असंतृप्त एकलक अणु–एल्कीन, ऐल्केडाईईन और उनके व्युत्पन्न होते है। चूंकि इस प्रक्रम में एकलक ईकाईयाँ उत्तरोत्तर बढ़ने वाली श्रृंखला में जुड़ती रहती है अतः इस प्रक्रम को श्रृंखला वृद्धि बहुलीकरण (Chain growth polymerization) भी कहते है।

योगात्मक बहुलीकरण में एकलक अणु असंतृप्त अणु होते है तथा अक्रिय (Neutral) होते है। बहुलीकरण की प्रक्रिया के लिए इनका सक्रिय होना आवश्यक है। अतः बहुलीकरण की प्रक्रिया प्रारम्भ करने के लिए किसी प्रारम्भिक पदार्थ (Initiator) की आवश्यकता होती है। इस प्रारम्भिक पदार्थ का कोई सक्रिय कण, अक्रिय एकलक अणु से क्रिया कर उसे सक्रिय कर देता है। यह प्रारम्भिक पदार्थ, मुक्त मूलक (Free Radical) या आयनिक स्पीशीज होते है। तथापि मुक्त मूलक नियंत्रित योगात्मक बहुलीकरण सबसे सामान्य है। क्रियाकारी अणु की प्रकृति के अनुसार योगात्मक बहुलीकरण दो प्रकार के होते है–

(i) मुक्त मूलक योगात्मक बहुलीकरण

(ii) आयानिक योगात्मक बहुलीकरण।

उपरोक्त दोनों ही प्रकार के योगात्मक बहुलीकरण में निम्न तीन चरण होते है (अ) श्रृंखला प्रारम्भिक पद (ब) श्रृंखला संचरण (स) श्रृंखला समापन।

(i) मुक्त मूलक योगात्मक बहुलीकरण (Free Radical Addition Polymerization)–

पद–1 मुक्त मूलक योगात्मक बहुलीकरण में प्रारम्भक पदार्थ, पराक्साइड अथवा परऑक्सी अम्ल होते है। ये ताप अथवा प्रकाश की उपस्थिति में वियोजित होकर मुक्त मूलक (Free Radical) बनाते है।यह मुक्त मूलक एकलक अणु से क्रिया कर एक नया और अधिक बड़ा मुक्त मूलक बनाता है। इस चरण को श्रृंखला प्रारंभन या प्रारम्भिक पद(Chain initiation) कहते है।

पद–2 दूसरा चरण श्रृंखला संचरण पद (Chain Propagation) है। इसमें पहले बना हुआ मुक्त मूलक एक और एकलक अणु से क्रिया करता है और इस तरह एक के बाद एक एकलक अणु जुड़ते जाते है।

पद–3 अंतिम चरण श्रृंखला समापन पद (Chain Termination) है। उपरोक्त दोनों पद तब तक जारी रहते है जब तक कि अभिक्रिया मिश्रण में एकलक अणु उपस्थित रहते है और जब एकलक अणु समाप्त हो जाते है, तब मूलक आपस में क्रिया कर उदासीन बहुलक अणु बनाते है। इसलिए इस चरण को श्रृंखला समापन पद कहते है। कभी–कभी बाहरी तत्वों द्वारा भी श्रृंखला समापन किया जाता है।

पद–1

$$\text{(i)}\ 2C_6H_5\overset{\overset{O}{||}}{C}-O-O-\overset{\overset{O}{||}}{C}-C_6H_5 \xrightarrow[\text{या }\Delta]{h\upsilon} 2C_6H_5-\overset{\overset{O}{||}}{C}-\dot{O}$$

(बेन्जाएल परआक्साइड)

$$2C_6H_5\overset{\overset{O}{||}}{C}-\dot{O} \longrightarrow 2C_6H_5^{\bullet}+2CO_2$$

(बेन्जाएल परआक्साइड)

या

$$\underset{\text{परआक्साइड}}{R-O-O-R} \longrightarrow \underset{\text{मुक्त मूलक}}{2R-O^{\bullet}}$$

$$\text{(ii)}\ R-O^{\bullet}+\underset{\substack{\text{एथीन}\\(\text{एकलक})}}{CH_2=CH_2} \longrightarrow \underset{\text{एकलक मुक्त मूलक}}{R-O-CH_2-\dot{C}H_2}$$

पद–2

$$R-O-CH_2-\dot{C}H_2+CH_2=CH_2 \longrightarrow$$

$$R-O-CH_2-CH_2-CH_2-\dot{C}H_2$$

$$R-O-CH_2-CH_2-CH_2-\dot{C}H_2+nCH_2=CH_2 \rightarrow$$

$$R-O-(CH_2-CH_2)_n-CH_2-\dot{C}H_2$$

पद–3

श्रृंखला समापन चार प्रकार से हो सकता है–

(i) युग्मन **(Coupling)–** दो मुक्त मूलक युक्त बढ़ती हुई बहुलक श्रृंखलाएं आपस में संयोग कर उदासीन बहुलक अणु बनाते है।

$$R-O-(CH_2-CH_2)_{n_1}CH_2-\dot{C}H_2+$$
$$\dot{C}H_2-CH_2-(CH_2-CH_2)_{n_2}-O-R$$
$$\downarrow$$
$$R-O-(CH_2-CH_2)_{n_1}-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2$$
$$-(CH_2-CH_2)_{n_2}-O-R$$

(ii) असमानुपात **(Disproportionation)–** हाइड्रोजन के स्थानान्तरण द्वारा उदासीन अणु बनना।

$$R-O-(CH_2-CH_2)_{n_1}CH_2-\dot{C}H_2$$
$$+\dot{C}H_2-CH_2-(CH_2-CH_2)_{n_2}-O-R$$
$$\downarrow$$
$$R-O-(CH_2-CH_2)_{n_1}-CH=CH_2$$
$$+CH_3-CH_2-(CH_2-CH_2)_{n_2}-O-R$$

(iii) श्रृंखला स्थानान्तरण (Chain Transfer)– यह निम्न प्रकार से होता है–

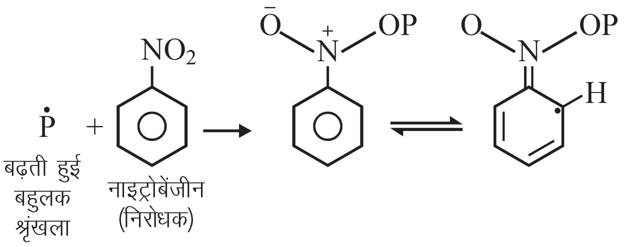
$$R-O\left(CH_2-CH_2\right)_n CH_2-\dot{C}H_2+RH$$
$$\downarrow$$
$$R-O\left(CH_2-CH_2\right)_n CH_2-CH_3+\dot{R}$$

यहां RH श्रृंखला अंतरणकर्मक (Chain transfer agent) है। बहुलीकरण अभिक्रिया में एकलक, प्रारम्भिक पदार्थ अथवा विलायक श्रृंखला अंतरणकर्मक हो सकते है पर सामान्यतः बहुलीकरण के प्रक्रिया शुरू होने पर एकलक की सान्द्रता कम होने लगती है तथा प्रारम्भिक पदार्थ वैसे ही कम अनुपात में लिए जाते है। अतः जब कभी भी श्रृंखला समापन, श्रृंखला स्थानान्तरण द्वारा होता है, वह विलायक द्वारा ही होता है।

(iv) निरोधक (Inhibitors)– बढ़ती हुई बहुलक श्रृंखला का समापन निरोधक के उपयोग द्वारा भी किया जा सकता है। निरोधक रासायनिक पदार्थ होते है जो सक्रिय मुक्त मूलक के साथ जुड़ जाते है।

हाइड्रोक्विनोन (Hydroquinone), नाइट्रोबेंजीन, डाइनाइट्रोबेंजीन आदि निरोधक है जो सामान्यतः काम में लिए जाते है।

यदि $\dot{P}$ बढ़ती हुई बहुलक श्रृंखला है तथा नाइट्रोबेंजीन निरोधक है तो यह निम्न प्रकार से श्रृंखला समापन करता है–



(ii) आयनिक योगात्मक बहुलीकरण (Ionic addition Polymerization)– मुक्त मूलक योगात्मक अभिक्रिया द्वारा लगभग सभी असंतृप्त एकलक अणुओं के बहुलीकरण द्वारा बहुलक बनाए जा सकते है लेकिन कुछ स्थितियों में आयनों द्वारा बहुलीकरण करवाया जाता है उदाहरण– वायनिल विनाइल व्युत्पन्न एकलकों का बहुलीकरण आयनिक क्रियाविधि द्वारा होता है।

इलेक्ट्रान दाता समूह युक्त विनाइल व्युत्पन्न एकलकों का बहुलीकरण इलेक्ट्रान स्नेही (धनायन) द्वारा होता है तथा इलेक्ट्रान आकर्षी समूह युक्त विनाइल व्युत्पन्न एकलकों का बहुलीकरण नाभिकस्नेही (ऋणायन) द्वारा होता है। उपरोक्त आधार पर आयनिक योगात्मक बहुलीकरण क्रियाविधि दो प्रकार की होती है–

1. धनायनी बहुलीकरण
2. ऋणायनी बहुलीकरण

1. धनायनी बहुलीकरण (Cationic Polymerization)–

ये अभिक्रियाएँ प्रोटॉन अथवा लुईस अम्लों द्वारा उत्प्रेरित होती है अतः इसे अम्ल उत्प्रेरित बहुलीकरण भी कहते है। यह अभिक्रिया भी तीन पदों में सम्पन्न होती है।

पद–1: यह श्रृंखला प्रारम्भिक पद है। लुईस अम्ल ($AlCl_3$, BF_3 आदि) सह–उत्प्रेरक (Co-cataryst) के साथ मिलकर प्रोटॉन $[H^+]$ बनाता है। फिर यह प्रोटॉन एकलक अणु से क्रिया करके कार्बधनायन (Carbocation) बनाता है तथा बहुलीकरण प्रारम्भ होता है।

$$\underset{\text{उत्प्रेरक}}{AlCl_3}+\underset{\text{सहउत्प्रेरक}}{H_2O}\longrightarrow[AlCl_3OH]^-+[H]^+$$

$$[H^+]+CH_2=\underset{\substack{|\\X}}{C}H\longrightarrow H-CH_2-\underset{\substack{|\\X}}{\overset{\oplus}{C}}H$$

X = इलेक्ट्रान दाता समूह

पद–2 यह श्रृंखला संचरण पद है। इसमें पद–1 में बना कार्बधनायन अन्य एकलक अणु से क्रिया कर नया कार्बधनायन बनाता है और इस प्रकार यह प्रक्रिया जारी रहती है।

$$H-CH_2-\underset{\substack{|\\X}}{\overset{\oplus}{C}}H+CH_2=\underset{\substack{|\\X}}{C}H$$
$$\downarrow$$
$$H-CH_2-\underset{\substack{|\\X}}{C}H-CH_2-\underset{\substack{|\\X}}{\overset{\oplus}{C}}H$$

$$H-CH_2-\underset{\substack{|\\X}}{C}H-CH_2-\underset{\substack{|\\X}}{\overset{\oplus}{C}}H+nCH_2=\underset{\substack{|\\X}}{C}H$$
$$\downarrow$$
$$H-CH_2-\underset{\substack{|\\X}}{C}H\left(CH_2-\underset{\substack{|\\X}}{C}H\right)_n CH_2-\underset{\substack{|\\X}}{\overset{\oplus}{C}}H$$

पद–3 : यह श्रृंखला समापन पद है। धनायनी बहुलीकरण में श्रृंखला समापन स्वाभाविक (Spontaneous) या किसी नाभिक स्नेही (ऋणायन) की उपस्थिति में होता है।

$$H-CH_2-\underset{X}{CH}-(CH_2-\underset{X}{CH})_n-CH_2-\underset{X}{\overset{\oplus}{CH}}+\underset{\text{(पद 1 में बना नाभिक स्नेही)}}{(AlCl_3OH)^-}$$

$$\downarrow$$

$$H-CH_2-\underset{X}{CH}-(CH_2-\underset{X}{CH})_n-\underset{X}{CH}=CH+\underset{\text{उत्प्रेरक}}{AlCl_3}+\underset{\text{सहउत्प्रेरक}}{H_2O}$$

इसमें उत्प्रेरक तथा सह उत्प्रेरक पुनः प्राप्त हो जाते है।

अथवा

$$H-CH_2-\underset{X}{CH}-(CH_2-\underset{X}{CH})_n-CH_2-\underset{X}{\overset{\oplus}{CH}}+\underset{\text{नाभिक स्नेही}}{A^{\ominus}}$$

$$\downarrow$$

$$H-CH_2-\underset{X}{CH}-(CH_2-\underset{X}{CH})_n-CH=\underset{X}{CH}+AH$$

विशेष– सभी विनाइल एकलक जिनमें इलेक्ट्रॉन दाता समूह जुड़े रहते है धनायनी बहुलीकरण द्वारा आसानी से बहुलक बनाते है।

उदाहरणार्थ– आइसोब्यूटिलीन

$$CH_2=\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}-CH_3$$

2. ऋणायनी बहुलीकरण (Anionic Polymerization)–

ये अभिक्रियाएँ प्रबल क्षारों जैसे ऐल्किल सोडियम, सोडामाइड, ऐल्किल धातुओं के ऐल्काइल और ऐरिल व्युत्पन्न, सोडियम तथा लिथियम धातुएँ तथा विभिन्न प्रकार के ग्रीगनार्ड अभिकर्मकों द्वारा उत्प्रेरित होती है। ये तीन पदों में सम्पन्न होती है–

पद–1: यह श्रृंखला प्रारम्भिक पद है, इसमें क्षार नाभिक स्नेही की भांति व्यवहार करता है और एकलक अणु से क्रिया करके कार्बश्रृणायन (Carbonion) बनाता है तथा बहुलीकरण प्रारम्भ होता है।

$$[B]^- + CH_2=\underset{y}{CH}\longrightarrow B-CH_2-\underset{X}{\overset{\ominus}{CH}}$$

y = इलेक्ट्रॉन आकर्षी समूह

पद–2: यह श्रृंखला संचरण पद है। इसमें पद–1 में बना कार्बश्रृणायन अन्य एकलक अणु से क्रिया कर नया कार्बश्रृणायन बनाता है और इस प्रकार यह प्रक्रिया जारी रहती है।

$$B-CH_2-\underset{y}{\overset{\ominus}{CH}}+CH_2=\underset{y}{CH}$$

$$\downarrow$$

$$B-CH_2-\underset{y}{CH}-CH_2-\underset{y}{\overset{\ominus}{CH}}$$

$$B-CH_2-\underset{y}{CH}-CH_2-\underset{y}{\overset{\ominus}{CH}}+nCH_2=\underset{y}{CH}$$

$$\downarrow$$

$$B-CH_2-\underset{y}{CH}-(CH_2-\underset{y}{CH})_n-CH_2-\underset{y}{\overset{\ominus}{CH}}$$

