UNIT I-A

અવકાશ રસાયણ (STEREO CHEMISTRY) (I)

પ્રાસ્તાવિક :

કાર્બનિક રસાયણમાં કોઈપણ સંયોજનના અણુબંધારણ અને તેઓના ભૌતિક તેમજ રાસાયણિક ગુણધર્મો વચ્ચેના સંબંધનો અભ્યાસ ખૂબ જ અગત્યતા ધરાવે છે. કાર્બનિક સંયોજનની એક શાખામાં સંયોજનના ત્રિપરિમાણ્વિય બંધારણનો અભ્યાસ કરવામાં આવે છે અને તેના આધારે સંયોજનના ભૌતિક અને રાસાયણિક ગુણધર્મો સમજાવવાનો પ્રયત્ન કરવામાં આવે છે. કાર્બનિક રસાયણની આ શાખાને **અવકાશ રસાયણ (Stereo Chemistry)** તરીકે ઓળખવામાં આવે છે.

એક જ અણુસૂત્ર ધરાવતા જુદા જુદા સંયોજનો **સમઘટકો (isomers)** તરીકે ઓળખાય છે, અને આ ગુણધર્મ સમઘટકતા (isomerism) તરીકે ઓળખાય છે. સમઘટકતાના મુખ્ય બે પ્રકારો છે.

(i) બંધારણીય સમઘટકતા (Structural isomerism)

(ii) અવકાશીય સમઘટકતા (Stereo isomerism)

બંધારણીય સમઘટકોમાં અણુમાં આવેલા પરમાણુઓ કે સમૂહોની ગોઠવણી અલગ અલગ પ્રકારે હોય છે. શૃંખલા સમઘટકતા, ક્રિયાશીલ સમૂહ સમઘટકતા, સ્થાન સમઘટકતા વગેરે બંધારણીય સમઘટકતાના અગત્યના પ્રકારો છે.

અવકાશીય સમઘટકોમાં અણુમાં આવેલા પરમાણુઓ કે સમૂહોની અવકાશમાં ગોઠવણી અલગ અલગ રીતે થયેલી હોય છે. અર્થાત્ તેઓ ફક્ત ત્રિ–પરિમાણ્વિય અવકાશીય રચના (Configuration) ની બાબતમાં ભિન્ન હોય છે. અવકાશીય સમઘટકતા મુખ્યત્વે બે પ્રકારની હોય છે.

(a) પ્રકાશ સમઘટકતા (Optical isomerism)

(b) ભૌમિતિક સમઘટકતા (Geometrical isomerism)

આ ઉપરાંત અવકાશીય સમઘટકતાનો ત્રીજો પ્રકાર પણ છે જે કોન્ફોર્મેશનલ સમઘટકતા (Conformational isomerism) તરીકે ઓળખાય છે. આ પ્રકારના સમઘટકો, C – C બંધની આસપાસ થતા ત્વરિત સ્વૈરવિહારને લીધે અથવા ચક્રિય સંયોજનોમાં જુદી રીતે થતી પુનઃ ગોઠવણીને લીધે ઉદ્ભવે છે. આમ, કોન્ફોર્મેશન એટલે એકબીજામાં ત્વરિત પરિવર્તન પામતા અવકાશીય સ્વરૂપો.

સમઘટકોના પ્રકારોને ટૂંકમાં નીચે મુજબ દર્શાવી શકાય.

સમઘટકો

(Isomers)

- અવકાશીય સમઘટકો (Stereo isomers)
  - કોન્ફોર્મર (Conformers) (non–rigid bonding)
  - કોન્ફીગ્યુરેશનલ (Configurational) (rigid bonding)
    - પ્રકાશીય સમઘટકો (Optical isomers)
    - ભૌમિતિક સમઘટકો (Geometrical isomers)
- બંધારણીય સમઘટકો (Structural or Constitutional isomers)

આ પ્રકરણમાં આપણે પ્રકાશીય સમઘટકો વિશે અભ્યાસ કરીશું.

પ્રકાશ સમઘટકતા (Optical isomerism) :

પ્રકાશ સમઘટકો એ એવા અવકાશીય સમઘટકો છે જેઓ ધ્રુવીભૂત પ્રકાશના તલનું કોણાવર્તન કરવાની ક્ષમતા ધરાવે છે. કેટલાક સમઘટકો ધ્રુવીભૂત પ્રકાશના તલનું ઘડિયાળના કાંટાની દિશામાં જ્યારે કેટલાક વિરુદ્ધ દિશામાં કોણાવર્તન કરે છે. કેટલાંક સંજ્ઞેગોમાં કોણાવર્તનની દિશા એક જ હોય છે પરંતુ તેની માત્રા જુદી હોય છે. **પ્રકાશ સમઘટકોની પ્રકાશ ક્રિયાશીલતાનું મુખ્ય કારણ આણ્વિય અસમતા (Molecular Dissymmetry)** છે. જે અણુઓને પોતાના પ્રતિબિંબ ઉપર અધ્યારોપિત ના કરી શકાતા હોય તેઓ અસમ (Dissymmetric) કહેવાય છે અને તેઓ પ્રકાશક્રિયાશીલ હોય છે. જે અણુઓને પોતાના પ્રતિબિંબ ઉપર અધ્યારોપિત કરી શકાતા હોય (એટલે કે તેઓ પ્રતિબિંબી જોડી ના ધરાવતા હોય) તેઓ સમ (Symmetric) કહેવાય છે અને તેઓ પ્રકાશ ક્રિયાશીલ હોતા નથી.

આમ, અણુની પ્રકાશક્રિયાશીલતા માટે અણુ અસમ હોવો જોઈએ. સંયોજનમાં અસમ (કીરાલ) કાર્બનની હાજરી સામાન્ય રીતે આણ્વિય અસમતા જન્માવે છે. આથી સંયોજનમાં અસમ કાર્બનની હાજરી જ પ્રકાશક્રિયાશીલતા માટે જવાબદાર છે તેમ મનાતું હતું. પરંતુ ઘણા અણુઓમાં અસમ કાર્બન ગેરહાજર હોવા છતાં તેઓ પ્રકાશક્રિયાશીલ હોય છે. આવા અણુઓમાં રહેલા પરમાણુઓ અવકાશમાં એવી રીતે ગોઠવાયેલા હોય છે કે જેથી આખો અણુ અસમ બને છે જેથી તેને તેના પ્રતિબિંબ પર અધ્યારોપિત કરી શકાતો નથી અને પરિણામે તે પ્રકાશક્રિયાશીલ બને છે. આમ સંયોજનની પ્રકાશક્રિયાશીલતાનો આધાર આણ્વિય અસમતા પર રહેલો છે.

અણુ સમ છે કે અસમ તે જાણવા સંમિતિ તત્ત્વોની હાજરીનો અભ્યાસ બહુ ઉપયોગી નીવડે છે. જો અણુમાં આરસી તલ (σ), સંમિતિ કેન્દ્ર (i) અને અયોગ્ય ભ્રમણઅક્ષ (Sn) ગેરહાજર હોય તો અણુ અસમ બને છે અને પરિણામે તે પ્રકાશ ક્રિયાશીલ હોય છે. આથી ઉલટું આ તત્ત્વોની હાજરી સંયોજનને સમ બનાવે છે અને પરિણામે તે પ્રકાશ અક્રિયાશીલ બને છે.

⊠ અસમ કાર્બન ન હોય તેવા સંયોજનની પ્રકાશ ક્રિયાશીલતા :

અહીં આપણે એવા કેટલાક સંયોજનો વિશે અભ્યાસ કરીશું કે જેઓમાં અસમ કાર્બન પરમાણુ હાજર ના હોવા છતા તેઓ આણ્વિય અસમતા ધરાવે છે, જેથી પ્રકાશ ક્રિયાશીલતા ધરાવે છે.

(1) એલિન સંયોજનો (Allenes)

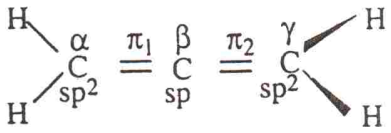
(2) સ્પાયરેન સંયોજનો (Spiranes)

(3) ડાયફિનાઈલ સંયોજનો (Diphenyl Compounds).

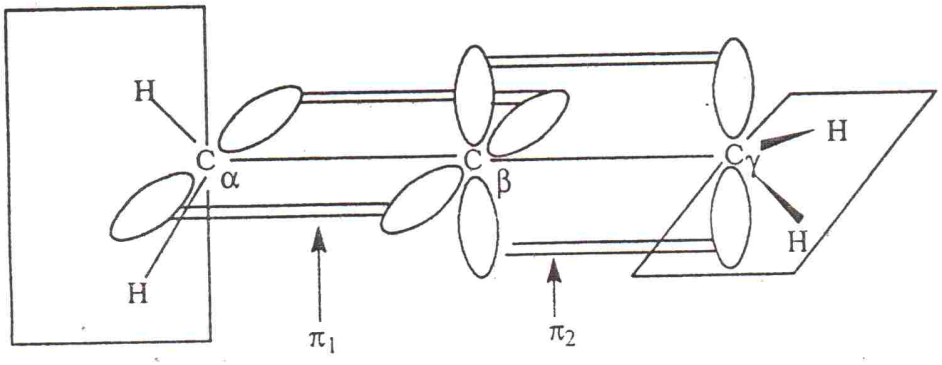
પ્ર.-1 એલિન સંયોજનોની પ્રકાશક્રિયાશીલતા સમજાવો અને એલીન સંયોજનોનું અવકાશ રસાયણ ચર્ચો.

(A–98, O–2000, A–2001, A–2002, O–2002)

જવાબ એલિન સંયોજનો એ ક્રમિક (Cumulated) દ્વિબંધ ધરાવતા ડાઈન છે. એલિનનું બંધારણ નીચે મુજબ છે.



