

बी.एस.सी. तृतीय वर्ष
रसायन शास्त्र, तृतीय प्रश्नपत्र

कार्बनिक रसायन शास्त्र (ORGANIC CHEMISTRY)



मध्यप्रदेश भोज (मुक्त) विश्वविद्यालय – भोपाल
MADHYA PRADESH BHOJ (OPEN) UNIVERSITY - BHOPAL

Reviewer Committee

1. Dr Neelam Dubey
Professor
Govt. MVM College, Bhopal (MP)
2. Dr Neetupriya Lachoria
Assistant Professor
Govt. Dr Shyama Prasad Mukarjee Science &
Commerce College, Bhopal (MP)
3. Dr S.D. Dwivedi
Professor
Govt. Dr Shyama Prasad Mukarjee Science &
Commerce College, Bhopal (MP)

.....

Advisory Committee

1. Dr Jayant Sonwalkar
Hon'ble Vice Chancellor
Madhya Pradesh Bhoj (Open) University
Bhopal (MP)
 2. Dr L.S. Solanki
Registrar
Madhya Pradesh Bhoj (Open) University
Bhopal (MP)
 3. Dr Shailendra Singh
Assistant Professor
Madhya Pradesh Bhoj (Open) University
Bhopal (MP)
 4. Dr Neelam Dubey
Professor
Govt. MVM College, Bhopal (MP)
 5. Dr Neetupriya Lachoria
Assistant Professor
Govt. Dr Shyama Prasad Mukarjee Science &
Commerce College, Bhopal (MP)
 6. Dr S.D. Dwivedi
Professor
Govt. Dr Shyama Prasad Mukarjee Science &
Commerce College, Bhopal (MP)
-

COURSE WRITERS

K S Tewari, Former Head of the Department of Chemistry, Christ Church College, Kanpur

N K Vishnoi, Retired Professor, NIIT University, Neemrana, Rajasthan

Units (1-5)

Copyright © Reserved, Madhya Pradesh Bhoj (Open) University, Bhopal

All rights reserved. No part of this publication which is material protected by this copyright notice may be reproduced or transmitted or utilized or stored in any form or by any means now known or hereinafter invented, electronic, digital or mechanical, including photocopying, scanning, recording or by any information storage or retrieval system, without prior written permission from the Registrar, Madhya Pradesh Bhoj (Open) University, Bhopal.

Information contained in this book has been published by VIKAS® Publishing House Pvt. Ltd. and has been obtained by its Authors from sources believed to be reliable and are correct to the best of their knowledge. However, the Madhya Pradesh Bhoj (Open) University, Bhopal, Publisher and its Authors shall in no event be liable for any errors, omissions or damages arising out of use of this information and specifically disclaim any implied warranties or merchantability or fitness for any particular use.

Published by Registrar, MP Bhoj (Open) University, Bhopal in 2020



Vikas® is the registered trademark of Vikas® Publishing House Pvt. Ltd.

VIKAS® PUBLISHING HOUSE PVT. LTD.

E-28, Sector-8, Noida - 201301 (UP)

Phone: 0120-4078900 • Fax: 0120-4078999

Regd. Office: A-27, 2nd Floor, Mohan Co-operative Industrial Estate, New Delhi 1100 44

• Website: www.vikaspublishing.com • Email: helpline@vikaspublishing.com

SYLLABI-BOOK MAPPING TABLE

कार्बनिक रसायन शास्त्र

Syllabi	Mapping in Book
<p>इकाई-1 स्पेक्ट्रमिकी नाभिकीय चुम्बकीय स्पेक्ट्रमिकी प्रोटोन चुम्बकीय अनुनाद (1H-NMR) स्पेक्ट्रमिकी, नाभिकीय परिरक्षण एवं विपरिरक्षण, रासायनिक विस्थापन एवं आण्विक संरचना, स्पिन-स्पिन युग्मन एवं युग्मन स्थिरांक, सिग्नल का क्षेत्र, सरल कार्बनिक यौगिकों के PMR स्पेक्ट्रा की व्याख्या, जैसे-ईथाइल ब्रोमाइड, एथेनाल, एसीटैल्डिहाइड, 1.1.2-ट्राइ ब्रोमोईथेन, इथाइलऐसीटेट, टॉल्वीन एवं ऐसिटोफीनोन। UV, IR एवं PMR स्पेक्ट्रमिकी तकनीक का उपयोग करते हुए सरल कार्बनिक यौगिकों की संरचना का निर्धारण।</p>	<p>इकाई 1 : स्पेक्ट्रोस्कोपी (पृष्ठ 3-24)</p>
<p>इकाई 2 (अ) कार्ब-धात्विक यौगिक कार्बमैग्नीशियम यौगिक : ग्रिग्नार्ड अभिकर्मक- विरचन, संरचना एवं रासायनिक अभिक्रियाएं। कार्बजिक यौगिक - विरचन एवं रासायनिक अभिक्रियाएं। कार्बलीथियम यौगिक - विरचन एवं रासायनिक अभिक्रियाएं। (ब) कार्बसल्फर यौगिक नामकरण, संरचनात्मक लक्षण, थायोल, थायोईथर, सल्फोनिक अम्ल, सल्फोनिमाइड एवं सल्फा ग्वानिडीन के विरचन की विधियां एवं रासायनिक अभिक्रियाएं। (स) इनोलेटों द्वारा कार्बनिक संश्लेषण हाइड्रोजन की अम्लीयता, डाइएथिल मैलोनेट एवं एथिल ऐसिटोऐसीटेट का ऐल्किलीकरण, एथिल ऐसिटोऐसीटेट का संश्लेषण- क्लेसन संघनन, एथिल ऐसिटोऐसीटेट की कीटो-इन्डॉल चलावयवता। 1.3- डाइथायेन का ऐल्किलीकरण व इनामिन का ऐल्किलीकरण एवं एसिलीकरण।</p>	<p>इकाई 2 : ऑर्गेनो-मेटालिक यौगिकों के एनोलेट्स द्वारा कार्बनिक संश्लेषण (पृष्ठ 25-100)</p>
<p>इकाई 3 (अ) कार्बोहाइड्रेट वर्गीकरण एवं नामकरण, मोनोसैकेराइड, ओसाजोन विरचन की क्रियाविधि, ग्लूकोज तथा फ्रक्टोस का अंतरूपांतरण, एल्डोस में शृंखला आरोहण व अवरोहण, मोनोसैकेराइडों का अभिविन्यास, एरिथ्रो एवं थ्रीयो अप्रतिबिम्बी त्रिविम समावयवी, ग्लूकोज का मैनोस में रूपांतरण, ग्लाइकोसाइड, मोनोसैकेराइड के वलय के आकार का निर्धारण, D(+) ग्लूकोज की वलय संरचना, परिवर्ती ध्रुवण घूर्णन की क्रियाविधि, रीबोज और डाइआक्सीरीबोज की संरचना, डाइसैकेराइड-माल्टोज, सुकरोज तथा लेक्टोज (संरचना निर्धारण छोड़कर), पालीसैकेराइड-स्टार्च एवं सेल्युलोज का परिचयात्मक अध्ययन (संरचना निर्धारण छोड़कर)। (ब) वसा, तेल एवं अपमार्जक प्राकृतिक वसा, वानस्पतिक उद्भव के खाद्य एवं औद्योगिक तेल, सामान्य वसीय अम्लीय, ग्लिसराइड, असंतृप्त तेलों का हाइड्रोजिनीकरण, साबुनीकरण मान, आयोडीन मान, अम्ल मान, साबुन, सांश्लेषिक अपमार्जक, ऐल्किल एवं ऐरिल सल्फोनेट।</p>	<p>इकाई 3 : कार्बोहाइड्रेट वसा, तेल और अपमार्जक (पृष्ठ 101-183)</p>

इकाई 4**(अ) एमीनो अम्ल, पेप्टाइड, प्रोटीन एवं न्यूक्लिक अम्ल**

एमीनो अम्ल का वर्गीकरण, संरचना एवं त्रिविम रसायन, अम्ल-क्षारकीय प्रकृति, समविभव बिन्दु एवं वैद्युत कण संचलन, α -एमीनो अम्ल का विरचन एवं अभिक्रियाएं। पेप्टाइड एवं प्रोटीन की संरचना एवं नामकरण, प्रोटीन का वर्गीकरण, पेप्टाइड संरचना का निर्धारण तथा समूह विश्लेषण, पेप्टाइड का वर्णात्मक जल-अपघटन, चिरप्रतिष्ठित पेप्टाइड संश्लेषण, ठोस प्रावस्था, पेप्टाइड संश्लेषण, पेप्टाइड एवं प्रोटीन की संरचना, प्रोटीन संरचना के स्तर, प्रोटीन विकृतिकरण।

न्यूक्लिक अम्ल- परिचयात्मक अध्ययन, न्यूक्लिक अम्ल का संघटन, राइबोन्यूक्लियोसाइड एवं राइबोन्यूक्लियोटाइड, DNA की द्विकुंडलिनी संरचना।

(ब) संश्लेषित रंजक

रंग एवं संघटन (इलेक्ट्रॉनिक अवधारणा), रंजकों का वर्गीकरण- मेथिल ऑरेंज, कॉगो रेड, मैलाकाइट ग्रीन, क्रिस्टल वायलेट, फिनोलपथैलीन, पलोरोसीन, अलजरीन तथा नीले रंग या इन्डीगो रंग का रासायनिक अध्ययन तथा संश्लेषण।

इकाई 4 : अमीनो अम्ल, न्यूक्लिक अम्ल और कृत्रिम रंजक
(पृष्ठ 185-266)

इकाई 5**विषमचक्रीय यौगिक**

पिरोल, फ्यूरेन, थायोफीन एवं पिरिडीन का परिचय, आण्विक कक्षक परिदृश्य एवं ऐरोमेटिक अभिलक्षण, संश्लेषण की विधियां एवं इलेक्ट्रॉनस्नेही प्रतिस्थापन के संदर्भ में विशिष्ट रासायनिक अभिक्रियाएं, पिरिडीन व्युत्पन्नों के नाभिकस्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रियाओं की क्रियाविधि।

पिरिडिन, पिपेरिडीन एवं पिरोल की भास्मिकता/क्षारकता की तुलना।

पांच एवं छः सदस्यीय संघनित विषमचक्रीय यौगिकों का परिचय।

इण्डोल, क्विनोलीन एवं आइसोक्विनोलीन का विरचन एवं रासायनिक अभिक्रियाएं (फिशर-इण्डोल संश्लेषण, स्कॉप संश्लेषण एवं बिश्लर-नेपिअराल्सकी संश्लेषण के विशिष्ट संदर्भ में), इण्डोल, क्विनोलीन एवं आइसोक्विनोलीन के इलेक्ट्रॉनस्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रियाओं की विधि।

इकाई 5 : विषमचक्रीय (हैट्रोसायक्लिक) यौगिक
(पृष्ठ 267-318)

विषय-सूची

परिचय	1-2
इकाई 1 स्पेक्ट्रोस्कोपी	3-24
1.0 परिचय	
1.1 उद्देश्य	
1.2 नाभिकीय चुंबकीय अनुनाद	
1.3 सरल कार्बनिक अणुओं के पीएमआर स्पेक्ट्रा (वर्णक्रम)	
1.4 यूवी, आईआर और पीएमआर स्पेक्ट्रम के अनुप्रयोग	
1.5 अपनी प्रगति जांचिए प्रश्नों के उत्तर	
1.6 सारांश	
1.7 मुख्य शब्दावली	
1.8 स्व-मूल्यांकन प्रश्न एवं अभ्यास	
1.9 सहायक पाठ्य सामग्री	
इकाई 2 ऑर्गेनो-मेटालिक यौगिकों के एनोलेट्स द्वारा कार्बनिक संश्लेषण	25-100
2.0 परिचय	
2.1 उद्देश्य	
2.2 ऑर्गेनो-मेटालिक यौगिक	
2.3 ऑर्गेनोमैग्नीशियम यौगिक	
2.4 ऑर्गेनोजिंक यौगिक	
2.5 ऑर्गेनोलिथियम यौगिक	
2.6 ऑर्गेनोसल्फर यौगिक	
2.7 थायोइथर्स	
2.8 सल्फोनिक अम्ल	
2.9 सल्फोनामाइड और सल्फागुआनाइडिन	
2.10 α -हाइड्रोजनों की अम्लता	
2.11 एथिल एसीटोएसिटेट	
2.11.1 केटोनिक रूप से जुड़ी प्रतिक्रियाएं	
2.11.2 एनोलिक रूप से जुड़ी प्रतिक्रियाएं	
2.12 1:3-डिथियन्स का क्षारीकरण	
2.13 एनीमाइन्स का एल्किलेशन और एसाइलेशन	
2.14 अपनी प्रगति जांचिए प्रश्नों के उत्तर	
2.15 सारांश	
2.16 मुख्य शब्दावली	
2.17 स्व-मूल्यांकन प्रश्न एवं अभ्यास	
2.18 सहायक पाठ्य सामग्री	
इकाई 3 कार्बोहाइड्रेट वसा, तेल और अपमार्जक	101-183
3.0 परिचय	
3.1 उद्देश्य	
3.2 कार्बोहाइड्रेट का वर्गीकरण और नामकरण	
3.3 मोनोसैकराइड	

- 3.4 एल्डोज में आरोही और अवरोही श्रृंखला
- 3.5 मोनोसैकराइड्स का विन्यास
- 3.6 मोनोसैकराइड समूह
- 3.7 डाइसैकराइड
- 3.8 पॉलीसैकराइड
- 3.9 प्राकृतिक वसा, खाद्य और औद्योगिक तेल
- 3.10 असंतृप्त तेलों का हाइड्रोजनीकरण
- 3.11 साबुनीकरण मान, आयोडीन मान और अम्लीय मान
- 3.12 कृत्रिम अपमार्जक
- 3.13 अपनी प्रगति जांचिए प्रश्नों के उत्तर
- 3.14 सारांश
- 3.15 मुख्य शब्दावली
- 3.16 स्व-मूल्यांकन प्रश्न एवं अभ्यास
- 3.17 सहायक पाठ्य सामग्री

इकाई 4 अमीनो अम्ल, न्यूक्लिक अम्ल और कृत्रिम रंजक

185–266

- 4.0 परिचय
- 4.1 उद्देश्य
- 4.2 अमीनो अम्ल
- 4.3 पेप्टाइड्स
- 4.4 प्रोटीन
- 4.5 नाभिकीय अम्ल
- 4.6 रंग और कृत्रिम रंगों का नियम या संघटन
- 4.7 रंजकों का वर्गीकरण
- 4.8 अपनी प्रगति जांचिए प्रश्नों के उत्तर
- 4.9 सारांश
- 4.10 मुख्य शब्दावली
- 4.11 स्व-मूल्यांकन प्रश्न एवं अभ्यास
- 4.12 सहायक पाठ्य सामग्री

इकाई 5 विषमचक्रीय (हैट्रोसायक्लिक) यौगिक

267–318

- 5.0 परिचय
- 5.1 उद्देश्य
- 5.2 विषमचक्रीय यौगिकों का परिचय
- 5.3 पांच-सदस्यीय संघनित विषमचक्रीय यौगिक
- 5.4 छह-सदस्यीय संघनित विषमचक्रीय यौगिक
- 5.5 अपनी प्रगति जांचिए प्रश्नों के उत्तर
- 5.6 सारांश
- 5.7 मुख्य शब्दावली
- 5.8 स्व-मूल्यांकन प्रश्न एवं अभ्यास
- 5.9 सहायक पाठ्य सामग्री

कार्बनिक रसायन शास्त्र, रसायन विज्ञान का एक उप-अनुशासन है जो कार्बनिक यौगिकों की संरचना, गुणों और प्रतिक्रियाओं का अध्ययन करता है, जिसमें सहसंयोजक बंधन में कार्बन होता है। संरचना का अध्ययन उनकी रासायनिक संरचना और सूत्र निर्धारित करता है। गुणों के अध्ययन में भौतिक और रासायनिक गुण शामिल हैं, और उनके व्यवहार को समझने के लिए रासायनिक प्रतिक्रिया का मूल्यांकन आवश्यक है। कार्बनिक प्रतिक्रियाओं के अध्ययन में प्राकृतिक उत्पादों, दवाओं और पॉलिमर के रासायनिक संश्लेषण और प्रयोगशाला में और सैद्धांतिक अध्ययन के माध्यम से व्यक्तिगत कार्बनिक अणुओं का अध्ययन शामिल है। जीवन पद्धति में कार्बनिक यौगिकों की बहुत ही महत्वपूर्ण भूमिका है। इनमें कार्बन के साथ-साथ हाइड्रोजन भी रहता है। कार्बनिक रसायन विज्ञान में अध्ययन किए गए रसायनों की श्रेणी में हाइड्रोकार्बन (केवल कार्बन और हाइड्रोजन वाले यौगिक) के साथ-साथ कार्बन पर आधारित यौगिक शामिल हैं, लेकिन अन्य तत्वों, विशेष रूप से ऑक्सीजन, नाइट्रोजन, सल्फर, फास्फोरस (कई जैव रासायनिक में शामिल) और हैलोजन भी शामिल हैं। ऑर्गेनोमेट्रिक रसायन, कार्बन-धातु बांड वाले यौगिकों का अध्ययन है। कार्बनिक यौगिक सभी सांसारिक जीवन का आधार बनाते हैं और ज्ञात रसायनों के बहुमत का निर्माण करते हैं। कार्बनिक यौगिक कार्बन, हाइड्रोजन और अन्य तत्वों से मिलकर बने यौगिकों को कहते हैं। इनके बीच प्रायः सहसंयोजक बंध होते हैं और ये कार्बनिक विलयनों में ही विलेय (घुलनशील) होते हैं। इनके उदाहरण हैं – मेथेन, क्लोरोफॉर्म, एसीटिक अम्ल, कार्बोहाईड्रेट, यूरिया, इत्यादि। इनकी उपस्थिति जैव पदार्थों में अधिक होती है। प्रमुख कार्बनिक यौगिकों के समूह हैं – एल्केन्स, एल्काइन्स, ऐल्कोहॉल, एल्कोइक एसिड, एल्डीहाइड, कीटोन, ईथर, एस्टर, एल्काइल साइनाइड, एल्काइल अमाइड, इत्यादि। प्रकृति में कार्बनिक यौगिकों की संख्या 10 लाख से भी अधिक है।

स्पेक्ट्रमिकी, भौतिकी विज्ञान की एक शाखा है जिसमें पदार्थों द्वारा उत्सर्जित या अवशोषित विद्युत चुंबकीय विकिरणों के स्पेक्ट्रमों का अध्ययन किया जाता है और इस अध्ययन से पदार्थों की आंतरिक रचना का ज्ञान प्राप्त किया जाता है। इस शाखा में मुख्य रूप से वर्णक्रम का ही अध्ययन होता है अतः इसे स्पेक्ट्रमिकी या स्पेक्ट्रोस्कोपी (Spectroscopy) या स्पेक्ट्रम विज्ञान (Spectrum Science) कहते हैं। मूलतः विकिरण एवं पदार्थ के बीच अन्तःक्रिया (Interaction) के अध्ययन को स्पेक्ट्रमिकी या स्पेक्ट्रोस्कोपी कहा जाता था। वस्तुतः ऐतिहासिक रूप से दृश्य प्रकाश का किसी प्रिज्म से गुजरने पर अलग-अलग आवृत्तियों का अलग-अलग पच या माध्यम पर जाना ही स्पेक्ट्रोस्कोपी कहलाता था। बाद में स्पेक्ट्रोस्कोपी शब्द के अर्थ का विस्तार हुआ। अब तरंगदैर्घ्य (या आवृत्ति) के फलन के रूप में किसी भी राशि का मापन स्पेक्ट्रोस्कोपी कहलाती है। किसी राशि का आवृत्ति के फलन के रूप में आलेख (प्लॉट) वर्णक्रम (स्पेक्ट्रम) कहलाता है। किसी पदार्थ के किसी द्रव्यमान में आयनों, परमाणुओं या अणुओं की उपस्थिति की सघनता (Concentration) का मापन स्पेक्ट्रोमेट्री कहलाता है। स्पेक्ट्रमिकी की नींव आइजेक न्यूटन ने सन् 1666 ई. में डाली थी। उन्होंने एक बंद कमरे में खिड़की के छिद्र से आते हुए सौर किरणपुंज (Beam of Light) को एक प्रिज्म से होकर पर्दे पर जाने

टिप्पणी

दिया। पर्दे पर सात रंगों पर बैंगनी रंग था। पट्टी में सातों रंग – लाल, नारंगी, पीला, हरा, आसमानी, नीला और बैंगनी – इसी क्रम में दिखाई पड़ते थे। न्यूटन ने इस पट्टी को स्पेक्ट्रम कहा। इस प्रयोग से उन्होंने यह सिद्ध किया कि सूर्य का श्वेत प्रकाश वास्तव में सात रंगों का मिश्रण है।

उन रासायनिक वस्तुओं को, जिनमें एक या अधिक हाइड्रोजन मूलक धातु या उपधातु (Metalloid) से ऋजु संयोजित होते हैं, कार्बधातुक या ऑर्गेनो-मेटालिक यौगिक (Organo-Metallic Compounds) कहते हैं। प्रकृति में ये अप्राप्य हैं, पर प्रयोगशाला में संश्लेषित इन यौगिकों की संख्या बहुत बड़ी है।

फ्रैंकलैंड ने सर्वप्रथम 1849 ई. में डाइ-एथिल जस्ता नामक एक कार्बधातुक या ऑर्गेनो-मेटालिक यौगिक का पृथक्करण किया और उसकी संरचना निर्धारित की। बाद में अनेक धातुओं और उपधातुओं के संयोग से कई यौगिकों का संश्लेषण किया गया। इन यौगिकों ने आधुनिक रसायन की उन्नति में महत्वपूर्ण भूमिका निभाई है। अमीनो एसिड कार्बनिक यौगिक होते हैं जिनमें अमीन ($-NH_2$) और कार्बोक्सिल ($-COOH$) समूह होते हैं, साथ ही प्रत्येक अमीनो एसिड के लिए एक साइड चेन (R समूह) होता है। अमीनो एसिड के प्रमुख तत्व कार्बन (C), हाइड्रोजन (H), ऑक्सीजन (O), और नाइट्रोजन (N) हैं, हालांकि अन्य तत्व कुछ अमीनो एसिड की साइड चेन में पाए जाते हैं। एक पॉलीपेप्टाइड जिसमें लगभग पचास से अधिक अमीनो एसिड होते हैं, एक प्रोटीन के रूप में जाना जाता है। प्रोटीन एक जैविक रूप से कार्यात्मक तरीके से व्यवस्थित एक या एक से अधिक पॉलीपेप्टाइड से मिलकर बनता है, अक्सर कोइन्जाइम और कोफैक्टर्स जैसे लिगेंड के लिए बाध्य होता है, या दूसरे प्रोटीन या अन्य मैक्रोमोलेक्यूल जैसे डीएनए (DNA) या आरएनए (RNA) के लिए।

इस पुस्तक 'कार्बनिक रसायन शास्त्र' में रसायन विज्ञान की मूल अवधारणाओं को संग्रहित किया गया है। यह स्पेक्ट्रोस्कोपी; ऑर्गेनो-मेटालिक यौगिकों के एनोलेट्स द्वारा कार्बनिक संश्लेषण; कार्बोहाइड्रेट वसा, तेल और अपमार्जक; अमीनो अम्ल, न्यूक्लिक अम्ल और कृत्रिम रंजक; विषमचक्रीय (हैट्रोसायक्लिक) यौगिकों की मूल बातें समझने में छात्रों की मदद करेगा।

इस पुस्तक को पांच इकाइयों में विभाजित किया गया है जो एक स्व-अधिगम पाठ्य सामग्री (Self-Instruction Mode) है। प्रत्येक इकाई एक परिचय के साथ शुरू होती है जिसके बाद उद्देश्य की रूपरेखा होती है। तब विषय की विस्तृत सामग्री को एक सरल लेकिन संरचित तरीके से प्रस्तुत किया गया है ताकि छात्र आसानी से विषय को समझ सकें। छात्र की समझ को परखने के लिए, बीच-बीच में 'अपनी प्रगति जांचिए' प्रश्न होते हैं, और विषय को आसानी से समझने हेतु सारांश, मुख्य शब्दावली, स्व-मूल्यांकन प्रश्न एवं अभ्यास भी प्रत्येक इकाई के अंत में दिया हुआ है।

इकाई 1 स्पेक्ट्रोस्कोपी

संरचना

- 1.0 परिचय
- 1.1 उद्देश्य
- 1.2 नाभिकीय चुंबकीय अनुनाद
- 1.3 सरल कार्बनिक अणुओं के पीएमआर स्पेक्ट्रा (वर्णक्रम)
- 1.4 यूवी, आईआर और पीएमआर स्पेक्ट्रम के अनुप्रयोग
- 1.5 अपनी प्रगति जांचिए प्रश्नों के उत्तर
- 1.6 सांराश
- 1.7 मुख्य शब्दावली
- 1.8 स्व-मूल्यांकन प्रश्न एवं अभ्यास
- 1.9 सहायक पाठ्य सामग्री

टिप्पणी

1.0 परिचय

स्पेक्ट्रमिकी, भौतिकी विज्ञान की एक शाखा है जिसमें पदार्थों द्वारा उत्सर्जित या अवशोषित विद्युत चुंबकीय विकिरणों के स्पेक्ट्रमों का अध्ययन किया जाता है और इस अध्ययन से पदार्थों की आंतरिक रचना का ज्ञान प्राप्त किया जाता है। इस शाखा में मुख्य रूप से वर्णक्रम का ही अध्ययन होता है अतः इसे स्पेक्ट्रमिकी या स्पेक्ट्रोस्कोपी (Spectroscopy) या स्पेक्ट्रम विज्ञान (Spectrum Science) कहते हैं। मूलतः विकिरण एवं पदार्थ के बीच अन्तर्क्रिया के अध्ययन को स्पेक्ट्रमिकी या स्पेक्ट्रोस्कोपी कहा जाता था। वस्तुतः ऐतिहासिक रूप से दृश्य प्रकाश का किसी प्रिज्म से गुजरने पर अलग-अलग आवृत्तियों का अलग-अलग रास्ते पर जाना ही स्पेक्ट्रोस्कोपी कहलाता था। बाद में स्पेक्ट्रोस्कोपी शब्द के अर्थ का विस्तार हुआ। अब तरंगदैर्घ्य (या आवृत्ति) के फलन के रूप में किसी भी राशि का मापन स्पेक्ट्रोस्कोपी कहलाती है। किसी राशि का आवृत्ति के फलन के रूप में आलेख (प्लॉट) वर्णक्रम (स्पेक्ट्रम) कहलाता है। किसी पदार्थ के किसी द्रव्यमान में आयनों, परमाणुओं या अणुओं की उपस्थिति की सघनता (Concentration) का मापन स्पेक्ट्रोमेट्री कहलाता है। जो उपकरण स्पेक्ट्रोमेट्री में सहायक होते हैं वे स्पेक्ट्रोमीटर, स्पेक्ट्रोफोटोमीटर या स्पेक्ट्रोग्राफ आदि नामों से जाने जाते हैं। स्पेक्ट्रमिकी की नींव आइजेक न्यूटन ने सन् 1666 ई. में डाली थी। उन्होंने एक बंद कमरे में खिड़की के छिद्र से आते हुए सौर किरणपुंज (Beam of Light) को एक प्रिज्म से होकर पर्दे पर जाने दिया। पर्दे पर सात रंगों पर बैंगनी रंग था। पट्टी में सातों रंग – लाल, नारंगी, पीला, हरा, आसमानी, नीला और बैंगनी – इसी क्रम में दिखाई पड़ते थे। न्यूटन ने इस पट्टी को स्पेक्ट्रम कहा। इस प्रयोग से उन्होंने यह सिद्ध किया कि सूर्य का श्वेत प्रकाश वास्तव में सात रंगों का मिश्रण है।

कई परमाणुओं के परमाणु नाभिक में एक चक्रण चुंबकीय आघूर्ण होता है जो अपने अक्ष पर आवेशित किए गए नाभिक के प्रचक्रण से जुड़ा होता है। नाभिक की यांत्रिक चक्रण या कोणीय संवेग, परमाणु चक्रण या चक्रण सांख्यिक अंक I पर निर्भर

करती है। विषम द्रव्यमान संख्या के नाभिक और यहाँ तक कि सम संख्या के नाभिक में भी चुंबकीय गुण देखे जाते हैं।

इस इकाई में आप नाभिकीय चुंबकीय अनुनाद, सरल कार्बनिक अणुओं के पीएमआर स्पेक्ट्रा, यूवी, आईआर और पीएमआर स्पेक्ट्रम के अनुप्रयोग के बारे में अध्ययन करेंगे।

1.1 उद्देश्य

इस इकाई को पढ़ने के बाद आप—

- नाभिकीय चुंबकीय अनुनाद को परिभाषित करने में सक्षम होंगे;
- सरल कार्बनिक अणुओं के पीएमआर स्पेक्ट्रा (वर्णक्रम) की व्याख्या कर पाएंगे;
- यूवी, आईआर और पीएमआर स्पेक्ट्रम के अनुप्रयोग का वर्णन कर पाएंगे।

1.2 नाभिकीय चुंबकीय अनुनाद

कई परमाणुओं के परमाणु नाभिक में एक चक्रण चुंबकीय आघूर्ण होता है जो अपने अक्ष पर आवेशित किए गए नाभिक के प्रचक्रण से जुड़ा होता है। नाभिक की यांत्रिक चक्रण या कोणीय संवेग, परमाणु चक्रण या चक्रण सांख्यिक अंक I पर निर्भर करती है, जिसमें $0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}$, आदि, के मान नाभिक के आधार पर हो सकते हैं। विषम द्रव्यमान संख्या के नाभिक और यहाँ तक कि सम संख्या के नाभिक में भी चुंबकीय गुण देखे जाते हैं। इस प्रकार ^{12}C , ^{16}O , ^{32}S इत्यादि जैसे नाभिक के पास सम द्रव्यमान संख्या और यहाँ तक कि सम परमाणु संख्या में कोई चुंबकीय गुण नहीं हैं और NMR विधि/पद्धति के लिए असंवेदनशील होते हैं। $1/2$ के चक्रण सांख्यिक अंक के साथ ^1H , ^{19}F , तथा ^{31}P के नाभिकों NMR के अध्ययन के लिए सबसे उपयोगी हैं। चक्रण सांख्यिक अंक 1 (जैसे कि ^2H , ^{14}N) या $3/2$ (जैसे ^{11}B , ^{35}Cl) के साथ नाभिक में एक विद्युत चतुष्कोण आघूर्ण होता है, जिसमें चक्रण चुंबकीय आघूर्ण के अलावा और परमाणु चतुष्कोणीय अनुनाद (NQR) विधि द्वारा अध्ययन किया जाता है।

हालांकि, कार्बनिक रसायन विज्ञान में NMR स्पेक्ट्रोस्कोपी का मुख्य अनुप्रयोग हाइड्रोजन नाभिक या प्रोटॉन तक ही सीमित है क्योंकि वे लगभग सभी कार्बनिक यौगिकों में मौजूद हैं और इसलिए भी कि वे इस विधि के प्रति अत्यधिक संवेदनशील हैं। परमाणु चुंबकीय अनुनाद विधि द्वारा हाइड्रोजन नाभिक के अध्ययन को आमतौर पर प्रोटॉन चुंबकीय अनुनाद (PMR) स्पेक्ट्रम विज्ञान (स्पेक्ट्रोस्कोपी) के रूप में जाना जाता है।

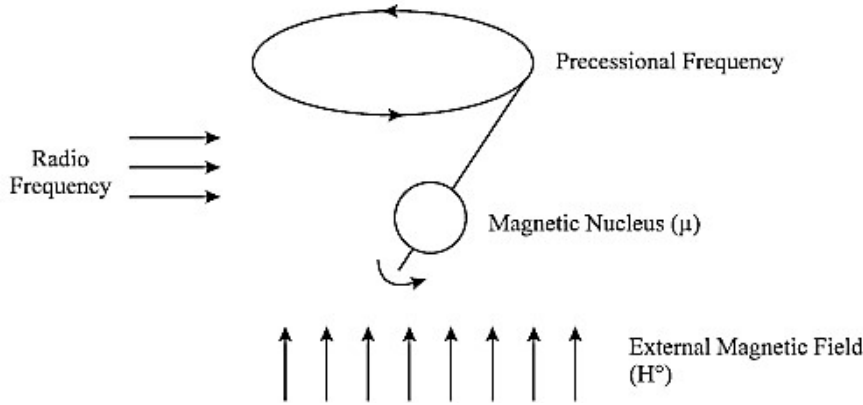
जैसा कि पहले बताया गया है, प्रचक्रण नाभिक एक चुंबकीय क्षेत्र को जन्म देता है जिसकी धुरी चक्रण के अक्ष के साथ मेल खाती है। ऐसा नाभिक चुंबकीय आघूर्ण μ के एक छोटे चुंबक के रूप में व्यवहार करता है। यदि इस तरह के नाभिक को H° गॉस के बाहरी चुंबकीय क्षेत्र में रखा जाता है, तो सांख्यिक यांत्रिकी के अनुसार, यह

अनुप्रयुक्त चुंबकीय क्षेत्र की दिशा के संदर्भ में किसी भी $(2I+1)$ अभिविन्यास को धारण कर सकता है। इस प्रकार प्रोटॉन $(I=\frac{1}{2})$ के लिए, केवल दो अभिविन्यासों की संभावना है— बाहरी क्षेत्र (समानांतर अभिविन्यास) की दिशा के साथ संरेखित, $m = +\frac{1}{2}$ या बाह्य क्षेत्र की दिशा के विपरीत संरेखित (प्रतिपक्षी समानांतर), $m = -\frac{1}{2}$ जो क्रमशः $+\mu H^\circ$ और $-\mu H^\circ$ के ऊर्जा स्तर के अनुरूप हैं। छोटे परमाणु चुंबक का समानांतर अभिविन्यास अधिक स्थिर और अनुकूल है। इसलिए सामान्य परिस्थितियों में निचले चक्रण अवस्था में नाभिक की थोड़ी अधिकता होती है जो ऊर्जा की असतत मात्रा (ΔE) के अवशोषण के लिए उत्तरदायी होते हैं, जैसे कि $\Delta E = 2\mu H^\circ = h\nu$ । सामान्यतया 14,000 गॉस के एक चुंबकीय क्षेत्र में प्रोटॉन के लिए ऐसी ऊर्जा की आवृत्ति लगभग 60 मेगा चक्र प्रति सेकंड के रेडियो आवृत्ति क्षेत्रों में है।

टिप्पणी

अनुनाद की अवधारणा

एक प्रयुक्त बाहरी चुंबकीय क्षेत्र में प्रचक्रण नाभिक की *पूर्ववर्ती आवृत्ति* विद्युत चुंबकीय विकिरणों (रेडियो आवृत्ति) की आवृत्ति के बराबर होनी चाहिए जो एक परमाणु चक्रण अवस्था से दूसरे में परिवर्तनकाल को प्रेरित करने के लिए आवश्यक है। जब प्रचक्रण नाभिक की पूर्ववर्ती/अधिमान आवृत्ति घूमने वाले चुंबकीय क्षेत्र की आवृत्ति के साथ मेल खाती है, तो वे अनुनाद में होती हैं और तब नाभिक द्वारा ऊर्जा का अवशोषण (Absorption) या उत्सर्जन (Emission) हो सकता है।



चित्र 1.1 पूर्ववर्ती/पूर्वगामी आवृत्ति की योजनाबद्ध विवरण

इस संबंध में NMR UV स्पेक्ट्रोस्कोपी से अलग है, दृश्यमान (Visible) और अवरक्त (InfraRed or IR) स्पेक्ट्रोस्कोपी से भिन्न है, यहाँ NMR के रूप में अलग-अलग ऊर्जा अवस्थाएँ हैं जिनके बीच परिवर्तनकाल हो सकता है जो पहले से मौजूद नहीं हैं लेकिन बाह्य चुंबकीय क्षेत्र एवं अनुनाद के अनुप्रयोग के परिणामस्वरूप उर्जा से अवशोषण या उत्सर्जन के लिए आवश्यक बनाया जाता है।

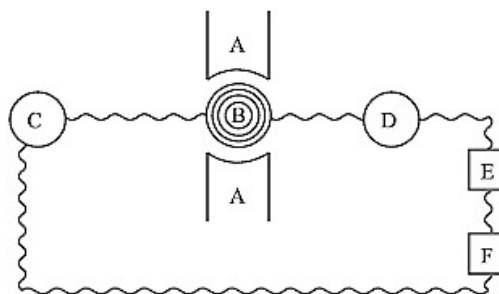
एक चक्रण अवस्था से दूसरे में नाभिक का परिवर्तनकाल कोण में परिवर्तन के अनुरूप होता है जो परमाणु चुंबक का अक्ष अनुप्रयुक्त चुंबकीय क्षेत्र के संबंध में बनाता है। उच्च ऊर्जा अवस्था में नाभिक चक्रण-चक्रण स्थिर अवस्था और चक्रण-जाली स्थिर अवस्था के माध्यम से निम्न/निचली ऊर्जा अवस्था में वापस लौटता है।

यह भी ध्यान रखना महत्वपूर्ण है कि विभिन्न प्रकार के नाभिकों के लिए अनुनाद आवृत्तियों में एक दूसरे से काफी भिन्नता होती है और उनके NMR स्पेक्ट्रा अतिछादित नहीं होते हैं।

टिप्पणी

NMR स्पेक्ट्रम विज्ञान के लिए उपकरण

विद्युत चुंबक एक समान निरंतर उच्च शक्ति क्षेत्र का उत्पादन करता है। रेडियो आवृत्ति क्षेत्र को प्रतिरूप/नमूना नलिका के चारों ओर एक तार के माध्यम से एक प्रत्यावर्ती धारा (Alternating Current) के पास से चुंबकीय क्षेत्र में समकोण पर लगाया जाता है। नमूना नलिका एक मिनट में कई सौ बार घूमती है ताकि नमूना अनुभव को सजातीय चुंबकीय क्षेत्र के रूप में प्रदर्शित किया जा सके। सैद्धांतिक रूप से यह स्थिर है अगर बाहरी चुंबकीय क्षेत्र को स्थिर रखा जाता है और रेडियो आवृत्ति विविध होती है या रेडियो आवृत्ति को स्थिर रखा जाता है और बाहरी चुंबकीय क्षेत्र को अलग रखा जाता है। व्यावहारिक रूप से यह रेडियो आवृत्ति को स्थिर रखने और बाहरी चुंबकीय क्षेत्र को बदलने के लिए अधिक सुविधाजनक है, जब एक निश्चित मान पर नमूना ऊर्जा को अवशोषित करता है और तार/कुंडली में धारा प्रवाह बंद हो जाता है तो इस भिन्नता को दोलनलेख (आस्टसीलोग्राफ) (Oscillograph) के माध्यम से प्रवर्धित और प्रेषित/संचारित किया जाता है।



चित्र 1.2 NMR उपकरण का योजनाबद्ध निरूपण (A = बाहरी चुंबकीय क्षेत्र, B = नमूना के साथ नमूना नलिका, C = रेडियो आवृत्ति जेनरेटर, D = प्रवर्धक, E = दोलनलेख, F = रिकॉर्डर)

आमतौर पर नमूना को द्रव या विलयन के रूप में लिया जाता है और विलायक को द्रव होना चाहिए जो PMR (Proton Magnetic Resonance) स्पेक्ट्रा जैसे CCL_4 , CS_2 आदि नहीं देता है।

रासायनिक विस्थापन

आशा की जा सकती है कि एक अणु के विभिन्न प्रोटॉन समान आवृत्ति को अवशोषित करेंगे (H_0 , μ और h सभी स्थिर हैं) और यदि ऐसा होता है तो कम्पाउण्ड के PMR स्पेक्ट्रा का कार्बनिक रसायनज्ञों के लिए बहुत कम उपयोग होगा। अणुओं में स्थित प्रोटॉन इलेक्ट्रानों से घिरे होते हैं जो इन्हें व्यावहारिक चुंबकीय क्षेत्र H° से विभिन्न सीमा तक ढाल देते हैं। इसलिए एक अणु के भिन्न वातावरण में विभिन्न प्रोटॉन द्वारा अनुभव किया गया चुंबकीय क्षेत्र कुछ कम होगा और इसे निम्न सूत्र से दर्शा सकते हैं:

$$H_{\text{effective}} = (1 - \sigma)H^\circ$$

जहां σ को परिरक्षण स्थिरांक (Shielding Constant) के रूप में जाना जाता है। एक ही अणु में विभिन्न वातावरण में प्रोटॉन आसपास के इलेक्ट्रॉनों के संचलन द्वारा अलग-अलग हद तक परिरक्षित होते हैं। इस प्रकार प्रोटॉन से सटे इलेक्ट्रॉन निकालने वाले समूह या परमाणु जैसे $-F$, $-Cl$, $-NO_2$, $-OH$, $-COOR$, आदि, इलेक्ट्रॉन क्लाउड के घनत्व को कम करते हैं और परिरक्षण स्थिरांक (σ) की मात्रा कम हो जाती है और इसलिए प्रतिध्वनि, एक कम चुंबकीय क्षेत्र पर होती है, जबकि इलेक्ट्रॉन समूहों को छोड़ने वाले समूह $-R$ पर उल्टा प्रभाव पड़ता है। विभिन्न संरचनात्मक वातावरणों में प्रोटॉन की प्रतिध्वनि आवृत्तियों को किसी मनमानी मानक से अलग करते हुए रासायनिक विस्थापन कहा जाता है।

परिरक्षण प्रभाव (Shielding Effect) अनुप्रयुक्त चुंबकीय शक्ति के परिमाण के लिए अनुपातिक है और इसलिए रासायनिक बदलावों का परिमाण भी व्यावहारिक चुंबकीय क्षेत्र की शक्ति पर निर्भर है। कार्बनिक यौगिकों में विभिन्न प्रकार के प्रोटॉन 14,000 गॉस के चुंबकीय क्षेत्र में 700 चक्र प्रति सेकंड में फ़ैली आवृत्तियों पर अवशोषित होते हैं। इस चुंबकीय क्षेत्र में प्रोटॉन का अवशोषण प्रति सेकंड लगभग 60×10^6 चक्रों की आवृत्ति पर होता है जिससे सटीकता के साथ प्रोटॉन के अवशोषण की स्थिति को यथार्थता के साथ मापना कठिन हो जाता है। इसलिए निरपेक्ष (पूर्ण) अवशोषण आवृत्तियों को सीधे नहीं देखा जा सकता है और सापेक्ष प्रोटॉन अनुनाद आवृत्तियों का निर्धारण किया जाता है। यह भी वांछनीय है कि रासायनिक विस्थापन मानों को किसी तरह से क्षेत्र की शक्ति से स्वतंत्र रूप में व्यक्त किया जाए और इसलिए इन्हें क्षेत्र की शक्ति या आवृत्ति के अंश के रूप में अभिलेखित/दर्ज किया जाता है।

$$\delta = \frac{(H_s - H_r)}{H_r} = \frac{\Delta\nu \times 10^6}{\text{Oscillator Frequency in c.p.s}}$$

जहां H_r और H_s क्रमशः संदर्भ यौगिक (H_r) और नमूना (H_s) में प्रोटॉन के लिए अनुनाद के अनुरूप क्षेत्र सामर्थ्य हैं और निर्देशानुसार $\Delta\nu$ तथा नमूना व संदर्भ के अवशोषण आवृत्तियों में अंतर है। इस प्रकार प्राप्त डेल्टा (δ) मान आयामहीन हैं और ppm (प्रति मिलियन भाग (Parts per million)) के रूप में व्यक्त किए जाते हैं।

वैकल्पिक रूप से टेट्रामिथाईल सिलेन (TMS) को एक संदर्भ के रूप में लिया जाता है क्योंकि यह रासायनिक रूप से निष्क्रिय, अस्थिर (वाष्पशील), अधिकांश विलयन के साथ मिश्रणीय है और सबसे आम कार्बनिक प्रोटॉन की तुलना में उच्च आवृत्ति पर केवल एक अनुनाद अवशोषण देता है। जब TMS को एक संदर्भ के रूप में उपयोग किया जाता है तो रासायनिक विस्थापन मानों को tau (τ) में व्यक्त किया जाता है जहां $\tau = 10 - \delta$ और इसे ppm में भी व्यक्त किया जाता है। इस प्रकार PMR मान या तो δ के रूप में व्यक्त किया जा सकता है (संदर्भ परिसर का उल्लेख किया जाना चाहिए) या τ के रूप में (TMS को संदर्भ के रूप में माना जाता है)।

टिप्पणी

विभिन्न वातावरण में प्रोटॉन के लिए रासायनिक विस्थापन मान नीचे सारणी 1.1 में सारणीबद्ध हैं :

सारणी 1.1 प्रोटॉन के लिए विशिष्ट रासायनिक विस्थापन मान

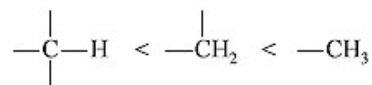
टिप्पणी

प्रोटॉन के प्रकार		Δ ppm	τ ppm
एल्केंस			
	$R - CH_3$	0.86	9.14
	$\begin{matrix} R \\ \\ R > CH_2 \end{matrix}$	1.3	8.7
	R_3CH	1.45	8.55
sp^2 कार्बन के निकट			
	$>C=CH-CH_3$	1.6-2.7	8.4-7.3
	$\begin{matrix} \\ >C=C-H \end{matrix}$	4.5-6.5	5.5-3.5
टर्मिनल ऐल्काईन	$R-C\equiv CH$	2.5	7.5
सुगंधित		6.5-8.5	3.5-1.5
विद्युत नकारात्मक परमाणु के निकट			
	$R - CH_2 - Cl$	3.7	6.3
	$R - CH_2 - Br$	3.5	6.5
	$R - CH_2 - I$	3.0	7.0
	$R - OH$	5.0	5.0
एल्डिहाइड्स CH_3CHO			
	एल्किल प्रोटॉन	2.17	7.83
	एल्डिहाइडिक प्रोटॉन	9.5	0.5
अम्ल	$RCOOH$	9.7	0.3
ईस्टर्स	CH_3COOR	2.0	8.0
एमाइंस	$R-NH_2$	1.8	8.2

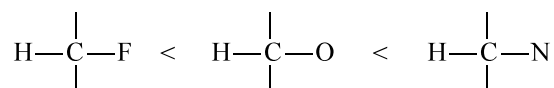
रासायनिक विस्थापन मूल्य भी विलायक, तापमान, और एकाग्रता की प्रकृति पर निर्भर हैं। PMR वर्णक्रम (स्पेक्ट्रम) का अवशोषण चरम वक्र के अंतर्गत दिया गया क्षेत्र एक प्रदत्त किस्म के प्रोटॉनों की संख्या के अनुपात में होता है जिसकी गणना या तो रेखांकन चित्रालेखन रूप से या इलेक्ट्रॉनिक समाकलक की सहायता से की जा सकती है।

प्रोटॉन की रासायनिक विस्थापन मानों के संबंध में कुछ सामान्यीकरण किए जा सकते हैं, जो निम्न हैं :

- (i) समरूप वातावरण वाले सभी हाइड्रोजनों में समान रासायनिक विस्थापन होता है, भले ही वे अणु में अलग-अलग कार्बन परमाणुओं पर हो सकते हैं।
- (ii) मिथाइलीन समूह के हाइड्रोजेन (a) कठोर चक्रीय प्रणाली (साइक्लो-हेक्सेन में अक्षीय और केंद्रीय हाइड्रोजेन को याद रखने), और (b) अवरुद्ध घूर्णन समतुल्य नहीं हो सकते हैं।
- (iii) समान परिस्थितियों में एक कार्बन पर हाइड्रोजेन की संख्या अधिक से अधिक परिरक्षण होती है और इस प्रकार अधिक से अधिक τ मान होता है।

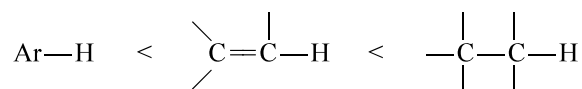


- (iv) जब विद्युत्पादक परमाणु को C—H बॉन्ड के कार्बन से जुड़ा होता है तो यह अवरोही का कारण बनता है, अधिक से अधिक विद्युत्प्रवाह, अवरोही और τ मानों को कम करती है।



- (v) एलिसिक्लिक यौगिकों (Alicyclic Compound) में वलय का आकार जितना अधिक होता है परिरक्षण तथा τ मूल्य उतना ही कम होता है।

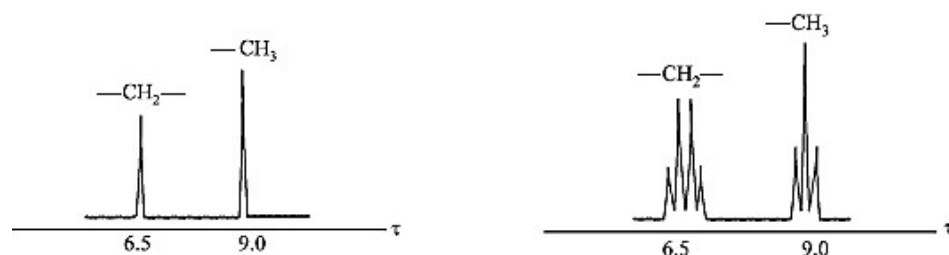
- (vi) असंतृप्ति: सामान्यतः τ मानों को संक्षिप्त करती है।



- (vii) विषमअणु (Heteroatoms) पर प्रोटॉन (जैसे H—O, H—N, आदि) अस्थिर रासायनिक बदलाव दिखाते हैं।

स्पिन-स्पिन विभाजन या अंतःक्रिया

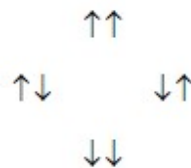
एथिल ब्रोमाइड के PMR स्पेक्ट्रम पर विचार करें। यह दो चोटियों को प्रदर्शित करता है, एक मिथाइल समूह के तीन प्रोटॉन और दूसरा मिथाइलीन समूह के दो प्रोटॉन (देखें चित्र 1.3) के अनुरूप होता है। अब शुद्ध ईथाइल ब्रोमाइड (देखें चित्र 1.4) के उच्च पुर्नघोल के PMR स्पेक्ट्रम का निरीक्षण करें। यह देखा जा सकता है कि —CH₃ समूह के लिए PMR संकेत त्रिपात (ट्रिपलेट) में विभाजित हो गया है, जबकि —CH₂— समूह एक चतुष्टय में विभाजित हो गया है। रासायनिक विस्थापन के विपरीत, इन विभाजनों के लिए पंक्ति अंतराल अनुप्रयुक्त चुंबकीय क्षेत्र या रेडियो आवृत्ति से स्वतंत्र है।



चित्र 1.3 एथिल ब्रोमाइड का PMR स्पेक्ट्रम चित्र 1.4 शुद्ध एथिल ब्रोमाइड के उच्च पुर्नघोल PMR स्पेक्ट्रम

एथिल ब्रोमाइड के मामले में यह देखा जा सकता है कि लाइनों की बहुलता $(n + 1)$ है जहाँ 'n' निकटवर्ती कार्बन परमाणु पर प्रोटॉन की संख्या है। इस प्रकार यह स्पष्ट है कि आसन्न परमाणुओं पर प्रोटॉन या प्रोटॉन के समूह पर प्रभावी चुंबकीय क्षेत्र को संशोधित करके रासायनिक विस्थापन अवशोषण चोटियों को विभाजित करने में सक्षम हैं, ताकि यह व्यावहारिक क्षेत्र के समान न हो। एक समीपवर्ती प्रोटॉन में दो दिशानिर्देश हो सकते हैं \uparrow और \downarrow एक सममित द्वियुग्म के लिए अग्रणी, दो समीपवर्ती प्रोटॉन में तीन दिशानिर्देश हो सकते हैं :

टिप्पणी



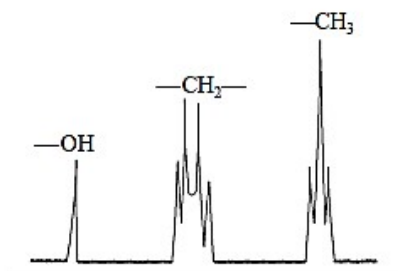
1 : 2 : 1 त्रिपात के लिए अग्रणी, तीन समीपवर्ती प्रोटॉन 1 : 3 : 3 : 1 चतुष्टय के कारण चार दिशानिर्देश हो सकते हैं और इसी तरह,



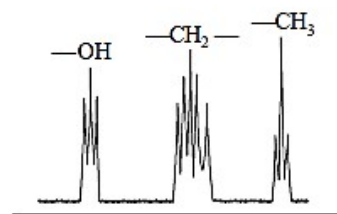
स्पिन-स्पिन विभाजन में कई चोटियों के बीच की दूरी स्पिन-स्पिन युग्मन की प्रभावशीलता की सीमा का एक माप है और इसे युग्मन स्थिरांक 'J' के रूप में जाना जाता है। 'J' की परिमाण प्रति सेकंड चक्रों में व्यक्त की जाती है और यह लागू क्षेत्र की शक्ति से स्वतंत्र होती है लेकिन समूहों के बीच स्थानिक रासायनिक बंधों की संख्या और प्रकार पर निर्भर करती है। यह ध्यान रखना महत्वपूर्ण है कि समान प्रोटॉन के मामले में स्पिन-स्पिन विभाजन नहीं देखा जाता है। इस प्रकार Cl.CH₂.CH₂.Cl या Cl.CH=CH.Cl या साइक्लोब्यूटेन आदि में प्रोटॉन संकेतों का कोई स्पिन-स्पिन विभाजन नहीं है।

रासायनिक विनिमय

इथेनॉल के उच्च संकल्प पीएमआर स्पेक्ट्रम पर विचार करते हैं। हाइड्रॉक्सिलिक प्रोटॉन के प्रतिध्वनि अवशोषण शिखर, सैद्धांतिक रूप से बहुलता का प्रदर्शन नहीं करता है, इसे समीपवर्ती मिथाइलीन प्रोटॉन के साथ स्पिन-स्पिन युग्मन के कारण त्रिपात में विभाजित किया जाना चाहिए।



चित्र 1.5 इथानॉल के उच्च पुर्नघोल PMR स्पेक्ट्रम



चित्र 1.6 उच्चतम विशुद्ध इथानॉल के उच्च पुर्नघोल PMR स्पेक्ट्रम

दूसरी ओर यदि अत्यधिक विशुद्ध इथेनॉल के उच्च पुर्नघोल वाले PMR स्पेक्ट्रम का अध्ययन किया जाता है तो मिथाइलीन समूह के अवशोषण शिखर की बहुलता में वृद्धि के साथ हाइड्रॉक्सिल प्रोटॉन अवशोषण शिखर की अपेक्षित बहुलता भी देखी जाती है।

इस परिघटना को यह सुझाव देकर समझाया जाता है कि अशुद्धियों की उपस्थिति में विभिन्न इथेनॉल अणुओं के बीच हाइड्रोजन-बन्धन प्रोटॉन का एक तीव्र रासायनिक विनिमय होता है। रासायनिक विनिमय शब्द का उपयोग इस तथ्य की व्याख्या करने के लिए किया जाता है कि एक निश्चित अवधि के दौरान, एकल हाइड्रॉक्सिल प्रोटॉन कई इथेनॉल अणुओं से संयोजित किया जाता है। यदि ऐसा होता है तो हाइड्रोजन-बन्धन प्रोटॉन और मिथाइलिन प्रोटॉन के बीच कोई युग्मन नहीं होता है या दूसरे शब्दों में तेजी से रासायनिक विनिमय के कारण प्रचक्रण अपयुग्मन होता है।

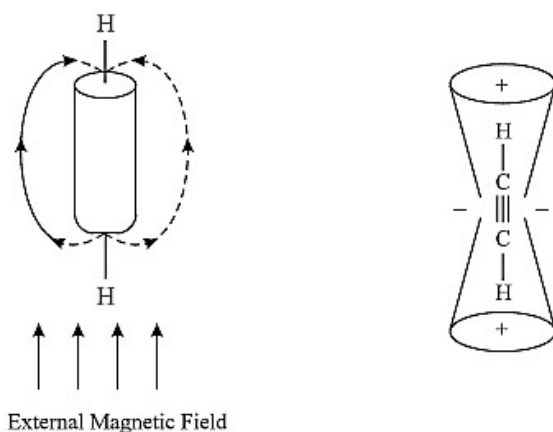
दूसरी ओर उच्च शुद्धता वाले इथेनॉल में प्रोटॉन के रासायनिक विनिमय की दर अपेक्षाकृत कम है और अवशोषण संकेतों की अपेक्षित बहुलता देखी जाती है। तापमान में वृद्धि के साथ-साथ रासायनिक विनिमय की दर बढ़ जाती है।

अपरूपता : परिरक्षण और अपरिरक्षण प्रभाव

अणु में विभिन्न नाभिकों के रासायनिक विस्थापन मान अणु के विभिन्न भागों में नाभिक द्वारा अनुभव किए गए स्थानीय चुंबकीय क्षेत्र में अंतर के कारण उत्पन्न होते हैं। प्रेरक प्रभाव, अनुनाद प्रभाव, एनिसोट्रोपिक प्रभाव और वलय धाराओं जैसे प्रभावों के कारण एक अणु में अंतर नाभिक के आसपास इलेक्ट्रॉन घनत्व को प्रभावित करती है, इनके परिणामस्वरूप इन नाभिकों के परिरक्षण अथवा अपरिरक्षण हो सकते हैं।

जब एक बंध और उसके इलेक्ट्रॉन घनत्व को बाहरी चुंबकीय क्षेत्र के अधीन किया जाता है, तो एक प्रेरित चुंबकीय क्षेत्र उत्पन्न होता है जो एनिसोट्रोपिक (एनिसोट्रोपी प्रत्यक्ष रूप से निर्भर होने का गुण है) होता है। रासायनिक विस्थापन एनिसोट्रोपी आम तौर पर π (pi) इलेक्ट्रॉनों के कारण होती है जो कि अधिकांश सरल कार्बनिक यौगिकों में अनुमानित है और परिरक्षण या अपरिरक्षण के लिए लोड करता है।

कुछ सामान्य हाइड्रोकार्बन में कार्बन परमाणुओं की विद्युत नकारात्मक $C_2H_2 > C_2H_4 > C_2H_6$ क्रम में है। इसलिए इन अणुओं में प्रोटॉन के लिए अपेक्षित रासायनिक विस्थापन भी इसी क्रम में होने चाहिए, लेकिन प्रायोगिक तौर पर पाया जाने वाला क्रम C_6H_6 ($\delta \sim 8$ ppm) $> C_2H_4$ ($\delta \sim 5$ ppm) $> C_2H_2$ ($\delta \sim 2.5$ ppm) $> C_2H_6$ ($\delta \sim 0.9$ ppm) होना चाहिए।



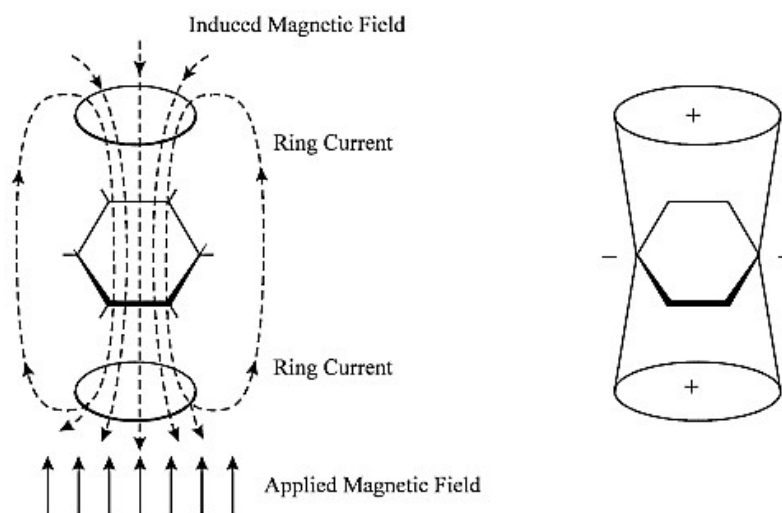
चित्र 1.7 एसिटिलीन में परिरक्षित और अपरिरक्षित क्षेत्रों को प्रदर्शित करता है।

टिप्पणी

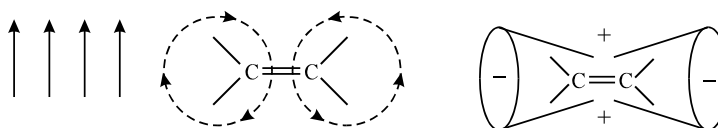
टिप्पणी

इस असंगत व्यवहार की व्याख्या करने के लिए यह अनुमान लगाया गया है कि किसी प्रकार का परिरक्षण और अपरिरक्षण प्रभाव एसिटाइलीन और सुगन्धित वलय में क्रियाशील होता है जो इथाईलीन में बहुत छोटा होता है। मान लीजिए कि एसिटाइलीन इस प्रकार केंद्रित है कि इसकी आणविक अक्ष अनुप्रयुक्त क्षेत्र के समानांतर होती है, तो π ऑर्बिटल्स में इलेक्ट्रॉनों का प्रेरित परिसंचरण एक प्रेरित चुंबकीय क्षेत्र को अनुप्रयुक्त क्षेत्र के विपरीत दिशा में उत्पन्न करता है, जिसके परिणामस्वरूप अनुप्रयुक्त चुंबकीय क्षेत्र से तीन बंधों की दिशा में प्रोटॉन के साथ परिक्षमीकरण का परिरक्षण होता है। इसके फलस्वरूप रासायनिक विस्थापन कम होता है तथा τ (Tan Sign) के मानक बढ़ जाते हैं। साथ ही परिरक्षित क्षेत्र के ऊपर या नीचे स्थित प्रोटॉन को भी अपरिक्षित किया जाता है। इस प्रेरित चुंबकीय क्षेत्र का शुद्ध परिणाम यह है कि कुछ ऐसे क्षेत्र होते हैं जिनके भीतर परिरक्षण का अनुभव किया जाता है (नीचे दिए गए चित्र में +ve संकेत के साथ दिखाया गया है) और इन क्षेत्रों के बाहर अपरिरक्षण का प्रोटॉन के द्वारा किया जाता है (नीचे दिए गए चित्र में -ve संकेत के साथ दिखाया गया है)।

एथिलीन या कार्बोनिल यौगिकों के दोहरे बंधन के मामले में परिरक्षण और अपरिरक्षण बहुत कमजोर होते हैं और प्रेरित धाराओं का उत्पादन केवल तब होता है जब आणविक अक्ष को चुंबकीय क्षेत्र में लंबवत प्रयोग किया जाता है।



चित्र 1.8 थाइलीन में परिरक्षण और अपरिरक्षण



चित्र 1.9 सुगन्धित प्रणालियों में परिरक्षण और अपरिरक्षण

सुगन्धित प्रणालियों के मामले में, आमतौर पर अस्थानीय π इलेक्ट्रॉनों को किसी भी दिशाओं में परिचालित किया जा सकता है, लेकिन जब π इलेक्ट्रॉनों के चुंबकीय क्षेत्र के संचलन के लिए लंबवत उत्प्रेषण केवल एक दिशा में होता है जो वलय धाराओं का निर्माण करता है जो आणविक स्तर के लिए एक चुंबकीय लंबवत प्रेरित करता है।

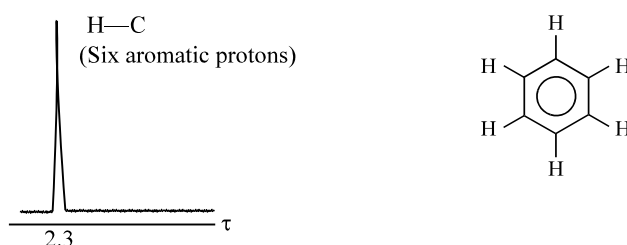
यह प्रेरित करता है कि चुंबकीय क्षेत्र वलय के बाहर बाह्य चुंबकीय क्षेत्र से संरेखित होता है, लेकिन वलय के क्षेत्र के ऊपर और नीचे इसके विपरीत होता है जिसके कारण परिरक्षण (देखें चित्र 1.9) होता है। बेंजीन से जुड़े प्रोटॉन वलय के स्तर में और अपरिरक्षण क्षेत्र में होते हैं और इसलिए उनके रासायनिक बदलाव बहुत कम या निचले क्षेत्र में दृष्टिगत होते हैं (बेंजीन के सुगंधित प्रोटॉन के लिए τ 2.73 है)।

टिप्पणी

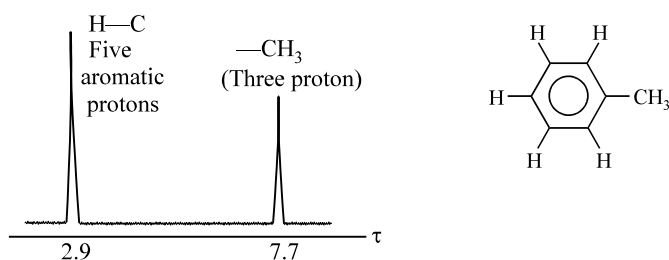
1.3 सरल कार्बनिक अणुओं के पीएमआर स्पेक्ट्रा (वर्णक्रम)

कुछ कार्बनिक यौगिकों के PMR स्पेक्ट्रा की योजनाबद्ध प्रतिनिधित्व नीचे दिए गए सर्वोच्च अभिहस्तांकन के साथ दिया गया है जो स्व-व्याख्यात्मक हैं।

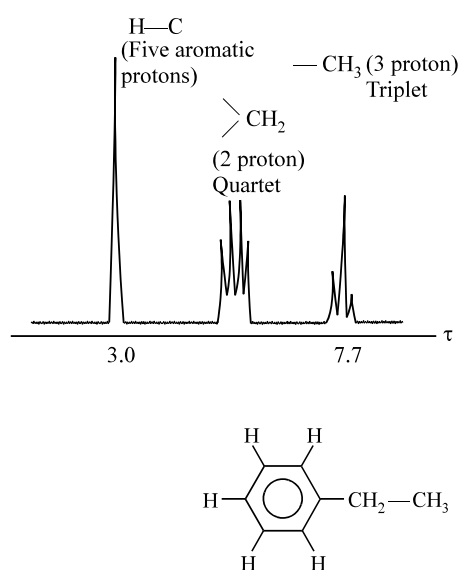
1. Benzene



2. Toluene

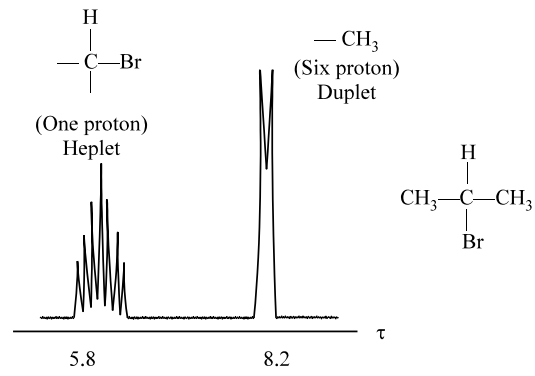


3. Ethyl Benzene

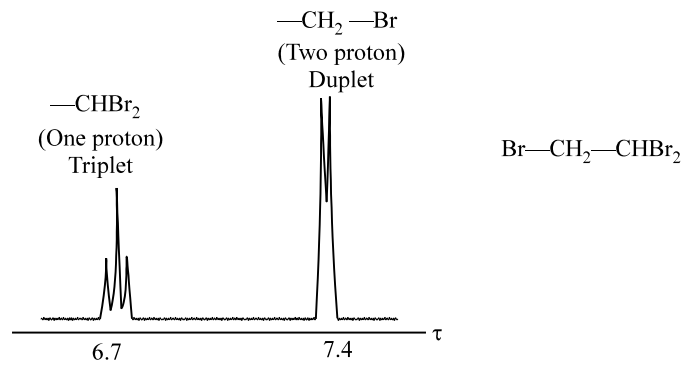


टिप्पणी

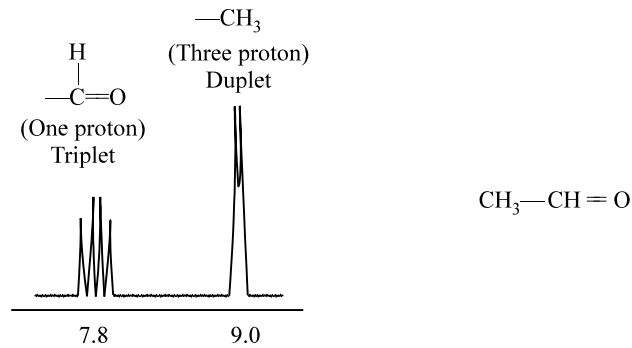
4. Isopropylbromide



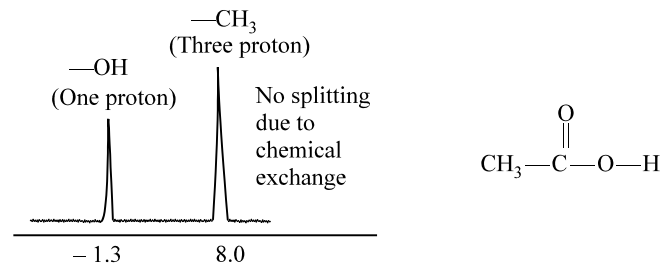
5. 1,1,2-Tribromoethane



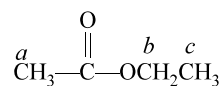
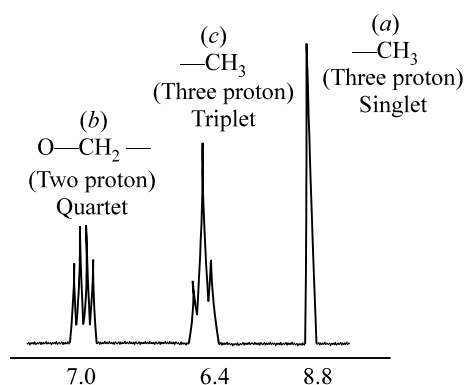
6. Acetaldehyde



7. Acetic Acid

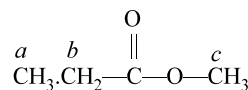
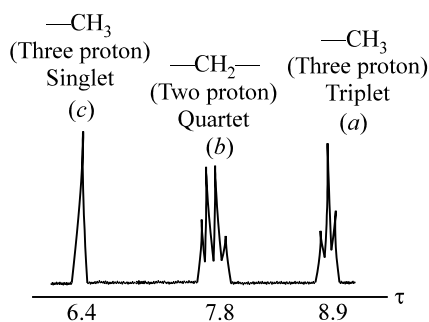


8. Ethyl Acetate

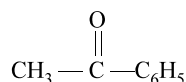
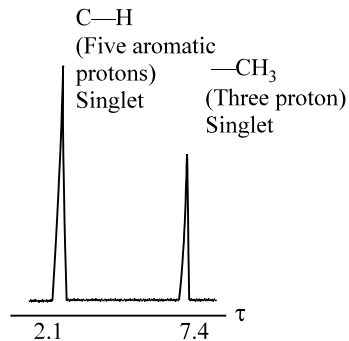


टिप्पणी

9. Methyl Propionate



10. Acetophenone



1.4 यूवी, आईआर और पीएमआर स्पेक्ट्रम के अनुप्रयोग

विभिन्न वर्णक्रम (Spectrum Range) की अनुमानतः सीमा है— क्ष-किरण (X-Rays) 1 से 100 ऐंग्स्ट्रॉम (Angstrom-Å), पराबैंगनी (Ultra-Violet या UV) 10–400 मिलिमाइक्रॉन्स (Milli-Microns या mμ), दृष्टिगत (Visible) 400–700μ तथा इन्फ्रारेड/अवरक्त (Infrared) 0.7 से 500 माइक्रॉन्स (μ-Microns) से अधिक एवं सूक्ष्म तरंग (Micro-Wave) 0.1 से 1.00 mμ।

इन इकाइयों (Units) के मध्य परस्पर सम्बन्ध को निम्नलिखित के द्वारा दर्शाया जाता है:

$$1\text{Å} = 01\text{m}\mu = 10^{-4}\mu = 10^{-8}\mu$$

टिप्पणी

इन सभी क्षेत्रों से स्पेक्ट्रोफोटोमीटर/वर्णक्रममापी (Spectrophotometer) दृष्टिगत (Visible) क्षेत्रों का विश्लेषण के लिए रासायनिक प्रयोगशाला में अत्यधिक रूप से उपयोग होता है। अधिकांश पदार्थ विभिन्न रंगीन व्युत्पन्नों में परिवर्तन के पश्चात् वर्णक्रमीय ज्योतिमिति (Spectrophotometry) के द्वारा निर्धारित किए जाते हैं।

किसी भी भौतिक गुण जो कि एक विशिष्ट अवयव या यौगिक का लक्षण होता है, को उसके विश्लेषण का एक आधार बनाते हैं। विकीर्ण ऊर्जा (Radiant Energy) की पदार्थों से परस्पर क्रिया एक वैश्लेषिक उपकरण (Analytical Tool) के रूप में कार्य करती है।

विकीर्ण ऊर्जा के लिए पराबैंगनी (Ultra-Violet) एवं वर्णक्रम (Spectrum) के दृष्टिगत भाग में पदार्थों के अवशोषण को मापने के लिए जो उपकरण उपयोग में लाते हैं। उनके विभिन्न नामों से जाना जाता है। जैसे कि, स्पेक्ट्रोफोटोमीटर (Spectrophotometer) केलोरीमीटर (Colorimeter), फ्लोरोमीटर (Fluorimeter) आदि।

प्रोटॉन के प्रकार और उनकी संख्या का सहसंबंध

PMR स्पेक्ट्रोस्कोपी का प्रयोग नियमित रूप से एक अणु में विद्यमान प्रोटॉन प्रकारों को पहचानने और प्रत्येक प्रकार के प्रोटॉन की संख्या जानने के लिए किया जाता है। इस संदर्भ में निम्नलिखित सामान्यीकरण उपयोगी होते हैं:

(a) अणु में सभी समतुल्य प्रोटॉन एकल अवशोषण शिखर दिखाते हैं। चूंकि प्रत्येक प्रोटॉन सर्वोच्च की तीव्रता में समान योगदान देता है, इसलिए शिखर के नीचे क्षेत्र के एकीकरण द्वारा मापा जाने वाला अवशोषण शिखर की तीव्रता, इन बराबर प्रोटॉन की कुल संख्या देता है। इस प्रकार TMS (CH₃)₄Si में बारह समरूप प्रोटॉन होते हैं, जो एक एकल अवशोषण शिखर होता है जो बारह (12) प्रोटॉन के समान होता है।

(b) समकक्ष प्रोटॉन के प्रत्येक समूह के लिए मुख्य PMR अवशोषण संकेत प्राप्त किया जाना चाहिए जो ज्ञात रासायनिक विस्थापन मानों के अनुरूप होना चाहिए।

साहित्य (रचना) में मानक मानों के साथ इन रासायनिक विस्थापन मानों की तुलना कार्बन से जुड़े प्रोटॉन को वर्गीकृत करती है, जैसे कि एलेफेटिक संतृप्त ऐल्काइल समूह, ओलेफिनिक, एल्डीहाइडिक या सुगंधित प्रोटॉन या प्रोटॉन बंध जो विषम-परमाणु से जुड़े होते हैं सक्रिय हाइड्रोजन के रूप में एल्कोहॉल, फिनोल, एनोल, अम्ल अथवा अन्य नाभिकों से जुड़े प्रोटॉन जैसे PH₃, SiH₄ इत्यादि।

उदाहरण के लिए इथेनॉल के PMR स्पेक्ट्रा 3 : 2 : 1 के तीव्रता अनुपात में —CH₃, —CH₂ और —OH समूहों के प्रोटॉन के अनुरूप तीन अवशोषण शिखरों को दर्शाता है।

(c) अवशोषण शिखर की पांच संरचना संलग्न/आसन्न परमाणुओं पर पाए जाने वाले प्रोटॉन की संख्या के कारण होती है। अवशोषण शिखर किसी दुहरे में विभक्त हो जाता है यदि एक निकटवर्ती प्रोटॉन विद्यमान हो और त्रिपात में यदि दो निकटवर्ती प्रोटॉन विद्यमान हों तो। यदि संलग्न परमाणुओं पर स्थित प्रोटॉन की संख्या 'n' होती है तो अवशोषण शिखर (n + 1) में विभाजित होता है जो ऐथाइल ब्रोमाइड या अत्यधिक शुद्ध इथेनॉल के PMR स्पेक्ट्रमों में देखा जा सकता है।

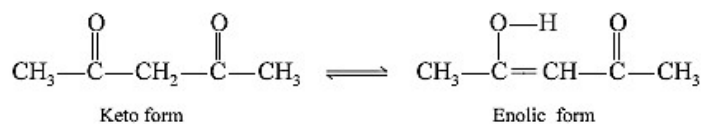
(d) **ड्यूटेरियम विनिमय**— ड्यूटेरॉन द्वारा प्रोटॉन के आदान-प्रदान से उस प्रोटॉन के लिए अवशोषण शिखर के साथ-साथ आसन्न प्रोटॉन के अवशोषण शिखर में इसके कारण होने वाले विभाजन को हटा दिया जाता है। ऐसा इसलिए है क्योंकि ड्यूटेरॉन में एक छोटा चुंबकीय क्षण होता है और परिणामस्वरूप काफी उच्च क्षेत्र में अवशोषित होता है।

यदि मिश्रण को भारी जल (D₂O) में रखा जाता है, तो सक्रिय हाइड्रोजन्स को आसानी से ड्यूट्रॉन द्वारा लेबल किया जा सकता है। यह पीएमआर स्पेक्ट्रा को सरल बनाता है और रासायनिक विनिमय के अध्ययन में मदद करता है।

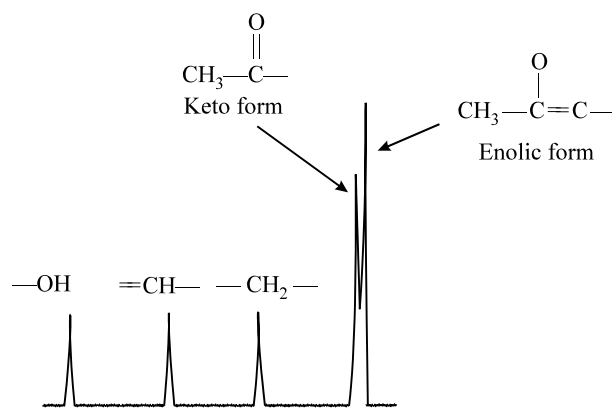
रासायनिक विनिमय का अध्ययन

सक्रिय हाइड्रोजन यौगिकों में प्रोटॉन स्थानांतरण की दर का अध्ययन उनके PMR स्पेक्ट्रा की मदद से आसानी से किया जा सकता है। जैसा कि पहले बताया गया है कि रासायनिक विनिमय में स्थित प्रोटॉन निकटवर्ती प्रोटॉन के अवशोषण शिखर को विभाजित या विखंडित नहीं करता है।

इसी प्रकार पीएमआर स्पेक्ट्रा प्रोटोट्रोपिक चलावयवता (टॉटोमेरिज्म) (Tautomerism) में चलावयव (टॉटेमर) वितरण के अध्ययन में उपयोगी है। दोनों चलावयवता में प्रोटॉन विभिन्न अवशोषण शिखरों को प्रदर्शित और इस प्रकार संतुलन मिश्रण में उनके प्रतिशत अनुपात को निर्धारित करने में मदद करेंगे। उदाहरण के लिए एसिटाइलएसिटोन का PMR स्पेक्ट्रा दो चलावयवी (टॉटोमेरिक) रूपों में मौजूद है:



अतः एसिटाइलएसिटॉन के PMR स्पेक्ट्रमों (वर्णक्रमों) के अवशोषण शिखरों को —CH₃ और —CH₂— कीटोनिक रूप के समूहों और —CH₃, =CH— और —OH इनोलिक रूप के समूहों के लिए देखा जाता है।



चित्र 1.10 एसिटाइलएसिटॉन के PMR स्पेक्ट्रम (वर्णक्रम)

टिप्पणी

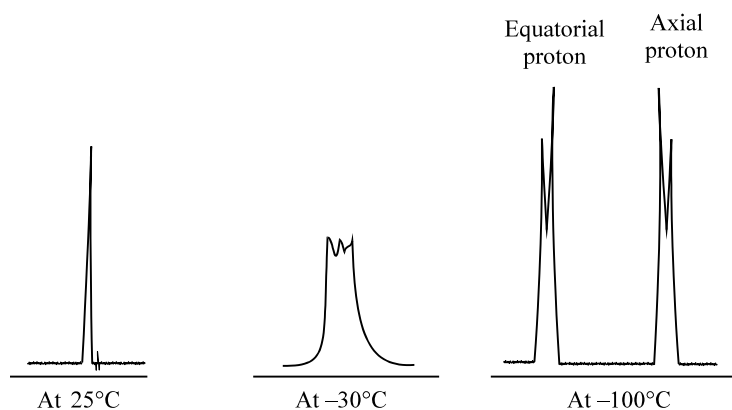
शिखर के क्षेत्रों का मापन के तहत $-\text{CH}-$ और $-\text{CH}_2-$ बताता है कि सामान्य परिस्थितियों में एसिटाइलएसिटोन में लगभग 19% कीटोनिक रूप है।

टिप्पणी

अनुरूपबद्ध विश्लेषण का अध्ययन

अनुरूपबद्ध विश्लेषण और इसकी सापेक्षिक संख्या के अध्ययन के साथ संचलन विश्लेषण से संबंधित है। विभिन्न तापमानों पर PMR मापन यह पता लगाने के लिए एक बहुत ही सरल विधि की पुष्टि करता है कि कौन सी रचना अधिक स्थिर है और कितनी मात्रा में ऊर्जा बनती है।

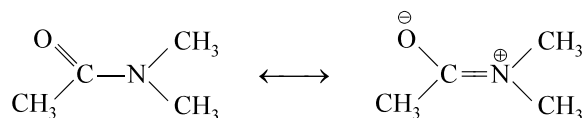
इस प्रकार साइक्लोहेक्सेन में एक अधिक स्थिर आसन संचलन है। इसलिए अणु में दो प्रकार के प्रोटॉन होते हैं— अक्षीय और विषुवतीय। कमरे के तापमान पर PMR स्पेक्ट्रम में केवल एक तेज एकल शिखर होता है। इसका कारण है एक आसन के रूप में तेजी से अंतर्संबंध और दूसरा जहां अक्षीय और विषुवत प्रोटॉन लगातार परस्पर परिवर्तित रहते हैं। -30°C से शुरू होने वाले कम तापमान पर संकेत विस्तृत होता है और -100°C पर दो अलग-अलग संकेत मिलते हैं और उनकी बारीक संरचना का परीक्षण देखा जाता है।



चित्र 1.11 विभिन्न तापमान पर साइक्लोहेक्सेन के PMR स्पेक्ट्रा (वर्णक्रम)

इस तरह के विनिमय के तापमान संबंधों का अध्ययन करके, इस तरह के विरूपण परिवर्तनों के लिए ऊर्जा अवरोधों की गणना करना संभव है। साइक्लोहेक्सेन आसन के लिए आसन परिवर्तन 25°C पर 160,000 बार प्रति सेकंड और 100 बार प्रति सेकंड -100°C पर पाया गया है।

PMR स्पेक्ट्रा की मदद से द्विध्रुवीय में प्रतिबंधित या बाधा घूर्णन का अध्ययन करना भी संभव है। इस प्रकार डाइमिथाइल एसिटामाइड में $\text{C}-\text{N}$ बंध में प्रतिबंधित घूर्णन के साथ कुछ द्विबंध गुण या वर्ण होते हैं।



इसलिए नाइट्रोजन से जुड़े दो मिथाइल समूहों के प्रोटॉन भिन्न-भिन्न वातावरण में होते हैं। उच्च तापमान पर, दो प्रकार के प्रोटॉन समान हैं लेकिन कम तापमान पर, घूर्णन सीमित होता है और इसलिए दो अलग-अलग नाइट्रोजन मिथाइल प्रोटॉन संकेत

दिखाई देते हैं। चरम वियोजन निरपेक्ष तापमान के व्युत्क्रम के विपरीत एक प्रकार्य की रचना द्वारा संभावित अवरोध की ऊंचाई निर्धारित की जा सकती है।

हाइड्रोजन बंध का अध्ययन

हाइड्रोजन बंधों के मामले में PMR संकेत निचले क्षेत्र की ओर स्थानांतरित हो जाता है। ऐसा इसलिए है क्योंकि हाइड्रोजन बंध प्रोटॉन के इलेक्ट्रॉन परिरक्षण को कम करता है। हालाँकि, निम्न क्षेत्र में होने वाले बदलावों और हाइड्रोजन बंध की शक्तियों के बीच कोई निश्चित संबंध स्थापित नहीं किया गया है, लेकिन इस तरह के बदलाव बंध की शक्तियों के लिए एक गुणात्मक व्याख्या देते हैं।

टिप्पणी

अपनी प्रगति जांचिए

1. चक्रण चुंबकीय आघूर्ण को परिभाषित करें।
2. अनुनाद की अवधारणा की व्याख्या करें।
3. रासायनिक विस्थापन मूल्य क्या है?
4. PMR स्पेक्ट्रोस्कोपी का प्रयोग क्या जानने के लिए किया जाता है?

1.5 अपनी प्रगति जांचिए प्रश्नों के उत्तर

1. कई परमाणुओं के परमाणु नाभिक में एक चक्रण चुंबकीय आघूर्ण होता है जो अपने अक्ष पर आवेशित किए गए नाभिक के प्रचक्रण से जुड़ा होता है। नाभिक की यांत्रिक चक्रण या कोणीय संवेग, परमाणु चक्रण या चक्रण सांख्यिक अंक I पर निर्भर करती है, जिसमें $0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2},$ आदि, के मान नाभिक के आधार पर हो सकते हैं।

विषम द्रव्यमान संख्या के नाभिक और यहाँ तक कि सम संख्या के नाभिक में भी चुंबकीय गुण देखे जाते हैं। इस प्रकार $^{12}\text{C}, ^{16}\text{O}, ^{32}\text{S},$ इत्यादि, जैसे नाभिक के पास सम द्रव्यमान संख्या और यहां तक कि सम परमाणु संख्या में कोई चुंबकीय गुण नहीं हैं और NMR विधि/पद्धति के लिए असंवेदनशील होते हैं।

2. एक प्रयुक्त बाहरी चुंबकीय क्षेत्र में प्रचक्रण नाभिक की पूर्ववर्ती आवृत्ति विद्युत चुंबकीय विकिरणों (रेडियो आवृत्ति) की आवृत्ति के बराबर होनी चाहिए जो एक परमाणु चक्रण अवस्था से दूसरे में परिवर्तनकाल को प्रेरित करने के लिए आवश्यक है। जब प्रचक्रण नाभिक की पूर्ववर्ती/अधिमान आवृत्ति घूमने वाले चुंबकीय क्षेत्र की आवृत्ति के साथ मेल खाती है, तो वे अनुनाद में होती हैं और तब नाभिक द्वारा ऊर्जा का अवशोषण या उत्सर्जन हो सकता है।
3. रासायनिक विस्थापन मूल्य भी विलायक, तापमान और एकाग्रता की प्रकृति पर निर्भर हैं। PMR वर्णक्रम (स्पेक्ट्रम) की अवशोषण चरम वक्र के अंतर्गत दिया गया क्षेत्र एक प्रदत्त किस्म के प्रोटोनों की संख्या के अनुपात में होता है जिसकी गणना या तो रेखांकन चित्रालेखन रूप से या इलेक्ट्रॉनिक समाकलक की सहायता से की जा सकती है।

4. PMR स्पेक्ट्रोस्कोपी का प्रयोग नियमित रूप से एक अणु में विद्यमान प्रोटोन प्रकारों को पहचानने और प्रत्येक प्रकार के प्रोटान की संख्या जानने के लिए किया जाता है।

टिप्पणी

1.6 सारांश

- कई परमाणुओं के परमाणु नाभिक में एक चक्रण चुंबकीय आघूर्ण होता है जो अपने अक्ष पर आवेशित किए गए नाभिक के प्रचक्रण से जुड़ा होता है। नाभिक की यांत्रिक चक्रण या कोणीय संवेग, परमाणु चक्रण या चक्रण सांख्यिक अंक I पर निर्भर करती है, जिसमें $0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}$, आदि,, के मान नाभिक के आधार पर हो सकते हैं।
- विषम द्रव्यमान संख्या के नाभिक और यहाँ तक कि सम संख्या के नाभिक में भी चुंबकीय गुण देखे जाते हैं। इस प्रकार ^{12}C , ^{16}O , ^{32}S , इत्यादि, जैसे नाभिक के पास सम द्रव्यमान संख्या और यहां तक कि सम परमाणु संख्या में कोई चुंबकीय गुण नहीं हैं और NMR विधि/पद्धति के लिए असंवेदनशील होते हैं।
- प्रचक्रण नाभिक एक चुंबकीय क्षेत्र को जन्म देता है जिसकी धुरी चक्रण के अक्ष के साथ मेल खाती है। ऐसा नाभिक चुंबकीय आघूर्ण μ के एक छोटे चुंबक के रूप में व्यवहार करता है। यदि इस तरह के नाभिक को H° गॉस के बाहरी चुंबकीय क्षेत्र में रखा जाता है, तो सांख्यिक यांत्रिकी के अनुसार, यह अनुप्रयुक्त चुंबकीय क्षेत्र की दिशा के संदर्भ में किसी भी $(2I+1)$ अभिविन्यास को धारण कर सकता है।
- छोटे परमाणु चुंबक का समानांतर अभिविन्यास अधिक स्थिर और अनुकूल है। इसलिए सामान्य परिस्थितियों में निचले चक्रण अवस्था में नाभिक की थोड़ी अधिकता होती है जो ऊर्जा की असतत मात्रा (ΔE) के अवशोषण के लिए उत्तरदायी होते हैं जैसे कि $\Delta E = 2\mu\text{H}^\circ = h\nu$ 14,000 गॉस के एक चुंबकीय क्षेत्र में प्रोटॉन के लिए ऐसी ऊर्जा की आवृत्ति लगभग 60 मेगा चक्र प्रति सेकंड के रेडियो आवृत्ति क्षेत्रों में है।
- एक प्रयुक्त बाहरी चुंबकीय क्षेत्र में प्रचक्रण नाभिक की पूर्ववर्ती आवृत्ति विद्युत चुम्बकीय विकिरणों (रेडियो आवृत्ति) की आवृत्ति के बराबर होनी चाहिए जो एक परमाणु चक्रण अवस्था से दूसरे में परिवर्तनकाल को प्रेरित करने के लिए आवश्यक है। जब प्रचक्रण नाभिक की पूर्ववर्ती/अधिमान आवृत्ति घूमने वाले चुंबकीय क्षेत्र की आवृत्ति के साथ मेल खाती है, तो वे अनुनाद में होती हैं और तब नाभिक द्वारा ऊर्जा का अवशोषण या उत्सर्जन हो सकता है।
- अणुओं में स्थित प्रोटॉन इलेक्ट्रानों से घिरे होते हैं जो इन्हें व्यावहारिक चुंबकीय क्षेत्र H° से विभिन्न सीमा तक ढाल देते हैं। इसलिए एक अणु में भिन्न वातावरण में विभिन्न प्रोटॉन द्वारा अनुभव किया गया चुंबकीय क्षेत्र कुछ कम या

$$H_{\text{effective}} = (1-\sigma)H^\circ$$

जहां σ को परिरक्षण स्थिरांक के रूप में जाना जाता है।

- परिरक्षण प्रभाव अनुप्रयुक्त चुंबकीय शक्ति के परिमाण के लिए आनुपातिक है और इसलिए रासायनिक बदलावों का परिमाण भी व्यावहारिक चुंबकीय क्षेत्र की शक्ति पर निर्भर है। कार्बनिक यौगिकों में विभिन्न प्रकार के प्रोटॉन 14,000 गॉस के चुंबकीय क्षेत्र में 700 चक्र प्रति सेकंड में फैली आवृत्तियों पर अवशोषित होते हैं।
- रासायनिक विस्थापन मूल्य भी विलायक, तापमान और एकाग्रता की प्रकृति पर निर्भर हैं। PMR वर्णक्रम (स्वेक्ट्रम) की अवशोषण चरम वक्र के अंतर्गत दिया गया क्षेत्र एक प्रदत्त किस्म के प्रोटोनों की संख्या के अनुपात में होता है जिसकी गणना या तो रेखांकन चित्रालेखन रूप से या इलेक्ट्रॉनिक समाकलक की सहायता से की जा सकती है।
- अणु में विभिन्न नाभिकों के रासायनिक विस्थापन मान अणु के विभिन्न भागों में नाभिक द्वारा अनुभव किए गए स्थानीय चुंबकीय क्षेत्र में अंतर के कारण उत्पन्न होते हैं। प्रेरक प्रभाव, अनुनाद प्रभाव, एनिसोट्रोपिक प्रभाव और वलय धाराओं जैसे प्रभावों के कारण एक अणु में अंतर नाभिक के आसपास इलेक्ट्रॉन घनत्व को प्रभावित करती है, इनके परिणामस्वरूप इन नाभिकों के परिरक्षण अथवा अपरिरक्षण हो सकते हैं।
- कुछ सामान्य हाइड्रोकार्बन में कार्बन परमाणुओं की विद्युत नकारात्मक $C_2H_2 > C_2H_4 > C_2H_6$ क्रम में है। इसलिए इन अणुओं में प्रोटॉन के लिए अपेक्षित रासायनिक विस्थापन भी इसी क्रम में होने चाहिए, लेकिन प्रायोगिक तौर पर पाया जाने वाला क्रम $C_6H_6(\delta \sim 8 \text{ ppm}) > C_2H_4(\delta \sim 5 \text{ ppm}) > C_2H_2(\delta \sim 2.5 \text{ ppm}) > C_2H_6(\delta \sim 0.9 \text{ ppm})$ होना चाहिए।
- PMR स्वेक्ट्रोस्कोपी का प्रयोग नियमित रूप से एक अणु में विद्यमान प्रोटोन प्रकारों को पहचानने और प्रत्येक प्रकार के प्रोटोन की संख्या जानने के लिए किया जाता है।
- ड्यूटेरॉन द्वारा प्रोटॉन के आदान-प्रदान से उस प्रोटॉन के लिए अवशोषण शिखर के साथ-साथ आसन्न प्रोटॉन के अवशोषण शिखर में इसके कारण होने वाले विभाजन को हटा दिया जाता है। ऐसा इसलिए है क्योंकि ड्यूटेरॉन में एक छोटा चुंबकीय क्षण होता है और परिणामस्वरूप काफी उच्च क्षेत्र में अवशोषित होता है।
- हाइड्रोजन बंधों के मामले में PMR संकेत निचले क्षेत्र की ओर स्थानांतरित हो जाता है। ऐसा इसलिए है क्योंकि हाइड्रोजन बंध प्रोटॉन के इलेक्ट्रॉन परिरक्षण को कम करता है। हालाँकि, निम्न क्षेत्र में होने वाले बदलावों और हाइड्रोजन बंध की शक्तियों के बीच कोई निश्चित संबंध स्थापित नहीं किया गया है, लेकिन इस तरह के बदलाव बंध की शक्तियों के लिए एक गुणात्मक व्याख्या देते हैं।

टिप्पणी

1.7 मुख्य शब्दावली

- **नाभिकीय चुंबकीय अनुनाद** : कई परमाणुओं के परमाणु नाभिक में एक चक्रण चुंबकीय आघूर्ण होता है जो अपने अक्ष पर आवेशित किए गए नाभिक के प्रचक्रण से जुड़ा होता है। नाभिक की यांत्रिक चक्रण या कोणीय संवेग, परमाणु चक्रण या चक्रण सांख्यिक अंक I पर निर्भर करती है।

- **अनुनाद की अवधारणा** : एक प्रयुक्त बाहरी चुंबकीय क्षेत्र में प्रचक्रण नाभिक की पूर्ववर्ती आवृत्ति विद्युत चुम्बकीय विकिरणों (रेडियो आवृत्ति) की आवृत्ति के बराबर होनी चाहिए जो एक परमाणु चक्रण अवस्था से दूसरे में परिवर्तनकाल को प्रेरित करने के लिए आवश्यक है। जब प्रचक्रण नाभिक की पूर्ववर्ती/अधिमान आवृत्ति घूमने वाले चुंबकीय क्षेत्र की आवृत्ति के साथ मेल खाती है, तो वे अनुनाद में होती हैं और तब नाभिक द्वारा ऊर्जा का अवशोषण या उत्सर्जन हो सकता है।
- **पीएमआर स्पेक्ट्रोस्कोपी** : पीएमआर स्पेक्ट्रोस्कोपी का प्रयोग नियमित रूप से एक अणु में विद्यमान प्रोटोन प्रकारों को पहचानने और प्रत्येक प्रकार के प्रोटोन की संख्या जानने के लिए किया जाता है।

1.8 स्व-मूल्यांकन प्रश्न एवं अभ्यास

लघु-उत्तरीय प्रश्न

1. नाभिकीय चुंबकीय अनुनाद का क्या मतलब है?
2. सरल कार्बनिक अणुओं के पीएमआर स्पेक्ट्रा की व्याख्या कीजिए।
3. यूवी, आईआर और पीएमआर स्पेक्ट्रम के अनुप्रयोग के बारे में समझाइए।
4. प्रोटॉन के प्रकार और उनकी संख्या का सहसंबंध का वर्णन कीजिए।

दीर्घ-उत्तरीय प्रश्न

1. नाभिकीय चुंबकीय अनुनाद की व्याख्या उदाहरण देकर करें।
2. स्पिन-स्पिन विभाजन या अंतःक्रिया के बारे में उदाहरण देकर समझाइए।
3. सरल कार्बनिक अणुओं के पीएमआर स्पेक्ट्रा की व्याख्या उदाहरण देकर करें।
4. यूवी, आईआर और पीएमआर स्पेक्ट्रम के अनुप्रयोग के बारे में उदाहरण देकर समझाइए।
5. प्रोटॉन के प्रकार और उनकी संख्या के सहसंबंध की व्याख्या उदाहरण देकर करें।

1.9 सहायक पाठ्य सामग्री

- Bhagchandani, Dr. P. 2019. कार्बनिक रसायन विज्ञान (*Organic Chemistry*), For BSc First Year (Hindi). Agra (U.P.): Sahitya Bhawan Publications.
- Finar, I. L. 2016. कार्बनिक रसायन विज्ञान (*Organic Chemistry*), Vol. I (Hindi). Noida (U.P.): Pearson Education, India.

- Tewari, K. S. and N. K. Vishnoi. 2017. *A Textbook of Organic Chemistry*, 4th Edition. Noida (U.P.): Vikas Publishing House Pvt. Ltd.
- March, Jerry. 1992. *Advanced Organic Chemistry – Reactions, Mechanisms and Structure*, 4th Edition. New York: John Wiley & Sons.
- Sykes, P. 1986. *A Guide Book to Mechanisms in Organic Chemistry*, 6th Edition. Essex: Longmans Scientific & Technical.
- Mukherji, S.M. and S.P. Singh. 1984. *Reaction Mechanism in Organic Chemistry*, 3rd Edition. London: MacMillan.
- Finar, I. L. 2000. *Organic Chemistry*, Vol. I & II, 5th Edition. Singapore: Pearson Education Asia Pvt. Ltd.
- Pine, S.H., J.B. Hendrickson, D.J. Cram and G.S. Hammond. 1980. *Organic Chemistry*, 4th Edition. New York: McGraw-Hill Company.
- Mehta, P. and M. Mehta. 2005. *Organic Chemistry*. New Delhi: Prentice Hall of India.
- Kalsi, P.S. 2000. *Organic Reactions and Their Mechanisms*, 2nd Edition. New Delhi: New Age International Pvt. Ltd.

टिप्पणी



इकाई 2 ऑर्गेनो-मेटालिक यौगिकों के एनोलेट्स द्वारा कार्बनिक संश्लेषण

ऑर्गेनो-मेटालिक यौगिकों
के एनोलेट्स द्वारा
कार्बनिक संश्लेषण

टिप्पणी

संरचना

- 2.0 परिचय
- 2.1 उद्देश्य
- 2.2 ऑर्गेनो-मेटालिक यौगिक
- 2.3 ऑर्गेनोमैग्नीशियम यौगिक
- 2.4 ऑर्गेनोजिंक यौगिक
- 2.5 ऑर्गेनोलिथियम यौगिक
- 2.6 ऑर्गेनोसल्फर यौगिक
- 2.7 थायोइथर्स
- 2.8 सल्फोनिक अम्ल
- 2.9 सल्फोनामाइड और सल्फागुआनाइडिन
- 2.10 α -हाइड्रोजनों की अम्लता
- 2.11 एथिल एसीटोएसिटेट
 - 2.11.1 केटोनिक रूप से जुड़ी प्रतिक्रियाएं
 - 2.11.2 एनोलिक रूप से जुड़ी प्रतिक्रियाएं
- 2.12 1:3-डिथियन्स का क्षारीकरण
- 2.13 एनीमाइन्स का एल्किलेशन और एसाइलेशन
- 2.14 अपनी प्रगति जांचिए प्रश्नों के उत्तर
- 2.15 सारांश
- 2.16 मुख्य शब्दावली
- 2.17 स्व-मूल्यांकन प्रश्न एवं अभ्यास
- 2.18 सहायक पाठ्य सामग्री

2.0 परिचय

उन रासायनिक वस्तुओं को, जिनमें एक या अधिक हाइड्रोजन मूलक धातु या उपधातु (Metalloid) से ऋजु संयोजित होते हैं, कार्बधातुक या ऑर्गेनो-मेटालिक यौगिक (Organo-Metallic Compounds) कहते हैं। प्रकृति में ये अप्राप्य हैं, पर प्रयोगशाला में संश्लेषित इन यौगिकों की संख्या बहुत बड़ी है।

फ्रैंकलैंड ने सर्वप्रथम 1849 ई. में डाइ-एथिल जस्ता नामक एक कार्बधातुक या ऑर्गेनो-मेटालिक यौगिक का पृथक्करण किया और उसकी संरचना निर्धारित की। बाद में अनेक धातुओं और उपधातुओं के संयोग से कई यौगिकों का संश्लेषण किया गया। इन यौगिकों ने आधुनिक रसायन की उन्नति में महत्वपूर्ण भूमिका निभाई है। ये यौगिक कई प्रकार के हैं, जिन्हें साधारणतः दो भागों में विभाजित किया जाता है : (1) सरल कार्बधातुक या ऑर्गेनो-मेटालिक यौगिक, जिनमें कार्बनिक समूह आर (R) (ऐल्किल, ऐरिल आदि) धातु से संयोजित हैं और (2) कार्बधातुक या ऑर्गेनो-मेटालिक यौगिक मिश्रित, जब आर

स्व-अधिगम
पाठ्य सामग्री

टिप्पणी

(R) और एक्स (X) (हैलोजन, हाइड्राक्सिल, हाइड्रोजन आदि) दोनों ही धातु से संबद्ध हों। इन यौगिकों का संश्लेषण प्रायः जस्ता, मैग्नीशियम, पारद आदि धातुओं और ऐल्किल आयोडाइडों की अभिक्रिया से होता है। विशेष क्रियाशील होने के कारण इनका उपयोग रासायनिक संश्लेषण क्रियाओं में अधिकता से होता है। सोडियम मेथिल (NaCH_3) जैसे सोडियम ऐल्किल की प्राप्ति, पारद ऐल्किलों पर सोडियम की अभिक्रिया से, होती है। शुद्ध रूप में ये अमणिभीय पदार्थ हैं, जो भिन्न-भिन्न विलायकों में अविलेय हैं। गर्म करने पर बिना द्रवित हुए ही विच्छेदित होते हैं।

ऑर्गेनो-मेटालिक यौगिकों को कार्बन से धातु बंधन वाले पदार्थों के रूप में परिभाषित किया जा सकता है। बड़ी संख्या में धातुएं, लिथियम, मैग्नीशियम, एल्यूमीनियम, सीसा, टिन, जस्ता, कैडमियम, पारा, आदि काफी स्थिर कार्बनिक यौगिक बनाते हैं। 1899 में बार्बियर ने बड़ी संख्या में कार्बनिक यौगिकों को तैयार करने के लिए ईथर में ऐल्काईल हैलाइड और मैग्नीशियम के मिश्रण का उपयोग किया। बाद में 1900 में, ग्रिग्नार्ड, बार्बियर के एक छात्र, ने ऐल्काईलमैग्नेशियम हैलाइड घोल तैयार किया और विभिन्न प्रकार के यौगिकों के साथ इसकी प्रतिक्रियाओं का अध्ययन किया। सल्फर और आक्सीजन दोनों आवर्त सारणी के एक ही समूह के सदस्य होते हैं। इन दोनों का बाहरी आवरण का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास एक समान है और इसलिए सल्फर के कार्बनिक यौगिकों की एक शृंखला ज्ञात होती है जो आक्सीजन के यौगिकों के समतुल्य होती है।

इस इकाई में आप ऑर्गेनो-मेटालिक यौगिक, ऑर्गेमैग्नीशियम यौगिक, ऑर्गेनोजिंक ऑर्गेनोजिंक यौगिक, ऑर्गेनोलिथियम ऑर्गेनोलिथियम यौगिक, ऑर्गेनोसल्फर यौगिक, थायोइथर्स, सल्फोनिक अम्ल, सल्फोनामाइड और सल्फागुआनाइडिन, α -हाइड्रोजनो की अम्लता, एथिल एसीटोएसिटेट, 1:3-डिथियन्स का क्षारीकरण और एनीमाइन्स का ऐल्किलेशन और एसाइलेशन के बारे में अध्ययन करेंगे।

2.1 उद्देश्य

इस इकाई को पढ़ने के बाद आप—

- ऑर्गेनो-मेटालिक यौगिकों को परिभाषित करने में सक्षम होंगे;
- ऑर्गेमैग्नीशियम यौगिक, ऑर्गेनोजिंक यौगिक, ऑर्गेनोलिथियम यौगिक और ऑर्गेनोसल्फर यौगिक की व्याख्या कर पाएंगे;
- थायोइथर्स, सल्फोनिक अम्ल, सल्फोनामाइड और सल्फागुआनाइडिन को परिभाषित कर पाएंगे;
- α -हाइड्रोजनो की अम्लता की व्याख्या कर पाएंगे;
- एथिल एसीटोएसिटेट क्या है समझ पाएंगे;
- 1:3-डिथियन्स के क्षारीकरण का वर्णन कर पाएंगे;
- एनीमाइन्स का ऐल्किलेशन और एसाइलेशन को परिभाषित करने में सक्षम होंगे।

2.2 ऑर्गेनो-मेटालिक यौगिक

ऑर्गेनो-मेटालिक यौगिकों के एनोलेट्स द्वारा कार्बनिक संश्लेषण

ऑर्गेनो-मेटालिक यौगिकों को कार्बन से धातु बंधन वाले पदार्थों के रूप में परिभाषित किया जा सकता है। बड़ी संख्या में धातुएं, लिथियम, मैग्नीशियम, एल्यूमीनियम, सीसा, टिन, जस्ता, कैडमियम, पारा आदि काफी स्थिर कार्बनिक यौगिक बनाते हैं। कार्बनिक अवशेष आमतौर पर एक ऐल्काईल, ऐल्केनाईल, ऐल्काईनील या अराईल समूह है। विभिन्न धातुओं के कुछ ऑर्गेनो-मेटालिक यौगिक नीचे दिए गए हैं—

Group I <i>Alkali Metals</i>	Group II <i>Alkaline Earth Metals</i>	Group III	Group IV
CH ₃ Li Methyl-lithium	C ₂ H ₅ MgBr Ethylmagnesium bromide	(CH ₃) ₃ Al Trimethylaluminium	(C ₂ H ₅) ₄ Pb Tetraethyl lead
CH ₂ C=CH.Na Vinylsodium	$\begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{CH.MgCl} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$ 1-Phenylethylmagnesium chloride		(CH ₃) ₂ SnCl ₂ Dimethyltin chloride
	CH ₃ C≡CMgX Propynylmagnesium halide		
	C ₂ H ₅ OCH ₂ .MgCl Ethoxymethylmagnesium chloride		
	<i>Transition Metals</i>		
(C ₂ H ₅) ₂ Zn Diethylzinc	(CH ₃) ₂ Cd Dimethylcadmium	C ₆ H ₅ HgCl Phenylmercury chloride	(C ₂ H ₅) ₂ Hg Diethylmercury

बोरॉन, सिलिकॉन, जर्मेनियम और आर्सेनिक जैसे मेटालॉइड भी कार्बनिक यौगिक बनाते हैं जिन्हें ऑर्गेनो-मेटालिक यौगिक भी कहा जाता है।

ऑर्गेनो-मेटालिक यौगिकों में काफी हद तक ऐल्काइलसोडियम और पोटेशियम यौगिक या अनिवार्य रूप से ऐल्काइलमरकरी यौगिक के रूप में सहसंयोजक हो सकते हैं। सामान्य रूप में अधिक विद्युत-धनात्मक धातु होता है, धातु बंधन के लिए कार्बन अधिक आयनी होता है। सोडियम एसीटेट, कैल्शियम फॉर्मेट जैसे यौगिक, जहां धातु को ऑक्सीजन से जोड़ा जाता है, ऑक्सीजन और धातु के विद्युतऋणात्मक में अधिक अंतर के कारण काफी हद तक आयनिक होते हैं। इसलिए ऐसे यौगिकों को वास्तविक ऑर्गेनो-मेटालिक यौगिक नहीं माना जाता है।

कार्बनिक यौगिकों की प्रतिक्रिया तब बढ़ जाती है जब कार्बन के आयनिक लक्षण धातु बंधन से बढ़ जाते हैं। विशेष रुचि के मध्यवर्ती आयनिक चरित्र के यौगिक हैं क्योंकि उनकी प्रतिक्रिया और उनकी प्रतिक्रियाओं की चयनात्मक प्रकृति होती है और बड़े पैमाने पर ऑर्गेनो-मेटालिक यौगिकों को प्रत्यक्ष या परोक्ष रूप से ऐल्काइल हैलाइड्स की तरह बनाया जाता है।

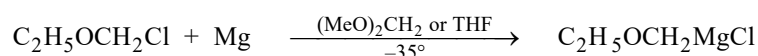
उन्हें एक विस्तृत शृंखला में अलग-अलग उपयोग करने के लिए रखा जाता है। इस प्रकार टिन, सीसा, ऐलुमिनियम, बोरॉन यौगिकों का तकनीकी महत्व फंगीसाइसिड, एंटीनाॅक यौगिक, उत्प्रेरक के रूप में है जबकि आर्सेनिक, ऐन्टिमॉनी, बिस्मथ, पारद, सिल्वर का उपयोग युद्ध गैसों, दवाओं और कीटनाशक के रूप में किया जाता है। परंतु

स्व-अधिगम
पाठ्य सामग्री

टिप्पणी

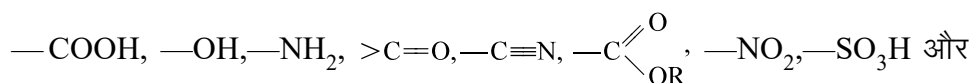
2.3 ऑर्गेनोमैग्नीशियम यौगिक

1899 में बार्बियर ने बड़ी संख्या में कार्बनिक यौगिकों को तैयार करने के लिए ईथर में ऐल्काईल हैलाइड और मैग्नीशियम के मिश्रण का उपयोग किया। बाद में 1900 में, ग्रिग्नार्ड, बार्बियर के एक छात्र, ने ऐल्काईलमैग्नेशियम हैलाइड घोल तैयार किया और विभिन्न प्रकार के यौगिकों के साथ इसकी प्रतिक्रियाओं का अध्ययन किया। ऐल्काईलमैग्नेशियम हैलाइड को आमतौर पर खोजकर्ता के नाम के बाद ग्रिग्नार्ड अभिकर्मकों के रूप में जाना जाता है। उनका सामान्य सूत्र $R-Mg-X$ है जहाँ R एक असमान हाइड्रोकार्बन रेडिकल है, जैसे $-CH_3$; $-C_2H_5$; $-CH_2-CH=CH_2$; $-C_6H_5$; $C_6H_5CH_2-$ और $-X$ एक हैलोजन है। प्रतिक्रिया को *pr.*, *sec.* और *tert* ऐल्काईल हैलाइड्स पर लागू किया जा सकता है। ऐलाइलिक ग्रिग्नार्ड अभिकर्मक सामान्य तरीके से या THF में तैयार किया जा सकता है। हालांकि ऐल्काइनील ग्रिग्नार्ड अभिकर्मक ऐल्काईलमैग्नेशियम हैलाइड ($RC\equiv CH + C_2H_5MgX \longrightarrow RC\equiv C.MgX + C_2H_6$). द्वारा ऐल्काईन से एक प्रोटॉन को हटाकर तैयार किया जाता है। उपयुक्त उत्प्रेरक की उपस्थिति में मैग्नीशियम के साथ ऐल्काईल फ्लोराइड्स को प्रतिवाह करके ऐल्काईलमैग्नेशियम फ्लोराइड तैयार किया जा सकता है। α -हेलो इथर से ग्रिग्नार्ड अभिकर्मक का गठन केवल तभी किया जा सकता है जब THF या डिमैथोक्सिमैथेन को कम तापमान पर विलायक के रूप में उपयोग किया जाता है।



ऐलाइल या विनाइल हैलाइड्स की कम प्रतिक्रिया के कारण ऐलाइल और विनाइलमैग्नेशियम हैलाइड्स तैयार करने में कुछ कठिनाई होती है। हालाँकि, इस कठिनाई को अभिकर्मक की तैयारी (नीचे देखें) के दौरान ईथर के स्थान पर टेट्राहाइड्रोफुरान (THF) का उपयोग करके नॉर्मेट (1953-1957) द्वारा दूर किया गया था।

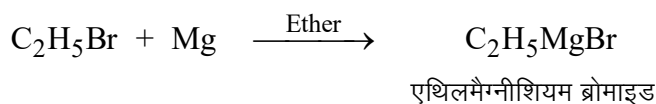
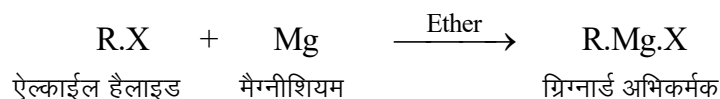
ग्रिग्नार्ड अभिकर्मक ऐल्काईल हैलाइड्स से तैयार नहीं किया जा सकता है जिसमें ऐसे समूह हैं जिनके साथ यह प्रतिक्रिया करने के लिए जाना जाता है। इस प्रकार केवल कुछ ही समूह जैसे, R, OR, X, ऐल्काईल हैलाइड्स में मौजूद हो सकते हैं, जहाँ से ग्रिग्नार्ड अभिकर्मक तैयार किया जाना है। उन्हें ऐल्काईल हैलाइड्स जैसे



इसी तरह से तैयार नहीं किया जा सकता है।

तैयारी

सामान्य ग्रिग्नार्ड अभिकर्मक एल्कोहॉल मुक्त और शुष्क ईथर के संरक्षण में ऐल्काईल हैलाइड पर मैग्नीशियम धातु की क्रिया द्वारा तैयार किए जाते हैं।



टिप्पणी

डाईथाइलईथर सबसे आम विलायक है, हालांकि अन्य ईथर जैसे ब्यूटाईल ईथर, डाईमिथाईल-ईथर ऑफ ग्लाइकॉल (डिग्लाइम) या टेट्राहाइड्रोफुरान (THF) का भी उपयोग किया जा सकता है। मैग्नीशियम के साथ विभिन्न ऐल्काईल हैलाइड्स की प्रतिक्रियाशीलता का क्रम आयोडाइड्स > ब्रोमाइड्स > क्लोराइड्स एक दिए गए ऐल्काईल समूह के लिए है, लेकिन उत्पत्ति उलटे क्रम में हैं। कार्बन परमाणुओं की संख्या बढ़ने से ग्रिग्नार्ड अभिकर्मकों का निर्माण अधिक से अधिक कठिन हो जाता है और दिए गए हैलोजन के लिए ऐल्काईल समूहों का क्रम या प्रतिक्रियाशीलता $\text{CH}_3 > \text{C}_2\text{H}_5 > \text{C}_3\text{H}_7$ आदि है। यह आवश्यक है कि सभी अभिकर्मकों को पूर्ण रूप से शुष्क और शुद्ध होना चाहिए, क्योंकि नमी और अशुद्धियों की उपस्थिति प्रतिक्रिया को कम करती है और इसके परिणामस्वरूप अन्य अवांछित उत्पादों की उत्पत्ति होती है।

अभिकारकों की शुद्धिकरण

- 1. मैग्नीशियम :** मैग्नीशियम के टुकड़े को बालू के पेपर पर घिसकर पतला अम्ल से संसाधित किया जाता है ताकि मैग्नीशियम ऑक्साइड की सतह की फिल्म को निकाला जा सके। इसे ईथर से धोकर इस्तेमाल करने से पूर्व तुरंत सुखाया जाता है।
- 2. ईथर :** किसी भी एल्कोहॉल को हटाने के लिए डाईइथायिल ईथर को पानी से धोया जाता है और फिर एल्कोहॉल और नमी के निशान को हटाने के लिए 2-3 दिनों के लिए निर्जल कैल्शियम क्लोराइड पर सुखाया जाता है। यह एल्कोहॉल और पानी के अंतिम निशान को हटाने के लिए सोडियम या फॉस्फोरस पेंटोक्साइड पर आसुत होता है।
- 3. ऐल्काईल हैलाइड :** ऐल्काईल हैलाइड निर्जल कैल्शियम क्लोराइड पर सूख जाता है और फिर फॉस्फोरस पेंटोक्साइड पर आसुत होता है।

सूखी और स्वच्छ मैग्नीशियम टर्निंग को एक निचली तल की फ्लास्क में सूखी और शुद्ध ईथर में निलंबित कर दिया जाता है, जो पानी के संघनित्र के साथ फिट होता है, जिसमें सबसे ऊपर कैल्शियम क्लोराइड गार्ड नली होता है। ईथर का वजन मैग्नीशियम के लगभग 10 गुना है। ऐल्काईल हैलाइड (Mg के प्रत्येक 1 ग्राम परमाणु के लिए 1 ग्राम मोल) ईथर में घुलने के बाद धीरे-धीरे संघनित्र के माध्यम से गार्ड नली को निकालकर डाला जाता है। तब फ्लास्क को गर्म किया जाता है और प्रतिक्रिया को उत्प्रेरित करने के लिए आयोडीन ब्रोमाइड की कुछ क्रिस्टल या कुछ बूंदें डाली जाती हैं। एक बार प्रतिक्रिया शुरू होने के बाद, यह अक्सर तेज हो जाता है और प्रतिक्रिया को नियंत्रित करने के लिए फ्लास्क को ठंडा करना कभी-कभी आवश्यक होता है।

ऐल्काईल हैलाइड के पूरा होने के बाद, फ्लास्क को पानी के स्नान पर गर्म किया जाता है जब तक कि सभी मैग्नीशियम घुल न जाएं। इस मिश्रण का उपयोग अधिकांश

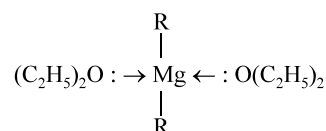
टिप्पणी

प्रतिक्रियाओं के लिए किया जाता है और ग्रिग्नार्ड अभिकर्मक को कृत्रिम उद्देश्यों के लिए टोस अवस्था में कभी भी अलग नहीं किया जाता है।

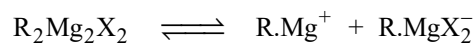
प्रतिक्रिया एक मुक्त कण तंत्र द्वारा होती है। ऐल्काईल हैलाइड को मैग्नीशियम की सतह पर अवशोषित किया जाता है जो तब एक इलेक्ट्रॉन को हैलोजन में स्थानांतरित करता है और ऐल्काईल समूहों के बीच मैग्नीशियम का सम्मिलन करता है और हैलोजन ऐल्काईलमैग्नेशियम हैलाइड्स देता है।

ग्रिग्नार्ड अभिकर्मकों की संरचना, ईथर का कार्य और ग्रिग्नार्ड प्रतिक्रियाओं की प्रकृति

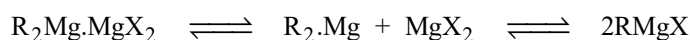
ग्रिग्नार्ड अभिकर्मक की संरचना निश्चितता के साथ समझ में नहीं आती है। ग्रिग्नार्ड ने सुझाव दिया कि ऐल्काईलमैग्नीशियम हैलाइड में क्रिस्टलीकरण के ईथर होते हैं और इन्हें निम्न रूप में दर्शाया जा सकता है:



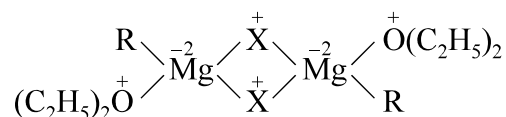
मैग्नीशियम का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2$ है। $3s$ इलेक्ट्रॉन में से एक को $3p$ कक्षीय तक और फिर इन $3s$ और $3p$ कक्षा के संकरण द्वारा बढ़ावा देने से, ऑर्गेनोमैग्नीशियम यौगिकों में मैग्नीशियम परमाणु, संकरणित अवस्था में मौजूद होता है। कार्बन और हैलोजन के साथ इन कक्षाओं को अधिव्यापन करने से सिग्मा बंधन बनता है। मैग्नीशियम के दो खाली $3p$ कक्षाएं हैं, जिसके कारण यह लुईस अम्ल के रूप में व्यवहार करता है और दो ईथर अणुओं के साथ समन्वय करता है। 1912 में जोलिबोइस (Jolibois) ने देखा कि मैग्नीशियम आयनों और उद्धरणों के रूप में मौजूद है और ग्रिग्नार्ड अभिकर्मक के लिए सूत्र $R_2Mg_2X_2$ का सुझाव दिया।



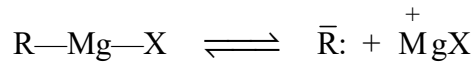
1955 में उबेलोहोहेड (Ubbelohde) ने सुझाव दिया कि ग्रिग्नार्ड अभिकर्मक ईथर में हलके रूप में मौजूद है, और मिश्रण में निम्नलिखित संतुलन मौजूद है।



विभिन्न भौतिक माप : NMR अध्ययन आदि, अभिकर्मक के लिए इस फार्मूले का पक्ष लेते हैं। हालांकि मिश्रण में यह विभिन्न संरचनाओं के एक परिसर के रूप दर्शाया जाता है जो कि एक सॉल्वेंट कॉम्प्लेक्स है, जैसे:



यहां पर सूत्र $RMgX$ का उपयोग ऐल्काईलमैग्नेशियम हैलाइड्स का प्रतिनिधित्व करने के लिए किया गया है। इस प्रकार यह स्पष्ट होता है कि ऐल्काईलमैग्नेशियम बंधन की ध्रुवीयता के कारण, ग्रिग्नार्ड अभिकर्मक की अधिकांश अभिक्रियाओं में कार्बन-मैग्नीशियम बंधन के एक विषम या विषमकोण में एक कार्बोनियन और कैटियोनिक मैग्नीशियम बनता है। इस प्रकार:



ऑर्गेनो-मेटालिक यौगिकों
के एनोलेट्स द्वारा
कार्बनिक संश्लेषण

इस कार्बोनियन में इलेक्ट्रॉनों की एक अनसुलझी जोड़ी होती है और न्यूक्लियोफाइल के रूप में कार्य करता है। इसलिए, ग्रिग्नार्ड अभिकर्मकों की अधिकांश प्रतिक्रियाएं न्यूक्लियोफिलिक प्रतिक्रियाएं हैं।

ग्रिग्नार्ड अभिकर्मकों की विशेषताएं और उपयोग

ग्रिग्नार्ड अभिकर्मक रंगहीन, हाइड्रोस्कोपिक ठोस हैं। वे हवा में काफी स्थिर हैं, लेकिन संश्लेषण में रासायनिक प्रतिक्रियाओं के लिए ठोस अवस्था में कभी नहीं प्राप्त होते हैं।

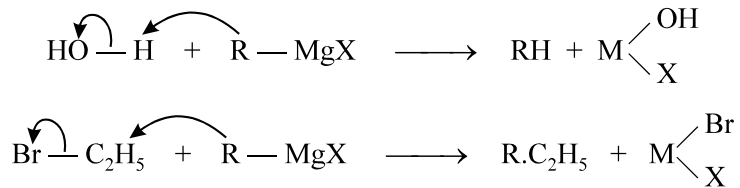
ग्रिग्नार्ड अभिकर्मक अत्यधिक प्रतिक्रियाशील होते हैं और कई प्रकार के कार्बनिक यौगिकों की व्यापक विविधता के साथ प्रतिक्रिया में प्रवेश करते हैं। अपनी उच्च प्रतिक्रिया के बावजूद वे अत्यधिक चयनात्मक भी हैं। इस प्रकार वे एक कार्बन-ऑक्सीजन दोहरे बंधन में जुड़ते हैं लेकिन कार्बन-कार्बन दोहरे बंधन के साथ प्रतिक्रिया नहीं करते हैं। आमतौर पर ग्रिग्नार्ड अभिकर्मकों के अलावा एक मध्यवर्ती अतिरिक्त परिसर देता है जो उपयोगी उत्पादों को देने के लिए अम्ल या अमोनियम क्लोराइड द्वारा हाइड्रोलाइज किया जाता है।

सामान्य रूप से संबंधित क्लोराइड की तुलना में ऐल्काइलमैग्नेशियम ब्रोमाइड्स और आयोडाइड्स अधिक आसानी से प्रतिक्रिया करते हैं। ग्रिग्नार्ड अभिकर्मकों की कुछ महत्वपूर्ण प्रतिक्रियाएँ नीचे दी गई हैं।

A. न्यूक्लियोफिलिक प्रतिस्थापन प्रतिक्रियाएं

कार्बन धातु बंधन अत्यधिक ध्रुवीय है। हालांकि कार्बनिक समूह एक पूर्ण आयन नहीं है, फिर भी इसमें काफी आयनिक गुण हैं। इस प्रकार इलेक्ट्रॉनों के एक साझा जोड़ी के साथ कार्बोनियन, न्यूक्लियोफाइल के रूप में कार्य करता है। ग्रिग्नार्ड अभिकर्मक इस प्रकार न्यूक्लियोफिलिक जोड़ और न्यूक्लियोफिलिक प्रतिस्थापन प्रतिक्रिया को दर्शाता है।

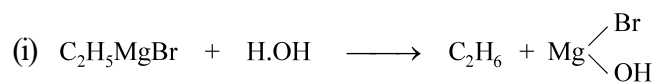
हम पहले न्यूक्लियोफिलिक प्रतिस्थापन की प्रतिक्रिया लेंगे जिसमें न्यूक्लियोफिलिक प्रतिस्थापन के प्रकार के सामान्य स्वरूप नीचे दिए गए हैं:



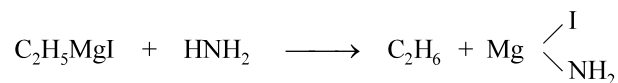
- सक्रिय हाइड्रोजन यौगिकों के साथ प्रतिक्रिया :** एल्कोहॉल, पानी, अमोनिया, अमीन, आदि जैसे हाइड्रोजन यौगिकों का निर्माण, जिसमें हाइड्रोजन अत्यधिक इलेक्ट्रोनिगेटिव परमाणु से जुड़ा होता है और इसे प्रोटॉन के रूप में आसानी से अलग किया जा सकता है, सक्रिय हाइड्रोजन वाले यौगिकों के रूप में जाना जाता है। ग्रिग्नार्ड अभिकर्मक ऐसे यौगिकों के साथ प्रतिक्रिया करता है, जिससे हाइड्रोजन यौगिक बनता है।

टिप्पणी

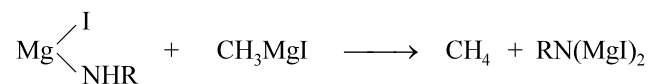
टिप्पणी



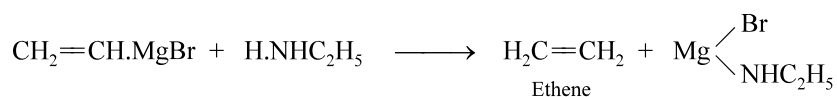
- (ii) अमोनिया और प्राथमिक अमीनों के मामले में, प्राथमिक अमीन का केवल एक हाइड्रोजन परमाणु कमरे के तापमान पर प्रतिक्रिया करता है।



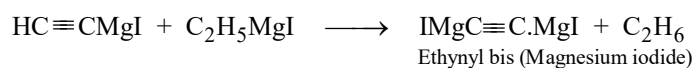
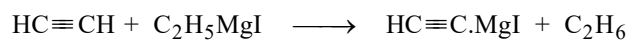
हालांकि, उच्च तापमान पर प्राथमिक अमीन का मैग्नीशियम व्युत्पन्न ग्रिग्नार्ड अभिकर्मक के एक और अणु के साथ प्रतिक्रिया करता है।



विनाइलमैग्नेशियम ब्रोमाइड रूप असंतुप्त हाइड्रोकार्बन के साथ प्रतिक्रिया कर रहा है।

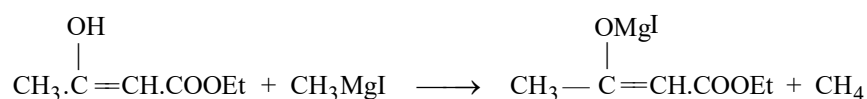
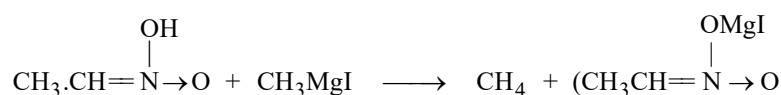


- (iii) एसिटिलीन में दोनों हाइड्रोजन परमाणु अम्लीय होते हैं और इसलिए जब एसिटिलीन को ग्रिग्नार्ड अभिकर्मक के ईथर मिश्रण में पारित किया जाता है, तो दोनों को बदल दिया जाता है।



जोन्स एट अल, (Jones *et al*) 1956 में पाया गया कि यदि एसिटाइलीन से भरे हुए THF को ग्रिग्नार्ड अभिकर्मक के साथ प्रतिक्रिया करने की अनुमति दी गई तो दूसरा चरण टाला जा सकता है।

- (iv) नाइट्रोएथेन और एसिटोएसेटिक एस्टर जैसे यौगिकों के एनोलिक रूप में सक्रिय हाइड्रोजन होते हैं इसलिए ग्रिग्नार्ड अभिकर्मक के साथ प्रतिक्रिया करते हैं। अल्केन की दर विकसित होने के लिए रूपांतरण की दर पर निर्भर करता है।



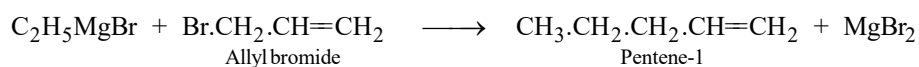
टिप्पणी

जब मिथाइलमैग्नेशियम हैलाइड का उपयोग किया जाता है, तो हाइड्रोजन के प्रत्येक सक्रिय ग्राम परमाणु के लिए मिथेन गैस के एक मोल को मात्रात्मक रूप से विकसित किया जाता है। इसलिए, इस प्रतिक्रिया का उपयोग जैविक यौगिकों में सक्रिय हाइड्रोजेन जैसे OH, NH₂, SH आदि वाले समूहों के आकलन के लिए किया जाता है और इस विधि को जेरेवितिनोव (Zerevitinov's) की विधि के रूप में जाना जाता है।

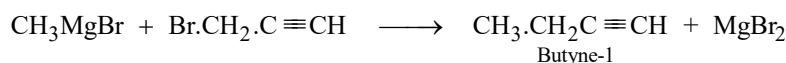
2. **एल्काईल हैलाइड्स के साथ प्रतिक्रिया (एल्केन्स का गठन) :** एल्काईल बनाने के लिए ग्रिग्नार्ड अभिकर्मकों के साथ एल्काईल हैलाइड्स प्रतिक्रिया करता है।



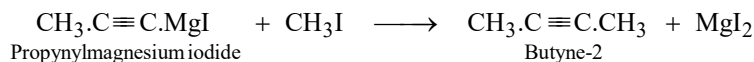
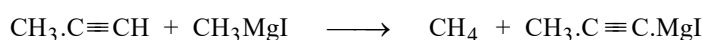
3. **एल्केनाइल हैलाइड्स के साथ प्रतिक्रिया (एल्केन्स का गठन) :** एल्केनाइल हैलाइड्स ग्रिग्नार्ड अभिकर्मक के साथ अभिक्रिया करके एल्काइन्स बनाने के लिए दोहरे अपघटन के साथ प्रतिक्रिया करते हैं।



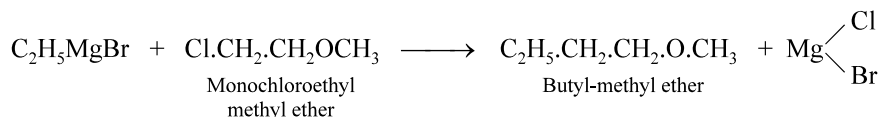
4. **एल्काइनील हैलाइड्स के साथ प्रतिक्रिया (एल्केनीज का निर्माण) :** एल्काइनील हैलाइड्स ग्रिग्नार्ड अभिकर्मक के साथ एल्केनीज बनाने के लिए प्रतिक्रिया करते हैं।



वैकल्पिक रूप से एल्काइनील मैग्नेशियम हैलाइड में एल्किनस उत्पन्न करने के लिए एल्काईल हैलाइड से प्रतिक्रिया की जा सकती है।

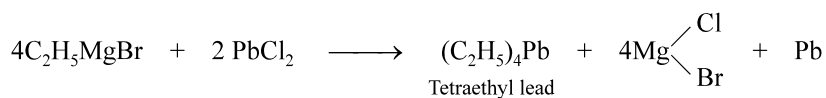


5. **मोनोहलोईथर्स के साथ प्रतिक्रिया (उच्चतर ईथर का गठन) :** मोनोक्रेलोईथर्स के हैलोजन उच्च ईथर देने के लिए दोहरा अपघटन द्वारा ग्रिग्नार्ड अभिकर्मकों के साथ प्रतिक्रिया करता है।



6. **अकार्बनिक हैलाइड्स के साथ प्रतिक्रिया (ऑर्गेनो-मेटालिक यौगिकों का गठन) :** अकार्बनिक हैलाइड्स के साथ ग्रिग्नार्ड अभिकर्मकों की प्रतिक्रिया से विभिन्न ऑर्गेनो-मेटालिक यौगिकों की उत्पत्ति होती है।

ऑर्गेनो-मेटालिक यौगिकों
के एनोलेट्स द्वारा
कार्बनिक संश्लेषण



टिप्पणी



7. क्लोरोफॉर्मिक एस्टर के साथ प्रतिक्रिया (एस्टर का गठन) : जब ग्रिग्नार्ड अभिकर्मक को क्लोरोफॉर्मिक एस्टर की समतुल्य मात्रा के साथ प्रतिक्रिया की जाती है, तो उच्च एस्टर बनते हैं।



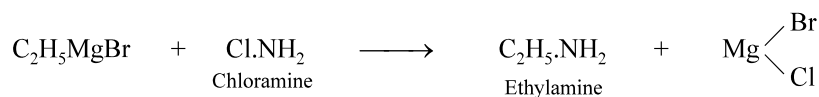
यदि ग्रिग्नार्ड अभिकर्मक अधिक है तो गठित एस्टर किटोन और तृतीयक एल्कोहॉल का उत्पादन करने के लिए ग्रिग्नार्ड अभिकर्मक (न्यूक्लियोफिलिक जोड़) के साथ प्रतिक्रिया करेगा।

8. सायनोजेन क्लोराइड के साथ प्रतिक्रिया (साइनाइड्स का निर्माण) : सायनोजेन क्लोराइड की प्रतिक्रियाशील क्लोरीन ग्रिग्नार्ड अभिकर्मक के साथ प्रतिक्रिया करके ऐल्काइल साइनाइड प्राप्त करता है।



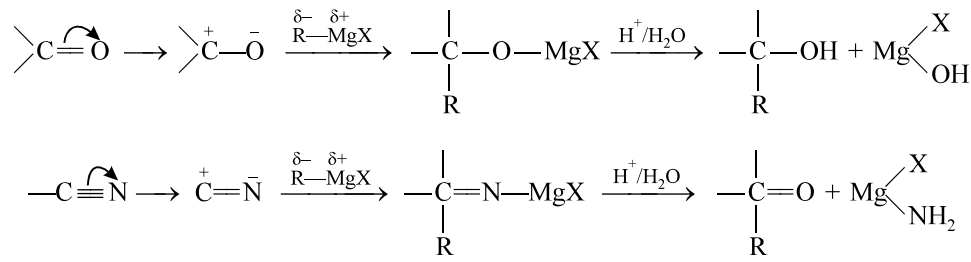
यदि ग्रिग्नार्ड अभिकर्मक अधिक मात्रा में मौजूद है, तो यह कीटोन्स और तृतीयक एल्कोहॉल बनाने के लिए साइनाइड (न्यूक्लियोफिलिक जोड़) के साथ प्रतिक्रिया करेगा।

9. क्लोरैमाइन के साथ प्रतिक्रिया (प्राथमिक अमाइन का गठन) : ग्रिग्नार्ड अभिकर्मक से प्राप्त कार्बोनियन द्वारा प्रतिक्रियाशील क्लोरीन का प्रतिस्थापन प्राथमिक अमाइन देता है।



B. न्यूक्लियोफिलिक अतिरिक्त प्रतिक्रियाएं

ग्रिग्नार्ड अभिकर्मक यौगिकों के साथ कार्बन-ऑक्सीजन, कार्बन-सल्फर और कार्बन-नाइट्रोजन कई बंधनों के साथ प्रतिक्रिया करता है ताकि अतिरिक्त उत्पादों को दिया जा सके जो हाइड्रोलिसिस यौगिकों की एक विस्तृत विविधता प्रदान करते हैं। इस तरह की सभी प्रतिक्रियाएं ग्रिग्नार्ड अभिकर्मक के हाइड्रोलिसिस से प्राप्त कार्बोनियन (न्यूक्लियोफाइल) R⁻ के न्यूक्लियोफिलिक जोड़ हैं, जिसके परिणामस्वरूप नए कार्बन-कार्बन बंधन बनते हैं।



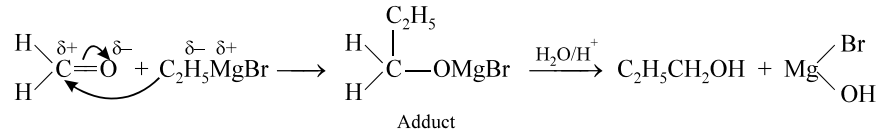
ऑर्गेनो-मेटालिक यौगिकों
के एनोलेट्स द्वारा
कार्बनिक संश्लेषण

टिप्पणी

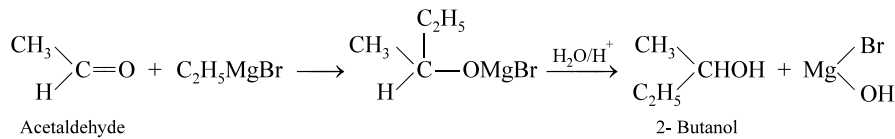
न्यूक्लियोफिलिक जोड़ की सामान्य प्रणाली इस प्रकार है:

1. एल्डीहाइड और कीटोन के अतिरिक्त

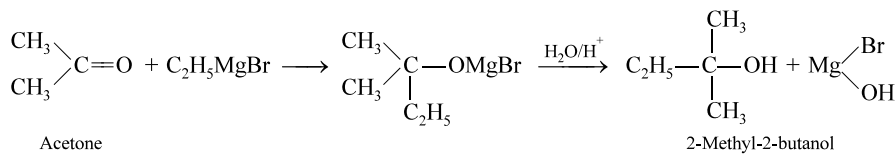
- (i) **फॉर्मलडिहाइड (प्राथमिक एल्कोहॉल का गठन) के अतिरिक्त** : ग्रिग्नार्ड अभिकर्मक फॉर्मलडिहाइड के कार्बोनिल समूह में जुड़ने के लिए आगे बढ़ता है, जो तनु हाइड्रोक्लोरिक अम्ल के साथ हाइड्रोक्सिलिस पर प्राथमिक एल्कोहॉल बनाता है। प्राथमिक एल्कोहॉल ग्रिग्नार्ड अभिकर्मक से अपने ऐल्काईल समूह को प्राप्त करता है।



- (ii) **एसिटलडिहाइड के अतिरिक्त (माध्यमिक एल्कोहॉल का गठन)** : एल्डिहाइड के योग में, फॉर्मलडिहाइड के अलावा, माध्यमिक एल्कोहॉल देता है जिसमें एल्डिहाइड और ग्रिग्नार्ड अभिकर्मक से एक-ऐल्काईल समूह आते हैं।

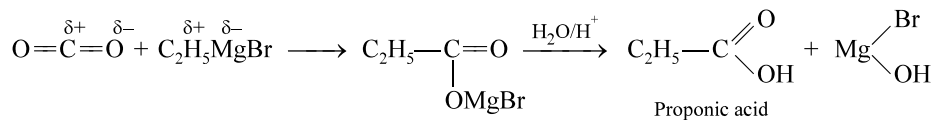


- (iii) **कीटोन्स के अतिरिक्त (तृतीयक एल्कोहॉल का निर्माण)** : कीटोन्स जब ग्रिग्नार्ड अभिकर्मक के साथ प्रतिक्रिया करते हैं तो तृतीयक एल्कोहॉल बनाते हैं।



2. कार्बन डाइऑक्साइड के अतिरिक्त (कार्बोक्जिलिक अम्ल का निर्माण)

समतुल्य मात्रा में कार्बन डाइऑक्साइड (अधिमानत: ठोस बर्फ के रूप में) में ग्रिग्नार्ड अभिकर्मक जुड़ता है और उत्पाद का निर्माण हाइड्रोक्सिलिस पर कार्बोक्जिलिक अम्ल होता है।



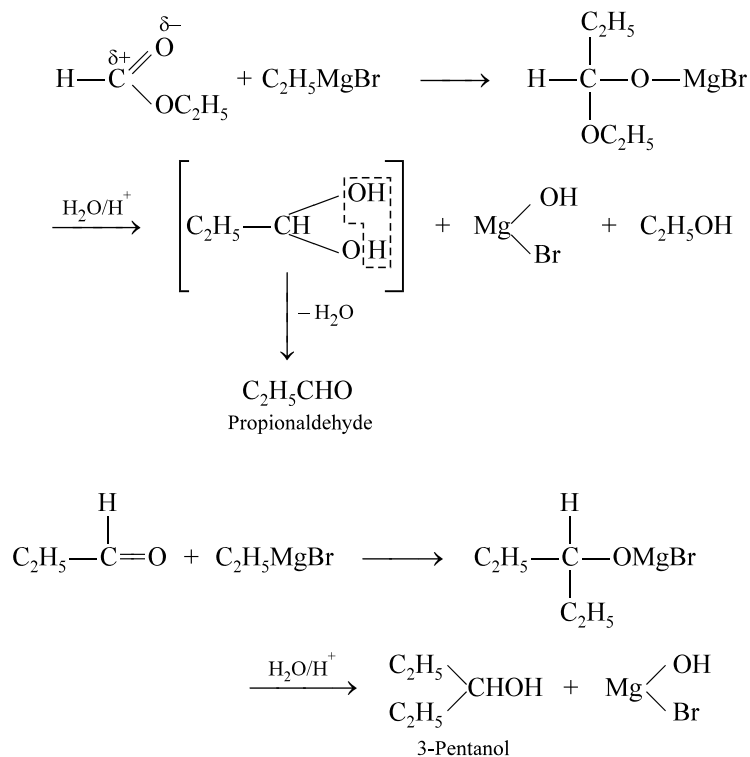
3. एस्टर के अतिरिक्त

- (i) **फॉर्मिक एस्टर (एल्डीहाइड्स का गठन) के अतिरिक्त** : फार्मिक एस्टर की समान मात्रा के साथ ग्रिग्नार्ड अभिकर्मक की प्रतिक्रिया, पहले एल्डिहाइड देता

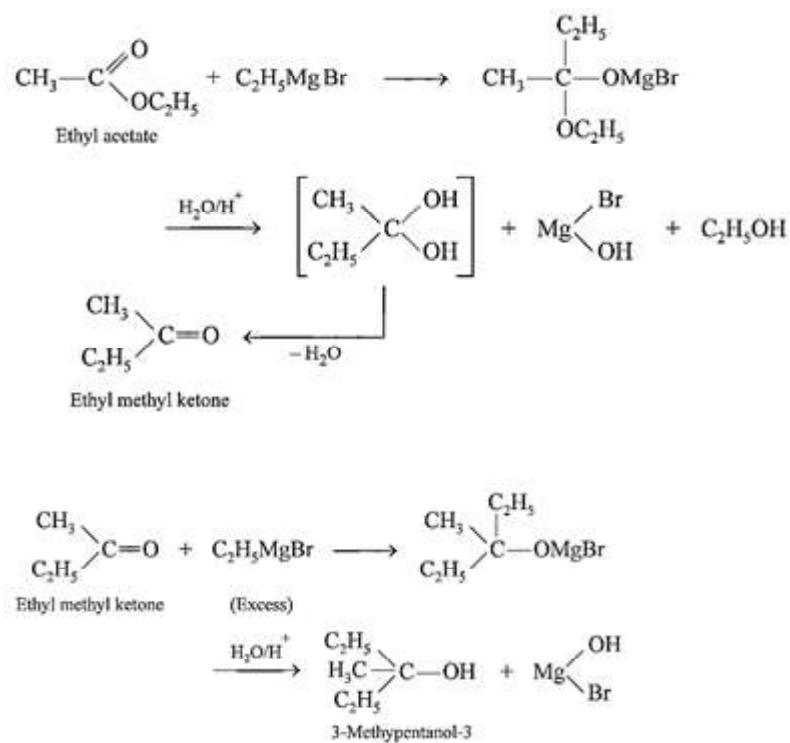
स्व-अधिगम
पाठ्य सामग्री

टिप्पणी

है जो फिर माध्यमिक-एल्कोहॉल की उपज के लिए ग्रिग्नार्ड अभिकर्मक की अधिक मात्रा के साथ प्रतिक्रिया करता है।

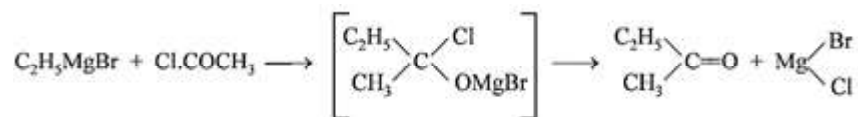


(ii) फॉर्मिक एस्टर (कीटोन्स का गठन) के अलावा एस्टर का जोड़ : एस्टर और ग्रिग्नार्ड अभिकर्मक की समान मात्रा एक कीटोन बनाने के लिए प्रतिक्रिया करती है।



4. अम्ल हैलिड्स (कीटोन्स का निर्माण) के साथ प्रतिक्रिया

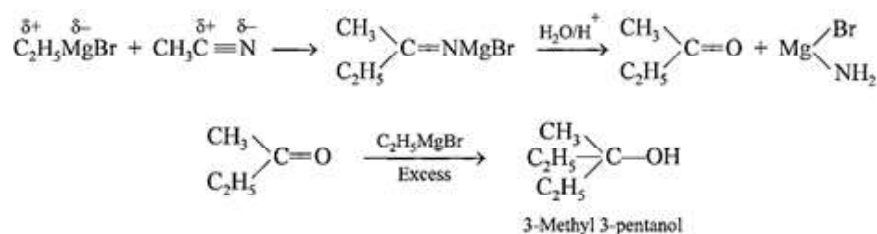
ग्रिग्नार्ड अभिकर्मक (एक मोल (mol)) के साथ अम्ल हैलिड्स (एक मोल (mol)) की प्रतिक्रिया केटोन्स उत्पन्न करती है। केटोन्स भी ग्रिग्नार्ड अभिकर्मक के साथ प्रतिक्रिया करते हैं, यह आवश्यक है कि प्रतिक्रिया को सावधानीपूर्वक नियंत्रित स्थितियों के तहत किया जाए।



यदि, हालांकि, एसिटाइल क्लोराइड ग्रिग्नार्ड अभिकर्मक के दो मोल के साथ प्रतिक्रिया करता है, तो उत्पाद तृतीयक एल्कोहॉल है। केटोन ने ग्रिग्नार्ड अभिकर्मक के साथ तृतीयक एल्कोहॉल (प्रतिक्रिया 10 (iii)) का उत्पादन करने के लिए अभिक्रिया की।