पद–3: यह श्रृंखला समापन पद है। ऋणायनी बहुलीकरण में श्रृंखला समापन स्वाभाविक नहीं होता है, लेकिन प्रोटॉन (इलेक्ट्रॉन स्नेही) की उपस्थिति में यह श्रृंखला समापन होता है।

$$B-CH_2-\underset{y}{CH}-(CH_2-\underset{y}{CH})_n-CH_2-\underset{y}{\overset{\ominus}{CH}}+H^{\oplus}$$

$$\downarrow$$

$$B-CH_2-\underset{y}{CH}-(CH_2-\underset{y}{CH})_n-CH_2-\underset{y}{\overset{\ominus}{CH_2}}$$

विशेष– सभी विनाइल एकलक जिनमें इलेक्ट्रॉन आकर्षी समूह (–CN, –COOR, –Cl, $-C_2H_5$ आदि) होते है। ऋणायनी बहुलीकरण द्वारा आसानी से बहुलक बनाते है।

उदाहरणार्थ– विनाइल क्लोराइड

$$CH_2=\underset{Cl}{CH}$$

15.3.2 संघनन बहुलीकरण (Condensation Polymerization)–

एकलक, जिनमें दो या दो से अधिक क्रियात्मक समूह होते है, वे संघनन बहुलीकरण द्वारा बहुलक बनाते है।

द्विक्रियात्मक समूह युक्त एकलकों की पुनरावृत्त संघनन अभिक्रिया द्वारा संघनन बहुलकों का निर्माण होता है। इन बहुसंघनन अभिक्रियाओं में सरल अणुओं जैसे पानी (H_2O) एल्कोहल (ROH), अमोनिया (NH_3) आदि का निष्कासन होती है।

ये अभिक्रियाएँ एक के बाद एक पद में सम्पन्न होती है इसलिए इस बहुलीकरण को पदशः वृद्धि बहुलीकरण (Step

growth Polymerization) भी कहते है। इसमें प्रत्येक पद में एक छोटा अणु निष्कासित होता है तथा उत्पाद भी एक द्विक्रियात्मक स्पीशीज होती है।

उदाहरणार्थ–

(1) डाइएल्कोहल तथा डाइअम्लों द्वारा पॉलीएस्टर का निर्माण

$$nHOOC-R-COH+nOH-R_1OH$$
$$\downarrow$$
$$H\left[OOC-R-\boxed{COO}-R_1\right]_n OH+(2n-1)H_2O$$

(2) डाइएमीनों तथा डाइअम्लों द्वारा पॉलीएमाइड (नाइलॉन) का निर्माण

$$nH_2N-R-NH_2+nHOOC-R_1-COOH$$
$$\downarrow$$
$$H\left[NH-R-NHCO-R_1-CO\right]_n OH+(n-1)H_2O$$

(3) डाइएल्कोहलों द्वारा पॉलीइथर का निर्माण

$$nHO-R-OH \rightarrow HO\left[RO\right]_n H+(n-1)H_2O$$

(4) एमीनो अम्लों द्वारा पॉलीएमाइड का निर्माण

$$nH_2N-R-COOH \rightarrow$$
$$H[HN-R-CONH-R-CO]_n OH+(n-1)H_2O$$

(5) डेक्रान एक पॉलीएस्टर है जो एथीलिन ग्लाइकॉल तथा टरथेलिक अम्ल के संघनन बहुलीकरण से बनता है। डेक्रान बनने की अभिक्रिया निम्न है–

$$HO-CH_2-CH_2-O\boxed{H+HO}-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-C_6H_5-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OH$$
$$\downarrow$$
$$HO-CH_2-CH_2-O-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-C_6H_5-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OH+H_2O$$
$$+HOCH_2-CH_2-OH$$
$$\downarrow$$
$$HO-CH_2-CH_2-O-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-C_6H_5-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O-CH_2CH_2$$
$$-OH+H_2O+HOOC-C_6H_5-COOH$$
$$\downarrow$$
$$HO-CH_2-CH_2-O-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-C_6H_5-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O-CH_2$$
$$-CH_2-O-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-C_6H_5-COOH+H_2O$$

और इसी तरह यह अभिक्रिया कई पदों में सम्पन्न होती है तथा प्रत्येक पद का उत्पाद द्विक्रियात्मक समूह युक्त स्पीशीज होती है।

$$[(-OCH_2-CH_2-O-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-C_6H_5-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-)_n]$$

डेक्रान (टेरीलीन) एक पोलीएस्टर है

15.4 सहबहुलीकरण या विषम बहुलीकरण (Copolymerization or Heteropolymerization)–

दो या दो से अधिक एकलक अणु अथवा ईकाइयाँ परस्पर संयुक्त होकर जो बहुलक बनाती है उसे सहबहुलक (Copolymer) कहते है तथा बहुलीकरण की यह प्रक्रिया सहबहुलीकरण या विषम बहुलीकरण कहलाती है। यह योगात्मक अथवा संघनन दोनों प्रकार से हो सकती है। इसे सामान्यतः निम्न प्रकार से प्रदर्शित कर सकते है।

$$nA+nB \rightarrow \left[A-A-B-B-B-A-B\right]_n$$

उदाहरणार्थ : (1) स्टाइरीन–ब्यूटाडाइईन रबर का निर्माण योगात्मक सहबहुलीकरण(Addition Co-polymerization) द्वारा होता है।

(2) नाइलॉन 66 का निर्माण संघनन सहबहुलीकरण (Condensation Copolymerization) द्वारा होता है चूंकि इसमें एडिपिक अम्ल तथा हेक्सामेथिलीन डाइऐमीन दो प्रकार के एकलक होते है, अतः इस संघनन बहुलीकरण से बनने वाला बहुलक सहबहुलक होता है।

$$\underset{\text{ऐडिपिक अम्ल}}{nHOOC-(CH_2)_4-COOH}+\underset{\text{हेक्सामेथिलिन डाइऐमीन}}{nH_2N-(CH_2)_6-NH_2}$$

$$\underset{\text{नाइलोन 6,6}}{HO\left[CO-(CH_2)_4-CONH-(CH_2)_6-NH\right]_n H}$$

15.4.1 सहबहुलक में विभिन्न एकलक इकाईयाँ भिन्न–भिन्न प्रकार से जुड़ी होती है, एकलक ईकाईयों के विन्यास (arrangement) के आधार पर सहबहुलक चार प्रकार के होते है–

(1) क्रमरहित सहबहुलक **(Random Copolymer)–** इन बहुलकों में एकलक ईकाईयों का कोई क्रम नहीं होता है। इन्हें निम्न प्रकार से व्यक्त करते है।

$$-A-B-A-A-A-B-B-B-A-A-B-$$

(2) एकान्तरित सहबहुलक **(Alternating Copolymer)–** इन बहुलकों में एकलक ईकाईयाँ परस्पर एकान्तर क्रम में जुड़ी रहती है। इन्हें निम्न प्रकार से व्यक्त करते है।

$$-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-$$

(3) खण्ड सहबहुलक **(Block Copolymer)**– इन बहुलकों में पहले एक प्रकार की एकलक ईकाईयाँ जुड़कर एक खण्ड बनाती है, फिर दूसरे एकलक की ईकाईयां जुड़कर दूसरा खण्ड बनाती है तथा यह प्रक्रिया चलती रहती है। इन्हें निम्न प्रकार से व्यक्त करते है–

$$A-A-A-A-A-B-B-B-B-B-B$$
$$-A-A-A-A-A$$

(4) कलम सहबहुलक **(Graft Copolymer)**– इन बहुलकों में एक प्रकार के बहुलक एक श्रृंखला बनाते है, जिसमें दूसरे एकलक की ईकाईयाँ शाखाओं के रूप में जुड़ी रहती है। इन्हें निम्न प्रकार से व्यक्त करते है–

```
A–A– A–A–A –A–A– A–A–A
      |               |
      B–B–B–B–B       B–B–B–B–B–B
```

15.4.2 सहबहुलीकरण के उपयोग– सहबहुलीकरण द्वारा बहुलकों के गुणों को परिवर्तित कर उनका व्यावसायिक उपयोग किया जा सकता है।

1. नाइलॉन 66 हेक्सामेथिलिन डाइऐमीन तथा ऐडिपिक अम्ल के संघनन बहुलीकरण से बनता है, परन्तु यह कम गलनांक वाला, एक कठोर क्रिस्टलीकृत पदार्थ होता है, लेकिन यदि इसमें टरथैलिक अम्ल मिलाकर, तीनों एकलकों का सहबहुलीकरण किया जाए तो इसकी क्रिस्टलीय प्रकृति तथा गलंनाक दोनों बढ़ जाते है।
2. स्टाइरीन के साथ 20–30 प्रतिशत मात्रा में ऐक्रिलोनाइट्राइल मिलाकर बना सहबहुलक धचको (Impact) तथा हाइड्रोकार्बनों के प्रति मजबूत होता है।
3. स्टाईरीन तथा ब्यूटाडाईन का सहबहुलक संश्लेषित रबर होता है।
4. एक ही प्रकार के एकलकों के बहुलीकरण से समबहुलक बनते है, तथा सहबहुलक दो समबहुलकों की मिश्रित विशेषताएँ दर्शाते है। अतः सहबहुलीकरण, बहुलक का व्यावसायिक उपयोग बढ़ाने का एक अच्छा माध्यम है। इसमें एक ही बहुलक में से अधिक गुणधर्मों को मिश्रित किया जा सकता है।

5.5 बहुलकों का आणविक द्रव्यमान **(Molecular Mass of Polymers)**–

बहुलक के गुण उनके आणविक द्रव्यमान, आकार और संरचना से घनिष्ठ रूप से संबंधित होते है। बहुलक अणु में उपस्थित एकलक अणुओं की संख्या को बहुलीकरण की कोटि (Degree of Polymerization) कहते है तथा एकलक अणुओं की संख्या ही बहुलक अणु का आकार (Size) निर्धारित करती है।

कार्बनिक अणु (जो एकलक भी हो सकता है) का आणविक द्रव्यमान निश्चित होता है, चाहे उसे किसी भी विधि द्वारा बनाया जाए। उदाहरणार्थ एथीलिन अणु का आणविक द्रव्यमान 28 है, किन्तु जब इससे बहुलक बनाते है तो उसे निम्न प्रकार प्रदर्शित करते है–

$$\left[CH_2-CH_2\right]_n$$

यहां n का मान विभिन्न बहुलक अणुओं में भिन्न–भिन्न होता है अर्थात् बहुलक प्रतिदर्श(Polymer sample) में उपस्थित सभी बहुलक अणुओं का आणविक द्रव्यमान भिन्न होता है। उसका कारण यह है कि बहुलक बनाते समय विभिन्न बहुलक (वृहद्) अणुओं की बहुलीकरण की कोटि भिन्न–भिन्न होती है अर्थात् उनकी श्रृंखला लम्बाईयाँ भिन्न–भिन्न होती है। अतः एक बहुलक में उपस्थित बहुलक (वृहद्) अणुओं की आणविक संहति भी भिन्न–भिन्न होती है, इसलिए बहुलकों का आणविक द्रव्यमान या अणुभार निश्चित नहीं होता है तथा इसे औसत द्रव्यमान या अणुभार के रूप में निम्न दो प्रकार से व्यक्त करते है–

1. संख्या औसत अणुभार (Number average Molecular weight)
2. भार औसत अणुभार (Weight average Molecular weight)

1. संख्या औसत अणुभार **(Number average Molecular weight)**– इसे $\overline{M}_n$ द्वारा प्रदर्शित करते है।

किसी बहुलक नमूने (Polymer Sample) में उपस्थित सभी अणुओं की कुल संहति (Molecular Weight) को अणुओं की संख्या से विभाजित करने पर प्राप्त परिणाम को संख्या औसत अणुभार $(\overline{M}_n)$ कहते है।

यदि किसी बहुलक नमूने में कुल अणुओं की संख्या n है तथा n_1 अणुओं का अणुभार m_1, n_2 अणुओं का अणुओं का अणुभार m_2 तथा इसी तरह n_i अणुओं का अणुभार m_i हो तो–

सभी अणुओं की कुछ संहति $= n_1m_1 + n_2m_2..... + n_im_i$

तथा अणुओं की संख्या $= n_1 + n_2 ....+ n_i$

$$\text{अतः}\ \overline{M}_n = \frac{n_1m_1 + n_2m_2....+n_im_i}{n_1+n_2....+n_i}$$

या $\overline{M}_n = \frac{\sum n_i m_i}{\sum n_i}$

संख्या औसत अणुभार $(\overline{M}_n) = \frac{\sum n_i m_i}{\sum n_i}$

संख्या औसत अणुभार $(\overline{M}_n)$ परासरण दाब मापन अथवा अन्य अणुसंख्य गुणधर्म वाली विधियों से ज्ञात किये जा सकते है।

2. भार औसत अणुभार **(Weight average Molecular weight)**– इसे $\overline{M}_w$ द्वारा प्रदर्शित करते है। किसी बहुलक नमूने (Polymer Sample) में विभिन्न संहति वाले अणुओं के समूह की कुल संहति को उनके आणविक संहति (Molecular weight) से गुणा करके तथा गुणनफल को जोड़कर प्राप्त योगफल को सभी अणुओं की कुल संहति से भाग (Division) देने पर प्राप्त परिणाम को भार औरसत अणुभार $(\overline{M}_n)$ कहते है।

यदि किसी बहुलक नमूने में कुछ अणुओं की संख्या n हो तथा n_1 अणुओं का अणुसार m_1, n_2 का अणुभार m_2 तथा इसी तरह n_i अणुओं का अणुभार m_i हो तो–

n_1 अणुओं की कुल संहति $= n_1 m_1$

n_2 अणुओं की कुल संहति $= n_2 m_2$

इसी तरह n_i अणुओं की कुल संहति $= n_i m_i$ होगी तथा इनके आणविक संहति से गुणनफल के मान क्रमशः निम्न होगे–

$(n_1 \times m_1 \times m_1), (n_2 \times m_2 \times m_2)$ एवं $(n_i m_i \times m_i)$

