दीर्घ उत्तरीय प्रश्नोत्तर

प्रश्न 1:- पिनाकोल-पिनाकोलोन पुनर्संयोजन (Pinacol-pinacolone Rearrangement) का सरल शब्दों में वर्णन कीजिए। इसके रासायनिक प्रक्रिया को समझाते हुए उदाहरण सहित वर्णन करें।

उत्तर:- पिनाकोल-पिनाकोलोन पुनर्संयोजन (Pinacol-pinacolone Rearrangement)

पिनाकोल-पिनाकोलोन पुनर्संयोजन कार्बनिक रसायन की एक महत्वपूर्ण प्रक्रिया है, जिसमें एक ग्लाइकॉल (diol) को अम्लीय माध्यम में गर्म करने पर कीटोन (ketone) या एल्डिहाइड (aldehyde) में रूपांतरित किया जाता है। इस प्रक्रिया को सबसे पहले फिशर और स्पायर ने 19वीं शताब्दी में खोजा था। यह प्रतिक्रिया विशेष रूप से सह-समवर्ती इलेक्ट्रॉन पुनर्विन्यास (concerted electron rearrangement) का एक अच्छा उदाहरण है।

इस पुनर्संयोजन का महत्व

पिनाकोल-पिनाकोलोन पुनर्संयोजन कार्बनिक यौगिकों के संश्लेषण में एक महत्वपूर्ण भूमिका निभाता है। इसका उपयोग कई जटिल कार्बनिक यौगिकों, विशेष रूप से औषधीय यौगिकों, सुगंध यौगिकों, और अन्य औद्योगिक उत्पादों के निर्माण में किया जाता है।

प्रक्रिया का सरल विवरण

इस पुनर्संयोजन में एक 1,2-डायॉल (glycol), जिसे "पिनाकोल" कहा जाता है, अम्लीय माध्यम में डिहाइड्रेशन (dehydration) प्रक्रिया से गुजरता है और पुनर्संयोजन के बाद एक कीटोन ("पिनाकोलोन") में बदल जाता है। यह प्रतिक्रिया विशेष रूप से एसिड जैसे सल्फ्यूरिक एसिड (H_2SO_4) या फॉस्फोरिक एसिड (H_3PO_4) की उपस्थिति में होती है।

क्रिया का सामान्य समीकरण:

$$R_2C(OH)-C(OH)R_2 \rightarrow R_2C=O + R-C-R$$

जहाँ:

R: एक एल्काइल या एरिल समूह हो सकता है।

पिनाकोल: एक 1,2-डायॉल (ग्लाइकॉल) है।

पिनाकोलोन: उत्पाद कीटोन है।

पिनाकोल-पिनाकोलोन पुनर्संयोजन की प्रक्रिया

यह प्रक्रिया मुख्य रूप से तीन चरणों में पूरी होती है:

1. प्रोटोन का जुड़ना (Protonation):

अम्लीय माध्यम में, हाइड्रॉक्सिल समूह (OH) को प्रोटॉन (H^+) द्वारा प्रोटॉनित किया जाता है, जिससे एक अच्छा छोड़ने वाला समूह (leaving group) तैयार होता है।

समीकरण: $R_2C(OH)-C(OH)R_2 + H^+ \rightarrow R_2C(OH)-C(OH_2)R_2$

2. जल का वियोजन (Dehydration):

एक अणु जल (H_2O) को निकाल दिया जाता है, जिससे एक कार्बोकैटायन (carbocation) बनता है।

समीकरण: $R_2C(OH)-C(OH_2)R_2 \rightarrow R_2C^+-C(OH)R_2 + H_2O$

3. कार्बोकैटायन पुनर्संयोजन (Carbocation Rearrangement):

कार्बोकैटायन इलेक्ट्रॉन पुनर्विन्यास से स्थिर होता है और अंततः कीटोन (पिनाकोलोन) का निर्माण करता है।

समीकरण: $R_2C^+-C(OH)R_2 \rightarrow R_2C=O + R-C-R$

प्रक्रिया का यांत्रिक विवरण (Reaction Mechanism)

इस पुनर्संयोजन की यांत्रिक प्रक्रिया को निम्नलिखित बिंदुओं द्वारा समझाया जा सकता है:

1.एसिड-प्रेरित प्रोटोनशन:

पिनाकोल में मौजूद एक हाइड्रॉक्सिल समूह अम्लीय माध्यम में प्रोटॉनित होता है।

यह प्रोटोनशन प्रक्रिया पिनाकोल को एक बेहतर छोड़ने वाले समूह (water) में बदल देती है।

2.जल अणु का वियोजन:

जल अणु (H_2O) के अलग होने के कारण कार्बोकैटायन बनता है।

कार्बोकैटायन में एक इलेक्ट्रॉन पुनर्विन्यास होता है, जिससे यह अधिक स्थिर हो जाता है।

3.पुनर्संयोजन और कीटोन का निर्माण:

कार्बोकैटायन पुनर्विन्यास के बाद, एक डबल बॉन्ड बनता है, और इस प्रकार कीटोन (पिनाकोलोन) का निर्माण होता है।

एक उदाहरण द्वारा प्रक्रिया का वर्णन

पिनाकोल से पिनाकोलोन का पुनर्संयोजन

पिनाकोल (Pinacol):

यौगिक: $(CH_3)_2C(OH)-C(OH)(CH_3)_2$

इसे सल्फ्यूरिक एसिड की उपस्थिति में गर्म किया जाता है।

प्रतिक्रिया:

$$(CH_3)_2C(OH)-C(OH)(CH_3)_2 + H^+ \rightarrow (CH_3)_2C^+-C(OH)(CH_3)_2 + H_2O$$

कार्बोकैटायन पुनर्संयोजन:

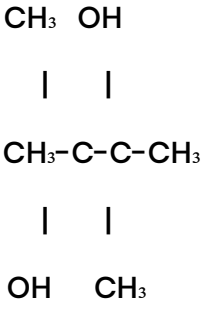
$$(CH_3)_2C^+-C(OH)(CH_3)_2 \rightarrow (CH_3)_2C=O + CH_3C(CH_3)_2$$

उत्पाद:

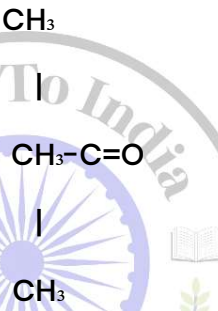
पिनाकोलोन: $(CH_3)_2C=O$

रासायनिक संरचना

पिनाकोल की संरचना:



पिनाकोलोन की संरचना:



पिनाकोल-पिनाकोलोन पुनर्संयोजन की उपयोगिता

औषधीय उद्योग:

इस प्रतिक्रिया का उपयोग जटिल औषधीय यौगिकों के संश्लेषण में किया जाता है।

सुगंध निर्माण:

सुगंध यौगिकों और इत्र के निर्माण में पिनाकोलोन एक महत्वपूर्ण घटक है।

कार्बनिक संश्लेषण:

यह प्रक्रिया अन्य कीटोन और एल्डिहाइड के निर्माण में भी सहायक है।

प्रश्न 2:- डेमजानोव पुनर्संयोजन (Demjanov Rearrangement) की प्रक्रिया और इसके अनुप्रयोगों को विस्तार से समझाइए। इसके साथ ही इसका उपयोग किन रसायनों में होता है, इसे स्पष्ट कीजिए।

उत्तर:- डेमजानोव पुनर्संयोजन (Demjanov Rearrangement)

डेमजानोव पुनर्संयोजन (Demjanov Rearrangement) कार्बनिक रसायन विज्ञान में एक महत्वपूर्ण प्रतिक्रिया है, जिसमें प्राइमरी एमाइन (primary amine) को नाइट्रोस एसिड (nitrous acid) के साथ प्रतिक्रिया कराकर संबंधित कार्बनिक यौगिक में पुनर्विन्यास किया जाता है। यह प्रक्रिया मुख्य रूप से कार्बनिक यौगिकों में संरचना परिवर्तन और नये उत्पादों के निर्माण के लिए प्रयोग होती है।

परिचय

डेमजानोव पुनर्संयोजन एक रासायनिक प्रक्रिया है जो मुख्य रूप से अल्काइल एमाइन (alkyl amine) को नाइट्रोस एसिड (HNO_2) की उपस्थिति में ऑक्सीकरण और पुनर्संयोजन के माध्यम से एल्डिहाइड, कीटोन या कार्बनिक यौगिकों में बदल देती है।

यह प्रतिक्रिया निम्नलिखित सामान्य समीकरण द्वारा प्रदर्शित की जा सकती है:

$$R\text{-}CH(NH_2)\text{-}R_1 + HNO_2 \rightarrow R\text{-}C(O)\text{-}R_1 + N_2 + H_2O$$

प्रक्रिया का यांत्रिकी (Mechanism)

डेमजानोव पुनर्संयोजन में मुख्य रूप से चार चरण शामिल होते हैं।

1. नाइट्रोस एसिड का निर्माण:

नाइट्रोस एसिड (HNO_2) को इन-सिटू (in-situ) तैयार किया जाता है। यह आमतौर पर सोडियम नाइट्राइट ($NaNO_2$) और हाइड्रोक्लोरिक एसिड (HCl) को मिलाकर किया जाता है।

$$NaNO_2 + HCl \rightarrow HNO_2 + NaCl$$

2. डायज़ोटाइजेशन (Diazotization):

अल्काइल एमाइन ($R\text{-}CH(NH_2)\text{-}R_1$) नाइट्रोस एसिड के साथ प्रतिक्रिया करता है और एक अस्थायी डाइज़ोनियम आयन (diazonium ion) बनाता है।

$$R-CH(NH_2)-R_1 + HNO_2 \rightarrow R-CH(N_2)-R_1 + H_2O$$

3. कार्बोकैटायन का निर्माण (Carbocation Formation):

