रसायन

भाग 2

कक्षा 11 के लिए पाठ्यपुस्तक

11085

© NCERT
not to be republished

© NCERT
not to be republished

रसायन

भाग 2

कक्षा 11 के लिए पाठ्यपुस्तक

© NCERT
not to be republished

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

11085 – रसायन भाग 2
कक्षा 11 के लिए पाठ्यपुस्तक

ISBN 81-7450-516-4 (भाग 1)
ISBN 81-7450-584-9 (भाग 2)

प्रथम संस्करण
मार्च 2006 चैत्र 1927

पुनर्मुद्रण
नवंबर 2007, मार्च 2009,
दिसंबर 2009, जून 2011,
जनवरी 2012, जनवरी 2013,
जनवरी 2014, दिसंबर 2014,
दिसंबर 2015, मार्च 2017,
जनवरी 2018, दिसंबर 2018,
सितंबर 2019, मार्च 2021 (NTR)

संशोधित संस्करण
सितंबर 2022, भाद्रपद 1944

PD 5T BS

© राष्ट्रीय शैक्षिक अनुसंधान और प्रशिक्षण परिषद्, 2006, 2022

₹ 120.00

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 सागर ऑफ़सेट प्रिंटर इंडिया प्रा. लि., 518, इकोटेक III, उद्योग केन्द्र II, जी.बी. नगर, ग्रेटर नोएडा (उ.प्र.) द्वारा मुद्रित।

सर्वाधिकार सुरक्षित

- प्रकाशक की पूर्व अनुमति के बिना इस प्रकाशन के किसी भाग को छापना तथा इलेक्ट्रॉनिकी, मशीनी, फोटोप्रतिलिपि, रिकॉर्डिंग अथवा किसी अन्य विधि से पुन: प्रयोग पद्धति द्वारा उसका संग्रहण अथवा प्रसारण वर्जित है।
- इस पुस्तक की बिक्री इस शर्त के साथ की गई है कि प्रकाशक की 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। रबड़ 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. कैंपस
श्री अरविंद मार्ग
नयी दिल्ली 110 016 फोन : 011-26562708

108, 100 फीट रोड
हेली एक्सटेंशन, होस्डेकेरे
बनाशंकरी III इस्टेज
बैंगलुरु 560 085 फोन : 080-26725740

नवजीवन ट्रस्ट भवन
डाकघर नवजीवन
अहमदाबाद 380 014 फोन : 079-27541446

सी.डब्ल्यू.सी. कैंपस
निकट: धनकल बस स्टॉप पनिहटी
कोलकाता 700 114 फोन : 033-25530454

सी.डब्ल्यू.सी. कॉम्प्लैक्स
मालीगांव
गुवाहाटी 781 021 फोन : 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 : *अब्दुल नईम*

आवरण
श्वेता राव

चित्रांकन
निधि वाधवा
अनिल नयाल

© NCERT not to be republished

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। नई 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 काफ़ी दूर तक ले जाएँगे।

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 आज़ादी 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 ज़रूरी 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 ज़िंदगी और कार्यशैली में काफ़ी फ़ेरबदल की माँग करते हैं। दैनिक समय-सारणी में लचीलापन उतना ही ज़रूरी 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. नार्लीकर 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।

निदेशक
राष्ट्रीय शैक्षिक अनुसंधान और
प्रशिक्षण परिषद्

नई दिल्ली
20 दिसंबर 2005

© NCERT not to be republished

© NCERT not to be republished

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।

© NCERT not to be republished

© NCERT
not to be republished

पाठ्यपुस्तक विकास समिति

अध्यक्ष, विज्ञान और गणित पाठ्यपुस्तक सलाहकार समिति

जयंत विष्णु नार्लीकर, *प्रोफ़ेसर,* अंतर-विश्वविद्यालय केंद्र, खगोलविज्ञान और खगोलभौतिकी, पूना विश्वविद्यालय, पूना

मुख्य सलाहकार

बी.एल. खंडेलवाल, *प्रोफ़ेसर* (अवकाशप्राप्त), इंडियन इंस्टीट्यूट ऑफ टेक्नोलॉजी, नयी दिल्ली

सदस्य

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

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

आई.पी. अग्रवाल, *प्रोफ़ेसर,* क्षेत्रीय शिक्षण संस्थान, एन.सी.ई.आर.टी., भोपाल

ए.एस. बरार, *प्रोफ़ेसर,* इंडियन इंस्टीट्यूट ऑफ टेक्नोलॉजी, नयी दिल्ली

एच.ओ. गुप्ता, *प्रोफ़ेसर,* डी.ई.एस.एम., एन.सी.ई.आर.टी., नयी दिल्ली

एस.के.गुप्ता, *रीडर,* स्कूल ऑफ स्टडीज़ इन केमेस्ट्री, जिवाजी विश्वविद्यालय, ग्वालियर

एस.के. डोगरा, *प्रोफ़ेसर,* डॉ. बी.आर. अंबेडकर सेंटर फॉर बायोमेडिकल रिसर्च, दिल्ली विश्वविद्यालय, दिल्ली

जयश्री शर्मा, *प्रोफ़ेसर,* डी.ई.एस.एम., एन.सी.ई.आर.टी., नयी दिल्ली

पूनम साहनी, *पी.जी.टी.* (रसायन विज्ञान), केन्द्रीय विद्यालय, विकासपुरी, नयी दिल्ली

मैत्रेयी चंद्रा, *प्रोफ़ेसर,* डी.ई.एस.एम., एन.सी.ई.आर.टी., नयी दिल्ली

वी.के. वर्मा, *प्रोफ़ेसर* (अवकाशप्राप्त), इंस्टीट्यूट ऑफ टेक्नोलॉजी, बनारस हिंदू विश्वविद्यालय, वाराणसी

वी.पी. गुप्ता, *रीडर,* क्षेत्रीय शिक्षण संस्थान, एन.सी.ई.आर.टी., भोपाल

शुभा केशवन, *प्रधानाध्यापिका,* डेमोंसट्रेशन स्कूल, क्षेत्रीय शिक्षण संस्थान, एन.सी.ई.आर.टी., मैसूर

साधना भार्गव, *पी.जी.टी.* (रसायन विज्ञान), सरदार पटेल विद्यालय, लोदी इस्टेट, नयी दिल्ली

सुखवीर सिंह, *रीडर,* डी.ई.एस.एम., एन.सी.ई.आर.टी., नयी दिल्ली

सुनीता मल्होत्रा, *प्रोफ़ेसर,* स्कूल ऑफ साइंसेज़, इंदिरा गांधी मुक्त विश्वविद्यालय, नयी दिल्ली

सदस्य-समन्वयक

आर.के. पाराशर, *प्रवक्ता,* (समन्वयक, हिंदी संस्करण), डी.ई.एस.एम., एन.सी.ई.आर.टी., नयी दिल्ली

हिंदी रूपांतर

आर.आर. गोयल, *रीडर,* रसायन विज्ञान विभाग, रामजस कॉलेज, दिल्ली विश्वविद्यालय, दिल्ली

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

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

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

डी.के. शर्मा, *रीडर,* रसायन विज्ञान विभाग, रामजस कॉलेज, दिल्ली विश्वविद्यालय, दिल्ली

के.जी. ओझा, *एसोशिएट प्रोफ़ेसर,* विशुद्ध एवं अनुप्रयुक्त रसायन विभाग, म.द.स. विश्वविद्यालय, अजमेर

ललिता एस. कुमार, *रीडर,* स्कूल ऑफ साइन्सेज़, इंदिरा गांधी खुला विश्वविद्यालय, नयी दिल्ली

संजीव कुमार, *रीडर,* रसायन विज्ञान विभाग, देशबंधु कॉलेज, दिल्ली विश्वविद्यालय, दिल्ली

सुनीता मल्होत्रा, *प्रोफ़ेसर,* स्कूल ऑफ साइंसेज़, इंदिरा गांधी खुला विश्वविद्यालय, नयी दिल्ली

सुरेंद्र अरोड़ा, *वरिष्ठ प्रवक्ता,* रसायन विभाग, राजकीय महाविद्यालय, अजमेर

© NCERT not to be republished

आभार

राष्ट्रीय शैक्षिक अनुसंधान एवं प्रशिक्षण परिषद् उन सभी संस्थाओं तथा व्यक्तियों के प्रति आभार प्रकट करती है, जिन्होंने रसायन विज्ञान की कक्षा 11 की पाठ्यपुस्तक के विकास में अमूल्य योगदान दिया। परिषद् निम्नलिखित विद्वानों का भी आभार व्यक्त करती है, जिन्होंने हिंदी पांडुलिपि के पुनरावलोकन तथा सुधार में अमूल्य योगदान दिया –

वी.एन. पाठक, *प्रोफ़ेसर,* राजस्थान विश्वविद्यालय, जयपुर; बिजेंद्र सिंह, *रीडर,* हंसराज कॉलेज, दिल्ली; दिनेश गुप्ता, *रीडर,* राजकीय महाविद्यालय, अजमेर; जे.एल. शर्मा, *रीडर,* किरोड़ीमल कॉलेज, दिल्ली; लक्ष्मण सिंह, *रीडर,* एल.आर. कॉलेज, साहिबाबाद; विनोद कुमार, *रीडर,* हंसराज कॉलेज, दिल्ली; विजय सारदा, *रीडर,* जाकिर हुसैन कॉलेज, दिल्ली; अरुण पारीक, *प्रवक्ता,* राजकीय महाविद्यालय, अजमेर; अतुल कुमार शर्मा, *प्रवक्ता,* राजकीय महाविद्यालय, नागौर; किशोर ए. सोर्ते, *प्रधानाचार्य,* राजकीय बालक उच्चतर माध्यमिक विद्यालय, निठारी, नांगलोई, नई दिल्ली; सुषमा सेतिया, *प्रधानाचार्य,* सर्वोदय कन्या विद्यालय, हरिनगर, दिल्ली; समीर व्यास, *अनुसंधान सहायक,* केंद्रीय मृदा एवं सामग्री अनुसंधानशाला, नई दिल्ली; अनिल कुमार शर्मा, *पी.जी.टी.,* केंद्रीय विद्यालय, आई.एन.ए. कॉलोनी, नई दिल्ली; राजेश धामा, *पी.जी.टी.,* केंद्रीय विद्यालय, विज्ञान विहार, दिल्ली; उपमा सिंह, विवेकानंद स्कूल, आनंद विहार, दिल्ली; पांडुलिपि के सुधार के लिए कविता शर्मा, *प्रवक्ता,* प्राथमिक शिक्षा विभाग; रुचि वर्मा, *प्रवक्ता,* पी.पी.एम.ई.डी एवं राजीव रंजन, *प्रति संपादक* का सहयोग प्रशंसनीय रहा।

परिषद् शैक्षिक तथा प्रशासनिक सहयोग हेतु मैत्रेयी चंद्रा, *अध्यक्ष,* डी.ई.एस.एम., एन.सी.ई.आर.टी. की भी आभारी है।

परिषद् दीपक कपूर, *प्रभारी,* कंप्यूटर स्टेशन इंचार्ज तथा उनके सहयोगी सुरेंद्र कुमार, *डी.टी.पी. ऑपरेटर;* गीता कुमारी, *प्रूफ़-रीडर,* 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।

© NCERT not to be republished

विषय सूची

	आमुख	*v*
	पाठ्यपुस्तकों में पाठ्य सामग्री का पुनर्संयोजन	*vii*
एकक 7	**अपचयोपचय अभिक्रियाएँ**	**237**
7.1	अपचयोपचय अभिक्रियाएँ	237
7.2	इलेक्ट्रॉन स्थानांतरण अभिक्रियाओं के रूप में अपचयोपचय अभिक्रियाएँ	239
7.3	ऑक्सीकरण-संख्या	241
7.4	अपचयोपचन अभिक्रियाएँ तथा इलेक्ट्रोड प्रक्रम	251
एकक 8	**कार्बनिक रसायन : कुछ आधारभूत सिद्धांत तथा तकनीकें**	**257**
8.1	सामान्य प्रस्तावना	257
8.2	कार्बन की चतुर्संयोजकता : कार्बनिक यौगिकों की आकृतियाँ	258
8.3	कार्बनिक यौगिक का संरचनात्मक निरूपण	259
8.4	कार्बनिक यौगिकों का वर्गीकरण	261
8.5	कार्बनिक यौगिकों की नामपद्धति	263
8.6	समावयवता	270
8.7	कार्बनिक अभिक्रियाओं की क्रियाविधि में मूलभूत संकल्पनाएँ	271
8.8	कार्बनिक यौगिकों के शोधन की विधियाँ	279
8.9	कार्बनिक यौगिकों का गुणात्मक विश्लेषण	284
8.10	मात्रात्मक विश्लेषण	286
एकक 9	**हाइड्रोकार्बन**	**296**
9.1	वर्गीकरण	297
9.2	ऐल्केन	297
9.3	एल्कीन	307
9.4	एल्काइन	315
9.5	ऐरोमैटिक हाइड्रोकार्बन	319
9.6	कैंसरजन्य गुण तथा विषाक्तता	326
उत्तरमाला		**329**

not to be republished © NCERT

विषय सूची

रसायन विज्ञान भाग 1

एकक 1	रसायन विज्ञान की कुछ मूल अवधारणाएँ	1
एकक 2	परमाणु की संरचना	28
एकक 3	तत्त्वों का वर्गीकरण एवं गुणधर्मों में आवर्तिता	73
एकक 4	रासायनिक आबंधन तथा आण्विक संरचना	100
एकक 5	ऊष्मागतिकी	136
एकक 6	साम्यावस्था	167
परिशिष्ट		213
उत्तरमाला		231

© NCERT not to be republished

उत्तरमाला

कुछ चुने हुए प्रश्नों के उत्तर

एकक 7

7.25 15 g

एकक 8

8.32 विरचित कार्बनडाइऑक्साइड का द्रव्यमान = 0.505 g

विरचित जल का द्रव्यमान = 0.0864 g

8.33 नाइट्रोजन का प्रतिशत = 56

8.34 क्लोरीन का प्रतिशत = 37.57

8.35 सल्फर का प्रतिशत = 19.66

एकक 9

9.1 पार्श्वअभिक्रिया से प्राप्त दो $\dot{C}H_3$ मुक्त मूलकों के योग से श्रृंखला समापन द्वारा।

9.2 (क) 2-मेथिलब्यूट-2-ईन (ख) पेन्ट-1-ईन-3-आईन

(ग) ब्यूटा-1, 3-डाइईन (घ) 4-फेनिलब्यूट-1-ईन

(ङ) 2-मेथिलफ़ीनॉल (च) 5-(2-मेथिलप्रोपिल)-डेकेन

(छ) 4-एथिलडेका-1, 5, 8-ट्राइईन

9.3 (क) (i) $CH_2 = CH - CH_2 - CH_3$ ब्यूट-1-ईन

(ii) $CH_3 - CH_2 = CH - CH_3$ ब्यूट-2-ईन

(iii) $CH_2 = C(CH_3) - CH_3$ 2-मेथिलप्रोपीन

(ख) (i) $HC \equiv C - CH_2 - CH_2 - CH_3$ पेन्ट-1-आईन

(ii) $CH_3 - C \equiv C - CH_2 - CH_3$ पेन्ट-2-आईन

(iii) $CH_3 - CH(CH_3) - C \equiv CH$ 3-मेथिलब्यूट-1-आईन

9.4 (i) एथेनल एवं प्रोपेनल (ii) ब्यूटेन-2-ओन एवं पेन्टेन-2-ओन

(iii) मेथेनल एवं पेन्टेन-3-ओन (iv) प्रोपेनल एवं बेन्जैल्डिहाइड

9.5 3-एथिलपेन्ट-2-ईन

9.6 ब्यूट-2-ईन

9.7 3-ऐथिलहेक्स-3-ईन

$CH_3 - CH_2 - C(CH_2-CH_3) = CH - CH_2-CH_3$

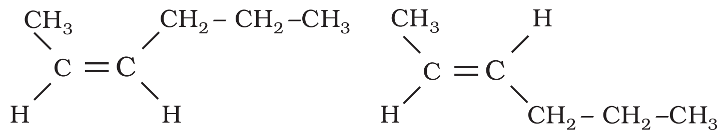
© NCERT not to be republished

9.8 (क) $C_4H_{10}(g)+13/2\,O_2(g) \xrightarrow{\Delta} 4CO_2(g)+5H_2O(g)$

(ख) $C_5H_{10}(g)+15/2\,O_2(g) \xrightarrow{\Delta} 5CO_2(g)+5H_2O(g)$

(ग) $C_6H_{10}(g)+17/2\,O_2(g) \xrightarrow{\Delta} 6CO_2(g)+5H_2O(g)$

(घ) $C_7H_8(g)+9O_2(g) \xrightarrow{\Delta} 7CO_2(g)+4H_2O(g)$

9.9 

समपक्ष-ब्यूट-2-ईन विपक्ष-ब्यूट-2-ईन

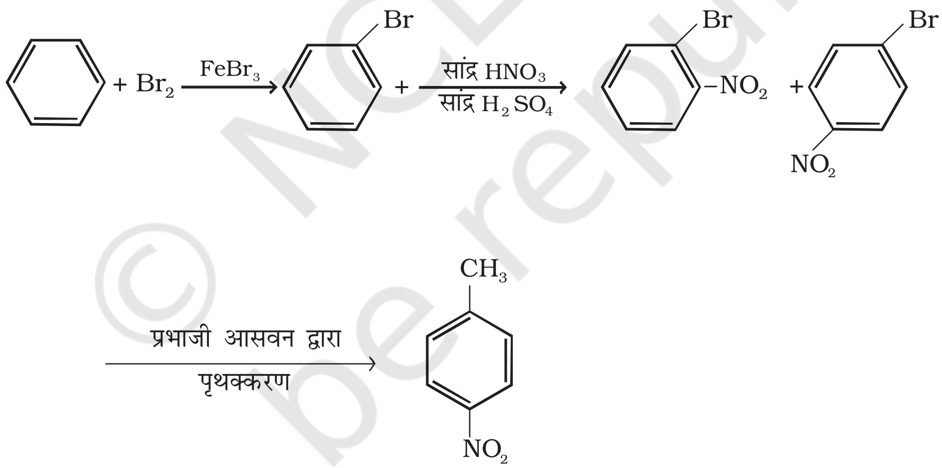
अधिक ध्रुवित प्रकृति के कारण समपक्ष रुप में अधिक अंतरअणुक द्विध्रुव-द्विध्रुव अन्योयक्रिया होती है अत: इन अणुओं को पृथक करने में अधिक ऊर्जा की आवश्यकता होती है फलत: इसका क्वथनांक अधिक होगा।

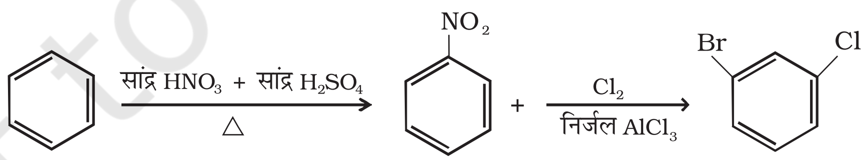
9.10 अनुनाद के कारण

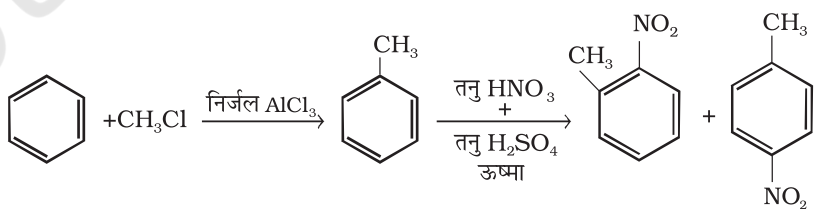
9.11 समतलीय, $(4n + 2)\pi$ इलेक्ट्रॉन युक्त संयुग्मित वलय निकाय जहाँ n एक पूर्णांक है।

9.12 वलयनिकाय में $(4n + 2)\pi$ इलेक्ट्रॉनो के विस्थानीकरण न होने के कारण।

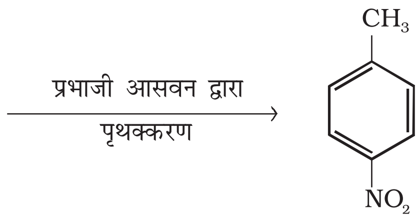
9.13 (i)



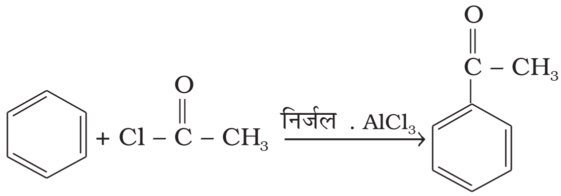
(ii) 

(iii) 

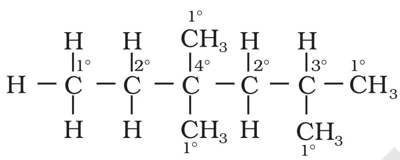
© NCERT not to be republished



(iv)



9.14



1° कार्बन से 15 H जुड़े हैं

2° कार्बन से 4 H जुड़े हैं

3° कार्बन से 1 H जुड़े हैं।

9.15 एल्केन में जितना अधिक शाखन होगा,क्वथनांक उतना ही निम्न होगा।

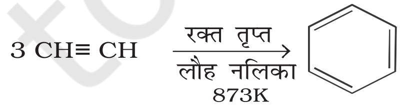
9.17 $CH_3-C=O$ | $CH_3-C=O$, $CH_3-C=O$ | $H-C=O$ तथा CHO | CHO

किसी एक केकुले संरचना से तीनों उत्पाद एक साथ प्राप्त नहीं किए जा सकते। यह प्रदर्शित करता है कि बेन्जीन दो अनुनादी संरचनाओं का संकर होती है।

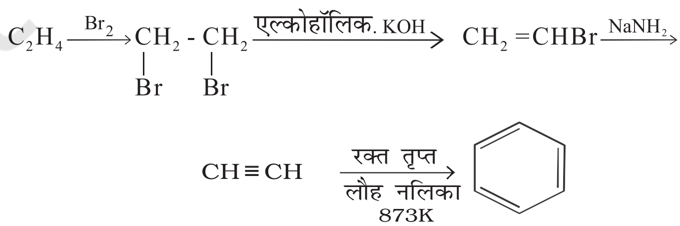
9.18 बेन्जीन में 33 प्रतिशत और n-हेक्सेन में 25 प्रतिशत s कक्षक गुण की तुलना में एथाइन में अधिकतम s कक्षक गुण (50 प्रतिशत) होने के कारण अम्लता का घटता हुआ क्रम होगा $H-C\equiv C-H > C_6H_6 > C_6H_{14}$.

9.19 6 π इलेक्ट्रॉन की उपस्थिति के कारण बेन्जीन इलेक्ट्रॉन का धनी स्रोत है, अतः इलेक्ट्रॉन न्यून अभिकर्मक इस पर आसानी से आक्रमण करेगा।

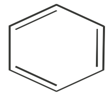
9.20 (i)



(ii)



not to be republished © NCERT

(iii) $C_6H_{14} \xrightarrow[773\ K,\ 10\text{-}20\ \text{वायु-दाब}]{Cr_2O_3\ /\ V_2O_5/M_{O2}O_3}$ 

9.21
```
        CH3
        |
CH2 = C – CH2 – CH3
```
2-मेथिलब्यूट-1-ईन

```
      CH3
      |
CH3 – C = CH – CH3
```
2-मेथिलब्यूट-2-ईन

```
      CH3
      |
CH3 – CH –CH = CH2
```
3-मेथिलब्यूट-1-ईन

9.22 (क) क्लोरोबेंजीन > 2, 4-डाईनाइट्रोक्लोरोबेंज़ीन-1-ईन

(ख) टॉलूईन > p-CH_3-C_6H_4-NO_2 > p-O_2N–C_6H_4–NO_2

9.23 मेथिल समूह की इलेक्ट्रॉन देने की प्रवृत्ति के कारण टॉलूईन का नाइट्रोकरण आसानी से होगा।

9.24 $FeCl_3$

9.25 सहउत्पादों के निर्माण के कारण। उदाहरणस्वरुप यदि अभिक्रिया 1-ब्रोमोप्रोपेन एवं 1-ब्रोमो ब्यूटेन के मध्य कराई जाती है तो हेप्टेन के साथ हेक्सेन एवं ऑक्टेन सहउत्पाद के रुप में प्राप्त होगें।

© NCERT not to be republished

11085CH08

एकक 7

अपचयोपचय अभिक्रियाएँ
REDOX REACTIONS

उद्देश्य

इस एकक के अध्ययन के बाद आप–

- अपचयन तथा ऑक्सीकरण द्वारा होने वाली अपचयोपचय अभिक्रियाओं के वर्ग की पहचान कर सकेंगे;
- ऑक्सीकरण, अपचयन (ऑक्सीडेंट), ऑक्सीकारक तथा अपचायक (रिडक्टेंट) को परिभाषित कर सकेंगे;
- इलेक्ट्रॉन-स्थानांतरण द्वारा अपचयोपचय अभिक्रियाओं की क्रियाविधि की व्याख्या कर सकेंगे;
- यौगिकों में तत्त्वों की ऑक्सीकरण-संख्या के आधार पर ऑक्सीकारक या अपचायक की पहचान कर सकेंगे;
- अपचयोपचय अभिक्रियाओं का वर्गीकरण, योग, अपघटन, विस्थापन एवं असमानुपातन अभिक्रियाओं के रूप में कर सकेंगे;
- विभिन्न अपचायकों तथा ऑक्सीकारकों के तुलनात्मक क्रम का निर्धारण कर सकेंगे;
- रासायनिक समीकरणों को (i) ऑक्सीकरण-संख्या तथा (ii) अर्द्ध-अभिक्रिया या आयन-इलेक्ट्रॉन विधियों द्वारा संतुलित कर सकेंगे;
- इलेक्ट्रोड विधि (प्रक्रम) की सहायता से अपचयोपचय अभिक्रियाओं की अवधारणा को सीख सकेंगे।

"जहाँ ऑक्सीकरण है, वहाँ सदैव अपचयन होता है। रसायन विज्ञान अपचयोपचन प्रक्रमों के अध्ययन का विज्ञान है।"

विभिन्न पदार्थों का तथा दूसरे पदार्थों में उनके परिवर्तन का अध्ययन **रसायन शास्त्र** कहलाता है। ये परिवर्तन विभिन्न अभिक्रियाओं द्वारा होते हैं। अपचयोपचय अभिक्रियाएँ इनका एक महत्त्वपूर्ण समूह है। अनेक भौतिक तथा जैविक परिघटनाएँ अपचयोपचय अभिक्रियायों से संबंधित हैं। इनका उपयोग औषधि विज्ञान, जीव विज्ञान, औद्योगिक क्षेत्र, धातुनिर्माण क्षेत्र तथा कृषि विज्ञान क्षेत्र में होता है। इनका महत्त्व इस बात से स्पष्ट है कि इनका प्रयोग निम्नलिखित क्षेत्रों में अपचयोपचय अभिक्रियाओं में, जैसे–घरेलू, यातायात तथा व्यावसायिक क्षेत्रों में अनेक प्रकार के ईंधन के ज्वलन से ऊर्जा प्राप्त करने के लिए; विद्युत् रासायनिक प्रक्रमों आदि में; अति क्रियाशील धातुओं तथा अधातुओं के निष्कर्षण, धातु-संक्षारण, रासायनिक यौगिकों (जैसे–क्लोरीन तथा कास्टिक सोडा) के निर्माण में तथा शुष्क एवं गीली बैटरियों के चालन में होता है। आजकल **हाइड्रोजन मितव्ययिता** (द्रव हाइड्रोजन का उपयोग ईंधन के रूप में) तथा **ओज़ोन छिद्र** जैसे वातावरणी विषयों में भी अपचयोपचय अभिक्रियाएँ दिखती हैं।

7.1 अपचयोपचय अभिक्रियाएँ

मूल रूप से **ऑक्सीकरण** शब्द का प्रयोग तत्त्वों तथा यौगिकों के ऑक्सीजन से संयोग के लिए होता था। वायुमंडल में लगभग 20 प्रतिशत डाइऑक्सीजन की उपस्थिति के कारण बहुत से तत्त्व इससे संयोग कर लेते हैं। यही कारण है कि पृथ्वी पर तत्त्व सामान्य रूप से ऑक्साइड रूप में ही पाए जाते हैं। ऑक्सीकरण की इस सीमित परिभाषा के अंतर्गत निम्नलिखित अभिक्रियाओं को दर्शाया जा सकता है–

$$2\,Mg\,(s) + O_2\,(g) \rightarrow 2\,MgO\,(s) \qquad (7.1)$$

$$S\,(s) + O_2\,(g) \rightarrow SO_2\,(g) \qquad (7.2)$$

© NCERT not to be republished

अभिक्रिया 7.1 तथा 7.2 में मैग्नीशियम और सल्फर तत्त्वों का ऑक्सीजन से मिलकर ऑक्सीकरण हो जाता है। समान रूप से ऑक्सीजन से संयोग के कारण मेथैन का ऑक्सीकरण हो जाता है।

$CH_4 (g) + 2O_2 (g) \rightarrow CO_2 (g) + 2H_2O (l)$ (7.3)

यदि ध्यान से देखें, तो अभिक्रिया 7.3 में मेथैन में हाइड्रोजन के स्थान पर ऑक्सीजन आ गया है। इससे रसायनशास्त्रियों को प्रेरणा मिली कि हाइड्रोजन के निष्कासन को 'ऑक्सीकरण' कहा जाए। इस प्रकार ऑक्सीकरण पद को विस्तृत करके पदार्थ से हाइड्रोजन के निष्कासन को भी 'ऑक्सीकरण' कहते हैं। निम्नलिखित अभिक्रिया में भी हाइड्रोजन का निष्कासन ऑक्सीकरण का उदाहरण है–

$2 H_2S(g) + O_2 (g) \rightarrow 2 S (s) + 2 H_2O (l)$ (7.4)

रसायनशास्त्रियों के ज्ञान में जैसे-जैसे वृद्धि हुई, वैसे-वैसे उन अभिक्रियाओं, जिनमें 7.1 से 7.4 की भाँति ऑक्सीजन के अलावा अन्य ऋणविद्युती तत्त्वों का समावेश होता है, को वे 'ऑक्सीकरण' कहने लगे। मैग्नीशियम का ऑक्सीकरण फ्लुओरीन, क्लोरीन तथा सल्फर द्वारा निम्नलिखित अभिक्रियाओं में दर्शाया गया है–

$Mg (s) + F_2 (g) \rightarrow MgF_2 (s)$ (7.5)

$Mg (s) + Cl_2 (g) \rightarrow MgCl_2 (s)$ (7.6)

$Mg (s) + S (s) \rightarrow MgS (s)$ (7.7)

7.5 से 7.7 तक की अभिक्रियाएँ ऑक्सीकरण अभिक्रिया समूह में शामिल करने पर रसायनशास्त्रियों को प्रेरित किया कि वे हाइड्रोजन जैसे अन्य धनविद्युती तत्त्वों के निष्कासन को भी 'ऑक्सीकरण' कहने लगे। इस प्रकार अभिक्रिया–

$$2K_4[Fe(CN)_6](aq) + H_2O_2 (aq) \rightarrow 2K_3 [Fe(CN)_6](aq) + 2 KOH (aq)$$

को धनविद्युती तत्त्व K के निष्कासन के कारण 'पोटैशियम फैरोसाइनाइड का ऑक्सीकरण' कह सकते हैं। सारांश में ऑक्सीकरण पद की परिभाषा इस प्रकार है– **किसी पदार्थ में ऑक्सीजन/ऋणविद्युती तत्त्व का समावेश या हाइड्रोजन/धनविद्युती तत्त्व का निष्कासन ऑक्सीकरण कहलाता है।**

पहले किसी यौगिक से ऑक्सीजन का निष्कासन अपचयन माना जाता था, लेकिन आजकल अपचयन पद को विस्तृत करके पदार्थ से ऑक्सीजन/ऋणविद्युती तत्त्व के निष्कासन को या हाइड्रोजन/धनविद्युती तत्त्व के समावेश को अपचयन कहते हैं।

उपरोक्त परिभाषा के अनुसार निम्नलिखित अभिक्रिया अपचयन प्रक्रम का उदाहरण है–

$2 HgO (s) \xrightarrow{\Delta} 2 Hg (l) + O_2 (g)$ (7.8)

(मरक्यूरिक ऑक्साइड से ऑक्सीजन का निष्कासन)

$2 FeCl_3 (aq) + H_2 (g) \rightarrow 2 FeCl_2 (aq) + 2 HCl(aq)$ (7.9)

(विद्युत्ऋणी तत्त्व क्लोरीन का फेरिक क्लोराइड से निष्काषन)

$CH_2 = CH_2 (g) + H_2 (g) \rightarrow H_3C - CH_3 (g)$ (7.10)

(हाइड्रोजन का योग)

$2HgCl_2 (aq) + SnCl_2 (aq) \rightarrow Hg_2Cl_2 (s) + SnCl_4 (aq)$ (7.11)

(मरक्युरिक क्लोराइड से योग)

क्योंकि अभिक्रिया 7.11 में स्टैनसक्लोराइड में वैद्युत ऋणी तत्त्व क्लोरीन का योग हो रहा है, इसलिए साथ-साथ स्टैनिक क्लोराइड के रूप में इसका ऑक्सीकरण भी हो रहा है। उपरोक्त सभी अभिक्रियाओं को ध्यान से देखने पर शीघ्र ही इस बात का आभास हो जाता है कि ऑक्सीकरण तथा अपचयन हमेशा साथ-साथ घटित होते हैं। इसीलिए इनके लिए **अपचयोपचय** शब्द दिया गया।

उदाहरण 7.1

नीचे दी गई अभिक्रियाओं में पहचानिए कि किसका ऑक्सीकरण हो रहा है और किसका अपचयन–

(i) $H_2S (g) + Cl_2 (g) \rightarrow 2 HCl (g) + S (s)$

(ii) $3Fe_3O_4 (s) + (s)\ 8 Al (s) \rightarrow 9 Fe (s) + 4Al_2O_3 (s)$

(iii) $2 Na (s) + H_2 (g) \rightarrow 2 NaH (s)$

हल

(i) H_2S का ऑक्सीकरण हो रहा है, क्योंकि हाइड्रोजन से ऋणविद्युती तत्त्व क्लोरीन का संयोग हो रहा है या धनविद्युती तत्त्व हाइड्रोजन का सल्फर से निष्कासन हो रहा है। हाइड्रोजन के संयोग के कारण क्लोरीन का अपचयन हो रहा है।

(ii) ऑक्सीजन के संयोग के कारण ऐलुमीनियम का ऑक्सीकरण हो रहा है। ऑक्सीजन के निष्कासन के कारण फैरस फैरिक ऑक्साइड (Fe_3O_4) का अपचयन हो रहा है।

© NCERT not to be republished

(iii) विद्युत्‌ऋणता की अवधारणा के सावधानीपूर्वक अनुप्रयोग से हम यह निष्कर्ष निकालते हैं कि सोडियम ऑक्सीकृत तथा हाइड्रोजन अपचयित होता है।

अभिक्रिया (iii) का चयन यहाँ इसलिए किया गया है, ताकि हम अपचयोपचय अभिक्रियाओं को अलग तरह से परिभाषित कर सकें।

7.2 इलेक्ट्रॉन स्थानांतरण अभिक्रियाओं के रूप में अपचयोपचय अभिक्रियाएँ

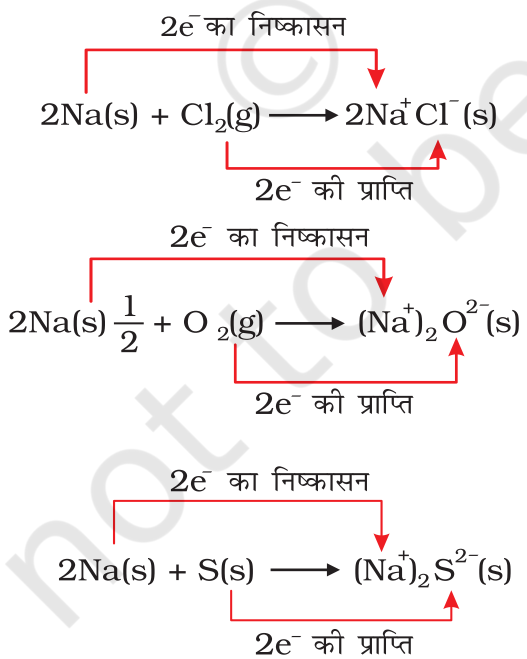
हम यह जान चुके हैं कि निम्नलिखित सभी अभिक्रियाओं में या तो ऑक्सीजन या अधिक ऋणविद्युती तत्त्व के संयोग के कारण सोडियम का ऑक्सीकरण हो रहा है; साथ-साथ क्लोरीन, ऑक्सीजन तथा सल्फर का अपचयन भी हो रहा है, क्योंकि इन तत्त्वों से धनविद्युती तत्त्व सोडियम का संयोग हो रहा है–

$2Na(s) + Cl_2(g) \rightarrow 2NaCl(s)$ (7.12)

$4Na(s) + O_2(g) \rightarrow 2Na_2O(s)$ (7.13)

$2Na(s) + S(s) \rightarrow Na_2S(s)$ (7.14)

रासायनिक आबंध के नियमों के आधार पर सोडियम क्लोराइड, सोडियम ऑक्साइड तथा सोडियम सल्फाइड हमें आयनिक यौगिकों के रूप में विदित हैं। इन्हें $Na^+Cl^-(s)$, $(Na^+)_2O^{2-}(s)$ तथा $(Na^+)_2S^{2-}(s)$ के रूप में लिखना ज्यादा उचित होगा। विद्युत् आवेश उत्पन्न होने के कारण 7.12 से 7.14 तक की अभिक्रियाओं को हम यों लिख सकते हैं–



सुविधा के लिए उपरोक्त अभिक्रियाओं को दो चरणों में लिखा जा सकता है। एक में इलेक्ट्रॉनों का निष्कासन तथा दूसरे में इलेक्ट्रॉनों की प्राप्ति होती है। दृष्टांत रूप में सोडियम क्लोराइड के संभवन को अधिक परिष्कृत रूप में इस प्रकार भी लिख सकते हैं–

$2\,Na(s) \rightarrow 2\,Na^+(g) + 2e^-$

$Cl_2(g) + 2e^- \rightarrow 2\,Cl^-(g)$

उपरोक्त दोनों चरणों को 'अर्द्ध अभिक्रिया' कहते हैं, जिनमें इलेक्ट्रॉनों की अभिलिप्तता साफ-साफ दिखाई देती है। दो अर्द्धक्रियाओं को जोड़ने से एक पूर्ण अभिक्रिया प्राप्त होती है–

$2\,Na(s) + Cl_2\,(g) \rightarrow 2\,Na^+\,Cl^-\,(s)$ या $2\,NaCl\,(s)$

7.12 से 7.14 तक की **अभिक्रियाओं में इलेक्ट्रॉन निष्कासन वाली अर्द्धअभिक्रियाओं को 'ऑक्सीकरण अभिक्रिया' तथा इलेक्ट्रॉन ग्रहण करनेवाली अर्द्धअभिक्रिया को 'अपचयन अभिक्रिया' कहते हैं।** यहाँ यह बताना प्रासंगिक होगा कि स्पीशीज़ के आपसी व्यवहार की पारंपरिक अवधारणा तथा इलेक्ट्रॉन स्थानांतरण के परस्पर मिलाने से ही ऑक्सीकरण और अपचयन की नई परिभाषा प्राप्त हुई है। 7.12 से 7.14 तक की अभिक्रियाओं में सोडियम, जिसका ऑक्सीकरण होता है, **अपचायक** के रूप में कार्य करता है, क्योंकि यह क्रिया करनेवाले प्रत्येक तत्त्व को इलेक्ट्रॉन देकर अपचयन में सहायता देता है। क्लोरीन, ऑक्सीजन तथा सल्फर अपचयित हो रहे हैं और **ऑक्सीकारक** का कार्य करते हैं, क्योंकि ये सोडियम द्वारा दिए गए इलेक्ट्रॉन स्वीकार करते हैं। सारांश रूप में हम यह कह सकते हैं–

ऑक्सीकरण : किसी स्पीशीज़ द्वारा इलेक्ट्रॉन का निष्कासन

अपचयन : किसी स्पीशीज़ द्वारा इलेक्ट्रॉन की प्राप्ति

ऑक्सीकारक: इलेक्ट्रॉनग्राही अभिकारक

अपचायक : इलेक्ट्रॉनदाता अभिकारक

उदाहरण 7.2

निम्नलिखित अभिक्रिया एक अपचयोपचय अभिक्रिया है, औचित्य बताइए–

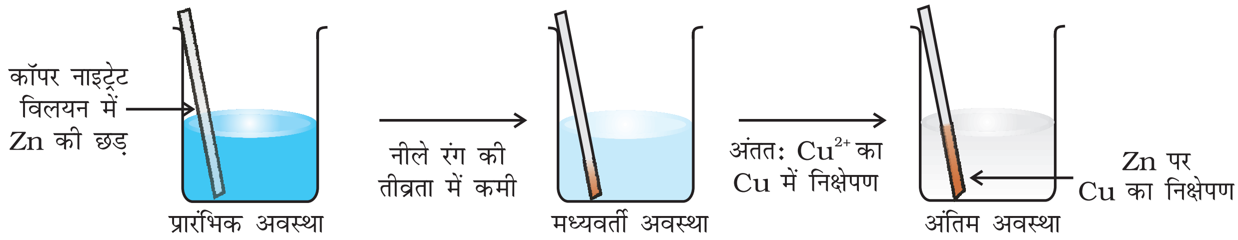
$2\,Na(s) + H_2(g) \rightarrow 2\,NaH\,(s)$

हल

क्योंकि उपरोक्त अभिक्रिया में बननेवाला यौगिक एक आयनिक पदार्थ है, जिसे Na^+H^- से प्रदर्शित किया जा सकता है, अत: इसकी अर्द्धअभिक्रिया इस प्रकार होगी–

$2\,Na\,(s) \rightarrow 2\,Na^+\,(g) + 2e^-$

© NCERT not to be republished



चित्र 7.1 बीकर में रखे कॉपर नाइट्रेट तथा ज़िंक के बीच होनेवाली अपचयोपचय अभिक्रिया

तथा दूसरी

H_2 (g) + $2e^-$ → 2 H^- (g)

इस अभिक्रिया का दो अर्द्धअभिक्रियाओं में विभाजन, सोडियम के ऑक्सीकरण तथा हाइड्रोजन के अपचयन का प्रदर्शन करता है। इस पूरी अभिक्रिया को अपचयोपचय अभिक्रिया कहते हैं।

7.2.1 प्रतियोगी इलेक्ट्रॉन स्थानांतरण अभिक्रियाएँ

जैसा चित्र 7.1 में दर्शाया गया है, ज़िंक धातु की एक पट्टी को एक घंटे के लिए कॉपर नाइट्रेट के जलीय विलयन में रखा गया है। आप देखेंगे कि धातु की पट्टी पर कॉपर धातु की लाल रंग की परत जम जाती है तथा विलयन का नीला रंग गायब हो जाता है। ज़िंक आयन Zn^{2+} का उत्पाद के रूप में बनना Cu^{2+} के रंग के विलुप्त होने से लिया जा सकता है। यदि Zn^{2+} वाले रंगहीन घोल में हाइड्रोजन सल्फाइड गैस गुजारें, तो ज़िंक सल्फाइड ZnS अवक्षेप का सफेद रंग अमोनिया द्वारा विलयन को क्षारीय करके देखा जा सकता है।

ज़िंक धातु तथा कॉपर नाइट्रेट के जलीय घोल के बीच होनेवाली अभिक्रिया निम्नलिखित है–

$$Zn(s) + Cu^{2+} (aq) \rightarrow Zn^{2+} (aq) + Cu(s) \qquad (7.15)$$

अभिक्रिया 7.15 में ज़िंक से इलेक्ट्रॉनों के निष्कासन से Zn^{2+} बनता है। इसलिए ज़िंक का ऑक्सीकरण होता है। स्पष्ट है कि इलेक्ट्रॉनों के निष्कासन से ज़िंक का ऑक्सीकरण हो रहा है, तो किसी वस्तु का इलेक्ट्रॉनों को ग्रहण करने से अपचयन भी हो रहा है। ज़िंक द्वारा दिए गए इलेक्ट्रॉनों की प्राप्ति से कॉपर आयन अपचयित हो रहा है। अभिक्रिया 7.15 को हम इस प्रकार दुबारा लिख सकते हैं–

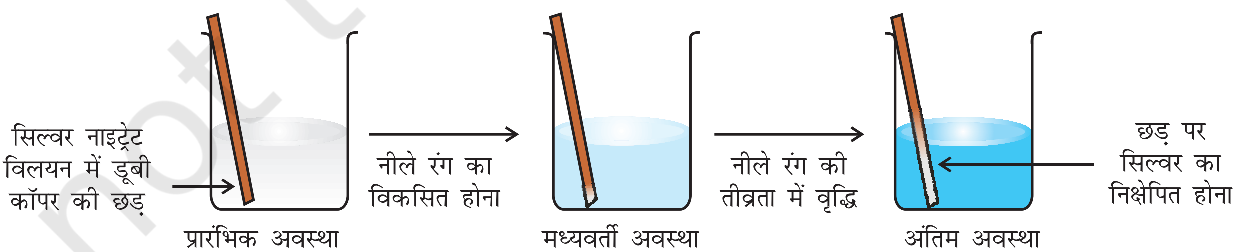
$2e^-$ का निष्कासन

$$Zn(s) + Cu^{2+}(aq) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + Cu(s)$$

$2e^-$ की प्राप्ति

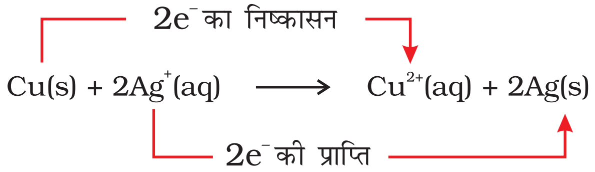
अब हम समीकरण 7.15 द्वारा दर्शाई गई अभिक्रिया की साम्यावस्था का अध्ययन करेंगे। इसके लिए हम कॉपर धातु की पट्टी को ज़िंक सल्फेट के घोल में डुबोकर रखते हैं। कोई भी प्रतिक्रिया दिखलाई नहीं देती और न ही Cu^{2+} का वह परीक्षण सफल होता है, जिसमें विलयन में H_2S गैस प्रवाहित करने पर क्युपरिक सल्फाइड CuS अवक्षेप का काला रंग मिलता है। यह परीक्षण बहुत संवेदनशील है, परंतु फिर भी Cu^{2+} आयन का बनना नहीं देखा जा सकता है। इससे हम यह निष्कर्ष निकालते हैं कि अभिक्रिया 7.15 की साम्यावस्था की अनुकूलता उत्पादों की ओर है। आइए, अब हम कॉपर धातु तथा सिल्वर नाइट्रेट के जलीय विलयन के बीच होनेवाली अभिक्रिया को चित्र 7.2 में दर्शाई गई व्यवस्था के अनुसार घटित करें।

आयन बनने के कारण घोल का रंग नीला हो जाता है, जो निम्नलिखित अभिक्रिया के कारण है–



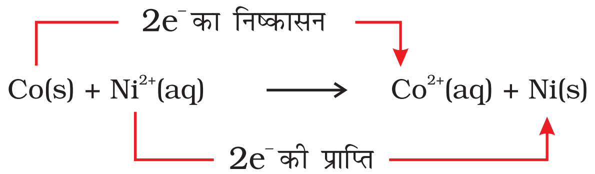
चित्र 7.2 एक बीकर में कॉपर धातु व सिल्वर नाइट्रेट के जलीय विलयन के बीच होने वाली अपचयोपचय अभिक्रिया

© NCERT not to be republished



(7.16)

यहाँ Cu(s) का Cu^{2+} में ऑक्सीकरण होता है तथा Ag^+ का Ag(s) में अपचयन हो रहा है। साम्यावस्था Cu^{2+}(aq) तथा Ag(s) उत्पादों की दिशा में बहुत अनुकूल है। विषमता के तौर पर निकैल सल्फेट के घोल में रखी गई कोबाल्ट धातु के बीच अभिक्रिया का तुलनात्मक अध्ययन करें। यहाँ निम्नलिखित अभिक्रिया घटित हो रही है–



(7.17)

रासायनिक परीक्षणों से यह विदित होता है कि साम्यावस्था की स्थिति में Ni^{2+} (aq) व Co^{2+}(aq) दोनों की सांद्रता मध्यम होती है। यह परिस्थिति न तो अभिकारकों (Co (s), न Ni^{2+} (aq)), न ही उत्पादों (Co^{2+}(aq) और न Ni (s)) के पक्ष में है।

इलेक्ट्रॉन ग्रहण करने के लिए यह प्रतियोगिता प्रसंगवश हमें अम्लों के बीच होनेवाली प्रोटॉन निष्कासन की प्रतियोगिता की याद दिलाती है। इस समरूपता के अनुसार इलेक्ट्रॉन निष्कासन की प्रवृत्ति पर आधारित धातुओं तथा उनके आयनों की एक सूची उसी प्रकार तैयार कर सकते हैं, जिस प्रकार अम्लों की प्रबलता की सूची तैयार की जाती है। वास्तव में हमने कुछ तुलनाएँ भी की हैं। हम यह जान गए हैं कि ज़िंक कॉपर को तथा कॉपर सिल्वर को इलेक्ट्रॉन देता है। इसलिए इलेक्ट्रॉन निष्कासन-क्षमता का क्रम Zn > Cu > Ag हुआ। हम इस क्रम को विस्तृत करना चाहेंगे, ताकि **धातु सक्रियता सीरीज़ अथवा विद्युत् रासायनिक सीरीज़** बना सकें। विभिन्न धातुओं के बीच इलेक्ट्रॉनों की प्रतियोगिता की सहायता से हम ऐसे सेल बना सकते हैं, जो विद्युत् ऊर्जा का स्रोत हों। इन सेलों को 'गैलवेनिक सेल' कहते हैं। इनके बारे में हम अगली कक्षा में विस्तार से पढ़ेंगे।

7.3 ऑक्सीकरण-संख्या

निम्नलिखित अभिक्रिया, जिसमें हाइड्रोजन ऑक्सीजन से संयोजन करके जल बनाता है, इलेक्ट्रॉन स्थानांतरण का एक अल्पविदित उदाहरण है–

$2H_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2H_2O\ (l)$ (7.18)

यद्यपि यह एक सरल तरीका तो नहीं है, फिर भी हम यह सोच सकते हैं कि H_2 अणु में H परमाणु उदासीन (शून्य) स्थिति से H_2O में धन् स्थिति प्राप्त करता है। ऑक्सीजन परमाणु O_2 में शून्य स्थिति से द्विऋणी स्थिति प्राप्त करते हैं। यह माना गया है कि H से O की ओर इलेक्ट्रॉन स्थानांतरित हो गया है। परिणामस्वरूप H_2 का ऑक्सीकरण तथा O_2 का अपचयन हो गया है। बाद में हम यह पाएँगे कि यह आवेश स्थानांतरण आंशिक रूप से ही होता है। यह बेहतर होगा कि इसे इलेक्ट्रॉन विस्थापन (शिफ्ट) से दर्शाया जाए, न कि H द्वारा इलेक्ट्रॉन निष्कासन तथा O द्वारा इलेक्ट्रॉन की प्राप्ति। यहाँ समीकरण 7.18 के बारे में जो कुछ कहा गया है, वही अन्य सहसंयोजक यौगिकों वाली अन्य अभिक्रियाओं के बारे में कहा जा सकता है। इनके दो उदाहरण हैं–

$H_2(s) + Cl_2(g) \rightarrow 2HCl(g)$ (7.19)

और

$CH_4(g) + 4Cl_2(g) \rightarrow CCl_4(l) + 4HCl(g)$ (7.20)

सहसंयोजक यौगिकों के उत्पाद की अभिक्रियाओं में इलेक्ट्रॉन विस्थापन को ध्यान में रखकर ऑक्सीकरण-संख्या विधि का विकास किया गया है, ताकि अपचयोपचय अभिक्रियाओं का रिकॉर्ड रखा जा सके। इस विधि में यह माना गया है कि कम ऋणविद्युत् परमाणु से अधिक ऋणविद्युत् तथा इलेक्ट्रॉन स्थानांतरण पूरी तरह से हो जाता है। उदाहरणार्थ–7.18 से 7.20 तक के समीकरणों को हम दोबारा इस प्रकार लिखते हैं। यहाँ के सभी परमाणुओं पर आवेश भी दर्शाया गया है–

$\overset{0}{2H_2}(g) + \overset{0}{O_2}(g) \rightarrow \overset{+1\ -2}{2H_2O}\ (l)$ (7.21)

$\overset{0}{H_2}\ (s) + \overset{0}{Cl_2}(g) \rightarrow \overset{+1-1}{2HCl}(g)$ (7.22)

$\overset{-4\ +1}{CH_4}(g) + \overset{0}{4Cl_2}(g) \rightarrow \overset{+4\ -1}{4CCl_4}(l) + \overset{+1-1}{4HCl}(g)$ (7.23)

इसपर बल दिया जाए कि इलेक्ट्रॉन स्थानांतरण की कल्पना केवल लेखा-जोखा रखने के लिए की गई है। इस एकक में आगे चलने पर स्पष्ट हो जाएगा कि यह अपचयोपचय अभिक्रियाओं को सरलता से दर्शाती है।

किसी यौगिक में तत्त्व की ऑक्सीकरण-संख्या उसकी ऑक्सीकरण स्थिति को दर्शाती है, जिसे इस नियम के आधार पर किया जाता है कि सहसंयोजक आबंधन में इलेक्ट्रॉन युगल केवल अधिक वैद्युत-ऋणी तत्त्व से संबद्ध होता है।

इसे हमेशा याद रखना या जान लेना संभव नहीं है कि

© NCERT not to be republished

यौगिक में कौन सा तत्त्व अधिक वैद्युत-ऋणी है। इसलिए यौगिक/आयन के किसी तत्त्व की ऑक्सीकरण-संख्या का मान जानने के लिए कुछ नियम बनाए गए हैं। यदि किसी अणु/आयन में किसी तत्त्व के दो अथवा दो से अधिक परमाणु उपस्थित हों, (जैसे $Na_2S_2O_3$ / $Cr_2O_7^{2-}$) तो उस तत्त्व की ऑक्सीकरण-संख्या उसके सभी परमाणुओं की ऑक्सीकरण-संख्या की औसत होगी। अब हम ऑक्सीकरण-संख्या की गणना के निम्नलिखित नियमों को बताएँगे–