या $(n_1 m_1^2), (n_2 m_2^2)$ एवं $(n_i m_i^2)$

उपरोक्त गुणनफलों का योग $= n_1 m_1^2 + n_2 m_2^2 \ldots + n_i m_i^2$

या $\sum n_i m_i^2$

सभी अणुओं की कुल संहति $= n_1 m_1 + n_2 m_2 \ldots + n_i m_i$

या $\sum n_i m_i$

अतः $(\overline{M}_n)$ (भार औसत अणुभार) $= \frac{\sum n_i m_i^2}{\sum n_i m_i}$

भार औसत अणुभार $(\overline{M}_n)$ प्रकाश प्रकीर्णन, (Light Scattering), अवसादन द्रुत अपकेन्द्रण आदि विधियों से ज्ञात किये जा सकते है।

15.5.1 बहुपरिक्षेपण घातांक **(Polydispersity Index)**– सामान्य रासायनिक पदार्थो (Chemical Compound) में सभी अणुओं का आणविक भार (Molecular weight) समान होता है, इसलिए वे एकलपरिक्षेपी (Monodisperse) होते है लेकिन बहुलक में प्रत्येक अणु का भार भिन्न–भिन्न होता है इसलिए बहुलक प्रायः बहुपरिक्षेपी (Polydisperse) होते है। कुछ प्राकृतिक बहुलक उदाहरण–प्रोटीन, एकलपरिक्षेपी होते है।

किसी बहुलक के भार औसत अणुभार $(\overline{M}_w)$ तथा संख्या औसत अणुभार $(\overline{M}_n)$ का अनुपात बहुपरिक्षेपण घातांक (PDI) कहलाता है–

$$PDI = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}$$

प्राकृतिक बहुलक जैसे प्रोटीन का PDI का मान 1 (एक) के बराबर होता है तथा संश्लेषित बहुलक, जो प्रायः बहुपरिक्षेपी होते है, उनके बहुपरिक्षेपण घातांक (PDI) का मान एक से अधिक होता है क्योंकि $\overline{M}_w$ का मान हमेशा $\overline{M}_I$ से अधिक होता है।

15.5.2 आंकिक **(Numerical)**–

सवाल : किसी बहुलक नमूने में 20 अणुओं का अणुभार 20,000,40 अणुओं का अणुभार 40,000 हो तो बहुलक की $\overline{M}_n$ तथा $\overline{M}_w$ ज्ञात करो?

हल : संख्या औसत अणुभार $(\overline{M}_n)$ का परिकलन–

$$\overline{M}_n = \frac{\sum n_i m_i}{\sum n_i}$$

$$= \frac{(20 \times 20{,}000) + (40 \times 30{,}000) + (20 \times 40{,}000)}{(20 + 40 + 20)}$$

$$= \frac{400000 + 1200000 + 800000}{80}$$

$$= \frac{24{,}00{,}000}{80}$$

$(\overline{M}_n) = 30000$

(2) भार औसत अणुभार $(\overline{M}_w)$ का परिकलन–

$$\overline{M}_w = \frac{\sum n_i m_i^2}{\sum n_i m_i}$$

$$= \frac{20\times(20,000)^2 + 40\times(30,000)^2 + 20\times(40,000)^2}{(20\times 20,000)+(40\times 30,000)+(20\times 40,000)}$$

$$= \frac{(20\times 40,00,000)+(40\times 90,00,00,000) + (20\times 1,60,00,00,000)}{4,00,000+12,00,000+8,00,000}$$

$$= \frac{76\times 10^9}{24\times 10^5} = \frac{76}{24}\times 10^4$$

$$= \frac{7,60,000}{24} = 31667$$

उत्तर : बहुलक का $\overline{M}_n = 30,000$

तथा $\overline{M}_w = 31667$ है।

15.6 रबर (Rubber)–

यह प्राकृतिक तथा संश्लेषित दोनों प्रकार के होते है।

15.6.1 प्राकृतिक रबर (Natural Rubber)– प्राकृतिक रबर एक बहुलक है तथा इसमें प्रत्यास्थ गुण पाये जाते है इसलिए इसे प्रत्यास्थ बहुलक भी कहते है। यह अत्यधिक नरम होता है। प्राकृतिक रबर का उत्पादन रबर के पेड़ उदाहरण–हेविया ब्रेसिलियेन्सिस (Heveabrasiliensis), गट्टा पार्चा (Gatta Percha) से प्राप्त दूध जैसा पदार्थ जिसे क्षीर (Latex) कहते है, से किया जाता है। क्षीर (Latex) रबर का जल में कोलाइडी परिक्षेपण है। रबर के पेड़ प्रमुखतया भारत, श्रीलंका इंडोनेशिया, मलेशिया और दक्षिणी अमेरिका में पाए जाते है।

(1) प्राकृतिक रबर प्राप्त करने की विधि : प्राकृतिक रबर को प्राप्त करने के लिए सर्वप्रथम रबर के पेड़ों के तनों में विशेष प्रकार का चीरा लगाकर, क्षीर इकट्ठा किया जाता है। फिर इस क्षीर को जल से इतना तनु करते है कि इसमें रबर की मात्रा 10–20 प्रतिशत रह जाए। फिर इसमें ऐसिटिक अम्ल (acetic acid) मिलाया जाता है, जिससे रबर के कोलाइडी कण स्कंदित (coagulate) होकर अवक्षेपित हो जाते है। इन्हें छान कर अलग कर लेते है, इस रबर को क्रेप रबर (Crepe rubber) कहते है। लेकिन यह अधिक उपयोगी नहीं होता है। इसके निम्न कारण है:–

(i) इसकी प्रत्यास्थता कम होती है।

(ii) यह उच्च ताप (>335k) पर नरम तथा निम्न ताप (<283k) पर भंगूर हो जाता है।

(iii) यह उच्च जल अवशोषण क्षमता प्रदर्शित करता है।

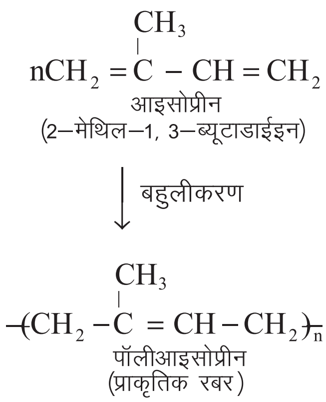
(iv) यह अध्रुवीय विलायकों (उदाहरण ईथर, बेंजीन, पेट्रोल) आदि में घुलनशील होता है।

(v) यह ऑक्सीकरण कर्मको के प्रति प्रतिरोधी नहीं है।

प्राकृतिक रबर के भौतिक गुणों को सुधारने के लिए इसका वल्कनीकरण (Vulcanization) किया जाता है।

उपयोग (Uses)– प्राकृतिक रबर प्रमुख रूप से जूते, बरसाती कोट, गोल्फ की गेंद आदि बनाने में प्रयुक्त किया जाता है।

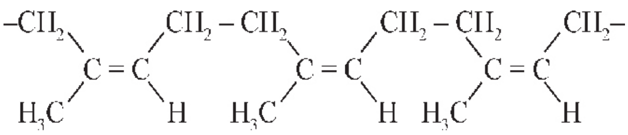
(2) संघटन एवं संरचना– प्राकृतिक रबर, आइसोप्रीन (2–मेथिल–1, 3, 6 ब्यूटाडाइईन) का रैखिक बहुलक है। इसका संघटन $(C_5H_8)_n$ होता है।



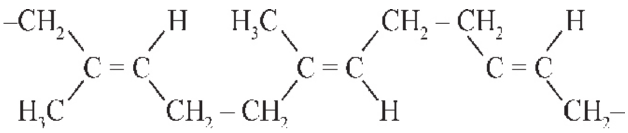
आइसोप्रीन ईकाईयों के 1,4 योग से दो समावयवी समपक्ष एवं विपक्ष प्राप्त होते है।

प्राकृतिक रबर समपक्ष समावयवी होते है, जिसमें बहुलक अणुओं की शृंखलाएँ आपस में दूर्बल वान्डरवाल बलों द्वारा जुड़ी रहती है तथा कुंडलित या स्प्रिंग जैसी संरचनाएँ बनाती है। इन संरचनाओं के कारण ही रबर प्रव्यास्थ गुण प्रदर्शित करते है क्योंकि इन्हें स्प्रिंग की तरह खींचा जा सकता है।

रबर के पेड़ गट्टा पार्चा (Gutta Percha) से प्राप्त प्राकृतिक रबर में आइसोप्रीन इकाइयों का पूर्ण विपक्ष विन्यास होता है।



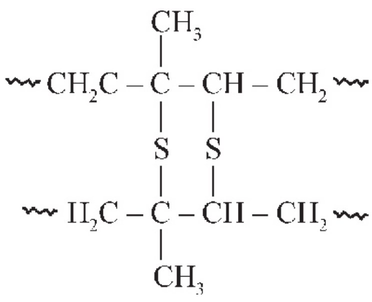
समपक्ष–पालीआइसोप्रीन (प्राकृतिक रबर)



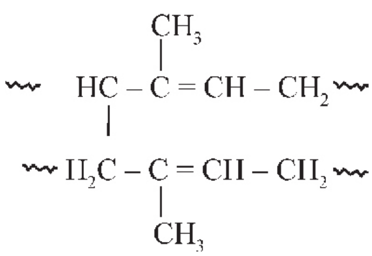
विपक्ष–पॉलीआइसोप्रीन (गट्टापार्चा)

(3) रबर का वल्कनीकरण (Vulcanization of Rubber) : प्राकृतिक रबर के भौतिक गुणों को सुधारने के लिए रबर का वल्कनीकरण किया जाता है। चार्ल्स गुडइयर (Charles Goodyear) ने यूएसए (USA) में सन् 1839 में रबर का वल्कनीकरण, गन्धक (Sulphur) के द्वारा करवाया। उसी समय लंदन में भी थॉमस हेन्कॉक (Tomas Hancock) ने रबर का वल्कनीकरण किया और 1843 में पेटेन्ट (Patent) करवाया।

वल्कनीकरण में प्राकृतिक रबर की द्विबन्ध युक्त श्रृंखलाएं परस्पर गन्धक के क्रॉस बन्धों द्वारा जुड़ जाती है, इससे रबर कठोर हो जाता है।



तथा



15.6.2 संश्लेषित रबर (Synthetic Rubber) : संश्लेषित रबर मानव निर्मित होते है तथा प्राकृतिक रबर की तरह ही भौतिक गुण रखते है। इनमें भी कार्बन–कार्बन द्विबन्ध पाया जाता है। इसलिए संश्लेषित रबर का भी वल्कनीकरण किया जा सकता है। अधिकांश संश्लेषित रबर 1, 3–ब्यूटाडाईइन के व्युत्पन्न से बनाए जाते है। कुछ उदाहरण निम्नलिखित है–

(i) स्टाइरिन ब्यूटाडाइईन रबर–ब्यूना–S (SBR or Buna-S)– यह स्टाइरिन तथा 1, 3 ब्यूटाडाइईन एकलकों के सहबहुलीकरण से बनाया जाता है।

$$nCH_2=CH-CH=CH_2+nCH_2=\underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{CH}}$$

$$\downarrow$$

$$-\!\!\left(CH_2-CH=CH-CH_2-CH_2-\underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{CH}}\right)_n$$

SBR or Buna-S

उपयोग : स्टाइरिन ब्यूटाडाइईन रबर का उपयोग अधिकांशतया टायर उद्योगों में वाहनों के टायर बनाने में होता है। इसके अलावा इसका उपयोग जूते आदि बनाने में भी होता है।

(ii) पॉलीआइसोब्यूटाइलीन (Polyisobutylene or PIB)– यह आइसोब्यूटाइलीन एकलक के बहुलीकरण से बनाया जाता है।

$$\underset{\text{आइसोब्यूटाइलीन}}{HC=\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}}}} \longrightarrow \underset{\text{PIB}}{-\!\!\left(HC-\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}}}-\right)_n}$$

उपयोग : यह एकमात्र ऐसा बहुलक है, जो लंबे समय तक हवा को पकड़े रह सकता है यानि हवा के लिए अभेद्य (Gas impermiable) है, इसलिए इनका उपयोग टायर और बास्केटबॉल की आंतरिक संरचना (inner liners) निर्माण में होता है। इसके अलावा इस बहुलक का उपयोग चिपकाने वाले पदार्थ (Adhesive) बनाने में भी होता है।

विशेष : सामान्य रबर (पॉलीआइसोप्रीन) से बनाए गुब्बारों में कुछ समय बाद हवा निकल जाती है क्योंकि वह हवा के लिए अभेद्य है।

(iii) पॉलीब्यूटाडाइईन (Polybutadiene) : यह ब्यूटाडाइईन एकलकों के योगात्मक बहुलीकरण द्वारा बनाया जाता है।

$$\underset{\text{ब्यूटाडाईइन}}{nCH_2=CH-CH=CH_2} \rightarrow \underset{\text{पॉलीब्यूटाडाईइन}}{-\!\!\left(CH_2-CH=CH-CH_2\right)_n}$$

उपयोग– यह पहले प्रकार का संश्लेषित रबर है और काफी कुछ प्राकृतिक रबर के समान होता है। जहाँ कहीं भी

रबर का उपयोग कम तापमान में करना होता है वहाँ पॉलीब्यूटाडाईईन का उपयोग होता है। इसके अलावा इनका उपयोग गैसकोट तथा वाहनों के कुछ हिस्सों के निर्माण में भी होता है।

(iv) पॉलीक्लोरोप्रीन या निओप्रीन **(Polychloroprene or Neoprene) :** इस संश्लेषित रबर का निर्माण क्लोरोप्रीन एकलक इकाइयों के योगात्मक बहुलीकरण द्वारा होता है।

$$nCH_2=CH-\overset{Cl}{\overset{|}{C}}=CH_2 \rightarrow (CH_2-CH=\overset{Cl}{\overset{|}{C}}-CH_2)_n$$

उपयोग : यह ठोस रबर होता है तथा तेलों के प्रति इसमें उत्कृष्ठ प्रतिरोधक क्षमता (Resistant to oil) होती है। इसका उपयोग गैसकेट, वाहनों के पट्टे, हौजों आदि में होता है।

