
একক 11 □ জৈব বিক্রিয়ার প্রকৃতি (1)—প্রতিস্থাপন বিক্রিয়া

গঠন

- 11.1 প্রস্তাবনা, উদ্দেশ্য
- 11.2 বিকারকের প্রকৃতি
 - 11.2.1 নিউক্লিওফাইল
 - 11.2.2 ইলেকট্রোফাইল
 - 11.2.3 মুক্ত মূলক
- 11.3 প্রতিস্থাপন বিক্রিয়ার শ্রেণীবিভাগ
- 11.4 সম্পৃক্ত কার্বনে এক-অণুক নিউক্লিওফিলিক প্রতিস্থাপন বিক্রিয়া
 - 11.4.1 S_N1 বিক্রিয়া প্রভাবিত হবার কারণসমূহ
 - বিক্রিয়কের প্রকৃতি
 - দ্রাবকের প্রভাব
 - নিউক্লিওফাইলের প্রভাব
 - প্রতিবেশী মূলকের অংশগ্রহণের প্রভাব
 - 11.4.2 S_N1' বিক্রিয়া
- 11.5 দ্বি-অণুক নিউক্লিওফিলিক প্রতিস্থাপন বিক্রিয়া (S_N2)
 - 11.5.1 S_N2 বিক্রিয়া প্রভাবিত হবার কারণসমূহ
 - বিক্রিয়ক পদার্থের গঠন ও প্রকৃতি
 - নিউক্লিওফাইলের প্রকৃতি
 - বিদায়ী মূলকের প্রভাব
 - দ্রাবকের প্রভাব
 - প্রতিবেশী মূলকের অংশগ্রহণের প্রভাব
 - 11.5.2 S_N2' বিক্রিয়া
 - 11.5.3 আভ্যন্তরীণ নিউক্লিওফিলিক প্রতিস্থাপন বিক্রিয়া (S_{N_i})

- 11.6 অসম্পৃক্ত কার্বনে নিউক্লিওফিলিক প্রতিস্থাপন বিক্রিয়া (সংযোজন-অপনয়ন বিক্রিয়া)
- 11.7 অ্যারোমেটিক নিউক্লিওফিলিক প্রতিস্থাপন বিক্রিয়া
- 11.7.1 S_N1 অ্যারোমেটিক বিক্রিয়া
- 11.7.2 S_N2 অ্যারোমেটিক বিক্রিয়া (অপনয়ন-সংযোজন বিক্রিয়া)
- 11.8 অ্যারোমেটিক ইলেকট্রোফিলিক প্রতিস্থাপন বিক্রিয়া
- 11.8.1 হাইড্রোজেন অপসারণের পর বেঞ্জিন বলয়ে প্রতিস্থাপন বিক্রিয়া
- 11.8.2 বেঞ্জিন বলয়ে ইলেকট্রোফিলিক প্রতিস্থাপন বিক্রিয়ার কলাকৌশল
- নাইট্রেশন
- হ্যালোজিনেশন
- ফ্রিডেল-ক্র্যাফটস অ্যালকিলেশন ও অ্যাসাইলেশন
- সালফোনেশন
- 11.9 সারাংশ
- 11.10 সর্বশেষ প্রশ্নাবলী
- 11.11 উত্তরমালা

11.1 প্রস্তাবনা

জৈব যৌগের রসায়নে রাসায়নিক বিক্রিয়ার প্রতি-প্রকৃতি সম্বন্ধে আলোচনা করতে গেলে বিক্রিয়াকারী পদার্থ এবং বিকারকের প্রকৃতি সম্বন্ধে সম্যক ধারণা থাকা প্রয়োজন। আমরা কী ধরনের বিক্রিয়ালব্ধ জৈব যৌগ পেতে চাই সেইদিকে লক্ষ্য রেখে প্রথমে বিক্রিয়ক নির্দিষ্ট করতে হবে। বিক্রিয়কের সঙ্গে কী ধরনের বিকারকের বিক্রিয়া ঘটলে আশানুরূপ ফল পাওয়া যাবে এ সম্বন্ধে সঠিক ধারণা থাকা অবশ্যই প্রয়োজন। বিক্রিয়ক এবং বিকারকের মনোনয়ন যদি ভুল হয়, তবে হয় বিক্রিয়াটি আদৌ ঘটবে না অথবা ঘটলেও বিক্রিয়াজাত পদার্থের উৎপাদনের শতকরা হার খুব কম হবে। পরীক্ষাগারে অথবা শিল্পে এই দূরদৃষ্টির বিশেষ প্রয়োজন।

জৈব রসায়নে বিভিন্ন ধরনের বিক্রিয়া ঘটতে পারে। যেমন—প্রতিস্থাপন বিক্রিয়া, সংযোজন বা যুত বিক্রিয়া এবং অপনয়ন বিক্রিয়া।