1. तत्त्वों में स्वतंत्र या असंयुक्त दशा में प्रत्येक परमाणु की ऑक्सीकरण-संख्या शून्य होती है। प्रत्यक्षत: H_2, O_2, Cl_2, O_3, P_4, S_8, Na, Mg तथा Al में सभी परमाणुओं की ऑक्सीकरण-संख्या समान रूप से शून्य है।
2. केवल एक परमाणु वाले आयनों में परमाणु की ऑक्सीकरण-संख्या उस आयन में स्थित आवेश का मान है। इस प्रकार Na^+ आयन की ऑक्सीकरण-संख्या +1, Mg^{2+} आयन की +2, Fe^{3+}आयन की +3, Cl^- आयन की –1 तथा O^{2-} आयन की –2 है। सभी क्षार धातुओं की उनके यौगिकों में ऑक्सीकरण-संख्या +1 होती है तथा सभी क्षारीय मृदा धातुओं की ऑक्सीकरण-संख्या +2 होती है। ऐलुमीनियम की उसके यौगिकों में ऑक्सीकरण-संख्या सामान्यत: +3 मानी जाती है।
3. अधिकांश यौगिकों में ऑक्सीजन की ऑक्सीकरण-संख्या –2 होती है। हमें दो प्रकार के अपवाद मिलते हैं। पहला–परॉक्साइडों तथा सुपर ऑक्साइडों में और उन यौगिकों में, जहाँ ऑक्सीजन के परमाणु एक-दूसरे से सीधे-सीधे जुड़े रहते हैं। परॉक्साइडों (जैसे–H_2O_2, NO_2O_2) में प्रत्येक ऑक्सीजन परमाणु ऑक्सीकरण-संख्या –1 है। सुपर ऑक्साइड (जैसे–KO_2 RbO_2 में प्रत्येक ऑक्सीजन परमाणु के लिए ऑक्सीकरण-संख्या –½ निर्धारित की गई है। दूसरा अपवाद बहुत दुर्लभ है, जिसमें ऑक्सीजन डाइफ्लुओराइड (OF_2)तथा डाइऑक्सीजन डाइफ्लुओराइड (O_2F_2) जैसे यौगिकों में ऑक्सीजन की ऑक्सीकरण-संख्या क्रमश: +2 तथा +1 है। यह संख्या ऑक्सीजन की आबंधन स्थिति पर निर्भर है, लेकिन यह सदैव धनात्मक ही होगी।
4. हाइड्रोजन की ऑक्सीकरण-संख्या +1 होती है। केवल उस दशा को छोड़कर, जहाँ धातुएँ इससे द्विअंगी यौगिक बनाती हैं (केवल दो तत्त्वों वाले यौगिक)। उदाहरण के लिए LiH, NaH तथा CaH_2 में हाइड्रोजन की ऑक्सीकरण-संख्या 1 है।
5. सभी यौगिकों में फ्लुओरीन की ऑक्सीकरण-संख्या 1 होती है। यौगिकों में हैलाइड आयनों के अन्य हैलोजनों (Cl, Br, तथा I) की ऑक्सीकरण-संख्या भी –1 है। क्लोरीन, ब्रोमीन तथा आयोडीन जब ऑक्सीजन से संयोजित होते हैं, तो इनकी ऑक्सीकरण-संख्या धनात्मक होती है। उदाहरणार्थ–ऑक्सीअम्लों तथा ऑक्सीएनायनों में।
6. यौगिक में सभी परमाणुओं की ऑक्सीकारक-संख्याओं का बीजीय योग शून्य ही होता है। बहुपरमाणुक आयनों में इसके सभी परमाणुओं की ऑक्सीकरण-संख्या का बीजीय योग उस आयन के आवेश के बराबर होता है। इस तरह $(CO_3)^{2-}$ में तीनों ऑक्सीजन तथा एक कार्बन परमाणु की ऑक्सीकरण-संख्याओं का योग –2 ही होगा।

इन नियमों के अनुपालन से अणु या आयन में उपस्थित अपेक्षित इच्छित तत्त्व की ऑक्सीकरण-संख्या हम ज्ञात कर सकते हैं। यह स्पष्ट है कि धात्विक तत्त्वों की ऑक्सीकरण-संख्या धनात्मक होती है तथा अधात्विक तत्त्वों की ऑक्सीकरण-संख्या धनात्मक या ऋणात्मक होती है। संक्रमण धातु तत्त्व अनेक धनात्मक ऑक्सीकरण-संख्या दर्शाते हैं। पहले दो वर्गों के परमाणुओं के लिए उनकी वर्ग-संख्या ही उनकी उच्चतम ऑक्सीकरण-संख्या होगी तथा अन्य वर्गों में यह वर्ग-संख्या में से 10 घटाकर होगी। इसका अर्थ यह है कि किसी तत्त्व के परमाणु की उच्चतम ऑक्सीकरण-संख्या आवर्तसारणी में आवर्त में सामान्यत: बढ़ती जाती है। तीसरे आवर्त में ऑक्सीकरण-संख्या 1 से 7 तक बढ़ती है, जैसा निम्नलिखित यौगिकों के तत्त्वों द्वारा इंगित किया गया है।

ऑक्सीकरण-संख्या के स्थान पर ऑक्सीकरण-अवस्था पद का प्रयोग भी कई बार किया जाता है। अत: CO_2 में कार्बन की ऑक्सीकरण-अवस्था +4 है, जो इसकी ऑक्सीकरण-संख्या भी है। इसी प्रकार ऑक्सीजन की ऑक्सीकरण अवस्था –2 है। इसका तात्पर्य यह है कि तत्त्व की ऑक्सीकरण-संख्या

वर्ग	1	2	13	14	15	16	17
तत्त्व	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
यौगिक	NaCl	$MgSO_4$	AlF_3	$SiCl_4$	P_4O_{10}	SF_6	$HClO_4$
तत्त्व की अधिकतम समूह ऑक्सीकरण-संख्या/अवस्था	+1	+2	+3	+4	+5	+6	+7

© NCERT not to be republished

उसकी ऑक्सीकरण-अवस्था को दर्शाती है। जर्मन रसायनज्ञ अल्फ्रेड स्टॉक के अनुसार यौगिकों में धातु की ऑक्सीकरण-अवस्था को रोमन संख्यांक में कोष्ठक में लिखा जाता है। इसे **स्टॉक संकेतन** कहा जाता है। इस प्रकार ऑरस क्लोराइड तथा ऑरिक क्लोराइड को Au(I)Cl और Au(III)Cl_3 लिखा जाता है। इसी प्रकार स्टेनस क्लोराइड तथा स्टेनिक क्लोराइड को Sn(II)Cl_2 और Sn(IV)Cl_4 लिखा जाता है। ऑक्सीकरण-संख्या में परिवर्तन को ऑक्सीकरण अवस्था में परिवर्तन के रूप में माना जाता है, जो यह पहचानने में भी सहायता देता है कि स्पीशीज़ ऑक्सीकृत अवस्था में है या अपचित अवस्था में इस प्रकार Hg(II)Cl_2 की अपचित अवस्था Hg_2(I)Cl_2 है।

उदाहरण 7.3

स्टॉक संकेतन का उपयोग करते हुए निम्नलिखित यौगिकों को निरूपित कीजिए–

$HAuCl_4$, Tl_2O, FeO, Fe_2O_3, CuI, CuO, MnO तथा MnO_2

हल

ऑक्सीकरण-संख्या की गणना के विभिन्न नियमों के अनुसार प्रत्येक धातु की ऑक्सीकरण-संख्या इस प्रकार है–

$HAuCl_4$	→	Au की 3
Tl_2O	→	Tl की 1
FeO	→	Fe की 2
Fe_2O_3	→	Fe की 3
CuI	→	Cu की 1
CuO	→	Cu की 2
MnO	→	Mn की 2
MnO_2	→	Mn की 4

इसलिए इन यौगिकों का निरूपण इस प्रकार है–

HAu(III)Cl_4, Tl_2(I)O, Fe(II)O, Fe_2(III)O_3, Cu(I)I, Cu(II)O, Mn(II)O, Mn(IV)O_2

ऑक्सीकरण-संख्या के विचार का प्रयोग ऑक्सीकरण, अपचयन, ऑक्सीकारक, अपचायक तथा अपचयोपचय अभिक्रिया को परिभाषित करने के लिए होता है। संक्षेप में हम यह कह सकते हैं–

ऑक्सीकरण : दिए गए पदार्थ में तत्त्व की ऑक्सीकरण-संख्या में वृद्धि।

अपचयन : दिए गए पदार्थ में तत्त्व की ऑक्सीकरण-संख्या में ह्रास।

ऑक्सीकारक : वह अभिकारक, जो दिए गए पदार्थ में तत्त्व की ऑक्सीकरण-संख्या में वृद्धि करे। ऑक्सीकारकों को 'ऑक्सीडेंट' भी कहते हैं।

अपचायक : वह अभिकारक, जो दिए गए पदार्थ में तत्त्व की ऑक्सीकरण-संख्या में कमी करे। इन्हें **रिडक्टेंट** भी कहते हैं।

उदाहरण 7.4

सिद्ध कीजिए कि निम्नलिखित अभिक्रिया अपचयोपचय अभिक्रिया है–

$$2Cu_2O(s) + Cu_2S(s) \rightarrow 6Cu(s) + SO_2(g)$$

उन स्पीशीज़ की पहचान कीजिए, जो ऑक्सीकृत तथा अपचयित हो रही हैं, जो ऑक्सीडेंट और रिडक्टेंट की तरह कार्य कर रही हैं।

हल

आइए, इस अभिक्रिया के सभी अभिकारकों की ऑक्सीकरण-संख्या लिखें, जिसके परिणामस्वरूप हम पाते हैं–

$$2\overset{+1}{Cu_2}\overset{-2}{O}(s) + \overset{+1}{Cu_2}\overset{-2}{S}(s) \rightarrow 6\overset{0}{Cu}(s) + \overset{+4}{S}\overset{-2}{O_2}$$

इससे हम यह निष्कर्ष निकालते हैं कि इस अभिक्रिया में कॉपर का +1 अवस्था से शून्य ऑक्सीकरण अवस्था तक अपचयन तथा सल्फर का –2 से +4 तक ऑक्सीकरण हो रहा है। इसलिए उपरोक्त अभिक्रिया अपचयोपचय अभिक्रिया है। इसके अतिरिक्त Cu_2S में सल्फर की ऑक्सीकरण-संख्या की वृद्धि में Cu_2O सहायक है। अतः Cu(I) ऑक्सीडेंट हुआ तथा Cu_2S का सल्फर स्वयं Cu_2S और Cu_2O में कॉपर की ऑक्सीकरण-संख्या की कमी में सहायक है। अतः Cu_2S रिडक्टेंट हुआ।

7.3.1 अपचयोपचय अभिक्रियाओं के प्रारूप

1. योग अभिक्रियाएँ

योग अभिक्रिया को इस प्रकार लिखा जाता है– $A + B \rightarrow C$। ऐसी अभिक्रियाओं की अपचयोपचय अभिक्रिया होने के लिए A या B में से एक को या दोनों को तत्त्व रूप में ही होना चाहिए। ऐसी सभी दहन अभिक्रियाएँ, जिनमें तत्त्व रूप में ऑक्सीजन या अन्य अभिक्रियाएँ संपन्न होती है तथा ऐसी

© NCERT not to be republished

अभिक्रियाएँ, जिनमें डाइऑक्सीजन से अतिरिक्त दूसरे तत्त्वों का उपयोग हो रहा है, 'अपचयोपचय अभिक्रियाएँ' कहलाती हैं। इस श्रेणी के कुछ महत्त्वपूर्ण उदाहरण हैं–

$$\overset{0}{C}(s) + \overset{0}{O_2}(g) \rightarrow \overset{+4\ -2}{CO_2}(g) \qquad (7.24)$$

$$3\overset{0}{Mg}(s) + \overset{0}{N_2}(g) \rightarrow \overset{+2\ -3}{Mg_3N_2}(s) \qquad (7.25)$$

$$\overset{-4+1}{CH_4}(g) + 2\overset{0}{O_2}(g) \rightarrow \overset{+4-2}{CO_2}(g) + 2\overset{+1\ -2}{H_2O}(l)$$

2. अपघटन अभिक्रियाएँ

अपघटन अभिक्रियाएँ संयोजन अभिक्रियाओं के विपरीत होती हैं। विशुद्ध रूप से अपघटन अभिक्रियाओं के अंतर्गत यौगिक दो या अधिक भागों में विखंडित होता है, जिसमें कम से कम एक तत्त्व रूप में होता है। इस श्रेणी की अभिक्रियाओं के उदाहरण हैं–

$$2\overset{+1\ -2}{H_2O}(l) \xrightarrow{\Delta} 2\overset{0}{H_2}(g) + \overset{0}{O_2}(g) \qquad (7.26)$$

$$2\overset{+1\ -1}{NaH}(s) \xrightarrow{\Delta} 2\overset{0}{Na}(s) + \overset{0}{H_2}(g) \qquad (7.27)$$

$$2\overset{+1\ +5\ -2}{KClO_3}(s) \xrightarrow{\Delta} 2\overset{+1\ -1}{KCl}(s) + 3\overset{0}{O_2}(g) \qquad (7.28)$$

ध्यान से देखने पर हम पाते हैं कि योग अभिक्रियाओं में मेथैन के हाइड्रोजन की तथा अभिक्रिया (7.28) में पोटैशियम क्लोरेट के पोटैशियम की ऑक्सीकरण-संख्या में कोई परिवर्तन नहीं होता। यहाँ यह बात भी ध्यान देने योग्य है कि सभी अपघटन अभिक्रियाएँ अपचयोपचय नहीं होती हैं, जैसे–

$$\overset{+2\ +4\ -2}{CaCO_3}(s) \xrightarrow{\Delta} \overset{+2\ -2}{CaO}(s) + \overset{+4-2}{CO_2}(g)$$

3. विस्थापन अभिक्रियाएँ

विस्थापन अभिक्रियाओं में यौगिक के आयन (या परमाणु) दूसरे तत्त्व के आयन (या परमाणु) द्वारा विस्थापित हो जाते हैं। इसे इस प्रकार प्रदर्शित किया जाता है–

$$X + YZ \rightarrow XZ + Y$$

विस्थापन अभिक्रियाएँ दो प्रकार की होती हैं– धातु विस्थापन तथा अधातु विस्थापन।

(अ) धातु विस्थापन : यौगिक में एक धातु दूसरी धातु को मुक्त अवस्था में विस्थापित कर सकती है। खंड 7.2.1 के अंतर्गत हम इस प्रकार की अभिक्रियाओं का अध्ययन कर चुके हैं। धातु विस्थापन अभिक्रियाओं का उपयोग धातुकर्मीय प्रक्रमों में, अयस्कों में यौगिकों से शुद्ध धातु प्राप्त करने के लिए होता है। इनके कुछ उदाहरण हैं–

$$\overset{+2+6-2}{CuSO_4}(aq) + \overset{0}{Zn}(s) \rightarrow \overset{0}{Cu}(s) + \overset{+2+6-2}{ZnSO_4}(aq) \qquad (7.29)$$

$$\overset{+5-2}{V_2O_5}(s) + 5\overset{0}{Ca}(s) \xrightarrow{\Delta} 2\overset{0}{V}(s) + 5\overset{+2-2}{CaO}(s) \qquad (7.30)$$

$$\overset{+4\ -1}{TiCl_4}(l) + 2\overset{0}{Mg}(s) \xrightarrow{\Delta} \overset{0}{Ti}(s) + 2\overset{+2\ -1}{MgCl_2}(s) \qquad (7.31)$$

$$\overset{+3\ -2}{Cr_2O_3}(s) + 2\overset{0}{Al}(s) \xrightarrow{\Delta} \overset{+3\ -2}{Al_2O_3}(s) + 2\overset{0}{Cr}(s) \qquad (7.32)$$

इन सभी में अपचायक धातु अपचित धातु की अपेक्षा श्रेष्ठ अपचायक है, जिनकी इलेक्ट्रॉन निष्कासन-क्षमता अपचित धातु की तुलना में अधिक है।

(ब) अधातु विस्थापन : अधातु विस्थापन अपचयोपचय अभिक्रियाओं में हाइड्रोजन विस्थापन, ऑक्सीजन विस्थापन आदि दुर्लभ अभिक्रियाएँ शामिल हैं।

सभी क्षार धातुएँ तथा कुछ क्षार मृदा धातुएँ (Ca, Sr या Ba) श्रेष्ठ रिडक्टेंट हैं, जो शीतल जल से हाइड्रोजन का विस्थापन कर देती हैं।

$$2\overset{0}{Na}(s) + 2\overset{+1\ -2}{H_2O}(l) \rightarrow 2\overset{+1-2+1}{NaOH}(aq) + \overset{0}{H_2}(g) \qquad (7.33)$$

$$\overset{0}{Ca}(s) + 2\overset{+1\ -2}{H_2O}(l) \rightarrow \overset{+2-2+1}{Ca(OH)_2}(aq) + \overset{0}{H_2}(g) \qquad (7.34)$$

मैग्नीशियम, आयरन आदि कम सक्रिय धातुएँ भाप से डाइहाइड्रोजन गैस का उत्पादन करती हैं।

$$\overset{0}{Mg}(s) + 2\overset{+1-2}{H_2O}(l) \xrightarrow{\Delta} \overset{+2\ -2+1}{Mg(OH)_2}(s) + \overset{0}{H_2}(g) \qquad (7.35)$$

$$2\overset{0}{Fe}(s) + 3\overset{+1-2}{H_2O}(l) \xrightarrow{\Delta} \overset{+3\ -2}{Fe_2O_3}(s) + 3\overset{0}{H_2}(g) \qquad (7.36)$$

बहुत सी धातुएँ, जो शीतल जल से क्रिया नहीं करतीं, अम्लों से हाइड्रोजन को विस्थापित कर सकती हैं। अम्लों से डाइहाइड्रोजन उन धातुओं द्वारा भी उत्पादित होती हैं, जो भाप से क्रिया नहीं करती। केडमियम तथा टिन इसी प्रकार की धातुओं के उदाहरण हैं। अम्लों से हाइड्रोजन के विस्थापन के कुछ उदाहरण हैं–

© NCERT not to be republished

0 +1–1 +2 –1 0

$$Zn(s) + 2HCl(aq) \rightarrow ZnCl_2(aq) + H_2(g) \quad (7.37)$$

0 +1–1 +2 –1 0

$$Mg(s) + 2HCl(aq) \rightarrow MgCl_2(aq) + H_2(g) \quad (7.38)$$

0 +1 –1 +2 –1 0

$$Fe(s) + 2HCl(aq) \rightarrow FeCl_2(aq) + H_2(g) \quad (7.39)$$

7.37 से 7.39 तक की अभिक्रियाएँ प्रयोगशाला में डाइहाइड्रोजन गैस तैयार करने में उपयोगी हैं। हाइड्रोजन गैस की निकास की गति धातुओं की सक्रियता की परिचायक है, जो Fe जैसी कम सक्रिय धातुओं में न्यूनतम तथा Mg जैसी अत्यंत सक्रिय धातुओं के लिए उच्चतम होती है। सिल्वर (Ag), गोल्ड (Au) आदि धातुएँ, जो प्रकृति में प्राकृत अवस्था में पाई जाती हैं, हाइड्रोक्लोरिक अम्ल से भी क्रिया नहीं करती हैं।

खंड 7.2.1 में हम यह चर्चा कर चुके हैं कि ज़िंक (Zn), कॉपर (Cu) तथा सिल्वर (Ag) धातुओं की इलेक्ट्रॉन त्यागने की प्रवृत्ति उनका अपचायक क्रियाशीलता-क्रम $Zn > Cu > Ag$ दर्शाती है। धातुओं के समान हैलोजनों की सक्रियता श्रेणी का अस्तित्व है। आवर्त सारणी के 17वें वर्ग में फ्लुओरीन से आयोडीन तक नीचे जाने पर इन तत्त्वों की ऑक्सीकारक क्रियाशीलता शिथिल होती जाती है। इसका अर्थ यह हुआ कि फ्लुओरीन इतनी सक्रिय है कि यह विलयन से क्लोराइड, ब्रोमाइड या आयोडाइड आयन विस्थापित कर सकती है। वास्तव में फ्लुओरीन की सक्रियता इतनी अधिक है कि यह जल से क्रिया करके उससे ऑक्सीजन विस्थापित कर देती है।

+1–2 0 +1–1 0

$$2H_2O(l) + 2F_2(g) \rightarrow 4HF(aq) + O_2(g) \quad (7.40)$$

यही कारण है कि क्लोरीन, ब्रोमीन तथा आयोडीन की फ्लुओरीन द्वारा विस्थापन अभिक्रियाएँ सामान्यत: जलीय विलयन में घटित नहीं करते हैं। दूसरी ओर ब्रोमाइड तथा आयोडाइड आयनों को उनके जलीय विलयनों से क्लोरीन इस प्रकार विस्थापित कर सकती है–

0 +1 –1 +1–1 0

$$Cl_2(g) + 2KBr(aq) \rightarrow 2KCl(aq) + Br_2(l) \quad (7.41)$$

0 +1–1 +1–1 0

$$Cl_2(g) + 2KI(aq) \rightarrow 2KCl(aq) + I_2(s) \quad (7.42)$$

Br_2 तथा I_2 के रंगीन तथा CCl_4 में विलेय होने के कारण इनको विलयन के रंग द्वारा आसानी से पहचाना जा सकता है। उपरोक्त अभिक्रियाओं को आयनिक रूप में इस प्रकार लिख सकते हैं–

0 –1 –1 0

$$Cl_2(g) + 2Br^-(aq) \rightarrow 2Cl^-(aq) + Br_2(l) \quad (7.41a)$$

0 –1 –1 0

$$Cl_2(g) + 2I^-(aq) \rightarrow 2Cl^-(aq) + I_2(s) \quad (7.42b)$$

प्रयोगशाला में Br^- तथा I^- की परीक्षण-विधि, जिसका प्रचलित नाम 'परत परीक्षण' (Layer test) है, का आधार अभिक्रियाएँ 7.41 तथा 7.42 हैं। यह बताना अप्रासंगिक नहीं होगा कि इसी प्रकार विलयन में ब्रोमीन आयोडाइड आयन का विस्थापन कर सकती है।

0 –1 –1 0

$$Br_2(l) + 2I^-(aq) \rightarrow 2Br^-(aq) + I_2(s) \quad (7.43)$$

हैलोजेन विस्थापन की अभिक्रियाओं का औद्योगिक अनुप्रयोग होता है। हैलाइडों से हैलोजेन की प्राप्ति के लिए ऑक्सीकरण विधि की आवश्यकता होती है, जिसे निम्नलिखित अभिक्रिया से दर्शाते हैं–

$$2X^- \rightarrow X_2 + 2e^- \quad (7.44)$$

यहाँ X हैलोजेन तत्त्व को प्रदर्शित करता है। यद्यपि रासायनिक साधनों द्वारा Cl^-, Br^- तथा I^- को ऑक्सीकृत करने के लिए शक्तिशाली अभिकारक फ्लुओरीन उपलब्ध है, परंतु F^- को F_2 में बदलने के लिए कोई भी रासायनिक साधन संभव नहीं है। F^- से F_2 प्राप्त करने के लिए केवल विद्युत्-अपघटन द्वारा ऑक्सीकरण ही एक साधन है, जिसका अध्ययन आप आगे चलकर करेंगे।

4. असमानुपातन अभिक्रियाएँ

असमानुपातन अभिक्रियाएँ विशेष प्रकार की अपचयोपचय अभिक्रियाएँ हैं। असमानुपातन अभिक्रिया में तत्त्व की एक ऑक्सीकरण अवस्था एक साथ ऑक्सीकृत तथा अपचयित होती है। असमानुपातन अभिक्रिया में सक्रिय पदार्थ का एक तत्त्व कम से कम तीन ऑक्सीकरण अवस्थाएँ प्राप्त कर सकता है। क्रियाशील पदार्थ में यह तत्त्व माध्यमिक ऑक्सीकरण अवस्था में होता है तथा रासायनिक परिवर्तन में उस तत्त्व की उच्चतर तथा निम्नतर ऑक्सीकरण अवस्थाएँ प्राप्त होती हैं। हाइड्रोजन परॉक्साइड का अपघटन एक परिचित उदाहरण है, जहाँ ऑक्सीजन तत्त्व का असमानुपातन होता है।

+1 –1 +1–2 0

$$2H_2O_2(aq) \rightarrow 2H_2O(l) + O_2(g) \quad (7.45)$$

यहाँ परॉक्साइड की ऑक्सीजन, जो –1 अवस्था में है, O_2 में शून्य अवस्था में तथा H_2O में –2 अवस्था में परिवर्तित हो जाती है ।

फॉस्फोरस, सल्फर तथा क्लोरीन का क्षारीय माध्यम में असमानुपातन निम्नलिखित ढंग से होता है –

0 +1 –3 +1

$$P_4(s) + 3OH^-(aq) + 3H_2O(l) \rightarrow PH_3(g) + 3H_2PO_2^-(aq) \quad (7.46)$$

© NCERT not to be republished

$$\overset{0}{S_8}(s) + 12\ OH^-(aq) \rightarrow 4\overset{-2}{S^{2-}}(aq) + 2\overset{+2}{S_2}O_3^{2-}(aq) + 6H_2O(l) \quad (7.47)$$

$$\overset{0}{Cl_2}(g) + 2\ OH^-(aq) \rightarrow \overset{+1}{Cl}O^-(aq) + \overset{-1}{Cl^-}(aq) + H_2O(l) \quad (7.48)$$

अभिक्रिया 7.48 घरेलू विरंजक के उत्पाद को दर्शाती है। अभिक्रिया में बननेवाला हाइपोक्लोराइट आयन (ClO^-) रंगीन धब्बों को ऑक्सीकृत करके रंगहीन यौगिक बनाता है। यह बताना रुचिकर होगा कि ब्रोमीन तथा आयोडीन द्वारा वही प्रकृति प्रदर्शित होती है, जो क्लोरीन द्वारा अभिक्रिया 7.48 में प्रदर्शित होती है, लेकिन क्षार से फ्लुओरीन की अभिक्रिया भिन्न ढंग से, अर्थात् इस प्रकार होती है–

$$2\ F_2(g) + 2OH^-(aq) \rightarrow 2\ F^-(aq) + OF_2(g) + H_2O(l) \quad (7.49)$$

यह ध्यान देने की बात है कि अभिक्रिया 7.49 में निस्संदेह फ्लुओरीन जल से क्रिया करके कुछ ऑक्सीजन भी देती है। फ्लुओरीन द्वारा दिखाया गया भिन्न व्यवहार आश्चर्यजनक नहीं है, क्योंकि हमें ज्ञात है कि फ्लुओरीन सर्वाधिक विद्युत् ऋणी तत्त्व होने के कारण धनात्मक ऑक्सीकरण अवस्था प्रदर्शित नहीं कर सकती।

इसका तात्पर्य यह हुआ कि हैलोजनों में फ्लुओरीन असमानुपातन प्रवृत्ति नहीं दर्शा सकती।

उदाहरण 7.5

इनमें से कौन सा स्पीशीज़ असमानुपातन प्रवृत्ति नहीं दर्शाती और क्यों?

ClO^-, ClO_2^-, ClO_3^- तथा ClO_4^-

उन सभी स्पीशीज़ की अभिक्रियाएँ भी लिखिए, जो असमानुपातन दर्शाती है।

हल

क्लोरीन के उपरोक्त ऑक्सीजन आयनों में ClO_4^- असमानुपातन नहीं दर्शाती, क्योंकि इन ऑक्सोएनायनों में क्लोरीन अपनी उच्चतर ऑक्सीकरण अवस्था +7 में उपस्थित है। शेष तीनों ऑक्सोएनायनों की असमानुपातन अभिक्रियाएँ इस प्रकार हैं–

$$3\overset{+1}{Cl}O^- \rightarrow 2\overset{-1}{Cl^-} + \overset{+5}{Cl}O_3^-$$

$$6\ \overset{+3}{Cl}O_2^- \xrightarrow{h\nu} \overset{-1}{Cl^-} + 2\overset{+5}{Cl}O_3^-$$

$$4\ \overset{+5}{Cl}O_3^- \rightarrow \overset{-1}{Cl^-} + 3\ \overset{+7}{Cl}O_4^-$$

उदाहरण 7.6

निम्नलिखित अपचयोपचय अभिक्रियाओं को वर्गीकृत कीजिए –

(क) $N_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2\ NO(g)$

(ख) $2Pb(NO_3)_2(s) \rightarrow 2PbO(s) + 4\ NO_2(g) + O_2(g)$

(ग) $NaH(s) + H_2O(l) \rightarrow NaOH(aq) + H_2(g)$

(घ) $2NO_2(g) + 2OH^-(aq) \rightarrow NO_2^-(aq) + NO_3^-(aq) + H_2O(l)$

हल

अभिक्रिया 'क' का यौगिक नाइट्रिक ऑक्साइड तत्त्वों के संयोजन द्वारा बनता है। यह संयोजन अभिक्रिया का उदाहरण है। अभिक्रिया 'ख' में लेड नाइट्रेट तीन भागों में अपघटित होता है। इसलिए इस अभिक्रिया को अपघटन श्रेणी में वर्गीकृत करते हैं। अभिक्रिया 'ग' में जल में उपस्थित हाइड्रोजन का विस्थापन हाइड्राइड आयन द्वारा होने के फलस्वरुप डाइहाइड्रोजन गैस बनती है। इसलिए इसे 'विस्थापन अभिक्रिया' कहते हैं। अभिक्रिया 'घ' में NO_2 (+4 अवस्था) का NO_2^- (+3 अवस्था) तथा NO_3^- (+5 अवस्था) में असमानुपातन होता है। इसलिए यह अभिक्रिया असमानापातन अपचयोपचय अभिक्रिया है।

उदाहरण 7.7

निम्नलिखित अभिक्रियाएँ अलग ढंग से क्यों होती हैं?

$Pb_3O_4 + 8HCl \rightarrow 3PbCl_2 + Cl_2 + 4H_2O$ तथा

$Pb_3O_4 + 4HNO_3 \rightarrow 2Pb(NO_3)_2 + PbO_2 + 2H_2O$

हल

वास्तव में Pb_3O_4, 2 मोल PbO तथा 1 मोल PbO_2 का रससमीकरणमिती मिश्रण है। PbO_2 में लेड की ऑक्सीकरण अवस्था +4 है, जबकि PbO में लेड की स्थायी ऑक्सीकरण अवस्था +2 है। PbO_2 इस प्रकार ऑक्सीडेंट (ऑक्सीकरण के रूप में) की भाँति अभिक्रिया कर सकता है। इसलिए HCl के क्लोराइड आयन को क्लोरीन में ऑक्सीकृत कर सकता है। हमें यह भी ध्यान में रखना चाहिए कि PbO एक क्षारीय ऑक्साइड है। इसलिए अभिक्रिया–

© NCERT not to be republished

$Pb_3O_4 + 8HCl \rightarrow 3PbCl_2 + Cl_2 + 4H_2O$
को दो भागों में विभक्त कर सकते हैं। जैसे-
$2PbO + 4HCl \rightarrow 2PbCl_2 + 2H_2O$
(अम्ल-क्षार अभिक्रिया)

$\overset{+4}{PbO_2} + 4\overset{-1}{HCl} \rightarrow \overset{+2}{PbCl_2} + \overset{0}{Cl_2} + 2H_2O$
(अपचयोपचय अभिक्रिया)

चूँकि HNO_3 स्वयं एक ऑक्सीकारक है, अत: PbO_3 तथा HNO_3 के बीच होने वाली अम्ल-क्षार अभिक्रिया है–

$$2PbO + 4HNO_3 \rightarrow 2Pb(NO_3)_2 + 2H_2O$$

इस अभिक्रिया में PbO_2 की HNO_3 के प्रति निष्क्रियता HCl से होने वाली अभिक्रिया से अलग होती है।

भिन्नात्मक ऑक्सीकरण-संख्या विरोधाभास

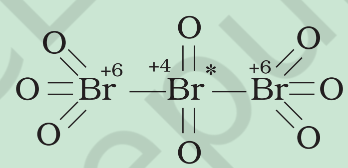
कभी-कभी हमें कुछ ऐसे यौगिक भी मिलते हैं, जिनमें किसी एक तत्त्व की ऑक्सीकरण-संख्या भिन्नात्मक होती है। उदाहरणार्थ C_3O_2 (जहाँ कार्बन की ऑक्सीकरण-संख्या 4/3 है) Br_3O_8 (जहाँ ब्रोमीन की ऑक्सीकरण-संख्या 16/3 है) तथा $Na_2S_4O_6$ (जहाँ सल्फर की ऑक्सीकरण-संख्या 5/2 है)।

हमें यह ज्ञात है कि भिन्नात्मक ऑक्सीकरण-संख्या स्वीकार्य नहीं है, क्योंकि इलेक्ट्रॉनों का सहभाजन/स्थानांतरण आंशिक नहीं हो सकता। वास्तव में भिन्नात्मक ऑक्सीकरण अवस्था प्रेक्षित किए जा रहे तत्त्व की ऑक्सीकरण-संख्याओं का औसत है तथा संरचना प्राचलों से ज्ञात होता है कि वह तत्त्व, जिसकी भिन्नात्मक ऑक्सीकरण अवस्था होती है, अलग-अलग ऑक्सीकरण अवस्था में उपस्थित है। C_3O_2, Br_3O_8 तथा $S_4O_6^{2-}$ स्पीशीज़ की संरचनाओं में निम्नलिखित परिस्थितियाँ दिखती हैं–

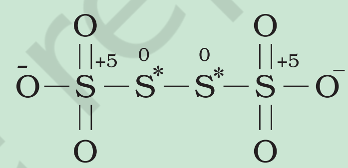
(कार्बन सबॉक्साइड) C_3O_2 की संरचना है–

$$O = \overset{+2}{C} = \overset{0}{C^*} = \overset{+2}{C} = O$$

Br_3O_8 (ट्राइब्रोमोऑक्टोसाइड) की संरचना है–



$S_4O_6^{2-}$ (टेट्रा थायोनेट) की संरचना है–



प्रत्येक स्पीशीज़ के तारांकित परमाणु उसी तत्त्व के अन्य परमाणुओं से अलग ऑक्सीकरण अवस्था दर्शाता है। इससे यह प्रतीत होता है कि C_3O_2 में दो कार्बन परमाणु +2 ऑक्सीकरण अवस्था में तथा तीसरा शून्य ऑक्सीकरण अवस्था में है और इनकी औसत संख्या 4/3 है। वास्तव में किनारे वाले दोनों कार्बनों की ऑक्सीकरण-संख्या +2 तथा बीच वाले कार्बन की शून्य है। इसी प्रकार Br_3O_8 में किनारे वाले दोनों प्रत्येक ब्रोमीन की ऑक्सीकरण अवस्था +6 है तथा बीच वाले ब्रोमीन परमाणु की ऑक्सीकरण अवस्था +4 है। एक बार फिर औसत संख्या 16/3 वास्तविकता से दूर है। इसी प्रकार से स्पीशीज़ $S_4O_6^{2-}$ में किनारे वाले दोनों सल्फर +5 ऑक्सीकरण अवस्था तथा बीच वाले दोनों सल्फर परमाणु शून्य दर्शाते हैं। चारों सल्फर परमाणु की ऑक्सीकरण-संख्या का औसत 5/2 होगा, जबकि वास्तव में प्रत्येक सल्फर परमाणु की ऑक्सीकरण-संख्या क्रमशः +5,0,0 तथा +5 है।

इस प्रकार हम यह निष्कर्ष निकाल सकते हैं कि भिन्नात्मक ऑक्सीकरण अवस्था को हमें सावधानी से लेना चाहिए तथा वास्तविकता ऑक्सीकरण-संख्या उसकी संरचना से ही प्रदर्शित होती है। इसके अतिरिक्त जब भी हमें किसी विशेष तत्त्व की भिन्नात्मक ऑक्सीकरण अवस्था दिखे, तो हमें समझ लेना चाहिए कि यह केवल औसत ऑक्सीकरण अवस्था है। वास्तव में इस स्पीशीज़ विशेष में एक से अधिक पूर्णांक ऑक्सीकरण अवस्थाएँ हैं (जो केवल संरचना द्वारा दर्शाई जा सकती है)। Fe_3O_4, Mn_3O_4, Pb_3O_4 कुछ अन्य ऐसे यौगिक हैं, जो मिश्र ऑक्साइड हैं, जिनमें प्रत्येक धातु की भिन्नात्मक ऑक्सीकरण होती हैं। O_2^+ एवं O_2^- में भी भिन्नात्मक ऑक्सीकरण अवस्था पाई जाती है। यह क्रमशः +½ तथा –½ है।

© NCERT not to be republished

7.3.2 अपचयोपचय अभिक्रियाओं का संतुलन

अपचयोपचय अभिक्रियाओं के संतुलन के लिए दो विधिओं का प्रयोग होता है। इनमें से एक विधि अपचायक की ऑक्सीकरण-संख्या में परिवर्तन पर आधारित है तथा दूसरी विधि में अपचयोपचय अभिक्रिया को दो भागों में विभक्त किया जाता है–एक में ऑक्सीकरण तथा दूसरे में अपचयन। दोनों ही विधिओं का प्रचलन है तथा व्यक्ति-विशेष अपनी इच्छानुसार इनका प्रयोग करता है।

(क) ऑक्सीकरण-संख्या विधि

अन्य अभिक्रियाओं की भाँति ऑक्सीकरण-अपचयन अभिक्रियाओं के लिए भी क्रिया में भाग लेने वाले पदार्थों तथा बनने वाले उत्पादों के सूत्र ज्ञात होने चाहिए। इन पदों द्वारा ऑक्सीकरण-संख्या विधि को हम प्रदर्शित करते हैं–

पद 1 : सभी अभिकारकों तथा उत्पादों के सही सूत्र लिखिए।

पद 2 : अभिक्रिया के सभी तत्त्वों के परमाणुओं को लिखकर उन परमाणुओं को पहचानिए, जिनकी ऑक्सीकरण-संख्या में परिवर्तन हो रहा है।

पद 3 : प्रत्येक परमाणु तथा पूरे अणु/आयन की ऑक्सीकरण-संख्या में वृद्धि या ह्रास की गणना कीजिए। यदि इनमें समानता न हो, तो उपयुक्त संख्या से गुणा कीजिए, ताकि ये समान हो जाएँ (यदि आपको लगे कि दो पदार्थ अपचयित हो रहे हैं तथा दूसरा कोई ऑक्सीकृत नहीं हो रहा है या विलोमत: हो रहा है, तो समझिए कि कुछ न कुछ गड़बड़ है। या तो अभिकारकों तथा उत्पादों के सूत्र में त्रुटि है या ऑक्सीकरण-संख्याएँ ठीक प्रकार से निर्धारित नहीं की गई हैं।

पद 4 : यह भी निश्चित कर लें कि यदि अभिक्रिया जलीय माध्यम में हो रही है, तो H^+ या OH^- आयन उपयुक्त स्थान पर जोड़िए, ताकि अभिकारकों तथा उत्पादों का कुल आवेश बराबर हो। यदि अभिक्रिया अम्लीय माध्यम में संपन्न होती है, तो H^+ आयन का उपयोग कीजिए। यदि क्षारीय माध्यम हो, तो OH^- आयन का उपयोग कीजिए।

पद 5 : अभिकारकों या उत्पादों में जल-अणु जोड़कर, व्यंजक से दोनों ओर हाइड्रोजन परमाणुओं की संख्या एक समान बनाइए। अब ऑक्सीजन के परमाणुओं की संख्या की भी जाँच कीजिए। यदि अभिकारकों तथा उत्पादों में (दोनों ओर) ऑक्सीजन परमाणुओं की संख्या एक समान है, तो समीकरण संतुलित अपचयोपचय अभिक्रिया दर्शाता है।

आइए, हम कुछ उदाहरणों की सहायता से इन पदों को समझाएँ–

उदाहरण 7.8

पोटैशियम डाइक्रोमेट (VI), $K_2Cr_2O_7$ की सोडियम सल्फाइट, Na_2SO_3 से अम्लीय माध्यम में क्रोमियम (III) आयन तथा सल्फेट आयन देने वाली नेट आयनिक अभिक्रिया लिखिए।

हल

पद 1 : अभिक्रिया का ढाँचा इस प्रकार है–

$$Cr_2O_7^{2-}(aq) + SO_3^{2-}(aq) \rightarrow Cr^{3+}(aq) + SO_4^{2-}(aq)$$

पद 2 : Cr एवं S की ऑक्सीकरण-संख्या लिखिए–

$$\overset{+6}{Cr_2}O_7^{2-}(aq) + \overset{+4}{S}O_3^{2-}(aq) \rightarrow \overset{3+}{Cr}(aq) + \overset{+6}{S}O_4^{2-}(aq)$$

यह इस बात का सूचक है कि डाइक्रोमेट आयन ऑक्सीकारक तथा सल्फाइट आयन अपचायक है।

पद 3 : ऑक्सीकरण-संख्याओं की वृद्धि और ह्रास की गणना कीजिए तथा इन्हें एक समान बनाइए–

पद 2 से हम देख सकते हैं कि क्रोमियम और सल्फर की ऑक्सीकरण संख्या में परिवर्तन हुआ है। क्रोमियम की आक्सीकरण संख्या +6 से +3 में परिवर्तित होती है। अभिक्रिया में दाईं ओर क्रोमियम की ऑक्सीकरण संख्या में +3 की कमी आई है। सल्फर की आक्सीकरण संख्या +4 से +6 में परिवर्तित हो जाती है। दाईं ओर सल्फर की ऑक्सीकरण संख्या में +2 की वृद्धि हुई है। वृद्धि और ह्रास को एक समान बनाने के लिए दाईं ओर क्रोमियम आयन के सम्मुख संख्या 2 लिखिए और सल्फेट आयन के सम्मुख संख्या 3 लिखिए। अब समीकरण के दोनों ओर परमाणुओं की संख्या संतुलित कीजिए। इस प्रकार हम प्राप्त करते हैं –

$$\overset{+6}{Cr_2}O_7^{2-}(aq) + 3\overset{+4}{S}O_3^{2-}(aq) \rightarrow 2\overset{+3}{Cr}{}^{3+}(aq) + 3\overset{+6}{S}O_4^{2-}(aq)$$

पद 4 : क्योंकि यह अभिक्रिया अम्लीय माध्यम में संपन्न हो रही है तथा दोनों ओर के आयनों का आवेश एक समान नहीं है। इसलिए बाईं ओर $8H^+$ जोड़िए, जिससे आयनिक आवेश एक समान हो जाए।

$$Cr_2O_7^{2-}(aq) + 3SO_3^{2-}(aq) + 8H^+ \rightarrow 2Cr^{3+}(aq) + 3SO_4^{2-}(aq)$$

पद 5 : अंत में हाइड्रोजन अणुओं की गणना कीजिए। संतुलित अपचयोपचय अभिक्रिया प्राप्त करने के लिए

© NCERT not to be republished

दाईं ओर उपयुक्त संख्या में जल के अणुओं (यानी $4H_2O$) को जोड़िए–

$$Cr_2O_7^{2-}(aq) + 3SO_3^{2-}(aq) + 8H^+(aq) \rightarrow 2Cr^{3+}(aq) + 3SO_4^{2-}(aq) + 4H_2O(l)$$

उदाहरण 7.9

क्षारीय माध्यम में परमैंगनेट आयन ब्रोमाइड आयन से संतुलित आयनिक अभिक्रिया समीकरण लिखिए।

हल

पद 1 : समीकरण का ढाँचा इस प्रकार से है–

$$MnO_4^-(aq) + Br^-(aq) \rightarrow MnO_2(s) + BrO_3^-(aq)$$

पद 2 : Mn व Br की ऑक्सीकरण-संख्या लिखिए।

$$\overset{+7}{Mn}O_4^-(aq) + \overset{-1}{Br^-}(aq) \rightarrow \overset{+4}{Mn}O_2(s) + \overset{+5}{Br}O_3^-(aq)$$

यह इस बात का सूचक है कि परमैंगनेट आयन ऑक्सीकारक है तथा ब्रोमाइड आयन अपचायक है।

पद 3 : ऑक्सीकरण-संख्या में वृद्धि और ह्रास की गणना कीजिए तथा वृद्धि और ह्रास को एक समान बनाइए।

$$2\overset{+7}{Mn}O_4^-(aq) + \overset{-1}{Br^-}(aq) \rightarrow 2\overset{+4}{Mn}O_2(s) + \overset{+5}{Br}O_3^-(aq)$$

पद 4 : क्योंकि अभिक्रिया क्षारीय माध्यम में संपन्न हो रही है तथा आयनिक आवेश एक समान नहीं है, इसलिए आयनिक आवेश एक समान बनाने के लिए दाईं ओर $2OH^-$ आयन जोड़िए–

$$2MnO_4^-(aq) + Br^-(aq) \rightarrow 2MnO_2(s) + BrO_3^-(aq) + 2OH^-(aq)$$

पद 5 : अंत में हाइड्रोजन परमाणुओं की गणना कीजिए तथा बाईं ओर उपयुक्त संख्या में जल-अणुओं (यानी एक H_2O अणु) को जोड़िए, जिससे संतुलित अपचयोपचय अभिक्रिया प्राप्त हो जाए–

$$2MnO_4^-(aq) + Br^-(aq) + H_2O(l) \rightarrow 2MnO_2(s) + BrO_3^-(aq) + 2OH^-(aq)$$

(ख) अर्द्ध-अभिक्रिया विधि

इस विधि द्वारा दोनों अर्द्ध-अभिक्रियाओं को अलग-अलग संतुलित करते हैं तथा बाद में दोनों को जोड़कर संतुलित अभिक्रिया प्राप्त करते हैं।

मान लीजिए कि हमें Fe^{2+} आयन से Fe^{3+} आयन में डाइक्रोमेट आयन $(Cr_2O_7)^{2-}$ द्वारा अम्लीय माध्यम में ऑक्सीकरण अभिक्रिया संपन्न करनी है, जिसमें $Cr_2O_7^{2-}$ आयनों का Cr^{3+} आयन में अपचयन होता है। इसके लिए हम निम्नलिखित कदम उठाते हैं–

पद 1 : असंतुलित समीकरण को आयनिक रूप में लिखिए–

$$Fe^{2+}(aq) + Cr_2O_7^{2-}(aq) \rightarrow Fe^{3+}(aq) + Cr^{3+}(aq) \quad (7.50)$$

पद 2 : इस समीकरण को दो अर्द्ध-अभिक्रियाओं में विभक्त कीजिए–

ऑक्सीकरण अर्द्ध : $Fe^{2+}(aq) \rightarrow Fe^{3+}(aq)$ (7.51)

अपचयन अर्द्ध : $\overset{+6}{Cr_2}O_7^{2-}(aq) \rightarrow \overset{+3}{Cr}(aq)$ (7.52)

पद 3 : प्रत्येक अर्द्ध-अभिक्रिया के O तथा H में अतिरिक्त सभी परमाणुओं को संतुलित कीजिए। अर्द्ध-अभिक्रिया में अतिरिक्त परमाणुओं को संतुलित करने के लिए Cr^{3+} को 2 से गुणा करते हैं। ऑक्सीकरण अर्द्ध-अभिक्रिया Fe परमाणु के लिए पहले ही संतुलित है–

$$Cr_2O_7^{2-}(aq) \rightarrow 2Cr^{3+}(aq) \quad (7.53)$$

पद 4 : अम्लीय माध्यम में संपन्न होनेवाली अर्द्ध-अभिक्रिया में O परमाणु के संतुलन के लिए H_2O तथा H परमाणु के संतुलन के लिए H^+ जोड़िए। इस प्रकार हमें निम्नलिखित अभिक्रिया मिलती है–

$$Cr_2O_7^{2-}(aq) + 14H^+(aq) \rightarrow 2Cr^{3+}(aq) + 7H_2O(l) \quad (7.54)$$

पद 5 : अर्द्ध-अभिक्रियाओं में आवेशों के संतुलन के लिए इलेक्ट्रॉन जोड़िए। दोनों अर्द्ध-अभिक्रियाओं में इलेक्ट्रॉनों की संख्या एक जैसी रखने के लिए आवश्यकतानुसार किसी एक को या दोनों को उपयुक्त संख्या से गुणा कीजिए। आवेश को संतुलित करते हुए ऑक्सीकरण को दोबारा इस प्रकार लिखते हैं–

$$Fe^{2+}(aq) \rightarrow Fe^{3+}(aq) + e^- \quad (7.55)$$

अब अपचयन अर्द्ध-अभिक्रिया की बाईं ओर 12 धन आवेश हैं, 6 इलेक्ट्रॉन जोड़ देते हैं–

$$Cr_2O_7^{2-}(aq) + 14H^+(aq) + 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+}(aq) + 7H_2O(l) \quad (7.56)$$

दोनों अर्द्ध-अभिक्रियाओं में इलेक्ट्रॉनों की संख्या समान बनाने के लिए ऑक्सीकरण अर्द्ध-अभिक्रिया को 6 से गुणा करके इस प्रकार लिखते हैं–

$$6Fe^{2+}(aq) \rightarrow 6Fe^{3+}(aq) + 6e^- \quad (7.57)$$

पद 6 : दोनों अर्द्ध-अभिक्रियाओं को जोड़ने पर हम पूर्ण अभिक्रिया प्राप्त करते हैं तथा दोनों ओर के इलेक्ट्रॉन निरस्त कर देते हैं।

© NCERT not to be republished

$$6Fe^{2+}(aq) + Cr_2O_7^{2-}(aq) + 14H^+(aq) \rightarrow 6Fe^{3+}(aq) + 2Cr^{3+}(aq) + 7H_2O(l) \quad (7.58)$$

पद 7 : सत्यापित कीजिए कि समीकरण के दोनों ओर परमाणुओं की संख्या तथा आवेश समान हैं। यह अंतिम परीक्षण दर्शाता है कि समीकरण में परमाणुओं की संख्या तथा आवेश का पूरी तरह संतुलन है।

क्षारीय माध्यम में अभिक्रिया को पहले तो उसी प्रकार संतुलित कीजिए, जैसे अम्लीय माध्यम में करते हैं। बाद में समीकरण के दोनों ओर H^+ आयन की संख्या के बराबर OH^- जोड़ दीजिए। जहाँ H^+ तथा OH^- समीकरण एक ओर साथ हों, वहाँ दोनों को जोड़कर H_2O लिख दीजिए।

उदाहरण 7.10

परमैंगनेट (VII) आयन क्षारीय माध्यम में आयोडाइड आयन, I^- आण्विक आयोडीन I_2 तथा मैंगनीज (IV) ऑक्साइड (MnO_2) में ऑक्सीकृत करता है। इस अपचयोपचय अभिक्रिया को दर्शाने वाली संतुलित आयनिक अभिक्रिया लिखिए।

हल

पद 1 : पहले हम ढाँचा समीकरण लिखते हैं–

$$MnO_4^-(aq) + I^-(aq) \rightarrow MnO_2(s) + I_2(s)$$

पद 2 : दो अर्द्ध-अभिक्रियाएँ इस प्रकार हैं–

ऑक्सीकरण अर्द्ध-अभिक्रिया $\overset{-1}{I^-}(aq) \rightarrow \overset{0}{I_2}(s)$

अपचयन अर्द्ध-अभिक्रिया $\overset{+7}{MnO_4^-}(aq) \rightarrow \overset{+4}{MnO_2}(s)$

पद 3 : ऑक्सीकरण अर्द्ध-अभिक्रिया में I परमाणु का संतुलन करने पर हम लिखते हैं-

$$2I^-(aq) \rightarrow I_2(s)$$

पद 4 : O परमाणु के संतुलन के लिए हम उपचयन अभिक्रिया में दाईं ओर 2 जल-अणु जोड़ते हैं-

$$MnO_4^-(aq) \rightarrow MnO_2(s) + 2H_2O(l)$$

H परमाणु के संतुलन के लिए हम बाईं ओर चार H^+ आयन जोड़ देते हैं।

$$MnO_4^-(aq) + 4H^+(aq) \rightarrow MnO_2(s) + 2H_2O(l)$$

क्योंकि अभिक्रिया क्षारीय माध्यम में होती है, इसलिए $4H^+$ के लिए समीकरण के दोनों ओर हम $4OH^-$ जोड़ देते हैं।

$$MnO_4^-(aq) + 4H^+(aq) + 4OH^-(aq) \rightarrow MnO_2(s) + 2H_2O(l) + 4OH^-(aq)$$

H^+ आयन तथा OH^- आयन के योग को H_2O से बदलने पर परिणामी समीकरण बन गए–

$$MnO_4^-(aq) + 2H_2O(l) \rightarrow MnO_2(s) + 4OH^-(aq)$$

पद 5 : इस पद में हम दोनों अर्द्ध-अभिक्रियाओं में आवेश का संतुलन दर्शाई गई विधि द्वारा करते हैं।

$$2I^-(aq) \rightarrow I_2(s) + 2e^-$$

$$MnO_4^-(aq) + 2H_2O(l) + 3e^- \rightarrow MnO_2(s) + 4OH^-(aq)$$

इलेक्ट्रॉनों की संख्या एक समान बनाने के लिए ऑक्सीकरण अर्द्ध-अभिक्रिया को 3 से तथा अपचयन अर्द्ध-अभिक्रिया को 2 से गुणा करते हैं।

$$6I^-(aq) \rightarrow 3I_2(s) + 6e^-$$

$$2MnO_4^-(aq) + 4H_2O(l) + 6e^- \rightarrow 2MnO_2(s) + 8OH^-(aq)$$

पद 6 : दोनों अर्द्ध-अभिक्रियाओं को जोड़कर दोनों ओर के इलेक्ट्रॉनों को निरस्त करने पर यह समीकरण प्राप्त होता है–

$$6I^-(aq) + 2MnO_4^-(aq) + 4H_2O(l) \rightarrow 3I_2(s) + 2MnO_2(s) + 8OH^-(aq)$$

पद 7 : अंतिम सत्यापन दर्शाता है कि दोनों ओर के परमाणुओं की संख्या तथा आवेश की दृष्टि से समीकरण संतुलित है।

7.3.3 अपचयोपचय अभिक्रियाओं पर आधारित अनुमापन

अम्लक्षार निकाय में हम ऐसी अनुमापन विधि के संपर्क में आते हैं, जिससे एक विलयन की प्रबलता pH संवेदनशील संसूचक का प्रयोग कर दूसरे विलयन से ज्ञात करते हैं। समान रूप से अपचयोपचयन निकाय में अनुमापन विधि अपनाई जा सकती है, जिसमें अपचयोपचय संवेदनशील संसूचक का प्रयोग कर रिडक्टेंट/ऑक्सीडेंट की प्रबलता ज्ञात की जा सकती है। अपचयोपचय अनुमापन में संसूचक का प्रयोग निम्नलिखित उदाहरण द्वारा निरूपित किया गया है–

(i) यदि कोई अभिकारक (जो स्वयं किसी गहरे रंग का हो, जैसे–परमैंगनेट आयन MnO_4^-) स्वयंसूचक (Self indicator) की भाँति कार्य करता है। जब अपचायक (Fe^{2+} या $C_2O_4^{2-}$) का अंतिम भाग ऑक्सीकृत हो चुका हो, तो दृश्य अंत्यबिंदु प्राप्त होता है। MnO_4^- आयन की सांद्रता

© NCERT not to be republished

10^{-6} mol dm^{-3} (10^{-6} mol L^{-1}) से कम होने पर भी गुलाबी रंग की प्रथम स्थायी झलक दिखती है। इससे तुल्यबिंदु पर रंग न्यूनता से अतिलंघित हो जाता है, जहाँ अपचायक तथा ऑक्सीकारक अपनी मोल रससमीकरण-मिति के अनुसार समान मात्रा में होते हैं।

(ii) जैसा MnO_4^- के अनुमापन में होता है, यदि वैसा कोई रंग-परिवर्तन स्वतः नहीं होता है, तो ऐसे भी सूचक हैं, जो अपचायक के अंतिम भाग के उपभोगित हो जाने पर स्वयं ऑक्सीकृत होकर नाटकीय ढंग से रंग-परिवर्तन करते हैं। इसका सर्वोत्तम उदाहरण $Cr_2O_7^{2-}$ द्वारा दिया जाता है, जो स्वयं सूचक नहीं है, लेकिन तुल्यबिंदु के बाद यह डाइफेनिल एमीन सूचक को ऑक्सीकृत करके गहरा नीला रंग प्रदान करता है। इस प्रकार यह अंत्यबिंदु का सूचक होता है।

(iii) एक अन्य विधि भी उपलब्ध है, जो रोचक और सामान्य भी है। इसका प्रयोग केवल उन अभिकारकों तक सीमित है, जो I^- आयनों को ऑक्सीकृत कर सकते हैं। उदाहरण के तौर पर–

$$2Cu^{2+}(aq) + 4I^-(aq) \rightarrow Cu_2I_2(s) + I_2(aq) \quad (7.59)$$

इस विधि का आधार आयोडीन का स्टार्च के साथ गहरा नीला रंग देना तथा आयोडीन की थायोसल्फेट आयन से विशेष अभिक्रिया है, जो अपचयोपचय अभिक्रिया भी है।

$$I_2(aq) + 2\,S_2O_3^{2-}(aq) \rightarrow 2I^-(aq) + S_4O_6^{2-}(aq) \quad (7.60)$$

यद्यपि I_2 जल में अविलेय है, KI के विलयन में KI_3 के रूप में विलेय है।

अंत्यबिंदु को स्टार्च डालकर पहचाना जाता हैं। शेष स्टाइकियोमिती गणनाएँ ही हैं।

7.3.4 ऑक्सीकरण अंकधारणा की सीमाएँ

उपरोक्त विवेचना से आप यह जान गए हैं कि उपचयोपचय विधियों का विकास समयानुसार होता गया है। विकास का यह क्रम अभी जारी है। वास्तव में कुछ समय पहले तक ऑक्सीकरण पद्धति को अभिक्रिया में संलग्न परमाणु (एक या अधिक) के चारों ओर इलेक्ट्रॉन घनत्व में ह्रास के रूप में तथा अपचयन पद्धति को इलेक्ट्रॉन घनत्व-वृद्धि के रूप में देखा जाता था।

