

कार्बोनिल यौगिकों का प्रकाश रसायन

- * सभी कार्बोनिल सह अपने अवशोषण स्पेक्ट्रम में दो बड़े प्रदर्शित करते हैं-
 - (i) $n \rightarrow \pi^*$ (285 nm के आस-पास) (तंगदैर्घ्य)
 - (ii) $\pi \rightarrow \pi^*$ (180 nm के आस-पास) (तंगदैर्घ्य)
- * $n \rightarrow \pi^*$ संक्रमण की ऊर्जा, $\pi \rightarrow \pi^*$ संक्रमण से कम होती है, इसलिए कार्बोनिल अणु की एकल (singlet) एवं त्रि (Triplet) अवस्थाएँ $n \rightarrow \pi^*$ संक्रमण द्वारा प्राप्त होती हैं।
- * अधिकतर कार्बोनिल यौगिकों, विशेष रूप से कीलोनो में S_1 एवं T_1 के मध्य ऊर्जा अंतराल कम होने के कारण अंतरातंत्र लंघन (ISC) की प्रवृत्ति अधिक होती है, अतः कीलोनो में प्रकाश रसायनिक अग्नि त्रि अवस्था में होती है।

* कार्बोनिल यौगिों में ~~यह~~ निम्न प्रकार रासायनिक अभिक्रियाएँ होती हैं।

(i) नॉरिश अभिक्रियाएँ (Norrisch reactions) - ये तीन प्रकार की होती हैं।

- (a) नॉरिश प्रकार-I
- (b) नॉरिश प्रकार-II
- (c) नॉरिश प्रकार-III

(ii) प्रकाश अपचयन (Photo reduction)

(iii) पेटर्नो-बुकी अभिक्रिया (Paterno-Buchi reaction)

(i) नॉरिश अभिक्रियाएँ

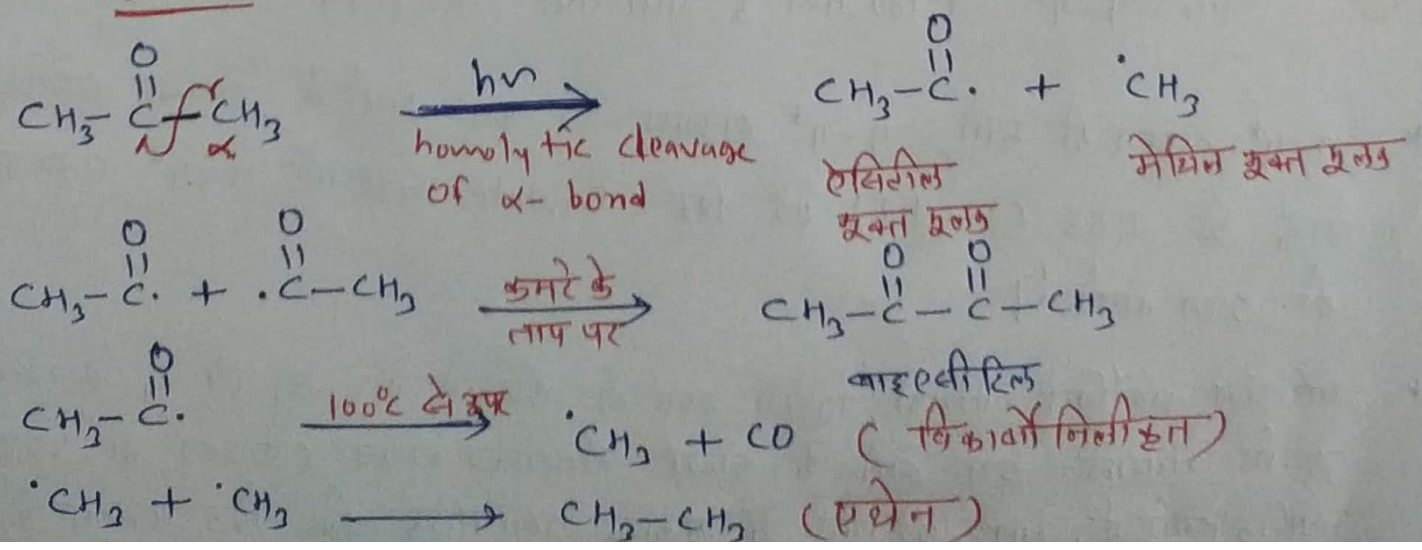
(a) नॉरिश प्रकार-I :- इस अभिक्रिया में α -~~बन्ध~~ विदलन (cleavage) होता है। ~~यह~~ ~~समंश~~ ~~विदलन~~

