अध्याय–9
समावयवता
ISOMERISM

9.1 प्रस्तावना (Introduction) –

समावयवता की सर्वप्रथम खोज 1820 में लीबिग व व्होलर ने की थी। तत्पश्चात् बर्जिलियस व व्होलर ने पाया कि अणुसूत्र CH_4N_2O से दो अलग–अलग गुणों के यौगिकों NH_4CNO (अमोनियम सायनेट) तथा NH_2CONH_2 (यूरिया) को प्रदर्शित किया जा सकता है। इस प्रकार केवल अणुसूत्र द्वारा यौगिक की ढंग से पहचान नहीं की जा सकती है। जैसे C_2H_6O अणुसूत्र से दो भिन्न यौगिक प्राप्त होते हैं जिनके भौतिक व रासायनिक गुणों में काफी भिन्नता होती है।

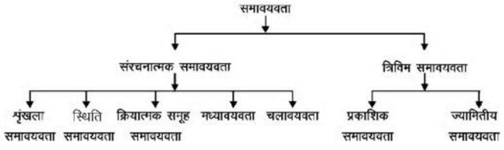
CH_3-O-CH_3 डाइमेथिल ईथर

CH_3-CH_2-OH एथिल ऐल्कोहॉल

इसे समझाने के लिए बर्जिलियस ने सर्वप्रथम आइसोमर (समावयवी) शब्द का प्रचलन किया। आइसोमर ग्रीक भाषा का शब्द है जिसका अर्थ समान भागों (Iso = equal, meros = parts) से होता है। समावयवियों के गुणों में भिन्नता इनके अणु में परमाणुओं की सापेक्ष व्यवस्था में परिवर्तन हो जाने के कारण होता है। जिससे इन यौगिकों की संरचना में अन्तर होगा। अतः समावयवता को निम्नलिखित प्रकार से परिभाषित किया जा सकता है।

''जिन यौगिकों के अणुसूत्र समान होते हैं परन्तु भौतिक तथा रासायनिक गुण भिन्न होते हैं, वे यौगिक परस्पर समावयवी कहलाते हैं और यह परिघटना समावयवता कहलाती है।''

9.2 समावयवता का वर्गीकरण (Classification of Isomerism) –



9.2.1 संरचनात्मक समावयवता (Structural Isomerism)–

यह समावयवता अणुओं के संरचना सूत्रों में भिन्नता के कारण होती है। यह निम्नांकित प्रकार की होती है–

(i) शृंखला समावयवता – ऐसे समावयवी जिनमें कार्बन परमाणुओं की भिन्न–भिन्न शृंखला उपस्थित हो, शृंखला समावयवी कहलाते हैं और यह परिघटना शृंखला समावयवता कहलाती है। जैसे –

C_4H_{10} ब्यूटेन $CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$ n–ब्यूटेन

$CH_3-CH(CH_3)-CH_3$ आइसो ब्यूटेन

C_5H_{12} पेन्टेन $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$ n–पेन्टेन

$CH_3-CH(CH_3)-CH_2-CH_3$ आइसो पेन्टेन

$CH_3-C(CH_3)_2-CH_3$ नियो पेन्टेन

C_4H_8 ब्यूटीन $CH_3-CH_2-CH=CH_2$ 1–ब्यूटीन

$CH_3-C(CH_3)=CH_2$ आइसो ब्यूटीन

(ii) स्थिति समावयवता – ऐसे समावयवी जिनकी संरचना में क्रियात्मक समूह, प्रतिस्थायी समूह, द्विबन्ध या त्रिबन्ध की कार्बन शृंखला में स्थिति भिन्न–भिन्न हो, स्थान या स्थिति समावयवी कहलाते हैं एवं यह परिघटना स्थिति समायवता कहलाती है। जैसे –

C_4H_8 ब्यूटीन $CH_3-CH_2-CH=CH_2$ 1–ब्यूटीन

$CH_3-CH=CH-CH_3$ 2–ब्यूटीन

AGRIGYAN.IN

C_4H_6 ब्यूटाइन $CH_3 - CH_2 - C \equiv CH$ 1–ब्यूटाइन

$CH_3 - C \equiv C - CH_3$ 2–ब्यूटाइन

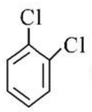
C_3H_7OH प्रोपिल एल्कोहॉल

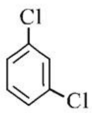
$CH_3 - CH_2 - CH_2 - OH$ 1–प्रोपेनॉल

$CH_3 - \underset{\underset{OH}{|}}{CH} - CH_3$ 2–प्रोपेनॉल

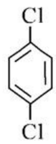
$C_2H_4Cl_2$ डाइक्लोरोएथेन $\underset{\underset{Cl}{|}}{CH_2} - \underset{\underset{Cl}{|}}{CH_2}$ 1,2–डाइक्लोरो एथेन

$CH_3 - \underset{\underset{Cl}{|}}{CH} - Cl$ 1, 1–डाइक्लोरो एथेन

$C_6H_4Cl_2$ डाइक्लोरो बेन्जीन  o–डाइक्लोरो बेन्जीन



m– डाइक्लोरो बेन्जीन



p– डाइक्लोरो बेन्जीन

(iii) क्रियात्मक समूह समावयवता – ऐसे समावयवी जिनमें भिन्न–भिन्न क्रियात्मक समूह उपस्थित होते हैं, क्रियात्मक समूह समावयवी कहलाते हैं तथा यह परिघटना क्रियात्मक समूह समावयवता कहलाती है। जैसे –

C_2H_6O; $CH_3 - CH_2 - OH$ एथिल ऐल्कोहॉल

$CH_3 - O - CH_3$ डाइमेथिल ईथर

C_3H_6O $CH_3 - CH_2 - CHO$ प्रोपेनैल

$CH_3 - \underset{\underset{O}{\|}}{C} - CH_3$ प्रोपेनोन (ऐसीटोन)

C_4H_8 $CH_3 - CH_2 - CH = CH_2$ 1–ब्यूटीन

$\begin{matrix} CH_2 - CH_2 \\ | \quad\quad | \\ CH_2 - CH_2 \end{matrix}$ साइक्लो ब्यूटेन

