

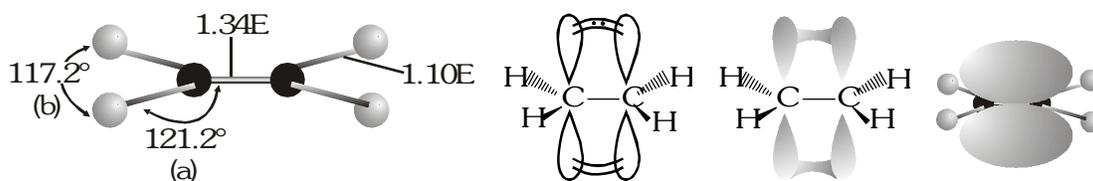
ऐल्कीन

परिचय :

ऐल्कीनें वे हाइड्रोकार्बन होते हैं जिनमें कार्बन कार्बन के मध्य द्वि-बंध होता है। कभी-कभी ऐल्कीनों को ओलिफिन्स भी कहते हैं। ओलिफिन्स शब्द, ओलिफेंट गैस से व्युत्पन्न किया गया है जिसका अर्थ होता है तैल निर्मित गैस। ऐल्कीनें, बहुत सारे औद्योगिक यौगिकों में से एक महत्वपूर्ण यौगिक है। बहुत सी ऐल्कीनें पौधों तथा पशुओं में भी पायी जाती हैं। ऐथिलीन-विशाल पैमाने काम आने वाला औद्योगिक कार्बनिक यौगिक है। जो कि पॉलिएथिलीन तथा दूसरे औद्योगिक किस्में व उपभोक्ता रसायनों के निर्माण में प्रयुक्त होती है। ऐल्कीनें बहुलीकृत होकर बहुत से महत्वपूर्ण बहुलकों का निर्माण करती हैं।

ऐल्कीनों की संरचना तथा बन्ध :

- ऐल्कीने असंतृप्त हाइड्रोकार्बन होते हैं जिनमें कम से कम एक द्वि बंध उपस्थित होता है।
- इनको सामान्य सूत्र C_nH_{2n} से दर्शाया जाता है। (एक द्विबंध युक्त)
- एथीन में $C = C$ के मध्य के मध्य बन्ध लम्बाई 1.34 \AA होती है।
- इसकी बन्ध ऊर्जा का मान $146 \text{ kcal. mol}^{-1}$ होता है।
- ऐल्कीनीकृत ($C = C$) कार्बन का संकरण sp^2 होता है।
- πe^- का अभ्र (cloud), σ -बन्धित कंकाल के ऊपर तथा नीचे होता है।
- इन्हें ओलिफिन भी कहते हैं क्योंकि इस सजातीय श्रेणी का प्रथम सदस्य हैलोजन के साथ अभिक्रिया द्वारा तैलीय द्रव बनाता है।
- यौगिक संयुग्मी पॉलीईन या संचयित पॉलीईन या विलगित पॉलीईन रूप में पाये जाते हैं।

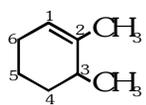
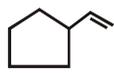
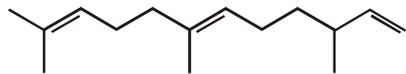


नोट : कोण $a < b$ π इलेक्ट्रॉनों के प्रतिकर्षण के कारण (द्विबंध - एकल बन्ध प्रतिकर्षण) > एकल बंध - एकल बंध प्रतिकर्षण)

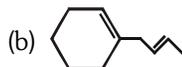
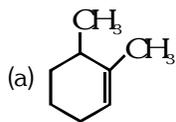
ऐल्कीनों तथा ऐल्काडाइईनों का IUPAC नामकरण :

सारणी- I

S.No.	यौगिक	नाम	प्रकार
1.	$(CH_3)_2C = CH_2$	2-मेथिल प्रोपीन	ऐल्कीन
2.	$CH_3-CH=CH-CH_2-CH=CH_2$	हेक्सा-1, 4-डाइईन	विलगित डाइईन
3.	$CH_2=CH-CH = CH_2$	ब्यूटा-1, 3-डाइईन	संयुग्मी डाइईन
4.	$CH_3-CH=C=CH-CH_3$	पेन्टा-2, 3-डाइईन	संचयित डाइईन
5.	$ \begin{array}{cccccccc} & & & & Cl & & & \\ & & & & & & & \\ 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 & 7 & \\ CH_3 & -CH_2 & -CH & =CH & -CH_2 & -CH & -CH_3 \end{array} $	6-क्लोरोहेप्ट-3-ईन	ऐल्कीन
6.	$ \begin{array}{cccccc} 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & \\ CH_2 & =CH & -CH & -C & -CH_3 & \\ & & & & & \\ & & & OCH_3 & & \end{array} $	4-मेथॉक्सी पेन्टा-1, 3-डाइईन	संयुग्मी डाइईन

S.No.	यौगिक	नाम	प्रकार
7.	$ \begin{array}{c} 1 \text{ CH}_2 = 2 \text{ CH} - 3 \text{ CH} - \text{C} \equiv \text{CH} \\ \\ 4 \text{ H} \\ \\ 5 \text{ CH}_2 \end{array} $	3-एथिलपेन्टा-1, 4-डाइईन	विलगित डाइईन
8.	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \text{ CH}_2 \\ \quad \\ 6 \text{ CH}_3 - 5 \text{ CH}_2 - 4 \text{ C} = \text{C} - 3 \text{ CH}_2 - 2 \text{ CH}_2 - 1 \text{ CH}_3 \end{array} $	3-एथिल-4-मेथिलहेक्स-3-ईन	ऐल्कीन
9.		2, 3-डाईमेथिलसाइक्लोहेक्स-1-ईन	साइक्लोऐल्कीन
10.	$\text{CH}_2 = \text{C} = \text{CH}_2$	प्रोपाडाइईन	संचयित डाइईन
11.	$\text{CH}_2 = \text{C} = \text{O}$	ऐथीनॉन	ऐल्कीन
12.		मेथिलीनसाइक्लोपेन्टेन	ऐल्कीन
13.		साइक्लोपेन्टिलऐथीन	ऐल्कीन
14.		3, 7, 11-ट्राईमेथिलडूडेका-1, 6, 10-ट्राइईन	विलगित ट्राइईन

Ex. संरचना का IUPAC नाम है :

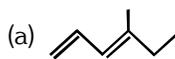


Sol. (a) 2, 3-डाईमेथिलसाइक्लोहेक्स-1-ईन ; (b) 1-(2-ब्यूटीनिल) साइक्लोहेक्स-1-ईन

Ex. निम्न की संरचना दीजिए

(a) 4-मेथिल-1, 3-हेक्साडाइईन ; (b) 1-आइसोप्रोपीनिलसाइक्लोपेन्टीन

Sol.



(b)



□ समावयवता :

ऐल्कीन श्रृंखला, वलय-श्रृंखला या क्रियात्मक, स्थिति, ज्यामितीय समावयवता और प्रकाशिक समावयवता प्रदर्शित करते हैं। (अधिक जानकारी के लिये समावयवता से सम्बंधित दी गई शीट देखें।)

Ex. $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$, $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \diagdown \quad / \\ \text{CH}_2 \end{array}$ में क्या सम्बन्ध है?

Sol. वलय श्रृंखला समावयवी

Ex. (a) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ (b) $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$ (c) $\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}=\text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ (d) $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ | \quad | \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array}$

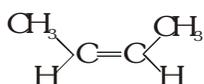
a,b,c,d के मध्य सम्बन्ध बताओ?

Sol. a और b - स्थिति समावयवी

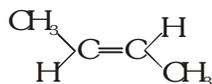
a और c - श्रृंखला समावयवी

a और d - वलय श्रृंखला समावयवी

b ज्यामितीय समावयवता भी दर्शाता है।

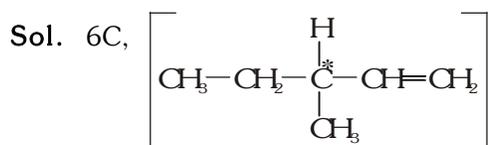


सिस-2-ब्यूटीन



ट्रांस-2-ब्यूटीन

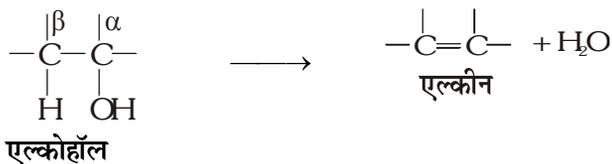
Ex. न्यूनतम कार्बन परमाणु युक्त प्रकाशिक सक्रिय ऐल्कीन का संरचना सूत्र बनाइये।



3-मेथिल-1-पेन्टीन

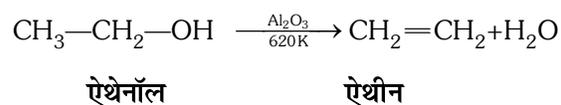
□ बनाने की सामान्य विधियाँ:

(1) एल्कोहॉल से : जब एक मोनो हाइड्रिक एल्कोहॉल की क्रिया एक निर्जलीकारक से करवाई जाती है तो एल्कोहॉल से H_2O निकलता है एवं ऐल्कीन बनती है। निर्जलीकरण के लिए एल्कोहॉल पर β -हाइड्रोजन की उपस्थिति आवश्यक है।

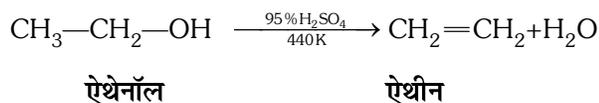


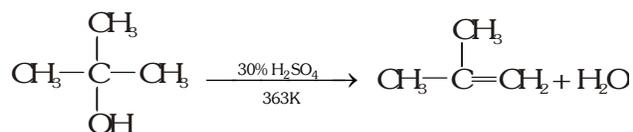
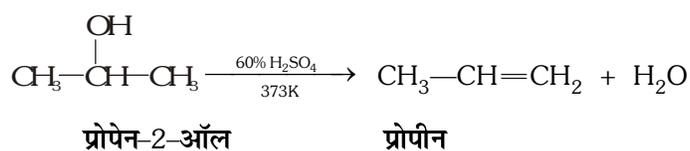
निर्जलीकरण Al_2O_3 या खनिज अम्ल के साथ गर्म करके किया जा सकता है।

(a) Al_2O_3 द्वारा निर्जलीकरण : एथेनॉल को Al_2O_3 के साथ 620K पर गर्म करने पर एथीन बनती है।



(b) खनिज अम्लों द्वारा निर्जलीकरण : एल्कोहॉल conc. H_2SO_4 के साथ गर्म करने पर ऐल्कीन बनाते हैं और यह अभिक्रिया अम्लीय निर्जलीकरण कहलाती है।



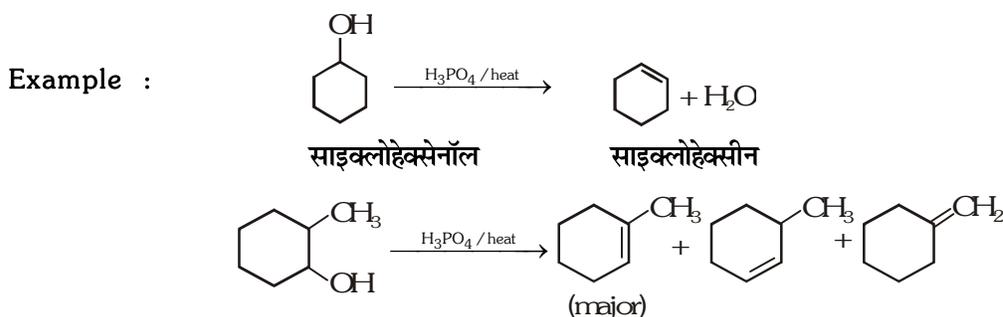


2-मेथिलप्रोपेन-2-ऑल 2-मेथिलप्रोपीन

उपरोक्त अभिक्रियाओं से स्पष्ट है कि एल्कोहल की अम्ल के प्रति क्रियाशीलता का क्रम है -

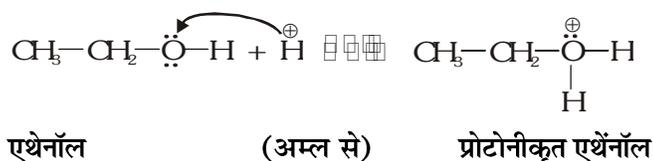


साइक्लोएल्कोहल के निर्जलीकरण से साइक्लोएल्कीन बनती है।

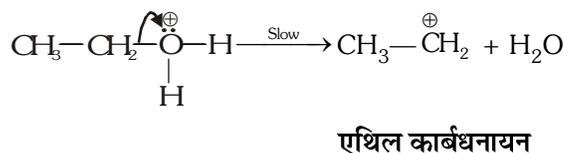


अभिक्रिया की क्रियाविधि : एल्कोहल के अम्लीय निर्जलीकरण में मध्यवर्ती कार्बोकेटायन बनता है। एथिल एल्कोहल का निर्जलीकरण निम्न क्रियाविधि द्वारा होता है।

Step I : एल्कोहॉल एक लुईस क्षार होने के कारण एक उत्कमणीय पद अम्ल से प्रोटॉन (H^+) निम्न प्रकार ग्रहण करता है-

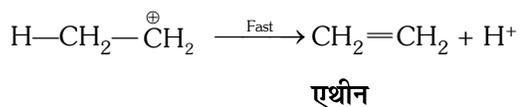


Step II : ऑक्सीजन की अधिक विद्युत ऋणता एवं उस पर धनावेश होने से वह इलैक्ट्रॉन को तीव्रता से आकर्षित करता है और C—O बंध टूट जाता है:



