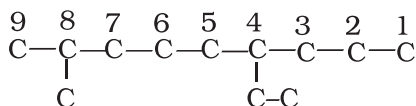
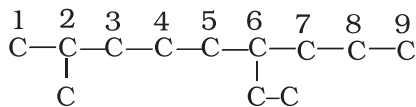
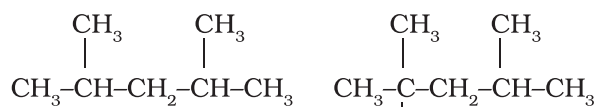


जिससे शाखित कार्बन परमाणुओं को लघुतम अंक मिले। अतः उपर्युक्त उदाहरण में क्रमांकन बाई से दाई ओर होना चाहिए (कार्बन 2 और 6 पर शाखन), न कि दाई से बाई ओर (जब शाखित कार्बन परमाणुओं को 4 और 8 संख्या मिलेंगी)।

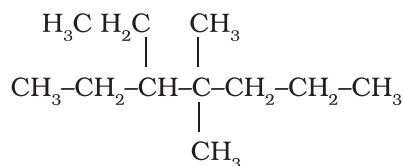


- मूल ऐल्केन के नाम में शाखा के रूप में ऐल्किल समूहों के नाम पूर्वलग्न के रूप में संयुक्त करते हैं और प्रतिस्थापी समूहों की स्थिति को उचित संख्या द्वारा दर्शाते हैं। भिन्न ऐल्किल-समूहों के नामों को अंग्रेजी वर्णमाला के क्रम में लिखा जाता है। अतः उपर्युक्त यौगिक का नाम 6-एथिल-2-मेथिलनोनेन होगा। (ध्यान देने योग्य बात यह है कि समूह तथा संख्या के मध्य संयोजक-रेखा (Hyphen) तथा मेथिल और नोनेन को साथ मिलाकर लिखा जाता है।)
- यदि दो या दो से अधिक समान प्रतिस्थापी समूह हों, तो उनकी संख्याओं के मध्य अल्पविराम (,) लगाया जाता है। समान प्रतिस्थापी समूहों के नाम को दुबारा न लिखकर उचित पूर्वलग्न, जैसे- डाइ (2 के लिए), ट्राइ (3 के लिए), टेट्रा (4 के लिए), पेंटा (5 के लिए), हेक्सा (6 के लिए) आदि प्रयुक्त करते हैं, परंतु नाम लिखते समय प्रतिस्थापी समूहों के नामों को अंग्रेजी वर्णमाला के क्रम में लिखते हैं। निम्नलिखित उदाहरण इन नियमों को स्पष्ट करते हैं—



2, 4-डाइमेथिलपेन्टेन

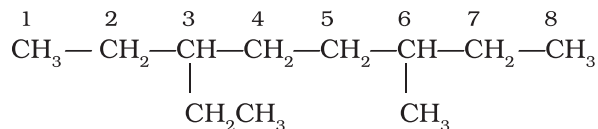
2, 2, 4-ट्राइमेथिलपेन्टेन



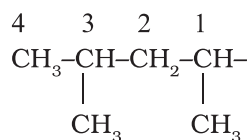
3-एथिल-4, 4-डाइमेथिलहेप्टेन

- यदि दो प्रतिस्थापियों की स्थितियाँ तुल्य हों, तो अंग्रेजी वर्णमाला के क्रम में पहले आनेवाले अक्षर को लघु अंक

दिया जाता है। अतः निम्नलिखित यौगिक का सही नाम 3-एथिल-6-मेथिलऑक्टेन है, न कि 6-एथिल-3-मेथिलऑक्टेन।



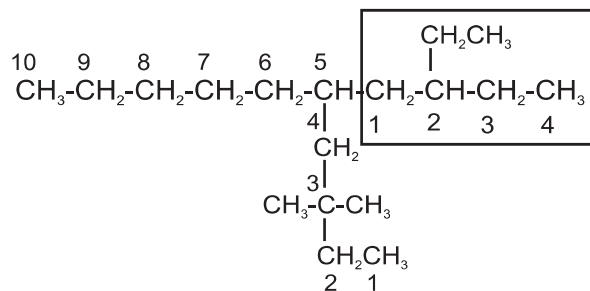
- शाखित ऐल्किल समूह का नाम उपर्युक्त नियमों की सहायता से प्राप्त किया जा सकता है, परंतु शाखित शृंखला का कार्बन परमाणु, जो जनक शृंखला से बंधित होता है, को इस उदाहरण की तरह संख्या 1 दी जाती है।



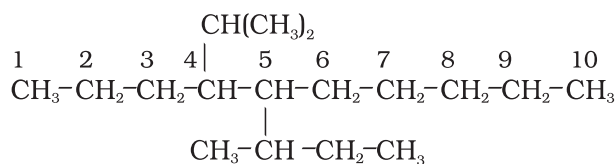
1, 3-डाइमेथिलब्यूटिल

ऐसे शाखित शृंखला समूह के नाम को कोष्ठक में लिखा जाता है। प्रतिस्थापी समूहों के रूढ़ नाम वर्णमाला-क्रम में लिखते समय **आइसो (iso)** और **निओ (neo)** पूर्वलग्नों को **मूल ऐल्किल समूह के नाम का भाग माना जाता है।** परंतु **द्वितीयक (sec-)** तथा **तृतीयक (tert-)** पूर्वलग्नों को **मूल ऐल्किल समूह के नाम का भाग नहीं माना जाता।** आइसो और अन्य संबंधित पूर्वलग्नों का उपयोग आई.यू.पी.ए.सी. पद्धति में भी किया जाता है, लेकिन तभी तक, जब तक ये और आगे शाखित न हों। बहुप्रतिस्थापित यौगिकों में निम्नलिखित नियमों को आप याद रखें—

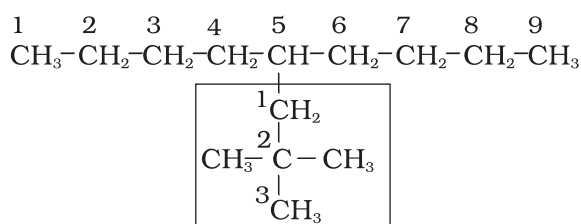
- यदि समान संख्या की दो शृंखलाएँ हों, तो अधिक पार्श्व शृंखलाओं वाली शृंखला का चयन करना चाहिए।
- शृंखला के चयन के बाद क्रमांकन उस छोर से आरंभ करना चाहिए, जिस छोर से प्रतिस्थापी समीप हो।



उपर्युक्त यौगिक का नाम 5-(2-एथिलब्यूटिल)-3, 3-डाइमेथिलडेकेन है,
न कि 5-(2,2-डाइमेथिलब्यूटिल)-3-एथिलडेकेन

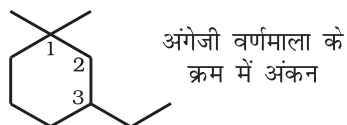
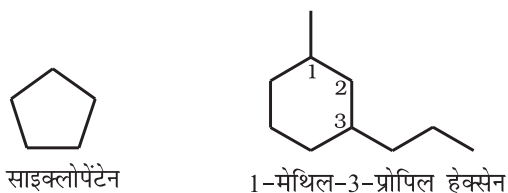


5-sec-ब्यूटिल-4-आइसोप्रोपिल डेकेन



5-(2, 2-डाइमेथिलप्रोपिल)-नोनेन

चक्रीय यौगिक : एकलचक्रीय संतृप्त यौगिक का नाम संबंधित विवृत-शृंखला ऐल्केन के नाम के प्रारंभ में 'साइक्लो' पूर्वलग्न लगाकर प्राप्त करते हैं। यदि पार्श्व-शृंखलाएँ उपस्थित हों, तो उपर्युक्त नियमों का पालन हम करते हैं। कुछ चक्रीय यौगिकों के नाम नीचे दिए गए हैं—

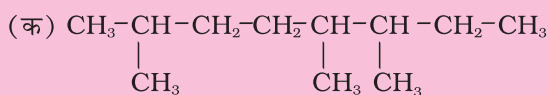


3-एथिल-1, 1-डाइमेथिलसाइक्लोहेक्सेन

(1-एथिल-3, 3-डाइमेथिलसाइक्लोहेक्सेन गलत है)

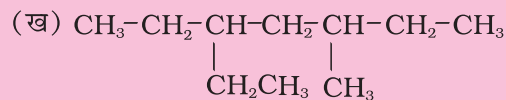
उदाहरण 12.7

कुछ हाइड्रोकार्बनों के IUPAC नाम तथा संरचनाएँ नीचे दी गई हैं। कारणसहित बताइए कि कोष्ठक में दिए गए नाम अशुद्ध क्यों हैं—



2, 5, 6, ट्राइमेथिलऑक्टेन

[3, 4, 7-ट्राइमेथिलऑक्टेन गलत है]



3-एथिल-5-मेथिलहेप्टेन

[5-एथिल-3-मेथिलहेप्टेन गलत है]

हल

(क) 2, 5, 6 लघुतम अंक 3, 5, 7 की अपेक्षा न्यून है।

(ख) प्रतिस्थापी समूह तुल्य स्थितियों में हैं। इस दशा में क्रमांकन उस छोर से आरंभ करते हैं, जिस छोर से वर्णमाला क्रम में पहले आने वाले समूह को न्यून अंक मिले।

12.5.3 क्रियात्मक समूह से युक्त कार्बनिक यौगिकों की नामपद्धति

किसी कार्बनिक यौगिक में परमाणु अथवा परमाणुओं का समूह, जिसके कारण वह यौगिक विशिष्ट रासायनिक अभिक्रियाशीलता प्रदर्शित करता है, 'क्रियात्मक समूह' (Functional Group) कहलाता है। समान क्रियात्मक समूहवाले यौगिक समान अभिक्रियाएँ देते हैं। उदाहरणार्थ— CH_3OH , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ तथा $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$ इन सभी में $-\text{OH}$ क्रियात्मक समूह है, जिसके कारण वे सभी सोडियम धातु के साथ अभिक्रिया करके हाइड्रोजन मुक्त करते हैं। क्रियात्मक समूह की उपस्थिति के कारण कार्बनिक यौगिकों को क्रमानुसार विभिन्न वर्गों में वर्गीकृत किया जा सकता है। कुछ क्रियात्मक समूह उनके पूर्वलग्न और अनुलग्न तथा कुछ कार्बनिक यौगिकों के नाम, जिनमें वे उपस्थित हैं, सारणी 12.4 में दिए गए हैं।

सर्वप्रथम उपस्थित क्रियात्मक समूह की पहचान की जाती है, ताकि उपयुक्त अनुलग्न का चयन हो सके। क्रियात्मक समूह की स्थिति दर्शाने के लिए दीर्घतम शृंखला का क्रमांकन उस छोर से करते हैं, ताकि उस कार्बन जिससे क्रियात्मक समूह बंधित है को न्यूनतम अंक मिले। सारणी 2.4 में दिए गए अनुलग्न का उपयोग करके यौगिक का नाम प्राप्त कर लिया जाता है।

बहुक्रियात्मक समूह वाले यौगिकों में उनमें से एक क्रियात्मक समूह को मुख्य क्रियात्मक समूह मान लिया जाता है और उस आधार पर यौगिक का नाम दिया जाता है। उचित पूर्वलग्नों का उपयोग करके बचे हुए क्रियात्मक समूहों को प्रतिस्थापी के रूप में नाम दिया जाता है। मुख्य क्रियात्मक समूह

सारणी 12.4 कुछ क्रियात्मक समूह तथा कार्बनिक यौगिकों के वर्ग

यौगिक का वर्ग	क्रियात्मक समूह की संरचना	IUPAC समूह पूर्वलग्न	IUPAC अनुलग्न	उदाहरण
एल्केन	-	-	-ऐन	ब्यूटेन $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$
एल्कीन	$>\text{C}=\text{C}<$	-	-ईन	ब्यूट-1-ईन $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$
एल्काइन	$-\text{C}\equiv\text{C}-$	-	-आइन	ब्यूट-1आइन $\text{CH}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}_3$
ऐरीन	-	-	-	बेंजीन 
हैलाइड	-X (X=F, Cl, Br, I)	हैलो-	-इल हैलाइड	1-ब्रोमोब्यूटेन $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{Br}$
एल्कोहॉल	-OH	हाइड्रॉक्सी-	-ऑल	ब्यूटेन-2-ऑल $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHOHCH}_3$
एल्डिहाइड	-CHO	फार्मिल या ऑक्सो	-एल	ब्यूटेनेल $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CHO}$
कीटोन	$>\text{C}=\text{O}$	ऑक्सो	-ओन	ब्यूटेन-2-ऑन $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_3$
नाइट्राइल	$-\text{C}\equiv\text{N}$	सायनो	नाइट्राइल	पेंटेन नाइट्राइल $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$
ईथर	-R-O-R-	एल्काक्सी	-	एथॉक्सीऐथेन $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$
कार्बोक्सिलिक अम्ल	-COOH	कार्बोक्सी	-ओइक अम्ल	ब्यूटेनोइक अम्ल $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\text{H}$
कार्बोक्सिलेट आयन	$-\text{COO}^-$	-	-ओएट	सोडियम ब्यूटेनोएट $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2^- \text{Na}^+$
एस्टर	-COOR	एल्कसीकार्बोनिल	-ओएट	मिथइल प्रोपेनोएट $\text{H}_3\text{CCH}_2\text{COOCH}_3$
ऐसिल हैलाइड	-COX (X=F, Cl, Br, I)	टैलोकार्बोनिल	-ऑयल हैलाइड	ब्यूटेनॉयल क्लोराइड $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COCl}$
ऐमीन	$-\text{NH}_2$, $>\text{NH}$, $>\text{N}-$	एमीनो	-एमाइन	2-ब्यूटेनेमीन $\text{CH}_3\text{CHNH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$
ऐमाइड	$-\text{CONH}_2$, $-\text{CONHR}$, $-\text{CONR}_2$	कार्बाइल	-एमाइड	ब्यूटेनेमाइड $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CONH}_2$
नाइट्रो	$-\text{NO}_2$	नाइट्रो	-	1-नाइट्रोब्यूटेन $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{NO}_2$

का चयन प्राथमिकता के आधार पर किया जाता है। कुछ क्रियात्मक समूहों का घटता हुआ प्राथमिकता क्रम इस प्रकार है— $-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOR}$ (R = ऐल्किल समूह), $-\text{COCl}$, $-\text{CONH}_2$, $-\text{CN}$, $-\text{HC}=\text{O}$, $>\text{C}=\text{O}$, $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $>\text{C}=\text{C}<$, $-\text{C}\equiv\text{C}-$

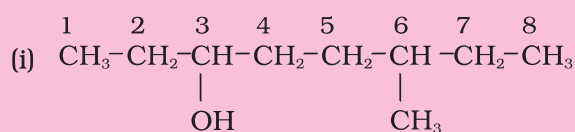
R , C_6H_5- , हैलोजेन (F , Cl , Br , I), NO_2 , ऐल्कोक्सी (OR) आदि को हमेशा प्रतिस्थापी पूर्वलग्न के रूप में लिखा जाता है। अतः यदि किसी यौगिक में ऐल्कोहॉल और कीटो समूह—दोनों हों, तो उसे ‘हाइड्रोक्सीऐल्केनोन’ नाम ही दिया जाएगा, क्योंकि हाइड्रोक्सी समूह की अपेक्षा कीटो समूह को उच्च प्राथमिकता प्राप्त है।

उदाहरणार्थ— $\text{HOCH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2\text{COCH}_3$ का नाम 7-हाइड्रोक्सीहेप्टेन-2-ऑन होगा, न कि 2-ऑक्सोहेप्टेन-7-ऑल हैं। इसी प्रकार $\text{BrCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ का सही नाम 3-ब्रोमोप्रोप-1-ईन है, न कि 1-ब्रोमोप्रोप-2-ईन।

यदि एक ही प्रकार के क्रियात्मक समूहों की संख्या एक से अधिक हो, तो उनकी संख्या दर्शाने के लिए उपयुक्त पूर्वलग्न, डाइ, ट्राई आदि वर्ग-अनुलग्न के पूर्व लिखा जाता है। ऐसे में वर्ग-अनुलग्न के पूर्व मूल ऐल्केन का पूर्ण नाम लिखते हैं। उदाहरणार्थ— $\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}_2(\text{OH})$ का नाम एथेन-1,2 डाइऑल है, परंतु एक से अधिक द्विआबंध या त्रिआबंध होने पर ऐल्केन का ‘न’ प्रयुक्त नहीं किया जाता है। जैसे— $\text{CH}=\text{CH}=\text{CH}_2$ का नाम ब्यूटा-1,3-डाईईन है।

उदाहरण 12.8

निम्नलिखित यौगिकों (i-iv) के IUPAC नाम लिखिए—

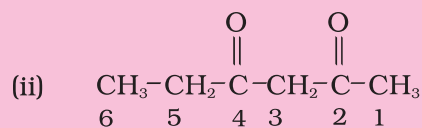


हल

[हाइड्रोक्सी (OH) क्रियात्मक समूह होने के कारण अनुलग्न ऑल होगा।

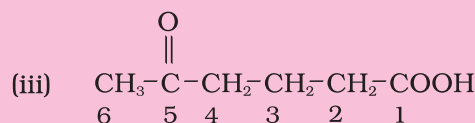
दीर्घतम शृंखला में आठ कार्बन हैं। अतः मूल हाइड्रोकार्बन ऑक्टेन है।

OH कार्बन-संख्या 3 पर है। एक अन्य प्रतिस्थापी मेथिल समूह कार्बन -6 पर है। अतः यौगिक का नाम 6-मेथिलऑक्टेन -3- ऑल है।]



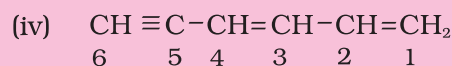
हल

क्रियात्मक समूह कीटोन ($>\text{C}=\text{O}$) होने के कारण अनुलग्न ‘ओन’ होगा। दो कीटो-समूह होने के कारण ‘डाइओन’ अनुलग्न प्रयुक्त करेंगे। कीटो समूहों की स्थितियाँ 2 और 4 हैं। दीर्घतम शृंखला में 6 कार्बन परमाणु होने के कारण मूल ऐल्केन हेक्सेन है। अतः सही नाम हेक्सेन-2,4- डाइओन है।]



हल

[इसमें दो क्रियात्मक समूह (कीटो तथा कार्बोक्सी) हैं, जिनमें कार्बोक्सी-समूह मुख्य क्रियात्मक समूह है। अतः मूल शृंखला में अनुलग्न ‘ओइक’ अम्ल लगेगा। शृंखला का क्रमांकन उस कार्बन से आरंभ होगा, जिसमें— COOH क्रियात्मक समूह है। कार्बन-संख्या 5 पर स्थित कीटो को ‘ऑक्सो’ नाम दिया जाता है। दीर्घतम शृंखला, जिसमें क्रियात्मक समूह है, में 6 कार्बन परमाणु हैं। फलतः इसके मूल हाइड्रोकार्बन का नाम ‘हेक्सेन’ है। अतः यौगिक का नाम 5-ऑक्सोहेक्सोइक अम्ल है।]



हल

दो क्रियात्मक समूह $\text{C}=\text{C}$ कार्बन 1 तथा 3 पर हैं, जबकि $\text{C}\equiv\text{C}$ समूह-स्थिति कार्बन-संख्या 5 पर है। इसके लिए क्रमशः डाईईन तथा ‘आइन’ अनुलग्न प्रयुक्त करेंगे। दीर्घतम शृंखला में 6 कार्बन हैं। इसलिए इसका मूल हाइड्रोकार्बन हेक्सेन है। अतः नाम हैक्सा-1,3-डाईईन-5-आइन होगा।

उदाहरण 12.9

निम्नलिखित की संरचनाएँ लिखिए—

- (i) 2-क्लोरोहेक्सेन,
- (ii) पेंट-4-ईन-2-ऑल
- (iii) 3-नाइट्रोसाइक्लोहेक्सीन,

(iv) साइक्लोहेक्स -2- ईन -1- ऑल

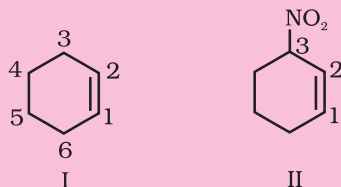
(v) 6-हाइड्रॉक्सीहेप्टेनैल

हल

(i) हेक्सेन से स्पष्ट है कि दीर्घतम शृंखला में 6 कार्बन परमाणु हैं। क्रियात्मक समूह क्लोरो की स्थिति 2 है। अतः यौगिक की संरचना $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{Cl})\text{CH}_3$ है।

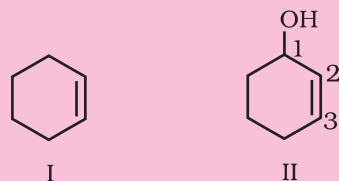
(ii) पेंट से स्पष्ट है कि मूल हाइड्रोकार्बन में 5 कार्बन परमाणु की शृंखला है। ईन तथा 'ऑल' क्रमशः तथा -OH क्रियात्मक समूह के द्योतक हैं, जो क्रमशः 4 तथा 2 स्थितियों पर उपस्थित हैं। अतः यौगिक की संरचना $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ है।

(iii) साइक्लोहेक्सीन से स्पष्ट है कि छःसदस्यीय वलय में $\text{C}=\text{C}$ उपस्थित है, जिसका क्रमांकन संरचना (I) में प्रदर्शित है। पूर्वलग्न 3-नाइट्रो यह इंगित करता है कि स्थिति 3 पर नाइट्रो समूह है। अतः यौगिक की संरचना II है। द्विबंध अनुलग्नक क्रियात्मक समूह है, जबकि NO_2 पूर्वलग्नक क्रियात्मक समूह है, इसलिए द्विबंध को NO_2 समूह से अधिक प्राथमिकता दी जाती है।



(iv) 1-ऑल इंगित करता है कि 1 की स्थिति कार्बन 1 C पर है। -OH अनुलग्नक क्रियात्मक समूह है। अतः

आबंध पर इसकी वरीयता होगी। इस प्रकार यौगिक की संरचना (II) है—

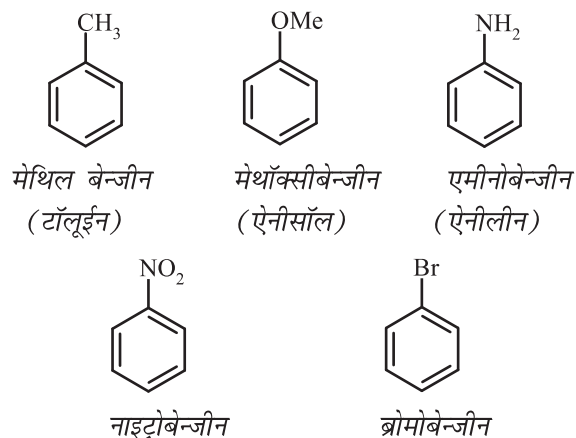


(v) 'हेप्टेनैल' से स्पष्ट है कि यौगिक एक ऐलिडहाइड है, जिसमें 7 कार्बन परमाणुओं की शृंखला है। '6-हाइड्रॉक्सी' यह दर्शाता है कि स्थिति 6 पर -OH समूह है। अतः यौगिक का संरचनात्मक सूत्र निम्नलिखित है—

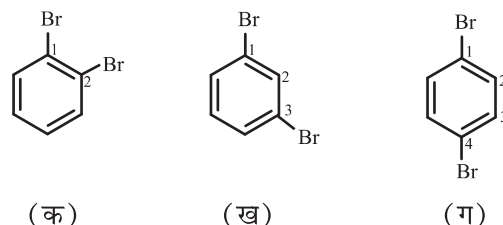
$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$ कार्बन शृंखला के क्रमांकन में -CHO समूह का कार्बन परमाणु सम्मिलित होता है।

12.5.4 बेन्जीन व्युत्पन्न की नामपद्धति

IUPAC पद्धति में बेन्जीन व्युत्पन्न का नाम प्राप्त करने के लिए प्रतिस्थापी समूह का नाम पूर्वलग्न के रूप में 'बेन्जीन' शब्द से पूर्व लिखते हैं, परंतु उनके यौगिकों के रूढ़ नाम (जो कोष्ठक में दिए गए हैं) भी काफी प्रचलित हैं।



द्विप्रतिस्थापी बेन्जीन व्युत्पन्न में प्रतिस्थापी समूहों की स्थितियाँ संख्याओं द्वारा दर्शाई जाती हैं। क्रमांकन इस प्रकार किया जाता है कि प्रतिस्थापी समूह वाली स्थितियों को न्यूनतम संख्या मिले। जैसे— इस यौगिक (ख) का नाम 1, 3-डाइब्रोमोबेन्जीन होगा, न कि 1, 5-डाइब्रोमोबेन्जीन।

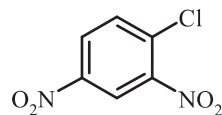


1, 2-डाइब्रोमोबेन्जीन 1, 3-डाइब्रोमोबेन्जीन 1, 4-डाइब्रोमोबेन्जीन

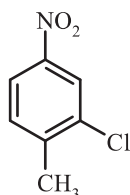
नामांकन की रूढ़ पद्धति में 1, 2-; 1, 3- और 1, 4- स्थितियों को क्रमशः ऑर्थो (o), मेटा (m) तथा पैरा (p) पूर्वलग्नों द्वारा भी दर्शाया जाता है। अतः 1, 3- डाइब्रोमोबेन्जीन का नाम मेटा डाइब्रोमोबेन्जीन भी है ('मेटा' का संक्षिप्त रूप m है) और डाइब्रोमोबेन्जीन के अन्य समावयवों (क) 1, 2- तथा (ग) 1, 4- डाइब्रोमोबेन्जीन को क्रमशः ऑर्थो (o) तथा पैरा (p) डाइब्रोमोबेन्जीन कहेंगे।

इन पूर्वलग्नों का उपयोग त्रि तथा बहुप्रतिस्थापी बेन्जीन के नामांकन में नहीं किया जाता है। प्रतिस्थापियों की स्थितियाँ निम्नतम संख्या के नियम का पालन करते हुए की जाती हैं। कभी-कभी बेन्जीन व्युत्पन्न के रूढ़ नाम को मूल यौगिक लिया जाता है।

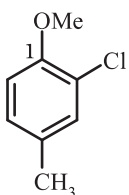
मूल यौगिक के प्रतिस्थापी की स्थिति को संख्या 1 देकर इस प्रकार क्रमांकन करते हैं कि शेष प्रतिस्थापियों को निम्नतम संख्याएं मिलें। प्रतिस्थापियों के नाम अंग्रेजी वर्णमाला क्रम में लिखे जाते हैं। इसके कुछ उदाहरण नीचे दिए जा रहे हैं—



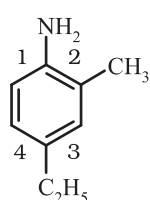
1-क्लोरो-2, 4-डाइनाइट्रोबेन्जीन
(न कि 4-क्लोरो-1, 3-डाइनाइट्रोबेन्जीन)



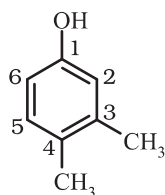
2-क्लोरो-1-मेथिल-4-नाइट्रोबेन्जीन
(न कि 4-मेथिल-5-क्लोरोनाइट्रोबेन्जीन)



2-क्लोरो-4-मेथिलएनीसोल



4-एथिल-2-मेथिलएनीलीन



3, 4-डाइमेथिलफीनॉल

जब बेन्जीन वलय एवं क्रियात्मक समूह ऐल्केन से जुड़े रहते हैं तब बेन्जीन को मूल न मानकर प्रतिस्थापी के रूप में

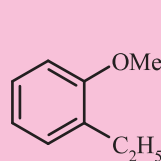
माना जाता है। (प्रतिस्थापी के रूप में बेन्जीन का नाम फेनिल है तथा C_6H_5- को लघु रूप में Ph लिखा जाता है)।

उदाहरण 12.10

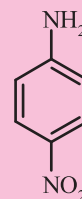
निम्नलिखित के संरचनात्मक सूत्र लिखिए—

- (क) *o*-एथिलऐनिसोल,
(ख) *p*- नाइट्रोऐनीलीन
(ग) 2, 3- डाइब्रोमो -1- फेनिलपेन्टेन
(घ) 4-एथिल -1-फ्लुओरो-2-नाइट्रोबेन्जीन

