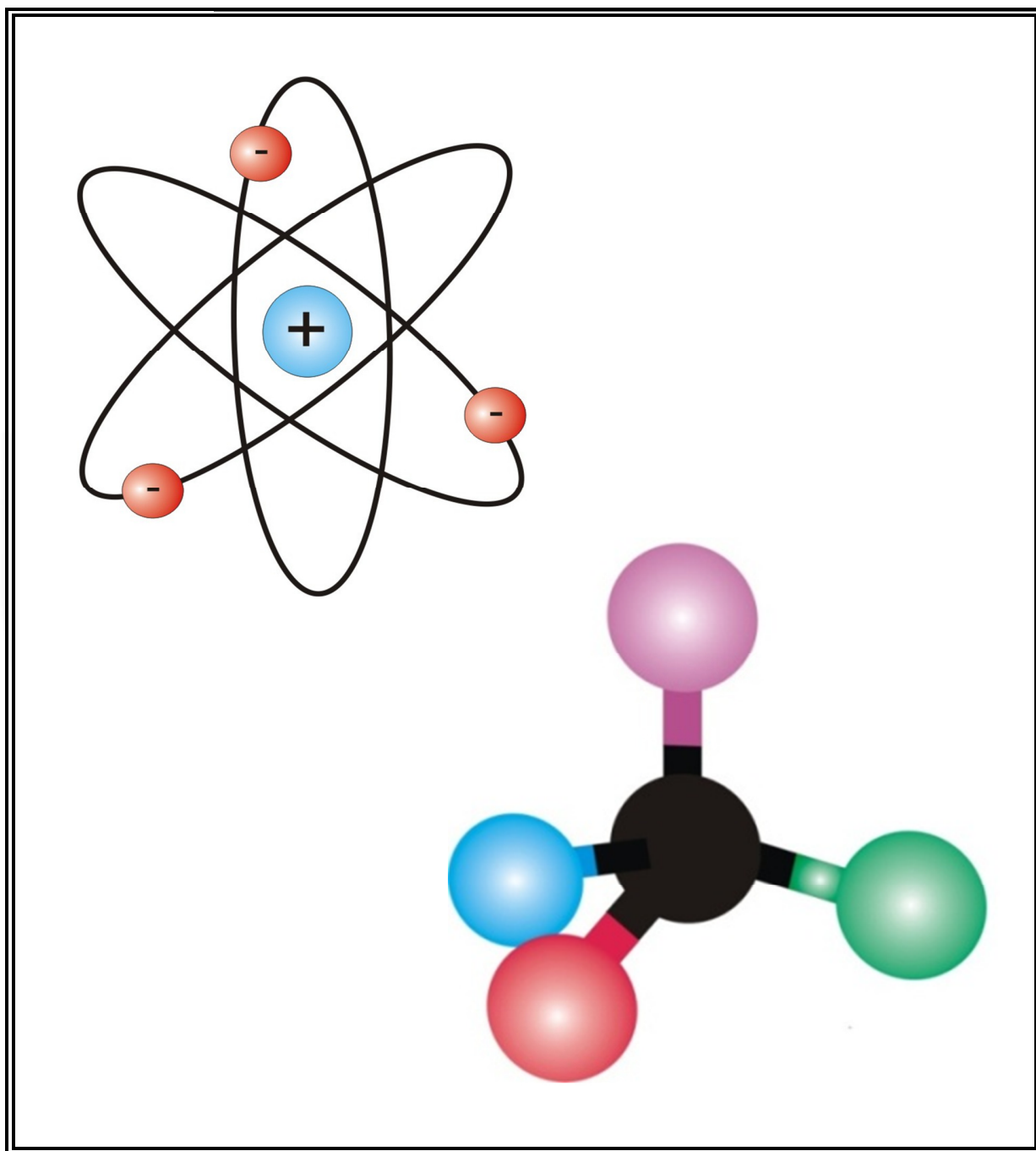


BCHCT-131
परमाणु संरचना, आबंधन,
सामान्य कार्बनिक रसायन
और ऐलिफैटिक हाइड्रोकार्बन



**परमाणु संरचना, आबंधन,
सामान्य कार्बनिक रसायन
और ऐलिफैटिक हाइड्रोकार्बन**

खंड

3

मूल कार्बनिक रसायन

इकाई 10

त्रिविम-रसायन-I: ज्यामितीय और प्रकाशिक समावयवताएँ 5

इकाई 11

त्रिविम-रसायन-II: विन्यासी समावयव 33

इकाई 12

त्रिविम-रसायन-III: कॉन्फॉर्मेशनी समावयवता 55

इकाई 13

इलेक्ट्रॉनिक प्रभाव और अम्लों तथा क्षारों की प्रबलता 69

इकाई 14

अभिक्रियाएँ और अभिक्रियाशील मध्यवर्ती 103

कार्यक्रम अभिकल्प समिति

प्रो. एच. बी. सिंह (सेवा निवृत्त)
रसायन विभाग,
दिल्ली विश्वविद्यालय,
दिल्ली

प्रो. ए. के. बख्शी,
रसायन विभाग,
दिल्ली विश्वविद्यालय,
दिल्ली

प्रो. आमिर आजम,
रसायन विभाग
जामिया मिलिया इस्लामिया,
नई दिल्ली

प्रो. तबरेज़ आलम
रसायन विभाग,
जामिया मिलिया इस्लामिया, नई दिल्ली

प्रो. जे. एम. खुराना
रसायन विभाग,
दिल्ली विश्वविद्यालय,
दिल्ली

विज्ञान विद्यापीठ : इ.गा.रा.मु.वि.

प्रो. विजयश्री, निदेशक
प्रो. सुनीता मल्होत्रा
प्रो. जावेद ए. फारूकी
प्रो. ललिता एस. कुमार

खंड निर्माण दल

प्रो. सुनीता मल्होत्रा (इकाइयां 10–13)
विज्ञान विद्यापीठ, इ.गा.रा.मु.वि.

प्रो. ललिता एस. कुमार (इकाई 14)
विज्ञान विद्यापीठ, इ.गा.रा.मु.वि.

प्रो. बी. एस. सारस्वत (सेवा निवृत्त) (संपादक)
विज्ञान विद्यापीठ, इ.गा.रा.मु.वि.

पाठ्यक्रम समन्वयकर्ता :

प्रो. सुनीता मल्होत्रा और प्रो. जावेद ए. फारूकी

अनुवाद

प्रो. सुनीता मल्होत्रा (इकाइयां 10–13)
प्रो. ललिता एस. कुमार (इकाई 14)

सामग्री निर्माण

श्री सुनील कुमार,
सहायक कुल सचिव (मुद्रण)

आभार :

- श्री सरबजीत सिंह – सी.आर.सी निर्माण हेतु, श्री दीपक कुमार – टंकण कार्य और चित्र निर्माण हेतु
- श्री सुमित वर्मा – चित्र निर्माण में सहायता हेतु
- परमाणु और अणु (CHE 01) पाठ्यक्रम की इकाईयों 1 और 2 की कुछ पठन सामग्री के उपयोग के लिए।

जुलाई, 2019

© इंदिरा गांधी राष्ट्रीय मुक्त विश्वविद्यालय, 2019
ISBN: 978-93-88980-92-0

सर्वाधिकार सुरक्षित। इंदिरा गांधी राष्ट्रीय मुक्त विश्वविद्यालय की लिखित अनुमति के बिना इस पुस्तक के किसी भी अंश को मिनियोग्राफ अथवा किसी अन्य साधन द्वारा पुनः प्रस्तुत करने की अनुमति नहीं है।

इंदिरा गांधी राष्ट्रीय मुक्त विश्वविद्यालय के पाठ्यक्रमों के विषय में अधिक जानकारी विश्वविद्यालय के मैदान गढ़ी, नई दिल्ली स्थित कार्यालय और इग्नू वेब साइट www.ignou.ac.in से प्राप्त की जा सकती है।

इंदिरा गांधी राष्ट्रीय मुक्त विश्वविद्यालय की ओर से प्रो. महेन्द्र सिंह नाथावत, निदेशक, विज्ञान विद्यापीठ द्वारा मुद्रित एवं प्रकाशित
मैसर्स : राज प्रिंटर्स ए-9, सैक्टर बी-2, ट्रॉनिका सिटी, लोनी, गाजियाबाद (यूपी.)

खंड 3 : मूल कार्बनिक रसायन

यह खंड, मूल पाठ्यक्रम “परमाणु संरचना, आबंधन, सामान्य कार्बनिक रसायन और ऐलिफैटिक हाइड्रोकार्बन” (BCHCT-131) का तीसरा खंड है। इस खंड में त्रिविम रसायन और संरचना-अभिक्रियाशीलता संबंधों की विस्तार से चर्चा की गई है।

इस खंड में पाँच इकाइयाँ हैं। पहली तीन इकाइयों अर्थात् इकाइयों 10, 11 और 12 में त्रिविम रसायन के बारे में विस्तार से बताया गया है जबकि चौथी इकाई, इकाई 13 में संरचना-अभिक्रियाशीलता संबंधों का वर्णन किया गया है। अंतिम इकाई 14 में कार्बनिक अभिक्रियाओं और अभिक्रियाशील मध्यवर्तियों के महत्वपूर्ण पहलुओं की चर्चा की गई है।

इकाई 10 “त्रिविम रसायन-I: ज्यामितीय और प्रकाशिक समावयवताएँ” के प्रारंभ में कार्बनिक यौगिकों द्वारा प्रदर्शित विभिन्न प्रकार की समावयवताओं की संक्षिप्त रूपरेखा दी गई है। इसके बाद, ज्यामितीय समावयवता की चर्चा की गई है। ज्यामितीय समावयवों के लिए सिस-/ट्रांस- तथा *E/Z* नामपद्धतियों की व्याख्या की गई है। फिर, ज्यामितीय समावयवों के अभिलक्षणन के बारे में बताया गया है। तत्पश्चात् प्रकाशिक समावयवता का वर्णन किया गया है जिसमें ध्रुवण घूर्णकता की उत्पत्ति की व्याख्या की गई है। यहां किरैलिटि की संकल्पना को भी दर्शाया गया है और प्रकाशिक समावयवों के ऐनैन्टिओमरों, डाइस्टीरियोमरों और मेसो यौगिकों में वर्गीकरण के बारे में भी चर्चा की गई है।

इकाई 11 “त्रिविम रसायन-II: विन्यासी समावयव” के आरंभ में विन्यास की संकल्पना का वर्णन किया गया है और कार्बनिक यौगिकों के फिशर प्रक्षेप सूत्रों को लिखने के बारे में बताया गया है। यहां विन्यासी संकेतनों जैसे *R/S* तथा ऐरिथ्रो/थ्रिओ के बारे में भी विस्तार से वर्णन किया गया है। अंत में, रेसिमिक मिश्रणों और उनके विभेदन की चर्चा की गई है।

इकाई 12 “त्रिविम रसायन-III: कॉन्फॉर्मेशनली समावयवता” में न्यूमन तथा साहॉर्स निरूपणों द्वारा विभिन्न कॉन्फॉर्मेशनली समावयवों के निरूपण की चर्चा की गई है। उसके बाद, एथेन, ब्यूटेन और साइक्लोहेक्सेन के कॉन्फॉर्मेशनों और उनके आपेक्षिक स्थायित्वों को दर्शाया गया है।

इकाई 13 “संरचना-अभिक्रियाशीलता संबंधों” में अम्लों और क्षारकों के वर्गीकरण के विभिन्न प्रकारों के बारे में बताया गया है। अम्लों और क्षारकों की प्रबलता को व्यक्त करने के लिए प्रयुक्त pK_a की संकल्पना की विस्तार से चर्चा की गई है। इस इकाई में अम्लों और क्षारकों की प्रबलता को प्रभावित करने वाले विभिन्न कारकों जैसे प्रेरणिक प्रभाव, अनुनाद प्रभाव, अतिसंयुग्मन, हाइड्रोजन आबंधन, त्रिविम विन्यासी प्रभाव और विलायक की चर्चा की गई है। अंत में चलावयवता की संकल्पना की संक्षिप्त व्याख्या की गई है।

इकाई 14, “अभिक्रियाएं और अभिक्रियाशील मध्यवर्ती” का आरंभ कार्बनिक अणुओं में उपस्थित आबंधों के विदलन के विभिन्न प्रकारों की चर्चा से किया गया है। तत्पश्चात् विभिन्न प्रकार के अभिकारकों और अभिक्रियाओं का वर्णन किया गया है। अंत में विभिन्न अभिक्रियाशील मध्यवर्तियों की विस्तार से व्याख्या की गई है।

इस खंड की विभिन्न इकाइयों से संबंधित कुछ वीडियो कार्यक्रम उपलब्ध हैं। आपको इन्हें देखने का सुझाव दिया जाता है। इन कार्यक्रमों को देखने से आपको इन इकाइयों में दी गई संकल्पनाओं को समझने में और सहायता मिलेगी।

उद्देश्य

इस खंड को पढ़ने के बाद, आप :

- कार्बनिक यौगिकों द्वारा प्रदर्शित समावयवता के प्रकार को पहचान सकेंगे;
- किसी दिए गए कार्बनिक अणु के लिए सिस- / ट्रांस- अथवा E/Z रूपों को लिख सकेंगे;
- ज्यामितीय समावयवों में अंतर करने की विभिन्न विधियों की व्याख्या कर सकेंगे;
- कार्बनिक यौगिकों में किरैलिटी की उत्पत्ति की चर्चा कर सकेंगे;
- किसी दिए गए यौगिक के प्रकाशिक समावयव लिख सकेंगे और उन्हें एनैन्टिओमरों अथवा डाइस्टीरियोमरों में वर्गीकृत कर सकेंगे;
- रेसिमिक मिश्रणों की व्याख्या कर सकेंगे और उनके विभेदन की विभिन्न विधियों की चर्चा कर सकेंगे;
- एथेन और ब्यूटेन के विभिन्न कॉन्फॉर्मेशनों को न्यूमन और साहॉर्स निरूपणों में आरेखित कर सकेंगे और उनके आपेक्षिक स्थायित्वों की व्याख्या कर सकेंगे;
- साइक्लोहेक्सेन के विभिन्न कॉन्फॉर्मेशनों को आरेखित कर सकेंगे और उनके आपेक्षिक स्थायित्व की चर्चा कर सकेंगे;
- आरेनियस, ब्रन्सटेड लोरी और लूइस वर्गीकरणों के अनुसार अम्लों और क्षारकों की परिभाषा दे सकेंगे;
- pK_a की व्याख्या कर सकेंगे और अम्लों तथा क्षारकों की प्रबलताओं को प्रभावित करने वाले विभिन्न इलेक्ट्रॉनिक और त्रिविम विन्यासी कारकों की चर्चा कर सकेंगे;
- चलावयवता की चर्चा कर सकेंगे और विभिन्न प्रकार की चलावयवताओं के उदाहरण दे सकेंगे;
- कार्बनिक यौगिकों में आबंधों के विदलन के विभिन्न प्रकारों की व्याख्या कर सकेंगे; और
- कार्बनिक अणुओं की विभिन्न अभिक्रियाओं और उनमें निहित अभिक्रियाशील मध्यवर्तियों का वर्णन कर सकेंगे।

त्रिविम-रसायन-I: ज्यामितीय और प्रकाशिक समावयवताएँ

इकाई की रूपरेखा

10.1 प्रस्तावना	10.5 प्रकाशिक समावयवता
उद्देश्य	समतल-ध्रुवित प्रकाश और ध्रुवण
10.2 समावयवता	घूर्णकता
10.3 ज्यामितीय समावयवता	ध्रुवण घूर्णकता की उत्पत्ति
<i>सिस</i> और <i>ट्रान्स</i> नामपद्धति	10.6 किरेलिटी
<i>E / Z</i> नामपद्धति	10.7 सारांश
कॉन-इंगोल्ड-प्रेलॉग नियम	10.8 अंत में कुछ प्रश्न
10.4 ज्यामितीय समावयवों का अभिलक्षण	10.9 उत्तर

10.1 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 अणुओं के 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 और कार्बनिक रसायन के अगले पाठ्यक्रमों में उपयुक्त स्थानों पर की जाएगी। इस इकाई में, हम अपनी चर्चा 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। उसके बाद ज्यामितीय समावयवता के अंतर्गत *सिस* और *ट्रान्स* नामपद्धति की चर्चा की जाएगी। इसके बाद प्रतिस्थापी समूहों की अग्रताओं को निर्धारित करने के लिए प्रयुक्त कान-इंगोल्ड-प्रेलॉग नियमों को समझाया जाएगा। फिर इन नियमों का उपयोग करके ज्यामितीय समावयवों को *E*- और *Z*- नामपद्धति के अनुरूप निरूपित किया जाएगा। उसके पश्चात्, ज्यामितीय समावयवों के अभिलक्षणन का वर्णन किया जाएगा।

प्रकाशिक समावयवता की चर्चा समतल ध्रुवित प्रकाश की प्रकृति और ध्रुवण घूर्णकता की व्याख्या के द्वारा आरंभ की जाएगी। फिर अणुओं में ध्रुवण घूर्णकता की उत्पत्ति का वर्णन किया जाएगा। इसके बाद किरैलिटी की संकल्पना को भी समझाया जाएगा। हम यह भी व्याख्या करेंगे कि एक किरैल केन्द्र क्या होता है और किसी अणु में किरैल केन्द्रों को किस प्रकार पहचाना जा सकता है।

यहाँ आप यह भी सीखेंगे कि किसी यौगिक में किरैल केन्द्र की उपस्थिति से किस प्रकार दो ऐनैन्टिओमरों का अस्तित्व संभव होता है। इसके बाद आप यह पढ़ेंगे कि जब किसी अणु में दो किरैल केन्द्र उपस्थित हों, तो उनके ऐनैन्टिओमरों तथा डाइस्टीरियोमरों का अस्तित्व संभव होता है।

यहाँ आप *मेस्रो* यौगिकों के रोचक उदाहरणों के बारे में भी पढ़ेंगे। *मेस्रो* यौगिकों में दो किरैल केन्द्र होने के बावजूद भी वे ध्रुवण अघूर्णक होते हैं।

इस इकाई के अतिरिक्त इकाइयों 11 और 12 में भी त्रिविम-रसायन का वर्णन किया गया है।

उद्देश्य

इस इकाई को पढ़ने के बाद, आप :

- ❖ विभिन्न प्रकार की समावयवताओं को सूचीबद्ध कर सकेंगे और उनकी परिभाषा दे सकेंगे;
- ❖ ज्यामितीय समावयवों को लिख सकेंगे और उन्हें *सिस* (*cis*-) अथवा *ट्रान्स* (*trans*-) और *E* अथवा *Z* समावयवों में निर्दिष्ट कर सकेंगे;
- ❖ ज्यामितीय समावयवों के भौतिक गुणधर्मों की व्याख्या कर सकेंगे;
- ❖ भौतिक गुणधर्मों और रासायनिक अभिक्रियाओं के आधार पर *सिस* और *ट्रान्स* समावयवों में अंतर करने की चर्चा कर सकेंगे;
- ❖ प्रकाशिक समावयवता की व्याख्या कर सकेंगे;
- ❖ किरैलिटी की परिभाषा दे 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 ऐनैन्टिओमरों (*enantiomers*) और डाइस्टीरियोमरों (*diastereomers*) (अप्रतिबिंबी त्रिविम समावयवों) को लिख सकेंगे;

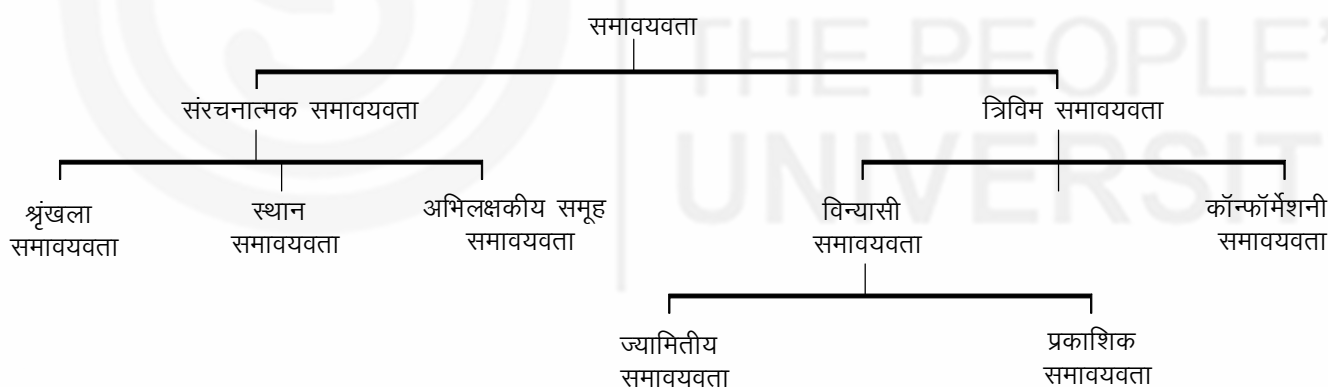
- ❖ ऐनैन्टिओमरों और डाइस्टीरियोमरों में भेद कर सकेंगे;
- ❖ किसी अणु में किरल केन्द्रों का पता लगा सकेंगे; और
- ❖ मेसो यौगिक के प्रकाश घूर्णक न होने का कारण बता सकेंगे।

10.2 समावयवता

समावयवता, कार्बनिक यौगिकों का महत्वपूर्ण अभिलक्षण है। कार्बन परमाणु, कार्बनिक अणुओं के लिए रीढ़ की भांति है। 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 भिन्न परमाणुओं की उपस्थिति और संख्या में वृद्धि के साथ समावयवों की संख्या में वृद्धि होती जाती है। इसलिए, आण्विक संरचना का अध्ययन अनिवार्य हो जाता है और केवल अणु सूत्र ही पर्याप्त नहीं होता है।

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

समावयवता अनेक प्रकार की होती है। विभिन्न प्रकार की समावयवताओं को नीचे दिए गए व्यवस्था आरेख में प्रदर्शित किया गया है।

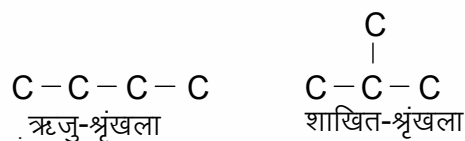


आइए, अब प्रत्येक प्रकार की समावयवता का विस्तार से अध्ययन करें।

- 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 :

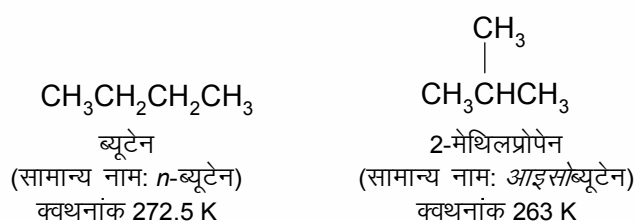
क) **शृंखला समावयवता (chain isomerism):** शृंखला समावयवता उन यौगिकों द्वारा प्रदर्शित की जाती है जिनमें मूल कार्बन ढाँचे अलग-अलग प्रकार के होते हैं। यदि चार कार्बन परमाणुओं को एक शृंखला में व्यवस्थित

करना हो, तो वे परस्पर दो भिन्न प्रकार से संयुक्त हो सकते हैं – पहले प्रकार में ऋजु-शृंखला प्राप्त होती है और दूसरे में शाखित-शृंखला जैसा कि नीचे दिखाया गया है।

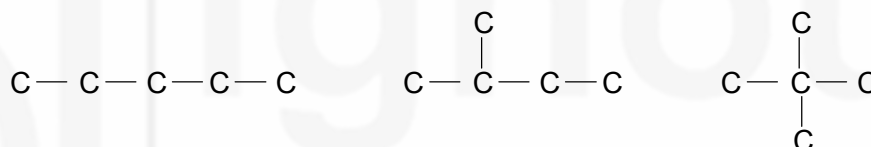


ये ऋजु-शृंखल और शाखित-शृंखल कार्बन ढाँचे दो भिन्न हाइड्रोकार्बनों के तदनुरूप होते हैं जिनका अणु सूत्र C_4H_{10} है। इन्हें *n*-ब्यूटेन और *आइसोब्यूटेन* सामान्य नामों से जाना जाता है और इनकी संरचनाओं को नीचे दिखाया गया है।

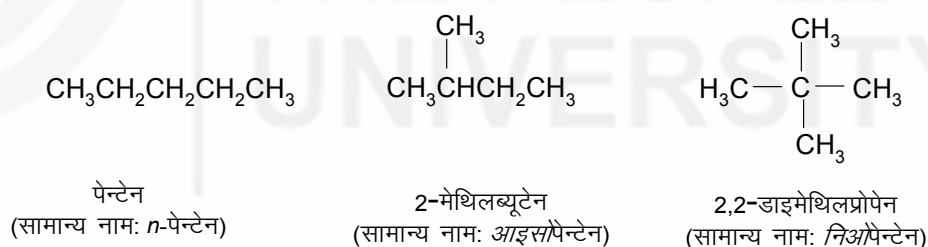
दो समावयवी ब्यूटेन भिन्न यौगिक हैं और उनके भिन्न क्वथनांक होते हैं।



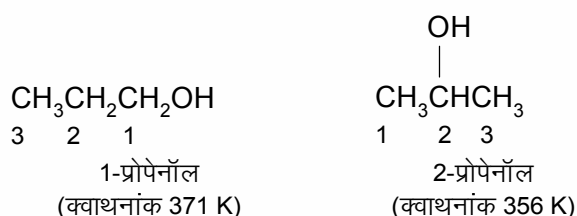
इस प्रकार, ब्यूटेन और 2-मेथिलप्रोपेन शृंखला समावयवता प्रदर्शित करते हैं। इसी प्रकार, पाँच कार्बन परमाणुओं का निम्नलिखित विन्यासों में से कोई भी विन्यास हो सकता है :



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

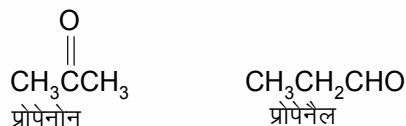


(ख) **स्थान समावयवता (position isomerism):** यह शृंखला समावयवता से इस दृष्टि से भिन्न है कि इसमें समावयवों का कार्बन ढाँचा समान होता है किन्तु उनमें प्रतिस्थापी समूहों की स्थिति भिन्न होती है। उदाहरण के लिए, तीन कार्बन परमाणु वाले ऋजु-शृंखल हाइड्रोकार्बन में, प्रतिस्थापी या तो C-1 स्थिति अथवा C-2 स्थिति 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, नीचे दिखाए गए प्रोपेनोन और प्रोपेनैल दोनों का अणु सूत्र C_3H_6O है।



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

2) **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) **विन्यासी 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 आगे ज्यामितीय समावयवता और प्रकाशिक समावयवता में वर्गीकृत 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 अंतरारूपांतरण (interconversion) आसानी से संभव नहीं है।

ii) **प्रकाशिक समावयवता (optical isomerism):** प्रकाशिक समावयवता आवृत्त असममिति के कारण उत्पन्न होती है। जैसा कि नाम से स्पष्ट है, इस प्रकार की समावयवता समतल-ध्रुवित प्रकाश के तल के घूर्णन द्वारा अभिव्यक्त 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 एकल आबंधों के चारों ओर घूर्णन से प्राप्त, भिन्न त्रिविम विन्यासों के कारण उत्पन्न होती है। ऐसे प्रत्येक विन्यास को कॉन्फॉर्मेशन (conformation) कहते हैं। कॉन्फॉर्मेशनों के बारे में आप इस खंड की इकाई 12 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 वाले सभी संभावित संरचना समावयव लिखिए।

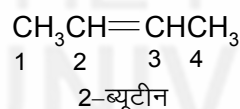
10.3 ज्यामितीय समावयवता

पिछले भाग में यह बताया गया था कि ज्यामितीय समावयवता तब संभव होती है, जब समूह, द्वि-आबंध जैसे किसी दृढ़ ढाँचे के साथ संयुक्त हों। आपने अपनी पिछली कक्षाओं में यह भी पढ़ा है कि द्वि-आबंध एक सिग्मा और एक पाई आबंध द्वारा बनता है। क्योंकि π आबंध, p कक्षकों के पार्श्व अतिव्यापन से बनता है, अतः द्वि-आबंध के टूटे बिना उसके चारों ओर घूर्णन संभव नहीं है। एथीन का मॉडल बनाकर आप इसे स्वयं देख 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 क्योंकि इसमें कक्षकों के पार्श्व अतिव्यापन द्वारा पाई (π) आबंध प्रदर्शित नहीं होता है।

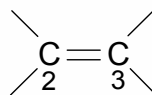
आइए, अब मालूम करें कि इस प्रकार के दृढ़ ढाँचे की उपस्थिति से ज्यामितीय समावयवता कैसे संभव होती है और इससे प्राप्त ज्यामितीय समावयवों को किस प्रकार नाम दिए जाते हैं।

10.3.1 सिस और ट्रांस नामपद्धति

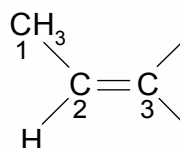
आइए, 2-ब्यूटीन पर विचार करें। हम इसकी संरचना इस प्रकार लिख सकते हैं :



किन्तु वास्तव में, इस संरचना के तदनुरूप दो भिन्न यौगिक पाए जाते हैं। इन दो यौगिकों का संरचना सूत्र 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 :



जैसा कि 2-ब्यूटीन की संरचना में दिखाया गया है, C-2 कार्बन के साथ एक मेथिल 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 होते हैं। जब आप इस दूसरे मेथिल समूह को C-3 कार्बन परमाणु के साथ संयुक्त करते हैं तो नीचे दी गई दो स्थितियाँ संभव होती हैं :



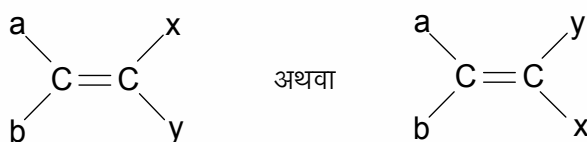
पहली स्थिति में, दो मेथिल समूह द्वि-आबंध के एक ही ओर होते हैं और दूसरी स्थिति में, एक मेथिल समूह द्वि-आबंध के एक ओर तथा दूसरा मेथिल समूह द्वि-आबंध के दूसरी ओर स्थित होता है। इन दो ब्यूटीनों में भेद करने के लिए उनके नामों के पहले *सिस-* (*cis-*) और *ट्रान्स-* (*trans-*) उपसर्ग लगाए जाते हैं। सिस- और ट्रान्स- 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*- और *ट्रान्स*- समावयव अथवा ज्यामितीय समावयव, $\text{baC}=\text{Cab}$ 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 होती 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 :



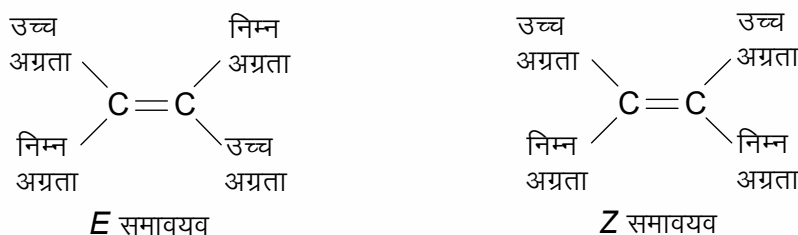
अब प्रश्न यह उठता है कि इन दोनों यौगिकों में भेद कैसे किया जाए? क्या आप इन्हें *सिस* अथवा *ट्रान्स* कह सकते हैं? इसका उत्तर है, **नहीं**, क्योंकि *सिस*-*ट्रान्स* नामपद्धति में इन समावयवों के नामकरण के स्पष्ट निर्देश नहीं हैं।

ऐसे समावयवों के नामकरण के लिए अनुक्रम नियमों (sequence rules) पर आधारित सुस्पष्ट नामपद्धति जिसे *E/Z* नामपद्धति कहते हैं, का प्रयोग किया जाता है। इस नामपद्धति को कान (Cahn) इंगोल्ड (Ingold) और प्रेलॉग (Prelog) ने विकसित किया था। इस नामपद्धति की नीचे चर्चा की गई है।

10.3.2 E / Z नामपद्धति

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

इस पद्धति में, द्वि-आबंध के एक ही कार्बन परमाणु से संलग्न 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 वाले समावयव को *E* ("इ") समावयव कहते हैं। अन्यथा, जब 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 निम्नलिखित प्रकार लिख सकते हैं :

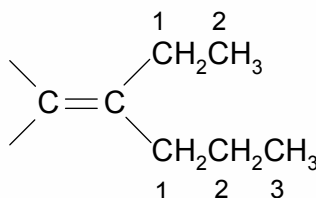


आइए, अब कान-इंगोल्ड-प्रेलॉग पद्धति में प्रयुक्त अनुक्रम-नियमों का अध्ययन करें।

10.3.3 कान-इंगोल्ड-प्रेलॉग नियम

ये नियम इस प्रकार हैं:

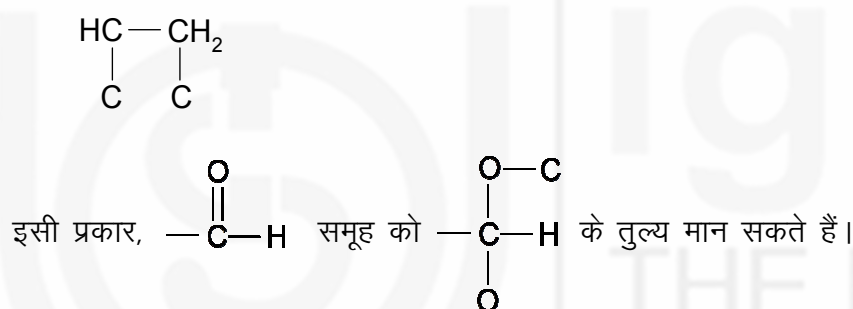
- 1) उच्च परमाणु क्रमांक वाले परमाणुओं की उच्च अग्रता होती है। उदाहरण के लिए, कार्बन (परमाणु क्रमांक 6) की अपेक्षा ऑक्सीजन (परमाणु क्रमांक 8) की उच्च अग्रता होती है और इसी तरह, हाइड्रोजन (परमाणु क्रमांक 1) की अपेक्षा कार्बन की उच्च अग्रता होती है।
- 2) यदि ऐसे परमाणुओं की परस्पर अग्रता निश्चित करनी हो जो एक ही तत्व के समस्थानिक (isotope) हों, तो उच्च परमाणु संहति (atomic mass) वाले समस्थानिक की उच्च अग्रता होती है। इस प्रकार, हाइड्रोजन (^1H) की अपेक्षा उसके समस्थानिक ड्यूटीरियम (^2H) की उच्च अग्रता होती 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 (नियम 2 और 3) लागू किए जाते हैं। इसे समझने के लिए मान लीजिए कि द्वि-आबंध के निर्माण में शामिल कार्बन परमाणु के साथ संलग्न दो समूह, ऐथिल और प्रोपिल समूह हैं जैसा कि नीचे दिखाया गया है :



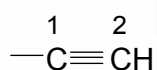
यहाँ द्वि-आबंध बनाने वाले कार्बन परमाणु के साथ संलग्न दोनों समूह कार्बन परमाणुओं द्वारा ही संयुक्त हैं। दोनों में से किसे उच्च अग्रता मिलेगी, यह निश्चित करने के लिए एथिल और प्रोपिल समूहों के C-1 कार्बन परमाणुओं पर विद्यमान प्रतिस्थापियों को देखें। आप यह पाएंगे कि दोनों समूहों में C-1 कार्बन परमाणु के 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।

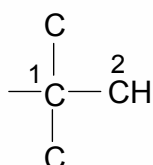
- 4) जब द्वि-आबंधों और त्रि-आबंधों के लिए अग्रता का निर्धारण किया जाता है तो इन समूहों की इस प्रकार कल्पना की जाती है कि आबंधित परमाणु क्रमशः द्विगुणित अथवा त्रिगुणित हो जाए। उदाहरण के लिए, -HC=CH_2 समूह में, एक कार्बन परमाणु जो कि दूसरे कार्बन परमाणु के साथ द्वि-आबंध द्वारा संलग्न है, को दो कार्बन परमाणुओं के साथ आबंधित मान सकते हैं। अतः इस समूह को हम इस प्रकार लिख सकते हैं :



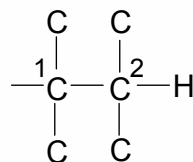
यह एक प्रकार से समूहों का प्रसार है जिसमें प्रत्येक परमाणु, दूसरे परमाणु के साथ एकल आबंध द्वारा संलग्न दिखाया जाता है। इस प्रकार, समूह



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 जैसा कि नीचे दिखाया गया है।

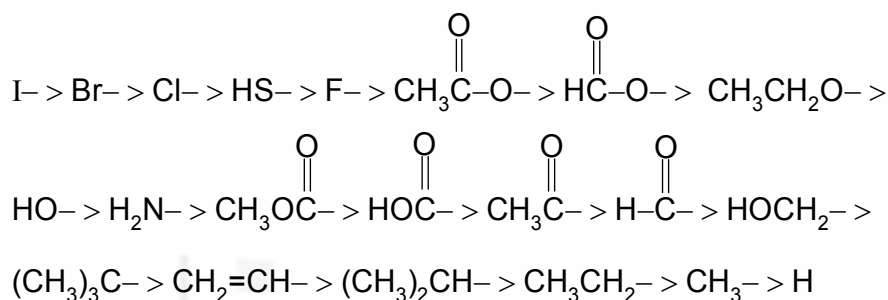


अब ऊपर की तरह C-2 कार्बन के लिए भी दोहराइए जिसके प्रसार से निम्नलिखित संरचना प्राप्त होती है जो $\text{-C}\equiv\text{H}$ समूह का अग्रता निर्धारण के लिए तुल्य रूप है।



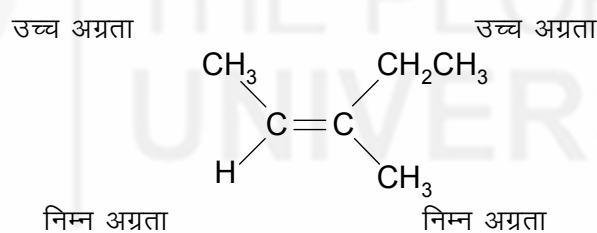
अतः, $\text{---C}\equiv\text{H}$ समूह की ---HC=CH_2 समूह से अधिक अग्रता होती है क्योंकि $\text{---C}\equiv\text{H}$ समूह के विस्तृत रूप में संख्या 1 द्वारा दिखाया गया कार्बन परमाणु दो अन्य कार्बन परमाणुओं से जुड़ा है, जबकि ---HC=CH_2 समूह के विस्तृत रूप में संख्या 1 द्वारा दिखाया गया कार्बन परमाणु केवल एक अन्य कार्बन परमाणु से जुड़ा है।

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



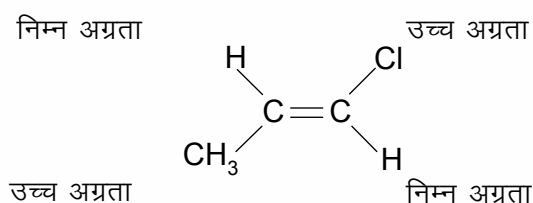
आइए, अब कुछ उदाहरणों का अध्ययन करें जिससे यह स्पष्ट हो जाए कि उपर्युक्त अनुक्रम नियमों का प्रयोग करते हुए किसी यौगिक को *E* अथवा *Z* नाम कैसे दिया जाता है।

उदाहरण 1

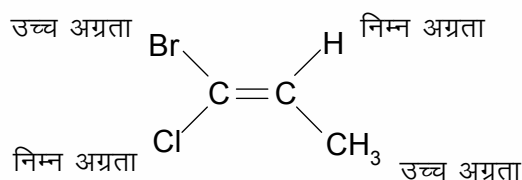


इस यौगिक में उच्च अग्रता वाले समूह, द्वि-आबंध के एक ही पार्श्व (side) में हैं, अतः यह *Z*-समावयव है।

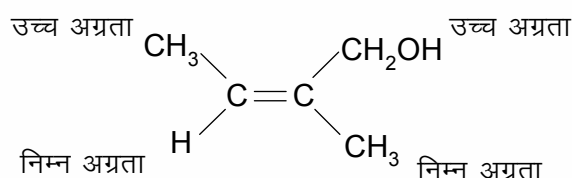
उदाहरण 2



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

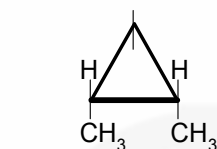


E समावयव है और इसका नाम *E*-1-ब्रोमो-1-क्लोरोप्रोपीन है। इसी प्रकार, निम्नलिखित समावयव

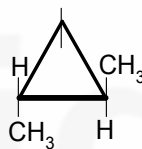


Z समावयव है और इसका नाम (*Z*)-2-मेथिल-ब्यूट-2-इनॉल लिखा जाता है।

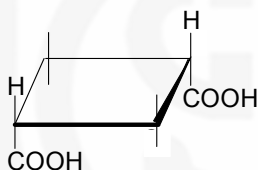
द्वि-आबंध के चारों ओर प्रदर्शित ज्यामितीय समावयवता की भांति चक्रीय दृढ़ ढाँचे वाले यौगिक भी ज्यामितीय समावयवता प्रदर्शित करते हैं। ज्यामितीय समावयवता प्रदर्शित करने वाले कुछ चक्रीय यौगिक इस प्रकार हैं :



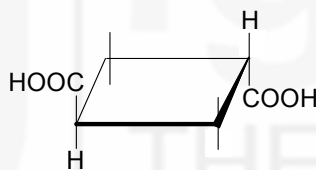
सिस-1,2-डाइमेथिलसाइक्लोप्रोपेन



ट्रान्स-1,2-डाइमेथिलसाइक्लोप्रोपेन



सिस-1,3-साइक्लोब्यूटेनडाइकार्बोक्सिलिक अम्ल



ट्रान्स-1,3-साइक्लोब्यूटेनडाइकार्बोक्सिलिक अम्ल

साइक्लोहेक्सेन जैसे सामान्य चक्रीय यौगिकों के त्रिविम रसायन का अध्ययन आप इकाई 12 में करेंगे किन्तु साइक्लोएल्केनों के रसायन संबंधी साधारण पहलुओं की चर्चा इस पाठ्यक्रम के खंड 4 की इकाई 15 में की जाएगी।

ज्यामितीय समावयवों के भौतिक गुणधर्मों में पर्याप्त भिन्नता पाई जाती है। कुछ ज्यामितीय समावयवों के भौतिक गुणधर्मों को सारणी 10.1 में सूचीबद्ध किया गया है।

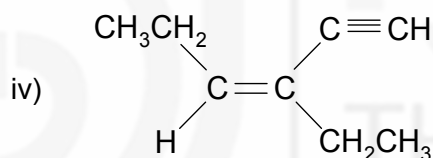
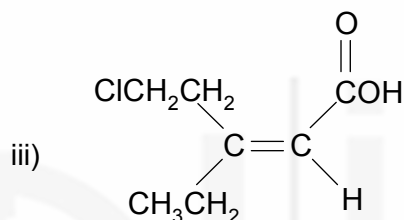
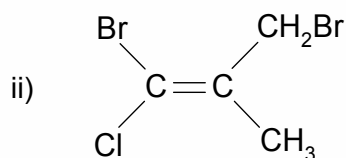
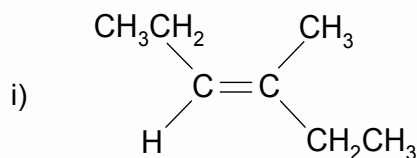
सारणी 10.1: कुछ ज्यामितीय समावयवों के भौतिक गुणधर्म

यौगिक	गलनांक (K)	क्वथनांक (K)	द्वि. ध्रुव आघूर्ण 10^{-30} (C m)
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।



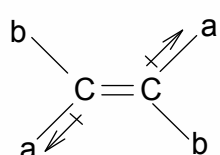
10.4 ज्यामितीय समावयवों का अभिलक्षणन

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 अभिलक्षणन (characterisation) का अध्ययन करें। उसके बाद हम पढ़ेंगे कि इन समावयवों के अभिलक्षणन में रासायनिक गुणधर्मों का प्रयोग कैसे किया जाता है।

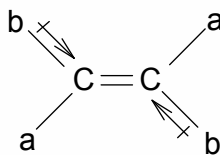
ज्यामितीय समावयवों अथवा *सिस-ट्रान्स* समावयवों के भौतिक गुणधर्मों जैसे गलनांक, क्वथनांक, द्विध्रुव आघूर्ण और स्पेक्ट्रमी अभिलक्षणों आदि में भिन्नता पाई जाती है। सारणी 10.1 में स्पष्ट रूप से दिखाया गया है कि *ट्रान्स* समावयव का संगत *सिस* समावयव की अपेक्षा उच्च क्वथनांक होता है। इसका कारण यह है कि अधिक 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 होते हैं।

इस प्रकार के अंतर 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 10.1 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।



अथवा

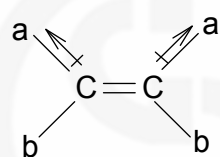


(जब a इलेक्ट्रॉन अपनयक समूह होता है)

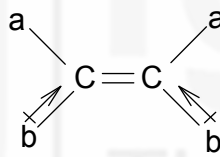
(जब b इलेक्ट्रॉन दाता समूह होता है)

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

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



अथवा

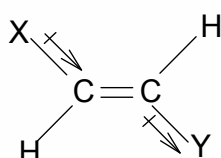


(जब a इलेक्ट्रॉन अपनयक समूह होता है)

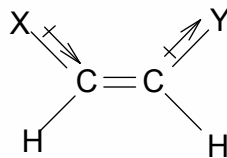
(जब b इलेक्ट्रॉन दाता समूह होता है)

इन दोनों अवस्थाओं में व्यक्तिगत द्विध्रुव आघूर्णों के परस्पर सदिशतः (vectorial) योग से निश्चित परिणामी द्विध्रुव आघूर्ण प्राप्त होता है। इसलिए अणु का कुछ द्विध्रुव आघूर्ण होता है। सारणी 10.1 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 :

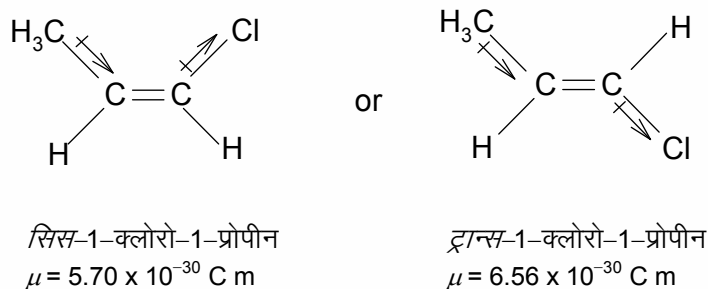


अथवा

*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

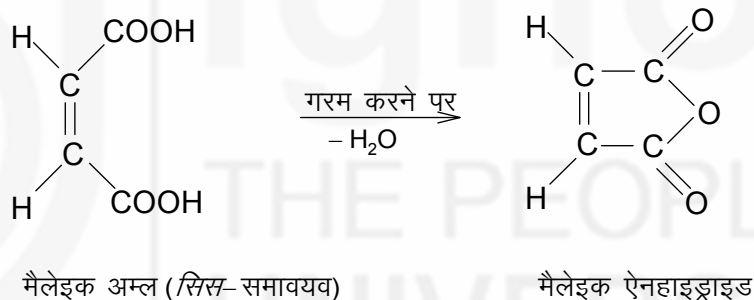
के द्विध्रुव आघूर्णों के सदिशतः योग से प्राप्त परिणामी द्विध्रुव आघूर्ण का मान कम होता है। इसे नीचे उदाहरण से स्पष्ट किया गया है।



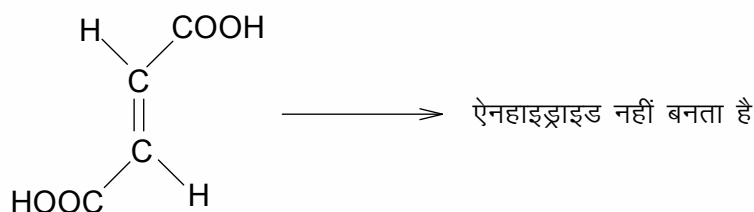
स्पेक्ट्रमी गुणधर्मों के प्रयोग द्वारा ज्यामितीय समावयवों में अंतर की चर्चा खंड 4 की इकाई 16 'एल्कीन' में की जाएगी।

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 ($-\text{COOH}$) समूह अणु के एक ही ओर स्थित हों।

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 है। 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 उससे जल के एक अणु के निष्कासन से ऐनहाइड्राइड प्राप्त होता है।



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

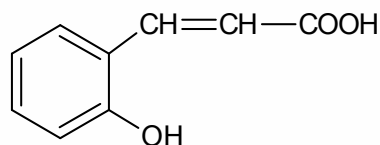


किन्तु यदि उसे अधिक गरम किया जाए तो मैलेइक अम्ल का ऐनहाइड्राइड प्राप्त हो जाता है। इस प्रकार, रासायनिक अभिक्रियाशीलता के आधार पर हम सिस और ट्रान्स समावयवों में भेद कर सकते हैं।

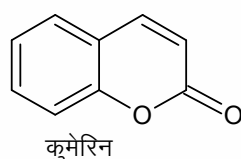
अगले भाग में प्रकाशिक समावयवता का अध्ययन आरंभ करने से पहले ज्यामितीय समावयवता के बारे में अपनी जानकारी की जाँच करने के लिए निम्नलिखित बोध प्रश्न का उत्तर दीजिए।