डाइज़ोनियम आयन (N_2) गैस छोड़कर कार्बोकैटायन में बदल जाता है। यह चरण बहुत महत्वपूर्ण है क्योंकि यहां पुनर्संयोजन (rearrangement) होता है।

$$R-CH(N_2)-R_1 \rightarrow R-C^+(R_1) + N_2$$

4. उत्पाद का निर्माण (Product Formation):

कार्बोकैटायन हाइड्रॉक्सिल समूह (OH^-) या अन्य न्यूक्लियोफाइल्स से प्रतिक्रिया करता है और एल्डिहाइड या कीटोन का निर्माण करता है।

$$R-C^+(R_1) + H_2O \rightarrow R-C(O)-R_1$$

प्रक्रिया का उदाहरण

1. एथिलीन ग्लाइकोल से पुनर्संयोजन:

यदि प्रारंभिक यौगिक 2-अमीनोप्रोपेन है, तो यह नाइट्रोस एसिड के साथ प्रतिक्रिया कर 2-प्रोपेनाल में बदल जाता है।

$$CH_3-CH(NH_2)-CH_3 + HNO_2 \rightarrow CH_3-C(O)-CH_3 + N_2 + H_2O$$

2. साधारण पुनर्संयोजन:

बेंजाइल अमाइन ($C_6H_5CH_2NH_2$) को नाइट्रोस एसिड के साथ प्रतिक्रिया कराकर बेंजाल्डिहाइड (C_6H_5CHO) में बदला जाता है।

$$C_6H_5CH_2NH_2 + HNO_2 \rightarrow C_6H_5CHO + N_2 + H_2O$$

रासायनिक संरचना

प्रारंभिक यौगिक:

Teach To India
विद्या परमं बलम्

$H_2N-CH-R$

प्रक्रिया के बाद:

$O=C-R$

डेमजानोव पुनर्संयोजन के अनुप्रयोग

1. औषधीय रसायन:

यह प्रतिक्रिया औषधीय यौगिकों के संश्लेषण में प्रयोग होती है। विशेष रूप से, यह प्रतिक्रिया औषधियों के निर्माण में उपयोगी एल्डिहाइड और कीटोन का उत्पादन करती है।

2. खुशबू और स्वाद यौगिक:

डेमजानोव पुनर्संयोजन का उपयोग सुगंध और स्वाद वाले यौगिकों के संश्लेषण में किया जाता है। उदाहरण के लिए, बेंजाल्डिहाइड एक प्रमुख सुगंध यौगिक है।

3. प्राकृतिक उत्पाद संश्लेषण:

यह प्रतिक्रिया जटिल प्राकृतिक यौगिकों के संश्लेषण में एक प्रभावी उपकरण है।

Reach To India
विद्या परमं बलम्

प्रश्न 3:- बेंजिल-बेंज़िलिक अम्ल पुनर्संयोजन (Benzil-Benzilic Acid Rearrangement) को समझाते हुए यह बताइए कि यह पुनर्संयोजन रसायन विज्ञान में क्यों महत्वपूर्ण है। इस प्रक्रिया के मुख्य चरणों को उदाहरण के साथ समझाइए।

उत्तर:- बेंजिल-बेंज़िलिक अम्ल पुनर्संयोजन (Benzil-Benzilic Acid Rearrangement)

बेंजिल-बेंज़िलिक अम्ल पुनर्संयोजन (Benzil-Benzilic Acid Rearrangement) कार्बनिक रसायन विज्ञान की एक महत्वपूर्ण प्रतिक्रिया है, जिसमें बेंजिल (benzil) को एक मजबूत क्षारीय माध्यम (alkaline medium) में प्रतिक्रिया कराकर बेंज़िलिक अम्ल (benzilic acid) में परिवर्तित किया जाता है। यह प्रतिक्रिया कार्बनिक पुनर्संयोजन (organic rearrangement) का एक उत्कृष्ट उदाहरण है और कार्बनिक संश्लेषण में महत्वपूर्ण भूमिका निभाती है।

परिचय

इस पुनर्संयोजन की खोज पहली बार 1838 में जस्टस वॉन लिबिग ने की थी। यह प्रतिक्रिया अल्फा-डाइकेटोन (α-diketone) जैसे बेंजिल पर आधारित है, जिसमें क्षारीय माध्यम की उपस्थिति में संरचनात्मक परिवर्तन होता है और एक अल्फा-हाइड्रॉक्सीकार्बोक्सिलिक अम्ल (α-hydroxycarboxylic acid) बनता है। यह प्रक्रिया मुख्यतः उन यौगिकों के संश्लेषण के लिए उपयोगी होती है जो दवाओं, सुगंधों, और अन्य औद्योगिक रसायनों में उपयोग किए जाते हैं।

बेंजिल-बेंज़िलिक अम्ल पुनर्संयोजन का सामान्य समीकरण

सामान्य समीकरण:

$$C_6H_5COCOC_6H_5 + OH^- \rightarrow C_6H_5C(OH)(COOH)C_6H_5$$

इसमें:

बेंजिल (Benzil): $C_6H_5COCOC_6H_5$

बेंज़िलिक अम्ल (Benzilic Acid): $C_6H_5C(OH)(COOH)C_6H_5$

बेंजिल-बेंज़िलिक अम्ल पुनर्संयोजन की प्रक्रिया

इस पुनर्संयोजन को चार मुख्य चरणों में विभाजित किया जा सकता है।

1. हाइड्रॉक्साइड आयन का आक्रमण (Attack of Hydroxide Ion):

क्षारीय माध्यम में, हाइड्रॉक्साइड आयन (OH^-) बेंजिल के एक कार्बोनिल समूह (C=O) पर न्यूक्लियोफिलिक आक्रमण करता है।

यह प्रक्रिया बेंजिल के कार्बोनिल समूह को एक न्यूक्लियोफिलिक जोड़ने वाले इंटरमीडिएट (tetrahedral intermediate) में परिवर्तित करती है।

2. पुनर्संयोजन (Rearrangement):

इंटरमीडिएट संरचना में, कार्बोकैटायन (carbocation) स्थानांतरित होता है।

यह स्थानांतरण बेंजिल की संरचना को स्थिर करने के लिए होता है और पुनर्संयोजन के लिए आवश्यक होता है।

3. प्रोटोन स्थानांतरण (Proton Transfer):

पुनर्संयोजन के बाद, हाइड्रॉक्सिल समूह (OH) से एक प्रोटॉन (H^+) स्थानांतरित होता है, जिससे अंततः बेंज़िलिक अम्ल का निर्माण होता है।

4. अम्लीकरण (Acidification):

अंतिम चरण में, प्रतिक्रिया मिश्रण को अम्लीकृत (acidified) किया जाता है। इससे बेंज़िलिक अम्ल का क्रिस्टलीकरण (crystallization) होता है और इसे शुद्ध रूप में प्राप्त किया जाता है।

यांत्रिकी (Mechanism)

इस प्रक्रिया को निम्नलिखित यांत्रिक चरणों द्वारा समझाया जा सकता है:

चरण 1: हाइड्रॉक्साइड आयन का जुड़ना

$C_6H_5COCOC_6H_5 + OH^- \rightarrow C_6H_5C(OH)COC_6H_5$

यहां हाइड्रॉक्साइड आयन कार्बोनिल समूह पर न्यूक्लियोफिलिक जुड़ाव करता है।

चरण 2: पुनर्संयोजन

$C_6H_5C(OH)COC_6H_5 \rightarrow C_6H_5C^+(C_6H_5)(OH)CO^-$

कार्बोकैटायन का पुनर्संयोजन होता है, जिसमें इलेक्ट्रॉन स्थानांतरित होते हैं।

चरण 3: अम्लीकरण और अंतिम उत्पाद का निर्माण

$C_6H_5C^+(C_6H_5)(OH)CO^- + H^+ \rightarrow C_6H_5C(OH)(COOH)C_6H_5$

अम्लीकरण के बाद बेंज़िलिक अम्ल का निर्माण होता है।

उदाहरण

बेंजिल से बेंज़िलिक अम्ल का संश्लेषण

प्रारंभिक यौगिक:

बेंजिल: $C_6H_5COCOC_6H_5$

प्रतिक्रिया:

हाइड्रॉक्साइड आयन की उपस्थिति में बेंजिल पर प्रतिक्रिया होती है।

उत्पाद:

बेंज़िलिक अम्ल: $C_6H_5C(OH)(COOH)C_6H_5$

रासायनिक समीकरण:

$$C_6H_5COCOC_6H_5 + OH^- \rightarrow C_6H_5C(OH)(COOH)C_6H_5$$

रासायनिक संरचना

बेंजिल की संरचना:

$C_6H_5-C(=O)-C(=O)-C_6H_5$

बेंज़िलिक अम्ल की संरचना:

$C_6H_5-C(OH)-(COOH)-C_6H_5$

बेंजिल-बेंज़िलिक अम्ल पुनर्संयोजन का महत्व

1.औषधीय उद्योग में उपयोग:

बेंज़िलिक अम्ल का उपयोग कई दवाओं के निर्माण में किया जाता है।

यह प्रतिक्रिया जटिल कार्बनिक यौगिकों के संश्लेषण को सरल बनाती है।

2.सुगंध और स्वाद यौगिकों में:

बेंज़िलिक अम्ल और उसके व्युत्पन्न यौगिक सुगंध और स्वाद यौगिकों के निर्माण में उपयोग किए जाते हैं।

3.शैक्षणिक और अनुसंधान उपयोग:

इस पुनर्संयोजन का अध्ययन रसायन विज्ञान के छात्रों को कार्बनिक प्रतिक्रियाओं की यांत्रिकी को समझने में मदद करता है।

4.प्राकृतिक उत्पाद संश्लेषण:

जटिल प्राकृतिक उत्पादों को संश्लेषित करने के लिए इस प्रक्रिया का उपयोग किया जाता है।