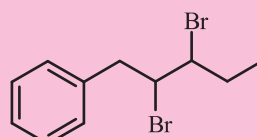
हल



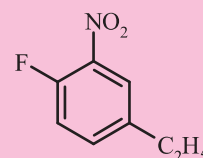
(क)



(ख)



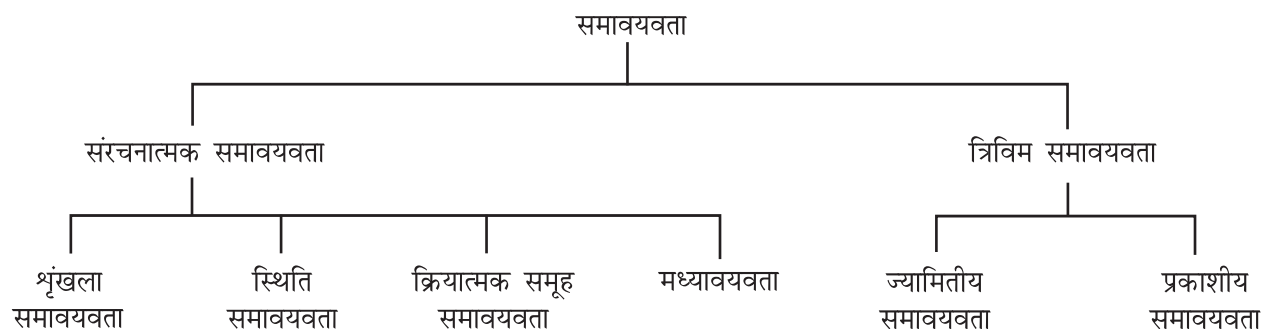
(ग)

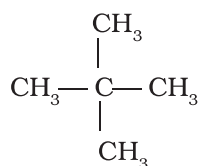


(घ)

12.6 समावयवता

दो या दो से अधिक यौगिक (जिनके अणुसूत्र समान होते हैं, किंतु गुण भिन्न होते हैं) 'समावयव' कहलाते हैं और इस परिघटना को 'समावयवता' (isomerism) कहते हैं। विभिन्न प्रकार की समावयवता को इस तालिका में दर्शाया गया है।





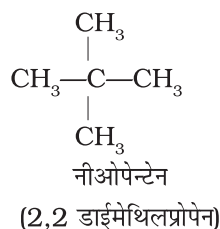
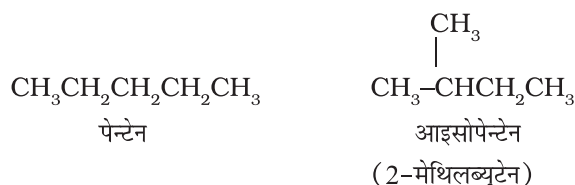
नीओपेन्टेन

(2, 2-डाइमेथिलप्रोपेन)

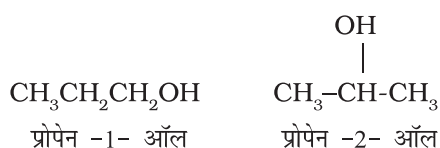
12.6.1 संरचनात्मक समावयवता

यौगिक, जिनके अणुसूत्र समान होते हैं, किंतु संरचना (अर्थात् परमाणुओं का अणु के अंदर परस्पर आबंधित होने का क्रम) भिन्न होती है, उन्हें संरचनात्मक समावयवों में वर्गीकृत किया जाता है। विभिन्न प्रकार की संरचनात्मक समावयवों का उदाहरणसहित वर्णन यहाँ दिया जा रहा है—

- (i) **शृंखला समावयवता** : समान अणुसूत्र एवं भिन्न कार्बन ढाँचे वाले दो या दो से अधिक यौगिक शृंखला समावयव बनाते हैं। इस परिघटना को 'शृंखला समावयवता' कहते हैं। उदाहरणार्थ— C_5H_{12} के निम्नलिखित तीन शृंखला समावयव हैं—



- (ii) **स्थिति-समावयवता** : यदि समावयवों में भिन्नता प्रतिस्थापी परमाणु या समूह की स्थिति-भिन्नता के कारण होती है, तो उन्हें 'स्थिति-समावयव' तथा इस परिघटना को 'स्थिति-समावयवता' (Position Isomerism) कहते हैं। उदाहरणार्थ— $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ अणुसूत्र से निम्नलिखित दो 'स्थिति-समावयव' ऐल्कोहॉल संभव हैं—



- (iii) **क्रियात्मक समूह समावयवता** : यदि दो या दो से अधिक यौगिकों के अणुसूत्र समान हों, परंतु क्रियात्मक समूह भिन्न-भिन्न हों, तो ऐसे समावयवों को 'क्रियात्मक समूह समावयव' कहते हैं और यह परिघटना 'क्रियात्मक समूह समावयवता' (Functional group isomerism) कहलाती है। उदाहरण के लिए— $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ अणुसूत्र निम्नलिखित ऐलिडहाइड तथा कीटोन प्रदर्शित करता है—



- (iv) **मध्यावयवता** : क्रियात्मक समूह से लगी भिन्न ऐल्किल शृंखलाओं के कारण यह समावयवता उत्पन्न होती है। उदाहरणार्थ— $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ मध्यावयवी मेथॉक्सीप्रोपेन ($\text{CH}_3\text{-O-C}_3\text{H}_7$) और एथॉक्सीएथेन ($\text{C}_2\text{H}_5\text{-O-C}_2\text{H}_5$) प्रदर्शित करता है।

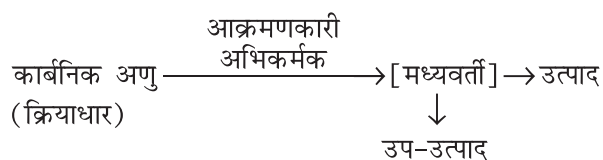
12.6.2 त्रिविम समावयवता

त्रिविम समावयव वे यौगिक हैं, जिनमें संरचना एवं परमाणुओं के आबंधन का क्रम तो समान रहता है, परंतु उनके अणुओं में परमाणुओं अथवा समूहों की त्रिविम स्थितियाँ भिन्न रहती हैं। यह विशिष्ट प्रकार की समावयवता 'त्रिविम समावयवता' (Stereoisomerism) कहलाती है। इसे **ज्यामितीय एवं प्रकाशीय समावयवता** में वर्गीकृत किया जाता है।

12.7 कार्बनिक अभिक्रियाओं की क्रियाविधि में मूलभूत संकल्पनाएँ

किसी कार्बनिक अभिक्रिया में कार्बनिक अणु (जो 'क्रियाधारक' भी कहलाता है) किसी उचित अभिकर्मक से अभिक्रिया करके पहले एक या अधिक मध्यवर्ती और अंत में एक या अधिक उत्पाद देता है।

एक सामान्य अभिक्रिया को इस रूप में प्रदर्शित किया जाता है—



नए आबंध में कार्बन की आपूर्ति करनेवाला 'अभिक्रियक क्रियाधार' (substrate) और दूसरा 'अभिक्रियक अभिकर्मक'

(reagent) कहलाता है। यदि दोनों अभिक्रियक (अभिकारक) नए आबंध में कार्बन की आपूर्ति करते हैं, तो यह चयन किसी भी तरीके से किया जा सकता है। इस स्थिति में मुख्य अणु 'क्रियाधार' कहलाता है।

ऐसी अभिक्रिया में दो कार्बन परमाणुओं अथवा एक कार्बन और एक अन्य परमाणु के बीच सहसंयोजक आबंध टूटकर एक नया आबंध बनता है। किसी अभिक्रिया में इलेक्ट्रॉनों का संचलन, आबंध-विदलन और आबंध-निर्माण के समय की और्जिकी तथा उत्पाद बनने के समय की विस्तृत जानकारी और क्रमबद्ध अध्ययन उस अभिक्रिया की क्रियाविधि (Mechanism) कहलाती है। क्रियाविधि की सहायता से यौगिकों की क्रियाशीलता को समझने में तथा नवीन कार्बनिक यौगिकों के संश्लेषण की रूपरेखा तैयार करने में सहायता मिलती है।

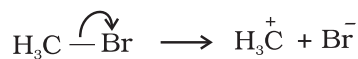
निम्नलिखित भागों में इन अभिक्रियाओं से संबंधित अवधारणाओं की व्याख्या की गई है।

12.7.1 सहसंयोजक आबंध का विदलन

सहसंयोजक आबंध का विदलन (cleavage) दो प्रकार से संभव है— (i) विषम अपघटनी विदलन तथा (ii) समापघटनी विदलन।

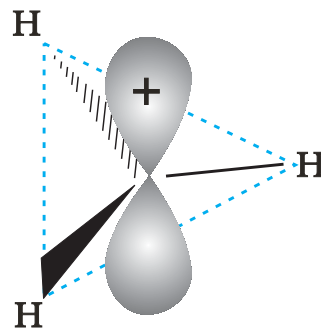
विषमअपघटनी विदलन में विदलित होने वाले आबंध के दोनों इलेक्ट्रॉन उनमें से किसी एक परमाणु पर चले जाते हैं, जो अभिकारक से आबंधित थे।

विषमअपघटन के पश्चात् एक परमाणु पर षष्टक तथा धनावेश होता है और दूसरे का पूर्ण अष्टक एवं कम से कम एक एकाकी युग्म तथा ऋणावेश होता है। अतः ब्रोमोमेथेन के विषम अपघटनी-विदलन से $^+\text{CH}_3$ तथा Br^- प्राप्त होता है।



धनावेशित स्पीशीज़, जिसमें कार्बन पर षष्टक होता है, 'कार्बधनायन' कहलाती है (इसे पहले 'कार्बोनियम आयन' कहा जाता था)। $^+\text{CH}_3$ आयन को 'मेथिल धनायन' अथवा 'मेथिल कार्बोनियम आयन' कहते हैं। धनावेशित कार्बन के साथ बंधित कार्बन परमाणुओं की संख्या के आधार पर कार्बधनायनों को प्राथमिक, द्वितीयक तथा तृतीयक में वर्गीकृत किया जा सकता है। कार्बधनायनों के कुछ उदाहरण हैं— CH_3^+CH_2 (एथिल धनायन—एक प्राथमिक कार्बधनायन), $(\text{CH}_3)_2\text{CH}^+$ आइसोप्रोपिल धनायन (एक द्वितीयक कार्बधनायन) एवं $(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$ (ब्यूटिल धनायन—एक तृतीयक कार्बधनायन)। कार्बधनायन अत्यधिक अस्थायी तथा क्रियाशील

स्पीशीज़ हैं। धनावेशित कार्बन के साथ आबंधित ऐलिकल समूह कार्बधनायन के स्थायित्व में प्रेरणिक प्रभाव और अतिसंयुग्मन द्वारा वृद्धि करते हैं, जिसके विषय में आप भाग 12.7.5 और 12.7.9 में अध्ययन करेंगे। कार्बधनायन के स्थायित्व का क्रम इस प्रकार है— $^+\text{CH}_3 < \text{CH}_3^+\text{CH}_2 < (\text{CH}_3)_2\text{CH}^+ < (\text{CH}_3)_3\text{C}^+$ । इन कार्बधनायनों की आकृति त्रिफलकीय समतल होती है, जिसमें धनावेशित कार्बन की संकरण-अवस्था sp^2 होती है। अतः $^+\text{CH}_3$ में कार्बन के तीन (sp^2) संकरित कक्षक हाइड्रोजन के 1s कक्षकों के साथ अतिव्यापित होकर $\text{C}(\text{sp}^2)-\text{H}$ (1s) सिग्मा आबंध बनाते हैं। असंकरित कार्बन कक्षक इस तल के लंबवत रहता है। इसमें कोई इलेक्ट्रॉन नहीं होता (चित्र 12.3)।



चित्र 12.3 मेथिल धनायन की आकृति

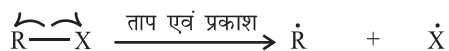
विषम अपघटनी विदलन से ऐसी स्पीशीज़ निर्मित हो सकती है, जिसमें कार्बन को सहभाजित इलेक्ट्रॉन युग्म प्राप्त होता है। उदाहरणार्थ—जब कार्बन से आबंधित Z समूह बिना इलेक्ट्रॉन युग्म लिये पृथक् होता है, तब मेथिल ऋणायन $[\text{H}_3\text{C}^-:]$ बनता है।



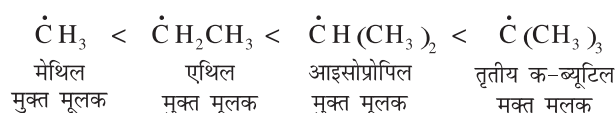
ऐसी स्पीशीज़, जिसमें कार्बन पर ऋणावेश होता है, कार्बऋणायन (Carbanion) कहलाती है। कार्बऋणायन भी अस्थायी और क्रियाशील स्पीशीज़ होती हैं। ऐसी कार्बनिक अभिक्रियाएँ, जिनमें विषमांश विदलन होता है, आयनी अथवा विषम ध्रुवीय अथवा ध्रुवीय अभिक्रियाएँ कहलाती हैं।

समापघटनी विदलन में सहभाजित युग्म का एक-एक इलेक्ट्रॉन उन दोनों परमाणुओं पर चला जाता है, जो अभिकारक में आबंधित होते हैं। अतः समापघटनी विदलन में इलेक्ट्रॉन युग्म के स्थान पर एक ही इलेक्ट्रॉन का संचलन होता है। एक इलेक्ट्रॉन के संचलन को अर्ध-शीर्ष तीर (फिशहुक, fish hook) द्वारा दर्शाते हैं। इस विदलन के फलस्वरूप उदासीन स्पीशीज़

(परमाणु अथवा समूह) बनती हैं, जिन्हें 'मुक्त मूलक' (free radicals) कहते हैं। कार्बधनायन एवं कार्बऋणायन की भाँति मुक्त मूलक भी अतिक्रियाशील होते हैं। कुछ समापघटनी विदलन नीचे दिखाए गए हैं—



ऐल्किल मुक्त मूलकों को प्राथमिक, द्वितीयक अथवा तृतीयक में वर्गीकृत किया जा सकता है। ऐल्किल मुक्त मूलक प्राथमिक से तृतीयक की ओर बढ़ने पर ऐल्किल मूलक का स्थायित्व बढ़ता है।



समांश विदलन द्वारा होने वाली कार्बनिक अभिक्रियाएँ मुक्त मूलक या समध्रुवीय या अध्रुवीय अभिक्रियाएँ कहलाती हैं।

12.7.2 नाभिकस्नेही और इलेक्ट्रॉनस्नेही

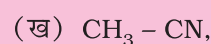
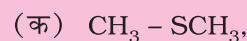
इलेक्ट्रॉन युग्म प्रदान करनेवाला अभिकर्मक 'नाभिकस्नेही' या नाभिकरागी (Nucleophile, Nu:) (अर्थात् नाभिक खोजने वाला) कहलाता है, तथा अभिक्रिया 'नाभिकस्नेही अभिक्रिया' अथवा 'नाभिकरागी अभिक्रिया' कहलाती है। इलेक्ट्रॉन युग्म ले जानेवाले अभिकर्मक को इलेक्ट्रॉनस्नेही (Electrophile, E⁺), अर्थात् 'इलेक्ट्रॉन चाहने वाला' या इलेक्ट्रानरागी कहते हैं और अभिक्रिया 'इलेक्ट्रॉनस्नेही अभिक्रिया' अथवा 'इलेक्ट्रानरागी अभिक्रिया' कहलाती है।

ध्रुवीय कार्बनिक अभिक्रियाओं में क्रियाधारक के इलेक्ट्रॉनस्नेही केंद्र पर नाभिकस्नेही आक्रमण करता है। यह क्रियाधारक का विशिष्ट परमाणु अथवा इलेक्ट्रॉन न्यून भाग होता है। इसी प्रकार क्रियाधारकों के इलेक्ट्रॉनधनी नाभिकस्नेही केंद्र पर इलेक्ट्रॉनस्नेही आक्रमण करता है। अतः आबंधन अन्योन्य क्रिया के फलस्वरूप इलेक्ट्रॉनस्नेही नाभिकस्नेही से इलेक्ट्रॉन-युग्म प्राप्त करता है। नाभिकस्नेही से इलेक्ट्रॉनस्नेही की ओर इलेक्ट्रॉनों का संचलन वक्र तीर द्वारा प्रदर्शित किया जाता है। हाइड्रॉक्साइड (OH⁻), सायनाइड आयन (NC⁻) तथा कार्बऋणायन (R₃C⁻) कुछ उदाहरण हैं। उदासीन अणु (जैसे—H₂O:, R₃N:, R₂O: आदि) भी एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म की उपस्थिति के कारण नाभिकस्नेही की भाँति कार्य करते हैं। इलेक्ट्रॉनस्नेही के उदाहरणों में कार्बधनायन ($\dot{\text{C}}\text{H}_3$) और कार्बोनिल समूह (>C=O) अथवा ऐल्किल हैलाइड (R₃C-X, X = हैलोजेन परमाणु) वाले उदासीन अणु सम्मिलित हैं। कार्बधनायन का कार्बन केवल

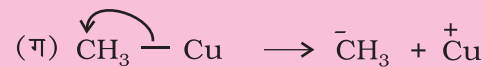
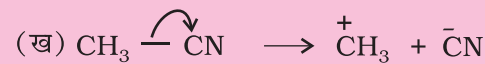
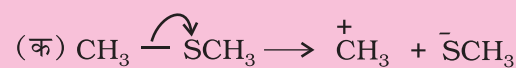
षष्टक होने के कारण इलेक्ट्रॉन-न्यून होता है तथा नाभिकस्नेही से इलेक्ट्रॉन-युग्म ग्रहण कर सकता है। ऐल्किल हैलाइड का कार्बन आबंध ध्रुवता के कारण इलेक्ट्रॉनस्नेही-केंद्र बन जाता है, जिसपर नाभिकस्नेही आक्रमण कर सकता है।

उदाहरण 12.11

निम्नलिखित अणुओं में सहसंयोजी आबंध के विषम अपघटनी विदलन से सक्रिय मध्यवर्ती का निर्माण वक्र तीर की सहायता से प्रदर्शित कीजिए।

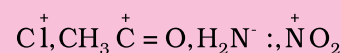


हल

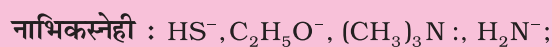


उदाहरण 12.12

कारण स्पष्ट करते हुए निम्नलिखित को नाभिकस्नेही तथा इलेक्ट्रॉनस्नेही में वर्गीकृत कीजिए—



हल



इन स्पीशीज़ पर एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म हैं, जो इलेक्ट्रॉनस्नेही द्वारा प्रदान किए जा सकते हैं।

इलेक्ट्रॉनस्नेही : BF₃, Cl⁺, CH₃ $\overset{+}{\text{C}} = \text{O}$, $\overset{+}{\text{N}}\text{O}_2$: इनपर इलेक्ट्रॉनों का केवल षष्टक है, जिसके कारण ये नाभिकस्नेही से इलेक्ट्रॉन युग्म ग्रहण कर सकते हैं।

उदाहरण 12.13

निम्नलिखित में इलेक्ट्रॉनस्नेही केंद्र इंगित कीजिए।



हल

तारांकित कार्बन इलेक्ट्रॉनस्नेही केंद्र हैं, क्योंकि आबंध

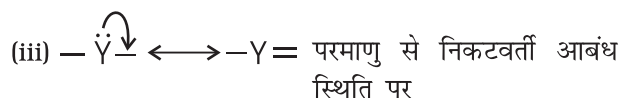
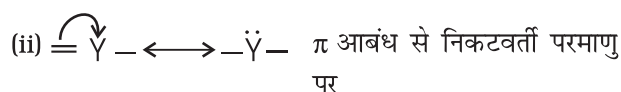
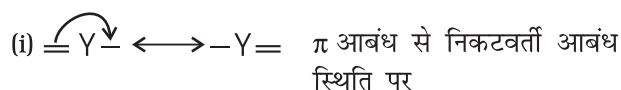
ध्रुवता के कारण इनपर आंशिक धनावेश उत्पन्न हो जाता है।



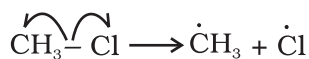
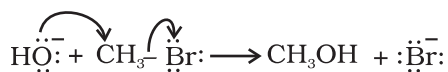
12.7.3 कार्बनिक अभिक्रियाओं में इलेक्ट्रॉन संचलन

कार्बनिक अभिक्रियाओं में इलेक्ट्रॉनों का संचलन (Movement) मुड़े हुए तीरों (Curved Arrows) द्वारा दर्शाया जा सकता है। अभिक्रिया में इलेक्ट्रॉनों के पुनर्वितरण के कारण होने वाले आबंधन परिवर्तनों को यह दर्शाता है। इलेक्ट्रॉन युग्म की स्थिति में परिवर्तन को दिखाने के लिए तीर उस इलेक्ट्रॉनयुग्म से आरंभ होता है, जो अभिक्रिया में उस स्थिति से संचलन कर रहा है। जहाँ यह युग्म संचलित हो जाता है, वहाँ तीर का अंत होता है।

इलेक्ट्रॉनयुग्म के विस्थापन इस प्रकार होते हैं—



एक इलेक्ट्रॉन के संचलन को अर्ध-शीर्ष तीर (Single Barbed Half Headed) 'फिश हुक' द्वारा दर्शाया जाता है। उदाहरणार्थ—हाइड्रॉक्साइड से एथेनॉल प्राप्त होने में और क्लोरो-मेथेन के विघटन में मुड़े तीरों का उपयोग करके इलेक्ट्रॉन के संचलन को इस प्रकार दर्शाया जा सकता है—



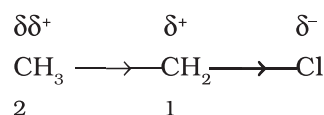
12.7.4 सहसंयोजी आबंधों में इलेक्ट्रॉन विस्थापन के प्रभाव

कार्बनिक अणु में इलेक्ट्रॉन का विस्थापन या तो परमाणु से प्रभावित तलस्थ अवस्था अथवा प्रतिस्थापी समूह अथवा उपयुक्त आक्रमणकारी अभिकर्मक की उपस्थिति में हो सकता है। किसी अणु में किसी परमाणु अथवा प्रतिस्थापी समूह के प्रभाव से इलेक्ट्रॉन का स्थानांतरण आबंध में स्थायी ध्रुवणता उत्पन्न

करता है। प्रेरणिक प्रभाव (Inductive effect) एवं अनुनाद प्रभाव (Resonance effect) इस प्रकार के इलेक्ट्रॉन स्थानांतरण के उदाहरण हैं। अभिकर्मक की उपस्थिति में किसी अणु में उत्पन्न अस्थायी इलेक्ट्रॉन-प्रभाव को हम ध्रुवणता-प्रभाव भी कहते हैं। इस प्रकार के इलेक्ट्रॉन स्थानांतरण को 'इलेक्ट्रोमेरी प्रभाव' कहते हैं। हम निम्नलिखित खंडों में इन इलेक्ट्रॉन स्थानांतरणों का अध्ययन करेंगे।

12.7.5 प्रेरणिक प्रभाव

भिन्न विद्युत्-ऋणात्मकता के दो परमाणुओं के मध्य निर्मित सहसंयोजक आबंध में इलेक्ट्रॉन असमान रूप से सहभाजित होते हैं। इलेक्ट्रॉन घनत्व उच्च विद्युत् ऋणात्मकता के परमाणु की ओर अधिक होता है। इस कारण सहसंयोजक आबंध ध्रुवीय हो जाता है। आबंध ध्रुवता के कारण कार्बनिक अणुओं में विभिन्न इलेक्ट्रॉनिक प्रभाव उत्पन्न होते हैं। उदाहरणार्थ—क्लोरोएथेन ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$) में C-Cl बंध ध्रुवीय है। इसकी ध्रुवता के कारण कार्बन क्रमांक-1 पर आंशिक धनावेश (δ^+) तथा क्लोरीन पर आंशिक ऋणावेश (δ^-) उत्पन्न हो जाता है। आंशिक आवेशों को दर्शाने के लिए δ (डेल्टा) चिह्न प्रयुक्त करते हैं। आबंध में इलेक्ट्रॉन-विस्थापन दर्शाने के लिए तीर ($\rightarrow$) का उपयोग किया जाता है, जो δ^+ से δ^- की ओर आमुख होता है।



कार्बन-1 अपने आंशिक धनावेश के कारण पास के C-C आबंध के इलेक्ट्रॉनों को अपनी ओर आकर्षित करने लगता है। फलस्वरूप कार्बन-2 पर भी कुछ धनावेश ($\delta\delta^+$) उत्पन्न हो जाता है। C-1 पर स्थित धनावेश की तुलना में $\delta\delta^+$ अपेक्षाकृत कम धनावेश दर्शाता है। दूसरे शब्दों में, C-Cl की ध्रुवता के कारण पास के आबंध में ध्रुवता उत्पन्न हो जाती है। समीप के σ आबंध के कारण अगले σ -आबंध के ध्रुवीय होने की प्रक्रिया **प्रेरणिक प्रभाव** (Inductive Effect) कहलाती है। यह प्रभाव आगे के आबंधों तक भी जाता है, लेकिन आबंधों की संख्या बढ़ने के साथ-साथ यह प्रभाव कम होता जाता है और तीन आबंधों के बाद लगभग लुप्त हो जाता है। प्रेरणिक प्रभाव का संबंध प्रतिस्थापी से बंधित कार्बन परमाणु को इलेक्ट्रॉन प्रदान करने अथवा अपनी ओर आकर्षित कर लेने की योग्यता से है। इस योग्यता के आधार पर प्रतिस्थापियों को हाइड्रोजन के सापेक्ष इलेक्ट्रॉन-आकर्षी (Electron-withdrawing) या इलेक्ट्रॉनदाता समूह के रूप में वर्गीकृत किया जाता है। हैलोजेन तथा कुछ अन्य समूह, जैसे—नाइट्रो

($-\text{NO}_2$), सायनो ($-\text{CN}$), कार्बोक्सी ($-\text{COOH}$), एस्टर ($-\text{COOR}$) ऐरिलॉक्सी ($-\text{OAr}$) इलेक्ट्रॉन-आकर्षी समूह हैं, जबकि ऐल्किल समूह, जैसे- मेथिल (CH_3), एथिल ($-\text{CH}_2-\text{CH}_3$) आदि इलेक्ट्रॉनदाता-समूह हैं।

उदाहरण 12.14

इन युग्मों में कौन-सा आबंध अधिक ध्रुवीय है?

- (क) $\text{H}_3\text{C}-\text{H}$, $\text{H}_3\text{C}-\text{Br}$
 (ख) $\text{H}_3\text{C}-\text{NH}_2$, $\text{H}_3\text{C}-\text{OH}$
 (ग) $\text{H}_3\text{C}-\text{OH}$, $\text{H}_3\text{C}-\text{SH}$

हल

- (क) $\text{H}_3\text{C}-\text{Br}$, क्योंकि H की अपेक्षा Br अधिक विद्युत्क्रांती है।
 (ख) $\text{C}-\text{O}$,
 (ग) $\text{C}-\text{O}$

उदाहरण 12.15

$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Br}$ के किस आबंध में ध्रुवता न्यूनतम होगी?