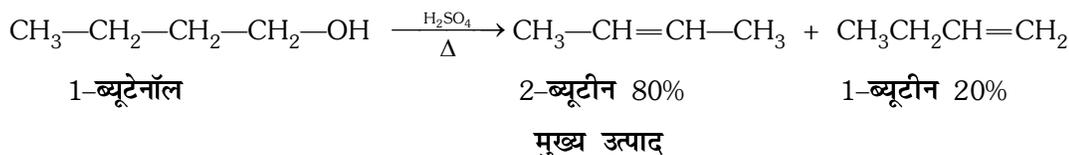
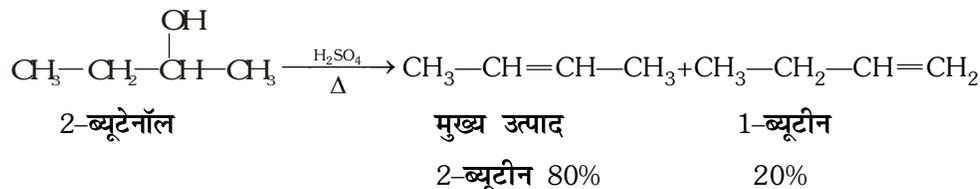
यह पद धीमा होने के कारण इसे दर निर्धारण पद भी कहते हैं।

Step III : कार्बोकेटायन प्रकृति में अस्थायी होता है और α -प्रोटॉन (H^+) निकालता है एवं तीव्र पद में एथीन बनता है।

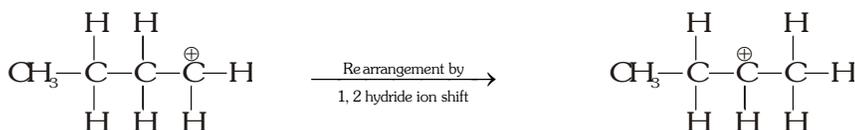
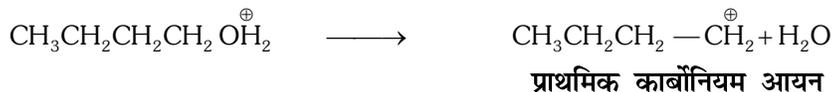
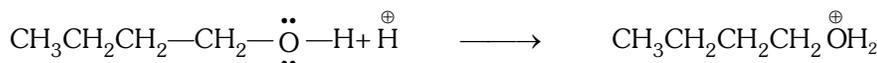


Note: द्वितीयक व तृतीयक एल्कोहॉल का सर्वोत्तम निर्जलीकरण तनु H_2SO_4 की उपस्थिति में होता है क्योंकि प्राप्त एल्कीन सांद्र अम्ल की उपस्थिति में बहुलक बनाता है।

सैटजैफ नियम : अभिक्रिया यदि विलोपन अभिक्रिया द्वारा दो संभव एल्कीन प्राप्त हों तो वह एल्कीन ज्यादा मात्रा में प्राप्त होते हैं जिसमें द्विबंधीय कार्बन पर अधिकतम एल्किल समूह होते हैं।

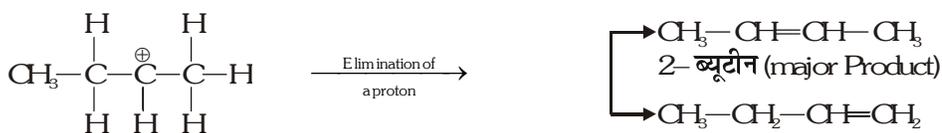


Mechanism : एल्कोहॉल का अम्ल उत्प्रेरकीय निर्जलीकरण में अधिक स्थाई कार्बोनियम आयन के निर्माण द्वारा होता है।



प्राथमिक कार्बोनियम आयन

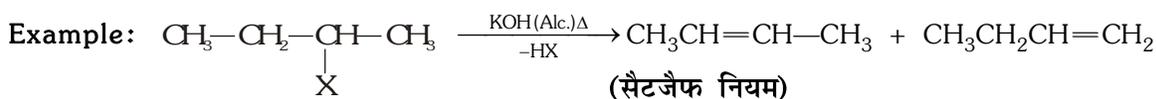
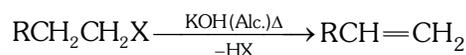
2° कार्बोनियम अधिक स्थायी



1-ब्यूटीन (minor product)

(सैटजैफ नियम)

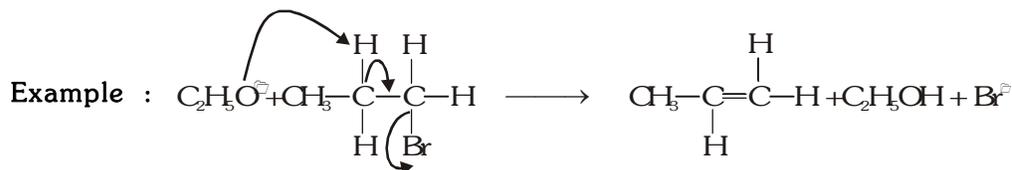
(2) एल्किल हैलाइड से (विहाइड्रोहैलोजनीकरण द्वारा) : HX अणु का सबस्ट्रेट अणु द्वारा एल्कोहॉलीय KOH या NaNH_2 द्वारा विलोपन।



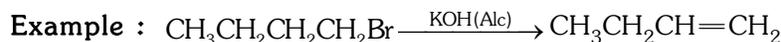
एल्किल समूह हेतु : tertiary > secondary > primary

हैलाइड में हैलोजन हेतु : आयोडाइड > ब्रोमाइड > क्लोराइड > फ्लोराइड

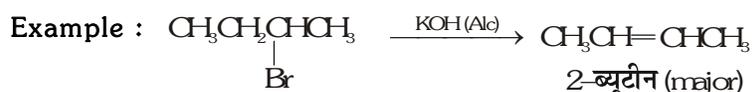
यह एकल पद प्रक्रिया है। प्रोटोन का निकलना, C_{α} व C_{β} के मध्य बहुल बंध का बनना तथा समूह X का निकलना क्रमिक रूप से होता है (E_2 क्रियाविधि)



$$\text{अभिक्रिया की दर} \propto [CH_3CH_2CH_2Br] [C_2H_5O^-]$$

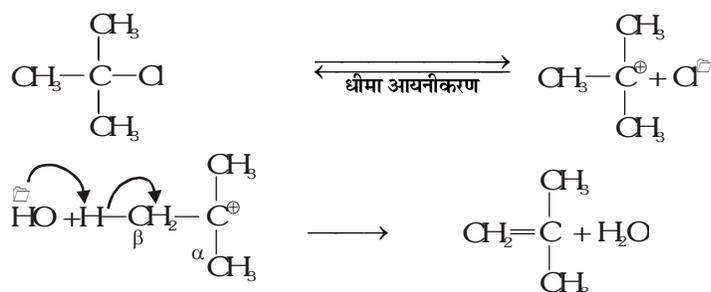


1-ब्यूटीन

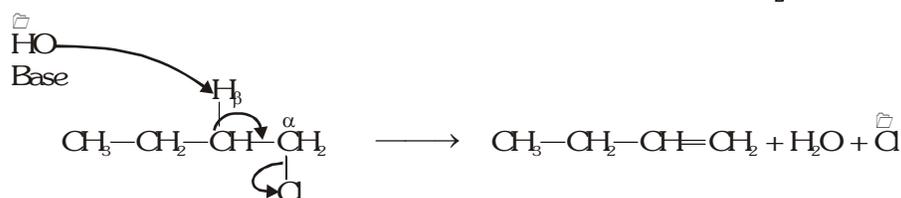


प्राथमिक तथा द्वितीयक एल्किल हैलाइड E_2 क्रियाविधि द्वारा विलोपन अभिक्रिया प्रदर्शित करते हैं।
तृतीयक एल्किल हैलाइड E_1 क्रियाविधि प्रदर्शित करते हैं चूंकि ये अधिक स्थाई कार्बोनियम आयन देते हैं।

E_1 mechanism :



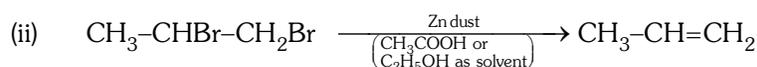
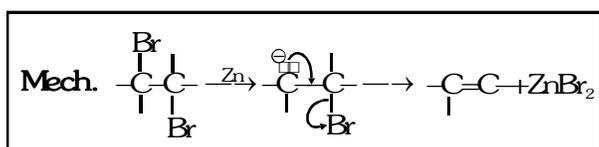
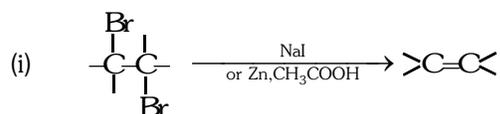
E_2 mechanism : वे सभी एल्किल हैलाइड जो आयनन पर स्थाई कार्बोनियम नहीं देते, E_2 क्रियाविधि दर्शाते हैं।



(A) निकटवर्ती डाईहैलाइडो के विहैलोजनीकरण द्वारा :

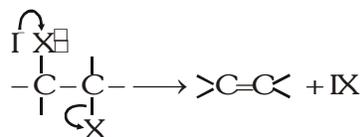
जैम डाई हैलाइड-वे हैलाइड जिनमें दो हैलोजन परमाणु एक ही कार्बन परमाणु से जुड़े हो तथा विसिनल डाईहैलाइड-वे हैलाइड जिनमें दो हैलोजन परमाणु निकटवर्ती कार्बन परमाणु से जुड़े हो। विसिनल डाईहैलाइडों का विहैलोजनीकरण, ऐसीटिक अम्ल अथवा ऐथेनॉल की उपास्थिति में, ऐसीटोन में NaI अथवा Zn के द्वारा सम्पन्न कराया जा सकता है।

◆ सामान्य अभिक्रिया :



Mech.

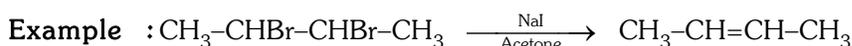
ऐसीटोन में NaI के साथ :



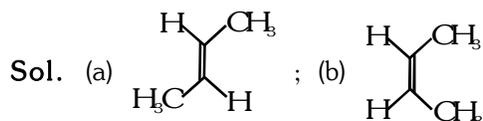
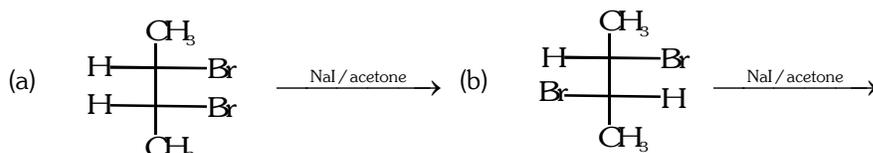
इसमें हैलोजन परमाणुओं का एण्टीविलोपन होता है

टिप्पणी :

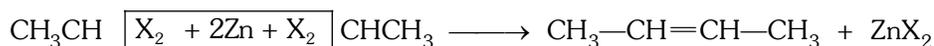
- दोनों में E₂ विलोपन होता है।
- दोनों में त्रिविम विशिष्ट एण्टीविलोपन होता है।



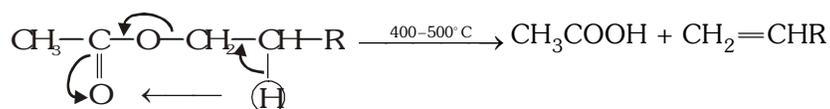
Ex. निम्न अभिक्रियाओं में उत्पाद को पहचानिएँ :



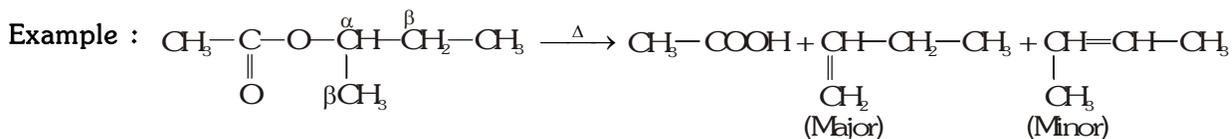
(B) जैम डाइ हैलाइड से : उच्च एल्कीन प्राप्त होती है।



(3) एस्टर के तापीय अपघटन से :

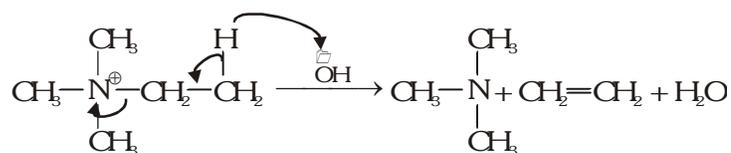


Hoffmann's Rule : एस्टर के ताप अपघटन में कम प्रतिस्थापी या कम स्थायी एल्कीन मुख्य उत्पाद होती है।

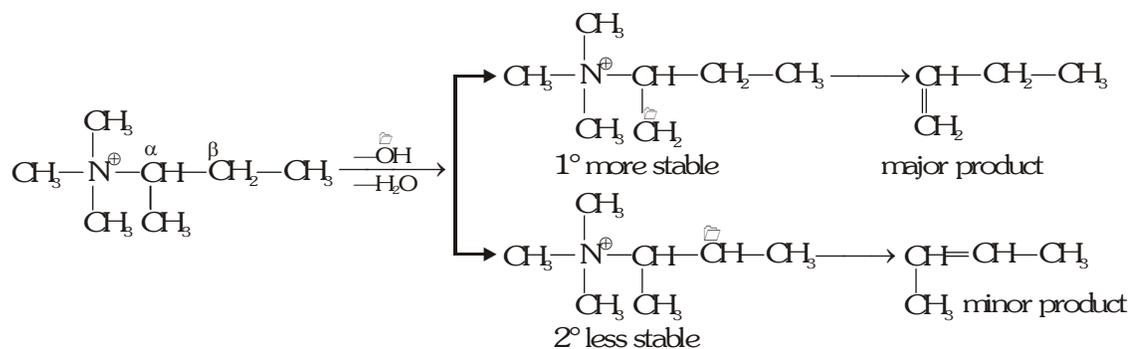


इस अभिक्रिया में एल्कीन बनाने के लिए एस्टर के एल्कील समूह की β-हाइड्रोजन कीटो समूह की ऑक्सीजन से आकर्षित होती है।

