

हाइड्रोकार्बन

एल्केन

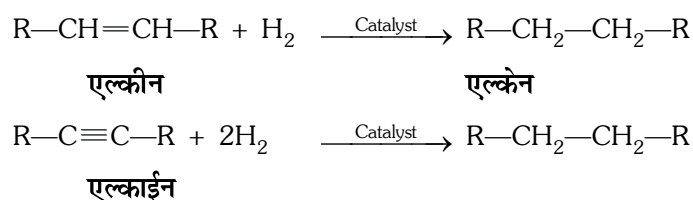
परिचय (Introduction) :

- शाखित तथा अशाखित संतृप्त हाइड्रोकार्बन को एल्केन कहा जाता है। एल्केन के संरचना सूत्र में सभी σ बंध होते हैं।
- एल्केन रासायनिक अभिकर्मक जैसे dil. और conc. HCl, dil. और conc. H_2SO_4 , dil. और conc. HNO_3 , कास्टिक सोडा अम्लीय तथा क्षारीय $K_2Cr_2O_7$, $KMnO_4$ आदि से अभिक्रिया नहीं करते इसलिये एल्केन को पैराफीन (Paraffins) भी कहा जाता है। (Parum=कम, affins = क्रियाशील)।

Property	Characteristics of alkane	Property	Characteristics of alkane
सामान्य सूत्र	C_nH_{2n+2}	C—C बंध लम्बाई	$1.54 \text{ \AA}$
C—C बंध ऊर्जा	82.67 kcal/mole	C—H बंध लम्बाई	$1.112 \text{ \AA}$
C—H बंध ऊर्जा	98.67 kcal/mole	C का संकरण	sp^3
बंधित कोण	$109^\circ.28'$	ज्यामिती	चतुष्फलकीय

बनाने की सामान्य विधियाँ :

- एल्कीन तथा एल्काइन से (साबात्ये सैन्ड्रेन्स अभिक्रिया) या (एल्कीन व एल्काइन के उत्प्रेरकीय हाइड्रोजनीकरण द्वारा): एल्कीन व एल्काइन उत्प्रेरकीय हाइड्रोजनीकरण द्वारा एल्केन देते हैं।



Catalyst :

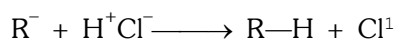
- Pd/Pt सामान्य ताप व दाब पर
- Ni, $200-300^\circ \text{C}$ (साबात्ये सैन्ड्रेन्स अभिक्रिया)
- रैने निकल सामान्य ताप पर
- रैने निकल की प्राप्ति Ni, Al मिश्रधातु को NaOH. के साथ गर्म करने पर होती है। ऐसे में Al घुल जाता है तथा Ni बारीक चूर्ण के रूप में प्राप्त होता है।
- मेथेन इस विधि से नहीं बनाई जा सकती। (असंतृप्त हाइड्रोकार्बन से)

- एल्किल हैलाइड से (अपचयन द्वारा) : $R-X \xrightarrow[\text{(Nascent Hydrogen)}]{2H} R-H + HX$

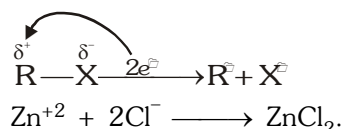
उत्प्रेरक :

- Zn + HCl
- Zn + CH_3COOH
- Zn—Cu couple in C_2H_5OH
- Red P + HI
- Al + Hg + ऐथेनॉल

♦ Mechanism : $Zn \longrightarrow Zn^{+2} + 2e^-$



उत्पाद

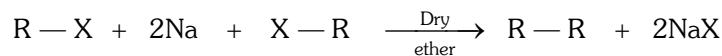


- एल्किल हैलाइड H_2/Pd या $LiAlH_4$ या H_2/Ni . की उपस्थिति में एल्केन में अपचयित होते हैं।

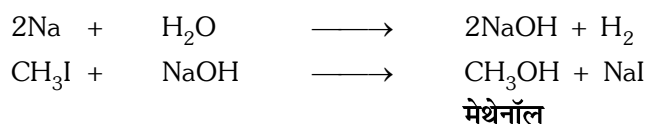
(b) चूँकि इलेक्ट्रॉन धातु से सबस्ट्रेट (R- X) पर स्थानांतरित होते हैं, इसलिये अपचयन होता है।

(c) किसी एल्केन को प्राप्त करने हेतु संबंधित एल्किल हैलाइड के हैलोजन को हाइड्रोजन परमाणु से प्रतिस्थापित करते हैं।

3. एल्किल हैलाइड से (वुर्ट्ज अभिक्रिया द्वारा): एल्किल हैलाइड के ईथरीय विलयन को Na के साथ गर्म करने पर एल्केन प्राप्त होता है।



(a) एल्किल हैलाइड के दो अणुओं को, शुष्क ईथर की उपस्थिति में Na से अभिक्रिया कर, एल्केन प्राप्त होता है। जलीय ईथर की उपस्थिति में एल्कोहॉल प्राप्त होता है।



(b) इस विधि द्वारा मेथेन प्राप्त नहीं हो सकती। इस विधि द्वारा उच्च तथा सममित एल्केन प्राप्त होते हैं। प्राप्त एल्केन में, एल्किल हैलाइड से दुगुने कार्बन होते हैं।

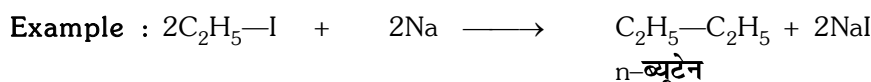
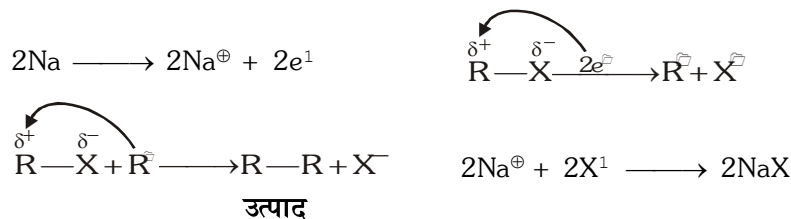
(c) दो भिन्न-2 एल्किल हैलाइड को लेकर वुर्ट्ज अभिक्रिया कराने पर सभी संभव एल्केन प्राप्त हो सकते हैं।

(d) मिश्रण को इसके मूलभूत अवयवों में पृथक् करना आसान नहीं है चूँकि इनके क्वथनांक लगभग समान होते हैं, इसलिए वुर्ट्ज अभिक्रिया विषम संख्या कार्बन युक्त एल्केन हेतु उपयुक्त नहीं है।

(e) ये अभिक्रिया तृतीयक एल्किल हैलाइड के लिए नहीं है।

◆ Mechanism : इस अभिक्रिया की व्याख्या दो क्रियाविधियों द्वारा सम्भव है :

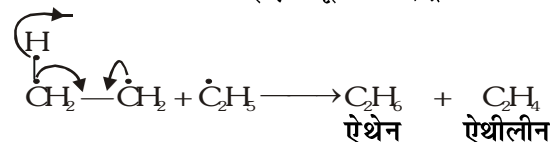
(a) आयनिक क्रियाविधि:



(b) मुक्त मूलक क्रियाविधि :



मुक्त मूलकों का विघमीकरण होता है अर्थात् एक मूलक हाइड्रोजन ग्रहण करता है व दूसरा मूलक त्यागता है।



इस क्रिया विधि द्वारा ब्यूटेन बनने की वुर्ट्ज अभिक्रिया में एथेन व एथीलीन बनना समझा जा सकता है।

Ex. दो अणु आइसोप्रोपिल क्लोराइड की शुष्क ईथर की उपस्थिति में Na से अभिक्रिया से क्या प्राप्त होगा?