निष्कर्ष

बेंजिल-बेंज़िलिक अम्ल पुनर्संयोजन कार्बनिक रसायन विज्ञान की एक प्रभावशाली और उपयोगी प्रक्रिया है। यह प्रतिक्रिया न केवल संरचनात्मक पुनर्संयोजन का एक उत्कृष्ट उदाहरण प्रस्तुत करती है, बल्कि औद्योगिक और अनुसंधान क्षेत्रों में इसके कई उपयोग भी हैं। छात्रों के लिए यह प्रतिक्रिया रसायन विज्ञान के बुनियादी सिद्धांतों को समझने और व्यावहारिक अनुप्रयोगों में इसके महत्व को जानने का एक महत्वपूर्ण उपकरण है।

विद्या परमं बलम्

प्रश्न 4:- फेवोर्स्की (Favorskii) पुनर्संयोजन की प्रक्रिया को सरल भाषा में समझाइए। इसका उपयोग और उदाहरण प्रदान करते हुए इसकी व्यावहारिक उपयोगिता पर चर्चा कीजिए।

उत्तर:- फेवोर्स्की पुनर्विन्यास एक महत्वपूर्ण कार्बनिक अभिक्रिया है जिसमें α-हैलोकीटोन (α-haloketones) क्षारक (base) की उपस्थिति में पुनर्व्यवस्थित होकर कार्बोक्सिलिक अम्ल व्युत्पन्न (carboxylic acid derivatives) बनाते हैं। यह अभिक्रिया रसायन विज्ञान में, विशेष रूप से प्राकृतिक उत्पादों के संश्लेषण में, एक महत्वपूर्ण भूमिका निभाती है।

1. फेवोर्स्की पुनर्विन्यास की क्रियाविधि (Mechanism):

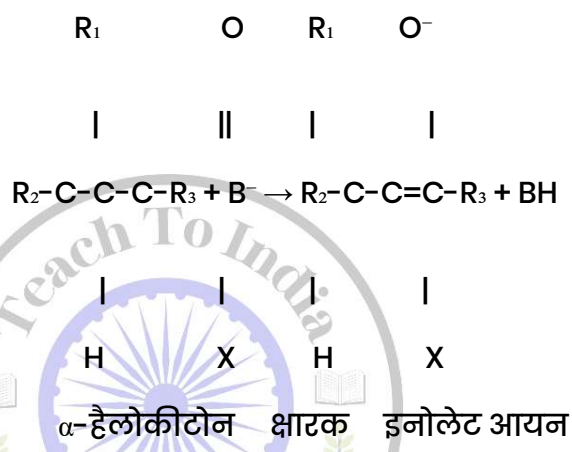
फेवोर्स्की पुनर्विन्यास की क्रियाविधि को समझने के लिए, हम इसे निम्नलिखित चरणों में विभाजित कर सकते हैं:

चरण 1: α-हाइड्रोजन का निष्कासन (Deprotonation):

प्रारंभ में, क्षारक α-हैलोकीटोन के α-कार्बन से एक प्रोटॉन (H^+) को हटा देता है। यह α-कार्बन वह कार्बन होता है जो हैलोजन परमाणु और कार्बोनिल समूह (C=O) दोनों से जुड़ा होता है।

प्रोटॉन के निष्कासन से एक इनोलेट आयन (enolate ion) बनता है, जिसमें ऋणात्मक आवेश ऑक्सीजन परमाणु और α-कार्बन के बीच विस्थापित (delocalized) होता है।

रासायनिक अभिक्रिया:

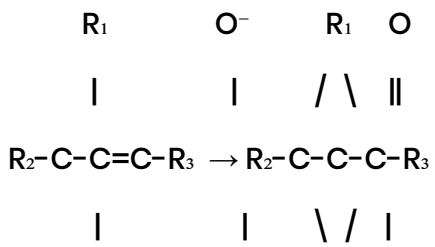


चरण 2: साइक्लोप्रोपेनोन मध्यवर्ती का निर्माण (Cyclopropanone Intermediate Formation):

इनोलेट आयन में, ऋणावेशित α-कार्बन, हैलोजन परमाणु वाले कार्बन पर नाभिकस्नेही आक्रमण (nucleophilic attack) करता है।

इसके परिणामस्वरूप, हैलाइड आयन (halide ion) निष्कासित होता है और एक साइक्लोप्रोपेनोन (cyclopropanone) मध्यवर्ती बनता है। साइक्लोप्रोपेनोन तीन सदस्यीय वलय वाला एक अस्थिर मध्यवर्ती है जिसमें एक कार्बोनिल समूह होता है।

रासायनिक अभिक्रिया:



```
H          X      C  X
                  |
                  H
इनोलेट  आयन    साइक्लोप्रोपेनोन
```

चरण 3: साइक्लोप्रोपेनोन वलय का खुलना (Cyclopropanone Ring Opening):

साइक्लोप्रोपेनोन मध्यवर्ती अस्थिर होता है और वलय खुलने की अभिक्रिया से गुजरता है। यह वलय खुलना दो संभावित रास्तों से हो सकता है:

रास्ता A (Path A): क्षारक साइक्लोप्रोपेनोन के कार्बोनिल कार्बन पर आक्रमण करता है, जिससे C-C बंध टूटता है और एक नया इनोलेट आयन बनता है।

रास्ता B (Path B): यदि R_1 या R_2 समूह अच्छे इलेक्ट्रॉन दाता (electron donating) हैं, तो वे वलय के खुलने को प्रभावित कर सकते हैं, जिससे एक अलग पुनर्व्यवस्थित उत्पाद बन सकता है।

रासायनिक अभिक्रिया (रास्ता A):

```
      R1    O        R1     OH
     / \    ||       |      |
  R2-C-C-C-R3 + B- → R2-C-C=C-R3
     \ /    |        |      |
      C     X        H      B
         |
         H
   साइक्लोप्रोपेनोन      नया इनोलेट  आयन
```

चरण 4: कार्बोक्सिलिक अम्ल व्युत्पन्न का निर्माण (Formation of Carboxylic Acid Derivative):

इस चरण में, नया इनोलेट आयन प्रोटोनेट होकर (रास्ता A) या विलायक (solvent) से अभिक्रिया करके वांछित कार्बोक्सिलिक अम्ल व्युत्पन्न बनाता है।

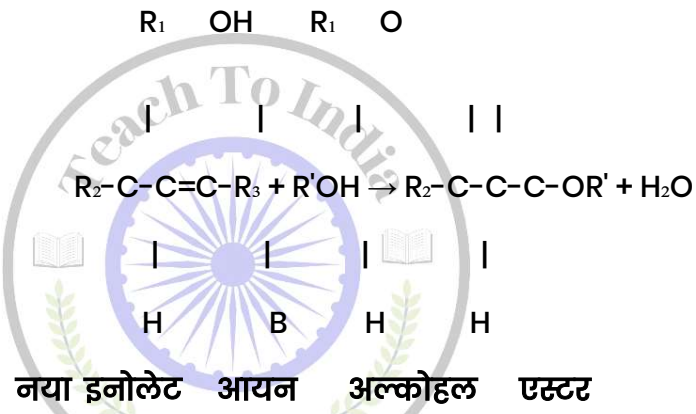
Teach For India
विद्या परमं बलम्

यदि अभिक्रिया ऐल्कॉक्साइड (alkoxide) आयनों की उपस्थिति में की जाती है, तो एस्टर (esters) बनते हैं।

यदि अभिक्रिया एमाइड (amide) आयनों की उपस्थिति में की जाती है, तो एमाइड (amides) बनते हैं।

यदि अभिक्रिया हाइड्रॉक्साइड (hydroxide) आयनों की उपस्थिति में की जाती है, तो कार्बोक्सिलेट लवण (carboxylate salts) बनते हैं, जो अम्लीकरण (acidification) पर कार्बोक्सिलिक अम्ल (carboxylic acids) देते हैं।

रासायनिक अभिक्रिया (रास्ता A - एस्टर निर्माण):



2. फेवोर्स्की पुनर्विन्यास के उपयोग और उदाहरण:

फेवोर्स्की पुनर्विन्यास का कार्बनिक रसायन विज्ञान में व्यापक अनुप्रयोग है, विशेष रूप से जटिल अणुओं के संश्लेषण में। यहाँ कुछ उदाहरण दिए गए हैं:

1.क्यूबेन (Cubane) का संश्लेषण: फेवोर्स्की पुनर्विन्यास का उपयोग क्यूबेन के संश्लेषण में एक महत्वपूर्ण चरण के रूप में किया गया था, जो एक अत्यधिक विकृत (highly strained) हाइड्रोकार्बन है।

2.स्टेरॉयड (Steroids) का संश्लेषण: स्टेरॉयड के संश्लेषण में भी इस अभिक्रिया का उपयोग किया जाता है।

3.**α,β-असंतृप्त अम्लों (α,β-unsaturated acids) का संश्लेषण**: फेवोर्स्की पुनर्विन्यास चक्रीय α-हैलोकीटोन से α,β-असंतृप्त अम्ल बनाने का एक प्रभावी तरीका प्रदान करता है।

4.प्राकृतिक उत्पादों का संश्लेषण: कई प्राकृतिक उत्पादों, जैसे कि प्रोस्टाग्लैंडीन (prostaglandins), के संश्लेषण में फेवोर्स्की पुनर्विन्यास का उपयोग किया जाता है।

उदाहरण:

1. साइक्लोहेक्सेनोन से साइक्लोपेंटेन कार्बोक्सिलिक एसिड का निर्माण:

इस अभिक्रिया में, 2-क्लोरोसाइक्लोहेक्सेनोन (2-chlorocyclohexanone) सोडियम हाइड्रॉक्साइड (NaOH) के साथ अभिक्रिया करके साइक्लोपेंटेन कार्बोक्सिलिक एसिड (cyclopentanecarboxylic acid) बनाता है।

2. बाइसाइकलिक कीटोन से एस्टर का निर्माण:

इस अभिक्रिया में, एक बाइसाइकलिक α-क्लोरोकीटोन, सोडियम मेथॉक्साइड (NaOMe) के साथ अभिक्रिया करके एक वलय-संकुचित (ring-contracted) एस्टर बनाता है।

3. फेवोर्स्की पुनर्विन्यास की व्यावहारिक उपयोगिता:

वलय संकुचन (Ring Contraction): फेवोर्स्की पुनर्विन्यास चक्रीय कीटोन के वलय को छोटा करने का एक उपयोगी तरीका प्रदान करता है, जैसा कि ऊपर दिए गए उदाहरणों में देखा गया है।

जटिल अणुओं का संश्लेषण: यह अभिक्रिया जटिल अणुओं के संश्लेषण के लिए एक महत्वपूर्ण उपकरण है, विशेष रूप से प्राकृतिक उत्पादों और औषधीय रूप से महत्वपूर्ण यौगिकों के संश्लेषण में।

क्रियात्मक समूह परिवर्तन (Functional Group Interconversion): यह α-हैलोकीटोन को कार्बोक्सिलिक अम्ल व्युत्पन्न में परिवर्तित करने का एक प्रभावी तरीका प्रदान करता है।

प्रश्न 5:- हॉफमैन (Hofmann), कर्टियस (Curtius), श्मिट (Schmidt), बेयर-विलिगर (Baeyer-Villiger) और फ्राईस (Fries) पुनर्संयोजन को एक साथ तुलना करते हुए समझाइए। प्रत्येक की प्रक्रिया, उपयोग और रासायनिक संरचना में अंतर को विस्तार से वर्णन करें।

उत्तर: कार्बनिक रसायन विज्ञान में, पुनर्विन्यास अभिक्रियाएं (rearrangement reactions) महत्वपूर्ण भूमिका निभाती हैं। ये अभिक्रियाएं अणुओं के भीतर परमाणुओं या समूहों के स्थानांतरण (migration) द्वारा नए यौगिकों के निर्माण का मार्ग प्रशस्त करती हैं।

1. हॉफमैन पुनर्विन्यास (Hofmann Rearrangement):

प्रक्रिया: हॉफमैन पुनर्विन्यास, जिसे हॉफमैन ब्रोमामाइड निम्नीकरण (Hofmann Bromamide Degradation) भी कहा जाता है, एक ऐसी अभिक्रिया है जिसमें एक प्राथमिक एमाइड (primary amide) को क्षारक (base) और ब्रोमीन (Br_2) की उपस्थिति में गर्म करने पर एक प्राथमिक एमीन (primary amine) प्राप्त होता है, जिसमें मूल एमाइड की तुलना में एक कार्बन परमाणु कम होता है।

क्रियाविधि (Mechanism):

ब्रोमिनेशन (Bromination): एमाइड नाइट्रोजन पर ब्रोमीन का योग होकर N-ब्रोमोएमाइड (N-bromoamide) बनता है।

प्रोटॉन निष्कासन (Deprotonation): क्षारक N-ब्रोमोएमाइड से एक प्रोटॉन (H^+) हटाकर एक ऋणायन (anion) बनाता है।

पुनर्विन्यास (Rearrangement): ऋणायन पुनर्व्यवस्थित होता है, जिसमें एल्किल या एरिल समूह नाइट्रोजन परमाणु पर स्थानांतरित होता है और ब्रोमाइड आयन (Br^-) निष्कासित होता है, जिससे एक आइसोसाइनेट (isocyanate) मध्यवर्ती बनता है।

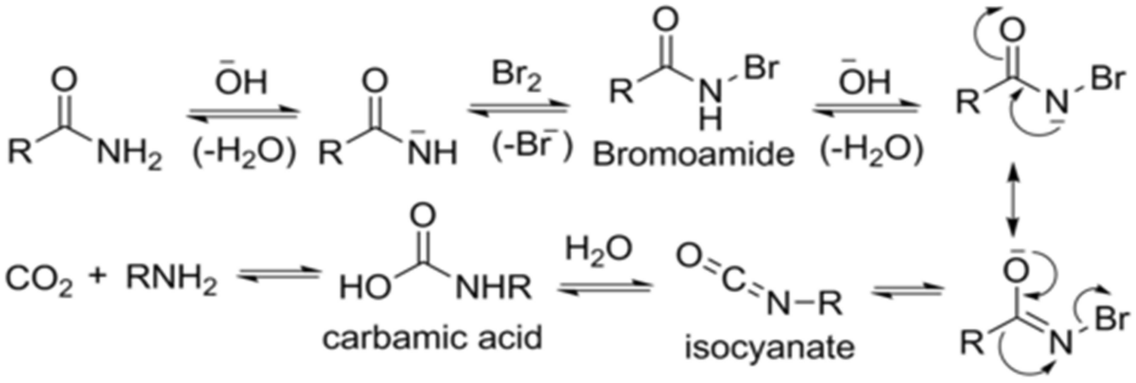
जल अपघटन (Hydrolysis): आइसोसाइनेट मध्यवर्ती जल के साथ अभिक्रिया करके कार्बेमिक अम्ल (carbamic acid) बनाता है, जो स्वतः ही विघटित होकर कार्बन डाइऑक्साइड (CO_2) और प्राथमिक एमीन देता है।

रासायनिक अभिक्रिया:

$$R\text{-}CONH_2 + Br_2 + 4NaOH \rightarrow R\text{-}NH_2 + Na_2CO_3 + 2NaBr + 2H_2O$$

एमाइड एमीन

आरेखीय निरूपण:



उपयोग:

प्राथमिक एमीन के संश्लेषण में, विशेष रूप से जब एमीन को एमाइड से कम कार्बन परमाणु के साथ प्राप्त करना हो।

एन्थ्रानिलिक अम्ल (anthranilic acid) से ऐनिलीन (aniline) के निर्माण में।

2. कर्टियस पुनर्विन्यास (Curtius Rearrangement):

प्रक्रिया: कर्टियस पुनर्विन्यास में, एक एसाइल एजाइड (acyl azide) को गर्म करने पर, नाइट्रोजन गैस (N_2) निकलती है और एक आइसोसाइनेट मध्यवर्ती बनता है, जो आगे जल, अल्कोहल या एमीन के साथ अभिक्रिया करके क्रमशः एमीन, यूरिया व्युत्पन्न या कार्बेमेट (carbamate) बनाता है।

क्रियाविधि (Mechanism):

नाइट्रोजन का निष्कासन (Loss of Nitrogen): एसाइल एजाइड को गर्म करने पर, नाइट्रोजन गैस निकलती है और एक नाइट्रिन (nitrene) मध्यवर्ती बनता है।

पुनर्विन्यास (Rearrangement): नाइट्रिन मध्यवर्ती पुनर्व्यवस्थित होकर आइसोसाइनेट बनाता है। इस चरण में, एल्किल या एरिल समूह कार्बोनिल कार्बन से इलेक्ट्रॉन न्यून (electron deficient) नाइट्रोजन परमाणु पर स्थानांतरित होता है।

विलायक के साथ अभिक्रिया (Reaction with Solvent): आइसोसाइनेट मध्यवर्ती विलायक (जैसे जल, अल्कोहल, या एमीन) के साथ अभिक्रिया करके वांछित उत्पाद बनाता है।

रासायनिक अभिक्रिया:

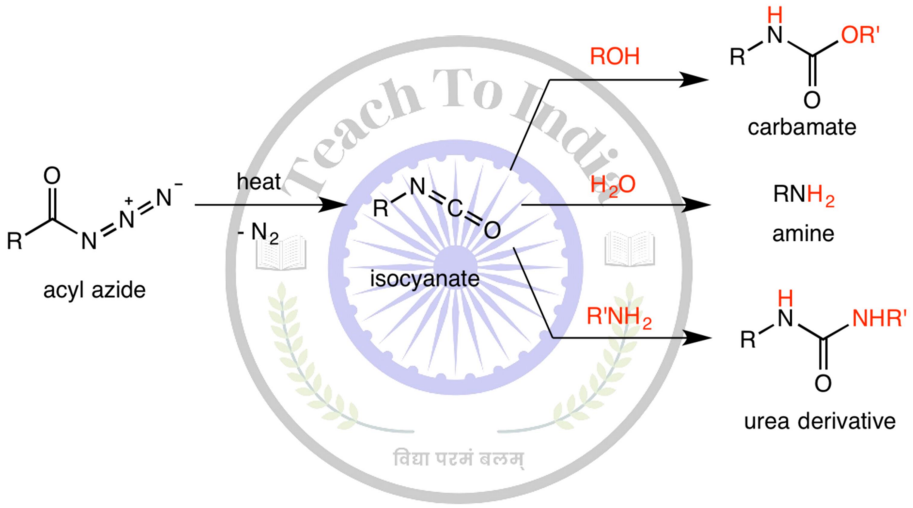
$$R\text{-}CON_3 \rightarrow R\text{-}N{=}C{=}O + N_2$$

एसाइल एजाइड आइसोसाइनेट

$$R\text{-}N{=}C{=}O + H_2O \rightarrow R\text{-}NH_2 + CO_2$$

आइसोसाइनेट एमीन

आरेखीय निरूपण:



उपयोग:

एमीन, यूरिया व्युत्पन्न और कार्बेमेट के संश्लेषण में।

अमीनो अम्लों (amino acids) के संश्लेषण में।

3. श्मिट पुनर्विन्यास (Schmidt Rearrangement):

प्रक्रिया: श्मिट पुनर्विन्यास में, एक कार्बोक्सिलिक अम्ल (carboxylic acid) हाइड्रोजोइक अम्ल (hydrazoic acid - HN_3) और सांद्र सल्फ्यूरिक अम्ल (concentrated sulfuric acid) के साथ अभिक्रिया करके एक एमीन बनाता है, जिसमें मूल कार्बोक्सिलिक अम्ल की तुलना में एक कार्बन परमाणु कम होता है। इस अभिक्रिया को कीटोन और एल्डिहाइड पर भी लागू किया जा सकता है।