(v) नाइट्राइल रबर **(NBR)** या ब्यूना–N (Nitrile Rubber or Buna-N)– यह संश्लेषित रबर 1, 3 ब्यूटाडाईइन तथा एक्रिलोनाइड्राइल (प्रोपीनोनाइट्राइल) एकलकों के सहबहुलीकरण द्वारा प्राप्त होता है।

$$\underset{\text{1, 3 ब्यूटाडाईइन}}{nCH_2=CH-CH=CH_2} + \underset{\substack{\text{एक्रिलोनाइट्राइल}\\\text{(प्रोपीनोनाइट्राइल)}}}{CH_2=\underset{CN}{\underset{|}{CH}}}$$

$$\downarrow$$

$$\underset{\text{Buna-N (NBR)}}{(CH_2-CH=CH-CH_2-CH_2-\underset{CN}{\underset{|}{CH}})_n}$$

उपयोग : यह रबर ओजोन, अपक्षय (Weathering) तथा तेलों के प्रति उच्च प्रतिरोधक क्षमता प्रदर्शित करता है। इसका घर्षण भी कम होता है। यह लौ प्रतिरोधक (Flame resistance) भी होता है। अतः इसका उपयोग ईंधन संग्रहित करने वाले टेंको, ऑयल सील, गैसकेट तथा कभी–कभी केवल आदि में भी होता है।

(vi) एक्रिलोनाइट्राइल–ब्यूटाडाईइन–स्टाइरीन रबर **(ABS Rubber)**– यह एक्रिलोनाइट्राइल के (30%) 1, 3 ब्यूटाडाईइन के (20%) तथा स्टाइरीन के (50%) सहबहुलीकरण से प्राप्त होता है।

15.7 औद्योगिक महत्त्व के कुछ प्रमुख बहुलक (Some Commercially Important Polymers)–

(1) पॉलीथीन PE (Polyethylene)

एकलक–एथीन ($CH_2=CH_2$)

बहुलीकरण की विधि : इस बहुलक का निर्माण सर्वप्रथम इंग्लैण्ड में 1933 में किया गया। यह एथीन का समबहुलक है। पॉलीथीन (PE) एथीन एकलकों के योगात्मक बहुलीकरण क्रियाविधि द्वारा बनाए जाते है। यह मुख्यतः दो प्रकार के होते है (अ) कम घनत्व पॉलीथीन (LDPE) तथा अधिक धनत्व पॉलीथीन (HDPE)।

$$CH_2=CH_2 \xrightarrow[\text{परआक्साइड}]{R-O-O-R} \underset{\text{पॉलीथीन (LDPE)}}{(CH_2-CH_2)_n}$$

LDPE मुक्त मूलक योगात्मक अभिक्रिया द्वारा बनाई जाती है तथा HDPE जिगलर–नाटा उत्प्रेरक के उपयोग द्वारा बनाई जाती है।

उपयोग : (1) कम घनत्व पॉलीथील का उपयोग पैकिंग में सबसे अधिक होता है। LDPE रसायनों के प्रति अक्रिय है अतः इसका उपयोग आकर्षित कंटेनरों तथा बोतल बनाने में होता है। इनसे बने पाइपों का उपयोग कृषि में होता है।

(2) अधिक धनत्व पॉलीथीन का उपयोग खिलौनों तथा अन्य घरेलू सामान बनाने में होता है।

गुणधर्म : (1) LDPE का गलनांक 110°-125°C होता है। कमरे के तापमान पर यह किसी भी विलायक में विलेय नहीं है। परन्तु अधिक तापमान पर कार्बन ट्रेटाक्लोराइड (CCl_4), टालूईन (Toluene), जाइलीन (Xylene) आदि में यह विलेय हो जाता है।

(2) HDPE का गलनांक 144°-150°C होता है। LDPE की तुलना में यह ज्यादा क्रिस्टलीय होता है। HDPE की तनन क्षमता, कठोरता तथा विलायकों के प्रति प्रतिरोधक क्षमताLDPE से अधिक होती है।

(2) पॉलीवाइनिल क्लोराइड PVC-(Polyvinyl Chloride)–

एकलक– वाइनिलक्लोराइड

$$(CH_2=\underset{Cl}{\underset{|}{CH}})$$

बहुलीकरण की विधि :

पॉलीवाइनिल क्लोराइड या पी.वी.सी. वाइनिल क्लोराइड एकलकों के योगात्मक बहुलीकरण क्रियाविधि द्वारा बनाए जाते है। यह वाइनिल क्लोराइड का समबहुलक है। यह बहुलीकरण पराक्साइड की उपस्थिति में होता है।

$$n\,CH_2=\underset{\underset{Cl}{|}}{CH_2} \xrightarrow[\text{परआक्साइड}]{R-O-O-R} \left(CH_2-\underset{\underset{Cl}{|}}{CH_2}\right)_n$$

वाइनिल क्लोराइड — पीवीसी (PVC)

गुणधर्म :

(1) PVC एक चमकीला, कठोर तथा दृढ़ बहुलक है।

(2) यह विनाइल क्लोराइड, एल्कोहलों, पानी तथा कार्बनिक विलायकों में अविलेय होता है। 20°C तापमान तक, इस पर अम्ल तथा क्षारों का भी प्रभाव नहीं होता है।

(3) लेकिन यह कीटोन तथा कार्बनडाइ सल्फाइड को मिलाकर बने विलायक में विलेय होता है

उपयोग :

(1) पी.वी.सी. एक सस्ता तथा सबसे अधिक उपयोग में आने वाला प्लास्टिक (बहुलक) है। मुख्य रूप से इसका उपयोग पाइप, दरवाजे, केबल, छड़, चद्दरें आदि बनाने में होता है।

(2) पी.वी.सी. को उपयुक्त विलायक जैसे क्लोरोवेन्जीन में विलेय करने पर इसका क्लोरोनीकरण होता है इसे क्लोरोनीकृत PVC कहते है। क्लोरोनीकृत PVC (Chlorinated PVC) का उपयोग चिपकाने वाले पदार्थों, लेपन तथा रेशों में होता है।

(3) एस्टर में इसे प्लास्टिसाइजर (Plastisizer) के रूप में मिलाने पर एस्टर मुलायम हो जाता है तथा इसका उपयोग वाइनिल चमड़े (Vinyl leather) के रूप में किया जाता है। इस वाइनिल चमड़े का उपयोग बरसाती कोट, फर्श की पॉलिश, हैण्डबैग, परदे के कपड़े आदि में किया जाता है।

(4) 200°C तापमान के बाद PVC का विघटन (degradation) होने लगता है तथा HCl निकलती है। इससे बचने के लिए उपयुक्त स्थायीकारक रसायन (Stabilizers) का उपयोग किया जाता है।

(3) पॉलीऐस्टर **(Polyester)**–

एकलक–

(i) द्विकार्बोक्सिलिक अम्ल तथा डाइऑल एकलक :

(ii) डाइएस्टर तथा डाइऑल

(iii) डाइहाइड्रोक्सि अम्ल (OH-R-COOH)

बहुलीकरण की विधि– पॉलीएस्टर संघनन बहुलीकरण अभिक्रिया द्वारा बनते है।

(i) द्विकार्बोक्सिलिक एसिड तथा डाइओल का संघनन बहुलीकरण :

$$HO-\overset{\overset{O}{||}}{C}-R_1-\overset{\overset{O}{||}}{C}-OH+HO-R_2-OH$$

$$\Big\downarrow \text{संघनन बहुलीकरण}$$

$$\left[O-\overset{\overset{O}{||}}{C}-R_1-\overset{\overset{O}{||}}{C}-O-R_2\right]_n+H_2O$$

(ii) डाइएस्टर तथा डाइऑल की संघनन बहुलीकरण क्रियाविधि :

$$RO-\overset{\overset{O}{||}}{C}-R_1-\overset{\overset{O}{||}}{C}-OR+HO-R_2-OH$$

$$\downarrow$$

$$\left[O-\overset{\overset{O}{||}}{C}-R_1-\overset{\overset{O}{||}}{C}-O-R_2\right]_n+ROH$$

(iii) डाइहाइड्रोक्सि अम्लों का स्वसंघनन (Self-condensation)

$$HO-R_1-\overset{\overset{O}{||}}{C}-OH \rightarrow \left[O-R_1-\overset{\overset{O}{||}}{C}-O\right]_n$$

उपयोग : पॉलीएस्टर का सर्वज्ञात उदाहरण टेरिलिन (डेक्रान) है। इनका मुख्यतया उपयोग कृत्रिम रेशे बनाने में किया जाता है तथा सुरक्षा शिरस्त्राणों या हेलमेट (helmets) में भी इसका उपयोग होता है यदि पॉलिएस्टर के एलिफेटिक एकलकों से बनने है तो उन्हें एलिफेटिक पॉलीएस्टर कहा जाता है जिनका गलनांक काफी कम (50-80°C) होता है पर ऐरोमेटिक समूह होने पर इनका गलनांक बढ़ जाता है। उदाहरण– टेरिलिन।

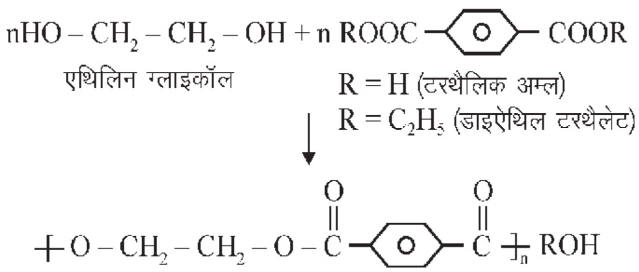
ऐरोमेटिक, पॉलीएस्टर की तुलना में एलिफेटिक पॉलीएस्टर का व्यावसायिक उपयोग काफी कम है।

4. टेरिलिन (Terelene) अथवा पॉलीएथिलीन टरथैलेट-PET (Polyethylene terphthalate)

यह एक संतृप्त पॉलिएस्टर है। इसे डेक्रॉन (decron) भी कहते है।

एकलक : टरथैलिक अम्ल अथवा इसके एस्टर (terephthalic acid) तथा एथिलीन ग्लाइकॉल (ethylene Glycol)

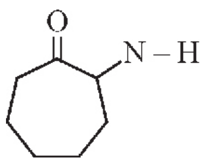
बहुलीकरण की विधि : टरथैलिक अम्ल अथवा इसके एस्टर तथा एथिलीन ग्लाइकोल के संघनन बहुलीकरण से पॉलीएथिलीन टरथैलेट का बहुलक बनता है, जिसका व्यापारिक नाम टेरिलिन अथवा डेक्रान है।



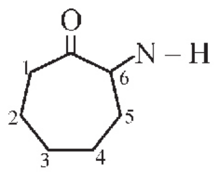
उपयोग : इन बहुलकों का मुख्य उपयोग वस्त्र उद्योग में होता क्योंकि ये अत्यधिक मजबूत रेशे होते है। इसके अलावा बेल्ट, रस्सी, नावों की पाल आदि बनाने में भी इसका उपयोग होता है।

5. नायलॉन–6 : यह एक पॉलीएमाइड है। इनकी बहुलक श्रृंखला में एमाइड समूह ($-NH-C=O-$) उपस्थित होते है।

एकलक : (ε-Caprolactam) ε-केप्रोलेक्टम



बहुलीकरण की विधि : ε-केप्रोलेक्टम एक वलय युक्त एकलक है। ऋणात्मक योगात्मक अभिक्रिया द्वारा केप्रोलेक्टम से नायलॉन–6 का संश्लेषण होता है। यहां एकलक में छः कार्बन परमाणु है, इसलिए इसे नॉयलॉन–6 कहते है।



$$\downarrow$$

$$-\!\!\left[CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-N\right]\!\!-_n$$

उपयोग : नायलॉन 6 उच्च तनन सामर्थ्य वाले संश्लेषित रेशे है। यह सामान्यतः सफेद रंग को होते है तथा अम्ल और क्षार के प्रतिरोधक होते है। मुख्यतः इसका उपयोग वाहनों में गियर आदि में होता है। इसके अलावा इन केशों का उपयोग टूथब्रश, संगीत वाद्यों जैसे गिटार, सितार, वायोलिन आदि के तारो आदि बनाने में होता है। इसके अलावा धागे, रस्सियां, तन्तु (Filaments), जाल (Nets) आदि बनाने में भी ये उपयोगी है।

(6) नाइलॉन 66 : यह भी एक पॉलीएमाइड है।

एकलकः हेक्सामेथिलीन डाइऐमीन तथा ऐडिपिक अम्ल

बहुलीकरण की विधि : नाइलॉन 66 का निर्माण हेक्सामेथिलीन डाइऐमिन तथा ऐडिपिक अम्ल के संघनन बहुलीकरण द्वारा होता है।

$$n\,H_2N\left(CH_2\right)_6NH_2 + n\,HO-\overset{O}{\overset{\|}{C}}\left(CH_2\right)_4\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH$$

हेक्सामेथिलीन डाइऐमीन ऐडिपिक अम्ल

$$\downarrow$$

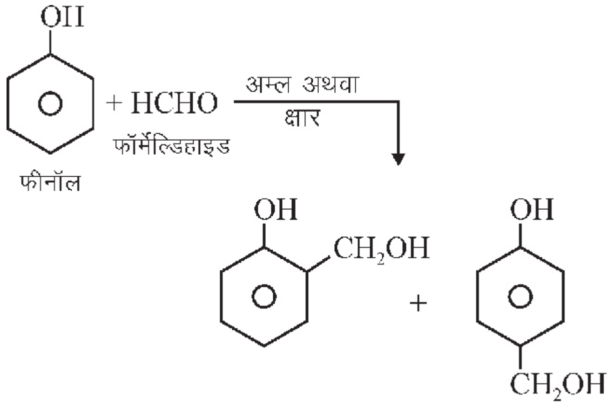
$$-\!\!\left[HN-(CH_2)_6-NH-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-(CH_2)_4-\overset{O}{\overset{\|}{C}}\right]\!\!-_n + nH_2O$$

यहाँ डाइऐमीन तथ द्विकार्बोक्सिलिक अम्ल दोनों में छः छः कार्बन परमाणु होते है इसलिए इसे नाइलॉन 66 कहते है। पहला छः डाइऐमीन के कार्बन परमाणु तथा दूसरा द्विकार्बोक्सिलिक अम्ल के कार्बन परमाणुओं को इंगित करता है।

उपयोग : यह उच्च तनन सामर्थ्य तथा घर्षण प्रतिरोध (Abrosion resistance) वाला बहुलक है। यह प्लास्टिक तथा रेशे दोनों रूपों में उपयोग आता है। सबसे ज्यादा नाइलॉन 66 का उपयोग टायर के धागे (Tyre Cord) बनाने में होता है। इसके अलावा इसका उपयोग वस्त्रो, पैराशूट, रोप, वस्त्रों आदि में भी होता है।

