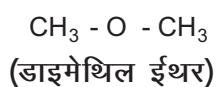
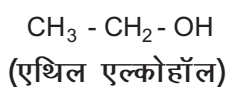


त्रिविम रसायन (Stereo Chemistry)

समावयवता (Isomerism):—

समावयवता की खोज सर्वप्रथम 1820 में लीबिंग एवं व्होलर ने की थी। इन्होंने देखा कि सिल्वर फ्लुमिनेट (AgOCN) तथा सिल्वर सायनेट AgNCO) का परमाणविक संघटक समान है परन्तु गुणधर्मों में भिन्नता है। इसी प्रकार बर्जिलियस एवं व्होलर ने देखा कि अमोनियम सायनेट (NH₄CNO) तथा यूरिया (NH₂CONH₂) दोनों में अणुसूत्र CH₄N₂O समान है परन्तु इनके भौतिक एवं रासायनिक गुणधर्म भिन्न हैं। गे-ल्युसाक ने सुझाव दिया कि इन यौगिकों के गुणों में भिन्नता का कारण यह है कि इनमें तत्वों के परस्पर जुड़ने का तरीका भिन्न है।

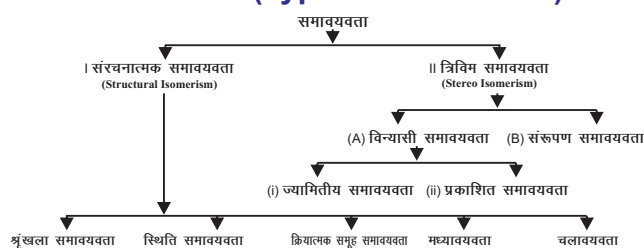
एक सामान्य उदाहरण में अणुसूत्र C₂H₆O से दो भिन्न प्रकार के कार्बनिक यौगिक निम्न प्रकार निरूपित किये जा सकते हैं—



इस प्रकार हम मात्र अणुसूत्र से यौगिक का निर्धारण नहीं कर सकते अपितु उसके संरचना सूत्र का ज्ञान आवश्यक है। इस परिघटना को बर्जिलियस ने सर्वप्रथम समावयवता नाम दिया। अर्थात् “ऐसे यौगिक, जिनके अणुसूत्र समान हों, परन्तु भौतिक अथवा रासायनिक अथवा दोनों प्रकार के गुणधर्म भिन्न-भिन्न हों, परस्पर समावयवी कहलाते हैं और यह परिघटना समावयवता कहलाती है।”

समावयवता को निम्न चार्ट के अनुसार विभिन्न प्रकारों में विभाजित किया जा सकता है—

समावयवता के प्रकार (Types of Isomerism):—



त्रिविम समावयवता (Stereo Isomerism):—

संरचनात्मक समावयवता में विभिन्न परमाणुओं की समावयवियों में भिन्न-भिन्न व्यवस्था होती है। त्रिविम समावयवता प्रदर्शित करने वाले यौगिकों में विभिन्न परमाणुओं या समूहों की व्यवस्था तो समान रहती है परन्तु उनकी आकाशीय व्यवस्थाएँ भिन्न-भिन्न होती हैं।

इन संरचनाओं को त्रिविम समावयवी कहते हैं तथा यह परिघटना त्रिविम समावयवता कहलाती है। जैसा कि उक्त चार्ट में प्रदर्शित है, त्रिविम समावयवता को मुख्य रूप से दो प्रकारों में विभाजित किया गया है।

1. विन्यासी समावयवता
(Configurational Isomerism)
2. संरूपीय समावयवता
(Conformational Isomerism)

विन्यासी समावयवियों को एक दूसरे में परिवर्तित करने हेतु उच्च ऊर्जा (रासायनिक ऊर्जा) की आवश्यकता होती है क्योंकि इस प्रकार के परिवर्तन में पुराने बन्ध टूटते हैं और फिर नये बन्ध बनते हैं। इस हेतु आवश्यक ऊर्जा लगभग 100 KJ/Mol से अधिक होनी चाहिए। इसके विपरीत संरूपण समावयवी कमरे के ताप पर ही एक दूसरे में रूपान्तरित होते रहते हैं क्योंकि इनके परस्पर रूपान्तरण हेतु आवश्यक ऊर्जा बहुत कम होती है जो वातावरण में ही स्वतः उपलब्ध रहती है। इस कारण हम संरूपीय समावयवियों को कमरे के ताप पर विलगित नहीं कर सकते हैं। विन्यासी समावयव कमरे के ताप पर एक दूसरे में रूपान्तरित नहीं हो पाते हैं।

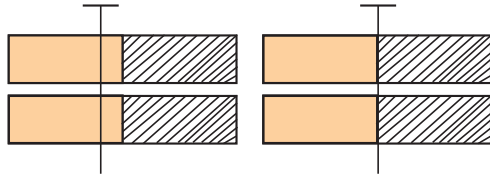
विन्यासी समावयवता को पुनः दो श्रेणियों में विभाजित किया गया है।

- (a) ज्यामितीय समावयवता (Geometrical Isomerism)
- (b) प्रकाशिक समावयवता (Optical Isomerism)

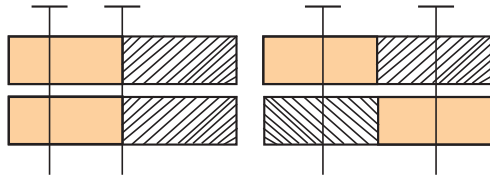
ज्यामितीय समावयवता :—

कार्बन-कार्बन एकल बन्ध में मुक्त घूर्णन संभव एवं

कमरे के ताप पर स्वतः ही मुक्त घूर्णन प्रक्रम सम्पन्न होते रहते हैं। मुक्त घूर्णन हेतु आवश्यक ऊर्जा का मान 5–15 कि. केलोरी/मोल के क्रम की होती है जो कमरे के ताप पर सहज उपलब्ध रहती है। कार्बन-कार्बन द्विबन्ध में मुक्त घूर्णन संभव नहीं है। प्रतिबन्धित घूर्णन को कील के एक मॉडल से सरलता पूर्वक समझाया जा सकता है दो गत्तों को चित्रानुसार एक ओर से रंग दिया जाता है और बीच में एक कील लगा दी जाती है चित्र। अब इस कील के सापेक्ष इसे सरलता से घूमाया जा सकता जो मुक्त घूर्णन को प्रदर्शित करता है। अब यदि इनमें समानान्तर में दो किले लगा दी जाये तो अब घूर्णन संभव नहीं है। गत्तों की स्थितियाँ परिवर्तित करने के लिए कील को निकालना आवश्यक है यही प्रतिबन्धित घूर्णन है। द्विबन्ध युक्त यौगिकों अथवा चक्रीय यौगिकों का व्यवहार भी कुछ इसी प्रकार होता है जो ज्यामितीय समावयवता उत्पन्न होने का कारण है।



(मुक्त घूर्णन संभव)



(मुक्त घूर्णन असंभव)

इस प्रकार ऐसे यौगिक जिनमें प्रतिबन्धित घूर्णन के कारण भिन्न-भिन्न परमाणुओं या समूहों के त्रिविम में दो भिन्न-भिन्न विन्यास प्राप्त होते हैं, ज्यामितीय समावयवता कहलाती है और ये दोनों विन्यास परस्पर ज्यामितीय समावयव कहलाते हैं। इस प्रकार की समावयवता मुख्य रूप से निम्न यौगिकों में प्राप्त होती है—

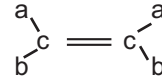
- (1) ऐल्किनों में,
- (2) ऑक्सिमों में,
- (3) एलिसाइक्लिक यौगिकों में

ज्यामितीय समावयवता प्रदर्शित करने वाले यौगिकों में निम्न दो शर्तें संतुष्ट होनी चाहिए—

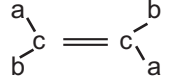
- (1) प्रतिबन्धित घूर्णन युक्त बन्ध उपस्थित हो।
- (2) प्रतिबन्धित घूर्णन युक्त बन्ध के दोनों ओर भिन्न-भिन्न प्रतिस्थापी हो।

(1) ऐल्किनों में ज्यामितीय समावयवता —

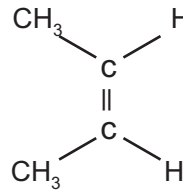
ऐल्किनों में कार्बन-कार्बन द्विबन्ध उपस्थित होने के कारण मुक्त घूर्णन संभव नहीं है अतः द्विबन्ध से जुड़े दोनों कार्बन परमाणुओं पर यदि भिन्न-भिन्न प्रतिस्थापी जुड़े हो तो त्रिविम में दो स्थायी विन्यास प्राप्त होते हैं। यदि दोनों कार्बन के समान समूह एक ही ओर अभिविन्यासित हो तो समपक्ष समावयवी तथा परस्पर विपरीत ओर अभिविन्यासित हो तो विपक्ष समावयवी कहलाता है। अर्थात्—



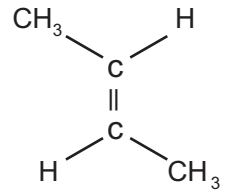
समपक्ष ऐल्किन
उदाहरणार्थ, 2-ब्यूटीन में



विपक्ष ऐल्किन

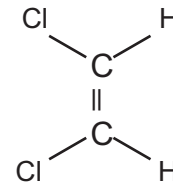


(समपक्ष (Cis) -2-ब्यूटीन)

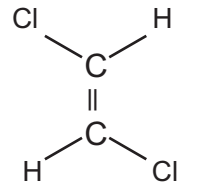


(विपक्ष (Trans) -2-ब्यूटीन)

1, 2 - डाइक्लोरोएथीन में

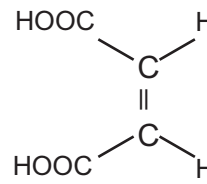


(समपक्ष)

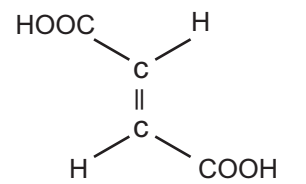


(विपक्ष)

मेलेइक एवं फ्यूमेरिक अम्लों में,

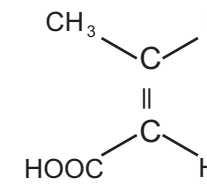


मेलेइक अम्ल (समपक्ष)

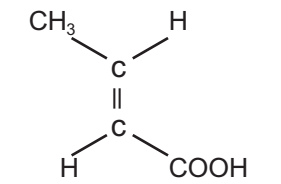


फ्यूमेरिक अम्ल (विपक्ष)

2. ब्यूटीनॉइक अम्ल में—

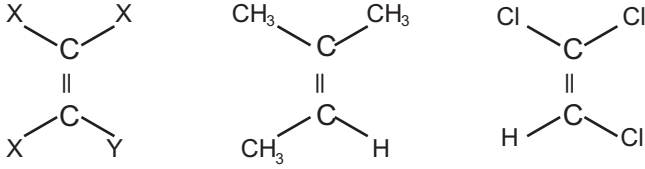


(समपक्ष-2-ब्यूटीनॉइक अम्ल)



(विपक्ष-2-ब्यूटीनॉइक अम्ल)

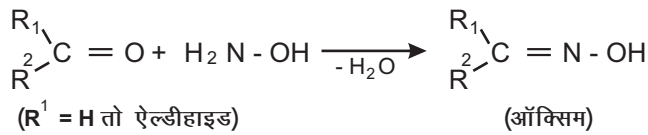
यह ध्यान रखा जाना चाहिए कि यदि द्विबन्ध के किसी भी एक कार्बन के दोनों प्रतिस्थापी समान हो तो ऐसे यौगिक ज्यामितीय समावयवता प्रदर्शित नहीं करते हैं, जैसे—