क्रियाविधि (Mechanism):

1.प्रोटोनेशन (Protonation): कार्बोक्सिलिक अम्ल का कार्बोनिल ऑक्सीजन सल्फ्यूरिक अम्ल द्वारा प्रोटोनेट होता है।

2.हाइड्रोजोइक अम्ल का योग (Addition of Hydrazoic Acid): प्रोटोनेटेड कार्बोनिल समूह पर हाइड्रोजोइक अम्ल नाभिकस्नेही आक्रमण (nucleophilic attack) करता है।

3.जल का निष्कासन (Loss of Water): मध्यवर्ती से जल का एक अणु निकलता है।

4.नाइट्रोजन का निष्कासन और पुनर्विन्यास (Loss of Nitrogen and Rearrangement): नाइट्रोजन गैस निकलती है और एल्किल या एरिल समूह कार्बोनिल कार्बन से नाइट्रोजन परमाणु पर स्थानांतरित होता है, जिससे एक आइसोसाइनेट मध्यवर्ती बनता है।

5.जल अपघटन (Hydrolysis): आइसोसाइनेट मध्यवर्ती जल अपघटित होकर एमीन बनाता है।

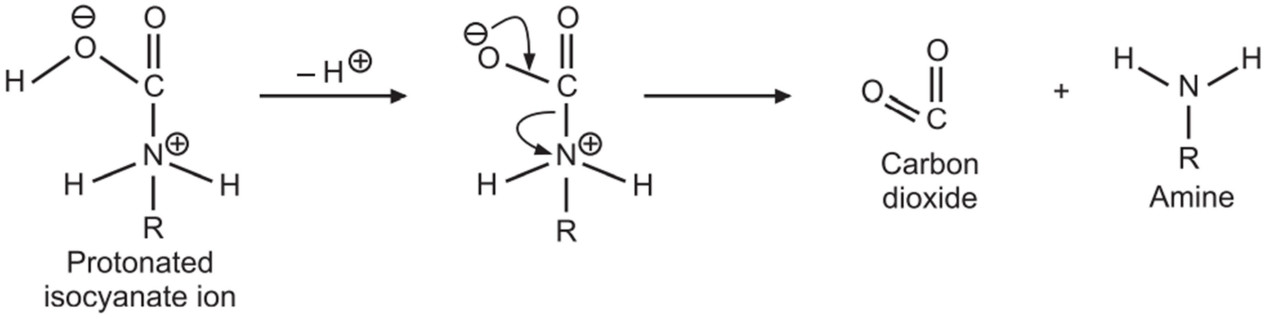
रासायनिक अभिक्रिया:

$$R\text{-}COOH + HN_3 \rightarrow R\text{-}N{=}C{=}O + N_2 + H_2O$$

कार्बोक्सिलिक अम्ल आइसोसाइनेट

$$R\text{-}N{=}C{=}O + H_2O \rightarrow R\text{-}NH_2 + CO_2$$

आइसोसाइनेट एमीन



उपयोग:

कार्बोक्सिलिक अम्लों से एमीन के संश्लेषण में।

चक्रीय कीटोन (cyclic ketones) से लैक्टम (lactams) के संश्लेषण में।

4. बेयर-विलिगर ऑक्सीकरण (Baeyer-Villiger Oxidation):

प्रक्रिया: बेयर-विलिगर ऑक्सीकरण एक ऐसी अभिक्रिया है जिसमें एक कीटोन को परऑक्सी अम्ल (peroxyacid) जैसे कि मेटा-क्लोरोपरबेंजोइक एसिड (mCPBA) या परएसीटिक एसिड (peracetic acid) के साथ उपचारित करने पर एस्टर (ester) में परिवर्तित किया जाता है। चक्रीय कीटोन (cyclic ketones) लैक्टोन (lactones) बनाते हैं।

क्रियाविधि (Mechanism):

1.परऑक्सी अम्ल का योग (Addition of Peroxyacid): कीटोन के कार्बोनिल समूह पर परऑक्सी अम्ल का नाभिकस्नेही आक्रमण होता है।

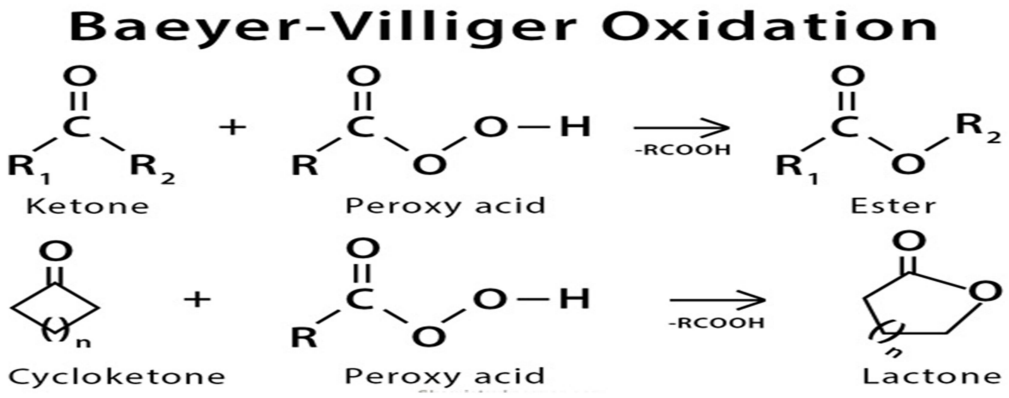
2.पुनर्विन्यास (Rearrangement): मध्यवर्ती पुनर्व्यवस्थित होता है, जिसमें एक एल्किल या एरिल समूह कार्बोनिल कार्बन से ऑक्सीजन परमाणु पर स्थानांतरित होता है।

3.एस्टर का निर्माण (Formation of Ester): मध्यवर्ती टूटकर एस्टर बनाता है।

रासायनिक अभिक्रिया:

$$R\text{-}CO\text{-}R' + R''COOOH \rightarrow R\text{-}COO\text{-}R' + R''COOH$$

कीटोन परऑक्सी अम्ल एस्टर



उपयोग:

कीटोन से एस्टर के संश्लेषण में।

चक्रीय कीटोन से लैक्टोन के संश्लेषण में, जो कि बहुलक (polymers) और प्राकृतिक उत्पादों के संश्लेषण में महत्वपूर्ण मध्यवर्ती होते हैं।

5. फ्राईस पुनर्विन्यास (Fries Rearrangement):

प्रक्रिया: फ्राईस पुनर्विन्यास में, एक फेनोलिक एस्टर (phenolic ester) को लुईस अम्ल उत्प्रेरक (Lewis acid catalyst) जैसे कि एल्यूमीनियम क्लोराइड ($AlCl_3$) की उपस्थिति में गर्म करने पर ऑर्थो- और/या पैरा-एसिल फिनोल (ortho- and/or para-acyl phenol) का मिश्रण प्राप्त होता है।

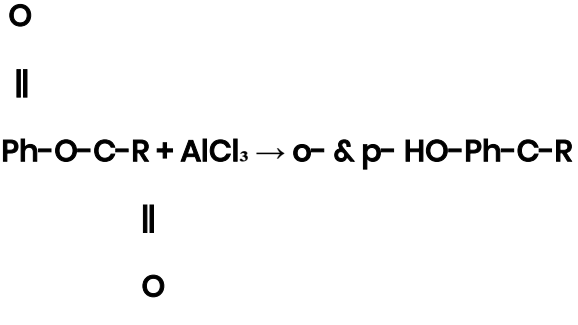
<u>क्रियाविधि (Mechanism):</u>

संकुल निर्माण (Complex Formation): फेनोलिक एस्टर का ऑक्सीजन परमाणु लुईस अम्ल उत्प्रेरक के साथ एक संकुल (complex) बनाता है।

पुनर्विन्यास (Rearrangement): एसाइल समूह (acyl group) फेनोलिक वलय के ऑर्थो या पैरा स्थान पर स्थानांतरित होता है।

उत्पाद निर्माण (Product Formation): ऑर्थो- और/या पैरा-एसिल फिनोल बनते हैं।

रासायनिक अभिक्रिया:



फेनोलिक एस्टर ऑर्थो- और पैरा-एसिल फिनोल

उपयोग:

एसिल फिनोल (acyl phenols) के संश्लेषण में, जो कि औषधियों, रंजक (dyes) और सुगंध (fragrances) के निर्माण में महत्वपूर्ण मध्यवर्ती होते हैं।

लघु उत्तरीय प्रश्नोत्तर

प्रश्न 1:- पिनाकोल-पिनाकोलोन पुनर्विन्यास क्या है? इसके मुख्य चरणों की व्याख्या करें।

उत्तर:- पिनाकोल-पिनाकोलोन पुनर्विन्यास (Pinacol-Pinacolone Rearrangement) एक कार्बनिक रासायनिक प्रतिक्रिया है जिसमें एक पिनाकोल यौगिक (1,2-डाइऑल) को अम्लीय माध्यम में गरम करने पर पिनाकोलोन (कीटोन) में परिवर्तित किया जाता है। यह पुनर्विन्यास एसिड उत्प्रेरित प्रतिक्रिया है और इसे विशेष रूप से कार्बनिक संश्लेषण में उपयोग किया जाता है।

मुख्य चरण:

प्रोटॉनशन (Protonation): पिनाकोल अणु के हाइड्रॉक्सिल समूह पर एसिड (H^+) के जुड़ने से इसे प्रोटोनित किया जाता है।

$$(CH_3)_2C(OH) - C(OH)(CH_3)_2 \xrightarrow{H^+} (CH_3)_2C^+ - C(OH)(CH_3)_2$$

कार्बोकैटायन का निर्माण (Carbocation Formation):

प्रोटोनित हाइड्रॉक्सिल समूह से पानी का अपसारण होता है, जिससे कार्बोकैटायन बनता है।