$C_2H_4O_2$ CH_3COOH ऐसीटिक अम्ल

$HCOOCH_3$ मेथिल फॉर्मेट

(iv) मध्यावयवता – बहुसंयोजी परमाणु या क्रियात्मक समूह पर भिन्न–भिन्न ऐल्किल समूहों के जुड़ने के कारण जो समावयवी प्राप्त होते हैं, उन्हें मध्यावयवी और इस परिघटना को **मध्यावयवता** कहते हैं। जैसे –

$C_4H_{10}O$ ईथर

$CH_3 - CH_2 - O - CH_2 - CH_3$ डाइएथिल ईथर

$CH_3 - O - CH_2 - CH_2 - CH_3$ मेथिल–n–प्रोपिल ईथर

$CH_3 - O - \underset{\underset{CH_3}{|}}{CH} - CH_3$ आइसोप्रोपिल मेथिल ईथर

$C_3H_6O_2$ एस्टर $H - COOCH_2CH_3$ एथिल फॉर्मेट

$CH_3 - COOCH_3$ मेथिल एसीटेट

$C_5H_{10}–O$ कीटोन

$CH_3 - CH_2 - \underset{\underset{O}{\|}}{C} - CH_2 - CH_3$ डाइएथिल कीटोन

$CH_3 - \underset{\underset{O}{\|}}{C} - CH_2 - CH_2 - CH_3$ मेथिल n–प्रोपिल कीटोन

$CH_3 - \underset{\underset{O}{\|}}{C} - \underset{\underset{CH_3}{|}}{CH} - CH_3$ आइसोप्रोपिल मेथिल कीटोन

$C_4H_{11}N$ द्वितीयक एमीन)

$CH_3 - NH - CH_2 - CH_2 - CH_3$ मेथिल n–प्रोपिल एमीन

$CH_3 - CH_2 - NH - CH_2 - CH_3$ डाइएथिल एमीन

$CH_3 - NH - \underset{\underset{CH_3}{|}}{CH} - CH_3$ मेथिल आइसोप्रोपिल एमीन

(v) चलावयवता – यह एक विशेष प्रकार की क्रियात्मक समूह समावयवता है जो एक ही यौगिक द्वारा प्रदर्शित होती है। इस समावयवता में प्रायः एक हाइड्रोजन परमाणु एक स्थान से दूसरे स्थान पर स्थानान्तरित होता है, साथ–साथ पाइ बंध का भी स्थानान्तरण होता है। जैसे – ऐसीटो ऐसीटिक एस्टर निम्नलिखित दो रूपों में पाया जाता है –

$CH_3 - \underset{\underset{O}{\|}}{C} - CH_2 - \underset{\underset{O}{\|}}{C} - OC_2H_5$ (कीटो रूप) (92%)

$\rightleftharpoons CH_3 - \underset{\underset{O-H}{|}}{C} = CH - \underset{\underset{O}{\|}}{C} - OC_2H_5$ (ईनॉल रूप) (8%)

इसे **कीटो–ईनॉल** समावयवता भी कहते हैं। अन्य उदाहरण –

$CH_3 - \underset{\underset{O}{\|}}{C} - CH_3$ ऐसीटोन (कीटो रूप)

$\rightleftharpoons CH_3 - \underset{\underset{OH}{|}}{C} = CH_2$ (ईनॉल रूप)

AGRIGYAN.IN

$CH_3 - CHO \rightleftharpoons CH_2 = CHOH$

ऐसीटेल्डिहाइड वाइनिल एल्कोहॉल

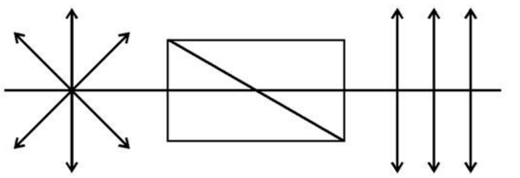
9.2.2 त्रिविम समावयवता (Stereo Isomerism) – ऐसे समावयवी जिनके अणुसूत्र व संरचना सूत्र समान हों लेकिन इनमें परमाणुओं या समूहों की आकाशीय व्यवस्था भिन्न–भिन्न हो, त्रिविम समावयवी कहलाते हैं तथा इस परिघटना को **त्रिविम समावयवता** कहते हैं। त्रिविम समावयवता दो प्रकार की होती है–

(i) प्रकाशिक समावयवता

(ii) ज्यामितीय समावयवता

(i) प्रकाशिक समावयवता (Optical Isomerism) – प्रकाशिक समावयवता का अध्ययन करने से पहले इससे सम्बन्धित कुछ बातों को जानना आवश्यक है।

समतल ध्रुवित प्रकाश (Plane Polarised Light) : साधारण प्रकाश अपनी संचरण पथ रेखा के लम्बवत् सभी दिशाओं में कम्पन्न करता है। वह प्रकाश जिनमें कम्पन एक ही तल में होता है, **समतल ध्रुवित प्रकाश** कहलाता है। समतल ध्रुवित प्रकाश प्राप्त करने के लिए साधारण प्रकाश को निकॉल प्रिज्म में से प्रवाहित करते है।



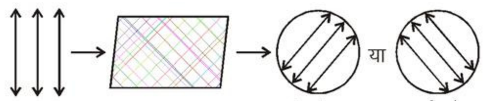
चित्र 9.1 : समतल ध्रुवित प्रकाश

9.3 ध्रुवण घूर्णकता (Optical Activity) –

ऐसे पदार्थ जो समतल ध्रुवित प्रकाश के संचरण पथ में रखने पर ध्रुवण तल को किसी कोण पर घुमा देते हैं, **ध्रुवण घूर्णक पदार्थ** कहलाते हैं। किसी पदार्थ द्वारा समतल ध्रुवित प्रकाश के तल को घुमा देना **ध्रुवण घूर्णकता** कहलाता है। वे पदार्थ जिनका ध्रुवण तल पर कोई प्रभाव नहीं होता है, **ध्रुवण अघूर्णक** कहलाते हैं। ध्रुवण घूर्णक पदार्थ दो प्रकार के होते हैं–

(अ) दक्षिण ध्रुवण घूर्णक (Dextro rotatory) – जो पदार्थ समतल ध्रुवित प्रकाश के तल को दांयी ओर घुमाते हैं, उनका दक्षिण ध्रुवण घूर्णक कहते हैं। ऐसे पदार्थों के नाम से पहले (+) या d– लिखा जाता है।