- यह समंश विदलन (Homolytic cleavage) होता है, और एखिल मुक्त मूलक व एखिल मुक्त मूलक प्राप्त होते हैं।

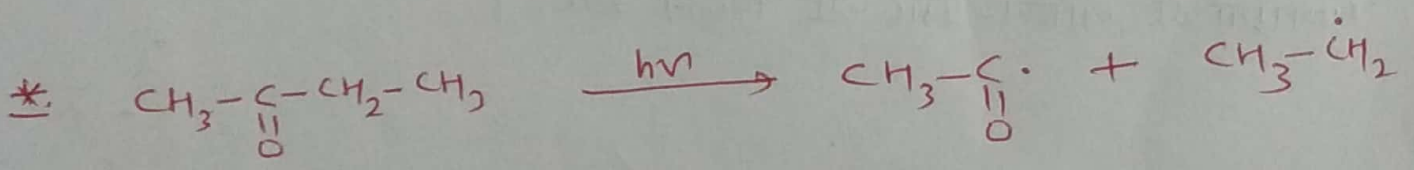
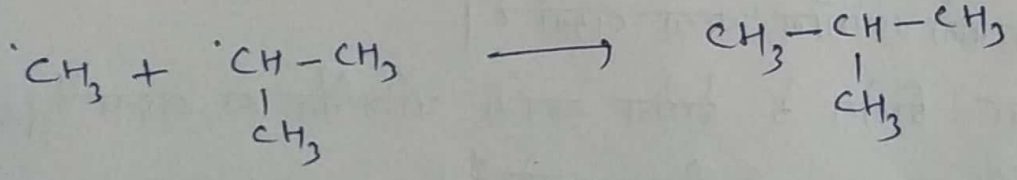
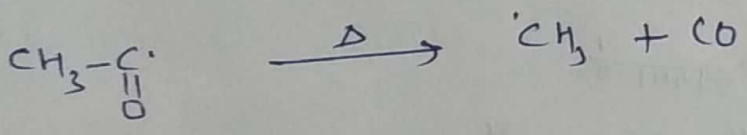
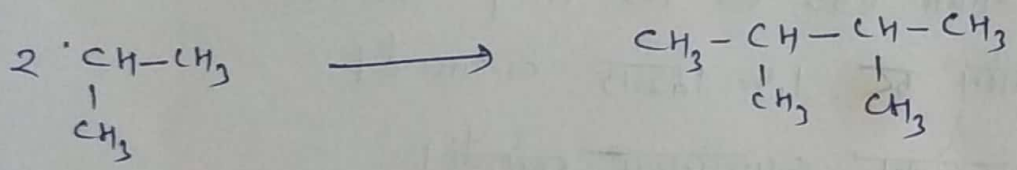
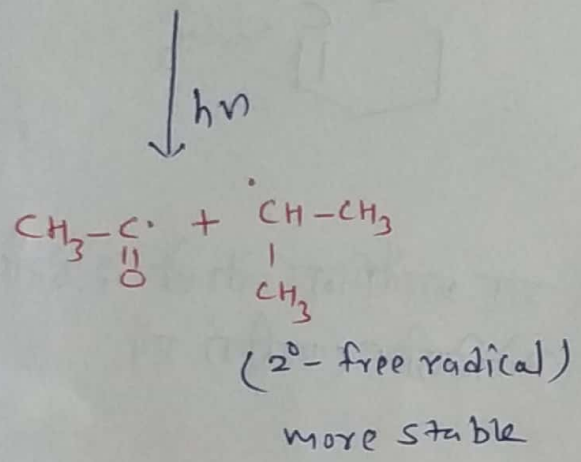
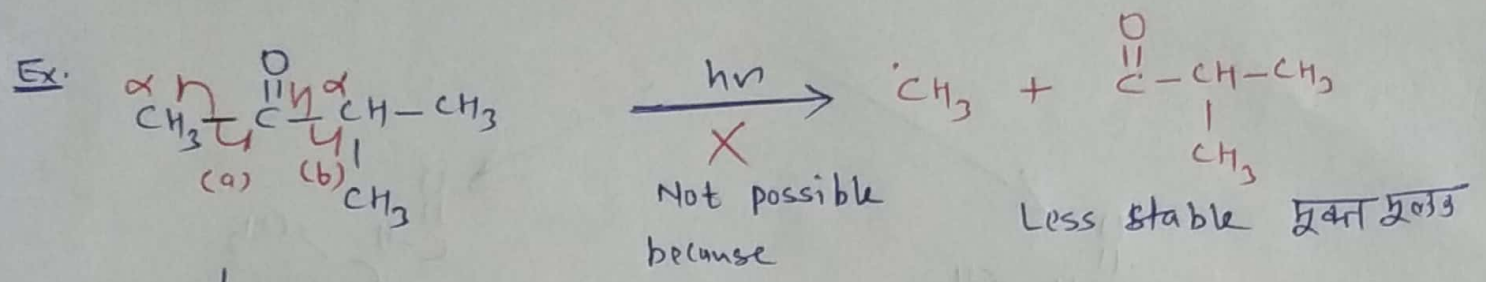
- कार्बोनिल कार्बन ($>C=O$) एवं कार्बोनिल समूह से जुड़े कार्बन के मध्य बंध की लंबाई ऊर्जा तुलनात्मक रूप से कम होती है।

