

मण्डल संरचना साइक्लोपैराफिन
(Ring formation) (Cycloparaffins)

कुछ यौगिकों के कार्बन परमाणु परस्पर मण्डल के आकार में सम्बन्धित रहते हैं। कार्बन के इस मण्डल के उपस्थिति के कारण यह यौगिक अणु के अन्दर अलग अलग परमाणुओं या मूलों के विभिन्न स्थान पर होने के कारण तरह तरह के समावयवी (isomers) बनाते हैं। इन मण्डलाकार यौगिकों के बनाने की विधि, इनकी स्थिरता (stability) तथा इनकी प्रतिक्रिया-शीलता के विषय में जानना अत्यन्त आवश्यक है। इस अध्याय में ऐसे मण्डलदार यौगिकों के बनाने की विधि, उनके गुणों तथा उनके विन्यास तुल्यावयवता (Stereo-isomerism) पर विचार किया जायेगा।

रिंग साइक्लिक यौगिक (alicyclic compounds) :- इन्हें पॉलीमिथाइलीन (polymethylenes), साइक्लो पैराफिन (cycloparaffins) या नेफ्थीन (naphthenes) भी कहते हैं। यदि किसी साधारण पैराफिन के नाम के आगे साइक्लो लगा दिया जाय तो उतने ही कार्बन परमाणुओं के मण्डलदार यौगिक का नाम बन जायेगा। इस तरह तीन, चार, पाँच, छः और सात कार्बन परमाणु वाले रिंग साइक्लिक यौगिकों को क्रमशः साइक्लो-प्रोपेन, साइक्लो-ब्यूटेन, साइक्लो-पेन्टेन, साइक्लो-हेक्सेन और साइक्लो-हेप्टेन कहते हैं।

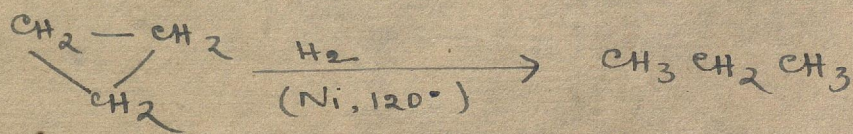
बहुत से फूलों की सुगन्ध इस रिंग साइक्लिक यौगिकों के उपस्थिति के कारण होती है। कपूर तथा तथा टर्पेन्टाइन में उपस्थित सुगन्धित पदार्थ भी इन्हीं प्रकार के यौगिक हैं। प्रकृति के इन सुगन्धित पदार्थों में जो कार्बन का मण्डल होता है वह कभी कभी बहुत बड़ा होता है। कस्तूरी तथा सिवेटोन (Civetone) नामक पदार्थों में इस मण्डल में क्रमशः १४ और १७ कार्बन परमाणु होते हैं।

साधारण साइक्लोपैराफीन के भौतिक गुण निम्न - (Table)
में दिखाये गये हैं :

साइक्लोपैराफीन के भौतिक गुण

नाम	प्राकार (Structure)	M.P. °C	B.P. °C	दाह का अणु-ताप (Kg. cal.) [molecular heat of combustion]
साइक्लोप्रोपेन	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2 \end{array}$	जैस	-33°	505.5
साइक्लोब्यूटेन	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \end{array}$	तरल	11-12°	662.5
साइक्लोपेण्टेन	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \quad \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \end{array}$	तरल	49°	997
साइक्लो हेक्सेन	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \end{array}$	+6.4°	81°	939
साइक्लो हेप्टेन	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \quad \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \end{array}$	-12°	117°	1103
साइक्लो अक्टेन	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \end{array}$	+11.5°	148°	-

साइक्लोपैराफीन की स्थिरता :- इनमें साइक्लोप्रोपेन सब से अधिक प्रतिक्रियाशील होता है। यह बहुत से गुराओं में ओलिफिन (olefins) की भांति ~~हो~~ ~~उत्ती~~ होता है। ~~इस~~ यह तीन कार्बन परमाणुओं वाले षण्डल के यौगिक उत्प्रेरक (catalyst) के उपस्थिति में हाइड्रोजन से ~~सुगमता~~ सुगमता से प्रतिक्रिया कर n-पेण्टेन (n-pentane) में बदल जाते हैं :



निम्न प्रकार (double bond) वाले यौगिकों से हाइड्रोजन ब्रोमाइड, ब्रोमीन या सल्फ्यूरिक एसिड सुगमता से प्रतिक्रिया करते हैं उसी प्रकार यह साइक्लोपैराफीन प्रोपेन से भी सुगमता से प्रतिक्रिया करते हैं।

साइक्लोब्यूटेन का मानो हाइड्राक्सी (derivative),
साइक्लोब्यूटेनाल बहुत से गुणों में ~~असहज~~
n - ब्यूटाइल एल्कोहॉल की भांति होता है।

साइक्लोपेन्टेन और साइक्लोहेक्सेन तथा उनके (derivatives) रासायनिक गुणों में प्रायः समान होते हैं। यह ^{क्रमशः} n - पेन्टेन और n - हेक्सेन की भांति ही निष्क्रिय होते हैं। यह हाइड्रोजन ब्रोमाइड, ब्रोमीन, पोटैशियम परब्रेड्नेट या सोजोन किसी से भी प्रतिक्रिया नहीं करते। यह उत्प्रेरक के उपस्थिति तथा अधिक तापक्रम पर भी हाइड्रोजन से प्रतिक्रिया नहीं करते। इस तरह यह साइक्लोब्यूटेन से भी कम क्रियाशील होते हैं।

साइक्लोहेप्टेन, साइक्लोऑक्टेन और साइक्लोनोनेन के मण्डल से बनाना कठिन है और यह यौगिक शीघ्र ही कम कार्बन परमाणु के मण्डल में परिवर्तित हो जाते हैं। दस कार्बन परमाणुओं से लेकर प्रागे के मण्डल बनाना पुनः सरल है और यह मण्डल उच्चः स्थाई (stable) होते हैं।

बायर का तनाव सिद्धान्त (Baeyer Strain Theory) :-

जॉलीमिथाइलीन की स्थिरता को स्पष्ट करने के लिये 1885 में रडॉल्फ वास बायर ने एक सिद्धान्त ~~सूत्र~~ बनाया। इस सिद्धान्त द्वारा दो, तीन, चार और पाँच कार्बन परमाणु के मण्डल वाले जॉलीमिथाइलीन की स्थिरता अच्छी तरह समझी जा सकती है। बायर का यह तनाव सिद्धान्त निम्न प्रकार है:

यदि कल्पना की जाय कि कार्बन परमाणु की चारों योजनीयता एक टेट्राहेड्रन (tetrahedron) के केन्द्र से उसके चारों कोणों की दिशा की ओर होती है तो इन योजनीयता के दिशाओं के बीच परस्पर 109°28' का कोण (angle) बनेगा। कार्बनिक यौगिक बनाने में योजनीयता को इन दिशाओं में विक्षेप (deflection) होता जाता है। योजनीयता के दिशा के इस विक्षेप के कारण इन योजनीयता पर तनाव (strain) निर्माण हो जाता है,

Fieser

In 293

और इन में पुनः अपने वास्तविक दिशा में जाने की प्रवृत्ति ~~बनी~~ बनी रहती है। यौगिक बनाने में कार्बन की योजनीयता के दिशा में इसके वास्तविक दिशा से $(109^{\circ}28')$ जितना ही कम विक्षेप होता है, उसके योजनीयता में उतना ही कम तनाव होता है और वह यौगिक उतना ही अधिक स्थिर होता है। इसके विपरीत यदि किसी यौगिक बनने में कार्बन के योजनीयता पर ~~क~~ अधिक तनाव निर्माण होता है तो वह यौगिक ~~अ~~ अस्थिर होता है।

