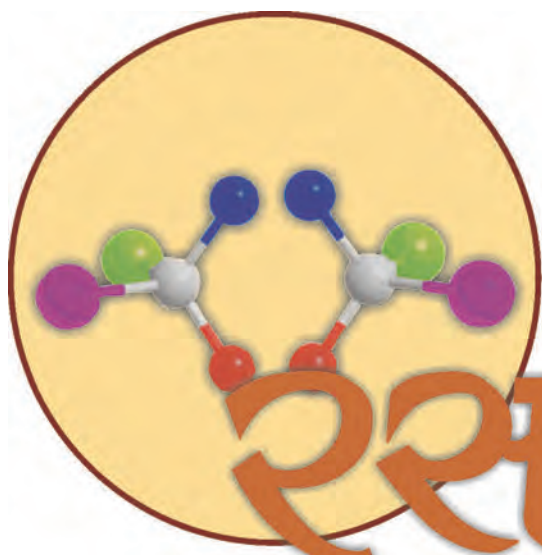


रसायन

भाग 2



कक्षा 12 के लिए पाठ्यपुस्तक



रसायन

भाग 2

कक्षा 12 के लिए पाठ्यपुस्तक



विभाग 5 प्रमाणपत्र



एन सी ई आर टी
NCERT

राष्ट्रीय शैक्षिक अनुसंधान और प्रशिक्षण परिषद्
NATIONAL COUNCIL OF EDUCATIONAL RESEARCH AND TRAINING

प्रथम संस्करण

अप्रैल 2007 चैत्र 1929

पुनर्मुद्रण

नवंबर 2007, फ़रवरी 2009,
दिसंबर 2009, नवंबर 2010,
जनवरी 2012, मार्च 2013,
मार्च 2014, अक्टूबर 2014,
फ़रवरी 2017, फ़रवरी 2018,
जनवरी 2019, जनवरी 2020,
जनवरी 2021

संशोधित संस्करण

नवंबर 2022 अग्रहायण 1944

PD 10T BS

© राष्ट्रीय शैक्षिक अनुसंधान और प्रशिक्षण
परिषद्, 2007, 2022

₹ 140.00

एन.सी.ई.आर.टी. वाटरमार्क 80 जी.एस.एम. पेपर पर मुद्रित।

प्रकाशन प्रभाग में सचिव, राष्ट्रीय शैक्षिक अनुसंधान और प्रशिक्षण परिषद्, श्री अरविंद मार्ग, नयी दिल्ली 110 016 द्वारा प्रकाशित तथा ग्रीन वर्ल्ड पब्लिकेशंस (इंडिया) प्राइवेट लिमिटेड, मांदेर मोड़, बमरौली, इलाहाबाद-211003 (उ.प्र.) द्वारा मुद्रित।

सर्वाधिकार सुरक्षित

- प्रकाशक को पूर्व अनुमति के बिना इस प्रकाशन के किसी भाग को छापना तथा इलेक्ट्रॉनिकी, मशीनी, फोटोप्रतिलिपि, रिकॉर्डिंग अथवा किसी अन्य विधि से पुनः प्रयोग पद्धति द्वारा उसका संग्रहण अथवा प्रसारण वर्जित है।
- इस पुस्तक की विक्री इस शर्त के साथ की गई है कि प्रकाशक को पूर्व अनुमति के बिना यह पुस्तक अपने मूल आवरण अथवा जिल्द के अलावा किसी अन्य प्रकार से व्यापार द्वारा उधारी पर, पुनर्विक्रय या किराए पर न दी जाएगी, न बेची जाएगी।
- इस प्रकाशन का सही मूल्य इस पृष्ठ पर मुद्रित है। खड़ की मुहर अथवा चिपकाई गई पर्ची (स्टिकर) या किसी अन्य विधि द्वारा अंकित कोई भी संशोधित मूल्य गलत है तथा मान्य नहीं होगा।

एन.सी.ई.आर.टी. के प्रकाशन प्रभाग के कार्यालय

एन.सी.ई.आर.टी. कैपस
श्री अरविंद मार्ग
नयी दिल्ली 110 016 फ़ोन : 011-26562708
108, 100 फीट रोड
हेली एक्सटेंशन, होस्टेकेरे
बनाशकरी III स्टेज
बंगलुरु 560 085 फ़ोन : 080-26725740
नवजीवन ट्रस्ट भवन
डाकघर नवजीवन
अहमदाबाद 380 014 फ़ोन : 079-27541446
सी.डब्ल्यू.सी. कैपस
निकट: धनकल बस स्टॉप पनिहटी
कोलकाता 700 114 फ़ोन : 033-25530454
सी.डब्ल्यू.सी. कॉम्प्लेक्स
मालीगाँव
गुवाहाटी 781021 फ़ोन : 0361-2674869

प्रकाशन सहयोग

अध्यक्ष, प्रकाशन प्रभाग : अनूप कुमार राजपूत
मुख्य उत्पादन अधिकारी : अरुण चितकारा
मुख्य व्यापार प्रबंधक : विपिन दिवान
मुख्य संपादक (प्रभारी) : बिज्ञान सुतार
संपादक : रेखा अग्रवाल
उत्पादन अधिकारी : ए. एम. विनोद कुमार

आवरण एवं सज्जा
ब्लू फिश

आमुख

राष्ट्रीय पाठ्यचर्या की रूपरेखा (2005) सुझाती है कि बच्चों के स्कूली जीवन को बाहर के जीवन से जोड़ा जाना चाहिए। यह सिद्धांत किताबी ज्ञान की उस विरासत के विपरीत है, जिसके प्रभाववश हमारी व्यवस्था आज तक स्कूल और घर के बीच अंतराल बनाए हुए है। नयी राष्ट्रीय पाठ्यचर्या पर आधारित पाठ्यक्रम और पाठ्यपुस्तकें इस बुनियादी विचार पर अमल करने का प्रयास है। इस प्रयास में हर विषय को एक मज़बूत दीवार से घेर देने और जानकारी को रटा देने की प्रवृत्ति का विरोध शामिल है। आशा है कि ये कदम हमें राष्ट्रीय शिक्षा नीति (1986) में वर्णित बाल-केंद्रित व्यवस्था की दिशा में काफी दूर तक ले जाएंगे।

इस प्रयत्न की सफलता अब इस बात पर निर्भर है कि स्कूलों के प्राचार्य और अध्यापक बच्चों को कल्पनाशील गतिविधियों और सवालों की मदद से सीखने तथा सीखने के दौरान अपने अनुभव पर विचार करने का अवसर देते हैं। हमें यह मानना होगा कि यदि जगह, समय और आज्ञा दी जाए, तो बच्चे बड़ों द्वारा सौंपी गई सूचना-सामग्री से जुड़कर और जूझकर नए ज्ञान का सृजन करते हैं। शिक्षा के विविध साधनों एवं स्रोतों की अनदेखी किए जाने का प्रमुख कारण पाठ्यपुस्तक को परीक्षा का एकमात्र आधार बनाने की प्रवृत्ति है। सर्जना और पहल को विकसित करने के लिए जरूरी है कि हम बच्चों को सीखने की प्रक्रिया में पूरा भागीदार मानें और बनाएँ, उन्हें ज्ञान की निर्धारित खुराक का ग्राहक मानना छोड़ दें।

ये उद्देश्य स्कूल की दैनिक जिंदगी और कार्यशैली में काफी फेरबदल की माँग करते हैं। दैनिक समय-सारणी में लचीलापन उतना ही जरूरी है, जितना वार्षिक कैलेंडर के अमल में चुस्ती, जिससे शिक्षण के लिए नियत दिनों की संख्या हकीकत बन सके। शिक्षण और मूल्यांकन की विधियाँ भी इस बात को तय करेंगी कि यह पाठ्यपुस्तक स्कूल में बच्चों के जीवन को मानसिक दबाव तथा बोरियत की जगह खुशी का अनुभव बनाने में कितनी प्रभावी सिद्ध होती है। बोझ की समस्या से निपटने के लिए पाठ्यक्रम निर्माताओं ने विभिन्न चरणों में ज्ञान का पुनर्निर्धारण करते समय बच्चों के मनोविज्ञान एवं अध्यापन के लिए उपलब्ध समय का ध्यान रखने की पहले से अधिक सचेत कोशिश की है। इस कोशिश को और गहराने के यत्न में यह पाठ्यपुस्तक सोच-विचार और विस्मय, छोटे समूहों में बातचीत एवं बहस तथा हाथ से की जाने वाली गतिविधियों को प्राथमिकता देती है।

एन.सी.ई.आर.टी. इस पुस्तक की रचना के लिए बनाई गई पाठ्यपुस्तक विकास समिति के परिश्रम के लिए कृतज्ञता व्यक्त करती है। परिषद् विज्ञान एवं गणित की पाठ्यपुस्तक के सलाहकार समूह के अध्यक्ष जे.वी. नालीकर और इस पाठ्यपुस्तक के मुख्य सलाहकार प्रोफ़ेसर बी.एल. खंडेलवाल की विशेष आभारी है। इस पाठ्यपुस्तक के विकास में कई शिक्षकों ने योगदान दिया; इस योगदान को संभव बनाने के लिए हम उनके प्राचार्यों के आभारी हैं। हम उन सभी संस्थाओं और संगठनों के प्रति कृतज्ञ हैं, जिन्होंने अपने संसाधनों, सामग्री तथा सहयोगियों की मदद लेने में हमें उदारतापूर्वक सहयोग दिया। हम माध्यमिक एवं उच्च शिक्षा विभाग, मानव संसाधन विकास मंत्रालय द्वारा प्रोफ़ेसर जी.पी. देशपांडे की अध्यक्षता में गठित निगरानी समिति (मॉनिटरिंग कमेटी) के सदस्यों को अपना मूल्यवान समय और सहयोग देने के लिए धन्यवाद देते हैं। व्यवस्थागत सुधारों और अपने प्रकाशनों में निरंतर निखार लाने के प्रति समर्पित एन.सी.ई.आर.टी. टिप्पणियों एवं सुझावों का स्वागत करेगी, जिनसे भावी संशोधनों में मदद ली जा सके।

20 नवंबर 2006
नयी दिल्ली

निदेशक
राष्ट्रीय शैक्षिक अनुसंधान और
प्रशिक्षण परिषद्

© NCERT
not to be republished

प्रस्तावना

रसायन ने समाज पर गहरा असर डाला है। इसका मानवजाति के कल्याण से प्रगाढ़ संबंध है। रसायन में प्रगति की दर इतनी अधिक है कि पाठ्यक्रम विकासक सदैव इससे सामंजस्य बैठाने के लिए नीतियाँ बनाते रहते हैं। इसके अतिरिक्त विद्यार्थियों को भी प्रेरित करने की आवश्यकता है जो भविष्य में मूलभूत मार्गदर्शन करने में योगदान दे सकेंगे। वर्तमान पाठ्यपुस्तक इस दिशा में वास्तविक प्रयास है।

इस पाठ्यपुस्तक के दो भाग हैं जिनमें कुल सोलह एकक हैं। यद्यपि विभिन्न एककों के शीर्षक देखने से लगता है कि विषयवस्तु भौतिक, अकार्बनिक एवं कार्बनिक रसायन में विभाजित है परंतु पाठक यह पाएंगे कि इन उपविषयों में जहाँ तक संभव हो सका, परस्पर संबंध स्थापित किया गया है जिससे विषय की एकीकृत पहुँच बनी रहे। विषयवस्तु का प्रस्तुतीकरण विद्यार्थियों को यंत्रवत स्मरण करने से रोकता है। वास्तव में विषय को रसायन के नियमों एवं सिद्धांतों के चारों ओर संघटित किया गया है। विद्यार्थी इन नियमों एवं सिद्धांतों पर प्रवीणता प्राप्त कर लेने के पश्चात प्रागुक्ति करने की स्थिति में पहुँच जाएंगे।

जहाँ पर भी उचित था, ऐतिहासिक विकास और जीवन में उपयोग बताते हुए, विषय में उत्सुकता जाग्रत रखने का प्रयास किया गया है। मूल-पाठ को परिवेश से उदाहरण देते हुए भली प्रकार समझाया गया है जिससे अवधारणा के गुणात्मक और मात्रात्मक पक्षों को समझना सुसाध्य तथा आसान हो जाएगा।

विभिन्न गुणधर्मों की तुलना आसान बनाने के लिए पुस्तक में सभी जगह भौतिक आँकड़े SI इकाइयों में दिए गए हैं। नामकरण के लिए IUPAC पद्धति के साथ-साथ सामान्य पद्धति का भी उपयोग किया गया है। रासायनिक यौगिकों के संरचनात्मक सूत्रों के प्रकार्यात्मक/उपसहसंयोजी समूहों को इलेक्ट्रॉनिक व्यवस्था सहित अलग-अलग रंगों में दर्शाया गया है। प्रत्येक एकक में समझाने के लिए अनेक उदाहरण और उनके हल दिए गए हैं। पाठ्यनिहित प्रश्न भी हैं जिनमें से कुछ के हल एकक के अंत में दिए गए हैं। एकक के अंत में अभ्यास के लिए दिए गए प्रश्नों की अभिकल्पना इस प्रकार की गई है कि उन्हें हल करने के लिए महत्वपूर्ण सिद्धांतों का उपयोग करना होगा और यह चिंतन की प्रवृत्ति को बढ़ाएगा। अभ्यास के कुछ प्रश्नों के हल पुस्तक के अंत में दिए गए हैं।

कुछ वैज्ञानिकों के जीवन वृत्तांत और प्रसंग से संबंधित अधिक जानकारी जैसी विभिन्न पाठ्य सामग्री गहरे पीले रंग के दंड वाले घेरे में दी गई है। गहरे पीले दंड से युक्त घेरे में दी गई विषयवस्तु पाठ्य-सामग्री को अधिक रोचक बनाने के लिए है लेकिन यह मूल्यांकन के लिए नहीं है। पुस्तक में दिए गए अधिक जटिल यौगिकों की संरचनाएं उनके रसायन को समझने के लिए हैं। उनका प्रस्तुतीकरण रटने का कारण बनेगा, अतः मूलपाठ का यह भाग भी मूल्यांकन के लिए नहीं है।

जहाँ पर संभव हो सका है केवल सूचनाओं पर आधारित भाग को काफी कम किया गया है। इसके स्थान पर तथ्य दिए गए हैं। परंतु विद्यार्थियों के लिए आवश्यक है कि उन्हें महत्वपूर्ण औद्योगिक

रसायनों के उत्पादन और उसमें प्रयुक्त होने वाले कच्चे माल के स्रोत का ज्ञान हो। यह विवरण पुस्तक में दिया गया है। ऐसे यौगिकों के विवरण को उनकी संरचनाओं और अभिक्रियाशीलता को महत्व देकर रोचक बनाने की कोशिश की गई है। रासायनिक अभिक्रियाओं को ऊष्मागतिकी, रासायनिक बलगतिकी तथा वैद्युतरसायन पक्ष द्वारा समझाया गया है जो विद्यार्थियों को यह समझने में लाभप्रद होगा कि अमुक अभिक्रिया क्यों होती है एवं उत्पाद द्वारा कोई विशेष गुण क्यों प्रदर्शित किया जाता है। वर्तमान में पर्यावरण एवं ऊर्जा के विषय में अत्यधिक जागरूकता है जिसका सीधा संबंध रसायन से है। इन विषयों को पुस्तक में यथास्थान उभारा गया है और उन पर विचार किया गया है।

राष्ट्रीय शैक्षिक अनुसंधान और प्रशिक्षण परिषद् द्वारा गठित विद्वानों की टीम द्वारा पुस्तक की पांडुलिपि तैयार की गई है। मुझे टीम के सभी सदस्यों को उनके बहुमूल्य योगदान के लिए आभार प्रकट करते हुए अत्यंत हर्ष हो रहा है। इस पुस्तक को वर्तमान रूप में प्रस्तुत करने के लिए संपादकों द्वारा किए गए बहुमूल्य और अथक योगदान के प्रति भी मैं आभार प्रकट करता हूँ। मैं प्रोफ़ेसर ब्रह्म प्रकाश को भी समर्पित प्रयास एवं बहुमूल्य योगदान के लिए धन्यवाद ज्ञापित करता हूँ और आभार प्रकट करता हूँ जिन्होंने न केवल इस संपूर्ण कार्यक्रम का समन्वयन किया अपितु इस पुस्तक के लेखन तथा संपादन में भी सक्रिय भाग लिया। अध्यापकों और विषय विशेषज्ञों का भी आभार प्रकट करता हूँ जिन्होंने पुनरवलोकन कार्यशाला में भाग लेकर योगदान दिया, जिससे हमें पुस्तक को विद्यार्थियों के अनुकूल बनाने में सहायता मिली। मैं एन.सी.ई.आर.टी. के तकनीकी एवं प्रशासनिक स्टाफ को भी धन्यवाद देता हूँ जिन्होंने संपूर्ण प्रक्रिया में सहायता की।

इस पुस्तक की पाठ्यपुस्तक विकास समिति विश्वास करती है कि यह पुस्तक पाठकों में इस विषय को पढ़ने की उत्सुकता और आकर्षण उत्पन्न करेगी। प्रयास किया गया है कि पुस्तक त्रुटिरहित हो। फिर भी इस प्रकार की पुस्तक में जटिलता के कारण कभी-कभी त्रुटियाँ हो जाती हैं। इस प्रकार की त्रुटियों को पाठकों से जानकर उन्हें दूर करने में हमें प्रसन्नता होगी।

बी.एल. खंडेलवाल

पाठ्यपुस्तक विकास समिति

अध्यक्ष, विज्ञान और गणित पाठ्यपुस्तक सलाहकार समिति

जयंत विष्णु नालीकर, प्रोफेसर, अध्यक्ष, सलाहकार समिति। अंतर-विश्वविद्यालय केंद्र, खगोलविज्ञान और खगोल भौतिकी, (IUCAA), पुणे विश्वविद्यालय परिसर, पुणे।

मुख्य सलाहकार

बी.एल. खंडेलवाल, प्रोफेसर, निदेशक, दिशा इंस्टीट्यूट ऑफ मैनेजमेंट तथा टेक्नोलॉजी, रायपुर, छत्तीसगढ़, पूर्व अध्यक्ष, रसायन विभाग, इंडियन इंस्टीट्यूट ऑफ टेक्नोलॉजी, नयी दिल्ली।

सदस्य

अंजनी कौल, प्रवक्ता, डी.ई.एस.एम., एन.सी.ई.आर.टी., नयी दिल्ली।

आई.पी. अग्रवाल, प्रोफेसर, डी.ई.एस.एम., क्षेत्रीय शिक्षण संस्थान, एन.सी.ई.आर.टी., भोपाल।

आर.ए. वर्मा, उपप्रधानाचार्य, शहीद बसन्त कुमार बिस्वास सर्वोदय विद्यालय, सिविल लाइंस, नयी दिल्ली।

आर.एस. सिंधू, प्रोफेसर, डी.ई.एस.एम., एन.सी.ई.आर.टी., नयी दिल्ली।

आर.के. पाराशर, प्रवक्ता, डी.ई.एस.एम., एन.सी.ई.आर.टी., नयी दिल्ली।

आर.के. वर्मा, प्रोफेसर, रसायन विभाग, मगध विश्वविद्यालय, बिहार।

ए.एस. बरार, प्रोफेसर, रसायन विभाग, इंडियन इंस्टीट्यूट ऑफ टेक्नोलॉजी, नयी दिल्ली।

ए.क्यू. कॉन्ट्रेक्टर, प्रोफेसर, रसायन विभाग, इंडियन इंस्टीट्यूट ऑफ टेक्नोलॉजी, पोवाई, मुंबई।

एम.एल. अग्रवाल, प्रधानाचार्य (अवकाशप्राप्त), केंद्रीय विद्यालय, जयपुर, राजस्थान।

एम.पी. महाजन, प्रोफेसर, रसायन विभाग, गुरु नानक देव विश्वविद्यालय, अमृतसर, पंजाब।

एस.के. गुप्ता, रीडर, स्कूल ऑफ स्टडीज़ इन केमेस्ट्री, जीवाजी विश्वविद्यालय, ग्वालियर, मध्य प्रदेश।

एस.के. डोगरा, प्रोफेसर, डॉ. बी.आर. अंबेडकर सेंटर फॉर बायोमेडिकल रिसर्च, दिल्ली विश्वविद्यालय, दिल्ली।

एस. बधवार, प्रवक्ता, डेली कॉलेज, इंदौर, मध्य प्रदेश।

कविता शर्मा, प्रवक्ता, डी.ई.ई., एन.सी.ई.आर.टी., नयी दिल्ली।

के.एन. उपाध्याय, अध्यक्ष (अवकाशप्राप्त), रसायन विभाग, रामजस महाविद्यालय, दिल्ली विश्वविद्यालय, दिल्ली।

के.के. अरोड़ा, रीडर, रसायन विभाग, जाकिर हुसैन महाविद्यालय, दिल्ली विश्वविद्यालय, नयी दिल्ली।

पूरन चंद, प्रोफेसर, संयुक्त निदेशक (अवकाशप्राप्त) सी.आई.ई.टी., एन.सी.ई.आर.टी., नयी दिल्ली।

ब्रह्म प्रकाश, प्रोफेसर (सदस्य एवं समन्वयक, अंग्रेजी संस्करण), डी.ई.एस.एम., एन.सी.ई.आर.टी., नयी दिल्ली।

विजय सारदा, रीडर, रसायन विभाग, जाकिर हुसैन महाविद्यालय, दिल्ली विश्वविद्यालय, नयी दिल्ली।

वी.एन. पाठक, प्रोफेसर, रसायन विभाग, राजस्थान विश्वविद्यालय, जयपुर, राजस्थान।

वी.के. वर्मा, प्रोफेसर, (अवकाशप्राप्त), इंस्टीट्यूट ऑफ टेक्नोलॉजी, बनारस हिंदू विश्वविद्यालय, वाराणसी, उ.प्र.।

वी.पी. गुप्ता, प्रोफेसर, डी.ई.एस.एम., क्षेत्रीय शिक्षण संस्थान, एन.सी.ई.आर.टी., भोपाल, मध्य प्रदेश।
सर्वजीत सचदेवा, पी.जी.टी. (रसायन), सेंट कोलंबस स्कूल, नयी दिल्ली।

सदस्य-समन्वयक

अलका मेहरोत्रा, रीडर (समन्वयक, हिंदी संस्करण) डी.ई.एस.एम., एन.सी.ई.आर.टी., नयी दिल्ली।

हिंदी रूपांतर

अतुल शर्मा, प्रवक्ता, राजकीय महाविद्यालय, नागौर।

अरुण पारीक, प्रवक्ता, राजकीय महाविद्यालय, अजमेर।

अलका मेहरोत्रा, रीडर, डी.ई.एस.एम., एन.सी.ई.आर.टी., नयी दिल्ली।

आर.के. उपाध्याय, वरिष्ठ प्रवक्ता, रसायन विभाग, राजकीय महाविद्यालय, अजमेर।

आर.के. पाराशर, प्रवक्ता, डी.ई.एस.एम., एन.सी.ई.आर.टी., नयी दिल्ली।

आलोक चतुर्वेदी, वरिष्ठ प्रवक्ता, रसायन विभाग, राजकीय महाविद्यालय, अजमेर।

एस.पी. माथुर, विभागाध्यक्ष, विशुद्ध एवं अनुप्रयुक्त रसायन विभाग, म.द.स. विश्वविद्यालय, अजमेर।

के.जी. ओझा, एसोसिएट प्रोफेसर, विशुद्ध एवं अनुप्रयुक्त रसायन विभाग, म.द.स. विश्वविद्यालय, अजमेर।

रेणु पाराशर, प्रवक्ता, हंसराज महाविद्यालय, दिल्ली विश्वविद्यालय, दिल्ली।

सुरेन्द्र अरोड़ा, वरिष्ठ प्रवक्ता, रसायन विभाग, राजकीय महाविद्यालय, अजमेर।

पाठ्यपुस्तकों में पाठ्य सामग्री का पुनर्संयोजन

कोविड-19 महामारी को देखते हुए, विद्यार्थियों के ऊपर से पाठ्य सामग्री का बोझ कम करना अनिवार्य है। राष्ट्रीय शिक्षा नीति, 2020 में भी विद्यार्थियों के लिए पाठ्य सामग्री का बोझ कम करने और रचनात्मक नज़रिए से अनुभवात्मक अधिगम के अवसर प्रदान करने पर ज़ोर दिया गया है। इस पृष्ठभूमि में, राष्ट्रीय शैक्षिक अनुसंधान और प्रशिक्षण परिषद् ने सभी कक्षाओं में पाठ्यपुस्तकों को पुनर्संयोजित करने की शुरुआत की है। इस प्रक्रिया में रा.शै. अ.प्र.प. द्वारा पहले से ही विकसित कक्षावार सीखने के प्रतिफलों को ध्यान में रखा गया है।

पाठ्य सामग्रियों के पुनर्संयोजन में निम्नलिखित बिंदुओं को ध्यान में रखा गया है —

- एक ही कक्षा में अलग-अलग विषयों के अंतर्गत समान पाठ्य सामग्री का होना;
- एक कक्षा के किसी विषय में उससे निचली कक्षा या ऊपर की कक्षा में समान पाठ्य सामग्री का होना;
- कठिनाई स्तर;
- विद्यार्थियों के लिए सहज रूप से सुलभ पाठ्य सामग्री का होना, जिसे शिक्षकों के अधिक हस्तक्षेप के बिना, वे खुद से या सहपाठियों के साथ पारस्परिक रूप से सीख सकते हों;
- वर्तमान संदर्भ में अप्रासंगिक सामग्री का होना।

वर्तमान संस्करण, ऊपर दिए गए परिवर्तनों को शामिल करते हुए तैयार किया गया पुनर्संयोजित संस्करण है।

आभार

राष्ट्रीय शैक्षिक अनुसंधान एवं प्रशिक्षण परिषद् उन सभी संस्थाओं तथा व्यक्तियों के प्रति आभार प्रकट करती है जिन्होंने रसायन विज्ञान की कक्षा 12 की पाठ्यपुस्तक के विकास में अमूल्य योगदान दिया। परिषद् निम्नलिखित विद्वानों का भी आभार प्रकट करती है जिन्होंने हिंदी पांडुलिपि के पुनरवलोकन, संपादन तथा सुधार में अमूल्य योगदान दिया—

अरुण पारीक, लेक्चरर, रसायन विभाग राजकीय महाविद्यालय, अजमेर; अनिल कुमार शर्मा, पी.जी.टी. (रसायन), केंद्रीय विद्यालय, विकासपुरी, नई दिल्ली; अतुल कुमार शर्मा, लेक्चरर, रसायन विभाग, राजकीय महाविद्यालय, नागौर; आलोक चतुर्वेदी, वरिष्ठ लेक्चरर, रसायन विभाग, राजकीय महाविद्यालय, अजमेर; आर.एल. पितलिया, उपप्रधानाचार्य, एम.एल.वी. राजकीय पी.जी. कॉलेज, भीलवाड़ा, राजस्थान; आर.के. उपाध्याय, वरिष्ठ लेक्चरर, रसायन विभाग, राजकीय महाविद्यालय, अजमेर; उपमा सिंह, पी.जी.टी. (रसायन), विवेकानन्द स्कूल, दिल्ली; एस.पी. माथुर, विभागाध्यक्ष, विशुद्ध एवं अनुप्रयुक्त रसायन विभाग, म.द.स. विश्वविद्यालय, अजमेर; के.के. शर्मा, उपप्रधानाचार्य (अवकाशप्राप्त), कॉलेज ऑफ एजुकेशन, राजस्थान सरकार, अजमेर; के.जी. ओझा, एसोशिएट प्रोफेसर, विशुद्ध एवं अनुप्रयुक्त रसायन विभाग, म.द.स. विश्वविद्यालय, अजमेर; दिनेश गुप्ता, विभागाध्यक्ष, रसायन विभाग, राजकीय महाविद्यालय, अजमेर; बिजेन्द्र सिंह, रीडर, रसायन विभाग, हंसराज कॉलेज, दिल्ली; समीर व्यास, अनुसंधान सहायक, केंद्रीय मृदा एवं सामग्री अनुसंधानशाला, नयी दिल्ली; संजीव कुमार, रीडर, रसायन विभाग, देशबंधु कॉलेज (दिल्ली विश्वविद्यालय), नयी दिल्ली; सुरेन्द्र अरोड़ा, वरिष्ठ लेक्चरर, रसायन विभाग, राजकीय महाविद्यालय, अजमेर; परिषद्, श्री सतीश चंद्र सक्सेना, पूर्व उपनिदेशक शब्दावली आयोग, की भी भाषायी दृष्टि से सहयोग देने के लिए आभारी है। भाषा की दृष्टि से पांडुलिपि में सुधार के लिए अमर सिंह सचान और अवध किशोर सिंह प्रति संपादक, का सहयोग भी प्रशंसनीय रहा है।

परिषद्, शैक्षिक तथा प्रशासनिक सहयोग हेतु, अध्यक्ष, हुकुम सिंह, प्रोफेसर, डी.ई.एस.एम., एन.सी.ई.आर.टी., की भी आभारी है।

परिषद्, दीपक कपूर, प्रभारी, कंप्यूटर स्टेशन, डी.ई.एस.एम., एन.सी.ई.आर.टी तथा उनकी सहयोगी टीम के निम्नलिखित सदस्यों द्वारा सहयोग के लिए आभार प्रकट करती है। नरेन्द्र वर्मा, विजय सिंह, इन्द्र कुमार, सायमा, नरेश कुमार, हरि दर्शन लोधी एवं राकेश वर्मा, सीमा मेहमी तथा सज्जाद हैदर अन्सारी डी.टी.पी. ऑपरेटर; ऋतु झा, कुन्दन निशाकर, अर्चना उपाध्याय एवं रणधीर ठाकुर प्रूफ रीडर, इन सभी का इस पुस्तक की सज्जा में विशेष सहयोग प्राप्त हुआ।

इस पुस्तक के प्रथम टंकण में सहयोग के लिए परिषद् टी.जे. एंटरप्राइजेज दरियागंज, दिल्ली, का भी आभार प्रकट करती है।

परिषद्, सहायक कार्यक्रम समन्वयक कार्यालय, डी.ई.एस.एम., एन.सी.ई.आर.टी. के प्रशासन और प्रकाशन विभाग के सहयोग हेतु हार्दिक आभार ज्ञापित करती है।

विषय-सूची

आमुख	iii
प्रस्तावना	v
पाठ्यपुस्तकों में पाठ्य सामग्री का पुनर्संयोजन	ix

एकक 6 हैलोऐल्केन तथा हैलोऐरीन 163

6.1 वर्गीकरण	164
6.2 नामपद्धति	165
6.3 C-X आबंध की प्रकृति	167
6.4 ऐल्किल हैलाइडों के विरचन की विधियाँ	168
6.5 हैलोऐरीनों का विरचन	170
6.6 भौतिक गुण	172
6.7 रासायनिक अभिक्रियाएँ	174
6.8 पॉलिहैलोजन यौगिक	191

एकक 7 ऐल्कोहॉल, फ़ीनॉल एवं ईथर 198

7.1 वर्गीकरण	199
7.2 नामपद्धति	201
7.3 प्रकार्यात्मक समूहों की संरचनाएँ	204
7.4 ऐल्कोहॉल और फ़ीनॉलों का विरचन	205
7.5 औद्योगिक महत्व के कुछ ऐल्कोहॉल	220
7.6 ईथर	221

एकक 8 ऐल्डिहाइड, कीटोन एवं कार्बोक्सिलिक अम्ल 233

8.1 कार्बोनिल यौगिकों का नामकरण एवं संरचना	234
8.2 ऐल्डिहाइडों एवं कीटोनों का विरचन	237
8.3 भौतिक गुणधर्म	241
8.4 रासायनिक अभिक्रियाएँ	242
8.5 ऐल्डिहाइडों एवं कीटोनों के उपयोग	250
8.6 कार्बोक्सिलिक समूह की नामपद्धति व संरचना	250
8.7 कार्बोक्सिलिक अम्ल बनाने की विधियाँ	252
8.8 भौतिक गुण	255

8.9	रासायनिक अभिक्रियाएँ	255
8.10	कार्बोक्सिलिक अम्लों के उपयोग	260
एकक 9	ऐमीन	266
9.1	ऐमीनों की संरचना	266
9.2	वर्गीकरण	267
9.3	नामपद्धति	267
9.4	ऐमीनों का विरचन	269
9.5	भौतिक गुणधर्म	272
9.6	रासायनिक अभिक्रियाएँ	273
9.7	डाइएजोनियम लवणों के विरचन की विधि	282
9.8	भौतिक गुण	282
9.9	रासायनिक अभिक्रियाएँ	282
9.10	ऐरोमैटिक यौगिकों के संश्लेषण में डाइऐजोलवणों का महत्व	284
एकक 10	जैव-अणु	288
10.1	कार्बोहाइड्रेट	288
10.2	प्रोटीन	297
10.3	एन्जाइम	302
10.4	विटामिन	302
10.5	न्यूक्लीक अम्ल	304
10.6	हार्मोन	307
कुछ अभ्यासार्थ प्रश्नों के उत्तर		310

प्रथम भाग की विषय-सूची

1	विलयन	1
2	वैद्युतरसायन	31
3	रासायनिक बलगतिकी	63
4	<i>d</i> - एवं <i>f</i> - ब्लॉक के तत्व	91
5	उपसहसंयोजन यौगिक	120



12088CH10

उद्देश्य

इस एकक के अध्ययन के पश्चात् आप -

- IUPAC प्रणाली की नामपद्धति से हैलोएल्केनों तथा हैलोऐरीनों की दी गई संरचना का नामकरण कर सकेंगे;
- हैलोएल्केनों तथा हैलोऐरीनों के विरचन में प्रयुक्त होने वाली अभिक्रियाओं का वर्णन कर सकेंगे तथा इनके द्वारा दी जाने वाली विभिन्न अभिक्रियाओं को समझ सकेंगे;
- विभिन्न प्रकार की अभिक्रियाओं तथा हैलोएल्केनों एवं हैलोऐरीनों की संरचनाओं को सहसंबंधित कर सकेंगे;
- अभिक्रिया की क्रियाविधि को समझने में त्रिविमरसायन का उपयोग कर सकेंगे;
- कार्बधात्विक यौगिकों के अनुप्रयोगों का महत्व समझ सकेंगे;
- पॉलिहैलोजन यौगिकों के पर्यावरण पर प्रभावों को अतिदीप्त कर सकेंगे।

एकक

6

हैलोएल्केन तथा हैलोऐरीन

हैलोजनयुक्त यौगिक पर्यावरण में लंबे समय तक बने रहते हैं क्योंकि यह मृदा के जीवाणुओं द्वारा भंजन के प्रति प्रतिरोधी होते हैं।

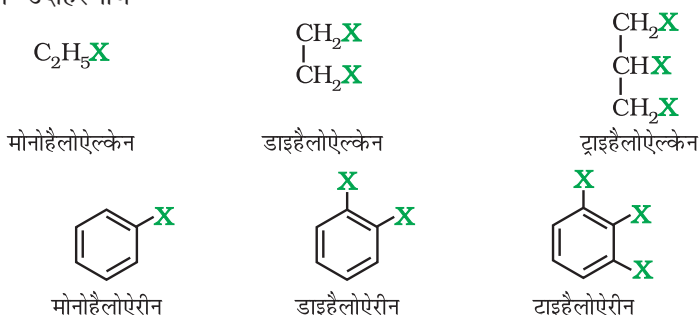
एलिफैटिक अथवा ऐरोमैटिक हाइड्रोकार्बन के हाइड्रोजन परमाणु (अथवा परमाणुओं) का हैलोजन परमाणु (अथवा परमाणुओं) द्वारा प्रतिस्थापन होने से क्रमशः ऐल्किल हैलाइड (हैलोएल्केन) तथा ऐरिल हैलाइड (हैलोऐरीन) बनते हैं। हैलोएल्केनों में हैलोजन परमाणु ऐल्किल समूह के sp^3 संकरित कार्बन परमाणु (परमाणुओं) से जुड़ा रहता है जबकि हैलोऐरीनों में हैलोजन परमाणु ऐरिल समूह के sp^2 संकरित कार्बन परमाणु (परमाणुओं) से जुड़ा रहता है। बहुत से हैलोजनयुक्त कार्बनिक यौगिक प्रकृति में मिलते हैं तथा इनमें से कुछ चिकित्सकीय रूप से उपयोगी होते हैं। इस वर्ग के यौगिकों के उपयोगों का विस्तार उद्योगों में तथा दैनिक जीवन में बहुत बड़ा है। इनका उपयोग अपेक्षाकृत अधुनीय यौगिकों के लिए विलायक के रूप में तथा अनेक प्रकार के कार्बनिक यौगिकों के संश्लेषण के लिए प्रारंभिक पदार्थ के रूप में होता है। सूक्ष्मजीवियों द्वारा उत्पादित क्लोरैम्फेनिकॉल, जो कि क्लोरीनयुक्त प्रतिजैविक (ऐन्टिबायोटिक) है, आंत्रज्वर (टाइफ़ॉइड) के इलाज में अत्यधिक प्रभावी होती है। हमारे शरीर में आयोडीनयुक्त हार्मोन, थाइराइक्सिन उत्पन्न होता है जिसकी कमी से गलगंड (घेंघा) नामक रोग हो जाता है। संश्लेषित हैलोजन यौगिक जैसे, क्लोरोक्वीन का उपयोग मलेरिया के उपचार में होता है। हैलोथेन का उपयोग शल्य चिकित्सा में निश्चेतक के रूप में होता है। कुछ पूर्णतः फ्लुओरीनीकृत यौगिकों को शल्य चिकित्सा में प्रभावी रक्त प्रतिस्थापी के रूप में देखा जा रहा है।

इस एकक में आप कार्बहैलोजन यौगिकों के विरचन की प्रमुख विधियों, भौतिक एवं रासायनिक गुणों तथा उपयोगों का अध्ययन करेंगे।

6.1 वर्गीकरण

6.1.1 हैलोजन परमाणुओं की संख्या के आधार पर

हैलोएल्केनों तथा हैलोऐरीनों को निम्न प्रकार से वर्गीकृत किया जा सकता है—
संरचना में उपस्थित एक, दो अथवा अधिक हैलोजन परमाणुओं की संख्या के आधार पर इन्हें मोनो, डाइ अथवा पॉलिहैलोजन (ट्राइ- टेट्रा- आदि) में वर्गीकृत किया जा सकता है। उदाहरणार्थ—

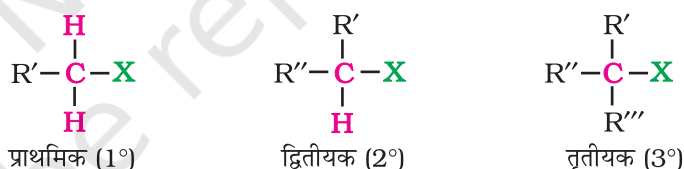


मोनोहैलोजनयौगिकों को, उस कार्बन परमाणु के संकरण के आधार पर पुनः वर्गीकृत किया जा सकता है जिससे हैलोजन परमाणु आबंधित होता है। जैसा कि नीचे वर्णित किया गया है। इस वर्ग में सम्मिलित हैं—

6.1.2 sp^3 C-X आबंध युक्त यौगिक (X = F, Cl, Br, I)

(क) ऐल्किल हैलाइड अथवा हैलोएल्केन (R-X)

ऐल्किल हैलाइडों में हैलोजन परमाणु ऐल्किल समूह (R) से आबंधित रहता है। ये एक सजातीय श्रेणी बनाते हैं जिसे $C_nH_{2n+1}X$ से प्रदर्शित करते हैं। इन्हें उस कार्बन परमाणु की प्रकृति के आधार पर पुनः प्राथमिक, द्वितीयक अथवा तृतीयक में वर्गीकृत किया गया है। जिससे हैलोजन परमाणु आबंधित होता है। यदि ऐल्किल हैलाइड में हैलोजन प्राथमिक कार्बन से जुड़ा हो तो उसे प्राथमिक ऐल्किल हैलाइड अथवा 1° ऐल्किल हैलाइड कहते हैं। इसी प्रकार से यदि हैलोजन द्वितीयक या तृतीयक कार्बन परमाणु से जुड़ा हो तो उसे क्रमशः द्वितीयक (अथवा 2°) और तृतीयक (अथवा 3°) ऐल्किल हैलाइड कहते हैं।



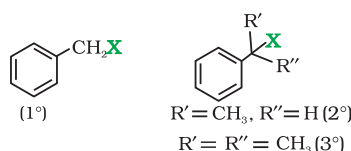
(ख) ऐलिलिक हैलाइड

यह वे यौगिक होते हैं जिनमें हैलोजन परमाणु कार्बन-कार्बन द्विक आबंध ($C=C$) के समीपवर्ती sp^3 संकरित कार्बन परमाणु से आबंधित रहता है अर्थात् एक ऐलिलिक कार्बन से आबंधित होता है।



(ग) बेन्जिलिक हैलाइड

इस प्रकार के यौगिकों में हैलोजन परमाणु ऐरोमैटिक वलय से जुड़े sp^3 संकरित कार्बन परमाणु से आबंधित रहता है।



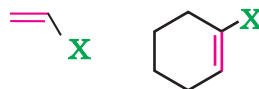
6.1.3 sp^2 C-X

आबंधयुक्त यौगिक

इस वर्ग में शामिल हैं—

(क) वाइनिलिक हैलाइड

इस प्रकार के यौगिकों में हैलोजन परमाणु कार्बन-कार्बन द्विक आबंध ($C = C$) के sp^2 संकरित कार्बन परमाणु से सीधे जुड़ा रहता है।



(ख) ऐरिल हैलाइड

इस प्रकार के यौगिकों में हैलोजन परमाणु एक ऐरोमैटिक वलय के sp^2 संकरित कार्बन परमाणु से सीधे जुड़ा रहता है।



6.2 नामपद्धति

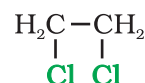
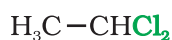
हैलोजन यौगिकों का वर्गीकरण सीखने के पश्चात् आइए अब हम सीखें कि इन्हें नाम कैसे दिया जाता है। ऐल्किल हैलाइडों के सामान्य नाम को व्युत्पित करने के लिए ऐल्किल समूह का नाम लिखने के पश्चात् हैलाइड का नाम लिखा जाता है। नामकरण की IUPAC पद्धति में ऐल्किल हैलाइड का नामकरण हैलोप्रतिस्थापी हाइड्रोकार्बन के रूप में किया जाता है। एक हैलोजन वाले बेन्जीन के व्युत्पन्नों के सामान्य और IUPAC नाम एक ही होते हैं। डाइहैलोजन व्युत्पन्नों के लिए सामान्य प्रणाली में *o*-, *m*-, तथा *p*- पूर्वलग्न का उपयोग करते हैं। जबकि जैसा आप कक्षा-11 के एकक-8 में जान चुके हैं। IUPAC पद्धति में इसके लिए 1,2; 1,3 तथा 1,4 संख्याओं का उपयोग करते हैं।

$CH_3CH_2CH_2Br$	$H_3C-CH(Cl)-CH_3$	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ H_3C-CH-CH_2Cl \end{array}$
सामान्य नाम— n-प्रोपिल ब्रोमाइड	आइसोप्रोपिल क्लोराइड	आइसोब्यूटिल क्लोराइड
IUPAC नाम— 1-ब्रोमोप्रोपेन	2-क्लोरोप्रोपेन	1-क्लोरो-2-मेथिलप्रोपेन
सामान्य नाम— ब्रोमोबेन्जीन	<i>m</i> -डाइब्रोमोबेन्जीन	<i>sym</i> -ट्राइब्रोमोबेन्जीन
IUPAC नाम— ब्रोमोबेन्जीन	1, 3-डाइब्रोमोबेन्जीन	1,3,5-ट्राइब्रोमोबेन्जीन
	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ H_3C-C-CH_2Cl \\ \\ CH_3 \end{array}$	$H_3C-CH(Br)-CH_3$
IUPAC नाम—	1-क्लोरो-2, 2-डाइमेथिलप्रोपेन	2-ब्रोमोप्रोपेन

समान हैलोजन परमाणुयुक्त डाइहैलोऐल्केनों को ऐल्किलिडीन या ऐल्किलीन डाइहैलाइड कहते हैं। यदि समान हैलोजन परमाणुयुक्त डाइहैलो यौगिक में दोनों हैलोजन परमाणु शृंखला के एक ही कार्बन परमाणु पर उपस्थित हों तो इसे जेम डाइहैलाइड

हैलोऐल्केन तथा हैलोऐरीन 165

या जैमिनल डाइहाइलाइड कहते हैं। यदि हैलोजन परमाणु श्रृंखला के दो निकटवर्ती कार्बन परमाणुओं पर उपस्थित हों तो उन्हें विसिनल हैलाइड कहा जाता है। सामान्य नामकरणपद्धति में जेम-डाइहाइलाइड को ऐल्किलिडीन हैलाइड तथा विस-डाइहाइलाइड को ऐल्किलीन डाइहाइलाइड के रूप में नामित करते हैं। IUPAC पद्धति में इन्हें डाइहाइलोऐल्केन के रूप में नामित करते हैं।



सामान्य नाम— एथिलिडीन क्लोराइड
(जेम-डाइहाइलाइड)

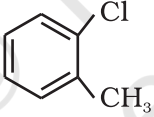
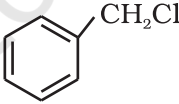
एथिलीन डाइक्लोराइड
(विस-डाइहाइलाइड)

IUPAC नाम— 1, 1-डाइक्लोरोएथेन

1, 2-डाइक्लोरोएथेन

कुछ प्रमुख हैलो यौगिकों के उदाहरण सारणी 6.1 में दिए गए हैं।

सारणी 6.1— कुछ हैलाइडों के सामान्य एवं IUPAC नाम

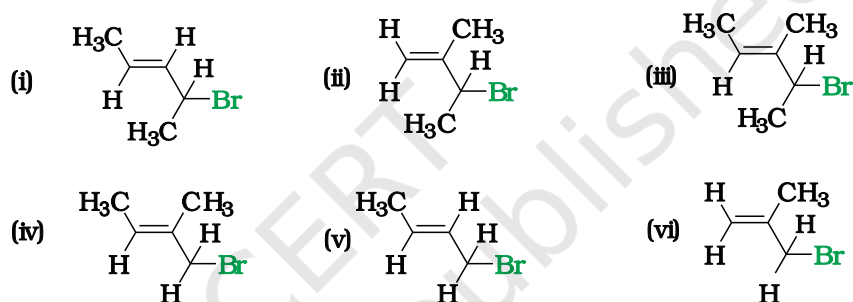
प्रारूप	सामान्य नाम	IUPAC नाम
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{Cl})\text{CH}_3$	sec-ब्यूटिल क्लोराइड	2-क्लोरोब्यूटेन
$(\text{CH}_3)_2\text{CCH}_2\text{Br}$	neo-पेन्टिल ब्रोमाइड	1-ब्रोमो-2, 2-डाइमेथिल प्रोपेन
$(\text{CH}_3)_3\text{CBr}$	tert-ब्यूटिल ब्रोमाइड	2-ब्रोमो-2-मेथिल प्रोपेन
$\text{CH}_2=\text{CHCl}$	वाइनिल क्लोराइड	क्लोरोएथीन
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Br}$	ऐलिल ब्रोमाइड	3-ब्रोमोप्रोपीन
	o-क्लोरोटॉलूईन	1-क्लोरो-2-मेथिल बेन्जीन या 2-क्लोरोब्यूटीन
	बेन्जिल क्लोराइड	क्लोरोफेनिल मेथेन
CH_2Cl_2	मेथिलीन क्लोराइड	डाइक्लोरोमेथेन
CHCl_3	क्लोरोफॉर्म	ट्राइक्लोरोमेथेन
CHBr_3	ब्रोमोफॉर्म	ट्राइब्रोमोमेथेन
CCl_4	कार्बन टेट्राक्लोराइड	टेट्राक्लोरोमेथेन
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{F}$	n-प्रोपिल फ्लुओराइड	1-फ्लुओरोप्रोपेन

उदाहरण 6.1 $C_5H_{11}Br$ अणुसूत्र वाले आठ संरचनात्मक समावयवियों की संरचनाएं बनाइए। *IUPAC* पद्धति के अनुसार सभी समावयवियों के नाम दीजिए तथा उन्हें प्राथमिक, द्वितीयक एवं तृतीयक ब्रोमाइडों के रूप में वर्गीकृत कीजिए।

हल	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2Br$	1-ब्रोमोपेन्टेन (1°)
	$CH_3CH_2CH_2CH(Br)CH_3$	2-ब्रोमोपेन्टेन (2°)
	$CH_3CH_2CH_2(Br)CH_2CH_3$	3-ब्रोमोपेन्टेन (2°)
	$(CH_3)_2CHCH_2CH_2Br$	1-ब्रोमो-3-मेथिलब्यूटेन
	$(CH_3)_2CHCH(Br)CH_3$	2-ब्रोमो-3-मेथिलब्यूटेन
	$(CH_3)_2CBrCH_2CH_3$	2-ब्रोमो-2-मेथिलब्यूटेन (3°)
	$CH_3CH_2CH(CH_3)CH_2Br$	1-ब्रोमो-2-मेथिलब्यूटेन (1°)
	$(CH_3)_3CCH_2Br$	1-ब्रोमो-2,2-डाइमेथिलप्रोपेन (1°)

उदाहरण 6.2

निम्नलिखित के *IUPAC* नाम लिखिए—



हल

- | | |
|----------------------------------|---------------------------------|
| (i) 4-ब्रोमोपेन्ट-2-ईन | (ii) 3-ब्रोमो-2-मेथिलब्यूट-1-ईन |
| (iii) 4-ब्रोमो-3-मेथिलपेन्ट-2-ईन | (iv) 1-ब्रोमो-2-मेथिलब्यूट-2-ईन |
| (v) 1-ब्रोमोब्यूट-2-ईन | (vi) 3-ब्रोमो-2-मेथिल प्रोपीन |

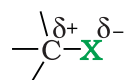
पाठ्यनिहित प्रश्न

6.1 निम्नलिखित यौगिकों की संरचनाएं लिखिए—

- | | |
|--------------------------------------|---|
| (i) 2-क्लोरो-3-मेथिलपेन्टेन | (iv) 1, 4-डाइब्रोमोब्यूट-2-ईन |
| (ii) 1-क्लोरो-4-एथिलसाइक्लोहेक्सेन | (v) 1-ब्रोमो-4-द्वितीयक-ब्यूटिल-2-मेथिलबेन्ज़ीन |
| (iii) 4-तृतीयक-ब्यूटिल-3-आयडोहेप्टेन | |

6.3 C-X आबंध की प्रकृति

हैलोजन परमाणु, कार्बन परमाणु की तुलना में अधिक विद्युतऋणात्मक होता है अतः ऐल्किल हैलाइड का कार्बन हैलोजन आबंध ध्रुवित हो जाता है। इससे कार्बन परमाणु पर आंशिक धनावेश तथा हैलोजन परमाणु पर आंशिक ऋणावेश आ जाता है।



आवर्त सारणी में वर्ग में ऊपर से नीचे की ओर जाने पर हैलोजन परमाणु का आकार बढ़ता जाता है, अतः फ्लूओरीन परमाणु सबसे छोटे आकार का तथा आयोडीन

हैलोऐल्केन तथा हैलोऐरीन 167

परमाणु सबसे बड़े आकार का होता है। परिणामतः कार्बन-हैलोजन आबंध की लंबाई C—F से C—I तक बढ़ती जाती है। सारणी 6.2 में कुछ विशिष्ट आबंध लंबाइयाँ, आबंध एन्थैल्पी तथा द्विध्रुव आघूर्ण दिए गए हैं।

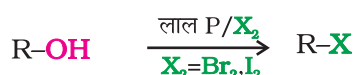
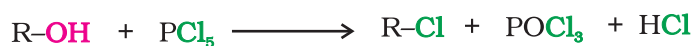
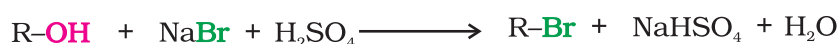
सारणी 6.2— कार्बन-हैलोजन (C—X) आबंध लंबाई, आबंध एन्थैल्पी तथा द्विध्रुव आघूर्ण

आबंध	आबंध लंबाई (pm)	C-X आबंध एन्थैल्पी/kJmol ⁻¹	द्विध्रुव आघूर्ण/Debye
CH ₃ -F	139	452	1.847
CH ₃ -Cl	178	351	1.860
CH ₃ -Br	193	293	1.830
CH ₃ -I	214	234	1.636

6.4 ऐल्किल हैलाइडों के विरचन की विधियाँ

6.4.1 ऐल्कोहॉलों से

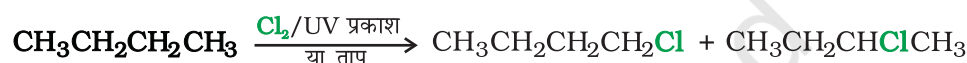
ऐल्किल हैलाइड, ऐल्कोहॉल से सर्वोत्तम प्रकार से बनाए जा सकते हैं जो आसानी से प्राप्त की जा सकती हैं। सांद्र हैलोजन अम्लों, फ्रास्कोरस हैलाइड अथवा थायोनिल क्लोराइड के साथ अभिक्रिया से ऐल्कोहॉल का हाइड्रॉक्सिल समूह हैलोजन द्वारा प्रतिस्थापित हो जाता है। इनमें से थायोनिल क्लोराइड को प्राथमिकता दी जाती है क्योंकि इस अभिक्रिया में ऐल्किल हैलाइडों के साथ दो गैसों SO₂ तथा HCl बनती हैं। दोनों गैसीय उत्पाद आसानी से निकल सकने वाली गैसों हैं अतः अभिक्रिया में शुद्ध ऐल्किल हैलाइड प्राप्त होता है। प्राथमिक एवं द्वितीयक ऐल्कोहॉल की HCl से अभिक्रिया में ZnCl₂ उत्प्रेरक की आवश्यकता होती है। तृतीयक ऐल्कोहॉल की अभिक्रिया कमरे के ताप पर केवल सांद्र HCl के साथ हिलाने पर संपन्न हो जाती है। ऐल्किल ब्रोमाइड के विरचन के लिए इसे HBr (48%) के साथ लगातार उबाला जाता है। 95 प्रतिशत ऑर्थोफ्रास्फोरिक अम्ल में ऐल्कोहॉल को सोडियम अथवा पोटैशियम आयोडाइड के साथ गरम करके R-I की अच्छी लब्धि प्राप्त की जा सकती है। हैलोअम्लों से ऐल्किल हैलाइड की अभिक्रियाशीलता का क्रम 3° > 2° > 1° होता है। फ्रास्कोरस ट्राइब्रोमाइड तथा ट्राइआयोडाइड को सामान्यतः लाल फ्रास्कोरस की क्रमशः ब्रोमीन तथा आयोडीन के साथ अभिक्रिया द्वारा स्वस्थाने यानी अभिक्रिया मिश्रण में ही उत्पन्न किया जाता है।



ऐल्किल क्लोराइड का विरचन ऐल्कोहॉल में शुष्क हाइड्रोजन क्लोराइड गैस को प्रवाहित करके अथवा सांद्र जलीय हैलोजन अम्लों के साथ ऐल्कोहॉल के मिश्रण को गरम करके किया जा सकता है। ऐरिल हैलाइड के विरचन के लिए उपरोक्त विधियाँ उपयुक्त नहीं हैं; क्योंकि फ़्रीनॉल में कार्बन-ऑक्सीजन आबंध में आंशिक द्विआबंध के गुण होने के कारण यह एकल आबंध से अधिक मजबूत होता है अतः इसे एकल आबंध की तुलना में तोड़ना कठिन होता है।

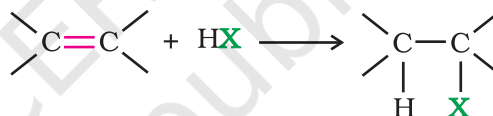
6.4.2 हाइड्रोकार्बनों से (i) ऐल्केनों से मुक्त मूलक हैलोजनन द्वारा

ऐल्केनों के मुक्त मूलक क्लोरीनन अथवा ब्रोमीनन में समावयवी मोनो तथा पॉलिहैलोऐल्केनों का जटिल मिश्रण प्राप्त होता है, जिसे शुद्ध यौगिकों में पृथक् करना कठिन होता है। परिणामतः किसी भी एक यौगिक की लब्धि कम होती है। (एकक-9, कक्षा-11)

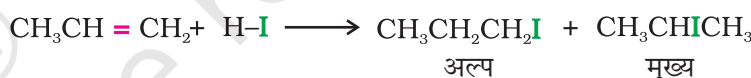


(ii) ऐल्कीनों से

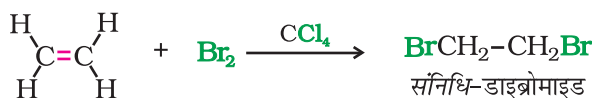
(क) हाइड्रोजन हैलाइड के संयोजन या योगज द्वारा— हाइड्रोजन क्लोराइड, हाइड्रोजन ब्रोमाइड अथवा हाइड्रोजन आयोडाइड से अभिक्रिया करने पर ऐल्कीन संगत ऐल्किल हैलाइड में परिवर्तित हो जाती हैं।



प्रोपीन दो प्रकार के उत्पाद देती है परंतु मार्कोनीकोफ के नियमानुसार एक उत्पाद प्रमुख होता है। (एकक-9, कक्षा-11)



(ख) हैलोजन के संयोजन द्वारा— CCl_4 में घुली ब्रोमीन को ऐल्कीन में डालने से ब्रोमीन का लाल रंग विलुप्त हो जाता है। यह किसी अणु में द्विआबंध की पहचान करने की एक महत्वपूर्ण प्रयोगशाला विधि है। इस संयोजन के परिणामस्वरूप संनिधि डाइब्रोमाइड (Vic-dibromide) का संश्लेषण होता है जो कि रंगहीन होता है। (एकक-9, कक्षा-11)



6.4.3 हैलोजन विनिमय द्वारा

ऐल्किल आयोडाइडों का विरचन प्रायः ऐल्किल क्लोराइडों/ब्रोमाइडों की शुष्क ऐसीटोन में NaI के साथ अभिक्रिया से होता है। इस अभिक्रिया को **फिंकेल्स्टाइन** अभिक्रिया कहते हैं।



इस प्रकार प्राप्त NaCl तथा NaBr शुष्क ऐसीटोन में अवक्षेपित हो जाते हैं तथा यह ले-शातैलिए के नियमानुसार अग्र अभिक्रिया को सुगम बना देता है।

धात्विक फ्लुओराइड जैसे AgF, Hg₂F₂, CoF₂ अथवा SbF₃ की उपस्थिति में ऐल्किल क्लोराइड/ब्रोमाइड को गरम करके उपलब्ध करना, ऐल्किल फ्लुओराइडों के संश्लेषण का सर्वोत्तम तरीका है। इस अभिक्रिया को **स्वार्ट्स** अभिक्रिया कहते हैं।

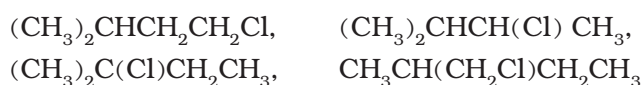


उदाहरण 6.3

(CH₃)₂CHCH₂CH₃ के मुक्त मूलक क्लोरीनन से बनने वाले सभी संभावित मोनोक्लोरो संरचनात्मक समावयवों को पहचानिए।

हल

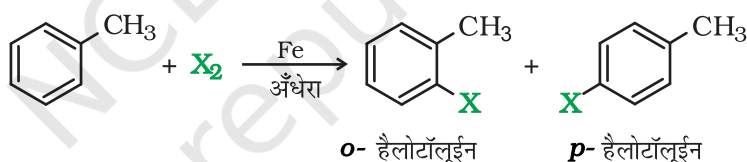
दिए गए अणु में चार विभिन्न प्रकार के हाइड्रोजन परमाणु हैं। इन हाइड्रोजन परमाणुओं के प्रतिस्थापन से निम्नलिखित चार मोनोक्लोरो व्युत्पन्न प्राप्त होंगे—



6.5 हैलोएरीनों का विरचन

(i) हाइड्रोकार्बनों से इलेक्ट्रॉनरागी प्रतिस्थापन द्वारा

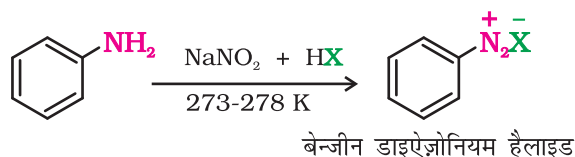
ऐरिल क्लोराइडों तथा ब्रोमाइडों का विरचन, आयरन या आयरन (III) क्लोराइड अथवा किसी अन्य लूईस अम्ल उत्प्रेरक की उपस्थिति में ऐरीनों के क्लोरीन अथवा ब्रोमीन द्वारा इलेक्ट्रॉनरागी प्रतिस्थापन द्वारा आसानी से किया जा सकता है।

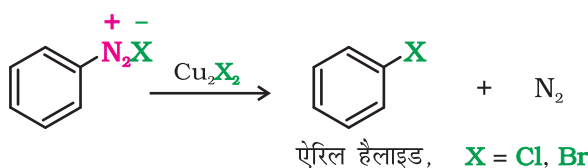


ऑर्थो तथा पैरा समावयवों को, उनके गलनांकों में अत्यधिक अंतर होने के कारण सुगमतापूर्वक पृथक् किया जा सकता है। आयोडीन के साथ अभिक्रिया उत्क्रमणीय होती है तथा इस अभिक्रिया में उत्पन्न HI को ऑक्सीकृत करने के लिए ऑक्सीकरण कर्मक (HNO₃, HIO₃) की आवश्यकता होती है। फ्लुओरीन की अत्यधिक क्रियाशीलता के कारण इस विधि द्वारा फ्लुओरीन युक्त यौगिकों का विरचन नहीं किया जाता।

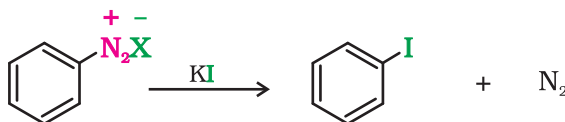
(ii) ऐमीनों से सैन्डमायर-अभिक्रिया द्वारा

जब ठंडे जलीय खनिज अम्ल में घुली अथवा निलंबित किसी प्राथमिक ऐमीन को सोडियम नाइट्राइट के साथ अभिकृत किया जाता है तो डाइऐज़ोनियम लवण बनते हैं (एकक-9, कक्षा 12)। ताज़ा बने डाइऐज़ोनियम लवण तथा क्यूप्रस क्लोराइड अथवा क्यूप्रस ब्रोमाइड के विलयन को मिलाने पर डाइज़ोनियम समूह - Cl अथवा - Br के द्वारा प्रतिस्थापित हो जाता है।



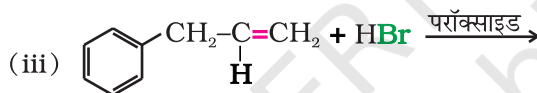
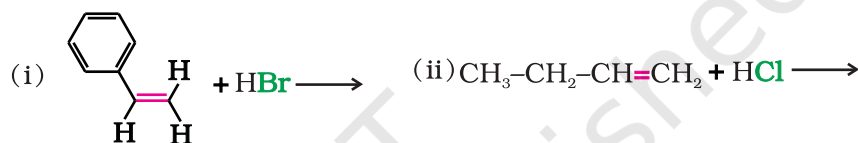


आयोडीन द्वारा डाइऐज़ोनियम समूह के प्रतिस्थापन के लिए क्यूप्रस हैलाइड की उपस्थिति आवश्यक नहीं होती तथा इसे सामान्यतः डाइऐज़ोनियम लवण तथा पोटैशियम आयोडाइड के विलयन को एक साथ हिलाकर किया जाता है।

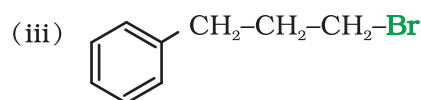
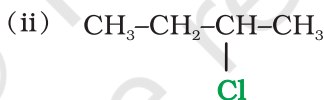
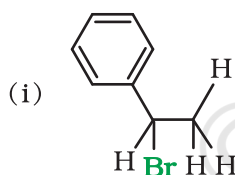


उदाहरण 6.4

निम्नलिखित अभिक्रियाओं के उत्पाद लिखिए—



हल



पाठ्यनिहित प्रश्न

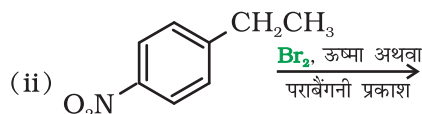
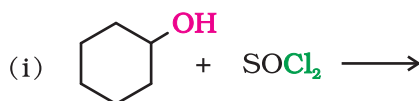
6.2 ऐल्कोहॉल तथा KI की अभिक्रिया में सल्फ्यूरिक अम्ल का उपयोग क्यों नहीं करते?

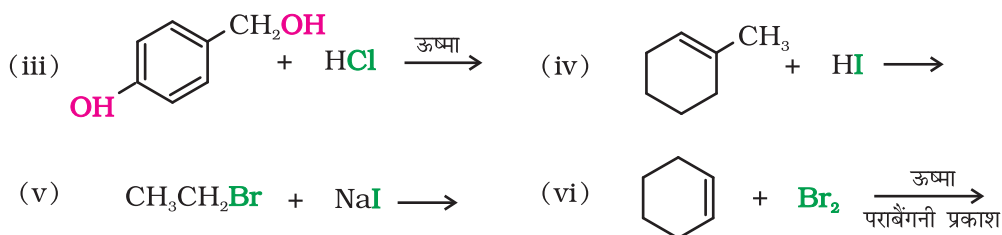
6.3 प्रोपेन के विभिन्न डाइहैलोजन व्युत्पन्नों की संरचना लिखिए।

6.4 C_5H_{12} अणुसूत्र वाले समावयवी ऐल्केनो में से उसको पहचानिए जो प्रकाशरासायनिक क्लोरीनन पर देता है—

(i) केवल एक मोनोक्लोराइड, (ii) तीन समावयवी मोनोक्लोराइड, (iii) चार समावयवी मोनोक्लोराइड।

6.5 निम्नलिखित प्रत्येक अभिक्रिया के मुख्य मोनोहैलो उत्पाद की संरचना बनाइए।





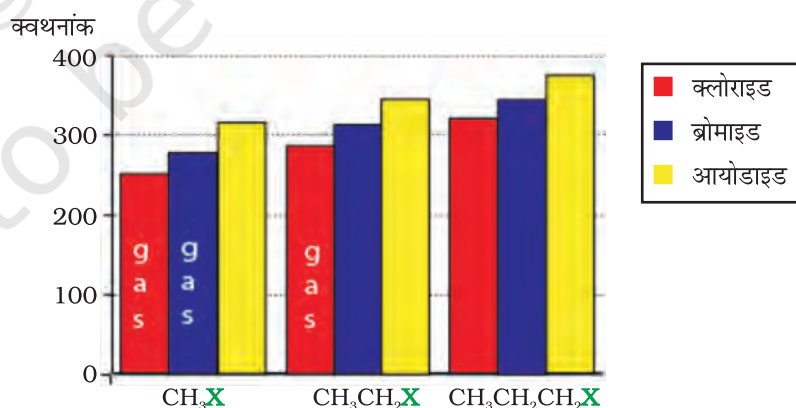
6.6 भौतिक गुण

शुद्ध अवस्था में ऐल्किल हैलाइड रंगहीन यौगिक होते हैं परंतु ब्रोमाइड तथा आयोडाइड, प्रकाश के संपर्क में आने पर रंगीन हो जाते हैं। अनेक वाष्पशील हैलोजन युक्त यौगिक सुगंधमय होते हैं।

गलनांक एवं क्वथनांक

मेथिल क्लोराइड, मेथिल ब्रोमाइड, एथिल क्लोराइड तथा कुछ क्लोरोफ्लूओरोमेथेन कमरे के ताप पर गैस के रूप में होते हैं जबकि उच्च सदस्य द्रव अथवा ठोस होते हैं। जैसा कि हम जानते हैं, कार्बनिक हैलोजन यौगिकों के अणु सामान्यतः ध्रुवीय होते हैं। उच्च ध्रुवता एवं जनक हाइड्रोजन की तुलना में उच्च आण्विक द्रव्यमान होने के कारण हैलोजन व्युत्पन्नों में प्रबल अंतराआण्विक आकर्षण बल (द्विध्रुव-द्विध्रुव तथा वान्डरवाल्स) होते हैं। यही कारण है कि क्लोराइडों, ब्रोमाइडों तथा आयोडाइडों के क्वथनांक समतुल्य द्रव्यमान वाले हाइड्रोजन के क्वथनांकों की अपेक्षा महत्वपूर्ण रूप से अधिक होते हैं।

अणुओं का आकार बड़ा होने पर तथा अधिक संख्या में इलेक्ट्रॉन उपस्थित होने पर आकर्षण बल और अधिक प्रबल हो जाते हैं। चित्र 6.1 में विभिन्न हैलाइडों के क्वथनांकों में परिवर्तन का प्रारूप दिया गया है। समान ऐल्किल समूह के लिए ऐल्किल हैलाइडों के क्वथनांकों के घटने का क्रम $\text{RI} > \text{RBr} > \text{RCI} > \text{R-F}$ है। ऐसा हैलोजन परमाणु के आकार तथा द्रव्यमान में वृद्धि होने से वान्डरवाल्स बलों के परिमाण में वृद्धि होने के कारण होता है।

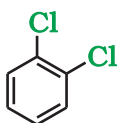
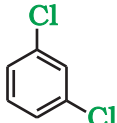
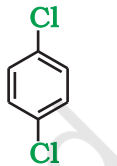


चित्र 6.1 कुछ ऐल्किल हैलाइडों के क्वथनांकों की तुलना

समावयवी हैलोऐल्केनों में शृंखलन बढ़ने के साथ क्वथनांक कम होते जाते हैं। (एकक-9, कक्षा-11) उदाहरणार्थ, निम्नलिखित तीन समावयवियों में से 2-ब्रोमो-2-मेथिलप्रोपेन का क्वथनांक न्यूनतम होता है।

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\underset{\text{Br}}{\text{CH}}\text{CH}_3$	$\text{H}_3\text{C}-\underset{\text{Br}}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{CH}_3$
क्वथनांक/K 375	364	346

समावयवी डाइहैलोबेन्जीन के क्वथनांक लगभग समान होते हैं परंतु पैरा-समावयवी आर्थो-तथा मेटा-समावयवियों की अपेक्षा उच्च गलनांक होते हैं। ऐसा पैरा समावयवियों की सममिति के कारण होता है, जिसके कारण यह आर्थो तथा मेटा समावयवियों की तुलना में क्रिस्टल जालक में अधिक समायोजित होते हैं।

		
क्वथनांक/K 453	446	448
गलनांक/K 256	249	323

घनत्व

हाइड्रोकार्बनों के ब्रोमो, आयडो तथा पॉलिक्लोरो व्युत्पन्न जल की तुलना में भारी होते हैं। कार्बन परमाणुओं की संख्या, हैलोजन परमाणुओं की संख्या तथा हैलोजन परमाणु का द्रव्यमान बढ़ने से घनत्व बढ़ता जाता है (सारणी 6.3)।

सारणी 6.3— कुछ हैलोएल्केनों का घनत्व

यौगिक	घनत्व (g/mL)	यौगिक	घनत्व (g/mL)
n-C ₃ H ₇ Cl	0.89	CH ₂ Cl ₂	1.336
n-C ₃ H ₇ Br	1.335	CHCl ₃	1.489
n-C ₃ H ₇ I	1.747	CCl ₄	1.595

विलेयता

हैलोएल्केन जल में बहुत अल्प विलेय होते हैं। हैलोएल्केन को जल में घोलने के लिए ऊर्जा की आवश्यकता होती है जिससे कि हैलोएल्केन के अणुओं के मध्य उपस्थित आकर्षण को तथा जल के अणुओं के मध्य हाइड्रोजन आबंध को तोड़ा जा सके। हैलोएल्केन तथा जल में अणुओं के मध्य नए आकर्षण बलों के बनने से कम ऊर्जा निर्गमित होती है, क्योंकि ये आकर्षण बल जल में उपस्थित मूल हाइड्रोजन आबंधों जितने प्रबल नहीं होते। परिणामस्वरूप, हैलोएल्केन की जल में विलेयता बहुत कम होती है, हालाँकि हैलोएल्केनों की प्रवृत्ति कार्बनिक विलायकों में घुलने की होती है, क्योंकि हैलोएल्केन तथा विलायक अणु के मध्य बने नए अंतराआण्विक आकर्षण बलों की सामर्थ्य लगभग उतनी ही है जितनी की टूटने वाले अलग-अलग हैलोएल्केन तथा विलायक अणुओं के मध्य होती है।

पाठ्यनिहित प्रश्न

6.6 निम्नलिखित यौगिकों को क्वथनांकों के बढ़ते हुए क्रम में व्यवस्थित कीजिए।

- (i) ब्रोमोमेथेन, ब्रोमोफॉर्म, क्लोरोमेथेन, डाइब्रोमोमेथेन
(ii) 1-क्लोरोप्रोपेन, आइसोप्रोपिल क्लोराइड, 1-क्लोरोब्यूटेन

6.7 रासायनिक अभिक्रियाएँ

6.7.1 हैलोऐल्केनों की अभिक्रियाएँ

हैलोऐल्केनों की अभिक्रियाओं को निम्न संवर्गों में बाँटा गया है—

1. नाभिकरागी प्रतिस्थापन 2. निराकरण अभिक्रियाएँ 3. धातुओं के साथ अभिक्रिया
नाभिकरागी इलेक्ट्रॉन धनी स्पीशीज होती हैं, अतः वे क्रियाधार के उस भाग पर आक्रमण करती हैं, जहाँ इलेक्ट्रॉनों की अल्पता होती है। वह अभिक्रिया जिसमें एक नाभिकरागी, पहले से उपस्थित नाभिकरागी को प्रतिस्थापित करता है, नाभिकरागी प्रतिस्थापन अभिक्रिया कहलाती है। इन अभिक्रियाओं में हैलोऐल्केन क्रियाधार होते हैं।

1. नाभिकरागी प्रतिस्थापन अभिक्रियाएँ— इस प्रकार की अभिक्रिया में नाभिकरागी उस हैलोऐल्केन (क्रियाधार) से अभिक्रिया करता है जिसमें हैलोजन परमाणु से आबंधित कार्बन परमाणु पर आंशिक धनावेश होता है, प्रतिस्थापन अभिक्रिया होती है तथा हैलाइड आयन निकल जाता है जिसे अवशिष्ट समूह कहते हैं। चूँकि प्रतिस्थापन अभिक्रिया नाभिकरागी के द्वारा प्रारंभ होती है अतः इसे नाभिकरागी प्रतिस्थापन अभिक्रिया कहते हैं।



यह ऐल्किल हैलाइड की कार्बनिक अभिक्रियाओं का एक प्रमुख उपयोगी संवर्ग है जिसमें हैलोजन परमाणु sp^3 संकरित कार्बन परमाणु से आबंधित होता है। हैलोऐल्केनों की कुछ सामान्य नाभिकरागियों द्वारा अभिक्रिया के उपरान्त बने उत्पादों को सारणी 6.4 में दिया गया है।

सारणी 6.4— ऐल्किल हैलाइडों का नाभिकरागी प्रतिस्थापन (R-X)



अभिकर्मक	नाभिकरागी (Nu^-)	प्रतिस्थापन उत्पाद R-Nu	मुख्य उत्पाद का वर्ग
NaOH (KOH)	HO^-	R-OH	ऐल्कोहॉल
H_2O	H_2O	R-OH	ऐल्कोहॉल
NaOR'	$\text{R}'\text{O}^-$	R-OR'	ईथर
NaI	I^-	R-I	ऐल्किल आयोडाइड
NH_3	$\ddot{\text{N}}\text{H}_3$	RNH_2	प्राथमिक ऐमीन
$\text{R}'\text{NH}_2$	$\text{R}'\ddot{\text{N}}\text{H}_2$	R.NHR'	द्वितीयक ऐमीन
$\text{R}'\text{R}''\text{NH}$	$\text{R}'\text{R}''\ddot{\text{N}}\text{H}$	RNR'R''	तृतीयक ऐमीन
KCN	$\text{C}\equiv\text{N}^-$	RCN	नाइट्राइल (सायनाइड)
AgCN	$\text{Ag}-\text{C}\equiv\text{N}:$	RNC (आइसोसायनाइड)	आइसोनाइट्राइल
KNO_2	$\text{O}=\ddot{\text{N}}-\ddot{\text{O}}^-$	R-O-N=O	ऐल्किल नाइट्राइट
AgNO_2	$\text{Ag}-\ddot{\text{O}}-\text{N}=\text{O}$	R-NO ₂	नाइट्रोऐल्केन

R'COOAg
LiAlH₄
R⁻ M⁺

R'COO⁻
H⁻
R⁻

R'COOR
RH
RR'

एस्टर
हाइड्रोकार्बन
ऐल्केन

सायनाइड तथा नाइट्राइट जैसे समूहों में दो नाभिकरागी केंद्र होते हैं तथा इन्हें उभदंती नाभिकरागी कहा जाता है। वास्तव में सायनाइड समूह दो अंशदायी संरचनाओं का संकर होता है। अतः यह दो भिन्न प्रकार से नाभिकरागी के रूप में कार्य कर सकता है। $[\text{C}\equiv\text{N}\leftrightarrow\text{:C}=\text{N}^{\ominus}]$ अर्थात् कार्बन परमाणु से जुड़ने के परिणामस्वरूप ऐल्किल सायनाइड तथा नाइट्रोजन परमाणु से जुड़ने के परिणामस्वरूप आइसोसायनाइड बनाता है। इसी प्रकार से नाइट्राइट आयन भी उभदंती नाभिकरागी के दो भिन्न संयोजन केंद्रों वाला $[\text{O}=\text{N}-\text{O}]$ है। ऑक्सीजन के द्वारा जुड़ने के परिणामस्वरूप ऐल्किल नाइट्राइट तथा नाइट्रोजन के द्वारा जुड़ने के परिणामस्वरूप यह नाइट्रोऐल्केन बनता है।

उदाहरण 6.5

हैलोऐल्केन की KCN से अभिक्रिया करके मुख्य उत्पाद के रूप में ऐल्किल सायनाइड बनाते हैं, जबकि AgCN से अभिक्रिया करने पर आइसोसायनाइड प्रमुख उत्पाद के रूप में प्राप्त होता है। समझाइए।

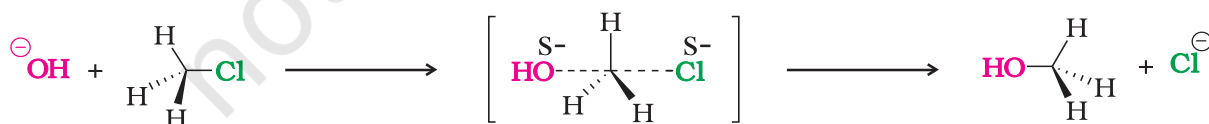
हल

KCN प्रमुखतः आयनिक होता है तथा विलयन में सायनाइड आयन देता है। यद्यपि कार्बन तथा नाइट्रोजन दोनों ही परमाणु इलेक्ट्रॉन युगल प्रदान करने की स्थिति में होते हैं परंतु आक्रमण मुख्यतः कार्बन परमाणु के द्वारा होता है न कि नाइट्रोजन परमाणु के द्वारा; क्योंकि C-C आबंध C-N आबंध की तुलना में अधिक स्थायी होता है। तथापि, AgCN मुख्यतः सहसंयोजक प्रकृति का होता है तथा इसका नाइट्रोजन परमाणु इलेक्ट्रॉन युगल प्रदान करने के लिए सक्षम होता है, इसलिए आइसोसायनाइड मुख्य उत्पाद के रूप में बनता है।