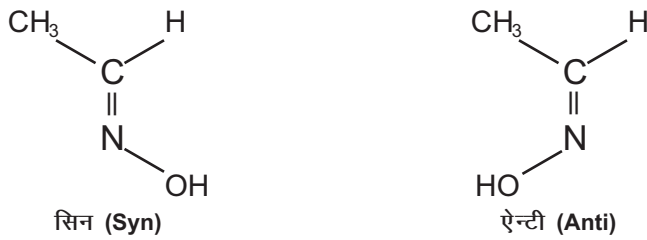
इत्यादि ज्यामितीय समावयवता प्रदर्शित नहीं करते हैं क्योंकि प्रतिस्थापियों की स्थितियाँ बदलने पर भी त्रिविम में वही विन्यास प्राप्त होता है जो मूल यौगिक में है।

[ii] ऑक्सीमों में ज्यामितीय समावयवता—

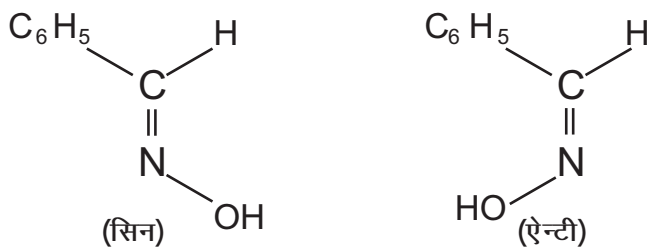
एल्डिहाइडों एवं कीटोनों की हाइड्रॉक्सिल ऐमीन के साथ क्रिया करवाने पर क्रमशः ऐल्डोक्सिम एवं कीटोक्सिम प्राप्त होते हैं—



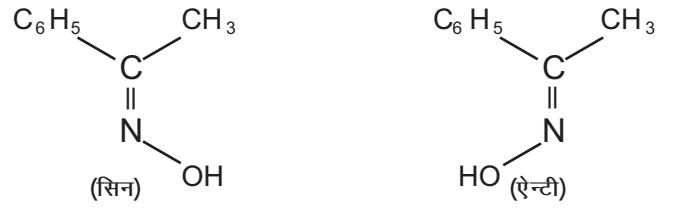
स्पष्ट है कि $C = N$ में C एवं N दोनों sp^2 संकरित हैं जिनके मध्य द्विबन्ध होने से मुक्त घूर्णन संभव नहीं है। N परमाणु पर OH समूह यदि कार्बन पर स्थित हाइड्रोजन या छोटे समूह की ओर स्थित हो तो 'सिन' जबकि परस्पर विपरीत हो तो 'ऐन्टी' ज्यामितीय समावयवी कहलाते हैं। उदाहरणार्थ—ऐसीटैल्डॉक्सिम में ($CH_3CH = NOH$)



बेन्जैल्डॉक्सिम में, ($C_6H_5CH = NOH$)



इसी प्रकार ऐसिटोफीनोन ऑक्सिम में,



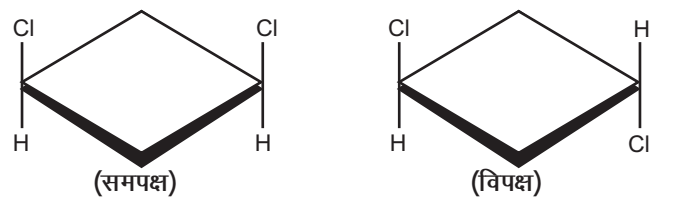
[iii] ऐलिसाइक्लिक यौगिकों में ज्यामितीय समावयवता —

द्विप्रतिस्थापित साइक्लोलकेन व्युत्पन्न जैसे साइक्लोप्रोपेन प्रोपेन, साइक्लोब्यूटेन, साइक्लोपेन्टेन इत्यादि में भी चक्रीय संरचना के कारण मुक्त घूर्णन प्रतिबन्धित होता है जिससे ये यौगिक भी समपक्ष-विपक्ष ज्यामितीय समावयवता प्रदर्शित करते हैं। यदि दोनो प्रतिस्थापी समूह या परमाणु वयय के तल के एक ही ओर उपस्थित हो तो यौगिक समपक्ष ज्यामितीय समावयवी कहलाता है और परस्पर विपरीत हो तो विपक्ष समावयवी कहलाता है। ऐलिसाइक्लिक यौगिकों की ज्यामितीय समावयवता के कुछ उदाहरण निम्न प्रकार हैं—

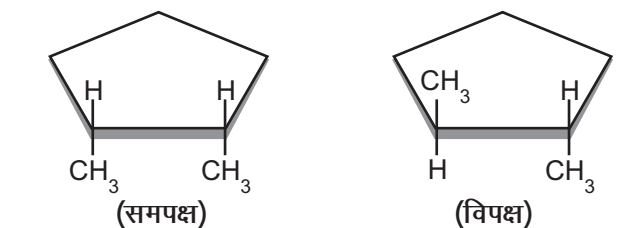
1. डाइमेथिल साइक्लोप्रोपेन में—



2. 1,3-डाइक्लारो साइक्लो ब्यूटेन में—



3. 1, 2 - डाइमेथिल साइक्लो पेन्टेन में—

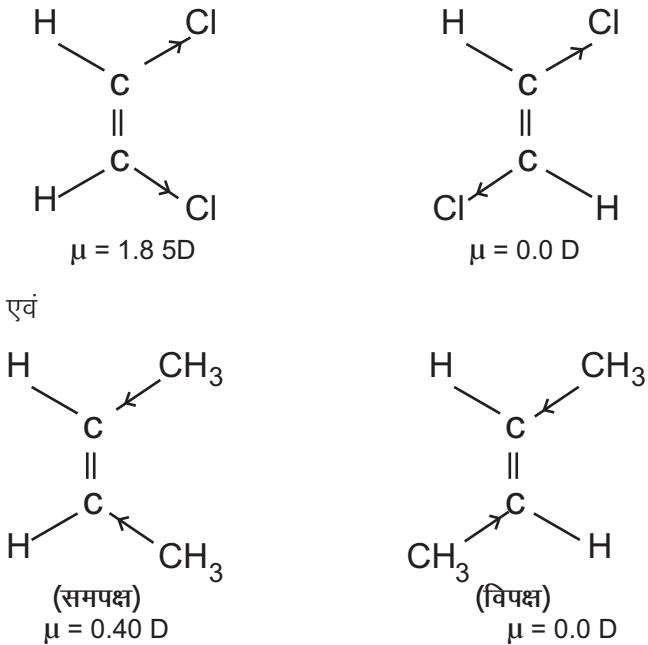


ज्यामितीय समावयवियों के गुणधर्म—

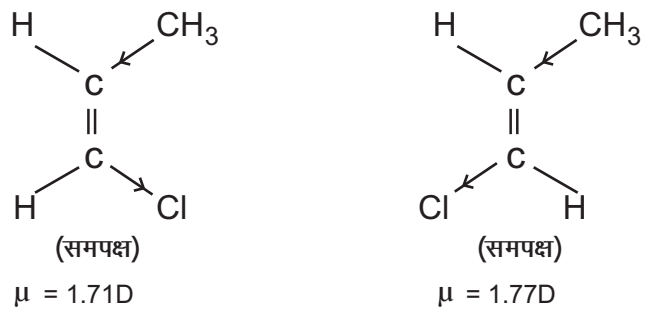
ज्यामितीय समावयवियों का त्रिविम विन्यास भिन्न-भिन्न होता है जिससे इनके भौतिक या रासायनिक या दोनों गुणधर्म भिन्न-भिन्न होते हैं। इनके कुछ प्रमुख गुणधर्म निम्न प्रकार हैं—

1. द्विध्रुव आघूर्ण (Dipole Moment)—

सामान्यतया समपक्ष रूप का द्विध्रुव आघूर्ण नहीं होता जिसका कारण यह है कि समूह विपरीत दिशा में होने के कारण एक-दूसरे का इलेक्ट्रॉनिक प्रभाव उदासीन कर देते हैं। उदाहरणार्थ, 2-ब्यूटीन एवं 1, 2-डाइक्लोरोएथीन के विपक्ष रूपों का द्विध्रुव आघूर्ण मान शून्य होते हैं जबकि समपक्ष रूप ध्रुवीय होते हैं। जिनके ध्रुव अघूर्ण क्रमशः 1.85 D एवं 0.4D होते हैं।

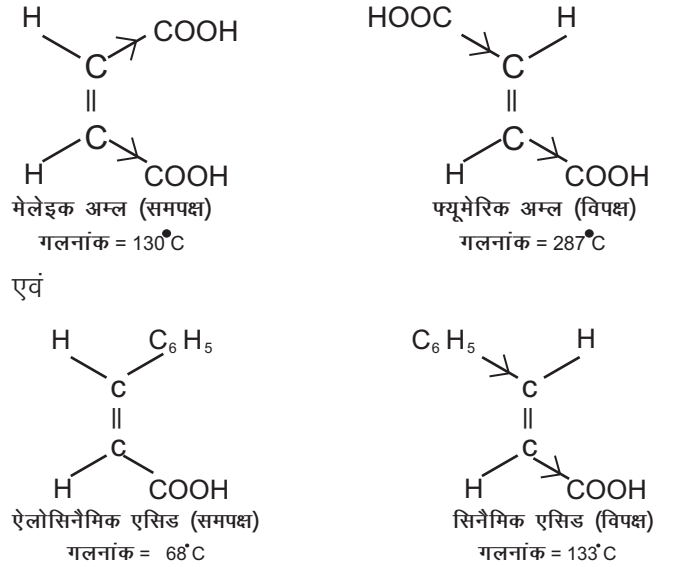


यदि ऐसे ज्यामितीय समावयवी हो जिनमें दोनों कार्बन परमाणुओं पर विपरीत इलेक्ट्रॉनिक प्रभाव डालने वाले प्रतिस्थापी जुड़े हो तो समपक्ष का द्विध्रुव आघूर्ण अपेक्षाकृत कम हो जाता है। उदाहरणार्थ, 1-क्लोरोप्रोपीन में—

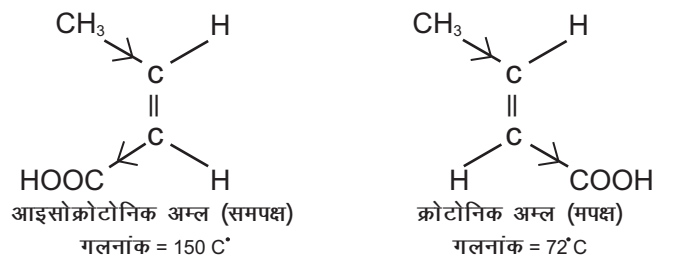


2. गलनांक एवं क्वथनांक—

ज्यामितीय समावयता के कारण यौगिकों के गलनांक क्वथनांक भी अत्यधिक प्रभावित होते हैं। सामान्यतया विपक्ष रूपों में वाण्डर वाल्स बल समपक्ष रूपों की तुलना में अधिक प्रबल होता है, अतः उनके गलनांक-क्वथनांक भी ऊँचे होते हैं। उदाहरणार्थ—

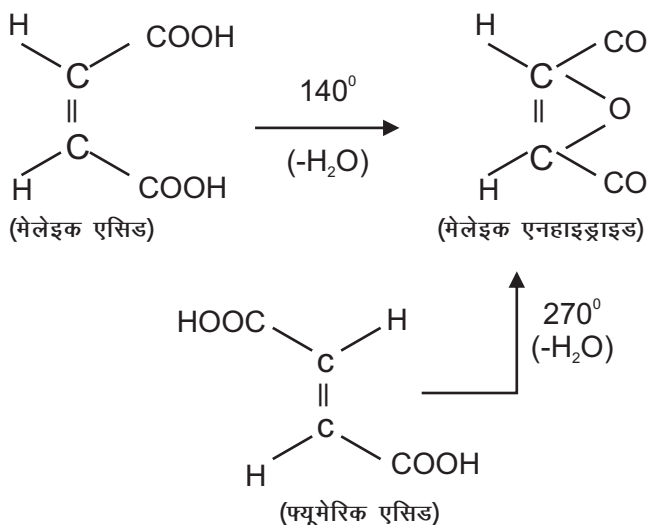


यहां यह ध्यान रखा जाना भी आवश्यक है कि यदि विपरीत इलेक्ट्रॉनिक प्रभाव डालने वाले समूह हो तो यह प्रभाव उलट जाता है और समपक्ष का गलनांक अधिक हो जाता है। जैसे—