(ब) वाम ध्रुवण घूर्णक (Laevo rotatory) – जो पदार्थ समतल ध्रुवित प्रकाश के तल को बांयी ओर घुमाते हैं, उनको वाम ध्रुवण घूर्णक कहते हैं। ऐसे पदार्थ के नाम से पहले (–) या *l*– लिखा जाता है।



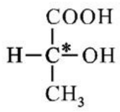
चित्र 9.2 : ध्रुवण घूर्णकता

विशिष्ट घूर्णन (Specific Rotation) – ध्रुवण घूर्णक पदार्थ द्वारा समतल ध्रुवित प्रकाश का तल जिस कोण पर घूमता है, उसे घूर्णन कोण (α) कहते हैं। विभिन्न ध्रुवण घूर्णक पदार्थों की ध्रुवण घूर्णन क्षमता की तुलना विशिष्ट ध्रुवण घूर्णन $[\alpha]$ द्वारा करते हैं और इसे निम्नलिखित समीकरण द्वारा व्यक्त किया जाता है–

$$[\alpha]_{\lambda}^{t} = \frac{\text{प्रेक्षित घूर्णन कोण}}{\text{लम्बाई (डेसीमीटर में) x सान्द्रता (g/mL)}}$$

असममित कार्बन परमाणु (Asymmetric Carbon Atom)–

वह कार्बन परमाणु जिसकी चारों संयोजकताएं चार भिन्न प्रकार के परमाणु या समूहों से जुड़ी होती है, असममित या **किरैल कार्बन परमाणु** कहते हैं। जैसे –



लैक्टिक अम्ल

ध्रुवण घूर्णकता का गुण ऐसे कार्बनिक यौगिकों में पाया जाता है जिनमें कम से कम एक असममित कार्बन परमाणु होता है। असममित कार्बन परमाणु को C* से प्रदर्शित करते हैं।

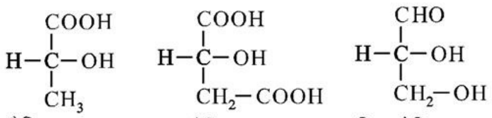
9.4 प्रकाशिक समावयवता (Optical Isomerism)

वे यौगिक जिनके लगभग सभी भौतिक तथा रासायनिक गुण, अणुसूत्र व संरचना सूत्र समान होते हैं, परन्तु इनका व्यवहार ध्रुवित प्रकाश के प्रति भिन्न होता है, **प्रकाशिक समावयवी** कहलाते हैं। यौगिकों के इस गुण को **प्रकाशिक समावयवता** कहते हैं। कोई ध्रुवण घूर्णक यौगिक भिन्न रूपों में पाया जा सकता है– (1) d या (+) रूप (2) *l* या (–) रूप (3) रेसिमिक रूप (4) मेसो रूप।

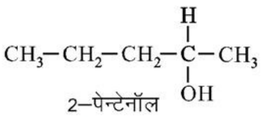
प्रकाशिक समावयवता प्रदर्शित करने वाले यौगिकों के

AGRIGYAN.IN

उदाहरण –



लैक्टिक अम्ल   मैलिक अम्ल   ग्लिसरैल्डिहाइड



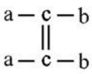
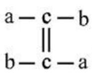
2–पेन्टेनॉल

(ii) ज्यामितीय समावयवता (Geometrical Isomerism) –

ऐसे यौगिक, जिनके अणुओं में कम से कम एक >C=C< होता है तथा इन दोनों कार्बन परमाणुओं पर भिन्न प्रकार के समूह या परमाणु जुड़े होते हैं, ज्यामितीय समावयवता दर्शाते हैं अर्थात् ज्यामितीय समावयवता के लिए दो शर्तों का होना आवश्यक है –

(a) यौगिक में द्विबन्ध का होना – यदि किसी यौगिक में कम से कम एक >C=C< बन्ध उपस्थित हो तो उसमें मुक्त घूर्णन सम्भव नहीं होता है। इस प्रकार घूर्णन के प्रतिबन्धित हो जाने के कारण यौगिक दो प्रकार के विन्यासों में पाया जाता है और ज्यामितीय समावयवता दर्शाता है।

(b) द्विबन्धित >C=C< की दोनों संयोजकताऐं भिन्न समूह या परमाणु से जुड़ा होना – बन्ध के दोनों कार्बन परमाणुओं पर भिन्न–भिन्न प्रकार के समूह या परमाणु जुड़े होने चाहिए। अतः axc = cab, abc = cxy और axc = cay प्रकार के यौगिक ज्यामितीय समावयवता दर्शायेंगे तथा $a_2c = cxy$ व $a_2c = cb_2$ प्रकार के यौगिक ज्यामितीय समावयवता प्रदर्शित नहीं कर सकते है। ज्यामितीय समावयवी यौगिकों में >C=C< पर जुड़े परमाणुओं या समूहों का विन्यास भिन्न होता है।

 (समपक्ष) (cis)    (विपक्ष) (trans)

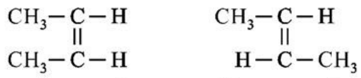
इन यौगिकों में दो प्रकार के समावयवी होते हैं –

1. समपक्ष (cis) समावयवी – जिसमें दो समान समूह द्विबन्ध के एक ही दिशा में जुड़े हों।

2. विपक्ष (trans) समावयवी – जिसमें दो समान समूह द्विबन्ध के विपरीत दिशा में जुड़े हों।

ज्यामितीय समावयवता को समपक्ष–विपक्ष समावयवता भी कहते हैं। ज्यामितीय समावयवता प्रदर्शित करने वाले यौगिकों के उदाहरण –

(a) 2–ब्यूटीन –



समपक्ष–2–ब्यूटीन   विपक्ष–2–ब्यूटीन

(b) ब्यूटीन डाइओइक अम्ल –

मैलेइक अम्ल (समपक्ष)   फ्यूमेरिक अम्ल (विपक्ष)

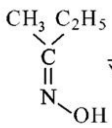
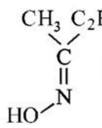
(c) 2–ब्यूटीनोइक अम्ल –

आइसो क्रोटोनिक अम्ल (समपक्ष)   क्रोटोनिक अम्ल (विपक्ष)

(d) 1, 2 – डाइक्लोरो एथीन –

(समपक्ष)   (विपक्ष)