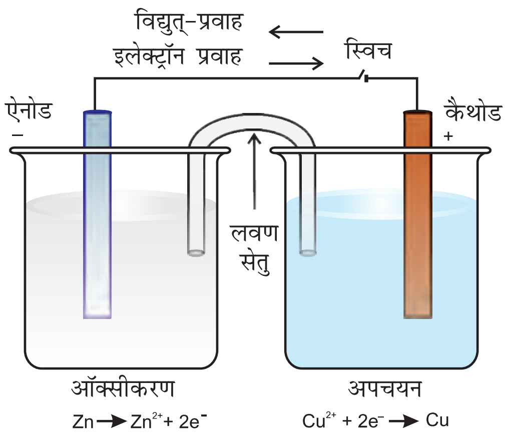
7.4 अपचयोपचन अभिक्रियाएँ तथा इलेक्ट्रोड प्रक्रम

यदि ज़िंक की छड़ को कॉपर सल्फेट के विलयन में डुबोएँ, तो अभिक्रिया (7.15) के अनुसार संगत प्रयोग दिखाई देता है। इस अपचयोपचय अभिक्रिया के दौरान ज़िंक से कॉपर पर इलेक्ट्रॉन के प्रत्यक्ष स्थानांतरण द्वारा ज़िंक का ऑक्सीकरण ज़िंक आयन के रूप में होता है तथा कॉपर आयनों का अपचयन कॉपर धातु के रूप में होता है। इस अभिक्रिया में ऊष्मा का उत्सर्जन होता है। अभिक्रिया की ऊष्मा विद्युत् ऊर्जा में परिवर्तित हो जाती है। इसके लिए कॉपर सल्फेट विलयन से ज़िंक धातु का पृथक्करण करना आवश्यक हो जाता है। हम कॉपर सल्फेट घोल को एक बीकर में रखते हैं, कॉपर की छड़ या पत्ती को इसमें डाल देते हैं। एक दूसरे बीकर में ज़िंक सल्फेट घोल डालते हैं तथा ज़िंक की छड़ या पत्ती इसमें डालते हैं। किसी भी बीकर में कोई भी अभिक्रिया नहीं होती तथा दोनों बीकरों में धातु और उसके लवण के घोल के अंतरापृष्ठ पर एक ही रसायन के अपचयित और ऑक्सीकृत रूप एक साथ उपस्थित होते हैं। ये अपचयन तथा ऑक्सीकरण अर्द्ध-अभिक्रियाओं में उपस्थित स्पीशीज़ को दर्शाते हैं। ऑक्सीकरण तथा अपचयन अभिक्रियाओं में भाग ले रहे पदार्थों के ऑक्सीकृत तथा अपचयित स्वरूपों की एक साथ उपस्थिति से रेडॉक्स युग्म को परिभाषित करते हैं।

इस ऑक्सीकृत स्वरूप को अपचयित स्वरूप से एक सीधी रेखा या तिरछी रेखा द्वारा पृथक् करना दर्शाया गया है, जो अंतरापृष्ठ (जैसे-ठोस/घोल) को दर्शाती है। उदाहरण के लिए, इस प्रयोग में दो रेडॉक्स युग्मों को Zn^{2+}/Zn तथा Cu^{2+}/Cu द्वारा दर्शाया गया है। दोनों में ऑक्सीकृत स्वरूप को अपचयित स्वरूप से पहले लिखा जाता है। अब हम कॉपर सल्फेट घोल वाले बीकर को ज़िंक सल्फेट घोल वाले बीकर के पास रखते हैं (चित्र 7.3)। दोनों बीकरों के घोलों को लवण-सेतु द्वारा जोड़ते हैं (लवण-सेतु U आकृति की एक नली है, जिसमें पोटैशियम क्लोराइड या अमोनियम नाइट्रेट के घोल को सामान्यतया 'ऐगर-ऐगर' के साथ उबालकर U नली में भरकर तथा ठंडा करके जेली बना देते हैं)। इन दोनों विलयनों को बिना एक-दूसरे से मिलाए हुए वैद्युत् संपर्क प्रदान किया जाता है। ज़िंक तथा कॉपर की छड़ों को ऐमीटर तथा स्विच के प्रावधान द्वारा धातु के तार से जोड़ा जाता है। चित्र 7.3, पृष्ठ 252 में दर्शाई गई व्यवस्था को 'डेनियल सेल' कहते हैं। जब स्विच 'ऑफ' (बंद) स्थिति में होता है, तो किसी बीकर में कोई भी अभिक्रिया नहीं होती और धातु के तार से विद्युत्-धारा प्रवाहित नहीं होती है। स्विच को ऑन करते ही हम पाते हैं कि–

1. Zn से Cu^{2+} तक इलेक्ट्रॉनों का स्थानांतरण प्रत्यक्ष रूप से न होकर दोनों छड़ों को जोड़ने वाले धात्विक तार के द्वारा होता है, जो तीर द्वारा विद्युत्-धारा में प्रवाह के रूप में दर्शाया गया है।

not to be republished © NCERT



चित्र 7.3 डेनियल सेल की आयोजना। ऐनोड पर Zn के ऑक्सीकरण द्वारा उत्पन्न इलेक्ट्रॉन बाहरी परिपथ से कैथोड तक पहुँचते हैं। सेल के अंदर का परिपथ लवण-सेतु के माध्यम से आयनों के विस्थापन द्वारा पूरा होता है। ध्यान दीजिए कि विद्युत्-प्रवाह की दिशा इलेक्ट्रॉनों के प्रवाह की दिशा के विपरीत है।

2. एक बीकर में रखे घोल से दूसरे बीकर के घोल की ओर लवण-सेतु के माध्यम से आयनों के अभिगमन द्वारा विद्युत् प्रवाहित होती है। हम जानते हैं कि कॉपर और ज़िंक की छड़ों, जिन्हें 'इलेक्ट्रोड' कहते हैं, में विभव का अंतर होने पर ही विद्युत्-धारा का प्रवाह संभव है।

तालिका 7.1 298 K पर मानक इलेक्ट्रोड विभव-आयन

आयन जलीय स्पीशीज़ के रूप में तथा जल द्रव के रूप में उपस्थित हैं: गैस तथा ठोस को g तथा s द्वारा दर्शाया गया है।

अभिक्रिया (ऑक्सीकृत स्वरूप $+ne^- \rightarrow$	अपचयित स्वरूप)	$E^\ominus$ / V
$F_2(g) + 2e^-$	$\rightarrow 2F^-$	2.87
$Co^{3+} + e^-$	$\rightarrow Co^{2+}$	1.81
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^-$	$\rightarrow 2H_2O$	1.78
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^-$	$\rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$	1.51
$Au^{3+} + 3e^-$	$\rightarrow Au(s)$	1.40
$Cl_2(g) + 2e^-$	$\rightarrow 2Cl^-$	1.36
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^-$	$\rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$	1.33
$O_2(g) + 4H^+ + 4e^-$	$\rightarrow 2H_2O$	1.23
$MnO_2(s) + 4H^+ + 2e^-$	$\rightarrow Mn^{2+} + 2H_2O$	1.23
$Br_2 + 2e^-$	$\rightarrow 2Br^-$	1.09
$NO_3^- + 4H^+ + 3e^-$	$\rightarrow NO(g) + 2H_2O$	0.97
$2Hg^{2+} + 2e^-$	$\rightarrow Hg_2^{2+}$	0.92
$Ag^+ + e^-$	$\rightarrow Ag(s)$	0.80
$Fe^{3+} + e^-$	$\rightarrow Fe^{2+}$	0.77
$O_2(g) + 2H^+ + 2e^-$	$\rightarrow H_2O_2$	0.68
$I_2(s) + 2e^-$	$\rightarrow 2I^-$	0.54
$Cu^+ + e^-$	$\rightarrow Cu(s)$	0.52
$Cu^{2+} + 2e^-$	$\rightarrow Cu(s)$	0.34
$AgCl(s) + e^-$	$\rightarrow Ag(s) + Cl^-$	0.22
$AgBr(s) + e^-$	$\rightarrow Ag(s) + Br^-$	0.10
$2H^+ + 2e^-$	**$\rightarrow H_2(g)$**	**0.00**
$Pb^{2+} + 2e^-$	$\rightarrow Pb(s)$	–0.13
$Sn^{2+} + 2e^-$	$\rightarrow Sn(s)$	–0.14
$Ni^{2+} + 2e^-$	$\rightarrow Ni(s)$	–0.25
$Fe^{2+} + 2e^-$	$\rightarrow Fe(s)$	–0.44
$Cr^{3+} + 3e^-$	$\rightarrow Cr(s)$	–0.74
$Zn^{2+} + 2e^-$	$\rightarrow Zn(s)$	–0.76
$2H_2O + 2e^-$	$\rightarrow H_2(g) + 2OH^-$	–0.83
$Al^{3+} + 3e^-$	$\rightarrow Al(s)$	–1.66
$Mg^{2+} + 2e^-$	$\rightarrow Mg(s)$	–2.36
$Na^+ + e^-$	$\rightarrow Na(s)$	–2.71
$Ca^{2+} + 2e^-$	$\rightarrow Ca(s)$	–2.87
$K^+ + e^-$	$\rightarrow K(s)$	–2.93
$Li^+ + e^-$	$\rightarrow Li(s)$	–3.05

(बाईं ओर ऊपर की ओर तीर: ऑक्सीकारक के बढ़ते सामर्थ्य; दाईं ओर नीचे की ओर तीर: अपचायक के बढ़ते सामर्थ्य)

1. ऋणात्मक $E^\ominus$ का अर्थ यह है कि रेडॉक्स युग्म H^+/H_2 की तुलना में प्रबल अपचायक है।
2. धनात्मक $E^\ominus$ का अर्थ यह है कि रेडॉक्स युग्म H^+/H_2 की तुलना में दुर्बल अपचायक है।

© NCERT not to be republished

प्रत्येक इलेक्ट्रोड के विभव को 'इलेक्ट्रोड विभव' कहते हैं। यदि इलेक्ट्रोड अभिक्रिया में भाग लेने वाले सभी स्पीशीज़ की इकाई सांद्रता हो (यदि इलेक्ट्रोड अभिक्रिया में कोई गैस निकलती है, तो उसे एक वायुमंडलीय दाब पर होना चाहिए) तथा अभिक्रिया 298K पर होती हो, तो प्रत्येक इलेक्ट्रोड पर विभव को **मानक इलेक्ट्रोड विभव** कहते हैं। मान्यता के अनुसार, हाइड्रोजन का मानक इलेक्ट्रोड विभव 0.00 वोल्ट होता है। प्रत्येक इलेक्ट्रोड अभिक्रिया के लिए इलेक्ट्रोड विभव का मान सक्रिय स्पीशीज़ की ऑक्सीकृत/अपचयित अवस्था की आपेक्षिक प्रवृत्ति का माप है। E^o के ऋणात्मक होने का अर्थ है कि रेडॉक्स युग्म H^+/H_2 की तुलना में अधिक शक्तिशाली अपचायक है। धनात्मक E^o का अर्थ यह है कि H^+/H_2 की तुलना में एक दुर्बल अपचायक है। मानक इलेक्ट्रोड विभव बहुत महत्त्वपूर्ण है। इनसे हमें बहुत सी दूसरी उपयोगी जानकारियाँ भी मिलती हैं। कुछ चुनी हुई इलेक्ट्रोड अभिक्रियाओं (अपचयन अभिक्रिया) के मानक इलेक्ट्रोड विभव के मान तालिका 7.1 में दिए गए हैं। इलेक्ट्रोड अभिक्रियाओं तथा सेलों के बारे में और अधिक विस्तार से आप अगली कक्षा में पढ़ेंगे।

सारांश

अभिक्रियाओं का एक महत्त्वपूर्ण वर्ग अपचयोपचय अभिक्रिया है, जिसमें **ऑक्सीकरण** तथा **अपचयन** साथ-साथ होते हैं। इस पाठ में तीन प्रकार की संकल्पनाएँ विस्तार से दी गई हैं–चिरप्रतिष्ठित (Classical), इलेक्ट्रॉनिक तथा ऑक्सीकरण-संख्या। इन संकल्पनाओं के आधार पर ऑक्सीकरण, अपचयन, ऑक्सीकारक **(ऑक्सीडेंट)** तथा अपचायक (रिडक्टेंट) को समझाया गया है। संगत नियमों के अंतर्गत ऑक्सीकरण-संख्या का निर्धारण किया गया है। ये दोनों **ऑक्सीकरण-संख्या** तथा **आयन इलेक्ट्रॉन विधियाँ** अपचयोपचय अभिक्रियाओं के समीकरण लिखने में उपयोगी हैं। अपचयोपचय अभिक्रियाओं को चार वर्गों में विभाजित किया गया है–योग, अपघटन, विस्थापन तथा असमानुपातन। **रिडॉक्स युग्म** तथा **इलेक्ट्रॉड प्रक्रम** की अवधारणा को प्रस्तुत किया गया है। रेडॉक्स अभिक्रियाओं का इलेक्ट्रोड अभिक्रियाओं तथा सेलों के अध्ययन में व्यापक अनुप्रयोग होता है।

अभ्यास

7.1 निम्नलिखित स्पीशीज़ में प्रत्येक रेखांकित तत्त्व की ऑक्सीकरण-संख्या का निर्धारण कीजिए–

(क) $NaH_2\underline{P}O_4$ (ख) $NaH\underline{S}O_4$ (ग) $H_4\underline{P}_2O_7$ (घ) $K_2\underline{Mn}O_4$

(ङ) $Ca\underline{O}_2$ (च) $Na\underline{B}H_4$ (छ) $H_2\underline{S}_2O_7$ (ज) $KAl(\underline{S}O_4)_2.12\ H_2O$

7.2 निम्नलिखित यौगिकों के रेखांकित तत्त्वों की ऑक्सीकरण-संख्या क्या है तथा इन परिणामों को आप कैसे प्राप्त करते हैं?

(क) $K\underline{I}_3$ (ख) $H_2\underline{S}_4O_6$ (ग) $\underline{Fe}_3O_4$ (घ) $\underline{C}H_3\underline{C}H_2OH$ (ङ) $\underline{C}H_3\underline{C}OOH$

7.3 निम्नलिखित अभिक्रियाओं का अपचयोपचय अभिक्रियाओं के रूप में औचित्य स्थापित करने का प्रयास करें–

(क) $CuO(s) + H_2(g) \rightarrow Cu(s) + H_2O(g)$

(ख) $Fe_2O_3(s) + 3CO(g) \rightarrow 2Fe(s) + 3CO_2(g)$

(ग) $4BCl_3(g) + 3LiAlH_4(s) \rightarrow 2B_2H_6(g) + 3LiCl(s) + 3\ AlCl_3(s)$

(घ) $2K(s) + F_2(g) \rightarrow 2K^+F^-(s)$

(ङ) $4\ NH_3(g) + 5\ O_2(g) \rightarrow 4NO(g) + 6H_2O(g)$

7.4 फ्लुओरीन बर्फ से अभिक्रिया करके यह परिवर्तन लाती है–

$H_2O(s) + F_2(g) \rightarrow HF(g) + HOF(g)$

इस अभिक्रिया का अपचयोपचय औचित्य स्थापित कीजिए।

7.5 H_2SO_5, Cr_2O^{2-} तथा NO_3^- में सल्फर, क्रोमियम तथा नाइट्रोजन की ऑक्सीकरण-संख्या की गणना कीजिए। साथ ही इन यौगिकों की संरचना बताइए तथा इसमें हेत्वाभास (Fallacy) का स्पष्टीकरण दीजिए।

© NCERT not to be republished

7.6 निम्नलिखित यौगिकों के सूत्र लिखिए–

(क) मरक्यूरी (II) क्लोराइड (ख) निकल (II) सल्फेट

(ग) टिन (IV) ऑक्साइड (घ) थेलियम (I) सल्फेट

(ङ) आयरन (III) सल्फेट (च) क्रोमियम (III) ऑक्साइड

7.7 उन पदार्थों की सूची तैयार कीजिए, जिनमें कार्बन – 4 से +4 तक की तथा नाइट्रोजन –3 से +5 तक की ऑक्सीकरण अवस्था होती है।

7.8 अपनी अभिक्रियाओं में सल्फर डाइऑक्साइड तथा हाइड्रोजन परॉक्साइड ऑक्सीकारक तथा अपचायक—दोनों ही रूपों में क्रिया करते हैं, जबकि ओज़ोन तथा नाइट्रिक अम्ल केवल ऑक्सीकारक के रूप में ही। क्यों?

7.9 इन अभिक्रियाओं को देखिए—

(क) $6\,CO_2(g) + 6H_2O(l) \rightarrow C_6H_{12}O_6(aq) + 6O_2(g)$

(ख) $O_3(g) + H_2O_2(l) \rightarrow H_2O(l) + 2O_2(g)$

बताइए कि इन्हें निम्नलिखित ढंग से लिखना ज्यादा उचित क्यों है?

(क) $6CO_2(g) + 12H_2O(l) \rightarrow C_6H_{12}O_6(aq) + 6H_2O(l) + 6O_2(g)$

(ख) $O_3(g) + H_2O_2(l) \rightarrow H_2O(l) + O_2(g) + O_2(g)$

उपरोक्त अपचयोपचय अभिक्रियाओं (क) तथा (ख) के अन्वेषण की विधि सुझाइए।

7.10 AgF_2 एक अस्थिर यौगिक है। यदि यह बन जाए, तो यह यौगिक एक अति शक्तिशाली ऑक्सीकारक की भाँति कार्य करता है। क्यों?

7.11 ''जब भी एक ऑक्सीकारक तथा अपचायक के बीच अभिक्रिया संपन्न की जाती है, तब अपचायक के आधिक्य में निम्नतर ऑक्सीकरण अवस्था का यौगिक तथा ऑक्सीकारक के आधिक्य में उच्चतर ऑक्सीकरण अवस्था का यौगिक बनता है।'' इस वक्तव्य का औचित्य तीन उदाहरण देकर दीजिए।

7.12 इन प्रेक्षणों की अनुकूलता को कैसे समझाएँगे?

(क) यद्यपि क्षारीय पोटैशियम परमैंगनेट तथा अम्लीय पोटैशियम परमैंगनेट–दोनों ही ऑक्सीकारक हैं। फिर भी टॉलुइन से बेंजोइक अम्ल बनाने के लिए हम एल्कोहॉलक पोटैशियम परमैंगनेट का प्रयोग ऑक्सीकारक के रूप में क्यों करते हैं? इस अभिक्रिया के लिए संतुलित अपचयोपचय समीकरण दीजिए।

(ख) क्लोराइडयुक्त अकार्बनिक यौगिक में सांद्र सल्फ्युरिक अम्ल डालने पर हमें तीक्ष्ण गंध वाली HCl गैस प्राप्त होती है, परंतु यदि मिश्रण में ब्रोमाइड उपस्थित हो, तो हमें ब्रोमीन की लाल वाष्प प्राप्त होती है, क्यों?

7.13 निम्नलिखित अभिक्रियाओं में ऑक्सीकृत, अपचयित, ऑक्सीकारक तथा अपचायक पदार्थ पहचानिए–

(क) $2AgBr(s) + C_6H_6O_2(aq) \rightarrow 2Ag(s) + 2HBr(aq) + C_6H_4O_2(aq)$

(ख) $HCHO(l) + 2[Ag(NH_3)_2]^+(aq) + 3OH^-(aq) \rightarrow 2Ag(s) + HCOO^-(aq) + 4NH_3(aq) + 2H_2O(l)$

(ग) $HCHO(l) + 2\,Cu^{2+}(aq) + 5\,OH^-(aq) \rightarrow Cu_2O(s) + HCOO^-(aq) + 3H_2O(l)$

(घ) $N_2H_4(l) + 2H_2O_2(l) \rightarrow N_2(g) + 4H_2O(l)$

(ङ) $Pb(s) + PbO_2(s) + 2H_2SO_4(aq) \rightarrow 2PbSO_4(s) + 2H_2O(l)$

7.14 निम्नलिखित अभिक्रियाओं में एक ही अपचायक थायोसल्फेट, आयोडीन तथा ब्रोमीन से अलग-अलग प्रकार से अभिक्रिया क्यों करता है?

$2\,S_2O_3^{2-}(aq) + I_2(s) \rightarrow S_4O_6^{2-}(aq) + 2I^-(aq)$

$S_2O_3^{2-}(aq) + 2Br_2(l) + 5\,H_2O(l) \rightarrow 2SO_4^{2-}(aq) + 4Br^-(aq) + 10H^+(aq)$

not to be republished © NCERT

7.15 अभिक्रिया देते हुए सिद्ध कीजिए कि हैलोजनों में फ्लुओरीन श्रेष्ठ ऑक्सीकारक तथा हाइड्रोहैलिक यौगिकों में हाइड्रोआयोडिक अम्ल श्रेष्ठ अपचायक है।

7.16 निम्नलिखित अभिक्रिया क्यों होती है—

$XeO_6^{4-}(aq) + 2F^-(aq) + 6H^+(aq) \rightarrow XeO_3(g) + F_2(g) + 3H_2O(l)$

यौगिक Na_4XeO_6 (जिसका एक भाग XeO_6^{4-} है) के बारे में आप इस अभिक्रिया में क्या निष्कर्ष निकाल सकते हैं?

7.17 निम्नलिखित अभिक्रियाओं में

(क) $H_3PO_2(aq) + 4\ AgNO_3(aq) + 2\ H_2O(l) \rightarrow H_3PO_4(aq) + 4Ag(s) + 4HNO_3(aq)$

(ख) $H_3PO_2(aq) + 2CuSO_4(aq) + 2\ H_2O(l) \rightarrow H_3PO_4(aq) + 2Cu(s) + H_2SO_4(aq)$

(ग) $C_6H_5CHO(l) + 2[Ag(NH_3)_2]^+(aq) + 3OH^-(aq) \rightarrow C_6H_5COO^-(aq) + 2Ag(s) + 4NH_3(aq) + 2\ H_2O(l)$

(घ) $C_6H_5CHO(l) + 2Cu^{2+}(aq) + 5OH^-(aq) \rightarrow$ कोई परिवर्तन नहीं।

इन अभिक्रियाओं से Ag^+ तथा Cu^{2+} के व्यवहार के विषय में निष्कर्ष निकालिए।

7.18 आयन इलेक्ट्रॉन विधि द्वारा निम्नलिखित रेडॉक्स अभिक्रियाओं को संतुलित कीजिए —

(क) $MnO_4^-(aq) + I^-(aq) \rightarrow MnO_2(s) + I_2(s)$ (क्षारीय माध्यम)

(ख) $MnO_4^-(aq) + SO_2(g) \rightarrow Mn^{2+}(aq) + HSO_4^-(aq)$ (अम्लीय माध्यम)

(ग) $H_2O_2(aq) + Fe^{2+}(aq) \rightarrow Fe^{3+}(aq) + H_2O(l)$ (अम्लीय माध्यम)

(घ) $Cr_2O_7^{2-} + SO_2(g) \rightarrow Cr^{3+}(aq) + SO_4^{2-}(aq)$ (अम्लीय माध्यम)

7.19 निम्नलिखित अभिक्रियाओं के समीकरणों को आयन इलेक्ट्रॉन तथा ऑक्सीकरण-संख्या विधि (क्षारीय माध्यम में) द्वारा संतुलित कीजिए तथा इनमें ऑक्सीकरण और अपचायकों की पहचान कीजिए—

(क) $P_4(s) + OH^-(aq) \rightarrow PH_3(g) + HPO_2^-(aq)$

(ख) $N_2H_4(l) + ClO_3^-(aq) \rightarrow NO(g) + Cl^-(g)$

(ग) $Cl_2O_7(g) + H_2O_2(aq) \rightarrow ClO_2^-(aq) + O_2(g) + H^+$

7.20 निम्नलिखित अभिक्रिया से आप कौन सी सूचनाएँ प्राप्त कर सकते हैं—

$(CN)_2(g) + 2OH^-(aq) \rightarrow CN^-(aq) + CNO^-(aq) + H_2O(l)$

7.21 Mn^{3+} आयन विलयन में अस्थायी होता है तथा असमानुपातन द्वारा Mn^{2+}, MnO_2 और H^+ आयन देता है। इस अभिक्रिया के लिए संतुलित आयनिक समीकरण लिखिए—

7.22 Cs, Ne, I, तथा F में ऐसे तत्त्व की पहचान कीजिए, जो

(क) केवल ऋणात्मक ऑक्सीकरण अवस्था प्रदर्शित करता है।

(ख) केवल धनात्मक ऑक्सीकरण अवस्था प्रदर्शित करता है।

(ग) ऋणात्मक तथा धनात्मक दोनों ऑक्सीकरण अवस्था प्रदर्शित करता है।

(घ) न ऋणात्मक और न ही धनात्मक ऑक्सीकरण अवस्था प्रदर्शित करता है।

7.23 जल के शुद्धिकरण में क्लोरीन को प्रयोग में लाया जाता है। क्लोरीन की अधिकता हानिकारक होती है। सल्फरडाइऑक्साइड से अभिक्रिया करके इस अधिकता को दूर किया जाता है। जल में होने वाले इस अपचयोपचय परिवर्तन के लिए संतुलित समीकरण लिखिए।

7.24 इस पुस्तक में दी गई आवर्त सारणी की सहायता से निम्नलिखित प्रश्नों के उत्तर दीजिए—

(क) संभावित अधातुओं के नाम बताइए, जो असमानुपातन की अभिक्रिया प्रदर्शित कर सकती हों।

(ख) किन्हीं तीन धातुओं के नाम बताइए, जो असमानुपातन अभिक्रिया प्रदर्शित कर सकती हों।

© NCERT not to be republished

7.25 नाइट्रिक अम्ल निर्माण की ओस्टवाल्ड विधि के प्रथम पद में अमोनिया गैस के ऑक्सीजन गैस द्वारा ऑक्सीकरण से नाइट्रिक ऑक्साइड गैस तथा जलवाष्प बनती है। 10.0 ग्राम अमोनिया तथा 20.00 ग्राम ऑक्सीजन द्वारा नाइट्रिक ऑक्साइड की कितनी अधिकतम मात्रा प्राप्त हो सकती है?

7.26 सारणी 7.1 में दिए गए मानक विभवों की सहायता से अनुमान लगाइए कि क्या इन अभिकारकों के बीच अभिक्रिया संभव है?

(क) Fe^{3+} तथा $I^-(aq)$

(ख) Ag^+ तथा $Cu(s)$

(ग) $Fe^{3+}(aq)$ तथा $Br^-(aq)$

(घ) $Ag(s)$ तथा $Fe^{3+}(aq)$

(ङ) $Br_2(aq)$ तथा Fe^{2+}

7.27 निम्नलिखित में से प्रत्येक के विद्युत्-अपघटन से प्राप्त उत्पादों के नाम बताइए–

(क) सिल्वर इलेक्ट्रोड के साथ $AgNO_3$ का जलीय विलयन

(ख) प्लैटिनम इलेक्ट्रोड के साथ $AgNO_3$ का जलीय विलयन

(ग) प्लैटिनम इलेक्ट्रोड के साथ H_2SO_4 का तनु विलयन

(घ) प्लैटिनम इलेक्ट्रोड के साथ $CuCI_2$ का जलीय विलयन

7.28 निम्नलिखित धातुओं को उनके लवणों के विलयन में से विस्थापन की क्षमता के क्रम में लिखिए–

Al, Cu, Fe, Mg तथा Zn

7.29 नीचे दिए गए मानक इलेक्ट्रोड विभवों के आधार पर धातुओं को उनकी बढ़ती अपचायक क्षमता के क्रम में लिखिए–

$K^+/K = -2.93V$, $Ag^+/Ag = 0.80V$,

$Hg^{2+}/Hg = 0.79V$

$Mg2+/Mg = -2.37V$, $Cr^{3+}/Cr = -0.74V$

7.30 उस गैल्वेनी सेल को चित्रित कीजिए, जिसमें निम्नलिखित अभिक्रिया होती है–

$Zn(s) + 2Ag^+(aq) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + 2Ag(s)$

अब बताइए कि–

(क) कौन सा इलेक्ट्रोड ऋण आवेशित है?

(ख) सेल में विद्युत्धारा के वाहक कौन हैं?

(ग) प्रत्येक इलेक्ट्रोड पर होने वाली अभिक्रियाएँ क्या हैं?

© NCERT not to be republished

11085CH12

एकक 8

कार्बनिक रसायन : कुछ आधारभूत सिद्धांत तथा तकनीकें

ORGANIC CHEMISTRY: SOME BASIC PRINCIPLES & TECHNIQUES

उद्देश्य

इस एकक के अध्ययन के बाद आप –

- कार्बन की चतुर्संयोजकता तथा कार्बनिक अणुओं की आकृतियों को समझ सकेंगे;
- कार्बनिक अणुओं की संरचनाओं को विभिन्न प्रकार से लिख सकेंगे;
- कार्बनिक यौगिकों का वर्गीकरण कर सकेंगे;
- नामांकरण की IUPAC पद्धति के अनुसार यौगिकों को नाम दे सकेंगे तथा उन नामों के आधार पर उनकी संरचना लिख सकेंगे;
- कार्बनिक अभिक्रियाओं की क्रियाविधि की धारणा को समझ सकेंगे;
- कार्बनिक यौगिकों की संरचना तथा अभिक्रियाशीलता पर इलेक्ट्रॉन-विस्थापन के प्रभाव की व्याख्या कर सकेंगे;
- कार्बनिक अभिक्रियाओं के प्रकार को पहचान सकेंगे;
- कार्बनिक यौगिकों के शुद्धिकरण की तकनीकों को सीख सकेंगे;
- कार्बनिक यौगिकों के गुणात्मक विश्लेषण में सम्मिलित रासायनिक अभिक्रियाओं को लिख सकेंगे;
- कार्बनिक यौगिकों के मात्रात्मक विश्लेषण में सम्मिलित सिद्धांतों को समझ सकेंगे।

पिछले एकक में आपने सीखा कि कार्बन का एक अद्वितीय गुण होता है, जिसे **'शृंखलन'** (Catenation) कहते हैं। इस कारण यह अन्य कार्बन परमाणुओं के साथ सहसंयोजक आबंध बनाता है। यह अन्य तत्त्वों, जैसे–हाइड्रोजन, ऑक्सीजन, नाइट्रोजन, सल्फर, फास्फोरस तथा हैलोजेनों के परमाणुओं के साथ भी सहसंयोजक आबंध बनाता है। इस प्रकार के यौगिकों का अध्ययन रसायन शास्त्र की एक अलग शाखा के अंतर्गत किया जाता है, जिसे **कार्बनिक रसायन** कहते हैं। इस एकक में कुछ आधारभूत सिद्धांत तथा विश्लेषण-तकनीकें सम्मिलित हैं, जो कार्बनिक यौगिकों के विरचन तथा गुणों को समझने के लिए आवश्यक हैं।

8.1 सामान्य प्रस्तावना

पृथ्वी पर जीवन को बनाए रखने के लिए कार्बनिक यौगिक अनिवार्य हैं। इसके अंतर्गत जटिल अणु हैं, जैसे–आनुवांशिक सूचना वाले डीऑक्सी राइबोन्यूक्लीक अम्ल (डी.एन.ए.) तथा प्रोटीन, जो हमारे रक्त, माँसपेशी एवं त्वचा के आवश्यक यौगिक बनाते हैं। कार्बनिक यौगिक कपड़ों, ईधनों, बहुलकों, रंजकों, दवाओं आदि पदार्थों में होते हैं। इन यौगिकों के अनुप्रयोगों के ये कुछ महत्त्वपूर्ण क्षेत्र हैं।

कार्बनिक रसायन का विज्ञान लगभग 200 वर्ष पुराना है। सन् 1780 के आसपास रसायनज्ञों ने पादपों तथा जंतुओं से प्राप्त कार्बनिक यौगिकों एवं खनिज स्रोतों से विरचित अकार्बनिक यौगिकों के बीच विभेदन करना आरंभ कर दिया था। स्वीडिश वैज्ञानिक बर्जिलियस ने प्रतिपादित किया कि 'जैवशक्ति' (Vital force) कार्बनिक यौगिकों के निर्माण के लिए उत्तरदायी है, जब सन् 1828 में एफ. वोलर ने कार्बनिक यौगिक यूरिया का संश्लेषण अकार्बनिक यौगिक अमोनियम सायनेट से किया, तब यह धारणा निर्मूल सिद्ध हो गई।

$$NH_4CNO \xrightarrow{\text{गरम करने पर}} NH_2CONH_2$$

अमोनियम सायनेट   यूरिया

कोल्बे (सन् 1845) द्वारा ऐसिटिक अम्ल तथा बर्थलोट (सन् 1856) द्वारा मेथैन के नवीन संश्लेषण के परिणामस्वरूप दर्शाया गया कि कार्बनिक यौगिकों को अकार्बनिक स्रोतों से प्रयोगशाला में संश्लेषित किया जा सकता है।

© NCERT not to be republished

सहसंयोजक आबंधन के इलेक्ट्रॉनिक सिद्धांत के विकास ने कार्बनिक रसायन को आधुनिक रूप दिया।

8.2 कार्बन की चतुर्संयोजकता : कार्बनिक यौगिकों की आकृतियाँ

8.2.1 कार्बनिक यौगिकों की आकृतियाँ

आण्विक संरचना की मौलिक अवधारणाओं का ज्ञान कार्बनिक यौगिकों के गुणों को समझने और उनकी प्रागुक्ति करने में सहायक होता है। संयोजकता सिद्धांत एवं आण्विक संरचना को आप एकक-4 में समझ चुके हैं। आप यह भी जानते हैं कि कार्बन की चतुर्संयोजकता तथा इसके द्वारा सहसंयोजक आबंध-निर्माण को इलेक्ट्रॉनीय विन्यास तथा *s* और *p* कक्षकों के संकरण (Hybridisation) के आधार पर समझाया जा सकता है। आपको यह याद होगा कि मेथैन (CH_4), एथीन (C_2H_4) तथा एथाइन (C_2H_2) के समान अणुओं की आकृतियों को कार्बन परमाणुओं द्वारा निर्मित क्रमशः sp^3, sp^2 तथा *sp* संकर कक्षकों की सहायता से स्पष्ट किया जा सकता है।

संकरण किसी यौगिक में आबंध लंबाई तथा आबंध एंथैल्पी (आबंध-सामर्थ्य) को प्रभावित करता है। *sp* संकरित कक्षक में *s* गुण अधिक होने के कारण यह नाभिक के समीप होता है। अतः *sp* संकरित कक्षक द्वारा निर्मित आबंध sp^3 संकरित कक्षक द्वारा निर्मित आबंध की अपेक्षा अधिक निकट तथा अधिक सामर्थ्यवान होता है। sp^2 संकरित कक्षक *sp* तथा sp^3 संकरित कक्षक के मध्यवर्ती होता है। अतः इससे बनने वाले आबंध की लंबाई तथा एंथैल्पी–दोनों के मध्यवर्ती होती हैं। संकरण का परिवर्तन कार्बन की विद्युत् ऋणात्मकता को प्रभावित करता है। कार्बन पर स्थित संकरित कक्षक की *s* प्रकृति बढ़ने पर उसकी विद्युत् ऋणात्मकता में वृद्धि हो जाती है। अतः *sp* संकरित कक्षक (जिसमें *s*-प्रकृति 50% है) sp^2 तथा sp^3 संकरित कक्षकों की अपेक्षा अधिक विद्युत् ऋणात्मक होते हैं। संकरित कक्षकों की अपेक्षित विद्युत् ऋणात्मकता का प्रभाव कार्बनिक यौगिकों के भौतिक तथा रासायनिक गुणों पर भी पड़ता है, जिनका वर्णन आगामी एककों में किया गया है।

8.1.2 π आबंधों के कुछ अभिलक्षण

π (पाइ) आबंध के निर्माण में दो निकटवर्ती परमाणुओं के *p* कक्षकों का समानांतर अभिविन्यास समुचित पार्श्व अतिव्यापन के लिए आवश्यक है। अतः $CH_2=CH_2$ अणु में सभी परमाणु एक ही तल में होने चाहिए। इस अणु के प्रत्येक कार्बन पर उपस्थित *p*- कक्षक समानांतर तथा अणु के तल के लंबवत होते हैं। एक CH_2 को दूसरे के सापेक्ष में घुमाने पर *p*- कक्षकों के अधिकतम अतिव्यापन में बाधा उत्पन्न होती है। फलतः (C=C) कार्बन–कार्बन द्विआबंध के चारों ओर घूर्णन प्रतिबंधित हो जाता है। π आबंध का इलेक्ट्रॉन आवेशअभ्र आबंधित परमाणुओं के तल के ऊपर एवं नीचे स्थित होता है। सामान्यतः π आबंध बहुआबंधयुक्त यौगिकों में मुख्य सक्रिय केंद्र उपलब्ध कराते हैं। यह आक्रामक अभिकर्मकों के लिए इलेक्ट्रॉनों को आसानी से उपलब्ध कराता है।

उदाहरण 8.1

निम्नलिखित अणुओं में से प्रत्येक में कितने σ तथा π आबंध हैं?

(क) $H-C\equiv C-\overset{\displaystyle H}{\overset{|}{C}}=CH-CH_3$

(ख) $CH_2=C=CH\ CH_3$

हल

(क) σ C-C: 4; σ C-H: 6; π C = C:I; $\pi C\equiv C$:2

(ख) σ C-C:3; σ C-H: 6; π C = C;2

उदाहरण 8.2

निम्नलिखित यौगिकों में प्रत्येक कार्बन की संकरण अवस्था क्या है?

(क) CH_3Cl, (ख) $(CH_3)_2CO$, (ग) CH_3CN, (घ) $HCONH_2$, (ङ) $CH_3\ CH=CHCN$

हल

(क) sp^3, (ख) sp^3, sp^2, (ग) sp^3, *sp*, (घ) sp^2, (ङ) sp^3, sp^2, sp^2, *sp*

उदाहरण 8.3

निम्नलिखित यौगिकों में कार्बन की संकरण अवस्था एवं अणुओं की आकृतियाँ क्या हैं?

(क) $H_2C=O$, (ख) CH_3F, (ग) $HC\equiv N$

हल

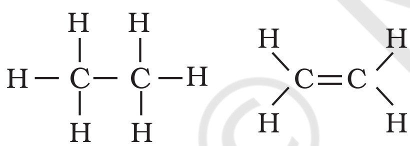
(क) sp^2 संकरित कार्बन, त्रिकोणीय समतल, (ख) sp^3 संकरित कार्बन, चतुष्फलकीय, (ग) sp^3 संकरित कार्बन, रैखीय।

© NCERT not to be republished

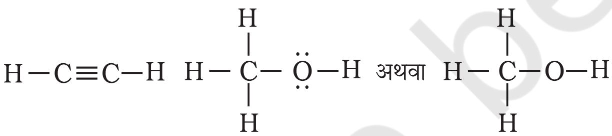
8.3 कार्बनिक यौगिक का संरचनात्मक निरूपण

8.3.1 पूर्ण संघनित तथा आबंध-रेखा संरचनात्मक सूत्र

कार्बनिक यौगिकों के संरचनात्मक सूत्र लिखने की कई विधियाँ हैं। इनमें कुछ विधियाँ लूइस-संरचना अथवा बिंदु-संरचना, लघु आबंध संरचना (Dash structure), संघनित संरचना (Condensed structure) तथा आबंध रेखा संरचना है। लघु रेखा (–) द्वारा इलेक्ट्रॉन-युग्म सहसंयोजक आबंध को दर्शाकर लूइस संरचना सरल की जा सकती है। आबंध बनाने वाले इलेक्ट्रॉनों पर ऐसे संरचनात्मक सूत्र केंद्रित होते हैं। एकल आबंध, द्विआबंध तथा त्रिआबंध को क्रमशः एक लघु रेखा (–), द्विलघु रेखा (=) तथा त्रिलघु रेखा (≡) द्वारा दर्शाया जाता है। विषम परमाणुओं (जैसे–ऑक्सीजन, नाइट्रोजन, सल्फर, हैलोजेन आदि) पर उपस्थित एकाकी इलेक्ट्रॉन–युग्म को दो बिंदुओं (..) द्वारा दर्शाया जाता है, परंतु कभी-कभी ऐसा नहीं भी होता है। अतः एथेन (C_2H_6), एथीन (C_2H_4), एथाइन (C_2H_2) तथा मेथेनॉल (CH_3OH) के संरचनात्मक सूत्रों को निम्नलिखित प्रणाली द्वारा निरूपित किया जाता है। ऐसे संरचनात्मक निरूपणों को 'पूर्ण संरचनात्मक सूत्र' (Complete structure formula) कहा जाता है।



एथेन एथीन



एथाइन मेथेनॉल

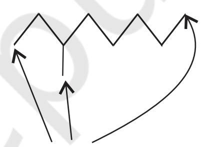
इन संरचना–सूत्रों को कुछ या सारे सहसंयोजक आबंधों को हटाकर तथा एक परमाणु से जुड़े समान समूह को कोष्ठक में लिखकर उनकी संख्या को पादांक में प्रदर्शित कर, संक्षिप्त किया जा सकता है। इन संक्षिप्त सूत्रों को 'संघनित संरचनात्मक सूत्र' (Condenstructural formula) कहते हैं। अतः एथेन, एथीन, एथाइन तथा मेथेनॉल को इस प्रकार लिखा जा सकता है–

CH_3CH_3	$H_2C{=}CH_2$	$HC{\equiv}CH$	CH_3OH
एथेन	एथीन	एथाइन	मेथेनॉल

इस प्रकार, $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$ को और भी संघनित रूप $CH_3(CH_2)_6CH_3$ द्वारा प्रदर्शित किया जा सकता है। इसे और सरल बनाने के लिए कार्बनिक रसायनज्ञों ने संरचनाओं को निरूपित करने हेतु केवल रेखाओं का उपयोग किया। इसे **आबंध-रेखा संरचनात्मक सूत्र** (bond-line structural) में कार्बन तथा हाइड्रोजन परमाणुओं को नहीं लिखा जाता, बल्कि कार्बन-कार्बन आबंधों को टेढ़ी-मेढ़ी (जिग-जैग) रेखाओं द्वारा दर्शाया जाता है। केवल ऑक्सीजन, क्लोरीन, नाइट्रोजन इत्यादि परमाणुओं को विशेष रूप से लिखा जाता है। सिरे पर स्थित रेखा मेथिल (—CH_3) समूह इंगित करती है (जब तक किसी क्रियात्मक समूह द्वारा नहीं दर्शाया गया हो)। आंतरिक रेखाएँ उन कार्बन परमाणुओं को इंगित करती हैं, जो अपनी संयोजकता को पूर्ण करने के लिए आवश्यक हाइड्रोजन से आबंधित होते हैं। जैसे–

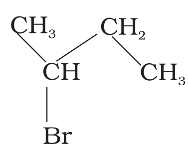
(i) 3-मेथिलऑक्टेन को निम्नलिखित रूपों में दर्शाया जा सकता है–

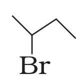
(क) $CH_3CH_2\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}H}CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$

(ख) 

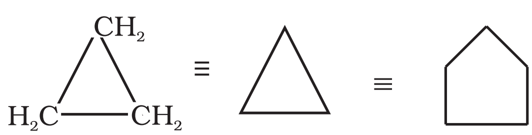
(ii) 3–ब्रोमोब्यूटेन को दर्शाने के विभिन्न तरीके :

(क) $CH_3CH\,BrCH_2CH_3$

(ख) 

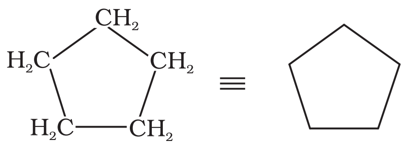
(ग) 

चक्रीय यौगिकों में आबंध-रेखा सूत्रों को इस प्रकार दर्शाया जा सकता है–

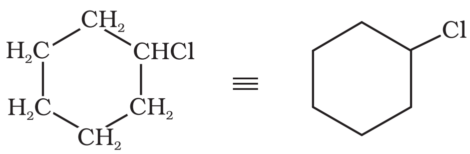


साइक्लोप्रोपेन

© NCERT not to be republished



साइक्लोपेन्टेन



क्लोरोसाइक्लोहेक्सेन

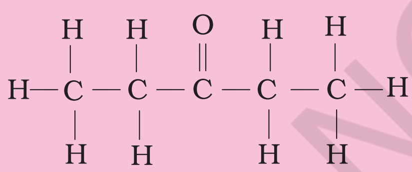
उदाहरण 8.4

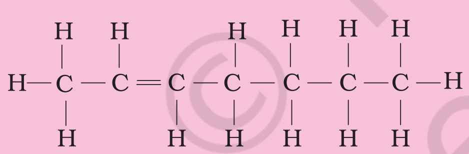
निम्नलिखित संघनित सूत्रों को पूर्ण संरचनात्मक सूत्रों में लिखिए–

(क) $CH_3CH_2COCH_2CH_3$

(ख) $CH_3CH{=}CH(CH_2)_3CH_3$

हल

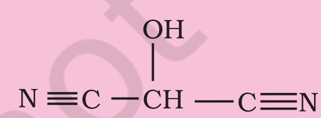
(क) 

(ख) 

उदाहरण 8.5

निम्नलिखित यौगिकों का संरचना–सूत्र संघनित रूप में लिखिए तथा उनका आबंध-रेखा सूत्र भी दीजिए–

(क) $HOCH_2\ CH_2CH_2CH\ (CH_3)\ CH$
$(CH_3)\ CH_3$

(ख) 

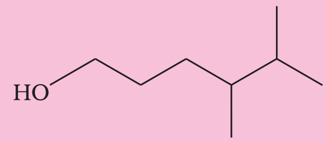
हल

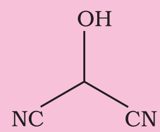
संघनित सूत्रः

(क) $HO(CH_2)_3\ CHCH_3\ CH(CH_3)_2$

(ख) $HOCH(CN)_2$

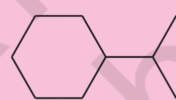
आबंध रेखा सूत्र

(क) 

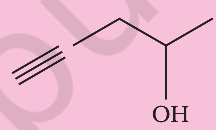
(ख) 

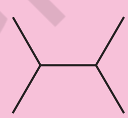
उदाहरण 8.6

निम्नलिखित आबंध रेखा-सूत्रों को विस्तारित रूप में कार्बन तथा हाइड्रोजन सहित सभी परमाणुओं को दर्शाते हुए लिखिए–

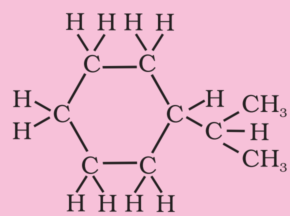
(क) 

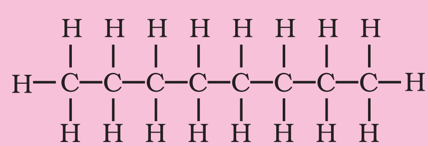
(ख)

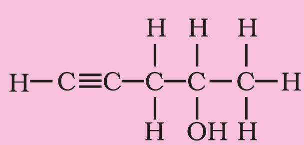
(ग) 

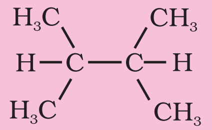
(घ) 

हल

(क) 

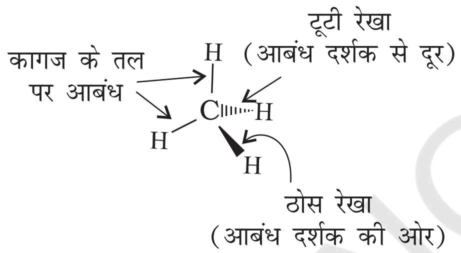
(ख) 

(ग) 

(घ) 

8.3.2 कार्बनिक यौगिकों का त्रिविमी सूत्र

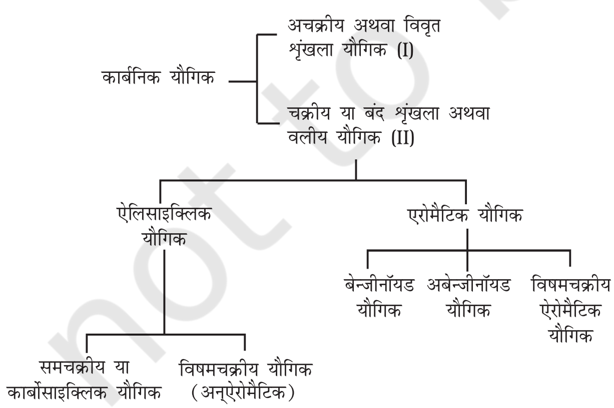
कागज पर कार्बनिक यौगिकों के त्रिविमी (3D) सूत्र में कुछ पद्धतियों का प्रयोग किया जाता है। उदाहरणार्थ–द्विविमी संरचना को त्रिविमी संरचना में देखने के लिए ठोस तथा डैश वेज सूत्र का उपयोग किया जाता है। इन सूत्रों में ठोस वेज उस आबंध को दर्शाता है, जो कागज के तल से दर्शक की ओर प्रक्षेपी है और डैश वेज विपरीत दिशा में, अर्थात् दर्शक के दूर जाने वाले आबंध को दर्शाता है। कागज के तल में स्थित आबंध को साधारण रेखा (—) द्वारा प्रदर्शित किया जाता है। चित्र 8.1 में मेथैन अणु का त्रिविमी सूत्र दर्शाया गया है।



चित्र 8.1 CH_4 के वेज तथा डैश सूत्र प्रदर्शन

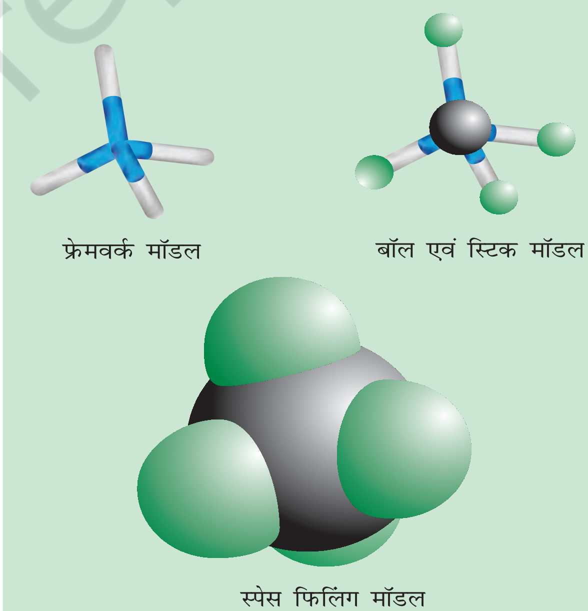
8.4 कार्बनिक यौगिकों का वर्गीकरण

कार्बनिक यौगिकों की वर्तमान बड़ी संख्या और बढ़ती हुई संख्या के कारण इन्हें संरचनाओं के आधार पर वर्गीकृत करना आवश्यक हो गया है। कार्बनिक यौगिकों को मोटे तौर पर इस प्रकार वर्गीकृत किया गया है–



आण्विक मॉडल

कार्बनिक अणुओं की त्रिविमी आकृति आण्विक मॉडलों की सहायता से भली-भाँति समझी जा सकती है। लकड़ी या प्लास्टिक या धातु के बने ये मॉडल बाज़ार में उपलब्ध होते है। सामान्यत: तीन प्रकार के आण्विक मॉडलों का उपयोग किया जाता है– (1) फ्रेमवर्क, अर्थात् ढाँचागत मॉडल, (2) बॉल तथा स्टिक, अर्थात् गेंद और छड़ी मॉडल तथा (3) स्पेस फिलिंग, अर्थात् स्थानीय पूरक मॉडल। फ्रेमवर्क मॉडल अणु में केवल आबंधों को दर्शाता है। इसमें परमाणु नहीं दिखाए जाते। यह मॉडल अणु के परमाणुओं के आकार की अनदेखी करते हुए आबंधों का प्रारूप दर्शाता है। बॉल तथा स्टिक मॉडल में आबंध तथा परमाणु–दोनों को दर्शाया जाता है। बॉल परमाणु को दर्शाते हैं, जबकि स्टिक आबंध को दर्शाती है। असंतृप्त अणुओं (जैसे C=C) को दर्शाने के लिए स्टिक के स्थान पर स्प्रिंग प्रयुक्त की जाती है। स्पेस-फिलिंग मॉडल में प्रत्येक परमाणु का आपेक्षिक आकार प्रदर्शित किया जाता है, जो उसकी वांडरवाल्स त्रिज्या पर आधारित होता है। इस मॉडल में आबंध नहीं दर्शाए जाते हैं। यह अणु में प्रत्येक परमाणु द्वारा घेरे गए आयतन को प्रदर्शित करता है। इन मॉडलों के अतिरिक्त आण्विक मॉडल के लिए कंप्यूटर ग्राफिक्स का उपयोग किया जा सकता है।



चित्र 8.2

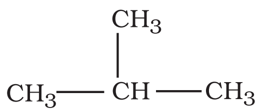
© NCERT not to be republished

I अचक्रीय अथवा विवृत शृंखला यौगिक

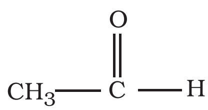
इन यौगिकों को **ऐलिफेटिक** (वसीय यौगिक) भी कहा जाता है, जिनमें सीधा या शाखित शृंखला यौगिक होते हैं। जैसे–

CH_3CH_3

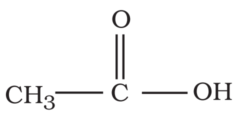
एथेन



आइसोब्यूटेन



ऐसीटैल्डिहाइड

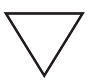


ऐसीटिक अम्ल

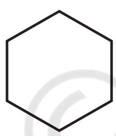
II चक्रीय या बंद शृंखला अथवा वलीय यौगिक

(क) ऐलिसाइक्लिक यौगिक

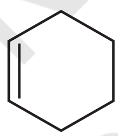
ऐलिसाइक्लिक (ऐलिफेटिक चक्रीय) यौगिकों में कार्बन परमाणु जुड़कर एक समचक्रीय (Homocyclic) वलय बनाते हैं।



साइक्लोप्रोपेन

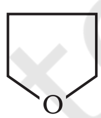


साइक्लोहेक्सेन



साइक्लोहेक्सीन

कभी-कभी वलय में कार्बन परमाणु के अलावा अन्य परमाणु जुड़कर विषमचक्रीय वलय बनाते हैं। टैट्राहाइड्रोफ्यूरैन इस प्रकार के यौगिकों का एक उदाहरण



टेट्राहाइड्रोफ्यूरैन

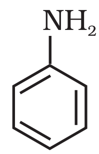
ये एलिफेटिक यौगिकों के समान कुछ गुणधर्म प्रदर्शित करते हैं।

(ख) ऐरोमैटिक यौगिक

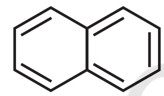
ऐरोमैटिक यौगिक एक विशेष प्रकार के यौगिक हैं, जिनके विषय में आप एकक 9 में विस्तार से अध्ययन करेंगे। इनमें बेंज़ीन तथा अन्य संबंधित चक्रीय यौगिक (बेन्ज़िनॉइड) सम्मिलित हैं। ऐलिसाइक्लिक यौगिक के समान ऐरोमैटिक यौगिकों की वलय में विषम परमाणु हो सकते हैं। ऐसे यौगिकों को 'विषमचक्रीय ऐरोमैटिक यौगिक' कहा जाता है। इन यौगिकों के कुछ उदाहरण ये हैं–

बेन्ज़िनॉइड ऐरोमैटिक यौगिक

बेन्जीन

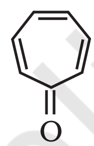


ऐनीलीन



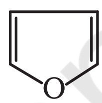
नेफ्थैलीन

अबेन्ज़िनॉइड यौगिक

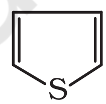


ट्रोपोन

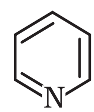
विषमचक्रीय ऐरोमैटिक यौगिक



फ्यूरैन



थायोफीन



पिरीडीन

कार्बनिक यौगिकों को क्रियात्मक समूहों के आधार पर सजातीय श्रेणियों (Honologous series) में वर्गीकृत किया जाता है।