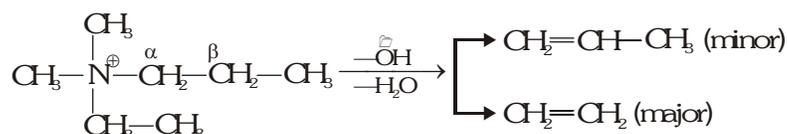
(4) चतुष्क अमोनियम आयन के तापीय अपघटन द्वारा :



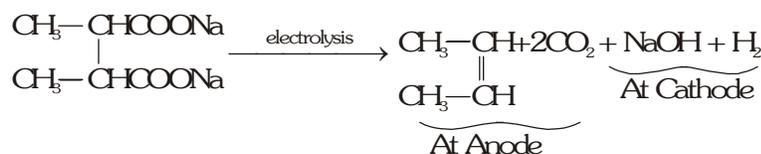
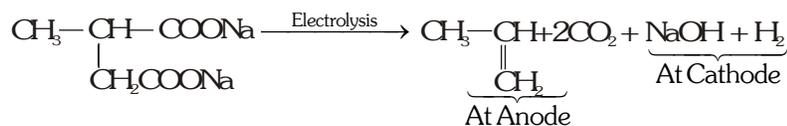
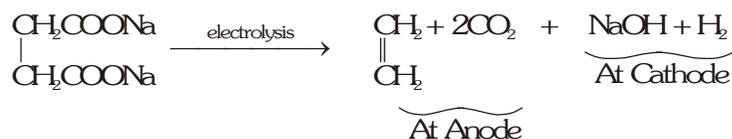
Example:



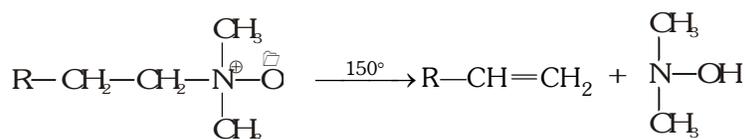
Example :



- (a) इस अभिक्रिया में टेट्रा-एल्किल अमोनियम आयन की β -हाइड्रोजन एक क्षार द्वारा आकर्षित होती है एवं एल्कीन बनती है।
- (b) इस अभिक्रिया में मध्यवर्ती कार्बेनायन बनता है अतः उत्पाद की प्राप्ति कार्बेनायन के स्थायित्व पर निर्भर होती है।
- (c) इस अभिक्रिया में हॉफमान नियम अनुसरित होता है।
- (6) कोल्बे विद्युत अपघटन द्वारा : संतृप्त डाई कार्बोक्सिलिक अम्ल के सोडियम तथा पोटेशियम लवण के तनु विलयन का विद्युत अपघटन करने पर एल्कीन प्राप्त होते हैं।



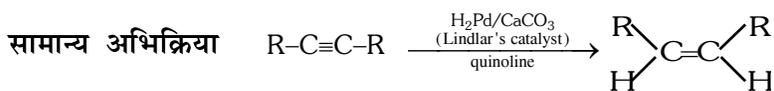
(7) Pyrolysis of Tri alkyl amine Oxide : (Cope Reaction)



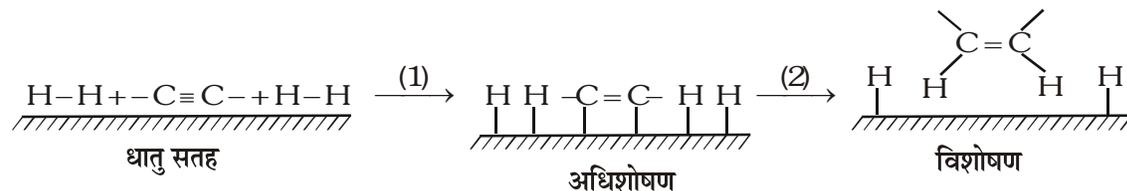
(8) ऐल्काइनों का हाइड्रोजनीकरण :

- (i) ऐल्काइनों के आंशिक अपचयन द्वारा

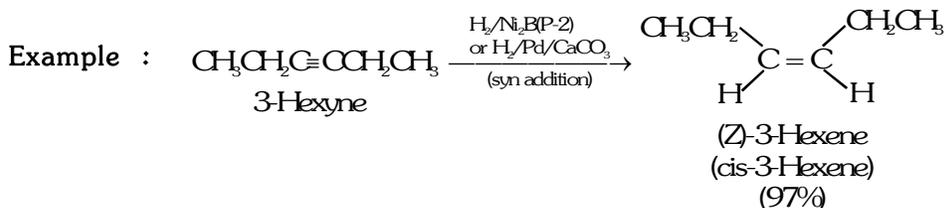
- (a) विषाक्त उत्प्रेरक की उपस्थिति में एल्काइनों के उत्प्रेरकीय हाइड्रोजनीकरण द्वारा (हाइड्रोजन का सिन योग: सिस-एल्कीन का संश्लेषण। यह निम्न के द्वारा होता है।
- (i) लिंडलर : लेड ऐसीटेट तथा क्विनोलीन के साथ कैल्शियम कार्बोनेट पर धात्विक पैलेडियम का जमाव।
- (ii) P-₂ उत्प्रेरक (Ni₂B निकल बोराइड)



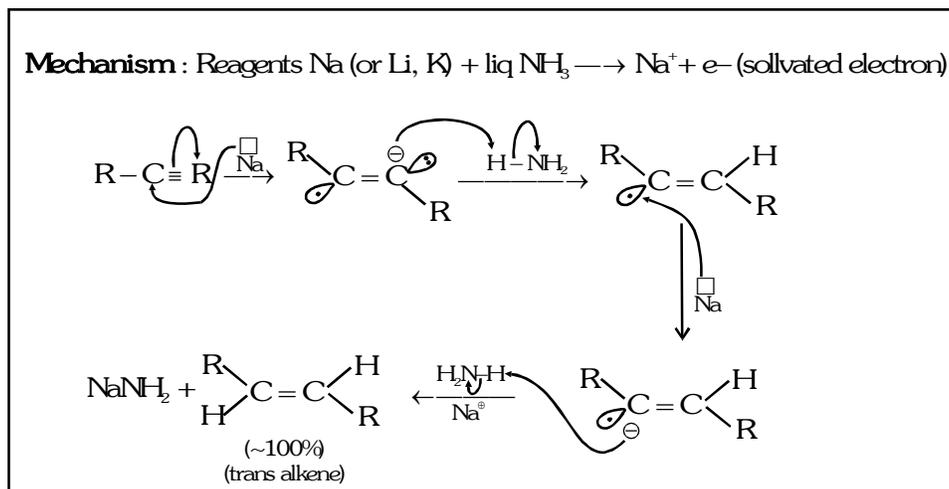
हाइड्रोजनीकरण की क्रियाविधि :

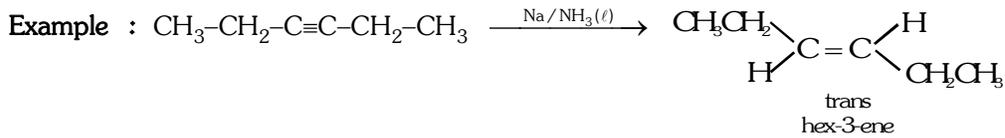


पद : क्रियाकारक एल्काइनों अणुओं तथा हाइड्रोजन अणुओं का अधिशोषण धातु उत्प्रेरक की सतह पर होता है। यह रासायनिक अधिशोषण है। इस अवस्था में, क्रियाकारक एक दूसरे के बहुत समीप होते हैं। इसलिए हाइड्रोजन परमाणुओं का, कार्बन के साथ बन्ध बनना प्रारम्भ हो जाता है। दो हाइड्रोजन परमाणुओं का दो त्रिबंध कार्बन परमाणु के π बन्ध से एक ही तरह योग होता है तथा एक समपक्ष या सिन योगात्पाद बनता है। एल्कीन उत्पाद अब उत्प्रेरक की सतह से बाहर आ जाता है।

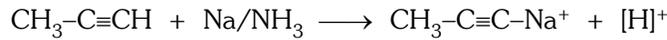


- (b) बर्च अपचयन : (हाइड्रोजन का एण्टीयोग : ट्रांस एल्कीनों का निर्माण)

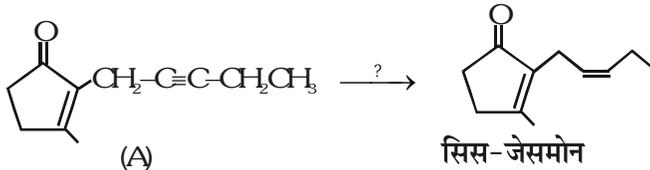




Note : अपचयन की इस प्रक्रिया को सीमावर्ती ऐल्काइनों ($\text{R-C}\equiv\text{CH}$) के अपचयन में प्रयुक्त नहीं करते हैं क्योंकि समीवर्ती ऐल्काइनों, सोडियम धातु के साथ क्रिया करके सोडियम लवण का निर्माण कर लेते हैं।



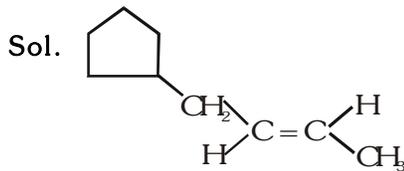
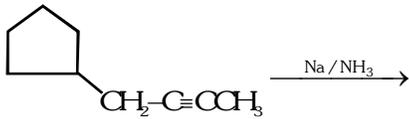
Ex. निम्न के निर्माण में प्रयुक्त होने वाले क्रिया कारक को पहचानिए।



Sol. H_2 /लिंडलर उत्प्रेरक



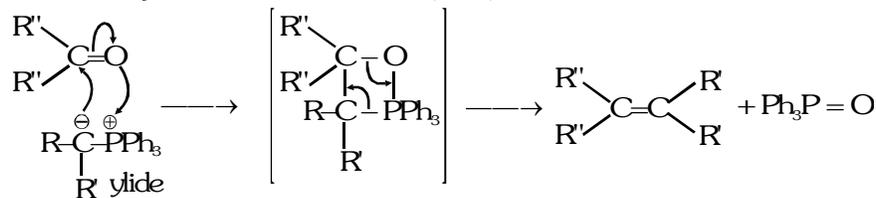
Ex. निम्नलिखित अभिक्रिया में उत्पाद को पहचानिए :



(9) विटिंग (अभिक्रिया द्वारा) :

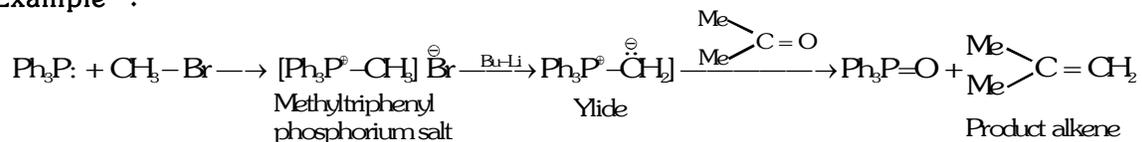
ऐल्डीहाइड तथा कीटोनों को एक विशेष श्रेणी के यौगिकों द्वारा जिन्हें फॉस्फोरस यिलाइड (ylides) कहते हैं के द्वारा ऐल्कीनों में परिवर्तित किया जा सकता है। इस अभिक्रिया को विटिंग अभिक्रिया कहते हैं।

फॉस्फोरन के ट्राइफेनिल समूह की, ऐल्डीहाइड अथवा कीटोन के ऑक्सीजन परमाणु को चक्रिय संकरण अवस्था के द्वारा खींचने की प्रबल प्रवृत्ति होती है। इस प्रकार एक ऐल्कीन का निर्माण होता है।



(R, R', R'' तथा R''' हाइड्रोजन अथवा कोई ऐल्किल समूह हो सकता है।)

Example :



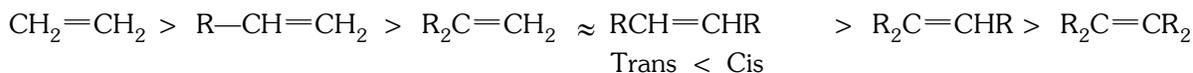
एल्कीनों/ हाइड्रोजनकार्बनों के भौतिक गुण :

	भौतिक गुण	सजातीय श्रेणी	समावयवी
1.	भौतिक अवस्था	$C_1 - C_3$ गैसीय $C_4 - C_{20}$ द्रव $> C_{20}$: ठोस	
2.	द्विध्रुव आघूर्ण (μ)		सिस > ट्रांस
3.	ध्रुवीयता	-	सिस > ट्रांस ($C_{ab}=C_{ab}$ प्रकार की एल्कीनों के लिए)
4.	गलनांक	आण्विक द्रव्यमान के साथ बढ़ता	ट्रांस > सिस
5.	क्वथनांक	आण्विक द्रव्यमान के साथ बढ़ता	सिस > ट्रांस # श्रृंखला के बढ़ने पर क्वथनांक घटता है
6.	घुलनशीलता	प्रायोगिक रूप से जल में अघुलनशील है परन्तु अधु ध्रुवीय विलयन जैसे बेंजीन पेट्रोलियम ईथर आदि में घुलनशील है	$\begin{array}{c} C \\ \\ C-C=C < C-C=C-C \end{array}$ ध्रुवीयता बढ़ती है, क्वथनांक बढ़ता है सिस > ट्रांस विलायकों में घुलनशीलता बढ़ती है
7.	स्थायित्व		ट्रांस > सिस (सिस समावयवियों में वान्डरवाल बल प्रतिकर्षण अधिक होता है।)

□ रासायनिक गुण : एल्कीन, एल्केन से अधिक क्रियाशील है क्योंकि

- (a) द्विबंध के π इलेक्ट्रॉन कार्बन नाभिक से दूर स्थित होते हैं अतः ये कम बल से बंधित होते हैं।
(b) π बंध, σ बंध से दुर्बल होते हैं तथा आसानी से विखंडित होते हैं।

एल्कीन की क्रियाशीलता का क्रम :