ज्यामितीय समावयवता उन यौगिकों में भी पाई जाती है, जिनमें C = N बन्ध उपस्थित हो। इन परमाणुओं पर भी भिन्न प्रकार के समूह या परमाणु जुड़े होने चाहिए। जैसे – ऑक्सिम में सिस व ट्रान्स समावयवी को क्रमशः सम व प्रति समावयवी कहते हैं।

 सम (syn)    प्रति (Anti)

9.5 कार्बन परमाणु के प्रकार (Types of Carbon Atom) –

एक कार्बन परमाणु अन्य कितने कार्बन परमाणुओं से जुड़ा होता है, इस आधार पर कार्बन परमाणु चार प्रकार के होते है –

(1) प्राथमिक कार्बन परमाणु – किसी कार्बनिक यौगिक में उपस्थित वह कार्बन परमाणु जो केवल एक अन्य कार्बन से जुड़ा हो प्राथमिक कार्बन परमाणु या 1° कार्बन परमाणु कहते है। उदाहरण –

$$\underset{1^\circ}{CH_3}-\underset{1^\circ}{CH_3}$$ एथेन

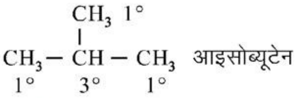
(2) द्वितीयक कार्बन परमाणु – किसी कार्बनिक यौगिक में

AGRIGYAN.IN

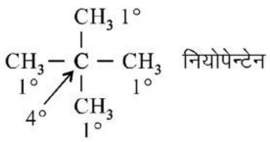
उपस्थित वह कार्बन परमाणु जो दो अन्य कार्बन परमाणुओं से जुड़ा हो द्वितीयक कार्बन परमाणु या 2° कार्बन परमाणु कहते है। उदाहरण –

$$\underset{1^\circ}{CH_3} - \underset{2^\circ}{CH_2} - \underset{1^\circ}{CH_3}$$ प्रोपेन

(3) तृतीयक कार्बन परमाणु – किसी कार्बनिक यौगिक में उपस्थित वह कार्बन परमाणु जो तीन अन्य कार्बन परमाणुओं से जुड़ा हो तृतीयक कार्बन परमाणु या 3° कार्बन परमाणु कहते है। उदाहरण –



(4) चतुष्क कार्बन परमाणु – किसी कार्बनिक यौगिक में उपस्थित वह कार्बन परमाणु जो चार अन्य कार्बन परमाणुओं से जुड़ा हो चतुष्क कार्बन परमाणु या 4° कार्बन परमाणु कहते है। उदाहरण –



9.6 क्रियात्मक समूह (Functional Group) –

विषम परमाणु (हैलोजन O, N व S) युक्त वह समूह जो हाइड्रोकार्बन के एक या एक से अधिक हाइड्रोजन परमाणु को प्रतिस्थापित करके जुड़ जाते हैं तथा हाइड्रोकार्बन को विशिष्ट गुण प्रदान करते हैं, क्रियात्मक समूह कहलाते हैं। यौगिक में उपस्थित क्रियात्मक समूह पर ही मुख्यतः उस यौगिक के रासायनिक गुण निर्भर करते हैं। रासायनिक अभिक्रिया में क्रियात्मक समूह अपनी अलग पहचान बताते हैं। वे यौगिक जिनमें एक ही क्रियात्मक समूह होता है सामान्यतया समान रासायनिक अभिक्रियाएं दर्शाते हैं। इसे R-Z से प्रदर्शित किया जा सकता है, जहां R हाहड्रोकार्बन समूह जिस पर यौगिक के भौतिक गुण निर्भर करते हैं तथा Z क्रियात्मक समूह को प्रदर्शित करता है जो यौगिक के रासायनिक गुण के लिए उत्तरदायी होता है। ($R = C_nH_{2n+1}$ एवं Z = -COOH, $-NH_2$, -OH... आदि)।

9.7 सहसंयोजक बंध का विखण्डन (Covalent Bond Fission) –

कार्बनिक यौगिकों की रासायनिक अभिक्रिया जिसमें उपस्थित सहसंयोजक बंध के टूटने को सहसंयोजक बंध विखण्डन कहते हैं।

बंध विखण्डन के प्रकार – सहसंयोजक बंध का विखण्डन दो प्रकार का होता है –

(i) समांश विखण्डन – इस प्रकार के बंध विखण्डन में साझित इलेक्ट्रोन युग्म पृथक होने वाले परमाणुओं में बराबर बंट जाता है अर्थात् दोनों परमाणु एक–एक इलेक्ट्रोन लेकर पृथक हो जाते हैं।

इस प्रकार प्राप्त उत्पाद जिन पर एक विषम अयुग्मित इलेक्ट्रोन होता है तथा ये अत्यन्त क्रियाशील होते है, इन्हें मुक्त मूलक कहते है। विषम इलेक्ट्रोन की उपस्थिति के कारण ये अनुचुम्बकीय गुण दर्शाते है। उदाहरण –

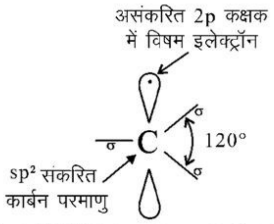
$Cl^\bullet$	$^\bullet CH_3$	$C_6H_5CH_2^\bullet$
क्लोरीन मुक्त मूलक	मेथिल मुक्त मूलक	बेंजिल मुक्त मूलक

मुक्त मूलक निम्नलिखित कारकों की उपस्थिति में बनते हैं –

(अ) उच्च ताप
(ब) अधिक ऊर्जा युक्त विकिरण
(स) परॉक्साइड की उपस्थिति
(द) अध्रुवीय विलायक

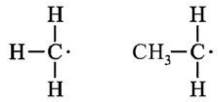
कार्बनिक मुक्त मूलक ($^\bullet CH_3$) में कार्बन परमाणु sp^2 संकरित अवस्था में होते है। अतः मेथिल मुक्त मूलक की संरचना समतल त्रिकोणीय होती है। तथा अयुग्मित इलेक्ट्रोन p कक्षक में रहता है।

यदि विषम इलेक्ट्रॉन क्रमशः प्राथमिक (1°), द्वितीयक (2°) तथा तृतीयक (3°) कार्बन पर विद्यमान हों तो मुक्त मूलक भी 1°, 2°, 3° मुक्त मूलक कहलाते हैं।