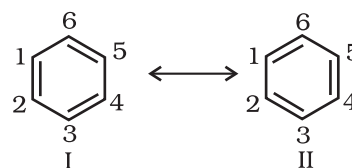
हल

जैसे-जैसे दूरी बढ़ती है, वैसे-वैसे प्रेरणिक प्रभाव की तीव्रता कम होती जाती है। इसलिए कार्बन 3 एवं हैलोजेन आबंध के मध्य ध्रुवता सबसे कम होगी।

12.7.6 अनुनाद-संरचना

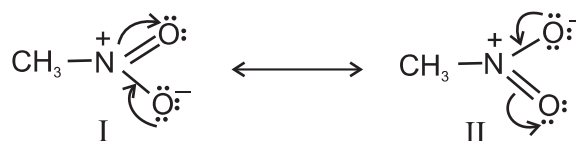
ऐसे अनेक कार्बनिक यौगिक हैं, जिनका व्यवहार केवल एक लूइस संरचना के द्वारा नहीं समझाया जा सकता है। इसका एक उदाहरण बेंज़ीन है। एकांतर $\text{C}-\text{C}$ तथा $\text{C}=\text{C}$ आबंधयुक्त बेंज़ीन की चक्रीय संरचना इसके विशिष्ट गुणों की व्याख्या करने के लिए पर्याप्त नहीं है।

उपर्युक्त निरूपण के अनुसार, बेंज़ीन में एकल $\text{C}-\text{C}$ तथा $\text{C}=\text{C}$ द्विआबंधों के कारण दो भिन्न आबंध लंबाईयाँ होनी चाहिए, लेकिन प्रयोगात्मक निर्धारण से यह पता चला कि बेंज़ीन में समान $\text{C}-\text{C}$ समान आबंध लंबाई 139pm है, जो एकल $\text{C}-\text{C}$ आबंध (154pm) और द्विआबंध ($\text{C}=\text{C}$) का मध्यवर्ती मान है। अतः बेंज़ीन की संरचना उपर्युक्त संरचना द्वारा प्रदर्शित नहीं की जा सकती। बेंज़ीन को निम्नलिखित I तथा II समान ऊर्जा-संरचनाओं द्वारा प्रदर्शित किया जा सकता है।



अतः अनुनाद सिद्धांत (एकक 4) के अनुसार बेंज़ीन की वास्तविक संरचना को उपरोक्त दोनों में से किसी एक संरचना द्वारा हम पूर्ण रूप से प्रदर्शित नहीं कर सकते। वास्तविक तौर पर यह दो संरचनाओं (I तथा II) की संकर (Hybrid) होती है, जिन्हें 'अनुनाद-संरचनाएँ' (Resonance Structures) कहते हैं। अनुनाद-संरचनाएँ (केनोनिकल संरचना या योगदान करनेवाली संरचना) काल्पनिक हैं। ये वास्तविक संरचना का प्रतिनिधित्व अकेले नहीं कर सकती हैं। ये अपने स्थायित्व-अनुपात के आधार पर वास्तविक संरचना में योगदान करती हैं।

अनुनाद का एक अन्य उदाहरण नाइट्रोमेथेन में मिलता है, जिसे दो लूइस संरचनाओं (I व II) द्वारा प्रदर्शित किया जा सकता है। इन संरचनाओं में दो प्रकार के $\text{N}-\text{O}$ आबंध हैं।



परंतु यह ज्ञात है कि दोनों $\text{N}-\text{O}$ आबंधों की लंबाईयाँ समान हैं, (जो $\text{N}-\text{O}$ एकल आबंध तथा $\text{N}=\text{O}$ द्विआबंध की मध्यवर्ती हैं)। अतः नाइट्रोमेथेन की वास्तविक संरचना दो केनोनिकल रूपों I व II की अनुनाद संकर है।

वास्तविक अणु (अनुनाद संकर) की ऊर्जा किसी भी केनोनिकल संरचना से कम होती है। वास्तविक संरचना तथा न्यूनतम ऊर्जावाली अनुनाद-संरचना की ऊर्जा के अंतर को 'अनुनाद-स्थायीकरण ऊर्जा' (Resonance Stabilisation Energy) या 'अनुनाद ऊर्जा' कहते हैं। अनुनादी संरचनाएँ जितनी अधिक होंगी, उतनी ही अधिक अनुनाद ऊर्जा होगी। समतुल्य ऊर्जा वाली संरचनाओं के लिए अनुनाद विशेष रूप से महत्वपूर्ण हैं।

अनुनाद-संरचनाओं को लिखते समय निम्नलिखित नियमों का पालन किया जाता है-

- अनुनाद-संरचनाओं में नाभिक की स्थिति समान रहती है।
- अनुनाद संरचनाओं में अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों की संख्या समान रहती है।

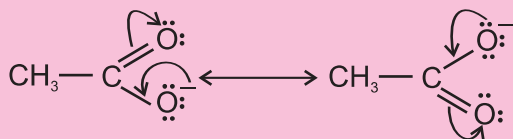
अनुनाद-संरचनाओं में वह संरचना अधिक स्थायी होती हैं, जिसमें अधिक सहसंयोजी आबंध होते हैं। इसमें सारे परमाणु इलेक्ट्रॉनों के अष्टक (हाइड्रोजन परमाणु को छोड़कर, जिसमें दो इलेक्ट्रॉन होते हैं)। विपरीत आवेश का पृथक्करण कम होता है। यदि ऋणात्मक आवेश है, तो अधिक विद्युत् ऋणी तत्व पर होता है। धनात्मक आवेश यदि है, तो वह अधिक विद्युत् धनी तत्व पर होता है तथा अधिक आवेश प्रसार होता है।

उदाहरण 12.16

CH_3COO^- की अनुनाद-संरचनाएँ लिखें और वक्र तीरों द्वारा इलेक्ट्रॉनों का संचलन दर्शाएँ।

हल

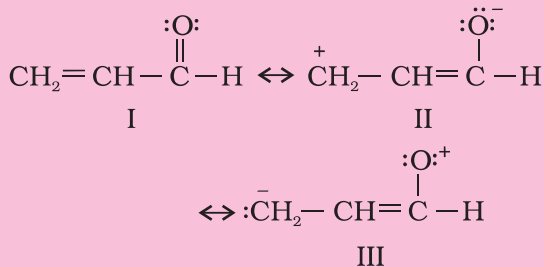
सर्वप्रथम संरचना लिखकर उपयुक्त परमाणुओं पर असहभाजित इलेक्ट्रॉन तथा इलेक्ट्रॉन का संचलन तीर द्वारा दर्शाइए।



उदाहरण 12.17

$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CHO}$ की अनुनाद-संरचनाएँ लिखें तथा विभिन्न अनुनाद-संरचनाओं के आपेक्षिक स्थायित्व को दर्शाएँ।

हल



स्थायित्व : I > II > III

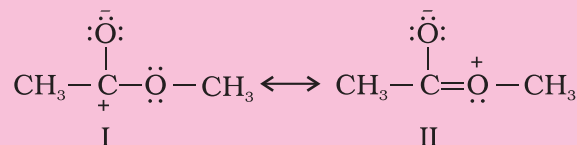
I : सर्वाधिक स्थायी है, क्योंकि प्रत्येक कार्बन तथा ऑक्सीजन का अष्टक पूर्ण है तथा कार्बन और ऑक्सीजन पर विपरीत आवेशों का पृथक्करण नहीं है।

II : ऋणावेश अधिक ऋणविद्युती परमाणु पर तथा धनावेश अधिक धनविद्युती परमाणु पर है।

III : न्यूनतम स्थायी है, क्योंकि धनावेश अधिक ऋणविद्युती परमाणु पर उपस्थित है, जबकि अधिक धनविद्युती कार्बन पर ऋणावेश उपस्थित है।

उदाहरण 12.18

निम्नलिखित संरचनाएँ (I तथा II) $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$ की वास्तविक संरचना में कोई विशेष योगदान क्यों नहीं करती हैं?



हल

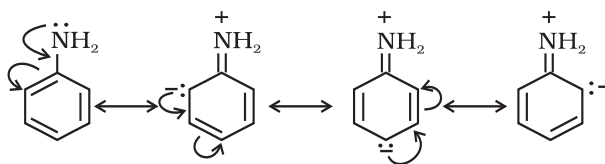
दोनों संरचनाओं का विशेष योगदान नहीं होगा, क्योंकि इनमें विपरीत आवेशों का पृथक्करण है। इसके अतिरिक्त संरचना I में कार्बन का अष्टक पूर्ण नहीं है।

12.7.7 अनुनाद-प्रभाव

दो π -आबंधों की अन्योन्य क्रिया अथवा π -बंध एवं समीप के परमाणु पर उपस्थित एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म के बीच अन्योन्य क्रिया के कारण अणु में उत्पन्न ध्रुवता को 'अनुनाद-प्रभाव' (Resonance Effect) कहा जाता है। यह प्रभाव शृंखला में संचारित होता है। दो प्रकार के अनुनाद अथवा मेसोमेरिक प्रभाव होते हैं, जिन्हें 'R प्रभाव' अथवा 'M प्रभाव' कहा जाता है।

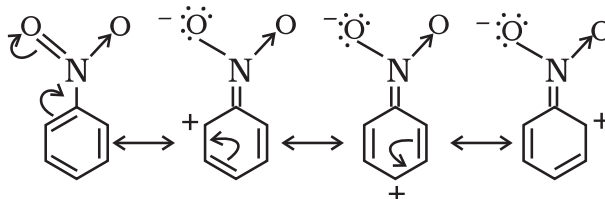
(i) धनात्मक अनुनाद-प्रभाव (+ R प्रभाव)

इस प्रभाव में इलेक्ट्रॉन विस्थापन संयुग्मित अणु में बंधित परमाणु यह प्रतिस्थापी समूह से दूर होता है। इस इलेक्ट्रॉन-विस्थापन के कारण अणु में कुछ स्थितियाँ उच्च इलेक्ट्रॉन घनत्व की हो जाती हैं। ऐनिलीन में इस प्रभाव को इस प्रकार दर्शाया जाता है—



(ii) ऋणात्मक अनुनाद-प्रभाव (-R प्रभाव)

यह प्रभाव तब प्रदर्शित होता है, जब इलेक्ट्रॉन का विस्थापन संयुग्मित अणु में बंधित परमाणु अथवा प्रतिस्थापी समूह की ओर होता है। उदाहरणार्थ—नाइट्रोबेंजीन में इस इलेक्ट्रॉन-विस्थापन को इस प्रकार दर्शाया जाता है—



+R अथवा -R इलेक्ट्रॉन विस्थापन प्रभाव दर्शानेवाले परमाणु अथवा प्रतिस्थापी-समूह निम्नलिखित हैं—

+R :- हैलोजेन, OH, OR, OCOR, NH₂, NHR, NR₂, NHCOR

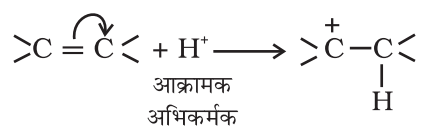
-R :- COOH, -CHO, >C = O, -CN, -NO₂

किसी विवृत शृंखला अथवा चक्रीय निकाय में एकांतरी एकल और द्विआबंधों की उपस्थिति को 'संयुग्मित निकाय' कहते हैं। ये बहुधा असामान्य व्यवहार दर्शाते हैं। 1, 3-ब्यूटाडाईईन, ऐनिलीन, नाइट्रोबेंजीन इत्यादि इसके उदाहरण हैं। ऐसे निकायों में π -इलेक्ट्रॉन विस्थापित (Delocalised) हो जाते हैं तथा ध्रुवता उत्पन्न होती है।

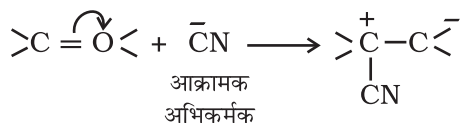
12.7.8 इलेक्ट्रोमेरी प्रभाव (E प्रभाव)

यह एक अस्थायी प्रभाव है। केवल आक्रमणकारी अभिकारकों की उपस्थिति में यह प्रभाव बहुआबंध (द्विआबंध अथवा त्रिआबंध) वाले कार्बनिक यौगिकों में प्रदर्शित होता है। इस प्रभाव में आक्रमण करनेवाले अभिकारक की माँग के कारण बहु-आबंध से बंधित परमाणुओं में एक सहभाजित π इलेक्ट्रॉन युग्म का पूर्ण विस्थापन होता है। अभिक्रिया की परिधि से आक्रमणकारी अभिकारक को हटाते ही यह प्रभाव शून्य हो जाता है। इसे E द्वारा दर्शाया जाता है, जबकि इलेक्ट्रॉन के संचलन को वक्र तीर ($\curvearrowright$) द्वारा प्रदर्शित किया जाता है। स्पष्टतः दो प्रकार के इलेक्ट्रोमेरी प्रभाव होते हैं—

(i) **धनात्मक इलेक्ट्रोमेरी प्रभाव (+E प्रभाव):** इस प्रभाव में बहुआबंध के π -इलेक्ट्रॉनों का स्थानांतरण उस परमाणु पर होता है, जिससे आक्रमणकारी अभिकर्मक बंधित होता है। उदाहरणार्थ—



(ii) **ऋणात्मक इलेक्ट्रोमेरी-प्रभाव (-E प्रभाव):** इस प्रभाव में बहु-आबंध के π -इलेक्ट्रॉनों का स्थानांतरण उस परमाणु पर होता है, जिससे आक्रमणकारी अभिकर्मक बंधित नहीं होता है। इसका उदाहरण यह है—

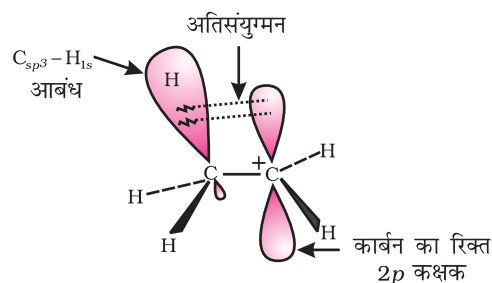


जब प्रेरणिक तथा इलेक्ट्रोमेरी प्रभाव एक-दूसरे की विपरीत दिशाओं में कार्य करते हैं, तब इलेक्ट्रोमेरिक प्रभाव प्रबल होता है।

12.7.9 अतिसंयुग्मन

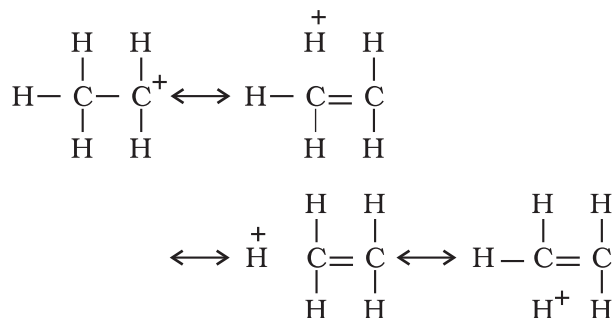
अतिसंयुग्मन एक सामान्य स्थायीकरण अन्योन्य क्रिया है। इसमें किसी असंतृप्त निकाय के परमाणु से सीधे वांछित ऐल्किल समूह के C-H आबंध अथवा असहभाजित p कक्षक वाले परमाणु के σ इलेक्ट्रॉनों का विस्थानीकरण हो जाता है। ऐल्किल समूह के C-H, आबंध के σ इलेक्ट्रॉन निकटवर्ती असंतृप्त निकाय अथवा असहभाजित p कक्षक के साथ आंशिक संयुग्मन (Partial Conjugation) दर्शाते हैं। अतिसंयुग्मन एक स्थायी प्रभाव है।

अतिसंयुग्मन को समझने के लिए हम CH₃⁺CH₂ (एथिल धनायन) का उदाहरण लेते हैं, जिसमें धनावेशित कार्बन पर एक रिक्त π कक्षक है। मेथिल समूह का एक C-H आबंध रिक्त π कक्षक के तल के संरेखण में हो जाता है, जिसके कारण C-H आबंध के इलेक्ट्रॉन रिक्त π कक्षक में विस्थानीकृत हो जाते हैं, जैसा चित्र 12.4 (क) में दर्शाया गया है।



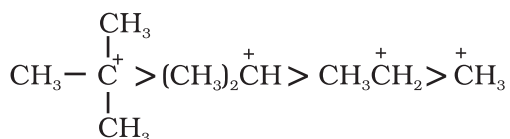
चित्र 12.4 (क) एथिल धनायन में अतिसंयुग्मन दर्शाता कक्षक आरेख

इस प्रकार के अतिव्यापन से कार्बधनायन का स्थायित्व बढ़ जाता है, क्योंकि निकटवर्ती σ आबंध धनावेश के विस्थानीकरण में सहायता करता है।

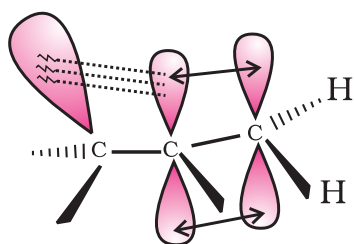


सामान्यतया धनावेशित कार्बन से संयुक्त ऐल्किल समूहों की संख्या बढ़ने पर अतिसंयुग्मन अन्योन्य क्रिया अधिक होती

है, जिसके कारण कार्बधनायन का स्थायित्व बढ़ता है। विभिन्न कार्बधनायन के स्थायित्व का क्रम इस प्रकार है—

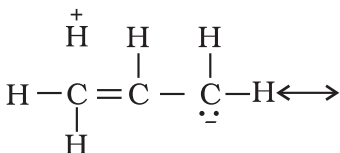
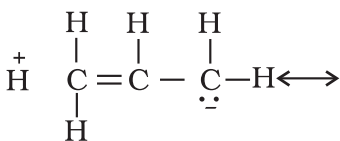
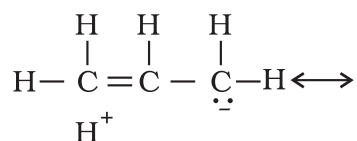
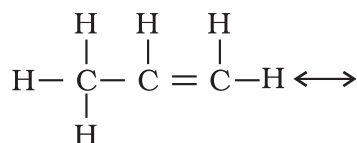


एल्कीनों तथा ऐल्किलऐरीनों में भी अतिसंयुग्मन संभव है। ऐल्कीनों में अतिसंयुग्मन द्वारा इलेक्ट्रॉनों का विस्थानीकरण इस चित्र (12.4 ख) में दर्शाया गया है।



चित्र 12.4 (ख) प्रोपीन में अतिसंयुग्मन का कक्षक चित्र

अतिसंयुग्मन प्रभाव को समझने के कई तरीके हैं। उनमें से एक तरीके में अनुनाद के कारण C-H आबंध में आंशिक आयनीकरण होना माना गया है।



अतिसंयुग्मन आबंधरहित अनुनाद भी कहलाता है।

उदाहरण 12.19

$(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$, $\text{CH}_3\overset{+}{\text{CH}_2}$ की अपेक्षा अधिक स्थायी क्यों है और $\overset{+}{\text{CH}_3}$ का स्थायित्व न्यूनतम क्यों है?

हल

$(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$ में नौ (C-H) बंध होने के कारण उसमें अतिसंयुग्मन अन्योन्य क्रिया की मात्रा $\text{CH}_3\overset{+}{\text{CH}_2}$ की तुलना में काफी अधिक होती है। $\overset{+}{\text{CH}_3}$ में रिक्त p कक्षक C-H आबंध के तल के लंबवत होने के कारण इसके साथ अतिव्यापन नहीं कर सकते हैं। अतः $\overset{+}{\text{CH}_3}$ में अतिसंयुग्मन नहीं होता है।

12.7.10 कार्बनिक अभिक्रियाएँ और उनकी क्रियाविधियाँ

कार्बनिक अभिक्रियाओं को निम्नलिखित वर्गों में वर्गीकृत किया जा सकता है—

- प्रतिस्थापन अभिक्रियाएँ
- संकलन यानी योगज अभिक्रियाएँ
- विलोपन अभिक्रियाएँ
- पुनर्विन्यास अभिक्रियाएँ

आप इन अभिक्रियाओं के बारे में इस पुस्तक के एकक-13 एवं कक्षा XII में पढ़ेंगे।

12.8 कार्बनिक यौगिकों के शोधन की विधियाँ

किसी प्राकृतिक स्रोत से निष्कर्षण (Extraction) अथवा प्रयोगशाला में संश्लेषण के पश्चात् कार्बनिक यौगिक का शोधन (Purification) आवश्यक होता है। शोधन के लिए प्रयुक्त विभिन्न विधियों का चुनाव यौगिक की प्रकृति तथा उसमें उपस्थित अशुद्धियों के अनुसार किया जाता है।

शोधन के लिए साधारणतः निम्नलिखित विधियाँ उपयोग में लाई जाती हैं—

- ऊर्ध्वपातन (Sublimation)
- क्रिस्टलन (Crystallisation)
- आसवन (Distillation)
- विभेदी निष्कर्षण (Differential Extraction) तथा
- वर्णलेखन (क्रोमेटोग्राफी, Chromotography)

अंततः यौगिक का गलनांक अथवा क्वथनांक ज्ञात करके उसकी शुद्धता की जाँच की जाती है। अधिकांश शुद्ध यौगिकों का गलनांक या क्वथनांक सुस्पष्ट, अर्थात् तीक्ष्ण होता है। शुद्धता की जाँच की नवीन विधियाँ विभिन्न प्रकार के वर्णलेखन तथा स्पेक्ट्रमिकी तकनीकों पर आधारित हैं।

12.8.1 ऊर्ध्वपातन

आपने पूर्व में सीखा है कि कुछ ठोस पदार्थ गरम करने पर बिना द्रव अवस्था में आए, वाष्प में परिवर्तित हो जाते हैं। उपरोक्त सिद्धांत पर आधारित शोधन तकनीक को 'ऊर्ध्वपातन' कहते हैं। इसका उपयोग ऊर्ध्वपातनीय यौगिक का दूसरे विशुद्ध यौगिकों (जो ऊर्ध्वपातनीय नहीं होते) से पृथक् करने में होता है।

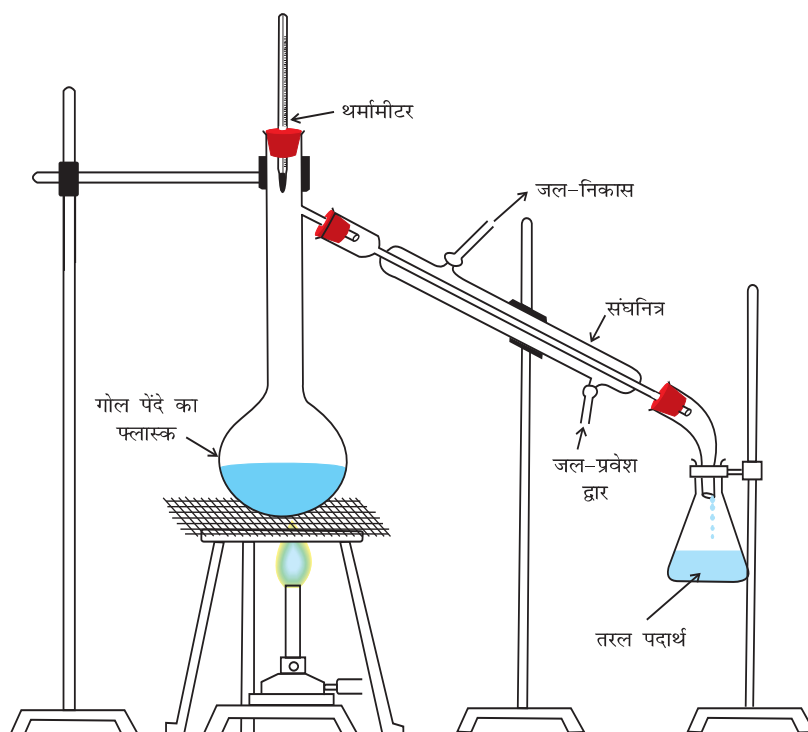
12.8.2 क्रिस्टलन

यह ठोस कार्बनिक पदार्थों के शोधन की प्रायः प्रयुक्त विधि है। यह विधि कार्बनिक यौगिक तथा अशुद्धि की किसी उपयुक्त विलायक में इनकी विलेयताओं में निहित अंतर पर आधारित होती है। अशुद्ध यौगिक को किसी ऐसे विलायक में घोलते हैं, जिसमें यौगिक सामान्य ताप पर अल्प-विलेय (Sparingly Soluble) होता है, परंतु उच्चतर ताप पर यथेष्ट मात्रा में वह घुल जाता है। तत्पश्चात् विलयन को इतना सांद्रित करते हैं कि वह लगभग संतृप्त (Saturate) हो जाए। विलयन को ठंडा

करने पर शुद्ध पदार्थ क्रिस्टलित हो जाता है, जिसे निस्पंदन द्वारा पृथक् कर लेते हैं। निस्पंद (मात्र द्रव) में मुख्य रूप से अशुद्धियाँ तथा यौगिक की अल्प मात्रा रह जाती है। यदि यौगिक किसी एक विलायक में अत्यधिक विलेय तथा किसी अन्य विलायक में अल्प विलेय होता है, तब क्रिस्टलन उचित मात्रा में इन विलायकों की मिश्रण करके किया जाता है। सक्रियित काष्ठ कोयले (Activated Charcoal) की सहायता से रंगीन अशुद्धियाँ निकाली जाती हैं। यौगिक तथा अशुद्धियों की विलेयताओं में कम अंतर होने की दशा में बार-बार क्रिस्टलन द्वारा शुद्ध यौगिक प्राप्त किया जाता है।

12.8.3 आसवन

इस महत्वपूर्ण विधि की सहायता से (i) वाष्पशील (Volatile) द्रवों को अवाष्पशील अशुद्धियों एवं (ii) ऐसे द्रवों, जिनके क्वथनांकों में पर्याप्त अंतर हो, को पृथक् कर सकते हैं। भिन्न क्वथनांकों वाले द्रव भिन्न ताप पर वाष्पित होते हैं। वाष्पों को ठंडा करने से प्राप्त द्रवों को अलग-अलग एकत्र कर लेते हैं। क्लोरोफार्म (क्वथनांक 334K) और ऐनिलीन (क्वथनांक 457K) को आसवन विधि द्वारा आसानी से पृथक् कर सकते हैं (चित्र 12.5)। द्रव-मिश्रण को गोल पेंदे वाले फ्लास्क में लेकर हम सावधानीपूर्वक गरम करते हैं। उबालने पर कम



चित्र 12.5 साधारण आसवन। पदार्थ की वाष्प को संघनित कर द्रव के शंक्वाकार फ्लास्क में एकत्र किया जाता है।

क्वथनांक वाले द्रव की वाष्प पहले बनती है। वाष्प को संघनित्र की सहायता से संघनित करके प्राप्त द्रव को ग्राही में एकत्र कर लेते हैं। उच्च क्वथनांक वाले घटक के वाष्प बाद में बनते हैं। इनमें संघनन से प्राप्त द्रव को दूसरे ग्राही में एकत्र कर लेते हैं।

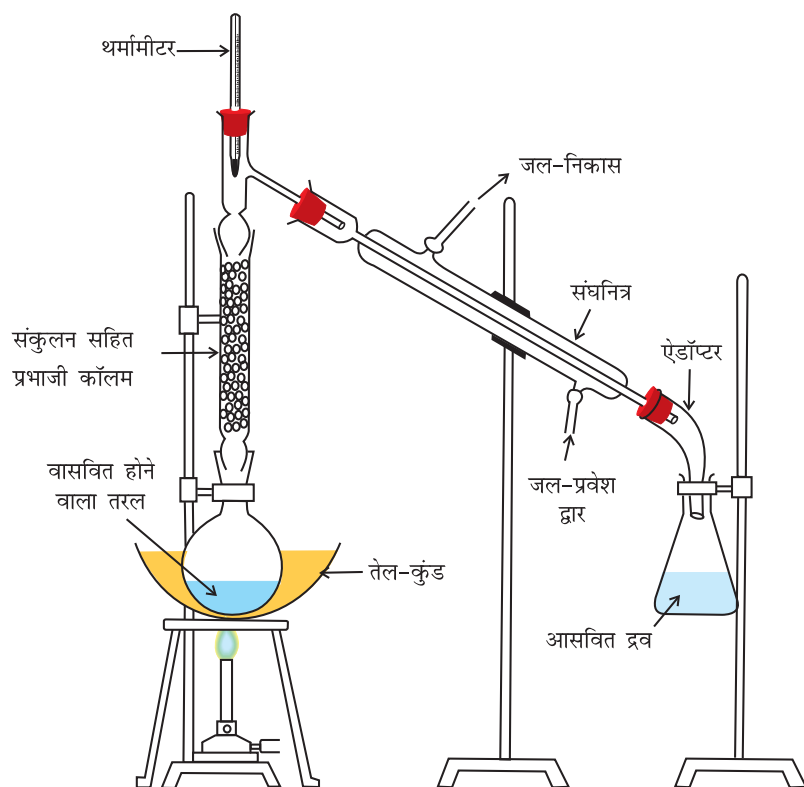
प्रभाजी आसवन : दो द्रवों के क्वथनांकों में पर्याप्त अंतर न होने की दशा में उन्हें साधारण आसवन द्वारा पृथक् नहीं किया जा सकता। ऐसे द्रवों के वाष्प इसी ताप परास में बन जाते हैं तथा साथ-साथ संघनित हो जाते हैं। ऐसी दशा में प्रभाजी आसवन की तकनीक का उपयोग किया जाता है। इस तकनीक में गोल पेंदे वाले फ्लास्क के मुख में लगे हुए प्रभाजी कॉलम से द्रव मिश्रण की वाष्प को प्रवाहित करते हैं (चित्र 12.6)।