Sol. 2, 3 - डाई मेथिल ब्यूटेन

Ex. शुष्क ईथर की उपस्थिति में आइसो प्रोपिल क्लोराइड व एथिल क्लोराइड से क्रिया कराने पर कौनसे एल्केन प्राप्त होंगे?

Sol. n - ब्यूटेन, 2 - मेथिल ब्यूटेन और 2, 3 डाई मेथिल ब्यूटेन

Ex. निम्न में से कोन वुर्टज अभिक्रिया में नहीं बनता।

- (A) एथेन (B) ब्यूटेन (C) आइसोब्यूटेन (D) हेक्सेन

Sol. (C) [Hint : वुर्टज अभिक्रिया से असममित एल्केन नहीं बना सकते।]

Ex. जब एथिल क्लोराइड एवं n-प्रोपिल क्लोराइड वुर्टज अभिक्रिया के मिश्रण की करवाई जाती है तो निम्न में कौन प्राप्त नहीं होता है ?

- (A) n-ब्यूटेन (B) n-पेन्टेन (C) n-हेक्सेन (D) आइसोब्यूटेन

Sol. (D) $C_2H_5-Cl + C_3H_7Cl \xrightarrow[\text{dry ether}]{Na} C_2H_5-C_2H_5 + C_3H_7-C_3H_7 + C_2H_5-C_3H_7$

4. कोरे-हाउस संश्लेषण :

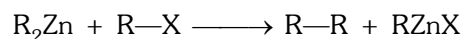
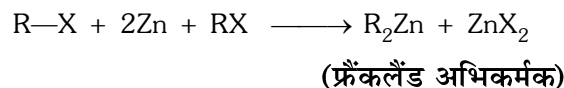
यह विधि असममित एल्केनों के निर्माण के लिए उपयुक्त है। i.e. जैसे R-R' प्रकार के

- (i) $RX + Li \longrightarrow RLi + LiX$
 (ii) $2RLi + CuX \longrightarrow R_2CuLi + LiX$
 (iii) $R_2CuLi + R'X \longrightarrow R-R' + RCu + LiX$
 (1° or 2°)

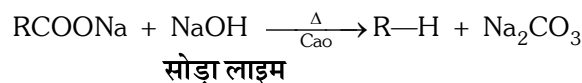
Note : कोरे हाउस अभिक्रिया में सममित तथा असममित दोनों प्रकार के एल्केनों का निर्माण होता है।

5. फ्रैंकलैंड अभिक्रिया से :

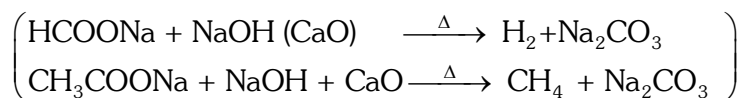
यदि Na के स्थान पर Zn प्रयोग में लिया जाए तो वह अभिक्रिया फ्रैंकलैंड अभिक्रिया कहलाती है।



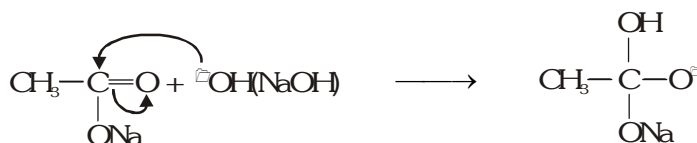
6. कार्बोक्सिलिक अम्ल से (विकार्बोक्सिलीकरण द्वारा) : संतृप्त मोनोकार्बोक्सिलिक अम्ल के सोडियम या पोटेशियम लवण का सोडालाइम के साथ शुष्क आसवन करने पर एल्केन प्राप्त होता है।

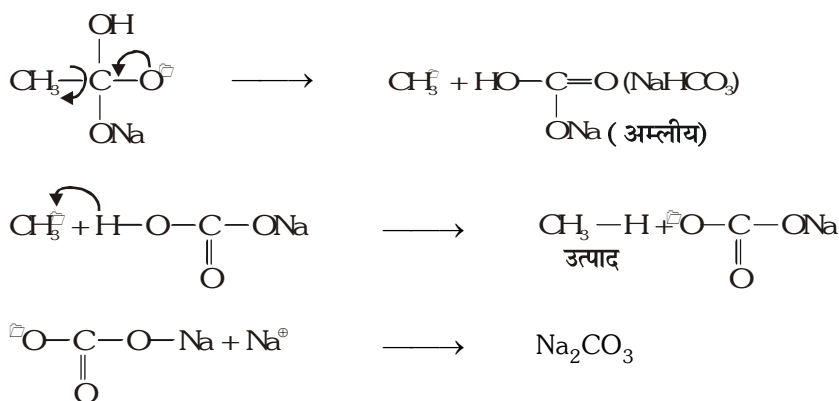


- (a) कार्बोक्सिलिक अम्ल से कार्बन डाइऑक्साइड का विलोपन विकार्बोक्सिलीकरण कहलाता है।
 (b) -COOH समूह का हाइड्रोजन से प्रतिस्थापन, विकार्बोक्सिलीकरण कहलाता है।
 प्राप्त एल्केन में, मूल अम्ल से एक कार्बन कम होता है।
 (c) ये अभिक्रिया अपने सजात श्रेणी में एक क्रम नीचे आने के लिए प्रयुक्त होती है।
 (d) सोडालाइम का निर्माण, CaO की NaOH विलयन से अभिक्रिया कर प्राप्त उत्पाद को शुष्क कर किया जाता है।
 (e) सोडियम फॉर्मेट के विकार्बोक्सिलीकरण से H₂ प्राप्त होती है।

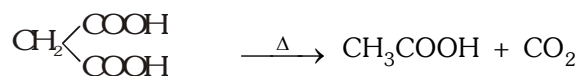


◆ Mechanism : विकार्बोक्सिलीकरण, मध्यवर्ती कार्बोक्सायन के निर्माण के कारण निम्न प्रकार होता है।





- (a) यदि यौगिक में दो कार्बोक्सिलिक समूह हों तथा दोनों समूह एक ही कार्बन पर जुड़े हों तो एक कार्बोक्सिलिक समूह का विकार्बोक्सिलिकरण गर्म करने पर हो जाता है।

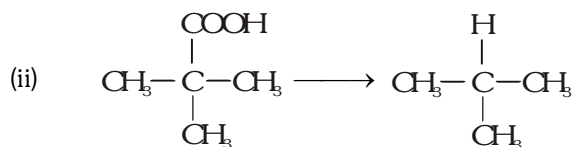
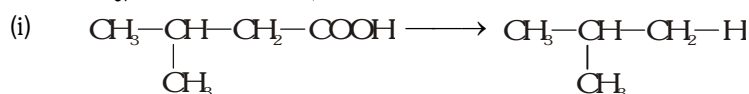


- (b) CH_4 का निर्माण CH_3COOH से होता है।
 (c) C_2H_6 का निर्माण $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ से होता है।
 (d) $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ का निर्माण ब्यूटेनोइक अम्ल और 2-मेथिलप्रोपेनोइक अम्ल से होता है।

Ex. विकार्बोक्सिलीकरण से आइसोब्यूटेन बनाने के लिए कितने अम्ल लिए जा सकते हैं?