एल्कीन की क्रियाशीलता, हाइड्रोजनीकरण की ऊष्मा के रूप में प्रदर्शित की जाती है। जिनती अधिक हाइड्रोजनीकरण ऊष्मा ($\Delta H = -ve$) होगी, उतनी ही अधिक क्रियाशीलता होगी। एल्कीन की क्रियाशीलता निम्न कारणों पर भी निर्भर करती है।

- (i) त्रिविम बाधा (ii) अति संयुग्मन (iii) दहन की ऊष्मा

एल्कीन निम्न अभिक्रिया देते हैं :

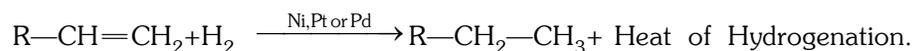
- (a) योगात्मक अभिक्रिया (b) ऑक्सीकरण अभिक्रिया (c) प्रतिस्थापन अभिक्रिया
(d) बहुलीकरण अभिक्रिया (e) समावयवीकरण

एल्कीन	दहन की ऊष्मा (kJ/mol)	हाइड्रोजनीकरण की ऊष्मा (kcal/mol)
1-ब्यूटीन	2719	30.3
आइसोब्यूटीन	2703	27.2
सिस-2-ब्यूटीन	2712	28.6
ट्रांस-2-ब्यूटीन	2707	27.6

(A) योगात्मक अभिक्रिया :

[A₁] FREE RADICAL ADDITION

◆ H₂ का योग :

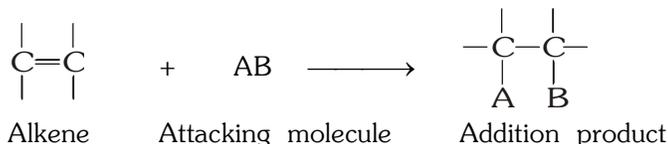


Note: (a) अभिक्रिया उष्माक्षेपी है। यह ऊष्मा हाइड्रोजनीकरण की ऊष्मा कहलाती है।

(b) एल्कीन का स्थायित्व $\propto \frac{1}{\text{हाइड्रोजनीकरण ऊष्मा}} \propto \frac{1}{\text{एल्कीन की H}_2 \text{ के साथ क्रियाशीलता}}$

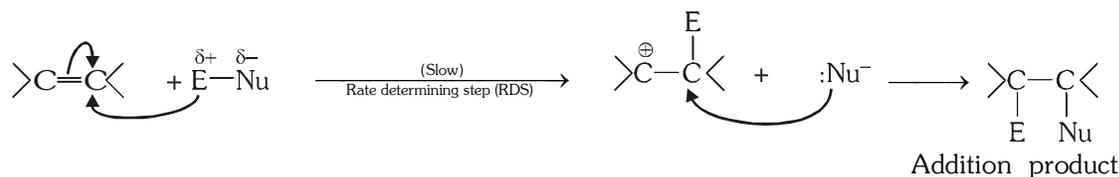
(c) ये प्रक्रिया, वनस्पति तेल का हाइड्रोजनीकरण कर वनस्पति घी बनाने में प्रयुक्त होती है।

(B) [A₂] ELECTROPHILIC ADDITION REACTIONS: अणु में >C=C< बन्ध की उपस्थिति के कारण, एल्कीन सामान्यतः योगात्मक अभिक्रिया में भाग लेती है।



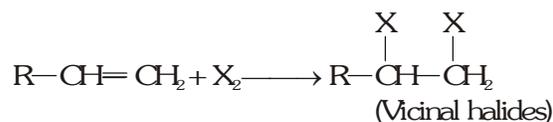
अभिक्रिया की दृष्टि से एल्कीन में योग सामान्यतया प्रकृति में इलेक्ट्रॉनसन्धे होता है जिसका मतलब है कि आक्रमणकारी अभिकर्मक जो पहला आक्रमण करता है एक इलेक्ट्रॉनसन्धे होता है क्योंकि यहाँ द्विबंध पर इलेक्ट्रॉन घनत्व अधिक होता है। अभिक्रिया दो पदों में सम्पन्न होती है।

Step I : द्विबंध का π -इलेक्ट्रॉन आच्छद आक्रमणकारी अणु (E-Nu) की ध्रुवता का कारण होता है जो कि टूटकर आक्रमण के लिये इलेक्ट्रॉनसन्धे (E⁺) देता है। द्विबंध लगातार इलेक्ट्रोमेरिक प्रभाव दर्शाता है और एक कार्बोकेटायन मध्यवर्ती बनाने के लिये इलेक्ट्रॉनसन्धे द्वारा आक्रमण धीमे पद में होता है।

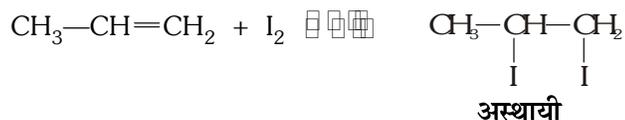


Step II : धीमे पद में निकला हुआ नाभिकसन्धे (:Nu⁻) त्रीव पद में इच्छित योगोत्पाद देने के लिये कार्बोकेटायन के साथ जुड़ता है।

1. हैलोजन का योग : यह इलेक्ट्रॉनसन्धे योगात्मक अभिक्रिया है।

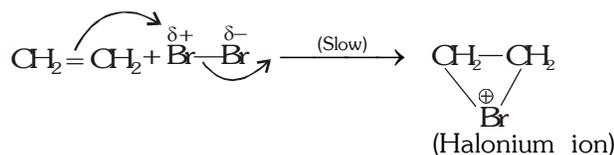


- Note: (a) हैलोजन की क्रियाशीलता का क्रम : $\text{Cl}_2 > \text{Br}_2 > \text{I}_2$
- (b) F_2 का योग, ऊष्माक्षेपी अभिक्रिया है तथा इसे नियंत्रित करना कठिन है।
- (c) एल्कीन में Br_2 का योग, अणु की असंतृप्ता को परखने का अच्छा परिक्षण है। ब्रोमीन का भूरा रंग उड़ जाता है। CCl_4 में 5% Br_2 का यौगिक से क्रिया कर रंगहीन होना असंतृप्ता दर्शाता है। रंगहीन डाई ब्रोमो उत्पाद प्राप्त होता है।
- (d) I_2 एल्कीन से धीमे अभिक्रिया करता है तथा निकटवर्ती डाई हैलाइड देता है जो कि अस्थायी है व प्राप्त उत्पाद से I_2 विलोपित हो कर पुनः एल्कीन देता है। क्योंकि आयोडीन अधिक आकार के कारण अतिव्यापन कर जाते हैं।

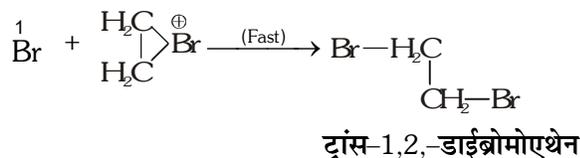


◆ Mechanism :

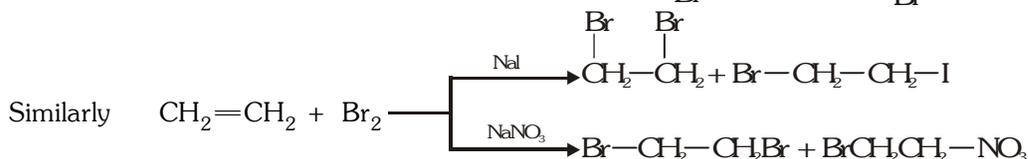
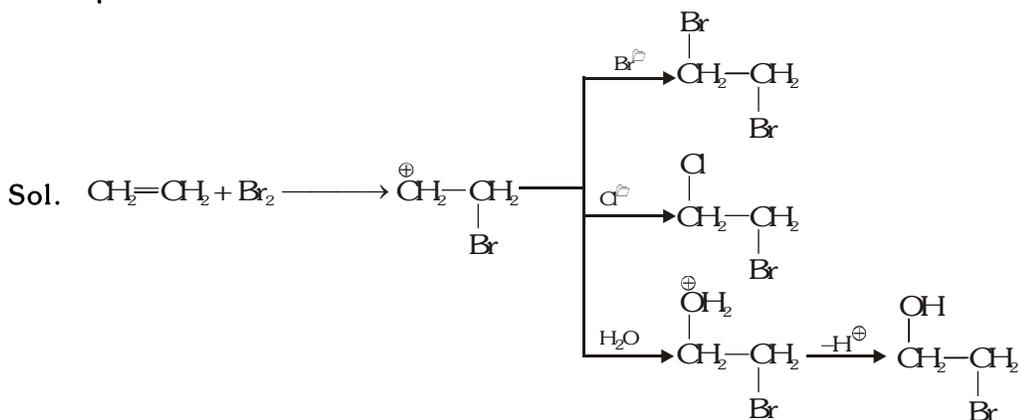
यह एक रोचक तथ्य है कि उत्पाद जो कि मुख्यत बनता है प्रकृति में ट्रांस योग का परिणाम होता है जबकि सिस समावयवी तुलनात्मक रूप से कम मात्रा में प्राप्त होता है। जबकि कार्बोकेटायन मध्यवर्ती समतलीय (sp^2 hybridised) होता है, दोनों सिस और ट्रांस योगोत्पाद अधिकांशतया समान मात्रा में बनता है इलेक्ट्रॉनस्नेही के आक्रमण द्वारा चक्रीय आयन बनने की स्थिति में ट्रांस उत्पाद को सत्यापित किया जा सकता है।



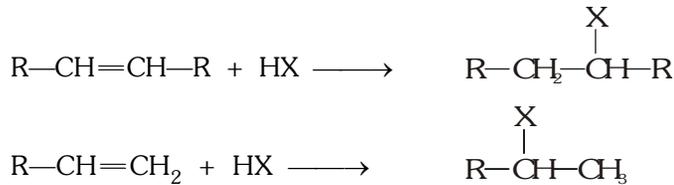
चक्रीय धनायन पर Br^- का आक्रमण पहले से ही उपस्थित Br परमाणु के विपरित दिशा से होता है जहाँ त्रिविम विन्यासी बाधा को कम करने के लिये ब्रोमीन परमाणु उपस्थित होता है।



Ex. $\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{Br}_2 \xrightarrow{\text{aq. NaCl}}$ उत्पाद, उत्पाद क्या है?
एथिलीन



(2) हैलोजन अम्ल का योग :



Note: (i) हाइड्रोजन हैलाइड की क्रियाशीलता का क्रम : $HI > HBr > HCl > HF$

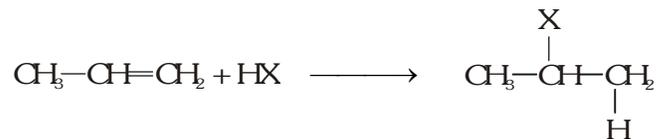
(ii) ये अभिक्रिया इलेक्ट्रोस्नेही योगात्मक अभिक्रिया का उदाहरण है।

(iii) एल्कीन में योगात्मक अभिक्रिया अधिक स्थाई कार्बोनियम आयन के निर्माण से होती है।

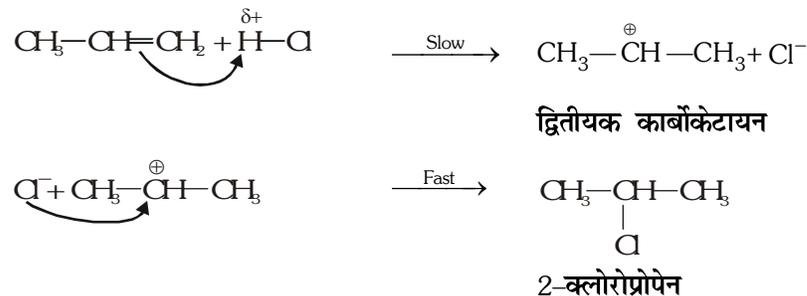
(iv) असममित एल्कीन ($R-CH=CH_2$) में HX का योग मारकोनीकॉफ नियम से होता है।

□ मार्कोनीकॉफ नियम :

(a) प्रथम नियम : यदि असममित असंतृप्त हाइड्रोकार्बन पर HX का योग होता है तो हैलोजन अणु उस असंतृप्त कार्बन पर जाता है जिस पर कम हाइड्रोजन होते हैं।



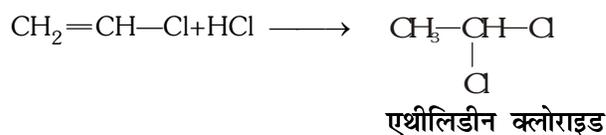
Mechanism : प्रोपीन पर HCl का योग इलेक्ट्रॉन स्नेही अभिक्रिया है।



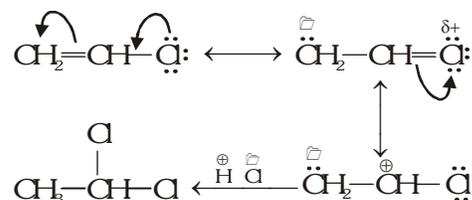
बहुत कम मात्रा में प्राथमिक कार्बोकेटायन ($CH_3-CH_2-\overset{\oplus}{C}H_2$) बनता है, यह द्वितीयक कार्बोकेटायन की तुलना में कम स्थायी होता है। मारकोनीकॉफ नियम को निम्न प्रकार भी परिभाषित किया जा सकता है:

असममित एल्कीन पर इलेक्ट्रॉन स्नेही योग अधिक स्थायी कार्बोकेटायन के अनुसार होता है।

(b) द्वितीय नियम : वाइनिल हैलाइड व इसके समान यौगिकों में HX का योग होने पर हैलोजन उस कार्बन पर जाता है जहां पहले से ही हैलोजन विद्यमान हो।



◆ Mechanism :



वाइनिल क्लोराइड में दो प्रभाव कार्य करते हैं ये दोनों प्रभाव विपरीत दिशा में प्रभावित होते हैं।