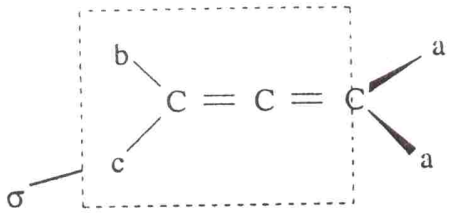
એલિનમાં આવેલા બે અંતિમ મિથિલીન સમૂહોના કાર્બન (C_α અને C_γ) નું સંકરણ sp^2 પ્રકારનું જ્યારે વચ્ચે આવેલા કાર્બન (C_β) નું સંકરણ sp પ્રકારનું હોય છે. એલિનમાં આવેલા બંને દ્વિબંધના π – વાદળો એકબીજાને કાટખૂણે હોય છે જેથી બંને મિથીલીન સમૂહોના તલ પણ એકબીજાને કાટખૂણે આવેલા હોય છે.



એલિનમાં બંને મિથીલીન સમૂહોને સમાવતા પરસ્પર લંભ એવા સમતલો આરસી તલ (σ) બને છે. તેથી એલિન **સમ** છે પરિણામે તે **પ્રકાશ અક્રિયાશીલ** હોય છે.

જો એલિનના ચાર હાઈડ્રોજન અન્ય સમૂહો વડે વિસ્થાપિત કરવામાં આવે તો તેવા સંયોજનો **એલિન સંયોજનો** તરીકે ઓળખાય છે. જો આવા સંયોજનોમાં અન્ય સમૂહના વિસ્થાપનો એવી રીતે થયા હોય કે જેથી અણુમાં σ, i કે S_n જેવા સંમિતિ તત્ત્વો હાજર ના હોય તો તેવો અણુ અસમ બને છે, જેથી પ્રકાશ ક્રિયાશીલ પણ બને છે.

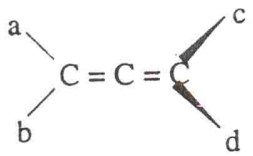
જો એલિનમાં આવેલ બે અંતિમ કાર્બન (C_α અને C_γ) પૈકી કોઈપણ એક કાર્બન ઉપર જો સરખા વિસ્થાપન થયેલા હોય તો પણ મળતું એલિન સંયોજન આરસીતલ (σ) ધરાવે છે, પરિણામે તે પ્રકાશ અક્રિયાશીલ હોય છે.



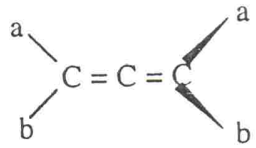
(કાગળ આરસીતલ બને છે)

∴ **સંયોજન પ્રકાશ અક્રિયાશીલ**

ઈ.સ. 1875માં વૉન્ટહોફ નામના વૈજ્ઞાનિકે નીચેના સામાન્ય સૂત્ર ધરાવતા એલિન સંયોજનોની પ્રકાશક્રિયાશીલતા વિશે રજૂઆત કરી હતી.



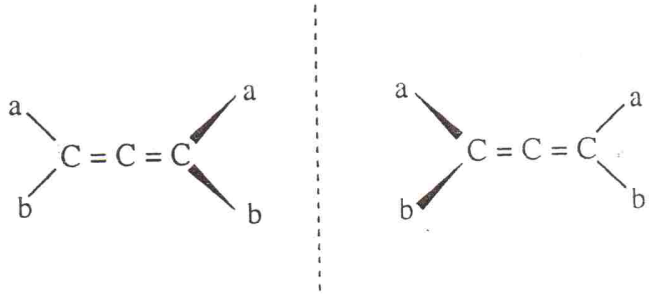
(I)



(II)

એલિનના ઉપર દર્શાવેલા વ્યુત્પન્નો અસમ કાર્બન ધરાવતા નથી. તેમાં આવેલા દ્વિબંધ મુક્ત પરિભ્રમણ અટકાવે છે. પરિણામે બંને અંતિમ કાર્બન પર આવેલા સમૂહો પરસ્પર લંબ તલમાં આવેલા હોય છે. ઉપરના બન્ને પ્રકારના વ્યુત્પન્નો σ, i કે S_n ના ધરાવતા હોવાથી તેઓના બે પ્રતિબિંબરૂપો, કે જે **પ્રતિલોમ** તરીકે ઓળખાય છે તે શક્ય બને છે. જેઓ એકબીજા પર અધ્યારોપિત કરી શકાતા નથી. આથી આ પ્રકારના વ્યુત્પન્નો હંમેશા પ્રકાશક્રિયાશીલ હોય છે.

બંધારણ (II) પ્રકારના એલિન વ્યુત્પન્નોના પ્રતિલોમ નીચે મુજબ છે.



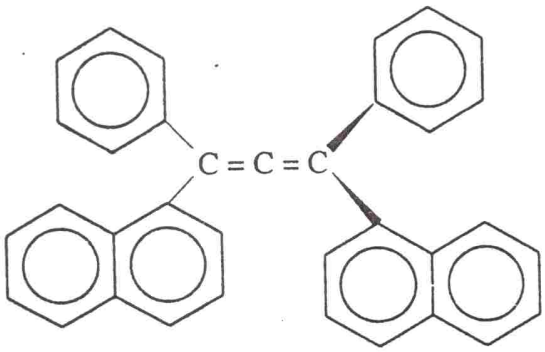
પ્રતિબિંબ સમઘટકો (પ્રતિલોમ)

જ્યાં, a ≠ b

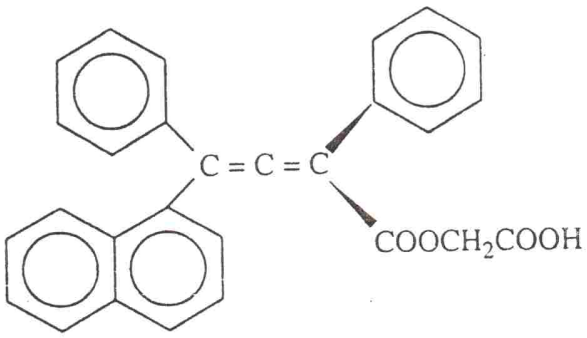
આ પ્રકારના કેટલાક પ્રકાશક્રિયાશીલ એલિન સંયોજનો નીચે મુજબ છે.

	a	b	નામ
(i)	– CH_3	– Ph	α, γ ડાયમિથાઈલ, α, γ –ડાયફિનાઈલ એલિન
(ii)	– H	– COOH	એલિન α, γ – ડાયકાર્બોક્સિલીક એસિડ
(iii)	– H	– CH_3	α, γ – ડાયમિથાઈલ એલિન

વોન્ટહોફની ઉપરોક્ત રજૂઆતને 60 વર્ષ બાદ મિલ અને મેઇટલેન્ડે (Mil, and Maitland) અનુમોદન આપ્યું અને તેઓએ એલિનના નીચેના પ્રકાશક્રિયાશીલ સમઘટકોનું સફળતાપૂર્વક વિભેદન (resolution) કર્યું.

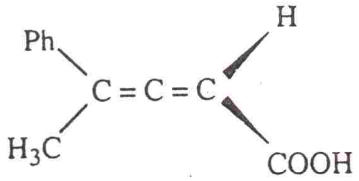


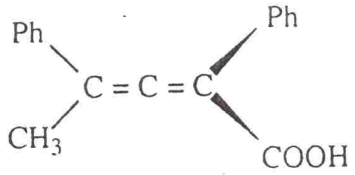
α, γ – ડાયફિનાઈલ, α, γ ડાય 1-નેપ્થાઈલ એલિન



Glycollic acid ester

આ ઉપરાંત અન્ય પ્રકાશક્રિયાશીલતા ધરાવતા વિસ્થાપિત એલિન સંયોજનો નીચે મુજબ છે.

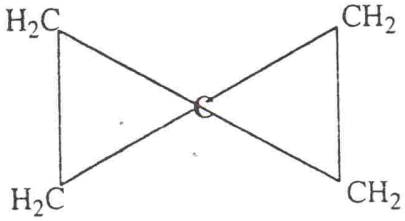




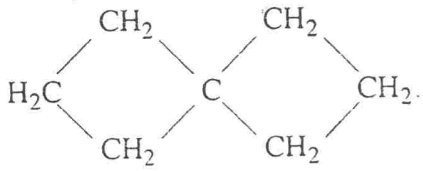
પ્ર.–2 સ્પાયરેન (Spiranes) સંયોજનોની પ્રકાશક્રિયાશીલતા ચર્ચો. **(A–2003)**

જવાબ સ્પાયરેન સંયોજનો એવા દ્વિચક્રિય (Bicyclic) સંયોજનો છે કે જેમાં બે ચક્રિય રચનાઓ વચ્ચે એક કાર્બન અથવા N, P કે S – પરમાણુ સામાન્ય હોય છે જેને જંકશન અથવા સ્પાયરો પરમાણુ કહે છે.

જો એલિન સંયોજનોમાં બન્ને દ્વિબંધની જગ્યાએ ચક્રિય રચના દાખલ કરીએ તો સ્પાયરેન સંયોજનો મળે છે. કેટલાક સાદા સ્પાયરેન સંયોજનો નીચે પ્રમાણે છે.