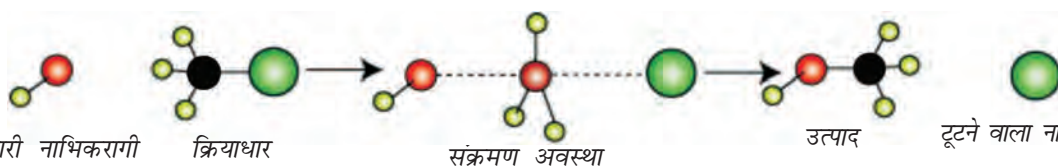
क्रियाविधि—अभिक्रिया दो भिन्न क्रियाविधियों द्वारा संपन्न होती है जिनका वर्णन नीचे किया गया है—

(क) द्विअणुक नाभिकरागी (नाभिकस्नेही) प्रतिस्थापन अभिक्रिया (S_N2)

CH₃Cl तथा हाइड्रॉक्साइड आयन की अभिक्रिया, जिसमें मेथेनॉल तथा क्लोराइड आयन बनता है, द्वितीय कोटि बलगतिकी का अनुसरण करती है। अर्थात्, अभिक्रिया का वेग दोनों अभिक्रियकों की सांद्रता पर निर्भर करता है। इस अभिक्रिया को आरेखीय रूप में चित्र 6.2 द्वारा प्रदर्शित किया गया है।



ठोस वेज, पृष्ठ के ऊपर की ओर आने वाले आबंध को, टूटी हुई लाइन पृष्ठ से पीछे की ओर जाने वाले आबंध को तथा सीधी लाइन पृष्ठ के तल में उपस्थित आबंध को प्रदर्शित करती है।



चित्र 6.2— लाल गेंद आक्रमणकारी हाइड्रॉक्साइड आयन को तथा हरी गेंद निकलने वाले हैलाइड आयन को प्रदर्शित करती है।

सन् 1937 में एडवर्ड डेवी ब्रूहेस एवं सर क्रिस्टोफर इनोल्ड ने S_N2 अभिक्रियाओं की क्रियाविधि दी।

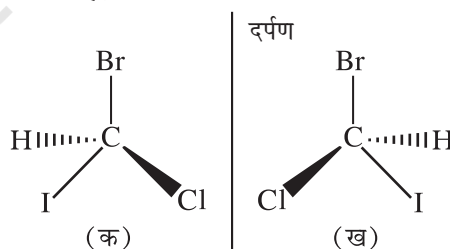
ब्रूहेस ने इनोल्ड के निर्देशन में कार्य करके लंदन विश्वविद्यालय से डी.एस.सी. की उपाधि प्राप्त की।

यह द्विअणुक नाभिकरागी प्रतिस्थापन (S_N2) को प्रदर्शित करता है। आक्रमणकारी नाभिकरागी की ऐल्किल हैलाइड से अन्योन्यक्रिया होने पर कार्बन-हैलाइड आबंध टूटता है तथा साथ ही कार्बन एवं आक्रमणकारी नाभिकरागी के बीच में एक नया आबंध बनता है। यहाँ पर C तथा O के मध्य C-O बंध बनता है। ये दोनों प्रक्रियाएँ एक साथ एक ही पद में संपन्न होती हैं तथा कोई मध्यवर्ती नहीं बनता। जैसे-जैसे अभिक्रिया प्रगति करती है तथा आने वाले नाभिकरागी एवं कार्बन परमाणु के मध्य आबंध बनना प्रारंभ हो जाता है; कार्बन परमाणु एवं अवशिष्ट समूह के मध्य आबंध दुर्बल होने लगता है। जैसे ही ऐसा होता है, क्रियाधार के कार्बन-हाइड्रोजन बंध, आक्रमणकारी नाभिकरागी से दूर होने लगते हैं। संक्रमण स्थिति में तीनों C-H बंध एक ही तल में हो जाते हैं तथा आक्रमणकारी एवं टूटने वाला नाभिकरागी कार्बन से अंशतः जुड़े रहते हैं। जैसे ही आक्रमणकारी नाभिकरागी कार्बन के समीप पहुँचता है, C-H बंध पहले की दिशा में तब तक अग्रसर होते रहते हैं जब तक टूटने वाला समूह कार्बन से टूटकर अलग नहीं हो जाता परिणामस्वरूप आक्रमण के लिए उपलब्ध कार्बन परमाणु का विन्यास प्रतीप हो जाता है, ठीक उसी प्रकार जिस प्रकार कि तेज हवाओं में छाता अंदर की ओर से बाहर उलट जाता है, इसके साथ ही अवशिष्ट समूह निकल जाता है। इस प्रक्रिया को **विन्यास का प्रतीपन** कहते हैं। संक्रमण अवस्था में कार्बन परमाणु एक ही समय पर आने वाले नाभिकरागी तथा निकलने वाले अवशिष्ट समूह दोनों के साथ जुड़ा रहता है। अतः संक्रमण अवस्था में कार्बन परमाणु एक साथ पाँच परमाणुओं से आर्बद्ध रहता है। इस प्रकार की संरचना अस्थायी होती है तथा इसे यौगिक के रूप में अभिक्रिया मिश्रण से पृथक नहीं किया जा सकता।

विन्यास

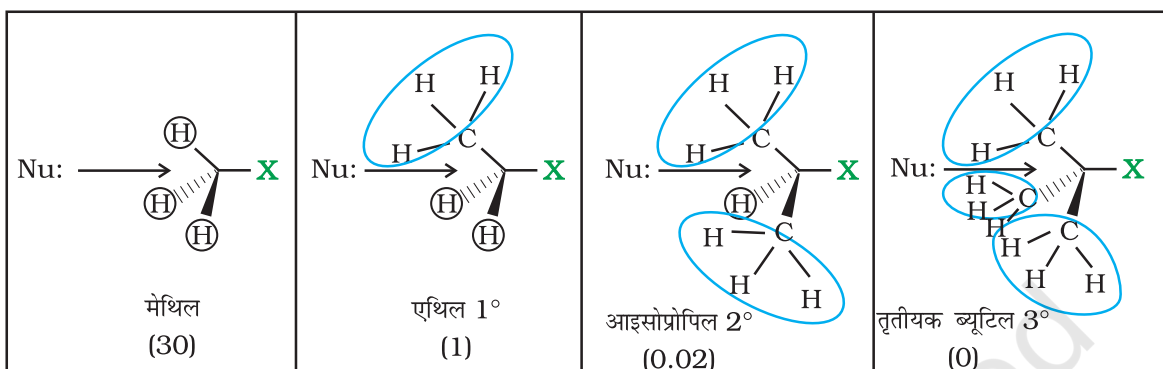
त्रिविम में कार्बन से जुड़े क्रियात्मक समूहों की व्यवस्था विन्यास कहलाती है। नीचे दी गई संरचना (क) तथा (ख) को सावधानी पूर्वक देखिए।

यह एक यौगिक की दो संरचनाएँ हैं। इनमें कार्बन से जुड़े क्रियात्मक समूहों की त्रिविम व्यवस्था भिन्न है। संरचना (ख) संरचना (क) की दर्पण प्रतिबिम्ब है। हम कह सकते हैं कि संरचना (ख) में कार्बन का विन्यास संरचना (क) में कार्बन के विन्यास का दर्पण प्रतिबिम्ब है।



चूँकि इस अभिक्रिया में नाभिकरागी अवशिष्ट समूह युक्त कार्बन परमाणु के निकट आता है, अतः इस कार्बन परमाणु पर अथवा उसके निकट उपस्थित स्थूल समूह प्रभावशाली अवरोध (निरोधक प्रभाव) उत्पन्न करता है। सामान्य ऐल्किल हैलाइडों में

मेथिल हैलाइड सबसे अधिक शीघ्रता से S_N2 अभिक्रिया देता है क्योंकि इसमें केवल तीन छोटे हाइड्रोजन परमाणु होते हैं। तृतीयक ऐल्किल हैलाइड सबसे कम क्रियाशील होते हैं क्योंकि स्थूल समूह आगमनकारी नाभिकरागी के लिए अवरोध उत्पन्न करते हैं (चित्र 6.3)। अतः अभिक्रियाशीलता का क्रम निम्नलिखित होता है—
 प्राथमिक हैलाइड > द्वितीयक हैलाइड > तृतीयक हैलाइड



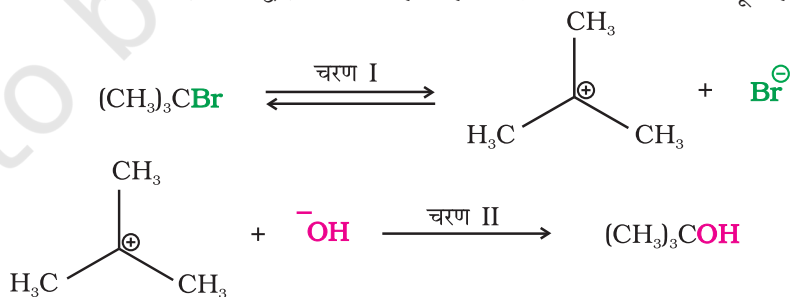
चित्र 6.3 S_N2 अभिक्रिया में त्रिविम प्रभाव, S_N2 अभिक्रिया के तुलनात्मक वेग कोष्ठक में दिए हैं।

(ख) एकाण्विक नाभिकरागी प्रतिस्थापन (S_N1)

S_N1 अभिक्रियाएं सामान्यतः ध्रुवीय प्रोटिक विलायकों (जैसे जल, ऐल्कोहॉल, ऐसीटिक अम्ल आदि) में संपन्न होती हैं। तृतीयक-ब्यूटिल ब्रोमाइड तथा हाइड्रॉक्साइड आयन के मध्य अभिक्रिया तृतीयक-ब्यूटिल ऐल्कोहॉल देती है एवं प्रथम कोटि की बलगतिकी का अनुसरण करती है। अर्थात् अभिक्रिया का वेग केवल एक अभिक्रियक की सांद्रता पर निर्भर करता है, जो कि तृतीयक-ब्यूटिल ब्रोमाइड है।

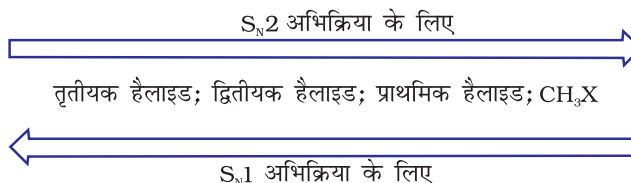


यह दो चरणों में संपन्न होती है। प्रथम चरण में ध्रुवीय C-Br आबंध का धीमा विदलन एक कार्बोकैटायन तथा एक ब्रोमाइड आयन बनाता है। द्वितीय चरण में इस प्रकार निर्मित कार्बोकैटायन पर नाभिकरागी के द्वारा आक्रमण होता है तथा प्रतिस्थापन अभिक्रिया पूर्ण होती है।

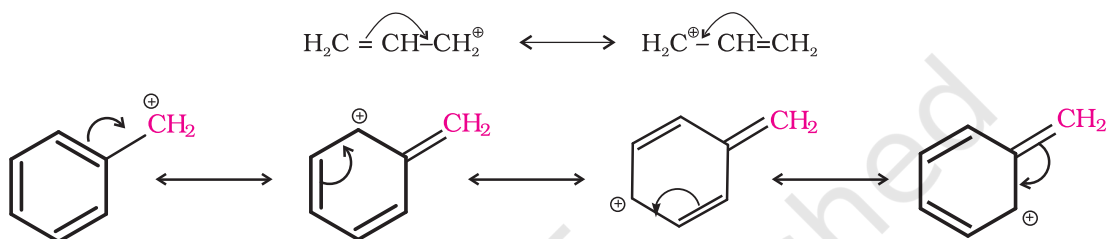


चरण-1 सबसे धीमा तथा उत्क्रमणीय होता है इसमें C-Br आबंध का विदलन होता है जिसके लिए ऊर्जा प्रोटिक विलायकों के प्रोटॉन द्वारा हैलाइड आयन के विलायक योजन से प्राप्त होती है। चूँकि अभिक्रिया की दर सबसे धीमे चरण पर निर्भर करती है, अतः अभिक्रिया का वेग केवल ऐल्किल हैलाइड की सांद्रता पर निर्भर करता है, न कि हाइड्रॉक्साइड आयन की सांद्रता पर। इसके अतिरिक्त कार्बोकैटायन का स्थायित्व जितना अधिक होगा, ऐल्किल हैलाइड से इसका विरचन उतना ही सरल होगा तथा अभिक्रिया का वेग उतना ही अधिक

होगा। ऐल्किल हैलाइडों में 3° ऐल्किल हैलाइड, तीव्रता से S_N1 अभिक्रिया देते हैं क्योंकि 3° कार्बोकैटायन का स्थायित्व सर्वाधिक होता है। हम S_N1 तथा S_N2 अभिक्रिया के लिए ऐल्किल हैलाइड की क्रियाशीलता के क्रम को संक्षेप में निम्न प्रकार से दे सकते हैं—



इन्हीं कारणों से ऐलिलिक तथा बेन्जिलिक हैलाइड S_N1 अभिक्रिया के प्रति अधिक क्रियाशीलता प्रदर्शित करते हैं। इस प्रकार निर्मित कार्बोकैटायन अनुनाद के द्वारा स्थायित्व प्राप्त कर लेता है जैसा कि नीचे दर्शाया गया है—



दोनों क्रियाविधियों में दिए हुए ऐल्किल समूह के लिए, हैलाइड R-X की क्रियाशीलता का क्रम इस प्रकार होता है— R-I > R-Br > R-Cl > R-F.

उदाहरण 6.6

निम्नलिखित हैलोजन यौगिकों के युगलों में कौन सा यौगिक S_N2 अभिक्रिया तीव्रता से देगा?



हल

C1CCCCC1CCl; यह प्राथमिक हैलाइड है अतः S_N2 अभिक्रिया तीव्रता से देता है।
CCCCI ; बड़े आकार के कारण आयोडीन बेहतर अवशिष्ट समूह है अतः आने वाले नाभिकरागी की उपस्थिति में द्रुत वेग से निकल जाएगा।

उदाहरण 6.7

S_N1 व S_N2 अभिक्रिया में निम्नलिखित यौगिकों की अभिक्रियाशीलता का क्रम अनुमानित कीजिए।

(i) ब्रोमोब्यूटेन के चार समावयवी

(ii) C₆H₅CH₂Br, C₆H₅CH(C₆H₅)Br, C₆H₅CH(CH₃)Br, C₆H₅C(CH₃)₂Br

हल

(i) CH₃CH₂CH₂CH₂Br < (CH₃)₂CHCH₂Br < CH₃CH₂CH(Br)CH₃ < (CH₃)₃CBr (S_N1)

CH₃CH₂CH₂CH₂Br > (CH₃)₂CHCH₂Br > CH₃CH₂CH(Br)CH₃ > (CH₃)₃CBr (S_N2)

(CH₃)₂CH- समूह के इलेक्ट्रॉन दाता प्रेरणिक प्रभाव के अधिक होने के कारण दो प्राथमिक ब्रोमाइडों में से (CH₃)₂CHCH₂Br से निर्मित मध्यवर्ती कार्बोकैटायन, CH₃CH₂CH₂CH₂Br से बने कार्बोकैटायन की अपेक्षा अधिक स्थायी होगा। अतः S_N1 अभिक्रिया में CH₃CH₂CH₂CH₂Br की अपेक्षा (CH₃)₂CHCH₂Br अधिक क्रियाशील होता है। CH₃CH₂CH(Br)CH₃ एक द्वितीयक ब्रोमाइड है। जबकि (CH₃)₃CBr तृतीयक ब्रोमाइड

है, अतः S_N1 अभिक्रिया के लिए अभिक्रियाशीलता का क्रम उपरोक्त होता है। S_N2 अभिक्रिया में उपर्युक्त अभिक्रियाशीलता का क्रम विपरीत हो जाता है, क्योंकि इलेक्ट्रॉन रागी कार्बन पर त्रिविम बाधा इसी क्रम में बढ़ती है।

- (ii) $C_6H_5C(CH_3)(C_6H_5)Br > C_6H_5CH(C_6H_5)Br > C_6H_5CH(CH_3)Br > C_6H_5CH_2Br$ (S_N1)
 $C_6H_5C(CH_3)(C_6H_5)Br < C_6H_5CH(C_6H_5)Br < C_6H_5CH(CH_3)Br < C_6H_5CH_2Br$ (S_N2)
 दोनों द्वितीयक ब्रोमाइडों में से, $C_6H_5CH(C_6H_5)Br$ से प्राप्त कार्बोकैटायन माध्यमिक, $C_6H_5CH(CH_3)Br$ से प्राप्त होने वाले माध्यमिक की अपेक्षा अधिक स्थायी होता है, क्योंकि यह दो फ़ेनिल समूहों द्वारा अनुनाद के कारण स्थायित्व प्राप्त कर लेता है। इसलिए, पहला ब्रोमाइड दूसरे की अपेक्षा S_N1 अभिक्रियाओं में अधिक क्रियाशील होता है। फ़ेनिल समूह मेथिल समूह से अधिक स्थूल होता है, इसलिए S_N2 अभिक्रियाओं में $C_6H_5CH(C_6H_5)Br$, $C_6H_5CH(CH_3)Br$ की अपेक्षा कम क्रियाशील होता है।

(ग) नाभिकरागी प्रतिस्थापन अभिक्रियाओं के त्रिविम रासायनिक पहलू

नाभिकरागी प्रतिस्थापन अभिक्रियाओं के त्रिविम रासायनिक पहलू को समझने के लिए हमें कुछ मूलभूत त्रिविम-रासायनिक सिद्धांतों तथा प्रतीकों (ध्रुवण घूर्णकता, काइरलता, धारण, प्रतिलोमन तथा रेसिमिकरण आदि) को सीखना होगा।

विलियम निकॉल (1768–1851) ने समतल ध्रुवित प्रकाश उत्पन्न करने वाला पहला प्रिज्म बनाया।

(i) **ध्रुवण घूर्णकता**—कुछ यौगिकों के विलयन में से समतल ध्रुवित प्रकाश गुज़ारे जाने पर (जो कि सामान्य प्रकाश को निकॉल प्रिज्म से गुज़ारने पर प्राप्त होता है) यह इस प्रकाश के तल को घूर्णित कर देते हैं। इस प्रकार के यौगिकों को ध्रुवण घूर्णक यौगिक कहते हैं। उस कोण को जिस पर ध्रुवित प्रकाश का तल घूर्णित हो जाता है, ध्रुवणमापी नामक उपकरण के द्वारा मापा जा सकता है। यदि यौगिक समतल ध्रुवित प्रकाश के तल को दाईं ओर घुमा देता है अर्थात् घड़ी की सुई की दिशा में घुमा देता है तो उसे दक्षिण ध्रुवण घूर्णक (ग्रीक में दाहिनी ओर घूर्णन) अथवा d रूप कहते हैं तथा इसे घूर्णन कोण से पूर्व धनात्मक (+) चिह्न द्वारा प्रदर्शित करते हैं। यदि प्रकाश का तल बाईं ओर घूर्णित होता है, अर्थात् घड़ी की सुई के विपरीत दिशा में, तो यौगिक को वाम ध्रुवण घूर्णक अथवा l रूप कहते हैं तथा घूर्णन कोण से पूर्व ऋणात्मक (–) चिह्न लगाते हैं। इस प्रकार के (+) तथा (–) समावयवियों को **ध्रुवण समावयवी** कहते हैं तथा इस परिघटना को **ध्रुवण समावयवता** कहते हैं।

जैकब्स हैन्ड्रिक्स वान्ट हॉफ (1852–1911) ने 1901 में विलयनों पर अपने कार्य के लिए रसायन का प्रथम नोबेल पुरस्कार प्राप्त किया।

(ii) **आण्विक असममितता, काइरलता एवं प्रतिबिंब रूप**—लुइस पाश्चर (1848) के इस प्रेक्षण ने आधुनिक त्रिविम रसायन की आधारशिला रखी कि कुछ यौगिकों के क्रिस्टल, दर्पण प्रतिबिंब रूपों में पाए जाते हैं। उन्होंने प्रदर्शित किया कि दोनों प्रकार के क्रिस्टलों के समान सांद्रता वाले जलीय विलयन, समान परिमाण, किंतु विपरीत दिशा में ध्रुवण घूर्णन प्रदर्शित करते हैं। उनको विश्वास था कि दोनों प्रकार के क्रिस्टलों के ध्रुवण घूर्णन में अंतर इनके अणुओं में परमाणुओं की तीनों विमाओं में भिन्न व्यवस्था (**विन्यास**) से संबंधित होता है। डच वैज्ञानिक जे. वान्ट हॉफ तथा फ्रांसिसी वैज्ञानिक ले बेल ने उसी वर्ष (1874), में स्वतंत्र रूप से कार्य करते हुए तर्क दिया कि केंद्रीय कार्बन परमाणु के चारों ओर, समूहों (संयोजकताओं) की त्रिविम व्यवस्था चतुष्फलकीय होती है और यदि कार्बन परमाणु से जुड़े सभी प्रतिस्थापी भिन्न हों तो अणु का दर्पण प्रतिबिंब अणु पर अध्यारोपित नहीं होता। ऐसे कार्बन परमाणु को **असममित कार्बन** परमाणु अथवा **त्रिविमकेंद्र** कहते हैं। परिणामी अणु की सममितता भंग हो जाती है तथा इसे असममित अणु कहते हैं। अणु की **असममितता** तथा दर्पण

काइरलता

वह वस्तु जो अपने दर्पण प्रतिबिंब पर अध्यारोपित नहीं हो सकती, काइरल कहलाती है।



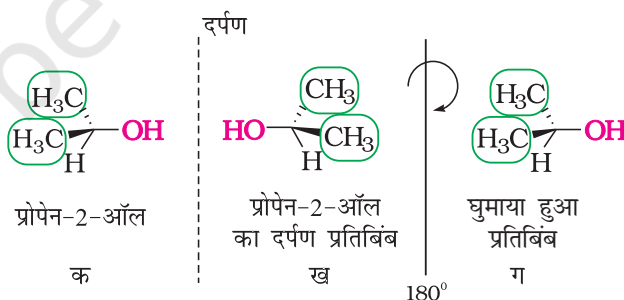
चित्र 6.4— कुछ काइरल एवं अकाइरल वस्तुओं के उदाहरण

प्रतिबिंब का अणु पर अध्यारोपित न होना इस प्रकार के कार्बनिक यौगिकों में ध्रुवण घूर्णन के लिए उत्तरदायी होती है।

सममितता तथा असममितता हमारे दैनिक जीवन में काम आने वाली वस्तुओं में भी देखने को मिलती है। गोले, घन, शंकु, ग्लोब आदि सभी के दर्पण प्रतिबिंब उनके समान होते हैं तथा ये दर्पण प्रतिबिंब पर अध्यारोपित किए जा सकते हैं। तथापि बहुत सी वस्तुएं अपने दर्पण प्रतिबिंब पर अध्यारोपित नहीं होतीं। उदाहरणार्थ, आपका बायाँ तथा दायाँ हाथ समान दिखाई देता है; लेकिन यदि आप अपने बाएं हाथ को दाहिने हाथ पर उसी समतल में ले जाते हुए रखें तो दोनों एक दूसरे को ठीक-ठीक नहीं ढकते। वे वस्तुएं जो अपने दर्पण प्रतिबिंब पर अध्यारोपित नहीं होतीं (दोनों हाथों के समान) **काइरल** कहलाती हैं तथा इस गुण को **काइरलता** कहते हैं काइरल अणु ध्रुवण घूर्णक होते हैं तथा वे वस्तुएं जो कि अपने दर्पण प्रतिबिंब पर अध्यारोपित हो जाती हैं, उन्हें **एकाइरल** कहते हैं।

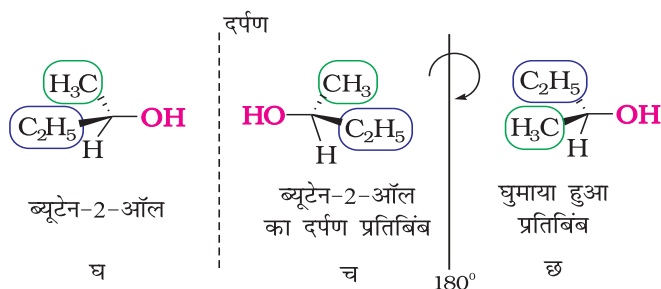
उपरोक्त आण्विक काइरलता के इस परीक्षण को कार्बनिक अणुओं तथा उनके दर्पण प्रतिबिंब के मॉडल बनाकर अथवा त्रिविमीय संरचना का आरेख बनाकर एवं उसे कल्पना में प्रतिबिंब पर अध्यारोपित करके किया जा सकता है। इसके अतिरिक्त अन्य कई सहायक हैं जो हमें काइरल अणु की पहचान करने में मदद करते हैं। इनमें से एक सहायक असममित कार्बन परमाणु की उपस्थिति है। आइए, हम दो साधारण अणुओं, प्रोपेन-2-ऑल (चित्र 6.5) एवं ब्यूटेन-2-ऑल (चित्र 6.6) तथा उनके दर्पण प्रतिबिंब रूपों पर विचार करें।

जैसा कि आप स्पष्टतः देख सकते हैं कि प्रोपेन-2-ऑल में असममित कार्बन परमाणु नहीं है, क्योंकि चतुष्फलकीय कार्बन परमाणु से जुड़े चारों समूह असमान नहीं हैं, हम दर्पण प्रतिबिंब (ख) को 180° पर घुमाते हैं तथा प्राप्त संरचना (ग) को संरचना (क) पर अध्यारोपित करने का प्रयत्न करते हैं। यह संरचनाएँ पूर्णतः अध्यारोपित हो जाती हैं। अतः प्रोपेन-2-ऑल एक **एकाइरल** अणु है।

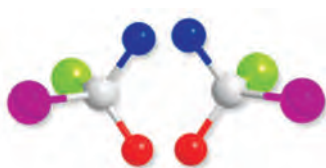


चित्र 6.5— 'क' के प्रतिबिंब रूप 'ख' को 180° घुमाने पर 'ग' प्राप्त होता है 'ग' को 'क' पर अध्यारोपित कर सकते हैं।

ब्यूटेन-2-ऑल में चतुष्फलकीय कार्बन परमाणु से जुड़े चारों समूह भिन्न हैं। अतः अपेक्षा अनुसार यह **काइरल** है। काइरल अणु के सामान्य उदाहरण जैसे कि; 2-क्लोरोब्यूटेन, 2, 3-डाइहाइड्रॉक्सी प्रोपेनॉल ($\text{OHC-CHOH-CH}_2\text{OH}$); ब्रोमोक्लोरोआयडोमेथेन (BrClHI); 2-ब्रोमोप्रोपेनॉइक अम्ल ($\text{H}_3\text{C-CHBr-COOH}$) आदि हैं।



चित्र 6.6— 'घ' के प्रतिबिंब रूप 'च' को 180° घुमाने पर 'छ' प्राप्त होता है 'छ' को 'घ' पर अध्यारोपित नहीं कर सकते।



चित्र 6.7— एक काइरल अणु एवं उसका दर्पण प्रतिबिंब

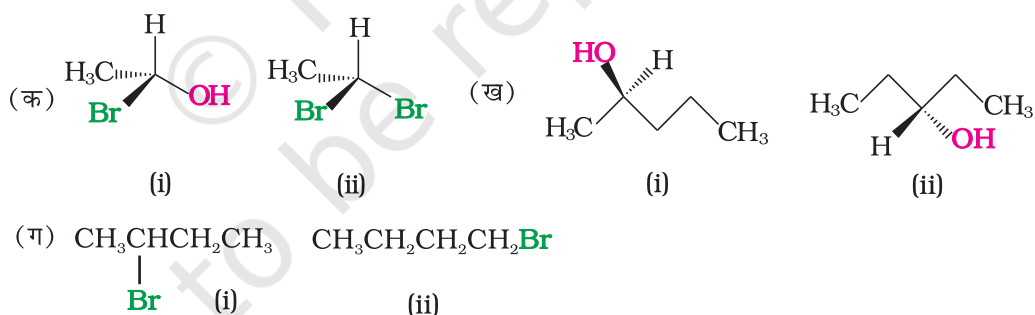
जिन त्रिविम समावयवियों का संबंध परस्पर अध्यारोपित न हो सकने वाले दर्पण प्रतिबिंबों की तरह होता है, उन्हें **प्रतिबिंब रूप** (एनेन्टियोमर) कहते हैं (चित्र 6.7)। चित्र 6.6 में 'घ' एवं 'च' प्रतिबिंब रूप हैं।

प्रतिबिंब रूपों के भौतिक गुण जैसे गलनांक, क्वथनांक, अपवर्तनांक आदि समान होते हैं। इनमें अंतर केवल समतल ध्रुवित प्रकाश को घूर्णित करने में होता है। यदि एक प्रतिबिंब रूप दक्षिण ध्रुवण घूर्णक हो तो दूसरा वाम ध्रुवण घूर्णक होगा।

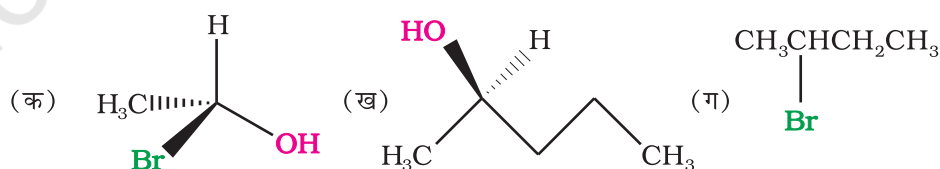
ध्रुवण घूर्णन के चिह्न का अणु के निरपेक्ष (वास्तविक) विन्यास से कोई संबंध नहीं होता।

उदाहरण 6.8

निम्नलिखित यौगिकों के युगलों में से काइरल व एकाइरल यौगिकों को पहचानिए।

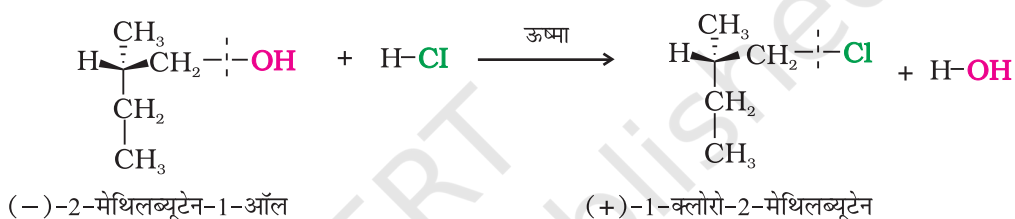


हल



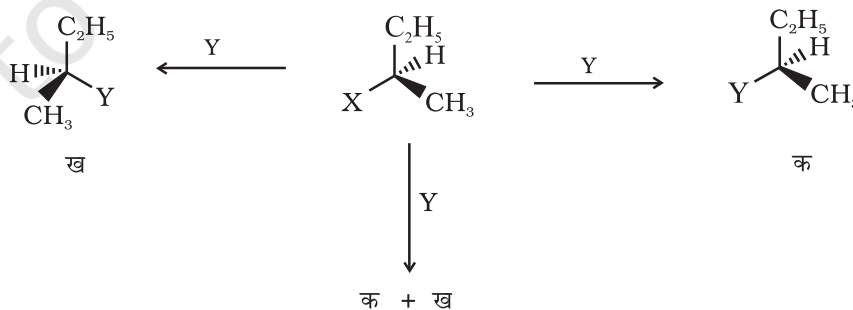
दो प्रतिबिंब रूपों के समान अनुपात में मिश्रण का ध्रुवण घूर्णन शून्य होगा, क्योंकि एक समावयवी के द्वारा उत्पन्न घूर्णन को दूसरा समावयवी निरस्त कर देगा। इस प्रकार के मिश्रण को **रेसिमिक मिश्रण** अथवा **रेसिमिक अंशांतरण** कहते हैं। एक रेसिमिक मिश्रण को उसके नाम से पूर्व *dl* अथवा $(\pm)$ पूर्वलग्न लगाकर प्रदर्शित करते हैं। उदाहरणार्थ, $(\pm)$ ब्यूटेन-2-ऑल। प्रतिबिंब रूप के रेसिमिक मिश्रण में परिवर्तित होने के प्रक्रम को, **रेसिमीकरण** कहते हैं।

(iii) धारण (Retention)— रासायनिक अभिक्रिया अथवा रूपांतरण के समय एक असममित केंद्र के आबंधों के त्रिविम विन्यास की अखंडता बने रहने को विन्यास का धारण कहते हैं। सामान्यतः किसी अभिक्रिया के दौरान यदि त्रिविम केंद्र से आबंधित कोई बंध नहीं टूटता तो उत्पाद में त्रिविम केंद्र के चारों ओर समूहों का वही सामान्य विन्यास होगा जैसा कि अभिक्रियक में था। ऐसी अभिक्रिया विन्यास के धारण के साथ संपन्न होती है। उदाहरण के लिए उस अभिक्रिया पर विचार करें जिसमें $(-)$ -2-मेथिलब्यूटेन-1-ऑल को सांद्र हाइड्रोक्लोरिक अम्ल की उपस्थिति में गरम किया जाता है।



यह ध्यान देना महत्वपूर्ण है कि अभिक्रियक एवं उत्पाद में असममित केंद्र समान हैं। किंतु उत्पाद में ध्रुवण घूर्णक का चिन्ह बदल गया है, क्योंकि दो भिन्न यौगिकों का विन्यास असममित केंद्र पर एक समान होने पर भी ध्रुवण घूर्णन भिन्न हो सकता है। एक दक्षिण ध्रुवण घूर्णक (+चिह्न) जबकि दूसरा बाय ध्रुवण घूर्णक (-चिह्न) हो सकता है।

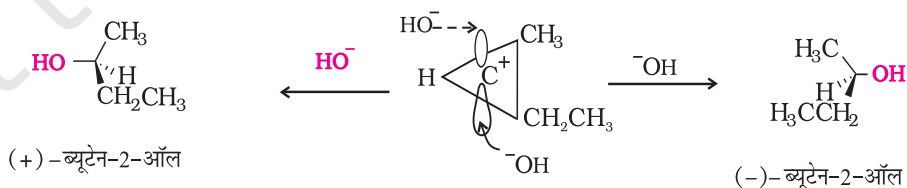
(iv) प्रतिलोमन, धारण तथा रेसिमीकरण— जब असममित कार्बन से जुड़ा कोई बंध टूटता है तो असममित कार्बन परमाणु पर किसी अभिक्रिया के तीन प्रकार के परिणाम होते हैं। निम्नलिखित अभिक्रिया में Y के द्वारा X समूह के प्रतिस्थापन पर विचार कीजिए—



यदि केवल यौगिक 'क' प्राप्त होता है तो इसे विन्यास का धारण कहते हैं। नोट करें कि (क) में विन्यास सुरक्षित रहता है।

यदि केवल यौगिक 'ख' प्राप्त होता है तो इसे विन्यास का प्रतिलोमन कहते हैं। (ख) में विन्यास का प्रतिलोमन हो गया है।

आइए अब हम S_N1 व S_N2 क्रियाविधियों का ध्रुवण घूर्णक ऐल्किल हैलाइड लेकर पुनरवलोकन करें।

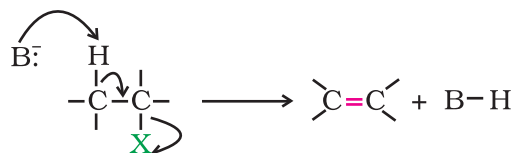
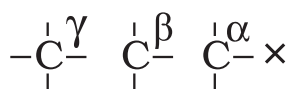
$$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ | \\ \text{H} \text{---} \text{C} \text{---} \text{Br} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_{13} \end{array} + \text{OH}^- \longrightarrow \text{HO} \text{---} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{H} \text{---} \text{C} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_{13} \end{array} + \text{Br}^-$$
$$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ | \\ \text{H}_3\text{CH}_2\text{C}-\text{Br} \\ | \\ \text{H} \end{array} \rightleftharpoons \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{H}^+-\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_3 \\ | \\ \text{H} \end{array} + \text{Br}^-$$


हैलोएल्केन तथा हैलोऐरीन 183

उत्पाद के रूप में प्राप्त होती है। चूँकि विलोपन अभिक्रिया में β -हाइड्रोजन परमाणु सम्मिलित होता है। अतः इसे सामान्यतया β -विलोपन भी कहते हैं।

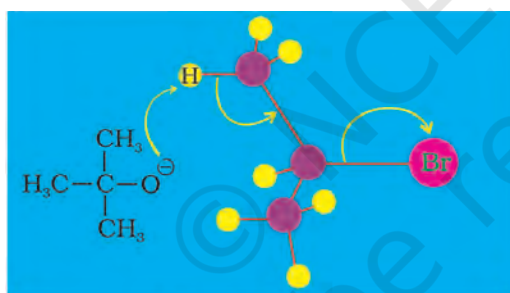
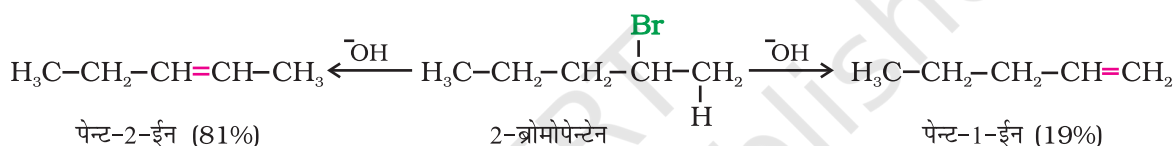
किसी अणु में α तथा β कार्बन का स्थान

कार्बन जिससे हैलोजन परमाणु सीधा जुड़ा रहता है, उसे α कार्बन कहते हैं। इससे जुड़े अगले कार्बन को β -कार्बन तथा β -कार्बन से जुड़े कार्बन को α -कार्बन कहते हैं।

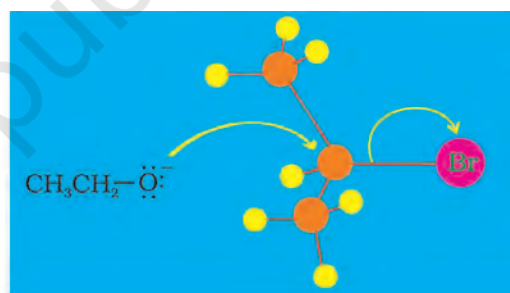


B = क्षार ; X = अवशिष्ट समूह

यदि एक से अधिक β -हाइड्रोजन परमाणु उपलब्ध होने के कारण एक से अधिक प्रकार की ऐल्कीन बनने की संभावना हो तो सामान्यतः एक ऐल्कीन मुख्य उत्पाद के रूप में बनती है। इस प्रकार के प्रारूप को सर्वप्रथम रूसी रसायनज्ञ ऐलेक्जेंडर जेटसेफ (जिन्हें सेत्जेफ भी उच्चारित किया जाता है) ने प्रेक्षित किया। इन्होंने 1875 में एक नियम प्रतिपादित किया जिसे निम्नलिखित प्रकार से संक्षेपित किया जा सकता है “विहाइड्रोजनन के फलस्वरूप वह ऐल्कीन मुख्य रूप से निर्मित होती है जिसमें द्विक्वाबंधी कार्बन परमाणुओं पर ऐल्किल समूहों की संख्या अधिक होती है।” अतः 2-ब्रोमोपेन्टेन मुख्य उत्पाद के रूप में पेन्ट-2-ईन देता है।



विलोपन



बनाम

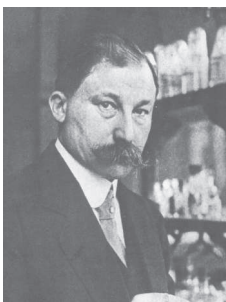
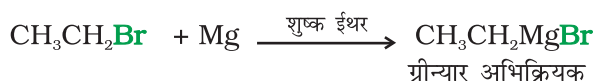
प्रतिस्थापन

विलोपन बनाम प्रतिस्थापन

एक रासायनिक अभिक्रिया प्रतिस्पर्धा का परिणाम होती है जिसमें सबसे तेज़ धावक दौड़ जीतता है। अणुओं का एक समूह अधिकांशतः वह करने का प्रयास करता है जो कि उसके लिए सरल होता है। जब β -हाइड्रोजन परमाणु युक्त एक ऐल्किल हैलाइड किसी क्षार अथवा नाभिकरागी के साथ अभिक्रिया करता है तो दो प्रतिस्पर्धात्मक पथ उपलब्ध होते हैं— प्रतिस्थापन (S_N1 तथा S_N2) तथा विलोपन। किस पथ का चयन होगा, यह ऐल्किल हैलाइड की प्रकृति, क्षार, नाभिकरागी का आकार एवं सामर्थ्य तथा अभिक्रिया की परिस्थितियों पर निर्भर करता है। अतः एक बड़ा नाभिकरागी क्षार के समान व्यवहार को प्राथमिकता देता है तथा चतुष्फलकीय कार्बन परमाणु के निकट जाने के स्थान पर एक प्रोटॉन का आहरण करता है (त्रिविम कारण)। इसी प्रकार से प्राथमिक ऐल्किल हैलाइड S_N2 अभिक्रिया को प्राथमिकता देगा, द्वितीयक ऐल्किल हैलाइड की प्राथमिकता S_N2 की होगी अथवा विलोपन की; यह क्षार अथवा नाभिकरागी की सामर्थ्य पर निर्भर करता है तथा तृतीयक ऐल्किल हैलाइड S_N1 को प्राथमिकता देगा अथवा विलोपन को यह कार्बोकैटायन के स्थायित्व अथवा ऐल्कीन के अधिक प्रतिस्थापन पर निर्भर करेगा।

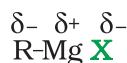
3. धातुओं से अभिक्रिया

अधिकांश कार्बनिक क्लोराइड, ब्रोमाइड तथा आयोडाइड कुछ धातुओं के साथ अभिक्रिया करके कार्बन-धातु आबंधयुक्त यौगिक देते हैं। इस प्रकार के यौगिकों को **कार्बधात्विक यौगिक** कहते हैं। ऐल्किल मैग्नीशियम हैलाइड RMgX कार्ब-धात्विक यौगिकों का एक मुख्य वर्ग है। जिनकी खोज **विक्टर ग्रीन्यार** ने 1900 में की थी। इन्हें **ग्रीन्यार अभिक्रियक** कहा जाता है। ये अभिक्रियक हैलोऐल्केन की शुष्क ईथर की उपस्थिति में मैग्नीशियम धातु से अभिक्रिया द्वारा प्राप्त किए जाते हैं।



विक्टर ग्रीन्यार की रसायनज्ञ के रूप में शैक्षणिक शुरुआत विचित्र थी। उन्होंने गणित में डिग्री प्राप्त की; किंतु वे अंततोगत्वा रसायन शास्त्र की ओर अग्रसर हुए। यह भौतिक रसायन का गणित कार्य क्षेत्र नहीं था; अपितु कार्बनिक रसायन का था। मेथिलन के लिए एक उत्कृष्ट उत्प्रेरक की खोज करते हुए उन्होंने देखा कि डाइएथिल ईथर में जिंक, इस कार्य के लिए प्रयोग में लिया जाता है। उन्होंने जानना चाहा कि क्या इसके स्थान पर मैग्नीशियम/ईथर संयोग भी सफल हो सकता है? ग्रीन्यार अभिक्रियक सर्वप्रथम 1900 में प्रस्तुत किए गए। ग्रीन्यार ने इस कार्य का उपयोग 1901 में अपनी पीएच.डी. उपाधि के लिए किया। 1910 में ग्रीन्यार नेंसी विश्वविद्यालय में प्रोफेसर पद पर नियुक्त हुए। वर्ष 1912 में उन्होंने पॉल साबात्ये (Paul Sabatier) के साथ संयुक्त रूप से रसायन शास्त्र का नोबेल पुरस्कार प्राप्त किया। पॉल साबात्ये ने निकैल उत्प्रेरित हाइड्रोजनन पर कार्य किया था।

ग्रीन्यार अभिक्रियक में कार्बन मैग्नीशियम बंध सहसंयोजक आबंध होता है परंतु विद्युतधनी मैग्नीशियम के इलेक्ट्रॉन आकर्षित करने के कारण यह आबंध अत्यधिक ध्रुवीय होता है। मैग्नीशियम तथा हैलोजन आबंध आवश्यक रूप से आयनिक होता है।



ग्रीन्यार अभिकर्मक अत्यधिक क्रियाशील होते हैं तथा किसी भी स्रोत से प्राप्त प्रोटॉन से अभिक्रिया कर हाइड्रोकार्बन देते हैं। यहाँ तक कि जल ऐल्कोहॉल तथा ऐमीन भी इन्हें संगत हाइड्रोकार्बन में परिवर्तित करने के लिए पर्याप्त अम्लीय होते हैं।



अतः ग्रीन्यार अभिक्रियक के साथ अभिक्रिया के समय लेशमात्र नमी को भी निकालना आवश्यक है। इसलिए अभिक्रिया को शुष्क ईथर में किया जाता है। वहीं दूसरी ओर, ऐल्किल हैलाइड को हाइड्रोकार्बन में परिवर्तित करने के लिए इसे एक विधि माना जा सकता है।

वुर्ट्ज़ अभिक्रिया

ऐल्किल हैलाइड शुष्क ईथर में सोडियम के साथ अभिक्रिया करके हाइड्रोकार्बन बनाते हैं। जिसमें मूल हैलाइड में उपस्थित कार्बन परमाणुओं से दुगुने कार्बन परमाणु होते हैं। इस अभिक्रिया को वुर्ट्ज़ अभिक्रिया कहते हैं। (एकक-9, कक्षा-11)



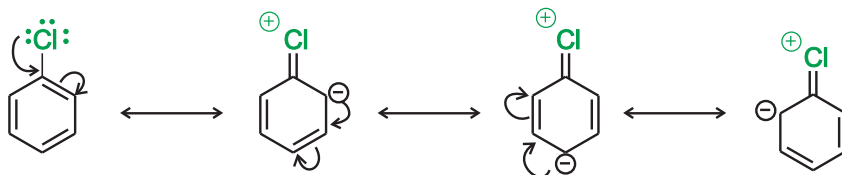
हैलोऐल्केन तथा हैलोऐरीन 185

6.7.2 हैलोऐरीनों की अभिक्रियाएं

1. नाभिकरागी प्रतिस्थापन

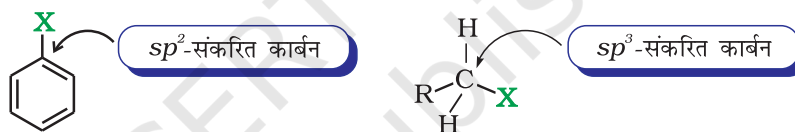
ऐरिल हैलाइड नाभिकरागी प्रतिस्थापन अभिक्रियाओं के प्रति निम्नलिखित कारणों से कम क्रियाशील होते हैं।

(i) **अनुनाद प्रभाव**—हैलोऐरीन में हैलोजन परमाणु पर उपस्थित एकाकी इलेक्ट्रॉन युगल वलय के π इलेक्ट्रॉनों के साथ संयुग्मन में होते हैं तथा निम्नलिखित अनुनादी संरचनाएं संभव हैं।



अनुनाद के कारण C-Cl आबंध में आंशिक द्विबंध के गुण आ जाते हैं। जिसके परिणामस्वरूप हैलोऐल्केन की तुलना में हैलोऐरीन में आबंध विदलन अपेक्षाकृत कठिन होता है। अतः ये नाभिकरागी प्रतिस्थापन अभिक्रियाओं के प्रति कम क्रियाशील होती हैं।

(ii) **C-X आबंध में कार्बन परमाणु के संकरण में अंतर**— हैलोऐल्केन में हैलोजन से जुड़ा कार्बन परमाणु sp^3 संकरित होता है जबकि हैलोऐरीन में हैलोजन परमाणु से जुड़ा कार्बन परमाणु sp^2 संकरित होता है।



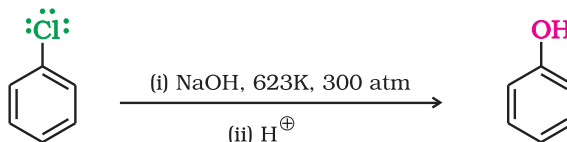
अधिक s गुणयुक्त sp^2 संकरित कार्बन अधिक विद्युतऋणात्मक होता है तथा हैलोऐल्केन में कम s गुण युक्त sp^3 संकरित कार्बन परमाणु की तुलना में C-X आबंध के इलेक्ट्रॉन युगल को अपेक्षाकृत अधिक सुदृढ़ता से थाम सकता है। अतः हैलोऐल्केन में C-Cl आबंध की लम्बाई 177 pm है जबकि हैलोऐरीन में 169 pm है। चूँकि लंबे बंध की तुलना में छोटे बंध को तोड़ना कठिन होता है, अतः नाभिकरागी प्रतिस्थापन अभिक्रिया में हैलोऐल्केनों की तुलना में हैलोऐरीन कम क्रियाशील होते हैं।

(iii) **फेनिल धनायन का अस्थायित्व**— स्वआयनन के फलस्वरूप हैलोऐरीनों से बना फेनिल धनायन अनुनाद के द्वारा स्थायी नहीं हो पाएगा। अतः S_N1 क्रियाविधि की संभावना समाप्त हो जाती है।

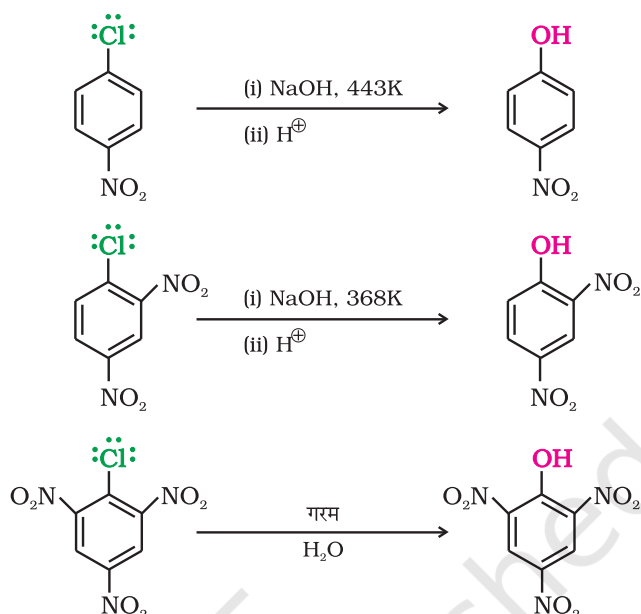
(iv) संभावित प्रतिकर्षण के कारण इलेक्ट्रॉनधनी नाभिकरागी के इलेक्ट्रॉनधनी ऐरीन की ओर जाने की संभावना कम होती है।

हाइड्रॉक्सिल समूह के द्वारा प्रतिस्थापन

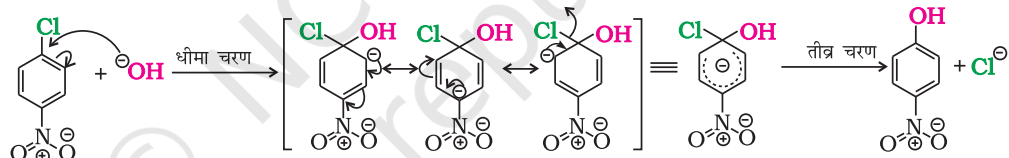
623K ताप तथा 300 वायुमंडलीय दाब पर जलीय सोडियम हाइड्रॉक्साइड के साथ गरम करने पर क्लोरोबेन्जीन को फीनॉल में परिवर्तित कर सकते हैं।



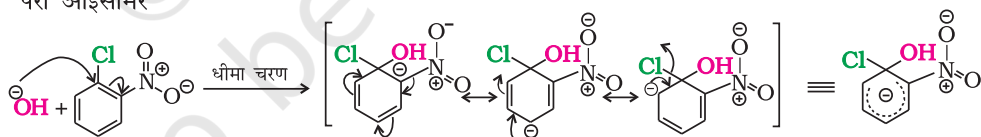
आर्थो-तथा पैरा-स्थिति पर इलेक्ट्रॉन-अपनयक समूह ($-\text{NO}_2$) उपस्थित होने पर हैलोऐरीन की क्रियाशीलता बढ़ जाती है।



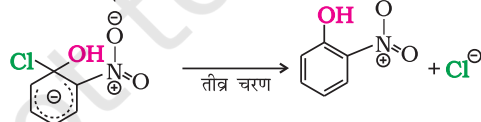
जब $-\text{NO}_2$ समूह आर्थो- तथा पैरा-स्थितियों पर जुड़ा होता है, तब यह प्रभाव अधिक प्रबल होता है। तथापि, इलेक्ट्रॉन अपनयक समूह के मैटा-स्थिति पर जुड़े होने की स्थिति में हैलोऐरीनों की अभिक्रियाशीलता पर कोई प्रभाव प्रेक्षित नहीं होता है। अभिक्रिया की क्रियाविधि को निम्न प्रकार से आरेखित किया जा सकता है।



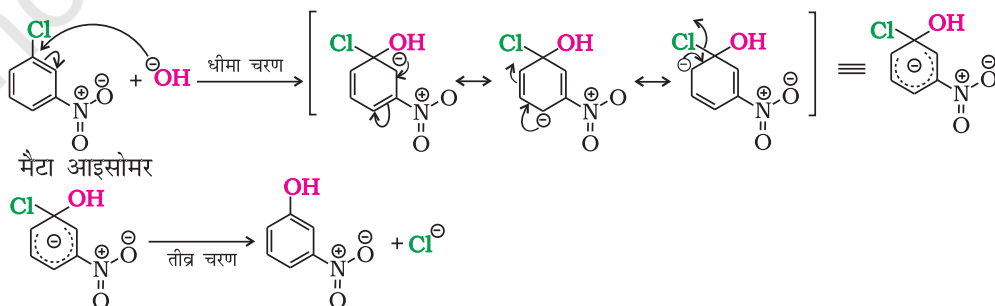
पैरा आइसोमर



आर्थो आइसोमर



मैटा आइसोमर



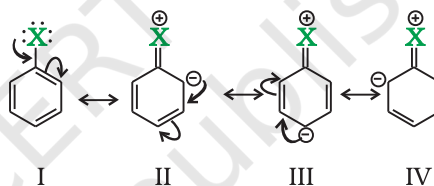
पैरा आइसोमर

क्या आप विचार कर सकते हैं कि $-\text{NO}_2$ समूह ऑर्थो- तथा पैरा- स्थिति पर ही प्रभाव क्यों दर्शाता है, मेटा-स्थिति पर क्यों नहीं?

जैसा कि दर्शाया गया है, कि ऑर्थो- तथा पैरा-स्थिति पर नाइट्रो समूह की उपस्थिति से बेन्जीन वलय पर इलेक्ट्रॉन घनत्व कम हो जाता है। फलतः हैलोऐरीन पर नाभिकरागी का आक्रमण सरल हो जाता है। इस प्रकार बना कार्बोऐनायन अनुनाद के द्वारा स्थायित्व प्राप्त कर लेता है। हैलोजन प्रतिस्थापी के स्थान से ऑर्थो- एवं पैरा-स्थितियों पर स्थित कार्बनों पर उत्पन्न ऋणावेश $-\text{NO}_2$ के द्वारा स्थायित्व प्राप्त कर लेता है जबकि m -नाइट्रोक्लोरोबेन्जीन में एक भी संरचना इस प्रकार की नहीं होती जिसमें $-\text{NO}_2$ समूह की उपस्थिति वाले कार्बन परमाणु पर ऋणावेश हो। अतः मेटा- स्थिति पर उपस्थित नाइट्रो समूह ऋणावेश को स्थायित्व प्रदान नहीं करता तथा मेटा- स्थिति पर उपस्थित $-\text{NO}_2$ समूह का अभिक्रियाशीलता पर कोई प्रभाव प्रेक्षित नहीं होता।

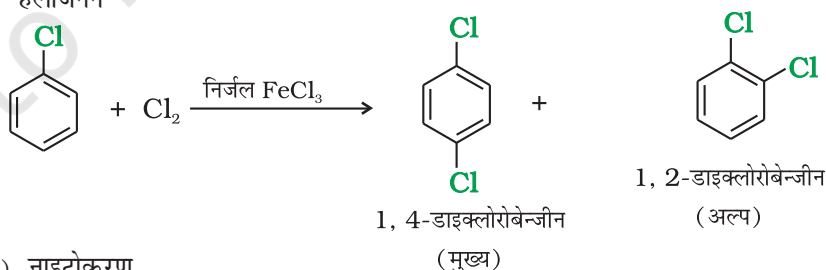
2. इलेक्ट्रॉनरागी प्रतिस्थापन अभिक्रियाएं

हैलोऐरीन, बेन्जीन की तरह सामान्य इलेक्ट्रॉनरागी प्रतिस्थापन अभिक्रियाएं जैसे- हैलोजनन, नाइट्रोकरण, सल्फोनेशन तथा फ्रीडेल-क्राफ्ट आदि अभिक्रियाएं देती हैं। हैलोजन परमाणु के आंशिक निष्क्रियक होते हुए भी इसका o - तथा p - निर्देशकारी प्रभाव होता है। अतः अगला प्रतिस्थापन हैलोजन के स्थान से ऑर्थो और पैरा स्थितियों पर होता है। हैलोजन के ऑर्थो एवं पैरा निर्देशक प्रभाव को अनुनाद संरचनाओं की ओर ध्यान देकर आसानी से समझ सकते हैं।

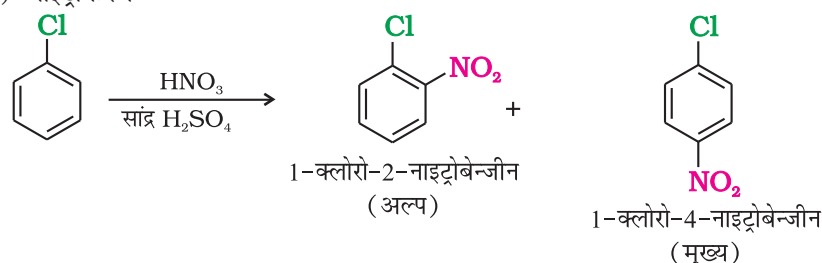


अनुनाद के कारण, मेटा- स्थिति की तुलना में ऑर्थो- तथा पैरा- स्थितियों पर इलेक्ट्रॉन घनत्व अधिक बढ़ जाता है। $-I$ प्रभाव के कारण हैलोजन परमाणु की प्रकृति बेन्जीन वलय के इलेक्ट्रॉन आकर्षित करने की होती है, इसलिए बेन्जीन की तुलना में वलय कुछ मात्रा में निष्क्रिय हो जाती है। अतः हैलोऐरीन में इलेक्ट्रॉनरागी प्रतिस्थापन अभिक्रियाएं मंद होती हैं तथा बेन्जीन की तुलना में अधिक उग्र परिस्थितियों की आवश्यकता होती है।

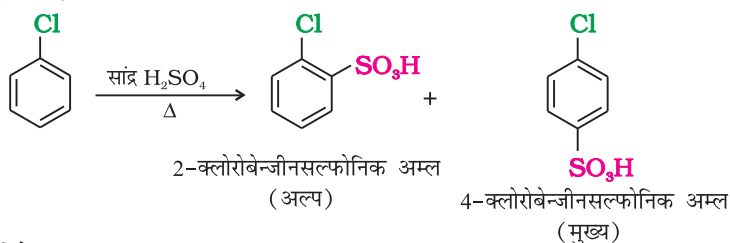
(i) हैलोजनन



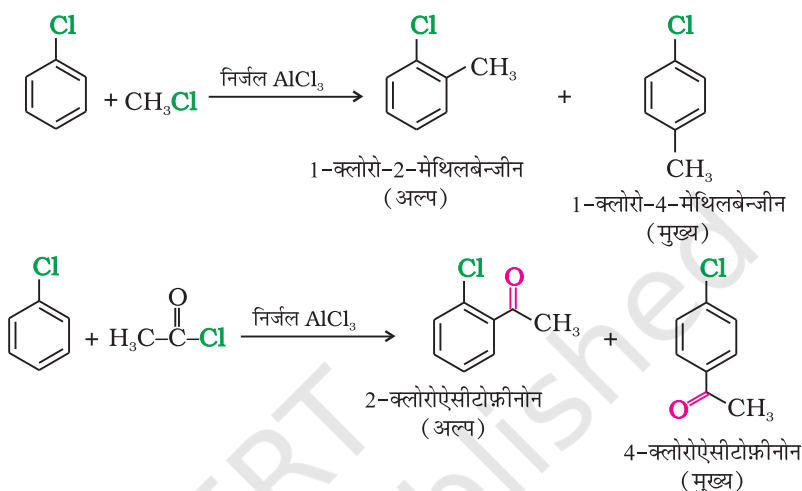
(ii) नाइट्रोकरण



(iii) सल्फोनेशन



(iv) फ्रीडेल क्राफ्ट अभिक्रिया

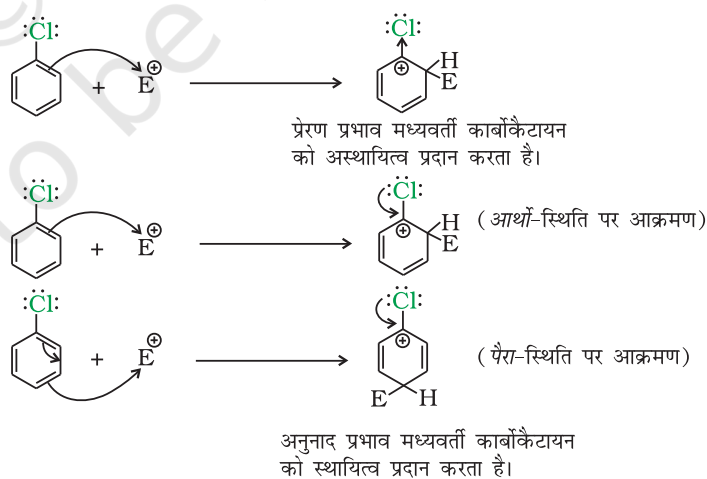


उदाहरण 6.9

क्लोरीन यद्यपि इलेक्ट्रॉन अपनयक समूह है फिर भी यह ऐरोमैटिक इलेक्ट्रॉनरागी प्रतिस्थापन अभिक्रियाओं में *ऑर्थो*- तथा *पैरा*- निर्देशक है, क्यों?

हल

प्रेरण प्रभाव के कारण क्लोरीन इलेक्ट्रॉन आकर्षित करती है तथा अनुनाद के कारण इलेक्ट्रॉन निर्गमित करती है। प्रेरण प्रभाव के कारण क्लोरीन इलेक्ट्रॉनरागी प्रतिस्थापन अभिक्रियाओं में बने मध्यवर्ती कार्बोकैटायन को अस्थायित्व प्रदान करती है।

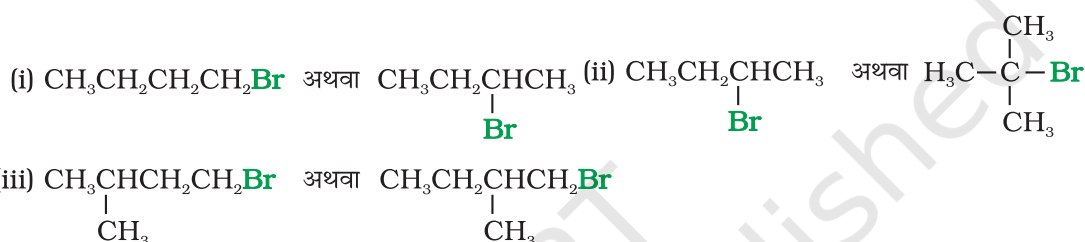


अनुनाद के द्वारा हैलोजन कार्बोकैटायन को स्थायित्व प्रदान करने का प्रयास करती है तथा यह प्रभाव *ऑर्थो*- एवं *पैरा*-स्थितियों पर अधिक प्रबल होता है। **अनुनाद प्रभाव की तुलना में**

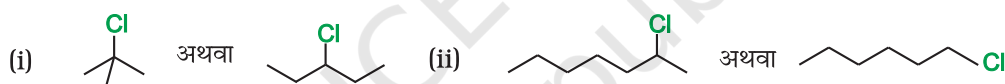
प्रेरण प्रभाव अधिक प्रबल होता है, अतः नेट प्रभाव इलेक्ट्रॉन अपनयन करने का होता है जिससे निष्क्रियण उत्पन्न होता है। ऑर्थो- एवं पैरा- स्थिति पर आक्रमण में अनुनाद प्रभाव, प्रेरण प्रभाव के विपरीत कार्य करता है, अतः ऑर्थो- एवं पैरा- स्थिति के निष्क्रियण को कम करता है। इस प्रकार अभिक्रियाशीलता, प्रबल प्रेरण प्रभाव के द्वारा तथा अभिविन्यास, अनुनाद प्रभाव के द्वारा नियंत्रित होता है।

पाठ्यनिहित प्रश्न

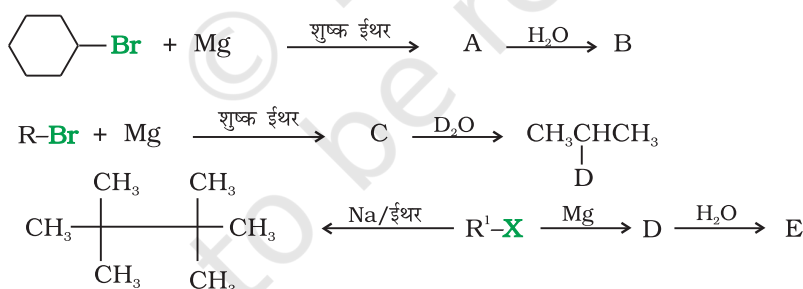
6.7 निम्नलिखित युगलों में से आप कौन से ऐल्किल हैलाइड द्वारा S_N2 क्रियाविधि से अधिक तीव्रता से अभिक्रिया करने की अपेक्षा करते हैं? अपने उत्तर को समझाइए।



6.8 हैलोजन यौगिकों के निम्नलिखित युगलों में से कौन सा यौगिक तीव्रता से S_N1 अभिक्रिया करेगा?

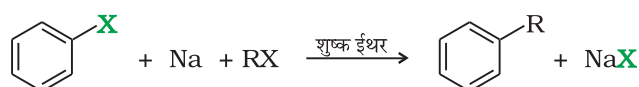


6.9 निम्नलिखित में A, B, C, D, E, R तथा R^1 को पहचानिए—

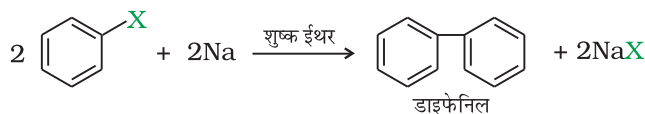


3. धातुओं के साथ अभिक्रिया

वुर्ट्ज-फिटिंग अभिक्रिया— ऐल्किल हैलाइड तथा ऐरिल हैलाइड का मिश्रण, सोडियम के साथ शुष्क ईथर की उपस्थिति में गरम करने पर ऐल्किलऐरीन देता है तथा इसे वुर्ट्ज-फिटिंग अभिक्रिया कहते हैं।



फिटिंग अभिक्रिया—ऐरिल हैलाइड भी शुष्क ईथर में सोडियम के साथ अभिक्रिया द्वारा सजातीय यौगिक देते हैं, जिसमें दो ऐरिल समूह परस्पर जुड़े रहते हैं। इसे **फिटिंग अभिक्रिया** कहते हैं।



6.8 पॉलिहैलोजन यौगिक

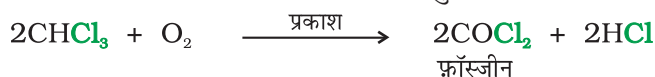
6.8.1 डाइक्लोरोमेथेन (मेथिलीन क्लोराइड)

एक से अधिक हैलोजन परमाणुयुक्त यौगिक सामान्यतः पॉलिहैलोजन यौगिक कहलाते हैं। इनमें से अनेक यौगिक उद्योगों तथा कृषि में उपयोगी हैं। इस खंड में कुछ महत्वपूर्ण पॉलिहैलोजन यौगिकों का वर्णन किया गया है।

डाइक्लोरोमेथेन का अत्यधिक उपयोग विलायक के रूप में, पेंट अपयनक में, ऐरोसॉल में प्रणोदक के रूप में तथा औषध निर्माण की प्रक्रिया में विलायक के रूप में होता है। यह धातु की सफाई एवं फिनिशिंग विलायक के रूप में प्रयुक्त होता है। मेथिलीन क्लोराइड मनुष्यों के केंद्रीय तंत्रिका तंत्र को हानि पहुँचाता है। वायु में मेथिलीन क्लोराइड की थोड़ी सी मात्रा के सम्पर्क में आने के प्रभाव से श्रवण एवं दृश्य क्षमता में आंशिक क्षीणता आती है। मेथिलीन क्लोराइड की वायु में अधिक मात्रा के प्रभाव से चक्कर आना, मितली, हाथ-पैरों की अंगुलियों में सनसनी एवं जड़ता आदि लक्षण उत्पन्न हो जाते हैं। मनुष्यों में मेथिलीन क्लोराइड के त्वचा के सीधे संपर्क में आने पर तीव्र जलन तथा हल्का लालपन आ जाता है। आँखों से सीधा संपर्क कोर्निया जला सकता है।

6.8.2 ट्राइक्लोरोमेथेन (क्लोरोफॉर्म)

रासायनिक रूप में क्लोरोफॉर्म का उपयोग वसा, ऐल्केलॉइड, आयोडीन तथा अन्य पदार्थों के लिए विलायक के रूप में होता है। वर्तमान में क्लोरोफॉर्म का प्रमुख उपयोग फ्रैऑन प्रशीतक R-22 बनाने में होता है। पहले इसका उपयोग शल्य चिकित्सा में निश्चेतक के रूप में होता था; परंतु अब इसका स्थान ईथर जैसे कम विषैले एवं अधिक सुरक्षित निश्चेतकों ने ले लिया है। निश्चेतक के रूप में इसके उपयोग को देखते हुए यह अपेक्षित है कि क्लोरोफॉर्म को सूँघने से केंद्रीय तंत्रिका तंत्र अवनमित हो जाता है। वायु के प्रति दस लाख भाग में 900 भाग क्लोरोफॉर्म (900 भाग प्रति दस लाख) में बहुत कम समय तक सांस लेने से चक्कर, थकान एवं सिरदर्द हो सकता है, क्लोरोफॉर्म के दीर्घकालिक संपर्क (exposure) से यकृत का (जहाँ क्लोरोफॉर्म फ्रॉस्जीन में उपापचयित होती है) एवं वृक्क का क्षय हो सकता है तथा कुछ व्यक्तियों की त्वचा क्लोरोफॉर्म में डूबी रहने पर उसमें घाव हो जाते हैं। क्लोरोफॉर्म प्रकाश की उपस्थिति में वायु द्वारा धीरे-धीरे ऑक्सीकृत होकर अत्यधिक विषैली गैस, कार्बोनिल क्लोराइड बनाती है जिसे फ्रॉस्जीन भी कहते हैं। इसलिए भंडारण के लिए इसे पूर्णतः भरी हुई इसे रंगीन बोतलों में रखा जाता है ताकि उनमें वायु न रहे।



6.8.3 ट्राइआयोडोमेथेन (आयोडोफॉर्म)

इसका उपयोग प्रारंभ में पूतिरोधी (एंटीसेप्टिक) के रूप में किया जाता था परंतु आयोडोफॉर्म का यह पूतिरोधी गुण आयोडोफॉर्म के कारण स्वयं नहीं, बल्कि मुक्त हुई आयोडीन के कारण होता है। इसकी अरुचिकर गंध के कारण अब इसके स्थान पर आयोडीन युक्त अन्य दवाओं का उपयोग किया जाता है।

6.8.4 टेट्राक्लोरोमेथेन (कार्बन टेट्राक्लोराइड)

इसका अत्यधिक मात्रा में उत्पादन प्रशीतक बनाने तथा ऐरोसॉल कैन के लिए प्रणोदक के उत्पादन में उपयोग करने के लिए किया जाता है इसे क्लोरोफ्लूओरो कार्बन तथा अन्य रसायनों के उत्पादन में भी फ्रीडस्टॉक की तरह एवं औषध उत्पादन में तथा सामान्य विलायक की भाँति प्रयुक्त किया जाता है। 1960 के मध्य तक यह उद्योगों में ग्रीस को साफ करने वाले

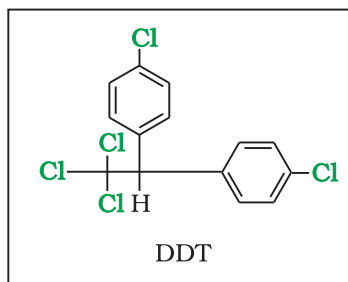
द्रव तथा घरों में दाग-धब्बे हटाने वाले द्रव एवं अग्नि शामक के रूप में बहुतायत से प्रयुक्त होता था। इस प्रकार के कुछ प्रमाण हैं कि कार्बन टेट्राक्लोराइड से उद्भासन (exposure) द्वारा मनुष्यों को यकृत का कैंसर हो जाता है। इसके कुछ प्रमुख प्रभाव हैं चक्कर आना, सिर का हल्कापन, मितली तथा उल्टी आना आदि, जिससे तंत्रिका कोशिकाओं में स्थायी क्षति हो सकती है। गंभीर स्थिति में यह प्रभाव शीघ्रता से मूर्च्छा, गहरी नींद, बेहोशी अथवा मृत्यु ला सकता है। CCl_4 के उद्भासन से हृदयगति अनियमित हो सकती है अथवा रुक जाती है। आँखों के संपर्क में आने पर इस रसायन से जलन उत्पन्न होती है। कार्बनटेट्राक्लोराइड वायु में निर्मुक्त होने पर ऊपरी वायुमंडल में पहुँच जाती है और ओजोन परत को विरल बना देती है। ओजोन परत के विरलीकरण से मनुष्यों का पराबैंगनी किरणों से उद्भासन बढ़ जाता है। जिससे त्वचा का कैंसर, आँखों की बीमारियाँ तथा विकार एवं प्रतिरक्षा प्रणाली में विदारण होना संभव है।

6.8.5 फ्रेऑन

मेथेन व एथेन के क्लोरोफ्लुओरो व्युत्पन्न संयुक्त रूप से फ्रेऑन कहलाते हैं। यह अत्यधिक स्थायी, निष्क्रिय तथा निरावेष्टी (नॉन-टॉक्सिक) असंक्षारक (नॉन-कोरोसिव) तथा आसानी से द्रवित हो सकने वाली गैसों हैं। फ्रेऑन 12 (CF_2Cl_2) उद्योगों में सर्वाधिक प्रयुक्त होने वाले सामान्य फ्रेऑनों में से एक है। इसका उत्पादन स्वार्ट्स अभिक्रिया द्वारा टेट्राक्लोरोमेथेन से किया जाता है। यह ऐरोसॉल प्रणोदक, प्रशीतक तथा वायु शीतलन में उपयोग करने के लिए उत्पादित किए जाते हैं। 1974 तक विश्व में फ्रेऑन का वार्षिक उत्पादन 20 करोड़ पाउंड तक था। अधिकांश फ्रेऑन यहाँ तक कि प्रशीतन में काम आने वाले भी, वायुमंडल से होते हुए क्षोभमंडल में विसरित हो जाते हैं। क्षोभमंडल में फ्रेऑन, मूलक श्रृंखला अभिक्रिया प्रारंभ कर देते हैं तथा प्राकृतिक ओजोन संतुलन को अनियंत्रित कर देते हैं।

6.8.6 *p-p'*-डाइ-क्लोरोडाइफेनिल-ट्राइक्लोरो एथेन (DDT)

प्रथम क्लोरीनीकृत, कार्बनिक कीटनाशी DDT मूलतः 1873 में बनाया गया था, लेकिन इसके कीटनाशी प्रभाव की खोज 1939 में स्विट्ज़रलैंड के गिगी औषधालय के पॉल मूलर ने की। इस खोज के लिए पॉल मूलर को 1948 में चिकित्सा एवं शरीर क्रिया विज्ञान के लिए नोबेल पुरस्कार प्राप्त हुआ। द्वितीय विश्व युद्ध के उपरान्त इसका उपयोग विश्वस्तर पर तेजी के साथ बढ़ा, क्योंकि यह मुख्यतः मलेरिया फैलाने वाले मच्छरों तथा टाइफस वाहक जुओं को समाप्त करने में प्रभावकारी होती है। 1940 के अंत में DDT के अत्यधिक उपयोग के कारण उत्पन्न होने वाली समस्याएं उभरने लगीं। कीटों की अनेक प्रजातियों ने DDT के प्रति प्रतिरोधात्मकता विकसित कर ली तथा यह मछलियों के लिए अति विषैली सिद्ध हुई। DDT के अत्यधिक रासायनिक स्थायित्व तथा इसकी वसा में विलेयता ने समस्या को और जटिल बना दिया। DDT का शीघ्रता से उपापचयन नहीं होता अपितु यह वसीय ऊतकों में एकत्र तथा संग्रहित हो जाती है। यदि अंतर्ग्रहण लगातार स्थायी गति से होता रहे तो जंतुओं में DDT की मात्रा समय के साथ बढ़ती जाती है। संयुक्त राज्य में 1973 में DDT पर प्रतिबंध लगा दिया था परंतु विश्व में अनेक स्थानों पर इसका उपयोग आज भी हो रहा है।



सारांश

ऐल्किल/ऐरिल हैलाइडों को उनकी संरचना में उपस्थित एक, दो अथवा अधिक हैलोजन परमाणुओं के आधार पर क्रमशः मोनो, डाइ अथवा पॉलिहैलोजन (ट्राइ-, टेट्रा- आदि) यौगिकों में वर्गीकृत किया जा सकता है चूँकि हैलोजन परमाणु कार्बन परमाणु से अधिक विद्युतऋणात्मक होता है, अतः कार्बन-हैलोजन आबंध ध्रुवित हो जाता है। कार्बन पर आंशिक धनावेश तथा हैलोजन परमाणु पर आंशिक ऋणावेश आ जाता है।

ऐल्किल हैलाइडों को ऐल्केन के मुक्त मूलक हैलोजनन द्वारा; ऐल्कीनों पर हैलोजन अम्लों के योगज द्वारा; ऐल्कोहॉल के -OH समूह को फ्रास्फोरस हैलाइड या थायोनिल क्लोराइड अथवा हैलोजन अम्लों के उपयोग से हैलोजन द्वारा प्रतिस्थापित करके बनाया जाता है। ऐरिल हैलाइडों को ऐरीनो की इलेक्ट्रॉनरागी प्रतिस्थापन अभिक्रिया द्वारा बनाया जाता है। फ्लूओराइडों एवं आयोडाइडों को बनाने की श्रेष्ठ विधि हैलोजन विनिमय विधि है।

प्रबल, द्विध्रुव-द्विध्रुव तथा वान्डरवाल्स आकर्षण बलों के कारण कार्बनहैलोजन यौगिकों के क्वथनांक संगत होइड्रोकार्बनों की तुलना में अधिक होते हैं। ये जल में अल्प विलेय परंतु कार्बनिक विलायकों में पूर्ण विलेय होते हैं।