बोध प्रश्न 3

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



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



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।

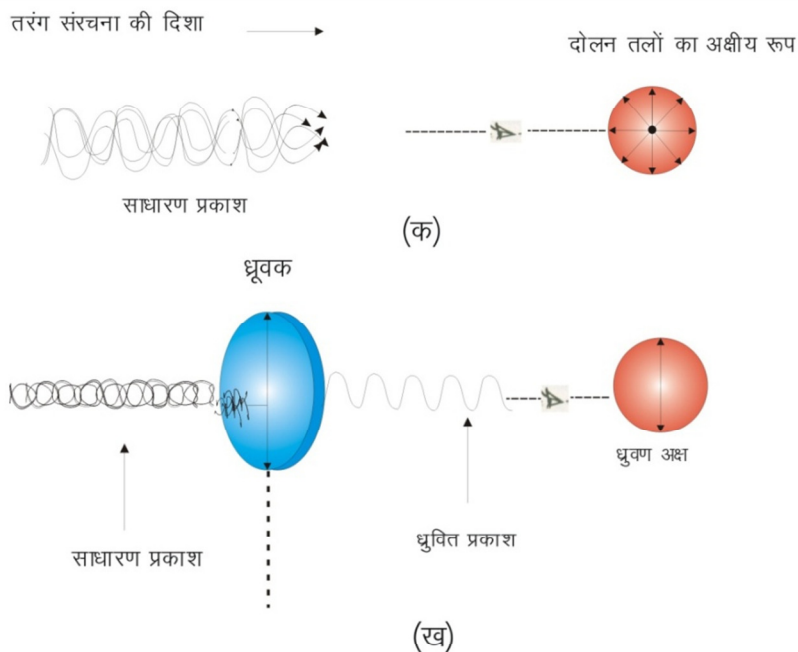
10.5 प्रकाशिक समावयवता

जैसा कि 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।

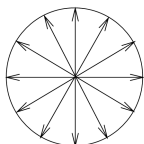
10.5.1 समतल-ध्रुवित प्रकाश और ध्रुवण घूर्णकता

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, खंड 1 की इकाई 2 में चित्र 2.1 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 जैसा कि चित्र 10.1 क) में दिखाया गया है। ऐसे प्रकाश को अध्रुवित प्रकाश (unpolarised light) कहते हैं। जब एकवर्णी प्रकाश को पोलैराइड (polaroid) लेन्स अथवा निकल प्रिज़्म (nicol prism) 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 (plane-polarised light) कहते हैं, (देखिए चित्र 10.1 ख))।

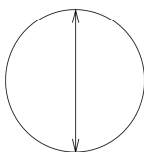
निकल प्रिज़्म का नाम इसके खोजकर्ता निकल (Nicol) के नाम पर रखा गया। निकल ने साधारण प्रकाश को क्रिस्टलीय कैल्सियम कार्बोनेट, जिसे आइसलैण्डकांत (Iceland spar) कहते हैं, के दो टुकड़ों को विशिष्ट कोणों पर जोड़ने से बनी प्रिज़्म से गुजारकर समतल ध्रुवित प्रकाश प्राप्त किया।



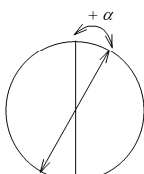
$$1 \text{ kg dm}^{-3} = 1 \text{ gm ml}^{-3}$$



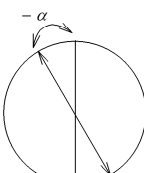
अध्रुवित प्रकाश के किरणपुंज के विद्युत् सदिश



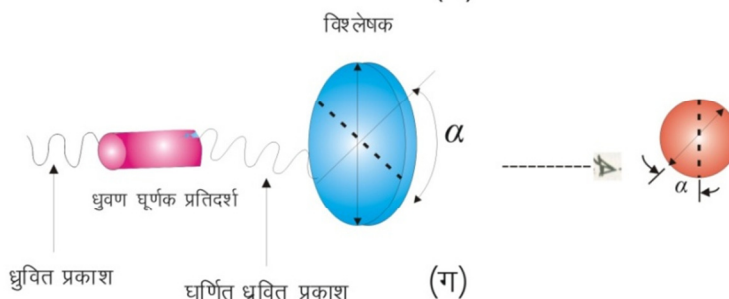
ध्रुवक से निकलने के बाद समतल ध्रुवित प्रकाश के विद्युत् सदिश की दिशा



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

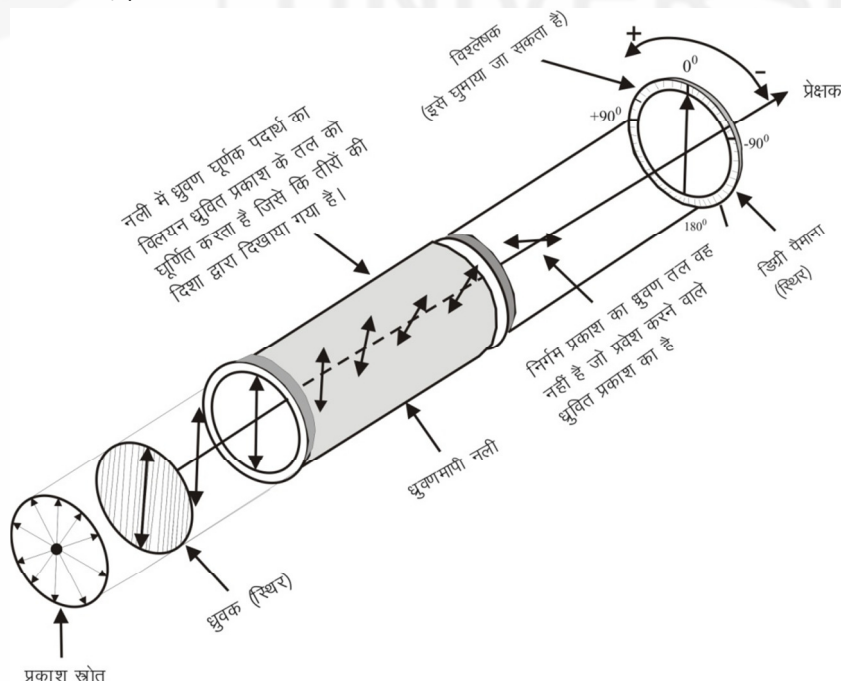


वामध्रुवण घूर्णन
ध्रुवणतल वामावर्त घूर्णित
घूर्णन-कोण = $-\alpha$



चित्र 10.1: क) साधारण प्रकाश; ख) समतल-ध्रुवित प्रकाश; और ग) समतल-ध्रुवित प्रकाश के तल का घूर्णन।

क्वार्ट्ज़ क्रिस्टल और अन्य कार्बनिक यौगिक जैसे कपूर (camphor), टार्टरिक अम्ल आदि समतल-ध्रुवित प्रकाश का तल घूर्णित कर देते हैं, देखें चित्र 10.1 ग)। ऐसे पदार्थों को ध्रुवण घूर्णक (optically active) कहते हैं। ध्रुवण घूर्णकता के निर्धारण के लिए प्रयुक्त यंत्र को ध्रुवणमापी (polarimeter) कहते हैं। ध्रुवणमापी का व्यवस्था आरेख चित्र 10.2 में दिखाया गया है।



चित्र 10.2: ध्रुवणमापी का व्यवस्था आरेख।

किसी ध्रुवण घूर्णक यौगिक 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 डेसीमीटर (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।

$$[\alpha] = \frac{\alpha}{l \times c} \quad \dots(10.1)$$

ताप, t और प्रयुक्त प्रकाश के तरंग-दैर्घ्य, λ को क्रमशः मूर्धांक (superscript) तथा पादांक (subscript) के 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 :

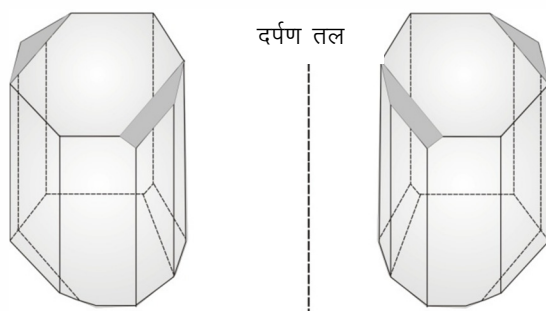
$$[\alpha]_{\lambda}^t \text{ (विलायक, } c\text{)}$$

अतः $[\alpha]_{\text{D}}^{293}$, 293 K 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 है।

घूर्णन की दिशा को दक्षिण ध्रुवण-घूर्णन (dextrorotation) अथवा वाम ध्रुवण घूर्णन (levorotation) 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 वाम ध्रुवण 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?

10.5.2 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 नीचे चित्र 10.3 में दिखाया गया है।



चित्र 10.3: दो प्रकार के क्वार्ट्ज़ क्रिस्टल।

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 आण्विक गुणधर्म के कारण उत्पन्न होती है जो विलयन में भी बना रहता है।

बाद में, पास्तेर (Pasteur) ने टार्टरिक अम्ल और उसके उन्नीस 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 दक्षिणावर्ती होते हैं और दूसरे वे जो वामावर्ती 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 पाए 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, जहाँ एक समावयव दक्षिण ध्रुवण-घूर्णक और दूसरा वाम ध्रुवण-घूर्णक होता है। सारणी 10.2 में 2-ऑक्टेनॉल के दर्पण प्रतिबिंब समावयवों के भौतिक गुणधर्म दिए गए हैं।

सारणी 10.2: 2-ऑक्टेनॉल के समावयवों के भौतिक गुणधर्म

भौतिक गुणधर्म	(-)-2-ऑक्टेनॉल	(+)-2-ऑक्टेनॉल
विशिष्ट घूर्णन $[\alpha]_D^{290}$	-9.9°	+9.9°
क्वथनांक (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 पाए जा सकते हैं? इसका उत्तर यह है कि अणु और उसके दर्पण प्रतिबिंब समावयव, अनध्यारोपी (nonsuperimposable) होने चाहिए। इसके बारे में अगले भाग में विस्तार से बताया गया है।

10.6 किरैलिटी

ऐनैन्टिओमरता को समझने का सबसे सामान्य उदाहरण हमारे हाथों की अनध्यारोपिता है जैसा कि चित्र 10.4 में दिखाया गया है। आप देख सकते हैं कि दोनों हाथ एक दूसरे के दर्पण प्रतिबिंब हैं, परन्तु यह एक दूसरे पर अध्यारोपी नहीं हैं। यदि हम दाहिने हाथ के दस्ताने को बायें हाथ में और बायें हाथ के दस्ताने को दाहिने हाथ में पहनने का प्रयत्न करें तो यह और भी स्पष्ट हो जाएगा।

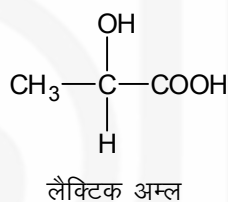


चित्र 10.4: बायें और दायें हाथों की अनध्यारोपिता और उनका ऐनैन्टिओमरी संबंध।

यूनानी भाषा में कियर (*cheir*) शब्द का अर्थ हाथ है, इसलिए जो अणु अपने दर्पण प्रतिबिंब पर अध्यारोपित नहीं होता उसे किरेल (*chiral*) कहते हैं तथा किरेलिटी का अर्थ हस्तता (*handedness*) का प्रदर्शन करना होता है।

किरेल का उच्चारण काइ-रल की तरह किया जाता है।

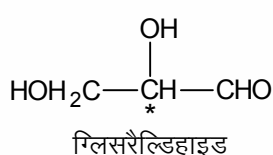
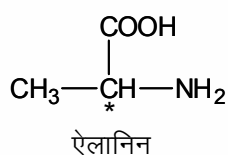
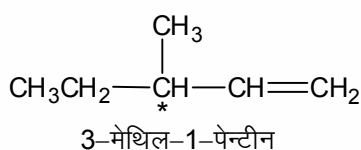
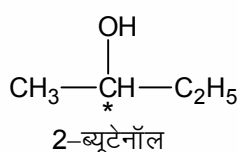
दूसरी ओर, यदि कोई अणु अपने दर्पण प्रतिबिंब पर अध्यारोपित हो सके तो उसे अकिरेल (*achiral*) कहा जाता है। अतः लैक्टिक अम्ल एक किरेल अणु है और यह किरेलिटी प्रदर्शित करता है।



ऐसे अणु जिनमें कार्बन परमाणु के साथ चार भिन्न प्रतिस्थापी संलग्न रहते हैं, असममित (*asymmetric*) कहलाते हैं अर्थात् उनमें सममिति नहीं होती है। चार भिन्न प्रतिस्थापियों वाले चतुष्फलकीय कार्बन परमाणु को प्रायः असममित केन्द्र (*asymmetric centre*) अथवा किरेल केन्द्र (*chiral centre*) कहा जाता है।

किसी अणु में विद्यमान परमाणु के बजाय स्वयं वह अणु किरेल 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 किरेल केन्द्र शब्द का प्रयोग किया जाता है। नीचे कुछ असममित यौगिक दिए गए हैं जिनमें किरेल केन्द्र को तारक (*) चिह्न द्वारा दिखाया गया है।

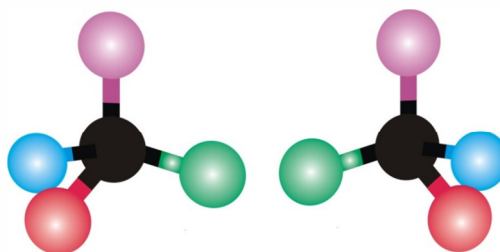


याद रखें कि द्वि-आबंध बनाने वाला कार्बन परमाणु किरल केन्द्र नहीं होता है क्योंकि उस पर चार भिन्न प्रतिस्थापी नहीं हो सकते हैं।

सन् 1901 में वान्ट हॉफ को रसायन विज्ञान में प्रथम नोबेल पुरस्कार प्रदान किया गया।

अणु स्तर पर ध्रुवण घूर्णकता की उत्पत्ति (अथवा ऐनैन्टिओमरों के अस्तित्व) की संतोषजनक व्याख्या सन् 1874 में वान्ट हॉफ (vant Hoff) और लबैल (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 त्रि-विमीय 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 ऐनैन्टिओमरों के अस्तित्व की व्याख्या की जा सकती है। कार्बन परमाणु के चारों ओर समूहों के चतुष्फलकीय विन्यास से वामावर्त- और दक्षिणावर्त- संरचनाएँ (या समावयव) प्राप्त होती हैं, देखें चित्र 10.5।

इस प्रकार, संतृप्त कार्बन यौगिकों की चतुष्फलकीय ज्यामिति द्वारा ध्रुवण घूर्णकता की परिघटना की संतोषजनक व्याख्या प्रस्तुत की जा सकती है। लबैल ने सुझाव दिया कि किसी अणु की ध्रुवण घूर्णकता का आधार उसमें उपस्थित कार्बन परमाणु है जिस पर चार भिन्न प्रतिस्थापी संलग्न हों, किन्तु लबैल ने इन प्रतिस्थापियों के चतुष्फलकीय विन्यास का उल्लेख नहीं किया।

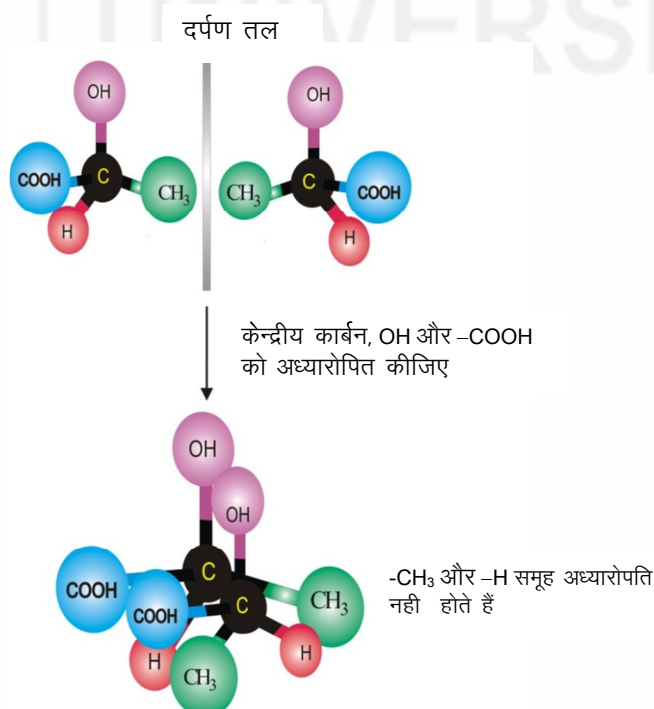


चित्र 10.5: कार्बन परमाणु पर चार भिन्न प्रतिस्थापियों की व्यवस्था।

आइए, अब इन समावयवों के बारे में और अध्ययन करें।

10.6.1 ऐनैन्टिओमर

आइए, लैक्टिक अम्ल पर विचार करें जिसमें कार्बन परमाणु से संलग्न चारों प्रतिस्थापी अर्थात् H, CH₃, OH और COOH भिन्न-भिन्न हैं और उसके चारों ओर चतुष्फलकीयतः संलग्न हैं। लैक्टिक अम्ल के दो समावयव संभव हैं, (देखिए चित्र 10.6)।

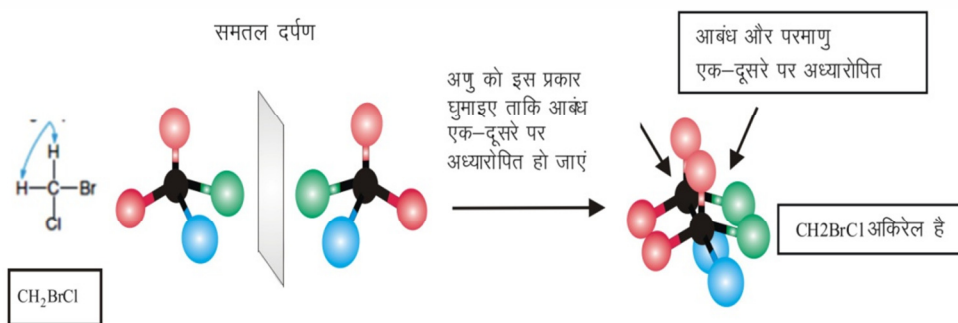


चित्र 10.6: लैक्टिक अम्ल के ऐनैन्टिओमर।

ये समावयव अनध्यारोपी दर्पण प्रतिबिंब हैं। ऐसे अनध्यारोपी दर्पण प्रतिबिंब समावयवों को ऐनैन्टिओमर (enantiomers) कहते हैं। इस प्रकार, किसी यौगिक के दो ऐनैन्टिओमरों के रूप में पाए जाने के लिए दर्पण प्रतिबिंब संरचनाओं का अनध्यारोपी होना आवश्यक है।

यह निश्चित करने के लिए कि कोई दो दर्पण प्रतिबिंब संरचनाएं ऐनैन्टिओमर हैं अथवा एक ही समावयव के अणु हैं, उन्हें एक-दूसरे पर अध्यारोपित करने का प्रयास किया जाता है। यदि वे अध्यारोपित नहीं होती हैं, तो वे ऐनैन्टिओमर हैं और यदि ये संरचनाएँ अध्यारोपित हो जाती हैं, तो वे एक ही समावयव के अणुओं को प्रदर्शित करती हैं, जैसा कि चित्र 10.7 में नीचे दिखाया गया है।

ऐनैन्टिओमरों की विपरीत किरैलिटी होती है।



चित्र 10.7: एक ही यौगिक के दो अणु जो एक-दूसरे पर अध्यारोपित हो सकते हैं।

इस प्रकार, ऐनैन्टिओमरों के पाए जाने के लिए किरैलिटी एक आवश्यक और पर्याप्त शर्त है। केवल किरैल अणु ही ऐनैन्टिओमरों के रूप में पाए जा सकते हैं।

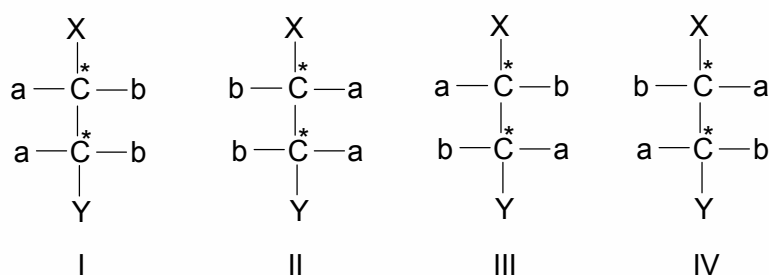
अभी तक हमने केवल एक किरैल केन्द्र वाले यौगिकों की चर्चा की। आइए, अब यह पढ़ें कि यदि किसी अणु में एक से अधिक किरैल केन्द्र होते हैं तो क्या होता है? परन्तु इसे पढ़ने से पहले आप निम्नलिखित बोध प्रश्न का उत्तर दीजिए।

बोध प्रश्न 4

व्याख्या कीजिए कि ऐनैन्टिओमरों के ध्रुवण घूर्णन भिन्न क्यों होते हैं।

10.6.2 डाइस्टीरियोमर

किसी दो किरैल केन्द्र वाले $abXC^* - C^*abY$ 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 है और इसी

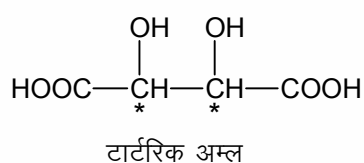
प्रकार, III और IV भी अध्यारोपी नहीं है, अतः I और II तथा III और IV ऐनैन्टिओमरों के दो युग्म हैं। परन्तु, निम्नलिखित युग्मों में क्या संबंध है?

I और II; I और IV; II और III; तथा II और IV

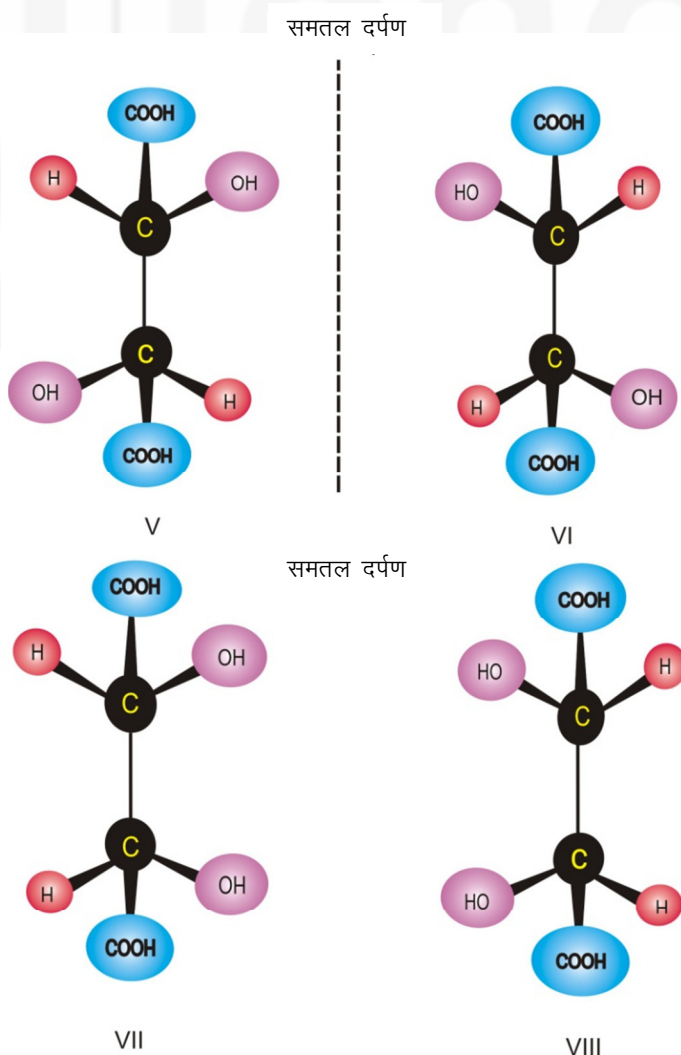
निश्चित ही, ये दर्पण प्रतिबिंब समावयव नहीं है, हालांकि ये समावयवी हैं। ऐसे त्रिविम समावयव जो ऐनैन्टिओमर नहीं होते हैं उन्हें डाइस्टीरियोआइसोमर (diastereoisomer) या डाइस्टीरियोमर (diastereomer) (अप्रतिबिंबी त्रिविम समावयव) कहते हैं। इसलिए, I और III तथा I और IV डाइस्टीरियोमर हैं।

इसी प्रकार, II और III तथा II और IV भी डाइस्टीरियोमर हैं।

आइए, अब टार्टरिक अम्ल के विशिष्ट उदाहरण पर विचार करें। इसमें दो किरल केन्द्र होते हैं जैसा कि नीचे दिखाया गया है।



टार्टरिक अम्ल के संभावित समावयवों V, VI, VII और VIII को नीचे चित्र 10.8 में दिखाया गया है।



चित्र 10.8: टार्टरिक अम्ल के संभव समावयव।

इनमें V और VI को एनैन्टिओमरों 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 किरेल केन्द्र होते हैं, उसके संभावित त्रिविम समावयवों की संख्या 2^n होती है। अतः दो किरेल केन्द्रों वाले अणु के चार त्रिविम समावयव संभव हैं। किन्तु कुछ उदाहरणों में (जैसे टार्टरिक अम्ल है), जब किरेल केन्द्र समान रूप से प्रतिस्थापित होते हैं, अर्थात् किरेल केन्द्रों पर समान प्रतिस्थापी होते हैं, तो उनके 2^n से कम समावयव पाए जाते हैं।

उपर्युक्त समावयवों में, V और VII तथा VI और VIII डाइस्टीरियोमर हैं। चूँकि डाइस्टीरियोमर दर्पण प्रतिबिंब समावयव नहीं होते, अतः उनके भौतिक और रासायनिक गुणधर्म बहुधा भिन्न होते हैं।

सारणी 10.3 में V और VI एनैन्टिओमरों के समान भौतिक गुणधर्म (घूर्णन चिह्न के अतिरिक्त) दिखाए गए हैं किन्तु उनके डाइस्टीरियोमर VII (अथवा VIII) के भौतिक गुणधर्म उनसे भिन्न हैं।

सारणी 10.3: टार्टरिक अम्ल के सामवयवों के कुछ भौतिक गुणधर्म

भौतिक गुणधर्म	V	VI	VII (या VIII)
ग्लनांक / (K)	441 – 443	441–443	419 – 421
घनत्व / (kg dm^{-3})	1.7598	1.7598	1.666
$[\alpha]_D^{293}$	+12	–12	0

सारणी 10.3 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 किरेल 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 5

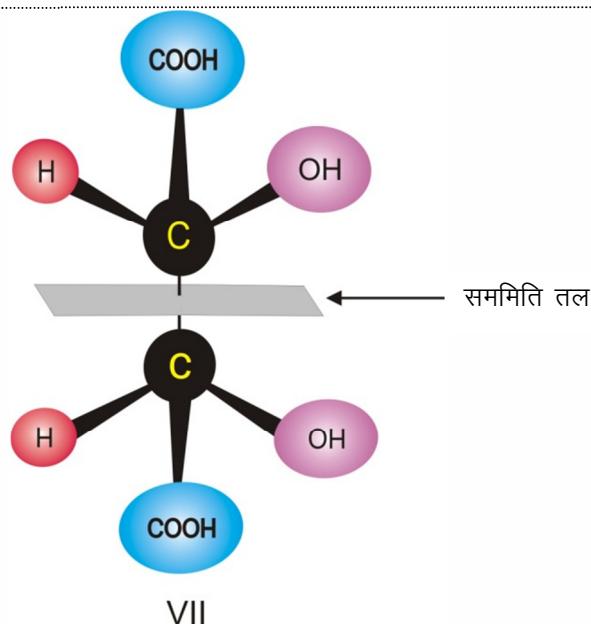
$\text{HOH}_2\text{CCHOHCHOHCHO}$ यौगिक के त्रिविम समावयव लिखिए और उन्हें एनैन्टिओमरों तथा डाइस्टीरियोमरों में वर्गीकृत कीजिए।

10.6.3 मेसो यौगिक

आइए, अब उस प्रश्न पर चर्चा करें जिसे हमने पिछले उप-भाग 10.6.2 के अंत में बिना उत्तर दिए छोड़ दिया था। संरचना VII द्वारा प्रदर्शित टार्टरिक अम्ल के तीसरे समावयव में सममिति तल (plane of symmetry) है, इसलिए वह ध्रुवण घूर्णक नहीं है।

इस तल को चित्र 10.9 में दिखाया गया 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।



चित्र 10.9: मेसो-टार्टरिक अम्ल।

इस प्रकार, संरचना VII (अथवा VIII) द्वारा प्रदर्शित मेसो टार्टरिक

मेसो यौगिक आंतर प्रतिकार (internal compensation) 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।

अम्ल में दो किरेल केन्द्र हैं। किन्तु, उसमें सममिति तल होने के कारण एक किरेल केन्द्र के कारण उत्पन्न ध्रुवण घूर्णकता दूसरा किरेल केन्द्र की ध्रुवण घूर्णकता द्वारा निरसित (cancel) हो जाती है। इसका कारण यह है कि अणु के दो आधे भाग एक-दूसरे के दर्पण प्रतिबिंब होते हैं और उनका बराबर और विपरीत घूर्णन होता है। इसलिए, मेसो यौगिक ध्रुवण अघूर्णक (optically inactive) 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, किरेल केन्द्र वाले यौगिक ध्रुवण अघूर्णक की भांति कार्य करते हैं। इसके बारे में आप अगली इकाई में पढ़ेंगे।

10.7 सारांश

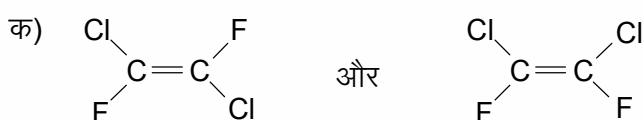
इस इकाई में आपने पढ़ा, कि

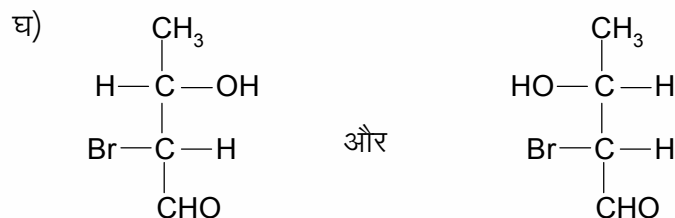
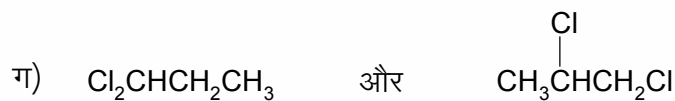
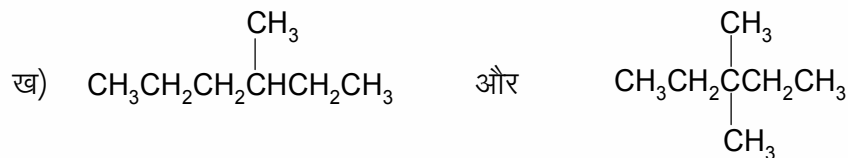
- समान अणुसूत्र वाले दो या अधिक यौगिकों के पाए जाने की परिघटना को समावयवता कहते हैं।
- समावयवता अनेक प्रकार की होती है जिनमें संरचनात्मक और त्रिविम समावयवताएँ प्रमुख हैं।
- संरचनात्मक समावयवता को आगे तीन वर्गों में बांटा जा सकता है : श्रृंखला समावयवता, स्थान समावयवता और अभिलक्षकीय समूह समावयवता। त्रिविम समावयवता को आगे कॉन्फॉर्मेशनी समावयवता या विन्यास समावयवता के रूप में वर्गीकृत किया जा सकता है।

- ज्यामितीय समावयवों का नामकरण *सिस*, *ट्रान्स* अथवा *E* और *Z* नामपद्धतियों द्वारा किया जाता है।
- ज्यामितीय समावयवों के भिन्न भौतिक गुणधर्म होते हैं जैसे गलनांक, क्वथनांक, द्वि-ध्रुव अघूर्ण आदि।
- ज्यामितीय समावयवों को उनके भौतिक गुणधर्मों और रासायनिक अभिक्रियाओं के आधार पर पहचाना जा सकता है।
- ध्रुवण घूर्णन यौगिक समतल ध्रुवित प्रकाश के तल को घूर्णित कर देते हैं। जो समावयव समतल ध्रुवित प्रकाश के तल को दायीं ओर घूर्णित करते हैं, उन्हें दक्षिण ध्रुवण-घूर्णक कहते हैं और जो समावयव समतल ध्रुवित प्रकाश के तल को बायीं ओर घूर्णित करते हैं, उन्हें वाम ध्रुवण-घूर्णक कहते हैं।
- प्रकाशिक समावयव दो प्रकार के होते हैं : ऐनैन्टिओमर और डाइस्टीरियोमर अर्थात् अप्रतिबिंबी त्रिविम समावयव। ऐनैन्टिओमर, दर्पण प्रतिबिंब समावयव होते हैं और डाइस्टीरियोमर, ऐनैन्टिओमरों के अतिरिक्त अन्य त्रिविम समावयव होते हैं।
- ऐनैन्टिओमरों के भौतिक गुणधर्म (प्रकाशिक घूर्णन की दिशा के अतिरिक्त) समान होते हैं किन्तु डाइस्टीरियोमरों के भिन्न भौतिक गुणधर्म होते हैं।
- एक किरल केन्द्र वाले अणु ऐनैन्टिओमरों के रूप में पाए 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।

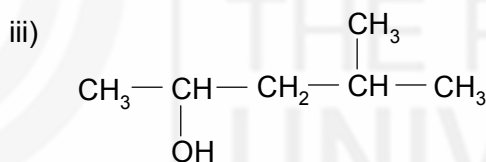
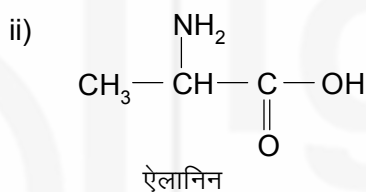
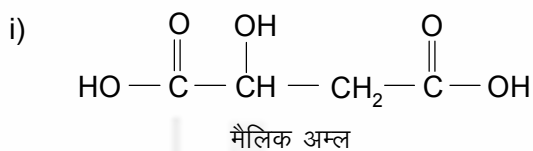
10.8 अंत में कुछ प्रश्न

- नीचे दिए गए यौगिकों में प्रत्येक का संरचना सूत्र लिखिए। सुनिश्चित कीजिए कि आप यौगिक की सही त्रिविम रसायन वाली संरचना लिखते हैं।
 - (*Z*)-क्लोरो-2-पेन्टीन
 - ट्रान्स* -1,2-डाइमेथिलसाइक्लोप्रोपेन
 - मेसो* -2,3-डाइब्रोमोब्यूटेन
 - सिस* -1,2-डाइक्लोरोसाइक्लोपेन्टेन
- 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।



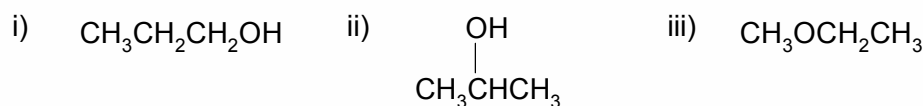
ख) भाग क) में दिए गए यौगिकों के एनैन्टिओमरों की संरचनाएँ लिखिए।

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

10.9 उत्तर

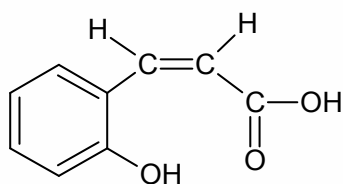
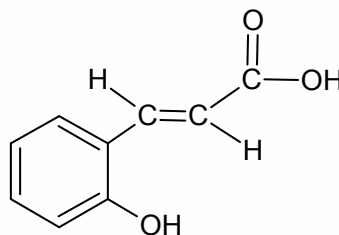
बोध प्रश्न

1. $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ अणु सूत्र वाले यौगिकों के संरचना-समावयव इस प्रकार हैं :



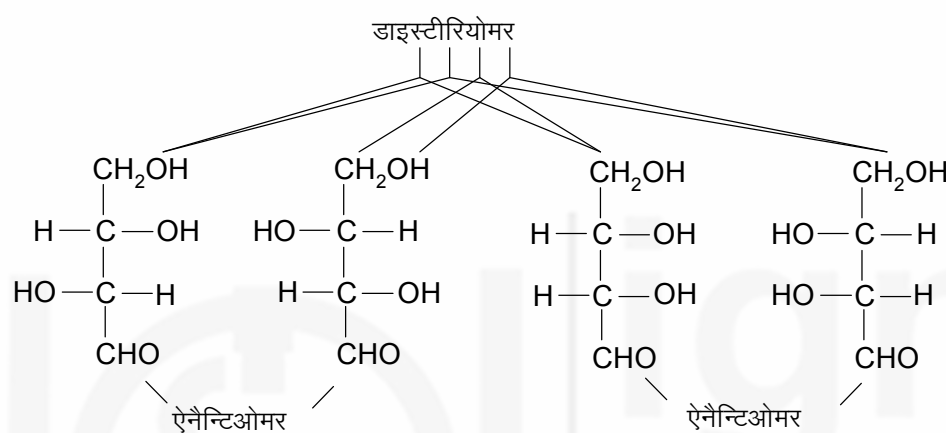
2. i) E ii) Z iii) Z iv) Z

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

*सिस*-समावयव*ट्रान्स*-समावयव

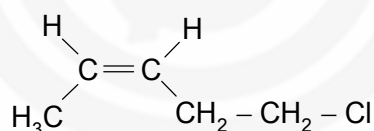
4. ऐनैन्टिओमरों में ध्रुवण घूर्णकता में भिन्नता उनकी भिन्न आण्विक संरचनाओं के कारण होती है। किसी अणु के दो ऐनैन्टिओमर दर्पण-प्रतिबिंब समावयव होते हैं, जिनमें से एक समतल ध्रुवित प्रकाश के तल को दायीं ओर घूर्णित करता है जबकि दूसरा समतल ध्रुवित प्रकाश के तल को बायीं ओर घूर्णित करता है।

5.

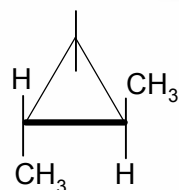


अंत में कुछ प्रश्न

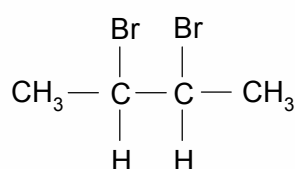
1. क)



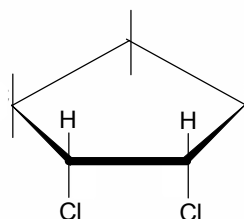
ख)



ग)

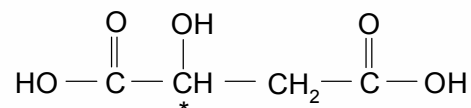


घ)

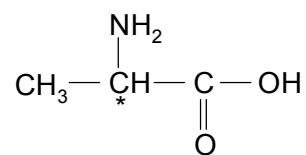


2. क) ज्यामितीय ख) श्रृंखला ग) स्थान घ) प्रकाशिक (डाइस्टीरियोमर)

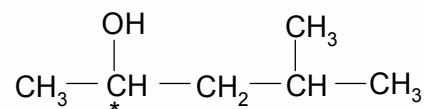
3. क) i)



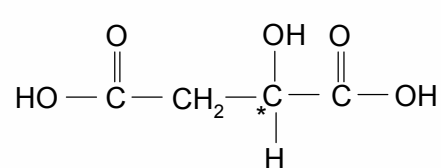
ii)



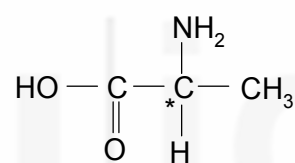
iii)



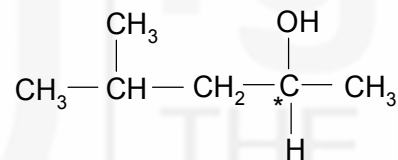
ख) i)



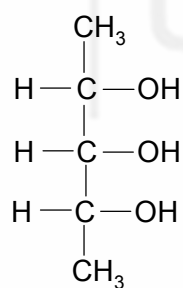
ii)



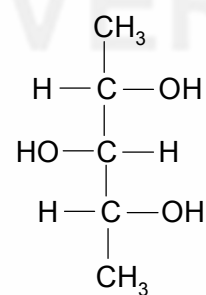
iii)



4. 2,3,4-पेन्टेनट्राइऑल के दो मेसो त्रिविम समावयव होते हैं, जो इस प्रकार हैं :



और



त्रिविम-रसायन-II: विन्यासी समावयव

इकाई की रूपरेखा

11.1 प्रस्तावना उद्देश्य	11.4 रेसिमिक मिश्रण और उनका विभेदन
11.2 विन्यास और फिशर प्रक्षेप सूत्र	11.5 सारांश
11.3 विन्यासी संकेतन पद्धति <i>R/S</i> पद्धति ऐरिथ्रो और थ्रिओ नामपद्धति	11.6 अंत में कुछ प्रश्न 11.7 उत्तर

11.1 प्रस्तावना

इकाई 10 में आपने ज्यामितीय और प्रकाशिक समावयवताओं के बारे में पढ़ा। इकाई 10 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 निरूपित किए जाते हैं। परंतु, उससे पहले अणुओं की त्रिविमीय संरचनाओं को, फिशर प्रक्षेप सूत्रों द्वारा दो विमाओं में लिखने के बारे में बताया जाएगा।

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 जिसे रेसिमिक मिश्रण कहते हैं। इस इकाई में आप यह भी पढ़ेंगे कि शुद्ध ध्रुवण घूर्णक यौगिकों को प्राप्त करने के लिए इन मिश्रणों से घटकों को कैसे पृथक किया जाता है।

उद्देश्य

इस इकाई को पढ़ने के बाद, आप :

- ❖ विन्यासी समावयवों की व्याख्या कर सकेंगे;
- ❖ विन्यास की परिभाषा दे सकेंगे;
- ❖ सरल कार्बनिक यौगिकों के फिशर प्रक्षेप सूत्र लिख सकेंगे;
- ❖ किसी यौगिक में किरल केन्द्र के लिए R अथवा S विन्यास निश्चित कर सकेंगे;
- ❖ डाइस्टीरियोमरों को निरूपित करने की थ्रिओ और एरिथ्रो नामपद्धति का वर्णन कर सकेंगे; और
- ❖ रेसिमिक मिश्रण की व्याख्या कर सकेंगे और ऐसे मिश्रणों के विभेदन (resolution) की विभिन्न विधियों की चर्चा कर सकेंगे।

11.2 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 निरूपित 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 लिए विन्यास शब्द का प्रयोग किरल केन्द्र के चारों ओर परमाणुओं या समूहों की त्रिविम व्यवस्था को दिखाने के लिए किया जाता है।

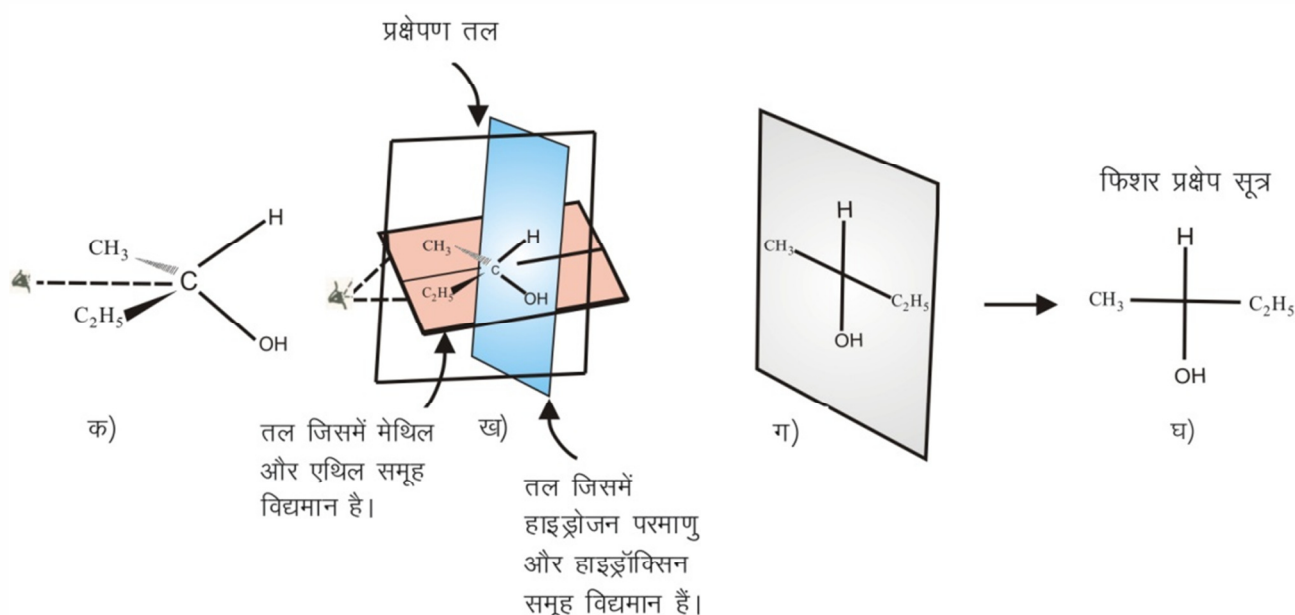
आप जानते हैं कि अणु वास्तव में त्रिविमीय होते हैं। इसलिए, किसी अणु में समूहों की त्रिविम व्यवस्था, अर्थात् उसके विन्यास को, या तो त्रिविमीय मॉडल बनाकर अथवा संगत प्रक्षेप सूत्र लिखकर बताया जा सकता है। एक से अधिक किरल केन्द्रों वाले अणु के विन्यास को बताने के लिए उनके प्रत्येक किरल केन्द्र के विन्यास को 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 11.1 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 अग्रान्त प्रेक्षक की ओर संकेत करता है।

साधारण रेखाओं द्वारा निरूपित अन्य दो आबंध उन प्रतिस्थापियों को प्रदर्शित करते हैं जो कागज के तल में स्थित रहते हैं।

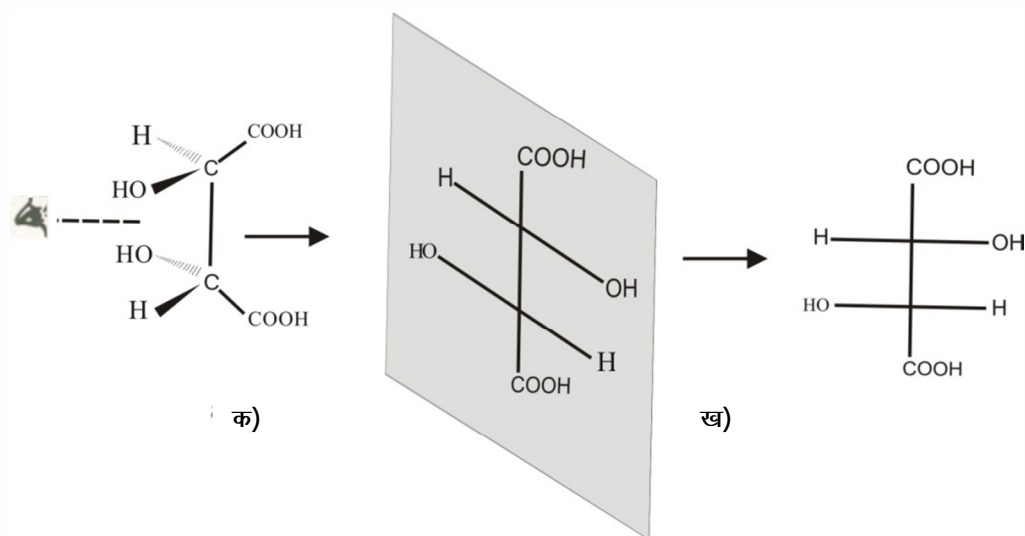
आइए, अब यह पढ़ें कि जिस अणु का संदर्श आरेखण चित्र 11.1 क) में दिखाया गया है उसका फिशर प्रक्षेप सूत्र कैसे लिखा जाता है। इसको अधिक अच्छी तरह समझने के लिए आप उन मॉडलों की सहायता लें जो आपको दिए गए हैं। आप एक ऐसे अणु का मॉडल बनाइए जिसमें चतुष्फलकीय कार्बन परमाणु पर चार भिन्न-भिन्न प्रतिस्थापी संलग्न हों। अब आप इस मॉडल को इस प्रकार देखें कि आपकी ओर निर्दिष्ट दो प्रतिस्थापी क्षैतिज तल (horizontal plane) में हों और आपसे दूर वाले अन्य दो प्रतिस्थापी ऊर्ध्वाधर तल (vertical plane) में हों जैसा कि चित्र 11.1 क) में दिखाया गया है। चित्र 11.1 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 कागज के तल में) निरूपित कर सकते हैं।



चित्र 11.1: 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) कागज के तल में अणु का निरूपण। घ) फिशर प्रक्षेप सूत्र।

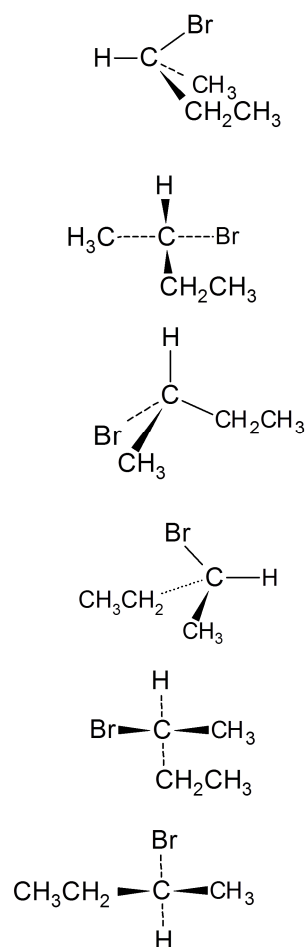
इसके बाद, इन रेखाओं पर प्रतिस्थापियों को उन स्थानों पर लिखा जाता है जैसे वे प्रेक्षक को दिखाई देते हैं अर्थात् जो प्रतिस्थापी प्रेक्षक के बायीं ओर होते हैं उन्हें बायीं ओर और जो दायीं ओर होते हैं उन्हें दायीं ओर लिखा जाता है तथा ऊपर और नीचे के प्रतिस्थापियों को ऊपर और नीचे की स्थितियों में लिखा जाता है जैसा कि चित्र 11.1 ग) में दिखाया गया है। यदि हम चित्र 11.1 ग) में दिखाए गए कागज के तल को हटा दें तो वह और भी सरल हो जाएगा। इस प्रकार प्राप्त संरचना को चित्र 11.1 घ) में दिखाया गया है जो उस यौगिक का फिशर प्रक्षेप सूत्र है जिसे चित्र 11.1 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।