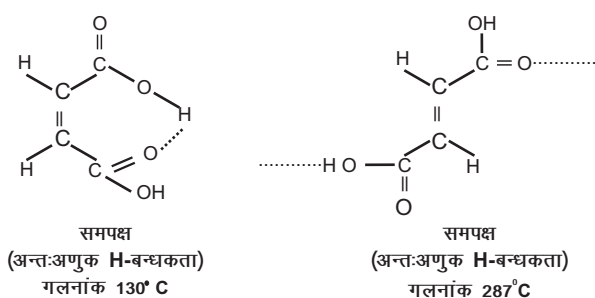
3. रासायनिक गुणधर्म —

समपक्ष समावयवियों में क्रियात्मक समूह एक ही ओर होते हैं जिनका अन्तक्रिया द्वारा शीघ्रता से चक्रीकरण हो जाता है, परन्तु विपक्ष रूपों में यह संभव नहीं है। उदाहरणार्थ मेलेइक अम्ल को 140°C पर गर्म करने से निर्जलीकृत होकर मेलेइक एन हाइड्राइड बनाता है। इसके विपरीत फ्यूमेरिक अम्ल को 270°C पर गर्म करने पर यही यौगिक प्राप्त होता है। इसका कारण यह कि फ्यूमेरिक अम्ल पहले मेलेइक अम्ल में परिवर्तित होता है और उसके बाद निर्जलीकृत होता है।



4. हाइड्रोजन बन्धकता—

ज्यामितीय समावयवियों में हाइड्रोजन बन्धकता भी प्रदर्शित होती है जिससे भौतिक गुणधर्म भी प्रभावित होते हैं। उदाहरणार्थ 1, 4-डाइ ब्यूटीनॉइक अम्ल के समपक्ष समावयव में अन्तः अणुक हाइड्रोजन बन्धकता पायी जाती है जबकि विपक्ष रूप में अन्तरअणुक हाइड्रोजन बन्धकता पायी जाती है। यह प्रेक्षण इनके गलनाकों से स्वतः स्पष्ट है।

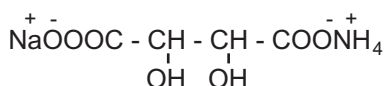


कारण — दुर्बल वाण्डरवाल बल

कारण — प्रबल वाण्डरवाल बल

प्रकाशिक समावयवता (Optical Isomerism)-

प्रकाशिक समावयवता की संकल्पना सर्वप्रथम 1848 में लुई पॉश्चर (Louis Pasteur) ने की थी। उन्होंने पाया कि सोडियम अमोनियम टार्टरेट दो प्रकार के क्रिस्टलों में पाया जाता है जो एक दूसरे के दर्पण प्रतिबिम्ब (Mirror Image) स्वरूप दिखाई देते हैं।



(सोडियम अमोनियम टार्टरेट)

लुई पॉश्चर ने दोनों क्रिस्टलों को चुन-चुनकर अलग किया और बाद में X- किरण विश्लेषण से ज्ञात हुआ कि ये

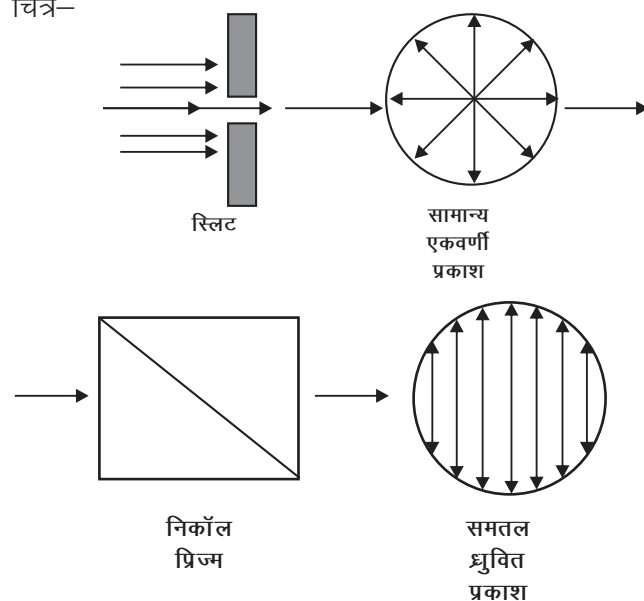
क्रिस्टल एक-दूसरे के दर्पण प्रतिबिम्ब थे जो परस्पर आध्यारोपित (Super Impose) नहीं किया जा सकते हैं। ऐसे यौगिक समतल ध्रुवित प्रकाश के तल को घूर्णित कर देते हैं अतः इन्हें प्रकाशीय समावयव कहते हैं तथा इस गुण को प्रकाशीय समावयवता कहते हैं।

वे यौगिक जो समतल ध्रुवित प्रकाश के तल घूर्णित कर देते हैं, ध्रुवण धूर्णक यौगिक कहलाते हैं और धूर्णित करने की इस प्रवृत्ति को ध्रुवणधूर्णकता कहते हैं। एक समावयव समतल ध्रुवित प्रकाश के तल को दायी ओर घड़ी की सूई की दिशा में घूर्णित कर देता है उसे दक्षिणावर्ति समावयव कहते हैं। इसके विपरीत जो समावयव तल को बाँयी ओर घूर्णित कर देता है उसे वाम ध्रुवण धूर्णक कहते हैं। दक्षिण ध्रुवण धूर्णक को **d (dextro-rotatory)** या **(+)** से प्रदर्शित किया जाता है। जबकि वाम ध्रुवण धूर्णक को **l (leavo-rotatory)** या **(-)** से प्रदर्शित किया जाता है। उदाहरणार्थ **d-लेक्टिक एसिड** एवं **l-लेक्टिक एसिड**।

समतल ध्रुवित प्रकाश (Plane Polar Light)–

प्रकाश विद्युत चुम्बकीय तरंगों के रूप में काम्पनिक गति करता है और ये कम्पन्न सभी दिशाओं में समान रूप से विपरित रहते हैं। श्वेत एक वर्णी प्रकाश सात रंगों का मिश्रण होता है जो प्रिज्म से गुजारने पर सात रंगों (बेनिआहपिनाला) में वियोजित हो जाता है जो वर्ण विक्षेपण कहलाता है।

प्रकाश का संचरण एक अनुप्रस्थ तरंग गति है और वायुमण्डलीय ईथर कणों की कम्पन्न गति द्वारा संचरित होता है। सामान्य प्रकाश में ये कम्पन्न सभी तलों में संरचण रेखा के लम्बवत होते हैं। ऐसे प्रकाश की किरणों को यदि एक निकॉम प्रिज्म से गुजारा जाता है तो निर्गत किरणें समतल ध्रुवित प्रकाश होती हैं। समतल ध्रुवित प्रकाश एक तल में ही वितरित होता है चित्र—

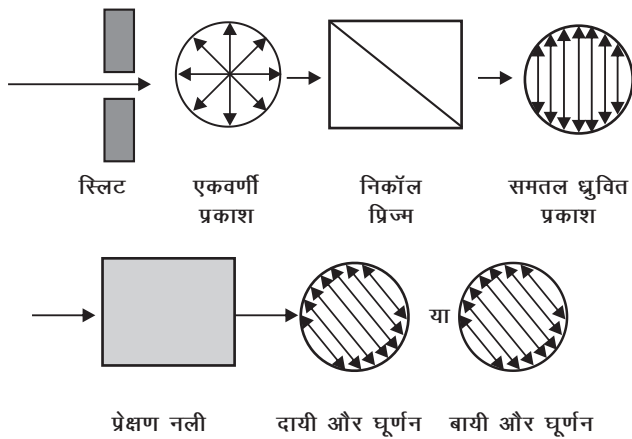


ध्रुवणमापी एवं ध्रुवण घूर्णकता (Polarimeter and Polarity)–

जब समतल ध्रुवित प्रकाश को किसी ध्रुवण घूर्णन सक्रिय यौगिक (द्रव) या उसके जलीय विलयन से गुजरने दिया जाता हो तो वह इस प्रकाश के तल को किसी निश्चित घूर्णन कोण से दांयी या बांयी ओर घूर्णित कर देता है। जब समतल ध्रुवित प्रकाश का तल दांयी ओर घूम जाता है तो वह प्रकाशित सक्रिय यौगिक दक्षिण ध्रुवण घूर्णक (d या +) कहलाता है जबकि इस तल को बांयी ओर घूमा देता है तो वाम ध्रुवण घूर्णक पदार्थ कहलाता है। दक्षिण घूर्णक को डेक्सोरोटेटरी (d) जबकि वाम घूर्णक को लिवोरोटेटरी (l) कहा जाता है।

ध्रुवण घूर्णक यौगिक समतल ध्रुवित प्रकाश तल को दांयी या बांयी ओर जिस कोण पर घूर्णित कर देता है वह उस पदार्थ का घूर्णन कोण कहलाता है घूर्णन कोण का मान मुख्यतः निम्न कारकों पर निर्भर करता है।

1. प्रयुक्त प्रकाश की तरंगदैर्घ्य (λ)
2. विलयन का ताप (t)
3. विलयन की सान्द्रता (C)
4. ध्रुवित प्रकाश द्वारा विलयन में तय की गई दूरी (l)
5. विलायक एवं पदार्थ की प्रकृति पर ध्रुवणमापी की यंत्रावली निम्न प्रकार है–



विशिष्ट घूर्णन (Specific Rotation)–

किसी यौगिक की ध्रुवण शक्ति को विशिष्ट घूर्णन के रूप में व्यक्त किया जाता है और इस निम्न समीकरण से निर्धारित किया जा सकता है।

$$\text{विशिष्ट घूर्णन } [\alpha] = \frac{t}{\lambda} \cdot \frac{1}{l + c}$$

जहाँ = प्रेक्षित घूर्णन कोण

l = प्रेक्षण नलिका की डेसीमीटर में लम्बाई

C = w ग्राम पदार्थ की सान्द्रता

t = डिग्री सेल्सियस में ताप

λ = प्रयुक्त प्रकाश की तरंगदैर्घ्य

विशिष्ट घूर्णन एवं अणुभार के गुणनफल को आणविक घूर्णन कहते हैं।

$$\text{आणविक घूर्णन (M)} = \left[\frac{t}{\lambda} \right] \times \text{अणुभार}$$

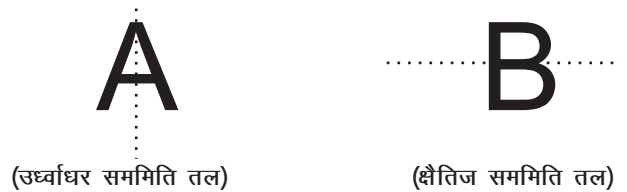
समतल ध्रुवित प्रकाश के तल के कोण में परिवर्तन को ध्रुवणमापी द्वारा सीधे ज्ञात कर लिया जाता है। स्पष्ट है कि प्रकाशित सक्रियता एक प्रायोगिक पद है।

सममिति के तत्व (Elements of Symmetry)–

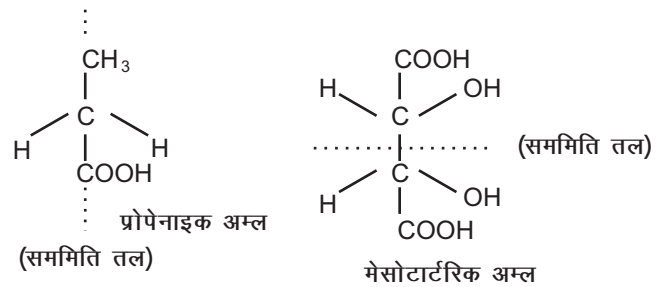
किसी अणु में निम्न तीन प्रकार के सममिति तत्व उपस्थित हो सकते हैं। यदि इनमें से एक भी सममिति तत्व किसी यौगिक के अणु में उपस्थित होता है तो वह ध्रुवण घूर्णकता प्रदर्शित नहीं करता है।