- (A) 4 (B) 3 (C) 2 (D) 5

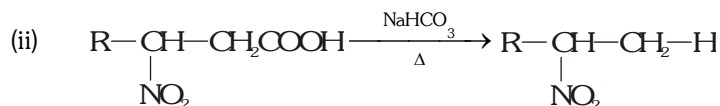
Sol. (C) आइसो ब्यूटेन बनाने के लिए अम्ल है



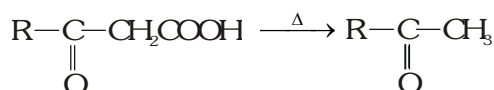
अतः दो अम्ल लिये जा सकते हैं।

अम्ल की क्रियाशीलता $\propto$ कार्बोनायन का स्थायित्व।

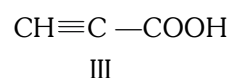
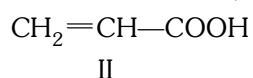
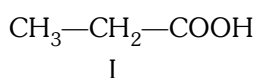
इलैक्ट्रॉन आकर्षी समूह (-I) की उपस्थिति विकार्बोक्सिलीकरण की दर बढ़ाती है। यदि -I प्रबल समूह है तो हम दुर्बल क्षार भी प्रयोग में ले सकते हैं।



- (iii) β -क्रीटो अम्ल, गर्म करने पर सरलता से विकार्बोक्सिलीकरण हो जाता है। (सोडालाइम की आवश्यकता नहीं होती)



Ex. वि कार्बोक्सिलीकरण के प्रति क्रियाशीलता का क्रम दीजिए ?



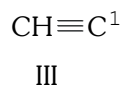
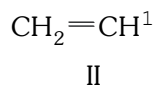
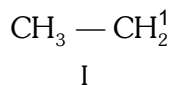
(A) I > II > III

(B) III > II > I

(C) III > I > II

(D) उपरोक्त कोई नहीं

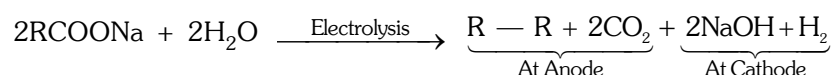
Sol. (B) वि कार्बोक्सिलीकरण मे मध्यवर्ती है



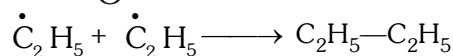
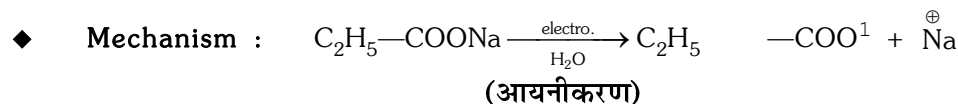
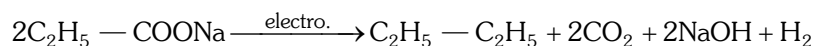
कार्बेनयन के स्थायित्व का क्रम है : III > II > I

अतः क्रियाशीलता का क्रम है : III > II > I

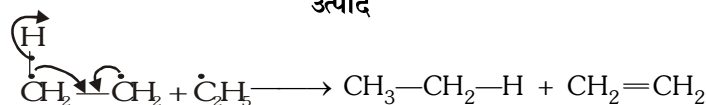
7. कार्बोक्सिलिक अम्ल से (कोल्बे विधि से) : एल्केन, संतृप्त मोनो कार्बोक्सिलिक अम्ल के सोडियम या पोटेशियम लवण के सांद्र जलीय विलयन के विद्युत विश्लेषण से प्राप्त होता है।



सोडियम प्रोपियोनेट के विद्युत विश्लेषण द्वारा n - ब्यूटेन एथीलीन, एथेन तथा एथिल प्रोपियोनेट निम्न प्रकार प्राप्त होता है।

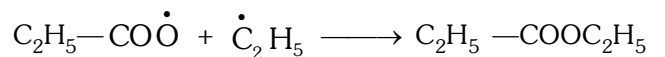


उत्पाद

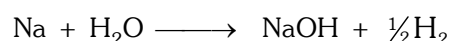


(minor products)

एक एस्टर भी बनता है।

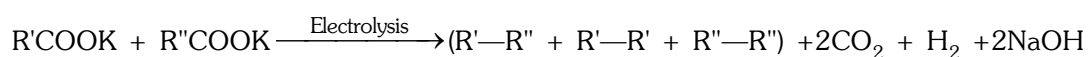


(minor products)



(a) इस विधि द्वारा मेथेन प्राप्त नहीं हो सकता।

(b) किसी एक अम्लीय लवण का विद्युत विश्लेषण करने पर सममित एल्केन प्राप्त होता है जबकि दो भिन्न-2 लवण लेने पर सभी संभव एल्केन प्राप्त हो सकते हैं।

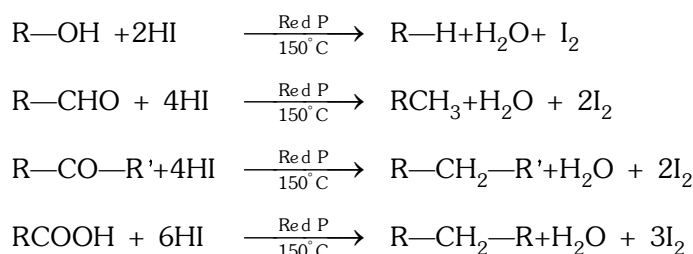


(c) α स्थिति पर एल्किल समूह की उपस्थिति, एल्केन की प्राप्ति को कम करता है।

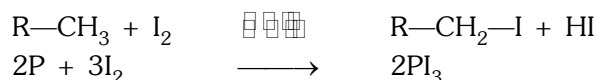
- (d) एरोमैटिक अम्ल कोल्बे विद्युत अपघटन अभिक्रिया नहीं देते।
 (e) कोल्बे अभिक्रिया को मुक्त मूलक क्रियाविधि द्वारा स्पष्ट किया जा सकता है।
 (f) एनोड पर एल्केन (मुख्य) एवं CO_2 गैस बनती है जबकि कैथोड पर NaOH और H_2 गैस बनती है।
 (g) इस अभिक्रिया में NaOH की सान्द्रता विलयन में समय के साथ लगातार बढ़ती है। अतः विलयन की pH बढ़ती जाती है।

8. एल्केनॉल, एल्केनैल, एल्केनॉन व एल्केनॉइक अम्ल द्वारा (अपचयन से) :

उपरोक्त में से किसी का भी लाल P+HI की उपस्थिति में अपचयन कराने पर संबंधित एल्केन प्राप्त होता है।

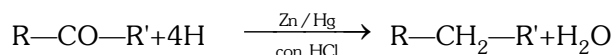


उपरोक्त अभिक्रिया में बना I_2 जो अपचायक की तरह कार्य करता है, एल्केन से क्रिया करके हैलाइड बना सकता है। अतः अभिक्रिया में बनी I_2 को हटाने के लिए लाल P का प्रयोग किया जाता है।