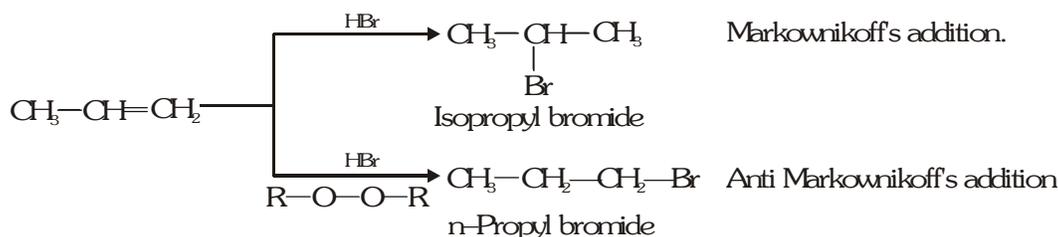
- प्रेरणिक प्रभाव - इलेक्ट्रॉन आकर्षी (-I) प्रभाव (क्लोरीन का)
- अनुनाद प्रभाव - इलेक्ट्रॉन प्रतिकर्षी (+R) प्रभाव (क्लोरीन का)

आक्रमण के समय Cl का -I प्रभाव, अनुनाद प्रभाव से अधिक प्रभावी होता है। इसलिए +ve व -ve केन्द्र बनते हैं।

सभी ध्रुवीय अभिकर्मक जिसको सामान्य संरचना $\overset{\oplus}{Y}-\overset{\ominus}{Z}$ (है जैसे $\overset{\oplus}{H}-\overset{\ominus}{X}$, $\overset{\oplus}{H}-\overset{\ominus}{OH}$, $\overset{\oplus}{H}-\overset{\ominus}{SO_3H}$, $\overset{\oplus}{X}-\overset{\ominus}{OH}$) असममित असंतृप्त यौगिक से मारकोनीकोफ नियम द्वारा जुड़ता है। इस प्रकार के योग सामान्य मारकोनीकोफ योग कहलाते हैं जबकि विपरीत अवस्था के योग विपरीत मारकोनीकोफ योग कहलाते हैं।

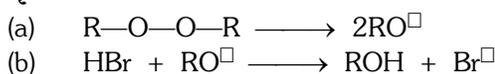
□ विपरीत मारकोनीकोफ नियम या परॉक्साइड प्रभाव या खराश नियम :

- ऑक्सीजन या परॉक्साइड की उपस्थिति में HBr का असममित असंतृप्त यौगिक से योग मारकोनीकोफ नियम के विपरीत होता है। यह प्रभाव, परॉक्साइड प्रभाव कहलाता है ये प्रभाव योग की क्रियाविधि में अंतर के कारण है।
- सामान्य मारकोनीकोफ योग आयनिक क्रियाविधि से होता है।
- परॉक्साइड की उपस्थिति में HBr का योग मुक्त मूलक क्रियाविधि से होता है।

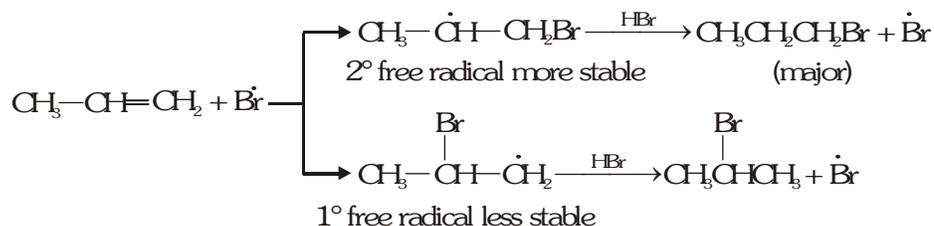


◆ Mechanism :

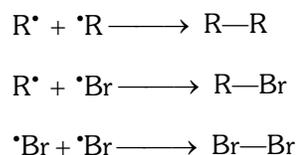
(i) श्रृंखला प्रारंभन :



(ii) श्रृंखला संचरण :



(iii) श्रृंखला समापन :

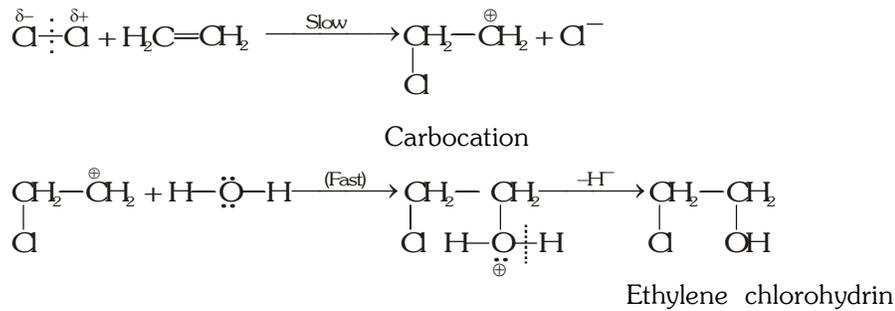


Ex. परॉक्साइड की उपस्थिति में HCl व HI विपरीत मारकोनीकोफ उत्पाद नहीं देते क्यों?

Sol. (a) H-Cl बंध, H-Br बंध से अधिक प्रबल है इसीलिए परॉक्साइड से प्राप्त एल्कोक्सी मुक्त मूलक इस बंध को विखंडित नहीं कर पाता।

(b) H-I बंध, H-Br से दुर्बल है व एल्कोक्सी मूलक इसे आसानी से तोड़ लेता है। किन्तु एल्कीन पर आयोडीन का योग उष्माशोषी है इसलिए ये अणु आपस में योग कर आयोडीन बना लेते हैं।

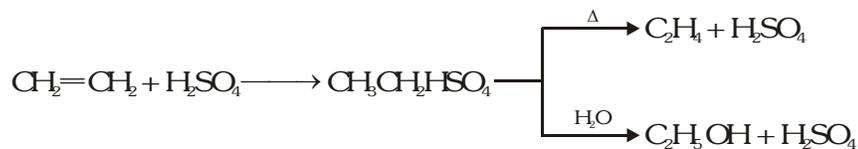
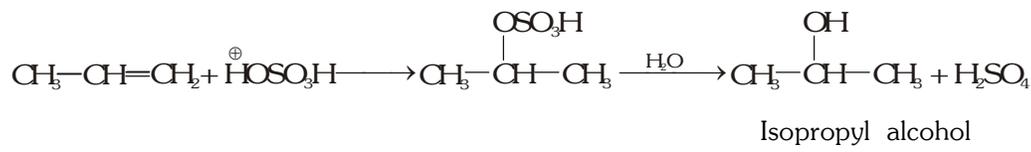
3. हाइपोहेलस अम्ल का योग : (HOX या X₂/H₂O) : यह इलेक्ट्रॉनस्नेही योगात्मक अभिक्रिया है और मारकॉनीकाॅफ नियम का अनुसरण करती है। इस अभिक्रिया में पहला आक्रमण इलेक्ट्रॉनस्नेही (Cl[⊕]) का होता है।



तीव्र पद में नाभिकस्नेही की तरह कार्य करने के लिये Cl⁻ आयन और H₂O अणु के बीच प्रतिस्पर्धा होती है लेकिन H₂O अच्छा नाभिकस्नेही है।

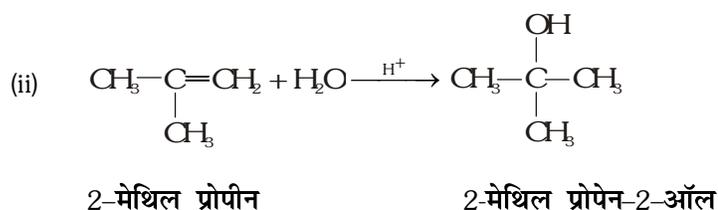
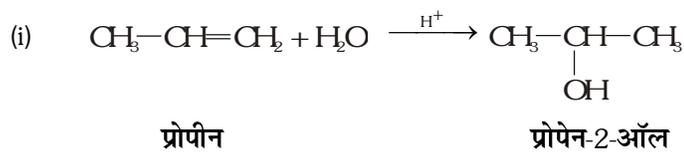


4. H₂SO₄ का योग : एल्कीन सांद्र H₂SO₄ से क्रिया कर एल्किल हाइड्रोजन सल्फेट देता है। एल्किल हाइड्रोजन सल्फेट जल अपघटन कर एल्कोहॉल देते हैं। यह अभिक्रिया एल्केन एवं एल्कीन के मिश्रण से एल्कीन को पृथक करने के लिए काम में ली जाती है।

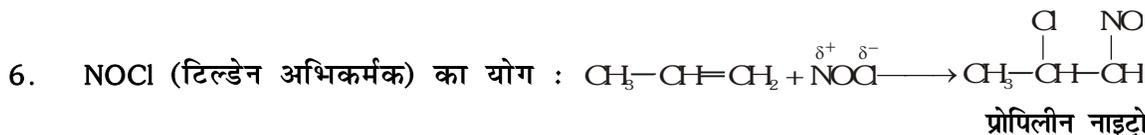
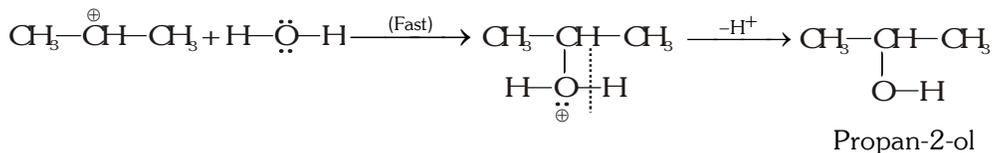
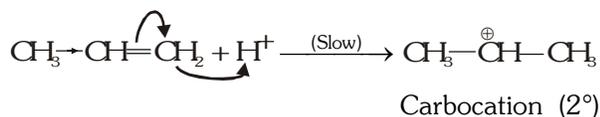


एथिल हाइड्रोजन सल्फेट को 430-440K ताप पर गर्म करने पर एथिलीन देता है। जबकि जल के साथ उबालने पर एथेनॉल प्राप्त होता है।

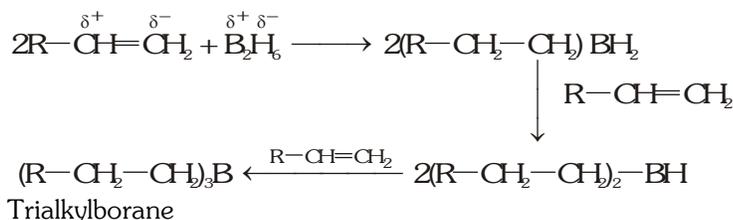
5. जल का योग (एल्कीन पर जलीयकरण) : प्रोपीन और उच्च एल्कीन अम्ल की उपस्थिति में जल से क्रिया कर एल्कोहल बनाते हैं। यह अभिक्रिया जलीयकरण अभिक्रिया कहलाती है। इस अभिक्रिया में मध्यवर्ती कार्बोकेटायन बनता है। अतः पुनर्विन्यास संभव है।



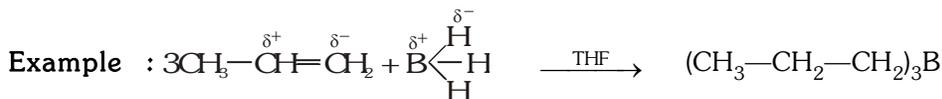
◆ Mechanism :



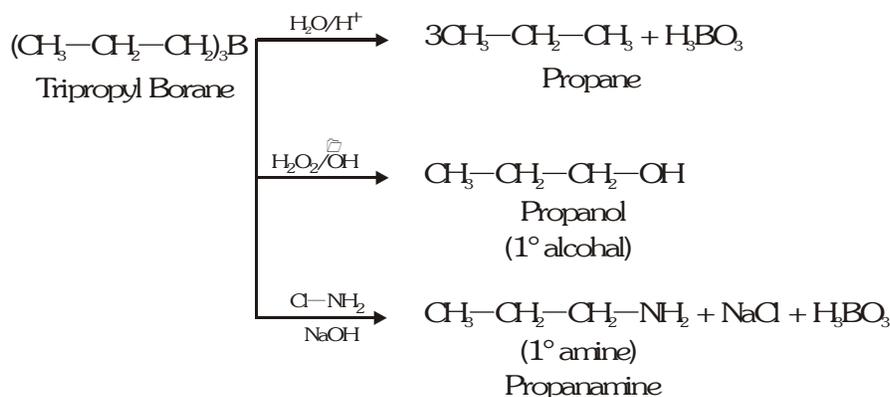
7. हाइड्रोबोरोनीकरण: एल्कीन पर डाईबोरेन का योग मार्कोनिकॉफ के नियम का पालन करता है। डाईबोरेन, एल्कीन से आसानी से क्रिया कर ट्राई एल्किल बोरेन देते हैं, यह क्रिया हाइड्रोबोरीकरण कहलाती है।



BH₃ अस्तित्व नहीं रखता या एकलक के रूप में स्थायी है इसलिए विलायक THF (टेट्राहाइड्रोफ्यूरेन) प्रयुक्त होता है।



BHR₂ भी लिया जा सकता है।

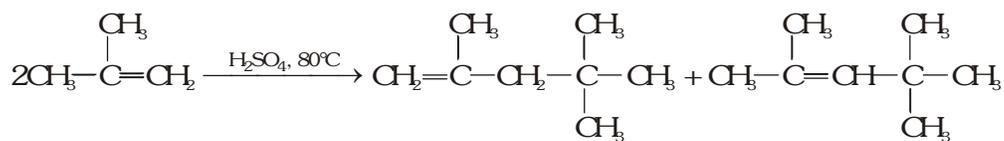


8. ऑक्सीमर्करीकरण - विमर्करीकरण : टेट्रा हाइड्रो फ्यूरेन (THF) में मर्करीक एसिटेट की क्रिया एल्कीन से कराते हैं तब योगात्मक उत्पाद का अपचयन जलीय NaOH विलयन में सोडियम बोरोहाइड्राइड से कराने पर एल्कोहॉल प्राप्त होता है। यह अभिक्रिया मार्कोनिकॉफ नियम का अनुसरण करती है।