इस प्रकार, चित्र 11.2 क) में प्रदर्शित टार्टरिक अम्ल के एक समावयव के फिशर प्रक्षेप सूत्र को चित्र 11.2 ख) की भांति लिख सकते हैं।



चित्र 11.2: क) टार्टरिक अम्ल का एक समावयव और ख) उसका फिशर प्रक्षेप सूत्र।

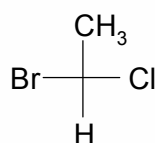
(+)-2-ब्रोमोब्यूटेन के विभिन्न निरूपण



फिशर प्रक्षेप सूत्र या फिशर प्रक्षेप उन अणुओं के मामले में अत्यंत उपयोगी होते हैं जिनमें संतत (continuous) श्रृंखला के रूप में परस्पर जुड़े अनेक किरल केन्द्र होते हैं। बाद में, अगले पाठ्यक्रम में कार्बोहाइड्रेटों की संरचनाओं को लिखते समय आप इन प्रक्षेप सूत्रों के महत्व का अनुभव करेंगे।

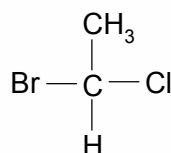
ऊपर हमने जो कुछ पढ़ा, आइए, अब उसका विपरीत सीखें अर्थात् यह जानकारी प्राप्त करें कि किसी अणु के फिशर प्रक्षेपों से उसकी त्रिविमीय संरचना कैसे लिखी जाती है। इसके लिए हमने ऊपर जिस प्रक्रम का वर्णन किया उसे उल्टे क्रम में करना होगा।

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।

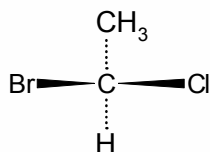


इस अणु की त्रिविमीय संरचना लिखने के लिए हम निम्नलिखित चरणों का उपयोग करेंगे :

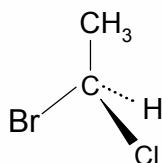
- i) फिशर प्रक्षेप में क्षैतिज और ऊर्ध्वाधर रेखाओं के प्रतिच्छेद (intersection) पर कार्बन परमाणु लिखें जैसा कि नीचे दिखाया गया है :



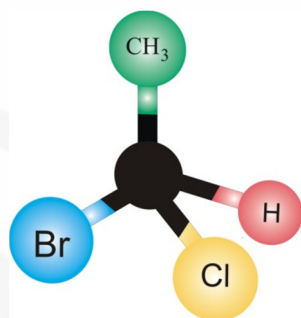
- ii) क्योंकि ऊर्ध्वाधर रेखाएँ प्रेक्षक से दूर के आबंधों को निरूपित करती हैं और क्षैतिज रेखाएँ प्रेक्षक की ओर से आबंधों को निरूपित करती हैं, अतः चरण i) में प्रदर्शित अणु की संरचना को इस प्रकार लिख सकते हैं,



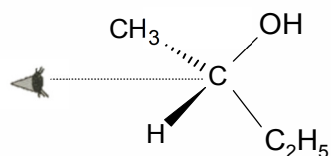
इससे संदर्श सूत्र लिखने के लिए हम अणु को इस प्रकार देखेंगे कि दो प्रतिस्थापी (माना CH_3 और Br) कागज़ के समांतर हों। ऐसी स्थिति में, H कागज़ के तल के पीछे की ओर और Cl कागज़ के तल के आगे की ओर निकला हुआ दिखाई देगा। फलस्वरूप, अणु का संदर्श आरेखण इस प्रकार होगा,



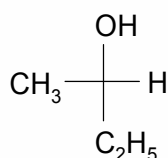
जिससे अणु की त्रिविमीय संरचना को निम्नलिखित प्रकार लिखा जा सकता है।



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 11.1 को फिर से देखें और इस बार उसे चित्र 11.1 क) की भांति देखने के बजाय इस तरह देखें कि CH_3 और H प्रतिस्थापी प्रेक्षक की ओर निर्दिष्ट हों। अतः अब प्रतिस्थापी इस प्रकार दिखाई देंगे :

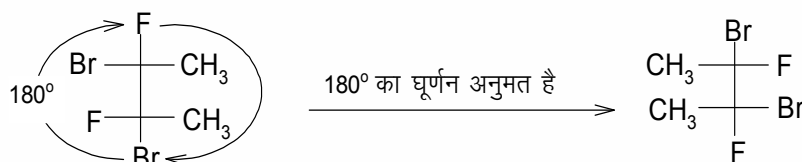


अणु के इस विन्यास के लिए फिशर प्रक्षेप सूत्र को निम्नलिखित प्रकार लिख सकते हैं :



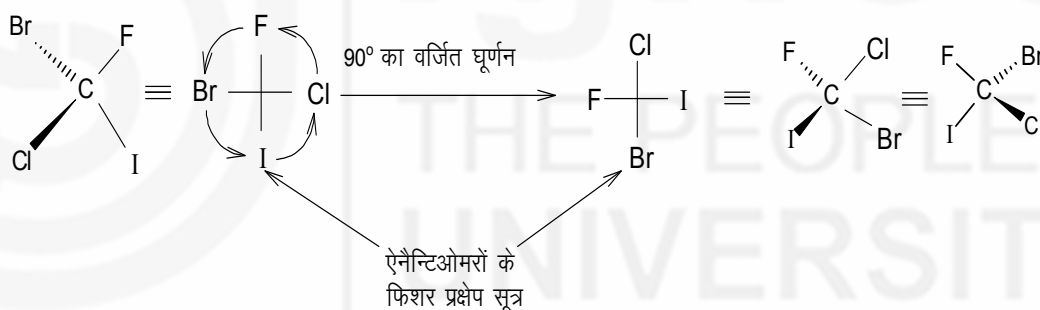
जो उसी अणु का अन्य फिशर प्रक्षेप सूत्र है जिसे चित्र 11.1 क) में दिखाया गया है। किसी अणु के अनेक फिशर प्रक्षेप संभव हैं, अतः त्रिविमीय मॉडल को बार-बार देखे बिना आपको किसी अणु के विभिन्न फिशर प्रक्षेपों को लिखने का स्पष्ट ज्ञान होना चाहिए। इसलिए आपको किसी अणु के एक फिशर प्रक्षेप सूत्र से उसके विभिन्न 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



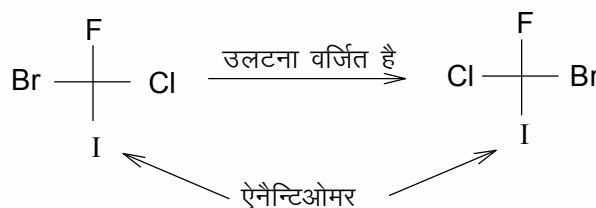
दूसरे शब्दों में, फिशर प्रक्षेप के कागज़ के तल में 180° के घूर्णन से विन्यास में कोई परिवर्तन नहीं होता है।

- 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 किरल केन्द्र के विन्यास में परिवर्तन हो जाता है। इसे नीचे दिए गए उदाहरण द्वारा स्पष्ट किया गया है।



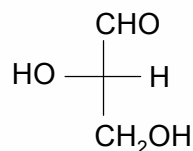
यह अच्छा होगा कि आप इस नियम की मॉडलों की सहायता से जाँच करें।

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

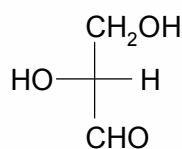


इस प्रकार उलटने से ऐनैन्टिओमर का फिशर प्रक्षेप सूत्र प्राप्त होता है। अतः फिशर प्रक्षेप में इस प्रकार की क्रिया करने से किरल केन्द्र पर विन्यास में परिवर्तन हो जाता है।

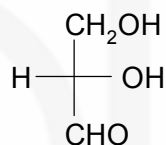
- 4) प्रतिस्थापियों के दो युग्मों के विनिमय (interchange) से उसी समावयव का दूसरा फिशर प्रक्षेप प्राप्त होता है। अतः इस क्रिया द्वारा विन्यास में कोई परिवर्तन नहीं होता है। आइए, अब नीचे दिए गए उदाहरण द्वारा इसे समझने का प्रयत्न करें। माना हमारे पास एक अणु है जिसे नीचे दिए गए फिशर द्वारा निरूपित किया जा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



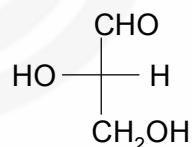
प्रतिस्थापियों के एक युग्म (अर्थात् $-\text{CHO}$ और $-\text{CH}_2\text{OH}$) के विनिमय से निम्नलिखित फिशर प्रक्षेप प्राप्त होता है।



प्रतिस्थापियों के दूसरे युग्म के विनिमय से प्राप्त फिशर प्रक्षेप को निम्नलिखित प्रकार लिख सकते हैं।



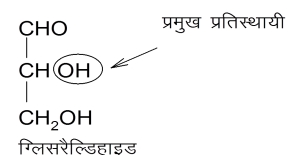
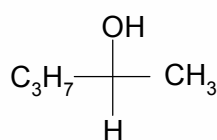
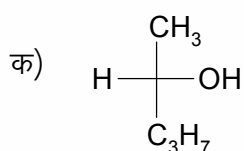
इसको जब 180° से घुमाया जाता है तो निम्नलिखित प्रक्षेप प्राप्त होता है।



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

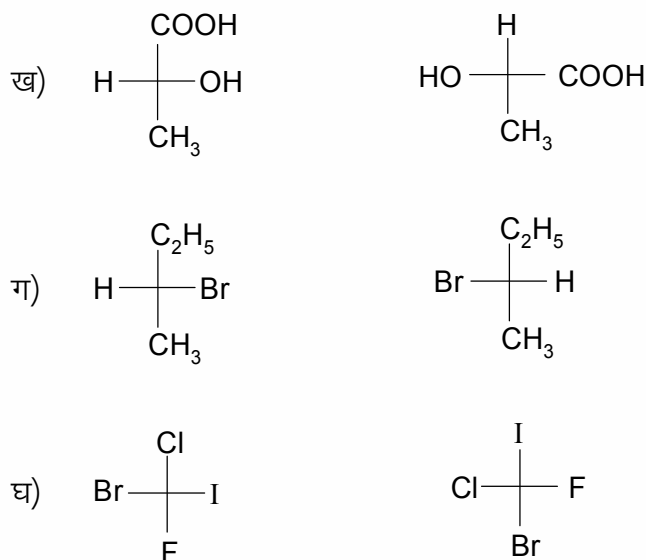
फिशर प्रक्षेपों के निम्नलिखित युग्मों में से प्रत्येक का सावधानीपूर्वक अध्ययन कीजिए और बताइए कि वे एक ही समावयव को दर्शाते हैं अथवा ऐनैन्टिओमरों के युग्म को ?



एक परिपाटी के अनुसार सबसे लंबी कार्बन श्रृंखला 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 अक्षर डी) और *l* (छोटा अक्षर एल) तथा *D* (बड़ा अक्षर डी) और *L* (बड़ा अक्षर 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 किरल 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।



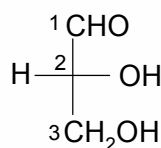
11.3 विन्यासी संकेतन

एनैन्टिओमरों की नामपद्धति एक विशेष समस्या के रूप में सामने आती है। चूँकि एनैन्टिओमरों के ध्रुवण-घूर्णन की दिशा एक दूसरे से भिन्न होती है, 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 किरल केन्द्र पर विन्यास का विशेष रूप से उल्लेख करना आवश्यक है।

किसी यौगिक के किरल केन्द्र के विन्यास में तब तक कोई परिवर्तन नहीं किया जा सकता जब तक कि किरल केन्द्र 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 ध्रुवण 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।

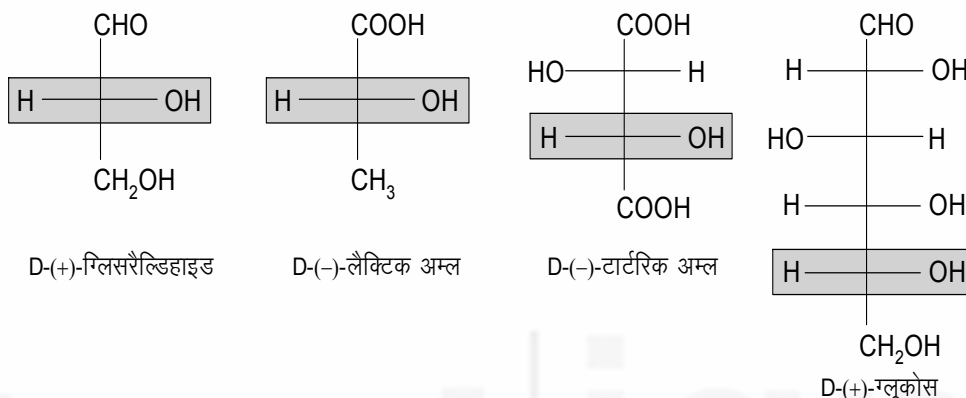
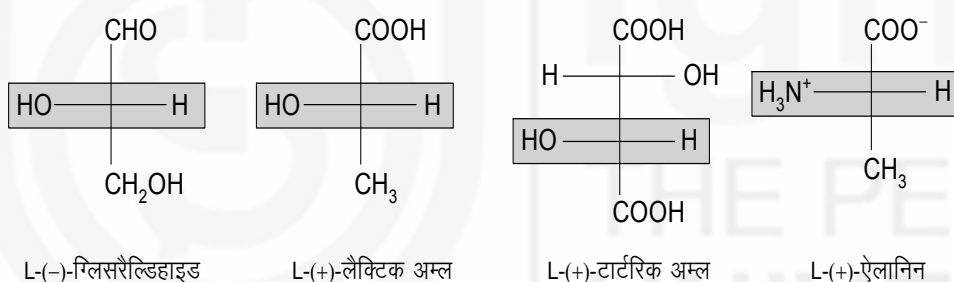
विन्यास का उल्लेख करने के लिए आरंभ में जो पद्धतियाँ प्रस्तुत की गईं उनमें एक सन् 1891 में फिशर ने प्रस्तुत की। इस पद्धति के अनुसार, किसी विशेष कार्बन परमाणु पर विन्यास बताने के लिए, नामपद्धति के निर्धारित नियमों के अनुसार अणु में प्रमुख श्रृंखला का चयन किया जाता है। उसके बाद अणु को ऊर्ध्वाधर रूप में इस प्रकार देखा जाता है जिससे कि श्रृंखला में जिस कार्बन को 1 संख्या दी गई हो वह सबसे ऊपर हो। फिर, किरल केन्द्र से संलग्न प्रमुख प्रतिस्थापी की पहचान की जाती है। उदाहरण के लिए, ग्लिसरैल्डिहाइड में प्रमुख प्रतिस्थापी $-\text{OH}$ समूह है। यदि यौगिक के फिशर प्रक्षेप में प्रमुख प्रतिस्थापी समूह दाँयी 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।

सन् 1906 में रोज़ानॉफ (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 :

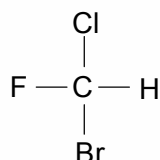


इस प्रकार, विन्यास को D अथवा L से व्यक्त करने की इस पद्धति के अनुसार (+)-ग्लिसरैल्डिहाइड में कार्बन श्रृंखला को ऊपर दिखाए गए प्रकार से अभिविनयस्त

करके अंकन किया जा सकता है। इसमें किरेल केन्द्र पर विद्यमान प्रतिस्थापी हाइड्रॉक्सिल ($-\text{OH}$) समूह है। यह हाइड्रॉक्सिल समूह दाँयी ओर स्थित है, इसलिए $(+)$ -ग्लिसरैल्डिहाइड का D विन्यास है। इसी प्रकार, $(+)$ -ग्लिसरैल्डिहाइड के ऐनैन्टिओमर अर्थात् $(-)$ -ग्लिसरैल्डिहाइड का D 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 D परिवार के लिए भी कह सकते हैं। D और L परिवारों के यौगिकों के कुछ उदाहरण नीचे दिए गए हैं :

D-परिवार**L-परिवार**

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,



प्रकार के अणुओं के विन्यास का निर्धारण इस पद्धति द्वारा संभव नहीं है। कुछ ऐसे उदाहरण भी हैं जहाँ एक से अधिक किरेल केन्द्र वाले अणुओं का इस पद्धति द्वारा स्पष्ट रूप से विन्यास निर्धारण करना कठिन है।

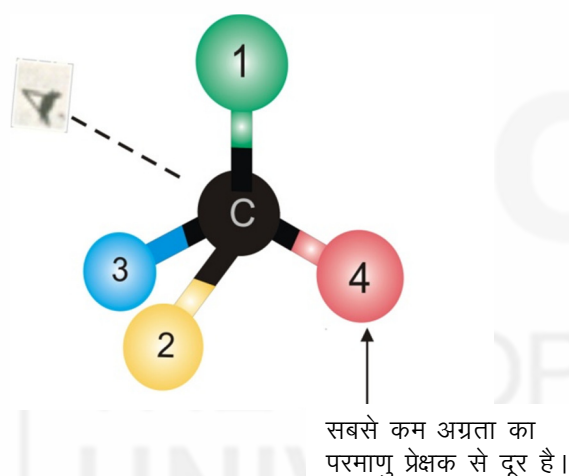
इसलिए विन्यासों के निर्धारण की अधिक सुव्यवस्थित पद्धति की आवश्यकता हुई। फलस्वरूप, एक नई पद्धति का आविर्भाव हुआ जिसे R, S परिपाटी कहते हैं। इस पद्धति की चर्चा नीचे की गई है।

11.3.1 R / S पद्धति

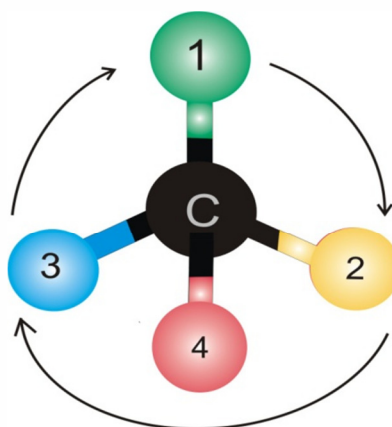
अभिविन्यास को निर्धारित करने की यह पद्धति यौगिकों के वास्तविक त्रिविमीय सूत्रों पर आधारित है। इस पद्धति में कुछ विशेष नियमों के अनुसार किरेल केन्द्र पर विन्यास निर्धारित किया जाता है।

इन नियमों की सूची इकाई 10 में कान-इंगोल्ड-प्रेलॉग अग्रता नियमों के नाम से दी गई है। इस पद्धति के अनुसार, किसी किरेल केन्द्र 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।



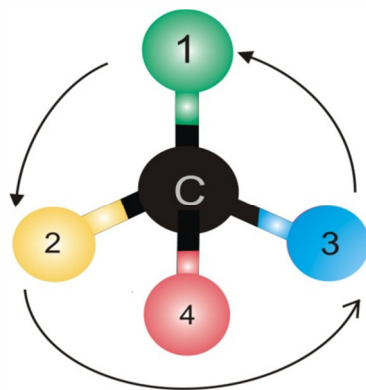
- 4) जब अणु को इस प्रकार देखते हैं जैसे चरण 3 में बताया गया है तो शेष प्रतिस्थापी 1, 2 और 3 पहिये के अरों (spokes) की भांति दिखाई देते हैं जबकि कार्बन परमाणु पहिये के केन्द्र में प्रतीत होता है जैसा कि नीचे दिखाया गया है।



दक्षिणावर्त, इसलिए विन्यास R है।

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

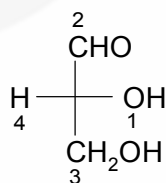
यदि नीचे दिखाए गए अनुसार, 1 से 2 से 3 पथ की दिशा वामावर्त हो तो किरेल केन्द्र का *S* विन्यास माना जाता है। *S*, सिनिस्टर (*sinister*) शब्द से लिया गया है जिसका लैटिन भाषा में अर्थ बाँया है।



वामावर्त, इसलिए विन्यास *S* है।

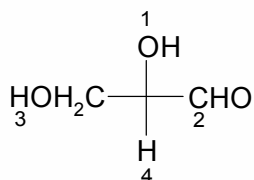
किसी अणु का *R* अथवा *S* विन्यास निर्धारित करने के लिए त्रिविम में उस अणु के विशिष्ट अभिविन्यास की आवश्यकता होती है। इसलिए आपको किसी अणु के फिशर प्रक्षेपों से उसका त्रिविमीय अभिविन्यास लिखना आना चाहिए अथवा इसके विपरीत अणु के त्रिविमीय अभिविन्यास से उसके फिशर प्रक्षेपों को लिखना आना चाहिए।

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

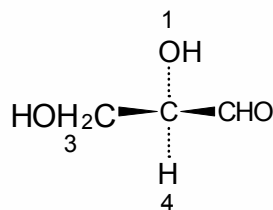


इसमें किरेल केन्द्र से संलग्न चार प्रतिस्थापियों का अग्रता क्रम इस प्रकार है :

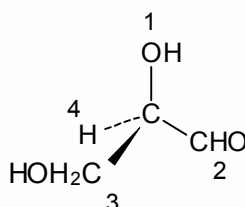
$1 > 2 > 3 > 4$ । अब, अणु को इस प्रकार देखना है कि सबसे कम अग्रता का प्रतिस्थापी, जिसका क्रमांक 4 है, और जो इस उदाहरण में हाइड्रोजन है, प्रेक्षक से दूर हो। दूसरे शब्दों में, फिशर प्रक्षेप सूत्र में इसे निचले सिरे पर होना चाहिए। अतः उपर्युक्त फिशर प्रक्षेप को हमें एक अन्य फिशर प्रक्षेप में रूपांतरित करना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



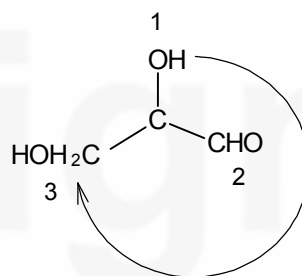
यह नया फिशर प्रक्षेप निम्नलिखित संदर्श आरेखण के तदनुरूप होता है।



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 जैसा कि नीचे स्पष्ट किया गया है :



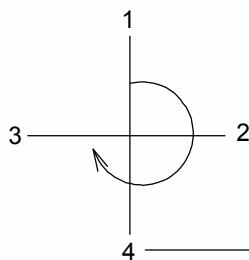
संदर्श आरेखण से विन्यास निर्धारण के रूपांतरणों को समझने के लिए मॉडलों का प्रयोग कीजिए।

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

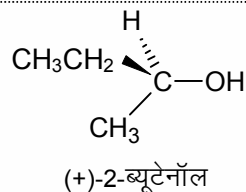
अणु की त्रिविमीय संरचना की कल्पना किए बिना, विन्यास निर्धारण करने की एक अन्य विधि है। आइए, उसका अध्ययन करें।

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

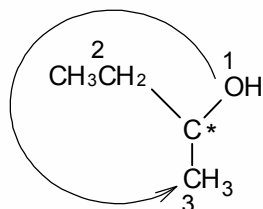
यह एक आसान विधि है जिसमें फिशर प्रक्षेप को इस प्रकार लिखा जाता है कि सबसे कम अग्रता वाला प्रतिस्थापी नीचे हो। फिर इसकी उपेक्षा करते हुए, 1 से 2 से 3 पथ के अनुरेखण द्वारा विन्यास निर्धारित किया जाता है जैसाकि पहले बताया गया है।



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

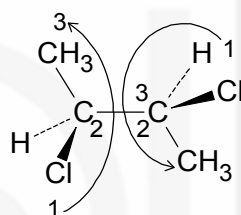


प्रतिस्थापियों का अग्रता क्रम $\text{OH} > \text{CH}_3\text{CH}_2 > \text{CH}_3 > \text{H}$ है। यदि अणु को इस प्रकार देखा जाए कि H पीछे की ओर हो तो अन्य प्रतिस्थापी इस प्रकार दिखाई देते हैं :



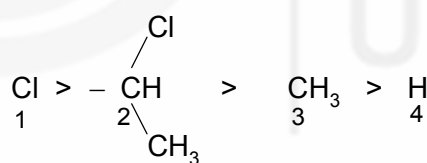
अब 1 से 2 से 3 पथ का अनुरेखण कीजिए जो इस उदाहरण में वामावर्ती है। इसलिए तारक चिन्ह (*) वाले कार्बन परमाणु का विन्यास *S* है।

एक से अधिक किरेल केन्द्र वाले यौगिकों में प्रत्येक केन्द्र पर विन्यास को निर्दिष्ट करना होता है। उदाहरण के लिए, 2,3-डाइक्लोरोब्यूटेन में



2,3-डाइक्लोरोब्यूटेन

C-2 और C-3 किरेल केन्द्रों पर प्रतिस्थापियों की अग्रताएँ इस प्रकार होती हैं:



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, (2*S*, 3*S*)-2,3-डाइक्लोरोब्यूटेन है।

यदि किरेल 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

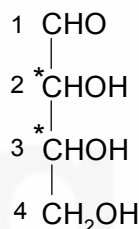
(+)-टार्टरिक अम्ल के निरपेक्ष विन्यास के निर्धारित होने के साथ, उसके एनैन्टिओमर (-)-टार्टरिक अम्ल का निरपेक्ष विन्यास भी निश्चित हो गया। यह ज्ञात था कि (-)-टार्टरिक अम्ल और (+)-ग्लिसरैल्डिहाइड का आपेक्षिक विन्यास समान है। इस प्रकार, (+)-ग्लिसरैल्डिहाइड का निरपेक्ष विन्यास भी सुनिश्चित हो गया। और (+)-ग्लिसरैल्डिहाइड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

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।

11.3.2 थ्रिओ और एरिथ्रो नामपद्धति

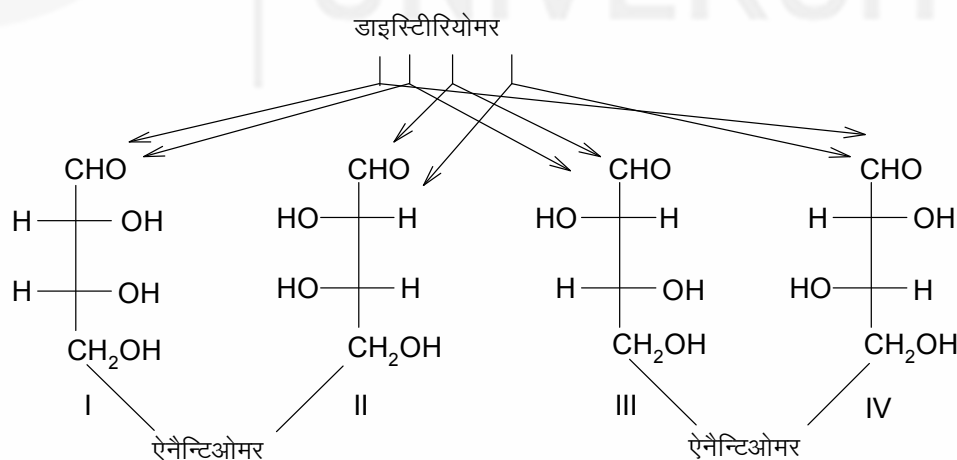
यह डाइस्टीरियोमरों को निरूपित करने की एक अन्य विधि है। यह कार्बोहाइड्रेटों में डाइस्टीरियोमरों के निरूपण में अत्यंत उपयोगी होती है। कार्बोहाइड्रेटों में, कार्बन श्रृंखला की लंबाई में वृद्धि के साथ, त्रिविम केन्द्रों की संख्या बढ़ती है और इसके फलस्वरूप त्रिविम समावयवों की संख्या में भी वृद्धि होती है। किसी अणु के संभव त्रिविम समावयवों की संख्या n^2 होती है जहाँ n उसमें उपस्थित त्रिविम केन्द्रों की संख्या होती है। अतः दो त्रिविम केन्द्रों वाले किसी अणु के चार (2^2) त्रिविम समावयव संभव होते हैं।

आइए, इसे 2,3,4-ट्राइहाइड्रॉक्सीब्यूटेनैल के उदाहरण द्वारा समझें जो कि एक ऐल्डोटेट्रोस है।



2,3,4-ट्राइहाइड्रॉक्सीब्यूटेनैल

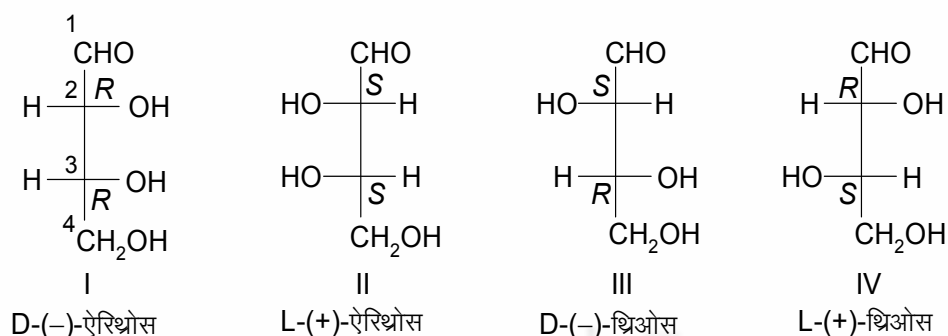
इसे एक ऐल्डोटेट्रोस इसलिए कहा जाता है क्योंकि इसमें एक ऐल्डिहाइड ($-\text{CHO}$) अभिलक्षणीय समूह है और चार कार्बन परमाणुओं वाली श्रृंखला है। इसमें C-2 और C-3 पर दो त्रिविम केन्द्र उपस्थित होते हैं जिन्हें तारह (*) चिह्न द्वारा दिखाया गया है। इसके चार संभव त्रिविम समावयवों को नीचे दिखाया गया है।



आप देख सकते हैं कि त्रिविम समावयव I और II ऐनैन्टिओमर हैं। इसी प्रकार, त्रिविम समावयव III और IV ऐनैन्टिओमरों का एक और युग्म बनाते हैं। परंतु त्रिविम समावयव I और III तथा II और IV डाइस्टीरियोमर हैं। इसी प्रकार, समावयव II और III डाइस्टीरियोमर हैं तथा II और IV भी डाइस्टीरियोमरों का एक अन्य युग्म है।

ऊपर दिखाए गए फिशर प्रक्षेपों में, त्रिविम समावयवों I और III में कार्बन संख्या 3 पर उपस्थित हाइड्रॉक्सिल समूह दायीं ओर है। अतः ये त्रिविम समावयव D-श्रेणी से संबंधित हैं। परंतु त्रिविम समावयवों II और IV में, कार्बन संख्या 3 पर उपस्थित हाइड्रॉक्सिल समूह फिशर प्रक्षेप में बायीं ओर स्थित है और इसलिए इन त्रिविम समावयवों को L-श्रेणी से संबंधित होने के रूप में वर्गीकृत किया जाता है।

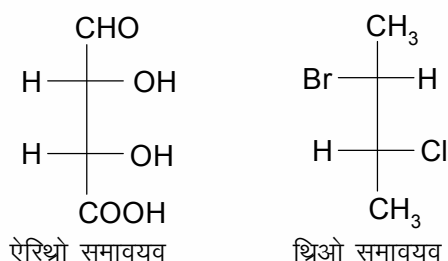
इस प्रकार, त्रिविम समावयवों I और II को क्रमशः D-एरिथ्रोस और L-एरिथ्रोस कहा जाता है। ध्यान दीजिए कि एरिथ्रो समावयवों में, फिशर प्रक्षेप में प्रतिस्थापी एक ही ओर होते हैं। जबकि त्रिविम समावयवों III और IV में, जिन्हें क्रमशः D-थ्रियोस और L-थ्रियोस कहा जाता है, प्रतिस्थापी फिशर प्रक्षेप में विपरीत दिशा में होते हैं। ऐसा नीचे इन त्रिविम समावयवों के नामों में दर्शाया गया है।



इन समावयवों की संरचनाओं में प्रत्येक त्रिविम केन्द्र (अर्थात् कार्बन संख्याओं 2 और 3), का निरपेक्ष विन्यास R या S के रूप में (जैसा उस कार्बन परमाणु का होता है) दर्शाया जाता है। आप यह भी याद रखिए कि इन त्रिविम समावयवों के नामों में (-) और (+) चिह्न उस समावयव के ध्रुवण घूर्णन की दिशा को दर्शाते हैं। आप D-एरिथ्रोस और L-एरिथ्रोस के ऐनैन्टिओमरी संबंध को उनके विन्यासों क्रमशः (2R, 3R) और (2S, 3S) द्वारा भी देख सकते हैं। ऐसा ही संबंध ऐनैन्टिओमरों के अन्य युग्म (III और IV) में भी देखा जा सकता है।

इसी प्रकार से ऊपर दिए गए डाइस्टीरियोमरों के विभिन्न युग्मों के लिए, उनके C-2 और C-3 के विन्यासों के अनुसार व्याख्या की जा सकती है।

एरिथ्रो और थ्रियो नामपद्धति को अन्य अणुओं के लिए भी उपयोग किया जा सकता है जिनमें दो निकटवर्ती त्रिविम केन्द्र उपस्थित हों और उनमें प्रतिस्थापी, फिशर प्रक्षेप में, एक तरफ या विपरीत दिशा में स्थित हों। ऐसा नीचे उदाहरणों में दर्शाया गया है।

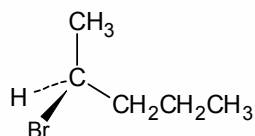


किसी यौगिक का विन्यास ज्ञात करने के लिए उसका शुद्ध प्रतिदर्श (sample) उपलब्ध होना चाहिए। किन्तु सामान्यतया ऐसा नहीं होता है और बहुधा रासायनिक अभिक्रियाओं में ऐनैन्टिओमरों का मिश्रण प्राप्त होता है। आगामी भाग में, हम इन मिश्रणों का और ऐनैन्टिओमरों में उनके पृथक्करण का विस्तृत अध्ययन करेंगे। उसके पहले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

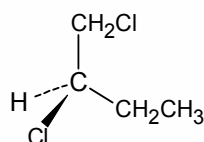
बोध प्रश्न 2

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

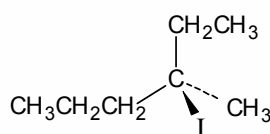
क)



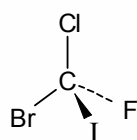
ख)



ग)

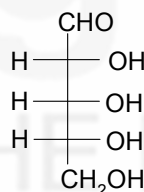


घ)



बोध प्रश्न 3

D-(-)- राइबोस की संरचना नीचे दी गई है :



- बताइए कि यह ऐरिथ्रो त्रिविम समावयव है या थ्रियो समावयव।
- इसके ऐनैन्टिओमर की संरचना बनाइए और उसे भी ऐरिथ्रो या थ्रियो त्रिविम समावयव के रूप में वर्गीकृत कीजिए।

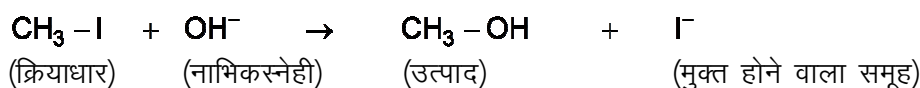
11.4 रेसिमिक मिश्रण और उनका विभेदन

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

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

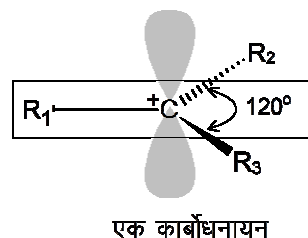
शुद्ध ऐनैन्टिओमरों से रेसिमिक मिश्रण को प्राप्त करने के प्रक्रम को रेसिमीकरण (racemisation) कहा जाता है। दो ऐनैन्टिओमरों को बराबर मात्राओं में मिलाकर भी रेसिमिक मिश्रण प्राप्त किया जाता है। रासायनिक अभिक्रियाओं से भी रेसिमिक मिश्रण प्राप्त हो सकते हैं। ऐसी ही एक प्रकार की अभिक्रिया का नाम नाभिकस्नेही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

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

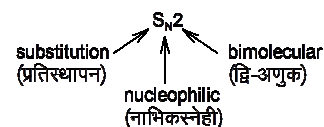
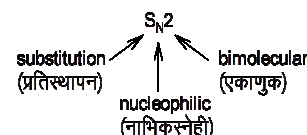
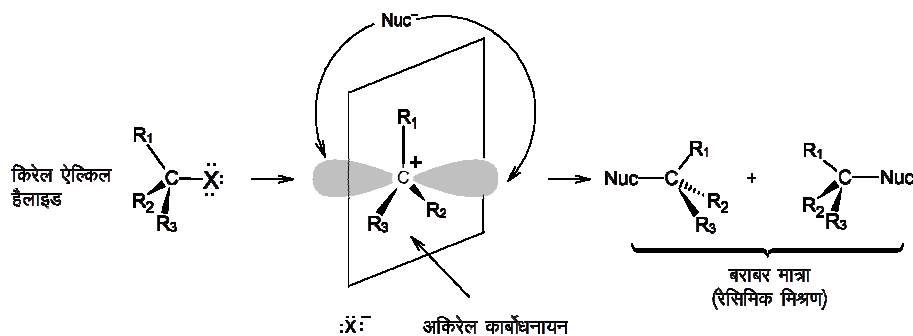


आयोडाइड समूह, हाइड्रॉक्साइड समूह द्वारा प्रतिस्थापित होता है। यदि आगामी (incoming) समूह (यहाँ $-\text{OH}$ समूह) नाभिकस्नेही (nucleophile) हो (अर्थात् नाभिक अन्वेषी हो; जो निश्चित रूप से वह इलेक्ट्रॉन समृद्ध होगा), तो इस अभिक्रिया को नाभिकस्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रिया (nucleophilic substitution reaction)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

नाभिकस्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रियाएँ एकाणुक (unimolecular) अथवा द्विअणुक (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 $\text{S}_\text{N}1$ द्वारा व्यक्त किया जाता है। $\text{S}_\text{N}1$ अभिक्रियाओं में धन आवेशित कार्बन, मध्यवर्ती (intermediate) होता है जिसे कार्बोधनायन (carbocation) कहते हैं। ऐसा ही एक कार्बोधनायन नीचे दिया गया है :

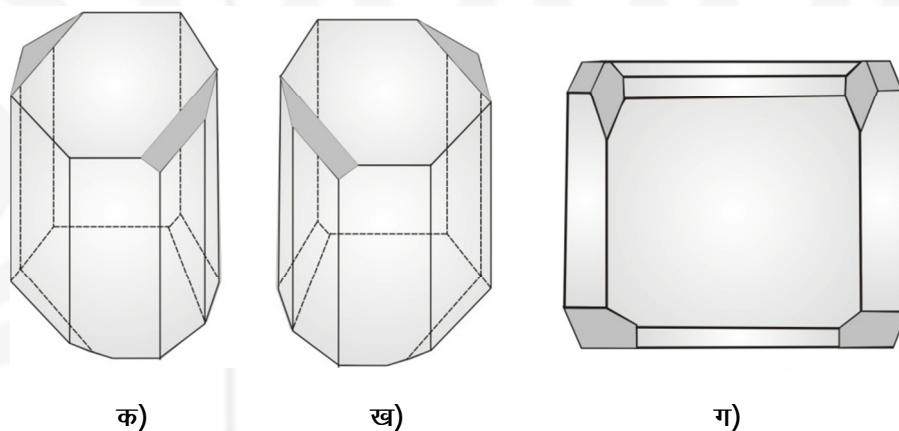


यह कार्बोधनायन समतलीय (planar) होता है, अतः इस पर आगामी समूह अथवा नाभिकस्नेही द्वारा, दोनों ओर से आक्रमण हो सकता है जिससे दोनों ऐनैन्टिओमर बन सकते हैं। यदि यह आक्रमण दोनों ओर से समान रूप से संभव हो तो ऐनैन्टिओमर बराबर मात्रा में बनते हैं और प्राप्त उत्पाद रेसिमिक मिश्रण होता है।



रेसिमिक मिश्रण प्राप्त हो जाने के बाद, अगले चरण में उसे शुद्ध घटकों में पृथक् करना होता है। किसी रेसिमिक मिश्रण के उसके ऐनैन्टिओमरों में पृथक्करण को विभेदन (resolution) कहते हैं। सबसे पहला विभेदन सन् 1848 में 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 होता था।

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 11.3 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 11.3 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 299 K से कम ताप पर ही रेसिमिक टार्टरिक अम्ल का द्वि-लवण दो प्रकार के क्रिस्टल बनाता है जैसा कि चित्र 11.3 क) और ख) में दिखाया गया है। यदि पास्तेर की प्रयोगशाला का तापमान इससे अधिक होता तो उन्हें चित्र 11.3 ग) में दिखाए गए क्रिस्टलों के समान क्रिस्टल प्राप्त होते और वे यह आविष्कार नहीं कर सके होते।



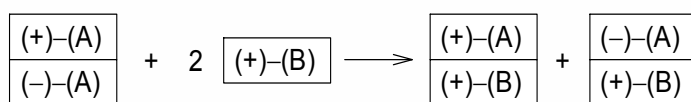
चित्र 11.3: क) सोडियम अमोनियम टार्टरेट के दक्षिण ध्रुवण-घूर्णक अर्ध-फलकीय क्रिस्टल। ख) सोडियम अमोनियम टार्टरेट के वाम ध्रुवण-घूर्णक क्रिस्टल। ग) रेसिमिक सोडियम अमोनियम टार्टरेट के पूर्णफलकीय (holohedral) क्रिस्टल जो उच्चतर ताप पर प्राप्त होते हैं।

क्रिस्टलन (crystallisation), आसवन (distillation) और वर्णलेखिकी (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 ऐनैन्टिओमर अलग-अलग व्यवहार करते हैं।

इसलिए, ऐनैन्टिओमरी मिश्रण को किसी किरल पदार्थ के साथ क्रिया द्वारा डाइस्टीरियोमरों के मिश्रण में परिवर्तित किया जाता है। डाइस्टीरियोमरों के भौतिक

गुणधर्म भिन्न होते हैं, अतः उन्हें भौतिक विधियों द्वारा पृथक किया जा सकता है। फिर प्रत्येक डाइस्टीरियोमर से ऐनैन्टिओमरों को पुनः प्राप्त कर लिया जाता है। डाइस्टीरियोमरों के निर्माण द्वारा विभेदन की सामान्य विधि को चित्र 11.4 में दिखाया गया है।

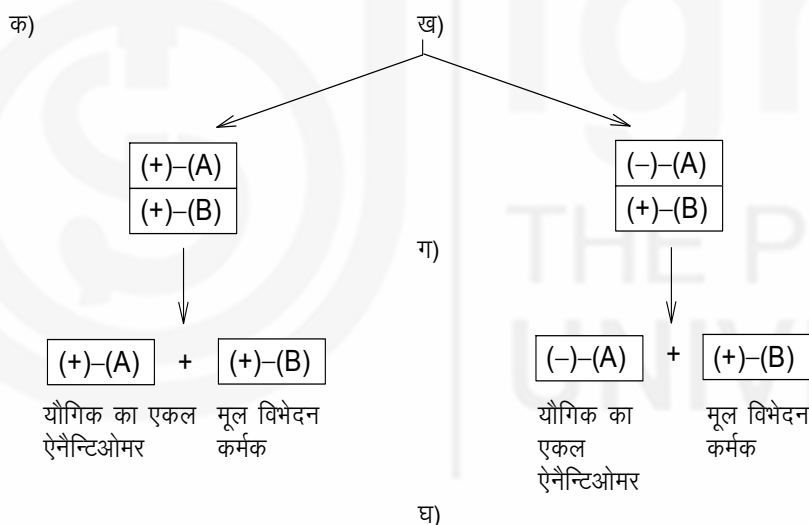
डाइस्टीरियोमरों को प्राप्त करने में अम्ल-क्षारक गुणधर्मों का भी उपयोग किया जाता है। उदाहरण के लिए, यदि हम किसी अम्ल A का विभेदन करना चाहें जो अपने ऐनैन्टिओमरों (+)-A और (-)-A के मिश्रण के रूप में विद्यमान हो, जैसा कि चित्र 11.4 क) में दिखाया गया है, तो हम क्षारक B के किसी एक ऐनैन्टिओमर का चयन करते हैं 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 डाइस्टीरियोमर प्राप्त होते हैं जैसाकि चित्र 11.4 ख) में दिखाया गया है। तत्पश्चात्, भौतिक विधियों द्वारा इन डाइस्टीरियोमरों को पृथक किया जा सकता है (देखिए, चित्र 11.4 ग))।



किरेल यौगिक का रेसिमिक मिश्रण

एकल ऐनैन्टिओमर के रूप में मिलाया गया विभेदन कर्मक

डाइस्टीरियोमरों का मिश्रण



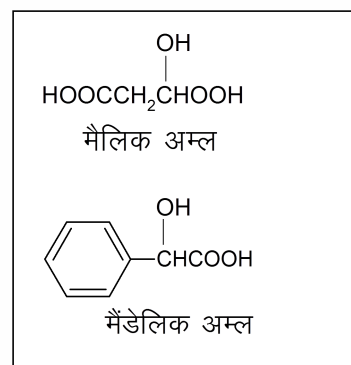
चित्र 11.4: क) अम्ल A का रेसिमिक मिश्रण। ख) डाइस्टीरियोमर (+)-A(+)-B और (-)-A(+)-BA

ग) पृथक्कृत डाइस्टीरियोमर। घ) डाइस्टीरियोमरों से ऐनैन्टिओमर पुनः प्राप्त।

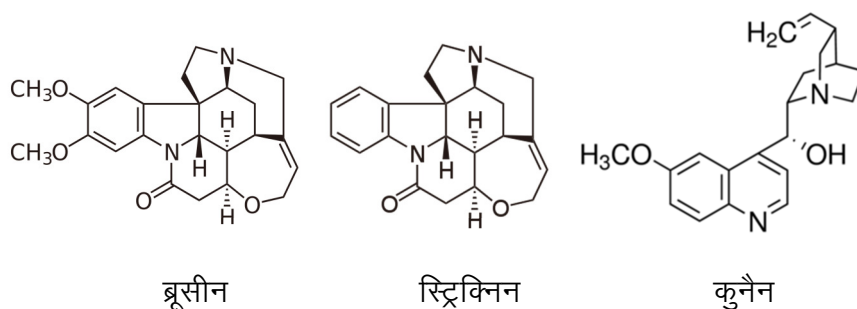
उसके बाद उपर्युक्त प्रत्येक डाइस्टीरियोमर की खनिज अम्ल के साथ क्रिया द्वारा अम्ल A के अलग-अलग ऐनैन्टिओमरों को प्राप्त किया जाता है, देखें चित्र 11.4 घ)।

इसी प्रकार, किरेल अम्ल का उपयोग 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 पाए जाने वाले अम्ल और क्षारक हैं। उदाहरण के लिए, ब्रूसीन, स्ट्रिकनिन और कुनैन



आदि किरेल क्षारकों का उपयोग विभेदन के लिए किया जाता है। दूसरी ओर (+) - टार्टरिक अम्ल, (-) - मैलिक अम्ल और मैडेलिक अम्ल आदि किरेल अम्लों का उपयोग रेसिमिक क्षारकों के विभेदन के लिए किया जाता है।



अन्य अभिलक्षणीय 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 हैं जिनमें किरेल अधिशोषकों (adsorbents) का प्रयोग किया जाता है। इन विधियों में किरेल अधिशोषक पर एक ऐनैन्टिओमर दूसरे की अपेक्षा अधिक मजबूती 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।

जैसा कि पहले बताया गया है केवल किरेल प्रभाव में ही विभेदन कारगर होता है। ऐसा प्रभाव एन्जाइमों द्वारा भी डाला जा सकता है। एन्जाइम, जिन यौगिकों के साथ क्रिया करते हैं, उनके त्रिविम रसायन के संबंध में अत्यंत चरणात्मक (selective) होते हैं। इसलिए, विभेदन में वे केवल एक ऐनैन्टिओमर को उपापचय (metabolise) करते हैं और दूसरे को छोड़ देते हैं। उदाहरण के लिए, रेसिमिक अमोनियम टार्टरेट का यीस्ट (yeast) अथवा पेनिसिलियम ग्लॉकम (*Penicillium glaucum*) नामक मोल्ड (mold) द्वारा किण्वन (fermentation) करने से ज्ञात 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 ऐनैन्टिओमर उपलब्ध नहीं होता और विभेदन के अंत में केवल ऐनैन्टिओमर प्राप्त होता है।

शुद्ध ऐनैन्टिओमरों को, विभेदन की आवश्यकता के बिना, संश्लेषण विधियों द्वारा भी प्राप्त किया जा सकता है। इन विधियों की चर्चा इस पाठ्यक्रम की विषय-वस्तु नहीं है।

बोध प्रश्न 4

रेसिमिक मिश्रण ध्रुवण अघूर्णक क्यों होते हैं?