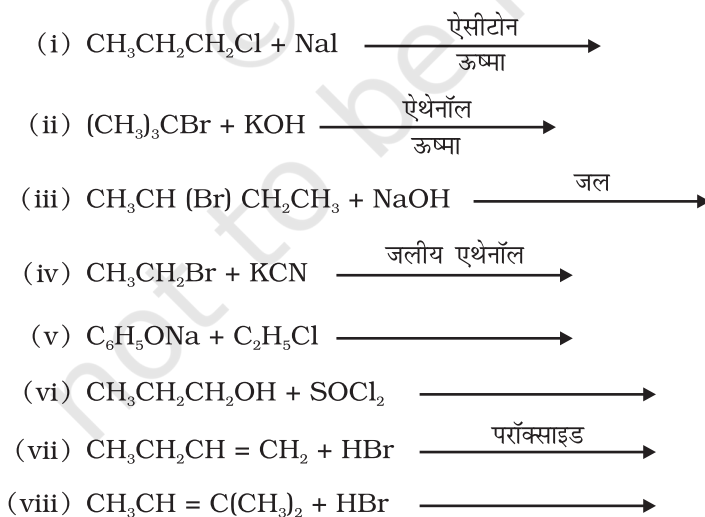
ऐल्किल हैलाइडों के कार्बन-हैलोजन आबंध की ध्रुवता इनके नाभिकरागी प्रतिस्थापन, विलोपन तथा धातुओं से अभिक्रिया द्वारा कार्बधात्विक यौगिकों के निर्माण के लिए उत्तरदायी है। रासायनिक बलगतिकी गुणों के आधार पर नाभिकरागी प्रतिस्थापन अभिक्रियाओं को S_N1 व S_N2 अभिक्रियाओं में वर्गीकृत किया गया है। S_N1 व S_N2 अभिक्रिया की क्रियाविधि को समझने के लिए काइरलता की महत्वपूर्ण भूमिका है। काइरल ऐल्किल हैलाइड की S_N2 अभिक्रिया को वित्यास में प्रतीपन के द्वारा तथा S_N1 अभिक्रिया को रेसिमोकरण के द्वारा अभिलक्षित किया जा सकता है।

अधिकांश पॉलिहैलोजन यौगिक जैसे डाइक्लोरोमेथेन, क्लोराफार्म, आयडोफार्म, कार्बनटेट्राक्लोराइड, फ्रेऑन तथा DDT के अनेक औद्योगिक अनुप्रयोग हैं। तथापि इनमें से कई यौगिक शीघ्रता से अपघटित नहीं किए जा सकते यहाँ तक कि ये ओजोन परत का विरलीकरण करते हैं और वायुमंडलीय संकट सिद्ध हो रहे हैं।

अभ्यास

- 6.1** निम्नलिखित हैलाइडों के नाम आईयूपीसी (IUPAC) पद्धति से लिखिए तथा उनका वर्गीकरण, ऐल्किल ऐलिलिक, बेन्जिलिक (प्राथमिक, द्वितीयक एवं तृतीयक) वाइनिल अथवा ऐरिल हैलाइड के रूप में कीजिए—
- | | |
|------------------------------------|-------------------------------------|
| (i) $(CH_3)_2CHCH(Cl)CH_3$ | (ii) $CH_3CH_2CH(CH_3)CH(C_2H_5)Cl$ |
| (iii) $CH_3CH_2C(CH_3)_2CH_2I$ | (iv) $(CH_3)_3CCH_2CH(Br)C_6H_5$ |
| (v) $CH_3CH(CH_3)CH(Br)CH_3$ | (vi) $CH_3C(C_2H_5)_2CH_2Br$ |
| (vii) $CH_3C(Cl)(C_2H_5)CH_2CH_3$ | (viii) $CH_3CH=C(Cl)CH_2CH(CH_3)_2$ |
| (ix) $CH_3CH=CHC(Br)(CH_3)_2$ | (x) $p-ClC_6H_4CH_2CH(CH_3)_2$ |
| (xi) $m-ClCH_2C_6H_4CH_2C(CH_3)_3$ | (xii) $o-Br-C_6H_4CH(CH_3)CH_2CH_3$ |
- 6.2** निम्नलिखित यौगिकों के IUPAC नाम दीजिए—
- | | |
|-------------------------------------|---------------------------------|
| (i) $CH_3CH(Cl)CH(Br)CH_3$ | (ii) $CHF_2CBrClF$ |
| (iii) $ClCH_2C \equiv CCH_2Br$ | (iv) $(CCl_3)_3CCl$ |
| (v) $CH_3C(p-ClC_6H_4)_2CH(Br)CH_3$ | (vi) $(CH_3)_3CCH=CClC_6H_4I-p$ |
- 6.3** निम्नलिखित कार्बनिक हैलोजन यौगिकों की संरचना दीजिए—
- | | |
|---|-------------------------------------|
| (i) 2-क्लोरो-3-मेथिलपेन्टेन | (ii) <i>p</i> -ब्रोमोक्लोरो बेन्जीन |
| (iii) 1-क्लोरो-4-एथिलसाइक्लोहेक्सेन | (iv) 2-(2-क्लोरोफेनिल)-1-आयडोऑक्टेन |
| (v) 2-ब्रोमोब्यूटेन | (vi) 4-तृतीयक-ब्यूटिल-3-आयडोहेप्टेन |
| (vii) 1-ब्रोमो-4-द्वितीयक-ब्यूटिल-2-मेथिल बेन्जीन | (viii) 1,4- डाइब्रोमोब्यूट-2-ईन |
- 6.4** निम्नलिखित में से किसका द्विध्रुव आघूर्ण सर्वाधिक होगा?
- | | | |
|----------------|---------------|---------------|
| (i) CH_2Cl_2 | (ii) $CHCl_3$ | (iii) CCl_4 |
|----------------|---------------|---------------|

- 6.5** एक हाइड्रोकार्बन C_5H_{10} अंधेरे में क्लोरीन के साथ अभिक्रिया नहीं करता परन्तु सूर्य के तीव्र प्रकाश में केवल एक मोनोक्लोरो यौगिक C_5H_9Cl देता है। हाइड्रोकार्बन की संरचना क्या है?
- 6.6** C_4H_9Br सूत्र वाले यौगिक के सभी समावयवी लिखिए।
- 6.7** निम्नलिखित से 1-आयडोब्यूटेन प्राप्त करने की समीकरण दीजिए।
 (i) 1-ब्यूटेनॉल (ii) 1-क्लोरोब्यूटेन (iii) ब्यूट-1-इन
- 6.8** उभदंती नाभिकरागी क्या होते हैं? एक उदाहरण की सहायता से समझाइए।
- 6.9** निम्नलिखित प्रत्येक युगलों में से कौन सा यौगिक OH^- के साथ S_N2 अभिक्रिया में अधिक तीव्रता से अभिक्रिया करेगा?
 (i) CH_3Br अथवा CH_3I (ii) $(CH_3)_3CCl$ अथवा CH_3Cl
- 6.10** निम्नलिखित हैलाइडों के एथेनॉल में सोडियम हाइड्रॉक्साइड द्वारा विहाइड्रोहैलोजनन के फलस्वरूप बनने वाली सभी ऐल्कीनो की संरचना लिखिए। इसमें से मुख्य ऐल्कीन कौन सी होगी?
 (i) 1-ब्रोमो-1-मेथिलसाइक्लोहेक्सेन
 (ii) 2-क्लोरो-2-मेथिलब्यूटेन
 (iii) 2,2,3-ट्राइमेथिल-3-ब्रोमोपेन्टेन
- 6.11** निम्नलिखित परिवर्तन आप कैसे करेंगे?
 (i) एथेनॉल से ब्यूट-1-आइन (ii) एथीन से ब्रोमोएथेन (iii) प्रोपीन से 1-नाइट्रोप्रोपीन
 (iv) टॉलूईन से बेन्जिल ऐल्कोहॉल (v) प्रोपीन से प्रोपाइन (vi) एथेनॉल से एथिल फ्लूओरोइड
 (vii) ब्रोमोमेथेन से प्रोपेनोन (viii) ब्यूट-1-ईन से ब्यूट-2-ईन
 (ix) 1-क्लोरोब्यूटेन से n-ऑक्टेन (x) बेन्जीन से बाइफेनिल
- 6.12** समझाइए क्यों—
 (i) क्लोरोबेन्जीन का द्विध्रुव आघूर्ण साइक्लोहेक्सिल क्लोराइड की तुलना में कम होता है?
 (ii) ऐल्किल हैलाइड ध्रुवीय होते हुए भी जल में अमिश्रणीय हैं?
 (iii) ग्रीनियर अभिकर्मक का विरचन निर्जलीय अवस्थाओं में करना चाहिए?
- 6.13** फ्रेओन-12, DDT, कार्बनटेट्राक्लोराइड तथा आयडोफार्म के उपयोग दीजिए।
- 6.14** निम्नलिखित प्रत्येक अभिक्रिया में बनने वाले मुख्य कार्बनिक उत्पाद की संरचना लिखिए—

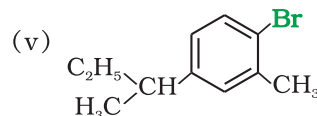
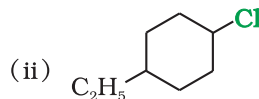
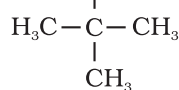


- 6.15** निम्नलिखित अभिक्रिया की क्रियाविधि लिखिए—

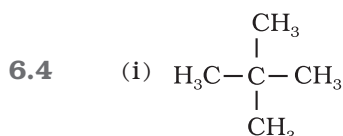


- 6.16** S_N2 प्रतिस्थापन के प्रति अभिक्रियाशीलता के आधार पर इन यौगिकों के समूहों को क्रमबद्ध कीजिए।
 (i) 2-ब्रोमो-2-मेथिलब्यूटेन, 1- ब्रोमोपेन्टेन, 2- ब्रोमोपेन्टेन
 (ii) 1-ब्रोमो-3-मेथिलब्यूटेन, 2-ब्रोमो-2-मेथिलब्यूटेन, 2-ब्रोमो-3-मेथिलब्यूटेन
 (iii) 1-ब्रोमोब्यूटेन, 1-ब्रोमो-2,2-डाइमेथिलप्रोपेन, 1-ब्रोमो-2-मेथिलब्यूटेन, 1-ब्रोमो-3-मेथिलब्यूटेन
- 6.17** $C_6H_5CH_2Cl$ तथा $C_6H_5CHClC_6H_5$ में से कौन सा यौगिक जलीय KOH से शीघ्रता से जलअपघटित होगा?
- 6.18** *o*-तथा-*m*- समावयवियों की तुलना में *p*-डाक्लोरोबेन्जीन का गलनांक उच्च होता है, विवेचना कीजिए।
- 6.19** निम्नलिखित परिवर्तन कैसे संपन्न किए जा सकते हैं?
 (1) प्रोपीन से प्रोपेन-1-ऑल
 (2) एथेनॉल से ब्यूट-1-आइन
 (3) 1-ब्रोमोप्रोपेन से 2-ब्रोमोप्रोपेन
 (4) टॉलूईन से बेन्ज़िल ऐल्कोहॉल
 (5) बेन्जीन से 4-ब्रोमोनाइट्रोबेन्जीन
 (6) बेन्ज़िल ऐल्कोहॉल से 2-फेनिल एथेनॉइक अम्ल
 (7) एथेनॉल से प्रोपेन नाइट्राइड
 (8) ऐनिलीन से क्लोरोबेन्जीन
 (9) 2-क्लोरोब्यूटेन से 3,4- डाइमेथिलहेक्सेन
 (10) 2-मेथिल-1-प्रोपीन से 2-क्लोरो-2-मेथिलप्रोपेन
 (11) एथिल क्लोराइड से प्रोपेनॉइक अम्ल
 (12) ब्यूट-1-ईन से *n*-ब्यूटिल आयोडाइड
 (13) 2-क्लोरोप्रोपेन से 1- प्रोपेनॉल
 (14) आइसोप्रोपिल ऐल्कोहॉल से आयडोफॉर्म
 (15) क्लोरोबेन्जीन से *p*-नाइट्रोफ़ीनॉल
 (16) 2-ब्रोमोप्रोपेन से 1-ब्रोमोप्रोपेन
 (17) क्लोरोएथेन से ब्यूटेन
 (18) बेन्जीन से डाइफ़ेनिल
 (19) तृतीयक-ब्यूटिल ब्रोमाइड से आइसो-ब्यूटिल ब्रोमाइड
 (20) ऐनिलीन से फ़ेनिलआइसोसायनाइड
- 6.20** ऐल्किल क्लोराइड की जलीय KOH से अभिक्रिया द्वारा ऐल्कोहॉल बनती है लेकिन ऐल्कोहॉलिक KOH की उपस्थिति में ऐल्कीन मुख्य उत्पाद के रूप में प्राप्त होती है। समझाइए।
- 6.21** प्राथमिक ऐल्किल हैलाइड C_4H_9Br (क), ऐल्कोहॉलिक KOH में अभिक्रिया द्वारा यौगिक (ख) देता है। यौगिक 'ख' HBr के साथ अभिक्रिया से यौगिक 'ग' देता है जो कि यौगिक 'क' का समावयवी है। जब यौगिक 'क' की अभिक्रिया सोडियम धातु से होती है तो यौगिक 'घ' C_8H_{18} बनता है, जो कि ब्यूटिल ब्रोमाइड की सोडियम से अभिक्रिया द्वारा बने उत्पाद से भिन्न है। यौगिक 'क' का संरचना सूत्र दीजिए तथा सभी अभिक्रियाओं की समीकरण दीजिए।
- 6.22** तब क्या होता है जब—
 (i) *n*-ब्यूटिल क्लोराइड को ऐल्कोहॉलिक KOH के साथ अभिकृत किया जाता है?
 (ii) शुष्क ईथर की उपस्थिति में ब्रोमोबेन्जीन की अभिक्रिया मैग्नीशियम से होती है?
 (iii) क्लोरोबेन्जीन का जलअपघटन किया जाता है?
 (iv) एथिल क्लोराइड की अभिक्रिया जलीय KOH से होती है?
 (v) शुष्क ईथर की उपस्थिति में मेथिल ब्रोमाइड की अभिक्रिया सोडियम से होती है?
 (vi) मेथिल क्लोराइड की अभिक्रिया KCN से होती है?

कुछ पाठ्यनिहित प्रश्नों के उत्तर



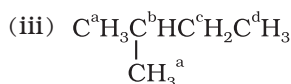
6.2 (i) ऐल्कोहॉल के ऐल्किल आयोडाइड में परिवर्तन के लिए KI के साथ H_2SO_4 का प्रयोग नहीं किया जा सकता; क्योंकि यह KI को संगत HI अम्ल में परिवर्तित कर देता है, तत्पश्चात् इसे I_2 में आक्सीकृत कर देता है।



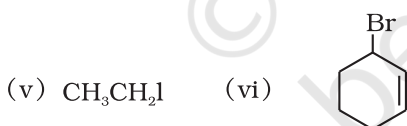
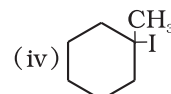
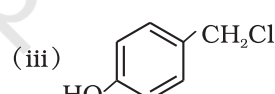
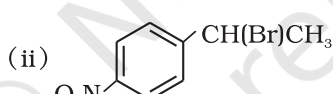
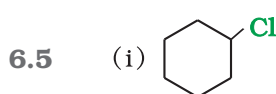
चूँकि सभी हाइड्रोजन परमाणु समतुल्य हैं, अतः किसी भी हाइड्रोजन परमाणु के प्रतिस्थापन पर समान उत्पाद बनेगा।



समतुल्य हाइड्रोजनों को a, b, c से निर्देशित किया गया है। समतुल्य हाइड्रोजनों के प्रतिस्थापन पर समान उत्पाद बनेंगे।



इसी प्रकार समतुल्य हाइड्रोजनों को a, b, c तथा d से निर्देशित किया गया है अतः चार समावयवी उत्पाद संभव हैं।

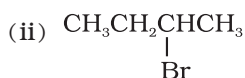


6.6 (i) क्लोरोमेथेन < ब्रोमोमेथेन < डाइब्रोमोमेथेन < ब्रोमोफॉर्म
अणुभार बढ़ने पर क्वथनांक बढ़ता जाता है।

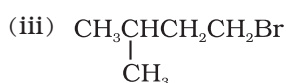
(ii) आइसोप्रोपिल क्लोराइड < 1-क्लोरोप्रोपेन < 1-क्लोरोब्यूटेन
शाखित होने के कारण आइसोप्रोपिल क्लोराइड का गलनांक 1-क्लोरोप्रोपेन से कम होगा।



प्राथमिक हैलाइड होने के कारण कोई त्रिविम बाधा नहीं होगी।

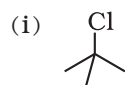


द्वितीयक हैलाइड, तृतीयक हैलाइड की तुलना में अधिक तीव्रता से अभिक्रिया करता है।

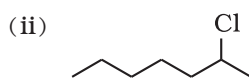


मेथिल समूह हैलाइड समूह के निकट होने के कारण त्रिविम बाधा अधिक होगी तथा अभिक्रिया का वेग कम होगा।

6.8

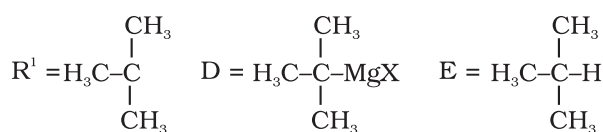


तृतीयक कार्बोकैटायन का स्थायित्व अधिक होने के कारण तृतीयक हैलाइड की अभिक्रियाशीलता द्वितीयक हैलाइड से अधिक होगी।



प्राथमिक कार्बोकैटायन की तुलना में द्वितीयक कार्बोकैटायन का स्थायित्व अधिक होने के कारण।

6.9





12088CH11

उद्देश्य

इस एकक के अध्ययन के पश्चात् आप -

- ऐल्कोहॉलों, फ़ीनॉलों तथा ईथरों के नामकरण IUPAC नामपद्धति के अनुसार कर पाएंगे।
- ऐल्कीनों, ऐलिडहाइडों, कीटोनों तथा कार्बोक्सिलिक अम्लों से ऐल्कोहॉलों को बनाने की अभिक्रियाओं की विवेचना कर सकेंगे।
- हैलोऐरीनों, बेन्जीन सल्फोनिक अम्ल, डाइऐज़ोनियम लवणों तथा क्यूमीन से फ़ीनॉलों को बनाने की अभिक्रियाओं की व्याख्या कर सकेंगे।
- ऐल्कोहॉलों, ऐल्कल हैलाइडों तथा सोडियम ऐल्कोक्साइडों / ऐरिल ऑक्साइडों से ईथरों के विरचन की अभिक्रियाओं की व्याख्या कर सकेंगे।
- ऐल्कोहॉलों, फ़ीनॉलों और ईथरों के भौतिक गुणधर्मों एवं उनकी संरचनाओं को सहसंबंधित कर सकेंगे।
- प्रकार्यात्मक समूहों के आधार पर तीनों वर्गों के यौगिकों की रासायनिक अभिक्रियाओं की व्याख्या कर सकेंगे।

एकक

7

ऐल्कोहॉल, फ़ीनॉल एवं ईथर

ऐल्कोहॉल, फ़ीनॉल और ईथर क्रमशः अपमार्जक, पूतिरोधी एवं सुगंधि बनाने के मूल यौगिक हैं।

आपने पढ़ा है कि किसी हाइड्रोकार्बन के एक या उससे अधिक हाइड्रोजन परमाणुओं के दूसरे परमाणु या परमाणुओं के समूहों द्वारा प्रतिस्थापन से पूर्णतः नए यौगिकों का निर्माण होता है, जिनके गुणधर्म और अनुप्रयोग बिलकुल भिन्न होते हैं। जब ऐलिफ़ैटिक और ऐरोमैटिक हाइड्रोकार्बन का कोई हाइड्रोजन परमाणु हाइड्रॉक्सिल समूह द्वारा प्रतिस्थापित होता है तो क्रमशः **ऐल्कोहॉल** तथा **फ़ीनॉल** बनते हैं। इन वर्गों के यौगिकों के, उद्योगों और हमारे दैनिक जीवन में अनेक अनुप्रयोग हैं। उदाहरणार्थ, क्या आपने कभी ध्यान दिया है कि लकड़ी के फ़र्नीचर की पॉलिश में प्रयुक्त होने वाली सामान्य स्प्रेट मुख्य रूप से हाइड्रॉक्सिल समूह युक्त यौगिक एथेनॉल है। खाद्य शर्करा, वस्त्रों में प्रयुक्त कपास, लिखने के लिए कागज़, सभी $-OH$ समूह युक्त यौगिकों से निर्मित हैं। आप ज़रा, कागज़ के बिना जीवन के बारे में कल्पना करें; जब कोई पुस्तक, पुस्तिका, समाचार पत्र, मुद्रा-नोट, चैक, प्रमाणपत्र नहीं होंगे। सुन्दर चित्रों तथा रुचिकर कहानियों वाली पत्रिकाएं हमारे जीवन से विलुप्त हो जाएंगी। यह वास्तव में एक भिन्न संसार होगा।

ऐल्कोहॉल में एक अथवा अधिक हाइड्रॉक्सिल ($-OH$) समूह, ऐलिफ़ैटिक तंत्र ($R-OH$) के कार्बन परमाणु (परमाणुओं) से सीधे जुड़े होते हैं जबकि फ़ीनॉल में हाइड्रॉक्सिल ($-OH$) समूह ऐरोमैटिक तंत्र ($Ar-OH$) के कार्बन परमाणु (परमाणुओं) से सीधे जुड़े होते हैं।

ऐल्कोक्सी अथवा ऐरिलॉक्सी ($R-O/ArO$) समूह द्वारा हाइड्रोजन के प्रतिस्थापन से यौगिकों का एक दूसरा वर्ग प्राप्त होता है; जिन्हें ईथर कहते हैं। उदाहरणार्थ, CH_3OCH_3 (डाइमैथिल ईथर)। आप यह भी कल्पना कर

सकते हैं कि ईथर वह यौगिक हैं जो किसी ऐल्कोहॉल अथवा फ़ीनॉल के हाइड्रॉक्सिल समूह की हाइड्रोजन के, किसी ऐल्किल या एरिल समूह द्वारा विस्थापन से बनती हैं।

इस एकक में, हम तीन वर्गों के यौगिकों के बारे में पढ़ेंगे; यह हैं— ऐल्कोहॉल, फ़ीनॉल एवं ईथर।

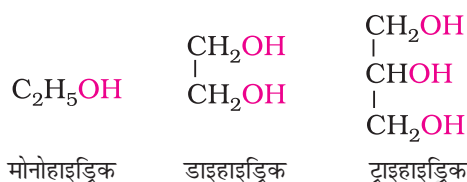
7.1 वर्गीकरण

7.1.1 ऐल्कोहॉल

मोनो, डाइ, ट्राइ एवं पॉलीहाइड्रिक ऐल्कोहॉल

यौगिकों के वर्गीकरण से उनका अध्ययन क्रमबद्ध एवं सरल हो जाता है। इसलिए आइए, हम पहले यह सीखें कि ऐल्कोहॉलों, फ़ीनॉलों एवं ईथरों को किस प्रकार वर्गीकृत किया जाता है?

ऐल्कोहॉलों और फ़ीनॉलों को उनके यौगिकों में उपस्थित एक (मोनो-), दो (डाइ-), तीन (ट्राइ-) अथवा अधिक हाइड्रॉक्सिल ($-OH$) समूहों की संख्या के अनुसार क्रमशः मोनो, डाइ, ट्राइ अथवा पॉलीहाइड्रिक यौगिकों में वर्गीकृत किया जाता है, जैसा कि निम्नलिखित संरचनाओं में दिखाया गया है—

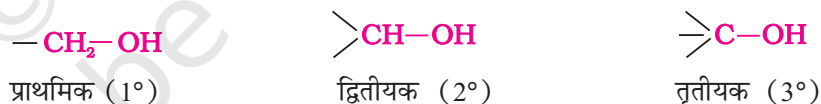


मोनोहाइड्रिक ऐल्कोहॉलों को हाइड्रॉक्सिल समूह से जुड़े कार्बन परमाणु की संकरण अवस्था के अनुसार पुनः वर्गीकृत किया जा सकता है।

(i) यौगिक जिनमें ($C_{sp^3}-OH$) आबंध उपस्थित हो

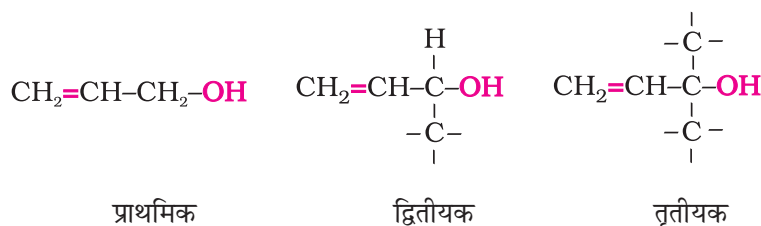
ऐल्कोहॉलों के इस वर्ग में हाइड्रॉक्सिल ($-OH$) समूह ऐल्किल समूह के sp^3 संकरित कार्बन परमाणु से जुड़ा होता है। इन्हें पुनः निम्नलिखित प्रकार से वर्गीकृत किया जा सकता है—

प्राथमिक, द्वितीयक तथा तृतीयक ऐल्कोहॉल— इन तीन प्रकार के ऐल्कोहॉलों में हाइड्रॉक्सिल ($-OH$) समूह क्रमशः प्राथमिक, द्वितीयक तथा तृतीयक कार्बन परमाणु से जुड़ा होता है, जैसा कि नीचे दर्शाया गया है—

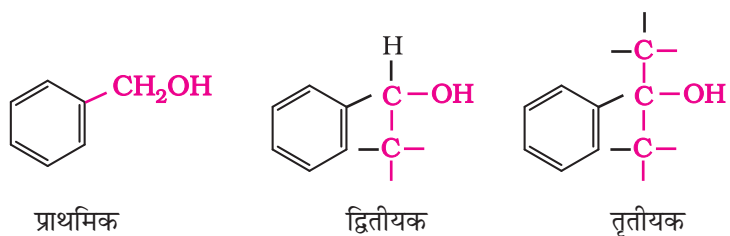


ऐलिलिक ऐल्कोहॉल— इस प्रकार के ऐल्कोहॉल में $-OH$ समूह, कार्बन-कार्बन द्विआबंध से अगले sp^3 संकरित कार्बन परमाणु पर अर्थात् ऐलिलिक कार्बन परमाणु से जुड़ा होता है।

उदाहरणार्थ—



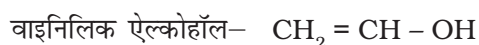
बेन्ज़िलिक ऐल्कोहॉल— इस प्रकार के ऐल्कोहॉल में $-OH$ समूह ऐरोमैटिक वलय से अगले sp^3 संकरित कार्बन परमाणु पर जुड़ा होता है। उदाहरणार्थ—



ऐलिलिक एवं बेंजिलिक ऐल्कोहॉल भी प्राथमिक, द्वितीयक अथवा तृतीयक हो सकती हैं।

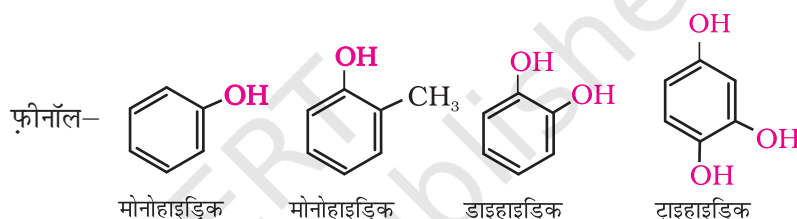
(ii) यौगिक जिनमें ($C_{sp^2} - OH$) आबंध उपस्थित हो

इन ऐल्कोहॉलों में $-OH$ समूह कार्बन-कार्बन द्विआबंध जैसे वाइनिलिक कार्बन या ऐरिल कार्बन से जुड़ा होता है इन्हें वाइनिलिक ऐल्कोहॉल भी कहते हैं।



7.1.2 फ़ीनॉल मोनो, डाइ एवं ट्राई हाइड्रिक फ़ीनॉल

फ़ीनॉलों को भी हाइड्रॉक्सिल समूह की संख्या के अनुसार मोनो, डाई एवं ट्राई हाइड्रिक फ़ीनॉलों में वर्गीकृत किया जाता है।



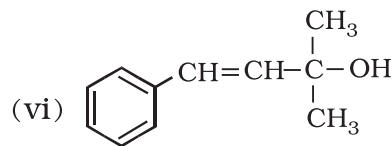
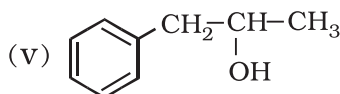
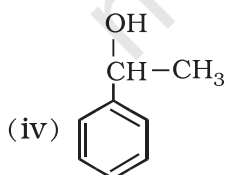
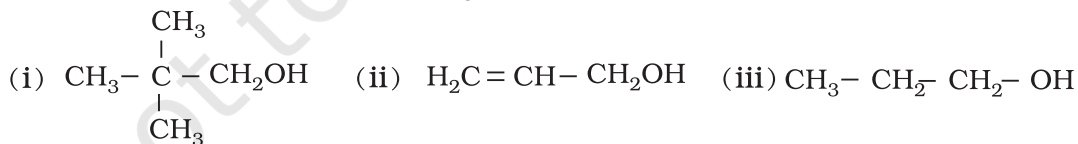
7.1.3 ईथर

ईथरों में यदि ऑक्सीजन परमाणु से जुड़े दोनों ऐल्किल अथवा ऐरिल समूह एक समान हों तो उन्हें सरल अथवा सममित ईथर और यदि ये दोनों समूह भिन्न-भिन्न हों तो इन्हें मिश्रित अथवा असममित ईथर में वर्गीकृत करते हैं।

$C_2H_5OC_2H_5$ एक सममित ईथर है जबकि $C_2H_5OCH_3$ तथा $C_2H_5OC_6H_5$ असममित ईथर हैं।

पाठ्यनिहित प्रश्न

7.1 निम्नलिखित को प्राथमिक, द्वितीयक एवं तृतीयक ऐल्कोहॉल में वर्गीकृत कीजिए—



7.2 उपरोक्त उदाहरणों में से ऐलिलिक ऐल्कोहॉलों को पहचानिए।

7.2 नामपद्धति

(क) ऐल्कोहॉल

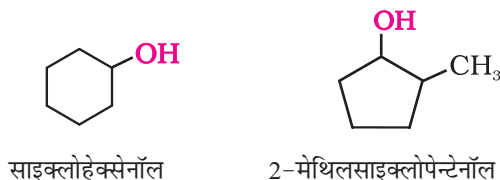
ऐल्कोहॉल के सामान्य नाम को व्युत्पन्न करने के लिए, हाइड्रॉक्सिल समूह से जुड़े ऐल्किल समूह के सामान्य नाम के साथ ऐल्कोहॉल शब्द जोड़ा जाता है। उदाहरणार्थ, CH_3OH मेथिल ऐल्कोहॉल है। आईयूपीएसी (IUPAC) पद्धति (एकक-8, कक्षा-11) के अनुसार ऐल्कोहॉल का नाम व्युत्पन्न करने के लिए उस ऐल्केन के अंग्रेजी में लिखे नाम के अंतिम 'e' को अनुलग्न ऑल (ol) से प्रतिस्थापित किया जाता है, जिससे उस ऐल्कोहॉल की व्युत्पत्ति हुई है। प्रतिस्थापियों की स्थिति अंकों द्वारा इंगित की जाती है। इसके लिए सबसे लंबी कार्बन शृंखला (जनक शृंखला) का क्रमांकन उस सिरे से करते हैं जो हाइड्रॉक्सिल समूह के समीप हो। $-\text{OH}$ समूह तथा अन्य प्रतिस्थापियों की स्थितियाँ उन कार्बन परमाणुओं के क्रमांक को प्रयुक्त कर दर्शाई जाती हैं जिससे वे जुड़े हों।

पॉलिहाइड्रिक ऐल्कोहॉलों का नामकरण करने के लिए ऐल्केन के अंग्रेजी के नाम का अंतिम e उसी प्रकार रखकर अंत में 'ऑल' जोड़ दिया जाता है। $-\text{OH}$ समूहों की संख्या को 'ऑल' से पहले गुणात्मक पूर्वलग्न, डाइ, ट्राइ आदि लगाकर इंगित किया जाता है। $-\text{OH}$ समूह की स्थिति को उपयुक्त स्थितिसूचक द्वारा इंगित करते हैं। उदाहरणार्थ— $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ का नाम एथेन-1, 2-डाइऑल है। सारणी 7.1 में कुछ ऐल्कोहॉलों के सामान्य एवं आईयूपीएसी नाम दिए गए हैं।

सारणी 7.1— कुछ ऐल्कोहॉलों के सामान्य तथा आईयूपीएसी नाम

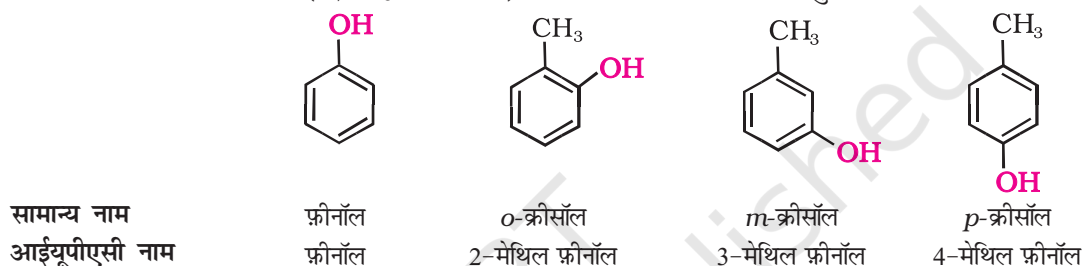
यौगिक	सामान्य नाम	आईयूपीएसी (IUPAC) नाम
CH_3-OH	मेथिल ऐल्कोहॉल	मेथेनॉल
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	n- प्रोपिल ऐल्कोहॉल	प्रोपेन-1- ऑल
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	आइसोप्रोपिल ऐल्कोहॉल	प्रोपेन-2- ऑल
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	n- ब्यूटिल ऐल्कोहॉल	ब्यूटेन-1- ऑल
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	द्वितीयक-ब्यूटिल ऐल्कोहॉल	ब्यूटेन-2- ऑल
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	आइसोब्यूटिल ऐल्कोहॉल	2- मेथिलप्रोपेन-1-ऑल
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	तृतीयक-ब्यूटिल ऐल्कोहॉल	2- मेथिलप्रोपेन-2-ऑल
$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{OH} \\ \quad \\ \text{H}_2\text{C} \quad \text{OH} \end{array}$	इथलीन ग्लाइकॉल	एथेन-1, 2,-डाइऑल
$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{OH} \quad \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$	ग्लिसरॉल	प्रोपेन-1, 2, 3,-ट्राइऑल

चक्रीय ऐल्कोहॉलों का नामकरण पूर्वलग्न साइक्लो लगाकर तथा -OH समूह को C-1 पर मानकर किया जाता है।

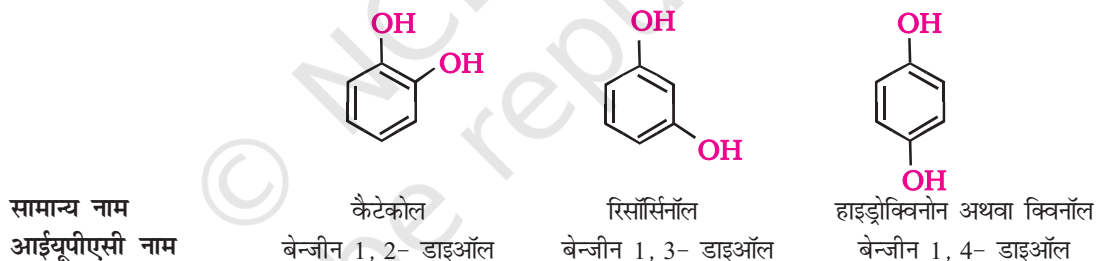


(ख) फ़ीनॉल

बेन्जीन का सबसे सरलतम हाइड्रॉक्सिल व्युत्पन्न फ़ीनॉल है। यह इसका सामान्य नाम तथा आईयूपीएसी द्वारा अनुमत नाम भी है। चूँकि फ़ीनॉल की संरचना में बेन्जीन वलय होती है अतः इसके प्रतिस्थापित यौगिकों में *ऑर्थो* (1,2 द्विप्रतिस्थापित), *मेटा* (1,3 द्विप्रतिस्थापित) तथा *पैरा* (1,4 द्विप्रतिस्थापित) भी प्रायः सामान्य नाम में प्रयुक्त होते हैं।



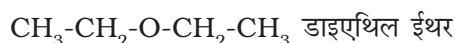
बेन्जीन के डाइहाइड्रॉक्सी व्युत्पन्नों को बेन्जीन 1,2-, 1,3-, या 1,4-, डाइऑल कहते हैं।



(ग) ईथर

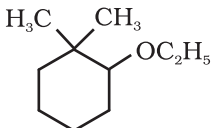
ईथरों के साधारण नाम की व्युत्पत्ति के लिए ऐल्किल अथवा ऐरिल समूहों के नामों को अग्रेजी वर्णमाला के वर्णात्मक (alphabetical) क्रम में अलग-अलग लिखकर अंत में 'ईथर' शब्द लिखा जाता है।

उदाहरण के लिए $\text{CH}_3\text{OC}_2\text{H}_5$ एथिल मेथिल ईथर है। यदि दोनों ऐल्किल समूह समान हों तो ऐल्किल समूह से पूर्वलग्न 'डाइ' लगाते हैं। उदाहरणार्थ—



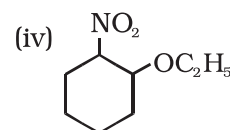
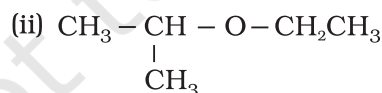
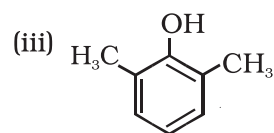
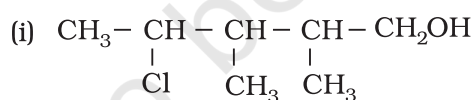
आईयूपीएसी नामपद्धति में, ईथरों को हाइड्रोकार्बनों का व्युत्पन्न माना जाता है जिनके हाइड्रोजन परमाणु -OR समूह अथवा -OAr समूह द्वारा प्रतिस्थापित होते हैं, जहाँ R व Ar क्रमशः ऐल्किल व ऐरिल समूह हैं। इनमें बड़े ऐल्किल (R) समूह को मूल हाइड्रोकार्बन चुना जाता है। कुछ ईथरों के नाम उदाहरण के रूप में सारणी 7.2 में दिए गए हैं।

सारणी 7.2 – कुछ ईथरों के साधारण तथा आईयूपीएसी नाम

यौगिक	साधारण नाम	आईयूपीएसी नाम
CH_3OCH_3	डाइमेथिल ईथर	मेथॉक्सीमेथेन
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$	डाइएथिल ईथर	एथॉक्सीएथेन
$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	मेथिल n-प्रोपिल ईथर	1-मेथॉक्सीप्रोपेन
$\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_3$	मेथिल फेनिल ईथर (ऐनिसोल)	मेथॉक्सीबेन्जीन (ऐनिसोल)
$\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_3$	एथिल फेनिल ईथर (फेनीटॉल)	एथॉक्सीबेन्जीन
$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$	हेप्टिल फेनिल ईथर	1-फ्रीनॉक्सी हेप्टेन
$\text{CH}_3\text{O}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_3$	मेथिल आइसोप्रोपिल ईथर	2-मेथॉक्सीप्रोपेन
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_3$	फेनिल आइसोपेन्टिल ईथर	3-मेथिल ब्यूटॉक्सीबेन्जीन
$\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OCH}_3$	-	1, 2-डाइमेथॉक्सीएथेन
	-	2 - एथॉक्सी-1,1-डाइमेथिल साइक्लोहेक्सेन

उदाहरण 7.1

निम्नलिखित यौगिकों के आईयूपीएसी नाम लिखिए—



हल

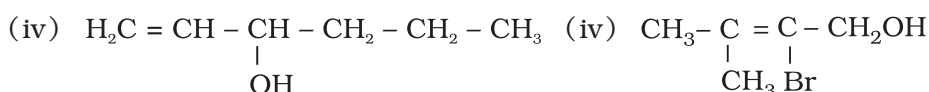
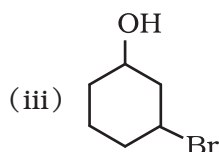
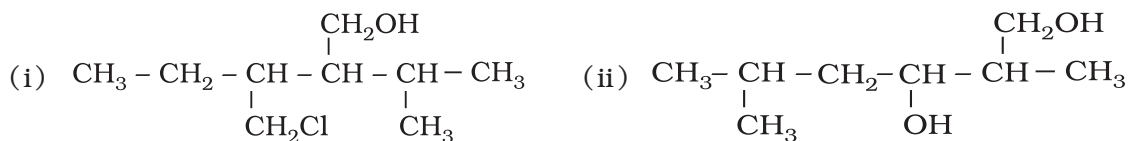
(i) 4-क्लोरो-2, 3-डाइमेथिलपेन्टेन-1-ऑल (iii) 2, 6-डाइमेथिलफ्रीनॉल

(ii) 2-एथॉक्सीप्रोपेन

(iv) 1-एथॉक्सी-2-नाइट्रोसाइक्लोहेक्सेन

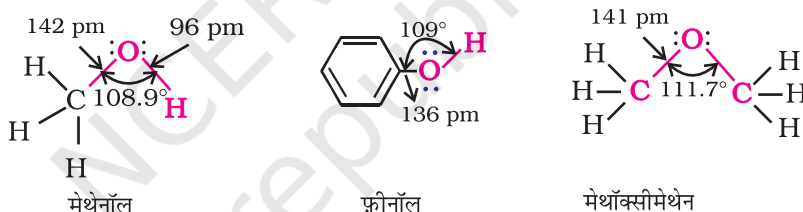
पाठ्यनिहित प्रश्न

7.3 निम्नलिखित यौगिकों के आईयूपीएसी (IUPAC) नामपद्धति से नाम दीजिए—



7.3 प्रकार्यात्मक समूहों की संरचनाएँ

एल्कोहॉलों में $-\text{OH}$ समूह की ऑक्सीजन कार्बन के साथ एक सिग्मा (σ) आबंध द्वारा जुड़ी होती है। जो कार्बन के sp^3 संकरित कक्षक और ऑक्सीजन के sp^3 संकरित कक्षक के अतिव्यापन द्वारा बनता है। चित्र 7.1 मेथेनॉल, फ्रीनॉल तथा मेथॉक्सीमेथेन के संरचनात्मक पहलुओं को प्रदर्शित करता है।



चित्र 7.1— मेथेनॉल, फ्रीनॉल तथा मेथॉक्सीमेथेन की संरचनाएँ

एल्कोहॉलों में $\text{C}-\text{O}-\text{H}$ आबंध कोण चतुष्फलकीय कोण ($109^\circ 28'$) से थोड़ा सा कम होता है। ऐसा ऑक्सीजन के असहभाजित इलेक्ट्रॉन युगलों के मध्य प्रतिकर्षण के कारण होता है। फ्रीनॉलों में, $-\text{OH}$ समूह ऐरोमैटिक वलय के sp^2 संकरित कार्बन के साथ जुड़ा होता है। फ्रीनॉलों के कार्बन-ऑक्सीजन आबंध की लंबाई (136 pm) मेथेनॉल में उपस्थित इस आबंध की लंबाई से थोड़ी कम होती है। इसका कारण है— (i) ऑक्सीजन के असहभाजित इलेक्ट्रॉन युगल का ऐरोमैटिक वलय के साथ संयुग्मन होना; जिससे यह आबंध आंशिक द्विआबंध गुण प्राप्त करता है (खंड 7.4.4) एवं (ii) उस कार्बन की sp^2 संकरित अवस्था, जिससे ऑक्सीजन जुड़ी है।

ईथरों में ऑक्सीजन पर उपस्थित चार इलेक्ट्रॉन युगल यानी कि दो आबंधी इलेक्ट्रॉन युगल और दो अनाबंधित इलेक्ट्रॉन युगल, लगभग चतुष्फलकीय रूप में व्यवस्थित होते हैं। दो स्थूल R समूहों के मध्य प्रतिकर्षक अन्योन्यक्रिया के कारण आबंध कोण चतुष्फलकीय कोण से थोड़ा अधिक होता है। ईथरों में $\text{C}-\text{O}$ आबंध की लंबाई (141 pm); एल्कोहॉलों के $\text{C}-\text{O}$ आबंध की लंबाई के लगभग समान होती है।

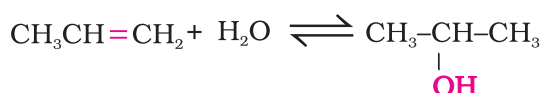
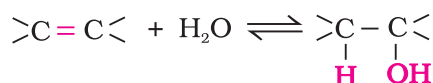
7.4 ऐल्कोहॉलों और फीनॉलों का विरचन

ऐल्कोहॉलों को निम्नलिखित विधियों द्वारा विरचित किया जाता है—

1. ऐल्कीनो से

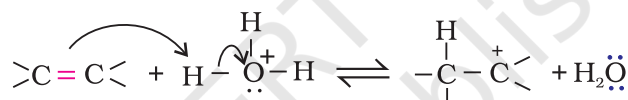
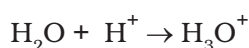
7.4.1 ऐल्कोहॉलों का विरचन

(i) **अम्ल उत्प्रेरित जलयोजन द्वारा**— ऐल्कीन तनु अम्ल की उत्प्रेरकों की तरह उपस्थिति में जल के साथ अभिक्रिया करके ऐल्कोहॉल बनाती हैं। असममित ऐल्कीनों में योगज अभिक्रिया **मार्कोनीकॉफ नियम** के अनुसार होती है। (एकक-9, कक्षा-11)

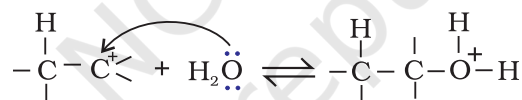


क्रियाविधि— अभिक्रिया की क्रियाविधि में निम्नलिखित तीन चरण सम्मिलित होते हैं—

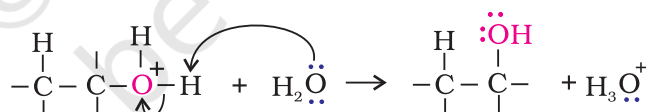
चरण 1— H_3O^+ के इलेक्ट्रॉनरागी आक्रमण के द्वारा ऐल्कीनों के प्रोटॉन से कार्बोकैटायन बनते हैं।



चरण 2— कार्बोकैटायन पर जल का नाभिकरागी आक्रमण

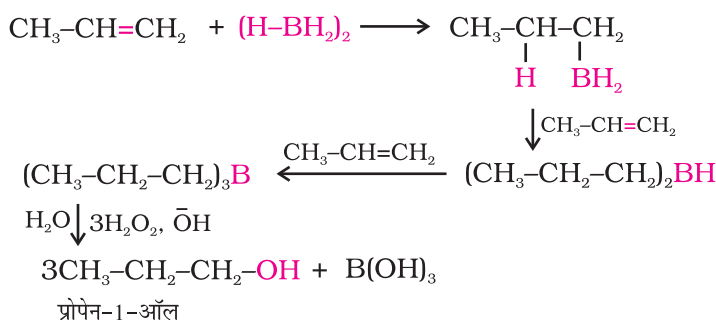


चरण 3— विप्रोटोनन जिससे ऐल्कोहॉल बनता है।



हाइड्रोबोरॉन-आक्सीकरण का विवरण सर्वप्रथम एच.सी.ब्राउन द्वारा 1959 में दिया गया था। बोरॉनयुक्त कार्बनिक यौगिकों के अध्ययन के लिए ब्राउन ने 1979 में रसायन विज्ञान का नोबेल पुरस्कार, जी.विटिंग के साथ संयुक्त रूप से प्राप्त किया।

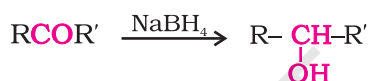
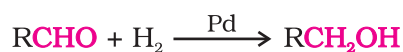
(ii) **हाइड्रोबोरॉन-ऑक्सीकरण के द्वारा**— डाइबोरेन $(BH_3)_2$ ऐल्कीनों से अभिक्रिया करके एक योगज उत्पाद ट्राइऐल्किल बोरेन बनाता है जो जलीय सोडियम हाइड्रॉक्साइड की उपस्थिति में हाइड्रोजन परऑक्साइड द्वारा ऑक्सीकृत होकर ऐल्कोहॉल देता है।



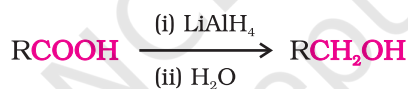
द्विक्वाबंध पर बोरेन का योजन इस प्रकार होता है कि बोरेन परमाणु, उस sp^2 संकरित कार्बन परमाणु पर जुड़ता है जिस पर पहले से ही अधिक हाइड्रोजन परमाणु उपस्थित होते हैं। इस प्रकार प्राप्त ऐल्कोहॉल, ऐसी दिखती है जैसे कि यह ऐल्कीनों से, मार्कोनीकॉफ के नियम के विपरीत जल योजन से बनी हो। इस अभिक्रिया में ऐल्कोहॉलों की लब्धि उत्तम होती है।

2. कार्बोनिल यौगिकों से

(i) ऐल्डिहाइड व कीटोन के अपचयन द्वारा— ऐल्डिहाइड एवं कीटोन उत्प्रेरक की उपस्थिति में हाइड्रोजन के योजन (उत्प्रेरकी हाइड्रोजनन) द्वारा संगत ऐल्कोहॉलों में अपचित हो जाते हैं। सामान्यतः सूक्ष्म विभाजित धातु, जैसे—प्लैटिनम, पैलेडियम या निकैल उत्प्रेरक का कार्य करती हैं। ये ऐल्डिहाइड और कीटोनों की सोडियम बोरोहाइड्राइड (NaBH_4) अथवा लीथियम ऐलुमिनियम हाइड्राइड (LiAlH_4) के साथ अभिक्रिया द्वारा भी बनाई जा सकती हैं। ऐल्डिहाइड प्राथमिक ऐल्कोहॉल देते हैं, जबकि कीटोन द्वितीयक ऐल्कोहॉल देते हैं।



(ii) कार्बोक्सिलिक अम्लों तथा एस्टरों के अपचयन द्वारा— कार्बोक्सिलिक अम्ल लीथियम ऐलुमिनियम हाइड्राइड जैसे प्रबल अपचायक द्वारा अपचित हो जाते हैं और प्राथमिक ऐल्कोहॉलों की उत्तम लब्धि देते हैं।



तीर के निशान पर, अभिकर्मकों के नाम से पहले लिखी हुई संख्या इंगित करती है कि दूसरा अभिकर्मक तभी प्रयुक्त किया जाता है जब पहले अभिकर्मक के साथ अभिक्रिया पूर्णतः संपन्न हो जाती है।

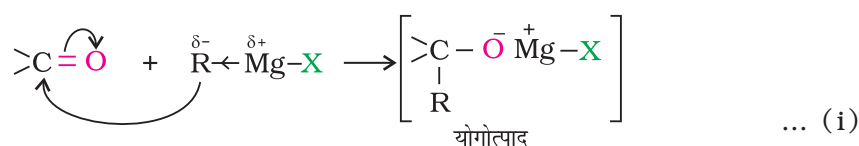
LiAlH_4 एक महंगा अभिकर्मक है अतः इसका प्रयोग केवल विशेष रसायनों को बनाने के लिए किया जाता है। औद्योगिक स्तर पर कार्बोक्सिलिक अम्लों का ऐल्कोहॉलों में अपचयन करने के लिए उन्हें एस्टर में परिवर्तित कर लिया जाता है (खंड 7.4.4) तत्पश्चात् उत्प्रेरक की उपस्थिति में एस्टर को हाइड्रोजन द्वारा अपचित कर लिया जाता है। (उत्प्रेरकी हाइड्रोजनन)

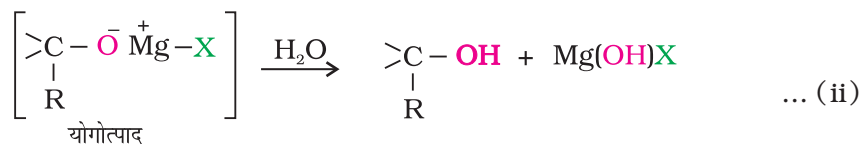


3. ग्रीन्यार अभिकर्मकों से

ग्रीन्यार अभिकर्मकों की ऐल्डिहाइड और कीटोन के साथ अभिक्रिया कराने पर ऐल्कोहॉल प्राप्त होती हैं (एकक 6, कक्षा 12)।

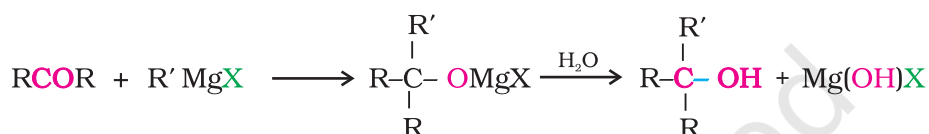
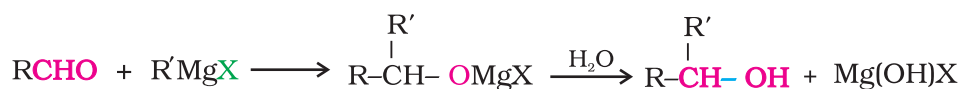
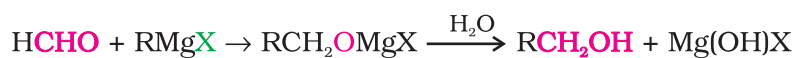
अभिक्रिया के प्रथम चरण में कार्बोनिल समूह पर ग्रीन्यार अभिकर्मक का नाभिकरागी संयोजन योगोत्पाद बनता है। योगोत्पाद के जल अपघटन से ऐल्कोहॉल प्राप्त होती है।





विभिन्न ऐल्डिहाइडों एवं कीटोनों की समग्र अभिक्रियाएं निम्नलिखित हैं—

ग्रोन्यार अभिकर्मक की मेथेनैल द्वारा अभिक्रिया से प्राथमिक ऐल्कोहॉल प्राप्त होती है, अन्य ऐल्डिहाइड द्वितीयक ऐल्कोहॉल तथा कीटोन तृतीयक ऐल्कोहॉल देते हैं।



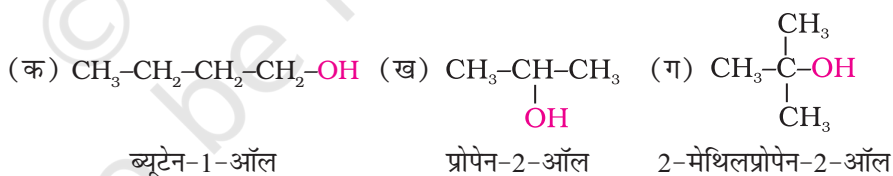
आप देख सकते हैं कि मेथेनैल के साथ प्राथमिक ऐल्कोहॉल, किसी अन्य ऐल्डिहाइड के साथ द्वितीयक ऐल्कोहॉल तथा कीटोन के साथ तृतीयक ऐल्कोहॉल प्राप्त होती हैं।

उदाहरण 7.2

निम्नलिखित अभिक्रियाओं के संभव उत्पादों की संरचनाएं तथा उनके आईयूपीएसी नाम दीजिए—

- (क) ब्यूटेनैल का उत्प्रेरकी अपचयन
- (ख) तनु सल्फ्यूरिक अम्ल की उपस्थिति में प्रोपीन का जलयोजन
- (ग) प्रोपेनोन की मेथिलमैग्नीशियम ब्रोमाइड के साथ अभिक्रिया तत्पश्चात् जल अपघटन

हल

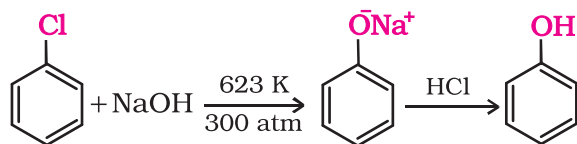


7.4.2 फ्रीनॉलों का विरचन

फ्रीनॉल, जिसे कार्बोलिक अम्ल भी कहते हैं, का पृथक्करण सर्वप्रथम उन्नीसवीं शताब्दी के प्रारंभ में कोलतार से किया गया था। आजकल फ्रीनॉल का औद्योगिक उत्पादन संश्लेषण द्वारा किया जाता है। प्रयोगशाला में फ्रीनॉल को बेन्जीन के व्युत्पन्नों से निम्नलिखित में से किसी भी विधि से प्राप्त किया जा सकता है—

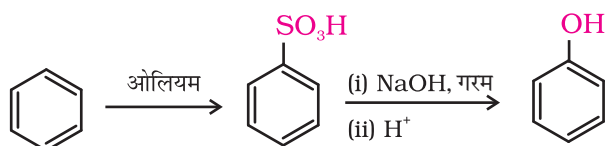
1. हैलोऐरीनों से

क्लोरोबेन्जीन को NaOH के साथ 623 K ताप एवं 320 वायुमंडलीय दाब पर संगलित किया जाता है। इस प्रकार प्राप्त सोडियम फ्रीनॉक्साइड का अम्लन करने पर फ्रीनॉल प्राप्त होती है (एकक 6, कक्षा 12)।



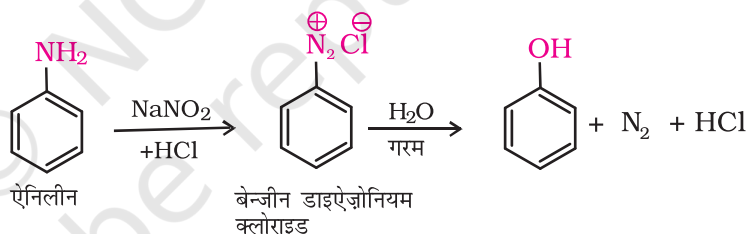
2. बेन्जीन सल्फोनिक अम्लों से

बेन्जीन का ओलियम द्वारा सल्फोनेशन किया जाता है तथा इससे प्राप्त सल्फोनिक अम्ल को गलित सोडियम हाइड्रॉक्साइड के साथ गरम करके सोडियम फ़ीनॉक्साइड में परिवर्तित कर लिया जाता है। सोडियम लवण के अम्लन से फ़ीनॉल प्राप्त हो जाती है।



3. डाइऐज़ोनियम लवणों से

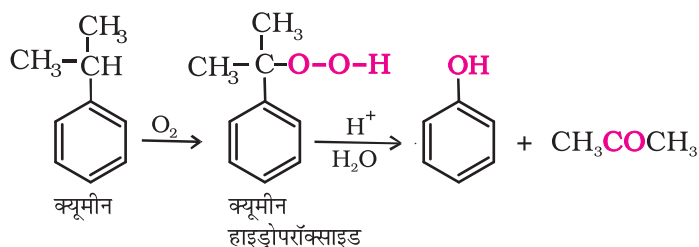
प्राथमिक ऐरोमैटिक ऐमीन की (273-278 K) ताप पर नाइट्रस अम्ल ($\text{NaNO}_2 + \text{HCl}$) के साथ अभिक्रिया द्वारा डाइऐज़ोनियम लवण बनते हैं। डाइऐज़ोनियम लवण जल के साथ गर्म करने पर अथवा तनु अम्लों के साथ क्रिया करने पर जल अपघटित हो जाते हैं और फ़ीनॉल देते हैं (एकक 9, कक्षा 12)।



4. क्यूमीन से

विश्व में फ़ीनॉल का अधिकतर उत्पादन क्यूमीन से किया जाता है।

फ़ीनॉल का उत्पादन हाइड्रोकार्बन क्यूमीन से किया जाता है। क्यूमीन (आइसोप्रोपिल बेन्जीन) को वायु की उपस्थिति में क्यूमीन हाइड्रोपरऑक्साइड में ऑक्सीकृत कर लिया जाता है। तनु अम्ल के साथ क्रिया द्वारा इसे फ़ीनॉल तथा ऐसीटोन में परिवर्तित किया जाता है। इस विधि से उत्पादन में इस अभिक्रिया का उपोत्पाद ऐसीटोन भी अधिक मात्रा में प्राप्त होता है।

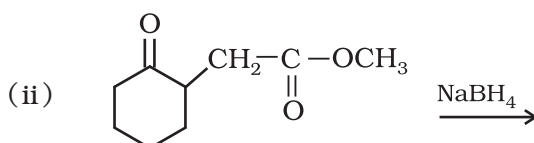
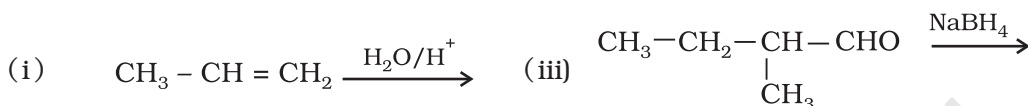


पाठ्यनिहित प्रश्न

7.4 दर्शाइए कि मेथेनैल पर उपयुक्त ग्रीन्यार अभिकर्मक से अभिक्रिया द्वारा निम्नलिखित ऐल्कोहॉल कैसे विरचित किए जाते हैं?

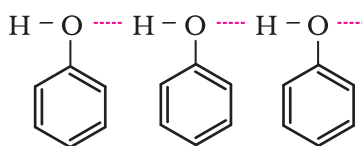
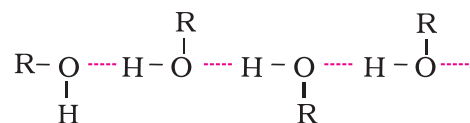


7.5 निम्नलिखित अभिक्रिया के उत्पादों की संरचना लिखिए—



7.4.3 भौतिक गुणधर्म

ऐल्कोहॉलों एवं फ्रीनॉलों के दो भाग होते हैं— एक ऐल्किल/ऐरिल समूह तथा दूसरा हाइड्रॉक्सिल समूह। ऐल्कोहॉलों एवं फ्रीनॉलों के गुणधर्म मुख्यतः $-\text{OH}$ समूह के कारण होते हैं। ऐल्किल और ऐरिल समूह की प्रकृति इन गुणधर्मों को सामान्यतः संशोधित करती हैं।

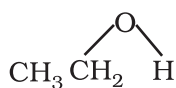
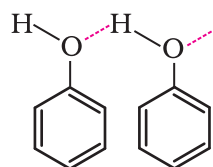
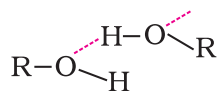


क्वथनांक

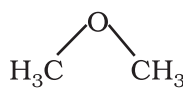
ऐल्कोहॉलों और फ्रीनॉलों के क्वथनांक कार्बन परमाणुओं की संख्या में वृद्धि के साथ (वांडरवाल्स बलों में वृद्धि) बढ़ते हैं। ऐल्कोहॉलों में, शाखन के बढ़ने के साथ-साथ (पृष्ठ क्षेत्रफल घटने से वांडरवाल्स बलों में कमी के कारण) क्वथनांक कम हो जाते हैं।

ऐल्कोहॉलों और फ्रीनॉलों में $-\text{OH}$ समूह अंतराआण्विक हाइड्रोजन आबंध बनाते हैं जैसा कि चित्रों में प्रदर्शित किया गया है।

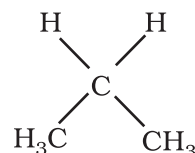
यह रोचक तथ्य है कि लगभग समान आण्विक द्रव्यमान वाले अन्य वर्गों के यौगिकों यानी कि हाइड्रोकार्बनों, ईथरों और हैलोऐल्केनों हैलोऐरीनो के यौगिकों की तुलना में ऐल्कोहॉलों तथा फ्रीनॉलों के क्वथनांक उच्चतर होते हैं। उदाहरणार्थ, एथेनॉल तथा प्रोपेन के आण्विक द्रव्यमान समतुल्य हैं किंतु इनके क्वथनाकों में काफी अंतर है, मेथॉक्सीमेथेन का क्वथनांक इन दोनों के क्वथनाकों के मध्यवर्ती होता है।



एथेनॉल
आण्विक द्रव्यमान/क्वथनांक
46/351 K



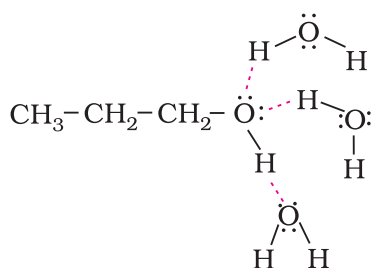
मेथॉक्सीमेथेन
आण्विक द्रव्यमान/क्वथनांक
46/248 K



प्रोपेन
आण्विक द्रव्यमान/क्वथनांक
44/231 K

ऐल्कोहॉल, फ्रीनॉल एवं ईथर 209

एल्कोहॉलों के उच्च क्वथनांक मुख्यतः अंतराआण्विक हाइड्रोजन आबंध की उपस्थिति के कारण होते हैं जिसका ईथरों एवं हाइड्रोकार्बनों में अभाव है।



विलेयता

एल्कोहॉलों और फ्रीनॉलों की जल में विलेयता उनकी जल के अणुओं के साथ हाइड्रोजन आबंध बनाने की क्षमता के कारण होती है, जैसा कि चित्र में दिखाया गया है। यह विलेयता ऐल्किल/ऐरिल (जलविरागी) समूहों के आकार बढ़ने के साथ घटती है। अधिकांश निम्न आण्विक द्रव्यमान वाले एल्कोहॉल जल में सभी अनुपातों में मिश्रणीय होते हैं।

उदाहरण 7.3

निम्नलिखित समूहों के यौगिकों को उनके क्वथनांकों के बढ़ते हुए क्रम में व्यवस्थित कीजिए—

- (क) पेन्टेन-1-ऑल, ब्यूटेन-1-ऑल, ब्यूटेन-2-ऑल, एथेनॉल, प्रोपेन-1-ऑल, मेथेनॉल
(ख) पेन्टेन-1-ऑल, n-ब्यूटेन, पेन्टेनैल, एथाक्सीएथेन

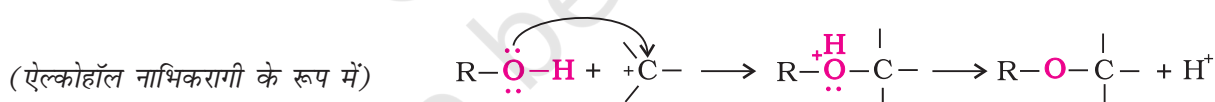
हल

- (क) मेथेनॉल, एथेनॉल, प्रोपेन-1-ऑल, ब्यूटेन-2-ऑल, ब्यूटेन-1-ऑल, पेन्टेन-1-ऑल
(ख) n-ब्यूटेन, एथाक्सीएथेन, पेन्टेनैल, पेन्टेन-1-ऑल

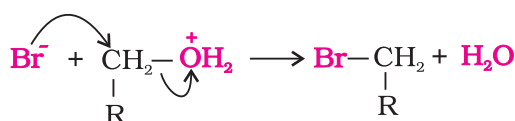
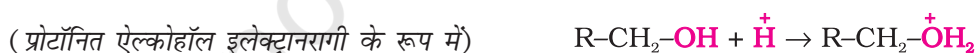
7.4.4 रासायनिक अभिक्रियाएँ

एल्कोहॉल सर्वतोमुखी यौगिक हैं। ये नाभिकरागी (nucleophile) एवं इलेक्ट्रॉनरागी (electrophiles) दोनों के रूप में अभिक्रिया करती हैं।

- (i) जब एल्कोहॉल नाभिकरागी के रूप में अभिक्रिया करती हैं तो O-H के मध्य आबंध टूटता है।



- (ii) जब एल्कोहॉल इलेक्ट्रॉनरागी के रूप में अभिक्रिया करती हैं तो C-O के मध्य आबंध टूटता है। प्रोटॉनित एल्कोहॉल इस प्रकार अभिक्रिया करती हैं—

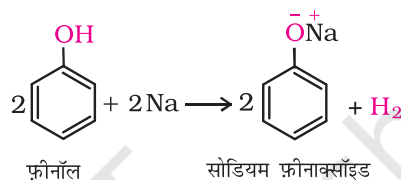
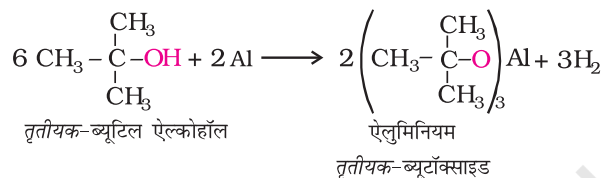
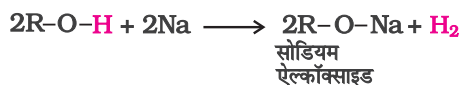


O-H व C-O आबंध के विदलन के आधार पर एल्कोहॉलों एवं फ्रीनॉलों की अभिक्रिया को दो वर्गों में बाँटा जा सकता है—

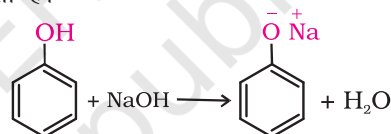
(क) अभिक्रियाएँ जिनमें O-H आबंध का विदलन होता है

1. ऐल्कोहॉलों एवं फ़ीनॉलों की अम्लता

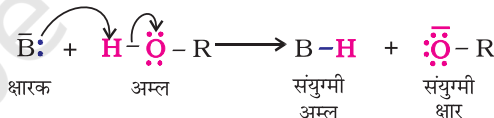
(i) धातुओं के साथ अभिक्रियाएँ— ऐल्कोहॉल और फ़ीनॉल सक्रिय धातुओं, जैसे— सोडियम, पोटैशियम तथा ऐलुमिनियम के साथ अभिक्रिया करके संगत ऐल्कोक्साइड/फ़ीनॉक्साइड एवं हाइड्रोजन देती हैं।



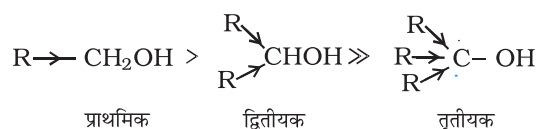
इसके अतिरिक्त फ़ीनॉल जलीय सोडियम हाइड्रॉक्साइड के साथ अभिक्रिया द्वारा सोडियम फ़ीनॉक्साइड बनाती हैं।



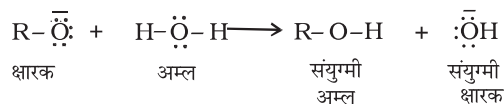
उपरोक्त अभिक्रियाएं दर्शाती हैं कि ऐल्कोहॉल एवं फ़ीनॉल अम्लीय प्रकृति की होती हैं। वास्तव में, ऐल्कोहॉल एवं फ़ीनॉल ब्रॉंस्टेड अम्ल हैं अर्थात् वे किसी प्रबल क्षारक (B:) को प्रोटॉन प्रदान कर सकती हैं।



(ii) ऐल्कोहॉलों की अम्लता— ऐल्कोहॉलों की अम्लीय प्रकृति ध्रुवीय O-H आबंध के कारण होती है इलेक्ट्रॉन विमोचक (दाता) समूह ($-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$) ऑक्सीजन परमाणु पर इलेक्ट्रॉन घनत्व बढ़ा देते हैं जिससे O-H आबंध की ध्रुवता कम हो जाती है इससे अम्ल सामर्थ्य कम हो जाती है। इसके कारण ऐल्कोहॉलों की अम्ल-सामर्थ्य निम्नलिखित क्रम में घटती है—



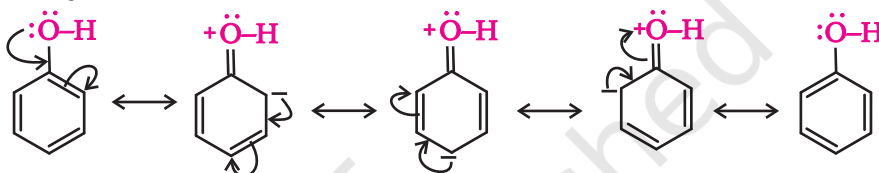
ऐल्कोहॉल जल की अपेक्षा दुर्बल अम्ल होती हैं। जल की ऐल्कोक्साइड से अभिक्रिया कराने पर यह स्पष्ट हो जाता है।



यह अभिक्रिया प्रदर्शित करती है कि ऐल्कोहॉल की अपेक्षा जल एक बेहतर प्रोटॉन दाता है। (यानी कि प्रबलतर अम्ल), उपरोक्त अभिक्रिया में हम यह भी देख सकते हैं कि एक ऐल्कोक्साइड आयन हाइड्रॉक्साइड आयन की अपेक्षा एक बेहतर प्रोटॉनग्राही होता है। जो यह संकेत देता है कि ऐल्कोक्साइड प्रबलतर क्षारक होते हैं। (सोडियम एथॉक्साइड, सोडियम हाइड्रॉक्साइड से अधिक क्षारीय होता है।)

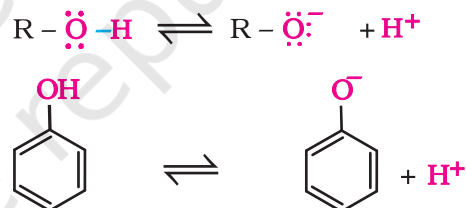
ऐल्कोहॉल भी ब्रंसटेड क्षारकों की भाँति कार्य करते हैं। ऐसा ऑक्सीजन पर उपस्थित असहभाजित इलेक्ट्रॉन युगलों के कारण होता है जो इन्हें प्रोटॉनग्राही बनाते हैं।

(iii) फ़ीनॉलों की अम्लता— फ़ीनॉल की धातुओं (उदाहरणार्थ; सोडियम तथा ऐलुमिनियम) तथा सोडियम हाइड्रॉक्साइड के साथ अभिक्रिया इसकी अम्लीय प्रकृति को दर्शाती है। फ़ीनॉल में हाइड्रॉक्सिल समूह बेन्जीन वलय के sp^2 संकरित कार्बन से सीधा संयुक्त रहता है जो कि इलेक्ट्रॉन अपनयक समूह के रूप में कार्य करता है। इसके कारण फ़ीनॉल अणु में आवेश वितरण से $-OH$ समूह की ऑक्सीजन धनावेशित हो जाती है जैसा कि अनुनादी संरचनाओं द्वारा चित्रित किया गया है।

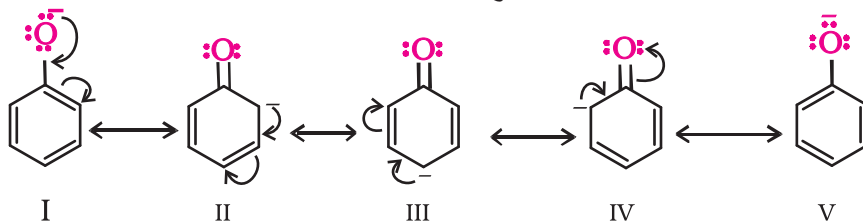


फ़ीनॉल की जलीय सोडियम हाइड्रॉक्साइड के साथ अभिक्रिया यह इंगित करती है कि फ़ीनॉल, ऐल्कोहॉलों तथा जल की अपेक्षा अधिक प्रबल अम्ल होती है। आइए, यह जाँचें कि ऐरोमैटिक वलय से जुड़ा हाइड्रॉक्सिल समूह, ऐल्किल समूह से जुड़े हाइड्रॉक्सिल समूह की अपेक्षा अधिक अम्लीय कैसे हो जाता है।

किसी ऐल्कोहॉल तथा फ़ीनॉल का आयनन निम्नलिखित प्रकार से होता है।



फ़ीनॉल में $-OH$ से संयुक्त sp^2 संकरित कार्बन की उच्च विद्युतऋणात्मकता के कारण ऑक्सीजन पर इलेक्ट्रॉन घनत्व कम हो जाता है जिससे $O-H$ आबंध की ध्रुवता बढ़ती है, जिसके फलस्वरूप ऐल्कोहॉल की अपेक्षा फ़ीनॉल के आयनन में वृद्धि होती है। अब, हम ऐल्कोक्साइड एवं फ़ीनॉक्साइड आयनों के स्थायित्व के बारे में जाँच करें। ऐल्कोक्साइड आयनों में ऋणावेश ऑक्सीजन पर स्थानागत होता है जबकि फ़ीनॉक्साइड आयनों में विस्थानित होता है। ऋणावेश का विस्थानन (संरचना I-V) फ़ीनॉक्साइड आयनों को अधिक स्थायी बनाता है तथा फ़ीनॉल के आयनन में सहायक होता है। यद्यपि फ़ीनॉल में भी आवेश का विस्थानन होता है परंतु इसकी अनुनादी संरचनाओं में आवेशों का पृथक्कन होता है जिसके कारण फ़ीनॉक्साइड आयन की अपेक्षा फ़ीनॉल अणु कम स्थायी होता है।



pK_a मान जितना अधिक होगा, अम्ल उतना ही दुर्बल होगा।

प्रतिस्थापित फ़ीनॉलों में नाइट्रो समूह जैसे इलेक्ट्रॉन अपनयक (प्रत्याहार्य) समूह, फ़ीनॉल की अम्लीय सामर्थ्य को बढ़ा देते हैं। जब ऐसे समूह ऑर्थो एवं पैरा स्थितियों पर उपस्थित होते हैं तो यह प्रभाव अधिक प्रबल हो जाता है। इसका कारण फ़ीनॉक्साइड आयन के आर्थो एवं पैरा स्थान पर के ऋणावेश का प्रभावी विस्थानन होता है। दूसरी ओर ऐल्किल समूह जैसे इलेक्ट्रॉन विमोचक (दाता) समूह सामान्य रूप से फ़ीनॉक्साइड आयन के बनने में सहायक नहीं होते, परिणामस्वरूप अम्ल सामर्थ्य में कमी आ जाती है। उदाहरणार्थ; फ़ीनॉल की अपेक्षा क्रीसॉल कम अम्लीय होते हैं।

सारणी 7.3— कुछ फ़ीनॉलों और एथेनॉल के pK_a का मान

यौगिक	सूत्र	pK_a
<i>o</i> -नाइट्रोफ़ीनॉल	<i>o</i> -O ₂ N-C ₆ H ₄ -OH	7.2
<i>m</i> -नाइट्रोफ़ीनॉल	<i>m</i> -O ₂ N-C ₆ H ₄ -OH	8.3
<i>p</i> -नाइट्रोफ़ीनॉल	<i>p</i> -O ₂ N-C ₆ H ₄ -OH	7.1
फ़ीनॉल	C ₆ H ₅ -OH	10.0
<i>o</i> -क्रीसॉल	<i>o</i> -CH ₃ -C ₆ H ₄ -OH	10.2
<i>m</i> -क्रीसॉल	<i>m</i> -CH ₃ -C ₆ H ₄ -OH	10.1
<i>p</i> -क्रीसॉल	<i>p</i> -CH ₃ -C ₆ H ₄ -OH	10.2
एथेनॉल	C ₂ H ₅ OH	15.9

उपरोक्त आँकड़ों के आधार पर आप देखेंगे कि फ़ीनॉल एथेनॉल की तुलना में दस लाख गुना अधिक अम्लीय है।

उदाहरण 7.4

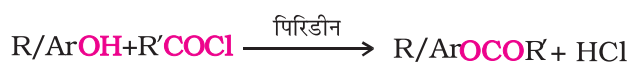
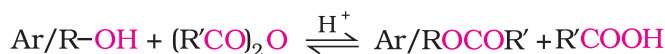
निम्नलिखित यौगिकों को उनके अम्ल-सामर्थ्य के बढ़ते क्रम में व्यवस्थित कीजिए—
प्रोपेन-1-ऑल, 2,4,6-ट्राइनाइट्रोफ़ीनॉल, 3-नाइट्रोफ़ीनॉल, 3,5-डाइनाइट्रोफ़ीनॉल, फ़ीनॉल, 4-मेथिलफ़ीनॉल,

हल

प्रोपेन-1-ऑल; 4-मेथिलफ़ीनॉल; फ़ीनॉल; 3-नाइट्रोफ़ीनॉल; 3,5-डाइनाइट्रोफ़ीनॉल; 2,4,6-ट्राइनाइट्रोफ़ीनॉल

2. एस्टरीकरण

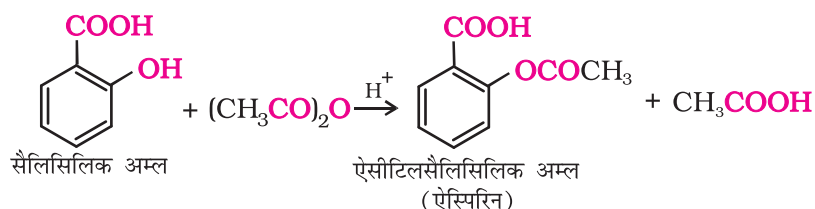
ऐल्कोहॉल एवं फ़ीनॉल कार्बोक्सिलिक अम्लों, अम्ल क्लोराइडों एवं अम्ल ऐनहाइड्राइडों के साथ अभिक्रिया द्वारा एस्टर बनाती हैं।



