



SIDDHINATH MAHAVIDYALAYA

(Govt. Aided)

Estd. - 2013

SHYAMSUNDARPUR PATNA • PANSKURA • PURBA MEDINIPUR • PIN - 721139 • Phone - 03228-255030
email - siddhinathmahavidyalaya@gmail.com

Study Materials

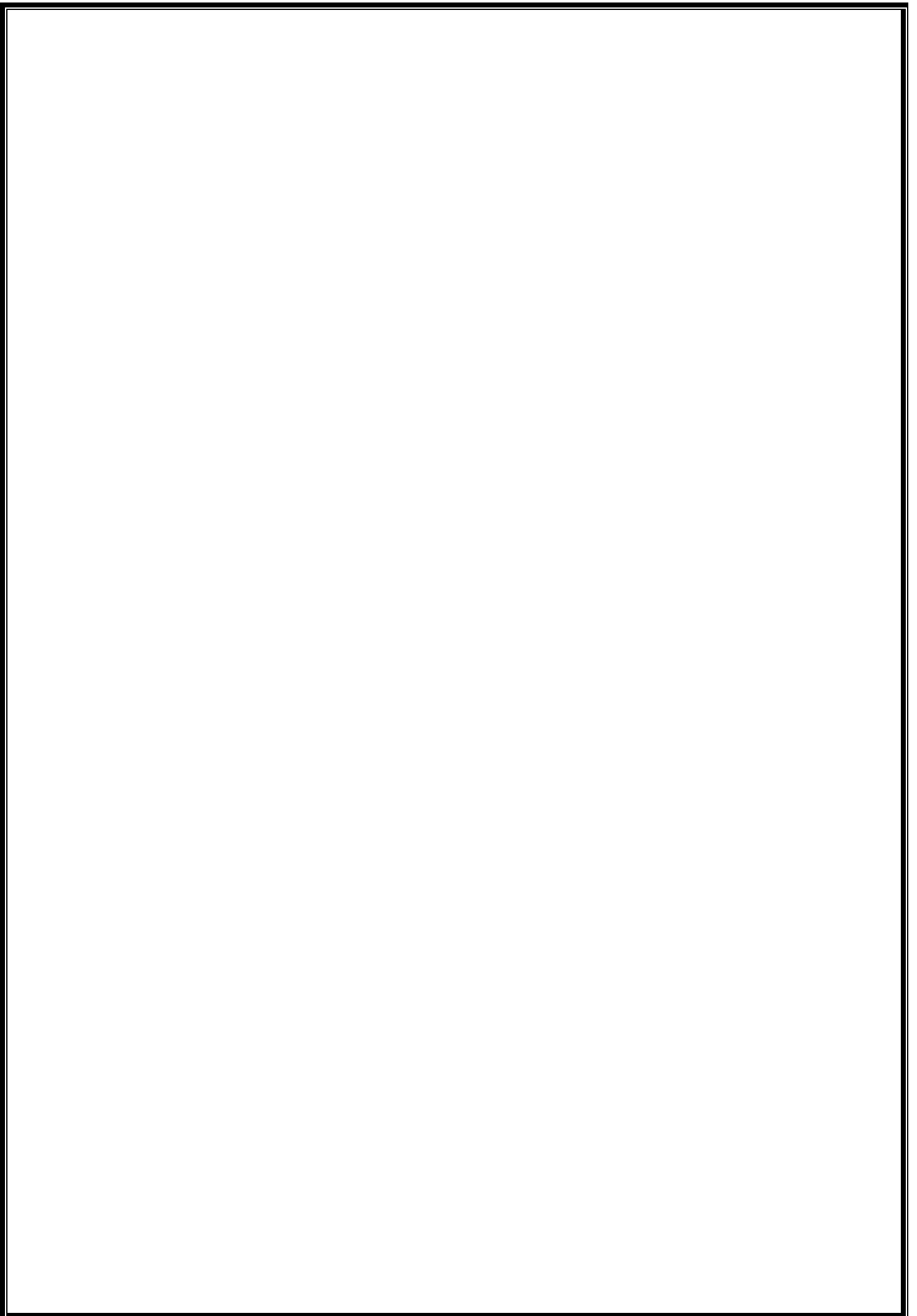
Programme: B.Sc.General in chemistry (CBCS)

Course Code: GE-1

Course Name: Atomic structure, Chemical Periodicity, Acids & Bases, Redox Reactions, General organic Chemistry

Contributor: Parnab Dolui, SACT

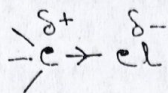
Department of Chemistry
Siddhinath Mahavidyalaya



BOND POLARITY AND BOND POLARIZABILITY

DR. P. Mondal. ①

When a covalent bond involves two atoms of different electronegativities, the shared pair of electrons is displaced towards the more electronegative element. Therefore two opposite electrical



{ Electronegativity of Cl > C
C-Cl bond becomes polar.

Poles develop in the bond. This is bond polarity. It is permanent property of the bond and therefore it determines the physical and chemical properties of the molecule. The bond dipole moment is a measure of the bond polarity.

The polarisability of a bond means simple electron mobility or easy of electron displacement of the bond by the external electrical field effect or any ion in the solvent medium. Loosely held π bonded electrons are more polarisable than the σ -bonded electrons. Polarizability depends on -

- (i) the volume of the bonded atoms (directly proportional)
- & (ii) on the strength of the external field. (directly proportional)

For example, the order of polarizability of C-X bond is $\text{C-I} > \text{C-Br} > \text{C-Cl}$, though the bond polarity is exactly the reverse.

Polarizability of a bond is a temporary property of a molecule. It has no effect on the physical properties but it determines chemical properties of the molecule.

Q] Methyl iodide is more reactive than methyl chloride though C-Cl bond is more polar than C-I bond. Explain.

Hint: The greater polarizability of C-I bond than that of the C-Cl bond makes the former more reactive than the latter.

[Q] How does bond polarity differ from bond polarisability?

Polarity	Polarisability
<p>(i) Due to difference in electronegativity of two bonded atoms or groups, two opposite electrical poles develop in the bond. This is bond polarity.</p> <p>(ii) It depends upon difference in E.N. of the bonded atoms or groups.</p> <p>(iii) It is permanent, influences ground state properties of molecules and also explains physical and chemical properties of the molecules.</p> <p>(iv) Examples</p> <p>(a) Inductive effect (I)</p> <p>(b) Mesomeric effect (M) or Resonance (R)</p> <p>(c) Hyperconjugation.</p>	<p>(i) The polarisability of a bond means simple electron mobility or easy displacement of the bond by the external electrical field or ions.</p> <p>(ii) It depends upon volume of the bonded atoms and strength of the external electrical field.</p> <p>(iii) It is temporary, no effect on ground state properties of the molecules & mainly explains the reactivity of the compounds.</p> <p>(iv) Examples</p> <p>(a) Inductomeric effect (I_d)</p> <p>(b) Electromeric effect (E)</p>

N.B. Therefore electron displacement of bonds are

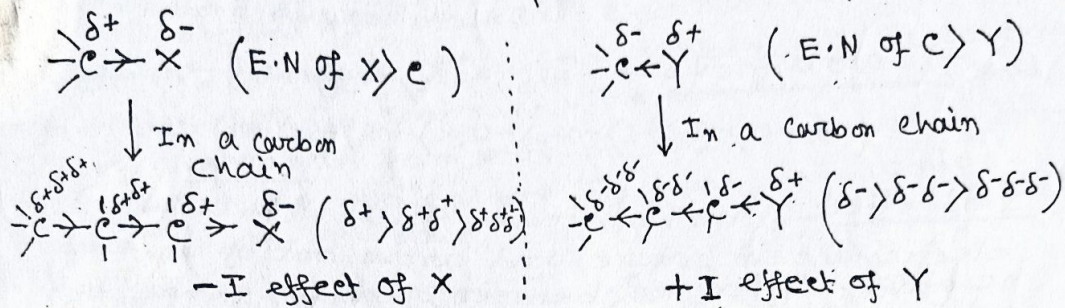
- (i) Through σ -bond \rightarrow Permanent - Inductive effect
Temporary - Inductomeric "
- (ii) Through π bond \rightarrow Permanent - Mesomeric effect or Resonance "
Temporary - Electromeric
- (iii) Through σ & π bond \rightarrow Hyperconjugation.

[Q] What are bond polarity and bond polarisability? How are these affected with the nature of the halogen in C-X bond of alkyl halide?

Hints Polarisation order of C-X bond: $(F) > (Cl) > (Br) > (I)$
Polarisability order of C-X bond: $C-F < C-Cl < C-Br < C-I$

INDUCTIVE EFFECT (I)

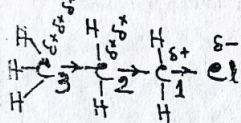
When a covalent bond is formed between two atoms of different electronegativities, the shared pair of electrons (bond pair) is displaced towards the more electronegative atom. As a result, the more electronegative atom gets a small negative charge and the other atom gets equal small positive charge, the bond becomes polar. If this polar bond



is part of a carbon chain the adjacent bond(s) are polarised. The effect propagates along the chain by polarisation of successive covalent bonds. This phenomenon is termed as inductive effect and is denoted by symbol I.

For example in 1-chloropropane, the bonding electron pair between C_1 and C_2 is displaced towards more electronegative C_1 atom. This causes the chlorine atom to acquire a small negative charge,

δ^- and C_1 a small positive charge, δ^+ as shown above. Since C_1 is slightly positive charge, it draws towards itself the bonding pair of electrons between C_1 and C_2 . This will cause C_2 to acquire a small positive charge but the charge will be smaller than that on C_1 because the effect of the chlorine atom has been passed through C_1 to C_2 . Similarly C_3 acquires a slight positive charge which will be still less than that on C_2 . This type of electron displacement along the carbon chain is known as inductive effect. Inductive effect is permanent and decreases rapidly as the distance from the source/substituent increases. Practically it is almost negligible beyond two carbon atoms from the active atom or group. The important thing to note is that electron pairs although permanently displaced, remains in the same valency shell.



Types of Inductive effect

A group is termed +I or -I according as the group donates or withdraws electron density. The reference is saturated $-C-H$ ($-C-H$ bond has no I effect)

(i) Positive Inductive effect (+I) Atoms / groups

* those donate bonding electron pair
+I atoms/groups $\rightarrow -O^- > -CO_2^- > Me_3C- > Me_2CH- > Et > Me$

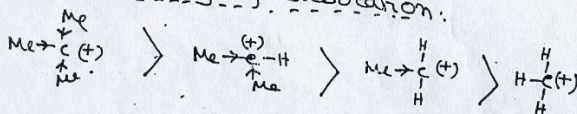
(ii) Negative Inductive effect (-I) Atoms / groups

* those withdraws bonding e^- pair.
-I atoms/groups $\rightarrow -NR_3^+ > -SR_2^+ > -MR_3^+ > -NO_2 > -CN > -CO_2H > -F > -Cl > -Br > -I > -OR > -OR_2 > -OR > -SR > -OH > -C\equiv CR > Ar > -HC=CH_2$

Field effect: Another similar effect which is also electrostatic in nature and arises out of the electronegativity difference between atoms (or groups) but it propagates through space or through solvent molecule (not through σ -bond) and intensity depends on the proximity (not in the number of bonds). This is called field effect. This is now merged with inductive effect since the outcome & cause of origin are same. (Example - see acid-base chapters)

Applications of Inductive effect

- (i) Reactivity e.g. Toluene is more reactive than nitrobenzene in aromatic electrophilic substitution reactions.
- (ii) Relative stability of carbocation.

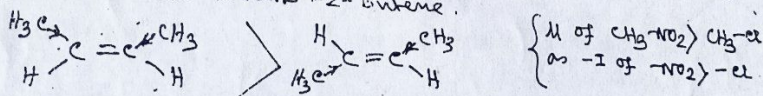


(iii) Strength of acid/base

$Cl-CH_2-CO_2H$ is more acidic than CH_3-CO_2H

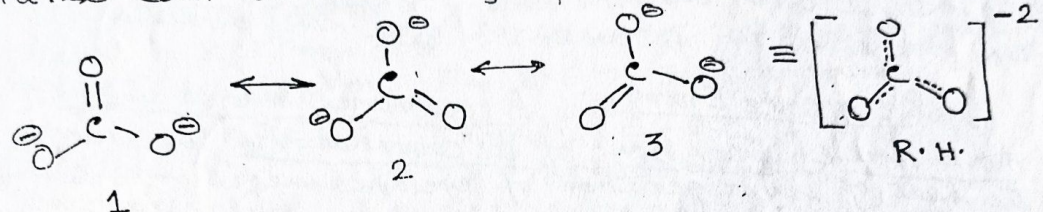
CH_3-NH_2 is more basic than NH_3

(iv) Dipole moment: Dipole moment of cis-2-butene is greater than trans-2-butene.



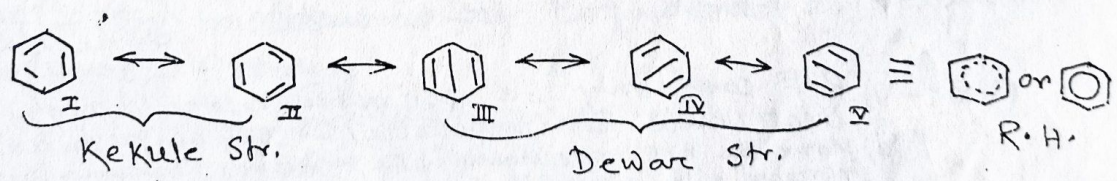
RESONANCE OR MESOMERIC EFFECT

Sometimes it is found that a single structural formula (Lewis Str.) cannot satisfactorily explain all the properties of a given compound. In such a case the compound is represented by two or more structural formulae which differ only in the arrangement of electrons. None of the structural formula alone can explain all the observed properties of the compound. The compound is then said to show resonance. For example, the three Lewis structures can be written for the carbonate anion.



A close look of these structures reveals that this anion has two carbon-oxygen single bonds and one carbon-oxygen double bond, but neither of these predictions is consistent with the observation that all the C-O bonds in carbonate are of equal length. Structure 1, 2 and 3 are equally important but none is correct. The correct structure is the weighted average (33.33% contribution from each) of those three structure. The correct structure is called resonance hybrid (R.H.) and the structure 1, 2 and 3 are called resonating structure or canonical forms.

Benzene structure is resonance hybrid of two Kekule structure I & II (39% each) and three Dewar structures III, IV & V (7.3% each)



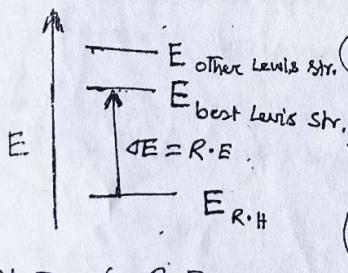
Had I or II been the structure of benzene then it should have shown two bond length, i.e. three C=C double bonds should have been 1.34 \AA long and

Three C-C single bonds should have been 1.54 \AA long. But the X-ray analysis of benzene shows that all the carbon-carbon bond lengths are identical and equal to 1.39 \AA . This can be explained if we consider benzene to be a resonance hybrid (R.H.) of the above resonating structures.

It should be noted that resonating structures have no real existence (hypothetical) but R.H. is the real one (true structure/exact str.). Again R.H. is not a mechanical mixture of canonical str. nor it is some state of oscillation among those str. which have no real existence. (resonating structures may be two or more but R.H. is only one). The situation may be compared with 'white light' or 'mule' or 'tiger', one difference is there - where as 7 colours of white light (VIBGYOR) or horse and ass or tiger and lion are real but resonating structures are hypothetical.

Resonance Energy: A resonance hybrid is always more stable than any of its canonical str. For example the heat of hydrogenation of cyclohexene is -28.6 Kcal/mol . If benzene molecule is considered as cyclohexatriene, the value of heat of hydrogenation should be $-28.6 \times 3 = -85.8 \text{ Kcal/mole}$. But the experimental heat of hydrogenation of benzene is -49.8 Kcal/mole . The observation indicates that an actual benzene molecule is more stable by $85.8 - 49.8 = 36 \text{ Kcal/mole}$ than either of the two Kekule str. The difference in energy between resonance hybrid and the highest contributing structure (best Lewis str.) is called resonance energy (R.E). e.g. R.E of $B_2 = 36 \text{ Kcal/mole}$.

$$\text{Resonance Energy} = E_{\text{best Lewis str.}} - E_{\text{resonance hybrid.}}$$



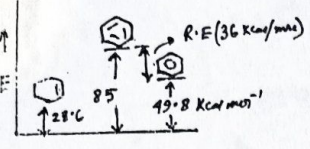
R.E. = observed heat of hydrogenation - calculated heat of hydrogenation
 = observed heat of formation - calculated heat of formation
 = observed heat of combustion - calculated heat of combustion of the most stable Lewis str.

- N.B.:- (i) R.E. can only be estimated, since energy of best Lewis str. (hypothetical) can only be guessed or estimated.
 (ii) More the R.E., more stable is the compound. Resonance stability increases with increasing number of resonating str.s. The greater the value of R.E. the higher is failure of Lewis theory.

Q] The heat of hydrogenation of cyclohexene to cyclohexane is -28.6 Kcal/mole . The observed heat of hydrogenation of benzene to cyclohexane is -49.8 Kcal/mole . Find out the R.E of benzene.

Ans cyclohexene contains one $C=C$ bond but Bz contains three $C=C$ bond.
 \therefore Calculated heat of hydrogenation of Bz = $3 \times (-28.6) = -85.8 \text{ Kcal/mole}$

$$\text{R.E of Bz} = \text{Observed heat of Hydrogenation} - \text{calculated heat of Hydrogenation}$$



$$= [-49.8 - (-85.8)] \text{ Kcal/mole}$$

$$= 36 \text{ Kcal/mole}$$

Q] The observed heat of combustion of $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ is -1250 Kcal/mole . Theoretical heat of combustion value in Kcal/mole for $C-H$ is -99.5 ; $C-C$ is -81 and $C=C$ is -146.1 . Find out the R.E of the compound.

Hints For $2C=C$: $2 \times -146.1 = -292.2 \text{ Kcal/mole}$
 $2C-C$: $2 \times -81 = -162.0$,,
 $8C-H$: $8 \times -99.5 = -796.0$,,

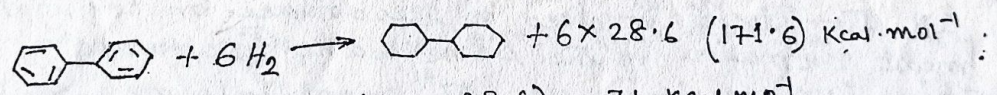
$$\text{Total energy} = -1250.2$$

$$\text{Hence R.E.} = -1250.0 - (-1250.2) \text{ Kcal/mole}$$

$$= +0.2 \text{ Kcal/mole}$$

Q] Calculate R.E of biphenyl, given heat of hydrogenation: 1-Hexene, 30.9 Kcal/mole ; cyclohexene : 28.6 Kcal/mole & that of biphenyl 100.6 Kcal/mole .

Ans cyclohexene rather than 1-hexene would be better model for estimation of R.E value of Kekule Str.



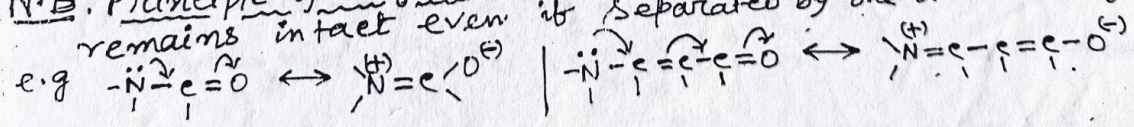
$$\text{R.E} = -100.6 - (-6 \times 28.6) = 71 \text{ Kcal/mole}$$

Q] All the $C-C$ bonds in Bz are equal - Explain.

Q] Benzene molecule is not considered as cyclohexatriene - Explain.

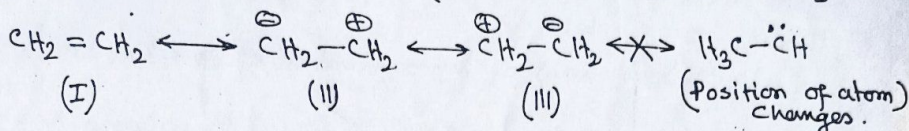
Hints (i) From bond length
 (ii) Resonance energy

N.B: Principle of vinylogy: The conjugation between two groups remains intact even if separated by one or more vinyl grs.

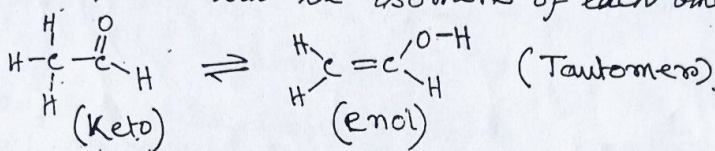


Rules of Writing Resonating Structures

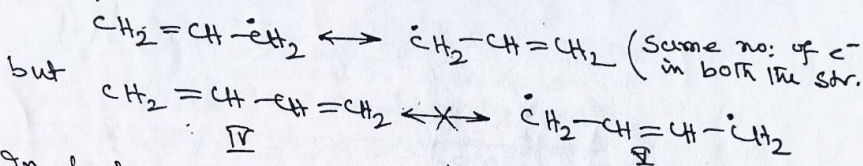
- (1) Each resonating structure is a bonafied Lewis structure. e.g. none of them may have pentavalent carbon.
- (2) The position of different nuclei (of each atom) in different structures must remain same, only the valence electrons (π or n) are rearranged.



When positions of nuclei are changed in two structures, these will be isomers of each other e.g.

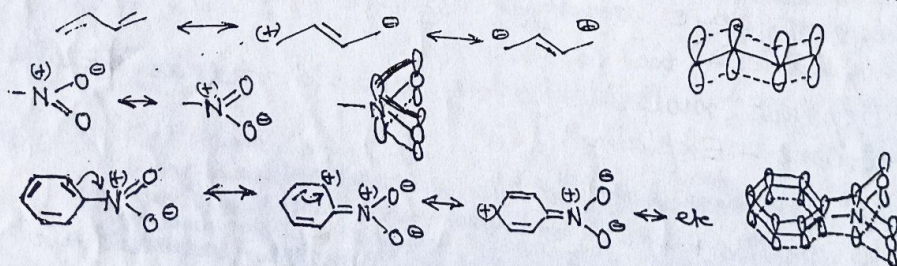


- (3) The number of unpaired electrons in each structure must be same.



In fact str V has much energy than that of str IV. So the two str. can not be resonating str. of each other.

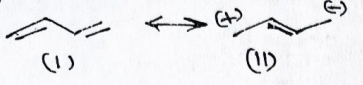
- (4) The several resonating structures must have about the same internal energy. (i.e. the various forms have nearly the same stability). Thus for ethylene str II & III has such a high energy in comparison to (I) that it does not at all contribute to R.H.
- (5) All the nuclei involved in resonance or conjugation must remain in the same plane. (coplanar). This is required as the p-orbitals or n-orbitals of nuclei should overlap to form delocalisation.



Contributing Resonating Structures

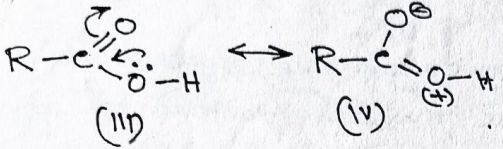
The relative contribution (in proportion to the stability) can be judged from canonical structure investigation. More stable canonical structures will contribute more to R.H.

(a) Structure with more covalent bonds is more stable and more contribute. Str. with all the atoms are in octet state is more stable & more contributing.

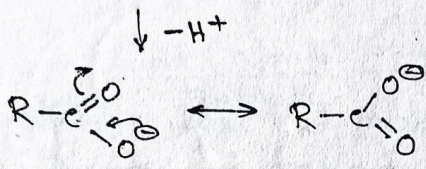


Str. (I) is more stable and more contributing than (II) because in (I) there are more covalent bond.

(b) Structure with separation of charges contributes less than uncharge structures.

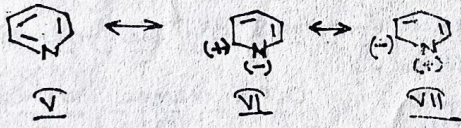


Str. (III) is more stable and more contributing than Str. (IV).



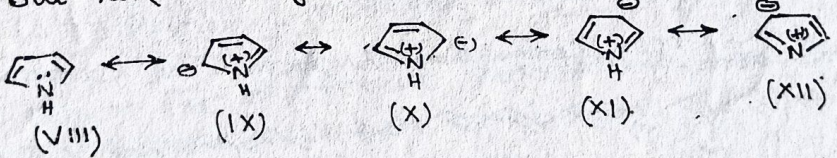
Equivalent resonating str. highly stable.

(c) Positive charges on less electronegative atom(s) and negative charges on more electronegative atom is more favourable / more stable & more contributing.



Str. VII is unstable

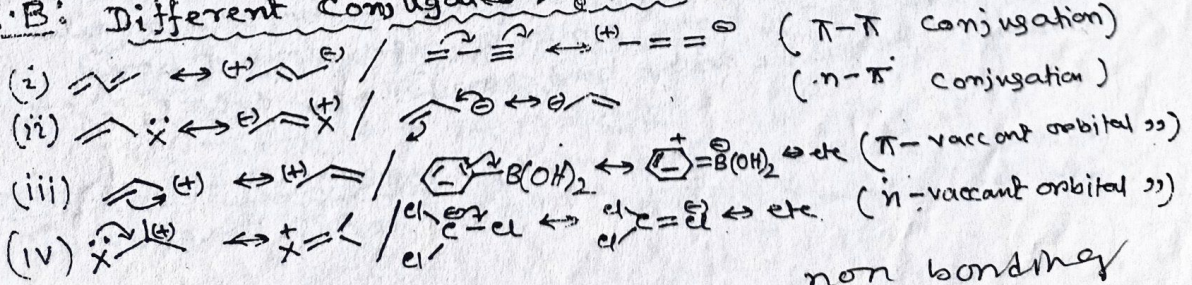
(d) Opposite charges on adjacent centres is favourable but like charges on adjacent centre is unfavourable.



Relative contribution VIII \gg IX = X $>$ XI = XII

(e) Polar str's contribute relatively more in polar solvent than in non polar solvent.

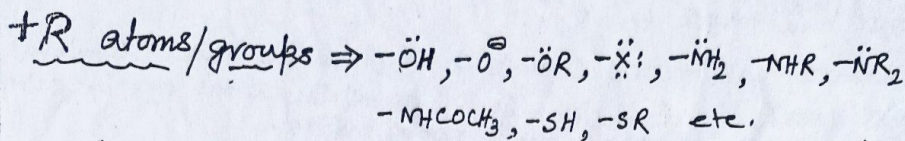
N.B: Different Conjugated Systems:



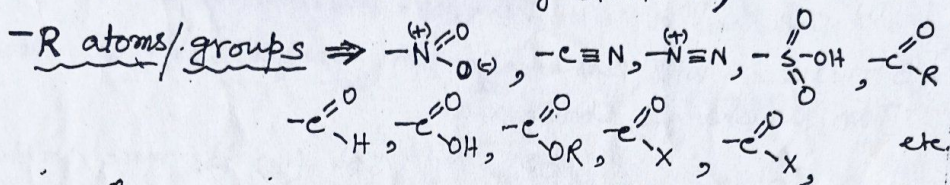
n = non bonding electron

Resonance effect / Mesomeric effect :

This involves delocalisation of e^- s through resonance via the π and n orbitals. This effect is thus associated with decrease in e^- density at one position with corresponding increase elsewhere. Atoms/groups are called +R when donates electron and -R when withdraws electron.



(In general, all these cases free valence atom possesses at least one non-bonding electron)

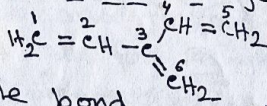


(In general, all these cases free valence atom is part of a polar multiple-bonded functional group)

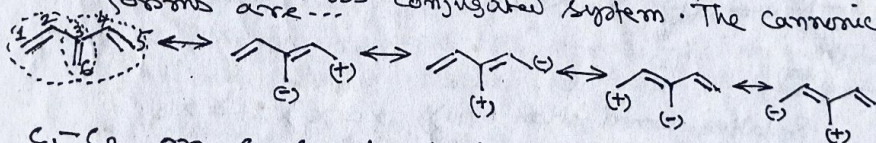
Cross conjugation

Cross conjugation is less effective than linear or extended conjugation in stabilising a molecule. e.g. $\text{Me}_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{CO}_2\text{H}$ is more stable than $\text{Me}_2\text{CH}=\text{CHCO}_2\text{H}$ (cross conjugated system).

(Q) Give the possible canonical forms of the following C_6 compounds and hence predict the relative double bond character of the three double bonds. ($\text{C}_1-\text{C}_2, \text{C}_4-\text{C}_5, \text{C}_3-\text{C}_6$).



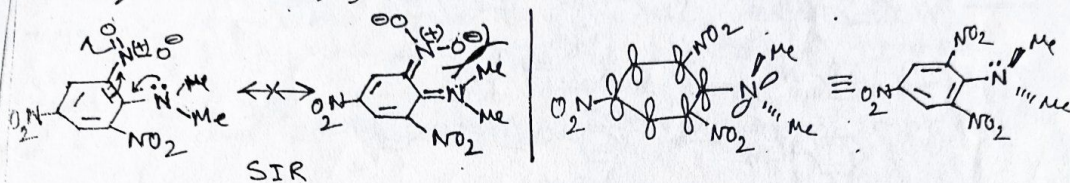
Hints This is a cross conjugated system. The canonical forms are...



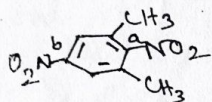
C_1-C_2 or C_4-C_5 bonds is double in three of the five canonical forms, while C_3-C_6 bond is double in only one. Thus C_1-C_2 and C_4-C_5 bonds contain more and C_3-C_6 bond contains less double bond character. Hence the double bond character order $\text{C}_1-\text{C}_2 = \text{C}_4-\text{C}_5 > \text{C}_3-\text{C}_6$.

Steric Inhibition Of Resonance:

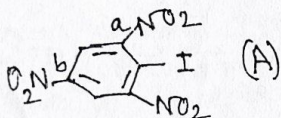
The most important condition for resonance to occur is that, all the nuclei taking part in resonance must remain in a same plane or nearly in the same plane (coplanar) for maximum overlap. If the coplanarity is disturbed, the degree of delocalisation will be lowered, usually steric factor may cause such disturbance, this is called Steric inhibition of resonance (SIR). For example, in N,N-dimethyl-2,4,6-trinitroaniline - NMe₂ group is out of the plane of the ring owing to the steric crowding between bulky -Me and ortho -NO₂ groups and consequently the lone pair of e⁻s on N atom of the -NMe₂ group cannot get delocalisation through p-π-conjugation.



Q. Which C-N bond (a or b) of the following molecule has higher bond length? Explain.

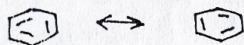


Q. Explain which C-N bond 'a' or 'b' has a shorter bond length in compound A. (Picryl iodide)

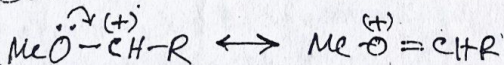


Q. Distinguish isovalent & heterovalent resonance.

Hints When the different resonating structures contain the same number of bonds, the phenomenon is called isovalent resonance. e.g.



When the different resonating str. contain a different number of bonds, the phenomenon is called heterovalent resonance. e.g.



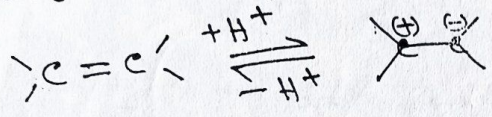
Application Of Resonance: (i) For comparison of acidity/basicity (ii) Dipole moment (iii) Bond length (iv) Reactivity (v) Orientation (see later)

Electromeric Effect (E) {Polarisability of multiple bond}

By the action of an attacking reagent a multiple bonded π electron pair can be completely transferred (instantaneous) to one of the atoms joined by the multiple bond. This temporary or time-variable effect called electromeric effect and denoted by the symbol E .

As soon as the attacking reagent is removed, the transferred π electron pair again forms the bond and the molecule reverts to its original ground state electronic condition.