8.4.1 क्रियात्मक समूह या प्रकार्यात्मक समूह

किसी कार्बनिक यौगिक की कार्बन शृंखला से जुड़ा परमाणु या परमाणुओं का समूह, जो कार्बनिक यौगिकों में अभिलाक्षणिक रासायनिक गुणों के लिए उत्तरदायी होता है, **क्रियात्मक समूह** या **प्रकार्यात्मक समूह** (Functional Group) कहलाता है। उदाहरणार्थ– हाइड्रॉक्सिल समूह (- OH) ऐल्डिहाइड समूह (- CHO) कार्बोक्सिलिक अम्ल-समूह (- COOH) आदि।

8.4.2 सजातीय श्रेणियाँ

कार्बनिक यौगिकों के समूह अथवा ऐसी श्रेणी, जिसमें एक विशिष्ट क्रियात्मक समूह हो, **सजातीय श्रेणी** बनाते हैं। इसके सदस्यों को 'सजात' (Homologous) कहते हैं। सजातीय श्रेणी के सदस्यों को एक सामान्य सूत्र द्वारा प्रदर्शित किया जा सकता है। इसके क्रमागत सदस्यों के अणुसूत्रों में मध्य - CH_2 इकाई का अंतर होता है। कार्बनिक यौगिकों की कई सजातीय श्रेणियाँ

© NCERT not to be republished

हैं। इनमें से कुछ हैं–ऐल्केन, ऐल्कीन, ऐल्काइन, ऐल्किल हैलाइड, ऐल्केनॉल, ऐल्कनैल, ऐल्केनोन, ऐल्केनॉइक अम्ल, ऐमीन इत्यादि।

यह भी संभव है कि किसी यौगिक में दो या अधिक समान अथवा भिन्न-भिन्न प्रकार्यात्मक (क्रियात्मक) समूह हो, यह बहुक्रियात्मक यौगिक प्रदान करते हैं।

8.5 कार्बनिक यौगिकों की नामपद्धति

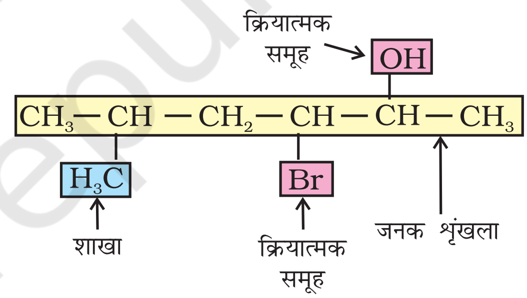
कार्बनिक रसायन लाखों कार्बनिक यौगिकों से संबंधित है। उनकी स्पष्ट पहचान के लिए यौगिकों के नामांकन की एक सुव्यवस्थित विधि विकसित की गई है, जिसे **आई.यू.पी.ए.सी. (IUPAC International Union of Pure And Applied Chemistry)** विधि कहते हैं। इस सुव्यवस्थित नामांकन प्रणाली में यौगिकों के नाम को उसकी संरचना से सहसंबंधित किया गया है, जिससे पढ़ने या सुनने वाला व्यक्ति यौगिक के नाम के आधार पर उसकी संरचना उत्पन्न कर सके।

आई.यू.पी.ए.सी. पद्धति से पूर्व कार्बनिक यौगिकों का नाम उनके स्रोत अथवा किसी गुण के आधार पर दिया जाता था। उदाहरणार्थ– सिट्रिक अम्ल का नाम उसके सिट्रस फलों में पाए जाने के कारण दिया गया है। लाल चींटी में पाए जाने वाले अम्ल का नाम 'फॉर्मिक अम्ल' दिया गया है, क्योंकि चींटी के लिए लैटिन शब्द 'फार्मिका' (Formica) है। यह नाम पारंपरिक है। ये रूढ़ (trivial) अथवा सामान्य (Common) नाम कहलाते हैं। वर्तमान समय में भी कुछ यौगिकों को सामान्य नाम दिए जाते हैं। उदाहरणार्थ– कुछ वर्ष पूर्व प्राप्त कार्बन के एक नवीन रूप C_{60} गुच्छे (क्लस्टर) का नाम 'बकमिंस्टर फुलेरीन' (Buckminster fullerene) रखा गया, क्योंकि इसकी आकृति अल्पांतरी गुंबदों (Geodesic Domes) से मिलती-जुलती है। प्रसिद्ध अमेरिकी वास्तुशिल्पी आर. बुकमिंस्टर फुलेर (R. Buckminster fuller) ने इन्हें लोकप्रिय बनाया था। कुछ यौगिकों के संबंध में आई.यू.पी.ए.सी. नाम अधिक लंबे अथवा जटिल होते हैं। इस कारण भी उनका सामान्य नाम रखना आवश्यक हो जाता है। कुछ कार्बनिक यौगिकों के सामान्य नाम सारणी 8.1 में दिए गए हैं।

8.5.1 आई.यू.पी.ए.सी. नामकरण

किसी कार्बनिक यौगिक को सुव्यवस्थित नाम देने के लिए मूल हाइड्रोकार्बन तथा उससे जुड़े क्रियात्मक समूहों की पहचान करनी होती है। नीचे दिए गए उदाहरण को देखिए।

जनक हाइड्रोकार्बन के नाम में उपयुक्त पूर्वलग्न, अंतर्लग्न तथा अनुलग्न को संयुक्त करके वास्तविक यौगिक का नाम प्राप्त किया जा सकता है। केवल कार्बन तथा हाइड्रोजन युक्त यौगिक **'हाइड्रोकार्बन'** कहलाते हैं। कार्बन-कार्बन एकल आबंधवाले हाइड्रोकार्बन को 'संतृप्त हाइड्रोकार्बन' कहते हैं। ऐसे यौगिकों की सजातीय श्रेणी के सुव्यवस्थित IUPAC नाम को ऐल्केन (alkane) कहते हैं। इनका पूर्व नाम 'पैराफिन' (लैटिन : लिटिल, ऐफिनिटी, अर्थात् कम क्रियाशील) था। असंतृप्त हाइड्रोकार्बन में कम से कम एक कार्बन-कार्बन द्विआबंध या त्रिआबंध होता है।



8.5.2 ऐल्केनों की IUPAC नामपद्धति

सीधी शृंखलायुक्त हाइड्रोकार्बन : मेथेन और ब्यूटेन के अतिरिक्त शेष यौगिकों के नाम सीधी शृंखला-संरचना पर आधारित है, जिनके पश्चलग्न में 'ऐन' (ane) तथा इससे पूर्व

सारणी 8.1 कुछ कार्बनिक यौगिकों के सामान्य अथवा रूढ़ नाम

यौगिक	सामान्य नाम	यौगिक	सामान्य नाम
CH_4	मेथेन	$CHCl_3$	क्लोरोफार्म
$H_3CCH_2CH_2CH_3$	*n*—ब्यूटेन	CH_3COOH	ऐसीटिक अम्ल
$(H_3C)_2$ CH CH_3	आइसोब्यूटेन	C_6H_6	बेन्ज़ीन
$(H_3C)_4C$	निओपेन्टेन	$C_6H_5OCH_3$	ऐनीसॉल
$H_3CCH_2CH_2OH$	*n*—प्रोपिल ऐल्कोहॉल	$C_6H_5NH_2$	ऐनिलीन
HCHO	फार्मेल्डिहाइड	$C_0H_5COCH_3$	ऐसीटोफ़ीनोन
$(H_3C)_2$ CO	ऐसीटोन	$CH_3OCH_2CH_3$	एथिल मेथिल ईथर

© NCERT not to be republished

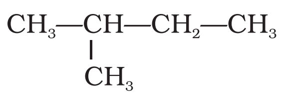
शृंखला में उपस्थित कार्बन परमाणु की संख्या से संगित किया जाता है। कुछ संतृप्त सीधी शृंखला हाइड्रोकार्बनों के IUPAC नाम सारणी 8.2 में दिए गए हैं। इस सारणी में दिए गए ऐल्केनों के दो क्रमागत सदस्यों के मध्य केवल CH_2 समूह का अंतर है। ये ऐल्केन श्रेणी के सजात (Homologues) हैं।

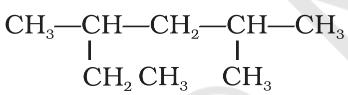
सारणी 8.2

नाम	अणुसूत्र	नाम	अणुसूत्र
मेथेन	CH_4	हेप्टेन	C_7H_{16}
एथेन	C_2H_6	ऑक्टेन	C_8H_{18}
प्रोपेन	C_3H_8	नोनेन	C_9H_{20}
ब्यूटेन	C_4H_{10}	डेकेन	$C_{10}H_{22}$
पेन्टेन	C_5H_{12}	आईकोसेन	$C_{20}H_{42}$
हेक्सेन	C_6H_{14}	ट्राईकोन्टेन	$C_{30}H_{62}$

शाखित शृंखलायुक्त हाइड्रोकार्बन

शाखित शृंखला (Branced Chain) से युक्त यौगिकों में कार्बन परमाणुओं की छोटी शृंखलाएँ जनक के शृंखला एक या कई कार्बनों के साथ जुड़ी रहती हैं। ये छोटी कार्बन-शृंखला (शाखाएँ) 'ऐल्किल समूह' कहलाती है। उदाहरणार्थ–

(क) 

(ख) 

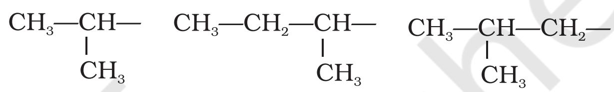
ऐसे यौगिक का नाम देने के लिए ऐल्किल समूह का नाम पूर्वलग्न के रूप में जनक ऐल्केन के नाम के साथ संयुक्त कर देते हैं। संतृप्त हाइड्रोकार्बन के कार्बन से एक हाइड्रोजन परमाणु हटाने पर ऐल्किल समूह प्राप्त होता है। इस प्रकार CH_4 से $-CH_3$ प्राप्त होता है। इसे 'मेथिल समूह' कहा जाता है। ऐल्किल समूह का नाम प्राप्त करने के लिए संबंधित ऐल्केन

सारणी 8.3 कुछ ऐल्किल समूह

ऐल्केन		ऐल्किल-समूह	
अणुसूत्र	ऐल्केन का नाम	संरचना-सूत्र	ऐल्किल समूह का नाम
CH_4	मेथिल	$-CH_3$	मेथेन
C_2H_6	एथिल	$-CH_2CH_3$	एथेन
C_3H_8	प्रोपिल	$-CH_2CH_2CH_3$	प्रोपेन
C_4H_{10}	ब्यूटिल	$-CH_2CH_2CH_2CH_3$	ब्यूटेन
$C_{10}H_{22}$	डेकिल	$-CH_2(CH_2)_8CH_3$	डेकेन

के नाम से ऐन (ane) को (इल) (yl) द्वारा विस्थापित करते हैं। कुछ ऐल्किल समूहों के नाम सारणी 8.3 में दिए गए हैं।

कुछ ऐल्किल समूहों के नाम लघु रूप में भी लिखे जाते हैं। जैसे– मेथिल को Me, एथिल को Et, प्रोपिल को Pr तथा ब्यूटिल को Bu लिखते हैं। ऐल्किल समूह शाखित भी होती है, जैसा नीचे दिखाया गया है। साधारण शाखित समूहों के विशिष्ट रूढ़ नाम होते हैं। उदाहरणार्थ– ब्यूटिल समूहों के नाम द्वितीयक (*sec*)-ब्यूटिल, आइसोब्यूटिल तथा तृतीयक(*tert*)-ब्यूटिल हैं। $—CH_2C(CH_3)_3$ संरचना के लिए 'निओपेन्टिल समूह' नाम का प्रयुक्त किया जाता है।



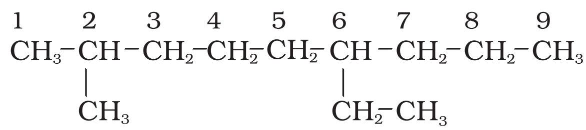
आइसोप्रोपिल *sec*-ब्यूटिल आइसो ब्यूटिल

tert-ब्यूटिल निओपेन्टिल

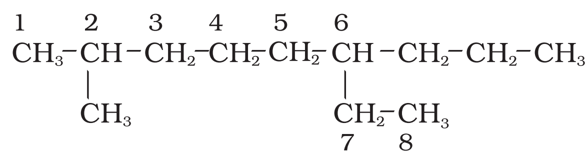
शाखित शृंखला ऐल्केनों का नामकरण

हमें शाखित शृंखला वाले ऐल्केन बड़ी संख्या में मिलते हैं। उनके नामकरण के नियम निम्नलिखित हैं–

1. सर्वप्रथम अणु में दीर्घतम कार्बन शृंखला का चयन किया जाता है। अग्रलिखित उदाहरण (I) में दीर्घतम शृंखला में नौ कार्बन हैं। यही जनक शृंखला (Parent Chain) है। संरचना II में प्रदर्शित जनक शृंखला का चयन सही नहीं है, क्योंकि इसमें केवल आठ ही कार्बन हैं।



I

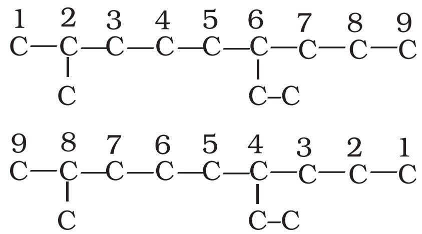


II

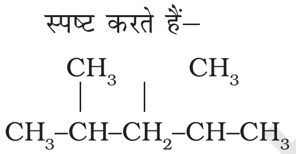
2. जनक ऐल्केन को पहचानने के लिए जनक शृंखला के कार्बन परमाणुओं का अंकन किया जाता है तथा हाइड्रोजन परमाणु को प्रतिस्थापित करने वाले ऐल्किल समूह के

© NCERT not to be republished

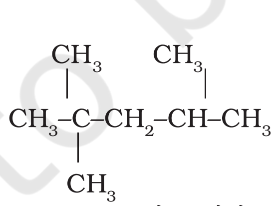
कारण शाखित होनेवाले कार्बन परमाणु के स्थान का पता लगाया जाता है। क्रमांकन उस छोर से प्रारंभ करते हैं, जिससे शाखित कार्बन परमाणुओं को लघुतम अंक मिले। अतः उपर्युक्त उदाहरण में क्रमांकन बाईं से दाईं ओर होना चाहिए (कार्बन 2 और 6 पर शाखन), न कि दाईं से बाईं ओर (जब शाखित कार्बन परमाणुओं को 4 और 8 संख्या मिलेंगी)।



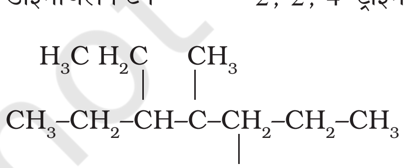
3. मूल ऐल्केन के नाम में शाखा के रूप में ऐल्किल समूहों के नाम पूर्वलग्न के रूप में संयुक्त करते हैं और प्रतिस्थापी समूहों की स्थिति को उचित संख्या द्वारा दर्शाते हैं। भिन्न ऐल्किल-समूहों के नामों को अंग्रेजी वर्णमाला के क्रम में लिखा जाता है। अतः उपर्युक्त यौगिक का नाम 6-एथिल-2-मेथिलनोनेन होगा। (ध्यान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



2, 4-डाइमेथिलपेन्टेन

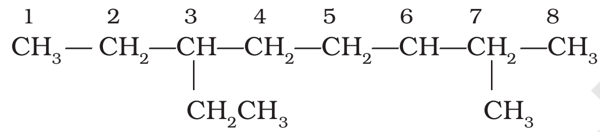


2, 2, 4-ट्राइमेथिलपेन्टेन

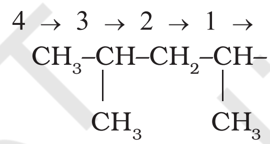


3-एथिल-4, 4-डाइमेथिलहेप्टेन

5. यदि दो प्रतिस्थापियों की स्थितियाँ तुल्य हों, तो अंग्रेजी वर्णमाला के क्रम में पहले आनेवाले अक्षर को लघु अंक दिया जाता है। अतः निम्नलिखित यौगिक का सही नाम 3-एथिल-6-मेथिलऑक्टेन है, न कि 6-एथिल-3-मेथिलऑक्टेन।



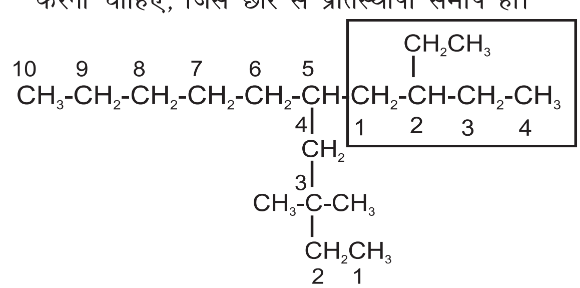
6. शाखित ऐल्किल समूह का नाम उपर्युक्त नियमों की सहायता से प्राप्त किया जा सकता है, परंतु शाखित शृंखला का कार्बन परमाणु, जो जनक शृंखला से बंधित होता है, को इस उदाहरण की तरह संख्या 1 दी जाती है।



1, 3-डाइमेथिलब्यूटिल

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

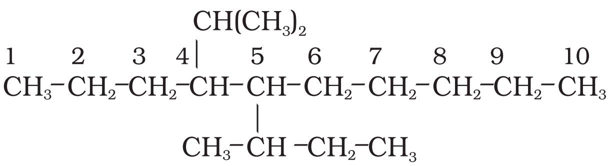
- यदि समान संख्या की दो शृंखलाएँ हों, तो अधिक पार्श्व शृंखलाओं वाली शृंखला का चयन करना चाहिए।
- शृंखला के चयन के बाद क्रमांकन उस छोर से आरंभ करना चाहिए, जिस छोर से प्रतिस्थापी समीप हो।



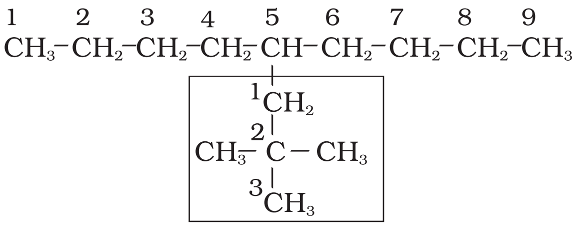
उपर्युक्त यौगिक का नाम 5–(2–एथिलब्यूटिल)–3, 3–डाइमेथिलडेकेन हैं,

न कि 5–(2,2–डाइमेथिलब्यूटिल)– 3–ऐथिलडेकेन

© NCERT not to be republished

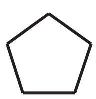


5-sec-ब्यूटिल-4-आइसोप्रोपिल डेकेन

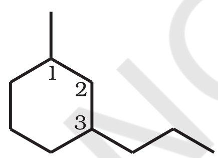


5-(2, 2-डाइमेथिलप्रोपिल)-नोनेन

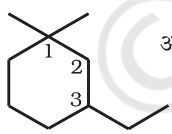
चक्रीय यौगिक : एकलचक्रीय संतृप्त यौगिक का नाम संबंधित विवृत–श्रृंखला ऐल्केन के नाम के प्रारंभ में 'साइक्लो' पूर्वलग्न लगाकर प्राप्त करते हैं। यदि पार्श्व-श्रृंखलाएँ उपस्थित हों, तो उपर्युक्त नियमों का पालन हम करते हैं। कुछ चक्रीय यौगिकों के नाम नीचे दिए गए हैं–



साइक्लोपेंटेन



1-मेथिल-3-प्रोपिल हेक्सेन



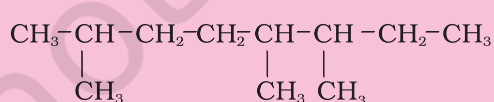
अंगेजी वर्णमाला के क्रम में अंकन

3-एथिल-1, 1-डाइमेथिलसाइक्लोहेक्सेन

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

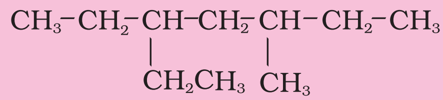
उदाहरण 8.7

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

(क) 

2, 5, 6, ट्राइमेथिलऑक्टेन

[3, 4, 7-ट्राइमेथिलऑक्टेन गलत है]

(ख) 

3-एथिल-5-मेथिलहेप्टेन

[5-एथिल-3-मेथिलहेप्टेन गलत है]

हल

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

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

8.5.3 क्रियात्मक समूह से युक्त कार्बनिक यौगिकों की नामपद्धति

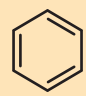
किसी कार्बनिक यौगिक में परमाणु अथवा परमाणुओं का समूह, जिसके कारण वह यौगिक विशिष्ट रासायनिक अभिक्रियाशीलता प्रदर्शित करता है, 'क्रियात्मक समूह' (Functional Group) कहलाता है। समान क्रियात्मक समूहवाले यौगिक समान अभिक्रियाएँ देते हैं। उदाहरणार्थ– CH_3OH, CH_3CH_2OH तथा $(CH_3)_2CHOH$ इन सभी में –OH क्रियात्मक समूह है, जिसके कारण वे सभी सोडियम धातु के साथ अभिक्रिया करके हाइड्रोजन मुक्त करते हैं। क्रियात्मक समूह की उपस्थिति के कारण कार्बनिक यौगिकों को क्रमानुसार विभिन्न वर्गों में वर्गीकृत किया जा सकता है। कुछ क्रियात्मक समूह उनके पूर्वलग्न और अनुलग्न तथा कुछ कार्बनिक यौगिकों के नाम, जिनमें वे उपस्थित हैं, सारणी 8.4 में दिए गए हैं।

सर्वप्रथम उपस्थित क्रियात्मक समूह की पहचान की जाती है, ताकि उपयुक्त अनुलग्न का चयन हो सके। क्रियात्मक समूह की स्थिति दर्शाने के लिए दीर्घतम श्रृंखला का क्रमांकन उस छोर से करते हैं, ताकि उस कार्बन जिससे क्रियात्मक समूह बंधित है को न्यूनतम अंक मिले। सारणी 8.4 में दिए गए अनुलग्न का उपयोग करके यौगिक का नाम प्राप्त कर लिया जाता है।

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

not to be republished © NCERT

सारणी 8.4 कुछ क्रियात्मक समूह तथा कार्बनिक यौगिकों के वर्ग

यौगिक का वर्ग	क्रियात्मक समूह की संरचना	IUPAC समूह पूर्वलग्न	IUPAC अनुलग्न	उदाहरण
ऐल्केन	-	-	-ऐन	ब्यूटेन $CH_3(CH_2)_2CH_3$
ऐल्कीन	>C=C<	-	-ईन	ब्यूट-1-ईन $CH_2{=}CHCH_2CH_3$
ऐल्काइन	-C≡C-	-	-आइन	ब्यूट-1आइन $CH{\equiv}CCH_2CH_3$
ऐरीन	-	-	-	बेन्जीन 
हैलाइड	-X (X=F,Cl,Br,I)	हैलो-	-इल हैलाइड	1-ब्रोमोब्यूटेन $CH_3(CH_2)_2CH_2Br$
ऐल्कोहॉल	-OH	हाइड्रॉक्सी-	-ऑल	ब्यूटेन-2-ऑल $CH_3CH_2CHOHCH_3$
एल्डिहाइड	-CHO	फार्मिल या ऑक्सो	-एल	ब्यूटेनेल $CH_3(CH_2)_2CHO$
कीटोन	>C=O	ऑक्सो	-ओन	ब्यूटेन-2-ऑन $CH_3CH_2COCH_3$
नाइट्राइल	-C≡N	सायनो	नाइट्राइल	पेंटेन नाइट्राइल $CH_3CH_2CH_2CH_2CN$
ईथर	-R-O-R-	एल्काक्सी	-	एथॉक्सीएेथेन $CH_3CH_2OCH_2CH_3$
कार्बोक्सिलिक अम्ल	-COOH	कार्बोक्सी	-ओइक अम्ल	ब्यूटेनोइक अम्ल $CH_3(CH_2)_2CO_2H$
कार्बोक्सिलेट आयन	$-COO^-$	-	-ओएट	सोडियम ब्यूटेनोएट $CH_3(CH_2)_2CO_2^-\,Na^+$
ऐस्टर	-COOR	एल्कसीकार्बोनिल	-ओएट	मिथइल प्रोपेनोएट $H_3CCH_2COOCH_3$
ऐसिल हैलाइड	-COX (X=F,Cl.Br,I)	हैलोकार्बोनिल	-ऑयल हैलाइड	ब्यूटेनॉयल क्लोराइड $CH_3(CH_2)_2COCl$
ऐमीन	$-NH_2$, >NH,>N-	एमीनो	-एमाइन	2-ब्यूटेनेमीन $CH_3CHNH_2CH_2CH_3$
ऐमाइड	$-CONH_2$, -CONHR, $-CONR_2$	कार्बाइल	-एमाइड	ब्यूटेनेमाइड $CH_3(CH_2)_2CONH_2$
नाइट्रो यौगिक	$-NO_2$	नाइट्रो	–	1-नाइट्रोब्यूटेन $CH_3(CH_2)_3NO_2$
सल्फोनिक अम्ल	$-SO_3H$	सल्फो	सल्फोनिक अम्ल	मेथिल सल्फोनिक अम्ल CH_3SO_3H

© NCERT not to be republished

का चयन प्राथमिकता के आधार पर किया जाता है। कुछ क्रियात्मक समूहों का घटता हुआ प्राथमिकता क्रम इस प्रकार है– $-COOH$, $-SO_3H$, $-COOR$ (R = ऐल्किल समूह), $-COCl$, $-CONH_2$ $-CN$, $-HC = O$, $>C = O$, $-OH$, $-NH_2$, $>C = C<$, $-C \equiv C-$

R, C_6H_5-, हैलोजन (F, Cl, Br, I), NO_2, ऐल्कॉक्सी (OR) आदि को हमेशा प्रतिस्थापी पूर्वलग्न के रूप में लिखा जाता है। अतः यदि किसी यौगिक में ऐल्कोहॉल और कीटो समूह–दोनों हों, तो उसे 'हाइड्रोक्सीएल्केनोन' नाम ही दिया जाएगा, क्योंकि हाइड्रॉक्सी समूह की अपेक्षा कीटो समूह को उच्च प्राथमिकता प्राप्त है।

उदाहरणार्थ–$HO\,CH_2\,(CH_2)_3\,CH_2\,CO\,CH_3$ का नाम 7- हाइड्रॉक्सीहेप्टेन-2-ओन होगा, न कि 2-ओक्सोहेप्टेन-7-ऑल। इसी प्रकार $Br\,CH_2\,CH = CH_2$ का सही नाम 3-ब्रोमोप्रोप -1-ईन है, न कि 1-ब्रोमोप्रोप -2-ईन।

यदि एक ही प्रकार के क्रियात्मक समूहों की संख्या एक से अधिक हो, तो उनकी संख्या दर्शाने के लिए उपयुक्त पूर्वलग्न, डाइ, ट्राई आदि वर्ग-अनुलग्न के पूर्व लिखा जाता है। ऐसे में वर्ग-अनुलग्न के पूर्व मूल ऐल्केन का पूर्ण नाम लिखते हैं। उदाहरणार्थ-$CH_2(OH)\,CH_2(OH)$ का नाम एथेन-1, 2 डाइऑल है, परंतु एक से अधिक द्विआबंध या त्रिआबंध होने पर ऐल्केन का 'न' प्रयुक्त नहीं किया जाता है। जैसे–$CH_2 = CH - CH = CH_2$ का नाम ब्यूटा -1, 3- डाइईन है।

उदाहरण 8.8

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

(i) $\overset{1}{C}H_3-\overset{2}{C}H_2-\overset{3}{C}H(OH)-\overset{4}{C}H_2-\overset{5}{C}H_2-\overset{6}{C}H(CH_3)-\overset{7}{C}H_2-\overset{8}{C}H_3$

हल

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

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

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

(ii) $\underset{6}{C}H_3-\underset{5}{C}H_2-\underset{4}{C}(=O)-\underset{3}{C}H_2-\underset{2}{C}(=O)-\underset{1}{C}H_3$

हल

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

(iii) $\underset{6}{C}H_3-\underset{5}{C}(=O)-\underset{4}{C}H_2-\underset{3}{C}H_2-\underset{2}{C}H_2-\underset{1}{C}OOH$

हल

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

(iv) $\underset{6}{C}H\equiv\underset{5}{C}-\underset{4}{C}H=\underset{3}{C}H-\underset{2}{C}H=\underset{1}{C}H_2$

हल

दो क्रियात्मक समूह C=C कार्बन 1 तथा 3 पर हैं, जबकि C≡C समूह-स्थिति कार्बन-संख्या 5 पर है। इसके लिए क्रमशः डाइईन तथा 'आइन' अनुलग्न प्रयुक्त करेंगे। दीर्घतम शृंखला में 6 कार्बन हैं। इसलिए इसका मूल हाइड्रोकार्बन हेक्सेन है। अतः नाम हैक्सा-1, 3-डाइईन-5-आइन होगा।

उदाहरण 8.9

निम्नलिखित की संरचनाएँ लिखिए–

(i) 2-क्लोरोहेक्सेन,

(ii) पेंट-4-ईन-2-ऑल

(iii) 3-नाइट्रोसाइक्लोहेक्सीन,

© NCERT not to be republished

(iv) साइक्लोहेक्स -2- ईन -1- ऑल

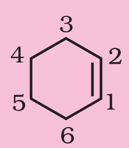
(v) 6-हाइड्रॉक्सीहेप्टेनैल

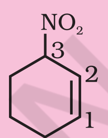
हल

(i) हेक्सेन से स्पष्ट है कि दीर्घतम शृंखला में 6 कार्बन परमाणु हैं। क्रियात्मक समूह क्लोरो की स्थिति 2 है। अत: यौगिक की संरचना CH_3 CH_2 CH_2 CH_2 CH (Cl) CH_3 है।

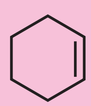
(ii) पेंट से स्पष्ट है कि मूल हाइड्रोकार्बन में 5 कार्बन परमाणु की शृंखला है। ईन तथा 'ऑल' क्रमश $>C=C<$ तथा –OH क्रियात्मक समूह के द्योतक हैं, जो क्रमश: 4 तथा 2 स्थितियों पर उपस्थित हैं। अत: यौगिक की संरचना CH_2 = CH CH_2 CH (OH) CH_3 है।

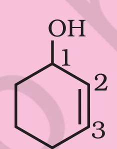
(iii) साइक्लोहेक्सीन से स्पष्ट है कि छ:सदस्यीय वलय में C=C उपस्थित है, जिसका क्रमांकन संरचना (I) में प्रदर्शित है। पूर्वलग्न 3-नाइट्रो यह इंगित करता है कि स्थिति 3 पर नाइट्रो समूह है। अत: यौगिक की संरचना II है। द्विबंध अनुलग्नक क्रियात्मक समूह है, जबकि NO_2 पूर्वलग्नक क्रियात्मक समूह है, इसलिए द्विबंध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


I


II

(iv) 1-ऑल इंगित करता है कि 1 की स्थिति कार्बन 1 C पर है। –OH अनुलग्नित क्रियात्मक समूह है। अत: C=C आबंध पर इसकी वरीयता होगी। इस प्रकार यौगिक की संरचना (II) है–


I

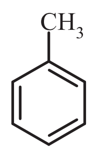

II

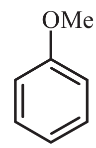
(v) 'हेप्टेनैल' से स्पष्ट है कि यौगिक एक ऐल्डिहाइड है, जिसमें 7 कार्बन परमाणुओं की शृंखला है। '6-हाइड्रॉक्सी' यह दर्शाता है कि स्थिति 6 पर- OH समूह है। अत: यौगिक का संरचनात्मक सूत्र निम्नलिखित है–

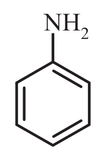
CH_3 CH (OH) CH_2 CH_2 CH_2 CH_2 CHO कार्बन शृंखला के क्रमांकन में-CHO समूह का कार्बन परमाणु सम्मिलित होता है।

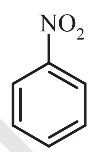
8.5.4 बेन्जीन व्युत्पन्नों की नामपद्धति

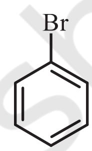
IUPAC पद्धति में बेन्जीन व्युत्पन्न का नाम प्राप्त करने के लिए प्रतिस्थापी समूह का नाम पूर्वलग्न के रूप में 'बेन्जीन' शब्द से पूर्व लिखते हैं, परंतु उनके यौगिकों के रूढ़ नाम (जो कोष्ठक में दिए गए हैं) भी काफी प्रचलित हैं।


मेथिल बेन्जीन (टॉलूईन)

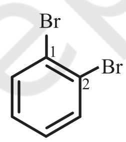

मेथॉक्सीबेन्जीन (ऐनीसॉल)

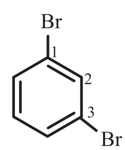

एमीनोबेन्जीन (ऐनीलीन)

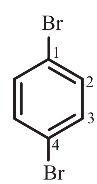

नाइट्रोबेन्जीन


ब्रोमोबेन्जीन

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


(क)
1, 2-डाइब्रोमोबेन्जीन


(ख)
1, 3-डाइब्रोमोबेन्जीन

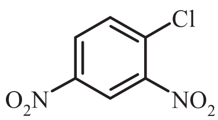

(ग)
1, 4-डाइब्रोमोबेन्जीन

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

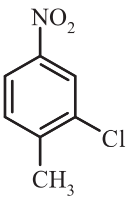
इन पूर्वलग्नों का उपयोग त्रि तथा बहुप्रतिस्थापी बेन्जीन के नामांकरण में नहीं किया जाता है। प्रतिस्थापियों की स्थितियाँ निम्नतम संख्या के नियम का पालन करते हुए की जाती हैं। कभी-कभी बेन्जीन व्युत्पन्न के रूढ़ नाम को मूल यौगिक लिया जाता है।

© NCERT not to be republished

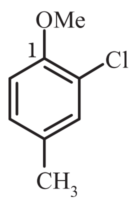
मूल यौगिक के प्रतिस्थापी की स्थिति को संख्या 1 देकर इस प्रकार क्रमांकन करते हैं कि शेष प्रतिस्थापियों को निम्नतम संख्याएं मिलें। प्रतिस्थापियों के नाम अंग्रेज़ी वर्णमाला क्रम में लिखे जाते हैं। इसके कुछ उदाहरण नीचे दिए जा रहे हैं–



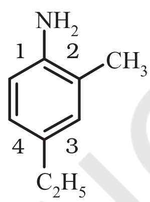
1-क्लोरो-2, 4-डाइनाइट्रोबेन्ज़ीन
(न कि 4-क्लोरो-1, 3-डाइनाइट्रोबेन्ज़ीन)



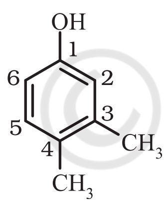
2-क्लोरो-1-मेथिल-4-नाइट्रोबेन्ज़ीन
(न कि 4-मेथिल-5-क्लोरोनाइट्रोबेन्ज़ीन)



2-क्लोरो-4-मेथिलएनीसोल



4-एथिल-2-मेथिलएनीलीन



3, 4-डाइमेथिलफीनॉल

जब बेन्ज़ीन वलय एवं क्रियात्मक समूह ऐल्केन से जुड़े रहते हैं तब बेन्ज़ीन को मूल न मानकर प्रतिस्थापी के रूप में माना जाता है। (प्रतिस्थापी के रूप में बेन्ज़ीन का नाम फेनिल है तथा C_6H_5– को लघु रूप में Ph लिखा जाता है)।

उदाहरण 8.10

निम्नलिखित के संरचनात्मक सूत्र लिखिए–

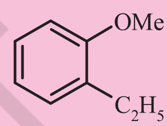
(क) *o*-एथिलऐनिसोल,

(ख) *p*- नाइट्रोऐनिलीन

(ग) 2, 3- डाइब्रोमो -1- फेनिलपेन्टेन

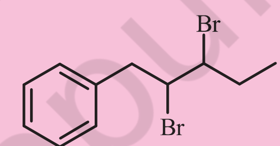
(घ) 4-एथिल -1-फ्लुओरो-2-नाइट्रोबेन्ज़ीन

हल

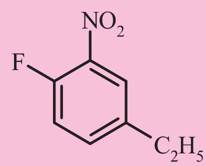


(क)

(ख)



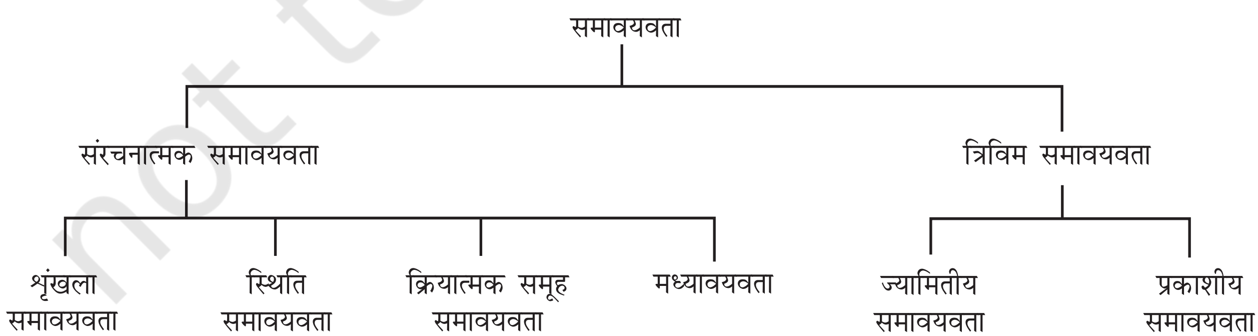
(ग)



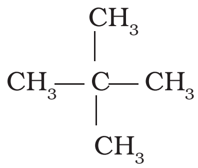
(घ)

8.6 समावयवता

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



© NCERT not to be republished



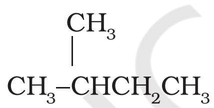
नीओपेन्टेन
(2, 2-डाइमेथिलप्रोपेन)

8.6.1 संरचनात्मक समावयवता

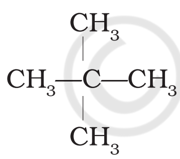
यौगिक, जिनके अणुसूत्र समान होते हैं, किंतु संरचना (अर्थात् परमाणुओं का अणु के अंदर परस्पर आबंधित होने का क्रम) भिन्न होती है, उन्हें संरचनात्मक समावयवों में वर्गीकृत किया जाता है। विभिन्न प्रकार की संरचनात्मक समावयवों का उदाहरणसहित वर्णन यहाँ दिया जा रहा है–

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

$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3$
पेन्टेन



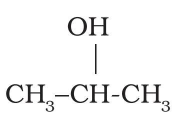
आइसोपेन्टेन
(2-मेथिलब्यूटेन)



नीओपेन्टेन
(2,2 डाईमेथिलप्रोपेन)

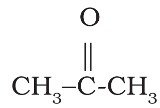
(ii) **स्थिति-समावयवता :** यदि समावयवों में भिन्नता प्रतिस्थापी परमाणु या समूह की स्थिति-भिन्नता के कारण होती है, तो उन्हें 'स्थिति-समावयव' तथा इस परिघटना को 'स्थिति-समावयवता' (Position Isomerism) कहते हैं। उदाहरणार्थ–C_3H_8O अणुसूत्र से निम्नलिखित दो 'स्थिति-समावयव' ऐल्कोहॉल संभव हैं–

$CH_3CH_2CH_2OH$
प्रोपेन -1- ऑल

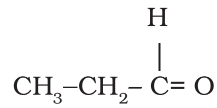


प्रोपेन -2- ऑल

(iii) **क्रियात्मक समूह समावयवता :** यदि दो या दो से अधिक यौगिकों के अणुसुत्र समान हों, परंतु क्रियात्मक समूह भिन्न-भिन्न हों, तो ऐसे समावयवियों को 'क्रियात्मक समूह समावयव' कहते हैं और यह परिघटना 'क्रियात्मक समूह समावयवता' (Functional group isomerism) कहलाती है। उदाहरण के लिए– C_3H_6O अणुसूत्र निम्नलिखित ऐल्डिहाइड तथा कीटोन प्रदर्शित करता है–



प्रोपेनोन



प्रोपेनैल

(iv) **मध्यावयवता :** क्रियात्मक समूह से लगी भिन्न ऐल्किल श्रृंखलाओं के कारण यह समावयवता उत्पन्न होती है। उदाहरणार्थ– $C_4H_{10}O$ मध्यावयवी मेथॉक्सीप्रोपेन (CH_3–O–C_3H_7) और एथॉक्सीएथेन (C_2H_5–O–C_2H_5) प्रदर्शित करता है।

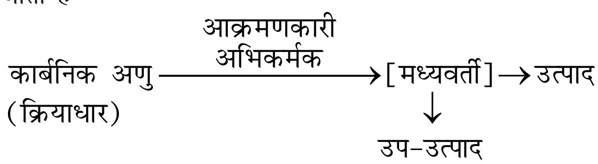
8.6.2 त्रिविम समावयवता

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

8.7 कार्बनिक अभिक्रियाओं की क्रियाविधि में मूलभूत संकल्पनाएँ

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

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



नए आबंध में कार्बन की आपूर्ति करनेवाला 'अभिक्रियक क्रियाधार' (substrate) और दूसरा 'अभिक्रियक अभिकर्मक' (reagent) कहलाता है। यदि दोनों अभिक्रियक (अभिकारक)

not to be republished © NCERT

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

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

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

8.7.1 सहसंयोजक आबंध का विदलन

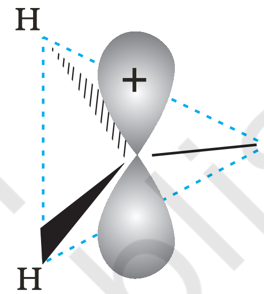
सहसंयोजक आबंध का विदलन (cleavage) दो प्रकार से संभव है– (i) विषम अपघटनी विदलन तथा (ii) समापघटनी विदलन।

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

विषमअपघटन के पश्चात् एक परमाणु पर षष्टक तथा धनावेश होता है और दूसरे का पूर्ण अष्टक एवं कम से कम एक एकाकी युग्म तथा ऋणावेश होता है। अत: ब्रोमोमेथेन के विषम अपघटनी-विदलन से $^{+}CH_3$ तथा Br^- प्राप्त होता है।

$$H_3C - Br \longrightarrow H_3\overset{+}{C} + \overset{-}{Br}$$

धनावेशित स्पीशीज़, जिसमें कार्बन पर षष्टक होता है, 'कार्बधनायन' कहलाती है (इसे पहले 'कार्बोनियम आयन' कहा जाता था)। $^{+}CH_3$ आयन को 'मेथिल धनायन' अथवा 'मेथिल कार्बोनियम आयन' कहते हैं। धनावेशित कार्बन के साथ बंधित कार्बन परमाणुओं की संख्या के आधार पर कार्बधनायनों को प्राथमिक, द्वितीयक तथा तृतीयक में वर्गीकृत किया जा सकता है। कार्बधनायनों के कुछ उदाहरण हैं– $CH_3\overset{+}{C}H_2$ (एथिल धनायन–एक प्राथमिक कार्बधनायन), $(CH_3)_2\overset{+}{C}H$ आइसोप्रोपिल धनायन (एक द्वितीयक कार्बधनायन) एवं $(CH_3)_3\overset{+}{C}$ (ब्यूटिल धनायन–एक तृतीयक कार्बधनायन)। कार्बधनायन अत्यधिक अस्थायी तथा क्रियाशील स्पीशीज़ हैं। धनावेशित कार्बन के साथ आबंधित ऐल्किल समूह कार्बधनायन के स्थायित्व में प्रेरणिक प्रभाव और अतिसंयुग्मन द्वारा वृद्धि करते हैं, जिसके विषय में आप भाग 8.7.5 और 8.7.9 में अध्ययन करेंगे। कार्बधनायन के स्थायित्व का क्रम इस प्रकार है– $\overset{+}{C}H_3 < CH_3\overset{+}{C}H_2 < (CH_3)_2\overset{+}{C}H < (CH_3)_3\overset{+}{C}$ इन कार्बधनायनों की आकृति त्रिफलकीय समतल होती है, जिसमें धनावेशित कार्बन की संकरण-अवस्था sp^2 होती है। अत: $\overset{+}{C}H_3$ में कार्बन के तीन (sp^2) संकरित कक्षक हाइड्रोजन के 1s कक्षकों के साथ अतिव्यापित होकर $C(sp^2)$ –H (1s) सिग्मा आबंध बनाते हैं। असंकरित कार्बन कक्षक इस तल के लंबवत रहता है। इसमें कोई इलेक्ट्रॉन नहीं होता (चित्र 8.3(क))।

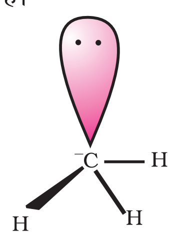


चित्र 8.3 (क) मेथिल कार्बधनायन की आकृति

विषम अपघटनी विदलन से ऐसी स्पीशीज़ निर्मित हो सकती है, जिसमें कार्बन को सहभाजित इलेक्ट्रॉन युग्म प्राप्त होता है। उदाहरणार्थ–जब कार्बन से आबंधित Z समूह बिना इलेक्ट्रॉन युग्म लिये पृथक् होता है, तब मेथिल ऋणायन $[H_3C^-:]$ बनता है।

$$CH_3 - Z \longrightarrow H_3\overset{-}{C}: + \overset{+}{Z}$$

ऐसी स्पीशीज़, जिसमें कार्बन पर ऋणावेश होता है, कार्बऋणायन (Carbanion) कहलाती है। कार्बन सामान्यत: sp^3 संकरित होता है तथा इसकी आकृति विकृत चतुष्फलकीय होती है (चित्र 8.3(ख)) कार्बऋणायन भी अस्थायी और क्रियाशील स्पीशीज़ होती हैं। ऐसी कार्बनिक अभिक्रियाएँ, जिनमें विषमांश विदलन होता है, आयनी अथवा विषम ध्रुवीय अथवा ध्रुवीय अभिक्रियाएँ कहलाती हैं।



चित्र 8.3 (ख) मेथिल कार्बऋणायन (carbanion) की आकृति

© NCERT not to be republished

समापघटनी विदलन में सहभाजित युग्म का एक-एक इलेक्ट्रॉन उन दोनों परमाणुओं पर चला जाता है, जो अभिकारक में आबंधित होते हैं। अतः समापघटनी विदलन में इलेक्ट्रॉन युग्म के स्थान पर एक ही इलेक्ट्रॉन का संचलन होता है। एक इलेक्ट्रॉन के संचलन को अर्ध-शीर्ष तीर (फिशहुक, fish hook) द्वारा दर्शाते हैं। इस विदलन के फलस्वरूप उदासीन स्पीशीज़ (परमाणु अथवा समूह) बनती हैं, जिन्हें 'मुक्त मूलक' (free radicals) कहते हैं। कार्बधनायन एवं कार्बऋणायन की भाँति मुक्त मूलक भी अतिक्रियाशील होते हैं। कुछ समापघटनी विदलन नीचे दिखाए गए हैं–

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

$$\dot{C}H_3 < \dot{C}H_2CH_3 < \dot{C}H(CH_3)_2 < \dot{C}(CH_3)_3$$

मेथिल मुक्त मूलक, एथिल मुक्त मूलक, आइसोप्रोपिल मुक्त मूलक, तृतीय क-ब्यूटिल मुक्त मूलक

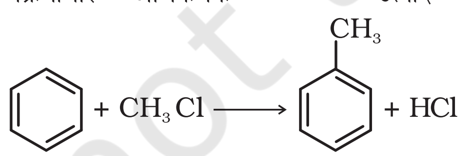
समांश विदलन द्वारा होने वाली कार्बनिक अभिक्रियाएँ मुक्त मूलक या समध्रुवीय या अध्रुवीय अभिक्रियाएँ कहलाती हैं।

8.7.2 क्रियाधार एवं अभिकर्मक

सामान्यतः कार्बनिक यौगिकों की अभिक्रियाओं में आयन नहीं बनते। अणु स्वयं अभिक्रिया में भाग लेते हैं। यह सुविधाजनक होता है कि एक अभिकर्मक को क्रियाधार और दूसरे को अभिकर्मक नाम दिया जाए। सामान्यतः वह अणु जिसका कार्बन नया आबंध बनाता है क्रियाधार कहलाता है और दूसरे अणु को अभिकर्मक कहते हैं। जब कार्बन-कार्बन आबंध बनता है तो क्रियाधार एवं अभिकर्मक का चयन विवेकानुसार किया जाता है और यह अवलोकित किए जा रहे अणु पर निर्भर करता है।

उदाहरण

$$\underset{\text{क्रियाधार}}{CH_2 = CH_2} + \underset{\text{अभिकर्मक}}{Br_2} \longrightarrow \underset{\text{उत्पाद}}{CH_2Br - CH_2Br}$$



क्रियाधार अभिकर्मक उत्पाद उत्पाद

अभिकर्मक क्रियाधार के क्रियाशील बिन्दु पर आक्रमण करते हैं। क्रियाशील स्थान अणु का इलेक्ट्रॉन के अभाव वाला क्षेत्र (एक धनात्मक क्रियाशील स्थल) हो सकता है। उदाहरणार्थ अणु में उपस्थित अपूर्ण इलेक्ट्रॉन कोश या किसी द्विध्रुव का धानात्मक सिरा। यदि आक्रमणकारी स्पीशीज़ इलेक्ट्रॉन धनी होती है तो इन क्षेत्रों पर आक्रमण करती है। यदि आक्रमणकारी स्पीशीज़ में इलेक्ट्रॉनों का अभाव हो तो वह क्रियाधार अणु के उस भाग पर आक्रमण करती है जो इलेक्ट्रॉनों की आपूर्ति कर सकता हो। उदाहरण है द्विबंध के π इलेक्ट्रॉन।

नाभिकरागी और इलेक्ट्रॉनरागी

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

ध्रुवीय कार्बनिक अभिक्रियाओं में क्रियाधार के इलेक्ट्रॉनरागी केंद्र पर नाभिकरागी आक्रमण करता है। इसी प्रकार क्रियाधारकों के इलेक्ट्रॉनधनी (नाभिक रागी केंद्र) पर इलेक्ट्रॉनरागी आक्रमण करता है। अतः आबंधन अन्योन्य क्रिया के फलस्वरूप इलेक्ट्रॉनरागी क्रियाधार से इलेक्ट्रॉन युग्म प्राप्त करता है। नाभिकरागी से इलेक्ट्रॉनरागी की ओर इलेक्ट्रॉनों का संचलन वक्र तीर द्वारा प्रदर्शित किया जाता है। हाइड्रॉक्साइड (OH^-), सायनाइड आयन (^-NC) तथा कार्बऋणायन $(R_3C^-:)$ इलेक्ट्रॉन रागी के कुछ उदाहरण हैं। उदासीन अणु (जैसे– $H_2\ddot{O}:, R_3\ddot{N}:, R_2\ddot{O}:$ आदि) भी एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म की उपस्थिति के कारण नाभिकरागी की भाँति कार्य करते हैं। इलेक्ट्रॉनरागी के उदाहरणों में कार्बधनायन $(\overset{+}{C}H_3)$ और कार्बोनिल समूह (> C = O) अथवा ऐल्किल हैलाइड (R_3 C–X, X = हैलोजेन परमाणु) वाले उदासीन अणु सम्मिलित हैं। कार्बधनायन का कार्बन केवल षष्टक होने के कारण इलेक्ट्रॉन-न्यून होता है तथा नाभिकरागी से इलेक्ट्रॉन-युग्म ग्रहण कर सकता है। ऐल्किल हैलाइड का कार्बन आबंध ध्रुवता के कारण इलेक्ट्रॉनरागी-केंद्र बन जाता है, जिसपर नाभिकरागी आक्रमण कर सकता है।

उदाहरण 8.11

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

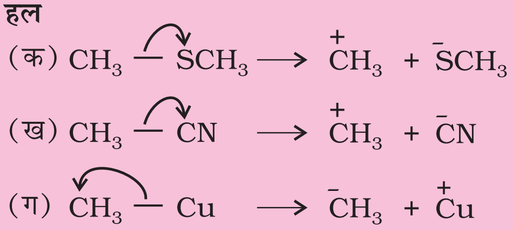
© NCERT not to be republished

(क) $CH_3 - SCH_3$,

(ख) $CH_3 - CN$,

(ग) $CH_3 - Cu$

हल



उदाहरण 8.12

कारण स्पष्ट करते हुए निम्नलिखित को नाभिकरागी तथा इलेक्ट्रॉनरागी में वर्गीकृत कीजिए–

$HS^-, BF_3, C_2H_5O^-, (CH_3)_3N:,$

$\overset{+}{C}l, CH_3\overset{+}{C}=O, H_2N^-:, \overset{+}{N}O_2$

हल

नाभिकरागी : $HS^-, C_2H_5O^-, (CH_3)_3N:, H_2N^-;$ इन स्पीशीज़ पर एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म हैं, जो इलेक्ट्रॉनस्नेही द्वारा प्रदान किए जा सकते हैं।

इलेक्ट्रॉनरागी : $BF_3, Cl^+, CH_3\overset{+}{C}=O, \overset{+}{N}O_2$: इनपर इलेक्ट्रॉनों का केवल षष्टक है, जिसके कारण ये नाभिकरागी से इलेक्ट्रॉन युग्म ग्रहण कर सकते हैं।

उदाहरण 8.13

निम्नलिखित में इलेक्ट्रॉनरागी केंद्र इंगित कीजिए।

$CH_3CH=O$, CH_3CN एवं CH_3I

हल

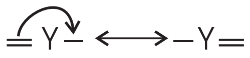
तारांकित कार्बन इलेक्ट्रॉनरागी केंद्र हैं, क्योंकि आबंध ध्रुवता के कारण इनपर आंशिक धनावेश उत्पन्न हो जाता है।

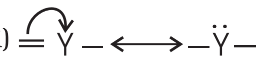
$CH_3\overset{*}{C}H=O, H_3C\overset{*}{C}\equiv N$ एवं $H_3\overset{*}{C}-I$

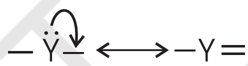
8.7.3 कार्बनिक अभिक्रियाओं में इलेक्ट्रॉन संचलन

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

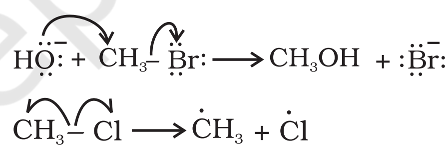
इलेक्ट्रॉनयुग्म के विस्थापन इस प्रकार होते हैं–

(i)  π आबंध से निकटवर्ती आबंध स्थिति पर

(ii)  π आबंध से निकटवर्ती परमाणु पर

(iii)  परमाणु से निकटवर्ती आबंध स्थिति पर

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



8.7.4 सहसंयोजी आबंधों में इलेक्ट्रॉन विस्थापन के प्रभाव

कार्बनिक अणु में इलेक्ट्रॉन का विस्थापन या तो परमाणु से प्रभावित तलस्थ अवस्था अथवा प्रतिस्थापी समूह अथवा उपयुक्त आक्रमणकारी अभिकर्मक की उपस्थिति में हो सकता है। किसी अणु में किसी परमाणु अथवा प्रतिस्थापी समूह के प्रभाव से इलेक्ट्रॉन का स्थानांतरण आबंध में स्थायी ध्रुवणता उत्पन्न करता है। प्रेरणिक प्रभाव (Inductive effect) एवं अनुनाद प्रभाव (Resonance effect) इस प्रकार के इलेक्ट्रॉन स्थानांतरण के उदाहरण हैं। अभिकर्मक की उपस्थिति में किसी अणु में उत्पन्न अस्थायी इलेक्ट्रॉन-प्रभाव को हम ध्रुवणता-प्रभाव भी कहते हैं। इस प्रकार के इलेक्ट्रॉन स्थानांतरण को 'इलेक्ट्रोमेरी प्रभाव' कहते हैं। हम निम्नलिखित खंडों में इन इलेक्ट्रॉन स्थानांतरणों का अध्ययन करेंगे।

© NCERT not to be republished

8.7.5 प्रेरणिक प्रभाव

भिन्न विद्युत्-ऋणात्मकता के दो परमाणुओं के मध्य निर्मित सहसंयोजक आबंध में इलेक्ट्रॉन असमान रूप से सहभाजित होते हैं। इलेक्ट्रॉन घनत्व उच्च विद्युत् ऋणात्मकता के परमाणु की ओर अधिक होता है। इस कारण सहसंयोजक आबंध ध्रुवीय हो जाता है। आबंध ध्रुवता के कारण कार्बनिक अणुओं में विभिन्न इलेक्ट्रॉनिक प्रभाव उत्पन्न होते हैं। उदाहरणार्थ–क्लोरोएथेन (CH_3CH_2Cl) में C–Cl बंध ध्रुवीय है। इसकी ध्रुवता के कारण कार्बन क्रमांक–1 पर आंशिक धनावेश (δ^+) तथा क्लोरीन पर आंशिक ऋणावेश (δ^-) उत्पन्न हो जाता है। आंशिक आवेशों को दर्शाने के लिए δ (डेल्टा) चिह्न प्रयुक्त करते हैं। आबंध में इलेक्ट्रॉन-विस्थापन दर्शाने के लिए तीर ($\rightarrow$) का उपयोग किया जाता है, जो δ^+ से δ^- की ओर आमुख होता है।

$$\overset{\delta\delta^+}{\underset{2}{CH_3}} \longrightarrow \overset{\delta^+}{\underset{1}{CH_2}} \longrightarrow \overset{\delta^-}{Cl}$$

कार्बन–1 अपने आंशिक धनावेश के कारण पास के C–C आबंध के इलेक्ट्रॉनों को अपनी ओर आकर्षित करने लगता है। फलस्वरूप कार्बन–2 पर भी कुछ धनावेश ($\delta\delta^+$) उत्पन्न हो जाता है। C–1 पर स्थित धनावेश की तुलना में $\delta\delta^+$ अपेक्षाकृत कम धनावेश दर्शाता है। दूसरे शब्दों में, C–Cl की ध्रुवता के कारण पास के आबंध में ध्रुवता उत्पन्न हो जाती है। समीप के σ आबंध के कारण अगले σ– आबंध के ध्रुवीय होने की प्रक्रिया **प्रेरणिक प्रभाव** (Inductive Effect) कहलाती है। यह प्रभाव आगे के आबंधों तक भी जाता है, लेकिन आबंधों की संख्या बढ़ने के साथ-साथ यह प्रभाव कम होता जाता है और तीन आबंधों के बाद लगभग लुप्त हो जाता है। प्रेरणिक प्रभाव का संबंध प्रतिस्थापी से बंधित कार्बन परमाणु को इलेक्ट्रॉन प्रदान करने अथवा अपनी ओर आकर्षित कर लेने की योग्यता से है। इस योग्यता के आधार पर प्रतिस्थापियों को हाइड्रोजन के सापेक्ष इलेक्ट्रॉन-आकर्षी (Electron-with-drawing) या इलेक्ट्रॉनदाता समूह के रूप में वर्गीकृत किया जाता है। हैलोजेन तथा कुछ अन्य समूह, जैसे–नाइट्रो ($-NO_2$), सायनो (–CN), कार्बोक्सी (–COOH), एस्टर (–COOR) ऐरिलॉक्सी (–OAr) इलेक्ट्रॉन-आकर्षी समूह हैं, जबकि ऐल्किल समूह, जैसे– मेथिल (CH_3), एथिल ($-CH_2-CH_3$) आदि इलेक्ट्रॉनदाता-समूह हैं।

उदाहरण 8.14

इन युग्मों में कौन-सा आबंध अधिक ध्रुवीय है?