(7) बेकेलाइट (Bakalite)– यह फीनॉल तथा फार्मेल्डिहाइड के संघनन द्वारा प्राप्त तापदृढ़ (Thermosetting) रेजिन है।

एकलक : फीनॉल तथा फार्मेल्डिहाइड की क्रिया अम्ल अथवा क्षार की उपस्थिति में करवाने पर मध्यवर्ती O- तथा P- हाइड्राक्सी बेन्जिन ऐल्कोहल बनते है। यह ही एकलक के रूप में आगे क्रिया कर बहुलक/बेकेलाइट बनाते है।



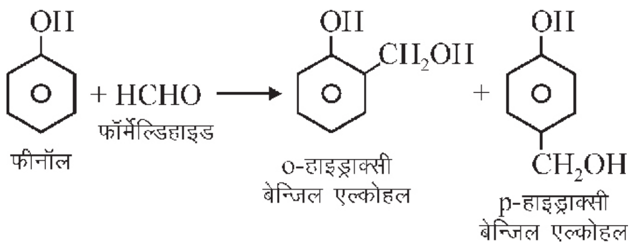
o-तथा p-हाइड्राक्सी बेन्जिल एल्कोहल

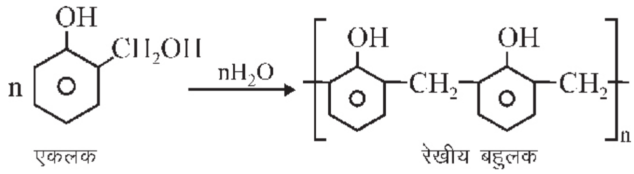
बहुलीकरण की विधि– फिनॉल तथा फॉमेल्डिहाइड की संघनन अभिक्रिया दो प्रकार से संभव है।

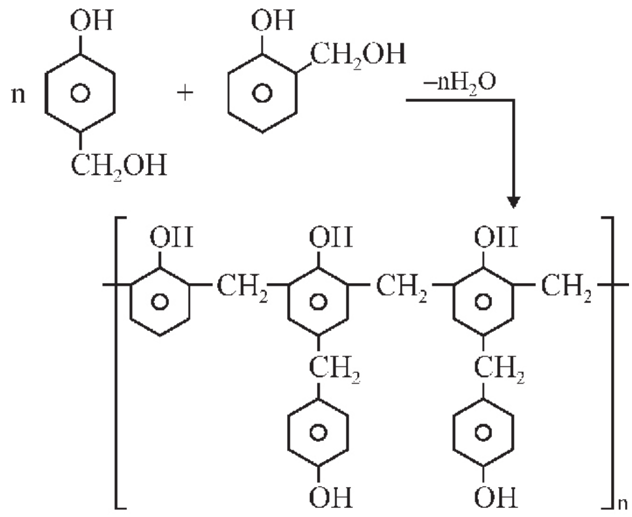
(i) तनु अम्ल की उपस्थिति में क्रिया करने पर रेखीय बहुलक प्राप्त होता है। यह तापसुघट्य (Thermoplastic) पदार्थ होता है। इसे नोवोलक (Novolac) कहते है। नोवोलक बनाते समय फॉमेल्डिहाइड और फिनॉल अनुपात एक से कम होता है।

नोवोलक (Novolac) में कई मुक्त $-CH_2OH$ समूह होते है। फार्मेल्डिहाइड का अनुपात अधिक लेकर, जब उचित ताप व दाब पर इन्हें गर्म करते है तो श्रृंखलाओं के मध्य क्रॉस बंध बनते है ओर त्रिविमीय जालक संरचना बनती है जिन्हें "बेकेलाइट" कहते है। यानि फिनॉल तथा फार्मेल्डिहाइड को उच्च ताप तथा दाब पर क्रिया करवाने पर प्राप्त तापदृढ़ पदार्थ "बेकेलाइट" है।

(ii) फार्मेल्डिहाइड तथा फिनॉल का अनुपात एक से अधिक लेकर क्षार की उपस्थिति में संघनन क्रिया करवाने पर तापदृढ़ पदार्थ प्राप्त होता है। जिसे रिसॉल (Resol) कहते है।







क्रॉस बन्ध बहुलक (बेकेलाइट)

उपयोग : बेकेलाइट फिनॉल तथा फार्मेल्डिहाइड से बना एक तापदृढ़ रेजिन है। यह ताप तथा ऊष्मा रोधी होता है। इसका उपयोग मुख्यत: स्विच, बर्तनों के हेडल, बिजली के रोधी उपकरण, रेडियो, टेलीविजन तथा कम्प्यूटर के केस (Casings) आदि बनाने में होता है। इसके अलावा रसोई के बर्तन, खिलौने आदि में भी बेकेलाइट का उपयोग होता है।

8. **टेफलॉन (Teflon) :** पॉलीटेट्राफ्लोरो एथिलीनी (PTFE) (Poly tetrafluro ethylene) :

एकलक : टेट्राफ्लोरोएथिलीन $(CF_2 = CF_2)$

बहुलीकरण की विधि : टेफलॉन टेट्राफ्लोरोएथिलीन का समबहुलक (homopolymer) है।

$$n\,CF_2 = CF_2 \longrightarrow \left(CF_2 - CF_2 \right)_n$$

उपयोग : यह एक रेखीय तथा अत्यधिक क्रिस्टलीय बहुलक है। यह प्रबल अम्ल (उदाहरण–नाइट्रिक अम्ल) में भी विलेय नहीं होता है तथा अत्यधिक तापमान पर भी स्थायी (Thermal Stable) है। इसके अलावा जंगरोधी क्षारों (Corrosive alkali) तथा कार्बनिक विलायकों से भी क्रिया नहीं करता। इसलिए इसका उपयोग विद्युत रोधी, खाना बनाने के उपकरण (Non Stick Cookware) तथा स्नेहक के रूप में होता है।

15.8 (Biodegradable and non-biodegradable Polymers) जैव निम्नीकृत एवं अजैव निम्नीकृत बहुलकः

परिभाषाएं–

(i) जैव बहुलक (Bio polymer)- ये प्राकृतिक बहुलक होते है जो जीव–जन्तुओं तथा वनस्पतियों में पाये जाते है। ये बहुलक वृद्धि तथा विकास के लिए आवश्यक होते है। उदाहरण– प्रोटीन, पॉलीसेकेराइड, न्यूक्लिक अम्ल, लिपिड आदि।

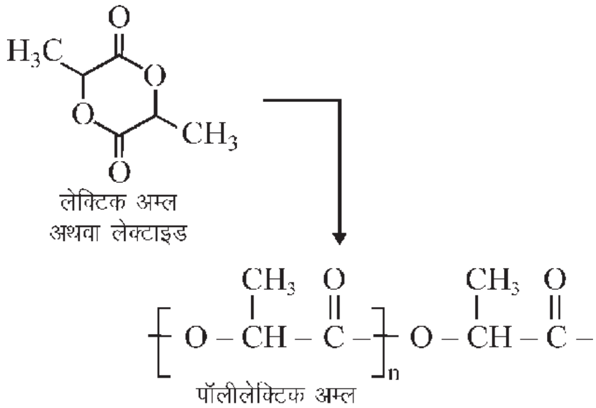
(ii) जैवनिम्नीकृत बहुलक (Biodegradeable polymers)- ये प्राकृतिक अथवा संश्लेषित दोनों प्रकार के हो सकते है। इनका जीवाणुओं आदि के द्वारा छोटे अणुओं में विघटन हो जाता है। उदाहरण– पॉली हाइड्राक्सीब्यूटाइरेट–को–β हाइड्राक्सीवैलेरेट (PHBV), नायलॉन 2–नाइलॉन आदि।

(iii) अजैवनिम्नीकृत बहुलक (Non biodegradable Polymers)- ये संश्लेषित बहुलक है तथा इन बहुलकों का जैवनिम्नीकरण नहीं होता है। उदाहरण– पॉलीथीन, बेकेलाइट, टेफलॉन, पी.वी.सी., टेरीलीन आदि।

अजैवनिम्नीकृत बहुलकों का दैनिक जीवन में बहुत उपयोग होता है पर चूंकि इनका जैव निम्नीकरण नहीं होता है, इस कारण बहुलक अपशिष्ट (Polymer waste) का प्रबन्धन एक विकट समस्या है। इसलिए ऐसे बहुलकों का संश्लेषण किया गया है जिनका जीवाणुओं आदि के द्वारा निम्नीकरण (Degradation) हो सकता है। कुछ महत्वपूर्ण जैव निम्नीकृत बहुलक निम्न है :–

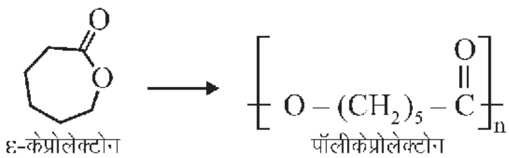
(i) पॉलीलेक्टिक अम्ल (PLA) Polylactic acid- यह एक तापसुघट्य ऐलिफेटिक पॉलीएस्टर है। इसे लेक्टिक अम्ल (लेक्टाइड) के बहुलीकरण द्वारा बनाया जाता है।

उपयोग : मुख्य रूप से इसका उपयोग चिकित्सा क्षेत्र में टाँका लगाने (Stitches), डायलिसिस आदि में होता है। इसके अलावा बायोप्लास्टिक बनाने में भी इसका उपयोग होता है।



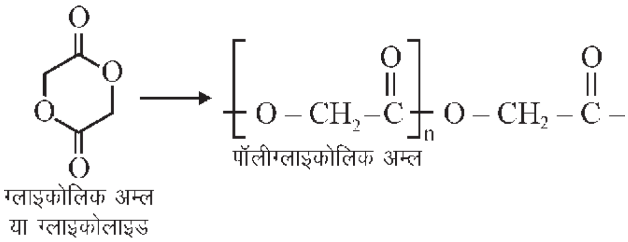
(ii) पॉली केप्रोलेक्टोन (Polycaprolactone (PCL)- यह कम गलनांक (low melting point) वाला पॉलीएस्टर है। जो ε-केप्रोलेक्टोन के बहुलीकरण द्वारा बनाया जाता है।

उपयोगः PCL का मुख्य उपयोग नियंत्रित ड्रग रिलिज (Controlled drug release) में केप्सूल बनाने में होता है। इन केप्सूल द्वारा दवाईयाँ जब मानव शरीर में जाती है तो PCL की एस्टर श्रृंखला का विघटन होता रहता है तथा धीरे–धीरे दवाई का निष्कासन होता है।

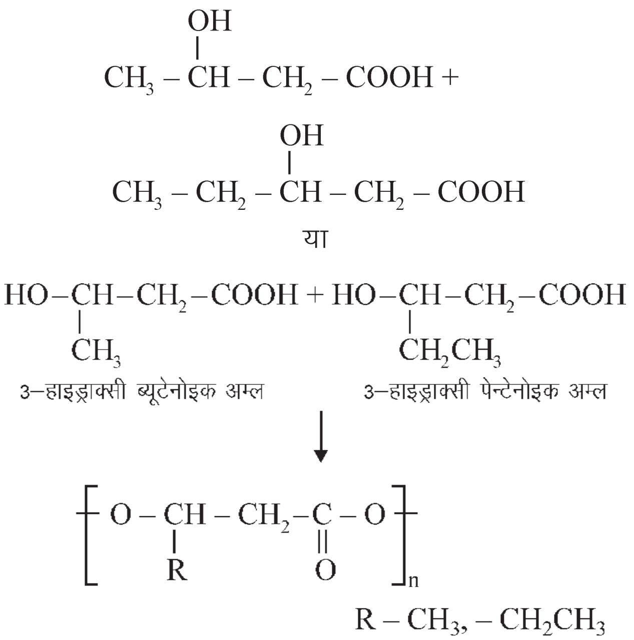


(iii) पॉलीग्लाइकोलिक अम्ल (Polyglycolic acid (PGA)- यह एक रेखीय ऐलिफेटिक पॉलीएस्टर है जो ग्लाइकोलिक अम्ल (ग्लाइकोलाइड) के बहुलीकरण द्वारा बनता है।

उपयोग : PGA मजबूत रेशे होते है तथा पानी में घुल जाते है मुख्यतः इनका उपयोग टांका लगाने में होता है। ये टांके अपने आप गल जाते है।



(iv) पॉली हाइड्राक्सी ब्यूटाइरेट को–β हाइड्राक्सीवैलेटेट Poly Hydroxy butyrate-co-β-hydroxy valerate)- PHBV– यह जैव निम्नीकृत पॉलीएस्टर है। इस बहुलक का निर्माण 3–हाइड्राक्सी ब्यूटेनोइक अम्ल तथा 3–हाइड्राक्सी पेन्टेनोइक अम्ल का सहबहुलक है।



(v) नाइलॉन 2–नाइलॉन 6 (Nylon-2-Nylon-6)- यह ग्लाइसीन तथा ऐमीनो केप्रोइक अम्ल का एकान्तरित सहबहुलक (Alternating Copolymer) है। यह एक पॉलीऐमाइड है तथा जैवनिम्नीकृत है।

महत्त्वपूर्ण बिन्दु :

- बहुलक, कई छोटे अणुओं से मिलकर बने वृहद् अणु होते है।
- एकलक, वे संरचनात्मक ईकाईयां है जिनके संयोग से बहुलक का निर्माण होता है।
- एकलक अणुओं के जुड़ने पर बहुलक बनने की प्रक्रिया को बहुलीकरण या बहुलकन कहते है।
- समबहुलक वे बहुलक है जिनमें सभी एकलक ईकाईयां समान होती है।
- सहबहुलक वे बहुलक है जिनमें एकलक ईकाईयां भिन्न होती हैं।
- योगात्मक बहुलीकरण को श्रृंखला वृद्धि बहुलीकरण भी कहते है, इनमें एकलक इकाईयां असंतृप्त अणु होती है।
- योगात्मक बहुलीकरण, मुक्त मूलक, धनायन अथवा ऋणायन द्वारा किया जा सकता है।
- संघनन बहुलीकरण को पदशः वृद्धि बहुलीकरण भी कहते है, इनमें एकलक इकाईयां क्रियात्मक समूह युक्त होती है।
- बहुलकों का आणविक द्रव्यमान यानि अणुभार निश्चित नहीं होता है। अतः इनके अणुभारों को औसत अणुभार के रूप में व्यक्त करते है।
- औसत अणुभार को संख्या औसत अणुभार तथा भार औसत अणुभार दो प्रकार से व्यक्त करते है।
- रबर, प्राकृतिक तथा संश्लेषित दोनों प्रकार के होते है।
- प्राकृतिक रबर को रबर पेड़ों से प्राप्त क्षीर द्वारा बनाया जाता है। प्राकृतिक रबर में एकलक इकाईयां आइसोप्रीन होती है।
- SBR, PIB, पॉलीब्यूटाडाइईन, निओप्रीन आदि संश्लेषित रबर है।
- HDPE, जीगलर नाटा उत्प्रेरक तथा LDPE मुक्त मूलक क्रिया द्वारा बनायी जाती है।
- PVC एक सस्ता तथा बहुत अधिक काम में आने वाला बहुलक है।
- बैकेलाइट एक तापदृढ़ बहुलक है।
- PHBV, नाइलॉन–2, नाइलॉन–6 आदि संश्लेषित जैव निम्नीकरणीय बहुलक के उदाहरण है जो जीवाणुओं द्वारा प्राकृतिक रूप से विघटित हो जाते है।