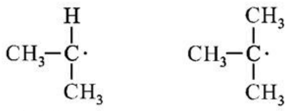


चित्र 9.3:मेथिल ($^\bullet CH_3$) मुक्त मूलक की कक्षकीय संरचना

AGRIGYAN.IN



मेथिल मुक्त मूलक　　एथिल मुक्त मूलक (1°)

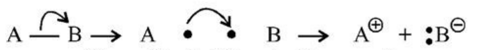


आइसोप्रोपिल मुक्त मूलक (2°)　　तृतीयक ब्यूटिल मूलक (3°)

मुक्त मूलकों का स्थायित्व का क्रम निम्नानुसार है –

3° > 2° > 1°

(2) विषमांश विखण्डन – इस प्रकार के बंध विखण्डन में साझित इलेक्ट्रॉन युग्म के दोनों इलेक्ट्रॉन किसी एक ही परमाणु (प्रायः अधिक विद्युतऋणी परमाणु) के आसपास जाते है। इसके परिणाम स्वरूप दो विपरीत आवेशित आयन बनते है।



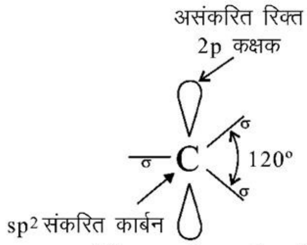
कार्बनिक यौगिकों में विषमांश विखण्डन के फलस्वरूप निम्नलिखित प्रकार के आयन बनते हैं –

(अ) कार्बोकेटायन या कार्बोनियम आयन – धनावेशित कार्बनिक समूह R^+ जिसमें एक कार्बन परमाणु के संयोजी कोश में केवल 6 इलेक्ट्रोन होते है **कार्बोकेटायन** या **कार्बोनियम आयन** कहलाता है। उदाहरण –

$^{\oplus}CH_3$　　$CH_3-CH_2^{\oplus}$

मेथिल कार्बोनियम आयन　एथिल कार्बोनियम आयन

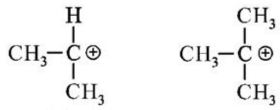
कार्बोनियम आयन अत्यधिक क्रियाशील एवं अस्थायी होते है। कार्बोनियम आयन में धनावेशित कार्बन परमाणु sp^2 संकरित होता है। अतः मेथिल कार्बोनियम आयन की संरचना समतल त्रिकोणीय होती है।



चित्र 9.4 : कार्बोकेटायन की कक्षकीय संरचना

यदि धनावेश क्रमशः प्राथमिक (1°), द्वितीयक (2°) तथा तृतीयक (3°) कार्बन पर विद्यमान हो तो उन्हें क्रमशः 1°, 2° तथा 3° कार्बोकेटायन कहते हैं।

मेथिल कार्बोकेटायन　एथिल कार्बोकेटायन (1°)



आइसोप्रोपिल कार्बोकेटायन (2°)　तृतीयक ब्यूटिल कार्बोकेटायन (3°)

विभिन्न कार्बोकेटायनों के स्थायित्व का क्रम निम्नानुसार होता है– 3° > 2° > 1°

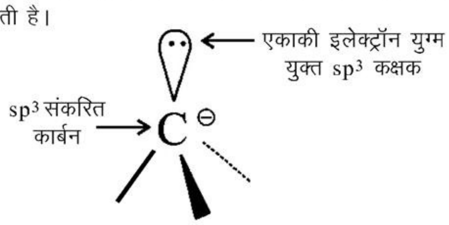
(ब) कार्ब–ऐनियन – ऋणावेशित कार्बनिक समूह R जिसमें एक ऋणावेशित कार्बन के संयोजी कोश में 8 इलेक्ट्रॉन होते है (एक एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म सहित), कार्ब–ऐनियन कहलाता है। उदाहरण –

$^{\ominus}CH_3$　　$CH_3-CH_2^{\ominus}$

मेथिल कार्ब–ऐनियन　एथिल कार्ब–ऐनियन

कार्ब–ऐनियन में इलेक्ट्रॉन की प्रचुरता होती है तथा ऋणावेश एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म युक्त कार्बन परमाणु पर होता है। ये अत्यधिक क्रियाशील एवं अस्थायी होते है।

कार्ब–ऐनियन में ऋणावेशित कार्बन परमाणु sp^3 संकरित होता है। एक sp^3 संकरित कक्षक में एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म होता है और यह कक्षक अतिव्यापन में भाग नहीं लेता है। अतः मेथिल कार्ब–ऐनियन की आकृति अमोनिया के समान पिरैमिडी होती है।

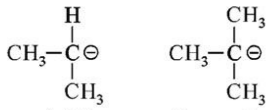


चित्र 9.5 : कार्ब–ऐनियन की कक्षकीय संरचना

यदि ऋणावेश क्रमशः प्राथमिक (1°), द्वितीयक (2°) तथा तृतीयक (3°) कार्बन पर विद्यमान हो तो उन्हें क्रमशः 1°, 2° तथा 3° कार्ब–ऐनियन कहते हैं।

AGRIGYAN.IN

मेथिल कार्ब–ऐनियन एथिल कार्ब–ऐनियन (1°)



आइसोप्रोपिल तृतीयक ब्यूटिल

कार्ब–ऐनियन (2°) कार्ब–ऐनियन (3°)

विभिन्न कार्ब–ऐनियनों का स्थायित्व का क्रम निम्न है–

1° > 2° > 3°

3.8 सहसंयोजक बंध में इलेक्ट्रॉनिक स्थानान्तरण–

जब किसी यौगिक में सहसंयोजक बंध दो समान परमाणुओं के मध्य उपस्थित हो (जैसे H–H, Cl–Cl) तो साझित इलेक्ट्रॉन युग्म दोनों परमाणुओं के ठीक मध्य में स्थित होता है तथा उनके मध्य शत–प्रतिशत सहसंयोजक बंध होता है। परन्तु यदि दोनों परमाणुओं की विद्युतऋणात्मकता भिन्न हो तो साझित इलेक्ट्रॉन युग्म उस परमाणु की तरफ विस्थापित हो जाता है, जिसकी विद्युतऋणात्मकता अधिक होती है। अतः उच्च विद्युतऋणी तत्त्व की ओर इलेक्ट्रॉन घनत्व अधिक हो जाता है। इस कारण सहसंयोजक बंध में ध्रुवीय प्रकृति आ जाती है। बंध बनाने वाले परमाणुओं की विद्युत ऋणात्मकता में अन्तर जितना अधिक होगा, बंध में उतनी ही अधिक ध्रुवीयता आ जाएगी। उदाहरण –

