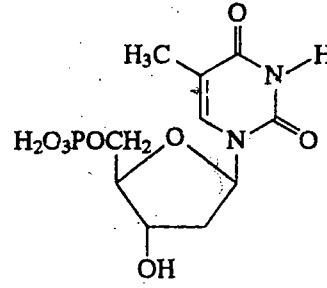
2-डिऑक्सीऐडेनिलिक अम्ल



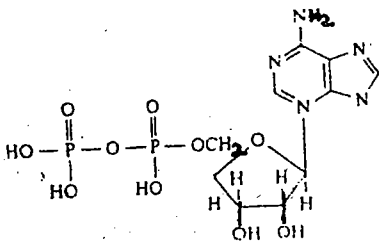
2-डिऑक्सीग्वानीडिलिक अम्ल



2-डिऑक्सीसिटिडिलिक अम्ल

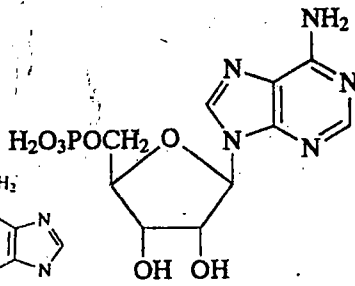


2-डिऑक्सीथाइमिडिलिक अम्ल

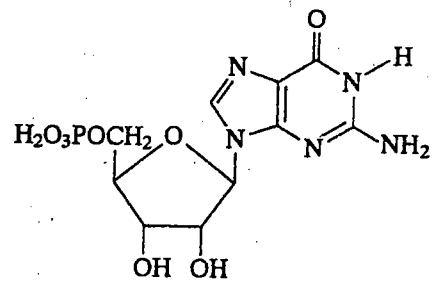


ऐडेनोसीन डाइफॉस्फेट (ए.डी.पी.)

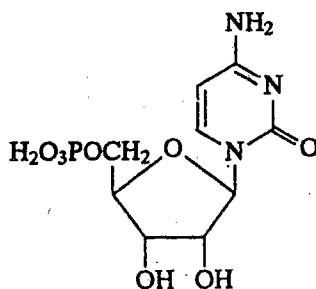
आर.एन.ए. के चार न्यूक्लिओटाइड



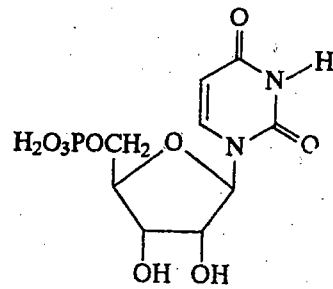
ऐडेनिलिक अम्ल



ग्वानीडिलिक अम्ल



सिटिडिलिक अम्ल

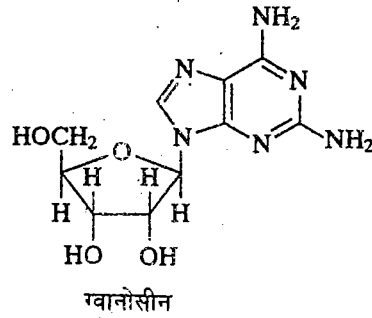
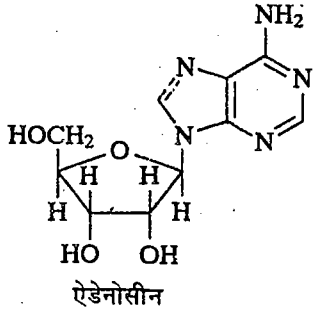
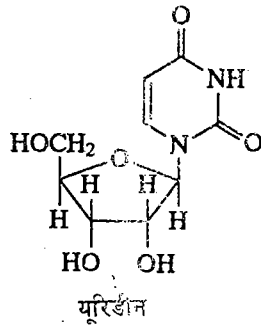
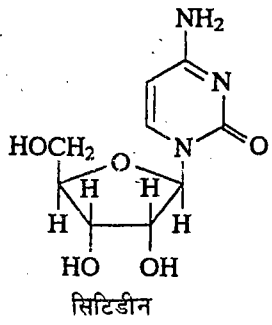


यूरीडिलिक अम्ल

ऐडेनोसीन ट्राइफॉस्फेट (ए.टी.पी.)

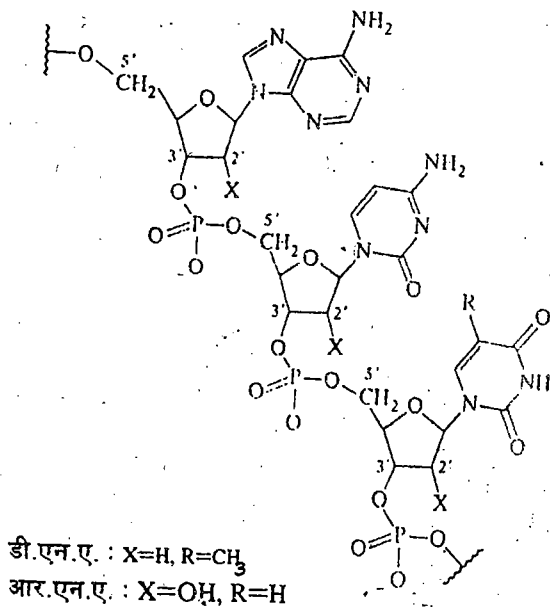
न्यूक्लिओटाइड के क्षारक उत्प्रेरित जल-अपघटन से फास्फेट समूह पृथक हो जाता है और न्यूक्लिओसाइड (nucleoside) प्राप्त होता है। आर.एन.ए. के न्यूक्लिओसाइड नीचे दिए गए हैं :

प्राकृतिक उत्पाद



20.4.1 न्यूक्लीक अम्लों की संरचना

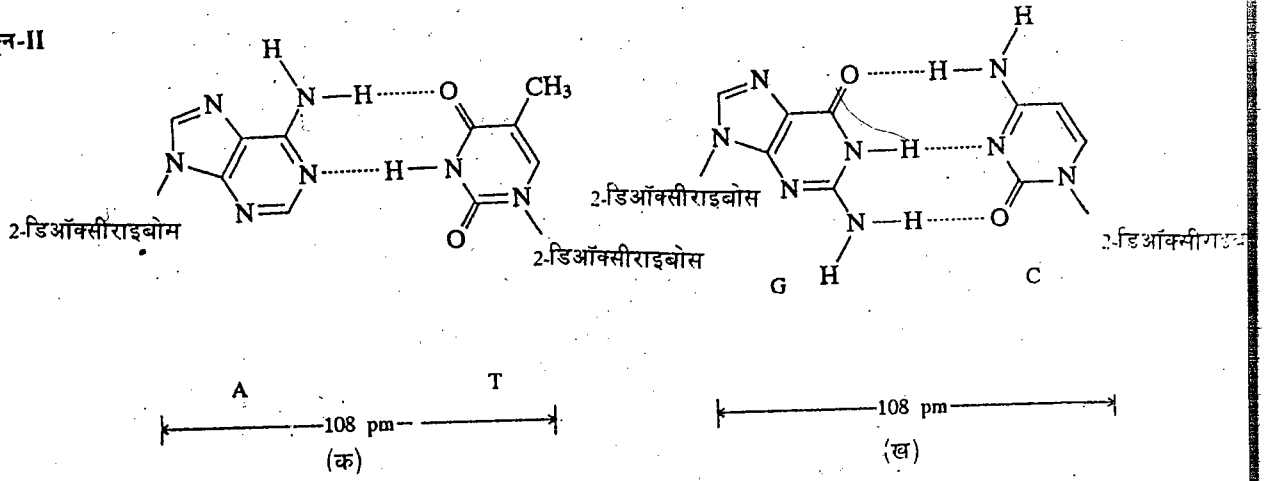
न्यूक्लीक अम्ल, पॉलिन्यूक्लीओटाइड होते हैं जिनमें फास्फेट एस्टर, एक शर्करा के 3'-हाइड्रॉक्सी को दूसरी शर्करा के 5'-हाइड्रॉक्सी के साथ जोड़ते हैं, देखिए चित्र 20.4, जिसमें पॉलिन्यूक्लिओटाइड शृंखला का एक हिस्सा दिखाया गया है।



चित्र 20.4 : पॉलिन्यूक्लिओटाइड शृंखला का एक हिस्सा।

चित्र 20.4 में आप देखते हैं कि एकान्तरतः शर्करा और फास्फेट एककों का एक ढाँचा होता है जिसमें से क्षारक नियत अंतराल के बाद शृंखला से बाहर की ओर प्रक्षेपित होते हैं।