ऐस्पिरिन, पीड़ाहारी,
शोथनाशी एवं ज्वरनाशी
गुणधर्म वाली होती है।

कार्बोक्सिलिक अम्ल तथा अम्ल ऐनहाइड्राइड की अभिक्रिया सांद्र सल्फ्यूरिक अम्ल की कुछ मात्रा की उपस्थिति में संपन्न होती है। यह अभिक्रिया उत्क्रमणीय होती है, अतः इसमें बने जल को तुरंत निष्कासित कर दिया जाता है। अम्ल क्लोराइड के साथ अभिक्रिया क्षारक

(पिरिडीन) की उपस्थिति में की जाती है जिससे कि अभिक्रिया से बने HCl को उदासीन किया जा सके। यह साम्य को दाईं ओर विस्थापित कर देता है। ऐल्कोहॉल तथा फ्रीनॉल में ऐसीटिल (CH₃CO) समूह का प्रवेश ऐसीटिलन कहलाता है। ऐस्पिरिन सैलिसिलिक अम्ल के ऐसीटिलन से प्राप्त होती है।

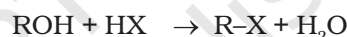


(ख) अभिक्रियाएँ जिनमें कार्बन-ऑक्सीजन (C-O) आबंध का विदलन (Cleavage) होता है

C-O आबंध विदलन की अभिक्रियाएँ केवल ऐल्कोहॉलों में पाई जाती हैं। फ्रीनॉल इस प्रकार की अभिक्रिया केवल जस्त चूर्ण के साथ प्रदर्शित करती हैं।

1. हाइड्रोजन हैलाइडों के साथ अभिक्रिया

ऐल्कोहॉल, हाइड्रोजन हैलाइडों के साथ अभिक्रिया करके ऐल्किल हैलाइड बनाती हैं (देखिए— एकक 6, कक्षा 12)



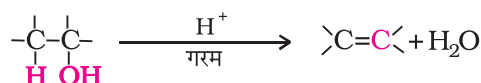
इन तीनों वर्गों की ऐल्कोहॉलों की HCl के प्रति अभिक्रियाशीलता के आधार पर इनमें विभेद किया जा सकता है (ल्यूकास परीक्षण)। ऐल्कोहॉल ल्यूकास अभिकर्मक (सांद्र HCl एवं ZnCl₂) में विलेय होती हैं जबकि उनके हैलाइड अमिश्रणीय होते हैं तथा विलयन में धुँधलापन (आविलता) उत्पन्न कर देते हैं। तृतीयक ऐल्कोहॉलों द्वारा धुँधलापन तत्काल उत्पन्न हो जाता है; क्योंकि वे आसानी से हैलाइड बनाती हैं। प्राथमिक ऐल्कोहॉल सामान्य ताप पर धुँधलापन उत्पन्न नहीं करतीं।

2. फॉस्फोरस ट्राइहैलाइडों के साथ अभिक्रिया

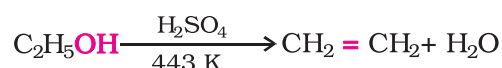
फॉस्फोरस ट्राइब्रोमाइड के साथ अभिक्रिया करने पर ऐल्कोहॉल, ऐल्किल ब्रोमाइड में परिवर्तित हो जाती है (देखिए— एकक 6, कक्षा 12)।

3. निर्जलन

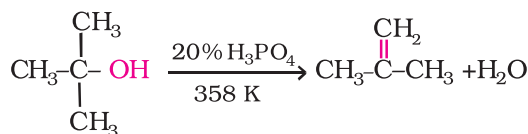
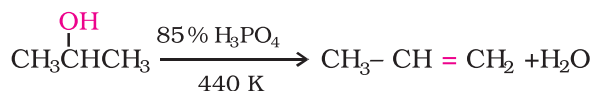
ऐल्कोहॉल के सांद्र H₂SO₄ या H₃PO₄ जैसे प्रोटिक अम्लों अथवा निर्जलित जिंक क्लोराइड ऐलुमिना जैसे उत्प्रेरकों के द्वारा निर्जलित होने (जल के अणु के निष्कासन) पर ऐल्कीन बनती हैं। (एकक-9, कक्षा-11)



443 K ताप पर सांद्र H₂SO₄ के साथ गरम करने पर एथेनॉल का निर्जलन हो जाता है।



द्वितीयक तथा तृतीयक ऐल्कोहॉलों का निर्जलन अपेक्षाकृत मध्यम परिस्थितियों में किया जाता है। उदाहरणार्थ—



तृतीयक कार्बोक्सायन अधिक स्थायी होते हैं, अतः द्वितीयक एवं तृतीयक कार्बोक्सायनों की अपेक्षा आसानी से बनते हैं। तृतीयक ऐल्कोहॉलों का निर्जलन करना सबसे अधिक आसान है।

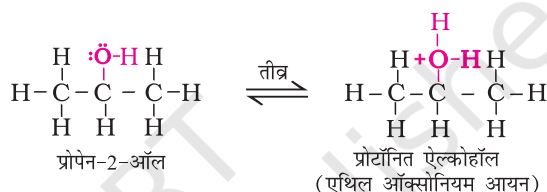
ऐल्कोहॉलों के सापेक्षिक निर्जलन की सुगमता का क्रम इस प्रकार होता है—

तृतीयक > द्वितीयक > प्राथमिक

प्रोपेन-2-ऑल के निर्जलन की क्रियाविधि में निम्नलिखित चरण होते हैं—

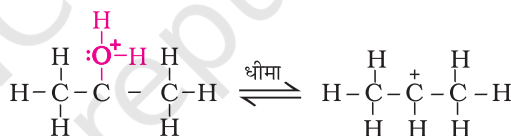
क्रियाविधि

चरण 1— प्रोटॉनित ऐल्कोहॉल का बनना—

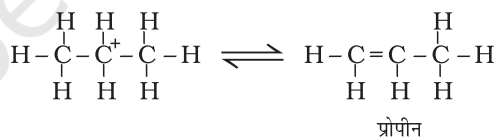


चरण 2— कार्बोक्सायन का बनना—

यह सबसे धीमा चरण है अतः यह अभिक्रिया का दर निर्धारक चरण होता है।

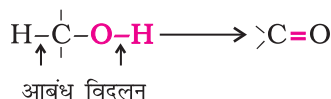


चरण 3— प्रोटॉन के निकल जाने से प्रोपीन का बनना—

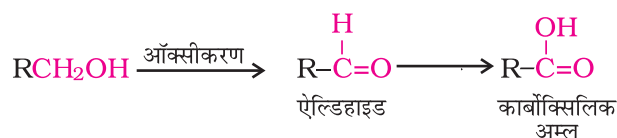


चरण 1 में प्रयुक्त अम्ल, अभिक्रिया के चरण 3 में मुक्त हो जाता है। साम्य को दाईं ओर विस्थापित करने के लिए, प्रोपीन बनते ही निष्कासित कर ली जाती है।

4. ऑक्सीकरण— ऐल्कोहॉलों के ऑक्सीकरण में O-H एवं C-H आबंधों का विदलन होता है तथा कार्बन-ऑक्सीजन द्विआबंध बनता है।



आबंधों का ऐसा विदलन एवं निर्माण ऑक्सीकरण अभिक्रियाओं में होता है। इन्हें **विहाइड्रोजनन** अभिक्रियाएं भी कहते हैं क्योंकि इनमें ऐल्कोहॉल अणु में से डाइहाइड्रोजन अणु की कमी हो जाती है। प्रयुक्त ऑक्सीकरण कर्मक के आधार पर, प्राथमिक ऐल्कोहॉल, ऐल्डिहाइड में ऑक्सीकृत हो जाती हैं जो बाद में कार्बोक्सिलिक अम्ल में ऑक्सीकृत हो जाता है।



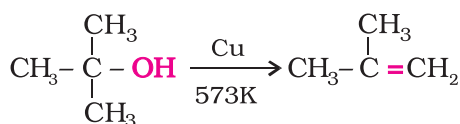
ऐल्कोहॉलों से सीधे कार्बोक्सिलिक अम्लों को प्राप्त करने के लिए प्रबल ऑक्सीकरण कर्मकों, जैसे अम्लीकृत पोटैशियम परमैंगनेट का उपयोग किया जाता है। ऐल्डिहाइडों को पृथक् करने के लिए CrO_3 का निर्जल माध्यम में ऑक्सीकरण कर्मक की तरह उपयोग किया जाता है।



प्राथमिक ऐल्कोहॉल के ऑक्सीकरण से ऐल्डिहाइड की अच्छी लब्धि प्राप्त करने के लिए पिरिडीनियम क्लोरोक्रोमेट (PCC) श्रेष्ठ अभिकर्मक है जो कि क्रोमियम ट्राइऑक्साइड का पिरिडीन व HCl के साथ संकुल है।



द्वितीयक ऐल्कोहॉल क्रोमिक ऐनहाइड्राइड (CrO_3) द्वारा कीटोनों में ऑक्सीकृत हो जाती हैं।



तृतीयक ऐल्कोहॉल ऑक्सीकरण अभिक्रिया नहीं करते। प्रबल अभिक्रिया परिस्थितियों, जैसे— प्रबल आक्सीकरण कर्मकों (KMnO_4) एवं उच्च ताप पर विभिन्न C-C आबंधों का विदलन होता है। जिससे कार्बोक्सिलिक अम्लों का मिश्रण प्राप्त होता है जिनमें कार्बन परमाणुओं की संख्या कम होती है।

जब प्राथमिक अथवा द्वितीयक ऐल्कोहॉल के वाष्पों को 573 K पर तप्त कॉपर के ऊपर से प्रवाहित किया जाता है तो विहाइड्रोजनन होता है तथा ऐल्डिहाइड अथवा कीटोन बनते हैं। जबकि तृतीयक ऐल्कोहॉलों का निर्जलन होता है।

मेथेनॉल एवं एथेनॉल के जैविक ऑक्सीकरण से शरीर में संगत ऐल्डिहाइड बनते हैं, तत्पश्चात् अम्ल बनते हैं। कभी-कभी मद्यव्यसनी गलती से मेथेनॉल मिश्रित एथेनॉल जिसे विगुणित ऐल्कोहॉल भी कहते हैं, पी लेते हैं। शरीर में मेथेनॉल पहले मेथेनॉल में ऑक्सीकृत होती है; तत्पश्चात् मेथेनॉइक अम्ल में, जो कि अन्धता एवं मृत्यु का कारण बन सकता है। मेथेनॉल की विषाक्तता के रोगी का उपचार तनुकृत एथेनॉल को अंतः शिरा द्वारा प्रदान करके किया जाता है। ऐल्डीहाइड (HCHO) को अम्ल में ऑक्सीकृत करने के लिए उत्तरदायी एन्जाइम जल ग्रहण कर लेता है जिससे वृक्क को मेथेनॉल उत्सर्जित करने के लिए समय प्राप्त हो जाता है।

(ग) फ़ीनॉल की अभिक्रियाएँ

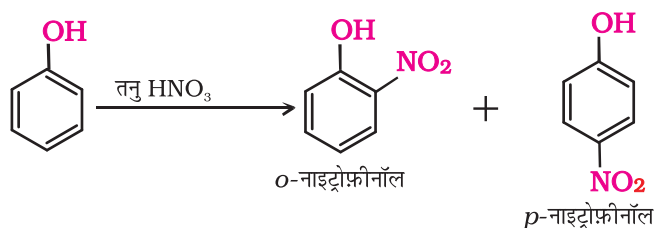
निम्नलिखित अभिक्रियाएँ केवल फ़ीनॉलों द्वारा दर्शायी जाती हैं—

1. **ऐरोमैटिक इलेक्ट्रॉनरागी प्रतिस्थापन**— फ़ीनॉलों में ऐरोमैटिक वलय पर होने वाली अभिक्रियाएँ इलेक्ट्रॉनरागी प्रतिस्थापन अभिक्रियाएँ होती हैं। (एकक-9, कक्षा-11) बेन्जीन वलय पर जुड़ा -OH समूह इसे इलेक्ट्रॉनरागी प्रतिस्थापन अभिक्रिया की ओर सक्रियित करता है और आने वाले समूह को वलय में *ऑर्थो* एवं *पैरा* स्थिति पर निर्दिष्ट करता है। जिससे -OH समूह के अनुनाद प्रभाव के कारण ये स्थितियाँ इलेक्ट्रॉन-धनी हो जाती हैं। इनकी अनुनादी संरचनाएँ फ़ीनॉलों की अम्लता शीर्षक के अंतर्गत दर्शायी गई हैं।

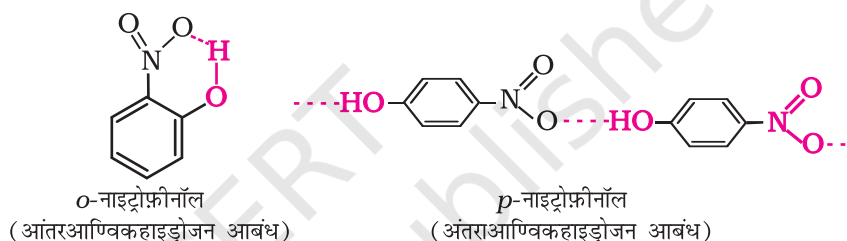
फ्रीनॉल की सामान्य इलेक्ट्रॉनरागी ऐरोमैटिक प्रतिस्थापन अभिक्रियाएँ निम्नलिखित हैं—

(i) **नाइट्रोकरण**

निम्न ताप (298 K) पर तनु नाइट्रिक अम्ल के साथ फ्रीनॉल के नाइट्रोकरण से ऑर्थो-नाइट्रोफ्रीनॉल एवं पैरा नाइट्रोफ्रीनॉल का मिश्रण प्राप्त होता है।

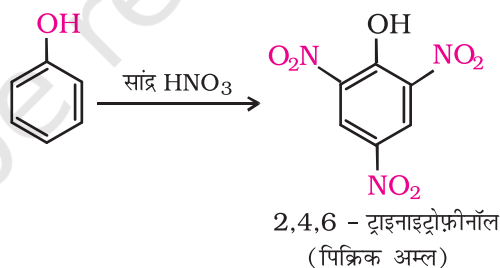


ऑर्थो एवं पैरा समावयवों को वाष्पीय आसवन द्वारा पृथक् किया जा सकता है। आंतरआण्विक हाइड्रोजन आबंध के कारण ऑर्थो-नाइट्रोफ्रीनॉल भाप द्वारा वाष्पित होती है जबकि पैरा-नाइट्रोफ्रीनॉल कम वाष्पशील होती है क्योंकि इसमें अंतराआण्विक हाइड्रोजन आबंध विद्यमान होता है, जिससे अणु संगुणित हो जाते हैं।



2,4,6-ट्राइनाइट्रोफ्रीनॉल तीन इलेक्ट्रॉन अपनयक $-\text{NO}_2$ समूहों की उपस्थिति के कारण प्रबल अम्ल होती है। यह समूह हाइड्रोजन आयन निकलने में सहायक होते हैं।

सांद्र नाइट्रिक अम्ल के साथ फ्रीनॉल 2,4,6-ट्राइनाइट्रोफ्रीनॉल में परिवर्तित हो जाती है। उत्पाद को सामान्यतः पिक्रिक अम्ल कहते हैं। अभिक्रिया उत्पाद की लब्धि बहुत कम होती है।



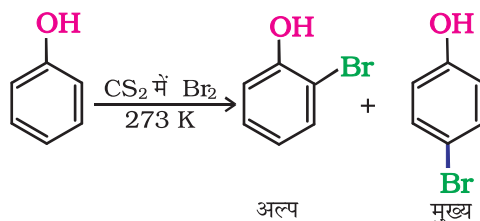
आजकल पिक्रिक अम्ल को बनाने के लिए सर्वप्रथम फ्रीनॉल की अभिक्रिया सांद्र H_2SO_4 के साथ करते हैं जिससे यह फ्रीनॉल-2, 4-डाइसल्फोनिक अम्ल में परिवर्तित हो जाती है। तत्पश्चात् सांद्र HNO_3 के साथ अभिक्रिया द्वारा 2,4,6 - ट्राइनाइट्रोफ्रीनॉल प्राप्त कर लेते हैं।

क्या आप इसमें सम्मिलित अभिक्रियाओं का समीकरण लिख सकते हैं?

(ii) **हैलोजनन**

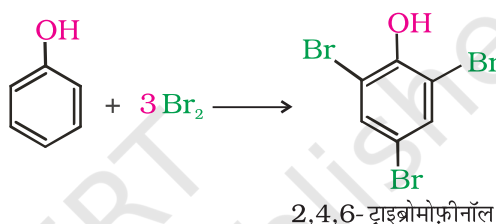
फ्रीनॉल की ब्रोमीन के साथ अभिक्रिया द्वारा अलग-अलग प्रायोगिक अवस्थाओं में अलग-अलग उत्पाद प्राप्त होते हैं।

(क) जब CHCl_3 अथवा CS_2 जैसे कम ध्रुवीय विलायकों में निम्न ताप पर अभिक्रिया की जाती है तो मोनोब्रोमोफ्रीनॉल प्राप्त होती है।



बेन्जीन का सामान्य हैलोजनन FeBr_3 जैसे लूइस अम्ल की उपस्थिति में होता है (एकक 6, कक्षा 12), जो हैलोजन अणु को ध्रुवित कर देता है। फ़ीनॉल की अभिक्रिया में ब्रोमीन का ध्रुवण लूइस अम्ल की अनुपस्थिति में भी संभव होता है। इसका कारण बेन्जीन से जुड़े $-\text{OH}$ समूह का वलय पर उच्च सक्रियण प्रभाव होता है।

(ख) जब फ़ीनॉल की अभिक्रिया ब्रोमीन जल के साथ की जाती है तो 2, 4, 6-ट्राइब्रोमोफ़ीनॉल श्वेत अवक्षेप के रूप में बनता है।



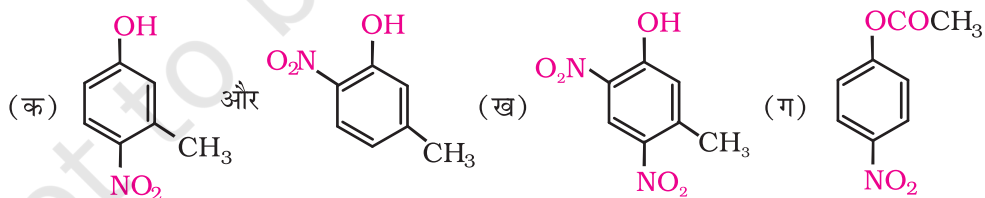
उदाहरण 7.5

निम्नलिखित अभिक्रियाओं से बनने वाले मुख्य उत्पादों की संरचनाएं दीजिए।

- (क) 3-मेथिलफ़ीनॉल का मोनोनाइट्रोकरण
- (ख) 3-मेथिलफ़ीनॉल का डाइनाइट्रोकरण
- (ग) फ़ेनिलएथेनोएट का मोनोनाइट्रोकरण

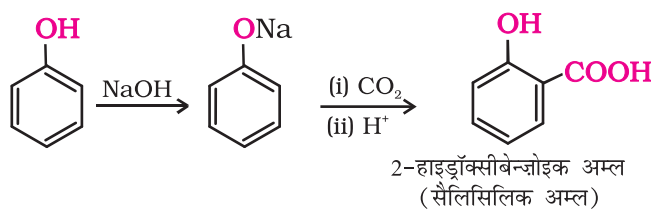
हल

$-\text{OH}$ और $-\text{CH}_3$ समूहों का संयुक्त प्रभाव प्रवेश करने वाले समूहों की स्थिति निर्धारित करता है।



2. कोल्बे अभिक्रिया

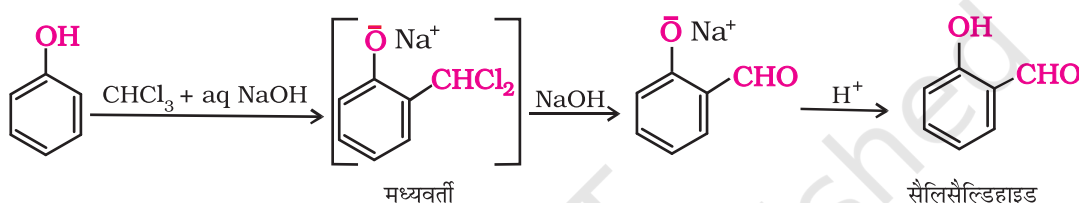
फ़ीनॉल को सोडियम हाइड्रॉक्साइड के साथ अभिकृत कराने से बना फ़ीनॉक्साइड आयन, फ़ीनॉल की अपेक्षा इलेक्ट्रॉनरागी ऐरोमैटिक प्रतिस्थापन अभिक्रिया के प्रति अधिक क्रियाशील होता है। अतः यह CO_2 जैसे दुर्बल इलेक्ट्रॉनरागी के साथ इलेक्ट्रॉनरागी प्रतिस्थापन अभिक्रिया करता है। इससे ऑर्थो हाइड्रॉक्सीबेन्जोइक अम्ल मुख्य उत्पाद के रूप में प्राप्त होता है।



3. राइमर-टीमन अभिक्रिया

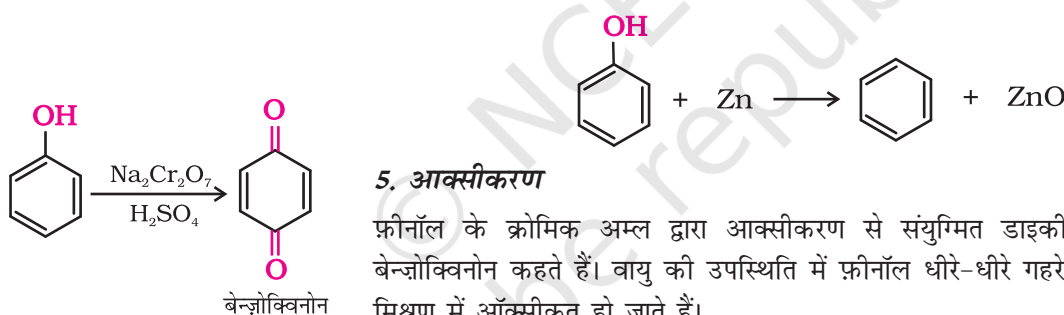
फ़ीनॉल की सोडियम हाइड्रॉक्साइड की उपस्थिति में क्लोरोफॉर्म के साथ अभिक्रिया से बेन्जीन में, $-\text{CHO}$ समूह ऑर्थो स्थिति पर प्रवेश कर जाता है। इस अभिक्रिया को राइमर-टीमन अभिक्रिया (Reimer-Tiemann reaction) कहते हैं।

प्रतिस्थापित मध्यवर्ती बेन्जिल क्लोराइड क्षार की उपस्थिति में अपघटित होकर सैलिसैल्लिडहाइड बनाता है।



4. फ़ीनॉल की यशदरज के साथ अभिक्रिया

यशदरज के साथ गरम करने पर फ़ीनॉल बेन्जीन में परिवर्तित हो जाती है।



5. आक्सीकरण

फ़ीनॉल के क्रोमिक अम्ल द्वारा आक्सीकरण से संयुग्मित डाइकीटोन बनता है जिसे बेन्जोक्विनोन कहते हैं। वायु की उपस्थिति में फ़ीनॉल धीरे-धीरे गहरे रंग के क्विनोनों के मिश्रण में ऑक्सीकृत हो जाते हैं।

पाठ्यनिहित प्रश्न

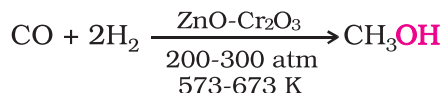
- 7.6** यदि निम्नलिखित ऐल्कोहॉल क्रमशः (क) HCl-ZnCl_2 (ख) HBr (ग) SOCl_2 से अभिक्रिया करें तो आप अपेक्षित उत्पादों की संरचनाएं दीजिए।
 (i) ब्यूटेन-1-ऑल (ii) 2-मेथिलब्यूटेन-2-ऑल
- 7.7** (i) 1-मेथिलसाइक्लोहेक्सेनॉल और (ii) ब्यूटेन-1-ऑल के अम्ल उत्प्रेरित निर्जलन के मुख्य उत्पादों की प्रागुक्ति कीजिए।
- 7.8** ऑर्थो तथा पैरा नाइट्रोफ़ीनॉल, फ़ीनॉल से अधिक अम्लीय होती हैं। उनके संगत फ़ीनॉक्साइड आयनों की अनुनादी संरचनाएं बनाइए।
- 7.9** निम्नलिखित अभिक्रियाओं में सम्मिलित समीकरण लिखिए—
 (i) राइमर-टीमन अभिक्रिया (ii) कोल्बे अभिक्रिया

7.5 औद्योगिक महत्व के कुछ ऐल्कोहॉल

मेथेनॉल एवं एथेनॉल दो औद्योगिक महत्व की ऐल्कोहॉल हैं।

1. मेथेनॉल

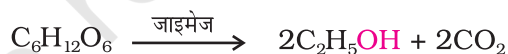
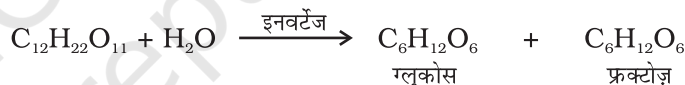
मेथेनॉल, CH_3OH जिसे 'काष्ठ स्पिरिट' भी कहते हैं, लकड़ी के भंजक आसवन द्वारा प्राप्त की जाती थी। वर्तमान में अधिकांश मेथेनॉल का उत्पादन उच्च ताप एवं दाब पर $\text{ZnO} - \text{Cr}_2\text{O}_3$ उत्प्रेरक की उपस्थिति में कार्बन मोनोक्साइड के उत्प्रेरकी हाइड्रोजनन द्वारा किया जाता है।



मेथेनॉल एक रंगहीन द्रव है, जिसका क्वथनांक 337 K होता है। यह अत्यंत विषैली प्रकृति की होती है। इसके बहुत कम मात्रा में सेवन से भी अंधापन हो सकता है और इसकी अधिक मात्रा से मृत्यु भी हो सकती है। मेथेनॉल का उपयोग पेंट और वार्निश के लिए विलायक के रूप में और मुख्य रूप से फॉर्मेलडीहाइड को बनाने के लिए किया जाता है।

2. एथेनॉल

एथेनॉल $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ को औद्योगिक स्तर पर किण्वन द्वारा प्राप्त किया जाता है। शर्करा के किण्वन से एथेनॉल प्राप्त करने की यह विधि सबसे पुरानी है। मोलैसेज (शीरे), गन्ने अथवा अंगूर जैसे फलों की शर्करा को इनवर्टेस एन्जाइम की उपस्थिति में ग्लूकोस एवं फ्रक्टोज (दोनों का आण्विक सूत्र $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ है) में परिवर्तित कर लिया जाता है। ग्लूकोस एवं फ्रक्टोज को यीस्ट में पाए जाने वाले दूसरे एन्जाइम जाइमेज द्वारा किण्वन किया जाता है।



शराब बनाने के लिए अंगूर शर्करा (द्राक्ष-शर्करा) तथा यीस्ट का स्रोत होते हैं। जब अंगूर पक जाते हैं तो उनमें शर्करा की मात्रा बढ़ जाती है तथा उनकी ऊपरी सतह पर यीस्ट उत्पन्न हो जाती है। जब अंगूरों को कुचला जाता है तो शर्करा एवं एन्जाइम संपर्क में आते हैं तथा किण्वन आरंभ हो जाता है। किण्वन अवायवीय स्थितियों यानी कि वायु की अनुपस्थिति में होता है। किण्वन में कार्बनडाइऑक्साइड निर्मुक्त होती है।

उत्पन्न ऐल्कोहॉल की मात्रा 14% से अधिक हो जाने पर जाइमेज की क्रिया संदमित हो जाती है। यदि किण्वन मिश्रण में वायु आ जाती है तो वायु की ऑक्सीजन एथेनॉल को एथेनोइक अम्ल में आक्सीकृत कर देती है, जिससे ऐल्कोहॉली पेय का स्वाद नष्ट हो जाता है।

एथेनॉल एक रंगहीन द्रव है, जिसका क्वथनांक 351 K है। यह पेंट उद्योग में विलायक के रूप में तथा कार्बन के अनेक यौगिकों के विरचन में प्रयुक्त की जाती है। औद्योगिक ऐल्कोहॉल (सामान्य एथेनॉल) को कुछ कॉपर सल्फेट (रंग प्रदान करने के लिए) एवं पिरिडीन (दुर्गंधयुक्त तरल) मिलाकर पीने के अयोग्य बना दिया जाता है। इस प्रक्रम को ऐल्कोहॉल का **विकृतीकरण** कहते हैं। आजकल एथेनॉल की अधिक मात्रा एथीन के जलयोजन द्वारा प्राप्त की जाती है (खंड 7.4)।

एथेनॉल के सेवन का प्रभाव केंद्रीय तंत्रिका तंत्र पर पड़ता है। मध्यम मात्रा में यह निर्णय क्षमता पर प्रभाव डालती है तथा अंतर्बाधा को कम करती है। अधिक सांद्रता मितली और बेहोशी लाती है। उच्च सांद्रताओं में यह स्वतः श्वसन क्रिया में भी बाधा डालती है और प्राणघातक हो सकती है।

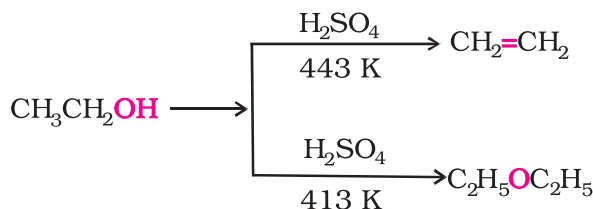
7.6 ईथर

7.6.1 ईथरों का विरचन

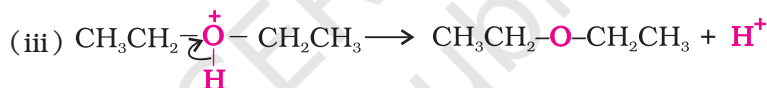
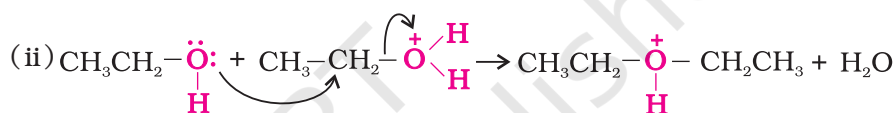
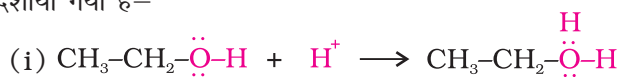
डाइएथिल ईथर का उपयोग अंतःश्वसन निश्चेतक के रूप में होता रहा है। परंतु इसके धीमे असर एवं अप्रिय स्वास्थ्यलाभ समय के कारण, इसका प्रतिस्थापन दूसरे यौगिकों द्वारा कर दिया गया है।

1. ऐल्कोहॉलों के निर्जलन द्वारा

प्रोटिक अम्लों (H_2SO_4 , H_3PO_4) की उपस्थिति में ऐल्कोहॉल निर्जलित हो जाती है। अभिक्रिया का उत्पाद ऐल्कीन होगा अथवा ईथर; यह अभिक्रिया की परिस्थितियों पर निर्भर करता है। उदाहरणार्थ; 443 K ताप पर सल्फ्यूरिक अम्ल की उपस्थिति में एथेनॉल निर्जलित होकर एथीन देती है। 413 K ताप पर एथॉक्सीएथेन मुख्य उत्पाद होता है।



ईथर का विरचन एक द्विअणुक नाभिकरागी प्रतिस्थापन अभिक्रिया ($\text{S}_{\text{N}}2$ अभिक्रिया) है जिसमें ऐल्कोहॉल अणु एक प्रोटॉनित ऐल्कोहॉल अणु पर आक्रमण करता है जैसा कि नीचे दर्शाया गया है—



ऐल्कोहॉलों का अम्लीय निर्जलन, जिसमें ऐल्कीन बनती है, एक प्रतिस्थापन अभिक्रिया से भी संबंधित है जो ईथर देती है।

यह विधि केवल प्राथमिक ऐल्किल समूह युक्त ईथरों के विरचन के लिए ही उपयुक्त होती है। ऐल्किल समूह अबाधित तथा तापक्रम निम्न होना चाहिए अन्यथा अभिक्रिया ऐल्कीन के बनने में सहायक होगी। जब ऐल्कोहॉल द्वितीयक या तृतीयक होती है तो अभिक्रिया $\text{S}_{\text{N}}1$ पथ का अनुसरण करती है, जिसके बारे में आप उच्च कक्षाओं में अध्ययन करेंगे। तथापि द्वितीयक और तृतीयक ऐल्कोहॉलों के निर्जलन से ईथरों को प्राप्त करना असफल होता है; क्योंकि प्रतिस्थापन और विलोपन की प्रतिस्पर्धा में प्रतिस्थापन की बजाय विलोपन होने के परिणामस्वरूप ऐल्कीने सरलता से बनती हैं।

क्या आप समझ सकते हैं कि द्विअणुक निर्जलन, एथिल मेथिल ईथर के विरचन के लिए उपयुक्त क्यों नहीं है?

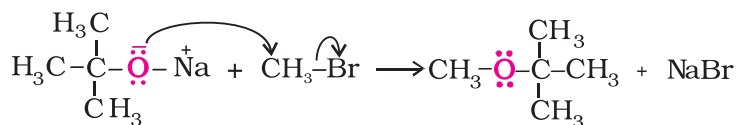
2. विलियम्सन संश्लेषण

यह सममित और असममित ईथरों को बनाने की एक महत्वपूर्ण प्रयोगशाला विधि है। इस विधि में, ऐल्किल हैलाइड की सोडियम ऐल्कोक्साइड के साथ अभिक्रिया कराई जाती है।

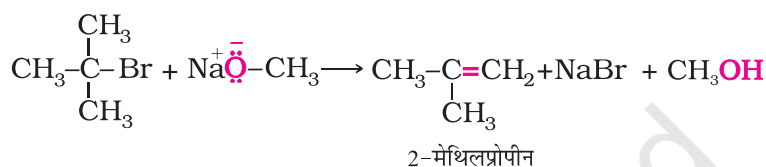


प्रतिस्थापित (द्वितीयक अथवा तृतीयक) ऐल्किल समूह युक्त ईथर भी इस विधि द्वारा बनाई जा सकती हैं। इस अभिक्रिया में प्राथमिक ऐल्किल हैलाइड पर ऐल्कोक्साइड आयन का ($\text{S}_{\text{N}}2$) आक्रमण होता है।

ऐलेक्जेंडर विलियम विलियम्सन (1824-1904) का जन्म लंदन में स्कॉट परिवार में हुआ। वह 1849 में यूनिवर्सिटी कॉलेज, लंदन में प्रोफेसर नियुक्त हुए।

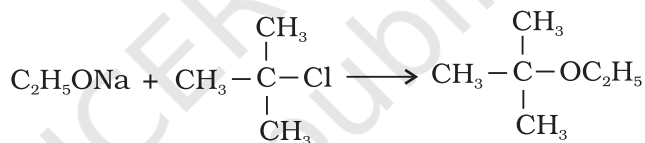


अगर ऐल्किल हैलाइड प्राथमिक होता है तो अच्छे परिणाम प्राप्त होते हैं। द्वितीयक एवं तृतीयक ऐल्किल हैलाइडों की अभिक्रिया में विलोपन, प्रतिस्पर्धा में प्रतिस्थापन से आगे होता है। यदि तृतीयक ऐल्किल हैलाइड का उपयोग किया जाए तो उत्पाद के रूप में केवल ऐल्कीन प्राप्त होती है एवं कोई ईथर नहीं बनती। उदाहरणार्थ; CH_3ONa की $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{Br}$ के साथ अभिक्रिया द्वारा केवल 2-मेथिलप्रोपीन प्राप्त होती है।



ऐसा इसलिए होता है क्योंकि ऐल्कोक्साइड न केवल नाभिकरागी होते हैं अपितु प्रबल

उदाहरण 7.6 निम्नलिखित अभिक्रिया तृतीयक ब्यूटिल एथिल ईथर बनाने के लिए उपयुक्त नहीं है।



- (i) इस अभिक्रिया का मुख्य उत्पाद क्या होगा?
- (ii) तृतीयक-ब्यूटिलएथिल ईथर बनाने के लिए उपयुक्त अभिक्रिया लिखिए?

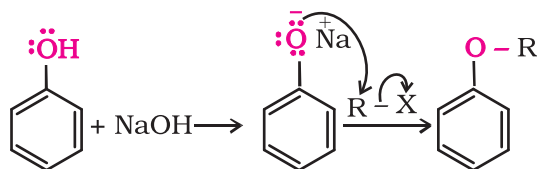
हल

- (i) दी गई अभिक्रिया में 2-मेथिलप्रोप-1-ईन मुख्य उत्पाद है; क्योंकि सोडियम एथॉक्साइड एक प्रबल नाभिकरागी एवं प्रबल क्षारक है, अतः विलोपन प्रतिस्थापन से अधिक प्रधान होता है।



क्षारक भी होते हैं। वे ऐल्किल हैलाइडों के साथ विलोपन अभिक्रिया करते हैं।

इस विधि से फ्रीनॉलों को भी ईथरों में परिवर्तित किया जाता है। इसमें फ्रीनॉल का उपयोग फ्रीनाक्साइड अर्थाश (Moiety) के रूप में होता है।



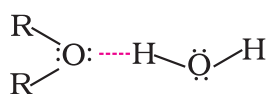
7.6.2 भौतिक गुणधर्म

ईथर में C-O आबंध ध्रुवीय होते हैं, अतः ईथरों का नेट द्विध्रुव आघूर्ण होता है। ईथरों की अल्प ध्रुवता उनके क्वथनांकों को बहुत अधिक प्रभावित नहीं करती, जो कि समतुल्य आण्विक द्रव्यमान वाले ऐल्केनों के क्वथनांकों के समान होते हैं, परंतु वे ऐल्कोहॉलों के क्वथनांकों से बहुत कम होते हैं, जैसा कि निम्नलिखित स्थितियों में दर्शाया गया है—

सूत्र	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	$\text{C}_2\text{H}_5-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3-\text{OH}$
	n-पेन्टेन	एथॉक्सीएथेन	ब्यूटेन-1-ऑल
क्वथनांक/K	309.1	307.6	390

ऐल्कोहॉलों एवं ईथरों के क्वथनांकों में अधिक अंतर का कारण ऐल्कोहॉलों में हाइड्रोजन आबंधों की उपस्थिति है।

ईथरों की जल में मिश्रणीयता, समान आण्विक द्रव्यमान वाले ऐल्कोहॉलों से सदृश्य होती है। एथॉक्सीएथेन एवं ब्यूटेन-1-ऑल दोनों ही जल में लगभग समान रूप से मिश्रणीय होते हैं अर्थात् 100 mL जल में क्रमशः 7.5 g तथा 9 g है जबकि पेन्टेन जल में अमिश्रणीय है। क्या आप इस प्रेक्षण को समझ सकते हैं? इसका कारण यह है कि ऐल्कोहॉलों की भाँति ईथरों का ऑक्सीजन परमाणु भी जल के साथ हाइड्रोजन आबंध बनाता है; जैसा कि चित्र में दर्शाया गया है।

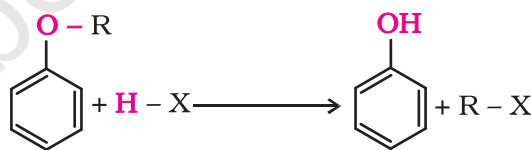


1. ईथरों में C-O आबंध का विदलन

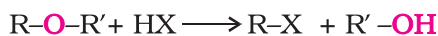
ईथर प्रकार्यात्मक समूहों में सबसे कम अभिक्रियाशील होती हैं। ईथरों के C-O आबंध का विदलन उग्र परिस्थितियों में हाइड्रोजन हैलाइडों के आधिक्य में होता है। डाइऐल्किल ईथर की अभिक्रिया से ऐल्किल हैलाइड के दो अणु प्राप्त होते हैं।



ऐरिल-ऑक्सीजन आबंध के अधिक स्थायी होने के कारण ऐल्किल ऐरिल ईथर का ऐल्किल-ऑक्सीजन आबंध विदलित होता है। इस अभिक्रिया से फ्रीनॉल एवं ऐल्किल हैलाइड प्राप्त होते हैं।



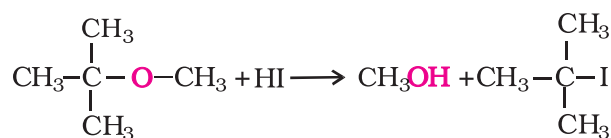
दो विभिन्न ऐल्किल समूहों वाली ईथर भी इसी प्रकार से विदलित होती हैं।



हाइड्रोजन हैलाइडों की अभिक्रियाशीलता का क्रम इस प्रकार होता है—

$\text{HI} > \text{HBr} > \text{HCl}$ ईथरों का विदलन सांद्र HI अथवा HBr द्वारा उच्च ताप पर होता है।

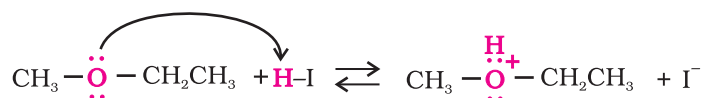
जब इनमें से एक ऐल्किल समूह तृतीयक समूह होता है, तो तृतीयक हैलाइड प्राप्त होते हैं।



क्रियाविधि

ईथर की सांद्र HI के साथ अभिक्रिया, ईथर के अणु के प्रोटॉनन से प्रारंभ होती है।

चरण-1

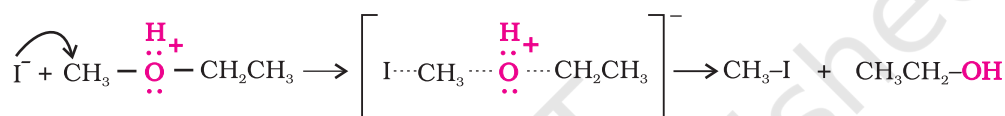


अभिक्रिया HI या HBr के साथ होती है; क्योंकि ये अभिकर्मक पर्याप्त अम्लीय होते हैं।

चरण-2

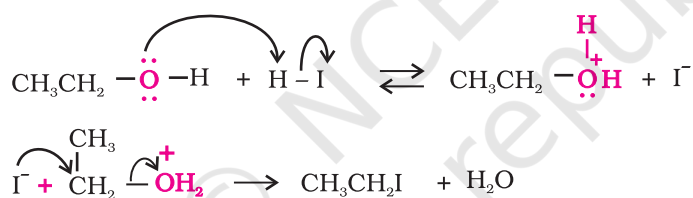
आयोडाइड एक अच्छा नाभिकरागी है। यह पद 1 से प्राप्त ऑक्सोनियम आयन के अल्पतम प्रतिस्थापित कार्बन पर आक्रमण करता है और $\text{S}_{\text{N}}2$ क्रियाविधि से ऐल्कोहॉल अणु को विस्थापित कर देता है।

अतः दो भिन्न ऐल्किल समूह युक्त मिश्रित ईथर के विदलन से बनने वाली ऐल्कोहॉल तथा ऐल्किल आयोडाइड कौन से होंगे यह ऐल्किल समूहों की प्रकृति पर निर्भर करता है। जब प्राथमिक अथवा द्वितीयक ऐल्किल समूह उपस्थित होते हैं तो निम्नतर ऐल्किल समूह ऐल्किल आयोडाइड ($\text{S}_{\text{N}}2$ अभिक्रिया) बनते हैं।

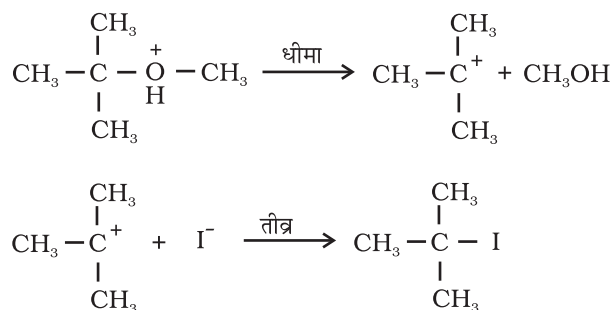


जब HI आधिक्य में होता है और अभिक्रिया उच्च ताप पर की जाती है तो एथेनॉल, HI के दूसरे अणु के साथ अभिक्रिया करके एथिल आयोडाइड में परिवर्तित हो जाती है।

चरण-3



इसका कारण अभिक्रिया के चरण 2 में निष्कासित होने वाले $(\text{OH}-\text{CH}_3)$ समूह के निष्कासन से अधिक स्थायी कार्बोकेटायन $[(\text{CH}_3)_3\text{C}^+]$ का बनना जिससे अभिक्रिया $\text{S}_{\text{N}}1$ क्रियाविधि द्वारा संपन्न होती है।

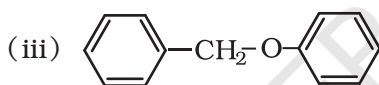
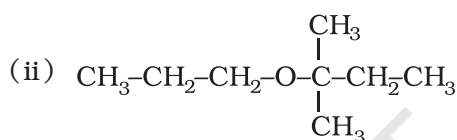
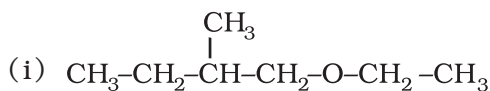


ऐनिसोल में ईथर के प्रोटॉनन द्वारा मेथिलफेनिल ऑक्सोनियम आयन $\text{C}_6\text{H}_5-\overset{+}{\underset{\text{H}}{\text{O}}}-\text{CH}_3$

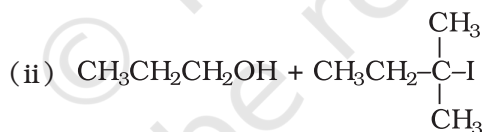
बनता है। फेनिल समूह के कार्बन की sp^2 संकरण अवस्था तथा $(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5)$ समूह के आंशिक द्विआबंध अभिलक्षण के कारण $\text{O}-\text{CH}_3$ का आबंध $\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5$ आबंध की तुलना में दुर्बल होता है। इसलिए I^- आयन का आक्रमण $\text{O}-\text{CH}_3$ आबंध को तोड़कर CH_3I बनाता है। फ्रीनॉल पुनः अभिक्रिया करके हैलाइड नहीं देते क्योंकि फ्रीनॉल का sp^2 संकरित कार्बन (नाभिकरागी) प्रतिस्थापन अभिक्रिया नहीं दर्शा सकता जो कि हैलाइड में परिवर्तन के लिए आवश्यक है।

उदाहरण 7.7

निम्नलिखित ईथरों को HI के साथ गरम करने से प्राप्त मुख्य उत्पाद दीजिए।

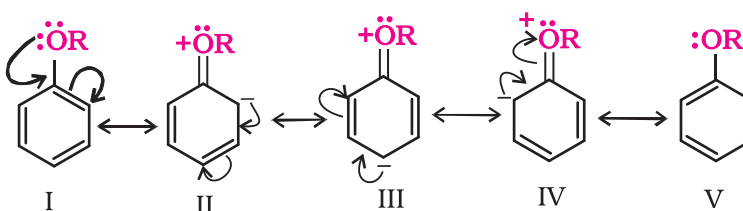


हल



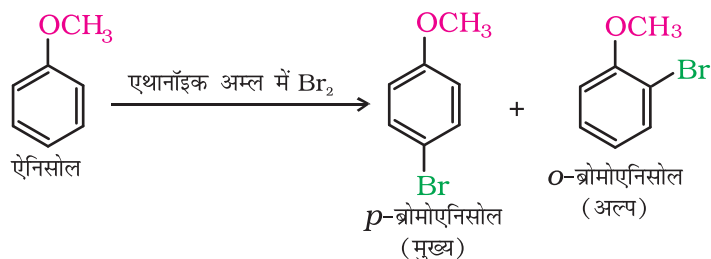
2. इलेक्ट्रॉनरागी प्रतिस्थापन

ऐल्कोक्सी समूह ($-\text{OR}$) ऑर्थो एवं पैरा निर्देशक होता है तथा यह फ्रीनॉल के $-\text{OH}$ समूह के समान ही ऐरोमैटिक वलय को इलेक्ट्रॉनरागी प्रतिस्थापन के प्रति सक्रिय करता है।

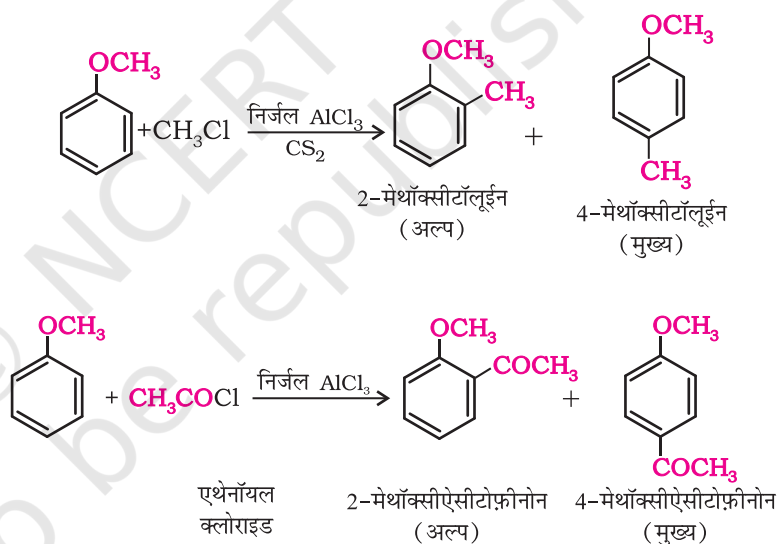


ऐल्कोहॉल, फ्रीनॉल एवं ईथर 225

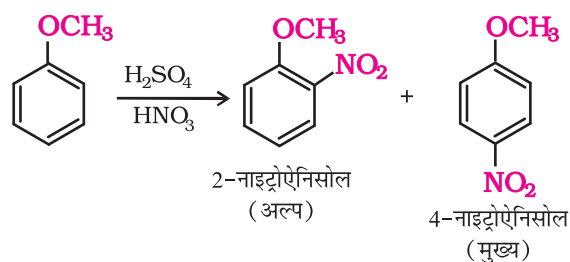
(i) **हैलोजनन**— फ़ेनिलऐल्किल ईथर, बेन्जीन वलय में सामान्य हैलोजनन अभिक्रियाएं देता है। उदाहरणार्थ; ऐनिसोल का ब्रोमीनन, एथेनॉइक अम्ल में घुली ब्रोमीन द्वारा, आयरन (III) ब्रोमाइड उत्प्रेरक की अनुपस्थिति में भी होता है। ऐसा मेथॉक्सी समूह द्वारा बेन्जीन वलय के सक्रियण के कारण होता है। इसमें पैरा समावयवी की लब्धि 90% होती है।



(ii) **फ्रीडेल क्रॉफ्ट अभिक्रिया**— ऐनिसोल फ्रीडेल-क्रॉफ्ट अभिक्रिया देता है ऐलुमीनियम क्लोराइड (एक लुईस अम्ल) उत्प्रेरक की उपस्थिति में ऐल्किल हैलाइड तथा ऐसिल हैलाइड की अभिक्रिया द्वारा ऐल्किल तथा ऐसिल समूह ऑर्थो तथा पैरा स्थितियों पर प्रवेश करते हैं।



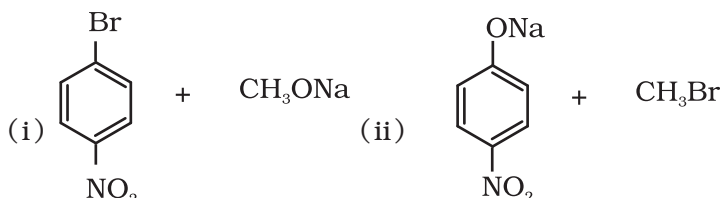
(iii) **नाइट्रोकरण**— ऐनिसोल, सांद्र H_2SO_4 और सांद्र HNO_3 के मिश्रण के साथ अभिक्रिया द्वारा ऑर्थो और पैरा नाइट्रोऐनिसोल का मिश्रण देता है।



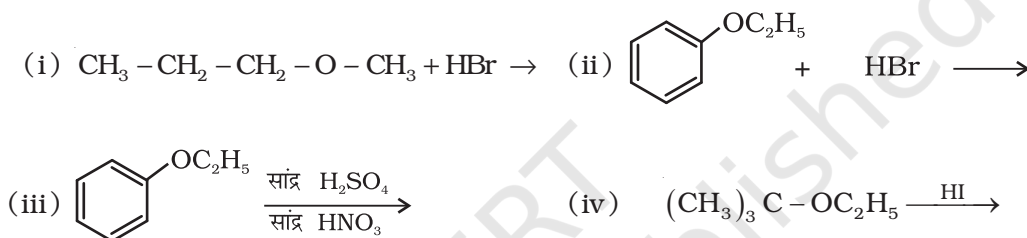
पाठ्यनिहित प्रश्न

7.10 एथेनॉल एवं 3-मेथिलपेन्टेन-2-ऑल से प्रारंभ कर 2-एथॉक्सी-3-मेथिलपेन्टेन के विलयमसन संश्लेषण की अभिक्रिया लिखिए।

7.11 1-मेथॉक्सी-4-नाइट्रोबेन्जीन के विरचन के लिए निम्नलिखित अभिकारकों में से कौन सा युग्म उपयुक्त है और क्यों?



7.12 निम्नलिखित अभिक्रियाओं से प्राप्त उत्पादों का अनुमान लगाइए—



सारांश

ऐल्कोहॉलों एवं फ्रीनॉलों का वर्गीकरण— (i) हाइड्रॉक्सिल समूहों की संख्या व (ii) कार्बन परमाणु के sp^3 या sp^2 संकरण जिससे कि $-\text{OH}$ समूह जुड़ा होता है, के आधार पर किया जाता है। **ईथरों** का वर्गीकरण ऑक्सीजन परमाणु से जुड़े समूहों के आधार पर किया जाता है।

ऐल्कोहॉलों को निम्नलिखित विधियों द्वारा बनाया जा सकता है—

- (1) ऐल्कीनों के जलयोजन से— (i) अम्ल की उपस्थिति में तथा (ii) हाइड्रोबोरॉन-आक्सीकरण अभिक्रिया द्वारा
- (2) कार्बोनिल यौगिकों से— (i) उत्प्रेरकी अपचयन तथा (ii) ग्रीनियर अभिकर्मक की क्रिया द्वारा

फ्रीनॉलों को निम्नलिखित विधियों द्वारा बनाया जा सकता है—

- (1) $-\text{OH}$ समूह से प्रतिस्थापन द्वारा— (i) हैलोऐरीन में हैलोजन परमाणु का तथा (ii) ऐरिल सल्फोनिक अम्ल में सल्फोनिक अम्ल समूह का प्रतिस्थापन।
- (2) डाइऐज़ोनियम लवणों के जलअपघटन द्वारा।
- (3) क्यूमीन से औद्योगिक उत्पादन द्वारा।

लगभग तुल्य द्रव्यमान वाले अन्य वर्गों, जैसे— हाइड्रोकार्बनों, ईथरों तथा हैलोऐल्केनों के यौगिकों की तुलना में ऐल्कोहॉलों के क्वथनांक अधिक होते हैं। ऐल्कोहॉलों, फ्रीनॉलों एवं ईथरों की जल के साथ अंतराआण्विक हाइड्रोजन आबंध बनाने की क्षमता के कारण यह जल में घुलनशील होती हैं।

ऐल्कोहॉल एवं फ्रीनॉल अम्लीय प्रकृति की होती हैं। फ्रीनॉलों में **इलेक्ट्रॉन अपनयक समूह** इनकी अम्ल प्रबलता को बढ़ाते हैं तथा **इलेक्ट्रॉन दाता (विमोचक) समूह** अम्ल प्रबलता को कम करते हैं।

ऐल्कोहॉल हाइड्रोजन हैलाइडों के साथ नाभिकरागी प्रतिस्थापन द्वारा ऐल्किल हैलाइड प्रदान करते हैं। ऐल्कोहॉलों का निर्जलन

ऐल्कीन देता है। दुर्बल ऑक्सीकारकों द्वारा प्राथमिक ऐल्कोहॉल ऑक्सीकृत होकर **ऐल्डिहाइड** प्रदान करते हैं तथा प्रबल ऑक्सीकारकों द्वारा **कार्बोक्सिलिक अम्ल** प्राप्त होते हैं। जबकि द्वितीयक ऐल्कोहॉल **कीटोन** देते हैं। तृतीयक ऐल्कोहॉल ऑक्सीकरण प्रतिरोधी होते हैं।

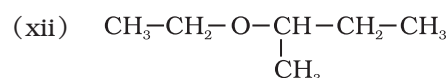
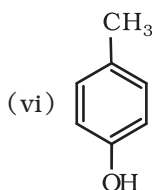
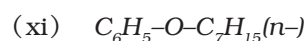
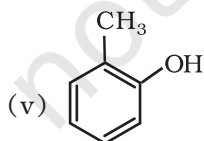
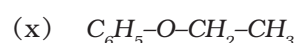
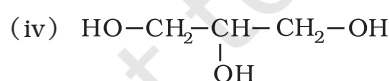
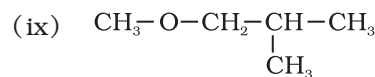
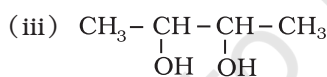
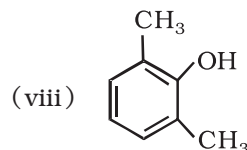
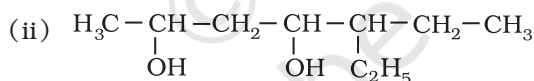
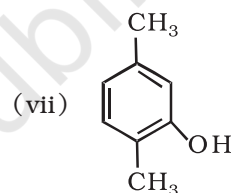
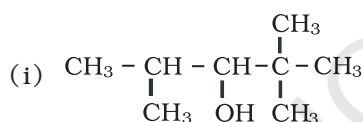
फ्रीनॉलों में, $-OH$ समूह की उपस्थिति, ऐरोमैटिक वलय को **इलेक्ट्रॉनरागी प्रतिस्थापन** के प्रति सक्रियित कर देती है एवं अनुनादी प्रभाव के कारण आने वाले समूह को **ऑर्थो** तथा **पैरा** स्थितियों की ओर निर्दिष्ट करती है। फ्रीनॉल की **राइमर-टीमन अभिक्रिया** सैलिसैल्डिहाइड प्रदान करती है। सोडियम हाइड्रॉक्साइड की उपस्थिति में फ्रीनॉल फ्रीनॉक्साइड आयन देता है जो फ्रीनॉल से अधिक क्रियाशील होता है अतः क्षारीय माध्यम में फ्रीनॉल **कोल्बे अभिक्रिया** देती है।

ईथरों को- (i) ऐल्कोहॉलों के निर्जलन तथा (ii) **विलियम्सन संश्लेषण** विधि द्वारा बनाया जाता है।

ईथरों के क्वथनांक ऐल्केनों से मिलते-जुलते होते हैं। जबकि इनकी विलेयता समान आण्विक द्रव्यमान वाले ऐल्कोहॉलों से तुल्य होती है। ईथरों के $C-O$ आबंध को हाइड्रोजन हैलाइडों द्वारा विदलित किया जा सकता है। इलेक्ट्रॉनरागी प्रतिस्थापन में, ऐल्कोक्सी समूह ऐरोमैटिक वलय को सक्रिय बनाता है तथा प्रवेश करने वाले समूह को **ऑर्थो** एवं **पैरा** स्थितियों की ओर निर्दिष्ट करता है।

अभ्यास

7.1 निम्नलिखित यौगिकों के आईयूपीएसी (IUPAC) नाम लिखिए।



- 7.2** निम्नलिखित आईयूपीएसी (IUPAC) नाम वाले यौगिकों की संरचनाएं लिखिए—
- | | |
|--|-------------------------------------|
| (i) 2-मेथिलब्यूटेन-2-ऑल | (vi) 2-एथॉक्सी-3-मेथिलपेन्टेन |
| (ii) 1-फेनिलप्रोपेन-2-ऑल | (vii) साइक्लोहेक्सिलमेथेनॉल |
| (iii) 3, 5-डाइमेथिलहेक्सेन-1, 3, 5, -ट्राइऑल | (viii) 3-साइक्लोहेक्सिलपेन्टेन-3-ऑल |
| (iv) 2, 3-डाइएथिलफ्रीनॉल | (ix) साइक्लोपेन्टेन-3-ईन-1-ऑल |
| (v) 1-एथॉक्सीप्रोपेन | (x) 4-क्लोरो-3-एथिलब्यूटेन-1-ऑल |
- 7.3** (i) $C_5H_{12}O$ आण्विक सूत्र वाले ऐल्कोहॉलों के सभी समावयवों की संरचना लिखिए एवं उनके आईयूपीएसी (IUPAC) नाम दीजिए।
- (ii) प्रश्न 11.3 (i) के समावयवी ऐल्कोहॉलों को प्राथमिक, द्वितीयक एवं तृतीयक ऐल्कोहॉलों में वर्गीकृत कीजिए।
- 7.4** समझाइए कि प्रोपेनॉल का क्वथनांक, हाइड्रोकार्बन ब्यूटेन से अधिक क्यों होता है?
- 7.5** समतुल्य आण्विक भार वाले हाइड्रोकार्बनों की अपेक्षा ऐल्कोहॉल जल में अधिक विलेय होते हैं इस तथ्य को समझाइए।
- 7.6** हाइड्रोबोरोन-ऑक्सीकरण अभिक्रिया से आप क्या समझते हैं? इसे उदाहरण सहित समझाइए।
- 7.7** आण्विक सूत्र C_7H_8O वाले मोनोहाइड्रिक फ्रीनॉलों की संरचनाएं तथा आईयूपीएसी (IUPAC) नाम लिखिए।
- 7.8** ऑर्थो तथा पैरा-नाइट्रोफ्रीनॉलों के मिश्रण को भाप-आसवन द्वारा पृथक् करने में भाप-वाष्पशील समावयवी का नाम बताइए। इसका कारण दीजिए।
- 7.9** क्यूमीन से फ्रीनॉल बनाने की अभिक्रिया का समीकरण दीजिए।
- 7.10** क्लोरोबेन्जीन से फ्रीनॉल बनाने की रासायनिक अभिक्रिया लिखिए।
- 7.11** एथीन के जलयोजन से एथेनॉल प्राप्त करने की क्रियाविधि लिखिए।
- 7.12** आपको बेन्जीन, सांद्र H_2SO_4 और $NaOH$ दिए गए हैं। इन अभिकर्मकों के उपयोग द्वारा फ्रीनॉल के विरचन की समीकरण लिखिए।
- 7.13** आप निम्नलिखित को कैसे संश्लेषित करेंगे? दर्शाइए।
- एक उपयुक्त ऐल्कीन से 1-फेनिलएथेनॉल
 - S_N2 अभिक्रिया द्वारा ऐल्किल हैलाइड के उपयोग से साइक्लोहेक्सिलमेथेनॉल
 - एक उपयुक्त ऐल्किल हैलाइड के उपयोग से पेन्टेन-1-ऑल
- 7.14** ऐसी दो अभिक्रियाएं दीजिए जिनसे फ्रीनॉल की अम्लीय प्रकृति प्रदर्शित होती हो, फ्रीनॉल की अम्लता की तुलना एथेनॉल से कीजिए।
- 7.15** समझाइए कि ऑर्थो-नाइट्रोफ्रीनॉल, ऑर्थो-मेथॉक्सीफ्रीनॉल से अधिक अम्लीय क्यों होती है?
- 7.16** समझाइए कि बेन्जीन वलय से जुड़ा $-OH$ समूह उसे इलेक्ट्रॉनरागी प्रतिस्थापन के प्रति कैसे सक्रिय करता है?
- 7.17** निम्नलिखित अभिक्रियाओं के लिए समीकरण दीजिए—
- प्रोपेन-1-ऑल का क्षारीय $KMnO_4$ के साथ ऑक्सीकरण
 - ब्रोमीन की CS_2 में फ्रीनॉल के साथ अभिक्रिया
 - तनु HNO_3 की फ्रीनॉल से अभिक्रिया
 - फ्रीनॉल की जलीय $NaOH$ की उपस्थिति में क्लोरोफार्म के साथ अभिक्रिया
- 7.18** निम्नलिखित को उदाहरण सहित समझाइए—
- कोल्बे अभिक्रिया
 - राइमर-टीमन अभिक्रिया
 - विलियमसन ईथर संश्लेषण
 - असममित ईथर।

7.19 एथेनॉल के अम्लीय निर्जलन से एथीन प्राप्त करने की क्रियाविधि लिखिए।

7.20 निम्नलिखित परिवर्तनों को किस प्रकार किया जा सकता है?

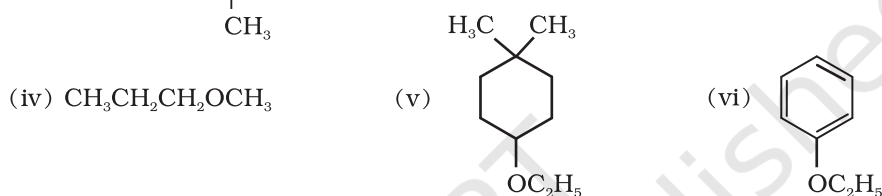
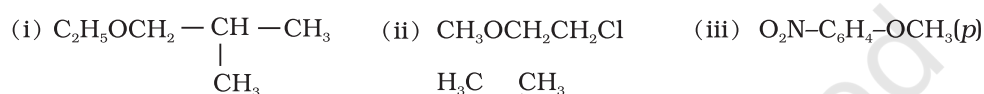
- (i) प्रोपीन $\rightarrow$ प्रापेन-2-ऑल
- (ii) बेन्जिल क्लोराइड $\rightarrow$ बेन्जिल ऐल्कोहॉल
- (iii) एथिल मैग्नीशियम क्लोराइड $\rightarrow$ प्रापेन-1-ऑल
- (iv) मेथिल मैग्नीशियम ब्रोमाइड $\rightarrow$ 2-मेथिलप्रोपेन-2-ऑल

7.21 निम्नलिखित अभिक्रियाओं में प्रयुक्त अभिकर्मकों के नाम बताइए—

- (i) प्राथमिक ऐल्कोहॉल का कार्बोक्सिलिक अम्ल में आक्सीकरण
- (iv) बेन्जिल ऐल्कोहॉल से बेन्जोइक अम्ल
- (ii) प्राथमिक ऐल्कोहॉल का ऐलिडहाइड में आक्सीकरण
- (v) प्रोपेन-2-ऑल का प्रोपीन में निर्जलन
- (iii) फ्रीनॉल का 2,4,6-ट्राइब्रोमोफ्रीनॉल में ब्रोमीनन
- (vi) ब्यूटेन-2-ऑल से ब्यूटेन-2-ऑल

7.22 कारण बताइए कि मेथॉक्सीमेथेन की तुलना में एथेनॉल का क्वथनांक उच्च क्यों होता है?

7.23 निम्नलिखित ईथरों के आईयूपीएसी (IUPAC) नाम दीजिए—



7.24 निम्नलिखित ईथरों को विलियम्सन संश्लेषण द्वारा बनाने के लिए अभिकर्मकों के नाम एवं समीकरण लिखिए—

- (i) 1-प्रोपॉक्सीप्रोपेन (ii) एथॉक्सीबेन्जीन (iii) 2-मेथॉक्सी-2-मेथिलप्रोपेन (iv) 1-मेथॉक्सीएथेन

7.25 कुछ विशेष प्रकार के ईथरों को विलियम्सन संश्लेषण द्वारा बनाने की सीमाओं को उदाहरणों से समझाइए।

7.26 प्रोपेन-1-ऑल से 1-प्रोपाक्सीप्रोपेन को किस प्रकार बनाया जाता है? इस अभिक्रिया की क्रियाविधि लिखिए।

7.27 द्वितीयक अथवा तृतीयक ऐल्कोहॉलों के अम्लीय निर्जलन द्वारा ईथरों को बनाने की विधि उपयुक्त नहीं है। कारण बताइए।

7.28 हाइड्रोजन आयोडाइड की निम्नलिखित के साथ अभिक्रिया के लिए समीकरण लिखिए—

- (i) 1-प्रोपॉक्सीप्रोपेन (ii) मेथॉक्सीबेन्जीन तथा (iii) बेन्जिल एथिल ईथर

7.29 ऐरिल ऐल्किल ईथरों में निम्न तथ्यों की व्याख्या कीजिए—

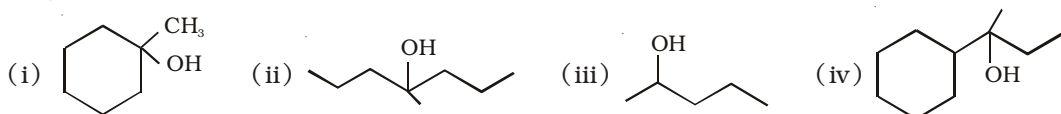
- (i) ऐल्कोक्सी समूह बेन्जीन वलय को इलेक्ट्रॉनरागी प्रतिस्थापन के प्रति सक्रिय करता है, तथा
- (ii) यह प्रवेश करने वाले प्रतिस्थापियों को बेन्जीन वलय की ऑर्थो एवं पैरा स्थितियों की ओर निर्दिष्ट करता है।

7.30 मेथॉक्सीमेथेन की HI के साथ अभिक्रिया की क्रियाविधि लिखिए।

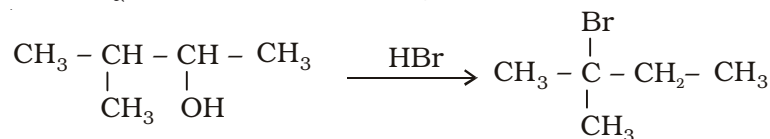
7.31 निम्नलिखित अभिक्रियाओं के लिए समीकरण लिखिए—

- (i) फ्रीडेल-क्राफ्ट अभिक्रिया—ऐनिसोल का ऐल्किलन (iii) एथेनॉइक अम्ल माध्यम में ऐनिसोल का ब्रोमीनन
- (ii) ऐनिसोल का नाइट्रोकरण (iv) ऐनिसोल का फ्रीडेल-क्राफ्ट ऐसीटिलन।

7.32 उपयुक्त ऐल्कीनों से आप निम्नलिखित ऐल्कोहॉलों का संश्लेषण कैसे करेंगे?