11.5 सारांश

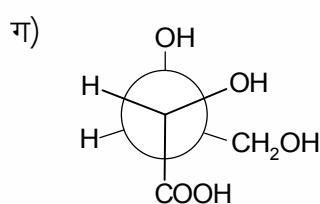
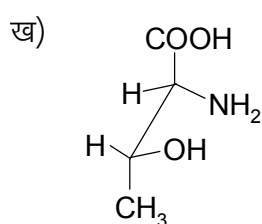
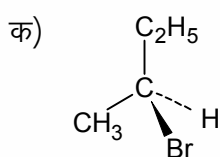
इस इकाई में आपने पढ़ा कि

- किसी अणु में परमाणुओं (अथवा समूहों) की त्रिविम व्यवस्था को विन्यास कहते हैं।
- फिशर प्रक्षेप सूत्रों का प्रयोग द्वि-विमीय कागज तल में अणुओं के विन्यास को निरूपित करने के लिए किया जाता है।

- किसी विशिष्ट त्रिविम समावयव के कई फिशर प्रक्षेप लिखे जा सकते हैं।
- कान-इंगोल्ड-प्रेलॉग अनुक्रम नियमों का प्रयोग करके किरेल यौगिक का *R* अथवा *S* निरपेक्ष विन्यास नियत किया जा सकता है।
- विन्यास को व्यक्त करने की ऐरिथ्रो और थ्रियो नामपद्धति को कार्बोहाइड्रेटों के विन्यास अभिव्यक्त करने के लिए विशेषतः प्रयोग किया जाता है।
- डाइस्टीरियोमरों के निर्माण द्वारा रेसिमिक मिश्रणों को ध्रुवण घूर्णक यौगिकों में पृथक किया जा सकता है।

11.6 अंत में कुछ प्रश्न

1. निम्नलिखित यौगिकों के फिशर प्रक्षेप सूत्र आरेखित कीजिए।



- क) टार्टरिक अम्ल (अर्थात् 2,3-डाइहाइड्रॉक्सीब्यूटेनडाइऑइक अम्ल) के त्रिविम समावयव लिखिए।
 ख) भाग क) के प्रत्येक त्रिविम समावयव में किरेल केन्द्रों पर *R* अथवा *S* विन्यास निर्धारित कीजिए।
 ग) भाग क) के कौन से समावयव ध्रुवण घूर्णक हैं?
- (-) मैलिक अम्ल द्वारा 1-फेनिलएथिलऐमीन के विभेदन से कम विलेय डाइस्टीरियोमरी लवण प्राप्त हुआ जिसका विन्यास (*R*)-1-फेनिलएथिलअमोनियम (*S*)-मैलेट था। दूसरा डाइस्टीरियोमर अधिक विलेय होने के कारण विलयन में ही रहा। इस अधिक विलेय लवण का विन्यास बताइए।
- एक, प्रतिस्थापित किरेल 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 ऐनैन्टिओमर संभव हैं। इसके *R* और *S* समावयवों की त्रिविमीय संरचनाओं को लिखिए।

11.7 उत्तर

बोध प्रश्न

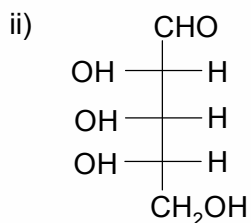
- क) एक ही यौगिक, पहला विनिमय $-\text{CH}_3$ और $-\text{OH}$
 दूसरा विनिमय $-\text{H}$ और $-\text{C}_3\text{H}_7$
 ख) एक ही यौगिक, पहला विनिमय $-\text{COOH}$ और $-\text{OH}$
 दूसरा विनिमय $-\text{OH}$ और $-\text{H}$

ग) ऐनैन्टिओमर, नियम 3 के प्रयोग द्वारा।

घ) ऐनैन्टिओमर, क्योंकि 90° के घूर्णन द्वारा वे अंतरारूपांतरणीय हैं, (नियम 2)।

2. क) S ख) R ग) R घ) S

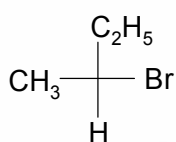
3. i) ऐरिथ्रो



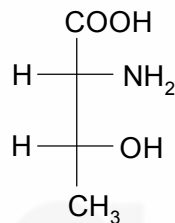
ऐरिथ्रो समावयव

अंत में कुछ प्रश्न

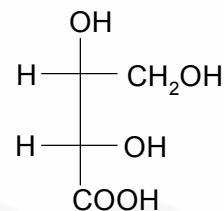
1. क)



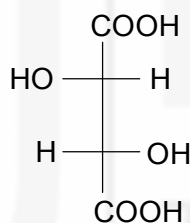
ख)



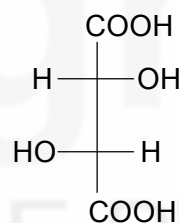
ग)



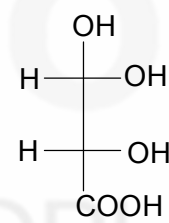
2. क) i)



ii)



iii)



ख) i) 2S, 3S

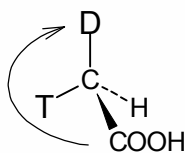
ii) 2R, 3R

iii) 2R, 3S

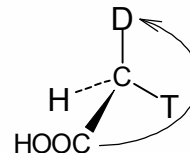
ग) i) और ii) ध्रुवण घूर्णक हैं किन्तु iii) मेसो यौगिक होने के कारण ध्रुवण अघूर्णक है।

3. (S)-1-फेनिलएथिलअमोनियम (S)-मैलेट।

4. क्योंकि रेसिमिक मिश्रणों में दोनों ऐनैन्टिओमर समान मात्रा में उपस्थित होते हैं, अतः वे ध्रुवण अघूर्णक होते हैं।



R समावयव



S समावयव

त्रिविम समावयवता-III: कॉन्फॉर्मेशनी समावयवता

इकाई की रूपरेखा

12.1 प्रस्तावना उद्देश्य	12.5 चक्रीय यौगिकों के कॉन्फॉर्मेशन साइक्लोहेक्सेन के कॉन्फॉर्मेशन
12.2 कॉन्फॉर्मेशनी समावयव : न्यूमन और सॉहार्स निरूपण	12.6 सारांश
12.3 एथेन के कॉन्फॉर्मेशन	12.7 अंत में कुछ प्रश्न
12.4 ब्यूटेन के कॉन्फॉर्मेशन	12.8 उत्तर

12.1 प्रस्तावना

इकाइयों 10 और 11 में विन्यासी समावयवता का अध्ययन करने के बाद, आपके लिए एक अन्य वर्ग की त्रिविम-समावयवता जिसे कॉन्फॉर्मेशनी समावयवता कहते हैं, के बारे में सीखना रुचिकर होगा। विन्यासी समावयवों के विपरीत, जो कि किसी दृढ़ ढांचे, चाहे वह द्वि-आबंध हो या चक्रीय संरचना या कोई असममिति केन्द्र, के चारों ओर विभिन्न समूहों की त्रिविम में भिन्न व्यवस्था के परिणामस्वरूप संभव होते हैं, कॉन्फॉर्मेशनी समावयव सिग्मा (σ) आबंधों के साधारण घूर्णन द्वारा प्राप्त होते हैं और इसीलिए अंतराव्यवस्थित होते हैं।

इस इकाई में आप सबसे पहले यह पढ़ेंगे कि इन कॉन्फॉर्मेशनी समावयवों को किस प्रकार निरूपित किया जाता है। ऐसे दो तरीके न्यूमन और सॉहार्स प्रक्षेप हैं जिनका इकाई के प्रारंभ में वर्णन किया जाएगा।

उसके बाद सामान्य ऐल्केनों जैसे एथेन और ब्यूटेन के कॉन्फॉर्मेशनों की विस्तार से चर्चा की जाएगी और उनके विभिन्न कॉन्फॉर्मेशनों के स्थायित्व की व्याख्या तथा तुलना की जाएगी। चक्रीय निकायों, जैसे साइक्लोहेक्सेन, जिनमें कार्बन परमाणु आपस में वलय में जुड़े रहते हैं, के कॉन्फॉर्मेशनों के बारे में जानना भी अत्यन्त रुचिकर होगा। साइक्लोहेक्सेन के लिए, C-C आबंधों के घूर्णन के परिणामस्वरूप प्राप्त होने वाले विभिन्न कॉन्फॉर्मेशनों का वर्णन किया जाएगा और उनके आपेक्षिक स्थायित्व की चर्चा की जाएगी।

उद्देश्य

इस इकाई का अध्ययन करने के बाद, आप :

- ❖ कॉन्फॉर्मेशन पद की परिभाषा दे सकेंगे;
- ❖ किसी यौगिक के न्यूमन और सॉहार्स प्रक्षेप आरेखित कर सकेंगे;
- ❖ साधारण ऋजु-शृंखल हाइड्रोकार्बनों जैसे एथेन और ब्यूटेन के सभी संभव कॉन्फॉर्मेशनों को दर्शा सकेंगे और उनके आपेक्षिक स्थायित्वों की तुलना कर सकेंगे; और
- ❖ साइक्लोहेक्सेन के सभी संभव कॉन्फॉर्मेशनों को आरेखित कर सकेंगे और उनकी आपेक्षिक ऊर्जाओं तथा स्थायित्वों की तुलना कर सकेंगे।

12.2 कॉन्फॉर्मेशनी समावयव : न्यूमन और सॉहार्स निरूपण

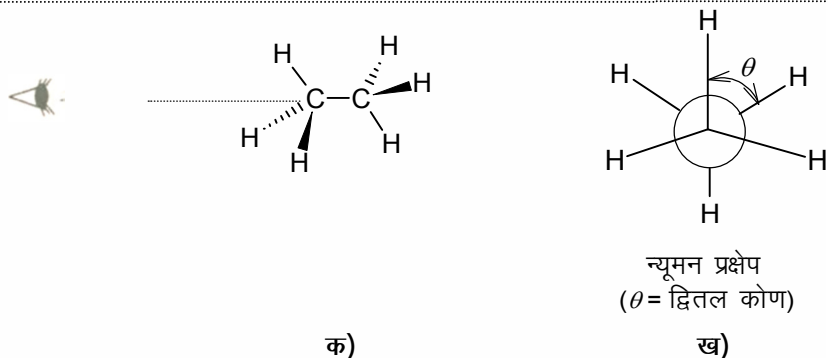
एकल आबंधों के घूर्णन से प्राप्त अनेक त्रिविम संरचनाओं को कॉन्फॉर्मेशन (conformations) कहते हैं। किसी अणु के विभिन्न कॉन्फॉर्मेशनों में स्थायी कॉन्फॉर्मेशनों को संरूपी (conformers) अथवा कॉन्फॉर्मेशनी समावयव (conformational isomer) कहते हैं। ऐसे कॉन्फॉर्मेशनों को प्रदर्शित करने वाला सरलतम अणु एथेन है।

विभिन्न अणुओं के कॉन्फॉर्मेशनों का अध्ययन आरंभ करने से पहले, आइए, यह सीखें कि कॉन्फॉर्मेशनों, जो वास्तव में अणु की त्रिविमीय संरचनाएं होती हैं, को दो विमाओं में कैसे निरूपित किया जाता है।

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 जैसा कि एथेन के लिए चित्र 12.1 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 को एक बिन्दु द्वारा निरूपित किया जाता है और उससे संलग्न तीन प्रतिस्थापियों को इस बिन्दु से निकलने वाली तीन रेखाओं द्वारा दिखाया जाता है (देखिए चित्र 12.1 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।

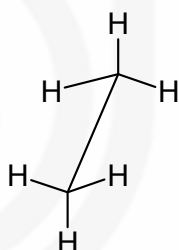


चित्र 12.1: क) एथेन का वेज और डैश आरेख। ठोस फान (वेज) कागज तल के ऊपर और डैश कागज तल के पीछे के आबंधों को दिखाता है जबकि साधारण रेखाएँ कागज तल में उपस्थित आबंधों को दर्शाती हैं। ख) एथेन का न्यूमन प्रक्षेप।

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 अभिविन्यास्त 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 12.2 में एथेन के सॉहार्स प्रक्षेप में स्पष्ट किया गया है। न्यूमन प्रक्षेपों के सदृश इसमें भी प्रत्येक कार्बन के प्रतिस्थापियों को उस कार्बन परमाणुओं से जुड़ी रेखाओं द्वारा प्रदर्शित किया जाता है।



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

चित्र 12.2: एथेन का सॉहार्स प्रक्षेप।

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। यहाँ आप कॉन्फॉर्मेशनों के निरूपण के बारे में अपनी समझ की जांच निम्नलिखित बोध प्रश्नों के उत्तर देकर कर सकते हैं।

बोध प्रश्न 1

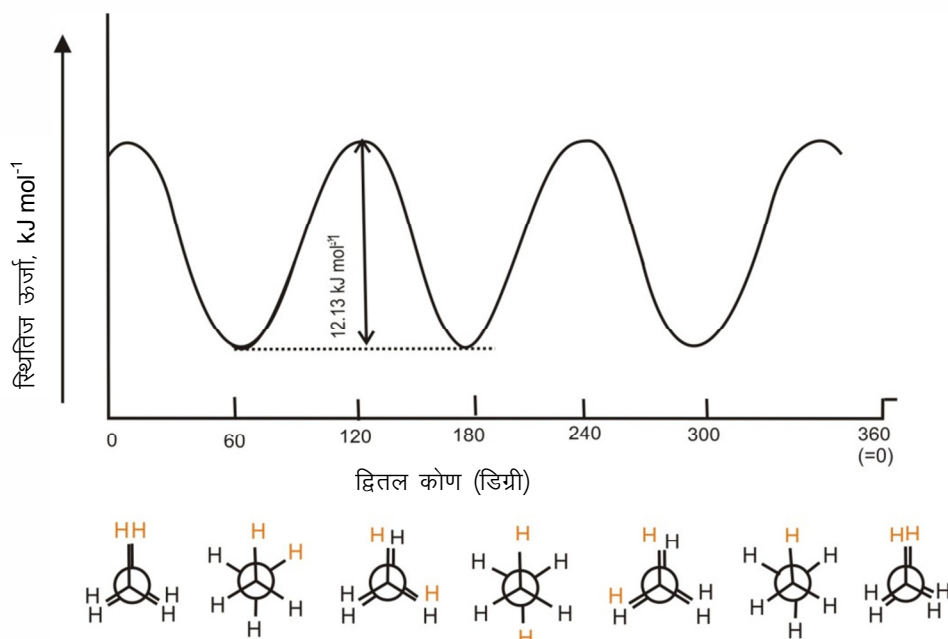
न्यूमन प्रक्षेप में C-C आबंध के दो परमाणु किस प्रकार निरूपित किए जाते हैं?

बोध प्रश्न 2

सॉहार्स प्रक्षेप में, बाँयें हाथ वाला कार्बन और दाँयें हाथ वाला कार्बन किस प्रकार प्रक्षेपित होता है?

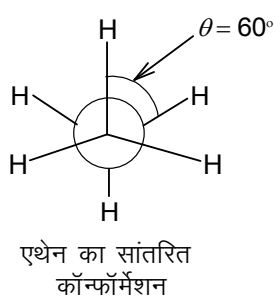
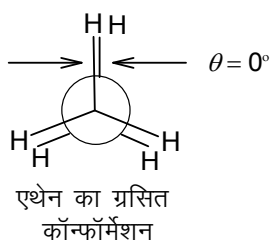
12.3 एथेन के कॉन्फॉर्मेशन

एथेन अणु के अनेक कॉन्फॉर्मेशन संभव है जो द्वितल कोण, θ , के मान पर निर्भर करते हैं। चित्र 12.3 में एथेन के अनेक कॉन्फॉर्मेशनों की स्थितिज ऊर्जाओं की द्वितल कोण के साथ विविधता को प्रदर्शित किया गया है।



चित्र 12.3: 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।

आप चित्र में देख सकते हैं कि जब द्वितल कोण का मान शून्य डिग्री होता है तो दो कार्बन परमाणुओं से संलग्न हाइड्रोजन परमाणु समांतर होते हैं और ऐसे कॉन्फॉर्मेशन को ग्रसित कॉन्फॉर्मेशन (eclipsed conformation) कहते हैं। यदि C–C आबंध को और घूर्णित कर द्वितल कोण, θ का मान बढ़ाते जाएँ तो विभिन्न कॉन्फॉर्मेशन प्राप्त होते जाएंगे। जब द्वितल कोण का मान 60° होता है, तब एक और कॉन्फॉर्मेशन प्राप्त होती है जिसे सांतरित कॉन्फॉर्मेशन (staggered conformation) कहते हैं। चित्र 12.3 से ज्ञात होता है कि ग्रसित और सांतरित कॉन्फॉर्मेशनों के बीच $12.13 \text{ kJ mol}^{-1}$ 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 जा सकती है जिससे उनमें परस्पर प्रतिकर्षण न्यूनतम होता है। दूसरी ओर, ग्रसित कॉन्फॉर्मेशन में C–H आबंध समीप होते हैं और इसलिए इन आबंधों को बनाने वाले इलेक्ट्रॉनों का परस्पर प्रतिकर्षण होता है। इस प्रकार, सांतरित कॉन्फॉर्मेशन ग्रसित कॉन्फॉर्मेशन की अपेक्षा अधिक स्थायी होता है।



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।

आण्विक गति के कारण अणु की गतिज ऊर्जा की तुलना में इन दो कॉन्फॉर्मेशनों के बीच $12.13 \text{ kJ mol}^{-1}$ का ऊर्जा अंतर बहुत कम होता है और कम ताप पर भी अणु एक सांतरित कॉन्फॉर्मेशन से दूसरे सांतरित कॉन्फॉर्मेशन में लगभग 10^{11} 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 $12.13 \text{ kJ mol}^{-1}$ 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।

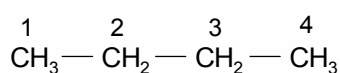
आगे एक अन्य ऐल्केन, ब्यूटेन के कॉन्फॉर्मेशनों का अध्ययन आरंभ करने से पहले आप निम्नलिखित बोध प्रश्न का उत्तर दीजिए।

बोध प्रश्न 3

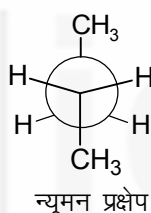
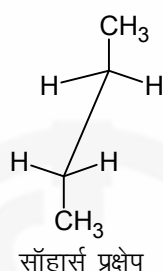
एथेन के ग्रसित और सांतरित कॉन्फॉर्मेशनों को सॉहार्स निरूपण में आरेखित कीजिए।

12.4 ब्यूटेन के कॉन्फॉर्मेशन

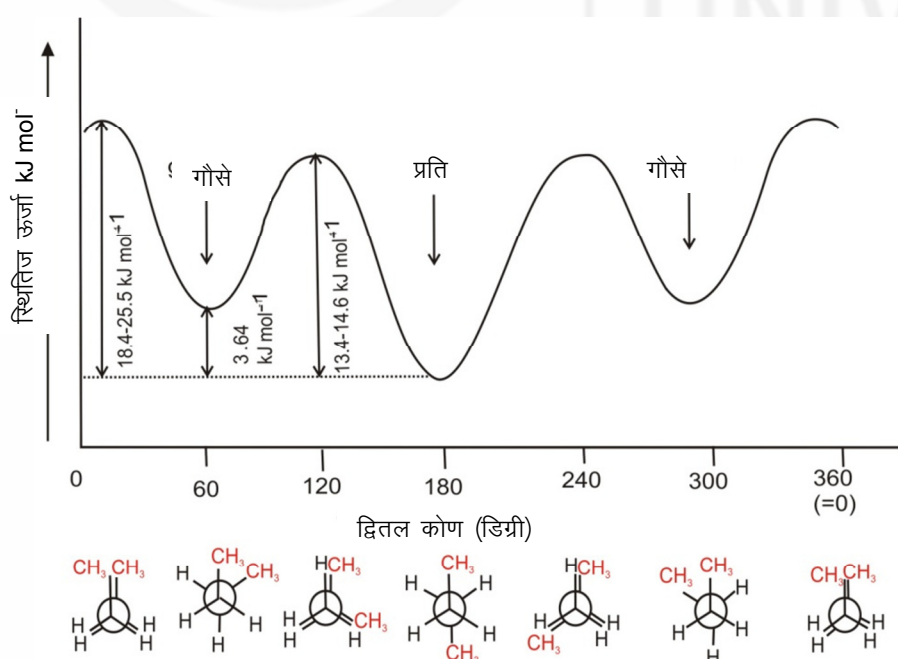
ब्यूटेन के सॉहार्स और न्यूमन प्रक्षेपों को नीचे निरूपित किया गया है।



ब्यूटेन



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 12.4 में ब्यूटेन के विभिन्न कॉन्फॉर्मेशनों की स्थितिज ऊर्जा के परिवर्तन को दिखाया गया है।



चित्र 12.4: ब्यूटेन के कॉन्फॉर्मेशनों का स्थितिज ऊर्जा आरेख।

जैसा कि ऊपर चित्र में दिखाया गया है, जब द्वितल कोण का मान शून्य डिग्री हो, तो कॉन्फॉर्मेशन को ग्रसित कॉन्फॉर्मेशन (eclipsed conformation) कहते हैं। जैसे ही द्वितल कोण बढ़कर 60° हो जाता है, तब एक अन्य कॉन्फॉर्मेशन प्राप्त होता है जिसे विषमतली या गौशे कॉन्फॉर्मेशन (gauche conformation) अथवा स्क्यू कॉन्फॉर्मेशन (skew conformation) कहते हैं। C_2-C_3 आबंध का और घूर्णन करने से जब द्वितल कोण का मान 120° हो जाता है तो अन्य ग्रसित कॉन्फॉर्मेशन प्राप्त होता है। यह बात ध्यान देने योग्य है कि इस कॉन्फॉर्मेशन में CH_3 और H ग्रसित होते हैं जबकि पिछले ग्रसित कॉन्फॉर्मेशन में दो मेथिल समूह ग्रसित थे। इसलिए यह ग्रसित कॉन्फॉर्मेशन पिछले ग्रसित कॉन्फॉर्मेशन से किंचित कम ऊर्जा स्तर का होता है।

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

जब दो मेथिल समूह अधिकतम दूरी पर होते हैं अर्थात् जब द्वितल कोण 180° होता है, तो प्राप्त कॉन्फॉर्मेशन को प्रति कॉन्फॉर्मेशन (anti conformation) कहते हैं। यह ध्यान देने की बात है कि यह ब्यूटेन का सबसे अधिक स्थायी कॉन्फॉर्मेशन है क्योंकि इसका ऊर्जा-मान सबसे कम होता है। और घूर्णन करने पर ग्रसित और विषमतली कॉन्फॉर्मेशनों का दूसरा सेट प्राप्त होता है। प्रति और विषमतली कॉन्फॉर्मेशनों के बीच ऊर्जा-अंतर लगभग 3.64 kJ mol^{-1} होता है। सामान्य ताप पर, ब्यूटेन 72% प्रति कॉन्फॉर्मेशन और 28% विषमतली कॉन्फॉर्मेशन का मिश्रण होती है।

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

एथेन की ही भांति इसमें भी उपर्युक्त कॉन्फॉर्मेशनों का अंतरारूपांतरण तीव्र गति से होता है। यदि उन्हें पृथक् करना हो तो अंतरारूपांतरण की क्रिया को मंद करने के लिए प्रयोग कार्य लगभग 43 K के अल्प ताप पर करना पड़ेगा।

कॉन्फॉर्मेशनों का अध्ययन अथवा कॉन्फॉर्मेशनी 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 कॉन्फॉर्मेशनों के कारण प्रदर्शित होती है।

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

बोध प्रश्न 4

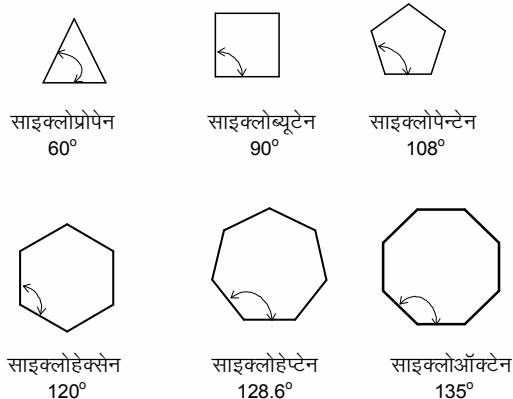
क) ब्यूटेन के दो विषमतली कॉन्फॉर्मेशनों के सॉहार्स प्रक्षेप लिखिए।

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

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

12.5 चक्रीय यौगिकों के कॉन्फॉर्मेशन

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 :



जिन चक्रीय यौगिकों के वलयों में पाँच से कम या छः से अधिक कार्बन परमाणु होते हैं वे प्रकृति में कम बहुलता में पाए 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 से विचलन (deviation) फलस्वरूप 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 कोण के मान से विचलन में कमी होती है तो स्थायित्व में वृद्धि होनी चाहिए। अतः साइक्लोप्रोपेन $\rightarrow$ साइक्लोब्यूटेन $\rightarrow$ साइक्लोपेन्टेन क्रम में स्थायित्व में वृद्धि होनी चाहिए। साइक्लोपेन्टेन में चतुष्फलकीय कोण, 109.5° से, सबसे कम विचलित होता है, अतः बेयर ने कहा कि वह सबसे अधिक स्थायी होगा। उनके अनुसार, साइक्लोहेक्सेन और अन्य उच्च साइक्लोएल्केन कम स्थायी होंगे क्योंकि बड़े बहुभुजों के कोण चतुष्फलकीय कोण अर्थात् 109.5° 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 ऊर्जाएँ इस क्रम में हैं :

साइक्लोप्रोपेन > साइक्लोब्यूटेन > साइक्लोपेन्टेन।

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 बाद 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।

आइए, समझें कि बेयर सिद्धांत साइक्लोएल्केनों के स्थायित्व की सही प्रागुक्ति क्यों नहीं कर पाया।

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। अब साइक्लोहेक्सेन की चर्चा में आप इसके बारे में विस्तार से पढ़ेंगे।

n भुजाओं वाले बहुभुज का आबंध कोण निम्नलिखित 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

$$= \frac{(2 \times 3 - 4)}{3} \times 90^\circ = 60^\circ \text{ होगा।}$$

एल्केनों के दहन के लिए सामान्य समीकरण इस प्रकार है :

$$\text{C}_n\text{H}_{2n+2} + \left(\frac{3n+1}{2} \right) \text{O}_2 \rightarrow$$

एल्केन ऑक्सीजन

$n \text{ CO}_2 + (n+1) \text{ H}_2\text{O} + \text{ऊष्मा}$
कार्बन जल
डाइऑक्साइड

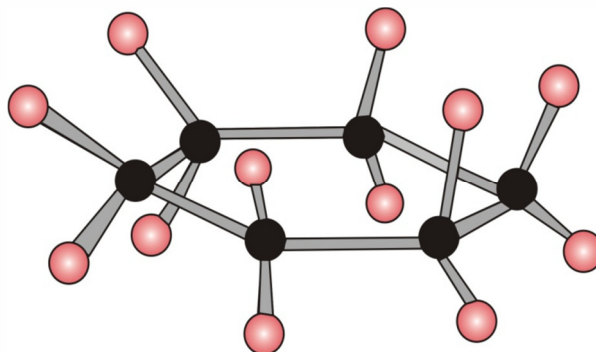
किसी पदार्थ के एक मोल के पूर्ण दहन पर जो ऊष्मा निष्कासित होती है उसे उसकी दहन ऊष्मा (heat of combustion) कहते हैं।

दहन ऊष्मा के आंकड़ें विभिन्न अणुओं की अपेक्षिक ऊर्जाओं के निर्धारण में उपयोगी होते हैं।

प्रति मेथिलीन समूह दहन ऊष्मा का मान जितना अधिक होगा, अणु का स्थायित्व उतना ही कम होगा।

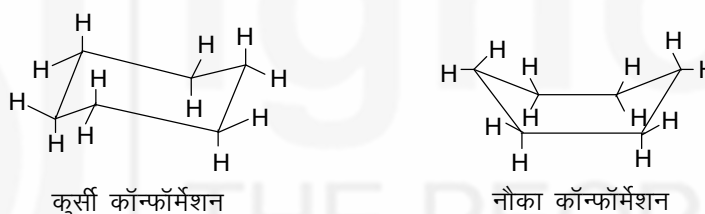
12.5.1 साइक्लोहेक्सेन के कॉन्फॉर्मेशन

यदि आप साइक्लोहेक्सेन का एक मॉडल बनाएँ जिसमें 6 sp^3 संकर कार्बन परमाणु समषटभुज (Regular hexagon) बनाते हैं तो आप अनुभव करेंगे कि इस अणु में कोण तनाव के अतिरिक्त, संलग्न कार्बन परमाणुओं पर स्थित हाइड्रोजन परमाणुओं का ग्रसित विन्यास है जैसा कि चित्र 12.5 में दिखाया गया है।



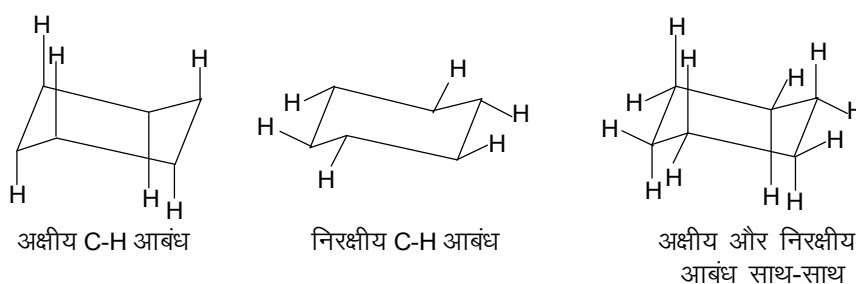
चित्र 12.5: साइक्लोहेक्सेन का तनाव वाला समतलीय कॉन्फॉर्मेशन जो ग्रसित हाइड्रोजनों को प्रदर्शित करता है।

सैक्स (Sachse) ने सन् 1890 में बताया कि साइक्लोहेक्सेन के दो असमतलीय रूप संभव हैं जो कोण तनाव से मुक्त होते हैं। इन्हें कुर्सी (chair) और नौका (boat) कॉन्फॉर्मेशन कहते हैं और इनको नीचे चित्र 12.6 में दिखाया गया है।



चित्र 12.6 : साइक्लोहेक्सेन के कुर्सी और नौका कॉन्फॉर्मेशन।

साइक्लोहेक्सेन के कुर्सी रूप में दो प्रकार के हाइड्रोजन होते हैं, चित्र 12.7 में देखें। 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 एकान्तरतः 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।

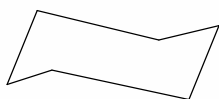


चित्र 12.7 : साइक्लोहेक्सेन के कुर्सी कॉन्फॉर्मेशन में अक्षीय और निरक्षीय आबंध।

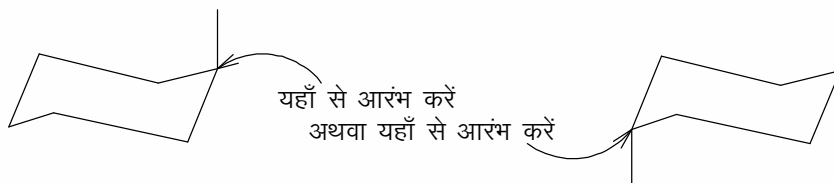
नीचे वे चरण दिए गए हैं जिनकी मदद से आप साइक्लोहेक्सेन के कुर्सी कॉन्फॉर्मेशन पर अक्षीय और निरक्षीय आबंधों को ठीक-ठीक निरूपित कर सकते हैं।

चरण

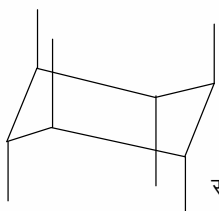
- 1) साइक्लोहेक्सेन के कुर्सी कॉन्फॉर्मेशन को इस प्रकार आरेखित करें।



- 2) एक अक्षीय आबंध निम्नलिखित प्रकार से आरेखित करें।

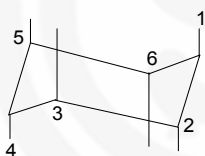


और उसके बाद अक्षीय आबंधों को एकांतरतः ऊपर और नीचे की ओर आरेखित करें, जैसा कि नीचे निरूपित किया गया है।

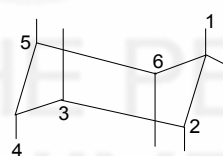


सभी अक्षीय आबंध एक दूसरे के समांतर हैं।

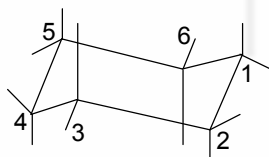
- 3) कार्बन परमाणुओं पर चतुष्फलकीय विन्यास को ध्यान में रखते हुए निरक्षीय आबंधों को आरेखित कीजिए। C-1 कार्बन पर निरक्षीय आबंध को इस प्रकार आरेखित कीजिए कि वह C-2 और C-3 तथा C-5 और C-6 के बीच कार्बन-कार्बन आबंधों के समांतर हो।



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।

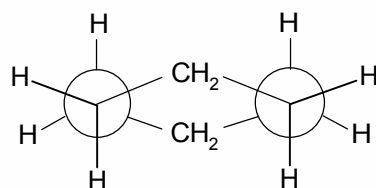


फिर अन्य निरक्षीय आबंधों को इस प्रकार पूरा कीजिए :

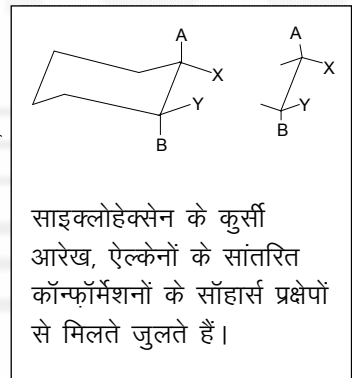


अक्षीय और निरक्षीय आबंधों का पूरा सेट

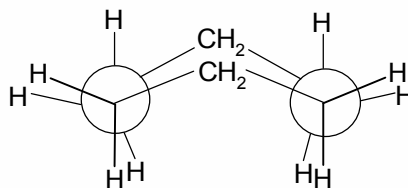
ऊपर के कुर्सी कॉन्फॉर्मेशन में आप सांतरित आबंधों का सॉहार्स निरूपण देख सकते हैं। आबंधों की इस सांतरित प्रकृति को साइक्लोहेक्सेन के कुर्सी कॉन्फॉर्मेशन के न्यूमन प्रक्षेपों में भी देखा जा सकता है जैसा कि नीचे दिखाया गया है।



साइक्लोहेक्सेन के कुर्सी कॉन्फॉर्मेशन में आबंधों का सांतरित विन्यास



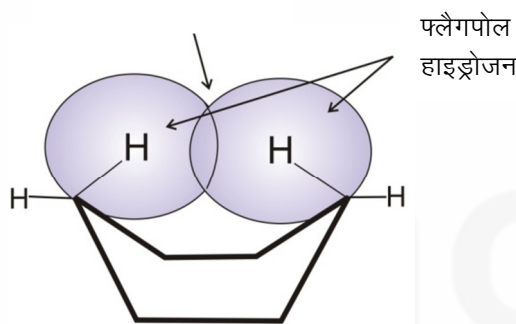
किन्तु साइक्लोहेक्सेन के नौका रूप के इस प्रकार के निरूपण में ग्रसित आबंध प्राप्त होते हैं।



नौका कॉन्फॉर्मेशन में ग्रसित आबंध

इसके अतिरिक्त नौका कॉन्फॉर्मेशन में, नौका के अगले और पिछले भाग में स्थित दो हाइड्रोजनों, जिन्हें फ्लैगपोल (flagpole) हाइड्रोजन कहते हैं, के 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} अधिक होती है।

वान्डरवाल्स प्रतिकर्षण

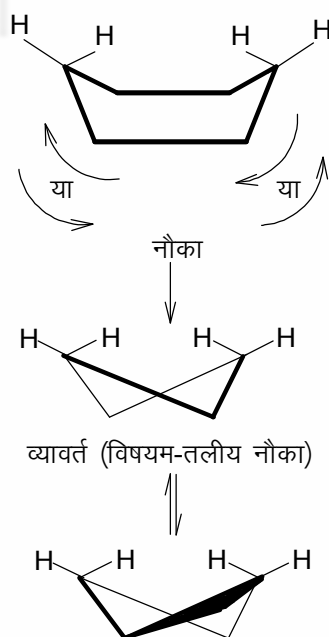


चित्र 12.8 : प्लैगपोल हाइड्रोजनों के बीच वान्डरवाल्स प्रतिकर्षण।

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

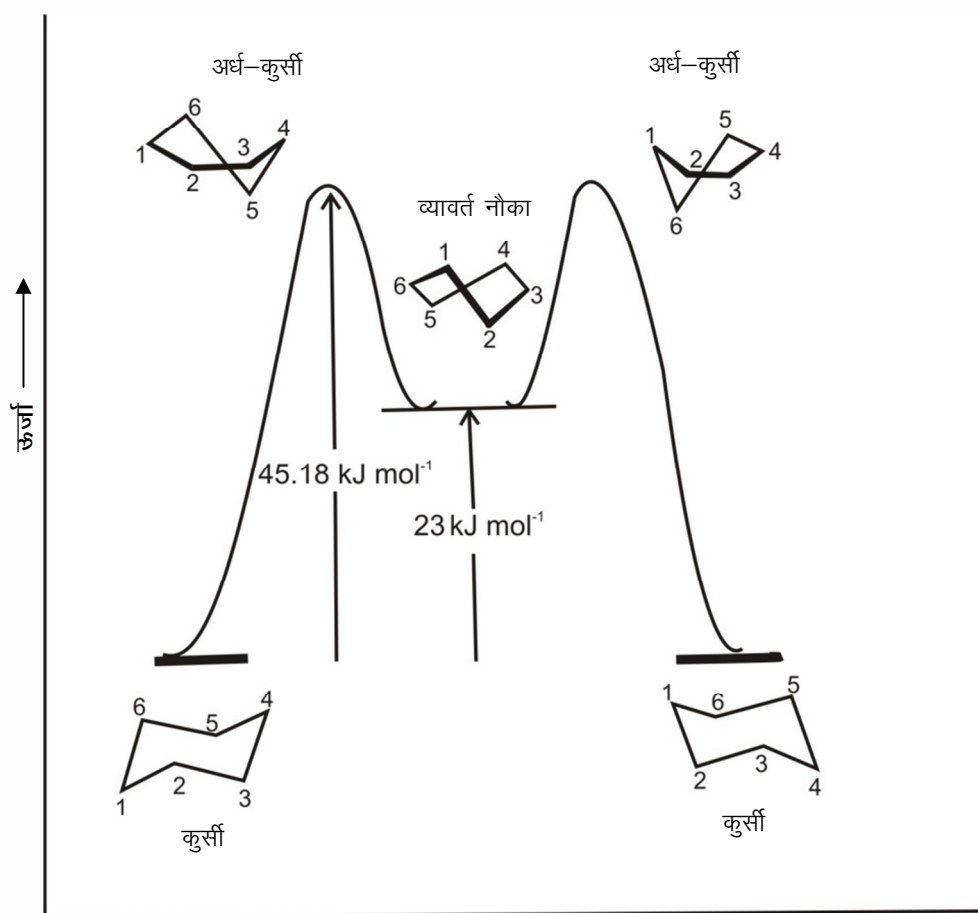
नौका कॉन्फॉर्मेशन में प्लैगपोल अन्योन्य क्रियाओं के कारण जो तनाव उत्पन्न होता है वह कुछ मात्रा में व्यावर्त नौका (twist boat) कॉन्फॉर्मेशन अथवा विषमतली नौका (skew boat) कॉन्फॉर्मेशन में कम हो जाता है। व्यावर्त नौका कॉन्फॉर्मेशन, नौका कॉन्फॉर्मेशन में किंचित व्यावर्तन (twisting) से प्राप्त होता है जैसा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

नौका का नौका व्यावर्त साइक्लोहेक्सेन में परिवर्तन



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 पाए जाते हैं। उपलब्ध प्रायोगिक आकड़ों से संकेत मिलता है कि प्रति एक हजार अणुओं में केवल एक अथवा दो अणु ही विषमतलीय नौका कॉन्फॉर्मेशन रूप में पाए जाते हैं।

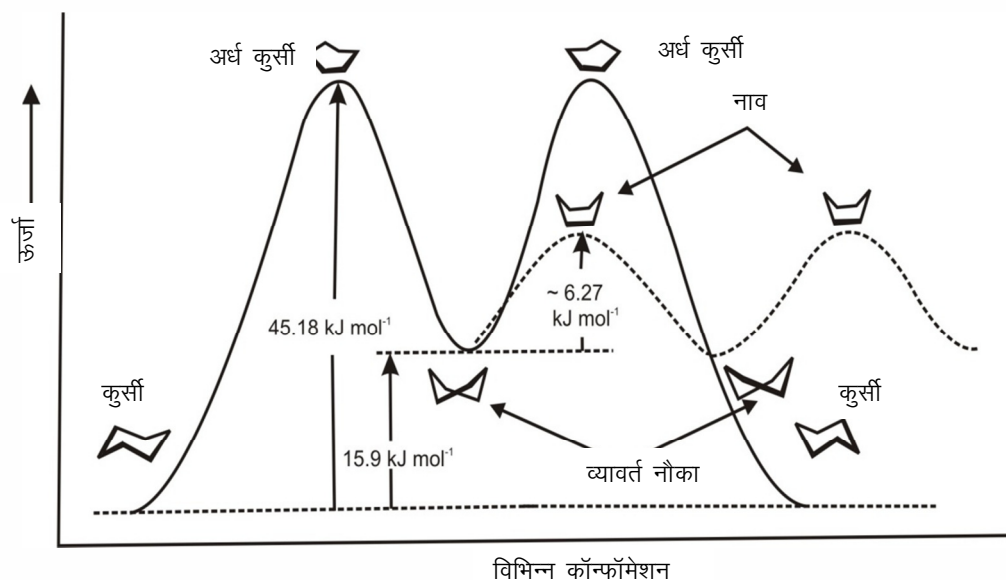
वलय प्रतिवर्तन (ring flipping) प्रक्रम द्वारा एक कुर्सी कॉन्फॉर्मेशन दूसरे कुर्सी कॉन्फॉर्मेशन में भी परिवर्तित हो सकता है। इस प्रकार का अंतरारूपांतरण मध्यवर्ती अर्ध-कुर्सी और विषमतली-नौका कॉन्फॉर्मेशनों से होकर होता है जैसा कि चित्र 12.9 में दिखाया गया है। वलय प्रतिवर्तन के लिए $45.18 \text{ kJ mol}^{-1}$ ऊर्जा की आवश्यकता होती है और सामान्य ताप पर भी यह अंतरारूपांतरण बहुत तीव्र होता है।



चित्र 12.9 : 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 12.10 में दिया गया है। स्मरणीय है कि विषमतलीय-नौका कॉन्फॉर्मेशनों के लिए नौका रूप संक्रमण अवस्था का काम करता है।

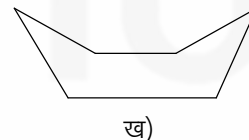
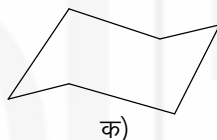


चित्र 12.10 : साइक्लोहेक्सेन के विभिन्न कॉन्फॉर्मेशनों की आपेक्षिक ऊर्जाएँ।

साइक्लोहेक्सेन की कॉन्फॉर्मेशनों के बारे में अपनी जानकारी के आधार पर अब आप निम्नलिखित बोध प्रश्न का उत्तर दीजिए।

बोध प्रश्न 5

निम्नलिखित में से कौन-सा कॉन्फॉर्मेशन अधिक स्थायी होगा और क्यों?



12.6 सारांश

इस इकाई में आपने पढ़ा कि

- 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 ग्रसित कॉन्फॉर्मेशन की अपेक्षा उसका सांतरित कॉन्फॉर्मेशन अधिक स्थायी होता है।
- ब्यूटेन का प्रति कॉन्फॉर्मेशन सबसे स्थायी कॉन्फॉर्मेशन होता है और ग्रसित कॉन्फॉर्मेशन सबसे कम स्थायी कॉन्फॉर्मेशन होता है। ब्यूटेन का एक अन्य कॉन्फॉर्मेशन गौशे अथवा स्क्यू कॉन्फॉर्मेशन है जिसका स्थायित्व प्रति कॉन्फॉर्मेशन से कम और ग्रसित कॉन्फॉर्मेशन से अधिक होता है।
- ब्यूटेन के विभिन्न कॉन्फॉर्मेशनों के स्थायित्व का क्रम इस प्रकार है:

प्रति > गौशे > ग्रसित

- साइक्लोहेक्सेन के अनेक कॉन्फॉर्मेशन संभव हैं। साइक्लोहेक्सेन का कुर्सी कॉन्फॉर्मेशन उसके नौका कॉन्फॉर्मेशन से अधिक स्थायी होता है।
- साइक्लोहेक्सेन के तीन कॉन्फॉर्मेशन अर्थात् कुर्सी, नौका और विषमतलीय नौका, में से कुर्सी कॉन्फॉर्मेशन सबसे अधिक स्थायी होता है।
- वलय प्रतिवर्तन, साइक्लोहेक्सेन के एक कुर्सी कॉन्फॉर्मेशन से मध्यवर्ती अर्ध कुर्सी और विषमतली नौका कॉन्फॉर्मेशन से होकर दूसरे कुर्सी कॉन्फॉर्मेशन में अंतरारूपांतरण होता है।

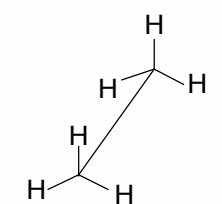
12.7 अंत में कुछ प्रश्न

- एथेन के सांतरित कॉन्फॉर्मेशन का न्यूमन प्रक्षेप आरेखित कीजिए।
- एथेन का सांतरित कॉन्फॉर्मेशन ग्रसित कॉन्फॉर्मेशन से अधिक स्थायी क्यों होती है?
- ब्यूटेन के सबसे अधिक स्थायी कॉन्फॉर्मेशन का नाम बताइए और उसका सॉहार्स प्रक्षेप आरेखित कीजिए।
- वलय प्रतिवर्तन की व्याख्या कीजिए। इसमें सम्मिलित मध्यवर्ती कॉन्फॉर्मेशन कौन-कौन सी हैं?

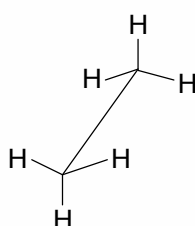
12.8 उत्तर

बोध प्रश्न

- न्यूमन प्रक्षेप में प्रेक्षक के निकट वाला कार्बन परमाणु एक बिन्दु द्वारा और पिछला कार्बन एक वृत्त द्वारा दिखाया जाता है।
- सॉहार्स प्रक्षेप में बायें हाथ वाला कार्बन प्रेक्षक की ओर तथा दायें हाथ वाला कार्बन प्रेक्षक से दूर प्रक्षेपित होता है।
- एथेन के ग्रसित और सांतरित कॉन्फॉर्मेशनों के सॉहार्स प्रक्षेप इस प्रकार हैं।

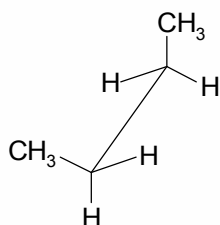
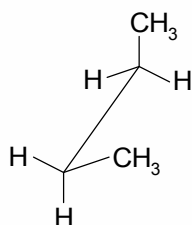


ग्रसित कॉन्फॉर्मेशन



सांतरित कॉन्फॉर्मेशन

- क) सॉहार्स प्रक्षेपों में ब्यूटेन के दो विषमतली (गौशे) रूप :

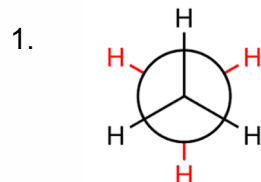


ख) 60°

ग) ये ऐनैन्टिओमर हैं।

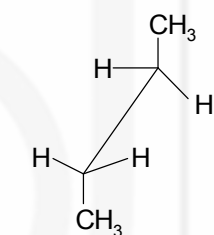
5. क), कुर्सी कॉन्फॉर्मेशन अधिक स्थायी है। यह आबंधों की सांतरित व्यवस्था के कारण अधिक स्थायी होती हैं। नौका कॉन्फॉर्मेशन में आबंध ग्रसित होते हैं। नौका रूप में प्लैगपोल हाइड्रोजनों के बीच वान्डरवाल्स प्रतिकर्षण भी होता है।

अंत में कुछ प्रश्न



2. एथेन का सांतरित कॉन्फॉर्मेशन उसके ग्रसित कॉन्फॉर्मेशन से आबंधी इलेक्ट्रॉन युग्मों के बीच अधिकतम दूरी के कारण अधिक स्थायी होता है क्योंकि अधिकतम दूरी के कारण प्रतिकर्षण न्यूनतम होता है।

3. ब्यूटेन का प्रति कॉन्फॉर्मेशन



सॉहार्स प्रक्षेप

4. साइक्लोहेक्सेन के एक कुर्सी कॉन्फॉर्मेशन से दूसरे कुर्सी कॉन्फॉर्मेशन में परिवर्तन वलय प्रतिवर्तन कहलाता है। चित्र 12.9 देखें। दो कुर्सी कॉन्फॉर्मेशनों के बीच अर्ध-कुर्सी और विषमतलीय-नौका कॉन्फॉर्मेशन होते हैं।

इलेक्ट्रॉनिक प्रभाव और अम्लों तथा क्षारों की प्रबलता

इकाई की रूपरेखा

13.1 प्रस्तावना	अति संयुग्मन
उद्देश्य	हाइड्रोजन आबंधन
13.2 अम्ल और क्षारक क्या होते हैं?	त्रिविम विन्यासी प्रभाव
13.3 अम्लों और क्षारकों की प्रबलता	विलायक
13.4 अम्लों और क्षारकों की प्रबलताओं को प्रभावित करने वाले कारक	13.5 चलावयवता
प्रेरणिक प्रभाव	13.6 सारांश
अनुनादी प्रभाव	13.7 अंत में कुछ प्रश्न
	13.8 उत्तर

13.1 प्रस्तावना

पिछली इकाइयों, 10 से 12 में आपने कुछ मूल संकल्पनाओं और त्रिविम समावयवता, जिसमें विन्यासी और कॉन्फॉर्मेशन की समावयवता सम्मिलित हैं, के बारे में विस्तार से 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 महत्व 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। इन प्रभावों को इलेक्ट्रॉनिक प्रभाव (electronic effects) भी कहते हैं क्योंकि अणुओं की संरचना में परिवर्तन उनमें उपस्थित इलेक्ट्रॉनों के वितरण को भी परिवर्तित कर देता है। इस इकाई में आप प्रेरणिक प्रभाव (inductive effect), अनुनादी प्रभाव (resonance effect), अति संयुग्मन (hyperconjugation), त्रिविम विन्यासी प्रभाव (steric effect) आदि अनेक इलेक्ट्रॉनिक प्रभावों और आण्विक अभिक्रियाशीलता पर उनके प्रभावों के बारे में पढ़ेंगे।

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।

उद्देश्य

इस इकाई को पढ़ने के बाद, आप :

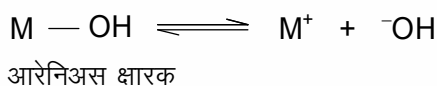
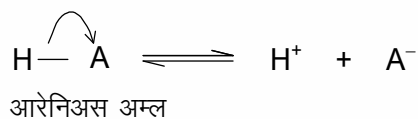
- ❖ अम्लों और क्षारकों की परिभाषा दे सकेंगे;
- ❖ ब्रन्स्टेड लोरी (Brønsted Lowry) और लूइस (Lewis) परिभाषाओं के अनुसार यौगिकों को अम्लों और क्षारकों में वर्गीकृत कर सकेंगे;
- ❖ किसी अम्ल के लिए pK_a की परिभाषा दे सकेंगे;
- ❖ pK_a मानों से यौगिकों की आपेक्षिक अम्लताओं (relative acidities) और आपेक्षिक क्षारकताओं (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, हाइड्रोजन आबंधन, अति संयुग्मन, त्रिविम विन्यासी प्रभाव आदि के आधार पर अणुओं की आपेक्षिक अभिक्रियाशीलता की प्रागुक्ति कर सकेंगे; और
- ❖ चलावयवता की व्याख्या कर सकेंगे और उसके विभिन्न प्रकारों के उदाहरण दे सकेंगे।

आरेनिअस को सन् 1903 में रसायन का नोबेल पुरस्कार दिया गया।

13.2 अम्ल और क्षारक क्या होते हैं?