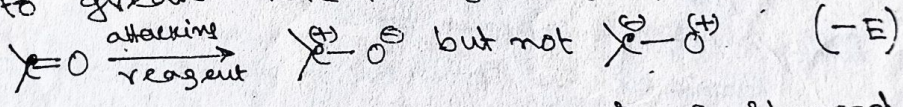
As for example when H^+ comes closer to a carbon-carbon double bond, the π -bond will break and e^- pair will be transferred completely



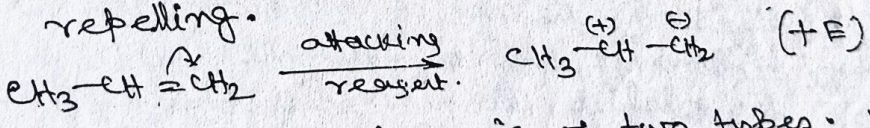
to one of the C-atom as shown above.

It has no specific direction. Its direction is always that which favours the reaction. However if one of the atoms joined to the multiple bond is more electronegative than the other, the transfer of e^- pair usually occurs on the more electronegative atom. e.g.

(i) In a carbonyl group $C=O$, present in aldehyde or ketones, the displacement is towards the oxygen atom. This is due to greater electronegativity of oxygen than carbon.



(ii) In propylene, the displacement of shared electron pair is towards the carbon atom which is away from methyl group. This is due to the inductive effect of methyl group which is electron repelling.



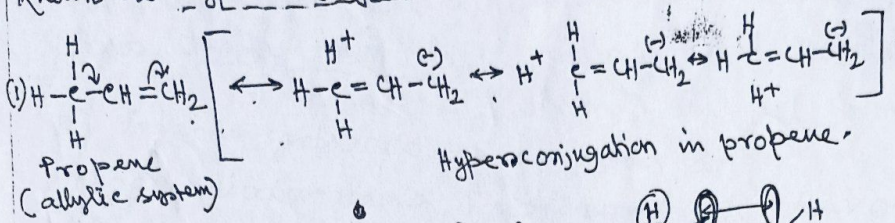
Thus the electromeric effect is of two types. When the electron displacement is away from the group, it is denoted by $+E$ and when the displacement is towards the group, it is denoted by $-E$.

The effect being temporary, it is not reflected in the physical properties of the concerned molecules, effect the chemical properties only.

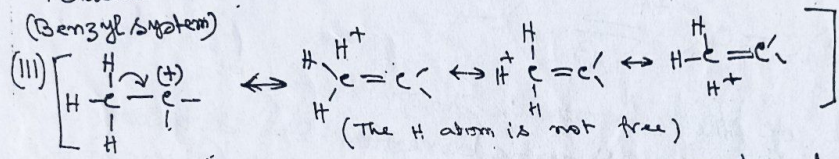
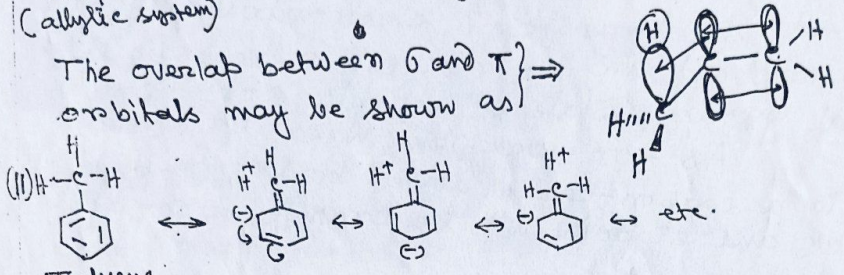
Hyperconjugation:

When the H-c bond is attached to an unsaturated carbon atom (on carbocation, $\overset{+}{C}$ or $\overset{-}{C}=\overset{+}{C}$ unsaturated system)

The σ electrons of H-c bond become involved in delocalisation with the π electrons of the unsaturated system (on vacant p-orbital) i.e. there occurs a σ - π conjugation. This special type of conjugation is known as hyperconjugation or σ - π conjugation. e.g.



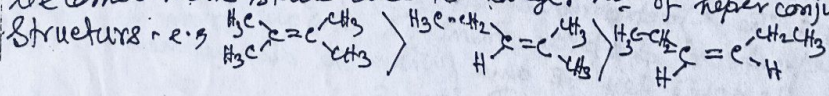
The overlap between σ and π orbitals may be shown as



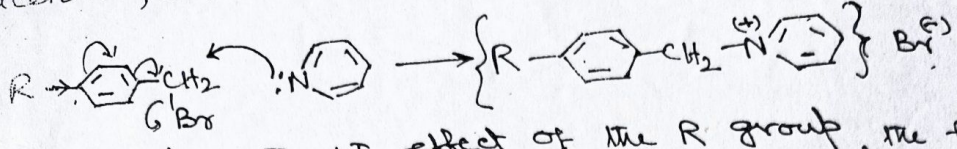
Since there is no bond between one of the H^+ and the C-atom, hyperconjugation is also referred to as no-bond resonance. The theory is similar to resonance concept i.e. the exact structure is then resonance hybrid of all the contributing str. The result is that in exact structure allylic H would be a little protic (acidic) in nature, the bond length of $C-C$ would be little shorter & stronger etc.

However the contribution of the hyperconjugative str. towards hybrid is very small because (i) ionic str. (ii) one σ bond is less. Therefore R.E is very small.

It appears that the more is the no. of α -H (allylic-H) the no. of contributing str. will be more and the resonance hybrid will get stabilisation. Thus among the olefins, the more substituted olefin usually becomes more stable due to larger no. of hyperconjugative structures. e.g.



The effect is also called Baker-Nathan effect. The two Indian scientist first introduced this concept in an attempt to explain apparently anomalous order of reactivity of p-alkyl substituted benzyl bromides with pyridine. The rxn was carried out in acetone, and was shown to be entirely SN2.



The greater the +I effect of the R group, the faster should be the reaction, but it was found that the rate order for the R group was $-\text{Me} > -\text{Et} > \text{iopPr} \sim \text{tBu}$. With more benzylic H when R = Me, electron release is highest via hyperconjugation & so this is most reactive.

⊗ Stability order of carbocations $\text{Me}_3\text{C}^+ > \text{Me}_2\text{CH}^+ > \text{Me}\overset{+}{\text{C}}\text{H}_2$
 / +I effect
 // Hyperconjugation.

⊗ Stability order of free radicals $\text{Me}_3\dot{\text{C}} > \text{Me}_2\dot{\text{C}}\text{H} > \text{Me}\dot{\text{C}}\text{H}_2$
 Explain by no bond resonance $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ -\text{C}-\dot{\text{C}}- \\ | \end{array} \leftrightarrow \begin{array}{c} \text{H}^+ \\ | \\ -\text{C}=\text{C}- \\ | \end{array}$

Sacrificial and iso valent Hyperconjugation.

For neutral molecules, hyperconjugation involved charge separated hyperconjugative forms and has one less real bond than the main uncharged forms. This type of hyperconjugation involving "sacrifice" of a bond is termed as sacrificial hyperconjugation e.g. $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{H}-\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2 \\ | \\ \text{H} \end{array} \leftrightarrow \begin{array}{c} \text{H}^+ \\ | \\ \text{H}-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2^- \\ | \\ \text{H} \end{array} \leftrightarrow \text{etc.}$

For carbocation or free radical, hyperconjugation involved no more charge separation than the main form and has the same number of covalent bond as the main form. This type of hyperconjugation (no sacrifice of a bond) is termed as iso valent hyperconjugation. e.g. $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{H}-\overset{+}{\text{C}}-\text{CH}_2 \\ | \\ \text{H} \end{array} \leftrightarrow \begin{array}{c} \text{H}^+ \\ | \\ \text{H}-\text{C}=\text{CH}_2 \\ | \\ \text{H} \end{array} \leftrightarrow \text{etc.}$

[Q] Why C-C bond length in propene is shorter than C-C bond in propane?

[Q] Distinguish hyperconjugation and conjugation.

STEREO - CHEMISTRY

D. P. K. Mondal.

Compounds having same molecular formula but different arrangement of their atoms and/or groups are called isomers and the phenomenon is known as isomerism. Isomers are two types

(A) Structural or constitutional: Compounds having same m. f. but different bonding connectivity or structures are called structural isomers. These may be again classified as -

- (i) chain isomerism (ii) Position isomerism
- (iii) Functional group isomerism (iv) Metamerism and
- (v) Tautomerism.

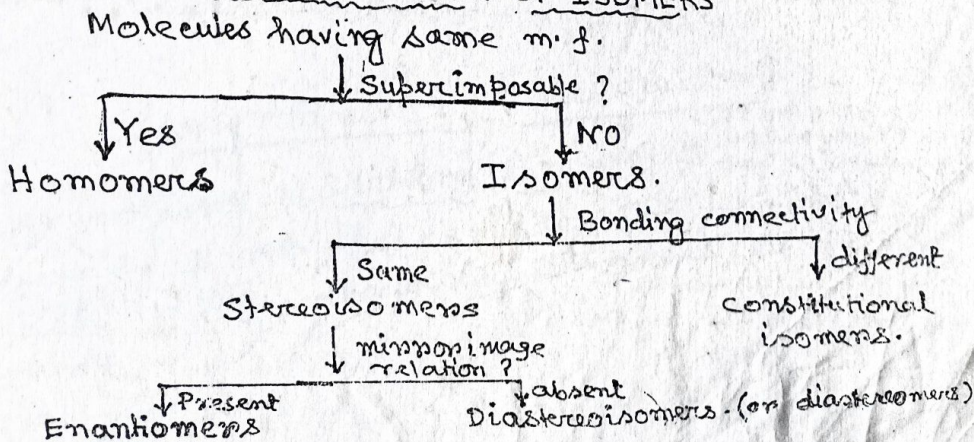
(B) Stereoisomers: Compounds having same m. f. and same bonding connectivity, but different spatial (three dimensional) arrangement of atoms and/or groups are called stereoisomers. e. g. cis and trans - 2-butene.

Stereoisomers are again two types.

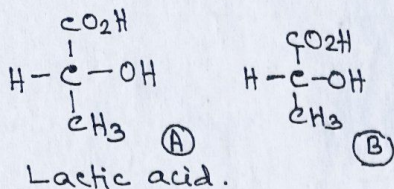
- (i) Enantiomers (having mirrorimage relationship)
- (ii) Diastereoisomers (no mirrorimage relationship)

Both enantiomers and diastereoisomers may be divided by (a) Conformation. (energy barrier for rotation around c-c bond is low)
(b) Configuration. (energy barrier is high)

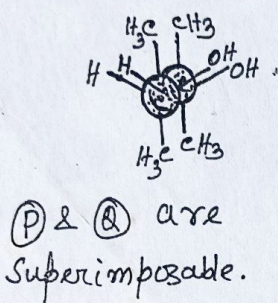
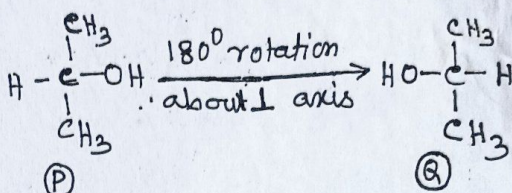
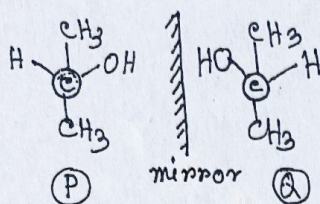
CLASSIFICATION OF ISOMERS



Homomers :- Any two structures which are superimposable to each other called homomers. Homomers are in essence identical.

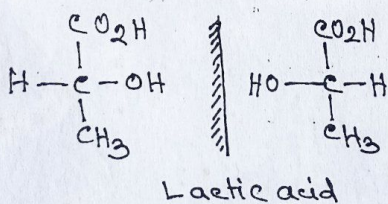


(A) and (B) are homomers. They are superimposable.

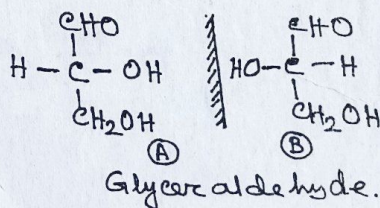


(P) and (Q) looks like mirror image. They can be converted to one another by 180° rotation about \perp axis and are superimposable to each other. Hence they are homomers (same compounds).

Enantiomers: A pair of stereoisomers which have mirror image relationship are called enantiomers. They are always chiral i.e. optically active. Enantiomers are nonsuperimposable to each other.



A pair of enantiomers



(A) & (B) are enantiomers as they are mirror images but nonsuperimposable.

Q V-02 Define enantiomers with example.

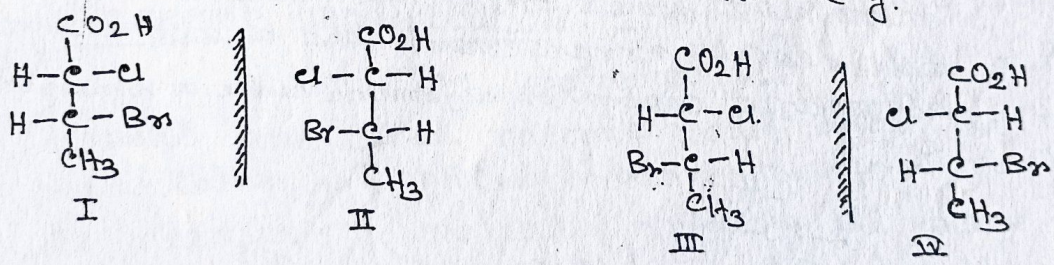
Properties of enantiomers :-

⊛ Physical properties: Enantiomers has identical physical properties except for the direction of rotation of the plane of polarised light. Under similar

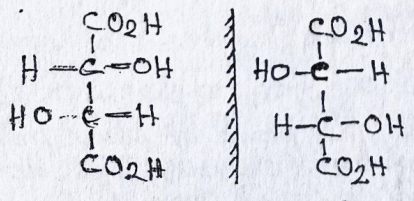
conditions they have equal in magnitude but opposite sign of specific rotation. They have identical melting and boiling point.

* Chemical Properties :- Since enantiomers have identical bonding connectivity of atoms or groups along with identical relative spatial arrangements of atoms or groups with respect to distance and dihedral angles, therefore they have identical chemical properties towards achiral reagents, solvents and catalyst. But for chiral reagents, solvents and catalyst, they differ in the rate of reaction i.e they form unequal amounts of diastereomers. (as the two transition states or any complexation are diastereomeric in relation)

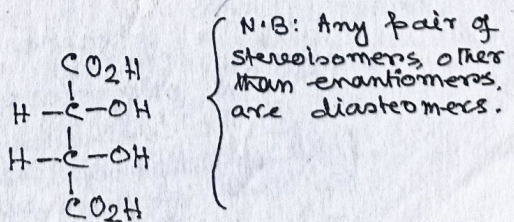
Diastereomers: Stereoisomers which has no mirrorimage relationship are called diastereomers. One stereoisomer may be enantiomeric to some one and diastereomeric to some other. e.g.



I and II so III and IV are enantiomers
 I is diastereomeric with III and IV similarly
 II is diastereomeric with III and IV



Enantiomers of tartaric acid (active)



Meso tartaric acid, (inactive)

N.B: Any pair of stereoisomers other than enantiomers, are diastereomers.

Meso tartaric acid and active tartaric acid represent a pair of diastereomers (no mirrorimage relationship.)

Q] Define diastereomers with example.
 V02

Properties of diastereomers

⊗ Physical properties: Diastereoisomers has a most of their physical properties, e.g melting & boiling point, solubility etc. If a pair of diastereomers happen to be a chiral they have different optical rotation.

⊗ Chemical properties: Diastereomers are chemically different because inspite of their same bonding connectivity of atoms or groups but they have different relative spatial arrangements with respect to distance.

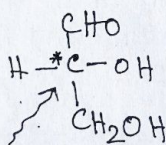
Q] Explain the term: Enantiomers & diastereomers
 V09

Q] Distinguish between enantiomers and diastereoisomers with example.

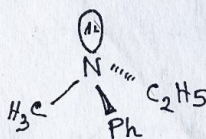
CHIRAL CENTRE: / chiral atom / Stereo centre / Stereogenic c

An atom carrying different single bonded atoms and groups with a nonplanar disposition is called a chiral atom. Most common atom is carbon. Other such atoms are N, P, Si, S, etc.

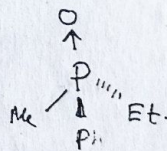
A chiral carbon (chiral centre or stereogenic centre) is a C-atom that has four different monovalent atoms or groups attached to it in a tetrahedral arrangement and is also designated as asymmetric carbon or asymmetric centre or stereogenic centre e.g.



Stereogenic (glyceraldehyde) centre



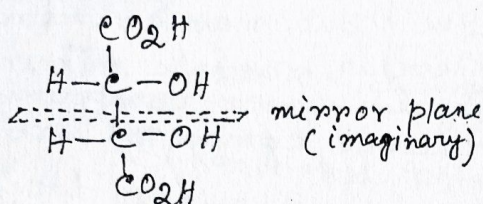
Molecule containing chiral nitrogen centre.



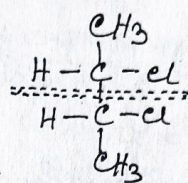
- N.B: ① The presence of a chiral centre is however, not the only necessary condition for molecular chirality.
 ② The compound that rotate the plane of plane polarised light is called optically active compound (chiral); that does not rotate the plane of plane polarised light is called optically inactive compound. Those rotate the plane of plane polarised light to the right (clockwise) is said to be dextrorotatory (or d or +) and those rotate left (anticlockwise) is said to be levorotatory (or l or -)

Meso compounds (meso isomers/mesoform)

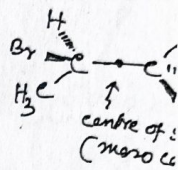
The compounds which are achiral (optically inactive) even though they have chiral carbon atoms are called meso compounds. Meso compounds and its mirror image are superimposable to each other. Generally they contain a plane of symmetry. Optical rotation is internally compensated. e.g. meso tartaric.



Meso-tartaric acid

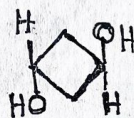
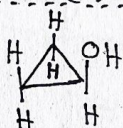
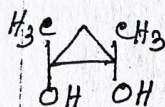


Meso-2,3-dichlorobutane



[Q]
V03

Define meso compounds with example. Pick out the meso compound(s) from the following.



{ Hints: Only the 1st. compd. is meso compound having σ -plane. Other two have no chiral centre.

Racemic modification: (\pm) or (dl)

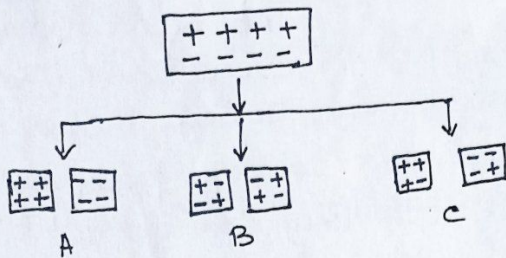
The equimolar (1:1) mixture of two enantiomers are called racemic modification. The racemic modification is optically inactive (no optical rotation), as the number of molecules rotating the plane polarized light towards any direction is compensated by an equal number of molecules rotating the plane polarized light exactly to the opposite direction i.e. rotation of mixture is externally compensated. e.g. (+) and (-) tartaric acids are individually optically active but when mixed in equal proportions will become optically inactive due to external compensation of rotation and such a mixture is called racemic modification.

There may be three types of racemic modification

(i) Racemic mixture or racemic conglomerate: The crystal lattices are formed entirely from enantiomers of like chirality

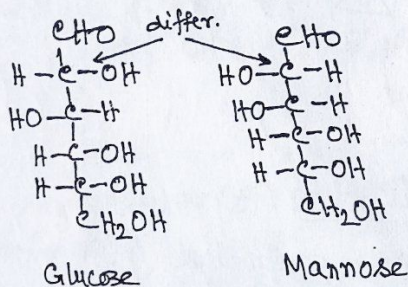
(ii) Racemic compound or racemate: Crystal contains an equal number of (+) and (-) enantiomers.

(iii) Racemic solid solution or pseudoracemate: Unit crystals are formed indiscriminately from enantiomers. (c)



N.B Both meso compounds and racemic mixture are optically inactive but meso compounds are internally compensated whereas racemic mixture is externally compensated. Again meso compounds are non-resolvable but racemic compounds are resolvable.

Epimers: A pair of diastereoisomers differing in configuration at one of two or more chiral centres (stereogenic centres) is called epimers. e.g. Glucose and mannose differ only at C-2 the first stereocentre hence they are epimers.



[Q] Define epimer with example.

[Q] What is the difference between meso compound and a racemic mixture?

Ans: A meso compound is an achiral molecule that contains asymmetric atoms, but a racemic mixture is an equimolar mixture of enantiomers. Both are optically inactive, but meso compound is internally compensated whereas racemic mixture is externally compensated. Again racemic mixture is resolvable whereas in case of meso compound there is no question of resolution.

STEREOISOMERISM

The part of the science which deals with structures in three dimensions is called Stereochemistry. One aspect of stereochemistry is stereoisomerism. The particular kind of isomers that are different from each other only in the way the atoms and groups are oriented in space (i.e. different spatial arrangement) are called stereoisomers.

The cause of different spatial arrangement in stereoisomers

(a) Restricted rotation of a part of the molecule about a C-C single bond; this gives rise to the rotamers or conformers or conformational isomers.

(b) Restricted rotation of a part of the molecule about a double bond or a ring; this gives rise to the geometrical isomerism e.g. cis-trans or E-Z isomers.

(c) Chirality i.e. dissymmetry or asymmetry of a molecule; this gives rise to the optical isomerism.

Geometrical and optical isomers are also called configurational isomers.

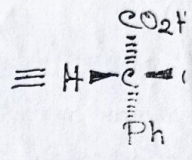
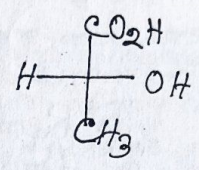
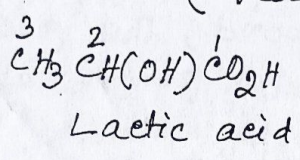
Molecular Representation

Science Stereochemistry refers to molecules in three dimensions but the paper and blackboards are two dimensions, therefore appropriate modes of representations of three-dimensional molecules on two dimensional paper is essential. Molecules are projected on the plane of the paper with definite convention. These are four types.

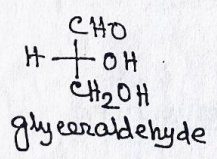
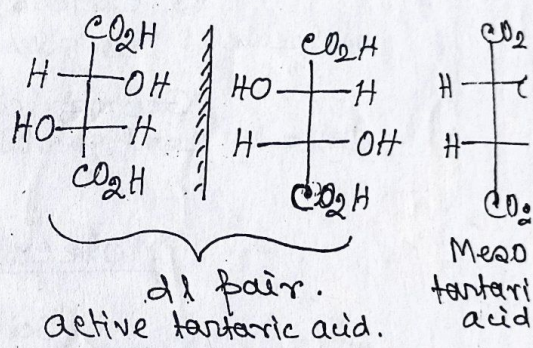
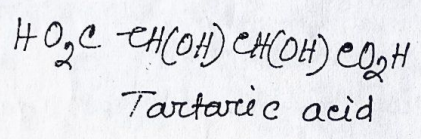
- A. Fischer Projection formula → (shows only eclipsed conform)
 - B. Newman Projection formula.
 - C. Saw horse Projection formula.
 - D. Flying wedge projection formula.
 - E. Zigzag projection formula.
- } different extreme conformation can be drawn by these projection formula.

A. Fischer Projection Formula

Fischer projection formula is a convention for displaying the three-dimensional configurational relationship of molecules with chiral centres in a planar representation. In this representation the molecule is so oriented that the asymmetric (i.e. chiral) C-atom is in the plane of projection, the vertical groups are below the plane (α) of the projection and the horizontal groups are above the plane (β) of the projection keeping number 1 C-atom (IUPAC) is at the top and C-atom bearing the highest number is at the bottom. The molecule is then projected in the shape of a cross (red cross +) as shown below.



\blacktriangleright above the plane
 \vdots below the plane



Limitation of Fischer Projection formula

(i) The Fischer projection formula being two-dimensional may never be lifted out of the projected plane and turned over. If this is done then vertical bonds (below the plane) will come above the plane and horizontal bonds will become projected below the plane and thus the convention of Fischer projection will be violated.

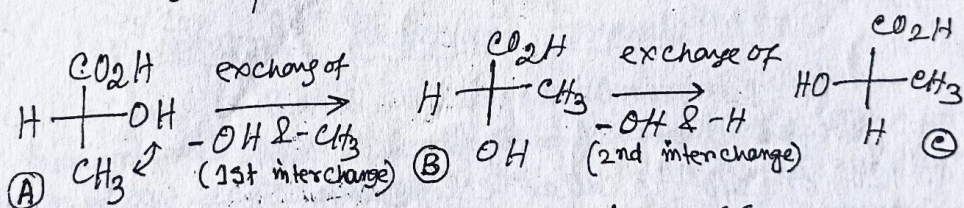
⑫ Since in the F.P. the vertical bonds below the projection plane where as the horizontal bonds are above this plane, it is not permissible to rotate the projection formula with in the plane of the paper by either 90° or 270° angle (this would lead to the enantiomeric structure). However it can be rotated by 180° or 360° angle with in the plane of the paper about an axis perpendicular to the paper.

Q: Explain that F.P. of a molecule having a definite configuration may be rotated by 180° in the plane of the paper but not by 90° or 270° .

N.B / only chiral centres but not the achiral and prochiral centres are shown by the horizontal and vertical bonds.

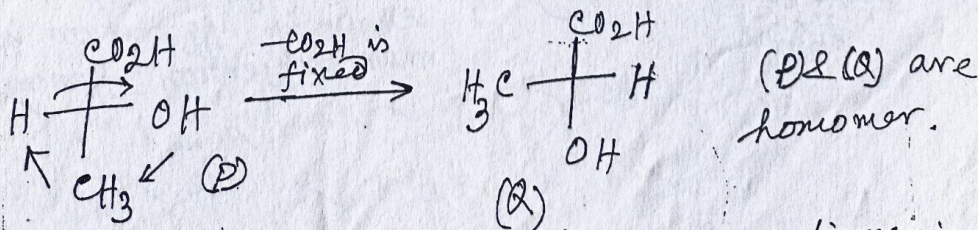
∥ Conversion of one F.P. formula into an equivalent one with the substituents differently ordered may be done in two ways.

a) by exchanging two pairs of substituents (even no. of inter change produce same configuration)



(A) & (B) are enantiomer / (A) & (C) are homomer.

or (b) by rotating the substituents in a group of three keeping the fourth one fixed -



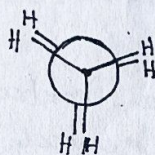
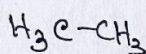
∥∥ Odd no. of inter change produce enantiomeric structure & even no. of inter change produce homomer.

B. Newman Projection Formula

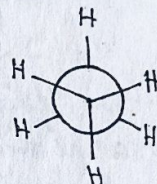
In the Newman projection formula the molecule is viewed from front to back in the direction of the bond linking the carbon atoms (chiral, prochiral or achiral). These two atoms thus exactly eclipsed each other and are represented by two superimposed circles (actually one circle appears in the drawing). The bonds and groups attached to the ~~carbon~~ e-atoms are projected into a vertical plane, the bond thus appears as the spokes of a wheel at angles of 120° for each other. The three σ -bonds for front e-atom (nearer to the observer) are shown by drawing solid lines from point outside the circumference to the centre of the circle and for back e-atom are shown by drawing solid lines from the circumference of the circle outside it.

Examples

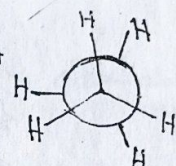
② Ethane



Eclipsed
 $\theta = 0^\circ$

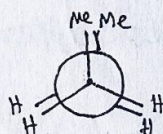
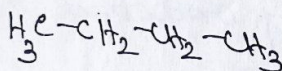


Staggered
 $\theta = 60^\circ$

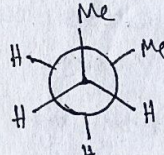


Skew

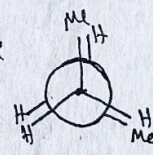
(1) n-Butane



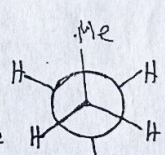
Fully eclipsed
 $\theta = 0^\circ$



Gauche
 $\theta = 60^\circ$



Partially eclipsed
 $\theta = 120^\circ$

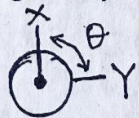
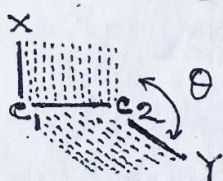


Anti (staggered)
 $\theta = 180^\circ$

Eclipsed \rightarrow Fully
 \rightarrow Partially
Staggered \rightarrow Gauche
 \rightarrow Anti

A conformation with a dihedral angle between the largest groups (from front & back carbon) is 0° , or 120° or 240° is called eclipsed, with $\pm 60^\circ$ called gauche, with 180° called anti conformation.

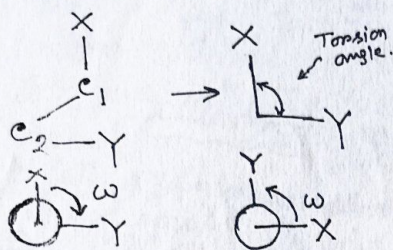
NB. Dihedral angle: (θ)



The angle between the two planes containing $X-C_1-C_2$ and C_1-C_2-Y as shown in figure or in Newman projection formula

The angle between an atom/group on the nearer C-atom (X) and an atom/group on the further C-atom (Y) in the plane of the paper is called dihedral angle and is denoted by θ .

Torsion angle: (ω)



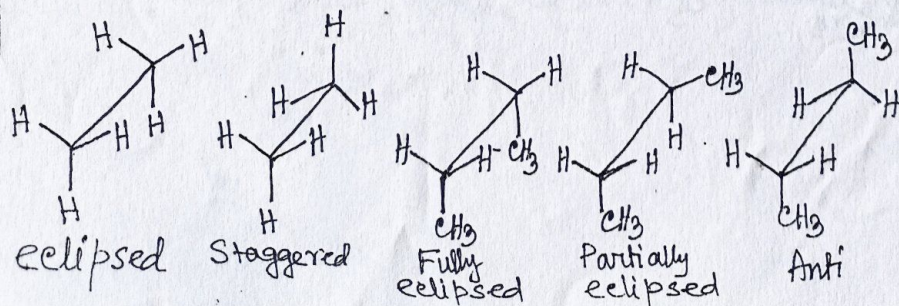
In a system of attached atoms $X-C_1-C_2-Y$, where neither X nor Y is collinear with C_1 and C_2 , the smaller angle subtended by the bonds $X-C_1$ and $Y-C_2$ in a plane

projection obtained by looking the system along the axis C_1-C_2 is called torsion angle. Torsion angle is synonymous with the dihedral angle. However in contrast to dihedral angle, torsion angle has a directional property. It is +ve when measured in a clockwise direction and -ve when measured in a anticlockwise direction, starting from the front substituent and ending at the rear substituent. It has a range of value $\pm 180^\circ$.

Q Explain the term dihedral angle and torsion angle.
C-03

C. Sawhorse Projection Formula

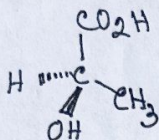
In Sawhorse projection formula, the C-C bond is viewed sidewise (from an angle). So the C-C bond is drawn diagonally (obliquely). In this method, the eclipsed groups are drawn parallel to each other on the same side of the oblique line; the staggered groups are also drawn parallel to each other, but on the opposite side of the oblique line. An eclipsed form gets converted into the staggered form when a C-atom is rotated by a 180° angle around C-C bond.



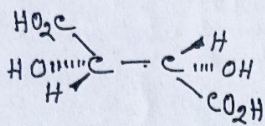
D. Flying-Wedge Projection Formula

on three dimensional representation.

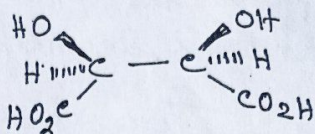
In the flying-wedge projection, the molecule is viewed sideways. So C-C bond is drawn horizontally. The convention is that the uniform lines (-) lie in the plane of the paper, the thick wedge (\blacktriangleright) is in front of the plane (above the plane; β -bond) and the dotted line (\cdots) is behind the plane (below the plane; α -bond).