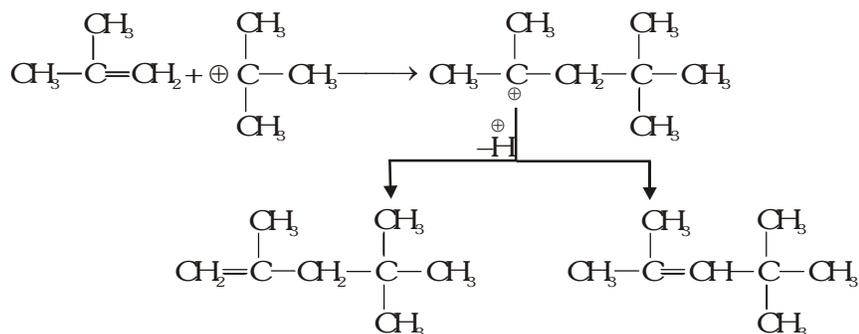
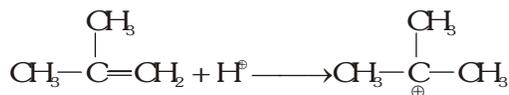


- (i) (AcO)₂ Hg/H₂O (Mercuric acetate) or (CH₃COO)₂ Hg/H₂O
 (ii) NaBH₄/NaOH

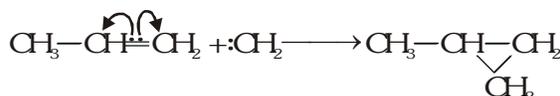
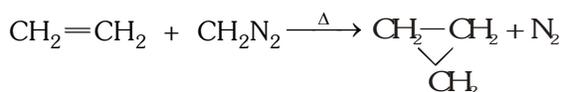
10. एल्कीनीकरण (एल्कीन्स का योग) : 80°C ताप पर H_2SO_4 या H_3PO_4 की उपस्थिति में आइसोब्यूटीलीन का द्वितीयकरण होता है फलस्वरूप ऑक्टीन के दो समावयवी प्राप्त होते हैं।



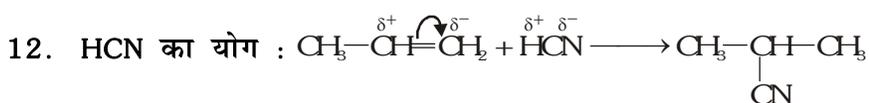
Mechanism :



11. कार्बीन का योग : एल्कीन पर कार्बीन का योग हमेशा डाई एजोमेथेन (CH_2N_2) द्वारा होता है। डाईएजोमेथेन से प्राप्त कार्बीन समूह एल्कीन से जुड़कर साइक्लोएल्केन्स देता है।

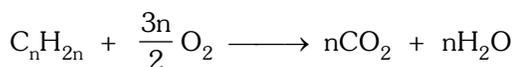


जबकि: CH_2 एक इलेक्ट्रॉन स्नेही (उदासीन) है तथा यहाँ द्विबंध पर अधिक इलेक्ट्रॉन घनत्व होता है। अतः :CH_2 का पहला आक्रमण द्विबंध पर होता है।



(B) ऑक्सीकरण अभिक्रियाएँ : एल्कीन ऑक्सीकारक पदार्थों द्वारा आसानी से आवसीकृत हो जाती है जिसमें आवसीकारक एल्कीन के द्विआबन्ध पर आक्रमण करते हैं। उत्पाद का बनना आवसीकारक पर निर्भर करता है।

(1) दहन : एल्कीन दहन पर CO_2 एवं H_2O देती है।



एक मोल एल्कीन के पूर्ण दहन के लिए O_2 के आवश्यक मोल $\frac{3n}{2}$ मोल।

Ex. 20 mL असंतृप्त गैसीय हाइड्रोकार्बन के पूर्ण दहन के लिये 90 mL ऑक्सीजन आवश्यक है तो हाइड्रोकार्बन क्या है ?

Sol. उपरोक्त पूछे गये प्रश्न के हल के लिये निम्न दो फार्मूले काम में ले सकते हैं

$$\frac{\text{हाइड्रोकार्बन का आयतन}}{\text{O}_2 \text{ का आयतन}} = \frac{2}{3n} \quad (\text{for Alkene})$$

$$\frac{\text{हाइड्रोकार्बन का आयतन}}{\text{O}_2 \text{ का आयतन}} = \frac{2}{3n-1} \quad (\text{for Alkyne})$$

उपरोक्त फार्मूले में मान रखकर हम हाइड्रोकार्बन का पता लगा सकते हैं जिसके लिये n प्राकृतिक संख्या है

$$\frac{20}{90} = \frac{2}{3n} \quad n = 3 \text{ अतः हाइड्रोकार्बन प्रोपीन है } [C_3H_6].$$

Ex. 1 मोल एल्कीन के पूर्ण दहन के लिये कितने मोल ऑक्सीजन आवश्यक है?



उपरोक्त समीकरण को ध्यान में रखते हुए

\therefore एल्कीन के 2 मोल के लिये, दहन हेतु $3n O_2$ आवश्यक है

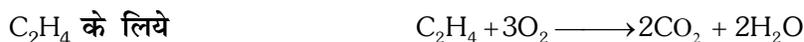
\therefore 1 मोल एल्कीन के लिये दहन हेतु $\frac{3n}{2}$ मोल O_2 आवश्यक होगी

$$= 1.5n \text{ mole of } O_2$$

Ex. ऑक्सीजन की उपस्थिति में एथीलीन और ब्यूटीलीन के 30 mL मिश्रण के जलने के लिये 150 mL ऑक्सीजन आवश्यक है। मिश्रण में एथीलीन और ब्यूटीलीन का आयतन क्या है।

Sol. माना आयतन $C_2H_4 = x$ mL

अतः ब्यूटीलीन का आयतन = $(30-x)$ mL



समीकरण से

\therefore 1 आयतन C_2H_4 के लिये, 3 आयतन O_2 आवश्यक है

\therefore C_2H_4 के x mL आयतन के लिये $3x$ mL आयतन O_2 आवश्यक



\therefore 1 आयतन C_4H_8 के लिये, 6 आयतन O_2 आवश्यक है

\therefore $(30-x)$ mL के लिये " " , 6 $(30-x)$ mL O_2 आवश्यक है

$$O_2 \text{ का कुल आयतन} = 3x + 6(30-x) \text{ mL} = 150 \text{ mL (Given)}$$

$$x = 10$$

\therefore मिश्रण में C_2H_4 का आयतन 10 mL है

\therefore मिश्रण में C_4H_8 का आयतन 20 mL है

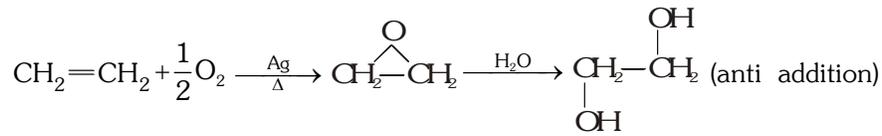
(2) ओजोनीकरण (अणु में असंतृप्ता का परीक्षण):

(i) द्विबन्ध पर ओजोन के योग के फलस्वरूप बने ओजोनाइड के जलीयकरण को ओजोनीकरण कहते हैं।

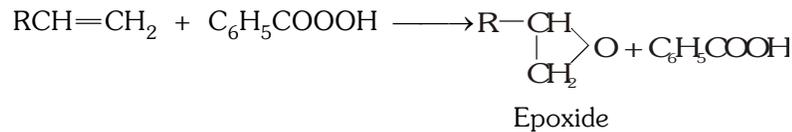
(ii) जब ओजोन को अक्रिय विलायक से प्रवाहित किया जाता है, तब ओजोन द्विबन्ध पर जुड़ कर ओजोनाइड बनाती है, ओजोनाइड विस्फोटक यौगिक होते हैं। इन्हें विलगित नहीं किया जा सकता

(4) एपॉक्सीकरण :

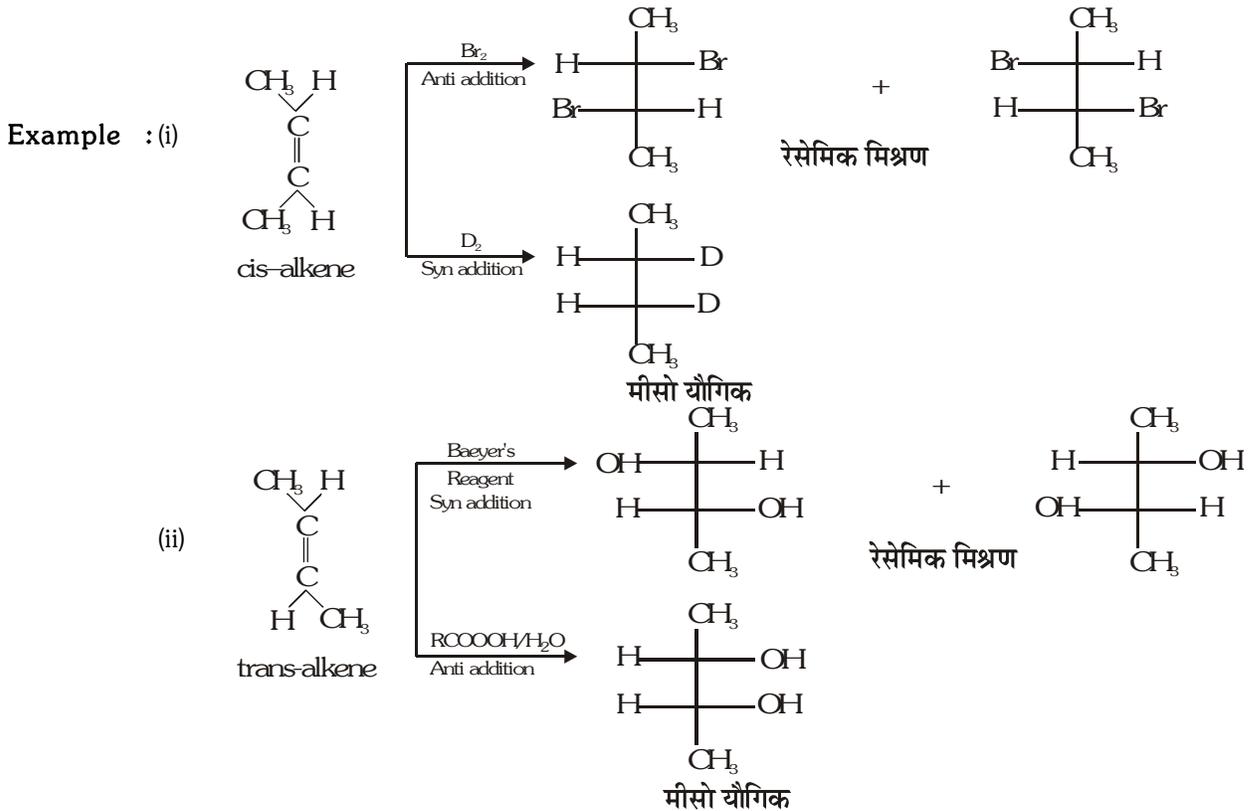
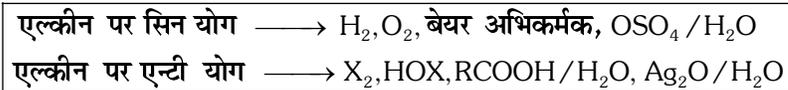
(a) एल्कीन, आक्सीजन से Ag उत्प्रेरक एवं 250°-400°C की उपस्थिति में क्रिया कर एपॉक्साइड बनाती है।



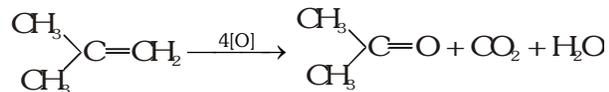
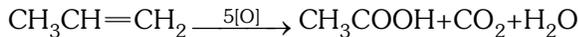
(b) प्रिलिशचैव अभिक्रिया : जब एल्कीन की क्रिया परबेन्जोइक एसिड से होती है तब एपॉक्साइड बनता है इस एपॉक्सीकरण को प्रिलिशचैव अभिक्रिया कहते हैं।



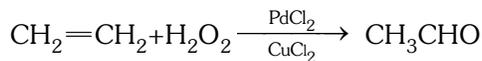
एमोन्स ने पाया कि परऑक्सी ट्राइफ्लोरो एसिटिक एसिड (CF₃COO₂H) एक बहुत अच्छा अभिकर्मक है जो एपॉक्सीकरण एवं हाइड्रोक्सीलीकरण में काम आता है।



(5) प्रबल आक्सीकारक द्वारा आक्सीकरण या आक्सीकारक विद्वलन: स्वयं एल्कीन्स अम्लीय परमेगनेट या अम्लीय डाइक्रोमेट द्वारा आसानी से अम्ल या कीटोन में आक्सीकृत हो जाती है। यह HCOOH बनाता है तो यह आगे आक्सीकृत होकर CO₂ एवं H₂O बनाता है। यह ध्यान में रखे कि कीटोनों का आगे आक्सीकरण नहीं होता।

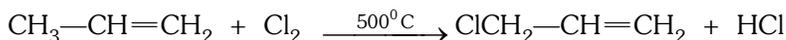


(6) कार्बन-कार्बन बन्ध के धारण के साथ आक्सीकरण (वाकर प्रक्रम) :



(C) SUBSTITUTION REACTION (Allylic substitution) :

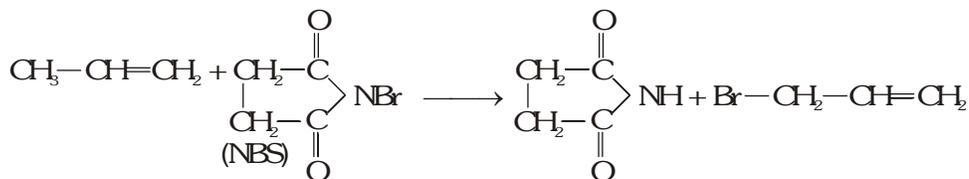
जब एल्कीनो की उच्च ताप पर Cl_2 एवं Br_2 के साथ क्रिया कराई जाती है, तो हेलोजन परमाणु एक एलिलिक हाइड्रोजन को प्रतिस्थापित कर देते हैं। असंतृप्त कार्बन परमाणु के पास वाला कार्बन परमाणु एलिलिक स्थिति दर्शाता है। यह मुक्त मूलक प्रतिस्थापन है।