अम्लों और क्षारकों को परिभाषित करने के अनेक तरीके हैं। स्वीडन के रसायनज्ञ, आरेनिअस (Arrhenius) (सन् 1884) के अनुसार अम्ल वह पदार्थ है जो जलीय विलयन

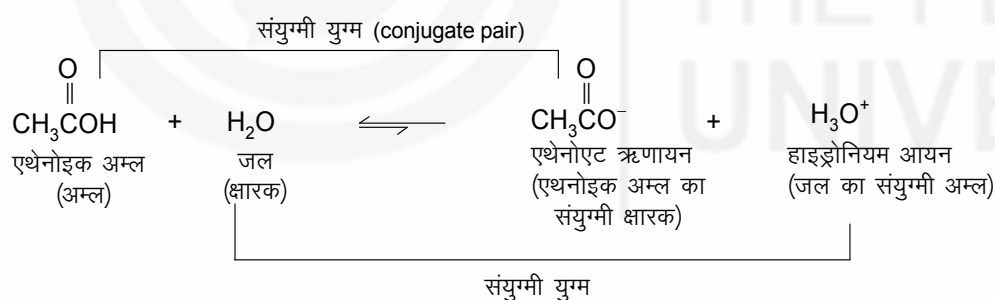
में आयनित होकर हाइड्रोजन आयन (H^+), जिसे प्रोटॉन भी कहते हैं, उत्पन्न करता है। क्षारक वह पदार्थ है जो आयनित होकर हाइड्रॉक्साइड आयन (OH^-) उत्पन्न करता है। इस प्रकार, आरेनिअस सिद्धान्त में सामान्य वियोजन (dissociation) होता है जैसाकि नीचे दिखाया गया है।



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।

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।

ब्रन्सटेड और लोरी ने सन् 1923 में स्वतंत्र रूप से अम्लों और क्षारकों का वैकल्पिक सिद्धान्त प्रस्तुत किया। उनके सिद्धान्त 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 ब्रन्सटेड लोरी के अर्थ में किसी अम्ल पर विचार किया जाता है तो अम्ल द्वारा दिए गए प्रोटॉन को ग्रहण करने के लिए क्षारक भी उपस्थित होना चाहिए। आइए, अब निम्नलिखित उदाहरण पर विचार करें।

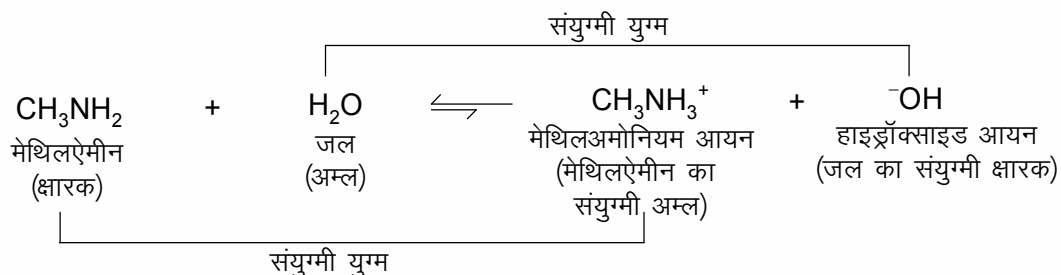


ब्रन्सटेड अम्लों को प्रोटिक (protic) अम्ल भी कहते हैं क्योंकि वे प्रोटॉन के स्थानांतरण द्वारा अभिक्रिया करते हैं।

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 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।

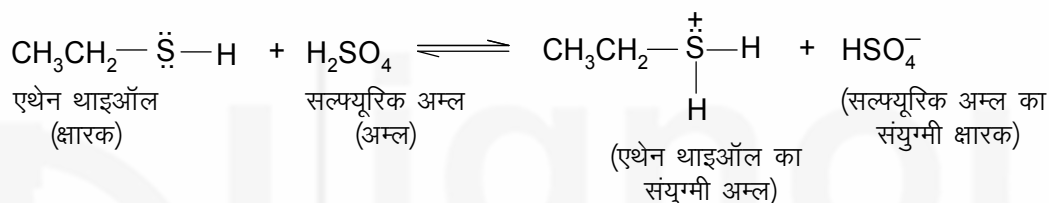
संयुग्मी (कांजुगेट) (conjugate) शब्द को लैटिन शब्द कांजुगेटस (conjungatus) से लिया गया है जिसका अर्थ एक साथ संयुक्त है।

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 :

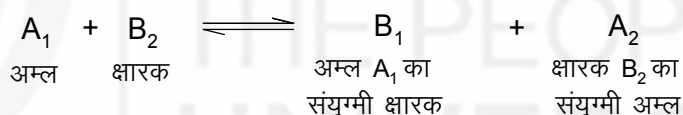


ध्यान दें कि जल अम्ल और क्षारक दोनों की भांति काम कर सकता है। वह प्रोटॉन देकर अम्ल की भांति काम करता है और इस प्रकार OH^- आयन प्राप्त होता है जो उसका संयुग्मी क्षारक है। वह क्षारक की भांति भी कार्य करता है क्योंकि वह प्रोटॉन ग्रहण कर हाइड्रोनियम आयन बनाता है जो उसका संयुग्मी अम्ल है।

यद्यपि उपर्युक्त दोनों उदाहरणों में हमने जल को एक घटक के रूप में प्रयोग किया है किन्तु ब्रन्सटेड-लोरी द्वारा प्रस्तुत अम्लों और क्षारकों की परिभाषा का क्षेत्र जलीय विलयनों तक ही सीमित नहीं है, जैसा आरेनिसस परिभाषा में है। अम्लों और क्षारकों की ब्रन्सटेड और लोरी द्वारा प्रस्तुत संकल्पना अधिक व्यापक है और यह सभी प्रकार के विलायकों के लिए प्रयुक्त होती है। ऐसा एक उदाहरण नीचे दिया गया है :



अतः इस संकल्पना के अनुसार अम्ल-क्षारक अभिक्रिया के व्यापक रूप को इस प्रकार लिख सकते हैं।



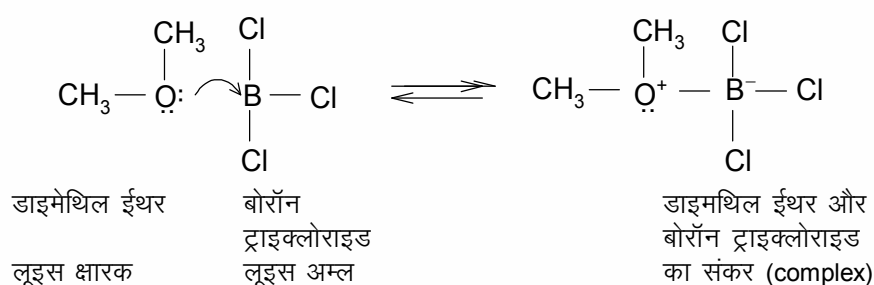
जिसमें $\text{A}_1 - \text{B}_1$ और $\text{A}_2 - \text{B}_2$ संयुग्मी अम्ल-क्षारक युग्म हैं।

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। Al_3 , BF_3 , BCl_3 , ZnCl_2 , Mg^{2+} और कार्बोधनायन (carbocation) आदि इलेक्ट्रॉन न्यून (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 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 :



वक्रित तीर इलेक्ट्रॉन युग्म की गति को स्रोत से गंतव्य तक प्रदर्शित करता है।

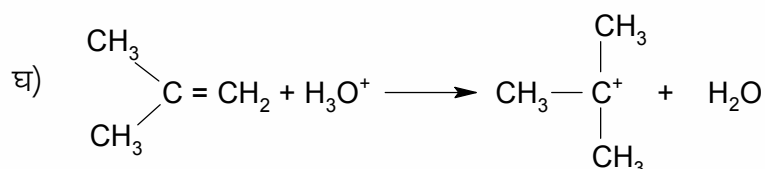
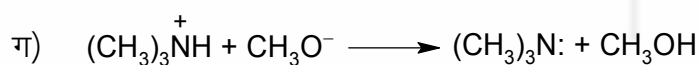
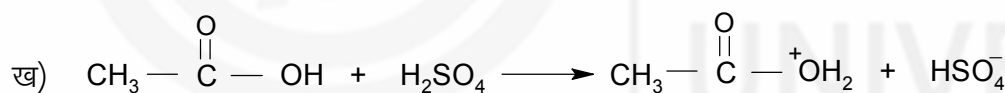
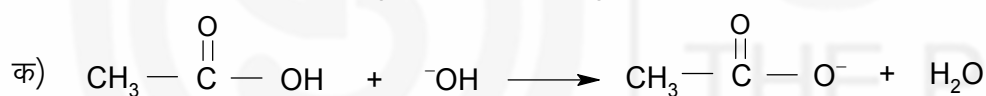
आप यह मानेंगे कि लूइस और ब्रन्स्टेड-लोरी दोनों परिभाषाओं के अनुसार, क्षारक समान होते हैं क्योंकि ब्रन्स्टेड-लोरी क्षारक में भी एक इलेक्ट्रॉन युग्म का होना आवश्यक है ताकि वह प्रोटॉन को ग्रहण कर सके।

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 जानकारी की जाँच करने के लिए निम्नलिखित बोध प्रश्न का उत्तर दीजिए।

बोध प्रश्न 1

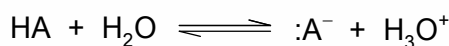
निम्नलिखित अभिक्रियाओं में संयुग्मी अम्ल और संयुग्मी क्षारक बताइए।



13.3 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 रूप 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,

$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{:A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}][\text{H}_2\text{O}]} \quad \dots(13.1)$$

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:

$$K_{\text{eq}}[\text{H}_2\text{O}] = K_a = \frac{[\text{:A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]} \quad \dots(13.2)$$

जल के अतिरिक्त दूसरे विलायकों में अम्ल के वियोजन को सामान्य तौर पर इस प्रकार लिख सकते हैं, विलायक



तब अम्लता स्थिरांक के व्यंजक को इस प्रकार लिख सकते हैं :

$$K_a = \frac{[\text{H}^+ - \text{विलायक}][\text{:A}^-]}{[\text{HA}]} \quad \dots(13.3)$$

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 $\text{p}K_a$ के शब्दों में लिखा जाता है, जबकि

$$\text{p}K_a = -\log_{10} K_a \quad \dots(13.4)$$

सारणी 13.1 में अनेक अम्लों और उनके संयुग्मी क्षारकों के $\text{p}K_a$ मान दिए गए हैं।

सारणी 13.1: $\text{p}K_a$ मान

अम्ल	संयुग्मी क्षारक	$\text{p}K_a$
H_2SO_4	HSO_4^-	-9
HCl	Cl^-	-7
H_3O^+	H_2O	-1.7
HNO_3	NO_3^-	-1.3

समीकरण 13.2 का $-\log$ लेकर उसे पुनर्व्यवस्थित करने पर, हम पाते हैं कि

$$-\log K_a = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] + \log \frac{[\text{HA}]}{[\text{:A}^-]}$$

परिभाषा के अनुसार
 $-\log K_a = \text{p}K_a$ और
 $-\log [\text{H}_3\text{O}^+] = \text{pH}$

इसलिए

$$\text{p}K_a = \text{pH} + \log \frac{[\text{HA}]}{[\text{:A}^-]}$$

$\text{p}K_a$ और pH के बीच संबंध बताने वाले इस व्यंजक को हेन्डरसन हेसेलबाल्श समीकरण (Handerson Hasselbalsch equation) भी कहते हैं।

यदि, $[\text{HA}] = [\text{:A}^-]$

तब $\text{p}K_a = \text{pH}$

अम्ल	संयुग्मी क्षारक	pK_a
		-0.6
		0.25
		0.8
		3.4
		2.7
		4.2
		4.6
		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_3CH_2SH	$CH_3CH_2S^-$	10.5
$CH_3NH_3^+$	CH_3NH_2	10.6

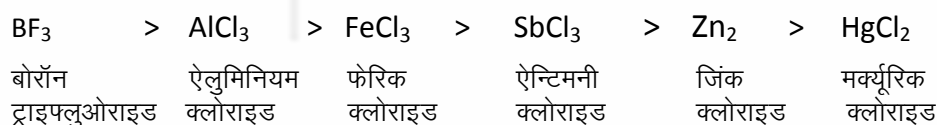
अम्ल	संयुग्मी क्षारक	pK_a
CH_3OH	CH_3O^-	15.5
H_2O	OH^-	15.7
CH_3CH_2OH	$CH_3CH_2O^-$	17
$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ CH_3 - C - OH \\ \\ CH_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ CH_3 - C - O^- \\ \\ CH_3 \end{array}$	19
$CHCl_3$	$^-CCl_3$	25
$HC \equiv CH$	$HC \equiv C^-$	26
NH_3	$^-NH_2$	36
$CH_2 = CH_2$	$CH_2 = CH^-$	36
CH_4	$^-CH_3$	49

सारणी 13.1 से प्रदर्शित होता है कि सूची में सबसे ऊपर के अम्ल, प्रबल अम्ल होते हैं। H_2SO_4 आदि प्रबल अम्लों द्वारा क्षारक (अर्थात् जल) को प्रोटॉन स्थानांतरण लगभग पूर्ण होता है और साम्य दाँयी ओर स्थित रहता है। इस प्रकार प्रबल अम्लों के उच्च K_a मान होते हैं। अतः समीकरण 13.4 से स्पष्ट है कि अम्ल जितना प्रबल होगा pK_a मान उतना ही कम होगा। जैसा कि सारणी 13.1 से स्पष्ट है, फीनॉल और ऐल्कोहॉलों की तुलना में सल्फोनिक अम्ल और कार्बोक्सिलिक अम्ल बहुत अधिक अम्लीय होते 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।

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 13.1 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 :

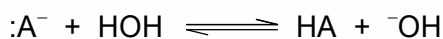


बोरॉन ट्राइफ्लुओराइड और ऐलुमिनियम क्लोराइड जैसे लूइस अम्ल कुछ कार्बनिक अभिक्रियाओं के लिए महत्वपूर्ण अम्ल उत्प्रेरकों का काम करते हैं।

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 प्रोटॉनीकरण (protonation) अथवा विप्रोटॉनीकरण (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,

$$K_{eq} = \frac{[HA][^-OH]}{[:A^-][HOH]} \quad \dots(13.5)$$

जिसमें कोष्ठक में दी गई मात्राएँ साम्यावस्था पर क्रमिक स्पीशीज़ की मोलीय (ग्राम अणुक) सांद्रताओं को दर्शाती हैं।

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 13.5 को क्षारकता स्थिरांक, K_b के शब्दों में इस प्रकार लिख सकते हैं,

$$K_{eq}[H_2O] = K_b = \frac{[HA][^-OH]}{[:A^-]} \quad \dots(13.6)$$

दो स्थिरांकों K_a और K_b के परस्पर संबंध को इस प्रकार प्रदर्शित किया जा सकता है :

$$K_a \cdot K_b = \frac{[:A^-][H_3O^+]}{[HA]} \cdot \frac{[HA][^-OH]}{[:A^-]} \\ = [H_3O^+][^-OH] = K_w = 10^{-14} \text{ moles}^2 \text{ dm}^{-6}$$

जबकि K_w जल का स्वआयनीकरण स्थिरांक (self-ionisation constant) है। अतः ऊपर वाले समीकरण का $\log$ लेने पर

$$\log(K_a K_b) = \log 10^{-14}$$

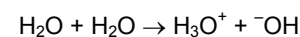
$$pK_a + pK_b = 14$$

इसलिए यदि अम्ल HA का pK_a ज्ञात हो तो उपर्युक्त संबंध से क्षारक A^- का pK_b मान ज्ञात किया जा सकता है।

कार्बनिक क्षारकों की प्रबलताओं को K_b मानों के रूप में व्यक्त न करके K_a और pK_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। क्षारकों की अम्लताओं की तुलना उनके संयुग्मी अम्लों के pK_a मानों की तुलना करके की जा सकती है। जैसा कि 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 pK_a मान उतना ही कम होगा। किन्तु क्षारक जितना प्रबल होगा उसका pK_a मान उतना ही अधिक होगा। यह बात सारणी 13.1 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

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 mole dm^{-3} होते हैं।

जल के स्वआयनीकरण को इस प्रकार निरूपित किया जा सकता है :



शुद्ध जल में H_3O^+ स्पीशीज़ की सांद्रता बहुत कम होती है और यह $10^{-7} \text{ moles dm}^{-3}$ के बराबर होती है। अतः जल के स्वआयनीकरण स्थिरांक, K_w , को इस प्रकार व्यक्त किया जाता है।

$$K_w = [H_3O^+][^-OH] \\ = 10^{-7} \times 10^{-7} \text{ moles}^2 \text{ dm}^{-6} \\ = 10^{-14} \text{ moles}^2 \text{ dm}^{-6}$$

सारणी 13.1)। सारणी 13.1 से दिए pK_a मानों की तुलना से यह ज्ञात 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 HX का $pK_a = 20$ है और दूसरे अम्ल HY का $pK_a = 10$ है।

क) इन दोनों अम्लों में कौन-सा अधिक प्रबल है?

ख) यदि अम्ल HY में $\text{Na}^+ \text{X}^-$ लवण मिलाया जाए तो क्या कोई अम्ल-क्षारक अभिक्रिया होगी? व्याख्या कीजिए।

13.4 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 अभिलक्षणीय समूहों की उपस्थिति के अतिरिक्त अणुओं की संरचनात्मक भिन्नता भी उनके अम्लीय और क्षारकीय गुणधर्मों को प्रभावित करती है। अब हम अपना ध्यान कुछ ऐसे प्रभावों पर केन्द्रित 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।

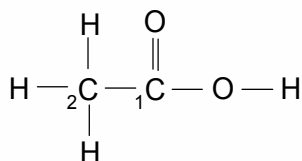
अब हम एक इलेक्ट्रॉनिक प्रभाव के अध्ययन से चर्चा आरंभ करेंगे जिसे प्रेरणिक प्रभाव (inductive effect) कहते हैं।

13.4.1 प्रेरणिक प्रभाव

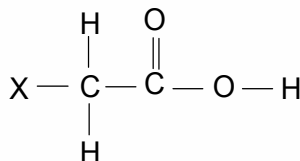
आप इस तथ्य से परिचित हैं कि जब दो भिन्न परमाणु सहसंयोजी आबंध बनाते हैं तो इलेक्ट्रॉनों का सहभाजित युग्म अधिक ऋण-विद्युती परमाणु द्वारा अधिक कर्षित (pulled)

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 ध्रुवन (polarisation) के प्रभाव को निकटवर्ती समूह भी अनुभव करते हैं। इस प्रकार, σ आबंधों द्वारा परस्पर जुड़े परमाणुओं की श्रृंखला में आवेश के संचरण की परिघटना को प्रेरणिक प्रभाव कहते हैं।

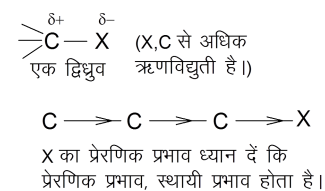
आइए, अब यह देखें कि प्रेरणिक प्रभाव के कारण अणु की अम्लता अथवा क्षारकता में कैसे परिवर्तन होता है। इसके लिए आइए, एथेनोइक अम्ल का उदाहरण लें, जिसकी संरचना नीचे दी गई है।



एथेनोइक अम्ल
 $\text{p}K_a$ 4.76

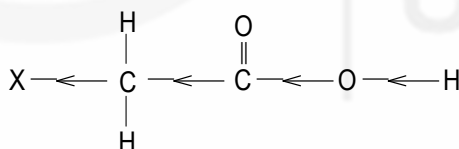


प्रतिस्थापित एथेनोइक अम्ल

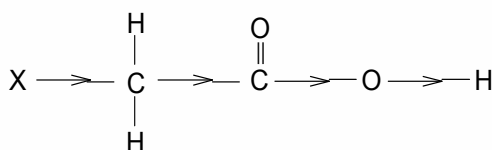


ध्यान दें कि प्रेरणिक प्रभाव, स्थायी प्रभाव होता है।

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 जाता 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।

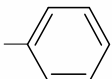


दूसरी ओर, O और H परमाणुओं के बीच बने आबंध पर इलेक्ट्रॉन घनत्व के बढ़ जाने से प्रोटॉन के मुक्त होने में कठिनाई होगी जिससे अम्लता घट जाएगी।



यह कहा जाता है कि इलेक्ट्रॉन अपनयक प्रतिस्थापियों का $-I$ प्रेरणिक (inductive) प्रभाव होता है और इलेक्ट्रॉन दाता प्रतिस्थापियों का $+I$ प्रेरणिक प्रभाव होता है। इन दो वर्गों से संबंधित प्रतिस्थापियों के कुछ उदाहरण सारणी 13.2 में दिए गए हैं।

सारणी 13.2: विभिन्न अभिलक्षकीय समूहों का प्ररणिक प्रभाव

इलेक्ट्रॉन दाता प्रतिस्थापी (+I)	इलेक्ट्रॉन अपनयक प्रतिस्थापी (-I)		
$-O^-$	$-F$	$-CO_2H$	
$-CH_3$	$-Cl$	$-CO_2R$	$-N^+ \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix}$
$\begin{smallmatrix} O \\ \\ -C-O^- \end{smallmatrix}$	$-Br$	$\begin{smallmatrix} O \\ \\ -C- \end{smallmatrix}$	$-S^+ \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix}$
	$-I$	$-C \equiv N$	
	$-OR$	$-NO_2$	
	$-OH$	$-SO_2$	
	$-N \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} & \\ -C = & C- \\ & \\ -C \equiv & C- \end{smallmatrix}$	
	$-SR$		
	$-SH$		

प्रतिस्थापित अम्लों की अम्लता पर इन प्रतिस्थापियों के प्रभाव को, उनके pK_a मानों के शब्दों में, सारणी 13.3 में दिखाया गया है।

सारणी 13.3: 298 K पर जल में निर्धारित कुछ प्रतिस्थापित अम्लों के pK_a मान

अम्ल	संरचना	pK_a
एथेनोइक अम्ल	$\begin{smallmatrix} O \\ \\ CH_2COH \\ \\ H \end{smallmatrix}$	4.76
प्रोपेनोइक अम्ल	$\begin{smallmatrix} O \\ \\ CH_2COH \\ \\ CH_3 \end{smallmatrix}$	4.87
फ्लूओरोएथेनोइक अम्ल	$\begin{smallmatrix} O \\ \\ CH_2COH \\ \\ F \end{smallmatrix}$	2.59
क्लोरोएथेनोइक अम्ल	$\begin{smallmatrix} O \\ \\ CH_2COH \\ \\ Cl \end{smallmatrix}$	2.86
ब्रोमोएथेनोइक अम्ल	$\begin{smallmatrix} O \\ \\ CH_2COH \\ \\ Br \end{smallmatrix}$	2.90
आयोडोएथेनोइक अम्ल	$\begin{smallmatrix} O \\ \\ CH_2COH \\ \\ I \end{smallmatrix}$	3.17

सारणी 13.3 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 प्रोपेनोइक अम्ल में अम्लता घट जाती है। किन्तु यदि F, Cl, Br और I जैसे इलेक्ट्रॉन अपनयक प्रतिस्थापी उपस्थित हों तो अम्लता बढ़ जाती है। ध्यान दें कि अम्लता में वृद्धि इन तत्वों की विद्युत्-ऋणात्मकता के अनुरूप होती है।

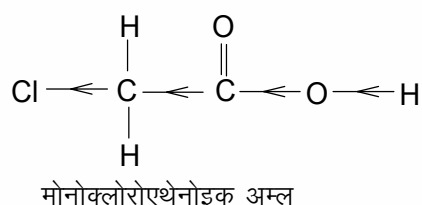
इन प्रतिस्थापियों की संख्या में वृद्धि से उनका प्रेरणिक प्रभाव और भी बढ़ जाता है जिसे सारणी 13.4 में निरूपित किया गया है।

सारणी 13.4: एथेनोइक अम्ल की अम्लता पर क्लोरीन 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

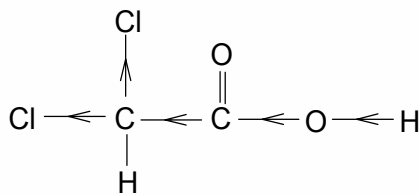
मोनोक्लोरोएथेनोइक अम्ल में, एथेनोइक अम्ल के मेथिल समूह के तीन हाइड्रोजन परमाणुओं में से एक इलेक्ट्रॉन अपनयक क्लोरीन परमाणु द्वारा प्रतिस्थापित होता है। इसलिए, C-Cl आबंध को बनाने वाला इलेक्ट्रॉन युग्म, क्लोरीन परमाणु के अधिक निकट आ जाता है। यह प्रभाव σ आबंध बनाने वाले अन्य परमाणुओं

द्वारा $\text{C}=\text{O}-\text{O}-\text{H}$ समूह के $-\text{O}-\text{H}$ आबंध को संचरित हो जाता है। इसके कारण O-H आबंध बनाने वाले इलेक्ट्रॉन आक्सीजन परमाणु की ओर विस्थापित हो जाते हैं, जैसा कि नीचे दिखाया गया है,

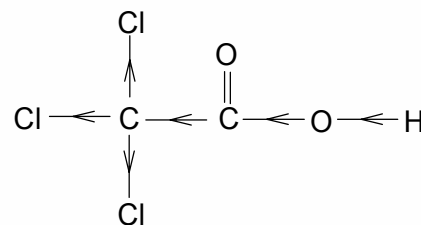


क्लोरीन परमाणु द्वारा इस प्रकार के इलेक्ट्रॉन अपनयन से प्रोटॉन के अलग होने में सहायता मिलती है, इसलिए एथेनोइक अम्ल की तुलना में मोनोक्लोरोएथेनोइक अम्ल के अम्लीय लक्षण में वृद्धि हो जाती है।

डाइक्लोरो- और ट्राइक्लोरो- एथेनोइक अम्लों में दूसरे और तीसरे क्लोरीन परमाणुओं की उपस्थिति से O – H आबंध के हाइड्रोजन परमाणु से इलेक्ट्रॉनों का अपनयन



डाइक्लोरोएथेनोइक अम्ल



ट्राइक्लोरोएथेनोइक अम्ल

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 13.5 में समावयवी मोनोक्लोरोब्यूटेनोइक अम्लों के pK_a मानों द्वारा दिखाया गया है।

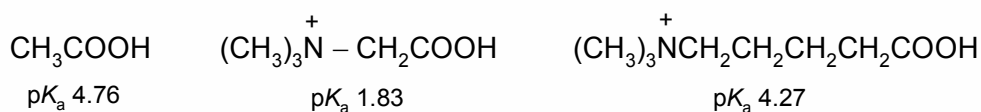
सारणी 13.5: अम्लता पर प्रतिस्थापी की स्थिति का प्रभाव

अम्ल	संरचना	pK_a
ब्यूटेनोइक अम्ल	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COH} \end{array}$	4.82
2-क्लोरोब्यूटेनोइक अम्ल	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}\text{COH} \end{array}$	2.86
3-क्लोरोब्यूटेनोइक अम्ल	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}\text{CH}_2\text{COH} \end{array}$	4.05
4-क्लोरोब्यूटेनोइक अम्ल	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \underset{\text{Cl}}{\text{CH}_2}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COH} \end{array}$	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

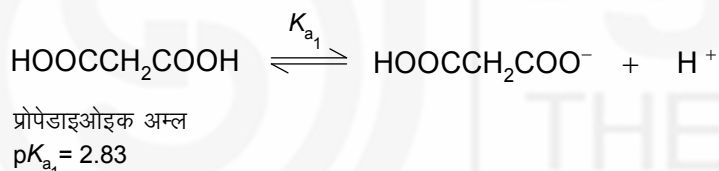
अभिक्रिया स्थल (अर्थात् COOH समूह का O-H आबंध) से इलेक्ट्रॉन अपनयक क्लोरीन परमाणु की दूरी बढ़ती जाती है, वैसे-वैसे अम्ल की प्रबलता घटती जाती है। इस प्रकार, जब इलेक्ट्रॉन अपनयक क्लोरीन परमाणु, कार्बोक्सिलिक समूह से अगले कार्बन पर उपस्थित रहता है तो अम्ल प्रबलता पर प्रेरणिक प्रभाव का असर सबसे अधिक होता 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। $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+$, ट्राइमेथिल 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। प्रोपेनडाइओइक अम्ल के वियोजन पर विचार कीजिए जिसे नीचे दिया गया है :



स्मरणीय है कि डाइकार्बोक्सिलिक अम्ल के लिए K_{a_1} का मान K_{a_2} के मान से अधिक होता है। इसलिए इन अम्लों के लिए pK_{a_1} का मान pK_{a_2} से कम होता है।

यहाँ K_{a_1} प्रथम वियोजन स्थिरांक (first dissociation constant) है।

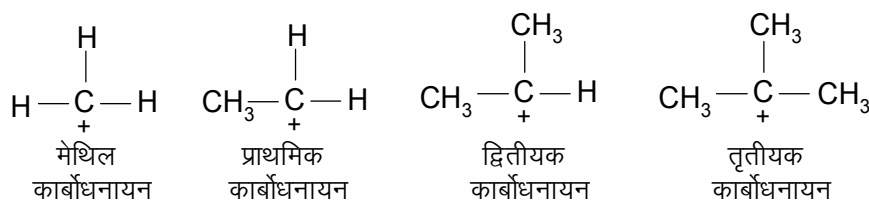
यहाँ योगिक के दो कार्बोक्सिल समूहों में से एक प्रोटॉन निकल जाता है। इस वियोजन के वियोजन स्थिरांक को प्रथम वियोजन स्थिरांक कहते हैं जिसे K_{a_1} द्वारा प्रदर्शित किया जाता है। उपर्युक्त वियोजन से प्राप्त ऋणायन का और वियोजन करना कठिन होता है क्योंकि उसमें ऋण आवेशित स्पीशीज़ से प्रोटॉन को पृथक करना पड़ता है। इसलिए इस चरण में pK_a 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।

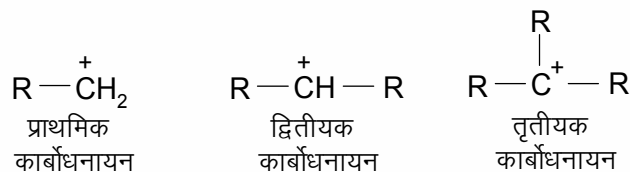
कार्बोधनायनों के आकार से आप परिचित हैं जिसके बारे में आपने इकाई 11 में $\text{S}_{\text{N}}1$ अभिक्रियाओं के त्रिविम रसायन के अंतर्गत अध्ययन किया।

कार्बोधनायनों के निम्नलिखित उदाहरणों को देखिए :

कार्बोधनायनों में धन आवेशित कार्बन परमाणु होता है।

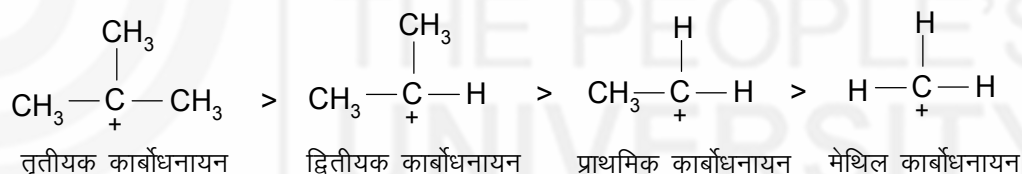


कार्बोधनायनों को धन आवेशित कार्बन परमाणु पर ऐल्किल प्रतिस्थापन की मात्रा के अनुसार प्राथमिक, द्वितीयक और तृतीयक कार्बोधनायनों में वर्गीकृत किया जाता है जैसा कि नीचे दिखाया गया है।



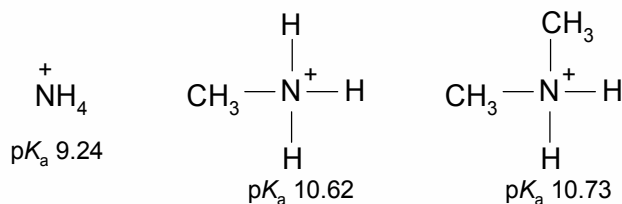
यहाँ R ऐल्किल समूह है।

ऐल्किल समूह प्रकृति में इलेक्ट्रॉन दाता होते हैं, इसलिए ऐल्किल समूहों की संख्या में वृद्धि के साथ उनका +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 जैसा कि नीचे उनके संयुग्मी अम्लों के pK_a मानों से प्रदर्शित होता है।

तृतीयक ऐमीनों की क्षारकता की चर्चा उपभाग 13.4.5 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

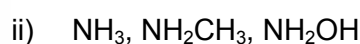
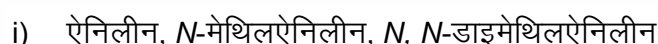
से प्राप्त होता है। इसका अध्ययन आप अगले उपभाग में करेंगे। अब आप निम्नलिखित बोध प्रश्न का उत्तर दीजिए।

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।



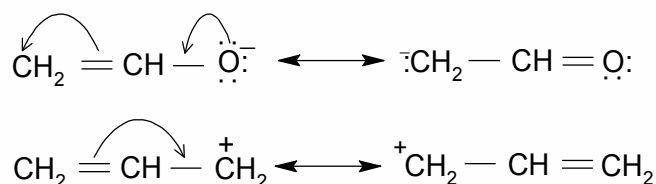
13.4.2 अनुनादी प्रभाव

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 इस पाठ्यक्रम में खंड 2 की इकाई 8 में पढ़ा। उसके बाद हम अणुओं की अम्लता और क्षारकता पर अनुनाद के प्रभाव की चर्चा करेंगे।

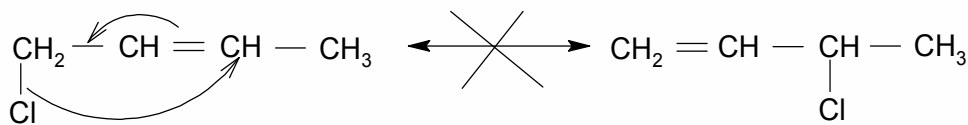
अनुनाद

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। इन 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 :

- 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 दिए गए उदाहरणों में दिखाया गया है :

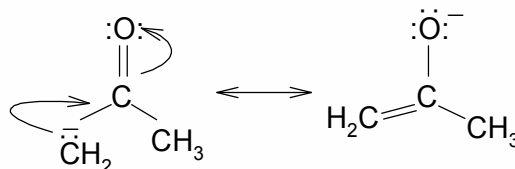


- 2) विभिन्न अनुनादी अंशदाताओं में विभिन्न परमाणुओं के नाभिक समान स्थानों पर होते हैं। इसलिए नीचे दी गई संरचनाएँ, अनुनादी संरचनाएँ नहीं हैं क्योंकि उनमें क्लोरीन परमाणु की स्थिति भिन्न-भिन्न है। वास्तव में, ये स्थान समावयव है।



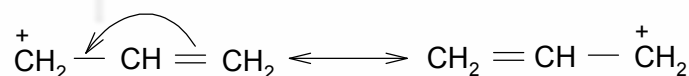
यह ध्यान देने योग्य है कि दो सिरों वाले तीर ($\longleftrightarrow$) का प्रयोग अनुनादी अंशदाताओं का व्यक्त करने के लिए किया जाता है। आपको स्पष्ट होना चाहिए कि इसका अर्थ यह नहीं है कि अनुनादी अंशदाता द्रुत साम्य में होते हैं। किन्तु इसका यह अर्थ होता है कि वास्तविक अणु की एक संरचना होती है जिसमें अनेक अनुनादी अंशदाताओं का योगदान होता है।

- 3) सभी अनुनादी अंशदाताओं में युग्मित और अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों की संख्या समान होनी चाहिए। इसे नीचे दर्शाया गया है :

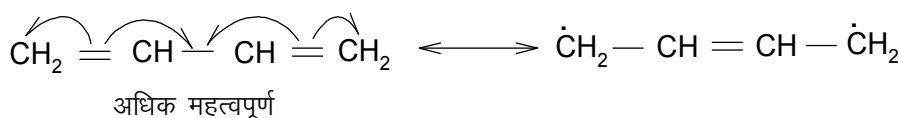


यहाँ, यह जानना आवश्यक है कि पृथक अनुनादी संरचनाएँ, वास्तविक नहीं होती हैं और वास्तविक यौगिक विभिन्न अनुनादी अंशदाताओं का मिश्रण नहीं होता है बल्कि वह इन संरचनाओं का भारित औसत (weighted average) होता है। जब हम भारित औसत शब्दों का प्रयोग करते हैं तो उसका अर्थ है कि कुछ अनुनादी संरचनाएँ दूसरों से अधिक महत्वपूर्ण हैं, इसलिए संकर-संरचना में उनका योगदान अधिक होता है। किन्तु 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।

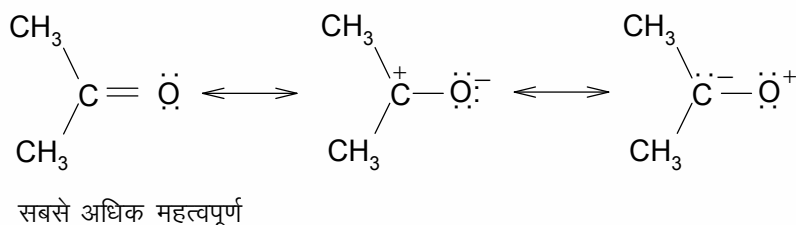


- 2) जिन अनुनादी अंशदाताओं में आबंधों की संख्या अधिक होती है, वे अधिक महत्वपूर्ण होते हैं। इस प्रकार, निम्नलिखित अनुनादी संरचनाओं में बाएँ हाथ की ओर वाली संरचना अधिक महत्वपूर्ण है।



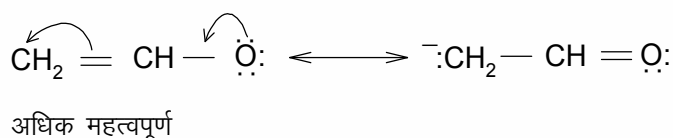
- 3) कम अथवा बिना पृथक्करण आवेश वाले अनुनादी अंशदाता, बहुत अधिक आवेश पृथक्करण वाले अंशदाताओं की अपेक्षा अधिक महत्वपूर्ण होते हैं। इसलिए नीचे दी गई तीन अनुनादी संरचनाओं में पहली सबसे अधिक महत्वपूर्ण है।

एक शीर्ष वाला तीर ($\curvearrowright$ और $\curvearrowleft$) इलेक्ट्रॉन की गति को व्यक्त करता है।



- 4) जिन अनुनादी अंशदाताओं में आवेश का पृथक्करण होता है, उनमें से 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।



- 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।

आप इकाई 19 में बेन्जीन की अनुनाद-ऊर्जा के बारे में पढ़ेंगे।

सारणी 13.6 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।

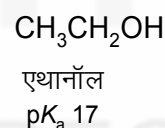
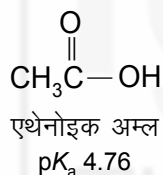
दूसरी ओर, जो समूह अनुनाद द्वारा इलेक्ट्रॉनों का अपनयन करते हैं उन्हें –R समूह करते हैं। –R समूहों के उदाहरण हैं :

नाइट्रो (–NO₂), सायनो (–C ≡ N), कार्बोनिल (>C = O), सल्फोनिक (–SO₃H) समूह आदि।

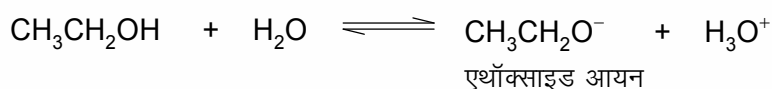
सारणी 13.6: विभिन्न समूहों के अनुनादी प्रभावी

इलेक्ट्रॉन दाता समूह +R समूह	इलेक्ट्रॉन अपनयक समूह -R समूह
- F - Cl - Br - I - O ⁻ - OR - OH $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{O}-\text{C}-\text{R} \end{array}$ - N < - SR - SH - CH ₃	- C $\equiv$ N $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}- \end{array}$ - SO ₂ ⁻ - NO ₂

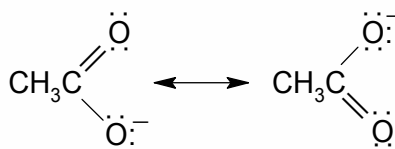
आइए, अब यह पढ़ें कि अनुनाद विभिन्न अणुओं की अम्लता और क्षारकता को कैसे प्रभावित करता है। एथेनोइक अम्ल और एथानॉल के pK_a मानों पर विचार कीजिए जिन्हें नीचे दिया गया है :



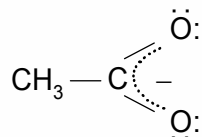
आइए, अब इन यौगिकों के वियोजन पर विचार करें जिसे नीचे दिया गया है :



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 :



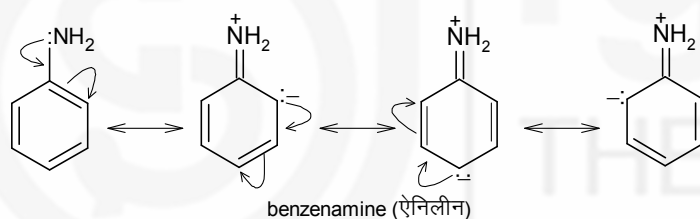
इस प्रकार हम कह सकते हैं कि एथेनोएट ऋणायन में आवेश किसी एक ऑक्सीजन परमाणु में स्थानीकृत (localised) नहीं है, बल्कि दोनों ऑक्सीजन परमाणुओं में समान रूप से वितरित है अथवा अस्थानीकृत (delocalised) है। अस्थानीकरण से उत्पन्न इस आवेश के परिक्षेपण (dispersal of charge) के कारण ऋणायन को स्थायित्व प्राप्त होता है। किन्तु आवेश के अस्थानीकरण से इलेक्ट्रॉनों की उपलब्धता कम हो जाती है, जिससे ऋणायन की क्षारकता कम हो जाती है। इसलिए साम्य दाँयीं 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।

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।

फीनॉल की अम्लता की व्याख्या भी अनुनादी परिघटना द्वारा की जा सकती है जिसका अध्ययन आप बाद में अन्य पाठ्यक्रम में करेंगे। इस पाठ्यक्रम में आप ऐरोमैटिक यौगिकों की अभिक्रियाशीलता पर अनुनाद के प्रभाव का भी 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 प्रकृति के अतिरिक्त निम्नलिखित अनुनादी संरचनाएँ संभव हैं।



इन अनुनादी संरचनाओं से स्पष्ट रूप से प्रदर्शित होता है कि नाइट्रोजन परमाणु के अनाबंधी इलेक्ट्रॉन ऐरोमैटिक 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 स्पीशीज़ की अनुनादी संरचनाएँ लिखिए ताकि उनके लिए दिए गए तथ्यों को युक्तिसंगत बताया जा सके।

क) $\text{H}_2\text{C} = \overset{+}{\text{O}} - \text{H}$ फॉर्मिलिहाइड का संयुग्मी अम्ल है और इसमें कार्बन परमाणु पर पर्याप्त धन आवेश होता है।

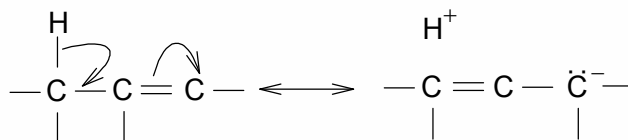
ख) ऐसीटोनाइट्राइल ऑक्साइड, $\text{H}_3\text{C} - \text{C} \equiv \overset{+}{\text{N}} - \ddot{\text{O}}:$ में आंतरिक कार्बन धनावेशित होता है।

अब हम अनुनाद के एक विशेष मामले का अध्ययन करेंगे जिसे अति संयुग्मन (hyperconjugation) कहते हैं।

13.4.3 अति संयुग्मन

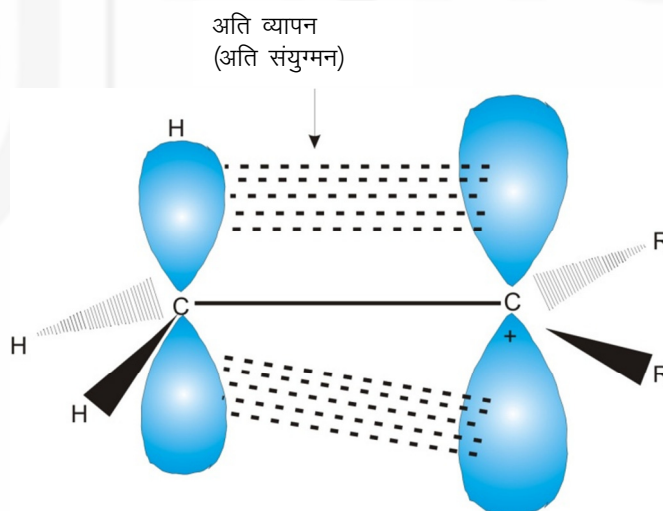
अति संयुग्मन में सिग्मा इलेक्ट्रॉनों का संलग्न पाई इलेक्ट्रॉनों के साथ संयुग्मन होता है जैसा कि नीचे दिखाया गया है :

अति संयुग्मन जिसमें हाइड्रोजन सम्मिलित रहते हैं, सबसे अधिक पाया जाता है।



अतः इसे $\sigma-\pi$ संयुग्मन भी कहते हैं।

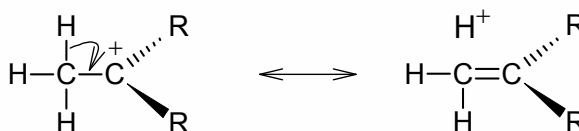
इस प्रकार के अस्थानीकरण से ऐसी स्थिति प्राप्त होती है जब अणु के हाइड्रोजन और कार्बन परमाणु के बीच कोई आबंध नहीं होता है। इसलिए इसे शून्य-आबंध अनुनाद (no bond resonance) भी कहते हैं। स्मरणीय है कि प्रोटॉन अपना स्थान नहीं छोड़ता है और क्योंकि नाभिक अथवा परमाणु अपनी स्थितियाँ नहीं बदलते हैं इसलिए अति संयुग्मन, 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 13.1 में दिखाया गया है।



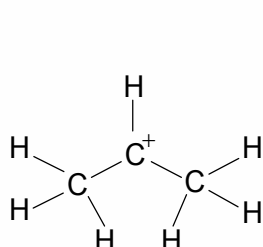
चित्र 13.1: कार्बोधनायन में अति संयुग्मन।

$>C=C<$ अथवा किसी कार्बोधनायन के निकटवर्ती C-H आबंध को α -C-H आबंध कहते हैं।

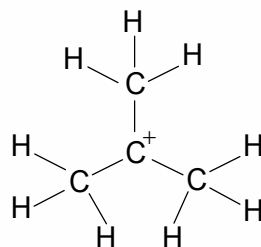
उपर्युक्त संरचना से स्पष्ट है कि α -C-H आबंध बनाने वाले इलेक्ट्रॉन, धन आवेश युक्त कार्बन परमाणु के रिक्त p कक्षक से अतिव्यापन कर सकते हैं। इस प्रकार उत्पन्न अति संयुग्मन को इस प्रकार निरूपित किया जा सकता है :



उल्लेखनीय है कि अति संयुग्मन से न्यून इलेक्ट्रॉन कार्बन और 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 α -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 α -C-H आबंध हैं। आइए, अब द्वितीयक और तृतीयक कार्बोधनायनों को देखें।



