313hi24

24

हाइड्रोकार्बन

पिछले पाठ में आपने पढ़ा कि हाइड्रोकार्बन वे यौगिक होते हैं जिनमें केवल कार्बन और हाइड्रोजन उपस्थित होते हैं। आप यह भी जानते हैं कि उन्हें ऐलिफ़ैटिक, ऐलिसाइक्लिक और ऐरोमैटिक हाइड्रोकार्बनों में वर्गीकृत किया जाता है। वे कार्बनिक यौगिकों का एक महत्वपूर्ण वर्ग हैं और इन्हें ईंधन, स्नेहकों और निर्जल धुलाई (ड्राइक्लीन) कारकों के रूप में उपयोग किया जाता है। इन्हें औषधियों और रंजकों के महत्वपूर्ण घटकों के रूप में भी उपयोग किया जाता है। पेट्रोलियम और कोयला विभिन्न प्रकार के हाइड्रोकार्बनों के मुख्य स्रोत हैं। पेट्रोलियम के प्रभाजी आसवन और कोयले के भंजक आसवन से प्राप्त उत्पाद जीवन में हर कार्य में उपयोग किए जाते हैं। हाइड्राकार्बनों को मूल कार्बनिक यौगिक माना जाता है जिनमें एक या एक से अधिक हाइड्रोजन परमाणुओं के अभिलक्षकीय समूहों द्वारा विस्थापन से अन्य कार्बनिक यौगिक प्राप्त किए जा सकते हैं। इस पाठ में, आप हाइड्रोकार्बनों के विरचन तथा महत्वपूर्ण भौतिक और रासायनिक गुणधर्मों के बारे में पढ़ेंगे।

उद्देश्य

इस पाठ के अध्ययन के बाद, आप:

- ऐल्केनों को बनाने की विभिन्न विधियों को सूचीबद्ध कर सकेंगे;
- ऐल्केनों के भौतिक गुणधर्मों में परिवर्तन के कारणों की व्याख्या कर सकेंगे;
- ऐथन के कॉन्फॉर्मेशनों को आरेखित एवं और उनके आपेक्षिक स्थायित्व की तुलना कर सकेंगे;
- ऐल्केनों के विभिन्न रासायनिक गुणधर्मों की व्याख्या कर सकेंगे;
- ऐल्कीनों के विरचन की विभिन्न विधियों को सूचीबद्ध कर सकेंगे;
- ऐल्कीनों के भौतिक गुणधर्मों की व्याख्या कर सकेंगे;
- ऐल्कीनों के रासायनिक गुणधर्मों का वर्णन कर सकेंगे;

- ऐल्काइनों को बनाने की विभिन्न विधियों को सूचीबद्ध कर सकेंगे;
- ऐल्काइनों के भौतिक और रासायनिक गुणधर्मों की व्याख्या कर सकेंगे;
- ऐल्केनों की तुलना में ऐल्कीनों और ऐल्काइनों की अधिक अभिक्रियाशीलता के कारण की चर्चा कर सकेंगे;
- ऐल्केनों, ऐल्कीनों और ऐल्काइनों में अंतर कर सकेंगे;
- कोयले के भंजक आसवन से प्राप्त विभिन्न प्रभाजों को सूचीबद्ध कर सकेंगे;
- विभिन्न ऐरोमैटिक यौगिकों के स्थायित्व की अनुनाद द्वारा व्याख्या कर सकेंगे;
- हकल नियम और उसका उपयोग बता सकेंगे;
- बेन्जीन के विरचन, भौतिक गुणधर्मों और रासायनिक गुणधर्मों का वर्णन कर सकेंगे; और
- हाइड्रोकार्बनों के विभिन्न उपयोगों को सूचीबद्ध कर सकेंगे।

24.1 ऐल्केन (पैराफिन)

ऐल्केन संतृप्त हाइड्रोकार्बन होती हैं। वे विभिन्न अभिकर्मकों के प्रति बहुत कम अभिक्रियाशील होती हैं। अत: उन्हें पैराफिन (paraffins : *parum* अर्थात् बहुत कम और *affins* अर्थात् क्रियाशील) भी कहा जाता है।

24.1.1 विरचन की विधियाँ

एल्केनों के विरचन की कुछ महत्वपूर्ण विधियाँ नीचे दी गईं हैं:

1. हैलीऐल्केनों से (ऐल्किल हैलाइडों) : मोनोहैलोऐल्केनों को नीचे दी गई तीन विधियों से ऐल्केनों में परिवर्तित किया जा सकता है:

क) हैलोऐल्केनों के अपचयन द्वारा: हैलोऐल्केनों के हैलोजन परमाणु के हाइड्रोजन परमाणु द्वारा प्रतिस्थापन को अपचयन कहा जाता है और इसे निम्नलिखित अभिकर्मकों द्वारा किया जा सकता है:

(i) जिंक और तनु HCl

$$\underset{\text{ब्रोमोमेथेन}}{CH_3Br} + Zn + 2HCl \longrightarrow \underset{\text{मेथेन}}{CH_4} + ZnCl_2 + HBr$$

(ii) लाल फ़ास्फ़ोरस की उपस्थिति में HI

$$\underset{\text{आयोडोएथेन}}{C_2H_5I} + HI \xrightarrow[423\text{ K}]{\text{लाल फॉस्फोरस}} \underset{\text{मेथेन}}{C_2H_6} + ZnCl_2 + HBr$$

(iii) उत्प्रेरकी अपचयन

$$\underset{\text{क्लोरोमेथेन}}{CH_3Cl} + H_2 \xrightarrow{\text{Pt (उत्प्रेरक)}} \underset{\text{मेथेन}}{CH_4} + HCl$$

ख) ग्रीन्यार अभिकर्मक के उपयोग द्वारा: ग्रीन्यार अभिकर्मक 'RMgX' एक प्रकार का यौगिक होता है जिसे किसी हैलोऐल्केन की शुष्क ईथर की उपस्थिति में मैग्नीशियम धातु की अभिक्रिया द्वारा बनाया जा सकता है।

$$\underset{\text{ब्रोमोइएथेन}}{C_2H_5Br} + Mg \xrightarrow{\text{शुष्क ईथर}} \underset{\text{एथिल मैग्नीशियम ब्रोमाइड}}{C_2H_5MgBr}$$

ग्रीन्यार अभिकर्मकों को विभिन्न यौगिकों जैसे हाइड्रोकार्बनों, ईथरों, ऐल्कोहॉलों और कार्बोक्सिलिक अम्लों को बनाने के लिए उपयोग किया जाता है। वे क्रियाशील हाइड्रोजन वाले यौगिकों के साथ अभिक्रिया करते हैं और ऐल्केन बनाते हैं। यौगिकों में आसानी से प्रतिस्थापित हो सकने वाले हाइड्रोजन परमाणु *क्रियाशील* (active) *हाइड्रोजन* कहलाते हैं। क्रियाशील हाइड्रोजन (i) ऐल्कोहॉलों और (ii) जल तथा (iii) अम्लों में उपस्थित होता है।

$$CH_3MgBr + C_2H_5OH \rightarrow CH_4 + Mg(OC_2H_5)Br$$

$$C_2H_5MgBr + H_2O \rightarrow C_2H_6 + Mg(OH)Br$$

ग)बुर्ट्स अभिक्रिया द्वारा: इस अभिक्रिया में, कोई ऐल्किल हैलाइड शुष्क ईथर की उपस्थिति में सोडियम धातु के साथ अभिक्रिया करता है और उच्चतर ऐल्केन बनाता है।

$$\underset{\text{ब्रोमोमेथेन}}{CH_3-Br} + 2\,Na + Br-CH_3 \xrightarrow{\text{शुष्क ईथर}} \underset{\text{ऐथेन}}{CH_3-CH_3} + 2\,NaBr$$

2. असंतृप्त हाइड्रोकार्बनों से : असंतृप्त हाइड्रोकार्बनों (जैसे ऐल्कीनों और ऐल्काइनों) को निकेल, प्लेटिनम या पेलेडियम जैसे उत्प्रेरकों की उपस्थिति में हाइड्रोजन के संकलन द्वारा ऐल्कीनों में परिवर्तित किया जा सकता है।

$$CH_2=CH_2 + H_2 \xrightarrow[573\,K]{\text{Ni या Pt}} CH_3-CH_3$$

$$CH\equiv CH + 2H_2 \xrightarrow[573\,K]{\text{Ni या Pt}} CH_3-CH_3$$

इस अभिक्रिया को **हाइड्रोजनीकरण** भी कहते हैं और इसे खाद्य तेलों से वनस्पति घी (असंतृप्त वसाओं को संतृप्त वसाओं के परिवर्तन द्वारा) बनाने के लिए उपयोग किया जाता है।

3. ऐल्कोहॉलों, ऐल्डिहाइडों और कीटानों से : ऐल्कोहॉल, ऐल्डिहाइड और कीटोन लाल फ़ास्फ़ोरस की उपस्थिति में HI के साथ अपचयन द्वारा ऐल्केन देते हैं। इन सामान्य अभिक्रियाओं को नीचे दिखाया गया है।

$$\underset{\text{ऐल्कोहॉल}}{ROH} + 2HI \xrightarrow{\text{लाल P/423K}} \underset{\text{ऐल्केन}}{RH} + I_2 + H_2O$$

टिप्पणियाँ

$$\underset{\text{ऐल्डिहाइड}}{RCHO} + 4HI \xrightarrow{\text{लाल } P/423K} \underset{\text{ऐल्केन}}{RCH_3} + 2I_2 + H_2O$$

$$\underset{\text{कीटोन}}{RCOR'} + 4HI \xrightarrow{\text{लाल } P/423K} \underset{\text{ऐल्केन}}{RCH_2R'} + 2I_2 + H_2O$$

4. **कार्बोक्सिलिक अम्लों से :** कार्बोक्सिलिक अम्ल कई विधियों द्वारा ऐल्केन बनाते हैं जिन्हें नीचे दिखाया गया है।

i) सोडा-चूने के साथ गर्म करने पर : $RCOONa + NaOH \xrightarrow[\Delta]{CaO} RH + Na_2CO_3$

इस अभिक्रिया से प्राप्त ऐल्केन में, मूल कार्बोक्सिलिक अम्ल में उपस्थित कार्बन परमाणुओं की तुलना में एक कार्बन परमाणु कम होता है।

ii) कार्बोक्सिलिक अम्लों के अपचयन द्वारा:

$$RCOOH + 6HI \xrightarrow{\text{लाल } P/423\,K} RCH_3 + 3I_2 + 2H_2O$$

यहाँ आरंभिक कार्बोक्सिलिक अम्ल में उपस्थित कार्बन परमाणुओं के समान कार्बन संख्या वाली ऐल्केन प्राप्त होती है।

iii) कोल्बे विद्युत अपघटन: कार्बोक्सिलिक अम्ल का सोडियम या पोटेशियम लवण विद्युत अपघटन करने पर उच्चतर ऐल्केन देते हैं। यह अभिक्रिया इस प्रकार होती है।

$$\underset{\text{कार्बोक्सिलिक अम्ल का सोडियम लवण}}{RCOONa} \xrightarrow{\text{विद्युत अपघटन}} \underset{\text{ऋणायन}}{RCOO^-} + \underset{\text{धनायन}}{Na^+}$$

ऐनोड पर :

$$RCOO^- \longrightarrow RCOO^\bullet + e^-$$

$$RCOO^\bullet \longrightarrow R^\bullet + CO_2$$

$$R^\bullet + R^\bullet \longrightarrow R-R$$

अत: ऐथेन को सोडियम ऐथेनोएट के विद्युत अपघटन द्वारा प्राप्त किया जा सकता है।

$$\underset{\text{सोडियम ऐथेनोएट}}{2\,CH_3COONa} \longrightarrow \underset{\text{एथेन (ऐनोड पर)}}{CH_3-CH_3}$$

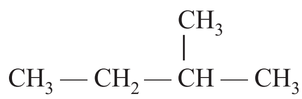
ध्यान दीजिए कि इस विधि द्वारा कार्बन परमाणुओं की सम संख्या वाली ऐल्केनें आसानी से विरचित की जा सकती हैं।

24.1.2 ऐल्केनों के भौतिक गुणधर्म

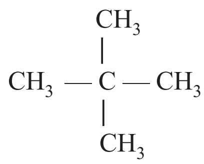
भौतिक अवस्था: ऐल्केनों की भौतिक अवस्था अणुओं के बीच उपस्थित अंतराणुक आकर्षण बलों पर निर्भर करती है और ये आकर्षण बल अणुओं के पृष्ठीय क्षेत्रफल पर निर्भर करते हैं। *जैसे-जैसे ऐल्केनों का द्रव्यमान बढ़ता है, उनका पृष्ठीय क्षेत्रफल भी बढ़ता है जिसके कारण आकर्षण के अंतराणुक बल भी बढ़ते हैं और इसके संगत ऐल्केनों की भौतिक अवस्था का गैसीय अवस्था से द्रव और आगे ठोस अवस्था में परिवर्तन होता है।* 1–4 कार्बन परमाणुओं वाली ऐल्केनें गैस होती हैं जबकि 5–17 कार्बन परमाणुओं वाली द्रव होती हैं और उनसे भी उच्चतर ठोस होती हैं। समावयवी ऐल्केनों में ऋजु शृंखल ऐल्केनों का अधिकतम पृष्ठीय क्षेत्रफल होता है और इसलिए इनमें प्रबल अंतराणुक आकर्षण बल होते हैं। जैसे-जैसे शाखन बढ़ता है पृष्ठीय क्षेत्रफल कम होता जाता है। इस प्रकार अंतराणुक आकर्षण बल भी कम हो जाते हैं। आइए, अब पेन्टेन (C_5H_{12}) के समावयवों को देखें।

$$CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_3$$

***n*-पेन्टेन**



2-मेथिलब्यूटेन
(आइसोपेन्टेन)