इथाइलीन के दोनो कार्बन परमाणुओं के दो योजनीयता में बराबर ~~अ~~ विक्षेप रहता है। इसलिये इनमें विक्षेप कोण (angle of deflection) $109^{\circ}28'$ का प्राया उपर्यात $54^{\circ}44'$ होगा। साइक्लो प्रोपेन में तीनों कार्बन परमाणु एक (equilateral triangle) के तीनों कोणों पर माने जा सकते हैं। चूंकी इस त्रिकोण के प्रत्येक कोण 60° के होते हैं कार्बन परमाणु के योजनीयता मण्डल बनाने वाली योजनीयता में $\frac{1}{2} (109^{\circ}28' - 60^{\circ}) = +24^{\circ}44'$ विक्षेप होगा। इसी प्रकार प्रागे के अन्य साइक्लो पैराफिन में मण्डल बनाने में ~~म~~ कार्बन की मण्डल बनाने वाली योजनीयता में निम्न ~~अ~~ विक्षेप होता है:

$$\text{साइक्लो ब्यूटेन} = +9^{\circ}44'$$

$$\text{साइक्लो पेण्टेन} = +0^{\circ}44'$$

$$\text{साइक्लो हेक्सेन} = -5^{\circ}16'$$

$$\text{साइक्लो हेप्टेन} = -9^{\circ}33'$$

किसी n कार्बन परमाणुओं वाले साइक्लो पैराफिन के मण्डल बनाने वाली कार्बन की योजनीयता का विक्षेप निम्न सूत्र द्वारा निकाला जा सकता है:

$$\frac{1}{2} \left[109^{\circ}28' - 180 \left(1 - \frac{2}{n} \right) \right]$$

प्रयोग द्वारा भी यही प्रगट होता है कि ऐसे यौगिक जिनमें कार्बन की योजनीयता पर बहुत विक्षेप होता है अस्थिर होते हैं। ~~इथाइलीन~~ ^{इथाइलीन} जिसमें विक्षेप सब से अधिक होता है अत्यन्त उत्तिक्रियाशील होता है। यह बहुत से उत्तिकारकों से ~~अ~~ संयुक्त हो ~~अ~~ तनाव-मुक्त (strain free) एक बन्ध (sing bond)

के यौगिक बना लेता है। ~~इस~~ ^{इथाइ} ~~इथाइलीन~~ के द्वि-बन्ध (double bond) को दो परमाणुओं का मण्डल यौगिक माना जा सकता है। साइक्लोप्रोपेन के तीन परमाणुओं के मण्डल में ~~यदि~~ यद्यपि विक्षेप ~~इथाइलीन~~ ^{इथाइ} के विक्षेप से कम होता है फिर भी इस विक्षेप की मात्रा काफी होती है। इसीलिये साइक्लोप्रोपेन का मण्डल कुछ प्रति कारकों शुद्ध अवश्य जाता है परन्तु यह ~~इथाइलीन~~ ^{इथाइ} के समान क्रियाशील नहीं होता। साइक्लोब्यूटेन में इस विक्षेप की मात्रा साइक्लोप्रोपेन से कम होती है। इसलिये यद्यपि साइक्लोब्यूटेन ~~की~~ ^{का} ~~कुछ~~ ^{कुछ} प्रति कारकों के ~~प्रतिक्रिया~~ ^{प्रतिक्रिया} द्वारा रखा जा सकता है परन्तु यह साइक्लोप्रोपेन ~~की~~ से अधिक स्थाई यौगिक है। साइक्लोपेन्टेन में यह विक्षेप अत्यन्त कम होता है और ~~यह~~ यह यौगिक साधारण पैराफिन की ~~प्रती~~ ही स्थाई होता है।

Fieser
294
p. 7.

दहन-ताप (heat of combustion) के आधार पर साइक्लोपैराफिन की स्थिरता :- यदि साइक्लोपैराफिन के दहन-ताप को देखा जाय तो यह प्रतीत होता है कि इथाइलीन, साइक्लोप्रोपेन, साइक्लोब्यूटेन, साइक्लोपेन्टेन, साइक्लोहेक्सेन और साइक्लोहेप्टेन की स्थिरता इनके ताप-दहन के आधार पर है। C₂ से C₅ तक के साइक्लोपैराफिन में जैसे जैसे विक्षेप कम होता जाता है ^{यौगिक में} प्रति मिथाइलीन शक्ति कम होती जाती है। ~~जैसे~~ जैसे जैसे यौगिक में प्रति मिथाइलीन, शक्ति कम होती जाती है, यौगिक की स्थिरता बढ़ती जाती है।

साइक्लोपैराफिन का दहन ताप :

हाइड्रो कार्बन	इथाइलीन	साइक्लो- प्रोपेन	साइक्लो- ब्यूटेन	साइक्लो- पेन्टेन	साइक्लो- हेक्सेन	साइक्लो हेप्टेन
आणुविक दहन ताप (Kg. cal.)	340	505.5	662.5	797	939	1103
प्रति >CH ₂ दहन-ताप (Kg. cal.)	170	168.5	165.5	159	157	158

यदि बायर तनाव के सिद्धान्त के अनुसार साइक्लोहेक्सेन से प्रागे के हाइड्रोकार्बन के मण्डल बनाने वाले कार्बन परमाणुओं को एक ही (plane) में मानते हुये उनके योजनीयता का विश्लेषण, गणना द्वारा, निकाला जाय तो हम देखते हैं कि इन हाइड्रोकार्बन में विश्लेषण कोण का मूल्य अठण होता है अर्थात् योजनीयता का कोण पहिले से कम नहीं होता बल्कि और फैल जाता है। इस प्रकार योजनीयता के कोण के साधारण कोण से फैलने पर भी उनमें तनाव निर्माण होता है। बायर तनाव सिद्धान्त के अनुसार से यह यौगिक भी अस्थायी होने चाहिये। इस बात का समर्थन इससे होता है कि इन बहुत से परमाणुओं के मण्डल वाले यौगिक प्रकृति में बहुत नहीं मिलते और प्रयोगशाला में भी कठिनाई से बनते हैं।

यद्यपि साइक्लोहेक्सेन और साइक्लोहेप्टेन और साइक्लोपेन्टेन में क्रमशः तनाव बढ़ता जाता है इन में प्रति मिथाइलीन शक्ति की मात्रा में बहुत अन्तर नहीं होता (और इस मूल्य साइक्लोपेन्टेन के मूल्य के पास है)। इसलिये साइक्लोपेन्टेन, साइक्लोहेक्सेन और साइक्लोहेप्टेन स्थिरता में प्रायः समान होते हैं और इनके रासायनिक गुणों के आधार पर इहे पहचानना असम्भव फठिन है।

साची (Sachse) की तनाव मुक्त मण्डल की कल्पना :-

साइक्लोप्रोपेन से ~~अब~~ प्रागे के साइक्लोपैराफिन के स्थाइल के बारे में 1890 में साची ने एक मत रखवा। उन्होंने कहा कि साइक्लोहेक्सेन तथा इसके प्रागे के साइक्लोपैराफिन के मण्डल बनाने वाले कार्बन परमाणु बायर के सिद्धान्त के अनुसार एक ही (plane) ^{यदि कार्बन परमाणु एक ही (plane) में जाकर} नहीं रहते बल्कि तनाव मुक्त (puckered)

(configuration) ग्रहण कर लेते हैं।

यदि साइक्लोहेक्सेन के कार्बन परमाणुओं को दो (planes) में मान लिया जाय तो तनाव से बिलकुल मुक्त दो समरूपी (isomeric) साइक्लोहेक्सेन

Fieser p. 295
fig 20.