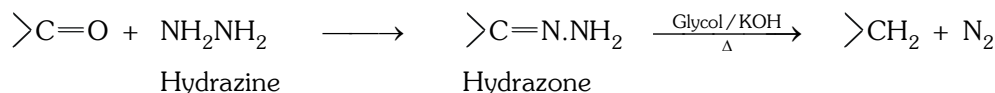
9. एल्केनॉन से (क्लीमेन्सन अभिक्रिया) :

कार्बोनिल यौगिक (मुख्यतः कीटोन) Zn अमलगम व सांद्र HCl से अपचित होकर एल्केन देते हैं। ये अभिक्रिया क्लीमेन्सन अभिक्रिया कहलाती है।



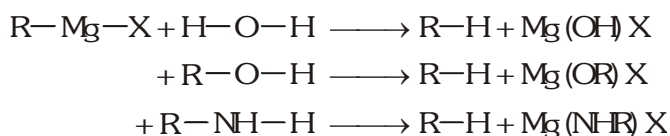
CH_4 , $\text{CH}_3\text{-CH}_3$, आइसो ब्यूटेन व नियो पेन्टेन, कीटोन द्वारा प्राप्त नहीं हो सकता क्योंकि इसमें $>\text{CH}_2$ समूह नहीं है।

10. एल्केनैल व एल्केनॉन से (वोल्फ किशनर अभिक्रिया) :



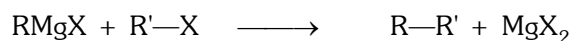
□ ग्रिन्यार अभिकर्मक से :

- (a) समान कार्बन परमाणुयुक्त एल्केनों का निर्माण : ग्रिन्यार अभिकर्मक सक्रिय हाइड्रोजन युक्त यौगिकों से क्रिया कर समान परमाणु वाले एल्केन देता है।



ये अभिक्रिया यौगिक में कुल सक्रिय हाइड्रोजन की संख्या ज्ञात करने में प्रयुक्त होती है ये विधि जैरेविटिनाफ अभिक्रिया कहलाती है।

- (b) एल्किल हैलाइड से अभिक्रिया कर ग्रिन्यार अभिकर्मक उच्च एल्केन देते हैं :

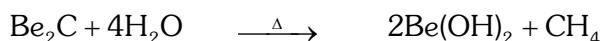
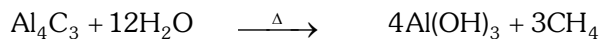


Ex. R—Mg—X के साथ कौन एल्केन नहीं देता है?

- (A) Ph—OH (B) Cl—NH₂ (C) CH₃COOH (D) HCl

Sol. (B) [Hint : Cl—NH₂ के अलावा सभी में सक्रिय H-परमाणु है परन्तु जब Cl—NH₂, R—Mg—X से क्रिया करता है तो मुख्य उत्पाद R—NH₂ बनता है।]

□ धातु कार्बाइड से (जल अपघटन द्वारा) : Be व Al कार्बाइड के जल अपघटन द्वारा सिर्फ मेथेन प्राप्त होता है।



12. भौतिक गुण :

- C₁ से C₄ तक के एल्केन गैसीय हैं। नियो पेन्टेन गैसीय है किन्तु n - पेन्टेन व आइसो पेन्टेन द्रव हैं।
- C₅ से C₁₇ तक के सदस्य रंगहीन द्रव हैं तथा C₁₇ से उपरी सदस्य मोम के समान ठोस हैं।
- घनत्व : एल्केन का घनत्व अणु भार के बढ़ने के साथ बढ़ता है तथा 0.8 ग्राम/मिली पर स्थिर हो जाता है। अतः सभी एल्केन पानी से हल्के होते हैं।
- विलेयता : चूंकि एल्केन अध्रुवीय होते हैं अतः ये जल में अघुलनशील हैं किन्तु अध्रुवीय विलयन में घुलनशील हैं।

Example : C₆H₆, CCl₄ ईथर आदि

□ एल्केन की विलेयता अणु भार के बढ़ने के साथ घटती है।

□ द्रव एल्केन स्वयं ही अच्छे अध्रुवीय विलयन होते हैं।

(v) क्वथनांक ∝ अणुभार (n - एल्केन हेतु)

$$\therefore \boxed{\text{वांडरवाल आकर्षण बल} \propto \text{अणुभार} \propto \text{अणु का पृष्ठीय क्षेत्रफल}}$$

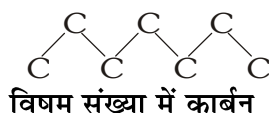
अर्थात् क्वथनांक पेन्टेन < हेक्सेन < हेप्टेन

$$\text{क्वथनांक} \propto \frac{1}{\text{शृंखला में शाखाओं की संख्या}}$$

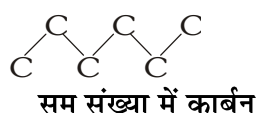
क्योंकि शाखाएँ बढ़ने से संरचना गोलीय हो जाती है फलस्वरूप पृष्ठीय क्षेत्रफल एवं वांडरवाल बल घटता है।

अतः क्वथनांक n - पेन्टेन > आइसो पेन्टेन > नियो पेन्टेन

- गलनांक : एल्केन का गलनांक कोई क्रम प्रदर्शित नहीं करता। सम संख्या कार्बन वाले एल्केन का गलनांक उसके निकटवर्ती विषम संख्या युक्त एल्केन से अधिक होता है। गलनांक का ये क्रम इसलिए है क्योंकि विषम संख्या युक्त एल्केन में कार्बन एक ओर होते हैं जबकि सम संख्या युक्त एल्केन में कार्बन दोनों ओर होते हैं। अतः सम संख्या युक्त एल्केन में अणु जालक में काफी पास-2 रहते हैं जिससे अंतःअणु बल बढ़ता है।



<



Ex. एल्केन प्रकृति में अक्रिय होते हैं, क्यों?

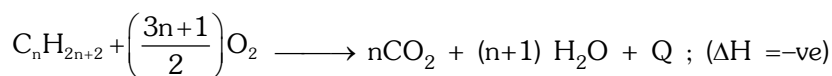
Sol. एल्केन स्थाई स्वभाव के कारण कम क्रियाशील होते हैं। इनके कम क्रियाशील होने के निम्न कारण हैं :

- एल्केन के सभी C—C व C—H बंध प्रबल σ बंध होते हैं इसलिए ये अम्ल, ऑक्सीकारक आदि से साधारण परिस्थितियों में क्रिया नहीं कर सकते।
- C—C (सम्पूर्ण अध्रुवीय) व C—H (कमजोर अध्रुवीय) बंध, एल्केन में अध्रुवीय होते हैं। इसलिए ध्रुवीय स्पीशीज अर्थात् नाभिक स्नेही या इलेक्ट्रॉन स्नेही साधारण परिस्थिति में इस बंध पर आक्रमण करने में असफल होते हैं।

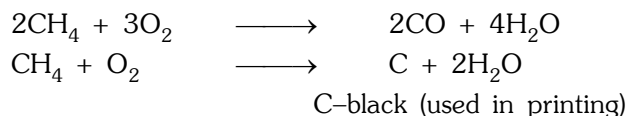
12. रासायनिक गुण :

□ ऑक्सीकरण :

- ◆ पूर्ण दहन : हवा या ऑक्सीजन की उपस्थिति में एल्केन पूर्ण दहन पर बिना चमक की ज्वाला के साथ तेजी से जलकर उष्मा उत्पादन के साथ CO_2 व जल देते हैं। इसलिये एल्केन का उपयोग ईंधन के रूप में किया जाता है।