2,2-डाइमेथिलप्रोपेन
(नियोपेन्टेन)

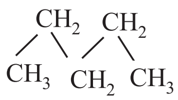
इन तीन समावयवी यौगिकों में निओपेन्टेन अणुओं के पृष्ठीय क्षेत्रफल सबसे कम होने के कारण इसमें दुर्बलतम अंतराणुक आकर्षण बल होते हैं।

घनत्व : *ऐल्केनों का घनत्व कार्बन परमाणुओं की संख्या में वृद्धि के साथ अणु भार के बढ़ने के कारण बढ़ता है।* सभी ऐल्केनें जल में हल्की होती हैं अर्थात् उनका घनत्व $1.0\ g^{1}kcm^{3}$ से कम होता है। एल्केनों में सबसे अधिक घनत्व $0.89\ g^{1}\ cm^{-3}$ है। जल की तुलना में एल्केनों का कम घनत्व ऐल्केनों में प्रबल अंतराणुक बलों का न होना है।

क्वथनांक : *ऐल्केनों के क्वथनांक अणु भार में वृद्धि के साथ बढ़ते हैं।* ऋजु-शृंखल ऐल्केनों में क्वथनांकों में वृद्धि अणुओं के पृष्ठीय क्षेत्रफल में वृद्धि के कारण होती है। शाखन से पृष्ठीय क्षेत्रफल कम हो जाता है और इससे ऐल्केनों के क्वथनांक कम हो जाते हैं। अत: ऊपर दिए उदाहरण में, आइसोपेन्टेन और निओपेन्टेन के क्वथनांक पेन्टेन के क्वथनांक से कम होते हैं।

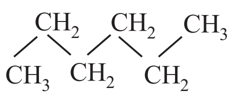
गलनांक : *क्वथनांकों की तरह ऐल्केनों के गलनांक भी उनके आण्विक द्रव्यमान में वृद्धि के साथ बढ़ते हैं।* ऐल्केनों के गलनांक न केवल अणुओं के आकार और आकृति पर निर्भर करते हैं बल्कि क्रिस्टल जालक में अणुओं की व्यवस्था (अर्थात् संकुलन) पर भी निर्भर करते हैं।

ऐल्केनों में प्रत्येक कार्बन परमाणु sp^3 संकरित होता है जिसके परिणामस्वरूप आबंध कोण $109^0 28'$ होता है। ऋजु–शृंखल हाइड्रोकार्बनों में कार्बन परमाणु शृंखला में टेढ़े–मेढ़े रूप में व्यवस्थित होते हैं। यदि अणु में कार्बन परमाणुओं की संख्या विषम हो तो दो अंतरस्थ मेथिल समूह एक ही तरफ स्थित होते हैं। अत: विषम कार्बन परमाणु संख्या वाली एल्केनों के अणुओं में अन्योन्य क्रिया सम कार्बन परमाणु संख्या वाले अणुओं की तुलना में कम होती है क्योंकि उनमें अंतस्थ मेथिल समूह विपरीत दिशा में होते हैं।



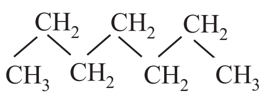
***n*-पेन्टेन**

(कार्बन परमाणु = 5, गलनांक 142 K)



***n*-हेक्सेन**

(कार्बन परमाणु =6, गलनांक = 179 K)



***n*-हेप्टेन**

(कार्बन परमाणु = 7, गलनांक = 183 K)

ऊपर दी गई संरचनाओं में हम देखते हैं कि सम कार्बन परमाणु संख्या वाली ऐल्केनें अधिक सम्मिलित होती हैं और विषम कार्बन परमाणु संख्या वाली ऐल्केनों की तुलना में अधिक संकुचित होती हैं। उनमें वान डर वाल्स आकर्षण बल अधिक प्रबल होते हैं जिनके कारण उनके उच्चतर गलनांक होते हैं। *अत: विषम कार्बन परमाणु संख्या वाली ऐल्केनों के गलनांक सम कार्बन परमाणु संख्या वाली ऐल्केनों की तुलना में कम होते हैं।*

24.1.3 एथेन के कॉन्फॉर्मेशन

आपने पढ़ा है कि इलेक्ट्रॉनिक विस्थापन कार्बनिक यौगिकों के भौतिक और रासायनिक गुणधर्मों को प्रभावित करते हैं। अब आप पढ़ेंगे कि अणुओं में उपस्थित बल उनकी संरचनाओं और स्थायित्व को किस प्रकार प्रभावित करते हैं। वास्तव में, ये अन्योन्यक्रियाएँ परमाणुओं की ज्यामिती व्यवस्थाओं को अन्य व्यवथाओं की अपेक्षा अधिक ऊर्जा मानों के रूप में अधिक स्थायी बनाती है।

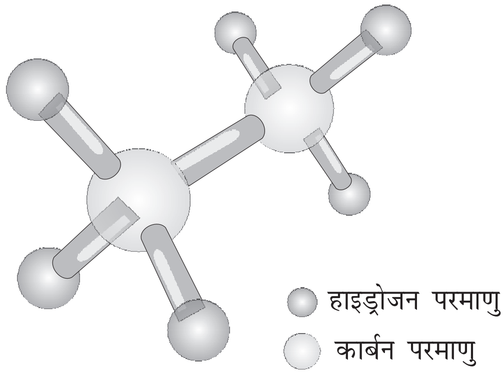
एथेन अणु, C_2H_6, में दो कार्बन परमाणु एक एकल आबध से जुडे होते हैं जिसे सिग्मा (σ) आबध कहते हैं।

सिग्मा (σ) आबंध

$$H_3C — CH_3$$

एथेन

यदि हम C — C आबध और हाइड्रोजन को कार्बन परमाणुओं से जुड़ा हुआ दर्शाते हुए एथेन अणु का माड्ल बनाते हैं तो यह इस प्रकार दिखता है।



एथीन अणु का मॉडल

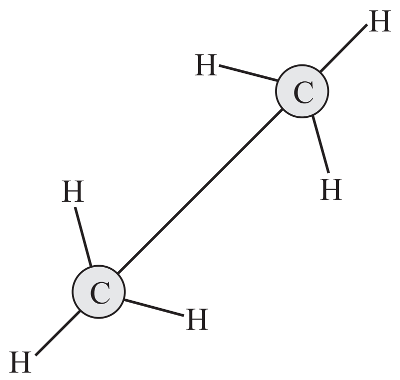
जो समूह सिग्मा आबंध से आबंधित होते हैं। वे एक दूसरे के सापेक्ष आसानी से घूर्णन कर सकते है। अर्थात दो — CH_3 एक दूसरे के सापेक्ष घूर्णन कर सकते हैं। इस घूर्णन के परिणामस्वरूप परमाणुओं की विभिन्न व्यवस्था संरूपण कहलाती है और प्रत्येक ऐसा विशेष संरूपण सरूपि कॉन्फॉर्मेशनी कहलाती है।

कॉन्फॉर्मेशनी समावयव को निम्नलिखित दो तरीकों से दर्शाया जा सकता है

i. सॉहॉर्स निरूपण

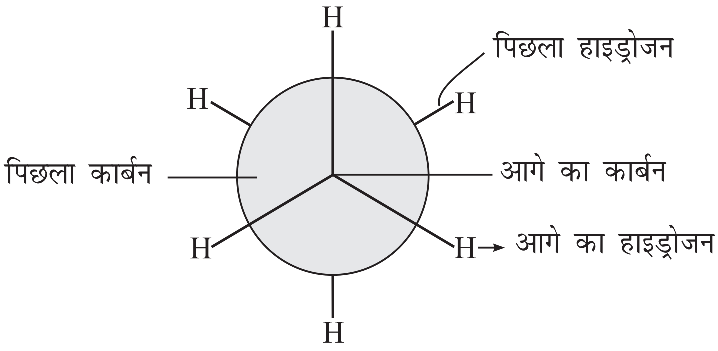
ii. न्यूमन प्रक्षेपण

साहॉर्स निरूपणों में कार्बन-कार्बन आबंध की छेड़े कोणीय रूप से देखा जाता है और यह सभी C — H आबंधों की व्यवस्था को दर्शाता है।



सोहोर्स प्रक्षेपण

न्यूमन प्रक्षेप में दो कार्बन परमाणु C — C आबंध के आबंध के अक्ष की तरफ से देखे जाते हैं। आगे के कार्बन और उसके आबंधों को ⅄ के रूप में दर्शाते हैं जबकि पिछले कार्बन तथा उसके आबंधों को ⍦ दर्शाते हैं।

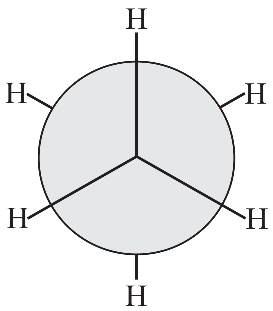


न्यूमेन संरूपण

न्यूमन प्रक्षेप को आरेखित करना आसान होता है और इसमें परमाणुओं की सापेक्ष स्थिति को आसानी से देखा जा सकता है। इसलिए हम एथेन के कॉन्फॉर्मेशनों का अध्ययन करने के लिए न्यूमन प्रक्षेप संरूपण का उपयोग करेंगे।

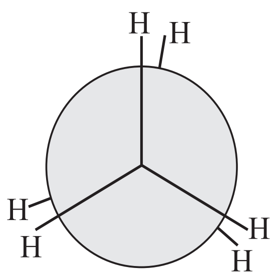
एथेन के बहुत सारे कॉन्फॉर्मेशन सम्भव हैं लेकिन दो चरम सम्भावनाएँ होती हैं। इनका नीचे वर्णन किया गया है।

(i) इस कॉन्फॉर्मेशन में सभी छ: C — H आबंध जितना सम्भव हो दूर होते हैं। यह कॉन्फॉर्मेशन (staggered) कॉन्फॉर्मेशन संरूपण कहलाता है और नीचे दर्शाया गया है।



एथीन का सांतरित संरूपण

(ii) दूसरे कॉन्फॉर्मेशन में सभी छ: C — H आबंध जितना सम्भव हो, पास-पास होते हैं।



एथीन का ग्रस्त संरूपण

यह (eclipsed) ग्रस्त कॉन्फॉर्मेशन कहलाता है। संरचना में हाइड्रोजन परमाणुओं को दिखाने के लिए पूर्णतया ग्रस्त स्थिति की अपेक्षा पीछे की तीन हाइड्रोजन थोड़ा अधिक घूर्णित किया गया है।

याद रखिए कि सांतरित और ग्रस्त कॉन्फॉर्मेशनों के बीच में अनंत कॉन्फॉर्मेशन होते हैं। सभी संरूपणों की उत्पत्ति C — C आबंध के घूर्णन से होती है।

एथेन का सांतरित कॉन्फॉर्मेशन अधिकतम स्थायी कॉन्फॉर्मेशन और ग्रस्त कॉन्फॉर्मेशन सबसे कम स्थायी होता है। ग्रस्त कॉन्फॉर्मेशन सांतरित संरूपण की अपेक्षा ग्रस्त संरूपण की ऊर्जा लगभग 12 kJ mol^{-1} अधिक होती है।

24.1.4 ऐल्केनों के रासायनिक गुणधर्म

1. हैलोजनीकरण अभिक्रियाएँ : वे रासायनिक अभिक्रियाएँ जिनमें ऐल्केन का एक हाइड्रोजन परमाणु हैलोजन परमाणु द्वारा प्रतिस्थापित होता है, **हैलोजनीकरण** अभिक्रियाएँ कहलाती हैं। ऐल्केनें क्लोरीन से इस प्रकार अभिक्रिया करती हैं।

$$\underset{\text{मेथेन}}{CH_4} + Cl_2 \xrightarrow[-HCl]{\text{विसरित सूर्य प्रकाश}} \underset{\text{क्लोरोमेथेन}}{CH_3Cl}$$

$$CH_3Cl + Cl_2 \xrightarrow[-HCl]{} \underset{\text{डाइक्लोरोमेथेन}}{CH_2Cl_2}$$

$$CH_2Cl_2 + Cl_2 \xrightarrow[-HCl]{} \underset{\text{ट्राइक्लोरोमेथेन}}{CHCl_3}$$

$$CHCl_3 + Cl_2 \xrightarrow[-HCl]{} \underset{\text{टेट्राक्लोरोमेथेन}}{CCl_4}$$