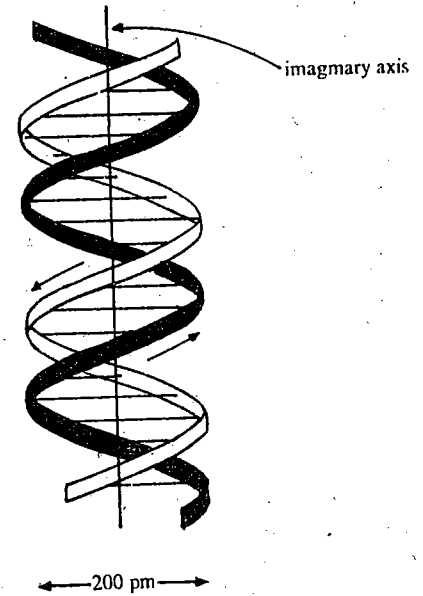
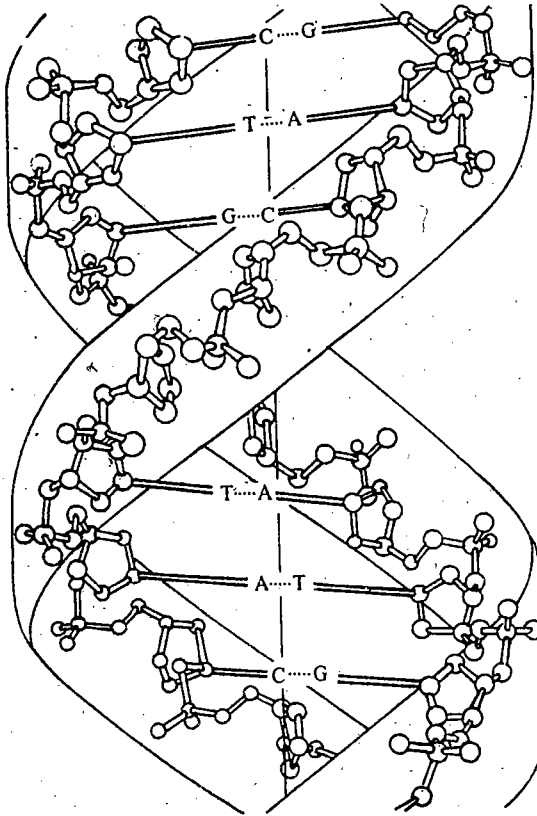
सन् 1950 में चार्गाफ (Chargaff) ने देखा कि डी.एन.ए. में ऐडेनीन और थाइमीन तथा ग्वानीन और साइटोसीन के बीच हमेशा 1 : 1 का अनुपात होता है जिससे यह संकेत मिलता है कि ऐडेनीन और थाइमीन तथा ग्वानीन और साइटोसीन हाइड्रोजन आबंधों द्वारा संयुक्त होते हैं, जैसा कि नीचे चित्र 20.5 में दिखाया गया है।



चित्र 20.5 : (क) ऐडेनीन और थाइमीन तथा (ख) ग्वानीन और साइटोसीन का परस्पर क्षारक युग्मन।

जे.डी. वाटसन और एफ. क्रिक को मनु 1962 में डी.एन.ए. की संरचना के लिए किए गए उनके कार्य के लिए आयुर्विज्ञान और शरीर क्रियाविज्ञान का नोबेल पुरस्कार दिया गया।

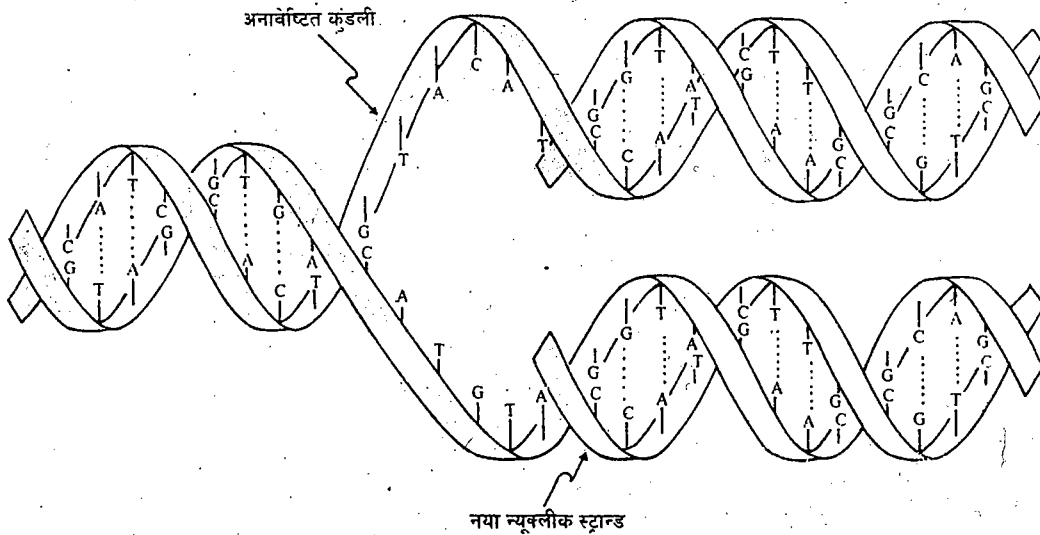
क्षारक युग्मों का परस्पर इस प्रकार का हाइड्रोजन आबंधन डी.एन.ए. की द्विकुंडली (double helix) संरचना में मुख्य अवयव है जिसे वाटसन (Watson) और क्रिक (Crick) ने प्रस्तुत किया था। इस प्रकार की द्विकुंडली चित्र 20.6 में दिखाई गई है।



चित्र 20.6 : द्विकुंडली।

20.4.2 न्यूक्लीक अम्ल और आनुवंशिक कोड

डी.एन.ए. में न्यूक्लियोटाइडों के अनुक्रम में कोशिका-द्विगुणन (cell duplication) की सभी आनुवंशिक सूचनाएँ होती हैं। कोशिका विभाजन की एक अवस्था में डी.एन.ए. की द्विकुंडली खुलने लगती है। प्रत्येक पृथक शृंखला टेम्पलेट (template) की भाँति काम करती है जिसके द्वारा बिल्कुल उसी के समान एक अन्य शृंखला बन जाती है। इसके फलस्वरूप दो एक समान नई द्विकुंडलियाँ प्राप्त होती हैं जिसमें से प्रत्येक आनुवंशिक सूचना को संतति कोशिकाओं (daughter cells) को हस्तांतरित करती है। इसे डी.एन.ए. प्रतिकृति (DNA replication) कहते हैं जैसाकि चित्र 20.7 में दिखाया गया है।



चित्र 20.7 : डी.एन.ए. प्रतिकृति।

प्रोटीनों के संश्लेषण में आर.एन.ए. के पूरक स्ट्रान्ड (complementary strand) का संश्लेषण होता है जिसे दूत आर.एन.ए. (messenger RNA, mRNA) कहते हैं। यह संश्लेषण डी.एन.ए. की प्रतिकृति के समान होता है। दूत आर.एन.ए. के निर्माण के इस प्रक्रम को अनुलेखन (transcription) कहते हैं। दूत आर.एन.ए. अनुक्रम का उपयोग कोशिका द्वारा स्थानांतरण (translation) प्रक्रम के अनुसार घटक ऐमीनो अम्लों से प्रोटीन विशेष के संश्लेषण को निर्दिष्ट करने के लिए किया जाता है। तीन क्षारकों के प्रत्येक अनुक्रम को कोडॉन (codon) कहते हैं जो विशिष्ट ऐमीनो अम्ल को विनिर्दिष्ट करता है। 64 संभावित कोडॉनों की सूची सारणी 20.3 में दी गई है।

सारणी 20.3 : प्रोटीन संश्लेषण में ऐमीनो अम्लों के कोडॉन

ऐमीनो अम्ल	क्षारक अनुक्रम	ऐमीनो अम्ल	क्षारक अनुक्रम	ऐमीनो अम्ल	क्षारक अनुक्रम
Ala	GCA	His	CAC	Ser	AGC
	GCC		CAU		AGU
	GCG	Ile	AUA		UCA
	GCU		AUC		UCG
Arg	AGA		AUU		UCU
	AGG	Leu	CUA	Thr	ACA
	CGA		CUC		ACC
	CGC		CUG		ACG
	CGG		CUU		ACU
	CGU		UUA		
Asn	AAC		UUG	Trp	UGG
	AAU	Lys	AAA	Tyr	UAC
Asp	GAC		AAG		UAU
	GAU	Met	AUG	Val	GUA
Cys	UGC	Phe	UUU		GUG
	UGU		UUC		GUC
					GUU
Gln	CAA	Pro	CCA	श्रृंखला प्रारंभ	AUG
	CAG		CCC	श्रृंखला समापन	UGA
Glu	GAA		CCG		UGA
	GAG		CCU		UAG
Gly	GGA				
	GGC				
	GGG				
	GGU				