સ્પાયરો [2, 2] પેન્ટેન

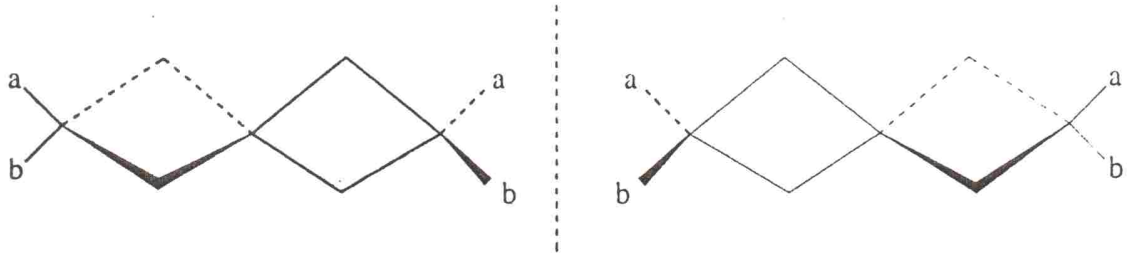


સ્પાયરો [3, 3] હેપ્ટેન

અહીં મધ્યમાં આવેલા ચતુષ્ફલકીય sp^3 સંકૃત સ્પાયરો કાર્બન પરમાણુને લીધે તેની સાથે જોડાયેલા બન્ને ચક્રો એક જ સમતલમાં ના રહેતા પરસ્પર લંબ સમતલમાં રહે છે. ઉપરોક્ત સ્પાયરેન સંયોજનો આરસી તલ (σ) ધરાવે છે. તેથી તેઓની પ્રતિબિંબરૂપ જોડી મળતી નથી જેથી તેઓ પ્રકાશ અક્રિયાશીલ હોય છે.

અહીં જો અંતિમ કાર્બન ઉપરના હાઈડ્રોજનોનું વિસ્થાપન જુદા જુદા સમૂહો વડે એવી રીતે કરવામાં આવે કે જેથી સંયોજનોમાં σ, i કે S_n ગેરહાજર થાય તો અણુ અસમ બને છે અને તેના બે પ્રતિબિંબ સ્વરૂપ (પ્રતિલોમ) મળે છે. જે એકબીજા પર અધ્યારોપિત કરી શકાતા નથી. પરિણામે સંયોજન પ્રકાશક્રિયાશીલતા ધરાવે છે.

દા.ત., નીચે પ્રમાણેનું બંધારણ ધરાવતા સ્પાયરેન સંયોજનો હંમેશાં પ્રકાશક્રિયાશીલ હોય છે.

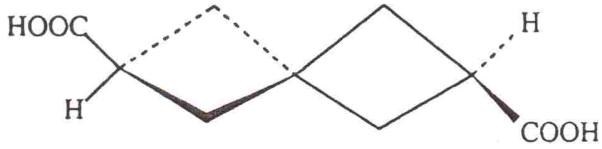


અરીસો

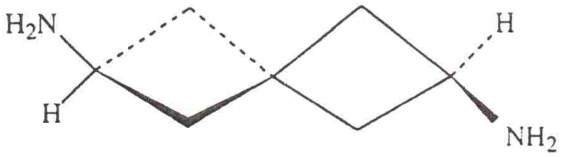
પ્રતિબિંબી રૂપ (પ્રતિલોમ)

અહીં a ≠ b

ઉદાહરણ :

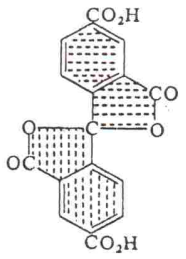


સ્પાયરો [3, 3] હેપ્ટેન, 2, 5 – ડાયકાર્બોક્સિલીક એસિડ



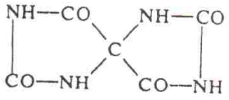
2, 5 – ડાયએમિનો સ્પાયરો [3, 3] હેપ્ટેન

મિલ્સ અને નોડલે (1921) નીચેના ડાય લેક્ટોનના બન્ને પ્રકાશક્રિયાશીલ સમઘટકો છૂટા પાડ્યા.

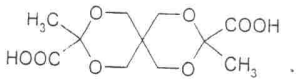


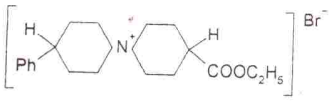
ડાયલેક્ટોન

નીચેના કેટલાક કાર્બન સ્પાયરો પરમાણુ ધરાવતા અને તે ઉપરાંત સ્પાયરો પરમાણુ તરીકે N, P, As હોય તેવા સ્પાયરેન સંયોજનો પણ પ્રકાશ ક્રિયાશીલમાલૂમ પડ્યા છે.

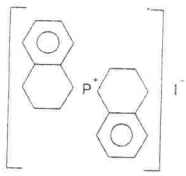


સ્પાયરોહાઈડેન્ટોઈન



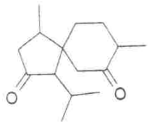


(N-સ્પાયરો પરમાણું તરીકે)



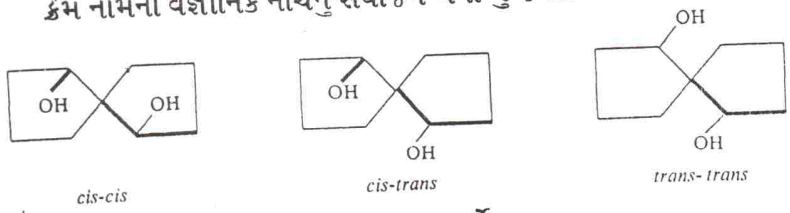
(P-સ્પાયરો પરમાણું તરીકે)

વનસ્પતિમાંથી મળતા કેટલાક ટર્પીનોઈડ પણ સ્પાયરો સંયોજનો છે.



Acrone

ક્રેમ નામના વૈજ્ઞાનિકે નીચેનું સંયોજન બનાવ્યું જે પ્રકાશ ક્રિયાશીલ માલૂમ પડયું



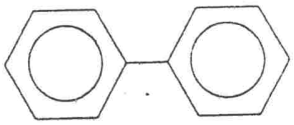
cis-cis *cis-trans* *trans- trans*

સ્પાયરો 4,4 નોનેઈન 1-5 ડાયોલ

પ્ર.–3 ડાયફિનાઈલ વ્યુત્પન્નોનું અવકાશરસાયણ ચર્ચો. **(A–99, A–2000)**

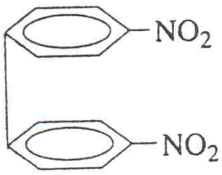
જવાબ [A] ડાયફિનાઈલનું બંધારણ અને તેના કન્ફોર્મર :

ડાયફિનાઈલમાં બેન્ઝીનના બે વલયો એક જ સહસંયોજક બંધથી જોડાયેલા હોય છે.



ડાયફિનાઈલ

કુફલર (Kaufler) નામના વૈજ્ઞાનિકે કેટલીક રાસાયણિક પ્રક્રિયાઓને આધારે ડાયફિનાઈલ સંયોજનોનું બંધારણ સૂત્ર – I મુજબ બિનસમતલીય પતંગિયાની બે પાંખ જેવું સૂચવ્યું.

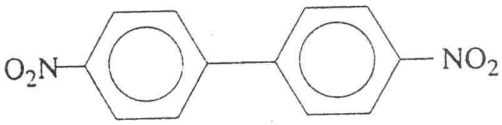


(I)

બિન સમતલીય સૂત્ર

(પતંગિયાની પાંખ જેવું)

$\mu > 0$



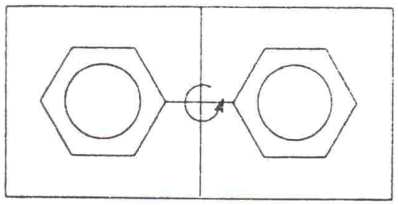
(II)

સહઅક્ષીય સૂત્ર

$\mu = 0$

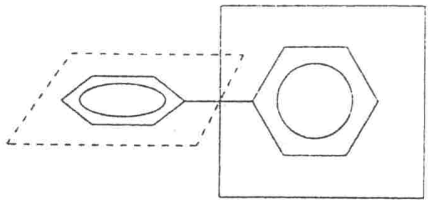
જો ડાયફિનાઈલની બિનસમતલીય પ્રકારની રચના સાચી હોય તો 4, 4 – ડાયનાઈટ્રો ડાયફિનાઈલની દ્વિધ્રુવ ચાકમાત્રાનું મૂલ્ય $\mu = 0$ હોઈ શકે નહિ. પરંતુ પ્રાયોગિક પૂરાવાઓ દર્શાવે છે કે 4, 4' – ડાયનાઈટ્રોડાયફિનાઈલની દ્વિધ્રુવ ચાકમાત્રાનું મૂલ્ય શૂન્ય છે. એટલે કે તે બિનધ્રુવીય છે. આથી કહી શકાય કે તેમાંના બંને ધ્રુવીય – NO_2 સમૂહની ધ્રુવીયતા સંતુલિત થાય તેવી રચના હોવી જોઈએ. આ આધારે તેનું સૂત્ર – II અનુસાર સહઅક્ષીય બંધારણ સ્વિકાર્ય બને છે.

ડાયફિનાઈલના સહઅક્ષીય બંધારણમાં બે ફિનાઈલ વલયો તેમને જોડતા C – C સિંગલ બંધની આસપાસ **મુક્ત પરિભ્રમણ** કરી શકે છે. પરિણામે તેમની સમતલીય રચના ઉપરાંત ઘણી બધી રચનાઓ શક્ય બને છે. એક જ અણુની અવકાશમાં જુદી જુદી ગોઠવણ કે જે બંધના પરિભ્રમણથી અથવા બંધના વળથી ઉદ્ભવે છે અને તેઓ એકબીજામાં પરિવર્તનશીલ હોય છે તેને **કન્ફોર્મર** કહે છે.