पुनर्विन्यास (Rearrangement):

कार्बोकैटायन पुनर्विन्यास करता है, और अधिक स्थिर कार्बोकैटायन बनता है। इसमें मेथिल या फेनिल समूह का स्थानांतरण होता है।

डीप्रोटोनशन और उत्पाद का निर्माण (Deprotonation and Product Formation):

अंत में, डीप्रोटोनशन के बाद पिनाकोलोन (कीटोन) बनता है।

$$(CH_3)_3C - C^+H \overset{H_2O}{\rightarrow} (CH_3)_3C - C(=O) - CH_3$$

रासायनिक प्रतिक्रिया:

$$(CH_3)_2C(OH) - C(OH)(CH_3)_2 \overset{H^+}{\rightarrow} (CH_3)_3C - C(=O) - CH_3 + H_2O$$

रासायनिक संरचना:

पिनाकोल:

HO-C(CH3)2-C(CH3)2-OH

पिनाकोलोन:

CH3-C(=O)-C(CH3)3

Teach To India
विद्या परमं बलम्

यह प्रतिक्रिया कार्बोकैटायन स्थिरता और अम्लीय स्थितियों पर निर्भर करती है।

प्रश्न 2:- डेमजानोव पुनर्विन्यास में कौन-कौन से रसायनिक परिवर्तन होते हैं? इसे उदाहरण सहित समझाएं।

उत्तर:- डेमजानोव पुनर्विन्यास (Demejanov Rearrangement) एक कार्बनिक रासायनिक प्रतिक्रिया है जिसमें प्राइमरी अमीन (R-NH2) को नाइट्रोसिलियम आयन (NO^+) के साथ प्रतिक्रिया कराकर अल्काइल कार्बोक्सिलिक एसिड या इसके डेरिवेटिव्स में परिवर्तित किया जाता है। यह पुनर्विन्यास मुख्य रूप से अमीन से डाइअज़ोनियम आयन के निर्माण और उसके बाद कार्बोकैटायन के पुनर्विन्यास पर आधारित है।

मुख्य चरण:

1.डाइअज़ोनियम आयन का निर्माण (Diazonium Ion Formation):

अमीन को नाइट्रोसिलियम आयन (NO^+) के साथ प्रतिक्रिया कराकर डाइअज़ोनियम आयन बनाया जाता है।

$$R - NH_2 + HNO_2 \rightarrow R - N_2^+ + H_2O$$

2.डाइअज़ोनियम आयन का विघटन (Decomposition):

डाइअज़ोनियम आयन का अपघटन होता है, जिससे नाइट्रोजन गैस (N_2) और कार्बोकैटायन बनता है।

3.कार्बोकैटायन का पुनर्विन्यास (Rearrangement of Carbocation):

कार्बोकैटायन अधिक स्थिर संरचना प्राप्त करने के लिए पुनर्व्यवस्थित होता है। इस प्रक्रिया में अल्काइल समूह स्थानांतरित हो सकता है।

4.अंतिम उत्पाद का निर्माण (Formation of Final Product):

कार्बोकैटायन हाइड्रॉक्सिल आयन (OH^-) के साथ प्रतिक्रिया कर अल्कोहल या कार्बोक्सिलिक एसिड बनाता है।

Teach To India
विद्या परमं बलम्

उदाहरण:

इथाइलामीन का डेमजानोव पुनर्विन्यास:

$$CH_3CH_2NH_2 \overset{HNO_2}{\rightarrow} CH_3^+ + CH_3COOH$$

रासायनिक प्रतिक्रिया:

$$R - NH_2 \overset{HNO_2}{\rightarrow} R - N_2^+ \overset{-N_2}{\rightarrow} R^+ \overset{H_2O}{\rightarrow} R - OH$$

संरचना:

डाइअज़ोनियम आयन:

$$R - N_2^+$$

कार्बोकैटायन:

$$R^+$$

डेमजानोव पुनर्विन्यास रासायनिक संश्लेषण और कार्बनिक यौगिकों की संरचना बदलने में एक महत्वपूर्ण उपकरण है।

प्रश्न 3:- बेंज़िल-बेंज़िलिक एसिड पुनर्विन्यास क्या है? इसके उपयोग का वर्णन करें।

उत्तर:- बेंज़िल-बेंज़िलिक एसिड पुनर्विन्यास (Benzil-Benzilic Acid Rearrangement) एक कार्बनिक रासायनिक प्रतिक्रिया है, जिसमें बेंज़िल (Benzil) को ठोस या जलीय क्षारीय माध्यम में गर्म करने पर बेंज़िलिक एसिड (Benzilic Acid) में परिवर्तित किया जाता है। यह प्रतिक्रिया विशेष रूप से अल्फा-डाइकेटो यौगिकों के पुनर्विन्यास का एक उदाहरण है और कार्बनिक संश्लेषण में अत्यधिक उपयोगी है।

मुख्य चरण:

1.हाइड्रॉक्साइड आयन द्वारा हमला (Attack by Hydroxide Ion):

बेंज़िल के कार्बोनिल समूह पर हाइड्रॉक्साइड आयन हमला करता है, जिससे एक ऐनोलेट आयन (Enolate Ion) बनता है।

2.पुनर्विन्यास (Rearrangement):

ऐनोलेट आयन पुनर्विन्यास करता है, जिससे एक स्थिर कार्बोक्सिलेट आयन बनता है।

3.एसिडिफिकेशन (Acidification):

प्रतिक्रिया के अंत में एसिड मिलाने पर बेंज़िलिक एसिड का निर्माण होता है।

रासायनिक प्रतिक्रिया:

$$(C_6H_5)_2C = O \overset{OH^-}{\rightarrow} (C_6H_5)_2C(OH)COOH$$

उदाहरण:

बेंज़िल ($C_6H_5COCOC_6H_5$) को क्षारीय माध्यम में गर्म करने पर बेंज़िलिक एसिड ($C_6H_5C(OH)COOH$) बनता है।

संरचना:

बेंज़िल:

$$C_6H_5 - CO - CO - C_6H_5$$

बेंज़िलिक एसिड:

$$C_6H_5 - C(OH) - COOH$$

उपयोग:

1.औषधीय रसायन (Pharmaceutical Chemistry):
बेंज़िलिक एसिड और उसके डेरिवेटिव्स का उपयोग दवाओं के संश्लेषण में किया जाता है।

2.कार्बनिक संश्लेषण (Organic Synthesis):
यह प्रतिक्रिया कार्बोक्सिलिक एसिड प्राप्त करने का एक प्रभावी तरीका प्रदान करती है।

3.पॉलीमर निर्माण (Polymer Production):
बेंज़िलिक एसिड पॉलीमर और अन्य उन्नत सामग्री के निर्माण में सहायक है।

यह प्रतिक्रिया अल्फा-डाइकेटो यौगिकों के पुनर्विन्यास में अत्यधिक उपयोगी और अद्वितीय मानी जाती है।

प्रश्न 4:- फेवोर्स्की पुनर्विन्यास की प्रक्रिया और उपयोग को सरल शब्दों में समझाएं।

उत्तर:- फेवोर्स्की पुनर्विन्यास (Favorskii Rearrangement) एक महत्वपूर्ण कार्बनिक रासायनिक प्रतिक्रिया है, जिसमें अल्फा-हैलो कीटोन (α-Halo Ketone) का क्षारीय माध्यम में पुनर्विन्यास होता है और अंततः कार्बोक्सिलिक एसिड या उसके डेरिवेटिव्स बनते हैं। यह प्रक्रिया मुख्यतः कार्बनिक संश्लेषण में उपयोग की जाती है।

मुख्य प्रक्रिया:

क्षारीय माध्यम में प्रतिक्रिया (Reaction in Alkaline Medium):

अल्फा-हैलो कीटोन का क्षार (Alkali) के साथ प्रतिक्रिया करता है, जिससे एक इनोलेट आयन (Enolate Ion) बनता है।

चक्रवातन (Cyclization):

इनोलेट आयन अपने ही अणु के साथ प्रतिक्रिया करता है, जिससे एक तीन-सदस्यीय चक्रीय मध्यवर्ती (Cyclopropanone Intermediate) बनता है।

रिंग ओपनिंग (Ring Opening):

तीन-सदस्यीय चक्र खुलता है, और पुनर्विन्यास के परिणामस्वरूप कार्बोक्सिलिक एसिड या उसके डेरिवेटिव बनते हैं।

रासायनिक प्रतिक्रिया:

$$R - CO - CH_2 - Br \overset{OH^-}{\rightarrow} R - COOH$$

उदाहरण:

ब्रोमोएसीटोफिनोन ($PhCOCH_2Br$) का क्षारीय माध्यम में पुनर्विन्यास फिनाइल एसीटिक एसिड ($PhCH_2COOH$) में होता है।

रासायनिक संरचना:

अल्फा-हैलो कीटोन:

$$R - CO - CH_2 - Br$$

कार्बोक्सिलिक एसिड:

$$R - COOH$$

उपयोग:

1.औषधीय रसायन (Pharmaceutical Chemistry):

दवाओं के निर्माण में फेवोर्स्की पुनर्विन्यास का उपयोग होता है। यह कार्बोक्सिलिक एसिड प्राप्त करने का एक प्रभावी तरीका है।

2.कार्बनिक संश्लेषण (Organic Synthesis):

यह प्रतिक्रिया संश्लेषण रसायन जैसे कि एस्टर और कार्बोक्सिलिक एसिड डेरिवेटिव्स बनाने में उपयोगी है।

3.पॉलिमर और सामग्री विज्ञान (Polymer and Material Science):

पॉलीमर और अन्य उन्नत रसायनों की संरचना बनाने में इस पुनर्विन्यास की मदद ली जाती है।

फेवोर्स्की पुनर्विन्यास की विशिष्टता इसे रासायनिक उद्योग में बेहद उपयोगी बनाती है।