द्वितीयक कार्बोधनायन
6 α -C-H आबंध

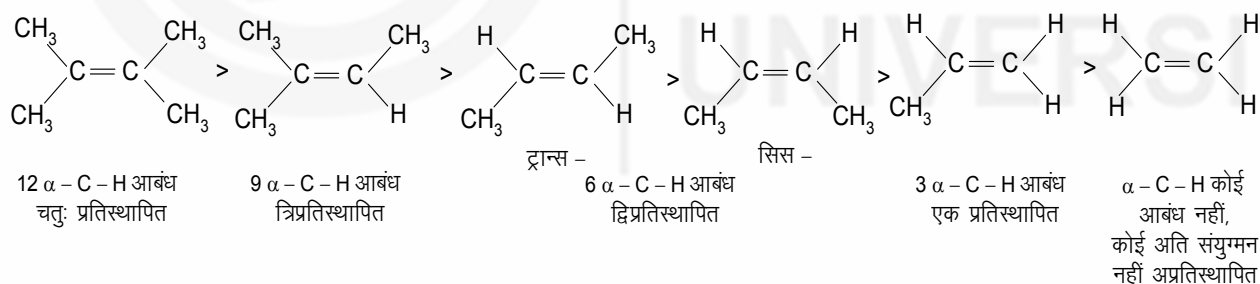


तृतीयक कार्बोधनायन
9 α -C-H आबंध

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 में 6 α -C-H आबंध हैं जो अति संयुग्मन में भाग ले सकते हैं, जबकि तृतीयक कार्बोधनायन में 9 α -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 द्वारा प्रतिस्थापित ऐल्कीनों के आपेक्षिक स्थायित्वों की व्याख्या भी की जा सकती है। नीचे दी गई कुछ ऐल्कीनों के स्थायित्व-क्रम पर विचार कीजिए।



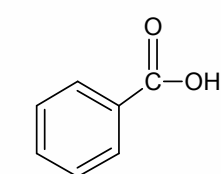
आप देख सकते हैं कि किसी ऐल्कीन में अति संयुग्मन में भाग लेने वाले α -C-H आबंधों की संख्या जितनी अधिक होगी उसका स्थायित्व उतना ही अधिक होगा।

इस तथ्य 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।

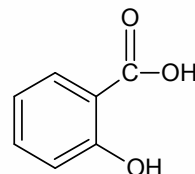
अनुनाद के अतिरिक्त, ऋणायन A^- के स्थायित्व में योगदान करने वाला अन्य कारक हाइड्रोजन आबंधन है जिसके बारे में आप अब पढ़ेंगे।

13.4.4 हाइड्रोजन आबंधन

आप अपनी पिछली कक्षाओं के अध्ययन से 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, तब आप यह निष्कर्ष निकालेंगे कि

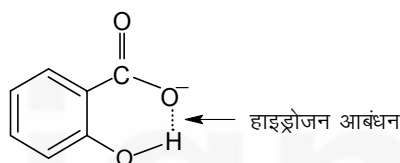


बेन्जीनकार्बोक्सिलिक अम्ल
(बेन्जोइक अम्ल)
 pK_a 4.2



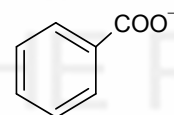
2-हाइड्रॉक्सीबेन्जीनकार्बोक्सिलिक अम्ल
(सैलिसिलिक अम्ल)
 pK_a 2.98

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, जैसा कि नीचे दिखाया गया है।



हाइड्रोजन आबंधन, आवेश के अस्थानीकरण द्वारा ऋणायन को स्थायीकृत कर देता है।

बेन्जोएट ऋणायन के लिए इस प्रकार का स्थायीकरण संभव नहीं है। इसलिए 2-हाइड्रॉक्सीबेन्जीनकार्बोक्सिलिक अम्ल की अपेक्षा बेन्जीनकार्बोक्सिलिक अम्ल कम अम्लीय होता है।



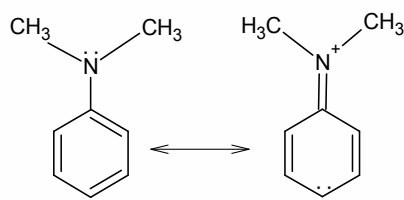
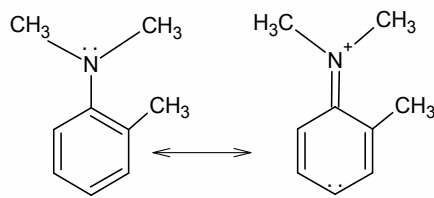
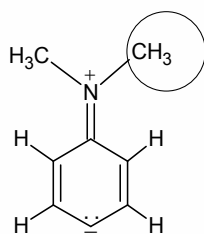
बेन्जोएट ऋणायन

आगामी उप-भाग में आप आण्विक अभिक्रियाशीलता पर त्रिविम विन्यासी प्रभाव (steric effect) के बारे में पढ़ेंगे।

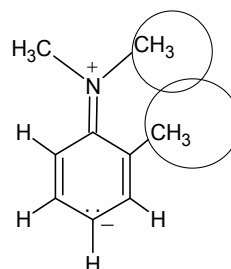
13.4.5 त्रिविम विन्यासी प्रभाव

स्मरणीय है कि त्रिविम विन्यासी बाधा का आण्विक 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।

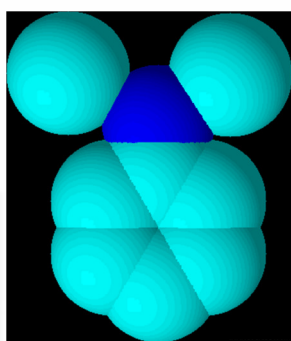
समूहों के बीच त्रिविम अन्योन्यक्रियाओं से उत्पन्न प्रभाव को त्रिविम विन्यासी प्रभाव (steric effect) कहते हैं। ज्यामितीय समावयवों और कॉन्फॉर्मेशनी समावयवों के स्थायित्व पर ऐसी अन्योन्यक्रियाओं के प्रभाव के बारे में आप पहले ही पढ़ चुके हैं। इकाई 10 में ज्यामितीय समावयवों के अंतर्गत आपने पढ़ा कि सिस समावयव की अपेक्षा ट्रान्स समावयव अधिक स्थायी होता है। इकाई 11 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 जैसा कि *N,N*-डाइमेथिल-*o*-टॉलूडीन में होता है जैसा कि चित्र 13.2 क) में *N,N*-डाइमेथिलएनिलीन की संरचना में दिखाया गया है।

*N, N*-डाइमेथिलऐनिलीन pK_a 5.1*N, N*-डाइमेथिल-*o*-टॉलूडीन pK_a 5.9

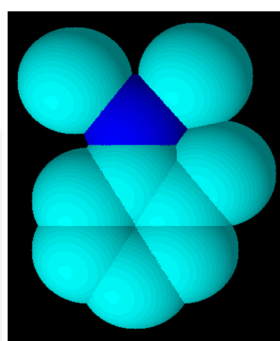
क) त्रिविम विन्यास के अनुसार संभव



ख) त्रिविम विन्यास के अनुसार संभव नहीं



क)



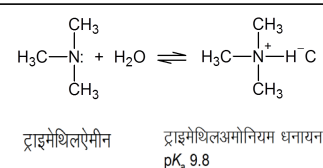
ख)

चित्र 13.2: क) *N, N*-डाइमेथिलऐनिलीन के नाइट्रोजन के अनाबंधी इलेक्ट्रॉनों का एरोमैटिक वलय में अस्थानीकरण; ख) ऐसा अस्थानीकरण *N, N*-डाइमेथिल-*o*-टॉलूडीन में संभव नहीं है।

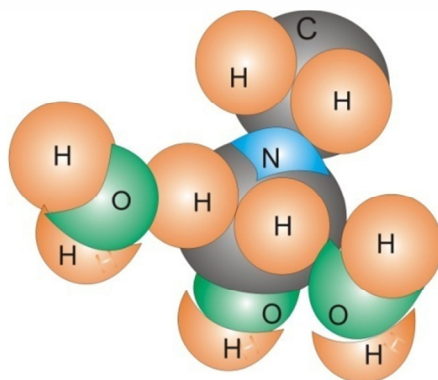
नाइट्रोजन पर अनाबंधित इलेक्ट्रॉन युग्म के अस्थानीकरण के लिए आवश्यक है कि नाइट्रोजन और एरोमैटिक वलय के p कक्षक समतलीय हों। *N, N*-डाइमेथिल-*o*-टॉलूडीन में ऑर्थो मेथिल समूह की उपस्थिति के कारण ऐसी समतलीयता में बाधा होती है जैसा कि चित्र 13.2 ख) में दिखाया गया है। इसलिए इस अणु में इलेक्ट्रॉन युग्म अस्थानीकृत नहीं होता है बल्कि प्रोटॉन के साथ आबंधन के लिए उपलब्ध रहता है जिसके कारण यह अणु *N, N*-डाइमेथिलऐनिलीन 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) हैं जिसमें स्थूल (bulky) समूहों की उपस्थिति से अभिकर्मक का अभिक्रि 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 जैसा कि

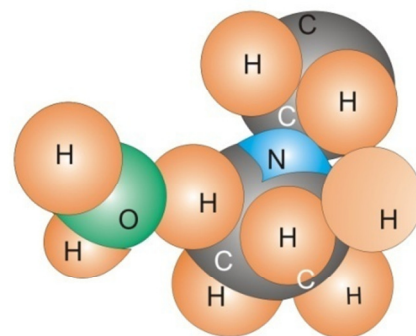
प्राथमिक, द्वितीयक और तृतीयक ऐमीनों के मॉडल बनाइए और इन अणुओं में त्रिविम विन्यासी बाधा की तुलना कीजिए।



चित्र 13.3 में दिखाया गया है, ट्राइमेथिलअमोनियम धनायन अर्थात् ट्राइमेथिलऐमीन के संयुग्मी अम्ल के लिए त्रिविम विन्यासी बाधा सबसे अधिक होती है।



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।

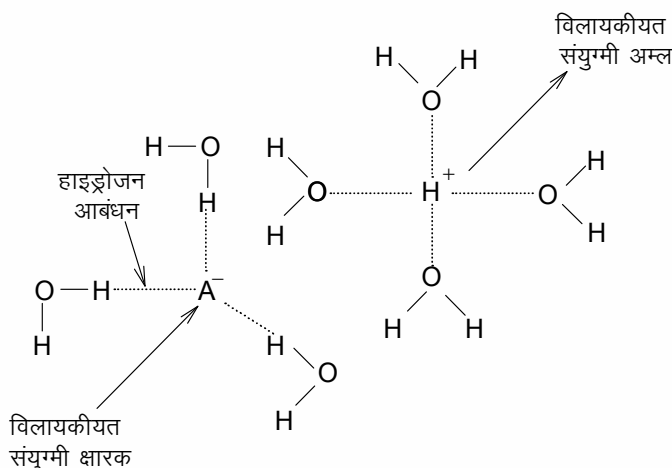
चित्र 13.3: मेथिलअमोनियम और ट्राइमेथिलअमोनियम आयनों के विलायकीयन की तुलना।

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 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?

13.4.6 विलायक

स्मरणीय है कि त्रिविम विन्यासी बाधा का आण्विक 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।

अम्ल-क्षारक अभिक्रियाओं में विलायक की उपस्थिति से आयनित स्पीशीज़ का विलायकीयन हो जाता है। जब हम ब्रन्सटेड 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 जैसा कि 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 13.7 से स्पष्ट होती है।

सारणी 13.7: 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।

13.5 चलावयवता

चलावयवता (tautomerism) शब्द उन समावयवों के द्रुत (rapid) और उत्क्रमणीय (reversible) अंतरारूपांतरण 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 13.8 में प्रोटॉन चलावयवों के कुछ उदाहरण दिए गए हैं।

सारणी 13.8: प्रोटॉन चलावयवों के कुछ उदाहरण

$\left. \begin{array}{c} \text{R} \\ \text{H} \\ -\text{O}- \\ -\text{N} \end{array} \right\} -\text{C}(=\text{O})-\text{CH}-$ कार्बोनिल*	$\rightleftharpoons$	$\begin{array}{c} :\ddot{\text{O}}\text{H} \\ \\ -\text{C}=\text{C}- \\ \end{array}$ ईनॉल	सभी कार्बोनिल युक्त अभिलक्षणीय समूहों वाले यौगिक कीटो-ईनॉल चलावयवता प्रदर्शित करते हैं।
$\begin{array}{c} :\ddot{\text{N}} \\ \\ -\text{C}-\text{CH}- \\ \end{array}$ इमीन	$\rightleftharpoons$	$\begin{array}{c} \text{N}^{\text{H}} \\ \\ -\text{C}=\text{C}- \\ \end{array}$ ईनऐमीन*	
$\begin{array}{c} :\text{O}: \\ \\ :\text{N}-\text{CH}- \\ \end{array}$ नाइट्रोसो	$\rightleftharpoons$	$\begin{array}{c} :\ddot{\text{O}}\text{H} \\ \\ :\text{N}=\text{C}- \\ \end{array}$ ऑक्सिम*	
$\begin{array}{c} :\text{O}: \\ \\ :\ddot{\text{O}}-\text{N}^+-\text{CH}- \\ \end{array}$ नाइट्रो*	$\rightleftharpoons$	$\begin{array}{c} \text{H}\ddot{\text{O}} \\ \\ \text{N}^+=\text{C}- \\ \\ :\ddot{\text{O}}- \end{array}$ ऐसिनाइट्रो	
$\begin{array}{c} :\text{N}\equiv\text{C}-\text{CH}- \\ \end{array}$ नाइट्राइल*	$\rightleftharpoons$	$\text{HN}=\text{C}=\text{C}- \\ \end{array}$	

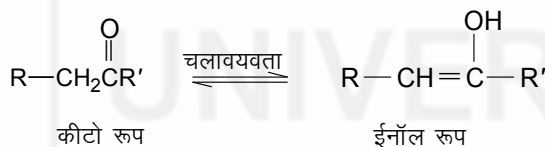
*अधिक स्थायी चलावयव

ईनॉल (*enol*) की उत्पत्ति इन (*ene*) + ऑल (*ol*) से हुई है।

कीटो-ईनॉल चलावयवों में कीटो रूप अधिक स्थायी होता है। इसलिए, साम्यावस्था में उसकी मात्रा अधिक होती है।

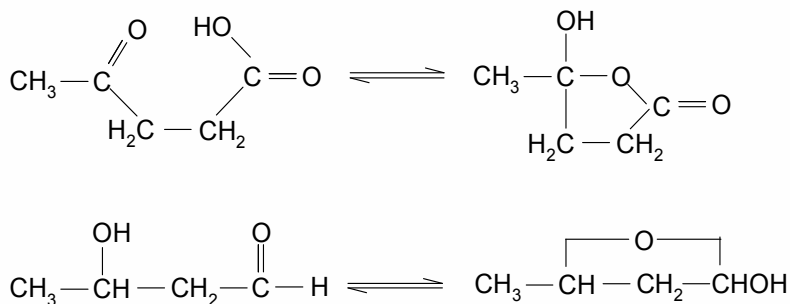
ईनॉलीकरण (*enolisation*) की क्रियाविधि में प्रोटॉन का कार्बन से ऑक्सीजन को अंतराअणुक स्थानांतरण सीधा नहीं होता है और इसमें विलायक की मध्यस्थता वाले कई चरण होते हैं।

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 :

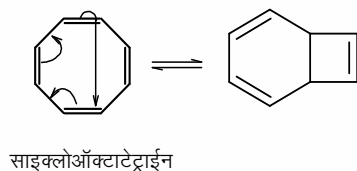


कार्बनिक रसायन के अन्य पाठ्यक्रम में, बाद में, आप पढ़ेंगे कि कीटो-ईनॉल चलावयवता अत्यंत महत्वपूर्ण होती है।

कुल 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 अंतरापरमाणिक 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।



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 :

- i) 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।
- ii) चलावयवता का वास्तव अस्तित्व होता है जबकि अनुनादी संरचनाएँ काल्पनिक होती हैं।
- iii) चलावयवता में दो या अधिक चलावयवों के बीच साम्य रहता है। दूसरी ओर, अनुनाद में यह निहित है कि अणु की वास्तविक संरचना विभिन्न अनुनाद अंशदाताओं का भारित औसत होती है न कि उनका मिश्रण।

13.6 सारांश

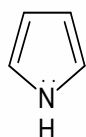
इस इकाई में आपने पढ़ा कि

- कार्बनिक यौगिकों 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 अनुसार अम्ल प्रोटॉन दाता और क्षारक प्रोटॉन ग्राही होता है।
- 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

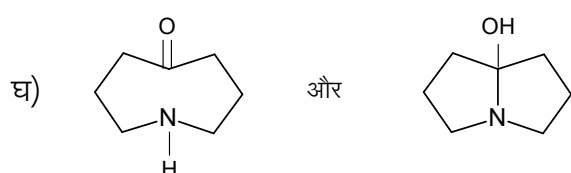
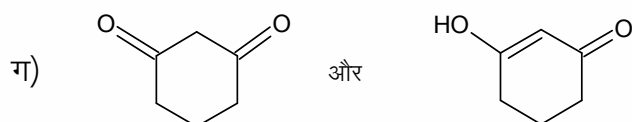
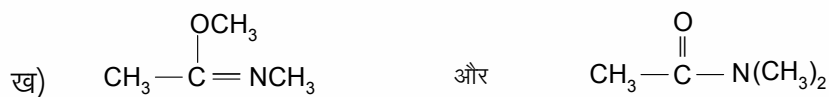
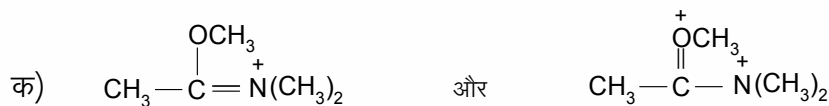
- संरचनात्मक परिवर्तनों से अणु के अम्लीय और क्षारकीय व्यवहार में महत्वपूर्ण अंतर आता है, जिसकी प्रेरणिक प्रभाव, अनुनादी प्रभाव, त्रिविम विन्यासी प्रभाव, अति संयुग्मन और हाइड्रोजन आबंधन के आधार पर व्याख्या की जा सकती है।
- प्रेरणिक प्रभाव, सिग्मा आबंधों के द्वारा काम करते हैं और प्रतिस्थापी तथा अभिक्रिया 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 कार्बोधनायन, द्वितीयक कार्बोधनायन से अधिक स्थायी होता है तथा द्वितीयक कार्बोधनायन प्राथमिक कार्बोधनायन 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।
- चलावयवता ऐसे समावयवों के द्रुत और उत्क्रमणीय अंतरारूपांतरण को निर्दिष्ट करता है जो परस्पर इलेक्ट्रॉनों और साथ-साथ एक या अधिक परमाणुओं की वास्तविक गति द्वारा संबंधित रहते हैं।
- ऊपर बताए गए संरचनात्मक परिवर्तनों के अलावा अम्ल-क्षारक साम्य में विलायक भी महत्वपूर्ण भूमिका निभाता है।

13.7 अंत में कुछ प्रश्न

- 1) एथानॉल की तुलना में 2,2,2-ट्राइफ्लुओरोएथानॉल के अम्लीय स्वभाव की व्याख्या कीजिए।
- 2) ब्यूटेनडाइऑइक अम्ल के pK_{a1} (4.16) और pK_{a2} (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।



13.8 उत्तर

बोध प्रश्न

- क) $\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})-\text{OH} + ^-\text{OH} \longrightarrow \text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})-\text{O}^- + \text{H}_2\text{O}$
अम्ल क्षारक संयुग्मी क्षारक संयुग्मी अम्ल

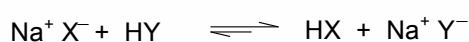
ख) $\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})-\text{OH} + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}_2^+ + \text{HSO}_4^-$
क्षारक अम्ल संयुग्मी अम्ल संयुग्मी क्षारक

ग) $(\text{CH}_3)_3\text{NH}^+ + \text{CH}_3\text{O}^- \longrightarrow (\text{CH}_3)_3\text{N} + \text{CH}_3\text{OH}$
अम्ल क्षारक संयुग्मी क्षारक संयुग्मी अम्ल

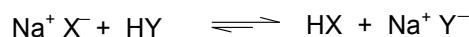
घ) $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2 + \text{H}_3\text{O}^+ \longrightarrow (\text{CH}_3)_3\text{C}^+ + \text{H}_2\text{O}$
क्षारक अम्ल संयुग्मी अम्ल संयुग्मी क्षारक

2. क) HY अम्ल का pK_a मान कम है और HY अम्ल का pK_a मान अधिक है। इसलिए HX की अपेक्षा HY प्रबल अम्ल है।

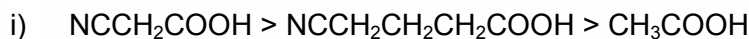
- ख) HY अधिक प्रबल अम्ल है, इसलिए X^- की अपेक्षा Y^- दुर्बल क्षारक होगा।
अतः $\text{Na}^+ X^-$ और HY के बीच होने वाली निम्नलिखित अम्ल-क्षारक अभिक्रिया में,



प्रबल क्षारक X^- अम्ल HY से प्रोटॉन ले लेगा और साम्यावस्था दायीं ओर को रहेगी जिससे HX और Na^+Y^- प्राप्त होंगे।

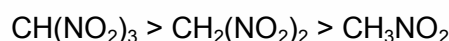


3. क) अम्लताओं का घटता क्रम इस प्रकार है :

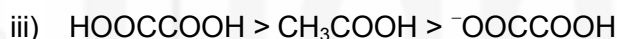


$-CN$ समूह का $-I$ प्रभाव होता है जो एथेनोइक अम्ल की तुलना में $NCCH_2COOH$ और $NCCH_2CH_2CH_2COOH$ की अम्लता को बढ़ा देता है। किन्तु $-CN$ समूह का $-I$ प्रभाव दूरी के साथ घट जाता है, इसलिए $NCCH_2COOH$ की तुलना में $NCCH_2CH_2CH_2COOH$ कम अम्लीय होता है।

ii) यौगिकों का अम्लता क्रम इस प्रकार है :

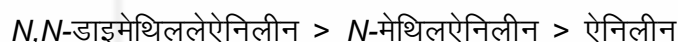


$-NO_2$ समूह प्रबल इलेक्ट्रॉन अपनयक है। इसलिए, नाइट्रो समूहों की संख्या में वृद्धि के साथ अम्लता बढ़ती जाती है।



$COOH$ समूह $-I$ प्रकार का होता है इसलिए वह CH_3COOH की अपेक्षा $HOOC(1)COOH$ की अम्लता को बढ़ा देता है। किन्तु $^-OOC(3)COOH$ से प्रोटॉन का पृथक्करण कठिन है क्योंकि वह ऋण आवेशित स्पीशीज़ है। इसलिए वह CH_3COOH से कम अम्लीय है।

ख) i) क्षारकताएँ निम्नलिखित क्रम में घटती हैं :

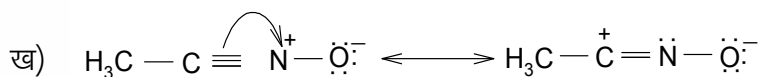
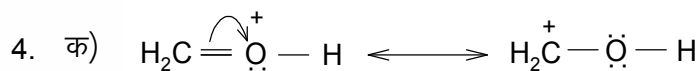


मेथिल समूह इलेक्ट्रॉन दाता होता है और उसका $+I$ प्रभाव होता है। अतः उसकी उपस्थिति से ऐनिलीन की अपेक्षा मेथिलऐनिलीन की क्षारकता अधिक होती है। N,N -डाइमेथिलऐनिलीन में मेथिल समूहों की संख्या में वृद्धि से क्षारकता और भी बढ़ जाती है।

ii) क्षारकताओं का घटता क्रम इस प्रकार है :

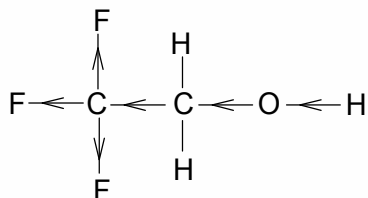


मेथिल समूह का $+I$ प्रभाव होता है। अतः उसकी उपस्थिति से NH_3 की अपेक्षा CH_3NH_2 की क्षारकता अधिक होती है। किन्तु NH_3 में $-OH$ समूह के प्रतिस्थापन से अमोनिया की तुलना में NH_2OH की क्षारकता कम हो जाती है क्योंकि ^-OH समूह का $-I$ प्रभाव होता है।

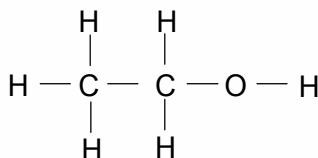


अंत में कुछ प्रश्न

1.



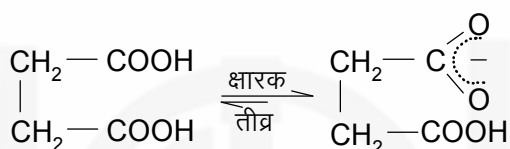
2,2,2-ट्राइफ्लुओरोएथानॉल



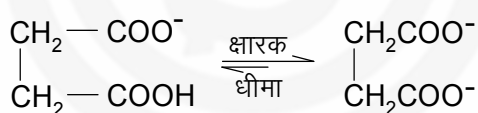
एथानॉल

तीन प्रबल इलेक्ट्रॉन अपनयक फ्लुओरीन परमाणुओं ($-\text{F}$ समूह) की उपस्थिति से एथानॉल की तुलना में 2,2,2-ट्राइफ्लुओरोएथनॉल की अम्लता बढ़ जाती है।

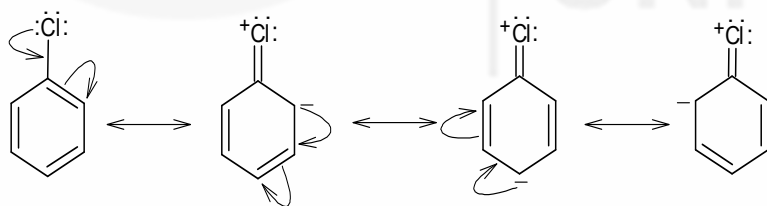
2. पहला आयनन तीव्र गति से होता है क्योंकि प्राप्त ऋणायन अनुनाद द्वारा स्थायीकृत होता है।



प्रथम चरण में बना ऋणायन आगे की आयनन क्रिया को मंद कर देता है क्योंकि किसी ऋण आवेशित स्पीशीज़ से प्रोटॉन को निकालना कठिन है।

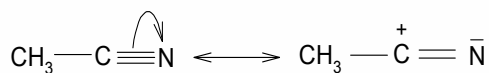


3. i)



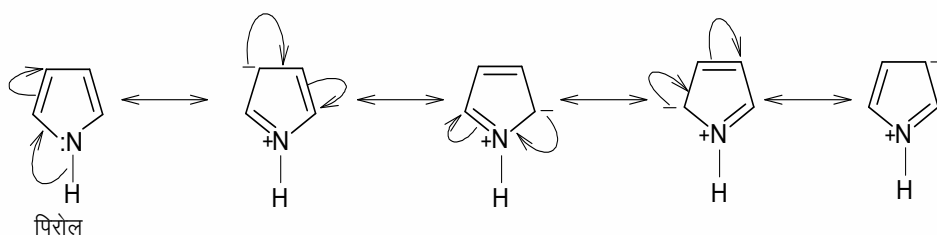
क्लोरोबेन्जीन

ii)

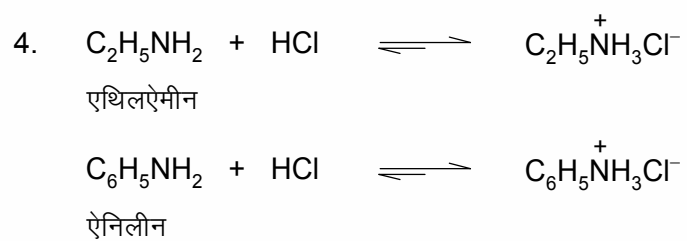


ऐसीटोनाइट्राइल

iii)



पिरोल



5. केवल क) अनुनादी संरचनाएँ प्रदर्शित करता है; ख), ग) और घ) चलावयव हैं।



अभिक्रियाएं तथा अभिक्रियाशील मध्यवर्ती

इकाई की रूपरेखा

14.1 प्रस्तावना	विलोपन अभिक्रियाएं
उद्देश्य	पुनर्विन्यास अभिक्रियाएं
14.2 आबंधों का विदलन	बहुलकन अभिक्रियाएं
आबंध विषमांशन	14.5 अभिक्रियाशील मध्यवर्ती
आबंध समांशन	कार्बधनायन
14.3 अभिकर्मकों के प्रकार	कार्बत्र्णायन
नाभिकस्नेही	मुक्त मूलक
इलेक्ट्रॉनस्नेही	14.6 सारांश
14.4 अभिक्रियाओं के प्रकार	14.7 अंत में कुछ प्रश्न
प्रतिस्थापन अभिक्रियाएं	14.8 उत्तर
संकलन अभिक्रियाएं	

14.1 प्रस्तावना

कार्बनिक अभिक्रियाएं अभिकारकों के उत्पादों में परिवर्तित होने की पदशः प्रगति के विस्तृत वर्णन से संबंधित होती हैं। कार्बनिक उत्पादों के अनुप्रयोग चिकित्सा, उद्योग, वस्त्रों, घरेलू साधनों, रक्षा, अंतरिक्ष शोध, इत्यादि आधुनिक जीवन के लगभग प्रत्येक भाग में हैं। अभिक्रियाओं की विस्तृत व्याख्या आवश्यकतानुसार प्रक्रियाओं के उपयोग तथा रूपांतरण में सहायक होती है। ऐसी अभिक्रियाओं की नियति की प्रागुक्ति के सामान्य दिशानिर्देशों को बनाने हेतु कुछ मूलभूत संकल्पनाओं को सीखना अत्यंत आवश्यक है। इस पाठ्यक्रम की इकाई 10 में विस्तार से बताए गए कार्बनिक अभिक्रियाओं को कुछ मूलभूत संकल्पनाओं जैसे प्रेरणिक प्रभाव, अनुनाद तथा अतिसंयुग्मन का आप पुनःस्मरण करना चाहेंगे।

इस इकाई में ऐसी संकल्पनाओं को लिया गया है जो कार्बनिक अभिक्रियाओं के लिए विशिष्ट तथा सामान्यतः कई कार्बनिक अभिक्रियाओं पर लागू होती हैं। हम कार्बनिक अणुओं के आबंध विदलन अर्थात्, समांशन तथा विषमांशन से आरंभ करेंगे तत्पश्चात्

सामान्य अभिक्रिया के प्रकारों को लेंगे। नाभिकस्नेही तथा इलेक्ट्रॉनस्नेही विषमांशन क्रियाविधि द्वारा होने वाली कई कार्बनिक अभिक्रियाओं में प्रयुक्त अभिकर्मक के दो प्रकार हैं। इनकी विस्तृत चर्चा की गई है। अंत में सबसे सामान्य अभिक्रिया मध्यवर्तियों का अच्छा ब्यौरा दिया गया है। आगे आने वाले पाठ्यक्रमों में चर्चित क्रियात्मक समूह पर आधारित कई कार्बनिक अभिक्रियाओं को समझने में इन मूलभूत संकल्पनाओं से सहायता मिलेगी।

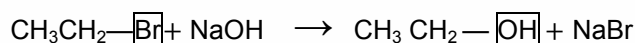
उद्देश्य

इस इकाई के अध्ययन के बाद आप :

- ❖ कार्बनिक अणुओं में आबंध विदलन के विषमांशन तथा समांशन तरीकों की व्याख्या कर सकेंगे;
- ❖ नाभिकस्नेही तथा इलेक्ट्रॉनस्नेही पदों को उदाहरण सहित परिभाषित कर सकेंगे;
- ❖ नाभिकस्नेही व क्षारक तथा नाभिकस्नेहिता व क्षारकता में अंतर कर सकेंगे;
- ❖ किसी अभिक्रिया को प्रतिस्थापन, संकलन, विलोपन अथवा बहुलकन के रूप में परिभाषित तथा वर्गीकृत कर सकेंगे; तथा
- ❖ अभिक्रियाशील मध्यवर्तियों के रूप में कार्बधनायन, कार्बऋणायन तथा मुक्त मूलकों के बनने, संरचना स्थापित करने तथा अभिक्रियाशीलता का वर्णन कर सकेंगे।

14.2 आबंधों का विदलन

सामान्यतः दो विशेषताएँ कार्बनिक यौगिकों की अभिक्रियाओं को अभिलक्षणित करती हैं। इनमें से एक है कि अधिकतर कार्बनिक अभिक्रियाएँ अकार्बनिक अभिक्रियाओं की तुलना में धीमी होती हैं। उदाहरण के लिए, जबकि हाइड्रोक्लोरिक अम्ल व सोडियम हाइड्रॉक्साइड के बीच की अभिक्रिया तात्क्षणिक होती है ऐसीटिक अम्ल का एथिल ऐल्कोहॉल द्वारा एस्टरीकरण कई घंटों में होता है और वह तब जब अभिक्रिया मिश्रण को गर्म किया जाता है तथा उसमें सल्फ्यूरिक अम्ल जैसा उत्प्रेरक डाला जाता है। इन सब के बाद भी अभिक्रिया यदा-कदा ही पूर्ण हो पाती है। कार्बनिक अभिक्रियाओं की दूसरी विशेषता यह है कि सामान्यतः अभिक्रिया के समय अभिकारक का एक बड़ा भाग अपरिवर्तित रहता है। आपको याद होगा ऐसा इसलिए होता है कि अधिकतर अभिक्रियाएँ वास्तव में अभिलक्षकीय समूह के स्थान पर होती हैं जिससे अणु का शेष भाग अपरिवर्तित रहता है। इस प्रकार आप पुनःस्मरण करेंगे कि अधिकांश कार्बनिक अभिक्रियाएँ क्रियात्मक समूहों के स्थान पर होती हैं जिससे बचा हुआ अणु ज्यों के त्यों बना रहता है। उदाहरण के लिए, ब्रोमोएथेन तथा जलीय सोडियम हाइड्रॉक्साइड के बीच अभिक्रिया में अणु का हाइड्रोजन भाग अर्थात् CH_3CH_2 अस्पष्ट रहता है,

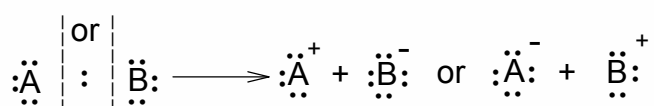


तथा ब्रोमो अभिलक्षकीय समूह हाइड्रॉक्सी से प्रतिस्थापित हो जाता है।

यह दोनों विशेषताएँ; अभिक्रिया का धीमापन व अणु के एक बड़े हिस्से का अस्पष्ट रहना, कार्बनिक यौगिकों में उपस्थित आबंधन के कारण है। हम जानते हैं कि कार्बनिक यौगिकों में परमाणुओं के बीच सहसंयोजक आबंध होते हैं। जब अभिक्रियाएँ होती हैं तब इनमें से एक या कई आबंध टूटते हैं तथा कुछ परमाणु जो पहले जुड़े हुए होते हैं वह दूसरे परमाणुओं या समूहों द्वारा प्रतिस्थापित हो जाते हैं अथवा विलुप्त हो जाते हैं। अभिक्रिया में लागू क्रियाविधि आबंध के टूटने के तरीके द्वारा निर्धारित होती है। सहसंयोजी आबंध का विदलन (cleavage) निम्न चर्चित उपभागों में से किसी एक प्रकार से हो सकता है।

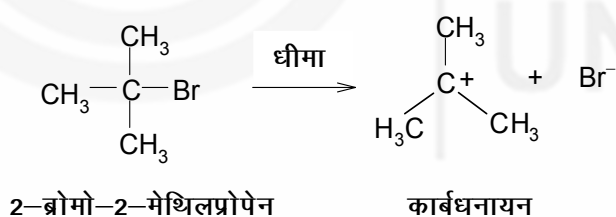
14.2.1 आबंध विषमांशन

जब कोई आबंध असममित तरीके से इस प्रकार टूटता है कि आबंध के दोनों इलेक्ट्रॉन किसी एक हिस्से के साथ रह जाएँ तब उसे आबंध विषमांशन (bond heterolysis) कहते हैं। विषमांशन दो शब्दों का बना होता है : Hetero (विषम) जिसका अर्थ है भिन्न तथा Lysis (अंशन) जिसका अर्थ है विदलन अथवा टूटना।

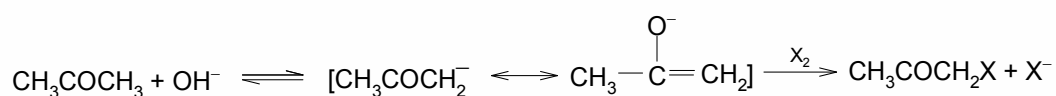


आबंध विषमांशन

आबंध विषमांशन के परिणामस्वरूप प्राप्त स्पीशीज़ आवेशित होती हैं। विदलन के स्थान पर निर्भर करते हुए प्राप्त होने वाली स्पीशीज़ में कोई भी धनावेशित व ऋणावेशित हो सकती है जैसा ऊपर दिखाया गया है। यदि आबंध विषमांशन से प्राप्त स्पीशीज़ में कार्बन के परमाणु पर धन आवेश हो तब उसे कार्बधनायन अथवा कार्बोनियम आयन कहते हैं। उदाहरण के लिए, 2-ब्रोमो-2-मेथिलप्रोपेन के 2-मेथिल-2-प्रोपनॉल में जल-अपघटन की कार्बधनायन प्राप्त होता है। यह पद निम्न दिया है।



दूसरी ओर क्षारक की उपस्थिति में प्रोपेनोन की हैलोजनों से अभिक्रिया भिन्न क्रियाविधि द्वारा होती है जैसा निम्न दर्शाया गया है।



हम देखते हैं कि यहां पर हमें एक ऐसी स्पीशीज़ मिलती है जिसमें कार्बन ऋणावेशित है। ऐसी स्पीशीज़ को कार्बऋणायन कहा जाता है।

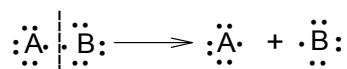
आबंध विषमांशन में आबंध के इलेक्ट्रॉनों को लेकर जाने वाले हिस्से का निर्धारण विचाराधीन आबंध के घटकों की विद्युत ऋणात्मकता द्वारा होता है। अधिक विद्युत ऋणात्मकता वाला परमाणु इलेक्ट्रॉनों को अपने साथ ले जाता है तथा ऋणायन देता

है। चूँकि कार्बन की विद्युत ऋणात्मकता अत्यंत कम होती है, विषमांश विदलन होने पर अधिकतर यह आबंध में अपना हिस्सा छोड़ कर धनावेशित घटक का हिस्सा बन जाता है। इसलिए जबकि कार्बधनायन सामान्यतः मध्यवर्ती (intermediate) हैं, कार्बऋणायन दुर्लभ होते हैं। आप इनके बारे में भाग 14.5 जिसमें मध्यवर्तियों के विषय में बताया गया है तथा उन इकाइयों में पढ़ेंगे जब हम नाभिकस्नेही व इलेक्ट्रॉनस्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रियाओं की विस्तार से चर्चा करेंगे। चूँकि इन अभिक्रियाओं में आवेशित स्पीशीज़ हिस्सा लेती हैं ये **आयनिक या ध्रुवीय क्रियाविधि (polar mechanism)** दर्शाती हैं।

दूसरे प्रकार का आबंध विदलन अध्रुवीय प्रकृति वाले अभिकरणों में होता है। अगले उपभाग में इसकी व्याख्या की गई है।

14.2.2 आबंध समांशन

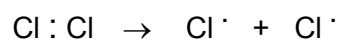
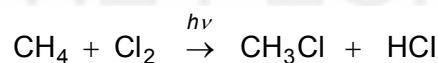
यदि कोई आबंध सममित तरीके से इस प्रकार विदलित होता है कि अणु के दोनों हिस्सों को एक-एक इलेक्ट्रॉन मिलता है तब इसे आबंध समांशन (bond homolysis) कहा जाता है।



आबंध समांशन

समांशन शब्द दो शब्दों से मिलकर बना है : Homo (सम) तथा Lysis (अंशन); homo का अर्थ है समान तथा lysis का अर्थ है विदलन अथवा टूटना।

उदाहरण के लिए मेथेन के प्रकाश क्लोरीनीकरण, जो एक बहुपदीय अभिक्रिया है, के पहले चरण में Cl_2 के अणु का समांशन होता है। अभिक्रिया व उसके प्रथम चरण को निम्न दर्शाया गया है।



इस तरह से प्राप्त प्रत्येक स्पीशीज़ में एक अयुग्मित इलेक्ट्रॉन होता है तथा इन्हें **मुक्त मूलक (free radical)** कहा जाता है। क्लोरीन के मुक्त मूलक में, जो क्लोरीन परमाणु के समान हैं, सात संयोजकता इलेक्ट्रॉन होते हैं। इसका तात्पर्य यह है कि क्लोरीन मुक्त मूलक एक उदासीन स्पीशीज़ है। वास्तव में यह प्रत्येक मुक्त मूलक के लिए सत्य है। समांश विदलन अथवा विखंडन अध्रुवीय अणुओं में देखा जाता है और यह विषमांश विदलन के विपरीत है जिसमें ध्रुवण एक आवश्यक स्थिति होती है। इसके अतिरिक्त अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों की उपस्थिति के कारण मुक्त मूलक अत्यंत अभिक्रियाशील होते हैं। जिन अभिक्रियाओं में मुक्त मूलक उत्पन्न होते हैं उनमें **मुक्त मूलक क्रियाविधि (free radical mechanism)** लागू होती है। आप अभिक्रियाशील मध्यवर्तियों के रूप में मुक्त मूलकों के विषय में भाग 14.5 में और अधिक पढ़ेंगे। अगले भाग में आप सामान्य प्रकार के अभिकर्मकों के विषय में पढ़ेंगे।

अब आबंध विदलन की समझ का आकलन करने के लिए निम्न बोध प्रश्न का उत्तर दीजिए।

बोध प्रश्न 1

निम्नलिखित में सही विकल्प का चयन कीजिए। किसी अणु में विषमाशन की एक स्थिति है कि

- क) सम्मिलित आबंध की प्रकृति ध्रुवीय होनी चाहिए।
- ख) सम्मिलित आबंध अध्रुवीय होना चाहिए।
- ग) सम्मिलित समूहों में से एक में कम से कम एक हैलोजन परमाणु अवश्य होना चाहिए।
- घ) आबंध के टूटने में एक C-C आबंध सम्मिलित होना चाहिए।

बोध प्रश्न 2

समांश अभिक्रियाओं के लिए निम्नलिखित कथनों में से कौन-सा सही नहीं है?