बन सकते हैं। इनका रूप बगल के चित्र में दिखाया गया है। एक का आकार बिस्तर (bed) की भाँति होगा और दूसरे का आकार

कुर्सी (chair) या "Z" की भाँति होगा।

पहले साची का यह मत लोगों को मान्य नहीं हुआ। इसका कारण यह था कि साइक्लोहेक्सेन के यह दोनों ^{समावयवी} ~~समरूपी~~ किसी भी प्रकार अलग नहीं किये जा सके। इससे लोगों की यह धारणा हुई कि साची का मत गलत है और ~~साइक्लोहेक्सेन में~~ कार्बन परमाणु दो (planes) में हो कर ~~एक~~ ^{दो} तनाव मुक्त मण्डल नहीं बनाते।

1918 में मोहर (Mohr) ने साची के मत पर पुनः प्रकाश डाला। उन्हें ने देखा कि यदि साची के मत के अनुसार साइक्लोहेक्सेन के दोनों समरूपी का (model) बनाया जाय तो ~~एक~~ एक समरूपी दूसरे समरूपी में सुगमता से परिवर्तित हो सकता है। इस परिवर्तन में एक-बन्धों (single bonds) पर ~~एक~~

(rotation) होता है और साधारण (tetrahedral angle) में थोड़ी दूर के लिये थोड़ा विक्षेप निर्माण होता है। चूँकि साइक्लोहेक्सेन के दो ^{समावयवी} ~~समरूपी~~ सुगमता से एक दूसरे में बदल सकते हैं और ~~सब~~ सम्भवतः ^{इन} ~~दो~~ दोनों ~~समरूपी~~ ^{समावयवियों} में ~~एक~~ बराबर शक्ति होती है इसलिये यह दोनों एक दूसरे से अलग नहीं किये जा सकते।

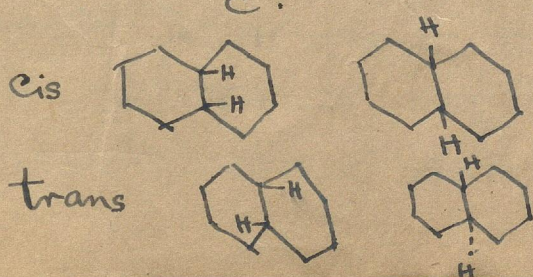
एक ^{समावयवी} ~~समरूपी~~ का दूसरे ^{समावयवी} ~~समरूपी~~ में बदलना डेकाहाइड्रोनेपथेलीन के दशा में इतना सरल नहीं है।

Fieser
p. 295.
Decalin

इसमें दो साइक्लोहेक्सेन मण्डल होते हैं, जो दो कार्बन परमाणुओं द्वारा सम्बन्धित होते हैं। मोहर ने यह ~~कहा~~ कहा कि इस हाइड्रोकार्बन के दो ^{समावयवी} ~~समरूपी~~ होना चाहिये। एक में दोनों साइक्लोहेक्सेन मण्डल "C" के आकार के होंगे और दूसरे में दोनों साइक्लोहेक्सेन "Z" के आकार के होंगे।

Fieser 296
Fig 22.

इनका (model) चित्र में दिखाया गया है। इन्हें निम्न प्रकार भी लिखा जा सकता है:



"C" प्रकार के ~~समरूपी~~ ^{समावयवी} को cis ~~समरूपी~~ ^{समावयवी} कहा जाता है।
 इसमें दो साइक्लो हेक्सेन मण्डल को जोड़ने वाले कार्बन परमाणुओं से लगे दो हाइड्रोजन परमाणु मण्डल के एक ही ओर रहते हैं। ^(structural)

सूत्र में ऐसे परमाणुओं को पूरी लाइन से ^{मण्डल से} सम्बन्धित दिखाया जाता है। इसका अर्थ यह होता है कि यदि यौगिक के मण्डल कागज के - (plane) में

हैं तो यह हाइड्रोजन परमाणु कागज के ऊपर की ओर निकल रहे हैं। "Z" प्रकार के ~~समरूपी~~ ^{समावयवी}

को trans ~~समरूपी~~ ^{समावयवी} भी कहा जाता है। इसमें दोनों मण्डलों को जोड़ने वाले कार्बन परमाणुओं से सम्बन्धित दो हाइड्रोजन परमाणु में एक तो

दोनों मण्डलों के एक ओर होता है और दूसरा दूसरी ओर। इनमें से एक को हाइड्रोजन परमाणु को ~~तो~~ ^{जो ऊपर की ओर निकल रहा है} पूरी लाइन से मण्डल से सम्बन्धित दिखाया जाता है, जिसका ऊपर की

भाँति मतलब यह है कि वह परमाणु कागज के ऊपर की ओर है। ~~फिर~~ ^{हाइड्रोजन परमाणु} दूसरे को बिन्दु द्वारा लाइनों से ~~मण्डल से~~ ^{मण्डल से} मिला दिखाते हैं, इसका मतलब यह है कि वह परमाणु कागज के नीचे

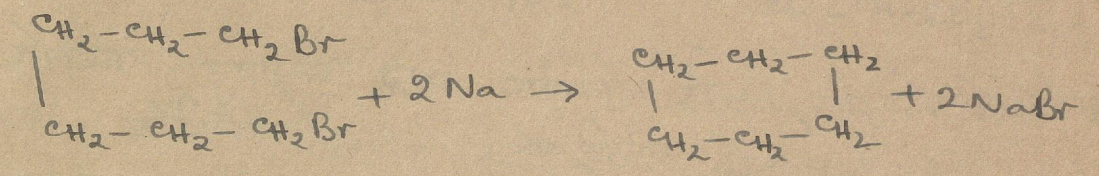
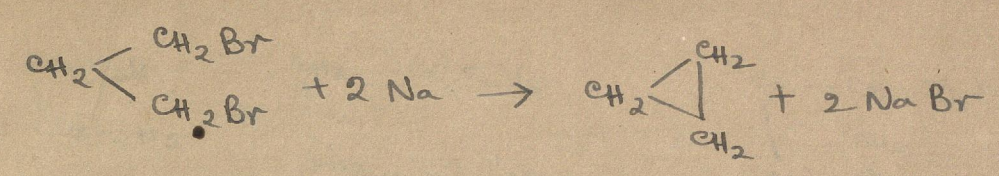
की ओर से सम्बन्धित है।

1925 में हुकेल (Hückel) ने ~~डेकाहाइड्रोनेपथ~~ ^{डेकाहाइड्रोनेपथ} ~~समरूपी~~ ^{समावयवी}