ચક્ર A || ચક્ર B

(I)



ચક્ર A ⊥ ચક્ર B

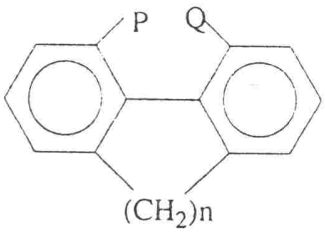
(II)

આ પ્રકારના કન્ફોર્મરનું એકબીજામાં રૂપાંતર થવા માટે જરૂરી શક્તિ અવરોધ (Energy barrier) નું મૂલ્ય જે સક્રિયકરણશક્તિ (Eact) તરીકે પણ ઓળખાય છે તે અતિ અલ્પ હોય છે. આથી આવા કન્ફોર્મરનું એકબીજામાં પરિવર્તન સહેલાઈથી થાય છે. તેથી જો તેઓનું અલગીકરણ કરવામાં આવે તો મૂક્ત પરિભ્રમણથી પાછુ મિશ્રણ જ બની જાય છે. જો કન્ફોર્મરનું અલગીકરણ કરવું હોય તો તેમના આંતરપરિવર્તન માટેનો શક્તિ અવરોધ વધારવો પડે. આ માટે C – C બંધની આસપાસ થતું મુક્ત પરિભ્રમણ નિયંત્રિત કરવું પડે. આ માટે નીચેના પરિબળો ઉપયોગી નીવડે છે.

(i) **અવકાશીય અવરોધ :** ડાયફિનાઈલના o, o' સ્થાનમાં મોટા કદવાળા સમૂહો જેવા કે તૃતિયક બ્યુટાઈલ, – SO_3H, – NO_2, – Br, – COOH, – COOR વગેરે હાજર હોય તો સમતલીય રચનામાં વધારે અવકાશીય અવરોધ ઉદ્ભવે છે. પરિણામે બે ફિનાઈલ વલયો એકબીજાને કાટખૂણે ગોઠવાય છે (રચના – II) આ રચના –II નું પરિવર્તન રચના – I માં થવા માટે જરૂરી સક્રિયકરણ શક્તિ વધુ હોય છે. આથી રચના – II પ્રમાણમાં વધુ સ્થાયી બને છે.

(ii) **ધ્રુવીય સમૂહની હાજરી :** જો ડાયફિનાઈલમાં o, o' – સ્થાનમાં સમાન ધ્રુવીય સમૂહો હાજર હોય તો સમતલીય રચનામાં આવા સમૂહો વચ્ચે અપાકર્ષણ અનુભવાય છે. પરિણામે બે ફિનાઈલ વલયો મુક્ત પરિભ્રમણ પામી પરસ્પર લંબરૂપ ગોઠવાય છે કે જેથી બે ધ્રુવીય સમૂહો વચ્ચેનું અપાકર્ષણ ન્યૂનત્તમ બને. આમ રચના II સ્થાયી બને છે.

(iii) **સમાંતર વલય શૃંખલા :** જો બન્ને ફિનાઈલ વલય એકબીજા સાથે પૂરતી લંબાઈની આલ્કાઈલ શૃંખલા વડે જોડાયેલા હોય તો બે વલયો વચ્ચે મુક્ત પરિભ્રમણ અટકે છે.



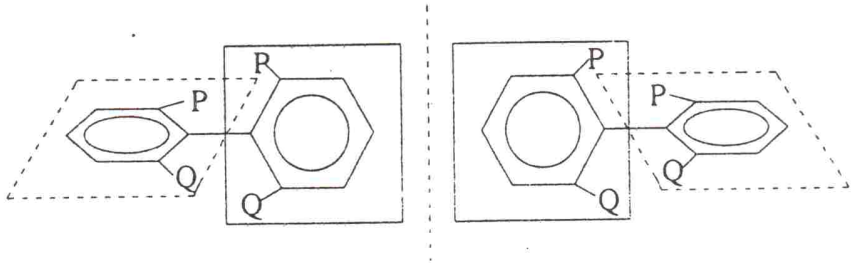
આમ, ઉપરના પરિબળોને આધારે યોગ્ય આયોજન કરી મુક્ત પરિભ્રમણ નિયંત્રિત કરીને શક્તિ અવરોધ વધારી શકાય છે પરિણામે કન્ફોર્મરનું અલગીકરણ થઈ શકે છે.

[B] ડાયફિનાઈલ સંયોજનોની પ્રકાશક્રિયાશીલતા : (A–99, A–2000)

ડાયફિનાઈલ બધા જ કન્ફોર્મરમાં આરસીતલ (σ) આવેલો હોય છે પરિણામે અણુ સમ બને છે અને પરિણામે તે પ્રકાશ અક્રિયાશીલ હોય છે.

જો ડાયફિનાઈલમાં જુદા જુદા સ્થાને વિવિધ સમૂહોનું વિસ્થાપન કરવામાં આવે તો બન્ને ફિનાઈલ વલયો પરસ્પર લંબ હોય તે રીતે ગોઠવાય છે. જો આવા વિસ્થાપિત વ્યુત્પન્નો σ, i કે S_n ધરાવતા ના હોય તો અસમ બને છે. જેથી તેના બે પ્રતિબિંબી (પ્રતિલોમ) શક્ય બને છે. જેઓ પરસ્પર અધ્યારોપિત કરી શકાતા નથી. પરિણામે અણુ પ્રકાશક્રિયાશીલ બને છે.

દા.ત.,



(I) અરીસો (II)

પ્રતિલોમ

જ્યાં P ≠ Q

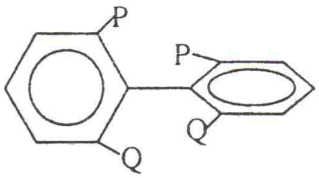
(જો P = – NO_2 અને Q = – COOH લેવામાં આવે તો 6, 6' – ડાયનાઈટ્રો 2,2' – ડાયફિનીક એસિડ થાય.)

જો ડાયફિનાઈલમાં o, o' સ્થાને મોટા કદ ધરાવતા સમૂહો જેવા કે તૃતિયક બ્યુટાઈલ, – NO_2, – SO_3H, – COOH, – COOR, – Br, આઈસો પ્રોપાઈલ સમૂહ વગેરે પૈકી સમૂહો હાજર હોય તો તેમાં અવકાશીય અવરોધ શક્ય બને છે. પરિણામે બંને ફિનાઈલ વલયો એકબીજાને કાટખૂણે ગોઠવાય છે.

જો o, o' – સ્થાનમાં જોડાયેલા સમૂહો અસમાન (P ≠ Q) હોય ત્યારે આકૃતિમાં દર્શાવ્યા પ્રમાણે બે પ્રતિબિંબી રૂપો (I) અને (II) શક્ય બને છે જે પરસ્પર અધ્યારોપિત કરી શકાતા નથી અને પ્રતિલોમ તરીકે ઓળખાય છે. આથી સંયોજન પ્રકાશ ક્રિયાશીલતાનો ગુણ ધરાવે છે. અહીં પ્રતિલોમમાં σ, i કે S_n ગેરહાજર હોવાથી અણુ અસમ બને છે જેથી પ્રકાશ ક્રિયાશીલતાનો ગુણ ધરાવે છે. નિયંત્રિત પરિભ્રમણને લીધે ઉદ્ભવતી આ પ્રકારની અવકાશીય સમઘટકતા કેટલીકવાર **"એટ્રોપીસોમેરીઝમ"** (Atropisomerism) તરીકે ઓળખાય છે.

જ્યારે આ પ્રકારના સંયોજન મેળવવામાં આવે છે ત્યારે તેમના બંને પ્રતિલોમ સરખા પ્રમાણમાં બને છે. એટલે કે રેસેમિક મિશ્રણ બને છે. બંને સમઘટકોમાં અવકાશીય અવરોધને કારણે મુક્ત ભ્રમણ શક્ય ના હોવાથી તેઓનું આંતરપરિવર્તન શક્ય નથી. પરિણામે કેટલીક ભૌતિક રીતોથી તેની બંને ડેક્ષ્ટ્રો (d) અને લીવો (l) સમઘટકોને અલગીકૃત કરી શકાય છે. આ રીતે જ પ્રાયોગિક રીતે પ્રકાશક્રિયાશીલ 6, 6' – ડાય નાઈટ્રો ડાયફિનીક એસિડના બંને પ્રતિલોમ અલગીકૃત કરી શકાયા છે.

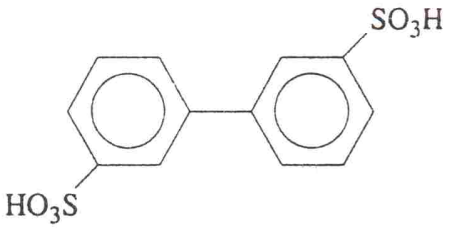
ઉપર પ્રમાણેનું o, o' સ્થાનમાં વિસ્થાપન ધરાવતા પ્રકાશક્રિયાશીલ ડાયફિનાઈલ વ્યુત્પન્નોના ઉદાહરણ નીચે મુજબ છે.



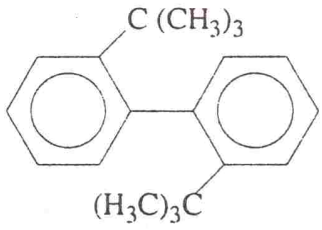
P	Q	સંયોજનનું નામ
$-NO_2$	$-COOH$	6, 6' ડાયનાઈટ્રો – 2, 2' ડાયફિનીક એસિડ
$-Cl$	$-COOH$	6, 6' – ડાયક્લોરો – 2, 2' – ડાયફિનીક એસિડ
$-NH_2$	$-CH_3$	6, 6' ડાયએમિનો – 2, 2' ડાયમિથાઈલ ડાયફિનાઈલ
$-Cl$	$-CH_3$	6, 6' ડાયક્લોરો – 2, 2' – ડાયમિથાઈલ ડાયફિનાઈલ

બધા જ ઓર્થો સ્થાનમાં થયેલા વિસ્થાપન ઉપર પ્રમાણેનો પ્રકાશક્રિયાશીલતાનો ગુણ ધરાવે તેવો નિયમ નથી. બેમાંથી એક o – સ્થાન અથવા અન્ય સ્થાનમાં રહેલા સમૂહોનું કદ મોટું હોય તો તેવા ડાયફિનાઈલ સંયોજનોમાં મુક્ત ભ્રમણ અટકે છે. વળી તેઓમાં જો σ, i કે S_n ગેરહાજર હોય તો તેઓ અસમ બને છે અને પ્રકાશક્રિયાશીલતાનો ગુણ ધરાવે છે.