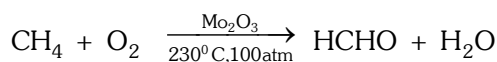
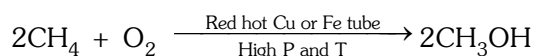


- ◆ आंशिक दहन : हवा की सीमित मात्रा से क्रिया कर एल्केन CO , तथा कार्बन ब्लैक देता है।

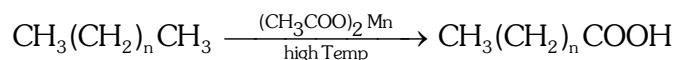


- ◆ उत्प्रेरकीय दहन :

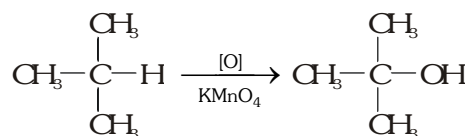
- (i) एल्केन उत्प्रेरकीय दहन पर एल्कोहॉल व एल्डिहाइड देते हैं।



- (ii) एल्केन, मैंगनीज ऐसीटेट की उपस्थिति में ऑक्सीकरण पर वसीय अम्ल देते हैं।



- (iii) तृतीयक एल्केन ऑक्सीकरण पर (KMnO_4) से तृतीयक एल्कोहॉल देते हैं।



Ex. NTP पर 6.0 g एथेन के पूर्ण दहन के लिये कितने लिटर ऑक्सीजन आवश्यक है?

Sol. $2\text{C}_2\text{H}_6 + 7\text{O}_2 \longrightarrow 4\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$

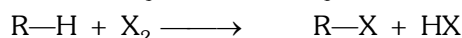
60 g एथेन के लिये आवश्यक O_2 (NTP पर) = 7 च 22.4 लिटर

1 g एथेन के लिये आवश्यक O_2 (NTP पर) = $\frac{7 \times 22.4}{2 \times 30}$ लिटर

6 g एथेन के लिये आवश्यक O_2 (NTP पर) = $\frac{7 \times 22.4}{2 \times 30} \times 6 = 15.68$ लिटर

- प्रतिस्थापन अभिक्रियाएँ: एल्केन की प्रतिस्थापन अभिक्रियाओं को मुक्त मूलक क्रिया विधि द्वारा स्पष्ट किया जा सकता है। एल्केन निम्न प्रतिस्थापन अभिक्रिया देते हैं।

- (a) हेलोजनीकरण : H-परमाणु हेलोजन परमाणु से प्रतिस्थापित होता है।



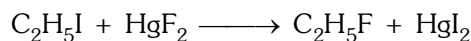
अधिक ताप पर या UV प्रकाश की उपस्थिति में हेलोजनीकरण अभिक्रिया होती है।

हेलोजनीकरण की क्रियाशीलता का क्रम है : $\text{F}_2 > \text{Cl}_2 > \text{Br}_2 > \text{I}_2$

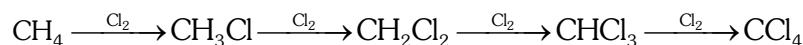
एल्केन में हाइड्रोजन की क्रियाशीलता का क्रम : $\text{Tertiary C-H} > \text{Sec. C-H} > \text{primary C-H}$

- (i) फ्लोरीनीकरण : अंधेरे में भी विस्फोट के साथ अभिक्रिया करती है। जब F_2 अक्रिय गैस (N_2) के विलयन में घुलकर एल्केन से क्रिया करे तो ये क्रिया बिना विस्फोट के कराई जा सकती है।

एल्केन के ब्रोमो या आयोडो व्युत्पन्न पर HgF_2 द्वारा भी यही क्रिया करते हैं।

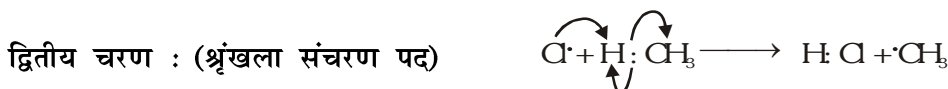
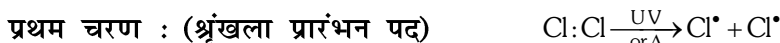
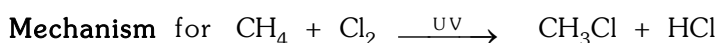
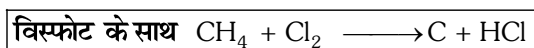


- (ii) क्लोरीनीकरण :



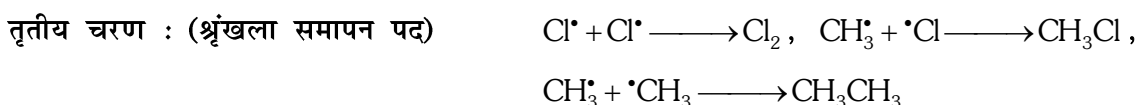
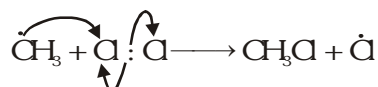
एल्केन के आधिक्य में हैलोजनीकरण पर मोनोक्लोरो व्युत्पन्न प्राप्त होते हैं।

यदि क्लोरीन आधिक्य में हो तो मोनो, डाई, ट्राई, टेट्रा तथा पर क्लोरो व्युत्पन्न प्राप्त होते हैं।



मेथेन

मेथिल मुक्त मूलक

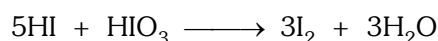


$\cdot Cl$ मुक्त मूलक CH_3Cl पर आक्रमण कर ($\square CH_2Cl$) क्लोरो मेथिल मुक्त मूलक देता है। ये मुक्त मूलक श्रृंखला अभिक्रिया द्वारा मेथिलीन क्लोराइड (डाईक्लोरो मेथेन) देता है।

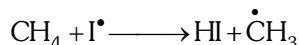


इसी प्रकार क्लोरोफार्म व CCl_4 भी प्राप्त होते हैं।

- (iii) ब्रोमोनीकरण : Br_2 भी एल्केन से Cl_2 की भांति ही क्रिया करता है किन्तु क्रियाशीलता कम होती है।
- (iv) आयोडीनीकरण : एल्केन व आयोडीन की क्रिया दोनों दिशाओं में चलती है। HI जो कि एक सह उत्पाद के रूप में प्राप्त होता है, प्रबल अपचायक है तथा CH_3I को CH_4 में आसानी से अपचित कर देता है। प्रबल ऑक्सीकारक जैसे HIO_3 , HNO_3 , HgO आदि की उपस्थिति में आयोडीनीकरण संभव है।



आयोडीनीकरण धीमी प्रक्रिया है चूँकि इसकी सक्रियण ऊर्जा अधिक होती है।



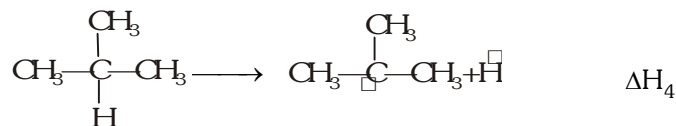
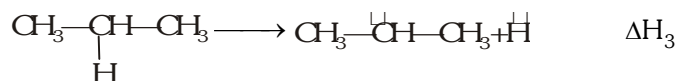
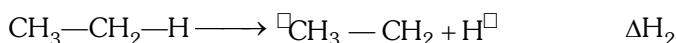
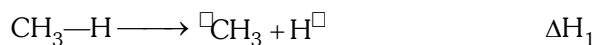
Note: हैलोजनीकरण ऑक्सीजन की उपस्थिति में रोकੀ जा सकती है। चूँकि ऑक्सीजन एल्किल मुक्त मूलक से क्रियाकर कम क्रियाशील परॉक्सी एल्किल मूलक $R-O-O^\bullet$ देगा जो श्रृंखला को संचारित नहीं करता है।