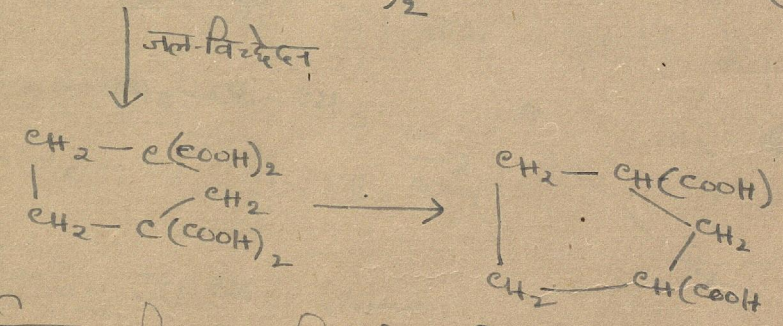
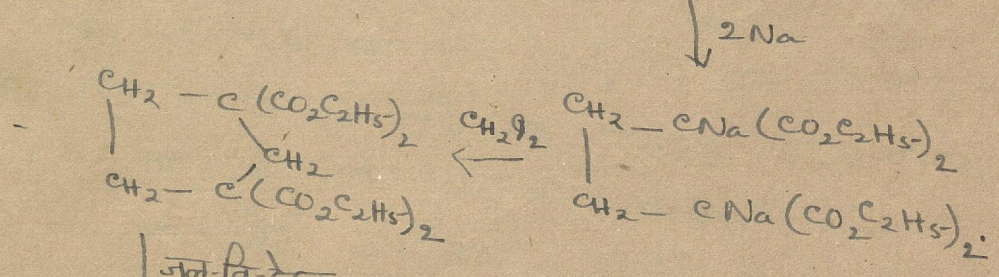
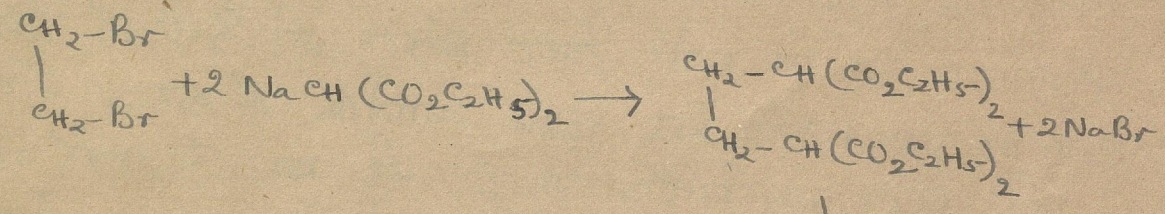
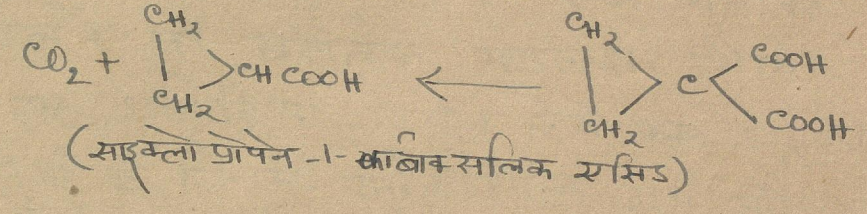
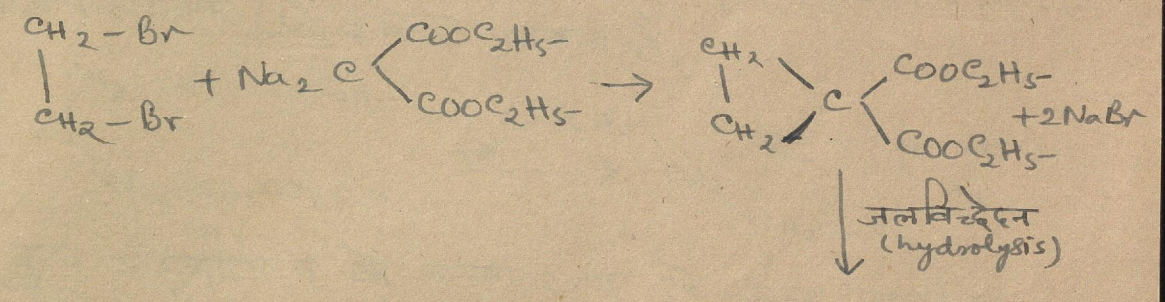
लीन के दोनों ~~समरूपी~~ ^{समावयवी} को अलग किया। यह ~~दोनों~~ ^{दोनों} काफी स्थिर होते हैं और एक ~~समरूपी~~ ^{समावयवी} दूसरे ~~समरूपी~~ ^{समावयवी} में कठिनाई से बदलता है। इन दोनों समरूपी के भौतिक गुण निम्न प्रकार हैं:

	M.P.	B.P.	घनत्व
Cis डेकाहाइड्रोनेपथलीन	-43.3°	194°	0.895
trans डेकाहाइड्रोनेपथलीन	-31.5°	185°	0.870

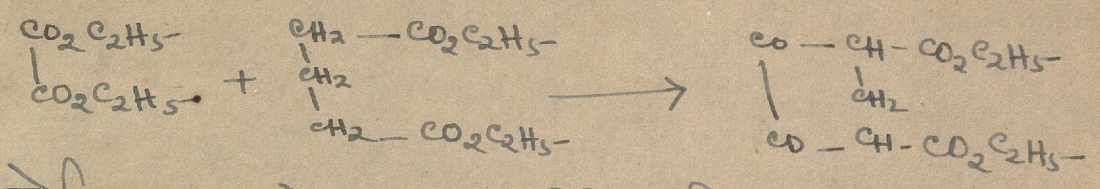
मण्डल दार यौगिक बनाना :- ⁽¹⁾ डाइहेलोजन यौगिक पर, जिसमें दो हेलोजन परमाणु पास पास के कार्बन परमाणुओं से या एक ही कार्बन परमाणु से सम्बन्धित न हों, सोडियम या जिंक के प्रतिक्रिया से मण्डल दार (alicyclic) यौगिक बनते हैं:



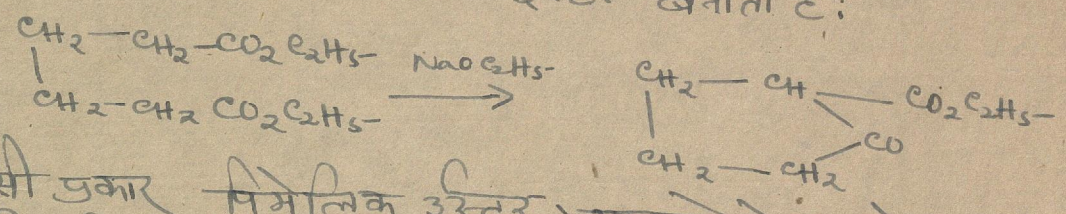
(2) डाइसोडियममैलेनिक ईस्टर या मानो सोडियममैलेनिक ईस्टर पर श्याइलीन ब्रोमाइड के प्रतिक्रिया से भी अलिसाइकलिक (alicyclic) यौगिक बनते हैं:



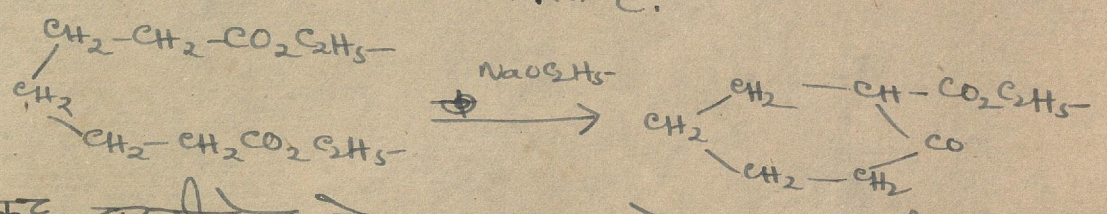
(3) डाइकार्बोक्सलिक एसिड के ईस्टर सोडियम श्याइलेट के उपस्थिति में (condense) हो मण्डलदार कीटोन बनाते हैं। यह प्रतिक्रिया के दो विभिन्न ईस्टरों से हो सकती है, पर इससे एक चक्र के अन्दर क्लॉसा (Claisen condensation) की भाँति प्रतिक्रिया हो सकती है। इस प्रतिक्रिया को डिकमैन और कोम्पा (Dieckmann and Komppa's Synthesis) भी कहते हैं:



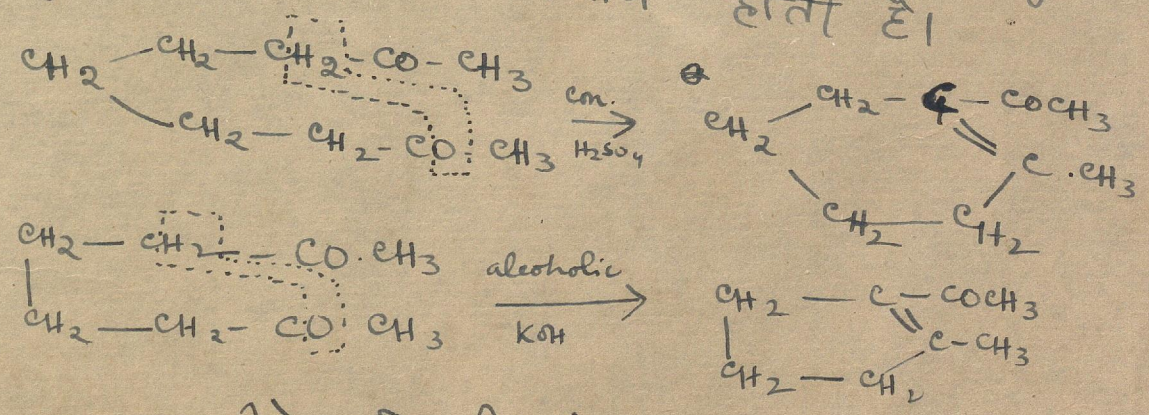
सोडियम इथाइलेट द्वारा सिसिक ईस्टर, साइक्लोपेन्टेनोन-
 (2) - कार्बोसिलिक - (1) ईस्टर बनाता है:



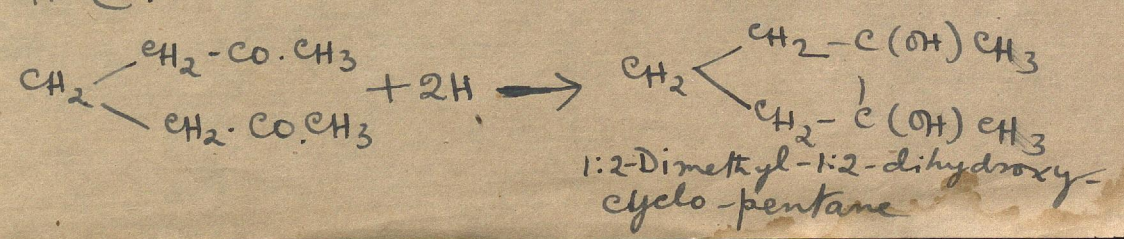
इसी प्रकार मिमेलिक ईस्टर से साइक्लोहेक्सानोन - (2) -
 कार्बोसिलिक - (1) - ईस्टर बनाता है:



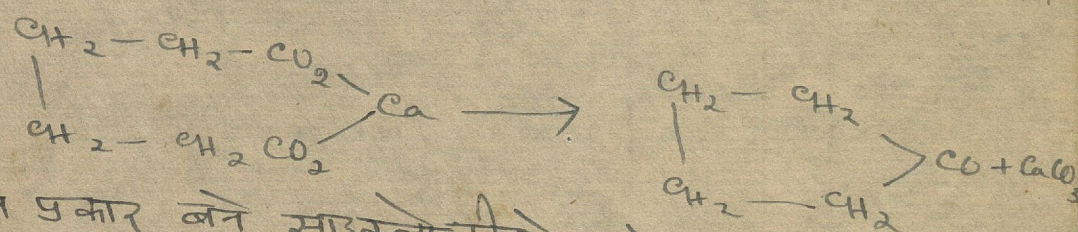
(4) कुछ डाइकीटोन के एक अणु से एक पानी का अणु निकालने पर असंतृप्त षडलदार यौगिक बनते हैं। यह प्रतिक्रिया केवल ऐसे डाइकीटोन के साथ होती है जिनमें कार्बोनिल ग्रुप की स्थिति ऐसी होती है कि उससे र्थाई पाँच या छः परमाणुओं वाले षडल के यौगिक बन सकें। यह साधारणतः तब होता है जब कि दोनों कार्बोनिक ग्रुपों की स्थिति 1:4, 1:5, 1:6 या 1:7 होती है। इस प्रतिक्रिया में अल्फाहालिक अल्कली या सान्द्र सल्फ्यूरिक एसिड जल-शोषक प्रतिकारक (dehydrating reagent) के रूप में उपयोग होती है।



(5) कुछ डाइकीटोन के पिनाकोल (pinacol) अवकरण (reduction) द्वारा भी षडलदार ग्लाइकोल बनते हैं:



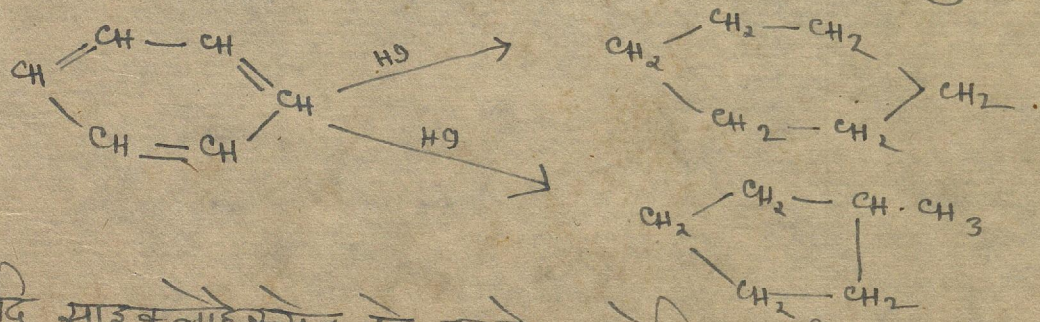
(6) डाइबेसिक एसिड के कैल्शियम लवण का शुष्क स्रवण (dry distillation) करने पर मण्डलदार कीटोन प्राप्त होते हैं। यह प्रतिक्रिया शडिपिक और पिमेलिक एसिड के साथ बहुत अच्छी तरह होती है और स्थाई साइक्लोपेण्टानोन और साइक्लो-हेक्सानोन बनते हैं। अन्य डाइबेसिक एसिडों के साथ भी यह प्रतिक्रिया होती है परन्तु उनमें बने मण्डलदार यौगिक की मात्रा बहुत कम हो जाती है।



इस प्रकार बने साइक्लोकीटोन को प्रवृत्त कर सुगन्धता से साइक्लोपैराफिन बनाया जा सकता है। कैल्शियम के स्थान पर थोरियम के लवणों का उपयोग करते हुये रुजिका (Ruzicka) ने 16 से 30 कार्बन परमाणुओं वाले मण्डल के साइक्लोकीटोन बनाये हैं।