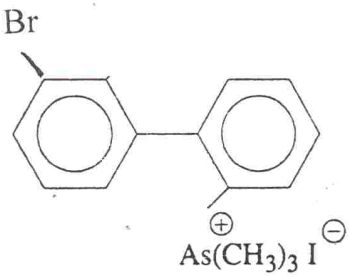
દા.ત.,



ડાયફિનાઈલ 3, 3' – ડાયસલ્ફોનિક એસિડ



2, 2' – ડાય તૃતિયક બ્યુટાઈલ ડાયફિનાઈલ



3' – બ્રોમો ડાયફિનાઈલ 2 – ટ્રાય મિથાઈલ આર્સેનિયમ આયોડાઈડ

UNIT I-A અવકાશ રસાયણ (STEREO CHEMISTRY) (II)

પ્ર.–1 નોંધ લખો – સ્ટીરીઓ સીલેક્ટીવ અને સ્ટીરીઓ સ્પેસીફીક પ્રક્રિયાઓ : (O–2000)
(Stereo selective and stereo specific reactions)

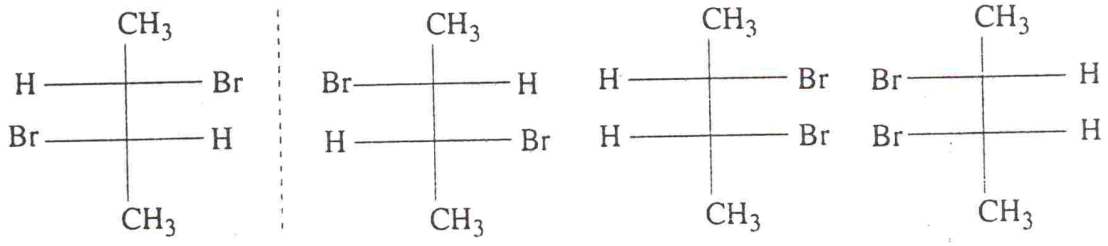
જવાબ જ્યારે કોઈ એક પ્રક્રિયા થવાને કારણે એક કરતાં વધારે અવકાશીય વિન્યાસ ધરાવતા સમઘટકો મળવાની શક્યતા હોય તેમ છતાં મળતી નિપજમાં એક જ અવકાશીય સમઘટક અથવા તો પ્રતિબિંબ સમઘટકોની જોડ મુખ્ય નિપજ તરીકે પ્રાપ્ત થતી હોય તો તેની પ્રક્રિયાને **સ્ટીરીઓસીલેક્ટીવ** (Stereo selective) પ્રક્રિયા કહે છે આ સમજવા આપણે 2–બુટીનની બ્રોમીનની પ્રક્રિયાનો અભ્યાસ કરીએ જેનાથી 2, 3 – ડાયબ્રોમો બ્યુટેન મળે છે.

$$CH_3CH = CH - CH_3 + Br_2 \longrightarrow CH_3\text{-}\overset{*}{C}H(Br)\text{-}\overset{*}{C}H(Br)\text{-}CH_3$$

2 – બ્યુટીન

2, 3 – ડાયબ્રોમોબ્યુટેન

– મળતી નિપજ બે અસમ કાર્બન ધરાવે છે તેથી તેના $2^n = 2^2 = 4$ અવકાશીય સમઘટકો શક્ય બને જે નીચે મુજબ દર્શાવી શકાય.

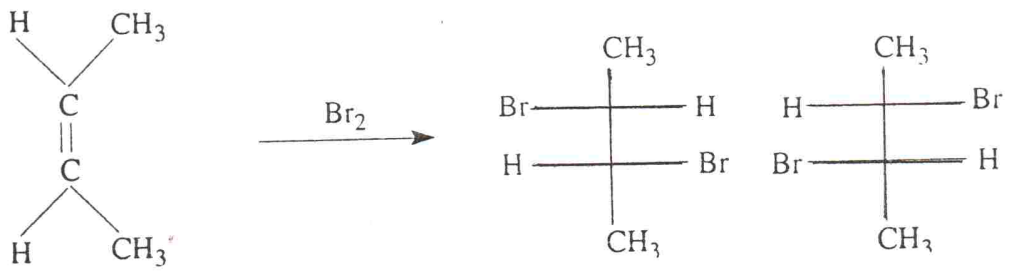


(S, S)(I) (R,R) (II) (III)

પ્રતિબિંબ સમઘટકો (રેસેમિક મિશ્રણ) 2,3 ડાયબ્રોમો બ્યુટેન મેસો નિપજ

– અહીં પ્રક્રિયક 2 – બ્યુટીન પોતે પણ સીસ અને ટ્રાન્સ એમ બે ભૌમિતિક સમઘટકો ધરાવે છે.

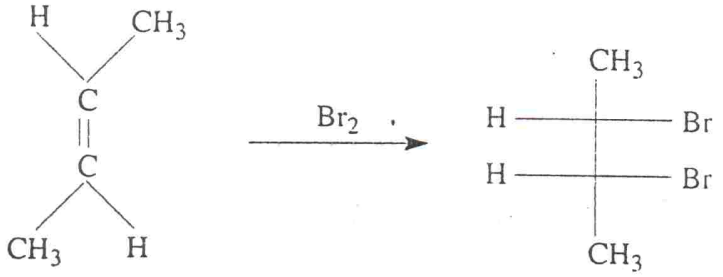
– જો સીસ – 2 બ્યુટીનની બ્રોમિન સાથે યોગશીલ પ્રક્રિયા કરવામાં આવે તો ઉપરના શક્ય સમઘટકો પૈકી ફક્ત રેસેમિક 2, 3 – ડાયાબ્રોમો બ્યુટેન (I અને II) મળે છે જ્યારે મેસો સમઘટક મળતો નથી.



સીસ – 2 બ્યુટીન (I) (II)

રેસેમિક 2, 3 ડાયબ્રોમોબ્યુટેન

– જો ટ્રાન્સ – 2 બ્યુટીનની બ્રોમિન સાથે પ્રક્રિયા કરવામાં આવે તો ફક્ત મેસો નિપજ (III) મળે છે જ્યારે રેસેમિક નિપજ મળતી નથી.



(III)

ટ્રાન્સ 2 – બ્યુટીન મેસો 2, 3 ડાયબ્રોમોબ્યુટેન

– આમ, સીસ – 2 બ્યુટીનની બ્રોમિન સાથેની યોગશીલ પ્રક્રિયા ફક્ત રેસેમિક મિશ્રણ આપે છે. જ્યારે ટ્રાન્સ – 2 બ્યુટીન ફક્ત મેસો નિપજ આપે છે. આમ, સીસ – 2 બ્યુટીન અને ટ્રાન્સ – 2– બ્યુટીનની બ્રોમિન સાથેની યોગશીલ પ્રક્રિયા **સ્ટીરીઓસિલેક્ટીવ (Stereo Selective)** ગણી શકાય.

– જ્યારે જુદા જુદા અવકાશીય સમઘટકો જેવા કે ભૌમિતિક સમઘટકો, પ્રતિબિંબકારી સમઘટકો, દ્વિવિન્યાસકારી સમઘટકો વગેરેની સમાન પ્રક્રિયકો સાથેની પ્રક્રિયા જુદી જુદી નિપજો આપે અથવા જો સમાન નિપજ મળતી હોય પણ તે મેળવવાના રસ્તા કે પ્રક્રિયા દર અલગ હોય તો તેની પ્રક્રિયાઓ **સ્ટીરીઓસ્પેસીફીક (Stereo specifics)** પ્રક્રિયાઓ તરીકે ઓળખાય છે.

અહીં ઉપર દર્શાવ્યા મુજબ 2 – બ્યુટીનના ભૌમિતિક સમઘટકો સીસ – 2 બ્યુટીન અને ટ્રાન્સ – 2 – બ્યુટીનની બ્રોમિન સાથેની યોગશીલ પ્રક્રિયા અનુક્રમે રેસેમિક મિશ્રણ અને મેસો નિપજ આપે છે. આથી કહી શકાય કે આ પ્રક્રિયા Stereo specific છે.