Cl —— Cl (अध्रुवीय बंध → शुद्ध सहसंयोजक बंध)

$\overset{+\delta}{H} \rightarrow \overset{-\delta}{Cl}$ (ध्रुवीय बंध → अशुद्ध सहसंयोजक बंध)

बंध की ध्रुवता से यौगिक के भौतिक एवं रासायनिक गुण जैसे गलनांक, क्वथनांक, विलेयता, रासायनिक अभिक्रियाशीलता आदि प्रभावित होते है।

कार्बनिक यौगिकों के सहसंयोजक बंध में इलेक्ट्रॉनिक विस्थापन उसमें उपस्थित किसी परमाणु की विद्युत ऋणात्मकता के कारण या कुछ बाह्य आक्रमणकारी अभिकर्मक के कारण हो सकता है। कुछ महत्वपूर्ण प्रभाव निम्न है –

(1) प्रेरणिक प्रभाव (Inductive effect) – कार्बनिक अणुओं में जब कार्बन श्रृंखला में भिन्न विद्युत ऋणात्मकता वाले परमाणुओं के मध्य सहसंयोजक बंध उपस्थित हो तो परिणामस्वरूप इलेक्ट्रॉन युग्म उस परमाणु की ओर विस्थापित हो जाता है, जिसकी विद्युत ऋणात्मकता का मान अधिक हो, तथा बंध कुछ सीमा तक ध्रुवीय हो जाता है।

कार्बनिक अणुओं में इस प्रकार के विस्थापन को **प्रेरणिक प्रभाव** कहते है। यह एक स्थायी प्रभाव है। जैसे –

$\overset{+\delta}{C} \longrightarrow \overset{-\delta}{X}$ (X अधिक विद्युत ऋणी है)

प्रेरणिक प्रभाव के प्रमुख लक्षण –

(1) इसके फलस्वरूप इलेक्ट्रॉनों का केवल विस्थापन होता है परन्तु किसी परमाणु के अष्टक से इलेक्ट्रॉन स्थानान्तरित नहीं होते है।

(2) यह प्रभाव कार्बन परमाणुओं की श्रृंखला में एक सिरे से दूसरे सिरे तक संचरित होता है, परन्तु जैसे–जैसे इस प्रभाव को उत्पन्न करने वाले परमाणु से दूर जाते है वैसे–वैसे यह प्रभाव कम हो जाता है।

$^{+\delta}C \rightarrow {}^{+\delta}C \rightarrow {}^{+\delta}C \rightarrow {}^{+\delta}C \rightarrow {}^{-\delta}Cl$

प्रेरणिक प्रभाव दो प्रकार का होता है –

(अ) -I प्रभाव – कार्बन श्रृंखला से जुड़े वे परमाणु या परमाणुओं के समूह जिनकी विद्युत ऋणात्मकता हाइड्रोजन परमाणु से अधिक हो ये इलेक्ट्रॉनों को अपनी ओर आकर्षित करता है, जिससे इस परमाणु पर आंशिक ऋणावेश तथा पूरी श्रृंखला में आंशिक धनावेश उत्पन्न हो जाता है। इस प्रभाव को -I प्रभाव कहते हैं।

-I प्रभाव वाले कुछ महत्त्वपूर्ण समूह निम्नलिखित हैं –

$NO_2 - > CN - > - COOH > - F > - Cl > - Br > - I > - OCH_3 > - OH > C_6H_5$

(ब) +I प्रभाव – कार्बन श्रृंखला से जुड़े वे परमाणु या परमाणुओं के समूह जिनकी विद्युत ऋणता हाइड्रोजन परमाणु से कम हो तो इन समूहों पर आंशिक धनावेश उत्पन्न हो जाता है, जबकि पूरी श्रृंखला में आंशिक ऋणावेश उत्पन्न हो जाता है इस प्रभाव को +I प्रभाव कहते है।

+I प्रभाव दर्शाने वाले कुछ महत्त्वपूर्ण समूह निम्न हैं –

$(CH_3)_3C - > (CH_3)_2CH - > CH_3CH_2 - > CH_3-$

इस प्रेरणिक प्रभाव की संकल्पना से अनेक कार्बनिक यौगिकों की अभिक्रियाओं की क्रियाविधि उनकी क्रियाशीलता, तथा अनेक अन्य तथ्यों को स्पष्ट करने में सहायता मिलती है।

(2) इलेक्ट्रोमरी प्रभाव (Electromeric effect) – किसी कार्बनिक अणु में बहुबंध (द्विबंध/त्रिबंध) द्वारा जुड़े दो परमाणुओं में से किसी एक परमाणु पर π–इलेक्ट्रॉन का पूर्ण रूप से स्थानान्तरण होना इलेक्ट्रॉमरी प्रभाव कहलाता है। यह एक अस्थायी प्रभाव है जो कि बाह्य आक्रमणकारी स्पीशीज की उपस्थिति में होता है। इस आक्रमणकारी स्पीशीज को हटा लेने पर यह प्रभाव समाप्त हो जाता है अर्थात् π–इलेक्ट्रॉन पुनः प्रारम्भिक अवस्था में आ जाते है।

AGRIGYAN.IN

इस प्रभाव को मुड़े हुए तीर (↷) से प्रदर्शित करते हैं।

$$A = B \longrightarrow A^{\oplus} - B^{\ominus}$$

$$A \equiv B \longrightarrow A^{\oplus} = B^{\ominus}$$

इलेक्ट्रोमरी प्रभाव दो प्रकार का होता हैं –

(1) +E प्रभाव – यदि बहुबंध का π–इलेक्ट्रॉन युग्म उस परमाणु पर स्थानान्तरित हो जिस पर आक्रमणकारी अभिकर्मक जुड़ता है तो इसे +E प्रभाव कहते हैं।

$$CH_3 - CH = CH_2 + H^{(+)} \longrightarrow CH_3 - \overset{(+)}{C}H - CH_3$$

(2) –E प्रभाव – यदि बहुबंध का π–इलेक्ट्रॉन युग्म उस परमाणु से दूर विस्थापित हो जिस पर आक्रमणकारी अभिकर्मक जुड़ता है तो इसे –E प्रभाव कहते हैं।