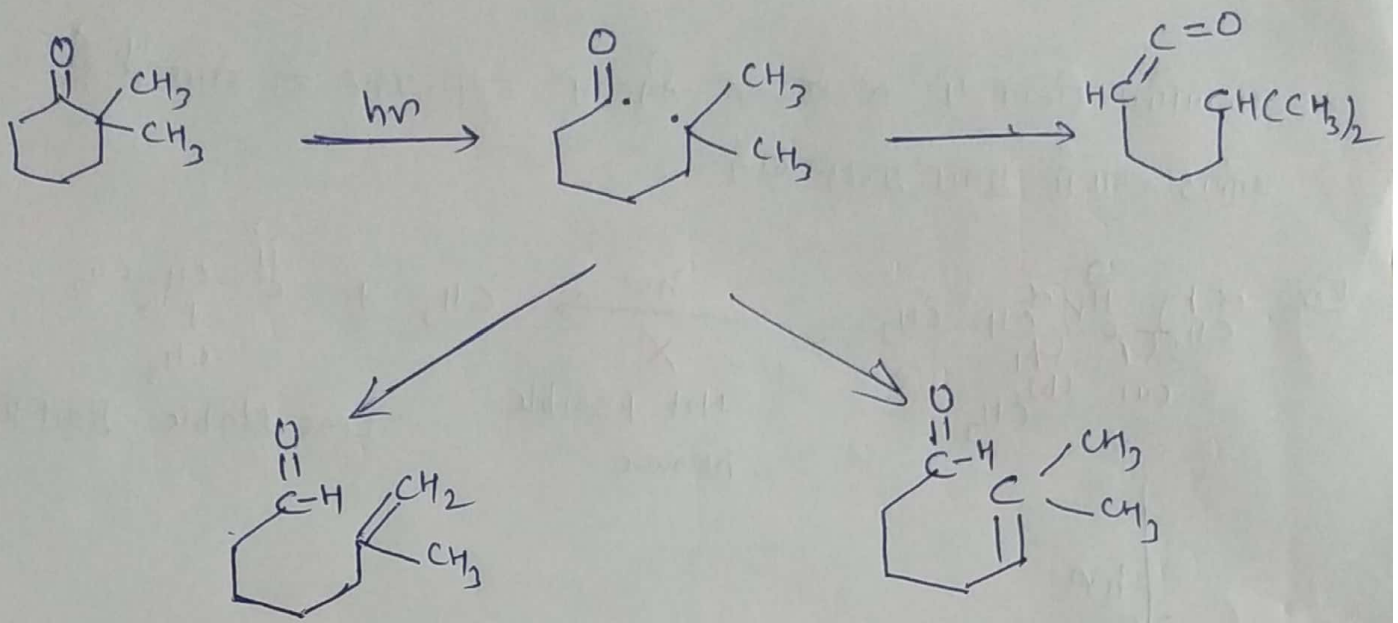
- α -बंध का विदलन इस प्रकार से होता है, कि इयायी मुक्त मूलक बने।

Exy. (i) एसीटोन (सममित कीटोन)



- अल्फा मिन किरण में α -~~बन्ध~~ विदलन इस प्रकार से होता है, कि आण्डि स्वामी मुक्त मुलक बने