7.33 3-मेथिलब्यूटेन-2-ऑल को HBr से अभिकृत कराने पर निम्नलिखित अभिक्रिया होती है—



इस अभिक्रिया की क्रियाविधि दीजिए।

(संकेत— चरण II में प्राप्त द्वितीयक कार्बोकैटायन हाइड्राइड आयन विचलन के कारण पुनर्विन्यासित होकर स्थायी तृतीयक कार्बोकैटायन बनाते हैं।)

कुछ पाठ्यनिहित प्रश्नों के उत्तर

7.1 प्राथमिक ऐल्कोहॉल (i) (ii) (iii)

द्वितीयक ऐल्कोहॉल (iv) तथा (v)

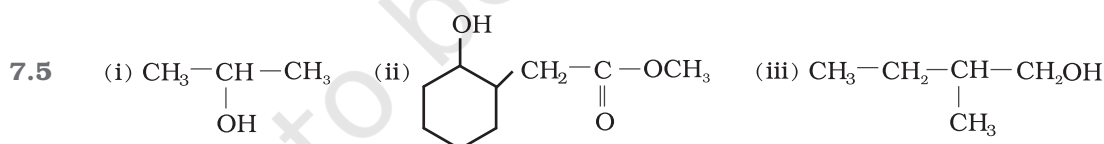
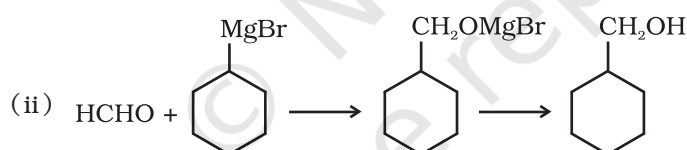
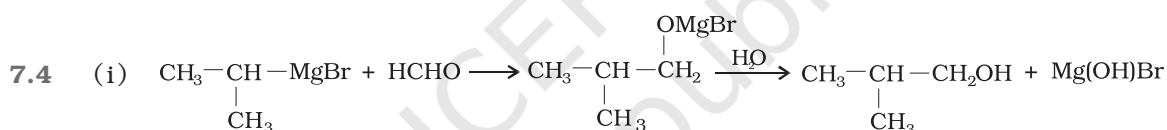
तृतीयक ऐल्कोहॉल (vi)

7.2 ऐलिलिक ऐल्कोहॉल (ii) तथा (vi)

7.3 (i) 4-क्लोरो-3-एथिल-2-(1-मेथिल एथिल)-ब्यूटेन-1-ऑल (iv) हेक्स-1-ईन-3-ऑल

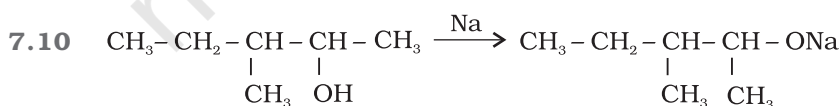
(ii) 2, 5-डाइमेथिलहेक्सेन-1, 3-डाइऑल (v) 2-ब्रोमो-3-मेथिलब्यूट-2-ईन-1-ऑल

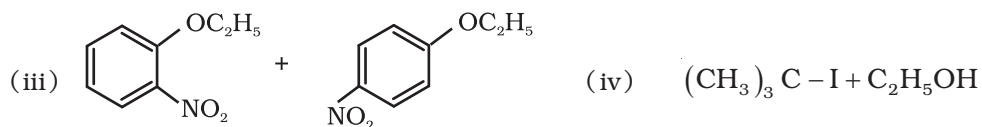
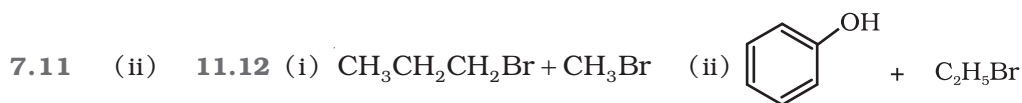
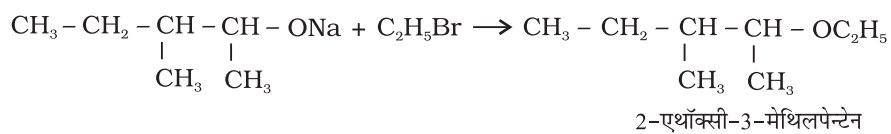
(iii) 3-ब्रोमोसाइक्लोहेक्सेनऑल



7.7 (i) 1-मेथिलसाइक्लोहेक्सीन

(ii) ब्यूट-1-ईन एवं ब्यूट-2-ईन का मिश्रण बनता है जिसमें ब्यूट-2-ईन मुख्य उत्पाद होती है क्योंकि पुनर्विन्यास द्वारा सेकेंडरी कार्बोकैटायन बनता है।







12088CH12

एकक

8

उद्देश्य

इस एकक के अध्ययन के पश्चात् आप -

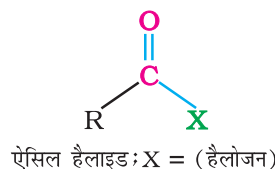
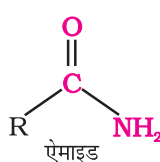
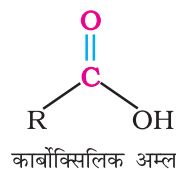
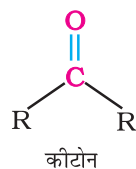
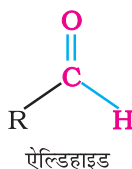
- ऐल्डिहाइडों, कीटोनों एवं कार्बोक्सिलिक अम्लों के साधारण व IUPAC नाम लिख सकेंगे।
- कार्बोनिल व कार्बोक्सिलिक समूह युक्त यौगिकों की संरचना लिख सकेंगे।
- उपरोक्त वर्गों के यौगिकों के विरचन की महत्वपूर्ण विधियों एवं अभिक्रियाओं का वर्णन कर सकेंगे।
- ऐल्डिहाइडों, कीटोनों एवं कार्बोक्सिलिक अम्लों के भौतिक गुणधर्मों, रासायनिक अभिक्रियाशीलता और संरचनाओं के मध्य परस्पर संबंध स्थापित कर सकेंगे।
- ऐल्डिहाइडों व कीटोनों की कुछ चयनित अभिक्रियाओं की क्रियाविधि को समझ सकेंगे।
- कार्बोक्सिलिक अम्लों की अम्लता को प्रभावित करने वाले कारकों तथा उनकी अभिक्रियाओं को समझ सकेंगे।
- ऐल्डिहाइडों, कीटोनों एवं कार्बोक्सिलिक अम्लों के उपयोगों का वर्णन कर सकेंगे।

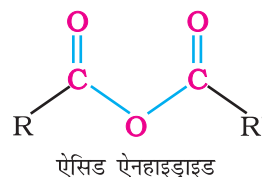
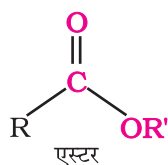
ऐल्डिहाइड, कीटोन एवं कार्बोक्सिलिक अम्ल

कार्बनिक रसायन में कार्बोनिल यौगिकों का अत्यधिक महत्व है। यह वस्त्रों, सुगन्धों, प्लास्टिकों तथा औषधों के संघटक होते हैं।

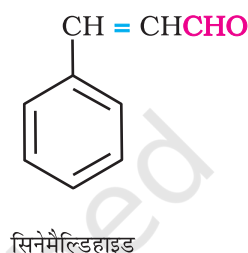
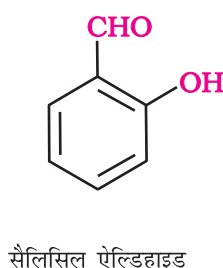
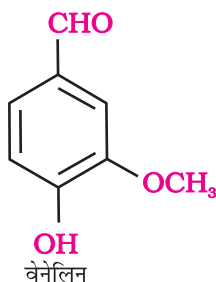
पिछले एकक में आपने ऐसे कार्बनिक यौगिकों का अध्ययन किया है, जिनमें प्रकार्यात्मक समूह में कार्बन तथा ऑक्सीजन परमाणु के मध्य एकल आबंध पाया जाता है। इस एकक में आप ऐसे कार्बनिक यौगिकों के बारे में अध्ययन करेंगे जिनमें प्रकार्यात्मक समूह में कार्बन तथा ऑक्सीजन के मध्य द्विआबंध ($>C=O$) होता है जिसे कार्बोनिल समूह कहते हैं। यह कार्बनिक रसायन का एक महत्वपूर्ण प्रकार्यात्मक समूह है।

ऐल्डिहाइडों में कार्बोनिल समूह कार्बन व हाइड्रोजन से, जबकि कीटोनों में यह दो कार्बन परमाणुओं से आबंधित रहता है। कार्बोनिल यौगिक जिनमें कार्बोनिल समूह का कार्बन, हाइड्रोजन या कार्बन तथा हाइड्राक्सी माइटी ($-OH$) की ऑक्सीजन से आबंधित रहता है, कार्बोक्सिलिक अम्ल कहलाते हैं जबकि वे यौगिक जिनमें कार्बोनिल समूह का कार्बन, हाइड्रोजन या कार्बन तथा $-NH_2$ माइटी के नाइट्रोजन अथवा किसी हैलोजन से जुड़ा रहता है, क्रमशः एमाइड व ऐसिल हैलाइड कहलाते हैं। एस्टर और एनहाइड्राइड कार्बोक्सिलिक अम्लों के व्युत्पन्न होते हैं। इन वर्गों के यौगिकों के सामान्य सूत्र नीचे दिए गए हैं—





ऐल्डिहाइड, कीटोन एवं कार्बोक्सिलिक अम्ल पौधों और जीवों में विस्तृत रूप से पाए जाते हैं। ये जीवों की जैव रासायनिक प्रक्रिया में महत्वपूर्ण योगदान देते हैं। ये प्रकृति में सुगंध व स्वाद प्रदान करते हैं। उदाहरणार्थ, वेनेलिन (बेनीला सेम से प्राप्त) सौलिसिल ऐल्डिहाइड (मेडोस्वीट से प्राप्त) तथा सिनेमैल्डिहाइड (दाल चीनी से प्राप्त) रुचिकर सुगंध देते हैं।



ये अनेक खाद्य उत्पादों व औषधों में सुगंध प्रदान करने के लिए प्रयुक्त होते हैं। इस वर्ग के कुछ यौगिकों का उत्पादन विलायक (ऐसीटोन) और आसंजी (चिपकने वाले) पदार्थ, पेंट, रेजिन, सुगंध, प्लास्टिक, वस्त्र आदि बनाने के लिए किया जाता है।

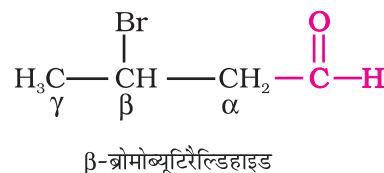
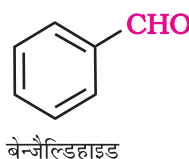
8.1 कार्बोनिल यौगिकों का नामकरण एवं संरचना

8.1.1 नामपद्धति

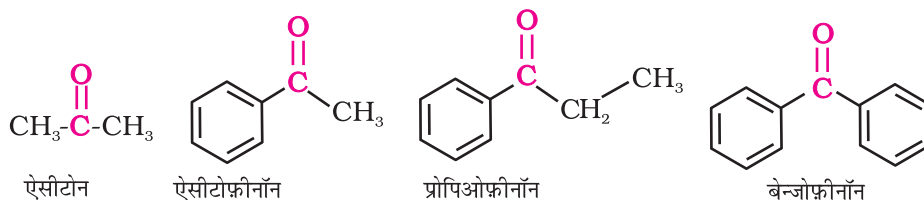
(I) ऐल्डिहाइड एवं कीटोन

ऐल्डिहाइड एवं कीटोन सरलतम और अत्यंत महत्वपूर्ण कार्बोनिल यौगिक हैं। ऐल्डिहाइडों एवं कीटोनों के नामकरण की दो पद्धतियाँ हैं—

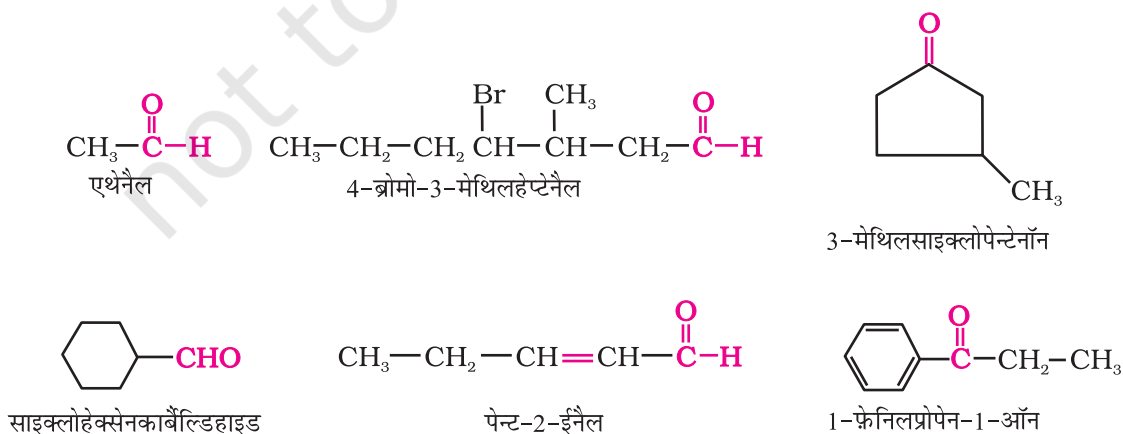
(क) सामान्य नाम— ऐल्डिहाइड एवं कीटोन प्रायः IUPAC नामपद्धति की अपेक्षा अपने सामान्य नामों से जाने जाते हैं। ऐल्डिहाइड के सामान्य नाम संगत कार्बोक्सिलिक अम्लों (खंड 8.6.1) के अंग्रेजी में लिखे सामान्य नामों के अंत में स्थित अनुलग्न इक के स्थान पर ऐल्डिहाइड अनुलग्न लगाकर प्राप्त करते हैं। साथ ही कार्बोक्सिलिक अम्ल या ऐल्डिहाइड के नाम में वास्तविक स्रोत का नाम लेटिन या ग्रीक में प्रतिबिंबित होता है। कार्बन शृंखला में प्रतिस्थापियों की स्थिति को ग्रीक अक्षरों α , β , γ , δ , आदि से प्रदर्शित करते हैं। α उस कार्बन परमाणु को कहते हैं जो सीधे ऐल्डिहाइड समूह के कार्बन परमाणु से संलग्न होता है। तत्पश्चात् β कार्बन तथा अन्य इसी क्रम में आगे चलते हैं। उदाहरणार्थ—

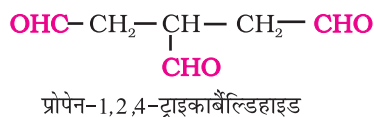
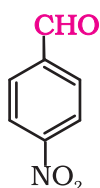
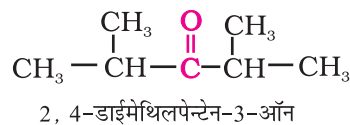
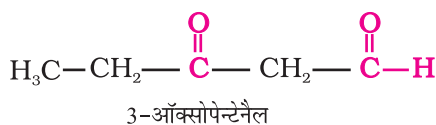


कीटोनों के सामान्य नाम व्युत्पन्न करने के लिए कार्बोनिल समूह से जुड़े दो ऐल्किल या ऐरिल समूहों का नामकरण किया जाता है। प्रतिस्थापियों की स्थिति को ग्रीक अक्षरों α , α' , β , β' आदि द्वारा प्रदर्शित करते हैं। α , α' कार्बन परमाणु वे होते हैं जो सीधे कार्बोनिल समूह ($>C=O$) से संलग्न होते हैं। कुछ कीटोनों के ऐतिहासिक सामान्य नाम होते हैं जैसे सरलतम डाइमेथिल कीटोन को ऐसीटोन कहते हैं। ऐल्किल फेनिल कीटोन का नाम लिखने के लिए ऐसिल समूह के नाम को फ्रीनॉन शब्द के साथ पूर्वलग्न की तरह जोड़कर लिखा जाता है; उदाहरणार्थ—



(ख) आईयूपीएसी (IUPAC) नाम— खुली शृंखला वाले एलिफैटिक ऐल्डिहाइडों एवं कीटोनों के IUPAC नाम प्राप्त करने के लिए संगत ऐल्केन के अंग्रेजी में लिखे नाम के अंत में स्थित इ (-e) के स्थान पर क्रमशः अल (-al) एवं ओन (-one) अनुलग्न लगाते हैं। ऐल्डिहाइडों में कार्बन की सबसे लंबी शृंखला का अंकन उस सिरे से शुरू किया जाता है जहाँ ऐल्डिहाइड समूह स्थित होता है जबकि कीटोनों में उस सिरे से अंकन करते हैं, जो कार्बोनिल समूह के निकट होता है। प्रतिस्थापियों को पूर्वलग्न के रूप में अंग्रेजी वर्णमाला के क्रमानुसार, कार्बन शृंखला में अंकों द्वारा स्थिति प्रदर्शित करते हुए लिखते हैं। चक्रीय कीटोनों पर भी यही नियम लागू होता है, जिनमें कार्बोनिल के कार्बन परमाणु की स्थिति की संख्या एक (1) होती है। जब ऐल्डिहाइड समूह वलय से संयुक्त होता है तो साइक्लोऐल्केन (चक्रीय ऐल्केन) का नाम लिखने के पश्चात् अनुलग्न कार्बैल्डिहाइड (Carbaldehyde) जोड़ देते हैं। वलय के कार्बन परमाणुओं का संख्यांकन उस कार्बन परमाणु से आरंभ करते हैं, जिससे ऐल्डिहाइड समूह संयुक्त होता है। सरलतम ऐरोमैटिक ऐल्डिहाइड, जिसमें ऐल्डिहाइड समूह बेन्जीन वलय पर स्थित होता है, का नाम बेन्जीनकार्बैल्डिहाइड है। यद्यपि, IUPAC पद्धति द्वारा सामान्य नाम बेन्जैल्डिहाइड भी स्वीकृत है। अन्य प्रतिस्थापित ऐरोमैटिक ऐल्डिहाइडों के नाम बेन्जैल्डिहाइड के व्युत्पन्न के रूप में दिए जाते हैं।





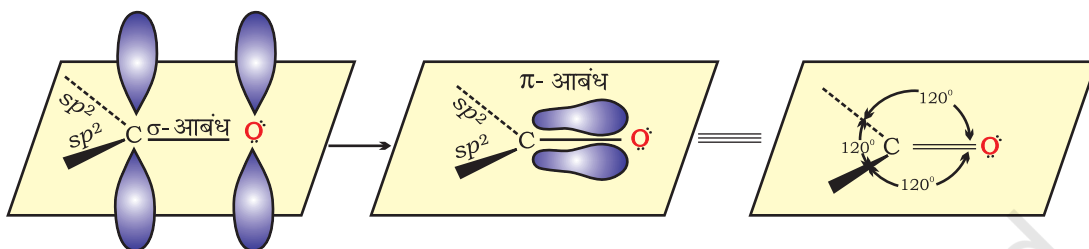
नोट - सभी ऐलडहाइड समूहों के समान निरूपण हेतु यौगिक का नाम उक्त रूप से दिया जाता है।

ऐलडहाइडों एवं कीटोनों के कुछ सामान्य एवं आईयूपीएसी (IUPAC) नामों को सारणी 8.1 में दिया गया है—
सारणी 8.1— ऐलडहाइडों व कीटोनों के सामान्य और IUPAC नाम

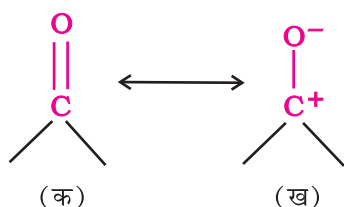
संरचना	सामान्य नाम	आई.यू.पी.ए.सी. नाम
ऐलडहाइड HCHO	फार्मैलडहाइड	मेथेनैल
CH ₃ CHO	ऐसीटैलडहाइड	एथेनैल
(CH ₃) ₂ CHCHO	आइसोब्यूटरऐलडहाइड	2-मेथिलप्रोपेनैल
	γ-मेथिलसाइक्लोहेक्सेनकार्बैलडहाइड	3-मेथिलसाइक्लोहेक्सेनकार्बैलडहाइड
CH ₃ CH(OCH ₃)CHO	α-मेथॉक्सीप्रोपिऑनैलडहाइड	2-मेथॉक्सीप्रोपेनैल
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CHO	वैलेरैलडहाइड	पेन्टेनैल
CH ₂ =CHCHO	ऐक्रोलीन	प्रोप-2-इनैल
	थैलैलडहाइड	बेन्जीन-1, 2-डाइकार्बैलडहाइड
	m-ब्रोमोबेन्जैलडहाइड	3-ब्रोमोबेन्जैलडहाइड अथवा 3-ब्रोमोबेन्जीनकार्बैलडहाइड
कीटोन CH ₃ COCH ₂ CH ₂ CH ₃	मेथिल-n-प्रोपिल कीटोन	पेन्टेन-2-ऑन
(CH ₃) ₂ CHCOCH(CH ₃) ₂	डाइआइसोप्रोपिल कीटोन	2,4-डाइमेथिलपेन्टेन-3-ऑन
	α-मेथिलसाइक्लोहेक्सेनोन	2-मेथिलसाइक्लोहेक्सेनोन
(CH ₃) ₂ C=CHCOCH ₃	मेसिटिल ऑक्साइड	4-मेथिलपेन्ट-3-ईन-2-ऑन

8.1.2 कार्बोनिल समूह की संरचना

कार्बोनिल समूह में कार्बन परमाणु sp^2 संकरित अवस्था में होता है तथा तीन सिग्मा (σ) आबंध निर्मित करता है। कार्बन का चौथा संयोजकता इलेक्ट्रॉन कार्बन के असंकरित p -कक्षक में होता है तथा ऑक्सीजन के p -कक्षक के साथ अतिव्यापन करके एक π आबंध बनाता है। इसके अतिरिक्त ऑक्सीजन परमाणु पर दो अनाबंधी इलेक्ट्रॉन युगल उपस्थित होते हैं। इस प्रकार कार्बोनिल समूह का कार्बन तथा इससे आबंधित तीन परमाणु एक ही तल में होते हैं एवं π इलेक्ट्रॉन अभ्र इस तल के ऊपर एवं नीचे होता है। बंधक कोण लगभग 120° का होता है जैसा कि समतलीय त्रिकोणीय संरचना में अपेक्षित है (चित्र 8.1)।



चित्र 8.1— कार्बोनिल समूह निर्माण का कक्षीय आरेख



कार्बन की अपेक्षा ऑक्सीजन की विद्युतऋणात्मकता उच्च होने के कारण कार्बन-ऑक्सीजन द्विक आबंध ध्रुवित हो जाता है। अतः कार्बोनिल समूह का कार्बन एक इलेक्ट्रॉनरागी (लूइस अम्ल) केंद्र और कार्बोनिल ऑक्सीजन एक नाभिकरागी (लूइस क्षारक) केंद्र होता है। कार्बोनिल यौगिकों में पर्याप्त द्विध्रुव आघूर्ण होता है और ये ईथर से अधिक ध्रुवीय होते हैं। कार्बोनिल समूह की उच्च ध्रुवता, अनुनाद के आधार पर समझाई जा सकती है, जिसमें एक उदासीन संरचना (क) एवं एक द्विध्रुव संरचना (ख) है जैसा कि चित्र में प्रदर्शित किया गया है।

पाठ्यनिहित प्रश्न

8.1 निम्न यौगिकों की संरचना लिखिए—

- | | |
|--|-----------------------------|
| (i) α -मेथॉक्सीप्रोपिऑनऐल्डिहाइड | (ii) 3-हाइड्रॉक्सीब्यूटेनैल |
| (iii) 2-हाइड्रॉक्सीसाइक्लोपेन्टेन कार्बैल्डिहाइड | (iv) 4-ऑक्सोपेन्टेनैल |
| (v) डाइ-द्वितीयकब्यूटिल कीटोन | (vi) 4-क्लोरोऐसीटोफीनॉन |

8.2 ऐल्डिहाइडों एवं कीटोनों का विरचन

ऐल्डिहाइडों एवं कीटोनों के विरचन की कुछ महत्वपूर्ण विधियाँ इस प्रकार हैं—

8.2.1 ऐल्डिहाइडों एवं कीटोनों का विरचन

1. ऐल्कोहॉलों के ऑक्सीकरण से

सामान्यतः ऐल्डिहाइड एवं कीटोन क्रमशः प्राथमिक व द्वितीयक ऐल्कोहॉलों के ऑक्सीकरण से बनाए जाते हैं (एकक 7, कक्षा 12)।

2. ऐल्कोहॉलों के विहाइडोजनन से

यह विधि वाष्पशील ऐल्कोहॉलों के लिए उचित होती है तथा यह एक औद्योगिक अनुप्रयोग की विधि है। इस विधि में ऐल्कोहॉल के वाष्प को तप्त भारी-धातु उत्प्रेरक (सिल्वर अथवा कॉपर) के ऊपर से प्रवाहित करते हैं, जिसके फलस्वरूप प्राथमिक व द्वितीयक ऐल्कोहॉल क्रमशः ऐल्डिहाइड व कीटोन देते हैं (एकक 7 कक्षा 12)।

ऐल्डिहाइड, कीटोन एवं कार्बोक्सिलिक अम्ल 237

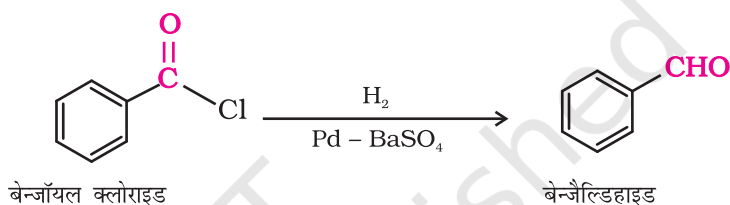
3. हाइड्रोकार्बन से

- (i) ऐल्कीनों के ओज़ोनी अपघटन से- जैसा कि हम जानते हैं ऐल्कीनों के ओज़ोनी अपघटन के पश्चात् प्राप्त उत्पाद की ज़िंक धूल व जल के साथ अभिक्रिया के द्वारा ऐल्डिहाइड या कीटोन अथवा दोनों का मिश्रण प्राप्त होता है, जो ऐल्कीन में उपस्थित प्रतिस्थापन के प्रकार पर निर्भर करता है। (एकक-9, कक्षा-11)
- (ii) ऐल्काइनों के जलयोजन से- H_2SO_4 एवं $HgSO_4$ की उपस्थिति में एथाइन में जलयोजन द्वारा ऐसीटैल्डिहाइड प्राप्त होता है। अन्य सभी ऐल्काइनें इस अभिक्रिया द्वारा कीटोन प्रदान करती हैं। (एकक-9, कक्षा-11)

8.2.2 ऐल्डिहाइडों का विरचन

1. ऐसिल क्लोराइड से (अम्ल क्लोराइड)

ऐसिल क्लोराइड (अम्ल क्लोराइड) के बेरियम सल्फेट पर अवलंबित पैलेडियम उत्प्रेरक पर हाइड्रोजन से ऐल्डिहाइड प्राप्त होते हैं। इस अभिक्रिया को **रोज़ेनमुंड अपचयन** (Rosenmund Reduction) कहते हैं।



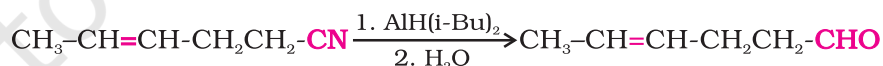
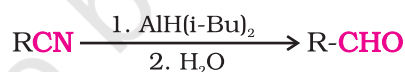
2. नाइट्राइल एवं एस्टर से

हाइड्रोक्लोरिक अम्ल की उपस्थिति में नाइट्राइल स्टेनस क्लोराइड द्वारा संगत इमीन में अपचित हो जाते हैं। जो जलअपघटन करने पर संगत ऐल्डिहाइड देते हैं।

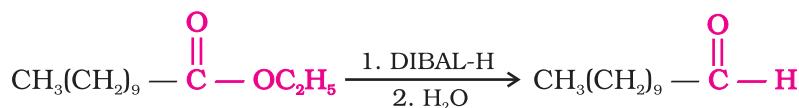


यह अभिक्रिया **स्टीफैन अभिक्रिया** (Stephen Reaction) कहलाती है।

वैकल्पिक अभिक्रिया में नाइट्राइल को डाइआइसोब्यूटिलऐलुमिनियम हाइड्राइड (DIBAL-H) द्वारा चयनित अपचयन से इमीन में बदल लेते हैं एवं तत्पश्चात् इसके जलअपघटन से ऐल्डिहाइड प्राप्त हो जाता है।



इसी प्रकार से एस्टर भी DIBAL-H द्वारा ऐल्डिहाइड में अपचित हो जाते हैं।



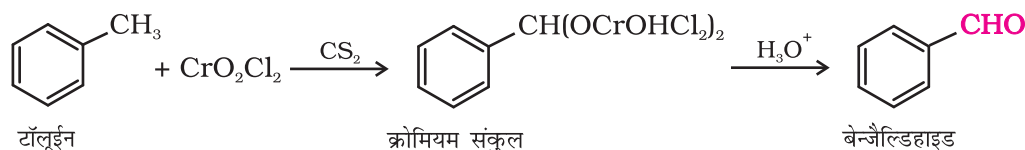
3. हाइड्रोकार्बन से

ऐरोमैटिक ऐल्डिहाइड (बेन्ज़ैल्डिहाइड व इसके व्युत्पन्न) ऐरोमैटिक हाइड्रोकार्बन द्वारा निम्न प्रकार से बनाए जाते हैं-

- (i) **मेथिल बेन्जीन के ऑक्सीकरण द्वारा**- प्रबल ऑक्सीकरण कर्मक टॉलूईन व इसके व्युत्पन्न को बेन्ज़ोइक अम्ल में ऑक्सीकृत कर देते हैं। इस ऑक्सीकरण

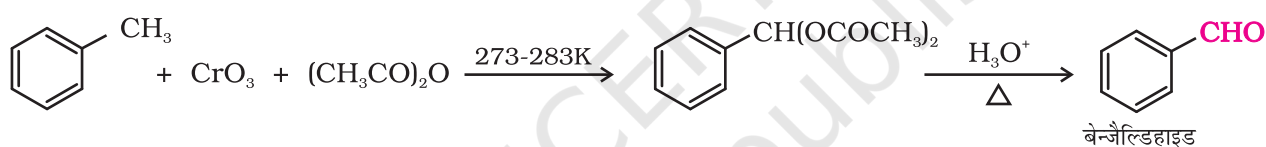
को उपयुक्त अभिकर्मकों द्वारा ऐल्डिहाइड चरण में ही रोकना संभव है। यह मेथिल समूह को एक मध्यवर्ती में परिवर्तित कर देते हैं जिसे पुनः ऑक्सीकृत करना कठिन होता है। इसके लिए निम्न विधियों का उपयोग किया जाता है—

(क) **क्रोमिल क्लोराइड के उपयोग से**— क्रोमिल क्लोराइड (CrO_2Cl_2) मेथिल समूह को एक क्रोमियम संकुल में ऑक्सीकृत कर देता है जो जल अपघटन द्वारा संगत बेन्जैल्डिहाइड बनाता है।

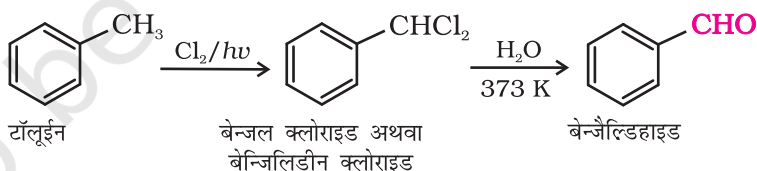


यह अभिक्रिया **ईटार्ड अभिक्रिया** (Etard Reaction) कहलाती है।

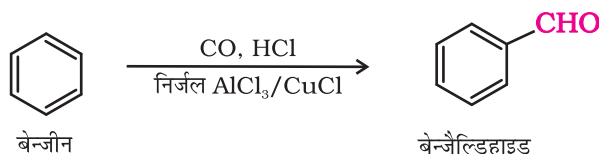
(ख) **क्रोमिक ऑक्साइड के उपयोग से (CrO_3)**— टॉलूईन या प्रतिस्थापित टॉलूईन को ऐसीटिक एनहाइड्राइड में क्रोमिक ऑक्साइड के साथ अभिकृत कराने पर बेन्जिलिडीन डाइऐसीटेट प्राप्त होता है। बेन्जिलिडीन डाइऐसीटेट जलीय अम्ल के साथ जल अपघटित होकर संगत बेन्जैल्डिहाइड बनाता है।



(ii) **पार्श्व शृंखला के क्लोरीन के पश्चात् जल अपघटन**— टॉलूईन पार्श्व शृंखला क्लोरीन द्वारा बेन्जल क्लोराइड देती है, जो जल अपघटन द्वारा बेन्जैल्डिहाइड बनाता है। यह बेन्जैल्डिहाइड के औद्योगिक उत्पादन की विधि है।



(iii) **गाटरमान-कॉख अभिक्रिया से**— जब बेन्जीन या इसके व्युत्पन्न निर्जल ऐलुमिनियम क्लोराइड या क्यूप्रस क्लोराइड की उपस्थिति में कार्बन मोनोऑक्साइड और हाइड्रोजन क्लोराइड के साथ क्रिया करते हैं, तो बेन्जैल्डिहाइड या प्रतिस्थापित बेन्जैल्डिहाइड प्राप्त होते हैं।

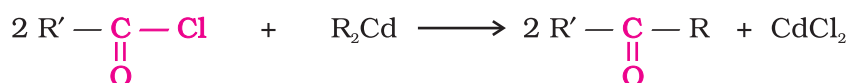


यह अभिक्रिया **गाटरमान-कॉख अभिक्रिया (Gatterman-Koch Reaction)** कहलाती है।

8.2.3 कीटोनों का विरचन

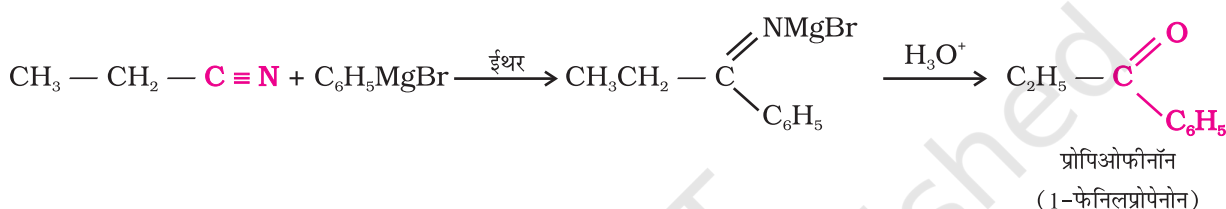
1. ऐसिल क्लोराइड से

ग्रोन्यार अभिकर्मक तथा कैडमियम क्लोराइड की अभिक्रिया से प्राप्त डाइऐल्किलकैडमियम की ऐसिल क्लोराइड से अभिक्रिया कराने पर कीटोन प्राप्त होते हैं।

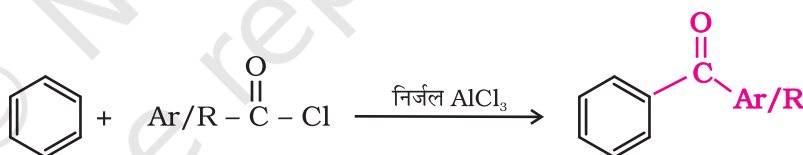


2. नाइट्राइल से

नाइट्राइल व ग्रोन्यार अभिकर्मक की क्रिया से प्राप्त उत्पाद का जल अपघटन कराने से कीटोन प्राप्त होते हैं।



3. बेन्जीन या प्रतिस्थापित बेन्जीन से- निर्जल ऐलुमिनियम क्लोराइड की उपस्थिति में बेन्जीन या प्रतिस्थापित बेन्जीन, अम्ल क्लोराइड के साथ अभिक्रिया कर संगत कीटोन देते हैं। यह अभिक्रिया **फ्रीडेल-क्राफ्ट्स ऐसीटिलन अभिक्रिया** (Friedel-Craft's Acylation reaction) कहलाती है।



उदाहरण 8.1

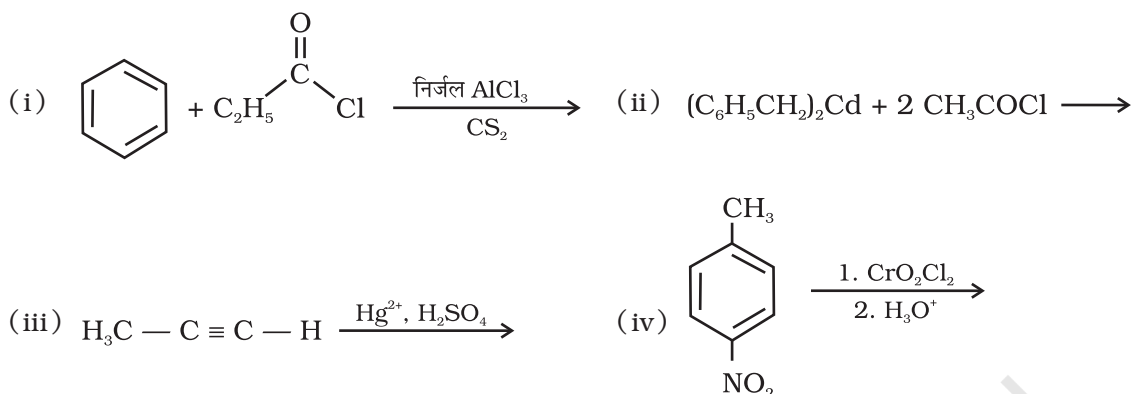
निम्नलिखित रूपांतरणों को करने के लिए अभिकर्मकों के नाम बताइए-

- | | |
|---|--------------------------------|
| (i) हेक्सेन-1-ऑल से हेक्सेनैल | (iv) एथेन नाइट्राइल से एथेनैल |
| (ii) साइक्लोहेक्सेनॉल से साइक्लोहेक्सेनोन | (v) ऐलिल ऐल्कोहॉल से प्रोपिनैल |
| (iii) <i>p</i> -फ्लुओरोटॉलुईन से <i>p</i> -फ्लुओरोबेन्जैल्डिहाइड | (vi) ब्यूट-2-ईन से एथेनैल |
| (i) $C_5H_5NH + CrO_3Cl$ (PCC) | (v) पीसीसी |
| (ii) एन्हाइड्रस CrO_3 | (vi) O_3/H_2O -जिक धूल |
| (iii) $CrO_3 (CH_3CO)_2$ की उपस्थिति में /
1. CrO_2Cl_2 2. HOH | |
| (iv) डाईआइसोब्युटिलऐलुमिनियमहाइड्राइड (DIBAL-H) | |

हल

पाठ्यनिहित प्रश्न

8.2 निम्न अभिक्रियाओं के उत्पादों की संरचना लिखिए—

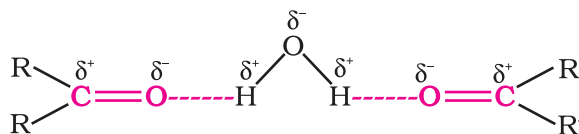


8.3 भौतिक गुणधर्म

कक्ष ताप पर मेथेनैल गैस के रूप में होती है, एथेनैल एक वाष्पशील द्रव है। अन्य ऐल्डिहाइड एवं कीटोन कक्ष तापक्रम पर द्रव या ठोस होते हैं। ऐल्डिहाइडों व कीटोनों के क्वथनांक समतुल्य आण्विक द्रव्यमान वाले हाइड्रोकार्बनों और ईथरों से अधिक होते हैं। यह ऐल्डिहाइडों एवं कीटोनों में द्विध्रुव - द्विध्रुव आकर्षण के फलस्वरूप उत्पन्न दुर्बल आण्विक संगुणन के कारण होते हैं। इनके क्वथनांक भी समतुल्य आण्विक द्रव्यमान वाले ऐल्कोहॉलों से अंतराआण्विक हाइड्रोजन आबंध अनुपस्थित होने के कारण कम होते हैं। निम्न यौगिकों को, जिनका आण्विक द्रव्यमान 58 और 60 है, क्वथनांकों के बढ़ते क्रम में रखा गया है।

	क्वथनांक (K)	आण्विक द्रव्यमान
n-ब्यूटेन	273	58
मेथॉक्सीएथेन	281	60
प्रोपेनैल	322	58
ऐसीटोन	329	58
प्रोपेन-1-ऑल	370	60

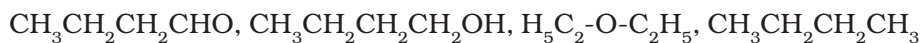
ऐल्डिहाइडों व कीटोनों के निम्नतर सदस्य जैसे मेथेनैल, एथेनैल एवं प्रोपेनोन जल के साथ हाइड्रोजन आबंध बनाने के कारण प्रत्येक अनुपात में जल में मिश्रणीय होते हैं।



परंतु जैसे-जैसे ऐल्किल शृंखला की लंबाई बढ़ती है, इनकी घुलनशीलता तेजी से घटती जाती है। सभी ऐल्डिहाइड व कीटोन सभी कार्बनिक विलायकों जैसे— बेन्जीन, ईथर, मेथेनॉल, क्लोरोफॉर्म इत्यादि में सुगमतापूर्वक घुलनशील होते हैं। निम्नतर ऐल्डिहाइड में तीक्ष्ण गंध होती है। जैसे-जैसे अणुओं का आकार बढ़ता जाता है गंध कम तीक्ष्ण होती जाती है तथा सुगंध बढ़ती जाती है। वास्तव में प्रकृति में पाए जाने वाले अनेक ऐल्डिहाइडों व कीटोनों का उपयोग सुगंध व सुरुचि कर्मकों के सम्मिश्रण में किया जाता है।

ऐल्डिहाइड, कीटोन एवं कार्बोक्सिलिक अम्ल 241

उदाहरण 8.2 निम्नलिखित यौगिकों को क्वथनांकों के बढ़ते क्रम में व्यवस्थित कीजिए—



हल यौगिकों के आप्वक द्रव्यमान 72 से 74 के परास में हैं। क्योंकि केवल ब्यूटेन-1-ऑल ही अत्यधिक अंतराआप्वक हाइड्रोजन आबंधन के कारण संगुणित द्रव है, इसलिए इसका क्वथनांक सबसे अधिक होगा। ब्यूटेनॉल, एथॉक्सीएथेन से अधिक ध्रुवीय है अतः ब्यूटेनॉल में अंतराआप्वक द्विध्रुव आकर्षण प्रबल होता है। *n*-पेन्टेन में केवल दुर्बल **वांडरवाल्स बल** होते हैं, अतः दिए गए यौगिकों के क्वथनांक बढ़ते क्रम में इस प्रकार होंगे—



पाठ्यनिहित प्रश्न

8.3 निम्नलिखित यौगिकों को उनके क्वथनांकों के बढ़ते क्रम में व्यवस्थित कीजिए।
 $\text{CH}_3\text{CHO}, \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}, \text{CH}_3\text{OCH}_3, \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$

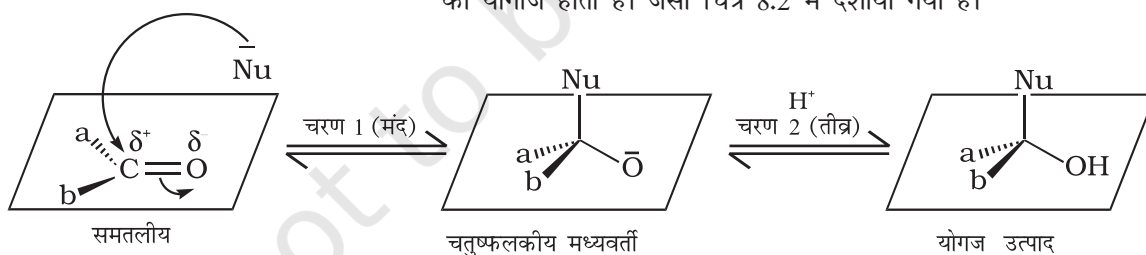
8.4 रासायनिक अभिक्रियाएँ

ऐल्डिहाइड एवं कीटोन, दोनों में कार्बोनिल क्रियात्मक समूह विद्यमान हैं अतः ये एक समान रासायनिक अभिक्रियाएँ प्रदर्शित करते हैं।

1. नाभिकरागी योगज अभिक्रिया

ऐल्कीनों में जैसी इलेक्ट्रॉनरागी योगज अभिक्रियाएँ देखी जाती हैं, (एकक-9, कक्षा-11) उसके विपरीत ऐल्डिहाइड व कीटोन नाभिकरागी योगज अभिक्रियाएँ प्रदर्शित करते हैं।

(i) **नाभिकरागी योगज अभिक्रियाओं की क्रियाविधि**— नाभिकरागी ध्रुवीय कार्बोनिल समूह के इलेक्ट्रॉनरागी कार्बन पर उस दिशा से आक्रमण करता है जो कार्बोनिल कार्बन के sp^2 संकरित कक्षकों के तल के लगभग लंब पर होती है (चित्र 8.2)। इस प्रक्रिया में कार्बन की संकरण अवस्था sp^2 से sp^3 हो जाती है तथा चतुष्फलकीय ऐल्कोक्साइड मध्यवर्ती बनता है। यह मध्यवर्ती अभिक्रिया माध्यम से एक प्रोटॉन प्राप्त करके विद्युत् उदासीन उत्पाद देता है। कुल परिणाम कार्बन-ऑक्सीजन द्विक आबंध पर Nu^- व H^+ का योगाज होता है। जैसा चित्र 8.2 में दर्शाया गया है।



चित्र 8.2— कार्बोनिल कार्बन पर नाभिकरागी आक्रमण

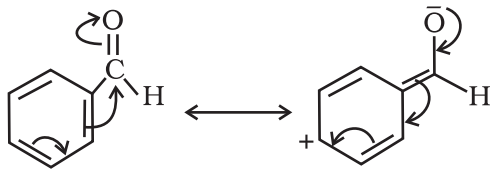
(ii) **अभिक्रियाशीलता**— इलेक्ट्रॉनिक व त्रिविम प्रभावों के कारण नाभिकरागी योगज अभिक्रियाओं में ऐल्डिहाइड कीटोनों की अपेक्षा अधिक अभिक्रियाशील होते हैं। त्रिविम रूप से नाभिकरागी के कार्बोनिल कार्बन तक पहुँचने में कीटोनों में उपस्थित दो सापेक्षिक बड़े प्रतिस्थापी समूह ऐल्डिहाइडों की अपेक्षा अधिक बाधा उत्पन्न करते हैं, जिनमें केवल एक ही ऐसा प्रतिस्थापी उपस्थित होता है। इलेक्ट्रॉनिक रूप से ऐल्डिहाइड कीटोन से ज्यादा क्रियाशील होते हैं, क्योंकि कीटोन में उपस्थित दो ऐल्किल समूह कार्बोनिल कार्बन की इलेक्ट्रॉनरागी प्रकृति को ऐल्डिहाइड की तुलना में कम कर देते हैं।

उदाहरण 8.3

नाभिकरागी योगज अभिक्रिया में बेन्जैल्डिहाइड प्रोपेनैल से कम अभिक्रियाशील होगा अथवा अधिक, आप क्या अपेक्षा करेंगे? अपने उत्तर की व्याख्या कीजिए।

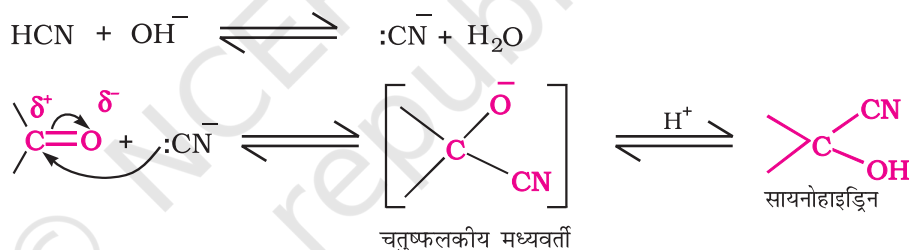
हल

बेन्जैल्डिहाइड में कार्बोनिल समूह का कार्बन परमाणु प्रोपेनैल के कार्बोनिल समूह के कार्बन की तुलना में कम इलेक्ट्रॉनरागी होता है। बेन्जैल्डिहाइड में अनुनाद के कारण कार्बोनिल समूह की ध्रुवता कम हो जाती है, जैसा कि चित्र में दिखाया गया है अतः यह प्रोपेनैल से कम अभिक्रियाशील होता है।

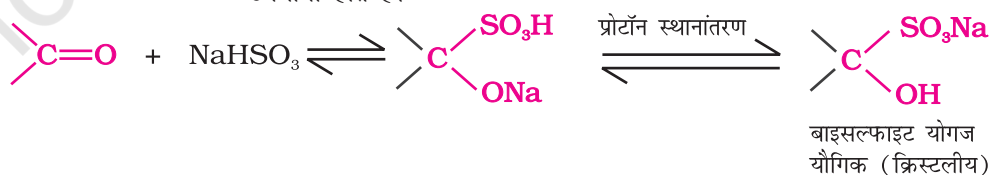


(iii) नाभिकरागी योगज और नाभिकरागी योगज-विलोपन अभिक्रियाओं के कुछ महत्वपूर्ण उदाहरण—

(क) हाइड्रोजन सायनाइड (HCN) का संयोजन— ऐल्डिहाइड व कीटोन हाइड्रोजन सायनाइड से (HCN) अभिकृत होकर संगत सायनोहाइड्रिन देते हैं। शुद्ध HCN के साथ यह अभिक्रिया बहुत धीमी होती है; अतः यह क्षार द्वारा उत्प्रेरित की जाती है और जनित सायनाइड आयन प्रबल नाभिकस्नेही (CN⁻) कार्बोनिल यौगिकों पर संयोजित होकर संगत सायनोहाइड्रिन देते हैं। सायनोहाइड्रिन उपयोगी संश्लेषित मध्यवर्ती होते हैं।



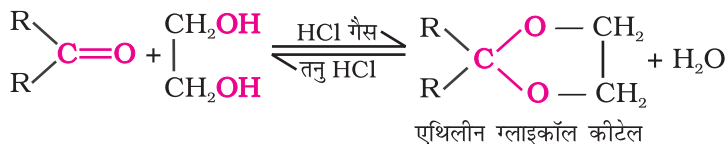
(ख) सोडियम बाइसल्फाइट का संयोजन— ऐल्डिहाइड एवं कीटोन सोडियम हाइड्रोजन सल्फाइट के साथ संयुक्त होकर योगज उत्पाद देते हैं। त्रिविमीय प्रभाव के कारण साम्यावस्था की स्थिति अधिकांश ऐल्डिहाइडों के लिए दाईं ओर तथा अधिकतर कीटोनो के लिए बाईं ओर होती है। हाइड्रोजन सल्फाइट योगज उत्पाद जल में अविलेय होता है, जो तनु खनिज अम्लों अथवा क्षार के साथ अभिक्रिया कर पुनः मूल कार्बोनिल यौगिकों में परिवर्तित किया जा सकता है। इसलिए यह ऐल्डिहाइडों के पृथक्करण व परिष्करण के लिए उपयोगी होते हैं।



(ग) ग्रिन्यार अभिकर्मकों का संयोजन (देखिए एकक 7, कक्षा 12)

(घ) ऐल्कोहॉलों का संयोजन— ऐल्डिहाइड, मोनोहाइड्रिक ऐल्कोहॉल की एक तुल्यांक मात्रा के साथ शुष्क हाइड्रोजन क्लोराइड की उपस्थिति में अभिक्रिया कर

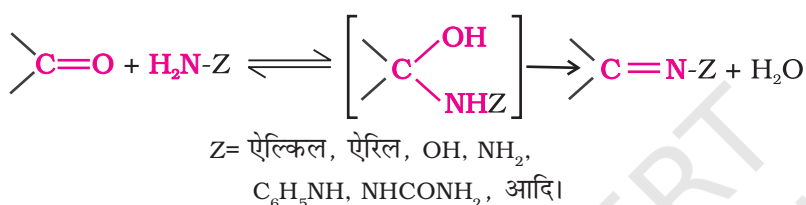
ऐल्डिहाइड, कीटोन एवं कार्बोक्सिलिक अम्ल 243



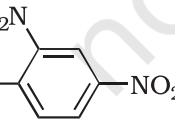
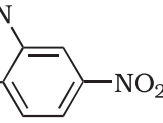
कीटोन इन्हीं अभिक्रिया परिस्थितियों में एथिलीन ग्लाइकॉल के साथ अभिक्रिया करके चक्रीय उत्पाद बनाते हैं, जिसे एथिलीन ग्लाइकॉल कीटेल कहते हैं।

न ग्लाइकॉल कीटेल शुष्क हाइड्रोजन क्लोराइड कार्बोनिल समूह की ऑक्सीजन को प्रोटॉनीकृत करती है, जिससे कार्बोनिल समूह की इलेक्ट्रॉनरागी प्रवृत्ति बढ़ती है जो एथिलीन ग्लाइकॉल पर नाभिकरागी आक्रमण को सरल बनाती है। ऐसीटैल व कीटेल जलीय खनिज अम्लों के साथ जलअपघटित होकर क्रमशः संगत ऐल्लिहाइड व कीटोन देते हैं।

जैसे नाभिकरागी ऐल्लिडहाइड व कीटोन के कार्बोनिल समूह पर जुड़ते हैं। यह अभिक्रिया उत्क्रमणीय होती है तथा अम्ल से उत्प्रेरित होती है। मध्यवर्ती के द्रुत निर्जलीकरण द्वारा $>C=N-Z$ बनने के कारण साम्यावस्था उत्पाद को बनाने में सहायक होती है।



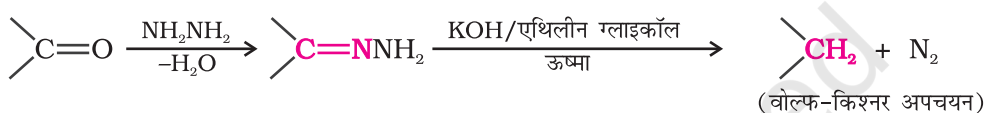
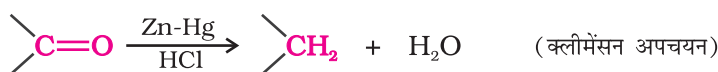
सारणी 8.2- ऐल्डिहाइडों व कीटोनों ($>C=N-Z$)- के कुछ N- प्रतिस्थापित व्युत्पन्न

Z	अधिकर्मक का नाम	कार्बोनिल व्युत्पन्न	उत्पाद
—H	अमोनिया	>C=NH	इमीन
—R	ऐमीन	>C=NR	प्रस्थापित इमीन (शिफ क्षारक)
—OH	हाइड्रॉक्सिल एमीन	>C=N-OH	ऑक्सिम
—NH ₂	हाइड्रैज़ीन	>C=N-NH_2	हाइड्रैज़ोन
—HN— 	फ़ेनिल हाइड्रैज़ीन	>C=N-NH— 	फ़ेनिलहाइड्रैज़ोन
—HN— 	2, 4-डाईनाइट्रोफ़ेनिल हाइड्रैज़ीन (2,4-DNP)*	>C=N-NH— 	2, 4 डाईनाइट्रो- फ़ेनिलहाइड्रैज़ोन
—NH—  —NH ₂	सेमीकार्बेज़ाइड	>C=N-NH—  —NH ₂	सेमीकार्बेज़ोन

* 2,4-DNP व्युत्पन्न पीले, नारंगी या लाल ठोस होते हैं, जो ऐल्डिहाइड व कीटोन के अभिलक्षणन में उपयोगी हैं।

2. अपचयन

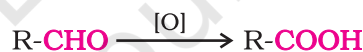
- (i) **ऐल्कोहॉलों में अपचयन**— सोडियम बोरोहाइड्राइड (NaBH_4) अथवा लीथियम ऐलुमिनियम हाइड्राइड (LiAlH_4) या उत्प्रेरकी हाइड्रोजनन द्वारा ऐल्डिहाइड व कीटोन अपचित होकर क्रमशः प्राथमिक तथा द्वितीयक ऐल्कोहॉल देते हैं (एकक 7, कक्षा 12)।
- (ii) **हाइड्रोकार्बनों में अपचयन**— ऐल्डिहाइड एवं कीटोनों का कार्बोनिल समूह अमलगमित जिंक एवं सांद्र हाइड्रॉक्लोरिक अम्ल द्वारा अभिक्रिया से, (**क्लीमेंसन अपचयन**) या हाइड्रैज़ीन के साथ अभिक्रिया करने के बाद, ऐथिलीन ग्लाइकॉल जैसे उच्च क्वथनांक वाले विलायक में सोडियम या पोटैशियम हाइड्रॉक्साइड के साथ गरम करने पर $-\text{CH}_2$ समूह में परिवर्तित हो जाता है (**वोल्फ-किशर अपचयन**)।



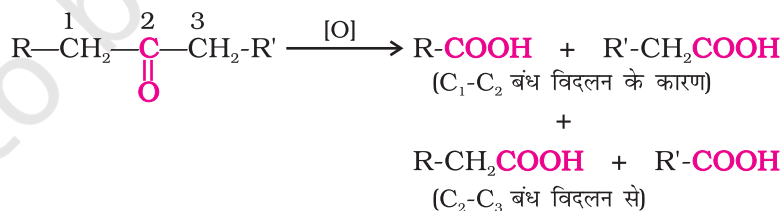
बर्नार्ड टॉलेन्स (1841-1918)
गौटिन्गेन विश्वविद्यालय, जर्मनी में
रसायन विज्ञान के प्रोफेसर थे।

3. ऑक्सीकरण

ऑक्सीकरण अभिक्रिया में ऐल्डिहाइड कीटोन से भिन्न व्यवहार करते हैं। ऐल्डिहाइड सामान्य ऑक्सीकारकों— जैसे, नाइट्रिक अम्ल, पोटैशियम परमैंगनेट, पोटैशियम डाइक्रोमेट आदि के द्वारा ऑक्सीकृत होकर कार्बोक्सिलिक अम्ल देते हैं। यहाँ तक की मृदु ऑक्सीकरण कर्मक मुख्यतया टॉलेन अभिकर्मक और फेलिंग विलयन भी ऐल्डिहाइडों को ऑक्सीकृत कर देते हैं।



कीटोनों का ऑक्सीकरण सामान्यतः प्रबल परिस्थितियों, जैसे— प्रबल ऑक्सीकरण कर्मकों और उच्च ताप पर होता है। इनके ऑक्सीकरण में कार्बन-कार्बन आबंध का विदलन होता है, जिससे अनेक कार्बोक्सिलिक अम्लों का मिश्रण प्राप्त होता है। जिनमें कार्बन परमाणुओं की संख्या, मूल कार्बोनिल यौगिक के कार्बन परमाणुओं से कम होती है।



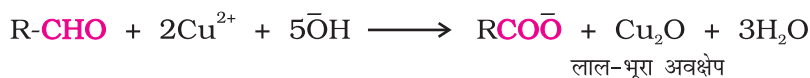
नीचे दिए गए मृदु ऑक्सीकरण कर्मक ऐल्डिहाइडों और कीटोनों में विभेद करने के लिए प्रयुक्त होते हैं—

- (i) **टॉलेन-परीक्षण**— ऐल्डिहाइड को ताज़ा बने अमोनियामय सिल्वर नाइट्रेट विलयन (टॉलेन अभिकर्मक) के साथ गरम करने पर सिल्वर धातु बनने के कारण चमकदार सिल्वर दर्पण बन जाता है। ऐल्डिहाइड संगत कार्बोक्सिलेट ऋणायन में ऑक्सीकृत हो जाते हैं। यह अभिक्रिया क्षारीय माध्यम में संपन्न होती है।

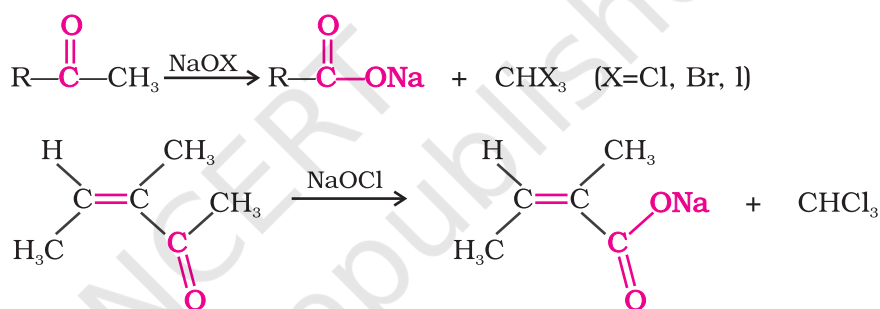


ऐल्डिहाइड, कीटोन एवं कार्बोक्सिलिक अम्ल 245

(ii) **फेलिंग-परीक्षण**— फेलिंग अभिकर्मक में दो विलयन फेलिंग विलयन A व फेलिंग विलयन B होते हैं। फेलिंग विलयन A जलीय कॉपर सल्फेट तथा फेलिंग विलयन B सोडियम पोटैशियम टार्ट्रेट (रोशेल लवण) होता है। परीक्षण से पूर्व दोनों विलयन समान मात्रा में मिलाए जाते हैं। ऐल्डिहाइड को फेलिंग विलयन के साथ गर्म करने पर लाल-भूरा अवक्षेप प्राप्त होता है। ऐल्डिहाइड संगत कार्बोक्सिलेट ऋणायन में ऑक्सीकृत हो जाते हैं। ऐरोमैटिक ऐल्डिहाइड इस परीक्षण के प्रति प्रतिक्रिया नहीं दर्शाते।



(iii) **मेथिल कीटोन का हैलोफॉर्म अभिक्रिया द्वारा ऑक्सीकरण**— ऐसे कीटोन जिसमें कम से कम एक मेथिल समूह कार्बोनिल कार्बन परमाणु से आबंधित होता है (मेथिल कीटोन), सोडियम हाइपोहाइलाइट द्वारा संगत कार्बोक्सिलिक अम्ल के सोडियम लवण में ऑक्सीकृत हो जाते हैं, जिसमें कार्बोनिल यौगिक की अपेक्षा एक कार्बन परमाणु कम होता है। मेथिल समूह हैलाफॉर्म में परिवर्तित हो जाता है। यदि अणु में कार्बन-कार्बन द्विकआबंध उपस्थित हो तो वह इस ऑक्सीकरण द्वारा अप्रभावित रहता है।



सोडियम हाइपोआयोडोइट द्वारा आयोडोफॉर्म अभिक्रिया, भी CH_3CO या $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})$ समूह की पहचान करने के लिए प्रयुक्त होती है, जो ऑक्सीकरण द्वारा CH_3CO समूह बनाती हैं।

उदाहरण 8.4

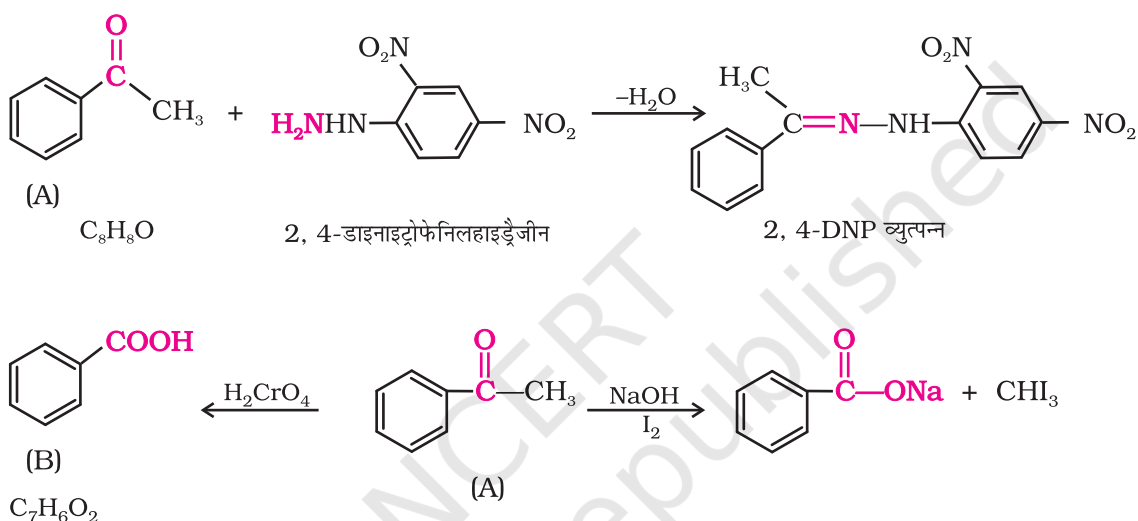
एक कार्बनिक यौगिक (A) जिसका आण्विक सूत्र $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}$ है, 2, 4-डाईनाइट्रोफेनिल हाइड्रैज़ीन (2, 4 डी.एन.पी.) अभिकर्मक के साथ नारंगी-लाल अवक्षेप प्रदान करता है और सोडियम हाइड्रॉक्साइड की उपस्थिति में आयोडीन के साथ गर्म करने पर एक पीले रंग का अवक्षेप बनाता है। यह यौगिक टॉलेन-अभिकर्मक अथवा फेलिंग-विलयन को अपचित नहीं करता और न ही यह ब्रोमीन जल अथवा बेयर-अभिकर्मक को वर्णविहीन करता है। यह क्रोमिक अम्ल द्वारा प्रबल ऑक्सीकरण से एक कार्बोक्सिलिक अम्ल (B) बनाता है जिसका आण्विक सूत्र $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$ है। यौगिक (A) व (B) को पहचानिए एवं प्रयुक्त अभिक्रियाओं को समझाइए।

हल

यौगिक (A) 2, 4-डी.एन.पी. व्युत्पन्न निर्मित करता है। अतः यह यौगिक कोई ऐल्डिहाइड अथवा कीटोन है। चूँकि यह टॉलेन अभिकर्मक अथवा फेलिंग विलयन को अपचित नहीं करता, इसलिए यौगिक A एक कीटोन ही होना चाहिए। यौगिक A आयोडोफॉर्म परीक्षण देता

है। अतः यह मेथिल कीटोन ही होना चाहिए। यौगिक (A) का आण्विक सूत्र संकेत देता है कि यह अत्यधिक असंतृप्त है। परंतु फिर भी यह ब्रोमीन जल अथवा बेयर अभिकर्मक को वर्णविहीन नहीं करता। इससे प्रदर्शित होता है कि असंतृप्तता ऐरोमैटिक वलय के कारण है।

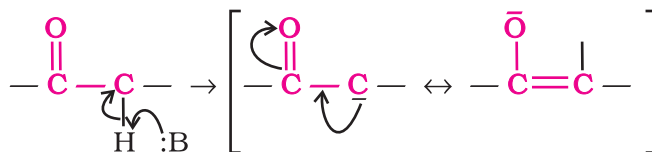
यौगिक B एक कीटोन का ऑक्सीकरण उत्पाद है, अतः यह कार्बोक्सिलिक अम्ल होना चाहिए। यौगिक B का आण्विक सूत्र यह दर्शाता है कि यह बेन्ज़ोइक अम्ल होना चाहिए। अतः यौगिक (A) एक मोनोप्रतिस्थापित ऐरोमैटिक मेथिल कीटोन होना चाहिए। यौगिक (A) का आण्विक सूत्र यह दर्शाता है कि यह फेनिलमेथिलकीटोन (ऐसीटोफीनोन) होना चाहिए। अभिक्रियाएं निम्नप्रकार से होंगी—



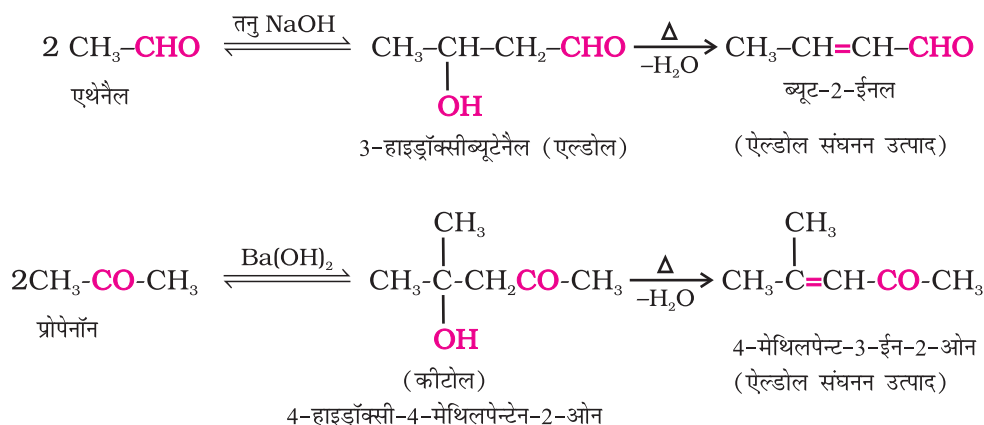
4. α -हाइड्रोजन के कारण होने वाली अभिक्रियाएँ

ऐल्डिहाइड व कीटोन के α -हाइड्रोजन परमाणुओं की अम्लता—ऐल्डिहाइड व कीटोन α -हाइड्रोजन की अम्लता के कारण कई अभिक्रियाएँ देते हैं।

कार्बोनिल यौगिकों के α -हाइड्रोजन परमाणुओं की अम्लता कार्बोनिल समूह के इलेक्ट्रॉन अपनयन कर लेने (खींच लेने) के प्रबल प्रभाव तथा संयुग्मी क्षार के अनुनाद द्वारा स्थायित्व प्राप्त कर लेने के कारण होती है।

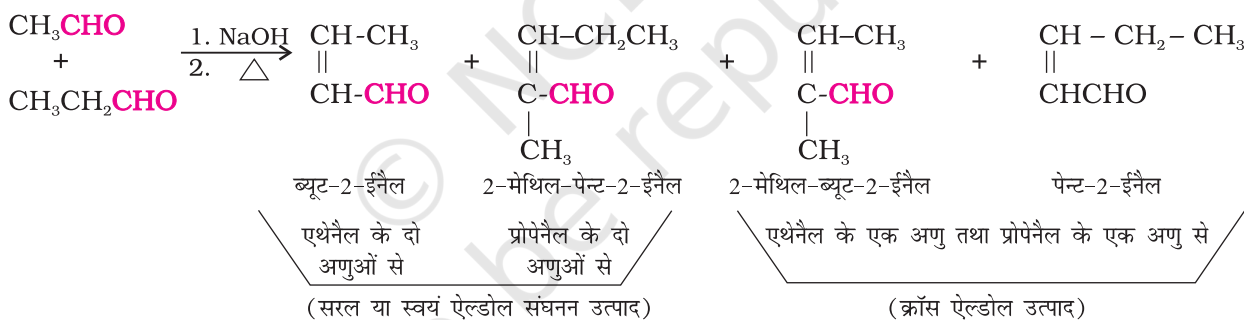


- (i) **ऐल्डोल संघनन**— जिन ऐल्डिहाइडों व कीटोनों में कम से कम एक α -हाइड्रोजन विद्यमान होती है, वे तनु क्षार के उत्प्रेरक की तरह उपस्थिति में एक अभिक्रिया द्वारा क्रमशः β -हाइड्रॉक्सी ऐल्डिहाइड (ऐल्डोल) अथवा β -हाइड्रॉक्सी कीटोन (कीटोल) प्रदान करते हैं। इस अभिक्रिया को **ऐल्डोल अभिक्रिया** कहते हैं।

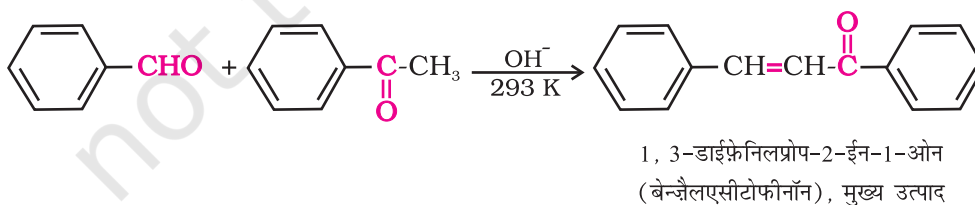


उत्पाद में विद्यमान दो प्रकार्यात्मक समूहों, ऐल्डिहाइड व ऐल्कोहॉल के नामों से ऐल्डोल का नाम व्युत्पन्न होता है। ऐल्डोल व कीटोल आसानी से जल निष्कासित करके α , β -असंतृप्त कार्बोनिल यौगिक देते हैं, जो ऐल्डोल संघनन उत्पाद हैं और यह अभिक्रिया **ऐल्डोल संघनन** कहलाती है। यद्यपि कीटोन, कीटोल (कीटो व ऐल्कोहॉल समूह युक्त यौगिक) निर्मित करते हैं फिर भी उनकी ऐल्डिहाइडों के साथ समानता होने के कारण उनकी अभिक्रिया के लिए भी सामान्य नाम ऐल्डोल संघनन ही प्रयोग किया जाता है—

(ii) **क्रॉस ऐल्डोल संघनन**— जब दो भिन्न-भिन्न ऐल्डिहाइड और/या कीटोन के मध्य ऐल्डोल संघनन होता है तो उसे **क्रॉस ऐल्डोल संघनन** कहते हैं। यदि प्रत्येक में α -हाइड्रोजन हो तो ये चार उत्पादों का मिश्रण देते हैं। इसे नीचे एथेनैल व प्रोपेनैल के मिश्रण की ऐल्डोल संघनन अभिक्रिया द्वारा समझाया गया है।

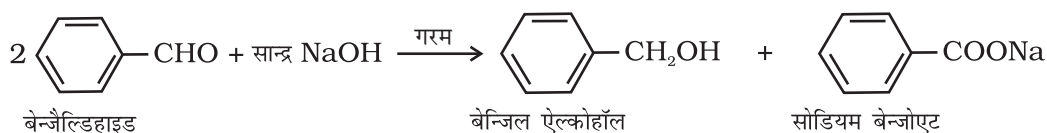


क्रॉस ऐल्डोल संघनन में कीटोन भी एक घटक के रूप में प्रयुक्त हो सकते हैं।

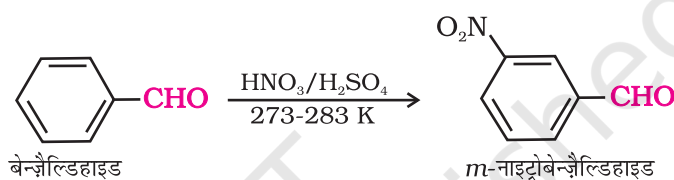


5. अन्य अभिक्रियाएँ

(i) **कैनिज़ारो अभिक्रिया**—ऐल्डिहाइड, जिनमें α -हाइड्रोजन परमाणु नहीं होते सांद्र क्षार की उपस्थिति में गरम करने से स्वऑक्सीकरण व अपचयन (असमानुपातन) की अभिक्रियाएँ प्रदर्शित करते हैं। इस अभिक्रिया में ऐल्डिहाइड का एक अणु ऐल्कोहॉल में अपचित होता है जबकि दूसरा अणु कार्बोक्सिलिक अम्ल के लवण में आक्सीकृत हो जाता है।



(ii) इलेक्ट्रॉनरागी प्रतिस्थापन अभिक्रिया— ऐरोमेटिक ऐलिहाइड व कीटोन उस बेन्जीन वलय पर इलेक्ट्रॉनरागी प्रतिस्थापन अभिक्रिया प्रदर्शित करते हैं, जिसमें कार्बोनिल समूह निष्क्रियक तथा *मेटा*-निर्देशक होता है।



पाठ्यनिहित प्रश्न

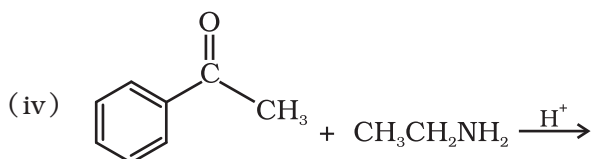
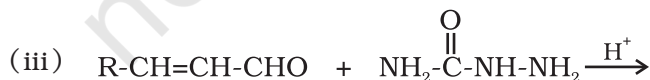
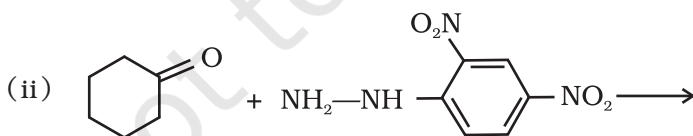
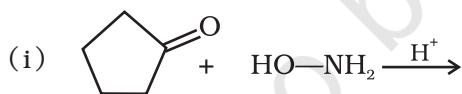
8.4 निम्नलिखित यौगिकों को नाभिकरागी योगज अभिक्रियाओं में उनकी बढ़ती हुई अभिक्रियाशीलता के क्रम में व्यवस्थित कीजिए—

(क) एथेनैल, प्रोपेनैल, प्रोपेनोन, ब्यूटेनोन

(ख) बेन्जैलिहाइड, *p*-टॉलूऐलिहाइड, *p*-नाइट्रोबेन्जैलिहाइड, ऐसीटोफीनोन

संकेत—त्रिविम प्रभाव व इलेक्ट्रॉनिक प्रभाव को ध्यान में रखें।

8.5 निम्नलिखित अभिक्रियाओं के उत्पादों को पहचानिए—



8.5 ऐल्डिहाइडों एवं कीटोनों के उपयोग

रासायनिक उद्योग में ऐल्डिहाइड एवं कीटोन अन्य उत्पादों के संश्लेषण के लिए विलायक, प्रारंभिक पदार्थ और अभिकर्मकों के रूप में प्रयोग किए जाते हैं। फार्मैल्डिहाइड का 40% जलीय विलयन फार्मोलिन के नाम से सुप्रसिद्ध है जो जैविक प्रतिदर्शों के परिरक्षण में तथा बैकालाइट के विरचन में (फ्रीनॉलफार्मैल्डिहाइड रेजिन), यूरिया फार्मैल्डिहाइड सरेस तथा अनेक बहुलक उत्पादों में उपयोग होता है। ऐसीटैल्डिहाइड मुख्यतः ऐसीटिक अम्ल, एथिल ऐसीटेट, वाइनिल ऐसीटेट बहुलकों एवं औषधों के उत्पादन में प्रारंभिक पदार्थ के रूप में उपयोग किया जाता है। बेन्जैल्डिहाइड का उपयोग सुगंध तथा रंजक उद्योग में किया जाता है। ऐसीटोन और एथिलमेथिल कीटोन सामान्य औद्योगिक विलायक हैं। कई ऐल्डिहाइड एवं कीटोन, जैसे— ब्यूटेरैल्डिहाइड, वेनेलिन, ऐसीटोफोनोन, कपूर आदि अपनी सुगंध और सुरुचिकर प्रभाव के लिए सुप्रसिद्ध हैं।

कार्बोक्सिलिक अम्ल

ऐसे कार्बनिक यौगिक जिनमें कार्बोक्सिलिक, $-\text{COOH}$ प्रकार्यात्मक समूह उपस्थित होता है कार्बोक्सिलिक अम्ल कहलाते हैं। कार्बोक्सिलिक समूह में कार्बोनिल समूह एक हाइड्रॉक्सिल समूह के साथ जुड़ा रहता है, अतः इसका नाम कार्बोक्सिल है। कार्बोक्सिलिक समूह से संयुक्त ऐल्किल या ऐरिल समूह के आधार पर कार्बोक्सिलिक अम्ल ऐलिफैटिक (RCOOH) अथवा ऐरोमैटिक अम्ल (ArCOOH) होते हैं। प्रकृति में कार्बोक्सिलिक अम्ल अत्यधिक संख्या में पाए जाते हैं। कुछ ऐलिफैटिक कार्बोक्सिलिक अम्लों के उच्च सदस्य ($\text{C}_{12}-\text{C}_{18}$), जिन्हें वसा अम्ल कहते हैं। प्राकृतिक वसाओं में ग्लिसरॉल के एस्टर के रूप में पाए जाते हैं; अतः कार्बोक्सिलिक अम्ल अन्य महत्वपूर्ण यौगिकों, जैसे— एनहाइड्राइड, एस्टर, एसिड क्लोराइड और ऐमाइडों के संश्लेषण में प्रारंभिक पदार्थ के रूप में प्रयुक्त होते हैं।

8.6 कार्बोक्सिलिक समूह की नामपद्धति व संरचना

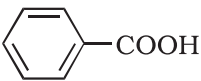
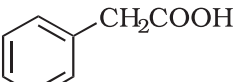
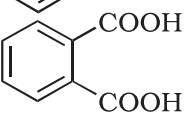
8.6.1 नामपद्धति

कार्बोक्सिलिक अम्ल प्रकृति से प्रारंभिक दौर में विलगित किए गए यौगिकों में से हैं, अतः इनमें से बहुत से सामान्य नामों से जाने जाते हैं। सामान्य नाम प्राकृतिक स्रोतों के लेटिन अथवा ग्रीक नामों से व्युत्पन्न होते हैं। और अंग्रेजी में लिखे नाम के अंत में अनुलग्न (ic) इक एसिड लगाते हैं, उदाहरणार्थ— फार्मिक एसिड या अम्ल, (HCOOH) सर्वप्रथम लाल चीटियों से (लेटिन-फार्मिका का अर्थ चीटियाँ), ऐसीटिक अम्ल सिरके से (लेटिन-ऐसीटम का अर्थ सिरका), ब्यूटेरिक अम्ल ($\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$) विकृतगंधी मक्खन से (लैटिन-ब्यूटरम का अर्थ मक्खन) प्राप्त किया गया।

आईयूपीएसी (IUPAC) पद्धति में ऐलिफैटिक कार्बोक्सिलिक अम्लों का नामकरण करने के लिए संगत ऐल्केन के अंग्रेजी में लिखे नाम के अंत में स्थित (-e) के स्थान पर ओइक (-oic) अनुलग्न लगाया जाता है। कार्बन शृंखला का अंकन करते समय कार्बोक्सिलिक समूह के कार्बन परमाणु को प्रथम संख्या (संख्या 1) प्रदान की जाती है। एक से अधिक कार्बोक्सिलिक समूह युक्त यौगिकों का नाम लिखने के लिए कार्बोक्सिलिक समूह हटाकर बची संगत ऐल्केन की कार्बन शृंखला के कार्बनों का अंकन करते हैं और कार्बोक्सिल समूहों की स्थिति सहित उनकी संख्या गुणात्मक पूर्वलग्न डाइकार्बोक्सिलिक अम्ल, ट्राइकार्बोक्सिलिक अम्ल इत्यादि को

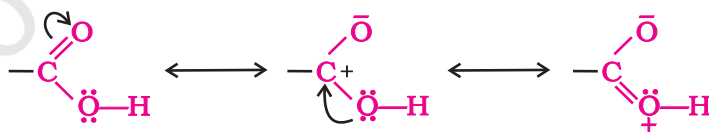
मूल एल्किल श्रृंखला के नाम के आगे जोड़ दिया जाता है। $-\text{COOH}$ समूह की स्थिति गुणात्मक पूर्वलग्न से पहले अरेबिक संख्या में लिख कर दर्शाई जाती है। कुछ कार्बोक्सिलिक अम्लों के सामान्य और आईयूपीएसी नाम सारणी 8.3 में दर्शाए गए हैं।

सारणी 8.3— कुछ कार्बोक्सिलिक अम्लों के नाम एवं संरचना

संरचना	सामान्य नाम	आईयूपीएसी नाम
HCOOH	फार्मिक अम्ल	मेथेनॉइक अम्ल
CH_3COOH	ऐसीटिक अम्ल	एथेनॉइक अम्ल
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$	प्रोपिऑनिक अम्ल	प्रोपेनॉइक अम्ल
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$	ब्यूटाइरिक अम्ल	ब्यूटेनॉइक अम्ल
$(\text{CH}_3)_2\text{CHCOOH}$	आइसोब्यूटाइरिक अम्ल	2-मेथिलप्रोपेनॉइक अम्ल
$\text{HOOC}-\text{COOH}$	ऑक्सैलिक अम्ल	एथेनडाईऑइक अम्ल
$\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{COOH}$	मेलोनिक अम्ल	प्रोपेनडाईऑइक अम्ल
$\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_2-\text{COOH}$	सक्सिनिक अम्ल	ब्यूटेनडाईऑइक अम्ल
$\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_3-\text{COOH}$	ग्लूटेरिक अम्ल	पेन्टेनडाईऑइक अम्ल
$\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$	एडिपिक अम्ल	हेक्सेनडाईऑइक अम्ल
$\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{COOH})-\text{CH}_2-\text{COOH}$	ट्राइकार्बेलिक अम्ल या कार्बेलिक अम्ल	प्रोपेन-1,2,3-ट्राइकार्बोक्सिलिक अम्ल
	बेन्जोइक अम्ल	बेन्जीनकार्बोक्सिलिक अम्ल (बेन्जोइक अम्ल)
	फेनिलऐसीटिक अम्ल	2-फेनिलएथेनोइक अम्ल
	थैलिक अम्ल	बेन्जीन-1, 2-डाइकार्बोक्सिलिक अम्ल

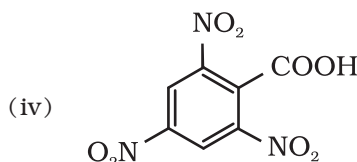
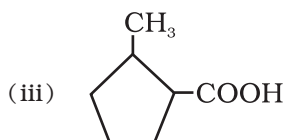
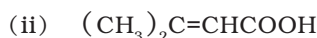
8.6.2 कार्बोक्सिल समूह की संरचना

कार्बोक्सिलिक समूह में कार्बोक्सिल कार्बन से संयुक्त सभी आबंध एक ही तल में होते हैं तथा एक-दूसरे से 120° के कोण द्वारा विलगित रहते हैं। कार्बोक्सिल कार्बन, कार्बोनिल कार्बन से निम्नलिखित अनुनादी संरचनाओं के कारण कम इलेक्ट्रानरागी होता है—



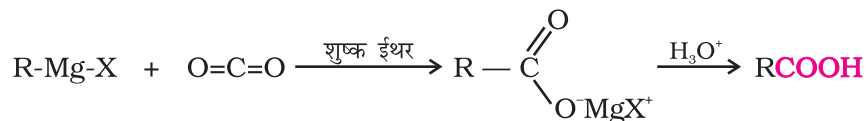
पाठ्यनिहित प्रश्न

8.6 निम्नलिखित यौगिकों के आईयूपीएसी नाम दीजिए—



4. ग्रीनियार अभिकर्मक से

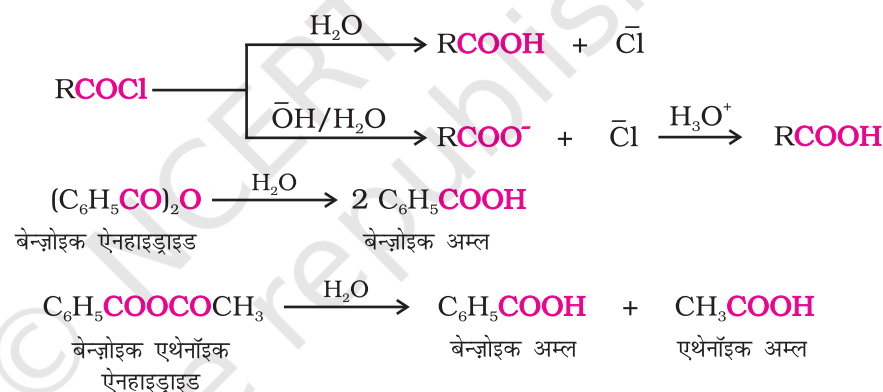
ग्रीनियार अभिकर्मक कार्बन डाइऑक्साइड (शुष्क बर्फ) के साथ अभिक्रिया से कार्बोक्सिलिक अम्ल के लवण निर्मित करते हैं, जो खनिज अम्ल द्वारा अम्लन से संगत कार्बोक्सिलिक अम्ल देते हैं।



जैसा कि हम जानते हैं; ग्रीनियार अभिकर्मक एवं ऐल्किल नाइट्राइल ऐल्किल हैलाइडों से विरचित किए जा सकते हैं। (देखिए एकक 6, कक्षा 12)। उपरोक्त विधियाँ (3 तथा 4) ऐल्किल हैलाइडों को संगत कार्बोक्सिलिक अम्लों में परिवर्तित करने में उपयोगी हैं जिसमें ऐल्किल हैलाइड में उपस्थित कार्बन परमाणुओं से एक कार्बन परमाणु अधिक विद्यमान होता है (श्रेणी का अवरोहण)।

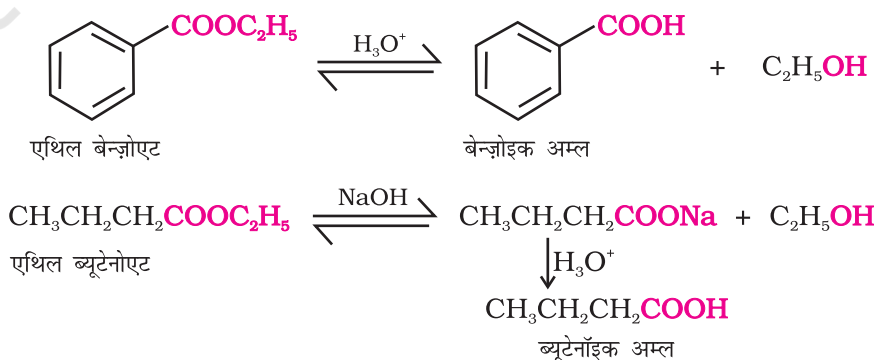
5. ऐसिल हैलाइड और एनहाइड्राइड से

ऐसिड क्लोराइड जल द्वारा जलअपघटित होकर कार्बोक्सिलिक अम्ल या जलीय क्षारीय माध्यम में अधिक आसानी से जलअपघटित होकर कार्बोक्सिलेट आयन देते हैं, जो अम्लन द्वारा संगत कार्बोक्सिलिक अम्ल देते हैं। दूसरी ओर ऐसिल एनहाइड्राइड जल द्वारा जलअपघटित होकर संगत अम्ल देते हैं।



6. एस्टर से

एस्टरों के अम्लीय जल अपघटन से सीधे ही कार्बोक्सिलिक अम्ल प्राप्त होते हैं। जबकि क्षारीय जल अपघटन द्वारा कार्बोक्सिलेट प्राप्त होते हैं, जो अम्लन द्वारा संगत कार्बोक्सिलिक अम्ल देते हैं।



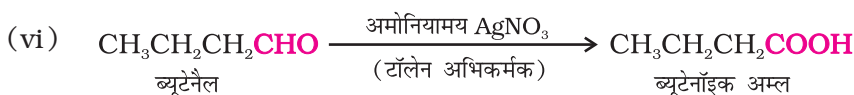
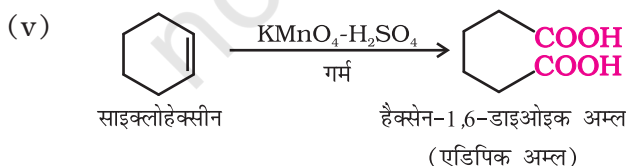
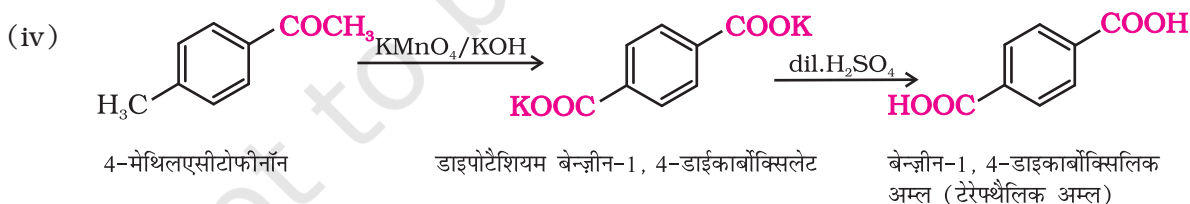
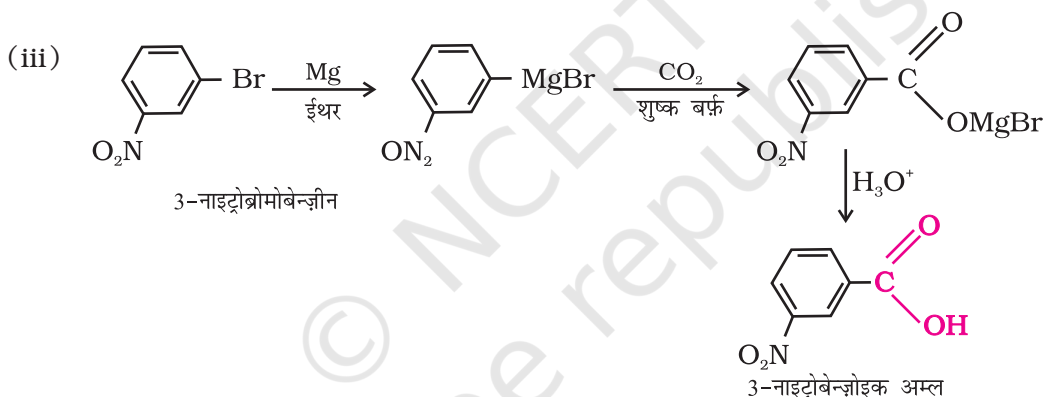
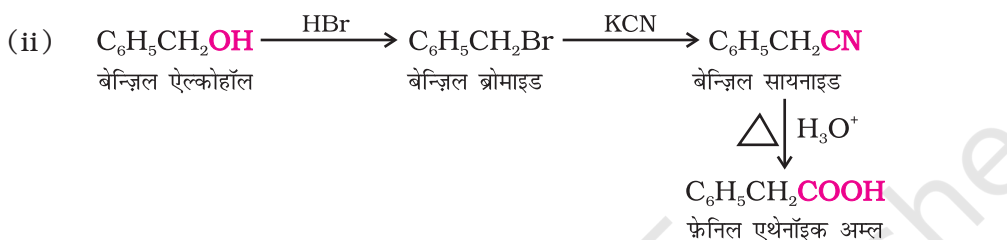
उदाहरण 8.5 निम्नलिखित रूपांतरणों को करने के लिए रासायनिक अभिक्रियाएं लिखिए।

- (i) ब्यूटेन-1-ऑल से ब्यूटेनॉइक अम्ल
- (ii) बेन्ज़ाइल एल्कोहॉल से फेनिल एथेनॉइक अम्ल
- (iii) 3-नाइट्रोब्रोमोबेन्जीन से 3-नाइट्रोबेन्ज़ोइक अम्ल
- (iv) 4-मेथिलऐसीटोफ़ीनोन से बेन्जीन-1,4-डाइकार्बोक्सिलिक अम्ल
- (v) साइक्लोहेक्सीन से हैक्सेन-1,6-डाईओइक अम्ल
- (vi) ब्यूटेनैल से ब्यूटेनॉइक अम्ल

हल

(i) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \xrightarrow[\text{जॉस अभिकर्मक}]{\text{CrO}_3-\text{H}_2\text{SO}_4} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$

ब्यूटेन-१-ऑल ब्यूटेनॉइक अम्ल

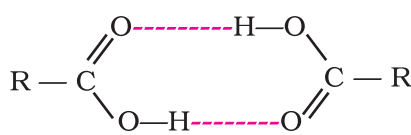


पाठ्यनिहित प्रश्न

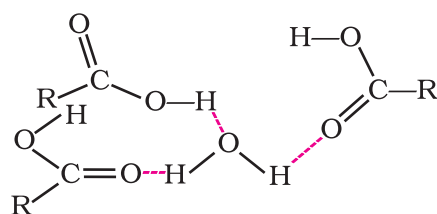
8.7 निम्नलिखित यौगिकों को बेन्जोइक अम्ल में कैसे परिवर्तित किया जा सकता है?