Lactic acid



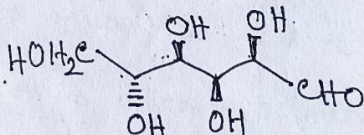
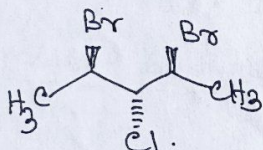
(Staggered)



(eclipsed)

E. Zigzag Projection Formula.

In this representation the whole carbon-backbone is placed in the plane of the paper. Bond above or front of the plane are shown by the solid cone and bonds below or back of plane are shown by the broken line. The zigzag formula, although simpler, are used only for chiral centre bearing H-atom as one of the substituents. This atom is assumed in the structure but is not drawn in the projection formulas.



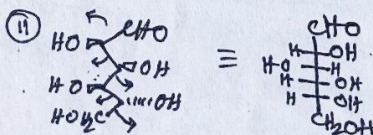
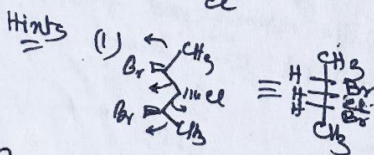
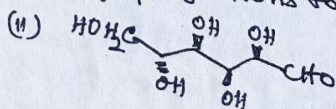
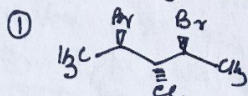
D-glucose

[Q] Draw the following as indicated.

v-05 (i) Meso-tartaric acid in Newman projection.

(ii) Erythro-3-bromo-2-butanol in Sawhorse representation.

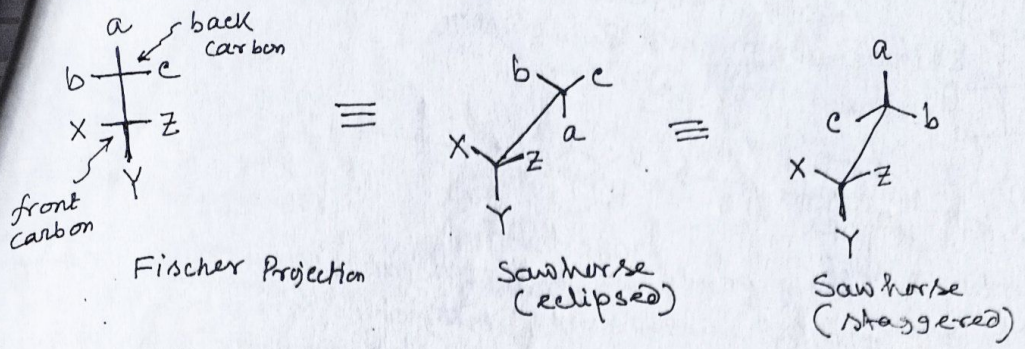
[Q] Convert the following zigzag projections to Fischer projections.



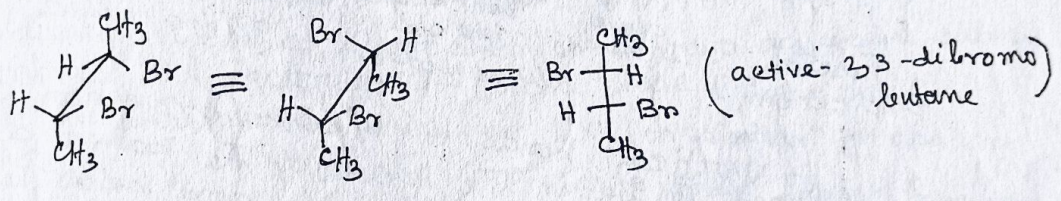
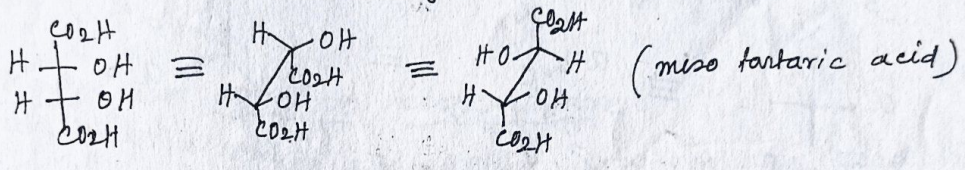
[Q] v-

Interconversion of Projection Formulas:-

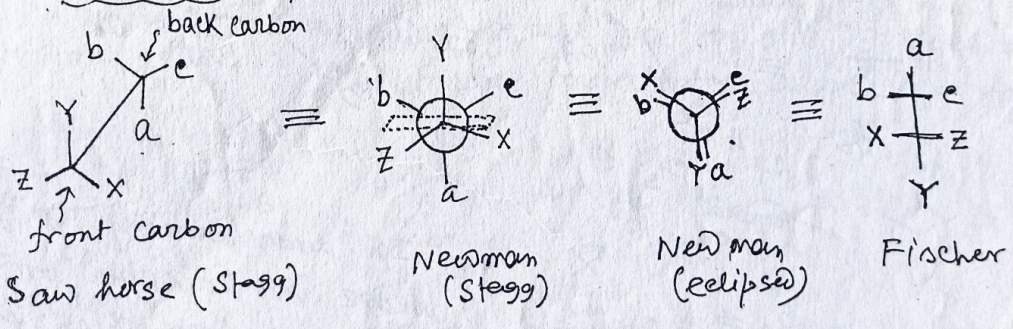
Fischer Projection to Sawhorse and vice-versa



Conversion of Fischer to Sawhorse projection and vice-versa can be done in the following ways. The bottom chiral centre is written at the front and the top one at the rear (back) while the substituents are placed in front (up) and behind (below) as implied in the Fischer projection. The front carbon is next rotated through 180° in each case to give the conventional staggered Sawhorse projection. e.g.

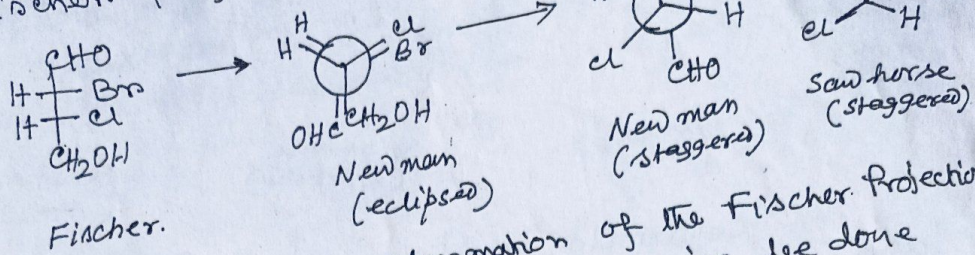


B. Sawhorse to Newman projection and vice-versa.



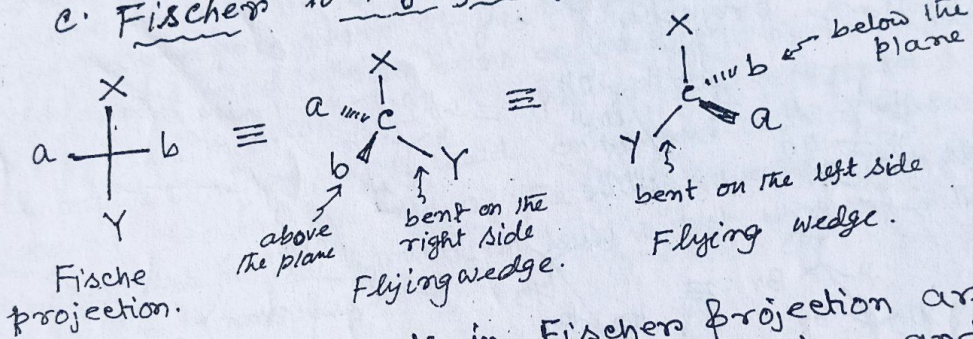
In the eclipsed form of Newman projection the vertical bonds may be arranged in such a way that they remain below the horizontal

plane shown by dotted line and transformed to Fischer projection is then carried out. Keeping chiral atom as the lowest chiral centre in the Fischer projection

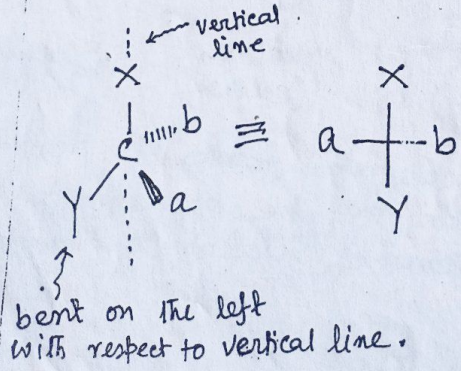
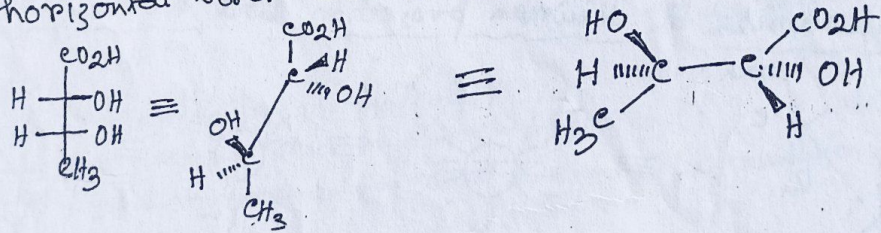


Direct transformation of the Fischer projection into a Newman projection can likewise be done through the intermediate eclipsed conformations which are subsequently transformed into usual staggered Newman projection by rotation of the front carbon.

c. Fischer to Flying wedge Projection & vice-versa

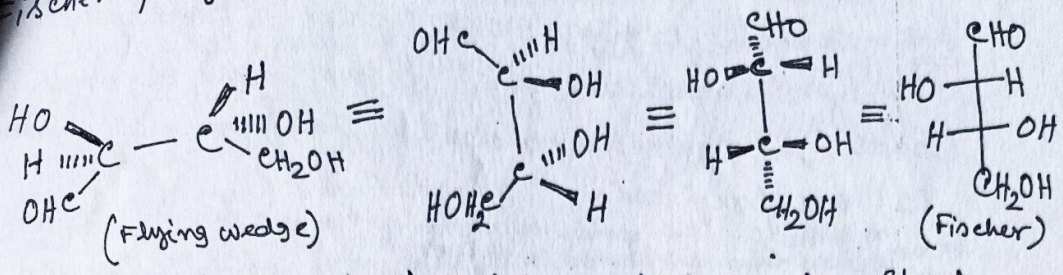


Vertical bonds in Fischer projection are considered to be in the plane of the paper and horizontal bonds are to be above and below the plane.

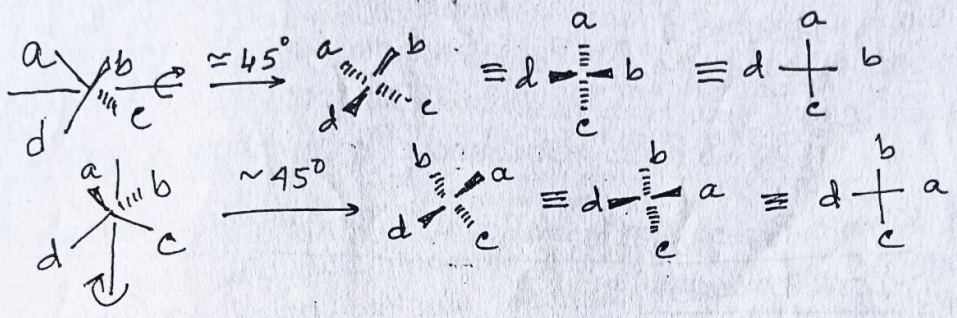


In transforming the flying wedge into Fischer projection, the group 'a' which is above the plane in flying-wedge structure, is put on the left in horizontal bond in Fischer projection,

course group Y in flying wedge projection is bent the left side with respect to the vertical lines in Fischer projection.

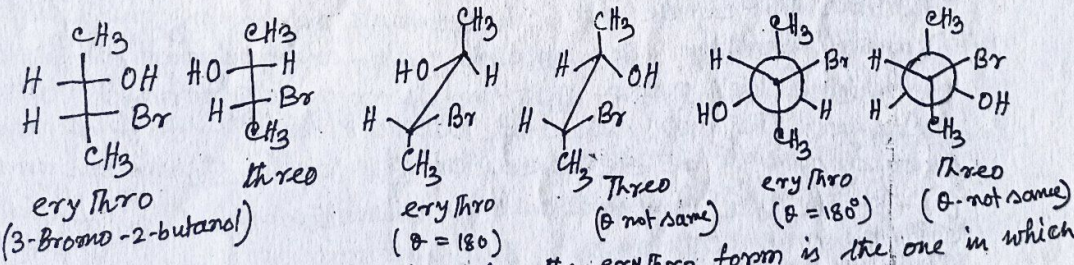
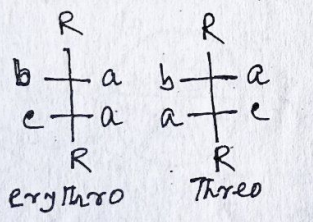


Alternatively to translate a flying wedge structure into Fischer projection and vice-versa can be done by taking an in-plane axis and rotate (45°) such the α -group remains α and β -group remains β , the in-plane group will be α and β . (Don't forget to confirm by R,S naming)



1.5. Threo and erythro nomenclature

Threo and erythro prefixes are used to indicates relative stereochemistry of two adjacent chiral centres of diastereomers of the type RC^*ab-C^*aCR . The diastereomer in which two like (or similar) groups are on the same side of the Fischer projection is called the erythro form where as the diastereomer in which two like (or similar) groups are on opposite sides of the Fischer projection is called Threo form.



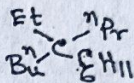
In Newman or sawhorse formula the erythro form is the one in which the two terminal groups (in F.P) and the two like (or similar) grs have same spatial relation. (θ for all the three pairs of grs 0, in eclipsed, 60° in gauche, 180° in anti)

OPTICAL ACTIVITY

Optical activity is a physical property of a substance (optical phenomenon \Rightarrow the ability to rotate the plane of plane polarised light) and it can be detected and measured only in polarimeter. (see later)

condition for optical activity : The presence of a chiral centre is not the sufficient condition for optical activity (e.g. meso tartaric acid). The necessary (minimum) condition for optical activity is the chirality or dissymmetry of a molecule as a whole, i.e. the molecule and its mirror image are non-superimposable to each other. (It will be avoid of S_n , $n = 1$ or any even number). The sufficient condition for optical activity is that the molecule should have measurable amount of optical activity.

N.B. Chiral molecule having no optical rotation is called de facto optically inactive molecule. e.g.



Q.1 What is the necessary and sufficient condition for a molecule to be optically active?

Test Of Optical activity (without polarimeter)

From structural view point, whether a compound is optically active or not can be tested by two types of operation.

(a) Three-dimensional models (ball-stick) of compound and the mirror image are built and their superimposability is tested. If they are superimposable they are optically inactive and if they are not superimposable they are optically active.

(b) Usually the above method is not convenient because best models are very costly and are not suitable to carry one place to another and model formations of complex molecule are very difficult. So some symmetry operations are

introduced. These are

- (a) Plane of symmetry or σ symmetry.
- (b) centre of symmetry or inversion centre (i).
- (c) Alternating axis of symmetry or improper axis of symmetry (S_n).

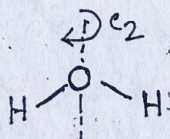
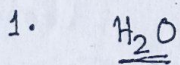
If the molecule possess any one of the symmetry (second kind) the molecule is optically inactive (achiral). If the molecule is void of all the above symmetry the molecule is optically active (chiral).

Before discussing the above three symmetry, we first discuss simple or proper or rotational axis of symmetry, C_n (first kind). Optical activity does not depend upon it.

Simple or Proper axis of Symmetry (C_n)

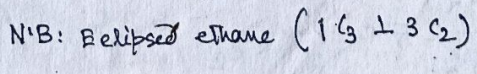
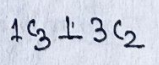
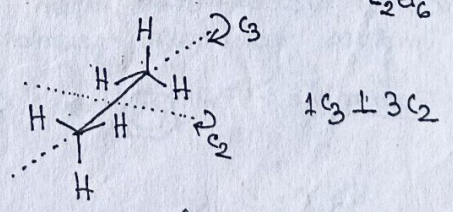
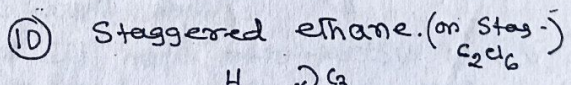
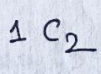
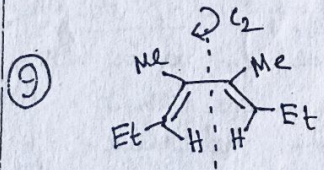
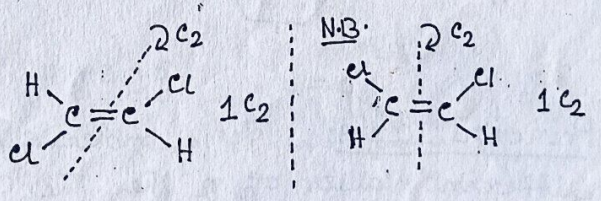
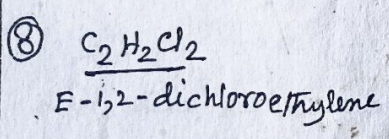
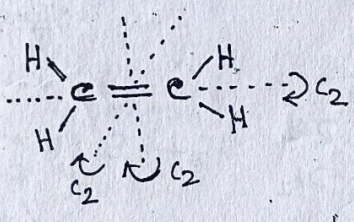
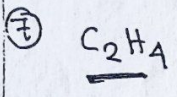
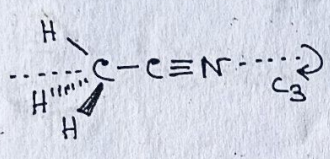
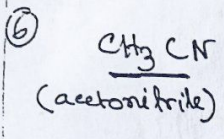
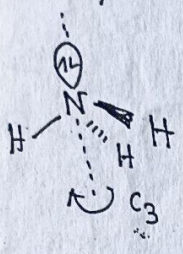
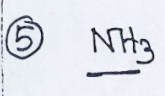
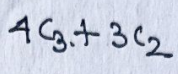
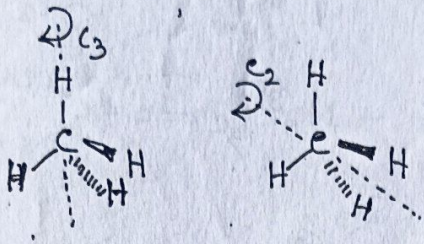
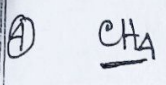
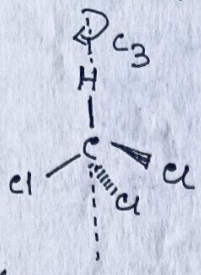
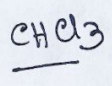
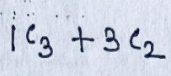
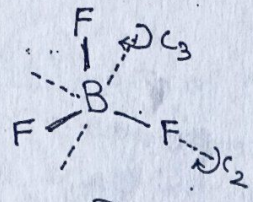
If a molecule is rotated around an appropriate imaginary axis by an angle of $360/n$ and arrives at an arrangement indistinguishable from the original, the axis is called an n -fold simple or proper axis of symmetry. The axis is designated C_n and the operation is called a C_n operation (the operation if repeated n times leads to an orientation identical with original). The presence or absence of C_n ($n > 1$) does not have any effect on the optical activity of a molecule.

Examples:

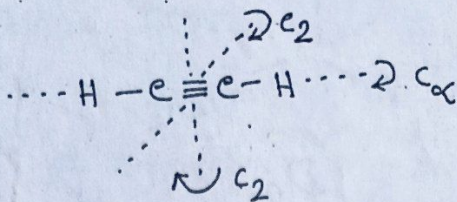


N.B: certain operations are done to find out the symmetry of a molecules are known as symmetry operation.. e.g. rotation, reflection, inversion and rotation-reflection together will known as symmetry operation.

Q1 v.04 Mention the operations performed to study the symmetry of a molecule. What do you mean by the terms 'symmetry of the 1st kind' & 'symmetry of the second kind'. Give example of each in terms of the element of symmetry.

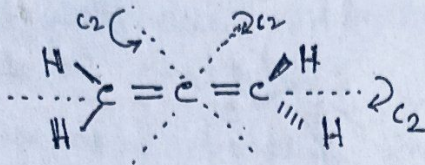


⑩ C_2H_2



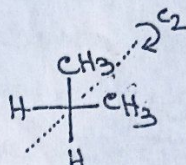
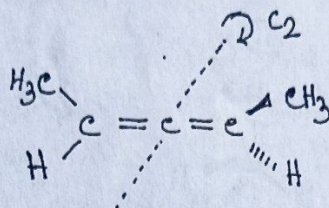
$C_\infty \perp \infty C_2$

⑪ Allene



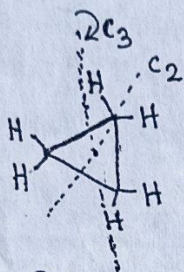
$C_2 \perp 2 C_2$

⑫ Dimethyl allene



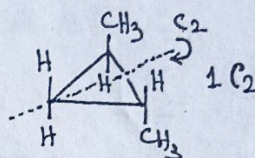
$1 C_2$

⑬ C_3H_6
cyclopropane



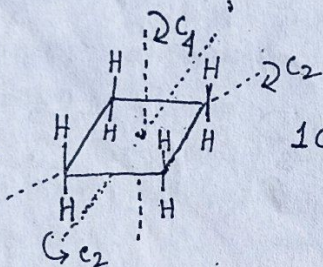
$1 C_3 \perp 3 C_2$

N.B.



$1 C_2$

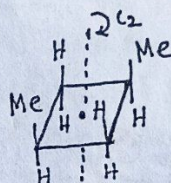
⑭ C_4H_8
cyclobutane



$1 C_4 \perp 4 C_2$

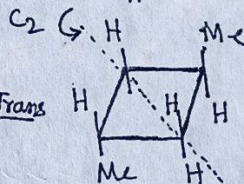
N.B.

* cis



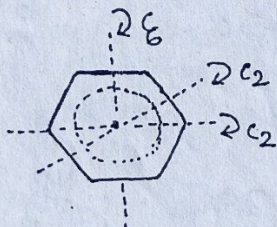
$1 C_2$

* Trans

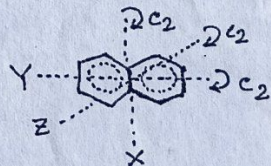


$1 C_2$

⑮ C_6H_6



$1 C_6 \perp 6 C_2$



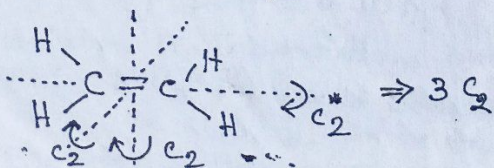
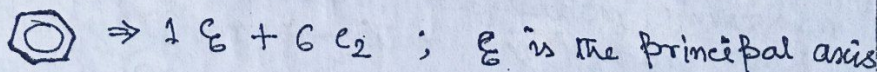
$3 C_2$

Principal axis:

If a molecule possesses C_n axis with different values of n then the C_n axis having maximum value of n (fold) is called the principal axis.

When there are a several C_n axis with same value of n , then the principal axis is one that involves maximum number of atoms of the molecule.

Example



In ethylene the C_2^* axis which involves two C-atoms is the principal axis.

Plane of Symmetry or σ -Symmetry

A plane of symmetry is a plane (imaginary) which divides the molecule into two equal halves, such that one half is mirror image of the other. The plane is called σ -plane and the operation is a σ -operation. (It should be remembered that every planar molecule necessarily has a plane of symmetry, namely the molecular plane).

Examples

- ① H₂O

molecular plane

$1+1 = \sigma$
- ② BF₃

$1+3 = \sigma$
- ③ NH₃

$3 = \sigma$
- ④ CCl₄

$6 = \sigma$
- ⑤ C₂H₄

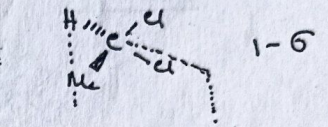
$1+2 = \sigma$
- ⑥ cis-2-butene

$1+1 = \sigma$
- ⑦ Allene

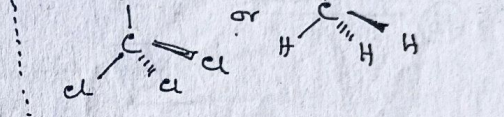
$2 = \sigma$
- ⑧ Acetonitrile

$3 = \sigma$

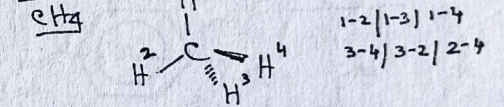
1,1-Dichloro ethane

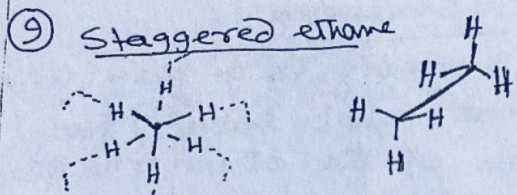


Similarly

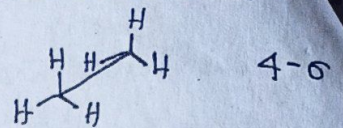


Similarly

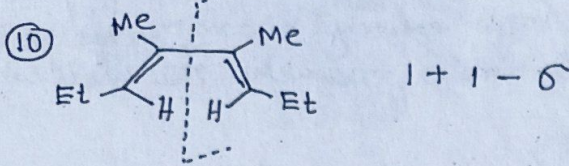




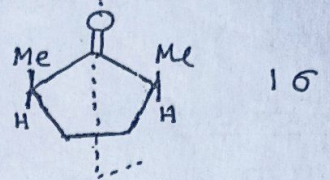
Eclipsed ethane



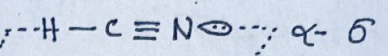
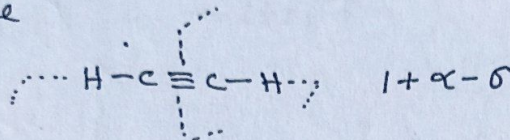
Similarly - Eclipsed C_2Cl_6



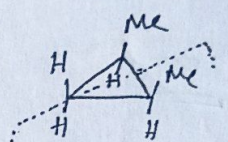
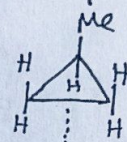
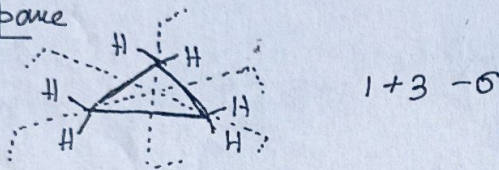
cis-2,5-Dimethyl cyclo-



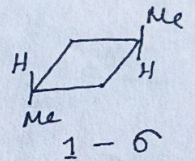
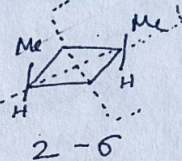
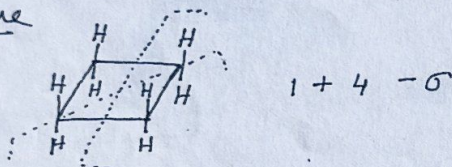
⑪ Acetylene



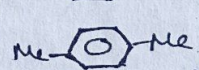
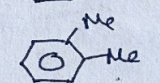
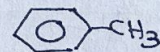
⑫ cyclopropane



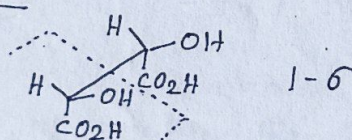
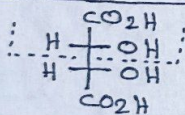
⑬ cyclobutane



⑭ Benzene

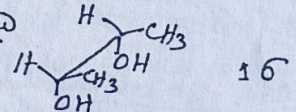


⑮ Meso tartaric acid



* Butane-2,3-diol.

Eclipsed

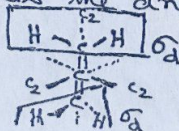
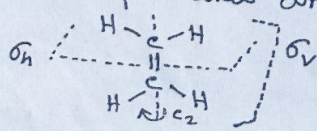


* Plane of Symmetry are Three types -

(a) σ_h - represents reflection in the plane perpendicular to the principal axis and is unique.

(b) σ_v - represents the reflection in the plane containing the principal axis.

(c) σ_d - represents reflection in the plane, which contains the principal axis and bisects the angle between the two C_2

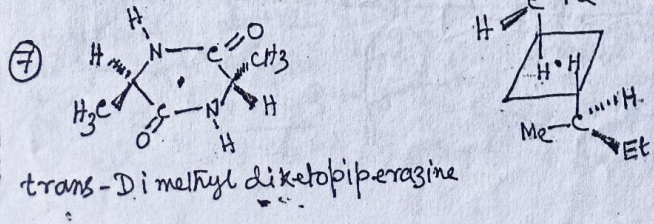
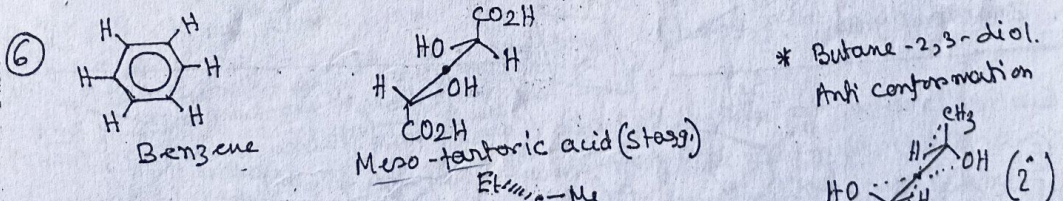
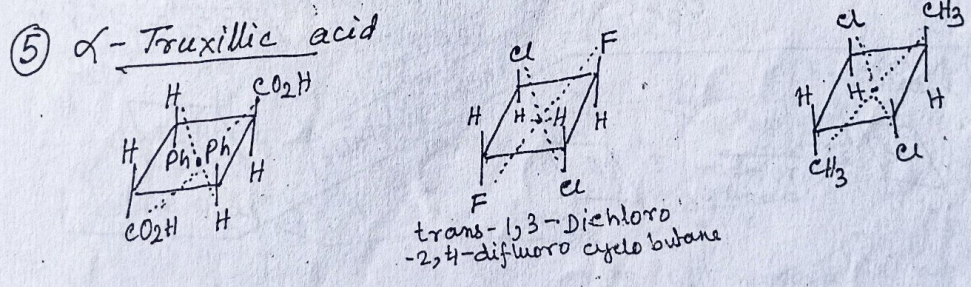
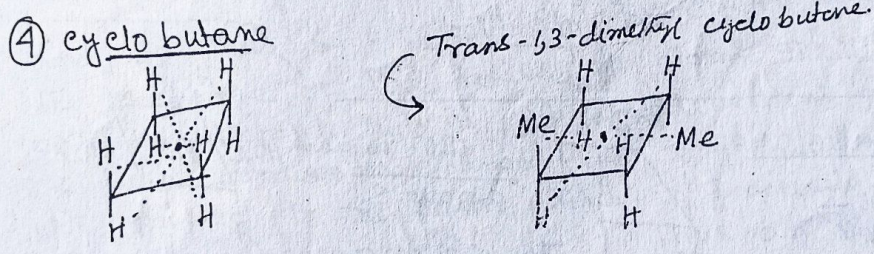
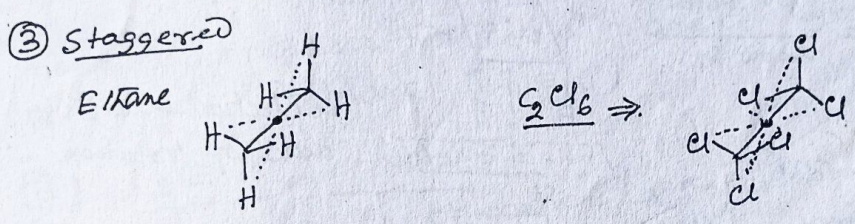
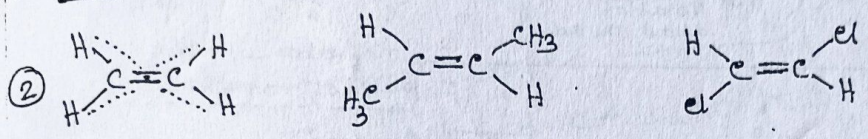
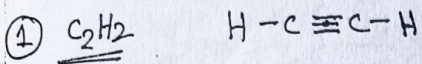


Centre of Symmetry or Inversion centre (i)

N-95

Centre of symmetry or an inversion centre (i) is a point (imaginary) within the molecule such that if an atom (or point) is joined to it and the line extrapolated to an equal distance beyond, it encounters an equivalent atom (or point). There can be only one inversion centre in a molecule.