1. सममिति तल (Plane of Symmetry) –

यदि किसी वस्तु (या अणु) में एक ऐसा तल विद्यमान हो जो उसे दो ऐसे बराबर-बराबर भागों में विभाजित करदे जो कि परस्पर दर्पण प्रतिबिम्ब हो तो यह तल सममिति तल कहलाता है। जैसे अंग्रेजी वर्णमाला के निम्न अक्षरों में सममिति तल विद्यमान है।

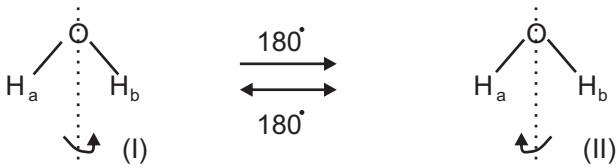


उदाहरणार्थ प्रोपेनाइक अम्ल में उर्ध्वाधर सममिति तल होता है जबकि मेसो टार्टरिक अम्ल में क्षैतिज सममिति तल विद्यमान है अतः ये यौगिक घूर्णकता प्रदर्शित नहीं करते हैं अर्थात् ध्रुवण अघूर्णक कहलाते हैं।



2. सममिति अक्ष (Axis of Symmetry)–

सममिति अक्ष वह अक्ष होती है जिसके सापेक्ष अणु को घुमाने पर प्राप्त नया रूप उसके मूल विन्यास पर आध्यारोपित हो जाता है जबकि यह कोण 360° से कम हो। सममिति के इस तत्व को C_n द्वारा प्रदर्शित किया जाता है जहाँ C का अभिप्रायः चक्र (Cycle) से है। यदि अणु को $360^\circ/n$ (जहाँ $n \in \mathbb{I}$) से घुमाया जाये तो प्राप्त विन्यास मूल विन्यास के अनुरूप होता है जहाँ ऐसे सममिति अक्ष को n गुणित सममिति अक्ष कहते हैं। उदाहरणार्थ H_2O अणु को C_2 अक्ष है अर्थात् दो गुणित सममिति अक्ष है क्योंकि जल को अणु को 180° पर घुमाने पर पुनः इसका मूल विन्यास प्राप्त हो जाता है।



C_2 - सममिति अक्ष

C_2 - सममिति अक्ष

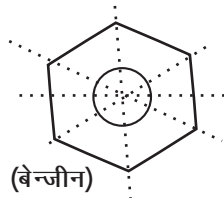
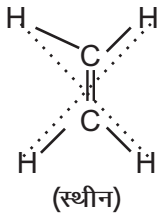
इसी प्रकार NH_3 में त्रिगुणित सममिति अक्ष (C_3) उपस्थित होती है। जिन यौगिकों में सममिति अक्ष विद्यमान हो तो वे ध्रुवण अधूर्णक होते हैं।

3. सममिति केन्द्र (Centre of Symmetry) –

किसी अणु का सममिति केन्द्र उसके बीचों बीच वह काल्पनिक बिन्दु होता है जहाँ से यदि कोई सीधी रेखा खींची जाये तो उस बिन्दु से आगे के सामने दोनों ओर वाले समान परमाणु समान दूरी पर स्थित होते हैं। ऐसा केन्द्र बिन्दु सममिति केन्द्र कहलाता है।



उदाहरणार्थ एथीन, बैन्जीन इत्यादि में सममिति केन्द्र होता है।

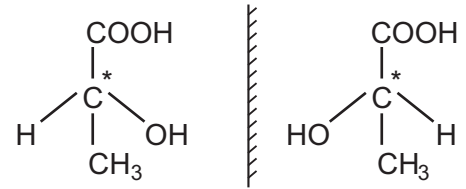


किरेलता एवं किरेल अणु (Chirality and Chiral Molecules)–

यदि किसी अणु में कोई भी सममिति का तत्व

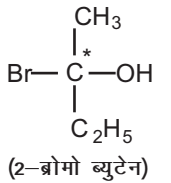
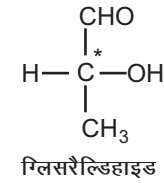
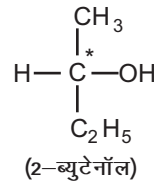
उपस्थित नहीं हो तो वह अणु असममित हो जाता है और समतल ध्रुवित प्रकाश के तल को घुमाने में समक्ष होता है। अर्थात् ध्रुवण घूर्णकता प्रदर्शित करता है। इस प्रकार के अणु में यह विशेषता होती है कि उसका दर्पण प्रतिबिम्ब उस अणु पर पूर्णरूप से आध्यारोपित नहीं होता है। इस प्रकार के अणु को किरेल (दोनों हथेलियों के मध्य स्थित दर्पण तल) अणु कहते हैं। तथा इस गुण को किरेलता कहते हैं। एक दर्पण प्रतिबिम्ब समतल ध्रुवित प्रकाश को दांयी ओर घूर्णित कर देता है, जिसे दक्षिण ध्रुवण घूर्णक (d) कहते हैं जबकि इसका दूसरा प्रतिबिम्ब रूप बांयी ओर घूर्णित करता है और वामध्रुवण घूर्णक कहलाता है जिसे l से प्रदर्शित करते हैं।

यदि किसी कार्बन की चारों संयोजकताएँ भिन्न-भिन्न प्रतिस्थापियों से प्रतिस्थापित कर दी जाती है तो वह असममित अर्थात् किरेल हो जाता है और ध्रुवण घूर्णकता अर्थात् प्रकाशित सक्रियता प्रदर्शित करने लगता है। उदाहरणार्थ लेक्टिक एसिड में–



(लेक्टिक एसिड में दर्पण प्रतिबिम्ब)
(Enantiomers of Lactic Acid)

तारांकित कार्बन असममित कार्बन है जो किरेल केन्द्र कहलाता है। किरेल अणु एवं उसका प्रतिबिम्ब रूप परस्पर प्रकाशित समावयव कहलाते हैं जैसे उक्त उदाहरण में दोनों लेक्टिक एसिड अणु परस्पर प्रकाशिक समावयवी हैं। यहाँ किरेल केन्द्र को 'त्रिविमजनक केन्द्र' भी कहा जा सकता है क्योंकि इसी कारण प्रकाशित समावयवता उत्पन्न होती है। कुछ अन्य उदाहरण निम्न प्रकार हैं जो प्रकाशित सक्रियता प्रदर्शित करते हैं–



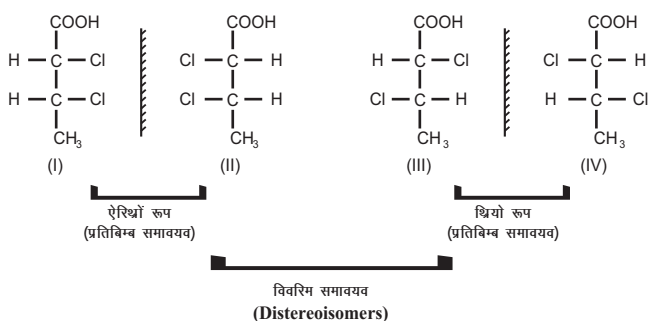
यह उल्लेखनीय है कि प्रतिबिम्बी समावयवियों के भौतिक एवं रासायनिक गुणधर्म पूर्णतः समान होते हैं केवल प्रकाशित गुणधर्म ही भिन्न-भिन्न होते हैं। हालांकि इनके द्वारा उत्पन्न घूर्णन कोण के मान भी समान होते हैं परन्तु घूर्णन की दिशाएँ परस्पर विपरीत होती हैं जहाँ घड़ी की दिशा में d एवं विपरीत दिशा में l समावयवी होता है।

दो किरल केन्द्र युक्त यौगिक (Compounds with Two Stereogenic Centres)–

किसी एक ही अणु में दो किरल केन्द्र उपस्थित हो तो इसमें दो स्थितियाँ हो सकती हैं–

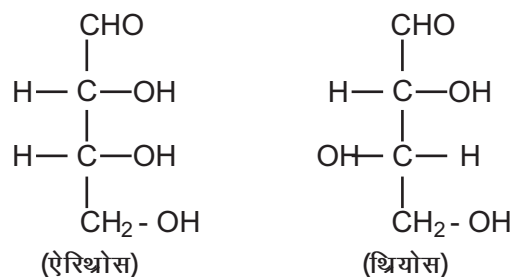
- I- दोनो किरल केन्द्रों पर असमान समूह या परमाणु हो ।
- II- दोनो किरल केन्द्रों पर समान समूह या परमाणु हो ।
- I- दोनों किरल केन्द्रों पर असमान समूह या परमाणु हो–

यदि किसी प्रकाशित समावयव में n किरल केन्द्र उपस्थित हो तो प्रकाशित समावयवियों की संख्या 2^n होती है। उदाहरणार्थ, 2, 3-डाइक्लोरो-ब्यूटेनॉइक अम्ल में दो किरल केन्द्र हैं जिन पर असमान समूह उपस्थित हैं और कुल प्रकाशित समावयवियों की संख्या $2^2 = 4$ होती है।



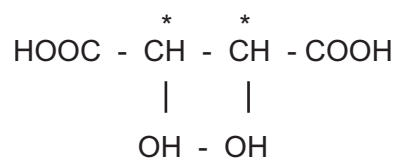
संरचना I व II परस्पर तथा संरचना III व IV परस्पर दर्पण प्रतिबिम्ब हैं अतः ये परस्पर “प्रतिबिम्ब समावयवी” (Enantiomers) कहलाते हैं। इसके विपरीत I संरचना III व IV में से किसी का भी दर्पण प्रतिबिम्ब नहीं है तथा II संरचना भी III व IV में से किसी का भी दर्पण प्रतिबिम्ब नहीं है। अतः किसी यौगिक के वे प्रकाशित समावयव जो परस्पर दर्पण प्रतिबिम्ब नहीं हो विवरित समावयव कहलाते हैं। इस प्रकार I संरचना III एवं IV का विवरित समावयवी है और II संरचना भी III व IV का विवरित समावयव है। यहाँ यह उल्लेख करना आवश्यक है कि किसी यौगिक के प्रकाशित समावयवियों के भौतिक एवं रासायनिक गुणधर्म पूर्णरूप से समान होते हैं। इसी प्रकार किसी यौगिक के विवरित समावयवियों के रासायनिक गुण तो समान होते हैं परन्तु भौतिक गुणों में भिन्नता पायी जाती है जिससे उनका वियोजन किया जाना सरल हो जाता है।

जब दोनों किरल कार्बनों पर समान समूह (जैसे-Cl) एक ही ओर उपस्थित हो तो ऐसे समावयव ऐरिथ्रो (Erythro) रूप कहलाते हैं। इसके विपरीत ये समान समूह परस्पर विपरीत दिशाओं में उपस्थित हो तो ये थियो (Threo) रूप कहलाते हैं। ऐरिथ्रो एवं थियो नाम क्रमशः ऐरिथ्रोस तथा थियोस शर्कराओं (कार्बाहाइड्रेटों) के आधार पर किये गये हैं, जिनकी संरचनाएँ निम्न प्रकार हैं–