प्रश्न 5:- हॉफमैन पुनर्विन्यास की रासायनिक प्रतिक्रिया को विस्तार से समझाएं।

उत्तर:- हॉफमैन पुनर्विन्यास (Hofmann Rearrangement) एक महत्वपूर्ण कार्बनिक रासायनिक प्रतिक्रिया है, जिसमें एक प्राथमिक अमाइड (Primary Amide) को ब्रोमीन (Br_2) और क्षार (NaOH) की उपस्थिति में प्राथमिक एमीन (Primary Amine) में परिवर्तित किया जाता है। इस प्रक्रिया में कार्बन श्रृंखला एक कार्बन कम हो जाती है, जिसे "डिकार्बोक्सिलेशन" भी कहा जाता है।

प्रक्रिया के चरण:

अमाइड का ब्रोमिनेशन (Bromination of Amide):

अमाइड अणु पर ब्रोमीन के साथ प्रतिक्रिया होती है, जिससे न-ब्रॉमोसामाइड (N-Bromoamide) बनता है।

$$RCONH_2 + Br_2 \rightarrow RCONHBr$$

क्षार द्वारा प्रतिक्रिया (Reaction with Alkali):

न-ब्रॉमोसामाइड हाइड्रॉक्साइड आयन (OH^-) के साथ प्रतिक्रिया करता है, जिससे एक इसोसायनेट (Isocyanate) बनता है।

$$RCONHBr + OH^- \rightarrow RNCO + H_2O + Br^-$$

इसोसायनेट का जल अपघटन (Hydrolysis of Isocyanate):

इसोसायनेट पानी के साथ प्रतिक्रिया करता है, जिससे प्राथमिक एमीन (Primary Amine) बनता है।

$$RNCO + H_2O \rightarrow RNH_2 + CO_2$$

रासायनिक प्रतिक्रिया:

$$RCONH_2 + Br_2 + 4NaOH \rightarrow RNH_2 + Na_2CO_3 + 2NaBr + 2H_2O$$

उदाहरण:

बेंज़ामाइड ($C_6H_5CONH_2$) का हॉफमैन पुनर्विन्यास:

$$C_6H_5CONH_2 + Br_2 + NaOH \rightarrow C_6H_5NH_2 + Na_2CO_3 + 2NaBr$$

रासायनिक संरचना:

अमाइड:

$R - CONH_2$

एमीन:

$R - NH_2$

Teach To India
विद्या परमं बलम्

उपयोग:

1.औषधीय रसायन (Pharmaceutical Chemistry):

इस प्रतिक्रिया का उपयोग दवाओं में एमीन यौगिकों को संश्लेषित करने के लिए किया जाता है।

2.कार्बनिक संश्लेषण (Organic Synthesis):

हॉफमैन पुनर्विन्यास कार्बन श्रृंखला में कमी के लिए एक विश्वसनीय तरीका है।

3.प्राकृतिक उत्पाद संश्लेषण (Natural Product Synthesis):

यह प्राकृतिक और जैव-सक्रिय यौगिकों के निर्माण में मदद करता है।

हॉफमैन पुनर्विन्यास का उपयोग व्यापक रूप से कार्बनिक रसायन विज्ञान में किया जाता है, विशेष रूप से एमीन आधारित उत्पादों के निर्माण में।

प्रश्न 6:- कर्टियस पुनर्विन्यास में इसोसायनेट के निर्माण की प्रक्रिया को समझाएं।

उत्तर:- कर्टियस पुनर्विन्यास (Curtius Rearrangement) एक महत्वपूर्ण कार्बनिक रासायनिक प्रतिक्रिया है, जिसमें एसिल अज़ाइड (Acyl Azide) को गर्म करने पर इसोसायनेट (Isocyanate) में परिवर्तित किया जाता है। यह पुनर्विन्यास प्रतिक्रिया विशेष रूप से कार्बनिक संश्लेषण में उपयोगी है और इसका प्रयोग एमीन यौगिकों और अन्य उत्पादों के निर्माण में किया जाता है।

मुख्य प्रक्रिया:

1.एसिल अज़ाइड का निर्माण (Formation of Acyl Azide):

एसिल हैलाइड (Acyl Halide) को सोडियम अज़ाइड (NaN_3) के साथ प्रतिक्रिया कराकर एसिल अज़ाइड बनाया जाता है।

$$RCOCl + NaN_3 \rightarrow RCON_3 + NaCl$$

2.एसिल अज़ाइड का गर्म होना (Heating of Acyl Azide):

एसिल अज़ाइड को गर्म करने पर यह नाइट्रोजन गैस (N_2) छोड़ता है और इसोसायनेट का निर्माण करता है।

$$RCON_3 \xrightarrow{\Delta} RNCO + N_2$$

3.इसोसायनेट का उपयोग (Utilization of Isocyanate):

इसोसायनेट आगे जल अपघटन (Hydrolysis) से एमीन, यूरिया डेरिवेटिव्स या कार्बमेट यौगिक बना सकता है।

$$RNCO + H_2O \rightarrow RNH_2 + CO_2$$

रासायनिक प्रतिक्रिया:

$$RCOCl + NaN_3 \xrightarrow{\Delta} RNCO + NaCl + N_2$$

उदाहरण:

बेंज़ॉइल अज़ाइड ($C_6H_5CON_3$) को गर्म करने पर फिनाइल इसोसायनेट (C_6H_5NCO) बनता है, जो आगे जल अपघटन से फिनाइल एमीन ($C_6H_5NH_2$) में बदलता है।

रासायनिक संरचना:

एसिल अज़ाइड:

$$RCON_3$$

इसोसायनेट:

$$RNCO$$

उपयोग:

1.औषधीय रसायन (Pharmaceutical Chemistry):

एमीन और यूरिया यौगिकों के निर्माण में इस प्रतिक्रिया का उपयोग होता है।

2.कार्बनिक संश्लेषण (Organic Synthesis):

यह प्रतिक्रिया प्राकृतिक और जैव-सक्रिय यौगिकों को बनाने में सहायक है।

3.पॉलिमर निर्माण (Polymer Synthesis):

इसोसायनेट यौगिकों का उपयोग पॉलीयूरेथेन और अन्य पॉलिमर के निर्माण में किया जाता है।

कर्टियस पुनर्विन्यास कार्बनिक रसायन विज्ञान में बहुपयोगी और अद्वितीय प्रक्रिया है।

प्रश्न 7:- बैयर-विलिगर पुनर्विन्यास क्या है? इसे व्यावहारिक उदाहरणों के साथ समझाएं।

उत्तर:- बैयर-विलिगर पुनर्विन्यास (Baeyer-Villiger Rearrangement) एक महत्वपूर्ण कार्बनिक रासायनिक प्रतिक्रिया है, जिसमें कीटोन (Ketone) को पेरोक्सीएसिड (Peroxyacid) के साथ प्रतिक्रिया कराकर एस्टर (Ester) या लैक्टोन (Lactone) में परिवर्तित किया जाता है। यह प्रतिक्रिया ऑक्सीडेटिव पुनर्विन्यास का एक उत्कृष्ट उदाहरण है।

प्रक्रिया के चरण:

1.प्रोटॉनशन (Protonation):

पेरोक्सीएसिड के इलेक्ट्रोफिलिक ऑक्सीजन से कीटोन के कार्बोनिल ऑक्सीजन का संपर्क होता है, जिससे एक अस्थायी मध्यवर्ती बनता है।

2.स्थानांतरण (Migration):

कीटोन पर उपस्थित एक अल्काइल या एराइल समूह ऑक्सीजन की ओर स्थानांतरित होता है। यह प्रक्रिया समूह की प्रवासन प्रवृत्ति (Migration Aptitude) पर निर्भर करती है।

3.एस्टर का निर्माण (Formation of Ester):

प्रतिक्रिया के अंत में एस्टर या लैक्टोन बनता है।

रासायनिक प्रतिक्रिया:

$$R_1COR_2 + RCO_3H \rightarrow R_1COOR_2 + RCO_2H$$

उदाहरण:

1.साधारण कीटोन:

एसीटोफेनोन ($C_6H_5COCH_3$) को मेटा-क्लोरोपेरोक्सीबेंजोइक एसिड (mCPBA) के साथ प्रतिक्रिया कराने पर फिनाइल एसीटेट ($C_6H_5COOCH_3$) बनता है।

$$C_6H_5COCH_3 + mCPBA \rightarrow C_6H_5COOCH_3$$

2.साइक्लिक कीटोन:

साइक्लोहेक्सानोन ($C_6H_{10}O$) को पेरोक्सीएसिड के साथ प्रतिक्रिया कराने पर ε-कैप्रोलैक्टोन ($C_6H_{10}O_2$) बनता है।

$$C_6H_{10}O + RCO_3H \rightarrow C_6H_{10}O_2$$

रासायनिक संरचना:

कीटोन:

$$R_1 - C(=O) - R_2$$

एस्टर:

$$R_1 - COOR_2$$

उपयोग:

1.औषधीय रसायन (Pharmaceutical Chemistry):

लैक्टोन और एस्टर के संश्लेषण में उपयोगी, जो दवाओं के निर्माण में सहायक हैं।

2.खुशबू और स्वाद यौगिक (Fragrance and Flavor Compounds):

एस्टर का उपयोग सुगंधित यौगिक बनाने में होता है।

3.कार्बनिक संश्लेषण (Organic Synthesis):

जटिल जैविक यौगिकों और प्राकृतिक उत्पादों के निर्माण में इस प्रतिक्रिया का उपयोग होता है।

बैयर-विलिगर पुनर्विन्यास विशेष रूप से कीटोन को एस्टर में बदलने का एक कुशल तरीका है।

प्रश्न 8:- फ्राइज़ पुनर्विन्यास में होने वाले रासायनिक परिवर्तनों को विस्तार से समझाएं।