Examples



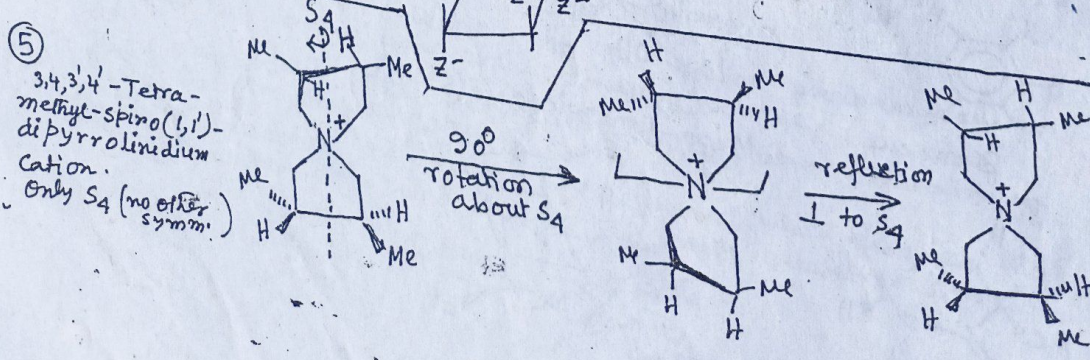
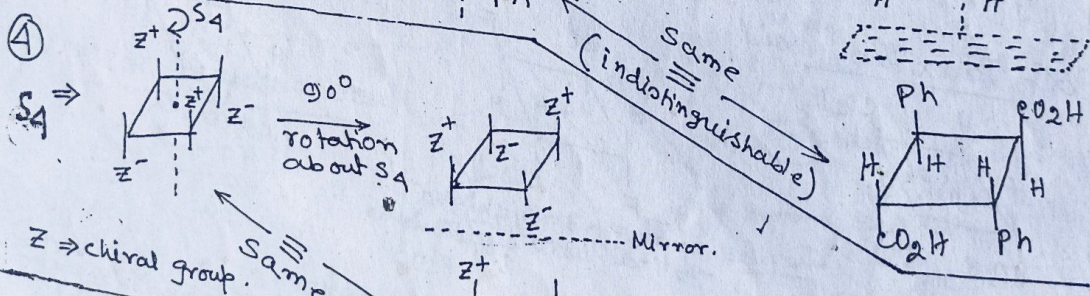
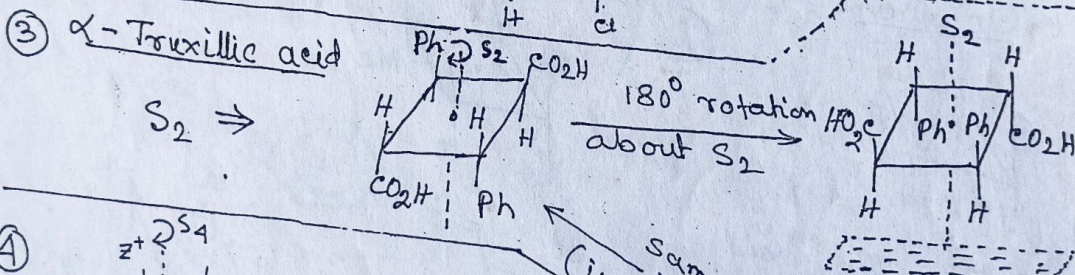
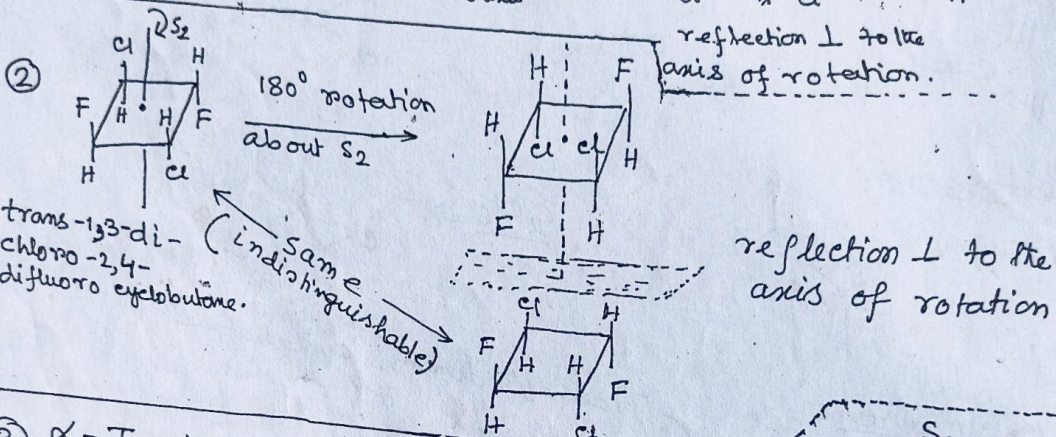
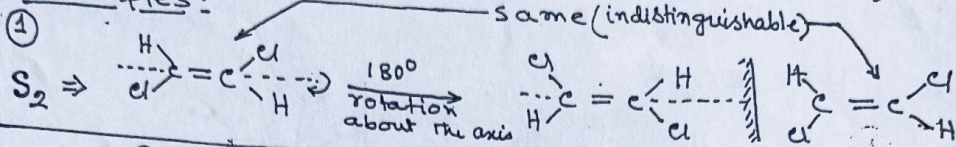
Alternating axis of Symmetry (S_n):

or Rotation-Reflection symmetry or improper axis of Symmetry

CO2

A molecule possesses an alternating axis of symmetry (S_n) of n -fold (or order) if rotation of the molecule about the axis by $360^\circ/n$ followed by reflection through a plane perpendicular to this axis produce a structure which is indistinguishable with the original. (The order of the two operations may be reversed without change in the result.)

Examples:

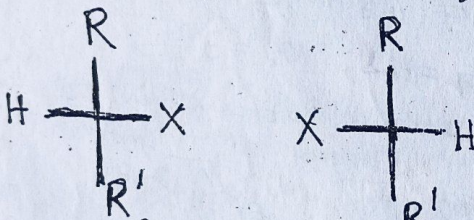


CONFIGURATION

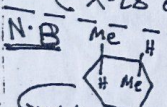
Configuration* of a stereoisomer is the exact arrangement of atoms or groups in space about a rigid (double bond or ring system) or dissymmetric (chiral atom) part of the molecule. The stereoisomers differing in configurations must be properly designated for their stereochemical identities. Two different methods are in use for this purpose. (i) D, L System (ii) R, S-system.

Fischer's D and L nomenclature

D, L System of nomenclature of the compounds having chiral centres was introduced by Fischer. In this system a molecule of the type $RCHXR'$ is written in Fischer projection with main longest chain, $R-C-R'$ as vertical chain with $C-1$ carbon (IUPAC) at the top. Then if X is on the right side of the horizontal line, the designation used is **D** and when X is on the left, it is called **L**.



$X \Rightarrow$ hetero atom,
(except carbon and hydrogen),
or any negative group e.g. $Cl, Br, -OH, -NH_2$ etc.

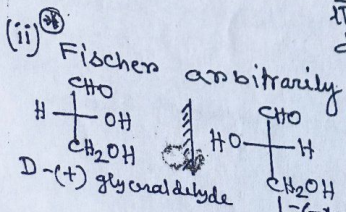


Relative confign is trans but two enantiomers have different absolute confign.*

(i) Configuration

Absolute: It is the actual orientation of atoms/groups in space about a chiral atom and are usually determined by X-ray diffraction technique. It is designated by R & S; D & L. (The sign of rotation of an enantiomer is not related to its confign. d-lactic acid $\xrightarrow{\text{methylation}}$ L-methyl lactate. $\left. \begin{array}{l} D \neq d \\ L \neq l \end{array} \right\}$ Same absolute confign but direction of optical rotation is different)

Relative: It depicts the relationship between the confign of two diastereoisomers, and is designated by cis & trans; Threo & erythro; Syn & anti



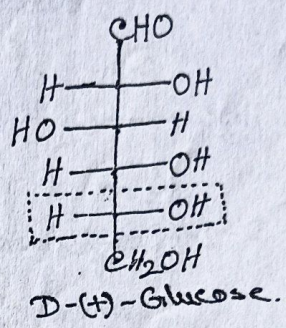
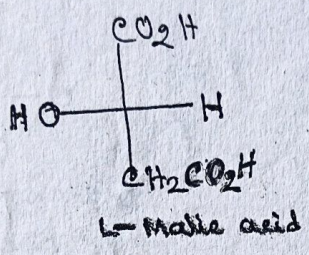
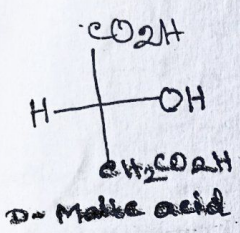
group on stereocentre on the right of projection related to D-(+)-glyceraldehyde were assigned the D confign & its mirror image is L confign.

Rosanoff modified the system and suggested projection nomenclature according to the following convention:-

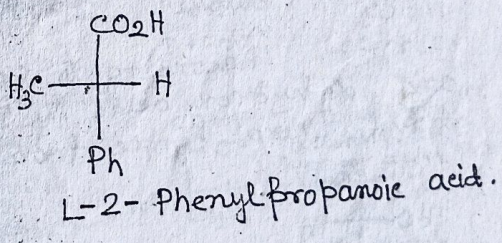
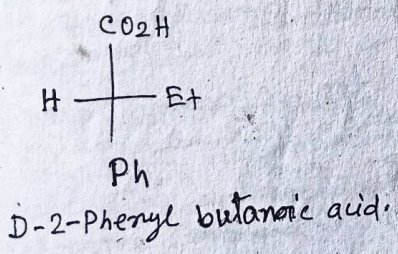
(i) The molecule is written following the F.P formula i.e. longest C-chain placed vertically and most highly oxidised end of the chain is placed at the top.

(ii) If in the projected structure, the negative group (X) at the bottom most (highest-numbered) chiral centre is at the right hand, the molecule is given D-configuration and if it is on the left, the molecule is given L-configuration.

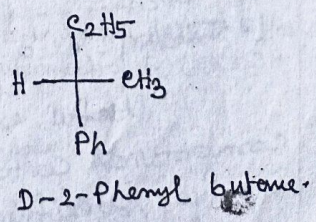
Examples



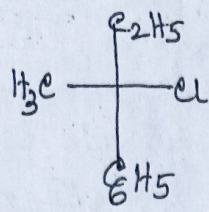
α -Phenyl butyric acid ($\text{HO}_2\text{C}-\text{CH}(\text{Ph})\text{CH}_2\text{CH}_3$) can not be written as longest chain vertically along with the most oxidised group at the top. In such cases, conventionally C-1 according to IUPAC nomenclature should be placed at the top to use D,L system.



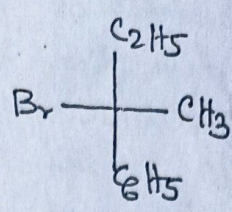
When the chiral centre contains a ring system, then total number of C-atoms including the ring are taken into consideration to write the main chain in F.P. for example when Ph-group is attached to the chiral centre then it is generally placed at the lower vertical bond in F.P. eg.



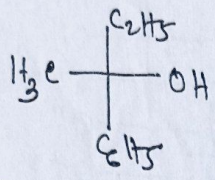
When chiral centre does not contain atom as one of the ligand then D/L naming depends on the orientation of the more electronegative group. e.g.



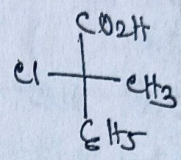
D-2-chloro-2-phenylbutane



L-2-Bromo-2-phenylbutane.

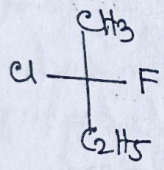


D-2-Phenylbutan-2-ol

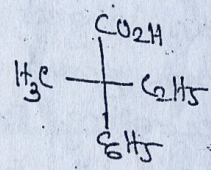


L-2-chloro-2-Phenylpropanoic acid.

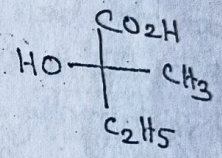
When the chiral centre contains two different substituents of comparable electronegativity then D/L may be used separately for each chiral centre.



2L-chloro-2D-fluoro-butane

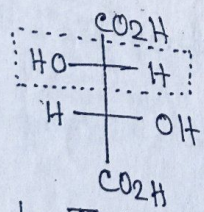


2D-Ethyl-2L-methyl-2-Phenyl-butanoic acid

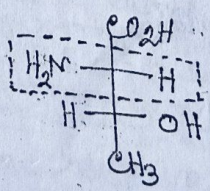


2L-Hydroxy-2D-methylbutanoic acid.

According to convention for α -amino acid and α -hydroxy acids the D,L notation is used taking first chiral centre from the top. e.g.

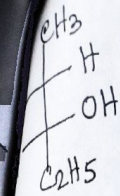


L-Tartaric acid

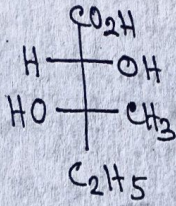


L-Threonine

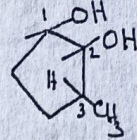
Useful extension of the D,L nomenclature to compounds containing more than one chiral centre involve specifying each of the chiral centres by D,L notations.



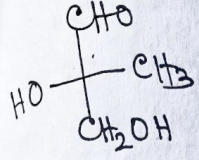
pentane-2L,3D-diol



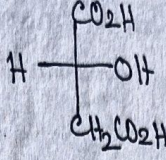
2D-Hydroxy-3D-methyl-3L-hydroxy pentanoic acid



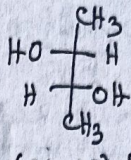
3D-Methylcyclopentane-1D,2D-diol.



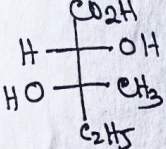
2L-Hydroxy-2D-methyl-3-hydroxy propanal



D-2-Hydroxybutandioic acid.



(2L,3D)-Butenediol.

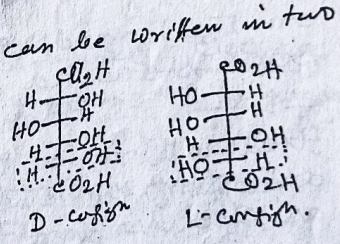


(2D,3L)-Dihydroxy-3D-methylpentanoic acid.

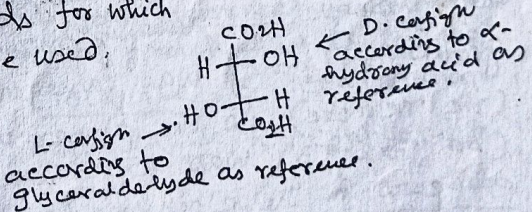
Shortcomings of D,L-system

(i) In sugars, the symbol D or L specifies the configuration of the bottom most chiral centre only, while the config of the remaining chiral centres are to be memorised from the trivial name of the concerned sugar.

(ii) Glucaric acid (or other saccharic acid) can be written in two different Fischer projection. According to convention of nomenclature of sugars, the same glucaric acid may be designated either D compd. or L compd.



(iii) In case of tartaric acids for which both D & L designations may be used, depending on whether the reference compound is glyceraldehyde or a α -hydroxy acid.



Q. Give the D/L nomenclature of the following compounds
 (i) D-2-Hydroxybutanedioic acid (ii) D-2-Phenyl-2-butanol (iii) 2D-Ethyl-2L-methyl-2-Phenylbutanoic acid. (iv) (2L,3D)-Butenediol (v) (2D,3L)-Dihydroxy-3D-methylpentanoic acid.

Q. Draw Fischer projection of the following compds:

- (i) L-2-Phenyl-2-butanol
- (ii) Butane-2L,3D diol
- (iii) D-glyceraldehyde.

R, S - System of nomenclature

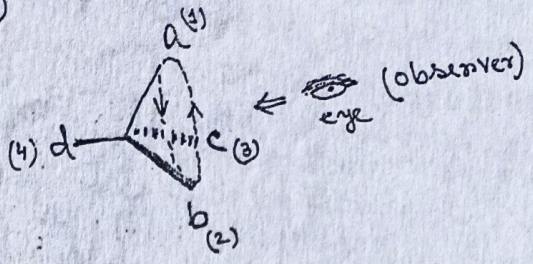
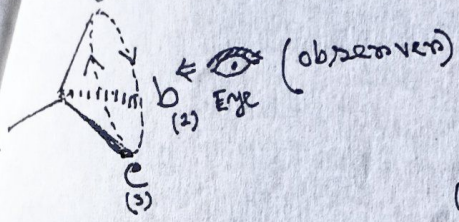
Since the D/L system of assigning configurational nomenclature is based on glyceraldehyde as reference compound, therefore it was not found to be suitable for molecules not related with a particular glyceraldehyde. The system also suffer from various shortcomings as discussed earlier. For this reason another system which is more generalised was developed by Cahn, Ingold & Prelog (CIP) to describe the configurations of stereoisomers having chiral centres, and is commonly known as R, S - system of nomenclature.

Assignment of R, S - configuration is done by the application of two rules -

- (a) the sequence rule (constitute of several standard subrules)
- (b) the chirality rule.

According to the sequence rule the four groups attached to a chiral centre are arranged in a priority sequence e.g. $a > b > c > d$ ('a' having the highest priority and 'd' the lowest) on the ligands may be numbered $1 > 2 > 3 > 4$ by some standard subrules. (discussed later).

Then by chirality rule one group is fixed with respect to the observer (either in front or remote) and the three others, appearing in a plane, are looked as clockwise or anticlockwise in a specified priority sequence, usually highest to lowest. Originally group d (or 4) was assumed fixed at the opposite (i.e. remote) to the observer, then movement $a \rightarrow b \rightarrow c$ (or $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$) was examined. If the arrangement appears in the clockwise (right-handed) direction, the configuration is R (R from rectus, Latin for right), and if the arrangement appears in the anticlockwise (left handed) direction, the configuration is 'S' ('S' from sinister, Latin for left).



$a \rightarrow b \rightarrow c$
 $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$

clockwise
'R' configuration

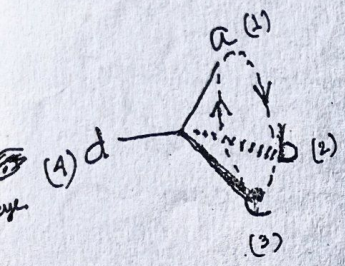
$a \rightarrow b \rightarrow c$
or $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$

Anticlockwise
'S' configuration

It may be called as A/B (+)

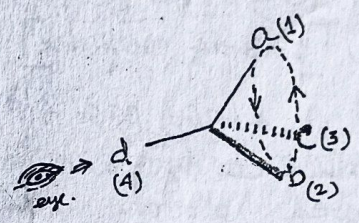
- 4 - stands for lowest priority group (here it is d)
- B - stands for Back (w.r. to eye)
- + stands for correct i.e. movement of groups from highest to lowest priority - clockwise 'R'; anticlockwise 'S'.

Now looking from the side of group d, the arrangement $a \rightarrow b \rightarrow c$ would appear just the opposite.



$a \rightarrow b \rightarrow c$
or $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$

Anticlockwise
'R' configuration



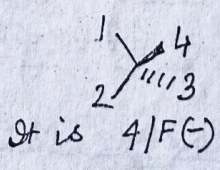
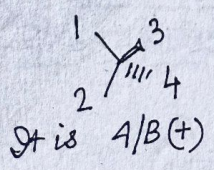
$a \rightarrow b \rightarrow c$
or $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$

clockwise
'S' configuration

It may be called as A/F (-)

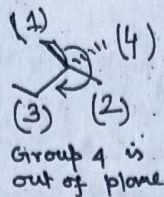
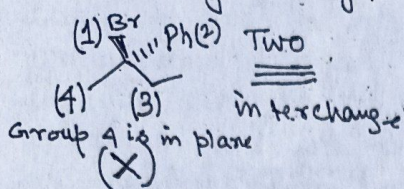
- 4, stands for lowest priority group (atom)
- F, stands for Front
- stands for incorrect i.e. movement of groups from highest to lowest, clockwise - 'S' configuration. Anticlockwise 'R' configuration.

The above A/B(+) and A/F(-) rules work well when group A (or d) is out of plane e.g.



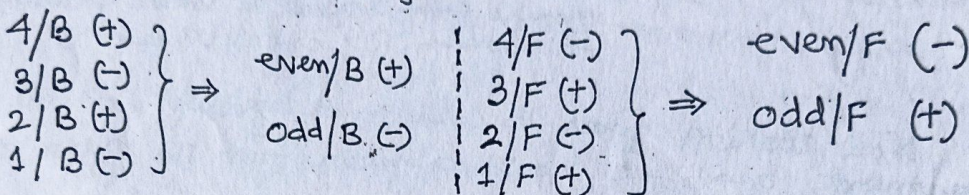
If group A (or d) appears in the plane this can be

brought to out of plane (at α or β position) by two interchange e.g.



It is 4/B (+)
 $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$ clockwise
 R-configuration.

Alternately taking any out-of-plane group as reference and noting the downward arrangement of the other three groups, naming could be made as follows -



So the above compound (X) is R by $2/B (+)$ [$1 \rightarrow 3 \rightarrow 4$ clockwise] or by $1/F (+)$ [$2 \rightarrow 3 \rightarrow 4$ clockwise]

$4/B (+)$ and $4/F (-)$ rules are sufficient to determine configuration of chiral centres. This can be illustrated latter.

Sequence rules / Standard Subrules

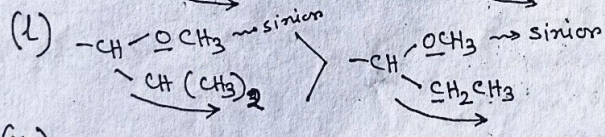
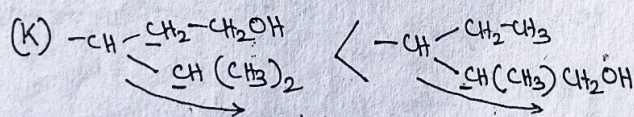
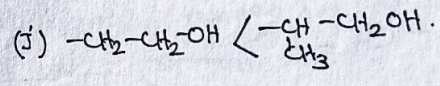
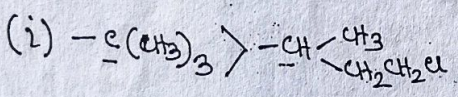
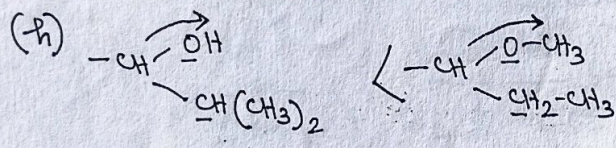
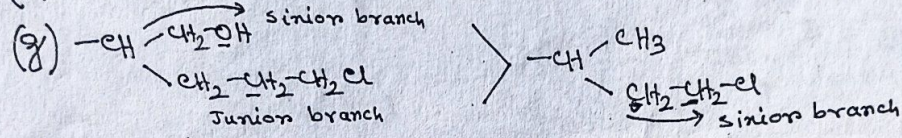
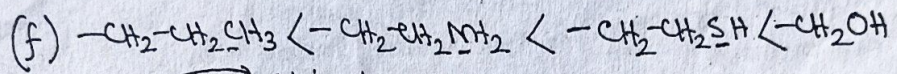
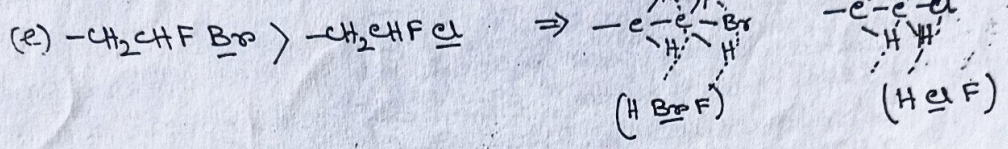
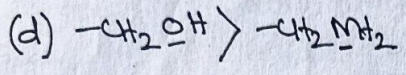
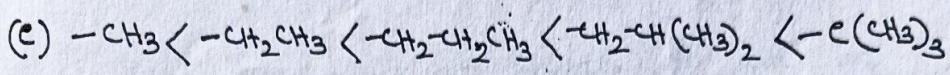
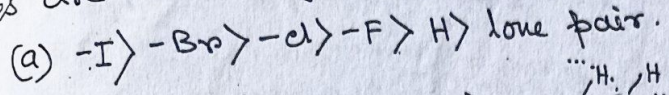
The standard subrules which determine the priority order are six in number. They must be applied one after the other in the order stated below:-

- (0) Nearer end of an axis on a plane precedes farther end (Proximity rule; applicable for axially chiral molecules)
- ① Higher atomic numbers precedes lower,
 e.g. $I > Br > Cl > F$; $S > O > N > C > H$
- ② Higher atomic mass numbers precedes lower,
 e.g. $T > D > H$ $O^{18} > O^{16}$
- ③ Cis precedes trans; and Z precedes E.
- ④ Like pair R, R or S, S precedes unlike pair R, S or S, R.
- ⑤ R precedes S; and M precedes P.

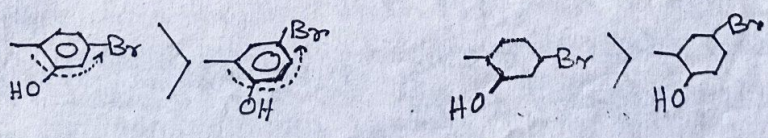
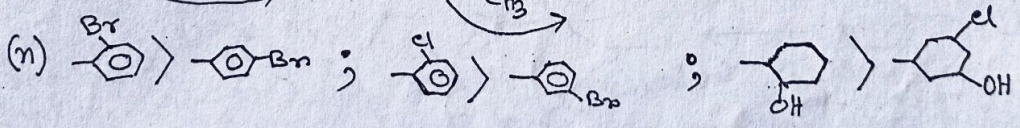
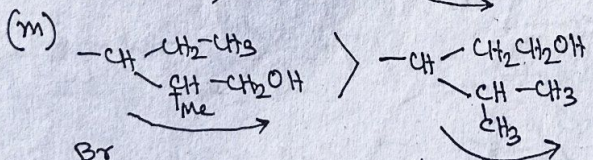
If the four atoms directly attached to the chiral centre are different, priorities depends on atomic number, the

two

of higher atomic number is assigned higher priority.
 When two or more atoms directly attached to the chiral centre are the same, then the atomic numbers of next sets of atoms in the unassigned groups are taken into consideration. This outward exploration is continued until a decision can be made. The priorities are then assigned at the first point of difference. e.g

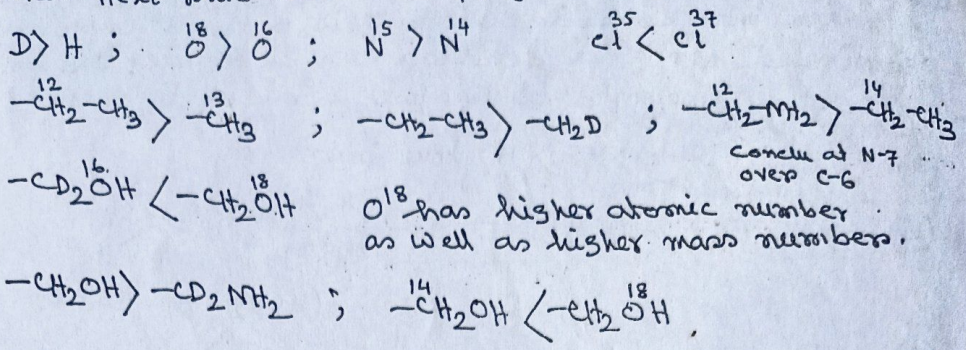


senior branch same. prior branch does not decide, so the other branch to be considered.

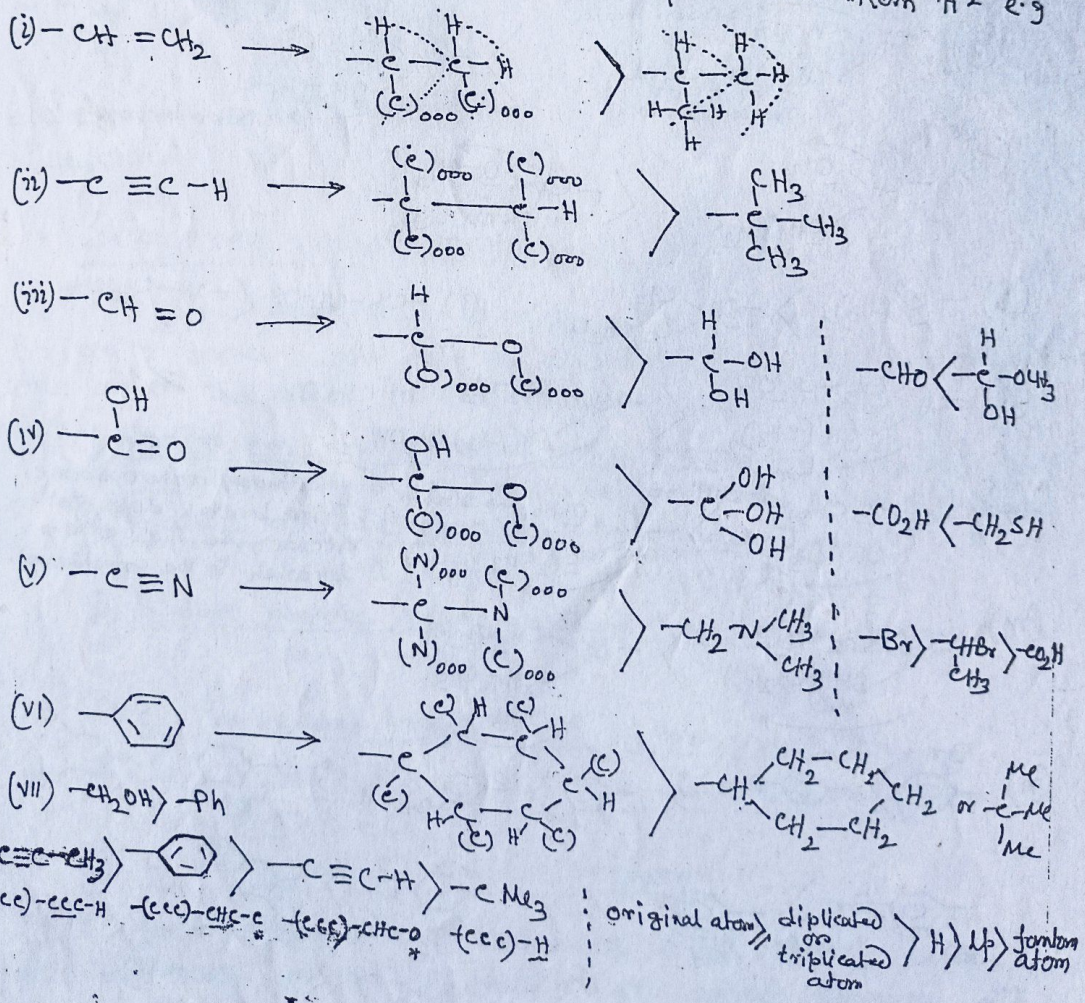


Atoms
-H
-N

(O) If two atoms are isotopes of the same element the atom of higher mass number has the higher priority. It may be noted that unless one rule is completely exhausted next rule does not apply.