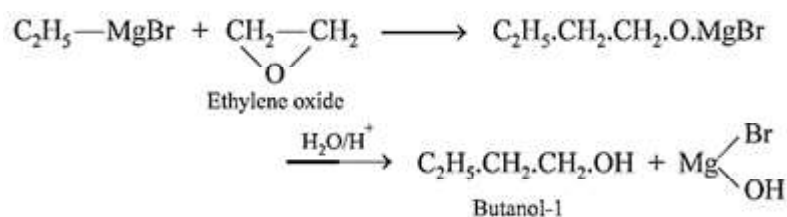
5. साइनाइड का जोड़ (किटोंस का निर्माण)

एल्काइल साइनाइड की समान मात्रा में कीटोन बनाने के लिए ग्रिग्नार्ड अभिकर्मक के साथ प्रतिक्रिया करते हैं। यदि ग्रिग्नार्ड अभिकर्मक अधिक तृतीयक एल्कोहॉल में है, तो प्रतिक्रिया के अंतिम उत्पाद के रूप में प्राप्त किया जाता है।

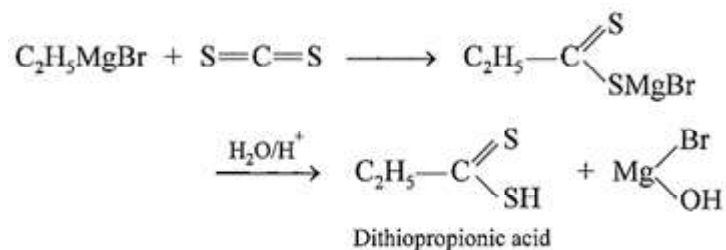


6. इथाइलीन ऑक्साइड (या समान वृत्त यौगिकों) के अतिरिक्त (प्राथमिक एल्कोहॉल का गठन)

एथिलीन ऑक्साइड जैसे छोटे वृत्त यौगिक कार्बन-ऑक्सीजन बंधन पर दरार से गुजरते हैं जब ग्रिग्नार्ड अभिकर्मक के साथ उच्च एल्कोहॉल परमाणुओं के साथ प्राथमिक एल्कोहॉल बनाने के लिए व्यवहार किया जाता है।



7. कार्बन डाइसल्फाइड के अतिरिक्त (डिथियोइक अम्ल का निर्माण)

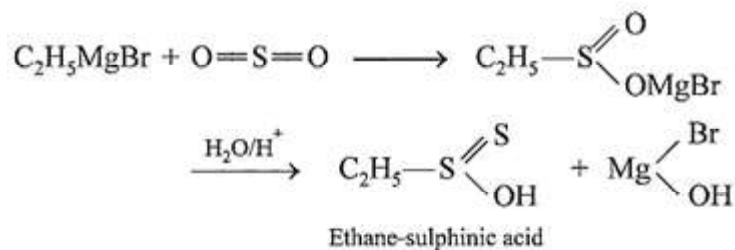


ऑर्गेनो-मेटालिक यौगिकों
के एनोलेट्स द्वारा
कार्बनिक संश्लेषण

टिप्पणी

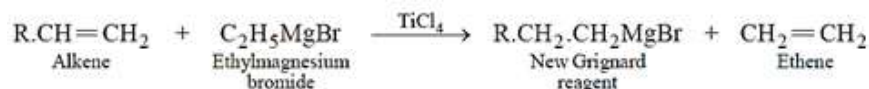
टिप्पणी

8. सल्फर डाइऑक्साइड (सल्फिन अम्ल का गठन) के अतिरिक्त



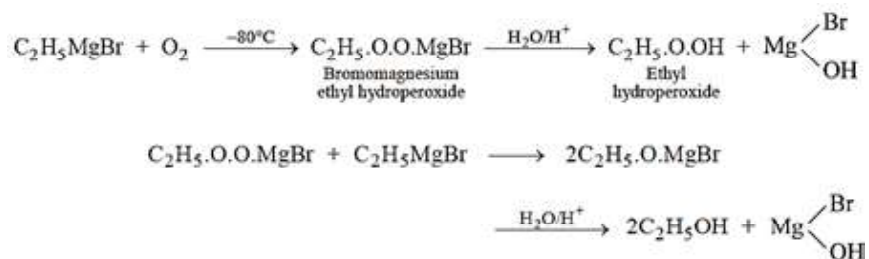
9. कार्बन-कार्बन डबल बॉन्ड के अतिरिक्त

ग्रिग्नार्ड अभिकर्मक सरल एल्केन्स के साथ प्रतिक्रिया नहीं करते हैं क्योंकि कार्बन-कार्बन दोहरा बंधन R-Mg-X से प्राप्त के न्यूक्लियोफिलिक हमले के लिए कम संवेदनशील है। हालांकि, टाइटेनियम टेट्राक्लोराइड की उपस्थिति में एल्केन्स का टर्मिनल दोहरा बंधन और ग्रिग्नार्ड अभिकर्मक के साथ प्रतिक्रिया और ओलेफिन विनिमय प्रतिक्रिया देने के लिए प्रतिक्रिया व्यक्त करता है।

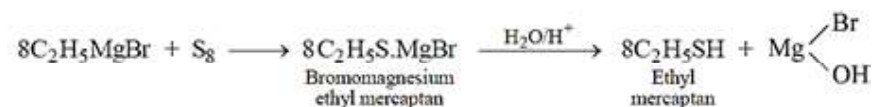


C. विविध प्रतिक्रियाएँ

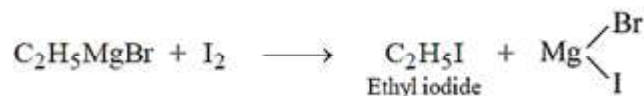
1. ऑक्सीजन के साथ प्रतिक्रिया (हाइड्रोपरोक्साइड या एल्कोहॉल का गठन) : ग्रिग्नार्ड अभिकर्मक -80 डिग्री सेल्सियस पर ऑक्सीजन के साथ हाइड्रोपरोक्साइड का हैलोमैग्नेशियम नमक देता है जो आगे चलकर ग्रिग्नार्ड अभिकर्मक के साथ प्रतिक्रिया करता है जो कमरे के तापमान पर एल्कोहॉल की मात्रा को कम करने के लिए एल्कोहॉल बनाता है जो हाइड्रॉलीसिस पर एल्कोहॉल बनाता है।



2. सल्फर के साथ प्रतिक्रिया (थायो एल्कोहॉल का निर्माण) : सल्फर की उपज के साथ ग्रिग्नार्ड अभिकर्मकों की प्रतिक्रिया थियो एल्कोहॉल का उत्पादन करती है।



3. हैलोजन के साथ प्रतिक्रिया (एल्काईल हैलिड्स का गठन) : ग्रिगार्ड अभिकर्मक पर हैलोजन की क्रिया, विशेष रूप से आयोडीन, संबंधित एल्काईल हैलाइड (आयोडाइड्स) देती है।



यह देखा गया है कि अगर एक से अधिक प्रतिक्रियाशील समूह ग्रिगार्ड अभिकर्मक के साथ प्रतिक्रिया करने वाले यौगिक में मौजूद हैं, तो वरीयता के क्रम को दिखाया गया है: सक्रिय हाइड्रोजन के साथ समूह > एल्डीहाइड्स का कार्बोनिल समूह > केटोन्स का कार्बोनिल समूह > अम्ल हैलाइड का हैलोजन > कार्बोनिल समूह एस्टर की > हैलोजन एक अल्कील हैलाइड आदि। इसलिए, यह आवश्यक है कि ग्रिगार्ड अभिकर्मक के साथ सभी प्रतिक्रियाओं को सावधानीपूर्वक नियंत्रित स्थितियों के तहत किया जाना चाहिए और अभिकारकों की उचित मात्रा का उपयोग करना चाहिए ताकि पक्ष प्रतिक्रियाओं और अवांछनीय उत्पादों के गठन से बचा जा सके।

ग्रिगार्ड अभिकर्मकों की सीमाएं

1. व्यावहारिक रूप से हर प्रकार के यौगिकों के साथ इन अभिकर्मकों की उच्च प्रतिक्रियाशीलता की आवश्यकता है कि प्रतिक्रिया मिश्रण को नमी, वायु और कार्बन डाइऑक्साइड से संरक्षित किया जाना चाहिए। इससे ग्रिगार्ड अभिकर्मकों को संभालने में कठिनाई बढ़ जाती है।
2. यदि बड़ी संख्या में अवांछनीय उत्पादों के पॉलीफिनिकल यौगिक मिश्रण के साथ ग्रिगार्ड अभिकर्मक को प्रतिक्रिया दी जाती है, तो हमेशा अंतिम उत्पाद में मौजूद होता है। इसी तरह, यदि अंतिम उत्पाद में एक कार्यात्मक समूह है जो ग्रिगार्ड अभिकर्मक के साथ प्रतिक्रिया कर सकता है, तो प्रतिक्रिया को नियंत्रित मात्रा के साथ किया जाना चाहिए, लेकिन फिर भी पक्ष प्रतिक्रियाएं प्रबल होती हैं। हालांकि, इन कमियों के बावजूद, ग्रिगार्ड अभिकर्मक कार्बनिक संश्लेषण में उपयोग किए जाने वाले सबसे महत्वपूर्ण उपकरण हैं।

2.4 ऑर्गेनोजिंक यौगिक

ऑर्गेनोजिंक यौगिक में कार्बन जिंक के साथ रसायनिक बंध का निर्माण करते हैं।

डायएइलजिंक (फ्रैंकलैंड अभिकर्मक)

1849 में फ्रैंकलैंड द्वारा खोजे गए डायएल्काइलजिंक पहले ऑर्गेनो-मेटालिक यौगिक थे। उन्हें खोजकर्ता के नाम के बाद फ्रैंकलैंड अभिकर्मकों के रूप में भी जाना जाता है। यह जानना दिलचस्प है कि उन्होंने सबसे पहले एथाइलजिंक आयोडाइड प्राप्त किया था जिसे उन्होंने अधिक उपयोगी डायथाइलजिंक प्राप्त करने के लिए आसुत किया था। आधी सदी तक यह प्रमुख अभिकर्मक था जब तक कि ग्रिगार्ड ने RMgX बनाया, जो जिंक डायकिल की तुलना में अधिक उपयोगी पाया गया था। दो महत्वपूर्ण रसायन यौगिकों डाइमिथाइलजिंक $(\text{CH}_3)_2\text{Zn}$ और डायथाइलजिंक $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Zn}$ हैं।

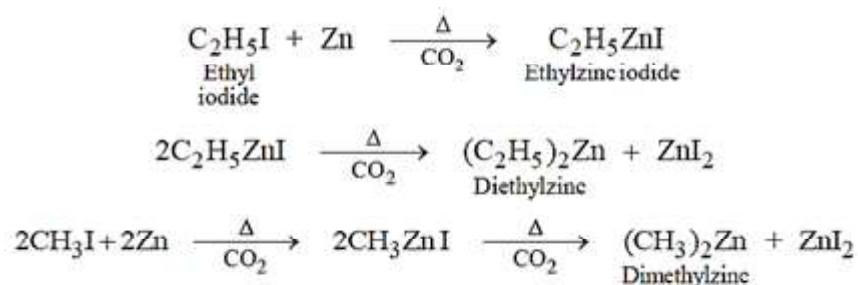
ऑर्गेनो-मेटालिक यौगिकों के एनोलेट्स द्वारा कार्बनिक संश्लेषण

टिप्पणी

टिप्पणी

जिंक डाइएल्काइल की तैयारी

- (i) कार्बन डाइऑक्साइड या नाइट्रोजन के एक निष्क्रिय वातावरण में जस्ता के साथ ऐल्काइल हैलाइड्स को गर्म करके जिंक डाइएल्काइल प्राप्त किया जाता है। प्रतिक्रिया दो चरणों में होती है।



उत्पाद एक अस्थिर तरल है और वैक्यूम के तहत या कार्बन डाइऑक्साइड के वातावरण में आसवन द्वारा शुद्ध किया जाता है।

वैकल्पिक रूप से, जिंक के स्थान पर जिंक-तांबे के जोड़े का इस्तेमाल जिंक डाइएल्काइल की बेहतर उत्पत्ति देने के लिए किया जा सकता है।



- (ii) डाइइथाइलजिंक, एल्यूमिनियम-ट्राइएथाइल के साथ-साथ जिंक क्लोराइड पर प्रतिक्रिया करके प्राप्त किया जा सकता है।



- (iii) ऐल्काइल आयोडाइड पर जस्ता और मैग्नीशियम के एक मिश्र धातु की प्रतिक्रिया से डायलकिल्सजिंक को प्राप्त किया जा सकता है।



गुण और कृत्रिम उपयोग

जस्ता डाइएल्काइल रंगहीन हैं, कम उबलते तरल पदार्थ अप्रिय गंध होते हैं। डायमिथाइल और डाइथाइल जिंक के b.p. क्रमशः 46°C (डिग्री) सेल्सियस और 118°C (डिग्री) सेल्सियस होते हैं। वे सहज रूप से हवा में ज्वलनशील होते हैं और इन्हें निष्क्रिय वातावरण में संचित करना होता है। ये फफोले उत्पादन करते हैं या त्वचा के संपर्क में आने पर जलन उत्पादन करते हैं। इनका सामना करने में कुछ व्यावहारिक कठिनाइयों और कृत्रिम उपयोगों के कारण उनके स्थान पर ग्रिनार्ड अभिकर्मकों ने ले लिया है।

ऑर्गेनोजिंक यौगिकों की प्रकृति गैर ध्रुवीय है और अधिकांश कार्बनिक विलयनों में घुलनशील है। उनके पास *sp* संकरणित अवस्था में जस्ता धातु के साथ रैखिक ज्यामिति है (ग्रिनार्ड अभिकर्मक में *cf* मैग्नीशियम)। इन *sp* हाइब्रिड ऑर्बिटल्स के ओवरलैपिंग के साथ *sp*³ ऑर्बिटल्स का कार्बन परिणाम सिग्मा बॉन्ड में होता है। वे समन्वय द्वारा लेविस बेस के साथ भी संयोजन कर सकते हैं।

फ्रैंकलैंड अभिकर्मक विशेष रूप से कार्बनिक संश्लेषण में उपयोगी होते हैं जब हल्के प्रतिक्रिया के ऑर्गेनो-मेटालिक अभिकर्मकों की आवश्यकता होती है। इसलिए यह एस्टर समूह के साथ प्रतिक्रिया नहीं करता है और इससे β -हाइड्रोसीएस्टर या अम्ल (*cf.* राइफोर्मेस्की प्रतिक्रिया) तैयार होता है। उनके महत्वपूर्ण कृत्रिम अनुप्रयोग नीचे दिए गए हैं।

(A) न्यूक्लियोफिलिक प्रतिस्थापन प्रतिक्रियाएं

- सक्रिय हाइड्रोजन यौगिकों (एल्केनों का निर्माण) के साथ प्रतिक्रिया: डायलकाइलजिंक पानी, एल्कोहॉल आदि के साथ प्रतिक्रियाएँ बनाती हैं।



- एल्काईल हैलाइड्स के साथ प्रतिक्रिया (उच्चतर एल्कान्स का गठन) : वे प्रतिस्थापन प्रतिक्रिया द्वारा एल्काईल हैलाइड्स के साथ उच्च एल्केन्स बनाने के लिए प्रतिक्रिया करते हैं।



प्राथमिक उत्पाद और द्वितीयक एल्काईल हैलाइड्स के साथ खराब होते हैं, लेकिन तृतीयक एल्कलाइड्स, उदाहरण के लिए, नव-अल्केन्स की अच्छी उपज देते हैं।



- अम्ल हैलाइड्स (कीटोन्स का निर्माण) के साथ प्रतिक्रिया : डायलकाइलजिंक अम्ल हैलाइड्स के साथ प्रतिक्रिया करके केटोन्स को अच्छी उपज देता है (क्योंकि डायलकाइलजिंक कीटोन्स के साथ बहुत धीरे-धीरे प्रतिक्रिया करता है)।



- अकार्बनिक हैलाइड्स के साथ प्रतिक्रिया (ऑर्गेनोमेटालिक यौगिकों का निर्माण) : वे अपने ऑर्गेनोमेटालिक यौगिकों को बनाने के लिए कम विद्युत धनात्मक धातुओं के हैलाइड्स के साथ प्रतिक्रिया करते हैं।

ऑर्गेनो-मेटालिक यौगिकों
के एनोलेट्स द्वारा
कार्बनिक संश्लेषण

टिप्पणी

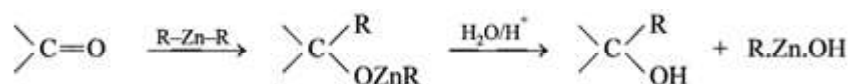
ऑर्गेनो-मेटालिक यौगिकों
के एनोलेट्स द्वारा
कार्बनिक संश्लेषण

टिप्पणी

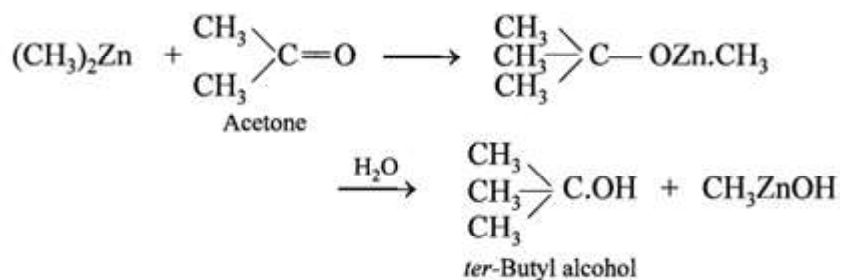
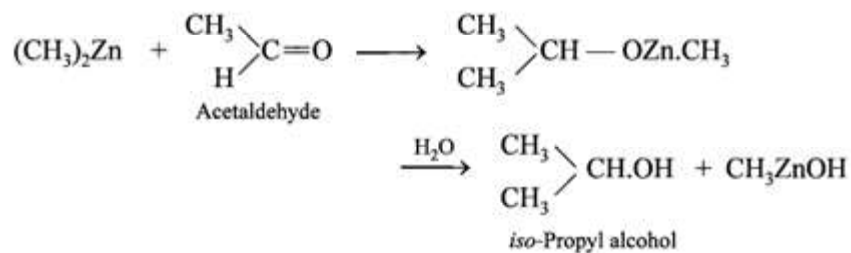
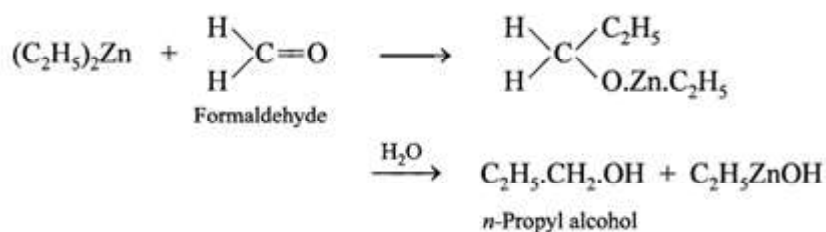


(B) न्यूक्लियोफिलिक अतिरिक्त प्रतिक्रियाएं

डायलेकल जिंक कार्बन ऑक्सीजन के दोहरे बांड के साथ धीरे-धीरे प्रतिक्रिया करता है जो कि हाइड्रोलिसिस एल्कोहॉल का अभिवर्तन करता है।

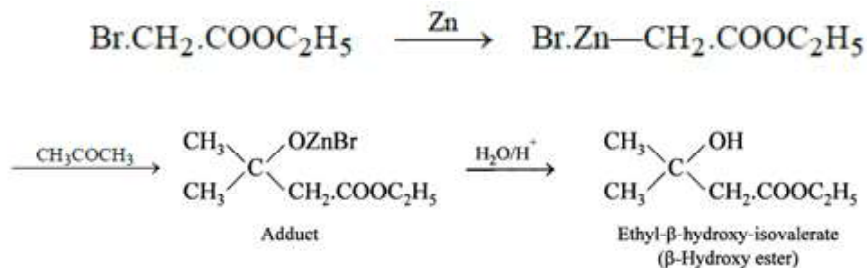


1. एल्डीहाइड्स और कीटोन्स (एल्कोहॉल का गठन) के अतिरिक्त : फैंकलैंड अभिकर्मक प्राथमिक एल्कोहॉल के साथ फार्मलाडेहाइड, माध्यमिक एल्कोहॉल के साथ एसिटालडिहाइड और तृतीयक एल्कोहॉल के साथ कीटोन्स का उत्पादन करता है। इस प्रकार:

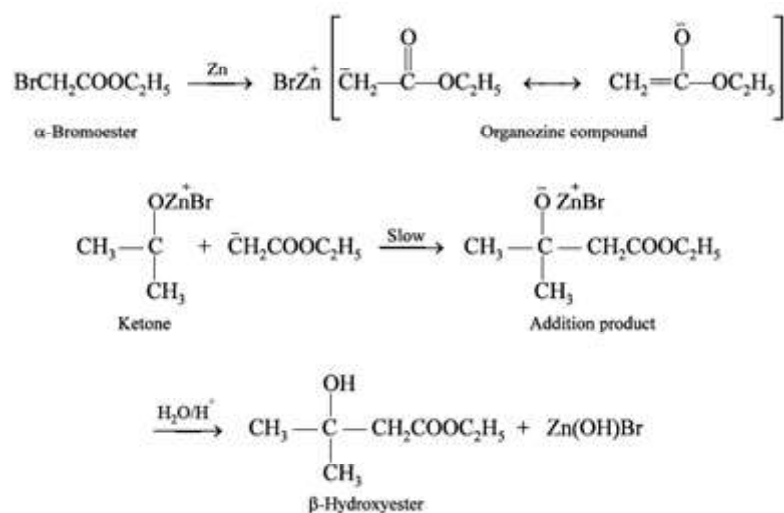


2. रिफॉर्मेट्सकी (Reformatsky's) की प्रतिक्रिया (β-हाइड्रोक्सी एस्टर का गठन) : एक α-ब्रोमोइस्टर और एक कार्बोनिल यौगिक जैसे, एल्डिहाइड, कीटोन, एस्टर आदि के बीच की प्रतिक्रिया, हाइपरऑक्सी एस्टर बनाने के लिए

ईथर के घोल में जस्ता की मौजूदगी को रिफॉर्मेटस्की की प्रतिक्रिया के रूप (1887) में जाना जाता है। प्रतिक्रिया में α -ब्रोमोइस्टर के एक मध्यवर्ती, ऑर्गेनोजिंक यौगिक का गठन शामिल है, जो तब एल्डिहाइड या कीटोन्स के कार्बोनिल समूह में जोड़ता है।



तंत्र



अम्ल की उपस्थिति में β -हाइड्रोक्सीस्टर, α,β -असंतृप्त अम्ल बनाने के लिए निर्जलीकरण से गुजर सकता है।

अन्य रसायन यौगिक

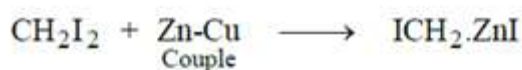
अल्काइलजिंक हैलाइड्स

इन्हें जिंक डायकिल की तैयारी में पहले चरण के उत्पादों (मध्यवर्ती) के रूप में प्राप्त किया जाता है। हालाँकि, जब जस्ता क्लोराइड डायथाइलजिंक (या अन्य जस्ता डायलकाइल) के साथ प्रतिक्रिया करता है, तो **अल्काइलजिंक हैलाइड्स** का एक टेट्रामर प्राप्त होता है।



आयोडोमिथाइल जिंक आयोडाइड

यह तब प्राप्त होता है जब मिथाइलीन-आयोडाइड जस्ता-तांबा जोड़े के साथ प्रतिक्रिया करता है।



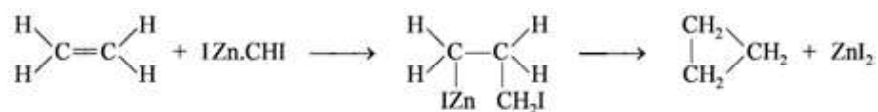
ऑर्गेनो-मेटालिक यौगिकों के एनोलेट्स द्वारा कार्बनिक संश्लेषण

टिप्पणी

ऑर्गेनो-मेटालिक यौगिकों के एनोलेट्स द्वारा कार्बनिक संश्लेषण

टिप्पणी

आयोडोमिथाइल जिंक आयोडाइड साइक्लोप्रोपेन देने के लिए एल्कीन्स के साथ प्रतिक्रिया करता है।



डाइफीनाइलजिंक

यह जिंक ब्रोमाइड पर फेनाइलमैग्नेशियम ब्रोमाइड की प्रतिक्रिया द्वारा प्राप्त किया जा सकता है।



जिंक उबलते हुए जाइफीलीन में डाइफेनाइलमर्करी के साथ प्रतिक्रिया करने पर भी यह प्राप्त किया जा सकता है।



डायफीनाइलजिंक (m.p.107°C) डायलकाइलजिंक के गुणों के समान है।

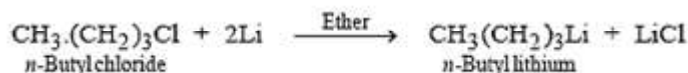
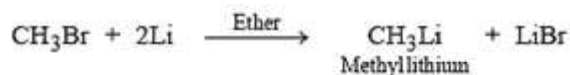
विभिन्न यौगिकों को तैयार करने के लिए विभिन्न सिंथेटिक प्रतिक्रियाओं में ऑर्गेनोजिंक यौगिकों का उपयोग किया जाता है लेकिन अब इन्हें ग्रिन्गार्ड अभिकर्मकों द्वारा विभिन्न प्रतिक्रियाओं में बदल दिया गया है।

2.5 ऑर्गेनोलिथियम यौगिक

ऑर्गेनोलिथियम यौगिक में कार्बन लिथियम के साथ रसायनिक बंध का निर्माण करते हैं।

ऐल्काइल लिथियम

ऑर्गेनोलिथियम यौगिक, विशेषकर ऐल्काइल-लिथियम अत्यधिक प्रतिक्रियाशील होते हैं और कृत्रिम कार्बनिक रसायन में बहुत उपयोगी होते हैं। वे ईथर या बेंजीन विलयन में धातु लिथियम के साथ ऐल्काइल हैलाइड (आमतौर पर ऐल्काइल क्लोराइड) को गर्म करके तैयार किए जाते हैं।



वे ईथर या हाइड्रोकार्बन मिश्रण में उपयोग किए जाते हैं।

गुण और कृत्रिम उपयोग

वे आमतौर पर रंगहीन तरल या ठोस जिनमें b.p. और m.p. के साथ मिथाइल लिथियम पाया जाता है, मुख्य रूप से सहसंयोजक होते हैं जबकि ब्यूटाइल लिथियम काफी आयनिक होता है।

मिथाइल लिथियम जैसे यौगिकों को लिथियम के 2s कक्षा के अधिव्यापन द्वारा निर्मित किया जाता है जिसमें sp^3 संकर कक्षा का कार्बन होता है। धातु की खाली 2p कक्षा लेविस क्षार के साथ समन्वय कर सकती है।

एल्काइल लिथियम यौगिक ग्रिग्नार्ड अभिकर्मक की तुलना में अधिक प्रतिक्रियाशील हैं और यहां तक कि कार्बन-कार्बन के कई बंधन के साथ प्रतिक्रिया करते हैं।

बंधन कार्बन-लिथियम (C-Li) के अधिक विद्युत-धनात्मक गुण के कारण (C-Mg) बंध ग्रिग्नार्ड अभिकर्मक के बंधन से अधिक ध्रुवीय है। उनकी प्रतिक्रिया ग्रिग्नार्ड अभिकर्मक के समान प्रकृति की होती है।

1. न्यूक्लियोफिलिक प्रतिस्थापन प्रतिक्रियाएं

(i) सक्रिय हाइड्रोजन युक्त यौगिकों के साथ प्रतिक्रिया अलकेन (Alkane) देता है।

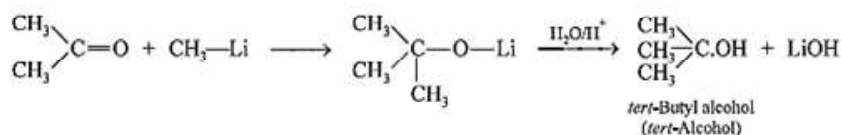
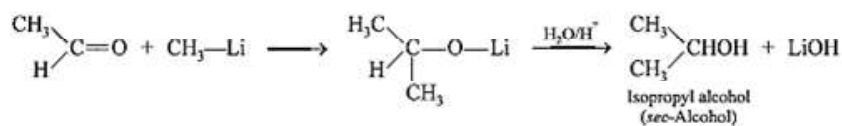
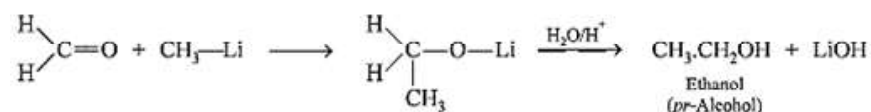


(ii) धातु ब्रोमाइड के साथ प्रतिक्रिया के परिणामस्वरूप लिथियम का प्रतिस्थापन होता है।

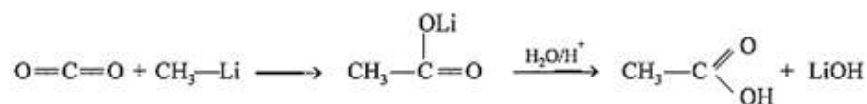


2. न्यूक्लियोफिलिक अतिरिक्त प्रतिक्रियाएं

(i) एल्डिहाइड और कीटोन्स के साथ प्रतिक्रिया ग्रिग्नार्ड अभिकर्मक द्वारा प्राप्त उत्पादों के समान ही होती है।



(ii) कार्बन डाईआक्साइड के साथ प्रतिक्रिया : कार्बोक्जिलिक अम्ल प्राप्त होते हैं



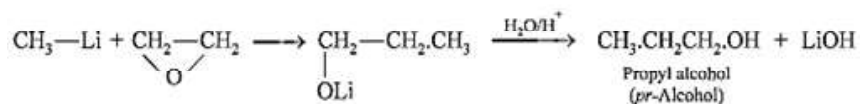
ऑर्गेनो-मेटालिक यौगिकों
के एनोलेट्स द्वारा
कार्बनिक संश्लेषण

टिप्पणी

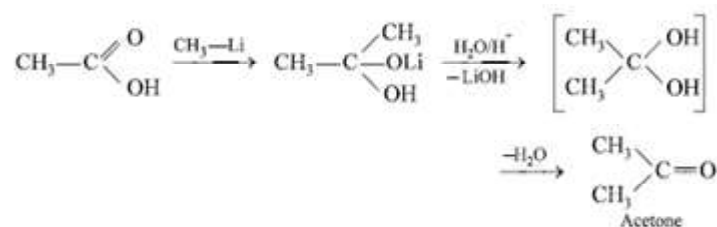
ऑर्गेनो-मेटालिक यौगिकों
के एनोलेट्स द्वारा
कार्बनिक संश्लेषण

टिप्पणी

(iii) एथाइलीन ऑक्साइड (एथाइलीन ऑक्साइड) के साथ प्रतिक्रिया : ऑक्सीजन कार्बन बंधन अतिरिक्त उत्पाद देने के लिए टूट जाता है जो हाइड्रोलिसिस पर प्राथमिक एल्कोहॉल देता है।

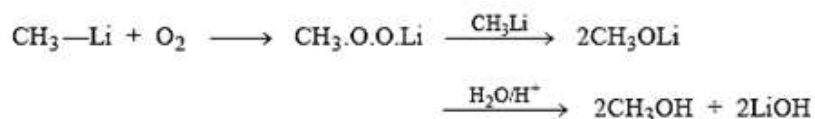


(iv) कार्बोक्जिलिक अम्ल के साथ प्रतिक्रिया : प्रतिक्रिया गिग्नार्ड अभिकर्मक के साथ एस्टर के समान होती है। कीटोन्स प्राप्त होते हैं।



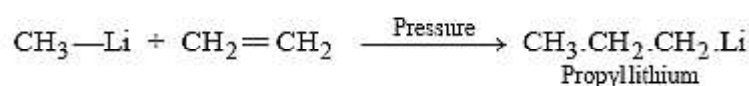
3. ऑक्सीजन के साथ प्रतिक्रिया

मध्यवर्ती परऑक्साइड निर्मित होती है जिसके परिणामस्वरूप क्षारीय लिथियम उत्पन्न होता है जो एल्कोहॉल से हाइड्रोलाइज्ड हो जाता है।



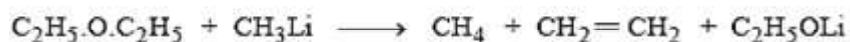
4. एल्केन के साथ प्रतिक्रिया

यह एक और ऐल्काइल लिथियम उत्पन्न करने के लिए प्रतिक्रिया करता है।



5. ईथर के साथ प्रतिक्रिया

एल्केनस बनते हैं।

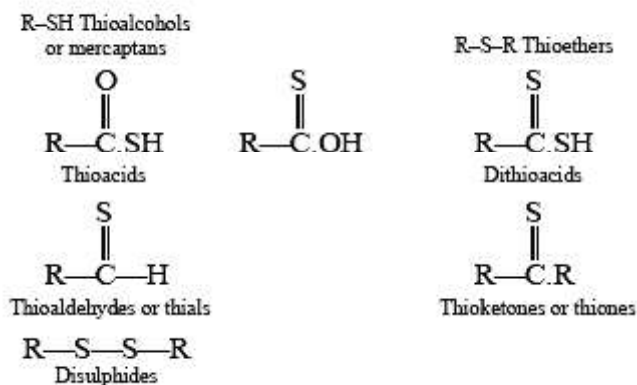


2.6 ऑर्गेनोसल्फर यौगिक

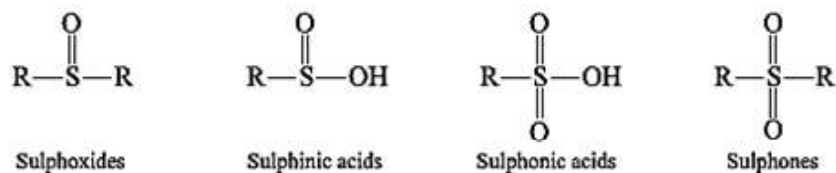
सल्फर और आक्सीजन दोनों आवर्त सारणी के एक ही समूह के सदस्य होते हैं। इन दोनों का बाहरी आवरण का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास एक समान है और इसलिए सल्फर के कार्बनिक यौगिकों की एक श्रृंखला ज्ञात होती है जो आक्सीजन के यौगिकों के

समतुल्य होती है। जब कार्बनिक यौगिक में ऑक्सीजन के स्थान पर सल्फर मौजूद होता है, तो आमतौर पर उपसर्ग 'थायो' (ग्रीक = सल्फर) ऑक्सीजन यौगिक संबंधित नाम के पहले जोड़ा गया है। इस प्रकार

ऑर्गेनो-मेटालिक यौगिकों के एनोलेट्स द्वारा कार्बनिक संश्लेषण



इन ऑक्सीजन अनुरूप के अलावा, निम्नलिखित प्रकार के सल्फर यौगिक को भी जाना जाता है



सल्फर और ऑक्सीजन यौगिकों का रसायन कई मायनों में समान है। उनके रासायनिक गुणों में अंतर मुख्यतया गंधक के कम वैद्युत गुणों के कारण उत्पन्न होता है। इस कारण कार्बन-सल्फर युक्त बंध (सल्फर डाईआक्साइड) कम ध्रुवीयता होने के कारण कार्बन आक्सीजन बंधन से कम प्रतिक्रियाशील और कमजोर होता है। एक अन्य महत्वपूर्ण संरचनात्मक गुण जो अपनी प्रतिक्रिया में अंतर पैदा करता है गंधक की विमुखता के कारण आक्सीजन जैसे दोहरे बंधन उत्पन्न होते हैं। इस प्रकार के यौगिकों वाले $>C=S$ बंध संबंधित $>C=O$ यौगिकों की तुलना में कम स्थिर होते हैं। फिर भी सल्फर अपनी खाली $3d$ कक्षाओं का प्रयोग करके अपने संयोजक कक्षा को 8 से 10 या 12 इलेक्ट्रॉनों में फैला सकता है। इस प्रकार यह π बंध बनाता है जैसे कि ऑक्सीजन के विपरीत ऑक्सीजन के d कक्षाओं के साथ अपने खाली p कक्षाओं के अधिव्यापन के माध्यम से जिसे $p\pi - d\pi$ प्रकार π बंध के रूप में सबसे अच्छा वर्णित किया जा सकता है।

सल्फर गंधक बंध ऑक्सीजन बंध से अधिक शक्तिशाली होता है। इस प्रकार डाईसलफाइड (R.S.S.R) पेरोक्साइड (R.O.O.R) से अधिक स्थिर है।

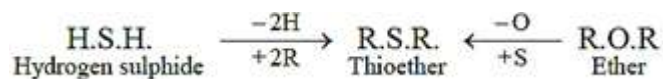
सल्फर युक्त कार्बनिक यौगिकों की संरचना ऑक्सीजन के अनुरूप में समान होती है, विशेष रूप से यौगिकों में, जहां सल्फर एकल बांड के माध्यम से जुड़ा हुआ है। सबसे महत्वपूर्ण सल्फर यौगिक थायोल्कोहल और थायोइथर्स हैं।

टिप्पणी

टिप्पणी

2.7 थायोइथर्स

थायोइथर्स ईथर के सल्फर अनुरूप होते हैं और इसे हाइड्रोजन सल्फाइड के डाईऐल्काईल व्युत्पन्न कहा जा सकता है ठीक उसी तरह जैसे पानी के ईथर डाईऐल्काईल व्युत्पन्न होते हैं।



दो ऐल्काइल समूह समान अथवा भिन्न हो सकते हैं।

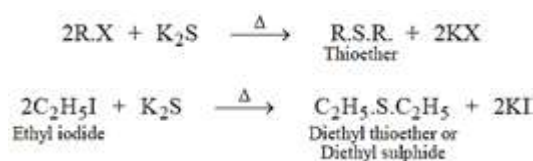
उनके सामान्य नाम इसी शब्द के नाम में ईथर के उपसर्ग थायो को जोड़कर प्राप्त किए जाते हैं। IUPAC प्रणाली में उन्हें डाईऐल्काईल सल्फाइड कहते हैं। इस प्रकार:

सूत्र	सामान्य नाम	IUPAC नाम
$\text{CH}_3.\text{S}.\text{CH}_3$	डायमिथाइल थायोईथर	डायमिथाइल सल्फाइड
$\text{CH}_3.\text{S}.\text{C}_2\text{H}_5$	एथिल मिथाइल थायोईथर	एथिल मिथाइल सल्फाइड
$\text{C}_2\text{H}_5.\text{S}.\text{C}_2\text{H}_5$	डाइएथिल थायोईथर	डाइइथाइल सल्फाइड

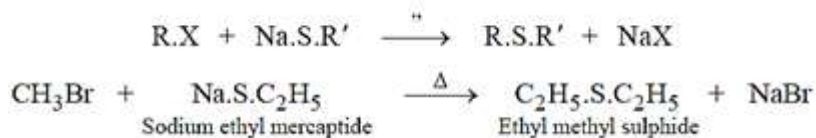
तैयार करने के सामान्य विधि

(1) ऐल्काईल हैलाइड्स से

- (i) इन्हें पोटैशियम सल्फाइड के साथ ऐल्काईल हैलीड्स को गर्म करके तैयार किया जा सकता है।



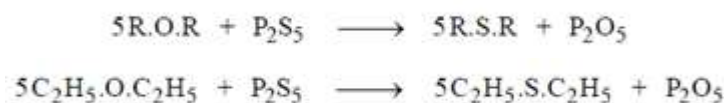
- (ii) ऐल्काईल हैलाइड (*cf.* विलियमसन (Williamson) ईथर्स का सिंथेसिस) के साथ सोडियम मर्केप्टाइड्स को गर्म करके प्राप्त किया जा सकता है।



इस विधि का प्रयोग प्रयोगशाला में थायोईथर बनाने में किया जाता है।

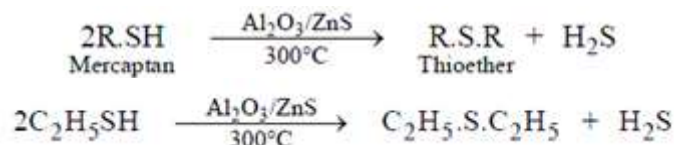
(2) ईथर से

ईथर, जब फॉस्फोरस पेंटासल्फाइड के साथ गरम किया जाता है तो थायोईथर्स होता है।

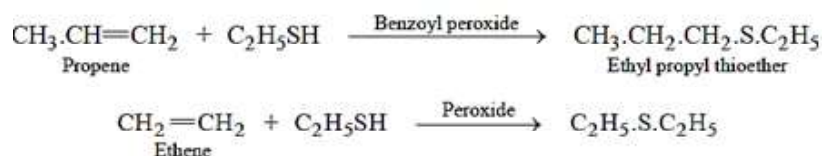


(3) थायोएल्कोहॉल से

- (i) थायोइथर्स तब बनते हैं जब थायोएल्कोहॉल के वाष्प को गर्म उत्प्रेरक द्वारा 300 डिग्री सेल्सियस पर पारित किया जाता है।

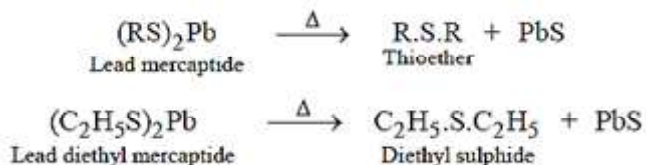


- (ii) पेरॉक्साइड की उपस्थिति में एक ओलेफिन के लिए थियोल का जोड़, थायोईथर का उत्पादन करता है।



(4) मर्कैप्टाइड्स से

जब थायोइथर्स बनने के लिए गर्म विघटित होता है तो सीसा मर्कैप्टाइड्स जैसे यौगिक की प्राप्ति होती है।



सामान्य भौतिक गुण

थायोइथर्स रंगहीन, अप्रिय गंध, वाष्पशील तरल पदार्थ होते हैं। सामान्य तौर पर, उनके क्वथनांक संबंधित ईथर्स की अपेक्षा में अधिक होते हैं। डाइमिथाइल थायोईथर का क्वथनांक बिंदु 38 डिग्री सेल्सियस और डाइथाइल थायोईथर का 92 डिग्री सेल्सियस तापमान है। वे पानी में अघुलनशील किंतु कार्बनिक विलायक में घुलनशील होते हैं।

थायोइथर्स में C—S—C का बंधन कोण लगभग 105 डिग्री है।

सामान्य रासायनिक विशेषताएं

इन तत्वों को बदलने योग्य हाइड्रोजन की अपेक्षा इन तत्वों को अपेक्षाकृत कम प्रतिक्रियाशील बनाते हैं। वे उनकी रासायनिक विशेषताओं में ईथर के समान होते हैं। हालांकि गंधक की प्रवृत्ति एक इलेक्ट्रॉन दाता या क्षार के रूप में अधिक होती है, इसलिए थायोइथर्स इसके अतिरिक्त प्रतिक्रियाओं से भी अधिक आसानी से गुजरता है।

(A) अतिरिक्त प्रतिक्रियाएं

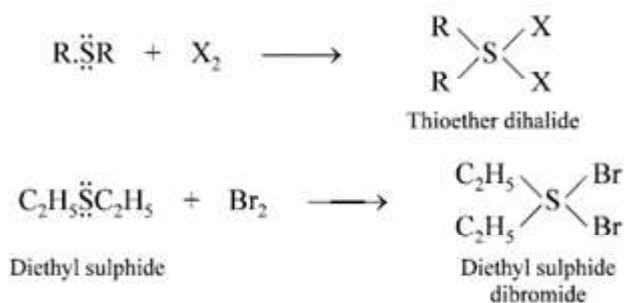
- (i) हैलोजनों के अतिरिक्त : थायोइथर्स हैलोजन के साथ यौगिक बनाते हैं।

ऑर्गेनो-मेटालिक यौगिकों
के एनोलेट्स द्वारा
कार्बनिक संश्लेषण

टिप्पणी

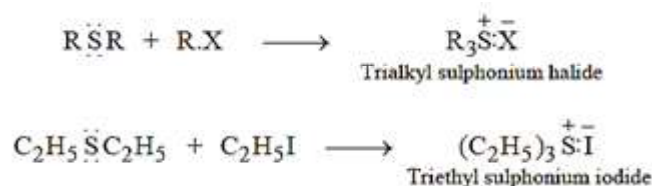
ऑर्गेनो-मेटालिक यौगिकों
के एनोलेट्स द्वारा
कार्बनिक संश्लेषण

टिप्पणी

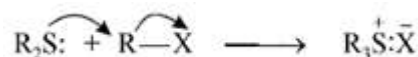


प्रतिक्रिया एक मुक्त कण तंत्र द्वारा अधिमानतः होती है।

- (ii) **ऐल्काईल हैलाइड्स का जोड़** : वे ऐल्काईल हैलाइड के एक अणु को सल्फोनियम लवण बनाने के लिए 1 जोड़ते हैं, जो कि ईथर द्वारा गठित ऑक्सोनियम लवण के समान हैं।



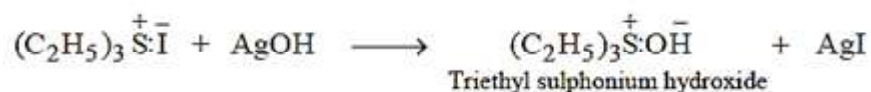
प्रतिक्रिया को तंत्र के रूप में लिखा जा सकता है:



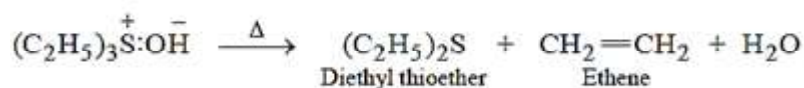
जब एक सल्फोनियम नमक गर्म होता है तो वह अपने घटकों में विघटित हो जाता है।



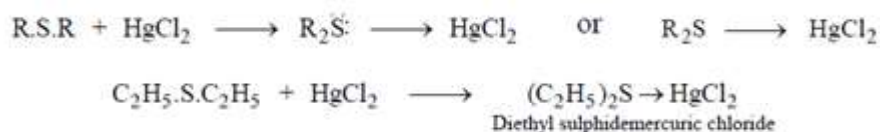
ये सल्फोनियम हैलाइड्स, जब नम चांदी ऑक्साइड के साथ क्रिया किया जाता है, तो सल्फोनियम हाइड्रॉक्साइड्स का निर्माण करते हैं।



जब सल्फोनियम हाइड्रॉक्साइड गर्म हो जाते हैं, तो थायोइथर्स और एल्केन्स देने के लिए वे विघटित हो जाते हैं।



- (iii) **धातु लवण का जोड़** : थायोइथर अघुलनशील समन्वय बनाने के लिए यौगिक धातु लवणों से प्रतिक्रिया करता है।



ऑर्गेनो-मेटालिक यौगिकों
के एनोलेट्स द्वारा
कार्बनिक संश्लेषण

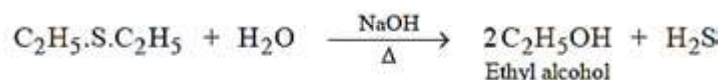
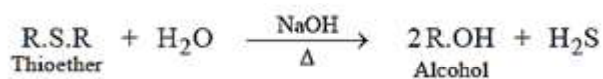
टिप्पणी

(B) विविध प्रतिक्रियाएँ

- (i) **दुर्बल बुनियादी गुण** : सल्फ्यूरिक अम्ल ऑक्सोनियम नमक बनाने के लिए कमजोर रूप से बुनियादी होने के कारण वे संक्षिप्त रूप में भंग हो जाते हैं।

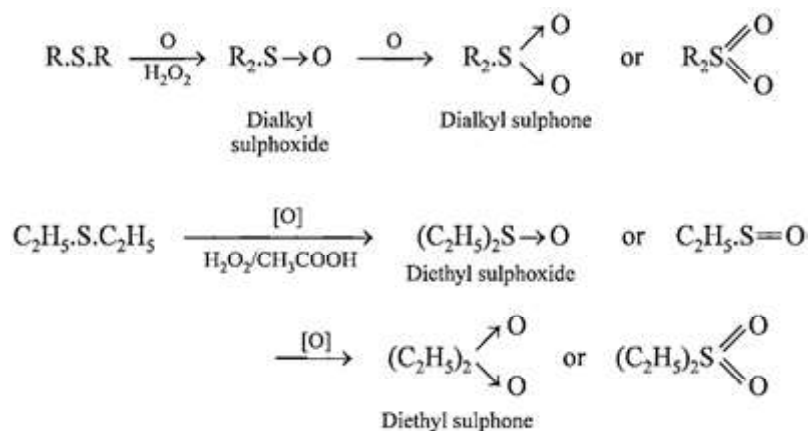


- (ii) **जलीय विश्लेषण** : जब क्षार के साथ उबला जाता है, तो थायोएथर्स को एल्कोहॉल के लिए जलीय विश्लेषणीय किया जाता है।

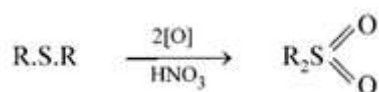


(iii) आक्सीकरण

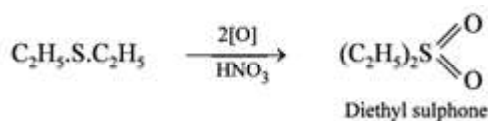
- (a) हाइड्रोजन पेरोक्साइड, क्लोरीन पानी आदि जैसे हल्के ऑक्सीकरण कारक के साथ, वे सल्फोक्साइड्स के ऑक्सीकरण होते हैं, जो आगे ऑक्सीकरण पर, सल्फर देते हैं।



- (b) केंद्रित नाइट्रिक अम्ल या पोटेशियम परमैंगनेट जैसे मजबूत ऑक्सीकरण कारकों के साथ वे सीधे सल्फेट्स के ऑक्सीकरण होते हैं।



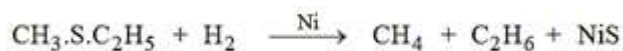
ऑर्गेनो-मेटालिक यौगिकों
के एनोलेट्स द्वारा
कार्बनिक संश्लेषण



टिप्पणी

सल्फोक्साइड और सल्फोन्स की संरचना का निर्णय बांडों की लंबाई मापने और M.O.परिकलन द्वारा प्राप्त हाल ही के प्रमाणों से ज्ञात हुआ है कि (S–O) बंध सह-बंधन इन यौगिकों में द्वियुग्मज लक्षणों का है।

(iv) **डीसल्फराइजेशन** : जब हाइड्रोजन के साथ-साथ राने निकेल पर पारित किया गया, तो थायोइथर्स को डीसल्फराइजेशन से गुजरना पड़ा।



उपयोग

इनका उपयोग सरसों के गैस, सल्फोक्सिडस और सल्फेट तैयार करने के लिए किया जाता है। सल्फोक्सिडस का प्रयोग विलायक के रूप में किया जाता है; इस प्रकार डाइमिथाइल सल्फोक्साइड (DMS) एक बहुमुखी विलायक (b.p. 86 डिग्री सेल्सियस पर 25 mm) है। सुल्फोन्स आमतौर पर क्रिस्टलीय ठोस होते हैं (डाइमिथाइल सल्फोन में m.p. 110°C) होता है और इनका उपयोग थायोइथर्स को चिह्नित करने के लिए किया जाता है।

थायोइथर्स का उपयोग सल्फोनियम लवण तैयार करने के लिए भी किया जाता है जो सल्फर स्टीरियोकेमिस्ट्री के अध्ययन में सहायक होते हैं।

अपनी प्रगति जांचिए

1. ऑर्गेनो-मेटालिक यौगिक को परिभाषित करें।
2. ऐल्काईलमैग्नेशियम हैलाइड को ग्रिग्नार्ड अभिकर्मकों क्यों कहा जाता है?
3. न्यूक्लियोफिलिक प्रतिस्थापन प्रतिक्रियाएं क्या हैं?
4. सायनोजेन क्लोराइड के साथ प्रतिक्रिया (साइनाइड्स का निर्माण) की व्याख्या करें।
5. ऑर्गेनोलिथियम यौगिक क्या है?
6. ऑर्गेनोसल्फर यौगिक की व्याख्या करें।
7. थायोइथर्स को परिभाषित करें।

2.8 सल्फोनिक अम्ल

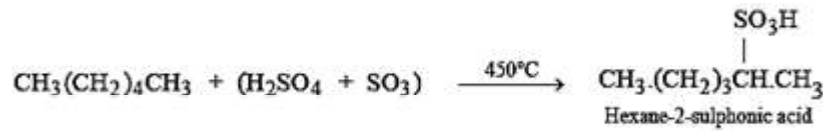
सल्फोनिक अम्ल को या तो ऐल्काईलसल्फोनिक अम्ल कहा जाता है या IUPAC के प्रणाली में इनका प्रत्यय सल्फोनिक अम्ल मूल यौगिक के नाम पर दिया जाता है।

		IUPAC system
$C_2H_5SO_3H$	Ethylsulphonic acid	Ethanesulphonic acid
$\begin{array}{l} CH_3 \\ \diagdown \\ CH \\ \diagup \\ CH_3 \end{array} SO_3H$	Isopropylsulphonic acid	Propane-2-sulphonic acid
$CH_3(CH_2)_4SO_3H$	Hexylsulphonic acid	Hexanesulphonic acid

टिप्पणी

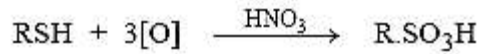
बनाने की विधि

- (i) **एल्केन्स का सल्फोनीकरण** : सल्फर ट्राईऑक्साइड से समृद्ध सल्फ्यूरिक अम्ल सल्फेनिक अम्ल बनाने के लिए उच्च तापमान पर एल्केनों के साथ प्रतिक्रिया करता है।

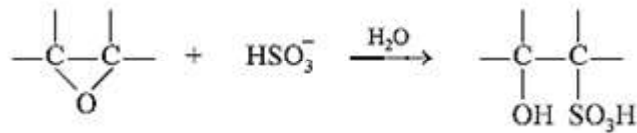


निम्न ऐल्केन सल्फोनीकरण का प्रत्युत्तर नहीं देते हैं। सल्फोनिक अम्ल समूह आमतौर पर इस शृंखला के दूसरे कार्बन अणु पर हाइड्रोजन का स्थान ले लेता है।

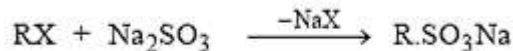
- (ii) **थायोल्स का ऑक्सीकरण** : पोटेशियम परमैंगनेट या नाइट्रिक अम्ल के साथ ऑक्सीकरण पर थियोल्स सल्फोनिक अम्ल देते हैं। उत्पादन अच्छी होती है।



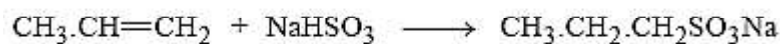
- (iii) **इपोऑक्साइड द्वारा** : बाईसल्फाइड के साथ अपकृत किए जाने पर इपोऑक्साइड β -हाइड्रोक्सी सल्फोनिक अम्ल देता है।



- (iv) **ऐल्काईल हैलाइड द्वारा** : जब एक ऐल्काईल हैलाइड सोडियम सल्फाइड से गर्म होता है तो सल्फोनिक अम्ल का सोडियम नमक प्राप्त होता है। उत्पादन अच्छी होती है।



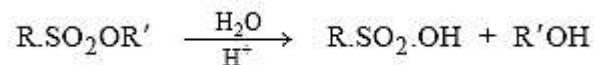
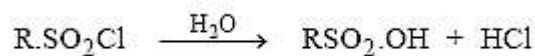
- (v) **एल्कीन्स द्वारा** : जब पैरॉक्साइड की उपस्थिति में सोडियम बाईसल्फाइड के साथ एल्कीन्स को अपकृत किया जाता है तो सल्फोनिक अम्ल से सोडियम नमक भी प्राप्त किया जाता है। यह एक अतिरिक्त प्रतिक्रिया है।



ऑर्गेनो-मेटालिक यौगिकों
के एनोलेट्स द्वारा
कार्बनिक संश्लेषण

टिप्पणी

(vi) सल्फोनाइल क्लोराइड या एस्टर द्वारा : सल्फोनाइल क्लोराइड या सल्फर के एस्टर हाइड्रोलिसिस पर सल्फोनिक अम्ल उत्पन्न करते हैं।



गुण

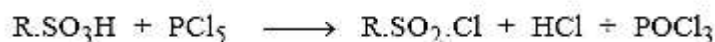
भौतिक गुण : सामान्यतः एलीफेटिक सल्फोनिक अम्ल पानी में घुलनशील गाढ़ा तरल पदार्थ हैं।

रासायनिक गुण और प्रतिक्रिया

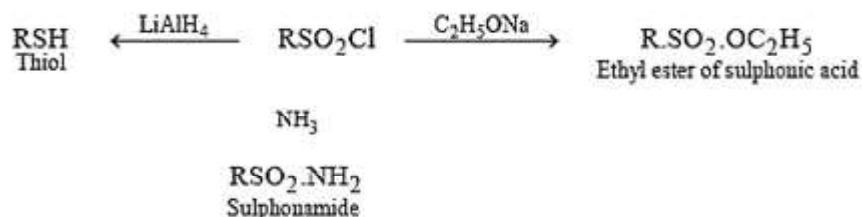
(i) मजबूत अम्ल होने के वजह से, वे कार्बोनेट या हाइड्रॉक्साइड के साथ सल्फोनेट्स बनाने पर प्रतिक्रिया करते हैं। सीसा और बेरियम सल्फोनेट्स घुलनशील होने के कारण संबंधित सल्फेट्स से भिन्न होते हैं।



(ii) सल्फोनिक अम्ल सल्फोनाइल क्लोराइड देने के लिए फास्फोरस पेंटाक्लोराइड के साथ प्रतिक्रिया करता है।



सल्फोनिल क्लोराइड को आसानी से एमाइड और एस्टर में परिवर्तित किया जा सकता है। जब LiAlH_4 के साथ यह घटता हो यह थियोओल्स देता है।



सुगंधित सल्फोनिक अम्ल

एलीफेटिक हाइड्रोकार्बन की तुलना में सुगंधित हाइड्रोकार्बन आसानी से सल्फोनेटेड होते हैं। सुगंधित सल्फोनिक अम्ल को बहुमूल्य कृत्रिम अभिकर्मकों के रूप में उपयोग किया जाता है क्योंकि $-\text{SO}_3\text{H}$ समूह को आसानी से अन्य समूहों द्वारा प्रतिस्थापित किया जा सकता है। इसलिए ये एलीफेटिक अम्ल से अधिक महत्वपूर्ण हैं।

ये सल्फोनिक अम्ल समूह, $-\text{SO}_3\text{H}$ द्वारा नाभिक के एक या अधिक हाइड्रोजन परमाणुओं के प्रतिस्थापन द्वारा प्राप्त किए जाते हैं इस प्रक्रिया को सल्फोनेशन के रूप में जाना जाता है। उनका सामान्य सूत्र $\text{Ar.SO}_3\text{H}$ है। $-\text{OH}$ समूह को एराइल समूह से हटाकर प्राप्त सल्फ्यूरिक अम्ल का व्युत्पन्न भी समझे जा सकते हैं।

HO.SO₃H
(Sulphuric acid)

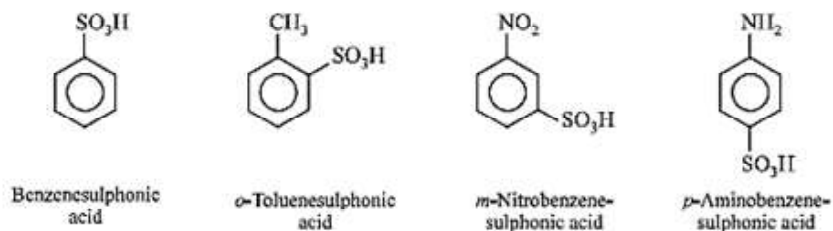
Ar.SO₃H
(Arylsulphonic acid)

ऑर्गेनो-मेटालिक यौगिकों
के एनोलेट्स द्वारा
कार्बनिक संश्लेषण

नामकरण

सुगंधित सल्फोनिक अम्ल को मूल यौगिकों के नाम से एक सल्फोनिक अम्ल के रूप प्रत्यय द्वारा जोड़ दिया जाता है। उदाहरण

टिप्पणी



हालाँकि कुछ मामलों में उन्हें अपने सामान्य नाम से जाना जाता है जैसे: *p*-अमीनोबेंजीन सल्फोनिक अम्ल को सुल्फोनिलिक अम्ल के नाम से जाना जाता है, उसके आर्थो-आइसोमर को ओरथानिलिक अम्ल कहते हैं और मेटा-आइसोमर को मेटानिलिक अम्ल कहते हैं।

तैयारी के सामान्य तरीकों

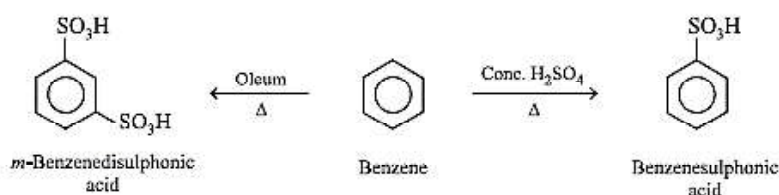
- प्रत्यक्ष सल्फोनीकरण** : सीधे सल्फोनीकरण द्वारा सल्फोनिक अम्ल तैयार करना सबसे सुविधाजनक तरीका है। नाभिक में प्रवेश करने वाले सल्फोनिक समूहों की संख्या (i) तापमान, (ii) अम्ल की सांद्रता (iii) मिश्रित करने के लिए यौगिक की प्रकृति पर निर्भर करती है।

सक्रिय समूहों जैसे $-CH_3$, $-NH_2$, $-OH$ आदि की उपस्थिति। निष्क्रिय करने वाले समूह (उदा., $-NO_2$, $-SO_3H$, $-COOH$) के दौरान सल्फोनीकरण की प्रक्रिया को सुगम बना देता है इनमें अधिकतम तीन सल्फोनिक समूहों को न्यूक्लियस में डाला जा सकता है। आमतौर पर, उच्च तापमान पर पारा-आइसोमर पर सहायक होता है, जबकि निम्न ताप ऑर्थो-आइसोमर पर निर्भर होता है। केवल कुछ उत्प्रेरक सल्फोनीकरण से ज्ञात हैं जिनमें से सबसे अच्छा है आयोडीन और पारा, चांदी और वनेडियम लवण। पारा उत्प्रेरक किसी भी स्थिति में आने वाले सल्फोनिक समूह की स्थिति को प्रभावित कर सकते हैं।

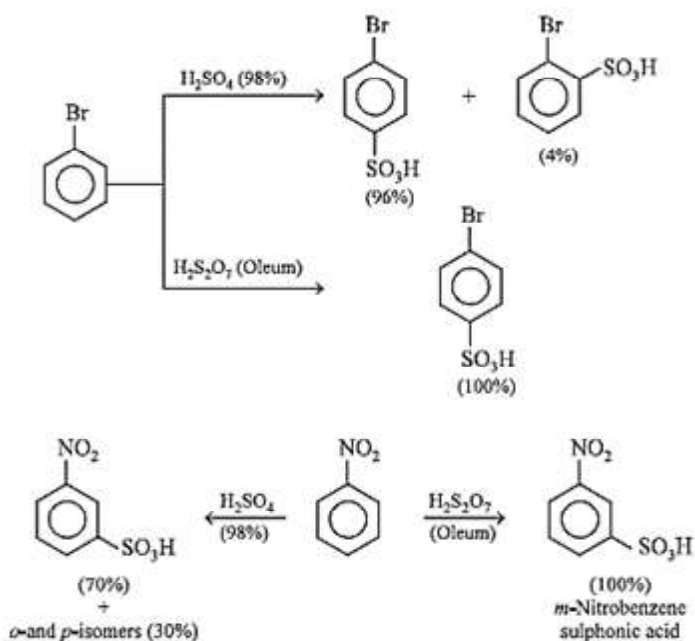
निम्नलिखित कुछ सल्फोनेटिंग कारक हैं जिनका इस्तेमाल सामान्यतः किया जाता है।

- सान्द्र सल्फ्यूरिक अम्ल या ओलियम** : सान्द्र सल्फ्यूरिक अम्ल के साथ, हाइड्रोकार्बन मोनो-सल्फोनिक अम्ल बनाता है जब ओलियम (फ्रॉमिंग सल्फ्यूरिक अम्ल, SO_3/H_2SO_4) के साथ, डाइसल्फोनिक अम्ल परिणाम देता है ओलियम के साथ निरन्तर तापन करने से ट्राईसल्फोनिक अम्ल भी बन जाता है।

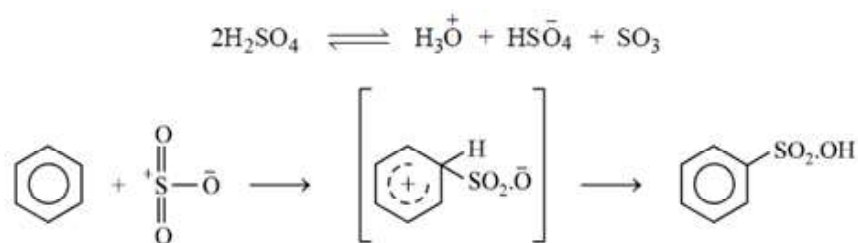
टिप्पणी



पानी की उपस्थिति विभिन्न आइसोमर्स के अनुपात को प्रभावित करती है 98 प्रतिशत सल्फ्यूरिक अम्ल के कारण ये उत्पाद मुख्यतः *Q* तथा *p*-आइसोमर होते हैं (थोड़ा *m*-आइसोमर के साथ) या मुख्य रूप से मेटा-आइसोमर (थोड़ा *Q*-और *p*-आइसोमर) पहले से मौजूद पदार्थों की प्रकृति के आधार पर मौजूद होता है। ओलियम के साथ उत्पाद या तो शत-प्रतिशत ऑर्थो (Ortho-) तथा पैरा (Para)-या शत प्रतिशत मेटा (Meta) है, उदाहरण के लिए।



क्रियाविधि : यह माना जाता है कि सान्द्र सल्फ्यूरिक अम्ल के साथ सल्फोनीकरण में मुक्त सल्फर ट्राईऑक्साइड इलेक्ट्रॉनरागी के रूप में सीधा फिनोल के ऑर्थो स्थान पर आक्रमण करता है, तथा ऑर्थो फिनोल सल्फर ट्राईऑक्साइड का निर्माण करता है।



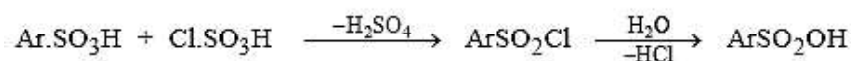
(b) क्लोरोसल्फोनिक अम्ल : कार्बन टेट्राक्लोराइड अम्ल में क्लोरोसल्फोनिक अम्ल की मात्रा के बराबर समतुल्य आणविक परिमाण के साथ सुगन्धित हाइड्रोकार्बन आसानी से सल्फोनिक अम्ल उत्पन्न करता है।

ऑर्गेनो-मेटालिक यौगिकों के एनोलेट्स द्वारा कार्बनिक संश्लेषण

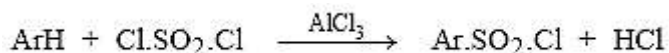


इस प्रतिक्रिया में कोई भी जल उत्पन्न नहीं होता है और चूंकि हाइड्रोजन क्लोराइड गैस घोल से बच जाती है, इसलिए शुद्ध सल्फोनिक अम्ल प्राप्त होता है।

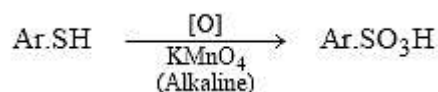
तथापि, क्लोरोसल्फोनिक अम्ल के अतिरिक्त सल्फोनिल क्लोराइड उत्पादित होता है जिससे हाइड्रोलिसिस द्वारा सल्फोनिक अम्ल प्राप्त किया जा सकता है।



2. सल्फर क्लोराइड की क्रिया : निर्जल एल्यूमीनियम क्लोराइड की उपस्थिति में मिश्रित सुगन्धित यौगिक सल्फ्यूर क्लोराइड के साथ सल्फोनील क्लोराइड बनाता है हाइड्रोलिसिस पर सल्फोनील क्लोराइड सल्फोनिक अम्ल देता है।



3. थायोफिनॉल का ऑक्सीकरण : क्षारीय पोटेशियम परमैंगनेट के साथ थियोफेनॉल्स के ऑक्सीकरण से सल्फोनिक अम्ल प्राप्त किया जा सकता है।



सुगन्धित सल्फोनिक अम्ल का पृथक्करण

जल में घुलनशीलता और अस्थिरता की वजह से सल्फोनिक अम्लों का पृथक्करण बहुत कठिन है इस प्रयोजन के लिए नियोजित सामान्य तरीकों में से कुछ हैं:

- कुछ मामलों में सोडियम सल्फैनेट को प्रतिक्रिया मिश्रण को ब्राइन के माध्यम से प्रवाहित करने की अनुमति देकर बाहर निकाला जाता है (नमकीन बनाना)।
- यदि ठंड में अम्ल की घुलनशीलता काफी कम है, तो प्रतिक्रिया मिश्रण है और ठंडा और कांच के ऊन के माध्यम से इसे फिल्टर किया गया है।
- प्रतिक्रिया मिश्रण को तनु बनाना और सीसा, बेरियम या कैल्शियम के कार्बोनेट को उदासीन करना सामान्य विधि है। अघुलनशील सल्फेट को निक्षेपित कर

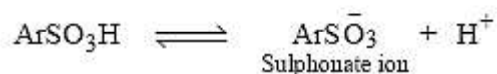
टिप्पणी

टिप्पणी

दिया जाता है और बेंजीन-सल्फोनिक अम्ल के लवण युक्त छालों को सल्फ्यूरिक अम्ल की परिकलित मात्रा से उपचारित किया जाता है और इस सल्फेट का दोबारा निदित कर दिया जाता है सल्फोनिक अम्ल के सीसा नमक के मामले में उसे हाइड्रोजन सल्फाइड देकर विघटित किया जा सकता है और उसे छानने के बाद सल्फाइड का हटाया जाता है। कम दबाव के कारण वाष्पन पर छानना सल्फोनिक अम्ल उत्पन्न करती है।

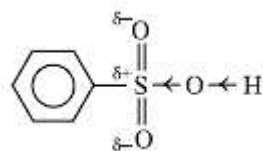
सामान्य भौतिक गुण

सुगंधित सल्फोनिक अम्ल ज्यादातर बेरंग, क्रिस्टलीय और हाइड्रोस्कोपिक पदार्थ होते हैं। वे पानी में आसानी से घुलनशील होते हैं और दृढ़ता से अम्लीय होते हैं। उनका खट्टा स्वाद है। वे पानी में भाप और आयनीज में गैर-वाष्पशील होते हैं।

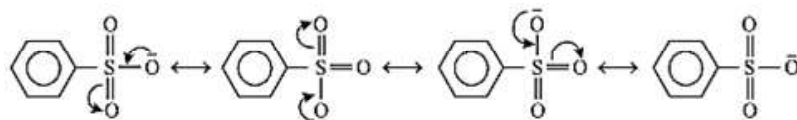


सल्फोनिक अम्ल की मजबूत अम्लता दो कारकों के कारण होती है

- (1) सल्फर और ऑक्सीजन के बीच वैद्युतीयऋणात्मकता अंतर $\delta^+ \text{S}=\delta^- \text{O}$ उच्च ध्रुवीकृत बंधन बनाता है और यह -I प्रभाव को प्रोटॉन की प्रदर्शन की सुविधा देता है।



- (2) दूसरे में सल्फोनेट आयन प्रतिध्वनि स्थिर है, इसलिए स्थिर है।



इनका कोई सुस्पष्ट निश्चित गलनांक नहीं होता और सामान्यतया 200 डिग्री सेल्सियस से ऊपर गर्म होने पर विघटित हो जाता है। उनके लवण, सीसा तथा बेरियम के लवण भी पानी में घुलनशील होते हैं।

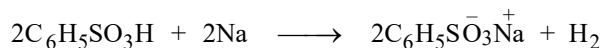
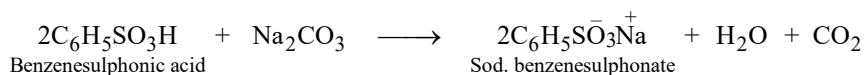
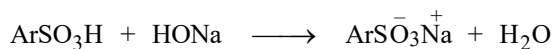
स्पेक्ट्रोस्कोपिक गुण : अवरक्त स्पेक्ट्रम में, सल्फोनिक अम्ल के लिए O—H फैला हुआ बन्धन $3100-3450 \text{ cm}^{-1}$ पर फिर्नॉल और एल्कोहॉल के लगभग उसी श्रेणी के निकट दिखाई देते हैं।

सामान्य रासायनिक विशेषताएँ

1. अम्लीय चरित्र ($-\text{SO}_3\text{H}$ समूह के H परमाणु के कारण प्रतिक्रिया)

सुगन्धित सल्फोनिक अम्ल प्रोटॉन और आयनों में आसानी से आयनित हो जाते हैं जैसा कि ऊपर बताया गया है। इलेक्ट्रॉन निकासी समूह की उपस्थिति में प्रोटोन त्यागने की

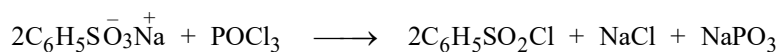
प्रवृत्ति काफी बढ़ गई है। अन्य अम्लों की तरह सल्फोनिक अम्ल क्षार को उदासीन कर देता है, कार्बोनेट को पतला कर सकता है और धातुओं पर भी अभिक्रिया कर सकता है।



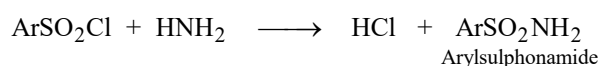
सल्फोनिक अम्ल का सीधे अनुमान संभव नहीं है। लेकिन एस्टर का हो सकता है, हालांकि, अपने व्युत्पन्न सल्फोनिल क्लोराइड से तैयार हो सकते हैं।

2. सल्फोनिक समूह —SO₂.OH जिसमें —OH समूह की प्रतिक्रिया शामिल है।

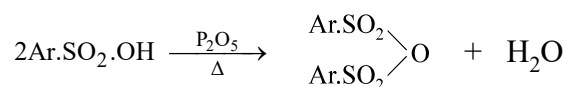
(a) फॉस्फोरस पेंटाक्लोराइड की क्रिया : फॉस्फोरस पेंटाक्लोराइड के साथ या फॉस्फोरिल क्लोराइड अम्ल द्वारा या इसके सोडियम लवण से सल्फोनाइल क्लोराइड द्वारा —Cl परमाणु का —OH प्रतिस्थापन द्वारा बनता है



सल्फोनील क्लोराइड आसानी से सल्फोनामाइड बनाने के साथ प्रतिक्रिया करते हैं, जिनके पिघलने के निश्चित बिंदु हैं और इन्हें सल्फोनिक अम्ल की पहचान के लिए इस्तेमाल किया जा सकता है।

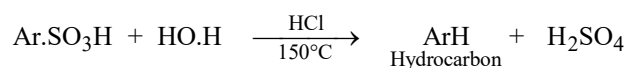


(b) निर्जलीकरण : फॉस्फोरस पेन्टॉक्साइड से अधिक गर्म होने पर, वे अन्हाइड्राइड्स बनाते हैं।



3. पूरे —SO₃H समूह से जुड़े प्रतिक्रिया

(i) हाइड्रोजन परमाणु द्वारा —SO₃H का प्रतिस्थापन : हाइड्रोकार्बन का सल्फोनीकरण प्रतिवर्ती है लेकिन डीसल्फोनीकरण सुगंधित नाभिक की प्रकृति पर निर्भर करता है। सल्फोनिक अम्ल जब तनु हाइड्रोक्लोरिक अम्ल के साथ दबाव में उबला जाता है या अतितापित भाप से उपचारित किया जाता है तो हाइड्रोकार्बन बनता है।



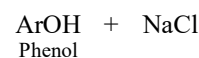
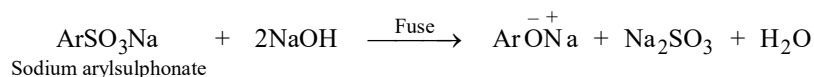
ऑर्गेनो-मेटालिक यौगिकों
के एनोलेट्स द्वारा
कार्बनिक संश्लेषण

टिप्पणी

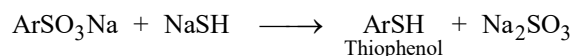
टिप्पणी

प्रतिक्रिया का उपयोग जाईलीन अलग करने के लिए किया जाता है, जिसका बहुत करीब क्वथनांक है। 80 प्रतिशत सल्फ्यूरिक अम्ल *m*-जाईलीन के साथ सल्फोनीकरण पर सल्फोनिक अम्ल बनता है और मिश्रण में जाता है, जबकि ओर्थो (Ortho)-और पैरा (Para)-जाईलीन भी अघुलनशील रहते हैं। कमजोर पड़ने पर अम्लीय जलीय परत और भाप का स्त्रावण शुद्ध *m*-जाईलीन देता है।

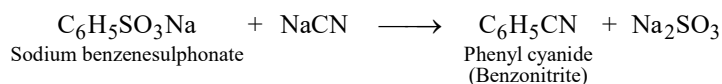
(ii) -OH द्वारा -SO₃H का प्रतिस्थापन : अम्ल का सोडियम लवण जब कास्टिक सोडा से मिलाया जाता है तो फेनॉल का सोडियम लवण बनाता है जिससे अम्लीकरण द्वारा प्राप्त किया जाता है।



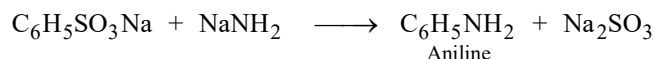
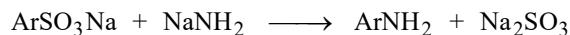
(iii) -SH द्वारा -SO₃H का प्रतिस्थापन : सोडियम या पोटेशियम हाइड्रोजन सल्फाइड के साथ मिलाने पर सल्फोनिक अम्ल का लवण थायोफिनॉल बनाता है।



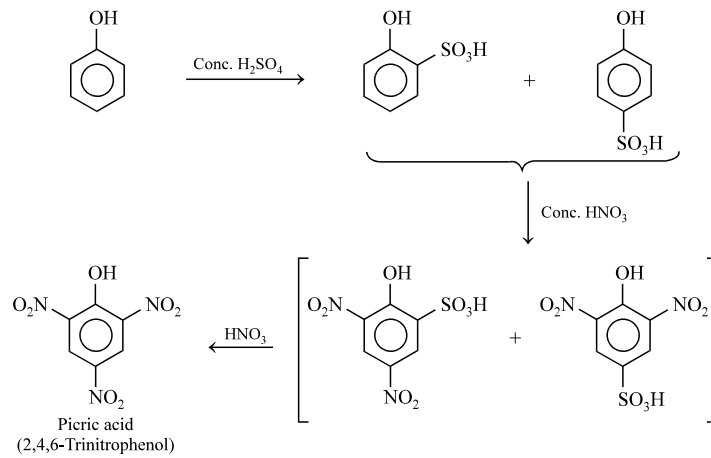
(iv) -CN द्वारा -SO₃H का प्रतिस्थापन : जब सोडियम बेजिनसल्फोनेट सोडियम साइनाइड के साथ जुड़ जाता है, तो एरिल साइनाइड बनता है।



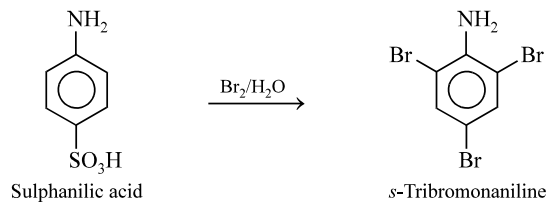
(v) -NH₂ द्वारा -SO₃H का प्रतिस्थापन : सोडामाइड के साथ मिलाने पर सल्फोनिक अम्ल का सोडियम लवण अमीनो व्युत्पन्न का निर्माण करता है।



(6) -NO₂ द्वारा -SO₃H का प्रतिस्थापन : जब फीनोलिक समूह के विषय में आर्थो (Ortho) अथवा पैरा (Para)-स्थिति में उपस्थित हो तो सल्फोनिक समूह के स्थान पर नाइट्रिक अम्ल का उपचार करके सल्फोनिक समूह को में आसानी से प्रतिस्थापित किया जा सकता है. इसलिए इस विधि का उपयोग पिक्रिक अम्ल की तैयारी किया जा रहा है, प्रत्यक्ष नाइट्रेशन के कारण ऑक्सीकरण के कारण फिनोल की काफी हानि हो सकती है।

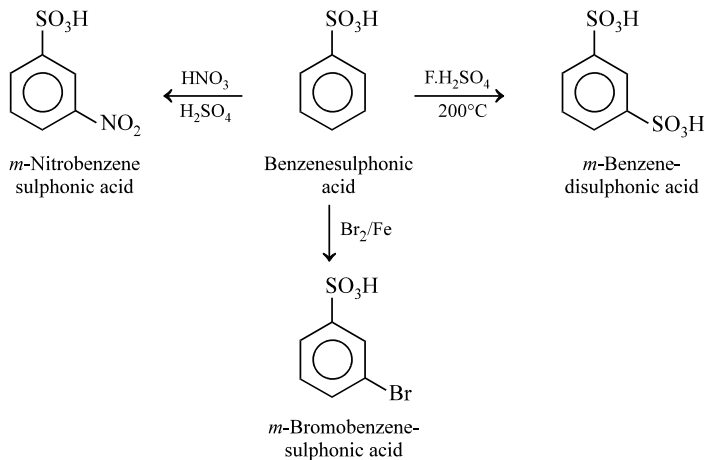


(vii) हैलोजन परमाणु द्वारा $-\text{SO}_3\text{H}$ का प्रतिस्थापन : एक हाइड्रॉक्सी के संबंध में सल्फोनिक समूह *o* या *p*-स्थिति पर मौजूद है या एमिनो समूह को आसानी से एक हैलोजन परमाणु जैसे, सल्फेनिलिक अम्ल द्वारा प्रतिस्थापित किया जा सकता है जब ब्रोमीन जल के साथ व्यवहार किया जाता है तो *s*-ट्राइब्रोमेनिलिन बनता है।



4. नाभिक की प्रतिक्रियाएं

सुगन्धित वलय सामान्य इलेक्ट्रोफिलिक प्रतिस्थापन से गुजरता है जैसे नाइट्रेशन, सल्फोनीकरण और हैलोजनीकरण। सल्फोनिक समूह निष्क्रिय और मेटा (Meta)-निर्देशन है क्योंकि वलय के निष्क्रियकरण के कारण फ्राइडल क्राफ्ट्स (Friedel-Crafts) की प्रतिक्रिया संभव नहीं है।



टिप्पणी

टिप्पणी

उपयोग

- (i) मूल्यवान कृत्रिम अभिकर्मकों के रूप में क्योंकि $-\text{SO}_3\text{H}$ समूह को आसानी से अन्य समूहों द्वारा प्रतिस्थापित किया जा सकता है।
- (ii) सोडियम ऐल्काईलेटेड एराइलसल्फोनेट्स कृत्रिम अपमार्जक के रूप में जैसे, सोडियम *p*-डोडेसिल बेंजीनसल्फोनेट।
- (iii) उच्च आण्विक भार वाले स्नेहक या चिकनाई वाले तेलों में बेरियम या कैल्सियम लवणों के ऐल्काईल वेंजीन-सल्फोनिक अम्ल को मिलाया जाता है जिनका उपयोग आंतरिक दहन इंजनों में किया जाता है।
- (iv) मजबूत अम्लीय और कमजोर ऑक्सीकरण कारक होने के कारण उन्हें उन प्रतिक्रियाओं में अम्लीय उत्प्रेरक के रूप में उपयोग किया जाता है जहां सल्फ्यूरिक अम्ल ऑक्सीकरण का कारण बन सकता है।

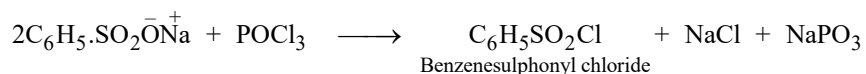
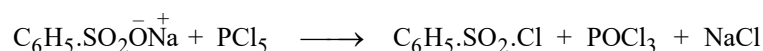
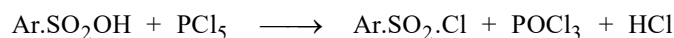
2.9 सल्फोनामाइड और सल्फागुआनाइडिन

सुगन्धित सल्फोनिल क्लोराइड, $\text{Ar.SO}_2\text{Cl}$

ये सल्फोनिक अम्लों से उत्पन्न महत्वपूर्ण पदार्थ हैं जैसे सल्फा औषधि, सैकरीन, क्लोरमाईन-T, सल्फोन, सल्फोनिक अम्ल एस्टर आदि के निर्माण के लिए आरंभिक सामग्री हैं।

तैयारी

- (i) इन्हें फॉस्फोरस पेंटाक्लोराइड या फॉस्फोराइल क्लोराइड के साथ खुशबूदार सल्फोनिक अम्ल या इसके नमक को गर्म करके तैयार किया जा सकता है।



- (ii) हालाँकि, वे आमतौर पर क्लोरोसलफोनिक अम्ल की अधिकता के साथ हाइड्रोकार्बन (अरीन) का शोधन करके तैयार किए जाते हैं।

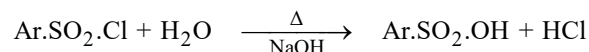


गुण

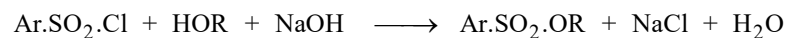
वे ज्यादातर इसी सल्फोनिक एसिड की तुलना में कम क्वथनांक वाले तरल पदार्थ होते हैं। वे जल में अघुलनशील हैं, लेकिन कार्बनिक सॉल्वेंट्स में घुलनशील हैं।

रासायनिक रूप से वे अम्ल हैलाइड्स के समान हैं। इनकी कुछ विशिष्ट प्रतिक्रियाओं की चर्चा नीचे की जा रही है।

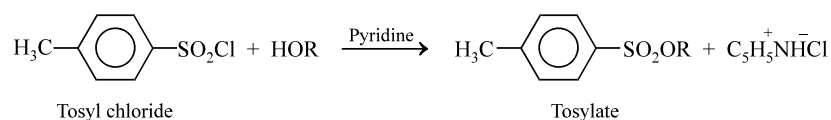
1. जलीय विश्लेषण : इनका प्रभाव जल की गति से ही धीरे-धीरे होता है परंतु उबलते जल से वे सल्फोनिक अम्लों को हाइड्रोलिसिस देते हैं। जलीय अपघटन क्षार की एक छोटी मात्रा की उपस्थिति से मदद की है।



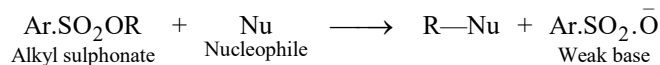
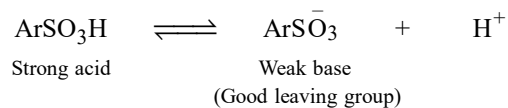
2. एल्कोहॉल के साथ प्रतिक्रिया : सोडियम हाइड्रॉक्साइड (या बेहतर पिराइडिन), वे एल्कोहॉल के साथ प्रतिक्रिया करते हैं और सल्फोनिक एस्टर बनाते हैं, फिर भी सल्फोनिक अम्ल से सीधे तैयार नहीं किया जा सकता है।



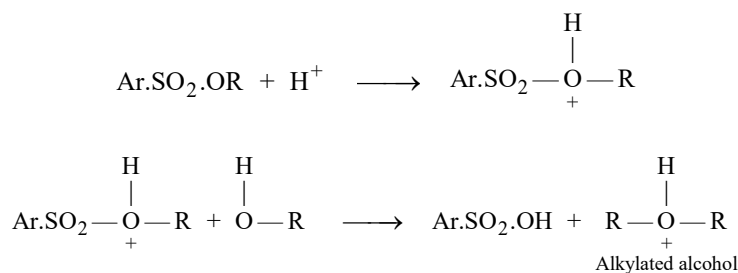
पी-टोलूएनसलफोनील क्लोराइड टॉसिल क्लोराइड (TsCl) के रूप में जाना जाता है। टोसिल क्लोराइड के साथ प्रतिक्रिया को टोसिलीकरण के रूप में जाना जाता है।



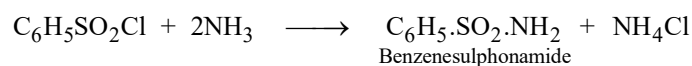
सल्फोनेट आयन एक कमजोर आधार है और इसलिए एक अच्छा छोड़ने वाला समूह है। इस प्रकार अल्काइल्सुलोनेट्स न्यूक्लियोफिलिक प्रतिस्थापन से गुजरते हैं और ऐल्काईल हैलाइड्स के समान ही समाप्त हो जाते हैं।



एल्केलेटेड एल्कोहॉल के निर्माण में क्षारीय परिणाम की अनुपस्थिति में एस्टर प्रतिक्रिया का गठन संभवतः नीचे दी गई है।



3. अमोनिया और अमीनइस के साथ प्रतिक्रिया : सल्फोनील क्लोराइड सल्फोनैमाइड का उत्पादन करने के लिए सान्द्र अमोनिया से प्रतिक्रिया करता है।

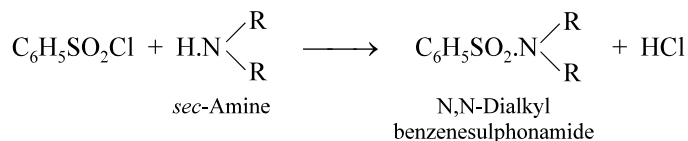


ऑर्गेनो-मेटालिक यौगिकों के एनोलेट्स द्वारा कार्बनिक संश्लेषण

टिप्पणी

टिप्पणी

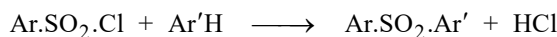
प्राथमिक और माध्यमिक अमीनों के साथ प्रतिक्रिया N-प्रतिस्थापित सल्फोनामाइड्स देती है।



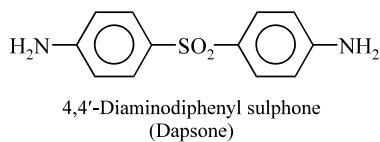
सल्फोनामाइड्स आमतौर पर क्रिस्टलीय यौगिक होते हैं जिनमें तेज गलनांक होता है। इसलिए इस प्रतिक्रिया का उपयोग अमाइन या सल्फोनिक अम्ल की पहचान के लिए किया जाता है।

बेंजेनसल्फोनिल क्लोराइड का उपयोग *pr*-, *sec*- और *tert*-अमाइन (हिन्सबर्ग की विधि) के पृथक्करण के लिए किया जाता है।

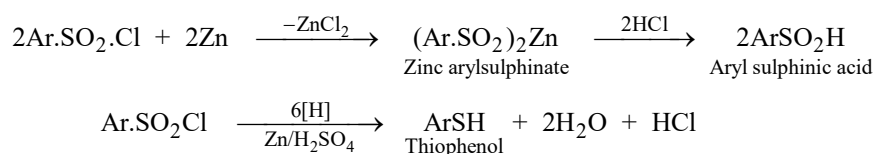
4. अरीनस के साथ प्रतिक्रिया : सल्फोनिल क्लोराइड्स एरेनेस के साथ प्रतिक्रिया करते हैं, निर्जल एल्यूमीनियम क्लोराइड की उपस्थिति में, सल्फर बनाने के लिए।



सल्फोन का उपयोग एंटी-ट्यूबरकुलर और एंटी-लेप्रोटिक दवाओं जैसे, डाप्सोन के रूप में किया जाता है।



5. अपचयन (Reduction): जब जिंक तथा अम्ल अथवा लिथियम अल्मुनियम हाइड्राइड, सल्फोनिक अम्ल तथा थियोफिनोल से कमी की जाती है।



थायोफिनॉल फिनोल से मजबूत अम्ल होता है। वे फिनोल के समान प्रतिक्रियाओं से गुजरते हैं।

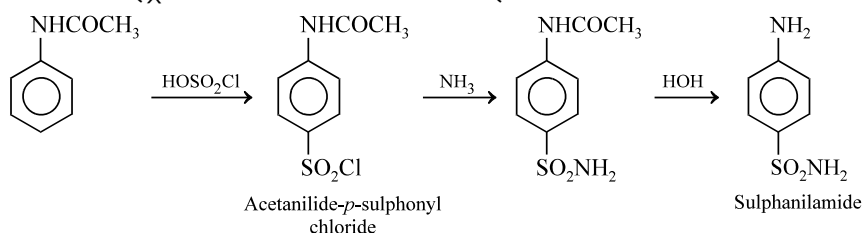
उपयोग

बेंजेनसल्फोनिल क्लोराइड का उपयोग निम्न प्रकार से किया जाता है :

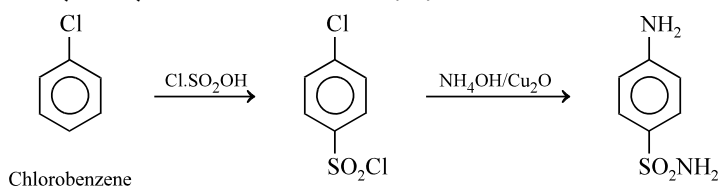
- (i) एल्कोहॉल, अमिन आदि में सल्फोनिल समूह को शुरू करने के लिए। एल्कोहॉल से प्राप्त एस्टर का उपयोग भी अच्छे सल्फोनेटिंग कारकों के रूप में किया जाता है।
- (ii) प्राथमिक, माध्यमिक और तृतीयक अमीनों (हिन्सबर्ग (Hinsberg) परीक्षण) के विभाजन के लिए।

सल्फानिलैमाइड, *p*-अमीनोबेनजेनसल्फोनामाइड $H_2N.C_6H_4.SO_2.NH_2$

जिस प्रकार बेन्जेनसल्फोनामाइड बेंजीन सल्फेनिक अम्ल का व्युत्पन्न है उसी प्रकार सल्फेनिलैमाइड सल्फेनिलिक अम्ल का व्युत्पन्न है। हालांकि, यह सीधे सल्फेनिलिक अम्ल से प्राप्त नहीं होता है। इसको बनाने के लिए प्रारंभिक यौगिक के रूप में एसिटानिल का उपयोग करते हैं, जिसकी अभिक्रिया क्लोरोसल्फेनिक अम्ल के साथ करने पर एसिटानिलाइड-पी-सल्फोनील क्लोराइड बनता है। जब अमोनिया के साथ क्रिया करके हाइड्रोलिसिस उपरान्त सल्फोनामाइड प्राप्त होता है।



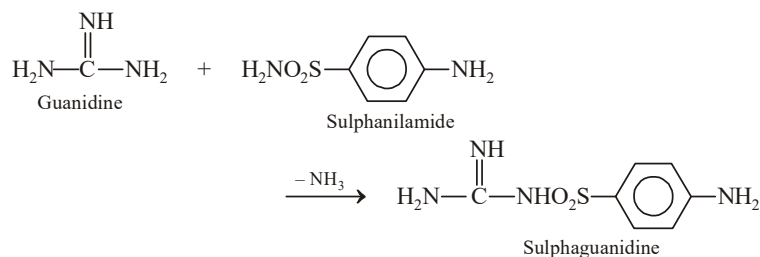
सल्फानाइलामाइड तैयार करने के लिए एक सामान्य विधि नीचे दी गई है।



यह एक सफेद क्रिस्टलीय ठोस पदार्थ है— जिसका m.p. (गलनांक) $166^\circ C$ है। सन् 1945 में इसका बहुत महत्व इस तथ्य से था कि इससे व्युत्पन्न कुछ बातें जो सल्फा औषधि के रूप में ज्ञात थीं, अनेक प्रकार के संक्रमणों के लिए नाममात्र की औषधि साबित हुई। इस समूह की एक औषधि है सल्फगुअनाइडिन जो पेचिश का उपचार करती है। यह निम्नानुसार तैयार होता है।

सल्फगुआनाइडिन

यह सल्फेनीलामाइड के साथ एक साथ गुअनाइडिन को संघनित करके आसानी से प्राप्त किया जा सकता है।



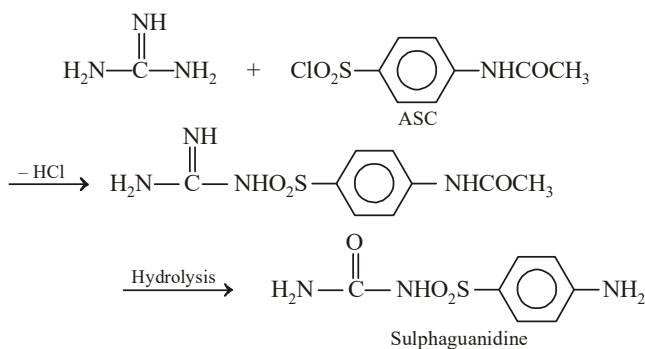
गुअनाइडिन को *p*-एसिटाइलसल्फोनेनिल क्लोराइड (ASC) के साथ संघनित करके भी प्राप्त किया जा सकता है।

ऑर्गेनो-मेटालिक यौगिकों
के एनोलेट्स द्वारा
कार्बनिक संश्लेषण

टिप्पणी

ऑर्गेनो-मेटालिक यौगिकों
के एनोलेट्स द्वारा
कार्बनिक संश्लेषण

टिप्पणी



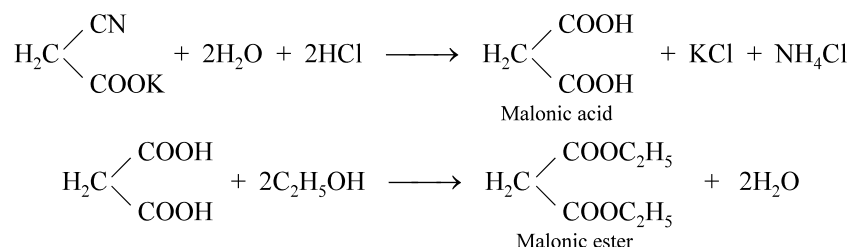
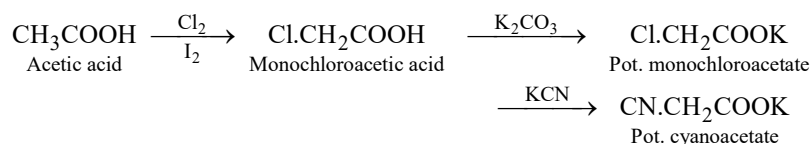
सल्फगुअनाइडिन एक सफेद क्रिस्टलीय पाउडर है। यह आमाशय की आंतों में थोड़ी-सी अवशोषित होती है और इसलिए दंडात्मक पेचिश के उपचार में इसे अपेक्षाकृत अधिक मात्रा में दिया जा सकता है। यह दंडात्मक पेचिश के इलाज के लिए द्वितीय विश्व युद्ध के पसंद की दवा थी। केवल मामूली विषाक्त प्रभाव देखा गया है।

2.10 α -हाइड्रोजनों की अम्लता

एसिटोएसिटिक एस्टर की तरह, मैलोनिक एस्टर भी एक महत्वपूर्ण सिंथेटिक अभिकर्मक है।

तैयारी

- i) निरपेक्ष एल्कोहॉल और पोटेशियम सायनेटोसेट युक्त मिश्रण के माध्यम से शुष्क हाइड्रोजन क्लोराइड गैस को पास करके मैलिक एस्टर तैयार किया जाता है। मिश्रण को गर्म करने पर सायनोएसिटेट को मैलिक अम्ल से हाइड्रोलाइज किया जाता है, जो एल्कोहॉल द्वारा प्रतिष्ठित हो जाता है। पोटेशियम साइनोएसिटेट को नियोजित किया जाता है साइनाइड संश्लेषण द्वारा (*in situ*) के रूप में क्लोरोएसिटिक अम्ल तैयार किया जाता है।

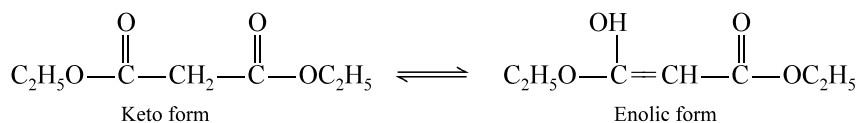


- ii) क्लोरोसल्फेनिक अम्ल की उपस्थिति में साइनोएसिटिक अम्ल को ईथाइल एल्कोहॉल के साथ डालकर अच्छी उत्पादन में तैयार किया जा सकता है।

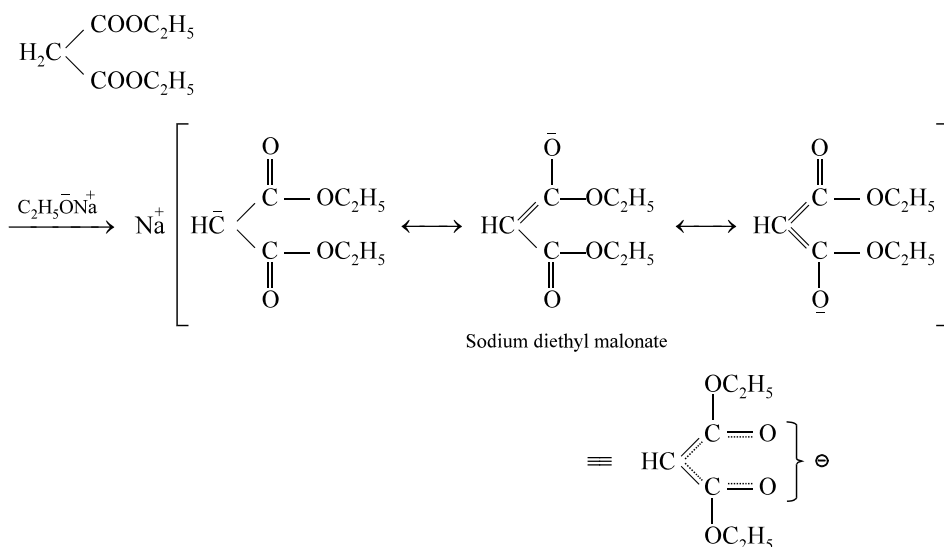
गुण

भौतिक : मलोनिक एस्टर एक रंगहीन, सुखद महक तरल (b.p. 199°) है। यह जल में शायद ही घुलनशील है, लेकिन एल्कोहॉल, बेंजीन और क्लोरोफॉर्म में घुलनशील है।

रासायनिक : दो कार्बोनिल समूहों की उपस्थिति, मिमीथीलीन समूह के दोनों किनारों पर -I प्रभाव डालती है और यह अनुनाद के गठन में जुड़कर आयनों को मेथिलीन समूह के हाइड्रोजन को सक्रिय (अम्लीय) बनाता है। यह कीटो-एनोल टॉटोमेरिक रूपों में मौजूद है, एनोल रूप बहुत कम मात्रा में मौजूद है।



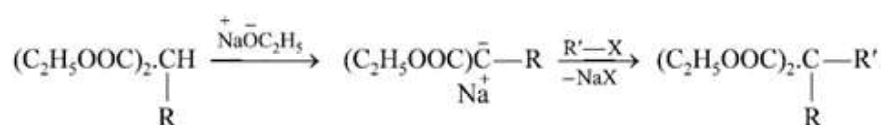
यह पूरी तरह से एल्कोहॉल में सोडियम एथोक्साइड के साथ प्रतिक्रिया करता है, यह सोडियो मैलोनिक ईस्टर बनाता है, आयनों को प्रतिध्वनि स्थिर किया जा रहा है।



आयनों में न्यूक्लियोफिल का काम होता है और विशेष रूप से न्यूक्लियोफिलिक प्रतिस्थापन प्रतिक्रियाओं में भाग ले सकते हैं उदाहरणार्थ, आयनों के द्वारा ऐल्किल हैलिड्स के साथ प्रतिक्रिया की जा सकती है:



मोनोएलकिल एस्टर में अभी भी एक सक्रिय हाइड्रोजन परमाणु होता है और यह सोडियम एथोक्साइड के एक अणु के साथ प्रतिक्रिया कर सकता है, जिससे एक अन्य कार्बोनियन का उत्पादन होता है, जो बदले में, डायलकिल एस्टर बनाने वाले आगे न्यूक्लियोफिलिक प्रतिस्थापन से गुजर सकता है।



यह एक मूल्यवान कृत्रिम अभिकर्मक है। इसके कुछ कृत्रिम अनुप्रयोगों का उल्लेख नीचे दिया गया है:

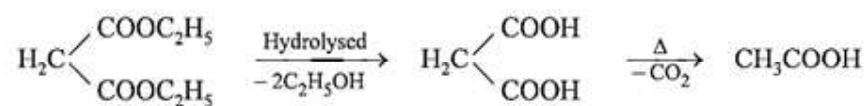
ऑर्गेनो-मेटालिक यौगिकों
के एनोलेट्स द्वारा
कार्बनिक संश्लेषण

टिप्पणी

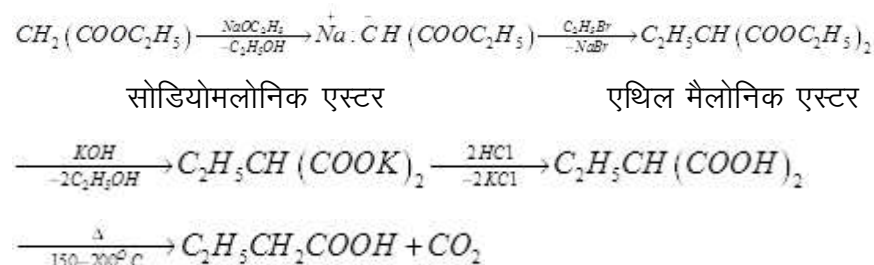
ऑर्गेनो-मेटालिक यौगिकों के एनोलेट्स द्वारा कार्बनिक संश्लेषण

टिप्पणी

- मोनोकार्बोसीलिक अम्ल का संश्लेषण:** हाइड्रोलिसिस पर मोलोनिक एस्टर, मोलोनिक अम्ल बनाता है, जिसे 150–200 (°C) डिग्री सेल्सियस तक गर्म करने पर, एसारिक अम्ल बनता है।



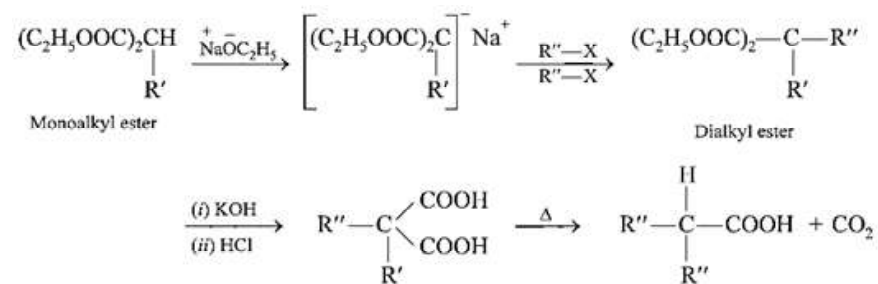
हालांकि, उच्च वसायुक्त अम्ल हाइड्रोक्लिसिस और डिकारबोक्सिलेशन के बाद ऐल्काईल हैलाइड के साथ एस्टर के सोडियो व्युत्पन्न का जांच करके तैयार किया जा सकता है। *n*-ब्यूटिरिक अम्ल नीचे दिखाए अनुसार प्राप्त किया जा सकता है:



n- ब्यूट्रिक अम्ल

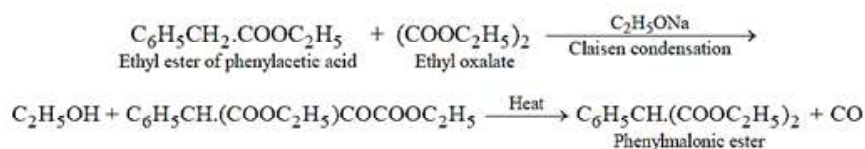
अगर हम $\text{C}_2\text{H}_5\text{-Br}$ (*n*-प्रोपिल ब्रोमाइड) लेते हैं तो हम $\text{C}_3\text{H}_7\text{-CH}_2\text{-COOH}$ (–वैलेरिक अम्ल) तैयार कर सकते हैं।

सोडियम फ़ैटॉक्साइड और फिर ऐल्काईल हैलाइड के साथ जांच द्वारा पहले मोनोएलकिल मैलोनिक एस्टर को डाइएल्काइल मैलोनिक एस्टर में परिवर्तित करके तैयार किए गए वसा अम्ल को तैयार किया जा सकता है। डाइएल्काइल एस्टर, जब KOH के साथ उतार और हाइड्रोक्लोरिक अम्ल के साथ अम्लीकृत होता है, तो डाइएल्काइल मैलिक अम्ल बनता है, जो गर्म करने पर डिकारबोक्सीलेट्स करता है और रूपों को प्रतिस्थापित करता है उदाहरण के लिये वसा अम्ल।



मिथाइल मैलोनिक एस्टर के साथ शुरू करके हम डिमेथाइल मैलोनिक एस्टर तैयार कर सकते हैं। इसकी हाइड्रोलिसिस के बाद डिकारबोजाइलेशन उत्पादन डाइमिथाइलैसिटिक अम्ल (आइसोब्यूट्रिक अम्ल) करता है।

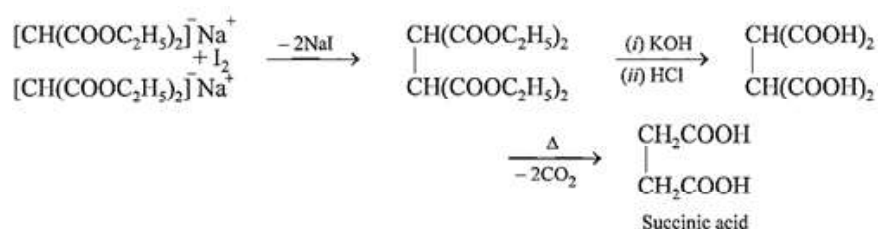
मलोनिक एस्टर में ऐराईल समूहों का परिचय देना संभव नहीं है। हालाँकि, यह परोक्ष रूप से नीचे दिखाए अनुसार किया जा सकता है:



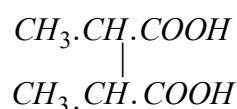
फिनाइल-मलोनिक मिथाइल एस्टर तैयार करने के लिए फिनाइल-एलकिल मलोनिक एस्टर का इस्तेमाल किया जा सकता है, जो फिनाइल-ऐल्काईल एसिटिक अम्ल दे सकता है।

2. **स्यूसिनिक अम्ल और इसके होमोलॉग्स का संश्लेषण:** निम्नलिखित तरीकों से स्यूसिनिक अम्ल और इसके होमोलॉग्स तैयार किए जा सकते हैं:

a) स्यूसिनिक अम्ल आयोडीन के साथ मोनोसोडियो मैलोनिक एस्टर को गर्म करके तैयार किया जाता है, इसके बाद हाइड्रोलिसिस और डिकार्बोक्साइलेशन होता है।

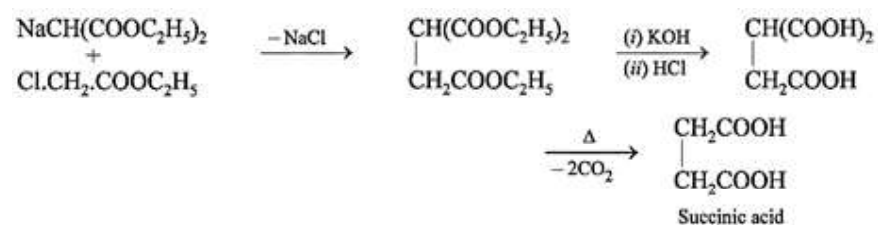


यदि मोनोक्लाइमैलोनिक एस्टर के सोडियम व्युत्पन्न को लिया जाता है, तो सममित डाइलकाइल स्यूसिनिक अम्ल प्राप्त किया जा सकता है, जैसे कि मिथाइल मैलोनिक एस्टर के साथ शुरू करके हम उपर्युक्त जैसा कि सममित डाइमेथाइल स्यूसिनिक अम्ल प्राप्त कर सकते हैं।



डाइमेथाइल स्यूसिनिक अम्ल (Dimethyl Succinic Acid)

b) यदि मोनोसोडियोमलोनिक एस्टर का जांच हैलोजेनेटेड कार्बोक्सिलिक अम्ल के एस्टर के साथ किया जाता है और उत्पाद को हाइड्रोलाइज किया जाता है, तो पहले एक ट्राईकार्बोक्सिलिक अम्ल बनता है, जो गर्म करने पर डाइकार्बोक्सिलिक अम्ल देता है।



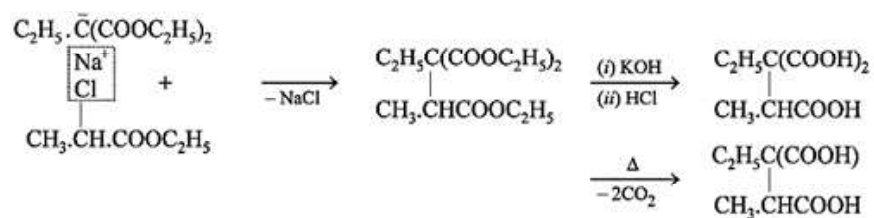
ऑर्गेनो-मेटालिक यौगिकों के एनोलेट्स द्वारा कार्बनिक संश्लेषण

टिप्पणी

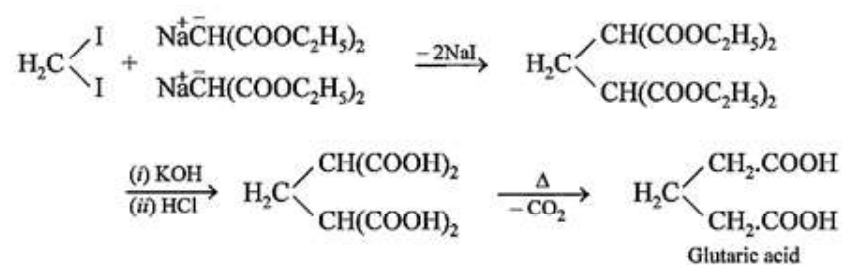
ऑर्गेनो-मेटालिक यौगिकों के एनोलेट्स द्वारा कार्बनिक संश्लेषण

टिप्पणी

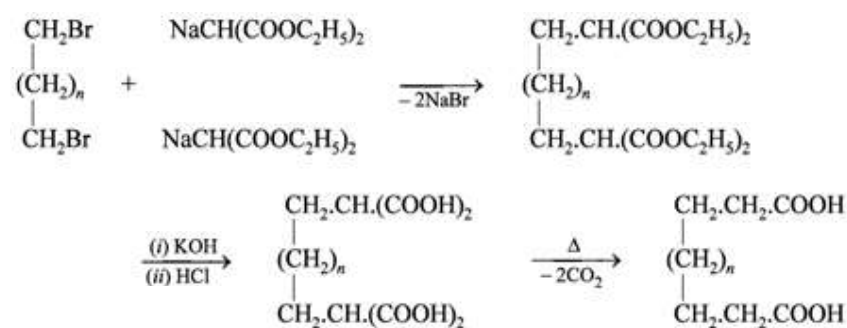
सोडिओल्काइल मैलोनिक एस्टर और मोनो या डायकोल क्लोरोएसेटिक एस्टर का उपयोग करके, ऐल्काईल स्यूसिनिक अम्ल तैयार किया जा सकता है।



c) मेथिलीन आयोडाइड और मोनो सोडियोमलोनिक एस्टर का उपयोग करके, ग्लूटेरिक अम्ल प्राप्त किया जा सकता है।

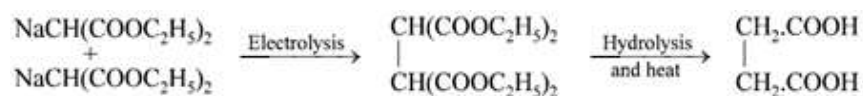


इसी तरह ऐल्किलीन डायहाइड्रस का उपयोग करके अन्य उच्च सदस्यों को तैयार किया जा सकता है। उदाहरण



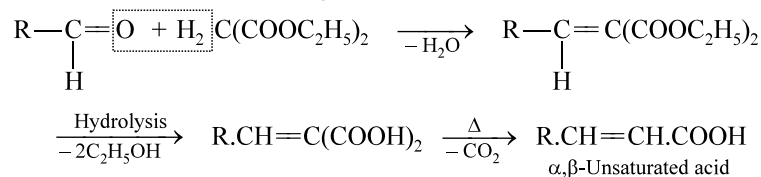
यदि $n = 1$ है, तो अंतिम उत्पाद पिमेलिक अम्ल है।

d) सोडियोमलोनिक एस्टर या सोडियोअलकिलमलोनिक एस्टर के विद्युतपघटन द्वारा, स्यूसिनिक या ऐल्काईल स्यूसिनिक अम्ल तैयार किए जा सकते हैं।

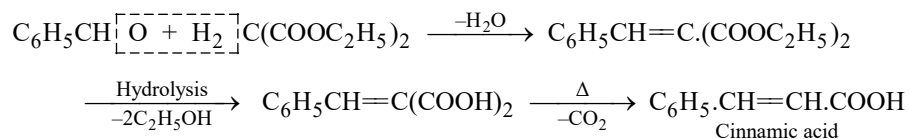


3. α, β – असंतृप्त अम्लों का संश्लेषण : पाइरीडिन, पिपरिडाइन आदि कार्बनिक आधार की उपस्थिति में, मैलोनिक इस्टर ऐल्डिहाइड या केटोन

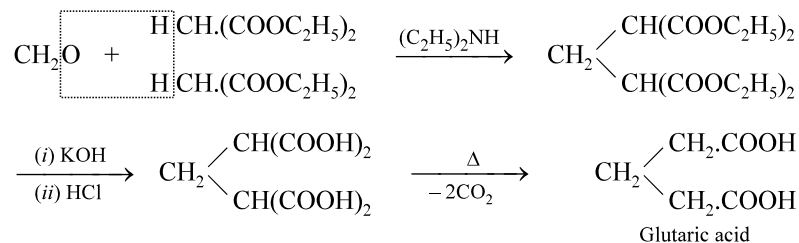
(नोनयागेल (Knoevenagel) रिएक्शन) के साथ संघनित होता है। हाइड्रोलिसिस और परितप्त पर उत्पाद असंतृप्त अम्ल बनाता है।



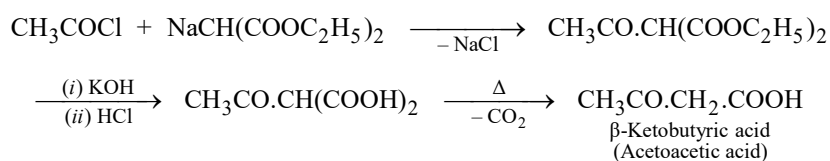
यदि बेन्जाल्डिहाइड मैलोनिक एस्टर के साथ संघनित होता है, तो सिनामिक अम्ल प्राप्त होता है।



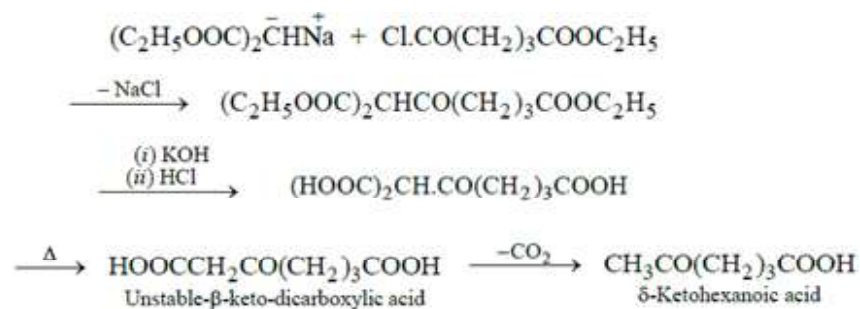
हालांकि, अगर फॉर्मेलडीहाइड को डायथाइलैमाइन और उत्पाद हाइड्रोलाइज्ड और डिकारबोसीलेटेड, ग्लूटारिक अम्ल परिणामों की उपस्थिति में मैलोनिक एस्टर के साथ संघनित किया जाता है।



4. कीटो अम्ल का संश्लेषण : जब सोडियोमलोनिक एस्टर को एक अम्ल क्लोराइड के साथ जांच किया जाता है, तो कीटो अम्ल हाइड्रोलाइजिंग और उत्पाद को गर्म करके बनता है।



उच्च कीटो अम्ल एक डाइकारबोक्सालिक अम्ल जैसे अम्ल क्लोराइड-एस्टर व्युत्पन्न के साथ सोडियोमलोनिक एस्टर का जांच करके प्राप्त किया जा सकता है। उदाहरण: δ -केटोहेक्सानोइक अम्ल को नीचे दिखाए अनुसार प्राप्त किया जा सकता है:



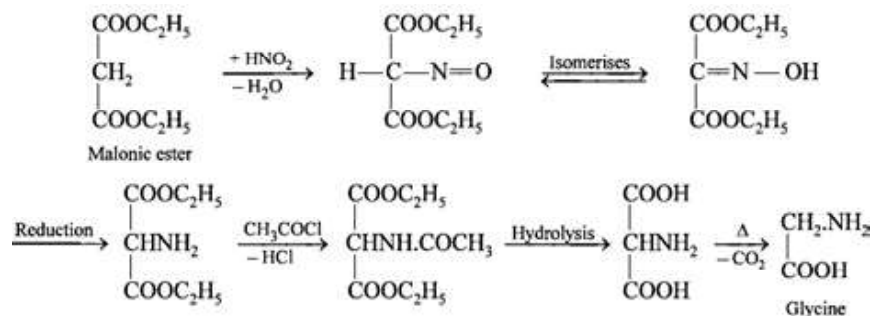
ऑर्गेनो-मेटालिक यौगिकों के एनोलेट्स द्वारा कार्बनिक संश्लेषण

टिप्पणी

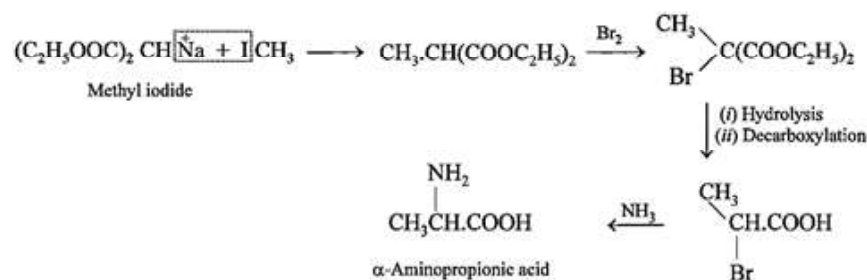
ऑर्गेनो-मेटालिक यौगिकों के एनोलेट्स द्वारा कार्बनिक संश्लेषण

टिप्पणी

5. α -अमीनो अम्ल का संश्लेषण : एक एमिनो अम्ल निम्नलिखित प्रक्रिया द्वारा तैयार किया जा सकता है:

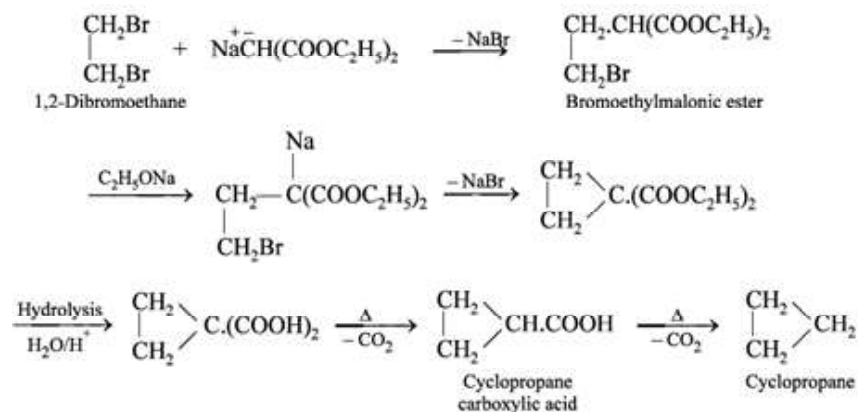


α -अमीनो अम्ल को सोडियोमलोनिक एस्टर से शुरू करके भी प्राप्त किया जा सकता है। विधि α -एमीनोप्रोपेनिक अम्ल (अलैनिन) की तैयारी के लिए चित्रित किया गया है।

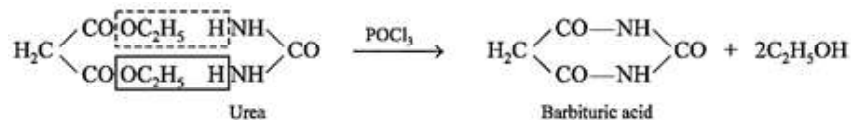


यदि बेंजिल आयोडाइड ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{I}$) का उपयोग सोडियोमलोनिक एस्टर के साथ संघनित करने के लिए किया जाता है, एमिनो- फेनिलप्रोपियनिक अम्ल (फेनिलएलनिन) $-\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2(\text{NH}_2).\text{COOH}$ - प्राप्त किया जाता है।

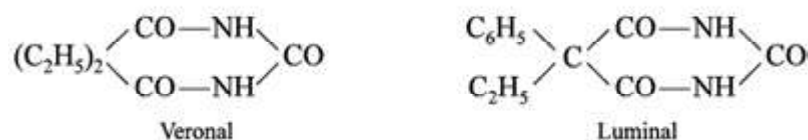
6. एलिसिलिक यौगिकों का संश्लेषण : सोडियोमलोनिक एस्टर के साथ एलकिनील डायहैलाइड के संघनन द्वारा एलिसिलिक यौगिक तैयार किए जा सकते हैं। जब हेलोएलकेल मॅलोनिक एस्टर का गठन किया जाता है, जब सोडियम एथोक्साइड के साथ जांच किया जाता है, तो साइक्लोअल्केन कार्बोक्सिलिक अम्ल बनाने के लिए एक अन्तःआणविक अल्कीलेशन प्रतिक्रिया होती है। इस विधि द्वारा साइक्लोप्रोपेन की तैयारी नीचे दी गई है:



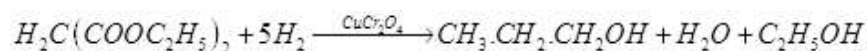
7. हेट्रोसाइक्लिक यौगिकों का संश्लेषण : $POCl_3$ की उपस्थिति में, मैलोनिक इस्टर यूरिया के साथ संघनित होकर मैलोनिल्यूरिया का निर्माण करता है, जिसे सामान्यतः बार्बिटयूरिक अम्ल कहते हैं।



वेरानल (बार्बीटोन) और ल्यूमिनल बार्बिटयूरिक अम्ल के महत्वपूर्ण व्युत्पन्न हैं और सम्मोहन के रूप में उपयोग किए जाते हैं।



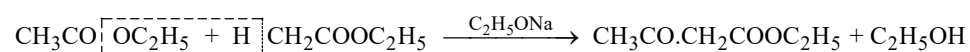
8. प्राथमिक अल्कोहॉल का संश्लेषण : जब मैलोनिक एस्टर को गर्म क्यूबिक क्रोमाइट की उपस्थिति में हाइड्रोजन के साथ अभिक्रिया किया जाता है, कार्बोहॉक्सी समूह में से एक को $-\text{CH}_2\text{OH}$ और दूसरे को $-\text{CH}_3$ समूह में घटाया जाता है।



प्रोपेनोल-1

2.11 एथिल एसीटोएसिटेट

एथिल एसीटोएसिटेट एसिटोएसिटिक अम्ल का एथिल इस्टर है और इसे एथिल एसिटेट के एसिटाइल व्युत्पन्न के रूप में भी माना जा सकता है।



उपक्रम

- 1) यह एक क्षार जैसे, सोडियम एथोक्साइड की उपस्थिति में एथिल एसीटेट के दो अणुओं के संघनन द्वारा तैयार किया जाता है। प्रतिक्रिया को क्लेसेन का संघनन कहा जाता है।

शुद्ध और निर्जल एथिल एसीटेट (10 भाग) को एक गोल पेंदी की फ्लास्क में लिया जाता है, जिसे रिफ्लक्स कनडेन्स (Reflux Condenser) के साथ लगाया जाता है। फ्लास्क में कुछ पूर्ण एल्कोहल और सोडियम तार (1 भाग) जोड़ा जाता है। एक तेज प्रतिक्रिया शुरू होती है और हाइड्रोजन गैस मुक्त हो जाती है। जब हाइड्रोजन की मुक्ति बंद हो जाती है, तो फ्लास्क को पानी के स्नान पर थोड़ा गर्म किया जाता है। एक अर्ध-ठोस पिंड के ठंडा करने पर जिसमें एसिटोएसिटिक एस्टर का सोडियम लवण होता है, तो सोडियम एथोक्साइड और अप्रतिक्रिया व्यक्त एथिल एसीटेट अलग होता है। तब इसे तनु एसिटिक अम्ल के साथ

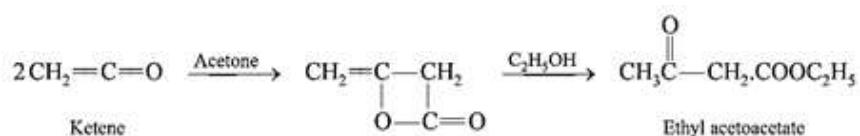
ऑर्गेनो-मेटालिक यौगिकों के एनोलेट्स द्वारा कार्बनिक संश्लेषण

टिप्पणी

टिप्पणी

एसिडाइज्ड किया जाता है और सोडियम क्लोराइड का संतृप्त घोल मिलाया जाता है। जब एथिल ऐसीटेट और एसीटोएसिटिक एसेटेट अलग परत बनाते हैं जो आंशिक या भिन्नात्मक आसवन पर एथिल ऐसीटेट (b.p.78C) और (b.p.181C) एसीटोएसिटिक एसेटेट देता है। आसवन द्वारा शुद्धिकरण कम दबाव के तहत किया जाता है।

- 2) एथिल एसीटोएसिटेट को एसीटोन विलयन में पोलीमराइजिंग कीटोन के द्वारा औद्योगिक रूप से तैयार किया जाता है और तब डाइकीटोन को एल्कोहॉल के साथ संसाधित किया जाता है।



गुण

भौतिक : यह एक बेरंग, सुखद महक तरल (b.p.181°C) है। यह आंशिक रूप से विघटित हो जाता है और इसलिए कम दबाव में आसुत हो जाता है। यह जल में घुलनशील है, लेकिन एल्कोहॉल और ईथर में आसानी से घुलनशील है। यद्यपि लिटमस के लिए तटस्थ, यह तनु सोडियम हाइड्रॉक्साइड में घुलनशील है ; यह ऐनोल आकार है जो सोडियम नमक देने के लिए घुल जाता है।

रासायनिक : एसिटोएसिटिक एस्टर केटोन के साथ-साथ एल्कोहॉल के रूप में बर्ताव करता है जो इस तथ्य के कारण होता है कि यह केटो एन्नोल-टौटोमेरिज्म (खंड 7.18) प्रदर्शित करता है।



संतुलित मिश्रण में ये दोनों रूप समाहित रहते हैं किन्तु एनोलिक रूप की प्रतिशतता बहुत कम है। सामान्य तापमान पर इसका आकार लगभग 7.5 प्रतिशत है। घुलनशीलता की डिग्री विलायक की प्रकृति पर निर्भर करती है। ग्लेशियल एसिटिक अम्ल में यह 5 से 7 प्रतिशत है, जबकि पेट्रोलियम ईथर में यह 46.4 प्रतिशत है।

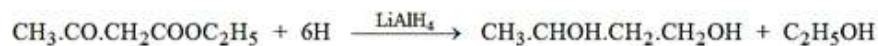
2.11.1 केटोनिक रूप से जुड़ी प्रतिक्रियाएं

- (i) **कमी :** जब सोडियम अमलगम और एल्कोहल से या पाइरिडीन एसिटोएसिटिक एस्टर में निकेल या लिथियम हाइड्राइड की उपस्थिति में हाइड्रोजन से कम किया जाता है तो β - हाइड्रोक्सीब्यूटिरिक इस्टर का निर्माण होता है।

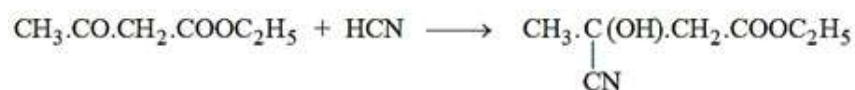


हालांकि पाइरिडाइन की अनुपस्थिति में लिथियम एल्युमिनियम हाइड्राइड के साथ यह कम करके 1,3-Butanediol (ब्यूटेना-डाइऑल) हो जाता है।

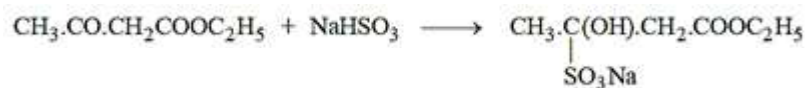
ऑर्गेनो-मेटालिक यौगिकों के एनोलेट्स द्वारा कार्बनिक संश्लेषण



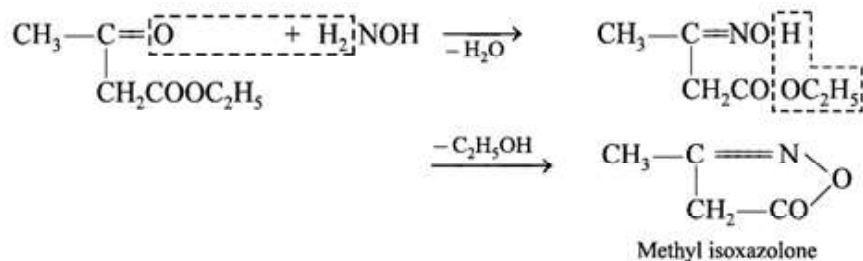
- (ii) हाइड्रोजन सायनाइड के साथ प्रतिक्रिया : अन्य कीटोन्स की तरह यह भी साइनोहाइड्रिन बनाती है।



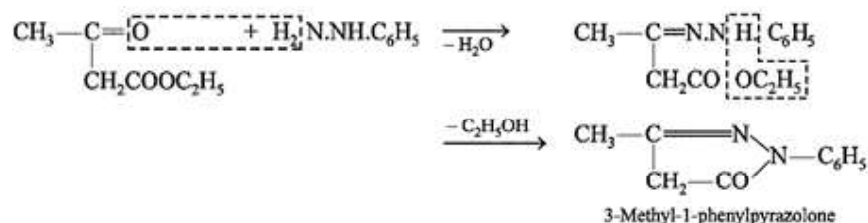
- (iii) सोडियम बिसल्फाइट के साथ प्रतिक्रिया : सोडियम बिसल्फाइट के संतृप्त जलीय घोल के साथ उपचार करने पर यह क्रिस्टलीय अतिरिक्त यौगिक बनाता है।



- (iv) हाइड्रॉक्सीलामाइन के साथ प्रतिक्रिया : हाइड्रॉक्सीलामाइन के साथ यह ऑक्सीम बनता है जो तुरंत एल्कोहॉल के अणु को खो देता है और मिथाइल आइसोजैसोलोन का निर्माण करता है।



- (v) फेनिलहाइड्राजीन की क्रिया : फेनिलहाइड्राजीन में यह सबसे पहले फेनिलहाइड्रजोन बनता है, जो एल्कोहल के अणु को खो देता है और 3-मिथाइल-1-फेनिल-पाइरोजोलोन का निर्माण करता है।

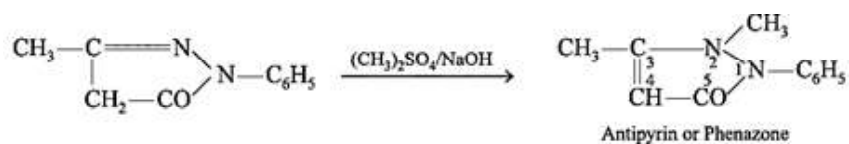


3-मिथाइल-1-फेनिलपाइराजोलोन जब मिथाइल सल्फेट से उपचारित किया जाता है तो उसमें 2,3-डाइमिथाइल-1-फेनिलपाइराजोल-5-ओन (एंटीपायरिन या फेनाजोन) का प्रयोग होता है।

टिप्पणी

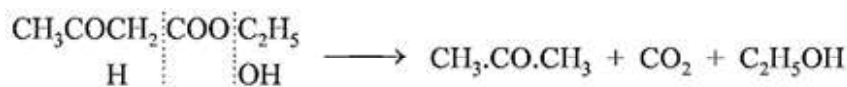
ऑर्गेनो-मेटालिक यौगिकों
के एनोलेट्स द्वारा
कार्बनिक संश्लेषण

टिप्पणी



इसका उपयोग एन्टीपीरेक्टिक के रूप में किया जाता है।

- (vi) **केटोनिक जलीय विश्लेषण** : जब तनु को जलीय या अल्कोहलिक पोटेशियम हाइड्रॉक्साइड के साथ उबाला जाता है, तो सल्फ्यूरिक अम्ल या बरैटा तरल करते हैं, एसीटोएसिटिक एस्टर को केटोन (एसीटोन) बनाने के लिए हाइड्रोलाइज्ड किया जाता है। चूंकि इस हाइड्रोलिसिस में मुख्य उत्पाद केटोन है, इसे केटोनिक हाइड्रोलिसिस कहा जाता है।



फास्फोरिक अम्ल के 85 प्रतिशत विलयन में किटोन की उत्पादन 95 प्रतिशत तक हो सकती है।

- (vii) **अम्ल का जलीय अपघटन** ¹ : जब सांद्रित अल्कोहलिक पोटेशियम हाइड्रॉक्साइड के साथ उबाला जाता है तो इसे अम्लों के निर्माण के लिए हाइड्रोलाइज्ड होता है। इसलिए नाम



- (viii) **सामान्य जलीय विश्लेषण** : हालांकि, ठंड और तरलीय पोटेशियम हाइड्रॉक्साइड के साथ सामान्य **जलीय विश्लेषण** होता है जिसके परिणामस्वरूप पोटेशियम एसीटेट का निर्माण होता है।



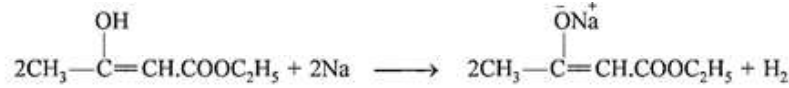
यदि पोटेशियम एसीटोएसिटेट युक्त विलयन को एसिडिफाइड किया जाता है, तो इसे ईथर से निकाला जाता है और तब ईथर को सावधानी से कम दबाव में से निकाला जाता है और एसीटोएसिटिक अम्ल प्राप्त होता है।

केटोनिक, अम्ल और सामान्य **जलीय विश्लेषण** विभिन्न अम्ल, कीटोन्स आदि की तैयारी में उपयोगी होते हैं जो एसीटोएसिटिक एस्टर के मोनो और डाइएल्किल व्युत्पन्न शब्द का निर्माण करते हैं।

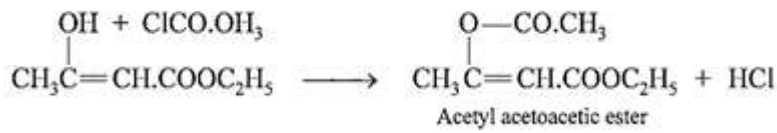
2.11.2 एनोलिक रूप से जुड़ी प्रतिक्रियाएं

- (i) **सोडियम या सोडियम एथोक्साइड के साथ प्रतिक्रिया** : सोडियम या सोडियम एथोक्साइड के साथ, यह सोडियो, व्युत्पन्न शब्द बनाता है।

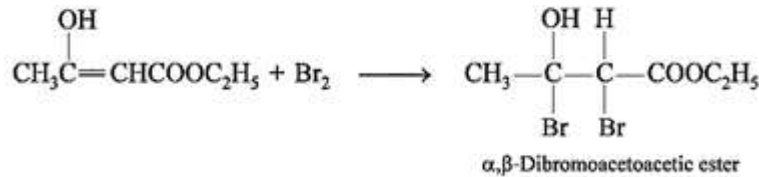
टिप्पणी



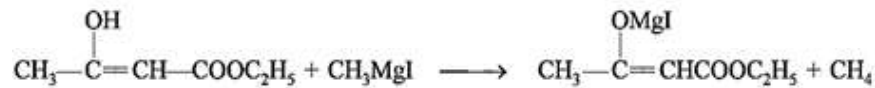
- (ii) **फेरिक क्लोराइड के साथ प्रतिक्रिया :** $>\text{C}=\text{C}-\text{OH}$ समूह (जैसे फिनोल में) की उपस्थिति के कारण एसीटोएसिटिक एस्टर फेरिक क्लोराइड के साथ बैंगनी रंग देता है।
- (iii) **एसिटाइलेशन :** एसिटाइल क्लोराइड के साथ यह एक एसिटाइल व्युत्पन्न बनाता है।



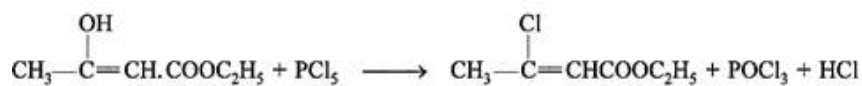
- (iv) **ब्रोमिन के साथ प्रतिक्रिया :** ओलेफिनिक सहलग्नता की उपस्थिति के कारण यह एथनोलिक ब्रोमीन के साथ अतिरिक्त उत्पाद बनाता है।



- (v) **ग्रिनार्ड अभिकर्मक के साथ प्रतिक्रिया :** यह हाइड्रोकार्बन बनाने के लिए ग्रिनार्ड अभिकर्मक के साथ प्रतिक्रिया करता है।



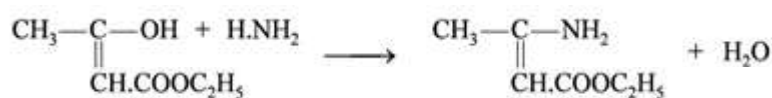
- (vi) **फास्फोरस पेंटाक्लोराइड के साथ प्रतिक्रिया :** यह β -क्लोरोक्रोटोनिक एस्टर का निर्माण करती है।



- (vii) **ऐमाइन यौगिकों के साथ प्रतिक्रिया :** यह अमोनिया के साथ-साथ प्राथमिक और माध्यमिक अमाइन के साथ β -एमिनो क्रोटोनिक एस्टर बनाने के लिए प्रतिक्रिया करता है।

ऑर्गेनो-मेटालिक यौगिकों के एनोलेट्स द्वारा कार्बनिक संश्लेषण

टिप्पणी



β-Amino crotonic ester
(β-Aminoethyl crotonate)



β-Methylamino-ethyl crotonate

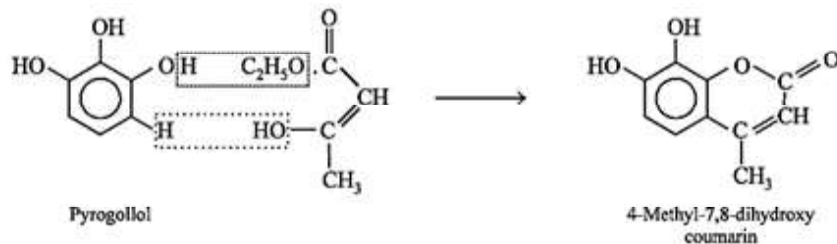


β-Dimethylamino ethyl crotonate

(viii) डायजोमीथेन के साथ प्रतिक्रिया : डायजोमीथेन से प्राप्त यह एथिल क्रोटोनेट का मिथाइल ईथर बनाता है।

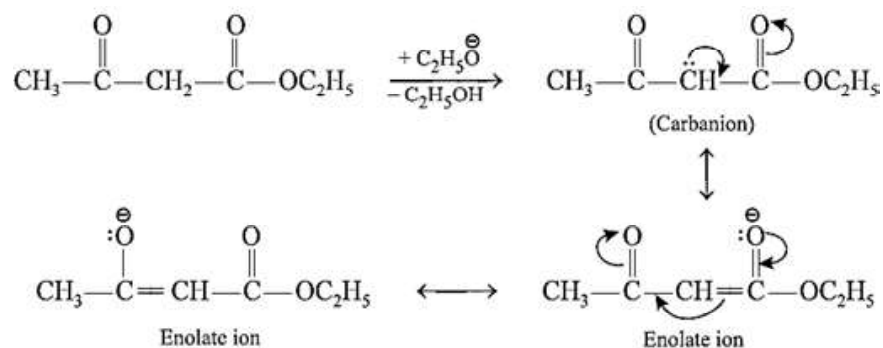


(ix) पाइरोगेलोल के साथ प्रतिक्रिया.: जब एक निर्जलित प्रक्रिया कारक की उपस्थिति में पाइरोगेलोल के साथ सघन होता है, तो यह क्यूमेरिन व्युत्पन्न बनाता है।

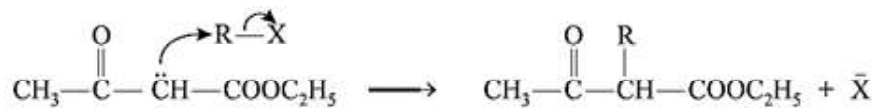


सिंथेटिक अनुप्रयोग

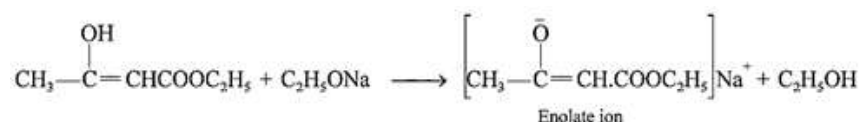
इलेक्ट्रान कार्बोनिल समूहों को वापस लेने के कारण दोनों ओर सक्रिय मेथिलिन समूह की उपस्थिति के कारण एसेटोएसिटिक इस्टर एक अम्ल के रूप में कार्य करता है जो प्रतिध्वनि स्थिर होता है और इससे विशिष्ट न्यूक्लियोफिलिएशन प्रतिस्थापन प्रतिक्रिया हो सकती है।



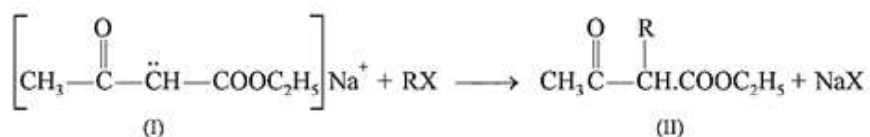
एथिल एसिटोएसेटेट के ऐल्काईल व्युत्पन्न को तैयार करते समय यह पाया गया है कि ऐल्काईल हैलाइड के साथ प्रतिक्रिया S_N2 प्रणाली का अनुसरण करती है इसलिए आक्रमण कार्बन परमाणु पर होना चाहिए।



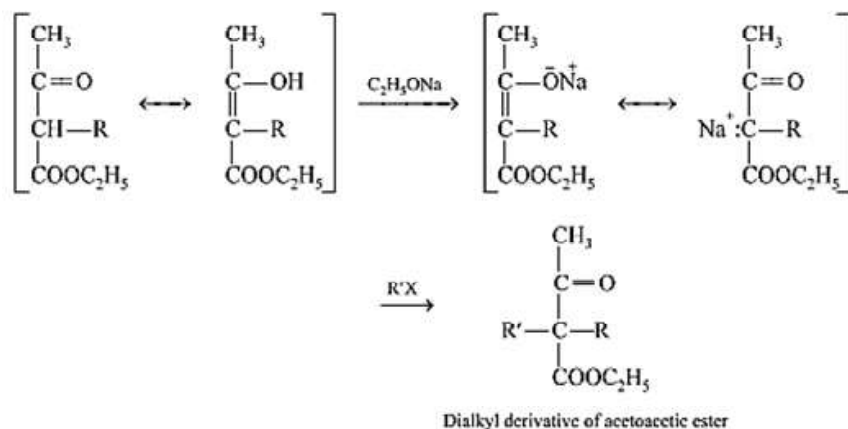
इसलिए क्षारीय व्युत्पन्न गठन कार्बोनियन के माध्यम से होता है। मोनो और डायलकिल व्युत्पन्न को नीचे दिए गए अनुसार प्राप्त किया जा सकता है। पहले चरण में एसिटोएसिटिक एस्टर का सोडियम एथोक्साइड से उपचार किया जाता है जब सोडियो एसिटोएसिटिक इस्टर बनता है। यह एनोल रूप है जो प्रतिक्रिया करता है।



यह पहले समझाया जा चुका है कि ऐल्काईल हैलाइड के साथ प्रतिक्रिया करने के लिए आयन कार्बोनेट में परिवर्तन करता है।



द्वितीय ऐल्काईल समूह को शुरू करने के लिए मोनोऐल्किल व्युत्पन्न (II) एक एनोल रूप में फिर से बदल जाता है जो सोडियम एथोक्साइड से प्रतिक्रिया करता है और उसके बाद ऐल्काईल हैलाइड डायलकिल व्युत्पन्न का कार्य करता है।