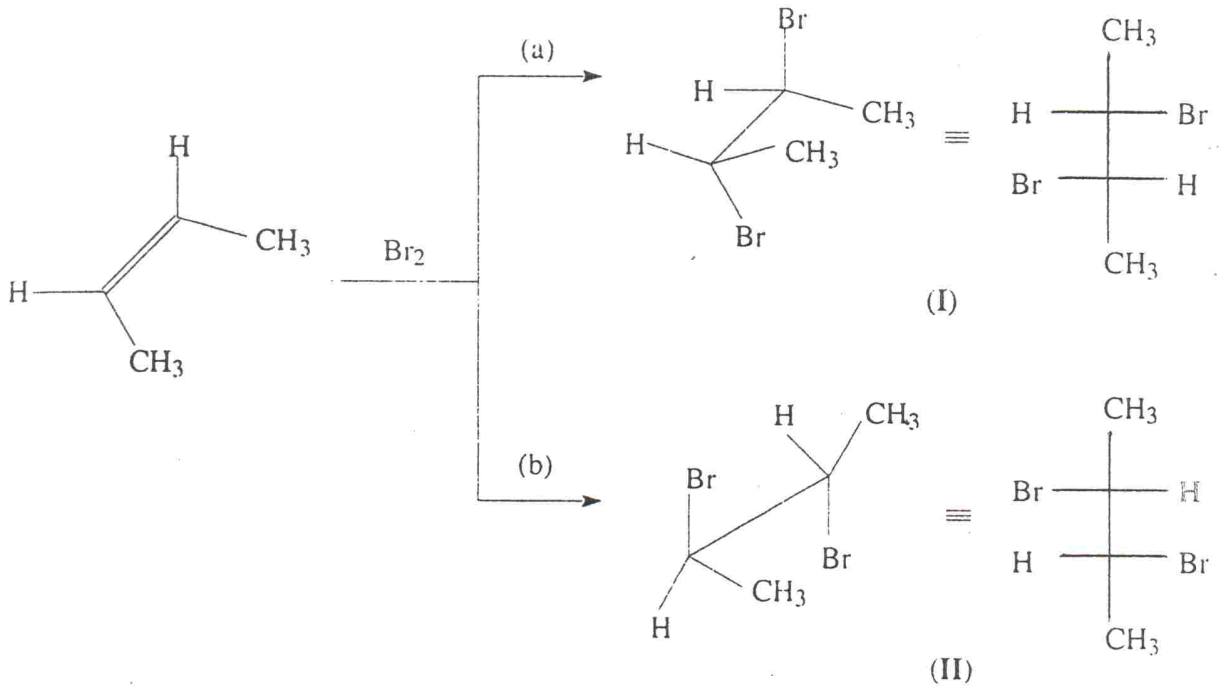
– આમ, 2 – બ્યુટીનની બ્રોમિન સાથેની યોગશીલ પ્રક્રિયા Stereo Selective અને Stereospecific પ્રક્રિયા છે.

પ્ર.–2 સીસ–2–બ્યુટીનની બ્રોમિન સાથેની યોગશીલ પ્રક્રિયાની નિપજો જણાવો તથા તેની ક્રિયાવિધિ દર્શાવો.

(A–2000, A–2002, A–2003)

જવાબ સીસ–2–બ્યુટીન બ્રોમીન સાથેની પ્રક્રિયા એન્ટીયોગશીલન પ્રકારની હોય છે જે નીચે મુજબ દર્શાવી શકાય.

સીસ–2–બ્યુટીનમાં ઉમેરાતા બ્રોમિન પરમાણુઓ દ્વિબંધની વિરુધ્ધ બાજુએથી (એન્ટી પ્રકારે) બે (a) અને (b) રીતથી જોડાવાથી નીચે મુજબ પ્રતિબિંબ સમઘટકો (I) અને (II) (રેસેમિકિ મિશ્રણ) મળે છે.



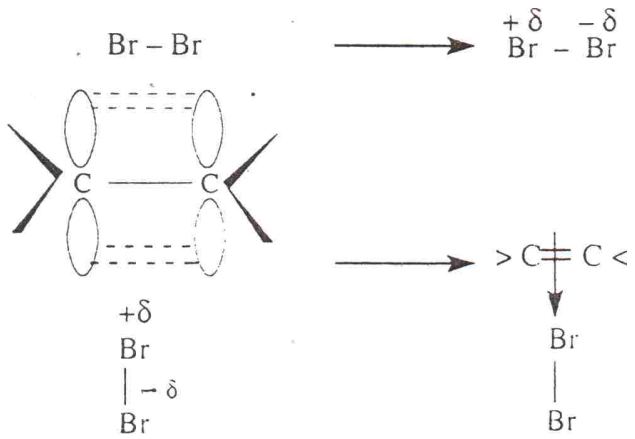
I અને II પ્રતિબિંબ સમઘટકો

(રેસેમિક 2 – 3 ડાય બ્રોમો બ્યુટેન)

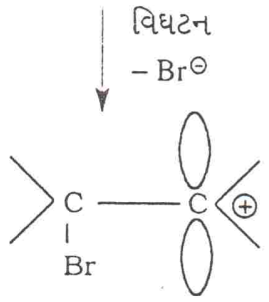
પ્રક્રિયાવિધિ : સીસ–2–બ્યુટીનની બ્રોમિન સાથેની યોગશીલ પ્રક્રિયાની ક્રિયાવિધિ નીચેના તબક્કાઓથી થતી માલૂમ પડે છે.

(I) સૌપ્રથમ સીસ–2–બ્યુટીનના π – વાદળની હાજરીમાં બ્રોમિનના અણુનું ધ્રુવીભવન થઈ તેનો ધનવિભાજરીત ભાગ π – પ્રણાલી સાથે જોડાઈ નિર્બળ π – સંકિર્ણ બનાવે છે.

જેનું વિભાજન થઈ σ – સંકિર્ણ (કાર્બોકેશાયન) બને છે.



π– સંકીર્ણ

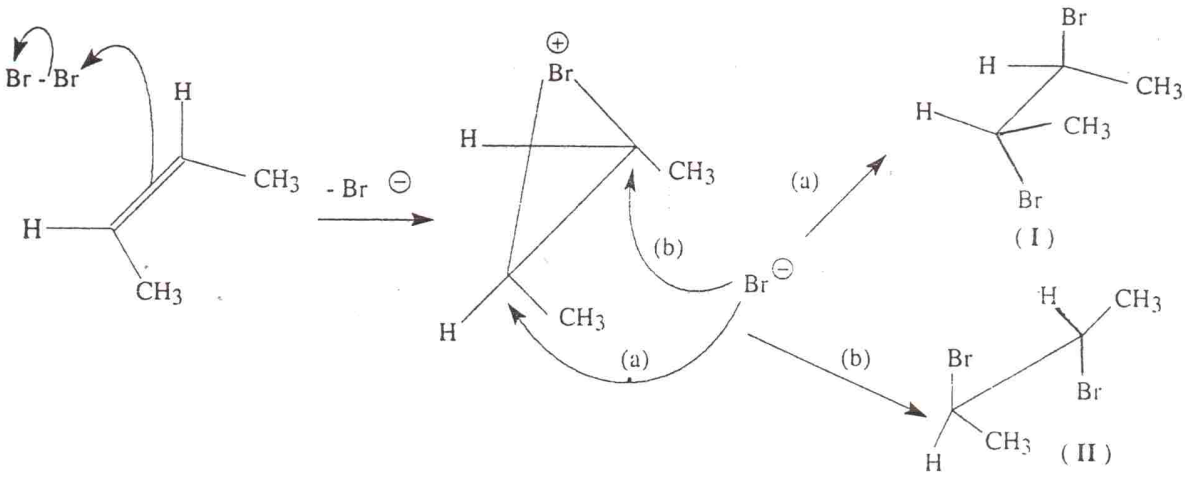


σ – સંકીર્ણ (કાર્બોકેશાયન)

(II) હવે બ્રોમિન પરમાણુ ઉપર રહેલા અબંધકારક ઇલેક્ટ્રોનયુગ્મનું sp^2– કાર્બન ઉપર રહેલી ખાલી p – કક્ષક સાથે અંશછાદન થતા ચક્રિય બ્રોમોનિયમ આયન મધ્યસ્થી તરીકે મળે છે.

કાર્બોકેશાયન ચક્રિય બ્રોમોનિયમ આયન

(III) સીસ–2–બ્યુટીનની બ્રોમિન સાથેની પ્રક્રિયાથી ઉપર મુજબ મળેલા ચક્રિય બ્રોમોનિયમ આયનમાં (a) અને (b) બન્ને પ્રકારે વિરુદ્ધ દિશાએથી થતા Br^- ના આક્રમણને કારણે નીચે દર્શાવ્યાનુસાર મળતી નીપજ રેસેમિક 2, 3 – ડાયબ્રોમોબ્યુટેનની ઉત્પત્તી સહેલાઈથી સમજી શકાય છે.

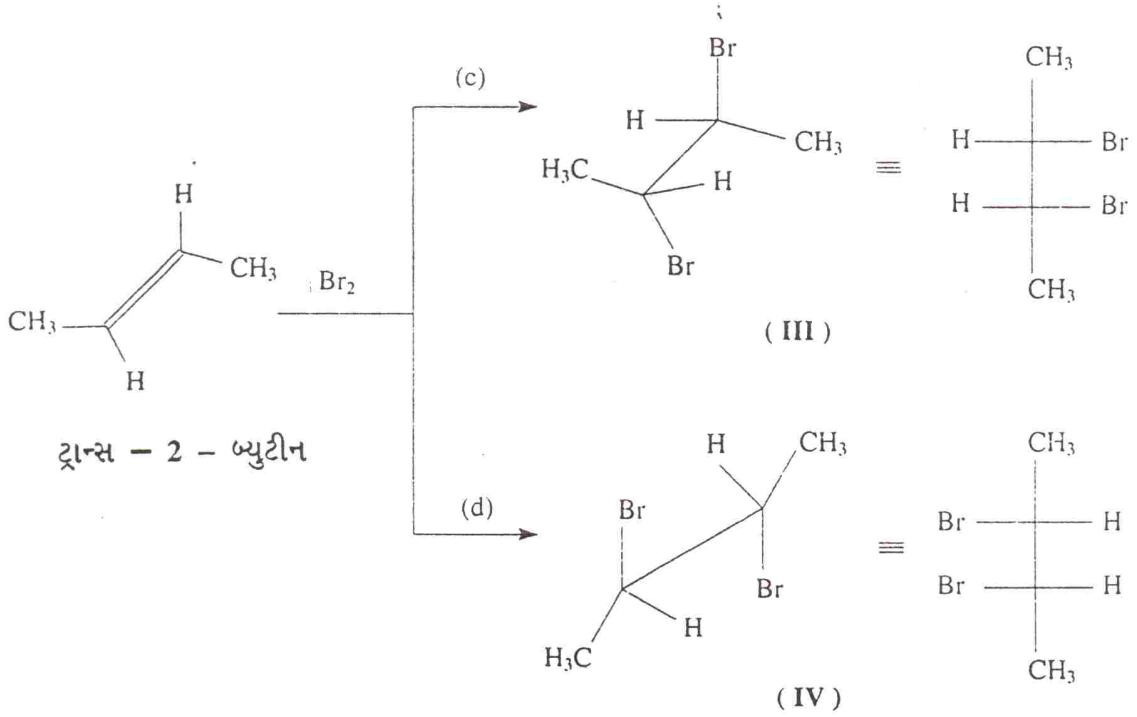


સીસ–2–બ્યુટીન ચક્રિય બ્રોમોનિયમ આયન I અને II પ્રતિબિંબ સમઘટકો (રેસેમિક –2, 3 –ડાયબ્રોમો બ્યુટેન)

પ્ર.–3 ટ્રાન્સ–2–બ્યુટીનની બ્રોમિન સાથેની યોગશીલ પ્રક્રિયાની નિપજો જણાવો તથા તેની ક્રિયાવિધિ દર્શાવો.