- क) अभिक्रिया प्रकाश की उपस्थिति में करनी चाहिए।
- ख) अभिक्रिया करने वाली स्पीशीज़ की प्रकृति ध्रुवीय होनी आवश्यक नहीं है।
- ग) बनने वाली प्रत्येक स्पीशीज़ को एक अयुग्मित इलेक्ट्रॉन प्राप्त होता है।
- घ) समांशन के पश्चात प्राप्त मुक्त मूलकों की प्रकृति ध्रुवीय होती है।

14.3 अभिकर्मकों के प्रकार

पिछले भाग में हमने अपना ध्यान केवल एकल अणु पर ही केन्द्रित किया तथा आबंध विदलन की प्रक्रिया को समझने का प्रयास किया। आपने देखा होगा कि कार्बनिक अभिक्रियाओं में अधिकतर दो अभिकारक होते हैं, उनमें से एक कार्बनिक यौगिक होता है तथा **क्रियाधार (substrate)** कहलाता है। दूसरा अभिकारक **अभिकर्मक (reagent)** कहलाता है। आप ध्यान कर सकते हैं कि ब्रोमोएथेन की सोडियम हाइड्रॉक्साइड के साथ अभिक्रिया में ब्रोमोएथेन क्रियाधार व सोडियम डाइड्रॉक्साइड अभिकर्मक है। चूँकि अभिकर्मक कार्बनिक अणुओं में परिवर्तन लाते हैं, इनके प्रकारों व प्रकृति के बारे में और जानकारी प्राप्त करना महत्वपूर्ण है।

इलेक्ट्रॉनिक संरचना के आधार पर अभिकर्मकों को मुख्यतः दो प्रकारों में वर्गीकृत किया जा सकता है जिसकी चर्चा निम्न उपभागों में की गई है।

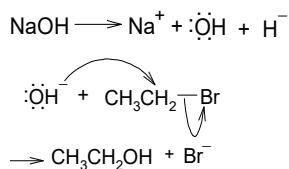
14.3.1 नाभिकस्नेही

यह इलेक्ट्रॉन-समृद्ध अभिकर्मक होते हैं जिनमें अनाबंधित इलेक्ट्रॉनों का कम से कम एक युग्म होता है। यह क्रियाधार में इलेक्ट्रॉन न्यून (electron deficient) केन्द्र की ओर आकर्षित होते हैं। इस प्रकार नाभिकस्नेही (nucleophile) “**नाभिक को चाहने वाले**” होते हैं तथा इलेक्ट्रॉन दाता के रूप में कार्य करते हैं। अधिकतर नाभिकस्नेही ऋणावेशित अथवा ऋणात्मक ध्रुवित (polarised) स्पीशीज़ होते हैं। परन्तु इनमें से कुछ उदासीन अणु भी होते हैं जिनमें कम से कम एक एकाकी युग्म (lone pair) होता है।

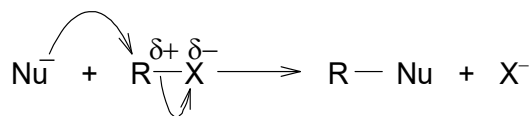
इलेक्ट्रॉनों की गति हमेशा नाभिकस्नेही से इलेक्ट्रॉनस्नेही की तरफ दर्शाई जाती है :

नाभिकस्नेही → इलेक्ट्रॉनस्नेही

आपको याद होगा कि प्रथा के अनुसार एक इलेक्ट्रॉन युग्म के संचार को वक्रित तीरों द्वारा प्रदर्शित किया जाता है। उदाहरण के लिए ब्रोमोएथेन तथा सोडियम हाइड्रॉक्साइड के बीच अभिक्रिया को निम्न तरीके से निरूपित किया जा सकता है।



में इन्हें 'Nuc' अथवा 'Nu' के जैसे निरूपित किया जाता है। नाभिकस्नेही द्वारा की गई अभिक्रिया को **नाभिकस्नेही अभिक्रिया** कहते हैं। एक नाभिकस्नेही अभिक्रिया निम्न तरीके से दर्शाई जाती है :



सारणी 14.1 में नाभिकस्नेहियों व उनके संगत नाभिकस्नेही परमाणुओं की एक सूची दी गई है। ऋणावेशित नाभिकस्नेही अपने संयुग्मी अम्ल से अधिक प्रबल होता है। उदाहरण के लिए OH^- , H_2O से तथा NH_2^- , NH_3 से अधिक प्रबल नाभिकस्नेही है।

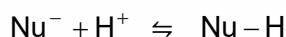
सारणी 14.1: सामान्य नाभिकस्नेहियों की सूची

नाभिकस्नेही परमाणु	नाभिकस्नेही
हैलोजन, $\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$	X^-
ऑक्सीजन	OH^- , RO^- , RCOO^- , H_2O^- , ROH^- , RCOOH
सल्फर	HS^- , RS^- , H_2S , RSH , R_2S
नाइट्रोजन	NH_3 , RNH_2 , R_2NH , R_3N , N_3 , H_2N^-
कार्बन	CN^- , $\text{RC} \equiv \text{C}^-$, RLi , RMgX

नाभिकस्नेही में अनाबंधित इलेक्ट्रॉन युग्म कार्बन, नाइट्रोजन, ऑक्सीजन, सल्फर (C, N, O, S) अथवा किसी हैलोजन परमाणु द्वारा उपलब्ध कराया जाता है। नाभिकस्नेही की प्रबलता कई कारकों पर निर्भर करती है, जैसे, इलेक्ट्रॉन दाता परमाणु की प्रकृति, आर्वात सारणी में इसका स्थान, इसकी ध्रुवणता, आकार तथा विलायक की प्रकृति, इत्यादि। नाभिकस्नेहियों की तुलनात्मक प्रबलता को उनकी **नाभिकस्नेहिता** (nucleophilicity) द्वारा मापा जाता है। नाभिकस्नेही, चूंकि इलेक्ट्रॉन दाता होते हैं, लुइस की परिभाषा के अनुसार यह क्षारक भी होते हैं। विभिन्न नाभिकस्नेहियों की अलग-अलग क्षारकीय प्रबलता अर्थात्, क्षारकता (basicity) होगी। ऐसा सोचना तार्किक है कि एक प्रबल क्षारक नाभिकस्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रियाओं के लिए एक अच्छा अभिकर्मक होगा। ऐसा सामान्यतया सत्य होता है परन्तु इनमें कुछ विसामान्यताएँ भी पाई जाती हैं। उदाहरण के लिए, आयोडाइड आयन (I^-) एक अच्छा नाभिकस्नेही है परन्तु एक अत्यंत दुर्बल क्षारक है। इसलिए दो मिलते-जुलते पारिभाषिक शब्दों **क्षारकता व नाभिकस्नेहिता** के बीच के अंतर को समझना उपयुक्त रहेगा।

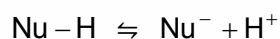
क्षारकता व नाभिकस्नेहिता

इकाई 13 से आप स्मरण करेंगे कि किसी अम्ल अथवा क्षारक की प्रबलता का निर्धारण परपेक्ष तरीके से संभव नहीं है। इसलिए इन प्रबलताओं को हमेशा सापेक्ष रूप में प्रदर्शित किया जाता है। किसी अभिकर्मक की क्षारकता उसके द्वारा किसी अम्ल-क्षारक अभिक्रिया में प्रोटॉन ग्रहण करने की क्षमता का माप है। यह निम्न अम्ल-क्षारक साम्य से संबंधित है :



जो एक साम्य स्थिरांक (equilibrium constant, K_b) द्वारा अभिलक्षणीत है। इसे एक

अम्ल के वियोजन साम्य (dissociation equilibrium) के रूप में लिखने की परंपरा है जिसका साम्य स्थिरांक K_a है जो pK_a द्वारा जाना जाता है।



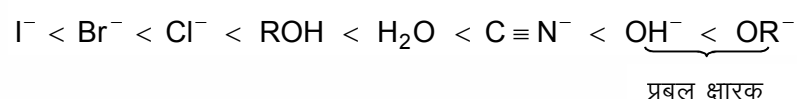
pK_a का परिमाण क्षारकता का पैमाना है। किन्हीं दो नाभिकस्नेहियों की क्षारकता की तुलना उनके संयुग्मी अम्ल के pK_a मानों के रूप में की जा सकती है। pK_a का उच्च मान दुर्बल संयुग्मी अम्ल व प्रबल क्षारक अर्थात् एक प्रबल नाभिकस्नेही दर्शाता है। सामान्य नाभिकस्नेहियों के संयुग्मी अम्लों के pK_a मानों की सूची सारणी 14.2 में दी गई है। इस पाठ्यक्रम की इकाई 13 में दिए अम्लों तथा उनके संयुग्मी क्षारकों की उनके pK_a मानों के साथ सूची का आप पुनःस्मरण करेंगे।

$$pK_a = -\log K_a$$

सारणी 14.2 : सामान्य नाभिकस्नेहियों व उनके संयुग्मी अम्लों के pK_a मानों की सूची

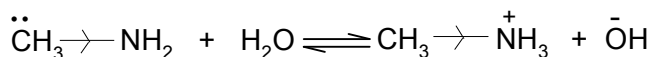
नाभिकस्नेही	संयुग्मी अम्ल	संयुग्मी अम्ल का pK_a मान
I^-	HI	-10
Br^-	HBr	-9
Cl^-	HCl	-7
CN^-	HCN	9.2
RS^-	RSH	10-11
R_3N	R_3NH^+	10-11
R_2NH	R_2NH_2^+	11
OH^-	H_2O	15.7
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	16
RCGCN^-	RCH_2CN	25
$\text{HC} \equiv \text{C}^-$	$\text{HC} \equiv \text{CH}$	25
NH_2^-	NH_3	38
$\text{CH}_2 = \text{CH}^-$	$\text{CH}_2 = \text{CH}_2$	44
CH_3^-	CH_4	48
$(\text{CH}_3)_2\text{CH}^-$	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2$	51

कुछ अभिकारकों की क्षारकता का बढ़ता हुआ क्रम इस प्रकार है :

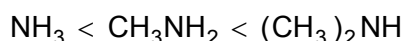


आइए यहां अणु की क्षारकता को प्रभावित करने वाली दो महत्वपूर्ण संरचनात्मक विशेषताओं का पुनरावलोकन करें। ये निम्न अनुच्छेदों में दी गई हैं।

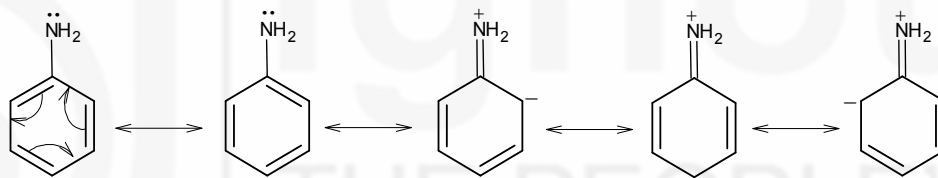
- i) **प्रेरणिक प्रभाव (Inductive effect)** : सामान्यतया वह प्रतिस्थापी जो +1 प्रभाव दर्शाते हैं अर्थात् जिनकी इलेक्ट्रॉन प्रदान करने की क्षमता होती है, क्षारकता बढ़ाते हैं। उदाहरणार्थ, ऐमीनों में नाइट्रोजन पर विद्यमान ऐल्किल समूह धनायन पर उपस्थित धन आवेश को परिक्षेपित (disperse) कर क्षारकता बढ़ाते हैं। यह धनायन मुक्त ऐमीनों की तुलना में अधिक स्थायी होती है :



इसलिए, इस श्रेणी में क्षारक प्रबलता का बढ़ता हुआ क्रम निम्न प्रकार से है :



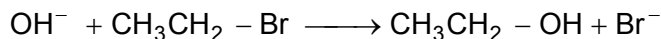
- ii) **अनुनाद (Resonance)** : अनुनाद क्षारक की प्रबलता को प्रभावित करता है। उदाहरणार्थ, साइक्लोहेक्सिलऐमीन, ऐनिलीन से कहीं अधिक प्रबल क्षारक है। इसका कारण यह है कि ऐनिलीन में रिंग पर एकाकी युग्म के अस्थायीकरण के कारण इस एकाकी युग्म की उपलब्धता कम हो जाती है जैसा नीचे दी गई अनुनादी संरचनाओं में दर्शाया गया है।



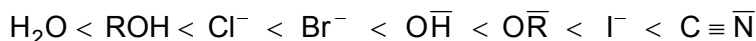
ऐनिलिन की अनुनादी संरचनाएँ

यह जानना महत्वपूर्ण है कि जबकि क्षारकता एक उष्मागतिक (thermodynamic) गुण है जिसे साम्य स्थिरांक द्वारा मापा जाता है नाभिकस्नेहिता एक गतिक (kinetic) परिघटना है।

क्षारकता के विपरीत नाभिकस्नेहिता किसी अभिकर्मक की कार्बन परमाणु पर प्रतिस्थापन अभिक्रिया कराने की क्षमता का माप है। अभिकर्मकों की एक श्रेणी की तुलनात्मक नाभिकस्नेहिता का निर्धारण किसी प्रतिस्थापन अभिक्रिया में उनकी अभिक्रियाओं के सापेक्ष दरों की तुलना द्वारा किया जाता है। जैसे, ब्रोमोएथेन के साथ प्रतिस्थापन अभिक्रिया में,



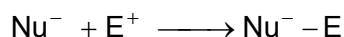
कुछ अभिकर्मकों की नाभिकस्नेहिता का बढ़ता हुआ क्रम इस प्रकार है,



नाभिकस्नेहिता के क्रम को ध्रुवणता, नाभिकस्नेहियों के विलायकीयन (solvation) तथा विलायक की प्रकृति, आदि के रूप में तर्कसंगत ठहराया जा सकता है। नाभिकस्नेहिता में त्रिविम (steric) पहलुओं का भी महत्व होता है। इन पहलुओं की चर्चा हम उन इकाइयों में करेंगे जहां नाभिकस्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रियाओं की विस्तृत चर्चा की जाएगी।

14.3.2 इलेक्ट्रॉनस्नेही

इलेक्ट्रॉन न्यून अभिकर्मक जिनकी इलेक्ट्रॉन ग्रहण करने की प्रवृत्ति होती है, तथा “इलेक्ट्रॉन चाहने वाले” होते हैं, उन्हें इलेक्ट्रॉनस्नेही (electrophiles) कहा जाता है। यह अभिकर्मक अभिक्रिया के समय इलेक्ट्रॉन समृद्ध केन्द्रों या नाभिकस्नेहियों से क्रिया करते हैं तथा आबंध बनाते हैं।



आप ऐरोमैटिक यौगिकों में होने वाली कई इलेक्ट्रॉनस्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रियाओं का अध्ययन करेंगे। उदाहरण के लिए नाभिकस्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रियाओं के अंतर्गत उपभाग 14.4.1 में बेन्जीन के नाइट्रोकरण से नाइट्रोबेन्जीन बनाना दिया गया है।

इलेक्ट्रॉनस्नेही चूँकि इलेक्ट्रॉन युग्म ग्रहण कर सकते हैं या किसी ऋणात्मक केन्द्र की ओर आकर्षित होते हैं, वे लूइस अम्ल के समान भी कार्य करते हैं। इलेक्ट्रॉनस्नेही दो प्रकार के होते हैं, धनावेशित व उदासीन। इलेक्ट्रॉनस्नेहियों की सूची सारणी 14.3 में दी गई है।

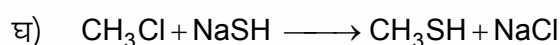
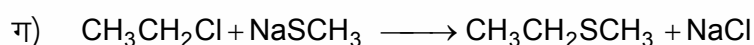
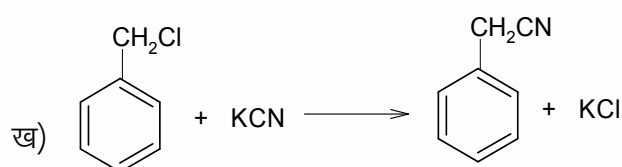
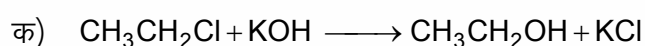
सारणी 14.3: कुछ इलेक्ट्रॉनस्नेहियों की सूची

धनावेशित	उदासीन
$\text{H}^+, \text{M}^+, \text{MX}^+$	$:\text{CCl}_2, \text{I}, \text{Cl}$
Br^+, Cl^+	RCOCl
$\text{NO}_2^+, \text{NO}^+, \text{NH}_4^+$	$\text{R}-\text{CO}-\text{O}-\text{COR}$
H_3O^+	CO_2, SO_3
$\text{ArN}_2^+, \text{R}_3\text{C}^+, \text{R}\overset{+}{\text{C}}=\text{O}$	$\text{BF}_3, \text{ZnCl}_2, \text{AlCl}_3, \text{FeCl}_3$

अगले उपभाग में चर्चित कार्बनिक अभिक्रियाओं के प्रकारों के अध्ययन के पश्चात आप उपरोक्त चर्चित अभिकर्मकों की भूमिका के महत्व को समझ पाएंगे। आप देखेंगे कि इन अभिकर्मकों के आधार पर कई अभिक्रियाओं के नाम दिए गए हैं। आगे बढ़ने से पहले निम्नलिखित बोध प्रश्न का उत्तर दीजिए।

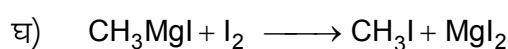
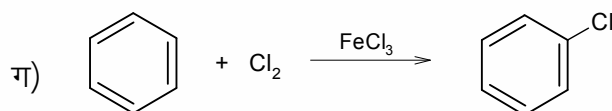
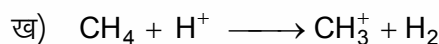
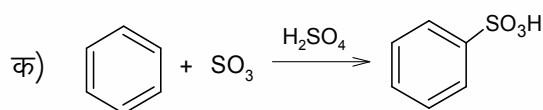
बोध प्रश्न 3

निम्नलिखित अभिक्रियाओं में नाभिकस्नेहियों को प्रदर्शित कीजिए।



बोध प्रश्न 4

निम्नलिखित अभिक्रियाओं में इलेक्ट्रॉनसनेहियों को प्रदर्शित कीजिए।



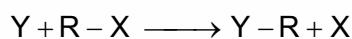
14.4 अभिक्रियाओं के प्रकार

आपने अपने स्कूल के रसायन पाठ्यक्रम में कार्बनिक यौगिकों के वर्गीकरण का अध्ययन किया होगा। आपने देखा होगा कि कार्बनिक यौगिकों को उनकी संरचना अनुसार तथा अभिलक्षणीय समूहों (functional groups) के आधार पर वर्गीकृत करने से उनकी प्रकृति को समझना सरल हो जाता है। इसी प्रकार, अभिक्रियाओं को भी विभिन्न प्रकारों में वर्गीकृत करने से उनको समझने में आसानी होती है तथा इससे प्रत्येक प्रकार की अभिक्रिया के लिए नियम बनाने में भी सहायता मिलती है। फिर भी ध्यान रहे कि किसी अभिक्रिया में मिलने वाले उत्पाद अभिक्रिया की परिस्थितियों पर निर्भर करते हैं। क्रियाधार, अभिकर्मक तथा अभिक्रिया परिस्थितियों पर निर्भर करते हुए कभी-कभी कई भिन्न व अनुपेक्षित उत्पाद भी प्राप्त हो जाते हैं।

आइए हम कार्बनिक अभिक्रियाओं के चार मुख्य प्रकारों का अध्ययन करें जिनमें वस्तुतः क्रियाधार के कार्बन परमाणु पर आबंध टूटने तथा बनने की प्रक्रिया होती है। इनमें से प्रत्येक की विस्तृत व्याख्या आगे आने वाली इकाइयों तथा अन्य पाठ्यक्रमों में किए जाएंगे।

14.4.1 प्रतिस्थापन अभिक्रियाएं

जब अभिकर्मक द्वारा उपलब्ध कराया गया परमाणु अथवा समूह क्रियाधार के अणु में परमाणु या समूह को प्रतिस्थापित करता है तब अभिक्रिया को **प्रतिस्थापन अभिक्रिया** (substitution reaction) कहा जाता है। यह कई प्रकार से हो सकती है। उदाहरण के लिए निम्न प्रतिस्थापन अभिक्रिया लीजिए,

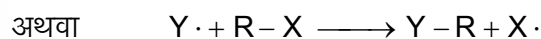
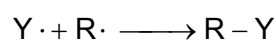
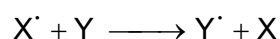
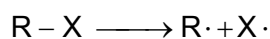


जहां R-X तथा Y-R दोनों, सहसंयोजित अणु हैं।

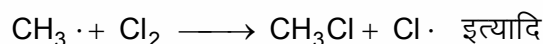
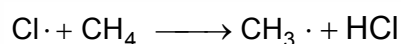
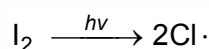
प्रतिस्थापन अभिक्रिया में एक प्रकार की आक्रमण करने वाली स्पीशीज़ (नाभिकसनेही, इलेक्ट्रॉनसनेही अथवा मूलक) अपने समान स्पीशीज़ को ही प्रतिस्थापित करती है।

i) इस अभिक्रिया में नीचे दिया गया समांश विखंडन (fission) हो सकता है। इसे

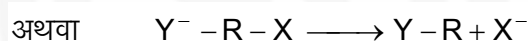
निम्न दर्शाया गया है।



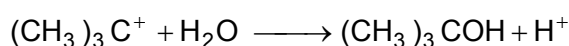
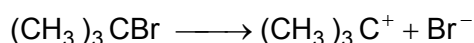
जहाँ पहले मुक्त मूलक उत्पन्न होते हैं जो बाद में मिलकर प्रतिस्थापन उत्पाद देते हैं। इसे **मुक्त मूलक प्रतिस्थापन** (free radical substitution) कहा जाता है जो कई चरणों में होता है। मेथेन का प्रकाश रासायनिक क्लोरीनीकरण इसका एक उदाहरण है।



ii) प्रतिस्थापन अभिक्रिया होने का एक और तरीका निम्न है :



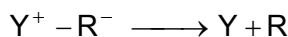
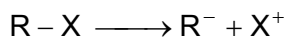
ऐसा तब होता है जब अभिक्रिया में विषमांश होता है। अभिकर्मक Y, एक नाभिकस्नेही (नाभिक चाहने वाला) है तथा यह इलेक्ट्रॉन न्यून तथा इलेक्ट्रॉनस्नेही (इलेक्ट्रॉन चाहने वाले) केन्द्र की ओर जाने की प्रवृत्ति रखता है। यहां पर इलेक्ट्रॉन न्यून केन्द्र कार्बधनायन है। चूँकि आक्रमण करने वाला अभिकर्मक एक नाभिकस्नेही है, इस तरह के प्रतिस्थापन को **नाभिकस्नेही प्रतिस्थापन** (nucleophilic substitution) कहते हैं। ऐल्किल हैलाइडों की नाभिकस्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रियाओं से आप परिचित हैं, उदाहरणार्थ, 2-ब्रोमो-2-मेथिलप्रोपेन का जलअपघटन निम्न दिया गया है।



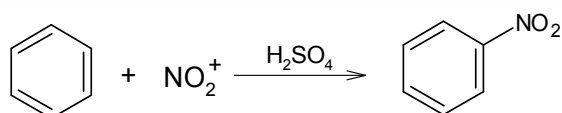
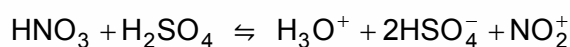
नाभिकस्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रियाएँ एक से अधिक प्रकार की क्रियाविधियों द्वारा होती हैं। इनका विस्तार में अध्ययन आप अन्य पाठ्यक्रम की इकाइयों में करेंगे।

iii) प्रतिस्थापन अभिक्रिया होने का एक और तरीका है। यहां भी R-X अणु का

विषमांश विखंडन होता है :



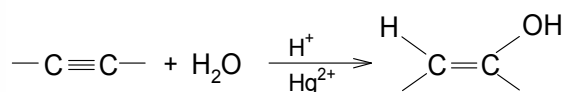
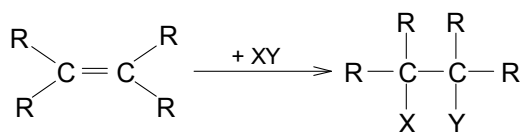
अभिकर्मक Y^+ एक इलेक्ट्रॉनस्नेही होता है। यह एक उच्च इलेक्ट्रॉन घनत्व वाले अभिक्रिया केन्द्र के प्रति आकर्षण दर्शाता है, जैसे कार्बक्यायन। चूँकि इस अभिक्रिया में आक्रमण करने वाला अभिकर्मक एक इलेक्ट्रॉनस्नेही है, इस तरह के प्रतिस्थापन को **इलेक्ट्रॉनस्नेही प्रतिस्थापन** (electrophilic substitution) कहते हैं। इस प्रकार का प्रतिस्थापन ऐरोमैटिक यौगिकों में सामान्य है, उदाहरणार्थ बेंजीन का नाइट्रोकरण,



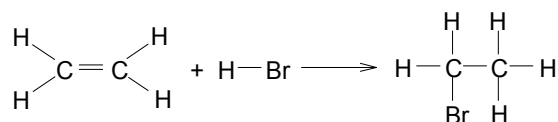
इस प्रकार के प्रतिस्थापन का अध्ययन आप विस्तार से अन्य पाठ्यक्रम की इकाइयों में करेंगे। आइए अब अगले उपभाग में असंतृप्त कार्बनिक यौगिकों द्वारा दर्शाई जाने वाली अभिक्रियाओं के प्रकार की चर्चा करें।

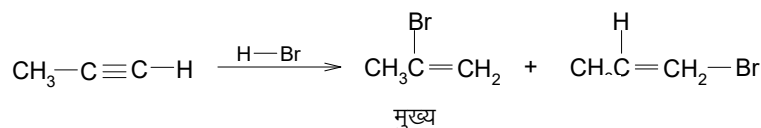
14.4.2 संकलन अभिक्रियाएँ

संकलन (addition) ऐल्कीनों व ऐल्काइनों की अति विशिष्ट अभिक्रिया है। संकलन अभिक्रिया में किसी द्वि-आबंध व त्रि-आबंध वाले अणु में दो परमाणुओं अथवा समूहों का संकलन होता है।



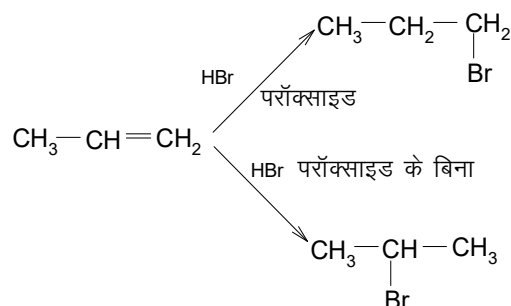
अधिकतर अभिक्रियाओं में संकलन इलेक्ट्रॉनस्नेही व ऐल्कीन नाभिकस्नेही होते हैं। ऐसी अभिक्रियाओं को **इलेक्ट्रॉनस्नेही संकलन अभिक्रियाएँ** (electrophilic addition reaction) कहते हैं। ऐल्कीनों में एथीन पर HBr के संकलन से प्राप्त ब्रोमोएथेन तथा ऐल्काइनों में प्रोपाइन पर HBr के संकलन से प्राप्त ब्रोमोप्रोपीन संकलन अभिक्रिया का साधारण उदाहरण है।



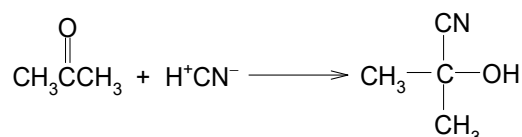


परॉक्साइड की उपस्थिति में जब संकलन होता है तब यह मुक्त मूलक क्रियाविधि का अनुसरण करता है। मुक्त मूलक तथा इलेक्ट्रॉनस्नेही संकलन में भिन्न उत्पाद प्राप्त होता है। मुक्त मूलक संकलनों को इलेक्ट्रॉनस्नेही के समान ही वर्गीकृत किया जा सकता है क्योंकि मुक्त मूलक भी इलेक्ट्रॉन न्यून स्पीशीज़ ही होते हैं।

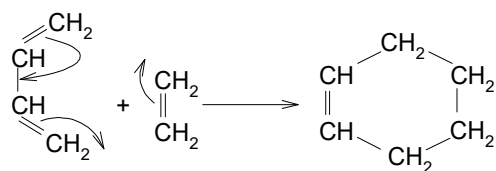
विभिन्न अभिक्रिया परिस्थितियों में प्रोपीन भिन्न-भिन्न उत्पाद देती है जैसा कि निम्न दर्शाया गया है।



इलेक्ट्रॉनस्नेही तथा मुक्त मूलक संकलन अभिक्रियाएं सामान्यतः ऐल्कीनों व ऐल्काइनों में होती हैं जबकि **नाभिकस्नेही संकलन अभिक्रियाएँ** विषम परमाणु (hetero atom) वाले द्विआबंधों में होती हैं जैसे कार्बोनिल यौगिक। प्रोपेनोन व HCN के बीच अभिक्रिया द्वारा सायनोहाइड्रिन का बनना एक सामान्य उदाहरण होता है।



जब आबंध का टूटना व द्विआबंध पर संकलन एक साथ सम्मिलित तरीके से होता है तब इसे **परिरंभन संकलन** (pericyclic addition) कहते हैं। इसे निम्न प्रकार से दिखाया जा सकता है।

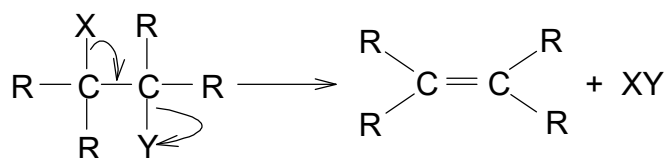


अगले प्रकार की अभिक्रियाएँ संकलन अभिक्रियाओं के विपरीत होती हैं। इनकी चर्चा निम्न की गई है।

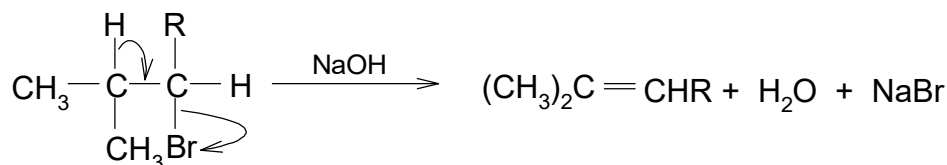
14.4.3 विलोपन अभिक्रियाएं

यह अभिक्रियाएँ जब होती हैं जब सामान्यतः निकटवर्ती कार्बन परमाणुओं से दो परमाणुओं अथवा समूहों का क्षय होता है और एक द्विआबंध उत्पन्न होता है। इस प्रकार ये संकलन अभिक्रियाओं के विपरीत होती हैं जिनमें द्विआबंध में परमाणुओं अथवा समूहों के संकलन से संतृप्त यौगिक प्राप्त होता है। विलोपन अभिक्रिया को सामान्य रूप से

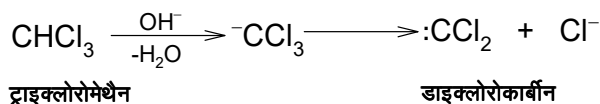
निम्नलिखित तरीके से निरूपित किया जा सकता है।



उदाहरण के लिए,



चूँकि ऊपर दर्शाया विलोपन आस-पास के कार्बन परमाणुओं के दो समूहों अथवा परमाणुओं से होता है, इसे **1, 2** अथवा **β-विलोपन** (β-elimination) कहा जाता है। यदि विलोपन में दो परमाणुओं या समूहों का क्षय एक ही कार्बन परमाणु से होता है तब इसे **(1,1)** अथवा **α-विलोपन** (α-elimination) कहते हैं। उदाहरण के लिए,



हाइपोवैलेंट (hypovalent) उदासीन स्पीशीज़, **:CCl₂**, **कार्बोन** कहलाती है। यह एक अस्थायी मध्यवर्ती होता है जिसका विस्तारपूर्वक अध्ययन आप अन्य पाठ्यक्रमों की इकाइयों में करेंगे। अगली तथा अंतिम प्रकार की चर्चित अभिक्रियाओं का हमारे दैनिक जीवन में अत्यधिक अनुप्रयोग होता है क्योंकि ये कई बहुलकी उत्पादों के बनने के लिए उत्तरदायी हैं जो हमारे दिन प्रतिदिन की क्रिया का एक अभिन्न हिस्सा बन चुके हैं।

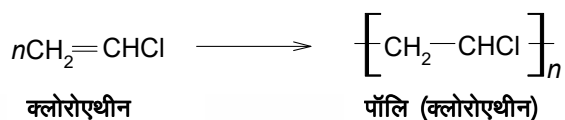
14.4.4 बहुलकन अभिक्रियाएं

छोटे आकार के अणुओं के विपरीत, बहुलकी अणुओं का आवश्यक रूप से एकसमान रासायनिक संगठन हो सकता है।

छोटे आकार के अणुओं, जो **एकलक** कहलाते हैं, के जुड़ने से बहुलकों के बनने की प्रक्रिया को **बहुलकन** (polymerisation) कहते हैं। पॉलिमर (बहुलक) पद ग्रीक शब्दों **‘पॉली’** तथा **‘मेरॉस’** द्वारा व्युत्पन्न होता है जिसका अर्थ है कई हिस्से। इस प्रकार बहुलक एक बड़े आकार का अणु (वृहद) होता है जो छोटी-छोटी साधारण रासायनिक इकाइयों के दुहराने से बनता है। एकलक एक **संकलन** अथवा एक **संघनन** अभिक्रिया दर्शा सकते हैं। तदनुसार अभिक्रिया को **संकलन बहुलकन** (addition polymerisation) अथवा **संघनन बहुलकन** (condensation polymerisation) कहा जाता है।

संकलन बहुलकन में श्रृंखला अभिक्रिया सम्मिलित होती है जिसमें श्रृंखला वाहक एक आयन अथवा अयुग्मित इलेक्ट्रॉन युक्त एक अभिक्रियाशील पदार्थ हो सकता है जो मुक्त मूलक कहलाता है।

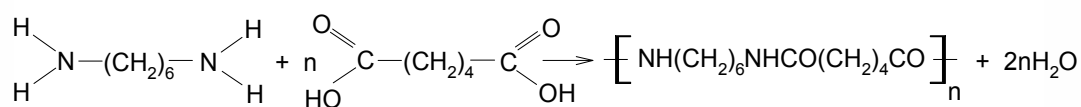
उदाहरणार्थ, पॉलि(क्लोरोएथीन) अथवा पॉलिवाइनिल क्लोराइड (पी वी सी) बनाने के लिए क्लोरोएथीन (वाइनिल क्लोराइड) का संकलन अभिक्रिया द्वारा बहुलकन होता है।



उपरोक्त अभिक्रिया में n एक बड़ी संख्या (सामान्यतः कई हजार) को निरूपित करता है।

संघनन बहुलकन जल के जैसे छोटे आकार के अणु के संभव विलोपन से दो बहुलकार्यात्मक अणुओं के बीच एक बड़े आकार के बहुलकार्यात्मक अणु के बनने में होता है। यह अभिक्रिया एक अभिकर्मक के पूरी तरह प्रयुक्त होने तक होती रहती है। उदाहरणार्थ, पॉलिएमाइड 6, 6 के उत्पादन में हैक्सामेथिलीन डाइऐमीन तथा ऐडिपिक

अम्ल का दो एकलकों के रूप में इस्तेमाल होता है जैसा निम्न दिया गया है।



1,6-डाइऐमीनोहेक्सैन

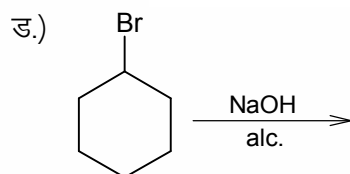
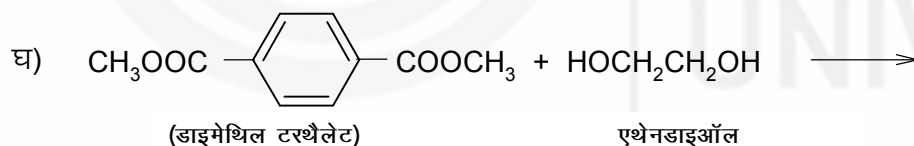
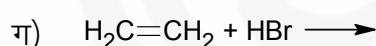
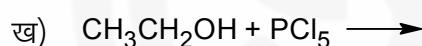
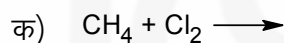
हेक्सैनडाइऑइक अम्ल

पॉलिएमाइड 6,6

बहुलकीकरण अभिक्रियाओं में अन्य और क्रियाविधियाँ सम्मिलित होती हैं। इनकी विस्तृत चर्चा अन्य ऐच्छिक पाठ्यक्रमों में की जाएगी। अब हम कार्बनिक अभिक्रियाओं के अति महत्वपूर्ण घटकों के अध्ययन की ओर अग्रसर होंगे जो कार्बनिक अभिक्रियाओं की क्रियाविधि के अध्ययन का हिस्सा हैं। इन्हें अभिक्रियाशील मध्यवर्ती कहा जाता है जिसकी चर्चा अगले भाग में की गई है। आगे बढ़ने से पहले निम्नलिखित बोध प्रश्न का उत्तर देने का प्रयास कीजिए।

बोध प्रश्न 5

निम्नलिखित अभिक्रियाओं के उत्पाद लिखिए तथा उनको प्रतिस्थापन, विलोपन, संकलन अथवा बहुलकीकरण अभिक्रियाओं के रूप में वर्गीकृत कीजिए।



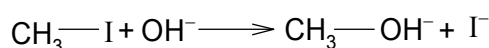
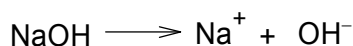
14.5 अभिक्रियाशील मध्यवर्ती

अधिकतर कार्बनिक अभिक्रियाएँ कई चरणों में संपूर्ण होती हैं जिनमें आरंभिक व अंतिम चरणों में बनने वाले उत्पाद अपने स्थायित्व में भिन्नता प्रदर्शित कर सकते हैं। वह रासायनिक स्पीशीज़ जो किसी अभिक्रिया के एक चरण का उत्पाद व उसके अगले चरण का अभिकारक हो तब एक मध्यवर्ती (intermediate) कहलाती है। सामान्यतः मध्यवर्ती स्थायी यौगिक नहीं होते हैं। अधिकतर इन्हें पृथक् नहीं किया जा सकता है,

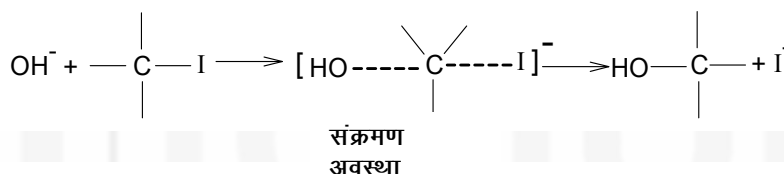
यद्यपि कहीं-कहीं पर इनको पृथक् करके इनका विश्लेषण भी किया गया है। अपनी अस्थायी प्रकृति के कारण ये अति अभिक्रियाशील होते हैं। इसलिए इन मध्यवर्तियों को **अभिक्रियाशील मध्यवर्ती (reactive intermediate)** कहा जाता है।

संक्रमण अवस्था और मध्यवर्ती से कभी भ्रमित न हों। संक्रमण अवस्थाओं में आंशिक रूप से बने आबंध होते हैं जबकि मध्यवर्तियों में पूर्ण रूप से बने आबंध होते हैं।

इस अवस्था में एक संबंधित पद, **संक्रमण अवस्था (transition state)** के विषय में जानना उचित होगा। अभिकारक, उत्पादों में परिवर्तित होते हुए एक अधिकतम मुक्त ऊर्जा वाली अस्थायी अवस्था से गुजरते हैं इसे संक्रमण अवस्था कहते हैं। संक्रमण अवस्था को समझने के लिए हम CH_3I तथा NaOH के बीच अभिक्रिया का उदाहरण ले सकते हैं। इस अभिक्रिया को हम निम्न प्रकार से लिख सकते हैं।



C-I आबंध की विपरीत दिशा से ऊर्जायुक्त OH^- $\text{CH}_3\text{—I}$ की ओर बढ़ता है। जैसे-जैसे दोनों एक दूसरे के पास आते हैं, ऊर्जा बढ़ जाती है और अणु के फैलने पर निरंतर बढ़ती जाती है। C-I आबंध दुर्बल हो जाता है और C-O आबंध बनना आरंभ हो जाता है जैसा निम्न दर्शाया गया है।



C-O आबंध के आधे बनने और C-I आबंध के आधे टूटने पर ऊर्जा अधिकतम हो जाती है। ऊर्जायुक्त संकुल को **संक्रमण अवस्था (transition state)** अथवा **सक्रियित संकुल (activated complex)** कहते हैं। संक्रमण अवस्था को कभी पृथक्कृत नहीं किया जा सकता है।

इस भाग में हम कार्बनिक अभिक्रिया के समय बनने वाले तीन महत्वपूर्ण मध्यवर्तियों की चर्चा करेंगे। ये कार्बधनायन, कार्बऋणायन तथा मुक्त मूलक हैं। अगले उपभाग में हम कार्बधनायन से आरंभ करेंगे।

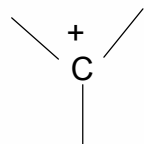
14.5.1 कार्बधनायन

आपने उपभाग 14.2.1 में पढ़ा कि C-C आबंध के विषमांशन से कार्बधनायन उत्पन्न होता है। कार्बधनायन एक ऐसी मध्यवर्ती स्पीशीज़ होती है जिसमें कार्बन अणु तीन आबंधों, सबसे बाह्यतम कक्षक में छह इलेक्ट्रॉनों तथा एक धनात्मक आवेश युक्त होता है। अष्टक नियम को संतुष्ट करने के लिए कार्बधनायन में आठ इलेक्ट्रॉन नहीं होते हैं इसलिए ये सामान्यतः अस्थायी होते हैं।

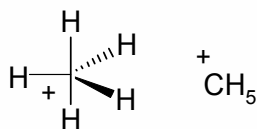
अभिक्रियाओं में कार्बधनायन इलेक्ट्रॉनसनेही के जैसे कार्य करते हैं। कार्बन के इलेक्ट्रॉन-न्यून होने के कारण ये इलेक्ट्रॉनों को आसानी से आकर्षित कर लेते हैं और इसलिए लूइस अम्ल के जैसे कार्य करते हैं।

कार्बधनायन को पहले **कार्बोनियम आयन (carbonium ion)** का नाम दिया गया था, उदासीन परमाणु की सहसंयोजकता की तुलना में जिनकी उच्च सहसंयोजकता होती है। इस प्रकार कार्बोनियम आयन पंचसंकुलित आयन होते हैं। उदाहरणार्थ, मेथैनोनियम आयन अमोनियम आयन के अनुरूप कार्बोनियम आयन होता है। कार्बधनायन की समान प्रकृति वाला एक पद **कार्बोनियम आयन (carbenium ion)** होता है। पद कार्बधनायन कार्बोनियम आयन तथा कार्बोनियम आयन दोनों के लिए प्रयुक्त होता है। सरलतम

कार्बधनायन तथा कार्बोनियम आयन को निम्नलिखित तरीके से निरूपित किया जा सकता है।



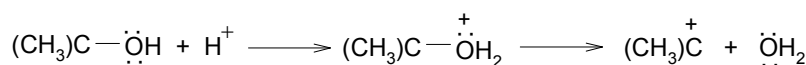
कार्बधनायन



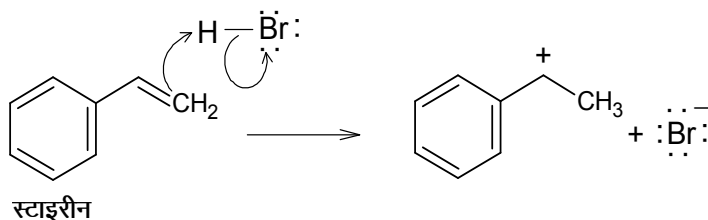
मैथेनोनियम आयन

कार्बधनायनों का बनना

विषमांश विदलन अथवा **आयनन अभिक्रिया** कार्बधनायन बनाने के तरीकों में से एक है। उदाहरण के लिए, प्रथम चरण में अम्ल की उपस्थिति में तृतीयक ब्यूटेनॉल की हैलोजन से अभिक्रिया कार्बधनायन बनाती है। सामान्यतः प्रेक्षित S_N1 तथा $E1$ क्रियाविधियों द्वारा होने वाली क्रमशः प्रतिस्थापन तथा विलोपन अभिक्रियाओं के दौरान इस तरीके से कार्बधनायन बनता है। एक उदाहरण निम्न दिया गया है।



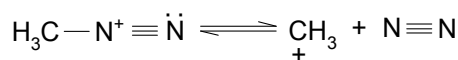
एक दूसरे तरीके में π आबंध पर इलेक्ट्रॉनस्नेही आक्रमण से कार्बधनायन बनते हैं अर्थात् **इलेक्ट्रॉनस्नेही संकलन** अभिक्रिया के इलेक्ट्रॉनस्नेही के इलेक्ट्रॉन न्यून परमाणु पर π इलेक्ट्रॉन युग्म एक नया σ आबंध बना सकता है। अब π आबंध का कार्बन π इलेक्ट्रॉन युग्म के साथ साझेदारी में नहीं होता है, परिणामस्वरूप कार्बधनायन बनता है। निम्न दी गई स्टाइरीन ($\text{PhC}=\text{CH}_2$) की HBr (एक इलेक्ट्रॉनस्नेही) से अभिक्रिया π आबंध पर इलेक्ट्रॉनस्नेही संकलन को दर्शाती है।



स्टाइरीन

ऐल्कीनों, ऐल्काइनों तथा बेन्जीन रिंग की कई अभिक्रियाओं में π आबंध पर इलेक्ट्रॉनस्नेही का संकलन होता है।

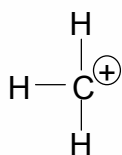
कार्बधनायन अपघटन अभिक्रिया से भी बनते हैं, उदाहरणार्थ, निम्न दिया गया डाइऐजोमेथेन का अपघटन।



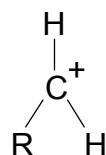
डाइऐजोमेथेन

कार्बधनायनों के प्रकार

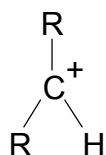
धनात्मक आवेश वाले कार्बन से आबंधित ऐल्किल प्रतिस्थापियों की संख्या अनुसार कार्बधनायनों को वर्गीकृत किया जा सकता है। एक प्राथमिक कार्बधनायन में एक अथवा शून्य ऐल्किल प्रतिस्थापी, द्वितीयक कार्बधनायन में दो तथा तृतीयक कार्बधनायन में तीन ऐल्किल प्रतिस्थापी होते हैं। इनकी संरचनाएँ निम्न दी गई हैं।



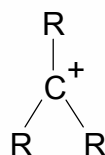
मेथिल कार्बधनायन



प्राथमिक कार्बधनायन

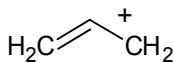


द्वितीयक कार्बधनायन

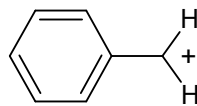


तृतीयक कार्बधनायन

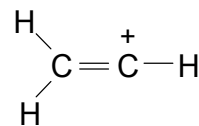
यदि धनात्मक आवेश युक्त कार्बन, कार्बन-कार्बन द्विआबंध के पास होता है तब कार्बधनायन **ऐलिलिक कार्बधनायन** कहलाता है। यदि धनात्मक आवेश युक्त कार्बन बेन्ज़ीन के पास होता है तब कार्बधनायन **बेन्ज़िलिक कार्बधनायन** (benzylic carbocation) कहलाता है। यदि धनात्मक आवेश युक्त कार्बन ऐल्कीन का हिस्सा होता है, तब कार्बधनायक **विनाइलिक कार्बधनायन** (vinylic carbocation) कहलाता है।



ऐलिल कार्बधनायन



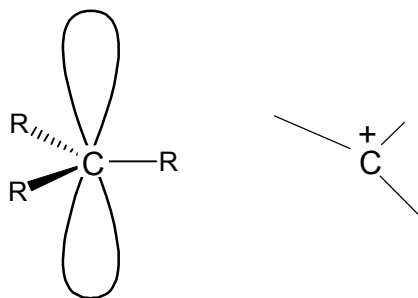
बेन्ज़िल कार्बधनायन



विनाइल कार्बधनायन

कार्बधनायनों की संरचना

ऐल्किल कार्बधनायन sp^2 संकरित होते हैं, **समभुजीय त्रिकोणीय** (equilateral triangle) व्यवस्था से निरूपित होते हैं और इसलिए **समतलीय** (planar) होते हैं। sp^2 कक्षक समभुजीय त्रिकोण के कोनों की ओर निर्देशित होते हैं क्योंकि इलेक्ट्रॉन न्यून कार्बन परमाणु के साथ ये समान तल पर स्थित होते हैं। संकरण में जो p -कक्षक प्रयुक्त नहीं होता है वह खाली होता है तथा सामान्यतः उस पर धनात्मक आवेश दर्शाया जाता है। आस-पास के कक्षकों से अतिव्यापन द्वारा यह कक्षक इलेक्ट्रॉन स्वीकार करने के लिए उपलब्ध रहता है।



कार्बधनायन की त्रिभुजीय समतलीय संरचना

आप इकाई 13 से पुनःस्मरण करेंगे कि मध्यस्थ आबंधों की संख्या के बढ़ने से प्रेरणिक प्रभाव तेजी से घटता है। एक सामान्य नियम यह है कि कई परमाणुओं पर फैले हुए आवेश की तुलना में यदि आवेश अत्यधिक स्थानीय है तब आयन बहुत कम स्थायी होता है।

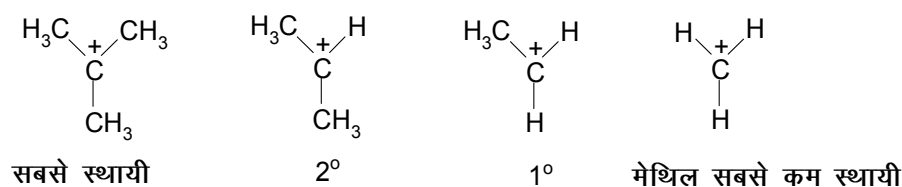
कार्बधनायनों का स्थायित्व

जिस अभिक्रिया में कार्बधनायन बनता है उसमें इसका स्थायित्व अभिक्रिया की दर को प्रभावित करता है। हम कह सकते हैं कि कार्बधनायन के स्थायित्व के बढ़ने से अभिक्रिया की दर बढ़ती है। कार्बधनायन का स्थायित्व निम्नलिखित कारकों पर निर्भर करता है।

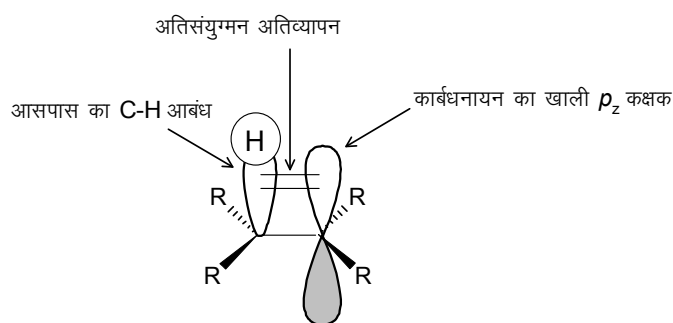
- i) प्रेरणिक प्रभाव
- ii) संयुग्मन प्रभाव
- iii) अनुनाद

जैसा पहले बताया गया है, धनात्मक आवेशित स्पीशीज़ होने के कारण कार्बधनायन इलेक्ट्रॉन न्यून होता है और ऐसे परमाणु अथवा समूह जो इलेक्ट्रॉन प्रदान करते हैं अथवा उनका $+$ प्रभाव होता है वे इसको स्थायित्वता प्रदान करते हैं। हम यह भी कह

सकते हैं कि इलेक्ट्रॉन खींचने वाले समूहों के -I प्रभाव के कारण कार्बधनायन अस्थायी हो जाते हैं। सामान्य तौर पर, अधिक प्रतिस्थापित कार्बधनायन अधिक स्थायी होते हैं। उदाहरणार्थ दो मेथिल समूहों से युक्त द्वितीयक प्रोपिल कार्बधनायन की तुलना में तीन मेथिल समूह युक्त तृतीयक ब्यूटिल कार्बधनायन अधिक स्थायी होता है। एथिल कार्बधनायन जैसे प्राथमिक कार्बधनायन अत्यंत अस्थायी होते हैं और अधिकतर अभिक्रिया मध्यवर्तियों के रूप में नहीं होते हैं; मेथिल कार्बधनायन और भी कम स्थायी होते हैं। इस प्रकार मेथिल, प्राथमिक (1°), द्वितीयक (2°) तथा तृतीयक (3°) कार्बधनायनों के स्थायित्व का घटता हुआ क्रम निम्न दिया गया है।

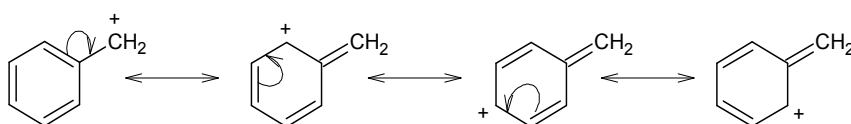


धनात्मक आवेश युक्त कार्बन से जुड़े ऐलिकल समूह इसे अतिसंयुग्मन द्वारा स्थायित्व प्रदान करते हैं (इकाई 13)। पास के σ आबंधों से आबंधन इलेक्ट्रॉन कार्बधनायन के p कक्षक के साथ अतिव्यापन कर सकते हैं जैसा निम्न दर्शाया गया है।

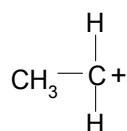


अनुनाद प्रभाव भी कार्बधनायनों को स्थायित्व प्रदान कर सकते हैं। इकाई 13 से आप पुनःस्मरण करेंगे कि लूइस संरचनाओं द्वारा प्रदर्शित करने पर अनुनाद की परिघटना अणु में इलेक्ट्रॉनों के अस्थानीकरण की व्याख्या करती है। किसी कार्बधनायन में आस-पास के परमाणुओं के बीच अतिरिक्त आबंधन उत्पन्न करने वाले धनात्मक आवेश के अस्थानीकरण के लिए अनुनाद उत्तरदायी है।

इलेक्ट्रॉन की कमी स्थायित्व को बढ़ाती है, इसलिए साधारण प्राथमिक कार्बधनायन की तुलना में ऐलिल तथा बेन्जिल कार्बधनायन अधिक स्थायी होते हैं। **बेन्जिलिक** (benzylic) कार्बधनायन का एक साधारण उदाहरण लें और वलय में अन्य कार्बन परमाणुओं पर धनात्मक आवेश के अस्थानीकरण को समझने का प्रयास करें।

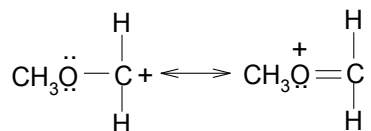


इसी प्रकार मेथॉक्सीमेथिल धनायन की तुलना एथिल धनायन से कर सकते हैं। एथिल धनायन के कोई अनुनाद संरचनाएँ नहीं होती हैं जबकि मेथॉक्सीमेथिल धनायन में एकाकी युग्म युक्त ऑक्सीजन परमाणु होता है जो धनात्मक आवेश का अस्थानीकरण कर उसे स्थायित्व प्रदान करता है।



(ऐथिल धनायन)

कोई अनुनाद नहीं



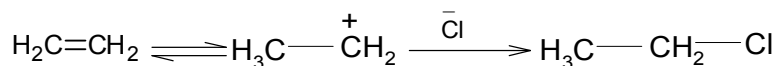
(मेथॉक्सीमेथिल धनायन)

अनुनादी संरचनाएँ

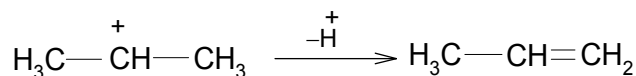
कार्बधनायनों की अभिक्रियाशीलता

अष्टक को पूर्ण करके कार्बधनायन स्थायित्व प्रालब्ध करते हैं जिसके लिए सर्वोत्तम इलेक्ट्रॉनस्नेही के समान वे नाभिकस्नेहियों से अभिक्रिया करते हैं। इन अभिक्रियाओं में प्रतिस्थापन, विलोपन, संकलन तथा फ्रीडेल क्राफ्ट ऐल्किलिकरण आदि सम्मिलित हैं। इस प्रकार कार्बधनायन तीन पथों द्वारा अभिक्रियाएँ प्रदर्शित करते हैं। वे निम्न दिए गए हैं।