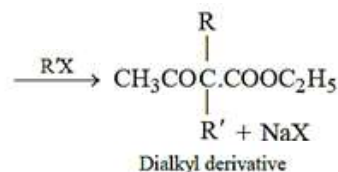
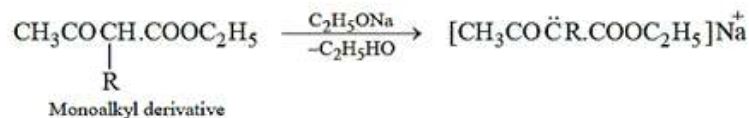
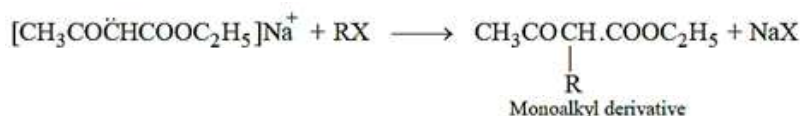


इसलिए यह समझा जाना चाहिए कि ऐल्काईल दोनों समूहों को एक साथ ही एक ही चरण में लागू नहीं किया जा सकता क्योंकि हाइड्रोजन का विस्थापित सोडियम एथोक्साइड द्वारा केवल एक ही हाइड्रोजन परमाणु द्वारा किया जा सकता है। एनोलिक रूप दो बार गठित है जो ऐल्काईल हैलाइड के साथ प्रतिक्रिया को सुगम बनाने के लिए कारबानियन रूप में परिवर्तन करता है। सादगी के लिए एसिटोएसिटिक एस्टर के लिए ऐल्किलेशन नीचे दिया गया है।

ऑर्गेनो-मेटालिक यौगिकों के एनोलेट्स द्वारा कार्बनिक संश्लेषण

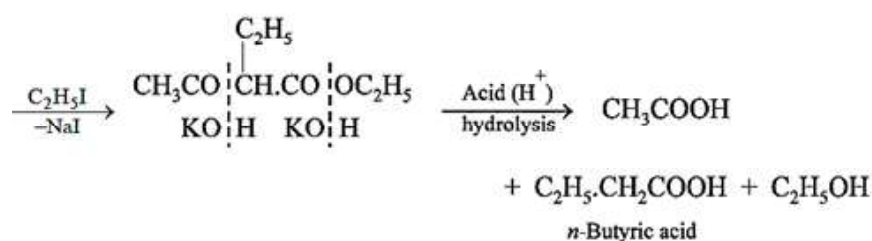
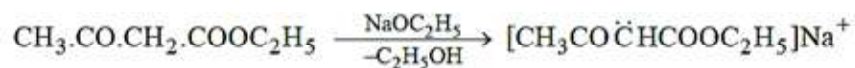
टिप्पणी

टिप्पणी



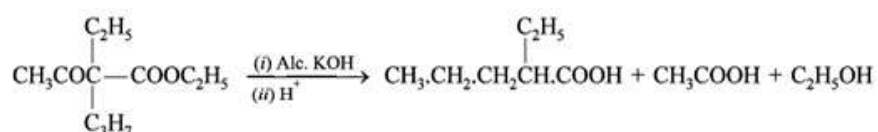
1. **मोनोकार्बॉक्सिलिक अम्ल का संश्लेषण :** मोनोकार्बॉक्सिलिक अम्ल के संश्लेषण में एसिटोएसिटिक एस्टर के उचित ऐल्काईल या डायलकिल व्युत्पन्न को पहले तैयार किया जाता है और फिर अम्ल हाइड्रोलिसिस के अधीन किया जाता है। केवल उन मोनोकार्बॉक्सिलिक अम्ल को संश्लेषित किया जा सकता है जो या तो सीधे-चेन अम्ल होते हैं या जहां ब्रान्जिंग α कार्बन परमाणु पर होते हैं। ब्यूटिरिक अम्ल और एथिल-प्रोपाइल-एसिटिक अम्ल नीचे दिए गए अनुसार प्राप्त होते हैं:

i) *n*-बुटीरिक अम्ल : इसे बनाने के लिए हमें एथिलेनोएसिटिक इस्टर तैयार करना होगा और उसके बाद इसे सांद्रित एथानोलिक पोटेशियम हाइड्रॉक्साइड का प्रयोग करके अम्ल हाइड्रोलिसिस के अधीन रखना होगा।



अन्य सीधे कार्बोक्सिलिक अम्ल एसिटोएसिटिक एस्टर के ऐल्काईल व्युत्पन्न को चुनकर इसी प्रकार प्राप्त किए जा सकते हैं।

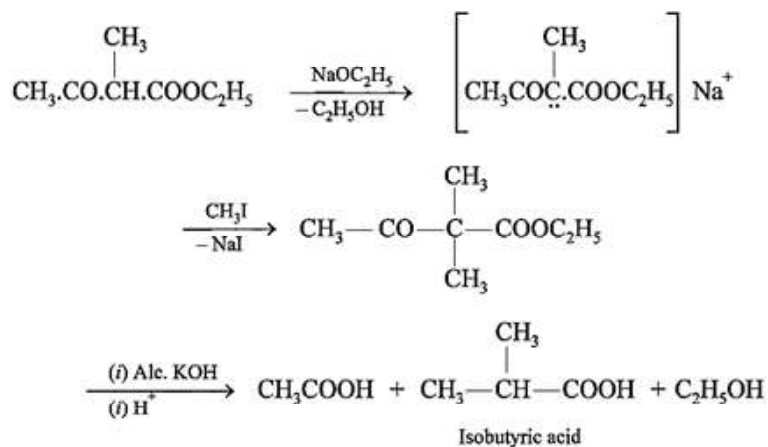
ii) α -एथिल-*n*-वैलेरिक अम्ल (एथिलप्रॉपिलेलेक्टिक अम्ल): एथिल प्रॉपिल एसिटो एसिटिक एस्टर α -प्रतिस्थापित मोनोकार्बोक्सिलिक अम्ल से शुरू करने पर α -एथिल-*n*-वैलेरिक अम्ल प्राप्त किया जा सकता है।



डाइलकील व्युत्पन्न को ऊपर वर्णित विधि से प्राप्त किया जा सकता है। अगर डाइमेथाइलएसैटोएसेटिक एस्टर को अम्ल हाइड्रोलाइसिस के अधीन किया जाता है आइसोब्यूट्रिक अम्ल प्राप्त किया जाता है।

ऑर्गेनो-मेटालिक यौगिकों के एनोलेट्स द्वारा कार्बनिक संश्लेषण

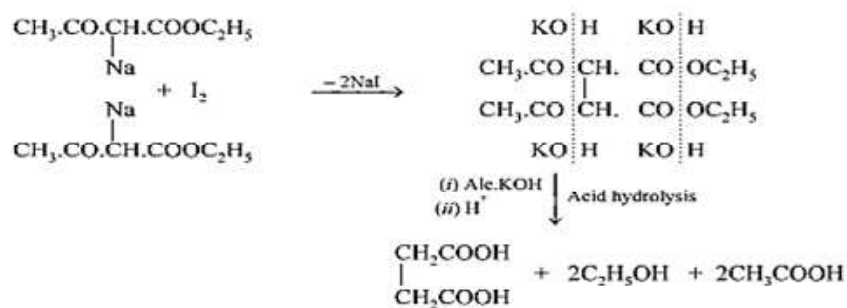
टिप्पणी



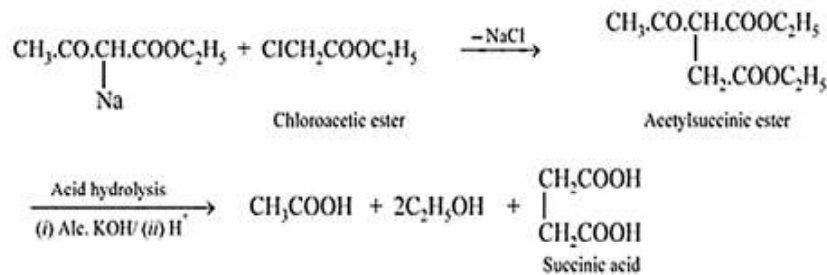
2. डाइकार्बॉक्सिलिक अम्ल का संश्लेषण

(i) स्यूसेनिक अम्ल : स्यूसेनिक अम्ल आयोडीन या क्लोरोएसेटिक एस्टर के मोनोसोडियो व्युत्पन्न के साथ अम्ल हाइड्रोलाइसिस के साथ इलाज के द्वारा तैयार किया जा सकता है।

विधि I

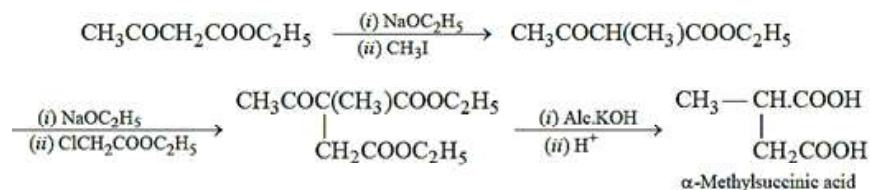


विधि II

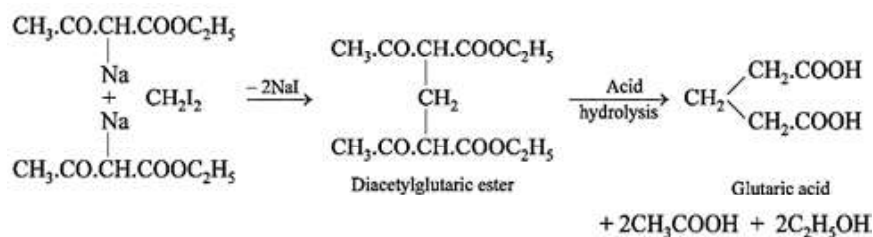


टिप्पणी

स्थानापन्न स्यूसेनिक अम्ल को आयोडीन के साथ या एक उपयुक्त α -हैलोजेन प्रतिस्थापित एस्टर के साथ ऐल्काईलएसेटोएसेटिक एस्टर के सोडियो व्युत्पन्न का इलाज करके तैयार किया जा सकता है। उदाहरण के लिए, α -मेथाइलस्यूसेनिक अम्ल को निम्नानुसार संश्लेषित किया जा सकता है:

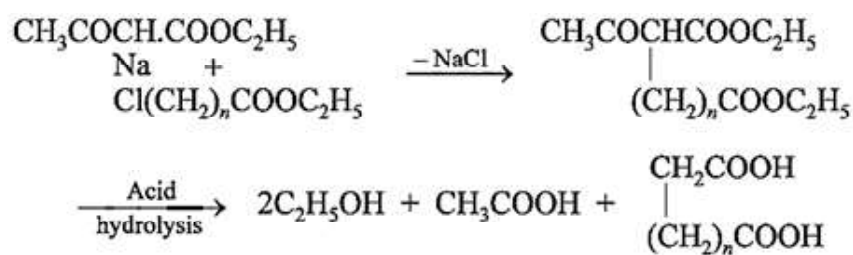


(ii) उच्च डिबासिक अम्ल : उच्च डिबासिक अम्ल एस्टर हाइड्रॉलिसिस द्वारा उपयुक्त एल्काइलिन हैलिड के साथ एस्टर के सोडियो व्युत्पन्न का इलाज करके तैयार किया जाता है। मेथिलीन आयोडाइड के उपयोग से हमें ग्लूटेरिक अम्ल मिलता है।



इसी तरह एडिपिक या पिमेलिक अम्लआदि कार्बन शृंखला के सिरों पर हैलोजेन परमाणुओं को ले जाने वाले डायलोकलैक के साथ एसिटोएसेटिक एस्टर के सोडियो व्युत्पन्न का इलाज करके तैयार किया जा सकता है।

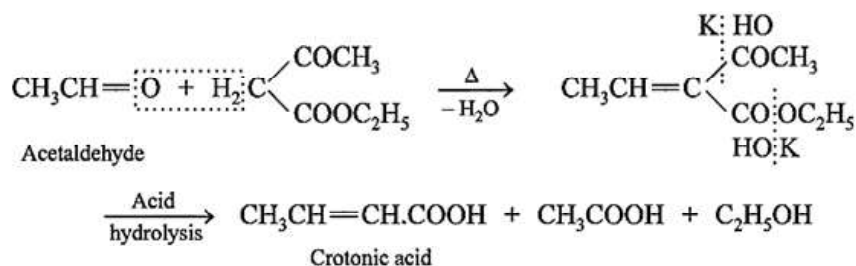
वैकल्पिक रूप से वे अम्ल हाइड्रॉलिसिस द्वारा पीछा उपयुक्त हेलोस्टर के साथ एस्टर के सोडियो व्युत्पन्न का इलाज करके तैयार किया जा सकता है।



जहाँ n में 1 के बाद से मान हो सकते हैं।

यदि $n = 1$, एसिड स्यूसेनिक अम्ल है, यदि $n = 2$, तो यह ग्लूटेरिक अम्ल और इसी तरह है।

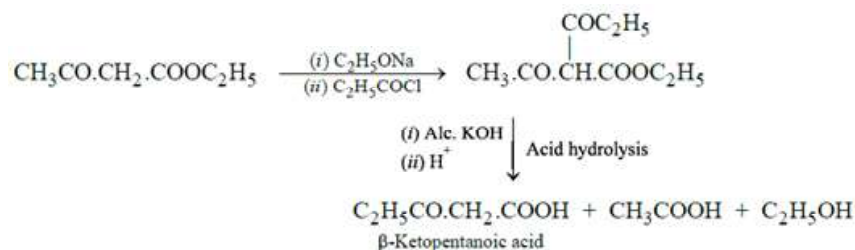
3. α, β असंतृप्त अम्लों का संश्लेषण : एक एल्डिहाइड या कीटोन के साथ एसिटोएसेटिक एस्टर के संघनन द्वारा प्राप्त उत्पाद अम्ल हाइड्रोलिसिस पर एक, α, β असंतृप्त अम्ल देता है।



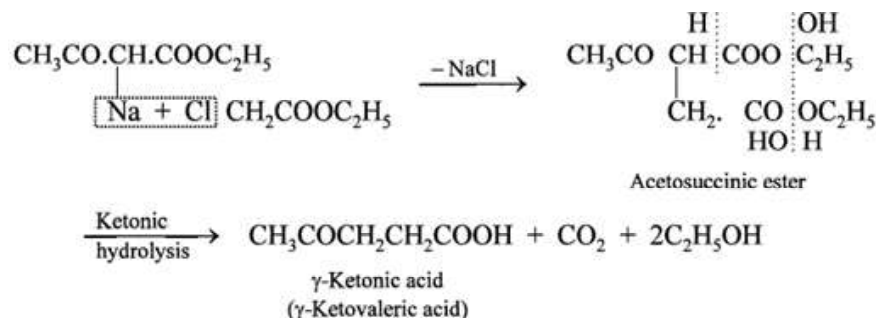
ऑर्गेनो-मेटालिक यौगिकों के एनोलेट्स द्वारा कार्बनिक संश्लेषण

टिप्पणी

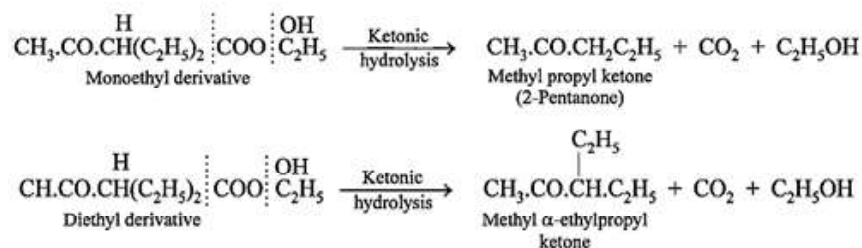
4. **β-केटोनिक अम्ल का संश्लेषण :** जब अम्ल हाइड्रोलिसिस रूपों-एसिटिक अम्ल के अधीन होने पर प्रोपियोनील क्लोराइड (एसाइल हैलाइड) के साथ सोडियोएसिटिक एस्टर के संघनन द्वारा निर्मित उत्पाद।



5. **γ-केटोनिक अम्ल का संश्लेषण :** γ-केटोनिक अम्ल α-एक्लोरोकार्बाक्सिलिक अम्ल एस्टर के साथ एस्टर के सोडियो व्युत्पन्न का इलाज करके और केटोनिक हाइड्रोलिसिस को प्राप्त उत्पाद को तैयार करके तैयार किया जाता है।



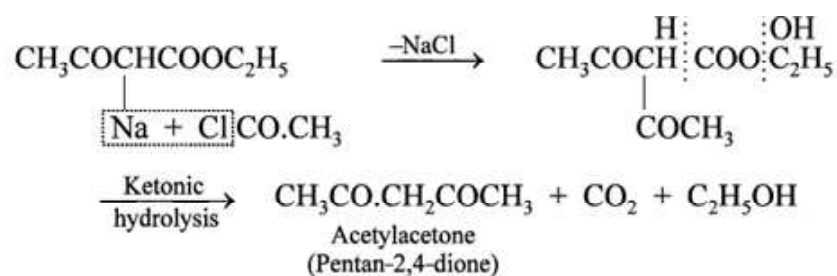
6. **मिथाइल कीटोंस का संश्लेषण :** केटोनिक हाइड्रोलिसिस पर एसिटोएसिटिक एस्टर के मोनो- और डायलकाइल डेरिवेटिव उच्च मिथाइल किटोन बनाते हैं।



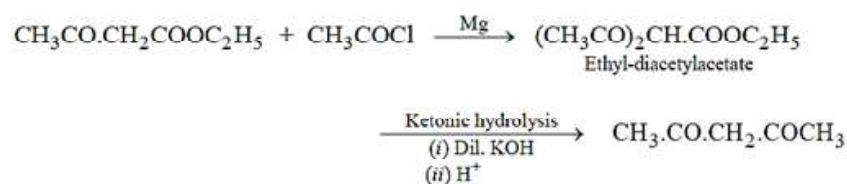
7. **1,3-डिकेटोन्स का संश्लेषण :**

(i) एसिटिक हैलाइड के साथ एस्टर के सोडियो व्युत्पन्न के संघनन द्वारा प्राप्त उत्पाद, केटोनिक हाइड्रोलिसिस पर 1,3-डिकीटोन्स बनाता है।

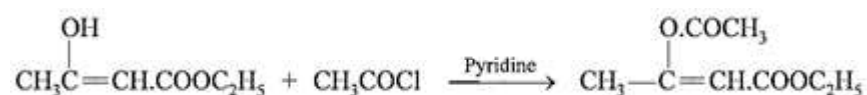
टिप्पणी



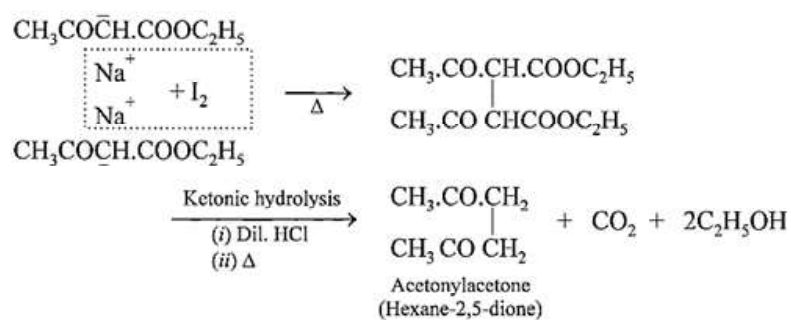
(ii) 1,3-डिकीटोन को मैग्नीशियम और अम्ल क्लोराइड के साथ बेंजीन के घोल में एसिटोएसिटिक एस्टर के उपचार द्वारा भी तैयार किया जा सकता है। उत्पाद एथिल-डायसिटिलसिटेट जब कीटोनिक हाइड्रोलिसिस के अधीन 1,3-डिकीटोन देता है।



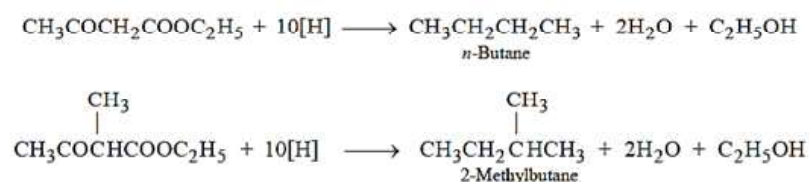
यदि उपरोक्त प्रतिक्रिया में (ii) पाइरीडीन का उपयोग विलायक के रूप में किया जाता है तो o-एसिटिलडाइरेटिव (एसिटॉक्साइक्रोटोनिक एस्टर) प्राप्त होता है।



8. एसिटोनील एसीटोन (1,4-डिकीटोन) का संश्लेषण : जब सोडियोएसिटोएसिटिक एस्टर का आयोडीन के साथ इलाज किया जाता है और उत्पाद को केटोनिक हाइड्रोलिसिस के अधीन किया जाता है, तो एसिटोनीलसेटोन प्राप्त किया जाता है।

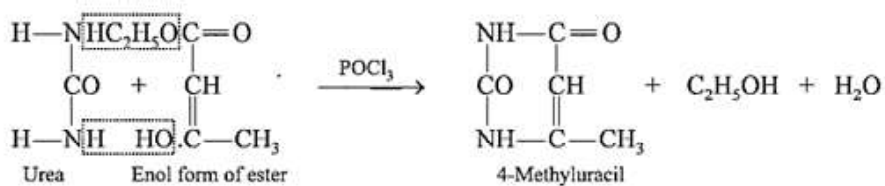


9. हाइड्रोकार्बन का संश्लेषण : एस्टर और इसके ऐल्काईल डेरिवेटिव इलेक्ट्रोलाइटिक कमी पर पैराफिन बनाते हैं।

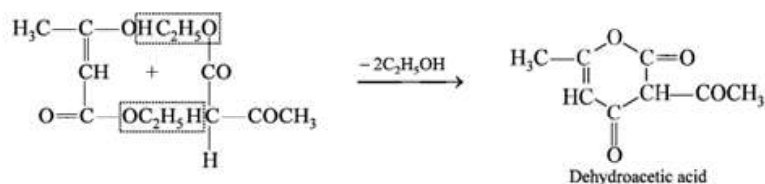


10. चक्रीय यौगिकों का संश्लेषण :

(i) यह यूरिया के साथ 4-मिथाइल यूरेसिल बनाता है।

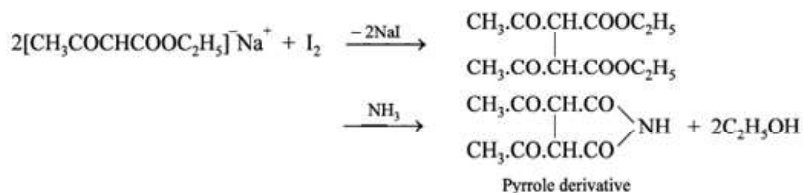


(ii) जब सोडियम बाइकार्बोनेट के ट्रेस के साथ बदला जाता है, तो एस्टर डिहाइड्रोक्वैसेटिक अम्ल बनाता है।



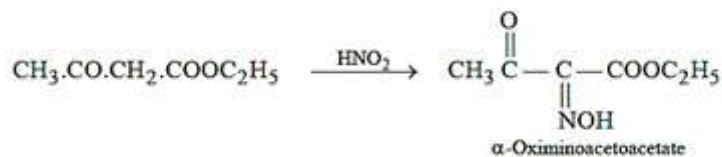
(iii) हाइड्रॉक्सिलमाइन और फेनिल हाइड्रेजिन के साथ यह क्रमशः आइसॉक्साजोलोन और पाइरोजोलोन डेरिवेटिव बनाता है।

(iv) आयोडीन और अमोनिया के साथ इसका सोडियो व्युत्पन्न रूपों पायरोल व्युत्पन्न है।

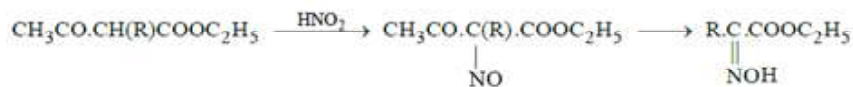


अन्य प्रतिक्रियाएँ

जब एसिटोएसिटिक अम्ल को नाइट्रस अम्ल के साथ इलाज किया जाता है। यह α -ऑक्सीमिनोएसिटोसिटेट बनाता है।



हालांकि, जब एसिटोएसिटिक एस्टर के मोनोक्लाइल व्युत्पन्न को नाइट्रस अम्ल के साथ इलाज किया जाता है, तो पहले नाइट्रोसो यौगिक का गठन किया जाता है जो ऑक्सीमिनो यौगिक देने के लिए विभाजित होता है।



ऑर्गेनो-मेटालिक यौगिकों के एनोलेट्स द्वारा कार्बनिक संश्लेषण

टिप्पणी

ऑर्गेनो-मेटालिक यौगिकों
के एनोलेट्स द्वारा
कार्बनिक संश्लेषण

टिप्पणी

कीटो-एनोल टुटोमेरिज्म और एथिल एसीटोएसीटेट की संरचना

1. इसका आणविक सूत्र $C_6H_{10}O_3$ है।

2. कीटो समूह की उपस्थिति और स्थिति

- इसके अलावा उत्पाद बनाने के लिए HCN और $NaHSO_3$ के साथ प्रतिक्रिया होती है।
- अन्य कार्बोनिल यौगिकों की तरह यह संघनन उत्पादों को हाइड्रॉक्सिलमाइन और फिनाइल हाइड्राजीन बनाता है।
- पिरिडीन में सोडियम अमलगम या लिथियम एल्यूमीनियम हाइड्राइड के साथ घटने पर यह β - हाइड्रॉक्सीब्यूटरिक एस्टर ($(CH_3 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5)$) बनाता है। यह एस्टर के β -स्थिति में कीटो समूह का संकेत है।
- तनु कास्टिक पोटाश (केटोनिक हाइड्रोलिसिस) के साथ उबालने पर यह एसीटोन, कार्बन डाइऑक्साइड और इथेनॉल बनाता है।
- यदि एस्टर को ठंडे तनु पोटेशियम हाइड्रॉक्साइड के साथ हाइड्रोलाइज किया जाता है, तो पोटेशियम एसिटोसेटेट प्राप्त होता है, जो अम्लीय होने पर ईथर के साथ निकाला जाता है और फिर कम दबाव में ठंड में हटाए गए ईथर से एसिटोसेक्टिक एसिड निकलता है। यह अम्ल तब कम हो जाता है जब ऊष्मा उत्पन्न करने वाले एसीटोन को दिखाता है जिससे यह पता चलता है कि अम्ल एक है β - कीटो अम्ल और एस्टर जिससे इसे प्राप्त किया गया था, इसलिए, एक β -कीटो एस्टर होना चाहिए।



3. एनोलिक की उपस्थिति और स्थिति $\begin{matrix} \text{OH} \\ | \\ -\text{C}=\text{CH}- \end{matrix}$ समूह

- जब एथनॉलिक ब्रोमिन घोल को एस्टर में मिलाया जाता है तो ब्रोमीन के अलावा रंग गायब हो जाता है जो ओलेफिनिक लिंकेज की उपस्थिति की ओर इशारा करता है।
- यह सोडियम के साथ प्रतिक्रिया करता है ताकि एल्कोहॉल या फेनोलिक -OH समूह की ओर इशारा करते हुए एक सोडियो व्युत्पन्न बन सके।
- यह फेरिक क्लोराइड के साथ बैंगनी रंग देता है - यौगिकों की एक संपत्ति विशेषता $\begin{matrix} \text{OH} \\ | \\ -\text{C}=\text{CH}- \end{matrix}$ समूह।
- अमोनिया और अमाइन के साथ यह β -एमिनो और β -एल्काईलएमीनो क्रोटोनिक एस्टर बनाता है, जो दर्शाता है कि -OH, β - कार्बन परमाणु से

जुड़ा हुआ है। यह आगे इस तथ्य से समर्थित है कि फॉस्फोरस पेंटाक्लोराइड के साथ यह β -क्लोरोक्रोटोनिक एस्टर बनता है।

ग्युथर (Geuther) (1863) ने एथिल एसीटेट पर सोडियम की क्रिया द्वारा इस एस्टर को तैयार किया था और स्वतंत्र रूप से फ्रैंकलैंड (Frankland) और ड्यूप्पा (Duppa) ने भी 1865 में इसी तरह की विधि द्वारा एस्टर तैयार किया था और उन्होंने एक ही यौगिक के लिए दो अलग-अलग सूत्र सुझाए थे।



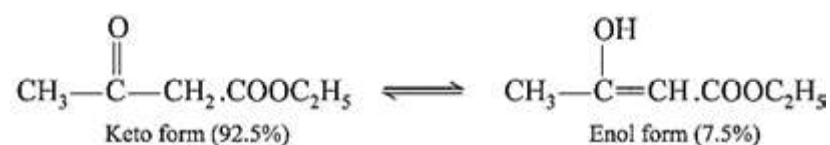
जैसा कि हमने एसिटोएसेटिक एस्टर के गुणों में ऊपर देखा है, ग्युथर और फ्रैंकलैंड और ड्यूप्पा के पास यह मानने के पर्याप्त कारण थे कि केवल उनका फार्मूला सही था। यह विवाद 1911 तक जारी रहा जब नॉर (Knorr) ने परिसर के दोनों रूपों को अलग करके इसका निपटान किया।

नॉर ने हल्के पेट्रोल या ईथर में साधारण एसिटोएसेटिक एस्टर के घोल को -78°C (सेंटीग्रेड) तक ठंडा किया और केटो फॉर्म (m.p. -39°C) के लंबे सुई के आकार के क्रिस्टल प्राप्त किए। एस्टर के इस रूप ने फेरिक क्लोराइड के साथ कोई रंग नहीं दिया, इसलिए कीटो का रूप। इसका अपवर्तनांक 1.4171 और घनत्व 1.0368 था।

एनोल फॉर्म को अलग करने के लिए उन्होंने हल्के पेट्रोल में सोडियो व्युत्पन्न को -78 डिग्री सेल्सियस पर निलंबित कर दिया और सोडियम नमक को विघटित करने के लिए पर्याप्त हाइड्रोजन क्लोराइड के साथ निलंबित एस्टर का इलाज किया। सोडियम क्लोराइड को फिल्टर्ड किया गया और विलायक को -78°C पर वाष्पित किया गया। एक रंगहीन तैलीय तरल प्राप्त किया गया था जो फेरिक क्लोराइड के साथ रंग देता था और एथेनोलिक ब्रोमिन के रंग का निर्वहन करता था। इसे एस्टर के एनोल रूप के रूप में नामित किया गया था। इसका RI, 1.4432 और घनत्व 1.0119 है।

4. एस्टर के कीटो-एनोल टॉटोमेरिज्म

यौगिक की दोहरी प्रकृति की व्याख्या करने के लिए यह माना गया था कि दो रूप एक गतिशील संतुलन में मौजूद थे। इन रूपों को टॉटोमर्स कहा जाता था और घटना को कीटो-एनोल टॉटोमेरिज्म कहा जाता था। 1885 में लार (Larr) द्वारा टॉटोमेरिज्म नाम दिया गया था।

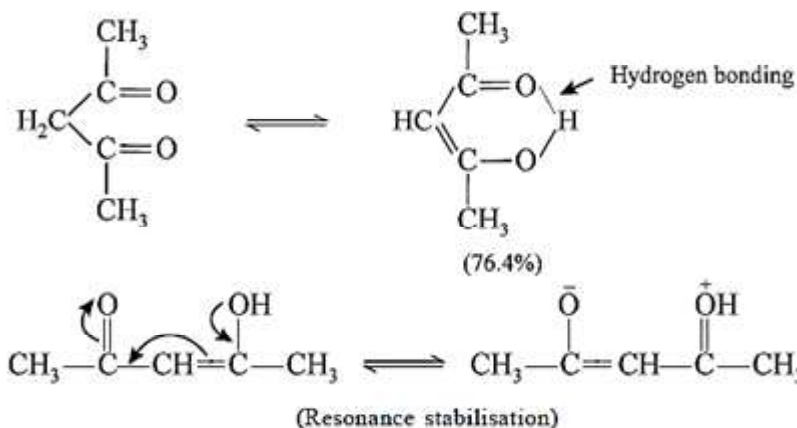


एसिटाइलसिटोन का एक और उदाहरण लेते हुए हम देखते हैं कि यहाँ यह एनोल रूप है जो अधिक स्थिर है और इसलिए घोल में इसका प्रतिशत अधिक है। अनुनाद स्थिरीकरण की स्थिरता प्रतिध्वनि स्थिरीकरण और हाइड्रोजन बंध के कारण है।

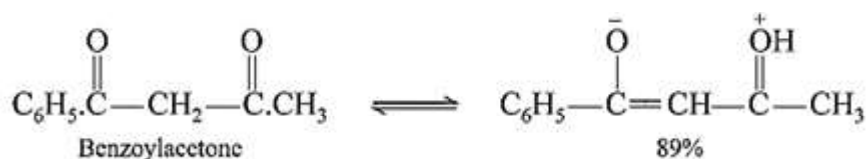
ऑर्गेनो-मेटालिक यौगिकों
के एनोलेट्स द्वारा
कार्बनिक संश्लेषण

टिप्पणी

टिप्पणी

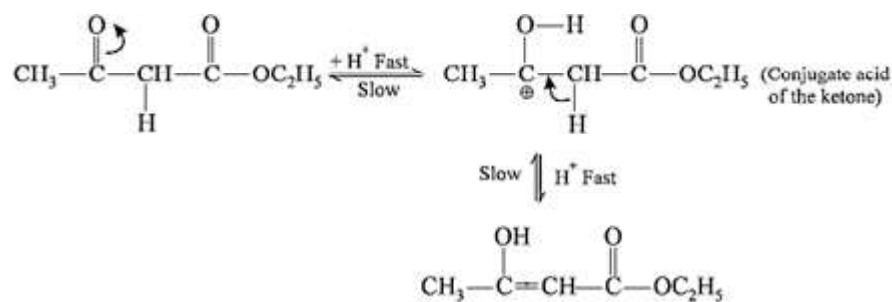


इसी तरह, बेंजोयल एसीटोन के मामले में, एसिटाइलएसिटोन के मामले में वर्णित कारणों के समान संतुलन में एनोल रूप की सीमा 89% है।

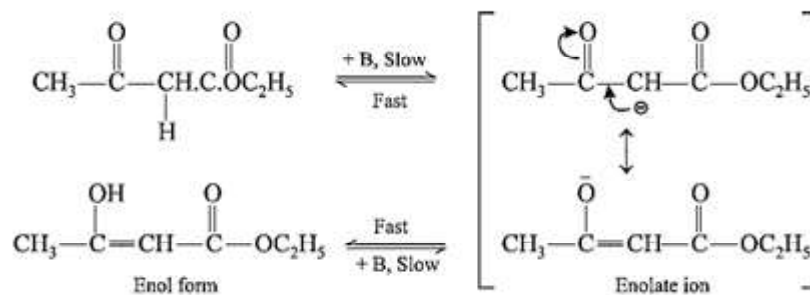


यद्यपि कीटो-एनॉल टॉटोमेरिज्म अभी भी चर्चा का विषय है, लेकिन नवीनतम विचार यह है कि अम्ल या क्षार के कम से कम निशान के बिना न तो आगे और न ही पीछे प्रतिक्रिया हो सकती है। कार्बन से ऑक्सीजन तक हाइड्रोजन की प्रत्यक्ष पारी से इंकार किया जाता है। यह दृश्य कुछ हद तक ह्यूज (Huges) और इंगोल्ड (Ingold) (1927) जैसा है। अम्ल और क्षार के तंत्र ने नीचे दिए गए कीटो-एनोल टॉटोमेरिज्म को उत्प्रेरित किया।

अम्ल उत्प्रेरित



क्षार उत्प्रेरित



यह ध्यान दिया जाना चाहिए कि आधार उत्प्रेरित गणन में एनोलेट आयन के गठन को काफी हद तक ऐल्काईल समूहों के आगमनात्मक प्रभावों द्वारा नियंत्रित किया जाता है क्योंकि क्षार समूह क्षार उत्प्रेरित प्रतिक्रिया दर को दर्शाते हैं।

स्पेक्ट्रोस्कोपी साक्ष्य

पराबैंगनी अवशोषण में, एक टॉटोमेरिक रूप में आमतौर पर एक उच्च संयुग्मित क्रोमोफोर होता है और इसलिए अन्य रूप से मजबूत अवशोषण होता है। इस प्रकार एसिटोएसेटिक एस्टर के कीटो और एनोल रूप दोनों पराबैंगनी में अवशोषित होते हैं, लेकिन संयुग्मन के कारण एनॉलिक रूप के कारण अवशोषण मजबूत होता है।

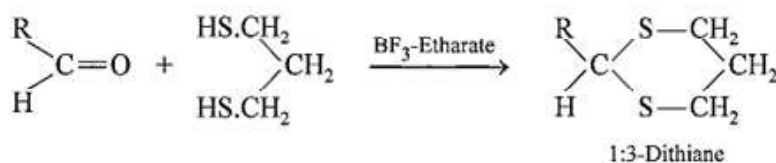


244 nm बैंड की ताकत से टॉटोमेरिक में एनॉलिक रूप के प्रतिशत की गणना की जा सकती है। इस प्रकार यह पाया गया है कि हेक्सेन, ईथर और एल्कोहॉल विलयन में क्रमशः एसिटोएसेटिक एस्टर 50, 32 और 12 के लिए एनॉलिक रूप का प्रतिशत है।

स्पेक्ट्रम प्रतिक्रियाशील मेथिलीन यौगिक में टॉटोमेरिज्म के अध्ययन के लिए शायद सबसे शक्तिशाली भौतिक विधि है। इस प्रकार एसिटाइलसिटोन का स्पेक्ट्रम अवशोषण को दर्शाता है।—OH, =CH—, —CH₂—, —COCH₃ (कीटो के साथ-साथ एनॉलिक रूप)। के तहत क्षेत्रों की सावधानीपूर्वक माप द्वारा —CH₂— तथा =CH— चोटियों में यह पाया गया है कि साधारण परिस्थितियों में कीटो का रूप कीटो-एनोल टॉटोमेरिक मिश्रण में लगभग 19% तक होता है।

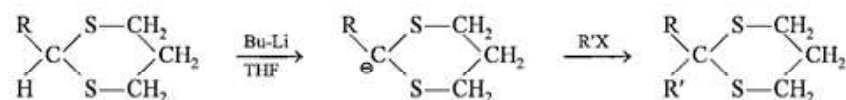
2.12 1:3-डिथियन्स का क्षारीकरण

1:3-डिथियन के बारे में अध्ययन किया गया है, शायद इसलिए क्योंकि बेहतर संश्लेषक कारक पहले से मौजूद हैं। हालांकि, 1: 3-डिथियन को 1: 3-प्रोपेनडिथिओल के साथ एल्डिहाइड या इसके एसिटल्स पर प्रतिक्रिया करके तैयार किया जा सकता है।



1:3-डिथियन्स के क्षारीकरण की विधि

1:3-डिथियन्स के क्षारीकरण को पहले दो इलेक्ट्रोनगेटिव परमाणुओं के बीच कार्बन से एक प्रोटॉन को हटाकर किया जा सकता है



और ऐल्काईल हैलाइड के साथ आयनों की प्रतिक्रियाओं के कारण से न्यूक्लियोफिलिक प्रतिस्थापन हो रहा है।

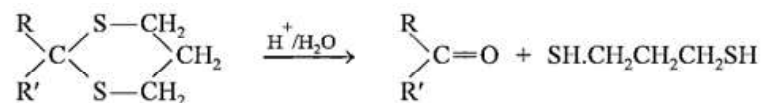
ऑर्गेनो-मेटालिक यौगिकों
के एनोलेट्स द्वारा
कार्बनिक संश्लेषण

टिप्पणी

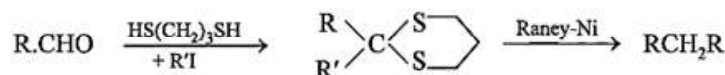
ऑर्गेनो-मेटालिक यौगिकों के एनोलेट्स द्वारा कार्बनिक संश्लेषण

टिप्पणी

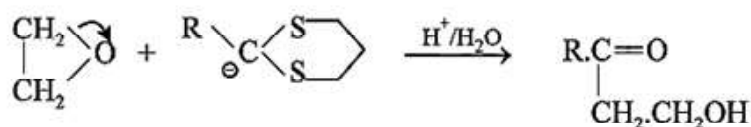
(i) हाइड्रोक्लोराइड केटोन्स देने पर 1: 3-डिथियन का ऐल्काईल व्युत्पन्न।



(ii) ऐल्किल को 1:3-डिथियन्स को राने (Raney) निकेल की उपस्थिति में हाइड्रोकार्बन दिया जाता है। यह प्रतिक्रिया एल्डिहाइड को शृंखला विस्तारित हाइड्रोकार्बन में परिवर्तित करने का साधन प्रदान करती है।

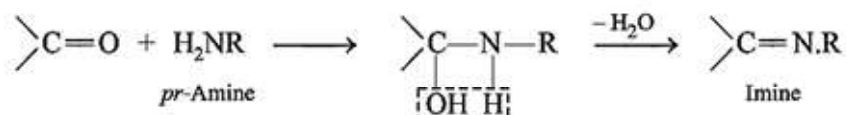


(iii) 1: 3-डिथियन कार्बोनियन भी केटो-एल्कोहॉल देने के लिए एपॉक्साइड के साथ प्रतिक्रिया करता है।

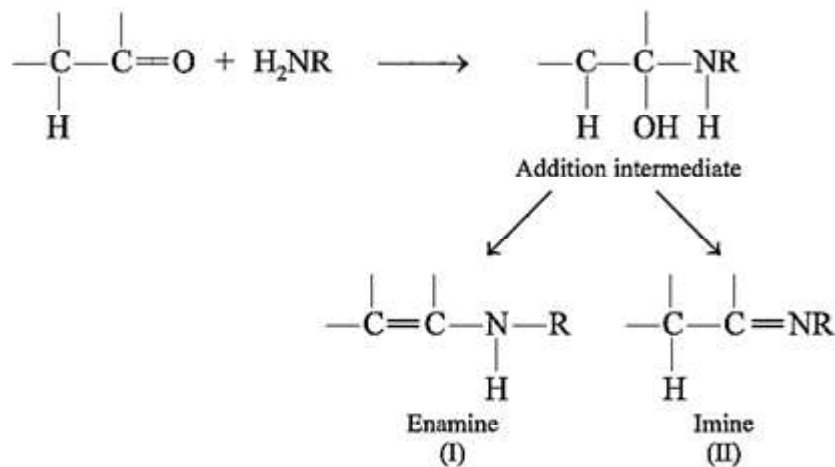


2.13 एनीमाइन्स का ऐल्किलेशन और एसाइलेशन

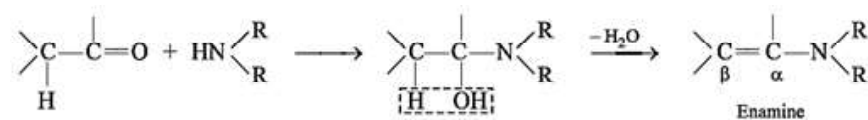
कार्बोनिल कार्बन पर न्यूक्लियोफिलिक जोड़ तब होता है जब अमोनिया या प्राथमिक अमाइन इनसे प्रतिक्रिया करता है। इस तरह के यौगिकों का निर्माण होता है।



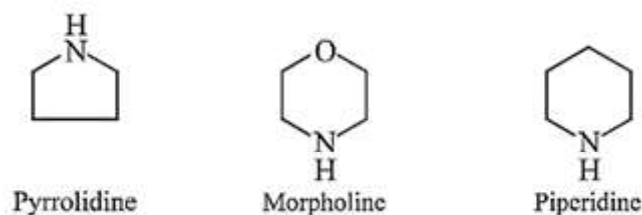
हालांकि, अगर कार्बोनिल कार्बन में α -हाइड्रोजन है, तो पानी का उन्मूलन अतिरिक्त मध्यवर्ती से दो तरीकों से हो सकता है। एनामाइन और इमाइन नामक दो रूपों 1 और 2, टॉटोमेरिक संतुलन में माना जाता है, लेकिन वास्तव में केवल मुख्य रूप से इमाइन बनता है। एनामाइन को इस तरह के घोल से अलग नहीं किया गया है।



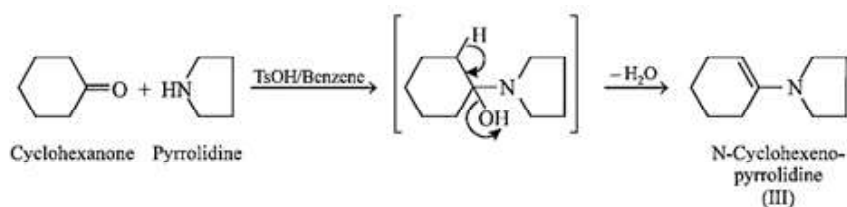
अब यदि किसी द्वितीयक अमाइन को कार्बोनिल यौगिक में α -हाइड्रोजन के साथ प्रतिक्रिया हुई तो यह उत्पादित उत्पाद केवल एनामाइन है।



कीटोन्स से प्राप्त एनामाइन्स एल्डीहाइड्स से प्राप्त की तुलना में अधिक स्थिर होते हैं और एसाइक्लिक सेक (Sec)-एमाइनों से प्राप्त दोनों प्रकार साइक्लिड माध्यमिक एमाइनों जैसे पाइरोलिडीन, मॉर्फोलिन और पाइपेरिडीन से प्राप्त की तुलना में बहुत कम स्थिर होते हैं। का एक शास्त्रीय उदाहरण



एक स्थिर एनामाइन्स एक साइक्लोहेक्सनोन (कीटोन) से बना है और TsOH की उपस्थिति में पायरोलिडिन

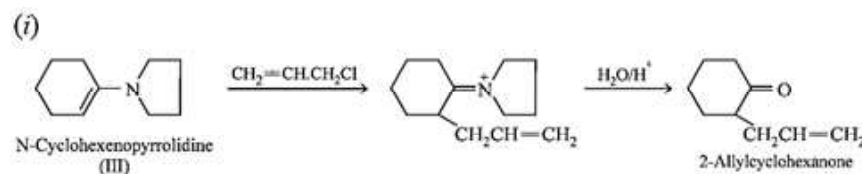


एनामाइंस का एल्किलेशन

एनामाइन को दो कैनोनिकल संरचनाओं के अनुनाद संकर द्वारा प्रदर्शित किया जा सकता है।



इन्हें आसानी से न्यूक्लियोफिलिक कार्बन में एल्केलाइज किया जा सकता है जैसे रिएक्टिव एल्काईल हैलाइड्स द्वारा बेंजिल और एलिल हैलाइड्स।



इसी तरह 2-बेन्जाइलसाइलोहेक्सन, बेंजाइल ब्रोमाइड के साथ एल्काइलेटिंग (III) द्वारा तैयार किया जा सकता है। $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-COCH}_3$ और 2-एसीटोनाइलसाइक्लोहेक्सनोन तैयार करने के लिए दो और उदाहरण नीचे दिए गए हैं, जो एनामाइन संश्लेषण को चित्रित करते हैं।

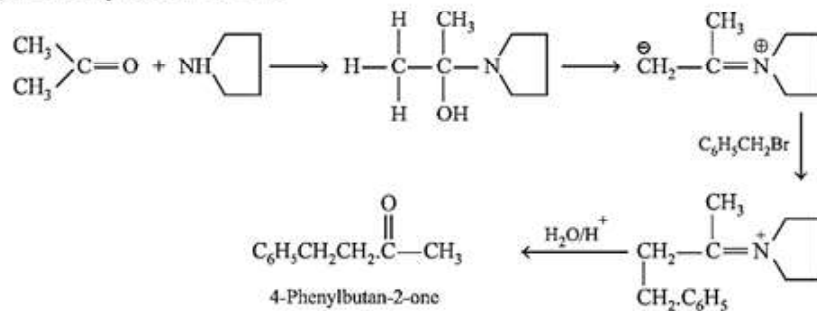
ऑर्गेनो-मेटालिक यौगिकों के एनोलेट्स द्वारा कार्बनिक संश्लेषण

टिप्पणी

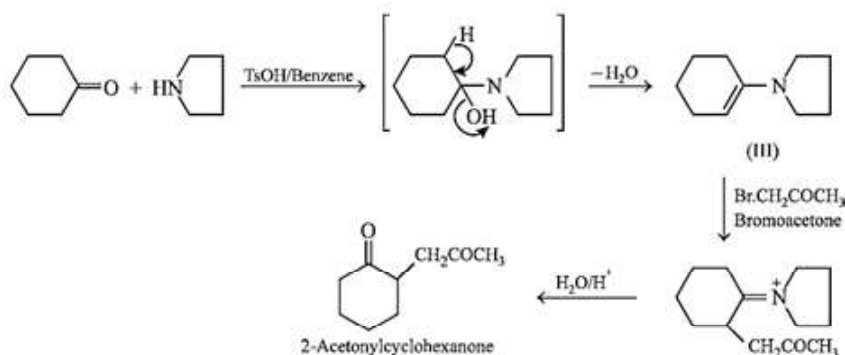
ऑर्गेनो-मेटालिक यौगिकों
के एनोलेट्स द्वारा
कार्बनिक संश्लेषण

टिप्पणी

(ii) 4-Phenylbutan-2-one

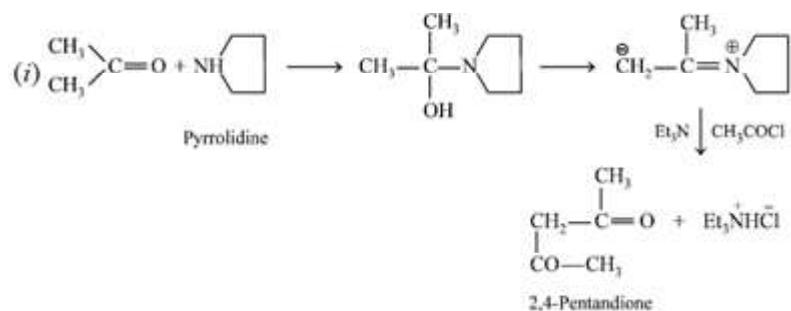


(iii) 2-एसीटोनिलसाइक्लोहेक्सोनोन: साइक्लोहेक्सोनोन से प्राप्त 2-एसीटोनिलसाइक्लोनोन एनमाइन को तैयार करने के लिए अल्काइलेट किया जाता है और अल्काइलेटेड उत्पाद हाइड्रोलाइज किया जाता है।

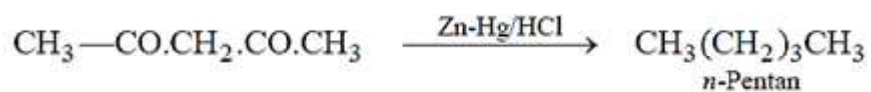


एनामाइंस का एसिटिलिकेशन

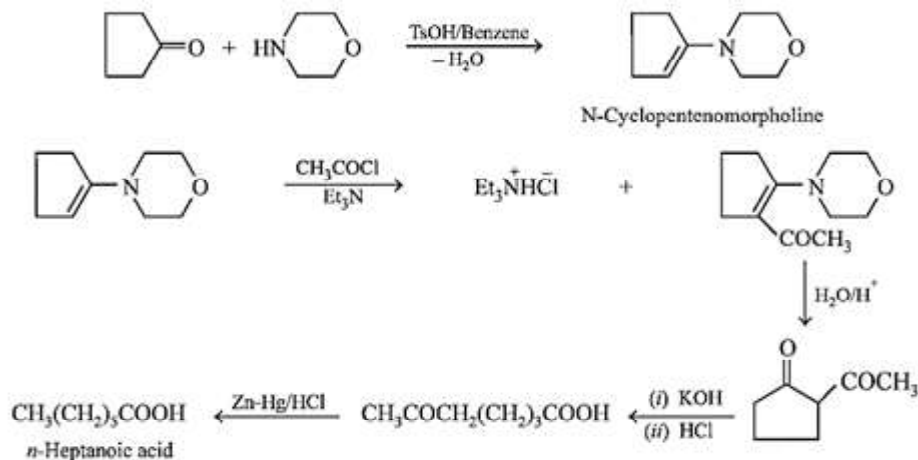
एनामाइंस के एसिटिलिकेशन को प्रतिस्थापित कीटोन, हाइड्रोकार्बन और डाइकार्बॉक्सिलिक अम्ल दे सकते हैं जैसा कि नीचे उदाहरण द्वारा दिखाया गया है:



हाइड्रोकार्बन प्राप्त करने के लिए जस्ता-अमलगम और हाइड्रोक्लोरिक अम्ल के साथ पेंटेन-2,4-डायोन को कम किया जा सकता है।



(ii) साइक्लोपेन्टेन एनिमिन देने के लिए मोरफोलिन के साथ प्रतिक्रिया करता है



ऑर्गेनो-मेटालिक यौगिकों के एनोलेट्स द्वारा कार्बनिक संश्लेषण

टिप्पणी

अपनी प्रगति जांचिए

8. सल्फोनिक अम्ल का वर्गीकरण और नामकरण कैसे किया जाता है?
9. सान्द्र सल्फ्यूरिक अम्ल या ओलियम क्या है?
10. एथिल एसीटोएसिटेट क्या है?
11. α , β असंतृप्त अम्लों का संश्लेषण कैसे किया जाता है?
12. 1:3-डिथियन्स का क्षारीकरण कैसे किया जाता है?

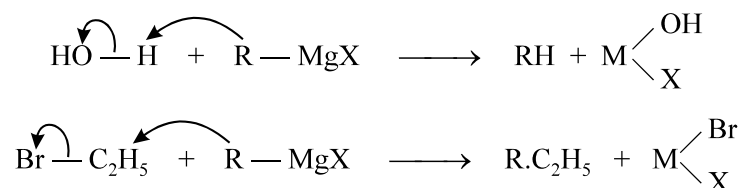
2.14 अपनी प्रगति जांचिए प्रश्नों के उत्तर

1. ऑर्गेनो-मेटालिक यौगिकों को कार्बन से धातु बंधन वाले पदार्थों के रूप में परिभाषित किया जा सकता है। बड़ी संख्या में धातुएं, लिथियम, मैग्नीशियम, एल्यूमीनियम, सीसा, टिन, जस्ता, कैडमियम, पारा आदि काफी स्थिर कार्बनिक यौगिक बनाते हैं। कार्बनिक अवशेष आमतौर पर एक ऐल्काईल, ऐल्केनाईल, ऐल्काईनील या अराईल समूह है।
2. 1899 में बार्बियर ने बड़ी संख्या में कार्बनिक यौगिकों को तैयार करने के लिए ईथर में ऐल्काईल हैलाइड और मैग्नीशियम के मिश्रण का उपयोग किया। बाद में 1900 में, ग्रिगार्ड, बार्बियर के एक छात्र, ने ऐल्काईलमैग्नेशियम हैलाइड घोल तैयार किया और विभिन्न प्रकार के यौगिकों के साथ इसकी प्रतिक्रियाओं का अध्ययन किया।
ऐल्काईलमैग्नेशियम हैलाइड को आमतौर पर खोजकर्ता के नाम के बाद ग्रिगार्ड अभिकर्मकों के रूप में जाना जाता है। उनका सामान्य सूत्र $R-Mg-X$ है जहां R एक असमान हाइड्रोकार्बन रेडिकल है, जैसे— CH_3 ; C_2H_5 ; $CH_2=CH$; C_6H_5 ; $C_6H_5CH_2$ — और X एक हैलोजन है।
3. कार्बन धातु बंधन अत्यधिक ध्रुवीय है। हालांकि कार्बनिक समूह एक पूर्ण आयन नहीं है, फिर भी इसमें काफी आयनिक गुण हैं। इस प्रकार इलेक्ट्रॉनों के एक

टिप्पणी

साझा जोड़ी के साथ कार्बोनियन, न्यूक्लियोफाइल के रूप में कार्य करता है। ग्रिग्नार्ड अभिकर्मक इस प्रकार न्यूक्लियोफिलिक जोड़ और न्यूक्लियोफिलिक प्रतिस्थापन प्रतिक्रिया को दर्शाता है।

हम पहले न्यूक्लियोफिलिक प्रतिस्थापन की प्रतिक्रिया लेंगे जिसमें न्यूक्लियोफिलिक प्रतिस्थापन के प्रकार के सामान्य स्वरूप नीचे दिए गए हैं:

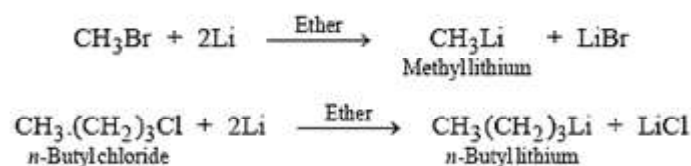


4. सायनोजेन क्लोराइड के साथ प्रतिक्रिया (साइनाइड्स का निर्माण) : सायनोजेन क्लोराइड की प्रतिक्रियाशील क्लोरीन ग्रिग्नार्ड अभिकर्मक के साथ प्रतिक्रिया करके ऐल्काइल साइनाइड प्राप्त करता है।



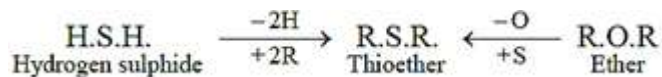
यदि ग्रिग्नार्ड अभिकर्मक अधिक मात्रा में मौजूद है, तो यह कीटोन्स और तृतीयक एल्कोहॉल बनाने के लिए साइनाइड (न्यूक्लियोफिलिक जोड़) के साथ प्रतिक्रिया करेगा।

5. ऑर्गेनोलिथियम यौगिक, विशेषकर ऐल्काइल-लिथियम अत्यधिक प्रतिक्रियाशील होते हैं और कृत्रिम कार्बनिक रसायन में बहुत उपयोगी होते हैं। वे ईथर या बेंजीन विलयन में धातु लिथियम के साथ ऐल्काइल हैलाइड (आमतौर पर ऐल्काइल क्लोराइड) को गर्म करके तैयार किए जाते हैं।



वे ईथर या हाइड्रोकार्बन मिश्रण में उपयोग किए जाते हैं।

6. सल्फर और आक्सीजन दोनों आवर्त सारणी के एक ही समूह के सदस्य होते हैं। इन दोनों का बाहरी आवरण का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास एक समान है और इसलिए सल्फर के कार्बनिक यौगिकों की एक शृंखला ज्ञात होती है जो आक्सीजन के यौगिकों के समतुल्य होती है। जब कार्बनिक यौगिक में ऑक्सीजन के स्थान पर सल्फर मौजूद होता है, तो आमतौर पर उपसर्ग 'थायो' (ग्रीक = सल्फर) ऑक्सीजन यौगिक संबंधित नाम के पहले जोड़ा गया है।
7. थायोइथर्स ईथर के सल्फर अनुरूप होते हैं और इसे हाइड्रोजन सल्फाइड के डाईऐल्काइल व्युत्पन्न कहा जा सकता है ठीक उसी तरह जैसे पानी के ईथर डाईऐल्काइल व्युत्पन्न होते हैं।



ऑर्गेनो-मेटालिक यौगिकों
के एनोलेट्स द्वारा
कार्बनिक संश्लेषण

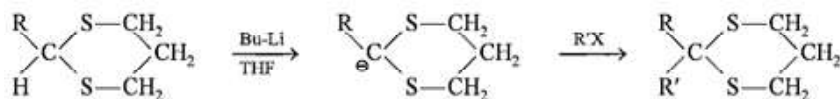
दो ऐल्काइल समूह समान अथवा भिन्न हो सकते हैं।

उनके सामान्य नाम इसी शब्द के नाम में ईथर के उपसर्ग थायो को जोड़कर प्राप्त किए जाते हैं। IUPAC प्रणाली में उन्हें डाईऐल्काइल सल्फाइड कहते हैं।

8. सल्फोनिक अम्ल को या तो ऐल्काइलसल्फोनिक अम्ल कहा जाता है या IUPAC के प्रणाली में इनका प्रत्यय सल्फोनिक अम्ल मूल यौगिक के नाम पर दिया जाता है।

		IUPAC system
$\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$	Ethylsulphonic acid	Ethanesulphonic acid
$\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{SO}_3\text{H}$	Isopropylsulphonic acid	Propane-2-sulphonic acid
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{SO}_3\text{H}$	Hexylsulphonic acid	Hexanesulphonic acid

9. सान्द्र सल्फ्यूरिक अम्ल के साथ, हाइड्रोकार्बन मोनो-सल्फोनिक अम्ल बनाता है जब ओलियम (फर्मिंग सल्फ्यूरिक अम्ल, $\text{SO}_3 / \text{H}_2\text{SO}_4$) के साथ, डाइसल्फोनिक अम्ल परिणाम देता है ओलियम के साथ निरन्तर तापन करने से ट्राईसल्फोनिक अम्ल भी बन जाता है।
10. एथिल एसीटोएसिटेट एसिटोएसिटिक अम्ल का एथिल इस्टर है और इसे एथिल एसिटेट के एसिटाइल व्युत्पन्न के रूप में भी माना जा सकता है।
- $$\text{CH}_3\text{CO}[\text{OC}_2\text{H}_5 + \text{H}] \text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5 \xrightarrow{\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}} \text{CH}_3\text{CO}.\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$$
11. α , β असंतृप्त अम्लों का संश्लेषण : एक एल्डिहाइड या कीटोन के साथ एसिटोएसिटिक एस्टर के संघनन द्वारा प्राप्त उत्पाद अम्ल हाइड्रोलिसिस पर एक, α , β असंतृप्त अम्ल देता है।
12. 1:3-डिथियन्स के क्षारीकरण को पहले दो इलेक्ट्रोनगेटिव परमाणुओं के बीच कार्बन से एक प्रोटॉन को हटाकर किया जा सकता है



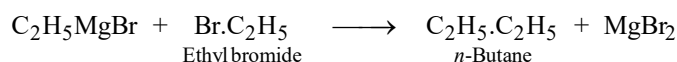
और ऐल्काइल हैलाइड के साथ आयनों की प्रतिक्रियाओं न्यूक्लियोफिलिक प्रतिस्थापन हो रहा है।

2.15 सारांश

- ऑर्गेनो-मेटालिक यौगिकों को कार्बन से धातु बंधन वाले पदार्थों के रूप में परिभाषित किया जा सकता है। बड़ी संख्या में धातुएं, लिथियम, मैग्नीशियम, एल्यूमीनियम, सीसा, टिन, जस्ता, कैडमियम, पारा आदि काफी स्थिर कार्बनिक यौगिक बनाते हैं। कार्बनिक अवशेष आमतौर पर एक ऐल्काइल, ऐल्केनाइल, ऐल्काइनील या अराइल समूह है।

टिप्पणी

- 1899 में बार्बियर ने बड़ी संख्या में कार्बनिक यौगिकों को तैयार करने के लिए ईथर में ऐल्काइल हैलाइड और मैग्नीशियम के मिश्रण का उपयोग किया। बाद में 1900 में, ग्रिग्नार्ड, बार्बियर के एक छात्र, ने ऐल्काइलमैग्नेशियम हैलाइड घोल तैयार किया और विभिन्न प्रकार के यौगिकों के साथ इसकी प्रतिक्रियाओं का अध्ययन किया।
- ऐल्काइलमैग्नेशियम हैलाइड को आमतौर पर खोजकर्ता के नाम के बाद ग्रिग्नार्ड अभिकर्मकों के रूप में जाना जाता है। उनका सामान्य सूत्र $R-Mg-X$ है जहां R एक असमान हाइड्रोकार्बन रेडिकल है, जैसे— CH_3 ; C_2H_5 ; $CH_2-CH=CH_2$; C_6H_5 ; $C_6H_5CH_2-$ और $-X$ एक हैलोजन है।
- ग्रिग्नार्ड अभिकर्मक ऐल्काइल हैलाइड्स से तैयार नहीं किया जा सकता है जिसमें ऐसे समूह हैं जिनके साथ यह प्रतिक्रिया करने के लिए जाना जाता है। इस प्रकार केवल कुछ ही समूह जैसे, R, OR, X, ऐल्काइल हैलाइड्स में मौजूद हो सकते हैं, जहाँ से ग्रिग्नार्ड अभिकर्मक तैयार किया जाना है। उन्हें ऐल्काइल हैलाइड्स जैसे $-COOH$, $-OH$, $-NH_2$, $>C=O$, $-C\equiv N$, $-C \begin{matrix} O \\ // \\ OR \end{matrix}$, $-NO_2$, $-SO_3H$ और इसी तरह से तैयार नहीं किया जा सकता है।
- ग्रिग्नार्ड अभिकर्मक रंगहीन, हाइड्रोस्कोपिक ठोस हैं। वे हवा में काफी स्थिर हैं, लेकिन संश्लेषण में रासायनिक प्रतिक्रियाओं के लिए ठोस अवस्था में कभी नहीं प्राप्त होते हैं।
- कार्बन धातु बंधन अत्यधिक ध्रुवीय है। हालांकि कार्बनिक समूह एक पूर्ण आयन नहीं है, फिर भी इसमें काफी आयनिक गुण हैं। इस प्रकार इलेक्ट्रॉनों के एक साझा जोड़ी के साथ कार्बोनियन, न्यूक्लियोफाइल के रूप में कार्य करता है। ग्रिग्नार्ड अभिकर्मक इस प्रकार न्यूक्लियोफिलिक जोड़ और न्यूक्लियोफिलिक प्रतिस्थापन प्रतिक्रिया को दर्शाता है।
- ऐल्काइल बनाने के लिए ग्रिग्नार्ड अभिकर्मकों के साथ ऐल्काइल हैलाइड्स प्रतिक्रिया करता है।



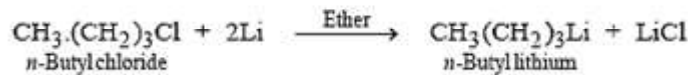
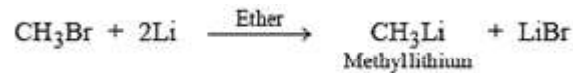
- सायनोजेन क्लोराइड के साथ प्रतिक्रिया (साइनाइड्स का निर्माण) : सायनोजेन क्लोराइड की प्रतिक्रियाशील क्लोरीन ग्रिग्नार्ड अभिकर्मक के साथ प्रतिक्रिया करके ऐल्काइल साइनाइड प्राप्त करता है।



यदि ग्रिग्नार्ड अभिकर्मक अधिक मात्रा में मौजूद है, तो यह कीटोन्स और तृतीयक एल्कोहॉल बनाने के लिए साइनाइड (न्यूक्लियोफिलिक जोड़) के साथ प्रतिक्रिया करेगा।

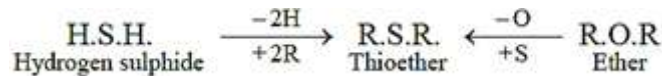
टिप्पणी

- ग्रिग्नार्ड अभिकर्मक यौगिकों के साथ कार्बन-ऑक्सीजन, कार्बन-सल्फर और कार्बन-नाइट्रोजन कई बंधनों के साथ प्रतिक्रिया करता है ताकि अतिरिक्त उत्पादों को दिया जा सके जो हाइड्रोलिसिस यौगिकों की एक विस्तृत विविधता प्रदान करते हैं। इस तरह की सभी प्रतिक्रियाएं ग्रिग्नार्ड अभिकर्मक के हाइड्रोलिसिस से प्राप्त कार्बोनियन (न्यूक्लियोफाइल) R⁻ के न्यूक्लियोफिलिक जोड़ हैं, जिसके परिणामस्वरूप नए कार्बन-कार्बन बंधन बनते हैं।
- एक α-ब्रोमोइस्टर और एक कार्बोनिल यौगिक जैसे, एल्डिहाइड, कीटोन, एस्टर आदि के बीच की प्रतिक्रिया, हाइपरट्रॉक्सी एस्टर बनाने के लिए ईथर के घोल में जस्ता की मौजूदगी को रिफॉर्मेटस्की की प्रतिक्रिया के रूप (1887) में जाना जाता है। प्रतिक्रिया में α-ब्रोमोइस्टर के एक मध्यवर्ती, ऑर्गेनोजिक यौगिक का गठन शामिल है, जो तब एल्डिहाइड या कीटोन्स के कार्बोनिल समूह में जोड़ता है।
- ऑर्गेनोलिथियम यौगिक, विशेषकर ऐल्काइल-लिथियम अत्यधिक प्रतिक्रियाशील होते हैं और कृत्रिम कार्बनिक रसायन में बहुत उपयोगी होते हैं। वे ईथर या बेंजीन विलयन में धातु लिथियम के साथ ऐल्काइल हैलाइड (आमतौर पर ऐल्काइल क्लोराइड) को गर्म करके तैयार किए जाते हैं।



वे ईथर या हाइड्रोकार्बन मिश्रण में उपयोग किए जाते हैं।

- सल्फर और आक्सीजन दोनों आवर्त सारणी के एक ही समूह के सदस्य होते हैं। इन दोनों का बाहरी आवरण का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास एक समान है और इसलिए सल्फर के कार्बनिक यौगिकों की एक शृंखला ज्ञात होती है जो आक्सीजन के यौगिकों के समतुल्य होती है। जब कार्बनिक यौगिक में ऑक्सीजन के स्थान पर सल्फर मौजूद होता है, तो आमतौर पर उपसर्ग 'थायो' (ग्रीक = सल्फर) ऑक्सीजन यौगिक संबंधित नाम के पहले जोड़ा गया है।
- थायोइथर्स ईथर के सल्फर अनुरूप होते हैं और इसे हाइड्रोजन सल्फाइड के डाईऐल्काइल व्युत्पन्न कहा जा सकता है ठीक उसी तरह जैसे पानी के ईथर डाईऐल्काइल व्युत्पन्न होते हैं।



दो ऐल्काइल समूह समान अथवा भिन्न हो सकते हैं।

उनके सामान्य नाम इसी शब्द के नाम में ईथर के उपसर्ग थायो को जोड़कर प्राप्त किए जाते हैं। IUPAC प्रणाली में उन्हें डाईऐल्काइल सल्फाइड कहते हैं।

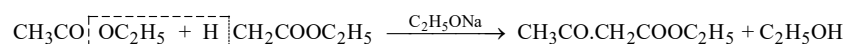
- थायोइथर्स रंगहीन, अप्रिय गंध, वाष्पशील तरल पदार्थ होते हैं। सामान्य तौर पर, उनके क्वथनांक संबंधित ईथर्स की अपेक्षा में अधिक होते हैं। डाइमिथाइल थायोइथर का क्वथनांक बिंदु 38 डिग्री सेल्सियस और डाइथाइल थायोइथर का 92 डिग्री सेल्सियस तापमान है। वे पानी में अघुलनशील किंतु कार्बनिक विलायक में घुलनशील होते हैं।

टिप्पणी

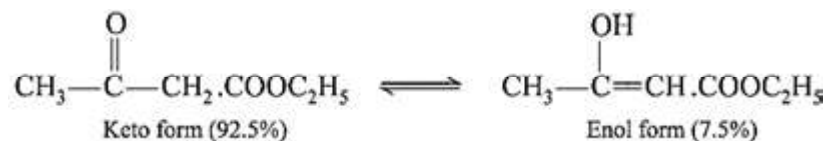
- ऐलीफेटिक हाइड्रोकार्बन की तुलना में सुगंधित हाइड्रोकार्बन आसानी से सल्फोनेटेड होते हैं। सुगंधित सल्फोनिक अम्ल को बहुमूल्य कृत्रिम अभिकर्मकों के रूप में उपयोग किया जाता है क्योंकि $-\text{SO}_3\text{H}$ समूह को आसानी से अन्य समूहों द्वारा प्रतिस्थापित किया जा सकता है। इसलिए ये ऐलीफेटिक अम्ल से अधिक महत्वपूर्ण हैं।
- केंद्रित सल्फ्यूरिक अम्ल के साथ, हाइड्रोकार्बन मोनो-सल्फोनिक अम्ल बनाता है जब ओलियम (फर्मिंग सल्फ्यूरिक अम्ल, $\text{SO}_3 / \text{H}_2\text{SO}_4$) के साथ, डाइसल्फोनिक अम्ल परिणाम देता है ओलियम के साथ निरन्तर तापन करने से ट्राईसल्फोनिक अम्ल भी बन जाता है।
- सुगंधित सल्फोनिक अम्ल ज्यादातर बेरंग, क्रिस्टलीय और हाइड्रोस्कोपिक पदार्थ होते हैं। वे पानी में आसानी से घुलनशील होते हैं और दृढ़ता से अम्लीय होते हैं। उनका खट्टा स्वाद है। वे पानी में भाप और आयनीज में गैर-वाष्पशील होते हैं।
- सल्फोनामाइड्स आमतौर पर क्रिस्टलीय यौगिक होते हैं जिनमें तेज गलनांक होता है। इसलिए इस प्रतिक्रिया का उपयोग अमाइन या सल्फोनिक अम्ल की पहचान के लिए किया जाता है।

बेंजेनसल्फोनिल क्लोराइड का उपयोग pr-, sec- और tert-अमाइन (हिन्सबर्ग की विधि) के पृथक्करण के लिए किया जाता है।

- एथिल एसीटोएसिटेट एसिटोएसिटिक अम्ल का एथिल इस्टर है और इसे एथिल एसिटेट के एसिटाइल व्युत्पन्न के रूप में भी माना जा सकता है।



- α , β असंतृप्त अम्लों का संश्लेषण : एक एल्डिहाइड या कीटोन के साथ एसिटोएसिटिक एस्टर के संघनन द्वारा प्राप्त उत्पाद अम्ल हाइड्रोलिसिस पर एक, α , β असंतृप्त अम्ल देता है।
- यौगिक की दोहरी प्रकृति की व्याख्या करने के लिए यह माना गया था कि दो रूप एक गतिशील संतुलन में मौजूद थे। इन रूपों को टॉटोमर्स कहा जाता था और घटना को कीटो-एनोल टॉटोमेरिज्म कहा जाता था। 1885 में लार (Larr) द्वारा टॉटोमेरिज्म नाम दिया गया था।



2.16 मुख्य शब्दावली

- ऑर्गेनो-मेटालिक यौगिक : ऑर्गेनो-मेटालिक यौगिकों को कार्बन से धातु बंधन वाले पदार्थों के रूप में परिभाषित किया जा सकता है। बड़ी संख्या में धातुएं, लिथियम, मैग्नीशियम, एल्यूमीनियम, सीसा, टिन, जस्ता, कैडमियम, पारा, आदि काफी स्थिर कार्बनिक यौगिक बनाते हैं।

- **केंद्रित सल्फ्यूरिक अम्ल या ओलियम** : केंद्रित सल्फ्यूरिक अम्ल के साथ, हाइड्रोकार्बन मोनो-सल्फोनिक अम्ल बनाता है जब ओलियम (फ्रमिंग सल्फ्यूरिक अम्ल) के साथ, डाइसल्फोनिक अम्ल परिणाम देता है ओलियम के साथ निरन्तर तापन करने से ट्राईसल्फोनिक अम्ल भी बन जाता है।
- **एथिल एसीटोएसिटेट** : यह एसिटोएसिटिक अम्ल का एथिल इस्टर है और इसे एथिल एसिटेट के एसिटाइल व्युत्पन्न के रूप में भी माना जा सकता है।
- **α, β असंतृप्त अम्लों का संश्लेषण** : एक एल्डिहाइड या कीटोन के साथ एसिटोएसिटिक एस्टर के संघनन द्वारा प्राप्त अम्ल हाइड्रोलिसिस पर एक, α, β असंतृप्त अम्ल देता है।

टिप्पणी

2.17 स्व-मूल्यांकन प्रश्न एवं अभ्यास

लघु-उत्तरीय प्रश्न

1. ऑर्गेनो-मेटालिक यौगिक क्या हैं?
2. बार्बियर ने बड़ी संख्या में कार्बनिक यौगिकों को तैयार करने के लिए क्या किया?
3. न्यूक्लियोफिलिक प्रतिस्थापन प्रतिक्रियाएं क्या हैं?
4. ऑर्गेनोमैग्नीशियम यौगिक और ऑर्गेनोजिंक यौगिक की उदाहरण देकर व्याख्या करें।
5. ऑर्गेनोलिथियम यौगिक और ऑर्गेनोसल्फर यौगिक की उदाहरण देकर व्याख्या करें।
6. सल्फोनिक अम्ल और सुगंधित सल्फोनिक अम्ल क्या हैं?
7. थायोइथर्स को उदाहरण देकर परिभाषित करें।
8. सल्फोनामाइड और सल्फागुआनाइडिन क्या हैं?
9. α -हाइड्रोजनो की अम्लता को परिभाषित करें।
10. एथिल एसीटोएसिटेट को उदाहरण देकर परिभाषित करें।
11. 1:3-डिथियन्स का क्षारीकरण की उदाहरण देकर व्याख्या करें।
12. एनीमाइन्स का एल्किलेशन और एसाइलेशन क्या हैं? उपयुक्त उदाहरण देकर परिभाषित करें।

दीर्घ-उत्तरीय प्रश्न

1. ऑर्गेनो-मेटालिक यौगिक क्या हैं? उपयुक्त उदाहरण देकर परिभाषित करें।
2. विभिन्न धातुओं के कुछ ऑर्गेनोमेटालिक यौगिकों की व्याख्या उदाहरण देकर करें।
3. न्यूक्लियोफिलिक प्रतिस्थापन प्रतिक्रियाएं और न्यूक्लियोफिलिक अतिरिक्त प्रतिक्रियाएं क्या हैं? उदाहरण देकर परिभाषित करें।

टिप्पणी

4. ऑर्गेनोमैग्नीशियम यौगिक, ऑर्गेनोजिक यौगिक, ऑर्गेनोलिथियम यौगिक और ऑर्गेनोसल्फर यौगिकों की व्याख्या उदाहरण देकर करें। इन्हें बनाने की विधि का विवरण दे।
5. थायोइथर्स क्या हैं? उपयुक्त उदाहरण देकर परिभाषित करें। इन्हें बनाने की विधि का विवरण और रासायनिक प्रतिक्रियाएं दे।
6. सल्फोनिक अम्ल, सल्फोनामाइड और सल्फागुआनाइडिन क्या हैं? उपयुक्त उदाहरण देकर परिभाषित करें। इन्हें बनाने की विधि का विवरण और रासायनिक प्रतिक्रियाएं दे।
7. α -हाइड्रोजनो की अम्लता को उपयुक्त उदाहरण देकर परिभाषित करें। इन्हें बनाने की विधि का विवरण और रासायनिक प्रतिक्रियाएं दे।
8. 1:3-डिथियन्स का क्षारीकरण क्या है? उपयुक्त उदाहरण देकर परिभाषित करें और रासायनिक प्रतिक्रियाएं दे।
9. एनीमाइन्स का एल्किलेशन और एसाइलेशन की उदाहरण देकर व्याख्या करें।

2.18 सहायक पाठ्य सामग्री

- Bhagchandani, Dr. P. 2019. कार्बनिक रसायन विज्ञान (*Organic Chemistry*), For BSc First Year (Hindi). Agra (U.P.): Sahitya Bhawan Publications.
- Finar, I. L. 2016. कार्बनिक रसायन विज्ञान (*Organic Chemistry*), Vol. I (Hindi). Noida (U.P.): Pearson Education, India.
- Tewari, K. S. and N. K. Vishnoi. 2017. *A Textbook of Organic Chemistry*, 4th Edition. Noida (U.P.): Vikas Publishing House Pvt. Ltd.
- March, Jerry. 1992. *Advanced Organic Chemistry – Reactions, Mechanisms and Structure*, 4th Edition. New York: John Wiley & Sons.
- Sykes, P. 1986. *A Guide Book to Mechanisms in Organic Chemistry*, 6th Edition. Essex: Longmans Scientific & Technical.
- Mukherji, S.M. and S.P. Singh. 1984. *Reaction Mechanism in Organic Chemistry*, 3rd Edition. London: MacMillan.
- Finar, I. L. 2000. *Organic Chemistry*, Vol. I & II, 5th Edition. Singapore: Pearson Education Asia Pvt. Ltd.
- Pine, S.H., J.B. Hendrickson, D.J. Cram and G.S. Hammond. 1980. *Organic Chemistry*, 4th Edition. New York: McGraw-Hill Company.
- Mehta, P. and M. Mehta. 2005. *Organic Chemistry*. New Delhi: Prentice Hall of India.
- Kalsi, P.S. 2000. *Organic Reactions and Their Mechanisms*, 2nd Edition. New Delhi: New Age International Pvt. Ltd.

इकाई 3 कार्बोहाइड्रेट वसा, तेल और अपमार्जक

कार्बोहाइड्रेट वसा, तेल और
अपमार्जक

संरचना

- 3.0 परिचय
- 3.1 उद्देश्य
- 3.2 कार्बोहाइड्रेट का वर्गीकरण और नामकरण
- 3.3 मोनोसैकराइड
- 3.4 एल्डोज में आरोही और अवरोही श्रृंखला
- 3.5 मोनोसैकराइड्स का विन्यास
- 3.6 मोनोसैकराइड समूह
- 3.7 डाइसैकराइड
- 3.8 पॉलीसैकराइड
- 3.9 प्राकृतिक वसा, खाद्य और औद्योगिक तेल
- 3.10 असंतृप्त तेलों का हाइड्रोजनीकरण
- 3.11 साबुनीकरण मान, आयोडीन मान और अम्लीय मान
- 3.12 कृत्रिम अपमार्जक
- 3.13 अपनी प्रगति जांचिए प्रश्नों के उत्तर
- 3.14 सारांश
- 3.15 मुख्य शब्दावली
- 3.16 स्व-मूल्यांकन प्रश्न एवं अभ्यास
- 3.17 सहायक पाठ्य सामग्री

टिप्पणी

3.0 परिचय

एक कार्बोहाइड्रेट एक बायोमोलेक्यूल है जिसमें कार्बन (C), हाइड्रोजन (H) और ऑक्सीजन (O) परमाणु होते हैं, आमतौर पर हाइड्रोजन-ऑक्सीजन परमाणु 2:1 अनुपात के साथ (पानी में) और इस तरह अनुभवजन्य सूत्र $C_m(H_2O)_n$ के साथ होता है (m जहाँ n से भिन्न हो सकता है)। यह शब्द जैव रसायन में सबसे आम है, जहां यह सैकराइड का एक पर्याय है, एक समूह जिसमें शर्करा, स्टार्च और सेल्यूलोज शामिल हैं। सैकराइड (Saccharides) को चार रासायनिक समूहों में विभाजित किया जाता है: मोनोसैकराइड, डायसैकराइड्स, ओलिगोसैकराइड और पॉलीसैकराइड। मोनोसैकराइड्स और डायसैकराइड्स, सबसे छोटे (कम आणविक भार) कार्बोहाइड्रेट, आमतौर पर शर्करा के रूप में संदर्भित होते हैं। जबकि कार्बोहाइड्रेट का वैज्ञानिक नामकरण जटिल है, जैसा कि मोनोसैकराइड्स फ्रुक्टोज (फल चीनी) और ग्लूकोज (स्टार्च चीनी) और डिसाकाराइड्स सुक्रोज (गन्ना या चुकंदर) में होता है और लैक्टोज (दूध चीनी) में होता है।

वसा और तेल स्वाभाविक रूप से पौधों और जानवरों में पाए जाने वाले लिपिड होते हैं और ग्लिसरॉल या ग्लिसरीन के ट्राइस्टर होते हैं। कार्बोहाइड्रेट, प्रोटीन और न्यूक्लिक एसिड के विपरीत, लिपिड ध्रुवीय सॉल्वेंट्स में घुलनशील नहीं होते हैं, लेकिन वे गैर-ध्रुवीय सॉल्वेंट्स जैसे हेक्सेन, क्लोरोफॉर्म या डायइथाइल ईथर में घुलनशील होते

टिप्पणी

हैं। प्रत्येक वसा अणु विभिन्न विभिन्न ट्राइग्लिसराइड्स के विशिष्ट मिश्रण से बना होता है। ट्राइग्लिसराइड के अणु में, 3 फैटी एसिड अणु ग्लिसरीन के एक अणु से जुड़े होते हैं। ट्राइग्लिसराइड्स के विभिन्न प्रकार हैं और प्रत्येक प्रकार में फैटी एसिड के अपने विशिष्ट संयोजन होते हैं।

इस इकाई में आप कार्बोहाइड्रेट का वर्गीकरण और नामकरण, मोनोसैकराइड, एल्डोज में आरोही और अवरोही श्रृंखला, मोनोसैकराइड का विन्यास, मोनोसैकराइड समुह, डायसैकराइड, पॉलिसैकराइड, वसा, खाद्य और औद्योगिक तेल, असंतृप्त तेलों का हाइड्रोजनीकरण, साबुनीकरण मान, आयोडीन मान और अम्ल मान, और कृत्रिम अपमार्जक के बारे में अध्ययन करेंगे।

3.1 उद्देश्य

इस इकाई को पढ़ने के बाद आप—

- कार्बोहाइड्रेट को परिभाषित करने में सक्षम होंगे;
- कार्बोहाइड्रेट का वर्गीकरण और नामकरण कर पाएंगे;
- मोनोसैकराइड, एल्डोज में आरोही और अवरोही श्रृंखला को परिभाषित करने में सक्षम होंगे;
- मोनोसैकराइड का विन्यास और मोनोसैकराइड समुह की व्याख्या कर पाएंगे;
- डायसैकराइड और पॉलिसैकराइड को परिभाषित करने में सक्षम होंगे;
- वसा, खाद्य और औद्योगिक तेल की व्याख्या कर पाएंगे;
- असंतृप्त तेलों का हाइड्रोजनीकरण, साबुनीकरण मान, आयोडीन मान और अम्ल मान को परिभाषित करने में सक्षम होंगे;
- कृत्रिम अपमार्जक का वर्णन कर पाएंगे।

3.2 कार्बोहाइड्रेट का वर्गीकरण और नामकरण

सरल कार्बोहाइड्रेट के नाम $-ose$ में समाप्त होते हैं। एल्डिहाइड संरचना वाली शर्करा को एल्डोस कहा जाता है और कीटोनिक संरचना वाले शर्करा को कीटोज कहा जाता है। अणु में कार्बन परमाणुओं की संख्या—पूर्व से एक यूनानी उपसर्ग $-ose$ से इंगित की जाती है, जैसे, एल्डोपेंटोज एक एल्डीहाइडिक शर्करा है। जिसमें पांच कार्बन परमाणु होते हैं और कीटोहेक्सोस छह कार्बन परमाणुओं वाला एक कीटोनिक शर्करा है। इसी प्रकार एल्डोटेट्रोस और कीटोटेट्रोस में चार कार्बन परमाणुओं होते हैं।

कार्बोहाइड्रेट को दो मुख्य समूहों में वर्गीकृत किया जा सकता है:

(i) शर्करा, और (ii) पॉलिसैकराइड (या पॉलीसैक्रोस)

शर्करा क्रिस्टलीय मीठे पदार्थ होते हैं जो जल में घुलनशील होते हैं। इन्हें फिर से (i) मोनोसैकराइड और (ii) ओलिगोसैकराइड में विभाजित कर दिया जाता है।

1. **मोनोसैकराइड** – कुछ अपवादों को छोड़कर इनका एक सामान्य सूत्र $C_x(H_2O)_y$ होता है जहां x 2 से 10 तक हो सकता है। ये हाइड्रोलाइड द्वारा आगे सरल शर्करा में नहीं जा सकते हैं।

2. **ओलिगोसैकराइड**। – इस भाग में डाई (di), ट्राई (tri), टेट्रा (tetra) सैकराइड आदि सम्मिलित हैं। ओलिगोसैकराइड हाइड्रोलाइसिस पर 2 से 10 अणुओं के मोनोसैकराइड का उत्पादन कर सकते हैं।

(i) **डाईसैकराइड्स** – ये हाइड्रोलाइज्ड होने पर 2 मोनोसैकराइड अणुओं का उत्पादन करते हैं। उनका सामान्य सूत्र $C_{12}H_{22}O_{11}$ है।

उदाहरण		हाइड्रोलिसिस उत्पादों
सुक्रोज	–	ग्लूकोज + फ्रुक्टोज
माल्टोज	–	ग्लूकोज + ग्लूकोज
लैक्टोज	–	ग्लूकोज + गैलेक्टोज

(ii) **ट्राईसैकराइड** – ट्राईसैकराइड्स में मोनोसैकराइड के 3 अणु होते हैं। उनका सामान्य सूत्र $C_{18}H_{32}O_{16}$ है। इस वर्ग से संबंधित शर्करा, रफिनोज, हाइड्रोलिसिस ग्लूकोज, फ्रुक्टोज और गैलेक्टोज पर उपज देती है।

(iii) **टेट्रासैकराइड** – एक सामान्य सूत्र $C_{24}H_{42}O_{21}$ होता है और हाइड्रोलिसिस पर चार मोनोसैकराइड अणु उत्पन्न होते हैं, जैसे, स्टैच्यो।

3. **पॉलिसैकराइड** – इन्हें पॉलीसैकरोस भी कहा जाता है। ये पूर्ण हाइड्रोलिसिस पर बड़ी संख्या में मोनोसैकराइड अणुओं का उत्पादन करते हैं। आंशिक हाइड्रोलिसिस पर ओलिगोसैकराइड और मोनोसैकराइड का मिश्रण प्राप्त किया जाता है जिसे सामूहिक रूप से शर्करा कहा जाता है। पॉलीसैकराइड गैर शर्करा होते हैं। इस वर्ग का सामान्य सूत्र $(C_6H_{10}O_5)_n$ है जहां n बहुत बड़ा है। अधिकांश महत्वपूर्ण पॉलीसैकराइड स्टार्च और सेलूलोज हैं। पॉलिसैकराइड को फिर से होमोपॉलिसैकराइड और विषमपॉलीसैकराइड में उपविभाजित किया जाता है। जल अपघटन पर होमोपॉलिसैकराइड समान अणु का उत्पादन करते हैं जबकि हेटेरोपॉलिसैकराइड विभिन्न मोनोसैकरोस का उत्पादन करते हैं। स्टार्च और सेलूलोज पहले वर्ग से संबंधित हैं लेकिन इनुलिन उत्तरार्द्ध से संबंधित है।

3.3 मोनोसैकराइड

मोनोसैकराइड को एल्डोसेस और किटोस के रूप में वर्गीकृत किया जाता है, जो इस तथ्य पर निर्भर करता है कि उनमें एल्डीहाइड या कीटोनिक समूह होते हैं जैसा कि नीचे बताया गया है। उपसर्ग बाई (Bi), ट्राई (Tri), चतुर्फलक आदि उनके अणुओं में कार्बन परमाणुओं की संख्या को इंगित करते हैं।

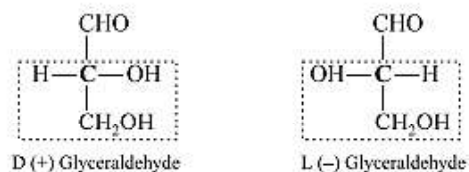
(i) **बायोस ($C_2H_4O_2$)** : सबसे सरल हाइड्रॉक्सी एल्डिहाइड ग्लाइकोलडिहाइड $CH_2OH.CHO$ है, जिसे एल्डोबायोज (Aldobiose) माना जा सकता है। हमने इस अध्याय में उल्लेख किया है कि शर्करा वैकल्पिक रूप से सक्रिय पॉलीहाइड्रोक्सी एल्डीहाइड या कीटोन्स हैं और इसलिए यह ग्लाइकोलडिहाइड के संबंध में

टिप्पणी

टिप्पणी

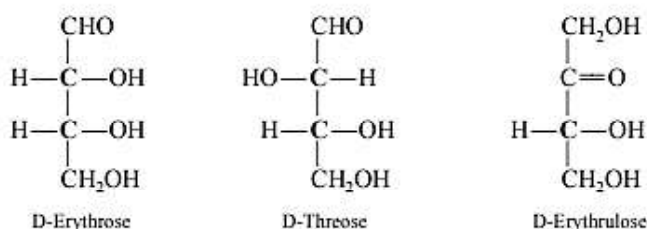
उचित नहीं होगा, जिसमें शर्करा के रूप में एक असममित कार्बन परमाणु नहीं होता है।

- (ii) **ट्रायसेस (C₃H₆O₃):** ग्लिसराल्डिहाइड एकमात्र ज्ञात हुआ ऐल्डोट्रायोज (Aldotriose) है, जिसमें एक असममित कार्बन परमाणु (गाढ़ा काला) होता है और जो दोनों ऑप्टिकली सक्रिय रूपों में पाया जाता है।



शर्करा रसायन विज्ञान में विन्यास का निर्धारण करने के लिए ग्लिसराल्डिहाइड को एक मानक के रूप में चुना गया था। शर्करा के पारंपरिक प्लानेर सुत्रों को हमेशा शीर्ष पर -CHO (या CH₂OH - CO-) समूह और तल पर CH₂OH समूह के साथ लिखा जाता है। सभी शर्करा जिनके नीचे तल पर D-ग्लिसराल्डिहाइड असममित कार्बन है, वे D-श्रृंखला से संबंधित हैं और जिनके तल पर L-ग्लिसराल्डिहाइड असममित कार्बन खींचा गया है, D और L के बाद दिखाया गया (+) और (-) प्लेन ध्रुवीकृत प्रकाश के धूर्णन की दिशा का संकेत देता है जब उनके जलीय घोल में पारित किया जाता है। इस प्रकार D (+) का अर्थ है कि शर्करा में D-ग्लिसराल्डिहाइड का निचला विन्यास है और दक्षिणी आवर्त घूर्णित तथा D (-) इंगित करता है कि शर्करा में D-ग्लिसराल्डिहाइड विन्यास है। यहाँ वामा आवर्त घूर्णन का अर्थ L (+) और L (-) द्वारा व्यक्त किया जाता है इसे शर्करा के नाम से पहले रखा जाता है। डायहाइड्रॉक्सी एसीटोन CH₂OH-CO-CH₂OH एक कीटोट्रोस है। यह भी एक असममित कार्बन परमाणु के बिना है, इसलिए इसे शर्करा नहीं कहा जाता है।

- (iii) **टेट्रोस (C₄H₈O₂):** एक अल्डोटेट्रोस में सूत्र CH₂-OH-CHOH-CHOH-CHO है: इसमें 2 असममित कार्बन परमाणु हैं। इसलिए यह 4 प्रकाशीय सक्रिय रूपों -D- और L-एरिथ्रोस (Erythrose) और D- और L-थ्रौस (Threose) में सक्षम है।

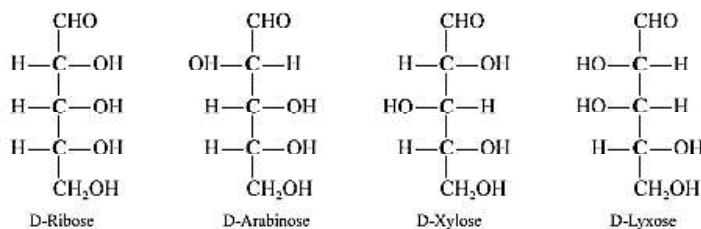


कीटोटेट्रोस में केवल एक असममित कार्बन परमाणु होता है इसलिए केवल दो प्रकाशपरक सक्रिय रूपों— D तथा L —एरीथ्रूलोज (Erythrulose) में पाया जाता है।

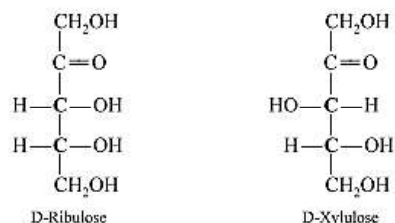
कार्बोहाइड्रेट वसा, तेल और
अपमार्जक

(iv) **पेंटोसेस ($C_5H_{10}O_5$)** : एल्डोपेंटोस में 3 असममित कार्बन परमाणु होते हैं, और इसलिए D- तथा L प्रकारों के राइबोज (Ribose) ऐराबिनोज (Arabinose), जाइलोज (Xylose) तथा लाईक्सोज (Lyxose) के रूपों में 8 दृष्टिगत तथा प्रकाशीय सक्रिय रूपों में मौजूद होते हैं इनमें से केवल D-ऐराबिनोज, D-राइबोज, D-जाइलोज और L ऐराबिनोज अन्य कृत्रिम प्रकृति के होते हैं।

टिप्पणी



कीटोपेंटोस, $\text{CH}_2\text{OH.CO.CHOH.CHOH.CH}_2\text{OH}$ में केवल दो असममित कार्बन परमाणु हैं और इसलिए 4 वैकल्पिक प्रकार के दृष्टिगत सक्रिय रूप में मौजूद हैं— D- और L- राइबुलोज और जाइलुलोज।



(v) **हेक्सोसेस**: एल्डोहेक्सास में उनके सूत्र में 4 असममित कार्बन परमाणु होते हैं — $\text{CH}_2\text{OH.CHOHCHOHCHOHCHOH.CHO}$ और इसलिए 16 वैकल्पिक प्रकार के सक्रिय रूप में मौजूद हैं— D-और L-प्रकार के ग्लूकोज, मैनोज, अलोस, अलट्रोस, गुलोज, आइडोज, गैलेक्टोज और टेलोज।

कीटोहेक्सासिस में 3 असममित कार्बन परमाणु $\text{CH}_2\text{OH.CO.CHOHCHOHCHOH.CH}_2\text{OH}$ और इसलिए 8 दृष्टिगत तथा प्रकाशीय सक्रिय रूपों में मौजूद हो सकता है। इनमें केवल 6 —D- और L —फ्रक्टोस, D —और L —सार्बोस, D-टैगटोज और L-साइकोस ही प्रकृति में पाए जाते हैं।

टिप्पणी

घटना

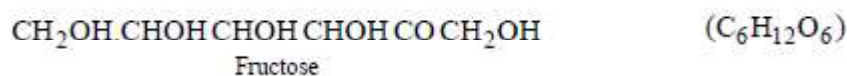
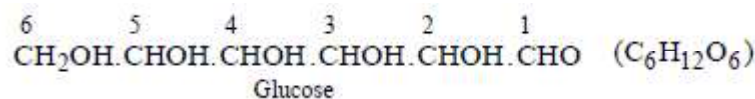
अनेक मोनोसैकराइड प्राकृतिक रूप से पाए जाते हैं और शेष तत्वों को कुछ अपवादों को छोड़कर संश्लेषण रूप से तैयार किया जाता है। ऊपर उल्लिखित हेक्सोस के अलावा, 10 कार्बन परमाणुओं वाले शर्करा को कृत्रिम रूप से प्राप्त किया गया है।

सामान्य भौतिक लक्षण

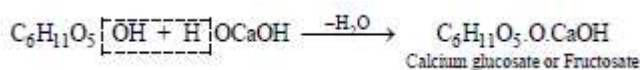
ये रंगहीन यौगिक हैं जो जल में घुलनशील होते हैं किन्तु ईथर और अन्य कार्बनिक विलायक में अघुलनशील होते हैं। उनका स्वाद मीठा होता है। ये वैकल्पिक रूप से सक्रिय हैं और इसे गर्म करने पर हैं वे चारित्रिक गंध देते हैं।

सामान्य रासायनिक विशेषताएँ

अल्डोस में एल्कोहल और एलिडहाइड समूह होते हैं, इसलिए दो समूहों की विशेषताओं को प्रदर्शित करते हैं जबकि किटोसेस में केटोटोनिक और एल्कोहलिक समूह के गुण प्रदर्शित करते हैं। तथापि, दोनों क्रियाशील समूहों की उपस्थिति कुछ हद तक उनकी व्यक्तिगत विशेषताओं को प्रभावित करती है। इस विचार-विमर्श में ग्लूकोज से नीचे अल्डोज तथा फ्रुक्टोज कीटोज का प्रतिनिधित्व होता है। इस प्रतिक्रियाओं को स्पष्ट करने के लिए विवशत श्रृंखला संरचना का प्रयोग किया गया है।

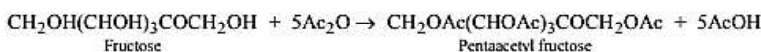
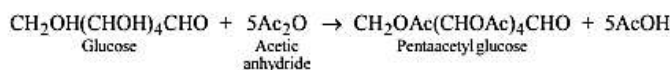


- 1. अम्लीय चरित्र :** मोनोसैकराइड जब कैल्शियम हाइड्रोक्साइड का उपचार किया जाता है तो एक कमजोर अम्लीय तथा लवणों के रूप में व्यवहार करता है।



कैल्शियम ग्लूकोसेट (घुलनशील) या कैल्शियम फ्रुक्टोसेट (अघुलनशील) को कार्बन डाइआक्साइड द्वारा विखंडित किया जा सकता है, और फिर से शर्करा का उत्पादन किया जा सकता है। इस प्रतिक्रिया का प्रयोग ग्लूकोज तथा फ्रुक्टोस के पृथक्करण में किया जा सकता है। यहा लवन की संरचना अनिश्चित है।

- 2. एस्टर गठन :** एक सैकराइड में हाइड्रोक्साइल समूहों का मूल्यांकन किया जा सकता है जैसे सल्फ्यूरिक अम्ल अथवा जिंक क्लोराइड की उपस्थिति में एसिटिक एन्हाइड्राइड से उपचारित होने पर पर उनके प्रभाव से एसीटाईल का निर्माण होता है।

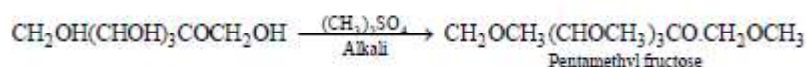
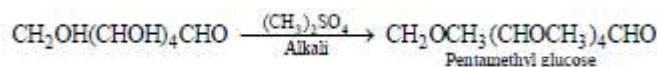


पेंटाएसिटार्डिल के डेरिवेटिव का निर्माण पांच- OH समूहों, ग्लूकोज और फ्रुक्टोज के प्रत्येक में की उपस्थिति को दर्शाता है।

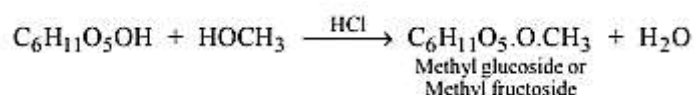
कार्बोहाइड्रेट वसा, तेल और अपमार्जक

3. ईथर का निर्माण

(a) वे पेंटा O-मिथाईल डेरिवेटिव्स के निर्माण के लिए क्षार की उपस्थिति में डाईमिथाइल सल्फेट के साथ प्रतिक्रिया करते हैं।



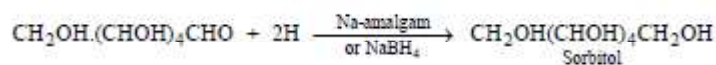
(b) शुष्क हाइड्रोजन क्लोराइड गैस ग्लूकोज और फ्रुक्टोस के रूप में मेथेनॉल के साथ प्रतिक्रिया होने पर ईथर (Ethers) को क्रमशः मिथाईल ग्लूकोसाइड और मिथाईल फ्राक्टोसाइड कहा जाता है।



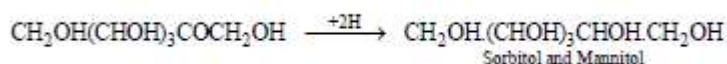
टिप्पणी

कार्बोनिल समूह की प्रतिक्रियाएं

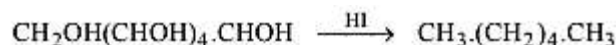
1. **अपचयन (Reduction)** : जब जलीय घोल (या अन्य H_2/Pd , NaBH_4 इत्यादि जैसे अभिकर्मक) में सोडियम अमलगम द्वारा कम किया जाता है, मोनोसैकराइड्स पॉलीहाइड्रोक्सी एल्कोहॉल का उत्पादन करते हैं। ग्लूकोज को कम करने पर वह D-ग्लूसिटोल या सोर्बिटोल देता है, जो एक हेक्साहाइड्रिक एल्कोहॉल बनता है।



फ्रुक्टोज, हालांकि सोर्बिटोल (Sorbitol) और मैनिटोल (Mannitol) का मिश्रण देता है क्योंकि फ्रुक्टोज में $>\text{C}=\text{O}$ समूह की कमी एक नए असममित कार्बन परमाणु का परिचय देती है।



100 डिग्री सेल्सियस पर हाईड्रायोडिक अम्ल (सांद्र) और लाल फास्फोरस के साथ गर्म 2-आयोडोएक्सेन का उत्पादन करता है। हालांकि, लंबे समय तक गरम करने पर अंत में n -हेक्सेन प्राप्त है।



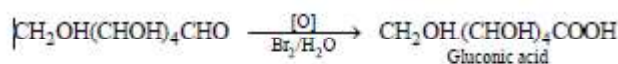
2. **ऑक्सीकरण (Oxidation)** : एल्डोस और कीटोस दोनों आसानी से ऑक्सीकरण से गुजरते हैं।

(i) जब हल्के ऑक्सीकरण कारक के साथ क्रिया किया जाता है, जैसे चांदी ऑक्साइड, हाइपोब्रोमाइट विलयन या ब्रोमिन का पानी; एल्डोस अल्डोनिक अम्ल बनाने के लिए अल्डोज आसानी से ऑक्सीकृत होते हैं जिसमें कार्बन

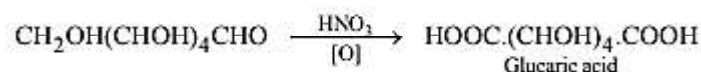
स्व-अधिगम
पाठ्य सामग्री

टिप्पणी

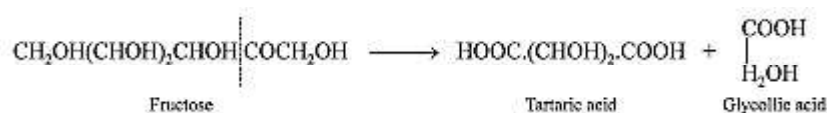
अणुओं की समान संख्या होती है, जिसमें -CHO समूह में अल्डोज ऑक्सीडेज- COOH समूह में होता है।



मजबूत ऑक्सीकरण करके जैसे सांद्रित नाइट्रिक अम्ल, एल्डेरिक अम्ल (डाईबेसिक अम्ल) के दोनों सिरों पर ऑक्सीडाइज एल्डोस के समान कार्बन परमाणुओं की संख्या देते हैं।



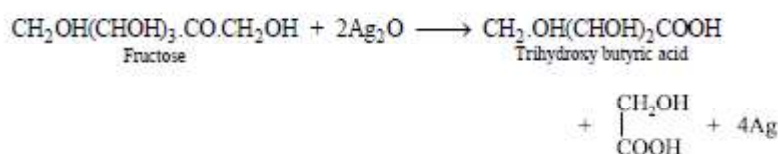
(ii) कीटोज, हालांकि, हल्के ऑक्सीकरण कारक से अप्रभावित रहते हैं, लेकिन मजबूत ऑक्सीकरण कारक, कम कार्बन परमाणुओं के साथ अम्ल देने वाले समूह > C = O पर अणु को विभाजित करते हैं।



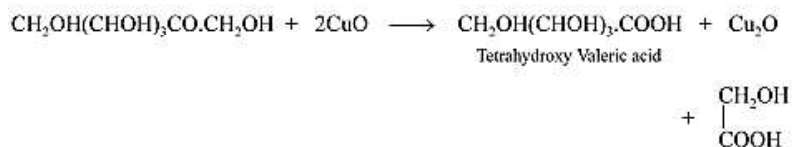
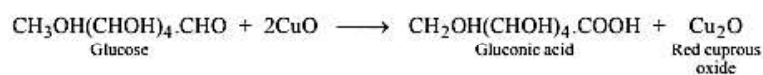
ट्राइहाइड्रोक्सी ग्लूटेरिक अम्ल HOOC.(CHOH)₃.COOH भी ऑक्सीकरण के दौरान गठन किया गया है।

जैसा कि अल्डोज और कीटोज दोनों को आसानी से ऑक्सीकृत किया जा सकता है, वे टॉलन, फेहलिंग, बेनेडिक्ट और बारफोएड के अभिकर्मकों को कम करते हैं और शक्तिशाली कारकों के रूप में कार्य करते हैं।

3. टोलेंस का अभिकर्मक (Tollen's Reagent) : अभिकर्मक को सिल्वर नाइट्रेट सामधान में कार्बिक सोडा सामधान की कुछ बूँदें डालकर NH₄OH में परिणामी धूसर अवक्षेप घोलकर तैयार किया जाता है। इस प्रकार इसे घोल में Ag₂O समझा जा सकता है। अभिकर्मक में ग्लूकोज तथा फ्रुक्टोज के कारण घट जाती है जिसमें धातु की सिल्वर घट जाती है।



4. फेलिंग का विलयन (Fehling's Solution) : यह दो विलयन a तथा b विलयन a का मिश्रण है कॉपर सल्फेट जबकि b सोडियम पोटेशियम टार्टेट और NaOH है। a और b कप्रिक हाइड्रॉक्साइड मिलाने पर सबसे पहले कॉपर मिश्रण का निर्माण होता है जहां कॉपर क्यूप्रिक अवस्था में होता है (cf- एल्डिहाइड की प्रतिक्रिया को कम करता है)। समीकरण में क्यूप्रिक कॉपर को CuO के रूप में लिया जाता है।



टिप्पणी

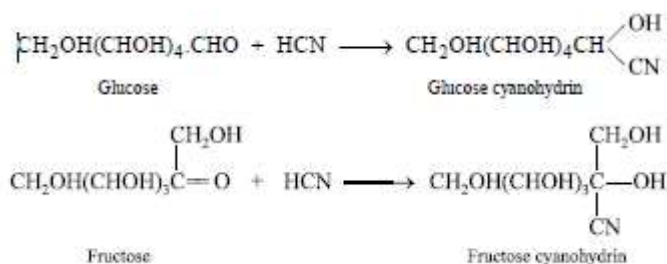
ग्लूकोज और फ्रुक्टोज फेल्लिंग विलयन को घटाते हैं जिससे Cu_2O को पीले रंग का अवघटक होता है। कण आकार के आधार पर रंग।

5. बेनेडिक्ट का अभिकर्मक (Benedict's Reagent) : यह अभिकर्मक कॉपर सल्फेट, सोडियम साइट्रेट और सोडियम कार्बोनेट घोलों का मिश्रण है। इसमें जटिल सिट्राटोकप होता है इसे कम करने पर भी फेलिंग विलयन की तुलना में कपासी ऑक्साइड का अवक्षेप उत्पन्न होता है। फेलिंग के विलयनों के तहत वर्णित उन लोगों के समान प्रतिक्रिया को समीकरणों द्वारा दर्शाया जा सकता है। हालांकि, यह ध्यान देने योग्य है कि ऊपर दिए गए क्षारीय अभिकर्मकों में कमी होने पर किसी निश्चित स्टोइओमेट्रिक समीकरण के अनुसार प्रतिक्रिया नहीं होती है। इस प्रकार उपरोक्त समीकरण में दो से तीन बार Cu_2O का भार उत्पन्न होता है। यह माना जाता है कि शर्करा अणु का विखंडन होता है जो कार्बोनिल समूह से शुरू होता है और आगे बढ़ता है। इस प्रकार प्रतिक्रियाशील में टुकड़े उत्पन्न होते हैं जो अधिक कमी के लिए उत्तरदायी होते हैं। सुक्रोज जैसी शर्करा जिसमें कार्बोनिल नहीं होता है विखंडन नहीं होता और इस प्रकार कम नहीं होती है।

बारफॉर्ड का अभिकर्मक (Barfoed's Reagent) : अभिकर्मक में एसिटिक अम्ल में कप एसिटेट होता है। अभिकर्मक के उबलते विलयन में शर्करा के विलयन को बूंदों में जोड़ा जाता है और उबलते जारी रखा जाता है द्रव की सतह पर Cu_2O का हल्का लाल अवक्षेप उत्पन्न होता है।

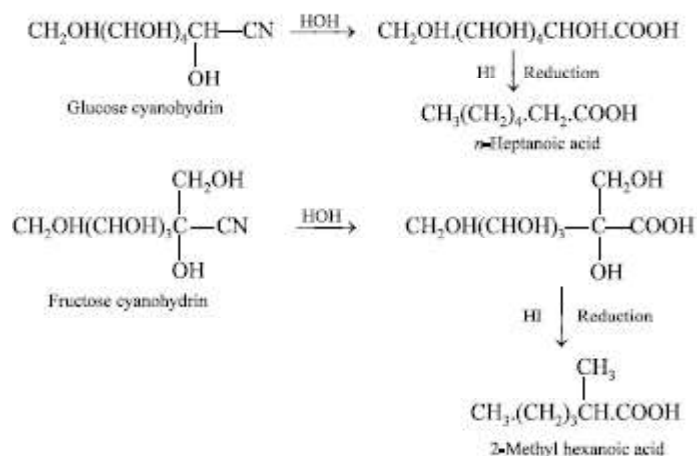
डिसैकराइड इस परीक्षण का जवाब नहीं देते हैं।

6. साइनोहाइड्रीन का बनना (Formation of Cyanohydrins) : वे हाइड्रोजन सायनाइड के साथ प्रतिक्रिया करते हैं जो साइनोहाइड्रिन बनाते हैं।



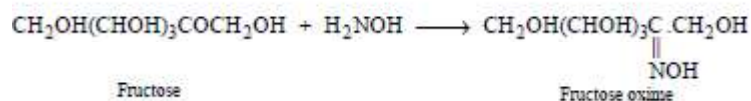
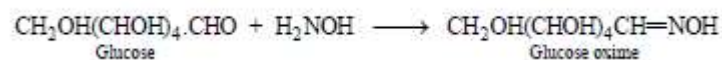
साइनोहाइड्रीन का हाइड्रोलिसिस और इसी अम्ल की कमी एक मोनोसैकराइड कार्बन श्रृंखला की प्रकृति के बारे में एक संकेत देता है।

टिप्पणी



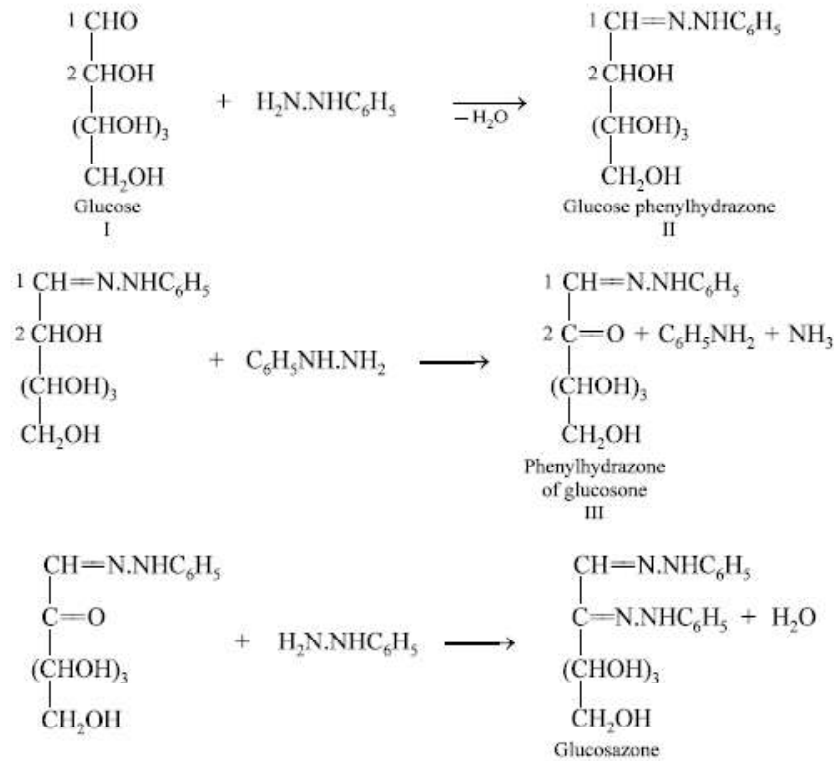
ऊपर से यह स्पष्ट है कि ग्लूकोज में कार्बन परमाणुओं की एक सीधी श्रृंखला होती है, जबकि फ्रुक्टोस में छह कार्बन परमाणु श्रृंखला की स्थिति 2 होती है।

7. ऑक्सिमस का निर्माण (Formation of Oximes) : मोनोसैकराइड ऑक्सिमस बनाने के लिए हाइड्रोक्सीलामाइन के साथ प्रतिक्रिया करते हैं।

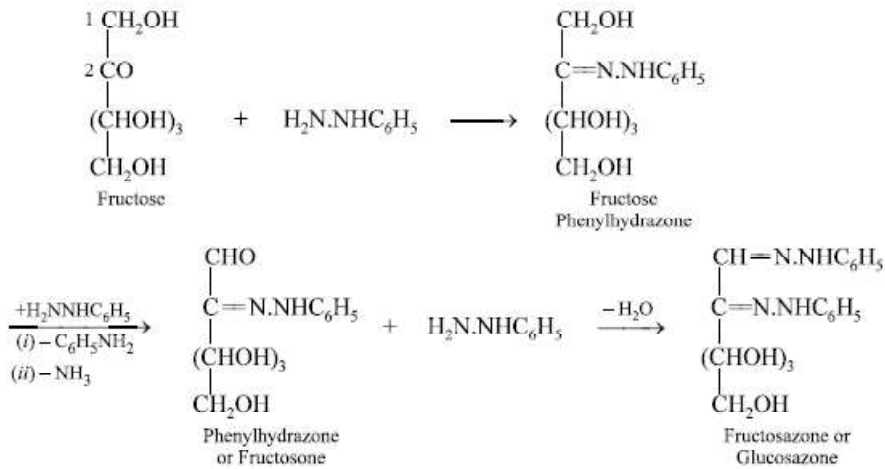


8. ओसाजोन का गठन (Formation of Osazones) : मोनोसैकराइड पदार्थ फेनिल-हाइड्राजिन के साथ प्रतिक्रिया करता है लेकिन कारक से अधिक गर्म होने पर ये डाइफिनाइलहाइड्राजोन नामक ओसाइजोन बनाते हैं। फिशर ने पाया कि अभिकर्मक के तीन समतुल्य प्रयुक्त होते हैं और उत्पाद में केवल दो फेनिलहाइड्राजोन अवशेष होते हैं। ग्लूकोज के साथ प्रतिक्रिया में फिशर अलग ग्लूकोज फेनिलहाइड्राजोन (II) और यह मान लिया गया कि यह फेनिलहाइड्राजिन द्वारा C₂ पर प्रतिक्रिया में ऑक्सीकृत होता है जो स्वयं एनिलिन और अमोनिया से कम हो जाता है। ग्लूकोसोन का फेनिलहाइड्राजोन (iii) इस प्रकार उत्पादित हुआ अभिकारक फेनिलहाइड्राजिन के साथ प्रतिक्रिया करके ग्लूकोसोजोन का उत्पादन करता है।

टिप्पणी



इसी प्रकार की प्रतिक्रिया में फ्रक्टोज फलों के क्षेत्र बनाता है, जो ग्लूकोसाजोन के समान होता है।



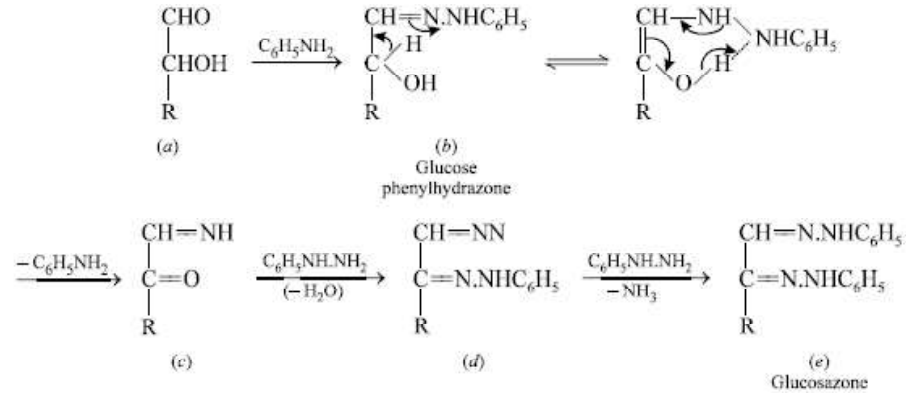
ग्लूकोज तथा फ्रक्टोस के समान ओसाजोन के निर्माण से सिद्ध होता है कि इनमें C_1 तथा C_2 के विन्यास में ही भिन्नता है।

फिशर का प्रतिक्रिया के संबंध में विचार तब संदिग्ध हो गया जब यह ज्ञात हो गया कि यह केवल फेनिलहाइड्राजीन में ऑक्सीकरण कारक के रूप में व्यवहार करने की एकमात्र प्रतिक्रिया थी जबकि अन्य प्रतिक्रियाओं में यह काम करने वाले शक्तिशाली कारक की तरह व्यवहार करता था। इसके अलावा, अगर फिशर का तंत्र सही था तो अन्य $-\text{CHOH}$ समूहों का ऑक्सीकरण क्यों नहीं हुआ?

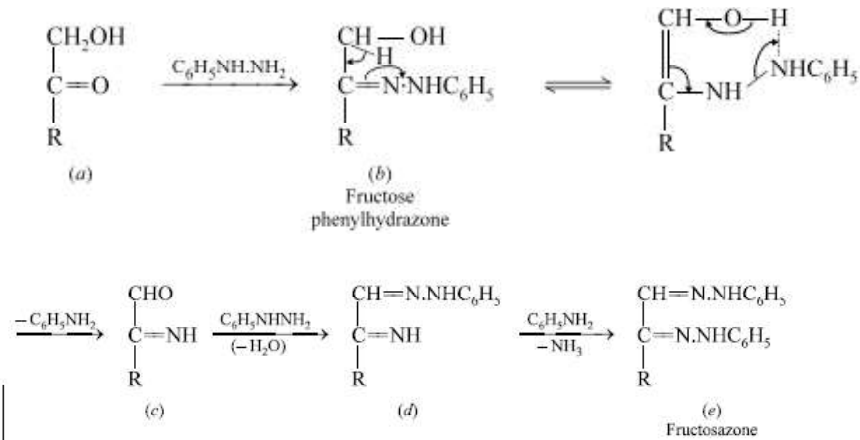
टिप्पणी

वीगेंड ने 1940 में ओजजोन गठन के लिए एक वैकल्पिक तंत्र दिया जो अधिक उचित दिखाई दिया। उनके अनुसार ओसमजोन गठन अमेडोरी पुनर्व्यवस्था के माध्यम से हुआ था। शेम्पाकिन ने 1965 में ओसजोन के गठन के लिए निम्नलिखित तंत्र का प्रस्ताव रखा।

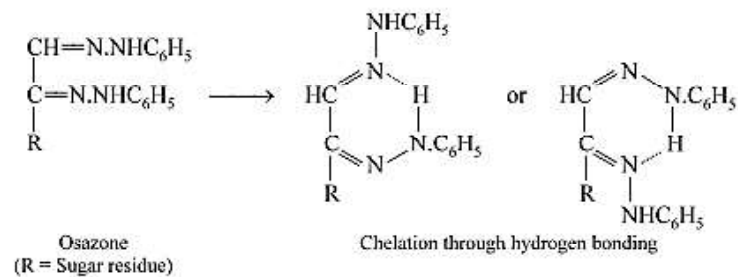
ग्लूकोज के साथ प्रतिक्रिया (R शर्करा अवशेष है),



फ्रुक्टोज के साथ प्रतिक्रिया-

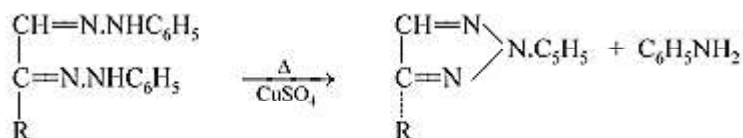


वीगेंड क्रियाविधि में कोई स्पष्टीकरण नहीं दिया गया है कि केवल पहले दो कार्बन परमाणु क्यों शामिल थे और प्रतिक्रिया कार्बन श्रृंखला में आगे नहीं बढ़ी। फिशर और फिशर (1944) ने सुझाव दिया कि ओएसजोन स्थिर हो गया है और आगे की प्रतिक्रिया रुक जाती है। इस की पुष्टि L मेस्टर द्वारा 1955 में की गई है।



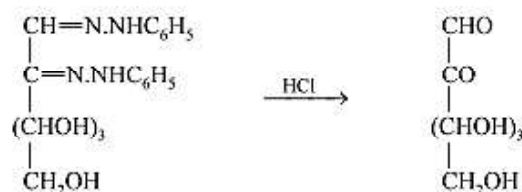
ओसमजोन पीले क्रिस्टलीय ठोस होते हैं और शर्करा को वर्णित करने के लिए उपयोग किया जाता है। हालाँकि ओशाजोन को ओसोट्रिआजोल में परिवर्तित करके शर्करा को बेहतर ढंग से पहचाना जा सकता है, जिसमें तीव्र गलनांक होता है।

कार्बोहाइड्रेट वसा, तेल और
अपमार्जक



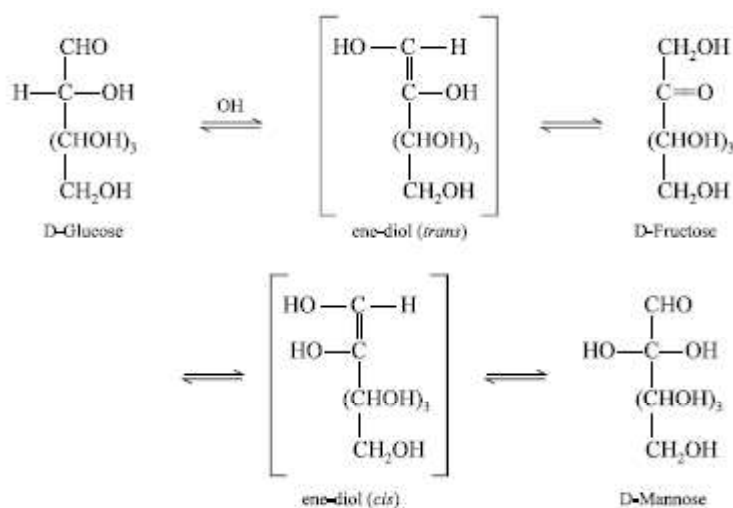
टिप्पणी

ओसाजोन जब HCl के साथ हाइड्रोलाइज्ड किया जाता है तो डाइकारबोनील यौगिक बनता है।



अन्य प्रतिक्रियाएं

9. **क्षारीय क्रिया** : [लोबरी डी ब्रुयन वन एकेन्स्टीन पुनर्व्यवस्था (1890)] ठोस क्षार घोल से गर्म होने के बाद, पहले पीला, फिर भूरा होकर फिर से विषाक्त बनने की प्रक्रिया को खत्म करें। लेकिन इसके साथ ही एकल क्षार की उपस्थिति में भी मोनोसैकराइड का प्रतिवर्ती समविभाजन होता है। उदाहरण के लिए, सोडियम हाइड्रोक्साइड की उपस्थिति में ग्लूकोज का पतला घोल D-ग्लूकोज, D-मैन्नोज और D-फ्रक्टोज मिश्रण में परिवर्तित हो जाता है। अगर मैन्नोज या फ्रक्टोज का क्रिया क्षार के साथ किया जाए तो भी उसी परिणाम को प्राप्त किया जा सकता है।



टिप्पणी

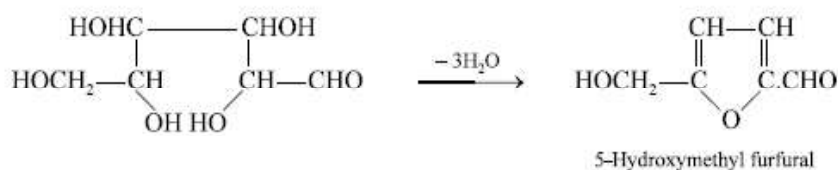
यह पुनर्विन्यास 1:2 इनोलाइजेशन के माध्यम से होता है। टॉपर (1951) और अन्य लोगों ने सुझाव दिया है कि दो समावयविकरण सिस (Cis)- और ट्रांस (Trans)-डायोल मध्यवर्ती हैं जो इस समावयवता के बारे में बताते हैं।

यह संभवतः इस समावयवता के कारण होता है, फ्रुक्टोज क्षारीय माध्यम में फेहलिंग, बनेडिक्ट और टॉलन के अभिकर्मक में कमी लाता है, हालांकि इसमें एक-CHO समूह नहीं होता है।

10. हाइड्रोक्लोरिक अम्ल की क्रिया : जब सान्द्रित हाइड्रोक्लोरिक अम्ल को गर्म किया जाता है तो ग्लूकोज तथा फ्रुक्टोज दोनों ही लावेलिक अम्ल में परिवर्तित हो जाते हैं। फ्रुक्टोज के स्थिति में बेहतर उपज होती है।

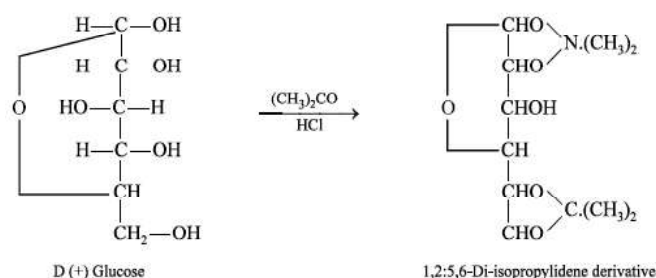


ग्लूकोज हाइड्रोक्लोरिक अम्ल के साथ उपचार पर 5-हाइड्रॉक्सीमेथाइल फ्यूरफ्यूरल भी बना सकता है।



5-हाइड्रॉक्सिमेथाइल फ्यूरफ्यूरल अम्ल उपचार पर लावेलिक अम्ल का उत्पादन करता है इसलिए यह संभावना है कि लावेलिक अम्ल 5-हाइड्रॉक्सिमेथाइल फ्यूरफ्यूरल मध्यवर्ती से बनता है।

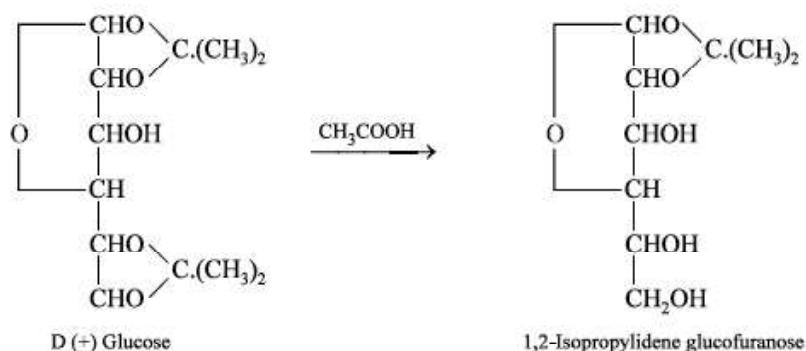
11. एसीटोन के साथ संघनन : हाइड्रोजन क्लोराइड या सल्फ्यूरिक अम्ल की उपस्थिति में एसीटोन के साथ ग्लूकोज संघनित 1, 2: 5-6-डी आइसोप्रोपाइलिडेन-लुकोकोफेरानोज का निर्माण करने के लिए होता है।



एसीटोन आमतौर पर निकटवर्ती कार्बन परमाणु पर Cis-OH समूहों से संघटित होता है, जिससे 1,2:5,6-डी-आइसोप्रोपाइलिडेनोज के निर्माण के लिए 5,6-कार्बन परमाणुओं पर सलंगज Cis-हाइड्रोक्सिल समूह का निर्माण फुरानोज में बदल जाता है।

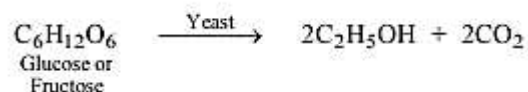
1,2-इसोप्रोपाइलिडीन ग्लूकोफ्यूरोनोज एसिटिक अम्ल के साथ D-डेरिवेटिव को हाइड्रोलाइज करके प्राप्त किया जा सकता है।

कार्बोहाइड्रेट वसा, तेल और अपमार्जक



टिप्पणी

12. किण्वन : खमीर से ग्लूकोज और फ्रुक्टोज इथेनॉल तक किण्वित किए जाते हैं।



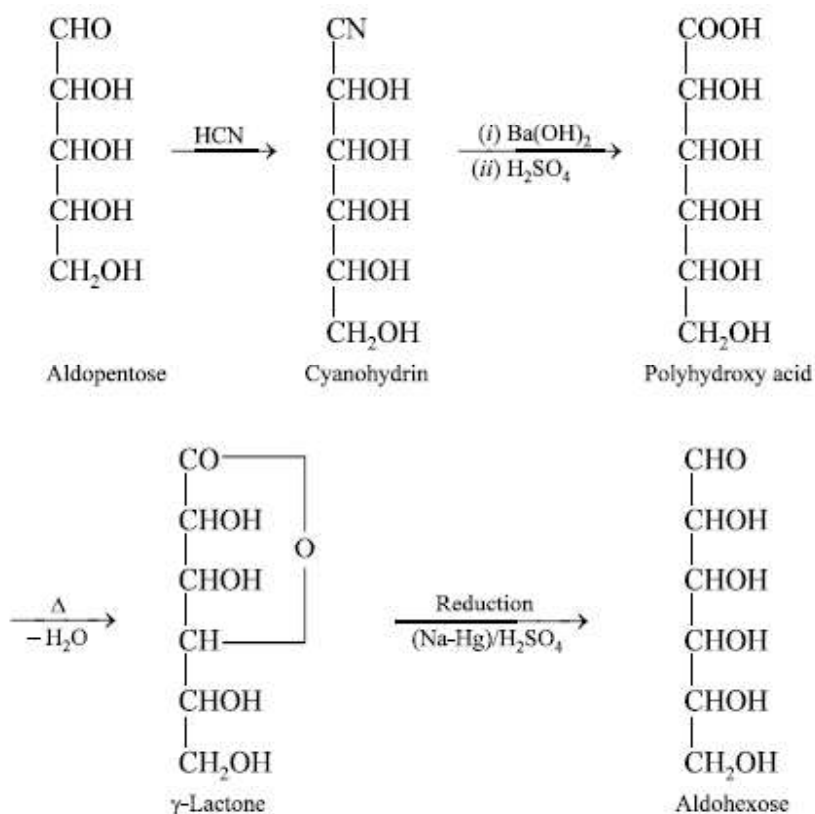
3.4 एल्डोज में आरोही और अवरोही श्रृंखला

1. एल्डोस आरोही श्रृंखला : काइलानी-फिशर संश्लेषण द्वारा एक एलिडोज को एल्डोहेक्सोज में परिवर्तित किया जा सकता है। उदाहरण के लिए एल्डोपेंटोस को एल्डोहेक्सोज में परिवर्तित किया जा सकता है।

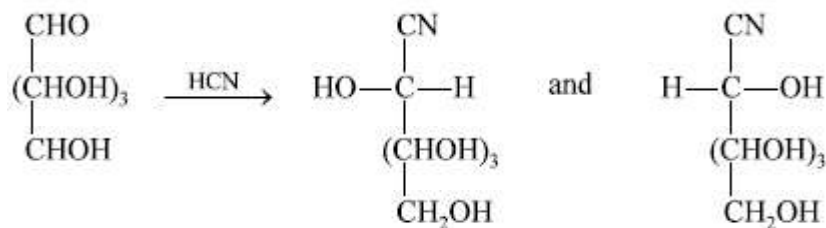
हाइड्रोजन सायनाइड से एल्डोपेंटोज प्रतिक्रिया व्यक्त की जाती है और इस प्रकार प्राप्त साइनोहाइड्रीन Ba(OH)_2 के साथ हाइड्रोलाइज्ड होता है। हाइड्रोलाइज्ड उत्पाद को छानकर सल्फ्यूरिक अम्ल के साथ अम्लीकृत किया जाता है इस छानने की प्रक्रिया से पॉलीहाइड्रॉक्सी अम्ल प्राप्त होता है जिसमें मूल शर्करा की तुलना में एक और कार्बन परमाणु होता है।

γ लैक्टोन – के अम्ल को प्राप्त करने के लिए घोल को वाष्पीकृत किया जाता है जिससे घोल सूख जाता है और लैक्टोन को अम्ल के मिश्रण में सोडियम मिश्रण द्वारा कम किया जाता है जिससे, एल्डोस की अगली उच्च मात्रा प्राप्त होती है।

टिप्पणी



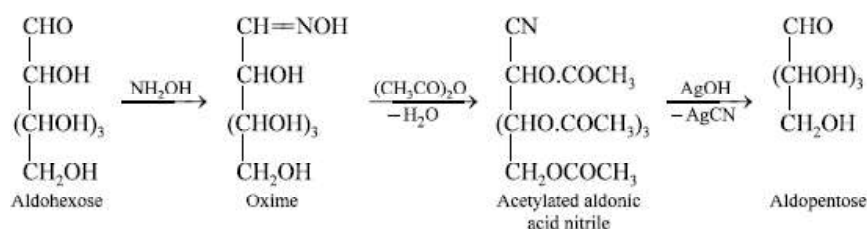
सैद्धांतिक रूप से, दो साइनोहाइड्रीन बन सकते हैं, जो अंततः दो समशुद्ध शर्करा का उत्पादन करते हैं। परंतु व्यवहार में एक साइनोहाइड्रीन दूसरे रूप में बहुत कम मात्रा में पाया जाता है। इस प्रकार अंतिम उत्पाद मुख्य रूप से एक प्रकार का हेक्सोज है, जिसके बहुत कम अंश हैं। हालांकि, शुद्ध उत्पाद प्राप्त करने के लिए दो एपिमर्स को अलग किया जाता है।



2. एल्डोज अवरोही श्रृंखला :

उच्चतर एल्डोज को निम्न एल्डोज में परिवर्तित करने के लिए निम्न विधियों का प्रयोग किया जाता है।

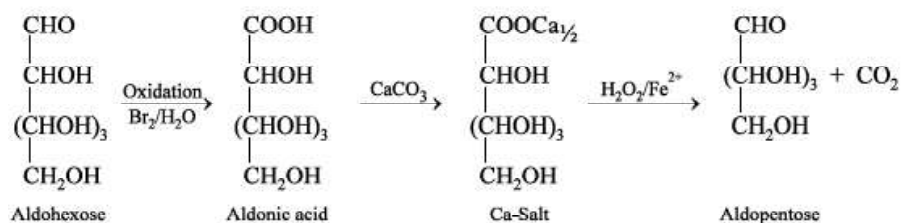
(i) वोहल की विधि (Wohl's Method) : (1893) की विधि में एल्डोज को अपने आक्सीकरण में परिवर्तित कर लिया जाता है और बाद में उसे एसिटिक एन्हाइड्राइड से गर्म किया जाता है। इस प्रकार ऑक्सीम निर्जलित टॉसीयानो यौगिक होता है और हाइड्रॉक्सिल समूह एसिटिलेटेड होते हैं। एसिटिलेटेड एलिडोनिसिड नाइट्रील का अमोनियाकल सिल्वर नाइट्रेट से उपचार किया जाता है जो हाइड्रोलाइज और हाइड्रोजन सायनाइड के अणु को एल्डोपेंटोस प्रदान करता है।



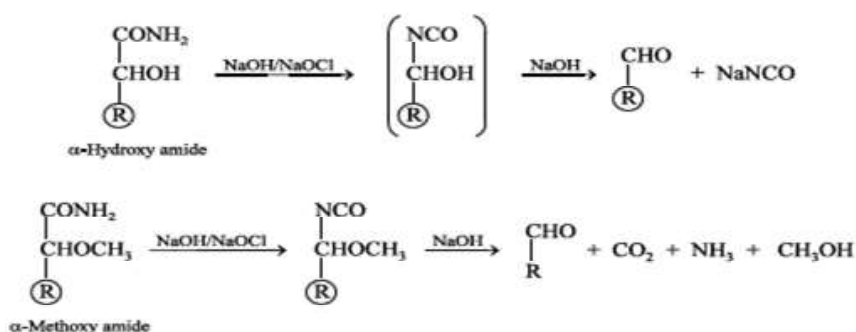
टिप्पणी

जेम्प्लेन (1917) ने अमोनियाक सिल्वर नाइट्रेट के स्थान पर क्लोरोफॉर्म में सोडियम मिथाइलेट के एक विलयन का उपयोग किया और उत्पाद को 60–70 तक बढ़ा दिया।

(ii) रफ की विधि (Ruff's Method) : इस विधि में एल्डोस का आक्सीकरण ऐल्डोनिक अम्ल तथा कैल्सियम लवण से होता है। फेन्टन के अभिकर्मक के साथ कैल्सियम के लवण के अभिक्रिया से एक एल्डोस युक्त एल्डोस दिया जाता है जिसमें एक कार्बन परमाणु होता है।

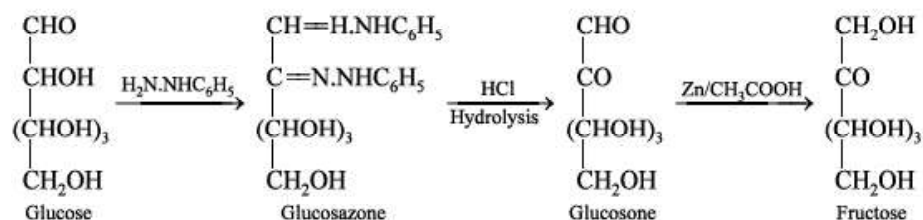


(iii) वीरमैन की प्रतिक्रिया (Weerman's Reaction) : (1938) में वीरमैन की प्रतिक्रिया का उपयोग करते हुए हैवर्थ और अन्य ने एल्डोस के अवतरण को आंगे बढ़ाया। वीरमैन की प्रतिक्रिया में -हाइड्रॉक्सि या -मेथॉक्सी अमाइड को सोडियम हाइपोक्लोराइट द्वारा संभवतः शर्करा को अम्ल में परिवर्तित किया जाता है, और इसके एमाइड को नष्ट किया जा सकता है, जो नीचे दिया गया है:

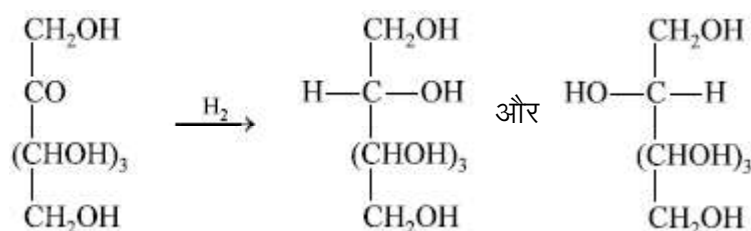


3. एल्डोज का केटोस में रूपांतरण : जब अल्डोज को ओसाजोन में परिवर्तित किया जाता है तो यह हाइड्रोलाइज्ड का उपयोग कर ओसोन की प्राप्ति लिए हाइड्रोक्लोरिक अम्ल बनाता है। ओसोन के एल्डीहाइड समूह को कम करने पर $-\text{CH}_2\text{OH}$ को वरीयता में $> \text{C}=\text{O}$ को कम करता है, किटोज समूह की कुछ कार्बन श्रृंखला दी गई है।

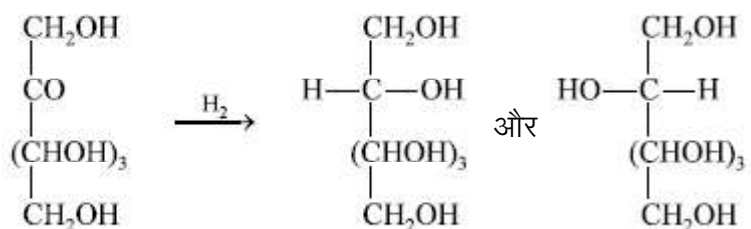
टिप्पणी



4. कीटोज का एल्डोस में रूपांतरण : कीटोज को पॉलीहाइड्रॉक्सी एल्कोहॉल के लिए कम किया जाता है, जिसे बाद में एक मोनोकार्बॉक्सिलिक अम्ल उत्पन्न करने के लिए आक्सीकृत किया जाता है और जब लैक्टोन प्राप्त करने के लिए अम्ल को लवण के मिश्रण के साथ गर्म किया जाता है तो यह उसी कार्बन श्रृंखला वाले एल्डोस में परिवर्तित हो जाता है।



सैद्धांतिक रूप से, फ्रुक्टोज में कमी से दो आइसोमेरिक एल्कोहॉल की प्राप्ति होती है परंतु व्यवहार में ये एक दूसरे से प्रबल होते हैं।



आगे, श्रृंखला के दोनों छोर पर इन एल्कोहॉल के ऑक्सीकरण से अलग-अलग मात्रा में चार मोनोकार्बॉक्सिलिक अम्ल का निर्माण होता है।

3.5 मोनोसैकराइड्स का विन्यास

मूल उपसर्ग d या l का प्रयोग दक्षिणी आवर्त या वामावर्ती प्रकृति के पदार्थों को इंगित करने के लिए किया जाता था। परंतु उनका मत था कि प्रचलित रासायनिक संबंध मात्र घूर्णन की दिशा बताने के बजाय रूढ़िवादी संबंधों को इंगित करने के लिए d और l का उपयोग करना ज्यादा महत्वपूर्ण है। इसलिए d या l के साथ कोष्ठकों में चिह्न (+) का प्रयोग तथा दक्षिणी आवर्त घूर्णन को निरूपित करने के लिए (-) का प्रयोग किया जाता था।

इस प्रकार d -ग्लूकोज के किसी भी व्युत्पन्न, जैसे ग्लूकोनिक अम्ल ग्लूकोज फेनिलहाइड्रोजोन आदि, सभी को उनके प्रकाशीय घूर्णन के बावजूद फ्रुक्टोज को d -ग्लूकोज से प्राप्त किया जा सकता है, जिसे d से संबंधित माना जाता था। चूंकि फ्रुक्टोज को भी d -ग्लूकोज से प्राप्त किया जा सकता है, जिसे d -सीरीज से संबंधित

माना जाता था और इसे (-) फ्रुक्टोज के रूप में नामित किया गया था, जो कि वामावर्ती को दर्शाता है, जहां d और l , D और L में परिवर्तित हो गया।

कार्बोहाइड्रेट वसा, तेल और अपमार्जक

प्रत्येक एल्डोस के स्थान पर स्वैच्छित मानक के रूप में उपयोग करने के लिए फिशर की विधि कुछ स्थानों पर अस्पष्ट पाई गई। इस प्रकार D -अरेबिनोस को मैनोनिक अम्ल में परिवर्तित किया जा सकता है और इसलिए यह D - मैनोनिक अम्ल होगा लेकिन यह अम्ल L -मैनोनोस से भी प्राप्त किया जा सकता है और इसलिए L -मैनोनिक अम्ल का उपयोग किया जाना चाहिए।

टिप्पणी

1906 में रोसानोफ ने सुझाव दिया कि यदि ग्लिसराल्डिहाइड में केवल एक असममित कार्बन परमाणु का प्रयोग किया गया तो विन्यास प्रदान करने की एक संतोषजनक विधि विकसित की जा सकती है। उन्होंने यह भी सुझाव दिया कि डेक्सट्राटेटरी ग्लिसरोटेटरी को I और दक्षिणी आवर्त घूर्णन फॉर्म II के रूप में द्विविमान के प्रक्षेप सूत्रों में लिखा जाना चाहिए।



समतल सूत्र में क्षैतिज रेखा, समतल के ऊपर के समूहों और कागज के तल के नीचे की लम्बवत रेखाओं को निर्दिष्ट करती है तथा एक बिन्दु पर असममित कार्बन परमाणु का प्रतिनिधित्व करती है, जहां पर रेखा अपनी सीमांकन को पार करती है। कोई भी यौगिक जिसे या तो D -ग्लिसराल्डिहाइड से परिवर्तित या प्राप्त किया जा सकता है, D श्रृंखला से संबंधित होगा और इसी तरह कोई भी यौगिक जो L -ग्लिसराल्डिहाइड से प्राप्त या परिवर्तित किया जा सकता है, वह श्रृंखला का होगा। एक से अधिक असममित कार्बन परमाणु वाले अणुओं के विन्यास संबंध को तय करने में, ग्लिसराल्डिहाइड के असममित कार्बन परमाणु को सबसे नीचे और बाकी अणु इसके ऊपर बने हैं। वे सभी यौगिक जिनके समतल सूत्र $-OH$ समूह में ग्लिसराल्डिहाइड के असममित कार्बन अणु के दायीं ओर बने होते हैं, वे श्रृंखला में आते हैं और जिन यौगिकों में OH -बायीं ओर खींचा जाता है वे L श्रृंखला तल का निर्माण करते हैं।



3.6 मोनोसैकराइड समूह

ग्लूकोज (डेक्सट्रोस, अंगूर की शक्कर) $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$

मुक्त अवस्था में ग्लूकोज मीठे फलों में होता है और विशेष रूप से अंगूर में (20–30%) होता है और इसलिए इसका नाम अंगूर की शक्कर है।