उच्चतर क्वथनांक वाले द्रव के वाष्प निम्नतर क्वथनांक वाले द्रव के वाष्प की तुलना में पहले संघनित होती है। इस प्रकार प्रभाजी कॉलम में ऊपर उठने वाले वाष्प में अधिक वाष्पशील पदार्थ की मात्रा अधिक होती जाती है। प्रभाजी कॉलम के शीर्ष तक पहुँचते-पहुँचते वाष्प में मुख्यतः अधिक वाष्पशील अवयव ही रह जाता है। विभिन्न डिजाइन एवं आकार के प्रभाजी कॉलम चित्र 12.7 में दिखाए गए हैं। प्रभाजी कॉलम

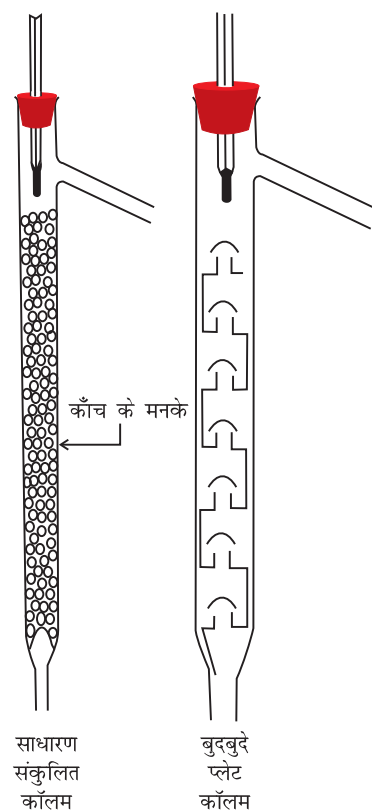
ऊपर उठती वाष्प तथा नीचे गिरते द्रव के बीच ऊष्मा-विनिमय के लिए कई पृष्ठ (Surface) उपलब्ध कराता है। प्रभाजी कॉलम में संघनित द्रव ऊपर उठती वाष्प से ऊष्मा लेकर पुनः वाष्पित हो जाता है। इस प्रकार वाष्प में कम क्वथनांक वाले द्रव की मात्रा बढ़ती जाती है। इस तरह की क्रमिक आसवन श्रेणी के उपरांत निम्नतर क्वथनांक वाले अवयव के शुद्ध वाष्प कॉलम के शीर्ष पर पहुँचते हैं। संघनित्र में संघनित होकर यह शुद्ध द्रव के रूप में ग्राही में एकत्र कर ली जाती है। क्रमिक आसवन श्रेणी के उपरांत आसवन फ्लास्क के शेष द्रव में उच्चतर क्वथनांक वाले द्रव की मात्रा बढ़ती जाती है। प्रत्येक क्रमिक संघनन तथा वाष्पन को **सैद्धांतिक प्लेट (Theoretical Plate)** कहते हैं। व्यापारिक स्तर पर उपयोग के लिए सैकड़ों प्लेटों वाले कॉलम उपलब्ध हैं।

प्रभाजी आसवन का एक तकनीकी उपयोग पेट्रोलियम उद्योग में कच्चे तेल के विभिन्न प्रभाजों को पृथक् करने में किया जाता है।

निम्न दाब पर आसवन : यह विधि उन द्रवों के शोधन के लिए प्रयुक्त की जाती है, जिनके क्वथनांक अति उच्च होते हैं



चित्र 12.6 प्रभाजी आसवन निम्न क्वथन प्रभाज की वाष्प कॉलम के शीर्ष तक पहले पहुँचती है। तत्पश्चात् उच्च क्वथन की वाष्प पहुँचती है।



चित्र 12.7 विभिन्न प्रकार के प्रभाजी कॉलम

अथवा जो अपने क्वथनांक या उनसे भी कम ताप पर अपघटित हो जाते हैं। ऐसे द्रवों के पृष्ठ पर दाब कम करके उनके क्वथनांक से कम ताप पर उबाला जाता है। कोई भी द्रव उस ताप पर उबलता है, जिसपर उसका वाष्प दाब बाह्य दाब के समान होता है। दाब कम करने के लिए जल पंप अथवा निर्वात पंप का उपयोग किया जाता है (चित्र 12.8)। साबुन उद्योग में युक्त शेष लाई (Spent Lye) से ग्लिसरॉल पृथक् करने के लिए इस विधि का उपयोग किया जाता है।

भाप आसवन : यह तकनीक उन पदार्थों के शोधन के लिए प्रयुक्त की जाती है, जो भाप वाष्पशील हों, परंतु जल में अमिश्रणीय हों। भाप आसवन में अशुद्ध द्रव को फ्लास्क में गरम करते हुए इसमें भाप प्रवाहित की जाती है। भाप तथा वाष्पशील द्रव का मिश्रण संघनित कर एकत्र कर लिया जाता है। तत्पश्चात् द्रव तथा जल को पृथक्कारी कीप द्वारा पृथक् कर लेते हैं। भाप आसवन में कार्बनिक द्रव (p_1) तथा जल (p_2) के वाष्प दाब का योग वायुमंडलीय दाब (p) के समान होने पर द्रव उबलता है, अर्थात् $p = p_1 + p_2$ । चूँकि p_1 का मान p से कम है, अतः द्रव अपने क्वथनांक की अपेक्षा निम्नतर ताप पर ही वाष्पित हो जाता है।

इस प्रकार जल तथा उसमें अविलेय पदार्थ का मिश्रण 373K के पास उससे निम्न ताप पर ही उबल जाता है। प्राप्त होने वाले पदार्थ तथा जल के मिश्रण को पृथक्कारी कीप की सहायता से अलग कर लेते हैं। ऐनिलीन को इस विधि की सहायता से ऐनिलीन जल के मिश्रण में से पृथक् किया जाता है (चित्र 12.9)।

12.8.4 विभेदी निष्कर्षण

इस विधि की सहायता से कार्बनिक यौगिक को उसके जलीय विलयन में से ऐसे कार्बनिक विलायक द्वारा निष्कर्षित किया जाता है, जिसमें कार्बनिक यौगिक की विलेयता जल की अपेक्षा अधिक होती है। जलीय विलयन तथा कार्बनिक विलायक अमिश्रणीय होने चाहिए, ताकि वे दो परत बना सकें, जिन्हें पृथक्कारी कीप द्वारा पृथक् किया जा सके। तत्पश्चात् यौगिक के विलयन में से कार्बनिक विलायक को आसवन द्वारा दूर करके शुद्ध यौगिक प्राप्त कर लिया जाता है। विभेदी निष्कर्षण एक पृथक्कारी कीप में किया जाता है, जैसा चित्र 12.10 में दर्शाया गया है। कार्बनिक विलायक में यौगिक की विलेयता अल्प होने की दशा में इस विधि में विलायक की काफी मात्रा की आवश्यकता पड़ेगी। इस दशा में एक परिष्कृत तकनीक का उपयोग हम करते हैं, जिसे **सतत निष्कर्षण (Continuous**

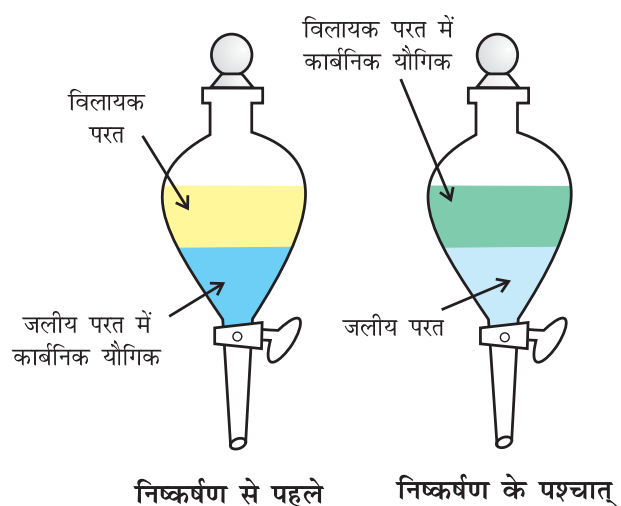
Extraction) कहते हैं। इस तकनीक से उसी विलायक का उपयोग बार-बार होता है।

12.8.5 वर्णलेखन (क्रोमेटोग्रैफी)

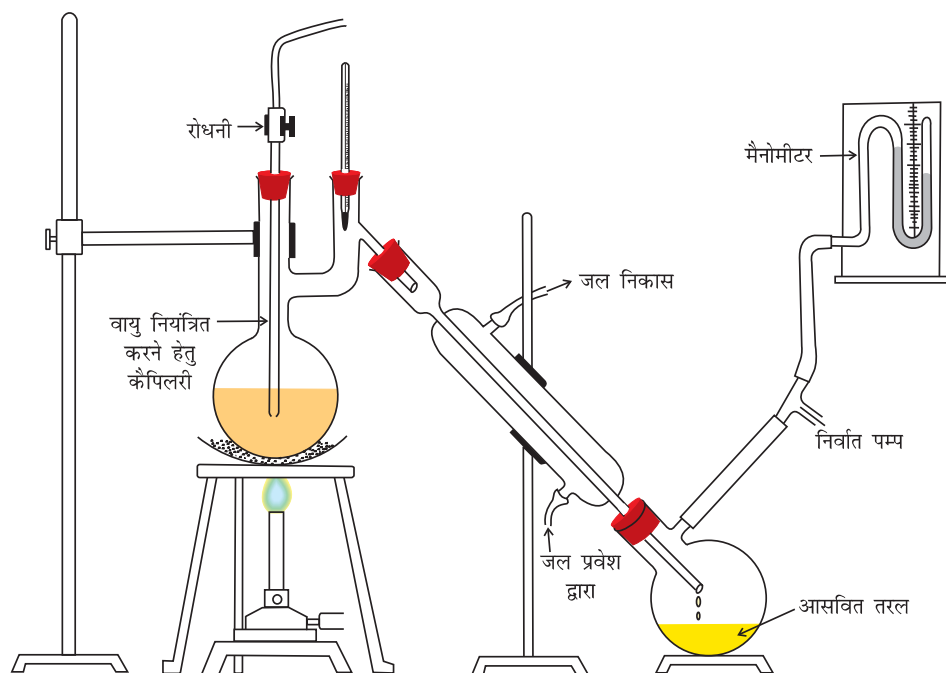
‘वर्णलेखन’ (क्रोमेटोग्रैफी) शोधन की एक अत्यंत महत्वपूर्ण तकनीक है, जिसका उपयोग यौगिकों का शोधन करने में, किसी मिश्रण के अवयवों को पृथक् करने तथा यौगिकों की शुद्धता की जाँच करने के लिए विस्तृत रूप से किया जाता है। क्रोमेटोग्रैफी विधि का उपयोग सर्वप्रथम पादपों में पाए जाने वाले रंगीन पदार्थों को पृथक् करने के लिए किया गया था। ‘क्रोमेटोग्रैफी’ शब्द ग्रीक शब्द ‘क्रोमा’ (Chroma) से बना है, जिसका अर्थ है ‘रंग’। इस तकनीक में सर्वप्रथम यौगिकों के मिश्रण को स्थिर प्रावस्था (Stationary Phase) पर अधिशोषित कर दिया जाता है। स्थिर प्रावस्था ठोस अथवा द्रव हो सकती है। इसके पश्चात् स्थिर प्रावस्था में से उपयुक्त विलायक, विलायकों के मिश्रण अथवा गैस को धीरे-धीरे प्रवाहित किया जाता है। इस प्रकार मिश्रण के अवयव क्रमशः एक-दूसरे से पृथक् हो जाते हैं। गति करनेवाली प्रावस्था को ‘गतिशील प्रावस्था’ (Mobile Phase) कहते हैं।

अंतर्ग्रस्त सिद्धांतों के आधार पर वर्णलेखन को विभिन्न वर्गों में वर्गीकृत किया गया है। इनमें से दो हैं—

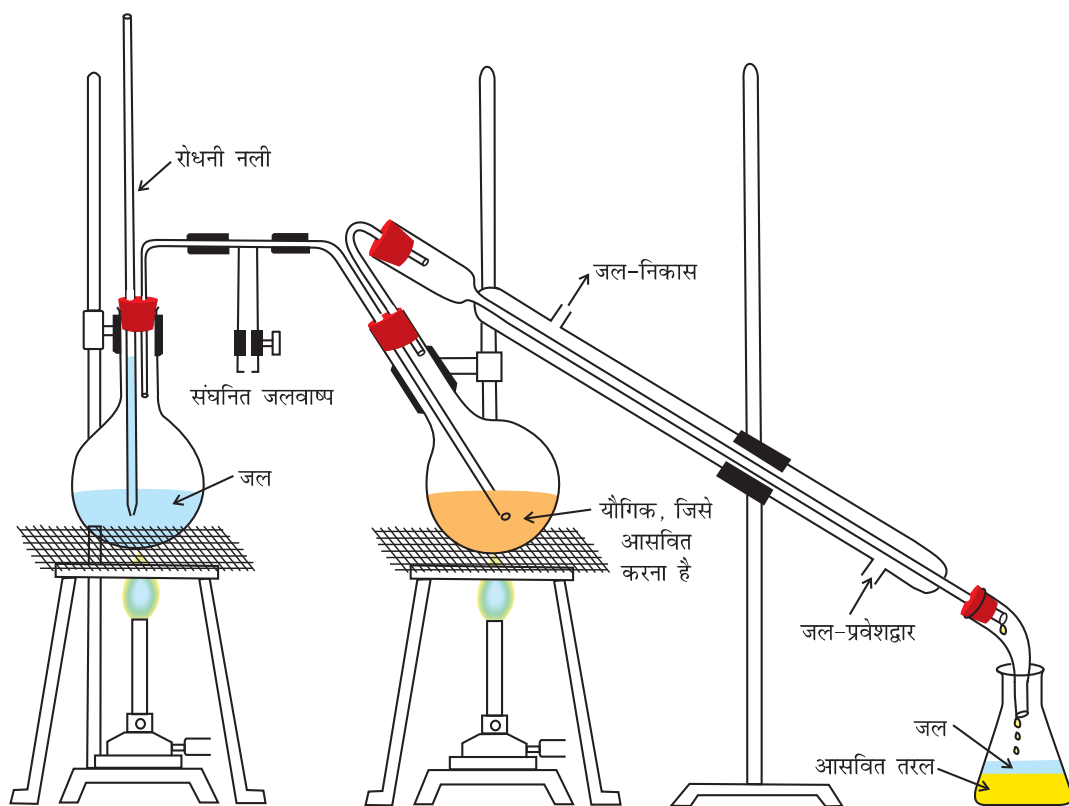
- (क) अधिशोषण-वर्णलेखन (Adsorption Chromatography)
- (ख) वितरण-वर्णलेखन (Partition Chromatography)



चित्र 12.10 विभेदी निष्कर्षण। अवयवों का पृथक्करण विलेयता में अंतर पर आधारित होता है।



चित्र 12.8 कम दाब पर आसवन। निम्न दाब पर द्रव अपने क्वथनांक की अपेक्षा निम्न ताप पर उबलने लगता है।



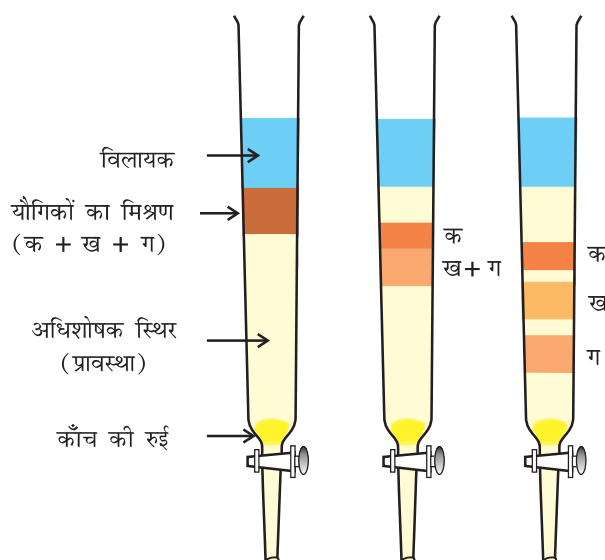
चित्र 12.9 भाप आसवन। भाप वाष्पशील अवयव वाष्पीकृत होकर संघनित में संघनित होता है। तब द्रव को शंक्वाकार फ्लास्क में एकत्र कर लिया जाता है।

(क) **अधिशोषण-वर्णलेखन** : यह इस सिद्धांत पर आधारित है कि किसी विशिष्ट अधिशोषक (Adsorbent) पर विभिन्न यौगिक भिन्न अंशों में अधिशोषित होते हैं। साधारणतः ऐलुमिना तथा सिलिका जेल अधिशोषक के रूप में प्रयुक्त किए जाते हैं। स्थिर प्रावस्था (अधिशोषक) पर गतिशील प्रावस्था प्रवाहित करने के उपरान्त मिश्रण के अवयव स्थिर प्रावस्था पर अलग-अलग दूरी तय करते हैं। निम्नलिखित दो प्रकार की वर्णलेखन-तकनीकें हैं, जो विभेदी-अधिशोषण सिद्धांत पर आधारित हैं—

(क) कॉलम-वर्णलेखन, अर्थात् स्तंभ-वर्णलेखन (Column Chromatography)

(ख) पतली परत वर्णलेखन (Thin Layer Chromatography)

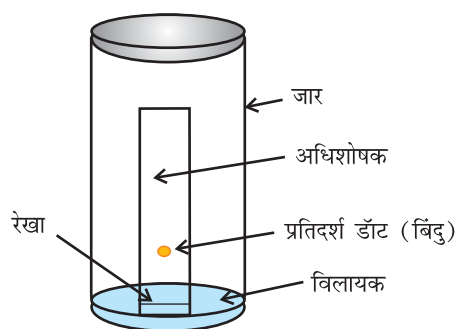
कॉलम वर्णलेखन : इस तकनीक में काँच की एक लंबी नली में अधिशोषक (स्थिर प्रावस्था) भरा जाता है। नली के निचले सिरे पर रोधनी लगी रहती है (चित्र 12.11)। यौगिक के मिश्रण को उपयुक्त विलायक की न्यूनतम मात्रा में घोलकर कॉलम के ऊपरी भाग में अधिशोषित कर देते हैं। तत्पश्चात् एक उपयुक्त निक्षालक (जो द्रव या द्रवों का मिश्रण होता है) को कॉलम में धीमी गति से नीचे की ओर बहने दिया जाता है। विभिन्न यौगिकों के अधिशोषण की मात्रा के आधार पर उनका आंशिक या पूर्ण पृथक्करण हो जाता है। अधिक अधिशोषित यौगिक कॉलम के ऊपर अधिक सरलता से अधिशोष रह जाते हैं, जबकि अन्य यौगिक कॉलम में विभिन्न दूरियों तक नीचे आ जाते हैं (चित्र 12.11)।



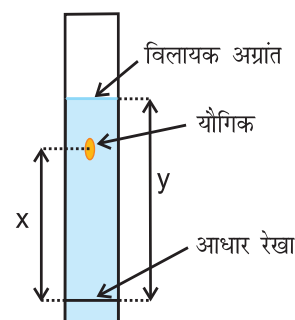
चित्र 12.11 कॉलम क्रोमेटोग्राफी। किसी मिश्रण के अवयवों के पृथक्करण की विभिन्न स्थितियाँ

पतली परत वर्णलेखन : पतली परत वर्णलेखन (थिन लेयर क्रोमेटोग्राफी, टी.एल.सी.) एक अन्य प्रकार का अधिशोषण वर्णलेखन है। इसमें एक अधिशोषक की पतली परत पर मिश्रण के अवयवों का पृथक्करण होता है। इस तकनीक में काँच की उपयुक्त आमाप की प्लेट पर अधिशोषक (सिलिका जेल या ऐलुमिना) की पतली (लगभग 0.2 mm की) परत फैला दी जाती है। इसे 'पतली परत क्रोमेटोग्राफी प्लेट' कहते हैं। मिश्रण के विलयन का छोटा-सा बिंदु प्लेट के एक सिरे से लगभग 2 cm ऊपर लगाते हैं। प्लेट को अब कुछ ऊँचाई तक विलायक से भरे एक बंद जार में खड़ा कर देते हैं। जिसे चित्र 12.12 (क)। निक्षालक जैसे-जैसे प्लेट पर आगे बढ़ता है, वैसे-वैसे मिश्रण के अवयव भी निक्षालक के साथ-साथ प्लेट पर आगे बढ़ते हैं, परंतु अधिशोषण की तीव्रता के आधार पर ऊपर बढ़ने की उनकी गति भिन्न होती है। इस कारण वे पृथक् हो जाते हैं। विभिन्न यौगिकों के सापेक्ष अधिशोषण को मन्दन-गुणक (Retardation Factor), अर्थात् R_f मान द्वारा प्रदर्शित किया जाता है (12.12 ख)।

$$R_f = \frac{\text{आधार-रेखा से यौगिक के बढ़ने की दूरी (x)}}{\text{आधार-रेखा से विलायक अग्रान्त की दूरी (y)}}$$



चित्र 12.12 (क) थिन लेयर क्रोमेटोग्राफी में क्रोमेटोग्राम का विकसित होना।



चित्र 12.12 (ख) विकसित क्रोमेटोग्राम

रंगीन यौगिकों के बिंदुओं को प्लेट पर बिना किसी कठिनाई के देखा जा सकता है। परंतु रंगहीन एवं पराबैंगनी प्रकाश में प्रतिदीप्त (Fluoresce) होने वाले यौगिकों के बिंदुओं को प्लेट पर पराबैंगनी प्रकाश के नीचे रखकर देखा जा सकता है। एक अन्य तकनीक में जार में कुछ आयोडीन के क्रिस्टल रखकर भी रंगहीन बिंदुओं को देखा जा सकता है। जो यौगिक आयोडीन अवशोषित करते हैं, उनके बिंदु भूरे दिखाई देने लगते हैं। कभी-कभी उपयुक्त अभिकर्मक के विलयन को प्लेट पर छिड़ककर भी बिंदुओं को देखा जाता है। जैसे-एमीनो अम्लों के बिंदुओं को प्लेट पर निनहाइड्रिन विलयन छिड़ककर देखते हैं।

वितरण क्रोमेटोग्रैफी : वितरण क्रोमेटोग्रैफी स्थिर तथा गतिशील प्रावस्थाओं के मध्य मिश्रण के अवयवों के सतत विभेदी वितरण पर आधारित है। कागज वर्णलेखन (Paper Chromatography) इसका एक उदाहरण है। इसमें एक विशिष्ट प्रकार का क्रोमेटोग्रैफी कागज का इस्तेमाल किया जाता है। इस कागज के छिद्रों में जल-अणु पाशित रहते हैं, जो स्थिर प्रावस्था का कार्य करते हैं।

क्रोमेटोग्रैफी कागज की एक पट्टी (Strip) के आधार पर मिश्रण का बिंदु लगाकर उसे जार में लटका देते हैं (चित्र 12.13)। जार में कुछ ऊँचाई तक उपयुक्त विलायक अथवा विलायकों का मिश्रण भरा होता है, जो गतिशील प्रावस्था का कार्य करता है। केशिका क्रिया के कारण पेपर की पट्टी पर विलायक ऊपर की ओर बढ़ता है तथा बिंदु पर प्रवाहित होता है। विभिन्न यौगिकों का दो प्रावस्थाओं में वितरण भिन्न-भिन्न होने के कारण वे अलग-अलग दूरियों तक आगे बढ़ते हैं। इस प्रकार विकसित पट्टी को 'क्रोमेटोग्राम' (Chromatogram) कहते हैं। पतली परत की भाँति पेपर की पट्टी पर विभिन्न

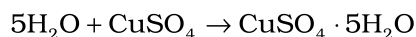
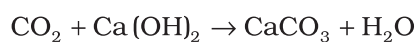
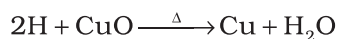
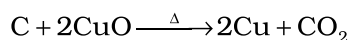
बिंदुओं की स्थितियों को या तो पराबैंगनी प्रकाश के नीचे रखकर या उपयुक्त अभिकर्मक के विलयन को छिड़ककर हम देख लेते हैं।

12.9 कार्बनिक यौगिकों का गुणात्मक विश्लेषण

कार्बनिक यौगिकों में कार्बन तथा हाइड्रोजन उपस्थित रहते हैं। इनके अतिरिक्त इनमें ऑक्सीजन, नाइट्रोजन, सल्फर, हैलोजेन तथा फॉस्फोरस भी उपस्थित हो सकते हैं।

12.9.1 कार्बन तथा हाइड्रोजन की पहचान

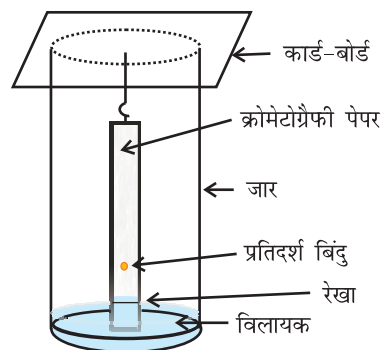
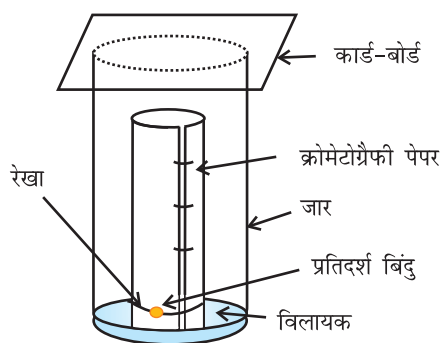
इसके लिए यौगिक को कॉपर (II) ऑक्साइड के साथ गरम किया जाता है। यौगिक में उपस्थित कार्बन तथा हाइड्रोजन क्रमशः कार्बन डाइऑक्साइड (जो चूने के पानी को दूधिया कर देती है) तथा जल (जो निर्जल कॉपर सल्फेट को नीला कर देता है) में परिवर्तित हो जाते हैं।



श्वेत नीला

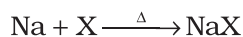
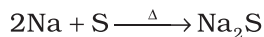
12.9.2 अन्य तत्वों की पहचान

किसी कार्बनिक यौगिक में उपस्थित नाइट्रोजन, सल्फर, हैलोजेन तथा फॉस्फोरस की पहचान 'लैसें-परीक्षण' (Lassaigne's Test) द्वारा की जाती है। यौगिक को सोडियम धातु के साथ संगलित करने पर ये तत्व सहसंयोजी रूप से



चित्र 12.13 कागज क्रोमेटोग्रैफी। दो भिन्न आकृतियों का क्रोमेटोग्रैफी पेपर।

आयनिक रूप में परिवर्तित हो जाते हैं। इनमें निम्नलिखित अभिक्रियाएँ होती हैं—

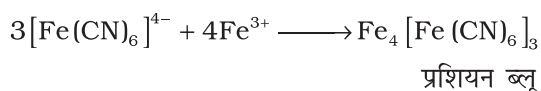
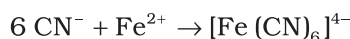


(X = Cl, Br अथवा I)

C, N, S तथा X कार्बनिक यौगिक में उपस्थित तत्त्व हैं। सोडियम संगलन से प्राप्त अवशेष को आसुत जल के साथ उबालने पर सोडियम सायनाइड सल्फाइड तथा हैलाइड जल में घुल जाते हैं। इस निष्कर्ष को 'सोडियम संगलन निष्कर्ष' (Sodium Fusion Extract) कहते हैं।

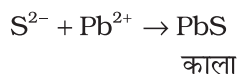
(क) नाइट्रोजन का परीक्षण

सोडियम संगलन निष्कर्ष को आयरन (II) सल्फेट के साथ उबालकर विलयन को सल्फ्यूरिक अम्ल द्वारा अम्लीकृत किया जाता है। प्रशियन ब्लू (Prussian Blue) रंग का बनना नाइट्रोजन की उपस्थिति निश्चित करता है। सोडियम सायनाइड आयरन (II) सल्फेट के साथ अभिक्रिया करके सोडियम हैक्सासायनोफ़ैरेट (II) बनाता है। सांद्र सल्फ्यूरिक अम्ल के साथ गरम करने पर कुछ आयरन (II) आयरन (III) में ऑक्सीकृत हो जाता है। यह सोडियम हैक्सासायनोफ़ैरेट (II) के साथ अभिक्रिया करके आयरन (III) हैक्सासायनोफ़ैरेट (II) (फेरिफेरोसायनाइड) बनाता है, जिसका रंग प्रशियन ब्लू होता है।