अभ्यासार्थ प्रश्न :

बहुचयनात्मक प्रश्न :

1. बहुलकों के बारे में क्या सत्य नहीं है–
   (अ) बहुलक कम अणुभार वाले होते है।
   (ब) बहुलक कोई आवेश नहीं रखते है।
   (स) बहुलक की श्यानता उच्च होती है।
   (द) बहुलक प्रकाश फैलाते है।
2. बहुलीकरण की विधि के आधार पर, बहुलकों को वर्गीकृत किया गया है–
   (अ) केवल योगज बहुलकों के रूप में
   (ब) केवल संघनन बहुलकों के रूप में
   (स) योगज व संघनन दोनों बहुलकों के रूप में
   (द) सहबहुलकों के रूप में।

3. टेफ्लॉन, स्टाइरीन व नियोप्रीन सभी बहुलक है–
(अ) सहबहुलक (ब) समबहुलक
(स) एकलक (द) संघनन बहुलक

4. निम्न में से संघनन बहुलक है–
(अ) डेक्रान (ब) टेफ्लान
(स) PVC (द) पॉलीथीन

5. बहुलकों के बारे में क्या सत्य नहीं है–
(अ) एथीन (ब) स्टाईरीन
(स) आइसोप्रीन (द) ब्यूटाडाइईन

6. निम्न में से किसमें एस्टर बंध मिलता है–
(अ) नाइलॉन (ब) बैकेलाइट
(स) टेरिलिन (द) रबर

7. टेरिलिन संघनन बहुलक है– एथिलीन ग्लाइकॉल व–
(अ) टेरेफ्थैलिक अम्ल (ब) थैलिक अम्ल
(स) बेन्जोइक अम्ल (द) ऐसिटिक अम्ल

8. नाइलॉन–6 का एकलक है–
(अ) एडीपिक अम्ल (ब) केप्रोलैक्टम
(स) 1, 3 ब्यूटाडाईइन (द) क्लोरोप्रीन

9. टेफ्लॉन बहुलक है–
(अ) टेट्राफ्लोरोएथीलिन (ब) टेट्राआयोडोएथीलिन
(स) टेट्राक्लोरोएथीलिन (द) टेट्राब्रोमोएथीलिन

10. निम्न में से कौनसा बहुलक जैव निम्नीकृत बहुलक है–
(अ) PVC (ब) सेलुलोस
(स) पॉलीथीन (द) नाइलॉन–6

अतिलघुत्तरात्मक प्रश्न :

11. बहुलक को परिभाषित कीजिए।
12. प्राकृतिक तथा कृत्रिम बहुलक का एक–एक उदाहरण दीजिए।
13. समबहुलक तथा सहबहुलक में एक अंतर बताइए।
14. मुक्त मूलक अभिक्रिया में श्रृंखला समापन कितनी प्रकार से हो सकता है।
15. धनायनी बहुलीकरण द्वारा किन एकलकों का बहुलीकरण होता है।
16. संख्या औसत अणुभार (Mn) का सूत्र लिखिए।
17. रबर के वल्कनीकरण में प्रयुक्त पदार्थ का नाम बताइए।
18. निओप्रीन के एकलक का नाम लिखिए।
19. नाइलॉन 66 का रासायनिक सूत्र लिखिये।
20. संश्लेषित जैव बहुलकों के दो उदाहरण दीजिए।

लघुत्तरात्मक प्रश्न :

21. स्त्रोतों के आधार पर बहुलकों को कितने भागों में विभक्त किया गया है? प्रत्येक का एक उदाहरण दीजिए।
22. तापसुघट्य तथा तापदृढ़ बहुलकों में अंतर बताइए।
23. हाइड्रोक्विनोन मुक्त मूलक बहुलीकरण अभिक्रिया में कहाँ काम आता है, बताइए।
24. डेक्रान के एकलकों के नाम बताइए तथा बनने की विधि लिखिए।
25. बहुपरिक्षेपण घातांक किसे कहते है? बताइए।
26. रबर का वल्कनीकरण क्यों किया जाता है? समझाइए।
27. LDPE तथा HDPE क्या सूचित करते है? ये कैसे बनते है?
28. निम्न के एकलकों के नाम तथा संरचना लिखिए।
(I) टेफ्लॉन (II) टेरिलिन
(III) नाइलॉन 66 (IV) बैकेलाइट
29. PHBV क्या है, यह कौनसा बहुलक है।
30. प्रोटीन के PDI का मान एक क्यों होता है?

निबन्धात्मक प्रश्न :

31. बहुलकों का वर्गीकरण निम्न आधार पर कीजिए–
(I) एकलकों के आधार पर
(II) बहुलीकरण के आधार पर
(III) आणविक बलों के आधार पर
32. योगात्मक बहुलीकरण क्या है? एक उदाहरण द्वारा मुक्त मूलक योगात्मक बहुलीकरण क्रियाविधि समझाइए।
33. प्राकृतिक रबर कैसे प्राप्त करते है? इसका संघटन तथा संरचना लिखिए।
34. बहुलकों का अणुभार औसत अणुभार क्यों होता है? समझाइए। बहुलकों के औसत अणुभार को कितने प्रकार से व्यक्त करते है? प्रत्येक प्रकार को समझाइए।
35. जैवबहुलक तथा जैवनिम्नीकृत बहुलक पर संक्षिप्त टिप्पणी लिखिए।
36. निम्न बहुलकों के बनने की विधि तथा उपयोग लिखिए–
(I) बैकेलाइट (II) पी.वी.सी. (PVC)
(III) पॉलीऐस्टर (IV) नायलॉग 66

सही उत्तर :–

(1) अ (2) स (3) ब (4) अ (5) स
(6) स (7) अ (8) ब (9) अ (10) ब

16

त्रिविम रसायन
(Stereo Chemistry)

समावयवता (Isomerism):–

समावयता की खोज सर्वप्रथम 1820 में लीबिंग एवं व्होलर ने की थी। इन्होंने ने देखा कि सिल्वर फुल्मिनेट (AgOCN) तथा सिल्वर सायनेट AgNCO) का परमाणविक संघटक समान है परन्तु गुणधर्मों में भिन्नता है। इसी प्रकार बर्जीलियस एवं व्होलर ने देखा कि अमोनियम सायनेट (NH_4CNO) तथा यूरिया (NH_2CONH_2) दोनों में अणुसूत्र CH_4N_2O समान है परन्तु इनके भौतिक एवं रासायनिक गुणधर्म भिन्न है। 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।

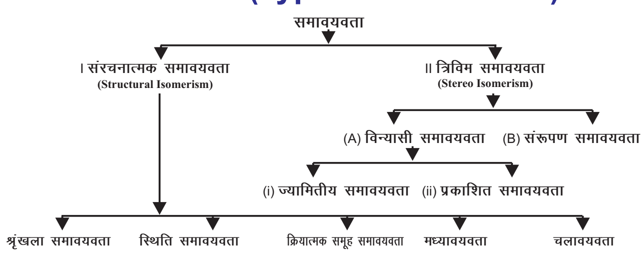
एक सामान्य उदाहरण में अणुसूत्र C_2H_6O से दो भिन्न प्रकार के कार्बनिक यौगिक निम्न प्रकार निरूपित किये जा सकते है–

$CH_3 - CH_2 - OH$	$CH_3 - O - CH_3$
(एथिल एल्कोहॉल)	**(डाइमेथिल ईथर)**

इस प्रकार हम मात्र अणुसूत्र से यौगिक का निर्धारण नही 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 हो, परन्तु भौतिक अथवा रासायनिक अथवा दोनों प्रकार के गुणधर्म भिन्न–भिन्न हो, परस्पर समावयवी कहलाते है 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 हैं परन्तु उनकी आकाशीय व्यवस्थाएँ भिन्न–भिन्न होती है।

इन संरचनों को त्रिविम समावयवी कहते है 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 है और फिर नये बन्ध बनते है। 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 है 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 नही कर सकते है। विन्यासी समावयव कमरे के ताप पर एक दूसरे में रूपान्तरित नही हो पाते है।

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

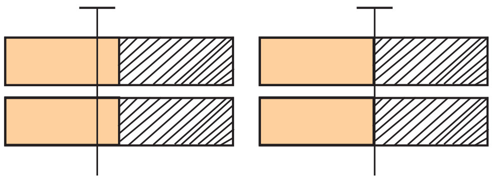
(a) ज्यामितीय समावयवता (Geometrical Isomerism)

(b) प्रकाशिक समावयवता (Optical Isomerism)

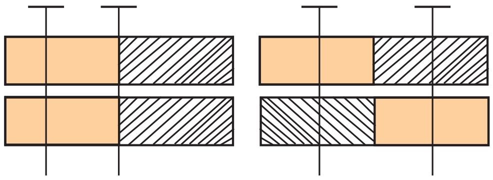
ज्यामितीय समावयवता :–

कार्बन–कार्बन एकल बन्ध में मुक्त घूर्णन संभव एवं

कमरे के ताप पर स्वतः ही मुक्त घूर्णन प्रक्रम सम्पन्न होते रहते है। 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 नही 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। गत्तो की स्थितियॉ 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 है, ज्यातिमीय समावयवता कहलाती है और ये दोनों विन्यास परस्पर ज्यातिमीय समावयव कहलाते है। इस प्रकार की समावयवता मुख्य रूप से निम्न यौगिकों में प्राप्त होती है–

(1) ऐल्किनों में,

(2) ऑक्सिमों में,

(3) एलिसाइक्लिक यौगिकों में

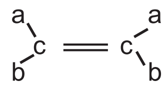
ज्यामितीय समावयवता प्रदर्शित करने वाले योगिकों में निम्न दो शर्ते संतुष्ट होनी चाहिए–

(1) प्रतिबन्धित घूर्णन युक्त बन्ध उपस्थित हो।

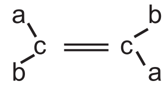
(2) प्रतिबन्धित घूर्णन युक्त बन्ध के दोनो ओर भिन्न–भिन्न प्रतिस्थापी हो।

(1) ऐल्किनों में ज्यामितीय समावयवता –

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

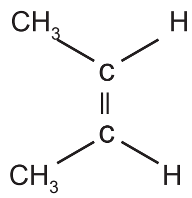


समपक्ष ऐल्किन

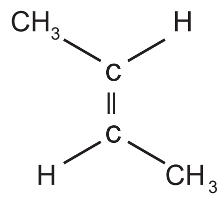


विपक्ष ऐल्किन

उदाहरणार्थ, 2–ब्यूटीन में

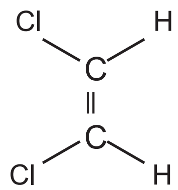


(समपक्ष (Cis) –2–ब्यूटीन)

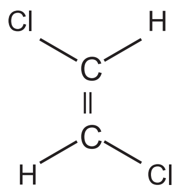


(विपक्ष (Trans)–2–ब्यूटीन)

1, 2 – डाइक्लोरोएथीन में

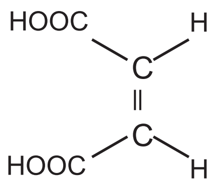


(समपक्ष)

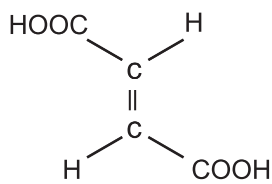


(विपक्ष)

मेलेइक एवं फ्यूमेरिक अम्लों में,

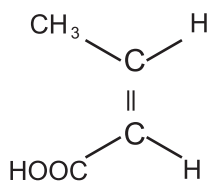


मेलेइक अम्ल (समपक्ष)

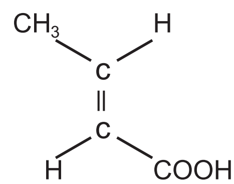


फ्यूमेरिक अम्ल (विपक्ष)

2. ब्युटीनॉइक अम्ल में–

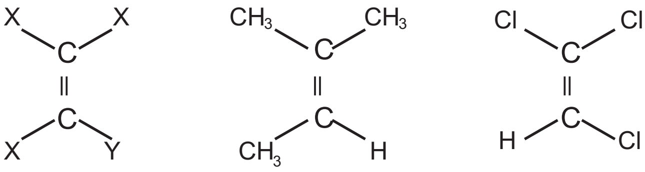


(समकक्ष–2–ब्युटीनॉइक अम्ल)



(विपक्ष–2–ब्युटीनॉइक अम्ल)

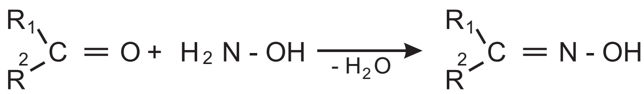
यह ध्यान रखा जाना चाहिए कि यदि द्विबन्ध के किसी भी एक कार्बन के दोनों प्रतिस्थापी समान हो तो ऐसे यौगिक ज्यामितीय समावयवता प्रदर्शित नहीं करते हैं, जैसे–



इत्यादि ज्यामितीय समावयवता प्रदर्षित नही करते हैं क्योंकि प्रतिस्थापियों की स्थितियॉ बदलने पर भी त्रिविम मे वही विन्यास प्राप्त होता है जो मूल यौगिक में है।

[ii] ऑक्सीमों में ज्योमितीय समावयवता–

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

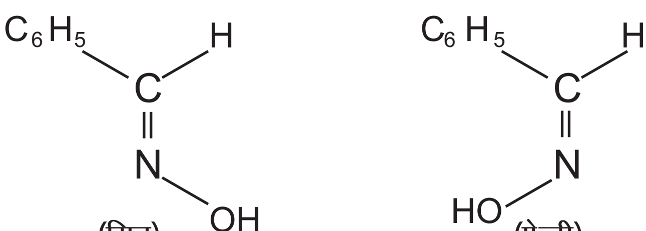


(R^1 = H तो ऐल्डीहाइड) **(ऑक्सिम)**

स्पष्ट है कि C = N में C एवं N दोनों SP^2 संकरित है जिनके मध्य द्विबन्ध होने से मुक्त घूर्णन संभव नही 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 'एन्टी' ज्यामीतीय समावयवी कहलाते है। उदाहरणार्थ–एसीटैल्डॉक्सिम में ($CH_3CH = NOH$)