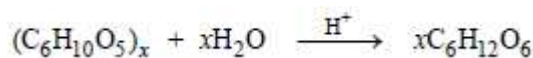
स्व-अधिगम
पाठ्य सामग्री

टिप्पणी

संयुक्त अवस्था में यह डाई- और पॉलीसैकराइड में मौजूद है। माल्टोस, शर्करा और सेल्युलोज पूरी तरह से ग्लूकोज इकाइयों से निर्मित होते हैं। यह विभिन्न ग्लाइकोसाइड्स में भी मौजूद है जैसे एमिग्डालिन¹ और सैलिसिन²। यह लगातार रक्त में (0.1% तक) और पशुओं के मूत्र में भी मौजूद होता है और मधुमेह के व्यक्तियों में चीनी की मात्रा 3 से 10 प्रतिशत तक अधिक हो सकती है।

उत्पादन

- (1) कई देशों में तनु सल्फ्यूरिक (या हाइड्रोक्लोरिक) अम्ल के साथ शर्करा (मक्का शर्करा, आलू का शर्करा) के हाइड्रोलिसिस द्वारा ग्लूकोज औद्योगिक रूप से प्राप्त किया जाता है।



शर्करा

ग्लूकोज

शर्करा का एक तनु घोल हाइड्रोलाइसिस पूरा होने तक तनु अम्ल के साथ उबाला जाता है अम्ल की अधिकता चाक से और ग्लूकोज युक्त छालों को पशु चारकोल से बेअसर कर दी जाती है। जब ग्लूकोज क्रिस्टलीय रूप में प्राप्त होता है, तब घोल को निर्वात में केंद्रित और वाष्पित कर दिया जाता है। शर्करा से प्राप्त ग्लूकोज का उपयोग खाद्य पदार्थ के रूप में और औषधीय उपयोग के लिए किया जाता है।

- (2) सेल्युलोज के हाइड्रोलिसिस द्वारा बड़े पैमाने पर ग्लूकोज भी प्राप्त किया जाता है जिसमें सामान्य सूत्र $(C_6H_{10}O_5)_x$ भी होता है, जहां शर्करा x की में तुलना x से बड़ा होता है। चूरा, एक सेल्युलोसिक सामग्री, जल में सल्फ्यूरिक अम्ल के 3 भागों से 1 भाग पानी में भिगोया जाता है। फिर इसे पतला और हाइड्रोलाइज्ड किया जाता है अन्य विनिर्माण विवरण शर्करा सामग्री के मामले में समान हैं। सेल्युलोसिक से प्राप्त ग्लूकोज सामग्री को औद्योगिक उपयोग के लिए रखा जाता है।

गुण

भौतिक गुण : यह गन्ना-शर्करा की तुलना में एक रंगहीन क्रिस्टलीय ठोस और कम मीठा होता है। इसमें 146°C, m.p होता है। यह जल में आसानी से घुलनशील है जिससे यह एक क्रिस्टलीय के रूप में मोनोहाइड्रेट अलग हो जाता है। यह एल्कोहल में बहुत कम घुलनशील है और ईथर में लगभग अघुलनशील है। यह निपुणता और उत्परिवर्तन को दर्शाता है।

रसायनिक गुण : इसकी रासायनिक प्रतिक्रियाओं का वर्णन मोनोसैकराइड की सामान्य प्रतिक्रियाओं के अंतर्गत किया गया है।

उपयोग : इसका प्रयोग निम्न रूपों में किया जाता है—

- (1) रोगियों और बढ़ते शिशुओं या कमजोर व्यक्तियों के लिए भोजन के रूप में।
- (2) मिठाई, कैंडी, सिरप और कन्फेक्शनरी तैयार करने के रूप में।
- (3) बीयर और वाइन की बनाने के लिए।
- (4) ग्लिसरॉल तैयार करने में।

- (5) औद्योगिक रूप से विटामिन C बनाने में।
- (6) दर्पण और वैट-रंगाई की सिल्वरिंग कम करने वाले कारक के रूप में
- (7) रक्त में कम ग्लूकोज सामग्री वाले रोगियों को एक अंतःशिरा इंजेक्शन के रूप में।

टिप्पणी

जांच-

- (1) जब इन्हें किसी शुष्क परखनली में गर्म किया जाता है तो इसका रंग पिघलकर भूरा हो जाता है और अंत में काला हो जाता है और इससे जली हुई शक्कर की विशिष्ट गंध आती है।
- (2) कम सान्द्र सल्फ्यूरिक अम्ल से गरम होने पर ग्लूकोज में कार्बन जलने से बच जाता है।
- (3) जब एक परखनली में थोड़ा-सा ग्लूकोज पतला कास्टिक सोडा घोल के साथ उबाला जाता है तो वह पहले पीला और फिर भूरा हो जाता है।
- (4) मोलिश का परीक्षण : टेस्ट ट्यूब में एल्कोहॉल के मिश्रण को ग्लूकोज के 2 मिलीलीटर घोल में एक बूंद या दो बूंद मिलाएं। अब परीक्षण ट्यूब के किनारे 1 मिलीलीटर केंद्रित सल्फ्यूरिक अम्ल को आसानी से जोड़ें दो द्रवों के मिलने पर बैंगनी वलय निर्मित होती है। (परीक्षण कार्बोहाइड्रेट के लिए एक सामान्य परीक्षण है।)
- (5) सिल्वर दर्पण परीक्षण : एक टेस्ट ट्यूब में ग्लूकोज और अमोनिक सिल्वर नाइट्रेट का मिश्रण पानी के घोल में रखा जाता है परखनली की आंतरिक दीवारों पर सिल्वर का दर्पण बनता है।
- (6) फहलिंग का मिश्रण परीक्षण : एक टेस्ट ट्यूब में थोड़ा ग्लूकोज के साथ गर्म फेलिंग का मिश्रण क्यूपरस ऑक्साइड का लाल अवक्षेप निर्मित होता है
- (7) ओसमजोन का निर्माण फेनिलहाइड्राजाइन की समान मात्रा के मिश्रण के 5 मिलीलीटर तक और एसिटिक अम्ल 20% ग्लूकोज मिश्रण के 5 से 7 मिलीलीटर जोड़ते हैं 15 से 20 मिनट तक जल में मिश्रण युक्त परीक्षण-नलिका रखें ग्लूकोसाजोन का पीला अवक्षेप निर्मित होता है।

ग्लूकोज की संरचना

हम तीन भागों में ग्लूकोज की संरचना का अध्ययन करेंगे,

- (a) खुली श्रृंखला संरचना,
- (b) ग्लूकोज की विन्यास संरचना
- (c) चक्रीय संरचना

(a) खुली श्रृंखला संरचना

- (1) मौलिक विश्लेषण तथा आण्विक भार निर्धारण के परिणामस्वरूप इसके आण्विक सूत्र $C_6H_{12}O_6$ हैं।
- (2) ग्लूकोज हाइड्रोजन सायनाइड के साथ प्रतिक्रिया करता है जिससे साइनोहाइड्रिन बनता है और हाइड्रॉक्सीलामाइन के साथ ऑक्सीम होता है इस प्रकार यह कार्बोनिल समूह की उपस्थिति दर्शाती है।

टिप्पणी

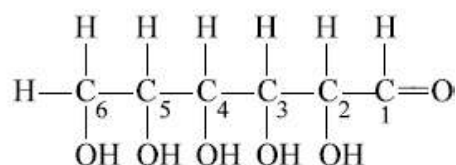
(3) ब्रोमिन जल के साथ ऑक्सीकरण पर ग्लूकोज ग्लूकोनिक अम्ल (मोनोकार्बोक्जिलिक अम्ल) देता है जिसमें कार्बन परमाणुओं की समान संख्या होती है, इसलिए यह एक एल्डिहाइड यौगिक होना चाहिए। कार्बन श्रृंखला के एक छोर पर एक-संयोजक होने वाला-CHO समूह होना चाहिए।

(4) जब हाइड्रोडिक अम्ल को लंबे समय तक गर्म किया जाता है तो n-हेक्सेन का निर्माण होता है। इससे पता चलता है कि ग्लूकोज में छह कार्बन परमाणुओं की सीधी श्रृंखला होती है। इस तथ्य की भी पुष्टि की जाती है कि जब ग्लूकोज साइनाइड्रिन हाइड्रोलाइज किया जाता है और उत्पादित HI अम्ल के साथ कमी पर n-हेप्टेनोइक अम्ल देता है।

(5) एसिटिलेशन पर इससे पेन्टा-एसिटाइल व्युत्पन्न निकलता है जो कि अणु में पांच-OH समूह की उपस्थिति दर्शाता है। ग्लूकोज की स्थिर अवस्था में होने के कारण इन पांच हाइड्रोक्सिल समूहों को विभिन्न कार्बन अणुओं से जोड़ा जाना चाहिए।

(6) नाइट्रिक अम्ल के साथ ग्लूकोज के ऑक्सीकरण से डाइकार्बोक्जिलिक अम्ल (ग्ल्युकारिक अम्ल) उत्पन्न होती है। इनमें से एक -COOH समूह एल्डिहाइड समूह से आया होगा और दूसरा कार्बोक्जिलिक ग्रुप अणु में उपस्थित एक प्राथमिक एल्कोहल समूह के ऑक्सीकरण का परिणाम होगा।

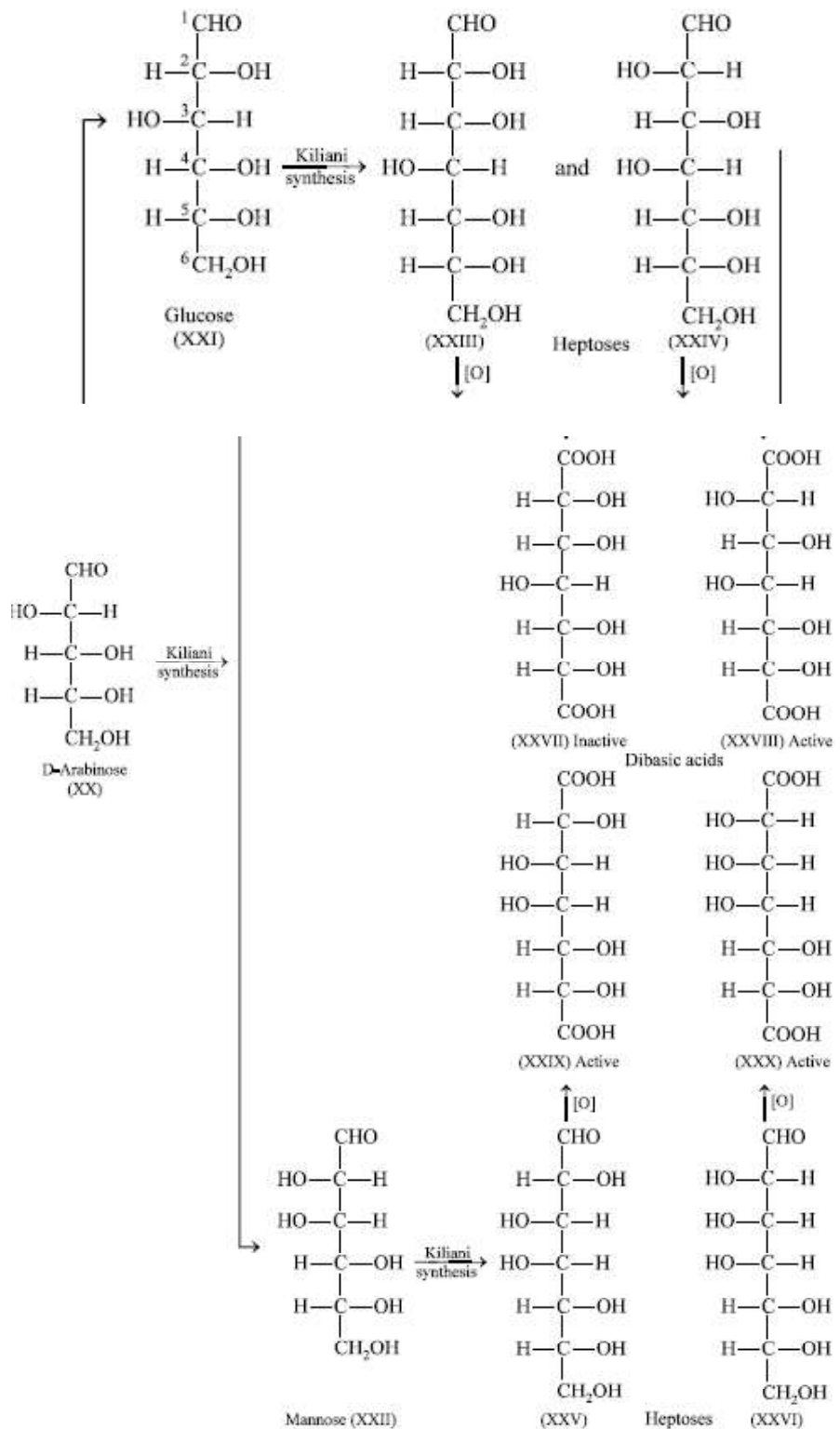
इस प्रकार ग्लूकोज के अणु का एक एल्डिहाइड समूह, एक प्राथमिक एल्कोहल वाला समूह तथा 5 हाइड्रोक्सिल समूह होता है। कार्बन के चतुर्थफलकीय उपसंयोजकता को ध्यान में रखते हुए बेयर ने सन् 1870 में निम्न खुली श्रृंखला का निर्माण किया था।



(b) ग्लूकोज की विन्यास या त्रिविम रसायन

ग्लूकोज की खुली श्रृंखला संरचना में चार असममित कार्बन परमाणु (कार्बन अणुओं 2, 3, 4 और 5) होते हैं और इसलिए सोलह संभव त्रिविम रसायन का प्रतिनिधित्व करते हैं जिनमें से केवल एक ही विन्यास ग्लूकोज को दर्शाता है। ये सभी जानते हैं और उनके संरचना स्थापित किया गया है।

ग्लूकोज के त्रिविम रसायन अथवा इसकी संरचना के अध्ययन से कार्बन अणुओं 2, 3, 4, 4 तथा 5 पर-H तथा-OH समूहों की ग्लूकोज की व्यवस्था निर्धारित की जाती है। अगले पृष्ठ पर कार्बन परमाणुओं में विन्यासन की स्थापना के लिए रासायनिक प्रतिक्रियाओं का एक क्रम दिया गया है।



टिप्पणी

D-अरेबिनोस (XX), ज्ञात विन्यास का अलडोस किलियानी के संश्लेषण द्वारा श्रृंखला विस्तार में ग्लूकोज और माननोस का मिश्रण होता है। स्पष्ट रूप से वे केवल कार्बन C-2 में विन्यास में भिन्न होना चाहिए इस प्रकार ग्लूकोज में C-3, C-4 और C-5 का विन्यास D-अरेबिनोस के समतुल्य होता है C-2 माननोज तथा ग्लूकोज पर इसकी संरचना का निर्णय करने के लिए प्रत्येक को दो हेप्टोस दिए जाते

हैं। ऑक्सीकरण के आधार पर ग्लूकोज से प्राप्त द्विधरकीय अम्ल जिनमें से एक प्रकाशित सक्रिय है और दूसरा मेसो निष्क्रिय है। इसके विपरीत मैन्नोस से प्राप्त हेप्टोस से दोनों में प्रकाशिक रूप से सक्रिय दो अम्लों का निर्माण होता है।

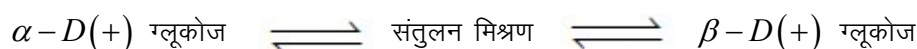
टिप्पणी

उपरोक्त चरणों के अनुक्रम से संकेत मिलता है कि द्विधरकीय अम्ल (XXVII) मेसो या निष्क्रिय है क्योंकि इसमें सममिति समतल है यह केवल हेप्टोस (XXVIII) के ऑक्सीकरण द्वारा प्राप्त किया जा सकता था जो बदले में केवल किलानी के संश्लेषण द्वारा हेक्सोज (XXI) से तैयार किया जा सकता था। इसलिए ग्लूकोज में संरचना (XXI) के ऊपर विन्यास होना चाहिए। यह माननोस का अन्य विन्यास (XXII) दर्शाता है।

(c) चक्रीय या वलय संरचना

बायेयर द्वारा दी गई ग्लूकोज की मुक्त श्रृंखलाबद्ध संरचना अधिकांश गुणों के लिए जिम्मेदार हो सकती है, लेकिन यह निम्नलिखित के बारे में समझाने में विफल रही है।

- (1) एक एल्डीहाइड समूह के साथ, ग्लूकोज, शिफ (Schiff) के अभिकर्मक के गुलाबी रंग को स्वीकार नहीं करता है।
- (2) यह सोडियम बाईसल्फाइड और अमोनिया के साथ अन्य उत्पादों को नहीं उत्पन्न करता है। जो एल्डिहाइड के विशिष्ट गुण हैं।
- (3) सामान्य ग्लूकोज पेंटासिटेट हाइड्रॉक्सिल अमाइन के साथ प्रतिक्रिया नहीं करता है जिससे मुक्त एल्डिहाइड समूह की अनुपस्थिति दिखाई देती है।
- (4) ग्लूकोज दो स्टीरियोआइसोमेरिक रूपों में मौजूद है जिन्हें पृथक किया गया है। एक रूप α - टंडा इथेनॉल से ग्लूकोज क्रिस्टलीकरण द्वारा प्राप्त किया जाता है और दूसरा रूप, β - क्रिस्टलीकरण रूप से गर्म पाइरीडीन द्वारा प्राप्त किया जाता है।
- (5) ग्लूकोज के प्रत्येक α - और β - रूप ग्लोबारोटेशन को दर्शाते हैं विशिष्ट रूप का घूर्णन और स्वरूप का होता है, रखने पर मिश्रण एक संतुलन मूल्य प्राप्त करते हैं।

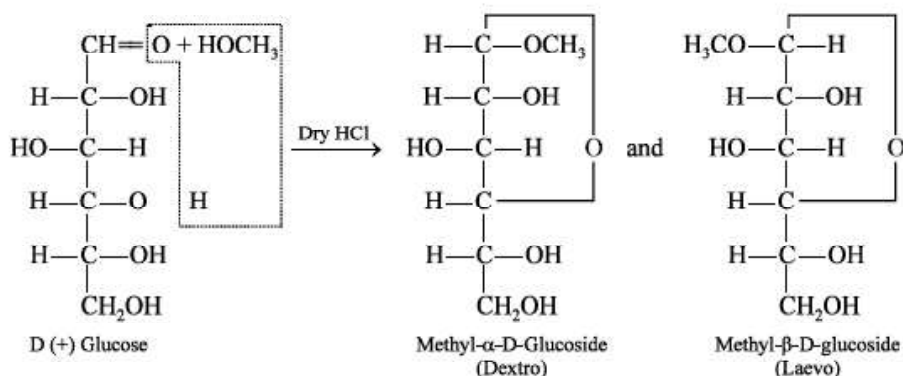


(sp. घूर्णन. $+110^\circ$) (sp. घूर्णन. $+52.7^\circ$) (sp. घूर्णन. $+19.7^\circ$)

- (6) फिशर (1893) ने खोज किया कि जब ग्लूकोज को सूखे हाइड्रोजन क्लोराइड की उपस्थिति में मिथाइल एल्कोहल के साथ उबला गया तो मिथाइल ग्लूकोसाइड प्राप्त हुआ। 1984 में ईकेन्स्टीन की इसी प्रतिक्रिया से दूसरे आइसोमर को अलग किया गया था। इन दो आइसोमर्स ने ओसमजोन का निर्माण नहीं किया। इन ग्लूकोसाइड्स को जल से हाइड्रोलाइज्ड नहीं किया जा सकता था। लेकिन उनके हाइड्रोलिसिस के लिए तनु अम्ल की आवश्यकता होती है उन्होंने फेहलींग के मिश्रण को कम नहीं किया और HCN और NH_2OH के साथ प्रतिक्रिया नहीं की। इससे यह पता चला कि उस ग्लूकोसाइड का कोई स्वतंत्र -CHO समूह नहीं था। इनमें से एक ग्लूकोसाइड को D-मिथाइल ग्लूकोसाइड M.P., 165°C ; sp कहा जाता था घूर्णन $+150^\circ$ और दूसरे β -D मिथाइल ग्लूकोसाइड (m.p. 107°C ; sp) घूर्णन 33°C हैं।

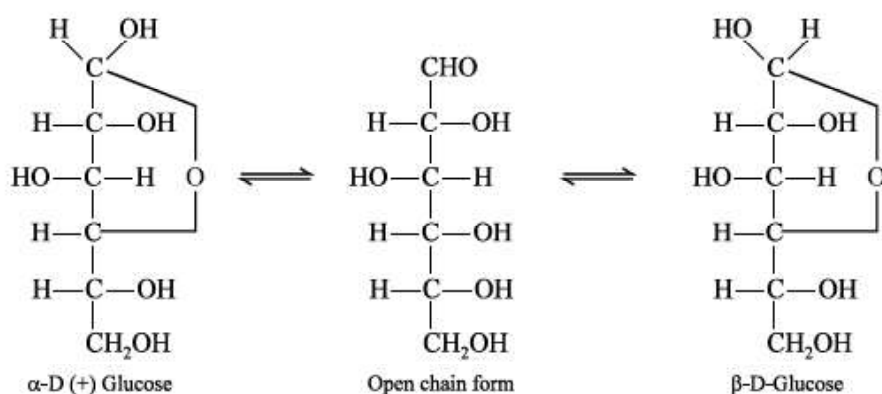
मिथाइल एल्कोहल का केवल एक अणु तथा ग्लूकोज का एक अणु का युग्मित (Combined) होता है इसलिए दूसरे हाइड्रोजन अणु में जल के अणुओं के निराकरण के लिए ग्लूकोज के कुछ अल्कोहलिक समूह का आना आवश्यक है जिससे अन्तःआण्विक हेमियल एसिटल निर्माण होता है इससे उत्पन्न चक्रीय संरचना एलिडहाइड कार्बन असममित को परिवर्तित कर देगी और दो मिथाइल ग्लूकोसाइड, जिन्हें मिथाइल ग्लूकोसाइड और मिथाइलग्लूकोसाइड कहा जाता है। इस प्रकार के आइसोमर्स को वलय निर्माण के कारण उत्पन्न होने वाले असममित कार्बन के विन्यास में भिन्नता होती है, जिसे एनोमर्स के रूप में जाना जाता है कार्बन विसंगति कार्बन के रूप में विसंगतियों के अस्तित्व के लिए परमाणु जिम्मेदार है। चूँकि पाँच और छह वलय के सदस्य स्थिर हैं, इसलिए टोलेंस ने सुझाव दिया था कि इस प्रतिक्रिया के आधार पर यह ग्लूकोज के लिए पांच सदस्यीय वलय हैं।

टिप्पणी



- (7) ग्लूकोज और ग्लूकोसाइड के बीच समानतः ई.एफ. आर्मस्ट्रॉंग (1903) हाइड्रोजन मिथाइल $-\alpha\text{-D-}$ ग्लूकोसाइड में एन्जाइम माल्टेस के उपयोग से बने एक पोलरिमीटर ट्यूब में पाया गया कि ग्लूकोज में अधिक दुनिस्तार होता है। दूसरी ओर एंजाइम इमल्लिन द्वारा हाइड्रोलाइज्ड होने पर $\beta\text{-}$ रूप में कम दुनिस्तारण के साथ ग्लूकोज का उत्पादन होता है।

इसलिए सादृश्य के अनुसार, ग्लूकोज की मात्रा दो रूपों में होती है $-\alpha\text{-D-}$ ग्लूकोज और $-\beta\text{-D-}$ ग्लूकोज की मात्रा जो एक दूसरे में परिवर्तित हो जाती है और जिसे उत्परिवर्तन के रूप में प्रकट होता है।



टिप्पणी

हडसन का नियम उपरोक्त विन्यास α और β के D-ग्लूकोज का रूप देता है। हडसन का नियम है कि D-सीरीज में एक जोड़ी शर्करा, समावयवता जिसमें अधिक मात्रा में हाइड्रोजन होता है, जिसमें कि इससे बायीं ओर हाइड्रोजन होता है और परिणामस्वरूप-समावयवता की दायीं ओर हाइड्रोजन होता है। इस बात की पुष्टि 1913 में बोसेन के कार्य से हुई थी।

ग्लूकोज की यह वलय संरचना बताती है,

(1) दो मिथाइल ग्लूकोसाइड का अस्तित्व (ऊपर देखें)।

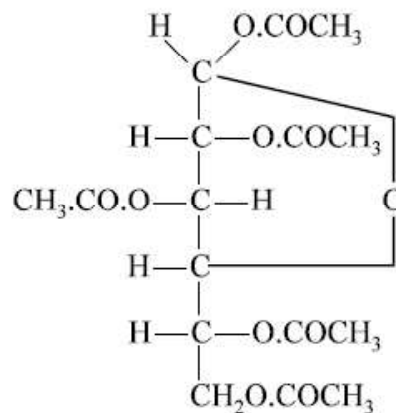
(2) डी-ग्लूकोज के दो रूपों का अस्तित्व (ऊपर देखें)।

(3) उत्परिवर्तन की घटना (ऊपर देखें)।

(4) शिफ अभिकर्मक के साथ कोई गुलाबी रंग नहीं होता है, चूंकि यहा कोई मुक्त एल्डिहाइड समूह नहीं है, इसलिए शिफ के अभिकर्मक का गुलाबी रंग स्वीकार नहीं करता है। परंतु हाल में यह दिखाया गया है कि एक विशेष रूप से तैयार अभिकर्मक ग्लूकोज की जांच करता है। यह केवल इतना ही इंगित करता है कि चाहे वह कितना भी छोटा क्यों न हो, कोई भी खुला श्रृंखला रूप वलय-रूप के साथ संतुलन में है।

(5) NaHSO_3 और NH_3 के साथ कोई प्रतिक्रिया नहीं होती है। कोई मुक्त एल्डिहाइड समूह नहीं है इसलिए इसके अतिरिक्त यौगिक नहीं बनते हैं। ये अभिकर्मक कमजोर होते हैं तथा एल्डिहाइड समूह की उत्पत्ति के लिए ऑक्साइड वलय में विभाजन नहीं करते हैं। दूसरी ओर हाइड्रोजन साइनाइड, हाइड्रोक्सीलेमाइन, फेनिलहाइड्राजिन और अन्य शक्तिशाली ऑक्सीकरण तथा कम करने वाले कारक वलय को विभाजित करते हैं और इस प्रकार तैयार किए गए एल्डिहाइड समूह के साथ प्रतिक्रिया में भाग लेते हैं।

(6) ग्लूकोज पेंटासिटेंट NH_2OH के साथ प्रतिक्रिया नहीं करता है। ग्लूकोज पेंटासिटेंट मुक्त एल्डिहाइडिक समूह को पुनः उत्पन्न नहीं करता है, भले ही ऑक्साइड वलय को हाइड्रोक्सीलेमाइन द्वारा विभाजित किया जाए। यह तथ्य ग्लूकोज पेंटासिटेंट की वलय संरचना से समझा जा सकता है।



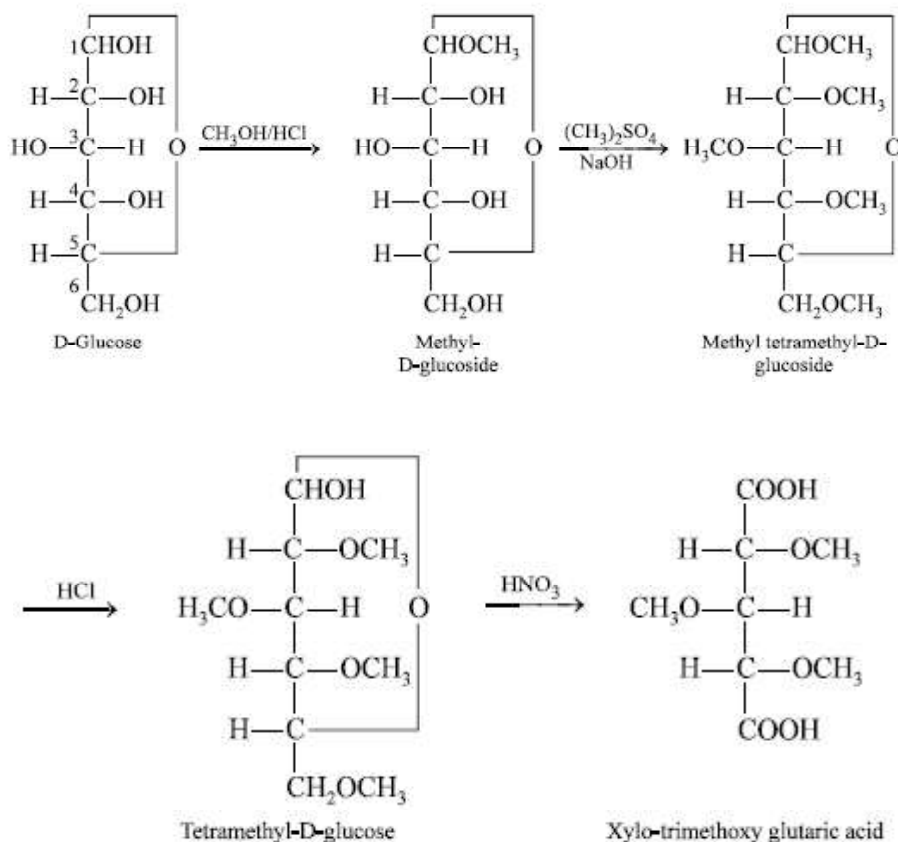
वलय का माप : टोलेन के सुझाव पर कि पांच ऑक्साइड वलय स्वीकार किए जाते हैं, लेकिन छह टुकड़े वाले वलय में एक ही स्थिरता होती है और तथ्यों की व्याख्या पांचीय वलय के समान कर सकता है।

होवर्थ और हिर्सट ने (1927) में छह टुकड़े वाली वलय की उपस्थिति को निम्नानुसार स्थापित किया जा सकता है।

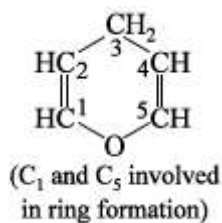
कार्बोहाइड्रेट वसा, तेल और अपमार्जक

ग्लूकोज को मिथाइल D-ग्लूकोसाइड में बदल दिया गया और इसे मिथाइल सल्फेट के द्वारा मिथाइल टेट्रामिथाइल D-ग्लूकोसाइड देने के लिए मिथाइल सल्फेट द्वारा मिथाइल बनाया गया मिथाइल टेट्रामिथाइल D-ग्लूकोसाइड के HCl और NHO_3 के साथ उसके बाद के ऑक्सीकरण के हाइड्रोिलिसिस ने जाइलोत्रिमिथाइलऑक्सी ग्लूटरिक अम्ल दिया। जाइलोत्रिमिथाइलऑक्सी ग्लूटरिक अम्ल की संरचना निम्नानुसार प्रदर्शित किया जा सकता है।

टिप्पणी

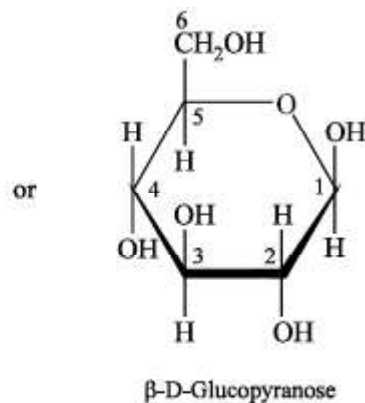
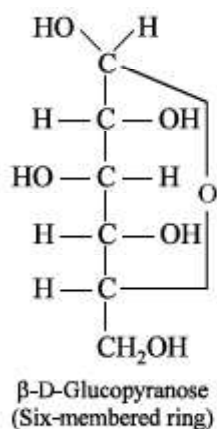
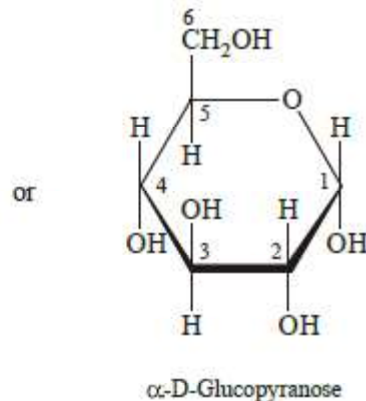
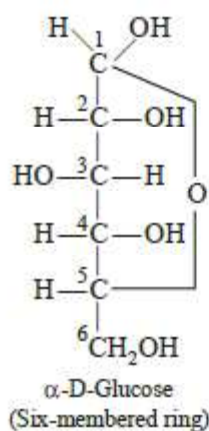


ट्राइमथोक्सी-ग्लूटरिक अम्ल का निर्माण छह-सदस्यों वाले वलय की उपस्थिति की ओर संकेत करता है। यदि पाँच-सदस्रीय वलय उपर्युक्त अनुक्रम प्रस्तुत करती है, विभिन्न चरणों में डाइमथोक्सीस्यूनिक अम्ल का उत्पादन किया होगा। चूंकि C-1 (ऐलडिहाइडिक कार्बन परमाणु) वलय निर्माण में शामिल है, इसलिए दूसरे कार्बन परमाणु C-5 को होवर्थ की आवश्यकता है। 1929 में D-ग्लूकोज को पिरान के व्युत्पन्न के रूप में दिखाया जा सकता है।



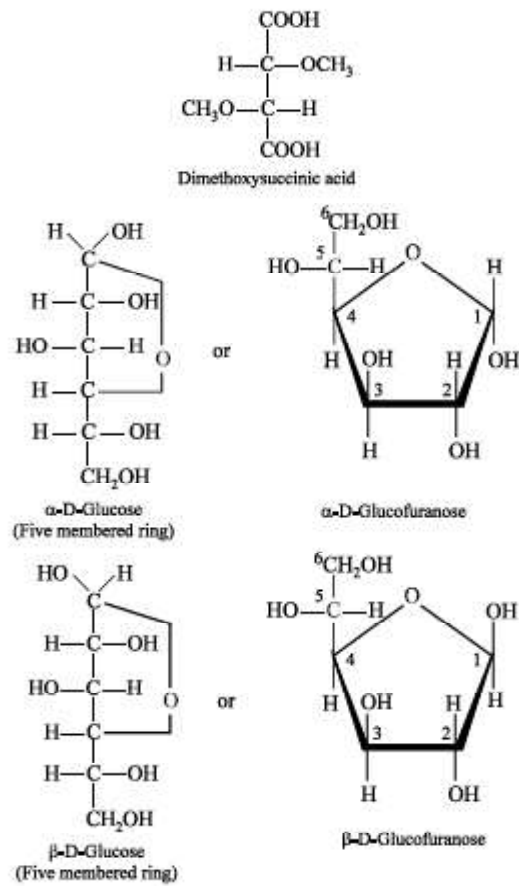
टिप्पणी

पाइरानोज में D-ग्लूकोज सूत्र लिखते समय पिरान वलय को कागज के समतल पर ले जाया जाता है। दक्षिणावर्त दिशा में ऑक्सीजन परमाणु के आगे C-1 है और इसके बाद C-2, C-3, C-4 और C-5 है। षट्कोण के कोनों पर स्थित कार्बन परमाणु लिखे नहीं गये हैं। H और OH समूह वलय के सतह में समकोण पर विस्तारित रेखाओं में शामिल हो जाते हैं। ऊपर की तरफ जाने वाली रेखा सतह से ऊपर है और नीचे की वलय के सतह के नीचे है। सतह विन्यास सूत्र के दाहिने ओर पर -OH समूह सभी असममित कार्बन और H से नीचे की ओर C-5 को छोड़कर ऊपर की ओर रखे जाते हैं जिसमें H नीचे की ओर होता है (यह परिवर्तन ऑक्सीजन के माध्यम से C-1 से C-5 में शामिल होने के कारण उत्पन्न होता है) -OH समूहों के लिए बाएं ओर पर विन्यास सूत्र में यह उल्टा होता है।



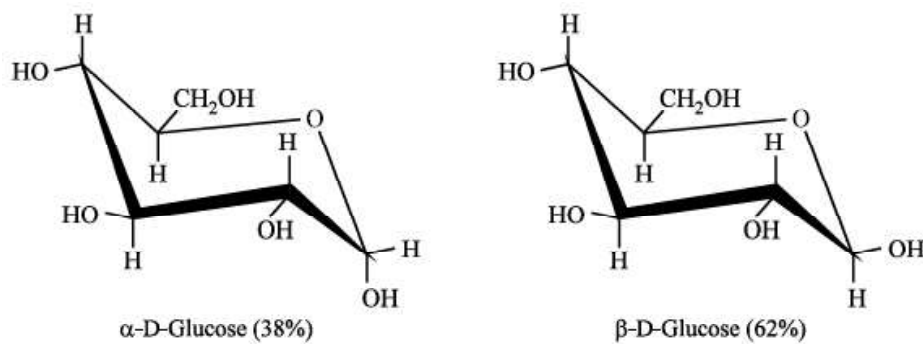
फुरानोस संरचना (Furanose Structure) : फिशर ने एक संशोधन विधि द्वारा मिथाइल ग्लूकोसाइड तैयार किया। उन्होंने मेथेनॉल में ग्लूकोज को घोल दिया और हाइड्रोक्लोरिक अम्ल मिलाया गया। मिश्रण 0°C पर रखा गया, जब मिथाइल ग्लूकोसाइड को एक सिरप के रूप में प्राप्त किया गया। उसने इसका नाम मिथाइल-ग्लूकोसाइड रखा। बाद में इस सिरप में पाँच सदस्य वाले वलय में मिथाइल ग्लूकोसाइड पाई गई। हॉवर्थ विधि द्वारा वलय के आकार के निर्धारण में इसने डाइमेथोक्सिस्क्वूनिक अम्ल दिया इस प्रकार पाँच-सदस्यीय वलय की उपस्थिति का संकेत है हॉवर्थ ने γ-शर्करा के लिए एक फरन वलय का प्रस्ताव रखा जो हालांकि मुक्त रूप में अब तक पृथक नहीं किया जा सकता है और केवल वह ग्लूकोसाइड्स के रूप में जाना जाता है।

टिप्पणी



हालाँकि, पाइरानोज रूप को सामान्य रूप माना जाता है और ये पाइरोसाइड्स होते हैं सामान्यतः ये ग्लाइकोसाइड के रूप में जाने जाते हैं। एक्स-रे अध्ययनों ने भी पुष्टि की है कि सामान्य शर्करा में पायरानोज संरचना होती है। ग्लूकोज के एक्स-रे विश्लेषण की पुष्टि की है कि हाइड्रॉक्सिल समूह 1:2 में सिस (Cis) स्थिति में हैं (मैकडोनाल्ड, 1950)। α - D

ग्लूकोपीरानोज की रचना हाल ही में किये गये अध्ययनों से पता चला है कि ग्लूकोपीरानोज और α - D-ग्लूकोपीरानोज अपने स्थान पर -92° में परिवर्तन होता है। चूंकि एक अधिक स्थिर आइसोमर में कई विषुवतीय पदार्थ होते हैं, अतः इसे β रूप में अधिक स्थिर रहने की अपेक्षा की जा सकती है।



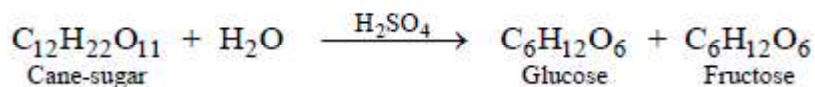
टिप्पणी

फ्रुक्टोज, फ्रूट शर्करा, (C₆H₁₂O₆)

फ्रुक्टोज फलों में प्रचुर मात्रा में मौजूद होता है इसलिए इसे फ्रूट शर्करा कहा जाता है ग्लूकोज के साथ यह शर्करा तथा शहद में भी पाया जाता है। पोलीसैकराइड इनुलिन (जेरुसलेम, आटिचोक और डाहलिया आदि की ट्यूब में होता है) हाइड्रोलिसिस पर केवल D-फ्रुक्टोस देता है। चूँकि यह लॉरवोरोटेरी है इसलिए इसे लॉएवुलोज के नाम से भी जाना जाता है।

तैयारी

प्रयोगशाला : फ्रुक्टोज प्रयोगशाला में गन्ने के हाइड्रोलिसिस द्वारा प्राप्त किया जाता है।

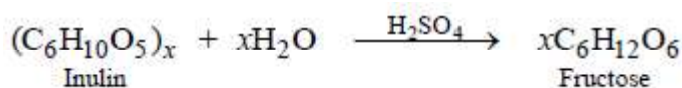


जलीय अपघटन पूरा होने तक चीनी के घोल को तनु सल्फ्यूरिक अम्ल के साथ उबाला जाता है चूने के दूध में सल्फ्यूरिक अम्ल की अधिकता को उदासीन किया जाता है। चूने का थोड़ा अधिक दूध मिलाया जाता है जो क्रमशः ग्लूकोज तथा फ्रुक्टोज को कैल्शियम ग्लूकोसैट तथा कैल्शियम फ्रुक्टोस में बदलता है कैल्शियम फ्रुक्टोसैट कम घुलनशील अवक्षेप होता है तथा कैल्शियम ग्लूकोसैट के विलयन में अलग हो जाता है। कैल्शियम फक्टिसिस को जल में उदासीन कर निलम्बित किया जाता है जिससे होकर कार्बन डाइआक्साइड बाहर आती है। कार्बन डाइऑक्साइड कैल्शियम फ्रुक्टोस और कैल्शियम कार्बोनेट में विघटित करता है।



कैल्शियम कार्बोनेट को छाना जाता है और यह घोल निर्वात में केंद्रित होता है और फ्रुक्टोस के कुछ क्रिस्टलों को मिलाकर क्रिस्टलीकृत किया जाता है।

औद्योगिक : जब इसे फ्रुक्टोस से हाइड्रोलाइज्ड किया जाता है तो इनुलिन के तनु सल्फ्यूरिक अम्ल के निलंबन को उबालकर इसे औद्योगिक रूप से तैयार किया जाता है।



सल्फ्यूरिक अम्ल के अतिरिक्त कैल्शियम कार्बोनेट से उदासीन हो जाता है जिसके परिणामस्वरूप कैल्शियम सल्फेट उदासीन हो जाता है। इस प्रकार प्राप्त फ्रुक्टोज को विलयन निर्वात में वाष्पीकरण कर तथा फ्रुक्टोस के कुछ क्रिस्टलों द्वारा क्रिस्टलीकृत करके सान्द्रीकरण किया जाता है।

गुण

भौतिक गुण यह एक सफेद क्रिस्टलीय ठोस, m.p. 102 – 105°C है यह पानी में घुलनशील है लेकिन एल्कोहॉल में संयम से घुलनशील है जिससे यह रॉबिक क्रिस्टल

में क्रिस्टल बनता है। यह सभी शर्करा का मधुर रूप है और इसका मिश्रण लावोरोटेरी है।

कार्बोहाइड्रेट वसा, तेल और
अपमार्जक

ग्लूकोज की तरह फ्रुक्टोज भी उत्परिवर्तन की घटना को दर्शाता है। ताजा ढंग से तैयार किया गया घोल विशिष्ट घूर्णन 133° होता है जो कि 92°C के बराबर मान पर पड़ता है।

टिप्पणी

रसायन गुण इसकी रासायनिक प्रतिक्रियाओं पर मोनोसैकराइड के सामान्य रासायनिक गुणधर्मों में विचार किया गया। खंड 33.4

प्रयोग : कन्फेक्शनेरी में मधुर कारक के रूप में फ्रुक्टोज का उपयोग किया जाता है। क्योंकि इसे आसानी से आत्मसात किया जाता है इसका प्रयोग मधुर कारक के रूप में भी किया जाता है।

जांच :

(1) यह फेलिंग मिश्रण को कम कर के सिल्वर दर्पण का परीक्षण करता है।

(2) यह ग्लूकोसाजोन के समान ओसाजोन बनाती है।

(3) यह मोलिश का परीक्षण देता है।

इन परीक्षणों में 1, 2 और 3 यह ग्लूकोज के समान है।

(4) हाइड्रोक्लोरिक एसिड में पुनर्संयोजन के घोल का मिली से 2 मिली लीटर तक, फ्रुक्टोज सलूशन की 5 बूंदें डालकर मिश्रण को उबाल लिया जाता है। एक लाल या भूरे रंग या वेग का गठन (सेलिवेनॉफ का परीक्षण) किया जाता है।

(5) अमोनियम मोलिब्डेट के ताजा तैयार घोल और ग्लेशियल एसिटिक अम्ल की कुछ बूंदों के साथ गर्म होने पर फ्रुक्टोज का घोल हरे नीले रंग (पिनोफ का परीक्षण) पैदा करता है।

(6) फ्रुक्टोज का घोल जब एल्कोहॉल –दंचीजीवस और सांद्र हाइड्रोक्लोरिक अम्ल से गर्म किया जाता है तो बैंगनी रंग (फ्यूरफुरल टेस्ट) बनता है।

4, 5, 6 परीक्षणों में यह ग्लूकोज से भिन्न होता है।

फ्रुक्टोज की संरचना

खुली श्रृंखला संरचना

1. विश्लेषण से निर्धारित आणविक सूत्र $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ है।
2. एसिटिलेशन पर फ्रुक्टोस पेन्टा-एसिटिल व्युत्पन्न की पैदावार करता है जो अणु में पांच OH समूहों की उपस्थिति दर्शाता है। चूंकि फ्रुक्टोज आसानी से निर्जलित नहीं होता, इसलिए कार्बन परमाणु पर एक से अधिक ओह समूह नहीं हो सकते।
3. फ्रुक्टोज HCN के साथ प्रतिक्रिया करता है एक साइनोयड्रिन का निर्माण करता है, और एक कार्बोनिल समूह के अस्तित्व की ओर इशारा करते हुए हाइड्रॉक्सिलमाइन के साथ ऑक्सीम के रूप में बनता है।
4. जब नाइट्रिक अम्ल से ऑक्सीकरण किया जाता है तो यह टैटारिक और ग्लाइकोलिक अम्ल का मिश्रण देता है। ये अम्ल जिनमें कम मात्रा में कार्बन परमाणु होते हैं, इस बात का संकेत देते हैं कि फ्रुक्टोज का कार्बोनिल समूह कीटोनिक होना चाहिए।

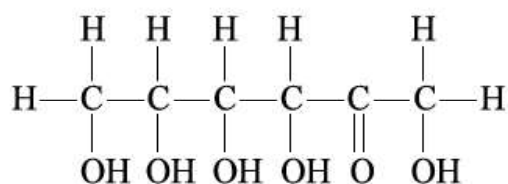
स्व-अधिगम
पाठ्य सामग्री

टिप्पणी

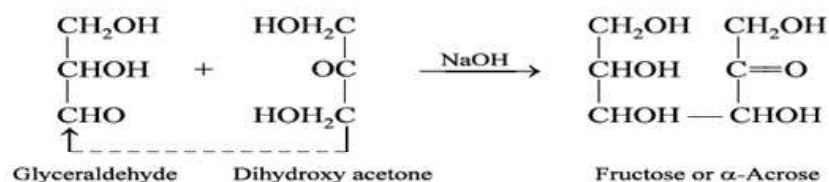
5. जब हाइड्रोलाइड एसिड के साथ हाइड्रोलाइज्ड और कम हो जाता है तो फ्रुक्टोज सायनोहाइड्रिन 2-मिथाइल हेक्सानोइक अम्ल देता है। इसलिए कीटोनिक समूह कार्बन श्रृंखला की स्थिति 2 पर होना चाहिए।

6. सोडियम मिश्रण के साथ अपचयन पर फ्रुक्टोज सोर्बिटोल और मैनिटोल का मिश्रण देता है। हाइड्रोडिक अम्ल के साथ कमी पर ये 2-आयोडो-हेक्सेन और n-हेक्सेन का मिश्रण देता है। इस प्रकार पता चलता है कि फ्रुक्टोज में छह कार्बन परमाणुओं की एक सीधी श्रृंखला होती है।

उपरोक्त निष्कर्षों के आधार पर फ्रुक्टोज की खुली श्रृंखला संरचना के रूप में लिखा जा सकता है।

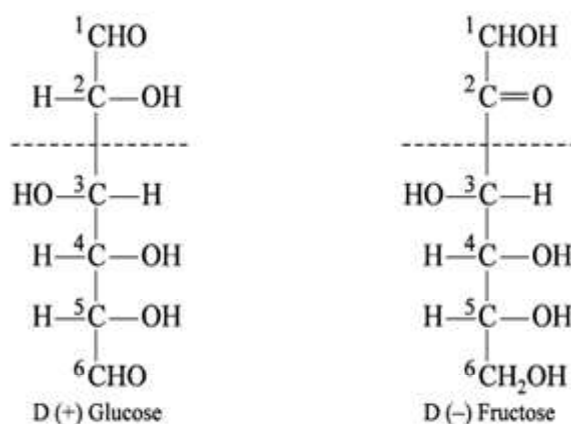


यह संरचना पतला सोडियम हाइड्रॉक्साइड की उपस्थिति में एसीटोन के साथ ग्लिसराल्डिहाइड के संघनन से फ्रुक्टोज के गठन द्वारा समर्थित है।



(a) विन्यास

फ्रुक्टोज के अणु में तीन असममित कार्बन परमाणु हैं इसलिए 8 आइसोमेरिक रूप संभव हैं। इसके विन्यास को इस तथ्य से स्थापित किया जा सकता है कि यह ग्लूकोज के समान ओसाजोन का रूप है। चूंकि केवल C-1 और C-2 ओसाजोन गठन में शामिल हैं, इसलिए ग्लूकोज और फ्रुक्टोज का विन्यास C-3, C-4 और C-5 में समान होना चाहिए। यह जानते हुए कि कीटोनिक समूह स्थिति 2 पर है, विमान-विन्यास फ्रुक्टोज का सूत्र नीचे दिया गया है।

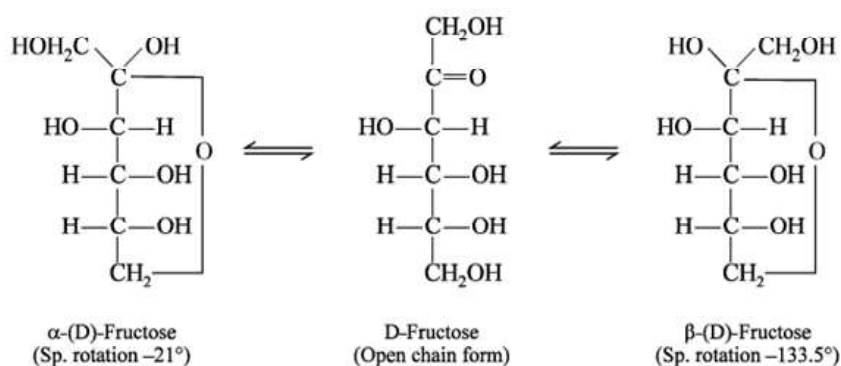


(b) चक्रीय या वलय संरचना

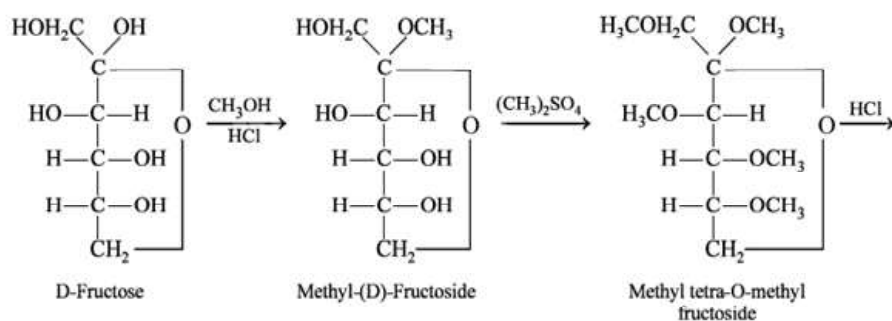
फ्रुक्टोज की खुली श्रृंखला संरचना इसके अधिकांश गुणों की व्याख्या करती है लेकिन यह निम्नलिखित के लिए जिम्मेदार नहीं है।

- (i) कार्बोनिल समूह के मौजूद होने के बावजूद NaHSO_3 के साथ कोई प्रतिक्रिया नहीं है।
- (ii) मिथाइल फ्रुक्टोसाइड का दो रूपों में अस्तित्व - α - (D) - फ्रुक्टोसाइड और β - (D) फ्रुक्टोसाइड तथा
- (iii) फ्रुक्टोज द्वारा प्रदर्शित उत्परिवर्तन की घटना। फ्रुक्टोज के दो रूपों के ताजा तैयार विलयनों में -133° और -21° के विशिष्ट घुमाव हैं और यह खड़े होने पर -92° के एक संतुलन मूल्य तक पहुंचता है।

इन तथ्यों की व्याख्या करने के लिए एक रिंग संरचना को ग्लूकोज की सादृश्य द्वारा फ्रुक्टोज को सौंपा गया है, दो रूपों α - (D) फ्रुक्टोज और β - (D) फ्रुक्टोज। आम फ्रुक्टोज है β - (D) फ्रुक्टोज।

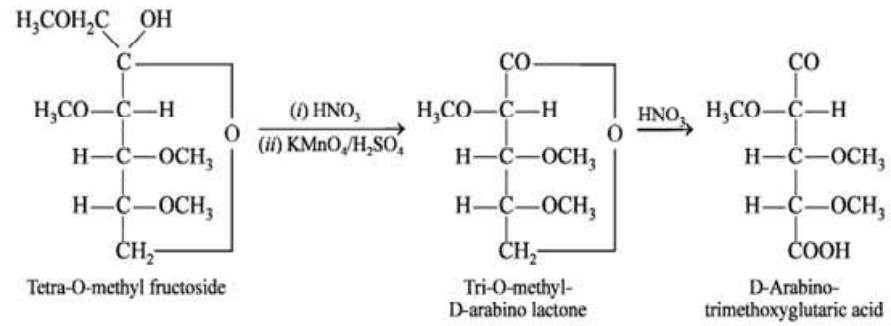


वलय आकार : वलय के आकार को हैवर्थ विधि के तरीके से निर्धारित करने में, पाया गया कि यह उत्पादन D-अरेनियो ट्राइमेथोजाइग्वैरिक अम्ल के रूप में पाया गया है कि यह एक 6 सदस्यीय वलय का अस्तित्व सिद्ध करता है।

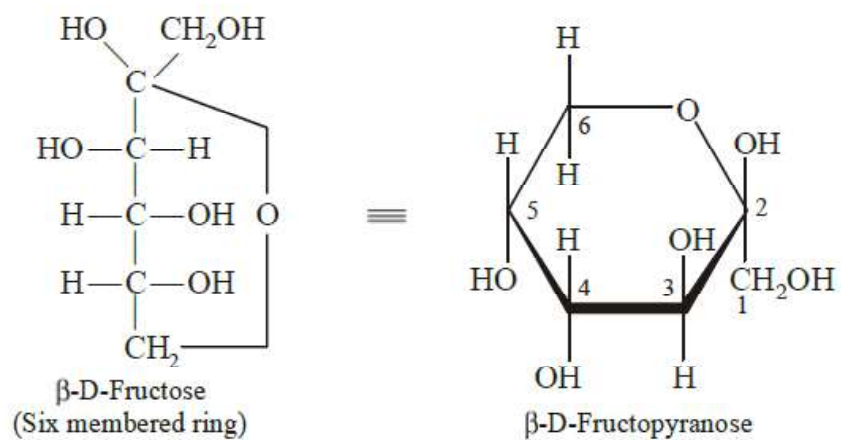
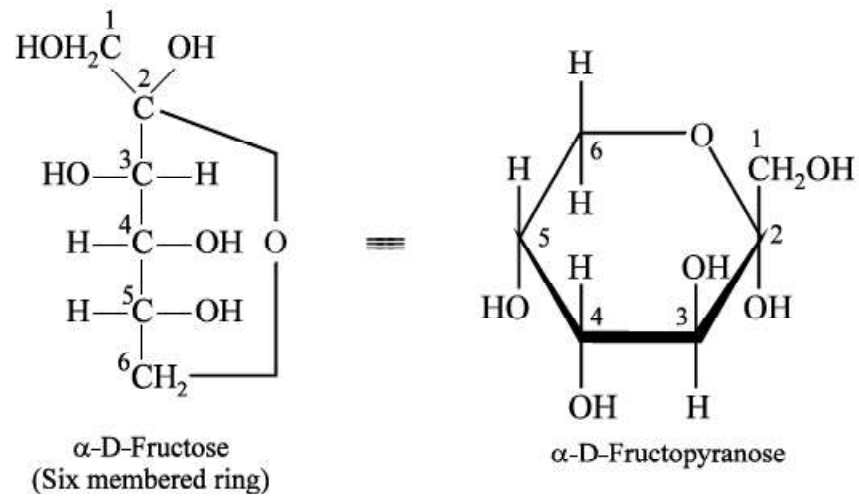


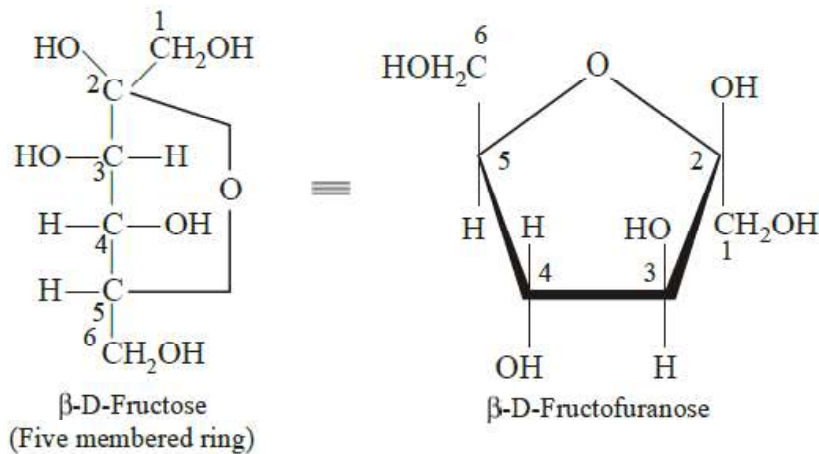
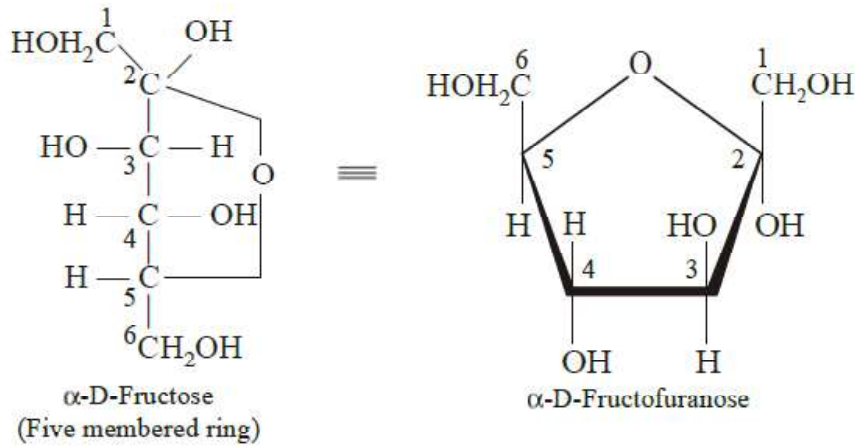
टिप्पणी

टिप्पणी



इस प्रकार मुक्त फ्रुक्टोज छह-सदस्यीय (δ -ऑक्साइड) रिंग के रूप में मौजूद है। हालांकि, सुक्रोज या अन्य शर्करा में फ्रुक्टोज इकाई होती है, यह एक पांचमांकेदार (γ -ऑक्साइड) वलय रूप में मौजूद है। यह सुझाव दिया गया है कि सुक्रोज की हाइड्रोलिसिस एक-ऑक्साइड वलय के साथ फ्रुक्टोज का उत्पादन करती है जो तब γ - δ -ऑक्साइड रिंग में आसानी से बदल जाती है। हॉवर्थ पाइरोस और फ्रुक्टोज के लिए फेरनोज संरचनाएं नीचे दी गई हैं।



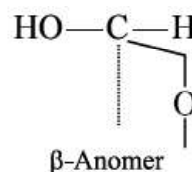
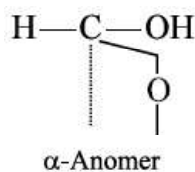


टिप्पणी

ग्लूकोज में C-1 का विन्यास

(i) ग्लूकोज की वलय संरचना पर चर्चा करते समय कॉन्फिगरेशन तय करने में हडसन के नियम का संदर्भ दिया गया है। 1909 में हडसन द्वारा एक आनुभविक नियम का प्रस्ताव किया गया था जिसमें कहा गया था कि डी श्रृंखला में शक्कर की जोड़ी α , β जिसमें दक्षिणी आवर्त घूर्णन होता है उसमें हाइड्रोजन (H) होता है जो C-1 के बाईं ओर होता है और इसे α नामित किया जाता है।

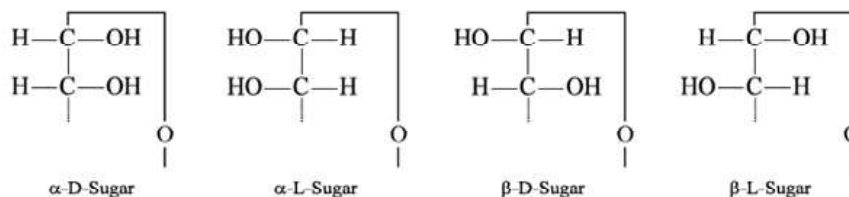
β एनोमर, इसके परिणामस्वरूप दाईं ओर H परमाणु होगा। इस प्रकार जिस शर्करा में $+111^\circ$ का विशिष्ट घूर्णन होता है, उसे α -एनोमर, के रूप में नामित किया जाएगा और दूसरे को $+19.2^\circ$ के विशिष्ट घूर्णन के साथ β -एनोमर कहा जाएगा। शक्कर की श्रृंखला में वामा आवर्त घूर्णन होता है, यह एनोमर, है जिसमें उच्चतर हंवाईकरण होता है। इस प्रकार -20° के विशिष्ट घूर्णन वाले फ्रुक्टोज $-(-)$ फ्रुक्टोज होंगे और -133° के विशिष्ट घूर्णन के साथ एक $-$ एनोमर होगा।



टिप्पणी

L- शृंखला के शर्करा में उच्च आवर्त घूर्णन वाले को α -एनोमर कहा जाता है और दूसरे को निम्न आवर्त घूर्णन β -एनोमर कहा जाता है।

उपर्युक्त विचार-विमर्श से यह पता चलता है कि D-शर्करा के दो अंग L- शृंखला के संबंधित शर्करा के प्रवर्तक हैं। इस प्रकार एक α -D-रंजकता का विन्यास β -रंजकता के विन्यास के समान है।

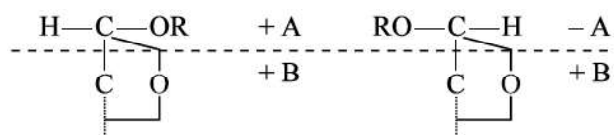


(ii) 1913 में बॉशकेन के प्रयोगों ने हडसन के अनुभवजन्य शासन को समर्थन दिया। बॉसेन ने पाया कि चक्रीय 1रू 2 ग्लाइकोल के लिए बोरिक अम्ल के अतिरिक्त घोल की चालकता को बढ़ाता है और यह वृद्धि सीस-ग्लाइकोल की तुलना में अधिक है ट्रांस तक-। जब बोरिक अम्ल को α -D-रंजकता (सिस-फॉर्म) में जोड़ा जाता है, तो चालकता का मूल्य नीचे गिरने लगता है, लेकिन इसी तरह की स्थिति के तहत β -D-रंजकता के लिए चालकता बढ़ने लगती है जिसे उत्परिवर्तन के कारण समझाया जा सकता है।

(iii) रूबेर (1931) ने C-1 पर विन्यास तय करने के लिए आणविक अपवर्तन का उपयोग किया, जिसमें पाया गया कि सामान्य तौर पर, ट्रांस-कंपाउंड के लिए आणविक अपवर्तन संबंधित Cis-यौगिक की तुलना में अधिक था। α -D-अलडोस में इस मापदंड को लागू करते हुए उन्होंने पाया कि β -D-ग्लूकोज का आणविक अपवर्तन α -नोमर की तुलना में अधिक था।

(iv) हडसन के अलगाव नियम वैंट हॉफ (1894) ने इस धारणा पर एक नियम दिया कि अणु में प्रत्येक चिरल केंद्र आणविक घूर्णन में शक्ति देता है जो कि वर्तमान में मौजूद अन्य चिरल केंद्रों से स्वतंत्र है। नियम में कहा गया है कि दो या दो से अधिक सर्पिल केंद्रों वाले परिसर में अणु की कुल घूर्णी शक्ति प्रत्येक सर्पिल केंद्र की घूर्णी शक्तियों का बीजगणितीय योग है। (यह धारणा चिरल केंद्र दूर होने पर ही काम करता है।)

(v) हडसन ने इस अवधारणा को एलोड्स के एनोमर्स में C-1 के विन्यास की समस्या पर लागू किया। उन्होंने आणविक घुमाव का दो भागों से बना होने का प्रतिनिधित्व किया कार्बन C-1 के टर्मिनल समूह (जिसे) कहा जाता है और अणु के शेष भाग (जिसे कहा जाता है) के कारण। उन्होंने पाया कि α -एनोमर एक उच्च सकारात्मक घूर्णन वाला प्रतिक्रिया था।



तो हमारे पास है:

एल्डोस के α -D-एनोमर = $+A + B$ के कारण आणविक घूर्णन

एलडीसी के β -D-एनोमर = $-A + B$ के कारण आणविक घूर्णन

हडसन ने निम्नलिखित नियम दिए जो - एनोमर के लिए धारण करने चाहिए।

नियम : आणविक घुमावों का योग $\{(+A + B) + (-A + B)\} = 2B$ एक विशेष सकर के लिए एक निरंतर मूल्य होगा और वह प्रतिस्थापन की विशेषताओं से स्वतंत्र होगा।

यौगिक	या	M_α ($+A + B$)	M_β ($-A + B$)	$M_\alpha + M_\beta$ $2B$	केवल बदलाव मामूली
D-Glucose	OH	+ 202	34	236	
Methyl-Glucoside	OHC_3	+ 309	- 66	243	
Ethyl-D-Glucoside	OC_2H_5	+ 314	- 70	244	
Propyl-Glucoside	OC_3H_7	+ 313	- 78	245	

नियम (ii) दो एनोमर्स $\{(+A + B) - (-A + B)\} = 2A$ के आणविक घुमावों का अंतर R का एक निरंतर मूल्य विशेषता होगा।

यौगिक	या	M_α ($+A + B$)	M_β ($-A + B$)	$M_\alpha - M_\beta$ $2A$
D-Glucose	OH	+ 202	+ 34	+ 168
D-Galactose	OH	+ 272	+ 95	+ 177
Methyl-D-Glucoside	OHC_3	+ 309	- 66	+ 373
Ethyl-D-Glucoside	OC_2H_5	+ 314	- 70	+ 384

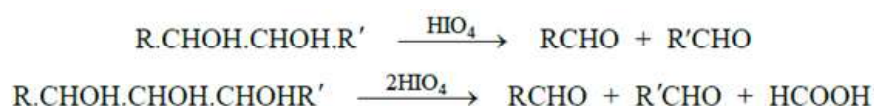
नियम II ठीक से धारण नहीं करता है क्योंकि एक चिरल केंद्र का योगदान आसन्न परमाणु के विन्यास में परिवर्तन से प्रभावित होता है। इन कमियों के बावजूद, नियम विसंगति ग्लाइकोसाइड और शर्करा का पता लगाने में उपयोगी साबित हुए हैं।

हालांकि, α - और β -एनोमर के विन्यास के लिए मजबूत सबूत α -D ग्लूकोज के X-रे अध्ययन से प्राप्त किया गया है। C-1 β -D-ग्लूकोज के कॉन्फिगरेशन की पुष्टि NMR स्पेक्ट्रोस्कोपी (फ्यूरबर्ग एट अल, 1963) द्वारा की गई है।

शर्करा में वलय का आकार निर्धारित करने के अधिक तरीके

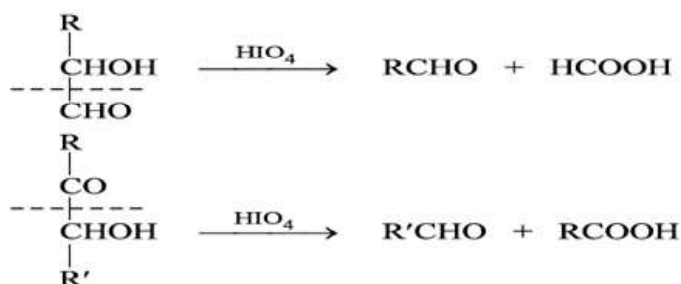
(i) आवधिक अम्ल का उपयोग करके ऑक्सीकरण। हवोरथ और हर्स्ट (1927) ने शक्कर की पाइरोज और फारानोज संरचनाओं की उपस्थिति के लिए सबूत दिए थे। हडसन (1937, 1939) ने शर्करा में वलय के आकार को निर्धारित करने के लिए आवधिक अम्ल ऑक्सीकरण विधि का उपयोग किया।

हडसन का कार्य इस तथ्य पर आधारित था कि आवधिक अम्ल 1,2-ग्लाइकोल को विभाजित करता है और आवधिक अम्ल के एक अणु का उपयोग आसन्न एल्कोहल समूहों के प्रत्येक जोड़े के लिए किया जाता है।



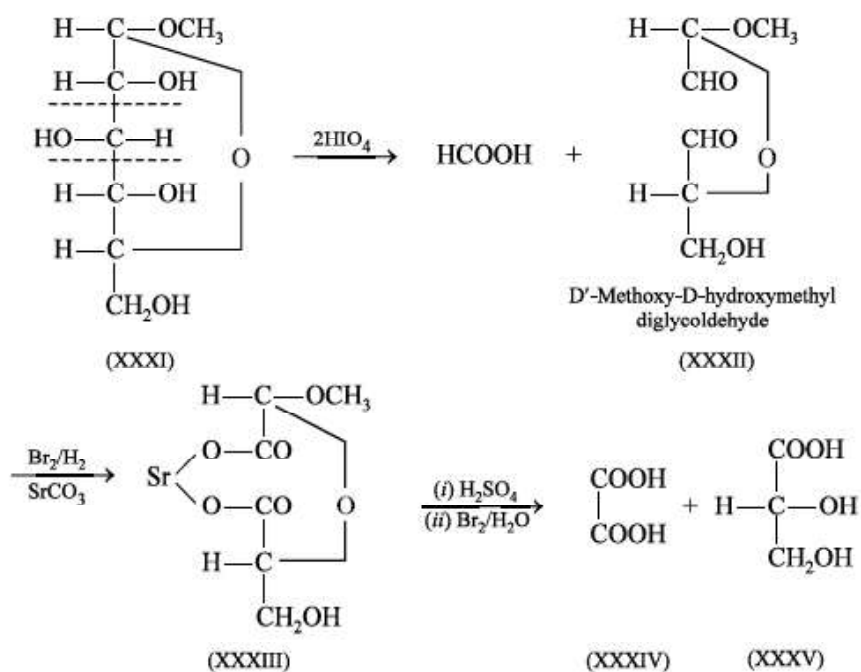
टिप्पणी

टिप्पणी



इस प्रकार मुक्त आसन्न हाइड्रॉक्सिल समूह या ऑक्सीडाइजेबल समूह (-CHOH, >C=O या -CHO) की संख्या का उपयोग आवधिक अम्ल और फॉर्मलाडिहाइड और फॉर्मिक अम्ल के गठन से किया जा सकता है।

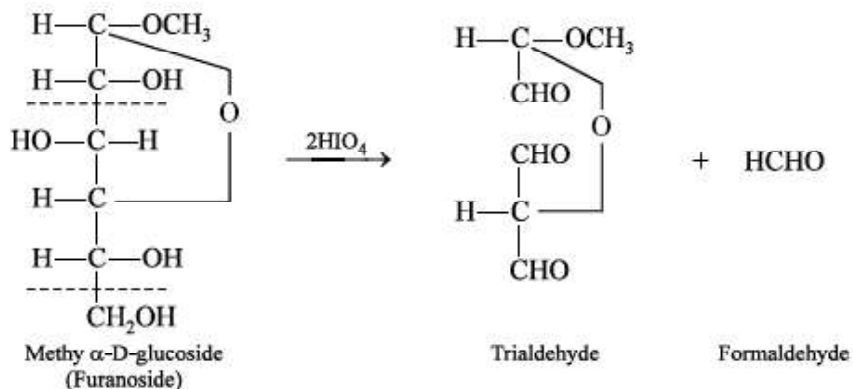
हडसन (1939) ने मिथाइल-डी-ग्लूकोसाइड (एक्सएक्सआई) ऑक्सीकरण किया और पाया कि आवधिक(आवर्त) अम्ल के दो अणुओं का सेवन किया गया था और फॉर्मिक अम्ल के एक अणु का गठन किया गया था। ऑक्सीकरण का उत्पाद, एक डायल्डिहाइड (XXXII) एक क्रिस्टलीय स्ट्रॉटियम लवण (XXXIII) देने के लिए स्ट्रॉटियम कार्बोनेट की उपस्थिति में ब्रोमीन पानी द्वारा ऑक्सीकरण किया गया था, जो ब्रोमीन पानी के साथ ऑक्सीकरण के बाद सल्फ्यूरिक अम्ल मिलाकर हाइड्रोलाइज किया गया था, जिससे ऑक्सालिक अम्ल (XXXVI) और D (-) ग्लिसरीक अम्ल (XXXV)। उत्पादों के अलगाव (XXXII) से (XXXV) ने संकेत दिया कि वलय मिथाइल-डी-ग्लूकोसाइड (XXXI) में लैक्टोन है। यह इस तथ्य से समर्थित है कि आवर्त अम्ल के दो अणुओं का सेवन किया गया था और केवल एक कार्बन को फॉर्मिक अम्ल के रूप में समाप्त किया गया था।



प्रतिक्रियाओं की एक समान श्रृंखला में 0 डिग्री सेल्सियस पर तैयार मिथाइल- α -D-ग्लूकोसाइड का ऑक्सीकरण, आवर्त अम्ल के दो अणुओं को एक-एक फॉर्मिलिहाइड और त्रिएलिहाइड के एक अणु की खपत या उत्पन्न करता है। ये परिणाम ग्लाइकोसाइड में पांच सदस्यीय या फलकों वाली वलय की उपस्थिति का संकेत देते हैं।

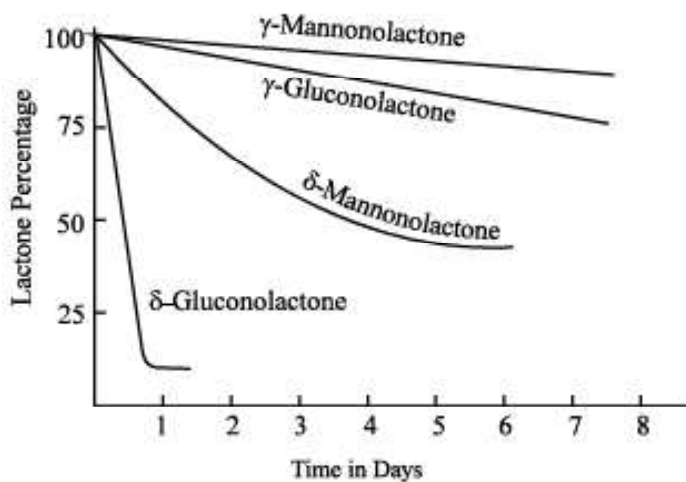
कार्बोहाइड्रेट वसा, तेल और अपमार्जक

टिप्पणी



(ii) लैक्टोन निर्माण के माध्यम से वलय का आकार : हावर्थ (1927) ने श्रृंखला अम्ल खोलने के लिए γ - और δ -लैक्टोन के जलयोजन की दर का अध्ययन किया। परिवर्तन की दर घूर्णन या चालन के लिए देखी गई थी। यह नोट किया गया था कि γ -लैक्टोन, लैक्टोन की तुलना में तेज गति से लगभग पूरी तरह से अम्ल में परिवर्तित हो गए थे।

जलयोजन की दर को चित्र 3.1 में γ - और δ -ग्लूकोनोलैक्टोंस और मान्नोलैक्टोंस के लिए दिखाया गया है। बड़ी संख्या में लैक्टोन का अध्ययन करते हुए, हडसन ने निष्कर्ष निकाला कि लैक्टोन की वलय C-4 की स्थिति के आधार पर OH दाएं या बाएं होगी। दायीं ओर की वलय वाले लैक्टोन दक्षिणावर्त घूर्णन (डेक्सट्रोटेरेटरी) पाए गए और बाएं ओर के शुगर ने वामावर्त घूर्णन का निर्माण किया।

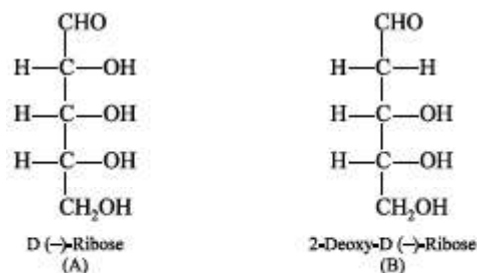


चित्र 3.1

राइबोज और डीऑक्सीराइबोज

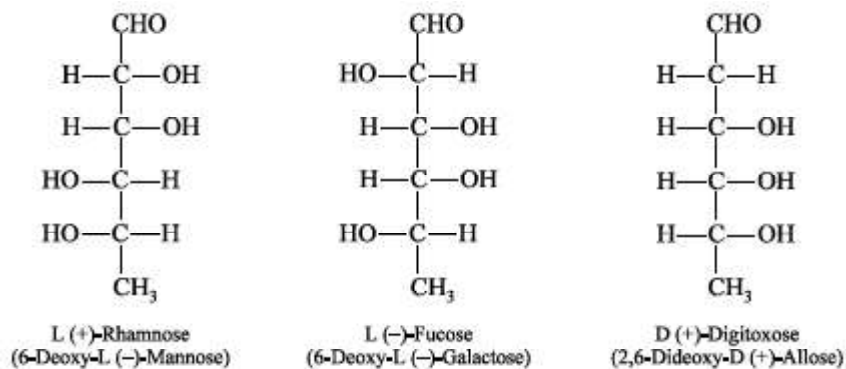
मोनोसैकराइड्स के विन्यास पर चर्चा करते हुए यह दिखाया गया है कि D(-) रिबोज की खुली श्रृंखला संरचना (A) नीचे दी गई है। डीऑक्सीशुगर में हाइड्रोजन द्वारा प्रतिस्थापित एक या अधिक हाइड्रॉक्सिल समूह होते हैं।

टिप्पणी



कुछ डीऑक्सीशुगर प्राकृतिक स्रोतों से प्राप्त किए गए हैं लेकिन ये प्रकृति में मुक्त नहीं पाए जाते हैं। कुछ प्रसिद्ध उदाहरण L(+)-रहमनोज (6-डिऑक्सी L(-)-मन्नोज) L(-)-फुकोज (6-डिऑक्सी L(-)-गैलेक्टोज) और D(+)-डिजिटॉक्सॉस (2, 6-डाइडिऑक्सी - D(+)-एल्लोज

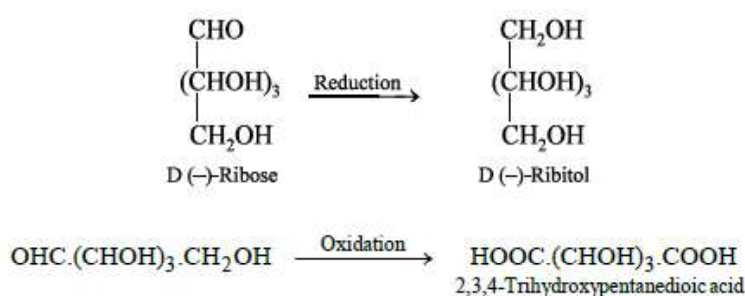
2-डीऑक्सी- D(-)-रिबोज (B) में समान्यता जो न्यूक्लिक अम्ल में उपस्थित न्यूक्लियोसाइड की एक इकाई के रूप में पाया गया है।



इन डीऑक्सी शर्करा को कार्बन परमाणुओं की प्रणाली का प्रतिनिधित्व करने वाले एक विन्यास उपसर्ग द्वारा नाम दिया गया है, 2-डीऑक्सी-D(-)-राइबोज को 2-डीऑक्सी-D-इराइथ्रोपेंटोस कहा जाता है।

एल्डोपेंटोस, D (-)-राइबोज के रासायनिक गुण एल्डोहेक्सोसेस के गुणों के समान हैं। (ग्लूकोज सेक0 के खंड देखें. 33.4.)

एल्कोहॉल को घटाने पर ये एल्कोहल तथा ऑक्सीकरण करने पर डाइकार्बोक्जिलिक अम्ल देते हैं।

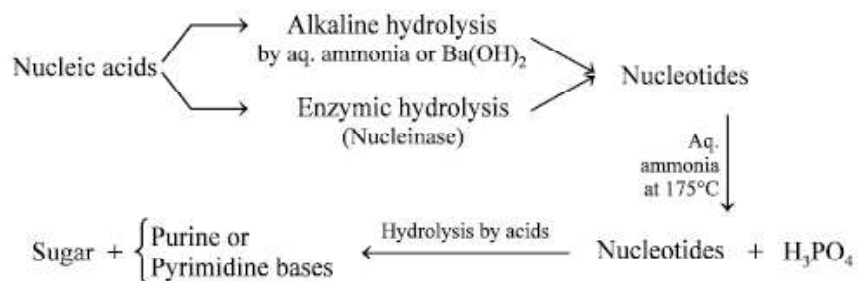


टिप्पणी

ये शर्करा वे प्रतिक्रिया देते हैं जो एल्डिहाइड समूह के अस्तित्व को दर्शाते हैं लेकिन एल्डिहाइड द्वारा दी गई कुछ प्रतिक्रिया का प्रत्युत्तर देने में विफल रहते हैं जैसे कि शिफ के अभिकर्मक के रंग की पुनःस्थापन, अमोनिया और सोडियम बिसल्फाइड के साथ अतिरिक्त उत्पादों का निर्माण आदि।

परिवर्ती धूर्णन की दृष्टिकोण से अध्ययन के बाद व्यापक रूप से स्वीकार किए जाता है कि विलयन में मोनोसैकराइड मुख्य रूप से α - और β -एनोमेरिक पाइरॉन्ज की एक समान मात्रा के मिश्रण के रूप में मौजूद हैं, एक छोटी मात्रा में खुले श्रृंखला आकार और बहुत कम मात्रा में α - और β -एनोमेरिक फुरानोसेस होती है। इसलिए ग्लूकोज के लिए शुगर वलय के आकार का निर्धारण करने के लिए इस्तेमाल किए जाने वाले तरीकों को पेंटोज और एट अल; शॉ (1965) पर लागू कर दर्शाया गया था। NMR स्पेक्ट्रोस्कोपी का उपयोग करते हुए D-राइबोज सहित कई मोनोसैकराइड के लिए α - और β -पायरानोज रूपों का प्रतिशत खोजने में सक्षम थे। D-ग्लूकोज और D-रिबोस की स्थिति में फिशर ग्लाइकोसाइड संश्लेषण के अध्ययन ने सुझाव दिया कि फुरानोसाइड्स पहले बनते हैं और फिर ये पाइरोसाइड्स के साथ एक संतुलन स्थापित हो जाते हैं।

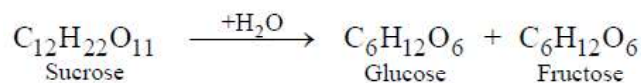
1912 से 1971 तक न्यूक्लिक एसिड की संरचना की स्थापना करते समय D-राइबोस और 2-डीऑक्सी-D (-) - राइबोस की संरचनाएं निर्धारित की गई थीं। हाइड्रोलिसिस पर न्यूक्लिक एसिड न्यूक्लियोटाइड देते हैं जो 175 डिग्री सेल्सियस पर जलीय अमोनिया के साथ हाइड्रोलिसिस पर न्यूक्लियोसाइड और फॉस्फोरिक एसिड देते हैं। अकार्बनिक एसिड द्वारा न्यूक्लियोसाइड्स के हाइड्रोलिसिस ने शर्करा D-राइबोज और 2-डीऑक्सी-D(-) - प्यूरीन के साथ-साथ प्यूरीन (एडेनिन और ग्वानिन) और पाइरीमिडीन (यूरासिल, थाइमिन, साइटोसिन, 5-हाइड्रोक्सी-मिथाइलसिटोसिन और 5-मिथाइलसाइटोसिन) देता है। बेहतर समझ के लिए प्रत्येक प्रकार के न्यूक्लियोसाइड्स (क्षार शर्करा) का एक उदाहरण नीचे दिया जा रहा है।



3.7 डाइसैकराइड

टिप्पणी

डाइसैकराइड की प्रतिक्रिया हाइड्रोलिसिस दो मोनोसैकराइड पर होती है। हाइड्रोक्लोरिस पर दो हेक्सोज लेने वाले डाइसैकराइड का एक सामान्य सूत्र $C_{12}H_{22}O_{11}$ है। हाइड्रोलिसिस पर प्राप्त हेक्सोज समान या भिन्न हो सकते हैं।



डाइसैकराइड को तनु अम्ल या एंजाइम द्वारा हाइड्रोलाइज किया जा सकता है। एंजाइम जो सुक्रोज, लैक्टोज और माल्टोज के हाइड्रोलिसिस पाए जाते हैं वे क्रमशः इनवर्टेज, लैक्टोज और माल्टेस हैं। इन तीन डाइसैकराइडों में से, सुक्रोज या गन्ना-शर्करा सबसे महत्वपूर्ण है क्योंकि यह हमारे आहार का एक आवश्यक घटक है।

सुक्रोज या गन्ना की शर्करा ($C_{12}H_{22}O_{11}$)

यह विशेष रूप से गन्ना और चुकंदर में पौधों में व्यापक रूप से पायी जाती है। चुकंदर से प्राप्त शर्करा को चुकंदर के रूप में जाना जाता है। हालांकि, रासायनिक रूप से गन्ना-चीनी और चुकंदर एक ही पदार्थ हैं। वर्तमान में दुनिया का लगभग 50% शर्करा का उत्पादन गन्ना और शेष शर्करा - चुकंदर से होता है। गन्ना मूल रूप से भारत में उगाया जाता था, लेकिन अब इसकी खेती जवा, क्यूबा, फिलीपींस और पूर्व के अन्य देशों में भी की जाती है की चीनी सामग्री जवा गन्ना-गन्ना लगभग 20% है जबकि भारतीय गन्ने में 12% शर्करा है। चुकंदर से शर्करा का उत्पादन यूरोप में अठारहवीं सदी के मध्य में शुरू हुआ और अब वैज्ञानिक शोधकर्ताओं ने चुकंदर की शर्करा सामग्री को 6% से बढ़ाकर अब 28% कर दिया है। अनानास, खुबानी, पके केले, पके आम आदि फलों में भी शर्करा मौजूद होती है।

उत्पादन

भारत में शर्करा का निर्माण गन्ने से होता है जबकि यूरोप के ठंडे देशों में चुकंदर मुख्य स्रोत है।

निम्नलिखित चरण निर्माण में शामिल हैं: (i) रस का निष्कर्षण, (ii) रस का शोधन, (iii) एकाग्रता और क्रिस्टलीकरण, और (iv) क्रिस्टल का पृथक्करण।

(i) रस का निष्कर्षण : गन्ने के खेतों से ताजे कटे हुए डिब्बे उपयुक्त आकार में काटे जाते हैं और घूमने वाले चाकू के एक सेट पर भेजे जाते हैं, जिन्हें रोलर की चेन पर चलते हुए बेल्ट पर ले जाया जाता है। कटा हुआ गन्ना बिट्स को कोल्हू और मिलों के एक सेट तक ले जाया जाता है। पहले दो मिलों में दबाने से रस का अधिक प्रतिशत बाहर निकल जाता है। अधिक रस प्राप्त करने के लिए, बाद की मिलों में निकासी की सुविधा के लिए कुचल गन्ने पर थोड़ा पानी

छिड़का जाता है। इस प्रकार लगभग 90% से 95% रस निकाला जाता है। गहन मिलिंग से बचा जाता है क्योंकि यह रस में कोलाइडल निलंबन को बढ़ाता है जो वांछनीय नहीं है।

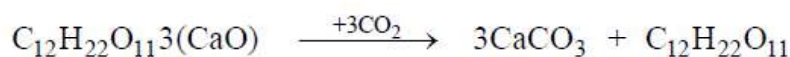
कार्बोहाइड्रेट वसा, तेल और
अपमार्जक

(ii) रस का स्पष्टीकरण और शुद्धिकरण : प्राप्त रस में 12 से 15: सुक्रोज और ग्लूकोज, फ्रुक्टोज, वनस्पति प्रोटीन, पेक्टिक पदार्थ (कोलाइडल कार्बोहाइड्रेट), खनिज फॉस्फेट, कार्बनिक अम्ल (ऑक्सालिक और साइट्रिक) और रंग पदार्थ होते हैं। जब कोलाइडल कार्बोहाइड्रेट स्थिर अवस्था में किण्वन से गुजरते हैं तो यह सुक्रोज के शर्करा को विपरित दिशा में रूपांतरण (ग्लूकोज और फ्रुक्टोस का मिश्रण) को उत्प्रेरित करते हैं, अंतः उसे शौच के बाद तुरंत कार्बोनेशन या सल्फोनेशन के लिए भेज दिया जाता है।

टिप्पणी

(a) अपमलन : कोल्हू और मिलों से निकलने वाले रस को भाप के कॉइल से युक्त टैंकों में भेजा जाता है और पीएच को बढ़ाने के लिए 2-3% चूना मिलाया जाता है। इसके बाद रस को उबाला जाता है, जो वनस्पति प्रोटीन के जमाव में मदद करता है और अघुलनशील कैल्शियम पेक्टेट्स के रूप में पेक्टिक पदार्थों की वर्षा करता है। फिर इसे उन बसने वाले टैंकों में भेजा जाता है जहाँ तीन परतें बनती हैं कार्बनिक अम्ल और खनिज फॉस्फेट के कैल्शियम लवण से युक्त कीचड़ की निचली परत, स्पष्ट रस की मध्य परत और वनस्पति प्रोटीन और महीन फाइबर (बैंगैसिलो) के कोलाइडल कणों से मिलकर मैल। मैल और कीचड़ को यंत्रवत् अलग किया जाता है और स्पष्ट रस कार्बोनेशन या सल्फेशन के लिए भेजा जाता है। शर्करा को अधिक प्राप्त करने के लिए मूस का उपचार किया जाता है और अवशिष्ट मिट्टी केक को उर्वरक के रूप में उपयोग किया जाता है।

(b) कार्बोकिजलीकरण : रस का प्रयोग कार्बन डाईआक्साइड द्वारा किया जाता है जो कैल्शियम कार्बोनेट के रूप में चूने की अधिकता को अवक्षेपित कर देता है तथा सुक्रोज तथा कैल्शियम कार्बोनेट को विकृत कर देता है।



कैल्शियम कार्बोनेट के साथ मिलकर प्रोटीन तथा पेक्टिन निकलते हैं जो निस्संदिग्ध हो जाते हैं।

(c) सल्फेटेशन : वैकल्पिक रूप से निचोड़ा हुआ रस का उपचार सल्फर डाईआक्साइड में किया जाता है। चूने के अतिरिक्त को उदासीन कर दिया जाता है और कैल्शियम को सुगठित कर दिया जाता है। गंधक के उत्पादन का स्पष्ट लाभ रस के गंधक के उत्पादन का स्पष्ट रस का विरंजन, है जो अंततः बेहतर उपस्थिति की शर्करा का उत्पादन करता है।

हमारे देश के कुछ कारखानों में कार्बोकिजलीकरण के बाद सल्फाइटीकरण किया जाता है। कुछ देशों में रस के रंग में इसे सक्रीय नारियल चारकोल के तल से निकालकर सुधारा जाता है।

(iii) रस और क्रिस्टलीकरण की एकाग्रता : स्पष्ट रस कई प्रभाव वाष्पीकरणकर्ताओं को भेजा जाता है। तीन वाष्पीकरणकर्ता एक दूसरे से जुड़े होते हैं और अंतिम

स्व-अधिगम
पाठ्य सामग्री

टिप्पणी

एक निकास पंप से। कारखाना इंजन या बॉयलरों से भाप पहले वाष्पीकरणकर्ता में प्रवेश करती है, रस केंद्रित होता है और उत्पादित भाप दूसरे पर कम दबाव में और दूसरी से तीसरी तक कम दबाव में गुजरती है और अंत में निकास पम्प के माध्यम से निकल जाती है। इस प्रकार गर्मी का नुकसान कम से कम हो जाता है और सिरप वाष्पीकरण कम दबाव पर उत्तरोत्तर बढ़ता जाता है। जब सिरप अंतिम वाष्पीकरण में होता है तो क्रिस्टलीकरण शुरू होता है। सिरप (मासिक्यूइट) को फिर क्रिस्टलीकरण टैंक में भेजा जाता है।

- (iv) **क्रिस्टल की पश्चक्करण** : गुड़ के साथ क्रिस्टलीकृत शर्करा को केन्द्रापसारक मशीनों को भेजा जाता है जहां क्रिस्टल गुड़ से अलग किए जाते हैं। उन्हें पानी का छिड़काव किया जाता है ताकि सतह पर चिपके हुए अशुद्धियों को दूर किया जा सके और अंत में गर्म हवा के द्वारा काउंटर चालू सिद्धांत पर सुखाये जा सकें।
- (v) **गुड़ से शर्करा की पुनःप्राप्ति** : यद्यपि भारत में शर्करा को शीरा से नहीं निकाला जाता, फिर भी उससे कुछ और शर्करा निकाली जा सकती है। इस प्रयोजन के लिए स्ट्रॉशियम हाइड्रॉक्साइड के गर्म संतृप्त विलयन से गुड़ का उपचार किया जाता है। यह विभक्त होकर पानी में अवलंबित हो जाता है और कार्बन डाई आक्साइड इसे जीवित कर देती है। स्ट्रॉशियम कार्बोनेट अवक्षेप में सोक्रोज को छोड़कर उत्पन्न होता है। समाधान को फिल्टर किया जाता है और क्रिस्टलीकरण के लिए बाष्पीकरण किया जाता है।

चुकंदर से शर्करा : उनकी जड़ों को पतले टुकड़ों में काटा जाता है और गर्म पानी में सीधे टैंक में डुबो जाता है जो डिफ्यूजर के रूप में जाने जाते हैं। प्रत्येक विसारक को शीर्ष पर एक चार्जिंग दरवाजा और नीचे निर्वहन दरवाजा के साथ प्रदान किया जाता है। प्रत्येक टंकी की क्षमता 5000 से 6000 लीटर तक होती है। इस तरह के कई डिफ्यूजर श्रृंखला में रखे जाते हैं ताकि इनमें से किसी का रस दूसरी श्रेणी में आ जाये। इस प्रकार प्राप्त चीनी के घोल को गन्ने के रस में वर्णित किया गया है।

उत्पादों द्वारा शर्करा निर्माण

- (i) **बगास** : रस निष्कर्षण के बाद मिलों से प्राप्त रेशेदार पदार्थ को बैगास कहा जाता है। यह कारखाने में ईंधन के रूप में और सेलोटैक्स के निर्माण के लिए एक इन्सुलेट बोर्ड का उपयोग किया जाता है। इसका उपयोग कागज के निर्माण और रेयान उद्योग में भी किया जाता है।
- (ii) **गुड़ का रस** : इसका उपयोग एल्कोहॉल के निर्माण में किया जाता है जहाँ यह एल्कोहॉल उद्योग के अन्य उप-उत्पादों का स्रोत बन जाता है।
- (iii) **मिट्टी का केक** : यह कीचड़ से प्राप्त होता है जो नीचे की परत बनाता है जो टैंक का निपटान करता है। मिट्टी केक, इसे कुछ समय के लिए क्षय करने की अनुमति देने के बाद, उर्वरक के रूप में उपयोग किया जाता है। इसका उपयोग कार्बन पेपर और पॉलिश के निर्माण के लिए भी किया जाता है।

गुण

भौतिक : यह एक रंगहीन, क्रिस्टलीय पदार्थ है, स्वाद में मीठा। यह पानी में बहुत घुलनशील होता है और घोल डेक्सट्रोरोटेट्री $[(\alpha) D = +66.5^\circ]$ होता है। सुक्रोज दो क्रिस्टलीय रूप में मौजूद है, स्थिर रूप, सुक्रोज A (m.p - 185°C) और एक अस्थिर रूप सुक्रोज B (m.p - 170°C) है। सुक्रोज बी मेथनॉल से दुबारा क्रिस्टलीकरण द्वारा प्राप्त किया जाता है।

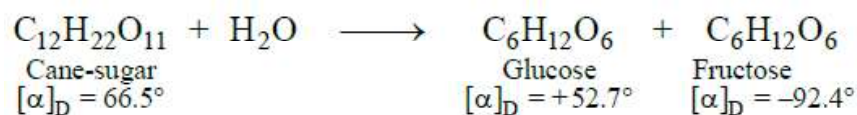
टिप्पणी

रासायनिक

- (i) **ऊष्मा का प्रभाव** — धीरे-धीरे और सावधानी से गर्म होने पर सुक्रोज पिघलता है और फिर ठंडा होने पर यह पीले-पीले कांच के द्रव्यमान को जम जाता है, जिसे जौ शक्कर कहा जाता है।

और जब सुक्रोज को 200°C तक गर्म किया जाता है, तो यह तो यह जल को वाष्पीकृत कर कारमेल नामक एक भूरे रंग के असुंदर द्रव्य का निर्माण करता है। मजबूत ताप पर यह जले हुए शक्कर की विशिष्ट गंध देते हुए लगभग शुद्ध कार्बन का निर्माण करता है।

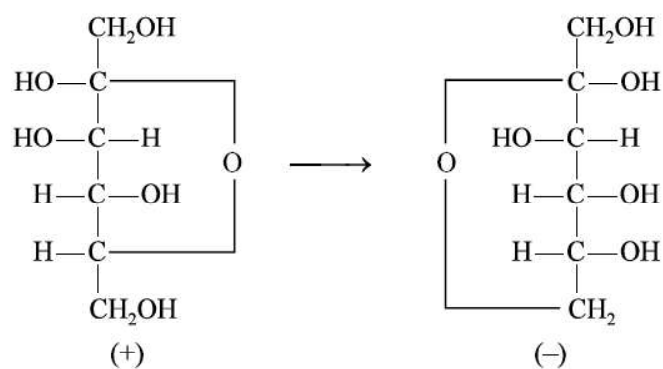
- (ii) **जलीय विश्लेषण** — तनु अम्ल के साथ उबला हुआ या एंजाइम इनवर्टेज द्वारा हाइड्रोलाइज्ड होने पर, ग्लूकोज और फ्रुक्टोज के समान मात्रा में मिश्रण का उत्पादन करता है।



निवल परिणाम परिवर्त होता है।

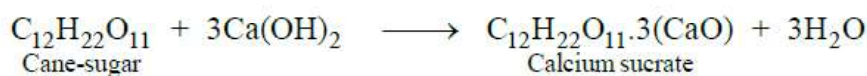
सुक्रोज तथा जल अपघटन में दक्षिणी आवर्त घूर्णन ग्लूकोज तथा वामा आवर्त फ्रुक्टोज उत्पन्न होते हैं। फ्रुक्टोज का अधिक से अधिक लवणोच्छेदन करने से मिश्रण वामा आवर्त घूर्णन होता है इस प्रकार, दक्षिणावर्त से वामावर्त तक प्रतिक्रिया मिश्रण के घूर्णन में परिवर्तन (व्युत्क्रम) होता है अतः इस परिघटना को व्युत्क्रम कहा जाता है।

व्युत्क्रम में एक रोचक बिंदु है। सुक्रोज की हाइड्रोलिसिस सबसे पहले $\alpha\text{-D}(+)$ ग्लूकोपीरोपोज और $\beta\text{-D}(+)$ फ्रुक्टोफ्यूरोनोज (जिसे दक्षिणी आवर्त घूर्णन जाता है) देती है लेकिन बाद के $\beta\text{-D}(-)$ फ्रुक्टोप्रानोज के अधिक स्थिर रूप में परिवर्तन यह डेक्स्टरोटेशन $(+)$ ग्लूकोज की तुलना में बहुत अधिक है।



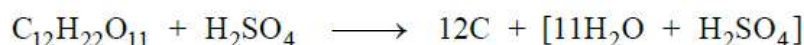
टिप्पणी

- (iii) **सुक्रेट्स का गठन** : सुक्रोज विलयन सुक्रेट्स बनाने के लिए कैल्शियम, बेरियम और स्ट्रॉटियम हाइड्रॉक्साइड के साथ प्रतिक्रिया करता है।

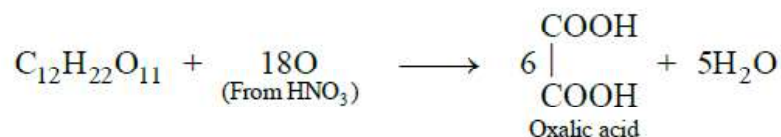
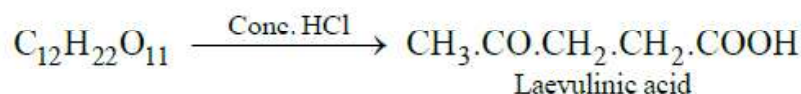


कार्बन डाइऑक्साइड उनके विलयन में पारित होने पर सुक्रेट्स का विघटन होता है।

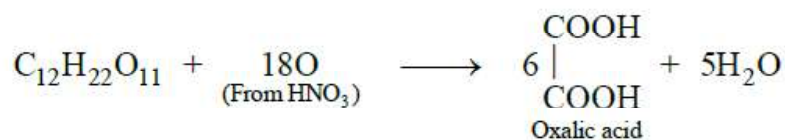
- (iv) **सल्फ्यूरिक अम्ल की क्रिया** : केंद्रित सल्फ्यूरिक एसिड पानी और चाररिंग का सार होता है। उत्पादित कार्बन कार्बन डाइऑक्साइड से ऑक्सीकृत हो जाता है और अम्ल की कमी के कारण सल्फर डाइऑक्साइड उत्पन्न होता है।



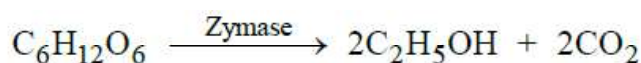
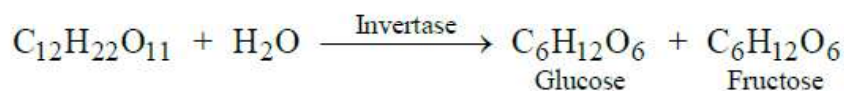
- (v) **हाइड्रोक्लोरिक अम्ल की क्रिया** : जब सांद्र हाइड्रोक्लोरिक अम्ल के साथ उबला जाता है, तो लाएवुलिनिक अम्ल प्राप्त होता है।



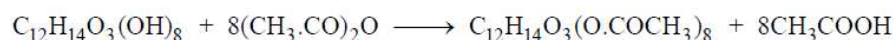
- (vi) **नाइट्रिक अम्ल की क्रिया** : केंद्रित नाइट्रिक अम्ल ऑक्सीडेज कैन्-शुगर से ऑक्सालिक अम्ल।



- (vii) **किण्वन** : सुक्रोज के किण्वन को खमीर द्वारा किया जाता है जब एंजाइम विपरीत दिशा में जलीय संलयन सुक्रोज को ग्लूकोज और फ्रुक्टोज में बदल देता है और जाइमेज उन्हें एथिल एल्कोहॉल में परिवर्तित कर देता है।



(viii) **एसिटिलीकरण** : जब एसिटिक एनहाइडाइड और सोडियम एसिटेट के साथ एसिटाइल किया जाता है तो यह ऑक्टा-एसिटाइल व्युत्पन्न देता है जो सुक्रोज अणु में आठ - OH समूहों के अस्तित्व को दर्शाता है।



(ix) **मिथाइलेशन** : जब क्षार की उपस्थिति में डाइमेथिल सल्फेट के साथ इलाज किया जाता है तो यह ऑक्टा-मिथाइल व्युत्पन्न होता है।

सुक्रोज फेहलिंग के विलयन और टोलन के साथ सकारात्मक परीक्षण नहीं देता है।

अभिकर्मक और न ही यह HCN, NH₂OH और फेनिल हाइड्रेंजाइन जैसे अभिकर्मकों के साथ प्रतिक्रिया करता है। यह मोनोसैकराइड चरित्र की अनुपस्थिति और एल्डिहाइड और कीटोनिक समूहों की अनुपस्थिति को दर्शाता है। यह क्षार की ओर स्थिर है और उत्परिवर्तन को प्रदर्शित नहीं करता है। यह इस तथ्य के कारण है कि ग्लूकोज और फ्रुक्टोज अणु एल्डीहाइड और कीटोनिक समूहों वाले कार्बन परमाणुओं के माध्यम से गठबंधन करते हैं और इस तरह दोनों समूहों के गुणों को सुक्रोज को गैर-कम करने वाली शर्करा कहते हैं।

इसका उपयोग किया जाता है,

- (i) विभिन्न खाद्य तैयारियों के लिए एक मिठाई एजेंट के रूप में, जैसे कि मिठाई, कैंडी, मुरब्बा, और सिरप
- (ii) खाद्य संरक्षण
- (iii) सुक्रोज ऑक्टा-एसिटेट के निर्माण में जो स्वयं पारदर्शी कागज और निर्जल चिपकने के निर्माण में उपयोग होता है।

परीक्षण

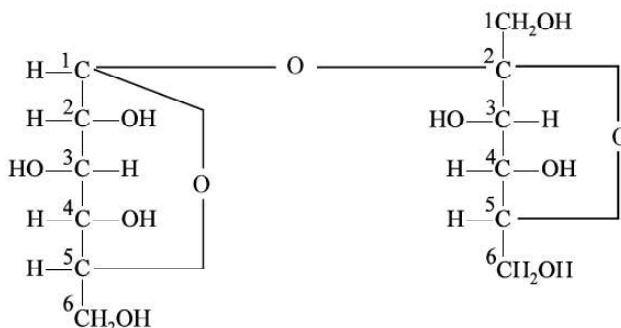
- (i) जब परखनली में गर्म किया जाता है तो यह एक विशिष्ट गंध देता है जिसे जली हुई शर्करा की गंध के रूप में चित्रित किया गया है।
- (ii) यह सकारात्मक मौलिश (Molisch's Test) का परीक्षण देता है।
- (iii) जब इसे केंद्रित सल्फ्यूरिक अम्ल के संपर्क में रखा जाता है, तो ठंड में चार्जिंग होता है। गर्म होने पर, कार्बन डाइऑक्साइड और सल्फ्यूरिक डाइऑक्साइड का मिश्रण विकसित होता है।
- (iv) फेहोलिंग के घोल को सुक्रोज के घोल में डालने पर, जिसे तनु हाइड्रोक्लोरिक अम्ल के साथ उबाला जाता है, कप ऑक्साइड का एक लाल अवक्षेप प्राप्त होता है। यह ध्यान दिया जाना चाहिए कि अगर सुक्रोज विलयन को ग्लूकोज में हाइड्रोलाइज नहीं किया गया है और पतला हाइड्रोक्लोरिक अम्ल द्वारा फ्रुक्टोज प्राप्त नहीं किया गया है।

कास्टिक सोडा के घोल से गर्म होने पर यह पीला या भूरा नहीं हो जाता है और न ही फेनिल हायड्राजीन (ग्लूकोज और फ्रुक्टोज की भिन्नता से उपचारित होने पर ओसाजोन देता है।

टिप्पणी

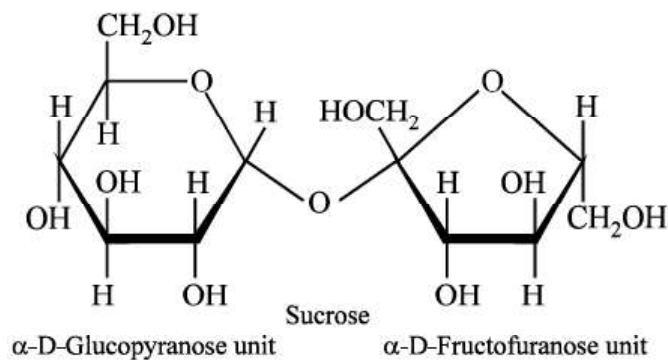
टिप्पणी

- (i) इसका आणविक सूत्र $C_{12}H_{22}O_{11}$ है।
- (ii) सुक्रोज ने फेहलिंग के विलयन या टोलन के अभिकर्मक को कम नहीं किया है। यह कार्बोनल समूह अभिकर्मक जैसे हाइड्रॉक्सिल अमीन और फेनिल हाइड्रैजाइन के साथ भी प्रतिक्रिया नहीं करता है। सुक्रोज उत्परिवर्तन नहीं दिखाता है और मोनोसैकराइड की तरह कोई मिथाइल ग्लाइकोसाइड नहीं बनाता है। इन सभी नकारात्मक परीक्षणों से पता चलता है कि सुक्रोज का कोई स्वतंत्र एल्डीहाइड या कीटोनिक समूह नहीं है।
- (iii) हाइड्रोलिसिस पर अम्ल या एंजाइम इनवर्टेज सुक्रोज के साथ D (+) ग्लूकोज और D (-) फ्रुक्टोज के समान मात्रा में मिश्रण का उत्पादन होता है। चूंकि, सुक्रोज मुक्त एल्डिहाइड या कीटोनिक समूह की उपस्थिति का कोई संकेत नहीं देता है, इसलिए यह स्पष्ट है कि ग्लूकोज और फ्रुक्टोज के बीच का संघ ग्लूकोज के C-1 कार्बन के माध्यम से लिया जाना चाहिए। (एल्डिहाइडिक समूह को ले जाना) और फ्रुक्टोज के C-2 कार्बन (कीटोनिक समूह को ले जाना)।
- (iv) सुक्रोज एसिटाइल-एसिटाइल व्युत्पन्न को एसिटिलेशन पर देता है।
- (v) पूर्ण मिथाइलेशन पर, ऑक्टा-O-मिथाइल सुक्रोज प्राप्त होता है। ऑक्टा-एसिटाइल और ऑक्टेमेथाइल डेरिवेटिव का गठन अणु में 8-OH समूहों की उपस्थिति का संकेत है।
- (vi) ऑक्टा-O-मिथाइल सुक्रोज के हाइड्रोलिसिस के परिणामस्वरूप 2,3,4,6-टेट्रा-O-मिथाइल व्युत्पन्न ग्लूकोज और 1,3,4,6 टेट्रा-O-मिथाइल फ्रुक्टोज बनता है। ग्लूकोज के 2,3,4,6-टेट्रा-O-मिथाइल व्युत्पन्न का गठन ग्लूकोज में C-1 और -5 के बीच एक वलय को इंगित करता है (ग्लूकोज की संरचना में दिखाया गया है) और 1,3,4,6-टेट्रा-O-मिथाइल फ्रुक्टोज C_2 और C_5 में और O के बीच एक वलय को दर्शाता है। इसलिए ग्लूकोज पायरोसाइड है और फ्रुक्टोज फुरानोसाइड है।
- (vii) माल्टेज हाइड्रोलाइज सुक्रोज का उत्पादन करता है, जो α -लिंकेज की उपस्थिति को दर्शाता है। हाइड्रोलिसिस के दौरान उत्पादित α -ग्लूकोज का कटाव ग्लूकोज की मुक्ति का संकेत देता है। दूसरी ओर सुक्रोज भी एक एंजाइम टेकैनवर्टेज द्वारा हाइड्रोलाइज किया जाता है जो β -फ्रुक्टोफ्यूरानोसाइड के लिए विशिष्ट है। इन सभी तथ्यों को ध्यान में रखते हुए हॉवर (1927) ने सुक्रोज के लिए निम्नलिखित संरचना का सुझाव दिया।



हडसन ने सुक्रोज को 1- α -D-ग्लूकोप्रोपेनोसिल-2- β -D-फ्रुक्टोफुरानोसाइड के रूप में नामित किया।

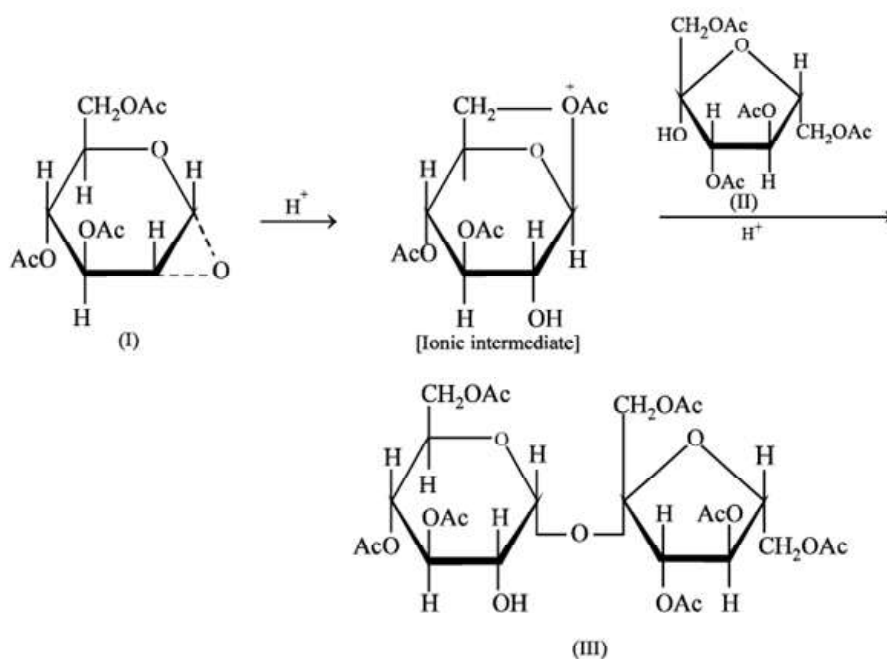
कार्बोहाइड्रेट वसा, तेल और अपमार्जक



टिप्पणी

समय-समय पर एसिडिक ऑक्सीकरण अध्ययनों द्वारा सुक्रोज की उपरोक्त संरचना की पुष्टि की गई है। बीवर एट अल (1947) ने सुक्रोज सोडियम ब्रोमाइड डाइहाइड्रेट के एक्सरे अध्ययन द्वारा स्टिरियोकेमिकल विन्यास की पुष्टि की।

सूक्रोज का संश्लेषण : लेमीक्स एट अल (1956) ने 1,2-एनहाइड्रो-डी-ग्लूकोपीरोसोन ट्राइसेटेट (I) और 1,3,4,6-टेट्रा- O-एसिटाइल-डी को गर्म करके सुक्रोज (लगभग 5.5%) को संश्लेषित किया। लगभग 104 घंटों के लिए 100 डिग्री सेल्सियस पर एक सील ट्यूब में फ्रुक्टोफुरानोज (II) उत्पाद सुक्रोज हेप्टा एसीटेट (III) बेंजीन के घोल में एसिटिक एनहाइड्राइड-सोडियम एसीटेट का उपयोग करके ऑक्टा-एसीटेट को एसिटाइल किया गया था। बेंजीन को वाष्पित किया गया और अवशेषों को मेथनॉलिक सोडियम मेथोक्साइड के साथ बहिष्कृत कर दिया गया। सुक्रोज को पेपर क्रोमैटोग्राफी द्वारा पृथक किया गया था।



स्व-अधिगम पाठ्य सामग्री

लैक्टोज, या दूध शर्करा (C₁₂H₂₂O₁₁)

लैक्टोज जानवरों और इंसानों के दूध में पाया जाता है। गाय के दूध में लगभग 4% शर्करा होती है जबकि मानव दूध में लगभग 7% होती है।

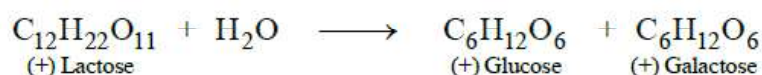
टिप्पणी

निर्माण : यह मट्टा (एक पनीर और कैसिइन की तैयारी में एक उपोत्पाद के रूप में प्राप्त जलीय घोल) से निर्मित होता है। चूने को गर्म घोल में डाला जाता है और अवक्षेपित प्रोटीन को हटा दिया जाता है। इस प्रकार प्राप्त किया गया छानना पशु के चारकोल और क्रिस्टलीकृत का उपयोग करते हुए, विघटित हो जाता है। इसे पानी से पुनः क्रिस्टलीकरण करके शुद्ध किया जा सकता है।

हाल ही में एक संशोधन में, लैक्टोज के निर्माण में आयन-एक्सचेंज रेजिन का उपयोग किया गया है।

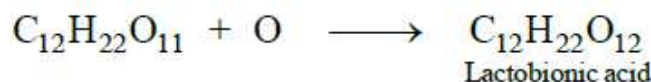
गुण : लैक्टोज एक सफेद क्रिस्टलीय ठोस होता है, जो पानी में घुलनशील होता है, लेकिन व्यावहारिक रूप से शराब, ईथर, बेंजीन आदि में अघुलनशील होता है। लैक्टोज डेक्सट्रोट्रोटेरी है और उत्परिवर्तन को प्रदर्शित करता है। α-फॉर्म में एम.पी- 203°C और $[\alpha]_D^{20} = + 89.5^\circ$ और रूप, β, m.p = 252°C (अपघटन के साथ) और $20 [\alpha]_D^{20} = + 35^\circ$ । विशिष्ट रोटेशन के लिए संतुलन मूल्य + 55.5° है। यह पानी से मोनोहाइड्रेट के रूप में क्रिस्टलीकृत होता है।

(i) जलीय विश्लेषण : यह तनु अम्लों और ग्लूकोज और गैलेक्टोज में पायस द्वारा हाइड्रोलैसिस किया जाता है।



इमल्सिन (β-ग्लाइकोसिडिक लिंकेज स्प्लिटिंग एंजाइम) द्वारा इसकी हाइड्रोलिसिस से पता चलता है कि लैक्टोज β-ग्लाइकोसाइड है।

(ii) ऑक्सीकरण : लैक्टोज फेलिंग के विलयन और टोलन के अभिकर्मक को कम करता है। इसे अन्य अभिकर्मकों द्वारा भी ऑक्सीकृत किया जा सकता है। उदाहरण के लिए, ब्रोमिन जल लैक्टोबिओनिक अम्ल को ऑक्सीकरण करता है।

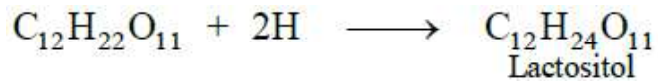


लैक्टोबिओनिक अम्ल के हाइड्रोलिसिस से -ग्लूकोनिक अम्ल और -गैलेक्टोज निकलता है। इससे पता चलता है कि अणु का ग्लूकोज घटक एक कम करने वाली इकाई के रूप में कार्य करता है।

(iii) ओसाजोन का निर्माण : लैक्टोज लैक्टोसाजोन बनाता है और इस पर हाइड्रोलिसिस से -गैलेक्टोज और ग्लूकोसोन उत्पन्न होता है।

(iv) स्थिरीकरण : यदि एसिटिलिकेशन पर एक ऑक्टा-एसीटेट और मेथिलिकरण पर ऑक्टा मिथाइल व्युत्पन्न होता है।

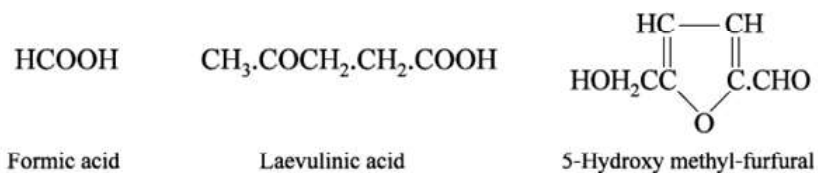
(v) न्यूनीकरण : घटने पर यह लैक्टोसाइटोल उत्पन्न करता है।



कार्बोहाइड्रेट वसा, तेल और
अपमार्जक

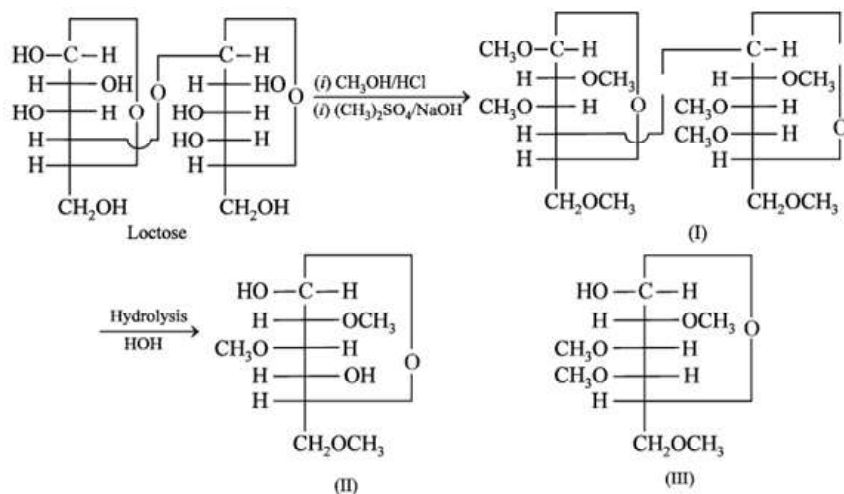
(vi) **अम्ल की क्रिया** : बनाने वाले उत्पाद अम्ल की प्रकृति और प्रतिक्रिया की स्थिति पर निर्भर होते हैं। संभवतः शर्करा मुख्य रूप से ग्लूकोज और गैलेक्टोज को हाइड्रोलैज करती है निर्जलीकरण तथा विखंडन के कारण ग्लूकोज तथा गैलेक्टोज के लिए हाइड्रोलैज होती है जिससे फोर्मिक अम्ल लेवुलिनिक अम्ल तथा फफुरल व्युत्पन्न होता है।

टिप्पणी



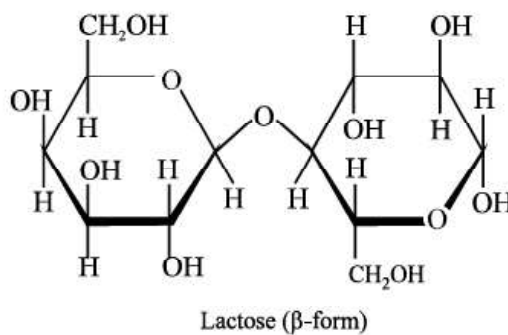
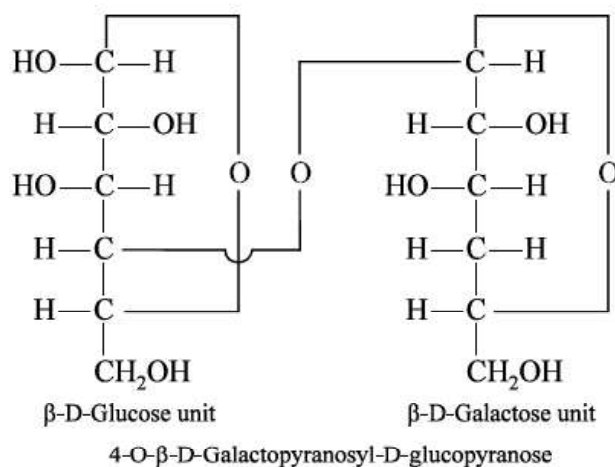
संरचना

- लैक्टोज का आणविक सूत्र $C_{12}H_{22}O_{11}$ है।
- लैक्टोज एक कम करने वाली शर्करा है। यह ऑसजोन बनाता है और उत्परिवर्तन प्रदर्शित करता है। इसलिए एक मुक्त कार्बोनिल समूह होना चाहिए जो गैलेक्टोज और ग्लूकोज इकाई के बीच संबंध में शामिल नहीं है।
- लैक्टोज को एंजाइम लैक्टोज द्वारा D (-) ग्लूकोज और D (+) गैलेक्टोज के समबाहु मात्रा में हाइड्रोलैज किया जा सकता है। लैक्टोज को इमल्सीन में β -ग्लाइकोसिडेज के समान दिखाया गया है। इसलिए दोनों इकाइयां β -ग्लाइकोसिडिक लिंक के माध्यम से जुड़ जाती हैं।
- पूर्ण मेथिलकरण पर लैक्टोज मिथाइल हेप्टामेथाइल-लैक्टोसाइड (I) देता है जो एक जोरदार हाइड्रोलिसिस 2,3,6-त्रि-ओ-मिथाइल-डी-ग्लूकोज (II) और 2,3,4,6-टेट्रा- O देता है -मेथिल गैलेक्टोज (III) यह दर्शाता है कि ग्लूकोज लैक्टोज का आधा हिस्सा है।



टिप्पणी

- (v) लैक्टोज जब ब्रोमीन के जल से ऑक्सीकृत होता है तो यह लैक्टोबिओनिक अम्ल का निर्माण करता है जो जब मिथाइलिलेटेड और हाइड्रॉलिसिस के अधीन होता है तो 2,3,5,6-टेट्रा-*s*-मिथाइल- α -ग्लूकोनिक अम्ल और 2,3,4,6-टेट्रा-*d*-मेथिल- α -गैलेक्टोज। यह गैलेक्टोज के -1 और ग्लूकोज के -4 के बीच संबंध को सूचित करता है। इसलिए लैक्टोज β -फॉर्म है।



संश्लेषण : 2,3,4,6-आइसोप्रोपाइलिडेन-ग्लूकोजडाइथाइलए सीटेटकेसाथ 2,3,4,6-टेट्रा-*O*-ओसेटाइल- α -*D*-गैलेक्टो-पायरानोसिल ब्रोमाइड के 2,3,4,6-डी-*O*-संघनन द्वारा *D* ग्लूकोज डाइएथिल एसिटल लैक्टोज को संश्लेषित किया गया है।

उपयोग : लैक्टोज का उपयोग किया जाता है-

- गोलियों और गोणियों की तैयारी में होम्योपैथिक और जैव रसायन दवाओं में;
- शिशुओं और विकलांगों के लिए भोजन घटक के रूप में।
- बीयर के निर्माण में; तथा इसके स्वाद को बेहतर बनाने के लिए।
- पेनिसिलिन निर्माण में मोल्ड सबस्ट्रेट में तथा
- लैक्टिक अम्ल, ब्यूटाइल एल्कोहॉल, एसीटोन आदि की तैयारी में।

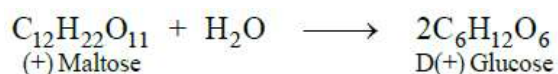
माल्टोज, या माल्ट शुगर, $C_{12}H_{22}O_{11}$ यह अंकुरित अनाज में मौजूद है, जहां यह स्टार्च पर डायस्टेस की हाइड्रोलाइटिक कार्रवाई के परिणामस्वरूप उत्पन्न होता है।

निर्माण : शर्करा का एक तनु घोल एंजाइम डायस्टेस द्वारा हाइड्रोलाइज किया जाता है (नम जौ को माल्ट का उत्पादन करने के लिए अंधेरे में अंकुरित करने की अनुमति

होती है जिसमें एंजाइम होता है) लगभग 60 डिग्री सेल्सियस पर जब तक माल्टोज में पूर्ण रूपांतरण नहीं हो जाता। तरल तो उबला हुआ और जमा हुआ पदार्थ है। एक सिरप के लिए केंद्रित है, जिसे इस तरह से बेचा जाता है या क्रिस्टलीकृत किया जा सकता है।

गुण : यह पानी में घुलनशील है और घोल से इसकी मोनोहाइड्रेट, बारीक सुइयों के रूप में, अलग हो जाता है। यह उत्परिवर्तन दर्शाता है। α -फॉर्म में $[\alpha]_D^{20} = +168^\circ$ और β -फॉर्म $+112^\circ$ है, संतुलन का मान $+136^\circ$ है।

- (i) अम्ल या एंजाइमेटिक हाइड्रोलिसिस पर शर्करा अणु ग्लूकोज के 2 अणु प्रतिक्रिया करता है।

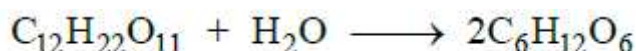


एंजाइम माल्टेस के हाइड्रोलिसिस से पता चलता है कि माल्टोस के अणु में ग्लाइकोसिडिक लिंकेज है।

- (ii) यह एक कम करने वाली चीनी है और फेलिंग का विलयन कम कर देता है और टोलन का अभिकर्मक कम करता है। यह ब्रोमीन जल द्वारा माल्टोबायोनिक अम्ल $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_{10}$ (COOH) के लिए आक्सीकृत किया जाता है जिसमें माल्टोस के समान कार्बन अणुओं की संख्या होती है। यह चीनी एक साइनोहाइड्रिन, एक ऑक्सीमे और ओसमजोन भी बनाती है। ये सभी गुण एक मुक्त कम करने वाले समूह की ओर इंगित करते हैं।

संरचना

- (i) माल्टोज का आणविक सूत्र $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ है।
(ii) अम्ल अथवा माल्टोस का एंजाइमेटिक हाइड्रोलिसिस केवल -ग्लूकोज ही देता है, यह दर्शाता है कि माल्टोस का अणु ग्लूकोज के 2 अणु देता है।



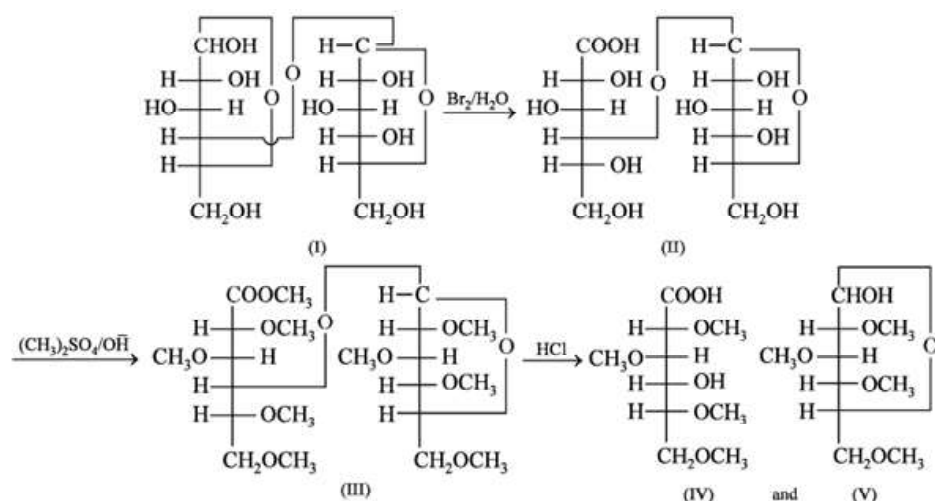
माल्टेस द्वारा किया गया हाइड्रोलिसिस, जो ग्लाइकोसाइड की विशेषता है, दिखाता है कि ग्लूकोज इकाइयाँ ग्लाइकोसिडिक लिंकेज से जुड़ी हुई हैं।

- (iii) माल्टोस फेहलिंग मिश्रण और टोलेंस अभिकर्मक को कम करता है। ब्रोमिन के पानी से यह आक्सीकृत होकर माल्टोबायोनिक अम्ल ($\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{O}_{10}$) COOH में होता है तथा इसमें माल्टोस के कार्बन परमाणुओं की संख्या समान होती है। यह साइनोहाइड्रिन, ऑक्सीमे और ओसाजोन भी बनाता है। ये सभी गुण एक मुक्त कम करने वाले समूह की ओर इंगित करते हैं।
(iv) माल्टोज ने उत्परिवर्तन प्रदर्शित किया है जिसमें अधिकतम $+168^\circ$ और अधिकतम $+112^\circ$ है। संतुलन का मान $+136^\circ$ है। यह इंगित करता है कि यह मौजूद है और रूपों में है।
(v) बलय आकार और दो ग्लूकोज इकाइयों के बीच संबंध के बिंदु नीचे दिए गए प्रतिक्रियाओं की एक श्रृंखला द्वारा स्थापित किए जा सकते हैं।

टिप्पणी

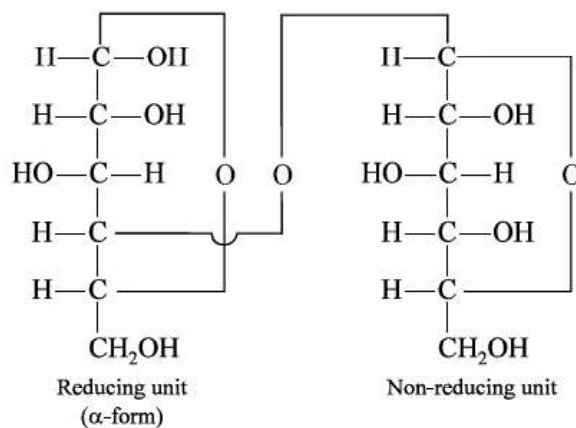
टिप्पणी

ब्रोमिन जल माल्टोज (I) के साथ ऑक्सीकरण पर -माल्टोबियोनिक अम्ल बनता है। $C_{12}H_{21}O_{10}COOH$ (II) में माल्टोज के समान कार्बन परमाणु हैं। माल्टोबियोनिक अम्ल के मिथाइलेशन ने ओक्टेमेथिल माल्टोबायनिक अम्ल (III) का मिथाइल एस्टर दिया, जो जोरदार अम्ल हाइड्रोलिसिस पर 2, 3, 5, 6-टेट्रा-मिथाइल-ग्लूकोनिक अम्ल (लैक्टोन के रूप में) (IV) और 2, 3, 4, 6-टेट्रा-मिथाइल-ग्लूकोज देता है। C-1 और C-4 स्थिति में मुक्त हाइड्रॉक्सिल समूह की उपस्थिति इंगित करती है कि संयोजन शामिल है। ये कार्बन परमाणु हैं। इन प्रतिक्रियाओं को युक्तिसंगत बनाया जा सकता है यदि माल्टोज की संरचना (I) है।



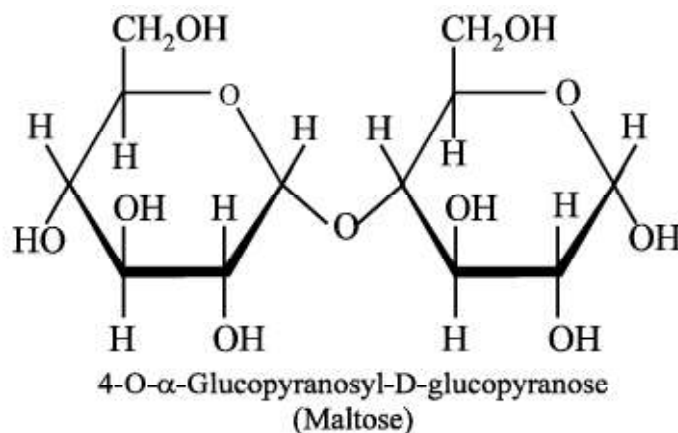
जेम्प्लेन (1927) ने अणु के आधे को कम करने के C-4 के पक्ष में एक और सबूत दिया। चूंकि माल्टोज एक ऑस्जोन बनाता है, इसलिए C-1 और C-2 मुक्त होना चाहिए। जेम्प्लेन ने एक कार्बन परमाणु द्वारा माल्टोज को नीचा दिखाया और पाया कि अपचयित यौगिक अभी भी एक ओस्जोन बना सकता है। यह इंगित करता है कि C-3 भी मुक्त था। एक अन्य कार्बन परमाणु द्वारा अगले क्षरण ने एक उत्पाद दिया जो कि ओजोन का निर्माण नहीं करता था जो दर्शाता है कि C-4 मुक्त नहीं था।

यह सब साक्ष्य माल्टोज को 4-O- α -ग्लूकोपरानोसिल-D-ग्लूकोपरानोज दिखाता है। माल्टोज के α -फॉर्म को नीचे के रूप में दर्शाया जा सकता है।



हवार्थ का प्रक्षेपण सूत्र (+) माल्टोस के लिए नीचे दिया गया है।

कार्बोहाइड्रेट वसा, तेल और
अपमार्जक



टिप्पणी

आधे हिस्से को मुक्त करने में एक मुक्त CHOH की उपस्थिति दो रूपों में मौजूद है α -और β ।

संश्लेषण. लेमीक्स एट अल। (1953) ने ओक्टा-ओ-एसिटाइल β -D-माल्टोज को संश्लेषित करके 3,4,6-त्रि-O-एसिटाइल-1,2-एनहाइड्रो α -D-ग्लूकोपरानोज और 1,2,3,6-ट्राओ-एसिटाइल पर प्रतिक्रिया दी है -13 घंटे के लिए 120 डिग्री सेल्सियस पर β -D-ग्लूकोज के बाद एसिटिलेशन। एसिटिलेटेड उत्पाद क्रोमैटोग्राफी द्वारा अलग किया गया था। अलग किए गए उत्पाद के विघटन ने माल्टोज दिया।

सेललोवोज, (C₁₂H₂₂O₁₁)

शर्करा 4-O- β -D-ग्लूकोप्रोपेनोसिल-D-ग्लूकोपरानोज है। सेललोवोज प्रकृति में नहीं होता है। यह सेल्यूलोज (कपास) के एसिटोलिसिस द्वारा अपने ऑक्टा-एसिटेट के रूप में प्राप्त किया जाता है। एसिटोलिसिस कई दिनों तक सल्फ्यूरिक अम्ल और एसिटिक एनहाइड्राइड के साथ प्रतिक्रिया करके किया जाता है। ऑक्टा-एसिटेट की क्षारीय हाइड्रोलिसिस सेलबायोज देती है। यह एक रंगहीन क्रिस्टलीय ठोस (. 225°C) है, जो जल में घुलनशील है। यह α - और β -रूपों में मौजूद है जो उत्परिवर्तन से गुजरता है।

संरचना

- (i) इसका आणविक सूत्र C₁₂H₂₂O₁₁ पाया गया है।
- (ii) यह ग्लूकोज के 2 अणुओं को तनु अम्ल द्वारा हाइड्रोलाइज करता है।



ग्लूकोज के एंजाइम एमिलिन द्वारा इसकी हाइड्रोलिसिस से पता चलता है कि सेलबायोज में दो ग्लूकोज अणु हैं जो एक α -ग्लाइकोसिडिक लिंकेज के माध्यम से जुड़े हुए हैं।

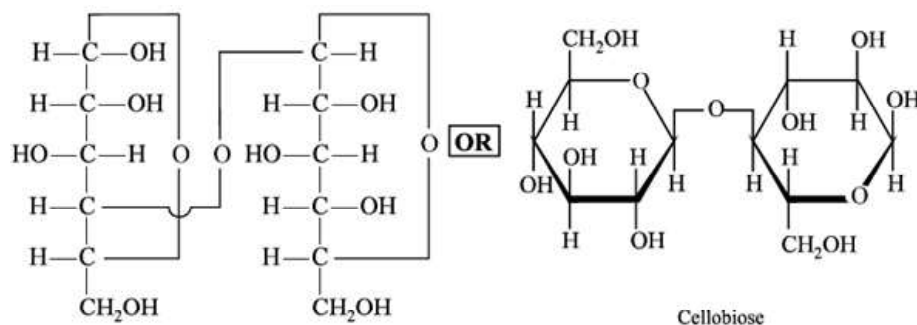
टिप्पणी

(iii) सेललोबीस फेहलिंग मिश्रण और टोलन के अभिकर्मक को कम करता है। यह ऑस्जोन बनाता है और उत्परिवर्तन से गुजरता है। ये सभी गुण माल्टोज से मिलते जुलते हैं और बताते हैं कि इसमें एक मुक्त कम करने वाला कार्बोनिल समूह है।

(iv) वलय आकार तथा सहलग्नता विधि का अनुगमन माल्टोस के समान तरीके से किया गया है। सिलोबियस का मेथिलेशन और उसके बाद हाइड्रोलिसिस होने के साथ-साथ 2, 3-6-त्रि-0-मिथाइल-D ग्लूकोज तथा 2,3,4, 6-टेट्रा-मेथिल-ग्लूकोज दिया गया। ये उत्पाद समान अवस्था में माल्टोस के मामले में प्राप्त हुए घटकों के समान हैं।

ब्रोमिन के पानी के साथ ऑक्सीकरण सेलोबीयनिक अम्ल में सेलबायोज में परिवर्तित हो जाता है, जो हाइड्रोलिसिस के बाद 2, 3, 4, 6-टेट्रा-0-मिथाइल-D-ग्लूकोज और 2,3,5,6-टेट्रा-0-मिथाइल देता है। D ग्लूकोनिक अम्ल ये उत्पाद और प्रतिक्रियाएं माल्टोज के मामले में समान हैं।

इस प्रकार सेलबोस की संरचना केवल माल्टोस से भिन्न होती है कि सेलबोस में एक β -ग्लाइकोसिडिक लिंक होता है जबकि माल्टोस में α -लिंक होता है। जेम्प्लेन के डीग्रेडेशन प्रयोगों ने पुष्टि की कि C-4 लिंकेज में शामिल है। इसलिए सेलबोस की संरचना इस प्रकार होगी।



इस संरचना की पुष्टि की गई है (स्टेसी एट अल 1946) इसके संश्लेषण से 2,3,4,6-टेट्रा-0-एसिटाइल-डी-ग्लूकोऑप्रानोसिल ब्रोमाइड 1,2,3,6-टेट्रा-0 के साथ एसिटाइल 4-0-सोडियम-D-ग्लूकोज परिणामी सेलोबायोस एसीटेट सेलोबायोस प्राप्त करने के लिए हाइड्रोलिसिस द्वारा D एसिटिलेटेड है।

जेंटिबियोस ($C_{12}H_{22}O_{11}$)

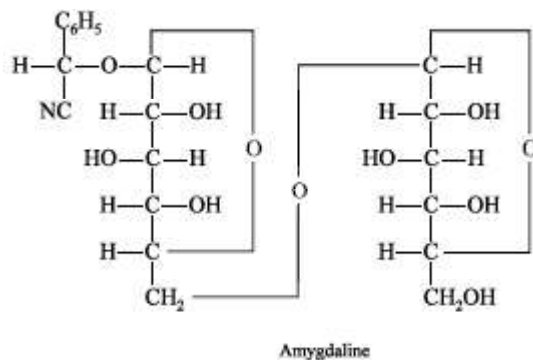
जेंटिबियोस 6-O- β -D-ग्लूकोपाइरानोजिल-D-ग्लूकोज है। यह मूल रूप से ट्राइसैचराइड जेंटियानोज के हाइड्रोलिसिस द्वारा प्राप्त किया गया था, लेकिन बाद में इसे ग्लाइकोसाइड एमिग्डालिन से प्राप्त किया गया था।

संरचना

- इसका आणविक सूत्र $C_{12}H_{22}O_{11}$ पाया गया है।
- यह एक कम करने वाली चीनी की सामान्य प्रतिक्रिया देता है, एक ऑस्जोन बनाता है और उत्परिवर्तन से गुजरता है।

(iii) चीनी के अम्ल हाइड्रोलिसिस से डी-ग्लूकोज के दो अणु निकलते हैं। यह β -ग्लाइकोसाइडिक लिंकेज की उपस्थिति का संकेत देते हुए इमल्सीन द्वारा हाइड्रोलाइज भी किया जाता है।

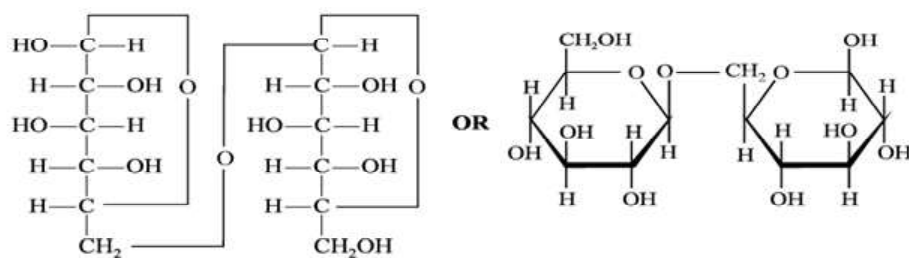
कार्बोहाइड्रेट वसा, तेल और
अपमार्जक



टिप्पणी

(iv) हाइड्रोलिसिस के बाद डिसैकराइड के मिथाइलेशन ने 2,3,4-ट्राई-ओमेथाइल-D-ग्लूकोज और 2,3,4,6-टेट्रा-ओ-मिथाइल-D-ग्लूकोज दिया। क्रमशः C-6 और C-1 में इन उत्पादों में हाइड्रॉक्सिल समूह की उपस्थिति इंगित करती है कि गैर-कम करने वाली इकाई का C-1 और कम करने वाली इकाई का C-6 लिंकेज में शामिल है।

मेथिलिकेशन और हाइड्रोलिसिस के बाद ब्रोमीन पानी द्वारा जेंटियोबियोनिक अम्ल के ऑक्सीकरण द्वारा इसकी पुष्टि की गई है, जिसने 2,3,4,5-टेट्रा-ओ-मिथाइल-D-ग्लूकोनिक अम्ल और 2,3,4,6-टेट्रा-ओ दिया है। मिथाइल-D-ग्लूकोज। इसलिए जेंटिबियोस को संरचना दी जा सकती है।



अपनी प्रगति जांचिए

1. कार्बोहाइड्रेट का वर्गीकरण और नामकरण कैसे करते हैं?
2. मानोसैक्राइड क्या है?
3. लैक्टोन के अम्ल को कैसे प्राप्त किया जाता है?
4. कीटोज का एल्डोज में कैसे रूपांतरण होता है?
5. *d* या *l* का प्रयोग क्यों किया जाता है?
6. ग्लूकोज प्रवृत्ति में किस रूप में पाया जाता है?
7. डाइसैकराइड को कैसे हाइड्रोलाइज किया जाता है?