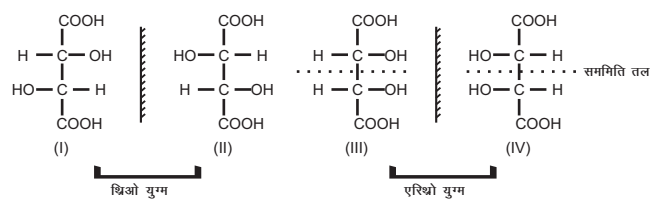


2. दोनों किरल केन्द्रों पर समान समूह या परमाणु हो–

इस श्रेणी में उदाहरणस्वरूप टार्टरिक अम्ल को लिया जा सकता है–



अतः $2^2 = 4$ प्रकाशित समावयव प्राप्त होना चाहिए जो निम्न प्रकार हैं–



I व II अर्थात् थियो रूप परस्पर दर्पण प्रतिबिम्ब हैं जो प्रतिबिम्ब समावयवी हैं। परन्तु टार्टरिक अम्ल के III व IV (ऐरिथ्रो रूप) में सममिति तल उपस्थित है प्रकाशित गुण प्रदर्शित नहीं करते हैं और इस प्रकार टार्टरिक अम्ल में दो किरल केन्द्र होते हैं परन्तु यह केवल दो प्रकाशिक समावयवी बनाता है। हम जानते हैं कि किसी यौगिक में यदि एक भी सममिति तत्व उपस्थित हो तो वह प्रकाशिक गुण प्रदर्शित नहीं करता है।

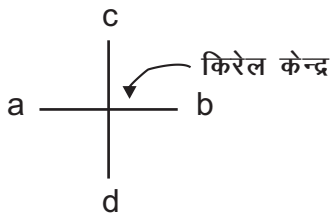
टार्टरिक अम्ल के ऐरिथ्रो रूप (III व IV) को ‘मेसो टार्टरिक अम्ल’ (Meso Tartaric Acid) कहते हैं इसका आधा भाग वामध्रुवण घूर्णक (d) और शेष आधा भाग दक्षिण ध्रुवण घूर्णक (l) होता है जिससे समतल ध्रुवित प्रकाश तल में परिणामी विस्थापन शून्य हो जाता है। इसका (d) भाग प्रकाश तल को जितना दांयी ओर घूमा देता है उतना पुनः l भाग बांयी ओर घूमा देता है फलस्वरूप प्रकाश का तल अपरिवर्तित हो जाता है। इस प्रकार का समायोजन “आन्तरिक प्रतिकार” (Internal Compensation) कहलाता है। जिसमें एक किरल केन्द्र के घूर्णन कोण को दूसरा किरल केन्द्र पुनः समयोजित कर देता है। स्पष्ट है कि ऐसे अणु किरल केन्द्र होते हुए भी प्रकाशित सक्रियता प्रदर्शित नहीं करते हैं।

कुछ अणु ऐसे भी होते हैं जिनमें किरेल केन्द्र नहीं होता फिर भी वे प्रकाशित सक्रियता प्रदर्शित करते हैं जैसे ऐलिन (Allenes), बाइफेनिले (Biphenyls) इत्यादि। वास्तव में इस प्रकार के यौगिकों में भी सममिति का कोई भी तत्व उपस्थित नहीं होता है जिससे अणु के दर्पण प्रतिबिम्ब परस्पर आध्यारोपित नहीं होते हैं। इस प्रकार के यौगिकों में आणविक किरेलता (Molecular Chirality) पायी जाती है जिनका अध्ययन आप उच्चतर कक्षाओं में करेंगे।

फिशर प्रक्षेपण सूत्र (Fischer Projection Formula)–

कार्बनिक यौगिकों की संरचनाएँ त्रिविमीय होती हैं अतः उन्हें कागज या बोर्ड पर लिखने में कठिनाई आती है। ऐमिल फिशर (Emyl Fisher) ने इन्हें प्रदर्शित करने हेतु एक विधि प्रस्तावित की जिसे सर्वसहमति से स्वीकार किया गया और इनसे त्रिविमीय संरचनाओं को सरलता पूर्वक मानस पटल पर अंकित किया जा सकता है। इस प्रदर्शन को फिशर प्रक्षेपण सूत्र कहा जाता है। फिशर प्रक्षेपण सूत्र के महत्वपूर्ण बिन्दु निम्नानुसार हैं।

- (i) कागज के तल पर परस्पर काटती हुई दो लम्बवत रेखायें खींचते हैं। जिनमें एक रेखा ऊर्ध्वाधर एवं दूसरी क्षैतिज होती है। वह बिन्दु जिस पर ये रेखायें परस्पर काटती हैं किरेल केन्द्र कहलाता है।



- (ii) मुख्य कार्बनिक श्रृंखला को ऊर्ध्वाधर रेखा पर इस प्रकार लिखते हैं कि C₁ कार्बन ऊपर की ओर रहे तथा शेष श्रृंखला नीचे की ओर लिखते हैं।
- (iii) किरेल कार्बल की शेष दोनों प्रतिस्थापियों को क्षैतिज रेखा के दाये-बायें लिख दिया जाता है।
- (iv) ऊर्ध्वाधर रेखा पर उपस्थित दोनों बन्ध प्रक्षेपण तल (कागज के तल) से नीचे की ओर झुकें हुए होते हैं अर्थात् प्रेक्षक या दृष्टा से दूर स्थित होते हैं। इसी प्रकार क्षैतिज रेखा पर स्थित दोनों प्रतिस्थापी प्रक्षेपण तल से ऊपर की ओर उठे हुए अर्थात् दृष्टा की ओर होते हैं।

निम्न उदाहरणों में स्पष्ट है–

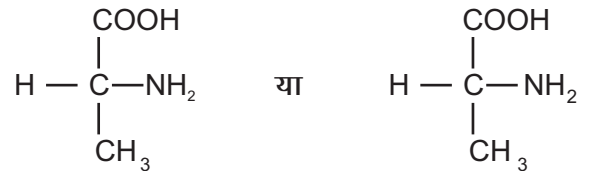
1. लेक्टिक अम्ल में CH₃-CH(OH)-COOH



2. ब्युटेनॉल में CH₃-CH₂-CH(OH)-CH₃



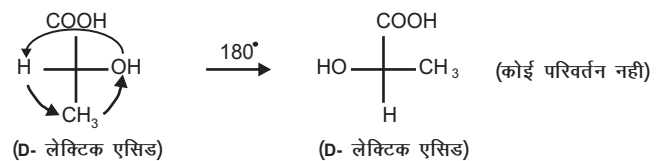
- इसी प्रकार एलानीन में CH₃-CH-NH₂-COOH



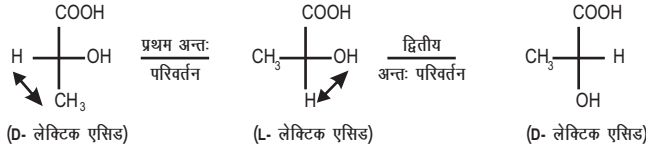
उक्त तीनों उदाहरणों में D- संरचनाएँ दर्शायी गयी हैं जिन्हें आगे स्पष्ट किया गया है।

फिशर प्रक्षेपण सूत्र लिखते समय निम्न बातों का ध्यान रखा जाना आवश्यक है।

- (i) प्रक्षेपण सूत्र को प्रक्षेपण तल से न तो कभी उठाया जाना चाहिए और न ही कभी घुमाया जाना चाहिए।
- (ii) चूंकि लम्बवत बन्ध वास्तव में प्रक्षेपण तल के नीचे की ओर होते हैं एवं क्षैतिज रेखा पर बन्ध इस तल के ऊपर की ओर होते हैं। इसलिए प्रक्षेपण सूत्र को कागज पर 90° या 270° के कोण पर नहीं घुमाया जाना चाहिए। इस प्रकार के घुमाव से मूल यौगिक का प्रतिबिम्ब रूप प्राप्त होगा।
- (iii) प्रक्षेपण सूत्र को 180° के कोण घुमाया जा सकता है क्योंकि ऐसा करने से त्रिविम रूप नहीं बदलता है। उदाहरणार्थ,



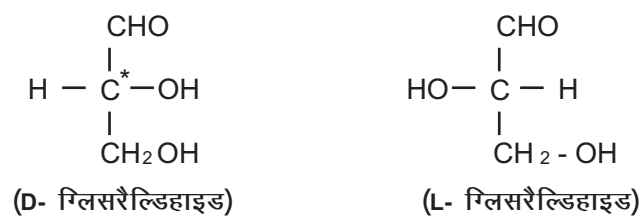
- (iv) किरल कार्बन पर दो समूहों को दो बार अन्तः परिवर्तित करने पर विन्यास नहीं बदलता है। उदाहरणार्थ



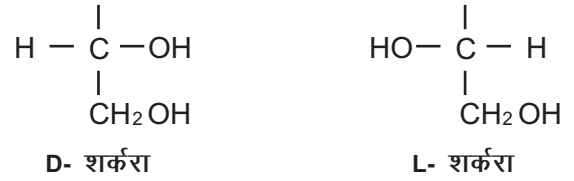
सापेक्ष एवं निरपेक्ष विन्यास (Relative and Absolute Configurations)–

एक असममित कार्बन युक्त यौगिक के दो विन्यास संभव हैं जो भिन्न-भिन्न प्रकाशित समावयवियों को प्रदर्शित करते हैं, जिनमें से एक दक्षिणध्रुव घूर्णक (d) होता है तो दूसरा वामध्रुवक (l) होता है। ऐमिल फिशर (1890) ने यह विचार रखा कि ध्रुवण घूर्णकता एक प्रायोगिक गुणधर्म है अतः इससे अधिक महत्वपूर्ण यह है कि अणु की त्रिविम में विभिन्न बन्धों की स्थितियों की जानकारी अर्थात् त्रिविम में अणु का विन्यास कैसा है। इस हेतु कुछ नियम देकर फिशर ने असममित कार्बन युक्त यौगिकों को प्रक्षेपण सूत्र द्वारा प्रदर्शित किया।

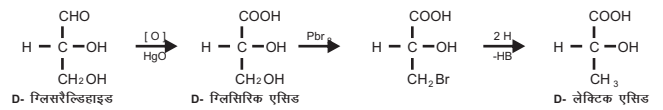
1906 में रोजनॉफ (Rosanoff) ने ग्लिसरैल्डिहाइड को स्वेच्छा से एक संदर्भ के रूप में चयनित किया। ग्लिसरैल्डिहाइड का ही मानक के रूप में चयन इस कारण किया गया था कि शर्कराओं (कार्बोहाइड्रेटों) की अन्तिम छौर पर ग्लिसरैल्डिहाइड जैसी संरचना पायी जाती है अतः इस आधार पर शर्कराओं के विन्यास का सापेक्षिक निर्धारण किया जा सके। रोजनॉफ ने ग्लिसरैल्डिहाइड के एक विन्यास को D-विन्यास मान लिया जबकि दूसरे विन्यास को स्वेच्छा से L- विन्यास माना गया। फिशर प्रक्षेपण सूत्र के अनुसार ग्लिसरैल्डिहाइड की मुख्य कार्बनिक श्रृंखला को ऊर्ध्वाधर रखा गया जिसमें -CHO को सबसे ऊपर एवं -CH₂OH को सबसे नीचे रखा गया। अब किरल कार्बन के H व OH समूहों में से यदि -OH समूह दांयी ओर रखा जाए तो यह D-विन्यास है जबकि -OH बांयी ओर होने पर L-विन्यास के रूप में प्रस्तावित किया गया। स्पष्ट है कि इस प्रक्रिया में यौगिक की ध्रुवण घूर्णकता का कोई सम्बन्ध नहीं है अपितु यह केवल त्रिविम विन्यास को प्रदर्शित करने की एक स्वेच्छिक युक्ति थी। हालांकि यहां भी D व L से अभिप्राय वही है जो प्रकाशिक सक्रियता में माना गया है।



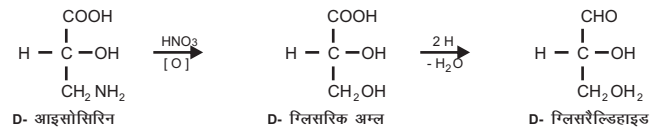
इसी आधार पर शर्कराओं के अन्तिम छौर को सापेक्षित रूप में निम्न प्रकार D एवं L के रूप में प्रदर्शित किया गया।