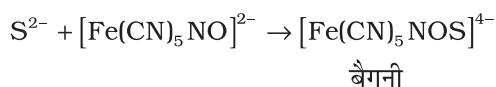


(ख) सल्फर का परीक्षण

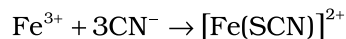
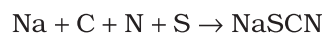
(i) सोडियम संगलन निष्कर्ष को ऐसीटिक अम्ल द्वारा अम्लीकृत कर लैड ऐसीटेट मिलाने पर यदि लैड सल्फाइड का काला अवक्षेप बने, तो सल्फर की उपस्थिति की पुष्टि होती है।



(ii) सोडियम संगलन निष्कर्ष को सोडियम नाइट्रोप्रुसाइड के साथ अभिकृत करने पर बैंगनी रंग का बनना भी सल्फर की उपस्थिति को दर्शाता है।

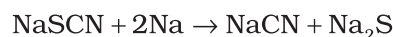


कार्बनिक यौगिक में नाइट्रोजन तथा सल्फर — दोनों ही जब उपस्थित हों, तब सोडियम थायोसायनेट बनता है, जो आयरन (II) सल्फेट के साथ गरम करने पर रक्त की भाँति लाल रंग उत्पन्न करता है। मुक्त सायनाइड आयनों की अनुपस्थिति होने के कारण प्रशियन ब्लू रंग नहीं बनता है।



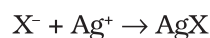
रक्त की भाँति लाल

यदि सोडियम की अधिक मात्रा को सोडियम संगलन में लिया जाता है, तो सायनाइड तथा सल्फाइड आयनों में थायोसायनेट अपघटित हो जाता है। ये आयन अपने सामान्य परीक्षण देते हैं।



(ग) हैलोजनों का परीक्षण

सोडियम संगलन निष्कर्ष को नाइट्रिक अम्ल द्वारा अम्लीकृत कर उसमें सिल्वर नाइट्रेट मिलाया जाता है। तब अमोनियम हाइड्रॉक्साइड में विलेय श्वेत अवक्षेप क्लोरीन की उपस्थिति को, अमोनियम हाइड्रॉक्साइड में अल्प-विलेय पीले अवक्षेप ब्रोमीन की उपस्थिति को तथा अमोनियम हाइड्रॉक्साइड में अविलेय पीले अवक्षेप आयोडीन की उपस्थिति को दर्शाता है।

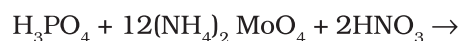
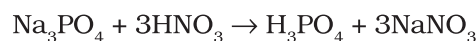


[X = Cl, Br या I]

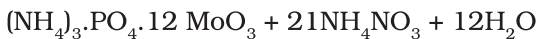
यौगिक में नाइट्रोजन अथवा सल्फर की उपस्थिति होने की स्थिति में उपर्युक्त परीक्षण के पूर्व सोडियम संगलन निष्कर्ष को नाइट्रिक अम्ल के साथ उबाला जाता है, ताकि सायनाइड अथवा सल्फाइड विघटित हो जाएँ, अन्यथा ये आयन हैलोजनों के सिल्वर नाइट्रेट परीक्षण में बाधा उत्पन्न करते हैं।

(घ) फ़ॉस्फोरस का परीक्षण

ऑक्सीकारक (सोडियम परॉक्साइड) के साथ गरम करने पर यौगिक में उपस्थित फ़ॉस्फोरस, फ़ॉस्फेट में परिवर्तित हो जाता है। विलयन को नाइट्रिक अम्ल के साथ उबालकर अमोनियम मॉलिब्डेट मिलाने पर पीला रंग अथवा अवक्षेप बनता है, जो फ़ॉस्फोरस की उपस्थिति को निश्चित करता है।



अमोनियम मॉलिब्डेट



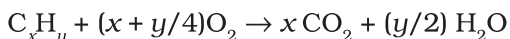
अमोनियम फ़ॉस्फोमॉलिब्डेट

12.10 मात्रात्मक विश्लेषण

कार्बनिक यौगिक में उपस्थित विभिन्न तत्वों के प्रतिशत-संयोजन का निर्धारण निम्नलिखित सिद्धांतों पर आधारित विधियों द्वारा किया जाता है।

12.10.1 कार्बन तथा हाइड्रोजन

कार्बन तथा हाइड्रोजन – दोनों तत्वों का आकलन एक ही प्रयोग द्वारा किया जाता है। कार्बनिक यौगिक की ज्ञात मात्रा को कॉपर (II) ऑक्साइड तथा ऑक्सीजन के आधिक्य में जलाने पर कार्बन और हाइड्रोजन क्रमशः कार्बन डाइऑक्साइड तथा जल में ऑक्सीकृत हो जाते हैं।



उत्पन्न जल की मात्रा ज्ञात करने के लिए मिश्रण को निर्जल कैल्सियम क्लोराइडयुक्त U नली में से प्रवाहित किया जाता है। इस श्रेणी में जुड़ी दूसरी U नली में सांद्र पोटैशियम हाइड्रॉक्साइड विलयन लेते हैं, जिसमें कार्बन डाइऑक्साइड अवशोषित होती है (चित्र 12.14)। कैल्सियम क्लोराइड तथा पोटैशियम हाइड्रॉक्साइड विलयनों के द्रव्यमानों में वृद्धि से क्रमशः जल तथा कार्बन डाइऑक्साइड की मात्राएँ ज्ञात हो जाती हैं। इनसे कार्बन तथा हाइड्रोजन की प्रतिशतता की गणना की जा सकती है।

यदि कार्बनिक यौगिक का द्रव्यमान m ग्राम और बननेवाले जल तथा कार्बन डाइऑक्साइड के द्रव्यमान क्रमशः m_1 तथा m_2 ग्राम हैं।

$$\text{कार्बन का प्रतिशत} = \frac{12 \times m_2 \times 100}{44 \times m}$$

$$\text{हाइड्रोजन का प्रतिशत} = \frac{2 \times m_1 \times 100}{18 \times m}$$

उदाहरण 12.20

0.246 g कार्बनिक यौगिक के पूर्ण दहन के फलस्वरूप 0.198 g कार्बन डाइऑक्साइड तथा 0.1014 g जल प्राप्त होते हैं। यौगिक में कार्बन तथा हाइड्रोजन की प्रतिशतताओं की गणना कीजिए।

हल

$$\begin{aligned} \text{कार्बन की प्रतिशत-मात्रा} &= \frac{12 \times 0.198 \times 100}{44 \times 0.246} \\ &= 21.95\% \end{aligned}$$

हाइड्रोजन की प्रतिशत-मात्रा

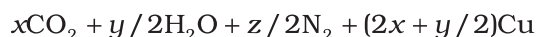
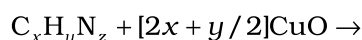
$$= 4.58\%$$

12.10.2 नाइट्रोजन

नाइट्रोजन के आकलन की दो विधियाँ हैं—

- ड्यूमा विधि (Duma Method) तथा
- कैल्डॉल विधि (Kjeldahl's Method)

(i) ड्यूमा विधि : नाइट्रोजनयुक्त कार्बनिक यौगिक को कार्बन डाइऑक्साइड के वातावरण में कॉपर ऑक्साइड के साथ गरम करने पर नाइट्रोजन मुक्त होती है। कार्बन तथा हाइड्रोजन क्रमशः कार्बन डाइऑक्साइड एवं जल में परिवर्तित हो जाते हैं।



अल्प मात्रा में बने नाइट्रोजन ऑक्साइडों को गरम कॉपर तार पर प्रवाहित कर नाइट्रोजन में अपचयित कर दिया जाता है।

इस प्रकार प्राप्त गैसीय मिश्रण को हाइड्रॉक्साइड पोटैशियम के जलीय विलयन पर एकत्र कर लिया जाता है। कार्बन

चित्र 12.14 कार्बन तथा हाइड्रोजन का आकलन पदार्थ के ऑक्सीकरण के फलस्वरूप बना जल तथा कार्बन डाइऑक्साइड U नली में लिये गए क्रमशः निर्जल कैल्सियम क्लोराइड और पोटैशियम हाइड्रॉक्साइड विलयन में अवशोषित किए जाते हैं।

डाइऑक्साइड पोटेशियम हाइड्रॉक्साइड द्वारा अवशोषित हो जाती है। नाइट्रोजन अंशांकित नली (Graduated Tube) के ऊपरी भाग में एकत्र हो जाती है (चित्र 12.15)।

माना कि कार्बनिक यौगिक का द्रव्यमान = m g

एक नाइट्रोजन का आयतन = V_1 mL

कक्ष का ताप = T_1 K

मानक ताप तथा दाब (STP) पर नाइट्रोजन का आयतन

$$= \frac{P_1 V_1 \times 273}{760 \times T_1}$$

(माना कि इसका मान V mL है)

P_1 तथा V_1 क्रमशः नाइट्रोजन के दाब तथा आयतन हैं। P_1 दाब, जिसपर नाइट्रोजन एकत्र की गई है, वायुमंडलीय दाब से भिन्न है। P_1 का मान इस संबंध द्वारा प्राप्त किया जाता है—

$P_1 =$ वायुमंडलीय दाब-जलीय तनाव

STP पर 22400 mL N_2 का द्रव्यमान 28g है

अतः STP पर V mL N_2 का द्रव्यमान = $\frac{28 \times V}{22400}$ g

नाइट्रोजन की प्रतिशतता = $\frac{28 \times V \times 100}{22400 \times m}$

उदाहरण 12.21

नाइट्रोजन अणुमापन की ड्यूमा विधि में 0.3 g कार्बनिक यौगिक 300K ताप तथा 715 mm दाब पर 50 mL नाइट्रोजन देता है। यौगिक में नाइट्रोजन के प्रतिशत की गणना कीजिए (300 K ताप पर जलीय तनाव = 15 mm)।

हल

300 K ताप तथा 715 mm पर एकत्र नाइट्रोजन का आयतन = 50 mL

वास्तविक दाब = 715 – 15 = 700 mm

STP पर नाइट्रोजन का आयतन = $\frac{273 \times 700 \times 50}{300 \times 760}$
= 41.9 mL

22400 mL नाइट्रोजन का STP पर भार = 28 g

अतः 41.9 mL का नाइट्रोजन का STP पर द्रव्यमान

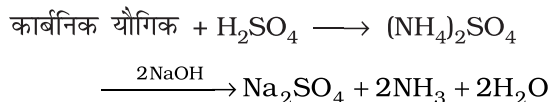
$$= \frac{28 \times 41.9}{22400} \text{ g}$$

नाइट्रोजन की प्रतिशतता

$$= \frac{28 \times 41.9 \times 100}{22400 \times 0.3} = 17.46\%$$

चित्र 12.15 ड्यूमा विधि। कार्बनिक यौगिक को CO_2 गैस की उपस्थिति में $Cu(II)$ ऑक्साइड के साथ गरम करने पर नाइट्रोजन गैस उत्पन्न होती है। गैसों के मिश्रण को पोटेशियम हाइड्रॉक्साइड विलयन में से प्रवाहित किया जाता है, जहाँ CO_2 अवशोषित हो जाती है तथा नाइट्रोजन का आयतन माप लिया जाता है।

(ii) **कैल्डॉल विधि** : इस विधि में नाइट्रोजनयुक्त यौगिक को सांद्र सल्फ्यूरिक अम्ल के साथ गरम किया जाता है। फलस्वरूप यौगिक की नाइट्रोजन, अमोनियम सल्फेट में परिवर्तित हो जाती है। तब प्राप्त अम्लीय मिश्रण को सोडियम हाइड्रॉक्साइड के आधिक्य के साथ गरम करने पर अमोनिया मुक्त होती है, जिसे मानक सल्फ्यूरिक अम्ल विलयन के ज्ञात आयतन में अवशोषित कर लिया जाता है। तत्पश्चात् अवशिष्ट सल्फ्यूरिक अम्ल को क्षार के मानक विलयन द्वारा अनुमापित कर लिया जाता है। अम्ल की आरंभिक मात्रा और अभिक्रिया के बाद शेष मात्रा के बीच अंतर से अमोनिया के साथ अभिकृत अम्ल की मात्रा प्राप्त होती है।



माना कि कार्बनिक यौगिक का द्रव्यमान = m g

M मोलरतावाले H_2SO_4 का लिया गया आयतन = V mL

अवशिष्ट H_2SO_4 के अनुमापन हेतु प्रयुक्त

M मोलरता के NaOH का आयतन = V_1 mL

M मोलरता का V_1 mL $\text{NaOH} = M$ मोलरता का $V_1/2$ mL H_2SO_4

M मोलरता का $(V - V_1/2)$ mL $\text{H}_2\text{SO}_4 = M$ मोलरता का $2(V - V_1/2)$ NH_3 विलयन

1M NH_3 विलयन के 1000 mL में उपस्थित $\text{NH}_3 = 17$ g या 14g नाइट्रोजन

1M NH_3 विलयन का $2(V - V_1/2)$ mL =

$$\frac{14 \times M \times 2 (V - V_1/2)}{1000} \text{ g नाइट्रोजन}$$

$$\text{नाइट्रोजन की प्रतिशतता} = \frac{14 \times M \times 2 (V - V_1/2)}{1000} \times \frac{100}{m}$$

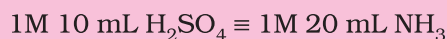
$$= \frac{1.4 \times M \times 2 (V - V_1/2)}{m}$$

नाइट्रोजनयुक्त नाइट्रो तथा ऐज़ो समूह और वलय में उपस्थित नाइट्रोजन (उदाहरणार्थ—पिरिडीन) में कैल्डॉल विधि लागू नहीं होती, क्योंकि इन परिस्थितियों में ये यौगिक नाइट्रोजन को अमोनियम सल्फेट में परिवर्तित नहीं कर सकते हैं।

उदाहरण 12.22

नाइट्रोजन आकलन की कैल्डॉल विधि में 0.5 g यौगिक में मुक्त अमोनिया 10 mL 1 M H_2SO_4 को उदासीन करती है। यौगिक में नाइट्रोजन की प्रतिशतता ज्ञात करें।

चित्र 12.16 कैल्डॉल विधि—नाइट्रोजनयुक्त यौगिक को सांद्र सल्फ्यूरिक अम्ल के साथ गरम करने पर अमोनियम सल्फेट बनता है, जो NaOH द्वारा अभिकृत करने पर अमोनिया मुक्त करता है। इसे मानक अम्ल के ज्ञात आयतन में अवशोषित किया जाता है।

हल

1000 mL 1M अमोनिया में उपस्थित नाइट्रोजन = 14g

अतः 20 mL 1M अमोनिया में उपस्थित नाइट्रोजन

$$= \frac{14 \times 20}{1000} \text{ नाइट्रोजन}$$

अतः नाइट्रोजन की प्रतिशतता

$$= \frac{14 \times 20 \times 100}{1000 \times 0.5} = 56.0\%$$

12.10.3 हैलोजन

कैरिअस विधि : कार्बनिक यौगिक की निश्चित मात्रा को कैरिअस नली (कठोर काँच की नली) में लेकर सिल्वर नाइट्रेट की उपस्थिति में सधूम नाइट्रिक अम्ल के साथ भट्ठी में गरम किया जाता है (चित्र 12.17)। यौगिक में उपस्थित कार्बन तथा हाइड्रोजन इन परिस्थितियों में क्रमशः कार्बन डाइऑक्साइड तथा जल में ऑक्सीकृत हो जाते हैं, जबकि हैलोजन संगत सिल्वर हैलाइड (AgX) में परिवर्तित हो जाता है।

चित्र 12.17 कैरीयस विधि-हैलोजनयुक्त कार्बनिक यौगिक को सिल्वर नाइट्रेट की उपस्थिति में सधूम नाइट्रिक अम्ल के साथ गरम किया जाता है।

अवक्षेप को छानकर सुखाने के बाद तोल लिया जाता है।

माना कि यौगिक का द्रव्यमान = $m\text{ g}$

प्राप्त AgX का द्रव्यमान = $m_1\text{ g}$

1 मोल AgX में 1 मोल X की मात्रा उपलब्ध है।

$m_1\text{ g AgX}$ में हैलोजन का द्रव्यमान

$$= \frac{\text{X का परमाण्विक द्रव्यमान} \times m_1\text{g}}{\text{AgX का आण्विक द्रव्यमान}}$$

हैलोजन का प्रतिशत

$$= \frac{\text{X का परमाण्विक द्रव्यमान} \times m_1 \times 100}{\text{AgX का आण्विक द्रव्यमान} \times m}$$

उदाहरण 12.23

हैलोजन के आकलन की कैरिअस विधि में 0.15 g कार्बनिक यौगिक 0.12 g AgBr देता है। यौगिक में ब्रोमीन की प्रतिशत ज्ञात कीजिए।

हल

$$\begin{aligned} \text{AgBr का आण्विक द्रव्यमान} &= 108 + 80 \\ &= 188\text{ g mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$188\text{ g AgBr में उपस्थित ब्रोमीन} = 80\text{ g}$$

$$0.12\text{ g AgBr में उपस्थित ब्रोमीन} = \frac{80 \times 0.12}{188}\text{ g}$$

$$\text{ब्रोमीन का प्रतिशत} = \frac{80 \times 0.12 \times 100}{188 \times 0.15} = 42.55\%$$

12.10.4 सल्फर

कैरिअस नली में कार्बनिक यौगिक की ज्ञात मात्रा को सधूम नाइट्रिक अम्ल अथवा सोडियम परॉक्साइड के साथ गरम करने पर सल्फ्यूरिक अम्ल में सल्फर ऑक्सीकृत हो जाता है, जिसे बेरियम क्लोराइड के जलीय विलयन का आधिक्य मिलाकर हम बेरियम सल्फेट के रूप में अवक्षेपित कर लेते हैं। अवक्षेप को छानने, धोने और सुखाने के पश्चात् तौल लेते हैं। बेरियम सल्फेट के द्रव्यमान से सल्फर की प्रतिशतता ज्ञात की जा सकती है।

माना कि लिये गए कार्बनिक यौगिक का द्रव्यमान = $m\text{ g}$

अतः बेरियम सल्फेट का द्रव्यमान = $m_1\text{ g}$

$$1\text{ मोल BaSO}_4 = 233\text{ g BaSO}_4 = 32\text{ g सल्फर}$$

$$\text{BaSO}_4\text{ } m_1\text{g में सल्फर की मात्रा} = \frac{32 \times m_1\text{g}}{233}$$

$$\text{सल्फर का प्रतिशत} = \frac{32 \times m_1 \times 100}{233 \times m}$$

उदाहरण 12.24

सल्फर आकलन में 0.157 g कार्बनिक यौगिक से 0.4813 g बेरियम सल्फेट प्राप्त हुआ। यौगिक में सल्फर का प्रतिशत क्या है?

हल

$$\text{BaSO}_4 \text{ का आण्विक द्रव्यमान} = 137 + 32 + 64 = 233\text{g}$$

$$233\text{g BaSO}_4 \text{ में उपस्थित सल्फर} = 32\text{g}$$

$$0.4813\text{g BaSO}_4 \text{ में उपस्थित सल्फर}$$

$$= \frac{32 \times 0.4813}{233} \text{g}$$

$$\begin{aligned} \text{सल्फर का प्रतिशत} &= \frac{32 \times 0.4813 \times 100}{233 \times 0.157} \\ &= 42.10\% \end{aligned}$$

12.10.5 फ़ॉस्फोरस

कार्बनिक यौगिक की एक ज्ञात मात्रा को सधूम नाइट्रिक अम्ल के साथ गरम करने पर उसमें उपस्थित फ़ॉस्फोरस, फ़ॉस्फोरिक अम्ल में ऑक्सीकृत हो जाता है। इसे अमोनिया तथा अमोनियम मॉलिब्डेट मिलाकर अमोनियम फॉस्फेटोमॉलिब्डेट, $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3$ के रूप में हम अवक्षेपित कर लेते हैं, अन्यथा फ़ॉस्फोरिक अम्ल में मेग्नेसिया मिश्रण मिलाकर MgNH_4PO_4 के रूप में अवक्षेपित किया जा सकता है, जिसके ज्वलन से $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ प्राप्त होता है।

माना कि कार्बनिक यौगिक का द्रव्यमान = m g और अमोनियम फॉस्फेटोमॉलिब्डेट = m_1 g

$$(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3 \text{ का मोलर द्रव्यमान} = 1877 \text{ g है।}$$

$$\text{फॉस्फोरस का प्रतिशत} = \frac{31 \times m_1 \times 100}{1877 \times m} \%$$

यदि फॉस्फोरस का $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ के रूप में आकलन

$$\text{किया जाए तो, फॉस्फोरस का प्रतिशत} = \frac{62 \times m_1 \times 100}{222 \times m} \%$$

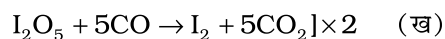
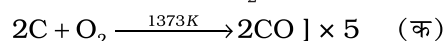
जहाँ $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ का मोलर द्रव्यमान 222 u, लिये गए कार्बनिक पदार्थ का द्रव्यमान m, बने हुए $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ का द्रव्यमान m_1 तथा $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ यौगिक में उपस्थित दो फ़ॉस्फोरस परमाणुओं का द्रव्यमान 62 है।

12.10.6 ऑक्सीजन

कार्बनिक यौगिक में ऑक्सीजन की प्रतिशतता की गणना कुल प्रतिशतता (100) में से अन्य तत्वों की प्रतिशतताओं के योग को घटाकर की जाती है। ऑक्सीजन का प्रत्यक्ष आकलन निम्नलिखित विधि से भी किया जा सकता है—

कार्बनिक यौगिक की एक निश्चित मात्रा नाइट्रोजन गैस के प्रवाह में गरम करके अपघटित की जाती हैं। ऑक्सीजन सहित उत्पन्न गैसीय मिश्रण को रक्त-तप्त कोक (Coke) पर प्रवाहित करने पर पूरी ऑक्सीजन कार्बन मोनोऑक्साइड में परिवर्तित हो जाती है। तत्पश्चात् गैसीय मिश्रण को ऊष्ण आयोडीन पेन्टाऑक्साइड (I_2O_5) में प्रवाहित करने पर कार्बन मोनोऑक्साइड कार्बन डाइऑक्साइड में ऑक्सीकृत हो जाती है और आयोडीन भी उत्पन्न होती है।

यौगिक $\xrightarrow{\text{ऊष्मा}}$ $\text{O}_2 + \text{अन्य गैसीय उत्पाद}$



समीकरण (क) एवं (ख) को क्रमशः 5 एवं 2 से गुणा करके समीकरण (क) में उत्पन्न CO की मात्रा समीकरण (ख) में प्रयुक्त CO की मात्रा के बराबर करने पर हम पाते हैं कि यौगिक से निकली ऑक्सीजन के प्रत्येक मोल से दो मोल CO_2 प्राप्त होगी। अतः 88g कार्बन डाइऑक्साइड यौगिक से निकली 32g ऑक्सीजन से प्राप्त होगी।

माना कि कार्बनिक यौगिक का द्रव्यमान = m g

उत्पन्न कार्बन डाइऑक्साइड का द्रव्यमान = m_1 g

$\therefore m_1$ g कार्बन डाइऑक्साइड $\frac{32 \times m_1}{88} \text{g}$ ऑक्सीजन से प्राप्त होगी।

$$\therefore \text{यौगिक में ऑक्सीजन का प्रतिशत} = \frac{32 \times m_1 \times 100}{88 \times m}$$

ऑक्सीजन के प्रतिशत का आकलन आयोडीन की मात्रा से भी किया जा सकता है।

आजकल कार्बनिक यौगिक में तत्वों का आकलन स्वचालित तकनीक की सहायता से पदार्थों की सूक्ष्म (माइक्रो) मात्रा लेकर करते हैं। यौगिकों में उपस्थित कार्बन, हाइड्रोजन तथा नाइट्रोजन तत्वों का आकलन CHN तत्व विश्लेषक (CHN Elemental Analyzer) से करते हैं। इस उपकरण में पदार्थ की माइक्रो मात्रा (1 – 3 mg) की आवश्यकता होती है तथा कुछ समय में इन तत्वों का प्रतिशत स्क्रीन पर आ जाती हैं। इन विधियों का विस्तृत विवरण इस पुस्तक के स्तर से ऊपर है।

सारांश

सहसंयोजक आबंधन के कारण बने कार्बनिक यौगिकों की संरचना तथा क्रियाशीलता-संबंधी मूलभूत सिद्धांतों पर इस एकक में हमने विचार किया। कार्बनिक यौगिकों में सहसंयोजी आबंधों की प्रकृति को **कक्षक संकरण की अवधारणा** से स्पष्ट किया जा सकता है, जिसके अनुसार कार्बन की संकरण-अवस्था sp^3 , sp^2 तथा sp हो सकती है। ये क्रमशः मेथेन, एथीन तथा एथाइन में उपस्थित होती हैं। इस अवधारणा के आधार पर मेथेन की चतुष्फलकीय, एथीन की समतल तथा एथाइन की रैखीय आकृति को स्पष्ट किया जा सकता है। कार्बन का sp^3 कक्षक हाइड्रोजन के $1s$ कक्षक के साथ अतिव्यापन करके कार्बन-हाइड्रोजन (C-H) एकल (सिग्मा) आबंध बनाता है। इसी तरह दो कार्बन के sp^3 कक्षक परस्पर अतिव्यापित होकर कार्बन-कार्बन σ आबंध निर्मित करते हैं। दो निकटवर्ती कार्बन के असंकरित p -कक्षक पार्श्व अतिव्यापन द्वारा पाई (π) आबंध बनाते हैं। कार्बनिक यौगिकों को कई संरचना-सूत्रों द्वारा प्रदर्शित किया जाता है। कार्बनिक यौगिक का त्रिविमीय सूत्र 'वैज' एवं 'डेश' द्वारा दर्शाया जाता है।

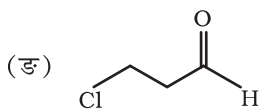
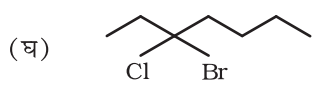
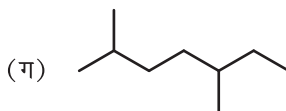
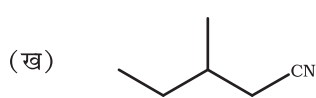
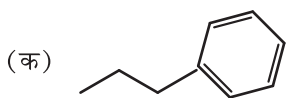
कार्बनिक यौगिकों को उनकी संरचना अथवा क्रियात्मक समूहों के आधार पर वर्गीकृत किया जा सकता है। **क्रियात्मक समूह** एक विशिष्ट तरीके से बंधित एक परमाणु या परमाणुओं का समूह है, जो यौगिकों के भौतिक एवं रासायनिक गुणों का निर्धारण करता है। कार्बनिक यौगिकों का नामाकरण IUPAC द्वारा बनाए गए नियमों के आधार पर किया जाता है। IUPAC नामाकरण में नाम और संरचना के बीच के सहसंबंध से पढ़ने वाले को संरचना बनाने में सहायता मिलती है।

क्रियाधारक अणु की संरचना, सहसंयोजक आबंध के विदलन, आक्रमणकारी अभिकर्मक, इलेक्ट्रॉन विस्थापन प्रभाव तथा अभिक्रिया की परिस्थितियों पर कार्बनिक अभिक्रियाओं की क्रियाविधि आधारित होती है। इन कार्बनिक अभिक्रियाओं में आबंध-विदलन तथा आबंध-निर्माण होता है। सहसंयोजक आबंध का विदलन **विषमांश** तथा **समांश** तरीके से हो सकता है। विषमांश विदलन से **कार्बधनायन** अथवा **कार्बऋणायन** प्राप्त होता है, जबकि समांश विदलन से **मुक्त मूलक** उत्पन्न होते हैं। विषमांश-विदलन के माध्यम से संपन्न कार्बनिक अभिक्रियाओं में इलेक्ट्रॉन देनेवाले **नाभिकस्नेही** तथा इलेक्ट्रॉन ग्रहण करने वाले **इलेक्ट्रॉनस्नेही** अभिकारक भाग लेते हैं। **प्रेरणिक**, **अनुनाद**, **इलेक्ट्रोमेरी** तथा **अतिसंयुग्मन प्रभाव** कार्बन-कार्बन अथवा अन्य परमाणु स्थितियों में ध्रुवणता उत्पन्न करने में सहायक हो सकते हैं, जिससे कार्बन परमाणु अथवा अन्य परमाणुओं पर निम्न अथवा उच्च इलेक्ट्रॉन घनत्व वाले स्थान बन जाते हैं। कार्बनिक अभिक्रियाओं के मुख्य प्रकार हैं – **प्रतिस्थापन अभिक्रिया**, **संकलन अभिक्रिया**, **विलोपन** तथा **पुनर्विन्यास अभिक्रिया**।