3.8 पॉलीसैकराइड

टिप्पणी

पॉलीसैकराइड का एक सामान्य सूत्र $(C_6H_{10}O_5)_n$ है जहां n का मान 12 से कुछ हजार तक हो सकता है। वे एक तरह से प्राकृतिक पॉलिमर हैं, प्रकृति में अत्यधिक जटिल हैं।

वे सामान्य, बेस्वाद और अनाकार यौगिक हैं जो आमतौर पर पानी में अघुलनशील होते हैं। उनमें से कई कोलाइडल विलयन बनाते हैं। जब तनु अम्लों या एंजाइमों के साथ हाइड्रोलाइज किया जाता है, तो वे मोनोसैकराइड का उत्पादन करते हैं, जो अक्सर विभिन्न ऑलिगोसैकराइड मध्यवर्ती बनाते हैं।

स्टार्च, एमाइलम, $(C_6H_{10}O_5)_n$

स्टार्च सबसे व्यापक रूप से पौधों में पाया जाता है। यह प्रकृति में गोंद और सेल्युलोज जैसे जटिल पॉलीसैकराइड में परिवर्तित होता है तथा पौधों में व्यापक रूप से साधारण मोनो-सैकराइड के रूप में परिवर्तित होता है। इसके समृद्ध स्रोत हैं आलू, गेहूँ, मक्का, चावल, जौ और तीर की जड़। यह जानना रोचक होगा कि कोई भी दो स्रोत एक समान स्टार्च नहीं देते हैं।

निर्माण : स्टार्च निर्माण की प्रक्रिया प्रारंभिक सामग्री की प्रकृति के अनुसार भिन्न होती है।

गेहूँ, मक्का और चावल के स्थिती में अनाज को गंदगी और चिपके पदार्थों से मुक्त किया जाता है। यदि चावल का उपयोग किया जाता है, तो इसे कास्टिक सोडा विलयन के साथ प्रोटीन को भंग करने के लिए इलाज किया जाता है और फिर कुछ समय के लिए जल में डूबे रखा जाता है। यह एक चरागाह-द्रव्यमान प्राप्त करने के लिए मिलों में जमीन है। मक्का के मामले में अनाज को 2 से 3 दिनों के लिए थोड़ा सल्फर डाइऑक्साइड युक्त जल में डुबो कर रखा जाता है और फिर पेस्टी द्रव्यमान में डाला जाता है। इस प्रकार प्राप्त लुगदी को महीन-जाली वाली छलनी से ढोया जाता है और दूधिया तरल युक्त स्टार्च को मोटे कणों से अलग किया जाता है।

यदि आलू का उपयोग किया जाता है तो वे भी धुलकर छोटे टुकड़ों में काटकर गूदे में बदल जाते हैं। रेशेदार पदार्थ दूधिया द्रव से छन्नी द्वारा अलग किया जाता है और रोलर्स द्वारा दबाया जाता है ताकि छलनी के दूसरी तरफ पानी के फुहार से धोया जाने वाला स्टार्च निचोड़ सके यह एक दूधिया तरल युक्त स्टार्च देता है

यदि आलू का उपयोग किया जाता है, तो उन्हें भी धोया जाता है और बहुत छोटे टुकड़ों में काट दिया जाता है और लुगदी के लिए कम किया जाता है। रेशेदार सामग्री एक छलनी के माध्यम से दूधिया तरल से अलग हो जाती है।

प्राप्त दूधिया तरल को बारीक रेत और कंकर से अलग किया जाता है, तत्पश्चात् प्राप्त तरल को उथले थाली या गर्त में वाष्पित किया जाता है। प्राप्त स्टार्च को ठंडे पानी से धोया जाता है और स्टार्च केक को प्राप्त करने के लिए फिल्टर प्रेस में भेजा जाता है जो कम तापमान पर हवा में सूख जाते हैं।

गुण : यह एक सफेद, अनाकार पदार्थ है, जिसमें कोई स्वाद या गंध नहीं होती है। यह पानी में अघुलनशील होता है, लेकिन जब स्टार्च को उबलते पानी में डाल दिया

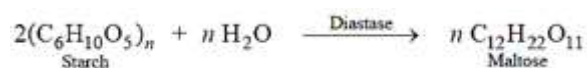
जाता है, तो कणिकाओं में सूजन आ जाती है और कोलाइडल, पारभासी आलंबन बन जाता है।

कार्बोहाइड्रेट वसा, तेल और अपमार्जक

- (i) 200 से 250° के बीच के तापमान पर गर्म होने पर यह गोंद में बदल जाता है। उच्च तापमान पर आदग्धन लगती है।
- (ii) स्टार्च जब तनु अम्ल से उबला जाता है, तो अंततः ग्लूकोज निकलता है।



जब एंजाइम डायस्टेस के साथ हाइड्रोलाइज किया जाता है, तो माल्टोज प्राप्त होता है



एमिलेज एंजाइम स्टार्च के हाइड्रोलिसिस को गोंद में लाता है जो दबाव में 250 डिग्री सेल्सियस पर उबलते पानी के साथ हाइड्रोलिसिस द्वारा भी प्राप्त किया जा सकता है।

- (iii) स्टार्च मिश्रण आयोडीन मिश्रण की एक बूंद के साथ एक नीला रंग देता है। नीला रंग गर्म होने पर गायब हो जाता है और ठंडा होने पर फिर से दिखाई देता है। वास्तव में यह α - एमाइलोज है जो आयोडीन के साथ एक नीला रंग देता है; एमाइलोपेक्टिन आयोडीन के साथ एक लाल भूरा रंग देता है।
- (iv) जब यह सान्द्र सल्फ्यूरिक और नाइट्रिक अम्ल के मिश्रण से गर्म होता है तो यह नाइट्रो-स्टार्च देता है।

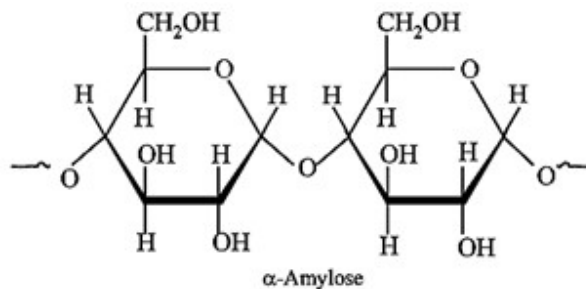
संरचना : स्टार्च की सटीक रासायनिक प्रकृति स्रोत से स्रोत में भिन्न होती है। यहां तक कि एक ही स्रोत से प्राप्त स्टार्च में दो अंश (i) एमाइलोज और (ii) एमाइलोपेक्टिन होते हैं, जो 1: 3 या 1: 4 अनुपात में मौजूद होता है।

अल्ट्रासेन्ट्रीफ्यूज विधि से α -एमाइलोज के आणविक भार को 15,000 से 225,000 के बीच गलत दिखाया गया है जबकि आसमाटिक दबाव माप से पता चलता है कि इसका मान 1 लाख से 20 लाख के बीच हो सकता है। आसमाटिक दबाव डेटा से एमिलोपेक्टिन का आणविक भार 10 लाख से 60 लाख के बीच और प्रकाश-बिखराव माप से 10 लाख से 4000 लाख के बीच दिखाया गया है। हाइड्रोलिसिस पर दोनों α -D -ग्लूकोज का उत्पादन करते हैं। जब एंजाइम α - माल्टेज द्वारा हाइड्रोलाइज्ड किया जाता है तो यह माल्टोज पैदा करता है - ज्ञात संरचना का एक डिसाकाराइड जिसमें 1,4- α -ग्लाइकोसिडिक कड़ी होता है।

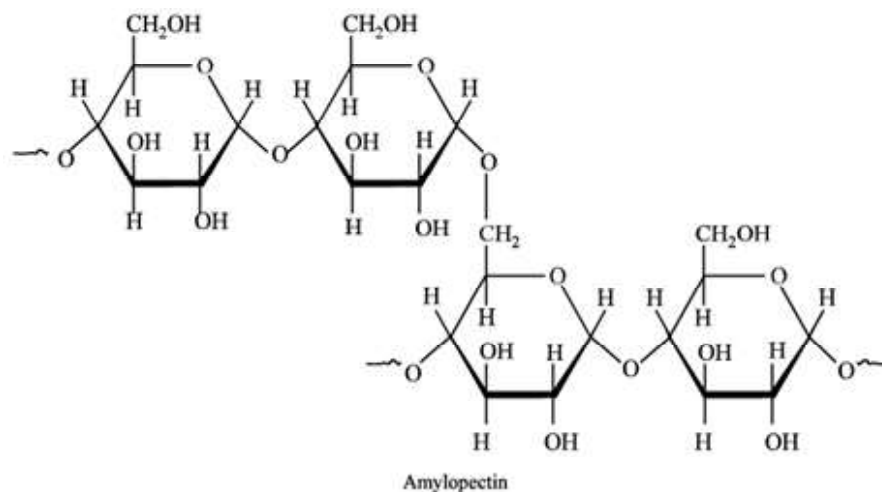
इस प्रकार यह दिखाया गया है कि एमाइलोज एक रेखीय बहुलक है जिसमें α -D-ग्लूकोपीरानोज इकाइयाँ होती हैं जो 1,4- α -ग्लाइकोसिडिक शृंखला से जुड़ती हैं।

टिप्पणी

टिप्पणी



एमाइलोपेक्टिन एक अत्यधिक शाखाओं वाला बहुलक है। शाखाओं में 20 से 25 ग्लूकोज इकाइयाँ होती हैं जो 1, 4- α - श्रृंखला से जुड़ती हैं और 1,6- α - ग्लाइकोसिडिक श्रृंखला द्वारा एक दूसरे से जुड़ जाती हैं।



उपयोग

- (i) यह रोटी, चावल, आलू, अरो रूट आदि के रूप में दैनिक आहार का एक महत्वपूर्ण हिस्सा बनाता है।
- (ii) इसका उपयोग शर्करा जेली और गोंद के निर्माण में किया जाता है।
- (iii) यह ग्लूकोज और शराब का एक मूल्यवान स्रोत है। बड़ी मात्रा में स्टार्च का उपयोग धुलाईघर में किया जाता है।
- (iv) इसका उपयोग कागज और कपड़ा उद्योगों में किया जाता है।
- (v) इसका उपयोग आयोडोमेट्रिक अनुमापन के लिए एक संकेतक के रूप में किया जाता है।
- (vi) इसका उपयोग घुलनशील शर्करा, 1 शर्करा एसीटेट, नाइट्रो-स्ट्रैच आदि की तैयारी में किया जाता है।
- (vii) स्टार्च से प्राप्त डेक्सट्रिन्स को मोटे कागज और गोंद में उपयोग किया जाता है।

सेलूलोज ($C_6H_{10}O_5$)_n

यह वनस्पति जगत में बहुत व्यापक रूप से वितरित किया जाता है। पौधे रेशेदार सामग्री के कारण अपनी संरचना को बनाए रखते हैं जो सेलूलोज है। कपास लगभग शुद्ध सेलूलोज है और जूट, भांग, लकड़ी, कागज आदि, सेलूलोज के सभी अलग-अलग रूप हैं।

तैयारी

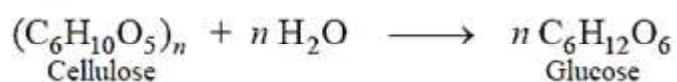
कार्बोहाइड्रेट वसा, तेल और
अपमार्जक

- (i) **कपास से**— वसा और मोम को हटाने के लिए कार्बनिक विलयन के साथ कपास का व्यवहार किया जाता है। फिर खनिज पदार्थ को निकालने के लिए हाइड्रोफ्लोरिक अम्ल के साथ इसका किया जाता है। इस प्रकार प्राप्त कच्चे सेलूलोज को क्षारीय और सोडियम हाइपोक्लोराइट द्वारा शुद्ध अणु द्रव्यमान के रूप में शुद्ध सेलूलोज प्राप्त करने के लिए प्रक्षालित किया जाता है।
- (ii) **लकड़ी से**— सेल्युलोज को लकड़ी की छीलन या लकड़ी के चिप्स लेने और लिग्निन और रेजिन को हटाने के लिए सोडियम बाइसुलफाइट या कार्बिक सोडा के साथ उबालकर भी प्राप्त किया जा सकता है। फिर गोंद और अन्य पदार्थों को हटाने के लिए पतला अम्ल, पानी और कार्बनिक विलयन के साथ क्रमिक रूप से इसका व्यवहार किया जाता है। अंत में इसे सफेद आकारहीन सेल्युलोज पाने के लिए सोडियम या कैल्शियम हाइपोक्लोराइट के साथ प्रक्षालित किया जाता है।

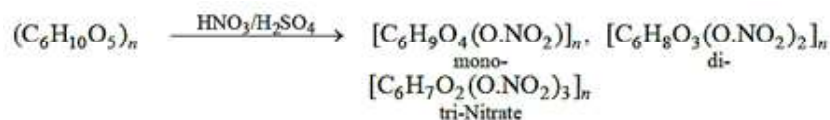
टिप्पणी

गुण

- (i) सेलूलोज रंगहीन अनाकार पदार्थ है जो संगठित रेशेदार संरचना के साथ होता है जो सेलूलोज के स्रोत की विशेषता है। यह पानी में अघुलनशील है, लेकिन कपरीक हाइड्रॉक्साइड (श्वित्जर के अभिकर्मक) के अमोनिया के घोल में घुल जाता है। सेलूलोज हाइड्रोक्लोरिक अम्ल में जस्ता क्लोराइड के घोल में भी घुल जाता है।
- (ii) जब सेलूलोज को ठंड में सान्द्र सल्फ्यूरिक अम्ल के साथ व्यवहार में लाया जाता है तो यह धीरे-धीरे मिश्रण में गुजरता है। पानी के साथ तनु होने पर घोल पदार्थ अमाइलॉइड जैसे शर्करा को अवक्षेपित करता है।
- (iii) जब इसे तनु सल्फ्यूरिक अम्ल के साथ उबाला जाता है तो इसे पूरी तरह से D-ग्लूकोज में हाइड्रोलाइज्ड हो जाता है।



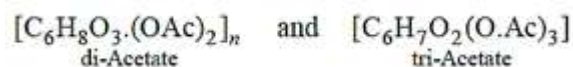
- (iv) यह तनु अम्लों और यांत्रिक संचार पर पानी के साथ हाइड्रोकार्बन बनाता है।
- (v) जब 20% कार्बिक सोडा मिश्रण के साथ व्यवहार में लाया जाता है तो इसका रूप चिकनी और चमकदार हो जाता है। यह गुण 1884 में जॉन मर्सर² द्वारा नोट की गई थी।
- (vi) सेल्युलोज की अणु में D-ग्लूकोज इकाई है जिसमें एस्ट्रीफिकेशन के लिए 3 हाइड्रॉक्सिल समूह मुक्त हैं। इस प्रकार जब सान्द्र नाइट्रिक और सल्फ्यूरिक अम्ल के मिश्रण से उपचारित किया जाता है, तो यह मोनो-, डाइ- और सेल्युलोज के ट्राइ-नाइट्रेट्स का निर्माण करता है। विस्फोटकों की तैयारी में सेल्युलोज नाइट्रेट्स का उपयोग किया जाता है।



स्व-अधिगम
पाठ्य सामग्री

टिप्पणी

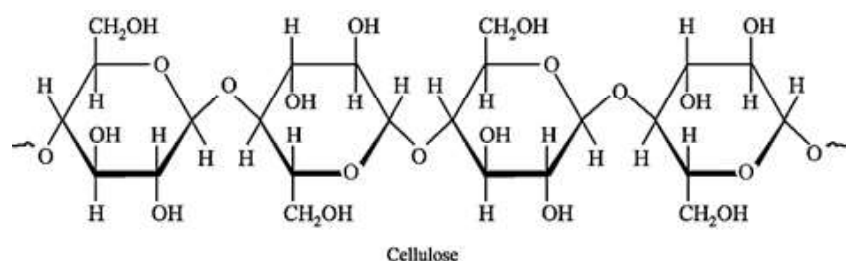
इसी तरह जब ग्लेशियल एसिटिक अम्ल और एसिटिक एनहाइड्राइड के मिश्रण को व्यवहार में लाया जाता है, तो सेल्यूलोज डाइ- और ट्राई-एसीटेट के मिश्रण का उत्पादन करता है। सेल्यूलोज एसीटेट का उपयोग कृत्रिम रेशे और पेंट के निर्माण में किया जाता है।



संरचना : शर्करा की तरह सेल्यूलोज का आणविक भार भी स्रोत के साथ बदलता रहता है। अल्ट्रासेन्ट्रिफ्यूगल विधि द्वारा निर्धारित इसका आणविक भार 10 से 20 लाख के बीच होता है।

पूर्ण हाइड्रोलिसिस पर भी स्टार्च की तरह ग्लूकोज की पैदावार होती है, लेकिन उत्तरार्द्ध सेल्यूलोज में $-\beta\text{-D-}$ ग्लूकोस्कोपिकोज इकाई के रूप में मौजूद होता है। सेल्यूलोज की एंजाइमेटिक हाइड्रॉलिसिस एक डिसाकाराइड सेलोबाइस उत्पन्न करती है, जिसमें ग्लूकोज इकाइयाँ 1, 4- β -ग्लाइकोसिडिक श्रृंखला से जुड़ी होती हैं।

इसलिए सेल्यूलोज को एक रेखीय बहुलक माना जाता है, जिसमें $\beta\text{-D}$ ग्लूकोपीरानोज इकाइयाँ 1,4- β - श्रृंखला से जुड़ती हैं।



उपयोग

- (i) इसका उपयोग कागज और कपड़े के निर्माण में किया जाता है।
- (ii) सेल्यूलोज नाइट्रेट का उपयोग विस्फोटकों, दवाओं, पेंट और लैक्विर्स के निर्माण में किया जाता है।
- (iii) कपूर की उपज के साथ सेल्यूलोज नाइट्रेट्स सेल्युलाइड होता है जिसका उपयोग खिलौने, सजावटी लेख और फोटोग्राफिक फिल्म निर्माण में किया जाता है।
- (iv) सेल्यूलोज एसीटेट का उपयोग रेयान निर्माण और प्लास्टिक में किया जाता है।

सेल्यूलोज के औद्योगिक अनुप्रयोग

1. **कपड़ा और जूट उद्योग :** जैसे कपास, कपड़े के निर्माण में उपयोग किया जाता है। जूट का उपयोग कैनवास, बंदूक, बोरी-कपड़ा और तिरपाल बनाने में किया जाता है।
2. **कागज उद्योग :** कागज एक सभ्य समाज की प्रमुख आवश्यकता है। हमारा देश आवश्यक अखबारी कागज का केवल 25% उत्पादन करता है। वर्तमान में

सभी प्रकार के कागज और बोर्ड बनाने की हमारी क्षमता लगभग 24.52 लाख टन (दिसम्बर 2002) है। भारत में लगभग 500 विनिर्माण इकाइयाँ कागज का उत्पादन कर रही हैं। भारत ने वर्ष 2000-01 में लगभग 1.40 लाख टन कागज का आयात किया। हमारे देश में कागज की प्रति व्यक्ति खपत के लगभग 0.5 प्रतिशत और ब्रिटेन की 10 प्रतिशत है। यहां तक कि दक्षिण अफ्रीका और जैसे देश हम जो करते हैं, उससे अधिक कागज की खपत करते हैं।

निर्माण कागज में उपयोग किए जाने वाले कच्चे माल लकड़ी, बांस, एस्पार्टो घास, भांभर घास, बगास, मकई के डंठल और पुआल हैं। हाल ही में सिंथेटिक पॉलिमर के उपयोग को भी पेश किया गया है।

कच्चे माल को लुगदी में बदल दिया जाता है। न्यून श्रेणी कागज मैकेनिकल लुगदी तैयार करने के लिए (लिग्नो-सेल्यूलोज युक्त) का उपयोग किया जाता है बेहतर गुणवत्ता वाले पेपर के लिए लुगियों को सेल्युलाइट (सल्फेट प्रक्रिया) या कार्बोसोडा (सोडा प्रक्रिया) के साथ लिग्नो सेल्यूलोज को घोलने के लिए व्यवहार में लाया जाता है। लुगदी, जिसे तकनीकी रूप से आधा पदार्थ के रूप में जाना जाता है, को कैल्शियम या सोडियम हाइपोक्लोराइट के साथ प्रक्षालित किया जाता है, पतला सोडा के साथ व्यवहार में लाया जाता है और पानी से अच्छी तरह से धोया जाता है। तंतुओं को मिनटों के टुकड़ों में फाड़ने के लिए लुगदी को पीट में पीसा जाता है। पिटाई भराव के दौरान, जैसे मिट्टी, कैल्शियम सल्फेट, अबरक, कैल्शियम कार्बोनेट, जस्ता सल्फेट आदि, और आकार देने वाले कारकों जैसे राल, फिटकिरी, शर्करा, गोंद आदि को जोड़ा जाता है। भराव मुद्रण और आकार देने वाले कारकों के लिए कागज की सतह में सुधार करते हैं जो स्याही के प्रसार को रोकते हैं।

लुगदी को अब 'स्टॉक-बॉक्स' नामक टंकियों में भेजा जाता है। स्टॉक-बॉक्स में बारीक छेद के माध्यम से बहुत महीन चलती तार की जाली के अंतहीन पट्टी पर लुगदी को गिरा दिया जाता है। तार की धुंध के चलते पानी बंद हो जाता है और जब यह ऊनी कपड़े से आवृत रोलर्स के बीच पहुंचता है, तो रोलर्स का दबाव पानी को हटा देता है और कागज की एक सघन पत्र बना देता है। यहां से कागज को सुखाने और चमकाने वाले सिलेंडरों (कैलेंडर) में भेजा जाता है। अंत में कागज मशीनों पर जाता है जहां इसे वांछित आकार में काटा जाता है।

3. सिंथेटिक रेशम या रेयान : सेल्यूलोज का उपयोग धागे की तैयारी के लिए बड़े पैमाने पर किया जाता है जो कपड़े के रूप में बुना जाता है। सेल्यूलोज या इसके व्युत्पन्न का एक मिश्रण प्राप्त किया जाता है और सेल्यूलोज के धागे को गर्म करने के लिए बारीक छिद्रों के माध्यम से या गर्म स्नान के लिए मजबूर किया जाता है। धागा फिरकी पर रगड़ होता है जिसका उपयोग कपड़ा बुनने में किया जाता है। निम्नलिखित प्रक्रियाओं का उपयोग किया जाता है:

(i) सेल्यूलोज नाइट्रेट से : सेल्यूलोज मोनो- और डिनिट्रेट (जिसे कोलोडियन या पाइरोक्सिलिन¹ कहा जाता है) को एल्कोहॉल-ईथर के मिश्रण में विघटित कर दिया जाता है। कताई मिश्रण को तब महीन केशिकाओं या

टिप्पणी

टिप्पणी

नोजल के माध्यम से एक गर्म कक्ष में ले जाया जाता है जब विलायक महीन धागों को पीछे छोड़ता है। ये धागे कास्टिक सोडा से धोए जाते हैं, सूख जाते हैं, मुड़ जाते हैं और फिरकी पर लिपट जाते हैं (कास्टिक सोडा, सोडियम हाइड्रोजन सल्फेट, अमोनियम हाइड्रोजन सल्फाइड आदि धोने से सेलूलोज नाइट्रेट सेलूलोज में बदल जाता है और इस तरह ज्वलनशीलता का खतरा कम हो जाता है सेलूलोज नाइट्रेट्स की एक गुण)।

यद्यपि विलायक को काफी हद तक पुनर्प्राप्त किया जा सकता है, फिर भी रसायनों के शामिल होने के कारण प्रक्रिया महंगी है।

(ii) सेलूलोज एसीटेट से : सेलूलोज डायसेटेट को एसीटोन में विघटित कर दिया जाता है और मिश्रण नाइट्रेट मिश्रणों के लिए ऊपर वर्णित प्रक्रिया द्वारा काता जाता है।

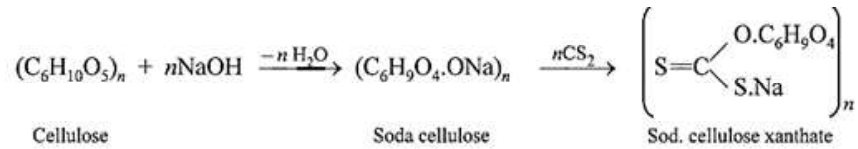
यहां फिर से विलायक को वापस पाया जा सकता है लेकिन यह प्रक्रिया महंगी है।

(iii) सेलूलोज से –

(a) क्यूप्रोनियम प्रक्रिया : इस प्रक्रिया में लकड़ी के गूदे को अमोनियाक कॉपर हाइड्रॉक्साइड (शिवत्जर के अभिकर्मक) में विघटित कर दिया जाता है। प्राप्त मिश्रण को पतला सल्फ्यूरिक अम्ल के स्नान में एक स्पिनरनेट के माध्यम से बल लगाया जाता है। अम्ल धागे के रूप में घोल को जमाता है और तांबा और अमोनिया को निकालता है। इस प्रकार शुद्ध सेल्युलोज धागा प्राप्त किया जाता है जो फिरकी पर धोया जाता है, सूख जाता है और रगड़ होता है।

(b) विस्कोस प्रक्रिया : यह सबसे महत्वपूर्ण प्रक्रिया है और दुनिया में निर्मित कुल रेयान के 80 से अधिक के लिए जिम्मेदार है।

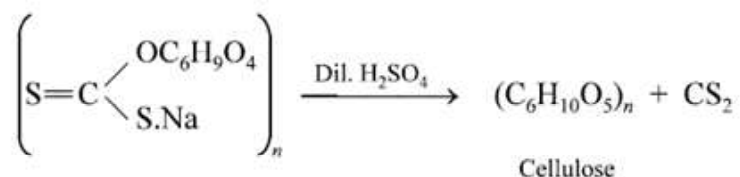
शीतल लकड़ी, के लिए कैल्शियम बिस्फुलाइट और सल्फर डाइऑक्साइड के साथ पकाया जाता है, का उपयोग किया जाता है। बाइसुलफाइट लुगदी को क्लोरीन के साथ प्रक्षालित किया जाता है और 16–17 % NaOH के साथ 2 से 4 घंटे के लिए पच जाता है। प्राप्त सोडा सेल्युलोज को श्रेडिंग मशीनों में भेजा जाता है और कटा हुआ सेल्युलोज को कार्बन डाइऑक्साइड के 10: वजन के साथ मिलाया जाता है। 3 से 4 घंटे के मंथन में, घोल एक गहरे नारंगी रंग का द्रव्यमान – सोडियम सेल्युलोज जैंथेट देता है।



सोडियम सेलूलोज जैंथेट द्रव्यमान पतला NaOH मिश्रण के साथ मिलाया जाता है और 4–5 घंटे के लिए उभारा जाता है जब एक स्पष्ट विस्कोस तरल (विस्कोस) परिणाम होता है। इस घोल में सेल्युलोज जैंथेट्स होते हैं। इसे पकने

के लिए 4 से 5 दिनों के लिए संग्रहीत किया जाता है। इस 'विस्कोस' को फिर से स्पिनर के माध्यम से अम्ल स्नान (70% पानी, 10% H₂SO₄, 18% सोडियम सल्फेट, थोड़ा ग्लूकोज और जस्ता सल्फेट) के माध्यम से मजबूर किया जाता है जो धागे को लेप करता है। इन रेशों को सूत के रूप में एक साथ घुमाया जाता है और तनाव को बढ़ाने के लिए ताना जाता है। ये धूल रहित, प्रक्षालित (यदि आवश्यक हो) धुले हुए और सूखे हुए होते हैं।

टिप्पणी



4. सेल्युलोइड या जाइलोनाइट : यह एल्कोहॉल या एमाइल एसीटेट में उपयुक्त तापमान पर दबाव के तहत कपूर के साथ पायरोक्सिलिन (मुख्य रूप से सेल्युलोज की डाइनाइट्रेट) को गर्म करके प्राप्त किया जाता है। यह पारदर्शी है लेकिन वांछित रंग का अधिग्रहण कर सकता है।

सेल्युलोइड को उबलते पानी में डुबो कर प्लास्टिक सामग्री में परिवर्तित किया जा सकता है। इस तरह से प्राप्त प्लास्टिक सामग्री का उपयोग दैनिक उपयोग के विभिन्न प्लास्टिक लेख बनाने के लिए किया जा सकता है।

5. सिलोफन : यह एक पतली पारदर्शी कागज है जिसे विस्कोस मिश्रण के लिए मजबूर करके, बहुत ही बारीक छेद के जरिए, अम्ल स्नान में बनाया जाता है। यह नाइट्रोसेल्युलोज लाह की एक पतली झिल्ली को लागू करके जलरोधी बनाया जाता है। यह एक उत्कृष्ट रैपिंग पेपर है।

6. लाह : सेल्युलोज नाइट्रेट्स जब विशेष पतला करने वाला पदार्थ के साथ उचित विलयन में विघटित हो जाते हैं, तो लाह पैदा करते हैं। उन्हें विभिन्न रंगों को देने के लिए रंजित किया जा सकता है।

7. विस्फोटक –

(i) गन कॉटन : यह लगभग पूरी तरह से नाइट्रेटेड (ट्राइनाइट्रेट) सेलुलोज है। संपीड़ित रूप में विस्फोट होने पर यह हिंसक रूप से फट जाता है। इसका उपयोग टॉरपीडो और पनडुब्बी खानों को चार्ज करने में किया जाता है।

(ii) कॉर्डाइट : यह 58% नाइट्रोग्लिसरीन, 37% बंदूक रूई (सेलुलोज ट्राइनाइट्रेट) और एसीटोन में वैसलीन का मिश्रण है। इसे स्मोकलेस पाउडर भी कहा जाता है। यह एक प्रणोदक के रूप में कार्यरत है।

(iii) विस्फोटन जिलेटिन : यह 7% बंदूक कपास के साथ नाइट्रोग्लिसरीन का मिश्रण है। यह खनन और सुरंग के उद्देश्यों के लिए कार्यरत एक शक्तिशाली विस्फोटक भी है।

3.9 प्राकृतिक वसा, खाद्य और औद्योगिक तेल

प्रकृति में चार प्रकार के तैलीय पदार्थ होते हैं :

टिप्पणी

- 1. खनिज तेल :** खनिज तेल विभिन्न हाइड्रोकार्बन का मिश्रण होते हैं जो पृथ्वी की भूतल के नीचे होते हैं। कुछ महत्वपूर्ण हैं पेट्रोलियम, मिट्टी का तेल, पैराफिन तेल आदि।
- 2. आवश्यक तेल :** ये पौधों में होने वाली सुगंधित महक वाले तरल पदार्थ हैं, जैसे कि नींबू का तेल, खस का तेल, चंदन का तेल, गुलाब का तेल, लौंग का तेल, तारपीन का तेल आदि। इनमें मुख्य रूप से एल्डीहाइड, केलौन, एस्टर, एल्कोहॉल आदि के साथ टेरपेन शामिल होते हैं।
- 3. मोम :** मोम, सामान्य रूप से, उच्च वसा अम्ल के एस्टर का मिश्रण होते हैं, जिसमें उच्च मोनोहाइड्रिक एल्कोहॉल जैसे कि केटाइल, मायरिकिल आदि होते हैं। वे आम तौर पर मुक्त अवस्था में उच्च अम्ल और एल्कोहॉल युक्त होते हैं। उन्हें पैराफिन मोम के साथ भ्रमित नहीं होना चाहिए, जो उच्च एल्केन्स का मिश्रण है। मोम पानी की तुलना में हल्का होता है और इसमें अघुलनशील भी होता है, लेकिन बेंजीन, कार्बन डाइसल्फाइड और हल्के पेट्रोलियम में आसानी से घुल जाता है। वे वनस्पति के साथ-साथ पशु उत्पत्ति के हैं और ऊतकों को पानी के प्रवेश से बचाते हैं। मोम के कुछ उदाहरण निम्नलिखित हैं:

(a) मधुमक्खियों का मोम : यह मैरिकिल पामिटेट ($C_{15}H_{31}COOC_{31}H_{63}$) पामिटिक अम्ल का एक एस्टर, $C_{15}H_{31}COOH$ और मैरिकिल एल्कोहॉल $C_{31}H_{63}OH$ है। यह मधुमक्खियों द्वारा स्रावित किया जाता है और इसका उपयोग बूट पॉलिश, लिथोग्राफिक स्याही, सौंदर्य प्रसाधनों में किया जाता है, जो असबाब और चमड़े को चमकाने के लिए और दवा की तैयारी में भी उपयोग किया जाता है।

(b) स्पर्मसेटी मोम : यह शुक्राणु तेल का पारभासी, चमकदार और क्रिस्टलीय घटक है, जो व्हेल के शुक्राणु के सिर में मौजूद होता है। यह सेटिल एल्कोहॉल, $C_{16}H_{33}OH$ और पामिटिक अम्ल $C_{15}H_{31}COOH$ का एस्टर है। इसका उपयोग मोमबत्ती, सौंदर्य प्रसाधन और औषधि बनाने में किया जाता है।

(c) कारनौबा वक्स : यह माइरिकाइल एल्कोहॉल का एस्टर है, $C_{31}H_{63}OH$ सीरियोटिक अम्ल के साथ, $C_{25}H_{51}COOH$ और इसे (Myricyl Cerotate) ($C_{25}H_{51}COOC_{31}H_{63}$) के रूप में जाना जाता है। यह ब्राजील में ताड़ के पत्तों में पाया जाता है। इसका उपयोग बूट पॉलिश बनाने में, ग्रामोफोन रिकॉर्ड निर्माण में और वार्निश उद्योग में किया जाता है।

(d) लेनोलिन : यह भेड़ के ऊन से प्राप्त तेल है। इसमें वलारिक से लेकर पामिटिक अम्ल तक वसा अम्ल के साथ कोलेस्ट्रॉल के एस्टर होते हैं।

- 4. तेल और वसा :** आमतौर पर कहा जाने वाला तेल और वसा उच्च वसीय अम्लों वाले ग्लिसरॉल के एस्टर हैं और इन्हें ग्लिसराइड के रूप में जाना जाता है। वे आम तौर पर स्टीयरिक, पामिटिक और ओलिक अम्ल के ग्लिसराइड हैं। अन्य

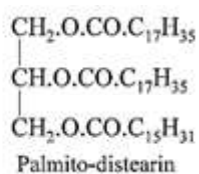
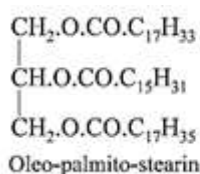
अम्ल के ग्लिसराइड भी मौजूद हैं, लेकिन अम्ल में आमतौर पर सामान्य श्रृंखला और यहां तक कि कार्बन परमाणुओं की संख्या होती है। बटर फैट में कुछ एस्टर अम्ल की विषम संख्या कार्बन परमाणुओं के साथ और शाखित श्रृंखला के साथ भी मौजूद होते हैं। चौमूग्रा तेल में चक्रीय संरचनाओं के साथ अम्ल के ग्लिसराइड शामिल हैं।

टिप्पणी

तेल और वसा के बीच महत्वपूर्ण अंतर यह है कि तेल साधारण तापमान पर तरल पदार्थ होते हैं, वसा ठोस होते हैं। ग्लिसराइड बनाने वाले तेलों में ओलिक अम्ल (C₁₇H₃₃COOH), लिनोलेनिक (C₁₇H₂₉COOH) अम्ल जैसे असंतृप्त अम्ल का एक बड़ा अनुपात होता है; जबकि ग्लिसराइड बनाने वाले वसा में संतृप्त अम्ल के बड़े अनुपात होते हैं जैसे कि लॉरिक (C₁₁H₂₃COOH), मिरिस्टिक (C₁₃H₂₇COOH), पामिटिक (C₁₅H₃₁COOH) और स्टीयरिक अम्ल (C₁₇H₃₅COOH)।

ग्लिसराइड का नाम उन में मौजूद अम्ल अवशेषों के अनुसार रखा गया है, जो अंतिम 'ic अम्ल' को 'in' द्वारा प्रतिस्थापित करते हैं। स्टीयरिन और पामिटिन, संतृप्त अम्ल के ग्लिसराइड— स्टीयरिक और पामिटिक — ठोस होते हैं, जबकि ओलेइन, असंतृप्त ओलिक अम्ल का ग्लिसराइड एक तरल है।

आमतौर पर ग्लिसराइड में एक से अधिक अम्ल अवशेष होते हैं। ऐसे ग्लिसराइड को 'मिश्रित ग्लिसराइड' के रूप में जाना जाता है। मिश्रित ग्लिसराइड आम तौर पर प्राकृतिक रूप से पाए जाने वाले तेल और वसा में मौजूद होते हैं, मिश्रित ग्लिसराइड, ओलेओ-पामिटो-स्टीयरिन, स्टीरोडिपिलमिटिन, पामिटो-डिस्टेरिन आदि, चरबी में मौजूद होते हैं, जो सूअरों से प्राप्त वसा होते हैं।



उपस्थिति और निष्कर्षण

पौधों में, तेल और वसा मुख्य रूप से बीजों में पाए जाते हैं, जबकि जानवरों में, वे ऊतकों और मांसपेशियों में त्वचा के नीचे मौजूद होते हैं।

निम्नलिखित कुछ तेल और वसा के उदाहरण हैं:

वनस्पति तेल	पशु तेल	वनस्पति वसा	पशु वसा
तिल का तेल	व्हेल का तेल	नारियल का तेल	चरबी
अलसी का तेल	कॉड लिवर तेल	वनस्पति घी	मक्खन

निष्कर्षण : निम्नलिखित प्रक्रियाएं आमतौर पर मूल सामग्री से वसा और तेल निकालने के लिए उपयोग की जाती हैं:

- (i) **प्रतिपादन** : पशु वसा आमतौर पर इस प्रक्रिया द्वारा निकाले जाते हैं। जानवरों के ऊतकों को काट दिया जाता है और यकृत, गुर्दे आदि को पानी या भाप से उबाला जाता है। वसा पिघलती है और सतह पर तैरती है, जिसे वापस ले लिया जाता है।

टिप्पणी

(ii) **दबाना** : वनस्पति वसा या तेलों वाले बीजों को रोलर्स द्वारा कुचल दिया जाता है और हाइड्रोलिक प्रेस या निरंतर एक्सपेलर में दबाया जाता है। तेल 'तेल केक' को पीछे छोड़ते हुए अलग हो जाता है। ऊपर दबाए गए केक को गर्म किया जाता है और दूसरी कक्षा के तेल देने के लिए गर्म किया जाता है जिसमें अवांछनीय घटक और एक मजबूत गंध होती है।

(iii) **विलायक निष्कासन** : दबाया हुआ केक, गर्म दबाव के बाद, शेष तेल प्राप्त करने के लिए कार्बन टेट्राक्लोराइड, बेंजीन, पेट्रोलियम ईथर आदि जैसे कार्बनिक विलयन के साथ कुचला और निकाला जाता है। अब बचा हुआ तेल केक मवेशी के भोजन के रूप में उपयोग किया जाता है।

संशोधन : कच्चे तेल या वसा को थोड़ा क्षार के साथ मुक्त अम्ल को बेअसर करने के लिए और किसी भी कोलाइडल अशुद्धियों को जमा करने के लिए इलाज किया जाता है। इसके बाद जानवरों के चारकोल, मुलतानी मिट्टी या प्लास्टर ऑफ पेरिस के साथ 70–80 डिग्री सेल्सियस पर गर्म करके प्रक्षालित किया जाता है। लगभग आधे घंटे के बाद, फिल्टर किए गए तेल को फिल्टर्ड प्रेस के माध्यम से फिल्टर किया जाता है और फिर इसके माध्यम से सुपरहीट स्टीम को पारित करके दुर्गन्धित किया जाता है। फिर तेल को जल्दी से ठंडा किया जाता है और कंटेनरों से निकाला जाता है, ताकि इसकी गंध खराब न हो।

सामान्य भौतिक लक्षण

तेल और वसा रंगहीन (अशुद्धियों के कारण पीले या भूरे रंग के) तरल या ठोस होते हैं, जो पानी की तुलना में हल्के होते हैं और इसके साथ विसर्जित होते हैं। वे कार्बनिक विलयन जैसे बेंजीन, पेट्रोलियम ईथर इत्यादि में स्वतंत्र रूप से घुलनशील होते हैं, लेकिन वे अघुलनशील होते हैं, लेकिन मजबूत ताप पर विघटित होकर एक्रोलिन की तीखी गंध देते हैं। साबुन, जिलेटिन या अन्य पायसीकारी की उपस्थिति में पानी के साथ उत्तेजित होने पर वे आसानी से पायसन बनाते हैं। पशु वसा में कोलेस्ट्रॉल, एक असंतृप्त शराब होती है, जबकि वनस्पति वसा में फाइटोस्टेरॉल होता है।

3.10 असंतृप्त तेलों का हाइड्रोजनीकरण

1. **शुष्क करनेवाला** : कुछ तेल में दो या तीन दोहरे बंधन जैसे लिनोलिक (2 दोहरे बंधन), लिनोलेनिक, एलिओस्टेरिक और लिक्नैनिक अम्ल (प्रत्येक में 3 दोहरे बंधन होते हैं), वायु से ऑक्सीजन को धीरे-धीरे अवशोषित करने और फिर एक कठोर पारदर्शी कोटिंग बनाने के लिए पोलिमराइजिंग का गुण होता है, और रंग और तेल के कपड़े बनाने में उपयोग किया जाता है। इस प्रक्रिया को शुष्कन और तेल को सुखाने वाले तेलों के रूप में जाना जाता है। यदि अम्ल में दोहरे बंधन का संयुग्मन प्रणाली होता है, जैसे, एलोस्टेरिक और लिनिक अम्ल (टंग और ओटिटिका तेल में मौजूद), तो शुष्क की प्रक्रिया अधिक आसानी होती है, क्योंकि अलसी और पेरीला तेल में मौजूद गैर-संयुग्मित दोहरे बंधन वाले अम्ल की तुलना में। (इनमें लिनोलीक और लिनोलेनिक अम्ल होते हैं।) तुंग और ओटिटिका तेल, हालांकि अलसी के तेल से बेहतर हैं, क्योंकि उनकी उच्च लागत के कारण सुखाने वाले तेल के रूप में बहुत कम उपयोग होता है।

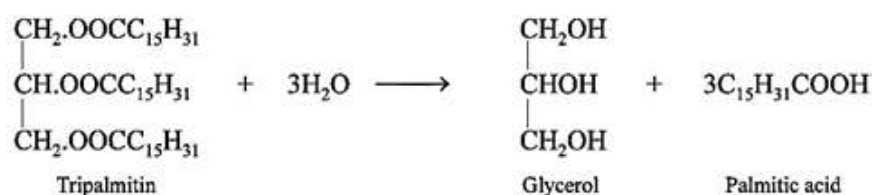
टिप्पणी

2. **विकृत गंधता** : हवा और नमी के संपर्क में लंबे समय तक भंडारण पर, तेल, और वसा धीमी गति से सड़न से गुजरते हैं और अप्रिय गंध विकसित करते हैं। इस प्रक्रिया को विकृत गंधता के रूप में जाना जाता है। रंजलीकरण के दौरान माना जाता है कि रासायनिक परिवर्तन सूक्ष्मजीवों और एंजाइमों के कारण होते हैं, (i) एंजाइमी हाइड्रोलिसिस, कम दुर्गंध वसा अम्ल का उत्पादन करते हैं। (ii) हाइड्रोलिसिस के दौरान उत्पन्न होने वाले असंतृप्त अम्लों का हवाई ऑक्सीकरण होता है, जिससे एल्डीहाइड्स और कीटोन्स का निर्माण होता है जिसमें अप्रिय गंध होता है (iii) हाइड्रोलिसिस के परिणामस्वरूप α -ऑक्सीकरण होता है, जिसके परिणामस्वरूप डेक्स्ट्रोक्साइलेशन होता है, जिससे केटोन्स का निर्माण अप्रिय स्वाद देता है।

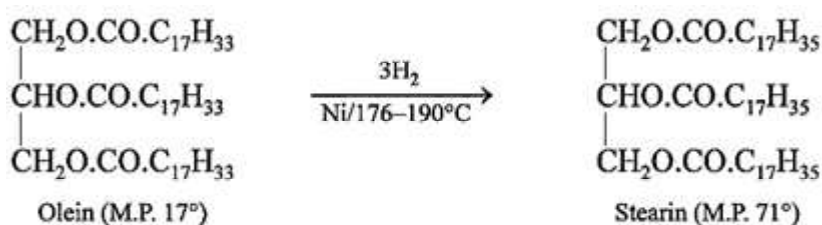
इसलिए भंडारण के दौरान तेल और वसा को हवा और नमी से बचाना आवश्यक है।

3. **जलीय विश्लेषण** : तेल और वसा ग्लिसरॉल और वसा अम्ल को तनु अम्ल, क्षार या अतिगर्म भाप द्वारा हाइड्रोलाइज किया जा सकता है। हाइड्रोलिसिस भी एंजाइमों (जैसे, लाइपेस) द्वारा लाया जा सकता है।

क्षार द्वारा तेल और वसा के जलीय विश्लेषण को साबुनीकरण के रूप में जाना जाता है।



4. **हाइड्रोजनीकरण** : तेल में वसा की तुलना में असंतृप्त ग्लिसराइड अधिक होते हैं और इसलिए ये तरल पदार्थ होते हैं। जब हाइड्रोजन दबाव में और उपयुक्त उत्प्रेरक की उपस्थिति में उनके माध्यम से पारित किया जाता है, तो आमतौर पर सूक्ष्म रूप से निकल या रेनी निकल विभाजित होता है,, असंतृप्त ग्लिसराइड को संतृप्त ग्लिसराइड में बदल दिया जाता है और तेल एक ठोस या अर्ध-ठोस रूप ग्रहण करता है। फिर इन्हें वनस्पति घी या नकली मक्खन के रूप में जाना जाता है।

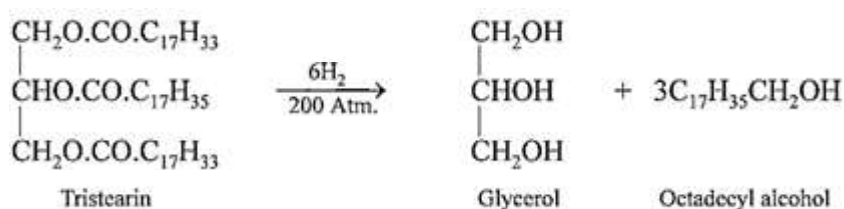


हाइड्रोजनीकरण तेल के रंग, गंध और स्वाद को बेहतर बनाता है हाइड्रोजनीकृत या कठोर तेलों का उपयोग 'वनस्पति' या 'वनस्पति घी' के रूप में किया जाता है और नकली मक्खन का उपयोग, साबुन और मोमबत्तियों के निर्माण के लिए भी किया जाता है।

टिप्पणी

हमारे देश में 'वनस्पती घी' की बड़ी मात्रा मिट्टी के तेल, नारियल तेल और मूंगफली के तेल से तैयार किया जाता है; कुल उत्पादन प्रति वर्ष लगभग 46 लाख टन हो रहा है। वनस्पती घी का पिघलना 37°C से नीचे है, यह मानव उपभोग के लिए उपयुक्त है, क्योंकि यह प्रणाली में आसानी से आत्मसात कर लिया जाता है, लेकिन 37 ° से ऊपर पिघलने का उपयोग करने के लिए अयोग्य है, क्योंकि यह पेट में अमित रहता है और आंतों के कई विकार का कारण बनता है।

5. **हाइड्रोजनीकरण** : यदि दबाव में हाइड्रोजन की अधिकता, तांबा क्रोमियम उत्प्रेरक की उपस्थिति में एक तेल या वसा के माध्यम से पारित हो जाती है, तो यह ग्लिसरॉल और उच्च वसीय एल्कोहॉल में विभाजित हो जाता है।



हाइड्रोजन के माध्यम से एक यौगिक को विभाजित करने की प्रक्रिया को हाइड्रोजनोलिसिस के रूप में जाना जाता है।

6. **प्रत्यावर्तन** : परिष्कृत या अपरिष्कृत सोयाबीन तेल के भंडारण के दौरान मछली के स्वाद के लिए अग्रणी बीन और घास के स्वाद के विकास को स्वाद प्रत्यावर्तन के रूप में जाना जाता है। यह मुख्य रूप से अपघटन और पोलीमराइजेशन के बाद लिनोलेनेट ऑटॉक्सिडेशन के कारण होता है। एंटीऑक्सिडेंट स्वाद प्रत्यावर्तन को रोकने में प्रभावी नहीं हैं, हालांकि वे स्वाद कम कर देते हैं। इसी प्रकार, प्रत्यावर्तन को नियंत्रित करने में हाइड्रोजनीकरण प्रभावी नहीं है।

3.11 साबुनीकरण मान, आयोडीन मान और अम्लीय मान

किसी विशेष तेल या वसा का औद्योगिक मान इसकी संरचना और शुद्धता पर निर्भर करता है। इस उद्देश्य के लिए कई भौतिक और रासायनिक परीक्षण किए जाते हैं। सामान्य भौतिक परीक्षण गलनांक (पिघलने) बिंदु, विशिष्ट गुरुत्व, अपवर्तक सूचकांक, श्यानता (चिपचिपाहट) आदि का निर्धारण करते हैं, जबकि निम्नलिखित कुछ रासायनिक परीक्षण हैं:

- (i) **अम्लीय मान** : यह एक तेल या वसा में मौजूद मुक्त वसीय अम्ल की मात्रा को इंगित करता है। वसा या तेल का अम्ल महत्व 1 ग्राम वसा या तेल में मौजूद मुक्त कार्बनिक अम्लों को उदासीन करने के लिए आवश्यक पोटेशियम हाइड्रॉक्साइड की मिलीग्राम की संख्या है। यह एल्कोहॉल में तेल या वसा की एक कम मात्रा को विलय करके और मानक क्षार के विपरीत इसे सूचक के रूप में फिनोलफथेलिन का उपयोग करके निर्धारित किया जाता है।

एक उच्च अम्लीय मान एक पुराना तेल या अनुचित परिस्थितियों में संग्रहीत वसा का संकेत है।

(ii) **साबुनीकरण** : इसे 1 ग्राम वसा या तेल के पूर्ण हाइड्रोलिसिस के परिणामस्वरूप पूरी तरह से वसीय अम्ल को उदासीन करने के लिए 1 ग्राम वसा या तेल को पूरी तरह से साबुन बनाने के लिए आवश्यक पोटेशियम हाइड्रॉक्साइड के मिलीग्राम की संख्या के रूप में परिभाषित किया गया है।

यह मानक एल्कोहॉल कास्टिक पोटेश घोल की अतिरिक्त मात्रा और एक मानक अम्ल के साथ अतिरिक्त क्षार को वापस शीर्षक के साथ वसा या तेल की एक वजन की मात्रा (1-2 ग्राम) के क्षार के प्रयोग द्वारा निर्धारित किया जाता है।

साबुनीकरण मान वसा या तेल के आणविक भार के बारे में एक विचार देता है। साबुनीकरण का मान जितना छोटा होता है, आणविक भार उतना ही अधिक होता है। यह एक निश्चित मात्रा में वसा या तेल को साबुन में परिवर्तित करने के लिए आवश्यक क्षार की गणना तथा वसा या तेल के मिलावट का पता लगाने के लिए कम या उच्चतर साबुनीकरण मान के द्वारा ज्ञात करने में भी यह उपयोगी है। साबुनीकरण मान और अम्ल मान के बीच अंतर वसा या तेल के एस्टर मान के रूप में जाना जाता है।

(iii) **आयोडीन मान** : इसे 100 ग्राम वसा या तेल द्वारा ली गई आयोडीन की संख्या के रूप में परिभाषित किया गया है। जैसा कि आयोडीन आसानी से प्रतिक्रिया नहीं करता है, वास्तविक व्यवहार में आयोडीन मोनोक्लोइड का उपयोग किया जाता है। एक वसा या तेल के आयोडीन मान असंतृप्त या असंतुलन की डिग्री(मात्रा) के अनुरूप है और इसके सूखने वाले चरित्र का एक विचार देता है। यह वसा या तेल में मिलावट का पता लगाने और साबुन बनाने के लिए इसकी उपयुक्तता को पहचानने में भी मदद करता है।

वसा या तेल की एक तौली हुई मात्रा को आयोडीन मान फ्लास्क में लिया जाता है, जिसे शुद्ध क्लोरोफॉर्म या कार्बन टेट्राक्लोराइड के 15 मिलीलीटर में घुलनशील किया जाता है और 25 मिलीलीटर विजेस की अभिकर्मक² के साथ अभिक्रिया किया जाता है। फ्लास्क का डाट(स्टॉपर) पोटेशियम आयोडाइड घोल और फ्लास्क के साथ नम(सिक्त) होता है और 30-60 मिनट के लिए अंधेरे में रखा जाता है। इसके बाद घोल को 15 प्रतिशत 10 प्रतिशत पोटेशियम आयोडाइड और सूचक के साथ मिलाया जाता है। तेल या वसा की अनुपस्थिति में एक खाली निर्धारण भी किया जाता है। दो अनुमापनों में मानक थायोसल्फेट घोल (माना) के मिलीलीटर में वॉल्यूम के बीच का अंतर आयोडीन अवशोषित के बराबर इंगित करता है।

$$\text{इस प्रकार आयोडीन मान} = \frac{(a-b) \times 1.27}{W}$$

जहां a = खाली प्रयोग का अध्ययन

b = वास्तविक प्रयोग का अध्ययन

W = वसा या तेल का वजन लेना।

टिप्पणी

टिप्पणी

वसा या तेल	साबुनीकरण मान	आयोडीन मान
वनस्पति वसा		
नारियल	246-250	8-10
खजूर	196-210	48-58
जान्तव (पशु) वसा		
मक्खन	216-235	26-45
चर्बी	193-200	40-66
वनस्पति तेल		
अरंडी	176-187	81-91
जैतून	185-200	74-94
कपास का बीज	191-196	108-115
अलसी	190-196	175-200
पशु तेल		
चरबी तेल	190-195	46-70
व्हेल	188-194	110-150
मछली (साडिन)	185-195	120-192

अनाशुष्कन वाले तेल (मूंगफली, सरसों) का आयोडीन मान 85-105 से लेकर अर्धशुष्कन वाले तेल (कपास बीज(बिटुला), तिल) के लिए 105-120 तक होता है, जबकि शुष्क तेलों (अलसी, सोयाबीन) के लिए यह 120 से ऊपर होता है।

(iv) **रैचर्ट-मीसल (-s) मान** : यह तेल या वसा में ग्लिसराइड के रूप में उपस्थित वाष्पील वसीय अम्ल का एक माप है। इसे हाइड्रोलायड वसा या तेल के 5 ग्राम के आसव या आसुत को उदासीन करने के लिए आवश्यक 0.1 एन पोटेशियम हाइड्रॉक्साइड विलयन के मिलीलीटर की संख्या के रूप में परिभाषित किया गया है।

इसका उपयोग मक्खन या घी की शुद्धता को निर्धारित करने के लिए किया जाता है। शुद्ध मक्खन और घी के लिए मान 20-30 के बीच, नारियल के तेल के लिए 6-8.5 के बीच और ताड़ की गुठली के तेल के लिए 4-7 के बीच होता है।

(v) **एसिटाइल मान** : यह एक तेल या वसा में मौजूद एल्कोहलिक समूहों का एक माप है। यह पूरी तरह से एसिटाइल तेल या वसा के एक ग्राम के साबुनीकरण द्वारा मुक्त होकर प्राप्त एसिटिक अम्ल को बेअसर करने के लिए आवश्यक पोटेशियम हाइड्रॉक्साइड के मिलीग्राम की संख्या के रूप में परिभाषित किया जा सकता है।

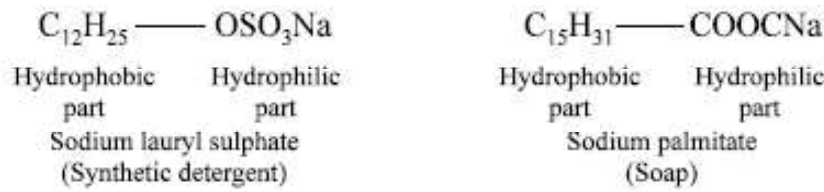
(vi) **पोलेंसके मान** : यह भाप वाष्पील को उदासीन करने के लिए आवश्यक 0.1 एन पोटेशियम हाइड्रॉक्साइड विलयन के मिलीलीटर की संख्या के रूप में परिभाषित किया गया है, लेकिन हाइड्रोलाइज्ड तेल या वसा के 5 ग्राम के आसवन से प्राप्त पानी अघुलनशील वसीय अम्ल होता है। पानी में अघुलनशील वसीय अम्ल को आसवनी के निस्पंदन द्वारा मान निर्धारण में प्राप्त किया जाता है। उन्हें एल्कोहॉल में घुलनशील कर दिया जाता है और 0.1 के विपरीत टाइट्रेटेड कर दिया जाता है।

3.12 कृत्रिम अपमार्जक

कार्बोहाइड्रेट वसा, तेल और
अपमार्जक

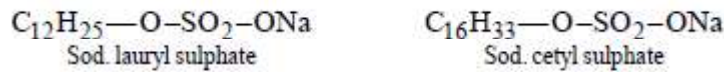
अपमार्जक वे पदार्थ होते हैं, जो गंदगी को दूर करते हैं। हाल के वर्षों में कुछ सतह सक्रिय कारक, घुलनशील साबुन के अलावा, सफाई के स्वभाव से युक्त पाए गए हैं। उन्हें साबुन रहित डिटर्जेंट, साबुन रहित साबुन या सिंक (Syndets) कहा जाता है और वे साबुन की तुलना में कठोर जल के प्रति अधिक प्रतिरोधी होते हैं। साबुन की तरह उनमें हाइड्रोफिलिक (पानी में घुलनशील) और हाइड्रोफोबिक (तेल में घुलनशील) दोनों भाग होते हैं, लेकिन साबुन की तुलना में अधिक लोकप्रिय होते हैं और बाद वाले को काफी हद तक बदल दिया है।

टिप्पणी



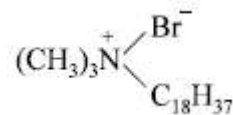
आजकल उपयोग किए जाने वाले कई कृत्रिम अपमार्जक की संख्या नीचे दिए गए हैं:

- (i) **सोडियम एल्काइल सल्फेट्स** : ये सल्फ्यूरिक एसिड एस्टर के सल्फ्यूरिक एसिड एस्टर के सोडियम लवण हैं जो आमतौर पर 10 से 15 कार्बन परमाणुओं वाली लंबी श्रृंखला के एलीफेटिक एल्कोहॉल हैं। एल्कोहॉल वसा और तेलों के हाइड्रोजनोलिसिस द्वारा प्राप्त किया जाता है। कुछ सामान्य उदाहरण हैं:



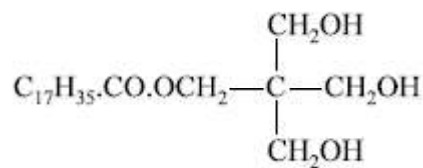
साधारण साबुन के विपरीत वे हाइड्रोलिसिस पर हाइड्रॉक्सिल आयनों का उत्पादन नहीं करते हैं और इसलिए ऊनी कपड़ों की सफाई के लिए सुरक्षित होते हैं। वे कठोर और नरम पानी के साथ समान रूप से अच्छी तरह से काम करते हैं।

- (ii) **चतुर्धातुक अमोनियम लवण** : लंबी श्रृंखला क्षार समूह के साथ चतुर्धातुक अमोनियम लवण को अपमार्जक जैसे ट्राइमेथाइल स्टीयरिल अमोनियम ब्रोमाइड के रूप में इस्तेमाल किया जाता है।



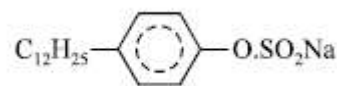
- (iii) **आंशिक रूप से पॉलीहाइड्रोक्सी यौगिकों को एस्ट्रिफाइड किया जाता है** : आंशिक रूप से वर्गीकृत एस्ट्रिफाइड पॉलीहाइड्रोक्सी यौगिक अपमार्जक के रूप में कार्य करते हैं, जैसे,

टिप्पणी



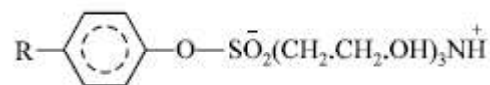
पेंटाइराइथ्रिटॉल मॉनॉस्टेरेट

(iv) अल्किल सल्फोनेट्स को प्रतिस्थापित करना : सोडियम p- डोडेसिल-बेंजीन सल्फोनेट एक अच्छे अपमार्जक(डिटर्जेंट) के रूप में काम करता है।



सोडियम p- डोडेसिलबेंजीन सल्फोनेट

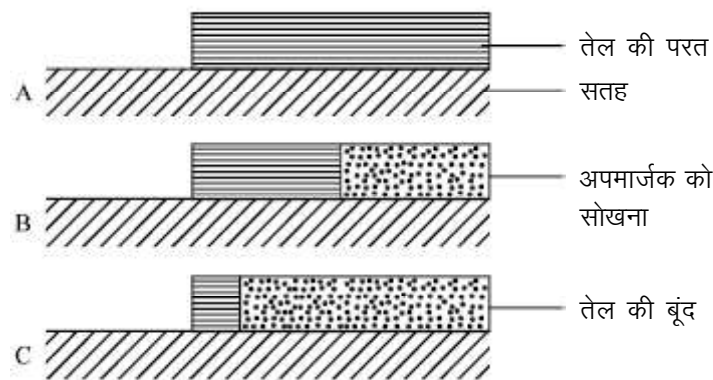
सोडियम के स्थान पर त्रिइथेनॉल अमोनियम आयन के साथ सल्फोनेट्स तरल डिटर्जेंट के लिए अत्यधिक घुलनशील सामग्री के रूप में काम करते हैं।



सिंथेटिक डिटर्जेंट(कृत्रिम अपमार्जक) या सिंक (syndets) (i) ऋणायोनिक सतह सक्रिय (ii) धनायनिक सतह सक्रिय या (iii) गैर-आयनिक सतह सक्रिय कारक हो सकते हैं। कुछ परिचित उदाहरण हैं:

- (i) ऋणायोनिक सतह सक्रिय है : सैंडोपैन, ड्रेफ्ट, इग्पोन, ड्रेन, सेरिटिटोल और सोडियम सेटिल सल्फेट।
- (ii) धनायनिक सतह सक्रिय : सेटिल पाइरिडिनियम हालिड्स, सेटिल ट्रिमेथाइल अमोनियम हैलिड्स, जेफिरय, जेलन, वेलन और फिमरोल।
- (iii) गैर-आयनिक सतह सक्रिय : एनहाइड्रो-सोर्बिटोल के एस्टर, एथिलीन ऑक्साइड के साथ मुक्त हाइड्रॉक्सिल समूहों को ईथर द्वारा घुलनशील होते हैं।

सिंक (Syndets) किसी भी सतह या अंतराफलक के पृष्ठ तनाव को कम करके कार्य करते हैं, जो विपरीत पक्षों पर अणुओं के बीच असमान आकर्षण के कारण होता है। सतह पर अपमार्जक(डिटर्जेंट) का सोखना पानी के विपरीत सतह को आर्द्रक करने और तेल की परत को बूंदों में परिवर्तित करने देता है जो गंदगी के साथ हिलाने या उत्तेजित होने पर जम जाता है।



टिप्पणी

उपयोग : सिंक (Syndets) घरेलू क्लीनर के रूप में उपयोग किए जाते हैं; कपड़ा विरंजन के लिए; धातु की सफाई; खाद्य प्रसंस्करण उपकरणों की सफाई और स्टरलाइज करना; सौंदर्य प्रसाधन में; टैनिंग (चर्मशोधन) में, चमड़े की रंगाई में; अयस्क विपणन (उत्प्लाव); अग्निशमन; कृत्रिम रबर, प्रतिजीवाणु आदि का पायसन बहुलीकरण।

अपनी प्रगति जांचिए

8. एसिटिलीकरण क्या है?
9. सेललोवोज का अणुसूत्र तथा गुण बतायें।
10. पॉलीसैकराइड क्या है?
11. प्रकृति में चार प्रकार के तैलीय पदार्थ कौन-कौन से हैं?
12. तेल और वसा के बीच क्या अंतर है?
13. अम्लीय मान क्या है?
14. साबुनीकरण को परिभाषित करें।

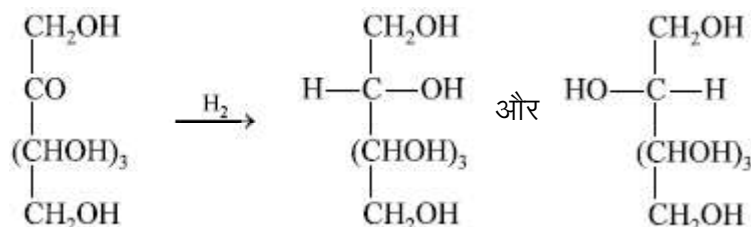
3.13 अपनी प्रगति जांचिए प्रश्नों के उत्तर

1. सरल कार्बोहाइड्रेट के नाम -ose में समाप्त होते हैं। एल्डिहाइड संरचना वाली शर्करा को एल्डोस कहा जाता है और कीटोनिक संरचना वाले शर्करा को कीटोज कहा जाता है। अणु में कार्बन परमाणुओं की संख्या-पूर्व से एक यूनानी उपसर्ग -ose से इंगित की जाती है, जैसे, एल्डोपेंटोज एक एल्डीहाइडिक शर्करा है। जिसमें पांच कार्बन परमाणु होते हैं और कीटोहेक्सोस छह कार्बन परमाणुओं वाला एक कीटोनिक शर्करा है। इसी प्रकार एल्डोटेट्रोस और कीटोटेट्रोस में चार कार्बन परमाणुओं होते हैं।
2. मोनोसैकराइड को एल्डोसेस और किटोस के रूप में वर्गीकृत किया जाता है, जो इस तथ्य पर निर्भर करता है कि उनमें एल्डीहाइड या कीटोनिक समूह होते हैं जैसा कि नीचे बताया गया है। उपसर्ग बाई (Bi), ट्राई (Tri), टेट्रा (Tetra) आदि उनके अणुओं में कार्बन परमाणुओं की संख्या को इंगित करते हैं।

टिप्पणी

3. γ लैक्टोन – के अम्ल को प्राप्त करने के लिए घोल को वाष्पीकृत किया जाता है जिससे घोल सूख जाता है और लैक्टोन को अम्ल के मिश्रण में सोडियम मिश्रण द्वारा कम किया जाता है जिससे, एल्डोस की अगली उच्च मात्रा प्राप्त होती है।

4. कीटोज को पॉलीहाइड्रॉक्सी एल्कोहॉल के लिए कम किया जाता है, जिसे बाद में एक मोनोकार्बॉक्जिलिक अम्ल उत्पन्न करने के लिए आक्सीकृत किया जाता है। और जब लैक्टोन प्राप्त करने के लिए अम्ल को लवण के मिश्रण के साथ गर्म किया जाता है तो यह उसी कार्बन श्रृंखला वाले एल्डोस में परिवर्तित हो जाता है।



5. मूल उपसर्ग d या l का प्रयोग दक्षिणी आवर्त या वामावर्ती प्रकृति के पदार्थों को इंगित करने के लिए किया जाता था। परंतु उनका मत था कि प्रचलित रासायनिक संबंध मात्र घूर्णन की दिशा बताने के बजाय रूढ़िवादी संबंधों को इंगित करने के लिए d और l का उपयोग करना ज्यादा महत्वपूर्ण है। इसलिए d या l के साथ कोश्टकों में चिह्न (+) का प्रयोग तथा दक्षिणी आवर्त घूर्णन को निरूपित करने के लिए (-) का प्रयोग किया जाता था।

इस प्रकार d -ग्लूकोज के किसी भी व्युत्पन्न, जैसे ग्लूकोनिक अम्ल ग्लूकोज फेनिलहाइड्रोजोन आदि, सभी को उनके प्रकाशीय घूर्णन के बावजूद फ्रुक्टोज को d -ग्लूकोज से प्राप्त किया जा सकता है, जिसे d से संबंधित माना जाता था। चूंकि फ्रुक्टोज को भी d -ग्लूकोज से प्राप्त किया जा सकता है, जिसे d -सीरीज से संबंधित माना जाता था और इसे (-) फ्रुक्टोज के रूप में नामित किया गया था, जो कि वामावर्ती को दर्शाता है, जहां d और lD और L में परिवर्तित हो गया।

6. मुक्त अवस्था में ग्लूकोज मीठे फलों में होता है और विशेष रूप से अंगूर में (20 – 30%) होता है और इसलिए इसका नाम अंगूर की शक्कर है।

संयुक्त अवस्था में यह डाई- और पॉलीसैकराइड में मौजूद है। माल्टोस, शर्करा और सेल्युलोज पूरी तरह से ग्लूकोज इकाइयों से निर्मित होते हैं। यह विभिन्न ग्लाइकोसाइड्स में भी मौजूद है जैसे एमिग्डालिन¹ और सैलिसिन²। यह लगातार रक्त में (0.1% तक) और पशुओं के मूत्र में भी मौजूद होता है और मधुमेह के व्यक्तियों में चीनी की मात्रा 3 से 10 प्रतिशत तक अधिक हो सकती है।

7. डाईसैकराइड को तनु अम्ल या एंजाइम द्वारा हाइड्रोलाइज किया जा सकता है। एंजाइम जो सुक्रोज, लैक्टोज और माल्टोज के हाइड्रोलिसिस पाए जाते हैं वे क्रमशः इनवर्टेज, लैक्टेज और माल्टेस हैं। इन तीन डाईसैकराइडों में से, सुक्रोज या गन्ना-शर्करा सबसे महत्वपूर्ण है क्योंकि यह हमारे आहार का एक आवश्यक घटक है।

8. जब एसिटिक एनहाइडाइड और सोडियम एसीटेट के साथ एसिटाइल किया जाता है तो यह ऑक्टा-एसिटाइल व्युत्पन्न देता है जो सुक्रोज अणु में आठ -OH समूहों के अस्तित्व को दर्शाता है।
9. शर्करा 4-O-β-D-ग्लूकोप्रोपेनोसिल-D-ग्लूकोपरानोज है। सेललोवोज प्रकृति में नहीं होता है। यह सेल्यूलोज (कपास) के एसिटोलिसिस द्वारा अपने ऑक्टा-एसिटाइल के रूप में प्राप्त किया जाता है। एसिटोलिसिस कई दिनों तक सल्फ्यूरिक अम्ल और एसिटिक एनहाइडाइड के साथ प्रतिक्रिया करके किया जाता है। ऑक्टा-एसिटाइल की क्षारीय हाइड्रोलिसिस सेलबायोज देती है। यह एक रंगहीन क्रिस्टलीय ठोस (. 225°C) है, जो जल में घुलनशील है। यह मौजूद है α- और β-रूपों में जो उत्परिवर्तन से गुजरता है।
10. पॉलीसैकराइड का एक सामान्य सूत्र $(C_6H_{10}O_5)_n$ है जहां n का मान 12 से कुछ हजार तक हो सकता है। वे एक तरह से प्राकृतिक पॉलिमर हैं, प्रकृति में अत्यधिक जटिल हैं।
वे सामान्य, बेस्वाद और अनाकार यौगिक हैं जो आमतौर पर पानी में अघुलनशील होते हैं। उनमें से कई कोलाइडल विलयन बनाते हैं। जब तनु अम्लों या एंजाइमों के साथ हाइड्रोलैज किया जाता है, तो वे मोनोसैकराइड का उत्पादन करते हैं, जो अक्सर विभिन्न ऑलिगोसैकराइड मध्यवर्ती बनाते हैं।
11. (i) खनिज तेल : खनिज तेल विभिन्न हाइड्रोकार्बन का मिश्रण होते हैं जो पृथ्वी की भूतल के नीचे होते हैं। कुछ महत्वपूर्ण हैं पेट्रोलियम, मिट्टी का तेल, पैराफिन तेल आदि।
(ii) आवश्यक तेल : ये पौधों में होने वाली सुगंधित महक वाले तरल पदार्थ हैं, जैसे कि नींबू का तेल, खस का तेल, चंदन का तेल, गुलाब का तेल, लौंग का तेल, तारपीन का तेल आदि। इनमें मुख्य रूप से एल्डीहाइड, केलौन, एस्टर, एल्कोहॉल आदि के साथ टेरपेन शामिल होते हैं।
(iii) मोम : मोम, सामान्य रूप से, उच्च वसा अम्ल के एस्टर का मिश्रण होते हैं, जिसमें उच्च मोनोहाइड्रिक एल्कोहॉल जैसे कि केटाइल, मायरिकिल आदि होते हैं। वे आम तौर पर मुक्त अवस्था में उच्च अम्ल और एल्कोहॉल युक्त होते हैं। उन्हें पैराफिन मोम के साथ भ्रमित नहीं होना चाहिए, जो उच्च एल्केन्स का मिश्रण है। मोम पानी की तुलना में हल्का होता है और इसमें अघुलनशील भी होता है, लेकिन बेंजीन, कार्बन डाइसल्फाइड और हल्के पेट्रोलियम में आसानी से घुल जाता है।
(iv) तेल और वसा : आमतौर पर कहा जाने वाला तेल और वसा उच्च वसीय अम्लों वाले ग्लिसरॉल के एस्टर हैं और इन्हें ग्लिसराइड के रूप में जाना जाता है। वे आम तौर पर स्टीयरिक, पामिटिक और ओलिक अम्ल के ग्लिसराइड हैं। अन्य अम्ल के ग्लिसराइड भी मौजूद हैं, लेकिन अम्ल में आमतौर पर सामान्य श्रृंखला और यहां तक कि कार्बन परमाणुओं की संख्या होती है।
12. तेल और वसा के बीच महत्वपूर्ण अंतर यह है कि तेल साधारण तापमान पर तरल पदार्थ होते हैं, वसा ठोस होते हैं। ग्लिसराइड बनाने वाले तेलों में ओलिक अम्ल

टिप्पणी

टिप्पणी

($C_{17}H_{33}COOH$), लिनोलेनिक ($C_{17}H_{29}COOH$) अम्ल जैसे असंतृप्त अम्ल का एक बड़ा अनुपात होता है; जबकि ग्लिसराइड बनाने वाले वसा में संतृप्त अम्ल के बड़े अनुपात होते हैं जैसे कि लॉरिक ($C_{11}H_{23}COOH$), मिरिस्टिक ($C_{13}H_{27}COOH$), पामिटिक ($C_{15}H_{31}COOH$) और स्टीयरिक अम्ल ($C_{17}H_{35}COOH$)।

13. अम्लीय मान एक तेल या वसा में मौजूद मुक्त वसीय अम्ल की मात्रा को इंगित करता है। वसा या तेल का अम्ल महत्व 1 ग्राम वसा या तेल में मौजूद मुक्त कार्बनिक अम्लों को उदासीन करने के लिए आवश्यक पोटेशियम हाइड्रॉक्साइड की मिलीग्राम की संख्या है। यह एल्कोहॉल में तेल या वसा की एक कम मात्रा को विलय करके और मानक क्षार के विपरीत इसे सूचक के रूप में फिनोल्फथेलिन का उपयोग करके निर्धारित किया जाता है।
14. साबुनीकरण 1 ग्राम वसा या तेल के पूर्ण हाइड्रोलिसिस के परिणामस्वरूप पूरी तरह से वसीय अम्ल को उदासीन करने के लिए 1 ग्राम वसा या तेल को पूरी तरह से साबुन बनाने के लिए आवश्यक पोटेशियम हाइड्रॉक्साइड के मिलीग्राम की संख्या के रूप में परिभाषित किया गया है।

3.14 सारांश

- सरल कार्बोहाइड्रेट के नाम -ose में समाप्त होते हैं। एल्डिहाइड संरचना वाली शर्करा को एल्डोस कहा जाता है और कीटोनिक संरचना वाले शर्करा को कीटोज कहा जाता है। अणु में कार्बन परमाणुओं की संख्या-पूर्व से एक यूनानी उपसर्ग -ose से इंगित की जाती है, जैसे, एल्डोपेंटोज एक एल्डीहाइडिक शर्करा है। जिसमें पांच कार्बन परमाणु होते हैं और कीटोहेक्सोस छह कार्बन परमाणुओं वाला एक कीटोनिक शर्करा है। इसी प्रकार एल्डोटेट्रोस और कीटोटेट्रोस में चार कार्बन परमाणुओं होते हैं।
- मोनोसैकराइड को एल्डोसेस और किटोस के रूप में वर्गीकृत किया जाता है, जो इस तथ्य पर निर्भर करता है कि उनमें एल्डीहाइड या कीटोनिक समूह होते हैं जैसा कि नीचे बताया गया है। उपसर्ग बाई (Bi), ट्राई (Tri), टेट्रा (Tetra) आदि उनके अणुओं में कार्बन परमाणुओं की संख्या को इंगित करते हैं।
- आल्डोस में एल्कोहल और एल्डिहाइड समूह होते हैं, इसलिए दो समूहों की विशेषताओं को प्रदर्शित करते हैं जबकि किटोसेस में केटोनिक और एल्कोहलिक समूह के गुण प्रदर्शित करते हैं।
- हाइड्रोजन सायनाइड से एल्डोपेंटोज प्रतिक्रिया व्यक्त की जाती है और इस प्रकार प्राप्त साइनोहाइड्रीन $Ba(OH)_2$ के साथ हाइड्रोलाइज्ड होता है। हाइड्रोलाइज्ड उत्पाद को छानकर सल्फ्यूरिक अम्ल के साथ अम्लीकृत किया जाता है इस छानने की प्रक्रिया से पॉलीहाइड्रॉक्सी अम्ल प्राप्त होता है जिसमें मूल शर्करा की तुलना में एक और कार्बन परमाणु होता है।
- γ लैक्टोन - के अम्ल को प्राप्त करने के लिए घोल को वाष्पीकृत किया जाता है जिससे घोल सूख जाता है और लैक्टोन को अम्ल के मिश्रण में सोडियम

मिश्रण द्वारा कम किया जाता है जिससे, एल्डोस की अगली उच्च मात्रा प्राप्त होती है।

कार्बोहाइड्रेट वसा, तेल और
अपमार्जक

- मूल उपसर्ग d या l का प्रयोग दक्षिणी आवर्त या वामावर्ती प्रकृति के पदार्थों को इंगित करने के लिए किया जाता था। परंतु उनका मत था कि प्रचलित रासायनिक संबंध मात्र घूर्णन की दिशा बताने के बजाय रूढ़िवादी संबंधों को इंगित करने के लिए d और l का उपयोग करना ज्यादा महत्वपूर्ण है। इसलिए d या l के साथ कोश्टकों में चिह्न (+) का प्रयोग तथा दक्षिणी आवर्त घूर्णन को निरूपित करने के लिए (-) का प्रयोग किया जाता था।

टिप्पणी

इस प्रकार d -ग्लूकोज के किसी भी व्युत्पन्न, जैसे ग्लूकोनिक अम्ल ग्लूकोज फेनिलहाइड्रोजोन आदि, सभी को उनके प्रकाशीय घूर्णन के बावजूद फ्रुक्टोज को d -ग्लूकोज से प्राप्त किया जा सकता है, जिसे d से संबंधित माना जाता था। चूंकि फ्रुक्टोज को भी d -ग्लूकोज से प्राप्त किया जा सकता है, जिसे d -सीरीज से संबंधित माना जाता था और इसे (-) फ्रुक्टोज के रूप में नामित किया गया था, जो कि वामावर्ती को दर्शाता है, जहां d और l , D और L में परिवर्तित हो गया।

- मुक्त अवस्था में ग्लूकोज मीठे फलों में होता है और विशेष रूप से अंगूर में (20-30%) होता है और इसलिए इसका नाम अंगूर की शक्कर है।
- संयुक्त अवस्था में यह डाई- और पॉलीसैकराइड में मौजूद है। माल्टोस, शर्करा और सेल्युलोज पूरी तरह से ग्लूकोज इकाइयों से निर्मित होते हैं। यह विभिन्न ग्लाइकोसाइड्स में भी मौजूद है जैसे एमिग्डालिन¹ और सैलिसिन²। यह लगातार रक्त में (0.1% तक) और पशुओं के मूत्र में भी मौजूद होता है और मधुमेह के व्यक्तियों में चीनी की मात्रा 3 से 10 प्रतिशत तक अधिक हो सकती है।
- फ्रुक्टोज फलों में प्रचुर मात्रा में मौजूद होता है इसलिए इसे फ्रूट शर्करा कहा जाता है ग्लूकोज के साथ यह रक्त शर्करा तथा शहद में भी पाया जाता है। पॉलीसैकराइड इनुलिन (जेरुसलेम, आटिचोक और डाहलिया आदि की ट्यूब में होता है) हाइड्रोसिस पर केवल D -फ्रुक्टोस देता है। चूंकि यह लॉरवोरोटेरी है इसलिए इसे लॉएबुलोज के नाम से भी जाना जाता है।
- 1912 से 1971 तक न्यूक्लिक एसिड की संरचना की स्थापना करते समय D -राइबोस और 2 -डीऑक्सी- D (-) - राइबोस की संरचनाएं निर्धारित की गई थीं। हाइड्रोसिस पर न्यूक्लिक एसिड न्यूक्लियोटाइड देते हैं जो 175 डिग्री सेल्सियस पर जलीय अमोनिया के साथ हाइड्रोसिस पर न्यूक्लियोसाइड और फॉस्फोरिक एसिड देते हैं। अकार्बनिक एसिड द्वारा न्यूक्लियोसाइड्स के हाइड्रोसिस ने शर्करा D - राइबोज और 2 -डीऑक्सी- D (-) - प्यूरीन के साथ-साथ प्यूरीन (एडेनिन और ग्वानिन) और पाइरीमिडीन (यूरासिल, थाइमिन, साइटोसिन, 5 -हाइड्रोक्सी- मिथाइलसिटोसिन और 5 -मिथाइलसाइटोसिन) देता है। बेहतर समझ के लिए प्रत्येक प्रकार के न्यूक्लियोसाइड्स (क्षार शर्करा) का एक उदाहरण नीचे दिया जा रहा है।
- डाइसैकराइड को तनु अम्ल या एंजाइम द्वारा हाइड्रोलाइज किया जा सकता है। एंजाइम जो सुक्रोज, लैक्टोज और माल्टोज के हाइड्रोसिस पाए जाते हैं वे क्रमशः इनवर्टेज, लैक्टोज और माल्टेस हैं। इन तीन डाइसैकराइडों में से, सुक्रोज

टिप्पणी

या गन्ना-शर्करा सबसे महत्वपूर्ण है क्योंकि यह हमारे आहार का एक आवश्यक घटक है।

- सुक्रोज की हाइड्रोलिसिस सबसे पहले α -D (+) ग्लूकोपीरोपॉज और β -D (+) फ्रुक्टोफ्यूरोनोज (जिसे दक्षिणी आवर्त घूर्णन जाता है) देती है लेकिन बाद के β -D (-) फ्रुक्टोप्रानोज के अधिक स्थिर रूप में परिवर्तन यह डेक्स्टरोटेशन (+) ग्लूकोज की तुलना में बहुत अधिक है।

- एसिटिलीकरण : जब एसिटिक एनहाइडाइड और सोडियम एसीटेट के साथ एसिटाइल किया जाता है तो यह ऑक्टा-एसिटाइल व्युत्पन्न देता है जो सुक्रोज अणु में आठ -OH समूहों के अस्तित्व को दर्शाता है।

- मिथाइलेशन : जब क्षार की उपस्थिति में डाइमेथिल सल्फेट के साथ इलाज किया जाता है तो यह ऑक्टा-मिथाइल व्युत्पन्न होता है।

सुक्रोज फेहलिंग के विलयन और टोलन के साथ सकारात्मक परीक्षण नहीं देता है।

- लैक्टोज एक सफेद क्रिस्टलीय ठोस होता है, जो पानी में घुलनशील होता है, लेकिन व्यावहारिक रूप से शराब, ईथर, बेंजीन आदि में अघुलनशील होता है। लैक्टोज डेक्सट्रोट्रोटेरी है और उत्परिवर्तन को प्रदर्शित करता है।

- शर्करा 4-O- β -D-ग्लूकोप्रोपेनोसिल-D-ग्लूकोपरानोज है। सेललोवोज प्रकृति में नहीं होता है। यह सेल्यूटोज (कपास) के एसिटोलिसिस द्वारा अपने ऑक्टा-एसिटेट के रूप में प्राप्त किया जाता है। एसिटोलिसिस कई दिनों तक सल्फ्यूरिक अम्ल और एसिटिक एनहाइडाइड के साथ प्रतिक्रिया करके किया जाता है। ऑक्टा-एसिटेट की क्षारीय हाइड्रोलिसिस सेलबायोज देती है। यह एक रंगहीन क्रिस्टलीय ठोस (. 225°C) है, जो जल में घुलनशील है। यह मौजूद है α - और β -रूपों में जो उत्परिवर्तन से गुजरता है।

- पॉलीसैकराइड का एक सामान्य सूत्र $(C_6H_{10}O_5)_n$ है जहां n का मान 12 से कुछ हजार तक हो सकता है। वे एक तरह से प्राकृतिक पॉलिमर हैं, प्रकृति में अत्यधिक जटिल हैं।

वे सामान्य, बेस्वाद और अनाकार यौगिक हैं जो आमतौर पर पानी में अघुलनशील होते हैं। उनमें से कई कोलाइडल विलयन बनाते हैं। जब तनु अम्लों या एंजाइमों के साथ हाइड्रोलाइज किया जाता है, तो वे मोनोसैकराइड का उत्पादन करते हैं, जो अक्सर विभिन्न ऑलिगोसैकराइड मध्यवर्ती बनाते हैं।

- खनिज तेल : खनिज तेल विभिन्न हाइड्रोकार्बन का मिश्रण होते हैं जो पृथ्वी की भूतल के नीचे होते हैं। कुछ महत्वपूर्ण हैं पेट्रोलियम, मिट्टी का तेल, पैराफिन तेल आदि।

- आवश्यक तेल : ये पौधों में होने वाली सुगंधित महक वाले तरल पदार्थ हैं, जैसे कि नींबू का तेल, खस का तेल, चंदन का तेल, गुलाब का तेल, लौंग का तेल, तारपीन का तेल आदि। इनमें मुख्य रूप से एल्डीहाइड, केलोन, एस्टर, एल्कोहॉल आदि के साथ टेरपेन शामिल होते हैं।

- मोम : मोम, सामान्य रूप से, उच्च वसा अम्ल के एस्टर का मिश्रण होते हैं, जिसमें उच्च मोनोहाइड्रिक एल्कोहॉल जैसे कि केटाइल, मायरिकिल आदि होते हैं। वे

आम तौर पर मुक्त अवस्था में उच्च अम्ल और एल्कोहॉल युक्त होते हैं। उन्हें पैराफिन मोम के साथ भ्रमित नहीं होना चाहिए, जो उच्च एल्केन्स का मिश्रण है। मोम पानी की तुलना में हल्का होता है और इसमें अघुलनशील भी होता है, लेकिन बेंजीन, कार्बन डाइसल्फाइड और हल्के पेट्रोलियम में आसानी से घुल जाता है।

- आमतौर पर कहा जाने वाला तेल और वसा उच्च वसीय अम्लों वाले ग्लिसरॉल के एस्टर हैं और इन्हें ग्लिसराइड के रूप में जाना जाता है। वे आम तौर पर स्टीयरिक, पामिटिक और ओलिक अम्ल के ग्लिसराइड हैं। अन्य अम्ल के ग्लिसराइड भी मौजूद हैं, लेकिन अम्ल में आमतौर पर सामान्य श्रृंखला और यहां तक कि कार्बन परमाणुओं की संख्या होती है।
- तेल और वसा के बीच महत्वपूर्ण अंतर यह है कि तेल साधारण तापमान पर तरल पदार्थ होते हैं, वसा ठोस होते हैं। ग्लिसराइड बनाने वाले तेलों में ओलिक अम्ल ($C_{17}H_{33}COOH$), लिनोलेनिक ($C_{17}H_{29}COOH$) अम्ल जैसे असंतृप्त अम्ल का एक बड़ा अनुपात होता है; जबकि ग्लिसराइड बनाने वाले वसा में संतृप्त अम्ल के बड़े अनुपात होते हैं जैसे कि लॉरिक ($C_{11}H_{23}COOH$), मिरिस्टिक ($C_{13}H_{27}COOH$), पामिटिक ($C_{15}H_{31}COOH$) और स्टीयरिक अम्ल ($C_{17}H_{35}COOH$)।
- किसी विशेष तेल या वसा का औद्योगिक मान इसकी संरचना और शुद्धता पर निर्भर करता है। इस उद्देश्य के लिए कई भौतिक और रासायनिक परीक्षण किए जाते हैं।
- अम्लीय मान एक तेल या वसा में मौजूद मुक्त वसीय अम्ल की मात्रा को इंगित करता है। वसा या तेल का अम्ल महत्व 1 ग्राम वसा या तेल में मौजूद मुक्त कार्बनिक अम्लों को उदासीन करने के लिए आवश्यक पोटेशियम हाइड्रॉक्साइड की मिलीग्राम की संख्या है। यह एल्कोहॉल में तेल या वसा की एक कम मात्रा को विलय करके और मानक क्षार के विपरीत इसे सूचक के रूप में फिनोलफथेलिन का उपयोग करके निर्धारित किया जाता है।
- साबुनीकरण में 1 ग्राम वसा या तेल के पूर्ण हाइड्रोलिसिस के परिणामस्वरूप पूरी तरह से वसीय अम्ल को उदासीन करने के लिए 1 ग्राम वसा या तेल को पूरी तरह से साबुन बनाने के लिए आवश्यक पोटेशियम हाइड्रॉक्साइड के मिलीग्राम की संख्या के रूप में परिभाषित किया गया है।

3.15 मुख्य शब्दावली

- **कार्बोहाइड्रेट** : सरल कार्बोहाइड्रेट के नाम -ose में समाप्त होते हैं। एल्डिहाइड संरचना वाली शर्करा को एल्डोज कहा जाता है और केटोनिक संरचना वाले शर्करा को कीटोज कहा जाता है।
- **पॉलीसैकराइड** : इन्हें पॉलीसैकरोस भी कहा जाता है। ये पूर्ण हाइड्रोलिसिस पर बड़ी संख्या में मोनोसैकराइड अणुओं का उत्पादन करते हैं। इस वर्ग का सामान्य सूत्र $(C_6H_{10}O_5)_n$ है। अधिकांश महत्वपूर्ण पॉलीसैकराइड स्टार्च और सेलूलोज हैं।

कार्बोहाइड्रेट वसा, तेल और अपमार्जक

टिप्पणी

टिप्पणी

- **मोनोसैकराइड** : मोनोसैकराइड को एल्डोसेस और किटोस के रूप में वर्गीकृत किया जाता है, जो इस तथ्य पर निर्भर करता है कि उनमें एल्डीहाइड या किटोनिक समूह होते हैं। उपसर्ग Bi, Tri, चर्तुफलक आदि उनके अणुओं में कार्बन परमाणुओं की संख्या को इंगित करते हैं।
- **एसिटिलीकरण** : जब एसिटिक एनहाइडाइड और सोडियम एसिटेट के साथ एसिटाइल किया जाता है तो यह ऑक्टा-एसिटाइल व्युत्पन्न देता है जो सुक्रोज अणु में आठ - OH समूहों के अस्तित्व को दर्शाता है।
- **मिथाइलेशन** : जब क्षार की उपस्थिति में डाइमेथिल सल्फेट के साथ इलाज किया जाता है तो यह ऑक्टा-मिथाइल व्युत्पन्न होता है।

3.16 स्व-मूल्यांकन प्रश्न एवं अभ्यास

लघु-उत्तरीय प्रश्न

1. कार्बोहाइड्रेट का वर्गीकरण और नामकरण कैसे किया जाता है?
2. मोनोसैकराइड क्या हैं?
3. एल्डोज में आरोही और अवरोही श्रृंखला को उदाहरण देकर परिभाषित करें।
4. मोनोसैकराइड का विन्यास और मोनोसैकराइड समुह की व्याख्या करें।
5. डायसैकराइड और पॉलीसैक्राइड को उदाहरण देकर परिभाषित करें।
6. वसा, खाद्य और औद्योगिक तेल क्या हैं?
7. असंतृप्त तेलों का हाइड्रोजनीकरण कैसे किया जाता है?
8. साबुनीकरण मान, आयोडीन मान और अम्ल मान क्या हैं?
9. कृत्रिम अपमार्जक को उदाहरण देकर परिभाषित करें।

दीर्घ-उत्तरीय प्रश्न

1. कार्बोहाइड्रेट क्या हैं? कार्बोहाइड्रेट का वर्गीकरण और नामकरण कैसे किया जाता है? उपयुक्त उदाहरण देकर व्याख्या करें।
2. मोनोसैकराइड की व्याख्या उदाहरण देकर करें। इन्हें बनाने की विधि का विवरण और रासायनिक प्रतिक्रियाएं दे।
3. एल्डोज में आरोही और अवरोही श्रृंखला की व्याख्या उदाहरण देकर करें और रासायनिक प्रतिक्रियाएं दे।
4. मोनोसैकराइड का विन्यास और मोनोसैकराइड समुह की व्याख्या उदाहरण देकर करें और रासायनिक प्रतिक्रियाएं दे।
5. डायसैकराइड की व्याख्या उदाहरण देकर करें। इन्हें बनाने की विधि का विवरण और रासायनिक प्रतिक्रियाएं दे।
6. पॉलीसैक्राइड की व्याख्या उदाहरण देकर करें। इन्हें बनाने की विधि का विवरण और रासायनिक प्रतिक्रियाएं दे।

7. वसा, खाद्य और औद्योगिक तेल क्या हैं? इन्हें बनाने की विधि का विवरण और रासायनिक प्रतिक्रियाएं दे।
8. असंतृप्त तेलों का हाइड्रोजनीकरण कैसे किया जाता है? उपयुक्त उदाहरण देकर व्याख्या करें।
9. साबुनीकरण मान, आयोडीन मान और अम्ल मान की विधि का विवरण उदाहरण देकर करें।
10. कृत्रिम अपमार्जक क्या हैं? इन्हें बनाने की विधि का विवरण और रासायनिक प्रतिक्रियाएं दे।

कार्बोहाइड्रेट वसा, तेल और
अपमार्जक

टिप्पणी

3.17 सहायक पाठ्य सामग्री

- Bhagchandani, Dr. P. 2019. कार्बनिक रसायन विज्ञान (*Organic Chemistry*), For BSc First Year (Hindi). Agra (U.P.): Sahitya Bhawan Publications.
- Finar, I. L. 2016. कार्बनिक रसायन विज्ञान (*Organic Chemistry*), Vol. I (Hindi). Noida (U.P.): Pearson Education, India.
- Tewari, K. S. and N. K. Vishnoi. 2017. *A Textbook of Organic Chemistry*, 4th Edition. Noida (U.P.): Vikas Publishing House Pvt. Ltd.
- March, Jerry. 1992. *Advanced Organic Chemistry – Reactions, Mechanisms and Structure*, 4th Edition. New York: John Wiley & Sons.
- Sykes, P. 1986. *A Guide Book to Mechanisms in Organic Chemistry*, 6th Edition. Essex: Longmans Scientifics & Technical.
- Mukherji, S.M. and S.P. Singh. 1984. *Reaction Mechanism in Organic Chemistry*, 3rd Edition. London: MacMillan.
- Finar, I. L. 2000. *Organic Chemistry*, Vol. I & II, 5th Edition. Singapore: Pearson Education Asia Pvt. Ltd.
- Pine, S.H., J.B. Hendrickson, D.J. Cram and G.S. Hammond. 1980. *Organic Chemistry*, 4th Edition. New York: McGraw-Hill Company.
- Mehta, P. and M. Mehta. 2005. *Organic Chemistry*. New Delhi: Prentice Hall of India.
- Kalsi, P.S. 2000. *Organic Reactions and Their Mechanisms*, 2nd Edition. New Delhi: New Age International Pvt. Ltd.



इकाई 4 अमीनो अम्ल, न्यूक्लिक अम्ल और कृत्रिम रंजक

अमीनो अम्ल, न्यूक्लिक
अम्ल और कृत्रिम रंजक

टिप्पणी

संरचना

- 4.0 परिचय
- 4.1 उद्देश्य
- 4.2 अमीनो अम्ल
- 4.3 पेप्टाइड्स
- 4.4 प्रोटीन
- 4.5 नाभिकीय अम्ल
- 4.6 रंग और कृत्रिम रंगों का नियम या संघटन
- 4.7 रंजकों का वर्गीकरण
- 4.8 अपनी प्रगति जांचिए प्रश्नों के उत्तर
- 4.9 सांराश
- 4.10 मुख्य शब्दावली
- 4.11 स्व-मूल्यांकन प्रश्न एवं अभ्यास
- 4.12 सहायक पाठ्य सामग्री

4.0 परिचय

अमीनो एसिड कार्बनिक यौगिक होते हैं जिनमें अमीन ($-NH_2$) और कार्बोक्सिल ($-COOH$) समूह होते हैं, साथ ही प्रत्येक अमीनो एसिड के लिए एक साइड चेन (R समूह) होता है। अमीनो एसिड के प्रमुख तत्व कार्बन (C), हाइड्रोजन (H), ऑक्सीजन (O), और नाइट्रोजन (N) हैं, हालांकि अन्य तत्व कुछ अमीनो एसिड की साइड चेन में पाए जाते हैं। लगभग 500 स्वाभाविक रूप से पाए जाने वाले अमीनो एसिड ज्ञात हैं (हालांकि केवल 20 आनुवंशिक कोड में दिखाई देते हैं) और उन्हें कई तरीकों से वर्गीकृत किया जा सकता है। उन्हें मुख्य संरचनात्मक कार्यात्मक समूहों के स्थानों के अनुसार अल्फा- (α -), बीटा- (β -), गामा- (γ -) या डेल्टा- (δ -) अमीनो एसिड के अनुसार वर्गीकृत किया जा सकता है। जैव रसायन में, अमीनो एसिड और कार्बोक्सिलिक एसिड समूह दोनों पहले (अल्फा-) कार्बन परमाणु से जुड़े हैं, का विशेष महत्व है। उन्हें 2-, अल्फा- या α - एमिनो एसिड के रूप में जाना जाता है। ज्यादातर मामलों में जेनेरिक फॉर्मूला $H_2NCHRCOOH$, जहां R एक कार्बनिक पदार्थ है जिसे साइड चेन के रूप में जाना जाता है। अक्सर अमीनो एसिड शब्द का उपयोग विशेष रूप से इनका उल्लेख करने के लिए किया जाता है। उनमें 22 प्रोटीनोजेनिक (प्रोटीन-बिल्डिंग) अमीनो एसिड शामिल हैं, जो पेप्टाइड श्रृंखला (पॉलीपेप्टाइड्स) में मिलकर प्रोटीन के विशाल सरणी के निर्माण खंड बनाते हैं।

एक पॉलीपेप्टाइड जिसमें लगभग पचास से अधिक अमीनो एसिड होते हैं, एक प्रोटीन के रूप में जाना जाता है। प्रोटीन एक जैविक रूप से कार्यात्मक तरीके से व्यवस्थित एक या एक से अधिक पॉलीपेप्टाइड से मिलकर बनता है, अक्सर कोइन्जाइम

स्व-अधिगम
पाठ्य सामग्री

टिप्पणी

और कोफैक्टर्स जैसे लिगेंड के लिए बाध्य होता है, या दूसरे प्रोटीन या अन्य मैक्रोमोलेक्यूल जैसे डीएनए (DNA) या आरएनए (RNA) के लिए। प्रोटीन पॉलीपेटाइड्स से बना एक अणु है। यह जैविक अणु का एक वर्ग है जिसमें पॉलीपेटाइड्स नामक अमीनो एसिड की श्रृंखला होती है। न्यूक्लिक एसिड मैक्रोमोलेक्यूलस का एक वर्ग है जो पॉली न्यूक्लियोटाइड की लंबी श्रृंखला से बना है जिसमें डीऑक्सीराइबोन्यूक्लिक एसिड (डीएनए (DNA)) और राइबोन्यूक्लिक एसिड (आरएनए (RNA)) शामिल हैं।

इस इकाई में आप अमिनो अम्ल, पेटाइड्स, प्रोटीन, नाभिकीय अम्ल, रंग और कृत्रिम रंगों का नियम, और रंजक के वर्गीकरण के बारे में अध्ययन करेंगे।

4.1 उद्देश्य

इस इकाई को पढ़ने के बाद आप—

- अमिनो अम्ल को परिभाषित करने में सक्षम होंगे;
- पेटाइड्स की व्याख्या कर पाएंगे;
- प्रोटीन का वर्गीकरण और नामकरण कर पाएंगे;
- नाभिकीय अम्ल को परिभाषित करने में सक्षम होंगे;
- रंग और कृत्रिम रंगों के नियम की व्याख्या कर पाएंगे;
- रंजक को परिभाषित करने में सक्षम होंगे;
- रंजक का वर्गीकरण कर पाएंगे।

4.2 अमीनो अम्ल

अमीनो अमल अमीनो प्रतिस्थापित अम्ल होते हैं जिनमें अमीनो ($-\text{NH}_2$) और कार्बोक्सिल ($-\text{COOH}$) समूह दोनों होते हैं। उनके आईयूपीएसी नाम एल्कोनिक अम्ल के अल्काइल कण श्रृंखला पर अरबी अंक द्वारा अमीनो समूह की स्थिति का संकेत करके कार्बोक्सिलिक कार्बन को संख्या 1 प्राप्त किए जाते हैं; तथा केवल एक अमीनो और कार्बोक्सिल समूह वाले सरल अमीनो अम्ल को α -, β -, पर नियुक्त γ -, और δ -आदि के रूप में वर्गीकृत किया जा सकता है, जो अमीनो समूह की स्थिति के आधार पर अमीनो अम्ल के रूप में नीचे दिए गए उदाहरण के रूप में कार्बोक्सिल समूह के संबंध में है।

α अमीनो अम्ल

$\text{H}_2\text{N}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$	अमीनोएसेटिक अम्ल (ग्लाइसिन)
$\text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$	α -अमीनोप्रोपियोनिक अम्ल या 2-अमीनोप्रोपानोइक अम्ल (एलनिन)
$\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$	α -अमीनो- β -फेनाइल प्रोपियोनिक अम्ल (फेनाइल ऐलेनिन)

β-अमीनो अम्ल

$H_2N.CH_2.CH_2.COOH$ β-अमीनोप्रोपियोनिक अम्ल या 3-अमीनोप्रोपानोइक अम्ल

$CH_3.CH(NH_2).CH_2.COOH$ β-अमीनोब्यूट्रिक अम्ल या 3-अमीनोबुटानोइक अम्ल

γ-अमीनो अम्ल

$NH_2.CH_2.CH_2.CH_2.COOH$ γ-अमीनोब्यूट्रिक अम्ल या 4-अमीनोबुटानोइक अम्ल

टिप्पणी

इनमें से α-अमीनो अम्ल सबसे महत्वपूर्ण हैं क्योंकि वे पेप्टाइड्स और प्रोटीन के हाइड्रोलिसिस का अंतिम उत्पाद हैं। उनके व्यवस्थित नामों की जटिलता के कारण, छोटे और सरल नाम आम उपयोग में हैं – जैसा कि ऊपर दिए गए कोष्ठक में दिखाया गया है। उनके पास एक से अधिक अमीनो या कार्बोक्सिल समूह हो सकते हैं और उन्हें निम्नानुसार वर्गीकृत किया जा सकता है :

1. उदासीन अमीनो अम्ल – उनके पास समान संख्या में अमिनो और कार्बोक्सिल समूह हैं; उदाहरण के लिए:

- | | |
|---|---|
| (i) ग्लाइसीन, $H_2N.CH_2.COOH$ | एमिनोऐसेनेटिक अम्ल |
| (ii) सिस्टीन, $HOOC.CH(NH_2)CH_2.S.S.CH_2.CH(NH_2)COOH$ | bis-(2-अमीनो-2-कार्बोक्सिमिथाइल) डाईसल्फाइड |

2. क्षारक अमीनो अम्ल— उनमें कार्बोक्सिल समूहों की तुलना में अधिक अमिनो समूह होते हैं। उदाहरण के लिये:

- | | |
|---|--------------------------------|
| (i) लाइसिन, $H_2N.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH(NH_2).COOH$ | α,ε- डायमिनोकैप्रोइक अम्ल |
| (ii) आर्जिनिन, $H_2N.CNH.CH_2.CH_2.CH_2.CH(NH_2)COOH$ | α-अमीनो-δ-गुआनिडिनोवालरिक अम्ल |

3. अम्लीय अमीनो अम्ल— उनके पास अमीनो समूह की तुलना में अधिक कार्बोक्सिल समूह हैं, जैसे

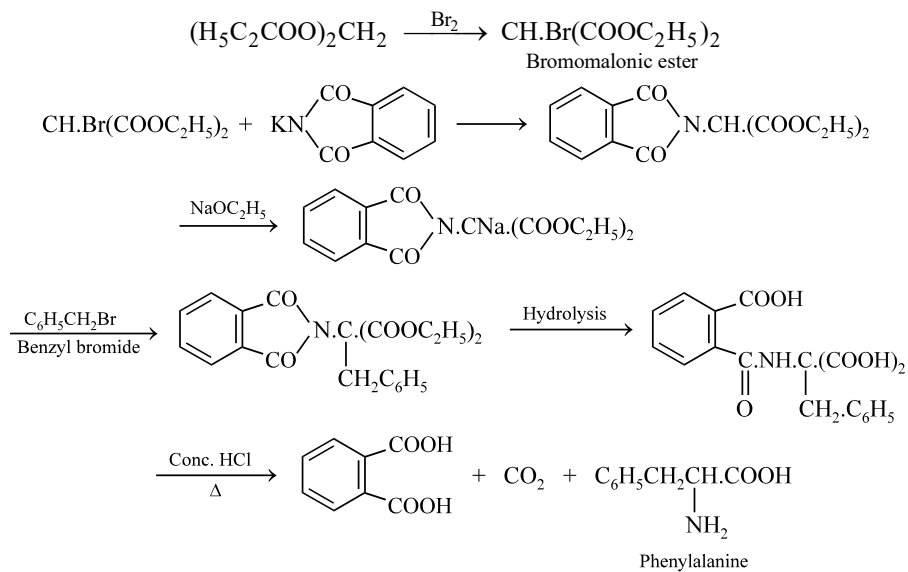
- | | |
|--|-----------------------|
| (i) एसपारटिक अम्ल, $HOOC.CH_2.CH(NH_2)COOH$ | एमिनोसक्सिनिक अम्ल |
| (ii) ग्लूटामिक अम्ल, $HOOC.CH_2.CH_2.CH(NH_2)COOH$ | α-अमीनोग्लुटेरिक अम्ल |

अभी तक सभी प्राकृतिक स्रोतों से लगभग 100 अमीनो अम्ल प्राप्त किए जा चुके हैं और उनमें से अधिकांश हैं α-अमीनो अम्ल। इन 23 α-एमिनो अम्लों में से प्रोटीन की लगभग असीम किस्में निर्मित की जाती हैं जो सजीव प्राणियों द्वारा संश्लेषित की जाती हैं। फिर भी अपने विकास और जीवन के रखरखाव के लिए आवश्यक अमीनो अम्ल संश्लेषित करने की क्षमता हर जीव की भिन्न होती है। इस प्रकार 8 α-अमीनो अम्ल होते हैं जिनका मनुष्य के शरीर में अभाव वृद्धि को कम करता है और मृत्यु को

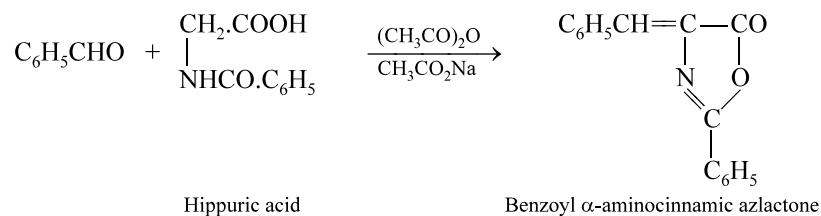
अमीनो अम्ल, न्यूक्लिक अम्ल
और कृत्रिम रंजक

टिप्पणी

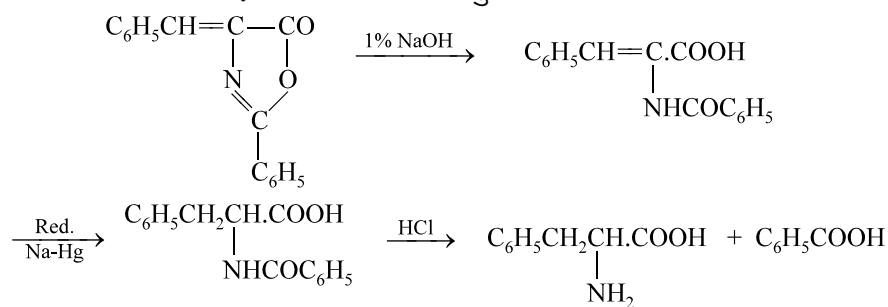
6. सोरेंसन (Sorensen) संश्लेषण— यह, एक तरह से, फैथालिमाइड और मैलोनिक एस्टर संश्लेषण का एक संयोजन है।



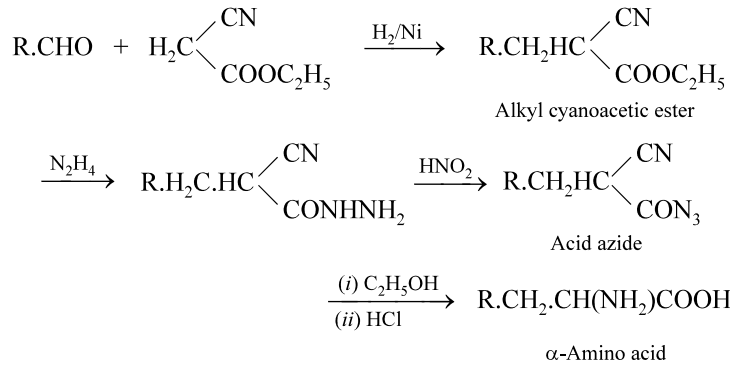
7. एरलेमेयर एजलैक्टॉन संश्लेषण (Erlenmeyer Azlactone Synthesis)— एजलेक्टोनस एसिटिक एनहाइड्राइड और सोडियम एसिटेट की उपस्थिति में एक सुगंधित एल्डिहाइड के साथ हिप्पुरिक अम्ल (बेंजोइल ग्लाइसिन) को गर्म करने पर प्राप्त होता है।



α -अमीनो अम्ल एजलैक्टोन से निम्नानुसार प्राप्त होता है।



8. दरापस्की (Darapsky) संश्लेषण— इस विधि में एक एल्डिहाइड एथिल सायनोएसिटिक एस्टर के साथ संघनित होता है और एक साथ हाइड्रोजनीकृत होता है।



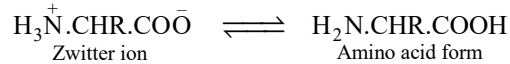
अमीनो अम्ल, न्यूक्लिक
अम्ल और कृत्रिम रंजक

टिप्पणी

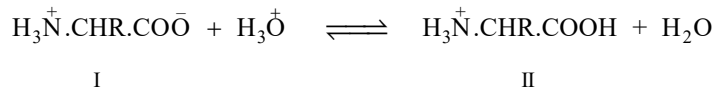
सामान्य भौतिक गुण

- अमीनो अम्ल क्रिस्टलीय ठोस पदार्थ होते हैं जिनमें काफी उच्च गलनांक और घनत्व होता है।
- वे ध्रुवीय मिश्रण में पानी की तरह घुलनशील होते हैं और पेट्रोलियम ईथर, एल्कोहॉल और बेंजीन जैसे गैर-ध्रुवीय मिश्रण में अघुलनशील होते हैं।
- ग्लाइसिन छोड़कर, बाकी सभी अमीनो अम्ल स्वाभाविक रूप से सक्रिय होते हैं।
- अमीनो अम्ल के लिए द्विध्रुवीय क्षण अधिक होते हैं। इस प्रकार यह 15D (D डेबी (Debye) यूनिट = 1×10^{-18} esu. है।) ग्लाइसिन के लिए और अभी भी β -, γ -, δ -अमीनो अम्ल के लिए अधिक है।
- वे ऐसा व्यवहार करते हैं जैसे कि वे न तो क्षारीय हैं और न ही अम्लीय हैं।

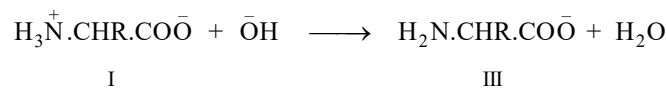
ये तथ्य उनके द्विध्रुवीय आयन या ज्विटर आयन संरचना की ओर इशारा करते हैं। (जर्मन: ज्वीटर-उभयलिंगी)। चूंकि इन अम्लों में मूल और अम्लीय समूह होते हैं, इसलिए संरचना की तरह उनका नमक समझ में आता है। विलयन में यह ज्वीटर आयन थोड़ा सहसंयोजक रूप के साथ संतुलन में है।



जब अमीनो अम्ल के विलयन में एक अम्ल मिलाया जाता है तो ज्विटर आयन (I) धनावेश II, में परिवर्तित हो जाता है क्योंकि प्रबल अम्ल कार्बोक्सिलेट आयन को प्रोटोन उपलब्ध कराता है।



इसी प्रकार जब अमीनो अम्ल में एक प्रबल क्षार मिलाया जाता है तो ज्वीटर आयन (I) में ऋणावेश III बदल जाता है क्योंकि प्रबलक्षार OH एक प्रोटॉन ले जाता है जो अमोनियम आयन से एक आयनों का निर्माण करता है।



टिप्पणी

इस प्रकार यह स्पष्ट हो जाता है कि प्रबल अम्ल माध्यम से अमीनो अम्ल विद्युत क्षेत्र में कैथोड की ओर विस्थापित हो जाता है और प्रबल क्षार की उपस्थिति में यह एनोड की ओर विस्थापित हो जाता है। वास्तव में एक विद्युत क्षेत्र में अमीनो अम्ल का यह व्यवहार होता है और इस कारण यह एमिनो अम्ल की आयन संरचना को और अधिक प्रमाणित करता है।

यह संभव है कि किसी विशेष पी एच (pH) में धनावेश II की सांद्रता ऋणायन III की सांद्रता के बिल्कुल बराबर हो और इसलिए उस pH पर किसी विद्युत क्षेत्र में अमीनो अम्ल की उत्प्रवास नहीं होगा। अमीनो अम्ल विद्युत क्षेत्र में विस्थापित नहीं होता, इस प्रकार का pH (उस अमीनो अम्ल का पी एच) की आइसोइलेक्ट्रिक बिंदु (pI) पर ज्विटर (Zwitter) आयन की सांद्रता अधिकतम होती है I, II और III के बीच संतुलन निम्नानुसार दिखाया जा सकता है।



आइसोइलेक्ट्रिक बिंदु एक अमीनो अम्ल की एक व्यक्तिगत विशेषता है और अमीनो समूह की क्षारीयता और कार्बोक्सिल समूह की अम्लता पर निर्भर करता है, जो समूह —R की प्रकृति के साथ भिन्न होता है। इस प्रकार ग्लाइसीन के लिए pI 6.0, फिनाइल अलैनिन के लिए 5.5 और ग्लूटामिक अम्ल के लिए 3.2 है।

एक आइसोइलेक्ट्रिक बिंदु पर अमीनो अम्ल में घुलनशीलता न्यूनतम होती है और मिश्रण से अमीनो अम्ल को अलग करने में इस ज्ञान का बहुत महत्व है।

अम्लीय और क्षारीय माध्यम में अमीनो अम्ल के रमन स्पेक्ट्रा के अध्ययन ने ज्विटर (Zwitter) आयन संरचना की पुष्टि की है।

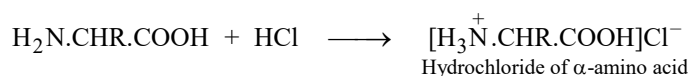
स्पेक्ट्रोस्कोपिक गुण: IR क्षेत्र में अमीनो अम्ल 1400 तथा 1600 cm^{-1} का अवशोषण बंध प्रदर्शित करता है जबकि इसके विपरीत 1725–1700 cm^{-1} का अवशोषण बंध संतृप्त कार्बोक्सिलिक अम्लों में पाया जाता है। फिर भी जब अमीनो अम्ल को अम्लीय बनाया जाता है तो कार्बोक्सिलिक समूह की 1720 cm^{-1} मात्रा में उपस्थिति कार्बोक्सिलिक आवृत्ति में देखी जा सकती है। क्षारीय माध्यम में आमतौर पर N–H विस्तार बंध 3300–3500 cm^{-1} के बीच दिखाई देता है।

सामान्य रासायनिक लक्षण

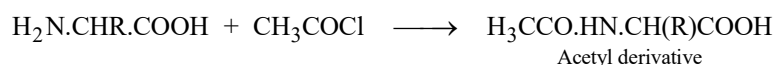
जैसा कि पहले ही समझाया गया है, अमीनो अम्ल विलयन के pH के क्षारीय मान के रूप में या एक अम्ल के रूप में व्यवहार कर सकता है। इस प्रकार वे दोनों, अमीनो और कार्बोक्सिल समूह की प्रतिक्रियाओं को दिखाते हैं।

अमीनो समूह के कारण प्रतिक्रियाएं

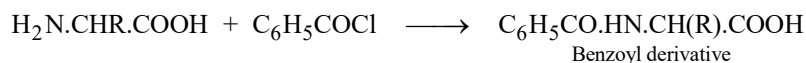
(i) वे मजबूत अकार्बनिक अम्ल के साथ लवण बनाते हैं।



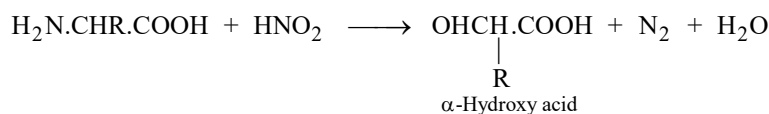
(ii) उन्हें एसिटाइल क्लोराइड या एसिटिक एनहाइड्राइड से एसिटाइल किया जा सकता है।



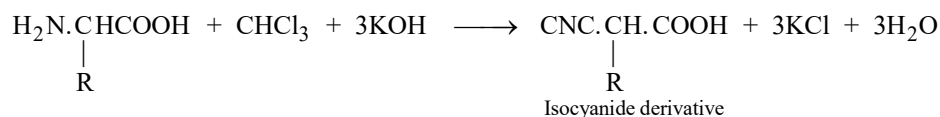
इसी तरह, बेन्जोयलेशन बेडोनेंजॉयल क्लोराइड का उपयोग करके भी किया जा सकता है।



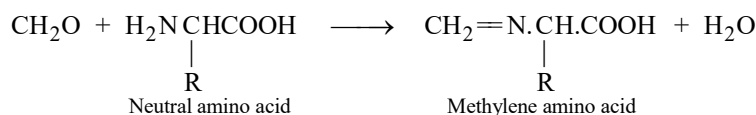
(iii) नाइट्रस अम्ल के साथ अभिक्रिया करने पर, वे α -हाइड्रोक्सी अम्ल बनाते हैं। जैसा कि प्रत्येक मुक्त अमीनो समूहों के लिए नाइट्रोजन का एक मोल समाप्त हो जाता है, यह अमीनो अम्ल और प्रोटीन में मुक्त— NH_2 समूहों के निर्धारण के लिए वान स्लीक (Van Slyke) विधि का आधार बनता है।



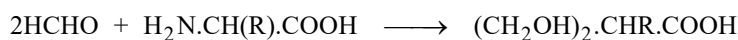
(iv) जब क्लोरोफॉर्म और एल्कोहलिक कार्बोक्सिलिक पोटैश के साथ अभिक्रिया किया जाता है तो वे कार्बाइलएमाइन प्रतिक्रिया देते हैं।



(v) जब अधिक मात्रा में फार्मलाडिहाइड को जोड़ा जाता है तो अमीनो समूह का मूल कार्य अवरुद्ध हो जाता है।



हालाँकि प्रतिक्रिया अधिक जटिल प्रतीत होती है; मुख्य उत्पाद अम्ल की डाइमिथाइलोल व्युत्पन्न है।



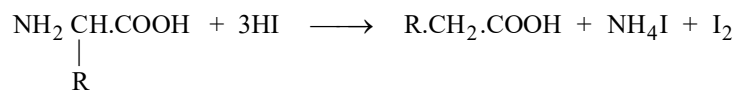
यह प्रतिक्रिया सोरेनसन (Sorenson) के कारण फॉर्मोल टाइट्रेशन विधि का आधार बनती है। प्राप्त उत्पाद में एक मुक्त कार्बोक्सिल समूह है जिसे मानक क्षार और फेनोल्फथेलिन संकेतक का उपयोग करके शीर्षक दिया जा सकता है।

(vi) जब हाइड्रायोडिक अम्ल के साथ गर्म किया जाता है तो अमीनो समूह को अणु से टकराया जाता है जिसके परिणामस्वरूप कार्बोक्जिलिक अम्ल बनता है।

अमीनो अम्ल, न्यूक्लिक अम्ल और कृत्रिम रंजक

टिप्पणी

अमीनो अम्ल, न्यूक्लिक अम्ल
और कृत्रिम रंजक

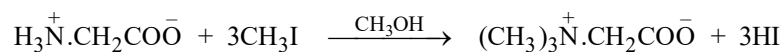


टिप्पणी

(vii) जब नाइट्रोसिल क्लोराइड के साथ अभिक्रिया किया जाता है, तो नाइट्रोजन को क्लोरो अम्ल के गठन के साथ बाहर कर दिया जाता है।



(viii) अमीनो अम्ल का ट्राईएल्काइल व्युत्पन्न मिथेनॉलिक घोल में एल्काइल हैलिड्स के साथ अमीनो अम्ल को गर्म करके प्राप्त किया जाता है।

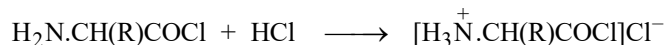
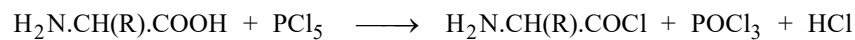


कार्बोक्सिल समूह के कारण प्रतिक्रियाएं

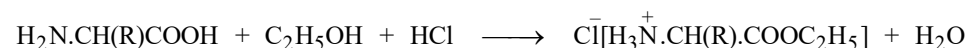
(i) क्षार के साथ लवण बनते हैं।



(ii) एसिटाइल क्लोराइड में अमीनो अम्ल का निलंबन, जब PCl_5 , के साथ अभिक्रिया किया जाता है, तो अम्ल क्लोराइड के हाइड्रोजन क्लोराइड का उत्पादन होता है।

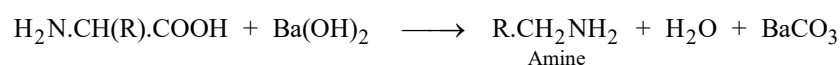


(iii) शुष्क हाइड्रोजन क्लोराइड की उपस्थिति में एल्कोहॉल के साथ गर्म करने पर अमीनो अम्ल एस्टर हाइड्रोजन क्लोराइड बनाते हैं।

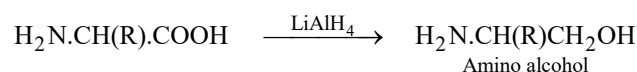


एस्टर हाइड्रोजन क्लोराइड को सोडियम कार्बोनेट घोल द्वारा हाइड्रोजन क्लोराइड करने पर मुक्त अम्ल प्राप्त होता है।

(iv) जब बेरियम हाइड्रॉक्साइड के साथ सूखा आसुत या बेहतर तरीके से उबाला जाता है, तो अमीनो अम्ल डीकार्बोक्सिलेटेड होता है।

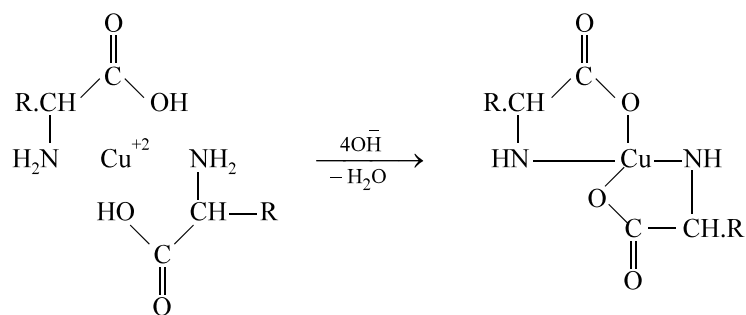


(v) वे लिथियम एल्यूमीनियम हाइड्राइड के साथ अमीनो एल्कोहॉल में कम हो जाते हैं।



—NH₂ और —COOH समूह दोनों के कारण प्रतिक्रिया

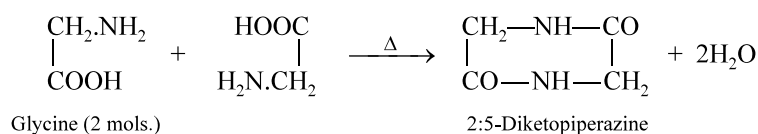
(i) अमीनो अम्ल भारी धातु के लवण के साथ चिलेट यौगिक बनाता है। इस प्रकार, जब कॉपर ऑक्साइड को ग्लाइसिन के पानी के घोल से गर्म किया जाता है, तो गहरी नीली सुइयों के रूप में एक चिलेट मिश्रण प्राप्त होता है।



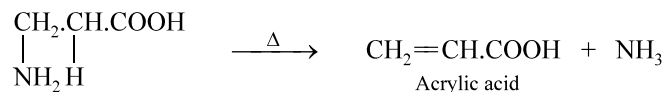
टिप्पणी

प्रतिक्रिया का उपयोग α -अमीनो अम्ल के पृथक्करण, शुद्धिकरण और ऊष्मीय अनुमान के लिए किया जा सकता है।

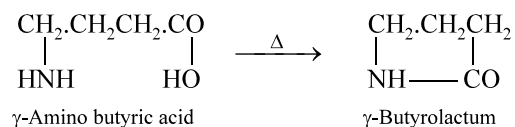
(ii) जब α -अमीनो अम्ल गर्म किया जाता है तो अम्ल और चक्रीय डायमाइड के दो अणुओं के बीच पानी के दो अणु खो जाते हैं, जिसे डिकेटोपाइपेरैज़ाइन (Diketopiperazines) कहा जाता है, (cf. α -हाइड्रोक्सी अम्ल) प्राप्त होता है।



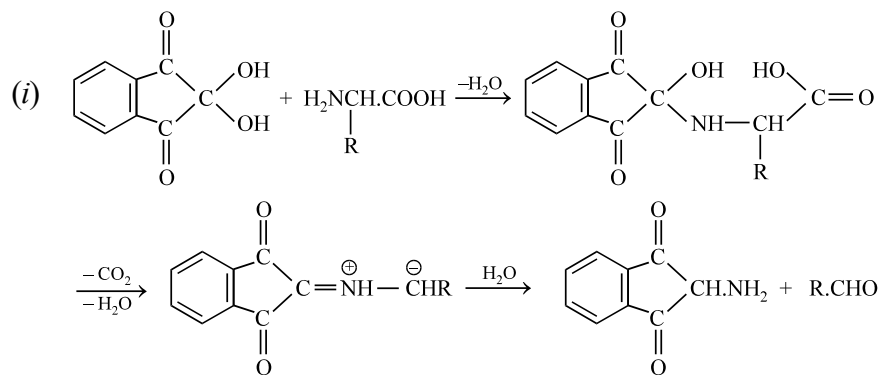
(iii) गर्म होने पर, β -अमीनो अम्ल अमोनिया के अणु को α, β -असंतृप्त अम्ल देने के लिए खो देता है (cf. β -हाइड्रोक्सी अम्ल)।



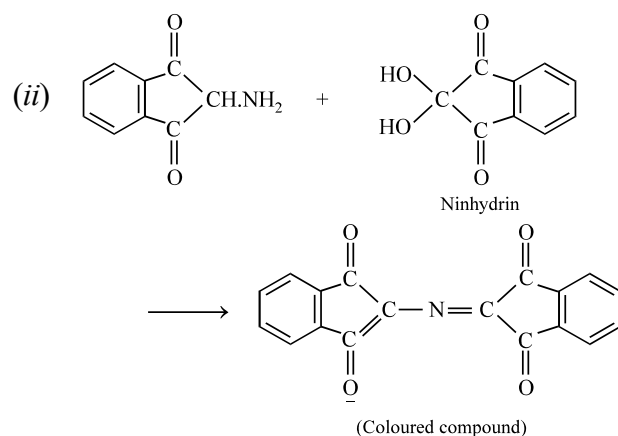
(iv) गर्म होने पर, γ -और δ -अमीनो अम्ल एक अणु के बीच के अभिक्रिया द्वारा पानी के एक अणु को खो देता है और उसी अणु के $-\text{NH}_2$ और COOH समूह को लैक्टम (cf. γ -हाइड्रोक्सी अम्ल) कहा जाता है।



(v) निनहाइड्रिन परीक्षण— अमीनो अम्ल एक रंगीन उत्पाद बनाने के लिए निनहाइड्रिन (इंडेन-1,2,3-ट्रायोन हाइड्रेट) के साथ प्रतिक्रिया करता है। प्रतिक्रिया का तंत्र निश्चित नहीं है। संभावित प्रतिक्रिया निम्नानुसार हो सकती है।



टिप्पणी

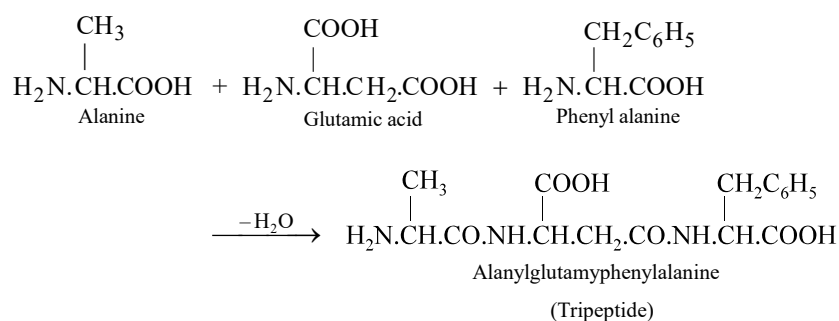
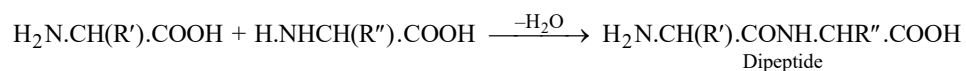


α -अमिनो अम्ल नीला रंग देते हैं लेकिन प्रोलाइन और हाइड्रॉक्सिप्रोलाइन पीले रंग का उत्पाद देते हैं।

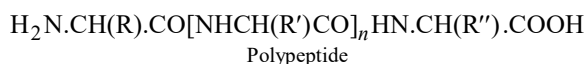
इस प्रतिक्रिया का उपयोग अमीनो अम्ल की पहचान में किया जाता है। अन्य अभिकर्मक भी हैं जिनका उपयोग अमीनो अम्ल की पहचान के लिए किया जा सकता है।

4.3 पेप्टाइड्स

प्रोटीनों के हाइड्रोलिसिस से प्राप्त α -अमीनो अम्ल में एक अमीनो तथा कार्बोक्सिल समूह होता है। अतः यह निष्कर्ष निकालना तर्कसंगत था कि ये दो अमिनो समूहों के बीच सहलग्नता के रूप में आपस में जुड़े होते हैं, हाइड्रोलाइज नहीं होते और कार्बोक्सिल समूहों के बीच एक कृत्रिम बंध जलीय माध्यम में अत्यधिक अस्थिर हो जाता है। इसके अनुसार 1902 में फिसर (Fischer) और होमेस्टर (Hofmeister) ने सुझाव दिया कि प्रोटीन में अमीनो अम्ल एमीड संयोजन के माध्यम से रेखीय तरीके से जुड़े हुए हैं। अमीनो अम्ल के अवशेषों की श्रृंखला, एक के $-\text{COOH}$ समूह और दूसरे के $-\text{NH}_2$ समूह से बनने वाले एमाइड संयोजन के माध्यम से जोड़ा जाता है, पानी के उन्मूलन के साथ, पेप्टाइड्स के रूप में और लिंकेज ($-\text{CO.NH}-$) को पेप्टाइड संयोजन के रूप में जाना जाता है।

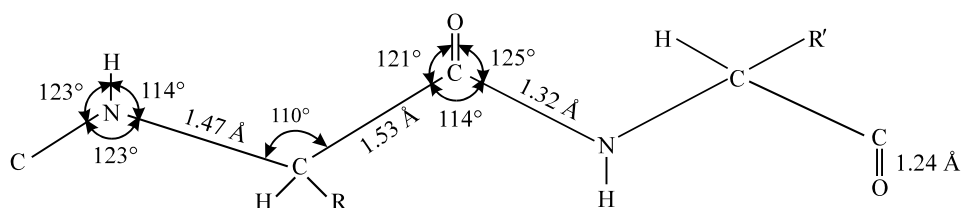


जब अमीनो अम्ल के दो अणु इस तरह गठबंधन करते हैं तो उत्पाद एक डायपेप्टाइड होता है। एक ही या अलग अम्ल के तीन या अधिक अणु एक ट्राईपेप्टाइड या एक पॉलीपेप्टाइड कर देता है।



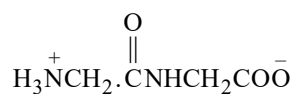
यदि आणविक भार 10,000 से कम है तो इसे पॉलिपेप्टाइड कहा जाता है परंतु इसके अतिरिक्त इसे प्रोटीन कहा जाता है।

पॉलीपेप्टाइड के अवरक्त और पराबैंगनी स्पेक्ट्रमों के स्पेक्ट्रम ने पॉलीपेप्टाइड में पेप्टाइड सहलग्नता की उपस्थिति की पुष्टि की है। पॉलीपेप्टाइड में बंध लंबाई और बंध एंगल को निर्धारित करने के लिए पॉलिंग (Pauling) और अन्य (1953) द्वारा किए गए एक्स-रे अध्ययन से होता है।

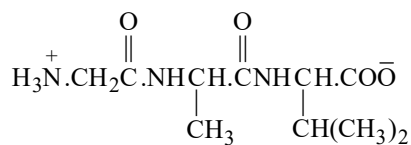


चित्र 4.1

पेप्टाइड श्रृंखला के $-\text{NH}_2$ समूह के अंत को N-टर्मिनल और $-\text{COOH}$ समूह के अंत को C-टर्मिनल कहा जाता है। पेप्टाइड श्रृंखला में अमीनो अम्लों का अनुक्रम लिखते समय यह परंपरा बाईं ओर N-टर्मिनल अमीनो अम्ल के अवशेष से आरंभ होती है और पेप्टाइड को दायीं तरफ C-टर्मिनल अमीनो अम्ल के एसिलेटेड व्युत्पन्न के रूप में लिखते हैं।



Glycylglycine (Gly. Gly.)



Glycylalanylvaline (Gly. Aly. Val.)