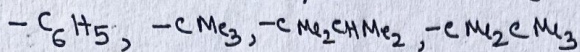
(P) In case of double or triple bond, both atoms are considered to be duplicated or triplicated from both sides of the multiple bond. The duplicated atoms are placed within parentheses and except for H-atom, other duplicated atoms are made tetraligated by phantom atom (0) having atomic number zero and have lower priorities than H - e.g



Atoms and groups with increasing priority

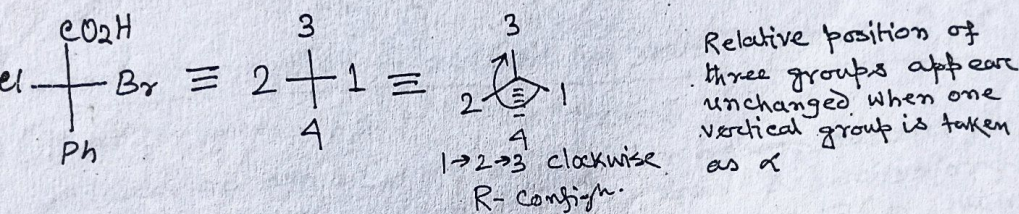
- $-I > -Br > -Cl > -SO_2R > -SOR > -SR > -SH > -F > -OCOR > -OR > -OH$
 $-NO_2 > -NO > -M(COR) > -NR_2 > -MR > -NH_2 > -CX_3 > -COX > -CO_2R$
 $-CO_2H > -COMH_2 > -COR > -CHO > -CH_2OH > -CH(OH)R > -CH_2OH$
 $-C \equiv CR > -C \equiv CH > -C \equiv CH > -CR=CR_2 > -CR_3 > -CHR_2 > -CH_2R$
 $-CH_3 > D > H > \text{ lone pair.}$

Q] Arrange in order of precedence (CIP rules)

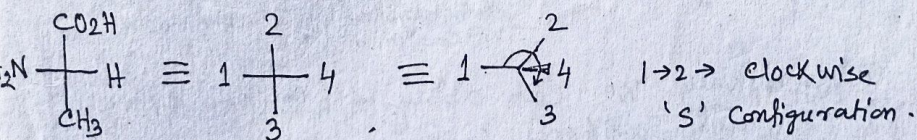
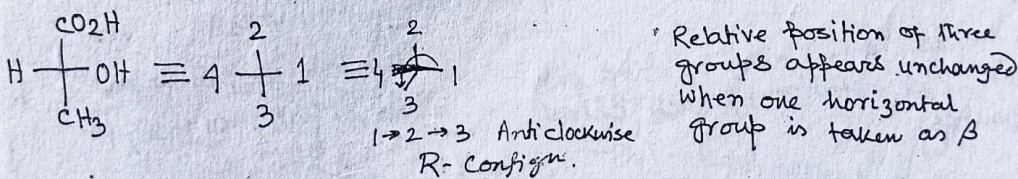


R, S nomenclature of Structure in Fischer Projection

In the F.P., if the group d or 4 (lowest priority) is in either of the vertical bonds (below the plane of the paper) we can apply 4/B(+) mnemonic. e.g

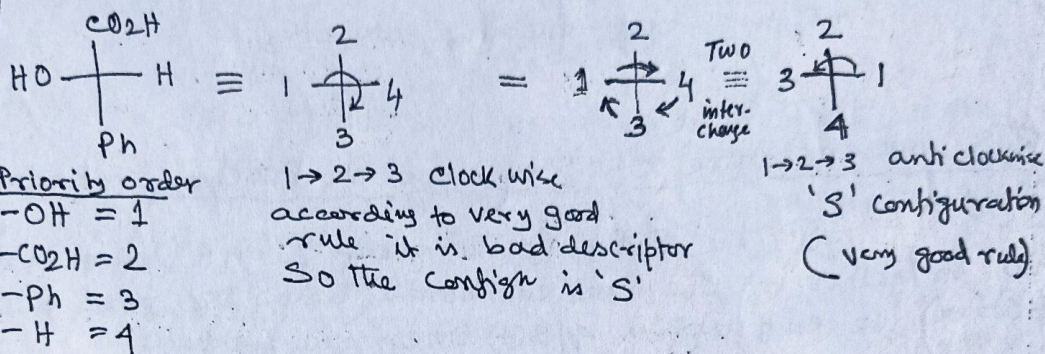


Again, if the group d or 4 (lowest priority) is in either of the horizontal bonds (above the plane of the paper) we can apply 4/F(-) mnemonic. e.g



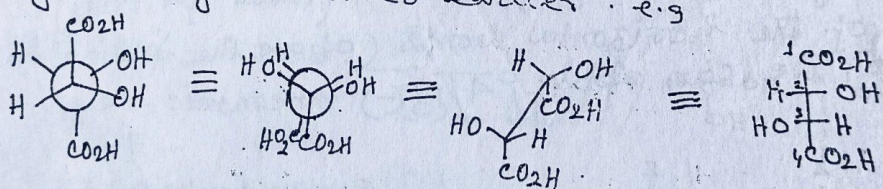
This is exactly equivalent to another simple procedure which is known as very good method. Very good stands for vertical good. Which means, if 'd' or 4 is on the vertical line in F.P (it does not matter whether it is at the top or at the bottom), the sequence

gives the correct description i.e. $a \rightarrow b \rightarrow c / 1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$.
 (without d/4) clockwise gives 'R' and anticlockwise gives 'S' configuration. If on the other hand 'd' or 4 is on the horizontal line, the sequence gives the wrong answer and the descriptor assigned on this basis should be reversed i.e. $a \rightarrow b \rightarrow c / 1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$: clockwise gives 'S' and anticlockwise gives 'R' configuration. e.g.

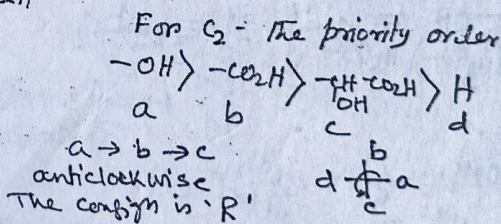


R, S nomenclature in Newman & Sawhorse Projection

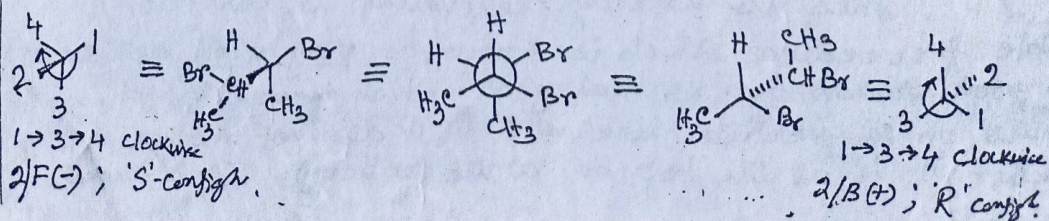
Determination of R, S configuration of a stereoisomer represented by Newman or sawhorse projection is best carried out by transforming Newman to Fischer projection through Sawhorse projection by the way described earlier. e.g.



Thus it is easy to find out the R, S notation of each chiral centre.

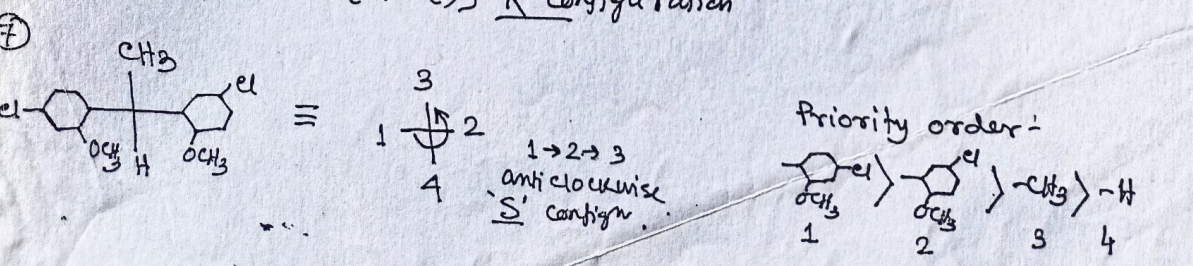
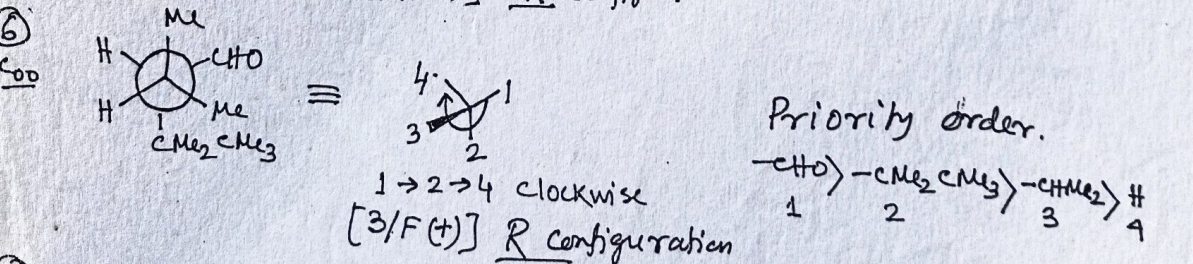
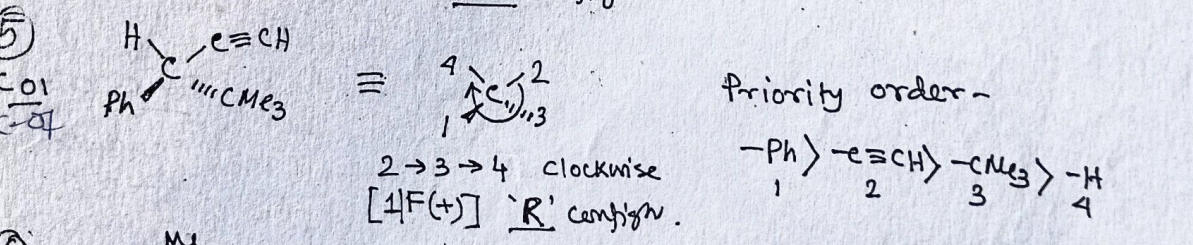
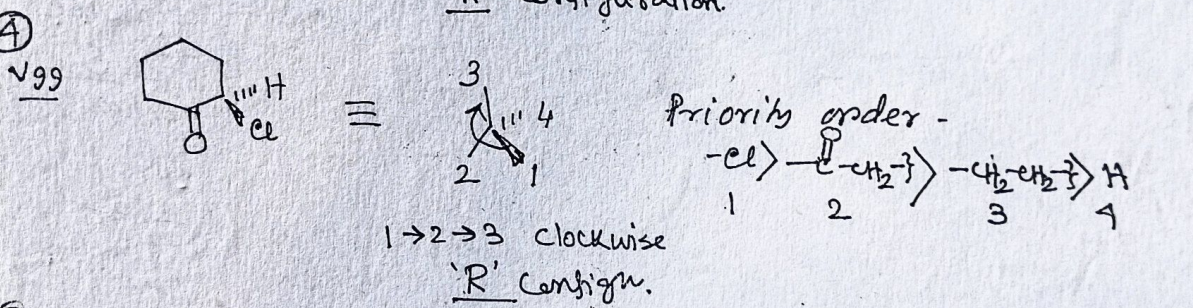
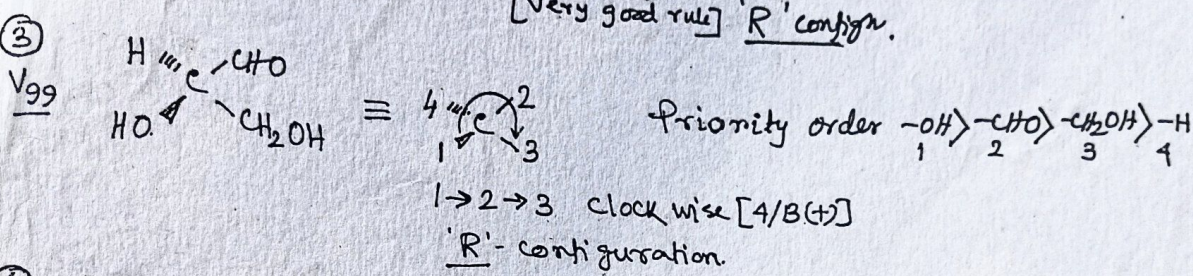
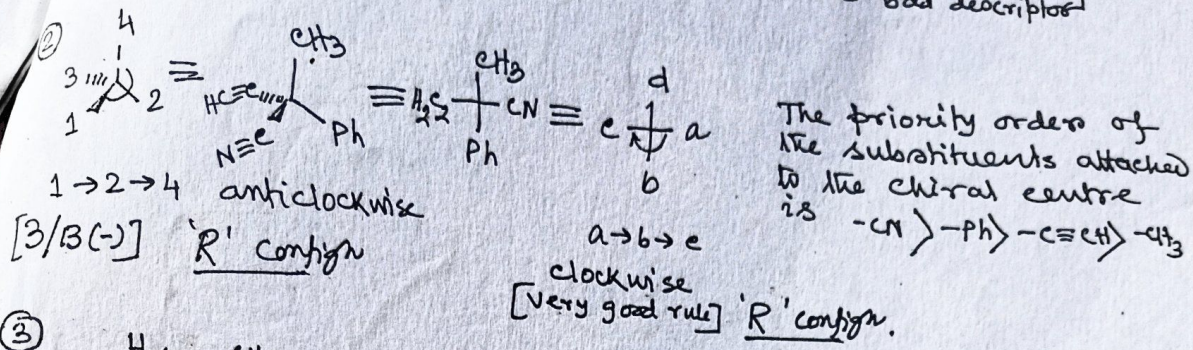
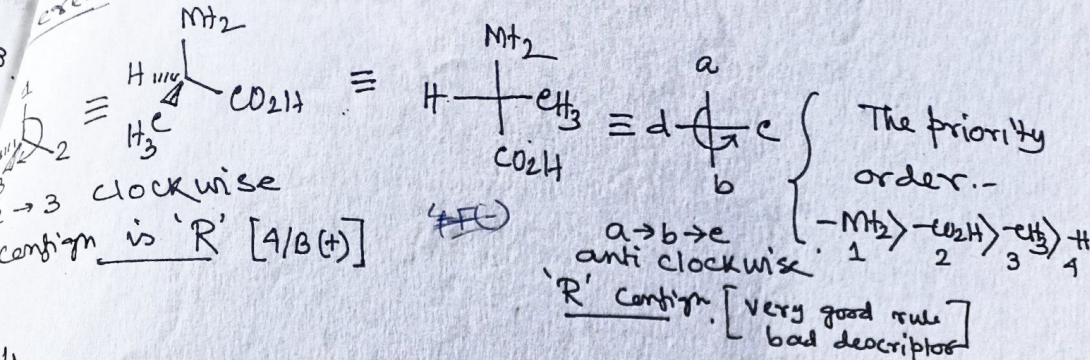


Alternatively we can apply 4/B(+) and 4/F(-) rule in Newman and Sawhorse projection easily. e.g.

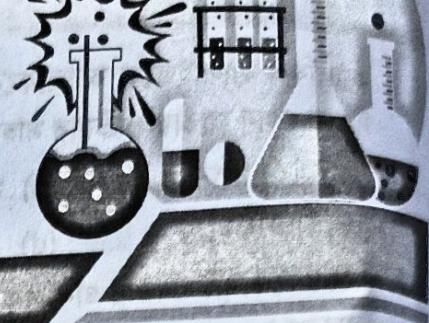


examples

clockwise gives
on the
we are
re-



অ্যালিফ্যাটিক হাইড্রোকার্বন



Aliphatic Hydrocarbons

At a Glance

Functional group approach for the following reactions (preparations and reactions) to be studied in context to their structures.

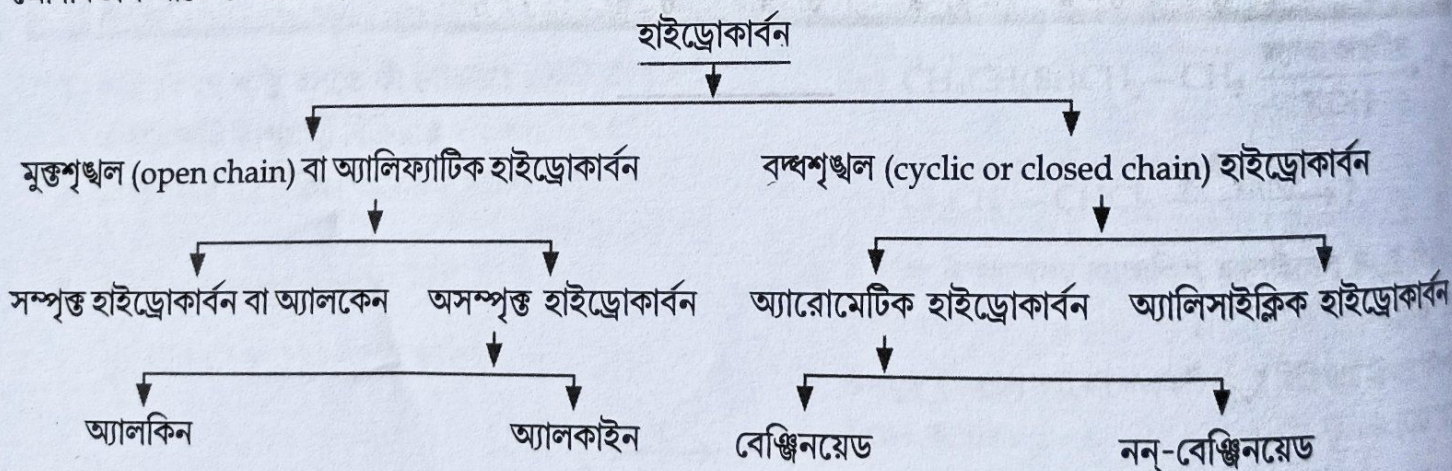
■ **Alkanes** : (up to 5 Carbons). **Preparation** : Catalytic hydrogenation, Wurtz reaction, Kolbe's synthesis, from Grignard reagent. **Reactions** : Mechanism for free radical substitution : Halogenation.

■ **Alkenes** : (up to 5 Carbons). **Preparation** : Elimination reactions : Dehydration of alcohols and dehydrohalogenation of alkyl halides; *cis* alkenes (partial catalytic hydrogenation) and *trans* alkenes (Birch reduction). **Reactions** : *cis*-addition (alkaline $KMnO_4$) and *trans*-addition (bromine) with mechanism, addition of HX [Markownikoff's (with mechanism) and anti-Markownikoff's addition], hydration, ozonolysis, oxymercuration-demercuration and hydroboration-oxidation reaction.

■ **Alkynes** : (up to 5 Carbons). **Preparation** : Acetylene from CaC_2 and conversion into higher alkynes; by dehalogenation of tetrahalides and dehydrohalogenation of vicinal dihalides. **Reactions** : Formation of metal acetylides, addition of bromine and alkaline $KMnO_4$, ozonolysis and oxidation with hot alkaline $KMnO_4$.

সূচনা (Introduction) :

জৈব রসায়নে হাইড্রোকার্বন খুবই গুরুত্বপূর্ণ অংশ। হাইড্রোকার্বন বলতে সেই সমস্ত জৈব যৌগকে বোঝায় যে সমস্ত জৈব যৌগ কেবলমাত্র কার্বন এবং হাইড্রোজেন দ্বারা গঠিত। গঠনমূলক সংকেতের ভিত্তিতে হাইড্রোকার্বনগুলির শ্রেণিবিভাগ নীচে দেখানো হল—



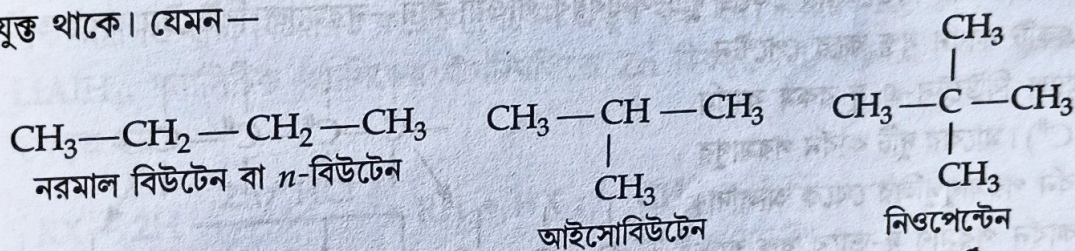
এই অধ্যায়ে অ্যালিফ্যাটিক হাইড্রোকার্বনের গঠন, শ্রেণিবিভাগ এবং রাসায়নিক সক্রিয়তা নিয়ে আলোচনা করা হল।

অ্যালিফ্যাটিক শব্দটি গ্রিক শব্দ অ্যালিফার (Aleiphar) থেকে এসেছে, যার অর্থ ফ্যাট। অ্যালিফ্যাটিক হাইড্রোকার্বনকে প্রধানত তিনটি শ্রেণিতে ভাগ করা যায়—① অ্যালকেন (Alkanes), ② অ্যালকিন (Alkenes) ও ③ অ্যালকাইন (Alkynes)।

সম্পৃক্ত, মুক্ত-শৃঙ্খল হাইড্রোকার্বনকে অ্যালকেন বলা হয়। এরা একই সমগণীয় শ্রেণীভুক্ত, যার সাধারণ আণবিক সংকেত C_nH_{2n+2} । এই পর্যায়ে প্রথম সদস্য মিথেন (CH_4)। CH_4 -এর একটি হাইড্রোজেন পরমাণুকে বিভিন্ন কার্যকরী মূলক যেমন, $-COOH$, $-NH_2$, $-OH$ ইত্যাদি দ্বারা প্রতিস্থাপিত করে বিভিন্ন শ্রেণির জৈব যৌগ গঠন করা যায়। কার্বন কাঠামো দীর্ঘতর করে যে-কোনো অ্যালিফ্যাটিক যৌগ উৎপাদনও সম্ভব। রাসায়নিক নিষ্ক্রিয়তার জন্য এদের প্যারাফিন (Parum = অল্প, affinis = আসক্তি) বলা হয়।

নামকরণ (Nomenclature)

অ্যালকেন পরিবারের প্রথম চার সদস্যকে তাদের প্রচলিত নামে চিহ্নিত করা হয়, যেমন—মিথেন, ইথেন, প্রোপেন ও বিউটেন। কারণ IUPAC-এর প্রথম অধিবেশনের (1892) আগেই এদের নামকরণ হয়। পঞ্চম সদস্য থেকে পরবর্তী সদস্যদের নামকরণ, অণুগুলিতে উপস্থিত কার্বন পরমাণুর সংখ্যা অনুযায়ী গ্রিক বা ল্যাটিন ভাষায় লেখা হয়। যেমন—পেন্ট ($n = 5$), হেক্স ($n = 6$), হেপ্ট ($n = 7$) ইত্যাদি। নামের শেষে 'এন'-যুক্ত করে অ্যালকেন যৌগের নামকরণ হয়—পেন্টেন, হেক্সেন, হেপ্টেন ইত্যাদি। সরল কার্বন শৃঙ্খলযুক্ত অ্যালকেনকে নরম্যাল, শাখাযুক্ত অ্যালকেনকে আইসো বা নিও বলা হয়। আইসো-অ্যালকেনের ক্ষেত্রে একটি কার্বন অপর তিনটি কার্বনের সঙ্গে যুক্ত থাকে। আর নিও-অ্যালকেনে একটি কার্বন, চারটি কার্বনের সঙ্গে যুক্ত থাকে। যেমন—

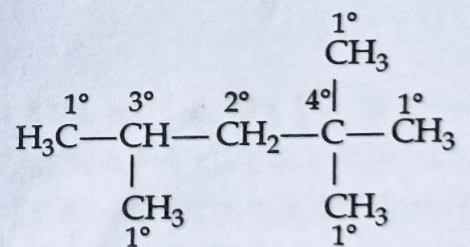


অ্যালকেন অণু থেকে একটি হাইড্রোজেন পরমাণু বিচ্ছিন্ন হলে একযোজী অ্যালকিল মূলক গঠিত হয়। যেমন—মিথাইল, ইথাইল, আইসোপ্রোপাইল ইত্যাদি।

গঠনগতভাবে অ্যালকেনের কার্বন পরমাণু চারপ্রকারের হতে পারে— ① প্রাইমারি কার্বন (1°)—এই কার্বনের সঙ্গে একটি কার্বন পরমাণু যুক্ত থাকে। ② সেকেন্ডারি কার্বন (2°)—এই কার্বনের সঙ্গে দুটি কার্বন পরমাণু যুক্ত থাকে। ③ টারসিয়ারি কার্বন (3°)—এই কার্বনের সঙ্গে তিনটি কার্বন পরমাণু যুক্ত থাকে। ④ কোয়াটারনারি কার্বন (4°)—এই কার্বনের সঙ্গে চারটি কার্বন পরমাণু যুক্ত থাকে।

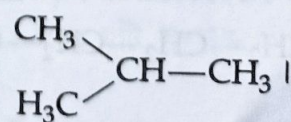
উদাহরণস্বরূপ এগুলিকে পাশের চিত্রে দেখানো হল—

- 5টি প্রাইমারি কার্বন পরমাণু (1°) দ্বারা চিহ্নিত।
- 1টি সেকেন্ডারি কার্বন পরমাণু (2°) দ্বারা চিহ্নিত।
- 1টি টারসিয়ারি কার্বন পরমাণু (3°) দ্বারা চিহ্নিত।
- 1টি কোয়াটারনারি কার্বন পরমাণু (4°) দ্বারা চিহ্নিত।



অ্যালকেনের সমাবয়বতা (Isomerism of Alkanes)

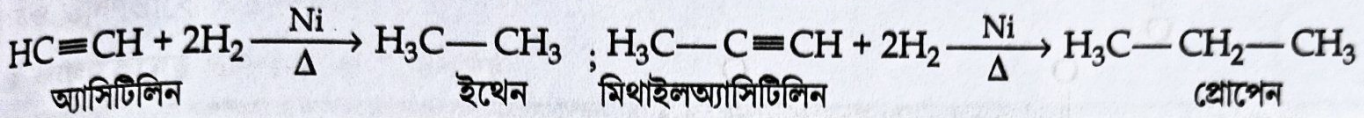
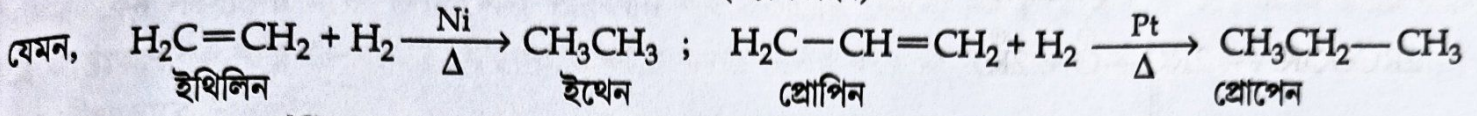
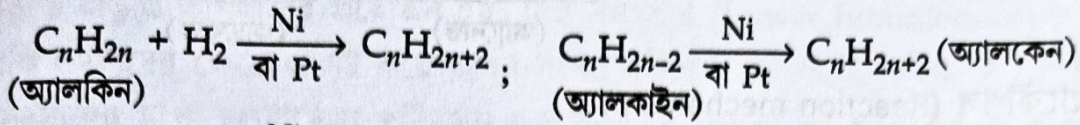
অ্যালকেনে কার্বন পরমাণু সরল অথবা শাখাযুক্ত হওয়ায় একই আণবিক সংকেতবিশিষ্ট একাধিক অ্যালকেন গঠিত হতে পারে। যেগুলিকে অ্যালকেনের সমাবয়ব বলে। আর, এই প্রক্রিয়াকে সমাবয়বতা বলে। মিথেন, ইথেন কিংবা প্রোপেনের সমাবয়ব দেখা যায় না। কিন্তু বিউটেনের ক্ষেত্রে দুটি সমাবয়ব লক্ষ করা যায়—



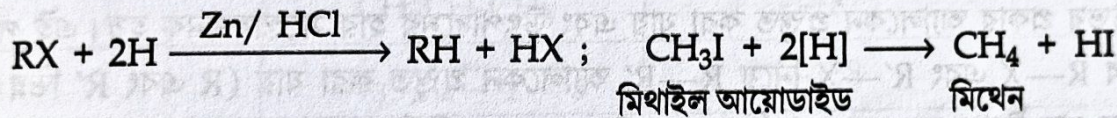
■ নরম্যাল বিউটেন : $CH_3CH_2CH_2CH_3$ এবং আইসোবিউটেন :

অ্যালকেনের সাধারণ প্রস্তুতি (General preparation of alkanes)

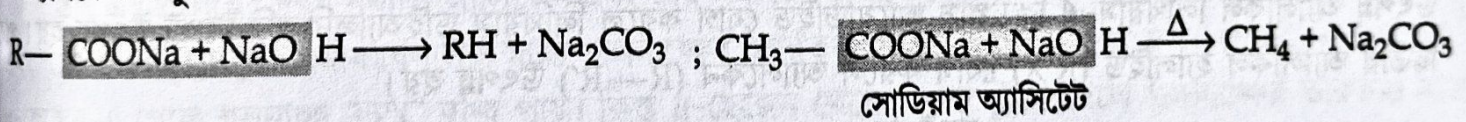
অসম্পৃক্ত হাইড্রোকার্বন থেকে (From unsaturated hydrocarbons) : 300°C তাপমাত্রায় অসম্পৃক্ত হাইড্রোকার্বন এবং হাইড্রোজেনের মিশ্রণকে নিকেল অথবা প্ল্যাটিনাম অনুঘটকের ওপর চালনা করলে অ্যালকেন প্রস্তুত করা যায়।



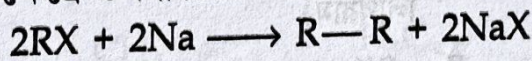
অ্যালকিল হ্যালাইডের বিজারণ (Reduction of alkyl halide) : অ্যালকিল হ্যালাইডকে জিংক এবং লঘু হাইড্রোক্লোরিক অ্যাসিড দ্বারা বিজারিত করে অ্যালকেন প্রস্তুত করা হয়। বিজারক হিসেবে Zn—Cu যুগল (ইথানলে দ্রবীভূত), $LiAlH_4$, অ্যাসিটিক অ্যাসিডের উপস্থিতিতে Zn ছিবড়া, Ni অথবা Pt-এর উপস্থিতিতে H_2 গ্যাস ইত্যাদি-ও ব্যবহৃত হয়।



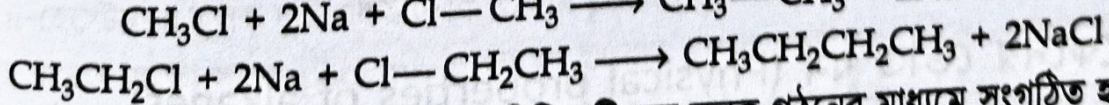
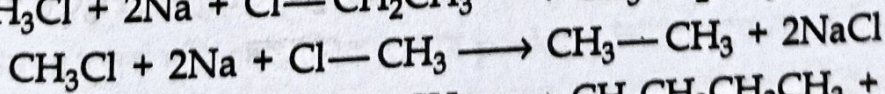
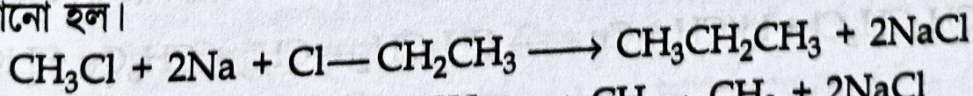
ফ্যাটি অ্যাসিড থেকে (From fatty acid) : ফ্যাটি অ্যাসিডের সোডিয়াম লবণকে সোডালাইম দ্বারা উত্তপ্ত করে অ্যালকেন প্রস্তুত করা যায়।



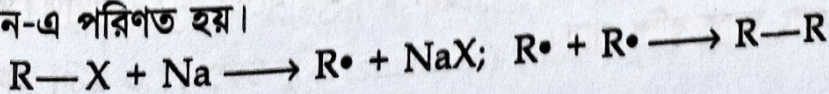
উর্জ বিক্রিয়া (Wurtz reaction) : সাধারণ তাপমাত্রায় নির্জল ইথার দ্রবণে অ্যালকিল হ্যালাইড এবং ধাতব সোডিয়ামের বিক্রিয়ায় অ্যালকেন উৎপন্ন হয়। এক্ষেত্রে উৎপাদনের পরিমাণ অল্প।



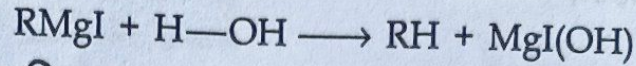
এই পদ্ধতিতে উচ্চতর কার্বন সংখ্যাবিশিষ্ট প্রতিসম (symmetric) অ্যালকেন প্রস্তুত করা যায়, কিন্তু দুটি ভিন্ন ধরনের অ্যালকিল হ্যালাইডের (RX এবং R'X) সঙ্গে সোডিয়ামের বিক্রিয়ায় তিন ধরনের অ্যালকেন গঠিত হতে পারে। এদের মধ্যে আবার স্ফুটনাঙ্কের তারতম্য কম হওয়ায় এদেরকে সহজে পৃথক করা যায় না। এই কারণে প্রতিসাম্য অ্যালকেন প্রস্তুতিতে এই পদ্ধতির সীমাবদ্ধতা রয়েছে। উদাহরণস্বরূপ নীচে মিথাইল ক্লোরাইড এবং ইথাইল ক্লোরাইডের সঙ্গে Na-এর বিক্রিয়া দেখানো হল।