मेथेन का क्लोरीनीकरण **मुक्त मूलक क्रियाविधि** (free radical mechanism) द्वारा होता है। जब अभिक्रिया मिश्रण को सूर्य के प्रकाश में रखा जाता है तो क्लोरीन अणु सूर्य के प्रकाश से ऊर्जा अवशोषित कर मुक्त मूलकों जिनमें क्लोरीन परमाणु पर अयुग्मित इलेक्ट्रॉन होता है ($\dot{C}l$) में परिवर्तित हो जाते हैं। क्लोरीन मूलक मेथेन के साथ संयोजन द्वारा मेथिल मूलक [$\dot{C}H_3$] बनाते हैं। मेथिल मूलक आगे क्लोरीन अणुओं से अभिक्रिया करता है और क्लोरोमेथेन बनाता है। यह अभिक्रिया लगातार होती रहती है जब तक कि यह रुक नहीं जाती या अभिकर्मक पूरी तरह अभिक्रिया करके उत्पादों में परिवर्तित नहीं हो जाते। मुक्त मूलक क्रियाविधि में निम्नलिखित तीन चरण होते हैं।

(i) **शृंखला-समारंभन चरण :** इसमें मुक्त मूलक बनते हैं।

$$Cl_2 \xrightarrow{h\nu} 2Cl^{\bullet} \qquad (h\nu = \text{प्रकाश की ऊर्जा})$$

(ii) **शृंखला संचरण चरण :** मुक्त मूलकों से और मुक्त मूलक बनते हैं जैसा कि नीचे दी गई अभिक्रिया में दिखाया गया है।

$$CH_4 + \dot{C}l \longrightarrow \dot{C}H_3 + HCl$$

$$\dot{C}H_3 + Cl_2 \longrightarrow CH_3Cl + \dot{C}l$$

(iii) **शृंखला-समापन चरण :** इस चरण में, मुक्त मूलक एक-दूसरे से संयोजित होते हैं और आगे की अभिक्रिया रुक जाती है।

$$\dot{C}H_3 + \dot{C}l \longrightarrow CH_3Cl$$

$$\dot{C}l + \dot{C}l \longrightarrow Cl_2$$

$$\dot{C}H_3 + \dot{C}H_3 \longrightarrow CH_3 - CH_3$$

हैलोजनों की अभिक्रियाशीलता का क्रम $F_2 > Cl_2 > Br_2 > I_2$ होता है।

2. उपचयन: ऐल्केनों का ऑक्सीजन के आधिक्य में उपचयन (दहन) होता है जिससे कार्बन डाइऑक्साइड और जल बनते हैं। यह अभिक्रिया ऊष्माक्षेपी होती है। उदाहरण के लिए

$$CH_4 + 2\,O_2 \longrightarrow CO_2 + 2\,H_2O \; + \; 890\ \text{kJ mol}^{-1}$$

यदि दहन को वायु या ऑक्सीजन की अपर्याप्त मात्रा की उपस्थित में किया जाए तो अपूर्ण दहन होता है जिससे कार्बन डाइऑक्साइड के स्थान पर कार्बन मोनोक्साइड प्राप्त होती है।

$$2C_2H_6 + 5O_2 \xrightarrow{\text{गर्म करने पर}} 4CO + 6H_2O$$

3. भंजन या ताप-अपघटन (Cracking या pyrolysis) : अत्यधिक उच्च ताप पर और वायु की अनुपस्थिति में ऐल्केनें छोटे खंडों में टूट जाती हैं। उदाहरण के लिए

$$CH_3 - CH_2 - CH_3 \xrightarrow{873\,K} CH_3CH = CH_2 + H_2$$

या

$$CH_2 = CH_2 + CH_4$$

4. समावयवीकरण : ऐलुमिनियम हैलाइड और HCl की उपस्थित में *n*-ऐल्केनें उनके शाखित समावयवों में परिवर्तित हो जाती हैं।

$$\underset{n\text{-ब्यूटेन}}{CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_3} \xrightarrow{AlCl_3/HCl} \underset{\text{आइसोब्यूटेन}}{CH_3 - \overset{\displaystyle CH_3 \atop |}{CH} - CH_3}$$

24.1.5 ऐल्केनों के उपयोग

ऐल्केनों को ईंधन गैसों, विलायकों, निर्जल धुलाई कारकों, स्नेहकों और मलहमों (पैराफिन मोम) में उपयोग किया जाता है। मेथेन को रोशनी और घरेलू ईंधन के लिए उपयोग किया जाता है तथा इससे अन्य कार्बनिक यौगिक जैसे हैलोऐल्केन, मेथेनॉल, फार्मेल्डिहाइड और ऐसीटिलोन भी बनाए जाते हैं। प्रोपेन को ईंधन के रूप में प्रशीतक और पेट्रोरसायन उद्योग में कच्चे माल के लिए उपयोग किया जाता है। ब्यूटेन और उसके समावयव एल. पी. जी. (द्रवित पेट्रोलियम गैस) के मुख्य घटक होते हैं।

पाठगत प्रश्न 24.1

1. हाइड्रोकार्बनों के चार मुख्य उपयोग बताइए।
2. ग्रीन्यार अभिकर्मक क्या होता है?
3. किसी अणु में क्रियाशील हाइड्रोजन क्या होती है?
4. विभिन्न हाइड्रोकार्बनों के भिन्न भौतिक गुणधर्मों का क्या कारण है?
5. ऐसी ऐल्केनों के दो-दो नाम बताइए जो कक्ष के ताप पर गैसें हों और द्रव हों।
6. पेन्टेन के तीन समावयवों के नाम दीजिए।
7. *n*-ब्यूटेन या *n*-पेन्टन में से किसका उच्चतर क्वथनांक होता है? व्याख्या कीजिए।
8. प्रोपेन के पूर्ण दहन के लिए संतुलित रासायनिक समीकरण दीजिए।
9. प्रोपेन के सभी संभव कॉन्फामेशन को लिखिए।

24.2 ऐल्कीन

ऐल्कीन ऐसे असंतृप्त हाइड्रोकार्बन होते हैं जिनमें दो कार्बन परमाणुओं के बीच एक या अधिक द्वि-आबंध होते हैं। इस वर्ग के हाइड्रोकार्बनों को ऑलिफ़िन (Olefines: Olefiant = तेल बनाने वाले) कहते हैं।

24.2.1 विरचन की विधियाँ

प्रयोगशाला में समान्यतया ऐल्कीनों को या तो हैलोऐल्केनों (ऐल्किल हैलाइडों) और या ऐल्कोहॉलों से बनाया जाता है।

1. हैलोऐल्केनों से : हैलोऐल्केनों को विहाइड्रोहैलोजनीकरण द्वारा ऐल्कीनों में परिवर्तित किया जा सकता है। जब ऐल्किल हैलाइडों की पोटैशियम हाइड्रॉक्साइड के ऐल्कोहॉली विलयन के साथ अभिक्रिया की जाती है तो निकटवर्ती कार्बन परमाणुओं से हैलोजन अम्लों जैसे HCl, HBr या HI आदि के निष्कासन की प्रक्रिया को **विहाइड्रोहैलोजनीकरण** कहते हैं।

$$\underset{\text{क्लोरोएथेन}}{CH_3 - CH_2 - Cl} + KOH(alc.) \rightarrow \underset{\text{एथीन}}{CH_2 = CH_2} + KCl + H_2O$$

टिप्पणियाँ

$$\underset{\text{2-क्लोरोब्यूटेन}}{CH_3CH_2\underset{\underset{\displaystyle Cl}{|}}{C}HCH_3} \xrightarrow{2KOH(alc.)} \underset{\substack{\text{ब्यूट-2-ईन} \\ \text{(मुख्य)}}}{CH_3CH = CH\,CH_3} + \underset{\substack{\text{ब्यूट-1-ईन} \\ \text{(अल्प)}}}{CH_3CH_2CH = CH_2}$$

मुख्य उत्पाद सैटजेफ़ नियम के अनुरूप बनता है।

सैटजेफ़ नियम : इस नियम के अनुसार जब कोई ऐल्किल हैलाइड पोटैशियम हाइड्रॉक्साइड के ऐल्कोहॉली विलयन के साथ अभिक्रिया करता है तो दो ऐल्कीनें संभव होती हैं जिनमें से अधिक प्रतिस्थापित ऐल्कीन मुख्य उत्पाद होती है। ऊपर दिए उदाहरण में ब्यूट-2-ईन मुख्य उत्पाद होती है क्योंकि इसमें –C=C– समूह के साथ दो ऐल्किल समूह जुड़े हैं।

2. ऐल्कोहॉलों से: ऐल्कीनों को ऐल्कोहॉलों के, उचित निर्जलीकारक जैसे (i) Al_2O_3 या (ii) सांद्र H_2SO_4 की उपस्थिति में, निर्जलीकरण से बनाया जा सकता है।

$$\underset{\text{एथानॉल}}{CH_3 - CH_2 - OH} \xrightarrow[623-633K]{Al_2O_3} \underset{\text{एथीन}}{CH_2 = CH_2} + H_2O$$

$$\underset{\text{एथानॉल}}{CH_3 - CH_2 - OH} \xrightarrow[433K]{\text{सांद्र}\ H_2SO_4} \underset{\text{एथीन}}{CH_2 = CH_2} + H_2O$$

उच्चतर ऐल्कोहॉलों के निर्जलीकरण में मुख्य उत्पाद सैटजेफ़ नियम के अनुरूप प्राप्त होता है।

24.2.2 ऐल्कीनों के भौतिक गुणधर्म

ऐल्कीनों के कुछ महत्वपूर्ण गुणधर्म इस प्रकार हैं:

भौतिक अवस्था : चार कार्बन परमाणुओं तक वाली अशाखित ऐल्कीनें गैस होती हैं और पाँच से सोलह कार्बन परमाणुओं वाली द्रव होती हैं जबकि सोलह कार्बन परमाणुओं से अधिक वाली ऐल्कीनें ठोस होती हैं।

क्वथनांक : ऐल्कीनों के क्वथनांक आण्विक द्रव्यमान के बढ़ने के साथ बढ़ते हैं जैसा कि सारणी 24.1 में दिखाया गया है।

सारणी 24.1 ऐल्कीनों के क्वथनांक

ऐल्कीन	एथीन	प्रोपीन	ब्यूट-1-ईन	पेन्ट-1-ईन	हेक्स-1-ईन
क्वथनांक (K)	169	226	267	303	337

क्वथनांकों में वृद्धि वान-डर-वाल्स बलों के कारण होती है जो ऐल्कीन में कार्बन परमाणुओं की संख्या बढ़ने के साथ बढ़ते हैं। ऋजु-शृंखल ऐल्कीनों की तुलना में शाखित-शृंखल ऐल्कीनों के क्वथनांक कम होते हैं।

गलनांक : ऐल्कीनों में आण्विक द्रव्यमान के बढ़ने से गलनांक बढ़ते हैं। समावयवी ऐल्कीनों में ***सिस*** तथा ***ट्रांस*** ऐल्कीनों के भिन्न गलनांक होते हैं।

उदाहरण के लिए

ट्रांस ब्यूट-2-ईन (गलनांक 167 K)   *सिस*--ब्यूट-2-ईन (गलनांक = 134 K)

24.2.3 ऐल्कीनों के रासायनिक गुणधर्म

1. संकलन अभिक्रियाएँ : ऐसी रासायनिक अभिक्रियाएँ जिनमें एक अणु का दूसरे अणु में संकलन होता है, **संकलन अभिक्रियाएँ** कहलाती हैं। ये अभिक्रियाएँ असंतृप्त यौगिकों जैसे ऐल्कीनों और ऐल्काइनों की अभिलाक्षणिक अभिक्रियाएँ होती हैं। निम्नलिखित अभिक्रियाएँ एल्कीनों की संकलन अभिक्रियाओं को दर्शाती हैं।

(i) हाइड्रोजन का संकलन Ni, Pt या Pd जैसे उत्प्रेरक की उपस्थिति में होता है।

$$\underset{\text{एथीन}}{CH_2 = CH_2} + H_2 \xrightarrow[573K]{\text{Ni (Pt या Pd)}} \underset{\text{एथेन}}{CH_3 - CH_3}$$

(ii) हैलोजनों का संकलन : ऐल्कीनों पर हैलोजनों के संकलन से 1, 2-डाइहैलोऐल्केन प्राप्त होते हैं।

$$\underset{\text{एथीन}}{CH_2 = CH_2} + Br_2\ (CCl_4\ \text{में}) \longrightarrow \underset{\text{1, 2-डाइब्रोमोएथेन}}{\underset{|\quad\quad\ |}{CH_2 - CH_2} \atop Br \quad\ \ Br}$$

इस संकलन अभिक्रिया के फलस्वरूप Br_2 का लाल-भूरा रंग असंतृप्तता के परीक्षण के लिए भी उपयोग किया जाता है।

(iii) हैलोजन अम्लों (HX) का संकलन : जब हैलोजन अम्लों का ऐल्कीनों में संकलन होता है तो हाइड्रोजन द्वि-आबंध के एक कार्बन के साथ और हैलोजन परमाणु दूसरे कार्बन परमाणु के साथ संकलित होता है।