(क) H_3C-H, H_3C-Br

(ख) H_3C-NH_2, H_3C-OH

(ग) H_3C-OH, H_3C-SH

हल

(क) H_3C-Br, क्योंकि H की अपेक्षा Br अधिक विद्युत्ऋणी है।

(ख) C–O,

(ग) C–O

उदाहरण 8.15

$CH_3-CH_2-CH_2-Br$ के किस आबंध में ध्रुवता न्यूनतम होगी?

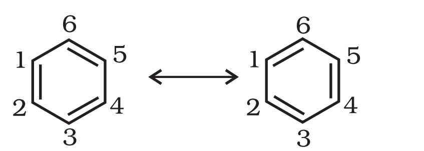
हल

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

8.7.6 अनुनाद-संरचना

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

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

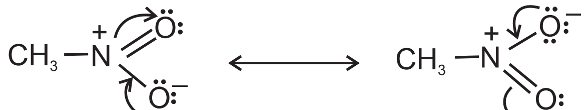


I II

© NCERT not to be republished

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

अनुनाद का एक अन्य उदाहरण नाइट्रोमेथैन में मिलता है, जिसे दो लूइस संरचनाओं (I व II) द्वारा प्रदर्शित किया जा सकता है। इन संरचनाओं में दो प्रकार के N–O आबंध हैं।



I II

परंतु यह ज्ञात है कि दोनों N–O आबंधों की लंबाइयाँ समान हैं, (जो N–O एकल आबंध तथा N=O द्विआबंध की मध्यवर्ती हैं)। अतः नाइट्रोमेथैन की वास्तविक संरचना दो केनोनिकल रूपों I व II की अनुनाद संकर हैं।

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

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

(i) अनुनाद-संरचनाओं में नाभिक की स्थिति समान रहती है।

(ii) अनुनाद संरचनाओं में अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों की संख्या समान रहती है।

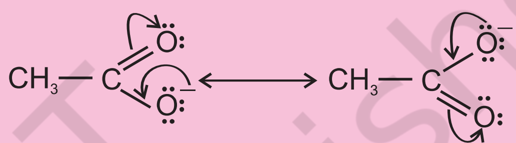
अनुनाद-संरचनाओं में वह संरचना अधिक स्थायी होती हैं, जिसमें अधिक सहसंयोजी आबंध होते हैं। इसमें सारे परमाणु इलेक्ट्रानों के अष्टक (हाइड्रॉजन परमाणु को छोड़कर, जिसमें दो इलेक्ट्रॉन होते हैं)। विपरीत आवेश का पृथक्करण कम होता है। यदि ऋणात्मक आवेश है, तो अधिक विद्युत्‌ऋणी तत्त्व पर होता है। धनात्मक आवेश यदि है, तो वह अधिक विद्युत्‌धनी तत्त्व पर होता है तथा अधिक आवेश प्रसार होता है।

उदाहरण 8.16

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

हल

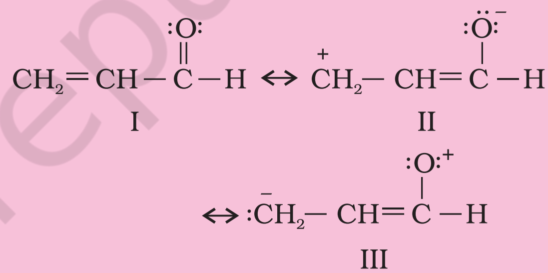
सर्वप्रथम संरचना लिखकर उपयुक्त परमाणुओं पर असहभाजित इलेक्ट्रॉन तथा इलेक्ट्रॉन का संचलन तीर द्वारा दर्शाइए।



उदाहरण 8.17

$CH_2 = CH - CHO$ की अनुनाद-संरचनाएँ लिखें तथा विभिन्न अनुनाद-संरचनाओं के आपेक्षिक स्थायित्व को दर्शाएँ।

हल



स्थायित्व : I > II > III

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

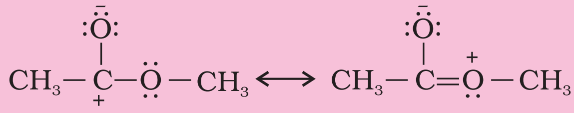
II : ऋणावेश अधिक ऋणविद्युती परमाणु पर तथा धनावेश अधिक धनविद्युती परमाणु पर है।

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

उदाहरण 8.18

निम्नलिखित संरचनाएँ (I तथा II) $CH_3\ COOCH_3$ की वास्तविक संरचना में कोई विशेष योगदान क्यों नहीं करती हैं?

© NCERT not to be republished



I II

हल

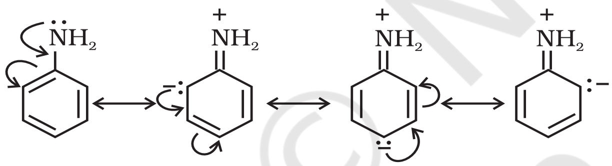
दोनों संरचनाओं का विशेष योगदान नहीं होगा, क्योंकि इनमें विपरीत आवेशों का पृथक्करण है। इसके अतिरिक्त संरचना I में कार्बन का अष्टक पूर्ण नहीं है।

8.7.7 अनुनाद-प्रभाव

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

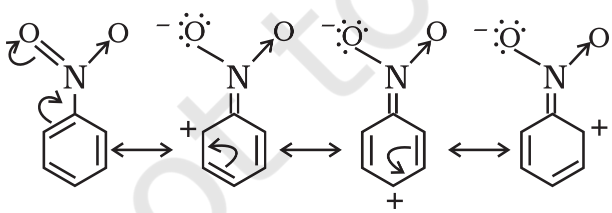
(i) धनात्मक अनुनाद-प्रभाव (+ R प्रभाव)

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



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

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



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

+R :– हैलोजेन, OH, OR, OCOR, NH_2, NHR, NR_2, NHCOR

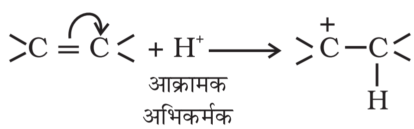
–R :– COOH, –CHO, >C = O, –CN, $–NO_2$

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

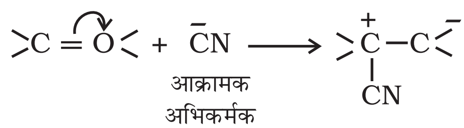
8.7.8 इलेक्ट्रोमेरी प्रभाव (E प्रभाव)

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

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



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



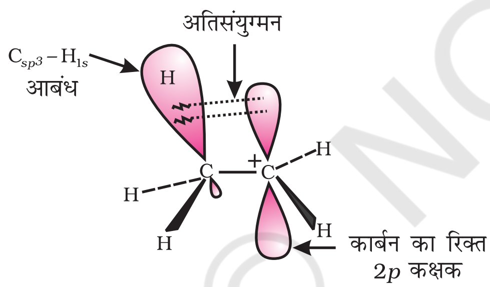
© NCERT not to be republished

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

8.7.9 अतिसंयुग्मन

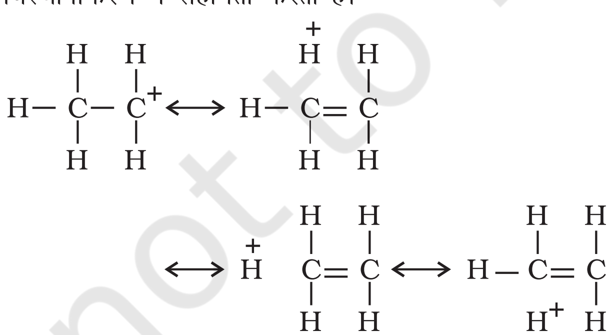
अतिसंयुग्मन एक सामान्य स्थायीकरण अन्योन्य क्रिया है। इसमें किसी असंतृप्त निकाय के परमाणु से सीधे वांछित ऐल्किल समूह के C–H आबंध अथवा असहभाजित p कक्षक वाले परमाणु के σ इलेक्ट्रॉनों का विस्थानीकरण हो जाता है। ऐल्किल समूह के C–H, आबंध के σ इलेक्ट्रॉन निकटवर्ती असंतृप्त निकाय अथवा असहभाजित p कक्षक के साथ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

अतिसंयुग्मन को समझने के लिए हम $CH_3\overset{+}{C}H_2$ (एथिल धनायन) का उदाहरण लेते हैं, जिसमें धनावेशित कार्बन पर एक रिक्त π कक्षक है। मेथिल समूह का एक C–H आबंध रिक्त π कक्षक के तल के संरेखण में हो जाता है, जिसके कारण C–H आबंध के इलेक्ट्रॉन रिक्त π कक्षक में विस्थानीकृत हो जाते हैं, जैसा चित्र 8.4 (क) में दर्शाया गया है।



चित्र 8.4 (क) एथिल धनायन में अतिसंयुग्मन दर्शाता कक्षक आरेख

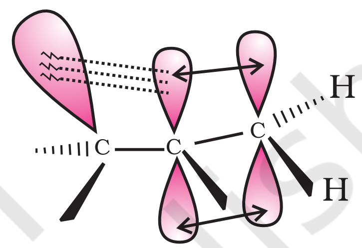
इस प्रकार के अतिव्यापन से कार्बधनायन का स्थायित्व बढ़ जाता है, क्योंकि निकटवर्ती σ आबंध धनावेश के विस्थानीकरण में सहायता करता है।



सामान्यतया धनावेशित कार्बन से संयुक्त ऐल्किल समूहों की संख्या बढ़ने पर अतिसंयुग्मन अन्योन्य क्रिया अधिक होती है, जिसके कारण कार्बधनायन का स्थायित्व बढ़ता है। विभिन्न कार्बधनायन के स्थायित्व का क्रम इस प्रकार है–

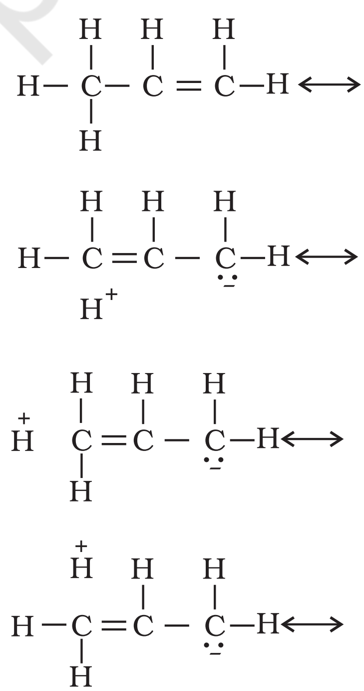
$$(CH_3)_3\overset{+}{C} > (CH_3)_2\overset{+}{C}H > CH_3\overset{+}{C}H_2 > \overset{+}{C}H_3$$

ऐल्कीनों तथा ऐल्किलऐरीनों में भी अतिसंयुग्मन संभव है। ऐल्कीनों में अतिसंयुग्मन द्वारा इलेक्ट्रॉनों का विस्थानीकरण इस चित्र (8.4 ख) में दर्शाया गया है।



चित्र 8.4 (ख) प्रोपीन में अतिसंयुग्मन का कक्षक चित्र

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



अतिसंयुग्मन आबंधरहित अनुनाद भी कहलाता है।

© NCERT not to be republished

उदाहरण 8.19

$(CH_3)_3C^+$, $CH_3\overset{+}{C}H_2$ की अपेक्षा अधिक स्थायी क्यों है और $^+CH_3$ का स्थायित्व न्यूनतम क्यों है?

हल

$(CH_3)_3C^+$ में नौ (C–H) बंध होने के कारण उसमें अतिसंयुग्मन अन्योन्य क्रिया की मात्रा $CH_3\overset{+}{C}H_2$ की तुलना में काफी अधिक होती है। $^+CH_3$ में रिक्त p कक्षक C – H आबंध के तल के लंबवत होने के कारण इसके साथ अतिव्यापन नहीं कर सकते हैं। अतः $^+CH_3$ में अतिसंयुग्मन नहीं होता है।

8.7.10 कार्बनिक अभिक्रियाएँ और उनकी क्रियाविधियाँ

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

(i) प्रतिस्थापन अभिक्रियाएँ

(ii) संकलन यानी योगज अभिक्रियाएँ

(iii) विलोपन अभिक्रियाएँ

(iv) पुनर्विन्यास अभिक्रियाएँ

आप इन अभिक्रियाओं के बारे में इस पुस्तक के एकक-9 एवं कक्षा 12 में पढ़ेंगे।

8.8 कार्बनिक यौगिकों के शोधन की विधियाँ

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

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

(i) ऊर्ध्वपातन (Sublimation)

(ii) क्रिस्टलन (Crystallisation)

(iii) आसवन (Distillation)

(iv) विभेदी निष्कर्षण (Differential Extraction) तथा

(v) वर्णलेखन (क्रोमेटोग्राफी, Chromotography)

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

8.8.1 ऊर्ध्वपातन

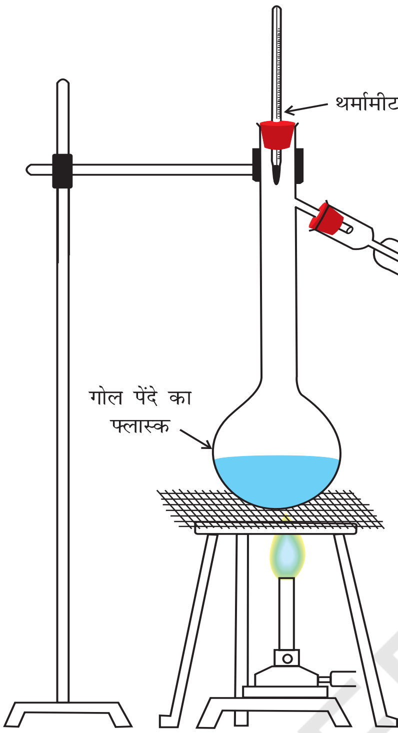
आपने पूर्व में सीखा है कि कुछ ठोस पदार्थ गरम करने पर बिना द्रव अवस्था में आए, वाष्प में परिवर्तित हो जाते हैं। उपरोक्त सिद्धांत पर आधारित शोधन तकनीक को 'ऊर्ध्वपातन' कहते हैं। इसका उपयोग ऊर्ध्वपातनीय यौगिक का दूसरे विशुद्ध यौगिकों (जो ऊर्ध्वपातनीय नहीं होते) से पृथक् करने में होता है।

8.8.2 क्रिस्टलन

यह ठोस कार्बनिक पदार्थों के शोघन की प्रायः प्रयुक्त विधि है। यह विधि कार्बनिक यौगिक तथा अशुद्धि की किसी उपयुक्त विलायक में इनकी विलेयताओं में निहित अंतर पर आधाारित होती है। अशुद्ध यौगिक को किसी ऐसे विलायक में घोलते हैं, जिसमें यौगिक सामान्य ताप पर अल्प-विलेय (Sparingly Soluble) होता है, परंतु उच्चतर ताप पर यथेष्ट मात्रा में वह घुल जाता है। तत्पश्चात् विलयन को इतना सांद्रित करते हैं कि वह लगभग संतृप्त (Saturate) हो जाए। विलयन को ठंडा करने पर शुद्ध पदार्थ क्रिस्टलित हो जाता है, जिसे निस्यंदन द्वारा पृथक् कर लेते हैं। निस्यंद (मात्र द्रव) में मुख्य रूप से अशुद्धियाँ तथा यौगिक की अल्प मात्रा रह जाती है। यदि यौगिक किसी एक विलायक में अत्यधिक विलेय तथा किसी अन्य विलायक में अल्प विलेय होता है, तब क्रिस्टलन उचित मात्रा में इन विलायकों की मिश्रण करके किया जाता है। सक्रियित काष्ठ कोयले (Achrated Charcoal) की सहायता से रंगीन अशुद्धियाँ निकाली जाती हैं। यौगिक तथा अशुद्धियों की विलेयताओं में कम अंतर होने की दशा में बार-बार क्रिस्टलन द्वारा शुद्ध यौगिक प्राप्त किया जाता है।

8.8.3 आसवन

इस महत्त्वपूर्ण विधि की सहायता से (i) वाष्पशील (Volatile) द्रवों को अवाष्पशील अशुद्धियों एवं (ii) ऐसे द्रवों, जिनके क्वथनांकों में पर्याप्त अंतर हो, को पृथक् कर सकते हैं। भिन्न क्वथनांकों वाले द्रव भिन्न ताप पर वाष्पित होते हैं। वाष्पों को ठंडा करने से प्राप्त द्रवों को अलग-अलग एकत्र कर लेते हैं। क्लोरोफार्म (क्वथनांक 334K) और ऐनिलीन (क्वथनांक 457K) को आसवन विधि द्वारा आसानी से पृथक् कर सकते



चित्र 8.5 *साधारण आसवन। पदार्थ की वाष्प को संघनित कर द्रव के शंक्वाकार फ्लास्क में एकत्र किया जाता है।*

हैं (चित्र 8.5)। द्रव-मिश्रण को गोल पेंदे वाले फ्लास्क में लेकर हम सावधानीपूर्वक गरम करते हैं। उबालने पर कम क्वथनांक वाले द्रव की वाष्प पहले बनती है। वाष्प को संघनित्र की सहायता से संघनित करके प्राप्त द्रव को ग्राही में एकत्र कर लेते हैं। उच्च क्वथनांक वाले घटक के वाष्प बाद में बनते हैं। इनमें संघनन से प्राप्त द्रव को दूसरे ग्राही में एकत्र कर लेते हैं।

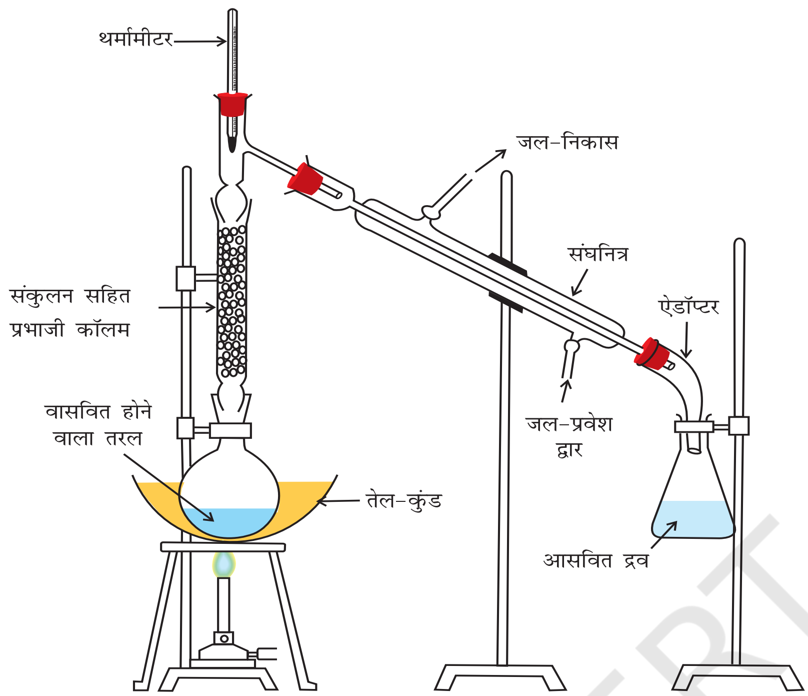
प्रभाजी आसवन : दो द्रवों के क्वथनांकों में पर्याप्त अंतर न होने की दशा में उन्हें साधारण आसवन द्वारा पृथक् नहीं किया जा सकता। ऐसे द्रवों के वाष्प इसी ताप परास में बन जाते हैं तथा साथ-साथ संघनित हो जाते हैं। ऐसी दशा में प्रभाजी आसवन की तकनीक का उपयोग किया जाता है। इस तकनीक में गोल पेंदे वाले फ्लास्क के मुख में लगे हुए प्रभाजी कॉलम से द्रव मिश्रण की वाष्प को प्रवाहित करते हैं (चित्र 8.6, पृष्ठ 281)।

उच्चतर क्वथनांक वाले द्रव के वाष्प निम्नतर क्वथनांक वाले द्रव के वाष्प की तुलना में पहले संघनित होती है। इस प्रकार प्रभाजी कॉलम में ऊपर उठने वाले वाष्प में अधिक वाष्पशील पदार्थ की मात्रा अधिक होती जाती है। प्रभाजी कॉलम के शीर्ष तक पहुँचते-पहुँचते वाष्प में मुख्यत: अधिक वाष्पशील अवयव ही रह जाता है। विभिन्न डिज़ाइन एवं आकार के प्रभाजी कॉलम चित्र 8.7, पृष्ठ 281 में दिखाए गए हैं। प्रभाजी कॉलम ऊपर उठती वाष्प तथा नीचे गिरते द्रव के बीच ऊष्मा-विनिमय के लिए कई पृष्ठ (Surface) उपलब्ध कराता है। प्रभाजी कॉलम में संघनित द्रव ऊपर उठती वाष्प से ऊष्मा लेकर पुन: वाष्पित हो जाता है। इस प्रकार वाष्प में कम क्वथनांक वाले द्रव की मात्रा बढ़ती जाती है। इस तरह की क्रमिक आसवन श्रेणी के उपरांत निम्नतर क्वथनांक वाले अवयव के शुद्ध वाष्प कॉलम के शीर्ष पर पहुँचते हैं। संघनित्र में संघनित होकर यह शुद्ध द्रव के रूप में ग्राही में एकत्र कर ली जाती है। क्रमिक आसवन श्रेणी के उपरांत आसवन फ्लास्क के शेष द्रव में उच्चतर क्वथनांक वाले द्रव की मात्रा बढ़ती जाती है। प्रत्येक क्रमिक संघनन तथा वाष्पन को **सैद्धांतिक प्लेट (Theoretical Plate)** कहते हैं। व्यापारिक स्तर पर उपयोग के लिए सैकड़ों प्लेटों वाले कॉलम उपलब्ध हैं।

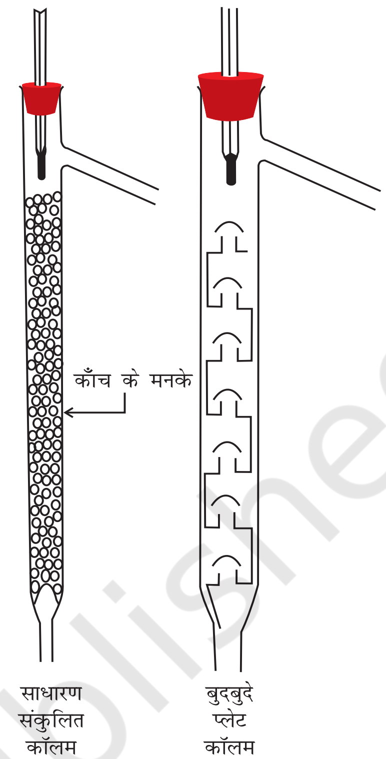
प्रभाजी आसवन का एक तकनीकी उपयोग पेट्रोलियम उद्योग में कच्चे तेल के विभिन्न प्रभाजों को पृथक् करने में किया जाता है।

निम्न दाब पर आसवन : यह विधि उन द्रवों के शोधन के लिए प्रयुक्त की जाती है, जिनके क्वथनांक अति उच्च होते हैं अथवा जो अपने क्वथनांक या उनसे भी कम ताप पर अपघटित हो जाते हैं। ऐसे द्रवों के पृष्ठ पर दाब कम करके उनके

© NCERT not to be republished



चित्र 8.6 प्रभाजी आसवन निम्न क्वथन प्रभाज की वाष्प कॉलम के शीर्ष तक पहले पहुँचती है। तत्पश्चात् उच्च क्वथन की वाष्प पहुँचती है।



चित्र 8.7 विभिन्न प्रकार के प्रभाजी कॉलम

क्वथनांक से कम ताप पर उबाला जाता है। कोई भी द्रव उस ताप पर उबलता है, जिसपर उसका वाष्प दाब बाह्य दाब के समान होता है। दाब कम करने के लिए जल पंप अथवा निर्वात पंप का उपयोग किया जाता है (चित्र 8.8, पृष्ठ 282)। साबुन उद्योग में युक्त शेष लाई (Spent Lye) से ग्लिसरॉल पृथक् करने के लिए इस विधि का उपयोग किया जाता है।

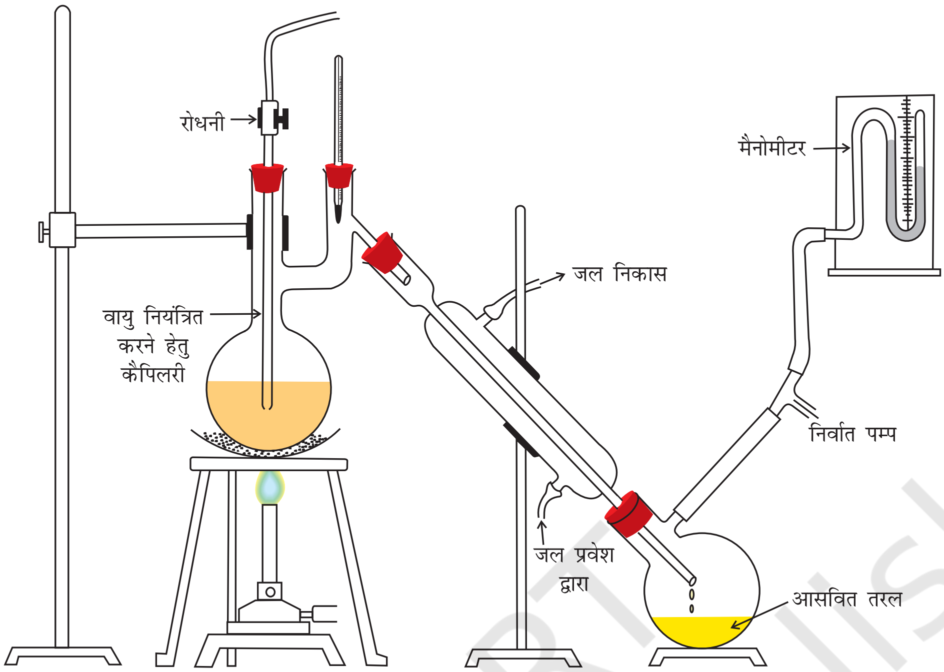
भाप आसवन : यह तकनीक उन पदार्थों के शोधन के लिए प्रयुक्त की जाती है, जो भाप वाष्पशील हों, परंतु जल में अमिश्रणीय हों। भाप आसवन में अशुद्ध द्रव को फ्लास्क में गरम करते हुए इसमें भाप प्रवाहित की जाती है। भाप तथा वाष्पशील द्रव का मिश्रण संघनित कर एकत्र कर लिया जाता है। तत्पश्चात् द्रव तथा जल को पृथक्कारी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

इस प्रकार जल तथा उसमें अविलेय पदार्थ का मिश्रण 373K के पास उससे निम्न ताप पर ही उबल जाता है। प्राप्त होने वाले पदार्थ तथा जल के मिश्रण को पृथक्कारी कीप की सहायता से अलग कर लेते हैं। ऐनिलीन को इस विधि की सहायता से ऐनिलीन जल के मिश्रण में से पृथक् किया जाता है (चित्र 8.9, पृष्ठ 282)।

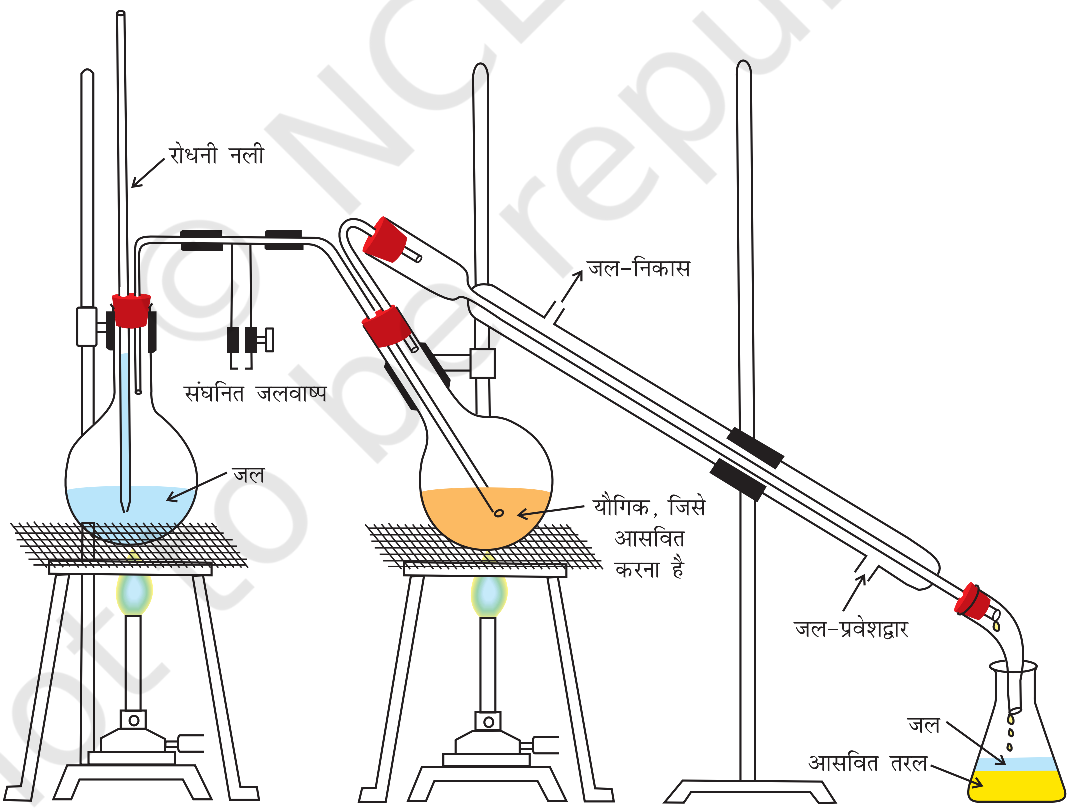
8.8.4 विभेदी निष्कर्षण

इस विधि की सहायता से कार्बनिक यौगिक को उसके जलीय विलयन में से ऐसे कार्बनिक विलायक द्वारा निष्कर्षित किया जाता है, जिसमें कार्बनिक यौगिक की विलेयता जल की अपेक्षा अधिक होती है। जलीय विलयन तथा कार्बनिक विलायक अमिश्रणीय होने चाहिए, ताकि वे दो परत बना सकें, जिन्हें पृथक्कारी कीप द्वारा पृथक् किया जा सके। तत्पश्चात् यौगिक के विलयन में से कार्बनिक विलायक को आसवन द्वारा दूर करके शुद्ध यौगिक प्राप्त कर लिया जाता है। विभेदी निष्कर्षण एक पृथक्कारी कीप में किया जाता है, जैसा चित्र 8.10, पृष्ठ 283 में दर्शाया गया है। कार्बनिक विलायक में यौगिक की विलेयता अल्प होने की दशा में इस विधि में विलायक की काफी मात्रा की आवश्यकता पड़ेगी। इस दशा में एक परिष्कृत तकनीक का उपयोग हम करते हैं, जिसे **सतत निष्कर्षण (Continous**

© NCERT not to be republished

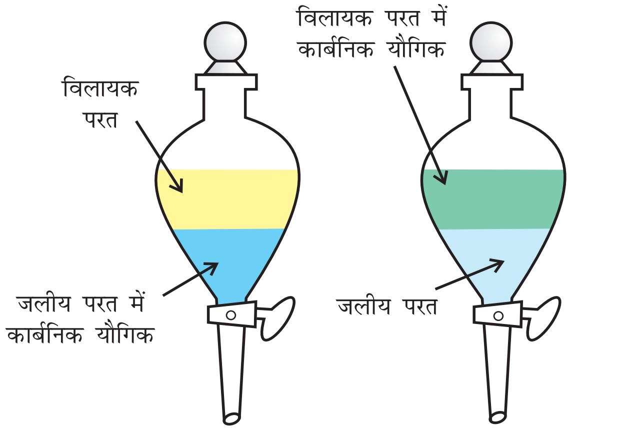


चित्र 8.8 *कम दाब पर आसवन। निम्न दाब पर द्रव अपने क्वथनांक की अपेक्षा निम्न ताप पर उबलने लगता है।*



चित्र 8.9 *भाप आसवन। भाप वाष्पशील अवयव वाष्पीकृत होकर संघनित्र में संघनित होता है। तब द्रव को शंक्वाकार फ्लास्क में एकत्र कर लिया जाता है।*

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



चित्र 8.10 विभेदी निष्कर्षण। अवयवों का पृथक्करण विलेयता में अंतर पर आधारित होता है।

8.8.5 वर्णलेखन (क्रोमेटोग्रैफी)

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

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

(क) अधिशोषण-वर्णलेखन (Adsorption Chromatography)

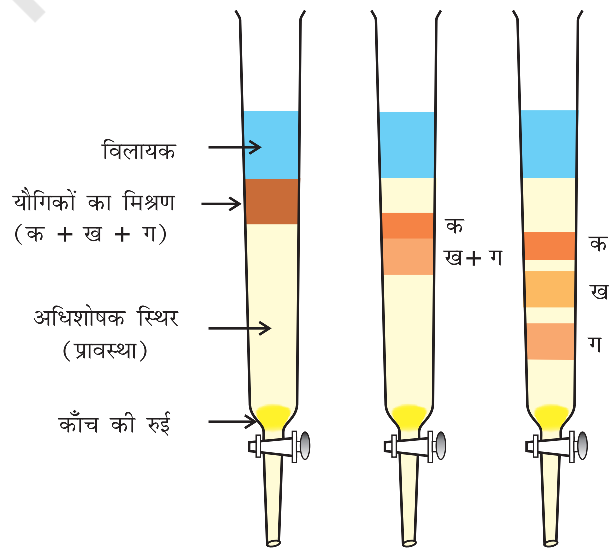
(ख) वितरण-वर्णलेखन (Partition Chromatography)

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

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

(ख) पतली परत वर्णलेखन (Thin Layer Chromatography)

कॉलम वर्णलेखन : इस तकनीक में काँच की एक लंबी नली में अधिशोषक (स्थिर प्रावस्था) भरा जाता है। नली के निचले सिरे पर रोधनी लगी रहती है (चित्र 8.11)। यौगिक के मिश्रण को उपयुक्त विलायक की न्यूनतम मात्रा में घोलकर कॉलम के ऊपरी भाग में अधिशोषित कर देते हैं। तत्पश्चात् एक उपयुक्त निक्षालक (जो द्रव या द्रवों का मिश्रण होता है) को कॉलम में धीमी गति से नीचे की ओर बहने दिया जाता है। विभिन्न यौगिकों के अधिशोषण की मात्रा के आधार पर उनका आंशिक या पूर्ण पृथक्करण हो जाता है। अधिक अधिशोषित यौगिक कॉलम के ऊपर अधिक सरलता से अधिशेष रह जाते हैं, जबकि अन्य यौगिक कॉलम में विभिन्न दूरियों तक नीचे आ जाते हैं (चित्र 8.11)।

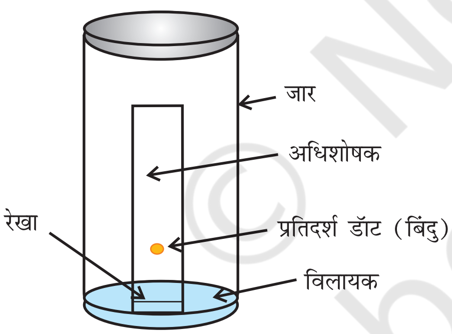


चित्र 8.11 कॉलम क्रोमेटोग्रैफी। किसी मिश्रण के अवयवों के पृथक्करण की विभिन्न स्थितियाँ।

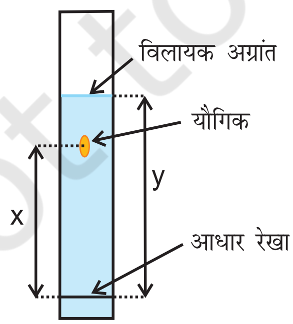
© NCERT not to be republished

पतली परत वर्णलेखन : पतली परत वर्णलेखन (थिन लेयर क्रोमेटोग्रैफी, टी.एल.सी.) एक अन्य प्रकार का अधिशोषण वर्णलेखन है। इसमें एक अधिशोषक की पतली परत पर मिश्रण के अवयवों का पृथक्करण होता है। इस तकनीक में काँच की उपयुक्त आमाप की प्लेट पर अधिशोषक (सिलिका जेल या ऐलुमिना) की पतली (लगभग 0.2 mm की) परत फैला दी जाती है। इसे 'पतली परत क्रोमेटोग्रैफी प्लेट' कहते हैं। मिश्रण के विलयन का छोटा-सा बिंदु प्लेट के एक सिरे से लगभग 2 cm ऊपर लगाते हैं। प्लेट को अब कुछ ऊँचाई तक विलायक से भरे एक बंद जार में खड़ा कर देते हैं। जिसे चित्र 8.12 (क)। निक्षालक जैसे-जैसे प्लेट पर आगे बढ़ता है, वैसे-वैसे मिश्रण के अवयव भी निक्षालक के साथ-साथ प्लेट पर आगे बढ़ते हैं, परंतु अधिशोषण की तीव्रता के आधार पर ऊपर बढ़ने की उनकी गति भिन्न होती है। इस कारण वे पृथक् हो जाते हैं। विभिन्न यौगिकों के सापेक्ष अधिशोषण को मन्दन-गुणक (Retardation Factor), अर्थात् R_f मान द्वारा प्रदर्शित किया जाता है (8.12 ख)।

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



चित्र 8.12 (क) थिन लेयर क्रोमेटोग्रैफी में क्रोमेटोग्राम का विकसित होना।



चित्र 8.12 (ख) विकसित क्रोमेटोग्राम

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

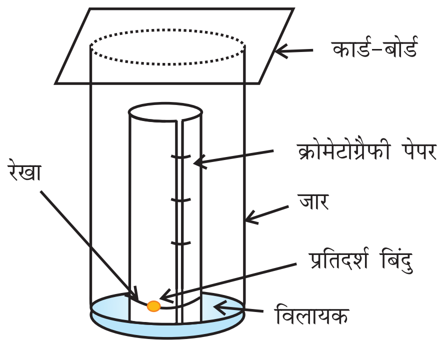
वितरण क्रोमेटोग्रैफी : वितरण क्रोमेटोग्रैफी स्थिर तथा गतिशील प्रावस्थाओं के मध्य मिश्रण के अवयवों के सतत विभेदी वितरण पर आधारित है। कागज़ वर्णलेखन (Paper Chromatography) इसका एक उदाहरण है। इसमें एक विशिष्ट प्रकार का क्रोमेटोग्रैफी कागज़ का इस्तेमाल किया जाता है। इस कागज़ के छिद्रों में जल-अणु पाशित रहते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

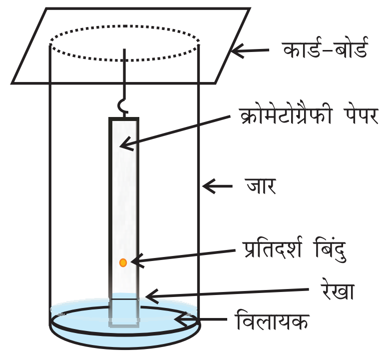
क्रोमेटोग्रैफी कागज़ की एक पट्टी (Strip) के आधार पर मिश्रण का बिंदु लगाकर उसे जार में लटका देते हैं (चित्र 8.13, पृष्ठ 285)। जार में कुछ ऊँचाई तक उपयुक्त विलायक अथवा विलायकों का मिश्रण भरा होता है, जो गतिशील प्रावस्था का कार्य करता है। केशिका क्रिया के कारण पेपर की पट्टी पर विलायक ऊपर की ओर बढ़ता है तथा बिंदु पर प्रवाहित होता है। विभिन्न यौगिकों का दो प्रावस्थाओं में वितरण भिन्न-भिन्न होने के कारण वे अलग-अलग दूरियों तक आगे बढ़ते हैं। इस प्रकार विकसित पट्टी को 'क्रोमेटोग्राम' (Chromatogram) कहते हैं। पतली परत की भाँति पेपर की पट्टी पर विभिन्न बिंदुओं की स्थितियों को या तो पराबैगनी प्रकाश के नीचे रखकर या उपयुक्त अभिकर्मक के विलयन को छिड़ककर हम देख लेते हैं।

8.9 कार्बनिक यौगिकों का गुणात्मक विश्लेषण

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

© NCERT not to be republished





चित्र 8.13 *कागज़ क्रोमेटोग्रैफी। दो भिन्न आकृतियों का क्रोमेटोग्रैफी पेपर।*

8.9.1 कार्बन तथा हाइड्रोजन की पहचान

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

$$C + 2CuO \xrightarrow{\Delta} 2Cu + CO_2$$

$$2H + CuO \xrightarrow{\Delta} Cu + H_2O$$

$$CO_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow CaCO_3 + H_2O$$

$$\underset{\text{श्वेत}}{5H_2O + CuSO_4} \rightarrow \underset{\text{नीला}}{CuSO_4 \cdot 5H_2O}$$

8.9.2 अन्य तत्त्वों की पहचान

किसी कार्बनिक यौगिक में उपस्थित नाइट्रोजन, सल्फर, हैलोजेन तथा फॉस्फ़ोरस की पहचान **'लैसें-परीक्षण' (Lassaigne's Test)** द्वारा की जाती है। यौगिक को सोडियम धातु के साथ संगलित करने पर ये तत्त्व सहसंयोजी रूप से आयनिक रूप में परिवर्तित हो जाते हैं। इनमें निम्नलिखित अभिक्रियाएँ होती हैं–

$$Na + C + N \xrightarrow{\Delta} NaCN$$

$$2Na + S \xrightarrow{\Delta} Na_2S$$

$$Na + X \xrightarrow{\Delta} NaX$$

(X = Cl, Br अथवा I)

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

(क) नाइट्रोजन का परीक्षण

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

$$6CN^- + Fe^{2+} \rightarrow [Fe(CN)_6]^{4-}$$

$$3[Fe(CN)_6]^{4-} + 4Fe^{3+} \longrightarrow \underset{\text{प्रशियन ब्लू}}{Fe_4[Fe(CN)_6]_3}$$

(ख) सल्फर का परीक्षण

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

$$S^{2-} + Pb^{2+} \rightarrow \underset{\text{काला}}{PbS}$$

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

$$S^{2-} + [Fe(CN)_5NO]^{2-} \rightarrow [Fe(CN)_5NOS]^{4-}$$

बैंगनी

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

$$Na + C + N + S \rightarrow NaSCN$$

$$Fe^{3+} + 3SCN^- \rightarrow Fe(SCN)_3$$

रक्त की भाँति लाल

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

$$NaSCN + 2Na \rightarrow NaCN + Na_2S$$

(ग) हैलोजनों का परीक्षण

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

$$X^- + Ag^+ \rightarrow AgX$$

[X = Cl, Br या I]

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

(घ) फ़ॉस्फोरस का परीक्षण

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

$$Na_3PO_4 + 3HNO_3 \rightarrow H_3PO_4 + 3NaNO_3$$

$$H_3PO_4 + 12(NH_4)_2MoO_4 + 2HNO_3 \rightarrow$$

अमोनियम मॉलिब्डेट

$$(NH_4)_3.PO_4.12MoO_3 + 21NH_4NO_3 + 12H_2O$$

अमोनियम फ़ॉस्फोमॉलिब्डेट

8.10 मात्रात्मक विश्लेषण

कार्बनिक रसायन में मात्रात्मक विश्लेषण बहुत महत्वपूर्ण है, क्योंकि इसके द्वारा रसायनज्ञ कार्बनिक यौगिक में तत्वों के द्रव्यमान प्रतिशत का निर्धारण करते हैं। आप एकक-1 में पहले ही पढ़ चुके हैं कि तत्वों के द्रव्यमान प्रतिशत से यौगिकों के मूलानुपाती सूत्र एवं अणुसूत्र की गणना की जाती है।

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

8.10.1 कार्बन तथा हाइड्रोजन

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

$$C_xH_y + (x + y/4)O_2 \rightarrow x\,CO_2 + (y/2)\,H_2O$$

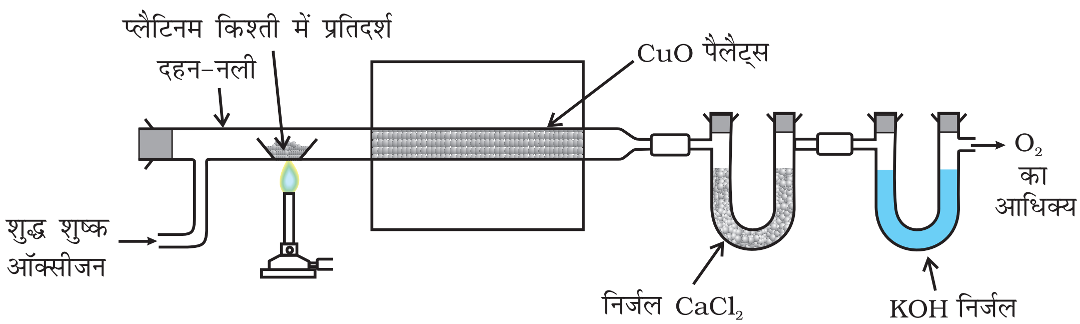
उत्पन्न जल की मात्रा ज्ञात करने के लिए मिश्रण को निर्जल कैल्सियम क्लोराइडयुक्त U नली में से प्रवाहित किया जाता है। इस श्रेणी में जुड़ी दूसरी U नली में सांद्र पोटैशियम हाइड्रॉक्साइड विलयन लेते हैं, जिसमें कार्बन हाइड्रॉक्साइड अवशोषित होती है (चित्र 8.14, पृष्ठ 287)। कैल्सियम क्लोराइड तथा पोटैशियम हाइड्रॉक्साइड विलेयनों के द्रव्यमानों में वृद्धि से क्रमशः जल तथा कार्बन डाइऑक्साइड की मात्राएँ ज्ञात हो जाती हैं। इनसे कार्बन तथा हाइड्रोजन की प्रतिशतता की गणना की जा सकती है।

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

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

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

© NCERT not to be republished



चित्र 8.14 कार्बन तथा हाइड्रोजन का आकलन पदार्थ के ऑक्सीकरण के फलस्वरूप बना जल तथा कार्बन डाइऑक्साइड U नली में लिये गए क्रमशः निर्जल कैल्सियम क्लोराइड और पोटैशियम हाइड्रॉक्साइड विलयन में अवशोषित किए जाते हैं।

उदाहरण 8.20

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

हल

कार्बन की प्रतिशत-मात्रा $= \dfrac{12 \times 0.198 \times 100}{44 \times 0.246}$

$= 21.95\%$

हाइड्रोजन की प्रतिशत-मात्रा $= \dfrac{2 \times 0.1014 \times 100}{18 \times 0.246}$

$= 4.58\%$

8.10.2 नाइट्रोजन

नाइट्रोजन के आकलन की दो विधियाँ हैं–

(i) ड्यूमा विधि (Duma Method) तथा

(ii) कैल्डॉल विधि (Kjeldahl's Method)

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

$$C_xH_yN_z + [2x + y/2]CuO \rightarrow$$
$$xCO_2 + y/2H_2O + z/2N_2 + (2x + y/2)Cu$$

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

इस प्रकार प्राप्त गैसीय मिश्रण को हाइड्रॉक्साइड पोटैशियम के जलीय विलयन पर एकत्र कर लिया जाता है। कार्बन डाइऑक्साइड पोटैशियम हाइड्रॉक्साइड द्वारा अवशोषित हो जाती है। नाइट्रोजन अंशांकित नली (Graduated Tube) के ऊपरी भाग में एकत्र हो जाती है (चित्र 8.15, पृष्ठ 288)।

माना कि कार्बनिक यौगिक का द्रव्यमान = m g

एक नाइट्रोजन का आयतन = V_1mL

कक्ष का ताप = T_1 K

मानक ताप तथा दाब (STP) पर नाइट्रोजन का आयतन

$$= \frac{P_1V_1 \times 273}{760 \times T_1}$$

(माना कि इसका मान V mL है)

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

P_1 = वायुमंडलीय दाब-जलीय तनाव

STP पर 22400 mL N_2 का द्रव्यमान 28g है

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

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

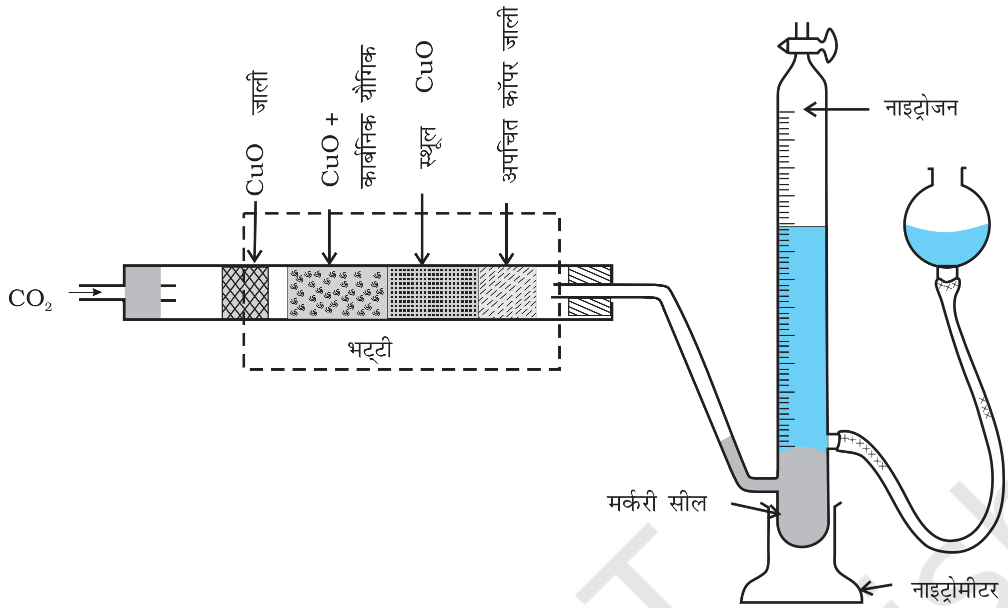
उदाहरण 8.21

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

हल

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

वास्तविक दाब = 715 – 15 = 700 mm



चित्र 8.15 ड्यूमा विधि। कार्बनिक यौगिक को CO_2 गैस की उपस्थिति में Cu(II) ऑक्साइड के साथ गरम करने पर नाइट्रोजन गैस उत्पन्न होती है। गैसों के मिश्रण को पोटैशियम हाइड्रॉक्साइड विलयन में से प्रवाहित किया जाता है, जहाँ CO_2 अवशोषित हो जाती है तथा नाइट्रोजन का आयतन माप लिया जाता है।

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

$= 41.9$ mL

22400 mL नाइट्रोजन का STP पर भार = 28 g

अत: 41.9 mL का नाइट्रोजन का STP पर द्रव्यमान

$= \dfrac{28 \times 41.9}{22400}$ g

नाइट्रोजन की प्रतिशतता

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

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

कार्बनिक यौगिक + $H_2SO_4 \longrightarrow (NH_4)_2SO_4$

$$\xrightarrow{2NaOH} Na_2SO_4 + 2NH_3 + 2H_2O$$

$2NH_3 + H_2SO_4 \rightarrow (NH_4)_2SO_4$

माना कि कार्बनिक यौगिक का द्रव्यमान = m g

M मोलरतावाले H_2SO_4 का लिया गया आयतन = V mL

अवशिष्ट H_2SO_4 के अनुमापन हेतु प्रयुक्त

M मोलरता के NaOH का आयतन = V_1 mL

M मोलरता का V_1mL NaOH = M मोलरता का $V_1/2$mL H_2SO_4

M मोलरता का $(V - V_1/2)$mL H_2SO_4 = M मोलरता का $2(V - V_1/V_2)$ NH_3 विलयन

1M NH_3 विलयन के 1000 mL में उपस्थित NH_3 = 17 g या 14g नाइट्रोजन

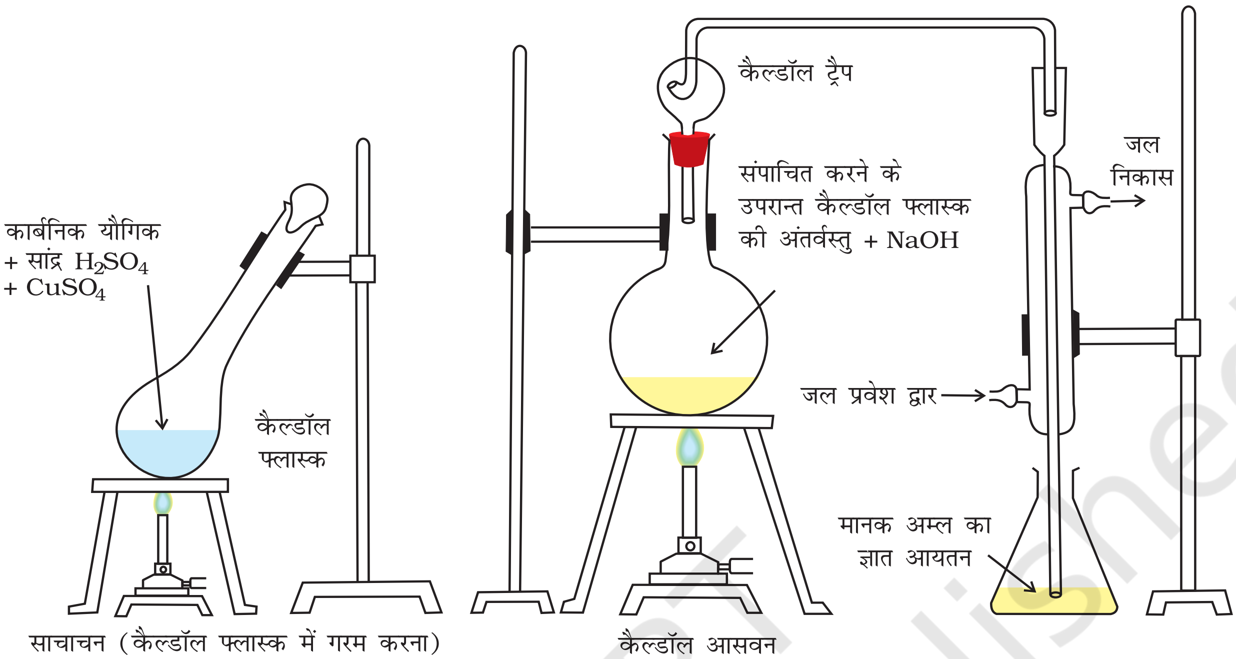
1M NH_3 विलयन का $2(V - V_1/2)$ mL =

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

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

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

© NCERT not to be republished



चित्र 8.16 कैल्डॉल विधि–नाइट्रोजनयुक्त यौगिक को सांद्र सल्फ्यूरिक अम्ल के साथ गरम करने पर अमोनियम सल्फेट बनता है, जो NaOH द्वारा अभिकृत करने पर अमोनिया मुक्त करता है। इसे मानक अम्ल के ज्ञात आयतन में अवशोषित किया जाता है।