- | | |
|---------------------|---------------------------|
| (i) एथिलबेन्जीन | (ii) ऐसीटोफ्रीनोन |
| (iii) ब्रोमोबेन्जीन | (iv) फेनिलएथीन (स्टाइरीन) |

8.8 भौतिक गुण



द्वितय
वाष्प प्रावस्था या
ऐप्रोटिक विलायकों में



RCOOH व H_2O में हाइड्रोजन आबंधन

ऐलिफैटिक कार्बोक्सिलिक अम्ल की श्रेणी में नौ कार्बन परमाणुओं तक की शृंखला वाले सदस्य सामान्य ताप पर अरुचिकर गंध वाले रंगहीन द्रव होते हैं। इस श्रेणी के उच्च सदस्य मोम जैसे ठोस होते हैं तथा अल्प वाष्पशील एवं व्यावहारिक रूप से गंधहीन होते हैं।

कार्बोक्सिलिक अम्लों के क्वथनांक समतुल्य आण्विक द्रव्यमानों वाले ऐल्डिहाइडों, कीटोनों यहाँ तक कि ऐल्कोहॉलों से भी उच्च होते हैं। कार्बोक्सिलिक अम्लों का यह गुणधर्म उनके अणुओं में परस्पर अधिक व्यापक अंतराआण्विक हाइड्रोजन आबंधन द्वारा संगुणन के कारण उत्पन्न होता है। ये हाइड्रोजन आबंध वाष्प अवस्था में भी पूर्ण रूप से नहीं टूटते। वास्तव में अधिकांश कार्बोक्सिलिक अम्ल वाष्प प्रावस्था एवं ऐप्रोटिक विलायकों में हाइड्रोजन आबंधित द्वितय के रूप में उपस्थित होते हैं।

चार कार्बन परमाणु तक सरल ऐलिफैटिक कार्बोक्सिलिक अम्ल हाइड्रोजन आबंध निर्मित कर सकने के कारण जल में मिश्रणीय होते हैं। कार्बन परमाणुओं की संख्या बढ़ने के साथ विलेयता घटती जाती है। उच्चतर कार्बोक्सिलिक अम्ल हाइड्रोकार्बन शृंखला की जलविरागी अन्योन्यक्रिया बढ़ने के कारण विशेषकर जल में अविलेय होते हैं। बेन्जोइक अम्ल, जो कि सरलतम ऐरोमैटिक कार्बोक्सिलिक अम्ल है; ठंडे जल में लगभग अविलेय होता है। कार्बोक्सिलिक अम्ल बेन्जीन, ईथर, ऐल्कोहॉल, इत्यादि, जैसे क्रम ध्रुवीय विलायकों में भी विलेय होते हैं।

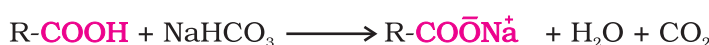
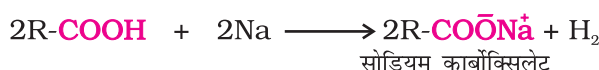
8.9 रासायनिक अभिक्रियाएँ

8.9.1 अभिक्रियाएँ जिनमें O-H आबंध का विदलन होता है

कार्बोक्सिलिक अम्लों की रासायनिक अभिक्रियाएँ निम्न प्रकार से वर्गीकृत हैं—

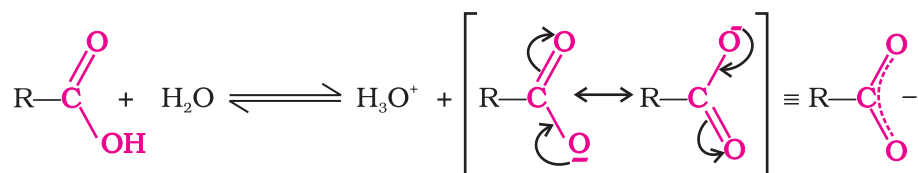
अम्लता

धातु व क्षारों के साथ अभिक्रिया— ऐल्कोहॉलों की तरह कार्बोक्सिलिक अम्ल विद्युत धनी धातुओं के साथ क्रिया करके हाइड्रोजन मुक्त करते हैं तथा फ्रीनॉलों की तरह क्षारों के साथ लवण बनाते हैं। यह दुर्बल क्षारक जैसे कार्बोनेट, हाइड्रोजनकार्बोनेट के साथ अभिक्रिया करके कार्बन डाइऑक्साइड उत्पन्न करते हैं। यह अभिक्रियाएँ यौगिक में उपस्थित कार्बोक्सिलिक समूह को पहचानने के लिए प्रयुक्त की जाती हैं।



कार्बोक्सिलिक अम्ल जल में वियोजित होकर कार्बोक्सिलेट ऋणायन तथा हाइड्रोनियम आयन देते हैं जो अनुनाद द्वारा स्थायित्व प्राप्त करते हैं।

ऐल्डिहाइड, कीटोन एवं कार्बोक्सिलिक अम्ल 255



उपरोक्त अभिक्रिया के लिए—

$$K_{eq} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{RCOO}^-]}{[\text{H}_2\text{O}][\text{RCOOH}]} \quad K_a = K_{eq} [\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{RCOO}^-]}{[\text{RCOOH}]}$$

यहाँ K_{eq} साम्यावस्था स्थिरांक तथा K_a अम्ल वियोजन स्थिरांक है।

सुविधा के लिए अम्लों की सामर्थ्य सामान्यतः K_a मान की बजाय pK_a के मान से इंगित करते हैं।

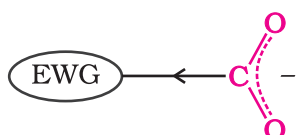
$$pK_a = -\log K_a$$

हाइड्रोक्लोरिक अम्ल के pK_a का मान -7.0 है, जबकि ट्राइफ्लूओरोऐसीटिक अम्ल (प्रबलतम कार्बोक्सिलिक अम्ल), बेन्जोइक अम्ल तथा ऐसीटिक अम्ल के pK_a के मान क्रमशः 0.23, 4.19 एवं 4.76 होते हैं।

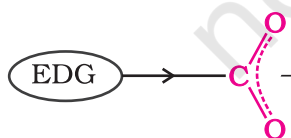
अम्ल का pK_a मान जितना कम होगा अम्ल उतना ही प्रबल होगा (एक उत्तम प्रोटॉन दाता)। प्रबल अम्लों का pK_a मान 1 से कम होता है। मध्यम प्रबल अम्लों के pK_a मान 1 से 5 के मध्य होते हैं। दुर्बल अम्लों के pK_a के मान 5 से 15 के मध्य तथा अधिक दुर्बल अम्लों के pK_a मान 15 से अधिक होते हैं।

कार्बोक्सिलिक अम्ल खनिज अम्लों से दुर्बल होते हैं परंतु ऐल्कोहॉलों एवं अनेक सरल फ्रीनॉलों से (एथेनॉल के pK_a का मान ~ 16 है तथा फ्रीनॉल का pK_a मान 10 होता है।) प्रबल होते हैं। वास्तव में आपने अब तक जिन कार्बनिक यौगिकों का अध्ययन किया है उनमें कार्बोक्सिलिक अम्ल सर्वाधिक अम्लीय हैं। आपको पहले से ही ज्ञात है कि फ्रीनॉल ऐल्कोहॉल की अपेक्षा क्यों अधिक अम्लीय होते हैं। इसी प्रकार से कार्बोक्सिलिक अम्लों की फ्रीनॉलों की अपेक्षा उच्च अम्लता को समझा जा सकता है। कार्बोक्सिलिक अम्ल का संयुग्मी क्षारक, कार्बोक्सिलेट आयन, दो समान अनुनादी संरचनाओं द्वारा स्थायित्व प्राप्त करता है एवं इसमें ऋणावेश अधिक विद्युत ऋणी ऑक्सीजन परमाणु पर स्थित होते हैं। फ्रीनॉल का संयुग्मी क्षारक एक फीनॉक्साइड आयन होता है, जिसकी अनुनादी संरचनाएं असमान होती हैं तथा इनमें ऋणावेश अल्प विद्युत ऋणी कार्बन परमाणु पर स्थित होता है। इसलिए फीनॉक्साइड आयन में अनुनाद उतना महत्वपूर्ण नहीं है जितना कार्बोक्सिलेट आयन में। कार्बोक्सिलेट आयन का ऋणावेश दो विद्युत ऋणी ऑक्सीजन परमाणुओं पर विस्थानित होता है, जबकि फीनॉक्साइड आयन में यह ऋणावेश एक ऑक्सीजन परमाणु तथा कम विद्युत ऋणी कार्बन परमाणु पर कम प्रभावशाली ढंग से विस्थानित होता है (एकक 7, कक्षा 12)। फलस्वरूप कार्बोक्सिलेट आयन, फीनॉक्साइड आयन की तुलना में अधिक स्थायित्व प्राप्त होता है। अतः कार्बोक्सिलिक अम्ल फ्रीनॉलों की अपेक्षा अधिक अम्लीय होते हैं।

कार्बोक्सिलिक अम्लों की अम्लता पर प्रतिस्थापियों का प्रभाव—प्रतिस्थापी संयुग्मी क्षारक के स्थायित्व को प्रभावित कर सकते हैं, अतः कार्बोक्सिलिक अम्लों की अम्लता को भी प्रभावित करते हैं। इलेक्ट्रॉन अपनयन करने वाले समूह प्रेरणिक और/या अनुनादी प्रभाव द्वारा ऋणावेश को विस्थानित करके संयुग्मी क्षारक को स्थायित्व प्रदान करते हैं और कार्बोक्सिलिक अम्ल की अम्लता बढ़ा देते हैं। इसके विपरीत इलेक्ट्रॉन दाता समूह संयुग्मी क्षारक को अस्थायित्व प्रदान करके अम्लता घटा देते हैं।



इलेक्ट्रॉन अपनयन करने वाले समूह (EWG) कार्बोक्सिलिक आयन को स्थायीकृत करते हैं जिससे अम्ल की सामर्थ्य बढ़ जाती है।

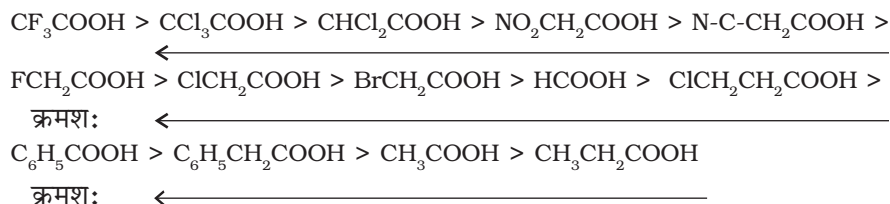


इलेक्ट्रॉन दाता समूह (EDG) कार्बोक्सिलेट आयन को अस्थायी बना देते हैं। और अम्ल को दुर्बल कर देते हैं।

निम्नलिखित समूहों का प्रभाव अम्लता बढ़ाने के क्रम में हैं।



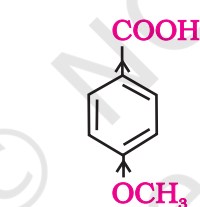
अतः निम्नलिखित अम्लों को उनकी घटती हुई अम्लता के आधार पर व्यवस्थित किया गया है (pK_a मान क्रम पर आधारित)–



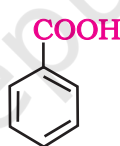
कार्बोक्सिल समूह पर फेनिल अथवा वाइनिल समूह के सीधे संयुक्त होने से संगत कार्बोक्सिलिक अम्लों की अम्लता बढ़ जाती है, जो नीचे दर्शाए गए अनुनाद प्रभाव के कारण अपेक्षित कमी के विपरीत है।



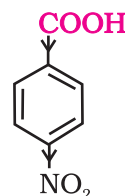
ऐसा कार्बोनिल समूह से संलग्नित sp^2 संकरित कार्बन की उच्च विद्युतऋणात्मकता के कारण होता है। ऐरोमैटिक कार्बोक्सिलिक अम्ल की फेनिल वलय पर इलेक्ट्रॉन अपनयन करने वाले समूह की उपस्थिति अम्लता को बढ़ाती है जबकि इलेक्ट्रॉन दाता समूह की उपस्थिति अम्लता को घटाती है।



4-मेथॉक्सीबेन्ज़ोइक अम्ल
($pK_a = 4.46$)



बेन्ज़ोइक अम्ल
($pK_a = 4.19$)

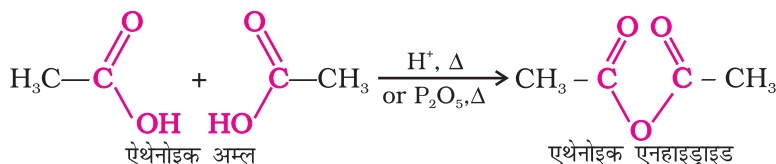


4-नाइट्रोबेन्ज़ोइक अम्ल
($pK_a = 3.41$)

8.9.2 C-OH आबंध विदलन संबंधी अभिक्रियाएँ

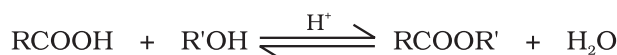
1. एनहाइड्राइड का विरचन

कार्बोक्सिलिक अम्लों खनिज अम्लों जैसे H_2SO_4 अथवा P_2O_5 के साथ गर्म करने पर संगत एनहाइड्राइड बनते हैं।

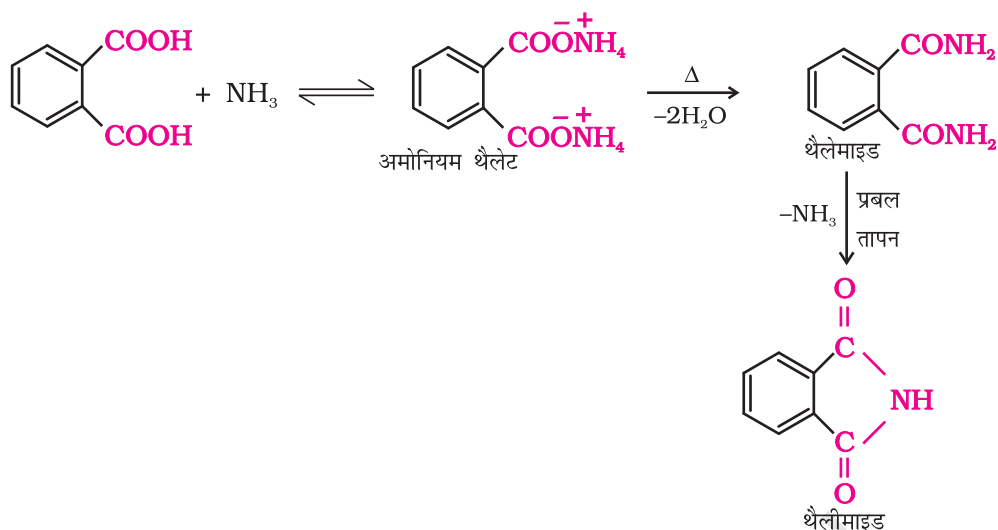


2. एस्टरीकरण

कार्बोक्सिलिक अम्ल ऐल्कोहॉलों अथवा फीनॉलों द्वारा सांद्र सल्फ्यूरिक अम्ल अथवा हाइड्रोजन क्लोराइड गैस जैसे खनिज अम्ल उत्प्रेरकों की उपस्थिति में एस्टर बनाते हैं।



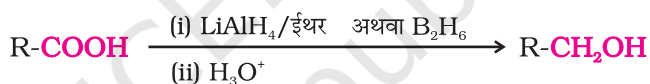
एलिडहाइड, कीटोन एवं कार्बोक्सिलिक अम्ल 257



8.9.3 कार्बोक्सिलिक समूह (-COOH) संबंधी अभिक्रियाएँ

1. अपचयन

कार्बोक्सिलिक अम्ल लीथियम ऐलुमिनियम हाइड्राइड अथवा डाइबोरेन द्वारा प्राथमिक ऐल्कोहॉलों में अपचित हो जाते हैं। डाइबोरेन, एस्टर, नाइट्रो, हैलो इत्यादि जैसे प्रकार्यात्मक समूहों को सरलतापूर्वक अपचित नहीं करता। सोडियम बोरोहाइड्राइड कार्बोक्सिल समूह को अपचित नहीं करता।



2. विकार्बोक्सिलन

कार्बोक्सिलिक अम्लों के सोडियम लवणों को सोडालाइम (NaOH तथा CaO, 3:1 के अनुपात में) के साथ गरम करने पर कार्बन डाइऑक्साइड निकल जाती है एवं हाइड्रोकार्बन प्राप्त होते हैं। यह अभिक्रिया विकार्बोक्सिलन (Decarboxylation) कहलाती है।



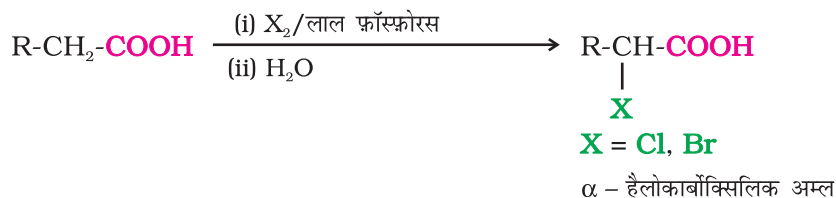
कार्बोक्सिलिक अम्लों के क्षार धातु लवणों के जलीय विलयन का वैद्युतअपघटन द्वारा विकार्बोक्सिलन हो जाता है तथा ऐसे हाइड्रोकार्बन निर्मित होते हैं जिसमें कार्बन परमाणुओं की संख्या, अम्ल के ऐल्किल समूह में उपस्थित कार्बन परमाणुओं की संख्या से दुगुनी होती है। इस अभिक्रिया को **कोल्बे वैद्युत-अपघटन (Kolbe Electrolysis)** कहते हैं। (एकक-9, कक्षा-11)

8.9.4 हाइड्रोकार्बन भाग में प्रतिस्थापन अभिक्रियाएँ

1. हैलोजनन

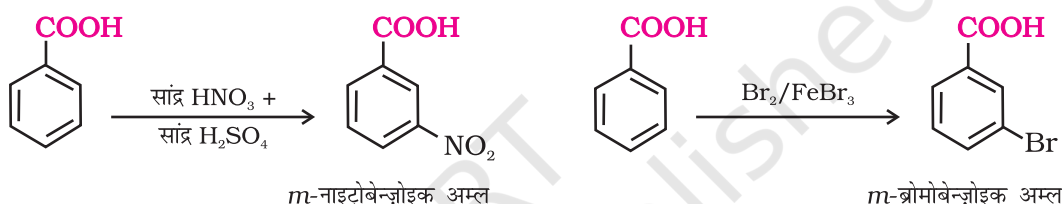
ऐसे कार्बोक्सिलिक अम्ल जिनमें α -हाइड्रोजन विद्यमान होता है, लाल फ्रॉस्फोरस की अल्प मात्रा की उपस्थिति में क्लोरिन अथवा ब्रोमीन के साथ अभिक्रिया द्वारा α -हैलोकार्बोक्सिलिक अम्ल देते हैं। इस अभिक्रिया को **हेलफोलाई जेलिंस्की अभिक्रिया (Hell-Volhard-Zelinsky Reaction)** कहते हैं।

ऐलिडहाइड, कीटोन एवं कार्बोक्सिलिक अम्ल 259



2. वलय प्रतिस्थापन

ऐरोमेटिक कार्बोक्सिलिक अम्ल इलेक्ट्रॉनरागी प्रतिस्थापन अभिक्रियाएं प्रदर्शित करते हैं, जिनमें कार्बोक्सिल समूह एक निष्क्रियक एवं *मेटा*-निर्देशी समूह की भाँति व्यवहार करता है। ऐरोमेटिक कार्बोक्सिलिक अम्ल **फ्रीडेल-क्राफ्ट्स (Friedel Crafts) अभिक्रिया** प्रदर्शित नहीं करते। (चूँकि कार्बोक्सिल समूह निष्क्रियक समूह है एवं उत्प्रेरक ऐलुमिनियम क्लोराइड (लूईस अम्ल) कार्बोक्सिल समूह से आर्बधित हो जाता है।



पाठ्यनिहित प्रश्न

8.8 नीचे प्रदर्शित अम्लों के प्रत्येक युग्म में कौन सा अम्ल अधिक प्रबल है?

- (i) $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ अथवा $\text{CH}_2\text{FCO}_2\text{H}$
- (ii) $\text{CH}_2\text{FCO}_2\text{H}$ अथवा $\text{CH}_2\text{ClCO}_2\text{H}$
- (iii) $\text{CH}_2\text{FCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ अथवा $\text{CH}_3\text{CHFCH}_2\text{CO}_2\text{H}$
- (iv) $\text{F}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$ अथवा $\text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$

8.10 कार्बोक्सिलिक अम्लों के उपयोग

मेथेनॉइक अम्ल रबर, वस्त्र, रँगई, चमड़ा एवं इलेक्ट्रोप्लेटिंग उद्योगों में उपयोग में आता है। एथेनॉइक अम्ल विलायक के रूप में तथा खाद्य उद्योगों में सिरके के रूप में उपयोग किया जाता है। **हैक्सेनडाइऑइक** अम्ल का उपयोग नाइलोन-6,6 के निर्माण में होता है। बेन्ज़ोइक अम्ल की एस्टरों का उपयोग सुगंध द्रव्यों में होता है। सोडियम बेन्ज़ोएट का उपयोग खाद्य परिरक्षण में होता है। उच्चतर वसीय अम्लों का उपयोग साबुन एवं अपमार्जकों के उत्पादन में किया जाता है।

सारांश

ऐल्डिहाइड, कीटोन एवं कार्बोक्सिलिक अम्ल, कार्बनिक यौगिकों के कुछ महत्वपूर्ण वर्ग हैं जिनमें कार्बोनिल समूह उपस्थित हैं। ये अत्यधिक ध्रुवीय अणु होते हैं। अतः ये हाइड्रोकार्बनों एवं तुलनीय आण्विक द्रव्यमानों वाले ईथरों जैसे कम ध्रुवीय यौगिकों की तुलना में अधिक ताप पर उबलते हैं। इनके निम्नतर सदस्य जल में अत्यधिक विलेय होते हैं, क्योंकि ये जल के साथ हाइड्रोजन आबंध बना सकते हैं। उच्चतर सदस्य अत्यधिक लंबी जल विरागी कार्बन शृंखला की उपस्थिति के कारण जल में अविलेय होते हैं किंतु सामान्य कार्बनिक विलायकों में विलेय होते हैं। ऐल्डिहाइडों को प्राथमिक ऐल्कोहॉलों के विहाइड्रोजनन या नियंत्रित ऑक्सीकरण अथवा ऐसिल हैलाइडों के नियंत्रित अपचयन द्वारा विरचित किया जा सकता है। ऐरोमेटिक ऐल्डीहाइड भी ऑक्सीकरण द्वारा निम्न प्रकार से बनाए जा सकते हैं।

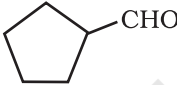
1. ऐसीटिक ऐनहाइड्राइड की उपस्थिति में मेथिल बेन्जीनों के क्रोमिलक्लोराइड अथवा CrO_3 द्वारा ऑक्सीकरण से।
2. निर्जल ऐलुमिनियम क्लोराइड या क्यूप्रस क्लोराइड की उपस्थिति में ऐरीनो के कार्बनमोनोक्साइड एवं हाइड्रोक्लोरिक अम्ल द्वारा फार्मिलन।
3. बैन्जल क्लोराइड के जलअपघटन द्वारा।

कीटोनों को द्वितीयक ऐल्कोहॉलों के ऑक्सीकरण और ऐल्काइनों के जलयोजन (Hydration) से विरचित किया जाता है। कीटोनों को ऐसिल क्लोराइड की डाइऐल्किल कैडमियम के साथ अभिक्रिया द्वारा भी बनाया जा सकता है। ऐरोमैटिक कीटोनों को विरचित करने की एक अच्छी विधि ऐरोमैटिक हाइड्रोकार्बनों का ऐसिल क्लोराइडों तथा ऐनहाइड्राइडों द्वारा **फ्रीडेल क्राफ्ट्स ऐसिलीन** है। ऐल्डिहाइड एवं कीटोन दोनों ही ऐल्कीनों के ओजोनन द्वारा विरचित किए जा सकते हैं। ऐल्डिहाइड एवं कीटोन HCN , NaHSO_3 ऐल्कोहॉलों (या डाइऑलों), अमोनिया व्युत्पन्नों और **ग्रीन्यार अभिकर्मकों** जैसे अनेक नाभिकरागियों (Nucleophiles) के साथ कार्बोनिल समूह पर नाभिकरागी योगज अभिक्रियाएं देते हैं। ऐल्डिहाइड एवं कीटोनों में उपस्थित α -हाइड्रोजन अम्लीय होते हैं। अतः कम से कम एक α -हाइड्रोजन युक्त ऐल्डिहाइड एवं कीटोन क्षार की उपस्थिति में **ऐल्डोल संघनन** द्वारा क्रमशः α -हाइड्रॉक्सीऐल्डिहाइड (ऐल्डोल) एवं β -हाइड्रॉक्सीकीटोन (कीटोल) बनाते हैं। ऐसे ऐल्डिहाइड जिनमें α -हाइड्रोजन नहीं होता है सांद्र क्षार की उपस्थिति में **कैनिज़ारो अभिक्रिया** देते हैं। LiAlH_4 , NaBH_4 या उत्प्रेरित हाइड्रोजनन से ऐल्डिहाइड एवं कीटोन अपचित होकर ऐल्कोहॉल बनाते हैं। ऐल्डिहाइडों एवं कीटोनों का कार्बोनिल समूह **क्लीमेन्सन अपचयन** या **वोल्फ किश्लर अपचयन** द्वारा मेथिलीन समूह में अपचयित हो जाता है। **टॉलेन अभिकर्मक** एवं **फ्रेलिंग विलयन** के समान मृदु ऑक्सीकरण अभिकर्मक ऐल्डिहाइडों को आसानी से कार्बोक्सिलिक अम्लों में ऑक्सीकृत कर देते हैं। इन ऑक्सीकरण अभिक्रियाओं का उपयोग ऐल्डिहाइडों एवं कीटोनों में विभेद करने में किया जाता है। कार्बोक्सिलिक अम्लों का विरचन प्राथमिक ऐल्कोहॉलों, ऐल्डिहाइडों एवं ऐल्कीनों के ऑक्सीकरण, नाइट्राइलों के जलअपघटन और ग्रीन्यार अभिकर्मकों की कार्बन डाइऑक्साइड द्वारा किया जाता है। ऐरोमैटिक कार्बोक्सिलिक अम्लों को भी पार्श्व शृंखला वाले ऐल्किलबेन्जीन के ऑक्सीकरण से विरचित किया जा सकता है। यद्यपि कार्बोक्सिलिक अम्ल खनिज अम्लों की तुलना में बहुत दुर्बल होते हैं, किंतु ऐल्कोहॉलों एवं अधिकतर अतिसरल फीनॉलों से काफी अधिक अम्लीय होते हैं। कार्बोक्सिलिक अम्लों को LiAlH_4 या इससे बेहतर ईथर विलयन में डाइबोरेन द्वारा प्राथमिक ऐल्कोहॉलों में अपचित किया जा सकता है। कार्बोक्सिलिक अम्लों का लाल फॉस्फोरस की उपस्थिति में Cl_2 या Br_2 के साथ α -हैलोजनन होता है (**हेलफोलाई जेलिंसकी अभिक्रिया**)। मेथेनैल, ऐथेनैल, प्रोपेनोन, बेन्जैल्डिहाइड, फॉर्मिक अम्ल, ऐसीटिक अम्ल, बेन्जोइक अम्ल आदि अनेक कार्बोनिल यौगिक उद्योगों में महत्वपूर्ण हैं।

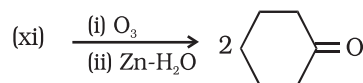
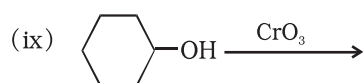
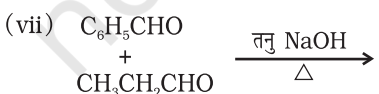
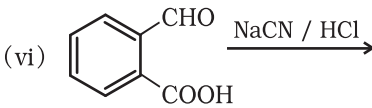
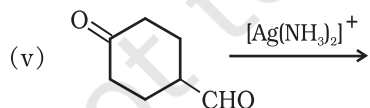
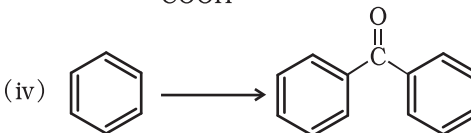
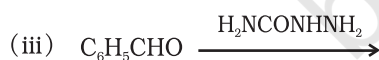
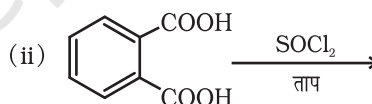
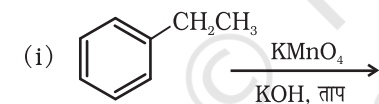
अभ्यास

8.1 निम्नलिखित पदों (शब्दों) से आप क्या समझते हैं? प्रत्येक का एक उदाहरण दीजिए।

- | | | |
|---------------------|----------------|----------------------------|
| (i) सायनोहाइड्रिन | (v) हेमीऐसीटेल | (viii) इमीन |
| (ii) ऐसीटल | (vi) ऑक्सिम | (ix) 2, 4 - DNP व्युत्पन्न |
| (iii) सेमीकार्बेजोन | (vii) कीटैल | (x) शिफ-क्षारक |
| (iv) ऐल्डोल | | |

- 8.2** निम्नलिखित यौगिकों के आईयूपीएसी (IUPAC) नामपद्धति में नाम लिखिए -
- (i) $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$ (v) $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{COCH}_3$
(ii) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ (vi) $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{COOH}$
(iii) $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCHO}$ (vii) $\text{OHCC}_6\text{H}_4\text{CHO}-p$
(iv) $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$
- 8.3** निम्नलिखित यौगिकों की संरचना बनाइए।
- (i) 3-मेथिलब्यूटेनैल (v) 4-क्लोरोपेन्टेन-2-ऑन
(ii) *p*-नाइट्रोप्रोपिओफीनोन (vi) 3-ब्रोमो-4-फेनिल पेन्टेनॉइक अम्ल
(iii) *p*-मेथिलबेन्ज़ैलिडहाइड (vii) *p,p'*-डाईहाइड्रॉक्सीबेन्ज़ोफीनोन
(iv) 4-मेथिलपेन्ट-3-ईन-2-ओन (viii) हेक्स-2-ईन-4-आइनोइक अम्ल
- 8.4** निम्नलिखित ऐलिडहाइडों एवं कीटोनों के आईयूपीएसी (IUPAC) नाम लिखिए और जहाँ संभव हो सके साधारण नाम भी दीजिए।
- (i) $\text{CH}_3\text{CO}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ (iv) $\text{Ph}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHO}$
(ii) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHBrCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CHO}$ (v) 
(iii) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CHO}$ (vi) PhCOPh
- 8.5** निम्नलिखित व्युत्पन्नों की संरचना बनाइए-
- (i) बेन्ज़ैलिडहाइड का 2,4-डाइनाइट्रोफेनिलहाइड्रेजोन (iv) साइक्लोब्यूटेनोन का सेमीकार्बेज़ोन
(ii) साइक्लोप्रोपेनोन ऑक्सिम (v) हेक्सेन-3-ओन का एथिलीन कीटेल
(iii) ऐसीटैलिडहाइडडाइमेथिलऐसीटेल (vi) फॉर्मैलिडहाइड का मेथिल हेमीऐसीटेल
- 8.6** साइक्लोहेक्सेनकार्बैलिडहाइड की निम्नलिखित अभिकर्मकों के साथ अभिक्रिया से बनने वाले उत्पादों को पहचानिए-
- (i) PhMgBr एवं तत्पश्चात् H_3O^+ (iv) एथेनॉल का आधिक्य तथा अम्ल
(ii) टॉलेन अभिकर्मक (v) जिंक अमलगम एवं तनु हाइड्रोक्लोरिक अम्ल
(iii) सेमीकार्बेज़ाइड एवं दुर्बल अम्ल
- 8.7** निम्नलिखित में से कौन से यौगिकों में ऐल्डोल संघनन होगा, किनमें कैनिज़ारो अभिक्रिया होगी और किनमें उपरोक्त में से कोई क्रिया नहीं होगी? ऐल्डोल संघनन तथा कैनिज़ारो अभिक्रिया में संभावित उत्पादों की संरचना लिखिए।
- (i) मेथेनैल (iv) बेन्ज़ोफ़ीनॉन (vii) फेनिलऐसीटैलिडहाइड
(ii) 2-मेथिलपेन्टेनैल (v) साइक्लोहेक्सेनोन (viii) ब्यूटेन-1-ऑल
(iii) बेन्ज़ैलिडहाइड (vi) 1-फेनिलप्रोपेनोन (ix) 2,2-डाइमेथिलब्यूटेनैल
- 8.8** एथेनैल को निम्नलिखित यौगिकों में कैसे परिवर्तित करेंगे?
- (i) ब्यूटेन-1, 3-डाईऑल (ii) ब्यूट-2-ईनैल (iii) ब्यूट-2-इनॉइक अम्ल
- 8.9** प्रोपेनैल एवं ब्यूटेनैल के ऐल्डोल संघनन से बनने वाले चार संभावित उत्पादों के नाम एवं संरचना सूत्र लिखिए। प्रत्येक में बताइए कि कौन सा ऐलिडहाइड नाभिकरागी और कौन सा इलेक्ट्रॉनरागी होगा?
- 8.10** एक कार्बनिक यौगिक जिसका अणुसूत्र $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}$ है 2,4 DNP व्युत्पन्न बनाता है, टॉलेन अभिकर्मक को अपचित करता है तथा कैनिज़ारो अभिक्रिया देता है। प्रबल ऑक्सीकरण पर वह 1,2-बेन्ज़ीनडाईकार्बोक्सिलिक अम्ल बनाता है। यौगिक को पहचानिए।
- 8.11** एक कार्बनिक यौगिक 'क' (आण्विक सूत्र, $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$) को तनु सल्फ्यूरिक अम्ल के साथ जलअपघटित करने के उपरांत एक कार्बोक्सिलिक अम्ल 'ख' एवं एक ऐल्कोहॉल 'ग' प्राप्त हुई। 'ग' को क्रोमिक अम्ल के साथ ऑक्सीकृत करने पर 'ख' उत्पन्न होता है। 'ग' निर्जलीकरण पर ब्यूट-1-ईन देता है। अभिक्रियाओं में प्रयुक्त होने वाली सभी रासायनिक समीकरणों को लिखिए।

- 8.12** निम्नलिखित यौगिकों को उनसे संबंधित (कोष्ठकों में दिए गए) गुणधर्मों के बढ़ते क्रम में व्यवस्थित कीजिए—
 (i) ऐसीटैल्डिहाइड, ऐसीटोन, डाइ-तृतीयक-ब्यूटिलकीटोन, मेथिलतृतीयक-ब्यूटिलकीटोन (HCN के प्रति अभिक्रियाशीलता)
 (ii) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{Br})\text{COOH}$, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{Br})\text{CH}_2\text{COOH}$, $(\text{CH}_3)_2\text{CHCOOH}$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ (अम्लता के क्रम में)
 (iii) बेन्जोइक अम्ल; 4-नाइट्रोबेन्जोइक अम्ल; 3,4-डाईनाइट्रोबेन्जोइक अम्ल; 4-मेथॉक्सी बेन्जोइक अम्ल (अम्लता की सामर्थ्य के क्रम में)
- 8.13** निम्नलिखित यौगिक युगलों में विभेद करने के लिए सरल रासायनिक परीक्षणों को दीजिए—
 (i) प्रोपेनैल एवं प्रोपेनोन (v) पेन्टेन-2-ऑन एवं पेन्टेन-3-ऑन
 (ii) ऐसीटोफीनोन एवं बेन्जोफीनोन (vi) बेन्जैल्डिहाइड एवं ऐसीटोफीनोन
 (iii) फीनॉल एवं बेन्जोइक अम्ल (vii) एथेनैल एवं प्रोपेनैल
 (iv) बेन्जोइक अम्ल एवं एथिनबेन्जोएट
- 8.14** बेन्जीन से निम्नलिखित यौगिकों का विरचन आप किस प्रकार करेंगे? आप कोई भी अकार्बनिक अभिकर्मक एवं कोई भी कार्बनिक अभिकर्मक, जिसमें एक से अधिक कार्बन न हो, का उपयोग कर सकते हैं।
 (i) मेथिल बेन्जोएट (ii) *m*-नाइट्रोबेन्जोइक अम्ल
 (iii) *p*-नाइट्रोबेन्जोइक अम्ल (iv) फेनिलऐसीटिक अम्ल
 (v) *p*-नाइट्रोबेन्जैल्डिहाइड
- 8.15** आप निम्नलिखित रूपांतरणों को अधिकतम दो चरणों में किस प्रकार से संपन्न करेंगे?
 (i) प्रोपेनोन से प्रोपीन (vi) ब्रोमोबेन्जीन से 1-फेनिलएथेनॉल
 (ii) बेन्जोइक अम्ल से बेन्जैल्डिहाइड (vii) बेन्जैल्डिहाइड से 3-फेनिलप्रोपेन-1-ऑल
 (iii) एथेनॉल से 3-हाइड्रॉक्सीब्यूटेनैल (viii) बेन्जैल्डिहाइड से α -हाइड्रॉक्सीफेनिलऐसीटिक अम्ल
 (iv) बेन्जीन से *m*-नाइट्रोऐसीटोफीनोन (ix) बेन्जोइक अम्ल से *m*-नाइट्रोबेन्जिल ऐल्कोहॉल
 (v) बेन्जैल्डिहाइड से बेन्जोफीनोन
- 8.16** निम्नलिखित पदों (शब्दों) का वर्णन करो—
 (i) ऐसीटिलिन (iii) क्रॉस ऐल्डोल संघनन
 (ii) कैनिज़ारो अभिक्रिया (iv) विकारोक्सिलन
- 8.17** निम्नलिखित प्रत्येक संश्लेषण में छूटे हुए प्रारंभिक पदार्थ, अभिकर्मक अथवा उत्पादों को लिखकर पूर्ण कीजिए—



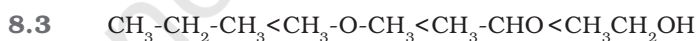
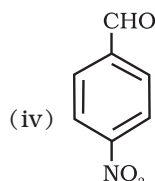
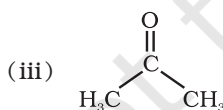
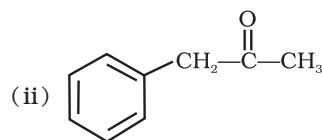
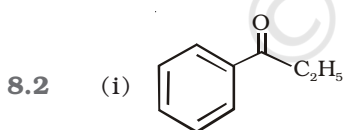
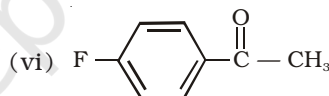
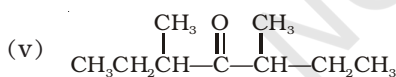
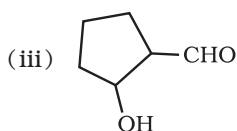
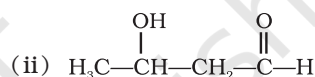
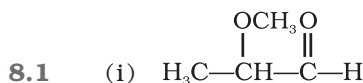
8.18 निम्नलिखित के संभावित कारण दीजिए—

- (i) साइक्लोहेक्सेनोन अच्छी लब्धि में सायनोहाइड्रिन बनाता है। परंतु 2, 2, 6-ट्राइमेथिलसाइक्लोहेक्सेनोन ऐसा नहीं करता।
- (ii) सेमीकार्बोजाइड में दो -NH_2 समूह होते हैं, परंतु केवल एक -NH_2 समूह ही सेमीकार्बेज़ोन विरचन में प्रयुक्त होता है।
- (iii) कार्बोक्सिलिक अम्ल एवं ऐल्कोहॉल से, अम्ल उत्प्रेरक की उपस्थिति में एस्टर के विरचन के समय जल अथवा एस्टर जैसे ही निर्मित होता है उसको निकाल दिया जाना चाहिए।

8.19 एक कार्बनिक यौगिक में 69.77% कार्बन 11.63% हाइड्रोजन तथा शेष ऑक्सीजन है। यौगिक का आण्विक द्रव्यमान 86 है। यह टॉलेन अभिकर्मक को अपचित नहीं करता परंतु सोडियम हाइड्रोजनसल्फाइड के साथ योगज यौगिक देता है तथा आयोडोफार्म परीक्षण देता है। प्रबल ऑक्सीकरण पर एथेनॉइक तथा प्रोपेनॉइक अम्ल देता है। यौगिक की संभावित संरचना लिखिए।

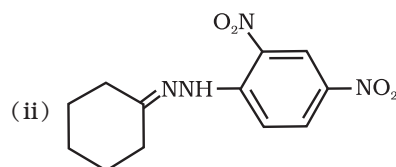
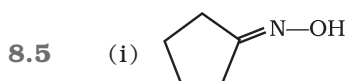
8.20 यद्यपि फ्रीनॉक्साइड आयन की अनुनादी संरचनाएं कार्बोक्सिलेट आयन की तुलना में अधिक हैं परंतु कार्बोक्सिलिक अम्ल फ्रीनॉल की अपेक्षा प्रबल अम्ल है। क्यों?

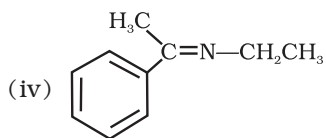
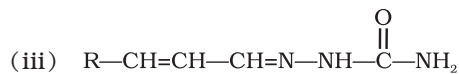
कुछ पाठ्यनिहित प्रश्नों के उत्तर



8.4 (i) ब्यूटेनोन < प्रोपेनोन < प्रोपेनैल < एथेनैल

(ii) ऐसीटोफ्रीनोन < *p*-टॉलूऐलिडहाइड < बेन्ज़ैलिडहाइड < *p*-नाइट्रोबेन्ज़ैलिडहाइड





8.6

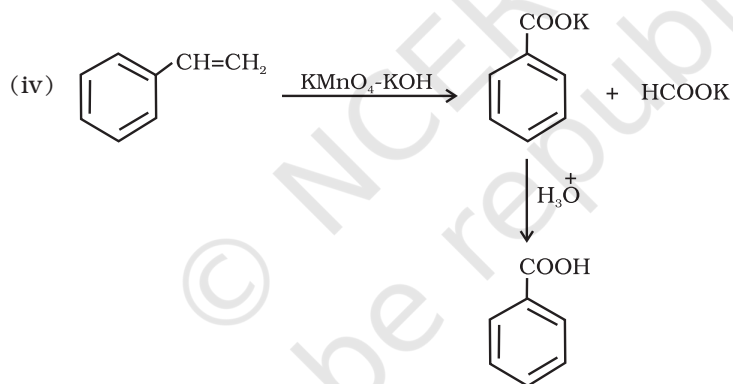
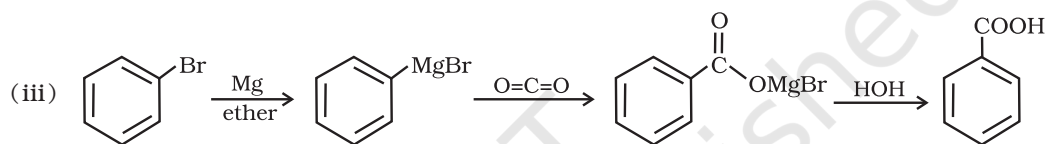
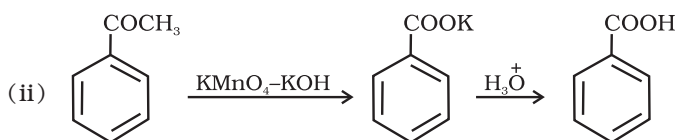
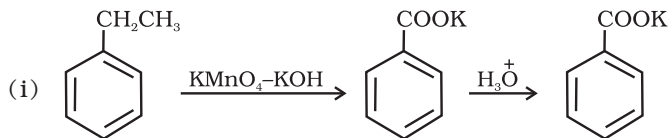
(i) 3-फ़ेनिलप्रोपेनॉइक अम्ल

(ii) 3-मेथिलब्यूट-2-इनोइक अम्ल

(iii) 2-मेथिलसाइक्लोपेन्टेनकार्बोक्सिलिक अम्ल

(iv) 2,4,6-ट्राईनाइट्रोबेन्ज़ोइक अम्ल

8.7

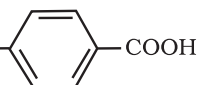


8.8

(i) CH_2FCOOH

(ii) CH_2FCOOH

(iii) CH_3CHFCH_2COOH

(iv) 



उद्देश्य

इस एकक के अध्ययन के पश्चात् आप –

- ऐमीनों की अमोनिया के व्युत्पन्न के रूप में व्याख्या कर सकेंगे, जिसकी संरचना पिरैमिडी होती है;
- ऐमीनों का प्राथमिक, द्वितीयक एवं तृतीयक ऐमीनों में वर्गीकरण कर सकेंगे;
- ऐमीनों का सामान्य एवं IUPAC पद्धति से नामकरण कर सकेंगे;
- ऐमीनों के विरचन की कुछ महत्वपूर्ण विधियों का वर्णन कर सकेंगे;
- ऐमीनों के गुणों की व्याख्या कर सकेंगे;
- प्राथमिक, द्वितीयक एवं तृतीयक ऐमीनों में विभेद कर सकेंगे;
- डाइऐज़ोनियम लवणों के विरचन की विधियों तथा ऐरोमैटिक श्रेणी के यौगिकों के संश्लेषण में, जिनमें ऐज़ोरंजक भी हैं, इनके महत्व का वर्णन कर सकेंगे।

एकक 9 ऐमीन

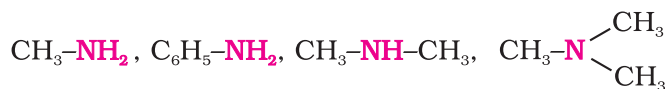
ऐमीनों का मुख्य व्यावसायिक उपयोग औषधियों और तंतुओं के संश्लेषण में मध्यवर्तियों के रूप में होता है।

ऐमीन, अमोनिया अणु से एक अथवा अधिक हाइड्रोजन परमाणुओं के ऐल्किल अथवा ऐरिल समूहों द्वारा विस्थापन से प्राप्त कार्बनिक यौगिकों का एक महत्वपूर्ण वर्ग बनाती हैं। प्रकृति में ये प्रोटीन, विटामिन, ऐल्केलॉइड तथा हॉर्मोनों में पाए जाती हैं। संश्लेषित उदाहरणों में बहुलक, रंजक और औषध सम्मिलित हैं। दो जैव-सक्रिय यौगिक, मुख्यतया – ऐड्रीनलिन और इफेड्रिन, का उपयोग रक्त-चाप बढ़ाने के लिए किया जाता है दोनों में ही द्वितीयक ऐमीनों समूह होता है। एक संश्लेषित यौगिक ‘नोवोकेन’ का उपयोग दंतचिकित्सा में निश्चेतक के रूप में किया जाता है। प्रसिद्ध प्रतिहिस्टैमिन ‘बैनेड्रिल’ में भी तृतीयक ऐमीनो समूह उपस्थित है। चतुष्क अमोनियम लवणों का प्रयोग पृष्ठसक्रियक के रूप में होता है। डाइऐज़ोनियम लवण, रंजकों सहित विभिन्न ऐरोमैटिक यौगिकों को बनाने में मध्यवर्ती होते हैं। इस एकक में आप ऐमीन एवं डाइऐज़ोनियम लवणों के विषय में विस्तृत जानकारी प्राप्त करेंगे।

I. ऐमीन

ऐमीन को अमोनिया के एक, दो अथवा तीनों हाइड्रोजन परमाणुओं को ऐल्किल और/अथवा ऐरिल समूहों द्वारा विस्थापित कर प्राप्त हुए व्युत्पन्न के रूप में माना जा सकता है।

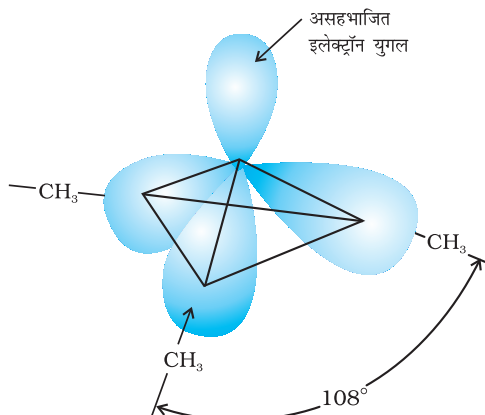
उदाहरणार्थ—



9.1 ऐमीनों की संरचना

अमोनिया की भाँति, ऐमीन का नाइट्रोजन परमाणु त्रिसंयोजी है एवं इस पर एक असहभाजित इलेक्ट्रॉन युगल है। ऐमीन में नाइट्रोजन के कक्षक sp^3 संकरित होते हैं तथा ऐमीन की आकृति पिरैमिडी होती है। नाइट्रोजन के तीनों sp^3 संकरित कक्षकों में से प्रत्येक ऐमीन के संगठन के अनुसार हाइड्रोजन अथवा कार्बन के कक्षकों से अतिव्यापन करता है। सभी ऐमीनों में नाइट्रोजन के चौथे कक्षक में एक असहभाजित इलेक्ट्रॉन युगल स्थित रहता है। असहभाजित इलेक्ट्रॉन युगल

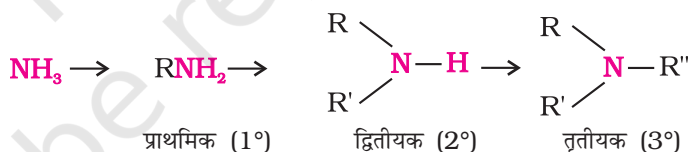
की उपस्थिति के कारण C-N-E कोण (जहाँ E = C अथवा H है), 109.5° से कम होता है। उदाहरण के लिए यह कोण ट्राईमेथिलऐमीन में 108° होता है जैसा कि चित्र 9.1 में दर्शाया गया है।



चित्र 9.1—ट्राईमेथिलऐमीन की पिरैमिडी आकृति

9.2 वर्गीकरण

अमोनिया अणु में ऐल्किल अथवा ऐरिल समूहों द्वारा प्रतिस्थापित हाइड्रोजन परमाणुओं की संख्या के आधार पर ऐमीनों का वर्गीकरण, प्राथमिक (1°), द्वितीयक (2°) तथा तृतीयक (3°) में किया जाता है। यदि अमोनिया में एक हाइड्रोजन परमाणु R अथवा Ar से प्रतिस्थापित हो तो हमें प्राथमिक (1°) ऐमीन R-NH₂ अथवा Ar-NH₂ प्राप्त होती है। यदि अमोनिया के दो हाइड्रोजन परमाणु अथवा R-NH₂ के एक हाइड्रोजन का प्रतिस्थापन अन्य ऐल्किल/ऐरिल (R') समूह से होता है तब आप क्या प्राप्त करेंगे? आपको द्वितीयक ऐमीन, R-NH-R' प्राप्त होगी। दूसरा ऐल्किल/ऐरिल समूह समान अथवा भिन्न हो सकता है। एक और हाइड्रोजन परमाणु का विस्थापन ऐल्किल/ऐरिल समूह से होने पर तृतीयक ऐमीन बनती है। यदि सभी ऐल्किल अथवा ऐरिल समूह समान हों तो ऐमीन को 'सरल' तथा भिन्न होने पर 'मिश्रित' कहते हैं।

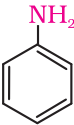
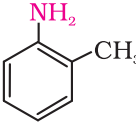
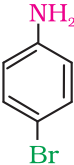
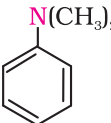


9.3 नामपद्धति

सामान्य पद्धति में ऐलिफैटिक ऐमीन का नामकरण ऐमीन शब्द में पूर्वलग्न ऐल्किल लगाकर एक शब्द में, यानी ऐल्किलऐमीन के रूप में किया जाता है, जैसे— मेथिलऐमीन। द्वितीयक एवं तृतीयक ऐमीनों में जब दो अथवा अधिक समूह समान होते हैं तब ऐल्किल समूह के नाम से पहले पूर्वलग्न डाइ अथवा ट्राइ का प्रयोग किया जाता है। आईयूपीएसी पद्धति में ऐमीनों का नामकरण **ऐल्केनेमीन** के रूप में होता है। उदाहरणार्थ CH₃NH₂ का नाम मेथेनेमीन है। यदि मुख्य शृंखला में एक से अधिक स्थानों पर ऐमीन समूह उपस्थित हों तब ऐमीन समूहों की स्थिति कार्बन परमाणु की संख्या जिससे ये जुड़े हों, से व्यक्त कर डाइ, ट्राइ आदि उपयुक्त पूर्वलग्न लगाकर निर्दिष्ट की जाती है। हाइड्रोकार्बन भाग का अनुलग्न बनाए रखा जाता है। उदाहरणार्थ— H₂N-CH₂-CH₂-NH₂ का नाम एथेन-1, 2-डाइऐमीन है।

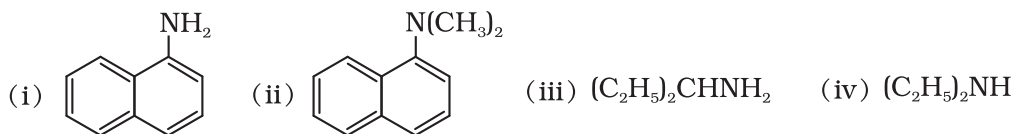
द्वितीयक तथा तृतीयक ऐमीन में N को छोटे ऐल्किल समूह के साथ जोड़कर विस्थापक के रूप में प्रयुक्त करते हैं। उदाहरणार्थ CH₃NHCH₂CH₃ का नाम है N-मेथिलएथनामीन तथा (CH₃CH₂)₃N का नाम है N, N-डाइएथिलएथनामीन। अधिक उदाहरण सारणी 9.1 में दिए हैं। सबसे लम्बी कार्बन शृंखला को मुख्य शृंखला मानते हैं।

सारणी 9.1—कछ ऐल्कल एवं ऐरिल ऐमीनों की नामपद्धति

ऐमीन	सामान्य नाम	आइयूपीएसी नाम
$\text{CH}_3\text{--CH}_2\text{--NH}_2$	एथिलऐमीन	एथेनेमीन
$\text{CH}_3\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--NH}_2$	<i>n</i> -प्रोपिलऐमीन	प्रोपेन-1-ऐमीन
$\text{CH}_3\text{--CH--CH}_3$ NH_2	<i>iso</i> - प्रोपिलऐमीन	प्रोपेन-2-ऐमीन
$\text{CH}_3\text{--N--CH}_2\text{--CH}_3$ H	एथिलमैथिलऐमीन	N-मैथिलएथेनेमीन
$\text{CH}_3\text{--N--CH}_3$ CH_3	ट्राइमैथिलऐमीन	N,N-डाइमैथिलमैथेनेमीन
$\text{C}_2\text{H}_5\text{--N--CH}_2^1\text{--CH}_2^2\text{--CH}_2^3\text{--CH}_3^4$ C_2H_5	N,N-डाइएथिलब्यूटिलऐमीन	N,N-डाइएथिलब्यूटेन-1-ऐमीन
$\text{NH}_2\text{--CH}_2^1\text{--CH}^2=\text{CH}_2^3$	ऐलिलऐमीन	प्रोप-2-ईन-1-ऐमीन
$\text{NH}_2\text{--(CH}_2)_6\text{--NH}_2$	हेक्सामैथिलीन डाइऐमीन	हेक्सेन-1, 6-डाइऐमीन
	ऐनिलीन	ऐनिलीन अथवा बेन्जीनेमीन
	<i>o</i> -टॉलूडीन	2-मैथिलऐनीलीन
	<i>p</i> -ब्रोमोऐनिलीन	4-ब्रोमोबेन्जीनेमीन अथवा -ब्रोमोऐनीलीन
	N,N-डाइमैथिलऐनीलीन	N,N-डाइमैथिलबेन्जीनेमीन

पाठ्यनिहित प्रश्न

9.1 निम्नलिखित ऐमीनों को प्राथमिक, द्वितीयक अथवा तृतीयक ऐमीनों में वर्गीकृत कीजिए—



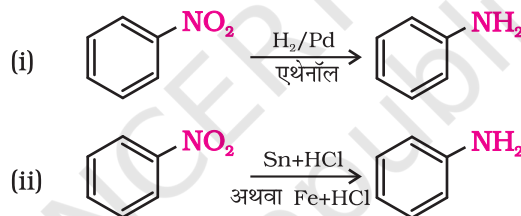
9.2 (i) अणु सूत्र $C_4H_{11}N$ से प्राप्त विभिन्न समावयवी ऐमीनों की संरचना लिखिए।
 (ii) सभी समावयवों के आईयूपीएसी नाम लिखिए।
 (iii) विभिन्न युग्मों द्वारा कौन से प्रकार की समावयवता प्रदर्शित होती है?

9.4 ऐमीनों का विरचन

ऐमीनों का विरचन निम्नलिखित विधियों से किया जाता है।

1. नाइट्रो यौगिकों का अपचयन

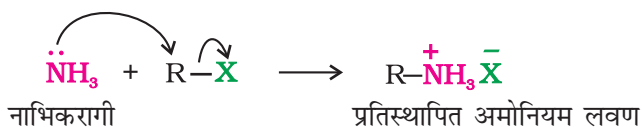
नाइट्रो यौगिक सूक्ष्म विभाजित निकैल, पैलेडियम अथवा प्लैटिनम की उपस्थिति में हाइड्रोजन गैस प्रवाहित करने से ऐमीनों में अपचित हो जाते हैं। अम्लीय माध्यम में धातुओं द्वारा भी इनका अपचयन हो सकता है। इसी प्रकार से नाइट्रोऐल्कीन भी संगत ऐल्केनेमीनों में अपचित की जा सकती हैं।

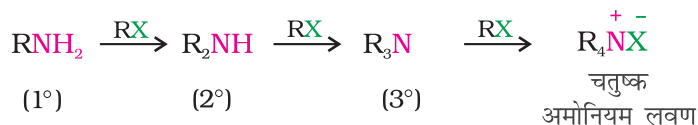


रुद्धी लोहे एवं हाइड्रोक्लोरिक अम्ल द्वारा अपचयन को वरीयता दी जाती है, क्योंकि अभिक्रिया में जनित $FeCl_2$ जलअपघटित होकर हाइड्रोक्लोरिक अम्ल देता है। अतः केवल अभिक्रिया प्रारंभ करने के लिए हाइड्रोक्लोरिक अम्ल की बहुत कम मात्रा में आवश्यकता होती है।

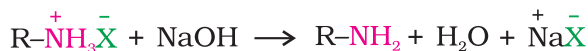
2. ऐल्किल हैलाइडों का ऐमोनीअपघटन

आपने एकक 6 में पढ़ा है कि ऐल्किल अथवा बेन्जिल हैलाइडों में कार्बन-हैलोजन आबंध नाभिकरागी द्वारा सरलता से विदलित हो जाता है। अतः ऐल्किल अथवा बेन्जिल हैलाइड अमोनिया के ऐथेनॉलिक विलयन से नाभिकरागी प्रतिस्थापन अभिक्रिया करते हैं जिसमें हैलोजन परमाणु ऐमीनो ($-NH_2$) समूह से प्रतिस्थापित हो जाता है। अमोनिया अणु द्वारा C-X आबंध के विदलन की प्रक्रिया को **अमोनीअपघटन** (ammonolysis) कहते हैं। यह अभिक्रिया 373 K ताप पर सील बंद नालिका में कराते हैं। इस प्रकार से प्राप्त प्राथमिक ऐमीन नाभिकरागी की तरह व्यवहार करती है और पुनः ऐल्किल हैलाइड से अभिक्रिया करके द्वितीयक एवं तृतीयक ऐमीन तथा अंततः चतुष्क अमोनियम लवण बना सकती है।





इस अभिक्रिया में हैलाइडों की ऐमीनों से अभिक्रियाशीलता का क्रम $\text{RI} > \text{RBr} > \text{RCI}$ होता है। अमोनियम लवण से मुक्त ऐमीन प्रबल क्षार द्वारा अभिक्रिया से प्राप्त की जा सकती है।

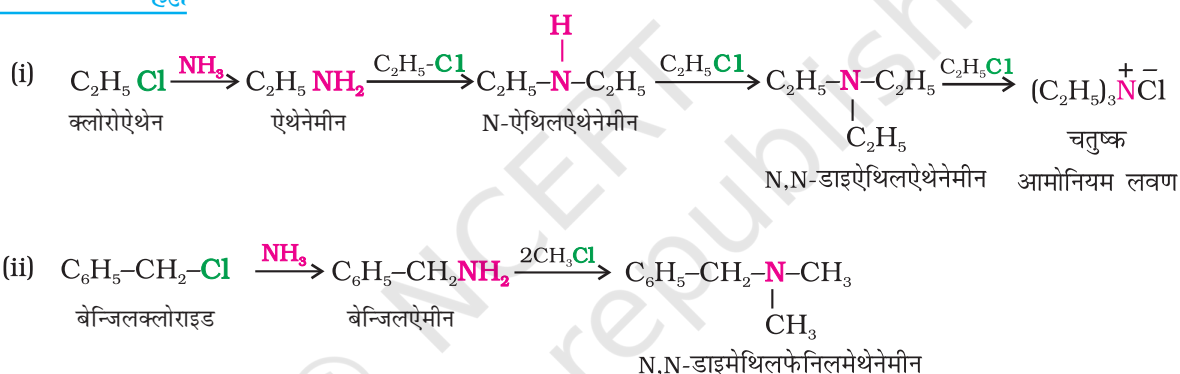


अमोनीअपघटन में यह असुविधा है कि इससे प्राथमिक, द्वितीयक एवं तृतीयक ऐमीन तथा चतुष्क अमोनियम लवण का मिश्रण प्राप्त होता है। यद्यपि अमोनिया आधिक्य में लेने पर प्राप्त मुख्य उत्पाद प्राथमिक ऐमीन हो सकता है।

उदाहरण 9.1 निम्नलिखित अभिक्रियाओं के लिए रासायनिक समीकरण लिखिए—

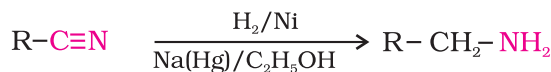
- एथेनॉलिक NH_3 की $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ के साथ अभिक्रिया।
- बेन्जिल क्लोराइड का अमोनीअपघटन तथा प्राप्त ऐमीन की दो मोल CH_3Cl से अभिक्रिया।

हल



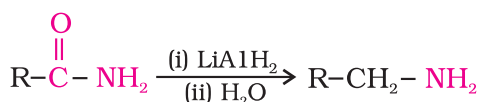
3. नाइट्राइलों का अपचयन

नाइट्राइल लीथियम ऐलुमिनियम हाइड्राइड (LiAlH_4) अथवा उत्प्रेरकी हाइड्रोजनन द्वारा अपचित होकर प्राथमिक ऐमीन बनाते हैं। इस अभिक्रिया का उपयोग ऐमीन श्रेणी के आरोहण (ascent) में, अर्थात् प्रारंभिक ऐमीन से एक अधिक कार्बन वाले ऐमीन के विरचन में किया जाता है।



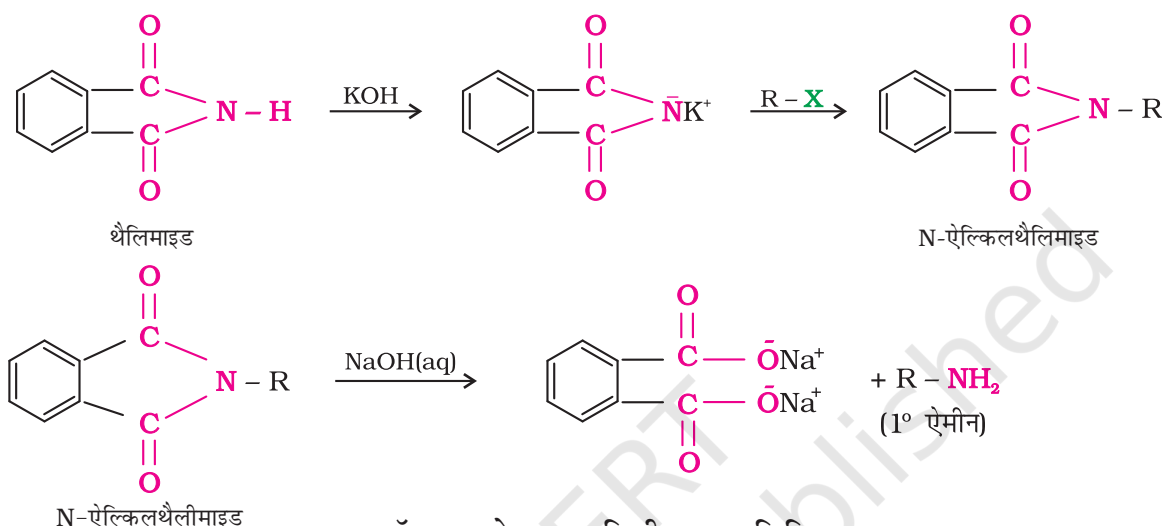
4. ऐमाइडों का अपचयन

ऐमाइड लीथियम ऐलुमिनियम हाइड्राइड द्वारा अपचित होकर ऐमीन देते हैं।



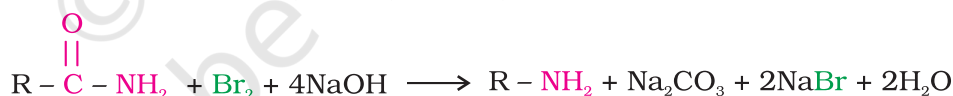
5. गैब्रिएल थैलिमाइड संश्लेषण

गैब्रिएल संश्लेषण का प्रयोग प्राथमिक ऐमीनों के विरचन के लिए किया जाता है। थैलिमाइड ऐथेनॉलिक पोटैशियम हाइड्रॉक्साइड से अभिक्रिया द्वारा थैलिमाइड का पोटैशियम लवण बनाता है जो ऐल्किल हैलाइड के साथ गरम करने के पश्चात् क्षारीय जलअपघटन द्वारा संगत प्राथमिक ऐमीन उत्पन्न करता है। ऐरोमैटिक प्राथमिक ऐमीन इस विधि से नहीं बनाई जा सकती क्योंकि ऐरिल हैलाइड थैलिमाइड से प्राप्त ऋणायन के साथ नाभिकरागी प्रतिस्थापन; अभिक्रिया नहीं कर सकते।



6. हॉफमान ब्रोमामाइड निम्नीकरण अभिक्रिया

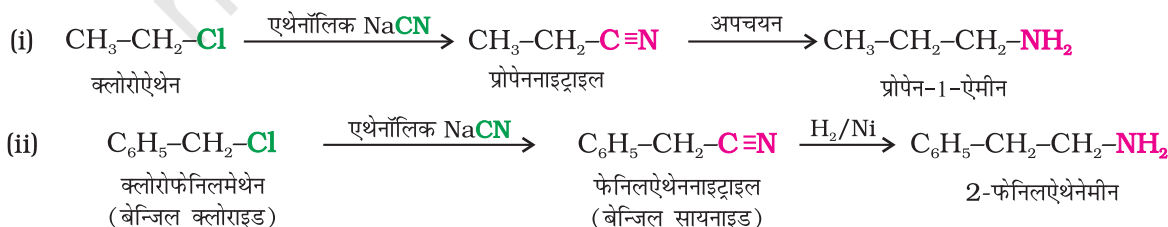
हॉफमान ने प्राथमिक ऐमीनों के विरचन के लिए एक विधि विकसित की जिसमें किसी ऐमाइड की NaOH के जलीय अथवा ऐथेनॉलिक विलयन में ब्रोमीन से अभिक्रिया करते हैं। इस निम्नीकरण अभिक्रिया में ऐल्किल अथवा ऐरिल समूह का स्थानांतरण ऐमाइड के कार्बोनिल कार्बन से ऐमीन के कार्बोनिल परमाणु पर होता है। इस प्रकार प्राप्त ऐमीन में ऐमाइड से एक कार्बन कम होता है।



उदाहरण 9.2 निम्नलिखित परिवर्तनों के लिए रासायनिक समीकरण लिखिए—

- $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{Cl}$ से $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ में
- $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{Cl}$ से $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ में

हल

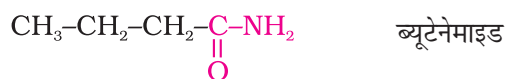


उदाहरण 9.3 निम्नलिखित की संरचनाएं एवं आइयूपीएसी नाम लिखिए

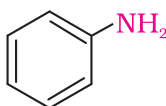
- ऐमाइड जो हॉफमान ब्रोमेमाइड अभिक्रिया द्वारा प्रोपेनेमीन देता है।
- बेन्ज़ऐमाइड के हॉफमान ब्रोमेमाइड निम्नीकरण से प्राप्त ऐमीन।

हल

- प्रोपेनेमीन में तीन कार्बन हैं। अतः ऐमाइड अणु में चार कार्बन परमाणु होने चाहिए। चार कार्बन परमाणु युक्त प्रारंभिक ऐमाइड की संरचना एवं आइयूपीएसी नाम निम्नलिखित हैं—



- बेन्ज़ऐमाइड सात कार्बन परमाणु युक्त एक ऐरोमैटिक ऐमाइड है अतः बेन्ज़ऐमाइड से छः कार्बन युक्त प्राथमिक ऐरोमैटिक ऐमीन प्राप्त होगी।



ऐनिलीन अथवा बेन्ज़ीनेमीन

पाठ्यनिहित प्रश्न

9.3 आप निम्नलिखित परिवर्तन कैसे करेंगे?