यह विचारधारा शर्कराओं के अध्ययन में बहुत लाभकारी सिद्ध हुई है। जब किसी प्रकाशित समावयव का विन्यास किसी ज्ञात विन्यास वाले यौगिक के आधार पर किया जाये तो उस विन्यास को सापेक्ष विन्यास कहते हैं। अर्थात् वे सभी यौगिक जिन्हें हम D- ग्लिसरैल्डिहाइड से प्राप्त कर सकते हैं अथवा जिन यौगिकों को D- ग्लिसरैल्डिहाइड में परिवर्तित कर सकते हैं वे यौगिक D- विन्यास वाले यौगिक कहलाते हैं। इसके विपरीत जिन्हें L- ग्लिसरैल्डिहाइड से अथवा जिनको L- ग्लिसरैल्डिहाइड में रूपान्तरित किया जा सके वे L-विन्यास वाले यौगिक कहलाते हैं। यह आपेक्षिक विन्यास प्रदर्शन है। उदाहरणार्थ D- ग्लिसरैल्डिहाइड से प्राप्त निम्न श्रृंखला के सभी यौगिकों का विन्यास D- होगा।



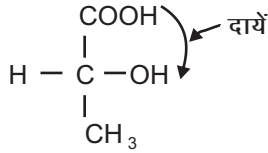
इसी प्रकार –



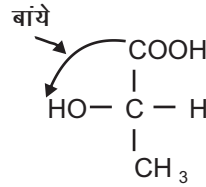
यहाँ यह जानना आवश्यक है कि d एवं l केवल प्रकाशिक गुणधर्मों को प्रदर्शित करते हैं जबकि D एवं L उसके विन्यासी व्यवस्थाओं को प्रदर्शित करते हैं तथा इन दोनों में परस्पर कोई सम्बन्ध नहीं है। यौगिक के विन्यास के साथ उसके ध्रुवण घूर्णकता को भी प्रदर्शित किया जाता है जैसे दक्षिण ध्रुवण घूर्णक D- लेक्टिक एसिड को D(-) लेक्टिक एसिड लिखा जा सकता है।

1950 में जब X - किरण क्रिस्टलोग्राफी तकनिक विकसित हुई तब बिजवोयट (Bijvoet) ने यह पाया कि ग्लिसरैल्डिहाइड के जिस रूप को रोजेनॉफ द्वारा स्वेच्छा से D विन्यास माना था वो वास्तव में ही D- विन्यास ही था। अन्य शब्दों में जिस विन्यास को अन्य यौगिकों की तुलना करने के लिए सापेक्ष विन्यास के रूप में मानक माना गया था वही उसका वास्तविक अर्थात् निरपेक्ष विन्यास था। यह उल्लेख करना आवश्यक है कि D एवं L के अभिप्रायः भी वही दक्षिण एवं वाम

ही लिया गया है परन्तु यहाँ विन्यास को देखने के लिए हमारी नजर जिस ओर घूमती है उसी आधार पर किया गया है। जैसे लेक्टिक अम्ल में बड़ा समूह (-OH) दांयी ओर होने पर D-लेक्टिक अम्ल जबकि बांयी ओर होने पर L-लेक्टिक अम्ल कहा गया।



D-लेक्टिक अम्ल

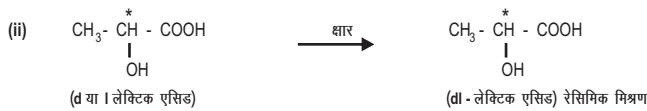
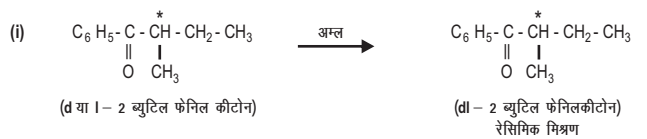


L-लेक्टिक अम्ल

रेसिमिक मिश्रण एवं रेसिमिकरण (Racemic Mixture and Racemisation)–

यदि किसी ध्रुवण घूर्णक यौगिक का ऐसा मिश्रण लिया जाये जिसमें कि 50% भाग दक्षिण ध्रुवण घूर्णक हो तथा शेष 50% भाग वामध्रुवण घूर्णक हो तो ऐसा मिश्रण ध्रुवण अघूर्णक बन जाता है। इस प्रकार का मिश्रण 'रेसिमिक मिश्रण' कहलाता है। उदाहरणार्थ यदि लेक्टिक अम्ल में इस प्रकार का मिश्रण लिया जाये तो इसे dl-लेक्टिक अम्ल कहेंगे जो समतल ध्रुवित प्रकाश के उत्तल को घूर्णित नहीं करता है। वास्तव में आधा भाग d-लेक्टिक अम्ल ध्रुवित प्रकाश को जितना घूर्णित (+ a) करता है शेष आधा l-लेक्टिक अम्ल पुनः विपरीत दिशा (- a) करता है। इस प्रकार आधा भाग शेष आधे भाग द्वारा समायोजित होकर ध्रुवण अघूर्णक बन जाता है यह "बाह्य प्रतिकार" (External Compensation) कहलाता है।

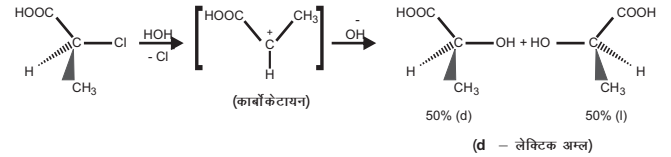
उदाहरणार्थ निम्न अभिक्रियाओं में रेसिमिक मिश्रण प्राप्त होता है।



वह प्रक्रिया जिसमें d या l-यौगिक को रेसिमिक मिश्रण अर्थात् dl - में परिवर्तित किया जाता है रेसिमिकरण कहलाती है जैसे उक्त अभिक्रियाये इन यौगिकों की रेसिमिकरण अभिक्रियायें हैं।

ऐसी अभिक्रिया जो एकाणुक नाभिकरनेही प्रतिस्थापन (S_N^1) क्रिया विधि द्वारा सम्पन्न होती है, सदैव रेसिमिक मिश्रण बनाती है। इन अभिक्रियाओं में एक उच्च क्रियाशील मध्यवर्ती कार्बोकेटायन प्राप्त होता है, जिस पर अगले तीव्र वेग वाले पद

में कोई नाभिकरनेही दोनों ओर से प्रहार कर सकता है अतः 50% d एवं 50% l प्रकाशित समावयवियों का मिश्रण प्राप्त होता है। उदाहरणार्थ 2-क्लोरोप्रोपेनॉइक अम्ल के क्षारीय जल अपघटन से dl - रेसिमिक मिश्रण प्राप्त होता है जिसकी क्रियाविधि निम्न प्रकार है—



रेसिमिक मिश्रण एवं पृथक्करण (Resolution of Racemic Mixture)–

किसी सममित यौगिक से असममित यौगिक का विरचन किया जाये तो सामान्यतः एक रेसिमिक मिश्रण (dl) प्राप्त होता है। इसके विपरीत प्रकृति में उत्पन्न सभी ध्रुवण घूर्णक यौगिक d या l किसी एक रूप में ही उत्पन्न होते हैं जिसमें भी मुख्यतः d समावयवी ही प्राप्त होते हैं। हम जानते हैं कि प्रकाशित समावयवियों में प्रकाशित गुणों के अतिरिक्त समस्त भौतिक एवं रासायनिक गुणधर्म पूर्णतः समान होते हैं। यही कारण है कि dl-रेसिमिक मिश्रण से (d) एवं (l) समावयवियों को वियोजित अर्थात् पृथक्करण अत्यन्त कठीन कार्य है। कुछ विशिष्ट विधियों से ही ऐसा वियोजन किया जा सकता है जिनमें से कुछ महत्वपूर्ण विधियाँ निम्न हैं—

1. यांत्रिक वियोजन–

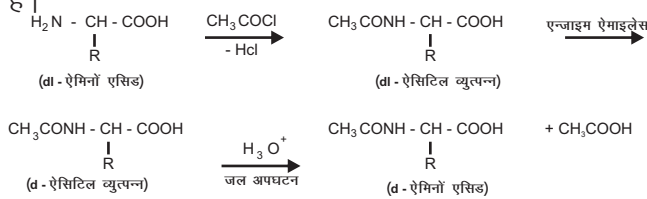
लुई पाश्चर (1848) में सर्वप्रथम इस विधि को विकसित किया और सोडियम अमोनियम टार्टरेट के d एवं l समावयवियों का पृथक् किया। यह विधि केवल क्रिस्टलीय ठोस प्रकाशिक सक्रिय यौगिकों पर ही प्रयुक्त की जा सकती है। ऐसे यौगिक के d एवं l क्रिस्टल भिन्न दिखाई देते हैं और परस्पर एक दूसरे के दर्पण प्रतिबिम्ब होते हैं जो कि एक दूसरे पर आध्यारोपित नहीं होते हैं। अतः सूक्ष्मदर्शी का उपयोग कर चिमटी से पकड़कर दोनों प्रकार के क्रिस्टलों को पृथक् कर लिया जाता है। स्पष्ट है कि यह विधि अत्यधिक समय एवं श्रम व्यय करती है और केवल क्रिस्टलीय ठोसों पर ही प्रयुक्त की जा सकती है।

2. जैव रासायनिक वियोजन –

इस विधि का सिद्धान्त यह है कि कुछ सूक्ष्म जीवी जैसे जीवाणु, यिस्ट, कवच इत्यादि को जब रेसिमिक मिश्रण में पनपने दिया जाता है तो ये d अथवा l में से किसी एक समावयव को चयनात्मक रूप से चट कर जाते हैं अर्थात् नष्ट कर देते हैं। इस प्रकार कस मिश्रण में से केवल एक ही प्रकाशिक समावयव शेष रह जाता है।

उदाहरणार्थ अमोनियम टार्टरेट के dl- रेसिमिक मिश्रण में पेनिसिलियम ग्लेयूकम नामक कवच को पनपने दिया जाता है तो यह विलयन में से d- प्रतिबिम्ब समावयव को नष्ट कर देते हैं जिससे l- अमोनियम टार्टरेट प्राप्त होता है।

इसी प्रकार dl- ऐमिनो अम्ल के रेसिमिक मिश्रण का ऐसिटिलीकरण करते हैं जिससे ऐमिनो समूह परिरक्षित किया जा सके। अब इस रेसिमिक मिश्रण में यीस्ट को पनपने दिया जाता है जहाँ एन्जाइम ऐमाइलेज l- ऐसिटिल व्युत्पन्न को चयनात्मक रूप से जल-अपघटन करके नष्ट कर देता है जबकि d- व्युत्पन्न अप्रभावित होता है। d- ऐसिटिल व्युत्पन्न का जल अपघटन कर d- ऐमिनो एसिड प्राप्त कर लिया जाता है।



इन विधियों में निम्न कमियाँ हैं—

- उचित बैक्टीरिया का चयन एक कठिन कार्य है।
- बैक्टीरिया तनु विलयन में पनपते हैं अतः पदार्थ तनु विलयन से पुनः प्राप्ति में काफी समय लगता है। पनपने में भी काफी समय लगता है।
- एक समावयव को बैक्टीरिया खा कर नष्ट कर देता है अतः यह एक महंगी विधि है।

3. स्तम्भ वर्णलेखिकी विधि (Column Chromatographic Method)