अमीनो अम्ल के प्रतीक नाम के पहले तीन अक्षर हैं, लेकिन आइसोल्यूसिने (Ileu), साइस्टिन (CySH), साइस्टिन (Cy.SSCy), हाइड्रॉक्सी प्रोलाइन (Hypro), एस्पारागोन ($\text{Asp}.\text{NH}_2$) और ग्लूटामाइन (GluNH_2) के मामले में नियम का पालन नहीं किया जाता है।

पॉलिपेप्टाइड की संरचना

पेप्टाइडों की संरचनाओं का अध्ययन करने का उद्देश्य प्रोटीनों की प्राथमिक संरचना का अध्ययन करना था। फिर भी पेप्टाइड अपने आप में काफी उपयोगिता और रुचि के योगिक हैं। ग्लूटाथायोन, एक ट्रिपेप्टाइड जीवित कोशिकाओं में से अधिकांश में पाया

अमीनो अम्ल, न्यूक्लिक अम्ल और कृत्रिम रंजक

टिप्पणी

अमीनो अम्ल, न्यूक्लिक अम्ल
और कृत्रिम रंजक

जाता है और ऑक्सीटोसिन पीछे या पार्श्व या पिट्यूटरी (Pituitary) हार्मोन एक ऑक्टेपेप्टाइड (Octapeptide) में पाया गया था।

एक पॉलीपेप्टाइड को संरचना निर्दिष्ट करने में प्राथमिक आवश्यकता को जानना है:

टिप्पणी

(i) पेप्टाइड अणु में प्रत्येक एक अमीनो अम्ल अवशेषों की संख्या।

(ii) पेप्टाइड श्रृंखला में अमीनो अम्ल के अवशेषों का क्रम।

प्रोटीन या पॉलिपेप्टाइड अमीनो अम्ल में पूरी तरह से हाइड्रोलाइज्ड हो सकते हैं।

हालांकि कुछ अमीनो अम्ल नष्ट हो जाते हैं और एस्पैरागन और ग्लूटामाइन को एस्पार्टिक अम्ल और ग्लूटामिक अम्ल के लिए हाइड्रोलाइज किया जाता है, लेकिन यह शुरुआत के लिए सामान्य प्रक्रिया है। क्षारीय जलअपघटन का नुकसान उस हानिकारक रोग से होता है जिससे अमीनी अम्ल का अवशोषण होता है।

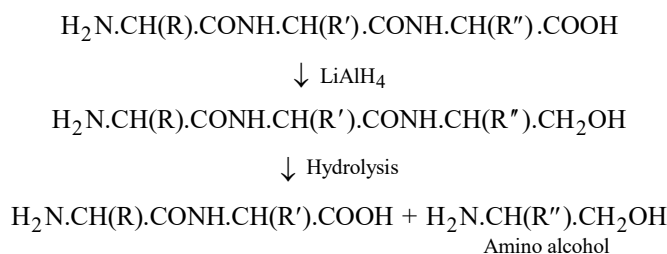
एंजाइमिक हाइड्रोलिसिस एंजाइम कार्रवाई की विशिष्टता के कारण धीमी लेकिन उपयोगी है : प्रत्येक हाइड्रोलाइजिंग केवल एक विशेष प्रकार का पेप्टाइड बंध होता है। अलग-अलग एंजाइम का इस्तेमाल करने से प्रोटीन या पॉलीपेप्टाइड को छोटी और छोटी श्रृंखलाओं में तथा अंततः अमीनो अम्ल में डाइज करना संभव होता है।

NMR स्पेक्ट्रोस्कोपी का उपयोग अब अमीनो अम्ल की पहचान में किया जा रहा है, लेकिन मात्रात्मक अनुमान आयन-एक्सचेंज क्रोमैटोग्राफी, पेपर क्रोमैटोग्राफी और मास स्पेक्ट्रोमेट्री द्वारा किया जाता है।

एक बार मात्रिक आकलन कर लेने के बाद अंतिम चरण है क्रमशः निर्धारण जिसमें पॉलीपेप्टाइड श्रृंखला में अमीनो अम्ल की व्यवस्था होती है। यह अंत समूह विश्लेषण द्वारा किया जाता है।

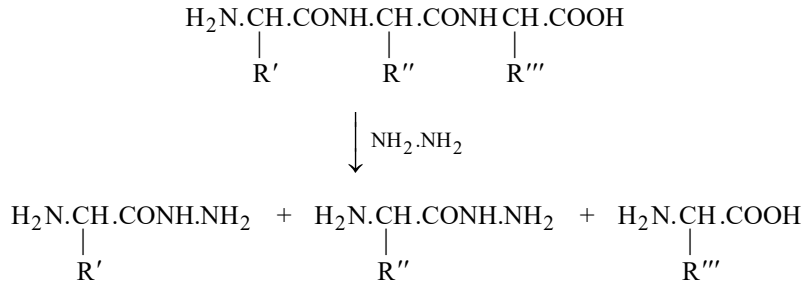
C-टर्मिनल अवशेष विश्लेषण

(i) लिथियम-एल्यूमीनियम हाइड्राइड या लिथियम बोरोहाइड्राइड पेप्टाइड को कम करता है, मुक्त C-टर्मिनल अवशेष कार्बोक्सिल समूह को एक मादक समूह में परिवर्तित करता है। उत्पाद के बाद के हाइड्रोलिसिस अंत समूह अमीनो एल्कोहॉल और अवक्रमित पेप्टाइड देता है।



(ii) एक अन्य विधि एंजाइम कार्बोक्सी पेप्टाइडेज का प्रयोग करता है। एंजाइम पेप्टाइड पर आक्रमण केवल C-टर्मिनल अवशेषों पर करता है। अमीनो अम्ल क्रमशः एक के बाद एक मुक्त होते हैं, प्राप्त अम्ल की पहचान की जाती है और अनुक्रम स्थापित करने के लिए अनुमान लगाया जाता है।

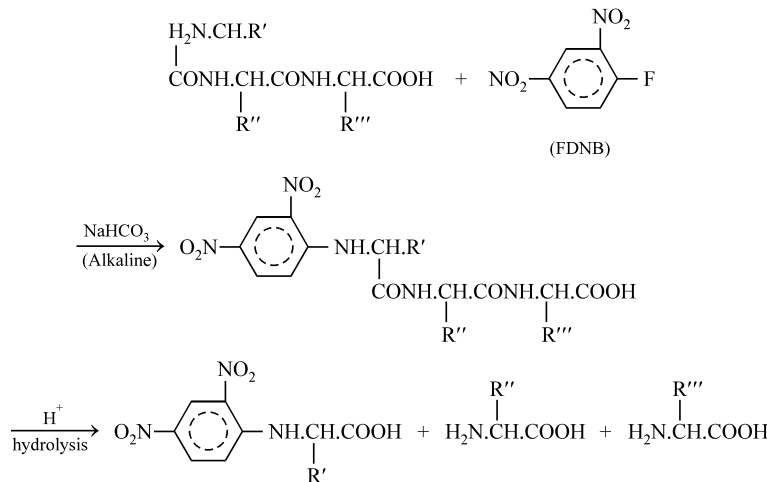
(iii) हाइड्राजिनोलिसिस (अकबरी *et al.* 1956) की विधि C-टर्मिनल अमीनो अम्ल निर्धारण के लिए सबसे व्यापक रूप से उपयोग की जाती है। पेप्टाइड को 100°C पर हाइड्राजाइन से गर्म किया जाता है, जब C-टर्मिनल अम्ल को छोड़कर सभी अमीनो अम्ल अवशेष अमीनो अम्ल हाइड्राजाइड में परिवर्तित हो जाते हैं।



मुक्त अमीनो अम्ल की पहचान आयन-एक्सचेंज क्रोमैटोग्राफी द्वारा की जाती है।

N-टर्मिनल अवशेषों का विश्लेषण

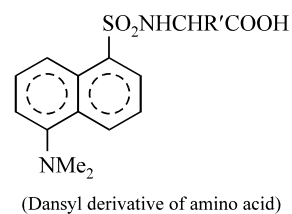
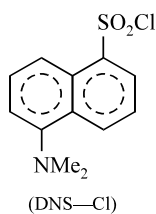
(i) कैम्ब्रिज यूनिवर्सिटी के फ्रेडरिक सेंगर (Frederic Sanger) (1945) ने N-टर्मिनल अवशेषों के विश्लेषण के लिए 1-फ्लूरो-2,4- डाइनिट्रोबेंजीन (FNDB) की शुरुआत की, जो अब व्यापक रूप से उपयोग किया जाता है। अभिकर्मक कमरे के तापमान पर सोडियम बाइकार्बोनेट के हल्के से क्षारीय माध्यम में अमीनो समूह के साथ प्रतिक्रिया करता है ताकि N-2, 4-डाइनिट्रोफेनाइल (DNP) व्युत्पन्न बना सके। DNP व्युत्पन्न के अम्ल जलीय विप्लेशन N-2,4-डिनीट्रोफेनाइल अमीनो अम्ल के साथ मुक्त अमीनो अम्ल का मिश्रण देता है। DNP व्युत्पन्न शानदार ढंग से रंगा हुआ है और इसे तनु परत क्रोमैटोग्राफी द्वारा पहचाना जा सकता है।



(ii) सेंगर की विधि के एक संशोधन में FNDB के स्थान पर 5-डाइमिथाइल-अमीनो नेफथलीन-1- सल्फोनील क्लोराइड (डैसिलक्लोराइड (Dansyl Chloride) DNS-Cl) FNDB के जगह का उपयोग किया जाता है। इस विधि का लाभ यह है कि

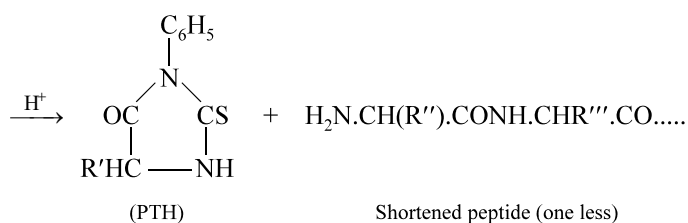
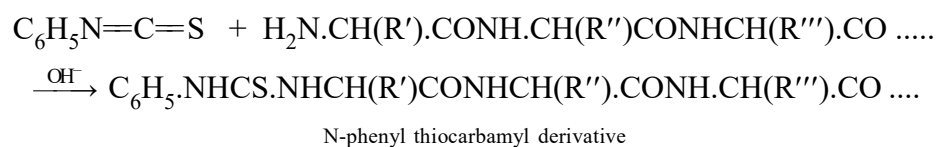
टिप्पणी

टिप्पणी



डैसिल अमीनो अम्ल को लोरिमेट्रिक तरीकों से खोजा जा सकता है क्योंकि डैसिल ग्रुप बहुत अधिक लोरोसॅंट है।

(iii) फर ईडन (Pher Edman) ने 1950 में अपना तरीका पेश किया जिसका व्यापक रूप से उपयोग भी किया जा रहा है। विधि कमजोर पड़ने की स्थिति में पॉलीपेप्टाइड या प्रोटीन के उपचार में शामिल होती है। क्षारीय माध्यम में फिनाइल आइसोथियोसाइनेट के साथ क्षार जिसके परिणामस्वरूप फेनिल थायोकार्बामिल (PTC) पेप्टाइड या प्रोटीन बनता है। हाइड्रोक्लोरिक अम्ल के साथ PTC व्युत्पन्न के हल्के हाइड्रोलिसिस N-टर्मिनल अमीनो अम्ल को फिनाइल थायोहाइडेन्थॉइन (PTH) के रूप में और N-टर्मिनल अमीनो अम्ल खोया (अनिश्चित में प्रतिक्रिया की प्रक्रिया की व्यवस्था) के साथ एक पेप्टाइड निकालता है। PTH को पेपर क्रोमैटोग्राफी द्वारा अलग और पहचाना जाता है।



लघु पेप्टाइड के नए टर्मिनल अवशेषों की पहचान के लिए प्रक्रिया को दोहराया जा सकता है। विधि को 1967 में स्वचालित किया गया है और इसका उपयोग पॉलीपेप्टाइड में अम्ल अनुक्रम को निर्धारित करने के लिए किया जा सकता है। इस विधि का संगर की विधि पर बहुत अधिक लाभ है, जो (DNP विधि) दोहराव से उपयोग नहीं किया जा सकता है। हालांकि अभ्यास में एडमन पद्धति को अम्लीय जलीय विश्लेषण द्वारा गठित अमीनो अम्ल के संचय के कारण 20 से अधिक अवशेषों के विश्लेषण के लिए नहीं बढ़ाया जा सकता है।

(iv) रासायनिक तरीकों से एक हिस्सा ल्यूसीन एमिनोपेप्टिडेस का उपयोग करते हुए एंजाइमिक तरीकों का उपयोग किया गया है। यह पॉलीपेप्टाइड या प्रोटीन पर मुत — NH₂ के समूह के अंत पर आक्रमण करता है और एक के बाद एमिनो अम्लों को उत्तराधिकार में मुक्त करता है जिससे उनका आकलन आसान हो जाता है।

पेप्टाइड का संश्लेषण

फिशर ने 1902 में सुझाव दिया था कि प्रोटीन में मौजूद अमीनो अम्ल, रैखिक संबंध के माध्यम से रैखिक रूप से जुड़ते हैं। इस सिद्धांत का उपयोग पॉलीपेप्टाइड को संश्लेषण करने के लिए अभ्यास में किया जा सकता है लेकिन व्यावहारिक रूप से इसे संभव बनाने के लिए कुछ सामान्य दिशानिर्देशों का पालन किया जाना था। दिशानिर्देश इस प्रकार हैं:

टिप्पणी

1. अमीनो अम्ल के अमीनो समूह का संरक्षण— कई उपयोगी सुरक्षा समूहों का उपयोग किया गया है, जिनमें से कुछ कार्बोबेनजीओक्सी ($C_6H_5.CH_2.O.CO-$), कार्बोईशाक्सी ($CH_3.CH_2.O.CO-$), कार्बो-*t*-ब्यूटायोक्सी ($(CH_3)_3.C.O.CO-$), हैं, Triphenyl Methyl ($(C_6H_5)_3C-$), बेंजाइल ($C_6H_5CH_2-$), Phthaloyl ($C_6H_4(CO_2)_2<$) और जवेलस Tosyl ($p-H_3C.C_6H_4.SO_2-$)। रक्षा समूह को चुनने में यह ध्यान में रखा जाना चाहिए कि:

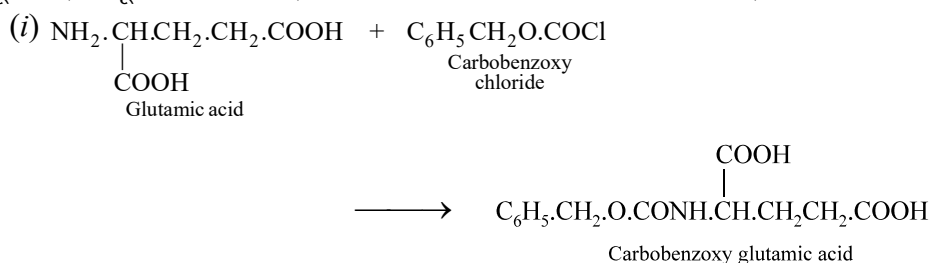
- समूह को आसानी से संलग्न होना चाहिए।
- लगाव वैकल्पिक रूप से सक्रिय अम्ल की प्राप्ति का कारण नहीं होना चाहिए।
- इसे उन परिस्थितियों में हटाया जा सकता है जो पेप्टाइड बंध को प्रभावित नहीं करते हैं।

2. कार्बोक्सिल समूह का सक्रियण— अमीनो समूह संरक्षित अमीनो अम्ल के कार्बोक्सिल समूह को अम्ल क्लोराइड, एस्टर या अम्ल एजाइड में परिवर्तित करके सक्रिय किया जाता है।

3. एक अन्य अम्ल के एंड-अमीनो समूह के साथ सक्रिय कार्बोक्सिल समूह का संयोजन— यह उपयुक्त शर्तों के तहत किया जाना है ताकि रेसमाइजेशन या अन्य पक्ष प्रतिक्रियाएं न हों।

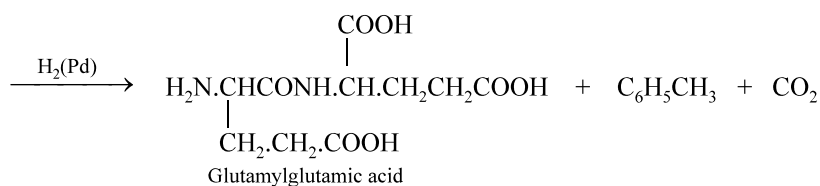
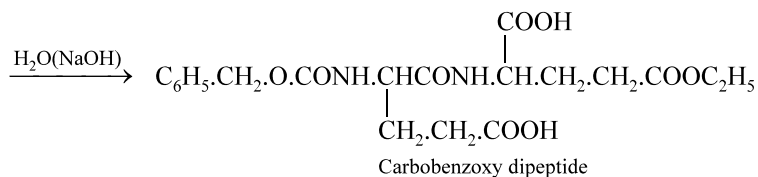
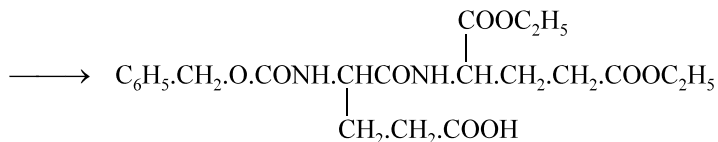
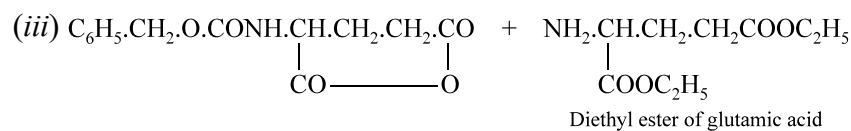
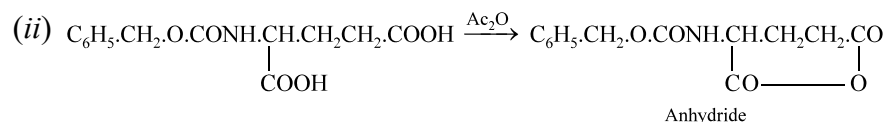
4. सुरक्षा समूह को हटाना— अलग-अलग सुरक्षा समूहों को अलग-अलग परिस्थितियों में हटा दिया जाता है, उदाहरण के लिए N-फथलॉयल समूह को हाइड्रोजन के माध्यम से सबसे अच्छा हटा दिया जाता है, जबकि कार्बोबेनजोक्सी समूह को पैलेडियम (Palladium) की उपस्थिति में उत्प्रेरक कमी से हटा दिया जाता है।

संश्लेषण के विभिन्न तरीकों को विस्तार से बताना इस पुस्तक के दायरे से परे है, लेकिन संश्लेषण को बर्गमैन विधि (1932) द्वारा चित्रित किया गया है, जिसने रक्षा करने के लिए बेंजोइकार्बोनाइल क्लोराइड $-NH_2$ समूह की शुरुआत की थी। ग्लूटामाइलग्लूटामिक अम्ल इस विधि द्वारा संश्लेषित प्रथम डायपेप्टाइड था।

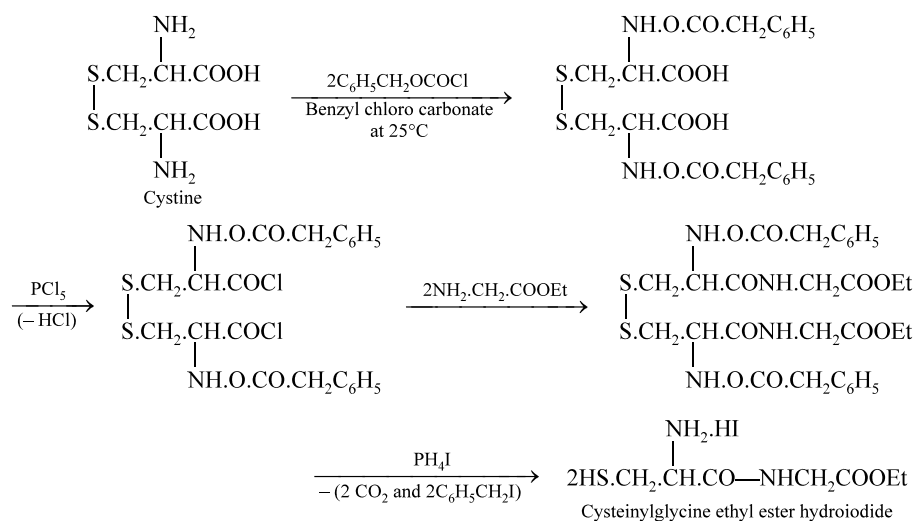


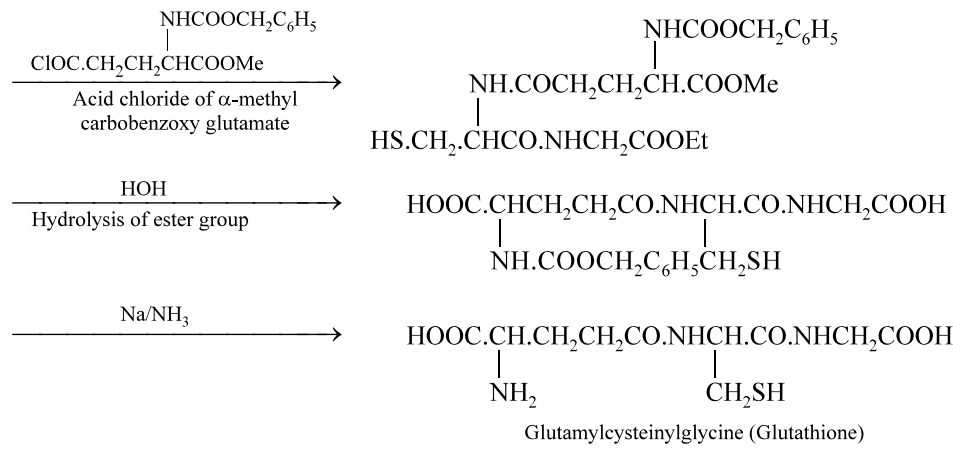
अमीनो अम्ल, न्यूक्लिक अम्ल
और कृत्रिम रंजक

टिप्पणी



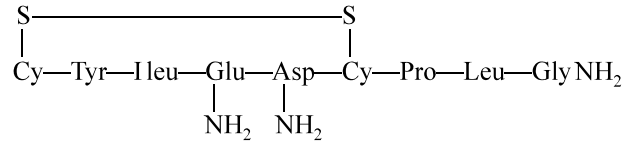
हाइड्रोजन के साथ कमी को अमीनो अम्ल युक्त सल्फर के संश्लेषण में नहीं किया जा सकता है क्योंकि सल्फर उत्प्रेरक को जहर देता है। ऐसे मामले में तरल अमोनिया में सोडियम के माध्यम से अवरुद्ध समूह को सबसे अच्छा हटा दिया जाता है। ऐसा ही एक मामला ग्लूटाथायोन का संश्लेषण है जिसमें सिस्टीन, अमीनो अम्ल युक्त सल्फर शामिल है।





टिप्पणी

इन सिंथेटिक तरीकों में चरणों को बार-बार दोहराकर, हर बार एक इकाई को जोड़ने पर, कॉर्नेल मेडिकल कॉलेज (अमेरिका) के विन्सेंट डू विग्न्यूड' में आठ अमीनो अम्ल युक्त ऑक्सीटोसिन को संश्लेषित करने में सक्षम था।



सेंगर Sanger ने 1951 से 1955 तक 51 अमीनो अम्ल वाले इंसुलिन में अमीनो अम्ल के अनुक्रम का काम किया और इसने 1963 में इसके कुल संश्लेषण का मार्ग प्रशस्त किया।

ठोस चरण संश्लेषण— इस प्रकार के संश्लेषण का सबसे कठिन भाग हर चक्र में बने पेप्टाइड के पृथक्करण और शुद्धिकरण के कारण प्रत्येक चरण में लगातार कमी होने के कारण होता है। इस क्षेत्र में एक बड़ी सफलता रॉकफेलर (Rockefeller) विश्वविद्यालय के मेरिफिल्ड (Merrifield) (1964) द्वारा सॉलिडस्पेस पेप्टाइड संश्लेषण की शुरुआत थी। इस विधि में एक अमीनो अम्ल या एक पेप्टाइड रासायनिक रूप से एक राल से जुड़ा होता है और फिर एक समय में एक अमीनो अम्ल जोड़कर श्रृंखला का निर्माण किया जाता है। जब वांछित पॉलीपेप्टाइडिस संश्लेषित होता है तो यह ठोस समर्थन से मुक्त होता है। ठोस चरण संश्लेषण का मुख्य लाभ हैं:

- अघुलनशील 'ठोस चरण' उपयुक्त विलायक के साथ धोने के माध्यम से अतिरिक्त अभिकर्मक को हटाने का सम्मान करता है।
- पहले के तरीकों की तुलना में कम समय में बेहतर उपज मिलती है।

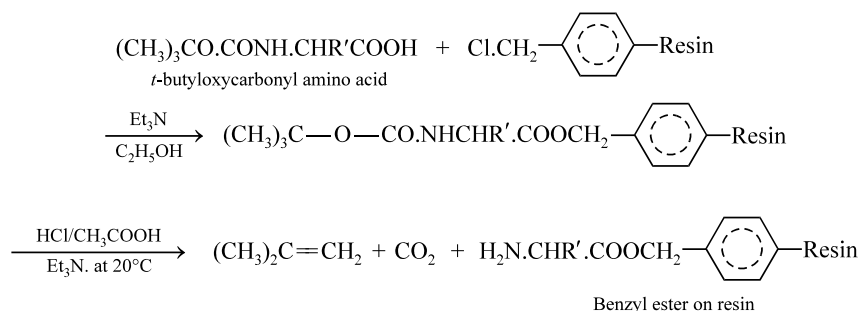
यह विधि 1969 में स्वचालित हो गई थी। मेरिफिल्ड ने इस विधि का उपयोग केवल छह सप्ताह में 124 अमीनो अम्ल युक्त राइबोन््यूक्लिक को संश्लेषित करने के लिए किया था। 1984 में मेरिफिल्ड को इसके लिए नोबेल पुरस्कार से सम्मानित किया गया था।

क्लोरोमेथिलेटेड क्रॉस-लिंकड पॉलीस्टायर्न राल का उपयोग करके विधि को एक सरल उदाहरण लेते हुए नीचे चित्रित किया गया है। अमीनो अम्ल —NH₂ समूह को

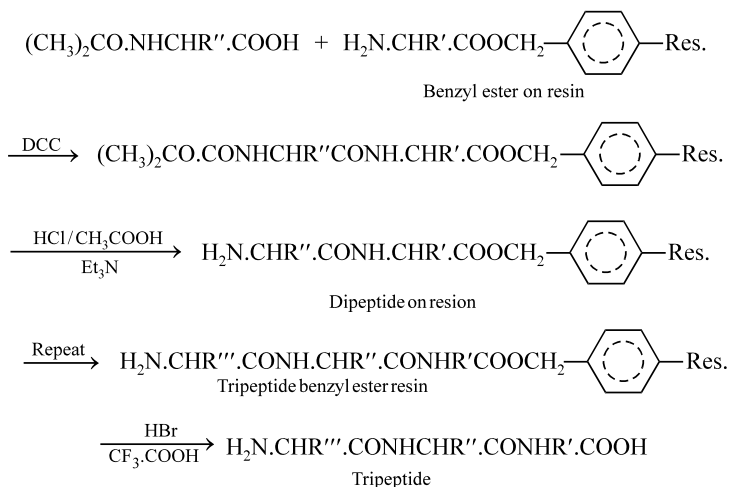
अमीनो अम्ल, न्यूक्लिक अम्ल
और कृत्रिम रंजक

टिप्पणी

टी (t)-ब्यूटाइलोकसी कार्बोनिल समूह के साथ संरक्षित किया जाता है और परिणामी अवशेषों को एक उपयुक्त विलायक में $(C_2H_5)_3N$ की उपस्थिति में रेजिन (Resin) से गर्म किया जाता है। संरक्षित समूह को HCl/CH_3COOH के साथ अभिक्रिया करके हटा दिया जाता है और इसके बाद Et_3N होता है जो हाइड्रोक्लोराइड को मुक्त NH_2 समूह में परिवर्तित करता है।



पहले अमीनो अम्ल के अवशेषों के बेंजाइल एस्टर को डाइक्लोहेक्सिल कार्बोडिमाइड की उपस्थिति में दूसरे अमीनो अम्ल के टी (t)-ब्यूटायलोनी कार्बोनिल व्युत्पन्न के साथ युग्मित किया गया है और आगे युग्मन के लिए पुनः उत्पन्न करने वाले डिनोप्टाइड के अमीनो समूह को शामिल किया गया है। वांछित पेप्टाइड प्राप्त होने तक चक्र को अन्य अमीनो अम्ल में दोहराया जाता है। अंत में एस्टर बंधे हुए राल को ट्राइल्फूरोऐसेटिक अम्ल में हाइड्रोजन ब्रोमाइड का उपयोग करके विभाजित किया जाता है।



4.4 प्रोटीन

प्रोटीन सबसे महत्वपूर्ण रासायनिक पदार्थ होते हैं जो जीवन के विकास और रखरखाव के लिए आवश्यक होते हैं। इसलिए ये जीव के आहार का एक अनिवार्य हिस्सा हैं। कोई भी जीव प्रोटीन आहार के बिना अधिक समय तक जीवित नहीं रह सकता यद्यपि वसा और अमीनो अम्ल, न्यूक्लिक अम्लों और सिंथेटिक डाइज के बिना वह स्वयं-निर्देशात्मक सामग्री 153 कार्बोहाइड्रेट का उल्लेख करता है। इसी कारण 1839

में मल्डेर (Mulder) को प्रोटीन (ग्रीक: प्रोटिओज = प्रथम) कहा जाता है। प्रोटीन सभी जीव और पौधे कोशिकाओं के प्रोटोप्लाज्म में होते हैं। वास्तव में अधिकांश जीवित तंत्रों की सूखी सामग्री में ये लगभग तीन चौथाई होती हैं। सूर्य से प्राप्त ऊर्जा की उपस्थिति में पौधे अपने प्रोटीन का निर्माण कार्बन डाइऑक्साइड, पानी, नाइट्रेट्स और अमोनियम लवणों का उपयोग करते हैं। प्राणी और मनुष्य अपने भोजन में पादप और पशु प्रोटीन लेते हैं, जिन्हें एंजाइम द्वारा अमीनो अम्लों में हाइड्रोलाइज्ड किया जाता है। इन अमीनो एसिड से पशु और मानव प्रणाली को पुनः संश्लेषित किया जाता है। ये पशु के शरीर के विकास के लिए और जीने की प्रक्रिया में खोये हुए प्रोटीनों के स्थान पर आवश्यक होते हैं। प्रोटीन के कुछ महत्वपूर्ण स्रोत तथा वजन द्वारा प्रोटीन की प्रतिशत मात्रा सारणी 4.1 में दी गई है।

टिप्पणी

तालिका 4.1

स्रोत	प्रोटीन:	स्रोत	प्रोटीन:	स्रोत	प्रोटीन:
सोयाबीन	43.2	मछली	21.5	बादाम	20.8
मटर	28.2	भेड़ का मांस	18.5	अंडे की जर्दी	13.7
दूध पाउडर,स्किल्ड	38.0	मूंगफली	26.7	दलिया	13.6
मिल्क पाउडर, हॉल (whole)	25.2	काजू	21.2	गेहूँ	11.8

प्रोटीन की संरचना

प्रोटीन नाइट्रोजन के अलावा कार्बन, हाइड्रोजन, ऑक्सीजन, सल्फर और फास्फोरस युक्त जटिल नाइट्रोजन युक्त कार्बनिक यौगिक होते हैं। कुछ प्रोटीनों में हलोजन और धातुएं भी होती हैं एक प्रोटीन की संरचना स्रोत के अनुसार भिन्न होती है लेकिन एक अनुमान इस प्रकार हो सकता है कार्बन 50–55 प्रतिशत: हाइड्रोजन 6–7.5 प्रतिशत: नाइट्रोजन 15–17 प्रतिशत: ऑक्सीजन 21–24 प्रतिशत: सल्फर 0.2–2.2 प्रतिशत: और फॉस्फोरस 0.1–1 प्रतिशत।

प्रोटीन α -अमीनो एसिड इकाइयों से निर्मित होते हैं एक प्रोटीन अणु में सैंकड़ों और हजारों अमीनो एसिड हो सकते हैं। इसमें 23 एमिनो अम्ल होते हैं जो आपस में लिंकिंग के परंतु यथार्थ गुणों के कारण बहुत अधिक मात्रा में विभिन्न प्रोटीन अणुओं का निर्माण करते हैं। इनमें से दस अमीनो अम्ल ऐसे होते हैं जिन्हें मानव प्रणाली में संश्लेषित नहीं किया जाता है इसलिए इन्हें आवश्यक कहा जाता है। उसकी आपूर्ति बाह्य स्रोतों से करनी होती है। इन अमीनो अम्लों की तालिका 4.2 में दर्शाई गई है।

प्रोटीन का वर्गीकरण

प्रोटीन को कई तरीके से वर्गीकृत किया गया है। उनकी विलयनशीलता और भौतिक गुणों के अनुसार उन्हें वर्गीकृत किया गया है: (a) साधारण प्रोटीन, (b) संयुग्मित प्रोटीन, और (c) व्युत्पन्न प्रोटीन।

(a) सरल प्रोटीन (Simple Protein)– हाइड्रोलिसिस पर केवल अमीनो एसिड देते हैं। कुछ महत्वपूर्ण उदाहरण नीचे दिए गए हैं।

(i) एल्ब्यूमिन (Albumins) – सीरम एल्ब्यूमिन, एग एल्ब्यूमिन और लैक्टलब्यूमिन।

अमीनो अम्ल, न्यूक्लिक अम्ल
और कृत्रिम रंजक

टिप्पणी

(ii) ग्लोब्युलिन (Globulins)— सीरम ग्लोब्युलिन, ऊतक ग्लोब्युलिन और वनस्पति ग्लोब्युलिन (बीज में) और नट।

(iii) प्रोलैमाइंस (Prolamines)— जीन (Zein) (मक्का से), और ग्लियाडिन (गेहूं से)।

(iv) ग्लूटेलिन (Glutelins)— ग्लूटेनिन (गेहूं से) और ओरेजिनिन (चावल से)।

(v) स्कलेरोप्रोटीन (Scleroproteins)— केराटिन (बालों से) और फाइब्रोइन (रेशम से)।

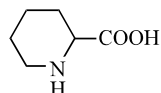
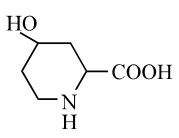
(vi) हिस्टोन (Histones)— न्यूक्लिक अम्ल और हीमोग्लोबिन में होते हैं।

(vii) प्रोटामाइन (Protamines)— न्यूक्लिक एसिड में होता है।

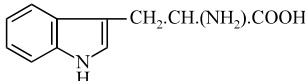
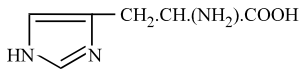
(b) संयुग्मित प्रोटीन (Conjugated Protein)— प्रोटीनों के अणु में एक गैर प्रोटीन हिस्सा भी होता है। इस गैर प्रोटीन के हिस्से को कृत्रिम समूह के रूप में भी जाना जाता है। कृत्रिम समूह को सावधानीपूर्वक जलीय अपघटन के द्वारा अलग करना संभव है। उनके कृत्रिम समूह के साथ कुछ संयुग्मित प्रोटीन नीचे दिए गए हैं।

(i) न्यूक्लियोप्रोटीन— कृत्रिम समूह न्यूक्लिक अम्ल होता है और प्रोटीन कोशिका के केन्द्रक में पाए जाते हैं।

तालिका 4.2 प्रोटीन से अमीनो अम्ल

अमीनो एसिड का नाम	व्यवस्थित नाम	सूत्र
ए. सामान्य अमीनो अम्ल ¹		
1. ग्लाइसिन	ऐमीनोएसिटिक अम्ल	$H_2N.CH_2.COOH$
2. एलानिन	α -अमिनोप्रोपॉनिक अम्ल	$CH_3.CH(NH_2).COOH$
3. टाइरोसिन	α -अमीनो- β -(<i>p</i> -हाइड्रॉक्सीफिनाइल) प्रोपॉनिक एसिड	$HO-\text{C}_6\text{H}_4-CH_2.CH(NH_2).COOH$
4. सेरीन	अमीनो-हाइड्रोक्सी प्रोपॉनिक अम्ल	$HO.CH_2.CH(NH_2).COOH$
5. सिस्टीन	अमीनो-मरकैटोप्रोपॉनिक अम्ल	$HS.CH_2.CH(NH_2).COOH$
6. सिस्टीन	बीआईएस (अमिनोप्रोपॉनिक) डिस्सल्फाइड	$[HOOC.CH(NH_2)CH_2-S-]_2$
7. प्रोलाइन	पाइरोलिडीन—कार्बोक्सिलिक अम्ल	
8. हाइड्रॉक्सी प्रोलाइन	हाइड्रोक्सी पाइरोलिडीन—कार्बोक्सिलिक अम्ल	
9. ऐस्पैराटिक अम्ल	Aminosuccinic अम्ल	$HOOC.CH_2.CH(NH_2).COOH$
10. शतावरी	अमीनोसक्सैमिक अम्ल	$H_2N.CO.CH_2.CH(NH_2).COOH$
11. ग्लूटामिक अम्ल	अमीनोग्लूटारिक अम्ल	$HOOC.(CH_2)_2.CH(NH_2).COOH$
12. ग्लूटामाइन	अमीनोग्लूटारमिक अम्ल	$H_2N.CO.(CH_2)_2.CH(NH_2).COOH$
13. हाइड्रॉक्सीलाइसिन	डायमिनो-हाइड्रॉक्सी-कैप्रोइक अम्ल	$H_2N.CH_2.CHOH.(CH_2)_2.CH(NH_2).COOH$

ख. आवश्यक अमीनो अम्ल²

1. वेलिन	एमीनोआइसोवैलैरिक एसिड	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}.\text{CH}(\text{NH}_2).\text{COOH}$
2. ल्यूसीन	एमीनोइसोकैप्रोइक अम्ल	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}.\text{CH}_2.\text{CH}(\text{NH}_2).\text{COOH}$
3. आइसोल्युसिन	अमीनो- मैथिल-एन-वालरिक अम्ल	$\text{CH}_3.\text{CH}_2.\text{CH}(\text{CH}_3).\text{CH}(\text{NH}_2).\text{COOH}$
4. फेनिलएलानिन	अमीनो-फेनिलप्रॉपॉनिक अम्ल	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2.\text{CH}(\text{NH}_2).\text{COOH}$
5. थ्रेओनीन	अमीनो-हाइड्रोक्सी-एन-ब्यूटिरिक	$\text{CH}_3.\text{CH}(\text{OH}).\text{CH}(\text{NH}_2).\text{COOH}$
6. मिथायोनीन	अमीनो- मैथिलथियो-एन-ब्यूटिरिक अम्ल	$\text{CH}_3.\text{S}.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CH}_2(\text{NH}_2).\text{COOH}$
7. ट्रिऑफैन	अमीनो-इंडोल प्रोपॉनिक अम्ल	
8. आर्जिनिन	अमीनो-गुअनिडाइन-वैलैरिक एसिड	$\text{NH}=\text{CNH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{NH}_2).\text{COOH}$ $\quad \quad \quad $ $\quad \quad \quad \text{NH}_2$
9. लाइसिन	Diaminocaproic अम्ल	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{CH}(\text{NH}_2).\text{COOH}$
10. हिस्टडीन	अमीनो -इमिडाजोल प्रोपियोनिक अम्ल	

टिप्पणी

1. नार्ल्यूसिन (α -एमीनो n -कैप्रोइक अम्ल और β -हाइड्रोक्सीग्लुटमिक अम्ल) का प्रोटीन में होने की घटना निश्चित रूप से स्थापित नहीं है।

2. इन ऑप्टिकली सक्रिय अमीनो अम्लों का l -फार्म प्रोटीन के निर्माण में होता है न कि डी-फार्म में।

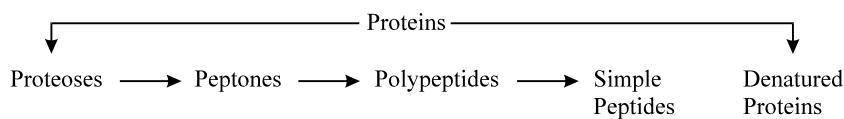
(ii) ग्लाइकोप्रोटीन- गैर प्रोटीन हिस्सा कार्बोहाइड्रेट या उसके व्युत्पन्न है। यह 'एग वाइट' में पाया जाता है।

(iii) क्रोमोप्रोटीन- इनमें एक रंगीन प्रोस्थेटिक समूह है, विशेष रूप से एक पाईरोल व्युत्पन्न। रंगीन कृत्रिम समूहों में आमतौर पर धातु जैसे, Fe, Cu, Mg आदि होते हैं। इसके उदाहरण क्लोरोफिल और हीमोग्लोबिन हैं।

(iv) फास्फोप्रोटीन- इन में एक प्रकार का फास्फोरिक अम्ल अवशेष होता है (न्यूक्लिक अम्ल या लिपोप्रोटीन के अलावा)। उदाहरण के लिए, कैसिइन (दूध से) और वीटलाइन (अंडे की जर्दी से)।

(v) लाइपोप्रोटीन- इसमें लिपिड जैसे लेसिथिन, केफालीन इत्यादि होते हैं। जैसे: त्रिम समूह।

(c) व्युत्पन्न प्रोटीन- ये ह्यास उत्पन्न करने वाले उत्पाद हैं जो विभिन्न अवस्थाओं के अनुरूप होते हैं।



प्रोटीन का दूसरा वर्गीकरण (i) ग्लोबुलर (Globular) और (ii) तंतुमय (Fibrous) प्रोटीन में उनके कार्य और आणविक आकार पर आधारित होता है।

टिप्पणी

(i) **ग्लोबुलर प्रोटीन**— ये आकार में लगभग गोलाकार, पानी में घुलनशील और पतले अम्ल, क्षार आदि में होते हैं उनका महत्वपूर्ण कार्य है प्राणियों की जीवन-प्रक्रियाओं का अनुरक्षण और विनियमन। सभी एंजाइमों, कई हार्मोन, एंटीबॉडी, हीमोग्लोबिन, आदि प्रोटीन के इस वर्ग के उदाहरण हैं।

(ii) **तंतुमय प्रोटीन**— इनकी संरचना धागे की तरह होती है और ये तंतु जैसे रूपों में विद्यमान होते हैं। वे पशु के ऊतकों की मुख्य संरचनात्मक सामग्री बनाते हैं। केराटिन (Keratin) (त्वचा, बाल, नाखून आदि में उपस्थित प्रोटीन), मायोसिन (Myosin) (मांसपेशियों में मौजूद), कोलेजन (Collagen) आदि का महत्वपूर्ण उदाहरण है।

प्रोटीन का अलगाव

प्राकृतिक स्रोतों से प्रोटीन के पृथकीकरण के लिए कोई निर्धारित विधि नहीं है। पशु या वनस्पति प्रोटीन स्रोत का कम सांद्रण में सोडियम क्लोराइड, सोडियम कार्बोनेट या सोडियम हाइड्रॉक्साइड जैसे सॉल्वेंट्स से उपचार किया जाता है। प्रोटीन की विलयनशीलता आमतौर पर समविद्युत बिंदु पर कम होती है, इसलिए प्रोटीन pH में आइसोइलेक्ट्रिक लवण को नियंत्रित किया जाता है और प्रोटीन को एल्कोहॉल, अमोनियम सल्फेट, जिंक सल्फेट, मैग्नीशियम सल्फेट और फास्फोटंगस्टिक अम्ल से प्रतिदीप्त किया जाता है। डायलिसिस द्वारा अवक्षेपित नमूने को नमक से मुक्त किया जाता है। बार-बार होने वाली वर्षा प्रोटीन द्वारा शुद्ध किया जाता है। नमूने की शुद्धता की जांच अल्ट्रासेंट्रिफ्यूज द्वारा की जाती है और वैद्युतकण संचलन तकनीक लेकिन वर्तमान वितरण और क्रोमैटोग्राफी का मुकाबला करते हैं शुद्धता के आकलन के लिए अधिक से अधिक वादा पेश करें। अघुलनशील प्रोटीन आसानी से अलग और शुद्ध हो जाते हैं।

प्रोटीन की भौतिक विशेषताएँ

विभिन्न प्रोटीनों में अलग-अलग भौतिक गुण होते हैं, लेकिन उनके सामान्य भौतिक गुणों को संक्षेप में दिया जा सकता है:

- (i) क्रोमोप्रोटीन को छोड़कर, वे रंगहीन, बेस्वाद और गंधहीन होते हैं। अधिकतर वे अनाकार होते हैं लेकिन शुद्ध होने पर कुछ पारदर्शक होते हैं। उनका उच्च गलनांक नहीं होता है।
- (ii) उनमें से अधिकांश एल्कोहॉल और पानी में अघुलनशील होते हैं लेकिन वे तनु अम्ल और क्षार में घुल जाते हैं। हालांकि, त्वचा और बालों में मौजूद कुछ प्रोटीन अघुलनशील होते हैं।
- (iii) उच्च आणविक भार प्रोटीन के अणु में हजारों परमाणु होते हैं और इसलिए बहुत बड़े आणविक भार होते हैं। आणविक भार केवल लगभग ज्ञात हैं। कुछ आणविक भार स्पष्ट करने के लिए नीचे दिए गए हैं। (मान लगभग हैं)।

प्रोटीन	आणविक भार	प्रोटीन	आणविक भार
इंसुलिन	12,000	हीमोग्लोबिन	70,000
अंडा श्वेतक	45,000	यूरेज (एंजाइम)	4,80,000
कैसिइन	1,80,000	तंबाकू चित्रकारी जीवाणु प्रोटीन	41,000,000

अमीनो अम्ल, न्यूक्लिक
अम्ल और कृत्रिम रंजक

टिप्पणी

प्रोटीन के आणविक भार का निर्धारण सामान्य विलायक में उच्च आणविक भार, गैर-वाष्पशील प्रकृति और प्रोटीन की सामान्य अशुद्धता के कारण, आणविक भार निर्धारण के सामान्य तरीकों का उपयोग उनके आणविक भार के निर्धारण के लिए नहीं किया जा सकता है। इसलिए विशेष विधियों का उपयोग उद्देश्य के लिए किया गया है। उनमें से कुछ नीचे दिए गए हैं:

- (a) **रासायनिक जांच** : यदि प्रोटीन में एक विशिष्ट समूह या परमाणु होता है, तो प्रोटीन के ज्ञात वजन में समूह या परमाणु की मात्रा निर्धारित करके इसके बराबर वजन प्राप्त किया जाता है। अंत में समूह के एक ग्राम तिल या परमाणु के एक ग्राम परमाणु भार से संबंधित वजन की गणना की जाती है जो प्रोटीन के ग्राम आणविक भार देता है। इसमें मौजूद लोहे की मात्रा का अनुमान लगाकर हीमोग्लोबिन का आणविक भार प्राप्त किया गया है। अन्य विधि एक प्रोटीन में अमीनो अम्ल की प्रतिशत संरचना की गणना करने के लिए हो सकती है। इन मूल्यों से प्रत्येक अमीनो अम्ल का तिल अनुपात प्राप्त किया जाता है। कम से कम दाढ़ की मात्रा का चयन करना और यह मानना कि प्रोटीन में केवल एक अमीनो अम्ल अवशेष मौजूद है, प्रोटीन का आणविक भार प्राप्त हो सकता है यदि कम से कम दाढ़ की मात्रा के अनुरूप 2 या अधिक अमीनो अम्ल अवशेष मौजूद हैं, तो आणविक भार निर्धारित मूल्य और इसी तरह दोगुना होगा।
 - (b) **आसमाटिक दबाव विधि** : घुलनशील प्रोटीन के लिए, आसमाटिक दबाव तथ्य से आणविक भार प्राप्त किया जा सकता है।
 - (c) **अवसादन विधि** : इस विधि में एक आणविक भार में ज्ञात आणविक भार के पदार्थ के अवसादन (Sedimentation) की दर के साथ अज्ञात प्रोटीन के अवसादन की दर से संबंधित आणविक भार प्राप्त किया जाता है, दुत-अपकेन्द्रित (Ultracentrifuge) द्वारा। अन्य स्थितियाँ समान होने के कारण दोनों के अवसादन की दर उनके आणविक भार पर निर्भर करेगी
 - (d) **प्रकाश-प्रकीर्णन विधि** : कोलाइडल घोल बनाने वाले प्रोटीन के आणविक भार का निर्धारण उनके प्रकाश-प्रकीर्णन प्रभाव (टिंडल प्रभाव) से किया जा सकता है क्योंकि यह गुण आणविक भार पर निर्भर है।
 - (e) **एक्स-रे विवर्तन** का उपयोग प्रोटीन के आणविक भार को निर्धारित करने के लिए भी किया जाता है।
- (iv) **कोलाइडल प्रकृति** : प्रोटीन के अणु बड़े होते हैं, वे हाइड्रोफिलिक कोलाइड होते हैं जो सब्जी या पशु झिल्ली से नहीं गुजर सकते हैं। कुछ प्रोटीन जल के

टिप्पणी

साथ मोटी पारभासी तलवों का निर्माण करते हैं जो ठंडा होने पर जैल में सेट हो जाते हैं।

(v) उत्क्रमणीय वर्षासोडियम क्लोराइड के अलावा, अमोनियम सल्फेट, मैग्नीशियम सल्फेट और कुछ क्षारीय पृथ्वी-लवणों में कुछ प्रोटीन अवक्षेपित होते हैं। अवक्षेप को फिल्टर्ड और जल में फिर से जोड़ा जा सकता है। तथ्य यह है कि कुछ प्रोटीनों के पृथक्करण में इसका प्रयोग किया जा सकता है।

(vi) **विकृतित्व**— जब एल्कोहॉल, भारी धातु लवण ((HgCl_2), CuSO_4 , आदि) जैसे अभिकर्मकों द्वारा गर्म या अभिनय किया जाता है, तो पिक्निक अम्ल या क्षारीय पृथ्वी-लवण, प्रोटीन का स्कंदित किया जाता है।

आइसोइलेक्ट्रिक बिंदु (Isoclectric Point) पर विकृतीकरण सबसे आसानी से होता है और माना जाता है कि यह प्रोटीन अणु के अनलो होने के कारण होता है। विकृतीकरण के दौरान द्वितीयक और तृतीयक संरचना प्रकट होती है लेकिन प्राथमिक संरचना अक्षुण्ण रहती है। विकृतीकरण के दौरान जैविक गतिविधि और भौतिक गुणों में परिवर्तन का नुकसान होता है लेकिन विभिन्न कार्यात्मक समूहों के खुलने के कारण रासायनिक प्रतिक्रिया बढ़ जाती है।

विकृतीकरण आमतौर पर अपरिवर्तनीय होता है लेकिन उत्क्रमणीय प्रकृति के कई उदाहरण हैं जब इसे पुनर्विकास कहा जाता है। यूरिया या धीमी शीतलन के साथ प्रोटीन के कोमल अभिक्रिया फिर से काम करने की प्रक्रिया में मदद मिलती है।

(vii) **समवैद्युत बिंदु**— प्रत्येक प्रोटीन में एक विशिष्ट आइसोइलेक्ट्रिक बिंदु होता है, जिस पर उसका आयनीकरण और विलेयता न्यूनतम होती है। इस संपत्ति को इलेक्ट्रोफोरेटिक तरीकों द्वारा प्रोटीन के अलगाव और पहचान में उपयोग किया जाता है।

प्रोटीन के रासायनिक लक्षण

(i) **उभयचर प्रकृति**— जैसा कि पहले बताया गया है, प्रोटीन में मुक्त $-\text{NH}_2$ और $-\text{COOH}$ समूह होते हैं इसलिए वे दोनों अम्लीय और बुनियादी पदार्थों के साथ प्रतिक्रिया करते हैं।

(ii) **हाइड्रोलिसिस**— प्रोटीन को तनु अम्ल और क्षार या एंजाइम द्वारा हाइड्रोलाइज किया जाता है। हाइड्रोलिसिस के उत्पाद प्रोटीसोज हैं: पेप्टोन्स, पॉलीपेप्टाइड्स, सरल पेप्टाइड्स और α -एमीनो एसिड्स।

(iii) **ऑक्सीकरण**— प्रोटीन का ऑक्सीकरण जलने या क्षय के दौरान होता है। ऑक्सीकरण की स्थितियों के आधार पर उत्पाद नाइट्रोजन, एमाइन और कार्बन डाइऑक्साइड हैं। क्षय के दौरान एक पशु का शरीर इन सभी उत्पादों का उत्पादन करने वाले बैक्टीरियल ऑक्सीकरण से ग्रस्त होता है और आक्रामक गंध विभिन्न अमाइन, साइनाइड्स, आदि के कारण होता है।

प्रोटीन की रंग प्रतिक्रिया

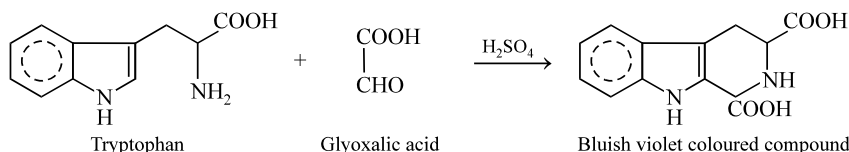
सभी रंग प्रतिक्रियाएं प्रत्येक प्रोटीन द्वारा नहीं दी जा सकती हैं, लेकिन इनमें से अधिकांश प्रोटीन के लिए सकारात्मक होनी चाहिए। ये रंग प्रतिक्रियाएं प्रोटीन के लिए परीक्षण का काम करती हैं:

(i) **बाईयूरेट परीक्षण (Biuret Test)**— क्षारीय घोल में कॉपर सल्फेट का तनु घोल डालने पर प्रोटीन का, एक बैंगनी रंग प्राप्त किया जा सकता है यह परीक्षण एक मध्यवर्ती के रूप में बाईयूरेट ($H_2N.CONH.CONH_2$) के संभावित गठन के कारण होता है।

(ii) **जान्थो प्रोटिक परीक्षण (Xantho-Proteic Test)**— जब एक प्रोटीन मिश्रण नाइट्रिक अम्ल के साथ गर्म होता है तो एक पीला रंग प्राप्त होता है अमोनिया के साथ प्रतिक्रिया में मिश्रण को क्षारीय बनाने पर रंग नारंगी में बदल जाता है।

बेंजीनॉइड संरचनाओं के साथ नाइट्रिक अम्ल की प्रतिक्रिया के कारण पीले रंग का गठन हो सकता है। प्रयोगशाला में नाइट्रिक अम्ल के साथ काम करते समय उंगलियों पर पीले निशान का गठन इस प्रतिक्रिया के कारण होता है।

(iii) **हॉपकिन्स कोल परीक्षण (Hopkins-Cole Test)**— प्रोटीन युक्त घोल में ग्लाइक्सालिक अम्ल युक्त प्रोटीन के घोल के साथ सांद्र सल्यूरिक अम्ल डाला जाता है एक नीला बैंगनी रंग अमीनो अम्ल ट्रिप्टोफैन युक्त प्रोटीन को इंगित करता है।



(iv) **लिबरमैन का परीक्षण (Liebermann's Test)**— प्रोटीन जिसमें ट्रिप्टोफेन होता है जिसे कॉच के साथ उबाला जाता है। हाइड्रोक्लोरिक अम्ल, सुक्रोज विलयन की कुछ बूंदों के साथ उसके बाद बैंगनी रंग दिया जाता है।

(v) **मिलन का परीक्षण (Millon's Test)**— जब मिलन के अभिकर्मक (नाइट्रिक अम्ल में पारा और मर्क्यूरिक नाइट्रेट) को प्रोटीन घोल में मिलाया जाता है, तो एक सफेद अवक्षेप जो गर्म होने पर लाल हो जाता है, बन सकता है। यह प्रोटीन अणु में एक फेनोलिक —OH समूह के कारण होता है।

(vi) **नाइट्रोप्रासाइड परीक्षण (Nitroprusside Test)**— कुछ प्रोटीन युक्त —SH समूह नाइट्रोप्रासाइड घोल को जोड़ने पर क्षणिक लाल रंग का उत्पादन करते हैं।

(vii) **सीसा सल्फाइड परीक्षण (Lead Sulphide Test)**— NaOH और लेड एसीटेट के साथ उबले हुए प्रोटीन वाले —S—S— या —SH समूह में लेड सल्फाइड का काला अवक्षेपण होता है।

(viii) **मोलिश परीक्षण (Molisch Test)**— प्रोटीन मिश्रण को एल्कोहल के एल्कोहॉल मिश्रण के साथ मिलाया जाता है और टेस्ट-ट्यूब के किनारे केंद्रित सल्यूरिक अम्ल डाला जाता है कार्बोहाइड्रेट अवशेषों वाले प्रोटीन टेस्ट-ट्यूब में दो तरल पदार्थों के जंक्शन पर एक बैंगनी रंग देते हैं।

टिप्पणी

अमीनो अम्ल, न्यूक्लिक अम्ल
और कृत्रिम रंजक

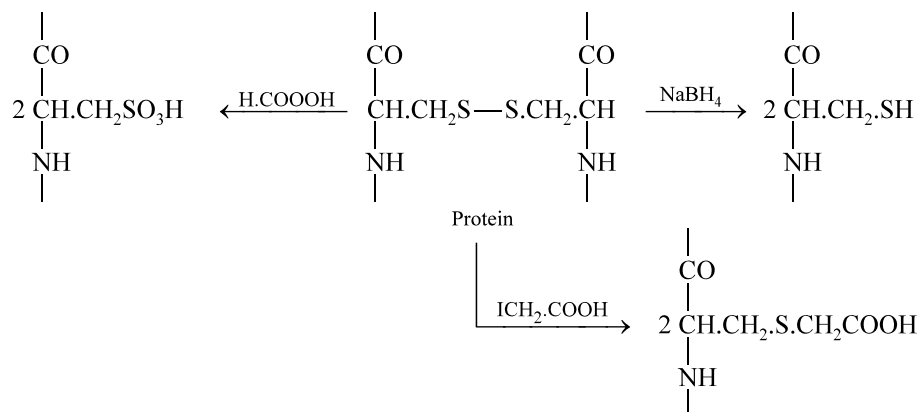
टिप्पणी

(ix) **निनहाइड्रिन परीक्षण (Ninhydrin Test)**— यह एक बहुत ही नाजुक परीक्षण है और इसमें निनहाइड्रिन के साथ प्रोटीन के पाइरीडीन घोल की प्रतिक्रिया होती है गहरा नीला, बैंगनी-गुलाबी या लाल रंग एक प्रोटीन का सूचक होता है। यह परीक्षण प्रोटीन के मुक्त $-\text{NH}_2$ और $-\text{COOH}$ समूहों के कारण होता है और यह अमीनो अम्ल द्वारा भी दिखाया गया है।

प्रोटीन की संरचना

प्रोटीन की संरचना की समस्या को विभिन्न स्तरों पर निपटाया गया है। प्राथमिक संरचना निर्धारण के पहले स्तर पर अमीनो अम्ल की संख्या, प्रकृति और अनुक्रम, प्रोटीन की पेप्टाइड श्रृंखला का निर्माण करते हैं ऐसा इनके द्वारा किया जा सकता है:

- शुद्ध अवस्था में प्रोटीन को अलग करना।
- उप-इकाइयों का निर्धारण, जो आवश्यक है यदि परिणाम एक से अधिक C या N अंत समूहों की उपस्थिति का संकेत देते हैं। यदि कोई अंतिम समूह नहीं है, तो प्रोटीन में एक चक्रीय संरचना हो सकती है, जो नकारात्मक निनहाइड्रिन परीक्षण और वैद्युतसंचलन के प्रति उदासीनता द्वारा दिखाई जाती है यदि प्रोटीन का डाईस्ल्फाइड बंध हो तो अनुक्रम निर्धारण से पूर्व ही उनका बंध टूट जाना चाहिए। बंध को कामदायक अम्ल के साथ ऑक्सीकरण द्वारा या NaBH_4 के साथ कमी करके तोड़ दिया जाता है।



- अमीनो अम्ल को प्राप्त करने के लिए प्रोटीनों की हाइड्रोलोलाइजिंग करना जो कि मात्रात्मक रूप से पहचाने जाते हैं और अनुमानित होते हैं।
- अमीनो अम्ल प्रतिशत संरचना और भौतिक विधियों द्वारा आणविक भार का निर्धारण करना।
- C टर्मिनल और N टर्मिनल अवशेषों के विश्लेषण को ले कर अमीनो अम्ल का अनुक्रम निर्धारित करना।

माध्यमिक संरचना— संरचना निर्धारण का दूसरा चरण अंतरिक्ष में पेप्टाइड श्रृंखला की व्यवस्था से संबंधित है जो कॉइल, शीट और अन्य संरचनाओं का निर्माण करता है जो हाइड्रोजन बंध, स्थिरविद्युत बलों और अंतर और अन्तःआणविक बलों द्वारा एक साथ आयोजित किए जाते हैं। हाइड्रोजन बंध कार्बोक्सिलिक ऑक्सीजन और हाइड्रोजन-NH

समूह के बीच बनते हैं। अन्तःआणविक आकर्षण या प्रतिकर्षण बल आवेशित ध्रुवीय समूहों के बीच भी संचालित होती हैं इसके लिए अंतर और अन्तःआणविक बंध का संकलित प्रभाव है, जैसा कि पहले उल्लिखित डाईसल्फाइड बंध।

अमीनो अम्ल, न्यूक्लिक अम्ल और कृत्रिम रंजक

टिप्पणी

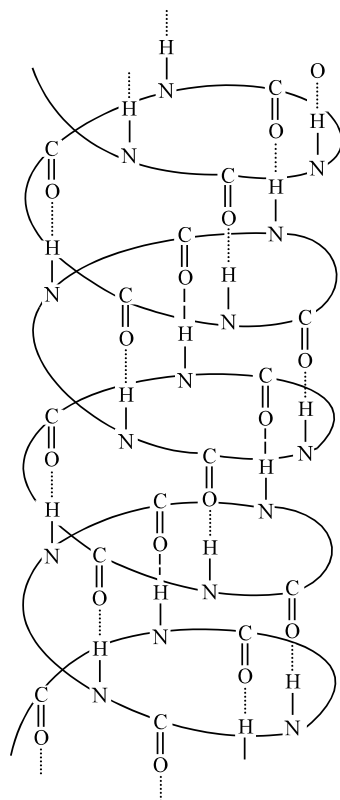
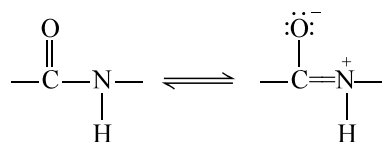


Fig. 4.1 Helical Structure of Protein

1951 में पॉलिंग (Pauling) ने प्रस्तावित α -हेलिक्स संरचना जिसे बाद में प्रायोगिक साक्ष्य द्वारा पुष्टि की गई थी। α - आंतरिक संरचना में हाइड्रोजन बंध एक ही श्रृंखला के विभिन्न $-\text{CO}$ और $-\text{NH}$ समूहों के बीच होता है जो हेलिक्स रखता है त्रिविम रसायन विचार बताते हैं कि प्रति मोड़ 3.7 अवशेषों के साथ एक हेलिक्स सबसे स्थिर है जैसा कि दिखाया गया है। हाइड्रोजन अवशेष एक अवशेषों के $-\text{CO}$ समूह और हेलिक्स में चौथे अवशेषों के $-\text{NH}$ समूह के बीच मौजूद है मोफिट ने 1956 में दिखाया कि L-अमीनो अम्ल पेप्टाइड श्रृंखलाओं के लिए दाहिने हाथ का हेलिक्स बाएं हाथ के हेलिक्स की तुलना में अधिक स्थिर है। α -चक्करदार संरचना की स्थिरता पेप्टाइड श्रृंखला में $-\text{NH}$ और $-\text{CO}$ समूहों के बीच अनुकंपन के कारण भी है।



एक्स-रे विश्लेषण द्वारा ठोस प्रोटीन में α -हेलिक्स का अस्तित्व स्थापित किया गया है। हालांकि, एक्स-रे विश्लेषण ने ठोस प्रोटीन में प्लैटेड शीट (β -कॉन्फोर्मेशन) के अस्तित्व को भी दिखाया है दो प्रकार की प्लैटेड संरचना संभव है। चित्र 4.2 (A)

अमीनो अम्ल, न्यूक्लिक अम्ल
और कृत्रिम रंजक

समानांतर प्लीटेड संरचना है जिसमें सभी श्रृंखलाएं एक ही दिशा में चल रही हैं और चित्र 4.2 (B) एक समानांतर संरचना है जिसमें श्रृंखलाएं विपरीत दिशा में वैकल्पिक रूप से चलती हैं।

टिप्पणी

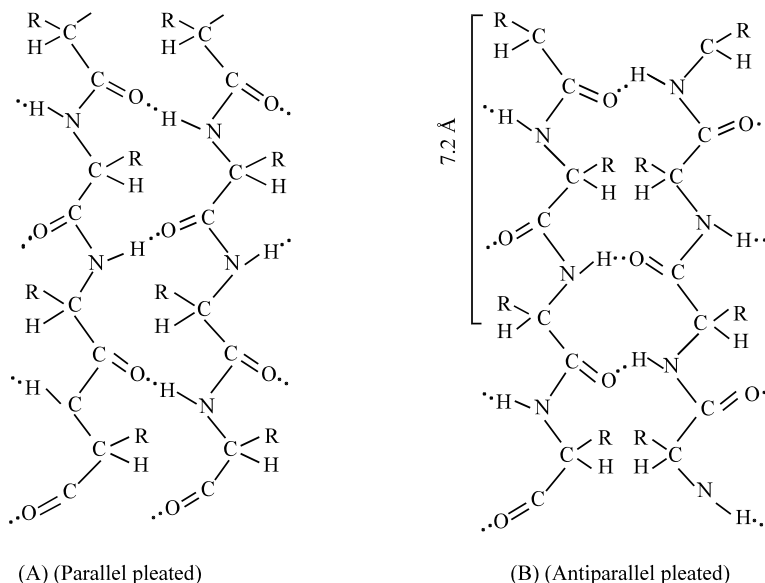


Fig. 4.2 Pleated Structure of Protein

ग्लोब्युलर प्रोटीन की संरचना अभी भी बहुत स्पष्ट नहीं है। हालांकि यह माना जाता है कि उनकी संरचना में एक पेचदार और गैर-पेचदार हिस्सा है लंबी पेप्टाइड श्रृंखला समान नहीं हैं, कुछ खंडों को कुंडलित किया जाता है और कुछ को शीट्स में बदल दिया जाता है और फिर भी कुछ अन्य को अनियमित व्यवस्था देने के लिए बेतरतीब ढंग से गठित और कुंडलित किया जा सकता है।

तृतीयक संरचना— लंबी पेप्टाइड श्रृंखलाओं का जमाव या तह एक तीन आयामी संरचना को देते हैं जिसे प्रोटीन की तृतीयक संरचना कहा जाता है तृतीयक विश्लेषण को मुख्य रूप से एक्स-रे विश्लेषण द्वारा और संलग्नशीलता माप, अतिसंवेदनशीलता और इलेक्ट्रॉन सूक्ष्मदर्शिकी जैसी विधियों द्वारा कुछ हद तक स्पष्ट किया गया है जो प्रोटीन के आकार और आणविक भार के बारे में जानकारी देते हैं।

प्रोटीन की तृतीयक संरचना में हाइड्रोजन, आयनिक, अंतर और अन्तःआणविक बंध शामिल हैं। अमीनो अम्लों की अल्काइल पक्ष श्रृंखलाओं का जलविरागी लक्षण जलविरागी हाइड्रोफोबिक बंधनों को जन्म देता है। अधिकतम स्थिरता तब होती है जब जलविरागी पक्ष श्रृंखला प्रोटीन अणु के अंदर होती है। इसके विपरीत ध्रुवीय समूह पानी (जलस्नेही हाइड्रोफिलिक) के लिए उच्च आत्मीयता वाले प्रोटीन अणुओं की सतह पर स्थित होते हैं।

तंतुमय प्रोटीन अनिवार्य रूप से कठोर अणु होते हैं जिनके पेचदार प्रतिशत होते हैं लेकिन गोलाकार प्रोटीन में पोलिपेप्टाइड श्रृंखला होती है, जो यादृच्छिक कुंडलाकार खंडों के चारों ओर मुड़ा हुआ कुंडलाकार खंड होता है जो अंतिम गोलाकार आकार देते हैं। जैसा कि जलविरागी पक्ष श्रृंखला ऊपर वर्णित है, प्रोटीन अणुओं के अंदर होती है और जलस्नेही समूह गोलाकार प्रोटीन की सतह पर होते हैं।

चतुर्धातुक संरचना— विभिन्न समान या विभिन्न उप इकाइयों का संघ चतुर्धातुक संरचना को उत्पन्न करता है प्रत्येक उप इकाई की प्राथमिक, माध्यमिक और तृतीयक संरचनाएं होती हैं। रेशेदार और गोलाकार प्रोटीन दोनों में केवल एक या एक से अधिक पॉलीपेटाइड श्रृंखला शामिल हो सकती है। यदि प्रोटीन में कई श्रृंखलाएं होती हैं, तो इसे ओलिगोमेरिक कहा जाता है, उप-इकाइयों या प्रोटोमर्स नामक व्यक्तिगत श्रृंखलाएं इसमें होती हैं।

हीमोग्लोबिन की संरचना का विश्लेषण करने के लिए 1962 में कैम्ब्रिज विश्वविद्यालय के एम. एफ. पेरुत्ज (M.F. Perutz) और जे. सी. केन्दू (J.C. Kendrew) को नोबेल पुरस्कार दिया गया। हीमोग्लोबिन में चार उप-इकाइयां शामिल हैं दो समान α -श्रृंखला और दो समान β -श्रृंखला तृतीयक संरचना वाली प्रत्येक इकाई α -श्रृंखला 141 अमीनो अम्ल और β -श्रृंखला के होते हैं प्रत्येक में 146 अमीनो अम्ल होते हैं।

प्रोटीन के उपयोग

- (1) पशुओं के जीवन के लिए भोजन के रूप में प्रोटीन की आवश्यकता होती है।
- (2) ऊन और प्राकृतिक रेशम प्रोटीन होते हैं। कृत्रिम रेशा, सोयाबीन और जीन प्रोटीन से कृत्रिम रेशा अब बनाए गए हैं और उपलब्ध हैं।
- (3) मानव प्रणाली के काम करने के लिए हीमोग्लोबिन और विभिन्न पेटाइड हार्मोन जैसे प्रोटीन आवश्यक हैं।
- (4) मानव प्रणाली और प्रकृति में सैकड़ों रासायनिक रूपांतरण के लिए आवश्यक एंजाइम, प्रोटीन होते हैं।
- (5) वायरस रोधी टीकों में से कई प्रोटीन विकृत रूप में होते हैं।
- (6) गोंद, कैसिइन और जिलेटिन जैसे प्रोटीन औद्योगिक महत्व के पदार्थ हैं। गोंद का उपयोग लकड़ी के उद्योग में चिपकने वाला और आकार देने वाले कागज में किया जाता है केसीन कागज, कपड़ा, चमड़ा और चिपकने वाला निर्माण और जिलेटिन खाद्य उत्पादों और फोटोग्राफिक प्लेट निर्माण में होता है।
- (7) विभिन्न अमीनो अम्ल प्रोटीन से प्राप्त किए गए हैं

4.5 नाभिकीय अम्ल

न्यूक्लियोप्रोटीन, जो जीवित जीवों में होते हैं, हाइड्रोलिसिस पर एक प्रोटीन बनाते हैं और एक कृत्रिमसमूह जिसे न्यूक्लिक या नाभिकीय अम्ल कहा जाता है। पिछले कुछ दशकों में न्यूक्लिक अम्लों के अध्ययन पर काफी ध्यान दिया गया है और उपलब्ध जानकारी से इस तथ्य की ओर ध्यान दिया गया है कि न्यूक्लिक अम्ल के अणु वंशागत सूचनाओं को सुरक्षित रखने तथा उनके अनुक्रमण करने तथा उनके अनुकरण के लिए उत्तरदायी हैं ताकि जीवित जीवों की कोशिकाओं में विभिन्न प्रकार के प्रोटीनों के जैवसंश्लेषण (Biosynthesis) पर नियंत्रण रखा जा सके

न्यूक्लिक अम्ल की खोज सबसे पहले स्विस फ्रेडरिक मिसेचर (Swiss Friedrich Miescher) (1844–1895) ने की थी, जिन्होंने मवाद से एक ऐसी सामग्री को

टिप्पणी

अमीनो अम्ल, न्यूक्लिक अम्ल
और कृत्रिम रंजक

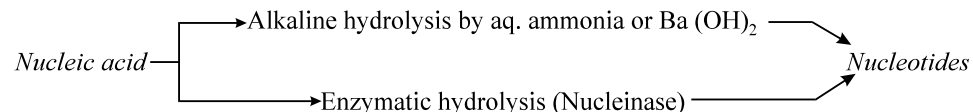
अलग-थलग कर दिया, जिसमें काफी हद तक नाभिक था जिसे उन्होंने 'न्यूक्लिड' कहा था। उन्होंने पाया कि इसमें फॉस्फेट का अपेक्षाकृत बड़ा अनुपात था और गुण में अम्ल था और उन्होंने यह भी देखा कि यह क्षार में घुलनशील है लेकिन अम्ल में अवक्षेपित है।

टिप्पणी

'न्यूक्लिक अम्ल' शब्द की शुरुआत 1889 में अल्टमैन (Altman) ने की थी। सन् 1879 से 1891 तक थायमीन, साइटोसिन तथा यूरासिल को न्यूक्लिक अम्ल के घटक के रूप में चिन्हित किया गया और 1909 में लेवेन (Levene) और जैकब्स (Jacobs) ने राइबोज में शर्करा घटक की उपस्थिति की खोज की। सन् 1930 में लेवेन और उनके सहकर्मियों द्वारा थायमस न्यूक्लिक अम्ल में शर्करा, 2-डीऑक्सीराइबोस की पहचान की गयी न्यूक्लिक अम्ल में मौजूद शर्करा ने न्यूक्लिक अम्ल के वर्गीकरण के लिए एक आधार दिया— जिन लोगों में राइबोस घटक होता है, उन्हें राइबोस न्यूक्लिक अम्ल (RNA) कहा जाता है और 2-डीऑक्सी-राइबोस को एक घटक के रूप में कहा जाता है, जिन्हें डाईऑक्सी-राइबोस न्यूक्लिकअम्ल (DNA) कहा जाता है। आगे रासायनिक जांच चारगॉफ (Chargoff), यूरबर्ग (Furberg), गुलैंड (Gulland), टॉड (Todd) और विल्किंस (Wilkins) द्वारा बड़े पैमाने पर की गई थी, जो 1953 में वाटसन (Watson) और क्रिक (Crick) द्वारा प्रस्तावित संरचनात्मक मॉडल के आधार के रूप में कार्य किया था।

न्यूक्लिक अम्लों की संरचना

(a) हाइड्रोलिसिस के उत्पाद— विश्लेषण करने पर पाया गया कि सभी न्यूक्लिक अम्ल में कार्बन, हाइड्रोजन, ऑक्सीजन, नाइट्रोजन और फॉस्फोरस थे। उपयुक्त परिस्थितियों में क्षारीय या एंजाइमी हाइड्रोलिसिस द्वारा न्यूक्लिक अम्ल का हल्का क्षरण न्यूक्लियोटाइड, न्यूक्लिक अम्ल की मोनोमेरिक इकाई देता है।



न्यूक्लियोटाइड का पूरा हाइड्रोलिसिस प्रस्तुत करता है:

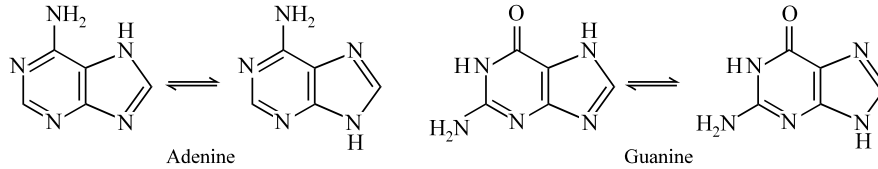
- (1) एक विषमचक्रीय आधार, या तो एक प्यूरीन या पाईरीमिडीन।
- (2) एक पाँच कार्बन मोनोसेकेराइड या तो D-राइबोज या 2-डीऑक्सी-D-राइबोज।
- (3) एक फॉस्फेट आयन।

तनु अम्लों द्वारा प्यूरीन न्यूक्लियोटाइड्स का पूरा जलीय संलयन अपेक्षाकृत आसानी से होता है लेकिन पाईरिमिडीन न्यूक्लियोटाइड्स को दबाव में गर्म करने की आवश्यकता होती है।

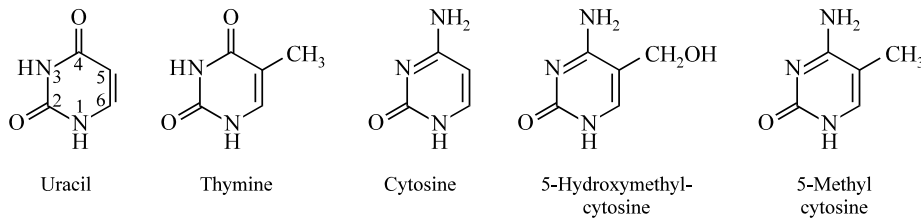
जल अपघटन के विभिन्न उत्पादों का पृथक्करण और पृथक्करण क्रोमैटोग्राफिक विधियों और प्रति वर्तमान वितरण द्वारा किया जाता है। आयन-विनिमय क्रोमैटोग्राफी

का उपयोग प्यूरीन और पाइरिमिडीन को अलग करने में किया जाता है लेकिन न्यूक्लियोटाइड्स की छोटी मात्रा को अलग करने के लिए वैद्युतकसंचलन को नियोजित किया जाता है। कागज का वर्णलेखन न्यूक्लिक अम्लों की थोड़ी-सी मात्रा के लिए उपयुक्त है जबकि स्तंभ क्रोमैटोग्राफी और प्रतिवर्तमान वितरण बहु-न्यूक्लियोटाइडों को अलग-अलग और शुद्ध करने की पद्धति है।

(b) क्षार— न्यूक्लिक अम्ल में होने वाले सबसे आम प्यूरीन क्षार एडेनिन (Adenine) और गुआनिन (Guanine) हैं।

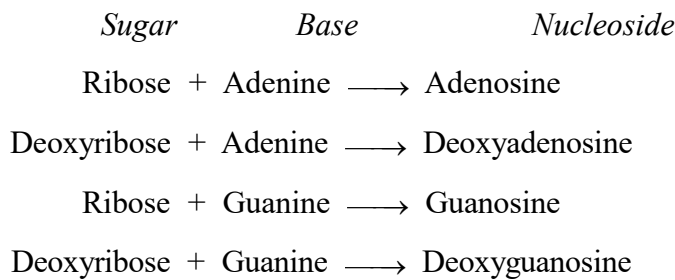


कुछ अन्य प्यूरीन भी पृथक किये जा सकते हैं, लेकिन यह बहुत दुर्लभ है सबसे सामान्य पाइरिमिडीन यूरैसिल (Uracil), थायमीन (Thymine) और साइटोसीन (Cytosine) होते हैं, और कम सामान्य पाइरिमिडीन 5-मिथाइलसाइटोसीन और 5-हाइड्रोक्सी मिथाइल साइटोसीन होते हैं।



RNAs और DNAs दोनों में एडेनिन, गुआनिन और साइटोसीन होते हैं लेकिन यूरैसिल RNAs में ही होते हैं जबकि DNAs में यूरैसिल की जगह थायमिन होता है।

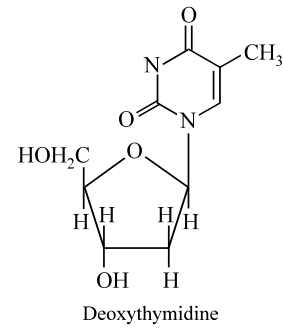
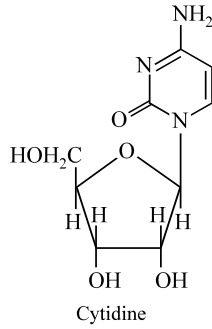
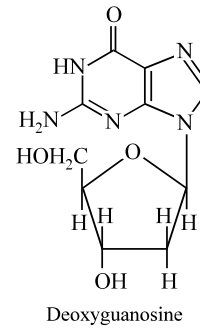
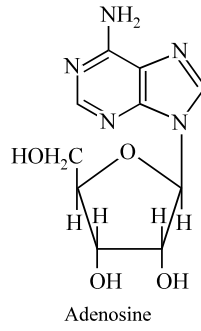
इस स्थिति में यह समझना लाभप्रद होगा कि न्यूक्लियोसाइड (Nucleosides) शर्करा के साथ क्षार का मिश्रण होते हैं।



इसी तरह यूरैसिल बेस यूरिडीन और डीऑक्सीयूरिडाइन न्यूक्लियोसाइड देता है और साइटिडीन और थायमिडीन साइटोसिन और थायमिन के न्यूक्लियोसाइड होते हैं।

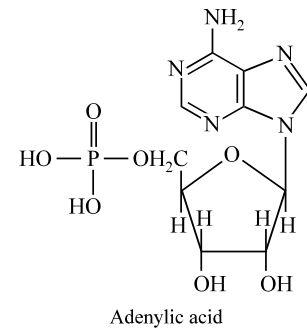
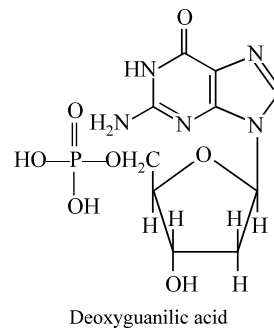
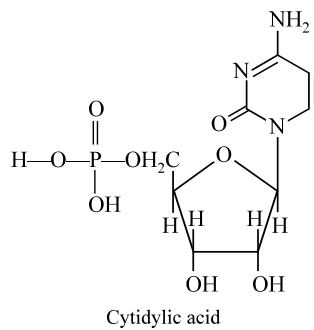
टिप्पणी

टिप्पणी

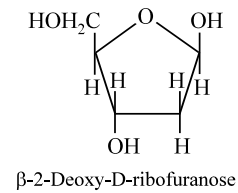
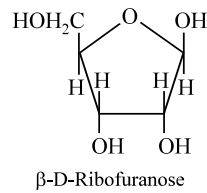


हाइपोक्सैन्थीन से प्राप्त न्यूक्लियोसाइड को इनोसीन कहा जाता है।

न्यूक्लियोसाइड के साथ फोस्फोरिक अम्ल के संयोजन से न्यूक्लियोटाइड का निर्माण होता है, जैसे, एडेनोसिन, गुआनोसिन, साइटिडीन, यूरिडीन, फॉस्फोरिक अम्ल के साथ मिलकर एडेनाइलिक, गुआनिलिक, साइटिडाइलिक और यूरिडाइलिक अम्ल देता है।



(c) शर्करा— केवल दो शर्करा, D(-)-राइबोज और 2-डीऑक्सी -D(-)-राइबोज को पृथक किया गया है। इन शर्करा में पांच सदस्यीय वलय होती है, β -विन्यास साथ में। अब यह बताया गया है कि कुछ RNAs में 2-O-मिथाइलराइबोज के निशान होते हैं।



(d) न्यूक्लियोसाइड की संरचना

- (1) दबाव में जलयुक्त अमोनिया के साथ न्यूक्लियोटाइड्स के हाइड्रोलिसिस, न्यूक्लियोसाइड और फॉस्फोरिक अम्ल देता है। इस प्रकार क्षार सीधे न्यूक्लियोसाइड में शर्करा से जुड़ा होता है।
- (2) चूंकि न्यूक्लियोसाइड्स गैर-कम करने वाले होते हैं, इसलिए शर्करा का एलिडहाइडिक समूह मुक्त नहीं हो सकता है, यानी न्यूक्लियोसाइड ग्लाइकोसाइड हैं।
- (3) अम्लों द्वारा क्षार और उनकी हाइड्रोलिसिस में न्यूक्लियोसाइड की स्थिरता ने बताया कि वे O-ग्लाइकोसाइड के बजाय N-ग्लाइकोसाइड थे। अगर ये O-ग्लाइकोसाइड होते तो वे अम्ल और क्षार दोनों में अस्थिर होते? C-ग्लाइकोसिडिक संयोजन को इस आधार पर बाहर रखा गया है कि यह संयोजन अम्ल और क्षार (Alkalies) दोनों में स्थिर है।

तय किया जाने वाला अगला बिंदु क्षार का परमाणु है, जिसमें शर्करा का C-1 शामिल होता है।

- (i) HNO_2 के साथ अभिक्रिया करने पर साइटिडीन यूरीडीन देता है जिससे पता चलता है कि शर्करा दोनों न्यूक्लियोसाइड में क्षार के एक ही परमाणु से जुड़ी है।
- (ii) चूंकि साइटिडीन स्थिति 4 में एक मुक्त अमीनो समूह है, इसलिए N-3 में हाइड्रोजन परमाणु नहीं हो सकता है। यह C-4 या N-3 पर जोड़ने की संभावना को नियंत्रित करता है।
- (iii) चूंकि यूरीडीन 5 ब्रोमॉडैरिवेटिव बनाता है, स्थिति C-5 को भी जोड़ने से मुक्त होना चाहिए।
- (iv) फिनाइल हाइड्राजीन के अलावा ब्रोमीन की अधिकता से उपचारित यूरीडीन ने दो फिनाइल हाइड्राजोन समूहों से युक्त एक यौगिक दिया। लेवीन (Levene) ने साबित किया कि फिनाइल हाइड्राजोन समूह 5 और 6 की स्थिति में थे।

इस प्रकार संयोजन के लिए एकमात्र स्थान N-1 है। टॉड एट अल (Todd *et al.*) (1947) ने यूरीडीन और साइटिडीन को संश्लेषित किया है और शर्करा अवशेषों को पार्श्वमिडीन आधारों के N-1 से जोड़ने की पुष्टि की है।

प्यूरीन क्षार को शर्करा अवशेषों से जोड़ने पर :

- (i) चूंकि एडेनोसीन का C-6 में एक मुक्त अमीनो समूह है, इसलिए C-6 या N-1 पर संयोजन करने की कोई संभावना नहीं है। (N-1 पर हाइड्रोजन परमाणु नहीं होगा।)
- (ii) चूंकि गुआनोसीन का C-2 में एक मुक्त अमीनो समूह है, इसलिए C-2 और N-3 पर संयोजन संभव नहीं है।

चूंकि एडेनोसीन और गुआनोसीन दोनों ही तनु अम्ल और एक ही एंजाइम द्वारा आसानी से हाइड्रोलाइसड होते हैं। इसलिए दोनों में शर्करा का

टिप्पणी

टिप्पणी

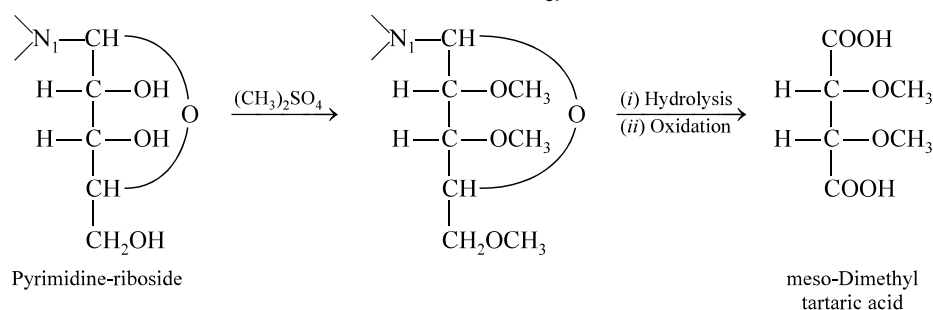
संयोजन समान होनी चाहिए इस प्रकार C-2, C-6, N-1 और N-3 को एक साथ छोड़ देना क्षार की स्थिति 7, 8 या 9 पर ही संभव है।

(iii) स्थिति 8 को इस आधार पर बाहर रखा गया है कि यह एक C—C बंध बनाएगा जो स्थिर होगा और तनु अम्ल के साथ हाइड्रोलाइसिस नहीं होगा यह केवल N-7 या N-9 को जोड़ने के लिए छोड़ देता है। N-7 या N-9 पर संयोजन करने के लिए समर्थन लेवेने (1923) के काम से आता है, जिन्होंने HNO₂ के साथ गुआनोसिन के साथ अभिक्रिया किया था जब जैंथोसिन (Xanthosine) प्राप्त किया गया था, जो कि हाइड्रोलिसिस के बाद मिथेलिकरण पर 1,3 डाईमिथाइलजेंथिन देता था इससे पता चलता है कि स्थिति N-1 और N-3 गुआनोसिन में स्वतंत्र हैं और संयोजन केवल N-7 या N-9 पर संभव है।

(iv) ग्वानोसिन का अवशोषण स्पेक्ट्रा 9- मिथाइलगुआनिन से बहुत मिलता-जुलता है और 7-मिथाइलगुआनिन से भिन्न होता है, इसलिए यह निष्कर्ष निकाला गया कि क्षार का N-9 शर्करा से जुड़ा हुआ है। इस प्रकार गुआनोसिन 9-गुआनिन ग्लाइकोसाइड है। टॉड एट अल (Todd *et al.*)(1948) ने गुआनोसिन और एडेनोसिन के संश्लेषण से इसकी पुष्टि की जिसमें शर्करा अवशेष क्षार पर N-9 शामिल हो गए थे।

हालांकि, उन्होंने कहा कि जब शर्करा के C-1 में O—H का संयोजन C—OH समूह के साथ नहीं है, जिसके कारण ये यौगिक ग्लाइकोसाइड नहीं हैं, इसलिए इन्हें राइबोसाइलपाइरीमिडाइन कहा जाना चाहिए।

(e) शर्करा और विन्यास में वलय का आकार— किसी भी पाइरीमिडिन राइबोसाइड का मिथाइलेशन हाइड्रॉलिसिस द्वारा किया जाता है जो एक ट्राइमिथाइलराइबोज देता है जो ऑक्सीकरण पर डाईमिथाइल मेसोटार्टरिक अम्ल देता है। इससे पता चलता है कि शर्करा में वलय एक फ्युरानोज रिंग है क्योंकि यह एक पाइरानोज वलय थी, जो उपरोक्त उपचार में अंत उत्पाद ट्राइमिथॉक्सी-ग्लूटेरिक अम्ल रही होगी।

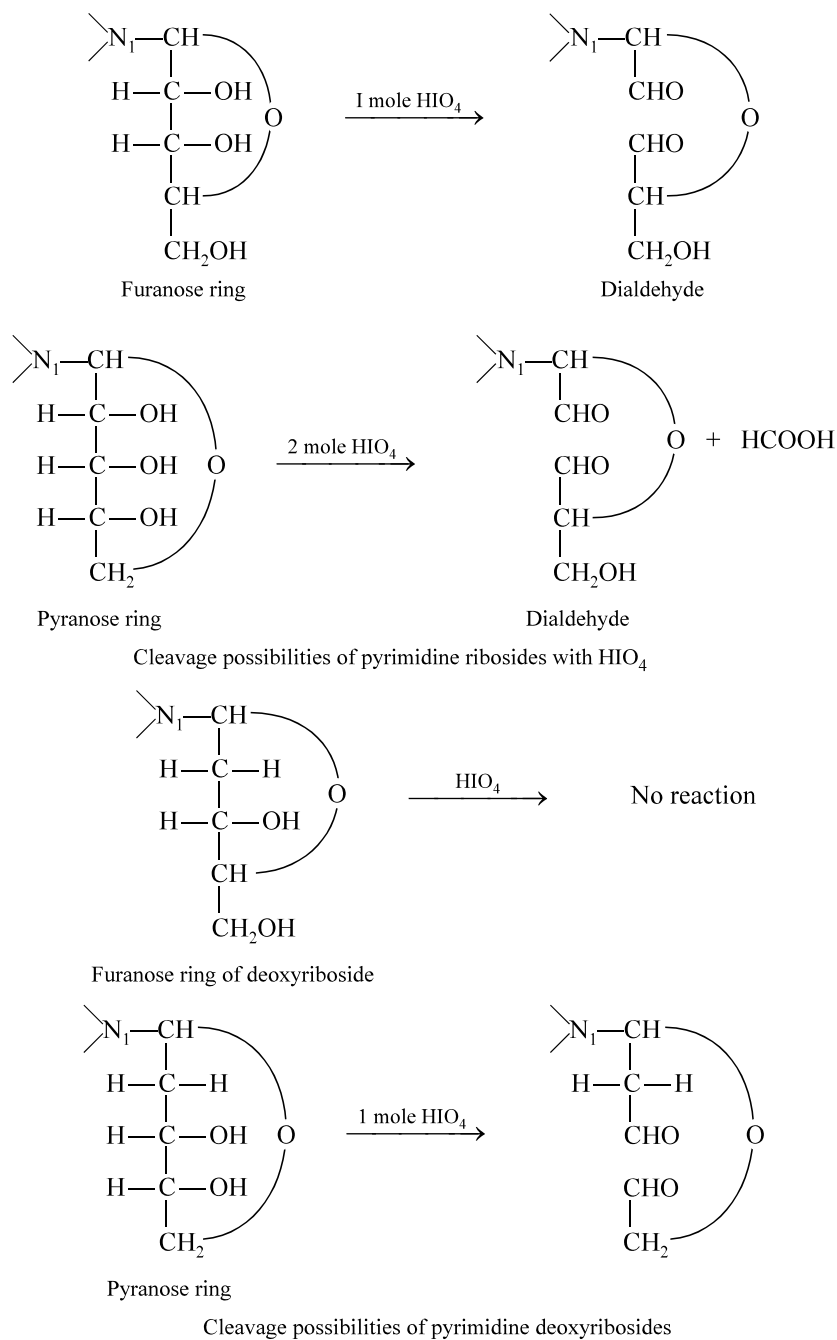


पिरीआडिक अम्ल द्वारा पाइरीमिडीन या प्यूरिन राइबोसाइड (न्यूक्लियोसाइड) का ऑक्सीकरण समान निष्कर्ष देता है। अभिकर्मक (HIO₄) के एक अणु का उपभोग किया गया था और राइबो-न्यूक्लियोसाइड के मामले में एक डायलडिहाइड का गठन किया गया था जबकि लाइथोग एट अल (Lythgoe *et al.*)(1950) में पता चला कि डीऑक्सी-राइबोसाइड ने नगण्य मात्रा का सेवन किया है, जिससे पता चलता है कि

डीऑक्सी-राइबोज में फ्युरानोसाइड वलय थी। अगर यह शर्करा में पाइरानोज वलय होता तो HIO_4 की खपत अधिक होती है।

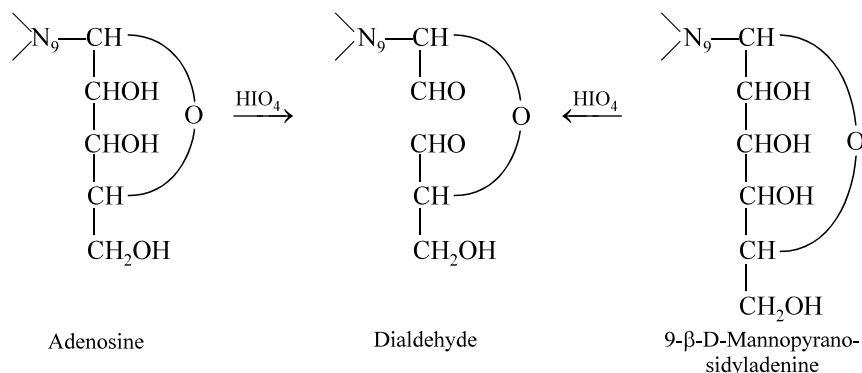
अमीनो अम्ल, न्यूक्लिक अम्ल और कृत्रिम रंजक

टिप्पणी



(f) वलय का विन्यास को β -विभिन्न विधि से दिखाया गया है टॉड एट अल (Todd *et al.*) (1947) से पता चला है कि एडेनोसिन के ऑक्सीकरण और कृत्रिम 9- β -D-मन्नोपाइरानोसिडाईलएडेनिन (Mannopyronosidyladenine) से प्राप्त उत्पाद समान थे। यह साबित करता है कि शर्करा अवशेष स्थिति-9 में है, इसमें फ्युरानोज संरचना है और यह संयोजन β -है।

टिप्पणी

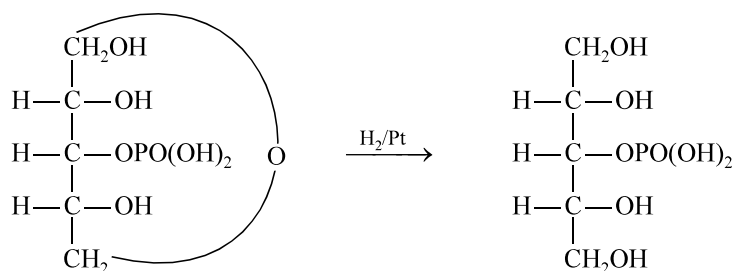


उपरोक्त सभी निष्कर्ष न्यूक्लियोसाइड की विभिन्न इकाइयों के संबंध में विभिन्न न्यूक्लियोसाइड के संश्लेषण से सिद्ध हुए हैं।

न्यूक्लियोटाइड की संरचना

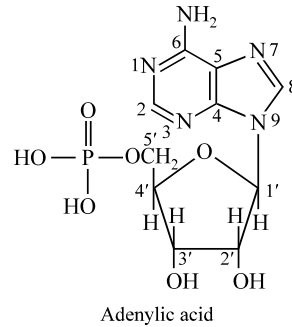
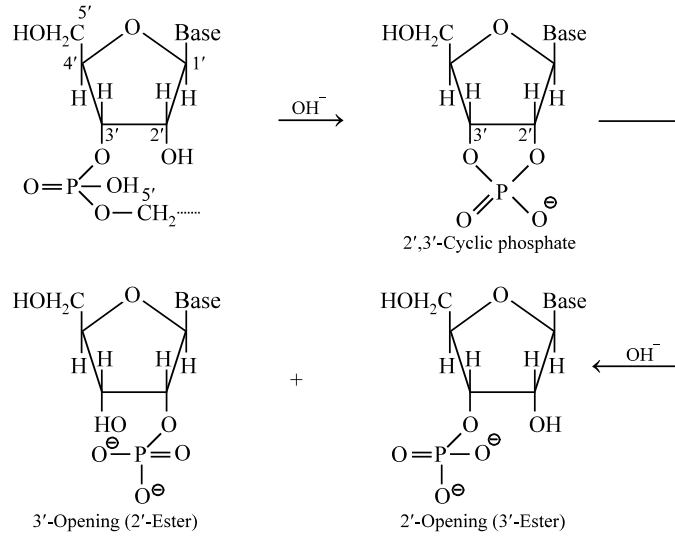
न्यूक्लियोटाइड्स के हाइड्रोलिसिस उत्पादों में से एक के रूप में राइबोज मोनोफॉस्फेट्स का उत्पादन करता है। इससे पता चलता है कि न्यूक्लियोटाइड्स में फॉस्फोरिक अम्ल शर्करा से जुड़ा हुआ है। संलग्न बिन्दु या स्थिति राइबोज अणु में 2', 3' या 5' और डीऑक्सी-राइबोज अणु में 3' या 5' हो सकती है।

रिडक्शन (Reduction) होने पर, राइबोज फॉस्फेट एक वैकल्पिक रूप से निष्क्रिय फॉस्फोरिबिटोल में परिवर्तित हो जाता है फास्फोरिबिटोल का कार्य तभी किया जा सकता है जब फास्फेट का अवशेष C-3 में राइबोज के साथ मिल जाए।



बाद में यह पाया गया कि न्यूक्लिक अम्ल (Nucleic Acid) के एंजाइमेटिक हाइड्रोलिसिस ने या तो 3' या 5'-फॉस्फेट्स दिया और अल्काईलिन हाइड्रोलिसिस ने 2' और 3'-फॉस्फेट्स (केवल RNAs के मामले में) का मिश्रण दिया। टॉड एट अल (Todd *et al.*) (1953-1955) ने मध्यवर्ती 2', 3'-चक्रीय फॉस्फेट के गठन के आधार पर इसे समझाया।

इस प्रकार उपलब्ध आंकड़ों के अनुसार फॉस्फेट के अवशेष शर्करा राइबोज में 2', 3' या 5'-स्थिति में और 3' और 5' शर्करा डीऑक्सी-राइबोज में संयोजन कर सकते हैं। टॉड (Todd) (1951) और सहकर्मियों ने चक्रीय न्यूक्लियोसाइड (2': 3') फॉस्फेट की भी पहचान की है जो खोलने पर 2' या 3'-एस्टर देते हैं। 2', 3' या 5'-न्यूक्लियोसाइड फॉस्फेट्स को संश्लेषित किया गया है जो उपरोक्त निष्कर्षों का समर्थन करते हैं।



टिप्पणी

न्यूक्लियोटाइड को कई तरीकों से नामित किया जाता है। उदाहरण के लिए एडेनाइलिक अम्ल को फॉस्फेट समूह की स्थिति को नामित करने के लिए 5'-एडेनाइलिक अम्ल के रूप में भी कहा जाता है, इसे एडेनोसिन-5-फॉस्फेट या केवल एडेनोसिन मोनोफॉस्फेट भी कहा जाता है। इसी प्रकार साइटिडाइलिक अम्ल को 5'-साइटिडाइलिक अम्ल, साइटिडीन-5-फॉस्फेट या साइटिडीन मोनोफोस्फेट कहा जाता है।

रिबोन्यूक्लिक अम्ल (RNAs)

न्यूक्लियोटाइड्स न्यूक्लिक अम्ल के साथ समान संबंध रखते हैं जो अमीनो अम्ल प्रोटीन के लिए करते हैं, वे इसकी मोनोमेरिक इकाई हैं। शुद्ध RNAs पर हाइड्रोजन आयन अनुमापन से पता चला कि माध्यमिक फॉस्फेट आयोनाइजेशन अनुपस्थित हैं। इससे पता चलता है कि अलग-अलग राइबोन्यूक्लियोटाइड्स को फॉस्फेट डायस्टर संयोजन द्वारा एक साथ जोड़ा जाता है। इसलिए इंटरन्यूक्लियोटाइड बंध 2'-3' और 3'-5' होने की संभावना है। एंजाइम स्लीन फॉस्फोडाईस्टरेज द्वारा हाइड्रोलिसिस (C-5'-O—P बंध के लिए विशिष्ट हैं) और स्नैक वेनम फॉस्फोडिएस्टरेज (Snake Venom Phosphodiesterase) (C-3'-O—P बंध के लिए विशिष्ट है) से पता चला है कि

अमीनो अम्ल, न्यूक्लिक अम्ल
और कृत्रिम रंजक

फॉस्फेट एस्टर एक राइबोज के 3'-हाइड्रॉक्सिल (या DNAs के मामले में डीऑक्सीराइबोज) को दूसरे के 5'-हाइड्रॉक्सिल से जोड़ता है।

टिप्पणी

1926 में लेवीन (Levene) ने 'टेट्रान्यूक्लियोटाइड सिद्धांत' का सुझाव दिया था जिसके अनुसार न्यूक्लिक अम्ल के अणु में केवल चार न्यूक्लियोटाइड शामिल थे, क्योंकि हाइड्रोलिसिस पर पूर्व में केवल 4 भिन्न न्यूक्लियोटाइड थे। लेकिन अंत समूह परख द्वारा शुद्ध न्यूक्लिक अम्ल के आणविक भार का निर्धारण (End-Group Assay), अतिचक्रण (Ultracentrifugation), प्रकाश प्रकीर्णन (Light Scattering) और अन्य विधियों ने 2×10^4 to 2×10^6 तक के मान दिये हैं उच्च आणविक भार के कारण टेट्रान्यूक्लियोटाइड सिद्धांत को छोड़ दिया गया था और यह सुझाव दिया गया था कि न्यूक्लिक अम्ल पोलिन्यूक्लियोटाइड हो सकते हैं।

उस समय उपलब्ध साक्ष्य के आधार पर सर एलेक्जेंडर R. Todd (Sir Alexander R. Todd) ने एक लंबी शाखित श्रृंखला संरचना का प्रस्ताव किया जिसमें शर्करा और फॉस्फेट इकाइयों की 'आधार' होती है जो नियमित अंतराल पर श्रृंखला से बाहर निकलती हैं।

RNA में शर्करा इकाई पर राइबोज होती है और उपस्थित सामान्य आधार एडेनिन, गुआनिन, यूरैसिल और साइटोसिन होते हैं। एक प्ररूपी RNA भाग नीचे दिखाया गया है।

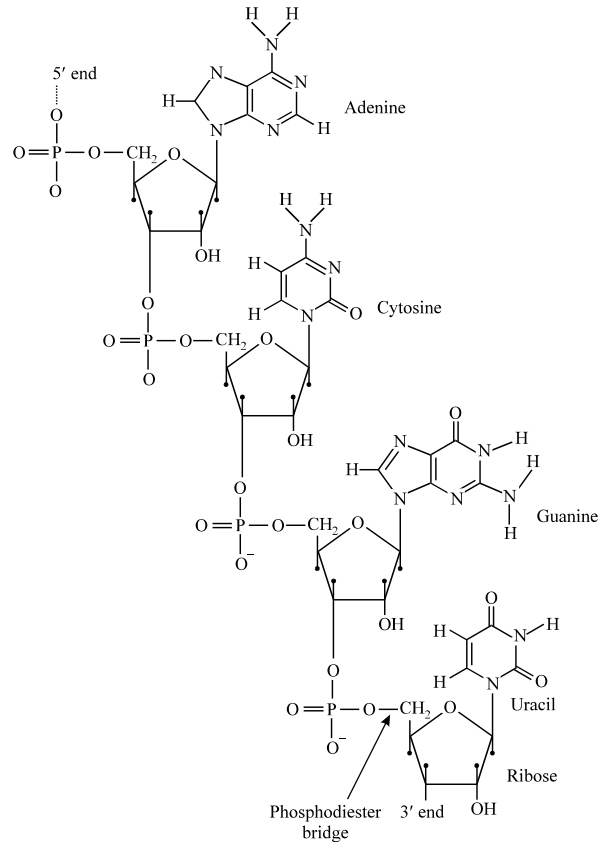


Fig. 4.2. RNA strand.

पहले यह सोचा गया था कि आधार समतुल्य अनुपात में मौजूद हैं लेकिन बाद में यह पाया गया कि RNA (राइबोसोमल, हस्तांतरण, या सन्देशवाहक) की प्रकृति के अनुसार आधारों का दाढ़ अनुपात काफी भिन्न होता है यह दिखाया गया है कि कीटो-क्षार (यूरैसिल और गुआनिन) और अमीनो क्षार (एडेनिन और साइटोसिन) सभी RNAs में समान मात्रा में मौजूद होते हैं।

आगे की जांच से पता चला है कि RNAs की माध्यमिक संरचना में एकल भाग होते हैं जिनमें पेचदार खंड होते हैं जो हाइड्रोजन बंधनों के कारण स्थिर होते हैं।

तीन विभिन्न प्रकार के RNA's के नाम से जाना जाता है

(i) संदेशवाहक RNA (m-RNA)— संदेशवाहक RNA की 600 से 100 राइबोन्यूक्लियोटाइड इकाइयों हैं और प्रोटीन संश्लेषण में एक नमूने के रूप में कार्य करती है। प्रत्येक प्रकार के अमीनो अम्ल के लिए एक संकेत होता है जिसमें m-RNA पर तीन क्षारों का समूह होता है इन क्षारों के समूह को कोडोन कहा जाता है। चूंकि RNA के चार भिन्न क्षार हैं तथा सिर्फ तीन क्षार एक एमिनो अम्ल की कूट भाषा के रूप में इस्तेमाल की जाती हैं, इसलिए प्रोटीन संश्लेषण के लिए आवश्यक लगभग 20 अमीनो अम्ल के लिए कुल 4^3 या 6^4 विभिन्न कोडोन संभव हैं परिणामस्वरूप एक अमीनो अम्ल एक से अधिक कोडोन हो सकता है। इस प्रकार एलैनिन में (GCA), (GCC), (GCG) और (GCU) कोडोन के रूप में (UGC), (UGU), सिस्टीन में (GGA), (GGC), (GGG) कोडोन और ग्लाइसिन के रूप में (GGA), (GGC), (GGG) और (GGU) कोडोन के रूप में हैं, केवल कुछ का उल्लेख करने के लिए किया गया है।

(ii) ट्रांसफर RNA (t-RNA)— स्थानांतरण RNA में लगभग 90–100 राइबोन्यूक्लियोटाइड इकाइयां हैं जो श्रृंखला के साथ राइबोनुक्लेओटाइड के माध्यम से श्रृंखलों में विभिन्न परतों में उपस्थित है। कम आणविक भार के कारण यह पानी में घुलनशील है और इसे s-RNA के रूप में भी जाना जाता है। t-RNA की भूमिका पॉलीसोम (Polysome) के m-RNA के विशिष्ट क्षेत्रों में अमीनो अम्ल को ले जाने के लिए है। m-RNA के लिए प्रत्येक t-RNA के बंधन की स्थान को t-RNA में एंटीकोडोन नामक तीन क्षारों (ट्रिपलेट) के समूह द्वारा निर्धारित किया जाता है। विभिन्न t-RNA के अलग-अलग अमीनो अम्ल के लिए एंटीकोडोन, m-RNA के कोडोन (तीन क्षारों या ट्रिपलेट के समूह) के लिए अनुकूल हैं। t-RNA हमेशा CCA के अनुक्रम में समाप्त होता है। प्रत्येक अमीनो अम्ल में कम से कम एक संगत t-RNA होता है। m-RNA पर विशिष्ट स्थान पर अपने विशिष्ट t-RNA के साथ प्रत्येक अमीनो अम्ल के संयोजन को अनुवादन (Translation) कहा जाता है।

टिप्पणी

टिप्पणी

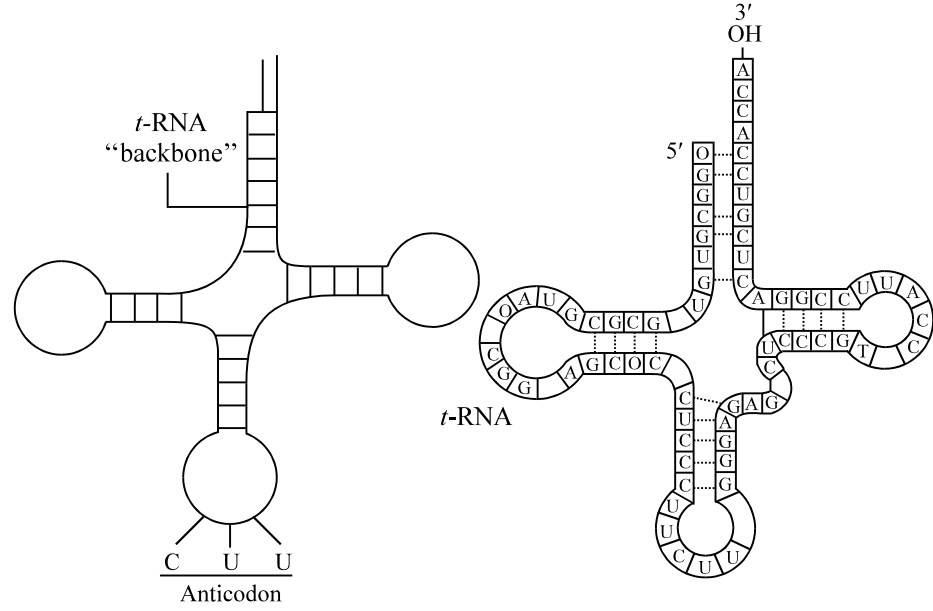


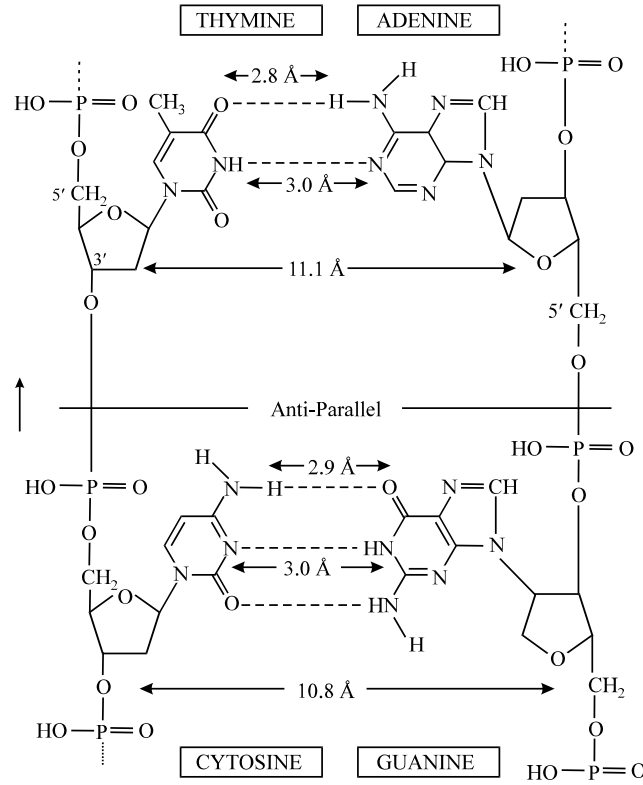
Fig. 4.4 (a) Schematic diagram t-RNA and (b) t-RNA single strand

(iii) **राइबोसोमल RNA (r-RNA)**– राइबोसोमल RNA's प्रोटीन संश्लेषण के दौरान t-RNA और m-RNA के लिए राइबोसोम पर एक बाध्यकारी स्थल प्रदान करते हैं। r-RNA में दो संबद्ध उप-इकाइयाँ होती हैं जिन्हें 50s और 30s उप-इकाइयाँ कहा जाता है जो एक साथ 70s राइबोसोम बनाते हैं। ये राइबोसोम पॉलीसोम बनाने के लिए m-RNA's की α -श्रृंखला से जुड़ जाते हैं।

r-RNA's कोशिका के कोशिकाद्रव्य में बिखरे हुए पाए जाते हैं।

डीऑक्सीराइबोन्यूक्लिक अम्ल (DNA)

ये डीऑक्सीराइबोन्यूक्लियोटाइड के बहुलक हैं। शुद्ध DNA's पर हाइड्रोजन आयन अनुमापन फॉस्फेट डाइइस्टर बंध की उपस्थिति को दर्शाता है। डीऑक्सी-राइबोन्यूक्लिक अम्ल का क्षारीय जलीय विश्लेषण बहुत धीमी गति से होता है, जो 2',3'-चक्रीय फॉस्फेट की अनुपस्थिति के कारण, डीऑक्सी-राइबोस में 2'-OH समूह के अस्तित्व न होने के कारण होता है। अन्तः न्यूक्लेटाइड बंध की प्रकृतिक एंजाइमेटिक जलीय विश्लेषण द्वारा स्थापित की गई थी। अग्न्याशयी डीऑक्सीराइबोन्यूक्लाइज (Pancreatic Deoxyribonucleotides) का उपयोग कर एंजाइमेटिक जलीय विश्लेषण (C-3'-O—P बंध के लिए विशिष्ट) और स्लीन फॉस्फोडाइस्टरेज (C-5'-O—P बंध के लिए विशिष्ट) से पता चला कि कछ। न्यूक्लियोटाइड एक साथ 3—5 फॉस्फोडिएस्टर बंध से जुड़े होते हैं इस प्रकार DNA में RNA के समान संरचनाएँ दिखाई देती हैं, केवल एक परिवर्तन है जो राइबोज को डीऑक्सी-राइबोज द्वारा प्रतिस्थापित किया जा रहा है (और थाइमिन द्वारा यूरेसिल भी)। RNA's के मामले में भी कोई शाखा नहीं है। इस प्रकार DNA's की प्राथमिक संरचना को थायमिन द्वारा डीऑक्सी-राइबोज और यूरेसिल द्वारा राइबोज को बदलते हुए भी दर्शाया जा सकता है।



टिप्पणी

माध्यमिक संरचना— 10^6 से 10^9 तक के उनके उच्च आणविक भार से पता चलता है कि अणु बड़े हैं। DNA's में पाए जाने वाले सामान्य आधार ऐडेनिन (A), गुआनिन (G), थायमिन (T) और साइटोसिन (C) हैं। ई चार्गफ (E. Chargaff) ने DNA की विभिन्न प्रजातियों से प्राप्त हेट्रोसाइक्लिक स्थान के प्रतिशत के नियमितीकरण के संबंध में महत्वपूर्ण टिप्पणियां कीं। उन्होंने पाया कि:

(i) पाइरिमिडिन का कुल मोलर प्रतिशत लगभग प्यूरीन के बराबर होता है।

$$[\% (C) + \% (T)] / [\% (G) + \% (A)] \approx 1$$

(ii) थायोमिन और गुआनीन से साइटोसिन के लिए मोलर प्रतिशत अनुपात एकता के लगभग बराबर है।

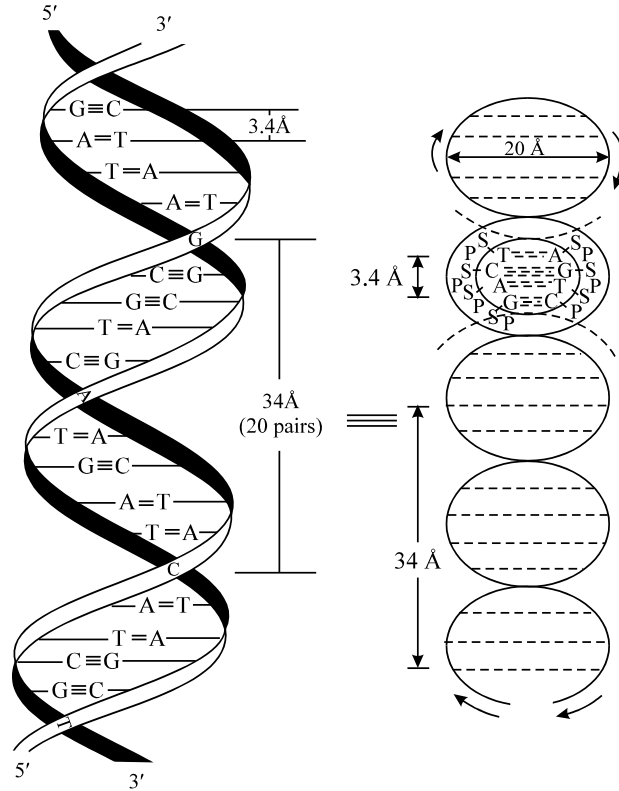
$$\% (G) / \% (C) \approx 1; \quad \% (A) / \% (T) \approx 1$$

इन विचारों और एक्स-रे अध्ययनों के आधार पर विल्किन्स एट अल. (*et al.*) (1953) ने प्रस्तावित किया था कि कुछ अणुओं में पेचलीबद्ध रूप होता है दो इंटरविंड किस्में युक्त हेलिक्स जे डी. वाटसन (J.D. Watson) और एफ. एच. सी. क्रिक (F.H.C. Crick) (1953 में) में इसको संशोधित किया और यह प्रस्ताव किया कि DNAs की द्वितीयक संरचना में दोनों DNA श्रृंखलाएं एक सामान्य अक्ष के इर्द-गिर्द झुके हुए हैं लेकिन विपरीत दिशा में शीर्षक हैं। मूल जोड़े हेलिक्स और बाहर की तरफ शर्करा-फॉस्फेट रीढ़ की हड्डी पर हैं। जंजीर इस प्रकार जुड़ जाते हैं कि प्यूरीन और पिरिमिडीन एक दूसरे के आमने-सामने होते हैं और इन आधार युग्मों के मध्य हाइड्रोजन बंधन के कारण हेलिक्स एक दूसरे से जुड़े रहते हैं, स्टेरिक विचारों से पिरिमिडीन को पूरक प्यूरीन से जोड़ने का आधार मिल जाता है। ये जोड़े

अमीनो अम्ल, न्यूक्लिक अम्ल
और कृत्रिम रंजक

गुआनिन-साइटोसिन और एडिनिन-थाइमीन हैं। G—C जोड़ी को 3 हाइड्रोजन बंधन के साथ आयोजित किया जाता है जबकि A—T जोड़ी के बीच में केवल दो हाइड्रोजन बंधन होते हैं।

टिप्पणी



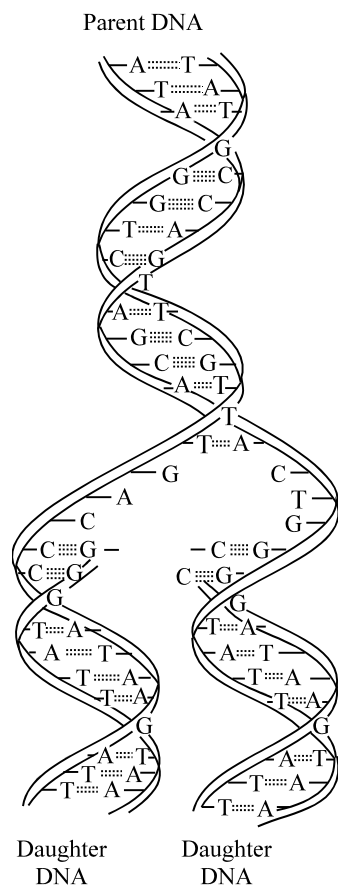
एक्स-रे अध्ययन दिखाते हैं कि क्षार जोड़ियां तली की होती हैं और उनके बीच के हाइड्रोजन बंध समतली होते हैं। हाइड्रोजन बंधन की लंबाई 2.5 Å से 3.0 Å तक भिन्न होती है। हेलिक्स का व्यास लगभग 20 Å है और हेलिक्स के प्रत्येक मोड़ में 10 न्यूक्लियोटाइड जोड़े होते हैं; आसन्न जोड़े के बीच की दूरी 3.4 Å है। दो DNA श्रृंखलाएं इस प्रकार हैं कि आधार श्रृंखला के अनुक्रम वाली एक श्रृंखला को आधार श्रृंखला के साथ जोड़ा जा सकता है जिसमें क्षार का अनुक्रम होता है DNA का वाटसन-क्रिक प्रतिमान स्वीकार किया गया है और इसके बाद के काम में कुछ परिवर्तन ही आया है। 1959 के बाद से यह पाया गया है कि DNAs चक्रीय एकल किस्में यावलयों के रूप में मौजूद हो सकता है। दो हेलिक्स DNAs को वलय के रूप में भी विलग किया गया है।

DNA की प्रतिकृति

वाटसन और क्रिक के अनुसार प्रतिकृति के लिए DNA में आधारयुग्म के बीच हाइड्रोजन बंध टूट जाते हैं और एंजाइमैटिक क्रिया एक छोर पर DNA श्रृंखला को खोल देती है जिसके परिणामस्वरूप दो अलग-अलग श्रृंखलाएं बनती हैं। इनमें से प्रत्येक श्रृंखला तब मानार्थ श्रृंखला के निर्माण के लिए एक आदर्श के रूप में कार्य करती

है जिसमें आधार युग्मन का समान क्रम होता है, जैसा कि मूल श्रृंखला में है जो कि चित्र 4.5 में दिखाया गया है।

अमीनो अम्ल, न्यूक्लिक अम्ल और कृत्रिम रंजक



चित्र 4.5 DNA की प्रतिकृति

एंजाइम पोलिमेरेज, फिर दो नए DNA भाग बनाने के लिए हाइड्रोजन बंधित न्यूक्लियोटाइड को बहुलक करता है। इस प्रक्रिया के जारी रहने से नई श्रृंखलाओं का निर्माण होता है, जिसके परिणामस्वरूप पूरेक DNA के एक नए और समान दो हेलिक्स में परिणाम उत्पन्न होते हैं, पूरी प्रक्रिया को प्रतिकृति (Replication) के रूप में जाना जाता है।

4.6 रंग और कृत्रिम रंगों का नियम या संघटन

विद्युत चुम्बकीय विकिरणों के पूरे स्पेक्ट्रम से बाहर, मानव आँख विकिरणों के प्रति संवेदनशील है जो 400 से 800 m μ (4000 to 8000 Å; 1 Å = 10⁻⁸ cm) के बीच एक तरंग दैर्घ्य है। इस क्षेत्र को आमतौर पर स्पेक्ट्रम के दृश्य क्षेत्र के रूप में जाना जाता है। आंखों के रेटिना पर प्रहार करने पर दिखाई देने वाले ये विकिरण रंग की उत्तेजना में होने वाले शरीर और मनोवैज्ञानिक परिवर्तनों से जुड़े कदमों के जटिल क्रम की शुरुआत करते हैं।

सफेद रोशनी, दृश्य क्षेत्र में सभी तरंग दैर्घ्य का मिश्रण है जिसमें सफेद गर्मी के शरीर द्वारा अपेक्षाकृत तीव्रता उत्पन्न होती है। यदि रेटिना पर पड़ने वाली रोशनी

अमीनो अम्ल, न्यूक्लिक अम्ल
और कृत्रिम रंजक

टिप्पणी

में सभी तरंग दैर्ध्य नहीं होते या उनकी तीव्रता भिन्न होती है तो मनुष्य की दृष्टि से रंग दिखाई देता है। जब सफेद प्रकाश किसी पदार्थ पर पड़ता है तो यह (i) पूरी तरह से परावर्तित हो सकता है – इस मामले में पदार्थ सफेद दिखाई देगा; (ii) पूरी तरह से अवशोषित – पदार्थ काला दिखाई देगा; और (iii) आंशिक रूप से अवशोषित और आंशिक रूप से परावर्तित – पदार्थ में प्रकाश का रंग प्रतिबिंबित होगा। यदि केवल एक बन्ध को अवशोषित किया जाता है, तो पदार्थ का रंग अवशोषित प्रकाश बन्ध का पूरक रंग होगा। वास्तव में एक पदार्थ केवल तरंग दैर्ध्य के एक बन्ध को प्रतिबिंबित नहीं करता है, लेकिन इनमें से एक मिश्रण होता है। दिखाई देने वाला रंग अवशोषित रंग के पूरक है। इस प्रकार एक पदार्थ लाल दिखाई दे सकता है क्योंकि यह लाल प्रकाश (605–750 mμ) के लिए तरंग दैर्ध्य को छोड़कर अन्य सभी तरंग दैर्ध्य को अवशोषित करता है या क्योंकि यह नीले-हरे प्रकाश (490–500 mμ) को अवशोषित करता है जो लाल रंग का पूरक है। नीचे दी गई तालिका 4.3 विभिन्न तरंग दैर्ध्य के पूरक रंगों को सूचीबद्ध करती है।

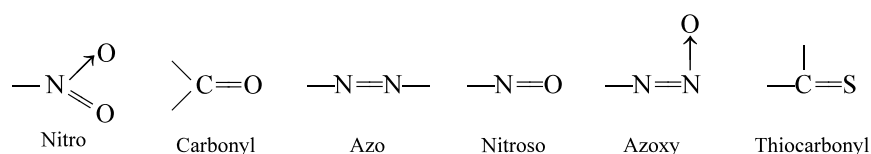
तालिका 4.3 अवशोषित और दृश्यमान रंग का संबंध

तरंग दैर्ध्य (mμ) अवशोषित	अवशोषित रंग	दृश्य रंग (पूरक)
400–435	बैंगनी	पीला-हरा
435–480	नीला	पीला
480–490	ग्रीन-ब्लू	संतरा
490–500	नीला हरा	लाल
500–560	ग्रीन	बैंगनी
560–580	पीला-हरा	बैंगनी
580–595	पीला	ब्लू
595–605	संतरा	ग्रीन-ब्लू
605–750	लाल	नीला हरा

रंग और रासायनिक संघटन

ग्रेबे (Graebe) और लिबरमैन (Liebermann) ने 1868 में बताया कि रंग बनाने के लिए असंतृप्ति महत्वपूर्ण था और रंगीन यौगिकों की कमी से रंगहीन उत्पादों का निर्माण हुआ। O.N. विट (Witt) 1876 में उनके 'क्रोमोफोर-ऑक्सोक्रोम सिद्धांत' ने रंग के रूप में संतृप्ति का महत्व स्पष्ट किया गया और उन्होंने कहा—

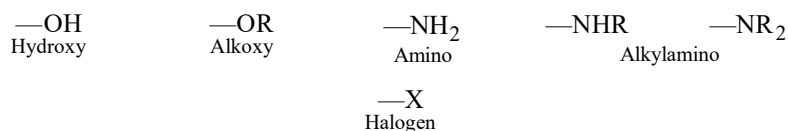
(i) कार्बनिक यौगिकों का रंग मुख्य रूप से **संतृप्ति समूहों** (एकाधिक बांडों वाले समूहों को अधिक उपयुक्त शब्द है) की उपस्थिति के कारण होता है जिसे उन्होंने क्रोमोफोरस (ग्रीक : क्रोमो = रंग, फेरिन = बीयर करना) कहा है। कुछ मुख्य क्रोमोफोरस की कृतियां हैं।



क्रोमोफोरिक समूह युक्त यौगिकों को **क्रोमोजेन्स** के रूप में नामित किया गया है। यह देखा गया कि केवल एक क्रोमोजेन का रंग पीला या हल्का पीला होता है।

(ii) क्रोमोजेन में क्रोमोफोर की संख्या में वृद्धि के साथ रंग की तीव्रता बढ़ जाती है। इस प्रभाव को विशेष रूप से चिह्नित किया जाता है यदि क्रोमोजेन्स संयुग्मित होता है। इस प्रकार एक बार $>C=C<$ क्रोमोफोर का उत्पादन करने के लिए पर्याप्त नहीं है, लेकिन यदि उनमें से कुछ संयुग्मन रंग में उपस्थित है, उदाहरण के लिए, एथिलीन, बुटाडाईन आदि, रंग में विकसित हो सकते हैं लेकिन पोलिीन $CH_3(CH=CH)_6CH_3$ and $CH_3(CH=CH)_{12}CH_3$ पीला और लाल रंग में क्रमशः होता है।

(iii) कुछ समूह जो स्वयं रंग उत्पन्न करने में असमर्थ क्रोमोजेनों के रंग पर एक महत्वपूर्ण प्रभाव पड़ता है। इस तरह के समूहों को ओक्सोक्रोक्स (ग्रीक: ओक्सिसन = बढ़ाने के लिए) कहा जाता है। वे प्रकृति में या तो अम्लीय या क्षारकीय होते हैं। महत्वपूर्ण ओक्सोक्रोम्स इस प्रकार हैं:



ओक्सोक्रोमों की उपस्थिति एक ओर क्रोमोजेन के रंग को गहरा करती है और दूसरी ओर द्रव्य पदार्थ देती है और इस प्रकार वह रंग बनाता है। उदाहरण के लिए:

(a) नैफथलीन और नैफथोल दोनों रंगहीन होते हैं, 2,4-डिनाइट्रो-नैफथलीन हलका-पीले होते हैं लेकिन 2,4-डाईनाइट्रो-1-नैफथोल (मार्टियस पीला) (Martius Yellow) नारंगी लाल रंग के होते हैं। इस प्रकार यह स्पष्ट है कि —NO₂ समूह नैफथलीन में रंग का परिचय देता है और इसलिए यह एक क्रोमोफोर है। —OH समूह अपने आप में यौगिक को रंगीन नहीं बनाता है (आदि नैथोल) लेकिन क्रोमोजेन 2,4-डाईनाइट्रो-नैफथलीन का रंग गहरा करता है।

(b) ऐजोबेंजीन एक क्रोमोजेन है जिसमें —N=N— क्रोमोफोर होता है। यह लगभग बेरंग है, लेकिन एक —NH₂ समूह (ऐनिलीन पीला) (Aniline Yellow) या —NR₂ समूह (बटर पीला) की शुरुआत क्रमशः —NH₂ और —NR₂ समूहों के ओक्सोक्रोमिक प्रभावों के कारण रंग में पीला हो जाता है।

इस प्रकार, दो प्रकार के समूह-क्रोमोफोर तथा ओक्सोक्रोमों-की उपस्थिति के कारण कार्बनिक अणुओं के रंगों की व्याख्या की गई है। क्रोमोफोरस की संख्या जितनी अधिक होगी, अधिमानतः संयुग्मन में, इसका रंग उतना ही गहरा होगा।

समूह जो रंग को गहरा करने का कारण बनता है, उसे बैथोक्रोमिक समूहों के रूप में जाना जाता है और बैथोक्रोमिक विस्थापन के रूप में प्रभावय जबकि विपरीत प्रभाव पैदा करने वाले समूहों को हाइप्सोक्रोमिक समूह कहा जाता है और प्रभाव को हाइप्सोक्रोमिक विस्थापन कहा जाता है।

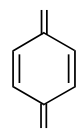
1879 में नीत्जकी (Nietzki) ने सुझाव दिया कि आणविक भार में वृद्धि से रंग गहरा होता है। हालाँकि, इसके कई अपवादों को इंगित किया गया था। 1885 में आर्मस्ट्रॉंग ने देखा कि क्विनोन रंगीन यौगिक हैं और सभी रंगीन यौगिकों की संरचना

टिप्पणी

अमीनो अम्ल, न्यूक्लिक अम्ल
और कृत्रिम रंजक

को क्विनोनोंइड संरचना द्वारा दर्शाया जा सकता है। इसे आर्मस्ट्रॉंग के क्विनोनोंइड सिद्धांत के रूप में जाना जाता है। उन्होंने क्विनोऑनोंइड संरचना को क्रोमोफोरस की सूची में जोड़ा है।

टिप्पणी



Quinonoid
structure

क्रोमोफोर-औक्सोक्रोम सिद्धांत को इलेक्ट्रॉनिक सिद्धांत के संदर्भ में हाल के वर्षों में पुनर्व्याख्या और संशोधित किया गया है। इस प्रकार एक क्रोमोफोर अब किसी भी पृथक कार्यात्मक समूह के रूप में परिभाषित किया गया है जो पराबैंगनी या दृश्य क्षेत्र (200.800 m μ) में अवशोषण दिखाता है। एक औक्सोक्रोम किसी भी समूह में क्रोमोफोर के अवशोषण को बढ़ाता है।

UV में विद्युत चुम्बकीय विकिरण के अवशोषण और दृश्य क्षेत्र में इलेक्ट्रॉनों की उत्तेजना होती है और इसके लिए आवश्यक ऊर्जा (ΔE) अभिव्यक्ति $\Delta E = h\nu$ द्वारा दी जाती है जहां ' h ' प्लैंक स्थिरांक है और ' ν ' अवशोषित प्रकाश की आवृत्ति है। इसलिए यदि ΔE बड़ा है, तो ' ν ' अवशोषण का बड़ा और तरंग दैर्ध्य (λ) UV या सुदूर UV क्षेत्र में स्थित है, लेकिन यदि UV छोटा है, तो ΔE छोटा है और लंबी तरंग दैर्ध्य क्षेत्र यानी UV में स्थित है। या दृश्य क्षेत्र। एक विशेष संक्रमण के लिए ΔE का मूल्य समूहों की प्रकृति और अणु पर निर्भर करता है। जमीन की ऊर्जा और उत्तेजना की अवस्था में जितना छोटा अंतर होगा उतना ही लंबे समय तक प्रकाश अवशोषित होता रहेगा। इलेक्ट्रॉनिक संक्रमण आमतौर पर निम्नलिखित प्रकार के होते हैं जैसे $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$ । एलकेन्स में, $\sigma \rightarrow \sigma^*$ केवल संक्रमण संभव है, जिसे उच्च ऊर्जा की आवश्यकता होती है और निर्वात में UV क्षेत्र में होता है। इलेक्ट्रॉनों के अकेले जोड़ी (n या गैर बन्ध इलेक्ट्रॉनों) वाले यौगिकों $n \rightarrow \sigma^*$ संक्रमण के लिए सक्षम हैं। उन्हें $\sigma \rightarrow \sigma^*$ से कम ऊर्जा की आवश्यकता होती है, लेकिन वैक्यूम UV क्षेत्र में भी होती है। हालांकि, इन परिवर्तनों के लिए आवश्यक कम ऊर्जा के कारण UV क्षेत्र में इलेक्ट्रॉनों के कई श्रंखला वाले यौगिक अवशोषित होते हैं। n तथा π इलेक्ट्रॉनों दोनों के साथ बने यौगिक UV या दृश्य क्षेत्र में अधिक लंबी तरंगदैर्ध्य (या कम ऊर्जा) को अवशोषित करते हैं क्योंकि $n \rightarrow \pi^*$ के संक्रमण के लिए आवश्यक ऊर्जा सबसे कम है।

उपरोक्त चर्चा से यह स्पष्ट है कि कई श्रंखला या π इलेक्ट्रॉनों (क्रोमोफोरस) या नॉन बन्ध (n) इलेक्ट्रॉनों (आमतौर पर औक्सोक्रोमस) वाले समूहों का परिचय अवशोषण की तरंग दैर्ध्य को अब तरंग दैर्ध्य में बदल देता है। यदि अवशोषण को दृश्य क्षेत्र के परिसर में बदलने के लिए इन समूहों की संख्या काफी हो तो वे रंगीन दिखाई देंगे। बैथोक्रोमिक विस्थापन अवशोषण बन्ध को लंबी तरंगदैर्ध्य और हाईपसोक्रोमिक विस्थापन का स्थानांतरण है जो अवशोषण बन्ध को छोटे वेवलेंथ में बदलता है।

यह भी देखा गया है कि आवेशित संरचनाओं के बीच प्रतिध्वनि ΔE के मान को कम करती है। इस कारण आवेशित संरचनाओं के बीच गूँज का रंग गहरा होगा।

क्रोमोफोर में अनुनाद की संभावना द्वारा रंग की क्षमता का परिचय दिया जाता है जबकि ऑक्सोक्रोम प्रतिध्वनि को बढ़ाकर रंग बदलते हैं। क्रोमोफोर का संयुग्मन अनुनाद में शामिल इलेक्ट्रॉनों की अधिक संख्या के कारण रंग को गहरा करता है।

अनुनाद के अलावा अन्य कारण जैसे हाइड्रोजनीकरण संबंध, आगमनात्मक प्रभाव तथा स्थिर कारक भी जैविक यौगिकों के रंग पर एक महत्वपूर्ण भूमिका निभाते हैं।

टिप्पणी

4.7 रंजकों का वर्गीकरण

रंगों प्राकृतिक या सिंथेटिक रंगीन कार्बनिक यौगिक होते हैं जिनमें कपड़ा रेशे जैसे अन्य पदार्थों को उनके रंग प्रदान करने का गुण होता है। हालाँकि हर रंगीन यौगिक को रंजक नहीं कहा जा सकता है। रंगीन यौगिकों को रंजक कहा जाना चाहिए:

- (i) एक उपयुक्त रंग।
- (ii) रेशा पर खुद को ठीक करने की क्षमता।
- (iii) तेज होने की विशेषताएँ।

जब तय किया जाता है तो यह प्रकाश, पानी, अम्ल और क्षार की अभिक्रिया का विरोध करने में सक्षम होना चाहिए; विशेष रूप से उत्तरार्द्ध क्योंकि कपड़े को तनु अम्ल, क्षार और डिटर्जेंट का उपयोग करके साफ किया जाता है क्योंकि आवश्यकता हो सकती है। झाई क्लीनिंग में उपयोग किए जाने वाले विभिन्न कार्बनिक विलयन के लिए रंजक तेज होनी चाहिए। इस प्रकार यह स्पष्ट है कि सभी रंगीन यौगिक रंजक नहीं हैं।

नीला रंग (नील टिनक्टेरिया से Indigo Tinctoria), एलिजरीन (मैडर जड़ से Madder Root) आदि जैसे प्राकृतिक रंग के संदर्भ, सभ्यता के आगमन के बाद से पुरुषों द्वारा उपयोग किए गए हैं। हालाँकि, पहला कृत्रिम रंजक, रंगाई अम्ल, 1771 में वूल्फ (Woulfe) द्वारा तैयार किया गया था। इसके बाद 1834 में रूंगे (Runge) द्वारा औरिन की तैयारी की गई। 1856 में पर्किन ने एक बैंगनी रंग को संश्लेषित किया जिसे एनिलिन से चमकीला गुलाबी रंग के रूप में जाना जाता है। सन् 1862 में ग्रीस (Greiss) ने संश्लेषित रंगों का एक नया वर्ग शुरू किया जिन्हें अजा (Azo) रंजक कहा जाता था। इसके बाद 1868 में ग्रेबे (Graebe) और लिबरमैन (Liebermann) द्वारा एलिजरिन का संश्लेषण किया गया और 1879 में बेयर द्वारा नील का। तब से रंगों के क्षेत्र में प्रगति बहुत तेजी से हुई है। कपास के लिए प्रगति-प्रत्यक्ष रंगों में कुछ मील के पत्थरों की सूची तैयार करने के लिए सन् 1880 में एन्थराक्विनोन सन् 1900 में वैट डाइज (Anthraquinone Vat Dyes), सन् 1911 में एजोइक रंजक (Azoic Dyes) या सन् 1934 में फाथेलोसायनिन (Phthalocyanins) तथा सन् 1956 में रिएक्टिव प्रोसीयन रंजक (Procion Dyes) के बाजार में दिये गये। आज रंजक उद्योग प्रमुख रासायनिक उद्योगों में एक महत्वपूर्ण स्थान रखता है।

टिप्पणी

विभिन्न रंगों के विभिन्न रासायनिक प्रकृति के कारण कोई क्रमबद्ध नामकरण नहीं किया गया है। सामान्यतया रंगों के रासायनिक नाम बहुत जटिल होते हैं इसलिए व्यापारिक नाम (या निर्माताओं द्वारा उन्हें दिया गया नाम) सामान्यतया इस्तेमाल किया जाता है। इन व्यापार नामों में अक्सर एक वर्णमाला पत्र शामिल होता है जो रंजक की छाया को दर्शाता है जैसे, *B*-नीला, *O*-नारंगी, *R*-लाल, *Y* या *G*-पीला (जर्मन: जेलब *gelb*), आदि। पत्र की पुनरावृत्ति रंग की अधिक से अधिक तीव्रता का संकेत देती है। कभी-कभी ये अक्षर विशिष्ट गुणों को संदर्भित करते हैं, जैसे, *F*-तेज से प्रकाश, *WF*-धोने के लिए तेज (जर्मन: वॉशेची (*waschechi*)), *D*-प्रत्यक्ष रंजक, *S*-अम्ल रंजक (जर्मन: सयूर (*Sauer*)) आदि।

डाइर और रंग विशेषज्ञों ने विभिन्न रंगों के नामों और रंगों की सूची तैयार की है जिन्हें रंगांक कहा जाता है। इसमें प्रत्येक रंजक को अपना अलग-अलग रंग नंबर (*C.I.* संख्या) सौंपा गया है।

रंजकों का वर्गीकरण

रंजक को रेशे पर लगाने की विधि अथवा उनकी रासायनिक संरचना के आधार पर वर्गीकृत किया जा सकता है। जबकि पहले उद्योग में खरीदारों के लिए बहुत महत्व है, बाद का रसायनज्ञों के लिए मौलिक महत्व है।

उपयोग के अनुसार वर्गीकरण

1. प्रत्यक्ष या मौलिक रंजक— यह कपास तथा अन्य सेल्यूलोसिक रेशों के लिए उपयोगी है। इनका उपयोग जल विलयन में किया जाता है जिसमें अपने उच्च आण्विक भार के कारण कोलाइडयन विलयन की रचना की जाती है और रेशा पर सोखाया जाता है। उन्हें नमक के रंगों के रूप में भी जाना जाता है क्योंकि सोडियम सल्फेट जैसे नमक समान्य तौर पर रंगाई के दौरान जोड़े जाते हैं। कांगो लाल प्रत्यक्ष या वास्तविक रंजक का एक विशिष्ट उदाहरण है। मूल रंजक अम्लीय या मूलभूत हो सकता है।

(i) **अम्ल रंजक**— वे सल्फोनिक अम्ल और नाइट्रोफेनोल्स के सोडियम लवण हैं और एक अम्लीय स्नान से लागू होते हैं। कपड़े के मूल समूहों के साथ रंजक के ध्रुवीय अम्लीय समूहों की पारस्परिक क्रिया के कारण सीधे अम्ल रंजक, रंजक ऊन और रेशम। उदाहरण के लिए मार्टिनिस पीला (2,4-डाइनाईट्रोनेफैथोल) एक अम्ल रंजक है जो ऊन और रेशम को सीधे रंग देता है।

(ii) **मूल रंजक**— वे मूल समूहों वाले रंग आधारों के हाइड्रोक्लोराइड या जस्ता क्लोराइड लवण हैं। उनके पास सोडियम सल्फोनेट समूह भी हैं जो उन्हें पानी में घुलनशीलता प्रदान करते हैं। बुनियादी रंजक को पानी के घोल में सीधे जानवरों के तंतुओं में और वनस्पति अम्लों को टैनिन अम्ल की मदद से लगाया जाता है। इस वर्ग के उदाहरण हैं— मैजेन्टा, मालाकाइट हरा, इत्यादि।

2. मधुर रंजक— वे जानवर या वनस्पति रेशा को सीधे रंग नहीं लेते हैं लेकिन उन्हें रंगने की जरूरत होती है। एक रंजक (लैटिन: मोदेरे (*Mordere*) = काटने के लिए)

कोई भी पदार्थ होता है जिसे रेशा में तय किया जा सकता है और जिसे बाद में कपड़े पर धोने के लिए तेजी से रंग बनाने के लिए रंगा जा सकता है। तीन प्रकार के आवरणों का सामान्य रूप से उपयोग किया जाता है—(i) अम्लीय रंगबंधक (Mordants) जैसे टनिक अम्ल का उपयोग मूल रंगों के साथ किया जाता है, (ii) बुनियादी रंगबंधक (Mordants) जैसे धातु हाइड्रोक्साइड या एल्बूमिन का अम्लीय रंगों के साथ प्रयोग किया जाता है, और (iii) धातु के आवरणों का उपयोग ऐलुमिनियम, क्रोमियम लोहा, टिन आदि के लवणों की तरह अम्लीय रंगों के साथ भी किया जाता है।

टिप्पणी

सख्ती से रंगबंधक रंजक (या पीला रंजक) शब्द को इस तरह के रंगों के लिए आरक्षित किया जाता है, क्योंकि धातु आयनों के साथ समन्वय केलेट परिसरों का निर्माण हो सकता है। इन परिसरों के गठन से रंजक की जटिलता बढ़ जाती है और फलस्वरूप रेशा द्वारा इसकी अवशोषितता भी बढ़ जाती है।

रंजक रंगाई की प्रक्रिया में गीले कारक की उपस्थिति में रंजक के साथ कपड़े को लगाना होता है, इसके बाद रंजक कपड़े को रंग के घोल में भिगोना पड़ता है। प्रक्रिया को प्रीमैटलिंग या प्रीक्रोमिंग के रूप में जाना जाता है (जब क्रोमियम आयनों को रंजक के रूप में उपयोग किया जाता है)। ऐसा प्रतीत होता है कि रंजक कपड़े के अम्लीय या मूल समूहों के साथ संयोजन करते हैं और फिर अघुलनशील रंग की झीलों के अम्लीय या मूल समूहों के साथ तेजी से प्रकाश और धोने के लिए बनाते हैं। झीलों में धातु के आयनों और रंजक अणु से बने चलेट (Chelate) यौगिक होते हैं। एक कार्बोक्सिल, एजो (Azo)-, नाइट्रोसो या इमिनो समूह से सटे हाइड्रॉक्सिल समूहों वाले रंजक सबसे आसानी से रंगबंधक हैं। अगर कपड़े को रंजक स्नान में रखने के बाद रंगबंधक जोड़ा जाता है, तो प्रक्रिया को मेटाक्रोमिंग के रूप में जाना जाता है। क्रोमिंग के बाद रंगबंधक को कपड़े में रंजक से भिगोने के बाद ही जोड़ा जाता है और रंजक स्नान पूरी तरह से समाप्त हो गया है।

आजकल 1 : 1 या 2 : 1 रंजक धातु परिसर उपलब्ध हैं जो सीधे रेशा को रंगाई कर सकते हैं। ये धातु रहित रंगों के रूप में जाने जाते हैं और 2,2-डायहाइड्रॉक्सीअजोडाईज की परिसरों के रूप में जाना जाता है। एलिजरिन की रंगाई में एल्यूमीनियम हाइड्रॉक्साइड का उपयोग रंगाई में रंजक के उपयोग का सबसे पहला उदाहरण है।

3. वट (Vat) रंजक— वे जल में अघुलनशील होते हैं और इसलिए उन्हें सीधे लागू नहीं किया जा सकता है। हालांकि सोडियम हाइपोसल्फाइट के साथ कमी पर वे पानी या क्षार घुलनशील सफेद या रंगहीन यौगिकों में परिवर्तित हो जाते हैं जिन्हें ल्यूको-यौगिक के रूप में जाना जाता है। ल्यूको फार्म आसानी से पशु और वनस्पति रेशा द्वारा अवशोषित होता है। ल्यूको आधार से रंजक करने के बाद कपड़े को हवा या रासायनिक ऑक्सीकरण के संपर्क में लाया जाता है। ल्यूको फार्म को वापस मूल अघुलनशील रंजक में आक्सीत किया जाता है जो कपड़े में मजबूती से अंतर्वर्धित रहता है।

मूल रूप से कमी बड़े वत्स और इसलिए नाम में किण्वन द्वारा की गई थी। वात रंजक के सामान्य उदाहरण नीला और टायरियन बैंगनी हैं। इनका उपयोग ज्यादातर कपास पर किया जाता है।

4. आंतरिक या विकसित रंजक— ये वे रंजक हैं जो एजो (Azo) युग्मन जैसी प्रतिक्रियाओं द्वारा सीटू (in situ) में रेशा पर निर्मित होती हैं। वे निम्नलिखित तीन समूहों में विभाजित हैं:

टिप्पणी

(i) **बर्फ के रंग**— ये तुर्की (Turkey) लाल तेल की उपस्थिति में फिनोल या अमाइन (एजो-युग्मन के द्वितीयक घटक) के एक क्षारीय मिश्रण (गद्दी) में कपड़े को भिगोने से उत्पन्न होते हैं। रंग डायजोनियम नमक के मिश्रण में विसर्जन द्वारा विकसित किया जाता है, जब कपड़े पर एजो (Azo) रंजक का गठन किया जाता है। उन्हें आइकोलोर कहा जाता है क्योंकि डायजोटाइजेशन और युग्मन दोनों कम तापमान पर किए जाते हैं। वैकल्पिक रूप से कपड़े को एक अमाइन के साथ लगाया जा सकता है जिसे कपड़े पर डायजोटाइज किया गया है और फिर फिनोल या अमाइन के एक क्षारीय विलयन में विसर्जन द्वारा विकसित किया गया है। इस तरह के रंगों को इंग्रेन रंजकों के रूप में भी जाना जाता है। पैरा लाल (डायजोटाइज्ड p -नाइट्रोएनालाइन की अभिक्रिया द्वारा तैयार β -नैथॉल) बर्फ रंग और अंतर्जनित रंजक के प्राइमलिन लाल का उदाहरण है। यदि युग्मन में द्वितीयक घटक के रूप में 3-हाइड्रॉक्सी-2-नैथोइक अम्ल के एनिलिड्स का उपयोग किया जाता है तो तेज रंग प्राप्त होते हैं। इन यौगिकों में नैफथोल श्रृंखला (जर्मन: नैफथोल अनिलिड स्योर Naphthol Anilid Saeure) शामिल हैं। जब इनका उपयोग युग्मन घटकों के रूप में किया जाता है— रंजक को निर्जीव (अजोइक) —रंजक के रूप में जाना जाता है।

(ii) **विकसित रंजक**— एक कम मूल वाले प्रत्यक्ष कपास रंजक जिसमें एक मुक्त अमीनो समूह होता है को रेशा पर लगाया जाता है और डायजोटाइजेशन के बाद द्वितीयक घटक में डुबाकर विकसित किया जाता है। अधिक मूल रंजक का उत्पादन करने के लिए एक विपरित प्रक्रिया का भी उपयोग किया जा सकता है। इसे जांच के बाद भी संदर्भित किया जाता है।

(iii) **विविध रंजक**— एनिलिन काला की तरह डाईसिन को हाइड्रोक्लोराइड नमक के साथ संसेचित रेशा के ऑक्सीकरण द्वारा रेशा सीटू (in-situ) में उत्पादित किया जाता है।

5. रंगों का फेलाव— कृत्रिम रेशा जैसे नायलॉन, टेरेन आदि, को (Azo)-या-एन्थाक्विनोन रंगों के कोलाइडल जलीय घोल से रंगे जा सकते हैं, जिनमें आणविक भार कम होता है, ध्रुवीय समूहों की कमी होती है और रेशा घुलनशील होते हैं। रंजक सामान्य तौर पर स्थिर कारकों की उपस्थिति में साबुन विलयन में रंजक के ठीक फेलाव के रूप में लागू होते हैं। फेलाव वाली रंजक को रेशा द्वारा धीरे-धीरे सोख लिया जाता है और इसे कठोर परिस्थितियों में लगाया जाता है। 1-अमीनो-4-हाइड्रॉक्सीनथाक्विनोन इस वर्ग का एक उदाहरण है। सामान्य तौर पर ये रंजक प्रकाश और धोने के लिए बहुत तेज नहीं होते हैं।

6. सल्फर रंजक— वे सल्फर युक्त रंजक होते हैं जो जलीय सोडियम सल्फाइड विलयन से रेशा (मुख्य रूप से कपास) पर लागू होते हैं क्योंकि वे पानी में अघुलनशील होते हैं। रंजक का घुलनशील कम रूप कपड़े में मूल अघुलनशील रंजक से हवाई या रासायनिक ऑक्सीकरण द्वारा परिवर्तित हो जाता है।

टिप्पणी

7. प्रतिक्रियाशील रंजक— ये साधारण रासायनिक संरचनाएं रखने वाले रंजक हैं जो रेशा के साथ प्रतिक्रिया करके उत्कृष्ट प्रकाश और धोने-स्थिरता के रंजक बनाते हैं। वे रंगीन अम्ल क्लोराइड (जैसे सियान्यूरिक (Cyanuric) क्लोराइड के व्युत्पन्न के तरह) हैं, जो सेल्यूलोसिक रेशा के —OH समूहों या प्रोटीन रेशा के —NH₂ समूहों के साथ मिलकर ईस्टर या एमाइड शृंखला बनाते हैं। विनाइल सल्फोन व्युत्पन्न का उपयोग प्रतिक्रियाशील या रेशा प्रतिक्रियाशील रंजक के रूप में भी किया गया है।

8. तेल और स्पिरिट घुलनशील रंजक— ये रंजक पानी में अघुलनशील होते हैं लेकिन कार्बनिक विलयन में घुलनशील होते हैं और इनका उपयोग गैसोलीन, वसा, तेल, मोम, प्लास्टिक और कृत्रिम पॉलिमर को रंग करने के लिए किया जाता है। वे समान्य तौर पर कृत्रिम प्लास्टिक या बहुलक में स्पिनिंग से पहले पिघला देता है।

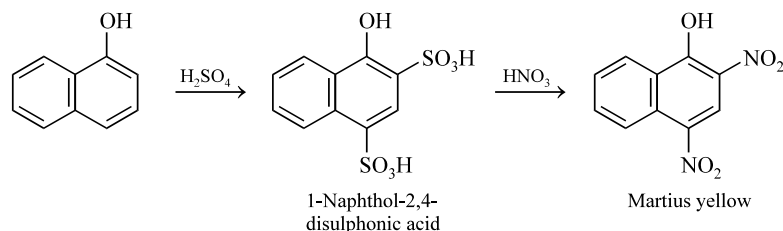
9. खाद्य, औषधि और प्रसाधन सामग्री रंजक, अधिकांश रंग प्रकृति में विषाक्त हैं और इसलिए खाद्य पदार्थों, दवाओं और सौंदर्य प्रसाधनों को रंगने के लिए इस्तेमाल नहीं किया जा सकता है। केवल कुछ रंगों को हानिरहित माना जाता है और स्वास्थ्य मंत्रालय द्वारा अनुमोदित इन उद्देश्यों के लिए उपयोग किया जा सकता है।

रासायनिक वर्गीकरण

1. नाइट्रो और नाइट्रोसो रंजक— वे सबसे पहले ज्ञात कृत्रिम रंजक हैं और उनके अणुओं में नाइट्रो या नाइट्रोसो समूह होते हैं। ये समान्य तौर पर फेनोलिटो के व्युत्पन्न हैं। इनमें नाइट्रो समूह में क्रोमोफोर और हाइड्रोक्सी या अमीनो समूह के रूप में ऑक्सोक्रोम होते हैं। कुछ उदाहरण नीचे दिए गए हैं:

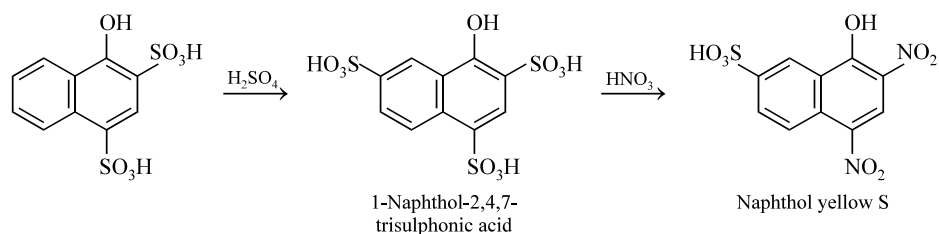
(i) पिक्रिक अम्ल (2,4,6-ट्राइनाइट्रोफीनोल)— यह पहली बार 1771 में वुल्फ (Woulfe) द्वारा तैयार किया गया था और एक चमकीले पीले रंग में ऊन और रेशम को रंग देता है।

(ii) मार्टियस पीला या मैनचेस्टर पीला (2, 4-डाईनाइट्रो-1-नैफथॉल)— इसे मार्टिअस द्वारा 1864 में 1 नैथोल-2, 4-डिसुल्फोनिक अम्ल के नाइट्रेशन द्वारा तैयार किया गया था। यह रेशम और ऊन के लिए एक प्रत्यक्ष रंजक के रूप में उपयोग किया जाता है लेकिन पिक्रिक अम्ल की तरह यह पलायक है।

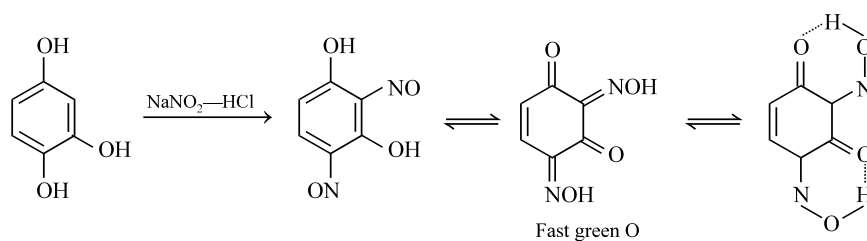


(iii) पीले नैफथोल S— यह नाइट्रेटिंग 1-नैफथोल-2,4,7-ट्राईसुल्फोनिक अम्ल द्वारा प्राप्त किया जाता है। यह ऊन और रेशम के लिए एक अम्ल रंजक है।

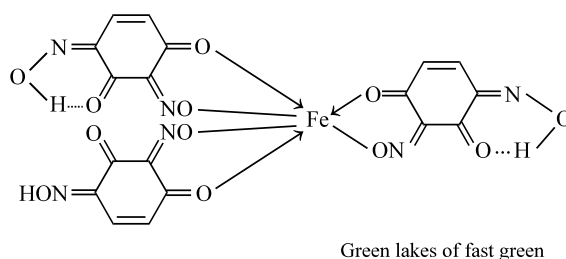
टिप्पणी



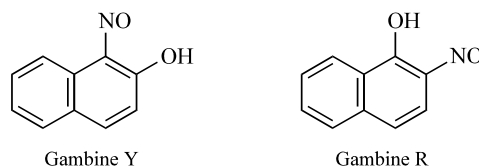
(iv) तेज हरा O— यह एक नाइट्रोसो रंजक है जिसे 1875 में Fitz ने रिसोरसिनॉल पर नाइट्रियस अम्ल की अभिक्रिया द्वारा प्राप्त किया था।



ऑर्किम रूप फेरिक आयनों के साथ हरी झीलों का उत्पादन करता है। यह इस प्रकार एक रंजक रंगबंधक है।



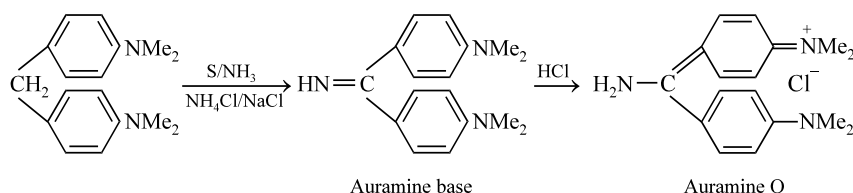
(v) गैम्बिन R और गैम्बिन Y— नैफथोलस के नाइट्रोसो अम्ल के साथ परस्पर क्रिया द्वारा प्राप्त किए जाते हैं। गैम्बिन (1-नाइट्रोसो-2-नैफथोल) को नैफथोल हरा के रूप में भी जाना जाता है। उन के लिए वे रंजक होते हैं और जो रंग मिलता है वह उनके रंगाजों पर निर्भर करता है। लोहे के रंगस्थापक से एक हरा रंग प्राप्त होता है।



2. डाइफिनाइलमिथेन रंजक— उनके पास एक बुनियादी द्विध्रुवीय मिथेन कंकाल है।

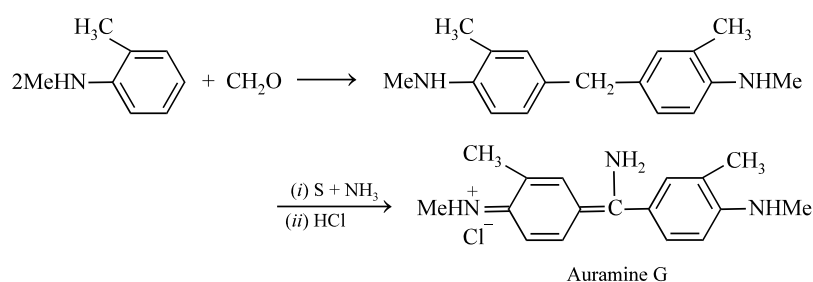
(i) औरामाइन O— 1883 में कर्न (Kern) और कारो (Caro) द्वारा खोजा गया, यह 150–160 डिग्री सेल्सियस पर अमोनियम और जस्ता क्लोराइड के साथ मिक्लर (Miclcr's) कीटोन को गर्म करके या अमोनिया के एक वर्तमान में सल्फर, अमोनियम

क्लोराइड और सोडियम क्लोराइड के साथ, *p*, *p'*-टेट्रामिथाइल-डाइअमीनो डाइफिनाइलमिथेन को गर्म करके तैयार किया जा सकता है। 200 डिग्री सेल्सियस पर हाइड्रोक्लोरिक अम्ल के साथ अभिक्रिया पर उत्पाद पीले रंग का औरामाइन बनाता है, जो एक मूल रंजक है।



(O) इसका उपयोग कपास, रेशम, ऊन, जूट, कागज और चमड़े आदि की रंगाई के लिए किया जाता है, लेकिन रंग तेज नहीं होता है।

(ii) औरामाइन G – यह एक हरे पीले रंग की मूल रंजक है और इसे औरामाइन O के समान फॉर्मिलिडहाइड और N-मोनोमिथाइलटोलूडाइन के संघनन उत्पाद से तैयार किया जाता है।



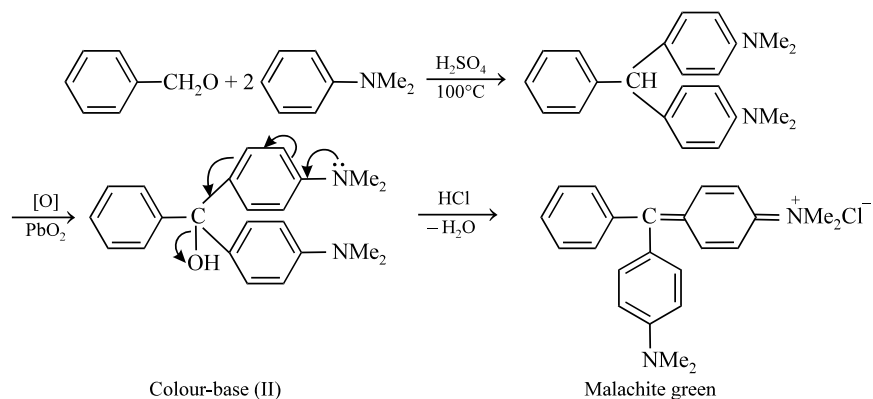
3. ट्राइफिनाइलमिथेन रंजक— उनके पास बुनियादी ट्राइफिनाइलमिथेन ढांचा है। जब फिनाइल वलय, परिणामहीन रंगहीन यौगिकों में $-\text{NH}_2$, $-\text{NR}_2$ या $-\text{OH}$ जैसे समूहों को ल्यूको-यौगिक के रूप में जाना जाता है। आक्सीकरण के बाद ये ल्यूकोयौगिकों को रंगहीन रंग के आधारों में बदल दिया जाता है जो अम्लों की उपस्थिति में एक रंगीन रंजक बनाते हैं।

(i) मैलाकाइट हरा (Malachite Green)— यह पहली बार फिशर (Fischer) द्वारा 1877 में 100 डिग्री सेल्सियस पर H_2SO_4 की तरह निर्जलीकरण अभिकर्मक की उपस्थिति में बेन्जेल्डिहाइड (1 मोल) के साथ डाइमिथाइलअनिलिन (2 मोल) को संघनित करके तैयार किया गया था। ल्यूको-आधार, जो कि बनता है, को लीड डाइऑक्साइड के साथ हाइड्रोक्लोरिक अम्ल के साथ आक्सीकरण किया जाता है, जो रंग का आधार देता है जिसमें हाइड्रोक्लोरिक अम्ल की अधिकता से मैलाकाइट हरा बनता है।