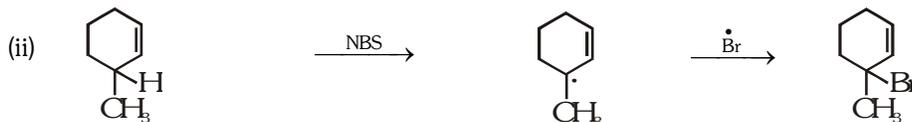
एलिल क्लोराइड

(3-क्लोरो-1-प्रोपीन)

एलिलिक ब्रोमीनीकरण के लिए N-ब्रोमो सक्सिनीमाइड (NBS) एक महत्वपूर्ण अभिकर्मक है।



यह प्रतिस्थापन अभिक्रिया एथीन द्वारा प्रदर्शित नहीं होती।



3° more stable

(D) POLYMERIZATION :

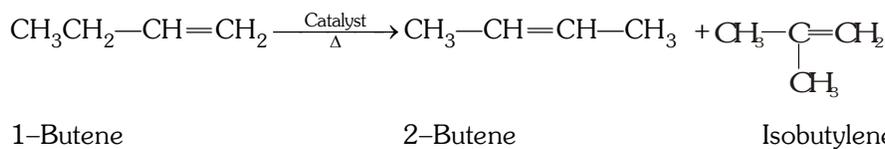
- दो या दो से अधिक अणु (समान यौगिक के) एकीकृत होकर एक लम्बी श्रृंखला का निर्माण करती है तथा जिसका मूलानुपाती सूत्र पहले के समान ही रहता है इस लम्बी श्रृंखला वाले अणु में संरचना इकाईयों की पुनरावृत्ति होती है, बहुलक कहलाते हैं तथा प्रारम्भिक सामान्य अणु एकलक एवं यह क्रिया योगात्मक बहुलीकरण कहलाता है।
- बहुलकीकरण का अणुभार, एकलक का गुणज होता है।

- (iii) बहुलीकरण, मुक्त मूलक या आयनिक क्रियाविधि द्वारा किया जा सकता है।
 (iv) ऑक्सीजन की उपस्थिति में मुक्त मूलक क्रियाविधि होती है।
 (v) जिगलर-नाटा उत्प्रेरक ($R_3Al+TiCl_4$) द्वारा योगात्मक बहुलीकीकरण आयनिक क्रियाविधि द्वारा किया जा सकता है।

बहुलक का नाम	एकलक की संरचना	बहुलक की संरचना	गुण	उपयोग
1. पॉलीवाइनिल क्लोराइड (PVC)	$CH_2=CH-Cl$	$\left(H_2C-CH \right)_n$ Cl	आसानी से (सांचों में ढाला) जा सकता है	हैंडबैग, रैनकोट वाइनिल फर्शों में
2. पॉलीटेट्रा - फ्लोरो ऐथिलीन या टेफ्लोन (PTFE)	$F_2C=CF_2$	$\left(F_2C-CF_2 \right)_n$	लचीला तथा विलायको के प्रति अक्रिय जैसे उबलता अम्ल तथा 598K तक गर्म एक्वारेजिया	नॉन स्टिक बर्तनों की परत के निर्माण में
3. प्राकृतिक रबर	$CH_2=CH-\overset{CH_3}{\underset{isoprene}{C}}=CH_2$		मोम जैसा तथा अप्रत्यास्थ	कठोर रबर वल्कनीकृत के निर्माण में प्रयुक्त होता है। यह कठोर रबर टायर, होज पाइप आदि के निर्माण में काम आता है
4. ऑरलोन	एक्राइलोनोइटाइल	$\left(H_2C-CH \right)_n$ CN	रेशेदार	वस्त्रों के निर्माण में प्रयुक्त होती है
5. पॉलीमेथिल मेथैक्रिलेट (PMMA)	$CH_2=C \begin{matrix} CH_3 \\ \\ COOCH_3 \end{matrix}$ मेथिल मेथैक्रिलेट	$\left(CH_2-C \begin{matrix} CH_3 \\ \\ C=O \\ \\ OCH_3 \end{matrix} \right)_n$		

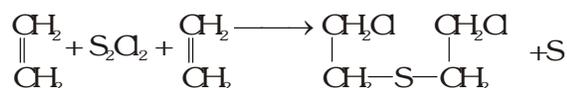
(E) ISOMERISATION :

एल्कीनो को 500° से $700^\circ C$ ताप या उत्प्रेरक $[AlCl_3$ या $Al_2(SO_4)_3]$ की उपस्थिति में गर्म करने पर इसका समावयवीकरण होता है।



□ उपयोग :

- प्लास्टिक निर्माण में
- आक्सी-एसिटिलीन वेल्डिंग में
- फलों को पकाने एवं खाद्य संरक्षण में
- सामान्य निश्चेतक के रूप में (C₂H₄ एवं 10% O₂)
- मस्टर्ड गैस के निर्माण में



2,2' या β, β'-डाईक्लोरोडाई एथिलसल्फाइड
(मस्टर्ड गैस)

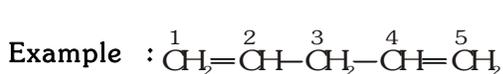
□ ऐल्कीनों के प्रयोगशाला परिक्षण :

क्रियात्मक समूह	अभिकर्मक	प्रेक्षण	अभिक्रिया	टिप्पणी
>C=C<	(1) बेयर अभिकर्मक ठण्डा तनु क्षारीय KMnO ₄	गुलाबी रंग गायब हो जाता है	$\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{O} \xrightarrow{\text{alk. KMnO}_4} \begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$	डाइहाइड्रॉक्सीलीकरण
	(2) Br ₂ /H ₂ O	लाल रंग विरंजित हो जाता है	$\text{Br}_2 + \text{CH}_2=\text{CH}_2 \longrightarrow \begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{Br} \quad \text{Br} \end{array}$ White ppt.	डाईब्रोमीनीकरण
	(3) O ₃ (ओजोन)	>C=O Compounds	$\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{O}_3 \xrightarrow{\text{Zn/H}_2\text{O}} 2\text{HCHO}$	ओजोनी अपघटन

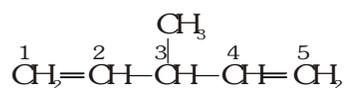
DIENES

वे अंसतृप्त हाइड्रोकार्बन जिनमें दो द्विबंध होते हैं, डाइईन कहलाते हैं। इनका सामान्य सूत्र C_nH_{2n-2} है। ये एल्काइनों के क्रियात्मक समूह समावयवी होते हैं। अधिकांशतया इनके गुण एल्काइनों से कुछ भिन्न होते हैं। दोनो द्विबंध की स्थिति के अनुसार डाइईन तीन प्रकार के होती हैं :

आइसोलेटेड या असंयुग्मी डाइईन (Isolated dienes) : दोनो द्विबंध दो या दो से अधिक सिग्मा बंध द्वारा पृथक होते हैं।

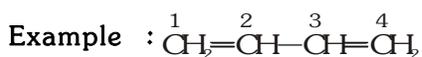


पेन्ट-1,4-डाइईन

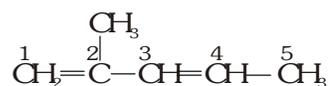


3-मेथिलपेन्ट-1,4-डाइईन

संयुग्मी डाइईन (Conjugated dienes) : इनमें दोनो द्विबंध संयुग्मी (एक के बाद एक) स्थिति पर होते हैं।

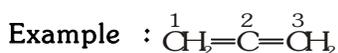


ब्यूट-1,3-डाइईन

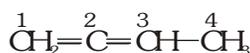


2-मेथिलपेन्ट-1,3-डाइईन

संचयी डाइईन (Cumulate dienes) : इनमें दोनो द्विबंध एक ही साथ होते हैं।



प्रोप-1,2-डाइईन

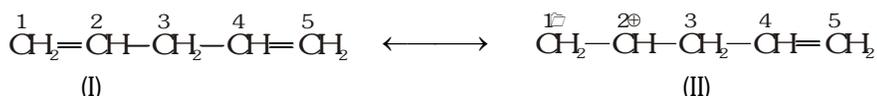


ब्यूट-1,2-डाइईन

- आइसोलेटेड एवं संयुग्मी डाइईन के स्थायित्व की तुलना : दो तरह की डाइईनों के तुलनात्मक स्थायित्व को अनुनाद सिद्धांत के आधार पर समझाया जा सकता है। पेन्टा-1,3-डाइईन (संयुग्मी डाइईन) निम्न दो अनुनादी संरचनाओं का संकर होता है।



अनुनाद के कारण π -इलेक्ट्रॉन आवेश का विस्थानीकरण अणु की ऊर्जा को घटाता है या इसके स्थायित्व को बढ़ाता है। पेन्टा-1,4- डाइईन (आइसोलेटेड डाइईन) की केवल दो अनुनादी संरचनाएँ हैं।



चूँकि C_3 कार्बन परमाणु किसी अनुनाद में सम्मिलित नहीं है अतः संयुग्मी डाइईन की तुलना में अनुनादी संरचनाओं की संख्या कम होती है। आइसोलेटेड डाइईन इसलिये संयुग्मी डाइईन से कम स्थायी होती है।

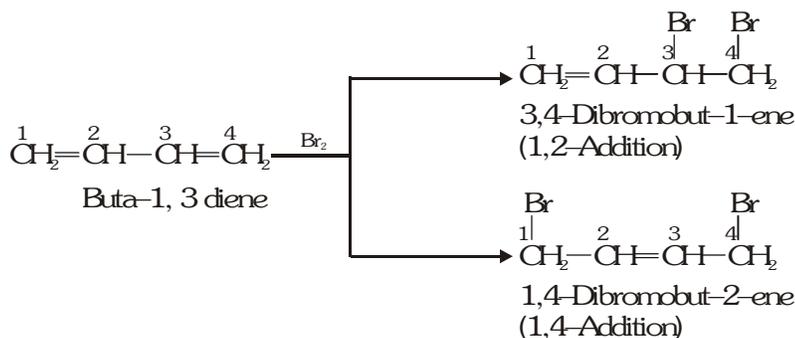
- संयुग्मी डाइईन के गुण :

आइसोलेटेड डाइईन के गुण साधारण एल्कीन की तरह ही होते हैं। परन्तु संयुग्मी डाइईन में π इलेक्ट्रॉन के अनुनाद के कारण भिन्न गुण होते हैं। इसलिये वे योगात्मक अभिक्रियाओं में भी भाग लेती हैं। संयुग्मी डाइईन के कुछ महत्वपूर्ण रासायनिक गुण निम्न प्रकार हैं :

1. योगात्मक अभिक्रियाएँ : संयुग्मी डाइईन या 1,3-डाइईन योगात्मक अभिक्रियाओं में भाग लेती है जो कि इलेक्ट्रॉनस्नेही ओर मुक्तमूलक अभिक्रिया द्वारा सम्पन्न होती है तथा आक्रमणकारी अभिकर्मक और अभिक्रिया की परिस्थितियों पर निर्भर करती है।

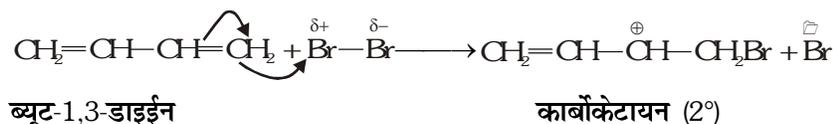
- (A) इलेक्ट्रॉन स्नेही योगात्मक अभिक्रियाएँ : एक संयुग्मी डाइईन, ब्यूट-1,3-डाइईन पर इलेक्ट्रॉनस्नेही योग को हेलोजन और हेलोजन अम्ल के आक्रमण द्वारा समझाया जा सकता है।

- (a) हैलोजन का योग : यदि एक मोल हेलोजन डाइईन के प्रत्येक मोल पर आक्रमण करें तो दो तरह के योगोत्पाद बनते हैं जैसे 1,2 और 1,4 योगोत्पाद ।

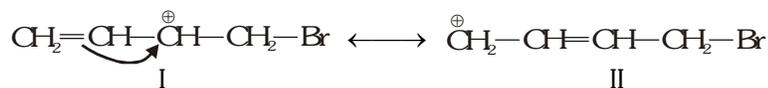


1,2-योग सामान्य रूप से होता है जिसमें एक द्विबंध पर हेलोजन अणु का योग होता है। परन्तु 1,4-योग अनपेक्षित है।

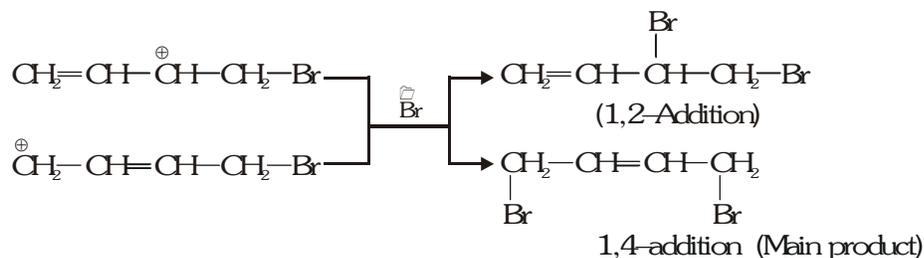
- ◆ Mechanism : योग प्रकृति में नाभिकस्नेही होता है और हेलोजन अणु (ब्रोमीन) आक्रमण के लिये इलेक्ट्रॉनस्नेही प्रदान करता है।