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

उदाहरण 8.22

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

हल

1M 10 mL H_2SO_4 ≡ 1M 20 mL NH_3

1000 mL 1M अमोनिया में उपस्थित नाइट्रोजन = 14g

अत: 20 mL 1M अमोनिया में उपस्थित नाइट्रोजन

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

अत: नाइट्रोजन की प्रतिशतता

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

8.10.3 हैलोजन

कैरिअस विधि : कार्बनिक यौगिक की निश्चित मात्रा को कैरिअस नली (कठोर काँच की नली) में लेकर सिल्वर नाइट्रेट की उपस्थिति में सधूम नाइट्रिक अम्ल के साथ भट्ठी में गरम किया जाता है (चित्र 8.17, पृष्ठ 290)। यौगिक में उपस्थित कार्बन तथा हाइड्रोजन इन परिस्थितियों में क्रमश: कार्बन डाइऑक्साइड तथा जल में ऑक्सीकृत हो जाते हैं, जबकि हैलोजन संगत सिल्वर हैलाइड (AgX) में परिवर्तित हो जाता है। अवक्षेप को छानकर सुखाने के बाद तोल लिया जाता है।

माना कि यौगिक का द्रव्यमान = m g

प्राप्त AgX का द्रव्यमान = m_1 g

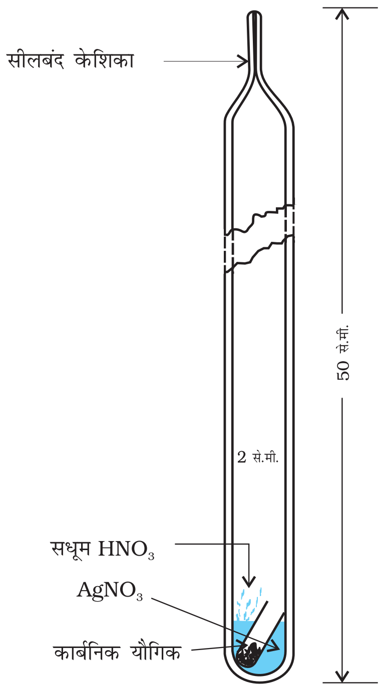
1 मोल AgX में 1 मोल X की मात्रा उपलब्ध है।

m_1 g AgX में हैलोजन का द्रव्यमान

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

हैलोजन का प्रतिशत

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



चित्र 8.17 केरीयस विधि–हैलोजनयुक्त कार्बनिक यौगिक को सिल्वर नाइट्रेट की उपस्थिति में सधूम नाइट्रिक अम्ल के साथ गरम किया जाता है।

उदाहरण 8.23

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

हल

AgBr का आण्विक द्रव्यमान $= 108 + 80$

$= 188 \text{ g mol}^{-1}$

188 g AgBr में उपस्थित ब्रोमीन = 80 g

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

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

8.10.4 सल्फर

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

माना कि लिये गए कार्बनिक यौगिक का द्रव्यमान = m g

अतः बेरियम सल्फेट का द्रव्यमान = m_1 g

1 मोल $BaSO_4$ = 233 g $BaSO_4$ = 32 g सल्फर

$BaSO_4$ m_1g में सल्फर की मात्रा $= \frac{32 \times m_1 g}{233}$

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

उदाहरण 8.24

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

हल

$BaSO_4$ का आण्विक द्रव्यमान $= 137 + 32 + 64$

$= 233g$

233g $BaSO_4$ में उपस्थित सल्फर = 32g

0.4813g $BaSO_4$ में उपस्थित सल्फर

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

सल्फर का प्रतिशत $= \frac{32 \times 0.4813 \times 100}{233 \times 0.157}$

$= 42.10\%$

8.10.5 फ़ॉस्फ़ोरस

कार्बनिक यौगिक की एक ज्ञात मात्रा को सधूम नाइट्रिक अम्ल के साथ गरम करने पर उसमें उपस्थित फ़ॉस्फ़ोरस, फ़ॉस्फोरिक अम्ल में ऑक्सीकृत हो जाता है। इसे अमोनिया तथा अमोनियम मॉलिब्डेट मिलाकर अमोनियम फॉस्फ़ेटोमॉलिब्डेट, $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3$ के रूप में हम अवक्षेपित कर लेते हैं, अन्यथा फ़ॉस्फ़ोरिक अम्ल में मेग्नेसिया मिश्रण मिलाकर $MgNH_4PO_4$ के रूप में अवक्षेपित किया जा सकता है, जिसके ज्वलन से $Mg_2P_2O_7$ प्राप्त होता है।

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

$(NH_4)_3 PO_4 \cdot 12 MoO_3$ का मोलर द्रव्यमान = 1877 g है।

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

© NCERT not to be republished

यदि फॉस्फोरस का $Mg_2P_2O_7$ के रूप में आकलन किया जाए तो, फॉस्फोरस का प्रतिशत $= \frac{62 \times m_1 \times 100}{222 \times m}\%$

जहाँ $Mg_2P_2O_7$ का मोलर द्रव्यमान 222 u, लिये गए कार्बनिक पदार्थ का द्रव्यमान m, बने हुए $Mg_2P_2O_7$ का द्रव्यमान m_1 तथा $Mg_2P_2O_7$ यौगिक में उपस्थित दो फ़ॉस्फोरस परमाणुओं का द्रव्यमान 62 है।

8.10.6 ऑक्सीजन

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

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

$$\text{यौगिक} \xrightarrow{\text{ऊष्मा}} O_2 + \text{अन्य गैसीय उत्पाद}$$

$$2C + O_2 \xrightarrow{1373K} 2CO\,] \times 5 \quad (\text{क})$$

$$I_2O_5 + 5CO \rightarrow I_2 + 5CO_2] \times 2 \quad (\text{ख})$$

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

माना कि कार्बनिक यौगिक का द्रव्यमान = m g

उत्पन्न कार्बन डाइऑक्साइड का द्रव्यमान = m_1 g

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

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

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

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

सारांश

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

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

© NCERT not to be republished

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

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

अभ्यास

8.1 निम्नलिखित यौगिकों में प्रत्येक कार्बन की संकरण अवस्था बताइए–

$CH_2 = C = O$, $CH_3CH = CH_2$, $(CH_3)_2CO$, $CH_2 = CH\,CN$, C_6H_6

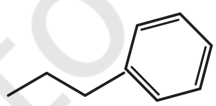
8.2 निम्नलिखित अणुओं में σ तथा π आबंध दर्शाइए–

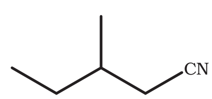
C_6H_6, C_6H_{12}, CH_2Cl_2, $CH_2 = C = CH_2$, $CH_3\,NO_2$, $HCONHCH_3$

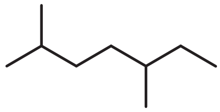
8.3 निम्नलिखित यौगिकों के आबंध-रेखा-सूत्र लिखिए–

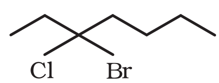
आइसोप्रोपिल ऐल्कोहॉल, 2, 3– डाइमेथिल ब्यूटेनैल, हेप्टेन-4-ओन

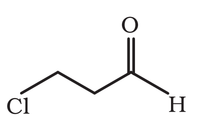
8.4 निम्नलिखित यौगिकों के IUPAC नाम लिखिए–

(क) 

(ख) 

(ग) 

(घ) 

(ङ) 

(च) Cl_2CHCH_2OH

© NCERT not to be republished

8.5 निम्नलिखित यौगिकों में से कौन सा नाम IUPAC पद्धति के अनुसार सही है?

(क) 2, 2-डाइएथिलपेन्टेन अथवा 2-डाइमेथिलपेन्टेन

(ख) 2, 4, 7-ट्राइमेथिलऑक्टेन अथवा 2, 5, 7-ट्राइमेथिलऑक्टेन

(ग) 2-क्लोरो-4-मेथिलपेन्टेन अथवा 4-क्लोरो-2-मेथिलपेन्टेन

(घ) ब्यूट-3-आइन-1-ऑल अथवा ब्यूट-4-ऑल-1-आइन

8.6 निम्नलिखित दो सजातीय श्रेणियों में से प्रत्येक के प्रथम पाँच सजातों के संरचना-सूत्र लिखिए–

(क) $H-COOH$ (ख) CH_3COCH_3 (ग) $H-CH=CH_2$

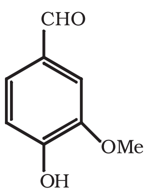
8.7 निम्नलिखित के संघनित और आबंध रेखा-सूत्र लिखिए तथा उनमें यदि कोई क्रियात्मक समूह हो, तो उसे पहचानिए–

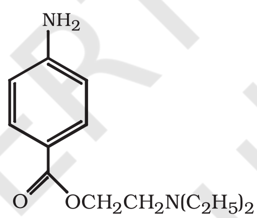
(क) 2, 2, 4 - ट्राइमेथिलपेन्टेन

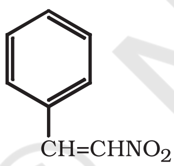
(ख) 2-हाइड्रॉक्सी-1, 2, 3-प्रोपेनट्राइकार्बोक्सिलिक अम्ल

(ग) हेक्सेनडाइऐल

8.8 निम्नलिखित यौगिकों में क्रियात्मक समूह पहचानिए–

(क) 

(ख) 

(ग) 

8.9 निम्नलिखित में से कौन अधिक स्थायी है तथा क्यों?

$O_2NCH_2CH_2O^-$ और $CH_3CH_2O^-$

8.10 π-निकाय से आबंधित होने पर ऐल्किल समूह इलेक्ट्रॉनदाता की तरह व्यवहार प्रदर्शित क्यों करते हैं? समझाइए।

8.11 निम्नलिखित यौगिकों की अनुनाद-संरचना लिखिए तथा इलेक्ट्रॉनों का विस्थापन मुड़े तीरों की सहायता से दर्शाइए–

(क) C_6H_5OH (ख) $C_6H_5NO_2$

(ग) $CH_3CH=CHCHO$ (घ) C_6H_5-CHO

(ङ) $C_6H_5-\overset{+}{C}H_2$ (च) $CH_3CH=CH\overset{+}{C}H_2$

8.12 इलेक्ट्रॉनस्नेही तथा नाभिकस्नेही क्या हैं? उदाहरणसहित समझाइए।

8.13 निम्नलिखित समीकरणों में मोटे अक्षरों में लिखे अभिकर्मकों को नाभिकस्नेही तथा इलेक्ट्रॉनस्नेही में वर्गीकृत कीजिए–

(क) $CH_3COOH + \mathbf{H\bar{O}} \rightarrow CH_3COO^- + H_2O$

(ख) $CH_3COCH_3 + \mathbf{^-CN} \rightarrow (CH_3)_2C(CN)(OH)$

(ग) $C_6H_6 + \mathbf{CH_3\overset{+}{C}O} \rightarrow C_6H_5COCH_3$

© NCERT not to be republished

8.14 निम्नलिखित अभिक्रियाओं को वर्गीकृत कीजिए–

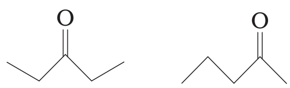
(क) $CH_3CH_2Br + HS^- \rightarrow CH_3CH_2SH + Br^-$

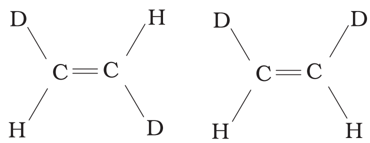
(ख) $(CH_3)_2C = CH_2 + HCl \rightarrow (CH_3)_2ClC - CH_3$

(ग) $CH_3CH_2Br + HO^- \rightarrow CH_2 = CH_2 + H_2O + Br^-$

(घ) $(CH_3)_3C - CH_2OH + HBr \rightarrow (CH_3)_2CBr\,CH_2\,CH_3 + H_2O$

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

(क) 

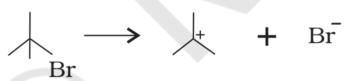
(ख) 

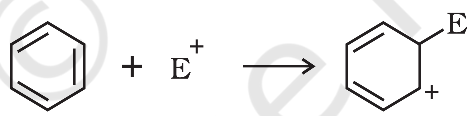
(ग)

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

(क) $CH_3O - OCH_3 \rightarrow CH_3\dot{O} + \dot{O}CH_3$

(ख)

(ग) 

(घ) 

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

(क) $Cl_3CCOOH > Cl_2CHCOOH > ClCH_2COOH$

(ख) $CH_3CH_2COOH > (CH_3)_2CHCOOH > (CH_3)_3C.COOH$

8.18 प्रत्येक का एक उदाहरण देते हुए निम्नलिखित प्रक्रमों के सिद्धांतों का संक्षिप्त विवरण दीजिए–

(क) क्रिस्टलन (ख) आसवन (ग) क्रोमेटोग्रैफी

8.19 ऐसे दो यौगिकों, जिनकी विलेयताएँ विलायक s, में भिन्न हैं, को पृथक् करने की विधि की व्याख्या कीजिए।

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

8.21 लैंसे-परीक्षण का रसायन-सिद्धांत समझाइए।

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

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

© NCERT not to be republished

8.24 पेपर क्रोमेटोग्रैफी के सिद्धांत को समझाइए।

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

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

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

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

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

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

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

8.32 एक कार्बनिक यौगिक में 69% कार्बन, 4.8% हाइड्रोजन तथा शेष ऑक्सीजन है। इस यौगिक के 0.20 g के पूर्ण दहन के फलस्वरूप उत्पन्न कार्बन डाइऑक्साइड तथा जल की मात्राओं की गणना कीजिए।

8.33 0.50 g कार्बनिक यौगिक को कैल्डॉल विधि के अनुसार उपचारित करने पर प्राप्त अमोनिया को 0.5 M H_2SO_4 के 50 mL में अवशोषित किया गया। अवशिष्ट अम्ल के उदासीनीकरण के लिए 0.5 M NaOH के 50 mL की आवश्यकता हुई। यौगिक में नाइट्रोजन प्रतिशतता की गणना कीजिए।

8.34 कैरिअस आकलन में 0.3780 g कार्बनिक क्लोरो यौगिक से 0.5740 g सिल्वर क्लोराइड प्राप्त हुआ। यौगिक में क्लोरीन की प्रतिशतता की गणना कीजिए।

8.35 कैरिअस विधि द्वारा सल्फर के आकलन में 0.468 g सल्फरयुक्त कार्बनिक यौगिक से 0.668 g बेरियम सल्फेट प्राप्त हुआ। दिए गए कार्बन यौगिक में सल्फर की प्रतिशतता की गणना कीजिए।

8.36 $CH_2 = CH - CH_2 - CH_2 - C \equiv CH$, कार्बनिक यौगिक में $C_2 - C_3$ आबंध किन संकरित कक्षकों के युग्म से निर्मित होता है?

(क) $sp - sp^2$ (ख) $sp - sp^3$ (ग) $sp^2 - sp^3$ (घ) $sp^3 - sp^3$

8.37 किसी कार्बनिक यौगिक में लैंसे-परीक्षण द्वारा नाइट्रोजन की जाँच में प्रशियन ब्लू रंग निम्नलिखित में से किसके कारण प्राप्त होता है?

(क) $Na_4[Fe(CN)_6]$ (ख) $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$

(ग) $Fe_2[Fe(CN)_6]$ (घ) $Fe_3[Fe(CN)_6]_4$

8.38 निम्नलिखित कार्बधनायनों में से कौन सा सबसे अधिक स्थायी है?

(क) $(CH_3)_3C\cdot\overset{+}{C}H_2$ (ख) $(CH_3)_3\overset{+}{C}$

(ग) $CH_2CH_2\overset{+}{C}H_2$ (घ) $CH_3\overset{+}{C}HCH_2CH_3$

8.39 कार्बनिक यौगिकों के पृथक्करण और शोधन की सर्वोत्तम तथा आधुनिकतम तकनीक कौन-सी है?

(क) क्रिस्टलन (ख) आसवन (ग) ऊर्ध्वपातन (घ) क्रोमेटोग्रैफी

8.40 $CH_3CH_2I + KOH\ (aq) \rightarrow CH_3CH_2OH + KI$ अभिक्रिया को नीचे दिए गए प्रकार में वर्गीकृत कीजिए–

(क) इलेक्ट्रॉनस्नेही प्रतिस्थापन (ख) नाभिकस्नेही प्रतिस्थापन

(ग) विलोपन (घ) संकलन

not to be republished © NCERT

एकक 9

11085CH13

हाइड्रोकार्बन
HYDROCARBON

उद्देश्य

इस एकक के अध्ययन के पश्चात् आप :

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

"हाइड्रोकार्बन ऊर्जा के प्रमुख स्रोत है।"

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

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

© NCERT not to be republished

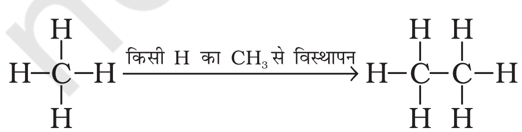
9.1 वर्गीकरण

हाइड्रोकार्बन विभिन्न प्रकार के होते हैं। कार्बन-कार्बन आबंधों की प्रकृति के आधार पर इन्हें मुख्यत: तीन समूहों में वर्गीकृत किया गया है– (1) संतृप्त, (2) असंतृप्त तथा (3) ऐरोमैटिक हाइड्रोकार्बन। संतृप्त हाइड्रोकार्बन में कार्बन-कार्बन तथा कार्बन-हाइड्रोजन एकल आबंध होते हैं। यदि विभिन्न कार्बन परमाणु आपस में एकल आबंध से जुड़कर विवृत शृंखला बनाते हैं, तो उन्हें 'ऐल्केन' कहते हैं, जैसाकि आप एकक-8 में पढ़ चुके हैं। दूसरी ओर यदि कार्बन परमाणु संवृत शृंखला या वलय का निर्माण करते हैं, तो उन्हें 'साइक्लोऐल्केन' कहा जाता है। असंतृप्त हाइड्रोकार्बनों में कार्बन-कार्बन बहुआबंध जैसे द्विआबंध, त्रिआबंध या दोनों उपस्थित होते हैं। ऐरोमैटिक हाइड्रोकार्बन संवृत यौगिकों का एक विशेष प्रकार है। आप कार्बन की चतुर्संयोजकता तथा हाइड्रोजन की एकल संयोजकता को ध्यान में रखते हुए (विवृत शृंखला या संवृत शृंखला) अनेक अणुओं के मॉडल बना सकते हैं। ऐल्केनों के मॉडल बनाने के लिए आबंधों के लिए टूथपिक तथा परमाणुओं के लिए प्लास्टिक की गेंदों का उपयोग हम कर सकते हैं। एल्कीन, एल्काइन तथा ऐरोमैटिक हाइड्रोकार्बनों के लिए स्प्रिंग मॉडल बनाए जा सकते हैं।

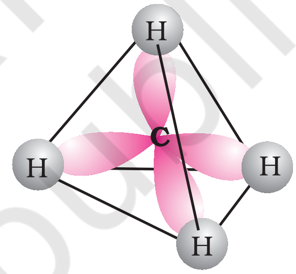
9.2 ऐल्केन

जैसा पहले बताया जा चुका है, ऐल्केन कार्बन-कार्बन एकल आबंधयुक्त संतृप्त विवृत शृंखला वाले हाइड्रोकार्बन है। मेथैन (CH_4) इस परिवार का प्रथम सदस्य है। मेथैन एक गैस है, जो कोयले की खानों तथा दलदली क्षेत्रों में पाई जाती है। अगर आप मेथैन के एक हाइड्रोजन परमाणु को कार्बन के द्वारा प्रतिस्थापित कर तथा हाइड्रोजन परमाणु की आवश्यक संख्या जोड़कर दूसरे कार्बन की चतुर्संयोजकता को संतुष्ट करते हैं, तो आपको क्या प्राप्त होगा? आपको C_2H_6 प्राप्त होगा। वह हाइड्रोकार्बन, जिसका अणुसूत्र C_2H_6 है, एथेन कहलाती है। अत: आप CH_4 के एक हाइड्रोजन परमाणु को $-CH_3$ समूह द्वारा प्रतिस्थापित करके C_2H_6 के रूप में प्राप्त कर सकते हैं।

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



ये हाइड्रोकार्बन सामान्य अवस्थाओं में निष्क्रिय होते हैं क्योंकि ये अम्लों और अन्य अभिकर्मकों से अभिक्रिया नहीं करते। अत: प्रारंभ में इन्हें पैराफिन (Parum=कम Affinis=क्रियाशील) कहते थे। क्या आप ऐल्केन परिवार या सजातीय श्रेणी (homologous series) के सामान्य सूत्र के बारे में कुछ अनुमान लगा सकते हैं। यदि हम विभिन्न ऐल्केनों के सूत्रों का अध्ययन करते हैं तो हमें ज्ञात होता है कि ऐल्केन का सामान्य सूत्र C_nH_{2n+2} है। जब n को कोई उपर्युक्त मान दिया जाता है तो यह विशेष सजातीय (homologoue) का प्रतिनिधित्व करता है। क्या आप मेथेन की संरचना का स्मरण कर सकते हैं? संयोजकता कोश इलेक्ट्रॉन युग्म प्रतिकर्षण सिद्धांत (VSEPR) के अनुसार (एकक- 4 देखिए) मेथेन की संरचना चतुष्फलीय होती है (चित्र 9.1) जो बहुसमतलीय है जिसमें कार्बन परमाणु केंद्र में तथा चार हाइड्रोजन परमाणु समचतुष्फलक के चारों कोनों पर स्थित हैं। इस प्रकार प्रत्येक H–C का बंध कोण 109.5^0 होता है।



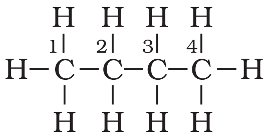
चित्र 9.1 मेथैन (CH_4) की चतुष्फलक संरचना

ऐल्केनों के चतुष्फलक आपस में जुड़े रहते हैं, जिनमें C-C तथा C-H आबंधों की लंबाइयाँ क्रमश: 154 pm और 112 pm होती हैं (एकक-8 देखिए)। आप पहले अध्ययन कर चुके हैं कि C-C तथा C-Hσ (सिग्मा) आबंध का निर्माण कार्बन परमाणु के संकरित sp^3 तथा हाइड्रोजन परमाणुओं के 1s के समाक्षीय अतिव्यापन से होता है।

9.2.1 नाम पद्धति तथा समावयवता

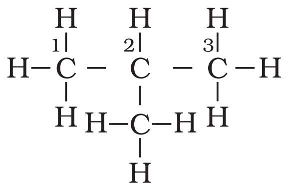
एकक-8 में आप विभिन्न कार्बनिक यौगिकों की श्रेणियों की नाम पद्धति की बारे में अध्ययन कर चुके हैं। ऐल्केन में नाम पद्धति तथा समावयवता को कुछ और उदाहरणों द्वारा समझा जा सकता है। साधारण नाम कोष्ठक में दिए गए हैं। प्रथम तीन सदस्य मेथैन, एथेन तथा प्रोपेन में केवल एक संरचना पाई जाती है, जबकि उच्च ऐल्केनो में एक से अधिक संरचना भी हो सकती है। C_4H_{10} की संरचना लिखने पर चार कार्बन परमाणु आपस में सतत् शृंखला अथवा शाखित शृंखला के द्वारा जुड़े रहते हैं।

I



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

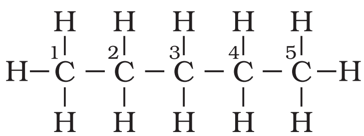
II



2-मेथिलप्रोपेन (आइसोब्यूटेन)
(क्वथनांक 261K)

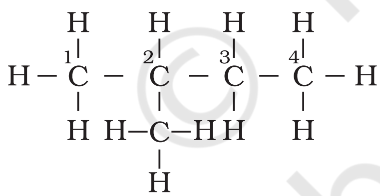
C_5H_{12} में आप किस प्रकार पाँच कार्बन तथा बारह हाइड्रोजन परमाणुओं को जोड़ सकते हैं? इन्हें तीन प्रकार से व्यवस्थित कर सकते हैं, जैसा संरचना III-V में दिखाया गया है।

III



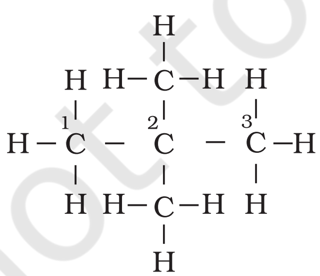
पेन्टेन (*n*- पेन्टेन)
(क्वथनांक 309 K)

IV



2-मेथिलब्यूटेन (आइसोपेन्टेन)
(क्वथनांक 301K)

V



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

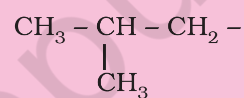
संरचना I तथा II का अणु सूत्र समान है, किंतु क्वथनांक तथा अन्य गुणधर्म भिन्न हैं। इसी प्रकार संरचनाओं III, IV तथा V के अणु सूत्र समान हैं, किंतु क्वथनांक तथा गुणधर्म भिन्न हैं। संरचना I तथा II ब्यूटेन के समावयव हैं, जबकि संरचना III, IV तथा V पेन्टेन के समावयव हैं। इनके गुणधर्मों में अंतर इनकी संरचनाओं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

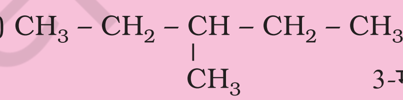
उदाहरण 9.1

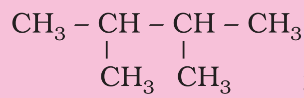
अणुसूत्र C_6H_{14} वाली ऐल्केन के विभिन्न शृंखला-समावयवों की संरचना तथा आई.यू.पी.सी नाम लिखिए।

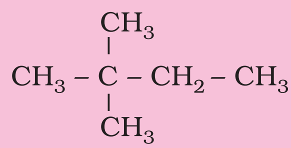
हल

(i) $CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_3$
n-हैक्सेन

(i)  2-मेथिलपेन्टेन

(iii)  3-मेथिलपेन्टेन

(iv)  2,3-डाइमेथिलब्यूटेन

(v)  2,2-डाइमेथिलब्यूटेन

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

not to be republished © NCERT

कार्बन परमाणु से जुड़ा हो, उसे 'द्वितीयक' कहते हैं। तृतीयक कार्बन तीन कार्बन परमाणुओं से तथा नियो या चतुष्क कार्बन परमाणु चार अन्य कार्बन परमाणुओं से जुड़े होते हैं। क्या आप संरचनाएँ I से V में 1° 2° 3° तथा 4° कार्बन परमाणुओं की पहचान कर सकते हैं? यदि आप उच्चतर ऐल्केनों की संरचनाएं बनाते रहेंगे, तो कई प्रकार के समावयव प्राप्त होंगे। C_6H_{14} के पाँच, C_7H_{16} के नौ तथा $C_{10}H_{22}$ के 75 समावयव संभव हैं।

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

उदाहरण 9.2

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

एकक 8 में पहले से चर्चित नाम पद्धति के सामान्य नियमों का स्मरण करते हुए प्रतिस्थापित ऐल्केनों के निम्नलिखित उदाहरणों द्वारा नामकरण की अवधारणा को आप भली-भाँति समझ सकेंगे।

हल

C_5H_{11} समूह की संरचना	**संगत ऐल्कोहॉल**	**ऐल्कोहॉल का नाम**
(i) $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-OH$	पेन्टेन-1-ऑल
(ii) $CH_3-CH-CH_2-CH_2-CH_3$ |	$CH_3-CH-CH_2-CH_2-CH_3$ | OH	पेन्टेन-2-ऑल
(iii) $CH_3-CH_2-CH-CH_2-CH_3$ |	$CH_3-CH_2-CH-CH_2-CH_3$ | OH	पेन्टेन-3-ऑल
CH_3 | (iv) $CH_3-CH-CH_2-CH_2-$	CH_3 | $CH_3-CH-CH_2-CH_2-OH$	3- मेथिलब्यूटेन-1-ऑल
CH_3 | (v) $CH_3-CH_2-CH-CH_2-$	CH_3 | $CH_3-CH_2-CH-CH_2-OH$	2- मेथिलब्यूटेन-1-ऑल
CH_3 | (vi) $CH_3-C-CH_2-CH_3$ |	CH_3 | $CH_3-C-CH_2-CH_3$ | OH	2- मेथिलब्यूटेन-2-ऑल
CH_3 | (vii) CH_3-C-CH_2- | CH_3	CH_3 | CH_3-C-CH_2OH | CH_3	2,2-डाइमेथिलप्रोपेन-1-ऑल
CH_3 | | (viii) $CH_3-CH-CH-CH_3$	CH_3 OH | | $CH_3-CH-CH-CH_3$	3- मेथिलब्यूटेन-2-ऑल

© NCERT not to be republished

समूहों को 'ऐल्किल समूह' कहा जाता है, क्योंकि उन्हें ऐल्केन से हाइड्रोजन परमाणु के विस्थापन द्वारा प्राप्त किया जा सकता है। ऐल्किल समूह का सामान्य सूत्र C_nH_{2n+1} (एकक-8) है।

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

उदाहरण 9.3

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

(i) $(CH_3)_3CCH_2C(CH_3)_3$

(ii) $(CH_3)_2C(C_2H_5)_2$

(iii) टेट्रा-तृतीयक (टर्शियरी)-ब्यूटिलमेथेन

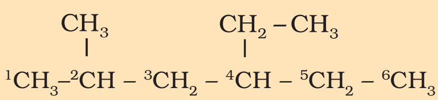
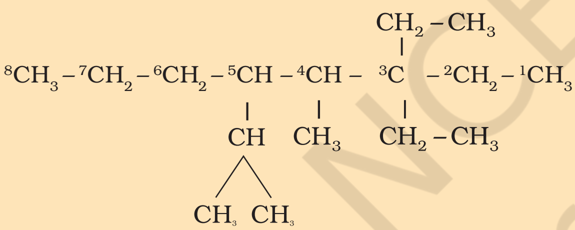
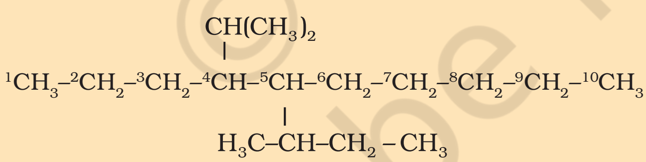
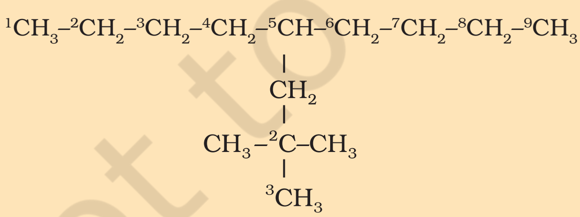
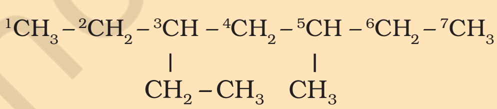
हल

(i) 2, 2, 4, 4-टेट्रामेथिलपेन्टेन

(ii) 3, 3-डाइमेथिलपेन्टेन

(iii) 3, 3-डाइ. तृतीयक (टर्शियरी)-ब्यूटिल-2, 2, 4, 4 -टेट्रामेथिलपेन्टेन

सारणी 9.1: कार्बनिक यौगिकों का नामकरण

संरचना तथा I.U.P.A.C. नाम	टिप्पणियाँ
(क)  (4- एथिल-2- मेथिलहेक्सेन)	न्यूनतम योग तथा वर्णमाला के क्रम में व्यवस्था
(ख)  (3,3-डाइऐथिल -5- आइसोप्रोपिल-4- मेथिलऑक्टेन)	न्यूनतम योग तथा वर्णमाला के क्रम में व्यवस्था
(ग)  (5-द्विती-ब्यूटिल-4-आइसोप्रोपिलडेकेन)	वर्णमाला के क्रम में द्वितीयक (*secondary*) को नहीं माना जाता है; आइसोप्रोपिल को एक शब्द मानते हैं।
(घ)  5-(2,2-डाइमेथिलप्रोपिल) नोनेन	पार्श्व-शृंखला के प्रतिस्थापियों का पुनरांकन
(ङ)  3-एथिल-5-मेथिलहैप्टेन	वर्णमाला के प्राथमिकता क्रम में

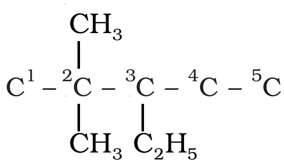
© NCERT not to be republished

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

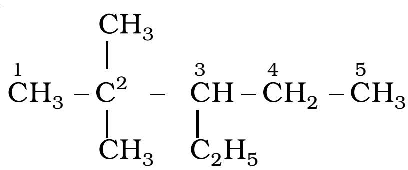
(i) पाँच कार्बन परमाणुओं की शृंखला बनाइए–
C-C-C-C-C

(ii) कार्बन परमाणुओं को अंकन दीजिए–
$C^1–C^2–C^3–C^4–C^5$

(iii) कार्बन–3 पर एक एथिल–समूह तथा कार्बन–2 पर दो मेथिल–समूह जोड़िए–



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



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

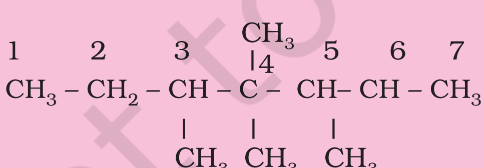
उदाहरण 9.4

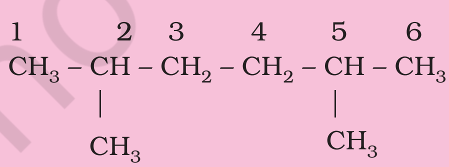
निम्नलिखित यौगिकों के संरचनात्मक सूत्र लिखिए–

(i) 3, 4, 4, 5–टेट्रामेथिलहेप्टेन

(ii) 2,5-डाइमेथिलहेक्सेन

हल

(i) 

(ii) 

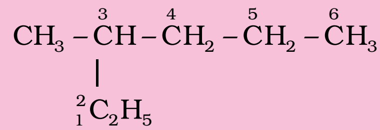
उदाहरण 9.5

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

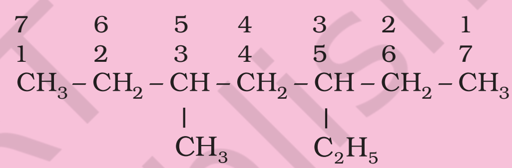
(i) 2-एथिलपेन्टेन

(ii) 5-एथिल–3–मेथिलहेप्टेन

हल

(i) 

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

(ii) 

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

9.2.2 विरचन

ऐल्केन के मुख्य स्रोत पेट्रोलियम तथा प्राकृतिक गैस हैं फिर भी ऐल्केनों को इन विधियों द्वारा बनाया जा सकता है–

1. असंतृप्त हाइड्रोकार्बनों से–

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

$$\underset{\text{एथीन}}{CH_2=CH_2} + H_2 \xrightarrow{Pt/Pd/Ni} \underset{\text{एथेन}}{CH_3-CH_3} \quad (9.1)$$

not to be republished © NCERT

$$CH_3-CH=CH+H_2 \xrightarrow{Pt/Pd/Ni} CH_3-CH_2-CH_3$$

प्रोपीन प्रोपेन (9.2)

$$CH_3-C\equiv C-H+H_2 \xrightarrow{Pt/Pd/Ni} CH_3-CH_2-CH_3$$

प्रोपीन प्रोपेन (9.3)

2. ऐल्किल हैलाइडों से–

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

$$CH_3-Cl+H_2 \xrightarrow{Zn,\ H^+} CH_4 + Zn^{2+}$$

क्लोरोमेथेन मेथेन (9.4)

$$C_2H_5-Cl+H_2 \xrightarrow{Zn,\ H^+} C_2H_6+Zn^{2+}$$

क्लोरोएथेन एथेन (9.5)

$$CH_3CH_2CH_2Cl+H_2 \xrightarrow{Zn,\ H^+} CH_3CH_2CH_3+Zn^{2+}$$

क्लोरोप्रोपेन प्रोपेन (9.6)

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

$$CH_3Br+2Na+BrCH_3 \xrightarrow{\text{शुष्क ईथर}} CH_3-CH_3+2NaBr$$

ब्रोमोमेथेन एथेन (9.7)

$$C_2H_5Br+2Na+BrC_2H_5 \xrightarrow{\text{शुष्क ईथर}} C_2H_5-C_2H_5+2NaBr$$

ब्रोमोएथेन *n*-ब्यूटेन (9.8)

क्या होगा, यदि दो असमान ऐल्किल हैलाइड लेते हैं?

3. कार्बोक्सिलिक अम्लों से–

(i) कार्बोक्सिलिक अम्लों के सोडियम लवण को सोडा लाइम (सोडियम हाइड्रॉक्साइड एवं कैल्सियम ऑक्साइड के मिश्रण) के साथ गरम करने पर कार्बोक्सिलिक अम्ल से एक कम कार्बन परमाणु वाले ऐल्केन प्राप्त होते हैं। कार्बोक्सिलिक अम्ल से कार्बन डाइऑक्साइड के इस विलोपन को **विकार्बोक्सिलीकरण** (decarbo-rytation) कहते हैं।

$$CH_3COO^-Na^+ +NaOH \xrightarrow[\Delta]{CaO} CH_4 +Na_2CO_3$$

सोडियम एथेनोएट

उदाहरण 9.6

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

हल

ब्यूटेनोइक अम्ल

$$CH_3CH_2CH_2COO^-Na^+ + NaOH \xrightarrow{CaO} CH_3CH_2CH_3+Na_2CO_3$$

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

$$2CH_3COO^-Na^+ +2H_2O \xrightarrow{\text{विद्युत्-अपघटन}} CH_3-CH_3 +2CO_2+H_2+2NaOH \quad (9.9)$$

सोडियम ऐसीटेट

यह अभिक्रिया निम्नलिखित पदों में संपन्न होती है–

(क) $2CH_3COO^-Na^+ \quad 2CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O^- + 2Na^+$

(ख) **एनोड पर–**

$$2CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O^- \xrightarrow{-2e^-} 2CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\dot{O}: \longrightarrow 2\dot{C}H_3 + 2CO_2\uparrow$$

ऐसीटेट आयन ऐसीटेट मुक्त मूलक मेथिल मुक्त मूलक

(ग) $H_3\dot{C}+\dot{C}H_3 \longrightarrow H_3C-CH_3\uparrow$

(घ) **कैथोड पर–**

$$H_2O+e^- \rightarrow {}^-OH+H^+$$

$$2H^+ \rightarrow H_2\uparrow$$

मेथेन इस विधि द्वारा नहीं बनाई जा सकती, क्यों?

not to be republished © NCERT

9.2.3 गुणधर्म

भौतिक गुणधर्म

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

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

विभिन्न एल्केनों के क्वथनांक सारणी 9.1 (क) में दिए गए हैं, जिसमें यह स्पष्ट है कि आण्विक द्रव्यमान में वृद्धि के साथ- साथ उनके क्वथनांकों में भी नियत वृद्धि होती है। यह इस तथ्य पर आधारित है कि आण्विक आकार अथवा अणु का पृष्ठीय क्षेत्रफल बढ़ने के साथ-साथ उनमें आंतराण्विक वान्डरवाल्स बल बढ़ते हैं।

पेन्टेन के तीन समावयव ऐल्केनों (पेन्टेन, 2-मेथिल ब्यूटेन तथा 2, 2- डाइमेथिलप्रोपेन) के क्वथनांकों को देखने से यह पता लगता है कि पेन्टेन में पाँच कार्बन परमाणुओं की एक सतत् शृंखला का उच्च क्वथनांक (309.1K) है, जबकि 2.2- डाइमेथिलप्रोपेन 282.5K पर उबलती है। शाखित शृंखलाओं की संख्या के बढ़ने के साथ-साथ अणु की आकृति लगभग गोल हो जाती है, जिससे गोलाकार अणुओं में कम आपसी संपर्क स्थल तथा दुर्बल अंतराण्विक बल होते हैं। इसलिए इनके क्वथनांक कम होते हैं।

रासायनिक गुणधर्म

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

1. प्रतिस्थापन अभिक्रियाएं

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

हैलोजनीकरण या हेलोजनन

$$CH_4 + Cl_2 \xrightarrow{h\nu} CH_3Cl + HCl \quad (9.10)$$

क्लोरोमेथेन

$$CH_3Cl + Cl_2 \xrightarrow{h\nu} CH_2Cl_2 + HCl \quad (9.11)$$

डाइक्लोरोएथेन

$$CH_2Cl_2 + Cl_2 \xrightarrow{h\nu} CHCl_3 + HCl \quad (9.12)$$

ट्राइक्लोरोमेथेन

$$CHCl_3 + Cl_2 \xrightarrow{h\nu} CCl_4 + HCl \quad (9.13)$$

टेट्राक्लोरोमेथेन

$$CH_3\text{-}CH_3 + Cl_2 \xrightarrow{h\nu} CH_3\text{–}CH_2Cl + HCl \quad (9.14)$$

क्लोरोएथेन

एल्केनों की हैलोजन के साथ अभिक्रिया की गति का क्रम $F_2 >>> Cl_2 >> Br_2 > I_2$ gS। ऐल्केनों के हाइड्रोजन के विस्थापन की दर 3°>2°>1° है। फ्लुओरीनीकरण प्रचंड व अनियंत्रित होता है जबकि आयोडीनीकरण बहुत धीमे होता है। यह एक उत्क्रमणीय अभिक्रिया है। यह अभिक्रिया ऑक्सीकारक (जैसे HIO_3 या HNO_3)की उपस्थिति में होती है।

$$CH_4 + I_2 \rightleftharpoons CH_3I + HI \quad (9.15)$$

$$HIO_3 + 5HI \rightarrow 3I_2 + 3H_2O \quad (9.16)$$

हैलोजनीकरण मुक्त मूलक शृंखला क्रियाविधि द्वारा इन तीन पदों– प्रारंभन (initiation), संचरण (propagation) तथा समापन (termination) के द्वारा संपन्न होता है।

क्रियाविधि

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

© NCERT not to be republished

$$Cl-Cl \xrightarrow[\text{समांश विदलन}]{h\upsilon} \dot{C}l + \dot{C}l$$

क्लोरीन मुक्त-मूलक

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

(क) $CH_4 + \dot{C}l \xrightarrow{h\upsilon} \dot{C}H_3 + H-Cl$

मेथिल मुक्त-मूलक क्लोरीन के दूसरे अणु पर आक्रमण करके CH_3-Cl तथा एक अन्य क्लोरीन मुक्त-मूलक बनाते हैं, जो क्लोरीन अणु के समांशन के कारण बनते हैं।

(ख) $\dot{C}H_3 + Cl-Cl \xrightarrow{h\upsilon} CH_3-Cl + \dot{C}l$

क्लोरीन मुक्त-मूलक

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

$$CH_3Cl + \dot{C}l \rightarrow \dot{C}H_2Cl + HCl$$

$$\dot{C}H_2Cl + Cl-Cl \rightarrow CH_2Cl_2 + \dot{C}l$$

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

विभिन्न संभावित शृंखला समापन पद निम्नलिखित हैं:

(क) $\dot{C}l + \dot{C}l \rightarrow Cl-Cl$

(ख) $H_3\dot{C} + \dot{C}H_3 \rightarrow H_3C-CH_3$

(ग) $H_3\dot{C} + \dot{C}l \rightarrow H_3C-Cl$

यद्यपि पद (ग) में CH_3-Cl एक उत्पाद बनता है, किंतु ऐसा होने में मुक्त मूलकों की कमी हो जाती है।

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

2. दहन

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

$$CH_4(g) + 2O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2H_2O(l); \quad -\Delta_cH^\ominus = -890\ kJ\ mol^{-1} \qquad (9.17)$$

$$C_4H_{10}(g) + 13/2\ O_2(g) \longrightarrow 4CO_2(g) + 5H_2O(l); \quad -\Delta_cH^\ominus = -2875.84\ kJ\ mol^{-1} \qquad (9.18)$$

सारणी 9.1 (क) ऐल्केनों के क्वथनांकों एवं गलनांकों में परिवर्तन

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

© NCERT not to be republished

किसी ऐल्केन के लिए सामान्य दहन अभिक्रिया निम्नलिखित होती है–

$$C_nH_{2n+2} + \left(\frac{3n+1}{2}\right)O_2 \longrightarrow nCO_2 + (n+1)H_2O \qquad (9.19)$$

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

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

$$CH_4(g) + O_2(g) \xrightarrow{\text{अपूर्ण दहन}} C(s) + 2H_2O(l) \qquad (9.20)$$

3. नियंत्रित ऑक्सीकरण

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

i) $$2CH_4 + O_2 \xrightarrow{Cu/523K/100\ \text{वायु}} \underset{\text{मेथेनॉल}}{2CH_3OH} \qquad (9.21)$$

ii) $$CH_4 + O_2 \xrightarrow[\Delta]{Mo_2O_3} \underset{\text{मेथेनॉल}}{HCHO} + H_2O \qquad (9.22)$$

iii) $$2CH_3CH_3 + 3O_2 \xrightarrow[\Delta]{(CH_3COO)_2Mn} \underset{\text{एथेनॉइक अम्ल}}{2CH_3COOH} + 2H_2O \qquad (9.23)$$

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

$$\underset{\text{2–मेथिलप्रोपेन}}{(CH_3)_3CH} \xrightarrow[\text{ऑक्सीकरण}]{KMnO_4} \underset{\text{2–मेथिलप्रोपेन–2–ऑल}}{(CH_3)_3COH} \qquad (9.24)$$

4. समावयवीकरण या समावयवन

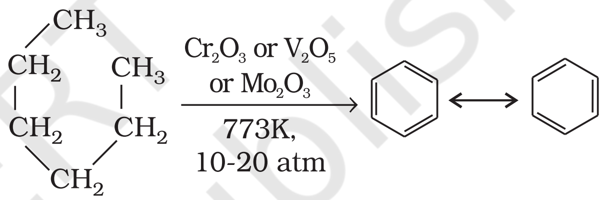
n– ऐल्केन को निर्जल ऐलुमीनियम क्लोराइड तथा हाइड्रोजन क्लोराइड गैस की उपस्थिति में गरम करने पर वे उनके शाखित शृंखला वाले ऐल्केनों में समावयवीकृत हो जाते हैं। मुख्य उत्पाद नीचे दिए गए हैं तथा अन्य अल्प उत्पाद के बनने की संभावना भी होती है, जिसे आप सोच सकते हैं। अल्प उत्पादों का वर्णन सामान्यतया कार्बनिक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

$$\underset{n\text{-हेक्सेन}}{CH_3(CH_2)_4CH_3} \xrightarrow{\text{निर्जल } AlCl_3/HCl}$$

$$\underset{\text{2–मेथिलपेन्टेन}}{CH_3\underset{\substack{|\\CH_3}}{CH}–(CH_2)_2–CH_3} + \underset{\text{3–मेथिलपेन्टेन}}{CH_3CH_2–\underset{\substack{|\\CH_3}}{CH}–CH_2–CH_3} \qquad (9.25)$$

5. ऐरोमैटीकरण या ऐरोमैटन

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



(9.26)

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

6. भाप के साथ अभिक्रिया

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

$$CH_4 + H_2O \xrightarrow[\Delta]{Ni} CO + 3H_2 \qquad (9.27)$$

7. ताप–अपघटन

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

$$C_6H_{14} \xrightarrow{773K} \begin{cases} C_6H_{12} + H_2 \\ C_4H_8 + C_2H_6 \\ C_3H_6 + C_2H_4 + CH_4 \end{cases} \qquad (9.28)$$

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

© NCERT not to be republished

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

$$\underset{\text{डोडेकेन}}{C_{12}H_{26}} \xrightarrow[\text{Pt/Pd/Ni}]{973K} \underset{\text{हेप्टेन}}{C_7H_{16}} + \underset{\text{पेन्टीन}}{C_5H_{10}} + \text{अन्य उत्पाद} \quad (9.29)$$

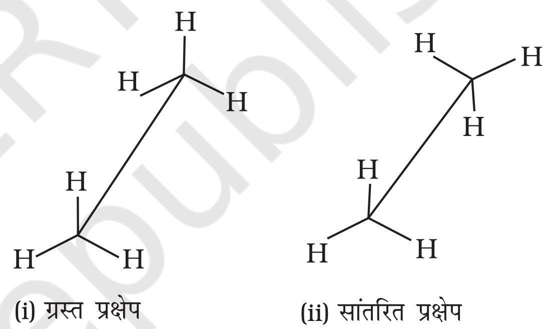
9.2.4 संरूपण

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

एथेन के संरूपण : एथेन अणु में कार्बन-कार्बन एकल आबंध होता है, जिसमें प्रत्येक कार्बन परमाणु पर तीन हाइड्रोजन परमाणु जुड़े रहते हैं। एथेन के बॉल एवं स्टिक मॉडल को लेकर यदि हम एक कार्बन को स्थिर रखकर दूसरे कार्बन परमाणु को C–C अक्ष पर घूर्णन कराएं, तो एक कार्बन परमाणु के हाइड्रोजन दूसरे कार्बन परमाणु के हाइड्रोजन के संदर्भ में असंख्य त्रिविमीय व्यवस्था प्रदर्शित करते हैं। इन्हें **संरूपणीय समावयव (संरूपण)** कहते हैं। अत: ऐथेन के असंख्य संरूपण होते हैं। हालाँकि इनमें से दो संरूपण चरम होते हैं। एक रूप में दोनों कार्बन के हाइड्रोजन परमाणु एक-दूसरे के अधिक पास हो जाते हैं। उसे **ग्रस्त** (Eclipsed) रूप कहते हैं। दूसरे रूप में, हाइड्रोजन परमाणु दूसरे कार्बन के हाइड्रोजन परमाणुओं से अधिकतम दूरी पर होते हैं। उन्हें **सांतरित** (staggered) रूप कहते हैं। इनके अलावा कोई भी मध्यवर्ती संरूपण विषमतलीय (skew) संरूपण कहलाता है। यह ध्यान रहे कि सभी संरूपणों में आबंध कोण तथा आबंध लंबाई समान रहती है। ग्रस्त तथा सांतरित तथा संरूपणों को **सॉहार्स** तथा **न्यूमैन प्रक्षेप** (Newmen projection) द्वारा प्रदर्शित किया जाता है।

1. सॉहार्स प्रक्षेप

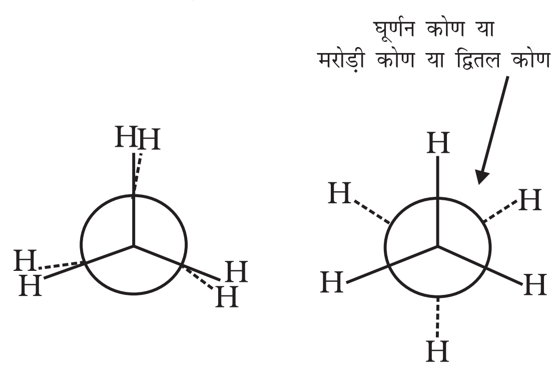
इस प्रक्षेपण में अणु को आण्विक अक्ष की दिशा में देखा जाता है। कागज पर केंद्रीय C–C आबंध को दिखाने के लिए दाईं या बाईं ओर झुकी हुई एक सीधी रेखा खींची जाती है। इस रेखा को कुछ लंबा बनाया जाता है। आगे वाले कार्बन को नीचे बाईं ओर तथा पीछे वाले कार्बन को ऊपर दाईं ओर से प्रदर्शित करते हैं। प्रत्येक कार्बन से संलग्न तीन हाइड्रोजन परमाणुओं को तीन रेखाएँ खींचकर दिखाया जाता है। ये रेखाएँ एक-दूसरे से 120° का कोण बनाकर झुकी होती हैं। एथेन के ग्रस्त एवं सांतरित सॉहार्स प्रक्षेप चित्र 9.2 में दर्शाए गए हैं।



चित्र 9.2 एथेन के साहार्स प्रक्षेप

2. न्यूमैन प्रक्षेप

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



चित्र 9.3 एथेन के न्यूमैन प्रक्षेप

रेखाओं के सिरों पर लिखकर प्रदर्शित किया जाता है। पीछे (आँख से दूर) वाले कार्बन को एक वृत्त द्वारा दर्शाते हैं तथा इसमें आबंधित हाइड्रोजन परमाणुओं को वृत्त की परिधि से परस्पर 120° के कोण पर स्थित तीन छोटी रेखाओं से जुड़े हुए दिखाया जाता है। एथेन के न्यूमैन प्रक्षेपण चित्र 9.3 में दिखाए गए हैं।

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

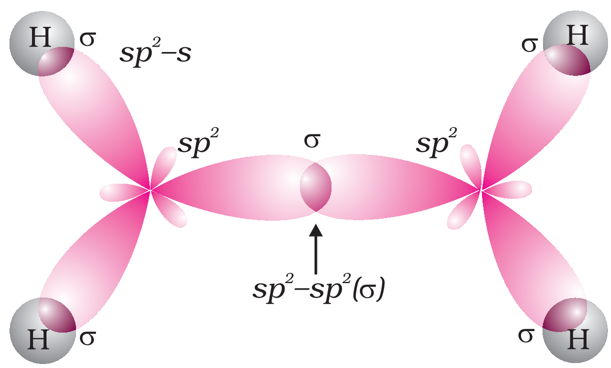
9.3 एल्कीन

एल्कीन द्विआबंधयुक्त असंतृप्त हाइड्रोकार्बन होते हैं। एल्कीनों का सामान्य सूत्र क्या होना चाहिए? अगर एल्कीन में दो कार्बन परमाणुओं के मध्य एक द्विआबंध उपस्थित है, तो उनमें ऐल्केन से दो हाइड्रोजन परमाणु कम होने चाहिए। इस प्रकार एल्कीनों का सामान्य सूत्र C_nH_{2n} होना चाहिए। एल्कीनों के प्रथम सदस्य एथिलीन अथवा एथीन (C_2H_4) की अभिक्रिया क्लोरीन से कराने पर तैलीय द्रव प्राप्त होता है। अतः एल्कीनों को **ओलीफीन** (तैलीय यौगिक बनाने वाले) भी कहते हैं।