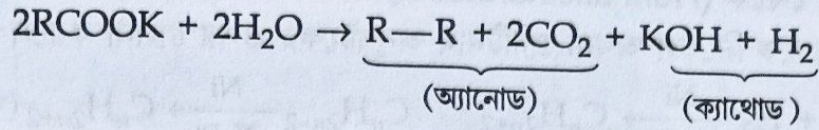
বিক্রিয়ার ক্রিয়াকৌশল (Reaction mechanism) : বিক্রিয়াটি মুক্ত মূলক গঠনের মাধ্যমে সংগঠিত হয়। সোডিয়ামের প্রভাবে $R-X$ সুসমভাবে বিভাজিত হয়ে $R\cdot$ এবং NaX গঠন করে। পরে দুটি $R\cdot$ (অ্যালকোহলের মুক্ত মূলক) পরস্পর যুক্ত হয়ে অ্যালকেন-এ পরিণত হয়।



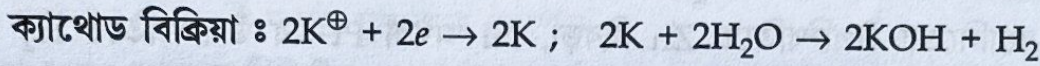
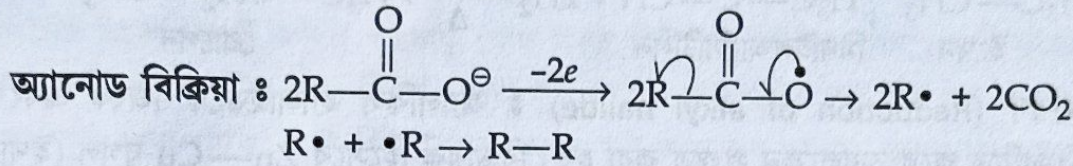
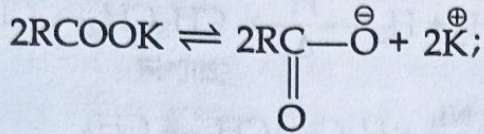
- 5 গ্রিগনার্ড বিকারকের সাহায্যে (By Grignard reagent) : অ্যালকিল ম্যাগনেশিয়াম হ্যালাইডের সঙ্গে জলের বিক্রিয়ায় অ্যালকেন প্রস্তুত করা যায়।



- 6 কোল্‌বের তড়িদ্বিচ্ছেদন পদ্ধতি (Kolbe's electrolysis process) : ফ্যাটি অ্যাসিডের সোডিয়াম বা পটাশিয়াম লবণের শীতল জলীয় দ্রবণকে প্ল্যাটিনাম ইলেকট্রোডের সাহায্যে তড়িদ্বিচ্ছেদন করলে অ্যানোডে অ্যালকেন এবং ক্যাথোডে সোডিয়াম বা পটাশিয়াম হাইড্রক্সাইড উৎপন্ন হয়।

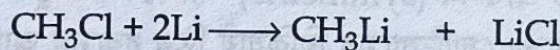
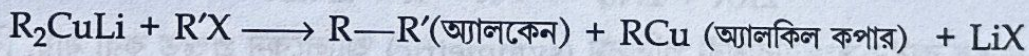
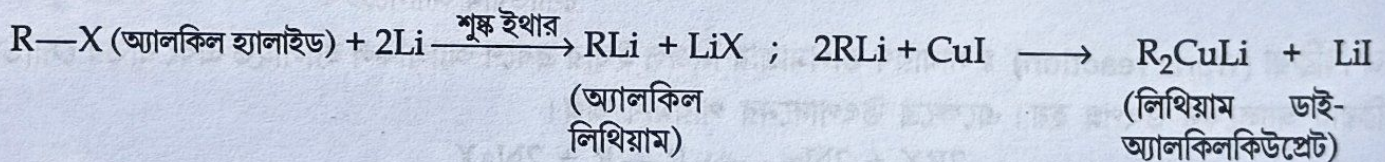


- বিক্রিয়ার ক্রিয়াকৌশল (Reaction mechanism) :

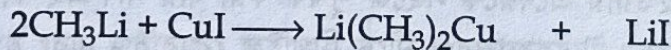


- 7 কোরে-হাউস পশনার সংশ্লেষণ (Corey-House Posner synthesis) : কোরে হাউস পশনার সংশ্লেষণে সুবম এবং অসম উভয় প্রকার অ্যালকেন প্রস্তুত করা যায় এবং উৎপাদনের হার সন্তোষজনক হয়। এই পদ্ধতিতে প্রারম্ভিক পদার্থ হিসেবে R—X এবং R'—X নিয়ে R—R' অ্যালকেন প্রস্তুত করা যায় (R এবং R' ভিন্ন বা অভিন্নও হতে পারে)। প্রথমে শুষ্ক ইথার মাধ্যমে অ্যালকিল হ্যালাইডের সঙ্গে লিথিয়াম ধাতুর বিক্রিয়া ঘটিয়ে অ্যালকিল লিথিয়াম প্রস্তুত করা হয়।

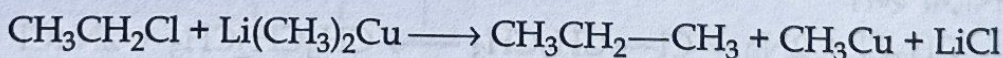
উৎপন্ন অ্যালকিল লিথিয়াম-এ কিউপ্রাস আয়োডাইড যোগ করলে লিথিয়াম ডাইঅ্যালকিলকিউপ্রেট উৎপন্ন হয়। পরে দ্বিতীয় অ্যালকিল হ্যালাইড (R'X) যোগ করলে অ্যালকেন (R—R') উৎপন্ন হয়।



মিথাইললিথিয়াম যৌগ



লিথিয়াম ডাইমিথাইলকিউপ্রেট



প্রোপেন

❧ / রাসায়নিক ধর্ম (Chemical properties)

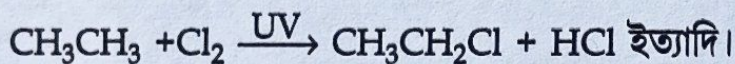
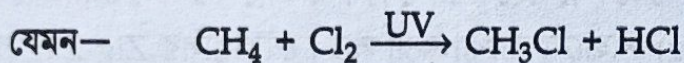
সম্পৃক্ত হাইড্রোকার্বনে কার্বনের অষ্টক পূর্ণ থাকে এবং অষ্টক সম্প্রসারণ ঘটে না বলে এরা সাধারণভাবে নিষ্ক্রিয় হয়। উচ্চচাপ বা অধিক তাপমাত্রায় বিক্রিয়াগুলি সংগঠিত হয়।

■ **প্রতিস্থাপন বিক্রিয়া (Substitution reaction) :** কার্বন-কার্বন বন্ধনের চেয়ে কার্বন-হাইড্রোজেন বন্ধন দুর্বল হওয়ায় 'H'-পরমাণু অন্য পরমাণু বা গ্রুপ দ্বারা প্রতিস্থাপিত হয়।

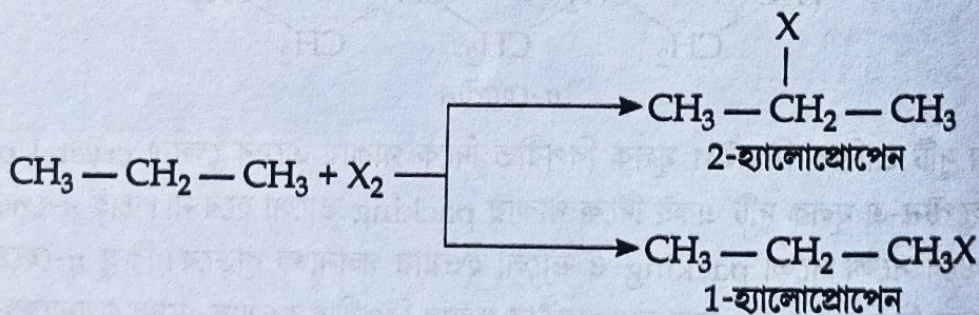
❶ **হ্যালোজিনেশন (Halogenation) :** বিচ্ছুরিত আলোর উপস্থিতিতে এক বা একাধিক হাইড্রোজেন পরমাণু হ্যালোজেন দ্বারা প্রতিস্থাপিত হয়। উজ্জ্বল আলোতে এই বিক্রিয়ার গতি এতটাই বেশি থাকে যে বিস্ফোরণ ঘটেতে পারে। তাই অনুজ্জ্বল আলো ব্যবহার করা হয়। হ্যালোজেনের মধ্যে ক্লোরিন অপেক্ষাকৃত সক্রিয় এবং আয়োডিন অপেক্ষাকৃত নিষ্ক্রিয়। তবে জারক পদার্থ যেমন— HIO_3 , HgO -এর উপস্থিতিতে প্রতিস্থাপন বিক্রিয়া ঘটে।



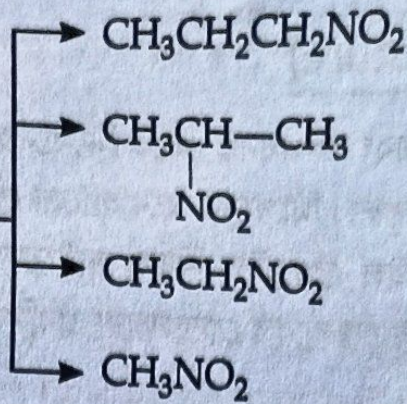
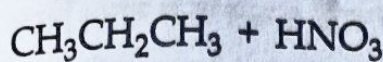
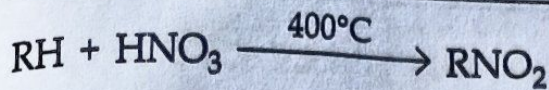
এক্ষেত্রে উৎপাদিত HI, জারক পদার্থ দ্বারা বিনষ্ট হয় এবং বিপরীতমুখী বিক্রিয়া ঘটতে দেয় না। প্রতিস্থাপনের ক্ষেত্রে অ্যালকেনের প্রতিস্থাপনযোগ্য হাইড্রোজেনের কার্যকারিতার ক্রম টারসিয়ারি হাইড্রোজেন > সেকেন্ডারি হাইড্রোজেন > প্রাইমারি হাইড্রোজেন।



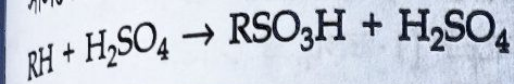
আবার প্রোপেনে দু-ধরনের (প্রাইমারি এবং সেকেন্ডারি) H বর্তমান। তাই এ ক্ষেত্রে দু-ধরনের হ্যালোজেন প্রতিস্থাপিত যৌগ পাওয়া যায়। তবে যেহেতু সেকেন্ডারি H, প্রাইমারি H অপেক্ষা দ্রুত প্রতিস্থাপিত হয় তাই 2-হ্যালোপ্রোপেন মুখ্য পদার্থ হিসেবে গঠিত হয়।



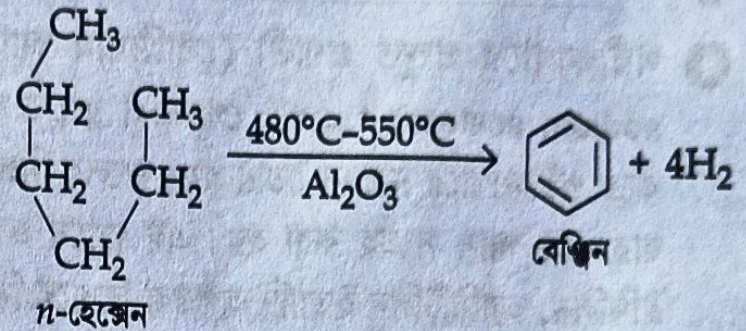
❷ **নাইট্রেশন (Nitration) :** সাধারণ তাপমাত্রায় অ্যালকেনের সঙ্গে লঘু HNO_3 -র বিক্রিয়া হয় না। উচ্চ তাপমাত্রায় (300°C - 400°C) নাইট্রিক অ্যাসিডের বাষ্পের সাহায্যে অ্যালকেনকে গ্যাসীয় অবস্থায় উত্তপ্ত করলে নাইট্রোঅ্যালকেন পাওয়া যায়।



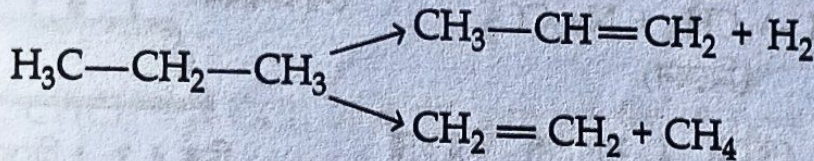
● **সালফোনেশন (Sulfonation)** : ধূমায়মান সালফিউরিক অ্যাসিড অ্যালকেনের সঙ্গে বিক্রিয়া করে অ্যালকেন সালফোনিক অ্যাসিড উৎপন্ন করে।



● **অ্যারোমেটাইজেশন (Aromatization)** : উচ্চ তাপমাত্রায় হয় অথবা তার বেশি সংখ্যক কার্বন পরমাণুর অ্যালকেন অনুঘটকের উপস্থিতিতে অ্যারোমেটিক যৌগ উৎপন্ন করে।

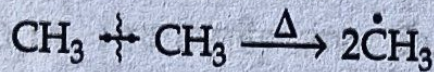


● **তাপবিচ্ছেদ (Pyrolysis)** : অ্যালকেনকে $500^\circ C-600^\circ C$ তাপমাত্রায় উত্তপ্ত নলের ভিতর দিয়ে চালনা করলে যৌগটি বিক্লিষ্ট হয়ে ছোটো ছোটো অণুতে পরিণত হয়। এই ঘটনাকে তাপবিচ্ছেদ বলে। প্যারাকিনের ক্ষেত্রে বিশেষ করে পেট্রোলিয়াম সংশ্লিষ্ট এই ভাঙনকে তাপ ভাঙন বা ক্র্যাকিং (Cracking) বলে।

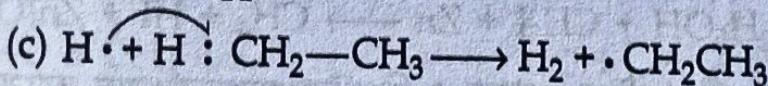
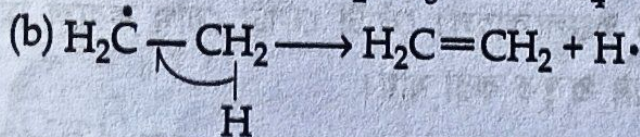


● **বিক্রিয়ার ক্রিয়াকৌশল** : বাতাসের অনুপস্থিতিতে ইথেনের পাইরোলিসিসের ক্রিয়াকৌশল ব্যাখ্যা করা হল।

(i) মুক্তমূলক সৃষ্টি : ইথেন অণু তাপমাত্রার প্রভাবে ভেঙে গিয়ে মিথাইল মূলক তৈরি হয়।



(ii) **Chain Propagation** : (a) $H_3C-\dot{C}H_2 + H : CH_2CH_3 \rightarrow CH_4 + \cdot CH_2CH_3$



(iii) **Chain termination** : $CH_3CH_2\cdot + \cdot H \rightarrow CH_3CH_3$

সম্পূর্ণ বিক্রিয়াটি হল : $CH_3CH_3 \xrightarrow{\Delta} CH_4 + CH_2=CH_2 + H_2$



পেট্রোলিয়াম কথাটি এসেছে Petros-rock এবং Oleum-oil থেকে। তাই ভূগর্ভের কোনো কোনো স্থানে নিশ্চিত পাথরের স্তরে সহজ দাহ্য গ্যাসীয়, তরল এবং দ্রবীভূত কঠিন পদার্থ সঞ্চিত অবস্থায় পাওয়া যায়। এই সমস্ত পদার্থ সাধারণভাবে অশোধিত পেট্রোলিয়াম হিসেবে পরিচিত। তরল পেট্রোলিয়ামকে খনিজ তেল বলা হয়। উৎসস্থল অনুযায়ী অশোধিত পেট্রোলিয়ামে বিভিন্ন উপাদান দেখা যায়। মিথেন থেকে হেক্সাকনটেন, $C_{60}H_{122}$, পর্যন্ত অ্যালকেন, 5-6 কার্বনযুক্ত সাইক্লোঅ্যালকেন, বেঞ্জিন, টলুইন ইত্যাদি অ্যারোম্যাটিক হাইড্রোকার্বন পেট্রোলিয়ামে পাওয়া যায়। পাতন প্রক্রিয়ার সাহায্যে অশোধিত পেট্রোলিয়াম শোধন করে বিভিন্ন ব্যবহৃত অংশ; যেমন—গ্যাসোলিন, কেরোসিন, ডিজেল, প্যারারফিন মোম প্রভৃতি তৈরি করা হয়। পাতন প্রক্রিয়ার সাহায্যে যে বিভিন্ন ব্যবহার্য পদার্থ পাওয়া যায় তার তালিকা গঠন ও ব্যবহারসহ নীচে দেওয়া হল—

পাতিত অংশের নাম	গঠন	ব্যবহার
1. গ্যাসোলিন বা পেট্রোল	$C_5—C_{11}$	জ্বালানি হিসাবে
2. পেট্রোলিয়াম ইথার	$C_5—C_7$	দ্রাবক হিসাবে
3. কেরোসিন বা ন্যাপথা তৈল	$C_{12}—C_{16}$	রান্নার এবং জেট বিমানের জ্বালানি হিসাবে
4. লুব্রিকেটিং তেল (Lubricating Oil)	$C_{16}—C_{22}$	ঘর্ষণ হ্রাসের জন্য
5. প্যারারফিন মোম	$C_{20}—C_{30}$	মোমবাতি তৈরিতে
6. বিটুমেন	$C_{30}—C_{40}$	রাস্তা তৈরির কাজে

পেট্রোলিয়াম সাধারণভাবে 'পেট্রোলিয়াম'-নামে পরিচিত হলেও ভূগর্ভে সঞ্চিত সহজদাহ্য গ্যাসীয় পদার্থসমূহকে প্রাকৃতিক গ্যাস বলা হয়। পেট্রোলিয়াম খনি ছাড়াও আলাদাভাবে শুধু প্রাকৃতিক গ্যাসের সঞ্চিত ভূগর্ভের বিভিন্ন স্থানে পাওয়া যায়। প্রাকৃতিক গ্যাসের মূল উপাদান হাইড্রোকার্বন। পেট্রোলিয়ামের সঙ্গে যে প্রাকৃতিক গ্যাস পাওয়া যায় তাতে C_1 থেকে C_6 পর্যন্ত হাইড্রোকার্বন থাকে, কিন্তু পেট্রোলিয়াম ছাড়া শুধু প্রাকৃতিক গ্যাসের সঞ্চিত প্রায় সবটাই মিথেন ও কিছু পরিমাণ ইথেন, CO_2 ও N_2 -এর মিশ্রণ।

পেট্রলের উৎকর্ষতার মান দুটি শব্দ থেকে বিচার করা যায়— নকিং (knocking) ও অকটেন সংখ্যা (Octane number)।

❖/ নকিং (Knocking)

দহন ইঞ্জিনে বিদ্যুৎ স্ফুলিঙ্গের সাহায্যে উচ্চচাপে বায়ু ও পেট্রোল মিশ্রণের দহন ঘটানো হয়। এই দহন সুঘমভাবে না হয়ে দ্রুততার সঙ্গে সংগঠিত হলে একপ্রকার ঘড় ঘড় শব্দের উৎপত্তি হয়, যাকে নকিং বলে। সরল-শৃঙ্খল অ্যালকেন অপেক্ষা পার্শ্ব-শৃঙ্খলযুক্ত অ্যালকেন দ্বারা গঠিত পেট্রোল অপেক্ষাকৃত কম নকিং হয়।

❖/ অকটেন সংখ্যা (Octane number)

সর্বাপেক্ষা কম নকিং উৎপাদনকারী হিসেবে আইসোঅকটেন যৌগটি চিহ্নিত হয়। সেই অনুযায়ী বিজ্ঞানী এডগার পেট্রলের উৎকর্ষতার সূচক হিসেবে অকটেন সংখ্যা ব্যবহারের প্রচলন করেন। আইসোঅকটেন যৌগটির অকটেন সংখ্যা 100 এবং নরম্যাল হেপ্টেন অতি জোরে ঝাঁকানি দেয় বলে এর মান শূন্য ধরা হয়। আইসোঅকটেন এবং নরম্যাল হেপ্টেনের

যে মিশ্রণ, নমুনা পেট্রোলের মতো একই প্রকার নকিং বৈশিষ্ট্যপূর্ণ হয়, সেই মিশ্রণে আইসোঅকটেনের শতকরা পরিমাণকে উক্ত নমুনা পেট্রোলের অকটেন সংখ্যা বলে। যেমন—কোনো পেট্রোলের অকটেন সংখ্যা 70 বলতে বোঝায় যে, ওই পেট্রোল এবং শতকরা 70 ভাগ আইসোঅকটেন ও 30 ভাগ n -হেক্সেন মিশ্রণের নকিং বৈশিষ্ট্য একইপ্রকার ইঞ্জিনে একই অবস্থায় একইরকম। সাধারণ পেট্রোলের অকটেন সংখ্যা 20 থেকে 70-এর মধ্যে থাকে। পেট্রোলের অকটেন সংখ্যা বাড়ার সঙ্গে সঙ্গে জ্বালানির দহন মসৃণ হয়, এর ফলে অপচয় কমানো যায়।

❖/ সিটেন সংখ্যা (Cetane number)

জ্বালানিরূপে ডিজেল তেলের উৎকর্ষতার সূচক হিসেবে সিটেন সংখ্যা ব্যবহার করা হয়। কোনো ডিজেলের নমুনায় শতকরা যতভাগ সিটেন, 1-মিথাইলন্যাপথালিনের সঙ্গে মিশ্রিত হয়ে মিশ্রণের জ্বালানির মান পরীক্ষণীয় জ্বালানি মানের সমান হয়, সেই শতকরা সিটেনের ভাগকে ওই ডিজেলের সিটেন সংখ্যা বলে। ডিজেল ইঞ্জিনে ব্যবহৃত তেলের সিটেন সংখ্যা 40-55 মধ্যে হয়। কোনো ডিজেলের নমুনায় সিটেন সংখ্যার মান যত বেশি হবে, ওই ডিজেলের প্রজ্বলন মান (Ignition value) তত ভালো হয়।

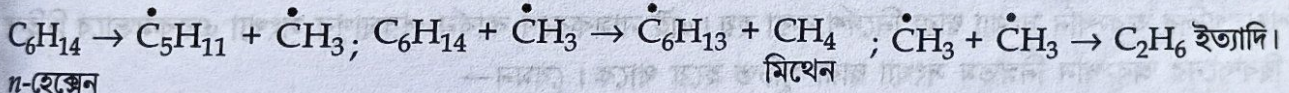
❖/ অ্যান্টিনক যৌগ (Antiknock compounds)

যে সমস্ত যৌগ পেট্রোলে যোগ করলে নকিং-এর মাত্রা হ্রাস পায় তাদের অ্যান্টিনক যৌগ বলে। যেমন—টেট্রাইথাইলেড, আয়রন-কার্বনিল $[Fe(CO)_5]$ ইত্যাদি। দহনকালে উৎপন্ন PbO ইঞ্জিনের ক্ষতি করে কিন্তু ইথিলিন ব্রোমাইড মেশানো থাকলে PbO উদ্বায়ী লেড ব্রোমাইডে পরিণত হয় এবং নির্গত গ্যাসের সঙ্গে বেরিয়ে যায়, ফলে ইঞ্জিনের ক্ষতি কম হয়।

❖/ ক্র্যাকিং (Cracking)

উচ্চতাপে অ্যালকেনের বিয়োজনকে ক্র্যাকিং বলে। বিক্রিয়াটি মুক্তমূলক সৃষ্টির মাধ্যমে সংগঠিত হয়। পেট্রোলিয়ামের বিভিন্ন পাতিত অংশ থেকে উন্নত মানের গ্যাসোলিন পাওয়ার জন্য এই পদ্ধতি অবলম্বন করা হয়।

■ বিক্রিয়ার ক্রিয়াকৌশল (Reaction mechanism) :



n -হেক্সেনের বিয়োজনে কিছু পরিমাণ মিথেন, ইথেন, বিউটেন উৎপন্ন হয়।

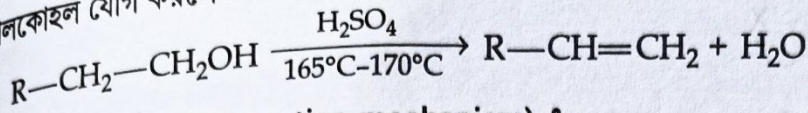
❖/ ফ্ল্যাশ পয়েন্ট (Flash point)

কোনো তেলের উদ্বায়ী ধর্ম এবং দাহ্যতার পরিমাপক হিসেবে ফ্ল্যাশ পয়েন্ট কথটির ব্যবহার করা হয়। যে তাপমাত্রায় কোনো তেল থেকে যথেষ্ট পরিমাণ বাষ্প উৎপন্ন হয় এবং যা আগুনের সংস্পর্শে এলে দপ্ করে জ্বলে ওঠে সেই তাপমাত্রাকেই তেলের ফ্ল্যাশ পয়েন্ট (Flash point) বলে। যেমন—গ্যাসোলিনের ফ্ল্যাশ পয়েন্ট $45^\circ C$ ।

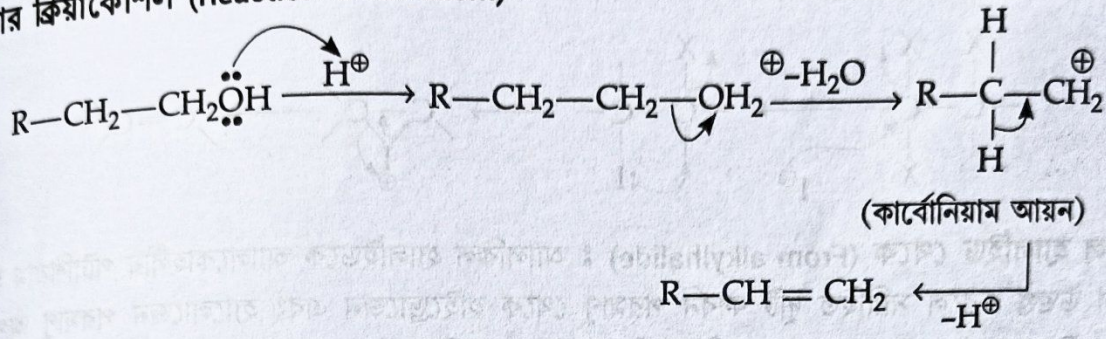
■ তরলীকৃত পেট্রোলিয়াম গ্যাস (Liquified petroleum Gas; LPG) : পেট্রোলিয়ামের পাতন প্রক্রিয়ার সময় n -বিউটেন, প্রোপেন এবং ইথেনের একটি গ্যাস মিশ্রণ পাওয়া যায়। উচ্চ চাপে এই গ্যাস মিশ্রণকে তরলায়িত করা হয়। হাইড্রোকার্বনের এই তরলীকৃত মিশ্রণকে তরলীকৃত পেট্রোলিয়াম গ্যাস বা LPG (Liquified Petroleum Gas) বলে। এই গ্যাস গৃহস্থে জ্বালানি হিসেবে ব্যবহৃত হয়। সিক্ত প্রাকৃতিক গ্যাস (wet natural gas) থেকে প্রথমে গ্যাস অয়েল দ্বারা ধুয়ে পরে আংশিক পাতনের মাধ্যমে LPG পাওয়া যায়। যদি গ্যাস মিশ্রণে প্রোপেনের পরিমাণ বিউটেনের তুলনায় বেশি থাকে তবে বিউটেনের তুলনায় প্রোপেনের আণবিক গুরুত্ব কম হওয়ায় প্রোপেনের আধিক্যের জন্য গ্যাস সিলিন্ডারে চাপ বেশি লাগে। তাই প্রোপেন এবং বিউটেনকে বিশেষ গুরুত্ব সহকারে সাবধানতার সাহায্যে সংগ্রহ করা হয়। LPG কখনও কখনও গ্যাসোলিন মিশিয়েও ব্যবহৃত হয়। অসাবধানতাবশত যদি গ্যাস মিশ্রণ কখনও সিলিন্ডার থেকে বেরিয়ে আসে তা শনাক্তকরণের জন্য কিছু কিছু সালফারঘটিত যৌগ, যেমন—মিথাইল মারক্যাপটান (CH_3SH), ইথাইল মারক্যাপটান (C_2H_5SH) ইত্যাদি গ্যাস মিশ্রণের সঙ্গে মিশিয়ে দেওয়া হয়।

১/ অ্যালকিনের সাধারণ প্রস্তুতি (General preparation of alkenes)

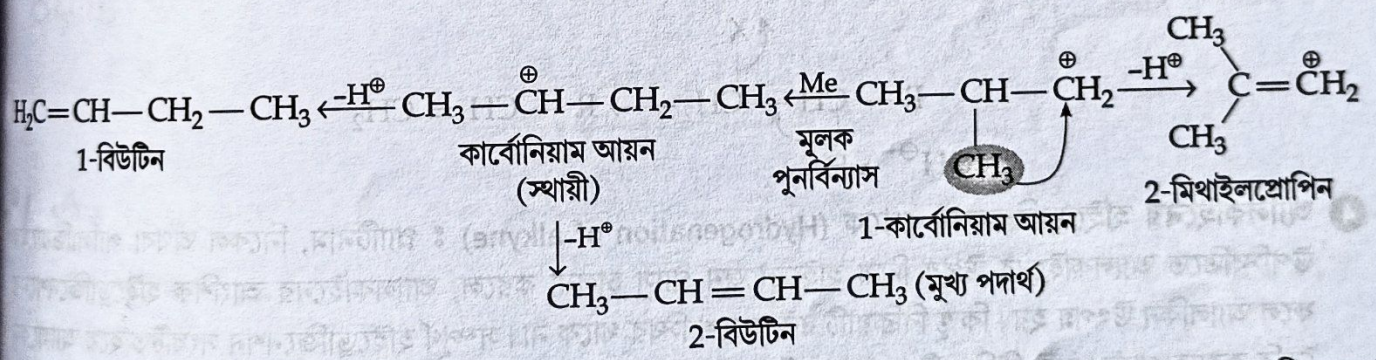
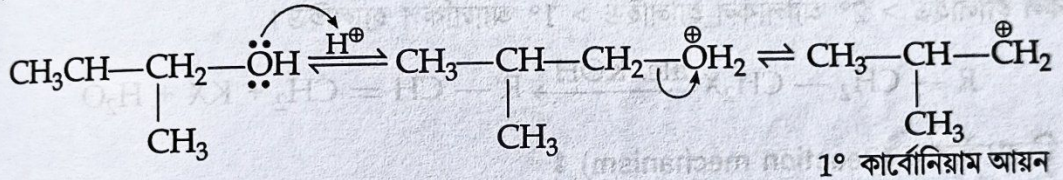
১ অ্যালকোহলের নিবুদনের সাহায্যে (Dehydration of alcohol) : ঘন H_2SO_4 -এর উপস্থিতিতে অ্যালকোহলের নিবুদনের ফলে অ্যালকিন প্রস্তুত করা হয়। অ্যালকোহলকে $165^\circ C - 170^\circ C$ তাপমাত্রায় ঘন H_2SO_4 -এর উপস্থিতিতে উত্তপ্ত করলে জল অপসারিত হয়ে অ্যালকিন তৈরি হয়। $300^\circ C$ তাপমাত্রায় অ্যালুমিনিয়াম অক্সাইডের (Al_2O_3) ওপর অ্যালকোহল যোগ করলেও অ্যালকিন তৈরি হয়। এ ছাড়াও P_2O_5, H_3PO_4 ইত্যাদি নিবুদক হিসেবে ব্যবহৃত হয়ে থাকে।