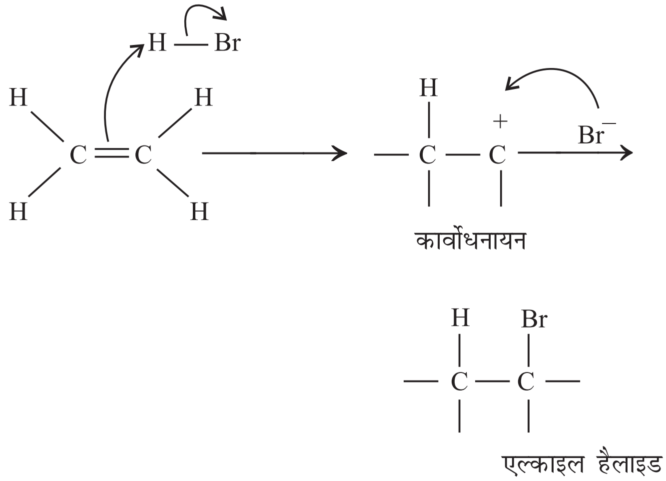
$$\underset{\text{एथीन}}{CH_2 = CH_2} \quad + \quad HBr \longrightarrow \underset{\text{ब्रोमोएथेन}}{CH_3 - CH_2 - Br}$$

असममित ऐल्कीनों में (जिनमें द्वि-आबंध वाले कार्बन परमाणुओं पर हाइड्रोजन परमाणुओं की असमान संख्या उपस्थित होती है) HX का संकलन **मार्कोनीकॉफ़ नियम** के अनुसार होता है। इस नियम के अनुसार **असममित एल्केनों में हैलोजन अम्लों के संकलन में, HX का हैलोजन C = C द्वि-आबंध के उस कार्बन परमाणु पर जुड़ता है जिस पर H-परमाणुओं की संख्या कम होती है।** दूसरें शब्दों में, HX का हाइड्रोजन परमाणु उस कार्बन परमाणु पर जाता है जिस पर H-परमाणुओं की संख्या अधिक हो।

$$\underset{\text{प्रोपीन}}{CH_3CH = CH_2} + HBr \longrightarrow \underset{\text{2-ब्रोमोप्रोपेन}}{CH_3CHBr\,CH_3}$$

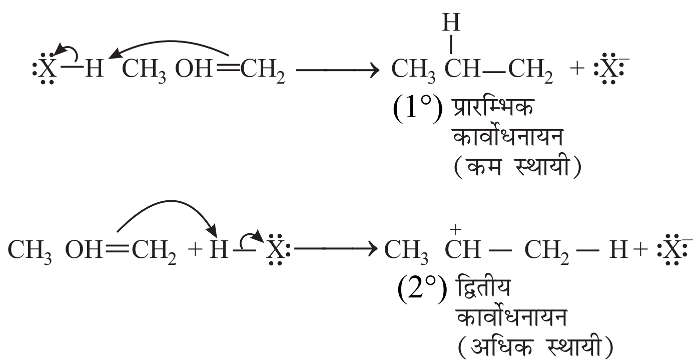
24.2.4 इलेक्ट्रॉनस्नेही संकलन की क्रियाविधि

आप पहले ही अध्ययन कर चुके हैं कि एल्कीनों में पाई (π) आबंध का इलेक्ट्रॉन सिग्मा (σ) आरंध के नीचे और ऊपर उपस्थित होता है। इस प्रकार विभिन्न इलेक्ट्रॉन स्नेही स्पीशीज और अभिकर्मक ऐल्कीनों से अभिक्रिया करते हैं। उदाहरण के लिए, HX(HBr) का H^+ द्विआबंध के साथ संकलित होकर कार्बोधनायन देता है।



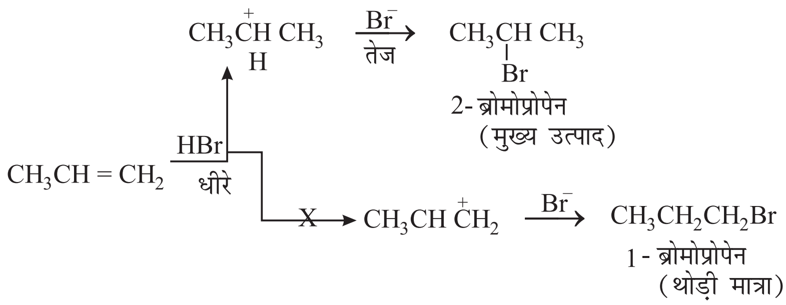
कार्बोधनायन बहुत ही क्रियाशील होता है और हैलाइडों से अभिक्रिया करके द्वितीय चरण में ऐतिकल हैलाइड (ऐतिकल ब्रोमाइड) देता है।

यदि एल्कीन असममित हो, उदाहरण के लिए तो बनने वाले कार्बोधनायन पर H^+ के संलग्न होने की दो सम्भावनाएँ होती है जैसाकि नीचे दर्शाया गया है।



इस प्रकार के ऊपर दो कार्बोधनायन बनते हैं।

दो सम्भव कार्बोधनायनों का स्थायित्व भिन्न होता है अर्थात प्राथमिक कार्बोधनायन (I) की अपेक्षा द्वितीयक कार्बोधनायन (II) अधिक स्थायी होता है। इसलिए द्वितीयक कार्वोधनायन (II) पहले चरण में प्रमुख रूप से बनता है। आगे की अभिक्रियाओं अर्थात Br^- की कार्बोधनायन के साथ अभिक्रिया द्वारा मुख्य उत्पाद 2-ब्रोमोप्रोपेन बनता है।



इसलिए मारकोनीकोफ नियम के अनुसार 2-ब्रोमोप्रोपेन बनने का वर्णन करता है।

(iv) जल का संकलन : जल का संकलन खनिज अम्लों जैसे H_2SO_4 की उपस्थिति में होता है।

$$\underset{\text{एथीन}}{CH_2 = CH_2} + H_2O \xrightarrow[\text{गर्म करने पर}]{H_2SO_4} \underset{\text{एथानॉल}}{CH_3 - CH_2 - OH}$$

(v) H_2SO_4 का संकलन

$$\underset{\text{एथीन}}{CH_2 = CH_2} + \text{सांद्र } H_2SO_4 \longrightarrow \underset{\text{एथिल हाइड्रोजन सल्फेट}}{CH_3 - CH_2 - HSO_4}$$

(vi) संकलन बहुलकन : वह प्रक्रिया जिसमें किसी ऐल्कीन के अनेक अणु आपस में जुड़कर एक बड़ा अणु बनाते हैं, **संकलन बहुलकन** कहलाती है।

$$\underset{\text{एथीन}}{n\,(CH_2{=}CH_2)} \xrightarrow[\text{ऊष्मा, दाब}]{} \underset{\text{पॉलिएथिन}}{\left(CH_2 - CH_2 \right)_n}$$

2. **उपचयन:** ऐल्कीनों का उपचयन विभिन्न उपचायकों जैसे $KMnO_4$, ऑक्सीजन और ओज़ोन के उपयोग द्वारा किया जा सकता है।

(i) $KMnO_4$ के साथ उपचयन

ऐल्कीन असंतृप्त हाइड्रोकार्बन होते हैं जिनमें कार्बन परमाणुओं के बीच द्वि–आबंध होता है, अत: उन्हें $KMnO_4$ के ठंडे तनु क्षारीय विलयन द्वारा आसानी से उपचित किया जा सकता है।

टिप्पणियाँ

$$\underset{\text{एथीन}}{CH_2=CH_2} \xrightarrow[\text{ठंडा क्षारीय}]{KMnO_4} \underset{\text{एथेन-डाइऑल}}{CH_2(OH)-CH_2(OH)}$$

जब $KMnO_4$ के क्षारीय विलयन (बेयर अभिकर्मक) को ऐल्कीन में मिलाया जाता है तो $KMnO_4$ का जामुनी रंग समाप्त हो जाता है। इस अभिक्रिया को हाइड्रोकार्बनों में असंतृप्तता के परीक्षण के लिए उपयोग किया जाता है। गर्म क्षारीय $KMnO_4$ के साथ उपचारित करने पर ऐल्कीन का और आगे कीटोन या कार्बोक्सिलिक अम्लों में उपचयन हो जाता है जो कि ऐल्कीन की संरचना पर निर्भर करता है। ऐसा कार्बन-कार्बन द्वि-आबंध के टूटने के कारण होता है।

$$\underset{\text{2-मेथिलप्रोपीन}}{CH_3-C(CH_3)=CH_2} + 3[O] \xrightarrow[\text{गर्म}]{\text{गर्म क्षारीय } KMnO_4} \underset{\substack{\text{(ऐसीटोन)}\\ \text{प्रोपेनोन}}}{(CH_3)_2C=O} + \underset{\substack{\text{(फार्मिक अम्ल)}\\ \text{मेथैनॉइक अम्ल}}}{HCOOH}$$

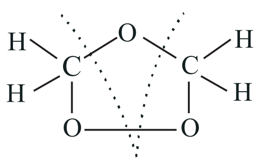
(ii) ऑक्सीजन के साथ उपचयन: सिल्वर (Ag) की उपस्थिति में एथीन उपचयन करने पर इपॉक्सीएथेन देती है। इस अभिक्रिया को नीचे दिखाया गया है।

$$\underset{\text{एथीन}}{CH_2=CH_2} + \frac{1}{2}O_2 \xrightarrow[Ag]{585\ K} \underset{\text{इपॉक्सीएथेन}}{CH_2-CH_2 \text{ (}-O-\text{ वलय)}}$$

(iii) दहन : उपचयन अभिक्रिया, जिसमें कार्बन डाइऑक्साइड और जल प्राप्त होते हैं तथा ऊष्मा और प्रकाश निकलते हैं, **दहन** (Combustion) कहलाती है।

$$CH_2=CH_2 + 3\,O_2 \xrightarrow{\text{गर्म करने पर}} 2\,CO_2 + 2\,H_2O \quad \Delta H = -1411\ kJ\,mol^{-1}$$

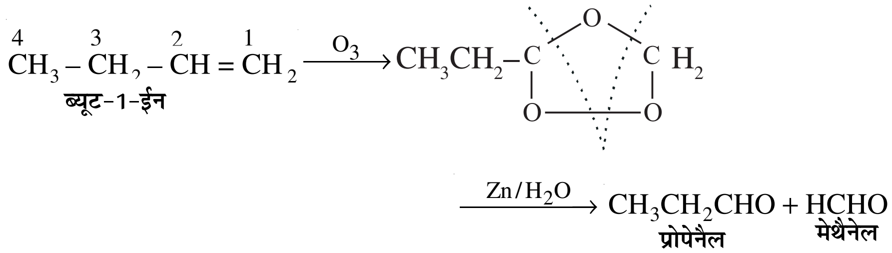
(iv) ओज़ोन के साथ उपचयन: ऐल्कीन पर ओज़ोन के संकलन से ओज़ोनाइड प्राप्त होता है। ओज़ोनाइड आगे जल से जिंक धूल की उपस्थिति में अभिक्रिया द्वारा ऐल्डिहाइड या कीटोन या दोनों बनाता है।

$\underset{\text{एथीन}}{CH_2=CH_2} + O_3 \rightarrow$  $\xrightarrow{Zn/H_2O} \underset{\text{मेथैनैल}}{2\,HCHO}$

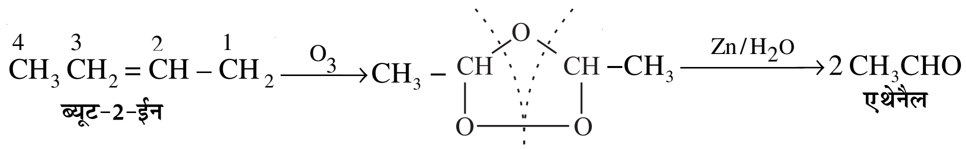
ओज़ोनाइड

असंतृप्त हाइड्रोकार्बन पर ओज़ोन का संकलन और उसके पश्चात् जल-अपघटन **ओज़ोन अपघटन** कहलाता है।

ओज़ोन अपघटन को ऐल्कीनों में द्वि–आबंधों की स्थिति निर्धारित करने के लिए उपयोग किया जा सकता है जो कि प्राप्त उत्पादों अर्थात् ऐल्डिहाइडों और कीटोनों के विश्लेषण से संभव होता है। इसकी व्याख्या नीचे की गई है।



जब ब्यूट–1–ईन को ओज़ोन के साथ उपचित किया जाता है और प्राप्त ओज़ोनाइड का जल–अपघटन किया जाता है तो एक मोल प्रोपेनैल और एक मोल मेथेनैल प्राप्त होता है जो यह प्रदर्शित करता है कि द्वि–आबंध 1 और 2 कार्बन परमाणुओं के बीच में स्थित है। दूसरी ओर ब्यूट–2–ईन के ओज़ोन द्वारा उपचयन से और फिर जल–अपघटन द्वारा एथेनैल के दो मोल प्राप्त होते हैं जिससे यह पता चलता है कि द्वि–आबंध 2 और 3 कार्बन परमाणुओं के बीच स्थित है जैसा कि नीचे दिखाया गया है।



यदि HBr का संकलन परॉक्साइड जैसे बेन्ज़ॉयल परॉक्साइड की उपस्थिति में किया जाए तो अभिक्रिया मार्कोनीकॉफ नियम के विपरीत होती है। **इसे प्रति–मार्कोनीकॉफ संकलन (anti-Markownikoff's addition) या परॉक्साइड प्रभाव (peroxide effect) कहते हैं।**

$$\underset{\text{प्रोपीन}}{CH_3CH=CH_2} + HBr \xrightarrow{\text{बेन्ज़ॉयल परॉक्साइड}} \underset{\text{1 – ब्रोमोप्रोपेन}}{CH_3CH_2-CH_2-Br}$$

24.2.5 ऐल्कीनों के उपयोग

एथीन को गैस बनाने के लिए उपयोग किया जाता है जो कि विषैली गैस होती है और युद्ध में उपयोग की जाती है। इसे फलों को कृत्रिम रूप से पकाने और सामान्य निश्चेतक के रूप में प्रयोग किया जाता है तथा अन्य उपयोगी पदार्थों जैसे पालिएथीन, एथेनैल, एथिलीन ग्लाइकॉल (प्रतिशीतलक), एथिलीन ऑक्साइड (घुमक) आदि को बनाने में उपयोग किया जाता है।

पाठगत प्रश्न 24.2

1. निम्नलिखित में से किसका उच्चतर क्वथनांक होता है: *सिस* ब्यूट–2–ईन या *ट्रांस* ब्यूट–2–ईन?