आर.एन.ए. के तीन प्रमुख वर्ग इस प्रकार हैं :

1. दूत आर.एन.ए. (mRNA) : यह आनुवंशिक सूचना को डी.एन.ए. से प्रोटीन संश्लेषण स्थल तक ले जाता है।
2. राइबोसोमल आर.एन.ए. (rRNA) : यह राइबोसोमो के लिए संरचनात्मक पदार्थ का काम करता है।
3. स्थानांतरण आर.एन.ए. (transfer RNA, tRNA) : यह बढ़ती हुई पॉलिपेप्टाइड श्रृंखला में शामिल करने के लिए ऐमीनो अम्लों को राइबोसोम तक ले जाता है।

किसी ऐमीनो अम्ल के लिए कोडॉनों को स्थानांतरण आर.एन.ए. (tRNA) द्वारा पहचाना जाता है और उस ऐमीनो अम्ल को प्रोटीन संश्लेषण में बढ़ती हुई पेप्टाइड श्रृंखला के साथ संयुक्त किया जाता है। किसी कोशिका में डी.एन.ए. का पूर्ण क्षारक अनुक्रम उसके आनुवंशिक कोड को व्यक्त करता है।

20.5 तेल और वसा

कार्बोहाइड्रेटों और प्रोटीनों के अलावा तेल और वसा भी मूल खाद्य पदार्थ हैं। वे ऊर्जा का सर्वाधिक सान्द्रित रूप होते हैं। कार्बोहाइड्रेट आसानी से उपलब्ध ऊर्जा स्रोत हैं किन्तु वसा की समान मात्रा से कार्बोहाइड्रेट की अपेक्षा दोगुना से भी अधिक ऊर्जा प्राप्त होती है। वे भोजन को अधिक स्वादिष्ट, सुगंधित और संतुष्टिदायक बनाते हैं।

वसाओं को प्राणियों के वसीय ऊतकों (fatty tissues) से प्राप्त किया जा सकता है जिसमें पशु, सूअर, भेड़, कुक्कुट आदि प्रमुख हैं। मक्खन दूध से प्राप्त किया जाता है। वनस्पति तेलों में अनेक पादप बीजों से प्राप्त तेल शामिल हैं जिनमें सोयाबीन, बिनौले, मूंगफली, सूर्यमुखी, जैतून, तोरिया (rape seed), नारियल, कुसुंभ (safflower) और तेल ताड़ (oil palm) प्रमुख हैं।

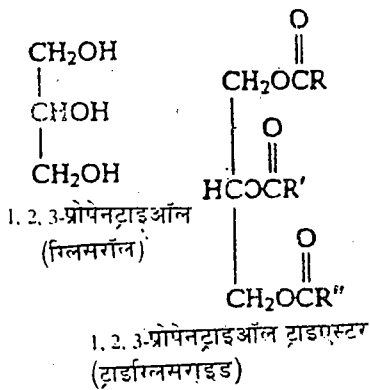
तेल और वसा यौगिकों के एक बड़े वर्ग के सदस्य हैं जिन्हें लिपिड (lipid) कहते हैं। लिपिड, प्रकृति में पाए जाने वाले पदार्थ हैं जो कार्बनिक विलायकों में विलेय और जल में अविलेय होते हैं।

तेल और वसा 1, 2, 3-प्रोपेनट्राइऑल (ग्लिसरॉल) और लम्बी शृंखला वाले कार्बोक्सिलिक अम्लों के एस्टर होते हैं। उन्हें ट्राइग्लिसराइड (triglycerides) अथवा ग्लिसरिल ट्राइऐल्केनोएट (glyceryl trialkanoates) भी कहते हैं। तेलों और वसाओं में यह अंतर है कि सामान्य ताप पर वसाएँ ठोस होती हैं जबकि तेल, द्रव होते हैं। प्रकृति में वसाओं में पाए जाने वाले अम्ल मुख्यतया संतृप्त होते हैं जबकि तेलों जैसे मूंगफली के तेल, सोयाबीन तेल और नारियल तेल आदि में पाए जाने वाले अम्ल असंतृप्त होते हैं। सारणी 20.4 में तेलों और वसाओं में पाए जाने वाले असंतृप्त और संतृप्त कार्बोक्सिलिक अम्लों की सूची दी गई है।

सारणी 20.4 : कुछ वसा अम्ल

संरचना सूत्र	क्रमबद्ध नाम	साधारण नाम	गलनांक
संतृप्त वसा अम्ल			
$CH_3(CH_2)_{10}COOH$	डोडेकेनोइक अम्ल	लौरिक अम्ल	
$CH_3(CH_2)_{12}COOH$	टेट्राडेकेनोइक अम्ल	मिरिस्टिक अम्ल	327
$CH_3(CH_2)_{14}COOH$	हेक्साडेकेनोइक अम्ल	पिमिटिक अम्ल	336
$CH_3(CH_2)_{16}COOH$	ऑक्टाडेकेनोइक अम्ल	स्टिऐरिक अम्ल	343
असंतृप्त वसा अम्ल			
$CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7COOH$	(Z)-9-ऑक्टोडेकेनोइक अम्ल	ओलीक अम्ल	286
$CH_3(CH_2)_9CH=CHCH_2CH_2CH_2COOH$	(9Z, 12Z)-9, 12-ऑक्टा डेकेडाइनोइक अम्ल	लिनोलीइक अम्ल	268
$CH_3CH_2CH=CHCH_2CH_2CH_2COOH$	(9Z, 12Z, 15Z)-9, 12, 15-ऑक्टाडेकेनोइक अम्ल	लिनोलीनिक अम्ल	257
$CH_3(CH_2)_4CH=CHCH_2CH_2CH_2COOH$	(5Z, 8Z, 11Z, 14Z)-5, 8, 11, 14-आइकोसा-टेट्राइनोइक अम्ल	ऐराकिडोनिक अम्ल	सही जात नहीं

वसाओं में प्राप्त ऋजु-शृंखला कार्बोक्सिलिक अम्लों को वसा-अम्ल (fatty acid) कहा गया।



कुछ असंतृप्त वसा-अम्लों को अनिवार्य (essential) माना जाता है क्योंकि भोजन में उनकी कमी से शल्की त्वचा (scaly skin), वृद्धिरोध (stunted growth) और त्वचा से अधिक जल का निकलना, आदि रोग हो जाते हैं।

संतृप्त वसा अम्लों के साथ कोलेस्ट्रॉल की अभिक्रिया से प्राप्त एस्टर ठोस होते हैं जो रूधिरवाहिकाओं की दीवारों पर निर्क्षेपित होकर हृदय और धमनियों के रोग उत्पन्न करते हैं। इस प्रकार, स्वास्थ्य की दृष्टि से प्राणियों से प्राप्त वसा और मार्जरीन की अपेक्षा असंतृप्त वनस्पति तेल अधिक प्रचलित होते जा रहे हैं क्योंकि प्राणियों से प्राप्त वसा और मार्जरीन में संतृप्त वसा अम्लों की मात्रा बहुत अधिक होती है।

सारणी 20.4 में आप देख सकते हैं कि असंतृप्ति (unsaturation) में वृद्धि के साथ गलनांक कम हो जाते हैं। इस प्रकार, द्वि-आबंधों के हाइड्रोजनीकरण के गलनाकों में वृद्धि की जा सकती है। उद्योग में इस प्रक्रम को काठोरीभवन (hardening) कहते हैं। तेल को 423-473K तक गरम कर निकेल उत्प्रेरक की उपस्थिति में दाब पर हाइड्रोजन प्रवाहित की जाती है जिससे ठोस वसा प्राप्त होती है। वसाओं का उपयोग साबुनों के निर्माण तथा भोजन पकाने के माध्यम के रूप में होता है।

20.5.1 तेलों और वसाओं का विश्लेषण

गलनांक, घनत्व, अपवर्तनांक आदि भौतिक स्थिरांकों के अतिरिक्त तेलों और वसाओं के कुछ अभिलक्षणिक रसायनिक परीक्षण हैं जो उनकी प्रकृति के बारे में बताते हैं। इन परीक्षणों में अम्ल मान, साबुनीकरण मान और अयोडीन मान सम्मिलित हैं।

किसी तेल अथवा वसा का **अम्ल मान**, पोटैशियम हाइड्रॉक्साइड के मिलीग्रामों की वह संख्या है जो एक ग्राम तेल अथवा वसा को उदासीन करने के लिए आवश्यक होती है। इससे तेल अथवा वसा में उपस्थित मुक्त अम्ल की मात्रा का पता लगता है।