◆ क्रियाशीलता चयनात्मकता सिद्धान्त:

- (i) प्रायिकता कारक : कारक अणु में प्रत्येक प्रकार के H परमाणुओं की संख्या या आधारित होता है।
उदाहरण के लिए $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3$ यहाँ छः समान 1° H's हैं तथा चार समान 2° H's हैं।
अ 1° H's से 2° H's is 6 to 4. i.e., 3 to 2.
- (ii) हैलोजन मुक्त मूलक की क्रियाशीलता : कम क्रियाशील क्लोरीन मुक्त मूलक कम चयनात्मक होता है तथा प्रायिकता कारक द्वारा अधिक प्रभावित होता है। दूसरी तरफ कम क्रियाशील Br मूलक अधिक चयनात्मक होता है तथा प्रायिकता कारक (क्रियाशीलता चयनात्मकता सिद्धान्त) द्वारा कम प्रभावित होता है।
- (iii) क्लोनीकरण के लिये H परमाणु का क्रियाशीलता अनुपात $(1^\circ : 2^\circ : 3^\circ \text{ H})$
 $1 : 3.8 : 5$

ब्रोमीनीकरण के लिये H परमाणु का क्रियाशीलता अनुपात $(1 : 82 : 1600)$

उपरोक्त मूलकों के स्थायित्व का क्रम सम्बन्धित एल्केन से उनके निर्माण के कारण होता है जोकि ΔH के मान में भिन्नता के कारण होता है।

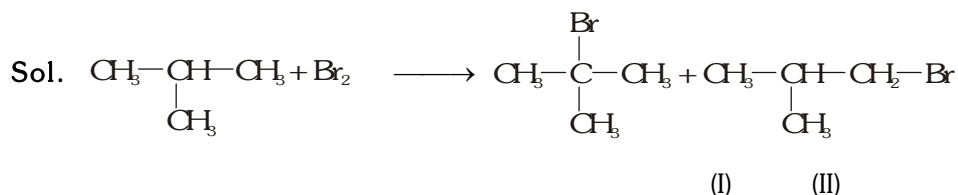


किसी भी H-परमाणु की क्रियाशीलता $\propto$ उस प्रकार के H परमाणुओं की संख्या $\propto$ उस H की क्रियाशीलता। विभिन्न वर्गों के मूलकों के निर्माण में आवश्यक ऊर्जा की मात्रा $\text{CH}_3 > 1^\circ > 2^\circ > 3^\circ$ ($\Delta H_1 > \Delta H_2 > \Delta H_3 > \Delta H_4$) क्रम में घटती है। i.e 3° का निर्माण आसान होता है। तथा CH_3 का निर्माण अधिक कठिन होता है। इसे हम दूसरे तरीके से भी समझा सकते हैं कि हाइड्रोकार्बन से H परमाणुओं के विलोपन का क्रम $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$ होता है जो कि मुक्त मूलकों के निर्माण का भी होना चाहिए।

स्थायित्व का उपरोक्त क्रम मुक्त मूलक के स्थायित्व के क्रम के अनुसार विषम इलेक्ट्रॉन के विस्थानीकरण पर आधारित होता है। मुक्त मूलकों के स्थायित्व का क्रम है :

एलील, बेंजिल $> 3^\circ > 2^\circ > 1^\circ >$ मेथिल, वाइनिल।

Ex. आइसोब्यूटेन के मोनोब्रोमीनीकरण से प्राप्त होने वाले उत्पादों की प्रतिशतता क्या होगी?

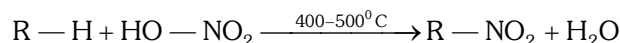


$$\frac{\text{Product (I)}}{\text{Product (II)}} = \frac{\text{No. of primary H}}{\text{No. of tertiary H}} \times \frac{\text{reactivity of primary H}}{\text{reactivity of tertiary H}} = \frac{9}{1} \times \frac{1}{1600} = \frac{9}{1600}$$

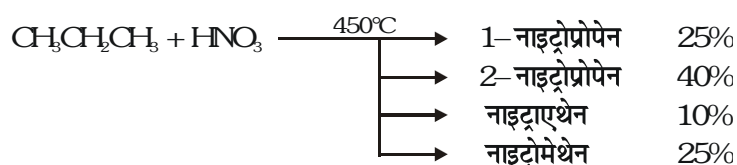
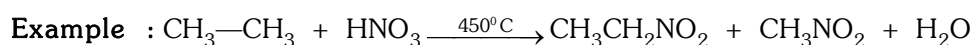
$$\text{उत्पाद का \% (I)} = \frac{9}{1600+9} \times 100 = 0.56\%$$

$$\text{उत्पाद का \% (II)} = \frac{1600}{1600+9} \times 100 = 99.44\%$$

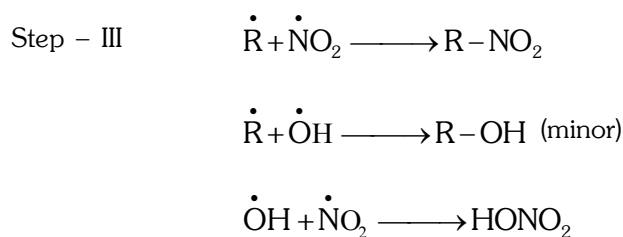
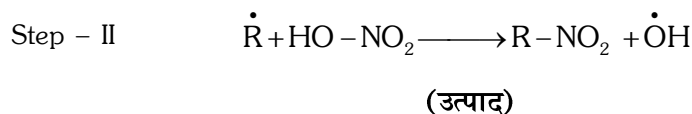
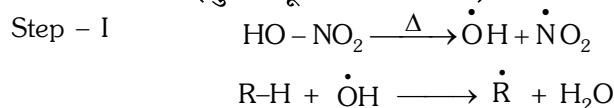
(b) नाइट्रीकरण (वाष्प अवस्था नाइट्रीकरण) : इस प्रक्रिया में H अणु - NO₂ समूह द्वारा प्रतिस्थापित होता है। सामान्य ताप पर एल्केन HNO₃ से क्रिया नहीं करता। एल्केन सांद्र HNO₃ की वाष्प से 450°C. पर क्रिया करता है।



चूँकि अभिक्रिया अधिक ताप पर होती है अतः एल्केन का C-C बंध क्रिया के मध्य ही टूटता है तथा नाइट्रो एल्केन का मिश्रण प्राप्त होता है।

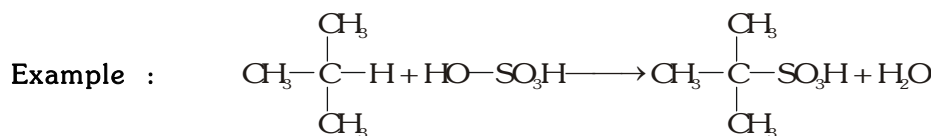


◆ Mechanism : (मुक्त मूलक प्रतिस्थापन)