9.3.1 द्विआबंध की संरचना

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

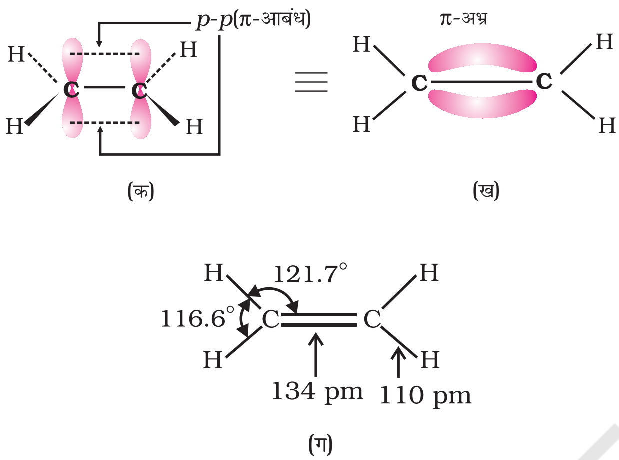
C–C एकल आबंध लंबाई (1.54 pm) की तुलना में C = C द्विआबंध लंबाई (1.34 pm) छोटी होती है। आपने पूर्व में अध्ययन किया है कि पाई (π) आबंध दो p कक्षकों के दुर्बल अतिव्यापन के कारण दुर्बल होते हैं। अतः पाई (π) आबंध वाले एल्कीनों को **दुर्बल बंधित गतिशील इलेक्ट्रॉनों का स्रोत** कहा जाता है। अतः एल्कीनों पर उन अभिकर्मकों अथवा यौगिकों, जो इलेक्ट्रॉन की खोज में हों, का आक्रमण आसानी से हो जाता है। ऐसे अभिकर्मकों को **इलेक्ट्रॉनस्नेही अभिकर्मक** कहते हैं। दुर्बल π आबंध की उपस्थिति एल्कीन अणुओं को ऐल्केन की तुलना में अस्थायी बनाती है। अतः एल्कीन इलेक्ट्रॉनस्नेही अभिकर्मकों के साथ संयुक्त होकर एकल आबंध-युक्त यौगिक बनाते हैं। C–C द्विआबंध की सामर्थ्य (बंध एंथैल्पी, 681 kJ mol^{-1}) एथेन के कार्बन-कार्बन एकल आबंध (आबंध एंथैल्पी, 348 kJ mol^{-1}) की तुलना में अधिक होती है। एथीन अणु का कक्षक आरेख चित्र-संख्या 9.4 तथा 9.5 में दर्शाया गया है।



चित्र 9.4 एथीन का कक्षीय आरेख केवल σ बंधों को चित्रित करते हुए

9.3.2 नाम-पद्धति

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



चित्र 9.5 एथीन का कक्षीय आरेख (क) π आबंध बनना (ख) π–अभ्र का बनना तथा (ग) आबंध कोण तथा आबंध लंबाई

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

संरचना	**IUPAC नाम**
$CH_3 - CH = CH_2$	प्रोपीन
$CH_3 - CH_2 - CH = CH_2$	ब्यूट – 1 - ईन
$CH_3 - CH = CH{-}CH_3$	ब्यूट – 2 - ईन
$CH_2 = CH - CH = CH_2$	ब्यूट – 1, 3 - डाइईन
$CH_2 = C(CH_3) - CH_3$	2–मेथिलप्रोप–1–ईन
$\overset{1}{C}H_2 = \overset{2}{C}H - \overset{3}{C}H(CH_3) - \overset{4}{C}H_3$	3–मेथिलब्यूट–1–ईन

उदाहरण 9.7

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

(i) $(CH_3)_2CH - CH = CH - CH_2 - CH = CH - CH(C_2H_5) - CH_3$

(ii)

(iii) $CH_2 = C\,(CH_2CH_2CH_3)_2$

(iv) $CH_3 - CH(CH_2CH_2CH_2CH_3)CH = C(CH_2CH_3) - CH_2 - CH(CH_3)CH_3$

हल

(i) 2, 8–डाइमेथिलडेका–3, 6–डाईन

(ii) 1, 3, 5, 7 – ऑक्टाटेट्राईन

(iii) 2–*n*–प्रोपिलपेन्ट–1– ईन

(iv) 4–एथिल–2,6–डाइमेथिल–डेक–4–ईन

उदाहरण 9.8 ऊपर दी गईं संरचनाओं (i-iv) में सिग्मा (σ) तथा पाई (π) आबंधों की संख्या का परिकलन कीजिए।

हल

(i) σ बंध : 33, π बंध : 2

(ii) σ बंध : 17, π बंध : 4

(iii) σ बंध : 23, π बंध : 1

(iv) σ बंध : 41, π बंध : 1

9.3.3 समावयवता

एल्कीनों द्वारा संरचनात्मक एवं ज्यामितीय समावयवता प्रदर्शित की जाती है।

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

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

$$\overset{1}{C}H_2 = \overset{2}{C}H - \overset{3}{C}H_2 - \overset{4}{C}H_3$$

I. ब्यूट–1–ईन

© NCERT not to be republished

1 2 3 4
$CH_3 - CH = CH - CH_3$

II. ब्यूट-2-ईन

1 2 3
$CH_2 = C - CH_3$
|
CH_3

III. 2-मेथिलप्रोप-1-ईन

संरचना I एवं III तथा II एवं III श्रृंखला समावयवता के उदाहरण हैं, जबकि संरचना I एवं II स्थिति समावयव हैं।

उदाहरण 9.9

C_5H_{10} के संगत एल्कीनों के विभिन्न संरचनात्मक समावयवियों के संरचना-सूत्र एवं आई.यू.पी.ए.सी. नाम लिखिए।

हल

(क) $CH_2 = CH - CH_2 - CH_2 - CH_3$
पेन्ट-1-ईन

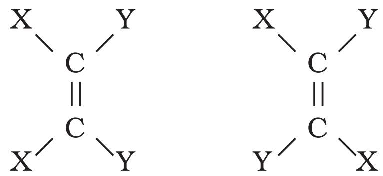
(ख) $CH_3 - CH{=}CH - CH_2 - CH_3$
पेन्ट-2-ईन

(ग) $CH_3 - C = CH - CH_3$
|
CH_3
2-मेथिलब्यूट-2-ईन

(घ) $CH_3 - CH - CH = CH_2$
|
CH_3
3-मेथिलब्यूट-1-ईन

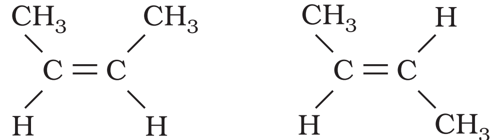
(ङ) $CH_2 = C - CH_2 - CH_3$
|
CH_3
2-मेथिलब्यूट-1-ईन

ज्यामितीय समावयवता : द्विआबंधित कार्बन परमाणुओं की बची हुई दो संयोजकताओं को दो परमाणु या समूह जुड़कर संतुष्ट करते हैं। अगर प्रत्येक कार्बन से जुड़े दो परमाणु या समूह भिन्न-भिन्न हैं तो इसे YXC=CXY द्वारा प्रदर्शित करते हैं। ऐसी संरचनाओं को दिक् में इस प्रकार प्रदर्शित किया जाता है–



(क) (ख)

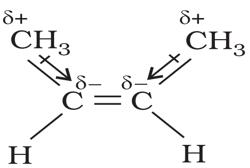
संरचना 'क' में एक समान दो परमाणुओं (दोनों X या दोनों Y) द्विआबंधित कार्बन परमाणुओं के एक ही ओर स्थित होते हैं। संरचना 'ख' में दोनों X अथवा दोनों Y द्विआबंध कार्बन की दूसरी तरफ या द्विआबंधित कार्बन परमाणु के विपरीत स्थित होते हैं, जो विभिन्न ज्यामिति समावयवता दर्शाते हैं, जिसका दिक् में परमाणु या समूहों की भिन्न स्थितियों के कारण विन्यास भिन्न होता है। अत: ये **त्रिविम समावयवी** (stereoisomer) हैं। इनकी समान ज्यामिति तब होती है, जब द्विआबंधित कार्बन परमाणुओं या समूहों का घूर्णन हो सकता है, किंतु C=C द्विआबंध में मुक्त घूर्णन नहीं होता। यह प्रतिबंधित होता है। इस तथ्य को समझने के लिए दो सख्त कार्डबोर्ड के टुकड़े लीजिए और दो कीलों की सहायता से उन्हें संलग्न कर दीजिए। एक कार्डबोर्ड को हाथ से पकड़कर दूसरे कार्डबोर्ड को घूर्णित करने का प्रयास कीजिए। क्या वास्तव में आप दूसरे कार्ड-बोर्ड का घूर्णन कर सकते हैं? नहीं, क्योंकि घूर्णन प्रतिबंधित हैं। अत: परमाणुओं अथवा समूहों के द्विआबंधित कार्बन परमाणुओं के मध्य प्रतिबंधित घूर्णन के कारण यौगिकों द्वारा भिन्न ज्यामितियाँ प्रदर्शित की जाती हैं। इस प्रकार के **त्रिविम समावयव**, जिसमें दो समान परमाणु या समूह एक ही ओर स्थित हों, उन्हें **समपक्ष** (cis) कहा जाता है, जबकि दूसरे समावयवी, जिसमें दो समान परमाणु या समूह विपरीत ओर स्थित हों, **विपक्ष** (trans) **समावयव** कहलाते हैं। इसलिए दिक् में समपक्ष तथा विपक्ष समावयवों की संरचना समान होती है, किंतु विन्यास भिन्न होता है। दिक् में परमाणुओं या समूहों की भिन्न व्यवस्थाओं के कारण ये समावयवी उनके गुणों (जैसे–गलनांक, क्वथनांक द्विध्रुव आघूर्ण, विलेयता आदि) में भिन्नता दर्शाते हैं। ब्यूट-2-ईन की ज्यामितीय समावयवता अथवा समपक्ष-विपक्ष समावयवता को निम्नलिखित संरचना द्वारा प्रदर्शित किया जाता है–

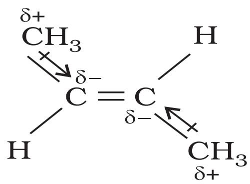


समपक्ष-ब्यूट-2-ईन (क्वथनांक 277 K)   विपक्ष-ब्यूट-2-ईन (क्वथनांक 274 K)

© NCERT not to be republished

एल्कीन का समपक्ष रूप विपक्ष की तुलना में अधिक ध्रुवीय होता है। उदाहरणस्वरूप–समपक्ष ब्यूट-2-ईन का द्विध्रुव आघूर्ण 0.350 डिबाई है, जबकि विपक्ष ब्यूट-2-ईन का लगभग शून्य होता है। अत: विपक्ष ब्यूट-2-ईन अध्रुवीय है। इन दोनों रूपों की निम्नांकित विभिन्न ज्यामितियों को बनाने से यह पाया गया है कि विपक्ष-ब्यूट-2-ईन के दोनों मेथिल समूह, जो विपरीत दिशाओं में होते हैं, प्रत्येक C-CH_3 आबंध के कारण ध्रुवणता को नष्ट करके विपक्ष रूप को इस प्रकार अध्रुवीय बनाते हैं–


समपक्ष-ब्यूट-2-ईन
(μ= 0.35D)


विपक्ष-ब्यूट-2-ईन
(μ= 0)

ठोसों में विपक्ष समावयवियों के गलनांक समपक्ष समावयवियों की तुलना में अधिक होते हैं।

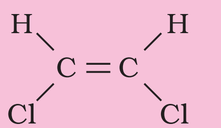
ज्यामितीय या समपक्ष (Cis) विपक्ष (Trans) समावयवता, XYC=CXZ तथा XYC=CZW प्रकार की एल्कीनों द्वारा भी प्रदर्शित की जाती है।

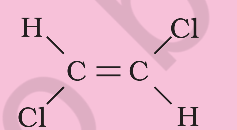
उदाहरण 9.10

निम्नलिखित यौगिकों के समपक्ष (cis) तथा विपक्ष (trans) समावयव बनाइए और उनके आई.यू.पी.ए.सी. नाम लिखिए।

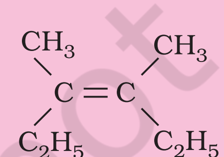
हल

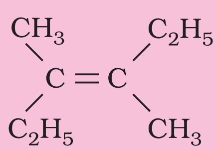
(i)


समपक्ष-1, 2-डाइक्लोरोएथीन


विपक्ष-1, 2-डाइक्लोरोएथीन

(ii)


समपक्ष-3, 4-डाइमेथिल हेक्स-3-ईन


विपक्ष-3, 4-डाइमेथिल हेक्स-3-ईन

उदाहरण 9.11

निम्नलिखित में से कौन से यौगिक समपक्ष-विपक्ष समावयवता प्रदर्शित करते हैं?

(i) $(CH_3)_2C = CH - C_2H_5$

(ii) $CH_2 = CBr_2$

(iii) $C_6H_5CH = CH - CH_3$

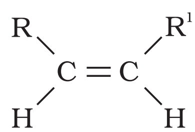
(iv) $CH_3CH = CCl\ CH_3$

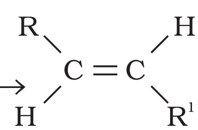
हल

यौगिक iii तथा iv

9.3.4 विरचन

1. **एल्काइनों से :** एल्काइनों के डाइहाइड्रोजन की परिकलित मात्रा के साथ पैलेडिकृत चारकोल की उपस्थिति में जिसे सल्फर जैसे विषाक्त यौगिकों द्वारा आंशिक निष्क्रिय किया गया हो तो इसके आंशिक अपचयन पर एल्कीन प्राप्त होते हैं। आंशिक रूप से निष्क्रिय पैलेडिकृत चारकोल को **लिंडलार अभिकर्मक** (Lindlar's catalyst) कहते हैं। इस प्रकार प्राप्त एल्कीनों की समपक्ष ज्यामिती होती है। एल्काइनों के सोडियम तथा द्रव अमोनिया के साथ अपचयन करने पर विपक्ष समावयव वाले एल्कीन बनते हैं।

(i) $RC \equiv CR_1 + H_2 \xrightarrow{Pd/C}$ 
ऐल्कीन — समपक्ष ऐल्कीन (9.30)

(ii) $RC \equiv CR_1 + H_2 \xrightarrow{Na/\text{द्रव } NH_3}$ 
ऐल्कीन — विपक्ष ऐल्कीन (9.31)

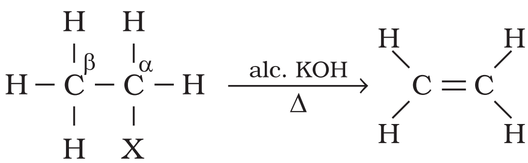
(iii) $CH{\equiv}CH + H_2 \xrightarrow{Pd/C} CH_2{=}CH_2$ (9.32)
एथाइन — एथीन

(iv) $CH_3{-}C{\equiv}CH + H_2 \xrightarrow{Pd/C} CH_3{-}CH{=}CH_2$
प्रोपाइन — प्रोपीन (9.33)

© NCERT not to be republished

क्या इस प्रकार प्राप्त प्रोपीन ज्यामिती समावयवता प्रदर्शित करेगी? अपने उत्तर की पुष्टि के लिए कारण खोजिए।

2. **ऐल्किल हैलाइडों से :** ऐल्किल हैलाइड (R-X) को ऐल्कोहॉली पोटाश (जैसे–ऐथेनॉल में विलेय पोटैशियम हाइड्रॉक्साइड) की उपस्थिति में गरम करने पर हैलोजेन अम्ल के अणु के विलोचन पर एल्कीन बनते हैं। इस अभिक्रिया को **विहाइड्रोहैलोजनीकरण** (या विहाइड्रोहैलोजनन) कहते हैं, जिसमें हैलोजन अम्ल का विलोपन होता है। यह एक β– विलोपन अभिक्रिया का उदाहरण है। चूँकि β– कार्बन परमाणु (जिस कार्बन से हैलोजन परमाणु जुड़ा हो, उसके अगले कार्बन परमाणु) से हाइड्रोजन का विलोपन होता है।



(X = Cl, Br, I)

(9.34)

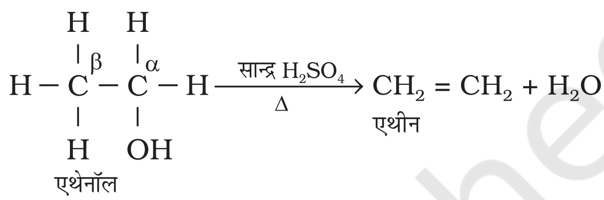
हैलोजन परमाणु की प्रकृति तथा ऐल्किल समूह ही अभिक्रिया की दर निर्धारित करते हैं। ऐसा देखा गया है कि हैलोजन परमाणु के लिए दर निम्न इस प्रकार हैं– आयोडीन > ब्रोमीन > क्लोरीन, जबकि ऐल्किल समूहों के लिए यह हैं– $3° > 2° > 1°$.

3. **सन्निध डाइहैलाइडों से :** डाइहैलाइड, जिनमें दो निकटवर्ती कार्बन परमाणुओं पर दो हैलोजन परमाणु उपस्थित हों, **सन्निध डाइहैलाइड** कहलाते हैं। सन्निध डाइहैलाइड ज़िंक धातु से अभिक्रिया करके ZnX_2 अणु का विलोपन करके एल्कीन देते हैं। इस अभिक्रिया को **विहैलोजनीकरण** या विहैलोजनन कहते हैं।

$$CH_2Br-CH_2Br+Zn \longrightarrow CH_2=CH_2+ZnBr_2 \quad (9.35)$$

$$CH_3CHBr-CH_2Br+Zn \longrightarrow CH_3CH=CH_2 + ZnBr_2 \quad (9.36)$$

4. **ऐल्कोहॉलों के अम्लीय निर्जलन से :** आपने एकक-8 में विभिन्न सजातीय श्रेणियों की नामकरण पद्धति का अध्ययन किया है। ऐल्कोहॉल ऐल्केन के हाइड्रॉक्सी व्युत्पन्न होते हैं। इन्हें R–OH से प्रदर्शित करते हैं, जहाँ $R=C_nH_{2n+1}$ है। ऐल्कोहॉलों को सांद्र सल्फ्यूरिक अम्ल के साथ गरम करने पर जल के एक अणु का विलोपन होता है। फलतः ऐल्कीन बनती हैं। चूँकि अम्ल की उपस्थिति में ऐल्कोहॉल अणु से जल का एक अणु विलोपित होता है, अतः इस अभिक्रिया को **ऐल्कोहॉलों का अम्लीय निर्जलीकरण** कहते हैं। यह β– विलोपन अभिक्रिया का उदाहरण है, क्योंकि इसमें –OH समूह, β– कार्बन परमाणु से एक हाइड्रोजन परमाणु हटाता है।



(9.37)

9.3.5 गुणधर्म

भौतिक गुणधर्म

ध्रुवीय प्रकृति में अंतर के अलावा एल्कीन भौतिक गुणधर्मों में ऐल्केन से समानता दर्शाती है। प्रथम तीन सदस्य 'गैस', अगले चौदह सदस्य 'द्रव' तथा उससे अधिक कार्बन संख्या वाली सदस्य 'ठोस' होते हैं। एथीन रंगहीन तथा हलकी मधुर सुगंध वाली गैस है। अन्य सभी एल्कीन रंगहीन तथा सुगंधित, जल में अविलेय, परंतु कार्बनिक विलायकों जैसे–बेन्जीन, पेट्रोलियम ईथर में विलेय होती हैं। आकार में वृद्धि होने के साथ-साथ इसके क्वथनांक में क्रमागत वृद्धि होती है, जिसमें प्रत्येक CH_2 समूह बढ़ने पर क्वथनांक में 20 से 30 K तक की वृद्धि होती है। ऐल्केनों के समान सीधी श्रृंखला वाले एल्कीनों का क्वथनांक समावयवी शाखित श्रृंखला वाले एल्कीनों की तुलना में उच्च होता है।

रासायनिक गुणधर्म

एल्कीन क्षीण बंधित π इलेक्ट्रॉनों के स्रोत होते हैं। इसलिए ये योगज अभिक्रियाएं दर्शाते हैं, जिनमें इलेक्ट्रॉनस्नेही C=C द्विबंध पर जुड़कर योगात्मक उत्पाद बनाते हैं। कुछ अभिकर्मकों के साथ क्रिया मुक्त-मूलक क्रियाविधि द्वारा भी होती है। एल्कीन कुछ विशेष परिस्थितियों में मुक्त-मूलक प्रतिस्थापन अभिक्रियाएं प्रदर्शित करती हैं। एल्कीन में ऑक्सीकरण तथा ओजोनी अपघटन अभिक्रियाएं प्रमुख हैं। एल्कीन की विभिन्न अभिक्रियाओं का संक्षिप्त विवरण इस प्रकार है–

1. **डाइहाइड्रोजन का संयोजन–** एल्कीन सूक्ष्म पिसे हुए निकैल, पैलेडियम अथवा प्लैटिनम की उपस्थिति में

© NCERT not to be republished

डाइहाइड्रोजन गैस के एक अणु के योग से ऐल्केन बनाती हैं (9.2.2)।

2. **हैलोजन का संयोजन–** एल्कीन से संयुक्त होकर हैलोजन जैसे ब्रोमीन या क्लोरीन **सन्निध डाइहैलाइड** देते हैं, हालाँकि आयोडीन सामान्य परिस्थितियों में योगज अभिक्रिया प्रदर्शित नहीं करती। ब्रोमीन द्रव का लाल-नारंगी रंग असंतृप्त स्थान पर ब्रोमीन के जुड़ने के पश्चात् लुप्त हो जाता है। इस अभिक्रिया का उपयोग असंतृप्तता के परीक्षण के लिए होता है। एल्कीन पर हैलोजन का योग इलेक्ट्रॉनस्नेही (इलेक्ट्रॉनरागी) योगज अभिक्रिया का उदाहरण है, जिसमें चक्रीय हैलोनियम आयन का निर्माण सम्मिलित होता है। इसका अध्ययन आप उच्च कक्षा में करेंगे।

(i) $\underset{\text{एथीन}}{CH_2 = CH_2} + Br - Br \xrightarrow{CCl_4} \underset{Br}{CH_2} - \underset{Br}{CH_2}$

1, 2-डाइब्रोमोप्रोपेन (9.38)

(ii) $\underset{\text{प्रोपीन}}{CH_3-CH=CH_2} + Cl-Cl \longrightarrow CH_3-\underset{Cl}{CH}-\underset{Cl}{CH_2}$

1, 2-डाइक्लोरोप्रोपेन (9.39)

3. हाइड्रोजन हैलाइडों का संयोजन– हाइड्रोजन हैलाइड, HCl, HBr, HI एल्कीनों से संयुक्त होकर ऐल्किल हैलाइड बनाते हैं। हाइड्रोजन हैलाइडों की अभिक्रियाशीलता का क्रम इस प्रकार है: HI > HBr > HCl। एल्कीनों में हैलोजन के योग के समान हाइड्रोजन हैलाइड का योग भी इलेक्ट्रॉनस्नेही योगज अभिक्रिया का उदाहरण है। इसे हम सममित तथा असममित एल्कीनों की योगज अभिक्रियाओं से स्पष्ट करेंगे।

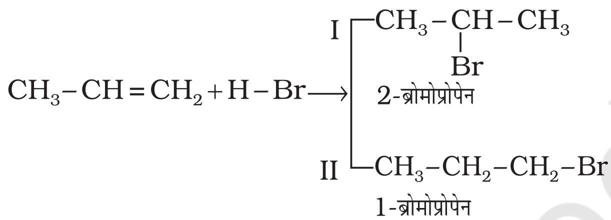
सममित एल्कीनों में HBr की योगज अभिक्रिया–सममित एल्कीनों में (जब द्विआबंध पर समान समूह जुड़े हुए हों) HBr की योगज अभिक्रियाएं इलेक्ट्रॉनस्नेही योगज क्रियाविधि से संपन्न होती हैं।

$$CH_2=CH_2 + H-Br \longrightarrow CH_3-CH_2-Br \qquad (9.40)$$

$$CH_3-CH=CH-CH_3 + HBr \longrightarrow CH_3-CH_2-\underset{Br}{CHCH_3} \qquad (9.41)$$

असममित एल्कीनों पर HBr का योगज (मार्कोनीकॉफ नियम)

प्रोपीन पर HBr का संकलन कैसे होगा? इसमें दो संभावित उत्पाद I तथा II हो सकते हैं।

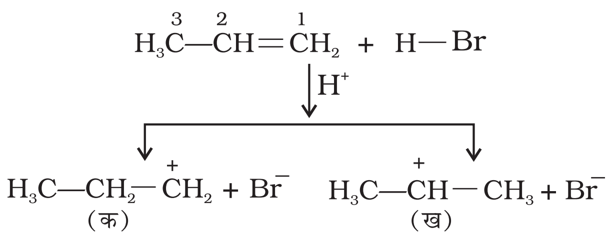


(9.42)

रूसी रसायनविद् मार्कोनीकॉफ ने सन् 1869 में इन अभिक्रियाओं का व्यापक अध्ययन करने के पश्चात् एक नियम प्रतिपादित किया, जिसे **मार्कोनीकॉफ का नियम** कहते हैं। इस नियम के अनुसार, योज्य (वह अभिकर्मक, जिसका संकलन हो रहा है) का अधिक ऋणात्मक भाग उस कार्बन पर संयुक्त होता है, जिस पर हाइड्रोजन परमाणुओं की संख्या कम हो। अतः इस नियम के अनुसार उत्पाद (I) 2- ब्रोमोप्रोपेन अपेक्षित है। वास्तविक व्यवहार में यह अभिक्रिया का मुख्य उत्पाद है। अतः मार्कोनीकॉफ नियम के व्यापकीकरण को अभिक्रिया की क्रियाविधि से अच्छी तरह समझा जा सकता है।

क्रियाविधि

हाइड्रोजन ब्रोमाइड इलेक्ट्रॉनस्नेही H^+ देता है, जो द्विआबंध पर आक्रमण करके नीचे दिए गए कार्बधनायन (Carbocation) बनाता है–



यहाँ 'क' कम स्थायी प्राथमिक कार्बधनायन है जबकि 'ख' अधिक स्थायी द्वितीयक कार्बधनायन है।

(i) द्वितीयक कार्बधनायन, (ख) प्राथमिक कार्बधनायन (क) की तुलना में अधिक स्थायी होता है। अतः द्वितीयक कार्बधनायन प्रधान रूप से बनेगा, क्योंकि यह शीघ्र निर्मित होता है।

(ii) कार्बधनायन (ख) में Br^- के आक्रमण से उत्पाद इस प्रकार बनता है–

© NCERT not to be republished

$$H_3C-\overset{+}{C}H-CH_3 + Br^- \longrightarrow H_3C-\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{C}H}-CH_3$$

2- ब्रोमोप्रोपेन (मुख्य उत्पाद)

प्रति मार्कोनीकॉफ़ योगज अथवा परॉक्साइड प्रभाव अथवा खराश प्रभाव– परॉक्साइड की उपस्थिति में असममित एल्कीनों (जैसे– प्रोपीन) से HBr का संयोजन प्रति मार्कोनीकॉफ नियम से होता है। ऐसा केवल HBr के साथ होता है, HCl एवं HI के साथ नहीं। इस योगज अभिक्रिया का अध्ययन एम. एस. खराश तथा एफ.आर. मेयो द्वारा सन् 1933 में शिकागो विश्वविद्यालय में किया गया। अतः इस अभिक्रिया को **परॉक्साइड** या **खराश प्रभाव** (Kharach effect) या **योगज अभिक्रिया का प्रति मार्कोनीकॉफ नियम** कहते हैं।

$$CH_3-CH=CH_2 + HBr \xrightarrow{(C_6H_5CO)_2O_2} CH_3-CH_2-CH_2Br$$

1- ब्रोमोप्रोपेन 2- ब्रोमोप्रोपेन (9.43)

परॉक्साइड प्रभाव, मुक्त-मूलक श्रृंखला क्रियाविधि द्वारा होता है, जिसकी क्रियाविधि नीचे दी गई है।

(i) $$C_6H_5-\overset{\overset{\displaystyle O}{||}}{C}-O-O-\overset{\overset{\displaystyle O}{||}}{C}-C_6H_5 \xrightarrow{\text{समांशन}} 2C_6H_5-\overset{\overset{\displaystyle O}{||}}{C}-\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}\!: \rightarrow 2\dot{C}_6H_5 + 2CO_2$$

बेंजॉयल परॉक्साइड

(ii) $$\dot{C}_6H_5 + H-Br \xrightarrow{\text{समांशन}} C_6H_6 + \dot{B}r$$

(iii) $$CH_3-CH=CH_2 + \dot{B}r \xrightarrow{\text{समांशन}} \underset{\text{(क)}}{CH_3-\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{C}H}-\dot{C}H_2} \quad + \quad \underset{\text{(ख)}}{CH_3-\dot{C}H-CH_2-Br}$$

(क) कम स्थायी प्राथमिक मुक्त-मूलक

(ख) अधिक स्थायी द्वितीयक मुक्त-मूलक

(iv) $$CH_3-\dot{C}H-CH_2Br + H-Br \xrightarrow{\text{समांशन}} CH_3-CH_2-CH_2Br + \dot{B}r$$

(मुख्य उत्पाद)

(v) $$CH_3-\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{C}H}-\dot{C}H_2 + H-Br \xrightarrow{\text{समांशन}} CH_3-\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{C}H}-CH_3 + \dot{B}r$$

(अल्प उत्पाद)

उपरोक्त क्रिया (iii) से प्राप्त द्वितीयक मुक्त-मूलक प्राथमिक मुक्त-मूलक की तुलना में अधिक स्थायी होता है, जिसके कारण 1-ब्रोमोप्रोपेन मुख्य उत्पाद के रूप में प्राप्त होता है। यह ध्यान रखने योग्य बात है कि परॉक्साइड प्रभाव HCl तथा HI के संकलन में प्रदर्शित नहीं होता है। यह इस तथ्य पर आधारित है कि HCl का आबंध ($430.5\ kJ\ mol^{-1}$), H-Br के आबंध ($363.7\ kJ\ mol^{-1}$) की तुलना में प्रबल होता है। जो $\dot{C}_6H_5$ मुक्त-मूलक द्वारा विदलित नहीं हो पाता। यद्यपि HI ($296.8\ kJ\ mol^{-1}$) का आबंध दुर्बल होता है, परंतु आयोडीन मुक्त-मूलक द्विआबंध पर जुड़ने की बजाय आपस में संयुक्त होकर आयोडीन अणु बनाते हैं।

उदाहरण 9.12

हेक्स-1-ईन की HBr के साथ संकलन अभिक्रिया से प्राप्त उत्पादों के आई.यू.पी.ए.सी. नाम दीजिए।

(i) परॉक्साइड की अनुपस्थिति में (ii) परॉक्साइड की उपस्थिति में।

हल

(i) $$\underset{\text{हेक्स-1-ईन}}{CH_2=CH-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3} + H-Br \xrightarrow{\text{परॉक्साइड अनुपस्थित}} \underset{\text{2-ब्रोमोहेक्सेन}}{CH_3-\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{C}H}-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3}$$

(ii) $$CH_2=CH-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3 + H-Br \xrightarrow{\text{परॉक्साइड उपस्थित}} \underset{\text{1-ब्रोमोहेक्सेन}}{\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{C}H_2}-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3}$$

4. सल्फ्यूरिक अम्ल का संयोजन– एल्कीनों की ठंडे सांद्र सल्फ्यूरिक अम्ल से क्रिया मार्कोनीकॉफ नियम के अनुसार होती है तथा इलेक्ट्रॉनस्नेही योगज अभिक्रिया द्वारा ऐल्किल हाइड्रोजन सल्फेट बनते हैं।

© NCERT not to be republished

$$CH_2 = CH_2 + H-O-\overset{\overset{O}{||}}{\underset{\underset{O}{||}}{S}}-O-H \longrightarrow CH_3-CH_2-OSO_2-OH \text{ अथवा } C_2H_5HSO_4$$

एथिल हाइड्रोफन सल्फेट

(9.44)

$$CH_3-CH=CH_2 + HOSO_2OH \longrightarrow CH_3-\underset{\underset{OSO_2OH}{|}}{CH}-CH_3$$

प्रोपिल हाइड्रोजन सल्फेट

(9.45)

5. जल का संयोजन– एल्कीन, सांद्र सल्फ़्यूरिक अम्ल की कुछ बूँदों की उपस्थिति में जल के साथ मार्कोनीकॉफ नियमानुसार अभिक्रिया करके ऐल्कोहॉल बनाते हैं।

$$CH_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}=CH_2 + H_2O \xrightarrow{H^+} (CH_3)_2\underset{\underset{OH}{|}}{C}-CH_3$$

2-मेथिलप्रोपीन → 2-मेथिलप्रोपेन-2-ऑल

(9.46)

6. ऑक्सीकरण– एल्कीन ठंडे, तनु, जलीय पोटैशियम परमैंगनेट, विलयन (बेयर अभिकर्मक) के साथ अभिक्रिया करके संनिध ग्लाइकॉल बनाती हैं। पोटैशियम परमैंगनेट विलयन का विरंजीकरण असंतृप्तता का परीक्षण है।

$$CH_2=CH_2+H_2O+O \xrightarrow[273\text{ K}]{\text{तनु } KMnO_4} \underset{\underset{OH}{|}}{CH_2}-\underset{\underset{OH}{|}}{CH_2}$$

एथेन-1, 2 डाइऑल (ग्लाइकॉल)

(9.47)

$$CH_3-CH=CH_2+H_2O+O \xrightarrow[273\text{ K}]{\text{तनु } KMnO_4} CH_3CH(OH)CH_2OH$$

प्रोपेन-1, 2-डाइऑल

(9.48)

अम्लीय पोटैशियम परमैंगनेट अथवा अम्लीय पोटैशियम डाइक्रोमेट, एल्कीन को कीटोन और अम्ल में ऑक्सीकृत करते हैं। उत्पाद की प्रकृति, एल्कीन की प्रकृति तथा प्रायोगिक परिस्थितियों पर निर्भर करती है।

$$(CH_3)_2C=CH_2 \xrightarrow{KMnO_4/H^+} (CH_3)_2C=O + CO_2 + H_2O$$

2-मेथिनप्रोपीन → प्रोपेनोन

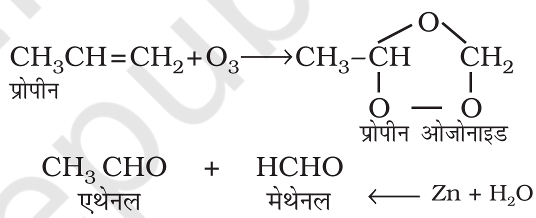
(9.49)

$$CH_3-CH=CH-CH_3 \xrightarrow{KMnO_4/H^+} 2CH_3COOH$$

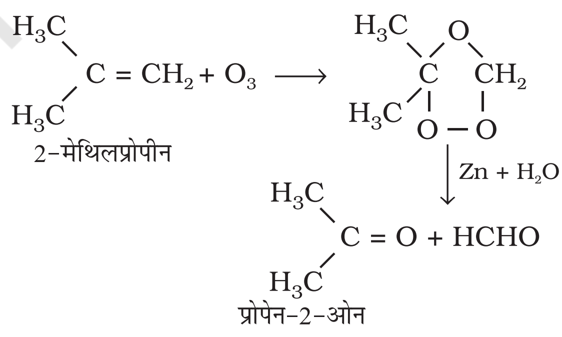
ब्यूट-2-ईन → एथेनोइक अम्ल

(9.50)

7. ओजोनी अपघटन– ओजोनी अपघटन में एल्कीन O_3 का संकलन कर ओजोनाइड बनाते हैं और Zn-H_2O के द्वारा ओजोनाइड का विदलन छोटे अणुओं में हो जाता है। यह अभिक्रिया एल्कीन तथा अन्य असंतृप्त यौगिकों में द्विआबंध की स्थिति निश्चित करने के लिए उपयोग में आती है।



(9.51)



(9.52)

8. बहुलकीकरण– आप पॉलिथीन की थैलियों तथा पॉलिथीन शीट से परिचित होंगे। अधिक संख्या में एथीन अणुओं का उच्च ताप, उच्च दाब तथा उत्प्रेरक की उपस्थिति में संकलन करने से पॉलिथीन प्राप्त होती है। इस प्रकार प्राप्त बृहद् अणु **बहुलक** कहलाते हैं। इस अभिक्रिया को **'बहुलकीकरण'** या **'बहुलकन'** कहते हैं। सरल यौगिक, जिनसे बहुलक प्राप्त होते हैं, **एकलक** कहलाते हैं।

© NCERT not to be republished

$$n(CH_2=CH_2) \xrightarrow[\text{उत्प्रेरक}]{\text{उच्चताप/दाब}} (-CH_2-CH_2-)_n \quad (9.53)$$

पॉलिथीन

अन्य एल्कीन भी बहुलकीकरण अभिक्रिया प्रदर्शित करती हैं।

$$n(CH_3-CH=CH_2) \xrightarrow[\text{उत्प्रेरक}]{\text{उच्चताप/दाब}} CH_3(-CH-CH_2-)_n \quad (9.54)$$

पॉलीप्रोपीन

बहुलकों का उपयोग प्लास्टिक के थैले, निष्पीडित बोतल, रेफ्रिजरेटर डिश, खिलौने, पाइप, रेडियो तथा टी.वी. कैबिनेट आदि के निर्माण में किया जाता है। पॉलिप्रोपीन का उपयोग दूध के कैरेट, प्लास्टिक की बाल्टियाँ तथा अन्य संचलित (Moulded) वस्तुओं के उत्पादन के लिए किया जाता है, हालाँकि अब पॉलिथीन तथा पॉलिप्रोपीन का बृहत् उपयोग हमारे लिए एक चिंता का विषय बन गया है।

9.4 एल्काइन

एल्कीन की तरह एल्काइन भी असंतृप्त हाइड्रोकार्बन हैं। इनमें दो कार्बन परमाणुओं के मध्य एक त्रिआबंध होता है। ऐल्केन तथा एल्कीन की तुलना में, एल्काइन में हाइड्रोजन परमाणुओं की संख्या कम होती है। इनका सामान्य सूत्र C_nH_{2n-2} है। एल्काइन श्रेणी का प्रथम स्थायी सदस्य एथाइन है, जो **ऐसीटिलीन** नाम से प्रचलित है। ऐसीटिलीन का उपयोग आर्क वल्डिंग के लिए ऑक्सीऐसीटिलीन ज्वाला के रूप में होता है, जो ऑक्सीजन गैस तथा ऐसीटिलीन को मिश्रित करने से बनती है। एल्काइन कई कार्बनिक यौगिकों के लिए प्रारंभिक पदार्थ है। अत: इस श्रेणी के कार्बनिक यौगिकों का अध्ययन रुचिकर है।

9.4.1 नामपद्धति तथा समावयवता

सामान्य पद्धति में एल्काइन ऐसीटिलीन के व्युत्पन्न के नाम से जाने जाते हैं। आई.यू.पी.ए.सी. पद्धति में संगत ऐल्केन में अनुलग्न 'ऐन' का 'आइन' द्वारा प्रतिस्थापन करके एल्काइन को संगत ऐल्केन के व्युत्पन्न नाम से जाना जाता है। त्रिआबंध की स्थिति प्रथम त्रि-आबंधित कार्बन से इंगित की जाती है। एल्काइन श्रेणी के कुछ सदस्यों के सामान्य तथा आई.यू.पी.ए.सी. नाम सारणी 9.2 में दिए गए हैं।

जैसा आपने पहले पढ़ा है, एथाइन तथा प्रोपाइन अणुओं की केवल एक ही संरचना होती है, किंतु ब्यूटाइन में दो संरचनाएँ संभावित हैं– (1) ब्यूट-1-आइन (2) ब्यूट-2-आइन। चूँकि दोनों यौगिक त्रि-आबंध की स्थिति के कारण संरचना में भिन्न है। अत: ये समावयव **स्थिति समावयव** कहलाते हैं। आप कितने प्रकार से अगले सजात की संरचना को बना सकते हैं? अर्थात् अगला एल्काइन (जिसका अणुसूत्र C_5H_8 है) के पाँच कार्बन परमाणुओं को सतत् शृंखला तथा पार्श्व शृंखला के रूप में व्यवस्थित करने पर निम्नलिखित संरचनाएँ संभव हैं–

संरचना	IUPAC नाम
I. $\overset{1}{H}C\equiv\overset{2}{C}-\overset{3}{C}H_2-\overset{4}{C}H_2-\overset{5}{C}H_3$	पेन्ट-1-आइन
II. $H_3\overset{1}{C}-\overset{2}{C}\equiv\overset{3}{C}-\overset{4}{C}H_2-\overset{5}{C}H_3$	पेन्ट-2-आइन
III. $H_3\overset{4}{C}-\overset{3}{C}H(CH_3)-\overset{2}{C}\equiv\overset{1}{C}H$	3–मेथिलब्यूट-1-आइन

संरचना-सूत्र I एवं II स्थिति समावयव तथा संरचना सूत्र I एवं III अथवा II एवं III शृंखला समावयव के उदाहरण हैं

उदाहरण 9.13

एल्काइन श्रेणी के पाँचवें सदस्य के विभिन्न समावयवों की संरचना एवं आई.यू.पी.ए.सी. नाम लिखिए। विभिन्न समावयवी युग्म किस प्रकार की समावयवता दर्शाते हैं?

हल

एल्काइन श्रेणी के पाँचवे सदस्य का अणुसूत्र C_6H_{10} होता है इसके संभावित समवयव इस प्रकार है–

(क) $HC\equiv C-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$
हेक्स-1-आइन

(ख) $CH_3-C\equiv C-CH_2-CH_2-CH_3$
हेक्स-2-आइन

(ग) $CH_3-CH_2-C\equiv C-CH_2-CH_3$
हेक्स-3-आइन

सारणी 9.2 एल्काइन C_nH_{2n-2} श्रेणी के सामान्य तथा I.U.P.A.C नाम

n का मान	सूत्र	संरचना-सूत्र	सामान्य नाम	IUPAC नाम
2	C_2H_2	$HC\equiv CH$	ऐसीटिलीन	एथाइन
3	C_3H_4	$CH_3-C\equiv CH$	मेथिल ऐसीटिलीन	प्रोपाइन
4	C_4H_6	$CH_3CH_2C\equiv CH$	एथिल ऐसीटिलीन	ब्यूट-1-आइन
4	C_4H_6	$CH_3-C\equiv C-CH_3$	डाइमेथिल ऐसीटिलीन	ब्यूट-2-आइन

© NCERT not to be republished

(घ) $HC{\equiv}C{-}CH{-}CH_2{-}CH_3$
$\qquad\qquad\;|$
$\qquad\quad\;\; CH_3$

3–मेथिलपेन्ट–1–आइन

(ङ) $HC \equiv C - CH_2 - CH - CH_3$
$\qquad\qquad\qquad\qquad\;\; |$
$\qquad\qquad\qquad\quad\;\; CH_3$

4–मेथिलपेन्ट–1–आइन

(च) $CH_3 - C \equiv C - CH - CH_3$
$\qquad\qquad\qquad\quad |$
$\qquad\qquad\quad\;\; CH_3$

4–मेथिलपेन्ट–2–आइन

$\qquad\qquad\quad CH_3$
$\qquad\qquad\quad\;\; |$
(छ) $HC \equiv C - C - CH_3$
$\qquad\qquad\quad\;\; |$
$\qquad\qquad\quad CH_3$

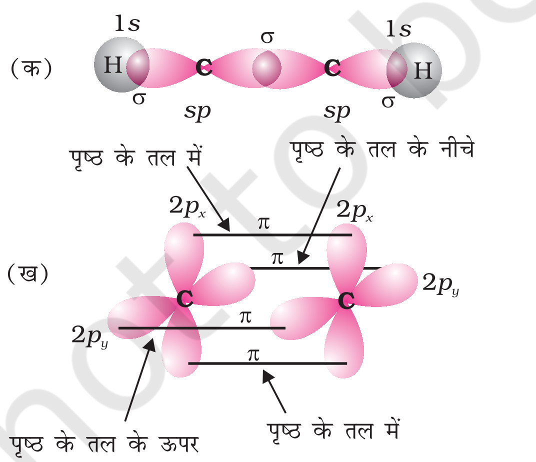
3, 3–डाइमेथिलब्यूट–1–आइन

उपरोक्त समावयव–श्रृंखला समावयवता एवं स्थिति समावयवता के उदाहरण हैं।

9.4.2 त्रि–आबंध की संरचना

एथाइन, एल्काइन श्रेणी का सरलतम अणु है। एथाइन की संरचना चित्र 9.6 में दर्शायी गई है।

एथाइन के प्रत्येक कार्बन परमाणु के साथ दो *sp* संकरित कक्षकों के समअक्षीय अतिव्यापन से कार्बन–कार्बन सिग्माआबंध बनता है। प्रत्येक कार्बन परमाणु का शेष *sp* संकरित कक्षक अंतरनाभिकीय अक्ष के सापेक्ष हाइड्रोजन परमाणु के 1s कक्षक के साथ अतिव्यापन करके, दो C-H सिग्मा आबंध बनाते हैं,



चित्र 9.6 आबंध कोण तथा आबंध लंबाई दर्शाता एथाइन का कक्षीय आरेख (क) σ अतिव्यापन (ख) π अतिव्यापन

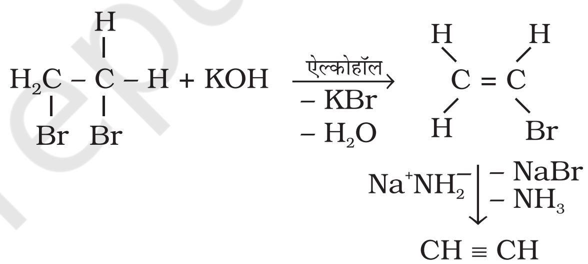
H-C-C आबंध कोण 180° का होता है। प्रत्येक कार्बन परमाणु के पास C-C आबंध तथा तल के लंबवत् असंकरित *p*–कक्षक होते हैं। एक कार्बन परमाणु का 2*p* कक्षक दूसरे के समांतर होता है, जो समपार्श्विक अतिव्यापन करके दो कार्बन परमाणुओं के मध्य दो (पाई) बंध बनाते हैं। अतः एथाइन अणु में एक C-C (सिग्मा) आबंध दो C-H सिग्मा आबंध तथा दो C-C (पाई) आबंध होते हैं।

C≡C की आबंध सामर्थ्य बंध एंथैल्पी 823 kJ mol^{-1} है, जो C=C द्विआबंध बंध ऐंथैल्पी 681 kJ mol^{-1} और C-C एकल आबंध बंध एंथैल्पी 348 kJ mol^{-1} अधिक होती है। C≡C की त्रिआबंध लंबाई (120pm), C=C द्विआबंध (134 pm) तथा C-C एकल आबंध (154 pm) तुलना में छोटी होती है। अक्षों पर दो कार्बन परमाणुओं के मध्य इलेक्ट्रॉन अभ्र अंतरानाभिकीय सममित बेलनाकार स्थिति में होते हैं। एथाइन एक रेखीय अणु है।

9.4.3 विरचन

1. कैल्सियम कार्बाइड से–

जल के साथ कैल्सियम कार्बाइड की अभिक्रिया पर औद्योगिक रूप से एथाइन बनाई जाती है। कोक तथा बिना बुझे चूने को



गरम करके कैल्सियम कार्बाइड बनाया जाता है। चूना पत्थर से निम्नलिखित अभिक्रिया द्वारा बिना बुझा चूना प्राप्त होता है–

$$CaCO_3 \xrightarrow{\Delta} CaO + CO_2 \qquad (9.55)$$

$$CaO + 3C \xrightarrow{\Delta} \underset{\text{कैल्सियम कार्बाइड}}{CaC_2} + CO \qquad (9.56)$$

$$CaC_2 + 2H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2 + C_2H_2 \qquad (9.57)$$

2. सन्निध डाइहैलाइडों से–

सन्निध डाइहैलाइडों की अभिक्रिया ऐल्कोहॉली पोटैशियम हाइड्रॉक्साइड से कराने पर इनका विहाइड्रोहैलोजनीकरण होता है। हाइड्रोजन हैलाइड के एक अणु विलोपित करने से ऐल्किनाइल हैलाइड प्राप्त होता है, जो सोडामाइड के साथ उपचार कराने पर एल्काइन देते हैं।

© NCERT not to be republished

9.4.4 गुणधर्म

भौतिक गुणधर्म

एल्काइनों के भौतिक गुण, एल्कीनों तथा ऐल्केनों के समान होते हैं। प्रथम तीन सदस्य गैस, अगले आठ सदस्य द्रव तथा शेष उच्चतर सदस्य ठोस होते हैं। समस्त एल्काइन रंगहीन होते हैं। एथाइन की आभिलाक्षणिक गंध होती है। इसके अन्य सदस्य गंध हीन होते हैं। एल्काइन दुर्बल ध्रुवीय, जल से हलके तथा जल में अमिश्रणीय होते हैं, परंतु कार्बनिक विलायकों जैसे–ईथर, कार्बनटेट्राक्लोराइड और बेन्जीन में विलेय होते हैं। इनके गलनांक, क्वथनांक तथा घनत्व अणुभार के साथ बढ़ते हैं।

रासायनिक गुणधर्म

एल्काइन सामान्यतया अम्लीय प्रकृति, योगात्मक तथा बहुलकीकरण अभिक्रियाएँ प्रदर्शित करती है, वे इस प्रकार हैं–

(क) एल्काइन का अम्लीय गुण– सोडियम धातु या सोडामाइड ($NaNH_2$) प्रबल क्षारक होते हैं। ये एथाइन के साथ अभिक्रिया करके डाइहाइड्रोजन मुक्त कर सोडियम ऐसीटिलाइड बनाते हैं। इस प्रकार की अभिक्रयाएँ एथीन तथा एथेन प्रदर्शित नहीं करते। यह परीक्षण एथीन तथा ऐथेन की तुलना में एथाइन की अम्लीय प्रकृति को इंगित करता है। ऐसा क्यों है? क्या इसकी संरचना तथा संकरण के कारण होता है? आप यह अध्ययन कर चुके हैं कि एथाइन में हाइड्रोजन परमाणु *sp* संकरित कार्बन परमाणु से, एथीन में sp^2 संकरित कार्बन परमाणु से तथा एथेन में sp^3 संकरित कार्बन परमाणु से जुड़ा रहता है। एथाइन के *sp* संकरित कक्षक में अधिकतम S गुण (50%) के कारण उसमें उच्च विद्युत्ऋणात्मकता होती है। अत: ये एथाइन में C-H आबंध के साझा इलेक्ट्रॉनों को, एथीन में कार्बन के sp^2 संकरित कक्षक तथा एथेन में कार्बन के sp^3 संकरित कक्षकों की तुलना में अपनी ओर अधिक आकर्षित करेंगे, जिससे एथेन तथा एथीन की तुलना में एथाइन में हाइड्रोजन परमाणु प्रोटॉन के रूप में आसानी से विलोपित हो जाएँगे। अत: त्रिआबंधित कार्बन परमाणु से जुड़े हाइड्रोजन परमाणु अम्लीय प्रकृति के होते हैं।

$$HC \equiv CH + Na \rightarrow \underset{\text{सोडियम ऐथेनाइड}}{HC \equiv C^-Na^+} + \tfrac{1}{2}H_2 \quad (9.59)$$

$$HC \equiv C^-Na^+ + Na \rightarrow \underset{\text{डाइसोडियम ऐथेनाइड}}{Na^+C^- \equiv C^-Na^+} + \tfrac{1}{2}H_2 \quad (9.60)$$

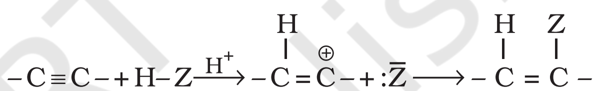
$$CH_3 - C \equiv C - H + Na^+NH_2^- \rightarrow \underset{\text{सोडियम प्रोपिनाइड}}{CH_3 - C \equiv C^-Na^+} + NH_3 \quad (9.61)$$

यह ध्यान रखने योग्य बात है कि त्रिआबंध से जुड़े हाइड्रोजन परमाणु अम्लीय होते हैं, परंतु एल्काइन के समस्त हाइड्रोजन परमाणु अम्लीय नहीं होते। उपर्युक्त अभिक्रियाएँ एल्कीन तथा ऐल्केन प्रदर्शित नहीं करते हैं। यह परीक्षण एल्काइन, एल्कीन तथा ऐल्केन में विभेद करने हेतु प्रयुक्त किया जाता है। ब्यूट-1-आइन तथा ब्यूट-2-आइन की उपरोक्त अभिक्रिया कराने पर क्या होगा? ऐल्केन, एल्कीन तथा एल्काइन निम्नलिखित क्रम में अम्लीय प्रकृति दर्शाते हैं–

(i) $HC \equiv CH > H_2C = CH_2 > CH_3 - CH_3$

(ii) $HC \equiv CH > CH_3 - C \equiv CH >> CH_3 - C \equiv C - CH_3$

(ख) योगज अभिक्रिया– एल्काइनों में त्रिआबंध होता है। अत: यह डाइहाइड्रोजन, हैलोजन, हाइड्रोजन हैलाइड आदि के दो अणुओं से योग करते हैं। योगज उत्पाद निम्नलिखित पदों में बनता है–



वाइनिलिक धनायन

बना हुआ योगज उत्पाद सामान्यतया वाइनिलिक धनायन के स्थायित्व पर निर्भर करता है। असममित एल्काइनों में योगज मार्कोनीकॉफ नियम के अनुसार होता है। एल्काइनों में अधिकतर अभिक्रियाएं इलेक्ट्रॉनस्नेही योगज अभिक्रियाएं हैं, जिनके कुछ उदाहरण दिए जा रहे हैं–

(i) डाइहाइड्रोजन का संयोजन

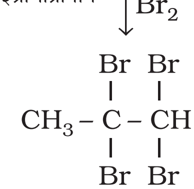
$$HC \equiv CH + H_2 \xrightarrow{Pt/Pd/Ni} [H_2C = CH_2] \xrightarrow{H_2} CH_3 - CH_3 \quad (9.62)$$

$$\underset{\text{प्रोपाइन}}{CH_3 - C \equiv CH} + H_2 \xrightarrow{Pt/Pd/Ni} \underset{\text{प्रोपीन}}{[CH_3 - CH = CH_2]} \xrightarrow{H2} \underset{\text{प्रोपेन}}{CH_3 - CH_2 - CH_3} \quad (9.63)$$

(ii) हैलोजनों का संयोजन

$$CH_3 - C \equiv CH + Br - Br \longrightarrow [CH_3CBr = CHBr]$$

1, 2-डाइब्रोमोप्रोपीन



1, 1, 2, 2-टेट्राब्रोमोप्रोपेन

(9.64)

© NCERT not to be republished

इस संकलन पर ब्रोमीन का लाल–नारंगी रंग विरंजीकृत हो जाता है। अत: इसे असंतृप्तता के परीक्षण के लिए प्रयुक्त किया जाता है।

(iii) हाइड्रोजन हैलाइडो का संयोजन– एल्काइनों में हाइड्रोजन हैलाइड (HCl, HBr, HI) के दो अणु के संकलन से जैम डाइहैलाइड (जिनमें एक ही कार्बन परमाणु पर दो हैलोजन जुड़े हों) बनते हैं।

$$H-C\equiv C-H + H-Br \longrightarrow \underset{\text{2-ब्रोमोप्रोपीन}}{[CH_2=CH-Br]} \xrightarrow{HBr} \underset{\text{1,1-डाइब्रोमोएथेन}}{CH_3-CHBr_2} \quad (9.65)$$

$$CH_3-C\equiv CH + H-Br \longrightarrow \underset{\text{2-ब्रोमोप्रोपीन}}{[CH_3-C(Br)=CH_2]} \longrightarrow \underset{\text{2, 2-डाइब्रोमोप्रोपेन}}{CH_3-CBr_2-CH_3} \quad (9.66)$$

(iv) जल का संयोजन– ऐल्केन तथा एल्कीन की भाँति एल्काइन भी जल में अमिश्रणीय होते हैं और जल से अभिक्रिया नहीं करते हैं। एल्काइन 333K पर मर्क्यूरिक सल्फेट तथा तुन सल्फ्यूरिक अम्ल की उपस्थिति में जल के एक अणु के साथ संयुक्त होकर कार्बोनिल यौगिक देते हैं।

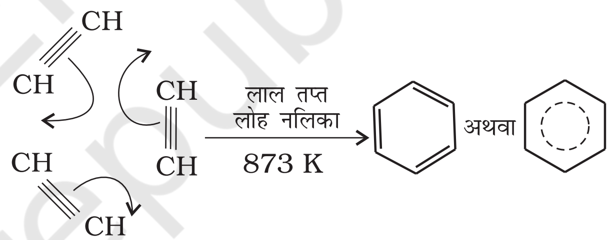
$$\underset{\text{एथाइन}}{HC\equiv CH} + H-OH \xrightarrow[333K]{Hg^{2+}/H^+} CH_2=C(OH)-H \xrightarrow{\text{समावयवन}} \underset{\text{एथेनॉल}}{CH_3-C(=O)-H} \quad (9.67)$$

$$\underset{\text{प्रोपाइन}}{CH_3-C\equiv CH} + H-OH \xrightarrow[333K]{Hg^{2+}/H^+} CH_3-C(O-H)=CH_2 \xrightarrow{\text{समावयवन}} \underset{\text{प्रोपेनोन}}{CH_3-C(=O)-CH_3} \quad (9.68)$$

(v) बहुलकीकरण

(क) रैखिक बहुलकीकरण– अनुकूल परिस्थितियों में एथाइन का रैखिक बहुलकीकरण होने से पॉलिऐसीटिलीन अथवा पॉलिएथाइन बनता है, जो उच्चतर अणुभार वाले पॉलिएथाइन इकाइयों $CH=CH-CH=CH$ से युक्त होता है। इसे $(-CH=CH-CH=CH-)_n$ प्रदर्शित किया जा सकता है। विशिष्ट परिस्थितियों में ये बहुलक विद्युत् के सुचालक होते हैं। अत: पॉलिऐसीटिलीन की इस फिल्म का उपयोग बैटरियों में इलेक्ट्रॉड के रूप में किया जाता है। धातु चालकों की अपेक्षा यह फिल्म हलकी, सस्ती तथा सुचालक होती है।

(ख) चक्रीय बहुलकीकरण– एथाइन को लाल तप्त लोह नलिका में 873K पर प्रवाहित कराने पर उसका चक्रीय बहुलकीकरण हो जाता है। एथाइन के तीन अणु बहुलकीकृत होकर बेन्जीन बनाते हैं, जो बेन्जीनव्युत्पन्न, रंजक, औषधि तथा अनेक कार्बनिक यौगिकों के प्रारंभिक अणु है। यह ऐलीफैटिक यौगिकों को ऐरोमैटिक यौगिकों में परिवर्तित करने के लिए सर्वोत्तम पथ है।



(9.69)

उदाहरण 9.14

आप एथेनोइक अम्ल को बेन्जीन में कैसे परिवर्तित करेंगे?