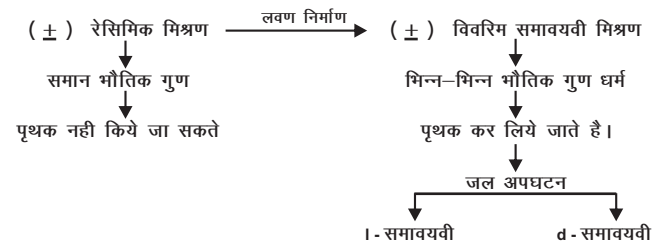
ये सर्वाधिक उचित विधियाँ हैं जिनमें ध्रुवण घूर्णक या सामान्य अधिशोषक (Adsorbent) का स्तम्भ लगाकर इसके ऊपर रेसिमिक मिश्रण के विधिवत तैयार विलयन को डाल दिया जाता है। स्तम्भ का उचित विलयन में प्रक्षालन (Eluant) किया जाता है तो स्तम्भ में लिये गये अधिशोषक पर रेसिमिक मिश्रण का चरणात्मक अधिशोषण (Selective Adsorption) होता है। अधिक तीव्रता से अधिशोषित होने वाला प्रतिबिम्ब समावयव स्तम्भ के ऊपरी भाग में ही अधिशोषित हो जाता है जबकि दूसरा प्रतिबिम्ब समावयव जो कि अपेक्षाकृत कम अधिशोषित होता है, प्रक्षालक के साथ स्तम्भ में नीचे आकर अधिशोषित होता है। दोनों समावयव एक के बाद दूसरा कॉलम के नीचे से बाहर आते हैं। पहले नीचे आने वाले समावयव को वाष्पन द्वारा पुनः प्राप्त कर लिया जाता है। दूसरा समावयव देरी से नीचे पहुंचता है अतः उसे अलग पात्र में एकत्र कर आसवन द्वारा पुनः प्राप्त कर लिया जाता है।

उदाहरणार्थ हेण्डरसन तथा रूल (Henderson and Rule) ने 1939 में सर्वप्रथम कैम्फर व्युत्पन्न (p-फेनिलीन बिस इमिनो कैम्फर) के वियोजन हेतु D- लैक्टोस को अधिशोषक के रूप में उपयोग में लेकर d एवं l समावयवियों को पृथक किया था।

4. रासायनिक विधियाँ—

ये रेसिमिक मिश्रण के वियोजन हेतु सर्वाधिक प्रयुक्त की जाने लगी है जो इस सिद्धान्त पर आधारित है कि “प्रतिबिम्बी समावयवियों (Enantiomers) के भौतिक गुण पूर्णतः समान होते हैं परन्तु विचरित समावयवियों या अप्रतिबिम्ब समावयव (Distereoisomers) के भौतिक गुण भिन्न-भिन्न होते हैं।” अतः उन्हें सरतापूर्वक पृथक किया जा सकता है।

इस प्रक्रम में रेसिमिक मिश्रण का लवण निर्माण किया जाता है जो प्रतिबिम्ब समावयवियों को परस्पर विचरित समावयवियों में रूपान्तरित कर देते हैं। प्राप्त विचरित समावयवी भौतिक विधियाँ जैसे प्रभाजी क्रिस्टलीय, आसवन, विलेयता द्वारा पृथक कर लिया जाता है इनमें से मूल प्रतिबिम्ब समावयवों को जल अपघटन द्वारा पुनः प्राप्त कर लेते हैं। निम्न प्रकार—



संरूपण समावयवता (Conformational Isomerism) —

इसमें उन समावयवियों का अध्ययन किया जाता है जो कार्बन-कार्बन σ - बन्ध के मुक्त घूर्णन (Free Rotation) से उत्पन्न होते हैं। इस प्रकार की समावयवता प्रदर्शित करने हेतु आवश्यक ऊर्जा 3-15 किलो कैलोरी प्रतिमोल के क्रम की होती है जो कमरे के ताप पर स्वतः ही उपलब्ध है। एकल बन्ध पर मुक्त घूर्णन के परिणामस्वरूप परमाणुओं की विभिन्न सापेक्षित त्रिविम व्यवस्थाएँ प्राप्त होती हैं जो एक दूसरे में आसानी से रूपान्तरित हो जाती हैं, संरूपण (Conformation) कहलाती है तथा प्राप्त विभिन्न संरचनाएँ संरूपण समावयवी कहलाते हैं। ये परस्पर विलगित नहीं किये जा सकते क्योंकि कमरे के ताप पर सतत रूप से कार्बन-कार्बन σ बन्ध का मुक्त घूर्णन द्वारा स्वतः ही होता रहता है। चूंकि σ - बन्ध के घूर्णन से उत्पन्न होती है अतः इसे घूर्णन या चक्रण समावयवता भी कहते हैं।

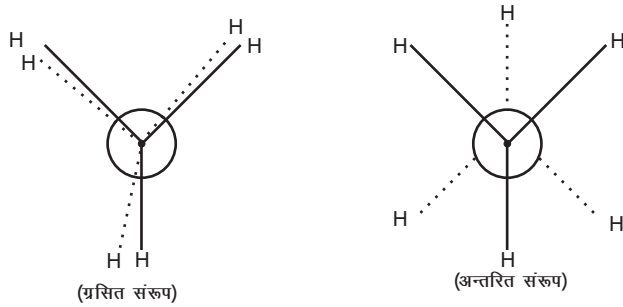
[I] एथेन में संरूपण –

एथेन में दो sp^3 संकरित कार्बन परस्पर σ बन्ध से बन्धित है जो मुक्त घूर्णन से विभिन्न संरूपण व्यवस्थाएँ प्राप्त करता है परन्तु उनमें से केवल दो संरचनाएँ ही अधिक महत्वपूर्ण हैं। अतः एथेन के दो संरूपीय समावयवी होते हैं जिन्हें क्रमशः ग्रसित (Eclipsed) एवं अन्तरित या सान्तरित (Staggered) संरूप कहते हैं।

किसी भी अणु के विभिन्न संरूपणों को प्रदर्शित करने की दो शैलियाँ हैं—

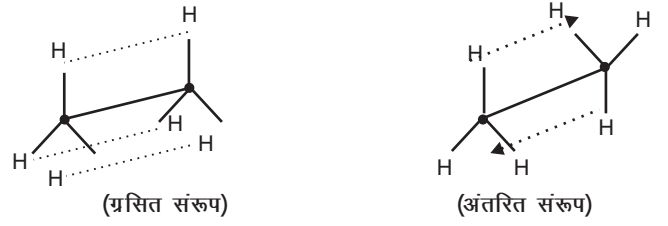
1. न्यूमान प्रक्षेपण (Newmann Projection)
2. सॉहार्स प्रक्षेपण (Sawhorse Projection)

न्यूमान प्रक्षेपण में एक अणु को C-C अक्ष के प्रति इस प्रकार देखा जाता है कि सामने वाला एक कार्बन पिछे स्थित दूसरे कार्बन को पूरी तरह ढक देता है। अग्र कार्बन के शेष तीन σ बन्ध उसके केन्द्र से निकलकर परस्पर 120° पर दिखाई देते हैं जबकि पिछे के कार्बन का केन्द्र छिपा हुआ होने से वृत्त की परीधि के बाहर से परस्पर 120° कोण पर निकलते हुये दिखाई देते हैं। तीन अग्र एवं पश्च तीन, कुल मिलाकर छः σ - बन्ध हो जाते हैं एथेन में ये छः बन्ध H परमाणुओं द्वारा जुड़े होते हैं। अब यदि अग्र कार्बन के तीनों H- परमाणु पश्च कार्बन के तीनों H- परमाणुओं को पूरी तरह से ढक लेते हैं तो ऐसा संरूप ग्रसित संरूप कहलाता है। इसके विपरीत यदि अग्र कार्बन के तीनों H-परमाणुओं के बिलकुल मध्यवर्ती क्षेत्रों में पश्च कार्बन के H- परमाणु दिखाई देते हैं तो ये अन्तरित संरूप (सान्तरित संरूप) कहलाता है। चित्रानुसार—



(एथेन में संरूपण – न्यूमान प्रक्षेपण सूत्रों द्वारा)

सॉहार्स प्रक्षेपण में अणु को कागज के तल के लम्बवत C-C बन्ध अक्ष से थोड़ा हटकर किसी कोण पर देखा जाता है। एक कार्बन के तीनों H परमाणु एवं दूसरे कार्बन के तीनों H परमाणु परस्पर एक ही दिशा या सिध में अभिविन्यसित होते हैं तो यह ग्रसित संरूप कहलाता है। इसके विपरीत एक कार्बन के तीनों H- परमाणुओं के मध्य तलों में दूसरे कार्बन के तीनों H- परमाणु स्थित होते हैं तो यह अन्तरित संरूप होता है।

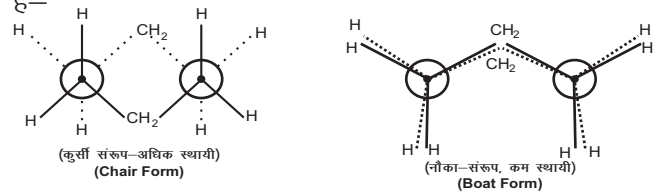


(एथेन में संरूपण—सॉहार्स प्रक्षेपण सूत्रों द्वारा)

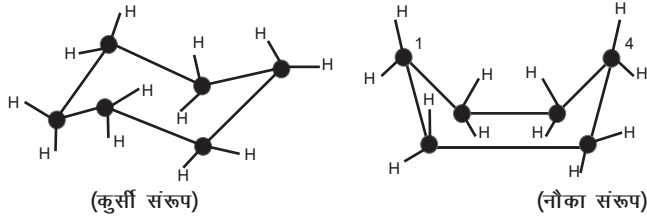
यह स्पष्ट है कि σ - बन्ध किसी भी कोण से घूमाया जा सकता है सैद्धान्तिक रूप से संरूपों की संख्या अनन्त होती है परन्तु हम दो प्रकार के चरम (अधिकतम) स्थितियों पर ही विचार करते हैं जो क्रमशः ग्रसित एवं अन्तरित संरूप कहलाते हैं। अब यदि दोनों पर ऊर्जा चिन्तन किया जाये तो ग्रसित संरूप के H परमाणुओं के (दोनों कार्बनों के) मध्य कम दूरी है अतः अपेक्षाकृत कम स्थायी होता है। अन्तरित संरूप में दो कार्बनों के H परमाणु परस्पर अधिकतम संभाव्य दूरी पर स्थित है अतः इनमें न्यूनतम त्रिविम बाधा है। अतः अपेक्षाकृत अधिक स्थायी होता है। दोनों में ऊर्जा अन्तर मात्र 3 किलो कैलारी प्रति मोल है जो कि कक्ष के ताप पर वातावरण में स्वतः उपलब्ध है परिणाम स्वरूप ये संरूप सतत रूप से एक दूसरे में रूपान्तरित होते रहते हैं और इन्हें विलग नहीं किया जा सकता है।

[III] वलयतंत्र में संरूपण (Conformation in Cyclic Systems) –

इस श्रेणी में सर्वाधिक उचित उदाहरण साइक्लोहेक्सेन को लिया जा सकता है। साइक्लोहेक्सेन के सभी कार्बन sp^3 संकरित होते हैं अतः परस्पर $109^\circ 28'$ के कोणों पर अभिविन्यसित होते हैं और इसी कारण यह समतल षटकोणिय संरचना में नहीं हो सकती है। वास्तव में साइक्लोहेक्सेन की संरचना या तो कुर्सी के आकार में या एक नौका के आकार में ही हो सकती है। मोर (1918) ने बताया कि साइक्लोहेक्सेन के कुर्सी एवं नौका दो संरूप होते हैं जिनके मध्य ऊर्जा अन्तर 6-7 किलो कैलारी प्रतिमोल होता है अतः कमरे के ताप पर तेजी से एक दूसरे में अन्तर परिवर्तित होती रहती हैं। इनमें भी कुर्सी संरूप अधिक स्थायी होता है जो अन्तरित संरूप है। कुर्सी संरूप मरोड़ी विकृति से मुक्त होता है। कुर्सी संरूप में साइक्लोहेक्सेन वलय के विपरीत कार्बन के कार्बनों C_1 एवं C_4 पर उपस्थित H परमाणुओं के मध्य अधिकतम दूरी होती है। न्यूमान प्रक्षेपण द्वारा साइक्लोहेक्सेन के कुर्सी एवं नौका संरूप निम्न प्रकार प्रदर्शित किये जा सकते हैं—



सॉहार्स प्रक्षेपण में साइक्लोहेक्सेन के दोनों संरूप निम्न प्रकार प्रदर्शित किये जा सकते हैं।