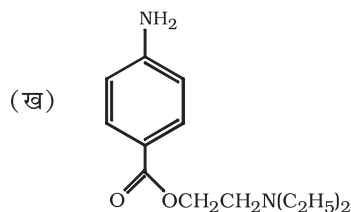
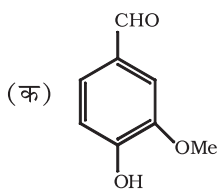
किसी कार्बनिक यौगिक की संरचना ज्ञात करने के लिए उसका शोधन और गुणात्मक तथा मात्रात्मक विश्लेषण किया जाता है। शोधन की विशिष्ट विधियाँ, जैसे— ऊर्ध्वपातन, आसवन और विभेदी निष्कर्षण यौगिकों के एक या अधिक भौतिक गुणों में अंतर पर आधारित हैं। यौगिकों के पृथक्करण तथा शोधन के लिए **क्रोमेटोग्रैफी** एक अत्यधिक उपयोगी तकनीक है। इसे दो वर्गों में वर्गीकृत किया जा सकता है: अधिशोषण क्रोमेटोग्रैफी तथा वितरण क्रोमेटोग्रैफी। अधिशोषण क्रोमेटोग्रैफी अधिशोषक पर मिश्रण के अवयवों के भिन्न अधिशोषण पर आधारित है। वितरण क्रोमेटोग्रैफी में स्थिर प्रावस्था और गतिक प्रावस्था के मध्य मिश्रण के अवयवों का निरंतर वितरण होता है। यौगिक को शुद्ध अवस्था में प्राप्त करने के पश्चात् उसमें उपस्थित तत्वों के निर्धारण के लिए उसका गुणात्मक विश्लेषण किया जाता है। नाइट्रोजन, सल्फर, हैलोजेन तथा फ़ॉस्फोरस **लैंसे परीक्षण** द्वारा जाँचे जाते हैं। कार्बन तथा हाइड्रोजन की पहचान इन्हें क्रमशः कार्बन डाइऑक्साइड तथा जल में परिवर्तित करके की जाती है। नाइट्रोजन का आकलन ड्यूमा और कैल्डॉल विधियों द्वारा तथा हैलोजेनों को कैरिअस विधि द्वारा किया जाता है। सल्फर तथा फ़ॉस्फोरस को क्रमशः सल्फ्यूरिक तथा फ़ॉस्फोरिक अम्ल में ऑक्सीकृत करके आकलित किया जाता है। ऑक्सीजन की प्रतिशतता कुल प्रतिशतता में से अन्य तत्वों की प्रतिशतताओं के योग को घटाकर प्राप्त की जाती है।

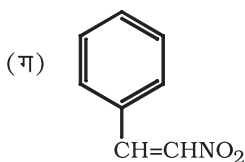
अभ्यास

- 12.1 निम्नलिखित यौगिकों में प्रत्येक कार्बन की संकरण अवस्था बताइए—
 $\text{CH}_2 = \text{C} = \text{O}$, $\text{CH}_3\text{CH} = \text{CH}_2$, $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$, $\text{CH}_2 = \text{CHCN}$, C_6H_6
- 12.2 निम्नलिखित अणुओं में σ तथा π आबंध दर्शाइए—
 C_6H_6 , C_6H_{12} , CH_2Cl_2 , $\text{CH}_2 = \text{C} = \text{CH}_2$, CH_3NO_2 , HCONHCH_3
- 12.3 निम्नलिखित यौगिकों के आबंध-रेखा-सूत्र लिखिए—
 आइसोप्रोपिल ऐल्कोहॉल, 2, 3- डाइमेथिल ब्यूटेन, हेप्टेन-4-ओन
- 12.4 निम्नलिखित यौगिकों के IUPAC नाम लिखिए—

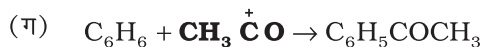


- 12.5 निम्नलिखित यौगिकों में से कौन सा नाम IUPAC पद्धति के अनुसार सही है?
 (क) 2, 2-डाइएथिलपेन्टेन अथवा 2-डाइमेथिलपेन्टेन
 (ख) 2, 4, 7-ट्राइमेथिलऑक्टेन अथवा 2, 5, 7-ट्राइमेथिलऑक्टेन
 (ग) 2-क्लोरो-4-मेथिलपेन्टेन अथवा 4-क्लोरो-2-मेथिलपेन्टेन
 (घ) ब्यूट-3-आइन-1-ऑल अथवा ब्यूट-4-ऑल-1-आइन
- 12.6 निम्नलिखित दो सजातीय श्रेणियों में से प्रत्येक के प्रथम पाँच सजातों के संरचना-सूत्र लिखिए—
 (क) $\text{H}-\text{COOH}$ (ख) CH_3COCH_3 (ग) $\text{H}-\text{CH}=\text{CH}_2$
- 12.7 निम्नलिखित के संघनित और आबंध रेखा-सूत्र लिखिए तथा उनमें यदि कोई क्रियात्मक समूह हो, तो उसे पहचानिए—
 (क) 2, 2, 4 - ट्राइमेथिलपेन्टेन
 (ख) 2-हाइड्रॉक्सी-1, 2, 3-प्रोपेनट्राइकार्बोक्सिलिक अम्ल
 (ग) हेक्सेनडाइऐल
- 12.8 निम्नलिखित यौगिकों में क्रियात्मक समूह पहचानिए—

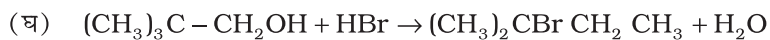
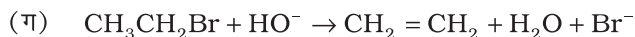




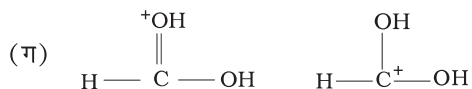
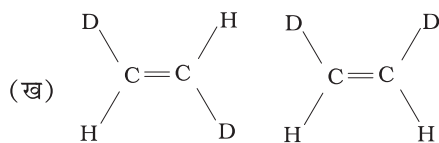
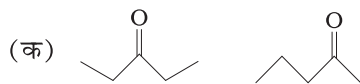
- 12.9 निम्नलिखित में से कौन अधिक स्थायी है तथा क्यों?
 $\text{O}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}^-$ और $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-$
- 12.10 π -निकाय से आर्बिथित होने पर ऐल्किल समूह इलेक्ट्रॉनदाता की तरह व्यवहार प्रदर्शित क्यों करते हैं? समझाइए।
- 12.11 निम्नलिखित यौगिकों की अनुनाद-संरचना लिखिए तथा इलेक्ट्रॉनों का विस्थापन मुड़े तीरों की सहायता से दर्शाइए—
- (क) $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ (ख) $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$
- (ग) $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCHO}$ (घ) $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CHO}$
- (ङ) $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2^+$ (च) $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}\overset{+}{\text{C}}\text{H}_2$
- 12.12 इलेक्ट्रॉनस्नेही तथा नाभिकस्नेही क्या हैं? उदाहरणसहित समझाइए।
- 12.13 निम्नलिखित समीकरणों में मोटे अक्षरों में लिखे अभिकर्मकों को नाभिकस्नेही तथा इलेक्ट्रॉनस्नेही में वर्गीकृत कीजिए—



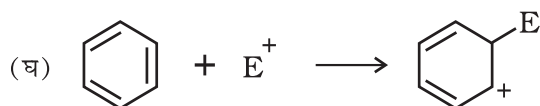
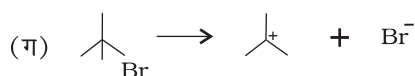
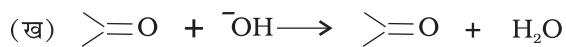
- 12.14 निम्नलिखित अभिक्रियाओं को वर्गीकृत कीजिए—



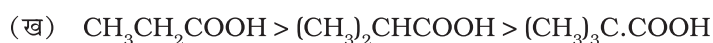
- 12.15 निम्नलिखित युग्मों में सदस्य-संरचनाओं के मध्य कैसा संबंध है? क्या ये संरचनाएँ संरचनात्मक या ज्यामितीय समावयव अथवा अनुनाद संरचनाएँ हैं?



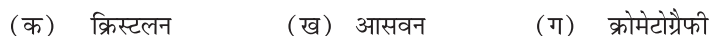
- 12.16 निम्नलिखित आबंध विदलनों के लिए इलेक्ट्रॉन-विस्थापन को मुड़े तीरों द्वारा दर्शाइए तथा प्रत्येक विदलन को समांश अथवा विषमांश में वर्गीकृत कीजिए। साथ ही निर्मित सक्रिय मध्यवर्ती उत्पादों में मुक्त-मूलक, कार्बधनायन तथा कार्बऋणायन पहचानिए—



- 12.17 निम्नलिखित कार्बोक्सिलिक अम्लों की अम्लता का सही क्रम कौन सा इलेक्ट्रॉन-विस्थापन वर्णित करता है? प्रेरणिक तथा इलेक्ट्रोमेरी प्रभावों की व्याख्या कीजिए—



- 12.18 प्रत्येक का एक उदाहरण देते हुए निम्नलिखित प्रक्रमों के सिद्धांतों का संक्षिप्त विवरण दीजिए—



- 12.19 ऐसे दो यौगिकों, जिनकी विलेयताएँ विलायक S, में भिन्न हैं, को पृथक् करने की विधि की व्याख्या कीजिए।

- 12.20 आसवन, निम्न दाब पर आसवन तथा भाप आसवन में क्या अंतर है? विवेचना कीजिए।

- 12.21 लैंसे-परीक्षण का रसायन-सिद्धांत समझाइए।

- 12.22 किसी कार्बनिक यौगिक में नाइट्रोजन के आकलन की (i) ड्यूमा विधि तथा (ii) कैल्डॉल विधि के सिद्धांत की रूप-रेखा प्रस्तुत कीजिए।

- 12.23 किसी यौगिक में हैलोजेन, सल्फर तथा फ़ॉस्फोरस के आकलन के सिद्धांत की विवेचना कीजिए।

- 12.24 पेपर क्रोमेटोग्रैफी के सिद्धांत को समझाइए।

- 12.25 'सोडियम संगलन निष्कर्ष' में हैलोजेन के परीक्षण के लिए सिल्वर नाइट्रेट मिलाने से पूर्व नाइट्रिक अम्ल क्यों मिलाया जाता है?

- 12.26 नाइट्रोजन, सल्फर तथा फ़ॉस्फोरस के परीक्षण के लिए सोडियम के साथ कार्बनिक यौगिक का संगलन क्यों किया जाता है?

- 12.27 कैल्सियम सल्फेट तथा कपूर के मिश्रण के अवयवों को पृथक् करने के लिए एक उपयुक्त तकनीक बताइए।

- 12.28 भाप-आसवन करने पर एक कार्बनिक द्रव अपने क्वथनांक से निम्न ताप पर वाष्पीकृत क्यों हो जाता है?

- 12.29 क्या CCl_4 सिल्वर नाइट्रेट के साथ गरम करने पर AgCl का श्वेत अवक्षेप देगा? अपने उत्तर को कारण सहित समझाइए।

- 12.30 किसी कार्बनिक यौगिक में कार्बन का आकलन करते समय उत्पन्न कार्बन डाइऑक्साइड को अवशोषित करने के लिए पोटैशियम हाइड्रॉक्साइड विलयन का उपयोग क्यों किया जाता है?

- 12.31 सल्फर के लेड ऐसीटेट द्वारा परीक्षण में 'सोडियम संगलन निष्कर्ष' को ऐसीटिक अम्ल द्वारा उदासीन किया जाता है, न कि सल्फ्यूरिक अम्ल द्वारा। क्यों?

- 12.32 एक कार्बनिक यौगिक में 69% कार्बन, 4.8% हाइड्रोजन तथा शेष ऑक्सीजन है। इस यौगिक के 0.20 g के पूर्ण दहन के फलस्वरूप उत्पन्न कार्बन डाइऑक्साइड तथा जल की मात्राओं की गणना कीजिए।
- 12.33 0.50 g कार्बनिक यौगिक को कैल्डॉल विधि के अनुसार उपचारित करने पर प्राप्त अमोनिया को 0.5 M H_2SO_4 के 50 mL में अवशोषित किया गया। अवशिष्ट अम्ल के उदासीनीकरण के लिए 0.5 M NaOH के 50 mL की आवश्यकता हुई। यौगिक में नाइट्रोजन प्रतिशतता की गणना कीजिए।
- 12.34 कैरिअस आकलन में 0.3780 g कार्बनिक क्लोरो यौगिक से 0.5740 g सिल्वर क्लोराइड प्राप्त हुआ। यौगिक में क्लोरीन की प्रतिशतता की गणना कीजिए।
- 12.35 कैरिअस विधि द्वारा सल्फर के आकलन में 0.468 g सल्फरयुक्त कार्बनिक यौगिक से 0.668 g बेरियम सल्फेट प्राप्त हुआ। दिए गए कार्बन यौगिक में सल्फर की प्रतिशतता की गणना कीजिए।
- 12.36 $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{C} \equiv \text{CH}$, कार्बनिक यौगिक में $\text{C}_2 - \text{C}_3$ आबंध किन संकरित कक्षकों के युग्म से निर्मित होता है?
- (क) $sp - sp^2$ (ख) $sp - sp^3$ (ग) $sp^2 - sp^3$ (घ) $sp^3 - sp^3$
- 12.37 किसी कार्बनिक यौगिक में लैंगे-परीक्षण द्वारा नाइट्रोजन की जाँच में प्रशियन ब्लू रंग निम्नलिखित में से किसके कारण प्राप्त होता है?
- (क) $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (ख) $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$
 (ग) $\text{Fe}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (घ) $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_4$
- 12.38 निम्नलिखित कार्बधनायनों में से कौन सा सबसे अधिक स्थायी है?
- (क) $(\text{CH}_3)_3\text{C}^+\text{CH}_2$ (ख) $(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$
 (ग) $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2^+$ (घ) $\text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{CH}_3^+$
- 12.39 कार्बनिक यौगिकों के पृथक्करण और शोधन की सर्वोत्तम तथा आधुनिकतम तकनीक कौन-सी है?
- (क) क्रिस्टलन (ख) आसवन (ग) ऊर्ध्वपातन (घ) क्रोमेटोग्राफी
- 12.40 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{I} + \text{KOH (aq)} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{KI}$ अभिक्रिया को नीचे दिए गए प्रकार में वर्गीकृत कीजिए—
- (क) इलेक्ट्रॉनस्नेही प्रतिस्थापन (ख) नाभिकस्नेही प्रतिस्थापन
 (ग) विलोपन (घ) संकलन

हाइड्रोकार्बन HYDROCARBON

उद्देश्य

इस एकक के अध्ययन के पश्चात् आप :

- नामकरण की आई.यू.पी.ए.सी. पद्धति के अनुसार हाइड्रोकार्बनों का नाम बता सकेंगे;
- ऐल्केन, ऐल्कीन, ऐल्काइन तथा ऐरोमैटिक हाइड्रोकार्बन के समावयवों की पहचान कर सकेंगे तथा उनकी संरचना लिख सकेंगे;
- हाइड्रोकार्बन के विरचन की विभिन्न विधियों के बारे में सीखेंगे;
- भौतिक एवं रासायनिक गुणधर्म के आधार पर ऐल्केन, ऐल्कीन, ऐल्काइन तथा ऐरोमैटिक हाइड्रोकार्बनों में विभेद कर सकेंगे;
- एथेन के विभिन्न संरूपणों (कॉन्फॉर्मेशनों) के आरेख बनाकर उनमें विभेद कर सकेंगे;
- हाइड्रोकार्बन की भूमिका का ऊर्जा के स्रोत के रूप में तथा अन्य औद्योगिक अनुप्रयोगों में महत्व बता सकेंगे;
- इलेक्ट्रॉनिक क्रियाविधि के आधार पर असममित ऐल्कीनों तथा ऐल्काइनों के संकलन उत्पादों के बनने का अनुमान कर सकेंगे;
- बेन्जीनकी संरचना का वर्णन, ऐरोमैटिकता एवं इलेक्ट्रॉनस्नेही प्रतिस्थापन-अभिक्रियाओं की क्रियाविधि की व्याख्या कर सकेंगे;
- एकल प्रतिस्थापी बेन्जीनवलय पर प्रतिस्थापियों के निर्देशात्मक प्रभाव की व्याख्या कर सकेंगे; तथा
- कैन्सरजन्यता तथा विषाक्तता के विषय में सीख सकेंगे।

“ हाइड्रोकार्बन ऊर्जा के प्रमुख स्रोत हैं। ”

हाइड्रोकार्बन पद स्वतः स्पष्ट है, जिसका अर्थ केवल कार्बन तथा हाइड्रोजन के यौगिक है। हमारे दैनिक जीवन में हाइड्रोकार्बन का महत्वपूर्ण योगदान है। आप एलपीजी, सीएनजी आदि संक्षिप्त शब्दों से परिचित होंगे, जो ईंधन के रूप में उपयोग में लाए जाते हैं। एलपीजी द्रवित पेट्रोलियम गैस का, जबकि सीएनजी संघनित प्राकृतिक गैस का संक्षिप्त रूप है। आजकल दूसरा संक्षिप्त शब्द एलएनजी (द्रवित प्राकृतिक गैस) प्रचलन में है। यह भी ईंधन है, जो प्राकृतिक गैस के द्रवीकरण से प्राप्त होता है। पेट्रोलियम, जो भू-पर्पटी के नीचे पाया जाता है, के प्रभावी आसवन (fractional distillation) से पेट्रोल, डीजल तथा कैरोसिन प्राप्त होते हैं। कोल गैस, कोल के भंजक आसवन (destructive distillation) से प्राप्त होती है। प्राकृतिक गैसों तेल के कुओं की खुदाई के दौरान ऊपरी स्तर में पाई जाती है। संपीडन के पश्चात् प्राप्त गैसों को ‘संपीडित प्राकृतिक गैस’ कहते हैं। एलपीजी का उपयोग घरेलू ईंधन के रूप में होता है, जो सबसे कम प्रदूषण वाली गैस है। कैरोसिन का भी उपयोग घरेलू ईंधन के रूप में किया जाता है, लेकिन इससे कुछ प्रदूषण फैलता है। स्वचालित वाहनों को ईंधन के रूप में पेट्रोल, डीजल तथा सीएनजी की आवश्यकता होती है। पेट्रोल तथा सीएनजी से चलने वाले स्वचालित वाहन कम प्रदूषण फैलाते हैं। ये सभी ईंधन हाइड्रोकार्बन के मिश्रण होते हैं, जो ऊर्जा के स्रोत हैं। हाइड्रोकार्बन का उपयोग पॉलिथीन, पॉलिप्रोपेन, पॉलिस्टाइरीन आदि बहुलकों के निर्माण में किया जाता है। उच्च अणुभार वाले हाइड्रोकार्बनों का उपयोग पेन्ट में विलायक के रूप में और रंजक तथा औषधियों के निर्माण में प्रारंभिक पदार्थ के रूप में भी किया जाता है।

अब आप दैनिक जीवन में हाइड्रोकार्बन के महत्वपूर्ण उपयोग को अच्छी तरह समझ गए हैं। इस एकक में हाइड्रोकार्बनों के बारे में और अधिक जानेंगे।

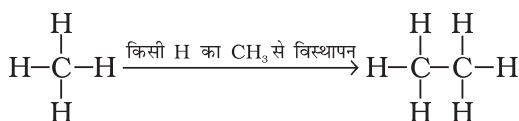
13.1 वर्गीकरण

हाइड्रोकार्बन विभिन्न प्रकार के होते हैं। कार्बन-कार्बन आबंधों की प्रकृति के आधार पर इन्हें मुख्यतः तीन समूहों में वर्गीकृत किया गया है— (1) संतृप्त, (2) असंतृप्त तथा (3) ऐरोमैटिक हाइड्रोकार्बन। संतृप्त हाइड्रोकार्बन में कार्बन-कार्बन तथा कार्बन-हाइड्रोजन एकल आबंध होते हैं। यदि विभिन्न कार्बन परमाणु आपस में एकल आबंध से जुड़कर विवृत शृंखला बनाते हैं, तो उन्हें 'एल्केन' कहते हैं, जैसाकि आप एकक-12 में पढ़ चुके हैं। दूसरी ओर यदि कार्बन परमाणु संवृत शृंखला या वलय का निर्माण करते हैं, तो उन्हें 'साइक्लोएल्केन' कहा जाता है। असंतृप्त हाइड्रोकार्बनों में कार्बन-कार्बन बहुआबंध जैसे द्विआबंध, त्रिआबंध या दोनों उपस्थित होते हैं। ऐरोमैटिक हाइड्रोकार्बन संवृत यौगिकों का एक विशेष प्रकार है। आप कार्बन की चतुर्संयोजकता तथा हाइड्रोजन की एकल संयोजकता को ध्यान में रखते हुए (विवृत शृंखला या संवृत शृंखला) अनेक अणुओं के मॉडल बना सकते हैं। एल्केनों के मॉडल बनाने के लिए आबंधों के लिए टूथपिक तथा परमाणुओं के लिए प्लास्टिक की गेंदों का उपयोग हम कर सकते हैं। एल्कीन, एल्काइन तथा ऐरोमैटिक हाइड्रोकार्बनों के लिए स्प्रिंग मॉडल बनाए जा सकते हैं।

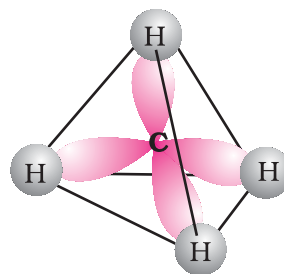
13.2 एल्केन

जैसा पहले बताया जा चुका है, एल्केन कार्बन-कार्बन एकल आबंधयुक्त संतृप्त विवृत शृंखला वाले हाइड्रोकार्बन हैं। मेथेन (CH_4) इस परिवार का प्रथम सदस्य है। मेथेन एक गैस है, जो कोयले की खानों तथा दलदली क्षेत्रों में पाई जाती है। अगर आप मेथेन के एक हाइड्रोजन परमाणु को कार्बन के द्वारा प्रतिस्थापित कर तथा हाइड्रोजन परमाणु की आवश्यक संख्या जोड़कर दूसरे कार्बन की चतुर्संयोजकता को संतुष्ट करते हैं, तो आपको क्या प्राप्त होगा? आपको C_2H_6 प्राप्त होगा। वह हाइड्रोकार्बन, जिसका अणुसूत्र C_2H_6 है, एथेन कहलाती है। अतः आप CH_4 के एक हाइड्रोजन परमाणु को $-\text{CH}_3$ समूह द्वारा प्रतिस्थापित करके C_2H_6 के रूप में प्राप्त कर सकते हैं।

इस प्रकार हाइड्रोजन को मेथिल (CH_3) समूह द्वारा प्रतिस्थापित करके आप अन्य कई एल्केन बना सकते हैं। इस प्रकार प्राप्त अणु C_3H_8 , C_4H_{10} इत्यादि होंगे।



ये हाइड्रोकार्बन सामान्य अवस्थाओं में निष्क्रिय होते हैं क्योंकि ये अम्लों और अन्य अभिकर्मकों से अभिक्रिया नहीं करते। अतः प्रारंभ में इन्हें पैराफिन (Parum=कम Affinis=क्रियाशील) कहते थे। क्या आप एल्केन परिवार या सजातीय श्रेणी (homologous series) के सामान्य सूत्र के बारे में कुछ अनुमान लगा सकते हैं। एल्केन का सामान्य सूत्र $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ है, जहाँ n कार्बन परमाणुओं को तथा $2n + 2$ हाइड्रोजन परमाणुओं की संख्या को प्रदर्शित करते हैं। क्या आप मेथेन की संरचना का स्मरण कर सकते हैं? संयोजकता कोश इलेक्ट्रॉन युग्म प्रतिकर्षण सिद्धांत (VSEPR) के अनुसार (एकक-4 देखिए) मेथेन की चतुष्फलकीय संरचना होती है (चित्र 13.1) जो बहुसमतलीय है जिसमें कार्बन परमाणु केंद्र में तथा चार हाइड्रोजन परमाणु समचतुष्फलक के चारों कोनों पर स्थित हैं। इस प्रकार प्रत्येक $\text{H}-\text{C}$ का बंध कोण 109.5° होता है।

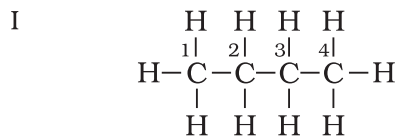


चित्र 13.1 मेथेन (CH_4) की चतुष्फलक संरचना

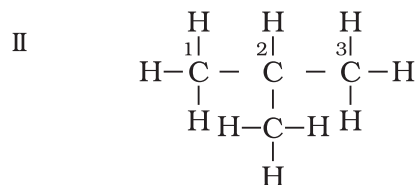
एल्केनों के चतुष्फलक आपस में जुड़े रहते हैं, जिनमें $\text{C}-\text{C}$ तथा $\text{C}-\text{H}$ आबंधों की लंबाई क्रमशः 154 pm और 112 pm होती है (एकक-12 देखिए)। आप पहले अध्ययन कर चुके हैं कि $\text{C}-\text{C}$ तथा $\text{C}-\text{H}$ (सिग्मा) आबंध का निर्माण कार्बन परमाणु के संकरित sp^3 तथा हाइड्रोजन परमाणुओं के $1s$ के समाक्षीय अतिव्यापन से होता है।

13.2.1 नाम पद्धति तथा समावयवता

एकक-12 में आप विभिन्न कार्बनिक यौगिकों की श्रेणियों की नाम पद्धति की बारे में अध्ययन कर चुके हैं। एल्केन में नाम पद्धति तथा समावयवता को कुछ और उदाहरणों द्वारा समझा जा सकता है। साधारण नाम कोष्ठक में दिए गए हैं। प्रथम तीन सदस्य मेथेन, एथेन तथा प्रोपेन में केवल एक संरचना पाई जाती है, जबकि उच्च एल्केनो में एक से अधिक संरचना भी हो सकती है। C_4H_{10} की संरचना लिखने पर चार कार्बन परमाणु आपस में सतत् शृंखला अथवा शाखित शृंखला के द्वारा जुड़े रहते हैं।

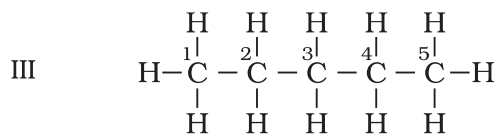


ब्यूटेन (*n*- ब्यूटेन) (क्वथनांक 237 K) और

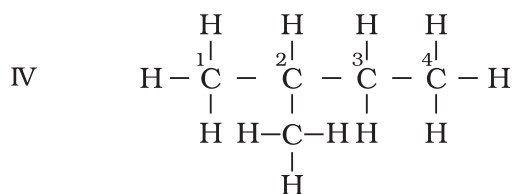


2-मेथिलप्रोपेन (आइसोब्यूटेन)
(क्वथनांक 261K)

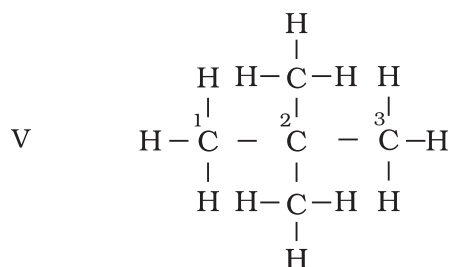
C_5H_{12} में आप किस प्रकार पाँच कार्बन तथा बारह हाइड्रोजन परमाणुओं को जोड़ सकते हैं? इन्हें तीन प्रकार से व्यवस्थित कर सकते हैं, जैसा संरचना III-V में दिखाया गया है।