साबुनीकरण मान—पोटैशियम हाइड्रॉक्साइड के मिलीग्रामों की वह संख्या है जो एक ग्राम तेल अथवा वसा के पूर्ण जल-अपघटन से उत्पन्न अम्लों को उदासीन करने के लिए आवश्यक होती है। क्योंकि खनिज तेल हाइड्रोकार्बन होते हैं और वे क्षार के साथ अभिक्रिया नहीं करते इसलिए इस विधि द्वारा वसा-तेलों और खनिज-तेलों के मिश्रण में उपस्थित वसा अथवा तेल का आकलन किया जा सकता है।

आयोडीन मान-आयोडीन के ग्रामों की वह संख्या है जो सौ ग्राम तेल अथवा वसा के साथ संयुक्त होते हैं। इससे तेल अथवा वसा में विद्यमान अम्लों की असंतुष्टि की मात्रा का पता लगता है।

अभी तक आप प्राथमिक उपापचयजों (primary metabolites) के बारे में पढ़ रहे थे। अब हम अपना ध्यान टर्पीन, स्टेरोयड, ऐल्केलॉइड आदि द्वितीयक उपापचयजों की ओर केन्द्रित करेंगे। अंत में आप प्रतिजैविकों का अध्ययन भी करेंगे जो सूक्ष्म जीवों (microorganisms) द्वारा उत्पन्न रासायनिक पदार्थ होते हैं।

बोध प्रश्न 3

तेल और वसा में क्या अंतर है?

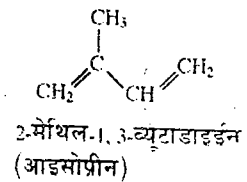
20.6 टर्पीन

प्राकृतिक उत्पादों के संदर्भ में एसेन्शियल (essential) शब्द का उपयोग दो भिन्न अर्थों में किया जाता है। पिछले भाग में वसा-अम्लों के संदर्भ में एसेन्शियल का अर्थ था आवश्यक। किन्तु इसका उपयोग सार (essence) के विशेषण के रूप में भी किया जाता है। फूलों, पत्तियों अथवा पौधों के अन्य भागों से प्राप्त वाष्पशील, आकर्षक गंध वाले पदार्थों को **संगंध तेल (essential oils)** कहते हैं।

संगंध तेलों का उपयोग सुगंधियों और सुरुचिक पदार्थों के रूप में किया जाता है। अनेक संगंध-तेलों का उपयोग औषधियों के रूप में भी होता है। बहुधा संगंध तेलों के प्रधान वाष्पशील घटक का संबंध यौगिकों के एक ऐसे वर्ग से होता है जिन्हें **टर्पीन (terpene)** कहते हैं।

टर्पीनों में अभिलक्षणिक संरचनात्मक एकक होता है जिसे 2-मेथिल-1, 3-ब्यूटाडाइईन (आइसोप्रीन) (isoprene) एकक कहते हैं। अतः टर्पीनों को **आइसोप्रीनाइड** भी कहते हैं।

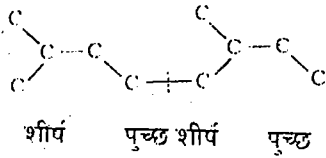
टर्पीनों का वर्गीकरण उनके अणुओं में विद्यमान कार्बन परमाणुओं की संख्या के अनुसार किया जाता है जैसाकि सारणी 20.5 में दिखाया गया है।



सारणी 20.5 : टर्पीनों का वर्गीकरण

वर्ग	कार्बन परमाणुओं की संख्या
मोनोटर्पीन	10
सेस्क्वीटर्पीन	15
डाइटर्पीन	20
सेस्टर्पीन	25
ट्राइटर्पीन	30
टेट्राटर्पीन	40

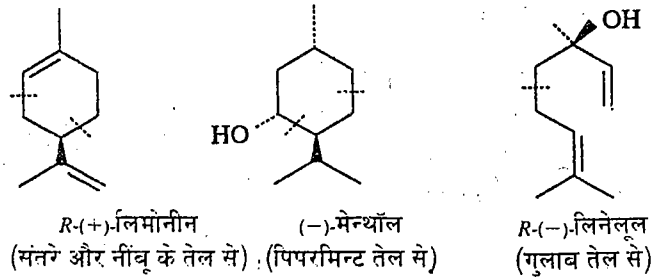
हाइड्रोकार्बनों के व्युत्पन्न-II



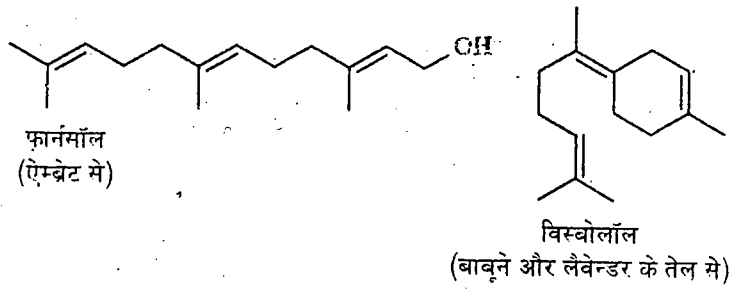
विभिन्न वर्गों के टर्पीनों की संरचनाएं नीचे दी गई हैं।

इन संरचनाओं में आप 2-मेथिल-1, 3-ब्यूटाडाइईन एककों के शीर्ष पुच्छ (head to tail) बंधों को ध्यानपूर्वक देखें

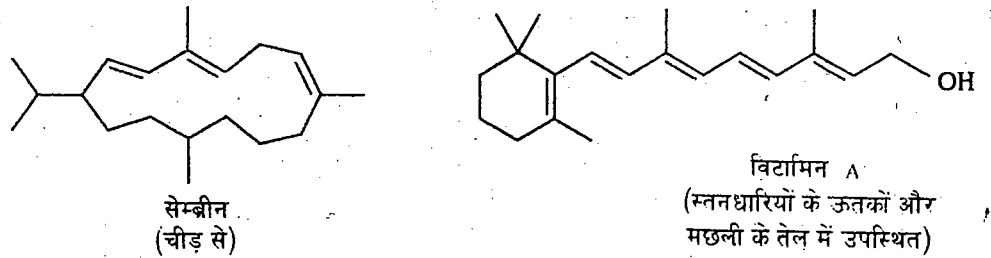
मोनोटर्पीन (monoterpenes)



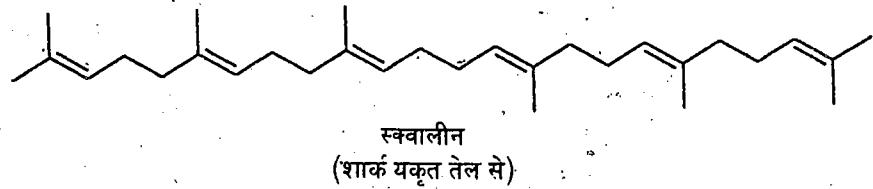
सेस्क्वीटर्पीन (sesquiterpenes)



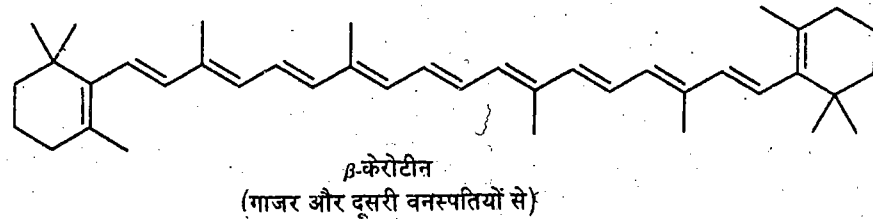
डाइटर्पीन (diterpenes)



ट्राइटर्पीन (triterpene)



टेट्राटर्पीन (tetraterpene)



बोध प्रश्न 4

β-केरोटीन की संरचना में 2-मेथिल-1, 3-ब्यूटाडाइईन एककों को चिन्हित कीजिए।

.....

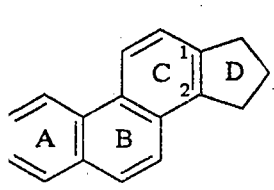
.....

.....