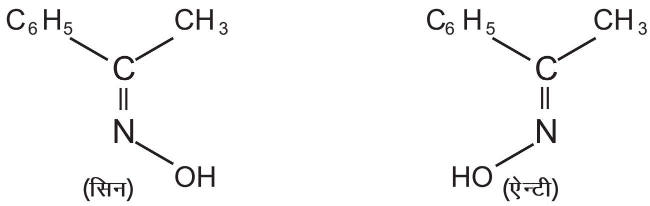
सिन **(Syn)** ऐन्टी **(Anti)**

बेन्जैल्ड्रॉक्सिम में, ($C_6H_5 CH = NOH$)



(सिन) **(ऐन्टी)**

इसी प्रकार ऐसिटोफीनोन ऑक्सिम में,

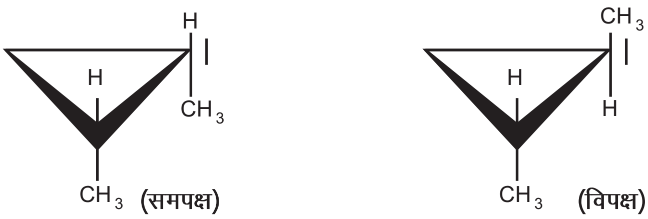


(सिन) **(ऐन्टी)**

[iii] ऐलिसाइक्लिक यौगिकों में ज्योमितीय समावयवता –

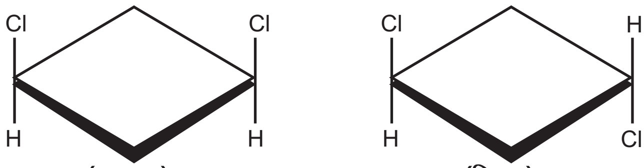
द्विप्रतिस्थापित साइक्लोल्केन व्युत्पन्न जैसे साइक्लोप्रोपेन प्रोपेन, साइक्लोब्यूटेन, साइक्लोपेन्टेन इत्यादि में भी चक्रीय संरचना के कारण मुक्त घूर्णन प्रतिबन्धित होता है जिससे ये यौगिक भी समपक्ष–विपक्ष ज्यामितीय समावयता प्रदर्शित करते है। यदि दोनो प्रतिस्थापी समूह या परमाणु वयय के तल के एक ही ओर उपस्थित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

1. डाइमेथिल साइक्लोप्रापेन में–



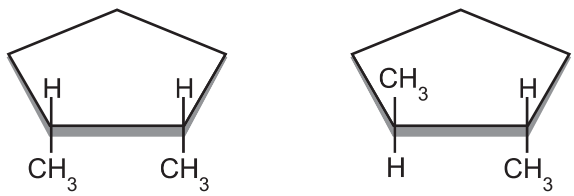
(समपक्ष) **(विपक्ष)**

2. 1,3–डाइक्लारो साइक्लो ब्युटने में–



(समपक्ष) **(विपक्ष)**

3. 1, 2 – डाइमेथिल साइक्लो पेन्टेन में–



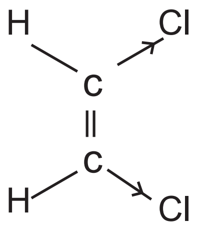
(समपक्ष) **(विपक्ष)**

ज्यामितीय समावयवियों के गुणधर्म–

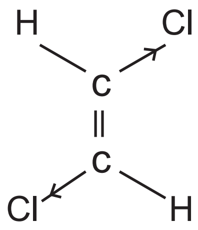
ज्यामितीय समावयवियों का त्रिविम विन्यास भिन्न–भिन्न होता है जिससे इनके भौतिक या रासायनिक या दोनों गुणधर्म भिन्न–भिन्न होते है। इनके कुछ प्रमुख गुणधर्म निम्न प्रकार है–

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 है। उदाहरणार्थ, 2–ब्यूटीन एवं 1, 2–डाइक्लोरोएथीन के विपक्ष रूपों का द्विध्रुव आघूर्ण मान शून्य होते हैं जबकि समपक्ष रूप ध्रुवीय होते है। जिनके ध्रुव अधूर्ण क्रमशः 1.85 D एवं 0.4D होते है।

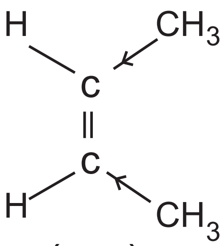


μ = 1.8 5D

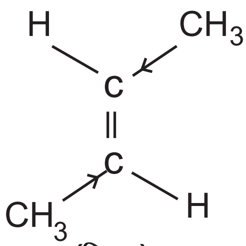


μ = 0.0 D

एवं

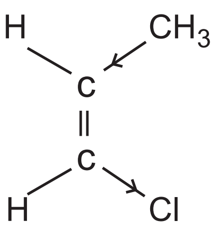


(समपक्ष)
μ = 0.40 D



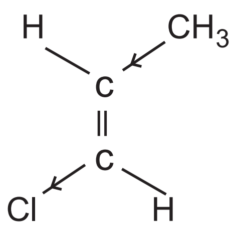
(विपक्ष)
μ = 0.0 D

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–



(समपक्ष)

μ = 1.71D

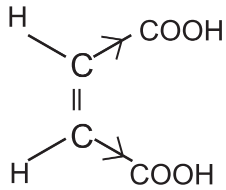


(समपक्ष)

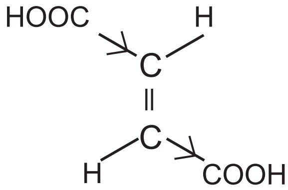
μ = 1.77D

2. गलनांक एवं क्वथनांक–

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

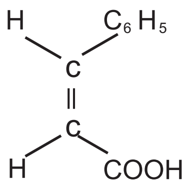


मेलेइक अम्ल (समपक्ष)
गलनांक = 130°C

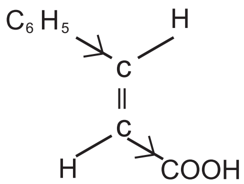


फ्यूमेरिक अम्ल (विपक्ष)
गलनांक = 287°C

एवं

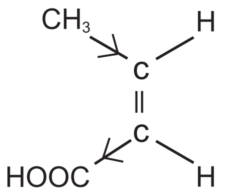


ऐलोसिनैमिक एसिड (समपक्ष)
गलनांक = 68°C

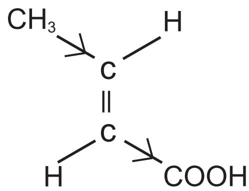


सिनैमिक एसिड (विपक्ष)
गलनांक = 133°C

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



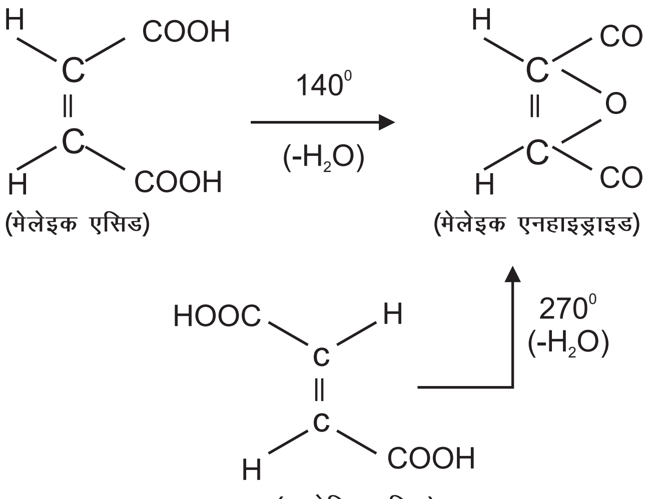
आइसोक्रोटोनिक अम्ल (समपक्ष)
गलनांक = 150 C°



क्रोटोनिक अम्ल (मपक्ष)
गलनांक = 72°C

3. रासायनिक गुणधर्म –

समपक्ष समावयवियों में क्रियात्मक समूह एक ही ओर होते है जिनका अन्तक्रिया द्वारा शीघ्रता से चक्रीकरण हो जाता है, परन्तु विपक्ष रूपों में यह संभव नही 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।

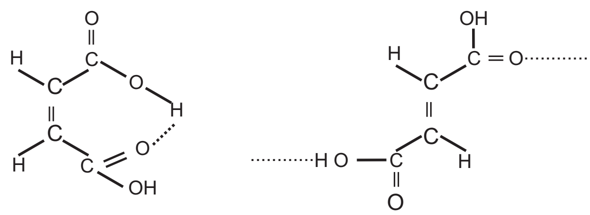


(मेलेइक एसिड) (मेलेइक एनहाइड्राइड)

(फ्यूमेरिक एसिड)

4. हाइड्रोजन बन्धकता–

ज्यामितीय समावयवियों में हाइड्रोजन बन्धकता भी प्रदर्शित होती है जिससे भौतिक गुणधर्म भी प्रभावित होते है। उदाहरणार्थ 1, 4–डाइ ब्युटीनॉइक 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 गलनांकों से स्वतः स्पष्ट है।



समपक्ष (अन्तःअणुक H-बन्धकता) गलनांक 130° C

समपक्ष (अन्तःअणुक H-बन्धकता) गलनांक 287°C

कारण – दुर्बल वाण्डरवाल बल

कारण – प्रबल वाण्डरवाल बल

प्रकाशिक समावयवता (Optical Isomerism)-

प्रकाषिक समावयवता की संकल्पना सर्वप्रथम 1848 में लुई पॉष्चर (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 है।

$$\overset{+}{Na}\overset{-}{O}OOC - \underset{OH}{CH} - \underset{OH}{CH} - CO\overset{-}{O}\overset{+}{N}H_4$$

(सोडियम अमोनियम टार्टरेट)

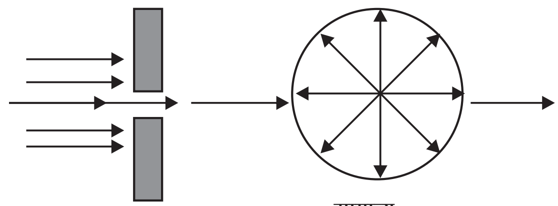
लुई पॉश्वर ने दोनों क्रिस्टलों को चुन–चुनकर अलग किया और बाद में X- किरण विश्लेषण से ज्ञात हुआ कि ये क्रिस्टल एक–दूसरे के दर्पण प्रतिबिम्ब थे जो परस्पर आध्यारोपित (Super Impose) नहीं किया जा सकते है। ऐसे यौगिक समतल ध्रुवित प्रकाष के तल को घूर्णित कर देते है अतः इन्हें प्रकाशीय समावयव कहते हैं तथा इस गुण को प्रकाशीय समावयवता कहते है।

वे यौगिक जो समतल ध्रुवित प्रकाश के तल घूर्णित कर देते है, ध्रुवण घूर्णक यौगिक कहलाते है और घूर्णित करने की इस प्रवृति को ध्रुवणघूर्णकता कहते है। एक समावयव समतल ध्रुवित प्रकाश के तल को दॉयी ओर घड़ी की सूई की दिशा में घूर्णित कर देता है उसे दक्षिणावर्ति समावयव कहते है। इसके विपरीत जो समावयव तल को बॉयी ओर घूर्णित कर देता है उसे वाम ध्रुवण घूर्णक कहते है। दक्षिण ध्रुवण घूर्णक को d (dextro-trotatody) या (+) से प्रदर्शित किया जाता है। जबकि वाम ध्रुवण घूर्णक को l (leavo-rotatory) या (-) से प्रदर्शित किया जाता है। उदाहरणार्थ d-लेक्टीक एसिड एवं l-लेक्टीक एसिड।

समतल ध्रुवित प्रकाश (Plane Polar Light)–

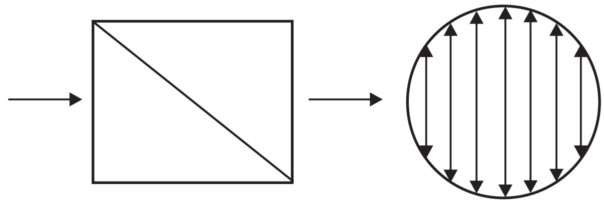
प्रकाश विद्युत चुम्बकीय तरंगो के रूप में काम्पनिक गति करता है और ये कम्पन्न सभी दिशाओं में समान रूप से विपरित रहते है। श्वेत एक वर्णी प्रकाश सात रंगो का मिश्रण होता है जो प्रिज्म से गुजारने पर सात रंगो (बेनिआहपिनाला) में वियोजित हो जाता है जो वर्ण विक्षेपण कहलाता है।

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 है। ऐसे प्रकाश की किरणों को यदि एक निकॉम प्रिज्म से गुजारा जाता है तो निर्गत किरणें समतल ध्रुवित प्रकाश होती है। समतल ध्रुवीत प्रकाश एक तल में ही वितरित होता है चित्र–



स्लिट

सामान्य एकवर्णी प्रकाश



निकॉल प्रिज्म

समतल ध्रुवित प्रकाश

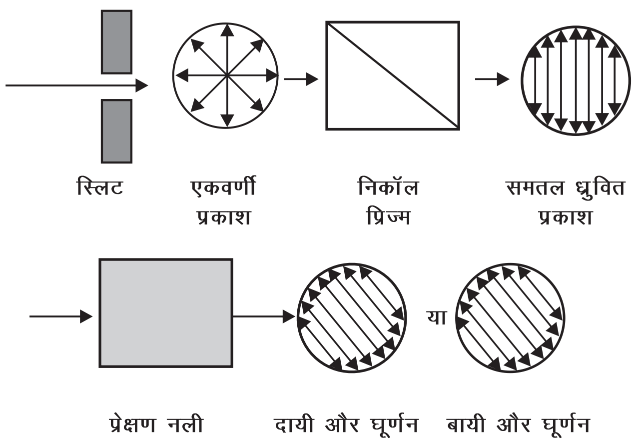
ध्रुवणमापी एवं ध्रुवण घूर्णकता (Polarimeter and Polarity)–

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) कहां जाता है।

ध्रुवण घूर्णक यौगिक समतल ध्रुवित प्रकाश तल को दांयी या बायी ओर जिस कोण पर धुर्णित 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 तरंगदेर्ध्य (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।