कार्बन मण्डल को दोरा करने की विधि :-

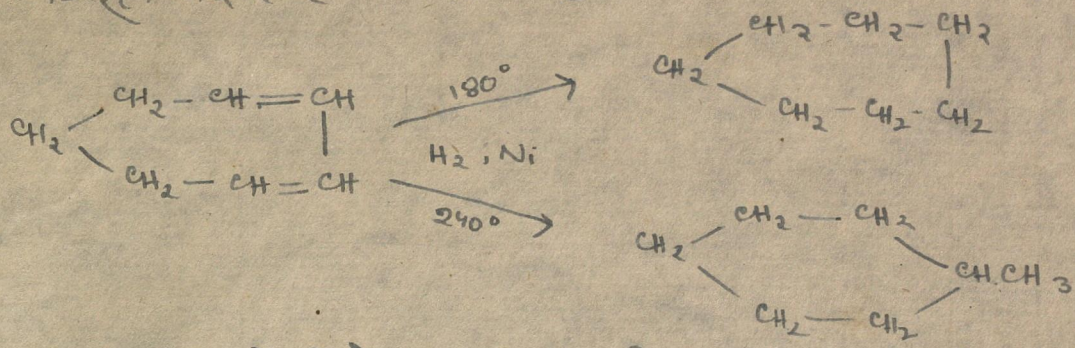
(1) यदि ब्रेञ्जिन के हाइड्रोप्रायोडिक एसिड के साथ 200°-300°C तक गरम किया जाय तो ^{प्रवृत्त होता है और} ~~द्वः~~ और पांच कार्बन परमाणुओं के मण्डल वाले यौगिक बनते हैं। इस तरह साइक्लोहेक्सेन, मिथाइल-साइक्लोपेण्टेन और n-हेक्सेन प्रमुखतः बनते हैं।



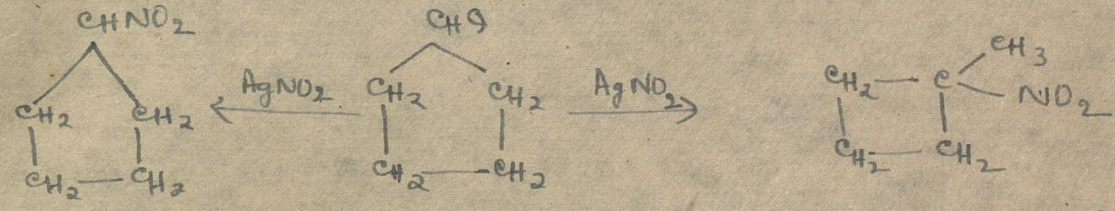
यदि साइक्लोहेक्सेन को हाइड्रोप्रायोडिक एसिड के साथ गरम किया जाय तो मिथाइल साइक्लोपेण्टेन बनता है। यदि साइक्लोहेक्सेन को इसी प्रकार गरम किया जाय तो मिथाइल साइक्लोहेक्सेन और डाइमिथाइल साइक्लोपेण्टेन बनता है।

(2) साइक्लोहेप्टाडाइरिन को निकेल उत्प्रेरक की उपस्थिति में 180°C पर हाइड्रोजन द्वारा प्रवृत्त किया जाय तो साइक्लोहेक्सेन बनता है, परन्तु यदि यही प्रवृत्त 230° - 240°C के बीच किया जाय

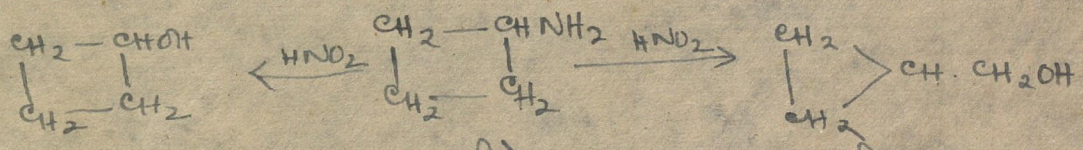
तो मिथाइल साइक्लोहेक्सेन बनता है:



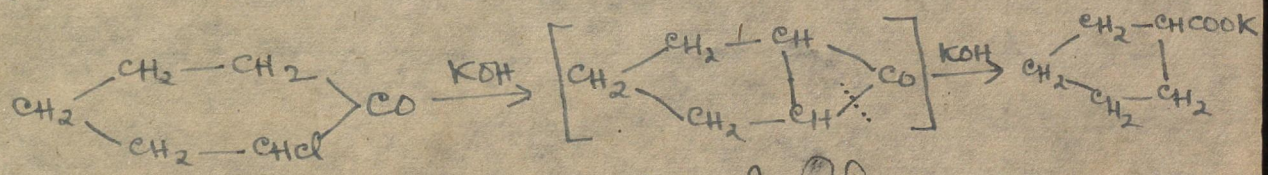
(3) प्राइजे साइक्लोपेन्टेन पर जब सिल्वर नाइट्रेट की प्रतिक्रिया होती है तो कुछ नाइट्रो साइक्लोपेन्टेन और कुछ साइक्लोब्यूटेन का नाइट्रो-
(derivative) बनता है:



(4) साइक्लोब्यूटाइल अमीन पर जब नाइट्रस एसिड की प्रतिक्रिया होती है तो कुछ साइक्लोब्यूटेनाल बनता है और कुछ साइक्लोप्रोपाइल कार्बिनॉल बनता है:

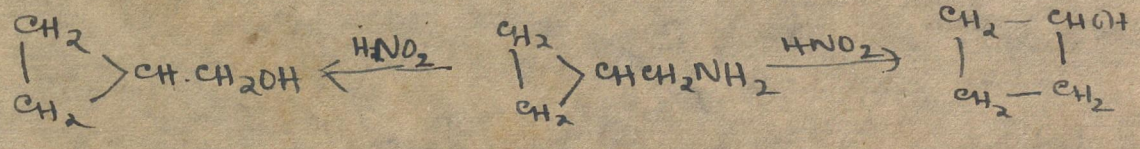


(5) साइक्लो- α -क्लो रोबीटोन पर जब कार्बिक अम्ल की प्रतिक्रिया होती है तो कभी कभी इसका कार्बन मण्डल टूट जाता है। ऐसी अवस्था में पहिले एक द्वि-मण्डल यौगिक बनता है जिसमें एक तूट मिथाइलीन मण्डल होता है। यह साइक्लोप्रोपेन मण्डल जल-विच्छेदन द्वारा खुल जाती है और साइक्लोपेन्टेन के (derivative) बन जाते हैं:

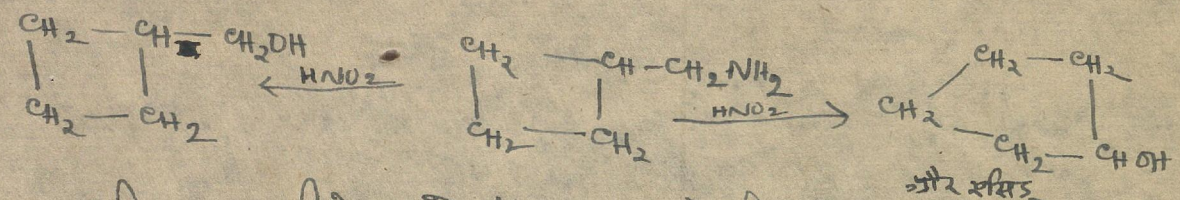


कार्बिन मण्डल को बड़ा करने की विधि :-

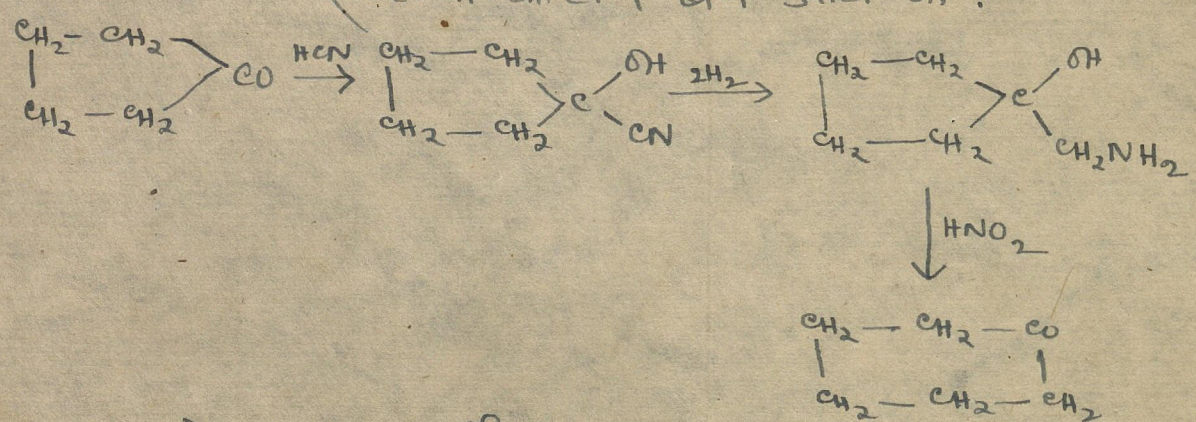
(1) साइक्लोप्रोपाइल मिथाइल अमीन पर नाइट्रस एसिड की प्रतिक्रिया से कुछ साइक्लोप्रोपेन कार्बिनॉल बनता है और कुछ साइक्लोब्यूटेनाल बन जाता है:



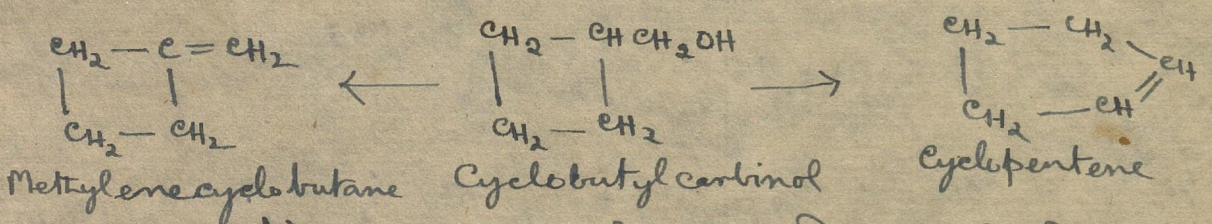
इसी प्रकार साइक्लोब्यूटाइल मिथाइलरमीन पर नाइट्रस एसिड के प्रतिक्रिया से साइक्लोब्यूटाइल कार्बिनाल और साइक्लोपेण्टेनाल बनता है :



(3) साइक्लिक अमीनो एल्कोहॉल पर सोडियम नाइट्राइट के प्रतिक्रिया से एक से अधिक कार्बन परमाणुओं के मण्डल का साइक्लिक कीटोन बन जायेगा :

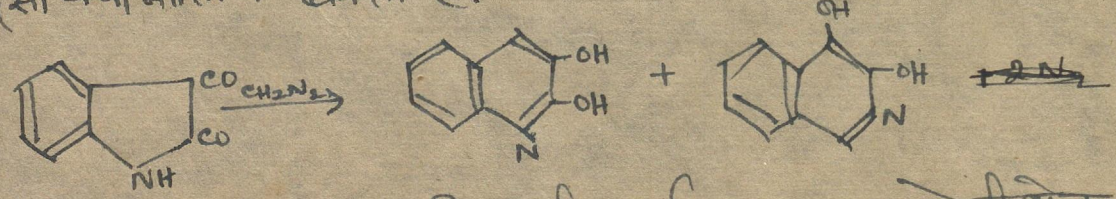


(3) साइक्लोब्यूटाइल कार्बिनाल को शुष्क ऑक्जैलिक एसिड के साथ स्वित करने पर इससे एक अणु पानी निकल जाता है और दो असंतृप्त (unsaturated) हाइड्रोकार्बन बनते हैं। एक में साइक्लोब्यूटेन और दूसरे में साइक्लोपेण्टेन मण्डल होगा :

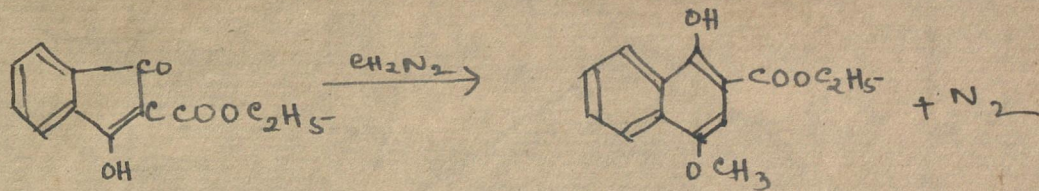


(4) डाइइजोमीथेन ~~कुछ~~ निम्न साइक्लिक कीटोनिक यौगिकों पर प्रतिक्रिया कर एक कार्बन के अधिक वाले मण्डल वाले यौगिक बनाते हैं :

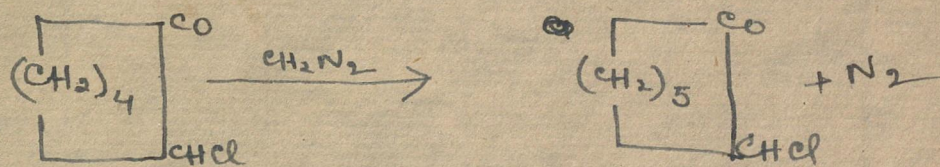
(a) डाइइजोमीथेन और आइसोहैलिन (isotain) प्रतिक्रिया करे पर 2:3-डाइहाइड्रॉक्सीक्वीनोलिन और 3:4-डाइहाइड्रॉक्सी-आइसोक्वीनोलिन बनता है :



(b) प्रॉक्सिडोन-कार्बाक्सलिक ईस्टर, डाइइजोमीथेन से प्रतिक्रिया कर 1-हाइड्रॉक्सी-4-मिथाक्सीनेपथलीन-2-कार्बाक्सलिक इथाइल ईस्टर बनाता है :



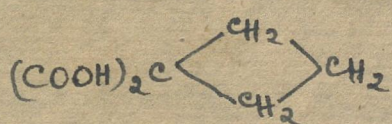
(c) α -क्लोरोसाइक्लोहेक्सानोन पर डाइसोजोमीथेन के प्रतिक्रिया से α -क्लोरोसाइक्लोहेप्टानोन:



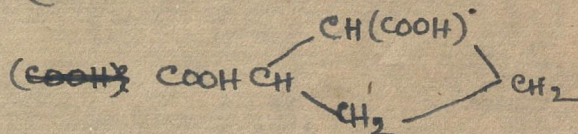
समावयवता (Isomerism) :- साइक्लोपैराफिन में स्थिति (position) और विन्यास (stereo), दो प्रकार की समावयवता देखी जाती है।

(1) स्थिति समावयवता (position isomerism) :- साइक्लोपैराफिन के मानो सब्सटीट्यूटेड (derivative) में को समावयवता नहीं होती। परन्तु दो या दो से अधिक (substituted)