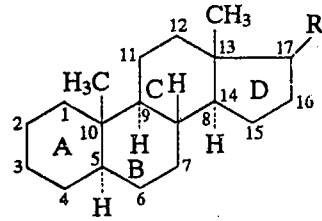
20.7 स्टेरॉयड

स्टेरॉयडों का संबंध टर्पीनों से है क्योंकि दोनों का जैव संश्लेषण समान पथ से होता है।

स्टेरॉयडों के मूल ढाँचे में हाइड्रोजनकृत 1, 2-साइक्लोपेन्टीनोफ़िनैथ्रीन (hydrogenated 1, 2-cyclopentenophenanthrene) तंत्र होता है।

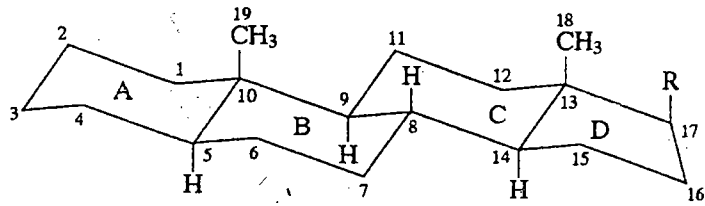


एल स्टेरॉयड वलय संरचना



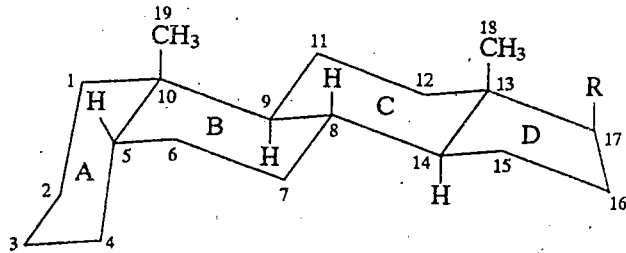
1, 2-साइक्लोपेन्टीनोफ़िनैथ्रीन

अधिकांश स्टेरॉयडों में B, C और C, D वलय संधियाँ विपक्ष (*trans*) होती हैं। A, B संधि समपक्ष-अथवा विपक्ष-हो सकती है जिससे स्टेरॉयडों के दो साधारण समूह प्राप्त होते हैं जिनकी त्रिविम संरचनाएँ नीचे दिखाई गई हैं।



5- α श्रेणी के स्टेरॉयड

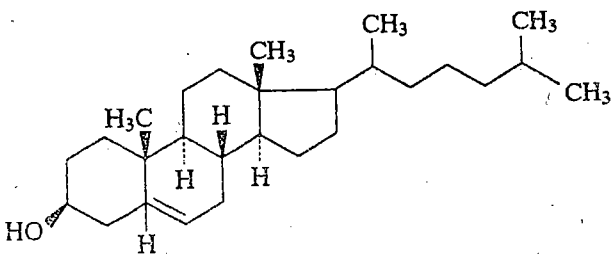
(सभी वलय संधियाँ विपक्ष हैं)



5- β श्रेणी के स्टेरॉयड

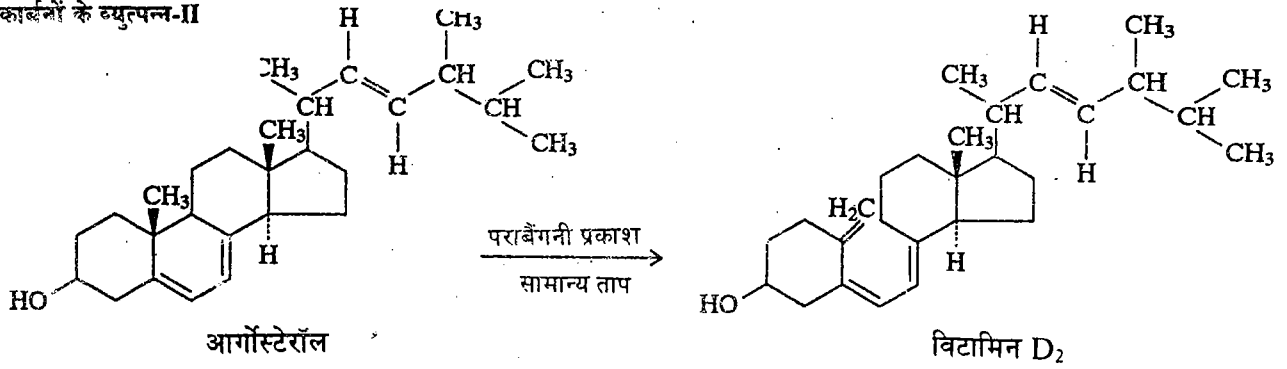
(A, B वलय संधि समपक्ष हैं)

कोलेस्टेरॉल एक महत्वपूर्ण स्टेरॉयड है। यह लगभग सभी प्राणि-ऊतकों में पाया जाता है किन्तु मस्तिष्क, मेरु रज्जु (spinal cord) और पित्ताश्मरी (gall stones) में प्रायः आधिक्य में पाया जाता है। इसके धमनियों में जमा हो जाने से रुधिर के प्रवाह में रुकावट पड़ती है जिससे उच्च रक्त-दाब और कुछ प्रकार के हृदवाहिका (cardiovascular) रोग उत्पन्न हो जाते हैं।

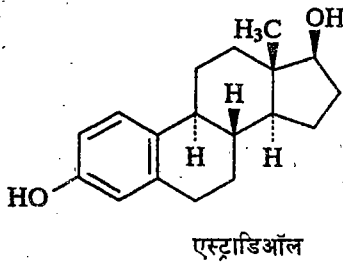
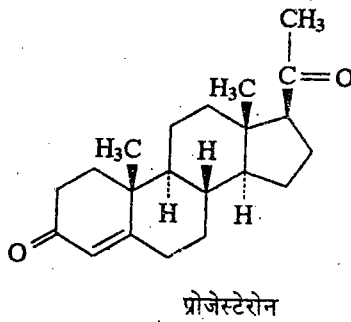
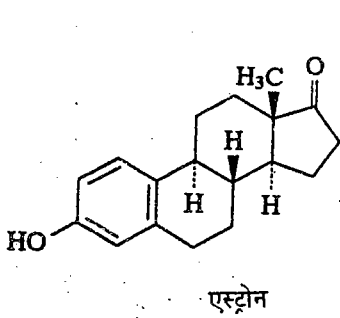


कोलेस्टेरॉल

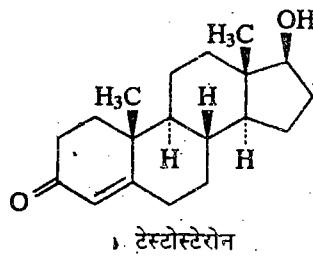
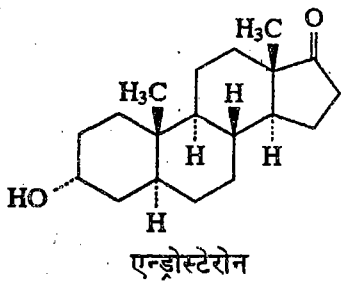
यद्यपि कोलेस्टेरॉल केवल प्राणियों में पाया जाता है किन्तु इसी प्रकार के अनेक यौगिक पादपों में पाए जाते हैं जिन्हें फाइटोस्टेरॉल (phytosterol) कहते हैं। ऐसा ही एक उदाहरण अर्गोस्टेरॉल (ergosterol) है जो किरणन (irradiation) पर कैल्सीफेरॉल (calciferol) अर्थात् विटामिन D देता है।



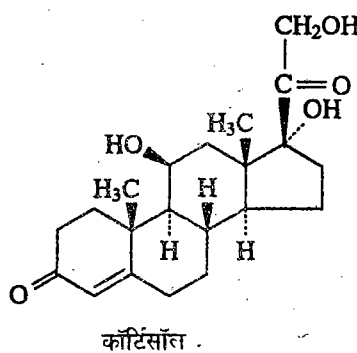
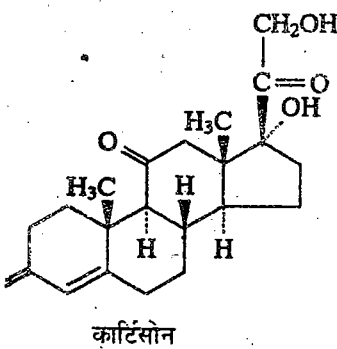
अन्य महत्वपूर्ण स्टेरोयडों में लिंग हार्मोन (sex hormone) और एड्रिनोकोर्टिकल हार्मोन (adrenocortical hormone) आते हैं। मादा लिंग हार्मोनों को एस्ट्रोजन (estrogen) कहते हैं। उनके उदाहरणों में एस्ट्रोन (estrone), प्रोजेस्टेरोन (progesterone) और एस्ट्राडिऑल (estradiol) आते हैं। उनकी संरचनाएँ नीचे दी गई हैं।