पेन्टेन (*n*- पेन्टेन)
(क्वथनांक 309 K)



2-मेथिलब्यूटेन (आइसोपेन्टेन)
(क्वथनांक 301K)



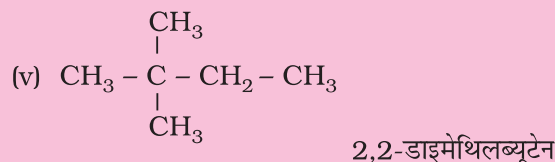
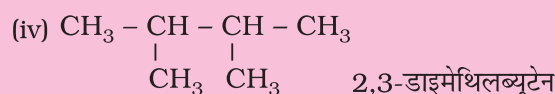
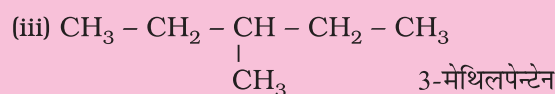
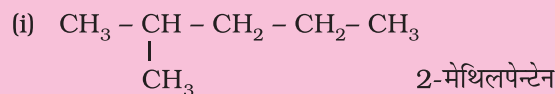
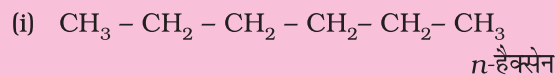
2, 2-डाइमेथिलप्रोपेन (नियोपेन्टेन)
(क्वथनांक 282.5K)

संरचना I तथा II का अणु सूत्र समान है, किंतु क्वथनांक तथा अन्य गुणधर्म भिन्न हैं। इसी प्रकार संरचनाओं III, IV तथा V के अणु सूत्र समान हैं, किंतु क्वथनांक तथा गुणधर्म भिन्न हैं। संरचना I तथा II ब्यूटेन के समावयव हैं, जबकि संरचना III, IV तथा V पेन्टेन के समावयव हैं। इनके गुणधर्मों में अंतर इनकी संरचनाओं में अंतर के कारण है। अतः इन्हें 'संरचनात्मक समावयव' (structural isomers) कहना उत्तम रहेगा। संरचना I तथा III में सतत कार्बन परमाणुओं की शृंखला है, जबकि संरचना II, IV तथा V में शाखित कार्बन शृंखला है। अतः ऐसे संरचनात्मक समावयवी, जो कार्बन परमाणुओं की शृंखला में अंतर के कारण होते हैं, को 'शृंखला समावयव' (chain isomers) कहते हैं। अतः आपने देखा कि C_4H_{10} तथा C_5H_{12} में क्रमशः दो तथा तीन शृंखला समावयव होते हैं।

उदाहरण 13.1

अणुसूत्र C_6H_{14} वाली ऐल्केन के विभिन्न शृंखला-समावयवों की संरचना तथा आई.यू.पी.सी नाम लिखिए।

हल



कार्बन परमाणु से जुड़े हुए अन्य कार्बन परमाणुओं की संख्या के आधार पर कार्बन परमाणुओं को प्राथमिक (1°), द्वितीयक (2°), तृतीयक (3°) तथा चतुष्क (4°) कार्बन परमाणु कहते हैं। कार्बन परमाणु (जो अन्य कार्बन से नहीं जुड़ा हो, जैसे- मेथैन) में अथवा केवल एक कार्बन परमाणु से जुड़ा हो जैसे- एथेन में उसे 'प्राथमिक कार्बन' कहते हैं। अंतिम सिरे वाले परमाणु सदैव प्राथमिक होते हैं। कार्बन परमाणु, जो दो

कार्बन परमाणु से जुड़ा हो, उसे 'द्वितीयक' कहते हैं। तृतीयक कार्बन तीन कार्बन परमाणुओं से तथा नियो या चतुष्क कार्बन परमाणु चार अन्य कार्बन परमाणुओं से जुड़े होते हैं। क्या आप संरचनाएँ I से V में 1° 2° 3° तथा 4° कार्बन परमाणुओं की पहचान कर सकते हैं? यदि आप उच्चतर ऐल्केनों की संरचनाएँ

बनाते रहेंगे, तो कई प्रकार के समावयव प्राप्त होंगे। C_6H_{14} के पाँच, C_7H_{16} के नौ तथा $C_{10}H_{22}$ के 75 समावयव संभव हैं।

संरचना II, IV तथा V में आपने देखा है कि $-CH_3$ समूह कार्बन क्रमांक -2 से जुड़ा है। ऐल्केन के कार्बन परमाणुओं या अन्य वर्गों के यौगिकों में $-CH_3$, $-C_2H_5$, $-C_3H_7$ जैसे

उदाहरण 13.2

C_5H_{11} अणुसूत्र वाले ऐल्किल समूह के विभिन्न समावयवों की संरचनाएँ लिखिए तथा विभिन्न कार्बन शृंखला पर $-OH$ जोड़ने से प्राप्त ऐल्कोहॉलों के आई.यू.पी.ए.सी. नाम बताइए।

एकक 12 में पहले से चर्चित नाम पद्धति के सामान्य नियमों का स्मरण करते हुए प्रतिस्थापित ऐल्केनों के निम्नलिखित उदाहरणों द्वारा नामकरण की अवधारणा को आप भली-भाँति समझ सकेंगे।

हल

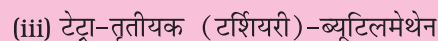
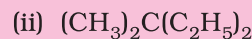
C_5H_{11} समूह की संरचना	संगत ऐल्कोहॉल	ऐल्कोहॉल का नाम
(i) $CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 -$	$CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - OH$	पेन्टेन-1-ऑल
(ii) $CH_3 - \underset{\substack{ \\ OH}}{CH} - CH_2 - CH_2 - CH_3$	$CH_3 - \underset{\substack{ \\ OH}}{CH} - CH_2 - CH_2 - CH_3$	पेन्टेन-2-ऑल
(iii) $CH_3 - CH_2 - \underset{\substack{ \\ OH}}{CH} - CH_2 - CH_3$	$CH_3 - CH_2 - \underset{\substack{ \\ OH}}{CH} - CH_2 - CH_3$	पेन्टेन-3-ऑल
(iv) $\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ CH_3 - CH - CH_2 - CH_2 - \end{array}$	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ CH_3 - CH - CH_2 - CH_2 - OH \end{array}$	3-मेथिलब्यूटेन-1-ऑल
(v) $\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ CH_3 - CH_2 - CH - CH_2 - \end{array}$	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ CH_3 - CH_2 - CH - CH_2 - OH \end{array}$	2-मेथिलब्यूटेन-1-ऑल
(vi) $\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ CH_3 - C - CH_2 - CH_3 \\ \end{array}$	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ CH_3 - C - CH_2 - CH_3 \\ \\ OH \end{array}$	2-मेथिलब्यूटेन-2-ऑल
(vii) $\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ CH_3 - C - CH_2 - \\ \\ CH_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ CH_3 - C - CH_2OH \\ \\ CH_3 \end{array}$	2,2-डाइमेथिलप्रोपेन-1-ऑल
(viii) $\begin{array}{c} CH_3 \\ \quad \\ CH_3 - CH - CH - CH_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} CH_3 \quad OH \\ \quad \\ CH_3 - CH - CH - CH_3 \end{array}$	3-मेथिलब्यूटेन-2-ऑल

समूहों को 'ऐल्किल समूह' कहा जाता है, क्योंकि उन्हें ऐल्केन से हाइड्रोजन परमाणु के विस्थापन द्वारा प्राप्त किया जा सकता है। ऐल्किल समूह का सामान्य सूत्र C_nH_{2n+1} (एकक-12) है।

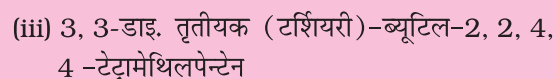
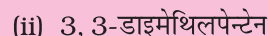
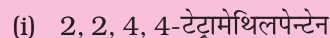
यदि दी गई संरचना का सही IUPAC नाम लिखना महत्वपूर्ण है, तो IUPAC नाम से सही संरचना कुछ कार्बनिक यौगिकों का नामकरण-सूत्र लिखना भी उतना ही महत्वपूर्ण है। इसके लिए सर्वप्रथम जनक ऐल्केन के कार्बन परमाणुओं की दीर्घतम शृंखला को लिखेंगे। तत्पश्चात् उनका अंकन किया जाएगा। जिस कार्बन परमाणु पर प्रतिस्थापी जुड़ा हुआ है तथा अंत में हाइड्रोजन परमाणुओं की यथेष्ट संख्या द्वारा कार्बन परमाणु की संयोजकता को संतुष्ट किया जाएगा।

उदाहरण 13.3

निम्नलिखित यौगिकों के आई.यू.पी.ए.सी. नाम लिखिए-



हल

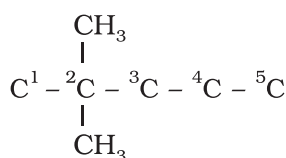


सारणी 13.1: कार्बनिक यौगिकों का नामकरण

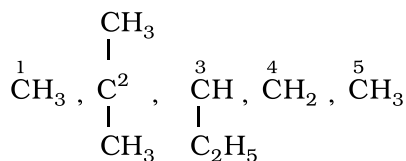
संरचना तथा I.U.P.A.C. नाम	टिप्पणियाँ
$\begin{array}{c} CH_3 \qquad CH_2-CH_3 \\ \qquad \\ (क) \ ^1CH_3-^2CH-^3CH_2-^4CH-^5CH_2-^6CH_3 \\ (4-एथिल-2-मेथिलहेक्सेन) \end{array}$	न्यूनतम योग तथा वर्णमाला के क्रम में व्यवस्था
$\begin{array}{c} CH_2-CH_3 \\ \\ (ख) \ ^8CH_3-^7CH_2-^6CH_2-^5CH-^4CH-^3C-^2CH_2-^1CH_3 \\ \quad \quad \\ CH \quad CH_3 \quad CH_2-CH_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ CH_3 \quad CH_3 \\ (3,3-डाइएथिल-5-आइसोप्रोपिल-4-मेथिलऑक्टेन) \end{array}$	न्यूनतम योग तथा वर्णमाला के क्रम में व्यवस्था
$\begin{array}{c} CH(CH_3)_2 \\ \\ (ग) \ ^1CH_3-^2CH_2-^3CH_2-^4CH-^5CH-^6CH_2-^7CH_2-^8CH_2-^9CH_2-^{10}CH_3 \\ \\ H_3C-CH-CH_2-CH_3 \\ (5-द्विती-ब्यूटिल-4-आइसोप्रोपिलडेकेन) \end{array}$	वर्णमाला के क्रम में द्वितीयक (secondary) को नहीं माना जाता है; आइसोप्रोपिल को एक शब्द मानते हैं।
$\begin{array}{c} (घ) \ ^1CH_3-^2CH_2-^3CH_2-^4CH_2-^5CH-^6CH_2-^7CH_2-^8CH_2-^9CH_3 \\ \\ CH_2 \\ \\ CH_3-^2C-CH_3 \\ \\ ^3CH_3 \\ 5-(2,2-डाइमेथिलप्रोपिल) नोनेन \end{array}$	पार्श्व-शृंखला के प्रतिस्थापियों का पुनरांकन
$\begin{array}{c} (ङ) \ ^1CH_3-^2CH_2-^3CH-^4CH_2-^5CH-^6CH_2-^7CH_3 \\ \qquad \\ CH_2-CH_3 \quad CH_3 \\ 3-एथिल-5-मेथिलहेप्टेन \end{array}$	वर्णमाला के प्राथमिकता क्रम में

उदाहरणार्थ-3-एथिल-2, 2-डाइमेथिलपेन्टेन की संरचना को निम्नलिखित पदों के द्वारा स्पष्ट किया जा सकता है-

- (i) पाँच कार्बन परमाणुओं की शृंखला बनाइए-
C-C-C-C-C
- (ii) कार्बन परमाणुओं को अंकन दीजिए-
C¹-C²-C³-C⁴-C⁵
- (iii) कार्बन-3 पर एक एथिल-समूह तथा कार्बन-2 पर दो मेथिल-समूह जोड़िए-



- (iv) प्रत्येक कार्बन परमाणु की संयोजकता को हाइड्रोजन परमाणुओं की आवश्यक संख्या से संतुष्ट कीजिए।



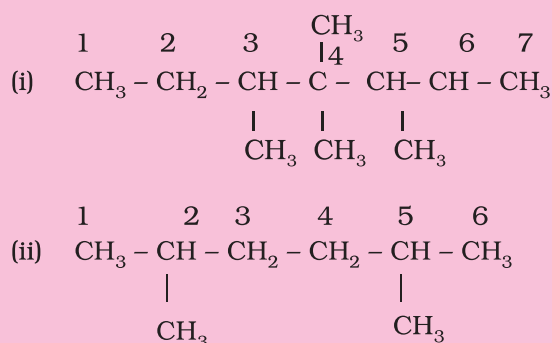
इस प्रकार हम सही संरचना पर पहुँच जाते हैं। यदि आप दिए गए नाम को संरचना-सूत्र में लिखना समझ चुके हैं, तो निम्नलिखित प्रश्नों को हल कीजिए-

उदाहरण 13.4

निम्नलिखित यौगिकों के संरचनात्मक सूत्र लिखिए-

- (i) 3, 4, 4, 5-टेट्रामेथिलहेप्टेन
(ii) 2,5-डाइमेथिलहेक्सेन

हल

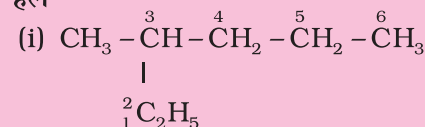


उदाहरण 13.5

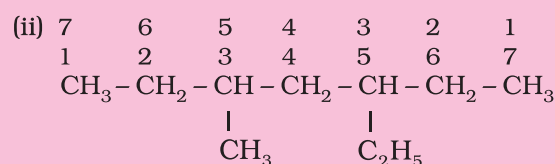
निम्नलिखित यौगिकों की संरचनाएँ लिखिए। दिए गए नाम अशुद्ध क्यों हैं? सही आई.यू.पी.ए.सी. नाम लिखिए।

- (i) 2-एथिलपेन्टेन
(ii) 5-एथिल-3-मेथिलहेप्टेन

हल



इस यौगिक में दीर्घतम शृंखला पाँच कार्बन की न होकर छः कार्बन की होती है। अतः सही नाम 3-मेथिलहेक्सेन है।



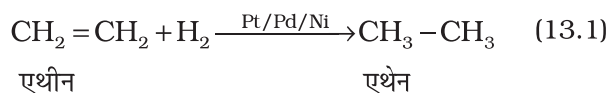
इस यौगिक में अंकन उस छोर से प्रारंभ करेंगे, जहाँ से एथिल समूह को कम अंक मिले। अतः सही नाम 3-एथिल-5-मेथिलहेप्टेन है।

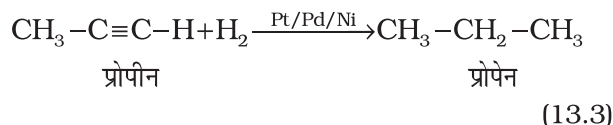
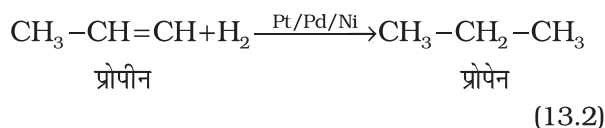
13.2.2 विरचन

एल्केन के मुख्य स्रोत पेट्रोलियम तथा प्राकृतिक गैस हैं फिर भी एल्केनों को इन विधियों द्वारा बनाया जा सकता है-

1. असंतृप्त हाइड्रोकार्बनों से-

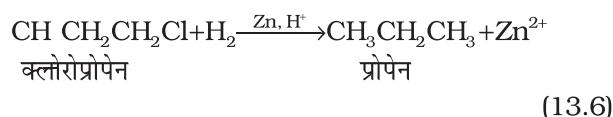
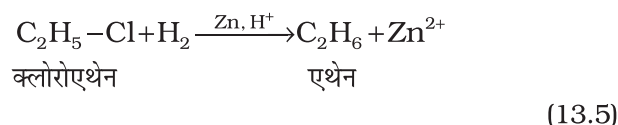
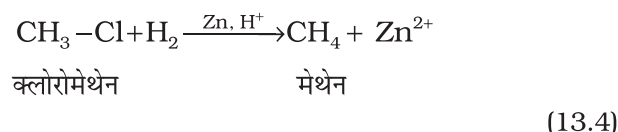
डाइहाइड्रोजन गैस सूक्ष्म विभाजित उत्प्रेरक (जैसे- प्लैटिनम, पैलेडियम तथा निकेल) की उपस्थिति में एल्कीन के साथ योग कर एल्केन बनाती है। इस प्रक्रिया को **हाइड्रोजनीकरण** (Hydrogenation) कहते हैं। ये धातुएं हाइड्रोजन गैस को अपनी सतह पर अधिशोषित करती हैं और हाइड्रोजन-हाइड्रोजन आबंध को सक्रिय करती हैं। प्लैटिनम तथा पैलेडियम, कमरे के ताप पर ही अभिक्रिया को उत्प्रेरित कर देती हैं, परंतु निकैल उत्प्रेरक के लिए आपेक्षिक रूप से उच्च ताप तथा दाब की आवश्यकता होती है।



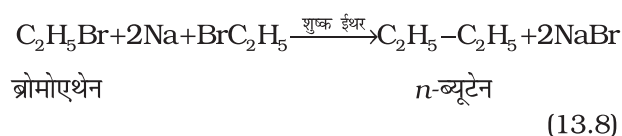
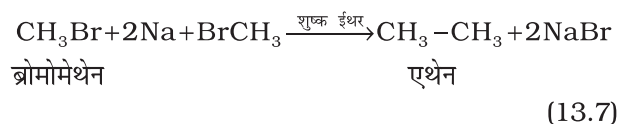


2. ऐल्किल हैलाइडों से—

- (i) ऐल्किल हैलाइडों (फ्लोरोहाइडों के अलावा) का जिंक तथा तनु हाइड्रोक्लोरिक अम्ल द्वारा अपचयन करने पर ऐल्केन प्राप्त होते हैं।



- (ii) शुष्क ईथरीय विलयन (नमी से मुक्त) में ऐल्किल हैलाइड की सोडियम धातु के साथ अभिक्रिया द्वारा उच्चतर ऐल्केन प्राप्त होते हैं। इस अभिक्रिया को **वुर्ट्ज अभिक्रिया** (wurtz reaction) कहते हैं। यह सम कार्बन परमाणु संख्या वाली उच्चतर ऐल्केन बनाने के लिए प्रयुक्त की जाती है।

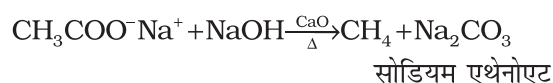


क्या होगा, यदि दो असमान ऐल्किल हैलाइड लेते हैं?

3. कार्बोक्सिलिक अम्लों से—

- (i) कार्बोक्सिलिक अम्लों के सोडियम लवण को सोडा लाइम (सोडियम हाइड्रॉक्साइड एवं कैल्सियम ऑक्साइड के मिश्रण) के साथ गरम करने पर कार्बोक्सिलिक अम्ल

से एक कम कार्बन परमाणु वाले ऐल्केन प्राप्त होते हैं। कार्बोक्सिलिक अम्ल से कार्बन डाइऑक्साइड के इस विलोपन को **विकाबोक्सिलीकरण** (decarboxylation) कहते हैं।

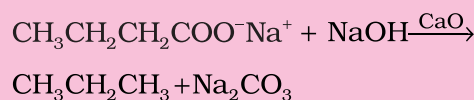


उदाहरण 13.6

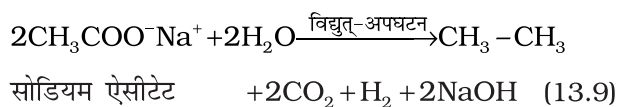
प्रोपेन के विरचन के लिए किस अम्ल के सोडियम लवण की आवश्यकता होगी। अभिक्रिया का रासायनिक समीकरण भी लिखिए।

हल

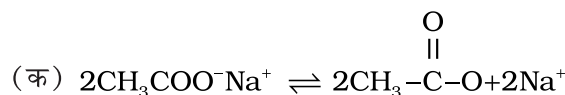
ब्यूटेनोइक अम्ल



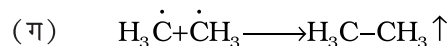
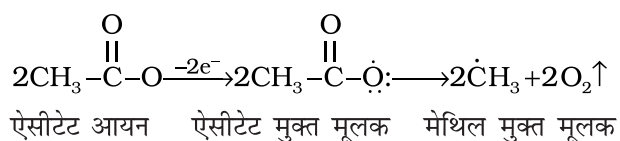
- (ii) कोल्बे की विद्युत्-अपघटनीय विधि कार्बोक्सिलिक अम्लों के सोडियम अथवा पोटैशियम लवणों के जलीय विलयन का विद्युत्-अपघटन करने पर ऐनोड पर सम कार्बन परमाणु संख्या वाले ऐल्केन प्राप्त होते हैं।



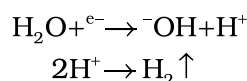
यह अभिक्रिया निम्नलिखित पदों में संपन्न होती है—



(ख) एनोड पर—



(घ) कैथोड पर—



मेथेन इस विधि द्वारा नहीं बनाई जा सकती, क्यों?

13.2.3 गुणधर्म

भौतिक गुणधर्म

एल्केन अणुओं में C-C तथा C-H आबंध के सहसंयोजक गुण तथा कार्बन एवं हाइड्रोजन परमाणुओं की विद्युत् ऋणात्मकता में बहुत कम अंतर के कारण लगभग सभी एल्केन अधुवीय होते हैं। इनके मध्य दुर्बल वान्डरवाल्स बल पाए जाते हैं। दुर्बल बलों के कारण एल्केन श्रेणी के प्रथम चार सदस्य C_1 से C_4 तक गैस, C_5 से C_{17} तक द्रव तथा C_{18} या उससे अधिक कार्बन युक्त एल्केन 298K पर ठोस होते हैं। ये रंगहीन तथा गंधहीन होते हैं। जल में एल्केन की विलेयता के लिए आप क्या सोचते हैं? पेट्रोल, हाइड्रोकार्बन का मिश्रण है, जिसका उपयोग स्वचालित वाहनों में ईंधन के रूप में किया जाता है। पेट्रोल तथा उसके निम्न प्रभागों का उपयोग कपड़ों से ग्रीस के धब्बे हटाने, उनकी निर्जल धुलाई करने आदि के लिए किया जाता है।

इस प्रेक्षण के आधार पर ग्रीसी पदार्थों की प्रकृति के बारे में आप क्या सोचते हैं? आप सही हैं यदि आप कहते हैं कि ग्रीस (उच्च एल्केनों का मिश्रण) अधुवीय है अतः यह जल विरोधी प्रकृति का होगा तो विलायकों में पदार्थों की विलेयता के संबंध में सामान्यतः यह देखा गया है कि ध्रुवीय पदार्थ, ध्रुवीय विलायकों जबकि अधुवीय पदार्थ अधुवीय विलायकों में विलेय होते हैं, अर्थात् “समान समान को घोलता है”।

विभिन्न एल्केनों के क्वथनांक सारणी 13.1 में दिए गए हैं, जिसमें यह स्पष्ट है कि आण्विक द्रव्यमान में वृद्धि के साथ-साथ उनके क्वथनांकों में भी नियत वृद्धि होती है। यह इस तथ्य पर आधारित है कि आण्विक आकार अथवा अणु का पृष्ठीय क्षेत्रफल बढ़ने के साथ-साथ उनमें आंतराण्विक वान्डरवाल्स बल बढ़ते हैं।

पेन्टेन के तीन समावयव एल्केनों (पेन्टेन, 2-मैथिल ब्यूटेन तथा 2, 2- डाइमैथिलप्रोपेन) के क्वथनांकों को देखने से यह पता लगता है कि पेन्टेन में पाँच कार्बन परमाणुओं की एक सतत् शृंखला का उच्च क्वथनांक (309.1K) है, जबकि 2,2- डाइमैथिलप्रोपेन 282.5K पर उबलती है। शाखित शृंखलाओं की संख्या के बढ़ने के साथ-साथ अणु की आकृति लगभग गोल हो जाती है, जिससे गोलाकार अणुओं में कम आपसी संपर्क स्थल तथा दुर्बल अंतराण्विक बल होते हैं। इसलिए इनके क्वथनांक कम होते हैं।

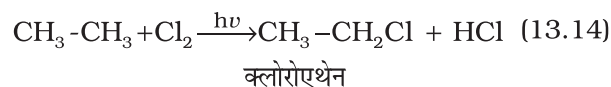
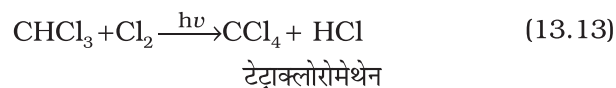
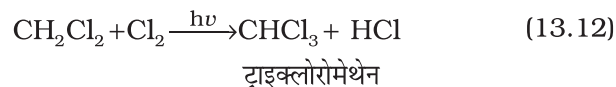
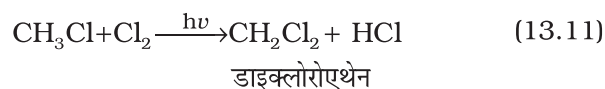
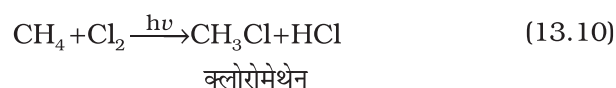
रासायनिक गुणधर्म

जैसा पहले बताया जा चुका है— अम्ल, क्षारक, ऑक्सीकारक (ऑक्सीकरण कर्मक) एवं अपचायक (अपचयन कर्मक) पदार्थों के प्रति एल्केन सामान्यतः निष्क्रिय होते हैं। विशेष परिस्थितियों में एल्केन इन अभिक्रियाओं को प्रदर्शित करता है—

1. प्रतिस्थापन अभिक्रियाएं

एल्केन के एक या अधिक हाइड्रोजन परमाणु हैलोजन, नाइट्रोजन तथा सल्फोनिक अम्ल द्वारा प्रतिस्थापित हो जाते हैं। उच्च तापक्रम (573-773 K) या सूर्य के विसरित प्रकाश या पराबैंगनी विकिरणों की उपस्थिति में हैलोजेनीकरण होता है। कम अणुभार वाले एल्केन नाइट्रीकरण तथा सल्फोनीकरण नहीं दर्शाते हैं। वे अभिक्रियाओं, जिनमें एल्केनों के हाइड्रोजन परमाणु प्रतिस्थापित हो जाते हैं, को **प्रतिस्थापन अभिक्रियाएं** कहते हैं। उदाहरणस्वरूप मेथेन का क्लोरीनीकरण नीचे दिया गया है—

हैलोजेनीकरण या हैलोजेनन



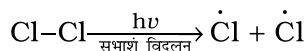
एल्केनों की हैलोजेन के साथ अभिक्रिया की गति का क्रम $F_2 \gg Cl_2 > Br_2 > I_2$ है। एल्केनों के हाइड्रोजन के विस्थापन की दर $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$ है। फ्लोरोनीकरण प्रचंड व अनियंत्रित होता है जबकि आयोडीनीकरण बहुत धीमे होता है। यह एक उत्क्रमणीय अभिक्रिया है। यह अभिक्रिया ऑक्सीकारक (जैसे HIO_3 या HNO_3) की उपस्थिति में होती है।



हैलोजेनीकरण मुक्त मूलक शृंखला क्रियाविधि द्वारा इन तीन पदों— प्रारंभ (initiation), संचरण (propagation) तथा समापन (termination) के द्वारा संपन्न होता है।

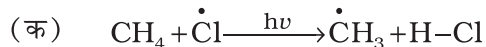
क्रियाविधि

(i) **प्रारंभ**— यह अभिक्रिया वायु तथा प्रकाश की उपस्थिति में क्लोरीन अणु के समअपघटन (homolysis) से प्रारंभ होती है। Cl-Cl आबंध, C-C तथा C-H आबंध की तुलना में दुर्बल है अतः यह आसानी से टूट जाता है।