(c) सल्फोनीकरण : H-अणु का -SO₃H समूह से प्रतिस्थापन सल्फोनीकरण कहलाता है। एल्केन H₂SO₄ धूम्र या ओलियम (H₂S₂O₇) से क्रिया करता है।

निम्न शाखित तथा उच्चतर एल्केन सल्फोनीकरण द्वारा एल्केन सल्फोनिक अम्ल देते हैं।



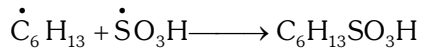
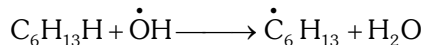
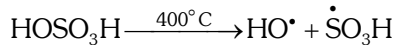
2-मेथिल प्रोपेन

2-मेथिल प्रोपेन-2-सल्फोनिक अम्ल

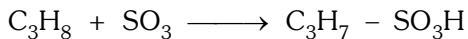
सल्फोनीकरण की क्रियाशीलता का क्रम

tert. H > Sec. H > prim. H

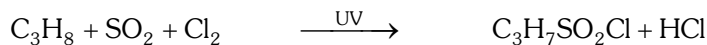
◆ Mechanism : (मूक्त मूलक प्रतिस्थापन)



निम्न सदस्य जैसे कि प्रोपेन, ब्यूटेन पेन्टेन आदि SO_3 वाष्प से क्रिया कर सल्फोनिक अम्ल देते हैं।

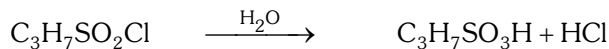


(d) क्लोरोसल्फोनीकरण (रीड अभिक्रिया) : SO_2 व Cl_2 के मिश्रण की सामान्य ताप पर UV प्रकाश की उपस्थिति में क्रिया क्लोरोसल्फोनीकरण कहलाती है।

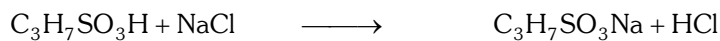


प्रोपेन सल्फोनिल क्लोराइड

एल्किन सल्फोनिल क्लोराइड का जल अपघटन करने पर एल्केन सल्फोनिक अम्ल प्राप्त होता है।



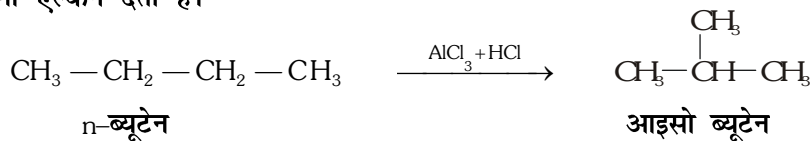
प्रोपेन सल्फोनिक अम्ल



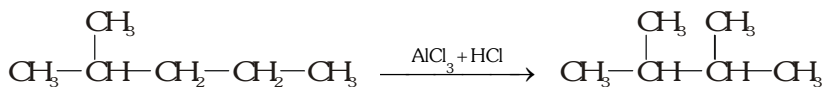
सल्फोनिक अम्ल का सोडियम लवण (डिटर्जेंट में प्रयुक्त होता है)

□ समावयवीकरण :

अशाखित श्रृंखला वाले एल्केन $\text{AlCl}_3 + \text{HCl}$ के साथ 200°C पर क्रिया कर समावयवता प्रदर्शित करता है तथा शाखित श्रृंखला एल्केन देता है।



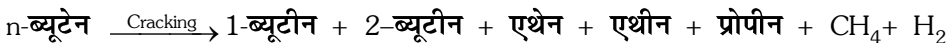
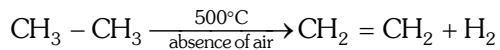
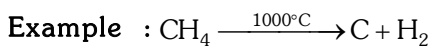
शाखित श्रृंखला एल्केन और अधिक शाखित एल्केन में बदल देता है।



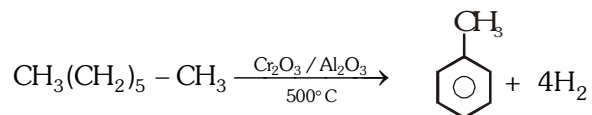
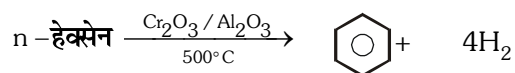
एल्केन का समावयवीकरण पेट्रोलियम उद्योग की दृष्टि से अत्यन्त उपयोगी है चूँकि इस प्रक्रिया द्वारा पेट्रोल की आवटेन संख्या बढ़ाई जा सकती है।

❑ तापीय अपघटन या भंजन :

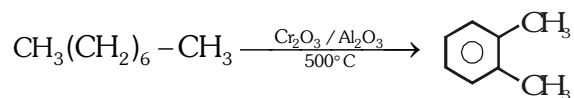
एल्केन 500-700°C ताप पर गर्म करने पर विघटित होकर निम्नतर हाइड्रोकार्बन देते हैं। ये तापीय विघटन कहलाता है। पेट्रोलियम उद्योग में ये प्रक्रिया भंजन कहलाती है। भंजन प्रक्रिया द्वारा पेट्रोल, पेट्रोल गैस व तैल गैस आदि प्राप्त होते हैं। भंजन मुक्त मूलक क्रियाविधि द्वारा होता है।



- हाइड्रोसंभवन या विहाइड्रोजनीकरण या चक्रीयकरण या उत्प्रेरकीय पुनः संस्कार या ऐरोमैटीकरण: अशाखित उच्च एल्केन (6 से 10 कार्बन) को Cr, Mo, V के आक्साइड व Al_2O_3 के साथ $500^\circ C$ पर गर्म करने पर ऐरोमैटिक हाइड्रोकार्बन में परिवर्तित हो जाते हैं।



n -हेप्टेन टॉलूईन



n -ऑक्टेन o -जाइलीन

ये विधि एलिफैटिक हाइड्रोकार्बन को ऐरोमैटिक में परिवर्तित करने की सर्वोत्तम विधि है।

- क्लोरीनीअपघटन : $CH_3-CH_2-CH_3 + Cl_2 \xrightarrow[\text{Pressure}]{300-400^\circ C} \underset{(s)}{C_2Cl_6} + \underset{(\ell)}{CCl_4} + \underset{(g)}{HCl}$

SOLVED EXAMPLES

Ex.1 निम्न में से कौनसी अभिक्रिया द्वारा असममित ऐल्केन प्राप्त की जाती है?

- (A) वुर्ट्स अभिक्रिया (B) कोरे हाउस अभिक्रिया (C) दोनों (D) इनमें से कोई नहीं

Ans.(B)

Sol. वुर्ट्स अभिक्रिया सममित ऐल्केन के लिये उपयोगी है।

Ex.2 सोडियम प्रोपियोएट सोडालाइम के साथ विकार्वोक्सिलीकरण पर देता है :

- (A) प्रोपेन (B) ऐथेन (C) ब्यूटेन (D) पेन्टेन

Ans.(B)

Sol. सोडालाइम के साथ विकार्वोक्सिलीकरण पर एक कार्बन कम वाला ऐल्केन बनता है।

Ex.3 निम्न में से कौनसी ऐल्केन कार्बोक्सिलिक अम्लों के सोडियम या पोटेशियम लवणों के कोल्बे वैद्युत अपघटन से नहीं बनती है?