पुलिंगिक हार्मोनों को एंड्रोजन (androgen) कहते हैं जिनके उदाहरण एन्ड्रोस्टेरोन (androsterone) और टेस्टोस्टेरोन (testosterone) हैं।



एड्रिनोकोर्टिकल हार्मोनों के उदाहरण कॉर्टिसोन (cortisone) और कॉर्टिसॉल (cortisol) हैं।



वे कार्बोहाइड्रेटों, प्रोटीनों और लिपिडों के उपापचय, जल और विद्युत अपघट्य संतुलन, ऐलर्जी और शोथ (inflammatory) परिघटनाओं से संबंधित अभिक्रियाओं आदि अनेक जैव-क्रियाओं के नियमन में शामिल रहते हैं। कॉर्टिसोन का उपयोग रुमेटी सॉइथ शोथ (rheumatoid arthritis) के उपचार में किया जाता है। 11 स्थिति में ऑक्सीजनित स्टेरॉइडों का उपयोग दमा और शोथ के उपचार के लिए भी किया गया है।

20.8 ऐल्केलॉइड

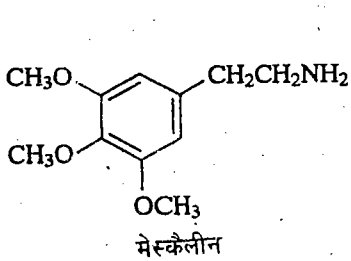
इकाई 19 के भाग 19.2 में ऐल्केलॉइडों की परिभाषा देते हुए यह कहा गया था कि वे पादप-मूल के ऐमीन हैं। उन्हें ऐल्केलॉइड नाम देने का कारण यह था कि उनके क्षार के समान गुणधर्म होते हैं।

ऐल्केलॉइड प्रायः पौधों के बीजों, जड़ों, पत्तियों और छाल में अम्ल लवणों के रूप में पाए जाते हैं। उन्हें शुष्क, चूर्णित पादप-पदार्थ के मेथेनॉल के साथ निष्कर्षण द्वारा प्राप्त किया जाता है। विलायक को पृथक करने के बाद अवशिष्ट की अकार्बनिक अम्लों के साथ अभिक्रिया की जाती है जिससे क्षारीय घटकों के लवण प्राप्त होते हैं।

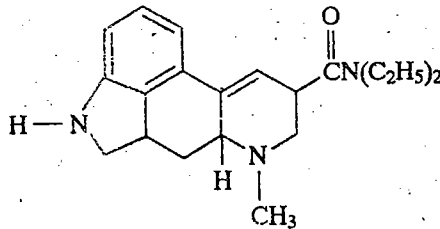
मुक्त क्षारकों को प्राप्त करने के लिए लवणों की सोडियम कार्बोनेट के साथ अभिक्रिया की जाती है। क्लोरोफार्म अथवा ईथर द्वारा मुक्त क्षारकों का निष्कर्षण करने से एक मिश्रण प्राप्त होता है जिसे वर्णलेखन विधि सहित अनेक विधियों द्वारा उसके घटकों में पृथक किया जा सकता है।

ऐल्केलॉइडों को उनके अणु में विद्यमान मौलिक संरचनात्मक मॉइटी (moiety) की प्रकृति के अनुसार अनेक वर्गों में विभाजित किया जा सकता है। उनमें से कुछ वर्गों के ऐल्केलॉइड और साथ ही उनके शरीरक्रियात्मक प्रभावों को नीचे दिया गया है।

1. फेनिलएथिलऐमीन ऐल्केलॉइड

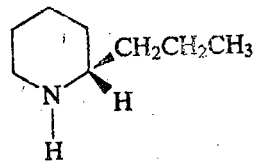
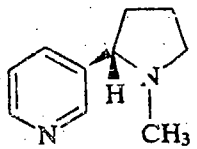


(कैक्टस की अनेक जातियों से प्राप्त हेलुसिनोजन)

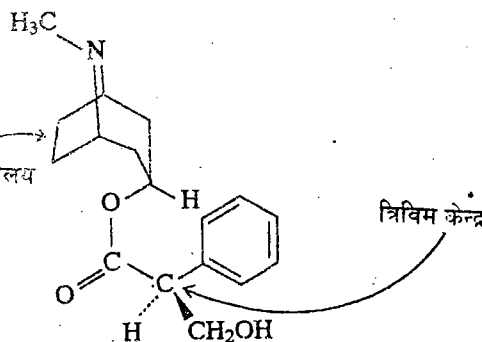
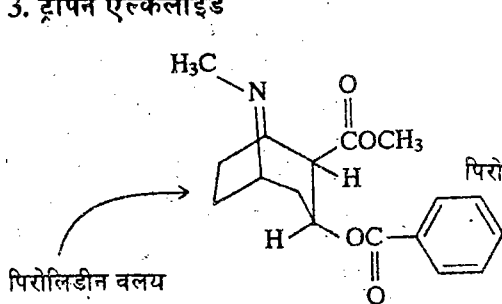


हेलुसिनोजन (hallucinogen) के कारण अवगमविकृति (distortion of perception) तीव्र प्रतियम्व अथवा विभ्रम (hallucinations) उत्पन्न होते हैं।

2. पिरिडीन अथवा पिपेरिडीन युक्त ऐल्केलॉइड

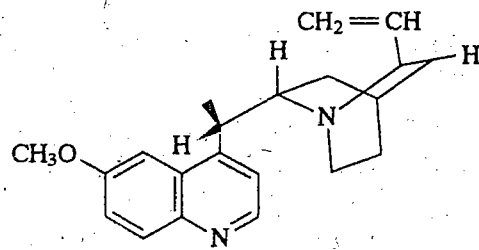


3. ट्रोपेन ऐल्केलॉइड



एट्रोपीन = (+) - हायोसाइमीन
एट्रोपीन (उद्दीपक)

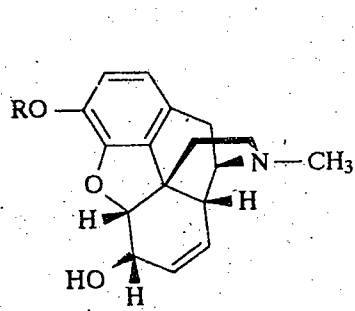
4. क्यूनोलिन ऐल्केलॉइड



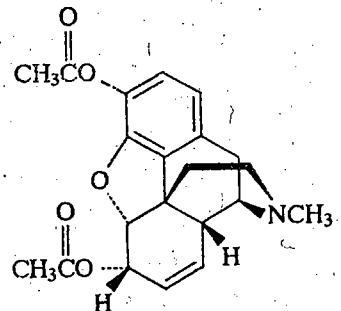
क्यूनिन

(प्रतिसूक्ष्मजीवी, मलेरियारोधी)
(सिनकोना छाल से)

5. आइसोक्यूनोलिन ऐल्केलॉइड



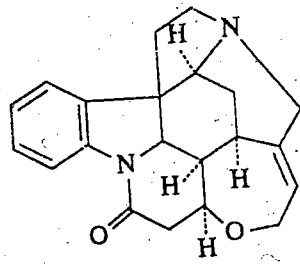
मॉर्फिन (R = H), कोडीन (R = CH₃)
(अफीम से प्राप्त पीड़ाहारी)



हिरोइन

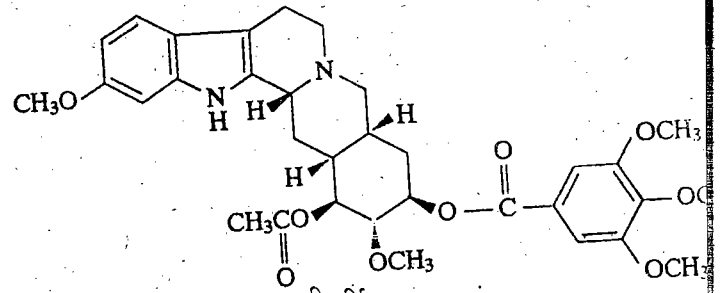
(मॉर्फिन का डाइएथेनॉयल व्युत्पन्न)

6. इंडोल ऐल्केलॉइड



स्ट्रिकनीन

(कृतक विष, विभेदन कर्मक)
(स्ट्रिकनॉस नक्सबॉमिका के बीजों से)



रिसर्पिन

(प्रशान्तक, रक्तदाब कम करता है)
(रोवालफिया सर्पेन्टाइना की जड़ों से)

बोध प्रश्न 5

इंडोल ऐल्केलॉइडों और आइसोक्यूनोलिन ऐल्केलॉइडों में विद्यमान विषमचक्रीय बलय की संरचना लिखिए।