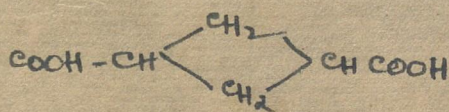
(derivatives) में स्थिति समावयवता होती है और ऐसे यौगिक के ^{उदाहरणतः} समावयवी (isomers) मिलते हैं। साइक्लोब्यूटेन डाइकार्बोक्सिलिक एसिड के निम्न तीन (isomers) होते हैं



1:1-Dicarboxylic acid of cyclobutane



1:2-Dicarboxylic acid of cyclobutane



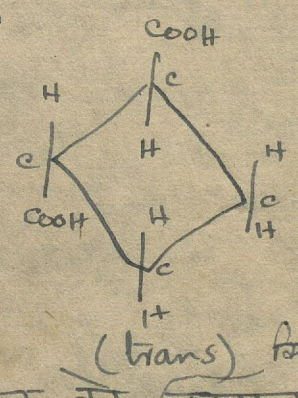
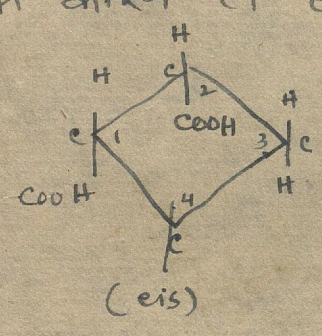
1:3-Dicarboxylic acid of cyclobutane

(2) विन्यास समावयवता (stereo isomerism) :-

साइक्लो प्रोपेन से साइक्लोपेण्टेन तक के यौगिकों में मण्डल के सब कार्बन परमाणु एक (plane) में होते हैं। इसके आधे हाइड्रोजन परमाणु कार्बन परमाणुओं के (plane) से समानान्तर (parallel) एक दूसरे - (plane) में होते हैं। बाकी के आधे हाइड्रोजन परमाणु कार्बन परमाणुओं के (plane) के दूसरी ओर एक तीसरे - (plane) में होते हैं जो कि पहिले के दोनो (planes) के समानान्तर होता है।

दो या दो से अधिक ~~रूप~~ (substituted) साइक्लोपैराफिन में यदि उनके मूल ने एक ही कार्बन परमाणु से सम्बन्धित रहते हुये भी केवल ऊपर के दोनो हाइड्रोजन परमाणुओं के च (planes) में ही अपनी स्थिति बदली तो भी नये ~~रूप~~ (isomers) बन जाते हैं। ऐसे समावयवता को विन्यास समावयवता कहते हैं।

इस तरह साइक्लोब्यूटेन-1:2-डाइकार्बोक्सिलिक एसिड दो (isomeric) रूप में मिलती है। चूंकी इन दोनो एसिडों में कार्बोक्सिलिक मूल की स्थिति 1:2 रहती है यह दोनो - (isomers) केवल ~~एक~~ मूलों के विन्यास प्रवस्था के (spatial relationship) के कारण ही हो सकती है।



यदि कार्बन की के मण्डल को ~~कागज~~ कागज के (plane) में मान लिया जाय तो ~~साइक्लोपैराफिन~~ साइक्लोपैराफिन के आधे हाइड्रोजन परमाणु कागज के ऊपर कागज के (plane) में समानान्तर एक दूसरे (plane) में होंगे और दूसरे आधे ~~साइक्लोपैराफिन~~ हाइड्रोजन परमाणु कागज के (plane) के नीचे इससे समानान्तर एक तीसरे (plane) में होंगे। अर्थात् ऊपर के 1:2 डाइकार्बोक्सिलिक साइक्लोपैराफिन - ब्यूटेन ~~के दो~~ (isomers) में एक में दोनो कार्बोक्सिलिक ग्रुप कागज के कागज के ऊपर या नीचे रहेंगे। जिस दिशा में यह (isomer) सिस (cis) कहा जायेगा। दूसरे (isomer) में एक ~~कार्बोक्सिलिक~~ कार्बोक्सिलिक ग्रुप कागज के ऊपर के ~~कागज~~ (plane) में और दूसरा कागज के नीचे के (plane) में रहेंगे। ऐसे (isomer) को ~~ट्रान्स~~ ट्रान्स (trans) कहा जाता है।

सिस (cis) - (isomers) द्वारा सुगमता से

रेनहाइड्राइड बन जाता है, परन्तु ट्रान्स (isomer) द्वारा
 रेनहाइड्राइड ~~सु~~ प्रासानी से नहीं बनता। यदि ^{उक्त} सिस
 यौगिक को हाइड्रोक्लोरिक एसिड के साथ 190°C पर
 गरम किया जाय तो वह ~~सु~~ ट्रान्स ~~इससे~~
 (isomer) में बदल जायेगा।

ऊपर बतसाये गये ट्रान्स (isomer)
 का यदि (model) बनाया जाय तो मालुम पड़ेगा
 कि उसमें कोई (plane of symmetry)
 नहीं है। इसे - (plane of symmetry)

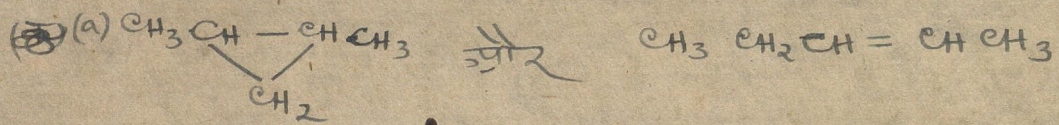
~~सु~~ हीनजुय यौगिकों की भाँति ~~सु~~ इस ट्रान्स
 1:2 डाइकार्बोक्सिलिक एसिड भी (optical
 activity) होती है। इसलिये एक तीसरे (isomer)
 की भी सम्भावना हो जाती है जो कि ऊपर के ट्रान्स-
 1:2 डाइकार्बोक्सिलिक एसिड से उसी प्रकार सम्बन्धित होगा
 जैसा कि ~~सु~~ दर्पण में की छाप की परछाई आप से
 सम्बन्धित होती है या जिस प्रकार d और l लैक्टिक
 एसिड सम्बन्धित होती हैं। इस प्रकार के d और l
 ट्रांस डाइकार्बोक्सिलिक एसिड अलग अलग किये
 जा सकते हैं।



प्रश्न

- (1) साइक्लोप्रोपेन से साइक्लोहेक्सेन तक के साइक्लो-
पैराफिन की स्थिरता की तुलना करो।
- (2) बायर तनाव सिद्धान्त क्या है? साइक्लोहेक्सेन और
इससे अधिक बड़े कार्बन मण्डल वाले यौगिक क्यों
स्थाई रहते हैं।
- (3) साइक्लोपैराफिन बनाने की विभिन्न विधियों का
वर्णन करो।
- (4) ~~सु~~ किसी साइक्लोपैराफिन को
 (a) एक कार्बन परमाणु से कम मण्डल वाले यौगिक में
 (b) एक कार्बन परमाणु से अधिक मण्डल वाले यौगिक में
 किस प्रकार बदलेंगे?
- (5) ~~सु~~ साइक्लोपैराफिन के अभाव्यता का वर्णन करो।

5 (6) निम्न यौगिकों की कैसे पहचान करोगे ?



(b) 1,2- डाइमथाइल साइक्लोप्रोपेन और ~~1,1-डाइमथाइल साइक्लोप्रोपेन~~
1,1- डाइमथाइल साइक्लोप्रोपेन ।

— X —