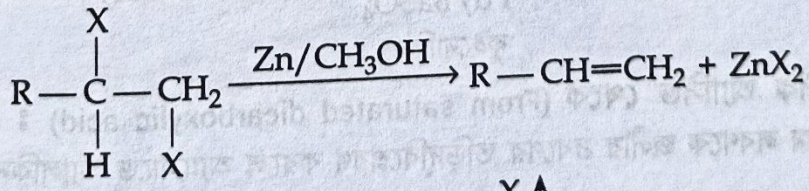
২ বিক্রিয়ার ক্রিয়াকৌশল (Reaction mechanism) :



যেহেতু বিক্রিয়াটি কার্বোনিয়াম আয়ন গঠনের মাধ্যমে সৃষ্টি হয়। তাই কার্বোনিয়াম আয়ন তৈরির জন্য অনেকসময় উপস্থিত মূলকগুলির পুনর্বিন্যাস ঘটে ফলে বিভিন্ন সমাবয়ব সৃষ্টি হয়। (যেমন— 2-মিথাইলপ্রোপানলকে সালফিউরিক অ্যাসিডের উপস্থিতিতে উত্তপ্ত করলে 1-বিউটিন, 2-মিথাইলপ্রোপিনের সঙ্গে মুখ্য পদার্থ হিসেবে 2-বিউটিন তৈরি হয়।



২ ডিসিনাল ডাইহ্যালাইড থেকে (From vicinal dihalide) : অ্যালকেনে দুটি হ্যালোজেন পরমাণু পরপর দুটি সংলগ্ন কার্বনে যুক্ত থাকলে তাদের ডিসিনাল ডাইহ্যালাইড বলে। এই যৌগে Zn-চূর্ণ এবং মিথানলের সঙ্গে উত্তপ্ত করলে ডিংক ডাইহ্যালাইড অপনয়নের মাধ্যমে অ্যালকিন তৈরি হয়।

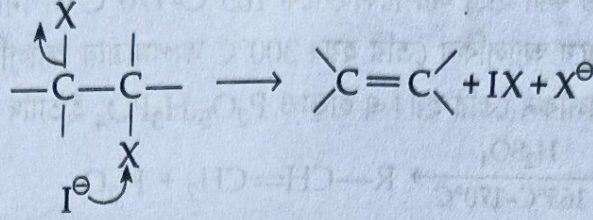


৩ বিক্রিয়ার ক্রিয়াকৌশল (Reaction mechanism) :

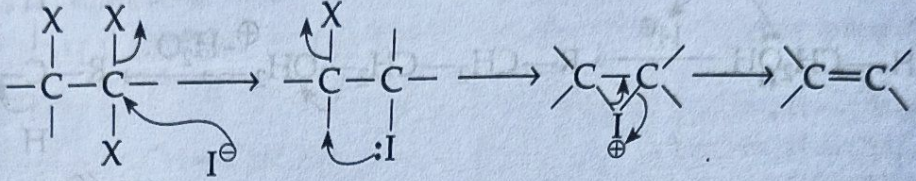
$$R-\overset{\overset{X}{|}}{C}-CH_2 \xrightarrow{Zn} R-\overset{\overset{X}{|}}{C}-\overset{\overset{X}{|}}{C}H-CH_2 \xrightarrow{-H^+} R-CH=CH_2$$

এই অপনয়ন পদ্ধতিতে ডিহ্যালোজিনেশন (Dehalogenation) বলে। আবার আয়োডাইড (I⁻) দ্বারাও ডিসিনাল ডিহ্যালোজিনেশন থেকে অ্যালকিন প্রস্তুত হয়। এটি দু-ভাবে ঘটতে পারে—1. এক ধাপে, 2. তিন ধাপে।

1. এক ধাপে অপনয়নের ক্রিয়াকৌশল :

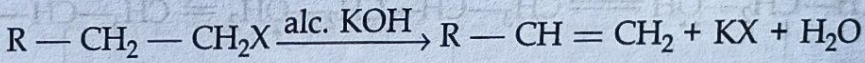


2. তিন ধাপে অপনয়নের ক্রিয়াকৌশল :

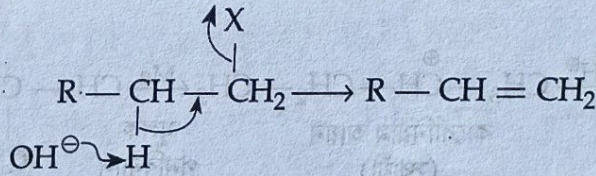


3. অ্যালকিল হ্যালাইড থেকে (From alkylhalide) : অ্যালকিল হ্যালাইডকে অ্যালকোহলীয় পটাশিয়াম হাইড্রোক্সাইড সহযোগে উত্তপ্ত করলে সন্নিহিত দুটি কার্বন পরমাণু থেকে হাইড্রোজেন এবং হ্যালোজেন পরমাণু অপসারিত হয়ে অ্যালকিন উৎপন্ন হয়। এই অপনয়ন পদ্ধতিকে ডিহাইড্রোহ্যালোজিনেশন (Dehydrohalogenation) বলে। এক্ষেত্রে অধিক প্রতিস্থাপনযোগ্য অ্যালকিল হ্যালাইডের ক্ষেত্রে মুখ্য পদার্থের নির্ধারণ, সেটজেফ্‌ নিয়ম অনুযায়ী হয় (পরবর্তী অংশে বিস্তারিত উল্লেখ করা হয়েছে) এবং অ্যালকিন হ্যালাইডের বিক্রিয়ার হার নিম্নরূপ—

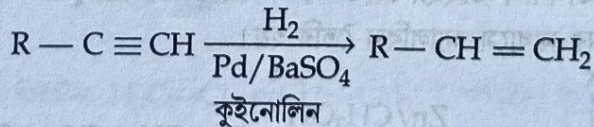
3° অ্যালকিল হ্যালাইড > 2° অ্যালকিল হ্যালাইড > 1° অ্যালকিল হ্যালাইড।



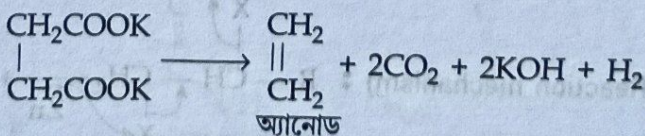
■ বিক্রিয়ার ক্রিয়াকৌশল (Reaction mechanism) :



4. অ্যালকাইনের হাইড্রোজিনেশন থেকে (Hydrogenation of alkyne) : প্ল্যাটিনাম, নিকেল অথবা প্যালাডিয়ামের উপস্থিতিতে অ্যালকাইনের উপর দিয়ে হাইড্রোজেন গ্যাস চালনা করলে, অ্যালকাইনের আংশিক হাইড্রোজিনেশনের ফলে অ্যালকিন উৎপন্ন হয়। কিন্তু বিক্রিয়াটি এই অংশে স্থির থাকে না। সম্পূর্ণ হাইড্রোজিনেশন সংঘটিত হয়ে অ্যালকেন তৈরি করতে পারে। তাই বিক্রিয়াটি অনুঘটক বিষ-এর উপস্থিতিতে ঘটে। BaSO₄-এর উপস্থিতিতে Pd অনুঘটক বিষ হিসেবে কাজ করে।



5. সম্পূর্ণ ডাইকার্বক্সিলিক অ্যাসিড থেকে (From saturated dicarboxylic acid) : ডাইকার্বক্সিলিক অ্যাসিডের সোডিয়াম বা পটাশিয়াম লবণকে জলীয় দ্রবণের তড়িদ্বিচ্ছেদন করলে অ্যানোডে অ্যালকিন উৎপন্ন হয়।

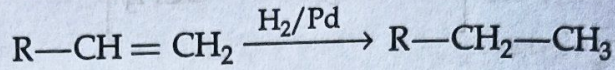


১/ রাসায়নিক ধর্ম (Chemical properties)

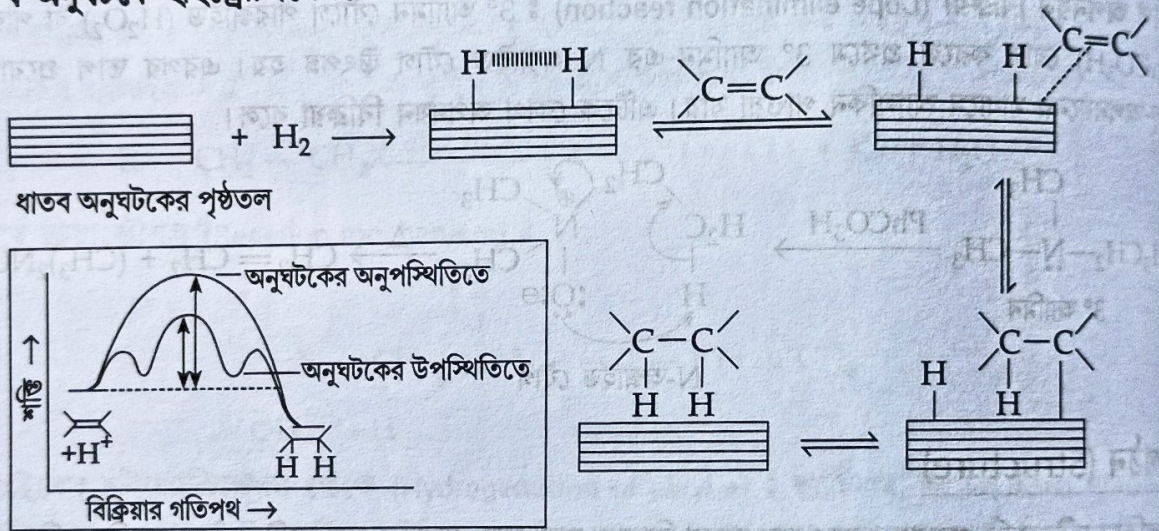
অ্যালকিনের গঠন থেকে বোঝা যায় যে, অ্যালকিনে দ্বিবন্ধন থাকায় এরা সুস্থিত হয় না। এদের পাই বন্ধন ভেঙে গিয়ে সহজেই যুত বিক্রিয়ায় অংশগ্রহণ করে এবং সম্পৃক্ত যৌগ গঠন করে। যুত বিক্রিয়ার সময় অ্যালকিনের π -বন্ধন ভেঙে প্রথমে একটি ইলেকট্রোফাইলের (ইলেকট্রন আসক্তি) সঙ্গে যুক্ত হয়। ফলে একটি অস্থায়ী কার্বোনিয়াম আয়ন গঠিত হয় যা দ্বিতীয় ধাপে একটি নিউক্লিওফাইলের (ধনাত্মক আধানের প্রতি আসক্তি) যোজক অংশের সঙ্গে যুক্ত হয়।

২/ রাসায়নিক বিক্রিয়া (Chemical reaction)

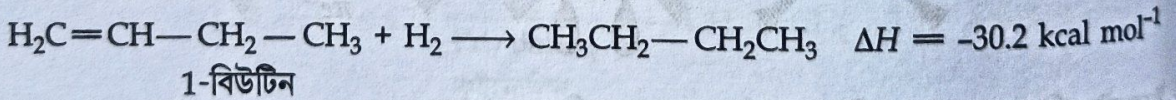
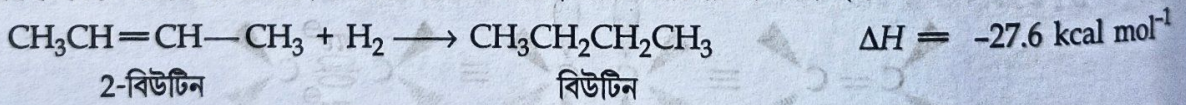
১ হাইড্রোজিনেশন (Hydrogenation) : অনুঘটকের উপস্থিতিতে অ্যালকিনের সঙ্গে এক অণু হাইড্রোজেনের সংযোজনকে হাইড্রোজিনেশন বলে। এর ফলে অ্যালকিন অ্যালকেনে পরিণত হয়। সাধারণত হাইড্রোজিনেশন বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে সক্রিয়করণ শক্তি খুব বেশি (high activation energy)। সাধারণ তাপমাত্রায় অনুঘটকের অনুপস্থিতিতে বিক্রিয়াটি প্রায় হয় না বললেই চলে। কিন্তু ধাতব অনুঘটকের উপস্থিতিতে বিক্রিয়াটি কম সক্রিয়করণ শক্তি সম্পন্ন barrier অতিক্রম করে ঘরের তাপমাত্রায় সংঘটিত হয়। বিক্রিয়াটি একটি তাপমোচী (exothermic) বিক্রিয়া। বিক্রিয়ার ফলে যে তাপ নির্গত হয় তাকে Heat of hydrogenation (ΔH) বলে। যে অ্যালকিনের ক্ষেত্রে H_2 যুক্ত হওয়ার সময় যত কম শক্তি (ΔH) নির্গত হয় তার স্থায়িত্ব তত বেশি হয়।



■ ধাতব অনুঘটকে হাইড্রোজিনেশনের পদ্ধতি :



এই পদ্ধতিতে অ্যালকিনের দ্বিবন্ধনের একই দিক থেকে H_2 যুক্ত হয় বলে একে সিস্ হাইড্রোজিনেশন বলে। ΔH -এর মানের ভিত্তিতে 2-বিউটিন এবং 1-বিউটিনের স্থায়িত্ব নীচে আলোচনা করা হল—



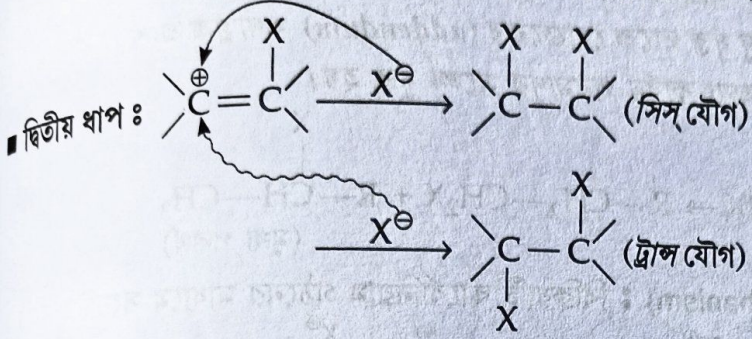
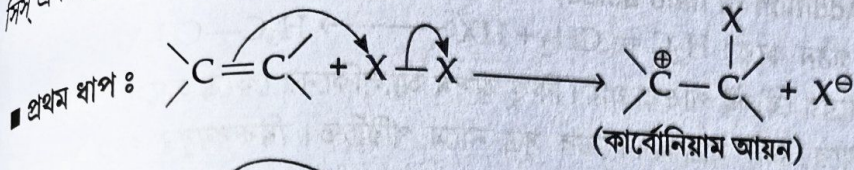
বিক্রিয়াকালে 2-বিউটিনের থেকে প্রাপ্ত হাইড্রোজিনেশন তাপ (ΔH) 1-বিউটিনের চেয়ে কম হওয়ায় 2-বিউটিন 1-বিউটিন অপেক্ষা অধিকতর স্থায়ী। একইভাবে প্রমাণ করা যায় যে ট্রান্স 2-বিউটিন ($\Delta H = -27.6 \text{ kcal mol}^{-1}$) সিস্-2-বিউটিন ($\Delta H = -28.6 \text{ kcal mol}^{-1}$) অপেক্ষা অধিকতর সুস্থির।

২ হ্যালোজিনেশন (Halogenation) : অ্যালকিনের সঙ্গে হ্যালোজেনের সংযোজনকে হ্যালোজিনেশন বলে। বিক্রিয়াটি দুটিভাবে সংঘটিত হতে পারে—(i) কার্বোনিয়াম আয়ন গঠনের মাধ্যমে, (ii) হ্যালোনিয়াম ব্রিজ গঠনের মাধ্যমে। হ্যালোজেনগুলির মধ্যে ক্লোরিন দ্রুততা ও স্বচ্ছন্দতার সাথে বিক্রিয়া করতে সক্ষম। সাধারণত আয়োডিনের সঙ্গে

অ্যালকিনের বিক্রিয়া হয় না বললেই চলে। অ্যালকিনের সাথে হ্যালোজেনের যুতবিক্রিয়ায় হ্যালোজেনগুলির সক্রিয়তার ক্রম হল $Cl > Br > I$ ।

বিক্রিয়ার ক্রিয়াকৌশল (Reaction mechanism) :

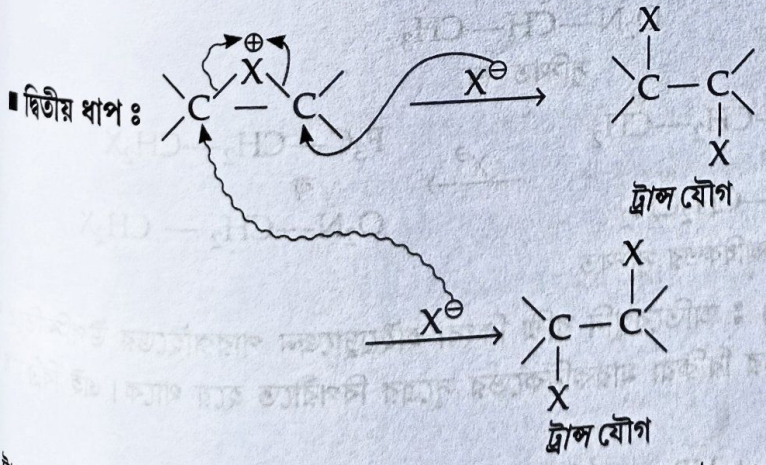
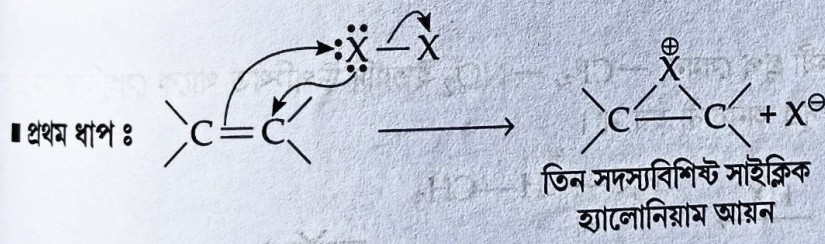
কার্বোনিয়াম আয়ন গঠনের মাধ্যমে (via the formation of carbonium ion) : এক্ষেত্রে হ্যালোজিনেশনের ফলে সিস্ এবং ট্রান্স ডাইহ্যালোঅ্যালকেন উৎপন্ন হয়।



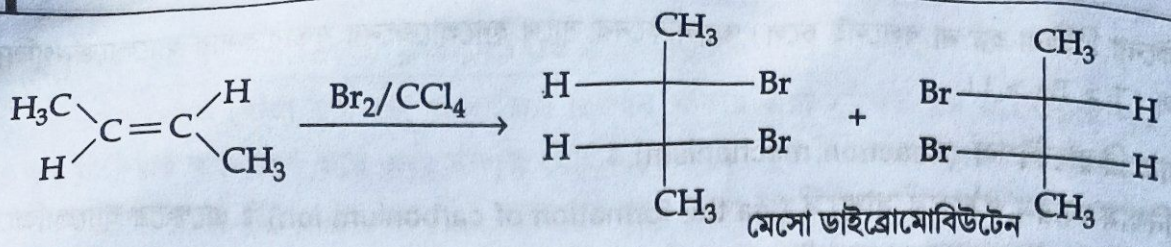
যুলত ফুরিনের ক্ষেত্রে এই পদ্ধতির মাধ্যমে হ্যালোজিনেশন বিক্রিয়াটি সম্পন্ন হয়। কারণ 'F' পরমাণুর আকার ছোটো এবং এর ইলেকট্রন দানের ক্ষমতা কম।

হ্যালোনিয়াম ব্রিজ গঠনের মাধ্যমে (via the formation of halonium bridge) :

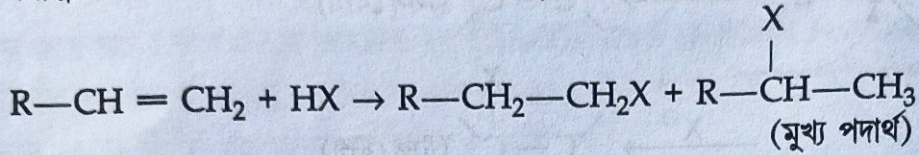
অ্যালকিনের π -ইলেকট্রন দ্বারা হ্যালোজেন ($X_2 \rightarrow Cl_2, Br_2$) আকর্ষিত হয়ে তিন সদস্যবিশিষ্ট একটি হ্যালোনিয়াম ব্রিজ গঠন করে। পরবর্তী পর্যায়ে হ্যালাইড আয়ন (X^-) ব্রিজের বিপরীত দিক থেকে আক্রমণ করে কেবলমাত্র ট্রান্স ডাইহ্যালো যৌগ গঠন করে। এই পদ্ধতিকে ট্রান্স হ্যালোজিনেশন বলে। এক্ষেত্রে কার্বন টেট্রাক্লোরাইড (CCl_4) অথবা অ্যাসিটিক অ্যাসিড (CH_3COOH) দ্রাবক হিসেবে ব্যবহৃত হয়। বিক্রিয়ার ক্রিয়াকৌশল নিচে দেখানো হল—



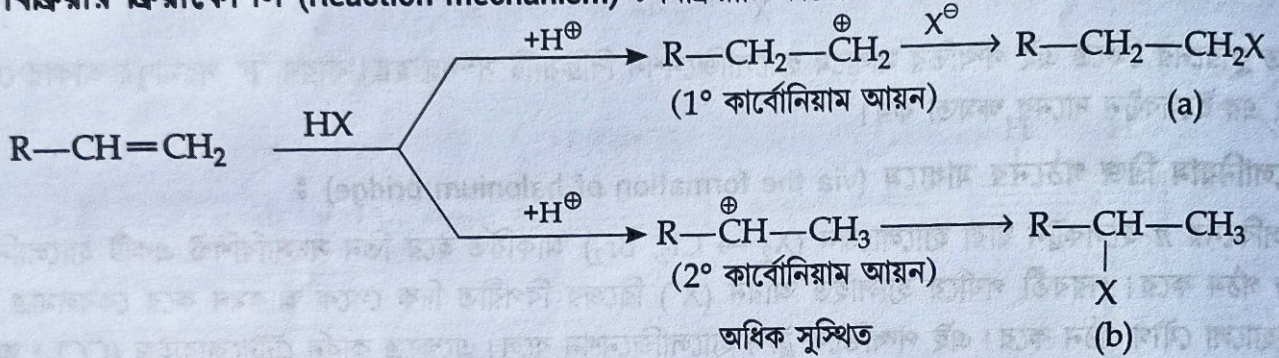
ট্রান্স-2-বিউটিন-এ Br_2 যোগ করলে (CCl_4 মাধ্যমে) মেসো-ডাইব্রোমোবিউটেন একমাত্র যৌগ হিসেবে উৎপন্ন হয়। সামগ্রিক এই যুত বিক্রিয়াতে ট্রান্স-ব্রোমিনেশন-এর মাধ্যমে হ্যালোজিনেশন সংঘটিত হয়।



- 3) হ্যালো অ্যাসিডের সংযোজন (Addition of halo acids) : সাধারণ তাপমাত্রায় অ্যালকিন হ্যালো অ্যাসিডের সঙ্গে বিক্রিয়া করে অ্যালকিল হ্যালাইড গঠন করে। $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2 + \text{HX} \longrightarrow \text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2\text{X}$
- সুখম অ্যালকিনের ক্ষেত্রে এক প্রকারের যৌগই পাওয়া যায়। কিন্তু অসম অ্যালকিনের ক্ষেত্রে হ্যালো অ্যাসিডের বিক্রিয়ায় দু-প্রকারের যৌগ উৎপন্ন হতে পারে। এটি মারকনিকভের সূত্র নামে পরিচিত। **দ্বিবন্ধনযুক্ত পরমাণুদ্বয়ের যেটিতে সর্বাপেক্ষা কম সংখ্যক হাইড্রোজেন পরমাণু যুক্ত থাকে যোজকের (addendum) ঋণাত্মক অংশ সেই কার্বন পরমাণুর সঙ্গে যুক্ত হয়।** ঋণাত্মক অংশটি সংশ্লিষ্ট অন্য কার্বন পরমাণুর সঙ্গে যুক্ত হয়।

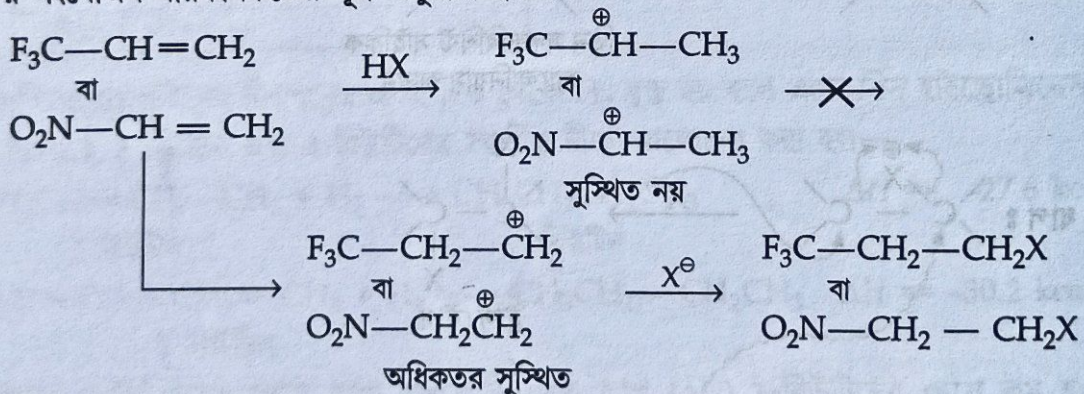


- বিক্রিয়ার ক্রিয়াকৌশল (Reaction mechanism) : বিক্রিয়াটি কার্বোনিয়াম গঠনের মাধ্যমে সংঘটিত হয়।

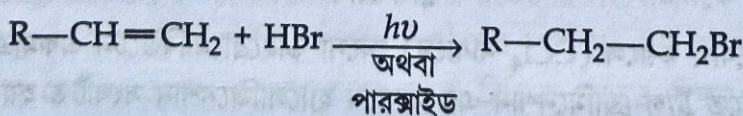


যেহেতু 2° কার্বোনিয়াম আয়ন অধিকতর সুস্থিত, তাই এটি সহজেই গঠিত হয় এবং পরবর্তী পর্যায়ে হ্যালাইড আয়ন যুক্ত হয়ে (b) যৌগটি গঠন করে।

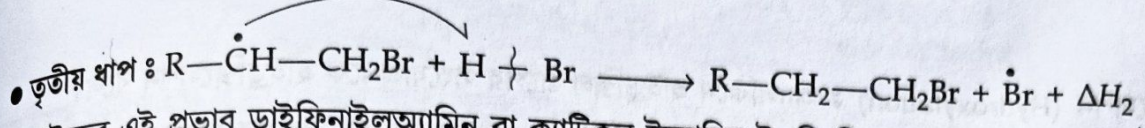
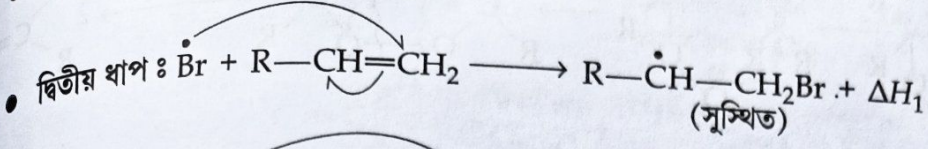
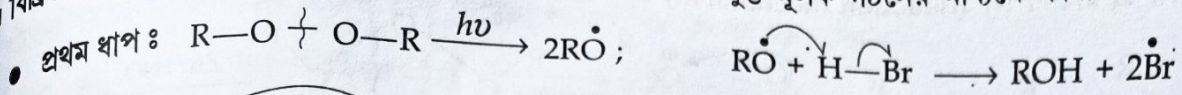
যে সমস্ত অ্যালকিন-এ ইলেকট্রন আকর্ষী গ্রুপ যেমন, $-\text{CF}_3$, $-\text{NO}_2$ ইত্যাদি উপস্থিত থাকে সেগুলির ক্ষেত্রে হ্যালো অ্যাসিডের সংযোজন মারকনিকভের সূত্র অনুযায়ী হয় না।



- পারক্সাইডের প্রভাব (Peroxide effect) : অতিবেগুনি রশ্মি কিংবা হাইড্রোজেন পারক্সাইডের উপস্থিতিতে অসম অ্যালকিনের সঙ্গে হাইড্রোজেন ব্রোমাইডের বিক্রিয়া মারকনিকভের সূত্রের বিপরীতে হয়ে থাকে। এই বিক্রিয়ায় HF, HCl কিংবা HI সাড়া দেয় না।



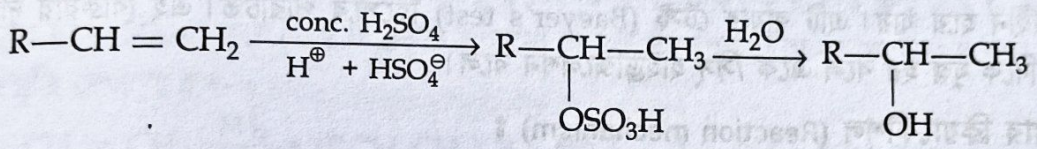
বিক্রিয়ার ক্রিয়াকৌশল (Reaction mechanism) : বিক্রিয়াটি মুক্ত মূলক গঠনের মাধ্যমে সংঘটিত হয়।



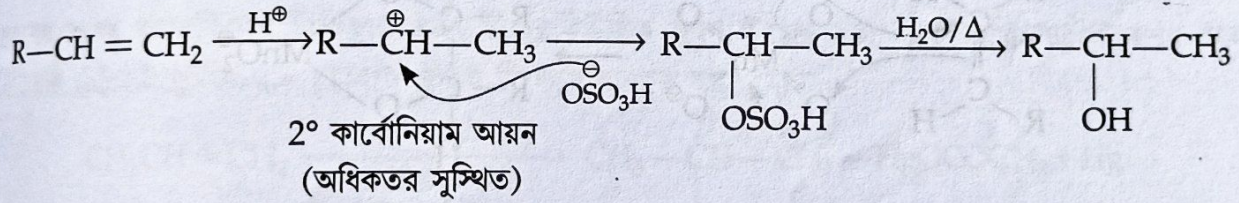
পারক্সাইডের এই প্রভাব ডাইফিনাইলঅ্যামিন বা ক্যাটিকল ইত্যাদির উপস্থিতিতে রোধ করা যায়।

বিঃ দ্রঃ— এক্ষেত্রে উল্লেখ্য যে পারক্সাইড প্রভাব কেবলমাত্র HBr-এর ক্ষেত্রে দেখা যায়। কারণ এক্ষেত্রেই ΔH_1 এবং ΔH_2 -এর মান -ve হয় (-21 এবং -46 kJ.mol⁻¹)। বাকি হ্যালো অ্যাসিডের (HF, HCl, HI) ক্ষেত্রে যে-কোনো একটি বা দুটিই +ve হয়।

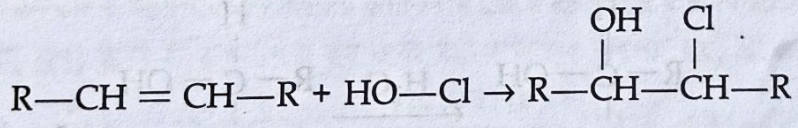
হাইড্রেশন (Hydration) : অ্যালকিনের সঙ্গে জল সংযোজনের ঘটনাকে হাইড্রেশন বলে। যখন একটি অ্যালকিনকে গাঢ় সালফিউরিক অ্যাসিডের মধ্য দিয়ে চালনা করা হয়, তখন অ্যালকাইল হাইড্রোজেন সালফেট উৎপন্ন হয়। বিক্রিয়াটি কার্বোনিয়াম আয়ন গঠনের মাধ্যমে সংঘটিত হয়। তখন এই অ্যালকাইল হাইড্রোজেন সালফেটের মধ্যে জল যোগ করলে অ্যালকোহল উৎপন্ন হয়। যুত বিক্রিয়াটি মারকনিকভের নিয়ম অনুযায়ী হয়।



বিক্রিয়ার ক্রিয়াকৌশল (Reaction mechanism) :