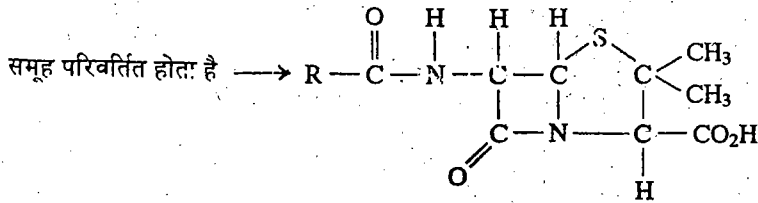
20.9 प्रतिजैविक

इकाई 16 में आपने सल्फा औषधियों द्वारा बैक्टीरिया संक्रमण के उपचार के बारे में पढ़ा।

इस भाग में आप सूक्ष्मजीवों द्वारा उत्पन्न उन रासायनिक पदार्थों के बारे में पढ़ेंगे जो अन्य सूक्ष्म जीवों की वृद्धि अथवा उपापचय को रोकते हैं। इन पदार्थों को प्रतिजैविक (antibiotics) कहते हैं।

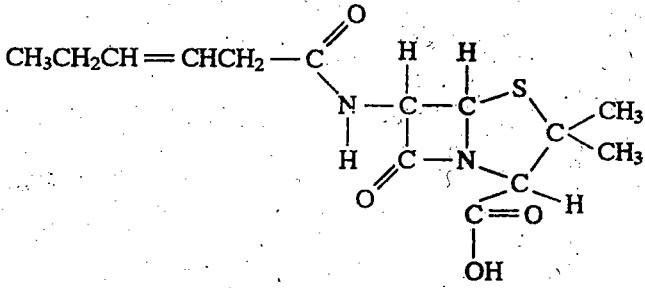
प्रथम प्रतिजैविक पेनिसिलिन (penicillin), का आविष्कार सन् 1929 में फ्लेमिंग (Fleming) ने पेनिसिलियम नोटेटम नामक फफूंदी से किया था। वह कुछ बैक्टीरिया की वृद्धि को रोकता है।

पेनिसिलिन की सामान्य संरचना नीचे दी गई है:

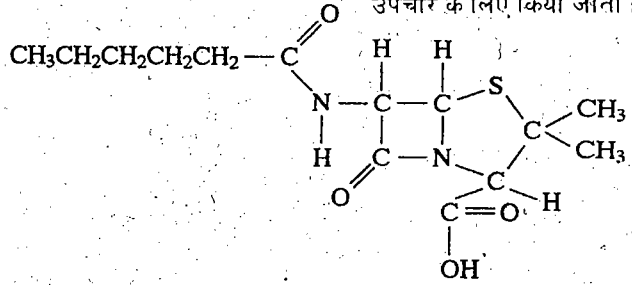


मूल पेनिसिलिन संरचना

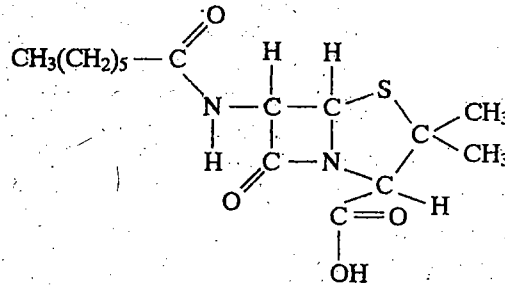
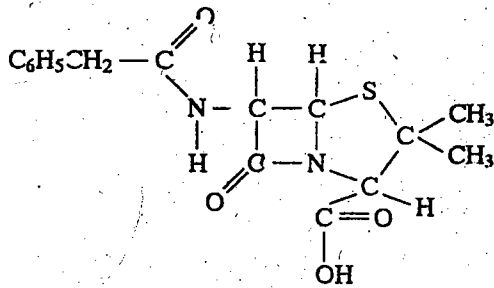
R समूह की प्रकृति के अनुसार कम से कम छः प्राकृतिक पेनिसिलिन ज्ञात हैं। उनकी संरचनाएँ नीचे दी गई हैं:



पेनिसिलिन F (पेन्ट-2-इनाइल पेनिसिलिन)

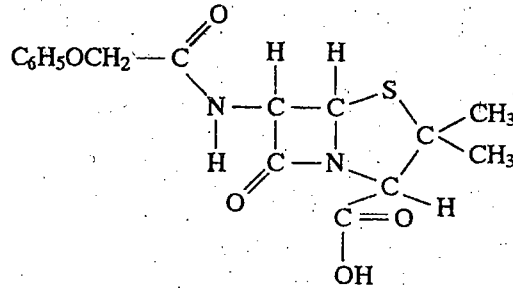
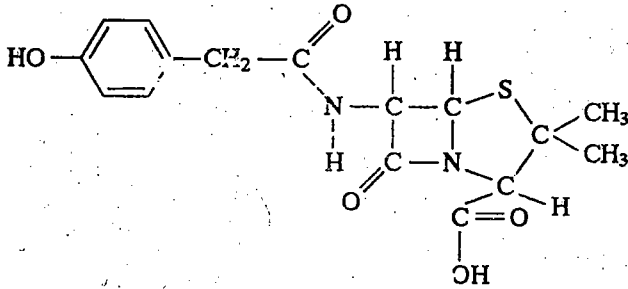


डाइहाइड्रो-F-पेनिसिलिन



पेनिसिलिन G (बेन्जिलपेनिसिलिन)

पेनिसिलिन K (हेप्टिलपेनिसिलिन)

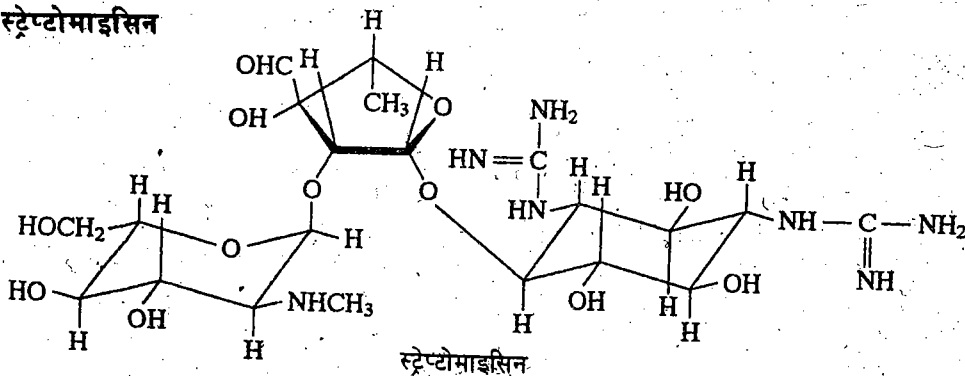


पेनिसिलिन X (4-हाइड्रॉक्सीबेन्जिलपेनिसिलिन)

फीनाक्सीमेथिलपेनिसिलिन

प्रतिजैविकों के अंतर्गत आने वाले यौगिकों में विभिन्न संरचनाओं के यौगिक शामिल हैं। इनके कुछ उदाहरण हैं : स्ट्रेप्टोमाइसिन, क्लोरैम्फेनिकॉल और टेट्रासाइक्लीन।

स्ट्रेप्टोमाइसिन

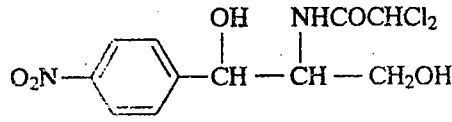


स्ट्रेप्टोमाइसिन

(सन् 1941 में स्ट्रेप्टोमाइसीज़ ग्राइसिअस की फफूंदी से पृथक किया गया)

पेनिसिलिन उस एन्जाइम का अंदमन करता है जो पुनरुत्पादी (reproducing) बैक्टीरिया की कोशिकाभित्तियों के संश्लेषण को उत्प्रेरित करता है। नई कोशिकाओं की दोषपूर्ण कोशिका भित्तियाँ होती हैं जिसे कोशिका में उपस्थित पदार्थ बाहर निकल जाते हैं और कोशिका नष्ट हो जाती है। बैक्टीरिया और मनुष्य के कोशिका भित्ति पदार्थ अलग-अलग होते हैं अतः पेनिसिलिन का उपयोग मनुष्यों में बैक्टीरिया संक्रमण के उपचार के लिए किया जाता है।

ध्यान दीजिए कि इसमें दो शर्करा एकक और एक षटप्रतिस्थापित साइक्लोहेक्सेन एकक होते हैं। इसका उपयोग यक्ष्मा (tuberculosis), मॉनिनजाइटिस और निमोनिया के उपचार में किया जाता है।