- बेन्जीन से ऐनिलीन
- बेन्जीन से N, N-डाइमेथिलऐनिलीन
- $\text{Cl}-(\text{CH}_2)_4-\text{Cl}$ से हेक्सेन-1, 6-डाइऐमीन

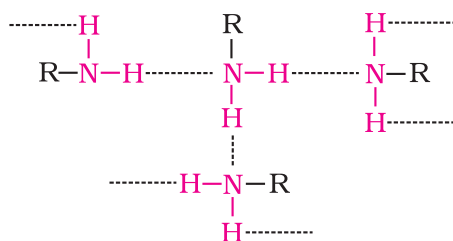
9.5 भौतिक गुणधर्म

निम्नतर ऐलिफैटिक ऐमीन मत्स्य गंध वाली गैसों हैं। तीन अथवा अधिक कार्बन परमाणु वाली प्राथमिक ऐमीन द्रव तथा इससे उच्चतर ऐमीन ठोस हैं। ऐनिलीन तथा अन्य ऐरिलऐमीन प्रायः रंगहीन होती हैं। परंतु भंडारण के दौरान वातावरण द्वारा ऑक्सीकरण होने से रंगीन हो जाती हैं।

निम्नतर ऐलिफैटिक ऐमीन जल में विलेय होती हैं, क्योंकि यह जल के अणुओं के साथ हाइड्रोजन आबंध बना सकती हैं। हालाँकि, अणुभार में वृद्धि के साथ जलविरागी (Hydrophobic) ऐल्किल भाग बढ़ जाता है अतः जल में विलेयता घटती है। उच्चतर ऐमीन जल में आवश्यक रूप से अविलेय होती हैं। ऐमीन की नाइट्रोजन एवं ऐल्कोहॉल की ऑक्सीजन की विद्युतऋणात्मकता क्रमशः 3.0 एवं 3.5 मानने पर आप ऐमीनों एवं ऐल्कोहॉलों की जल में विलेयता के पैटर्न की प्रागुक्ति कर सकते हैं। ब्यूटेन-1-ऑल एवं ब्यूटेन-1-ऐमीन में से कौन जल में अधिक विलेय होगा और क्यों? ऐमीन कार्बनिक विलायकों जैसे ऐल्कोहॉल, ईथर एवं बेन्जीन में विलेय होती है। आपको याद होगा कि ऐल्कोहॉल ऐमीन की तुलना में अधिक ध्रुवित होती हैं तथा ऐमीन की तुलना में प्रबल अंतराआण्विक हाइड्रोजन आबंध बनाती हैं।

प्राथमिक एवं द्वितीयक ऐमीनों में एक अणु का नाइट्रोजन परमाणु दूसरे अणु के हाइड्रोजन परमाणु से आबंधित होने के कारण इनमें अंतराआण्विक संघटन होता है। यह अंतराआण्विक संघटन प्राथमिक ऐमीनों में द्वितीयक ऐमीनों की तुलना में हाइड्रोजन आबंधन के लिए दो हाइड्रोजन परमाणुओं की उपलब्धता के कारण अधिक होता है। तृतीयक ऐमीन में नाइट्रोजन

प्राथमिक ऐमीन में उपस्थित अंतराआण्विक हाइड्रोजन आबंधन को चित्र 9.2 में दर्शाया गया है।



चित्र 9.2—प्राथमिक ऐमीन में
अंतराआण्विक
हाइड्रोजन आबंधन

लगभग समान आण्विक द्रव्यमान वाली ऐमीनों, ऐल्कोहॉलों एवं एल्केनों के क्वथनांक सारणी 9.2 में दर्शाए गए हैं।

सारणी 9.2—लगभग समान आण्विक द्रव्यमान वाली ऐमीनों, ऐल्कोहॉलों एवं ऐल्केनों के क्वथनांकों की तुलना

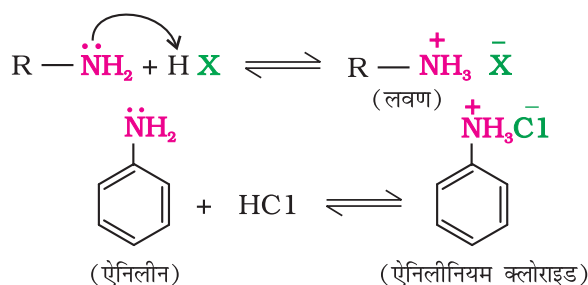
क्र. सं.	यौगिक	अणु द्रव्यमान	क्वथनांक (K)
1.	$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$	73	350.8
2.	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$	73	329.3
3.	$\text{C}_2\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2$	73	310.5
4.	$\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	72	300.8
5.	$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$	74	390.3

9.6 रासायनिक अभिक्रियाएँ

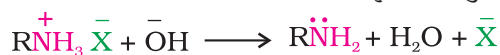
नाइट्रोजन एवं हाइड्रोजन परमाणुओं की विद्युतऋणात्मकता में अंतर तथा नाइट्रोजन परमाणु पर असहभाजित इलेक्ट्रॉन युगल की उपस्थिति ऐमीन को सक्रिय बना देती है। नाइट्रोजन परमाणुओं से जुड़ी हाइड्रोजन परमाणुओं की संख्या भी ऐमीन की अभिक्रिया का पथ निर्धारित करती है। इसलिए प्राथमिक ($-\text{NH}_2$), द्वितीयक (>N-H) एवं तृतीयक ऐमीनों (>N-) की बहुत सी अभिक्रियाओं में भिन्नता होती है। इसके अतिरिक्त, असहभाजित इलेक्ट्रॉन युगल की उपस्थिति के कारण ऐमीन नाभिकरागी की तरह व्यवहार करती हैं। ऐमीनों की कुछ अभिक्रियाओं की व्याख्या नीचे दी गई है—

1. ऐमीनों का क्षारकीय गुण

क्षारकीय प्रकृति होने के कारण ऐमीन अम्लों से अभिक्रिया कर लवण बनाती हैं।

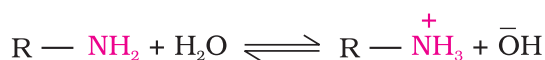


ऐमीन लवण NaOH जैसे क्षार से अभिक्रिया करके पितृ ऐमीन पुनर्जनित करती हैं।



ऐमीन लवण जल में विलेय किंतु ईथर जैसे कार्बनिक विलायकों में अविलेय होते हैं। यह अभिक्रिया जल में अविलेय अक्षारकीय कार्बनिक यौगिकों को ऐमीन से पृथक् करने का आधार है।

ऐमीन की खनिज अम्लों से अभिक्रिया द्वारा लवणों का बनना इनकी क्षारकीय प्रकृति को दर्शाता है। ऐमीनों में एक असहभाजित इलेक्ट्रॉन युगल उपस्थित होने के कारण यह **लूईस क्षारक** की भाँति व्यवहार करती है। ऐमीनों के क्षारकीय गुण को उनके K_b एवं pK_b के मान पर विचार करके भलीभाँति व्याख्या की जा सकती है।



$$K = \frac{[\text{R} - \overset{+}{\text{N}}\text{H}_3][\bar{\text{O}}\text{H}]}{[\text{R} - \text{NH}_2][\text{H}_2\text{O}]}$$

$$\text{अथवा } K[\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{R} - \overset{+}{\text{N}}\text{H}_3][\bar{\text{O}}\text{H}]}{[\text{R} - \text{NH}_2]}$$

$$\text{अथवा } K_b = \frac{[\text{R} - \overset{+}{\text{N}}\text{H}_3][\bar{\text{O}}\text{H}]}{[\text{R} - \text{NH}_2]}$$

$$pK_b = -\log K_b$$

K_b का मान जितना अधिक होता है अथवा pK_b का मान जितना कम होता है, क्षारक उतना ही प्रबल होता है। कुछ ऐमीनों के pK_b मान सारणी 9.3 में दिए गए हैं।

अमोनिया का pK_b मान 4.75 होता है। ऐलिफैटिक ऐमीन, नाइट्रोजन परमाणु पर ऐल्किल समूहों के +I प्रभाव के कारण अधिक इलेक्ट्रॉन घनत्व होने से अमोनिया से प्रबल क्षारक होते हैं। इनके pK_b मान 3 से 4.22 के मध्य होते हैं। दूसरी ओर ऐरोमैटिक ऐमीन ऐरिल समूह की इलेक्ट्रॉन खींचने (इलेक्ट्रॉन अपनयन) की प्रकृति के कारण अमोनिया से दुर्बल क्षारक होते हैं।

सारणी 9.3—जलीय प्रावस्था में कुछ ऐमीनों के pK_b मान

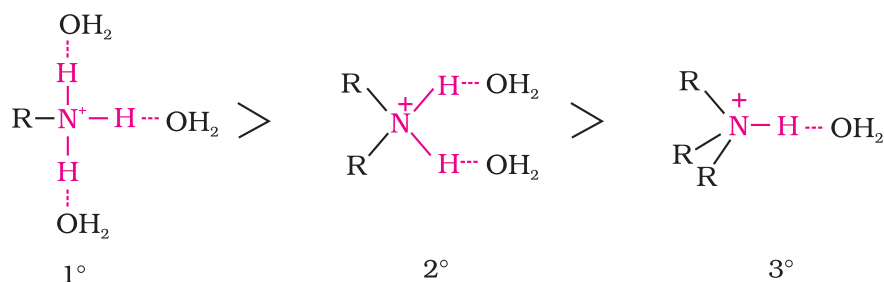
ऐमीन का नाम	pK_b
मेथेनेमीन	3.38
N-मेथिलमेथेनेमीन	3.27
N,N-डाइमेथिलमेथेनेमीन	4.22
एथेनेमीन	3.29
N-एथिलएथेनेमीन	3.00
N,N-डाइएथिलएथेनेमीन	3.25
बेन्जीनऐमीन	9.38
फ़ेनिलमेथेनेमीन	4.70
N-मेथिलऐनिलीन	9.30
N,N-डाइमेथिलऐनिलीन	8.92

ऐमीनों की संरचना तथा क्षारकता में संबंध

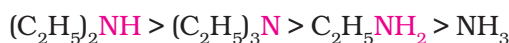
(ક) એલ્કેનેમીન બનામ અમોનિયા

$$\begin{array}{ccc} \text{R}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{N}}} + \text{H}^+ & \rightleftharpoons & \text{R}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{N}^+}}-\text{H} \\ \text{H}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{N}}} + \text{H}^+ & \rightleftharpoons & \text{H}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{N}^+}}-\text{H} \end{array}$$

जल में हाइड्रोजन आबंधन तथा विलायकन द्वारा स्थायित्व के कम होने का क्रम

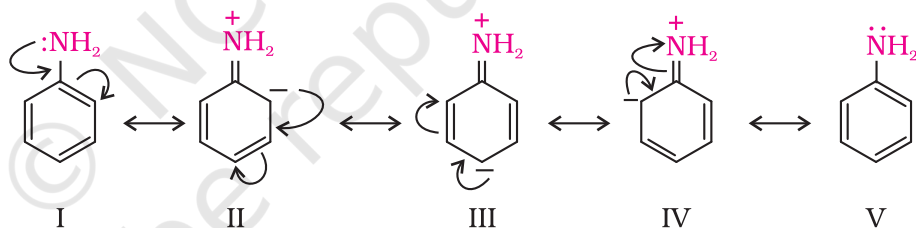


प्रतिस्थापित अमोनियम धनायन का स्थायित्व जितना अधिक होता है, संगत ऐमीन का क्षारकीय प्राबल्य उतना ही अधिक होना चाहिए। अतः ऐलिफैटिक ऐमीनों की क्षारकता का क्रम, प्राथमिक > द्वितीयक > तृतीयक होना चाहिए जो कि प्रेरणिक प्रभाव के विपरीत क्रम है। पुनश्च: जब ऐल्किल समूह $-\text{CH}_3$ की तरह छोटा होता है तो हाइड्रोजन आबंधन में कोई त्रिविम बाधा नहीं होती। यदि ऐल्किल समूह $-\text{CH}_3$ समूह से बड़ा होगा तो हाइड्रोजन आबंधन में त्रिविम बाधा आएगी। इसलिए ऐल्किल समूह की प्रकृति में परिवर्तन, जैसे $-\text{CH}_3$ से $-\text{C}_2\text{H}_5$ होने पर क्षारकता सामर्थ्य के क्रम में परिवर्तन हो जाता है। अतः जलीय प्रावस्था में प्रेरणिक प्रभाव, विलायक योजन प्रभाव तथा त्रिविम बाधा का जटिल पारस्परिक प्रभाव क्षारकीय प्राबल्य का निर्धारण करता है। जलीय विलयन में मेथिल और ऐथिल प्रतिस्थापित ऐमीनों के क्षारकीय प्राबल्य का क्रम इस प्रकार है—

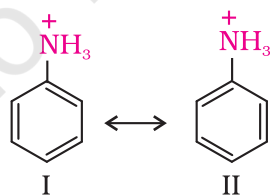


(ख) ऐरिलऐमीन बनाम अमोनिया

ऐनिलीन के pK_b का मान काफी अधिक है। ऐसा क्यों है? ऐसा इसलिए है कि बेन्जीन तथा अन्य ऐरिल ऐमीनों में $-\text{NH}_2$ समूह सीधे बेन्जीन वलय से जुड़ा होता है। इससे नाइट्रोजन परमाणु पर उपस्थित असहभाजित इलेक्ट्रॉन युगल, बेन्जीन वलय के साथ संयुग्मन के कारण प्रोटॉन के लिए कम उपलब्ध होता है। यदि आप ऐनिलीन की विभिन्न संरचनाएं लिखें, तो आप पाएंगे कि ऐनिलीन निम्नलिखित पाँच संरचनाओं का संकर है। दूसरी ओर प्रोटॉन ग्रहण से परिणित ऐनिलीनियम आयन की केवल दो अनुनाद संरचनाएं (केकुले) होती हैं।



ऐनिलीनियम धनायन की अनुनादी संरचनाएं



हम जानते हैं कि जितनी अधिक अनुनादी संरचनाएं होती हैं स्थायित्व उतना ही अधिक होता है। अतः आप निष्कर्ष निकाल सकते हैं कि ऐनिलीन (पाँच अनुनादी संरचनाएं) ऐनिलीनियम आयन से अधिक स्थायी होती है। अतः ऐनिलीन अथवा अन्य ऐरोमैटिक ऐमीनों की प्रोटोन स्वीकार्यता अथवा क्षारक गुण कम होगा। प्रतिस्थापित ऐनिलीन में यह देखा गया है कि इलेक्ट्रॉन मुक्त करने वाले समूह जैसे $-\text{OCH}_3$, $-\text{CH}_3$, क्षारकीय प्राबल्य में वृद्धि करते हैं जबकि इलेक्ट्रॉन खींचने वाले समूह जैसे $-\text{NO}_2$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$, $-\text{X}$, इसे कम करते हैं।

उदाहरण 9.4

निम्नलिखित को क्षारकीय प्राबल्य के घटते क्रम में लिखिए—



हल

उपरोक्त ऐमीनों एवं अमोनिया के क्षारकीय प्राबल्य में कमी का क्रम इस प्रकार है—



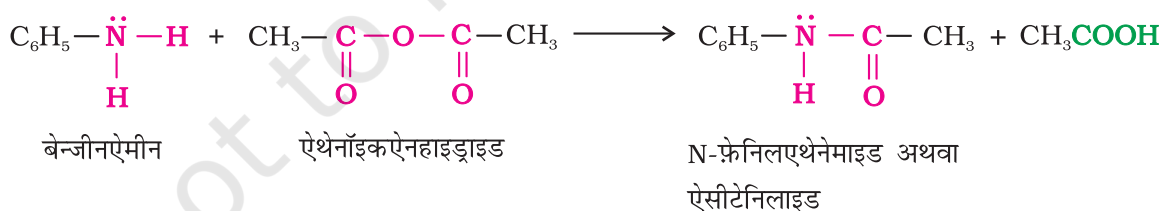
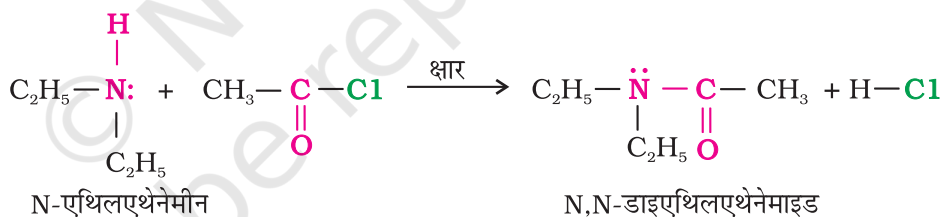
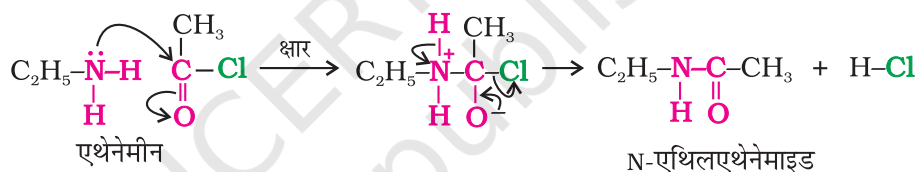
2. ऐल्किलन

ऐमीन ऐल्किल हैलाइडों के साथ ऐल्किलन अभिक्रिया देती हैं। (देखें कक्षा 12, एकक 6)

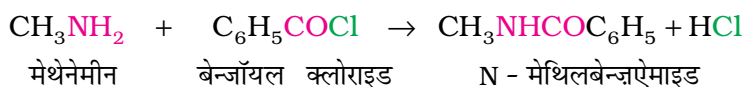
3. ऐसिलन

ऐलीफैटिक तथा ऐरोमैटिक प्राथमिक एवं द्वितीयक ऐमीन ऐसिड क्लोराइड, ऐनहाइड्राइड और ऐस्टर से नाभिकरागी प्रतिस्थापन अभिक्रिया करते हैं। यह अभिक्रिया ऐसिलन कहलाती है। आप इस अभिक्रिया को $-\text{NH}_2$ अथवा $>\text{N}-\text{H}$ समूह में उपस्थित हाइड्रोजन परमाणु का ऐसिल समूह द्वारा प्रतिस्थापन समझ सकते हैं।

ऐसिलन अभिक्रिया से प्राप्त उत्पादों को ऐमाइड कहते हैं। यह अभिक्रिया ऐमीन से अधिक प्रबल क्षारक, जैसे पिरिडीन की उपस्थिति में कराई जाती है जो अभिक्रिया में बने HCl को निकालकर साम्य को दाईं ओर विस्थापित कर देता है।



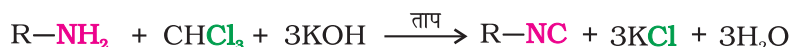
ऐमीन बेन्जॉयल क्लोराइड ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COC}\text{Cl}$) से भी अभिक्रिया करती हैं। इस अभिक्रिया को बेन्जाइलन कहते हैं।



क्या आप जानते हैं कि ऐमीन तथा कार्बोक्सिलिक अम्ल की अभिक्रिया से प्राप्त उत्पाद क्या होगा? ये कमरे के ताप पर ऐमीन से अभिक्रिया द्वारा लवण बनाते हैं।

4. कार्बिलऐमीन अभिक्रिया

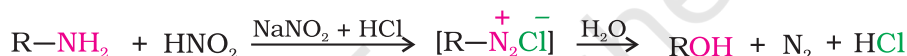
ऐलिफैटिक तथा ऐरोमैटिक प्राथमिक ऐमीन, क्लोरोफॉर्म और एथेनॉलिक पोटेसियम हाइड्रॉक्साइड के साथ गर्म करने पर दुर्गन्धयुक्त पदार्थ आइसोसायनाइड अथवा कार्बिलऐमीन का विरचन करती हैं। द्वितीयक एवं तृतीयक ऐमीन यह अभिक्रिया नहीं दर्शातीं। इस अभिक्रिया को **कार्बिलऐमीन अभिक्रिया** अथवा आइसोसायनाइड परीक्षण कहते हैं तथा यह प्राथमिक ऐमीनों के परीक्षण में प्रयुक्त होती है।



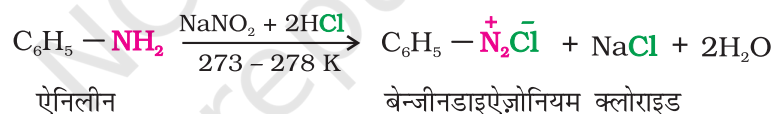
5. नाइट्रस अम्ल से अभिक्रिया

खनिज अम्ल एवं सोडियम नाइट्राइट की अभिक्रिया से स्वस्थान (in situ) बनायी गई तीनों वर्गों की ऐमीन नाइट्रस अम्ल से अलग-अलग तरह से अभिक्रिया करती हैं।

(क) प्राथमिक ऐलिफैटिक ऐमीन नाइट्रस अम्ल से अभिक्रिया द्वारा ऐलिफैटिक डाइऐज़ोनियम लवण बनाती हैं जो अस्थायी होने के कारण मात्रात्मकतः नाइट्रोजन निर्मुक्त करती हैं और एल्कोहॉल बनाती हैं। नाइट्रोजन की मात्रात्मकतः निकासी का उपयोग ऐमीनो अम्लों एवं प्रोटीनों के आकलन में किया जाता है।



(ख) ऐरोमैटिक ऐमीन नाइट्रस अम्ल से कम ताप (273–268 K) पर अभिक्रिया कर डाइऐज़ोनियम लवण बनाती हैं। यह यौगिकों का एक महत्वपूर्ण वर्ग है जिसका उपयोग विभिन्न प्रकार के ऐरोमैटिक यौगिकों के संश्लेषण में होता है। जिनका वर्णन खंड 9.7 में किया गया है।

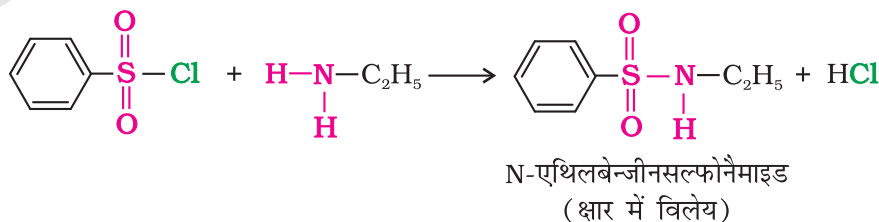


द्वितीयक और तृतीयक ऐमीन नाइट्रस अम्ल से भिन्न प्रकार से अभिक्रिया करती हैं।

6. ऐरिलसल्फोनिल क्लोराइड से अभिक्रिया

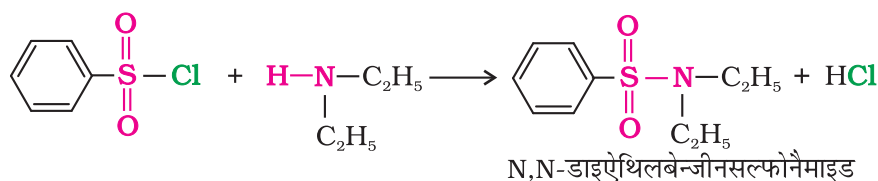
बेन्जीन सल्फोनिल क्लोराइड ($C_6H_5SO_2Cl$) जिसे **हिन्सबर्ग अभिकर्मक** भी कहते हैं, प्राथमिक और द्वितीयक ऐमीनों से अभिक्रिया करके सल्फोनैमाइड बनाता है।

(क) बेन्जीनसल्फोनिल क्लोराइड और प्राथमिक ऐमीन की अभिक्रिया से N-एथिलबेन्जीन-सल्फोनिल ऐमाइड प्राप्त होते हैं।



सल्फोनैमाइड की नाइट्रोजन से जुड़ी हाइड्रोजन प्रबल इलेक्ट्रॉन खींचने वाले सल्फोनिल समूह की उपस्थिति के कारण प्रबल अम्लीय होती है। अतः यह क्षार में विलेय होते हैं।

(ख) द्वितीयक ऐमीन की अभिक्रिया से N,N- डाइएथिलबेन्जीनसल्फोनैमाइड बनता है।



N,N-डाइएथिलबेन्जीनसल्फोनैमाइड में कोई भी हाइड्रोजन परमाणु, नाइट्रोजन परमाणु से नहीं जुड़ा है अतः यह अम्लीय नहीं होता तथा क्षार में अविलेय होता है।

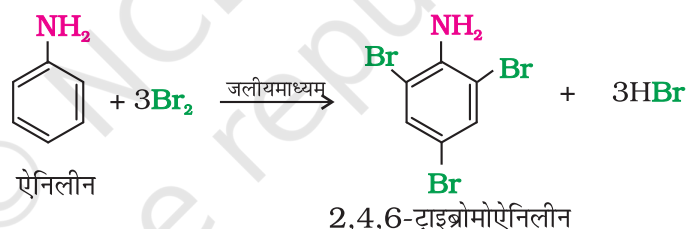
(ग) तृतीयक ऐमीन बेन्जीनसल्फोनिल क्लोराइड से अभिक्रिया नहीं करती। विभिन्न वर्गों के ऐमीनों का यह गुण जिसमें वे बेन्जीनसल्फोनिल क्लोराइड से भिन्न-भिन्न प्रकार से अभिक्रिया करती हैं, प्राथमिक, द्वितीयक एवं तृतीयक ऐमीनों में विभेद करने एवं इन्हें मिश्रण से पृथक् करने में प्रयुक्त होता है। यद्यपि आजकल बेन्जीनसल्फोनिल क्लोराइड के स्थान पर *p*- टॉलूईनसल्फोनिल क्लोराइड का प्रयोग होता है।

7. इलेक्ट्रॉनरागी प्रतिस्थापन

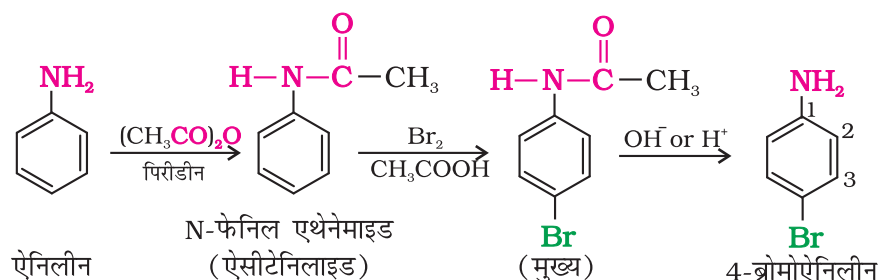
आपने पहले पढ़ा है कि ऐनिलीन पाँच अनुनादी संरचनाओं का संकर होती है। आप इन संरचनाओं में कौन से स्थान पर सर्वाधिक इलेक्ट्रॉन घनत्व पाते हैं? $-\text{NH}_2$ समूह के संदर्भ से *आर्थो* तथा *पैरा* स्थानों पर अधिक इलेक्ट्रॉन घनत्व के केंद्र बन जाते हैं। अतः $-\text{NH}_2$ समूह *आर्थो* तथा *पैरा* निर्देशक एवं शक्तिशाली सक्रियक समूह है।

(क) ब्रोमीनन

ऐनिलीन कक्ष ताप पर ब्रोमीन जल से अभिक्रिया करके 2, 4, 6 -ट्राइब्रोमोऐनिलीन का सफेद अवक्षेप देती है।



ऐरोमैटिक ऐमीन की इलेक्ट्रॉनरागी प्रतिस्थापन अभिक्रियाओं में मुख्य समस्या इनकी उच्च अभिक्रियाशीलता है। प्रतिस्थापन *आर्थो* तथा *पैरा* दोनों स्थानों पर हो सकता है। यदि हमें ऐनिलिन का एकल प्रतिस्थापी व्युत्पन्न बनाना हो तो $-\text{NH}_2$ समूह के सक्रियण प्रभाव को कैसे नियंत्रित करेंगे? यह $-\text{NH}_2$ समूह को ऐसीटिक ऐनहाइड्राइड ऐसीटिलन द्वारा परिरक्षित करने के बाद वांछित प्रतिस्थापन करके और फिर अंत में प्रतिस्थापित ऐमाइड को प्रतिस्थापित ऐमीन में जलअपघटित करके किया जा सकता है।



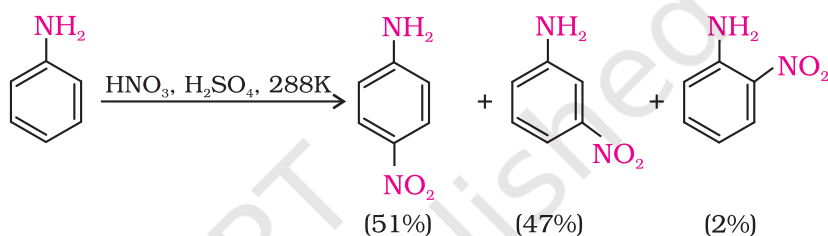
ऐसिटोनिलाइड की नाइट्रोजन पर उपस्थित एकाकी इलेक्ट्रॉन युगल ऑक्सीजन परमाणु से अनुनाद द्वारा अन्योन्यक्रिया करता है। इसे नीचे दर्शाया गया है—



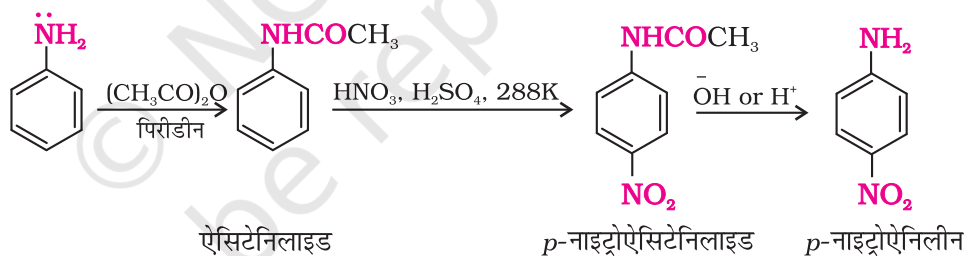
अतः नाइट्रोजन पर उपस्थित एकाकी इलेक्ट्रॉन युगल अनुनाद द्वारा बेन्जीन वलय को प्रदान करने के लिए कम उपलब्ध होता है। इसलिए $-\text{NHCOCH}_3$ समूह का सक्रियण प्रभाव ऐमीनो समूह से कम होता है।

(ख) नाइट्रोकरण

ऐनिलीन के सीधे नाइट्रोकरण से नाइट्रो व्युत्पन्नों के अतिरिक्त अन्य कोलतारी ऑक्सीकरण उत्पाद भी बनते हैं। इसके अलावा प्रबल अम्लीय माध्यम में ऐनिलीन प्रोटॉन ग्रहण कर ऐनिलीनियम आयन बनाती है जो *मेटा* निर्देशक है। इसी कारण *आर्थो* एवं *पैरा* व्युत्पन्न के अलावा *मेटा* व्युत्पन्न की भी महत्वपूर्ण मात्रा बनती है।

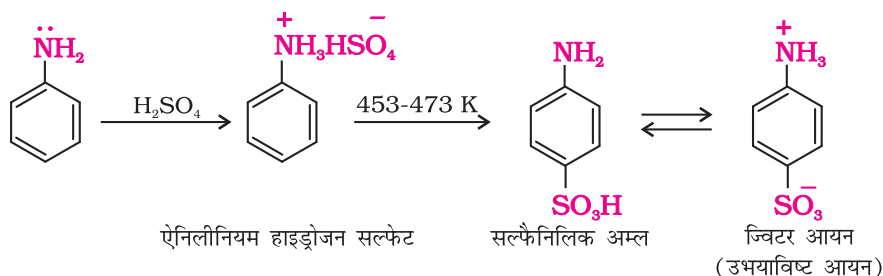


ऐसीटिलन अभिक्रिया द्वारा $-\text{NH}_2$ समूह का परिरक्षण करके नाइट्रोकरण अभिक्रिया को नियंत्रित किया जा सकता है और पैरा-नाइट्रो व्युत्पन्न को मुख्य उत्पाद के रूप में प्राप्त किया जा सकता है।



(ग) सल्फोनेशन

ऐनिलीन सांद्र सल्फ्यूरिक अम्ल से अभिक्रिया द्वारा ऐनिलीनियम हाइड्रोजनसल्फेट बनाती है जो सल्फ्यूरिक अम्ल के साथ 453-473K तक गरम करने पर *p*-ऐमीनोबेन्जीन सल्फोनिक अम्ल जिसे सामान्यतः सल्फैनिलिक अम्ल भी कहते हैं, मुख्य उत्पाद के रूप में बनाता है।



ऐलुमिनियम क्लोराइड के साथ लवण बनाने के कारण ऐनीलीन फ्रीडेल-क्राफ्ट्स अभिक्रिया (ऐल्किलन एवं ऐसीटिलन) नहीं करती। ऐलुमिनियम क्लोराइड एक लूईस अम्ल है जो इस अभिक्रिया में उत्प्रेरक का कार्य करता है। लवण बनने से ऐनीलीन की नाइट्रोजन धन आवेश प्राप्त कर लेती है और फिर आगे की अभिक्रिया में प्रबल निष्क्रियक समूह की तरह व्यवहार करती है।

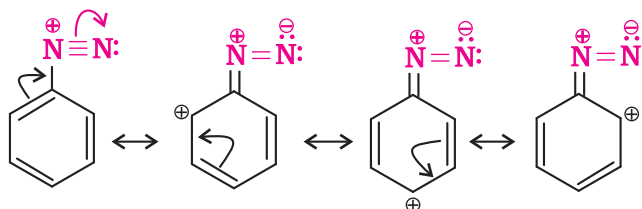
पाठ्यनिहित प्रश्न

- 9.4** निम्नलिखित को उनके बढ़ते हुए क्षारकीय प्रबलता के क्रम में लिखिए—
 (i) $C_2H_5NH_2$, $C_6H_5NH_2$, NH_3 , $C_6H_5CH_2NH_2$ तथा $(C_2H_5)_2NH$
 (ii) $C_2H_5NH_2$, $(C_2H_5)_2NH$, $(C_2H_5)_3N$, $C_6H_5NH_2$
 (iii) CH_3NH_2 , $(CH_3)_2NH$, $(CH_3)_3N$, $C_6H_5NH_2$, $C_6H_5CH_2NH_2$
- 9.5** निम्नलिखित अम्ल-क्षारक अभिक्रिया को पूर्ण कीजिए तथा उत्पादों के नाम लिखिए—
 (i) $CH_3CH_2CH_2NH_2 + HCl \rightarrow$ (ii) $(C_2H_5)_3N + HCl \rightarrow$
- 9.6** सोडियम कार्बोनेट विलयन की उपस्थिति में मेथिल आयोडाइड के आधिक्य द्वारा ऐनीलीन के ऐल्किलन में उत्पन्न होने वाले उत्पादों के लिए अभिक्रिया लिखिए।
- 9.7** ऐनीलीन की बेन्जॉयल क्लोराइड के साथ रासायनिक अभिक्रिया द्वारा उत्पन्न उत्पादों के नाम लिखिए।
- 9.8** अणुसूत्र C_9H_9N से प्राप्त विभिन्न समावयवों की संरचना लिखिए। उन समावयवों के आईयूपीएसी नाम लिखिए जो नाइट्रस अम्ल के साथ नाइट्रोजन गैस मुक्त करते हैं।

II. डाइऐज़ोनियम लवण

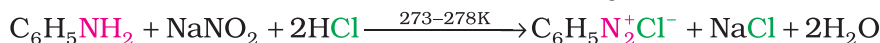
डाइऐज़ोनियम लवणों का सामान्य सूत्र $RN_2^+X^-$ होता है। यहाँ R एक ऐरिल समूह है तथा X^- आयन Cl^- , Br^- , HSO_4^- , BF_4^- आदि में से कोई भी हो सकता है। इनका नामकरण करने के लिए जनक हाईड्राकार्बन के नाम में डाइऐज़ोनियम अनुलग्न लगाने के पश्चात् ऋणायन का नाम जैसे क्लोराइड, हाइड्रोजन सल्फेट आदि लिखते हैं। N_2^+ समूह को डाइऐज़ोनियम समूह कहते हैं। उदाहरण के लिए $C_6H_5N_2^+Cl^-$ को बेन्जीनडाइऐज़ोनियम क्लोराइड तथा $C_6H_5N_2^+HSO_4^-$ को बेन्जीन डाइऐज़ोनियम हाइड्रोजनसल्फेट कहते हैं।

ऐलिफैटिक प्राथमिक ऐमीन अति अस्थायी ऐल्किल डाइऐज़ोनियम लवण बनाती हैं (खंड 9.6)। ऐरोमैटिक प्राथमिक ऐमीन ऐरीनडाइऐज़ोनियम लवण बनाती हैं जो विलयन में निम्न ताप पर (273–278 K) अल्प समय के लिए स्थायी होते हैं। ऐरीनडाइऐज़ोनियम आयन के स्थायित्व को अनुनाद के आधार पर समझा जा सकता है।



9.7 डाइएज़ोनियम लवणों के विरचन की विधि

बेन्जीनडाइएज़ोनियम क्लोराइड को ऐनिलीन एवं नाइट्रस अम्ल की अभिक्रिया द्वारा 273–278K ताप पर बनाया जाता है। नाइट्रस अम्ल को अभिक्रिया मिश्रण में ही सोडियम नाइट्राइट तथा हाइड्रोक्लोरिक अम्ल की अभिक्रिया से उत्पन्न करते हैं। प्राथमिक ऐरोमैटिक ऐमीन के डाइएज़ोनियम में परिवर्तन को **डाइएज़ोकरण** कहते हैं। अस्थायी प्रकृति के कारण डाइएज़ोनियम लवण का भंडारण नहीं करते और बनते ही तुरंत प्रयोग कर लेते हैं।



9.8 भौतिक गुण

बेन्जीनडाइएज़ोनियम क्लोराइड एक रंगहीन क्रिस्टलीय ठोस है। यह जल में विलेय तथा ठंडे में स्थायी है किंतु गरम करने पर जल से अभिक्रिया करता है यह ठोस अवस्था में आसानी से विघटित हो जाता है। बेन्जीन डाइएज़ोनियमफ्लुओबोरेट जल में अविलेय तथा कक्ष ताप पर स्थायी होता है।

9.9 रासायनिक अभिक्रियाएँ

डाइएज़ोनियम लवणों की अभिक्रियाओं को मुख्य रूप से दो संवर्गों में बाँटा जा सकता है।

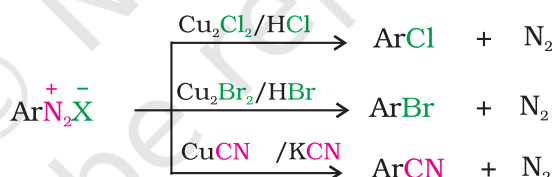
(क) नाइट्रोजन प्रतिस्थायन अभिक्रियाएँ तथा (ख) अभिक्रियाएँ जिनमें डाइएज़ोसमूह सुरक्षित (Retention) रहता है।

(क) नाइट्रोजन प्रतिस्थापन अभिक्रियाएँ

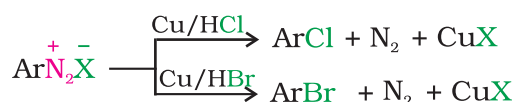
डाइएज़ोनियम समूह एक उत्तम अवशिष्ट समूह (Leaving group) होने के कारण Cl^- , Br^- , I^- , CN^- एवं OH^- आदि समूहों द्वारा सरलता से प्रतिस्थापित हो जाता है। ये समूह ऐरोमैटिक वलय से नाइट्रोजन मुक्त करते हैं। बनी हुई नाइट्रोजन अभिक्रिया मिश्रण से गैस के रूप में निकल जाती है।

1. हैलाइड अथवा सायनाइड आयन द्वारा प्रतिस्थापन

बेन्जीन वलय में Cl^- , Br^- तथा CN^- नाभिकरागियों को Cu(I) की उपस्थिति में सरलता से प्रवेश कराया जा सकता है। इस अभिक्रिया को **सैन्डमायर अभिक्रिया** कहते हैं।



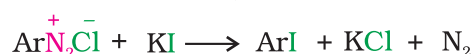
दूसरी ओर ताम्रचूर्ण की उपस्थिति में डाइएज़ोनियम लवण के विलयन की संगत हैलोजन अम्ल से अभिक्रिया द्वारा क्लोरीन अथवा ब्रोमीन को भी बेन्जीन वलय में जोड़ा जा सकता है। इस अभिक्रिया को **गाटरमान अभिक्रिया** कहते हैं।



गाटरमान अभिक्रिया की तुलना में सैन्डमायर अभिक्रिया की लब्धि अधिक होती है।

2. आयोडाइड आयन द्वारा प्रतिस्थापन

आयोडीन को सीधे बेन्जीन वलय में सरलता से नहीं जोड़ा जा सकता; किंतु जब डाइएज़ोनियम लवण के विलयन की अभिक्रिया पोटैशियम आयोडाइड से कराते हैं तो आयोडोबेन्जीन बनती है।



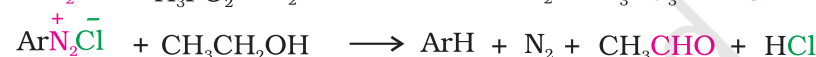
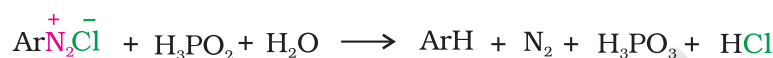
3. फ्लुओराइड आयन द्वारा प्रतिस्थापन

जब ऐरीनडाइऐज़ोनियम क्लोराइड की अभिक्रिया फ्लुओरोबोरिक अम्ल से कराते हैं तो ऐरीन डाइऐज़ोनियम फ्लुओरोबोरेट अवक्षेपित हो जाता है, जो गरम करने पर विघटित होकर ऐरिल फ्लुओराइड देता है।



4. H द्वारा प्रतिस्थापन

हाइपोफ़ॉस्फ़ोरस अम्ल (फ़ॉस्फ़िनिक अम्ल) अथवा एथेनॉल जैसे दुर्बल अपचयन कर्मक डाइऐज़ोनियम लवणों को ऐरीनों में अपचित कर देते हैं और स्वयं क्रमशः फ़ोस्फ़ोरस अम्ल अथवा एथेनॉल में ऑक्सीकृत हो जाते हैं।



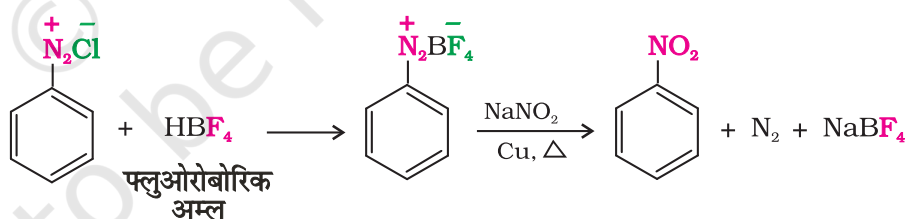
5. हाइड्रॉक्सिल समूह द्वारा प्रतिस्थापन

यदि डाइऐज़ोनियम लवण विलयन का ताप 283K तक बढ़ने दिया जाए तो लवण जलअपघटित होकर फीनॉल देते हैं।



6. -NO₂ समूह द्वारा प्रतिस्थापन

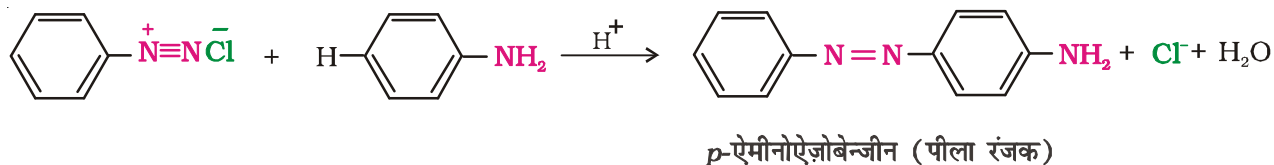
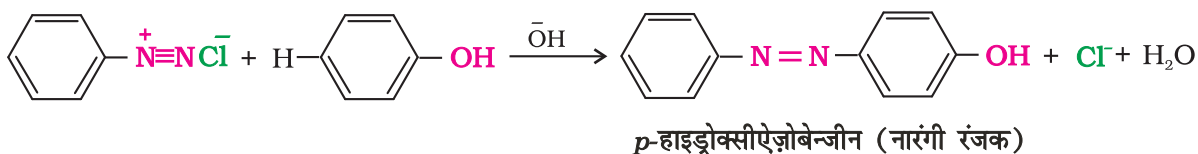
जब डाइऐज़ोनियम फ्लुओरोबोरेट को कॉपर की उपस्थिति में सोडियम नाइट्राइट के जलीय विलयन में गरम किया जाता है, तब डाइऐज़ोनियम समूह, -NO₂ समूह द्वारा प्रतिस्थापित हो जाता है।



(ख) अभिक्रियाएँ जिनमें डाइऐज़ो समूह सुरक्षित रहता है

युग्मन अभिक्रियाएँ

युग्मन अभिक्रिया से प्राप्त ऐज़ो उत्पादों में दोनों ऐरोमैटिक वलयों एवं इन्हें जोड़ने वाले -N=N- आबंध के बीच विस्तारित संयुग्मन होता है। ये यौगिक प्रायः रंगीन होते हैं तथा रंजकों की तरह प्रयोग में आते हैं। बेन्जीन डाइऐज़ोनियम क्लोराइड फीनॉल से अभिक्रिया करने पर इसके पैरा स्थान पर युग्मित होकर पैरा हाइड्रॉक्सीऐज़ोबेन्जीन बनाता है। इसी प्रकार की अभिक्रिया को युग्मन अभिक्रिया कहते हैं। इसी प्रकार से डाइऐज़ोनियम लवण की एनीलीन से अभिक्रिया द्वारा पेराऐमीनोऐज़ोबेन्जीन बनती है। यह एक इलेक्ट्रॉनरागी अभिक्रिया का उदाहरण है।



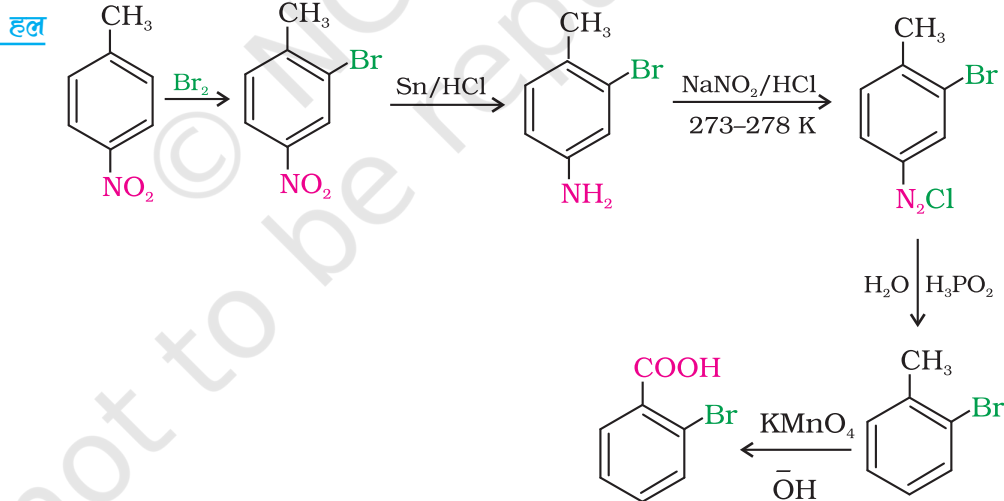
9.10 ऐरोमैटिक यौगिकों के संश्लेषण में डाइऐज़ोनियम का महत्व

उपरोक्त अभिक्रियाओं से यह स्पष्ट है कि डाइऐज़ोनियम लवण बेन्जीन वलय में $-\text{F}$, $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$, $-\text{I}$, $-\text{CN}$, $-\text{OH}$, $-\text{NO}_2$ आदि समूहों के प्रवेश के लिए उत्तम माध्यमिक हैं।

ऐरिल फ्लूओराइड एवं आयोडाइड को सीधे हैलोजनन द्वारा नहीं बनाया जा सकता। क्लोरोबेन्जीन में क्लोरीन के नाभिकरागी प्रतिस्थापन द्वारा सायनाइड समूह का प्रवेश नहीं कराया जा सकता, किंतु डाइऐज़ोनियम लवण से सायनोबेन्जीन को सरलता से बनाया जा सकता है।

अतः डाइऐज़ो समूह का अन्य समूहों द्वारा प्रतिस्थापन ऐसे ऐरोमैटिक प्रतिस्थापित यौगिकों को बनाने में सहायक है, जो सीधे बेन्जीन अथवा प्रतिस्थापित बेन्जीन से नहीं बनते।

उदाहरण 9.5 आप 4-नाइट्रोटॉलूईन को 2-ब्रोमोबेन्ज़ोइक अम्ल में कैसे परिवर्तित करेंगे?



पाठ्यनिहित प्रश्न

9.9 निम्नलिखित परिवर्तन कीजिए।

(i) 3-मेथिलऐनिलीन से 3-नाइट्रोटॉलूईन

(ii) ऐनिलीन से 1, 3, 5-ट्राइब्रोमोबेन्जीन

सारांश

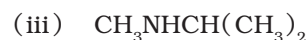
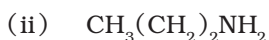
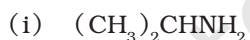
ऐमीनों को अमोनिया के हाइड्रोजन परमाणुओं का ऐल्किल अथवा ऐरिल समूहों से प्रतिस्थापित व्युत्पन्न मान सकते हैं। अमोनिया में एक हाइड्रोजन परमाणु के प्रतिस्थापन से प्राप्त संरचना $R-NH_2$ को **प्राथमिक ऐमीन** कहते हैं। **द्वितीयक ऐमीन** को $R-NHR'$ अथवा R_2NH संरचना से तथा **तृतीयक ऐमीन** को R_3N , $RNR'R''$ अथवा R_2NR' संरचना द्वारा प्रदर्शित करते हैं। द्वितीयक एवं तृतीयक ऐमीन को सभी ऐल्किल समूह समान होने पर सरल ऐमीन तथा भिन्न होने पर मिश्रित ऐमीन कहते हैं। अमोनिया की भाँति तीनों तरह की ऐमीनों में नाइट्रोजन पर एक असहभाजित इलेक्ट्रॉन युगल होता है जिसके कारण ये **लुईस** क्षारक की तरह व्यवहार करती हैं।

ऐमीन प्रायः नाइट्रो, हैलाइड, ऐमाइड, इमाइड इत्यादि यौगिकों से बनती हैं। ये हाइड्रोजन आबंधन प्रदर्शित करती हैं जिससे इनके भौतिक गुण प्रभावित होते हैं। **ऐल्किल ऐमीन** में इलेक्ट्रॉन त्यागने, त्रिविम, तथा H-आबंधन कारक प्रोटिक विलायक में प्रतिस्थापित अमोनियम धनायन के स्थायित्व अर्थात् क्षारकता को प्रभावित करते हैं। ऐल्किल ऐमीन अमोनिया से प्रबल क्षारक होते हैं। **ऐरोमैटिक अमीन** में इलेक्ट्रॉन विमोचक व अपनयक समूह क्रमशः क्षारकता में वृद्धि एवं ह्रास करते हैं। **ऐनिलीन** अमोनिया से दुर्बल क्षारक है। ऐमीनों की अभिक्रियाएं नाइट्रोजन पर उपस्थित असहभाजित इलेक्ट्रॉन युगल की उपलब्धता द्वारा निर्धारित होती हैं। नाइट्रोजन परमाणु पर उपस्थित हाइड्रोजन परमाणुओं की संख्या का अभिक्रिया के प्रकार तथा प्राप्त उत्पाद की प्रकृति पर प्रभाव प्राथमिक, द्वितीयक एवं तृतीयक ऐमीनों की पहचान तथा विभेद के लिए उत्तरदायी है। पेटाटॉलूईनसल्फोनिल क्लोराइड प्राथमिक, द्वितीयक एवं तृतीयक ऐमीनों की पहचान के लिए प्रयोग में लाया जाता है। बेन्जीन बलय में ऐमीनो समूह की उपस्थिति ऐरोमैटिक ऐमीन की अभिक्रियाशीलता को बढ़ा देती है। ऐरोमैटिक ऐमीनों की अभिक्रियाशीलता को ऐसिलन द्वारा नियंत्रित किया जा सकता है। **ऐसिलन** में ऐमीन की ऐसिल क्लोराइड अथवा ऐसीटिक एनहाइडाइड से अभिक्रिया कराते हैं। **ट्राइमेथिलऐमीन** जैसी तृतीयक ऐमीन का प्रयोग कीट आकर्षणकर्मक के रूप में किया जाता है।

प्रायः ऐरिलऐमीन से प्राप्त किए जाने वाले **ऐरिलडाइऐजोनियम** लवण; विभिन्न प्रकार के नाभिकरागियों द्वारा प्रतिस्थापित किए जा सकते हैं जिससे डाइऐजो समूह के अपचायक निष्कासन द्वारा ऐरिल हैलाइड, सायनाइड, फ्रीनॉल तथा ऐरीन प्राप्त करने की लाभप्रद विधि उपलब्ध होती है। डाइऐजोनियम लवण की फ्रीनॉल अथवा ऐरिल ऐमीन के साथ युग्मन अभिक्रिया से **ऐजो रंजक** प्राप्त होते हैं।

अभ्यास

9.1 निम्नलिखित यौगिकों को प्राथमिक द्वितीयक एवं तृतीयक ऐमीनों में वर्गीकृत कीजिए तथा इनके आइयूपीएसी नाम लिखिए।



9.2 निम्नलिखित युगलों के यौगिकों में विभेद के लिए एक रासायनिक परीक्षण दीजिए—

(i) मेथिलऐमीन एवं डाइमेथिलऐमीन

(ii) द्वितीयक एवं तृतीयक ऐमीन

(iii) ऐथिलऐमीन एवं ऐनिलीन

(iv) ऐनिलीन एवं बेन्जिलऐमीन

(v) ऐनिलीन एवं N मेथिलऐनिलीन।

9.3 निम्नलिखित के कारण बताइए—

(i) ऐनिलीन का pK_b मेथिलऐमीन की तुलना में अधिक होता है।

- (ii) ऐथिलऐमीन जल में विलेय है जबकि ऐनिलीन नहीं।
- (iii) मेथिलऐमीन फेरिक क्लोराइड के साथ जल में अभिक्रिया करने पर जलयोजित फेरिक आक्साइड का अवक्षेप देता है।
- (iv) यद्यपि ऐमीनों समूह इलेक्ट्रॉनरागी प्रतिस्थापन अभिक्रियाओं में *आर्थो* एवं *पैरा* निर्देशक होता है फिर भी ऐनिलीन नाइट्रोकरण द्वारा यथेष्ट मात्रा में मेटानाइट्रोऐनीलीन देती है।
- (v) ऐनिलीन फ्रिडेल क्राफ्ट्स अभिक्रिया प्रदर्शित नहीं करती।
- (vi) ऐरोमैटिक ऐमीनों के डाइऐजोनियम लवण ऐलीफैटिक ऐमीनों से प्राप्त लवण से अधिक स्थायी होते हैं।
- (vii) प्राथमिक ऐमीन के संश्लेषण में गैब्रिएल थैलिमाइड संश्लेषण को प्राथमिकता दी जाती है।

9.4 निम्नलिखित को क्रम में लिखिए—

- (i) pK_b मान के घटते क्रम में—
 $C_2H_5NH_2$, $C_6H_5NHCH_3$, $(C_2H_5)_2NH$ एवं $C_6H_5NH_2$
- (ii) क्षारकीय प्राबल्य के घटते क्रम में—
 $C_6H_5NH_2$, $C_6H_5N(CH_3)_2$, $(C_2H_5)_2NH$ एवं CH_3NH_2
- (iii) क्षारकीय प्राबल्य के बढ़ते क्रम में—
(क) ऐनिलीन, पैरा-नाइट्रोऐनिलीन, एवं पैरा-टॉलूडीन
(ख) $C_6H_5NH_2$, $C_6H_5NHCH_3$, $C_6H_5CH_2NH_2$
- (iv) गैस अवस्था में घटते हुए क्षारकीय प्राबल्य के क्रम में—
 $C_2H_5NH_2$, $(C_2H_5)_2NH$, $(C_2H_5)_3N$ एवं NH_3
- (v) क्वथनांक के बढ़ते क्रम में—
 C_2H_5OH , $(CH_3)_2NH$, $C_2H_5NH_2$
- (vi) जल में विलेयता के बढ़ते क्रम में—
 $C_6H_5NH_2$, $(C_2H_5)_2NH$, $C_2H_5NH_2$

9.5 इन्हें आप कैसे परिवर्तित करेंगे—

- (i) एथेनॉइक अम्ल को मेथेनेमीन में
- (ii) हैक्सेननाइट्राइल को 1-ऐमीनोपेन्टेन में
- (iii) मेथेनॉल को एथेनॉइक अम्ल में
- (iv) एथेनेमीन को मेथेनेमीन में
- (v) एथेनॉइक अम्ल को प्रोपेनॉइक अम्ल में
- (vi) मेथेनेमीन को एथेनेमीन में
- (vii) नाइट्रोमेथेन को डाइमेथिलऐमीन में
- (viii) प्रोपेनॉइक अम्ल को एथेनॉइक अम्ल में?

9.6 प्राथमिक, द्वितीयक एवं तृतीयक ऐमीनों की पहचान की विधि का वर्णन कीजिए। इन अभिक्रियाओं के रासायनिक समीकरण भी लिखिए।

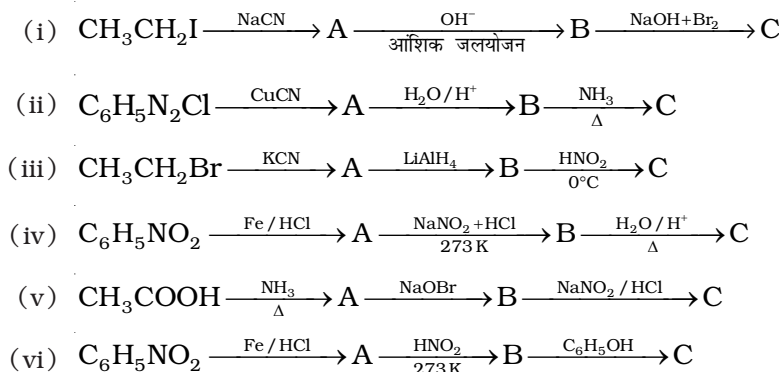
9.7 निम्न पर लघु टिप्पणी लिखिए—

- (i) कार्बिलऐमीन अभिक्रिया
- (ii) डाइऐजोकरण
- (iii) हॉफमान ब्रोमेमाइड अभिक्रिया
- (iv) युग्मन अभिक्रिया
- (v) अमोनीअपघटन
- (vi) ऐसीटिलन
- (vii) गैब्रिएल थैलिमाइड संश्लेषण

9.8 निम्न परिवर्तन निष्पादित कीजिए—

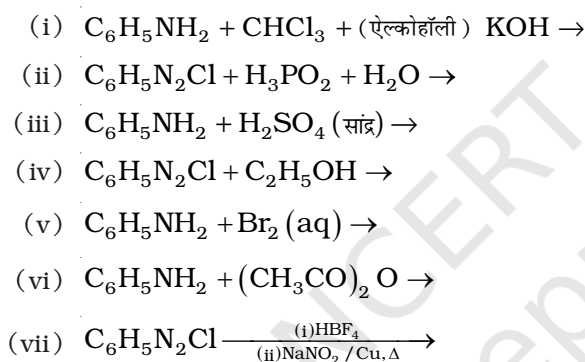
- (i) नाइट्रोबेन्जीन से बेन्जोइक अम्ल
- (ii) बेन्जीन से *m*-ब्रोमोफीनॉल
- (iii) बेन्जोइक अम्ल से ऐनिलीन
- (iv) ऐनिलीन से 2, 4, 6-ट्राइब्रोमोफ्लुओरोबेन्जीन
- (v) बेन्जिल क्लोराइड से 2-फेनिलएथेनेमीन
- (vi) क्लोरोबेन्जीन से *p*-क्लोरोऐनिलीन
- (vii) ऐनिलीन से *p*-ब्रोमोऐनिलीन
- (viii) बेन्जामाइड से टॉलूईन
- (ix) ऐनीलीन से बेन्जाइल ऐल्कोहॉल।

9.9 निम्न अभिक्रियाओं में A, B, तथा C की संरचना दीजिए—



9.10 एक ऐरोमैटिक यौगिक 'A' जलीय अमोनिया के साथ गरम करने पर यौगिक 'B' बनाता है जो Br₂ एवं KOH के साथ गरम करने पर अणु सूत्र C₆H₇N वाला यौगिक 'C' बनाता है। A, B एवं C यौगिकों की संरचना एवं इनके आइयूपीएसी नाम लिखिए।

9.11 निम्नलिखित अभिक्रियाओं को पूर्ण कीजिए—



9.12 ऐरोमैटिक प्राथमिक ऐमीन को गैब्रिएल थैलिमाइड संश्लेषण से क्यों नहीं बनाया जा सकता?

9.13 ऐलीफैटिक एवं ऐरोमैटिक प्राथमिक ऐमीनों की नाइट्रस अम्ल से अभिक्रिया लिखिए।

9.14 निम्नलिखित में प्रत्येक का संभावित कारण बताइए—

- समतुल्य अणु द्रव्यमान वाले ऐमीनों की अम्लता ऐल्कोहॉलों से कम होती है।
- प्राथमिक ऐमीनों का क्वथनांक तृतीयक ऐमीनों से अधिक होता है।
- ऐरोमैटिक ऐमीनों की तुलना में ऐलीफैटिक ऐमीनों प्रबल क्षारक होते हैं।

कुछ पाठ्यनिहित प्रश्नों के उत्तर

- 9.4 (i) $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH} > \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 > \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2 > \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 > \text{NH}_3$
(ii) $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 < \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2 < (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N} < (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$
(iii) $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 < \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2 < (\text{CH}_3)_3\text{N} < \text{CH}_3\text{NH}_2 < (\text{CH}_3)_2\text{NH}$



12088CH14

उद्देश्य

इस एकक के अध्ययन के पश्चात् आप -

- कार्बोहाइड्रेट, प्रोटीन, न्यूक्लीक अम्ल तथा हार्मोन जैसे जैव अणुओं के अभिलाक्षणिक गुण बता सकेंगे।
- कार्बोहाइड्रेट, प्रोटीन, न्यूक्लीक अम्ल तथा विटामिनों का वर्गीकरण उनकी संरचना के आधार पर कर सकेंगे।
- DNA तथा RNA में अंतर स्पष्ट कर पाएंगे।
- जैव तंत्र में इन जैव अणुओं की भूमिका की व्याख्या कर सकेंगे।

एकक 10 जैव-अणु

यह शरीर की रासायनिक अभिक्रियाओं की सुव्यवस्थित एवं समक्रमिक और समकालिक प्रगति है जो जीवन को प्रेरित करती है।

एक जैव-तंत्र स्वयं वृद्धि करता है, कायम रहता है तथा स्वयं का पुनर्जनन करता है। जैव-तंत्र की सबसे आश्चर्यजनक बात यह है कि यह अजैविक परमाणुओं तथा अणुओं से मिलकर बनता है। जीवित तंत्र में रसायनतः क्या होता है? इसके ज्ञान का अनुसरण **जैव रसायन** के क्षेत्र के अंतर्गत आता है। जैव-तंत्र अनेक जटिल जैव अणु जैसे कार्बोहाइड्रेट, प्रोटीन, न्यूक्लीक अम्ल, लिपिड आदि से मिलकर बनते हैं। प्रोटीन तथा कार्बोहाइड्रेट हमारे भोजन के आवश्यक अवयव हैं। ये जैव अणु आपस में अन्योन्यक्रिया करते हैं तथा जैव-प्रणाली का आण्विक आधार बनाते हैं। इसके अतिरिक्त कुछ सरल अणु जैसे विटामिन और खनिज लवण भी जीवों की कार्य-प्रणालियों में महत्वपूर्ण भूमिका निभाते हैं। इनमें से कुछ जैव अणुओं की संरचनाएं एवं कार्य प्रणालियों की विवेचना इस एकक में की गई है।

10.1 कार्बोहाइड्रेट

कार्बोहाइड्रेट मुख्यतया पौधों द्वारा उत्पन्न किए जाते हैं तथा प्राकृतिक कार्बनिक यौगिकों का वृहत समूह बनाते हैं। कार्बोहाइड्रेट के कुछ सामान्य उदाहरण इक्षु-शर्करा, ग्लूकोस तथा स्टार्च (मंड) आदि हैं। इनमें से अधिकांश का सामान्य सूत्र $C_x(H_2O)_y$ होता है तथा पहले इन्हें कार्बन के हाइड्रेट माना जाता था जिसके कारण इनका नाम कार्बोहाइड्रेट व्युत्पन्न हुआ। उदाहरणार्थ ग्लूकोस का सूत्र $(C_6H_{12}O_6)$ यहाँ दिए सामान्य सूत्र $C_6(H_2O)_6$ के अनुरूप है। परंतु वे सभी यौगिक जो इस सूत्र के अनुरूप हैं, कार्बोहाइड्रेट के रूप में वर्गीकृत नहीं किए जा सकते। जैसे कि ऐसीटिक अम्ल (CH_3COOH) का सूत्र इस सामान्य सूत्र $C_2(H_2O)_2$ में सही बैठता है परंतु यह कार्बोहाइड्रेट नहीं है। इसी प्रकार रैमोस $(C_6H_{12}O_5)$ एक कार्बोहाइड्रेट है परंतु इस परिभाषा में सही नहीं बैठता। अधिकांश अभिक्रियाएं यह प्रदर्शित करती हैं कि इनमें एक विशिष्ट प्रकारात्मक समूह होता है। रासायनिक रूप से, कार्बोहाइड्रेटों को ध्रुवण घूर्णक पॉलिहाइड्रॉक्सी ऐलिहाइड अथवा कीटोन अथवा उन यौगिकों की तरह परिभाषित किया जा सकता है जो जलअपघटन के उपरान्त इस प्रकार की इकाइयाँ देते हैं। कुछ कार्बोहाइड्रेटों को जो स्वाद में मीठे होते हैं, शर्करा कहते हैं। घरेलू उपयोग में आने वाली सामान्य शर्करा को **सूक्रोस** कहते हैं। जबकि दुग्ध में पाए जाने वाली शर्करा को **दुग्ध-शर्करा**

या लैक्टोस कहते हैं। कार्बोहाइड्रेटों को सैकैराइड भी कहते हैं [ग्रीक; सैकैरॉन (Sekcharon) का तात्पर्य शर्करा है]।

10.1.1 कार्बोहाइड्रेट का वर्गीकरण

कार्बोहाइड्रेटों को जलअपघटन में उनके व्यवहार के आधार पर मुख्यतः निम्नलिखित तीन वर्गों में वर्गीकृत किया गया है।

- मोनोसैकैराइड**— वे कार्बोहाइड्रेट जिसको पॉलिहाइड्राक्सी ऐलिडहाइड अथवा कीटोन के और अधिक सरल यौगिकों में जल अपघटित नहीं किया जा सकता, मोनोसैकैराइड कहलाते हैं। लगभग 20 मोनोसैकैराइड प्रकृति में ज्ञात हैं। इसके कुछ सामान्य उदाहरण ग्लूकोस, फ्रक्टोज, राइबोस आदि हैं।
- ओलिगोसैकैराइड**— वे कार्बोहाइड्रेट जिनके जलअपघटन से मोनोसैकैराइड की दो से दस तक इकाइयाँ प्राप्त होती हैं, ओलिगोसैकैराइड कहलाते हैं। जलअपघटन से प्राप्त मोनोसैकैराइडों की संख्या के आधार पर इन्हें पुनः डाइसैकैराइड, ट्राइसैकैराइड, टेट्रासैकैराइड आदि में वर्गीकृत किया गया है। इनमें से डाइसैकैराइड प्रमुख हैं। डाइसैकैराइड के जलअपघटन से प्राप्त दो मोनोसैकैराइड इकाइयाँ समान अथवा भिन्न हो सकती हैं। उदाहरणार्थ, सूक्रोस का एक अणु जल अपघटन द्वारा ग्लूकोस व फ्रक्टोज की एक-एक इकाई देता है, जबकि माल्टोस से प्राप्त दोनों इकाइयाँ केवल ग्लूकोस की होती हैं।
- पॉलिसैकैराइड**— वे कार्बोहाइड्रेट जिनके जल अपघटन पर अत्यधिक संख्या में मोनोसैकैराइड इकाइयाँ प्राप्त होती हैं, पॉलिसैकैराइड कहलाते हैं। इसके कुछ प्रमुख उदाहरण स्टार्च, सेलुलोज, ग्लाइकोजन तथा गोंद आदि हैं। पॉलिसैकैराइड स्वाद में मीठे नहीं होते अतः इन्हें अशर्करा भी कहते हैं।

कार्बोहाइड्रेट को अपचायी एवं अनपचायी शर्करा में भी वर्गीकृत किया जा सकता है। उन सभी कार्बोहाइड्रेटों को जो फेल्डिंग विलयन तथा टॉलेन अभिकर्मक को अपचित कर देते हैं, **अपचायी शर्करा** कहा जाता है। सभी मोनोसैकैराइड चाहे वे ऐल्डोस हों अथवा कीटोस, अपचायी शर्करा होती है।

10.1.2 मोनोसैकैराइड

कार्बन परमाणुओं की संख्या एवं प्रकार्यात्मक समूह के आधार पर मोनोसैकैराइड को पुनः वर्गीकृत किया जा सकता है। यदि मोनोसैकैराइड में ऐलिडहाइड समूह है तो उसे **ऐल्डोस** और यदि उसमें कीटो समूह है तो उसे **कीटोस** कहते हैं। मोनोसैकैराइड में निहित कार्बन परमाणुओं की संख्या को भी नाम में सम्मिलित किया जाता है जो कि सारणी 10.1 में दिए गए उदाहरणों से स्पष्ट है—

सारणी 10.1— विभिन्न प्रकार के मोनोसैकैराइड

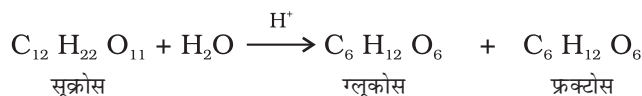
कार्बन परमाणु	सामान्य पद	ऐलिडहाइड	कीटोन
3	ट्रायोस	ऐल्डोट्रायोस	कीटोट्रायोस
4	टेट्रोस	ऐल्डोटेट्रोस	कीटोटेट्रोस
5	पेन्टोस	ऐल्डोपेन्टोस	कीटोपेन्टोस
6	हैक्सोज	ऐल्डोहैक्सोज	कीटो हैक्सोज
7	हेप्टोस	ऐल्डोहेप्टोस	कीटोहेप्टोस

10.1.2.1 ग्लूकोस

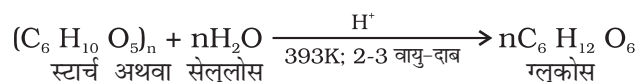
ग्लूकोस प्रकृति में मुक्त अथवा संयुक्त अवस्था में मिलता है। यह मीठे फलों तथा शहद में उपस्थित होता है। पके हुए अंगूर में भी बहुत अधिक मात्रा में ग्लूकोस होता है। इसे निम्नानुसार बनाया जा सकता है।

ग्लूकोस को बनाने की विधियाँ

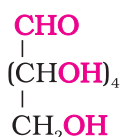
1. सूक्रोस (इक्षु-शर्करा) से- सूक्रोस को तनु HCl अथवा H₂SO₄ के साथ ऐल्कोहॉलिक विलयन में क्वथन करने पर ग्लूकोस तथा फ्रक्टोज समान मात्रा में प्राप्त होते हैं।



2. स्टार्च से- औद्योगिक स्तर पर ग्लूकोस को स्टार्च के जल अपघटन से प्राप्त किया जाता है। इसके लिए स्टार्च को तनु H₂SO₄ के साथ 393 K दाब पर क्वथन किया जाता है।

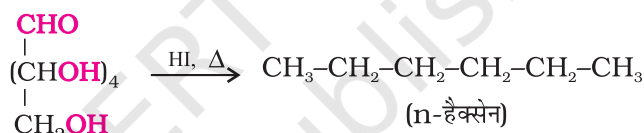


ग्लूकोस की संरचना

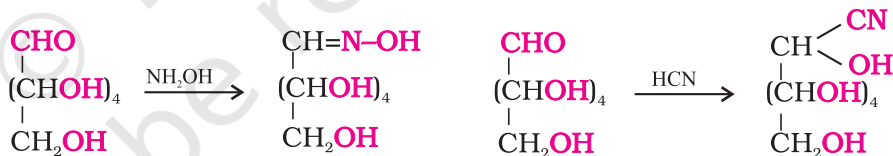


ग्लूकोस एक ऐल्डोहैक्सोस है तथा इसे डेक्सट्रोस कहते हैं। यह अनेक कार्बोहाइड्रेटों यथा स्टार्च, सेलुलोस आदि का एकलक होता है। यह संभवतः पृथ्वी पर बहुतायत में पाया जाने वाला कार्बनिक यौगिक है। निम्नलिखित प्रमाणों के आधार पर यह संरचना दिए गए चित्र के अनुसार प्रदर्शित की जा सकती है-

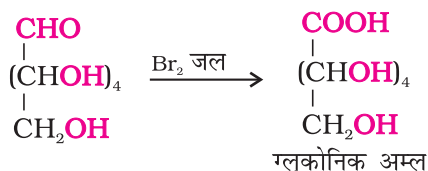
1. इसका आण्विक सूत्र C₆H₁₂O₆ पाया गया।
2. HI के साथ लंबे समय तक गरम करने पर यह n- हैक्सेन देता है जो यह प्रदर्शित करता है कि सभी छः कार्बन परमाणु एक ऋजु शृंखला में जुड़े हैं।



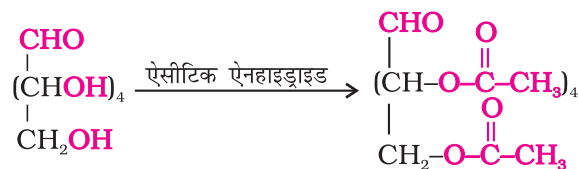
3. ग्लूकोस, हाइड्रॉक्सिल ऐमीन के साथ अभिक्रिया करने पर एक ऑक्सिम देता है तथा हाइड्रोजन सायनाइड के एक अणु से संयोग कर सायनोहाइड्रिन देता है। ये अभिक्रियाएं ग्लूकोस में कार्बोनिल समूह (>C = O) की उपस्थिति की पुष्टि करती हैं।



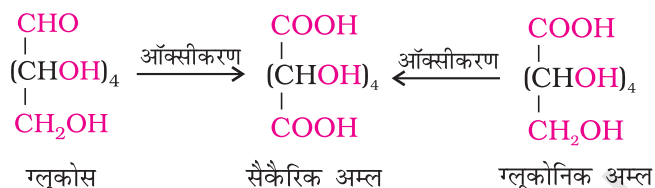
4. ग्लूकोस ब्रोमीन जल जैसे दुर्बल ऑक्सीकरण कर्मक द्वारा ऑक्सीकरण से छः कार्बन परमाणुयुक्त कार्बोक्सिलिक अम्ल (ग्लूकोनिक अम्ल) देता है। यह सिद्ध करता है कि ग्लूकोस का कार्बोनिल समूह ऐल्डिहाइड समूह के रूप में उपस्थित है।



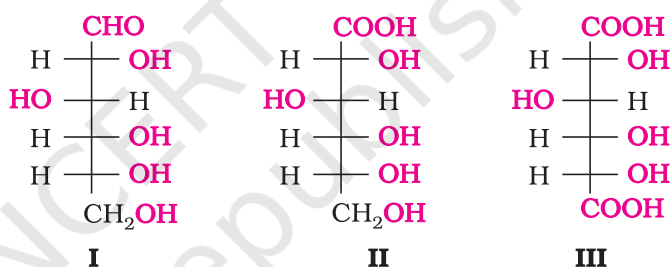
5. ग्लूकोस के ऐसीटिक ऐनहाइड्राइड द्वारा ऐसीटिलन से ग्लूकोस पेन्टाऐसीटेट बनाता है जो ग्लूकोस में पाँच -OH समूहों की उपस्थिति की पुष्टि करता है। चूँकि ग्लूकोस स्थायी यौगिक है, अतः पाँच -OH समूह भिन्न-भिन्न कार्बन परमाणु से जुड़े होने चाहिए।



6. ग्लूकोस तथा ग्लूकोनिक अम्ल दोनों ही नाइट्रिक अम्ल द्वारा ऑक्सीकरण से एक डाइकार्बोक्सिलिक अम्ल, सैकैरिक अम्ल बनाते हैं। यह ग्लूकोस में प्राथमिक ऐल्कोहॉलिक समूह की उपस्थिति को दर्शाता है।



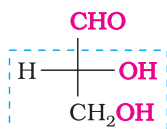
बहुत से अन्य अनेक गुणों के अध्ययन के उपरांत फिशर ने विभिन्न -OH समूहों की सही दिक्-स्थान व्यवस्था को दर्शाया। इसका सही विन्यास संरचना I द्वारा निरूपित होता है। ग्लूकोनिक अम्ल को संरचना II तथा सैकैरिक अम्ल को संरचना III द्वारा निरूपित करते हैं।



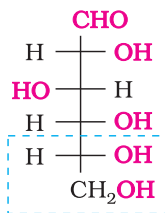
ग्लूकोस को सही रूप में D(+)- ग्लूकोस नाम देते हैं। ग्लूकोस के नाम से पहले लिखा 'D' इसके विन्यास को निरूपित करता है जबकि '(+)' अणु की दक्षिण ध्रुवण घूर्णकता को निरूपित करता है। यह स्मरणीय है कि 'D' व 'L' का, यौगिक की ध्रुवण घूर्णकता से कोई संबंध नहीं है एवं इनका शब्द 'd' तथा 'l' से भी कोई संबंध नहीं है (एकक-6 देखें) 'D' व 'L' संकेत चिह्नों का अर्थ नीचे दिया गया है।

किसी यौगिक के नाम से पहले लिखे अक्षर D व L उसके किसी विशेष यौगिक के त्रिविम समावयवी के किसी अन्य यौगिक जिसका विन्यास ज्ञात हो के आपेक्षिक विन्यास को प्रदर्शित करते हैं। कार्बोहाइड्रेटों में यह संबंध ग्लिसरैल्डिहाइड के किसी विशेष समावयवी से दर्शाया जाता है। ग्लिसरैल्डिहाइड में एक असममित कार्बन परमाणु होता है तथा इसके दो प्रतिबिंब रूप होते हैं जिन्हें निम्न प्रकार से दर्शाया जा सकता है—





D- (+) - ग्लिसरैलिडहाइड



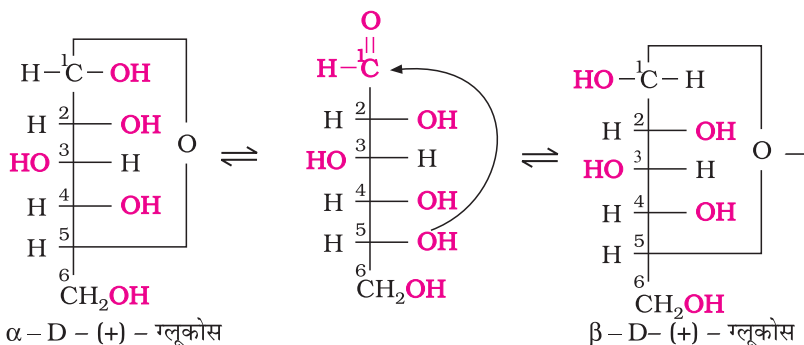
D-(+) - ग्लूकोस

ग्लूकोस की चक्रीय संरचना

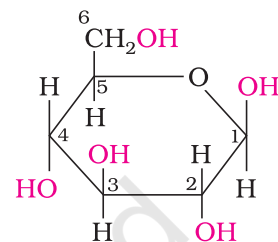
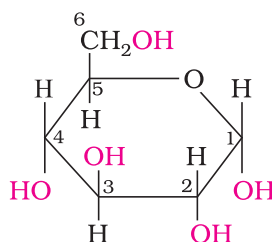
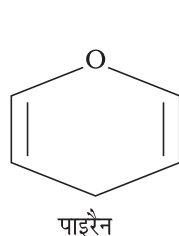
ग्लिसरैलिडहाइड के (+) समावयवी का विन्यास 'D' होता है (इसका अर्थ है कि जब हम विशेष नियमों का अनुसरण करते हुए, जिन्हें आप आगे की कक्षाओं में पढ़ेंगे, इसकी संरचना कागज पर लिखते हैं तो संरचना में -OH समूह दाहिनी ओर होता है। वे सभी यौगिक जिनका सहसंबंध रासायनिक रूप से ग्लिसरैलिडहाइड के D (+) समावयवी से स्थापित किया जा सकता है, D-विन्यास वाले कहलाते हैं। जबकि वे जिनका सहसंबंध ग्लिसरैलिडहाइड के L(-) समावयवी से स्थापित किया जा सकता है L-विन्यास वाले कहलाते हैं। आप संरचना में देख सकते हैं कि L(-) समावयवी में -OH समूह बायीं ओर है। किसी मोनोसैकैराइड के विन्यास के निर्धारण के लिए इसके सबसे नीचे वाले असममित कार्बन परमाणु (जैसा कि नीचे दर्शाया गया है) की तुलना करते हैं जैसे कि (+) ग्लूकोस में सबसे नीचे वाले असममित कार्बन परमाणु में -OH समूह दाईं ओर है जिसकी तुलना D (+) ग्लिसरैलिडहाइड से की जा सकती है अतः (+) ग्लूकोस का विन्यास D निर्धारित किया जाता है। ग्लूकोस के अन्य असममित कार्बनों पर इस तुलना में ध्यान नहीं देते। इस तुलना के लिए संरचना को इस प्रकार लिखा जाता है कि सर्वाधिक ऑक्सीकृत कार्बन परमाणु (यहाँ -CHO) शीर्ष पर रहे।

संरचना I ग्लूकोस के अधिकांश गुणों को स्पष्ट करती है परंतु निम्नलिखित अभिक्रियाएं एवं तथ्य इस संरचना द्वारा स्पष्ट नहीं होते।

1. ऐलिडहाइड समूह उपस्थित होते हुए भी ग्लूकोस शिफ-परीक्षण नहीं देता एवं यह NaHSO_3 के साथ हाइड्रोजन सल्फाइड योगज उत्पाद नहीं बनाता।
2. ग्लूकोस का पेन्टाऐसीटेट, हाइड्रॉक्सिलऐमीन के साथ अभिक्रिया नहीं करता जो मुक्त -CHO समूह की अनुपस्थिति को इंगित करता है।
3. ग्लूकोस दो भिन्न क्रिस्टलीय रूपों में पाया जाता है जिन्हें α तथा β कहते हैं। ग्लूकोस का α रूप (गलनांक 419 K) इसके सांद्र विलयन से 303 K ताप पर क्रिस्टलीकरण द्वारा प्राप्त किया जाता है जबकि ग्लूकोस का β रूप (गलनांक 423 K) 371 K पर ग्लूकोस के गरम एवं संतृप्त विलयन से इसके क्रिस्टलीकरण से प्राप्त किया जाता है। ग्लूकोस की विवृत शृंखला संरचना (I) द्वारा उपरोक्त व्यवहार को नहीं समझाया जा सकता। यह सुझाव दिया गया कि -OH समूहों में से एक, -CHO समूह से योगज द्वारा चक्रीय हैमीऐसीटैल संरचना बनाता है। यह पाया गया कि ग्लूकोस एक छः सदस्यीय वलय बनाता है जिसमें C-5 पर उपस्थित -OH समूह वलय निर्माण करता है। यह -CHO समूह की अनुपस्थिति एवं ग्लूकोस के निम्नानुसार दर्शाए गए दो रूपों के अस्तित्व को समझाता है। ये दोनों चक्रीय रूप ग्लूकोस की विवृत शृंखला के साथ साम्य में रहते हैं।