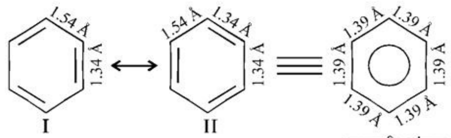
$$>C=O + CN^{\ominus} \longrightarrow >\underset{\underset{CN}{|}}{C}-O^{\ominus}$$

(3) अनुनाद (Resonance) – कई कार्बनिक यौगिक ऐसे होते है, जिन्हें एक से अधिक संरचनात्मक सूत्र द्वारा प्रदर्शित किया जा सकता है, जिनमें परमाणुओं की व्यवस्था तो समान होती है, परन्तु इलेक्ट्रॉनिक व्यवस्था भिन्न–भिन्न होती हैं इन संरचनाओं को **अनुनादी संरचना** कहते हैं तथा इस परिघटना को **अनुनाद** कहते हैं।

इन यौगिकों के गुणों को किसी एक संरचना के आधार पर स्पष्ट नहीं किया जा सकता है, क्योंकि इन यौगिकों की वास्तविक संरचना इन सभी अनुनादी संरचनाओं का मिश्रित रूप होती है। अतः अनुनादी संरचनाओं का वह मिला–जुला रूप जो यौगिक के समस्त गुणों की व्याख्या कर सके, **अनुनादी संकर** कहलाता है। उदाहरण – बेंजीन : इसमें तीन एकान्तर द्विबंध होते है।

यदि यह संरचना वास्तविक होती तो बेंजीन में बंध लम्बाईयां भिन्न होती है। तीन बंधों की लम्बाईयां C–C एकबंध लम्बाई (1.54 Å) के तुल्य होती है तथा अन्य तीनों बंधों की लम्बाइयां C=C द्विबंध लम्बाई (1.34 Å) के तुल्य होती है।

परन्तु बेंजीन अणु के सभी बंधों की बंध लम्बाईयां तुल्य होती है जिसका मान 1.39 Å है। यह मान C–C तथा C=C बंध लम्बाइयों के मध्य है। अतः बेंजीन की वास्तविक संरचना उपर्युक्त संरचना द्वारा प्रदर्शित नहीं की जा सकती है। यह वास्तविक संरचना निम्नलिखित दो अनुनादी संरचनाओं का अनुनादी संकर होती है –



अनुनादी संकर

अनुनाद सम्बंधित कुछ महत्वपूर्ण बिन्दू –

(1) अनुनादी संरचनाओं में नाभिक की स्थिति अपरिवर्तित रहती है।

(2) अनुनादी संरचनाओं में अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों की संख्या समान रहती है।

(3) अनुनादी संरचनाओं में ऊर्जा समान या लगभग समान होती है।

(4) अनुनादी संरचनाओं में वह संरचना अधिक स्थायी होगी जिसमें –
   - (अ) अधिक सहसंयोजी बंध हो
   - (ब) विपरीत आवेश का पृथक्करण कम हो।
   - (स) अधिक विद्युतऋणात्मक परमाणु पर ऋणावेश हो।
   - (द) कम विद्युतऋणात्मक परमाणु पर धनावेश हो।

(5) अनुनादी संकर की ऊर्जा किसी की अनुनादी संरचना से कम तथा स्थायित्व अधिक होता है।

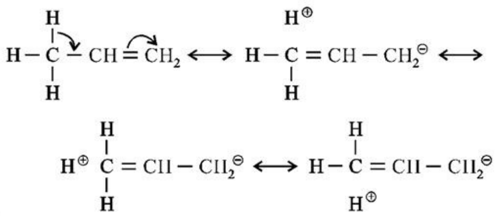
(6) अनुनादी संकर एवं निम्नतम ऊर्जा वाली अनुनादी संरचना के ऊर्जा के अंतर को "अनुनादी ऊर्जा" या "अनुनाद स्थायीकरण ऊर्जा" कहते है।

(7) जितनी अधिक अनुनादी संरचनाएँ होगी, अनुनादी ऊर्जा उतनी ही अधिक होगी।

(8) समतुल्य अनुनादी संरचनाएं अधिक स्थायी होती है।

(9) परमाणु जिनके मध्य अनुनाद होता है वे एक ही तल में होते है।

(4) अतिसंयुग्मन (Hyper Conjugation) – किसी कार्बनिक यौगिक में σ–बंध (सामान्यतया C–C व C–H) के इलेक्ट्रॉनों एवं समीपस्थ (β–स्थिति) π–बंध के इलेक्ट्रॉनों के मध्य संयुग्मन के फलस्वरूप यौगिक का स्थायित्व बढ़ जाता है इस स्थायीकरण को **अतिसंयुग्मन** कहते है। उदाहरण – प्रोपीन में मेथिल समूह के C–H बंध (σ–बंध) के इलेक्ट्रॉन युग्म द्विबंध के π–इलेक्ट्रॉन के साथ संयुग्मन में सम्मिलित होता है।



AGRIGYAN.IN

इन सभी संरचनाओं में α–कार्बन परमाणु तथा H^+ के मध्य कोई वास्तविक बंध नहीं है, अतः अतिसंयुग्मन को **"आबंध विहीन अनुनाद"** भी कहते हैं।

अतिसंयुग्मन द्वारा ऐल्कीनो के आपेक्षिक स्थायित्व तथा प्राथमिक, द्वितीयक व तृतीयक कार्बोनियम आयन के आपेक्षिक स्थायित्व को समझाया जा सकता है।