- (A) मेथेन (B) ऐथेन (C) ब्यूटेन (D) हैक्सेन

Ans.(A)

Sol. कोल्बे वैद्युत अपघटन में ऐल्केन दो ऐल्किल समूहों के योग से प्राप्त होती है अतः ऐल्केन दो या दो से अधिक कार्बन परमाणु वाली प्राप्त होती है।

Ex.4 हाइड्रोकार्बन के समांश विखण्डन के परिणामस्वरूप बनता है :

- (A) मुक्त मूलक (B) कार्बधनायन (C) कार्बेनियन (D) कार्बीन

Ans.(A)

Sol. हाइड्रोकार्बन के समांश विखण्डन से मुक्त मूलक बनता है।

Ex.5 n-हेप्टेन को जब लगभग 800 K ताप तथा उच्च दाब पर $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ उत्प्रेरक की उपस्थिति में गर्म करते हैं तो देता है

- (A) 1-हेप्टेन (B) 2-मेथिल हेक्सेन (C) टॉलूईन (D) जाईलीन

Ans.(C)

Sol. $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}_3 \xrightarrow{-4\text{H}_2} \text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_3$
Toluene

Ex.6 $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ की अधिकतम लब्धि प्राप्त करने के लिये अभिक्रिया की शर्त है-

- (A) C_2H_6 (आधिक्य) + $\text{Cl}_2 \xrightarrow{\text{UV light}}$ (B) $\text{C}_2\text{H}_6 + \text{Cl}_2 \xrightarrow[\text{room temperature}]{\text{Dark}}$

- (C) $\text{C}_2\text{H}_6 + \text{Cl}_2$ (आधिक्य) $\xrightarrow{\text{UV light}}$ (D) $\text{C}_2\text{H}_6 + \text{Cl}_2 \xrightarrow{\text{UV light}}$

Ans.(D)

Sol. C_2H_6 को अधिकता में उपयोग करते हैं, नहीं तो बहुक्लोरीनीकरण होगा।

Ex.7 2-मेथिल ब्यूटेन के मोनोक्लोरीनीकरण से कितने समावयी प्राप्त होते हैं :

- (A) 1 (B) 2 (C) 3 (D) 4

Ans.(D)

Sol. $\begin{array}{ccccccc} 1 & 2 & 3 & 4 \\ \text{CH}_3 & -\text{CH} & -\text{CH}_2 & -\text{CH}_3 \\ & | & & \\ & \text{CH}_3 & & \end{array}$

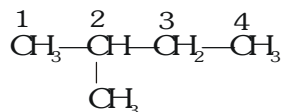
Ex.8 ऐथेन के पूर्ण ऑक्सीकरण पर प्राप्त होता है-

- (A) ऐथेनॉल (B) ऐथेनॉइक अम्ल (C) ऐथेनैल (D) CO_2 तथा H_2O

Ans.(D)

Sol. $2\text{C}_2\text{H}_6 + 7\text{O}_2 \rightarrow 4\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$

Ex. 9 आइसोपेन्टेन में से कौनसा हाइड्रोजन परमाणु अधिक आसानी से प्रतिस्थापित होता है-



(A) C—1

(B) C—2

(C) C—3

(D) C—4

Ans.(B)

Sol. H परमाणु के प्रतिस्थापन का क्रम $3^0 > 2^0 > 1^0$

Ex.10 8 c.c. गैसीय हाइड्रोकार्बन को पूर्ण दहन कराने के लिए 40 c.c. O_2 की आवश्यकता होगी। हाइड्रोकार्बन क्या होगा।

Sol. हाइड्रोकार्बन का आयतन = 8 c.c. ;

O_2 का आयतन = 40 c.c.

$$\text{सूत्र नं.1, } \frac{8}{40} = \frac{2}{3n+1} \quad (\text{For alkane})$$

$$\frac{1}{5} = \frac{2}{3n+1} \quad \text{या} \quad 3n+1 = 10 \quad \text{या} \quad 3n = 10 - 1 = 9 \quad ; \quad n = 3$$

अतः हाइड्रोकार्बन एल्केन है और यह 3C का है। $\therefore$ हाइड्रोकार्बन प्रोपेन है।

Ex.11 CH_4 व C_3H_8 के 10 mL मिश्रण को पूर्ण दहन कराने के लिए 41 mL O_2 की आवश्यकता होती है। मिश्रण में CH_4 व C_3H_8 का आयतन क्या होगा।

Sol. माना CH_4 का $(\text{CH}_4 + \text{C}_3\text{H}_8)$ के मिश्रण में आयतन = (X) c.c.

C_3H_8 का आयतन होगा $(10-X)$ c.c.



उपरोक्त समीकरण के आधार पर

$\therefore$ 1 आयतन CH_4 के लिए 2 आयतन O_2 की आवश्यकता होती है।

$\therefore$ x c.c. CH_4 के लिए $2x$ c.c. O_2 की आवश्यकता होती है।



उपरोक्त समीकरण के आधार पर

$\therefore$ 1 आयतन C_3H_8 के लिए 5 आयतन O_2 की आवश्यकता है।

$\therefore$ $(10-x)$ c.c. C_3H_8 के लिए $5(10-x)$ c.c. O_2 की आवश्यकता है।

अतः CH_4 व C_3H_8 के लिए आवश्यक O_2 की कुल मात्रा होगी।

$2x + 5(10-x)$, it is equivalent to 41

और यह हमें 41 c.c. दे रखी है।

$$\therefore 2x + 5(10-x) = 41$$

समीकरण को हल करने पर $x = 3$ आता है।

$\therefore$ CH_4 का आयतन = 3 c.c. और C_3H_8 का आयतन = 7 c.c.

Ex.12 5 ग्राम $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ की धात्विक Na के साथ ईथर की उपस्थिति में क्रिया कराने पर n-butane के कितने ग्राम बनेंगे यदि उत्पत्ति 60% है।

Sol. $2\text{C}_2\text{H}_5\text{I} + 2\text{Na} \rightarrow \text{C}_4\text{H}_{10} + 2\text{NaI}$

$2\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ का अणुभार = $24 + 5 + 127 = 156$

C_4H_{10} अणुभार = $48 + 10 = 58$

उपरोक्त अभिक्रिया में $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ के दो अणु भाग ले रहे हैं।

∴ 2×156 ग्राम $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ से 58 ग्राम ब्यूटेन बनता है।

∴ 1 ग्राम $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ से $\frac{58}{2 \times 156}$ ग्राम

∴ 5 ग्राम $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ से $\frac{58}{2 \times 156} \times 5$ ग्राम; उत्पत्ति 60% है।

अतः C_4H_{10} की मात्रा होगी। $\frac{58 \times 5}{2 \times 156} \times \frac{60}{100}$ ग्राम = 0.55 ग्राम

Ex.13 एक हाइड्रोकार्बन का N.T.P. पर घनत्व 1.964 ग्राम/ली. हो, तो हाइड्रोकार्बन क्या होगा।

Sol. हाइड्रोकार्बन का अणुभार = 1 लीटर का घनत्व $\times 22.4 = 1.964 \times 22.4 = 44$

अतः हाइड्रोकार्बन का अणुभार = 44 है अतः यह C_3H_8 का है प्रोपेन होगा।