विशिष्ट घूर्णन $[\alpha]^t_\lambda = \dfrac{\alpha}{l + c}$

जहाँ α = 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 तरंगदैर्ध्य

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

आणविक घूर्णन (M) = $[\alpha]^t_\lambda$ x 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)–

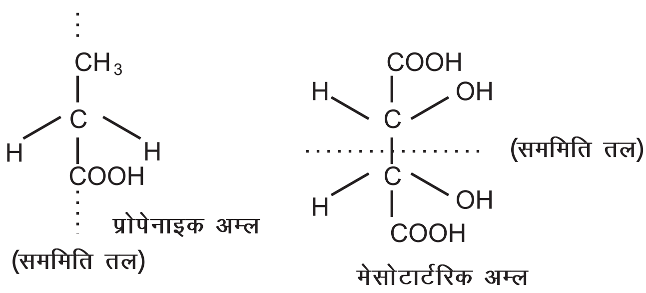
किसी अणु में निम्न तीन प्रकार के सममिति तत्व उपस्थित हो सकते है। यदि इनमें से एक भी सममिति तत्व किसी यौगिक के अणु में उपस्थित होता है तो वह ध्रुवण घूर्णकता प्रदर्शित नही करता है।

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।

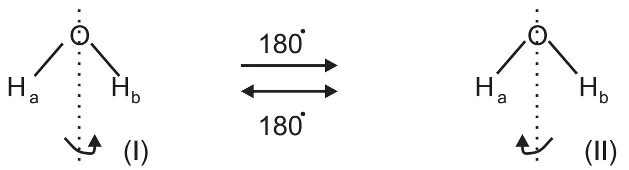
(उर्ध्वाधर सममिति तल) (क्षैतिज सममिति तल)

उदाहरणार्थ प्रोपेनॉइक 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 है।



2. सममिति अक्ष (Axix 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^{1} I) से घुमाया जाये तो प्राप्त विन्यास मूल विन्यास के अनुरूप होता है जहाँ ऐसे सममिति अक्ष को n गुणित सममिति अक्ष कहते है। उदाहरणार्थ H_2O अणु को C_2 अक्ष है अर्थात् दो गुणित सममिति अक्ष है क्योंकि जल के अणु को 180° पर घूमाने पर पुनः इसका मूल विन्यास प्राप्त हो जाता है।



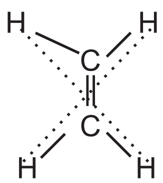
C_2- सममिति अक्ष **C_2- सममिति अक्ष**

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

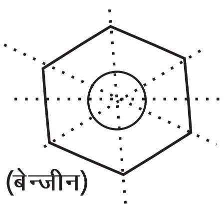
3. सममिति केन्द्र (Centre of Symmetry) –

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 आमने सामने दोनों ओर वाले समान परमाणु समान दूरी पर स्थित होते है। ऐसा केन्द्र बिन्दु सममिति केन्द्र कहलाता है। जैसे अंग्रेजी वर्णमाला का S अक्षर।

उदाहरणार्थ एथीन, बैन्जीन इत्यादि में सममिति केन्द्र होता है।



(स्थीन)

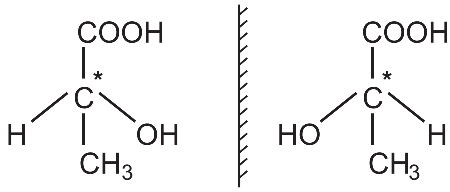


(बेन्जीन)

किरेलता एवं किरेल अणु (Chirality and Chiral Molecules)–

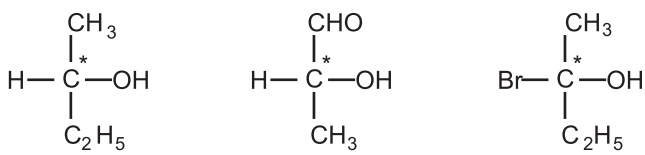
यदि किसी अणु में कोई भी सममिति का तत्व उपस्थित नही हो तो वह अणु असममित हो जाता है और समतल ध्रुवित प्रकाश के तल को घुमाने में समक्ष होता है। अर्थात् ध्रुवण घूर्णकता प्रदर्शित करता है। इस प्रकार के अणु में यह विशेषता होती है कि उसका दर्पण प्रतिबिम्ब उस अणु पर पूर्णरूप से आध्यारोपित नही होता है। इस प्रकार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

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)
(Enentiomers of Lactic Acid)

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



(2–ब्युटेनॉल) गिलसरैल्डिहाइड (2–ब्रोमो ब्युटेन)

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

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

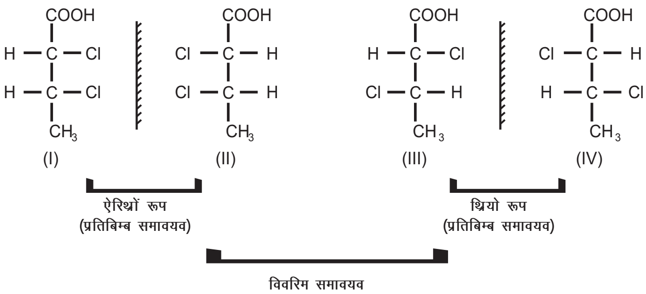
किसी एक ही अणु में दो किरेल केन्द्र उपस्थित हो तो इसमें दो स्थितियाँ हो सकती है–

I- दोनो किरेल केन्द्रों पर असमान समूह या परमाणु हो।

II- दोनो किरेल केन्द्रों पर समान समूह या परमाणु हो।

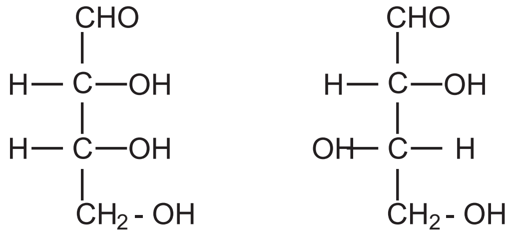
I- दोनों किरेल केन्द्रों पर असमान समूह या परमाणु हो–

यदि किसी प्रकाशित समावयव में n किरेल केन्द्र उपस्थित हो तो प्रकाशित समावयवियों की संख्या 2^n होती है। उदाहरणार्थ, 2, 3–डाइक्लोरों–ब्युटेनॉइक अम्ल में दो किरेल केन्द्र है जिन पर असमान समूह उपस्थित है और कुल प्रकाशित समावयवियों की संख्या $2^2 = 4$ होती है।



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

जब दोनों किरेल कार्बनों पर समान समूह (जैसे–Cl) एक ही ओर उपस्थित हो तो ऐसे समावयव ऐरिथ्रो (Erythro) रूप कहलाते है। इसके विपरीत ये समान समूह परस्पर विपरीत दिशाओं में उपस्थित हो तो ये थ्रियो (Threo) रूप कहलाते है। ऐरिथ्रो एवं थ्रियों नाम क्रमशः ऐरथ्रोस तथा थ्रियोस शर्कराओं (कार्बोहाइड्रेटो) के आधार पर किये गये है, जिनकी संरचनाएँ निम्न प्रकार है–



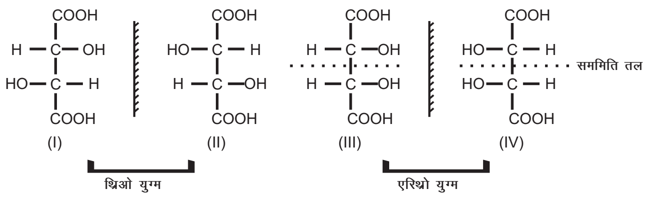
(ऐरिथ्रोस) (थ्रियोस)

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

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

$$\begin{array}{c} HOOC - \overset{*}{C}H - \overset{*}{C}H - COOH \\ \quad\quad\; | \quad\quad\; | \\ \quad\quad OH - OH \end{array}$$

अतः $2^2 = 4$ प्रकाषित समावयव प्राप्त होन चाहिए जो निम्न प्रकार है–



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

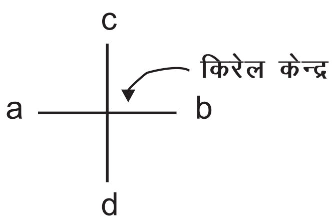
टार्टरिक अम्ल के ऐरिथ्रोरूप (III व IV) को 'मेसो टार्टरिक अम्ल' (Meso Tartaric Acid) कहते है इसका आधा भाग वामध्रुवण घूर्णक (d) और शेष आधा भाग दक्षिण ध्रुवण घूर्णक (l) होता है जिससे समतल ध्रुवित प्रकाश तल में परिणामी विस्थापन शून्य हो जाता है। इसका (d) भाग प्रकाश तल को जितना दांयी ओर घूमा देता है उतना 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 किरेल केन्द्र के घूर्णन कोण को दूसरा किरेल केन्द्र पुनः समयोजित कर देता है। स्पष्ट है कि ऐसे अणु किरेल केन्द्र होते हुए भी प्रकाशित सक्रियता प्रदर्शित नही करते है।

कुछ अणु ऐसे भी होते हैं जिनमें किरेल केन्द्र नहीं होता फिर भी वे प्रकाशित सक्रियता प्रदर्शित करते हैं जैसे ऐलिनें (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 है। इस प्रकार के यौगिकों में आणविक किरेलता (Molecular Chirelity) पायी जाती है जिनका अध्ययन आप उच्चत्तर कक्षाओं में करेंगे।

फिशर प्रक्षेपण सूत्र
(Fisher Projection Formula)–

कार्बनिक यौगिकों की संरचनाएँ त्रिविमीय होती है 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 है।

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



(ii) मुख्य कार्बनिक श्रृंखला को ऊर्ध्वाधर रेखा पर इस प्रकार लिखते है कि C_1 कार्बन ऊपर की ओर रहे तथा शेष श्रृंखला नीचे की ओर लिखते है।

(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 है।

निम्न उदाहरणों में स्पष्ट है–

1. लेक्टीक अम्ल में $CH_3-CH(OH)-COOH$

2. ब्युटेनॉल में $CH_3-CH_2-CH(OH)-CH_3$

इसी प्रकार एलानीन में $CH_3-\underset{NH_2}{\underset{|}{CH}}-COOH$

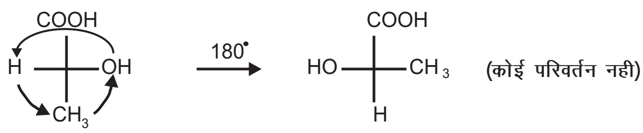
उक्त तीनों उदाहरणों में D- संरचनाएँ दर्शायी गयी है जिन्हें आगे स्पष्ट किया गया है।

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।

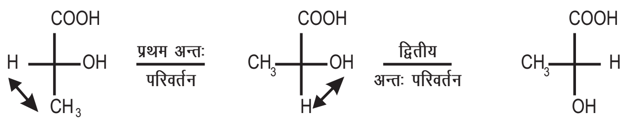
(ii) चूंकि लम्बवत बन्ध वास्तव में प्रक्षेपण तल के नीचे की ओर होते है एवं क्षैतिज रेखा पर बन्ध इस तल के ऊपर की ओर होते है। इसलिए प्रक्षेपण सूत्र को कागज पर 90° या 270° के कोण पर नही घुमाया जाना चाहिए। इस प्रकार के घुमाव से मूल यौगिक का प्रतिबिम्ब रूप प्राप्त होगा।

(iii) प्रक्षेपण सूत्र को 180 के कोण घुमाया जा सकता है क्योंकि ऐसा करने से त्रिविम रूप नहीं बदलता है। उदाहरणार्थ,



(D- लेक्टिक एसिड) (D- लेक्टिक एसिड)

(iv) किरेल कार्बन पर दो समूहों को दो बार अन्तः परिवर्तित करने पर विन्यास नही बदलता है। उदाहरणार्थ



(D- लेक्टिक एसिड) (L- लेक्टिक एसिड) (D- लेक्टिक एसिड)

सापेक्ष एवं निरपेक्ष विन्यास (Relative and Absolute Configurations)–

एक असममित कार्बन युक्त यौगिक के दो विन्यास संभव है जो भिन्न–भिन्न प्रकाशित समावयवियों को प्रदर्शित करते हैं, जिनमें से एक दक्षिणध्रुव धूर्णक (d) होता है तो दूसरा वामध्रुर्णक (l) होता है। ऐमिल फिशर (1890) ने यह विचार रखा कि ध्रुवण धूर्णकता 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 (कार्बोहइड्रेटों) की अन्तिम छौर पर ग्लिरैल्डिहाइड 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 ऊर्ध्वाघर रखा गया जिसमें - CHO को सबसे ऊपर एवं $-CH_2OH$ को सबसे नीचे रखा गया। अब किरेल 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 नही 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।

(D- ग्लिसरैल्डिहाइड) (L- ग्लिसरैल्डिहाइड)

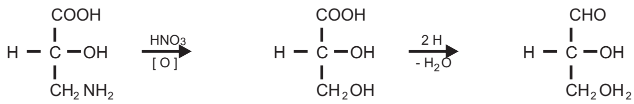
इसी आधार पर शर्कराओं के अन्तिम छौर को सापेक्षित रूप में निम्न प्रकार D एवं L के रूप में प्रदर्शित किया गया।

D- शर्करा **L- शर्करा**

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 है। अर्थात् वे सभी यौगिक जिन्हें हम D- ग्लिसरैल्डिहाइड से प्राप्त कर सकते है अथवा जिन यौगिकों को D- ग्लिसरैल्डिहाइड में परिवर्तित कर सकते है वे यौगिक D- विन्यास वाले यौगिक कहलाते है। इसके विपरीत जिन्हें L- ग्लिसरैल्डिहाइड से अथवा जिनकों L- ग्लिसरैल्डिहाइड में रूपान्तरित किया जा सके वे L-विन्यास वाले यौगिक कहलाते है। यह आपेक्षिक विन्यास प्रदर्शन है। उदाहरणार्थ D- ग्लिसरैल्डिहाइड से प्राप्त निम्न श्रृंखला के सभी यौगिकों का विन्यास D- होगा।

D- ग्लिसरैल्डिहाइड D- ग्लिसरिक एसिड D- लेक्टिक एसिड

इसी प्रकार –



D- आइसोसिरिन D- ग्लिसरिक अम्ल D- ग्लिसरैल्डिहाइड

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

1950 में जब X - किरण क्रिस्टलोग्राफी तकनिक विकसित हुई तब बिजवोयट (Bijvoet) ने यह पाया कि ग्लिसरैल्उिहाइड 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