2. जब एथीन को ठंडे क्षारीय $KMnO_4$ विलयन के साथ उपचित किया जाता है तो प्राप्त उत्पादों के नाम बताइए।
3. ऐल्कीनों के हाइड्रोजनीकरण की परिस्थितियाँ लिखिए।
4. जब एथीन 575 K पर Ag की उपस्थिति में ऑक्सीजन के साथ अभिक्रिया करती है तब क्या होता है।

24.3 ऐल्काइन

ऐल्काइनें भी असंतृप्त हाइड्रोकार्बन होती हैं जिनमें दो कार्बन परमाणुओं के बीच कम से कम एक त्रि–आबंध होता है।

$$\underset{\text{एथाइन}}{CH\equiv CH},\quad \underset{\text{प्रोपाइन}}{CH_3-C\equiv CH},\quad \underset{\text{ब्यूट-2-ईन}}{CH_3-C\equiv C-CH_3}$$

24.3.1 एथाइन (ऐसीटिलीन) का विरचन

एथाइल के विरचन की कुछ महत्वपूर्ण विधियों की व्याख्या नीचे की गई है।

1. कैल्सियम कार्बाइड से : एथाइन को प्रयोगशाला में और बड़ी मात्रा में भी कैल्सियम कार्बाइड पर जल की क्रिया द्वारा प्राप्त किया जा सकता है।

$$\underset{\text{कैल्सियम}}{CaC_2} + \underset{\text{जल}}{2\,H_2O} \longrightarrow \underset{\text{एथाइन}}{H-C\equiv C-H} + Ca(OH)_2$$

इस विधि से प्राप्त एथाइन में कैल्सियम कार्बाइड में उपस्थित कैल्सियम सल्फ़ाइड और कैल्सिमय फॉस्फाइड अशुद्धियों के कारण हाइड्रोजन सल्फाइड और फॉस्फीन की अशुद्धियाँ होती हैं।

2. डाइहैलोऐल्केनों से एथाइन का विरचन

एथाइल को डाइहैलोऐल्केनों (जिनमें दोनों हैलोजन परमाणु एक द्वि–कार्बन पर उपस्थित होते हैं) या डाइहैलोऐल्केन (जिनमें हैलोजन परमाणु निकटवर्ती कार्बन परमाणुओं पर उपस्थित होते हैं) के KOH के ऐल्कोहॉली विलयन के साथ पश्चवाहन द्वारा बनाया जा सकता है।

$$\underset{\text{1,2-डाइब्रोमोएथेन}}{\begin{array}{c}CH_2Br\\|\\CH_2Br\end{array}} + \text{एल्कोहॉली } KOH \xrightarrow{\text{गर्म करने पर}} \underset{\text{वाइनिल ब्रोमाइड}}{\begin{array}{c}CH_2\\\|\\CHBr\end{array}} \xrightarrow[\text{गर्म करने पर}]{\text{ऐल्कोहॉली } KOH} \underset{\text{एथाइन}}{\begin{array}{c}C-H\\|||\\C-H\end{array}}$$

$$\underset{\text{1,1-डाइब्रोमोऐथेन}}{\begin{array}{c}CH_3\\|\\CHBr_2\end{array}} + KOH\,(\text{ऐल्कोहॉली}) \xrightarrow{\text{गर्म करने पर}} \underset{\text{वाइनिल ब्रोमाइड}}{\begin{array}{c}CH_2\\\|\\CHBr\end{array}} \xrightarrow[\text{गर्म करने पर}]{KOH\ \text{ऐल्कोहॉली}} \underset{\text{एथाइन}}{\begin{array}{c}C-H\\|||\\C-H\end{array}}$$

3. उच्चतर ऐल्काइनों का विरचन: उच्चतर ऐल्काइनों को छोटी ऐल्काइनों के ऐल्केनाइडों और प्राथमिक ऐल्किल हैलाइडों की अभिक्रिया द्वारा बनाया जा सकता है।

$$R-C\equiv CH + Na \xrightarrow{\text{liq. } NH_3} R-C\equiv C^{-}Na^{+}$$

$$R-C\equiv C^{-}Na^{+} + CH_3I \longrightarrow R-C\equiv C-CH_3 + NaI$$

24.3.2 ऐल्काइनों के भौतिक गुणधर्म

1. ऐल्काइनों के पहले तीन सदस्य गैसें होते हैं, अगले आठ द्रव होते हैं और बारह से अधिक कार्बन परमाणुओं वाले सदस्य ठोस होते हैं।
2. वे रंगहीन और गंधहीन होते हैं जिनमें एथाइन की लहसुन जैसी गंध होती है।
3. आण्विक द्रव्यमान के बढ़ने से ऐल्काइनों के गलनांकों, क्वथनांकों और घनत्व में वृद्धि होती है। ऐल्काइनों में, (π, पाई) इलेक्ट्रॉन होते हैं जिनके कारण ये अणु कुछ ध्रुवीय होते हैं। अत: ऐल्काइनों में आवेश का पृथक्करण होता है और इस प्रकार द्वि–ध्रुव बनते हैं। द्वि–ध्रुवों की परिस्थिति से अंतराणुक आकर्षण बल बढ़ते हैं और इसलिए ऐल्काइनों के क्वथनांक संगत ऐल्केनों की तुलना में उच्चतर होते हैं।
4. ऐल्काइनें जल में अल्प विलेय तथा ऐसीटोन में विलेय होती हैं।

24.3.3 ऐल्काइनों के रासायनिक गुणधर्म

1. संकलन अभिक्रियाएँ : ऐल्काइनों की कुछ संकलन अभिक्रियाएँ इस प्रकार हैं:

(i) हाइड्रोजन का संकलन : ऐल्काइनों पर हाइड्रोजन का संकलन Ni, Pt या Pd जैसे उत्प्रेरक की उपस्थिति में होता है।

$$CH\equiv CH + H_2 \xrightarrow[573\text{ K}]{\text{Ni या Pt या Pd}} CH_2=CH_2 \xrightarrow[\text{Ni या Pt या Pd}]{H_2} CH_3-CH_3$$

(ii) हैलोजनों का संकलन : जब ऐल्काइनों पर हैलोजनों का संकलन होता है तो 1,2-डाइहैलोऐल्कीनें और 1,1,2,2-टेट्राहैलोऐल्केनें प्राप्त होती हैं।

$$\underset{\text{एथाइन}}{CH\equiv CH} \xrightarrow{CCl_4 \text{ में } Br_2} \underset{\text{1,2-डाइब्रोमोएथीन}}{CHBr=CHBr} \xrightarrow{CCl_4 \text{ में } Br_2} \underset{\text{1,1,2,2-टेट्राब्रोमोएथेन}}{CHBr_2-CHBr_2}$$

(iii) हैलोजन अम्लों (HX) का संकलन : एथाइन पर HBr का संकलन इस प्रकार होता है:

$$\underset{\text{एथाइन}}{CH\equiv CH} \xrightarrow{HBr} \underset{\text{ब्रोमोएथीन}}{CH_2=CHBr} \xrightarrow{HBr} \underset{\text{1,1–डाइब्रोमोएथेन}}{CH_3-CHBr_2}$$

टिप्पणियाँ

(iv) जल का संकलन: जल का संकलन H_2SO_4 जैसे खनिज अम्ल या Hg^{2+} जैसे उत्प्रेरक की उपस्थिति में होता है।

$$CH \equiv CH + H_2O \xrightarrow[1\%\ HgSO_4]{40\%\ H_2SO_4} [CH_2 = CHOH] \underset{}{\overset{\text{पुनर्विन्यास}}{\rightleftarrows}} CH_3CHO$$

एथाइन   वाइनिल ऐल्कोहॉल (अस्थाई)   एथेनैल

(v) H_2SO_4 संकलन: सांद्र H_2SO_4 एथाइन पर इस प्रकार संकलित होता है।

$$CH \equiv CH \xrightarrow{\text{सांद्र}\ H_2SO_4} CH_2 = CHHSO_4 \xrightarrow{H_2SO_4} CH_3 - CH\,(HSO_4)_2$$

वाइनिल हइड्रोजन सल्फेट   इथाइलिडीन हाइड्रोजन सल्फेट

2. उपचयन : ऐल्काइनें ऑक्सीजन, $KMnO_4$ तथा ओजोन द्वारा उपचित की जा सकती हैं।

(i) **$KMnO_4$ के साथ उपचयन**

$$CH \equiv CH + 4\,[O] \xrightarrow{\text{ठंडा क्षारीय}\ KMnO_4} \begin{array}{c} COOH \\ | \\ COOH \end{array}$$

एथाइन   एथेनडाइओइक अम्ल

ऐल्काइनों के साथ अभिक्रिया करने पर $KMnO_4$ के क्षारीय विलयन का रंग समाप्त हो जाता है। क्षारीय $KMnO_4$ विलयन के साथ गर्म करने पर ऐल्काइनें कार्बोक्सिलिक अम्ल देती हैं।

$$R - C \equiv C - R' \xrightarrow[\text{गर्म करने पर}]{KMnO_4 + KOH} RCOOH + R'\,COOH$$

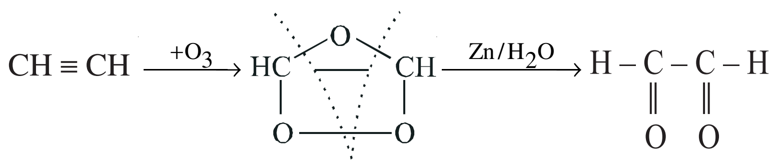
परंतु, एथाइन इसी प्रकार के उपचार करने पर कार्बन डाइऑक्साइड और जल बनाती है।

$$CH \equiv CH + 4\,[O] \xrightarrow[\text{गर्म करने पर}]{KMnO_4 + KOH} (COOH)_2 \xrightarrow[\text{गर्म करने पर}]{[O]} 2\,CO_2 + H_2O$$

दहन : एथाइन के ऑक्सीजन या वायु के आधिक्य में दहन से कार्बन डाइऑक्साइड और जल प्राप्त होते हैं जैसाकि नीचे दिखाया गया है:

$$2\,C_2H_2 + 5\,O_2 \xrightarrow{\text{गर्म करने पर}} 4\,CO_2 + 2\,H_2O \quad \Delta H = -1300\ kJ\ mol^{-1}$$

ओज़ोन अपघटन : ओज़ोन अपघटन करने पर ऐल्काइनें C≡C त्रि–आबंध की स्थिति पर कार्बन परमाणुओं की श्रृंखला के टूटे बिना डाइकार्बोनिल यौगिक देती हैं जैसाकि नीचे दिखाया गया है:



3. **ऐसीटिलाइडों का बनना :** जब एथाइन को क्यूप्रस क्लोराइड के अमोनिकल विलयन और अमोनियाकल सिल्वर नाइट्रेट के विलयनों से गुजारा जाता है तो क्रमशः कॉपर ऐसीटिलाइड और सिल्वर ऐसीटिलाइड प्राप्त होते हैं।

$$CH \equiv CH + 2Cu(NH_3)_2 \longrightarrow \underset{\text{क्यूप्रस ऐसीटिलाइड (लाल)}}{CuC \equiv CCu} + 2\,NH^+_4 + 2\,NH_3$$

$$CH \equiv CH + 2Ag(NH_3)_2 \longrightarrow \underset{\text{सिल्वर ऐसीटिलाइड (सफेद)}}{AgC \equiv CAg} + 2\,NH^+_4 + 2\,NH_3$$

24.3.4 एथाइन की अम्लीय प्रकृति

हाइड्रोकार्बनों की अम्लीय प्रकृति उनके s-अभिलक्षण के प्रतिशत की सहायता से निर्धारित की जा सकती है। हाइड्रोकार्बन में s-अभिलक्षण का प्रतिशत जितना अधिक होगा, उसकी अम्लीय प्रकृति भी उतनी ही अधिक होगी।

सारणी 24.2 : हाइड्रोकार्बनों के संकरित कक्षकों में % s-अभिलक्षण

हाइड्रोकार्बन	संकरण का प्रकार	(%) s-लक्षण
ऐल्केन	sp^3	25%
ऐल्कीन	sp^2	33.3%
ऐल्काइन	sp	50%