हल

$$CH_3COOH \xrightarrow{NaOH(aq)} CH_3COONa \xrightarrow[\Delta]{\text{सोडा लाइम}} CH_4 \xrightarrow[h\upsilon]{Cl_2} CH_3Cl \xrightarrow[\text{वुर्ट्ज़ अभिक्रिया}]{\text{Na/शुल्क ईथर}}$$

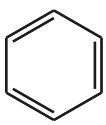
$$C_2H_6 \xrightarrow{Cl_2} C_2H_5Cl \xrightarrow[NaNH_2]{alc.\ KOH} CH_2=CH_2$$

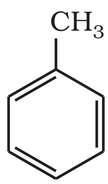
$$\xrightarrow[\text{ऊष्मा}]{Br_2} CH_2Br-CH_2Br \xrightarrow{alc.\ KOH} CH_2=CHBr$$

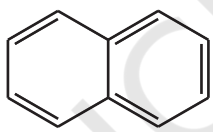
© NCERT not to be republished

9.5 ऐरोमैटिक हाइड्रोकार्बन

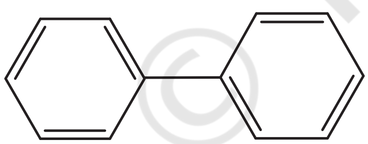
ऐरोमैटिक हाइड्रोकार्बन को **ऐरीन** भी कहते हैं, क्योंकि इनके अधिकांश यौगिकों में विशिष्ट गंध (ग्रीक शब्द 'ऐरोमा', जिसका अर्थ सुगंध होता है।) रहती है। ऐसे यौगिकों को 'ऐरौमेटिक यौगिक' नाम दिया गया है। अधिकतर ऐसे यौगिकों में बेन्जीनवलय पाई जाती है। यद्यपि बेन्जीनवलय अतिअसंतृप्त होती है, परंतु अधिकतर अभिक्रियाओं में बेन्जीनवलय अति असंतृप्त बनी रहती है। ऐरोमैटिक यौगिकों के कई उदाहरण ऐसे भी हैं, जिनमें बेन्जीनवलय नहीं होती है, किंतु उनमें अन्य अतिअसंतृप्त वलय होती है। जिन ऐरोमेटिक यौगिकों में बेन्जीनवलय होती है, उन्हें **बेन्जेनाइड** (Benzenoid) तथा जिसमें बेन्जीनवलय नहीं होती है, उन्हें **अबेन्जेनाइड** (nonbezenoid) कहते है। ऐरीन के कुछ उदाहरण नीचे दिए गए हैं–







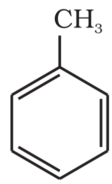
बेन्जीन टॉलूईन नैफ्थलीन



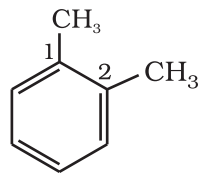
बाइफेनिल

9.5.1 नाम पद्धति तथा समावयवता

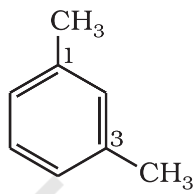
हम ऐरामैटिक यौगिकों की नाम पद्धति तथा समावयवता का वर्णन एकक 8 में कर चुके हैं। बेन्जीन के सभी छः हाइड्रोजन परमाणु समतुल्य हैं। अतः ये एक प्रकार का एकल प्रतिस्थापित उत्पाद बनाती हैं। यदि बेन्जीन के दो हाइड्रोजन परमाणु दो समान या भिन्न एक संयोजी परमाणु या समूह द्वारा प्रतिस्थापित हों, तो तीन विभिन्न स्थिति समावयव संभव हैं। ये 1, 2 अथवा 1, 6 आर्थो (o–); 1, 3 अथवा 1, 5 मेटा (m-) तथा 1, 4 पैरा (p-) हैं। द्विप्रतिस्थापित बेन्जीन व्युत्पन्न के कुछ उदाहरण यहाँ दिए जा रहे हैं।



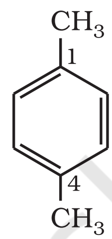
मेथिल बेन्जीन
(टालूईन)



1, 2-डाइमेथिलबेन्जीन
(o-जाइलीन)



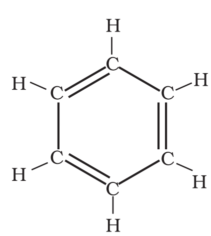
1, 3-डाईमेथिलबेन्जीन1,
(m-जाइलीन)



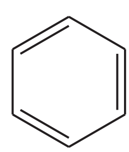
1, 4-डाइमेथिलबेन्जीन
(p-जाइलीन)

9.5.2 बेन्जीन की संरचना

बेन्जीन को सर्वप्रथम माइकेल फैराडे ने सन् 1825 में प्राप्त किया। बेन्जीन का अणुसूत्र C_6H_6 है, जो उच्च असंतृप्तता दर्शाता है। यह अणुसूत्र संगत ऐल्केन, एल्कीन तथा एल्काइन, से कोई संबंध नहीं बताता है। आप इसकी संभावित संरचना के बारे में क्या सोचते हैं? इसके विशिष्ट गुण तथा असामान्य स्थायित्व के कारण इसकी संरचना निर्धारित करने में कई वर्ष लग गए। बेन्जीन एक स्थायी अणु है और ट्राईओजोनाइड बनाता है, जो तीन द्विआबंध की उपस्थिति को इंगित करता है। बेन्जीन केवल एक प्रकार का एकल प्रतिस्थापित व्युत्पन्न बनाता है, जो बेन्जीन के छः कार्बन तथा छः हाइड्रोजन की समानता को इंगित करती है। इन प्रेक्षणों के आधार पर आगुस्ट् केकुले ने सन् 1865 में बेन्जीन की एक संरचना दी, जिसमें छः कार्बन परमाणु की चक्रीय व्यवस्था है। उसमें एकांतर क्रम में द्विआबंध है तथा प्रत्येक कार्बन से एक हाइड्रोजन परमाणु जुड़ा है।



अथवा



© NCERT not to be republished

जर्मन रसायनज्ञ फ्रीड्रिक आगुस्ट् केकुले का जन्म सन् 1829 में जर्मनी के डार्मस्ट्ट नामक नगर में हुआ था। वे सन् 1856 में प्रोफेसर तथा सन् 1875 में रॉयल सोसायटी के फैलो बने। संरचनात्मक कार्बनिक रसायन के क्षेत्र में उन्होंने दो महत्त्वपूर्ण योगदान दिए। प्रथम सन् 1958 में जब उन्होंने यह प्रस्तावित किया कि अनेक कार्बन परमाणु आपस में आबंध बनाकर शृंखलाओं का निर्माण कर सकते हैं। द्वितीय उन्होंने सन् 1875 में बेन्जीन की संरचना को स्पष्ट करने में योगदान दिया, जब उन्होंने प्रस्तावित किया कि कार्बन परमाणुओं की शृंखलाओं के सिरे जुड़कर वलय का निर्माण कर सकते हैं। तत्पश्चात् उन्होंने बेन्जीन की गतिक संरचना प्रस्तावित की, जिस पर बेन्जीन की आधुनिक इलेक्ट्रॉनीय संरचना आधारित है। बाद में उन्होंने बेन्जीन संरचना की खोज को एक रोचक घटना द्वारा समझाया।

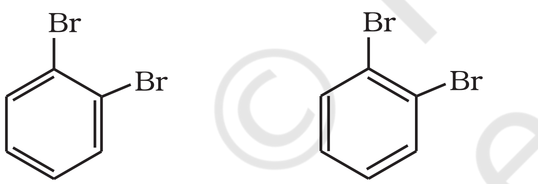
फ्रीड्रिक आगुस्ट् केकुले
(7 सितम्बर 1829–
13 जुलाई 1896)

"मैं पाठ्यपुस्तक लिख रहा था, परंतु कार्य आगे नहीं बढ़ रहा था क्योंकि, मेरे विचार कहीं अन्य थे। तभी मैंने अपनी कुर्सी को अलाव की ओर किया। कुछ समय बाद मुझे झपकी लग गई। स्वप्न में मेरी आँखों के सामने परमाणु नाच रहे थे। अनेक प्रकार के विन्यासों की संरचनाएं मेरी मस्तिष्क की आँख के सम्मुख घूम रही थी। मैं स्पष्ट रूप से लंबी-लंबी कतारें देख पा रहा था, जो कभी-कभी समीप आ रही थीं, वे सर्प की भाँति घूम रही थीं, कुंडली बना रही थीं। तभी मैं देखा कि एक सर्प ने अपनी ही दुम को अपने मुँह में दबा लिया। इस प्रकार बनी संरचना को मैं स्पष्ट रूप से देख पा रहा था। तभी अचानक मेरी आँखें खुल गई तथा रात्रि का शेष पहर मैंने अपने सपने को समझकर उपयुक्त निष्कर्ष निकालने में व्यतीत किया।

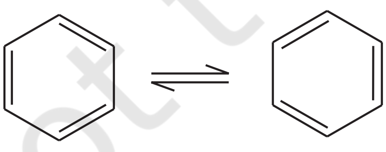
वे आगे कहते हैं कि– सज्जनो! हमें स्वप्न देखने की आदत डालनी चाहिए, तभी हम सत्य से साक्षात्कार कर सकते हैं। परंतु हमें अपने स्वप्नों को, इससे पहले कि हम उन्हें भूल जाएं, अन्य को बता देना चाहिए" (सन् 1890)।

सौ वर्ष के बाद, केकुले की जन्म शताब्दी समारोह के अवसर पर पॉलिबेंजिनायड संरचना युग्म यौगिकों के एक वर्ग को 'केकुलीन' नाम दिया गया।

केकुले संरचना 1, 2-डाइब्रोमो बेन्जीन के दो समावयवों की संभावना व्यक्त करती है। एक समावयव में दोनों ब्रोमीन परमाणु द्विआबंधित कार्बन परमाणुओं से जुड़े रहते हैं, जबकि दूसरे समावयव में एकल आबंधित कार्बन परमाणुओं से।



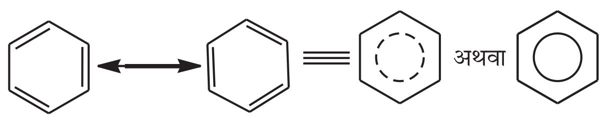
परंतु बेन्जीन केवल एक ही ऑर्थो द्विप्रतिस्थापित उत्पाद बनाती है। इस समस्या का निराकरण केकुले ने बेन्जीन में द्विआबंध के दोलन (Oscillating) प्रकृति पर विचार करके प्रस्तावित किया।



यह सुधार भी बेन्जीन की संरचना के असामान्य स्थायित्व तथा योगात्मक अभिक्रियाओं की तुलना में प्रतिस्थापन अभिक्रियाओं की प्राथमिकता को समझाने में विफल रहा, जिसे बाद में **अनुनाद** (Resonance) द्वारा समझाया गया।

अनुनाद एवं बेन्जीन का स्थायित्व

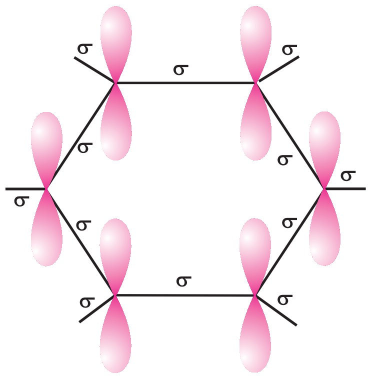
'संयोजकता बंध सिद्धांत' के अनुसार, द्विआबंध के दोलन को अनुनाद के द्वारा समझाया गया है। बेन्जीन विभिन्न अनुनादी संरचनाओं का संकर है। केकुले द्वारा दो मुख्य संरचनाएं (क) एवं (ख) दी गई, अनुनाद संकर को षट्भुजीय संरचना में वृत्त या बिंदु वृत्त द्वारा (ग) में प्रदर्शित किया गया है। वृत्त, बेन्जीनवलय के छः कार्बन परमाणु पर विस्थानीकृत (Delocalised) छः इलेक्ट्रानों को दर्शाता है।



(क) (ख) (ग)

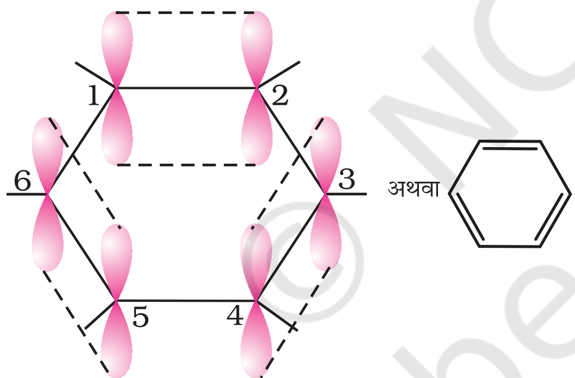
कक्षीय अतिव्यापन हमें बेन्जीन संरचना के बारे में सही दृश्य देता है। बेन्जीन में सभी छः कार्बन परमाणु sp^2 संकरित है। प्रत्येक कार्बन परमाणु के दो sp^2 कक्षक निकटवर्ती कार्बन परमाणुओं के sp^2 कक्षक से अतिव्यापन करके छः (C-C) σ आबंध बनाते हैं, जो समतलीय षट्भुजीय होते हैं। प्रत्येक कार्बन परमाणु के बचे हुए sp^2 कक्षक प्रत्येक हाइड्रोजन परमाणु के s-कक्षक से अतिव्यापन करके छः C-H सिग्मा आबंध बनाते हैं। अब प्रत्येक कार्बन परमाणु पर एक असंकरित p-कक्षक रह जाता है, जो वलय के तल के लंबवत् होता है, जैसा नीचे दर्शाया गया है–

© NCERT not to be republished

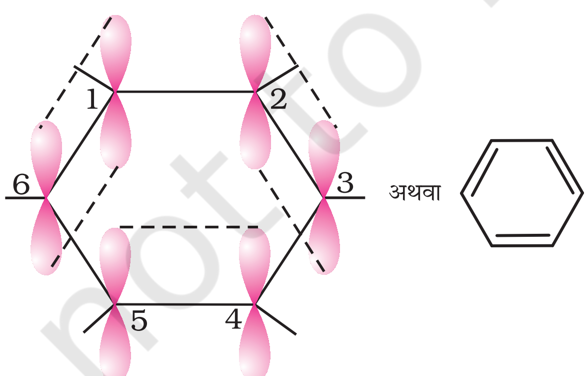


प्रत्येक कार्बन परमाणु पर उपस्थित असंकरित p–कक्षक इतने निकट होते हैं कि वे पार्श्वअतिव्यापन करके आबंध का निर्माण करते हैं। p–कक्षकों के अतिव्यापन से तीन आबंध बनने की क्रमशः दो संभावनाएँ (C_1-C_2, C_3-C_4, C_5-C_6 अथवा C_2-C_3, C_4-C_5, C_6-C_1) हैं, जैसा नीचे दिए गए चित्रों में दर्शाया गया है। संरचना 9.6 (क) तथा (ख) केकुले की विस्थानीकृत आबंधयुक्त संरचना दर्शाता है।

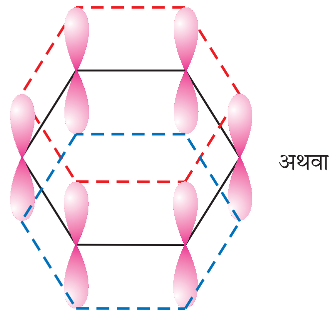
चित्र 9.7 (क) तथा (ख) केकुले की दोनों संरचनाओं के संगत है जिसमें स्थानीकृत π-बंध होते हैं। X-किरण



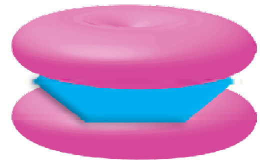
चित्र 9.7 (क)



चित्र 9.7 (ख)



चित्र 9.7 (ग)



चित्र 9.7 (घ)

विवर्तन से ज्ञात की गई वलय में कार्बन परमाणुओं के मध्य अन्तर्नाभिकीय दूरी समान पाई गईं प्रत्येक कार्बन परमाणु के p–कक्षक की दोनों तरफ साथ वाले कार्बन परमाणु के p–कक्षक से अतिव्यापन की संभावना समान है [चित्र 9.7 (ग)]। इस इलेक्ट्रॉन अभ्र को चित्र 9.7 (घ) के अनुसार षट्भुजीय वलय के एक ऊपर तथा एक नीचे स्थित माना जा सकता है।

इस प्रकार कार्बन के छः p इलेक्ट्रॉन विस्थानीकृत होकर छः कार्बन नाभिकों के परितः स्वच्छंद रूप से घूम सकेंगे, न कि वे केवल दो कार्बन नाभिकों के मध्य, जैसा चित्र 9.7 (क) एवं (ख) में दर्शाया गया है। विस्थानीकृत इलेक्ट्रॉन अभ्र दो कार्बन परमाणु के मध्य स्थित इलेक्ट्रान अभ्र की बजाय वलय के सभी कार्बन परमाणुओं के नाभिक द्वारा अधिक आकर्षित होगा। अतः विस्थानीकृत इलेक्ट्रॉन की उपस्थिति में बेन्जीन वलय परिकल्पित साइक्लोहैक्साट्राइन की तुलना में अधिक स्थायी है।

X-किरण विर्वतन आँकड़े बेन्जीन के समतलीय अणु को दर्शाते हैं। बेन्जीन की उपरोक्त संरचना (क) तथा (ख) सही होतीं तो दोनों प्रकारों में C-C आबंध लंबाई की अपेक्षा की जाती, जबकि X-किरण आँकड़ों के अध्ययन के आधार पर छः समान C-C आबंध लंबाई (139pm) पाई गई, जो C-C एकल आबंध (154pm) तथा C-C द्विआबंध (134pm) के मध्य हैं। अतः सामान्य परिस्थितियों में बेन्जीन पर शुद्ध द्विआबंध की अनुपस्थिति बेन्जीन पर योगज अभिक्रिया होने से रोकती है। यह बेन्जीन के असाधारण व्यवहार को स्पष्ट करती है।

9.5.3 ऐरोमैटिकता

बेन्जीन को जनक ऐरोमैटिक यौगिक मानते हैं। अब 'ऐरोमैटिक' नाम सभी वलय तंत्रों, चाहे उसमें बेन्जीन वलय हो या नहीं, में प्रयोग में लाया जाता है। ये निम्नलिखित गुण दर्शाते हैं–

© NCERT not to be republished

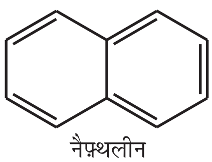
(i) समतलीयता।

(ii) वलय में इलेक्ट्रॉन का संपूर्ण विस्थानीकरण।

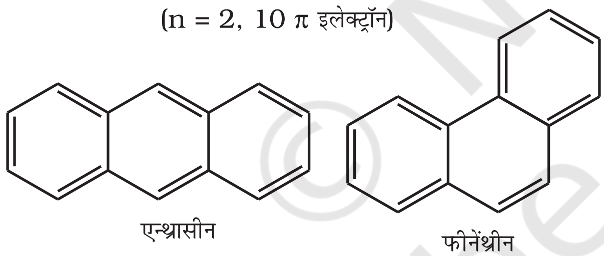
(iii) वलय में $(4n+2)\pi$ इलेक्ट्रॉन, जहाँ n एक पूर्णांक है (n = 0,1,2,...)। इसे **हकल नियम (Hückel Rule)** द्वारा भी उल्लेखित करते हैं।

ऐरोमैटिक यौगिकों के कुछ उदाहरण इस प्रकार हैं–

$(n = 1, 6\pi$ इलेक्ट्रॉन)



$(n = 2, 10\ \pi$ इलेक्ट्रॉन)



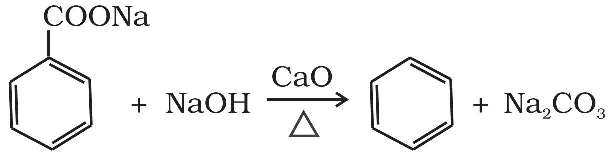
$(n = 3, 14\ \pi$ इलेक्ट्रॉन)

9.5.4 बेन्जीन का विरचन

बेन्जीन को व्यापरिक रूप में कोलतार से प्राप्त किया जाता है, यद्यपि इसे निम्नलिखित प्रयोगशाला विधियों द्वारा बना सकते हैं–

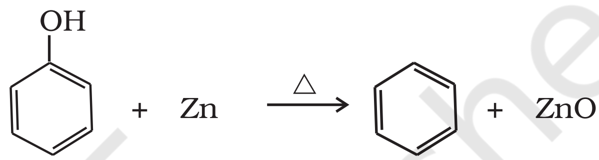
(i) एथाइन के चक्रीय बहुलकीकरण से (देखिए अनुभाग 9.4)

(ii) एरोमैटिक अम्लों के विकार्बोक्सिलीकरण से– बेन्जोइक अम्ल के सोडियम लवण को सोडालाइम के साथ गरम करने पर बेन्जीन प्राप्त होती है।



(9.70)

(iii) फीनॉल के अपचयन से– फीनॉल की वाष्प को जस्ता के चूर्ण पर प्रवाहित करने से यह बेन्जीन में अपचयित हो जाती है।



(9.71)

9.5.5 गुणधर्म

भौतिक गुणधर्म

भौतिक गुणधर्म ऐरोमैटिक हाइड्रोकार्बन अध्रुवीय अणु हैं। ये सामान्यत: विशिष्ट गंधयुक्त, रंगहीन द्रव या ठोस होते हैं। आप नैफ़्थलीन की गोलियों से चिरपरिचित हैं। इसकी विशिष्ट गंध तथा शलभ प्रतिकर्षी गुणधर्म के कारण इसे शौचालय में तथा कपड़ों को सुरक्षित रखने के लिए उपयोग में लाते हैं। ऐरोमैटिक हाइड्रोकार्बन जल में अमिश्रणीय तथा कार्बनिक विलायाकों में विलेय है। ये कज्जली (Sooty) लौ के साथ जलते हैं।

रासायनिक गुणधर्म

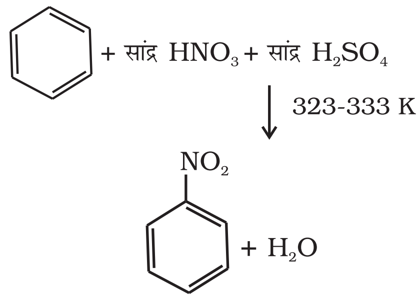
रासायनिक गुणधर्म ऐरीनो को इलेक्ट्रॉनस्नेही प्रतिस्थापन द्वारा अभिलक्षित किया जाता है, हालाँकि विशेष परिस्थितियों में ये संकलन तथा ऑक्सीकरण अभिक्रिया दर्शाते हैं।

इलेक्ट्रॉनरागी प्रतिस्थापन अभिक्रियाएँ

साधारणतया ऐरीन नाइट्रोकरण, हैलोजनन, सल्फोनेशन, फ्रीडेल क्राफ्ट ऐल्किलन, ऐसीटिलन आदि इलेक्ट्रानरागी प्रतिस्थापन अभिक्रिया दर्शाते हैं, जिनमें इलेक्ट्रॉनरागी एक आक्रमणकारी अभिकर्मक E^+ है।

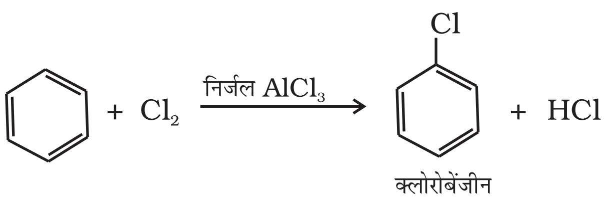
(i) नाइट्रोकरण– यदि बेन्जीन वलय को सान्द्र नाइट्रिक अम्ल तथा सल्फ्यूरिक अम्ल (नाइट्रोकरण मिश्रण) के साथ गरम किया जाता है तो बेन्जीन वलय में नाइट्रो समूह प्रविष्ट हो जाता है।

© NCERT not to be republished



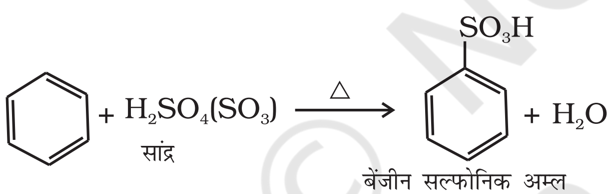
(9.72)

(ii) हैलोजनीकरण या हैलोजनन– लुइस अम्ल (जैसे–$FeCl_3$, $FeBr_3$ तथा $AlCl_3$) की उपस्थिति में ऐरीन, हैलोजन से अभिक्रिया कर हैलोऐरीन देते हैं।



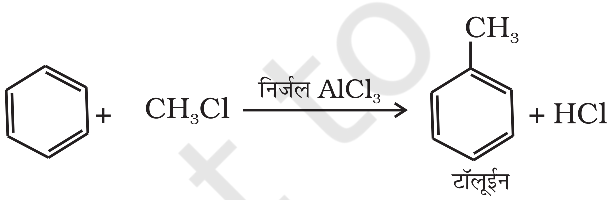
(9.73)

(iii) सल्फोनीकरण– सल्फोनिक अम्ल समूह द्वारा वलय के हाइड्रोजन परमाणु का प्रतिस्थापन सल्फोनीकरण या सल्फोनेशन कहलाता है। यह सांद्र सल्फ्यूरिक अम्ल के साथ गरम करके प्राप्त किया जाता है।



(9.74)

(iv) फ्रीडेल-क्राफ्ट ऐल्किलीकरण या ऐल्किलन– निर्जल $AlCl_3$ की उपस्थिति में बेन्जीन की ऐल्किल हैलाइड से अभिक्रिया कराने पर ऐल्किल बेन्जीन प्राप्त होती है।

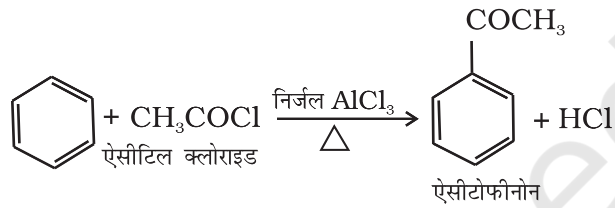


(9.75)

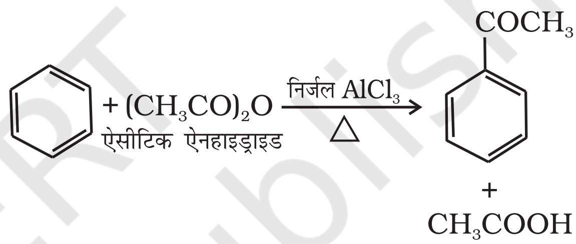
(9.76)

1-क्लोरोप्रोपेन की बेन्जीन से अभिक्रिया कराने पर n-प्रोपिल बेन्जीन की अपेक्षा आइसोप्रोपिल बेन्जीन क्यों प्राप्त होती हैं?

(v) फ्रीडेल-क्राफ्ट ऐसिलीकरण या ऐसीटिलन– लुइस अम्ल ($AlCl_3$) की उपस्थिति में बेन्जीन की ऐसिल हैलाइड अथवा ऐसिड ऐनहाइड्राइड के साथ अभिक्रिया करने पर ऐसिल बेन्जीन प्राप्त होती है।

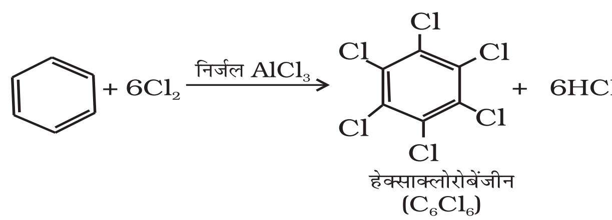


(9.77)



(9.78)

अगर इलेक्ट्रॉनस्नेही अभिकर्मक को आधिक्य में लिया जाए तो पुनः प्रतिस्थापन अभिक्रिया होगी जिसमें इलेक्ट्रानस्नेही द्वारा बेन्जीन के दूसरे हाइड्रोजन उत्तरोतर प्रतिस्थापित होंगे। उदाहरणस्वरूप, बेन्जीन की क्लोरीन की आधिक्य मात्रा के साथ एवं निर्जल $AlCl_3$ की उपस्थिति में अभिक्रिया कराने पर हैक्साक्लोरोबेन्जीन (C_6Cl_6) प्राप्त की जा सकती है।



(9.79)

इलेक्ट्रानस्नेही (इलेक्ट्रॉनरागी) प्रतिस्थापन की क्रियाविधि

प्रायोगिक तथ्यों के आधार पर S_E (S =प्रतिस्थापन E = इलेक्ट्रॉनस्नेही) अभिक्रियाएं निम्नलिखित पदों द्वारा सम्पन्न होती हैं।

(क) इलेक्ट्रॉनस्नेही की उत्पत्ति

(ख) कार्बधनायन का बनना

(ग) मध्यवर्ती कार्बधनायन से प्रोटॉन का विलोपन

© NCERT not to be republished

(क) इलेक्ट्रॉनस्नेही E^+ की उत्पत्ति– बेन्जीन के क्लोरीनन, ऐल्किलन तथा ऐसिलन में निर्जल $AlCl_3$, जो लूइस अम्ल है, आक्रमणकारी अभिकर्मक के साथ संयुक्त होकर क्रमशः $Cl^{\oplus}$, $R^{\oplus}$, $RC^{\oplus}O$ (ऐसीलियम आयन) देता है।

$$Cl{-}Cl + AlCl_3 \longrightarrow \overset{+}{Cl} + [AlCl_4]^-$$

क्लोरोनियम आयन

$$CH_3{-}Cl + AlCl_3 \longrightarrow \overset{+}{C}H_3 + [AlCl_4]^-$$

$$CH_3{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}Cl + AlCl_3 \longrightarrow CH_3{-}\underset{\underset{O}{\|}}{\overset{+}{C}} + [AlCl_4]^-$$

नाइट्रोकरण के संदर्भ में सल्फ्यूरिक अम्ल से नाइट्रिक अम्ल को प्रोटॉन के स्थानांतरण पर इलेक्ट्रॉनस्नेही नाइट्रोनियम आयन $\left(\overset{\oplus}{N}O_2\right)$ इस प्रकार बनता है–

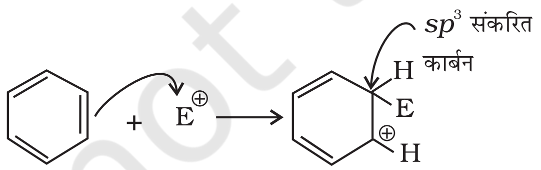
$$HO_3SO{-}H + H{-}\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}{-}NO_2 \rightleftharpoons H{-}\overset{\overset{H}{|}}{\underset{\cdot\cdot}{\overset{+}{O}}}{-}NO_2 + HSO_4^-$$

$$H{-}\overset{\overset{H}{|}}{\underset{\cdot\cdot}{\overset{+}{O}}}{-}NO_2 \rightleftharpoons H_2O + \overset{\oplus}{N}O_2$$

प्रोट्रोनीकृत नाइट्रिक अम्ल — नाइट्रोनियम आयन

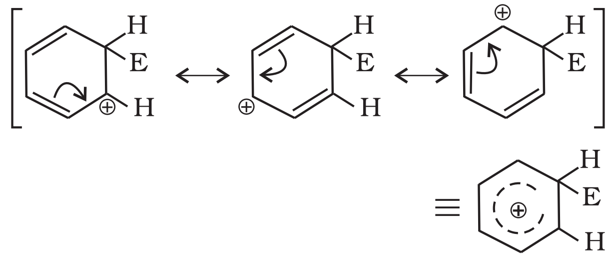
यह रोचक तथ्य है कि नाइट्रोनियम आयन की उत्पत्ति की प्रक्रिया में सल्फ्यूरिक अम्ल, अम्ल की भाँति तथा नाइट्रिक अम्ल, क्षारक की भाँति कार्य करता है। अतः यह साधारण अम्ल-क्षारक साम्य है।

(ख) कार्बधनायन (ऐरीनोनियम आयन) का बनना इलेक्ट्रॉनस्नेही के आक्रमण से σ संकर या ऐरीनोनियम आयन बनता है, जिसमें एक कार्बन sp^3 संकरित अवस्था में होता है।



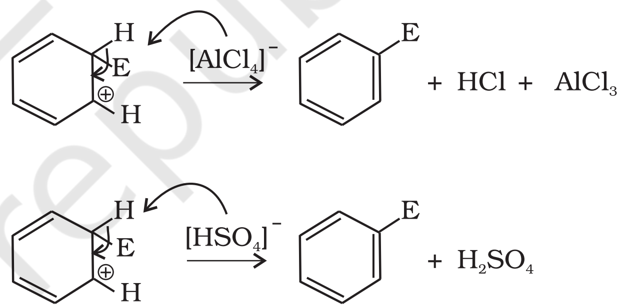
सिग्मा संकुल (ऐरेनोनियम आयन)

ऐरीनोनियम आयन निम्नलिखित प्रकार से अनुनाद द्वारा स्थायित्व प्राप्त करता है–



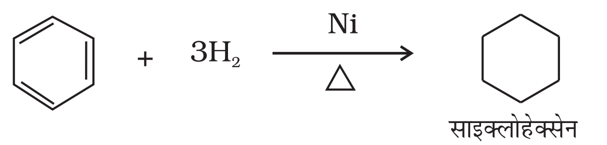
सिग्मा संकुल या ऐरीनोनियम आयन के sp^3 संकरित कार्बन परमाणु पर इलेक्ट्रॉन का विस्थानीकरण रुक जाता है, जिसके कारण यह ऐरोमैटिक गुण खो देता है।

(ग) प्रोटॉन का विलोपन– ऐरोमैटिक गुण को पुनः स्थापित करने के लिए σ संकुल sp^3 संकरित कार्बन पर $AlCl_4^-$ (हैलोजनन, ऐल्किलन तथा ऐसिलन के संदर्भ में) अथवा HSO_4^- (नाइट्रोकरण के संदर्भ में) के आक्रमण द्वारा प्रोटॉन का विलोपन करता है।



योगज अभिक्रियाएं

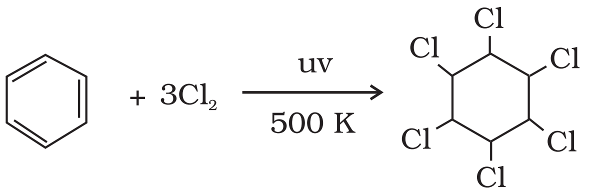
प्रबल परिस्थितियों जैसे–उच्च ताप एवं दाब पर निकैल उत्प्रेरक की उपस्थिति में बेन्जीन हाइड्रोजनीकरण यानी हाइड्रोजनन द्वारा साइक्लोहेक्सेन बनाती है।



(9.80)

पराबैंगनी प्रकाश की उपस्थिति में तीन क्लोरीन अणु बेन्जीन वलय पर संयोजित होकर बेन्जीनहैक्साक्लोराइड $C_6H_6Cl_6$ बनाते हैं, जिसे **गैमेक्सीन** भी कहते हैं।

© NCERT not to be republished



बेन्जीनहेक्साक्लोराइड

(9.81)

दहन– बेन्जीन को वायु की उपस्थिति में गरम करने पर कज्जली लौ के साथ CO_2 एवं H_2O बनती है।

$$C_6H_6 + \frac{15}{2}O_2 \rightarrow 6CO_2 + 3H_2O \qquad (9.82)$$

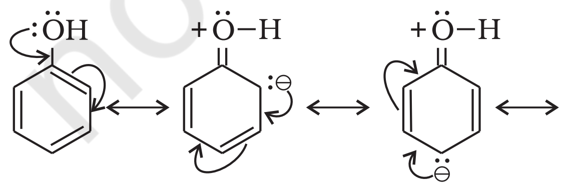
किसी हाइड्रोकार्बन की सामान्य दहन अभिक्रिया को निम्नलिखित रासायनिक अभिक्रिया द्वारा प्रदर्शित किया जाता है–

$$C_xH_y + (x + \frac{y}{4})\ O_2 \rightarrow x\,CO_2 + \frac{y}{2}\ H_2O \qquad (9.83)$$

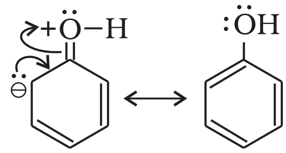
9.5.6 एकल प्रतिस्थापित बेन्जीन में क्रियात्मक समूह का निर्देशात्मक प्रभाव

यदि एकल प्रतिस्थापित बेन्जीन का पुनः प्रतिस्थापन कराया जाए तो तीनों संभावित द्विप्रतिस्थापित उत्पाद समान मात्रा में नहीं बनते हैं। यहाँ दो प्रकार के व्यवहार देखे गए हैं– (i) ऑर्थो एवं पैरा उत्पादन या (ii) मेटा उत्पादन। यह भी देखा गया है कि यह व्यवहार पहले से उपस्थित प्रतिस्थापी की प्रकृति पर निर्भर करता है, न कि आने वाले समूह की प्रकृति पर। इसे **प्रतिस्थापियों का निर्देशात्मक प्रभाव** कहते हैं। समूहों की विभिन्न निर्देशात्मक प्रकृति का कारण नीचे वर्णित किया गया है–

आर्थो एवं पैरा निर्देशी समूह– वे समूह जो आने वाले समूह को ऑर्थो एवं पैरा स्थिति पर निर्दिष्ट करते हैं, उन्हें **आर्थो** तथा **पैरा निर्देशी समूह** कहते हैं। उदाहरणस्वरूप– हम फीनॉलिक समूह के निर्देशात्मक प्रभाव की व्याख्या करते हैं। फीनॉल निम्नलिखित संरचनाओं का अनुनाद संकर है–



I II III

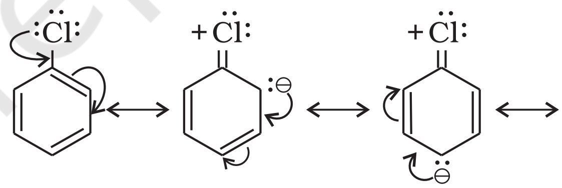


IV V

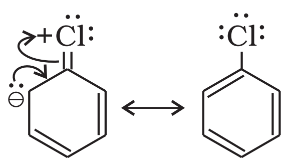
अनुनादी संरचनाओं से स्पष्ट है कि *o*- एवं *p*- स्थिति पर इलेक्ट्रॉन घनत्व अधिक है। अतः मुख्यतः इन्हीं स्थितियों पर प्रतिस्थापन होगा। यद्यपि ध्यान रखने योग्य बात यह है कि -OH समूह का -I प्रभाव भी कार्य करता है, जिससे बेन्जीन वलय की *o*- एवं *p*- स्थिति पर कुछ इलेक्ट्रॉन घनत्व घटेगा, किंतु अनुनाद के कारण इन स्थितियों पर व्यापक इलेक्ट्रॉन घनत्व बहुत कम घटेगा। अतः -OH समूह बेन्जीन वलय को इलेक्ट्रॉनस्नेही के आक्रमण के लिए सक्रिय कर देते हैं। कुछ अन्य सक्रियकारी समूह के उदाहरण– NH_2, -NHR, -$NHCOCH_3$, -OCH_3,-CH_3,-C_2H_5, हैं।

ऐरिल हैलाइड में हैलोजन यद्यपि विसक्रियकारी है, परंतु प्रबल -I प्रभाव के कारण ये बेन्जीन वलय पर इलेक्ट्रॉन घनत्व कम कर देते हैं, जिससे पुनः प्रतिस्थापन कठिन हो जाता है। हालाँकि अनुनाद के कारण *o*- एवं *p*- स्थिति पर इलेक्ट्रॉन घनत्व *m*- स्थिति से अधिक है। अतः ये भी *o*- एवं *p*-निर्देशी समूह है।

क्लोरोबेन्जीन की अनुनादी संरचनाएँ नीचे दी गई हैं।



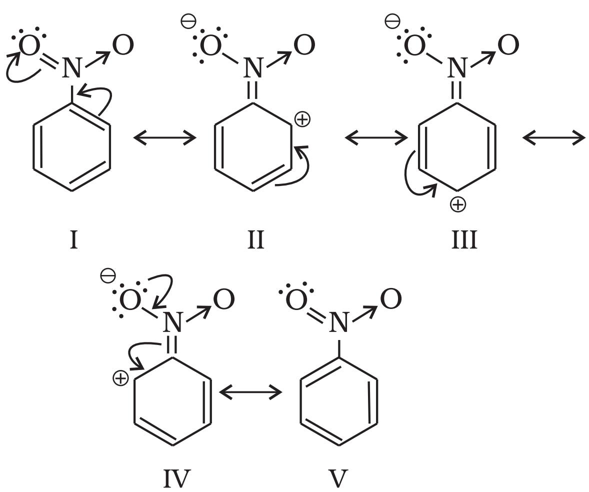
I II III



IV V

मेटा निर्देशी समूह– वे समूह, जो आने वाले समूह को मेटा स्थिति पर निर्दिष्ट करते हैं, उन्हें **मेटा निर्देशी समूह** कहते हैं। कुछ मेटा निर्देशी समूह के उदाहरण -NO_2,-CN,-CHO, -COR,-COOH,-COOR,-SO_3H आदि हैं। आइए, नाइट्रोसमूह का उदाहरण लेते हैं। नाइट्रो समूह प्रबल–I प्रभाव के कारण बेन्जीन वलय पर इलेक्ट्रॉन घनत्व कम कर देता है। नाइट्रोबेन्जीन निम्नलिखित संरचनाओं का अनुनाद संकर है–

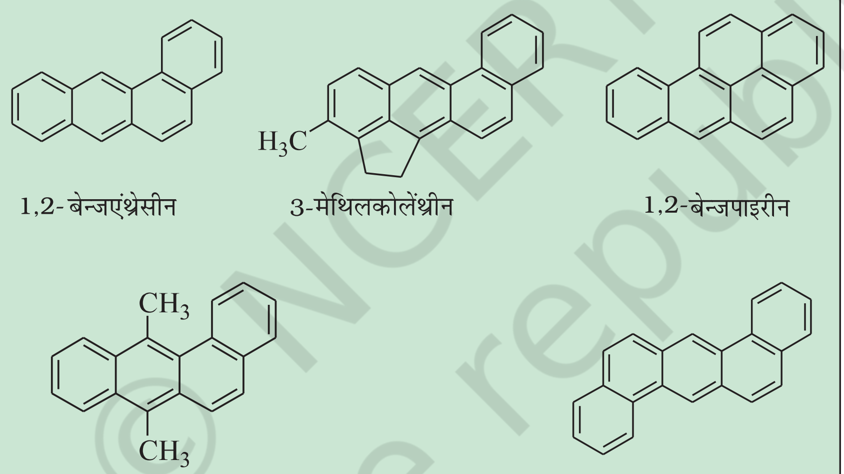
© NCERT not to be republished



नाइट्रोबेन्जीन में बेन्जीन वलय पर व्यापक इलेक्ट्रॉन घनत्व घट जाता है, जो पुन: प्रतिस्थापन को कठिन बनाता है। अत: इन समूहों को **निष्क्रियकारी समूह** कहते हैं। मेटा स्थिति की तुलना में *o*- एवं *p*- स्थिति पर इलेक्ट्रॉन घनत्व कम होता है। परिणामत: इलेक्ट्रॉनस्नेही तुलनात्मक रूप में इलेक्ट्रॉनधनी स्थिति (मेटा) पर आक्रमण करता है एवं प्रतिस्थापन मेटा स्थिति पर होता है।

9.6 कैंसरजन्य गुण तथा विषाक्तता

बेन्जीन तथा बहुलकेंद्रकीय हाइड्रोकार्बन, जिनमें दो से अधिक जुड़ी हुई वलय हों, विषाक्त तथा कैंसर जनित (कैंसरजनी) गुण दर्शाते हैं। बहुलकेंद्रकीय हाइड्रोकार्बन, कार्बनिक पदार्थों जैसे–तंबाकू, कोल तथा पेट्रोलियम के अपूर्ण दहन से बनते हैं, जो मानव शरीर में प्रवेश कर विभिन्न जैव रासायनिक अभिक्रियाओं द्वारा डी.एन.ए. को अंतत: नष्ट कर कैंसर उत्पन्न करते हैं। कुछ कैंसरजनी हाइड्रोकार्बन नीचे दिए गए हैं–



1,2-बेन्जएंथ्रेसीन, 3-मेथिलकोलेंथ्रीन, 1,2-बेन्जपाइरीन, 9,10-डाइमेथिल-1,2-बेन्जएंथ्रेसीन, 1,2,5,6-डाइबेन्जऐंथ्रसीन

सारांश

हाइड्रोकार्बन केवल कार्बन तथा हाइड्रोजन के यौगिक होते हैं। हाइड्रोकार्बन मुख्यत: कोल तथा पेट्रोलियम से प्राप्त होते हैं, जो **ऊर्जा के मुख्य स्रोत** हैं। **शैल रसायन** (Petrochemicals) अनेक महत्त्वपूर्ण व्यावसायिक उत्पादों के निर्माण के लिए मुख्य प्रारंभिक पदार्थ हैं। घरेलू ईंधन तथा स्वचालित वाहनों के प्रमुख ऊर्जा स्रोत द्रवित पेट्रोलियम गैस, एल.पी.जी. (Liquified petroleum gas) तथा संपीडित प्राकृतिक गैस सी.एन.जी (Compressed natural gas) है, जो पेट्रोलियम से प्राप्त किए जाते हैं। संरचना के आधार पर हाइड्रोकार्बन को **विवृत्त शृंखला संतृप्त** (ऐल्केन), **असतृंप्त** (एल्कीन तथा एल्काइन), **चक्रीय** (ऐलिसाइक्लिक) तथा **ऐरोमैटिक** वर्गों में वर्गीकृत किया गया है।

ऐल्केनों की प्रमुख अभिक्रियाएं, **मुक्त-मूलक प्रतिस्थापन**, **दहन**, **ऑक्सीकरण** तथा **ऐरोमैटीकरण** है। ऐल्कीन तथा ऐल्काइन संकलन अभिक्रियाएँ प्रदर्शित करते हैं, जो मुख्यत: **इलेक्ट्रॉनस्नेही योगज अभिक्रियाएं** होती हैं। ऐरोमेटिक हाइड्रोकार्बन असंतृप्त होते हुए भी **इलेक्ट्रॉनस्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रियाएं** प्रदर्शित करते हैं। ये यौगिक विशेष परिस्थितियों में संकलन–अभिक्रियाएं प्रदर्शित करते हैं।

© NCERT not to be republished

ऐल्केन C-C (सिग्मा) आबंध के मुक्त घूर्णन के कारण संरूपणीय समावयवता (Conformational Isomerism) प्रदर्शित करते हैं। एथेन के सांतरित (Staggered) एवं ग्रस्त रूप (Eclipsed) में से सांतरित संरूपण हाइड्रोजन परमाणुओं की अधिकतम दूरी के कारण अधिक स्थायी है। कार्बन-कार्बन द्विआबंध के चारों ओर प्रतिबंधित घूर्णन के कारण एल्कीन **ज्यामितीय (सिस-ट्रांस) समावयवता** प्रदर्शित करती है।

बेन्जीन तथा **बेन्जनाइड** यौगिक ऐरोमैटिकता प्रदर्शित करते हैं। यौगिकों में ऐरोमैटिक होने का गुण, हकल द्वारा प्रतिपादित $(4n + 2)\pi$ इलेक्ट्रॉन नियम पर आधारित है। बेन्जीनवलय से जुडे समूहों अथवा प्रतिस्थापियों की प्रकृति पुनः इलेक्ट्रानस्नेही प्रतिस्थापन हेतु वलय की सक्रियता एवं निष्क्रियता को तथा प्रवेश करने वाले समूह की स्थिति (Orientation) को प्रभावित करती है। कई बहुकेंद्रकीय हाइड्रोकार्बन (Polynuclear hydrocarbon) में बेन्जीनवलय आपस में जुड़ी रहती है। ये कैंसरजनी प्रकृति दर्शाते हैं।

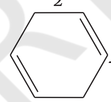
अभ्यास

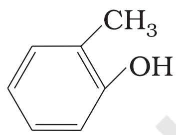
9.1 मेथन के क्लोरीनीकरण के दौरान ऐथेन कैसे बनती है? आप इसे कैसे समझाएँगे।

9.2 निम्नलिखित यौगिकों के IUPAC नाम लिखिए–

(क) $CH_3CH{=}C(CH_3)_2$ (ख) $CH_2{=}CH\text{-}C \equiv C\text{-}CH_3$

(ग)

(घ)  $–CH_2–CH_2–CH{=}CH_2$

(च) 

(छ) $CH_3(CH_2)_4\,CH(CH_2)_3CH_3$ with $CH_2–CH(CH_3)_2$ attached to the CH

(ज) $CH_3 – CH = CH – CH_2 – CH = CH – CH – CH_2 – CH = CH_2$, with C_2H_5 attached to the second carbon (CH)

9.3 निम्नलिखित यौगिकों, जिनमें द्विआबंध तथा त्रिआबंध की संख्या दर्शायी गई है, के सभी संभावित स्थिति समावयवों के संरचना-सूत्र एवं IUPAC नाम दीजिए–

(क) C_4H_8 (एक द्विआबंध) (ख) C_5H_8 (एक त्रिआबंध)

9.4 निम्नलिखित यौगिकों के ओजोनी-अपघटन के पश्चात् बनने वाले उत्पादों के नाम लिखिए–

(i) पेन्ट–2–ईन (ii) 3, 4–डाईमेथिल–हेप्ट–3–ईन

(iii) 2–एथिलब्यूट–1–ईन (iv) 1–फेनिलब्यूट–1–ईन

9.5 एक एल्कीन 'A' के ओजोनी अपघटन से पेन्टेन–3–ओन तथा ऐथेनॉल का मिश्रण प्राप्त होता है। A का IUPAC नाम तथा संरचना दीजिए।

9.6 एक ऐल्केन A में तीन C-C, आठ C-H सिग्मा आबंध तथा एक C-C पाई आबंध हैं। A ओजोनी अपघटन से दो अणु ऐल्डिहाइड, जिनका मोलर द्रव्यमान 44 है, देता है। A का आई.यू.पी.ए.सी. नाम लिखिए।

9.7 एक एल्कीन, जिसके ओजोनी अपघटन से प्रोपेनॉल तथा पेन्टेन–3–ओन प्राप्त होते हैं, का संरचनात्मक सूत्र क्या है?

9.8 निम्नलिखित हाइड्रोकार्बनों के दहन की रासायनिक अभिक्रिया लिखिए–

(i) ब्यूटेन (ii) पेन्टीन

(iii) हैक्साइन (iv) टॉलूइन

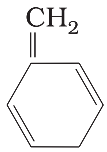
not to be republished © NCERT

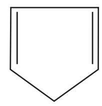
9.9 हैक्स-2-ईन की समपक्ष (सिस) तथा विपक्ष (ट्रांस) संरचनाएं बनाइए। इनमें से कौन-से समावयव का क्वथनांक उच्च होता है और क्यों?

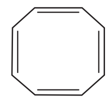
9.10 बेन्जीन में तीन द्वि-आबंध होते हैं, फिर भी यह अत्यधिक स्थायी है, क्यों?

9.11 किसी निकाय द्वारा ऐरोमैटिकता प्रदर्शित करने के लिए आवश्यक शर्तें क्या हैं?

9.12 इनमें में कौन से निकाय ऐरोमैटिक नहीं हैं? कारण स्पष्ट कीजिए–

(i) 

(ii) 

(iii) 

9.13 बेन्जीन को निम्नलिखित में कैसे परिवर्तित करेंगे–

(i) *p*-नाइट्रोब्रोमोबेन्जीन (ii) *m*-नाइट्रोक्लोरोबेन्जीन

(iii) *p*-नाइट्रोटॉलूईन (iv) ऐसीटोफीनोन

9.14 ऐल्केन $H_3C-CH_2-C-(CH_3)_2-CH_2-CH(CH_3)_2$ में 1°,2° तथा 3° कार्बन परमाणुओं की पहचान कीजिए तथा प्रत्येक कार्बन से आबंधित कुल हाइड्रोजन परमाणुओं की संख्या भी बताइए।

9.15 क्वथनांक पर ऐल्केन की शृंखला के शाखन का क्या प्रभाव प्रड़ता है?

9.16 प्रोपीन पर HBr के संकलन से 2-ब्रोमोप्रोपेन बनता है, जबकि बेन्जॉयल परॉक्साइड की उपस्थिति में यह अभिक्रिया 1-ब्रोमोप्रोपेन देती है। क्रियाविधि की सहायता से इसका कारण स्पष्ट कीजिए।

9.17 1, 2-डाइमेथिलबेन्जीन(o-जाइलीन) के ओजोनी अपघटन के फलस्वरूप निर्मित उत्पादों को लिखिए। यह परिणाम बेन्जीन की केकुले संरचना की पुष्टि किस प्रकार करता है?

9.18 बेन्जीन, *n*-हैक्सेन तथा एथाइन को घटते हुए अम्लीय व्यवहार के क्रम में व्यवस्थित कीजिए और इस व्यवहार का कारण बताइए।

9.19 बेन्जीन इलेक्ट्रॉनस्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रियाएं सरलतापूर्वक क्यों प्रदर्शित करती हैं, जबकि उसमें नाभिकस्नेही प्रतिस्थापन कठिन होता है?

9.20 आप निम्नलिखित यौगिकों को बेन्जीन में कैसे परिवर्तित करेंगे?

(i) एथाइन (ii) एथीन (iii) हैक्सेन

9.21 उन सभी एल्कीनों की संरचनाएं लिखिए, जो हाइड्रोजेनीकरण करने पर 2-मेथिलब्यूटेन देती है।

9.22 निम्नलिखित यौगिकों को उनकी इलेक्ट्रॉनस्नेही (E^+) के प्रति घटती आपेक्षिक क्रियाशीलता के क्रम में व्यवस्थित कीजिए–

(क) क्लोरोबेन्जीन, 2,4-डाइनाइट्रोक्लोरोबेन्जीन, p- नाइट्रोक्लोरोबेन्जीन

(ख) टॉलूइन, *p*-$H_3C-C_6H_4-NO_2$, *p*-$O_2N-C_6H_4-NO_2$

9.23 बेन्जीन, *m*- डाइनाइट्रोबेन्जीन तथा टॉलूईन में से किसका नाइट्रोकरण आसानी से होता है और क्यों?

9.24 बेन्जीन के एथिलीकरण में निर्जल ऐलुमीनियम क्लोराइड के स्थान पर कोई दूसरा लूइस अम्ल सुझाइए।

9.25 क्या कारण है कि वुर्ट्ज़ अभिक्रिया से विषम संख्या कार्बन परमाणु वाले विशुद्ध ऐल्केन बनाने के लिए प्रयुक्त नहीं की जाती। एक उदाहरण देकर स्पष्ट कीजिए।

not to be republished © NCERT