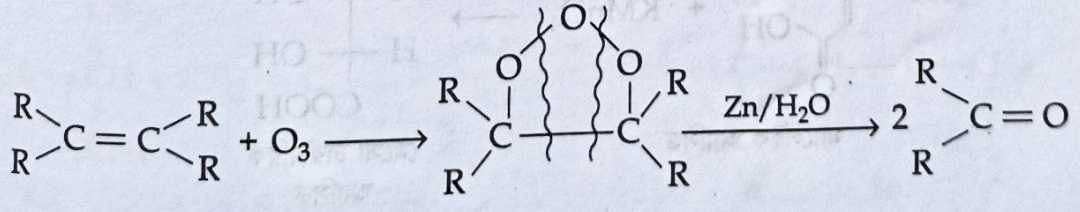


হাইপোক্লোরাস অ্যাসিড সংযোজন (Addition of hypochlorous acid) : হাইপোক্লোরাস অ্যাসিডের জলীয় দ্রবণে অ্যালকিন চালনা করলে হ্যালোজেনোহাইড্রিন উৎপন্ন হয়।

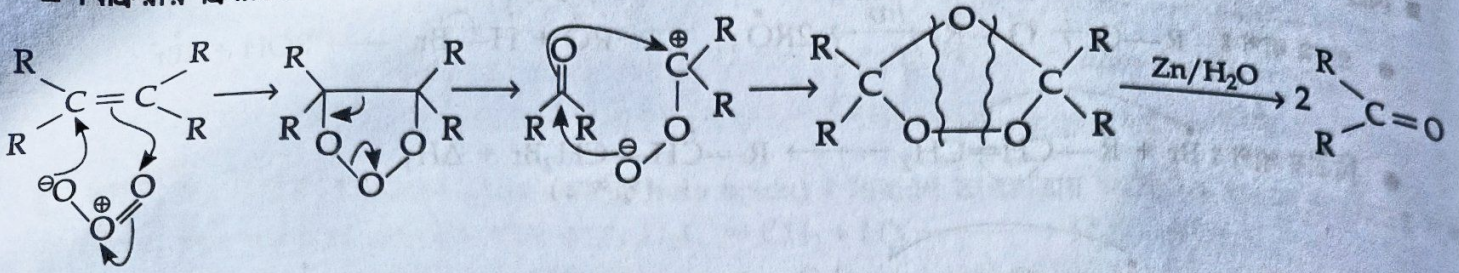


অসম অ্যালকিনের ক্ষেত্রে মারকনিকভ সূত্র অনুসারে বিক্রিয়া হয়।

ওজোন সংযোজন (Ozonolysis) : ওজোনের সঙ্গে অ্যালকিনের যুত বিক্রিয়ায় অ্যালকিন ওজোনাইড তৈরি হয়। এটি স্থায়ী নয়। ঈষৎ উষ্ণ জলে এটি বিশ্লেষিত হয়ে দুই অণু কার্বোনিল যৌগ গঠন করে। কিন্তু এই বিক্রিয়ায় হাইড্রোজেন পারক্সাইড উৎপন্ন হয়, যা কার্বোনিল যৌগকে জারিত করতে পারে। তাই বিক্রিয়ার সময় জিংক চূর্ণ ব্যবহার করা হয়, যা হাইড্রোজেন পারক্সাইডকে দূরীভূত করে।

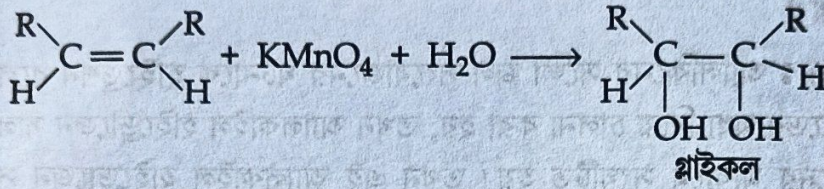


■ বিক্রিয়ার ক্রিয়াকৌশল (Reaction mechanism) : $O_3 \longleftrightarrow \overset{\ominus}{O} - \overset{\oplus}{O} = O$



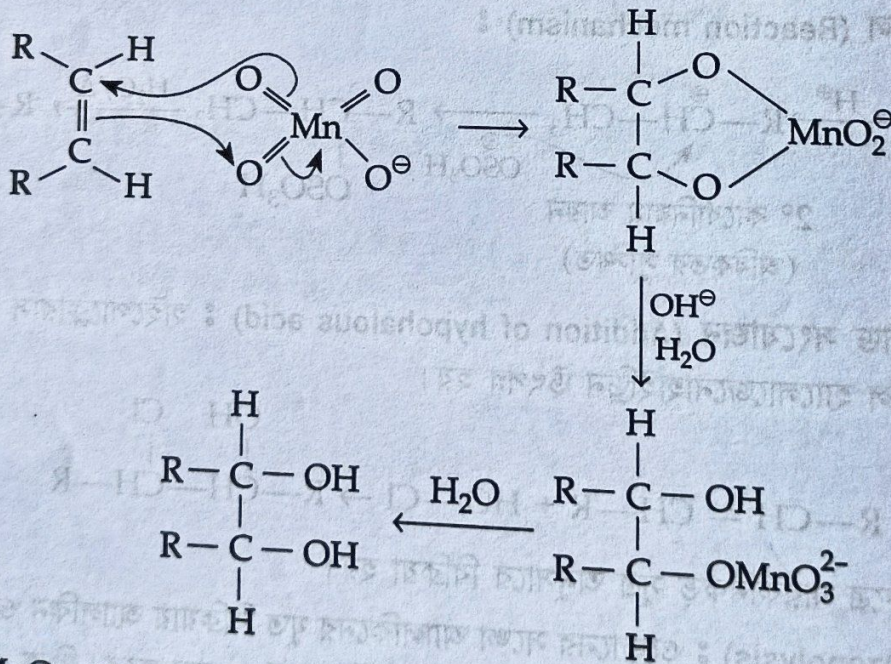
7 হাইড্রক্সিলেশন (Hydroxylation) : অ্যালকিনে হাইড্রক্সিল গ্রুপের সংযোজনকে হাইড্রক্সিলেশন বলে।

(i) শীতল লঘু ক্ষারীয় $KMnO_4$ -এর উপস্থিতিতে : শীতল লঘু ক্ষারীয় $KMnO_4$ দ্রবণের সঙ্গে অ্যালকিনের বিক্রিয়ার, ভিসিনাল ডাইহাইড্রিক অ্যালকোহল (গ্লাইকল) উৎপন্ন হয়। এটি একটি জারণ বিক্রিয়া, বিক্রিয়াকালে পারম্যাঙ্গানেট আয়নের Mn-এর জারণ সংখ্যা VII থেকে কমে V হয় এবং অ্যালকিন জারিত হয়।

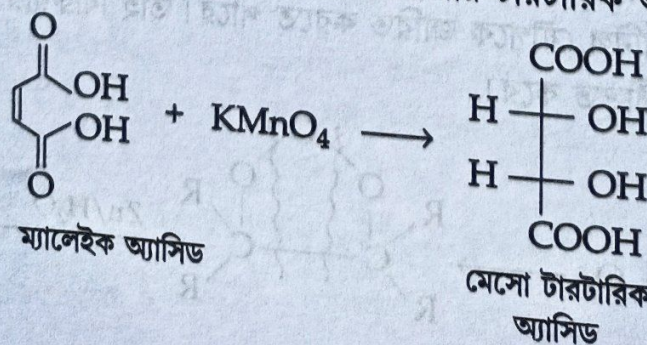


এই বিক্রিয়াটি অ্যালকিনের শনাক্তকারী পরীক্ষা হিসেবেও ব্যবহৃত হয়। বিক্রিয়াকালে পটাশিয়াম পারম্যাঙ্গানেটের বেগুনি রং বর্ণহীন হয়ে যায়। এটি বায়ার টেস্ট (Baeyer's test) হিসেবে পরিচিত। এই বিক্রিয়ায় দুটি হাইড্রক্সিল গ্রুপ একই দিকে যুক্ত হয় বলে একে সিস্ হাইড্রক্সিলেশন বলে।

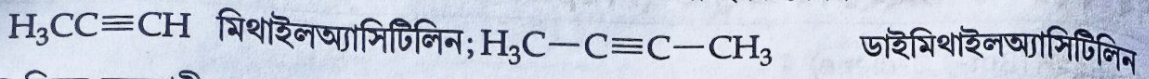
■ বিক্রিয়ার ক্রিয়াকৌশল (Reaction mechanism) :



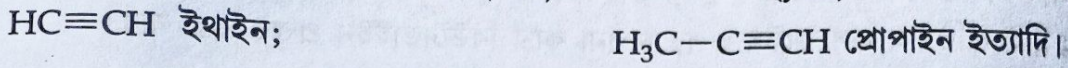
যেমন—ক্ষারীয় $KMnO_4$ -এর সঙ্গে ম্যালিক অ্যাসিডের বিক্রিয়ায় টারটারিক অ্যাসিড পাওয়া যায়।



পরে অ্যাসিটিলিনের জাতক হিসেবে প্রচলিতভাবে নামকরণ করা হয়। যেমন—

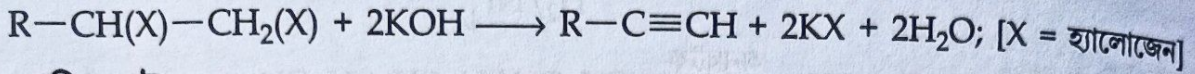


IUPAC নিয়ম অনুযায়ী অ্যালকেনের এনের (ane) পরিবর্তে আইন (yne) বসানো হয়। যেমন—

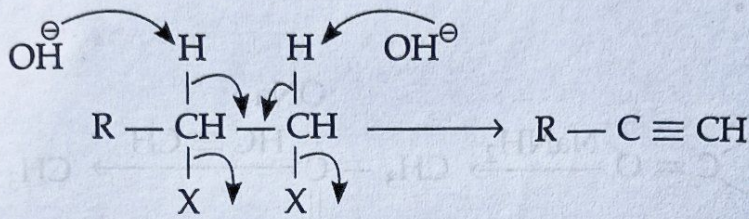


সাধারণ প্রস্তুতি (General preparation)

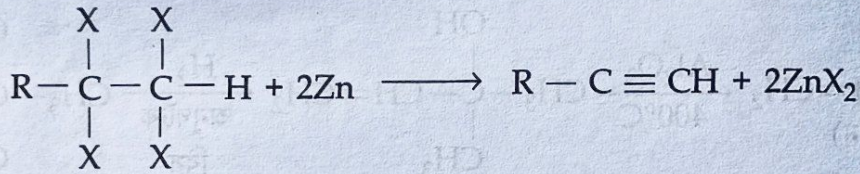
- ① ভিসিনাল ডাইহ্যালাইড থেকে (From vicinal dihalide) : অ্যালকোহলীয় KOH-এর উপস্থিতিতে ডাইহ্যালাইড অ্যালকেন থেকে দুই অণু হাইড্রোজেন হ্যালাইড অপসারিত হয়ে অ্যালকাইন উৎপন্ন হয়।



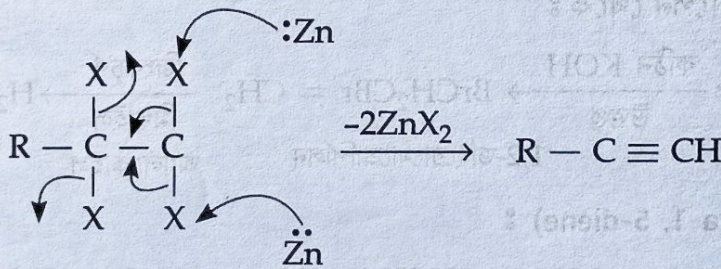
- বিক্রিয়ার ক্রিয়াকৌশল (Reaction mechanism) :



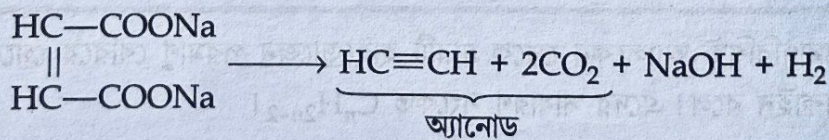
- ② টেট্রাহ্যালোঅ্যালকেন থেকে (From tetrahaloalkane) : Zn-এর উপস্থিতিতে টেট্রাহ্যালোঅ্যালকেনকে উত্তপ্ত করলে অ্যালকাইন উৎপন্ন হয়।



- বিক্রিয়ার ক্রিয়াকৌশল (Reaction mechanism) :

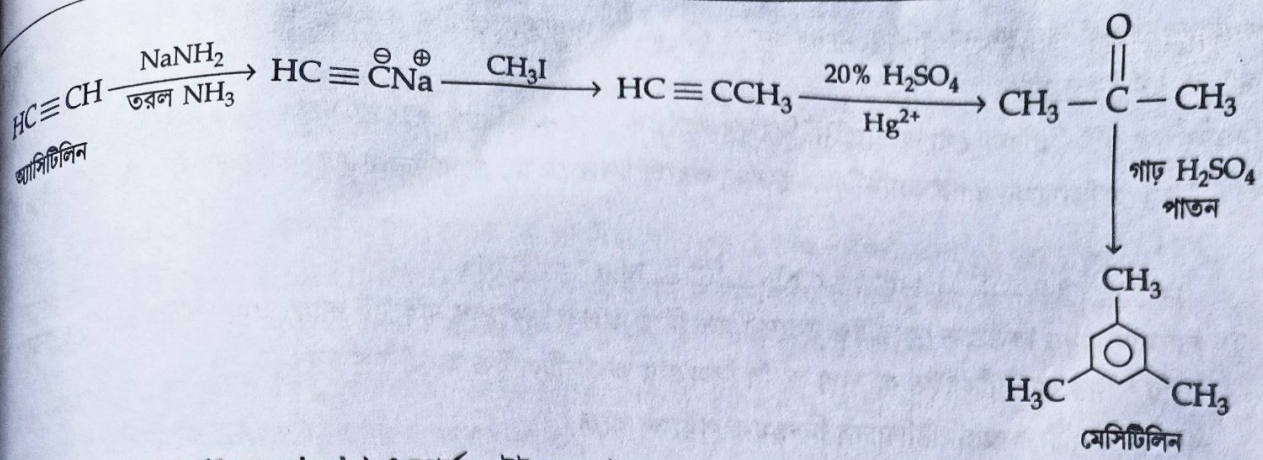


- ③ অসম্পৃক্ত ডাইকার্বক্সিলিক অ্যাসিড থেকে (From unsaturated dicarboxylic acid) : ফিউমারিক বা ম্যালিক অ্যাসিডের সোডিয়াম বা পটাশিয়াম লবণের গাঢ় জলীয় দ্রবণের তড়িদ্বিচ্ছেদন করলে অ্যানোডে অ্যালকাইন উৎপন্ন হয়।

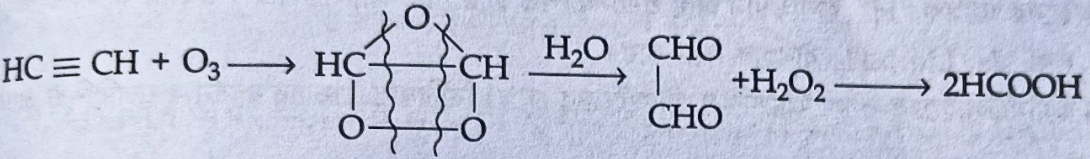


রাসায়নিক বিক্রিয়া (Chemical reactions)

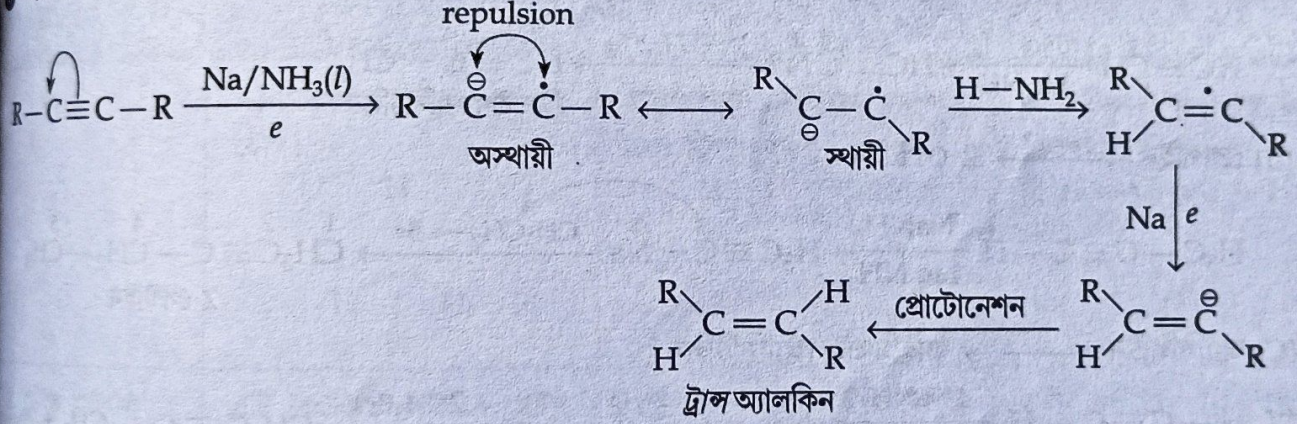
এর রাসায়নিক ধর্ম অ্যালকিনের অনুরূপ। কিন্তু ত্রিবন্ধন থাকায় এরা অ্যালকিনের চেয়ে অধিক সক্রিয়।



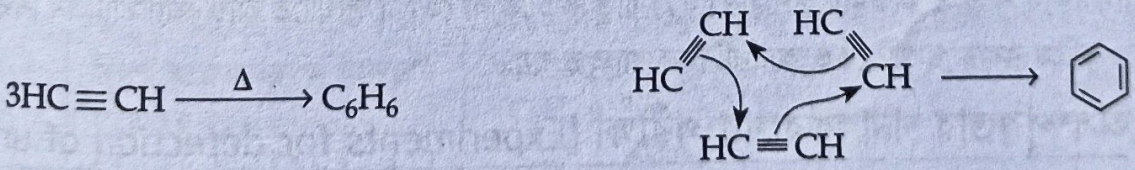
ওজোন সংযোজন (Ozonolysis) : কার্বন টেট্রাক্লোরাইড দ্রবণে দ্রবীভূত অ্যাসিটিলিনের মধ্য দিয়ে ওজোন প্রবাহিত করলে অ্যাসিটিলিন ওজোনাইড গঠিত হয়। এর আর্দ্রবিশ্লেষণ করলে গ্লাইক্সাল উৎপন্ন হয়। সহজাত হাইড্রোজেন পারক্সাইড, গ্লাইক্সালকে জারিত করে ফরমিক অ্যাসিড প্রস্তুত হয়।



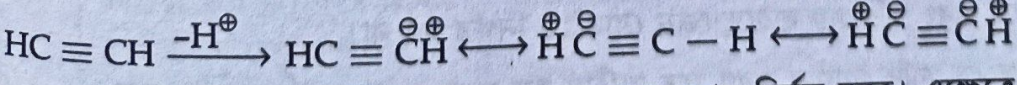
অ্যালকাইনের বার্চের বিজারণ :



পলিমারাইজেশন (Polymerisation) : উচ্চ তাপমাত্রায় (600°C) লোহিততপ্ত কোয়ার্টজ নলের ভিতর দিয়ে অ্যাসিটিলিন প্রবাহিত করলে তিন অণু অ্যাসিটিলিন সংযোজিত হয়ে বেঞ্জিন উৎপন্ন করে।



আম্লিক ধর্ম (Acidic property) : অ্যাসিটিলিনের আম্লিক ধর্ম, অ্যালকিন কিংবা অ্যালকেন যৌগগুলি থেকে তীব্রতর। কোনো একটি যৌগের আম্লিক ধর্ম নির্ভর করে প্রোটন বিচ্ছিন্ন হওয়ার পর সৃষ্ট ঋণাত্মক আধানযুক্ত অ্যানায়নটির স্থায়িত্বের ওপর। অ্যাসিটিলিনের ক্ষেত্রে প্রোটন বিচ্ছিন্ন হওয়ার পর অ্যাসিটাইলাইড অ্যানায়ন গঠিত হয় যা সংস্পন্দনে অংশগ্রহণ করে।

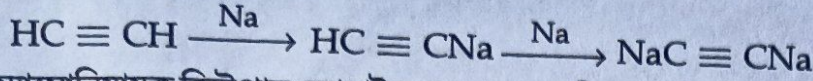


অ্যাসিটাইলাইড অ্যানায়নের স্থায়িত্ব পার্শ্ববর্তী কার্বনের সংকরায়ণের ওপর নির্ভর করে। এক্ষেত্রে পার্শ্ববর্তী কার্বনের সংকরায়ণ sp যাতে s-চরিত্রের শতকরা পরিমাণ 50%। তাই কার্বন পরমাণুটি অধিক তড়িৎ-ঋণাত্মক হয়। কার্বন

পরমাণুর তড়িৎ-ঋণাত্মকতা বৃদ্ধির সঙ্গে সঙ্গে C - H বন্ধনের প্রোটন বর্জনও সহজতর হয়। তাই অ্যাসিটিলিনের আম্লিক ধর্ম দেখা যায়।

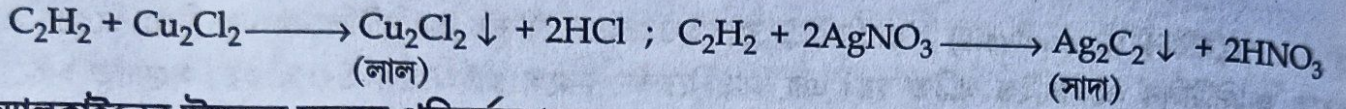
■ নিম্নলিখিত দুটি বিক্রিয়া থেকে অ্যাসিটিলিনের আম্লিক ধর্মের পরিচয় পাওয়া যায়।

① উত্তপ্ত সোডিয়ামের ওপর অ্যাসিটিলিন চালনা করলে যথাক্রমে মনোসোডিয়াম এবং ডাইসোডিয়াম অ্যাসিটাইড গঠিত হয়।



② অ্যামোনিয়াযুক্ত কিউপ্রাস ক্লোরাইড দ্রবণের মধ্য দিয়ে অথবা সিলভার নাইট্রেট দ্রবণে অ্যাসিটিলিন প্রবাহিত করলে লাল বর্ণের কপার অ্যাসিটাইড বা সাদা বর্ণের সিলভার অ্যাসিটাইড অধঃক্ষিপ্ত হয়।

এই পরীক্ষাদুটিকে অ্যাসিটিলিনের নিশ্চয়ক পরীক্ষা বলে।

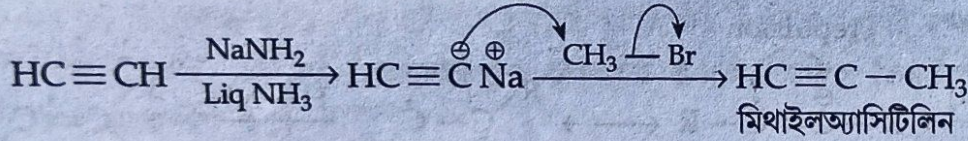


⑨ অ্যালকাইনের উচ্চতর সদস্যে পরিবর্তন (Conversion of alkynes into higher homologues) : অ্যালকিন বা

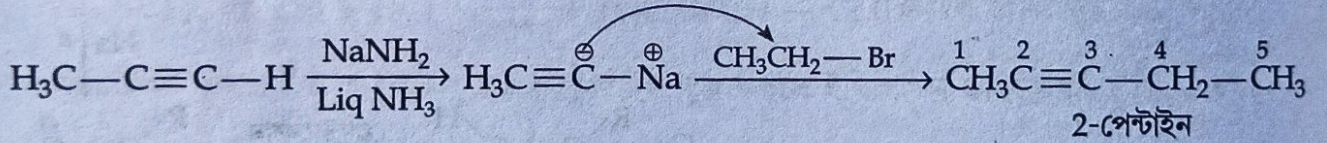
1-অ্যালকাইনের আম্লিক "H", সোডিয়াম দ্বারা প্রতিস্থাপিত হয়ে Na-অ্যাসিটাইড উৎপন্ন করে। এক্ষেত্রে সোডামাইড (NaNH₂) বা Na/Liq NH₃ ব্যবহার করা যায়।

সোডিয়াম অ্যাসিটাইডের সঙ্গে অ্যালকিল হ্যালাইডের (RX) বিক্রিয়ায় উচ্চতর কার্বন-শৃঙ্খলবিশিষ্ট অ্যালকাইন প্রস্তুত করা যায়।

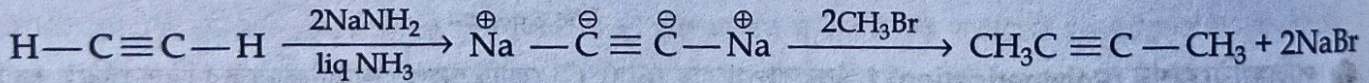
(A) অ্যাসিটিলিন \longrightarrow মিথাইলঅ্যাসিটিলিন



(B) প্রোপাইন \longrightarrow 2-পেন্টাইন



(C) অ্যালকিন \longrightarrow ডাইমিথাইলঅ্যাসিটিলিন



■ ব্যবহার (Uses) : ① পলিভিনাইল ক্লোরাইড বা পলিভিনাইল অ্যাসিটেট উৎপাদনের মাধ্যমে প্লাস্টিক প্রস্তুতিতে অ্যাসিটিলিন খুবই প্রয়োজনীয় উপাদান। ② ধাতু কাটতে বা জোড়া লাগাতে অক্সি-অ্যাসিটিলিন শিখা ব্যবহার করা হয়। ③ কৃত্রিম রবার প্রস্তুতিতেও অ্যাসিটিলিন ব্যবহৃত হয়।

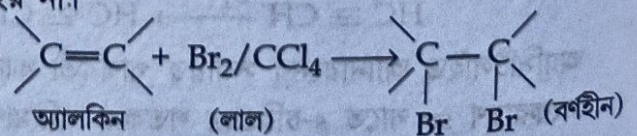
❦ / অসম্পূর্ণতার শনাক্তকরণের পরীক্ষা [Experiments for detection of unsaturation] :

সাধারণভাবে কোনো অজ্ঞাতযৌগের শনাক্তকরণের জন্য এমন কিছু বিক্রিয়া নির্বাচন করা হয় যাতে সহজে এবং দ্রুত নিষ্পন্ন করা যায় এবং যার ফলে দৃষ্টিগ্রাহ্য কিছু পরিবর্তন ঘটে।

■ অ্যালকিন শনাক্ত করতে নীচের পরীক্ষাগুলি সচরাচর নিষ্পন্ন করা হয় :

① কার্বন টেট্রাক্লোরাইডে দ্রবীভূত ব্রোমিন অজ্ঞাত জৈব যৌগের সঙ্গে মেশানো হয়। অ্যালকিন এই দ্রবণকে (ব্রোমিন দ্রবণ) দ্রুত বর্ণহীন করে এবং বিক্রিয়ায় হাইড্রোজেন ব্রোমাইড নির্গত হয় না।

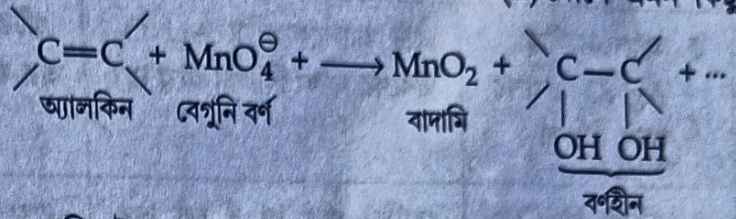
এখন দেখা যায় যে, যদি ব্রোমিন দ্রবণ দ্রুত বর্ণহীন হয় তবে বলা যেতে পারে যে পরীক্ষাধীন যৌগটি ব্রোমিনের সঙ্গে বিক্রিয়া



কিন্তু অজ্ঞাত যৌগটি যে অ্যালকিন, যে সম্পর্কে স্থির নিশ্চিত হওয়া যায় না। অ্যালকাইনও এই বিক্রিয়া দেয়।
আবার ব্রোমিনের সঙ্গে যে সকল যৌগের দ্রুত প্রতিস্থাপন বিক্রিয়া হয়। অজ্ঞাত জৈব যৌগটির কোনো একটি হতে
পারে। কিন্তু সেক্ষেত্রে হাইড্রোজেন ব্রোমাইড নির্গত হয়। এবং পরীক্ষানলের মুখে ফুঁ দিলে যে ধোঁয়ার সৃষ্টি হয়। তা
থেকে ওই গ্যাসের অস্তিত্ব বোঝা যায়।

গাভা লঘু $KMnO_4$ -এর জলীয় দ্রবণ (প্রশম বা ক্ষারীয় প্রকৃতির দ্রবণও নেওয়া যেতে পারে) অজ্ঞাত জৈব যৌগের
সঙ্গে মেশানো হয়। যদি $KMnO_4$ -এর বেগুনি বর্ণ বর্ণহীন হয় তবে বোঝা যাবে যে অজ্ঞাত যৌগে অসম্পূর্ণতা বর্তমান।
এই পরীক্ষাকে বায়ারের পরীক্ষা বলে। যদিও এক্ষেত্রে দুটি সম্ভাবনা দেওয়া যায়—

(i) অজ্ঞাত যৌগে এমন কিছু কার্যকরী মূলক থাকে যেগুলি $KMnO_4$ দ্বারা জারিত অথবা (ii) যৌগে এমন কিছু
অপদ্রব্য আছে যাকে $KMnO_4$ জারিত করে। তবে
দু-এক ফোঁটার বেশি পারম্যাঙ্গানেট যদি বর্ণহীন হয়
তবে দ্বিতীয় সম্ভাবনাটি বাতিল করা যায়। স্বভাবতই
 $KMnO_4$ বর্ণহীন হলেই বলা যায় না যে পরীক্ষাধীন
জৈব যৌগটি অ্যালকিন শ্রেণির; সেটি অ্যালকাইন, অ্যালডিহাইডও হতে পারে।



মিথেন, ইথিলিন এবং অ্যাসিটিলিনের তুলনা (Comparison among methane, ethylene, acetylene)

বিক্রির ধর্ম ও শর্তাবলি	মিথেন	ইথিলিন	অ্যাসিটিলিন
1. গঠন	গঠনগতভাবে মিথেন সম্পূর্ণ যৌগ। $\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{H} \end{array}$	গঠনগতভাবে ইথিলিন অসম্পূর্ণ এবং দ্বিবন্ধনযুক্ত। $\begin{array}{c} \text{H} & & \text{H} \\ & \diagdown & / \\ & \text{C}=\text{C} & \\ & / & \diagdown \\ \text{H} & & \text{H} \end{array}$	অ্যাসিটিলিন অসম্পূর্ণ এবং ত্রিবন্ধনযুক্ত। $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$
2. ভৌত ধর্মাবলি	এটি বর্ণহীন, গন্ধহীন গ্যাস এবং জলে প্রায় অদ্রব্য।	এটি বর্ণহীন সামান্য মিষ্টিগন্ধযুক্ত গ্যাস এবং জলে সামান্য দ্রব্য।	এটি বর্ণহীন, মিষ্টিগন্ধযুক্ত গ্যাস এবং জলে কিছুটা দ্রব্য।
3. দহন ধর্ম	এটি দাহ্য। সম্পূর্ণ দহনের জন্য নিজের আয়তনের দ্বিগুণ আয়তনের অক্সিজেনের প্রয়োজন হয়। $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	সম্পূর্ণ দহনের জন্য নিজের আয়তনের তিনগুণ আয়তনের অক্সিজেনের প্রয়োজন হয়। $\text{C}_2\text{H}_4 + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	এটির দহনের জন্য $2\frac{1}{2}$ গুণ O_2 প্রয়োজন হয়। $2\text{C}_2\text{H}_2 + 5\text{O}_2 \rightarrow 4\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
4. বিক্রিয়াসমূহের প্রকার	মিথেন কেবলমাত্র প্রতিস্থাপন বিক্রিয়ায় অংশগ্রহণ করে।	ইথিলিন যুত বিক্রিয়ায় অংশগ্রহণ করে।	অ্যাসিটিলিন যুত বিক্রিয়ায় অংশগ্রহণ করে।
5. আম্লিক ধর্ম	ধাতব Na-এর সঙ্গে মিথেনের বিক্রিয়া ঘটে না। ফলে এদের আম্লিক ধর্ম দেখা যায় না।	ইথিলিন আম্লিক ধর্ম প্রদর্শন করে না।	ধাতব Na-এর সঙ্গে অ্যাসিটিলিনের বিক্রিয়ায় H_2 নির্গত হয়। ফলে এটি আম্লিক ধর্ম প্রদর্শন করে।