चूंकि ऐल्काइनों में s-अभिलक्षण 50% होता है इनकी प्रकृति सबसे अधिक अम्लीय होती है। एक sp-संकरित कार्बन परमाणु sp^2 या sp^3 कार्बन परमाणुओं की तुलना में अधिक विद्युत्-ऋणात्मक होता है। एथाइन में sp संकरित कार्बन परमाणु की अधिक विद्युत्-ऋणात्मकता के कारण हाइड्रोजन परमाणु कार्बन परमाणु से कमजोर आकर्षण बल से जुड़ा होता है और इसलिए आसानी से किसी प्रबल क्षारक जैसे सोडियम धातु या सोडामाइड द्वारा प्रोटॉन (H^+) के रूप में अलग किया जा सकता है। **सोडियम और सोडामाइड के साथ एथाइन की निम्नलिखित अभिक्रियाएँ एथाइन की अम्लीय प्रकृति की पुष्टि करती हैं।** इन अभिक्रियाओं में डाइसोडियम ऐसीटिलाइड बनता है।

$$\underset{\substack{\text{एथाइन} \\ \text{(ऐसीटिलीन)}}}{H-C \equiv C-H} + 2\,Na \xrightarrow{\text{गर्म करने पर}} \underset{\text{डाइसोडियम ऐसीटिलाइड}}{Na-C \equiv C-Na} + H_2$$

$$\underset{\text{एथाइन}}{H-C \equiv C-H} + \underset{\text{सोडामाइड}}{2\,NaNH_2} \xrightarrow{\text{गर्म करने पर}} \underset{\text{डाइसोडियम ऐसीटिलाइड}}{Na-C \equiv C-Na} + 2\,NH_3$$

24.3.5 ऐल्काइनों के उपयोग

एथाइन (ऐसीटिलीन) को ऑक्सीऐसीटिलीन ज्वाला (2800ºC) जिसे आयरन और स्टील की वेल्डिंग और काटने के लिए उपयोग किया जाता है, को उत्पन्न करने के लिए प्रयोग किया जाता है। इसे भी फलों और सब्जियों को कृत्रिम रूप से पकाने के लिए उपयोग किया जाता है। इसका उपयोग अनेक कार्बनिक यौगिकों जैसे एथेनैल, एथेनोइक अम्ल, एथानॉल, संश्लिष्ट रबर और संश्लिष्ट रेशे–ऑरलॉन बनाने के लिए भी किया जाता है।

24.3.6 ऐल्केनों, ऐल्कीनों और ऐल्काइनों में अंतर

निम्नलिखित सारणी में ऐल्केनों, ऐल्कीनों और ऐल्काइनों में भिन्नता दर्शाने वाले विभिन्न परीक्षण दिए गए हैं :

सारणी 24.3 : ऐल्केनों, ऐल्कीनों और ऐल्काइनों में अंतर के परीक्षण

क्र.सं.	परीक्षण	ऐल्केन	ऐल्कीन	ऐल्काइन
1.	कार्बन टेट्राक्लोराइड में घुली ब्रोमीन मिलाना	कोई परिवर्तन नहीं	Br_2 का लाल–भूरा रंग समाप्त हो जाता है।	Br_2 का लाल–भूरा रंग समाप्त हो हो जाता है।
2.	$KMnO_4$ का क्षारीय विलयन (वेयर अभिकर्मक) मिलाएँ।	कोई परिवर्तन नहीं	$KMnO_4$ का जामुनी रंग समाप्त हो जाता है।	$KMnO_4$ का जामुनी रंग समाप्त हो जाता है।
3.	सिल्वर नाइट्रेट का अमोनियाकल विलयन मिलाएँ।	कोई परिवर्तन नहीं	कोई परिवर्तन नहीं	सिल्वर ऐसीटिलाइड का सफेद अवक्षेप बनता है।
4.	क्यूप्रस क्लोराइड (Cu_2Cl_2) का अमोनियाकल विलयन मिलाएँ।	कोई परिवर्तन नहीं	कोई परिवर्तन नहीं	क्यूप्रस ऐसीटिलाइड का लाल अवक्षेप बनता है।

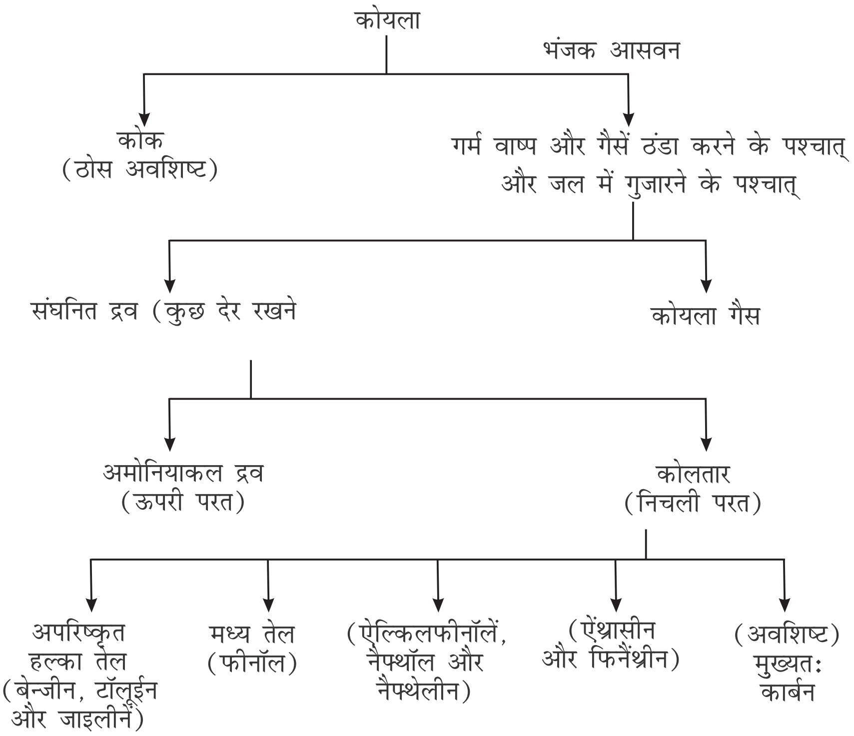
पाठगत प्रश्न 24.3

1. कैल्सियम कार्बाइड से एथाइन किस प्रकार बनाई जाती है?
2. एथाइन की अम्लीय प्रकृति की पुष्टि करने वाली एक अभिक्रिया दीजिए।
3. एथेन, एथीन और एथाइन में *s*-अभिलक्षण का प्रतिशत क्या है?

24.4 ऐरोमैटिक हाइड्रोकार्बन

अभी तक हमने ऐलिफैटिक हाइड्रोकार्बनों को बनाने की विभिन्न विधियों की व्याख्या की। आइए, अब हम ऐरोमैटिक हाइड्रोकार्बन (बेन्जीन) के बारे में विस्तार से जानें। यह कोयले

के भंजक आसवन से प्राप्त मुख्य घटकों में से एक होता है जैसाकि चित्र 26.1 में दिखाया गया है।



चित्र 24.1 : *कोयले का भंजक आसवन*

24.4.1 बेन्ज़ीन की संरचना

बेन्ज़ीन का अणु सूत्र C_6H_6 है जो यह इंगित करता है कि बेन्ज़ीन एक असंतृप्त हाइड्रोकार्बन है। बेन्ज़ीन की असंतृप्तता की निम्नलिखित अभिक्रियाओं द्वारा पुष्टि की जा सकती है:

(i) बेन्ज़ीन पर Ni या Pt उत्प्रेरक की उपस्थिति में H_2 का संकलन होता है।

$$C_6H_6 + 3H_2 \xrightarrow{\text{Ni या Pt}} C_6H_{12}$$

बेन्ज़ीन **साइक्लोहैक्सेन**

(ii) बेन्ज़ीन पर सूर्य के प्रकाश की उपस्थिति में क्लोरीन का संकलन होता है।

$$C_6H_6 + 3\,Cl_2 \xrightarrow{h\nu} C_6H_6Cl_6$$

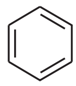
बेन्ज़ीन **बेन्ज़ीन हेक्साक्लोराइड (बी.एच.सी.)**

बेन्ज़ीन ऐल्कीनों तथा ऐल्काइनों द्वारा प्रदर्शित असंतृप्तता के परीक्षण नहीं देती (ऐल्कीन और ऐल्काइन ब्रोमीन जल और $KMnO_4$ के क्षारीय विलयन (वेयर अभिकर्मक) को रंगहीन कर देती हैं।) परंतु बेन्ज़ीन प्रतिस्थापन अभिक्रियाएँ करती है। उदाहरण के लिए

$$C_6H_6 + Br_2 \xrightarrow{\text{Fe या } FeCl_3} C_6H_5Br + HBr$$

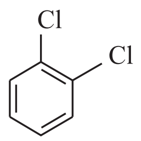
बेन्ज़ीन **ब्रोमीबेन्ज़ीन**

केकुले संरचना : सन् 1875 में केकुले द्वारा बेन्ज़ीन की वलय संरचना प्रस्तावित की गई। उनके अनुसार, छः कार्बन परमाणु एक-दूसरे से एकांतरतः एकल और द्वि-आबंधों से जुड़कर एक षट्कोणीय वलय बनाते हैं। जैसाकि बेन्ज़ीन की संरचना में सुझाया गया। इसमें तीन द्वि-आबंध हैं तो इसके गुणधर्म ऐल्कीनों की तरह होने चाहिए। परंतु बेन्ज़ीन के रासायनिक गुणधर्म ऐल्कीनों से भिन्न होते हैं।

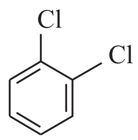

या

केकुले संरचना के अनुसार जिसमें तीन एकल और तीन द्वि-आबंध हैं तो बेन्ज़ीन में दो प्रकार की आबंध लंबाइयाँ होनी चाहिए, 154 pm C-C एकल आबंध के लिए और 134 pm C=C द्वि-आबंध के लिए। परंतु प्रायोगिक अध्ययनों से यह पता चला कि बेन्ज़ीन एक नियमित षट्कोण है जिसमें कोण 120^0 है और सभी कार्बन-कार्बन आबंध लंबाइयाँ (अर्थात् 139 pm हैं)।

यदि केकुले की संरचना को सत्य माना जाए तो बेन्ज़ीन से केवल एक ही एकप्रतिस्थापित उत्पाद और दो ऑर्थो द्वि-प्रतिस्थापित उत्पाद प्राप्त होने चाहिए जैसाकि नीचे (a) और (b) में दिखाया गया है।



(a)



(b)

संरचना (a) में दो हैलोजन परमाणु द्वि-आबंध वाले कार्बन परमाणुओं पर स्थित हैं जबकि संरचना (b) में दो हैलोजन परमाणु एकल आबंध वाले कार्बन परमाणुओं पर स्थित होते हैं। केकुले की संरचना के अनुसार इन दोनों समावयवों (a और b) का अस्तित्व होना चाहिए और उनके भिन्न गुणधर्म होने चाहिए। परंतु वास्तव में केवल एक ऑर्थो द्वि-प्रतिस्थापित उत्पाद होता है। इसकी व्याख्या करने के लिए केकुले ने इन दोनों संरचनाओं के बीच एक गतिज साम्य प्रस्तावित किया।

केकुले की संरचना बेन्ज़ीन की संरचना और इसकी कुछ असामान्य अभिक्रियाओं की व्याख्या नहीं करती। बेन्ज़ीन के असामान्य व्यवहार की व्याख्या अनुनाद द्वारा की जा सकती है।

अनुनाद : वह परिघटना जिससे किसी अणु की एकल संरचना को दो या अधिक संरचनाओं द्वारा व्यक्त किया जा सकता है, अनुनाद कहलाती है। अणु की वास्तविक संरचना अनुनादी संरचनाओं का अनुनाद संकर होती है (पाठ 25 देखें)।

बेन्ज़ीन के अनुनाद स्थायित्व का प्रमाण हाइड्रोजनीकरण की ऊष्मा के आंकड़ों द्वारा प्राप्त होता है। **हाइड्रोजनीकरण की ऊष्मा मुक्त ऊष्मा की वह मात्रा है जो एक मोल असंतृप्त यौगिक पर उत्प्रेरक की उपस्थिति में हाइड्रोजन के संकलित होने पर निकलती है।**

$$\underset{(\text{एक} - C = C - \text{आबंध})}{\text{साइक्लोहेक्सीन}} + H_2 \xrightarrow[\text{ऊष्मा}]{\text{उत्प्रेरक}} \text{साइक्लोहेक्सेन} + 119.5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

यदि बेन्ज़ीन के तीन द्वि-आबंध आपस में अन्योन्यक्रिया न करें तो बेन्ज़ीन को साइक्लोहेक्साट्राइ-ईन की तरह व्यवहार करना चाहिए और हाइड्रोजन के तीन अणुओं के संकलन से मुक्त ऊष्मा 358.5 kJ mol^{-1} होनी चाहिए। परंतु वास्तव में हाइड्रोजनीकरण की ऊष्मा का मान 208.2 kJ mol^{-1} होता है।

$$\underset{(\text{तीन} - C = C - \text{आबंध})}{\text{बेन्ज़ीन}} + 3H_2 \xrightarrow[\text{ऊष्मा}]{\text{उत्प्रेरक}} \text{साइक्लोहेक्सेन} + 208.2 \text{ kJ mol}^{-1}$$