उत्तर:- फ्राइज़ पुनर्विन्यास (Friedel-Crafts Rearrangement) एक महत्वपूर्ण कार्बनिक रासायनिक प्रतिक्रिया है, जिसमें फिनाइल एस्टर (Phenyl Ester) को एल्यूमीनियम क्लोराइड ($AlCl_3$) जैसे लुईस एसिड की उपस्थिति में गर्म करने पर हाइड्रॉक्सिल-अरिल कीटोन (Hydroxyaryl Ketone) में परिवर्तित किया जाता है। यह पुनर्विन्यास प्रतिक्रिया मुख्य रूप से इलेक्ट्रोफिलिक अरोमैटिक सब्स्टिट्यूशन और कार्बोक्लिक एसिड डेरिवेटिव्स के संश्लेषण में उपयोगी है।

प्रक्रिया के चरण:

फिनाइल एस्टर का सक्रियण (Activation of Phenyl Ester):

फिनाइल एस्टर एल्यूमीनियम क्लोराइड जैसे लुईस एसिड के साथ प्रतिक्रिया करता है, जिससे कार्बोक्लिक काउंटर आयन बनता है।

$$RCOOPh + AlCl_3 \rightarrow [RCOOPh - AlCl_3]^-$$

अल्काइल या एराइल समूह का प्रवासन (Migration of Alkyl/Aryl Group):

कार्बोक्लिक समूह से एराइल रिंग पर इलेक्ट्रोफिलिक अटैक होता है। यह प्रक्रिया समूह के स्थानांतरण के लिए ऊर्जा प्रदान करती है।

हाइड्रॉक्सिल कीटोन का निर्माण (Formation of Hydroxy Ketone):

अंत में प्रतिक्रिया से हाइड्रॉक्सिल-अरिल कीटोन बनता है, जिसमें ओर्थो और पैरा पोजीशन पर उत्पाद मिलते हैं।

$$RCOOPh \overset{AlCl_3}{\rightarrow} Ortho/Para - HydroxyarylKetone$$

रासायनिक प्रतिक्रिया:

$$PhCOOR \overset{AlCl_3}{\rightarrow} o - Hydroxyacetophenone + p - Hydroxyacetophenone$$

उदाहरण:

फिनाइल एसीटेट का पुनर्विन्यास:

फिनाइल एसीटेट ($C_6H_5COOCH_3$) एल्यूमीनियम क्लोराइड के साथ प्रतिक्रिया करता है और ओर्थो- तथा पैरा-हाइड्रॉक्सीएसीटोफेनोन ($C_6H_4(OH)COCH_3$) बनाता है।

$$C_6H_5COOCH_3 \overset{AlCl_3}{\rightarrow} o - C_6H_4(OH)COCH_3 + p - C_6H_4(OH)COCH_3$$

रासायनिक संरचना:

फिनाइल एस्टर:

$$RCOOPh$$

हाइड्रॉक्सिल कीटोन:

$$R - C(OH) - CO$$

उपयोग:

1.औषधीय रसायन (Pharmaceutical Chemistry):

यह प्रतिक्रिया औषधीय यौगिकों के संश्लेषण में सहायक होती है।

2.खुशबू और स्वाद यौगिक (Fragrance and Flavor Industry):

एराइल कीटोन का उपयोग सुगंधित उत्पादों में किया जाता है।

3.कार्बनिक संश्लेषण (Organic Synthesis):

फ्राइज़ पुनर्विन्यास अरोमैटिक कीटो यौगिकों को बनाने का प्रभावी तरीका है।

फ्राइज़ पुनर्विन्यास सरल और प्रभावी प्रतिक्रिया है, जिसका व्यापक उपयोग कार्बनिक रसायन में किया जाता है।

अति लघुउत्तरीय प्रश्नोत्तर

प्रश्न 1: पिनाकोल-पिनाकोलोन पुनर्व्यवस्था क्या है? इसे सरल शब्दों में समझाएं।

उत्तर: पिनाकोल-पिनाकोलोन पुनर्व्यवस्था एक अम्लीय माध्यम में विकार्बनीकरण प्रतिक्रिया है, जिसमें पिनाकोल (डायोल) से पिनाकोलोन (कीटोन) बनता है। इसमें एक 1,2-शिफ्ट होता है, और अंततः स्थिर कीटोन बनता है।

रासायनिक प्रतिक्रिया:

$$(CH_3)_2C(OH) - C(OH)(CH_3)_2 \xrightarrow{H^+} (CH_3)_3C - CO - CH_3$$

प्रश्न 2: डेमजानोव पुनर्व्यवस्था का मुख्य सिद्धांत क्या है?

उत्तर: डेमजानोव पुनर्व्यवस्था में प्राथमिक अमीन का नाइट्रोसिकरण किया जाता है, जिससे प्राथमिक अमीन से एल्काइल नाइट्रोजन बनता है। इसके बाद एक पुनर्व्यवस्था होती है, जिससे अल्काइल समूह नए कार्बन परमाणु पर स्थानांतरित हो जाता है।

प्रश्न 3: बेंजिल-बेंज़िलिक एसिड पुनर्व्यवस्था में क्या परिवर्तन होता है?

उत्तर: बेंजिल-बेंज़िलिक एसिड पुनर्व्यवस्था में बेंजिल समूह कार्बोक्सिलिक एसिड में बदल जाता है। यह

प्रक्रिया क्षारीय माध्यम में होती है।

रासायनिक प्रतिक्रिया:

$$C_6H_5 - CH_2 - C(C_6H_5)_2 \overset{OH^-}{\rightarrow} C_6H_5 - COOH + C_6H_5 - CH_3$$

प्रश्न 4: फेवर्स्की पुनर्व्यवस्था में कौन से यौगिकों का निर्माण होता है?

उत्तर: फेवर्स्की पुनर्व्यवस्था में अल्फा-हेलोजिनेटेड कीटोन से साइक्लोप्रोपेन डेरिवेटिव और कार्बोक्सिलिक एसिड बनते हैं। यह क्षारीय माध्यम में होता है।

रासायनिक प्रतिक्रिया:

$$RC(O) - CH_2X \overset{Base}{\rightarrow} RC(O) - CH = C$$

प्रश्न 5: हॉफमैन पुनर्व्यवस्था का उपयोग किस प्रकार होता है?

उत्तर: हॉफमैन पुनर्व्यवस्था का उपयोग प्राथमिक अमाइड को प्राथमिक अमीन में बदलने के लिए किया जाता है। इसमें अमाइड का हाइपोहेलाइट के साथ ऑक्सीकरण होता है।

प्रश्न 6: कर्टियस पुनर्व्यवस्था में किस प्रकार के रासायनिक समूह शामिल होते हैं?

उत्तर: कर्टियस पुनर्व्यवस्था में एसाइल एजाइड शामिल होते हैं, जो नाइट्रोजन गैस छोड़कर आइसोसाइनेट बनाते हैं। आइसोसाइनेट आगे अमीन में परिवर्तित हो सकता है।

प्रश्न 7: श्मिट पुनर्व्यवस्था और कर्टियस पुनर्व्यवस्था में क्या समानताएँ हैं?

उत्तर: दोनों प्रतिक्रियाओं में नाइट्रोजन गैस का उन्मुक्तिकरण होता है और आइसोसाइनेट के माध्यम से उत्पाद बनते हैं। दोनों पुनर्व्यवस्थाएँ कार्बन और नाइट्रोजन परमाणुओं की पुनर्गठन प्रक्रिया पर आधारित हैं।

प्रश्न 8: बेयर-विलिगर पुनर्व्यवस्था किस प्रकार की ऑक्सीकरण प्रतिक्रिया है?

उत्तर: बेयर-विलिगर पुनर्व्यवस्था में कीटोन का ऑक्सीकरण होता है, जिससे एस्टर बनता है। यह प्रक्रिया परॉएसिड के उपयोग से होती है।

रासायनिक प्रतिक्रिया:

$$R - COR' \overset{RCO_3H}{\rightarrow} R - COOR'$$

प्रश्न 9: फ्राइज़ पुनर्व्यवस्था किस प्रकार के यौगिकों के लिए उपयोगी है?

उत्तर: फ्राइज़ पुनर्व्यवस्था मुख्यतः एरिल एस्टर के लिए उपयोगी है। यह प्रक्रिया एरिल एस्टर से ओर्थो और पैरा हाइड्रॉक्सी एरिल कीटोन बनाती है।

प्रश्न 10: पिनाकोल-पिनाकोलोन और बेयर-विलिगर पुनर्व्यवस्था में मुख्य अंतर क्या है?

उत्तर: पिनाकोल-पिनाकोलोन पुनर्व्यवस्था में कार्बनिक यौगिक के हाइड्रॉक्सिल समूह और कार्बोनिल समूह के बीच पुनर्गठन होता है, जबकि बेयर-विलिगर में कीटोन का ऑक्सीकरण होकर एस्टर बनता है।

प्रश्न 11: हॉफमैन पुनर्व्यवस्था के उत्पाद को पहचानने का आसान तरीका क्या है?

उत्तर: हॉफमैन पुनर्व्यवस्था के उत्पाद प्राथमिक अमीन होते हैं, जिन्हें नाइट्रोजन युक्त सरल यौगिकों से पहचाना जा सकता है। यह उत्पाद अमाइड से एक कार्बन कम होते हैं।

प्रश्न 12: फेवर्स्की पुनर्व्यवस्था का रासायनिक महत्व क्या है?

उत्तर: फेवर्स्की पुनर्व्यवस्था साइक्लोप्रोपेन डेरिवेटिव और कार्बोक्सिलिक एसिड के निर्माण में उपयोगी है। यह प्रतिक्रिया महत्वपूर्ण औद्योगिक और जैव रासायनिक यौगिकों के संश्लेषण में सहायता करती है।

रासायनिक प्रतिक्रिया:

$$RC(O) - CH_2X \xrightarrow{Base} RC(O) - CH = C$$

Teach For India
विद्या परमं बलम्