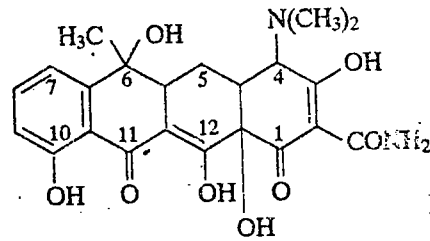


क्लोरेम्फेनिकॉल

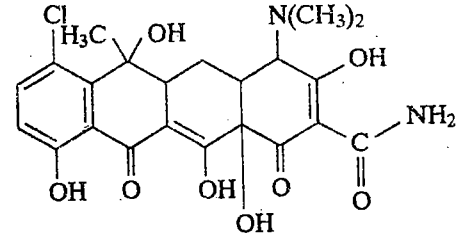
व्यापक उपयोग के इस प्रतिजैविक को सन् 1947 में पृथक किया गया था। इसका उपयोग आंत्रज्वर, पेचिश, तीव्र ज्वर और कुछ मूत्र संक्रमणों के उपचार के लिए किया जाता है।

टेट्रासाइक्लीन

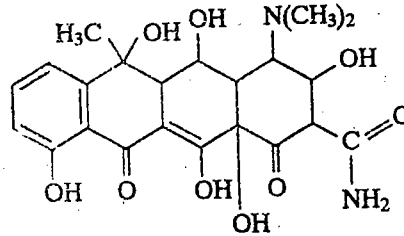
टेट्रासाइक्लीन प्रतिजैविकों के मूल ढाँचे में—6 सदस्य वाले वलय एक-दूसरे से संयुक्त रहते हैं। टेट्रासाइक्लीन, उसके 7-क्लोरो व्युत्पन्न—ऑरिओमाइसिन, और 5-हाइड्रॉक्सी व्युत्पन्न—टेरामाइसिन, का व्यापक उपयोग होता है। उनका उपयोग अनेक बैक्टीरिया रोगों और विषाणु रोगों (viral diseases) के उपचार के लिए किया जाता है। यदि रोगी की पेनिसिलिन के लिए ऐलर्जी हो तो टेट्रासाइक्लीन का उपयोग किया जाता है।



टेट्रासाइक्लीन



ऑरिओमाइसिन



टेरामाइसिन

20.10 सारांश

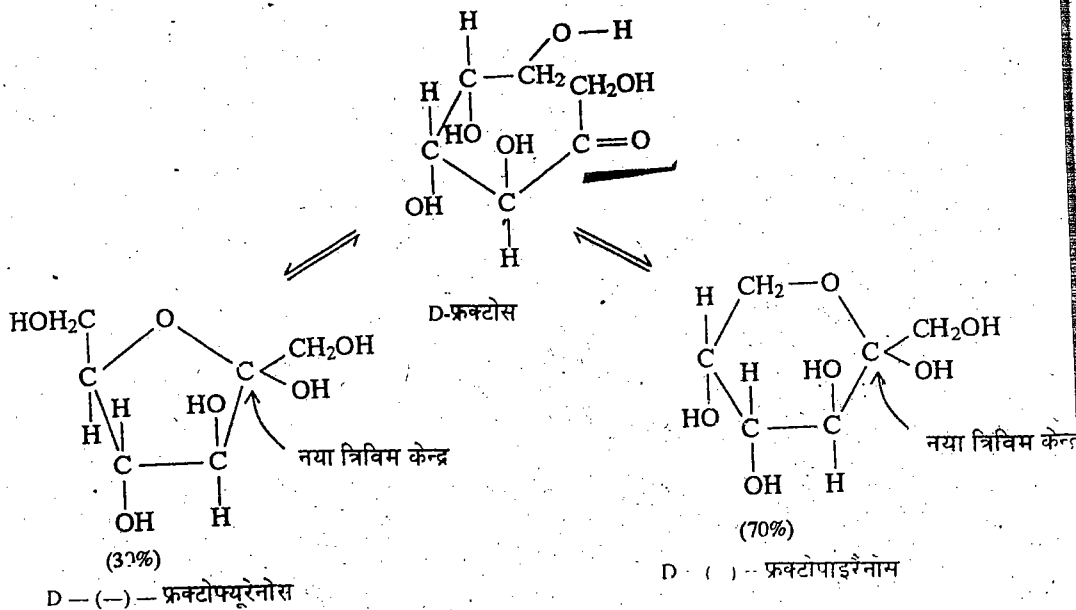
इस इकाई में आपने पढ़ा कि,

- कार्बोहाइड्रेट, न्यूक्लीक अम्ल, प्रोटीन और वसा आदि प्राकृतिक उत्पादों की जीवों की कार्य-प्रणाली में महत्वपूर्ण भूमिका है और उन्हें प्राथमिक उपापचयज कहते हैं। ये प्रायः सभी जीवों में पाए जाते हैं।
- टर्पीन, ऐल्केलॉइड आदि द्वितीयक उपापचयजों की प्राकृतिक उत्पत्ति स्पीशीज पर निर्भर करती है। उनके भी अनेक विशिष्ट उपयोग हैं।
- कार्बोहाइड्रेट प्रकृति में पाए जाने वाले बहु-हाइड्रॉक्सी कार्बोनिनल यौगिक होते हैं। उनका मोनोसैकेराइडों, ओलिगो सैकेराइडों (डाइसैकेराइड, ट्राइसैकेराइड आदि) और पॉलिसैकेराइडों में वर्गीकरण किया जा सकता है। इस इकाई में इन सभी वर्गों के कार्बोहाइड्रेटों की संरचना का विस्तृत विवरण दिया गया।
- डी.एन.ए. और आर.एन.ए. दो महत्वपूर्ण न्यूक्लीक अम्ल हैं।
- डी.एन.ए. की द्विकंडली संरचना होती है तथा वह डी.एन.ए. प्रतिकृति और आर.एन.ए. संश्लेषण के समय टेम्प्लेट की भांति कार्य करता है।
- प्रोटीन-संश्लेषण में डी.एन.ए. अप्रत्यक्ष रूप से सम्मिलित रहता है। प्रोटीन संश्लेषण में प्रत्येक ऐमीनो अम्ल तीन क्रमागत आर.एन.ए. क्षारकों द्वारा विनिर्दिष्ट रहता है जिसे कोडॉन कहते हैं। आर.एन.ए. का यह क्षारक अनुक्रम अथवा आनुवंशिक कोड प्रोटीनों में विशिष्ट ऐमीनो अम्ल अनुक्रम में स्थानांतरित हो जाता है।

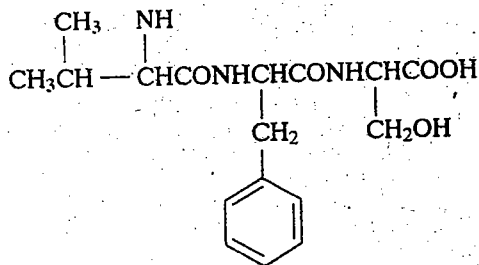
20.12 उत्तर

बोध प्रश्न

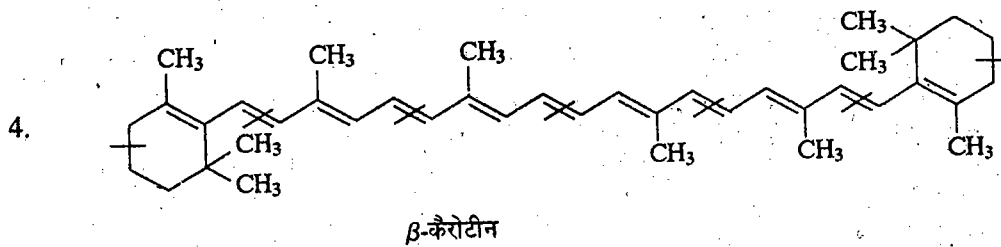
1. फ्रक्टोस द्वारा चक्रीय हेमीऐसीटैल का बनना



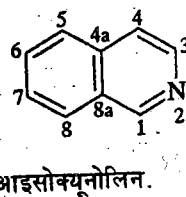
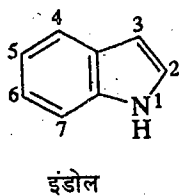
2.



3. (क) सामान्य ताप पर तेल द्रव होता है जबकि वसा ठोस होती है।
 (ख) तेल असंतृप्त लंबी श्रृंखला वाले कार्बोक्सिलिक अम्लों के एस्टर होते हैं जबकि वसा संतृप्त लंबी श्रृंखला वाले कार्बोक्सिलिक अम्लों के एस्टर होते हैं।



5.



अंत में कुछ प्रश्न

- देखिए उपभाग 20.2.1।
- 32, 16 D-समावयव और 16 L-समावयव।

NOTES