महत्वपूर्ण बिन्दु

1. वे कार्बनिक यौगिक जिनके अणुसूत्र समान होते हैं परन्तु भौतिक तथा रासायनिक गुण भिन्न होते हैं, समावयवी कहलाते हैं तथा इस परिघटना को समावयवता कहते हैं;
2. समावयवता दो प्रकार की होती है – (1) संरचनात्मक समावयवता (2) त्रिविम समावयवता।
3. वे यौगिक जिनके अणुसूत्र समान तथा संरचना सूत्र भिन्न होते हैं, संरचनात्मक समावयवी कहलाते हैं।
4. ऐसे समावयवी जिनके अणुसूत्र तथा संरचना सूत्र समान हों परन्तु उनके समूहों की आकाशीय व्यवस्था भिन्न हो, त्रिविम समावयवी कहलाते हैं।
5. ऐसे पदार्थ जो समतल ध्रुवित प्रकाश के तल को किसी कोण पर घुमा देते हैं, ध्रुवण पदार्थ कहलाते हैं।
6. वे यौगिक जिनमें अणुसूत्र, संरचना सूत्र, भौतिक गुण व रासायनिक गुण समान परन्तु ध्रुवित प्रकाश के प्रति व्यवहार भिन्न होता है, प्रकाशिक समावयवी कहलाते हैं।
7. कार्बन परमाणु चार प्रकार के होते हैं – (1) प्राथमिक या $1°$ (2) द्वितीयक या $2°$ (3) तृतीयक या $3°$ (4) चतुष्क या $4°$
8. कार्बनिक यौगिकों में सहसंयोजक बंध का विखण्डन दो प्रकार से होता है – (1) समांश विखण्डन (2) विषमांश विखण्डन।
9. समांश विखण्डन से मुक्त मूलक तथा विषमांश विखण्डन से कार्बोकेटायन तथा कार्बएनायन बनते हैं।
10. किसी हाइड्रोकार्बन श्रृंखला में भिन्न विद्युतऋणात्मकता वाले परमाणुओं के मध्य सहसंयोजक बंध हो तो साझित इलेक्ट्रॉन युग्म उस परमाणु की ओर विस्थापित होता है जिसकी विद्युतऋणात्मकता का मान अधिक होता है। इस प्रकार के विस्थापन को प्रेरणित प्रभाव कहते हैं।
11. किसी कार्बनिक यौगिक में बहुबंध द्वारा जुड़े दो परमाणुओं में से किसी एक परमाणु पर π–इलेक्ट्रॉनों का पूर्ण स्थानान्तरण इलेक्ट्रोमरी प्रभाव कहलाता है।
12. किसी यौगिक के समस्त गुणों की व्याख्या करने के लिए प्रयुक्त संरचनाओं का मिश्रित (मिलाजुला) रूप अनुनादी संरचना कहलाता है।
13. आबंध विहीन अनुनाद को अतिसंयुग्मन कहते हैं।

अभ्यासार्थ प्रश्न

वस्तुनिष्ठ प्रश्न :–

1. श्रृंखला समावयवता प्रदर्शित करने वाला यौगिक है –
   (अ) मेथेन (ब) प्रोपेन
   (स) एथेन (द) ब्यूटेन
2. निम्नलिखित में से एथिल ऐल्कोहॉल का क्रियात्मक समूह समावयवी है –
   (अ) ऐसिटेल्डिहाइड (ब) ऐसीटोन
   (स) डाइ मेथिल ईथर (द) ऐसीटिक अम्ल
3. ज्यामितीय समावयवता दर्शाने वाला यौगिक है –
   (अ) लेक्टिक अम्ल (ब) मेलेइक अम्ल
   (स) 1–ब्यूटीन (द) ग्लिसरेल्डिहाइड
4. कार्बोकेटायन कार्बन में उपस्थित संकरण है –
   (अ) sp (ब) sp^3
   (स) sp^2 (द) sp^3d
5. पेन्टेन के कुल संरचनात्मक समावयवियों की संख्या है –
   (अ) 2 (ब) 3
   (स) 4 (द) 5
6. कार्ब–एनियनों के स्थायित्व का क्रम होता है –
   (अ) $1° < 2° < 3°$ (ब) $2° > 1° > 3°$
   (स) $1° > 2° > 3°$ (द) $3° > 1° > 2°$
7. मेथिल कार्ब–एनियनों की आकृति होती है –
   (अ) पिरेमिडीय (ब) समतल त्रिकोणीय
   (स) चतुष्फलकीय (द) वर्ग समतलीय
8. बेन्जीन के अनुनादी संकर में कार्बन–कार्बन बंध की लम्बाई का मान है –
   (अ) 1.54 Å (ब) 1.34 Å
   (स) 1.20 Å (द) 1.39 Å

अतिलघूत्तरात्मक प्रश्न :–

9. समावयवता की सर्वप्रथम खोज करने वाले वैज्ञानिक कौन हैं?
10. स्थिति समावयवता किसे कहते हैं? एक उदाहरण दीजिए।
11. असममित कार्बन परमाणु किसे कहते हैं? असममित कार्बन परमाणु युक्त एक यौगिक का संरचना सूत्र लिखिए।
12. इलेक्ट्रोमरी प्रभाव किसे कहते हैं?
13. अनुनादी संकर किसे कहते हैं?

लघूत्तरात्मक प्रश्न :–

14. चलावयवता किसे कहते हैं? उदाहरण द्वारा समझाइए।
15. मेथिल मुक्त मूलक बनने की प्रक्रिया को समझाइए तथा कक्षकीय संरचना बनाइए।

AGRIGYAN.IN

16. समतल ध्रुवित प्रकाश किसे कहते हैं? इसके बनने की प्रक्रिया को सचित्र समझाइए।
17. अतिसंयुग्मन किसे कहते हैं? यह अनुनाद से किस प्रकार भिन्न है?
18. अनुनादी संरचना के स्थायित्व के लिए आवश्यक बिन्दु लिखिए।

निबन्धात्मक प्रश्न :–

19. संरचनात्मक समावयवता किसे कहते हैं? इसके विभिन्न प्रकार का उदाहरण सहित वर्णन कीजिए।
20. ध्रुवण घूर्णकता से आप क्या समझते हैं? किसी प्रकाशिक समावयवी का विशिष्ट घूर्णन ज्ञात करने की प्रक्रिया का वर्णन कीजिए।
21. ज्यामितीय समावयवता किसे कहते हैं? उदाहरण सहित व्याख्या कीजिए।
22. कार्बनिक यौगिक में सहसंयोजक बंध के विखण्डन के प्रकार का वर्णन कीजिए।
23. प्रेरणिक प्रभाव किसे कहते हैं? इसके प्रमुख लक्षण लिखिए तथा -I प्रभाव को विस्तारपूर्वक समझाइए।
24. अनुनाद से आप क्या समझते हैं? बेन्जीन में अनुनाद को विस्तारपूर्वक समझाइए।
25. अनुनाद से संबंधित महत्त्वपूर्ण बिन्दुओं का उल्लेख कीजिए।

उत्तरमाला

1. (द) 2. (स) 3. (ब) 4. (स) 5. (ब) 6. (स) 7. (अ) 8. (द)

AGRIGYAN.IN