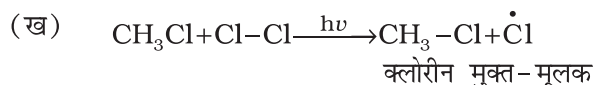


क्लोरीन मुक्त-मूलक

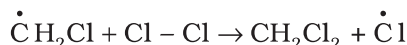
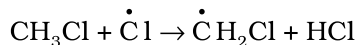
(ii) **संचरण-** क्लोरीन मुक्त-मूलक, मेथेन अणु पर आक्रमण करके C-H आबंध को तोड़कर HCl बनाते हुए मेथिल मुक्त मूलक बनाते हैं, जो अभिक्रिया को अग्र दिशा में ले जाते हैं।



मेथिल मुक्त-मूलक क्लोरीन के दूसरे अणु पर आक्रमण करके $\text{CH}_3\text{-Cl}$ तथा एक अन्य क्लोरीन मुक्त-मूलक बनाते हैं, जो क्लोरीन अणु के समांशन के कारण बनते हैं।



मेथिल तथा क्लोरीन मुक्त-मूलक, जो उपरोक्त पदों क्रमशः (क) तथा (ख) से प्राप्त होते हैं, पुनः व्यवस्थित होकर शृंखला अभिक्रिया का प्रारंभ करते हैं। संचरण पद (क) एवं (ख) सीधे ही मुख्य उत्पाद देते हैं किंतु अन्य कई संचरण पद संभव हैं ऐसे दो पद निम्नलिखित हैं जो अधिक हैलोजनयुक्त उत्पादों के निर्माण को समझाते हैं।



(iii) **शृंखला समापन-** कुछ समय पश्चात् अभिकर्मक की समाप्ति तथा विभिन्न पार्श्व अभिक्रियाओं के कारण अभिक्रिया समाप्त हो जाती है।

विभिन्न संभावित शृंखला समापन पद निम्नलिखित हैं:

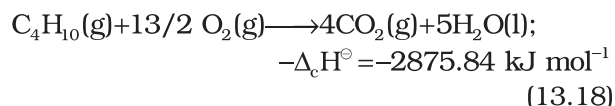
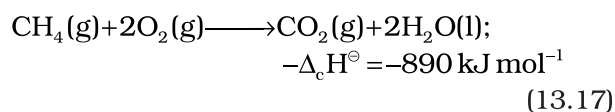


यद्यपि पद (ग) में $\text{CH}_3\text{-Cl}$ एक उत्पाद बनता है, किंतु ऐसा होने में मुक्त मूलकों की कमी हो जाती है।

मेथेन के क्लोरीनीकरण के दौरान एथेन का उपोत्पाद (byproduct) के रूप में बनने के कारण को उपरोक्त क्रियाविधि द्वारा समझा जा सकता है।

2. दहन

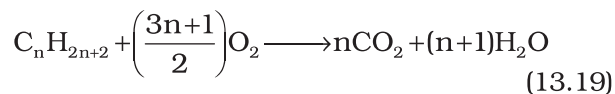
एल्केन वायु तथा डाइऑक्सीजन की उपस्थिति में गरम करने पर पूर्णतः ऑक्सीकृत होकर कार्बन डाइऑक्साइड और जल बनाते हैं तथा साथ ही अधिक मात्रा में ऊष्मा निकलती है।



सारणी 13.1 एल्केनों के क्वथनांकों एवं गलनांकों में परिवर्तन

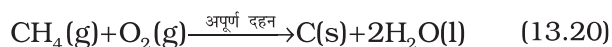
आण्विक सूत्र	नाम	अणु भार (u)	क्वथनांक (K)	गलनांक (K)
CH_4	मेथेन	16	111.0	90.5
C_2H_6	एथेन	30	184.4	101.0
C_3H_8	प्रोपेन	44	230.9	85.3
C_4H_{10}	ब्यूटेन	58	272.4	134.6
C_4H_{10}	2-मेथिलप्रोपेन	58	261.0	114.7
C_5H_{12}	पेन्टेन	72	309.1	143.3
C_5H_{12}	2-मेथिलब्यूटेन	72	300.9	113.1
C_5H_{12}	2, 2-डाइमेथिलप्रोपेन	72	282.5	256.4
C_6H_{14}	हेक्सेन	86	341.9	178.5
C_7H_{16}	हेप्टेन	100	371.4	182.4
C_8H_{18}	ऑक्टेन	114	398.7	216.2
C_9H_{20}	नोनेन	128	423.8	222.0
$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	डेकेन	142	447.1	243.3
$\text{C}_{20}\text{H}_{42}$	आइकोसेन	282	615.0	236.2

किसी ऐल्केन के लिए सामान्य दहन अभिक्रिया निम्नलिखित होती है—



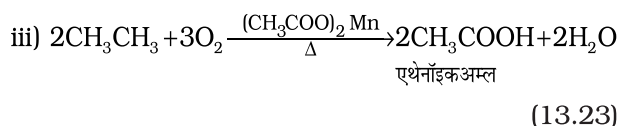
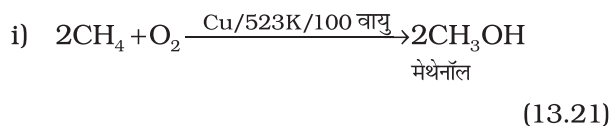
अधिक मात्रा में ऊष्मा निकलने के कारण ऐल्केनों को ईंधन के रूप में काम में लेते हैं।

ऐल्केनों का अपर्याप्त वायु तथा डाइऑक्सीजन द्वारा अपूर्ण दहन से कार्बन कज्जल (Black) बनता है, जिसका उपयोग स्याही, मुद्रण स्याही के काले वर्णक (pigments) एवं पूरक (filler) के रूप में होता है।

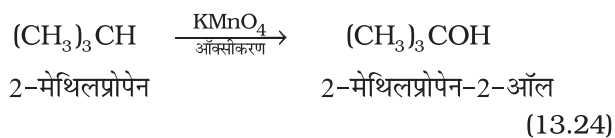


3. नियंत्रित ऑक्सीकरण

उच्च दाब, डाइऑक्सीजन तथा वायु के सतत प्रवाह के साथ उपयुक्त उत्प्रेरक की उपस्थिति में ऐल्केनों को गरम करने पर कई प्रकार के ऑक्सीकारक उत्पाद बनते हैं।

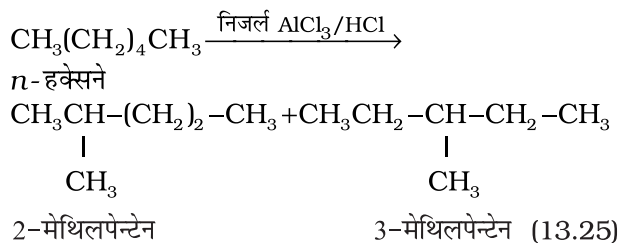


(iv) साधारणतः ऐल्केनों का ऑक्सीकरण नहीं होता, किंतु तृतीयक हाइड्रोजन (H) परमाणु वाले ऐल्केन पोटेसियम परमैंगनेट से ऑक्सीकृत होकर संगत ऐल्कोहॉल देते हैं।



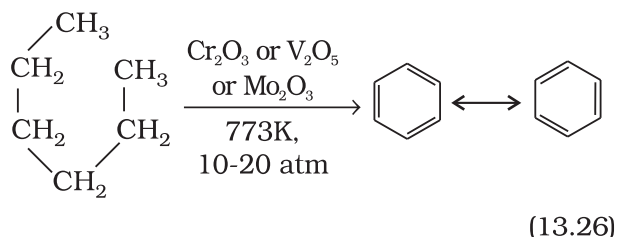
4. समावयवीकरण या समावयवन

n- ऐल्केन को निर्जल ऐलुमीनियम क्लोराइड तथा हाइड्रोजन क्लोराइड गैस की उपस्थिति में गरम करने पर वे उनके शाखित शृंखला वाले ऐल्केनों में समावयवीकृत हो जाते हैं। मुख्य उत्पाद नीचे दिए गए हैं तथा अन्य अल्प उत्पाद के बनने की संभावना भी होती है, जिसे आप सोच सकते हैं। अल्प उत्पादों का वर्णन समान्यतः कार्बनिक अभिक्रियाओं में नहीं किया जाता है।



5. ऐरोमैटीकरण या ऐरोमैटन

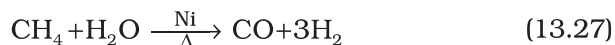
छः या छः से अधिक कार्बन परमाणु वाले *n*- ऐल्केन ऐलुमिना आधारित वैनैडियम, मालिब्डेनम तथा क्रोमियम के ऑक्साइड की उपस्थिति में 773K तथा 10 से 20 वायुमंडलीय दाब पर गरम करने से विहाइड्रोजनीकृत होकर बेन्जीन या उसके सजातीय व्युत्पन्न में चक्रीकृत हो जाते हैं। इस अभिक्रिया को ऐरोमैटीकरण (Aromatization) या पुनर्संभवन (Reforming) कहते हैं।



टॉलूईन, बेन्जीन का मेथिल व्युत्पन्न है। टॉलूईन के विरचन के लिए आप कौन सी ऐल्केन सुझाएंगे।

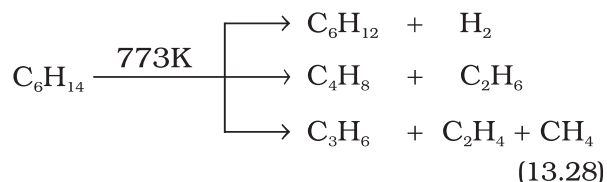
6. भाप के साथ अभिक्रिया

मेथेन भाप के साथ निकैल उत्प्रेरक की उपस्थिति में 1273K पर गरम करने पर कार्बन मोनोऑक्साइड तथा डाइहाइड्रोजन देती है। यह विधि डाइहाइड्रोजन के औद्योगिक उत्पादन में अपनाई जाती है।



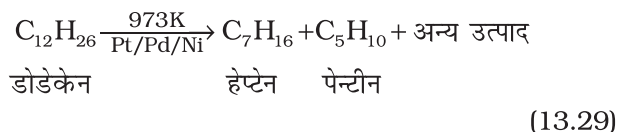
7. ताप-अपघटन

उच्चतर ऐल्केन उच्च ताप पर गरम करने पर निम्नतर ऐल्केनों या एल्कीनों में अपघटित हो जाते हैं। ऊष्मा के अनुप्रयोग से छोटे विखंड बनने की ऐसी अपघटनी अभिक्रिया को ताप-अपघटन (pyrolysis) या भंजन (cracking) कहते हैं।



ऐल्केनों का भंजन एक मुक्त-मूलक अभिक्रिया मानी जाती है। किरोसिन तेल या पेट्रोल से प्राप्त तेल गैस या पेट्रोल

गैस बनाने में भंजन के सिद्धांत का उपयोग होता है। उदाहरणस्वरूप डोडेकेन (जो किरोसिन तेल का घटक है) को 973K पर प्लैटिनम, पैलेडियम अथवा निकैल की उपस्थिति में गरम करने पर हेप्टेन तथा पेन्टीन का मिश्रण प्राप्त होता है।



13.2.4 संरूपण

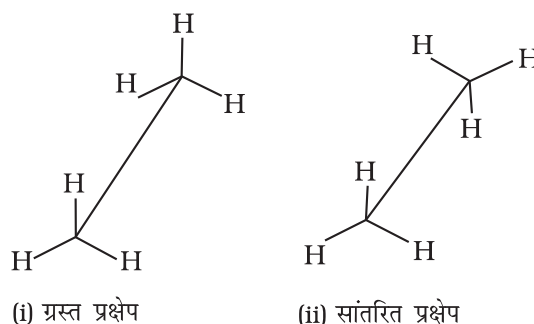
एल्केनों में कार्बन-कार्बन सिग्मा (σ) आबंध होता है। कार्बन-कार्बन (C-C) आबंध के अंतरनाभिकीय अक्ष के चारों ओर सिग्मा आण्विक कक्षक के इलेक्ट्रॉन का वितरण सममित होता है। इस कारण C-C एकल आबंध के चारों ओर मुक्त घूर्णन होता है। इस घूर्णन के कारण त्रिविम में अणुओं के विभिन्न त्रिविमीय विन्यास होते हैं। फलतः विभिन्न समावयव एक-दूसरे में परिवर्तित हो सकते हैं। ऐसे परमाणुओं की त्रिविम व्यवस्थाएँ (जो C-C एकल आबंध के घूर्णन के कारण एक-दूसरे में परिवर्तित हो जाती हैं) संरूपण, **संरूपणीय समावयव** या **घूर्णी** (Rotamers) कहलाती हैं। अतः C-C एकल आबंध के घूर्णन के कारण एल्केन में असंख्य संरूपण संभव है। यद्यपि यह ध्यान रहे कि C-C एकल आबंध का घूर्णन पूर्णतः मुक्त नहीं होता है। यह प्रतिकर्षण अन्योन्य क्रिया के कारण होता है। यह 1 से 20 kJmol^{-1} तक ऊर्जा द्वारा बाधित है। निकटवर्ती कार्बन परमाणुओं के मध्य इस क्षीण बल को **मरोड़ी विकृति** (torsional strain) कहते हैं।

एथेन के संरूपण : एथेन अणु में कार्बन-कार्बन एकल आबंध होता है, जिसमें प्रत्येक कार्बन परमाणु पर तीन हाइड्रोजन परमाणु जुड़े रहते हैं। एथेन के बॉल एवं स्टिक मॉडल को लेकर यदि हम एक कार्बन को स्थिर रखकर दूसरे कार्बन परमाणु को C-C अक्ष पर घूर्णन कराएँ, तो एक कार्बन परमाणु के हाइड्रोजन दूसरे कार्बन परमाणु के हाइड्रोजन के संदर्भ में असंख्य त्रिविमीय व्यवस्था प्रदर्शित करते हैं। इन्हें **संरूपणीय समावयव (संरूपण)** कहते हैं। अतः एथेन के असंख्य संरूपण होते हैं। हालाँकि इनमें से दो संरूपण चरम होते हैं। एक रूप में दोनों कार्बन के हाइड्रोजन परमाणु एक-दूसरे के अधिक पास हो जाते हैं। उसे **ग्रस्त** (Eclipsed) रूप कहते हैं। दूसरे रूप में, हाइड्रोजन परमाणु दूसरे कार्बन के हाइड्रोजन परमाणुओं से अधिकतम दूरी पर होते हैं। उन्हें **सांतरित** (staggered) रूप कहते हैं। इनके अलावा कोई भी मध्यवर्ती संरूपण विषमतलीय (skew) संरूपण कहलाता है। यह ध्यान

रहे कि सभी संरूपणों में आबंध कोण तथा आबंध लंबाई समान रहती है। ग्रस्त तथा सांतरित तथा संरूपणों को **सॉहार्स** तथा **न्यूमैन प्रक्षेप** (Newman projection) द्वारा प्रदर्शित किया जाता है।

1. सॉहार्स प्रक्षेप

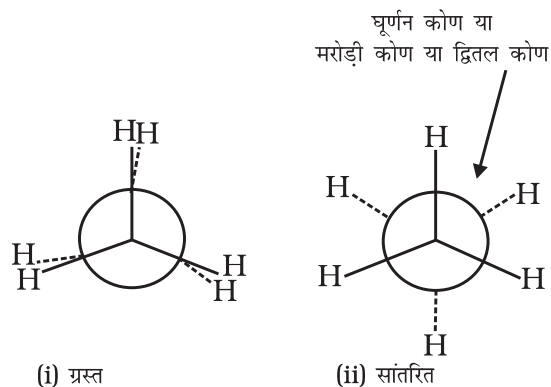
इस प्रक्षेपण में अणु को आण्विक अक्ष की दिशा में देखा जाता है। कागज पर केंद्रीय C-C आबंध को दिखाने के लिए दाईं या बाईं ओर झुकी हुई एक सीधी रेखा खींची जाती है। इस रेखा को कुछ लंबा बनाया जाता है। आगे वाले कार्बन को नीचे बाईं ओर तथा पीछे वाले कार्बन को ऊपर दाईं ओर से प्रदर्शित करते हैं। प्रत्येक कार्बन से संलग्न तीन हाइड्रोजन परमाणुओं को तीन रेखाएँ खींचकर दिखाया जाता है। ये रेखाएँ एक-दूसरे से 120° का कोण बनाकर झुकी होती हैं। एथेन के ग्रस्त एवं सांतरित सॉहार्स प्रक्षेप चित्र 13.2 में दर्शाए गए हैं।



चित्र 13.2 एथेन के साहार्स प्रक्षेप

2. न्यूमैन प्रक्षेप

इस प्रक्षेपण में अणु को सामने से देखा जाता है। आँख के पास वाले कार्बन को एक बिंदु द्वारा दिखाया जाता है और उससे जुड़े तीन हाइड्रोजन परमाणुओं को 120° कोण पर खींची तीन



चित्र 13.3 एथेन के न्यूमैन प्रक्षेप

रेखाओं के सिरों पर लिखकर प्रदर्शित किया जाता है। पीछे (आँख से दूर) वाले कार्बन को एक वृत्त द्वारा दर्शाते हैं तथा इसमें आबंधित हाइड्रोजन परमाणुओं को वृत्त की परिधि से परस्पर 120° के कोण पर स्थित तीन छोटी रेखाओं से जुड़े हुए दिखाया जाता है। एथेन के न्यूमैन प्रक्षेपण चित्र 13.3 में दिखाए गए हैं।

संरूपणों का आपेक्षिक स्थायित्व : जैसा पहले बताया जा चुका है, एथेन के सांतरित रूप में कार्बन-हाइड्रोजन आबंध के इलेक्ट्रॉन अग्र एक-दूसरे से अधिकतम दूरी पर होते हैं। अतः उनमें न्यूनतम प्रतिकर्षण बल न्यूनतम ऊर्जा तथा अणु का अधिकतम स्थायित्व होता है। दूसरी ओर, जब सांतरित को ग्रस्त रूप में परिवर्तित करते हैं, तब कार्बन-हाइड्रोजन आबंध के इलेक्ट्रॉन अग्र एक-दूसरे के इतने निकट होते हैं कि उनके इलेक्ट्रॉन अग्रों के मध्य प्रतिकर्षण बढ़ जाता है। इस बढ़े हुए प्रतिकर्षी बल को दूर करने के लिए अणु में कुछ अधिक ऊर्जा निहित होती है। इसलिए इसका स्थायित्व कम हो जाता है। जैसा पहले बताया जा चुका है, इलेक्ट्रॉन अग्र के मध्य प्रतिकर्षी अन्योन्य क्रिया, जो संरूपण के स्थायित्व को प्रभावित करती है, को **मरोड़ी विकृति** कहते हैं। मरोड़ी विकृति का परिणाम C-C एकल आबंध के घूर्णन कोण पर निर्भर करता है। इस कोण को **द्वितल कोण** या **मरोड़ी कोण** भी कहते हैं। एथेन के सभी संरूपणों में मरोड़ी कोण सांतरित रूप में न्यूनतम तथा ग्रस्त रूप में अधिकतम होता है। अतः यह निष्कर्ष निकाला जाता है कि एथेन में C-C (आबंध) का घूर्णन पूर्णतः मुक्त नहीं है। दो चरम रूपों के मध्य ऊर्जा का अंतर 12.5 kJ mol^{-1} है, जो बहुत कम है। सामान्य ताप पर अंतराण्विक संघट्टों (Collisions) के द्वारा एथेन अणु में तापीय तथा गतिज ऊर्जा होती है, जो 12.5 kJ mol^{-1} के ऊर्जा-अवरोध को पार करने में सक्षम होती है। अतः एथेन में कार्बन-कार्बन एकल आबंध का घूर्णन सभी प्रायोगिक कार्य के लिए लगभग मुक्त है। एथेन के संरूपणों को पृथक् तथा वियोजित करना संभव नहीं है।

13.3 एल्कीन

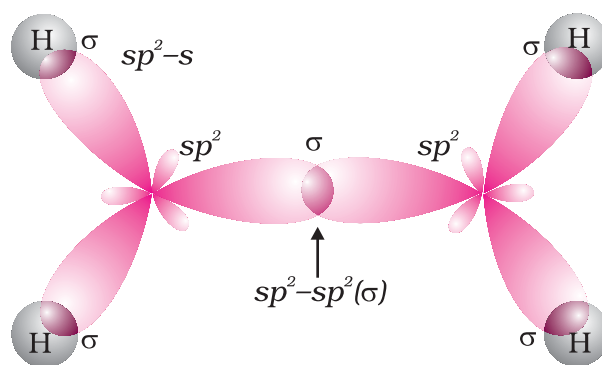
एल्कीन द्विआबंधयुक्त असंतृप्त हाइड्रोकार्बन होते हैं। एल्कीनों का सामान्य सूत्र क्या होना चाहिए? अगर एल्कीन में दो कार्बन परमाणुओं के मध्य एक द्विआबंध उपस्थित है, तो उनमें एल्केन से दो हाइड्रोजन परमाणु कम होने चाहिए। इस प्रकार एल्कीनों का सामान्य सूत्र C_nH_{2n} होना चाहिए। एल्कीनों के प्रथम सदस्य एथिलीन अथवा एथीन (C_2H_4) की अभिक्रिया क्लोरीन से

कराने पर तैलीय द्रव प्राप्त होता है। अतः एल्कीनों को **ओलीफीन** (तैलीय यौगिक बनाने वाले) भी कहते हैं।

13.3.1 द्विआबंध की संरचना

एल्कीनों में C = C द्विआबंध है, जिसमें एक प्रबल सिग्मा (σ) आबंध (बंध एंथैल्पी लगभग 397 kJ mol^{-1} है) होता है, जो दो कार्बन परमाणुओं के sp^2 संकरित कक्षकों के सम्मुख अतिव्यापन से बनता है। इसमें दो कार्बन परमाणुओं के $2p$ असंकरित कक्षकों के संपार्श्विक अतिव्यापन करने पर एक दुर्बल पाई (π) बंध, (बंध एंथैल्पी 284 kJ mol^{-1} है) बनता है।

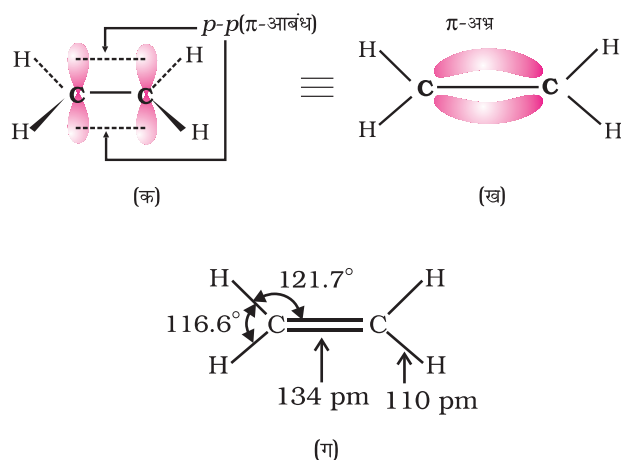
C-C एकल आबंध लंबाई (1.54 pm) की तुलना में C = C द्विआबंध लंबाई (1.34 pm) छोटी होती है। आपने पूर्व में अध्ययन किया है कि पाई (π) आबंध दो p कक्षकों के दुर्बल अतिव्यापन के कारण दुर्बल होते हैं। अतः पाई (π) आबंध वाले एल्कीनों को **दुर्बल बंधित गतिशील इलेक्ट्रॉनों का स्रोत** कहा जाता है। अतः एल्कीनों पर उन अभिकर्मकों अथवा यौगिकों, जो इलेक्ट्रॉन की खोज में हों, का आक्रमण आसानी से हो जाता है। ऐसे अभिकर्मकों को **इलेक्ट्रॉनस्नेही अभिकर्मक** कहते हैं। दुर्बल π आबंध की उपस्थिति एल्कीन अणुओं को एल्केन की तुलना में अस्थायी बनाती है। अतः एल्कीन इलेक्ट्रॉनस्नेही अभिकर्मकों के साथ संयुक्त होकर एकल आबंध-युक्त यौगिक बनाते हैं। C-C द्विआबंध की सामर्थ्य (बंध एंथैल्पी, 681 kJ mol^{-1}) एथेन के कार्बन-कार्बन एकल आबंध (आबंध एंथैल्पी, 348 kJ mol^{-1}) की तुलना में अधिक होती है। एथीन अणु का कक्षक आरेख चित्र-संख्या 13.4 तथा 13.5 में दर्शाया गया है।



चित्र 13.4 एथीन का कक्षीय आरेख केवल σ बंधों को चित्रित करते हुए

13.3.2 नाम-पद्धति

एल्कीनों के आई.यू.पी.ए.सी. नाम पद्धति के लिए द्विआबंध युक्त दीर्घतम कार्बन परमाणुओं की शृंखला में, अनुलग्न 'ऐन' के स्थान पर अनुलग्न 'ईन' (ene) का प्रयोग किया जाता है। स्मरण रहे कि एल्कीन श्रेणी का प्रथम सदस्य है: CH_2



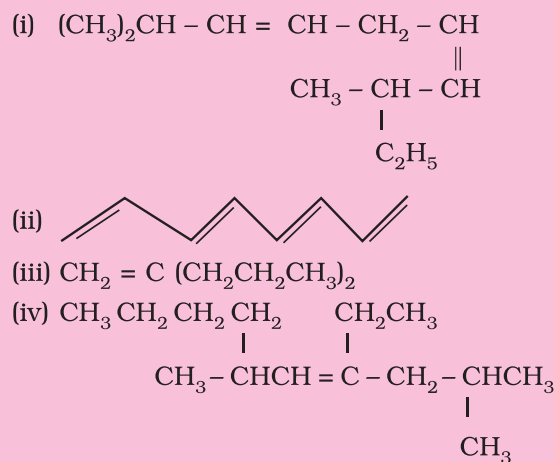
चित्र 13.5 एथीन का कक्षीय आरेख (क) π आबंध बनना (ख) π -अभ्र का बनना तथा (ग) आबंध कोण तथा आबंध लंबाई

(C_nH_{2n} में n को 1 द्वारा प्रतिस्थापित करने पर), जिसे **मेथेन** कहते हैं। इसकी आयु अल्प होती है। जैसा पहले प्रदर्शित किया गया है, एल्कीन श्रेणी के प्रथम स्थायी सदस्य C_2H_4 को **एथिलीन** (सामान्य नाम) या **एथीन** (आई.यू.पी.ए.सी. नाम) कहते हैं। कुछ एल्कीनों सदस्यों के आई.यू.पी.ए.सी. नाम नीचे दिए गए हैं—

संरचना	IUPAC नाम
$\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH}_2$	प्रोपीन
$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2$	ब्यूट - 1 - ईन
$\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_3$	ब्यूट - 2 - ईन
$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$	ब्यूट - 1, 3 - डाईईन
$\text{CH}_2 = \text{C} - \text{CH}_3$ CH_3	2-मेथिलप्रोप-1-ईन
1 2 3 4 $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} - \text{CH}_3$ CH_3	3-मेथिलब्यूट-1-ईन

उदाहरण 13.7

निम्नलिखित यौगिकों के आई.यू.पी.ए.सी. नाम लिखिए—



हल

- (i) 2, 8-डाइमेथिलडेका-3, 6-डाईन
 (ii) 1, 3, 5, 7 - ऑक्टाटेट्राईन
 (iii) 2- n -प्रोपिलपेन्ट-1-ईन
 (iv) 4-एथिल-2,6-डाइमेथिल-डेक-4-ईन

उदाहरण 13.8 ऊपर दी गई संरचनाओं (i-iv) में सिग्मा (σ) तथा पाई (π) आबंधों की संख्या का परिकलन कीजिए।

हल

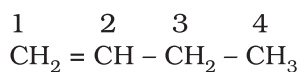
- (i) σ बंध : 33, π बंध : 2
 (ii) σ बंध : 17, π बंध : 4
 (iii) σ बंध : 23, π बंध : 1
 (iv) σ बंध : 41, π बंध : 1

13.3.3 समावयता

एल्कीनों द्वारा संरचनात्मक एवं ज्यामितीय समावयवता प्रदर्शित की जाती है।

संरचनात्मक समावयवता- एल्कीनों की भाँति एथीन (C_2H_4) तथा प्रोपीन (C_3H_6) में केवल एक ही संरचना होती है, किंतु प्रोपीन से उच्चतर एल्कीनों में भिन्न संरचनाएं होती हैं।

C_4H_8 अणुसूत्र वाली एल्कीन को तीन प्रकार से लिख सकते हैं।



- I. ब्यूट-1-ईन