(b) नॉरिश प्रकार - II अभिक्रिया :- यह अभिक्रिया उन कार्बोनिल यौगिकों में होती है, जिनमें γ -हाइड्रोजन का स्थानान्तरण होकर ऑलिफिन (एल्कीन) एवं ईनोल उत्पाद बनते हैं।

- इस अभिक्रिया में कीटोन अपनी एक एक एवं छिड़ $\alpha-\gamma^*$ अवस्थाओं में γ -कार्बन से हाइड्रोजन स्थानान्तरण कर 1,4-डिडल्ट बनता है।

इस क्रिया को γ -हाइड्रोजन स्थानान्तरण कहते हैं।

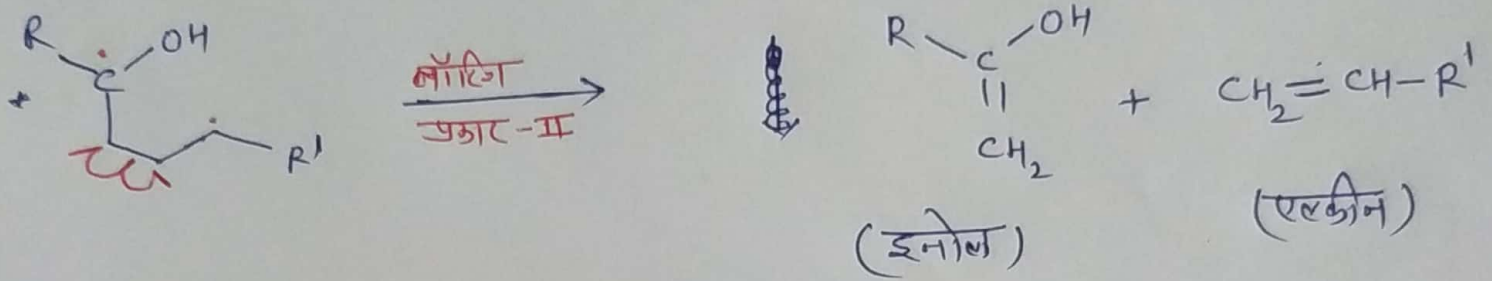
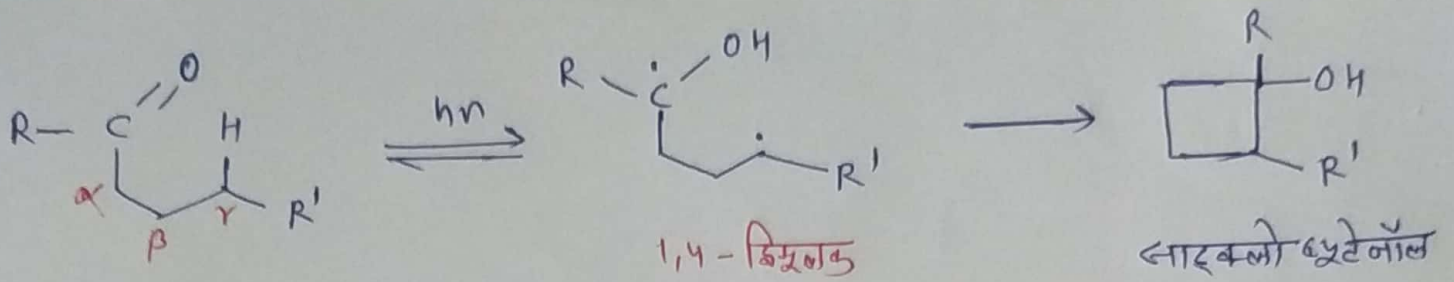
- 1,4-डिडल्ट निम्न अभिक्रियाएँ कर सकता है:-

(i) पुनः जातंगित कीटोन में परिवर्तित हो सकता है।

(ii) प्रतिस्थापित साइक्लो ब्यूटेनॉल बना सकता है।

(iii) ऑलिफिन तथा कीटोन के ईनोल रूप में परिवर्तित हो सकता है। इस अभिक्रिया को नॉरिश-प्रकार -II विदलन कहते हैं।

✶



(८) नाइकि उत्कार-III अभिक्रिया :- इस अभिक्रिया में नाइकि उत्कार-I एवं II दोनों उत्कार की अभिक्रियाएँ मिलकर होती हैं।