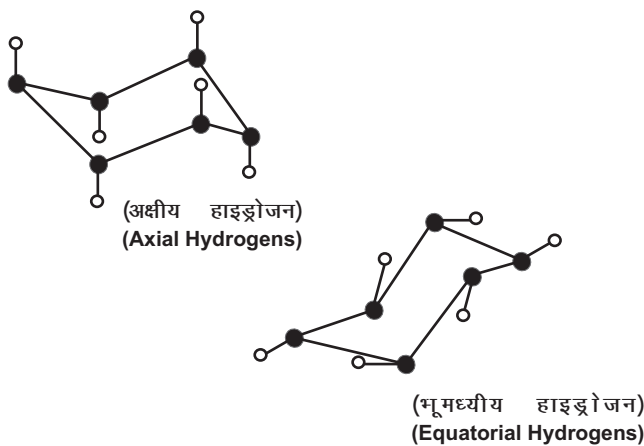


(साइक्लोहेक्सेन में संरूपण-सॉहार्स प्रक्षेपण सूत्रों द्वारा)

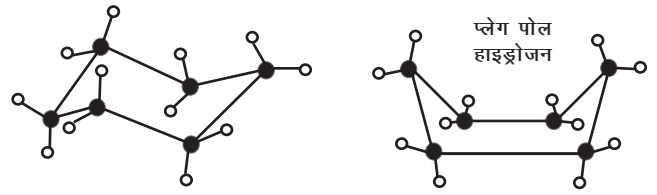
नौका संरूप भी कोणिय तनाव मुक्त होता है परन्तु इसमें C_1 एवं C_4 के H परमाणु ग्रसित होने से बहुत निकट आ जाते हैं और एक दूसरे पर त्रिविम बाधा डालते हैं। इन्हें 'फ्लेगपॉल' (Flagpole) हाइड्रोजन कहते हैं और इसी कारण कुर्सी रूप की ऊर्जा की तुलना में नौका संरूप की ऊर्जा 7.1 कि.कै. प्रतिमोल अधिक होती है। कुर्सी रूप में विपरीत कोने पर स्थित हाइड्रोजन परस्पर अधिकतम दूरी पर होते हैं जो स्थायित्व प्रदान करते हैं।

अक्षीय एवं भूमध्यीय हाइड्रोजन (Axial and Equatorial Hydrogen Atoms)–

ऊर्जा अन्तर 7.1 कि.कै. प्रतिमोल होने के कारण कमरे के ताप पर साइक्लोहेक्सेन की 99% मात्रा कुर्सी संरूप में ही पायी जाती है। साइक्लो हेक्सेन में कुल 12 H परमाणु उपस्थित होते हैं जिन्हें एक मॉडल बनाकर देखा जाये तो दो श्रेणियों में विभाजित किया जा सकता है। छः परमाणु वलय के लम्बवत्, एकान्तर क्रम में तीन ऊपर एवं तीन नीचे की ओर अभिविन्यसित होते हैं, जो अक्षीय हाइड्रोजन कहलाते हैं। शेष छः हाइड्रोजन भूमध्यीय या विषुवतीय कहलाते हैं। ये भी दो समूहों में विभाजित होते हैं, तीन थोड़ा ऊपर उठे हुए एवं एकान्तर में स्थित शेष तीन थोड़ा सा नीचे झुके हुए जिससे कि एक ही कार्बन के अक्षीय एवं भूमध्यीय हाइड्रोजन के मध्य H-C-H कोण $109^\circ 28'$ का प्राप्त हो जाता है। चित्रानुसार



सभी को एक साथ निम्न प्रकार प्रदर्शित किया जा सकता है—



नौका संरूप में उक्त संरचना में दर्शाये अनुसार दो शीर्ष हाइड्रोजन समुद्री जहाजों पर लगाये जाने वाले झण्डों (फ्लेग) की तरह दिखाई देते हैं अतः ये फ्लेगपोल हाइड्रोजन कहलाते हैं।

त्रिविम रसायन का महत्व (Importance of Stereochemistry)–

अनेक कार्बनिक यौगिकों का अणुसूत्र एवं संरचनाएँ समान होती है परन्तु यौगिक में उपस्थित विभिन्न परमाणु या समूहों की त्रिविम में स्थितियाँ भिन्न-भिन्न होती है। इस प्रकार का अध्ययन त्रिविम रसायन में किया जाता है। त्रिविम में यौगिक की संरचना से हम अपने मानस पटल में उसके स्वरूप को अंकित करते हैं। इसी ज्ञान से हम अनेक नये यौगिकों के संश्लेषण की संभावनाओं को तलासते हैं और नविन शोधकार्यों को सम्पादित कर पाते हैं। इस ज्ञान से रासायनिक अभिक्रियाओं की क्रियाविधि को समझने में सफल होते हैं जिससे अनेक अन्य अभिक्रियाओं की क्रियाविधियों को समझने में सहायता मिलती है। अनेक लेखक त्रिविमीय संरचना सूत्रों से अभिक्रियाओं को अपने लेखन में सम्मिलित करने लगे हैं जिससे विद्यार्थियों को अधिक सरलता से समझाया जा सकता है।

अभ्यास प्रश्न

बहुविकल्पीय प्रश्न (Multiple Choice Question)

- निम्न में से कौनसा त्रिविम समावयवता की श्रेणी में नहीं आता है?
 - ज्यामितीय समावयवता
 - संरूपण समावयवता
 - क्रियात्मक समूह समावयवता
 - प्रकाशित समावयवता
- निम्न में से कौनसा यौगिक ज्योमितीय समावयवता प्रदर्शित नहीं करता है।
 - $CH_3-CH=CH-CH_3$
 - $Cl-CH=CH-Cl$
 - $CH_3-C=C-CH_3$
 - $(CH_3)_2C=CH-CH_3$
- प्रकाशित समावयवता के संदर्भ में कौनसा कथन सत्य है
 - अणु में सममिति अक्ष उपस्थित हो।
 - अणु में सममिति तल उपस्थित हो।
 - अणु में सममिति केन्द्र उपस्थित हो।
 - उक्त में से कोई नहीं।

4. मीसों टार्टरिक अम्ल ध्रुवण घूर्णकता प्रदर्शित नहीं करता है क्योंकि—
 (a) उसमें दो किरल केन्द्र उपस्थित हैं।
 (b) उसमें बाह्य प्रतिकार हो जाता है।
 (c) उसमें सममिति तल विद्यमान है।
 (d) उसमें एरिथ्रो रूप उपस्थित है।
5. निम्न में से कौनसा यौगिक प्रकाशित समावयवता प्रदर्शित नहीं करता है?
 (a) एथिल एल्कोहॉल (b) 2-ब्यूटेनॉल
 (c) 2-क्लोरो प्रोपेन (d) लेक्टिक अम्ल
6. फिशर प्रक्षेपण सूत्र लिखने के लिए कौनसा कथन सत्य नहीं है?
 (a) परस्पर काटती हुई दो लम्बवत रेखायें खींची जाती हैं
 (b) प्रथम क्रमांक वाला कार्बन बांयी ओर रखा जाता है
 (c) क्षैतिज तल के दोनों समूह ऊपर की ओर ऊपर की ओर प्रेक्षित होते हैं।
 (d) अणु के तल को 180 से घूमाया जा सकता है।
7. सापेक्ष विन्यास के लिए संदर्भ के रूप में से किसे आधार बनाया गया?
 (a) लेक्टिक अम्ल को
 (b) टार्टरिक अम्ल को
 (c) ग्लिसरैल्डीहाइड को
 (d) सोडियम पोटेशियम टार्टरेट को
8. रैसिमिक मिश्रण के वियोजन में निम्न में से कौनसी विधि प्रयुक्त नहीं की जा सकती है।
 (a) जैव रासायनिक विधि (b) यांत्रिक विधि
 (c) प्रभाजी आसवन विधि (d) कॉलम क्रोमेटोग्राफी विधि
9. संरूपण समावयवता के संदर्भ में कौनसा कथन सत्य नहीं है।
 (a) न्यूमान एवं सॉहार्स प्रक्षेपण सूत्रों से प्रदर्शित किये जा सकते हैं।
 (b) संरूपीय समावयवियों की संख्या अनन्त होती है।
 (c) ग्रसित संरूप सर्वाधिक स्थायी होता है।
 (d) वलय तंत्रों में भी संरूपण समावयवता पायी जाती है।
10. विवरिम समावयवियों के संदर्भ में कौनसा कथन सत्य नहीं है।
 (a) ये प्रकाशित ध्रुवण घूर्णकता प्रदर्शित करते हैं।
 (b) इन समावयवियों के भौतिक गुणों में भिन्नता पायी जाती है।
 (c) इनमें आन्तरिक प्रतिकार होता है।
 (d) ये समतल ध्रुवित प्रकाश को प्रकीर्णित कर देते हैं।

उत्तर — 1 (c), 2 (d), 3 (d), 4 (c), 5 (a), 6 (b), 7 (c), 8 (c), 9 (c), 10 (d)

अतिलघुउत्तरात्मक —

- समावयवता को परिभाषित कीजिए।
- त्रिविम समावयवता से क्या तात्पर्य है?
- प्रकाशीय सक्रियता क्या है?
- प्रकाशिक समावयवता के लिए क्या आवश्यक शर्त है?
- सममिति के तत्त्व बताइये।
- मीसो रूप प्रकाशिक सक्रिय नहीं होता, क्यों?
- रेसिमिकरण क्या है?

लघुउत्तरात्मक —

- ध्रुवण घूर्णकता की परिभाषा लिखिए। उदाहरण सहित बताइये कि यह कैसे अणुओं से मिलती है।
- 1-ब्यूटेनॉल प्रकाशिकसमावयवता नहीं दिखाता जबकि 2-ब्यूटेनॉल दिखाता है, क्यों?
- प्रकाश सक्रियता के लिए आवश्यक शर्तें क्या हैं? प्रकाश सक्रिय अणुओं के उदाहरण दीजिए।
- लैक्टिक अम्ल के दो प्रकाशिक समावयवता की विवेचना कीजिए।
- उपयुक्त उदाहरण देकर रैसिमिकरण की व्याख्या कीजिए।
- उपयुक्त उदाहरण लेकर इरिथ्रो व थ्रियो युग्म को समझाइये।
- निरपेक्ष विन्यास से आप क्या समझते हैं?
- संरूपण और विन्यास में अन्तर समझाइये।
- ज्यामितीय समावयवता से क्या तात्पर्य है? ज्यामितीय समावयवता की आवश्यक शर्तें लिखिए।
- ऑक्सिम द्वारा प्रदर्शित त्रिविम-समावयवता का वर्णन कीजिए।
- संरूपण क्या है? एथेन के विभिन्न संरूपणों के न्यूमान प्रक्षेप बनाइये।
- प्रतिबिम्ब रूपों के वियोजन की लवण निर्माण विधि का वर्णन कीजिए।

निबन्धात्मक

- टार्टरिक अम्ल के प्रकाशिक समावयवता की विवेचना कीजिए।
- दर्पण प्रतिबिम्बव विवरिम समावयवता को उदाहरण सहित समझाइये।
- त्रिविम समावयवता को समझाइये। टार्टरिक अम्ल की

त्रिविम समावयवता की विवेचना कीजिए तथा उसके सब संरचना सूत्र लिखिए। समझाइये कि टार्टरिक अम्ल जब भी संश्लेषित किया जाता है जब ही ध्रुवण अघूर्णक होता है।

4. प्रकाशिक समावयवता से आप क्या समझते हैं? दो सममित कार्बन परमाणु वाले यौगिकों में प्रकाशिक समावयवता की विवेचन कीजिए।
5. टार्टरिक अम्ल में त्रिविम समावयवता को समझाइए। टार्टरिक अम्ल के कितने प्रकाशित समावयवर सम्भव हैं? मेसो एवं रैसीमिक टार्टरिक अम्ल में क्या अन्तर है?
6. ज्यामितीय यौगिकों के भौतिक गुण भिन्न-भिन्न होते हैं, किन्तु प्रकाशिक समावयवियों के भौतिक गुण एक से होते हैं। कारण सहित समझाइये।