हाइड्रोजनीकरण ऊष्मा में $(358.5 - 208.2) = 150.3$ kJ mol^{-1} का अंतर बेन्ज़ीन के स्थायित्व का माप है। बेन्ज़ीन का स्थायित्व अनुनाद के कारण होता है और इसलिए इस ऊर्जा को बेन्ज़ीन की अनुनाद ऊर्जा कहते हैं।

24.4.2 ऐरोमैटिकता

अभी तक आपने अध्ययन किया है कि बेन्ज़ीन

- चक्रीय संयुग्मित अणु होती है।
- असाधारण रूप से स्थायी होती है।
- आकृति में समतल होती है और इसके सभी C — C आबधों की लम्बाई बराबर होती है।
- को दो संरचनाओं के अनुनाद सकंर से दर्शाया जा सकता है।
- संकलन अभिक्रियाओं की अपेक्षा प्रतिस्थापन अभिक्रियाएँ करती है।

यद्यपि उपरोक्त गुणधर्म बेन्जीन की ऐरोमैटिक प्रकृति को इंगित करते हैं लेकिन ऐरोमैटिक प्रकृति के कथन को पूर्ण करने के लिए हम जाँच करते है क्या यह **हकल नियम** का पालन करती है या नहीं। हकल नियम के अनुसार एक अणु केवल तभी ऐरोमैटिक होता है यदि जहाँ समतल, $4n + 2\pi$ इलेक्टॉनों होता है यहाँ $n = 0, 1, 2, 3, ...$ होता है। इस प्रकार, 2, 6, 10, 14 π ... इलेक्ट्रानों वाले अणु ऐरोमैटिक हो सकते हैं।

उदाहरण के लिए,

बेन्जीन, C_6H_6 में

π इलेक्ट्रॉनों की संख्या $= 6e^-$ (3π आबध $\times 2e^- = 6e$)

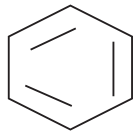
ऊपर दिए गए सूत्र का प्रयोग करके

$4n + 2 = \pi$ इलेक्ट्रानों की संख्या

$4n + 2 = 6$

$n = 1$

इसलिए बेन्ज़ीन ऐरोमैटिक है।



बेन्ज़ीन

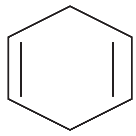
दूसरा उदाहरण लेते है।

इस यौगिक के लिए

π इलेक्ट्रॉनों की संख्या $= 4e^-$ (2π आबंध $\times$ $2e^-$)

सूत्र का प्रयोग करकें,

$4n + 2 = \pi$-इलेक्ट्रानों की संख्या



हैक्स -1, 4-डाइ-ईन

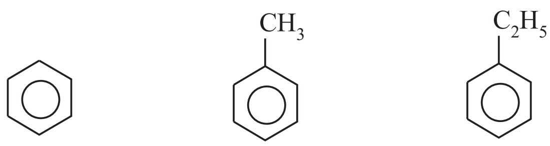
$4n + 2 = 4$

$n = \frac{2}{4} = 0.5$

इसमें n का मान 0.5 है। इसलिए यह ऐरोमैटिक नहीं है।

24.4.3 ऐरोमैटिक हाइड्रोकार्बनों के भौतिक गुणधर्म

1. बेन्ज़ीन और उसके समजातीय रंगहीन द्रव होते हैं जिनकी एक विशेष गंध होती है।
2. वे जल में अमिश्रणीय होते हैं परंतु कार्बनिक विलायकों जैसे ऐल्कोहॉल, ईथर, फीनॉल आदि में सभी अनुपातों में मिश्रणीय होते हैं। उनमें वसाएँ और अन्य कार्बनिक पदार्थ घुल जाते हैं।
3. अधिकतर ऐरोमैटिक हाइड्रोकार्बन जल से हल्के होते हैं।
4. उनके क्वथनांकों में आण्विक द्रव्यमान में वृद्धि के साथ वृद्धि होती है। उदाहरणार्थ बेन्ज़ीन (क्वथनांक 353 K), टॉलूईन (क्वथनांक 383 K) और एथिलबेन्ज़ीन (क्वथनांक 409 K) तथा इसी प्रकार और भी उदाहरण हैं।

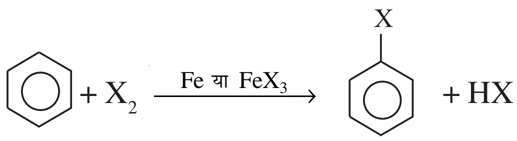


बेन्ज़ीन (क्वथनांक 353K) **टॉलूईन** (क्वथनांक 383K) **एथिलबेन्ज़ीन** (क्वथनांक 409K)

24.4.4 ऐरोमैटिक हाइड्रोकार्बनों के रासायनिक गुणधर्म

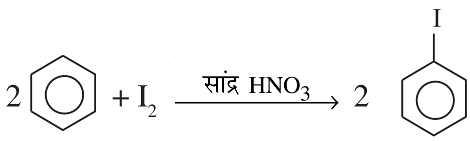
ऐरोमैटिक हाइड्रोकार्बन सामान्यतया इलेक्ट्रॉनस्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रियाएँ करते हैं जिनमें ऐरोमैटिक वलय का हाइड्रोजन परमाणु किसी इलेक्ट्रॉनस्नेही द्वारा प्रतिस्थापित हो जाता है। ऐसी अभिक्रियाओं की बेन्ज़ीन के उदाहरण द्वारा विस्तार से चर्चा की गई है।

(i) हैलोजनीकरण : वह अभिक्रिया जिसमें बेन्ज़ीन का एक हाइड्रोजन परमाणु हैलोजन परमाणु द्वारा प्रतिस्थापित होता है, बेन्ज़ीन का हैलोजनीकरण कहलाती है। हैलोजनीकरण को आयरन या फैरिक हैलाइडों (FeX_3, जहाँ X = Cl या Br) की उपस्थिति में किया जाता है।



हैलोबेन्ज़ीन

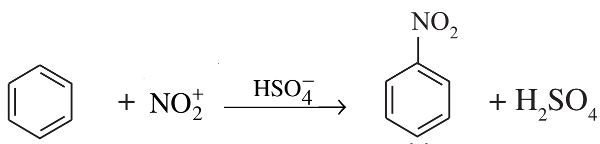
आयोडीनीकरण में HI बनता है जो आयोडोबेन्ज़ीन को वापिस बेन्ज़ीन में अपचित कर देता है। इसे रोकने के लिए अभिक्रिया को HNO_3 या HIO_3 की उपस्थिति में किया जाता है। ये अम्ल HI के बनते ही उससे अभिक्रिया करते हैं।



आयोडोबेन्ज़ीन

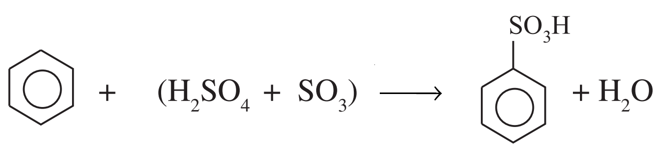
(ii) नाइट्रोकरण : वह रासायनिक अभिक्रिया जिसमें बेन्ज़ीन वलय का हाइड्रोजन परमाणु $-NO_2$ समूह द्वारा प्रतिस्थापित होता है, नाइट्रोकरण कहलाती है। इसे नाइट्रोकरण मिश्रण (सांद्र HNO_3 और सांद्र H_2SO_4 का मिश्रण) की उपस्थिति में किया जाता है। इस प्रकार प्राप्त नाइट्रोमियम आयन (NO_2^+) इलेक्ट्रॉनस्नेही की तरह काम करता है।

$$2\,H_2SO_4 + HNO_3 \longrightarrow 2\,HSO_4^- + NO_2^+ + H_3O^+$$



नाइट्रोबेन्ज़ीन

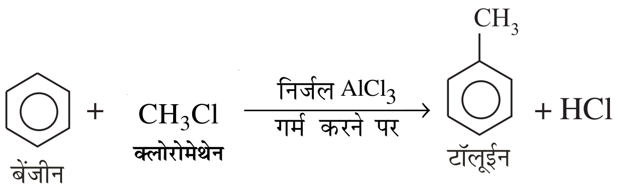
(iii) सल्फोनेटीकरण : वह रासायनिक अभिक्रिया जिसमें बेन्ज़ीन का हाइड्रोजन परमाणु $-SO_3H$ समूह द्वारा प्रतिस्थापित होता है जब बेन्ज़ीन को धूम सल्फ्यूरिक अम्ल (ओलियम) के साथ गर्म किया जाता है, सल्फोनेटीकरण कहलाती है।



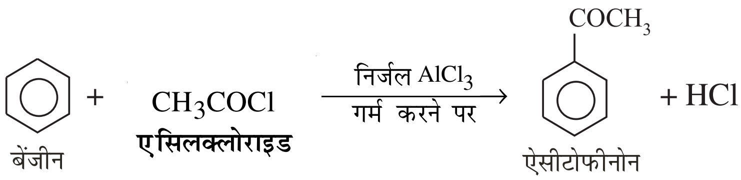
धूम सल्फ्यूरिक अम्ल   बेन्ज़ीनसल्फ़ोनिक अम्ल

(iv) फ्रीडेल-क्राफ्ट्स अभिक्रियाएँ : फ्रीडेल-क्राफ्ट्स अभिक्रिया में बेन्ज़ीन को या तो ऐल्किल हैलाइड (ऐल्किलीकरण) या ऐसिल हैलाइड (ऐसिलीकरण) के साथ, उत्प्रेरक (निर्जल $AlCl_3$) की उपस्थिति में गर्म किया जाता है। इस प्रकार बेन्ज़ीन के ऐल्किल या ऐसिल-व्युत्पन्न प्राप्त होते हैं।

ऐल्किलीकरण

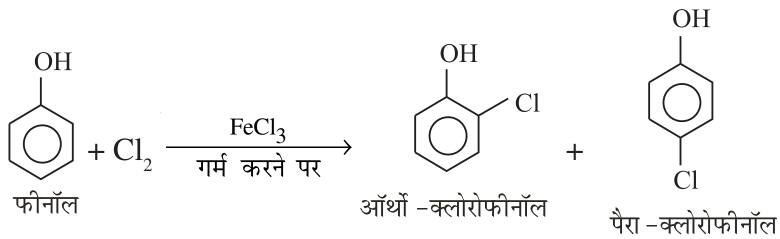


ऐसिलीकरण

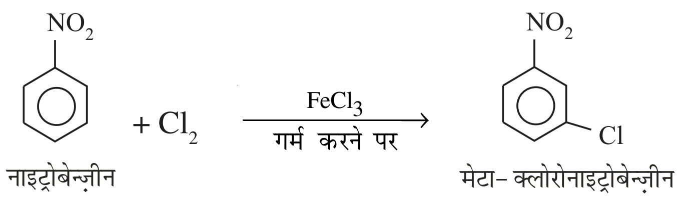


24.4.5 अभिलक्षकीय समूहों का निदेशात्मक प्रभाव

प्रतिस्थापित ऐरोमैटिक यौगिकों में पहले उपस्थित अभिलक्षकीय समूह आने वाले समूह को ऐरोमैटिक वलय में किसी विशेष स्थिति की ओर निर्दिष्ट करता है। इसे बेन्ज़ीन वलय से जुड़े समूह का निदेशात्मक प्रभाव कहते हैं। उदाहरण के लिए फीनॉल के क्लोरोनीकरण से *ऑर्थो*–कलोरोफीनॉल और *पैरा*–क्लोरोफीनॉल का मिश्रण प्राप्त होता है क्योंकि –OH समूह *ऑर्थो* और *पैरा*–निदेशात्मक समूह होता है।



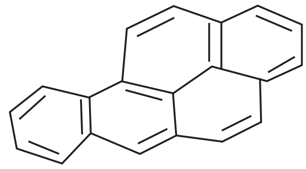
नाइट्रोबेन्ज़ीन में, हम देखते हैं कि –NO$_2$ समूह *मेटा*–निदेशात्मक समूह होता है और इसलिए क्लोरोनीकरण पर *मेटा*–क्लोरोनाइट्रोबेन्ज़ीन उत्पाद के रूप में प्राप्त होती है।



24.4.6 कैंसरजनता और अविषालुता

ज्ञात अनेक ऐरोमैटिक यौगिको में बहुत से जीवन के लिए अधिक महत्वपूर्ण और कुछ हानिकारक होते हैं। इनमें बहुत की यौगिक प्रकृति आविषालु होते हैं। उदाहरण के लिए, बेन्जीन की कैन्सरजनी प्रकृति होती है।

एक और हाइड्रोकार्बन बैन्जो [α-] पायरीन सिगरेट और ओटो वाहनों के धुएं में पाया जाता है। यह यौगिक भी कैन्सरजनी होता है और चूहों में त्वचा कैंसर प्रदर्शित कर सकता है।