2° कार्बोकैटायन अनुनाद द्वारा निम्न प्रकार स्थायी होता है।

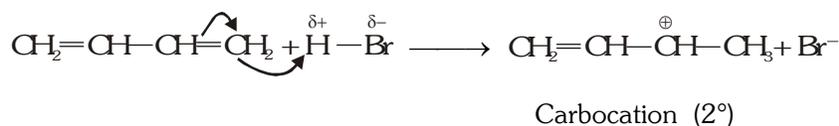


कार्बोकैटायन पर ¹Br आयन का आक्रमण I और II दोनों पर निम्न प्रकार होता है :

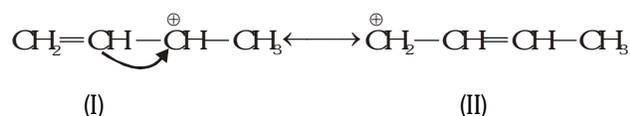


(b) H-X का योग : $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2 \xrightarrow{\text{HBr}} ?$

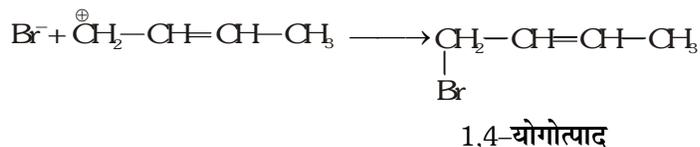
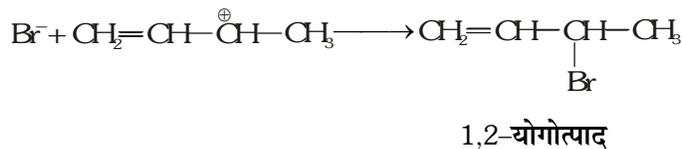
◆ Mechanism : योग प्रकृति में इलेक्ट्रॉनसन्धेही होता है जहाँ H⁺ आयन इलेक्ट्रॉनसन्धेही होता है।



कार्बोकैटायन निम्न प्रकार स्थायित्व प्राप्त करता है :



कार्बोकैटायन (I) पर Br⁻ आयन का आक्रमण 1,2-योगोत्पाद देता है जबकि कार्बोकैटायन (II) पर आक्रमण से 1,4-योगोत्पाद प्राप्त होता है।



(B) मुक्त मूलक अभिक्रियाएँ :

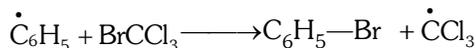
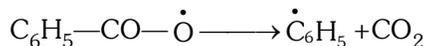
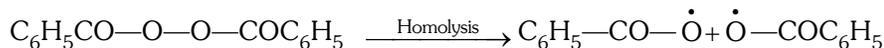
संयुग्मी डाइईन पर योग मुक्त मूलक अभिक्रिया द्वारा सम्पन्न होता है यह एक उपयुक्त अभिकर्मक की उपस्थिति में होता है जो मुक्त मूलक के निर्माण में मदद करता है। इसलिये योग 1,2 और 1,4 योगोत्पाद देता है। मुक्त मूलक योग ब्यूट-1,3-डाइईन पर कार्बनिक पर ऑक्साइड जैसे बेंजोयल परऑक्साइड की उपस्थिति में ब्रोमोट्राईक्लोरोमेथेन (BrCCl₃) के आक्रमण द्वारा समझाया जाता है।



ब्यूट-1,3-डाइईन ब्रोमोट्राईक्लोरोमेथेन

- ◆ Mechanism : योग की अभिक्रिया प्रकृति में मुक्तमूलक होती है जो कि बेंजोयल मुक्त मूलक द्वारा प्रारंभकी जाती है इसकी व्याख्या निम्न पदों द्वारा की जाती है।

Step I : मुक्त मूलक का बनना :



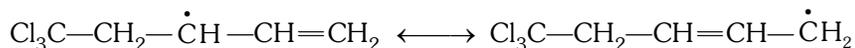
Trichloromethyl free radical

Step II. ब्यूट-1,3-डाइईन पर मुक्त मूलक का आक्रमण :



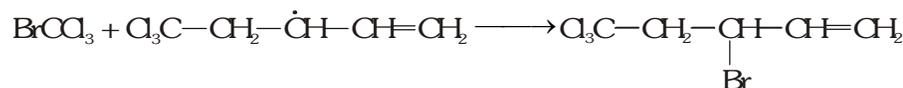
Free radical (secondary)

मुक्त मूलक अनुनाद द्वारा स्थायित्व प्राप्त करता है।

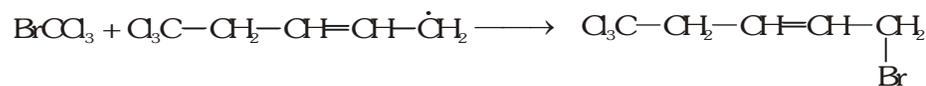


Step III. मुक्त मूलक का योगोत्पाद में परिवर्तन :

मुक्त मूलक आक्रमणकारी अभिकर्मक से Br लेकर इच्छित योगोत्पाद देता है, जैसे 1,2 और 1,4 योगोत्पाद।



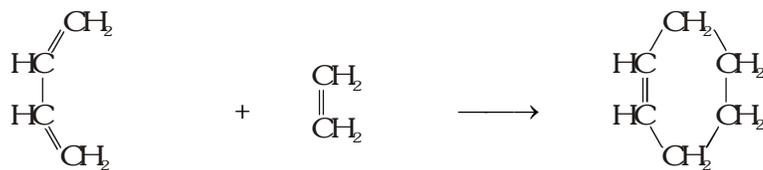
(1,2-Addition product)



(1,4-Addition product)

2. साइक्लो-योगात्मक अभिक्रियाएँ (डील्स एल्डर अभिक्रिया) :

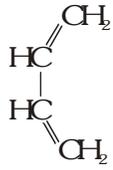
साइक्लो योगात्मक अभिक्रियाएँ संयुग्मी डाइईनों की महत्वपूर्ण अभिक्रिया होती है इस योग में एक संयुग्मी डाइईन (4π -इलैक्ट्रान) एवं एक द्विबंध वाले यौगिक (2π -इलैक्ट्रान), जिसको डाइईन स्नेही कहते हैं, का योग होता है। परिणामस्वरूप एक छ सदस्यी वलय का निर्माण होता है इसलिये अभिक्रिया को साइक्लो योगात्मक अभिक्रिया कहते हैं। इसे सामान्यतया ($4+2$) साइक्लो-योग कहते हैं क्योंकि यहाँ 4π -इलैक्ट्रान एवं 2π का योग होता है। इस प्रकार की अभिक्रियाएँ डील्स एल्डर अभिक्रियाएँ कहलाती हैं तथा योगोत्पाद डील्स एल्डर उत्पाद कहलाता है।



ब्यूट-1,3-डाइईन

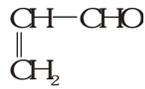
एथीन

साइक्लोहेक्सीन (Diel Alder adduct)



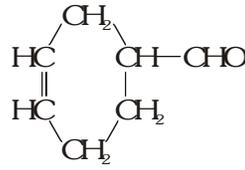
ब्यूट-1,3-डाईईन

+



प्रोपीनेल
(एक्रोलीन)

→



3-साइक्लोहेक्सीन कार्बोल्डिहाइड

Ex. एक हाइड्रोकार्बन का N.T.P. पर घनत्व 2.5 gram/litre है तो हाइड्रोकार्बन क्या होगा?

Sol. 1 लिटर हाइड्रोकार्बन का घनत्व = 2.5 gram/litre

$$\therefore \text{हाइड्रोकार्बन का अणुभार} = 2.5 \times 22.4 = 56$$

अणुभार के बाद, हम अणुसूत्र ज्ञात करते हैं

$$C_nH_{2n+2} = \text{अणुभार (एल्केन)} \quad \text{or} \quad 14n+2 = \text{अणुभार}$$

$$C_nH_{2n} = \text{अणुभार (एल्कीन)} \quad \text{or} \quad 14n = \text{अणुभार}$$

$$C_nH_{2n-2} \quad C_nH_{2n-2} = \text{अणुभार (एल्काईन)} \quad \text{or} \quad 14n-2 = \text{अणुभार}$$

उपरोक्त फार्मूले की सहायता से हम दिये गये हाइड्रोकार्बन को पहचान सकते हैं।

$$14n = 56 \quad (\text{एल्कीन}) \quad \therefore \text{हाइड्रोकार्बन } C_4H_8 \text{ (ब्यूटीन) है।}$$

$$n = 4$$

हाइड्रोकार्बन का आयतन दिया हो और पूर्ण दहन के लिये आवश्यक O_2 का आयतन भी दिया हो तथा हाइड्रोकार्बन क्या है पूछा गया है?

उपरोक्त प्रश्नों को नीचे दिये गये तीन सूत्रों की सहायता से हल कर सकते हैं

$$\text{सूत्र नं. 1} \quad \frac{\text{हाइड्रोकार्बन का आयतन}}{O_2 \text{ का आयतन}} = \frac{2}{3n+1} \quad (\text{एल्केन के लिये})$$

$$\text{सूत्र नं. 2} \quad \frac{\text{हाइड्रोकार्बन का आयतन}}{O_2 \text{ का आयतन}} = \frac{2}{3n} \quad (\text{एल्कीन के लिये})$$

$$\text{सूत्र नं. 3} \quad \frac{\text{हाइड्रोकार्बन का आयतन}}{O_2 \text{ का आयतन}} = \frac{2}{3n-1} \quad (\text{एल्काईन के लिये})$$

Ex. N.T.P. पर 2.24 लिटर प्रोपीन प्राप्त करने के लिये कितने ग्राम प्रोपेनॉल का निर्जलीकरण आवश्यक है। यदि लब्धि 100% है।



प्रोपेनॉल का अणुभार = 60

समीकरण द्वारा हमें पता चलता है कि 1 मोल या 60 ग्राम प्रोपेनॉल के निर्जलीकरण से 1 मोल या 22.4 लिटर प्रोपेन उत्पाद के रूप में प्राप्त होती है।

\therefore 22.4 लिटर C_3H_6 प्राप्त होती है 60 g प्रोपेनॉल के निर्जलीकरण से।

\therefore 1 लिटर प्रोपेन $\frac{60}{22.4}$ g प्रोपेनॉल के निर्जलीकरण से प्राप्त होगी

\therefore 2.24 लिटर प्रोपीन $\frac{60}{22.4} \times 2.24$ ग्राम प्रोपेनॉल के निर्जलीकरण से प्राप्त होगी

Ans. = 6 g

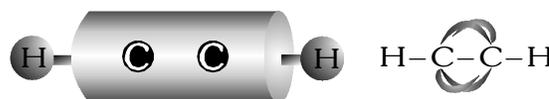
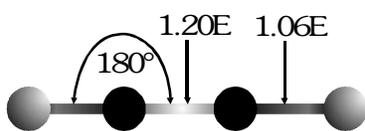
एल्काइन

□ परिचय :

एल्केन के समान एक त्रि बंध हाइड्रोजन परमाणु के साथ एल्काइन देता है। इसके परिणामस्वरूप त्रिबंध में असंतृप्तता की कोटि दो होती है। एल्काइन की सामान्य प्रकृति एल्कीन की तरह नहीं होती है। लेकिन कुछ पौधे रोग व कीट भक्षकों से बचने के लिए एल्काइन का उपयोग करते हैं इन सबसे अलग एसीटीलीन महत्वपूर्ण व्यापारिक एल्काइन है। एसीटीलीन एक महत्वपूर्ण औद्योगिक खाद्य संरक्षक होता है लेकिन इसका अधिक मात्रा में उपयोग ऑक्सीएसीटीलीन वेल्डिंग टॉर्च के लिए ईंधन के रूप में किया जाता है।

□ एल्काइन में संरचना और बंध :

- (a) एल्काइन वे हाइड्रोकार्बन होते हैं जिनमें कार्बन-कार्बन के मध्य त्रि-बंध होता है।
- (b) एल्काइन को एसीटीलीन भी कहते हैं, क्योंकि ये एसीटीलीन के व्युत्पन्न होते हैं।
- (c) सामान्य सूत्र (G.F.) C_nH_{2n} (एक त्रिबंध है)।
- (d) एल्काइन में $C \equiv C$ बंध की इकाई 1.20 E है।
- (e) इसकी बंध ऊर्जा 192 kcal. mol⁻¹ है।
- (f) एल्काइन में त्रिबंध ($C \equiv C$) के कार्बन परमाणु का संकरण sp होता है।
- (g) जब sp संकरित कक्षक आपस में तथा हाइड्रोजन कक्षकों के साथ अतिव्यापित होते हैं, तो α bond का निर्माण होता है (180°) विन्यासित रहते हैं।
- (h) दो π बंध बचे दो असंकरित p कक्षकों के आपस में अतिव्यापन का परिणाम होता है। ये कक्षक आपस में समकोण (90°) पर एक दूसरे से अतिव्यापन करते हैं तथा एक π बंध का निर्माण होता है जब इलेक्ट्रॉन घनत्व C-C बंध के ऊपर व नीचे होती है। तथा अन्य दूसरी π बंध के ऊपर व नीचे होती है तथा σ बंध के चारों तरफ बेलनाकार π इलेक्ट्रॉन अभ्र का निर्माण होता है।



Note : एसीटिलिनिक बंध में $C \equiv C$ बंध की रेखियता के कारण किसी भी प्रकार की त्रिविम समावयवता नहीं होती है।

□ एल्काइन का IUPAC नामकरण :

SN.	यौगिक	नाम
1.	$CH \equiv CH$	एथाइन
2.	$CH_3 - C \equiv CH$	प्रोपाइन
3.	$C \equiv C - CH_2 - CH_3$	ब्यूट-1-आइन
4.	$CH_3 - C \equiv C - CH_3$	ब्यूट-2-आइन
5.	$ \begin{array}{c} CH_3 \qquad \qquad \qquad Br \\ \qquad \qquad \qquad \\ CH_3 - CH - C \equiv C - CH_2 - CH - CH_3 \end{array} $	6-ब्रोमो-2-मेथिलहेप्ट-3-आइन