अमीनो अम्ल, न्यूक्लिक अम्ल और कृत्रिम रंजक

टिप्पणी

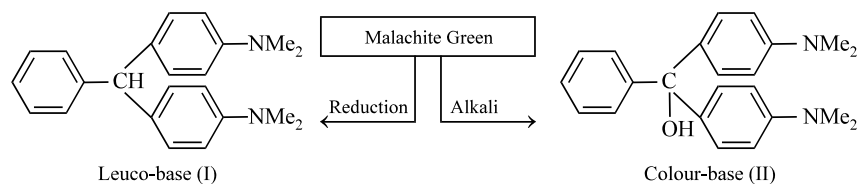
टिप्पणी



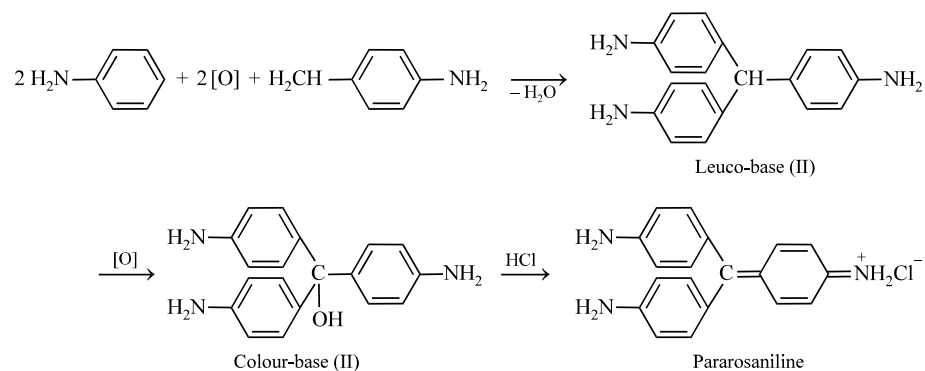
यह ऊन और रेशम को सीधे रगड़ता है और टैनिन (Tannin)—हरा रंग के साथ पिघलने के बाद कपास। हालांकि रंग उज्ज्वल है, लेकिन यह प्रकाश के लिए तेज नहीं है। इसका उपयोग बैक्टीरिया के बीजाणुओं और कवक से संक्रमित पौधों के ऊतकों के लिए एक दाग के रूप में भी किया जाता है। बैक्टीरियोस्टेटिक गुणों के कारण यह एक एंटीसेप्टिक के रूप में भी कार्यरत है। इसका उपयोग सीरियम और सल्यूरस अमल के स्थान अनुसन्धान के लिए भी किया जा सकता है।

कमी पर सभी ट्राइफीनाइलमीथेन रंगों की तरह मैलाकाइट हरा रंगहीन ल्यूको-क्षार (I) देता है।

क्षार के साथ अभिक्रिया करने पर यह बेरंग रंग-क्षार (II) बनाता है—रासायनिक रूप से एक तृतीयक एल्कोहॉल है।



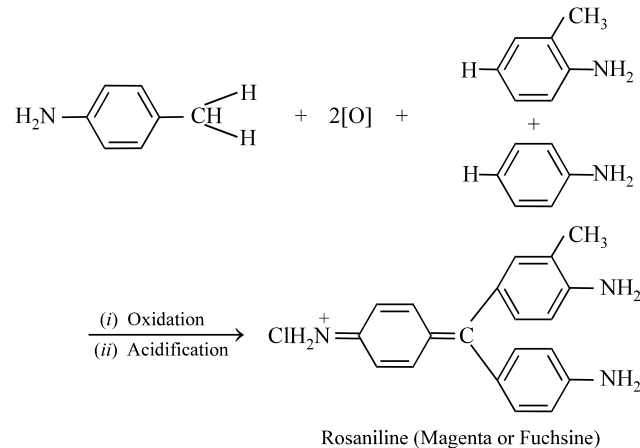
(ii) पैरासैनिनिलिन— यह आर्सेनिक अम्ल या नाइट्रोबेंजीन के साथ *p*-टोल्यूडाइन (1 मोल) और एनिलिन (2 मोलों) के मिश्रण के ऑक्सीकरण द्वारा तैयार किया जाता है।



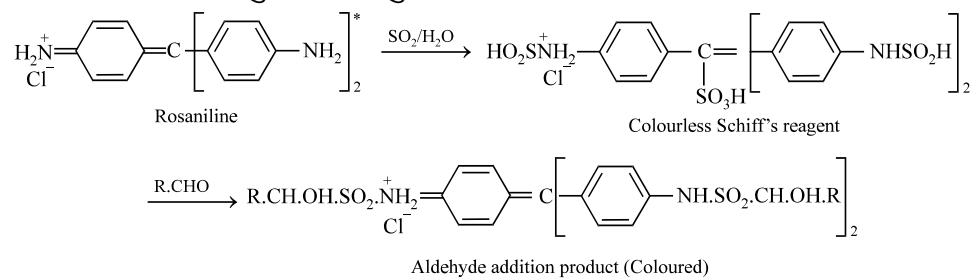
यह रेशम और ऊन को बैंगनी-लाल रंग में रंगता है। रंगाई के लिए कपास टैनिन रंगबंधक का उपयोग किया जाता है।

(iii) रोसेनिलीननील, मेजेंटा (Magenta), फस्यूसिन (Fuchsine)— 1859 में वेर्गुइन (Verguin) द्वारा खोज की गई यह *o*-मिथाइल पैरारोसनिलीन का व्युत्पन्न है। यह लौह चूर्ण की उपस्थिति में नाइट्रोबेंजीन के साथ ऐनिलीन, *o*-और *p*-टोल्यूडीनस की भांति की उपस्थिति में नाइट्रोबेंजीन के साथ टोल्यूइडिन मिश्रण के ऑक्सीकरण से तैयार किया जाता है। पैरारसनील की कुछ मात्रा भी एक उप-उत्पाद के रूप में निर्मित है।

टिप्पणी

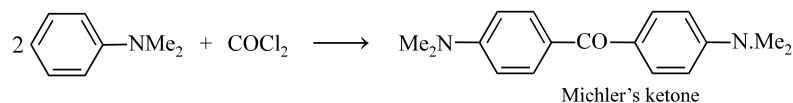


इसके क्रिस्टल एक हरे रंग की धातु चमक है यह गहरे लाल रंग के लिए जल में घुल जाता है। यह घोल सल्फर डाईआक्साइड द्वारा रंगहीन होता है और रंगहीन विलयन को शिफ्फा (Schiff) अभिकर्मक के रूप में जाना जाता है जिसका उपयोग एल्डिहाइड के रूप में किया जाता है। शिफ्फा अभिकर्मक तैयार करने तथा एल्डिहाइड द्वारा इसके रंग को सुधारने में प्रयुक्त रासायनिक परिवर्तन नीचे दिखाए गए हैं:



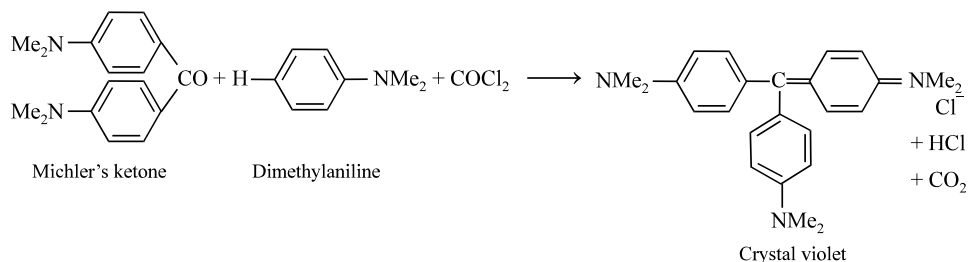
यह टैनिन के साथ पिघलने के बाद सीधे ऊन और रेशम को रंगता है जिससे एक बैंगनी-लाल रंग का उत्पादन होता है।

(iv) क्रिस्टल बैंगनी (क्षारकीय की बैंगनी 3)— कर्न (Kern) ने सन् 1883 में माइकल (Michler's) के कीटोन को डायमिथाईअनिलीन को POCl_3 या COCl_2 की उपस्थिति में गर्म करके तैयार किया। यदि कार्बोनिल क्लोराइड और डिमिथाईअनिलीन को एक साथ गर्म किया जाता है, तो यह पहली बार Michler's कीटोन को प्राप्त करता है जो तब डाइमिथाईअनिलीन और कार्बोनाइल क्लोराइड के साथ प्रतिक्रिया करता है ताकि नीचे दी गई क्रिस्टल बैंगनी दे सके।



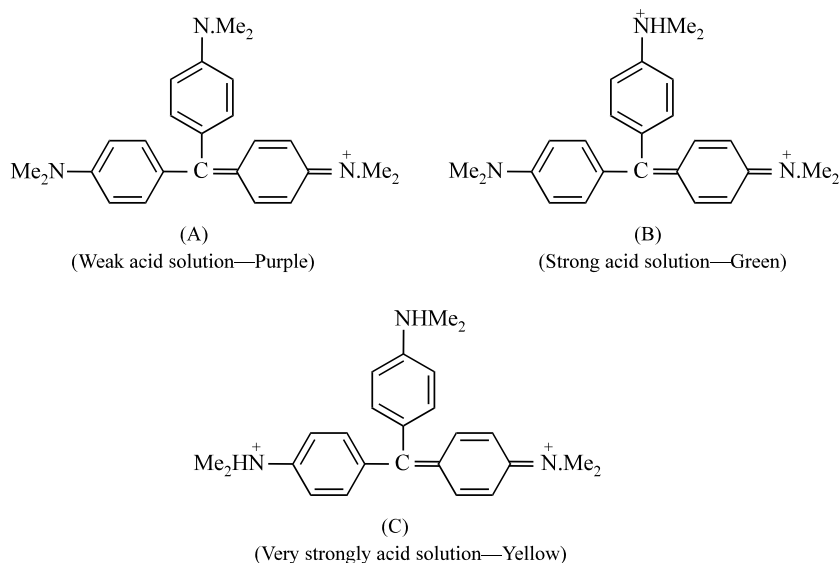
अमीनो अम्ल, न्यूक्लिक अम्ल
और कृत्रिम रंजक

टिप्पणी



क्रिस्टल बैंगनी में ब्रोन्ज-हरित क्रिस्टल होते हैं जो जलीय घोल में गहरे बैंगनी या बैंगनी रंग देते हैं। मजबूत अम्लीय विलयन में यह हरा है और बहुत अम्लीय विलयन में पीले रंग का होता है। इस बात की संभावना है कि कमजोर अम्ल विलयन में, अमीनो अम्ल, न्यूक्लिक अम्लों तथा सिंथेटिक कृत्रिम रंजक स्वतः निर्देशात्मक सामग्री 183 का उल्लेख करते हैं। इसमें क्षैतिज दिशा में दो-तिहाई घुलन होते हैं। यह संभावना है कि कमजोर अम्ल विलयन में कृत्रिम रंजक मौजूद है अमीनो अम्ल, न्यूक्लिक अम्ल और कृत्रिम रंजक

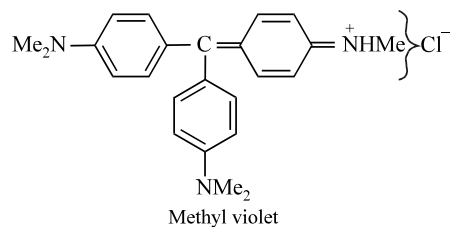
नोट-निर्देशात्मक सामग्री 183 एकल चार्ज आयन (A) और क्षैतिज दिशा में इस दो-तिहाई के दोलन। अम्ल सांद्रता प्रोटॉन जोड़ में वृद्धि आयन (B) और आयन (C) का उत्पादन करती है। दोहरे आवेशित आयन (B) में संपूर्ण आवेश क्षैतिज दिशा में दोलन कर सकता है इसलिए रंग गहरा (हरा) हो जाता है। (B) के मामले में ऊर्ध्वाधर दोलन प्रोटॉन जोड़ द्वारा अकेला जोड़े के निर्धारण के लिए अवरोधक है। आयन (C) में तीन आवेशों के साथ आवेश का बहुत कम दोलन संभव है इसलिए रंग हल्का हो जाता है।



यह ऊन और रेशम को रंजक करता है लेकिन यह कपास को तीव्र गति से रंग करता है। इसे जैविक अध्ययन के दाग के रूप में उपयोग किया जाता है, यह जलन और अल्सर (Ulcers) के उपचार में एंटीसेप्टिक और एंटीफंगल कारक के रूप में उपयोग किया जाता है।

जेंटियन बैंगनी— जेंटियन (प्रायः नीले फूलों वाला एक पौधा) बैंगनी एक रोगाणुरोधक के रूप में इस्तेमाल किया जाने वाला, मिथाइल बैंगनी और क्रिस्टल बैंगनी का मिश्रण है।

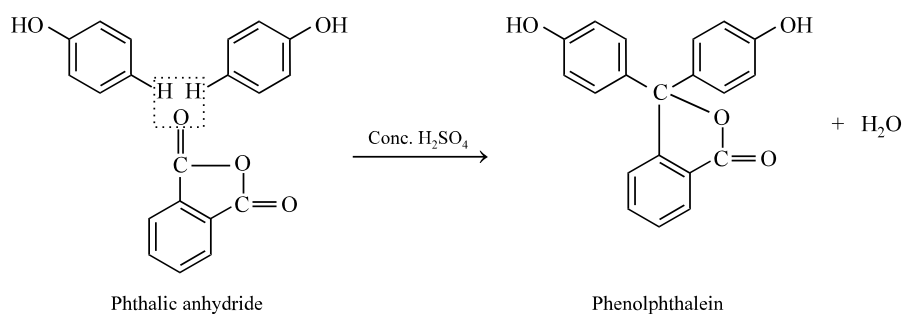
अमीनो अम्ल, न्यूक्लिक अम्ल और कृत्रिम रंजक



टिप्पणी

4. फथेलिन और जैथिन रंजक: ये फथेलिक एनहाइड्राइड के साथ फिनोल को संघनित करके डिहाइड्रेटिंग अभिकर्मक की उपस्थिति में प्राप्त होते हैं। फिनोलफथेलिन श्रृंखला का सबसे महत्वपूर्ण और विशिष्ट अवयव है।

(i) फिनोलफथेलिन: फिनोलफथेलिन एक अणु केंद्रित सल्फ्यूरिक अम्ल की उपस्थिति में फिनोल के दो अणुओं के साथ के एक साथ प्रतिक्रिया करके फथेलिक एनहाइड्राइड का निर्माण करता है।

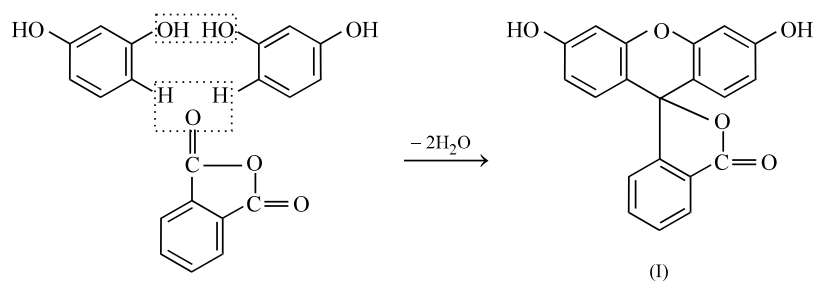


यह एक सफेद क्रिस्टलीन, ठोस पदार्थ है, जो जल में अघुलनशील किंतु क्षारीय विलयन में घुलनशील है।

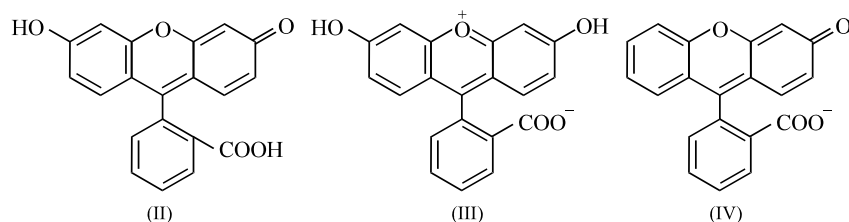
फिनोलफथेलिन तटस्थ या अम्लीय माध्यम में रंगहीन रहता है लेकिन क्षारीय माध्यम में रंग परिवर्तन के लिए हालाँकि, अत्यधिक क्षार के कारण ट्राईसोडियम लवण बनने से यह रंगहीन हो जाता है जिससे अनुनाद और रंग की संभावना दूर हो जाती है।

(ii) फ्लूरोसीन: यह एक जैनथेन व्युत्पन्न है और इसे फथेलिक को गर्म करके प्राप्त किया जाता है जहाँ अणु 1: 2 अनुपात में रेसोरेसिनॉल के साथ एनहाइड्राइड 200 डिग्री सेल्सियस पर सल्फ्यूरिक अम्ल निर्जल जस्ता क्लोराइड की उपस्थिति में दोनों अभिकर्मकों को भी 110–120 डिग्री सेल्सियस के तापमान पर मौजूद लोरोफेलिक अम्ल को गर्म किया जा सकता है ताकि लोरेसिन प्राप्त किया जा सके।

टिप्पणी



पलूरोसीन दो रूपों में या तो नारंगी ठोस या लाल ठोस, एम. पी. 314.6 डिग्री सेल्सियस (m.p. 314.6°C) के रूप में होता है। चूंकि यह लाल या नारंगी रंग का होता है।

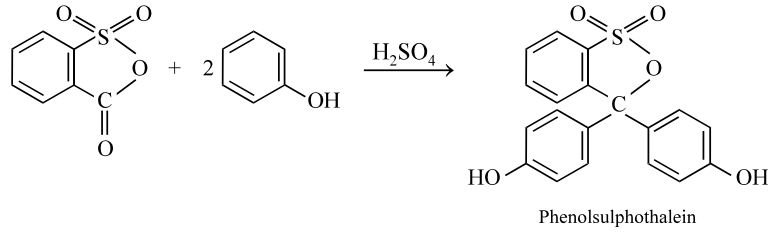


हालाँकि, ऊपर दिए गए अन्य चार्ज किए गए क्विनोनोंइड संरचनाओं II, III और IV को डेविस एट अल (Davies *et al.*) द्वारा खारिज कर दिया गया था। (1954) फिनोल, फिनोलफथेलिन, पलूरोसीन और उनके क्षार डेरिवेटिव्स के आईआर (IR) अवशोषण की जांच के बाद। उन्होंने अपने आईआर अवशोषण अध्ययन के बाद अन्य संरचनाओं के मुकाबले शास्त्रीय संरचना (I) का पक्ष लिया।

यह तनु क्षार के गठन के कारण तनु क्षार में एक तीव्र पीला हरा प्रतिदीप्ति देता है जो क्विनोनोंइड रूप (IV) में मौजूद है। यह पानी में विरल रूप से घुलनशील है, लेकिन एल्कोहॉल में घुलनशील है। यह आसानी से टेट्राहलो व्युत्पन्न बनाने के लिए हैलोजन से गुजरता है।

यह ऊन और रेशम के लिए डाई के रूप में उपयोग किया जाता है, इसका उपयोग जलयानों द्वारा आपातकाल में पाइप के रिसाव का पता लगाने, जल प्रवाह का पता लगाने और समुद्र चिन्ह के रूप में करने के लिए किया जाता है। इसका उपयोग रेचक के रूप में भी किया जाता है इसमें एक एंटीसेप्टिक एक्शन होता है और मर्क्यूरोक्रोम का उपयोग व्यापक रूप से जनरल एंटीसेप्टिक के रूप में किया जाता है। यह ईओसिन (टेट्राएमोर्मोर्सिसिडिन), एक डाई तैयार करने के लिए भी प्रयोग किया जाता है।

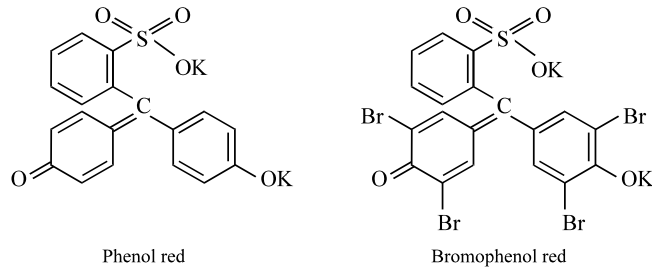
फेनोलसल्फोथेलिन सल्फोबेंजोइक एनहाइड्राइड के फिनोल के साथ संघनन द्वारा तैयार किया जाता है जिसमें जस्ता क्लोराइड या सल्फ्यूरिक अम्ल मौजूद होते हैं।



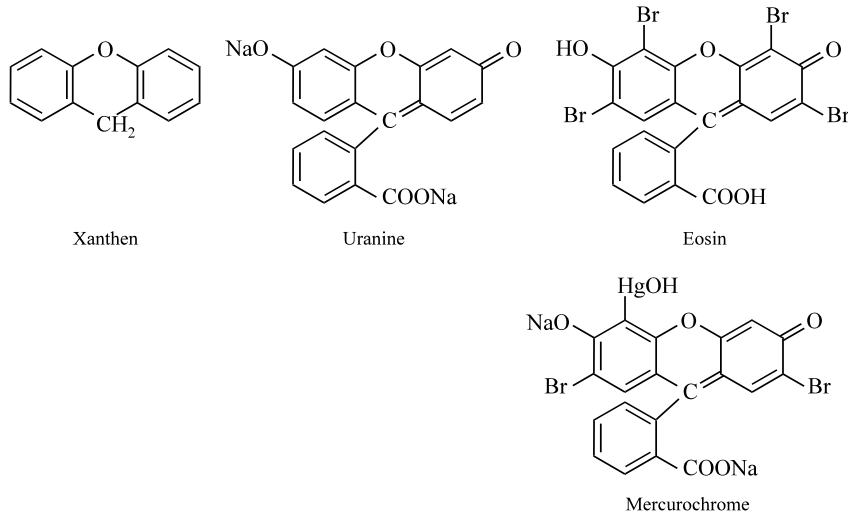
टिप्पणी

फिनोलसुल्फोथेलिन के गुण फिनोलफथेलिन के समान हैं और इसका उपयोग संकेतक के रूप में भी किया जाता है।

फिनोलसुल्फोथेलिन के डाईपोटेशियम नमक को लाल फिनोल के रूप में जाना जाता है और इसके टेट्राब्रोमो व्युत्पन्न को लाल ब्रोमोफिनोल कहा जाता है। इनका उपयोग pH संकेतक के रूप में भी किया जाता है।

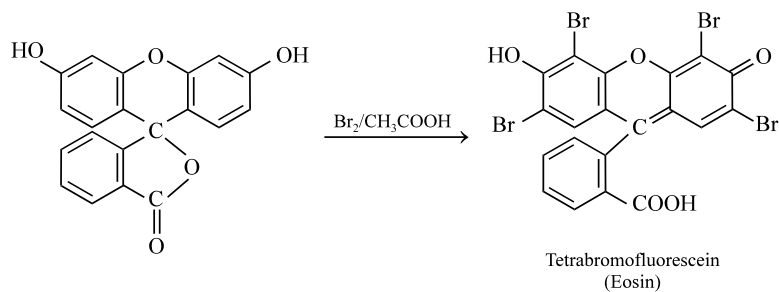


जैन्थेन्स, फथेलिन से संबंधित हैं और रंजक के इस समूह का मूल पदार्थ जैन्थेन (डाइबेंजो-1,4-पायरन) है। वे *m*-डाईहाइड्रॉक्सी यौगिकों जैसे कि रेसोरेसिनॉल के साथ डीहाइड्रेटिंग अभिकर्मक की उपस्थिति में संघनक द्वारा तैयार किए जाते हैं। फ्लूरोसीन (अम्ल पीला 73) जैन्थेन रंजकों का विशिष्ट उदाहरण है। फ्लूरोसीन के सोडियम नमक को यूरैनिन के रूप में जाना जाता है। अन्य महत्वपूर्ण जैन्थेन रंजकों इओसिन (Eosin) और मर्कुरोक्रोम (mercurochrome)-220 हैं।

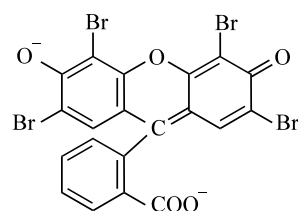


इओसिन- यह ग्लेशियल ऐसिटिक अम्ल में ब्रोमीन के साथ फ्लूरोसीन को गर्म करके प्राप्त किया जाता है।

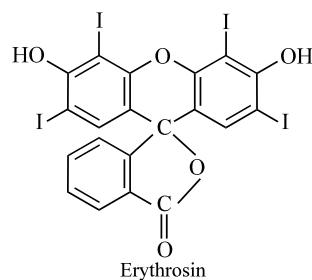
टिप्पणी



क्विनोनॉइड संरचना को इओसिन को दिया जाता है क्योंकि यह एक लाल पाउडर है। इओसिन का क्षारीय घोल एक हरे रंग के प्रतिदीप्ति को दर्शाता है जो कि दोगुने आवेश वाले आयनों के कारण होता है।

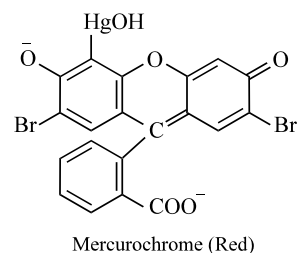


यह रंजक ऊन रंगाई, रेशम और कागज में उपयोग होती है। लिपिस्टिक और नेल पॉलिश में रंग भरने वाले कारकों के रूप में भी इसका उपयोग किया जाता है। इसका उपयोग चिकित्सा और जीव विज्ञान में भी किया गया है।



एरिथ्रोसिन— टेट्राआयोडोफ्लूरोसेंस है जिसे फोटोग्राफी में संवेदीकरण के रूप में और खाद्य रंग पदार्थ के रूप में उपयोग किया जाता है।

मर्क्यूरोक्रोम— सोडियम हाइड्रोक्साइड के साथ एसिटिक अम्ल (मर्क्यूरिक ऐसीटेट) में मर्क्यूरिक ऑक्साइड के साथ डाइब्रोमोलोरेसेंस के निलंबन को उबालकर तैयार किया जाता है।

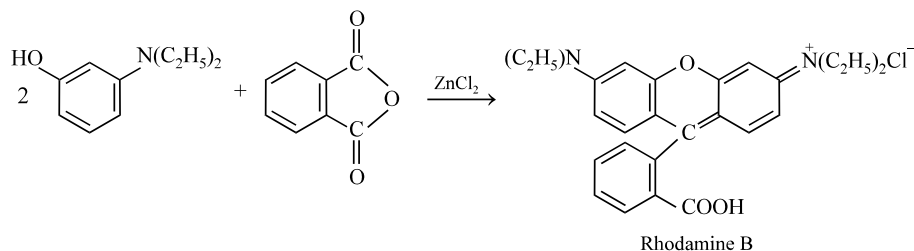


पानी में इसका घोल चेरी-लाल है। इसका 2 से 5% घोल रोगानुरोधक मलहम के रूप में उपयोग किया जाता है।

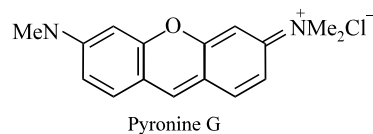
जैन्थेन रंजक का एक उप-समूह रोडैमाइन (Rhodamine) रंजक हैं। ये डीहाइड्रोटींग कारकों की उपस्थिति में *m*-हाइड्रॉक्सीअमाइन के साथ फैथालिक

एनहाइड्राइड को संघनित करके तैयार किए जाते हैं। रोडैमाइन B या क्षारकीय वायलेट 10 इस वर्ग का एक विशिष्ट उदाहरण है।

रोडैमाइन B जस्ता क्लोराइड की उपस्थिति में फैंथालिक एनहाइड्राइड (1 मोल) के साथ *m*-डाइथाइलेमीनोफीनोल (2 मोल) को एक साथ संघनित करके तैयार किया जाता है।



एक अन्य उप-समूह पाइरोनिन (Pyronine) रंजक है। वे निर्जलीकरण अभिकर्मक के रूप में केंद्रित सल्फ्यूरिक अम्ल की उपस्थिति में *m*-डायलाकिलामिनोफेनॉल (2 मोल्स) के साथ फॉर्मलाडेहाइड (1 मोल) को संघनित करके तैयार किए जाते हैं। उत्पाद, एक ल्यूको-आधार, फिर फेरिक क्लोराइड के साथ पाइरोनिन रंजक के साथ ऑक्सीकरण किया जाता है। इस वर्ग का महत्वपूर्ण सदस्य पाइरोनिन G है।



सामान्य तौर पर फैंथालिंस और जेन्थेन खराब रंजक होते हैं जो तेज प्रकाश और धोने के लिए नहीं होते हैं। वे शोधक और संकेतक के रूप में भी उपयोग किए जाते हैं। मर्क्युरोम -220 एक रोगानुरोधक के रूप में उपयोग किया जाता है।

5. एजो-रंजक- वे रंगों की लगभग पूरी श्रृंखला वाले रंजक के सबसे बड़े समूह का गठन करते हैं। वे एजो (—N=N—) समूह की उपस्थिति की विशेषता है। इसके अलावा उनमें सल्फोनिक अम्ल समूह और हाइड्रॉक्सिल और अमीनो समूह होते हैं। सल्फोनिक अम्ल समूह जल में घुलनशीलता प्रदान करता है। वे एक डायजोटाइज्ड अमीन को युग्मित करके तैयार किए जाते हैं, जिसे प्राथमिक घटक के रूप में जाना जाता है, एक फिनोल या अमाइन के साथ, जिसे द्वितीयक घटक के रूप में जाना जाता है। युग्मन बेंजीन व्युत्पन्न में हाइड्रॉक्सिल या अमीनो समूह *p*-स्थिति में होता है और यदि यह स्थिति मुक्त नहीं है, तो युग्मन *o*-स्थिति में होता है। कभी-कभी एक समूह जैसे, कार्बोक्सिल को *p*-स्थिति से विस्थापित किया जा सकता है। नैथलीन श्रृंखला में 4-स्थिति में 1- प्रतिस्थापित व्युत्पन्न युगल और यदि वह व्याप्त है तो 2-स्थिति में लेकिन 2-प्रतिस्थापित व्युत्पन्न युग्मन केवल 1-स्थिति में होता है।

उन्हें मोनोजो- बीसाजो-, ट्रासाजो, इत्यादि समूह के रूप में वर्गीकृत किया जा सकता है, जो उपस्थित सहायक समूहों की संख्या पर निर्भर करता है। उन्हें प्रयोग के प्रकार के आधार पर आगे अम्ल, क्षार, प्रत्यक्ष, इंग्रेन या विकसित रंजकों आदि में विभाजित किया जा सकता है।

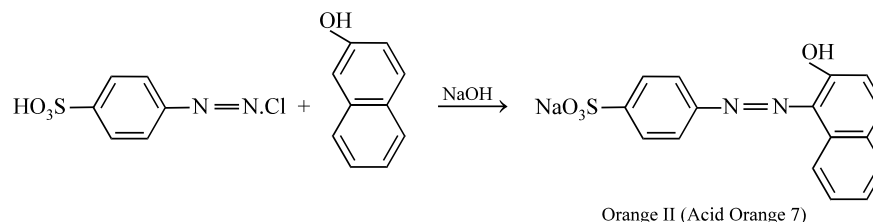
अमीनो अम्ल, न्यूक्लिक अम्ल और कृत्रिम रंजक

टिप्पणी

(a) अम्ल

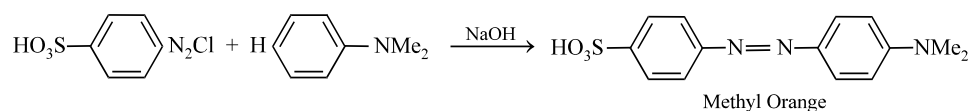
टिप्पणी

(i) नारंगी II या नारंगी अम्ल 7 यह β -नैफथोल के साथ डायजोटाइज्ड सल्फानीलिक अम्ल को युग्मित करके तैयार किया जाता है।

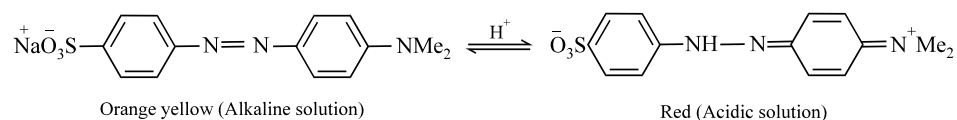


इसका उपयोग ऊन, रेशम, नायलॉन, चमड़े आदि को रंग करने के लिए किया जाता है। कुछ अम्ल मोनोजो रंजक का उपयोग भोजन, दवा और कॉस्मेटिक रंगों में किया जाता है।

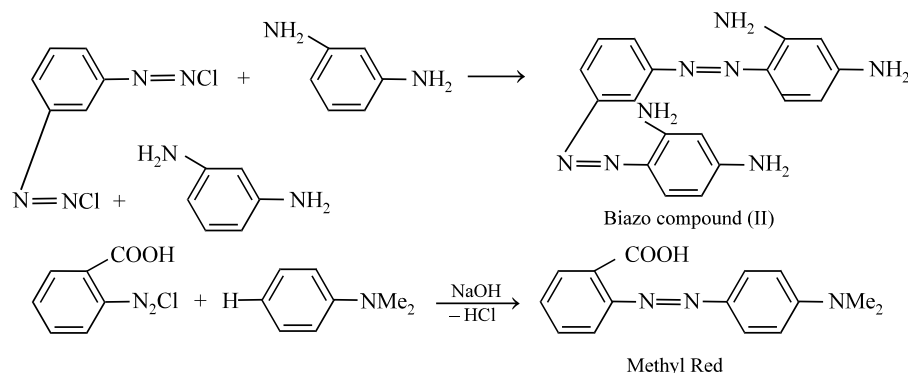
(ii) मिथाइल ऑरेंज (हेलिएंथिन)– एक अन्य महत्वपूर्ण अम्ल अजो रंजक है, जो डाइमिथाइल एनिलिन के साथ डायजोटाइज्ड सल्फोनिलिक अम्ल द्वारा तैयार की गई थी।



यह नारंगी रंग को ऊन और रेशम पर लागू करता है लेकिन रंग पलायक है। यह अम्ल-क्षार अनुमापन में आसन संकेतक का उपयोग किया जाता है क्योंकि यह क्षारीय विलयन में नारंगी पीला रंग और अम्लीय घोल में लाल रंग देता है। अंत बिंदु पर रंग में परिवर्तन आयन की संरचना में परिवर्तन के कारण होता है।



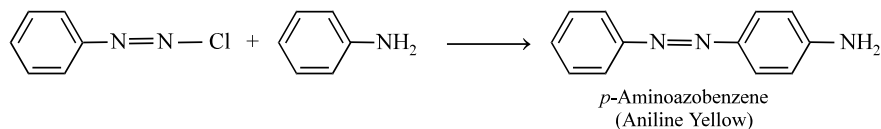
(iii) मिथाइल लाल– इसे डायजोटाइज्ड *o*-एमिनोबेजोइक अम्ल के साथ डाइमिथाइलअनिलिन के युग्मन द्वारा तैयार किया जाता है।



इसका उपयोग एक संकेतक के रूप में भी किया जाता है।

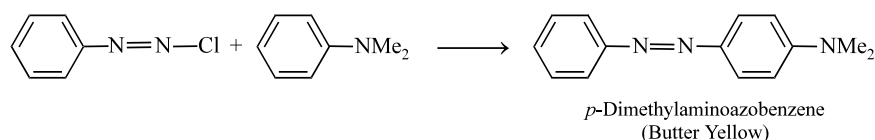
क्षारकीय

(i) अनिलिन पीला (अमीन अजाबेन्जीन): यह अनिलिन के साथ बेंजीनयाजोनियम क्लोराइड को युग्मित करके तैयार किया जाता है। यह अपने संवेदनशील प्रकृति के कारण रंजक के रूप में बहुत कम मूल्य का है।



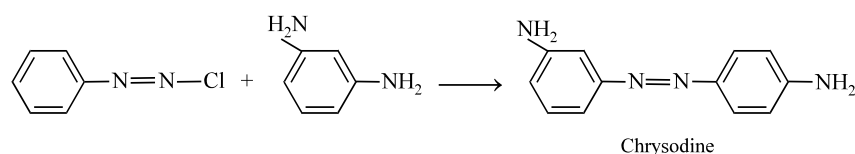
इसका उपयोग अन्य रंगों के निर्माण के लिए मध्यवर्ती के रूप में किया जाता है।

(ii) बटर पीला (*p*-डायमिथाइल अमीनो एजोबेंजलन): यह *p*-डायमिथाइलनिलिन के साथ बेंजीनयाजोनियम क्लोराइड को युग्मित करके प्राप्त किया जाता है।



इसका उपयोग मक्खन और मार्जरीन (Margarine) में किया गया है।

(iii) क्राइसोडाइन γ (क्षार नारंगी 2): इसे डायजोटाइज्सड अनिलिन *m*-फिनाइलीलिनोमिन एम के युग्मन द्वारा तैयार किया जाता है। यह एक नारंगी रंग की रंजक है और इसका इस्तेमाल डाइंगकॉटन (टैनिन से युक्त), चमड़ा और जूट के लिए किया जाता है।



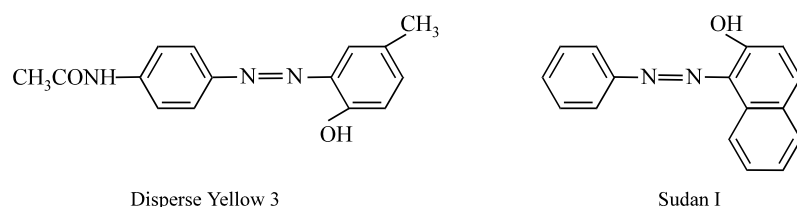
(c) ऐजोइक

पैरा रेड- यह पहला आइस-रंग था जिसका उपयोग डायजोटाइज्सड *p*-नाइट्राएनिलिन के साथ β -नैफथोलीन कपड़ें इन-सीटू (In-Situ) के साथ किया जाता था।

आजकल ऐजोइक रंजक की तैयारी के लिए नैफथोलस AS श्रृंखला के लगभग 30 यौगिक व्यावसायिक रूप से उपलब्ध हैं और उपलब्ध 50 मुक्त अमीनो को फॉस्ट क्षारों के रूप में बेचा जाता है। इस प्रकार संयोजनों की एक बड़ी संख्या संभव है।

(d) तेल में घुलनशील और वितरण योग्य रंजक

वितरण पीला 3- इसका उपयोग सेल्यूलोज एसीटेट कपड़ों के लिए एक वितरण करने वाली रंजक के रूप में किया जाता है। यह *p*-Cresol के साथ डायजोटाइज्सड-*p*-Aminoacetanilide को युग्मित करके तैयार किया जाता है।



अमीनो अम्ल, न्यूक्लिक
अम्ल और कृत्रिम रंजक

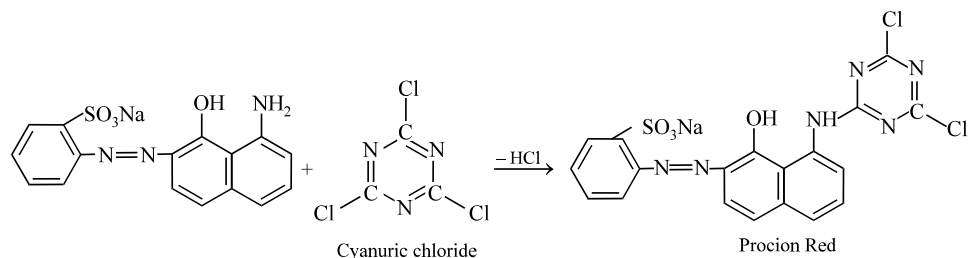
टिप्पणी

सूडान I (विलायक पीला 14)– यह β -नैफथोल के साथ डायजोटाइज्ड एनिलिन युग्मन द्वारा तैयार किया गया है और पीले रंग का तेल-घुलनशील रंजक है।

टिप्पणी

(e) फाइबर प्रतिक्रियाशील

प्रोसियन लाल: यह 8-अमीनो 1-नैफथोल के साथ पहले डायजोटाइज्ड ऑर्थोनिलिक अम्ल को युग्मित करके तैयार किया जाता है और फिर मोनोऐजो रंजक को रिएक्ट करता है ताकि एक आर्य विलायक में 1:1 अनुपात में सायन्यूरिक क्लोराइड प्राप्त हो।

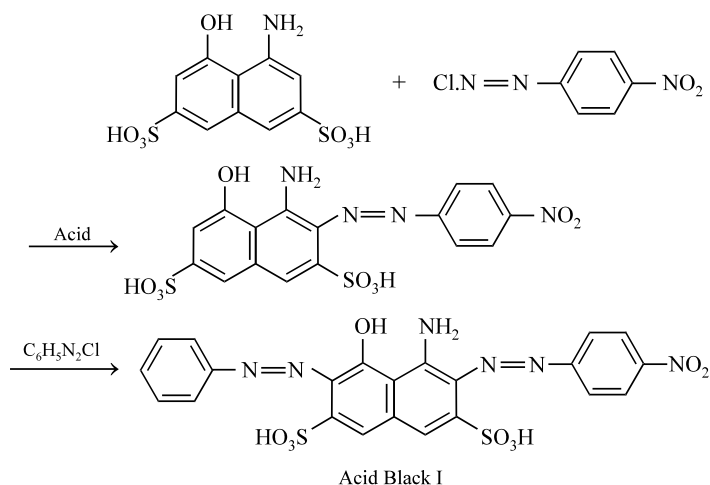


ये रंजक कपास के मुक्त —OH समूहों या ऊन के मुक्त —NH₂ समूहों के साथ उत्कृष्ट धोने-स्थिरता देने के लिए प्रतिक्रिया करते हैं। रंग आमतौर पर मोर्डेंट या पॉलीजो रंगों की तुलना में अधिक शानदार होते हैं।

बिसाजो रंजक

(a) अम्ल

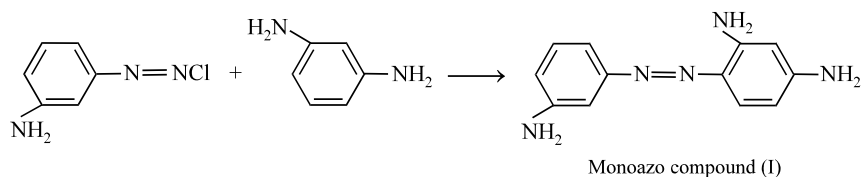
अम्ल ब्लैक I (एमिडो ब्लैक 10 B): यह H अम्ल (8-अमीनो-1-नैफथोल-3,6-डाईसलफोनिक अम्ल) युग्मन द्वारा तैयार किया गया है, पहले डायजोटाइज्ड *p*-नाइट्रोएनिलिन के साथ और फिर डायजोटाइज्ड एनिलिन के साथ होता है। इसका उपयोग अनाज, दूध आदि में प्रोटीन के आकलन में किया जाता है।



(b) क्षारकीय

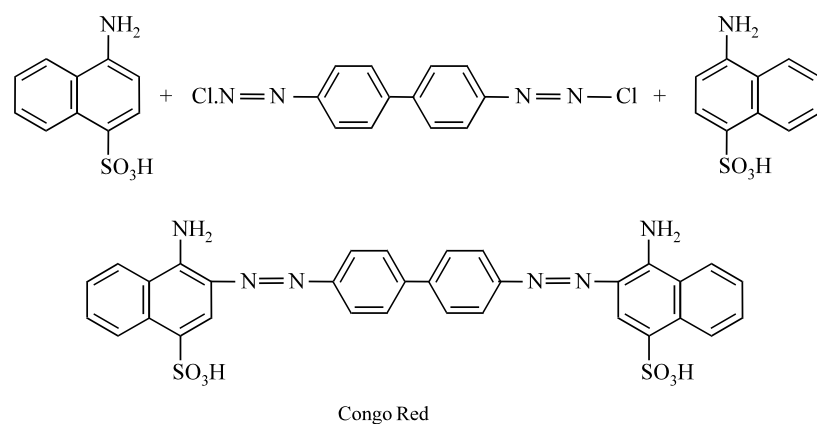
बिस्मार्क ब्राउन: यह पहली बार मार्टिअस (Martius) द्वारा 1863 में *m*-फिनाइलीनडाइअमाइन की अधिकता पर नाइट्रसैसिड की कार्रवाई द्वारा तैयार किया गया था। यह मोनो और

बिसाजो (Bisazo) यौगिकों I और I का मिश्रण है। यह बूट पॉलिश में और लकड़ी की पॉलिश के लिए उपयोग की जाने वाली एक भूरे रंग की रंजक है। यह ऊन और पिघले हुए कपास को रंगता है।



(c) प्रत्यक्ष

(i) कांगो (Congo)— लाल: यह नैफथाओनिक अम्ल (1-नैफथाइलमाइन-4-सल्फोनिक अम्ल) के साथ टेट्रोजोटाइज्ड बेंजिडाइन को युग्मित करके तैयार किया जाता है। यह पहली सिंथेटिक रंजक थी जो सीधे कपास को हिला सकती थी।



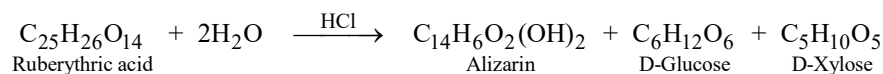
यह क्षारीय घोल में लाल होता है और इसके सोडियम नमक का उपयोग कपास के जल के घोल को रंगने के लिए किया जाता है। यह अम्ल के प्रति बहुत संवेदनशील है और खनिज अम्ल की उपस्थिति में लाल से नीले रंग में बदलता है। इसलिए इसका उपयोग अम्ल-क्षार इंडिकेटर के रूप में भी किया जाता है।

6. एन्थ्राक्विनोन रंजक— ये एन्थ्राक्विनोन का व्युत्पन्न हैं। मदर (Madder) रूट से प्राप्त ऐलिजनिन इस वर्ग का सबसे महत्वपूर्ण सदस्य है।

एन्थ्रेक्विनोन रंजक को विभिन्न समूहों में वर्गीकृत किया जा सकता है, जो उनके आवेदन के अपॉट मोड के आधार पर होता है।

मोर्टेट रंजक

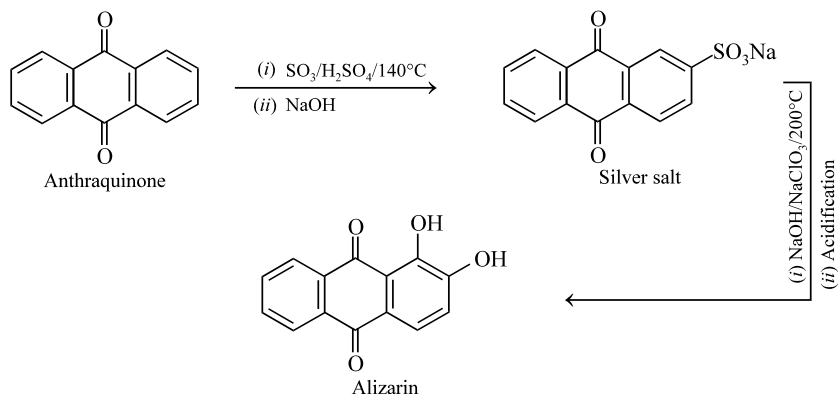
(i) ऐलिजरीन (1,2-डायहाइड्रॉक्सीनथाक्विनोन): यह सबसे महत्वपूर्ण एन्थ्रेक्विनोन रंजक है। यह एक ग्लूकोसाइड, रुबेरथ्रिक अम्ल के रूप में मडडर (Madder) रूट (रूबिया टिनक्टेरिया (Rubia Tinctoria)) में होता है, जहां से यह अम्लीय जलीय विश्लेषण द्वारा प्राप्त किया जाता है।



टिप्पणी

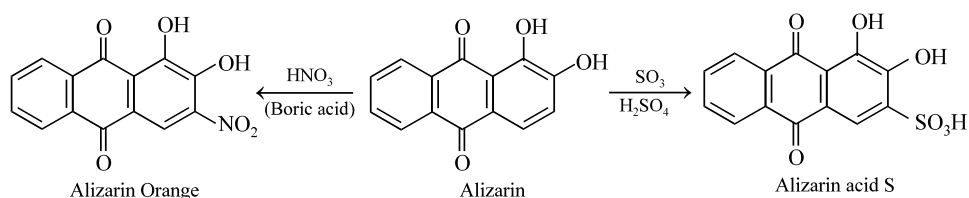
टिप्पणी

निर्माण (ग्रेबे (Graebe) और लिबरमैन (Liebermann) (1869) विधि)– इसे 140°C पर ओलियम के साथ औद्योगिक रूप से सल्फेटिंग एंथ्राक्विनोन प्राप्त किया जाता है। दबाव में, सोडियम हाइड्रॉक्साइड के साथ 200°C पर सोडियम हाइड्रॉक्साइड की उपस्थिति के परिणामस्वरूप β -सल्फोनिक अम्ल, एंथ्राक्वाइन-2-सल्फोनिक अम्ल, (जिसे सिल्वर सॉल्ट भी कहा जाता है) का सोडियम नमक, अलिजारिन देता है।

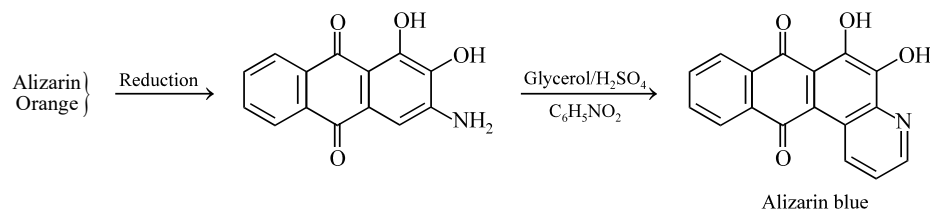


एलिजारीन रूबी लाल क्रिस्टल बनाते हैं, m.p 200°C होता है। यह क्षारीय घोल में विलयन में बैंगनी रंग का विलीन हो जाता है। एलिजारीन सबसे अच्छा ज्ञात मोर्डेंट रंजक (Mordent Dye) है। यह पॉलीजेनिक है, विभिन्न रंगों के साथ अलग-अलग रंगों की उपज है। इस प्रकार एल्युमिनियम मोर्डेंट के साथ यह लाल रंग देता है, Fe^{3+} एक वायलेट ब्लैक के साथ, Cr^{3+} ब्राउन वायलेट के साथ, Sn^{2+} लाल के साथ, Sn^{4+} वायलेट के साथ, Ba^{2+} नीले रंग के साथ और Mg^{2+} बैंगनी रंग के साथ। कपास की रंगाई के लिए और ऊन की रंगाई के लिए छपाई और एल्यूमीनियम और क्रोमियमलेक के लिए एल्यूमीनियम और लोहे के लोहे का काम किया जाता है। हालाँकि रंजक के रूप में एलिजारिन का उपयोग पुराना हो गया है।

Alizarin नारंगी और Alizarin लाल दो रंगों के रूप में उपयोग किया जाता है। इनका उपयोग ऊन की रंगाई के लिए किया जाता है।



नीले अलिजारीन को 3-अमीनो एलिजरीन को कम करके तैयार किया जाता है और स्केरुप (Skraup's) के संश्लेषण के लिए अमीनो व्युत्पन्न के अधीन एलथरीन है।

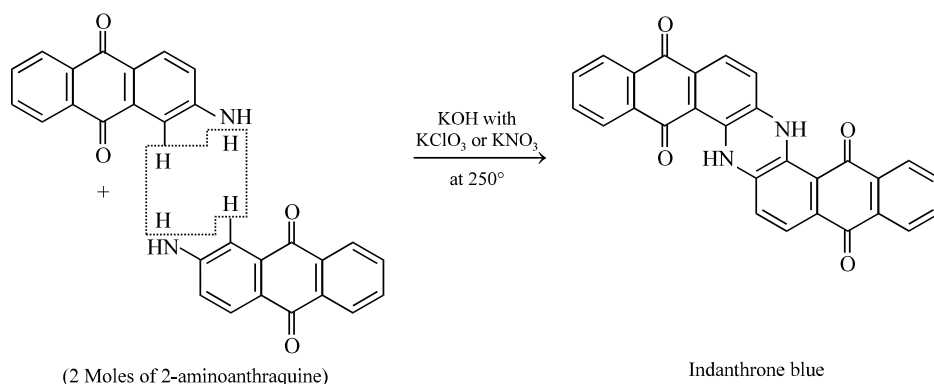


ऊन को क्रोमियम के साथ मिश्रित अलिजरीन से रंगने पर नीला ऊन प्राप्त होता है।

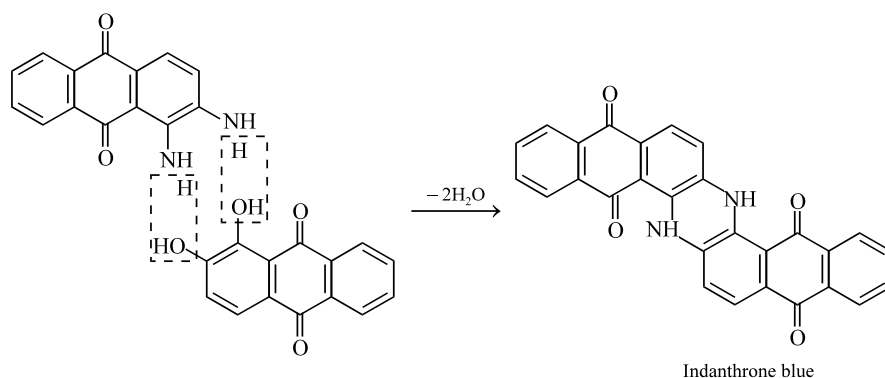
(ii) **वट रंजक** – एन्थ्राक्विनोन वट रंजक वर्तमान समय में कपड़ा उद्योग के रंजक का एक प्रमुख वर्ग है। ये असाधारण तेज के शानदार रंगों में उपलब्ध हैं। वे इंडिगो के समान तरीके से फाइबर पर लागू होते हैं।

इन्डेनथ्रोन ब्लू नीला (वट नीला O) इस वर्ग से संबंधित एक महत्वपूर्ण डाई है। इंद्रंथ ब्लू को निम्न विधियों में से किसी एक द्वारा तैयार किया जा सकता है:

(i) 250-डिग्री सेल्सियस पर पोटेशियम नाइट्रेट या पोटेशियम क्लोरेट जैसे ऑक्सीकरण एजेंट की उपस्थिति में पोटेशियम हाइड्रॉक्साइड के साथ 2-ऐमिनोअन्थ्राक्विनोन के संलयन द्वारा।

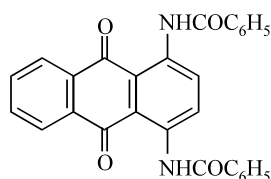


(ii) एक अन्य विधि में 1,2-डायअमिनोएन्थ्राक्विनोन को एलिजरीन के साथ गर्म किया जाता है।

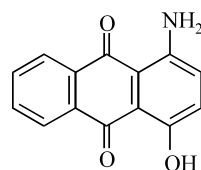


महत्वपूर्ण वट रंजक (Vat Dye) का उपयोग कपास, ऊन, रेशम, कैलीको-छपाई (Calico-Printing) में रंगाई और कागज के निर्माण में इस्तेमाल होने वाले गूदे को रंगने के लिए किया जाता है।

इन्डेनथ्रोन लाल 5 GK (वट लाल 42) इस वर्ग का एक और रंजक है। यह 1,4-डायअमिनो-एन्थ्राक्विनोन का डाईबेंजॉयल व्युत्पन्न है। यह कपास पर एक लाल रंग रंगता है।



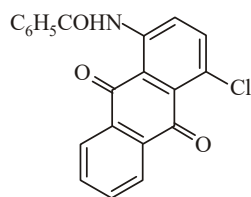
टिप्पणी



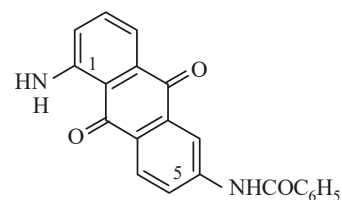
Disperse Red 15

फैलाने वाले रंजक (वितरण योग्य लाल 15) – 1-अमीनो-4-हाइड्रोक्सी-एंथ्राक्विनोन इस वर्ग की एक आयात रंजक है। इसका उपयोग सेलूलोज एसीटेट, नायलॉन और टेटरिन कपड़ों की रंगाई के लिए किया जाता है। यह टेटरिन को गुलाबी रंग प्रदान करता है।

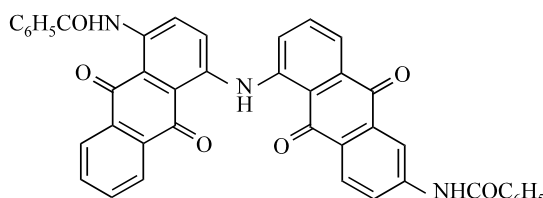
7. कार्बाजोल रंजक – ये रंजक एक मध्यवर्ती डाइअन्थ्रीमाइड से बने होते हैं, जो एक अमीनोन्थ्राक्विनोन के साथ-साथ एक-क्लोएन्थ्राक्विनोन के साथ संघनित होकर प्राप्त होते हैं। इंडेनथ्रीन ब्राउन R को एक साथ संघनित करके बनाया जाता है 1-बेन्जाइलअमिनो -4 क्लोरोएन्थ्राक्विनोन, 1-अमीनो-5-बेंजाइलअमीनोएन्थ्राक्विनोन के साथ जब डायनेथ्रीमाइड मध्यवर्ती बनता है।



1-Benzoylamino-4-chloroanthraquinone

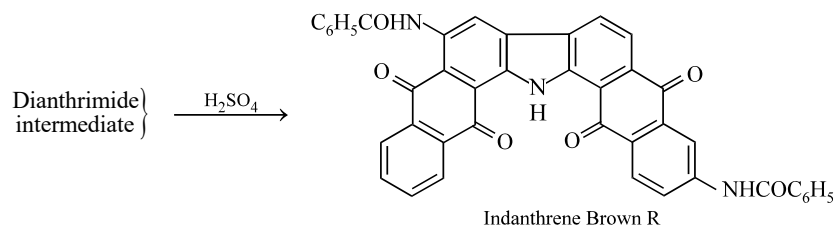


1-Amino-5-benzoylamino-anthraquinone



Dianthrimide intermediate

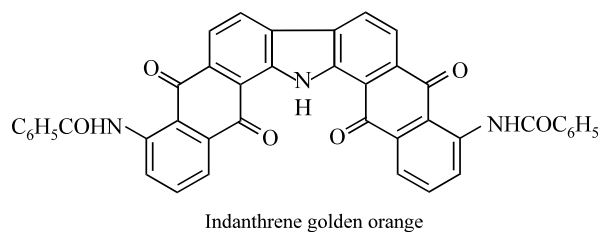
सल्फ्यूरिक अम्ल के साथ इलाज किए जाने पर डायअन्थ्रीमाइड मध्यवर्ती डाई इंडेनथ्रीन ब्राउन आर बनाता है, प्रतिक्रिया के दौरान कार्बाजोल रिंग बंद होना।



Indanthrene Brown R

रंजक धोने के लिए तेज है।

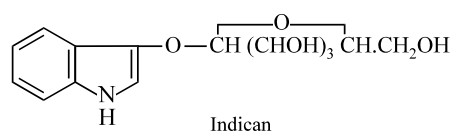
इंडेनथ्रीन में इस वर्ग का एक और रंजक सुनहरा नारंगी 3G।



टिप्पणी

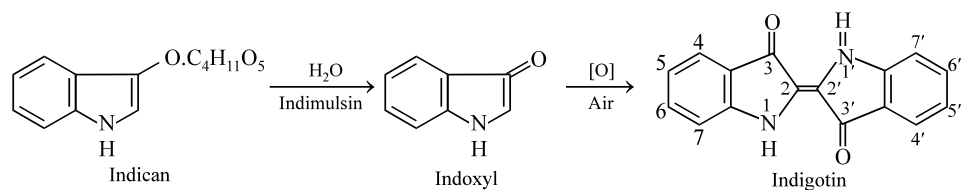
8. इंडिगोएड रंजक – सबसे पुराना ज्ञात कार्बनिक रंजक इंडिगो या इंडिगोटिन है। यह पहली बार भारत में कुछ चार या पाँच हजार साल पहले तैयार और इस्तेमाल किया गया था। इसे इंडिगोफेरा प्रजाति के पौधों से प्राप्त किया गया था।

इंडिगो (इंडिगोटिन इसका अधिकारिक नाम है) सबसे पुरानी रंजक है। 5000 साल पुराने ममी कपड़े, इंडिगो के साथ रंगे हुए पाए गए। भारत इंडिगो का जन्मस्थान प्रतीत होता है। यह इंडिगो प्लांट (इंडिगोफेरा टिनक्टोरिया) में इंडिकेन (इंडोक्सिल का ग्लूकोसाइड) के रूप में होता है।



रंजक का नाम उसके जन्मस्थान भारत (लैटिन: इंडिकम = भारतीय वस्तु) से लिया गया है।

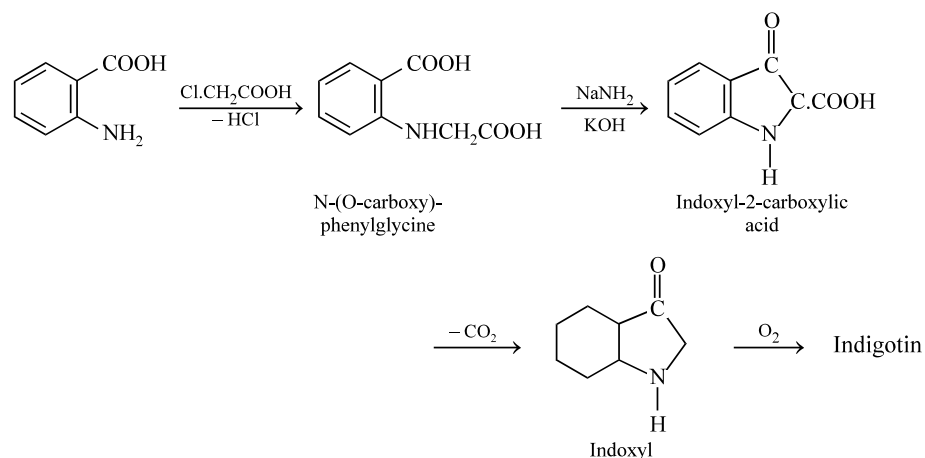
उपक्रम (प्राकृतिक स्रोत से)– इंडिगो के पौधों को छोटे टुकड़ों में काटा जाता है, फूल आने से पहले, और 25 से 30 डिग्री सेल्सियस तापमान वाले लकड़ी के बत्स में रखा जाता है। पौधे में मौजूद एंजाइम इंडिमुलसिन हाइड्रोलाइज को इंडिकेन ग्लूकोज और इंडोक्सिल में छोड़ देता है। इंडोक्सिल युक्त तरल निकालने को खुले बत्स में लिया जाता है और चूने की उपस्थिति में हवा के साथ अत्यधिक आवेश के साथ प्रतिक्रिया करता है। जब अघुलनशील नीले गुच्छे के रूप में इंडोक्सिल को इंडिगोटिन (इंडिगो) में ऑक्सीकरण किया जाता है। कच्चे इंडिगोटिन को पानी में उबालकर फिर से छाना जाता है।



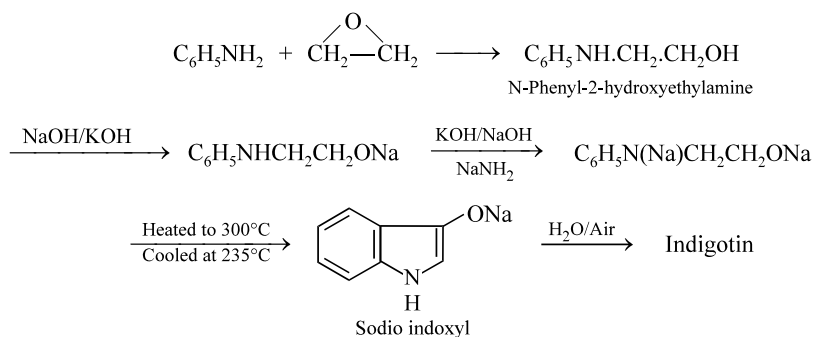
संश्लेषण की अनेक पद्धतियां विकसित की गई हैं। निम्नलिखित दो यहां दिए गये हैं:

(i) **हयूमानन संश्लेषण (1869)**– एंथ्रानिलिक अम्ल (नैफथेलीन से प्राप्त) को क्लोरोएसेटिक अम्ल से गर्म किया जाता है और उत्पाद को पोटेशियम हाइड्रॉक्साइड और सोडामाइड के मिश्रण से गर्म किया जाता है।

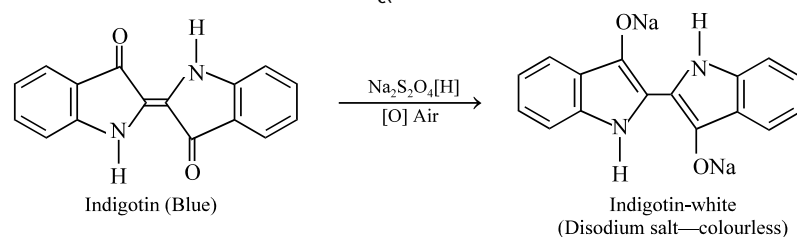
टिप्पणी



(ii) एक अन्य संश्लेषण में इथाईलीन ऑक्साइड के साथ ऐनिलिन का अभिक्रिया की जाती है और उत्पाद को एल्कोऑक्साइड प्राप्त करने के लिए सोडियम और पोटेशियम हाइड्रॉक्साइड के मिश्रण के साथ जोड़ा जाता है। इस सोडियम (और पोटेशियम) एल्कोऑक्साइड को सोडियम और पोटेशियम हाइड्रॉक्साइड के मिश्रण से 200 डिग्री सेल्सियस पर सोडामाइड के साथ गर्म किया जाता है। प्राप्त N-सोडियो-व्युत्पन्न को 300°C पर तेजी से गर्म किया जाता है और फिर वलय क्लोजर के लिए इंडोक्सिल के सोडियम नमक बनाने के लिए तेजी से 235°C पर ठंडा किया जाता है। इंडोक्सिल को पानी के साथ अभिक्रिया किया जाता है और इंडिगोटिन प्राप्त करने के लिए ऑक्सीकरण के लिए हवा में खड़े होने की अनुमति दी जाती है।

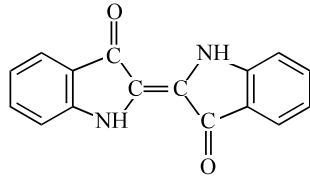


इंडिगोटिन तांबे की चमक के साथ एक गहरा नीला पाउडर है, m.p. 390°C। यह पानी में अघुलनशील है लेकिन अधिकांश कार्बनिक विलायक में घुलनशील है। रंजक के लिए, इंडिगोटिन को पानी के साथ एक पेस्ट बनाया जाता है और फिर क्षारीय माध्यम में सोडियम हाइपोसुल्फाइड के साथ बड़े वत्स में उत्तेजित किया जाता है जब ल्यूको-यौगिक को इंडिगोटिन सफेद के रूप में जाना जाता है। रंगे जाने वाले कपड़े को इस क्षारीय घोल में भिगोया जाता है और फिर हवा के संपर्क में लाया जाता है, जब ऑक्सीकरण के कारण कपड़े पर मूल नीला रंग दिखाई देता है।

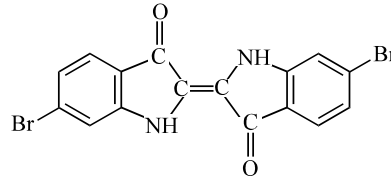


डाई का उपयोग कपास के कैलीको (Calico)-प्रिंटिंग में भी किया जाता है, जिससे यह एक नीले रंग को तेजी से प्रकाश और धोने के लिए प्रदान करता है।

टायरियन बैंगनी- समुद्री घोंघे (मूरेक्स ब्रैंडारिस (Murex Brandaris)) से प्राप्त एक और इंडिगोइड रंजक शाही नीले रंग का है। यह नील का एक डाईब्रोमो व्युत्पन्न है।



Indigo (Vat Blue 1)



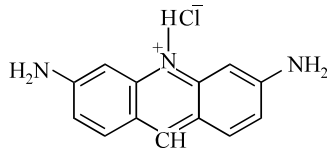
Tyrian purple

इंडिगोइड रंजक वैट रंजक हैं।

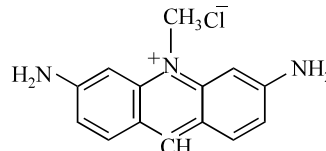
9. **विषमचक्रीय रंजक**— उनके अणु में कम से कम एक विषमकोणीय रिंग होता है। उन्हें निम्नलिखित उप-समूहों में विभाजित किया जा सकता है:

(a) **एक्रिडाइन समूह**— वे पीले या नारंगी रंग के मूल रंग हैं जिनका उपयोग रेशम, कपास और चमड़े के लिए किया जाता है।

एक्रिफ्लेविन— गर्म करने वाले m-फोनाइलीन डायमीन, ग्लिसरोल, ऑक्सीलिक अम्ल तथा जिंक क्लोराइड तथा ल्यूको-क्षार के ऑक्सीकरण पर 2,8-डायमिनोएक्रीडीनइड प्राप्त किया जाता है। यह 10N परमाणु और हाइड्रोलिसिस के मिथाइलिकरण के बाद एसिडाइलिकरण पर बनता है, एक्रिफ्लेविन या 2,8-डायनामिनो-10-मिथाइलक्रिडिनियम क्लोराइड बनाता है।



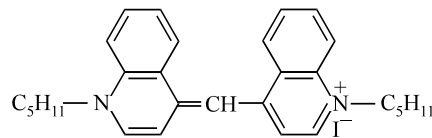
2,8-Diaminoacridine



Acriflavine

इसका उपयोग कैलीको-प्रिंटिंग, रंगाई, एक एंटीसेप्टिक के रूप में और एक ट्रिपैनोसाइडल (Trypanocidal) कारक के रूप में किया जाता है (ट्रिपैनोसोम (Trypanosomes) को मारता है, नींद की बीमारी का कारण जीव)।

(b) **सायनिन समूह**— इनमें दो समूह क्विनोलिन नाभिक होते हैं जो *p,p'*- के स्थान पर =CH— समूह से जुड़े होते हैं। 1873 में वोगेल (Vogel) ने देखा कि सायनिन रंजक प्रकाश संश्लेषण का कारण बनते हैं, जिससे फोटोग्राफिक प्लेट प्रकाश के पूरे स्पेक्ट्रम के प्रति संवेदनशील हो जाती हैं। ऐसी फोटोग्राफिक प्लेटों को पैन्क्रोमेटिक प्लेट के रूप में जाना जाता है।



Cyanine

टिप्पणी

टिप्पणी

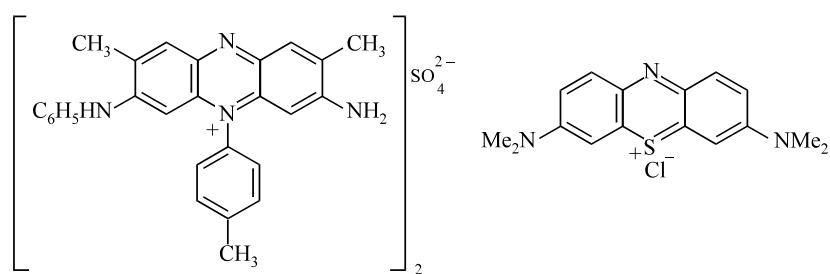
(c) अजीन रंजक— वे फिनोक्सजिन, फेनोथायाजिन और डायहाइड्रोफेनाजिन के अमीनो व्युत्पन्न हैं। इन्हें क्रमशः ऑक्साजिन, थायाजिन और फेनैजिन के नाम से भी जाना जाता है। कमी होने पर वे रंगहीन ल्यूको क्षारों का निर्माण करते हैं जो आक्सीकरण पर रंगोचित रंजक का पुर्ननिर्माण करते हैं।

(i) बैंगनी (Mauve) रंग— 1856 में पर्किन द्वारा संश्लेषित एक फेनाजीन व्युत्पन्न है।

(ii) मिथाईलिन नीला (क्षारकीय नीला 9) यह एक थियाजिन व्युत्पन्न है और इसका उपयोग जैविक प्रयोगों में और एक संकेतक के रूप में बड़े पैमाने पर किया गया है।

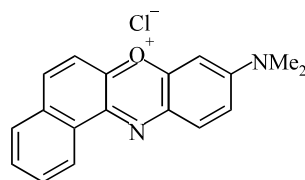
(iii) नैथोल ब्लू (मेलडोला) (Meldola's) का नीला) यह एक ऑक्साजिन है और इसे क्रिया द्वारा तैयार किया जाता है।

p-नाइट्रोसोडाइमिथाइलएनिलिन हाइड्रोक्लोराइड पर β -नैफथॉल।



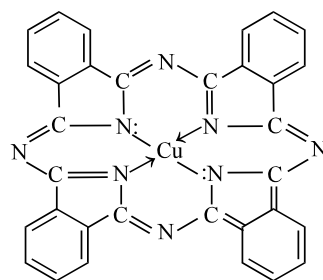
Perkin's mauve

Methylene blue



Naphthol blue

10. फथेलोस्यानिन रंजक और वर्णक फथेलोसायनन सिंथेटिक कार्बनिक रंगों और पिगमेंट का एक महत्वपूर्ण वर्ग है जो 1928 में स्कॉटिश डाइअर्स लिमिटेड (Scottish Dyes Ltd) की प्रयोगशालाओं से पहली बार रिपोर्ट किया गया था। वे हेमिन या क्लोरोफिल के पोर्फिन नाभिक के समान धातु के परिसर हैं लेकिन चार मेथिलिडाइन समूहों के स्थान पर चार नाइट्रोजन परमाणु होते हैं।

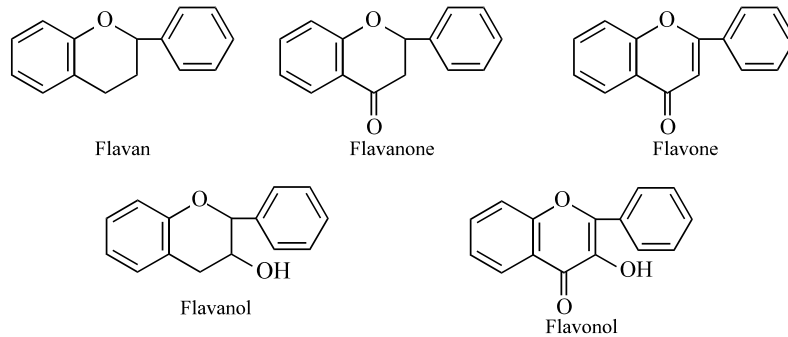


Monastral Fast Blue

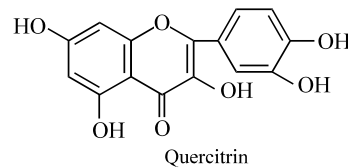
मोनास्ट्रॉल फास्ट नीला— पहले व्यावसायिक रूप से फथेलोसाइनिन रंजक थी। यह एक ताम्र थालायोसीन है। यह (i) गर्म फथलोनिटरील, कच्चा धातुया धातु नमक को गर्म करके तैयार किया जा सकता है, (ii) धातु नमक की उपस्थिति में (Phthalic) फथेलिक एनहाइड्राइड के पिघले हुए द्रव्यमान में अमोनिया गुजरनाय और (iii) बोरिक अम्ल उत्प्रेरक की उपस्थिति में यूरिया और एक धातु नमक के साथ (Phthalic) फथेलिक एनहाइड्राइड को गर्म करना।

फथेलोसाइनिन आमतौर पर पानी में अघुलनशील होते हैं, लेकिन सल्फेशन द्वारा पानी को घुलनशील बनाया जा सकता है। सल्फोनेटेड उत्पाद का उपयोग प्रत्यक्ष रंजक के रूप में किया जा सकता है।

11. फ्लेवन्स और फ्लेविलियम लवण— फ्लेवॉन्स, फ्लैवेनॉल, लैवनहोन्स, फ्लेवोन्स, आदि 2 फीनाइलक्रोमन से उत्पन्न होते हैं। पौधों के उत्पादों से प्राप्त अधिकांश रंग और रंजक इन संरचनाओं से व्युत्पन्न होते हैं। इनमें से अधिकांश पौधे के किसी भाग में ग्लाइकोसाइड के रूप में होते हैं।



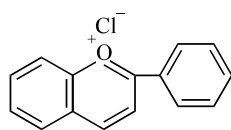
क्वैसिट्रिन— काले ओक (क्वार्कस टिंक्टोरिया) (*Quercus tinctoria*) की छाल से पृथक, एक स्वावोर्नॉल व्युत्पन्न है। यह एक पीले रंग के मोर्डेंट रंजक के रूप में इस्तेमाल किया गया है।



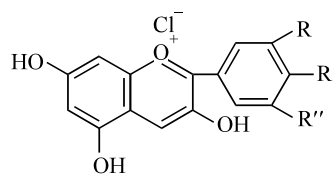
फ्लेविलियम लवण 2 फीनिलबेंजोपिथिलियम लवण होता है। फूलों का रंग लेवियम नमक के डेरिवेटिव की उपस्थिति के कारण होता है। वे पौधों में ग्लूकोसाइड्स के रूप में भी जाना जाता है जिसे एंथोसायनिन के रूप में जाना जाता है, एग्लिकोन (Aglycone) (गैर-शर्करा अवशेष) को एंथोसायनिडिन कहा जाता है। प्राकृतिक एन्थोकायनिंस में स्थिति 3,5 और 7 पर हाइड्रॉक्सिल समूह है। इसके अलावा इस पेलागोनिडाइन क्लोराइड (Pelargonidine Chloride) में हाइड्रॉक्सिल समूह 4 स्थिति पर शामिल हैं। साइनिडिन (Cyanidin) क्लोराइड में 3' और 4' पदों पर दो —OH समूह हैं और डेल्फिनिडिन (Delphinidin) क्लोराइड में 3', 4' और 5' पदों पर ओएचई समूह हैं।

टिप्पणी

टिप्पणी



2-Phenylbenzopyrylium chloride



Anthocyanidin

Pelargonidin (R, R' = -H and R'' = -OH)

Cyanidin (R, R' = -OH and R'' = -H)

Delphinidin (R, R', R'' = -OH)

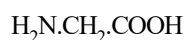
एंथोसायनिन का रंग न केवल उनकी संरचना पर निर्भर करता है, बल्कि धातु आयन के साथ जटिल होने पर बदल भी जाता है। उदाहरण के लिए गुलाब स्वतंत्र (अनकॉर्डिनेटेड) एंथोसायनिन की उपस्थिति के कारण लाल होता है लेकिन मर्क्यूर फूल नीला होता है क्योंकि यहां एक फेरिक या एल्यूमीनियम जटिल के रूप में मौजूद है।

अपनी प्रगति जांचिए

1. अमीनो अम्ल को उदाहरण दे कर परिभाषित करें।
2. अमीनो अम्ल का क्या विन्यास होता है?
3. पेप्टाइड्स क्या हैं?
4. प्रोटीन को परिभाषित करें।
5. प्रोटीन की संरचना बताये।
6. नाभिकीय अम्ल क्या है? इसकी खोज किस ने की थी?
7. क्या होता है जब सफेद प्रकाश किसी पदार्थ पर पड़ता है?
8. अम्ल रंजक क्या है?

4.8 अपनी प्रगति जांचिए प्रश्नों के उत्तर

1. α अमीनो अम्ल



अमीनोएसिटिक अम्ल (ग्लाइसिन)



α -अमीनोप्रोपियोनिक अम्ल

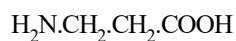
या 2-अमीनोप्रोपानोइक अम्ल (एलनिन)



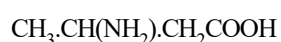
α -अमीनो- β -फेनाइल प्रोपियोनिक अम्ल

(फेनाइल ऐलेनिन)

β -अमीनो अम्ल

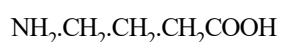


β -अमीनोप्रोपियोनिक अम्ल या 3-अमीनोप्रोपानोइक अम्ल



β -अमीनोब्यूट्रिक अम्ल या 3-अमीनोबुटानोइक अम्ल

γ -अमीनो अम्ल



γ -अमीनोब्यूट्रिक अम्ल या 4-अमीनोबुटानोइक अम्ल

टिप्पणी

2. प्रोटीन के अम्ल या एंजाइमैटिक जलीय विश्लेषण द्वारा प्राप्त अमीनो अम्ल ग्लाइसीन को छोड़कर सभी वैकल्पिक रूप से सक्रिय हैं। ऐसा इसलिए है क्योंकि ग्लाइसीन को छोड़कर उनमें से हर एक में एक चिराल केंद्र (Chiral Centre) है। त्रिविम-रसायन अध्ययनों से पता चला है कि स्वाभाविक रूप से होने वाले अमीनो अम्ल में से प्रत्येक में –कार्बन परमाणु के बारे में समान कॉन्फिगरेशन है और यह L (–)– ग्लिसरायल्लिडहाइड जैसा दिखता है।
3. प्रोटीनों के हाइड्रोलिसिस से प्राप्त α -अमीनो अम्ल में एक अमीनो तथा कार्बोक्सिल समूह होता है। अतः यह निष्कर्ष निकालना तर्कसंगत था कि ये दो अमीनों समूहों के बीच सहलग्नता के रूप में आपस में जुड़े होते हैं, हाइड्रोलाइज नहीं होते और कार्बोक्सिल समूहों के बीच एक कृत्रिम बंध जलीय माध्यम में अत्यधिक अस्थिर हो जाता है।
4. प्रोटीन सबसे महत्वपूर्ण रासायनिक पदार्थ होते हैं जो जीवन के विकास और रखरखाव के लिए आवश्यक होते हैं। इसलिए ये पशु आहार का एक अनिवार्य हिस्सा हैं। पशु प्रोटीन आहार के बिना अधिक समय तक जीवित नहीं रह सकता यद्यपि वसा और अमीनो अम्ल, न्यूक्लिक अम्लों और सिंथेटिक डाइज के बिना वह स्वयं-निर्देशात्मक सामग्री 153 कार्बोहाइड्रेट का उल्लेख करता है। इसी कारण 1839 में मल्डेर (Mulder) को प्रोटीन (ग्रीक: प्रोटिओज = प्रथम) कहा जाता है। प्रोटीन सभी पशु और पौधे कोशिकाओं के प्रोटोप्लाज्म में होते हैं।
5. प्रोटीन नाइट्रोजन के अलावा कार्बन, हाइड्रोजन, ऑक्सीजन, सल्फर और फॉस्फोरस युक्त जटिल नाइट्रोजन युक्त कार्बनिक यौगिक होते हैं। कुछ प्रोटीनों में हलोजन और धातुएं भी होती हैं एक प्रोटीन की संरचना स्रोत के अनुसार भिन्न होती है लेकिन एक अनुमान इस प्रकार हो सकता है कार्बन 50–55 प्रतिशत: हाइड्रोजन 6–7.5 प्रतिशत: नाइट्रोजन 15–17 प्रतिशत: ऑक्सीजन 21–24 प्रतिशत: सल्फर 0.2–2.2 प्रतिशत: और फॉस्फोरस 0.1–1 प्रतिशत।
6. न्यूक्लियोप्रोटीन, जो जीवित जीवों में होते हैं, हाइड्रोलिसिस पर एक प्रोटीन बनाते हैं और एक कृत्रिमसमूह जिसे न्यूक्लिक या नाभिकीय अम्ल कहा जाता है।
7. जब सफेद प्रकाश किसी पदार्थ पर पड़ता है तो यह (i) पूरी तरह से परावर्तित हो सकता है – इस मामले में पदार्थ सफेद दिखाई देगा (ii) पूरी तरह से अवशोषित – पदार्थ काला दिखाई देगा; और (iii) आंशिक रूप से अवशोषित और आंशिक रूप से परावर्तित – पदार्थ में प्रकाश का रंग प्रतिबिंबित होगा।
8. अम्ल रंजक— वे सल्फोनिक अम्ल और नाइट्रोफेनोल्स के सोडियम लवण हैं और एक अम्लीय स्नान से लागू होते हैं। कपड़े के मूल समूहों के साथ रंजक के ध्रुवीय अम्लीय समूहों की पारस्परिक क्रिया के कारण सीधे अम्ल रंजक, रंजक ऊन और रेशम। उदाहरण के लिए मार्टियस पीला (2,4-डाइनाईट्रोनेफैथोल) एक अम्ल रंजक है जो ऊन और रेशम को सीधे रंग देता है।

4.9 सारांश

टिप्पणी

- अमीनो अम्ल अमीनो प्रतिस्थापित अम्ल होते हैं जिनमें अमीनो ($-\text{NH}_2$) और कार्बोक्सिल ($-\text{COOH}$) समूह (ओं) दोनों होते हैं। उनके आईयूपीएसी नाम एल्कोनिक अम्ल के अल्काइल कण श्रृंखला पर अरबी अंक द्वारा अमीनो समूह की स्थिति का संकेत करके प्राप्त किए जाते हैं; कार्बोक्सिलिक कार्बन को संख्या 1 नियुक्त करना केवल एक अमीनो और कार्बोक्सिल समूह वाले सरल अमीनो अम्ल को α -, β - और γ - और δ -आदि के रूप में वर्गीकृत किया जा सकता है,
- प्रोटीन के अम्ल या एंजाइमैटिक जलीय विश्लेषण द्वारा प्राप्त अमीनो अम्ल ग्लाइसीन को छोड़कर सभी वैकल्पिक रूप से सक्रिय हैं। ऐसा इसलिए है क्योंकि ग्लाइसीन को छोड़कर उनमें से हर एक में एक चिराल केंद्र है। त्रिविम-रसायन अध्ययनों से पता चला है कि स्वाभाविक रूप से होने वाले अमीनो अम्ल में से प्रत्येक में $-\text{C}$ कार्बन परमाणु के बारे में समान कॉन्फिगरेशन है और यह L (-)- ग्लिसरायल्लिडहाइड जैसा दिखता है।
- अमीनो अम्ल क्रिस्टलीय ठोस पदार्थ होते हैं जिनमें काफी उच्च गलनांक और घनत्व होता है।
- प्रोटीनों के हाइड्रोलासिस से प्राप्त α -अमीनो अम्ल में एक अमीनो तथा कार्बोक्सिल समूह होता है। अतः यह निष्कर्ष निकालना तर्कसंगत था कि ये दो अमिनो समूहों के बीच सहलग्नता के रूप में आपस में जुड़े होते हैं, हाइड्रोलाइज नहीं होते और कार्बोक्सिल समूहों के बीच एक कृत्रिम बंध जलीय माध्यम में अत्यधिक अस्थिर हो जाता है।
- फिशर ने 1902 में सुझाव दिया था कि प्रोटीन में मौजूद अमीनो अम्ल, रैखिक संबंध के माध्यम से रैखिक रूप से जुड़ते हैं। इस सिद्धांत का उपयोग पॉलीपेप्टाइड को संश्लेषण करने के लिए अभ्यास में किया जा सकता है लेकिन व्यावहारिक रूप से इसे संभव बनाने के लिए कुछ सामान्य दिशानिर्देशों का पालन किया जाना था।
- पहले अमीनो अम्ल के अवशेषों के बेंजाइल एस्टर को डाइक्लोहेक्सिल कार्बोडिमाइड की उपस्थिति में दूसरे अमीनो अम्ल के टी टी (t)-ब्यूटायलोनी कार्बोनिल व्युत्पन्न के साथ युग्मित किया गया है और आगे युग्मन के लिए पुनः उत्पन्न करने वाले डिनोप्टाइड के अमीनो समूह को शामिल किया गया है। वांछित पेप्टाइड प्राप्त होने तक चक्र को अन्य अमीनो अम्ल में दोहराया जाता है। अंत में एस्टर बंधे हुए राल को ट्राइल्फूरोऐसेटिक अम्ल में हाइड्रोजन ब्रोमाइड का उपयोग करके विभाजित किया जाता है।
- प्रोटीन सबसे महत्वपूर्ण रासायनिक पदार्थ होते हैं जो जीवन के विकास और रखरखाव के लिए आवश्यक होते हैं। इसलिए ये पशु आहार का एक अनिवार्य हिस्सा हैं। पशु प्रोटीन आहार के बिना अधिक समय तक जीवित नहीं रह सकता यद्यपि वसा और अमीनो अम्ल, न्यूक्लिक अम्लों और सिंथेटिक डाइज के बिना

वह स्वयं-निर्देशात्मक सामग्री 153 कार्बोहाइड्रेट का उल्लेख करता है। इसी कारण 1839 में मल्डेर (Mulder) को प्रोटीन (ग्रीक: प्रोटिओज = प्रथम) कहा जाता है। प्रोटीन सभी पशु और पौधे कोशिकाओं के प्रोटोप्लाज्म में होते हैं।

- प्रोटीन नाइट्रोजन के अलावा कार्बन, हाइड्रोजन, ऑक्सीजन, सल्फर और फास्फोरस युक्त जटिल नाइट्रोजन युक्त कार्बनिक यौगिक होते हैं। कुछ प्रोटीनों में हलोजन और धातुएं भी होती हैं एक प्रोटीन की संरचना स्रोत के अनुसार भिन्न होती है लेकिन एक अनुमान इस प्रकार हो सकता है कार्बन 50–55 प्रतिशत: हाइड्रोजन 6–7.5 प्रतिशत: नाइट्रोजन 15–17 प्रतिशत: ऑक्सीजन 21–24 प्रतिशत: सल्फर 0.2–2.2 प्रतिशत: और फॉस्फोरस 0.1–1 प्रतिशत।
- प्रोटीन को कई अनुचित तरीके से वर्गीकृत किया गया है। उनकी विलयनशीलता और भौतिक गुणों के अनुसार उन्हें वर्गीकृत किया गया है: (a) साधारण प्रोटीन, (b) संयुग्मित प्रोटीन, और (c) व्युत्पन्न प्रोटीन।
- न्यूक्लियोप्रोटीन, जो जीवित जीवों में होते हैं, हाइड्रोलिसिस पर एक प्रोटीन बनाते हैं और एक कृत्रिमसमूह जिसे न्यूक्लिक या नाभिकीय अम्ल कहा जाता है।
- न्यूक्लिक अम्ल की खोज सबसे पहले स्विस फ्रेडरिक मिसेचर (Friedrich Miescher) (1844–1895) ने की थी, जिन्होंने मवाद से एक ऐसी सामग्री को अलग-थलग कर दिया, जिसमें काफी हद तक नाभिक था जिसे उन्होंने 'न्यूक्लिटून' कहा था। उन्होंने पाया कि इसमें फॉस्फेट का अपेक्षाकृत बड़ा अनुपात था और गुण में अम्ल था और उन्होंने यह भी देखा कि यह क्षार में घुलनशील है लेकिन अम्ल में अवक्षेपित है।
- न्यूक्लियोटाइड्स के सावधान हाइड्रोलिसिस, उत्पादों में से एक के रूप में राइबोज मोनोफॉस्फेट्स का उत्पादन करता है। इससे पता चलता है कि न्यूक्लियोटाइड्स में फॉस्फोरिक अम्ल शर्करा से जुड़ा हुआ है। संलग्न बिन्दु या स्थिति राइबोज अणु में 2', 3' या 5' और डीऑक्सी-राइबोज अणु में 3' या 5' हो सकती है।
- वाटसन और क्रिक के अनुसार प्रतिकृति के लिए DNA में आधारयुग्म के बीच हाइड्रोजन बंध टूट जाते हैं और एंजाइमैटिक क्रिया एक छोर पर DNA श्रृंखला को खोल देती है जिसके परिणामस्वरूप दो अलग-अलग श्रृंखलाएं बनती हैं।
- विद्युत चुम्बकीय विकिरणों के पूरे स्पेक्ट्रम से बाहर, मानव आँख विकिरणों के प्रति संवेदनशील है जो 400 से 800 m μ (4000 to 8000 Å; 1 Å = 10⁻⁸ cm) के बीच एक तरंग दैर्ध्य है। इस क्षेत्र को आमतौर पर स्पेक्ट्रम के दृश्य क्षेत्र के रूप में जाना जाता है।
- क्रोमोजेन में क्रोमोफोर की संख्या में वृद्धि के साथ रंग की तीव्रता बढ़ जाती है। इस प्रभाव को विशेष रूप से चिह्नित किया जाता है यदि क्रोमोजेन संयुग्मित होता है। इस प्रकार एक बार >C=C< क्रोमोफोर का उत्पादन करने के लिए पर्याप्त नहीं है, लेकिन यदि उनमें से कुछ संयुग्मन रंग में उपस्थित है, उदाहरण के लिए, एथिलीन, बुटाडाइन आदि, रंग में विकसित हो सकते हैं लेकिन पोलिन

टिप्पणी

टिप्पणी

$\text{CH}_3(\text{CH}=\text{CH})_6\text{CH}_3$ and $\text{CH}_3(\text{CH}=\text{CH})_{12}\text{CH}_3$ पीला और लाल रंग में क्रमशः होता है।

- रंगों प्राकृतिक या सिंथेटिक रंगीन कार्बनिक यौगिक होते हैं जिनमें कपड़ा रेशे जैसे अन्य पदार्थों को उनके रंग प्रदान करने का गुण होता है। हालाँकि हर रंगीन यौगिक को रंजक नहीं कहा जा सकता है।

4.10 मुख्य शब्दावली

- **अमीनो अमल** : अमीनो अमल अमीनो प्रतिस्थापित अम्ल होते हैं जिनमें अमीनो ($-\text{NH}_2$) और कार्बोक्सिल ($-\text{COOH}$) समूह होते हैं। उनके आईयूपीएसी नाम एल्कोनिक अम्ल के अल्काइल कण श्रृंखला पर अरबी अंक द्वारा अमीनो समूह की स्थिति का संकेत करके प्राप्त किए जाते हैं; कार्बोक्जिलिक कार्बन संख्या को केवल एक अमीनो और कार्बोक्सिल समूह वाले सरल अमीनो अम्ल को α -, β - और γ - और δ - आदि के रूप में वर्गीकृत किया जा सकता है।
- **प्रोटीन** : प्रोटीन सबसे महत्वपूर्ण रासायनिक पदार्थ होते हैं जो जीवन के विकास और रखरखाव के लिए आवश्यक होते हैं। प्रोटीन नाइट्रोजन के अलावा कार्बन, हाइड्रोजन, ऑक्सीजन, सल्फर और फास्फोरस युक्त जटिल नाइट्रोजन युक्त कार्बनिक यौगिक होते हैं।
- **नाभिकीय अम्ल** : नाभिकीय अम्लन्यूक्लियोप्रोटीन, जो जीवित जीवों में होते हैं, हाइड्रोलिसिस पर एक प्रोटीन बनाते हैं और एक कृत्रिमसमूह जिसे नाभिकीय या न्यूक्लिक अम्ल कहा जाता है।
- **अम्ल रंजक** : अम्ल रंजक सल्फोनिक अम्ल और नाइट्रोफेनोल्स के सोडियम लवण हैं, उदाहरण के लिए मार्टिनिस पीला (2,4 डिनिट्रोफेनॉल) एक अम्ल रंजक है जो ऊन और रेशम को सीधे रंग देता है।
- **मूल रंजक** : मूल रंजक मूल समूहों वाले रंग आधारों के हाइड्रोक्लोराइड या जस्ता क्लोराइड लवण हैं। उनके पास सोडियम सल्फोनेट समूह भी हैं जो उन्हें पानी में घुलनशीलता प्रदान करते हैं। इस वर्ग के उदाहरण हैं— लाल-बैंगनी, हरा इत्यादि।

4.11 स्व-मूल्यांकन प्रश्न एवं अभ्यास

लघु-उत्तरीय प्रश्न

1. अमिनो अम्ल का वर्गीकरण और नामकरण कैसे किया जाता है?
2. पेप्टाइड्स क्या हैं?
3. प्रोटीन को उदाहरण देकर परिभाषित करें।
4. नाभिकीय अम्ल की व्याख्या उदाहरण देकर करें।
5. रंग और कृत्रिम रंगों का नियम क्या है? उदाहरण देकर परिभाषित करें।

6. रंजक क्या हैं?

7. रंजक का वर्गीकरण कैसे किया जाता है?

अमीनो अम्ल, न्यूक्लिक
अम्ल और कृत्रिम रंजक

दीर्घ-उत्तरीय प्रश्न

1. अमिनो अम्ल क्या हैं? अमिनो अम्ल का वर्गीकरण और नामकरण कैसे किया जाता है? उपयुक्त उदाहरण देकर व्याख्या करें।
2. अमिनो अम्ल के संश्लेषण विधियों की व्याख्या उपयुक्त उदाहरण देकर करें।
3. पेप्टाइड्स क्या हैं? पेप्टाइड्स की व्याख्या उदाहरण देकर करें। इन्हें बनाने की विधि का विवरण और रासायनिक प्रतिक्रियाएं दे।
4. पॉलिपेप्टाइड की संरचना और विश्लेषण विधियों की व्याख्या उपयुक्त उदाहरण देकर करें।
5. प्रोटीन की व्याख्या उदाहरण देकर करें और रासायनिक प्रतिक्रियाएं दे।
6. प्रोटीन की संरचना और वर्गीकरण की व्याख्या उपयुक्त उदाहरण देकर करें।
7. नाभिकीय अम्ल की व्याख्या उदाहरण देकर करें और रासायनिक प्रतिक्रियाएं दे।
8. न्यूक्लियोटाइड की संरचना को उदाहरण देकर परिभाषित करें।
9. डीऑक्सीराइबोन्यूक्लिक एसिड (डीएनए (DNA)) और राइबोन्यूक्लिक एसिड (आरएनए (RNA)) की संरचना को उदाहरण देकर परिभाषित करें।
10. रंग और कृत्रिम रंगों के नियमों की व्याख्या उदाहरण देकर करें। इन्हें बनाने की विधि का विवरण और रासायनिक प्रतिक्रियाएं दे।
11. रंजक क्या हैं? रंजक का वर्गीकरण और रासायनिक प्रतिक्रियाएं उपयुक्त उदाहरण देकर करें।

टिप्पणी

4.12 सहायक पाठ्य सामग्री

- Bhagchandani, Dr. P. 2019. कार्बनिक रसायन विज्ञान (*Organic Chemistry*), For BSc First Year (Hindi). Agra (U.P.): Sahitya Bhawan Publications.
- Finar, I. L. 2016. कार्बनिक रसायन विज्ञान (*Organic Chemistry*), Vol. I (Hindi). Noida (U.P.): Pearson Education, India.
- Tewari, K. S. and N. K. Vishnoi. 2017. *A Textbook of Organic Chemistry*, 4th Edition. Noida (U.P.): Vikas Publishing House Pvt. Ltd.
- March, Jerry. 1992. *Advanced Organic Chemistry – Reactions, Mechanisms and Structure*, 4th Edition. New York: John Wiley & Sons.
- Sykes, P. 1986. *A Guide Book to Mechanisms in Organic Chemistry*, 6th Edition. Essex: Longmans Scientific & Technical.
- Mukherji, S.M. and S.P. Singh. 1984. *Reaction Mechanism in Organic Chemistry*, 3rd Edition. London: MacMillan.

अमीनो अम्ल, न्यूक्लिक अम्ल
और कृत्रिम रंजक

टिप्पणी

Finar, I. L. 2000. *Organic Chemistry*, Vol. I & II, 5th Edition. Singapore: Pearson Education Asia Pvt. Ltd.

Pine, S.H., J.B. Hendrickson, D.J. Cram and G.S. Hammond. 1980. *Organic Chemistry*, 4th Edition. New York: McGraw-Hill Company.

Mehta, P. and M. Mehta. 2005. *Organic Chemistry*. New Delhi: Prentice Hall of India.

Kalsi, P.S. 2000. *Organic Reactions and Their Mechanisms*, 2nd Edition. New Delhi: New Age International Pvt. Ltd.

इकाई 5 विषमचक्रीय (हेट्रोसायक्लिक) यौगिक

विषमचक्रीय (हेट्रोसायक्लिक)
यौगिक

संरचना

- 5.0 परिचय
- 5.1 उद्देश्य
- 5.2 विषमचक्रीय यौगिकों का परिचय
- 5.3 पांच-सदस्यीय संघनित विषमचक्रीय यौगिक
- 5.4 छह-सदस्यीय संघनित विषमचक्रीय यौगिक
- 5.5 अपनी प्रगति जांचिए प्रश्नों के उत्तर
- 5.6 सांराश
- 5.7 मुख्य शब्दावली
- 5.8 स्व-मूल्यांकन प्रश्न एवं अभ्यास
- 5.9 सहायक पाठ्य सामग्री

टिप्पणी

5.0 परिचय

विषमचक्रीय (Heterocyclic) यौगिक या वलय संरचना एक चक्रीय यौगिक है जिसमें इसके वलय के सदस्यों के रूप में कम से कम दो अलग-अलग तत्वों के परमाणु होते हैं। विषमचक्रीय या हेट्रोसाइक्लिक रसायन इन हेट्रोसाइकल के संश्लेषण, गुणों और अनुप्रयोगों की व्याख्या करने वाले कार्बनिक रसायन विज्ञान की शाखा है।

यद्यपि हेट्रोसायक्लिक रासायनिक यौगिक, अकार्बनिक यौगिक या कार्बनिक यौगिक हो सकते हैं, अधिकांश में कम से कम एक कार्बन होता है। IUPAC हेट्रोसाइक्लिक यौगिकों के नामकरण के लिए हंट्ज-विडमैन (Hantzsch-Widman) नामकरण पर आधारित है। हेट्रोसाइक्लिक यौगिकों को उनके इलेक्ट्रॉनिक संरचना के आधार पर उपयोगी रूप से वर्गीकृत किया जा सकता है।

वलय सदस्य के रूप में कार्बन के अलावा कम से कम एक परमाणु युक्त चक्रीय यौगिकों को विषमचक्रीय यौगिकों के रूप में जाना जाता है। हालांकि दो या दो से अधिक सहसंयोजक बंध बनाने में सक्षम कोई भी परमाणु एक वलय का सदस्य हो सकता है लेकिन अभी तक सबसे अधिक पाए जाने वाले हेट्रोसाइक्लिक यौगिकों में हेट्रो परमाणुओं के रूप में केवल नाइट्रोजन, ऑक्सीजन और सल्फर (गंधक) होते हैं।

विषमचक्रीय वलय पद्धति जैसे, एक्सोक्साइड, γ - या δ -लैक्टोन आदि को उनके वलय पद्धति की सापेक्ष अस्थिरता और सुगंधित गुण की कमी के कारण विषमचक्रीय यौगिकों के रूप में नहीं माना जाता है। एक कार्बन के स्थान पर वलय में विषम परमाणु का परिचय, संबंध को महत्वपूर्ण रूप से परिवर्तन नहीं होता है। इसलिए सबसे स्थिर विषमचक्रीय यौगिक पांच या छह सदस्यीय वलय होते हैं (बेयर का स्ट्रेन सिद्धांत देखें)। इस प्रकार विषमचक्रीय यौगिकों को उन यौगिकों के रूप में भी परिभाषित किया जा सकता है जिनमें पाँच या छः सदस्यीय वलय होते हैं, कम से कम एक हेट्रो परमाणु को वलय सदस्य के रूप में, जो अपेक्षाकृत स्थिर होते हैं और सुगंधित गुण का दर्शाते हैं।

इस इकाई में आप विषमचक्रीय यौगिकों का परिचय, पांच-सदस्यीय संघनित विषमचक्रीय यौगिक और छह-सदस्यीय संघनित विषमचक्रीय यौगिकों के बारे में अध्ययन करेंगे।

टिप्पणी

5.1 उद्देश्य

इस इकाई को पढ़ने के बाद आप—

- विषमचक्रीय यौगिकों को परिभाषित करने में सक्षम हो पाएंगे;
- पांच-सदस्यीय संघनित विषमचक्रीय यौगिकों की व्याख्या कर पाएंगे;
- छह-सदस्यीय संघनित विषमचक्रीय यौगिकों का वर्णन कर पाएंगे।

5.2 विषमचक्रीय यौगिकों का परिचय

वलय सदस्य के रूप में कार्बन के अलावा कम से कम एक परमाणु युक्त चक्रीय यौगिकों को विषमचक्रीय यौगिकों के रूप में जाना जाता है। हालांकि दो या दो से अधिक सहसंयोजक बंध बनाने में सक्षम कोई भी परमाणु एक वलय का सदस्य हो सकता है लेकिन अभी तक सबसे अधिक पाए जाने वाले हैट्रोसाइक्लिक यौगिकों में हैट्रो परमाणुओं के रूप में केवल नाइट्रोजन, ऑक्सीजन और सल्फर (गंधक) होते हैं।

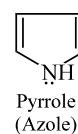
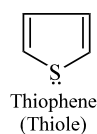
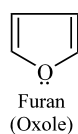
विषमचक्रीय वलय पद्धति जैसे, इपाक्साइड, γ - या δ -लैक्टोन आदि को उनके वलय पद्धति की सापेक्ष अस्थिरता और सुगंधित गुण की कमी के कारण विषमचक्रीय यौगिकों के रूप में नहीं माना जाता है। एक कार्बन के स्थान पर वलय में विषम परमाणु का परिचय, तनाव संबंध को महत्वपूर्ण रूप से परिवर्तन नहीं होता है। इसलिए सबसे स्थिर विषमचक्रीय यौगिक पांच या छह सदस्यीय वलय होते हैं (बेयर का स्ट्रेन सिद्धांत देखें)। इस प्रकार विषमचक्रीय यौगिकों को उन यौगिकों के रूप में भी परिभाषित किया जा सकता है जिनमें पाँच या छः सदस्यीय वलय होते हैं, कम से कम एक हैट्रो परमाणु को वलय सदस्य के रूप में, जो अपेक्षाकृत स्थिर होते हैं और सुगंधित गुण का दर्शाते हैं।

वर्गीकरण

विषमचक्रीय यौगिकों को तीन मुख्य श्रेणियों में विभाजित किया जा सकता है:

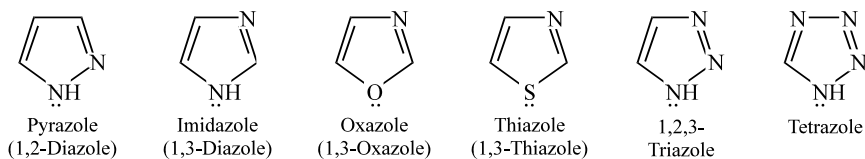
1. पांच सदस्यीय विषमचक्रीय – इनको एक अनियंत्रित इलेक्ट्रॉन युग्म के साथ हैट्रो परमाणु द्वारा $C=C$ के प्रतिस्थापन द्वारा बेंजीन से प्राप्त माना जा सकता है। वे आगे में विभाजित किया जा सकता है:

(i) **केवल एक विषम परमाणु वाले यौगिक**— इसका सरल उदाहरण फ्यूरान, थायोफेन और पाइररोल हैं जिनमें क्रमशः O , S और N शामिल हैं, जो हैट्रो परमाणुओं के रूप में होते हैं।



(ii) एक से अधिक विषम परमाणु वाले यौगिक – दो विषम परमाणु पाइराजोल, इमीडाजोल या थायोजोल, ऑक्साजोल आदि में भिन्न हो सकते हैं।

विषमचक्रीय (हैट्रोसायक्लिक) यौगिक

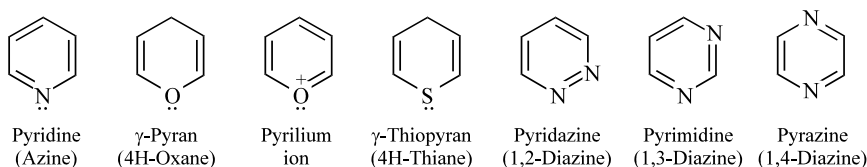


टिप्पणी

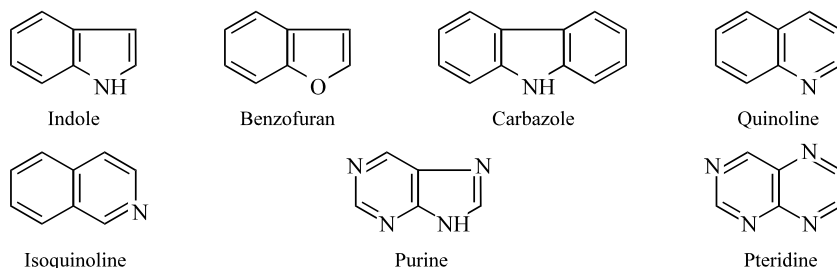
2. छह सदस्यीय विषमचक्रीय – एक आइसोइलेक्ट्रॉनिक विषम परमाणु द्वारा बेंजीन के कार्बन के प्रतिस्थापन को छह-सदस्यीय विषमचक्रीय उत्पन्न करने वाला माना जा सकता है।

वे भी दो प्रकार के हो सकते हैं:

- (i) केवल एक विषम परमाणु जैसे कि पाइरिडीन, पाइरन, थायोपाइरान आदि होते हैं।
(ii) एक से अधिक विषम परमाणु, पाइरीमिडीन, पाइराजिन, पाइरीडाजीन आदि के यौगिक होते हैं।

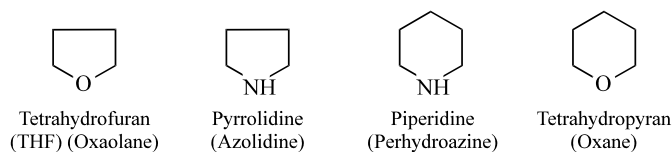


3. संघनित विषमचक्रीय – इनमें दो या अधिक जुड़े हुए वलय शामिल हो सकते हैं, जो आंशिक रूप से कार्बो चक्रीय और आंशिक रूप से विषमचक्रीय, जैसे, इंडोल, क्विनोलीन, कार्बाजोल आदि हो सकते हैं या पूरी तरह से विषमचक्रीय, जैसे, प्यूरीन, पर्टिडीन आदि हो सकते हैं।



एक हालिया वर्गीकरण उनके गुणों पर आधारित है और उन्हें-

- (i) विषमपैराफिन्स अर्थात्, पैराफिन के समान, विषमचक्रीय यौगिक में विभाजित किया गया है, जैसे, THF (टेट्राहाइड्रोफुरान), पाइररोलिडीन, पाइपेरिडीन और
(ii) विषमएरॉमेटिक्स, जैसे विषमचक्रीयों सुगंधित यौगिकों में विभाजित किया गया है जैसे, पाइररोल, थायोफीन, फ्यूरेन, पाइरिडिन, इंडोल आदि जैसी लगते हैं।



नामकरण

स्व-अधिगम पाठ्य सामग्री

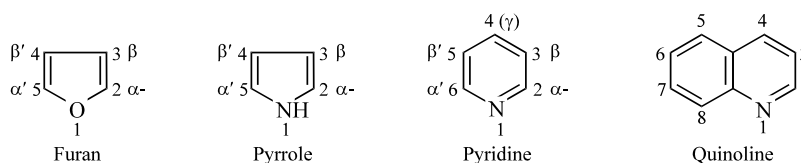
वर्गीकरण के तहत कुछ विषमचक्रीय की संरचना और नामों पर चर्चा की गई है। यहां तक कि IUPAC प्रणाली ने इनमें से अधिकांश को तुच्छ नामों के रूप में स्वीकार किया है। हालाँकि विषमचक्रीय का व्यवस्थित IUPAC नाम निम्नलिखित उपसर्गों और प्रत्ययों के संयोजन से प्राप्त होता है:

टिप्पणी

वरिष्ठता के आदेश	उपसर्ग		प्रत्यय	
1.	<i>Oxa</i>	ऑक्सीजन के लिए	<i>-ole</i>	5-सदस्यीय वलय
2.	<i>thia</i>	गंध के लिए	<i>-ine</i>	6-सदस्यीय वलय
3.	<i>aza</i>	नाइट्रोजन के लिए	<i>-epine</i>	7-सदस्यीय वलय
4.	<i>phospha</i>	फास्फोरस के लिए		
5.	<i>bora</i>	बोरॉन के लिए		

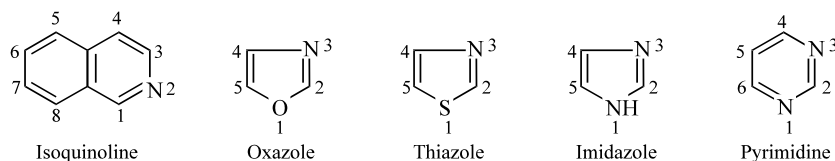
उपसर्गों और प्रत्ययों के संयोजन के समय उपसर्गों के टर्मिनल 'a' को आमतौर पर हटा दिया जाता है। यदि एक से अधिक विषम परमाणु उपस्थित हैं, तो उपसर्गों को वरिष्ठता के क्रम अर्थात् ऑक्सा (oxa)- पहले, फिर थाया (Thia)- आदि में रखा जाता है।

वलय की स्थिति को संख्या सूचक चिह्नों (या ग्रीक अक्षरों) द्वारा निर्दिष्ट किया जाता है। साधारण विषमचक्रीयों जिसमें एक विषम परमाणु होता है, को इस तरह से गिना जाता है कि विषम परमाणु को अंक 1 (या सबसे कम संख्या) मिलता है और अंकों को दक्षिणावर्त दिशा में जारी रखा जाता है। जब यूनानी अक्षरों का उपयोग किया जाता है तो विषम अणु के आगे की स्थिति को α -के नाम से अभिहित या निर्दिष्ट किया जाता है और उसके बाद β - तथा इसी प्रकार के अन्य अक्षरों का प्रयोग किया जाता है। उदाहरण के लिए:



कुछ संघनित विषमचक्रीयों में – विषम परमाणु को दी गई संख्या यौगिकों के प्रकार पर निर्भर करती है। इस प्रकार आइसोक्विनोलीन 'N' को सबसे कम संख्या नहीं मिलती है।

यदि दो या अधिक विषम परमाणु मौजूद होते हैं, तो संख्यांकन इस तरह से की जाती है कि वरिष्ठता में सबसे अधिक परमाणु सबसे कम संख्या प्राप्त करते हैं यानी O पर S प्राथमिकता/ पूर्वता और N पर S पूर्वता लेता है; और अन्य विषम परमाणुओं को अगले नंबर मिलते हैं। इस प्रकार:



पूर्ववर्ती खंड/अनुभाग में कुछ विषमचक्रीय के नाम IUPAC को उनके तुच्छ या सामान्य नामों के साथ कोष्ठक में दिए गए हैं।

विषमचक्रीय (हैट्रोसायक्लिक)
यौगिक

5.3 पांच-सदस्यीय संघनित विषमचक्रीय यौगिक

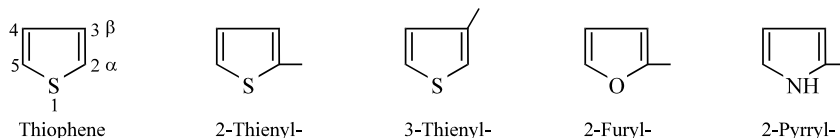
टिप्पणी

केवल एक विषम परमाणु वाले इस समूह के महत्वपूर्ण सदस्य थायोफीन, पाइररोल और फुरान हैं। सामान्य मात्रा में कोल टार में थायोफीन और पाइरोले होता है। थायोफिन शेल तेल और पाइररोल हड्डी के तेल में भी होता है। फर्न पाइन-बुड के आसवन में मौजूद है। प्राकृतिक रूप से पाए जाने वाले पदार्थों जैसे कि, क्लोरोफिल, हेमिन, सायनोकोबालामिन (विटामिन बी 12 (B₁₂)), ऑक्सिन, एल्कलॉइड आदि में पाइररोल वलय प्रणाली होता है।

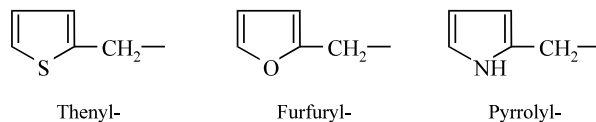
नामकरण और समावयवता

इनकी नामकरण पहले की जा चुकी है। वलय परमाणुओं को संख्याओं द्वारा क्रमांकित किया जाता है जिससे विषम परमाणु को सबसे कम संख्या मिलती है। वैकल्पिक रूप से विषम परमाणु के निकटतम कार्बन परमाणुओं को α - द्वारा नामित किया जाता है - जबकि उनके बगल में β -कार्बन परमाणुओं के रूप में। प्रतिस्थापन के लिए दो उपलब्ध पदों (जैसे, α - और β -) के कारण वे एक-प्रतिस्थापन पर दो समावयवता बनाने में सक्षम हैं। प्रतिस्थापन में चार प्रतिस्थापनीय समावयवता की संख्या संभव है यदि दो प्रतिस्थापन एक जैसे और छह अलग-अलग हों।

एक हाइड्रोजन के प्रतिस्थापन से थायोफीन, फुरान और पाइरोल से प्राप्त होने वाले कण को क्रमशः थिएनाइल-, फ्यूराइल- और पाइरीएल- के रूप में जाना जाता है। प्रतिस्थापित हाइड्रोजन की स्थिति कार्बन परमाणु की संख्या से इंगित की जाती है जैसे 2-थिएनाइल- या 3-थिएनाइल आदि।



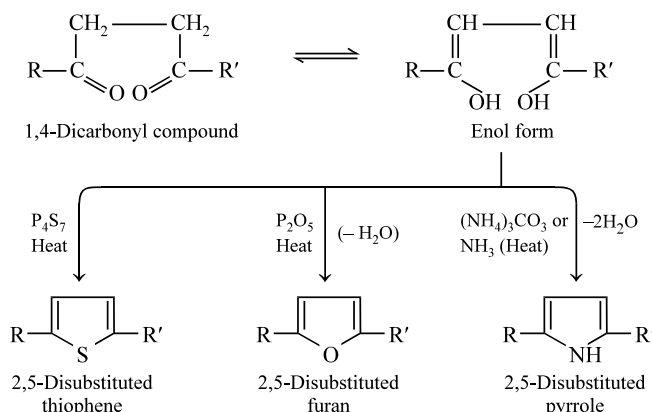
एल्काइल व्युत्पन्न से प्राप्त होने वाले संगत कण को थिएनाइल-, फुरफुराइल- और पाइरोलाइल- कण के रूप में जाना जाता है।



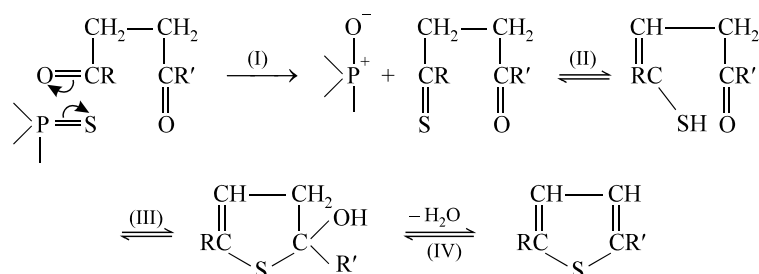
तैयार के सामान्य तरीके

पांच सदस्यीय विषमचक्रीय या उनके व्युत्पत्तियों को 1,4-डाइकारबोनील यौगिकों की प्रतिक्रियाओं द्वारा विषम परमाणु के एक उपयुक्त स्रोत के साथ संश्लेषित किया जा सकता है। सामान्य संश्लेषण नीचे दिया गया है:

टिप्पणी



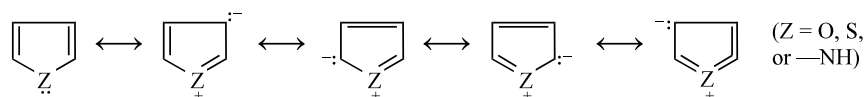
प्रतिक्रिया के तंत्र, एक उदाहरण के रूप में थायोफीन व्युत्पन्न के गठन को लेते हुए, नीचे के रूप में चित्रित किया जा सकता है:



स्पष्ट रूप से इसमें सल्फर (I), ईनॉलीकरण (II), इसके अलावा (III) द्वारा चक्रवातीकरण और अंत में पानी के अणु (IV) के उन्मूलन द्वारा ऑक्सीजन का प्रतिस्थापन शामिल है।

सामान्य विशेषताएँ

- वे रंगहीन तरल हैं फ्यूरन, थाओफेन और पाइररोल के क्वथनांक बिंदु क्रमशः 32 डिग्री सेल्सियस, 84 डिग्री सेल्सियस और 129 डिग्री सेल्सियस हैं। पाइररोल का अपेक्षाकृत अधिक क्वथन संभवतः अंतरआणविक हाइड्रोजन बंध से जुड़ने के कारण होता है।
- सुगंधित चरित्र : बेंजीन की तरह वे सुगंधित गुणों का प्रदर्शन करते हैं और अनुनाद स्थिर होते हैं। हालांकि उनकी अनुनाद ऊर्जा बेंजीन की ऊर्जा से काफी कम होती है और थायोफीन > पाइररोल > फ्यूरान के क्रम में कमी आ जाती है, बेंजीन के विपरीत, विषमचक्रीयों के संदर्भ में द्विध्रुवीय संरचनाएं महत्वपूर्ण योगदान देने वाली संरचनाएं हैं।



अनुनाद स्थिर हैट्रोसायक्लिक यौगिक

प्रत्येक वलय परमाणु sp^2 संकरण की स्थिति में है और वलय समतली है। कुल छह π इलेक्ट्रॉनों में दो π और एक अकेला जोड़ा विलक्षणता के लिए उपलब्ध है और इसलिए वे सुगंधित चरित्र को प्रदर्शित करते हैं। बेंजीन की तरह, प्रक्षालित π ऑर्बिटल्स वलय के सतह के नीचे और ऊपर इलेक्ट्रॉनों का एक बादल बनाते हैं। उनकी प्रतिक्रिया पर सुगंधित चरित्र का प्रभाव यह है कि:

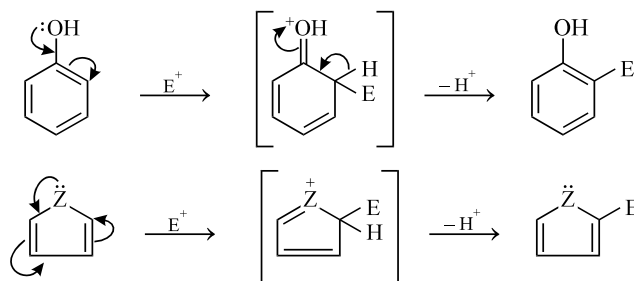
(i) वे हाइड्रोजनीकरण जैसे अतिरिक्त प्रतिक्रियाओं के लिए प्रतिरोधी हैं।

विषमचक्रीय (हैट्रोसायक्लिक)
यौगिक

(ii) उनकी महत्वपूर्ण प्रतिक्रियाएं कार्बन पर इलेक्ट्रोफिलिक प्रतिस्थापन प्रतिक्रियाएं हैं।

3. अभिक्रियाशीलता : पांच सदस्यीय विषमचक्रीय की तुलना उनकी अभिक्रियाशीलता में ईनोल्स से की जा सकती है। उनकी इलेक्ट्रोफिलिक प्रतिस्थापन प्रतिक्रियाएं फिनोल (खुशबूदार ईनोल) की तुलना में सबसे अधिक निकट हो सकती हैं।

टिप्पणी



वैद्युतकणसंचलन के प्रति अभिक्रिया को नीचे संक्षेप में प्रस्तुत किया जा सकता है:

(i) वे बेंजीन की तुलना में अधिक प्रतिक्रियाशील होते हैं, थायोफीन बेंजीन की तुलना में 1000 गुना अधिक प्रतिक्रियाशील होते हैं, फिरान में अभी भी अधिक प्रतिक्रिया होती है और सबसे अधिक प्रतिक्रियाशील होने के लिए पाइररोल प्रतिक्रियात्मकता में फिनोल के समान होता है।

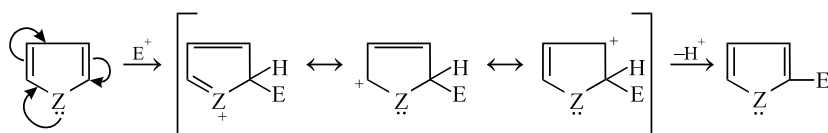
उनकी प्रतिक्रिया का बढ़ता क्रम है:

बेंजीन < थायोफीन < फ्युरान < पाइररोल

फ्युरान पाइररोल की तुलना में कम प्रतिक्रियाशील है क्योंकि ऑक्सीजन नाइट्रोजन की तुलना में आसानी से कम सकारात्मक आवेश को समायोजित करता है। थायोफिन, फुरान की तुलना में कम प्रतिक्रियाशील होता है क्योंकि सल्फर का +M प्रभाव ऑक्सीजन की तुलना में छोटा होता है। इन वलय प्रणालियों की अधिक अभिक्रियाशीलता के कारण अधिकांश प्रतिस्थापन अभिक्रियाएं समान्य परिस्थितियों में की जाती हैं।

(ii) वैद्युतकण संचलन (विद्युतफिलिक) प्रतिस्थापन α -या β -स्थिति में हो सकता है परंतु α -प्रतिस्थापन को प्राथमिकता दी जाती है। यह मध्यवर्ती कार्बोकेशन α -प्रतिस्थापन (3 योगदान संरचनाओं) के दौरान गठित मध्यवर्ती कार्बोकेशन के अधिक से अधिक स्थिरीकरण के कारण होता है, जो कि मध्यवर्ती β - प्रतिस्थापन (केवल 2 योगदान संरचना) में गठित मध्यवर्ती कार्बोकेशन की तुलना में होता है।

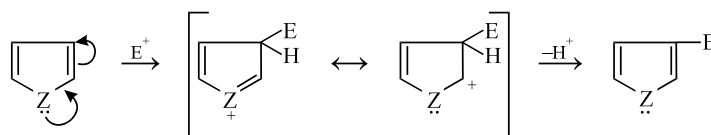
α -प्रतिस्थापन या (2- या 5-) प्रतिस्थापन के लिये :



अनुनाद स्थिर कार्बोकेशन

टिप्पणी

β -प्रतिस्थापन या (3- या 4-) प्रतिस्थापन के लिए:

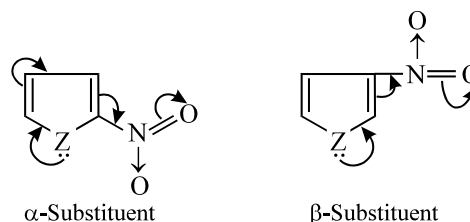


अनुनाद स्थिर कार्बोकेशन

(Z, (O, S) या NH हो सकता है)। यदि स्थान 2- और 5- रिक्त नहीं हैं, तो प्रतिस्थापन -3 में प्रवेश कर सकता है।

(iii) विभिन्न प्रतिस्थापन वैद्युतकण संचलन आक्रमण की दर और स्थिति को प्रभावित करते हैं:

- इलेक्ट्रॉन-प्रदान समूह, उदाहरण $-NH_2$, $-NR_2$, $-OH$, $-OR$ आदि, प्रतिक्रियाशीलता को इस हद तक बढ़ाते हैं कि परिणामी यौगिक अत्यधिक अस्थिर होते हैं।
- इलेक्ट्रॉन-निकासी समूह, उदाहरण $-NO_2$, $-SO_3H$, $-COOR$ आदि, प्रतिक्रियाशीलता को कम करते हैं और हैट्रो परमाणु के साथ प्रतिध्वनि बढ़ाकर वलय को स्थिर करते हैं। यहां तक कि जब इलेक्ट्रॉन वापसी (m -निर्देशन) समूह संलग्न होता है तो आने वाले प्रतिस्थापी केवल 2- या 5-स्थिति में प्रवेश करते हैं।



इस प्रकार यह स्पष्ट है कि इलेक्ट्रॉन वापस लेने वाले पदार्थों से विषमचक्रीय स्थिर नहीं होते हैं, अत्यधिक प्रतिक्रियाशील हैं। यहां तक कि फुरान और पाइररोल वलय मध्यम प्रकार के मजबूत अम्ल द्वारा नष्ट हो जाते हैं। अक्सर वैद्युतकण संचलन H^+ (अम्ल से) के अभिक्रिया से बनने वाला मध्यवर्ती कार्बोकेशन एक नए वैद्युतकण संचलन के रूप में कार्य करता है और अन्य अणु पर अभिक्रिया करता है जिसके परिणामस्वरूप बहुलकीकरण और जटिल उत्पादों का निर्माण होता है।

हालांकि अधिकांश वैद्युतकण संचलन प्रतिक्रियाएं सामान्य रूप से हल्के परिस्थितियों में आगे बढ़ती हैं।

थाओफीन C_4H_4S

विक्टर मेयर (Victor Meyer) द्वारा, 1882 में कोयला टार उत्पत्ति के वाणिज्यिक बेंजीन में अशुद्धता के रूप में इसकी खोज की गई थी। यह शेल तेल में भी होता है।

तैयारी

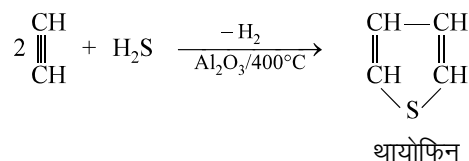
विषमचक्रीय (हैट्रोसायक्लिक)
यौगिक

1. कोयला टार उत्पत्ति के बेंजीन से पृथक्करण— ठंडे सांद्र सल्फ्यूरिक अम्ल के साथ कोयला टार से बेंजीन के जांच पर, थायोफिन बेंजीन की तुलना में अधिक आसानी से सल्फाइड किया जाता है। थायोफिनइलसल्फोनिक अम्ल पानी में घुलनशील है और पानी के साथ निष्कर्षण पर हटा दिया जाता है। थायोफिनइलसल्फोनिक अम्ल को आसवित करके भाप से थायोफिन प्राप्त किया जाता है।

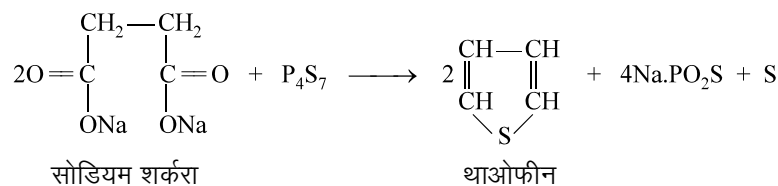
एक वैकल्पिक विधि जलीय मर्क्यूरिक एसिड के साथ बेंजीन को प्रतिवाह करने के लिए है जब थायोफिन बेंजीन में एसिटॉक्सीमर्क्यूर्य व्युत्पन्न अघुलनशील बनाने के लिए प्रतिक्रिया करता है। हाइड्रोक्लोरिक अम्ल के साथ पारा व्युत्पन्न और इसके आसवन को अलग करने से थायोफिन निकलता है।

2. संश्लेषण

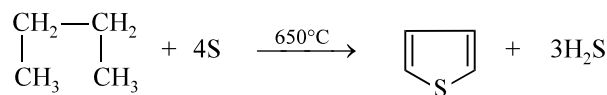
(i) 400°C पर एल्युमिना के ऊपर एसिटालीन और हाइड्रोजन सल्फाइड के मिश्रण को पारित करके, इसे व्यावसायिक रूप से प्राप्त किया जा सकता है।



(ii) 1946 तक, यह P_4S_7 (टेट्रा-फास्फोरस हेप्तासल्फाइड) के साथ सोडियम शर्करा को गर्म करके व्यावसायिक रूप से प्राप्त किया गया था।



(iii) आजकल इसे एन-ब्यूटेन और सल्फर के बीच उच्च तापमान प्रतिक्रिया द्वारा औद्योगिक रूप से प्राप्त किया जाता है।



थाओफेन के समलैंगिकता को पहले बताए गए सामान्य विधि से प्राप्त किया जा सकता है।

गुण

भौतिक : यह बी.पी. 84 डिग्री सेल्सियस पर एक बेरंग तरल है, जो पानी में अघुलनशील किंतु कार्बनिक विलयन में घुलनशील है।

स्पेक्ट्रोस्कोपिक : UV क्षेत्र में यह अवशोषण अधिकतम 215 और 231 $m\mu$ दिखाता है।

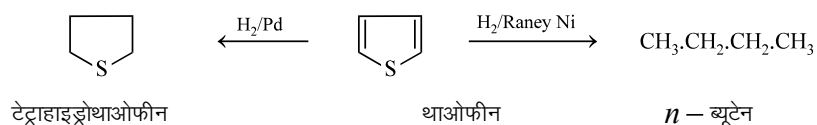
टिप्पणी

IR स्पेक्ट्रा में यह C-H खींचने वाले समूह को $3000-3100\text{ cm}^{-1}$ क्षेत्र में प्रदर्शित करता है और सुगंधित प्रणाली का समूह विशेषता $1590, 1490$ और 1400 cm^{-1} के आसपास प्रदर्शित करता है।

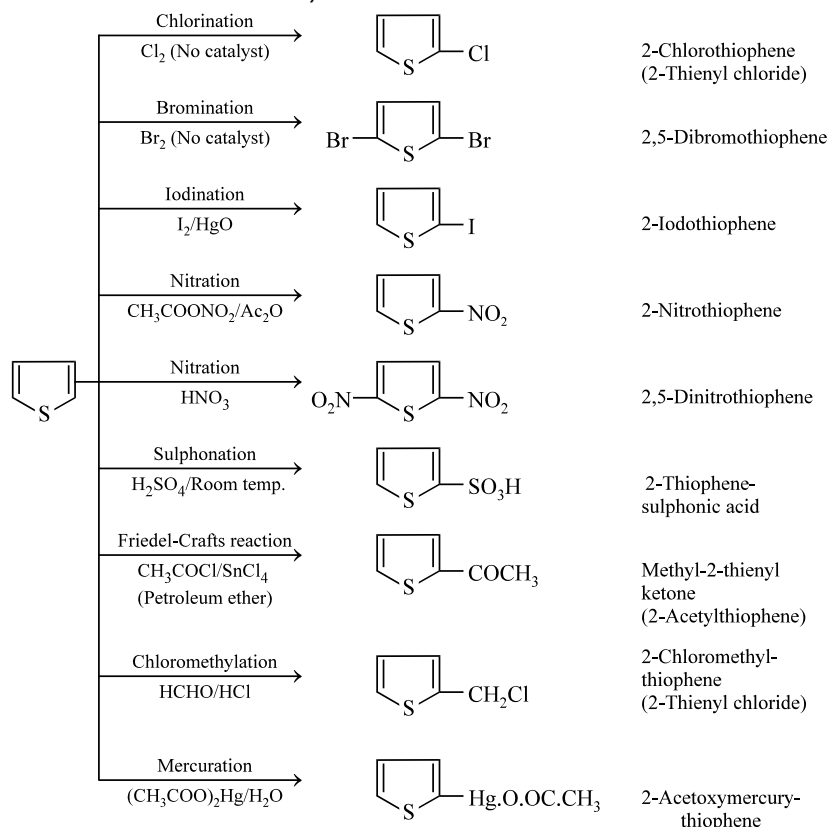
टिप्पणी

रासायनिक : यह अपनी अधिकांश रासायनिक प्रतिक्रियाओं में बेंजीन के समान उल्लेखनीय है। यह समानता समान आणविक भार, अणुओं के समान आकार और सभी समान इलेक्ट्रॉनिक संरचनाओं के लिए जिम्मेदार हो सकती है। इसकी महत्वपूर्ण प्रतिक्रियाएँ नीचे दी गई हैं:

1. अतिरिक्त प्रतिक्रियाएँ – यह टेट्राहाइड्रोथायोफिन (थायोफान या थायोलेन) उत्प्रेरक रूप से कम हो जाता है। चूंकि सल्फर उत्प्रेरक विष के रूप में कार्य करता है अतः अधिक मात्रा में उत्प्रेरक का प्रयोग करना चाहिए। रेनी निकेल का उपयोग कर हाइड्रोजन की उत्प्रेरक कमी उसे उत्प्रेरक के रूप में n -ब्यूटेन बनाती है।



2. इलेक्ट्रोफिलिक प्रतिस्थापन प्रतिक्रियाएँ – यह बेंजीन द्वारा दिखाए गए वैद्युतकणसंचलन प्रतिस्थापन प्रतिक्रियाओं में से अधिकांश का सामना करता है। हालांकि इसकी अधिक प्रतिक्रिया के कारण हल्के स्थितियों (लगभग फीनोल के लिए उपयोग की जाने वाली स्थितियों) को नियोजित किया जाना चाहिए।

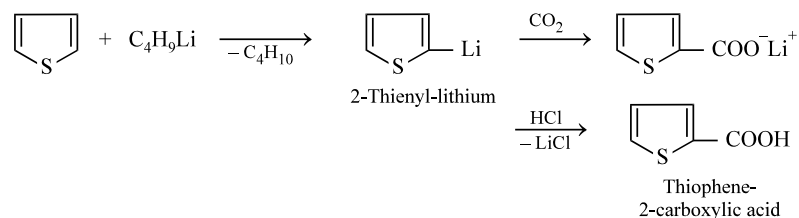


जैसा कि पूर्व में बताया गया है कि स्थानापन्न समान्य तौर पर 2 या 5 स्थान पर विशिष्ट रूप से प्रवेश करता है। यदि कोई ओर्थो (ortho)-, पैरा (para)- अथवा मेटा

(meta)-निर्देशन समूह स्थिति-2 में उपस्थित हो तो प्रतिस्थापनीय स्थिति-5 में प्रवेश करता है परंतु यदि समूह 3- या 4-स्थिति पर रहता है तो समावयवी का मिश्रण बन जाता है।

विषमचक्रीय (हैट्रोसायक्लिक)
यौगिक

3. ऑर्गनोधात्विक यौगिकों के साथ प्रतिक्रिया- यह 2-थाइएनाइल-लिथियम देने के लिए ब्यूटाइल-लिथियम के साथ प्रतिक्रिया करता है जो ऑर्गनोलिथियम यौगिकों की सामान्य प्रतिक्रियाओं को दर्शाता है।



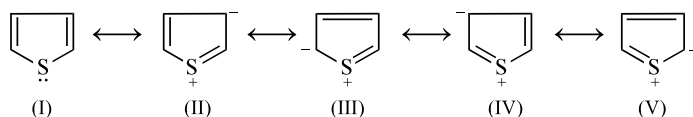
टिप्पणी

4. ऑक्सीकरण- इसे सल्फोक्साइड या सल्फोन पर आक्सीकृत नहीं किया जा सकता क्योंकि यह सल्फोनियम नमक (*cf.* सल्फाइड) का निर्माण नहीं करता है। हाइड्रोजन पेरोक्साइड के साथ प्रतिक्रिया से गंधक के निकलने पर गंधक का ऑक्सीकरण सल्फयूरिक अम्ल पर किया जाता है। पोटेशियम सल्फाइड के गठन के साथ इसे पोटेशियम द्वारा विघटित किया गया है।

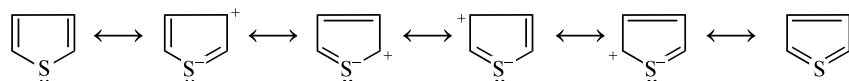
संरचना

थायोफिन की संरचना इसके संश्लेषण से होती है। इसकी सुगन्धित प्रकृति के लिए अनुनाद और आणविक कक्षा की अवधारणा दोनों का उपयोग किया गया है।

अनुनाद अवधारणा : यह निम्नलिखित संरचना का अनुनाद संकर (Hybrid) माना जाता है:



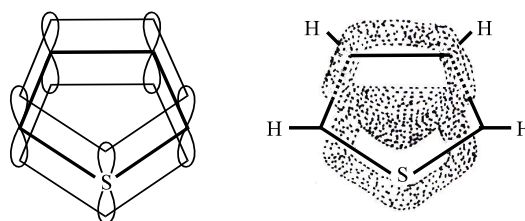
इसकी प्रतिध्वनि ऊर्जा $28-31 \text{ kcal/mole}$ है जो मुख्य योगदान संरचनाएं I, III और V है। यह ध्यान दिया जाना चाहिए कि सल्फर परमाणु की अकेली युग्म भी π इलेक्ट्रॉनों के साथ प्रतिध्वनि में प्रवेश करती है। एक्स-रे अध्ययन से संकेत मिलता है कि थायोफिन में $C-S-C$ की वैधता कोण लगभग 91° है और अपेक्षा के अनुसार 105° नहीं है। यह मान कर स्पष्ट किया जा सकता है कि सल्फर की $3d$ कक्षाओं का उपयोग अनुनाद में भी किया जाता है और उसके लिए अतिरिक्त योगदान देने वाली संरचनाओं का अनुकरण किया जा सकता है।



M.O. अवधारणा, थायोफिन में सभी कार्बन परमाणु, इन संकर (Hybrid) कक्षाओं के अधिव्यापन द्वारा तीन अन्य परमाणुओं के साथ sp^2 संकरणित अवस्था और σ -बंध में हैं। चार कार्बन और एक p कक्षाओं (इलेक्ट्रॉनों की एक युग्म) में से हर एक पर असंकरित p -कक्षाओं, सल्फर परमाणु के अधोमानक रूप से आणविक π कक्षाओं बनाता है, जो वलय समतल के ऊपर और नीचे बनता है, जिसमें सभी आवश्यक छह इलेक्ट्रॉन होते हैं। सुगन्धित गुणों का प्रदर्शन करने के लिए।

स्व-अधिगम
पाठ्य सामग्री

टिप्पणी



चित्र 5.1 थायोफेन की M.O. चित्र

जाँच

इंडोफेनिन प्रतिक्रिया : आइसेटिन और सांद्र सल्फ्यूरिक अम्ल के साथ थायोफेन का अभिक्रिया एक नीले रंग का उत्पादन करता है।

फुरान, फुरफुरान, C_4H_4O

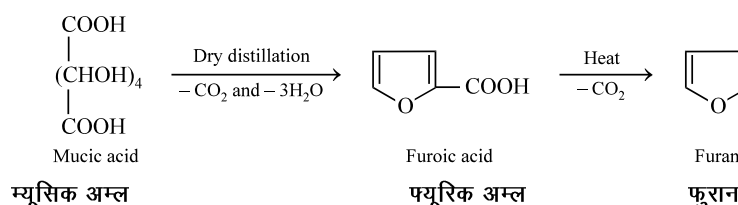
यह थायोफेन का ऑक्सीजन अनुरूप है। इसका एल्डिहाइड, फुरफुरल, पहली बार 1840 में राइस-ब्रान के आसवन द्वारा सल्फ्यूरिक अम्ल जहां से नाम (लैटिन: फरफुर = ब्रान) के साथ प्राप्त किया गया था। देवदार-लकड़ी के आसवन द्वारा फुरान प्राप्त किया जाता है।

तैयारी

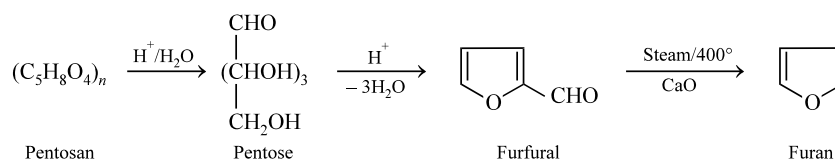
सामान्य तरीके के अतिरिक्त पहले वर्णित निम्नलिखित तरीकों का उपयोग फुरान तैयार करने के लिए किया जाता है:

1. फ्यूरोइक अम्ल का सूखा आसवन फ्यूरिक अम्ल देता है जो फुरान उत्पादन करने के लिए अपने क्वथनांक डीकारबॉक्सीलेट्स पर गर्म होता है।

कॉपर पाउडर की उपस्थिति में क्विनोलिन में गर्म करने से फ्यूरोइक अम्ल भी डीकार्बोक्सिलेटेड हो सकता है।



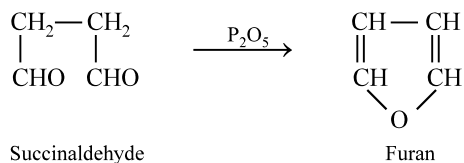
2. यह भाप में फुरफुरल के उत्प्रेरक अपघटन द्वारा विनिर्मित होता है। कृषि अपशिष्ट पदार्थों जैसे जई का छिलका, मक्काई का रेसा(बाल), पुआल और चावल का छिलका(भूसी) (जिसमें पैंटोसेस होते हैं) के द्वारा गर्म तनु हाइड्रोक्लोरिक अम्ल का अभिक्रिया किया जाता है।



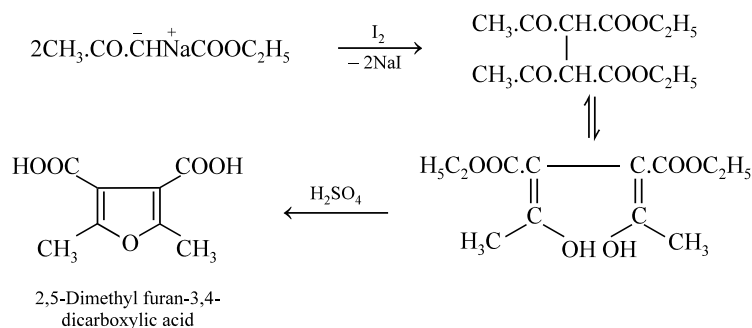
इसी तरह की स्थिति के तहत हेक्सोस 5- से हाइड्रोक्सीमेथाइलफूरफूरल बनाते हैं।

3. फॉस्फोरस पेंटोक्साइड के साथ सक्सिनैल्डहाइड को गर्म करके फुरान भी प्राप्त किया जा सकता है।

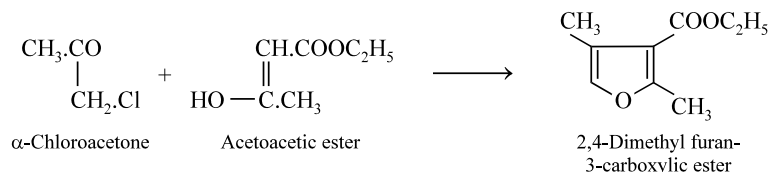
विषमचक्रीय (हैट्रोसायक्लिक)
यौगिक



4. फेरान व्युत्पन्न को एसिटोएसिटिक एस्टर से निम्न प्रकार से भी प्राप्त किया जा सकता है:



5. फुरान के व्युत्पन्न को पाइरीडीन (फेस्टिस्ट = बेंरी संश्लेषण (Feist-Benary Synthesis)) की उपस्थिति में एक β -keto एस्टर के साथ एक α -क्लोरोकीटोन संघनित करके तैयार किया जा सकता है।



गुण

भौतिक गुण

यह *b.p.* 31 डिग्री सेल्सियस पर रंगहीन तरल है, जो पानी में अघुलनशील किंतु अल्कोहल और ईथर में घुलनशील होता है। इसमें गंध जैसी विशेष क्लोरोफॉर्म होती है। फुरान का द्विध्रुव आघूर्ण 0.7D है।

स्पेक्ट्रोस्कोपी : UV क्षेत्र में यह 191 और 205 $m\mu$ पर अवशोषण अधिकता दिखाता है। इसका IR स्पेक्ट्रम थायोफीन जैसा है।

रासायनिक गुण

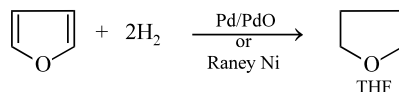
यह अपनी रासायनिक प्रतिक्रियाओं में थायोफीन जैसा दिखता है लेकिन अधिक प्रतिक्रियाशील है। यह एक डाइन के रूप में और एक सुगंधित यौगिक के रूप में व्यवहार करता है। वास्तव में, इसकी प्रतिक्रियाशीलता अत्यधिक अस्थायी सुगंधित प्रणाली जैसे कि बेंजीन और एक साधारण चक्रीय आहार के बीच होती है, जिसमें ईथर सहलग्नता होती है।

टिप्पणी

टिप्पणी

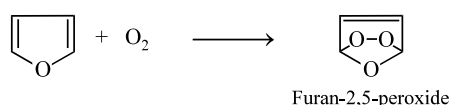
1. संकलन प्रतिक्रियाएं

(i) **हाइड्रोजनीकरण** : इसे टेट्राहाइड्रोफुरान (*THF* के रूप में जाना जाता है) के रूप में जाना जाने वाला एक स्थिर संतृप्त चक्रीय ईथर बनाने के लिए *Pd* या रेनी निकेल की उपस्थिति में हाइड्रोजन द्वारा उत्प्रेरक रूप से कम किया जा सकता है।



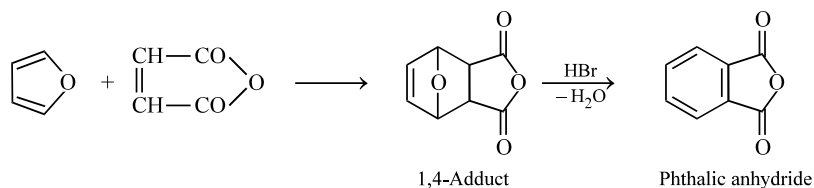
THF एक महत्वपूर्ण विलायक है।

(ii) **ऑक्सीजन या वायु के साथ अभिक्रिया** : यह हवा में अस्थिर है और 2,5-पेरोक्साइड बनाने के लिए ऑक्सीजन के साथ प्रतिक्रिया करता है जो आसानी से बहुलीकरण से गुजरता है।



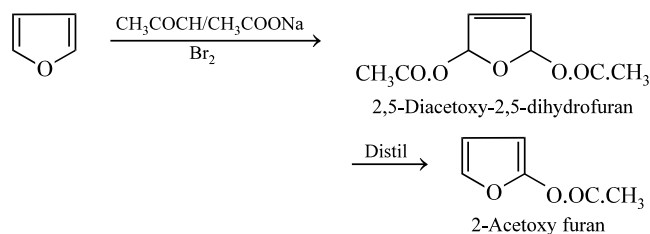
(iii) **डायल्स (Diel's)-एल्डर (Alder) प्रतिक्रिया** : यह एक डाइन के रूप में व्यवहार करता है और संयुग्मित डाइन की डायल्स-एल्डर प्रतिक्रिया की विशेषता है।

इस प्रकार मेनिक एनहाइड्राइड के साथ, यह 1,4-योगोत्पाद बनाता है, जो एक खनिज अम्ल के साथ अभिक्रिया पर होता है, जैसे, *HBr*, फथेलिक एनहाइड्राइड का उत्पादन करने के लिए निर्जलीकरण से गुजरता है।



एलेस्ट्रेटेड फेरन व्युत्पन्न होने वाले इलेक्ट्रॉन निकासी समूह इस प्रतिक्रिया को नहीं दिखाते हैं। थायोफीन और पार्यरॉल भी डायल्स-एल्डर प्रतिक्रिया से नहीं गुजरते हैं।

(iv) **2,5-अतिरिक्त** : यह सोडियम एसीटेट और ब्रोमीन की उपस्थिति में एसिटिक अम्ल के साथ 2,5- डायसिटॉक्सी -2,5- डायहाइड्रोफुरान बनाता है जो आसवन पर 2-एसिटॉक्सीफ्यूरान बनाता है।



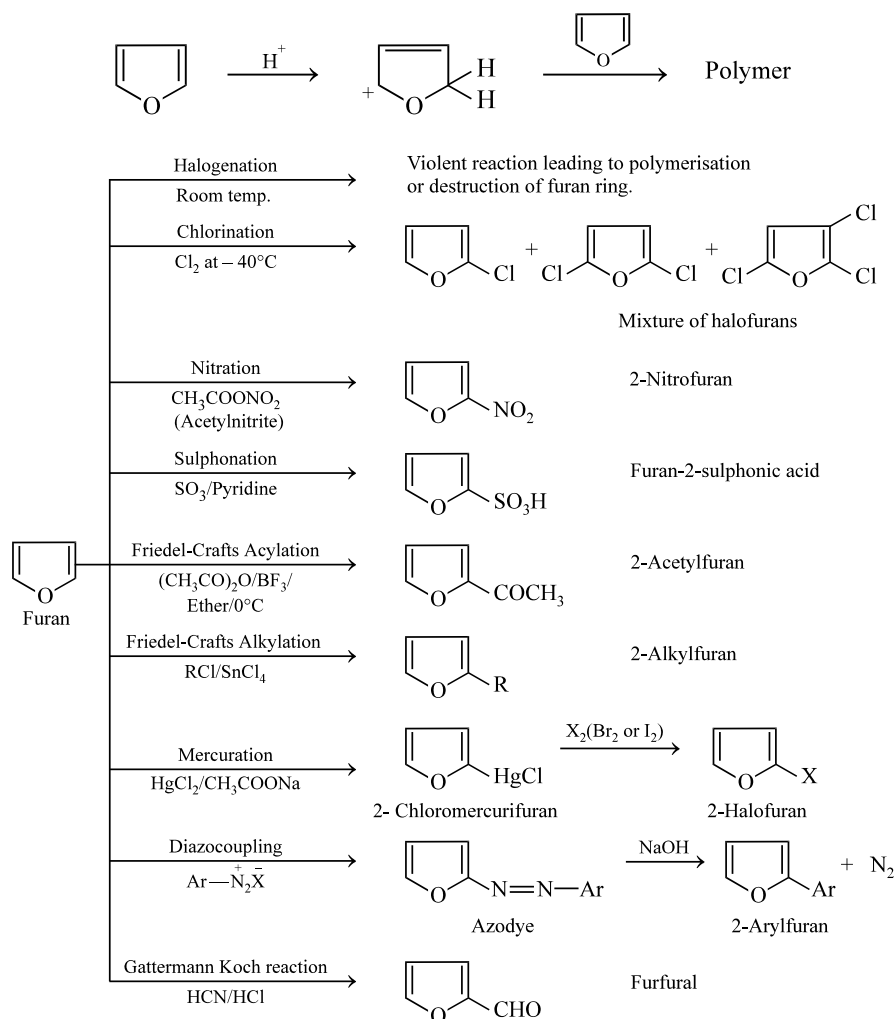
2. इलेक्ट्रोफिलिक प्रतिस्थापन प्रतिक्रिया : फ्यूरान बेंजोफीन और थायोफीन की तुलना में बहुत अधिक आसानी से इलेक्ट्रोफिलिक प्रतिस्थापन प्रतिक्रियाओं से गुजरता है। हालांकि, इन प्रतिक्रियाओं में से अधिकांश बहुत व्यावहारिक महत्व की नहीं हैं

क्योंकि (i) यह प्रबल अम्ल के प्रति अत्यधिक संवेदनशील है – जिसके परिणामस्वरूप बहुलकीकरण प्रतिक्रिया होती है, (ii) यह अत्यधिक प्रतिक्रियाशील है और कम तापमान पर भी बहुस्थापित उत्पादों का निर्माण करता है; और (iii) यह प्रतिस्थापन प्रतिक्रियाओं की प्राथमिकता में 2,5-जोड़ से आसानी से गुजरता है।

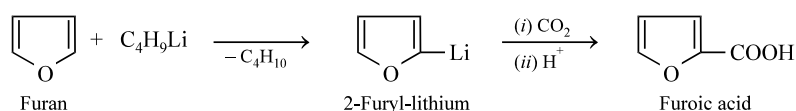
विषमचक्रीय (हैट्रोसायक्लिक)
यौगिक

इसकी महत्वपूर्ण वैद्युतकणसंचलन प्रतिस्थापन प्रतिक्रियाएं नीचे दी गई हैं।

3. बहुलकीकरण : प्रबल अम्ल की उपस्थिति में यह एक धनायनित तंत्र के माध्यम से जटिल उत्पादों को बनाने के लिए बहुलीकृत करता है।

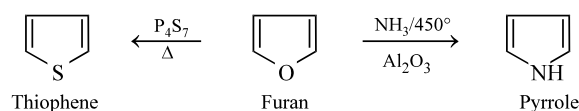


4. ऑर्गेनोधात्विक यौगिकों का गठन : यह 2-फ्यूराइल-लिथियम देने के लिए ब्यूटाइल लिथियम के साथ प्रतिक्रिया करता है जो ऑर्गेनोलिथियम यौगिकों की सामान्य प्रतिक्रियाओं से गुजरता है



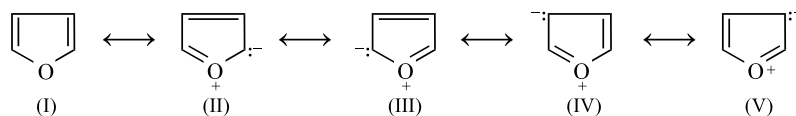
5. पाइररोल और थायोफीन का गठन : यह एल्युमिना की उपस्थिति में NH₃ के साथ 450°C पर पायरोल बनाने के लिए और P₄S₇ के साथ थायोफीन देने के लिए प्रतिक्रिया करता है।

टिप्पणी



टिप्पणी

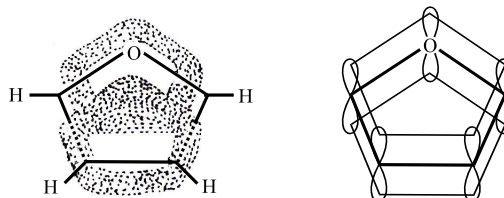
संरचना : फुरान निम्नलिखित संरचनाओं का अनुनाद संकर है:



इसकी अनुनाद ऊर्जा केवल 16 kcal/mole के बारे में है जो कि बेंजीन की तुलना में काफी कम है और इसलिए फुरान से उम्मीद की जा सकती है कि वे दोनों एक आहार और एक सुगंधित यौगिक के रूप में व्यवहार करता है।

अनुनाद में योगदानकर्ता संरचनाओं I, II और III की प्रबलता द्वारा 3- या 4-प्रतिस्थापन के बजाय 2- या 5-प्रतिस्थापन से गुजरने की इसकी प्रवृत्ति को समझाया गया है।

आण्विक कक्षीय अवधारणा sp^2 संकरण अवस्था में सभी परमाणुओं के रूप में फुरान को दर्शाती है जो ट्राइगोनल sp^2 कक्षाओं के अतिव्यापी द्वारा अन्य परमाणुओं के साथ तीन σ बंध बनाते हैं। ऑक्सीजन के अनियोजित p युग्म वाले ऑक्सीजन का π कक्षीय एक सुगन्धित षट्क (या 6 π इलेक्ट्रॉनों) को देने के लिए कार्बन के प्रत्येक पर असंकरित p कक्षाओं के साथ सहभागिता करता है। इस प्रकार वलय परमाणुओं (सतह 5.2) के सतह के ऊपर और नीचे अस्थायी π इलेक्ट्रॉनों का एक मेघ होता है।



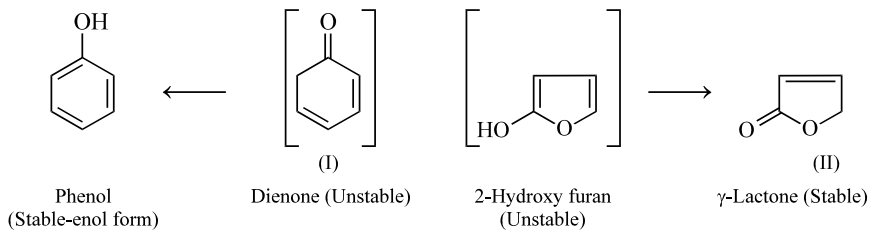
चित्र 5.2 फुरान का M.O.