જવાબ ટ્રાન્સ–2–બ્યુટીનની બ્રોમિન સાથેની પ્રક્રિયા એન્ટીયોગશીલ પ્રકારની હોય છે. જે નીચે મુજબ સમજાવી શકાય.

ટ્રાન્સ –2– બ્યુટીનમાં ઉમેરાતા બ્રોમિન પરમાણુઓ દ્વિબંધની વિરુદ્ધ બાજુએથી (એન્ટી પ્રકારે) બે (c) અને (d) રીતે જોડવાથી નીચે મુજબ એક જ નિપજ મેસો–2, 3 ડાયબ્રોમોબ્યુટેન (III) મળે છે.



ટ્રાન્સ – 2 – બ્યુટીન

મેસો – 2, 3 – ડાયબ્રોમોબ્યુટેન

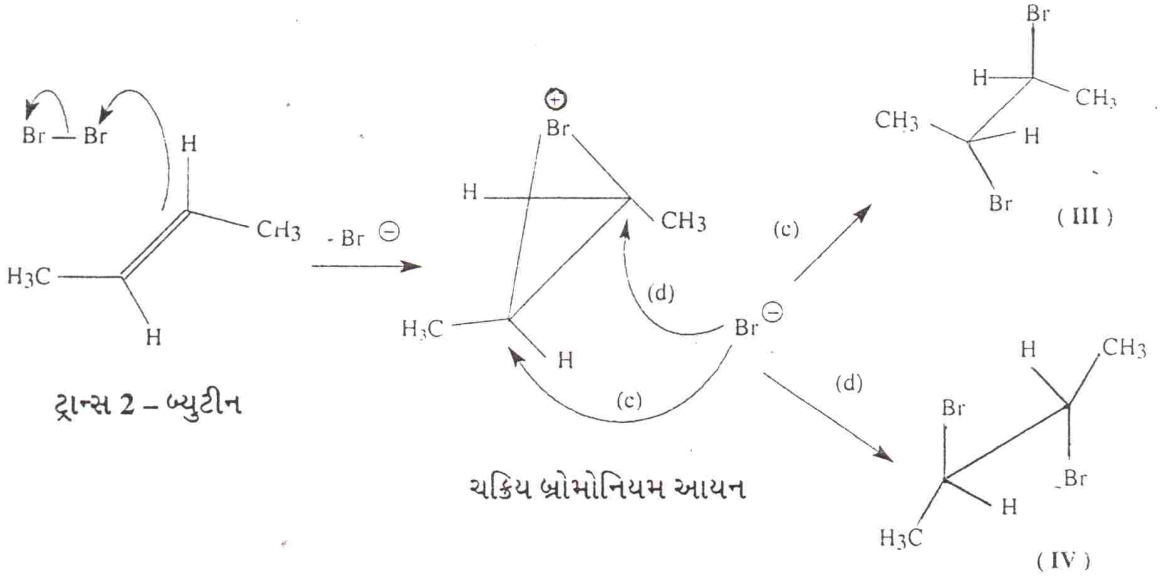
પ્રક્રિયાવિધિ :

ટ્રાન્સ–2– બ્યુટીનની બ્રોમિન સાથેની યોગશીલ પ્રક્રિયાની ક્રિયાવિધિ નીચેના તબક્કાઓથી થતી માલૂમ પડી છે.

(I) (અગાઉના પ્રશ્ન–2 મુજબ)

(II) (અગાઉના પ્રશ્ન–2 મુજબ)

(III) ટ્રાન્સ–2–બ્યુટીનની બ્રોમિન સાથેની પ્રક્રિયાથી ઉપર મુજબ મળેલા ચક્રિય બ્રોમોનિયમ આયનમાં (c) અને (d) બન્ને પ્રકારે વિરુધ્ધ દિશાએથી થતા $Br^{\ominus}$ ના આક્રમણને કારણે મળતી એક જ નિપજ મેસો 2, 3 – ડાયબ્રોમોબ્યુટેનની ઉત્પત્તિ નીચે દર્શાવ્યા મુજબ સહેલાઈથી સમજી શકાય છે.



ટ્રાન્સ 2 – બ્યુટીન

ચક્રિય બ્રોમોનિયમ આયન

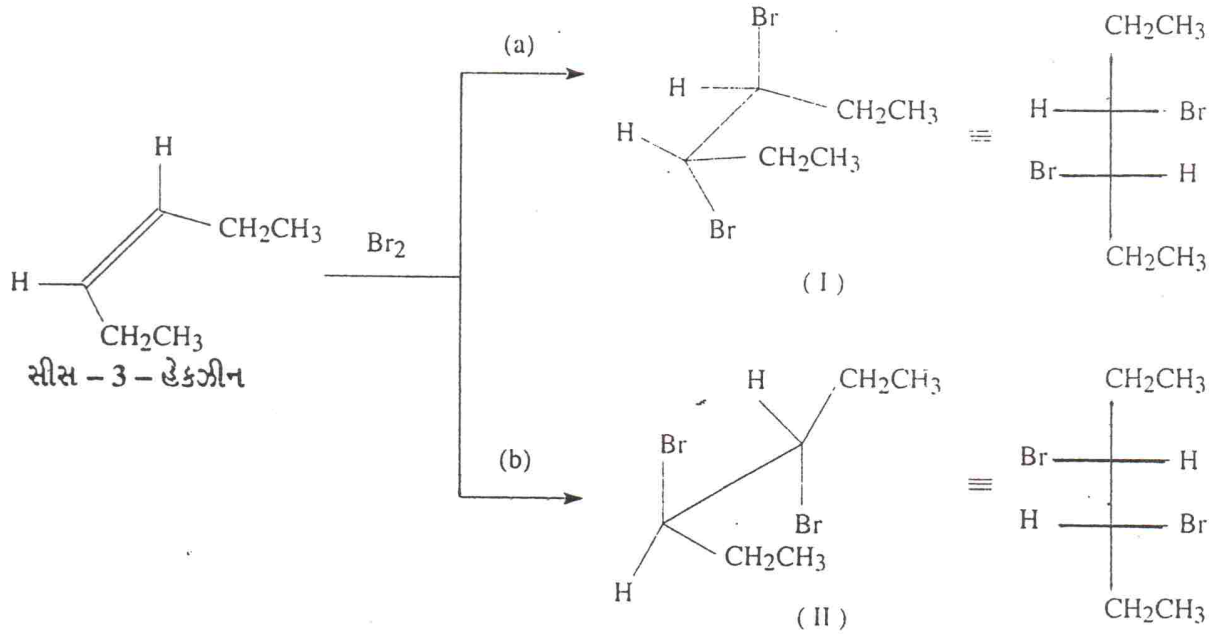
મેસો –2, 3 – ડાયબ્રોમોબ્યુટેન

પ્રશ્ન–4 સીસ–3–હેક્ઝીનની બ્રોમિન સાથેની યોગશીલ પ્રક્રિયાની નિપજો જણાવો તથા તેની ક્રિયાવિધિ દર્શાવો.

(O–99, O–2002)

જવાબ સીસ–3–હેક્ઝીન બ્રોમિન સાથેની પ્રક્રિયા એન્ટીયોગશીલ પ્રકારની હોય છે. જે નીચે મુજબ દર્શાવી શકાય.

સીસ–3–હેક્ઝીનમાં નીચે મુજબ બ્રોમિન પરમાણુઓ દ્વિબંધની વિરુદ્ધ બાજુએથી (એન્ટી પ્રકારે) બે (a) અને (b) રીતે જોડાવાથી પ્રતિબિંબી સમઘટકો (I) અને (II) (રેસેમિક મિશ્રણ) મળે છે.