बैन्जो [α-] पायरीन

24.4.7 ऐरोमैटिक हाइड्रोकार्बनों के उपयोग

बेन्ज़ीन को अनेक कार्बनिक यौगिकों के विलायक के रूप में उपयोग किया जाता है और इसलिए इसे संश्लेषण अभिक्रियाओं के लिए माध्यम के रूप में उपयोग किया जाता है। यह मूल ऐरोमैटिक हाइड्रोकार्बन है और बेन्ज़ीन वलय में प्रतिस्थापन करने पर इसे अन्य कार्बनिक यौगिकों में परिवर्तित किया जा सकता है। **टॉलूईन** जो बेन्ज़ीन का उच्चतर समजातीय है, निर्जल धुलाई कारक, विलायक और अन्य कार्बनिक यौगिकों जैसे रंजकों, औषधियों, विस्फोटकों (ट्राइनाइट्रोटॉलूईन, टी.एन.टी), बेनजैल्डिहाइड, बेन्जोइक अम्ल आदि के उत्पादन में आरंभिक पदार्थ के रूप में उपयोगी होती है।

पाठगत प्रश्न 24.4

1. बेन्ज़ीन की अनुनाद ऊर्जा का मान क्या है?
2. प्राप्त उत्पादों के नाम बताइए जब

   (i) बेन्ज़ीन क्लोरीन के साथ सूर्य के प्रकाश की उपस्थिति में अभिक्रिया करती है।

   (ii) फीनॉल क्लोरीन के साथ $FeCl_3$ की उपस्थिति में अभिक्रिया करती है।

   (iii) नाइट्रोबेन्ज़ीन क्लोरीन के साथ $FeCl_3$ की उपस्थिति में अभिक्रिया करती है।
3. निम्नलिखित को *ऑर्थो* और *पैरा*-निदेशात्मक या *मेटा*-निदेशात्मक समूहों के रूप में वर्गीकृत कीजिए :

   $-NH_2, -NO_2, -Cl, -\underset{\underset{O}{\|}}{C}-R, -OH, -SO_3H$

आपने क्या सीखा

- ऐल्कीनों को इस प्रकार बनाया जा सकता है : (i) हैलोऐल्केनों के अपचयन से (ii) जल या ऐल्कोहॉल की ग्रीन्यार अभिकर्मक के साथ अभिक्रिया से (iii) वुर्ट्ज़ अभिक्रिया और (iv) असंतृप्त हाइड्रोकार्बनों के हाइड्रोजनीकरण से।
- हाइड्रोकार्बनों के भौतिक गुणधर्म अंतराणुक आकर्षण बलों पर निर्भर करते हैं जो आगे अणुओं के आकार और उनके पृष्ठीय क्षेत्रफल पर निर्भर करते हैं।
- हाइड्रोकार्बनों के गलनांक अणुओं की सममिति पर निर्भर करते हैं अर्थात् सम कार्बन परमाणु संख्या वाले हाइड्रोकार्बन सममित होते हैं और उनके उच्चतर गलनांक होते हैं।
- ऐल्कीनों को ऐल्किल हैलाइडों के विहाइड्रोहैलोजनीकरण और ऐल्कोहॉलों के निर्जलीकरण से बनाया जा सकता है।
- द्वि–आबंधों या त्रि–आबंधों की उपस्थिति के कारण ऐल्कीनें और ऐल्काइनें संकलन अभिक्रियाएँ करती हैं जैसे कि हाइड्रोजन, हैलोजनों, हैलोजन अम्लों, जल, सल्फ्यूरिक अम्ल आदि का संकलन।
- असममित ऐल्कीनों और ऐल्काइनों पर हैलोजन अम्लों या अन्य सममित अभिकर्मकों का संकलन मार्कोनीकॉफ नियम के अनुसार होता है।
- दाब की उपस्थिति में गर्म करने पर ऐल्कीनों का बहुलकीकरण होता है।
- (संतृप्त तथा असंतृप्त) सभी हाइड्रोकार्बन दहन करने पर CO_2 और H_2O बनाते हैं और इसमें ऊर्जा मुक्त होती है।
- $KMnO_4$ का क्षारीय विलयन ऐल्कीनों और ऐल्काइनों को उपचित कर देता है और इससे विभिन्न उत्पाद जैसे कार्बोक्सिलिक अम्ल, ऐल्डिहाइड और/या कीटोन और कार्बन डाइऑक्साइड बनते हैं।
- ओजोन असंतृप्त हाइड्रोकार्बनों (ऐल्कीनों और ऐल्काइनों) को उपचित करके ओजोनाइड बनाती है। ओजोनाइड की जल के साथ जिंक धूल की उपस्थिति में या तो ऐल्डिहाइड या कीटोन या दोनों बनाता है।
- ऐल्कीनों की ओजोन के साथ अभिक्रिया को द्वि–आबंध की स्थिति निर्धारित करने के लिए उपयोग किया जा सकता है।
- एथाइन को कैल्सियम कार्बाइड की जल के साथ अभिक्रिया और एथाइन के डाइहैलोऐल्केनों के विहाइड्रोहैलोजनीकरण द्वारा बनाया जा सकता है।
- कार्बन परमाणुओं के *sp*-संकरण के कारण ऐल्काइनें अम्लीय होती हैं क्योंकि *sp*-संकरित कार्बन परमाणु sp^2 या sp^3 कार्बन परमाणुओं की तुलना में अधिक विद्युत् ऋणात्मक होता

है और इसलिए C—H के मध्य आबंध कमजोर हो जाता है। अतः ऐल्काइनों के हाइड्रोजन परमाणु को कुछ धातु परमाणुओं से विस्थापित किया जा सकता है।

- ऐल्केनों, ऐल्कीनों और ऐल्काइनों को निम्नलिखित के उपयोग द्वारा भिन्न किया जा सकता है:

  a) कार्बन टेट्राक्लोराइड में घुली Br_2 b) $AgNO_3$ का अमोनियाकल विलयन

  c) Cu_2Cl_2 का अमोनियाकल विलयन d) $KMnO_4$ का क्षारीय विलयन

- बेन्ज़ीन को कोयले के भंजक आसवन से प्राप्त किया जाता है।
- केकुले द्वारा बेन्ज़ीन की वलय संरचना प्रस्तावित की गई। बेन्ज़ीन की वास्तविक संरचना संरचनाओं का अनुनाद संकर होती है।
- ऐरोमैटिक हाइड्रोकार्बन प्रतिस्थापन अभिक्रियाएँ करते हैं अर्थात् अभिक्रियाएँ जिनमें हाइड्रोकार्बन का हाइड्रोजन परमाणु किसी अन्य परमाणु या परमाणु समूह द्वारा प्रतिस्थापित होता है। बेन्ज़ीन की प्रतिस्थापन अभिक्रियाएँ हैलोजनीकरण, नाइट्रोकरण, सल्फोनेटीकरण और फ्रीडेल-क्राफ्ट्स अभिक्रियाएँ हैं।
- बेन्ज़ीन वलय पर दूसरे प्रतिस्थापी की स्थिति पहले उपस्थित समूह की प्रकृति पर निर्भर करती है।

पाठांत प्रश्न

1. निम्नलिखित में क्या होता है? (रासायनिक समीकरण लिखिए):

   (i) आयोडोएथेन को लाल फॉस्फोरस की उपस्थिति में HI के साथ गर्म किया जाता है।

   (ii) 2-क्लोरोब्यूटेन सोडियम धातु के साथ अभिक्रिया करती है।

   (iii) एथिल मैग्नीशियम ब्रोमाइड मेथिल ऐल्कोहॉल (मैथेनॉल) के साथ अभिक्रिया करता है।

   (iv) 2-क्लोरोप्रोपेन KOH के ऐल्कोहॉली विलयन से अभिक्रिया करती है।

   (v) 1,1-डाइक्लोरोएथेन KOH के ऐल्कोहॉली विलयन के साथ अभिक्रिया करती है।

2. निम्नलिखित के लिए कारण बताइए :

   (i) निओपेन्टेन का क्वथनांक n-पेन्टेन के क्वथनांक से कम होता है।

   (ii) बेन्ज़ीन वलय का स्थायित्व।

   (iii) शाखन में वृद्धि से हाइड्रोकार्बनों के क्वथनांक कम हो जाते हैं।

3. आप निम्नलिखित को किस प्रकार बनाएंगे?

   (i) एथीन से एथेन

(ii) एथानॉल से एथीन

(iii) बेन्ज़ीन से साइक्लोहेक्सेन

(iv) सोडियम ऐसीटेट से मेथेन

(v) ब्रोमोएथेन से ब्यूटेन

4. निम्नलिखित में क्या होता है : (संतुलित रासायनिक समीकरण लिखिए)

(i) हाइड्रोक्लोरिक अम्ल को एथीन में मिलाया जाता है।

(ii) हाइड्रोब्रोमिक अम्ल (HBr) को बेन्जॉयल परॉक्साइड की उपस्थिति में प्रोपीन में मिलाया जाता है।

(iii) निर्जन $AlCl_3$ की उपस्थिति में बेन्ज़ीन क्लोरोमेथेन के साथ अभिक्रिया करती है।

(iv) Br_2 को एथीन में मिलाया जाता है।

(v) 475K और 120 एटमास्फियर के उच्च दाब पर कॉपर की उपस्थिति में मेथेन का ऑक्सीजन द्वारा अपचयन होता है।

5. निम्नलिखित रूपांतरण किस प्रकार किए जाते हैं?

(i) एथाइन से एथेन

(ii) बेन्ज़ीन से नाइट्रोबेन्ज़ीन

(iii) एथिल ऐल्कोहॉल (एथानॉल) से एथीन

(iv) एथाइन से एथेनडाइओइक अम्ल

(v) बेन्ज़ीन से *ऑर्थो*-नाइट्रोक्लोरोबेन्ज़ीन

6. आपको एथेन, एथीन और एथाइन के तीन गैस जार दिए गए हैं। इन हाइड्रोकार्बनों की पहचान के लिए उचित रासायनिक परीक्षण बताइए।

7. ओजोन अपघटन क्या है? इसे द्वि-आबंध की स्थिति निर्धारित करने के लिए किस प्रकार उपयोग किया जाता है?

8. निम्नलिखित के लिए कारण बताइए :

(i) ऐल्कीनों और ऐल्काइनों की तरह ऐल्केनें संकलन अभिक्रियाएँ क्यों नहीं देतीं?

(ii) एथाइन एथेन से अधिक अम्लीय है।

(iii) एथीन का बहुलकीकरण होता है एथेन का नहीं।

(iv) बेन्ज़ीन इलेक्ट्रॉनस्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रियाएँ करती है।

पाठगत प्रश्नों के उत्तर

24.1

1. उन्हें ईंधन की तरह और अपमार्जकों, रंजकों, औषधियों, विस्फोटकों आदि को बनाने में उपयोग किया जाता है। हाइड्रोकार्बनों को अन्य कार्बनिक यौगिकों जैसे ऐल्काहॉल, ऐल्डिहाइड, कार्बोक्सिलिक अम्लों को बनाने के लिए भी उपयोग किया जाता है।
2. ऐल्किन मैग्नीशियम हैलाइडों (R-MgX) को ग्रीन्यार अभिकर्मक कहा जाता है।
3. अणु में उपस्थित आसानी से प्रतिस्थापित हो सकने वाले हाइड्रोजन को सक्रिय हाइड्रोजन कहते हैं।
4. हाइड्रोकार्बनों के भौतिक गुणधर्म एक-दूसरे से आण्विक द्रव्यमान, पृष्ठीय क्षेत्रफल, अंतराणुक आकर्षण बलों के अंतर के कारण भिन्न होते हैं।
5. मेथेन और एथेन गैसें हैं, पेन्टेन और हेक्सेन द्रव हैं।
6. पेन्टेन के तीन समावयव हैं : *n*-पेन्टेन, आइसोपेन्टेन और निओपेन्टेन।
7. *n*-पेन्टेन का क्वथनांक n-ब्यूटेन से अधिक होता है।
8. $C_3H_8 + 5\,O_2 \longrightarrow 3\,CO_2 + 4\,H_2O$

24.2

1. *ट्रांस*-2-क्यूटोन का क्वथनांक *सिस*-2-ब्यूटोन से अधिक होता है।
2. एथेन -1, 2-डाइऑल
3. Ni, Pt या Pd उत्प्रेरक की उपस्थिति में हाइड्रोजन
4. इपॉक्सीएथेन प्राप्त होती है।

24.3

1. एथाइन को बनाने के लिए कैल्सियम कार्बाइड की जल से अभिक्रिया की जाती है।

   $CaC_2 + 2H_2O \longrightarrow C_2H_2 + Ca(OH)_2$

2. एथाइन की अम्लीय प्रकृति की पुष्टि सोडियम धातु के साथ अभिक्रिया द्वारा होती है।

   $$\underset{\text{एथाइन}}{H-C\equiv C-H} + 2\,Na \longrightarrow \underset{\text{हाइसोडियम ऐसीटिलाइड}}{Na-C\equiv C-Na} + H_2$$

3. *s*-लक्षण : एथेन = 25%,

   एथीन = 33%,

   एथाइन = 50%

24.4

1. बेन्ज़ीन की अनुनाद ऊर्जा 150.3 kJ mol^{-1} है।
2. (i) बेन्ज़ीन हेक्साक्लोराइड (बी.एच.सी.)

   (ii) *ऑर्थो*–क्लोरोफीनॉल और *पैरा*–क्लोरोफीनॉल

   (iii) *मेटा*–क्लोरोनाइट्रोबेन्ज़ीन
3. *ऑर्थो* और *पैरा*–निदेशात्मक समूह : $-NH_2$, $-Cl$, $-OH$

   मेटा–निदेशात्मक समूह : NO_2, $-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-R$, $-SO_3H$