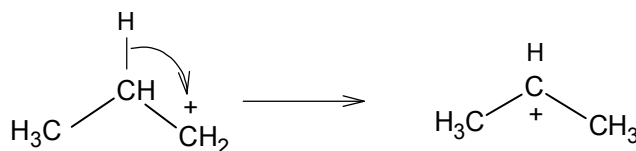
क) नाभिकस्नेही को ग्रहण करना, उदाहरण के लिए, एथिलीन में हाइड्रोजन क्लोराइड का संकलन, जो निम्न प्रदर्शित है।



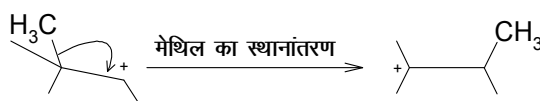
ख) प्रोटॉन खोकर π -आबंध बनाना, उदाहरण के लिए प्रोटॉन खोकर प्रोपिल धनायन से प्रोपीन का बनना जो निम्न दिया गया है।



ग) पुनर्विन्यास : अधिक स्थायी कार्बधनायन बनाने हेतु 1,2-हाइड्राइड अथवा 1,2-ऐल्किल स्थानांतरण द्वारा कार्बधनायन पुनर्विन्यास दर्शाते हैं। उदाहरण के लिए, 1-प्रोपिल धनायन (एक प्राथमिक धनायन) में हाइड्राइड के स्थानांतरण से अधिक स्थायी 2-प्रोपिल धनायन (एक द्वितीयक धनायन) प्राप्त होता है। इसे निम्न दर्शाया गया है।



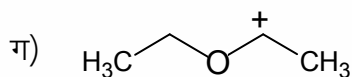
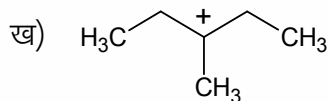
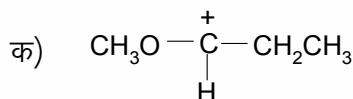
एक द्वितीयक कार्बधनायन के अधिक स्थायी तृतीयक कार्बधनायन में पुनर्व्यवस्थित होने में मेथिल स्थानांतरण को समान तरीके से प्रदर्शित किया जा सकता है। इसे निम्न दर्शाया गया है।



अगले उपभाग में आप एक अन्य महत्वपूर्ण मध्यवर्ती के विषय में सीखेंगे। आगे बढ़ने से पहले निम्नलिखित बोध प्रश्न का उत्तर देने का प्रयास कीजिए।

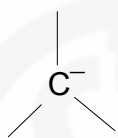
बोध प्रश्न 6

निम्नलिखित कार्बधनायनों को प्राथमिक, द्वितीयक अथवा तृतीयक के रूप में पहचानिए।

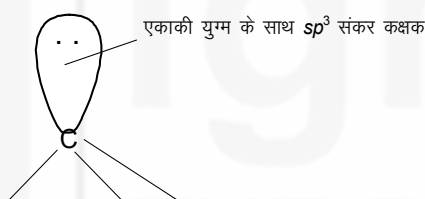


14.5.2 कार्बऋणायन

इलेक्ट्रॉन के सहभागी युग्म को अपने पास रखते हुए विषमांश विदलन के परिणामस्वरूप भी कार्बऋणायन की उत्पत्ति होती है जिससे एक ऋणायन प्राप्त होता है। ऋण आवेश वाले कार्बन में आठ इलेक्ट्रॉन होते हैं जिसमें तीन आबंध युग्म तथा एक एकाकी युग्म (lone pair) होता है। sp^3 संकरण के कारण इसकी त्रिभुजीय पिरैमिडी ज्यामिति (trigonal pyramidal geometry) होती है। कार्बऋणायन तथा इसकी ज्यामिति को निम्न तरीके से निरूपित किया जा सकता है।



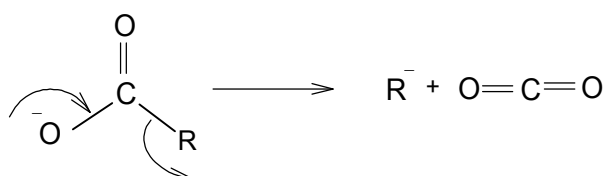
कार्बऋणायन का सरल निरूपण



कार्बऋणायन की त्रिभुजीय पिरैमिडी ज्यामिति

कार्बऋणायनों को निम्नलिखित तरीकों से बनाया जा सकता है :

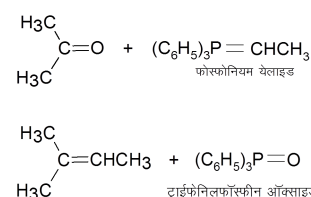
- किसी परमाणु, सामान्यतः धनात्मक स्पीशीज़ के निकलने से
- किसी ऋणायन जैसे कि कार्बोक्सिलेट आयन के विघटन से
- विटिग पुनर्विन्यास के समान पुनर्विन्यास अभिक्रियाओं के समय; कार्बोक्सिलेट आयन के विघटन को निम्न प्रकार दर्शाया जा सकता है।



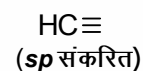
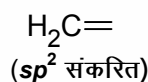
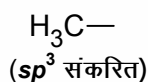
ऋणायन का स्थायित्व

ऋणायनिक कार्बन का स्थायित्व इस पर निर्भर करता है कि पास के समूहों द्वारा ऋणात्मक आवेश कितनी अच्छी प्रकार सहभाजित या अस्थानीकृत है। यह आबंधित कक्षकों की विद्युतऋणात्मकता पर भी निर्भर करता है जो उसके s-कक्षक के प्रतिशत लक्षण पर समानुक्रमानिपाति होता है। आबन्ध की बहुलता में वृद्धि पर s-लक्षण बढ़ता है

फोस्फोनियम यैलाइड (ऐसी स्पीशीज़ जिसमें धनात्मक तथा ऋणात्मक दोनों आवेश हों) के साथ किसी ऐलिडहाइड और किसी कीटोन में एक ऐल्कीन बनने की अभिक्रिया को **विटिग अभिक्रिया (Wittig reaction)** अथवा **पुनर्विन्यास** कहते हैं।



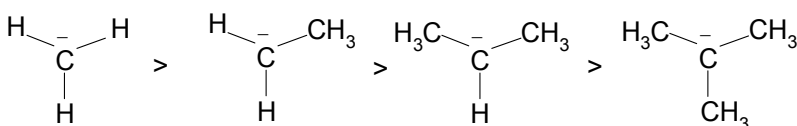
जैसा निम्नलिखित दर्शाया गया है।



द्विआबंधित कार्बोक्सायन की तुलना में त्रिआबंध वाला कार्बोक्सायन अधिक स्थायी होता है तथा एकल आबंध वाला कार्बोक्सायन सबसे कम स्थायी होता है। पास के परमाणुओं अथवा समूहों के प्रेरणिक तथा संलग्नी प्रभावों पर स्थायित्व निर्भर करता है। इलेक्ट्रॉन देने वाले परमाणु अथवा समूह स्थायित्व को कम करते हैं तथा इलेक्ट्रॉन आकर्षित करने वाले समूह कार्बोक्सायन के स्थायित्व को बढ़ाते हैं। यह क्रमशः +I तथा -I प्रभावों के कारण होता है। केन्द्रीय कार्बन पर ऐल्किल समूहों की संख्या के बढ़ने से स्थायित्व कम होता है क्योंकि +I प्रभाव के कारण इस पर इलेक्ट्रॉन घनत्व बढ़ जाता है। तृतीयक कार्बोक्सायन पर ऋणात्मक आवेश अधिक होता है क्योंकि मेथिल कार्बोक्सायन की तुलना में इसमें तीन ऐल्किल समूह होते हैं। परिणामस्वरूप घटते हुए क्रम में स्थायित्व निम्नलिखित प्रकार से प्रदर्शित होता है।

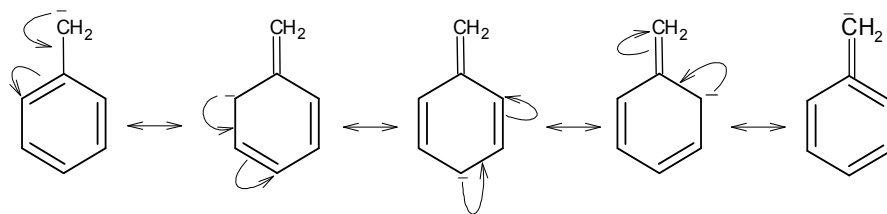
विभिन्न प्रकार के ऋणायनों का घटते हुए क्रम में स्थायित्व इस प्रकार है:

ऐरोमैटिक ऋणायन > बेन्जिल ऋणायन > ऐलिल ऋणायन > वाइनिल ऋणायन > ऐल्किल ऋणायन

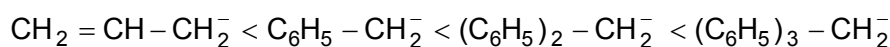


(सबसे स्थायी) मेथिल $> 1^\circ > 2^\circ > 3^\circ$ (सबसे कम स्थायी); +I प्रभाव बढ़ते हुए क्रम में है।

ऐलिल तथा बेन्जिल कार्बोक्सायनों में स्थायित्व की अनुनाद प्रभाव द्वारा व्याख्या की जाती है। बेन्जिल ऋणायन में अनुनादी संरचनाओं को निम्नलिखित तरीके से लिखा जा सकता है।



ऐलिल तथा बेन्जिल ऋणायनों का बढ़ते हुए क्रम में स्थायित्व निम्नलिखित तरीके से दिया जा सकता है।

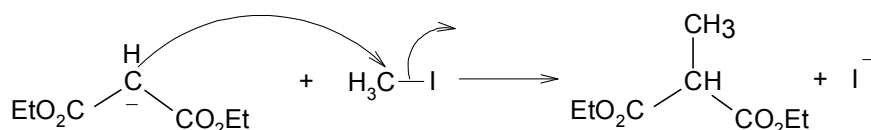


कार्बोक्सायनों की अभिक्रियाएँ

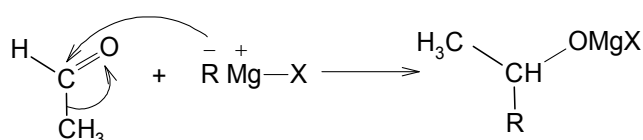
ऋणायन एक इलेक्ट्रॉन युग्म प्रदान करने में सक्षम हैं इसलिए इन्हें लूइस क्षारक कहा जा सकता है। अभिक्रियाओं में ये नाभिकस्नेहियों के समान व्यवहार दर्शाते हैं।

कुछ अभिक्रियाएँ जिनमें अभिक्रिया मध्यवर्तियों के रूप में कार्बोक्सायनों का बनना सम्मिलित होता है, वे हैं, विस्थापन अभिक्रियाएँ, संकलन अभिक्रियाएँ, विलोपन अभिक्रियाएँ तथा कार्बोनिल यौगिकों की संघनन अभिक्रियाएँ उदाहरणार्थ; ऐल्डॉल संघनन, पर्किन अभिक्रिया इत्यादि। आइए इनमें से कुछ के लिए उदाहरणों को देखें।

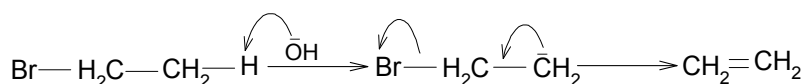
विस्थापन अभिक्रिया : किसी ऐल्किल हैलाइड से हैलोजन के विस्थापन से ऐल्कलीकृत उत्पाद बनता है।



बहुआबंधों में संकलन : इसमें कार्बोनिल समूह में ग्रिगनार अभिकर्मक का संकलन सम्मिलित होता है।



विलोपन अभिक्रिया : ऐल्कोहॉली क्षार की उपस्थिति में ऐल्किल हैलाइड द्वारा ऐल्कीन का बनना एक उदाहरण है।



आगे बढ़ने से पहले निम्नलिखित बोध प्रश्न का उत्तर देने का प्रयास कीजिए।

बोध प्रश्न 7

निम्नलिखित प्रत्येक युग्मों में कौन सा कार्बऋणायन अधिक स्थायी है तथा क्यों?

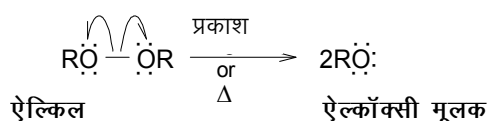
क) $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}^-$ तथा $\text{HC}\equiv\text{C}^-$

ख) $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}^-$ तथा $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2^-$

ग) $(\text{Ph})-\text{CH}_2$ तथा $(\text{Ph})-\text{CH}^-$

14.5.3 मुक्त मूलक

पहले चर्चित दो प्रकार के मध्यवर्ती अर्थात् कार्बधनायन तथा कार्बऋणायन, आबंधों के विषमांश विदलन से बनते हैं। तीसरे प्रकार के मध्यवर्ती, **मुक्त मूलक (free radicals)** ऊष्मा अथवा प्रकाश की उपस्थिति में सहसंयोजक आबंध के समांश विदलन के परिणामस्वरूप उत्पन्न होते हैं (भाग 14.2)। एक या एक से अधिक अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों वाला कोई भी परमाणु अथवा समूह मुक्त मूलक कहलाता है। अयुग्मित इलेक्ट्रॉन तथा अपूर्ण अष्टक के कारण यह बहुत अभिक्रियाशील होता है। आप अपनी पूर्व कक्षाओं से पुनःस्मरण करेंगे कि एकल इलेक्ट्रॉनों की स्थिति में परिवर्तन दर्शाने तथा करने के लिए हम कंटीले (barbed), वक्रित (curved), एकल शीर्ष वाले अथवा मछली पकड़ने वाले तीरों (fish hook arrows) का उपयोग करते हैं। यह तब स्पष्ट हो जायेगा जब हम एक ऐसी अभिक्रिया लिखेंगे जिसमें मुक्त मूलक बनता है। डाइऐल्किल परॉक्साइड से ऐल्कोक्सी मूलक का बनना एक उदाहरण है।



सारणी 14.4 में कुछ मुक्त मूलकों की सूची दी गई है।

सारणी 14.4: कुछ मुक्त मूलकों की सूची

परमाणु/समूह	मुक्त मूलक
हाइड्रोजन	H·
क्लोरीन	Cl·
सिल्वर	Ag·
सोडियम	Na·
ऑक्सीजन	$\dot{\text{O}}-\dot{\text{O}}$ (द्विमूलक)
कार्बन	$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \cdot \\ \diagdown \end{array}$
ऐल्कोक्सी	$-\text{C}-\text{O} \cdot$
नाइट्रॉक्साइड	$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{N}-\text{O} \cdot \\ \diagdown \end{array}$

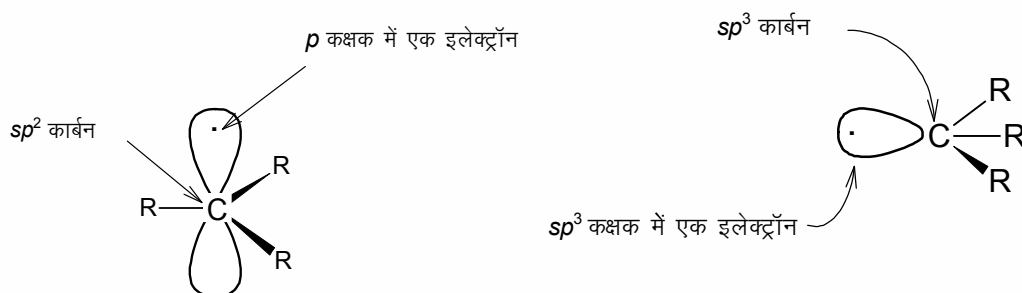
मुक्त मूलकों की संरचना

आप पुनःस्मरण करेंगे कि कार्बधनायन मध्यवर्ती sp^2 तथा कार्बऋणायन मध्यवर्ती sp^3 संकरित होता है। तदनुसार इनकी क्रमशः त्रिभुजीय समतल तथा पिरैमिडी ज्यामिति होती है। कार्बन मुक्त मूलक के लिए यह अनुमान लगाना कठिन है कि ये sp^2 संकरित होगा अथवा sp^3 संकरित अथवा इन दोनों के बीच की स्थिति। प्रायोगिक तौर से भी यह पाया गया है कि ये या तो समतलीय होते हैं और यदि पिरैमिडी होते हैं तब इनमें व्युक्रमण अत्यंत शीघ्र हो जाता है। इस प्रकार निम्नलिखित दो प्रकार के आकारों से इनकी व्याख्या की जा सकती है।

(i) **समतलीय आकार**, अर्थात् अयुग्मित इलेक्ट्रॉन p -कक्षक में तथा युग्मित इलेक्ट्रॉन sp^2 कक्षकों में होते हैं।

(ii) **पिरैमिडी आकार**, अर्थात्, अयुग्मित इलेक्ट्रॉन sp^3 कक्षक में होता है।

इन दो प्रकार के आकारों को निम्न रूप में प्रदर्शित किया जा सकता है।



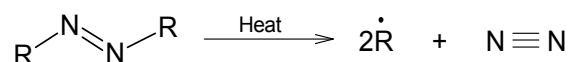
मुक्त मूलक का समतलीय आकार

मुक्त मूलक का पिरैमिडी आकार

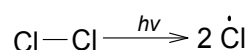
मुक्त मूलकों का बनना

मुक्त मूलकों की उत्पत्ति के तीन तरीके निम्नलिखित दिए गए हैं।

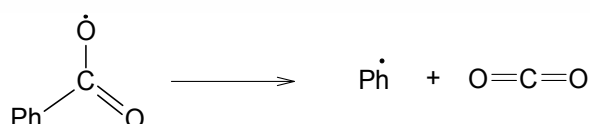
1. **ऊष्मीय अपघटन** : उच्च ताप पर गैस प्रावस्था में अणु विदलित होते हैं, उदाहरणार्थ एक डाइऐज़ो यौगिक।



2. **प्रकाश अपघटन** : प्रकाश की उपस्थिति में अणु का विदलन होता है उदाहरणार्थ, क्लोरीन अणु का विदलन।

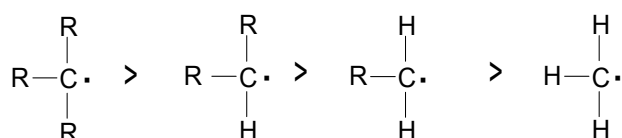


3. **वियोजन अभिक्रिया** : अभिक्रिया के समय एक मुक्त मूलक का विदलन होकर एक उत्पाद तथा एक दूसरा मूलक प्राप्त होता है, उदाहरणार्थ, बेन्ज़ॉक्सी मूलक का वियोजन निम्नलिखित दिया गया है।



मुक्त मूलकों का स्थायित्व

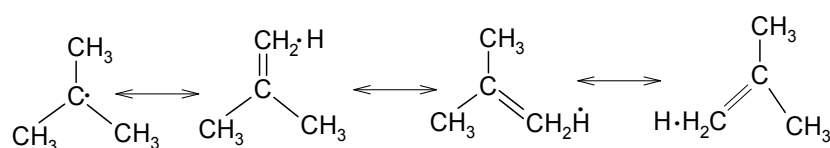
मूलक केन्द्र से जुड़े समूह तथा अयुग्मित इलेक्ट्रॉन को अस्थानीकृत करने की योग्यता मुक्त मूलक के स्थायित्व से संबंधित होती है। कार्बधनायनों के समान इलेक्ट्रॉन देने वाले समूहों द्वारा मूलक को स्थायित्व प्राप्त होता है; इसलिए **तृतीयक ऐल्किल** मूलक **द्वितीयक ऐल्किल** मूलक की तुलना में अधिक स्थायी है जो **प्राथमिक ऐल्किल** मूलक की तुलना में अधिक स्थायी होता है।



(सबसे अधिक स्थायी) तृतीयक मूलक > द्वितीयक मूलक > प्राथमिक मूलक > मेथिल मूलक (सबसे कम स्थायी)

मुक्त मूलकों का स्थायित्व : तृतीयक > द्वितीयक > प्राथमिक > मेथिल

अतिसंयुग्मन के आधार पर भी स्थायित्व के क्रम की व्याख्या की जा सकती है। अयुग्मित इलेक्ट्रॉन युक्त कार्बन से जुड़े ऐल्किल समूहों की संख्या जैसे-जैसे बढ़ती जाती है, मूलक का स्थायित्व बढ़ता जाता है उदाहरणार्थ तृतीयक ब्यूटिल मूलक के स्थायित्व को निम्नलिखित रूप से दर्शाया जा सकता है।



कार्बधनायन की तुलना में प्राथमिक, द्वितीयक तथा तृतीयक मूलकों के स्थायित्व में कम अंतर होता है। प्राथमिक, द्वितीयक एवं तृतीयक ऐल्किल मूलकों की आबंध वियोजन

ऊर्जा (C-H आबंध) के आधार पर इस क्रम की व्याख्या की जा सकती है। किसी विशिष्ट अणु के सहसंयोजक आबंध के समांश विदलन से दो मूलकों के बनने में प्रयुक्त ऊर्जा **आबंध वियोजन ऊर्जा** (bond dissociation energy) कहलाती है। सामान्यतः आबंध के टूटने में जितनी कम ऊर्जा की आवश्यकता होगी, उतना ही मुक्त मूलक स्थायी होगा।

ऐलिल तथा बेन्जिल मूलक अयुग्मित इलेक्ट्रॉन के अस्थानीकरण के कारण स्थायित्व दर्शाते हैं।

मुक्त मूलकों की अभिक्रियाएँ

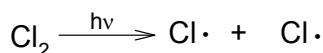
तीन प्रकार की अभिक्रियाओं, प्रतिस्थापन, संकलन तथा पुनर्विन्यास में मुक्त मूलक मध्यवर्ती का कार्य करते हैं। ये अभिक्रियाएँ प्रकाश अथवा परॉक्साइड जैसे पदार्थों द्वारा उत्प्रेरित होती हैं जो सरलता से विघटन द्वारा मुक्त मूलक उत्पन्न करती हैं। मुक्त मूलक अभिक्रियाओं का एक विशिष्ट लक्षण यह है कि एक बार मुक्त मूलक अभिक्रिया के आरंभ होने के पश्चात तीव्र **श्रृंखला अभिक्रियाओं** (chain reactions) के स्थापन के कारण ये सामान्यतः अत्यंत तीव्रता से आगे बढ़ती हैं। प्रथम बने मूलक की अभिक्रिया से एक अन्य मूलक को उत्पन्न करने के परिणामस्वरूप ये श्रृंखला अभिक्रियाएँ उत्पन्न होती हैं। नये मूलक की प्रक्रिया को दुहराने के योग्य होने के कारण अभिक्रिया चलती रहती है। मूलकों के आपस में अभिक्रिया करके उदासीन अणुओं को बनाने पर अभिक्रिया का समापन हो जाता है। यह करीब-करीब सारे अभिकारकों के खत्म होने पर ऐसा होता है।

इस प्रकार किसी मूलक अभिक्रिया की तीन विशिष्ट प्रावस्थाएँ होती हैं : **आरंभन** (initiation), **संचरण** (propagation) तथा **समापन** (termination) जैसा हम निम्न प्रकारों में देखेंगे।

1. प्रतिस्थापन अभिक्रियाएँ

एक मध्यवर्ती के रूप में मुक्त मूलक के बनने के द्वारा मेथेन का प्रकाश रासायनिक क्लोरीनीकरण एक प्ररूपी उदाहरण है। तीन प्रावस्थाओं को निम्नलिखित तरीके से प्रदर्शित किया जा सकता है।

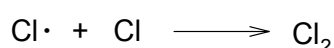
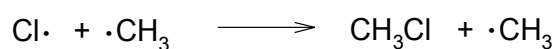
(i) आरंभन



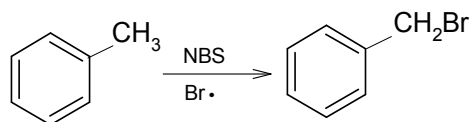
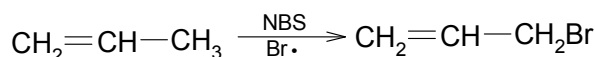
(ii) संचरण



(iii) समापन

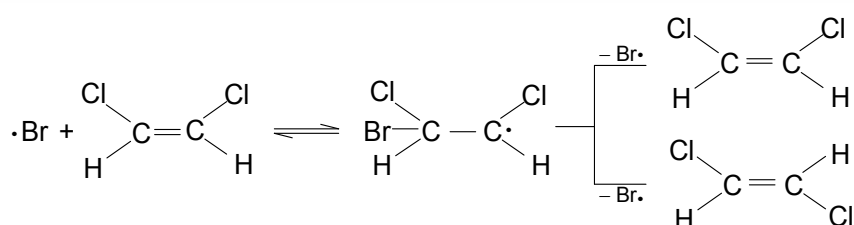


ब्रोमीनीकरण भी इसी प्रकार होता है लेकिन इसकी धीमी प्रक्रिया होती है।
ऐलिलिक तथा बेन्ज़िलिक स्थानों में ब्रोमीनीकरण के लिए N-ब्रोमोसक्सीनिमाइड
एक विशिष्ट अभिकर्मक होता है।



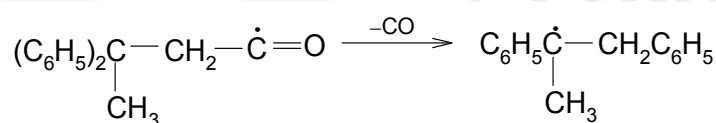
2. संकलन अभिक्रियाएँ

प्रकाश के उत्प्रेरी प्रभाव के अंतर्गत वाष्पीय प्रावस्था अथवा कार्बन टेट्राक्लोराइड के समान अध्रुवीय विलायक में कार्बन-कार्बन द्विआबंध में हैलोजनों का संकलन मुक्त मूलक क्रियाविधि द्वारा हो सकता है।



3. पुनर्विन्यास अभिक्रियाएँ

यद्यपि कार्बधनायन के समान संरचना के संदर्भ में ऐलिकल मूलक स्थायित्व का समान क्रम प्रदर्शित करते हैं, मूलक पुनर्विन्यास बहुत सामान्य नहीं होते हैं, मूलकों की कुछ ज्ञात पुनर्विन्यास अभिक्रियाओं में करीब-करीब हमेशा ऐरिल समूह का स्थानांतरण सम्मिलित होता है, उदाहरणार्थ निम्नलिखित अभिक्रिया में फेनिल समूह का स्थानांतरण।



मुक्त मूलकों के विषय में अपनी समझ का मूल्यांकन करने के लिए आप निम्नलिखित बोध प्रश्न का उत्तर देने का प्रयास कर सकते हैं।

बोध प्रश्न 8

विस्तृत अस्थानीकरण के कारण ट्राइफेनिलमेथिल मूलक का स्थायीकरण होता है। इस मूलक की संभव अनुनादी संरचनाएं लिखिए।

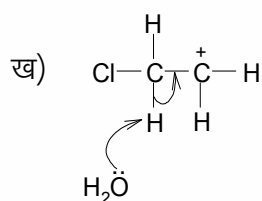
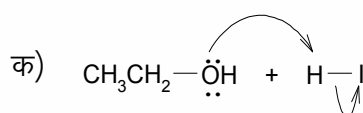
14.6 सारांश

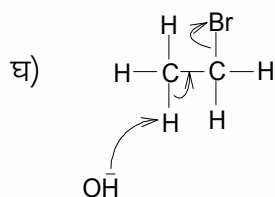
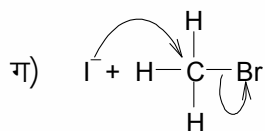
आइए अब हम इस इकाई में चर्चित कार्बनिक अभिक्रियाओं के महत्वपूर्ण मूलभूत पहलुओं को संक्षेप में देखें।

- कार्बनिक अभिक्रियाओं में आबंधों का टूटना व बनना सम्मिलित होता है। आबंधों के विखंडन के प्रकार पर निर्भर करते हुए कार्बनिक अभिक्रियाओं को मोटे तौर पर समांश और विषमांश प्रकारों में वर्गीकृत किया जा सकता है।
- कार्बनिक अभिक्रियाओं में इस्तेमाल होने वाले अभिकर्मक सामान्यतः धनात्मक केन्द्रों द्वारा आकर्षित होने वाले नाभिकस्नेही तथा ऋणात्मक केन्द्र से आकर्षित होने वाले इलेक्ट्रॉनस्नेही होते हैं।
- कार्बनिक अभिक्रियाओं को अलग-अलग प्रकारों में वर्गीकृत करने पर उनका अध्ययन सरल हो जाता है। जब किसी कार्बनिक अणु में कोई परमाणु अथवा समूह किसी दूसरे परमाणु अथवा समूह से प्रतिस्थापित हो जाता है तब उसे प्रतिस्थापन अभिक्रिया कहते हैं। अभिकर्मकों पर निर्भर करते हुए प्रतिस्थापन अभिक्रियाएँ नाभिकस्नेही, इलेक्ट्रॉनस्नेही व मुक्त मूलक प्रकार की हो सकती हैं। जब किसी द्विआबंध व त्रिआबंध में दो परमाणुओं अथवा समूहों का योग होता है तब इसे संकलन अभिक्रिया कहते हैं। इन्हें भी नाभिकस्नेही, इलेक्ट्रॉनस्नेही व मुक्त मूलक प्रकारों में वर्गीकृत किया जा सकता है। विलोपन अभिक्रियाएँ वह होती हैं जिनमें किसी अणु में निकटवर्ती कार्बन परमाणुओं से दो परमाणु अथवा समूह निकल जाते हैं। इसमें अणु असंतृप्त हो जाता है। बहुलकन अभिक्रियाओं में बड़े अणुओं का बनना सम्मिलित होता है। ये छोटे अणुओं, जिन्हें एकलक कहा जाता है, के बार-बार जुड़ने से बनते हैं।
- एक से अधिक चरण में मध्यवर्तियों के बनने पर कार्बनिक अभिक्रियाएँ पूर्ण होती हैं। इन मध्यवर्तियों को अभिक्रियाशील मध्यवर्ती कहा जाता है क्योंकि इनकी प्रकृति थोड़े समय बने रहने की होती है जिसके कारण ये अत्यंत क्रियाशील होते हैं। तीन प्रकार के सबसे सामान्य मध्यवर्ती कार्बधनायन, कार्बऋणायन तथा मुक्त मूलक होते हैं। कार्बधनायन विषमांश विदलन से बनते हैं, इलेक्ट्रॉन न्यून होते हैं और इलेक्ट्रॉन संपन्न स्पीशीज़ से अभिक्रिया करते हैं। कार्बऋणायन भी विषमांश विदलन से बनते हैं लेकिन इलेक्ट्रॉन संपन्न होते हैं तथा इलेक्ट्रॉन न्यून केन्द्र पर अभिक्रिया करते हैं। मुक्त मूलक समांश विदलन से बनते हैं, एक अयुग्मित इलेक्ट्रॉन वाले होते हैं तथा इनकी प्रकृति उदासीन होती है। ऊष्मा अथवा प्रकाश अथवा किसी परॉक्साइड की उपस्थिति में मुक्त मूलक अभिक्रियाएँ होती हैं।

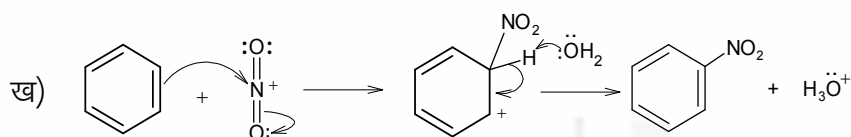
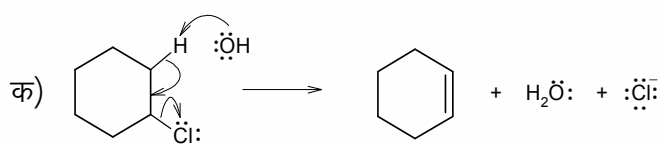
14.7 अंत में कुछ प्रश्न

- निम्नलिखित अभिक्रियाओं में अभिकारक तथा इलेक्ट्रॉनों का प्रवाह दर्शाया गया है। इन अभिक्रियाओं के उत्पाद लिखिए तथा इसमें सम्मिलित अभिक्रिया लिखिए।



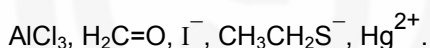
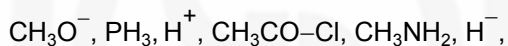


2. निम्नलिखित अभिक्रियाओं में नाभिकस्नेही तथा इलेक्ट्रॉनस्नेही को पहचानिए।



3. आयोडाइड आयन क्यों एक अच्छा नाभिकस्नेही परन्तु दुर्बल क्षारक है?

4. निम्नलिखित को इलेक्ट्रॉनस्नेहियों व नाभिकस्नेहियों में वर्गीकृत कीजिए :



5. निम्नलिखित रूपांतरणों के लिए किस प्रकार की अभिक्रिया करनी होगी?

क) ऐल्कीन का ऐल्किल हैलाइड में परिवर्तन

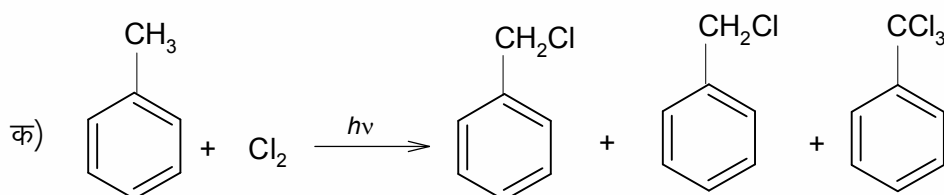
ख) ऐल्किल क्लोराइड का ऐल्किल ब्रोमाइड में परिवर्तन

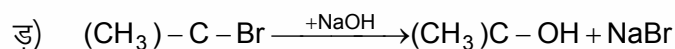
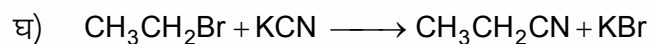
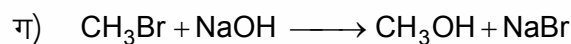
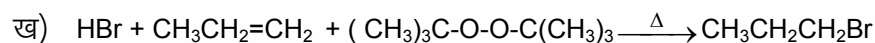
ग) ऐल्कीन का ऐल्केन में परिवर्तन

घ) हैलोऐल्केन का ऐल्कीन में परिवर्तन

ङ) एथिलीन का पॉलीएथिलीन में परिवर्तन

6. निम्नलिखित अभिक्रियाओं में संभावित क्रियाविधि – (आयनिक अथवा मूलक) को दर्शाइए।



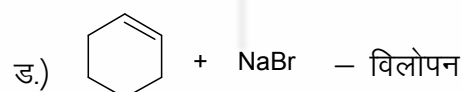
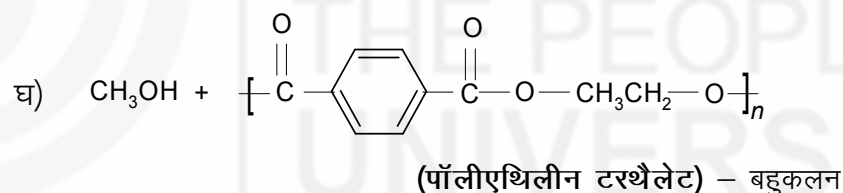


7. एथिलिनिक ऋणायन तथा साइक्लोपेन्टाडाइईनाइल ऋणायन में से कौन सा अधिक स्थायी होगा तथा क्यों?

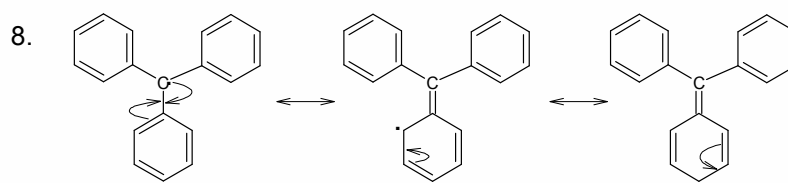
14.8 उत्तर

बोध प्रश्न

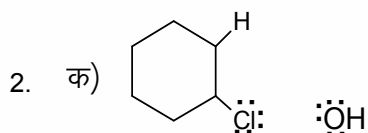
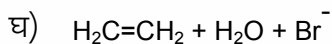
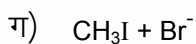
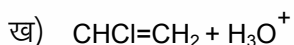
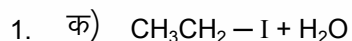
1. सही विकल्प क) है।
2. सही उत्तर ग) है।
3. नाभिकस्नेही— OH^- , CN^- , $^-\text{SCH}_3$, SH^-
4. इलेक्ट्रॉनस्नेही— SO_3 , H^+ , Cl^+ , I^+
5. क) $\text{CH}_3\text{Cl} + \text{HCl}$ — प्रतिस्थापन
 ख) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ — प्रतिस्थापन
 ग) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$ — संकलन



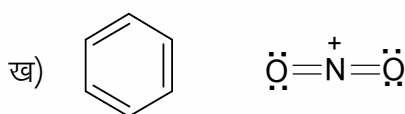
6. क) द्वितीयक कार्बधनायन ख) तृतीयक कार्बधनायन ग) प्राथमिक कार्बधनायन
7. क) $\text{CH} \equiv \text{C}^-$ (अधिक s लक्षण तथा अधिक विद्युत् ऋणात्मक प्रकृति)
 ख) $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2^-$ (अनुनादी संरचना वाला)
 ग) $(\text{Ph})_2\text{CH}^-$ (एक अधिक Ph समूह के कारण अधिक अनुनादी संरचनाएँ)



, इत्यादि

अंत में कुछ प्रश्न

इलेक्ट्रॉनस्नेही नाभिकस्नेही



नाभिकस्नेही इलेक्ट्रॉनस्नेही

3. आयोडीन का परमाणु बड़ा होता है तथा इसके बाह्य इलेक्ट्रॉन अधिक दूरी के कारण नाभिक द्वारा हल्के से जुड़े होते हैं। इसलिए बाह्य इलेक्ट्रॉन धनात्मक केन्द्र पर आसानी से आकर्षित होते हैं तथा तीव्रता से धनात्मक कार्बन परमाणु पर आक्रमण कर सकते हैं। परन्तु आयोडाइड आयन ऐलिकल हैलाइड से प्रोटॉन ग्रहण नहीं कर सकता है तथा एक अच्छे नाभिकस्नेही व दुर्बल अम्ल की तरह कार्य करता है।

4. इलेक्ट्रॉनस्नेही: CH_3O^- , PH_3 , H^- , I^- , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{S}^-$, CH_3NH_2

नाभिकस्नेही: H^+ , $\text{CH}_3\text{CO}-\text{Cl}$, AlCl_3 , $\text{H}_2\text{C}^+ - \text{O}^-$, Hg^{2+}

5. क) इलेक्ट्रॉनस्नेही संकलन अभिक्रिया

ख) प्रतिस्थापन अभिक्रिया

ग) संकलन अभिक्रिया

घ) विलोपन अभिक्रिया

ड.) बहुलकन अभिक्रिया

6. क) मूलक ख) मूलक ग) आयनिक घ) आयनिक ड.) आयनिक

7. साइक्लोपेन्टाडाईनाइल ऋणायन अधिक स्थायी होगा क्योंकि यह अनुनादी संरचनाएँ दर्शाता है जो आयन के स्थायित्व को बढ़ाते हैं।

- अति संयुग्मन, 90
 अनुनाद, 85, 110
 अनुनादी प्रभाव, 85
 अनुनादी संरचनाएँ, 122
 अभिकर्मकों के प्रकार, 107
 अभिक्रिया के प्रकार, 112
 अभिक्रियाशील मध्यवर्ती, 117, 118
 अभिलक्षणीय समूह समावयवता, 9
 अम्ल और क्षारक, 70
 अम्लता पर प्रतिस्थापी की स्थिति का प्रभाव, 82
 अम्लों और क्षारकों की प्रबलता, 73
 प्रभावित करने वाले कारक, 78
- आबंध वियोजन ऊर्जा, 128
 आबंध विषमांश, 105
 आबंध समांश, 106
 आबंधों का विदलन, 104
 आयनन अभिक्रिया, 118
 (R)-1-फेनिलएथिलअमोनियम (S)-मैलेट, 53
 R / S पद्धति, 42
 R अथवा S निरपेक्ष विन्यास, 53
 ऑर्थो-हाइड्रॉक्सीसिनेमिक अम्ल, 19
 R, रेक्टस, 43
- इलेक्ट्रॉनस्नेही, 111
 संकलन, 118
 संकलन अभिक्रियाएँ, 114
 सूची, 111
 E / Z नामपद्धति, 12
- 1, 1 अथवा α -विलोपन, 116
 1, 6-डाइऐमीनोहैक्सेनहैक्सेनडाइओइक अम्ल
 पॉलिएमाइड, 6, 6, 117
 1,2 अथवा β -विलोपन, 116
 एक किरल कार्बन परमाणु वाले अणु का संदर्भ आरेखण, 35
 एक ही यौगिक के दो अणु जो एक-दूसरे पर अध्यारोपित हो सकते हैं, 25
 एथेन,
 कॉन्फॉर्मेशन, 58
 न्यूमन प्रक्षेप, 57
 वेज और डैश आरेख, 57
 सॉहार्स प्रक्षेप 57
 एथेनोइक अम्ल की अम्लता पर क्लोरीन प्रतिस्थापियों की संख्या में वृद्धि का प्रभाव, 81
 एथेनोइक अम्ल के pK_a पर विलायक का प्रभाव, 95
 N,N- डाइमेथिल - o - टॉलूडीन, 92
 N,N-डाइमेथिलएनिलीन, 92
 N,N-डाइमेथिलएनिलीन के नाइट्रोजन के अनाबंधी इलेक्ट्रॉनों का ऐरोमैटिक वलय में अस्थानीकरण, 94
 sp^2 कक्षक, 120, 126
 d और l वर्णों का प्रयोग, 40
- तृतीयक ऐल्किल मुक्त मूलक, 127
 त्रिभुजीय पिरैमिडी ज्यामिति, 123
- sp^3 संकरण, 123
 S विन्यास, 43
 S, सिनिस्टर, 43
- ऐथिल धनायन, 122
 ऐनैन्टिओमर, 24
 ऐलिलिक कार्बधनायन, 119
 ऐल्किल परॉक्साइड, 125
 ऐल्कोक्सी मूलक, 125
- ऊष्मीय अपघटन, 127
- कॉन्फॉर्मेशनी समावयव: न्यूमन और सॉहार्स निरूपण, 56
 कॉन्फॉर्मेशनी समावयवता, 9
 कान-इंगोल्ड-प्रेलॉग नियम, 12
 कार्बट्रिआयन, 123
 अभिक्रियाएँ, 124
 त्रिभुजीय पिरैमिडी ज्यामिति, 123
 सरल निरूपण, 123
 कार्बधनायन, 118
 अति संयुग्मन, 90
 अभिक्रियाशीलता, 122
 त्रिभुजीय समतलीय संरचना, 120
 प्रकार, 118
 बनना, 118
 संरचना, 120
 स्थायित्व, 120
- कार्बन परमाणु पर चार भिन्न प्रतिस्थापियों की व्यवस्था, 24
 कार्बोन, 116
 कार्बोनियम आयन, 118
 किरैलिटी, 22
 किसी अणु का फिशर प्रक्षेप सूत्र लिखना, 35
 कुछ ज्यामितीय समावयवों के भौतिक गुणधर्म, 15
 क्लोरोएथीन, 116
 क्षारकता व नाभिकस्नेहिता, 108
- चक्रीय यौगिकों के कॉन्फॉर्मेशन, 60
 चलावयवता, 95
- जल में निर्धारित कुछ प्रतिस्थापित अम्लों के pK_a मान, 80
 ज्यामितीय समावयवता, 10
 ज्यामितीय समावयवों का अभिलक्षणन, 16
- टार्टरिक अम्ल का एक समावयव और उसका फिशर प्रक्षेप सूत्र, 36
 टार्टरिक अम्ल के सामवयवों के कुछ भौतिक गुणधर्म, 27
 ट्रांस-1,2-डाइमेथिलसाइक्लोप्रोपेन, 29
 ट्रांस-समावयव, 16, 17, 18
- डाइऐज़ोमेथेन, 118
 डाइस्टीरियोमर, 25
 बहुलकन अभिक्रियाएँ, 116
 बायें और दायें हाथों की अनध्यारोपिता और उनका ऐनैन्टिओमरी संबंध, 23

- त्रिविम,
विन्यासी प्रभाव, 92
संरचना को दो विमाओं में निरूपित करना, 34
समायवता, 9
ऋणायन का स्थायित्व, 123
- थिओ और एरिथ्रो नामपद्धति, 46
- 2-ऑक्टेनॉल के समावयवों के भौतिक गुणधर्म, 22
दो प्रकार के क्वार्ट्ज़ क्रिस्टल, 21
द्वितल कोण, θ , 56, 58
द्वितीयक ऐल्किल मुक्त मूलक, 127
- ध्रुवण घूर्णकता की उत्पत्ति, 21
ध्रुवणमापी का व्यवस्था आरेख, 20
- नाभिकस्नेही, 107
अभिक्रिया, 108
ग्रहरण करना, 122
संकलन अभिक्रियाएं, 115
न्यून प्रक्षेप, 56
- परिरंभन संकलन, 115
पॉलि(क्लोरोएथीन), 116
पॉली तथा मेरॉस, 116
 π इलेक्ट्रॉन, 89
पिरैमिडी आकार, 126
 pK_a मान, 74
पुनर्विन्यास, 122
पुनर्विन्यास अभिक्रियाएं, 129
प्रकाश अपघटन, 127
प्रकाशिक समावयवता, 19
प्रतिस्थापन अभिक्रियाएं, 112, 128
प्राथमिक ऐल्किल मुक्त मूलक, 127
प्रेरणिक प्रभाव, 78
प्रेरणिक प्रभाव, 110
प्रोटॉन खोकर π -आबंध बनाना, 122
प्रोटॉन चलावयवों के कुछ उदाहरण, 96
- फिशर प्रक्षेप सूत्र, 35
फिशर प्रक्षेपों के प्रयोग द्वारा R अथवा S विन्यास निर्धारित करने की सरल विधि, 44
फेनिलएथिलअमोनियम (S)-मैलेट, 54
फ्लैगपोल हाइड्रोजनों के बीच वान्डरवाल्स प्रतिकर्षण, 64
- बहुआबंधों में संकलन, 125
बहुलकन, 116
बहुलकन, 116
संरचनात्मक समावयवता, 7
समतल-ध्रुवित प्रकाश और ध्रुवण घूर्णकता, 19
समतलीय आकार, 126
समभुजीय त्रिकोणीय, 120
समावयवता, 7
सॉहार्स प्रक्षेप, 57
साइक्लोहेक्सेन के कॉन्फॉर्मेशन, 62
- बेन्ज़िलिक कार्बधनायन, 119, 121
ब्यूटेन के कॉन्फॉर्मेशन, 59
ब्यूटेन के कॉन्फॉर्मेशनों का स्थितिज ऊर्जा आरेख, 59
- मध्यवर्ती, 117
मुक्त मूलक, 125
अभिक्रियाएं, 128
प्रतिस्थापन, 113
बनना, 127
संरचना, 126
सूची, 125
स्थायित्व, 127
मेथॉक्सीमेथिल धनायन, 122
मेथिल कार्बधनायन, 121
मेसो-टार्टरिक अम्ल, 28
मेसो-2,3-डाइब्रोमोब्यूटेन, 29
मेसो यौगिक, 6, 27
- रेसिमिक मिश्रण और उनका विभेदन, 48
रेसिमिक सोडियम अमोनियम टार्टरेट के पूर्णफलकीय (holohedral) क्रिस्टल, 50
लैक्टिक अम्ल के ऐनैन्टिओमर, 25
- वलय प्रतिवर्तन से संबद्ध ऊर्जा मान, 65
विटिंग अभिक्रिया, 123
विन्यास और फिशर प्रक्षेप सूत्र, 34
विन्यासी संकेतन, 40
विन्यासी समावयवता, 9
विभिन्न अभिलक्षकीय समूहों का प्रेरणिक प्रभाव, 80
विभिन्न समूहों के अनुनादी प्रभावी, 88
वियोजन अभिक्रिया, 127
विलायक का प्रभाव, 94
विलोपन अभिक्रियाएं, 115, 125
विषमांश विदलन, 118
विस्थापन अभिक्रिया, 124
- श्रृंखला,
अभिक्रियाएं, 128
आरंभन, 128
संचरण, 128
समापन, 128
समावयवता, 7
- संकलन,
अभिक्रियाएं, 114, 129
बहुलकन, 116
संक्रमण अवस्था, 118
संघनन, 116
सामान्य नाभिकस्नेहियों व उनके संयुग्मी अम्लों के pK_a मानों की सूची, 109
 σ और π आबंध, 97
 $\sigma - \pi$ संयुग्मन, 90
सिस और ट्रांस नामपद्धति, 6, 10, 11
सिस और ट्रांस समावयव, 11
सिस-1,2-डाइक्लोरोसाइक्लोपेन्टेन, 29

साइक्लोहेक्सेन के कुर्सी और नौका कॉन्फॉर्मेशन, 62
साइक्लोहेक्सेन के कुर्सी कॉन्फॉर्मेशन में अक्षीय और
निरक्षीय आबंध, 62
साइक्लोहेक्सेन के विभिन्न कॉन्फॉर्मेशनों की
आपेक्षिक ऊर्जाएँ, 66
सामान्य नाभिकरनेहियों की सूची, 108

/सिस्-2-ब्यूटीन और ट्रान्स-2-ब्यूटीन, 11
सिस-समावयव, 16, 17
सोडियम अमोनियम टार्टरेट के दक्षिण ध्रुवण-घूर्णक
अर्ध-फलकीय क्रिस्टल, 50
सोडियम अमोनियम टार्टरेट के वाम ध्रुवण-घूर्णक क्रिस्टल,
50
स्थान समावयवता, 8
हाइड्रोजन आबंधन, 92