સીસ – 3 – હેક્ઝીન

(I) અને (II) પ્રતિબિંબ સમઘટક છે

(રેસેમિક - 3, 4 – ડાયબ્રોમો હેક્ઝેન)

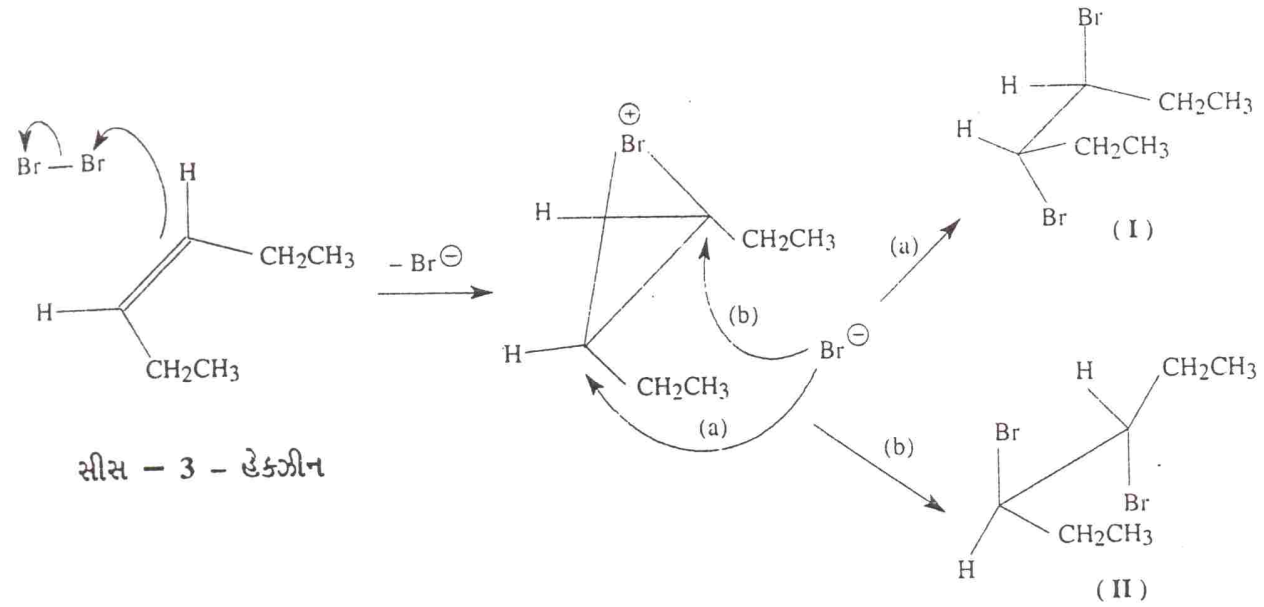
પ્રક્રિયાવિધિ :

સીસ–3–હેક્ઝીનની બ્રોમિન સાથેની યોગશીલ પ્રક્રિયાની ક્રિયાવિધિ નીચેના તબક્કાઓથી થતી માલૂમ પડી છે.

(I) (અગાઉના પ્રશ્ન–2 મુજબ)

(II) (અગાઉના પ્રશ્ન–2 મુજબ)

(III) સીસ–3–હેક્ઝીનની બ્રોમિન સાથેની પ્રક્રિયાથી ઉપર મુજબ મળેવલા ચક્રિય બ્રોમોનિયમ આયનમાં (a)અને (b) બન્ને પ્રકારે વિરુદ્ધ દિશાએથી થતા $Br^{\ominus}$ ના અક્રામણને કારણે નીચે દર્શાવ્યાનુસાર મળતી નિપજ રેસેમિક –3, 4– ડાયબ્રોમોહેક્ઝેનની ઉત્પત્તિ, સહેલાઈથી સમજી શકાય છે.



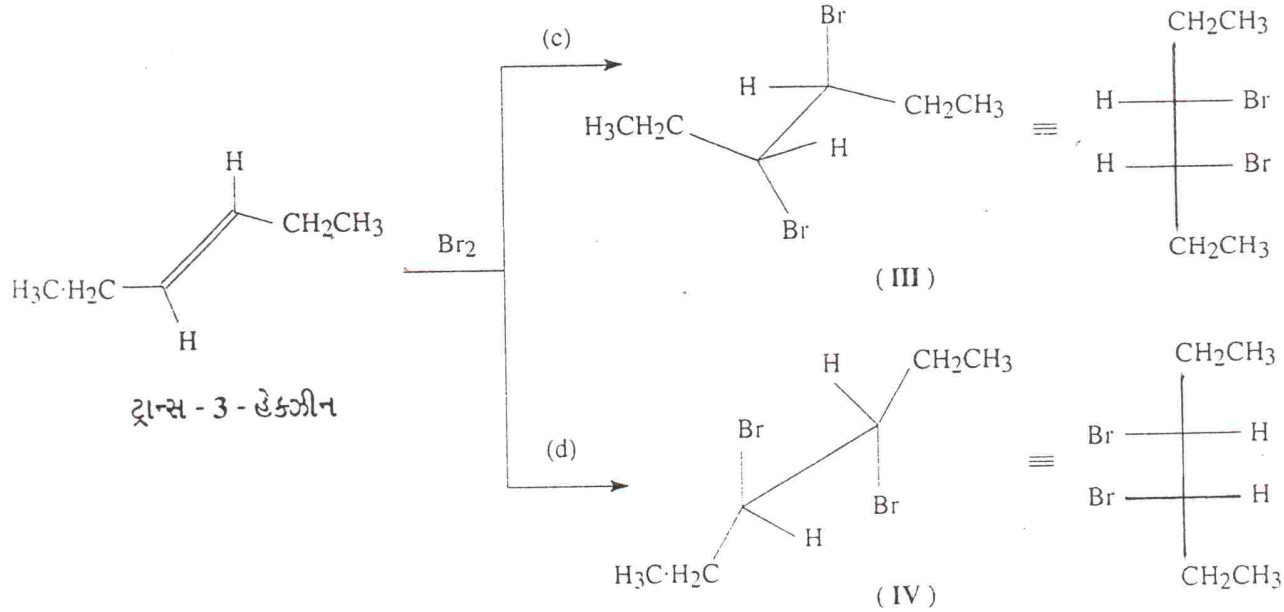
સીસ – 3 – હેક્ઝીન

(I) અને (II) પ્રતિબિંબ સમઘટકો

(રેસેમિક - 3, 4 – ડાયબ્રોમો હેક્ઝેન)

પ્રશ્ન–5 ટ્રાન્સ–3–હેક્ઝીનની બ્રોમિન સાથેની યોગશીલ પ્રક્રિયાની નિપજો જણાવો તથા તેની ક્રિયાવિધિ દર્શાવો. (A–98)

જવાબ ટ્રાન્સ –3–હેક્ઝીનની બ્રોમિન સાથેની પ્રક્રિયા એન્ટી યોગશીલન પ્રકારની હોય છે. જે નીચે મુજબ સમજાવી શકાય. ટ્રાન્સ–3–હેક્ઝીનમાં ઉમેરાતા બ્રોમિન પરમાણુઓ દ્વિબંધની વિરુદ્ધ બાજુએથી (એન્ટી પ્રકારે) બે (c) અને (d) રીતે જોડવાથી નીચે મુજબ એક જ નિપજ મેસો–3, 4 ડાયબ્રોમોહેક્ઝેન (III) મળે છે.



ટ્રાન્સ - 3 - હેક્ઝીન

મેસો - 3, 4 – ડાયબ્રોમો હેક્ઝેન

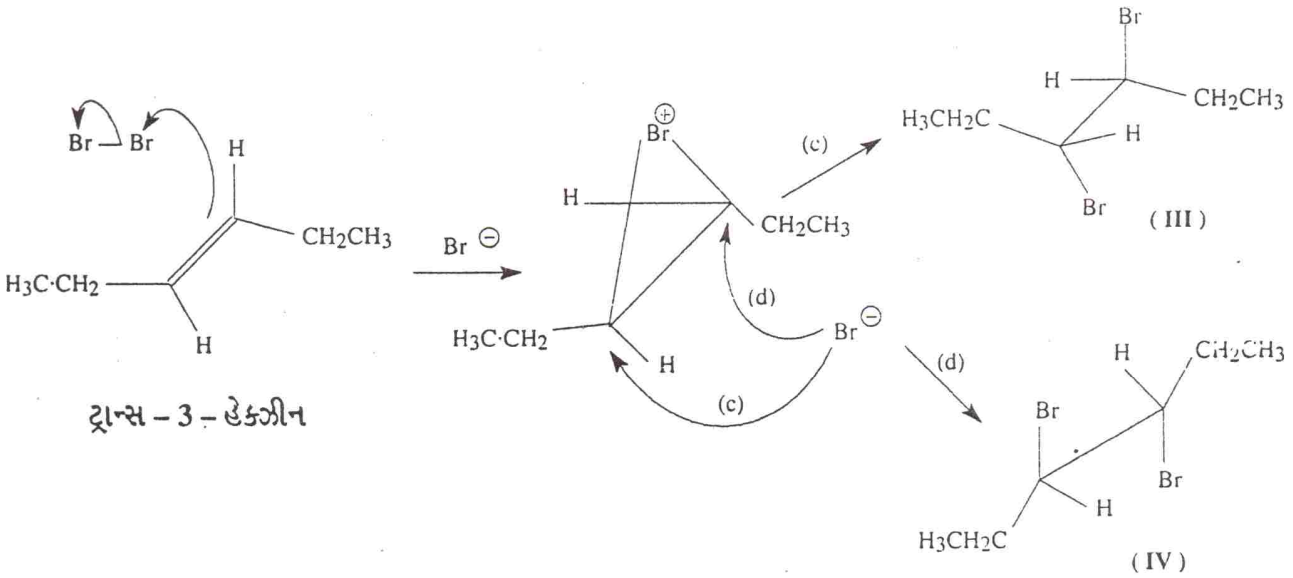
પ્રક્રિયાવિધિ :

ટ્રાન્સ –3– હેક્ઝેનની બ્રોમિન સાથેની યોગશીલ પ્રક્રિયાની ક્રિયાવિધિ નીચેના તબક્કાઓથી થતી માલૂમ પડી છે.

(I) (અગાઉના પ્રશ્ન–2 મુજબ)

(II) (અગાઉના પ્રશ્ન–2 મુજબ)

(III) ટ્રાન્સ–3–હેક્ઝીનની બ્રોમિન સાથેની પ્રક્રિયાથી ઉપર દર્શાવ્યા મુજબ મળેલા ચક્રિય બ્રોમોનિયમ આયનમાં $Br^{\ominus}$ નું આક્રમણ વિરુધ્ધ બાજુએથી બે પ્રકારે (c) અને (d) મુજબ શક્ય બનતા મળતી એક જ નિપજ મેસો 3, 4– ડાયબ્રોમોહક્ઝેનની ઉત્પત્તિ નીચે મુજબ સહેલાઈથી સમજી શકાય છે.



ટ્રાન્સ – 3 – હેક્ઝીન

મેસો – 3, 4 – ડાયબ્રોમો હેક્ઝેન