हालाँकि, फुरान में ऑक्सीजन का $2p$ कक्षीय थायोफीन में सल्फर के $3p$ कक्षीय कक्ष की तुलना में बहुत अधिक प्रभावी ढंग से आछादित होता है, लेकिन फिर भी, फुरान कम प्रतिध्वनि के कारण स्थिर होता है, (1) ऑक्सीजन की अधिक विद्युतीयता – इस प्रकार इलेक्ट्रॉन युग्म को दृढ़ता से पकड़ती है और (2) थायोफीन के अनुनाद में सल्फर के $3p$ कक्षाओं की भागीदारी होती है

परीक्षण : यह हाइड्रोक्लोरिक अम्ल के साथ सिक्त हरे पाइन-पट्टी(स्पलिथ) को हरा कर देता है।

फुरान के व्युत्पन्न (फुरफुरल, टेट्राहाइड्रोफुरान)

अपेक्षाकृत कम अनुनाद ऊर्जा के कारण फिनोल और एनिलिन के सरल फुरान के तुल्यरूप में अत्यधिक अस्थिर होते हैं इस प्रकार जब फिनोल में एक टॉटोमेरिक डायनोन (I), α, β -असंतृप्त- γ -लैक्टोन (II) में परिवर्तित होने की कोई प्रवृत्ति नहीं है, 2-हाइड्रॉक्सी फुरान के व्युत्पन्न को लागू करने की कोई प्रवृत्ति नहीं है।

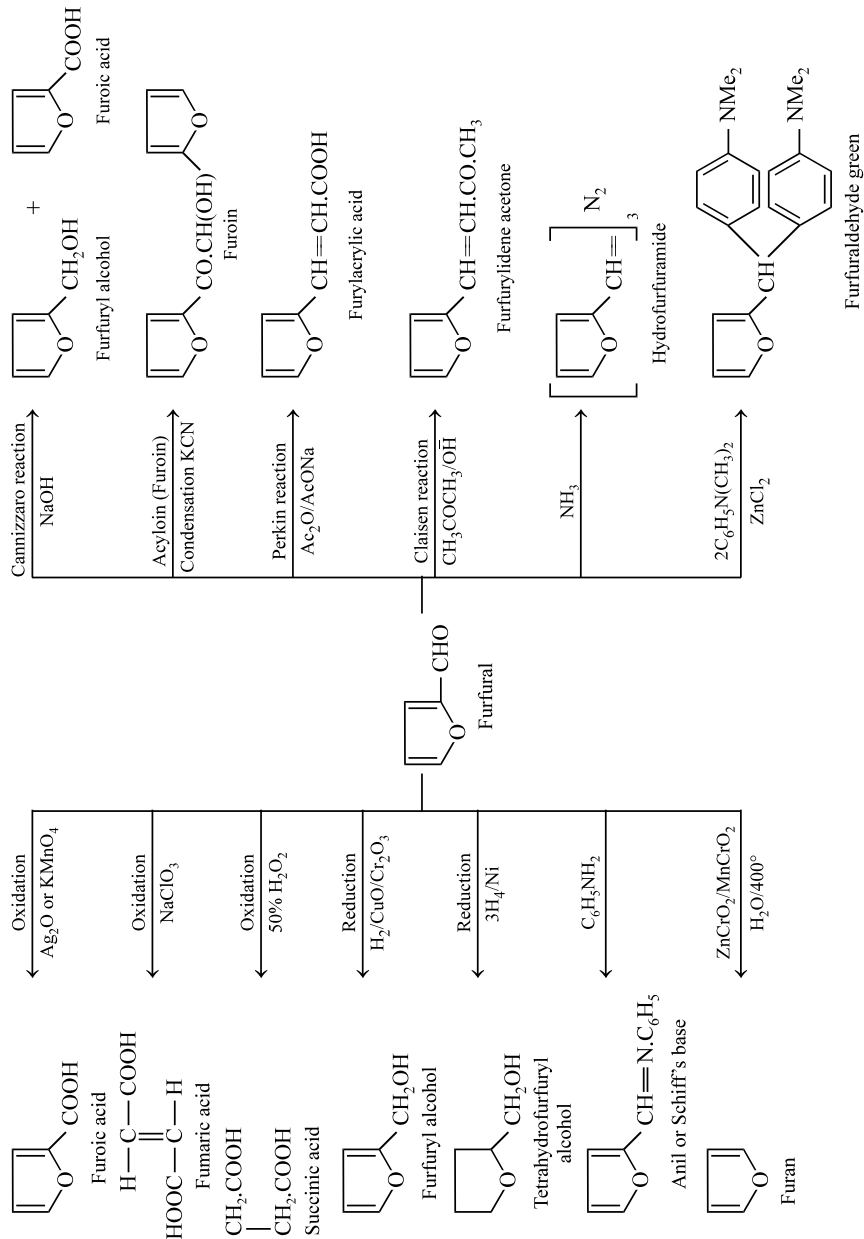


टिप्पणी

फ्यूरान के महत्वपूर्ण व्युत्पन्न फ्यूरफ्यूरल और टेट्राहाइड्रोफुरान हैं।
2- फुरफुरलमरकप्टन कॉफी की विशिष्ट सुगंधित सुगंध के लिए उत्तरदायी है।

फुरफुरल, फुरफुरलडिहाइड, फुरान -2-एल्डिहाइड, $C_4H_3O.CHO$

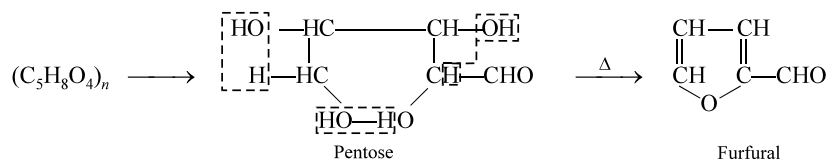
इसको सल्फ्यूरिक अम्ल के साथ पेंटोज़ युक्त, आसुत ब्रान द्वारा तैयार किया जा सकता है।



विषमचक्रीय (हैट्रोसायक्लिक)
यौगिक

निर्माण : यह राई भूसी, कपास-बीज छिलका या मक्का रेसा (या पेंटाँज में समृद्ध अन्य कृषि अपशिष्ट उत्पादों) को तनु सल्फ्यूरिक अम्ल के साथ आसवन द्वारा औद्योगिक रूप से तैयार किया जाता है, इसके बाद भाप आसवन होता है।

टिप्पणी



गुण

भौतिक : यह b.p. 162 डिग्री सेल्सियस पर एक रंगहीन तरल है, इसकी एक रोचक विशेषता सुगंध होती है।

रसायनिक : यह बेंजलडिहाइड जैसा दिखता है और सुगंधित एल्डिहाइड की सभी प्रतिक्रिया विशेषता को दर्शाता है। इसकी महत्वपूर्ण प्रतिक्रियाओं को पृष्ठ के दूसरी ओर दिया जाता है।

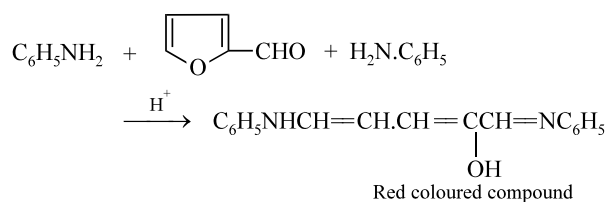
यह हैलोजन, नाइट्रेशन, सल्फेशन, और फ्रेडेल-क्राफ्ट (Freidel-Crafts) प्रतिक्रिया जैसी सामान्य इलेक्ट्रोफिलिक प्रतिस्थापन प्रतिक्रियाओं से भी गुजरता है, मुख्य रूप से 5-स्थिति में प्रवेश करने वाला प्रतिस्थापन है।

उपयोग: इसका उपयोग किया जाता है—

- (i) चिकनाई तेलों को परिष्कृत करने के लिए और ब्यूटिन और ब्यूटेन से ब्यूटाडाइन को अलग करने के लिए एक विलायक के रूप में;
- (ii) फिनोल के साथ रेजिन(रबर) की तैयारी में;
- (iii) रंजक, प्लास्टिक, पॉलिमर की तैयारी के लिए शुरुआती सामग्री के रूप में; तथा
- (iv) ऐडिपॉनाइट्राइल, फ्यूमेरिक अम्ल, पाइररोल, पाइरिडाइन, THF, आदि के संश्लेषण में।

जांच

- (1) यह हाइड्रोक्लोरिक अम्ल के साथ सिकत हरे पाइन-स्पलिट (पट्टी) को हरा कर देता है। (जिसे फुरान द्वारा भी दिया जाता है)।
- (2) यह एक शानदार लाल रंग देता है एनीलिन और एसिटिक अम्ल देता है



- (3) यह एक गहरे हरे रंग का अवक्षेप देने के लिए फ्लोरोग्लुसिनॉल के एक अम्ल विलयन के साथ प्रतिक्रिया करता है। इस विधि का उपयोग फरफुर तथा पेंटाँज अथवा पेंटोसेनस के मात्रात्मक आकलन के लिए किया जा सकता है।

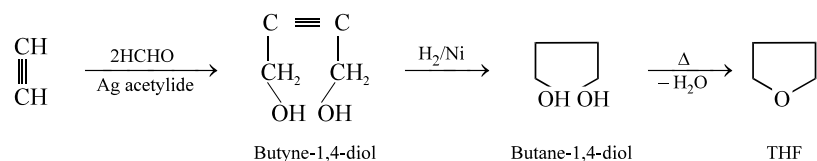
टेट्राहाइड्रोफुरान (THF) C_4H_8O

विषमचक्रीय (हैट्रोसायक्लिक)
यौगिक

यह एक संतृप्त चक्रीय ईथर है।

निर्माण

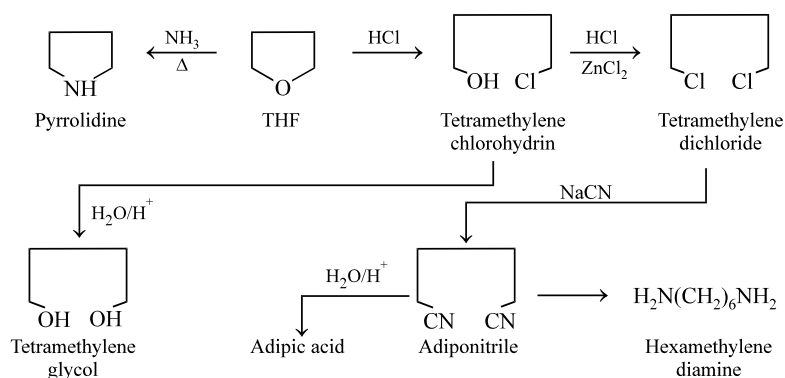
- (i) एसिटिलीन से – एसिटिलीन को चांदी के एसिटाइलाइड की उपस्थिति में फार्मलाडेहाइड के साथ प्रतिक्रिया की जाती है और परिणामी ब्यूटाइन-1,4-डाओल को हाइड्रोजनीकृत और गर्म करके चक्रित किया जाता है।



- (ii) फुरान से – उत्प्रेरक कमी पर फुरफुरल से प्राप्त फुरन चतुष्कीयहाइड्रोफुरान के रूप में होता है।

गुण – यह एक बेरंग रंग का तरल b.p. 67 डिग्री सेल्सियस पर होती है, जिसमें विशिष्ट गंध होती है। यह जल में घुलनशील है और इसमें 1.6 D का एक द्विध्रुवीय क्षण है। यह एथिल ईथर की तुलना में अधिक क्षारक होता है और ग्रिनार्ड अभिकर्मकों के साथ और अधिक स्थिर परिसरों का निर्माण करती है।

रासायनिक रूप से यह चक्रीय ईथर के रूप में व्यवहार करता है और इसमें सुगंधित वर्ण नहीं होता है। इसकी वलय अम्ल के साथ प्रतिक्रिया पर आसानी से खुल जाती है।



उपयोग– इसका उपयोग किया जाता है:

- (i) ऐरिल और विनिल हैलाइड्स से ग्रिनार्ड अभिकर्मकों की तैयारी के लिए एक विलायक के रूप में, और LiAlH_4 के साथ प्रतिक्रियाओं में कमी के लिए; तथा
- (ii) एडीपिक अम्ल के निर्माण में कच्चे माल की शुरुआत के रूप में, नायलॉन (एडिपिक अम्ल और हेक्सामिथाइलीन डायमीन) और पॉलियुरईथेन (टेट्रामिथाइलीन ग्लाइकोल से)।

टिप्पणी

पाइररोल, C₄H₅N

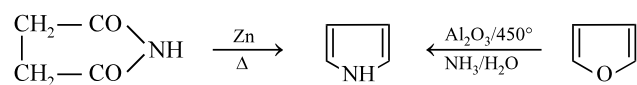
टिप्पणी

पाइररोल थायोफिन और फ्यूरान का नाइट्रोजन एनालॉग है। यह कोयला टार और हड्डी (अस्थि) के तेल में होता है। यह एक महत्वपूर्ण पांच सदस्यीय विषमचक्रीय है क्योंकि इसका नाभिक प्राकृतिक रूप से पाए जाने वाले पदार्थों की एक बड़ी संख्या में होता है।

उपक्रम

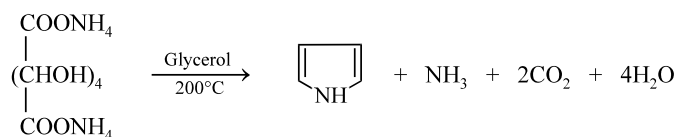
1. अस्थि तेल से विलगन या पृथक्करण-अस्थि तेल या डिप्पल तेल (Dippel Oil) में, पाइरोल के अलावा, हाइड्रोकार्बन, पाइरिडाइन क्षार और नाइट्राइल जैसे अन्य पदार्थ होते हैं। अस्थि तेल को पहले अम्लीय पदार्थों को हटाने के लिए क्षार के साथ धोया या साफ जाता है और फिर पाइरिडाइन क्षार को हटाने के लिए तनु अल्फुरिक अम्ल के साथ। अंततः प्योररोल को भिन्नात्मक आसवन द्वारा हाइड्रोकार्बन आदि से अलग किया जाता है। यह ठोस पोटेशियम हाइड्रॉक्साइड के साथ जोड़कर करके शुद्ध किया जाता है। इसके लिए ठोस पोटैशियम पैरोल C₄H₄NK, का निर्माण किया जाता है और भाप में आसवन किया जाता है।

2. जस्ते की धूल के साथ सक्सनिमाइड का आसवन करने से पाइररोल होता है।

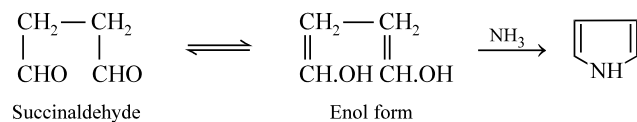


3. यह 450 डिग्री सेल्सियस पर गर्म एल्यूमिना के ऊपर फुरान, अमोनिया और भाप के मिश्रण को पारित करके निर्मित किया जाता है।

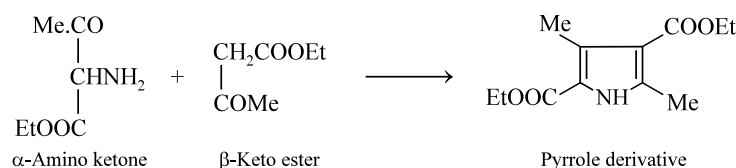
4. तब प्राप्त होता है जब अमोनियम म्युकेट ग्लिसरॉल के साथ आसुत हो जाता है।



5. **पॉल-नॉर (Paul-Knorr) संश्लेषण** – पाइरोल और इसके व्युत्पन्न को अमोनिया या प्राथमिक अमाइन या हाइड्राजिन के साथ –डाइकारबोनील को गर्म करके प्राप्त किया जा सकता है।



6. **नॉर (Knorr) पाइररोल संश्लेषण** – इसमें एक α-अमीनो कीटोन और एक β-डाइकीटोन या β-कीटो एस्टर का संघनन शामिल है।



चूंकि α -एमिनो कीटोन्स अस्थिर हैं, अतः इनके निर्माण पर प्रतिक्रियात्मक मिथाइलिन यौगिक में HNO_2 क्रिया से प्राप्त अनुरूप α -ऑक्सीमिनो कीटोनों की कमी से ही होते हैं।

विषमचक्रीय (हैट्रोसायक्लिक)
यौगिक

गुण

भौतिक गुण

यह bp 131 डिग्री सेल्सियस के क्वथनांक बिंदु पर एक रंगहीन तरल है, जल में विरल रूप से घुलनशील लेकिन इथेनॉल और ईथर में काफी घुलनशील है यह हवा के संपर्क में आने से यह काला पड़ जाता है।

स्पेक्ट्रोस्कोपी – UV क्षेत्र में इसकी अवशोषण मैक्सिमा 172, 183, 211 और 304 m μ माइक्रोन पर प्रदर्शित होती है।

अपने क्षेत्र के तनाव बंध (C-H) में यह 3000–3100 cm^{-1} और N—H के तनाव बंध को क्षेत्र में 3400–3500 cm^{-1} के आसपास प्रदर्शित करता है, इसके अलावे बैंड 1590, 1490 और 1400 cm^{-1} को भी दर्शाते हैं, जो सुगन्धित प्रणाली की विशेषता है।

रसायनिक गुण

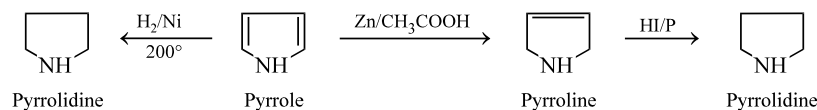
यह थायोफेन और फ्यूरान के रासायनिक गुणों से स्पष्ट रूप से भिन्न होती है। हालांकि थायोफीन और फुरान की तरह यह सामान्य इलेक्ट्रोफिलिक प्रतिस्थापन प्रतिक्रियाओं से गुजरता है लेकिन उच्च परमाणु π इलेक्ट्रॉन घनत्व के कारण ईथर की तुलना में बहुत अधिक प्रतिक्रियाशील है। इस प्रकार यह एनिलिन या फिनोल की तुलना में हवा से भी अधिक तेजी से ऑक्सीकरण होता है।

इसमें एम्फोटेरिक गुण होते हैं और सुगन्धित षट्क(सेक्सेट) द्वारा नाइट्रोजन से इलेक्ट्रॉन घनत्व की वापसी के कारण बहुत दुर्बल क्षार के रूप में व्यवहार किया जाता है और पाइररोल की तुलना में पाइररोल आयनों के अधिक स्थिरीकरण के कारण एक दुर्बल अम्ल के रूप में कार्य करता है।

इसलिए यहां तक कि दुर्बल इलेक्ट्रोफिलिस पाइररोल में प्रतिस्थापन के बारे में ला सकते हैं जो अत्यधिक सक्रिय बेंजीन प्रणाली की तरह व्यवहार करता है, जैसे, फिनोल और एनिलिन। वास्तव में यह बात फिनाइल और एरोमेटिक(सुगन्धित) जैसे असाधारण सादृश्य को दर्शाती है।

1. संकलन प्रतिक्रिया

हाइड्रोजनीकरण— जस्ता और एसिटिक अम्ल के द्वारा कमी होने पर पाइरोइल पाइरोलाइन (2,5-डायहाइड्रोपिरोइल), b.p. 91°C जो कि हाइड्रोडिक अम्ल और लाल फास्फोरस के साथ गर्म करने पर पैरीरोलिडीन (टेट्राहाइड्रोपाइरोल), b.p. 88° डिग्री सेल्सियस।



200 डिग्री सेल्सियस पर निकेल की उपस्थिति में प्योररोल की उत्प्रेरक कमी पाइरोलिडिन देती है। पाइरोलिन और पाइरोलीडिन दोनों प्रबल क्षार हैं।

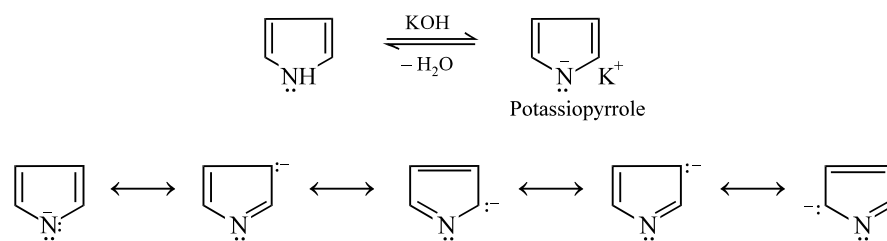
टिप्पणी

टिप्पणी

फुरान के विपरीत, यह डायइन् गुण को प्रदर्शित नहीं करता है।

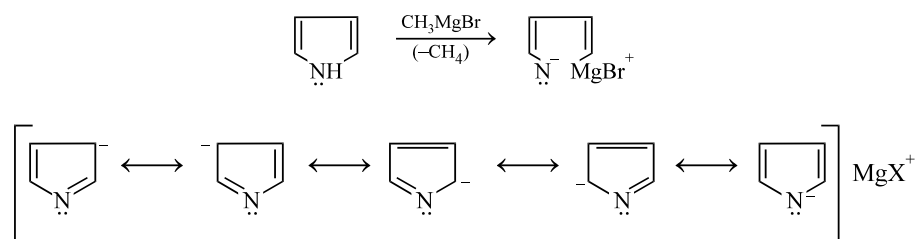
2. क्षारीय गुण— यह एक बहुत ही दुर्बल माध्यमिक क्षार है (अमोनिया के लिए 4.8 की तुलना में $pK_b = 13.6$), और धीरे-धीरे तनु अम्ल में घुल जाता है। यह नाइट्रोजन से इलेक्ट्रॉनों की अकेली युग्म को सुगन्धित षट्क(सेक्सेट) की ओर वापस ले जाने के कारण है और इसलिए अम्ल के साथ प्रोटॉन के लिए इसकी अनुपलब्धता है।

3. अम्लीय गुण— पायरोल, फ्यूरन और थाओफेन के विपरीत, प्रकृति में दुर्बल अम्लीय है। इस प्रकार धातु पोटेशियम या पोटेशियम हाइड्रोक्साइड के साथ प्रतिक्रिया करने पर यह एक पोटेशियम लवण बनाता है जो जल के साथ क्रिया पर फिर से पाइररोल की ओर वापस हाइड्रोलाइज्ड होता है।

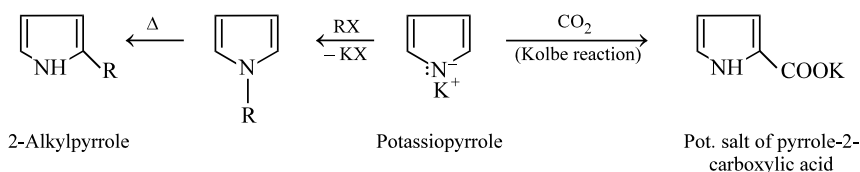


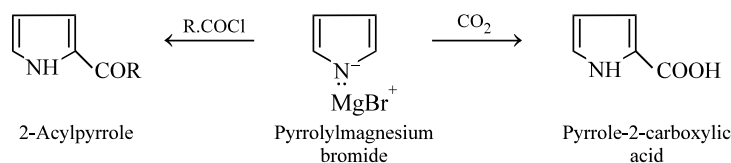
पाइरोल का अम्लीय गुण दो कारणों से होता है: (i) नाइट्रोजन से संबद्ध प्रोटोन का अपेक्षाकृत आसान पृथक्करण (जैसा कि बाद में देखा जाएगा, नाइट्रोजन पर विभिन्न योगदान देने वाली संरचनाओं का अनुनाद, जो प्रोटॉन के मुक्त में मदद करता है इसके अलावा नाइट्रोजन की अकेली युग्म सुगन्धित षट्क (सेक्सेट) की ओर योगदान की जाती है), और (ii) पायरोल की तुलना में पायरोल आयनों की अधिक स्थिरता पाई जाती है।

एल्काइलमैग्नीशियम हैलाइड से प्रतिक्रिया होने पर इसका अम्लीय गुण पाइरोलाइल मैग्नीशियम हैलाइड के निर्माण में भी प्रतिबिंबित होता है। राइनेके (Reinecke) और सहकर्मियों (Coworkers) (1964) ने दिखाया है कि पाइरोलाइलमैग्नीशियम हैलाइड की संरचना को निम्नलिखित संरचनाओं के अनुनाद संकर (हाइब्रिड) के रूप में दर्शाया जा सकता है:



ये प्योरोलील लवण विभिन्न 2 एवं 3 प्रतिस्थापित पायरोल व्युत्पन्न के संश्लेषण के लिए उपयोगी आरंभिक सामग्री के रूप में कार्य करते हैं।

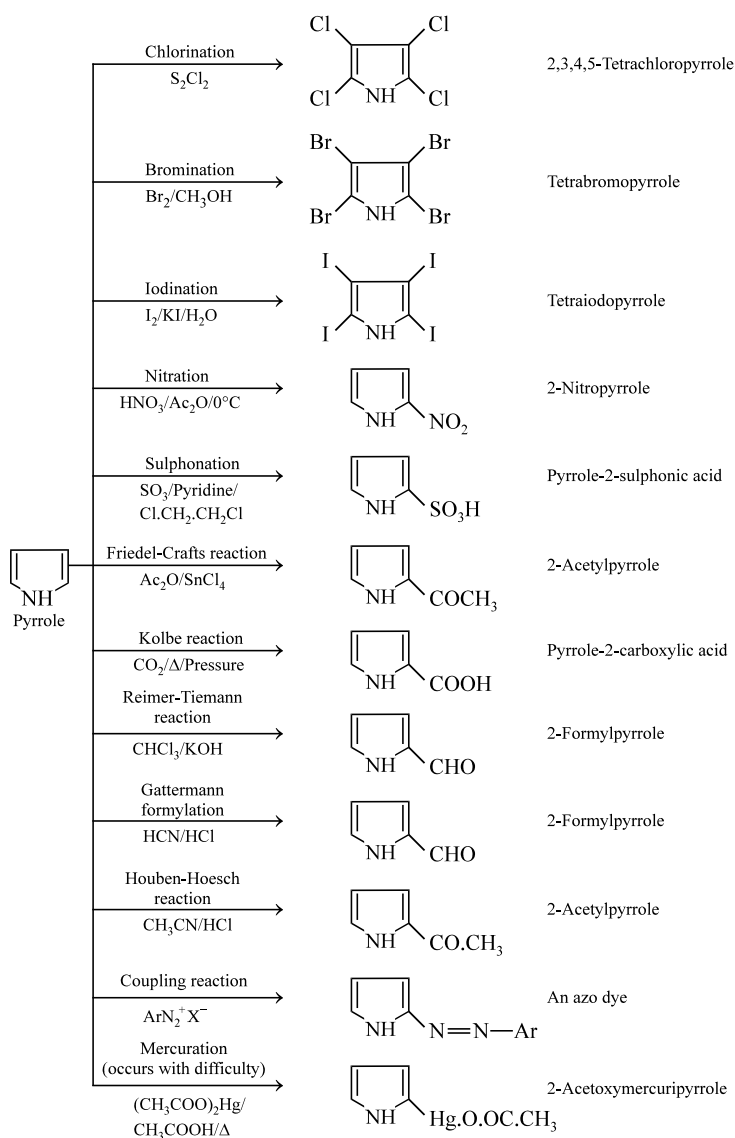




विषमचक्रीय (हैट्रोसायक्लिक)
यौगिक

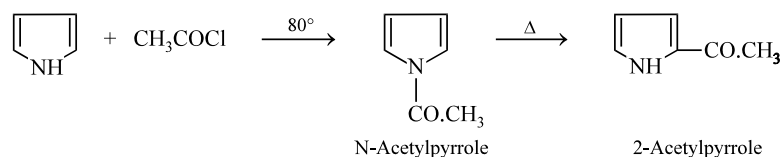
टिप्पणी

4. इलेक्ट्रोफिलिक प्रतिस्थापन प्रतिक्रियाएँ- जैसा कि पहले बताया जा चुका है, यह फिनोल तथा सुगंधित अमिन इलेक्ट्रोफिलिक प्रतिस्थापन प्रतिक्रियाओं के प्रति अत्यधिक प्रतिक्रियाशील होने के लिए फिनोल तथा सुगंधित अमाइन से बहुत समानता प्रदर्शित करता है। इस प्रकार फेनोल की भांति इसे कोलबे (Kolbe), राइमर-टाइमन (Riemer-Tiemann), गैटरमन (Gattermann) फोर्मलेशन, हाउबेन हॉएच (Houben-Hoesch) और युग्मन प्रतिक्रियाओं से होकर गुजरता है इन सभी प्रतिक्रियाओं को नीचे दिया गया है:



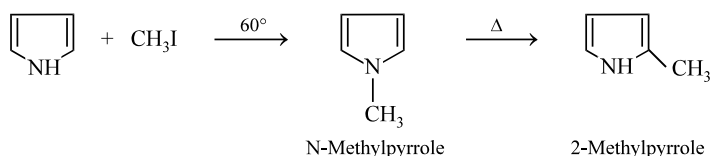
5. सुगंधित अमीनइस के साथ समानता- एनिलीन और फिनोल की तरह यह अम्ल के साथ 80 डिग्री सेल्सियस पर एसिटाइल क्लोराइड की तरह N-एसिटाइलपाइररोल बनाने के लिए प्रतिक्रिया करता है, जो 2-एसिटाइलपाइररोल को गर्म करता है।

विषमचक्रीय (हैट्रोसायकलिक) यौगिक

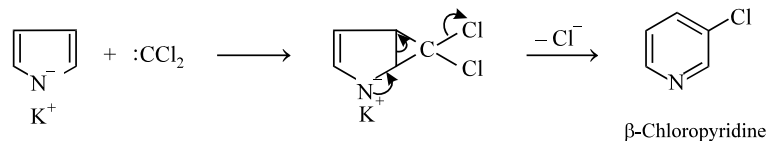


टिप्पणी

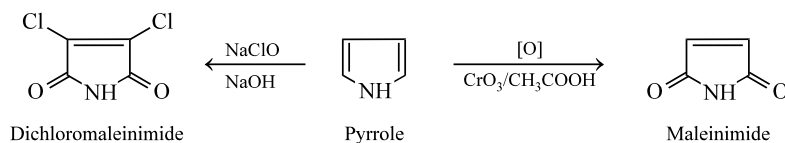
यह मिथाइल आयोडाइड से प्रतिक्रिया करते हुए N-मिथाइलपाइररोल का गठन करता है जो 60° C गर्म करने पर 2-मिथाइलपाइररोल बनाने के लिए भी पुनर्व्यवस्थित करता है।



6. वलय विस्तार— यह डाईक्लोरोकार्बन के साथ प्रतिक्रिया करता है, जो क्लोरोफॉर्म और सोडियम एथोक्साइड की परस्पर क्रिया से बनता है, जिसके परिणामस्वरूप वलय विस्तार के माध्यम से β-क्लोरोपाइरीडीन बनता है।

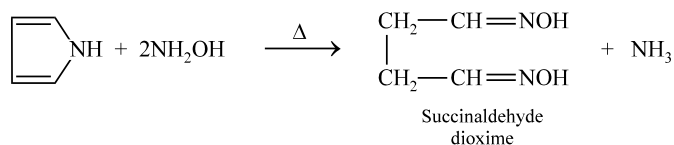


7. ऑक्सीकरण— क्रोमियम ट्रायऑक्साइड द्वारा एसिटिक अम्ल में एसिटिक अम्ल में आक्सीकृत (Maleinimide) आक्सीकरण किया जाता है।



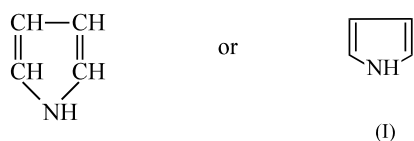
क्षारीय हाइपोक्लोराइट के साथ ऑक्सीकरण डाइक्लोरोनाइनाइमाइड उत्पन्न करता है।

8. वलय के शुरुआत— पाइरोल जब हाइड्रॉक्सीलामीन के एथानोलिक घोल के साथ प्रतिवाह(रिफ्लक्स) या उत्तेजित किया जाता है तो वलय खुलने के कारण यह सक्सिनएल्डिहाइड देता है।



संरचना

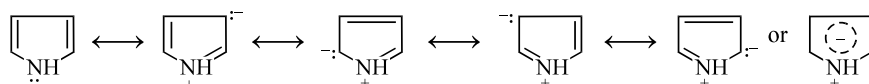
1. विश्लेषण से प्राप्त इसका आणविक सूत्र $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$ है।
2. फुरान और थायोफीन के साथ इसका सादृश्य, जैसा कि इसके संश्लेषण से फुरान और सक्सिनिमाइड से (पहले देखें) एक चक्रीय संरचना (I) को इंगित करता है।



टिप्पणी

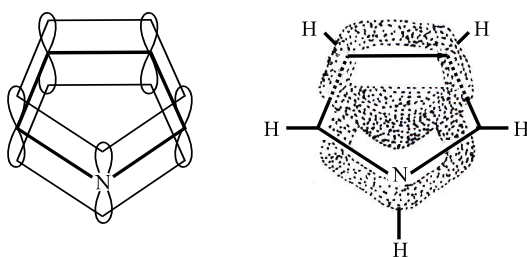
3. पाइररोल की सुगंधित प्रकृति अर्थात् परिवर्धन और इलेक्ट्रोफिलिक प्रतिस्थापन की आसानी के लिए प्रतिरोध को अनुनाद या आणविक कक्षीय अवधारणा के संदर्भ में समझाया गया है।

(i) **अनुनाद अवधारणा**— यह निम्नलिखित संरचनाओं का अनुनाद संकर(हाइब्रिड) है:



इसकी अनुनाद ऊर्जा 21 किलो कैलोरी / मोल है। शास्त्रीय संरचना (I) में दिखाए गए द्विबंध सही नहीं हैं और इसलिए इसके अलावा प्रतिक्रिया के प्रतिरोधी होने की उम्मीद होती है। नाइट्रोजन में इलेक्ट्रॉनों के एकल जोड़े की अनुपलब्धता के कारण इसके क्षारीय गुण नहीं हैं।

(ii) **M.O. अवधारणा**— पाइररोल में सभी परमाणु (कार्बन और नाइट्रोजन दोनों) sp^2 संकरण अवस्था में होते हैं और σ बंध त्रिकोणीय sp^2 हाइब्रिड कक्षों के अतिछादित द्वारा तीन अन्य परमाणुओं के साथ बनते हैं। इस प्रकार सभी C और N एक ही तल पर और 120 डिग्री के कोण पर एक दूसरे पर होते हैं। प्रत्येक कार्बन में एक अप्रशिक्षित p कक्षा में एक इलेक्ट्रान होता है जबकि नाइट्रोजन के असंकरित p कक्ष वाले होते हैं। अकेले इलेक्ट्रान होते हैं। ये p कक्ष वलय परमाणुओं के सतह के समकोण पर होते हैं और एक दूसरे के ऊपर अतिछादित होते हैं ताकि यह वलय के स्तर के ऊपर और नीचे स्थित एक अणु π कक्षीय इलेक्ट्रॉन बादल बन सके, जिसमें सुगंधता के लिए आवश्यक छह इलेक्ट्रान होते हैं।



चित्र 5.3 पाइररोल का M.O.

अस्थानीय π इलेक्ट्रॉन मेघ, प्रतिक्रिया को जोड़ने और प्रतिक्रिया से गुजरने की उसकी प्रवृत्ति के लिए पायरोल की असामान्य स्थिरता की व्याख्या करता है। चूंकि नाइट्रोजन के इलेक्ट्रॉनों का अकेला युग्म π इलेक्ट्रॉन मेघ में शामिल होता है इसलिए इसकी गैर-उपलब्धता पायरोल के दुर्बल क्षारक गुण की व्याख्या करती है।

विषमचक्रीय (हैट्रोसायक्लिक)
यौगिक

टिप्पणी

जाँच— हाइड्रोक्लोरिक अम्ल से गीला तनु पिररोल वाष्प (जहाँ से ग्रीक: पाइरोस = अग्नाशी लाल, ओलियम = तेल) से पाइन-स्पिलिन्ट हो जाता है।

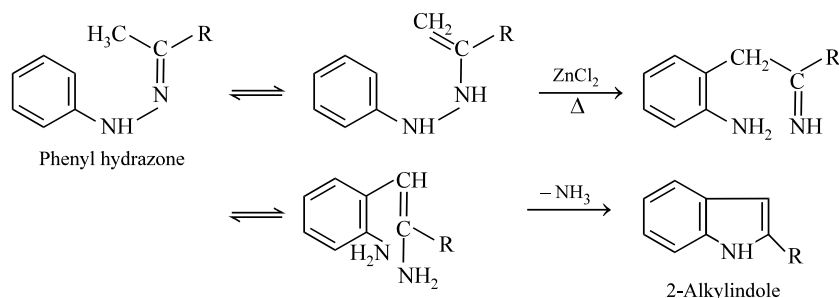
संघनित वलय जिसमें पांच सदस्यीय विषमचक्रीय होते हैं

इन्डोल, बेंजोपाइररोल

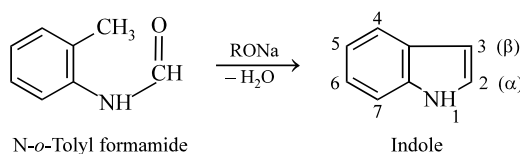
यह कोयला टार, नारंगी फूल, चमेली के फूल और जोंकिल के अर्क में होता है। इसे पहली बार बेयर (Baeyer) ने 1866 में इंडिगो के गिरावट वाले उत्पादों से प्राप्त किया था।

उपक्रम

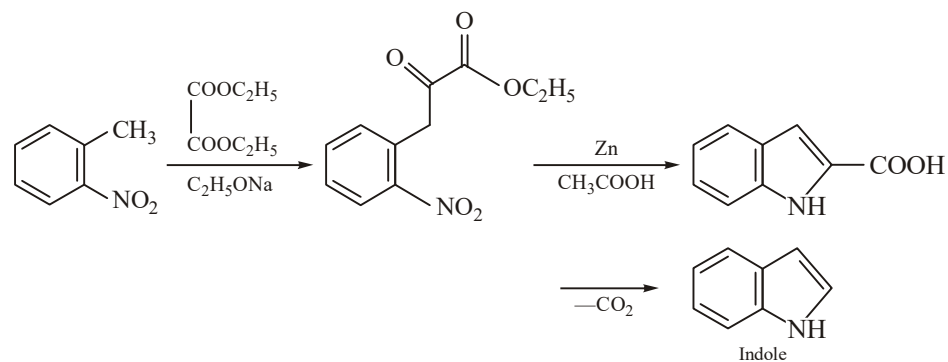
- 1. फिशर की इन्डोल संश्लेषण**— इंडोल या इसके व्युत्पन्न तब बनते हैं जब फिनाइल हाइड्राजोन या एल्डिहाइड के फिनाइल हाइड्राजोन, कीटोन या कीटोनिक को प्रतिस्थापित किया जाता है। उत्प्रेरक की उपस्थिति में अम्ल को गर्म किया जाता है जैसे $ZnCl_2$, BF_3 आदि।



- 2. मेडेलुंग (Mandlung) संश्लेषण**— इसमें क्षार C_2H_5ONa , $NaNH_2$ आदि की उपस्थिति में और हवा की अनुपस्थिति में N-*o*-टॉलिलफॉर्माइड का अन्तःआणविक संघनन शामिल होता है।



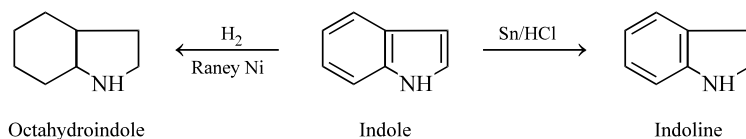
- 3. रेइस्सर्ट इंडोल (Reisert Indole) संश्लेषण**— सोडियम (या पोटेशियम) एथोक्साइड की उपस्थिति में डायथायोक्विसलेट के साथ *o*-नाइट्रो टोलुइन की प्रतिक्रिया इंडोल या प्रतिस्थापित इंडोल देती है।



गुण

यह एक क्रिस्टलीय ठोस, m.p. 52 डिग्री सेल्सियस है, एक फूलों की गंध के साथ रासायनिक रूप से यह पाइररोल से मिलता-जुलता है और मुख्य रूप से स्थिति -3 में सामान्य प्रतिस्थापन प्रतिक्रियाओं को प्रदर्शित करता है, जो कि 2- प्रतिस्थापन में तुलना में कार्बोकेशन मध्यवर्ती के अधिक स्थिरीकरण के कारण होता है। यदि दोनों 2 और 3 पदों पर कब्जा कर लिया है प्रतिस्थापन 6-स्थिति में बेंजीन वलय में होता है।

कमी करने पर यह इंडोलीन (2,3-डिहाइड्राइंडोलेड) और ऑक्टाहाइड्राइंडोल बनाता है।



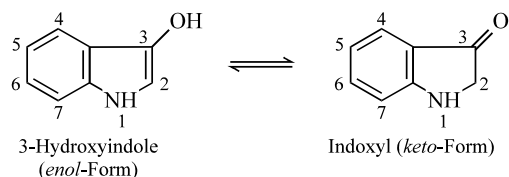
यह ओजोन द्वारा इंडिगोटिन के लिए ऑक्सीकरण किया जाता है।

जांच

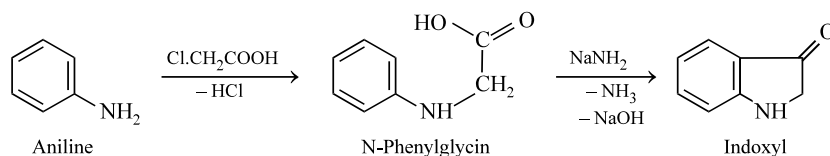
जब उसे पाइन स्प्लिंट के संपर्क में लाया जाता है जो एल्कोहॉल और हाइड्रोक्लोरिक अम्ल से सिक्त होता है तो यह चेरी लाल रंग की होती है।

इंडोक्सिल

यह 3-हाइड्रॉक्सिंडोल का कीटो-रूप है और इसके ग्लूकोसाइड के रूप में होता है - जिसे इंडिगो संयंत्र में इंडिकॉन के रूप में जाना जाता है जहां से यह जलीय संलयन द्वारा प्राप्त किया जाता है।



संश्लेषण- इसे एनिलिन से संश्लेषित किया जा सकता है जैसा कि नीचे दिखाया गया है:



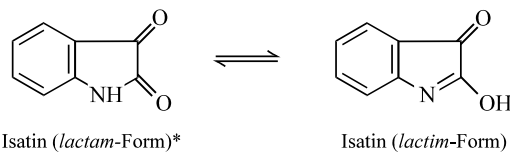
यह एक उज्ज्वल पीला ठोस, m.p. 85 डिग्री सेल्सियस है यह फेरिक क्लोराइड के साथ लाल रंग देता है और डाइजोनियम लवण (एन्नोल फॉर्म की प्रतिक्रिया) के साथ प्रतिक्रिया करता है। यह एल्डीहाइड्स (कीटो फॉर्म की प्रतिक्रिया) के साथ भी प्रतिक्रिया करता है जो स्थिति 2-पर सक्रिय मेथिलीन समूह के साथ संघनित होता है।

क्षारीय माध्यम में ऑक्सीकरण होने पर यह इंडिगोटिन बनाता है।

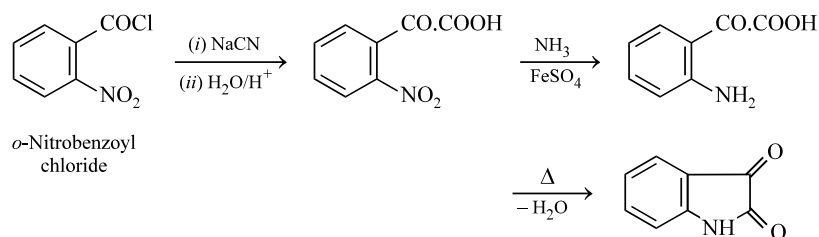
इसातिन, 2,3-डाइकीटोहाइड्रोइंडोल

यह नाइट्रिक अम्ल के साथ इंडिगो के ऑक्सीकरण द्वारा प्राप्त किया जा सकता है। यह दो प्रकार का होता है:

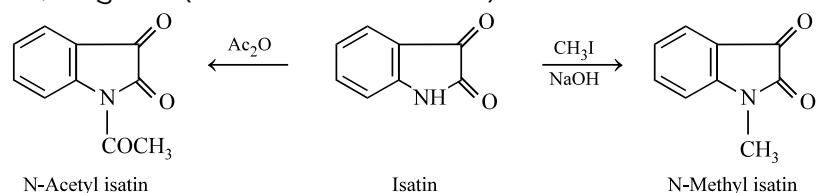
टिप्पणी



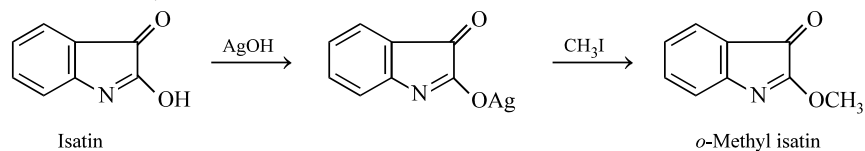
इसे *o*-नाइट्रोबेंजॉयल क्लोराइड (Collen's *et al.* 1879) से संश्लेषित किया जा सकता है।



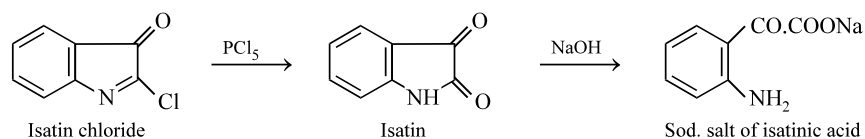
गुण— यह m.p. 200 डिग्री सेल्सियस पर एक लाल ठोस है, यह N- ऐसीटाइल और N-एल्काइल व्युत्पन्न (लैक्टम फॉर्म की प्रतिक्रिया) का निर्माण करती है।



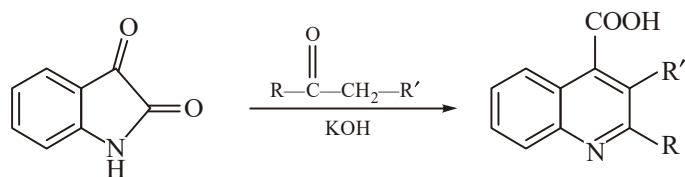
हालांकि, यह *o*-एल्काइल-व्युत्पन्न भी बनाता है जब इसका चांदी नमक एल्काइल हैलाइड्स (लैक्टिम फॉर्म की प्रतिक्रिया) से गर्म होता है।



यह आइसाटिन क्लोराइड बनाने के लिए PCl_5 के साथ प्रतिक्रिया करता है और गर्म सोडियम हाइड्रॉक्साइड के साथ आइसैटिनिक अम्ल प्राप्त करता है।



आइसाटिन द्वारा प्रतिस्थापित क्विनोलाइन कार्बोक्जिलिक अम्ल बनाने के लिए क्षार और कार्बोनिल यौगिक के साथ प्रतिक्रिया करते हुए प्रतिक्रिया दी जाती है। इसे Pfitzinger प्रतिक्रिया कहा जाता है।



5.4 छह-सदस्यीय संघनित विषमचक्रीय यौगिक

छह-सदस्यीय वर्ग का सबसे महत्वपूर्ण सदस्य जिसमें एक विषम परमाणु पाइरीडाइन है। पाइरीडाइन नाभिक कई प्राकृतिक उत्पादों यथा एल्कलॉइड (हेमलोक से कोइन, तंबाकू से निकोटीन, काली मिर्च से पिपेरिन); की एक संख्या में मौजूद है विटामिन (पायरोडॉक्सिन या विटामिन B₆, निकोटिनिक एसिड या नियासिन); न्यूक्लिक एसिड के न्यूक्लियोटाइड्स (डिपोस्फोप्रिडीन न्यूक्लियोटाइड या डीपीएन, ट्राइफॉस्फोराइडिन न्यूक्लियोटाइड या टीपीएन) आदि। एक अन्य दिलचस्प यौगिक जिसमें पिरिडीन रिंग होती है, वे हैं – और – यूकेनीज (स्थानीय एनेस्थेटिक्स, कोरैमाइन (श्वसन उत्तेजक), डिमरोल (एनाल्जेसिक), एंटोनियाजिड (एंटीट्यूबर), 2,2-द्विध्रुवीय (विश्लेषणात्मक अभिकर्मक) आदि।

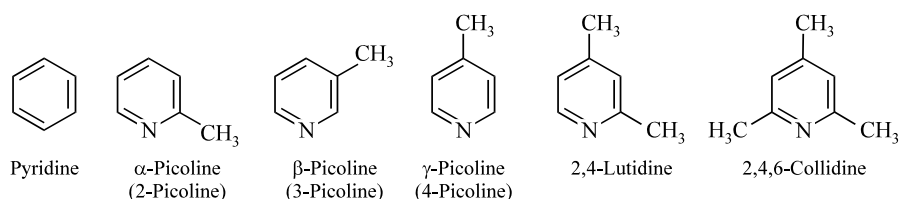
टिप्पणी

पाइरीडाइन, एजीन, C₅H₅N

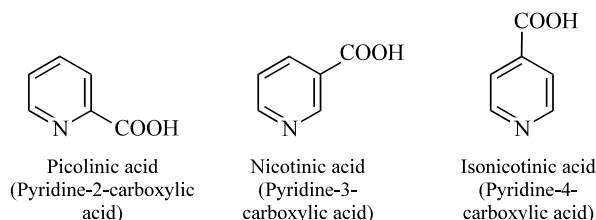
इसे नाइट्रोजन परमाणु =N द्वारा =CH- समूह के प्रतिस्थापन द्वारा बेंजीन से प्राप्त माना जा सकता है।

घटना- इसे पहली बार एंडरसन द्वारा 1851 में अस्थि (हड्डी) के तेल से अलग किया गया था। यह कोयलातार में की सीमा 0.1% तक होता है जहाँ से इसे व्यावसायिक रूप से प्राप्त किया जाता है।

नामकरण और समावयवता- पाइरीडाइन के लिए IUPAC नाम एजीन (Azine) है लेकिन इसका उपयोग शायद ही कभी किया जाता है। पाइरीडाइन के वलय परमाणुओं को अंकों या ग्रीक अक्षरों द्वारा दर्शाया जाता है जैसा कि नीचे दिखाया गया है:



पाइरीडीन तीन समावयव का एकप्रतिस्थापन करता है। पाइरीडाइन व्युत्पन्न शब्दों के नामकरण पर विशेष ध्यान देने की आवश्यकता है क्योंकि सामान्य नाम आमतौर पर मेथिलपाइरीडाइन और पाइरीडाइन- कार्बोक्जिलिक अम्ल के लिए उपयोग किए जाते हैं। इस प्रकार मोनोमेथिलपाइरीडाइन को पिकोलिन के रूप में, डिमेथिलपाइरीडाइन को ल्यूटीडाइन और ट्राइमेथाइलीपाइरीडाइन को कोलिडाइन के रूप में जाना जाता है। तीन समावयव α-, β-और γ-पाइरीडाइन कार्बोक्जिलिक अम्ल को पिकोलिनिक, निकोटिनिक और आइसोनिकोटिनिक अम्ल कहा जाता है।



टिप्पणी

बनाने की विधि

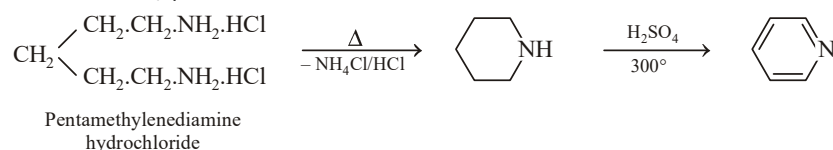
1. कोयला के तारकोल से अलगाव— कोयले की तारकोल के हल्के तेल के अंश में पाइरीडाइन और एल्काइल पाइरिडाइन्स, एरोमैटिक हाइड्रोकार्बन और फिनोल के अलावा होता है। हल्के तेल को तनु सल्फ्यूरिक अम्ल के साथ उपचारित किया जाता है जो पाइरीडाइन और अन्य मूल पदार्थों को घोलता है। जलीय अम्ल की परत सोडियम हाइड्रॉक्साइड के साथ उदासीन होती है जब क्षार गहरे भूरे रंग के तैलीय तरल के रूप में मुक्त होते हैं। इस तैलीय परत को अलग किया जाता है और भिन्नात्मक आसवन द्वारा प्राप्त पाइरीडाइन होता है।

2. संश्लेषण

(i) यह एसिटाइलीन और हाइड्रोजन साइनाइड के मिश्रण को लाल गर्म नलिका के माध्यम से पारित करके प्राप्त किया जाता है।

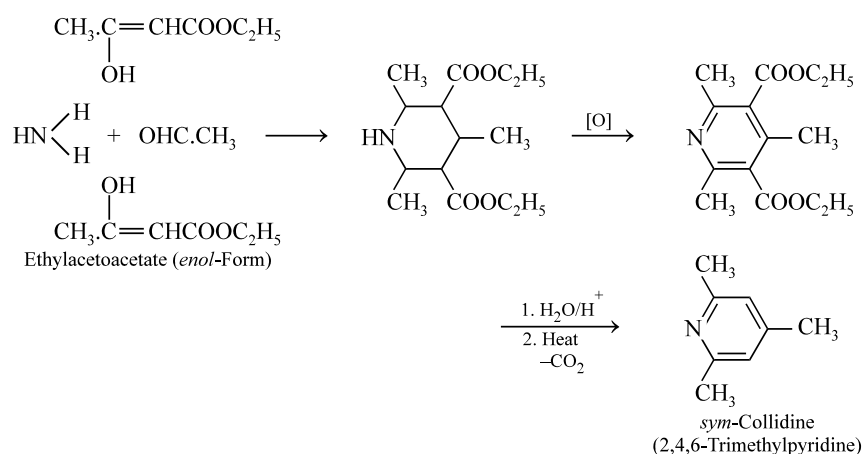


(ii) यह 300 डिग्री सेल्सियस पर सांद्र सल्फ्यूरिक अम्ल के साथ पेंटा मिथाइलिनडाइअमाइन हाइड्रोक्लोराइड को गर्म करके और उत्पाद पिपेरिडाइन को ऑक्सीकरण करके तैयार किया जा सकता है।



वैकल्पिक रूप से, पेंटा मिथाइलिनडाइअमाइन हाइड्रोक्लोराइड के स्थान पर -ब्रोमोमाइल लामाइन का प्रयोग किया जा सकता है।

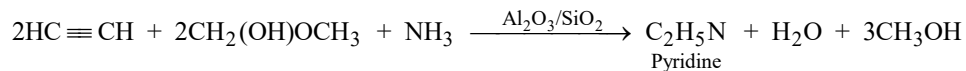
(iii) हंटज़च संश्लेषण (1882)— इसमें 3- डाइकारबोनील यौगिक (2 मोल्स), एक एल्डिहाइड (1 मोल) और अमोनिया (1 मोल) का संघनन होता है। डाइहाइड्रोपाइरीडाइन व्युत्पन्न नाइट्रिक अम्ल के ऑक्सीकरण से प्राप्त किया जाता है जिसमें पाइरीडाइन व्युत्पन्न होता है।



3. 500 डिग्री सेल्सियस पर एल्यूमिना— सिलिका उत्प्रेरक से अधिक एसिटिलीन, फॉर्मलाडेहाइड हेमीमिथाइल (Heminethylal) और अमोनिया को पारित करके दवाओं

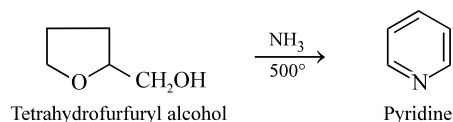
के संश्लेषण के लिए आवश्यक उच्च शुद्धता वाले पाइरीडाइन को व्यावसायिक रूप से प्राप्त किया जाता है।

विषमचक्रीय (हैट्रोसायक्लिक)
यौगिक



इस संश्लेषण में एसीटैल्डिहाइड की जगह एसिटाल्डेहिल लिया जा सकता है।

4. पाइराइडिन का उपयोग करने पर 500 डिग्री सेल्सियस पर अमोनिया से प्राप्त टेट्राहाइड्रोफॉर्फुरिल एल्कोहल को गर्म करने के लिए एक नई औद्योगिक विधि है।



टिप्पणी

गुण

भौतिक

पाइरीडाइन क्वथनांक बिंदु b.p. 115 डिग्री सेल्सियस पर एक रंगहीन या बेरंग तरल है, पानी के साथ प्रकृति में सभी अनुपात और हीट्रोस्कोपिक में मिश्रणीय है। इसमें एक बदबूदार गंध होता है। यह कई कार्बनिक और अकार्बनिक यौगिकों के लिए एक अच्छा विलायक होता है। इसका द्विध्रुवीय क्षण 2.3 D है, जो बेंजीन की तुलना में इसके उच्च क्वथनांक की व्याख्या करता है।

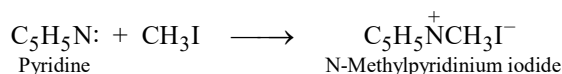
स्पेक्ट्रोस्कोपी—

UV क्षेत्र में पाइरीडीन 178, 251 और 270 mμ पर अवशोषण उच्चिष्ट को प्रदर्शित करता है।

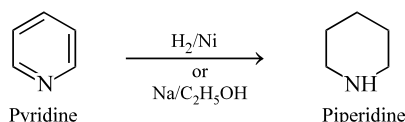
IR क्षेत्र में यह 3000–3100 cm⁻¹ क्षेत्र में C—H तनन बंध और 1605, 1575, 1480 और 1430 Cm⁻¹ सुगंधित प्रणाली को दर्शाता है।

रासायनिक

1. **क्षारीय गुण**— पाइरीडाइन एक क्षार (pK_b = 8.8) है जो एनिलिन की शक्ति के बराबर है (pK_b = 9.4)। यह पाइररोल (pK_b = 13.6) की तुलना में बहुत प्रबल क्षार है लेकिन यह एलिफैटिक तृतीयक एमाइन्स (pK_b = 4) की तुलना में काफी दुर्बल है। पाइरीडीन का मूलभूत लक्षण विषम परमाणु नाइट्रोजन (cf—पायरॉल) पर इलेक्ट्रॉनों की अकेली युग्म की उपलब्धता के कारण होता है। इस प्रकार यह एक मोनो-अम्ल तृतीयक क्षार के रूप में व्यवहार करता है और एल्काइल हैलाइड्स के साथ चतुर्धातुक लवण देने के लिए प्रतिक्रिया करता है।



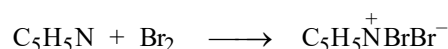
2. **न्यूनीकरण**— पाइरीडाइन का उत्प्रेरक हाइड्रोजनीकरण हेक्सा- हाइड्रोपाइरीडीन देता है, जिसे पिपेरिडाइन के रूप में जाना जाता है। Na/C₂H₅OH के साथ कमी से भी पिपेरिडाइन की उत्पादन होती है।



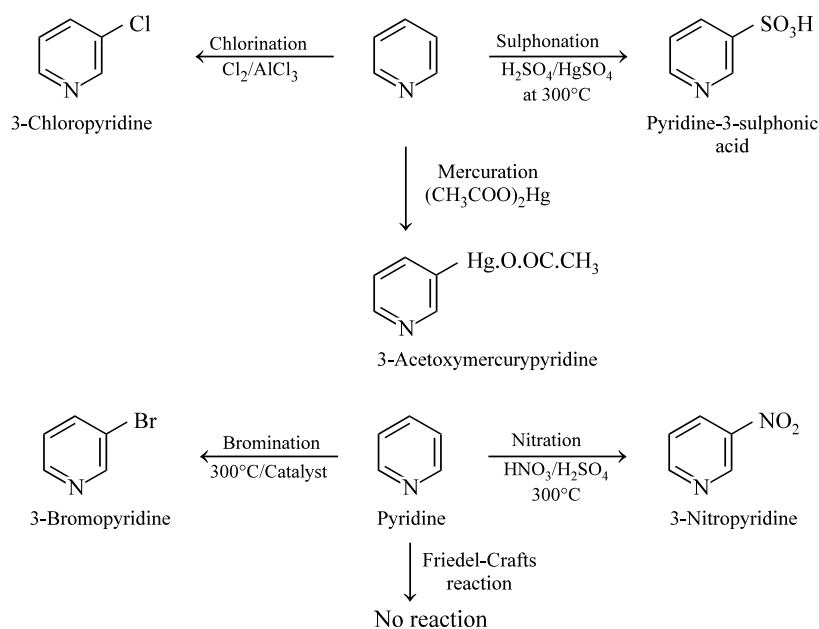
टिप्पणी

पाइरीडाइन के विपरीत, पिपेरिडाइन, एक प्रबल क्षार ($\text{pK}_b \sim 3$) है, जो कि क्षार की शक्ति में एलिफैटिक एमाइन के साथ तुलनीय है और द्वितीयक एमाइन की रासायनिक प्रतिक्रियाओं को प्रदर्शित करता है।

3. **हलोजन का संकलन**— उत्प्रेरक के अभाव में कमरे के तापमान में हैलोजन में भी डाइहैलाइड का निर्माण किया जाता है।



4. **इलेक्ट्रोफिलिक प्रतिस्थापन प्रतिक्रियाएं**— यह इलेक्ट्रोफिलिक प्रतिस्थापन प्रतिक्रियाओं के प्रति एक अत्यधिक निष्क्रिय सुगंधित नाभिक के रूप में व्यवहार करता है और इन प्रतिक्रियाओं (सीएफ नाइट्रोबेंजीन) के लिए प्रबल प्रतिक्रिया की स्थिति नियोजित होनी चाहिए। इलेक्ट्रोफिलिक प्रतिस्थापन के पाररीडिन की कम प्रतिक्रिया दो कारणों से होती है: (i) नाइट्रोजन परमाणु की अधिक विद्युतऋणात्मकता के कारण यह वलय के इलेक्ट्रॉन घनत्व ($-I$ प्रभाव) को कम कर देता है जिससे इसे निष्क्रिय कर दिया जाता है, और (ii) अम्लीय माध्यम से यह नाइट्रोजन एटम पर एक सकारात्मक आवेश के साथ एक पाइरिडिनियम धनायन बनाता है और यह नाइट्रोजन इलेक्ट्रॉन घनत्व को बहुत अधिक प्रभावी ढंग से कम कर देता है — इस प्रकार वलय को निष्क्रिय कर देता है। हालांकि स्थिति-3 सबसे कम प्रभावित होती है और तुलनात्मक रूप से पाइरीडाइन में उच्चतम इलेक्ट्रॉन घनत्व की स्थिति होती है।



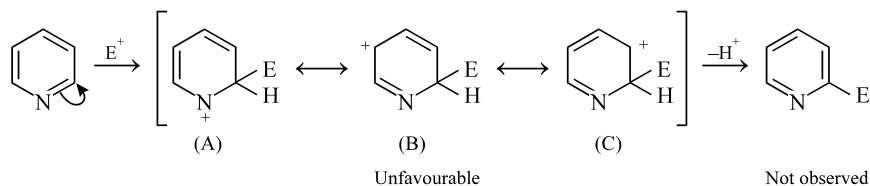
भीषण परिस्थितियों में यह हलोजनीकरण, नाइट्रेशन और सल्फोनीकरण से गुजरता है।

यह फ्राइडल-शिल्म (Friedel-Crafts) प्रतिक्रिया (c.f. नाइट्रोबेंजीन) से नहीं गुजरता है। आने वाले प्रतिस्थापित आमतौर पर 3- या 5-स्थिति में प्रवेश करते हैं।

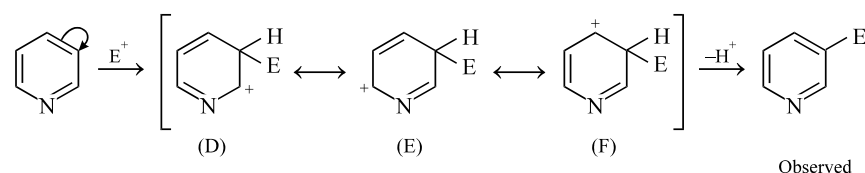
3-स्थिति में अधिमान्य इलेक्ट्रोफिलिक प्रतिस्थापन का व्यवस्था और स्पष्टीकरण 2-, 3- या 4-पदों पर प्रतिस्थापन के दौरान गठित मध्यवर्ती उद्धरणों की तुलना से पता चलता है कि ये तीन योगदान संरचनाओं की अनुनाद संकर हैं।

टिप्पणी

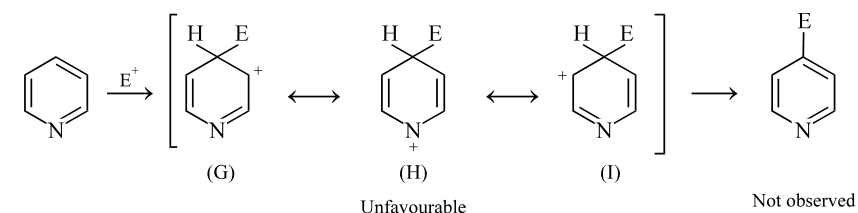
2-प्रतिस्थापन



3-प्रतिस्थापन



4-प्रतिस्थापन



जहां E^+ एक इलेक्ट्रोफाइल है।

यह स्पष्ट है कि 2- या 4-प्रतिस्थापन के दौरान गठित मध्यवर्ती उद्धरण 3-प्रतिस्थापन में गठित की तुलना में बहुत कम अनुनाद होते हैं क्योंकि पूर्व में प्रतिकूल (या अत्यधिक अस्थिर) योगदान संरचनाओं (A) और (H) में क्रमशः अत्यधिक विद्युतीय नाइट्रोजन परमाणु पर स्थित सकारात्मक आवेश होता है। है। इसलिए 2- और 4-प्रतिस्थापनों के लिए संबंधित मध्यवर्ती उद्धरण अस्थिर हैं और 3-प्रतिस्थापन के पक्षधर होते हैं।

हालांकि, यह ध्यान दिया जाना चाहिए कि 3-प्रतिस्थापन के दौरान गठित मध्यवर्ती कार्बोकेशन बेंजीन में प्रतिस्थापन के दौरान बनाई गई संगत की तुलना में बहुत कम स्थिर है।

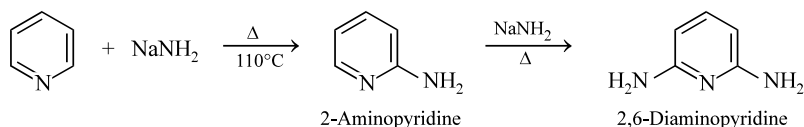
5. न्यूक्लियोफिलिक प्रतिस्थापन प्रतिक्रियाएं— यह पहले ही बताया जा चुका है कि पाइरिडाइन एक अत्यधिक निष्क्रिय सुगंधित व्यवस्था है। वलय कार्बन परमाणुओं पर इलेक्ट्रॉन के घनत्व में कमी के कारण यह न्यूक्लियोफिलिक आक्रमक के लिए अतिसंवेदनशील है। चूंकि स्थिति -3 की तुलना में स्थिति 2- और 4- बहुत अधिक इलेक्ट्रॉन की कमी होती है, इसलिए इन पदों (2- और 4-) पर न्यूक्लियोफिलिक प्रतिस्थापन आसानी से होता है, 2- स्थिति को अधिक मान्य दिया जाता है। पूर्ण सकारात्मक चार्ज की उपस्थिति के कारण न्यूक्लियोफिलिक प्रतिस्थापन के लिए

विषमचक्रीय (हैट्रोसायक्लिक) यौगिक

पाइरिडाइन की तुलना में पाइरिडिनियम आयन और भी अधिक प्रतिक्रियाशील है। पाइरीडाइन के कुछ महत्वपूर्ण न्यूक्लियोफिलिक प्रतिस्थापन प्रतिक्रियाओं को नीचे दिया गया है:

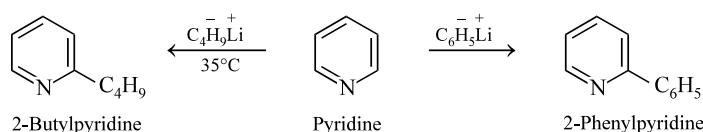
टिप्पणी

(i) एमिनेकरण (अमीनो समूह का परिचय)– टोल्यूनि विलयन में सोडामाइड से गर्म करने पर पाइरीडाइन तो मुख्य रूप से 2-एमिनोपाइरीडाइन बनता है। जब अत्यधिक सोडामाइड का उपयोग उत्पाद 2,6-डाइएमिनोपाइरीडाइन में किया जाता है तो प्रतिक्रिया को चिचिबाबिन (*Chichibabin*) प्रतिक्रिया (या सिटचिट्सचिबाबिन (*Tschitschibabin*) प्रतिक्रिया) के रूप में जाना जाता है।

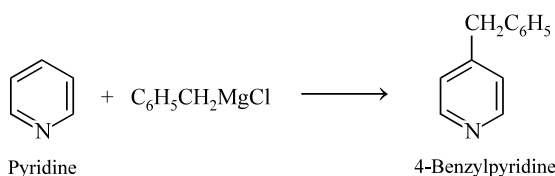


वास्तव में सोडियम लवण बनते हैं जो पानी के साथ अभिक्रिया करके अमीनों को जलीयकरण किया जाता है।

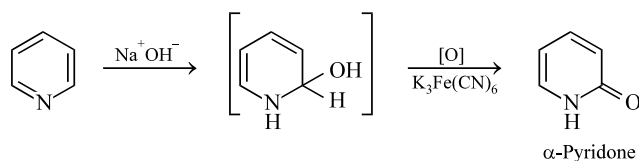
(ii) ऑर्गेनोलिथियम (अल्काइलेशन या आराइलेशन) के साथ प्रतिक्रिया – पाइरीडाइन क्रमशः *n*-ब्यूटाइल-लिथियम और फिनाइल-लिथियम के साथ 2-ब्यूटिलपायरीडाइन और 2-फिनाइलपायरीडाइन उत्पन्न करता है।



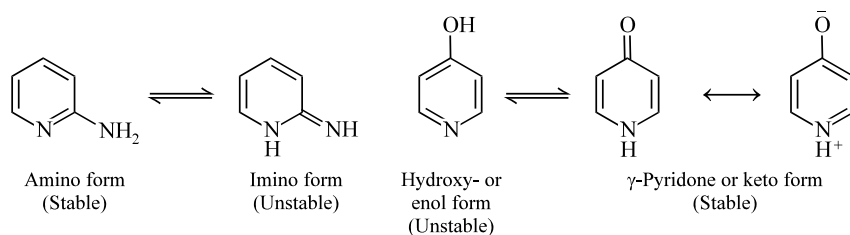
(iii) ग्रिग्नार्ड अभिकर्मकों के साथ प्रतिक्रिया – ग्रिग्नार्ड अभिकर्मक के साथ पाइरीडाइन की प्रतिक्रिया 2- या 4-स्थिति में एल्काइल या एराइल प्रतिस्थापन का परिचय देती है।



(iv) पाइरिडोन व्युत्पन्नों का निर्माण– पाइरिडोन बनाने के लिए पोटैशियम फेरिसैनाइड की उपस्थिति में सोडियम हाइड्रॉक्साइड के साथ पाइरीडाइन प्रतिक्रिया करता है।

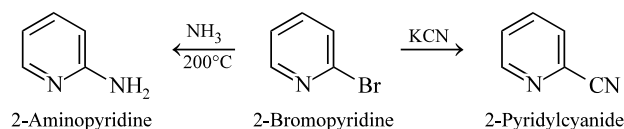


इसकी चर्चा प्रासंगिक होगी कि दोनों α - या γ -हाइड्रोक्सी- और अमीनो-पाइरीडाइन्स चलावयवता का प्रदर्शन कर सकते हैं। जबकि एमिनोपाइरीडाइन अमीनो रूप में मुख्य रूप से मौजूद होते हैं, हाइड्रोक्सी-पाइरीडाइन्स विशेष रूप से केटोनिक रूपों में मौजूद होते हैं, जिन्हें α - और γ -पाइरिडोन के रूप में जाना जाता है, जो अनुनाद के द्वारा कीटो चलावयव के अधिक स्थिरीकरण के कारण होता है।



टिप्पणी

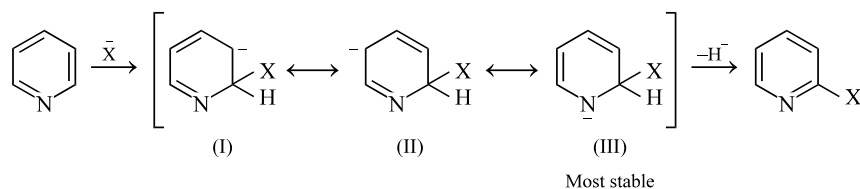
(v) हेलोपाइरिडाइन्स में 2- या 4-स्थिति में हैलोजेन के न्यूक्लियोफिलिक प्रतिस्थापन- 2- और 4-हेलोपाइरिडाइन्स हैलोजेन के प्रतिस्थापन से गुजरते हैं जब न्यूक्लियोफिल्स के साथ काफी आसानी से अभिक्रिया किया जाता है (cf. हैलोनाइट्रोबेंजिन)।



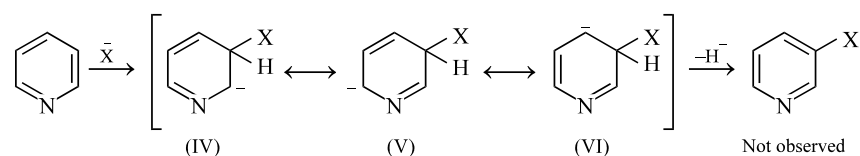
हेलोपीरिडाइन्स के प्रतिस्थापन में निवर्तमान समूह एक हैलाइड आयन है।

2- या 4-स्थिति में अधिमानी न्यूक्लियोफिलिक प्रतिस्थापन का व्यवस्था और स्पष्टीकरण - जैसा कि उम्मीद है कि 2- या 4-स्थिति में न्यूक्लियोफिलिक प्रतिस्थापन के दौरान गठित मध्यवर्ती आयन 3-प्रतिस्थापन में गठित की तुलना में बहुत अधिक अनुनाद है। यह 2- या 4-प्रतिस्थापन में गठित आयनों के अनुनाद स्थिरीकरण में, अधिक विद्युत ऋणात्मक नाइट्रोजन पर एक ऋणात्मक आवेश ले जाने में योगदान करने वाली संरचनाओं III और V की भागीदारी के कारण होता है।

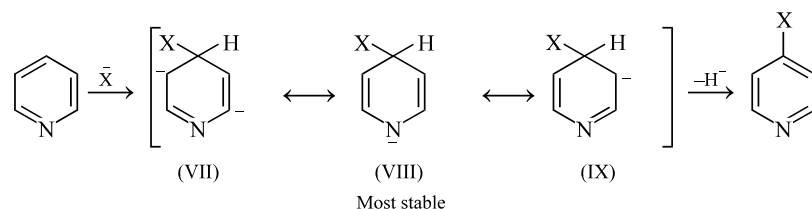
2-प्रतिस्थापन



3-प्रतिस्थापन



4-प्रतिस्थापन



X⁻ की जगह NH₂⁻, -C₄H₉⁻, -C₆H₅⁻, -CH₂C₆H₅⁻, -OH⁻ और -CN⁻ न्यूक्लियोफिल्स, ऊपर वर्णित प्रतिक्रियाओं के लिए 2-प्रतिस्थापन व्यवस्था लिखा

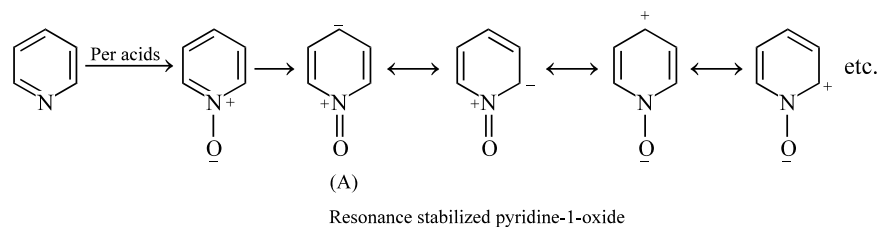
विषमचक्रीय (हैट्रोसायक्लिक) यौगिक

जा सकता है। इन प्रतिस्थापन प्रतिक्रियाओं में निवर्तमान समूह एक हाइड्राइड (H⁻) आयन है।

टिप्पणी

इसी न्यूक्लियोफिलिक प्रतिस्थापन प्रतिक्रियाएं बेंजीन के साथ नहीं होती हैं, लेकिन अत्यधिक निष्क्रिय बेंजीन के वलय (जैसे : पॉलीनाइट्रोबेंजीन के व्युत्पन्न) इन प्रतिक्रियाओं से हो सकती हैं।

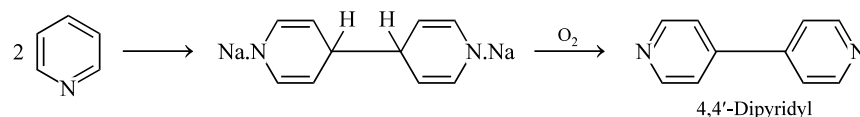
6. ऑक्सीकरण— यह हाइड्रोजन पेरोक्साइड या प्रति अम्ल अपने N-ऑक्साइड द्वारा अन्य तृतीयक अमाइनों की तरह ऑक्सीकरण करता है। पाइरिडाइन-1-ऑक्साइड एक अनुनाद संकर है और 4-स्थिति में नाइट्रेशन प्रतिक्रिया से होती है, यद्यपि पाइरिडाइन अनुनाद में (नीचे) योगदान करने की संरचना A के प्रबलता के कारण होती है।



7. विविध प्रतिक्रियाएँ

(i) यह सल्फर ट्राइऑक्साइड के साथ एक स्थिर अतिरिक्त मिश्रण निर्मित करता है। इस परिसर का उपयोग अम्ल संवेदनशील अधःस्तर जैसे, पाइररोल और फुरान के सल्फोनीकरण या उदासीनता में किया जाता है।

(ii) सोडियम के साथ क्रिया करने पर पाइरिडाइन के दो अणु एक डाइ-सोडियो व्युत्पन्न बनाते हैं जो वायु के संपर्क में आने पर 4,4'-डाइपेरिडिल बनाता है। 2,2'-डाइपेरिडिल की छोटी मात्रा भी प्राप्त की जाती है।



उपयोग—

- कई कार्बनिक प्रतिक्रियाओं में एक विलायक और हल्के क्षार के रूप में जैसे; हाइड्रॉक्सी-की अम्लता और अमीनो यौगिकों, हैलोजन की निर्जलीकरण आदि में;
- एथिल एल्कोहॉल के लिए एक विकृतिकारक के रूप में;
- पौधे-कीटों के नियंत्रण के लिए;
- दवाईयों जैसे सल्फापाइरिडीन, आइसोनायजिड आदि की तैयारी में;
- ग्रिग्नार्ड अभिकर्मकों की तैयारी में एक उत्प्रेरक के रूप में, और पर्किन में और नॉवेनगेल (Knoevenagel) प्रतिक्रियाएं;
- सक्रिय हाइड्रोजन और एपिमेराइजेशन के आकलन में एक विलायक के रूप में; तथा
- धातुओं की पहचान में।

पाइरीडाइन की संरचना

विषमचक्रीय (हैट्रोसायक्लिक)
यौगिक

1. पाइरीडाइन C_5H_5N का आणविक सूत्र है जैसा कि मौलिक विश्लेषण और आणविक भार निर्धारण द्वारा दिखाया गया है।

2. नाइट्रोजन की प्रकृति— पाइरीडाइन निम्नलिखित तथ्यों द्वारा दिखाए गए अनुसार एक एकल अम्ल तृतीयक क्षार है;

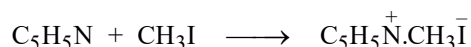
(i) यह क्षारीय प्रकृति के है और अम्ल के एक मोल के साथ चतुर्धातुक लवण बनाता है, जैसे;



(ii) इसकी उदासीनता के समतुल्य, इसे एकलअम्ल क्षार भी दर्शाते हैं।

(iii) यह एसिटाइल क्लोराइड या नाइट्रस अम्ल के साथ प्रतिक्रिया नहीं करता है जो प्राथमिक या द्वितीयक नाइट्रोजन (या अमीनो समूह) की अनुपस्थिति को दर्शाता है।

(iv) यह मिथाइल आयोडाइड के एक मोल के साथ एक चतुर्धातुक अमोनियम नमक N-मिथाइलपायरिडिनियम आयोडाइड बनाता है।



3. पाइरीडाइन का कार्बन कंकाल — यह स्पष्ट है कि इसका आणविक सूत्र है कि यह एक अत्यधिक असंतृप्त यौगिक है लेकिन यह बेंजीन की तरह भी प्रतिरोधक है

(i) हैलोजन, हैलोजन अम्ल आदि जैसे अतिरिक्त प्रतिक्रियाओं के लिए प्रतिरोधी है,

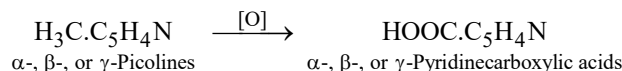
(ii) सामान्य ऑक्सीकरण कारकों के लिए प्रतिरोधी है तथा

(iii) क्षारीय पोटैशियम परमैंगनेट के घोल का विघटित नहीं करता है।

दूसरी ओर, संतृप्ति के बावजूद, यह इलेक्ट्रोफिलिक प्रतिस्थापन प्रतिक्रियाओं से गुजरता है जैसे नाइट्रेशन, सल्फेनशन, हैलोजेनेशन और मर्क्यूरिकरण आदि, जैसे बेंजीन और न्यूक्लियोफिलिक प्रतिस्थापन प्रतिक्रियाओं (पाइरीडाइन के गुण देखें) भी।

इस प्रकार पाइरीडाइन सुगंधित गुणों प्रदर्शित करता है। निम्नलिखित टिप्पणियों द्वारा पाइरीडाइन की सुगंधित प्रकृति को और समर्थन दिया गया है:

(i) इसका एल्काइल व्युत्पन्न पाइरीडीन कार्बोक्जिलिक अम्ल (cf. ऐलकाइल बेंजीन) के लिए आसानी से ऑक्सीकृत हो जाता है।



(ii) पाइरीडाइन के अमीनो व्युत्पन्न को डायनोटाइज्ड किया जा सकता है और इसे फिनोल या अमाइन, आदि जैसे अमीनोबेनजेन से जोड़ा या मिलाया जा सकता है।

(iii) हैलोपाइरीडीन हैलोजन द्वारा न्यूक्लियोफिलिक विस्थापन दिखाते हैं $-NH_2$, $-OH$, $-CN$, आदि समूह जैसे हैलोनाइट्रोबेनजेन के हैलोजन।

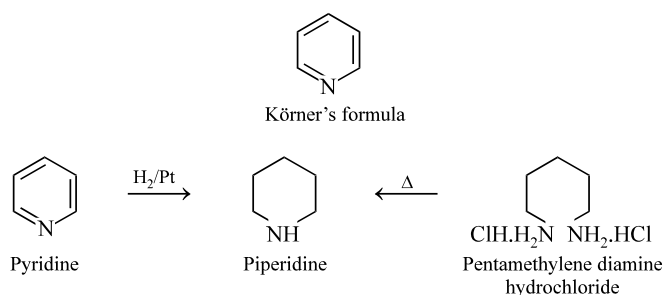
टिप्पणी

इसलिए, बेंजीन के साथ तुलना करने पर, कोर्नर (Körner) ने पाइरिडाइन के लिए निम्नलिखित चक्रीय संरचना को दी थी:

टिप्पणी

4. कोर्नर के सूत्र के पक्ष में साक्ष्य

(i) इसको न्यूनीकरण करने पर यह पाइपेरिडाइन बनाता है – एक हेक्साहाइड्रोपी-रिडाइन – जिसकी संरचना इसकी संश्लेषण द्वारा पुष्टि की जाती है।



(ii) यह कोर्नर (Körner) के सूत्र के आधार पर तीन आइसोमेरिक एकलप्रतिस्थापन उत्पाद और छह द्विप्रतिस्थापन उत्पाद (यदि दोनों पदार्थ समान हैं) बनते हैं।

5. कोर्नर के सूत्र पर आपत्ति – बेंजीन के लिए केकुले (Kekule) सूत्र की तरह, यह भी निम्नलिखित की व्याख्या करने में विफल रहता है:

(i) अतिरिक्त प्रतिक्रियाओं के लिए इसका प्रतिरोध।

(ii) इसके इलेक्ट्रोफिलिक और न्यूक्लियोफिलिक प्रतिस्थापन प्रतिक्रियाएं।

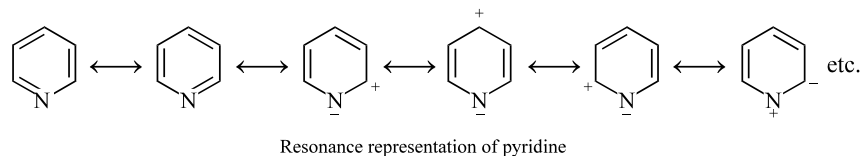
(iii) इसका सुगन्धित गुण।

6. वैकल्पिक सूत्र— निम्नलिखित वैकल्पिक सूत्रों का सुझाव दिया गया था लेकिन बेंजीन के लिए इसी तरह के सूत्रों के आधार पर इसे त्याग दिया गया है।



7. वर्तमान समय की स्थिति।

(i) अनुनाद अवधारणा पाइरीडाइन को निम्नलिखित संरचनाओं का अनुनाद संकर माना जाता है



अनुनाद अवधारणा निम्नलिखित तथ्यों द्वारा समर्थित है।

(a) सभी कार्बन, नाइट्रोजन और हाइड्रोजन परमाणु एक ही सतह पर निहित होते हैं।

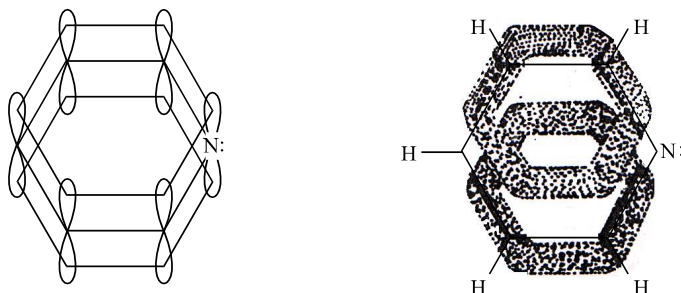
(b) पाइरीडिन में स्थित चार कार्बन-कार्बन बंध की लंबाई (1.39 Å) के समान होती है और दोनों कार्बन नाइट्रोजन भी लंबे (1.37 Å) के बराबर होते हैं।

- (c) यह सही द्विबंधों की अनुपस्थिति के कारण जुड़ता है, क्योंकि अनुनाद के कारण सभी बंध की दूरियों में शुद्ध एकल और द्विबंधों के बीच का मान होता है।
- (d) योगदान संरचनाओं में 2 या 4 स्थान पर सकारात्मक आवेश की उपस्थिति के कारण, यह वैद्युतकणसंचलन प्रतिस्थापन में निष्क्रिय प्रणाली के रूप में व्यवहार करता है जो स्थिति -3 पर होता है।
- (e) इसकी अनुनाद ऊर्जा 23 kcal/mole की तुलना में -6 kcal/mole साधारण संयुग्मित ट्राइन के लिए है।

टिप्पणी

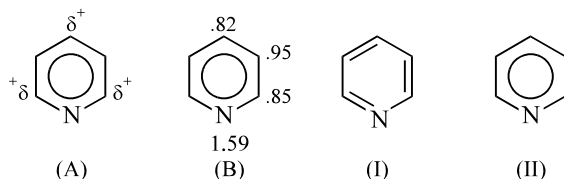
(2) **आणविक कक्षीय अवधारणा** : पाइरिडीन के पांच कार्बन परमाणुओं में नाइट्रोजन प्रत्येक sp^2 संकरण की स्थिति में होता है। ये कार्बन और नाइट्रोजन σ बंध बनाने के लिए अपने sp^2 संकर त्रिकोणीय कक्षाओं में एक वलय बनाने के लिए एक दूसरे के साथ संयोजित होते हैं। पांच कार्बन परमाणुओं में शेष या तीसरा sp^2 कक्षा हाइड्रोजन के s कक्षा के साथ संयोजन करता है जिससे σ बंध बनता है जबकि नाइट्रोजन के तीसरे sp^2 कक्षा में इलेक्ट्रॉनों की अकेली युग्म होती है जो अविभाजित रहती है कार्बन के प्रत्येक परमाणु और नाइट्रोजन परमाणु के लम्बवत p कक्षाओं जो वलय परमाणुओं के समतल के लम्बवत होते हैं, एक दूसरे के ऊपर और नीचे वलय के स्तर के ऊपर एक π इलेक्ट्रॉन मेघ का निर्माण करते हैं जैसा कि बेंजीन के मामले में होता है।

हालांकि नाइट्रोजन की अधिक विद्युतऋणात्मकता के कारण π इलेक्ट्रॉन मेघ थोड़ा नाइट्रोजन की ओर विस्थापित हो जाता है और इलेक्ट्रॉन घनत्व नीचे सभी कार्बन परमाणुओं में विद्यमान होते हैं।



चित्र 5.4 पाइरिडाइन का M.O.

स्थिति -3 कम प्रभावित होता है और यह अपेक्षाकृत उच्चतम इलेक्ट्रॉन घनत्व की स्थिति होती है इसलिए, वैद्युतकणसंचलन प्रतिस्थापन, इस स्थिति में प्राथमिकता से होता है।

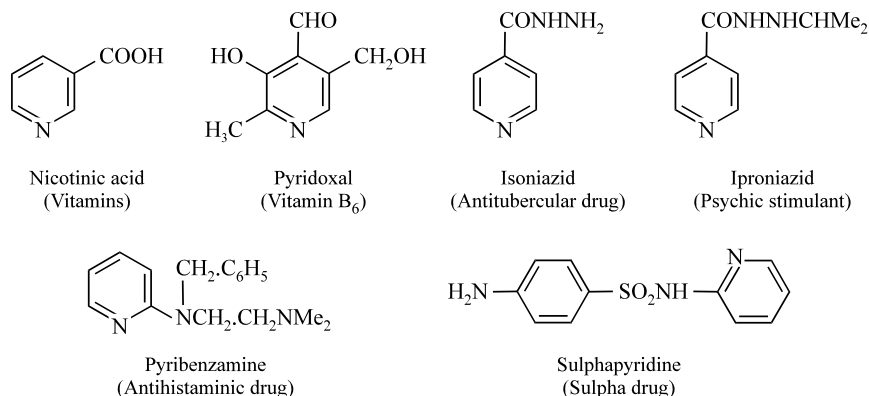


उपरोक्त आंकड़ा 'B', पाइरीडिन में विभिन्न परमाणुओं पर आवेश घनत्व को दर्शाता है इसके उच्च द्विध्रुवीय क्षण (2.3 D) द्वारा समर्थित है। इसलिए पाइरीडिन सामान्य रूप [I] से के बजाय [II] (cf. बेंजीन) में प्रतिनिधित्व करता है।

पाइरिडाइन के व्युत्पन्न

भौतिकी के महत्वपूर्ण पाइरीडाइन व्युत्पन्न के नाम और सूत्र या औषधीय महत्व नीचे दिया गया है

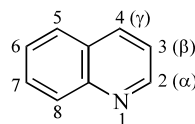
टिप्पणी



घनीभूत वलय

इस वर्ग के दो महत्वपूर्ण सदस्य हैं क्विनोलिन तथा आइसोक्विनोलिन जिनमें बेंजो पाइरीडाइन दोनों हैं।

क्विनोलिन, α , β -बेंजोपाइरीडाइन C_9H_7N



घटना- यह कोलतार (जिससे पहले 1834 में अलग किया गया था) और अस्थि तेल में पाया जाता है। चूंकि यह क्षार के साथ क्विनिन अल्कलॉइड के आसवन द्वारा भी प्राप्त किया गया था, इसलिए इसे क्विनोलिन नाम दिया गया था

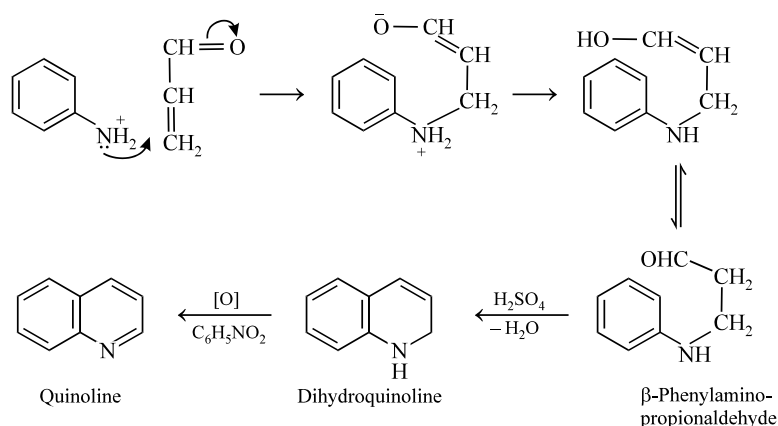
क्विनोलिन नाभिक कई एल्केलाइड्स (क्विनाइन, चिनकॉनाइन आदि), कृत्रिम मलेरिया रोधी (क्लोरोक्विन, प्लास्मोक्विन आदि), पीड़ा नाशक (सिन्कोफिन) और विश्लेषणात्मक अभिकर्मक (ऑक्सीन या 8 हाइड्रोक्सीक्विनोलिन) आदि में मौजूद है।

तैयारी

यह वाणिज्यिक रूप से या तो कोयले के टार के भारी तेल अंश (पाइराइडिन के समान अलगाव) से प्राप्त किया जाता है या फिर कृत्रिम रूप से तैयार किया जाता है।

1. स्क्रूप (Skraup) संश्लेषण- जब एनिलिन, नाइट्रोबेंजीन (या आर्सेनिक अम्ल), ग्लिसरॉल, केंद्रित सल्फ्यूरिक अम्ल और फेरस सल्फेट का मिश्रण गर्म किया जाता है तो क्विनोलिन प्राप्त होता है।

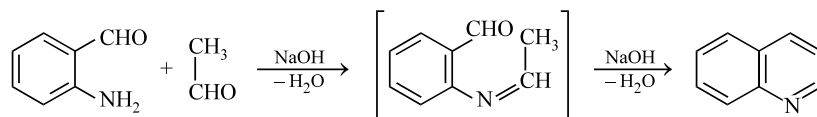
प्रतिक्रिया का तंत्र अनिश्चित है ऐसा माना जाता है कि पहला चरण ग्लिसरॉल को ऐक्रोलीन में परिवर्तित करना है, जिसमें एनिलीन उत्पादन में β -फिनाइललेमिनोप्रोपिओनेलडीहाइड में वृद्धि करता है। इस एल्डिहाइड का कार्बन कार्बोनिल है जो बेंजीन के वलय पर इलेक्ट्रोफिल के रूप में आक्रमण करता है जिसके परिणामस्वरूप डायहाइड्रोक्विनोलाइन का निर्माण होने पर वलय नजदीक हो जाता है। यह नाइट्रोबेंजीन या आर्सेनिक अम्ल द्वारा क्विनोलिन में ऑक्सीकरण किया जाता है।



टिप्पणी

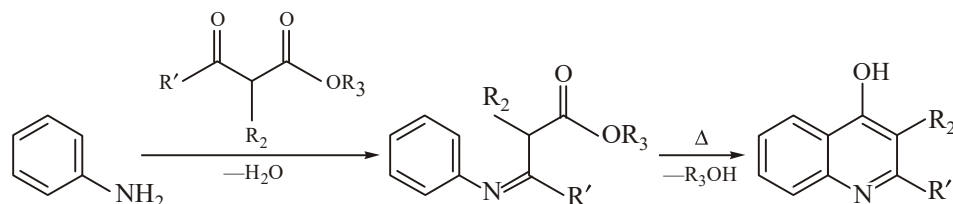
प्रतिस्थापित एनीलाइनों का उपयोग करके प्रतिस्थापित क्विनोलिन प्राप्त किया जा सकता है

2. फ्रेडलैंडर (Friedlander's) का संश्लेषण— जब *o*-एमीनोबेन्जाल्डीहाइड को तनु क्षार की उपस्थिति में एसीटैल्डिहाइड के साथ सघनित किया जाता है, तब क्विनोलाइन बनता है।

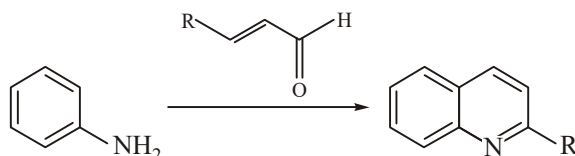


पाइरिडीन वलय में प्रतिस्थापित क्विनोलाइन के व्युत्पन्नों को एसीटैल्डिहाइड के स्थान पर कीटोन्स या प्रतिस्थापित एल्डिहाइड का उपयोग करके प्राप्त किया जा सकता है।

3. कॉनराड (Conrad)–लिम्पच (Limpach) संश्लेषण— β-किटॉस्टर के साथ अनिलिन की प्रतिक्रिया से सिफ (Schiff's) के आधार के माध्यम से हाइड्रॉक्सीक्विनोलिन उत्पन्न होता है।

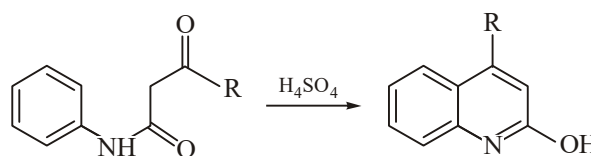


4. डॉएबनर (Doebner)–मिलर (Miller) प्रतिक्रिया— जब अनिलिन के साथ प्रतिक्रिया की जाती है, तो α, β-असंतृप्त कार्बोनिल यौगिक क्विनोलिन देता है



5. नॉर (Knorr) क्विनोलिन संश्लेषण— सल्फ्यूरिक अम्ल के साथ अभिक्रिया पर β-केटोनाइलाइड अंतः आणविक पुनर्विन्यास से 2-हाइड्रॉक्सी क्विनोलिन का निर्माण करते हैं।

टिप्पणी



गुण

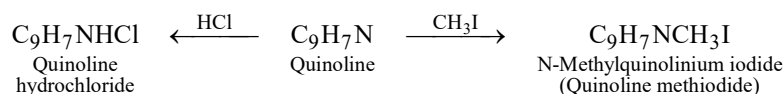
भौतिक गुण

यह b.p. 238°C पर एक रंगहीन द्रव है जो पानी में घुलनशील है परंतु ईथर और अल्कोहल से मिश्रणीय है यह भाप में अस्थिर है और एक अप्रिय गंध है।

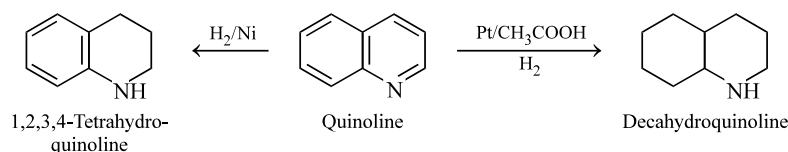
रसायनिक गुण

यह पाइरीडाइन जैसा दिखता है और पाइरीडिन तथा बेंजीन नाभिक दोनों की प्रतिक्रिया प्रदर्शित करता है।

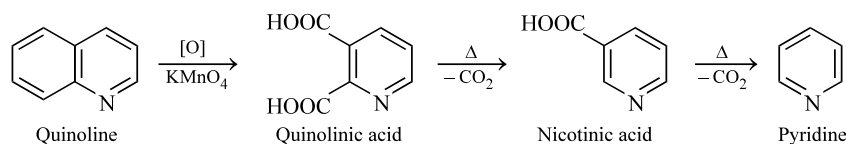
1. क्षारक प्रकृति— क्विनोलिन एक मोनोएसिड तृतीयक क्षार है जो पाइरीडाइन की शक्ति के बराबर है इसके pK_b मूल्य ~ 9.4 हैं। जैसे पाइरीडाइन में चतुर्धातुक लवण होते हैं जिसमें एक अम्ल तथा एल्किल हैलिड्स होते हैं।



2. न्यनीकरण— क्विनोलाइन उत्पादन की (H_2/Ni) उत्प्रेरक कमी 1,2,3,4, टेट्राहाइड्रोक्विनोलिन होती है। तुलनात्मक रूप से स्थिर बेंजीन वलय के कारण डिकैहाइड्रोक्विनोलिन में पूर्ण कमी करना कठिन है परंतु एसिटिक अम्ल में प्लेटिनम उत्प्रेरक के उपयोग से प्राप्त किया जाता है।

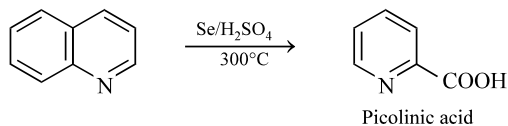


3. ऑक्सीकरण— यह ऑक्सीकरण अभिकारकों के लिए प्रतिरोधी एक स्थिर यौगिक है लेकिन पाइरीडाइन वलय के तुलनात्मक कम इलेक्ट्रॉन घनत्व के कारण बेंजीन वलय के वरीयता पूर्ण ऑक्सीकरण द्वारा पोटेशियम स्थायी बेहतर उत्पादन के साथ सशक्त ऑक्सीकरण द्वारा क्विनोलिनिक अम्ल (α,β -पाइरिडाइडाईकार्बोकिसीलिक अम्ल) की वृद्धि के साथ सशक्त ऑक्सीकरण होता है।



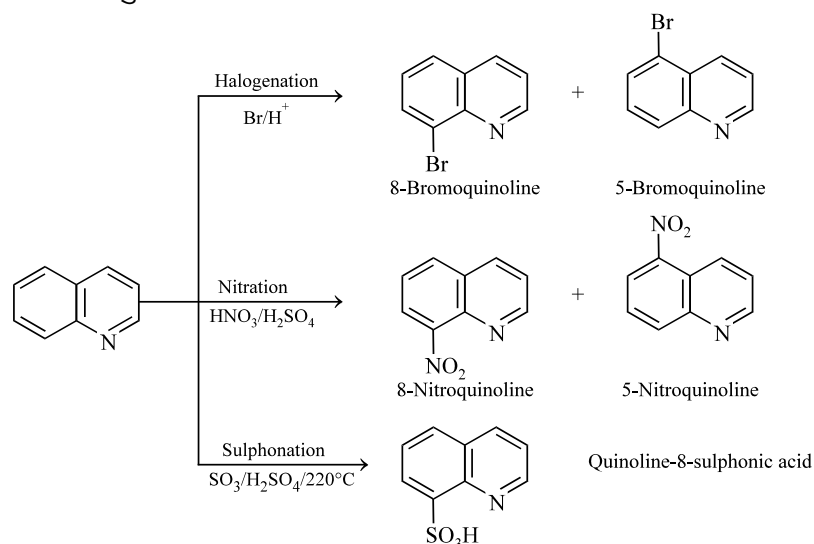
क्विनोलिनिक अम्ल निकोटिनिक अम्ल में डाइकार्बोक्सीलेटेड हो सकता है और अंत में पाइरीडाइन को दिखाया जा सकता है जिससे क्विनोलिन में पाइरीडाइन वलय की उपस्थिति होती है।

सल्फ्यूरिक अम्ल के साथ सेलेनियम द्वारा ऑक्सीकरण पिकोलिनिक अम्ल देता है। विषमचक्रीय (हैट्रोसायक्लिक) यौगिक



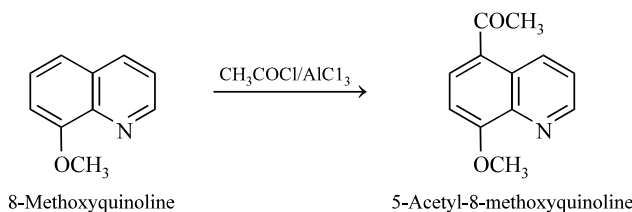
टिप्पणी

4. वैद्युतकणसंचलन प्रतिस्थापन प्रतिक्रियाएं— इसमें वैद्युतकणसंचलन प्रतिस्थापन प्रतिक्रियाएं होती हैं जैसे हैलोजन, नाइट्रेशन, सल्फोनेशन और फ्रीडल-शिल्प (Friedel-Crafts) संबंधी प्रतिक्रियाएं नाइट्रोजन परमाणु के रूप में वैद्युतकणसंचलन प्रतिस्थापन के लिए पाइरीडाइन वलय (*cf.* पाइरिडीन) को निष्क्रिय कर देता है, प्रतिस्थापन बेंजीन की वलय में अधिमानतः 8-स्थिति में होता है, 5-प्रतिस्थापित उत्पाद की छोटी मात्रा के साथ 8-प्रतिस्थापित व्युत्पन्न प्राप्त करने के लिए होता है।



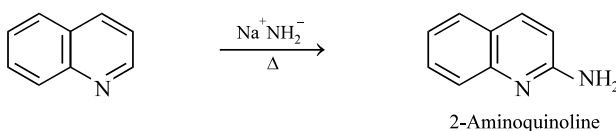
वाष्प चरण ब्रोमिनीकरण 3-ब्रोमोक्विनोलिन देता है और 500 डिग्री सेल्सियस पर उत्पाद मुक्त प्रतिस्थापन प्रतिक्रिया के कारण शायद 2-ब्रोमोक्विनोलिन है।

फ्रीडल-शिल्प प्रतिक्रिया को क्विनोलिन द्वारा एक सक्रिय समूह होने के रूप में दिखाया गया है, जैसे,



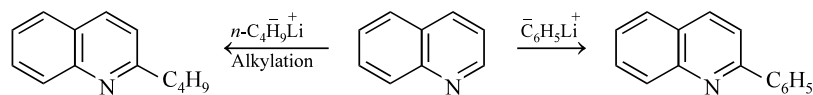
5. न्यूक्लियोफिलिक (वैद्युतकणसंचलन) प्रतिस्थापन प्रतिक्रियाएं— ये पाइरीडाइन वलय में -2 और -4 स्थिति पर होते हैं जो नाइट्रोजन परमाणु (*cf.* पाइरिडाइन) द्वारा इलेक्ट्रॉन की निकासी के कारण इलेक्ट्रॉन की कमी करते हैं।

(1) चिचिबाबिन (सस्चिट्सिबेबिन) (Tschitschibabin) प्रतिक्रिया या संशोधन

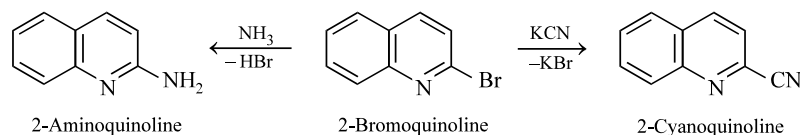


विषमचक्रीय (हैट्रोसायक्लिक) यौगिक (2) क्षारीकरण या अम्लीयकरण

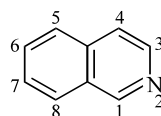
टिप्पणी



(3) हेलोक्विनोलिन में हैलोजेन के न्यूक्लियोफिलिक प्रतिस्थापन— जब क्विनोलिन की 2- या 4-स्थिति में मौजूद हैलोजेन परमाणु न्यूक्लियोफिलिक अभिकर्मकों (cf. पाइरिडाइन) द्वारा आसानी से विस्थापित हो जाते हैं।



आईसोक्विनोलिन 4.5—बेंजोपाइरिडाइन C_9H_7N

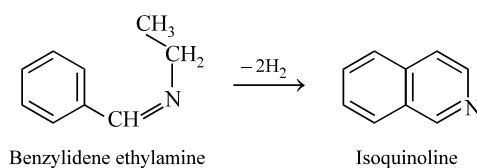


यह हमेशा क्विनोलिन के साथ होता है।

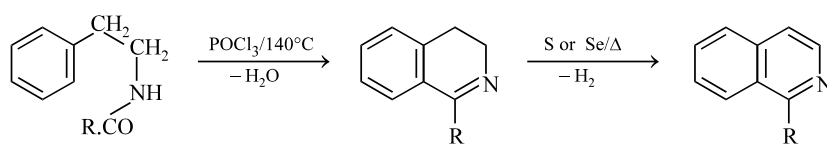
क्विनोलिन से अलग होने के लिए दोनों को उनके सल्फेट्स में बदल दिया जाता है। आइसोक्विनोलिन सल्फेट को इथाइल अल्कोहल से भिन्नात्मक क्रिस्टलीकरण द्वारा अलग किया जाता है जिसमें यह केवल विरल रूप से घुलनशील होता है। आइसोक्विनोलिन नाभिक विभिन्न क्षाररागी (अल्कलॉइड्स) में मौजूद है, जैसे, पैपवेरिन (Papverine) (अफीम क्षाररागी), नार्कोटीन (Narcotine), बेरबेरीन (Berberine) आदि।

उपक्रम

1. यह एक लाल गर्म नलिका के माध्यम से बेंजाइलिडीन—इथाइलेमाइन के वाष्प को पारित करके प्राप्त किया जा सकता है।

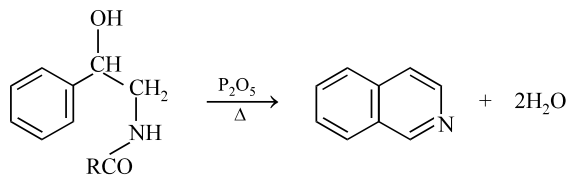


2. बिसक्लर—नेपियरलस्की संश्लेषण जब उच्च तापमान पर फास्फोरस पेंटोक्साइड या निर्जल जस्ता क्लोराइड के साथ β -फिनाइलइथायलेमाइन को गरम किया जाता है या 140 डिग्री सेल्सियस पर फास्फोरिल क्लोराइड या फास्फोरस पेंटाक्लोराइड के साथ, यह 3,4-डिहाइड्रो-जोक्विनोलीन व्युत्पन्न बनाने के लिए साइक्लोहाइड्रेशन से गुजरता है। तो S या Se के साथ डीहाइड्रोजनीकरण पर उत्तरार्द्ध आईसोक्विनोलिन व्युत्पन्न करता है।



स्वयं आईसोक्विनोलिन β -हाइड्रॉक्सी β -फिनाइलइथायलेमाइड से प्राप्त किया जा सकता है।

विषमचक्रीय (हैटरोसायक्लिक)
यौगिक

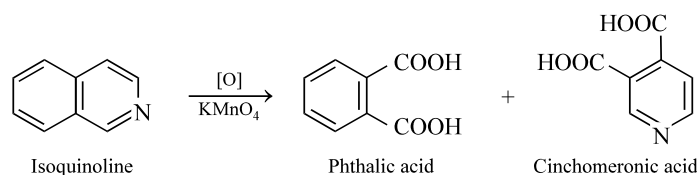


टिप्पणी

गुण

यह m.p. 23 डिग्री सेल्सियस पर बेरंग यौगिक है। यह अपने रासायनिक गुणों में क्विनोलिन जैसा दिखता है। इस प्रकार यह भी एक मोनोएसिड तृतीयक क्षार है, और 1,2,3,4-टेट्राहाइड्रोआईसोक्विनोलिन तक कम हो जाता है। यह वैद्युतकणसंचलन प्रतिस्थापन प्रतिक्रियाओं से गुजरता है जैसे कि नाइट्रेशन और सल्फेशन 5- या 8-स्थिति में, 4-स्थिति में ब्रोमिनेशन से गुजरता है। वैद्युतकणसंचलन प्रतिस्थापन, स्थिति -1 पर सबसे आसानी से होता है।

पोटेशियम परमैंगनेट के साथ ऑक्सीकरण पर यह फथेलिक अम्ल और सिनकोमेरोनिक अम्ल का मिश्रण देता है।



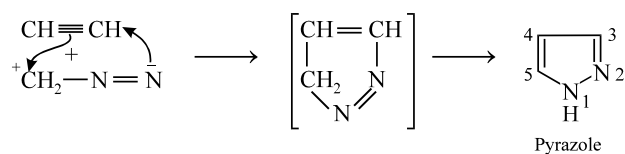
दो या अधिक विषम परमाणुओं से युक्त विषमचक्रीय

पांच सदस्यीय वलय

एजोल्स— दो या अधिक विषम परमाणुओं वाले महत्वपूर्ण हैटरोसायक्लिक, जिनमें से कम से कम एक नाइट्रोजन एक एजोल्स के रूप में जाना जाता है पाइरोजोल और इमिडाजोल प्रत्येक में दो नाइट्रोजन परमाणु होते हैं ऑक्साजोल और आइसोक्साजोल में एक नाइट्रोजन और एक ऑक्सीजन होता है और थायाजोल और आइसोथायाजोल में एक नाइट्रोजन और एक सल्फर है।

पाइराजॉल— यह तब प्राप्त होता है जब एसिटिलीन डायजोमेथेन के ईथर मिश्रण से गुजरता है।

यह m.p. 70 डिग्री सेल्सियस एक बेरंग ठोस है, और 4-स्थान पर सुगंधित यौगिकों की सामान्य विशेषता इलेक्ट्रोफिलिक प्रतिस्थापन प्रतिक्रियाओं को दर्शाता है।



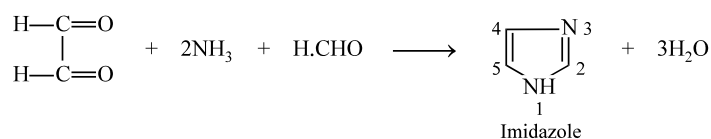
ऐन्टिपायरिन— फेनाजोन (या 2,3-डाइमिथाइल-1-फिनाइलपाइराजोल-5-वन) एक महत्वपूर्ण है पाइरोजोल के व्युत्पन्न और एक ज्वरनाशक या एंटीपायरेटिक दवा के रूप में उपयोग किया जाता है।

स्व-अधिगम
पाठ्य सामग्री

विषमचक्रीय (हेट्रोसायक्लिक) यौगिक

टिप्पणी

इमीडाजोल— यह पाइरोजोल के साथ आइसोमेरिक है और प्यूरीन न्यूक्लियस में और हिस्टिडीन में होता है—एक आवश्यक अमीनो अम्ल है। इमीडाजोल या इसके व्युत्पन्न को α -डाईकार्बोनल यौगिक, एक एल्डिहाइड और अमोनिया की प्रतिक्रिया से प्राप्त किया जाता है।



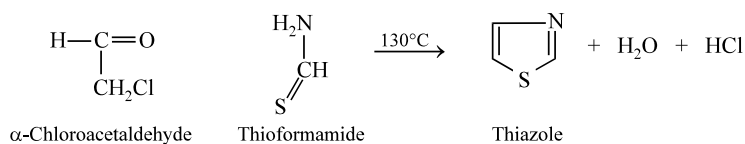
यह एक ठोस, m.p. 90 डिग्री सेल्सियस और पाइरोजोल के समान इलेक्ट्रोफिलिक प्रतिस्थापन प्रतिक्रियाओं से गुजरता है।

इसका महत्वपूर्ण व्युत्पन्न हिस्टिडीन जैसे आवश्यक अमीनो अम्ल हैं। हिस्टिडाइन (हिस्टामाइन) का डिकार्बोलाइजेशन उत्पाद लगभग हर प्रकार के ऊतकों में एलर्जी पैदा करता है।



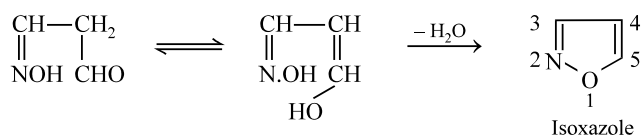
ऑक्साजोल और आईसोक्साजोल, थायाजोल और आइसोथायाजोल— 1, 2-स्थिति में ऑक्सीजन और नाइट्रोजन वाले पांच सदस्यीय हेट्रोसायक्लिक को आइसोक्साजोल के रूप में जाना जाता है, जबकि 1,3-स्थिति में होने वाले लोगों को ऑक्साजोल के रूप में जाना जाता है। इसी सल्फर-नाइट्रोजन के तुल्यरूप को आइसोथायाजोल (1,2-) और थायाजोल (1,3) के रूप में जाना जाता है।

अम्ल एमाइड या थायोएसिड के साथ α -क्लोरोकार्बोनाइल यौगिक को प्रतिक्रिया करके ऑक्सीजोल या थायाजोल का गठन किया जा सकता है।



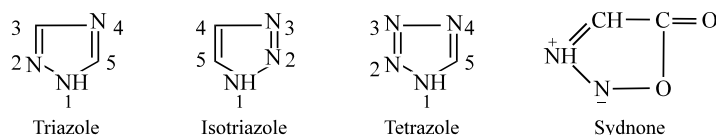
थायाजोल b.p. 117 डिग्री सेल्सियस पर एक तरल है थायाजोल वलय संरचना वाले महत्वपूर्ण पदार्थ विटामिन B₁ और एंटीबायोटिक पेनिसिलिन हैं।

आईसोक्साजोल 1,3- डाइकार्बोनाइल यौगिकों के मोनो-ऑक्साइम को गर्म करके प्राप्त किया जाता है



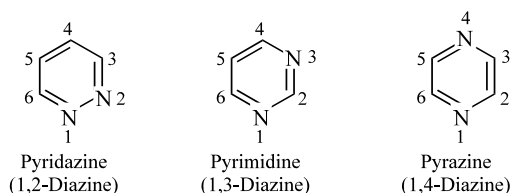
बेंजोओक्साजोलोन व्युत्पन्न को विभिन्न पौधों में रोग प्रतिरोधक क्षमता प्रदान करने के लिए पाया गया है।

ट्रायजोल, टेट्राजोल 3- और 4-नाइट्रोजन और साइडोनोन (Sydnones) वाले दो विषमचक्रीय (हैट्रोसायक्लिक) नाइट्रोजन और एक ऑक्सीजन भी होते हैं। यौगिक



छह सदस्यीय वलय

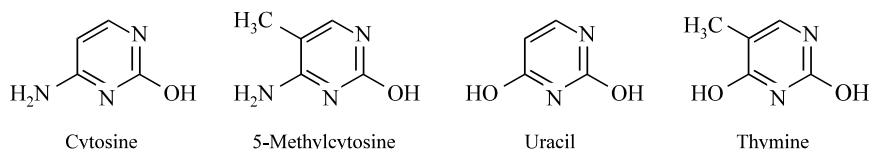
दो नाइट्रोजन परमाणुओं वाले तीन छह-सदस्यीय हैट्रोसाइक्लिक पाइरिडाजिन, पाइरीमिडीन और पाइराजिन हैं जो क्रमशः 1, 2-, 1, 3- और 1, 4 - डायजेन्स हैं।



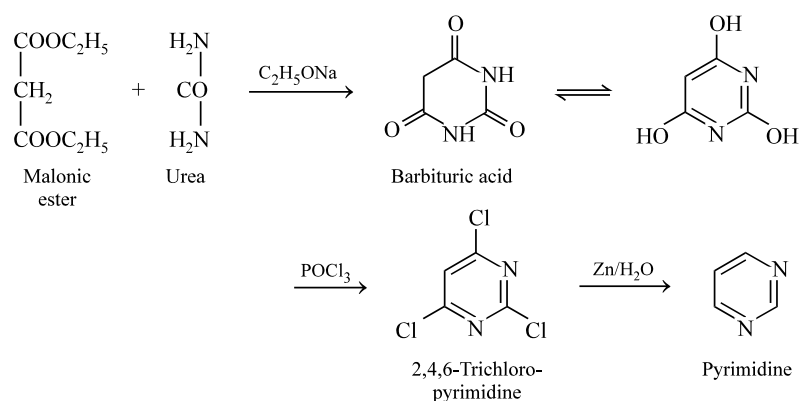
इनमें से पाइरीमिडीन सबसे महत्वपूर्ण है

पाइरीमिडीन

इसकी वलय प्रणाली प्यूरीन, बार्बिटुरेट्स और न्यूक्लिक अम्ल में होती है। न्यूक्लियोप्रोटीन से प्राप्त न्यूक्लिक अम्ल के हाइड्रोलिसिस से प्यूरीन, D-राइबोज या 2-डीऑक्सी-D-राइबोज और फॉस्फोरिक अम्ल के अलावा चार महत्वपूर्ण पाइरीमिडीन व्युत्पन्न साइटोसिन, 5-मिथाइलसाइटोसिन, यूरेसिल और थायमिन मिलते हैं।



पायरीमिडीन को निम्न चरणों के माध्यम से, बार्बिट्युरिक अम्ल से तैयार किया जा सकता है, जो कि मलेरिया एस्टर और यूरिया के संघनन द्वारा प्राप्त किया जाता है।



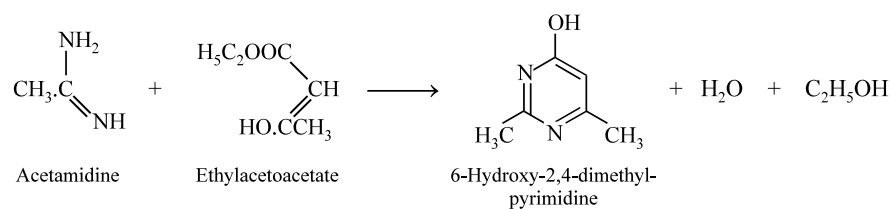
प्रतिस्थापित मेलोनिक एस्टर का उपयोग करके – प्रतिस्थापित पायरीमिडीन प्राप्त किया जा सकता है।

पायरीमिडीन व्युत्पन्न तैयार करने के लिए एक अन्य सामान्य विधि में β -डाइकार्बोनाइल यौगिक और एक एमिडीन ($C=O$ के स्थान पर $C=NH$ श्रृंखला होने के बीच संक्षेपण शामिल है।

टिप्पणी

विषमचक्रीय (हैट्रोसायक्लिक)
यौगिक

टिप्पणी

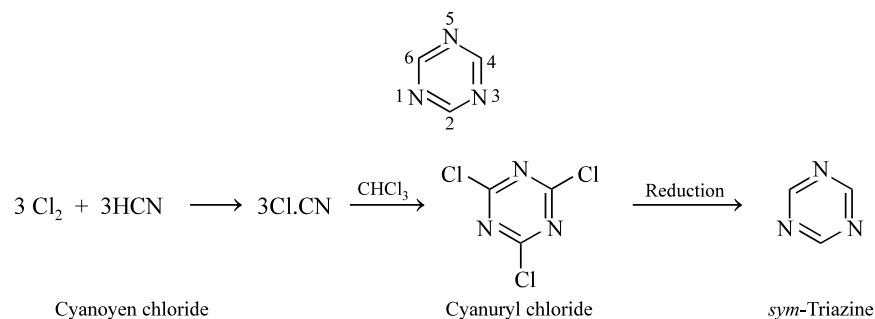


यह POCl_3 के साथ अभिक्रिया के द्वारा आसानी से 2,4-डाइमिथाइलपाइरीमिडिन में परिवर्तित किया जा सकता है और फिर इसी हेलो-व्युत्पन्न को कम कर सकता है

पाइरिमिडीन इसके व्यवहार में पाइरिडाइन जैसा दिखता है। हालांकि, वलय में दो नाइट्रोजन परमाणुओं की उपस्थिति के कारण यह इलेक्ट्रोफिलिक सुगन्धित प्रतिस्थापन की ओर अत्यधिक निष्क्रिय हो जाता है लेकिन न्यूक्लियोफिलिक प्रतिस्थापन प्रतिक्रिया तुरंत होती है।

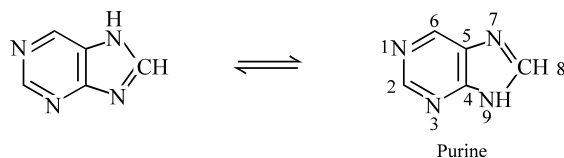
1,3,5-ट्राइजिन या *sym*-ट्राइजीन

sym-ट्राइजीन व्युत्पन्न महत्वपूर्ण कीटनाशक, हर्बिसाइड्स, कृत्रिम प्रतिक्रियाशील रंजक और प्रकाशीय सफेद कारक हैं ये व्युत्पन्न क्लोरोफॉर्म विलायक का उपयोग करते हुए हाइड्रोजन साइनाइड के साथ क्लोरिन की प्रतिक्रिया द्वारा प्राप्त किए गए सियान्युरल क्लोराइड से सबसे अधिक तैयार होते हैं। सियान्युरल क्लोराइड के हैलोजन न्यूक्लियोफिल्स जैसे अमाइन, अल्कोहल आदि से आसानी से विस्थापित हो जाते हैं।



संघनित विषम वलय के साथ विषमचक्रीय

दो संघनित विषमचक्रीय वलयों वाले यौगिकों का सबसे महत्वपूर्ण वर्ग प्यूरिस है वे एक पाइरिमिडीन और एक इमीडाजोल वलय और इच्छा दोनों होते हैं अगले अध्याय में चर्चा की जाएगी।



अपनी प्रगति जांचिए

1. विषमचक्रीय यौगिकों को परिभाषित करें।
2. पांच-सदस्यीय संघनित विषमचक्रीय यौगिकों का नामकरण किस तरह किया जाता है।
3. छह-सदस्यीय संघनित विषमचक्रीय यौगिक क्या हैं?

5.5 अपनी प्रगति जांचिए प्रश्नों के उत्तर

1. वलय सदस्य के रूप में कार्बन के अलावा कम से कम एक परमाणु युक्त चक्रीय यौगिकों को विषमचक्रीय यौगिकों के रूप में जाना जाता है। हालांकि दो या दो से अधिक सहसंयोजक बंध बनाने में सक्षम कोई भी परमाणु एक वलय का सदस्य हो सकता है लेकिन अभी तक सबसे अधिक पाए जाने वाले हेट्रोसाइक्लिक यौगिकों में हेट्रो परमाणुओं के रूप में केवल नाइट्रोजन, ऑक्सीजन और सल्फर (गंधक) होते हैं।

विषमचक्रीय वलय पद्धति जैसे, इपाक्साइड, γ - या δ -लैक्टोन आदि को उनके वलय पद्धति की सापेक्ष अस्थिरता और सुगंधित गुण की कमी के कारण विषमचक्रीय यौगिकों के रूप में नहीं माना जाता है। एक कार्बन के स्थान पर वलय में विषम परमाणु का परिचय, तनाव संबंध को महत्वपूर्ण रूप से परिवर्तन नहीं होता है। इसलिए सबसे स्थिर विषमचक्रीय यौगिक पांच या छह सदस्यीय वलय होते हैं (बेयर का स्ट्रेन सिद्धांत देखें)। इस प्रकार विषमचक्रीय यौगिकों को उन यौगिकों के रूप में भी परिभाषित किया जा सकता है जिनमें पाँच या छः सदस्यीय वलय होते हैं, कम से कम एक हेट्रो परमाणु को वलय सदस्य के रूप में, जो अपेक्षाकृत स्थिर होते हैं और सुगंधित गुण का दर्शाते हैं।

2. वलय परमाणुओं को संख्याओं द्वारा क्रमांकित किया जाता है जिससे विषम परमाणु को सबसे कम संख्या मिलती है। वैकल्पिक रूप से विषम परमाणु के निकटतम कार्बन परमाणुओं को α - द्वारा नामित किया जाता है – जबकि उनके बगल में β -कार्बन परमाणुओं के रूप में। प्रतिस्थापन के लिए दो उपलब्ध पदों (जैसे, α - और β -) के कारण वे एक-प्रतिस्थापन पर दो समावयवता बनाने में सक्षम हैं। प्रतिस्थापन में चार प्रतिस्थापनीय समावयवता की संख्या संभव है यदि दो प्रतिस्थापन एक जैसे और छह अलग-अलग हों।
3. छह-सदस्यीय वर्ग का सबसे महत्वपूर्ण सदस्य जिसमें एक विषम परमाणु पाइरीडाइन है। पाइरीडाइन नाभिक कई प्राकृतिक उत्पादों यथा एल्कलॉइड (हेमलोक से कोइन, तंबाकू से निकोटीन, काली मिर्च से पिपेरिन); की एक संख्या में मौजूद है विटामिन (पायरोडॉक्सिन या विटामिन B_6 , निकोटिनिक एसिड या नियासिन); न्यूक्लिक एसिड के न्यूक्लियोटाइड्स (डिपोस्फोप्रिडीन न्यूक्लियोटाइड या डीपीएन, ट्राइफॉस्फोराइडिन न्यूक्लियोटाइड या टीपीएन) आदि। एक अन्य दिलचस्प यौगिक जिसमें पिरिडीन रिंग होती है, वे हैं – और – यूकेनीज (स्थानीय एनेस्थेटिक्स, कोरैमाइन (श्वसन उत्तेजक), डिमरोल (एनाल्जेसिक), एंटोनियाजिड (एंटीट्यूबर), 2,2-द्विध्रुवीय (विश्लेषणात्मक अभिकर्मक) आदि।

टिप्पणी

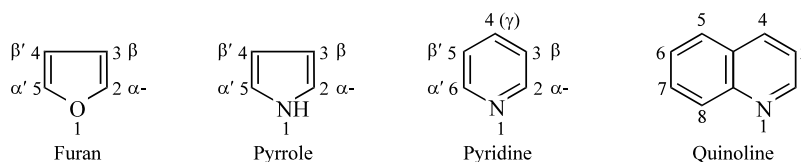
5.6 सारांश

- वलय सदस्य के रूप में कार्बन के अलावा कम से कम एक परमाणु युक्त चक्रीय यौगिकों को विषमचक्रीय यौगिकों के रूप में जाना जाता है। हालांकि दो या दो

टिप्पणी

से अधिक सहसंयोजक बंध बनाने में सक्षम कोई भी परमाणु एक वलय का सदस्य हो सकता है लेकिन अभी तक सबसे अधिक पाए जाने वाले हेट्रोसाइक्लिक यौगिकों में हेट्रो परमाणुओं के रूप में केवल नाइट्रोजन, ऑक्सीजन और सल्फर (गंधक) होते हैं।

- विषमचक्रीय वलय पद्धति जैसे, इपाक्साइड, γ - या δ -लैक्टोन आदि को उनके वलय पद्धति की सापेक्ष अस्थिरता और सुगंधित गुण की कमी के कारण विषमचक्रीय यौगिकों के रूप में नहीं माना जाता है। एक कार्बन के स्थान पर वलय में विषम परमाणु का परिचय, तनाव संबंध को महत्वपूर्ण रूप से परिवर्तन नहीं होता है। इसलिए सबसे स्थिर विषमचक्रीय यौगिक पांच या छह सदस्यीय वलय होते हैं (बेयर का स्ट्रेन सिद्धांत देखें)। इस प्रकार विषमचक्रीय यौगिकों को उन यौगिकों के रूप में भी परिभाषित किया जा सकता है जिनमें पाँच या छः सदस्यीय वलय होते हैं, कम से कम एक हेट्रो परमाणु को वलय सदस्य के रूप में, जो अपेक्षाकृत स्थिर होते हैं और सुगंधित गुण का दर्शाते हैं।
- उपसर्गों और प्रत्ययों के संयोजन के समय उपसर्गों के टर्मिनल 'a' को आमतौर पर हटा दिया जाता है। यदि एक से अधिक विषम परमाणु उपस्थित हैं, तो उपसर्गों को वरिष्ठता के क्रम अर्थात् ऑक्सा (oxa)- पहले, फिर थाया (thai)- आदि में रखा जाता है।
- वलय की स्थिति को संख्या सूचक चिह्नों (या ग्रीक अक्षरों) द्वारा निर्दिष्ट किया जाता है। साधारण विषमचक्रीयों जिसमें एक विषम परमाणु होता है, को इस तरह से गिना जाता है कि विषम परमाणु को अंक 1 (या सबसे कम संख्या) मिलता है और अंकों को दक्षिणावर्त दिशा में जारी रखा जाता है। जब यूनानी अक्षरों का उपयोग किया जाता है तो विषम अणु के आगे की स्थिति को α -के नाम से अभिहित या निर्दिष्ट किया जाता है और उसके बाद β - तथा इसी प्रकार के अन्य अक्षरों का प्रयोग किया जाता है।



- केवल एक विषम परमाणु वाले इस समूह के महत्वपूर्ण सदस्य थियोफीन, पायरोल और फुरान हैं। समान्य मात्रा में कोल टार में थियोफीन और पाइरोले होता है। थायोफिन शेल तेल और पायरोल हड्डी के तेल में भी होता है। फर्न पाइन-वुड के आसवन में मौजूद है। प्राकृतिक रूप से पाए जाने वाले पदार्थों जैसे कि, क्लोरोफिल, हेमिन, सायनोकोबालामिन (विटामिन बी 12 (B_{12})), ऑक्सिन, एल्कलॉइड आदि में पायरोल वलय प्रणाली होता है।
- वलय परमाणुओं को संख्याओं द्वारा क्रमांकित किया जाता है जिससे विषम परमाणु को सबसे कम संख्या मिलती है। वैकल्पिक रूप से विषम परमाणु के निकटतम कार्बन परमाणुओं को α - द्वारा नामित किया जाता है – जबकि उनके बगल में β -कार्बन परमाणुओं के रूप में। प्रतिस्थापन के लिए दो उपलब्ध पदों (जैसे, α - और β -) के कारण वे एक-प्रतिस्थापन पर दो समावयवता बनाने

में सक्षम हैं। प्रतिस्थापन में चार प्रतिस्थापनीय समावयवता की संख्या संभव है यदि दो प्रतिस्थापन एक जैसे और छह अलग-अलग हों।

विषमचक्रीय (हेट्रोसायक्लिक)
यौगिक

- यह थायोफिन और फ्यूरान का नाइट्रोजन एनालॉग है। यह कोयला टार और हड्डी (अस्थि) के तेल में होता है। यह एक महत्वपूर्ण पांच सदस्यीय विषमचक्रीय है क्योंकि इसका नाभिक प्राकृतिक रूप से पाए जाने वाले पदार्थों की एक बड़ी संख्या में होता है।
- छह-सदस्यीय वर्ग का सबसे महत्वपूर्ण सदस्य जिसमें एक विषम परमाणु पाइरीडाइन है। पाइरीडाइन नाभिक कई प्राकृतिक उत्पादों यथा एल्कलॉइड (हेमलोक से कोइन, तंबाकू से निकोटीन, काली मिर्च से पिपेरिन); की एक संख्या में मौजूद है विटामिन (पायरोडॉक्सिन या विटामिन B₆, निकोटिनिक एसिड या नियासिन); न्यूक्लिक एसिड के न्यूक्लियोटाइड्स (डिपोस्फोप्रिडीन न्यूक्लियोटाइड या डीपीएन, ट्राइफॉस्फोराइडिन न्यूक्लियोटाइड या टीपीएन) आदि। एक अन्य दिलचस्प यौगिक जिसमें पिरिडीन रिंग होती है, वे हैं – और – यूकेनीज (स्थानीय एनेस्थेटिक्स, कोरैमाइन (श्वसन उत्तेजक), डिमरोल (एनाल्जेसिक), एंटोनियाजिड (एंटीट्यूबर), 2,2-द्विध्रुवीय (विश्लेषणात्मक अभिकर्मक) आदि।

टिप्पणी

5.7 मुख्य शब्दावली

- **विषमचक्रीय यौगिक** : वलय सदस्य के रूप में कार्बन के अलावा कम से कम एक परमाणु युक्त चक्रीय यौगिकों को विषमचक्रीय यौगिकों के रूप में जाना जाता है। हालांकि दो या दो से अधिक सहसंयोजक बंध बनाने में सक्षम कोई भी परमाणु एक वलय का सदस्य हो सकता है लेकिन अभी तक सबसे अधिक पाए जाने वाले हेट्रोसाइक्लिक यौगिकों में हेट्रो परमाणुओं के रूप में केवल नाइट्रोजन, ऑक्सीजन और सल्फर (गंधक) होते हैं।
- **छह सदस्यीय विषमचक्रीय** : एक आइसोइलेक्ट्रॉनिक विषम परमाणु द्वारा बेंजीन के कार्बन के प्रतिस्थापन को छह-सदस्यीय विषमचक्रीय माना जा सकता है।

5.8 स्व-मूल्यांकन प्रश्न एवं अभ्यास

लघु-उत्तरीय प्रश्न

1. विषमचक्रीय यौगिकों को उदाहरण देकर परिभाषित करें।
2. पांच-सदस्यीय संघनित विषमचक्रीय यौगिकों की व्याख्या करें।
3. छह-सदस्यीय संघनित विषमचक्रीय यौगिकों को परिभाषित करें।

दीर्घ-उत्तरीय प्रश्न

1. विषमचक्रीय यौगिकों क्या हैं? उपयुक्त उदाहरण देकर व्याख्या करें।
2. पांच-सदस्यीय संघनित विषमचक्रीय यौगिकों की व्याख्या उदाहरण देकर करें। इन्हें बनाने की विधि का विवरण और रासायनिक प्रतिक्रियाएं दे।

3. छह-सदस्यीय संघनित विषमचक्रीय यौगिकों की व्याख्या उदाहरण देकर करें।
इन्हें बनाने की विधि का विवरण और रासायनिक प्रतिक्रियाएं दे।

टिप्पणी

5.9 सहायक पाठ्य सामग्री

- Bhagchandani, Dr. P. 2019. कार्बनिक रसायन विज्ञान (*Organic Chemistry*), For BSc First Year (Hindi). Agra (U.P.): Sahitya Bhawan Publications.
- Finar, I. L. 2016. कार्बनिक रसायन विज्ञान (*Organic Chemistry*), Vol. I (Hindi). Noida (U.P.): Pearson Education, India.
- Tewari, K. S. and N. K. Vishnoi. 2017. *A Textbook of Organic Chemistry*, 4th Edition. Noida (U.P.): Vikas Publishing House Pvt. Ltd.
- March, Jerry. 1992. *Advanced Organic Chemistry – Reactions, Mechanisms and Structure*, 4th Edition. New York: John Wiley & Sons.
- Sykes, P. 1986. *A Guide Book to Mechanisms in Organic Chemistry*, 6th Edition. Essex: Longmans Scientific & Technical.
- Mukherji, S.M. and S.P. Singh. 1984. *Reaction Mechanism in Organic Chemistry*, 3rd Edition. London: MacMillan.
- Finar, I. L. 2000. *Organic Chemistry*, Vol. I & II, 5th Edition. Singapore: Pearson Education Asia Pvt. Ltd.
- Pine, S.H., J.B. Hendrickson, D.J. Cram and G.S. Hammond. 1980. *Organic Chemistry*, 4th Edition. New York: McGraw-Hill Company.
- Mehta, P. and M. Mehta. 2005. *Organic Chemistry*. New Delhi: Prentice Hall of India.
- Kalsi, P.S. 2000. *Organic Reactions and Their Mechanisms*, 2nd Edition. New Delhi: New Age International Pvt. Ltd.