ग्लूकोस के दोनों चक्रीय हैमीऐसीटैल रूपों में भिन्नता केवल C_1 पर उपस्थित हाइड्रॉक्सिल समूह के विन्यास में होती है। इसे ऐनोमरी कार्बन (चक्रीकरण से पूर्व ऐल्डीहाइड कार्बन) कहते हैं। ऐसे समावयवी अर्थात् α तथा β रूपों को **ऐनोमर** कहते हैं। पाइरैन से समानता के होने के कारण ग्लूकोस की छः सदस्यीय वलय वाली संरचना को **पाइरैनोस संरचना** (α या β) कहते हैं। पाइरैन एक ऑक्सीजन तथा पाँच कार्बन परमाणुयुक्त चक्रीय संरचना है। ग्लूकोस की चक्रीय संरचना को अधिक सही रूप में नीचे दी गई **हावर्थ संरचना** द्वारा निरूपित किया जा सकता है।

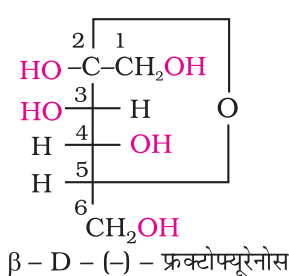
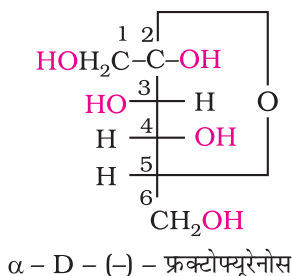
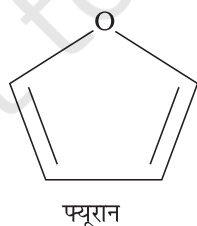
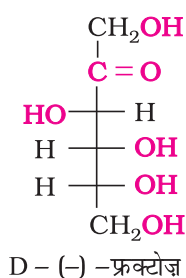


10.1.2.2 फ्रक्टोज (फल शर्करा)

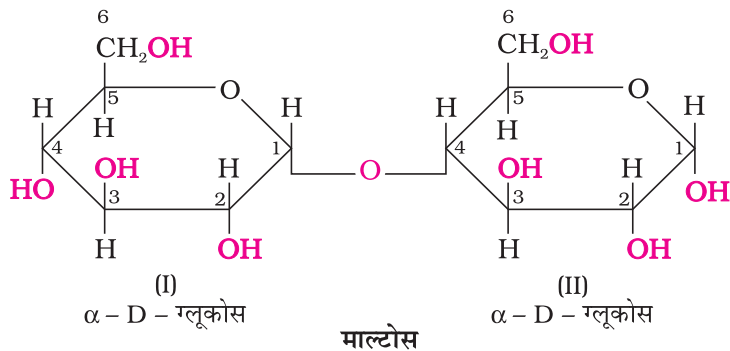
फ्रक्टोज की संरचना

फ्रक्टोज एक महत्वपूर्ण कीटोहैक्सोस है। यह डाइसैकैराइड, सूक्रोस के जलअपघटन पर ग्लूकोस के साथ प्राप्त होता है। फ्रक्टोज एक प्राकृतिक मोनोसैकैराइड है जो कि फलों एवं सब्जियों में पाया जाता है। शुद्ध अवस्था में मधुरक के रूप में प्रयोग होता है।

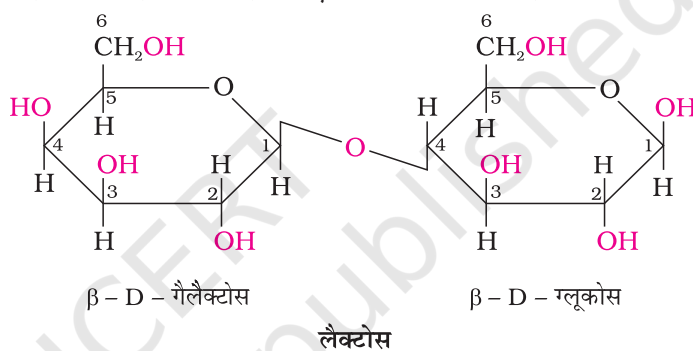
फ्रक्टोज का अणुसूत्र भी $C_6H_{12}O_6$ होता है। इसकी रासायनिक अभिक्रियाओं के आधार पर यह पाया गया कि फ्रक्टोस में कार्बन संख्या 2 पर एक कीटोनिक समूह है तथा ग्लूकोस के समान छः कार्बन परमाणुओं की एक ऋजु शृंखला है। यह D- श्रेणी से संबंधित है तथा वामु ध्रुवण घूर्णक यौगिक है। इसे उपयुक्त रूप से D-(-) फ्रक्टोज लिखा जा सकता है। यहाँ इसकी विवृत शृंखला संरचना दी गई है।



फ्रक्टोज के दोनों ऐनोमर की चक्रीय संरचना को हावर्थ संरचनाओं द्वारा निम्न प्रकार से निरूपित किया जाता है—



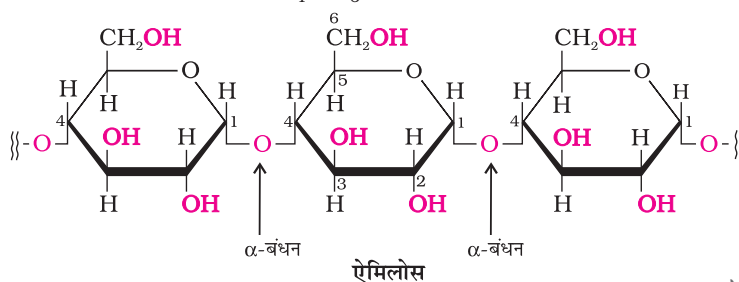
III लैक्टोस- लैक्टोस दुग्ध में उपस्थित होने के कारण सामान्यतः दुग्ध शर्करा भी कहलाती है। यह β -[D]-गैलैक्टोस तथा β -[D]-ग्लूकोस से निर्मित होती है। गैलैक्टोस के C_1 तथा ग्लूकोस के C_4 के मध्य बंध होता है। मुक्त एलिडहाइड ग्लूकोस इकाई के C-1 पर उत्पन्न हो सकता है। अतः यह भी एक अपचायी शर्करा है।

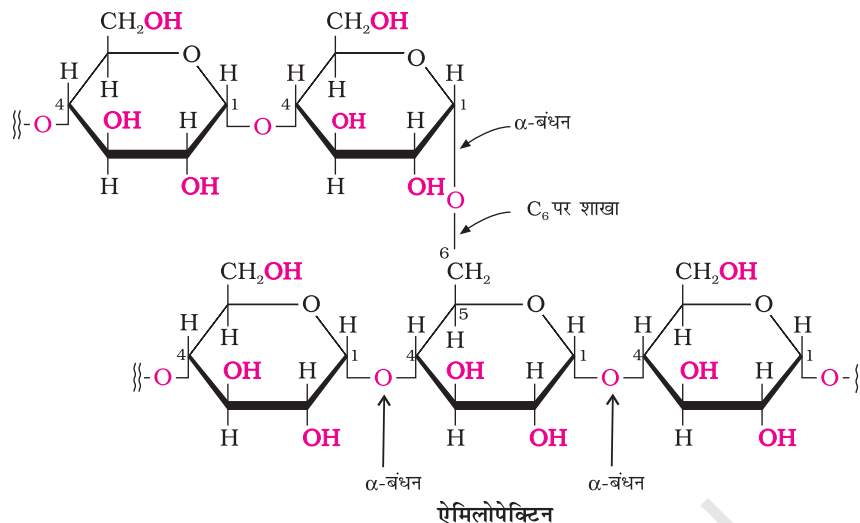


10.1.4 पॉलिसैकैराइड

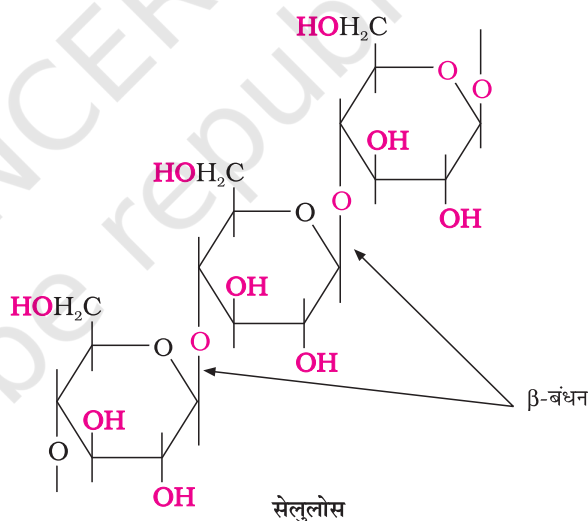
पॉलिसैकैराइड में असंख्य मोनोसैकैराइड इकाइयाँ ग्लाइकोसाइडी बंध द्वारा संयुक्त रहती हैं। यह प्रकृति में सर्वाधिक पाए जाने वाले कार्बोहाइड्रेट हैं। यह मुख्यतः भोजन संग्रहण तथा संरचना निर्माण का कार्य करते हैं।

- I. स्टार्च- स्टार्च पौधों में मुख्य संग्रहित पॉलिसैकैराइड है। यह मनुष्यों के लिए आहार का मुख्य स्रोत है। दाल, जड़, कंद तथा कुछ सब्जियों में स्टार्च प्रचुर मात्रा में मिलता है। यह α -ग्लूकोस का बहुलक है तथा दो घटकों **ऐमिलोस** तथा **ऐमिलोपेक्टिन** से मिलकर बनता है। ऐमिलोस जल में घुलनशील अवयव है तथा यह स्टार्च का 15-20% भाग निर्मित करता है। रासायनिक रूप से ऐमिलोस 200-1000 α -D-(+)-ग्लूकोस इकाइयों की अशाखित शृंखला होती है जो आपस में C_1-C_4 ग्लाइकोसाइडी बंध द्वारा जुड़ी रहती हैं। ऐमिलोपेक्टिन जल में अविलेय होती है तथा यह स्टार्च का 80-85% भाग बनाती है। यह α -D-ग्लूकोस इकाइयों की शाखित शृंखला होती है, जिसमें C_1-C_4 ग्लाइकोसाइडी बंध होते हैं। जबकि शाखन C_1-C_6 ग्लाइकोसाइडी बंध द्वारा होता है।





- II. **सेलुलोस**— सेलुलोस विशिष्ट रूप से केवल पौधों में मिलता है तथा यह वनस्पति जगत में प्रचुरता में उपलब्ध कार्बनिक पदार्थ है। यह पौधों की कोशिकाओं की कोशिका भित्ति का प्रधान अवयव है। सेलुलोस, β -D-ग्लूकोस से बनी ऋजु शृंखला युक्त पॉलिसैकेराइड है जिसमें एक ग्लूकोस इकाई के C_1 तथा दूसरी ग्लूकोस इकाई के C_4 के मध्य ग्लाइकोसाइडी बंध बनता है।



- III. **ग्लाइकोजन**— प्राणी शरीर में कार्बोहाइड्रेट, ग्लाइकोजन के रूप में संग्रहित रहता है। चूँकि इसकी संरचना ऐमिलोपेक्टिन के समान होती है, अतः इसे **प्राणी स्टार्च** भी कहा जाता है एवं यह ऐमिलोपेक्टिन से अधिक शाखित होता है। यह यकृत, मांसपेशियों तथा मस्तिष्क में उपस्थित रहता है। जब शरीर को ग्लूकोस की आवश्यकता होती है, एन्जाइम, ग्लाइकोजन को ग्लूकोस में तोड़ देते हैं। ग्लाइकोजन यीस्ट तथा कवक में भी मिलता है।

10.1.5 कार्बोहाइड्रेटों का महत्व

कार्बोहाइड्रेट पौधों तथा प्राणियों में जीवन के लिए आवश्यक होते हैं। ये हमारे भोजन का प्रमुख भाग होते हैं। चिकित्सा की आयुर्वेद प्रणाली में ऊर्जा में तात्कालिक स्रोत के रूप में वैद्यों द्वारा शहद का उपयोग किया जाता रहा है। कार्बोहाइड्रेट अणु वनस्पतियों में स्टार्च के रूप में एवं

जंतुओं में **ग्लाइकोजन** के रूप में संचित होते हैं। जीवाणुओं एवं पौधों की कोशिका भित्ति सेलुलोस की बनी होती है। लकड़ी के रूप में प्राप्त सेलुलोस से हम फर्नीचर आदि बनाते हैं तथा सूती रेशों के रूप में प्राप्त सेलुलोस से हमारे वस्त्र बनते हैं। अनेक प्रमुख उद्योगों जैसे वस्त्र, कागज, प्रलाक्ष (लैकर), निसवन (मद्यनिर्माण) उद्योग इत्यादि के लिए इनसे कच्चा माल उपलब्ध होता है।

न्युक्लीक अम्ल में दो ऐल्डोपेन्टोस यथा D-राइबोस तथा 2-डीऑक्सीराइबोस उपस्थित होती हैं। जैव-तंत्र में कार्बोहाइड्रेट अनेक प्रोटीनों तथा लिपिडों के साथ संयुक्तावस्था में मिलते हैं।

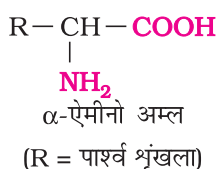
पाठ्यनिहित प्रश्न

- 10.1 ग्लूकोस तथा सूक्रोस जल में विलेय हैं जबकि साइक्लोहैक्सेन अथवा बेन्जीन (सामान्य छः सदस्यीय वलय युक्त यौगिक) जल में अविलेय होते हैं। समझाइए।
- 10.2 लैक्टोस के जलअपघटन से किन उत्पादों के बनने की अपेक्षा करते हैं?
- 10.3 D-ग्लूकोस के पेन्टाऐसीटेट में आप ऐल्लिहाइड समूह की अनुपस्थिति को कैसे समझाएंगे?

10.2 प्रोटीन

प्रोटीन जीव जगत में सर्वाधिक पाए जाने वाले जैव अणु हैं। प्रोटीन के प्रमुख स्रोत दूध, पनीर, दालें, मूँगफली, मछली तथा मांस आदि हैं। यह शरीर के प्रत्येक भाग में उपस्थित होते हैं तथा जीवन का मूलभूत संरचनात्मक एवं क्रियात्मक आधार बनाते हैं। यह शरीर की वृद्धि, एवं अनुरक्षण के लिए भी आवश्यक होते हैं। प्रोटीन शब्द की व्युत्पत्ति ग्रीक शब्द 'प्रोटियोस' से हुई है जिसका अर्थ प्राथमिक अथवा अतिमहत्वपूर्ण होता है। सभी प्रोटीन α -ऐमीनो अम्लों के बहुलक होते हैं।

10.2.1 ऐमीनो अम्ल



ऐमीनो अम्ल में ऐमीनो ($-\text{NH}_2$) तथा कार्बोक्सिल ($-\text{COOH}$) प्रकार्यात्मक समूह उपस्थित होते हैं। कार्बोक्सिल समूह के संदर्भ में ऐमीनो समूह की आपेक्षिक स्थितियों के आधार पर ऐमीनो अम्लों को α , β , γ , δ आदि में वर्गीकृत किया जा सकता है। प्रोटीन के जलअपघटन से केवल α -ऐमीनो अम्ल ही प्राप्त होते हैं। इनमें अन्य प्रकार्यात्मक समूह भी उपस्थित हो सकते हैं।

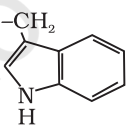
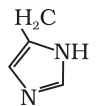
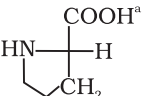
सभी ऐमीनो अम्लों के रूढ़ नाम हैं जो इन यौगिकों के गुण अथवा इनके स्रोत को प्रदर्शित करते हैं। ग्लाइसीन को उसका नाम मीठे स्वाद के कारण दिया गया है। ग्रीक भाषा में **ग्लाइकोस** (*glykos*) का अर्थ मीठा होता है तथा टाइरोसीन सर्वप्रथम पनीर से प्राप्त किया गया था (ग्रीक भाषा में **टाइरोस** (*tyros*) का अर्थ पनीर है)। प्रत्येक ऐमीनो अम्ल को साधारणतः एक तीन अक्षर प्रतीक द्वारा प्रदर्शित किया जाता है। कभी-कभी एक अक्षर प्रतीक का उपयोग भी किया जाता है। सामान्यतः उपलब्ध-ऐमीनो अम्लों की संरचनाएं एवं उनके 3-अक्षर व 1-अक्षर प्रतीक सारणी 10.2 में दिए गए हैं।

10.2.2 ऐमीनो अम्लों का वर्गीकरण

ऐमीनो अम्लों को उनके अणुओं में उपस्थित ऐमीनो तथा कार्बोक्सिल समूहों की आपेक्षिक संख्या के आधार पर अम्लीय, क्षारकीय अथवा उदासीन वर्गों में वर्गीकृत किया गया है। ऐमीनो तथा कार्बोक्सिल समूहों की समान संख्या ऐमीनो अम्ल की प्रकृति को उदासीन बनाती है। कार्बोक्सिल समूहों की अपेक्षा ऐमीनो समूहों को संख्या अधिक होने पर यह क्षारकीय तथा कार्बोक्सिल समूहों की संख्या ऐमीनो समूहों की संख्या से अधिक होने पर यह अम्लीय होते हैं जो ऐमीनो अम्ल शरीर में संश्लेषित हो सकते हैं उन्हें **अनावश्यक ऐमीनो अम्ल** कहते हैं जबकि वे ऐमीनो अम्ल जो शरीर में संश्लेषित नहीं हो सकते तथा जिनको भोजन में लेना आवश्यक है, **आवश्यक ऐमीनो अम्ल** कहलाते हैं (सारणी 10.2 में तारक द्वारा चिह्नित)।

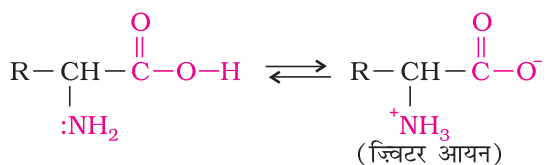
सारणी 10.2— प्राकृतिक ऐमीनो अम्ल

$$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ | \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{H} \\ | \\ \text{R} \end{array}$$

ऐमीनो अम्ल का नाम	पार्श्व शृंखला R का विशिष्ट लक्षण	3-अक्षर प्रतीक	एक अक्षर कोड
1. ग्लाइसीन	H	Gly	G
2. ऐलानिन	-CH ₃	Ala	A
3. वैलीन*	(H ₃ C) ₂ CH-	Val	V
4. ल्यूसीन*	(H ₃ C) ₂ CH-CH ₂ -	Leu	L
5. आइसोल्यूसीन*	H ₃ C-CH ₂ -CH- CH ₃	Ile	I
6. आर्जिनीन*	HN=C-NH-(CH ₂) ₃ - NH ₂	Arg	R
7. लाइसीन*	H ₂ N-(CH ₂) ₄ -	Lys	K
8. ग्लूटैमिक अम्ल	HOOC-CH ₂ -CH ₂ -	Glu	E
9. ऐस्पार्टिक अम्ल	HOOC-CH ₂ -	Asp	D
10. ग्लूटेमीन	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2- \end{array}$	Gln	Q
11. ऐस्पेराजीन	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{CH}_2- \end{array}$	Asn	N
12. थ्रिऑनीन*	H ₃ C-CHOH-	Thr	T
13. सेरीन	HO-CH ₂ -	Ser	S
14. सिस्टीन	HS-CH ₂ -	Cys	C
15. मेथाइओनिन*	H ₃ C-S-CH ₂ -CH ₂ -	Met	M
16. फेनिल-ऐलानिन*	C ₆ H ₅ -CH ₂ -	Phe	F
17. टाइरोसीन	(p)HO-C ₆ H ₄ -CH ₂ -	Tyr	Y
18. ट्रिप्टोफेन*		Trp	W
19. हिस्टिडीन*		His	H
20. प्रोलीन		Pro	P

* आवश्यक ऐमीनो अम्ल, a = संपूर्ण संरचना

ऐमीनो अम्ल सामान्यतः रंगहीन क्रिसलीय ठोस होते हैं। ये जल-विलेय तथा उच्च गलनांकी ठोस होते हैं जो सामान्य ऐमीनो तथा कार्बोक्सिलिक अम्लों की भाँति व्यवहार नहीं करते, अपितु लवणों की भाँति गुण दर्शाते हैं। इसका कारण एक ही अणु में अम्लीय (कार्बोक्सिल समूह) तथा क्षारकीय (ऐमीनो समूह) समूहों की उपस्थिति है। जलीय विलयन में कार्बोक्सिल समूह एक प्रोटॉन मुक्त कर सकता है जबकि ऐमीनो समूह एक प्रोटॉन ग्रहण कर सकता है जिसके फलस्वरूप एक द्विध्रुवीय आयन बनता है जिसे ज्विटर आयन अथवा उभयाविष्ट आयन कहते हैं। यह उदासीन होता है परंतु इसमें धनावेश तथा ऋणावेश दोनों ही उपस्थित हैं।

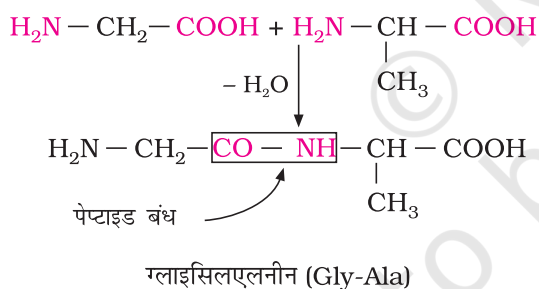


उभयाविष्ट आयनिक रूप में ऐमीनो अम्ल उभयधर्मी प्रकृति दर्शाते हैं। तथा वे अम्लों एवं क्षारकों दोनों के साथ अभिक्रिया करते हैं।

ग्लाइसीन के अतिरिक्त अन्य सभी प्रकृति में उपलब्ध ऐमीनो अम्ल ध्रुवण घूर्णक होते हैं क्योंकि इनमें α -कार्बन परमाणु असममित होता है। ये 'D' तथा 'L' दोनों रूपों में पाए जाते हैं। अधिकांश प्राकृतिक ऐमीनो अम्लों का विन्यास 'L' होता है। L-ऐमीनो अम्लों को $-\text{NH}_2$ समूह को बाईं ओर लिखकर प्रदर्शित किया जाता है।

10.2.3 प्रोटीनों की संरचना

आप पहले पढ़ चुके हैं कि प्रोटीन α -ऐमीनो अम्लों के बहुलक होते हैं जो आपस में **पेप्टाइड आबंध** अथवा **पेप्टाइड बंध** द्वारा जुड़े रहते हैं। रासायनिक रूप से पेप्टाइड आबंध, $-\text{COOH}$ समूह तथा $-\text{NH}_2$ समूह के मध्य बना एक आबंध होता है। दो एक जैसे अथवा भिन्न ऐमीनो अम्लों के अणुओं के मध्य अभिक्रिया एक अणु के ऐमीनो समूह तथा दूसरे अणु के कार्बोक्सिल समूह के मध्य संयोग से होती है। जिसके फलस्वरूप एक जल का अणु मुक्त होता है तथा पेप्टाइड आबंध $-\text{CO}-\text{NH}-$ बनता है। चूँकि उत्पाद दो ऐमीनो अम्लों के द्वारा बनता है अतः इसे **डाइपेप्टाइड** कहते हैं। उदाहरणार्थ, जब ग्लाइसीन का कार्बोक्सिल समूह, ऐलानीन के ऐमीनो समूह के साथ संयोग करता है तो हमें एक डाइपेप्टाइड, ग्लाइसिलऐलानीन प्राप्त होता है।



यदि तीसरा ऐमीनो अम्ल, डाइपेप्टाइड से संयोग करता है तो उत्पाद **ट्राइपेप्टाइड** कहलाता है। एक ट्राइपेप्टाइड में तीन ऐमीनो अम्ल होते हैं जो दो पेप्टाइड बंधों द्वारा संयुक्त रहते हैं। इसी प्रकार से जब चार, पाँच, अथवा छः ऐमीनो अम्ल आपस में जुड़ते हैं तो परिणामी उत्पादों को **टेट्रापेप्टाइड**, **पेन्टापेप्टाइड** अथवा **हेक्सापेप्टाइड** कहते हैं। जब ऐमीनो अम्लों की संख्या दस से अधिक होती है तो उत्पाद **पॉलिपेप्टाइड** कहलाते हैं। एक पॉलिपेप्टाइड जिसमें 100 से अधिक ऐमीनो अम्ल अवशेष होते हैं तथा जिनका आण्विक द्रव्यमान 10,000 u से अधिक होता है, **प्रोटीन** कहलाता है। यद्यपि, प्रोटीन तथा पॉलिपेप्टाइड में यह विभेद अधिक सुस्पष्ट नहीं है। कम ऐमीनों अम्ल वाले पॉलिपेप्टाइडों को भी प्रोटीन कहने की संभावना होती है यदि उनमें प्रोटीन जैसा सुस्पष्ट संरूपण हो जैसा कि इन्सुलिन में होता है जिसमें 51 ऐमीनो अम्ल होते हैं।

आण्विक आकृति के आधार पर प्रोटीनों को दो वर्गों में वर्गीकृत किया जा सकता है—

(अ) रेशेदार प्रोटीन

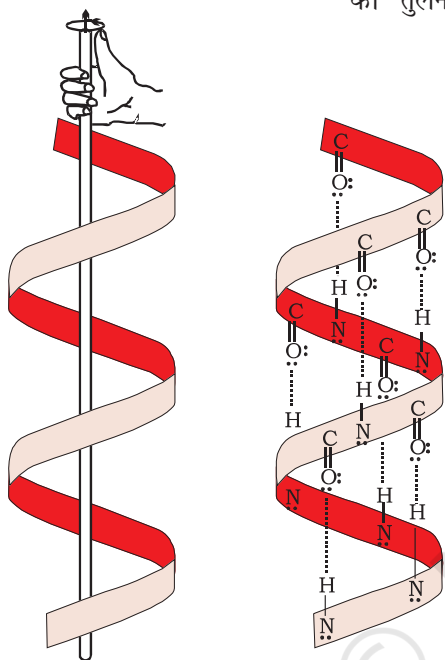
जब पॉलिपेप्टाइड शृंखलाएं समानांतर होती हैं तथा हाइड्रोजन एवं डाइसल्फाइड आबंधों द्वारा संयुक्त रहती हैं तो रेशासम (रेशे जैसी) संरचना बनती है। इस प्रकार के प्रोटीन

सामान्यतः जल में अविलेय होते हैं। कुछ सामान्य उदाहरण किरेटिन (बाल, ऊन तथा रेशम में उपस्थित) तथा मायोसिन (मांसपेशियों में उपस्थित) आदि हैं।

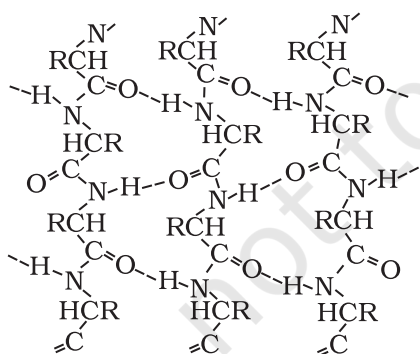
(ब) गोलिकाकार प्रोटीन

जब पॉलिपेटाइड की शृंखलाएं कुंडली बनाकर गोलाकृति प्राप्त कर लेती हैं तो ऐसी संरचनाएं प्राप्त होती हैं ये सामान्यतः जल में विलेय होती हैं। इन्सुलिन तथा ऐल्बुमिन इनके सामान्य उदाहरण हैं।

प्रोटीनों की संरचना एवं आकृति का अध्ययन चार भिन्न स्तरों पर किया जा सकता है। प्राथमिक, द्वितीयक, तृतीयक एवं चतुष्क संरचनाएं तथा प्रत्येक स्तर पूर्व की तुलना में जटिल होती हैं।



चित्र 10.1— प्रोटीन की α -कुण्डलिनी संरचना



चित्र 10.2— प्रोटीन की β -प्लीटेड शीट संरचना

(i) प्रोटीन की प्राथमिक संरचना— प्रोटीनों में एक अथवा अनेक पॉलिपेटाइड शृंखलाएं उपस्थित हो सकती हैं। किसी प्रोटीन के प्रत्येक पॉलिपेटाइड में ऐमीनो अम्ल एक विशिष्ट क्रम में संयुक्त होते हैं। ऐमीनो अम्लों का यह विशिष्ट क्रम प्रोटीनों की प्राथमिक संरचना बनाता है। प्राथमिक संरचना में किसी भी प्रकार का परिवर्तन अर्थात् ऐमीनो अम्लों के क्रम में परिवर्तन से भिन्न प्रोटीन उत्पन्न होते हैं।

(ii) प्रोटीनों की द्वितीयक संरचना— किसी प्रोटीन की द्वितीयक संरचना का संबंध उस आकृति से है जिसमें पॉलिपेटाइड शृंखला विद्यमान होती है। यह दो भिन्न प्रकार की संरचनाओं में विद्यमान होती हैं— α -हेलिक्स

तथा β -प्लीटेड शीट संरचना। ये संरचनाएं पेटाइड आबंध के $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{—}$ तथा —NH— समूह के मध्य हाइड्रोजन बंध के कारण पॉलिपेटाइड की मुख्य शृंखला के नियमित कुंडलन में उत्पन्न होती हैं। α -हेलिक्स संरचना एक ऐसी संरचना है जिसमें पॉलिपेटाइड शृंखला में सभी संभव हाइड्रोजन आबंध बन सकते हैं। इसमें पॉलिपेटाइड शृंखला दक्षिणावर्ती पेंच के समान मुड़ी रहती है फलस्वरूप प्रत्येक ऐमीनो अम्ल अवशिष्ट का —NH— समूह, कुंडली के अगले मोड़ पर स्थित >C=O समूह के साथ हाइड्रोजन आबंध बनाता है जैसा कि चित्र 10.1 में दर्शाया गया है।

β -संरचना में सभी पॉलिपेटाइड शृंखलाएं लगभग अधिकतम विस्तार तक खिंची रहकर एक दूसरे के पार्श्व में स्थित होती हैं तथा आपस में अंतराआण्विक हाइड्रोजन आबंध द्वारा जुड़ी रहती हैं। यह संरचना वस्त्रों में प्लीट के समान होती है अतः इसको β -प्लीटेड शीट कहते हैं।

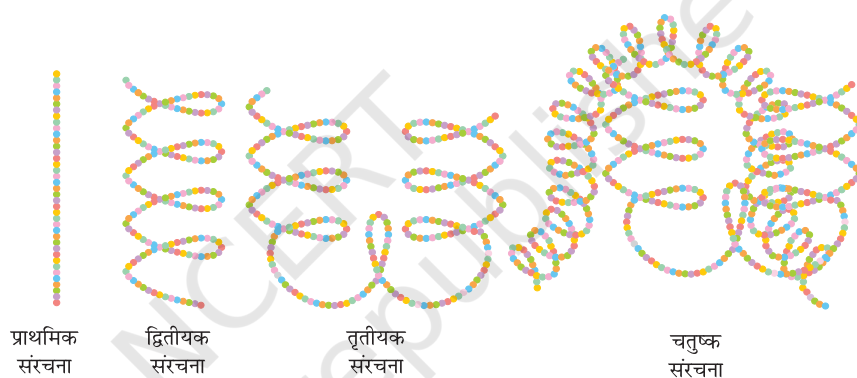
(iii) प्रोटीन की तृतीयक संरचना— प्रोटीन की तृतीयक संरचना पॉलिपेटाइड शृंखलाओं के समग्र वलन, अर्थात् द्वितीयक संरचना के और अधिक वलन (लिपटना) को प्रदर्शित करती है। इससे दो प्रमुख आण्विक आकृतियाँ बनती हैं— रेशदार तथा गोलिकाकार। प्रमुख बल जो प्रोटीन की 2° तथा 3° संरचनाओं को स्थायित्व प्रदान करते हैं वे हैं— हाइड्रोजन आबंध, डाइसल्फाइड बंध, वान्डर वाल तथा स्थिर विद्युत आकर्षण बल।

(iv) प्रोटीन की चतुष्क संरचना— कुछ प्रोटीन दो या दो से अधिक पॉलिपेटाइड श्रृंखलाओं से बने होते हैं जिन्हें उप-इकाई कहते हैं। इन उप-इकाइयों की परस्पर दिक्-स्थान व्यवस्था को चतुष्क संरचना कहते हैं। इन चारों संरचनाओं का चित्रात्मक निरूपण चित्र 10.3 में दिया गया है जिसमें प्रत्येक रंगीन गेंद, एक ऐमीनो अम्ल को निरूपित करती है।

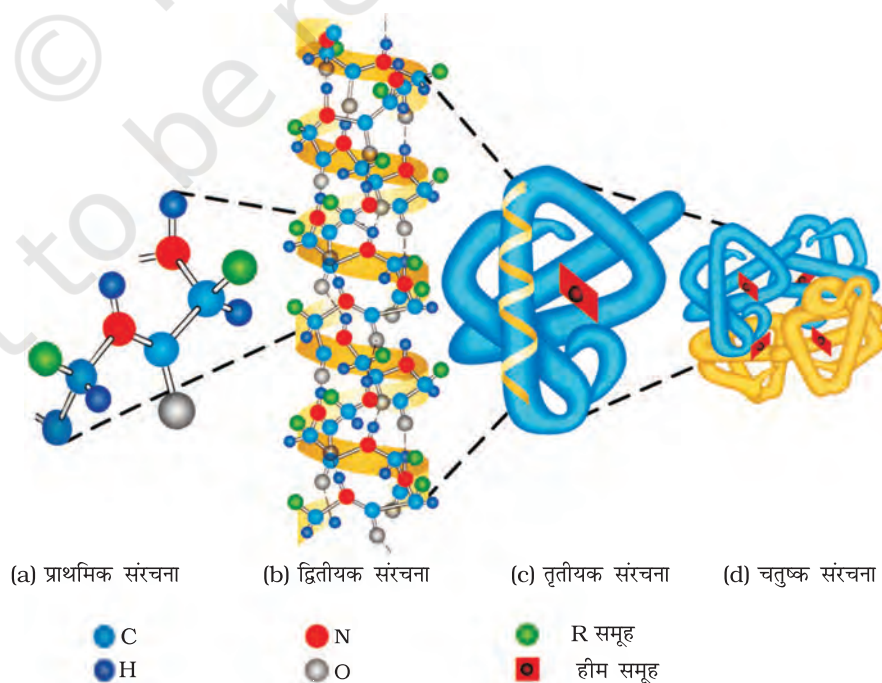
10.2.4 प्रोटीन का विकृतीकरण

जैविक निकाय में पाई जाने वाली विशेष त्रिविमा संरचना तथा जैविक सक्रियता वाले प्रोटीन, प्राकृत प्रोटीन कहलाता है। जब प्राकृत प्रोटीन में भौतिक परिवर्तन करते हैं, जैसे— ताप में परिवर्तन अथवा रासायनिक परिवर्तन करते हैं जैसे, pH में परिवर्तन आदि किया जाता है तो हाइड्रोजन आबंधों में अस्तव्यस्तता उत्पन्न हो जाती है। जिसके कारण गोलिका (ग्लोब्यूल) खुल जाती है तथा हैलिक्स अकुंडलित हो जाती है तथा प्रोटीन अपनी जैविक सक्रियता को खो देता है। इसे प्रोटीन का विकृतीकरण कहते हैं। विकृतीकरण के दौरान द्वितीयक तथा तृतीयक संरचनाएं नष्ट हो जाती हैं परंतु प्राथमिक संरचना अप्रभावित रहती है। उबालने पर अंडे की सफ़ेदी का स्कंदन विकृतीकरण का एक सामान्य उदाहरण है। एक अन्य उदाहरण दही का जमना है। जो दूध में उपस्थित बैक्टीरिया द्वारा लेक्टिक अम्ल उत्पन्न होने के कारण होता है।

चित्र 10.3— प्रोटीन की संरचनाओं का चित्रात्मक निरूपण (चतुष्क संरचना में दो प्रकार की दो उप इकाइयाँ)



चित्र 10.4— हीमोग्लोबिन की प्राथमिक, द्वितीयक, तृतीयक एवं चतुष्क संरचनाएं



B₆, B₁₂, आदि में नाम दिया गया है। विटामिन का आधिक्य भी हानिकारक होता है, अतः चिकित्सक के परामर्श के बिना विटामिन की गोली नहीं लेनी चाहिए।

विटामिन (vitamine) दो शब्दों— विटल (vital) + ऐमीन (amine) से जुड़कर बना है; क्योंकि प्रारंभ में पहचाने गए यौगिकों में ऐमीनो समूह था। लेकिन बाद के कार्यों से प्रदर्शित हुआ कि इनमें से अधिकांश में ऐमीनो समूह नहीं होता, अतः अंग्रेजी में लिखे शब्द का अंतिम अक्षर 'e' हटा दिया गया तथा वर्तमान में विटामिन (vitamin) शब्द का उपयोग किया जाता है।

10.4.1 विटामिनों का वर्गीकरण

जल तथा वसा में विलेयता के आधार पर विटामिनों को दो समूहों में वर्गीकृत किया गया है—
(i) **वसा विलेय विटामिन**— इस वर्ग में उन विटामिनों को रखा गया है जो वसा तथा तेल में विलेय होते हैं परंतु जल में अविलेय। ये विटामिन A, D, E तथा K हैं। ये यकृत तथा ऐडिपोस (वसा संग्रहित करने वाला) ऊतक में संग्रहित रहते हैं।

(ii) **जल में विलेय विटामिन**— B वर्ग के विटामिन तथा विटामिन C जल में विलेय होते हैं अतः इन्हें एक साथ इस वर्ग में रखा गया है। जल में विलेय विटामिनों की पूर्ति हमारे आहार में नियमित रूप से होनी चाहिए क्योंकि ये आसानी से मूत्र के साथ उत्सर्जित हो जाते हैं तथा इन्हें हमारे शरीर में (विटामिन B₁₂ के अतिरिक्त) संचित नहीं किया जा सकता है।

कुछ प्रमुख विटामिन, उनके स्रोत तथा उनकी कमी के कारण उत्पन्न होने वाले रोगों को सारणी 10.3 में दर्शाया गया है।

सारणी 10.3— कुछ प्रमुख विटामिन, उनके स्रोत तथा उनकी कमी से जनित रोग

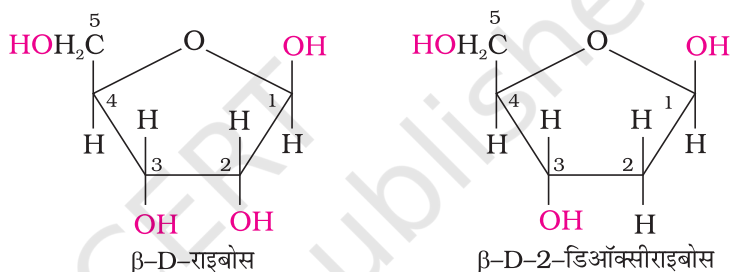
क्रम संख्या	विटामिन का नाम	स्रोत	हीनता जनित रोग
1.	विटामिन A	मछली के यकृत का तेल, गाजर, मक्खन तथा दूध	ज़िअरॉपथैल्मिया (आँख के कॉर्निया का कठोरीकरण), रात्रि अंधता
2.	विटामिन B ₁ (थायमीन)	खमीर, दूध, हरी सब्जियाँ, दालें वृद्धि में मंदता)	बेरी-बेरी, (भूख का कम लगना,
3.	विटामिन B ₂ (राइबोफ्लेविन)	दूध, अंडे की सफ़ेदी, यकृत, गुर्दा	ओष्ठ विदरण यानी कीलोसिस (मुँह व होठों के किनारों पर दरारें पड़ना) पाचन क्रिया में अव्यवस्था तथा त्वचा में जलन की अनुभूति होना।)
4.	विटामिन B ₆ (पिरिडॉक्सिन)	खमीर, दूध, अंड-पीत, दालें चना	मरोड़ पड़ना (convulsions)
5.	विटामिन B ₁₂	मांस, मछली, अंडा, दही	प्रणाशी रक्ताल्पता (Pernicious anaemia) RBC में हीमोग्लोबिन की कमी
6.	विटामिन C (ऐस्कॉर्बिक अम्ल)	निंबुवंशीय (सिट्रस) फल, आँवला तथा हरे पत्ते वाली सब्जियाँ	स्कर्वी (मसूड़ों से रक्त बहना)
7.	विटामिन D	सूर्य के प्रकाश में उद्भासन (exposure) मछली, अंडे का पीतक	रिकेट्स (बच्चों में अस्थि विकृतता) तथा ऑस्टियोमेलेशिया या अस्थिमृदुता (वयस्कों में जोड़ों में दर्द तथा अस्थिमृदुता)
8.	विटामिन E	सब्जियों के तेल उदाहरणार्थ गेहूँ अंकुर तेल, सूर्यमुखी का तेल आदि	RBC की भुरभुरेपन में वृद्धि तथा मांसपेशियों की कमजोरी
9.	विटामिन K	हरे पत्ते वाली सब्जियाँ	रक्त के थक्का जमने के समय में वृद्धि

10.5 न्यूक्लीक अम्ल

प्रत्येक प्रजाति की हर एक पीढ़ी कई प्रकार से अपने पूर्वजों के सदृश्य होती है। ये विशिष्ट गुण एक पीढ़ी से दूसरी तक किस प्रकार संचरित होते हैं? यह पाया गया है कि जीवित कोशिका का नाभिक इन जन्मजात गुणों, के लिए उत्तरदायी हैं, जिसे **आनुवांशिकता** भी कहते हैं। कोशिका के नाभिक में उपस्थित वे कण जो आनुवांशिकता के लिए उत्तरदायी होते हैं, **क्रोमोसोम** कहलाते हैं। ये प्रोटीन तथा अन्य प्रकार के जैव अणु से मिलकर बने होते हैं, जिन्हें न्यूक्लीक अम्ल कहते हैं। न्यूक्लीक अम्ल मुख्यतः दो प्रकार के होते हैं **डिऑक्सीराइबोस न्यूक्लीक अम्ल (DNA)** तथा **राइबोस न्यूक्लीक अम्ल (RNA)**। चूँकि न्यूक्लीक अम्ल न्यूक्लियोटाइडों की लंबी शृंखला वाले बहुलक होते हैं अतः इन्हें **पॉलिन्यूक्लियोटाइड** भी कहते हैं।

10.5.1 न्यूक्लीक अम्लों का रासायनिक संघटन

DNA (अथवा RNA) के पूर्ण जलअपघटन से एक पेन्टोस शर्करा, फ़ास्फ़ोरिक अम्ल तथा नाइट्रोजन युक्त विषमचक्रीय यौगिक (जिन्हें क्षारक कहते हैं) प्राप्त होते हैं। DNA अणु में शर्करा अर्धार्श इकाई β -D-2-डिऑक्सीराइबोस होती है जबकि RNA में यह β -D-राइबोस होती है।



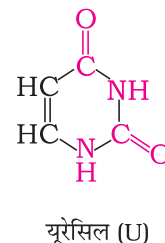
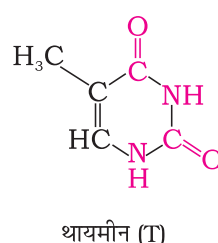
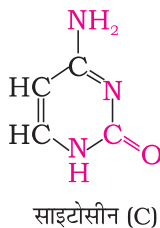
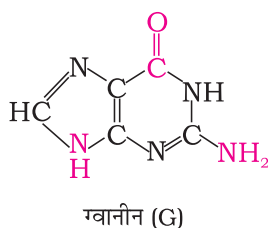
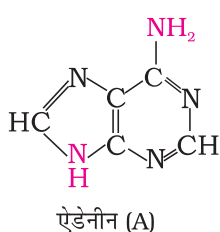
जेम्स डेवे वाटसन



डॉ. वाटसन का जन्म शिकागो के इलिनॉयस में वर्ष 1928 में हुआ था। इन्होंने 1950 में प्राणिविज्ञान में इंडियाना विश्वविद्यालय से पीएच.डी. की उपाधि प्राप्त की। उनकी सर्वाधिक ख्याति DNA की संरचना निर्धारित करने के कारण हुई जिसके लिए उन्हें 1962 में शरीर क्रिया विज्ञान तथा औषध क्षेत्र में फ्रांसिस क्रिक तथा मॉरिस विल्किंस के साथ संयुक्त रूप से नोबेल पुरस्कार से सम्मानित किया गया। उन्होंने प्रस्तावित किया कि DNA अणु द्विकुंडलित आकृति ग्रहण करता है जो वास्तव में एक परिष्कृत एवं सरल संरचना है। इसकी तुलना थोड़ी सी मरोड़ी

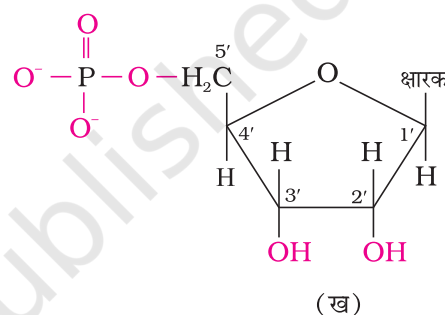
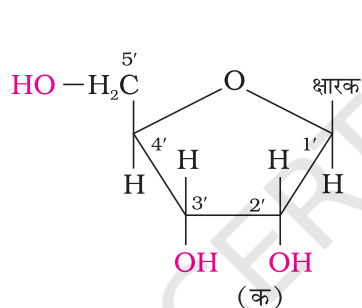
गई सीढ़ी से की जा सकती है जिसकी पार्श्व छड़ें (रेलिंग) एकांतर क्रम में बंधित फॉस्फेट तथा डीऑक्सीराइबोस शर्करा की इकाइयों द्वारा निर्मित होती हैं जबकि उनके बीच के डंडे प्यूरीन/ पिरिमिडीन क्षारक युगलों द्वारा बनते हैं। इस शोध कार्य ने वास्तव में **अणुजैविकी** के विकास की नींव रखी। न्यूक्लियोटाइड क्षारकों के पूरक युगलों से यह स्पष्ट हो जाता है कि किस प्रकार जनक DNA की समरूप प्रतिलिपियाँ दो संतति कोशिकाओं में पहुँचती हैं। इस शोध ने जीवविज्ञान के क्षेत्र में क्रांति ला दी जिसके फलस्वरूप आधुनिक पुनर्योज DNA तकनीक का विकास हो सका।

DNA में चार क्षारक यथा ऐडेनीन (A), ग्वानीन (G), साइटोसीन (C) तथा थायमीन (T) होते हैं। RNA में भी चार क्षारक होते हैं प्रथम तीन क्षारक DNA के समान हैं परंतु चतुर्थ क्षारक यूरेसिल (U) होता है।

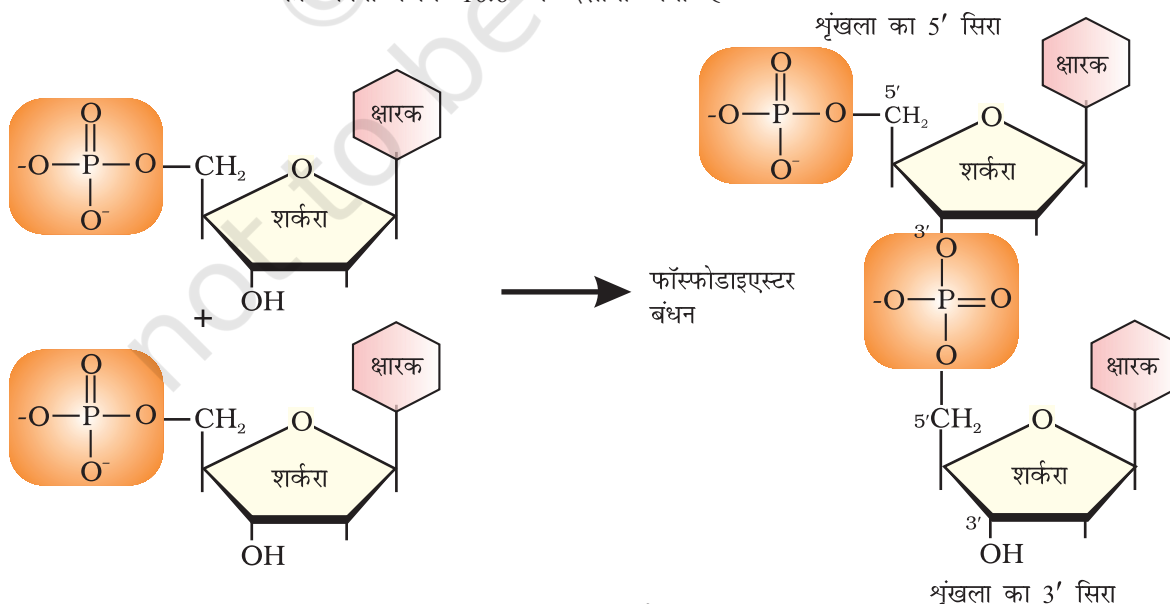


10.5.2 न्यूक्लीक अम्ल की संरचना

किसी क्षारक के शर्करा की 1' स्थिति पर जुड़ने से निर्मित इकाई को न्यूक्लिओसाइड कहते हैं। क्षारक से विभेद करने के लिए शर्करा के कार्बनों को 1', 2', 3' आदि से अंकित किया जाता है (चित्र 10.5 क)। जब न्यूक्लिओसाइड शर्करा अर्धांश में 5'-स्थिति से बंधता है तो हमें न्यूक्लिओटाइड प्राप्त होता है।

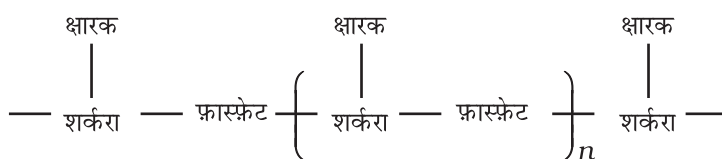


चित्र 10.5— (क) एक न्यूक्लिओसाइड तथा (ख) एक न्यूक्लिओटाइड की संरचना
न्यूक्लिओटाइड आपस में फॉस्फोडाइएस्टर बंधन द्वारा संयुक्त होते हैं जो पेन्टोस शर्करा के 5' तथा 3' कार्बनों के मध्य स्थित होते हैं। एक प्रारूपिक डाइन्यूक्लिओटाइड का बनना चित्र 10.6 में दर्शाया गया है—



चित्र 10.6— डाइन्यूक्लिओटाइड का बनना

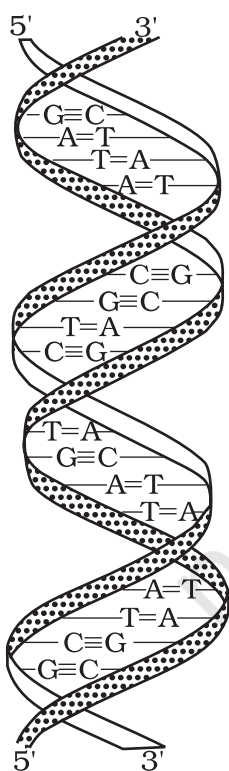
न्यूक्लिक अम्ल की एक शृंखला का सरलतम विवरण नीचे दर्शाया गया है—



न्यूक्लीक अम्ल की एक शृंखला के अनुक्रम से संबंधित सूचना को इसकी प्राथमिक संरचना कहते हैं। न्यूक्लीक अम्लों की द्वितीयक संरचना भी होती है। जेम्स वाटसन तथा फ्रांसिस क्रिक ने DNA की द्विकुंडली संरचना दी (चित्र 10.7)। न्यूक्लीक अम्ल की दो शृंखलाएं आपस में कुंडलित रहती हैं तथा क्षारक युगलों के मध्य हाइड्रोजन आबंध द्वारा आपस में जुड़ी रहती हैं। दोनों रज्जुक एक-दूसरे की पूरक होती हैं क्योंकि क्षारकों के विशिष्ट युगलों के मध्य हाइड्रोजन आबंध बनते हैं। ऐडेनीन, थायमीन के साथ हाइड्रोजन आबंध बनाता है जबकि साइटोसीन, ग्वानीन के साथ हाइड्रोजन आबंध बनाता है।

RNA की द्वितीयक संरचना में कुंडली केवल एक रज्जुक की बनी होती है जो कभी-कभी RNA में उपस्थित एक रज्जुक के स्वयं को मोड़ने से बनती है। RNA अणु तीन प्रकार के होते हैं तथा ये भिन्न क्रियाएं संपादित करते हैं। इनके नाम **संदेशवाहक RNA (m-RNA)** **राइबोसोमल RNA (r-RNA)** तथा **अंतरण RNA (t-RNA)** है।

10.5.3 न्यूक्लीक अम्ल के जैविक कार्य



चित्र 10.7— डी.एन.ए. की द्विकुंडली संरचना

डी.एन.ए. आनुवांशिकता का रासायनिक आधार है तथा इसे आनुवांशिक सूचनाओं के संग्राहक की तरह जाना जाता है। डी.एन.ए. लाखों वर्षों से किसी जीव की विभिन्न प्रजातियों की पहचान बनाए रखने के लिए विशिष्ट रूप से जिम्मेदार है। कोशिका विभाजन के समय एक DNA अणु स्वप्रतिकरण (Self Replication) में सक्षम होता है तथा पुत्री कोशिका में समान DNA रज्जुक का अंतरण होता है।

न्यूक्लिक अम्ल का दूसरा महत्वपूर्ण कार्य, कोशिका में प्रोटीन का संश्लेषण है। वास्तव में कोशिका में प्रोटीन का संश्लेषण विभिन्न RNA अणुओं द्वारा होता है। परंतु किसी विशेष प्रोटीन के संश्लेषण का संदेश DNA में उपस्थित होता है।

हरगोबिंद खुराना



डॉ. हरगोबिंद खुराना का जन्म 1922 में हुआ था। उन्होंने पंजाब विश्वविद्यालय, लाहौर से एम.एससी की डिग्री प्राप्त की। उन्होंने प्रोफेसर व्लादिमिर प्रेलोंग के साथ कार्य किया जिन्होंने खुराना के विचारों तथा दर्शन को विज्ञान कर्म तथा प्रयत्न की ओर आमुख किया। 1949 में भारत में कुछ समय ठहरने के पश्चात खुराना वापस इंग्लैंड चले गए तथा वहाँ उन्होंने प्रोफेसर जी.डब्ल्यू. केनर तथा ए.आर. टॉड के साथ कार्य किया। केंब्रिज, इंग्लैंड में कार्य करते समय उनकी रुचि प्रोटीनों तथा न्यूक्लीक अम्लों में हुई। 1968 में डॉ. खुराना को आनुवांशिक कोड ज्ञात करने के लिए मार्शल निरेनबर्ग तथा रॉबर्ट हॉली के साथ संयुक्त रूप से औषध तथा भौतिक चिकित्सा क्षेत्र में नोबेल पुरस्कार प्राप्त हुआ।

डीएनए अंगुलि छापन (DNA Fingerprinting)

यह ज्ञात है कि प्रत्येक जीव के अद्वितीय अंगुलि छाप होते हैं। ये अंगुलि के शीर्ष पर होते हैं तथा इन्हें लंबे समय तक व्यक्ति की पहचान निर्धारित करने के लिए काम में लाया जाता रहा, लेकिन इन्हें शल्य चिकित्सा के द्वारा परिवर्तित किया जा सकता है। किसी व्यक्ति में DNA के क्षारकों का अनुक्रम अद्वितीय होता है तथा इसको ज्ञात करना DNA अंगुलि छाप कहलाता है। यह प्रत्येक कोशिका के लिए समान होता है तथा इसे किसी भी इलाज द्वारा परिवर्तित नहीं किया जा सकता। DNA अंगुलि छाप का उपयोग आजकल—

- (i) विधि संबंधी प्रयोगशाला में अपराधी की पहचान करने में होता है।
- (ii) किसी व्यक्ति की पैतृकता को निर्धारित करने में होता है।
- (iii) किसी दुर्घटना में मृतक के शरीर की पहचान करने के लिए बच्चों अथवा जनक के DNA की तुलना करके किया जाता है, तथा
- (iv) जैव विकास के पुनर्लेखन में किसी प्रजाति समूह की पहचान में होता है।

10.6 हार्मोन

हार्मोन वह अणु होते हैं जो कोशिकाओं के मध्य संदेशवाहक का कार्य करते हैं। यह शरीर में अंतः-स्रावी ग्रंथियों में बनते हैं और सीधे ही रक्त धारा में प्रवाहित कर दिए जाते हैं, जो इन्हें कार्य स्थल तक पहुँचा देती है।

रासायनिक प्रकृति के अनुसार इनमें से कुछ स्टेरॉयड होते हैं, उदाहरणार्थ, एस्ट्रोजन और ऐन्ड्रोजन; इन्सुलिन और एन्डोर्फिन जैसे कुछ हार्मोन पॉलिपेप्टाइड होते हैं तथा कुछ अन्य ऐमीनो अम्लों के व्युत्पन्न होते हैं, उदाहरणार्थ एपिनेफ्रिन एवं नॉरएपिनेफ्रिन।

शरीर में हार्मोनों के अनेक कार्य हैं। यह शरीर में जैविक क्रियाकलाप में संतुलन बनाए रखने में सहायक होते हैं। रक्त में ग्लूकोस की मात्रा को सीमित रखने में इन्सुलिन की भूमिका इसका उदाहरण है। रक्त में ग्लूकोस की मात्रा तेजी से बढ़ने पर इन्सुलिन निकलने लगती है। दूसरी ओर हार्मोन ग्लूकागॉन की प्रवृत्ति रक्त में ग्लूकोस की मात्रा बढ़ाने की होती है। एक साथ ये दोनों हार्मोन रक्त में ग्लूकोस की मात्रा नियंत्रित करते हैं। एपिनेफ्रिन और नॉरएपिनेफ्रिन बाह्य उद्दीपक की ओर प्रतिक्रिया में मध्यस्थता करते हैं। वृद्धि-हार्मोन और जनन-हार्मोन वृद्धि तथा विकास में भूमिका निभाते हैं। थायरॉइड ग्रंथी में बनने वाली थायरॉक्सिन, ऐमीनो अम्ल टायरोसिन का आयोडीन युक्त व्युत्पन्न होती है। थायरॉक्सिन की मात्रा असामान्य रूप से कम होने पर अवअवटुता (हाइपोथायरॉइडिज्म) हो जाती है जो अकर्मण्यता और मोटापे से अभिलक्षणीत होती है। थायरॉक्सिन की बढ़ी हुई मात्रा से अतिअवटुता (हाइपरथायरॉइडिज्म) हो जाती है। आहार में आयोडीन की कमी अवअवटुता और थायरॉइड ग्रंथि के बढ़ने का कारण बन सकती है। अधिकतर इस स्थिति को खाने वाले नमक में सोडियम आयोडाइड मिलाकर (आयोडाइज्ड सॉल्ट) नियंत्रित किया जाता है।

स्टेरॉयड हार्मोन ऐड्रीनल कॉर्टेक्स और गोनेड ग्रंथियों (पुरुषों में वृषण और स्त्रियों में डिम्बग्रन्थि) में बनते हैं। ऐड्रीनल कॉर्टेक्स से निकलने वाले हार्मोन शरीरिक कार्यकलापों में बहुत महत्वपूर्ण भूमिका निभाते हैं। उदाहरणार्थ ग्लूकोकॉर्टिकॉयड कार्बोहाइड्रेट उपापचय को नियंत्रित करते हैं, जलन उत्पन्न करने वाली अभिक्रियाओं को घटाते हैं एवं तनाव के प्रति प्रतिक्रिया में भी सम्मिलित होते हैं। मिनरैलोकॉर्टिकॉयड गुर्दों से उत्सर्जित होने वाले जल और लवण के स्तर को नियंत्रित करते हैं। यदि ऐड्रीनल कॉर्टेक्स ठीक से कार्य न करें तो इसके परिणामस्वरूप ऐडीसन्सडिज्नीज हो सकती है जिसके अभिलक्षण हैं हाइपोग्लाइसीमिया, दुर्बलता और तनाव के प्रति संवेदनशीलता की संभावना बढ़ना। यदि ग्लूकोकॉर्टिकॉयड और मिनरैलोकॉर्टिकॉयड से इलाज न हो तो यह रोग घातक हो सकता है। गोनेडों से निकलने वाले

हॉर्मोन गौण यौन लक्षणों के लिए उत्तरदायी होते हैं। टेस्टोस्टीरॉन पुरुषों के लक्षण जैसे-आवाज़ में भारीपन, चेहरे पर बाल और सामान्य शारीरिक बनावट के लिए उत्तरदायी होता है। एस्ट्राडाइऑल महिलाओं का प्रमुख हॉर्मोन है। यह महिलाओं में गौण यौन लक्षणों के लिए उत्तरदायी होता है और रजोधर्म के नियंत्रण में भागीदार होता है। प्रोजेस्टीरॉन, निषेचित अंडे की स्थापना के लिए गर्भाशय को उपयुक्त बनाता है।

पाठ्यनिहित प्रश्न

- 10.6** हमारे शरीर में विटामिन C संचित क्यों नहीं होता?
- 10.7** यदि DNA के थायमीन युक्त न्यूक्लिओटाइड का जलअपघटन किया जाए तो कौन-कौन से उत्पाद बनेंगे?
- 10.8** जब RNA का जलअपघटन किया जाता है तो प्राप्त क्षारकों की मात्राओं के मध्य कोई संबंध नहीं होता। यह तथ्य RNA की संरचना के विषय में क्या संकेत देता है?

सारांश

कार्बोडाइड्रेट, ध्रुवण घूर्णक पॉलिहाइड्रॉक्सी ऐलिडहाइड अथवा कीटोन, अथवा वे अणु होते हैं, जिनके जल अपघटन पर इस प्रकार की इकाइयाँ प्राप्त होती हैं। इन्हें मुख्य रूप से तीन समूहों में वर्गीकृत किया गया है— **मोनोसैकेराइड**, **डाइसैकेराइड**, **पॉलिसैकेराइड**। ग्लूकोस जो कि स्तनधारियों के लिए ऊर्जा का प्रमुख स्रोत है, स्टार्च के पाचन से प्राप्त होता है। मोनोसैकेराइड, ग्लाइकोसिडिक बंध द्वारा जुड़कर डाइसैकेराइड तथा पॉलिसैकेराइड बनाते हैं।

प्रोटीन लगभग बीस विभिन्न α -**ऐमीनो अम्लों** के **बहुलक** हैं जो पेप्टाइड आबंधों द्वारा जुड़े रहते हैं। दस ऐमीनो अम्लों को आवश्यक ऐमीनो अम्ल कहते हैं क्योंकि ये हमारे शरीर में निर्मित नहीं होते। अतः ये आहार द्वारा उपलब्ध होने चाहिए। प्रोटीन जीवधारी में विभिन्न संरचनात्मक एवं गतिज क्रियाओं को संपादित करते हैं। उन प्रोटीनों को जिनमें केवल α -ऐमीनो अम्ल होते हैं, सामान्य प्रोटीन कहा जाता है। pH अथवा ताप में परिवर्तन करने पर प्रोटीनों की **द्वितीयक** एवं **तृतीयक संरचनाएं** विकृत हो जाती हैं तथा वह अपने कार्य संपादित नहीं कर पातीं। इसे प्रोटीन का विकृतीकरण कहते हैं। एन्जाइम **जैव उत्प्रेरक** होते हैं जो जैव तंत्र में अभिक्रियाओं की गति में वृद्धि करते हैं। ये अपने कार्यों में अति विशिष्ट एवं अति वरणात्मक होते हैं रासायनिक रूप से सभी **एन्जाइम प्रोटीन** हैं।

विटामिन आहार में आवश्यक सहायक भोज्य कारक हैं। इन्हें वसा विलेय (A, D, E तथा K) तथा जल विलेय (B-समूह तथा C) में वर्गीकृत किया गया है। विटामिनों की कमी से अनेक रोग हो जाते हैं।

न्यूक्लीक अम्ल, न्यूक्लिओटाइडों के बहुलक हैं जो एक क्षारक, एक पेन्टोस शर्करा तथा एक फास्फेट अर्धांश से मिलकर बनता है। न्यूक्लीक अम्ल जनक से संतति में गुणों के स्थानांतरण के लिए जिम्मेदार होते हैं। न्यूक्लिक अम्ल दो प्रकार के होते हैं— **DNA** तथा **RNA**। इनमें से DNA में पाँच कार्बन परमाणु वाला शर्करा अणु होता है जिसे **2-डीऑक्सीराइबोस** कहते हैं, जबकि RNA में राइबोस शर्करा होती है। DNA तथा RNA दोनों में ऐडेनीन, ग्वानीन तथा साइटोसीन क्षारक होते हैं। चतुर्थ क्षारक DNA में थायमीन तथा RNA में यूरेसिल होता है। DNA की संरचना द्विरज्जुक द्विकुंडली है जबकि RNA की संरचना एक रज्जुक कुंडली होती है। DNA आनुवांशिकता का रासायनिक आधार होता है। तथा इनमें किसी कोशिका में प्रोटीन संश्लेषण का कोडित संदेश होता है RNA तीन प्रकार के होते हैं। — mRNA, r-RNA तथा t-RNA, जो कि वास्तव में कोशिका में प्रोटीन का संश्लेषण करते हैं।

अभ्यास

- 10.1 मोनोसैकैराइड क्या होते हैं?
- 10.2 अपचायी शर्करा क्या होती है?
- 10.3 पौधों में कार्बोहाइड्रेटों के दो मुख्य कार्यों को लिखिए।
- 10.4 निम्नलिखित को मोनोसैकैराइड तथा डाइसैकैराइड में वर्गीकृत कीजिए—
राइबोस, 2-डीऑक्सीराइबोस, माल्टोस, गैलैक्टोस, फ्रक्टोज तथा लैक्टोस
- 10.5 ग्लाइकोसाइडी बंध से आप क्या समझते हैं?
- 10.6 ग्लाइकोजन क्या होता है तथा ये स्टार्च से किस प्रकार भिन्न है?
- 10.7 (अ) सूक्रोस तथा (ब) लैक्टोस के जलअपघटन से कौन से उत्पाद प्राप्त होते हैं?
- 10.8 स्टार्च तथा सेलुलोस में मुख्य संरचनात्मक अंतर क्या है?
- 10.9 क्या होता है जब D-ग्लूकोस की अभिक्रिया निम्नलिखित अभिकर्मकों से करते हैं?
(i) HI (ii) ब्रोमीन जल (iii) HNO_3
- 10.10 ग्लूकोस की उन अभिक्रियाओं का वर्णन कीजिए जो इसकी विवृत शृंखला संरचना के द्वारा नहीं समझाई जा सकती।
- 10.11 आवश्यक तथा अनावश्यक ऐमीनो अम्ल क्या होते हैं? प्रत्येक प्रकार के दो उदाहरण दीजिए।
- 10.12 प्रोटीन के संदर्भ में निम्नलिखित को परिभाषित कीजिए—
(i) पेप्टाइड बंध (ii) प्राथमिक संरचना (iii) विकृतीकरण
- 10.13 प्रोटीन की द्वितीयक संरचना के सामान्य प्रकार क्या हैं?
- 10.14 प्रोटीन की α -हैलिक्स संरचना के स्थायीकरण में कौन से आबंध सहायक होते हैं?
- 10.15 रेशेदार तथा गोलिकाकार (globular) प्रोटीन को विभेदित कीजिए।
- 10.16 ऐमीनो अम्लों की उभयधर्मी प्रकृति को आप कैसे समझाएंगे?
- 10.17 एन्जाइम क्या होते हैं?
- 10.18 प्रोटीन की संरचना पर विकृतीकरण का क्या प्रभाव होता है?
- 10.19 विटामिनों को किस प्रकार वर्गीकृत किया गया है? रक्त के थक्के जमने के लिए जिम्मेदार विटामिन का नाम दीजिए।
- 10.20 विटामिन A व C हमारे लिए आवश्यक क्यों हैं? उनके महत्वपूर्ण स्रोत दीजिए।
- 10.21 न्यूक्लीक अम्ल क्या होते हैं? इनके दो महत्वपूर्ण कार्य लिखिए।
- 10.22 न्यूक्लिओसाइड तथा न्यूक्लीओटाइड में क्या अंतर होता है?
- 10.23 DNA के दो रज्जुक समान नहीं होते, अपितु एक दूसरे के पूरक होते हैं। समझाइए।
- 10.24 DNA तथा RNA में महत्वपूर्ण संरचनात्मक एवं क्रियात्मक अंतर लिखिए।
- 10.25 कोशिका में पाए जाने वाले विभिन्न प्रकार के RNA कौन से हैं?

कुछ अभ्यासार्थ प्रश्नों के उत्तर

एकक 7

7.1 (i) 2,2,4-ट्राइमेथिलपेन्टेन-3-ऑल

(iii) प्रोपेन-2,3-डाइऑल

(v) 2-मेथिलफ़ीनॉल

(vii) 2,5-डाइमेथिलफ़ीनॉल

(ix) 1-मेथॉक्सी-2-मेथिलप्रोपेन

(xi) 1-फ़ीनॉक्सीहेप्टेन

(ii) 5-एथिलहेप्टेन-2, 4-डाइऑल

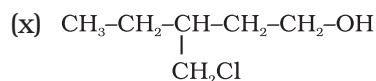
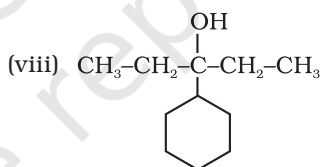
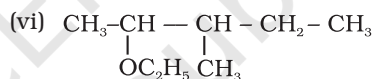
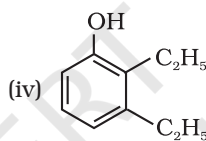
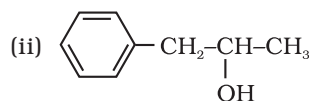
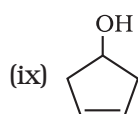
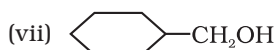
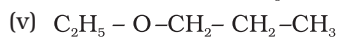
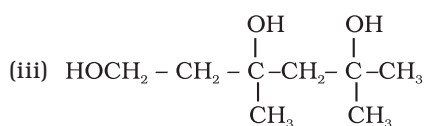
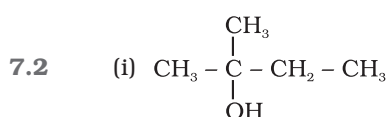
(iv) प्रोपेन-1,2,3-ट्राइऑल

(vi) 4-मेथिलफ़ीनॉल

(viii) 2,6-डाइमेथिलफ़ीनॉल

(x) एथॉक्सीबेन्जीन

(xii) 2-एथॉक्सीब्यूटेन



7.3 (क) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, पेन्टेन-1-ऑल

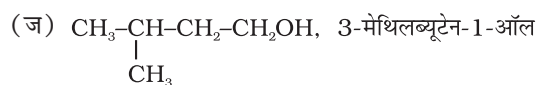
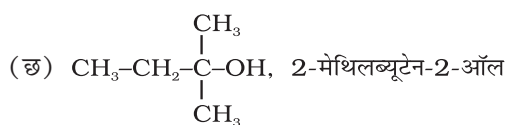
(ख) $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \text{OH}$, 2-मेथिलब्यूटेन-1-ऑल

(ग) $\text{CH}_3 - \underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} - \text{CH}_2\text{OH}$, 2,2-डाइमेथिलप्रोपेन-1-ऑल

(ङ) $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \underset{\text{OH}}{\text{CH}} - \text{CH}_3$, पेन्टेन-2-ऑल

(घ) $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \underset{\text{OH}}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$, पेन्टेन-3-ऑल

(च) $\text{CH}_3 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \underset{\text{OH}}{\text{CH}} - \text{CH}_3$, 3-मेथिलब्यूटेन-2-ऑल

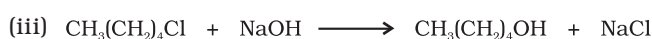
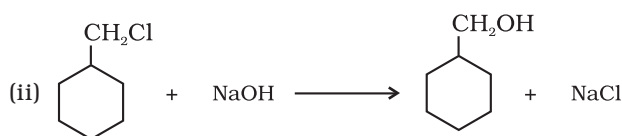
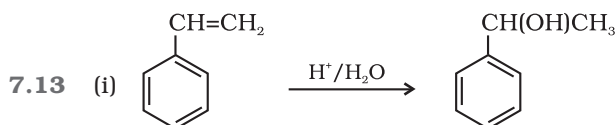


7.4 प्रोपेनॉल में हाइड्रोजन आबंधन

7.5 जल एवं ऐल्कोहॉल अणुओं के बीच आबंधन।

7.8 o-नाइट्रोफ़ीनॉल अंतराआण्विक हाइड्रोजन आबंधन के कारण भाप में वाष्पशील है।

7.12 संकेत: सल्फोनेशन के पश्चात नाभिकरागी प्रतिस्थापन करें।

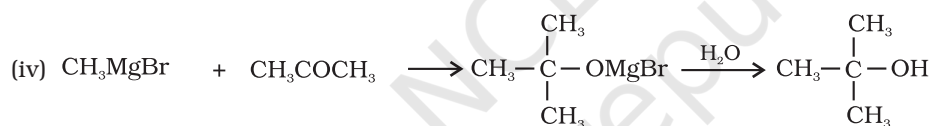
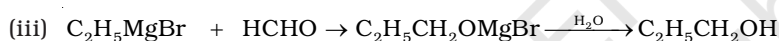


7.14 (i) सोडियम तथा (ii) सोडियम हाइड्रॉक्साइड के साथ अभिक्रिया

7.15 नाइट्रो समूह की इलेक्ट्रॉन खींचने की प्रवृत्ति और मेथॉक्सी समूह की इलेक्ट्रॉन विमोचक प्रवृत्ति के कारण

7.20 (i) प्रोपीन का जलयोजन

(ii) बेन्जिल क्लोराइड के -Cl का तनु NaOH के उपयोग द्वारा नाभिकरागी प्रतिस्थापन



7.23 (i) 1-एथॉक्सी-2-मेथिलप्रोपेन

(ii) 2-क्लोरो-1-मेथॉक्सीएथेन

(iii) 4-नाइट्रोऐनिसॉल

(iv) 1-मेथाक्सीप्रोपेन

(v) 1-एथाक्सी-4,4-डाइमेथिलसाइक्लोहेक्सेन

(vi) एथॉक्सीबेन्जीन

एकक 8

8.2 (i) 4-मेथिलपेन्टेनैल

(ii) 6-क्लोरो-4-एथिलहेक्सेन-3-ओन

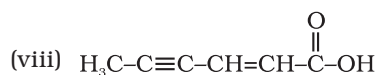
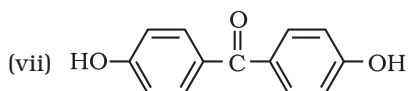
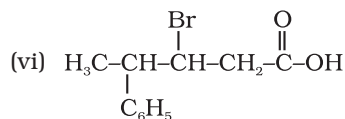
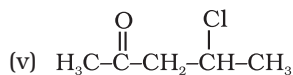
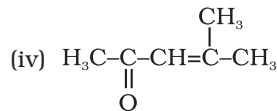
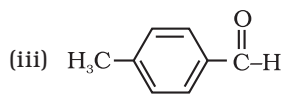
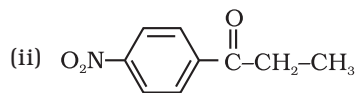
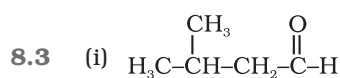
(iii) ब्यूट-2-इनैल

(iv) पेन्टेन-2,4-डाइओन

(v) 3,3,5-ट्राइमेथिलहेक्सेन-2-ओन

(vi) 3,3-डाइमेथिलब्यूटेनॉइक अम्ल

(vii) बेन्जीन -1,4-डाइकार्बॉलिडहाइड



8.4 (i) हेप्टेन-2-ऑन

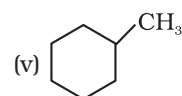
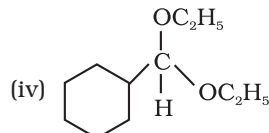
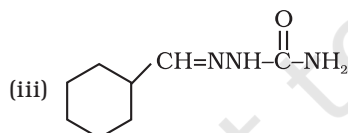
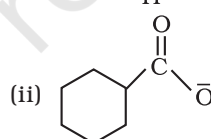
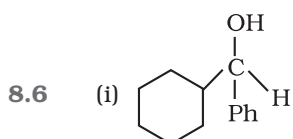
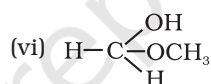
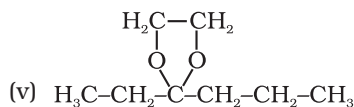
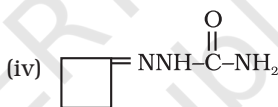
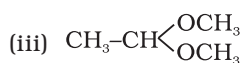
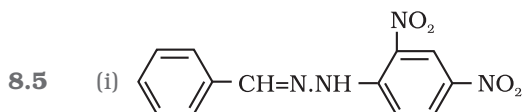
(ii) 4-ब्रोमो-2-मेथिलहेक्सेनैल

(iii) हेप्टेनैल

(iv) 3-फ़ेनिलप्रोप-2-ईनैल

(v) साइक्लोपेन्टेनकार्बोएल्डिहाइड

(vi) डाइफ़ेनिलमेथेनोन



8.7 (ii), (v), (vi), (vii) - ऐल्डोल संघनन. (i), (iii), (ix) कैनिज़ारो अभिक्रिया (iv), (viii) कोई भी नहीं

8.10 2-एथिलबेन्ज़ोइलहाइड (संरचना स्वयं लिखें)

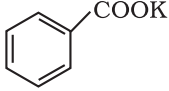
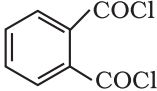
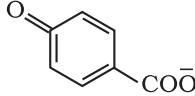
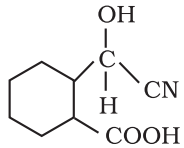
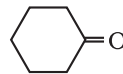
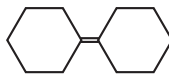
8.11 (क) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, ब्यूटिल ब्यूटेनोएट

(ख) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ (ग) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$. समीकरण स्वयं लिखें

8.12 (i) डाइ-तृतीयक-ब्यूटिल कीटोन < मेथिल तृतीयक-ब्यूटिल कीटोन < ऐसीटोन < एसिटैल्डिहाइड

(ii) $(\text{CH}_3)_2\text{CHCOOH}$ < $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ < $\text{CH}_3\text{CH}(\text{Br})\text{CH}_2\text{COOH}$ < $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{Br})\text{COOH}$

(iii) 4-मेथॉक्सीबेन्ज़ोइक अम्ल < बेन्ज़ोइक अम्ल < 4-नाइट्रोबेन्ज़ोइक अम्ल < 3,4-डाइनाइट्रोबेन्ज़ोइक अम्ल

- 8.17 (i)  (ii)  (iii) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{NNHC}(=\text{O})\text{NH}_2$
- (iv) $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}-\text{AlCl}_3$ (v)  (vi) 
- (vii) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CHO} + \text{अन्य उत्पाद}$ (viii) $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ (ix) 
- (x) 1. BH_3 ; 2. $\text{H}_2\text{O}_2/\text{OH}^-$; 3. PCC (xi) 
- 8.19 यौगिक मेथिल कीटोन है और इसकी संरचना होगी- $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$

एकक 9

- 9.1 (i) 1-मेथिलएथिलऐमीन (ii) प्रोपेन-1-ऐमीन
- (iii) N-मेथिल-2-मेथिलएथिलऐमीन (iv) 2-मेथिलप्रोपेन-2-ऐमीन
- (v) N-मेथिलबेन्जेनेमीन या N-मेथिलऐनिलीन (vi) N-एथिल-N-मेथिलएथेनेमीन
- (vii) 3-ब्रोमोऐनिलीन या 3-ब्रोमोबेन्जेनेमीन
- 9.4 (i) $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 < \text{C}_6\text{H}_5\text{NHCH}_3 < \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2 < (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$
- (ii) $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 < \text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2 < \text{CH}_3\text{NH}_2 < (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$
- (iii) (a) p -नाइट्रोऐनिलीन $<$ ऐनिलीन $<$ p -टॉलूडील
- (b) $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 < \text{C}_6\text{H}_5\text{NHCH}_3 < \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2$
- (iv) $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N} > (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH} > \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2 > \text{NH}_3$ (v) $(\text{CH}_3)_2\text{NH} < \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2 < \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
- (vi) $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 < (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH} < \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$

© NCERT
not to be republished