এই এককটিতে আমরা প্রতিস্থাপন বিক্রিয়া সম্বন্ধে আলোচনা করবো। সংযোজন বিক্রিয়া এবং অপনয়ন বিক্রিয়া একক 12-এ বিশদভাবে আলোচনা করা হয়েছে।

প্রতিস্থাপন বিক্রিয়া অ্যালিফ্যাটিক এবং অ্যারোমেটিক দুধরনের যৌগেই ঘটতে পারে। হেটারোসাইক্লিক যৌগে প্রতিস্থাপন বিক্রিয়া এই এককটিতে আলোচনা করা হয়নি। যথাস্থানে এ সম্বন্ধে বিশদ আলোচনা করা হবে।

সাধারণ সম্পৃক্ত অ্যালিফ্যাটিক যৌগের সঙ্গে নিউক্লিওফিলিক প্রতিস্থাপন বিক্রিয়া এবং অ্যারোমেটিক যৌগের বেঞ্জিন বলয়ে বেশিরভাগ ক্ষেত্রেই ইলেকট্রোফিলিক প্রতিস্থাপন বিক্রিয়া ঘটতে দেখা যায়।

আবার কখনও সংযোজন-অপনয়ন বিক্রিয়া অথবা অপনয়ন-সংযোজন বিক্রিয়ার সাহায্যেও প্রতিস্থাপন বিক্রিয়া ঘটান হয়।

এছাড়াও জৈব যৌগে মুক্ত মূলক প্রতিস্থাপন বিক্রিয়া হতে পারে। এই এককটিতে তিনধরনের বিক্রিয়াই আলোচনা করা হয়েছে।

উপরের আলোচনা থেকে আপনি নিশ্চয়ই ধারণা করতে পেরেছেন যে, প্রধানত তিন ধরনের বিকারকের সঙ্গেই জৈব যৌগের প্রতিস্থাপন বিক্রিয়া হতে পারে। এই বিকারকগুলি হল : নিউক্লিওফাইল, ইলেকট্রোফাইল এবং মুক্ত মূলক। বিকারকের প্রকৃতি উদাহরণসহ এই একক আলোচনা করা হয়েছে।

উদ্দেশ্য

এই এককটি অধ্যয়নের পর আপনি প্রতিস্থাপন বিক্রিয়া সম্বন্ধে বিশদ ধারণা করতে পারবেন—

- জৈব বিক্রিয়ার সাধারণ শ্রেণীবিভাগ করতে পারবেন।
- নিউক্লিওফাইল, ইলেকট্রোফাইল, মুক্ত মূলকের সংজ্ঞা ও উদাহরণ নির্দেশ করতে পারবেন।
- নিউক্লিওফাইলের সঙ্গে ক্ষারক ও নিউক্লিওফিলিসিটির সঙ্গে ক্ষারকীয়তার পার্থক্য বুঝিয়ে দিতে পারবেন।
- প্রতিস্থাপন বিক্রিয়ার শ্রেণীবিভাগ অর্থাৎ S_N1 , S_N2 , S_Ni বিক্রিয়ার উদাহরণ এবং বিক্রিয়াগুলির ক্রিয়া-কৌশল সম্পর্কে আলোচনা করতে পারবেন।
- অ্যারোমেটিক যৌগের বেঞ্জিন বলয়ে ইলেকট্রোফিলিক প্রতিস্থাপন বিক্রিয়া কেন সহজে হয় এবং বিশেষ বিশেষ ক্ষেত্রে নিউক্লিওফিলিক (S_NAr) বিক্রিয়াও ঘটতে পারে—এর কারণ কী— এই বিষয়গুলি ব্যাখ্যা করতে পারবেন।
- সংযোজন-অপনয়ন এবং অপনয়ন-সংযোজন বিক্রিয়া বলতে কী বোঝায় এবং কোন কোন ক্ষেত্রে এই বিক্রিয়াগুলি ঘটে তা নির্দেশ করতে পারবেন।
- মুক্ত মূলকের প্রস্তুতি এবং মুক্ত মূলকের সাহায্যে প্রতিস্থাপন বিক্রিয়া সম্পর্কে আলোচনা করতে পারবেন।

11.2 বিকারকের প্রকৃতি

বিভিন্ন ধরনের বিকারক জৈব বিক্রিয়ায় অংশগ্রহণ করে। এই বিকারকগুলির শ্রেণীবিভাগ দেখান হল। ক্ষণস্থায়ী নিউক্লিওফাইল এবং ইলেকট্রোফাইল জৈব বিক্রিয়ার সময় বিক্রিয়াস্থলেই উৎপন্ন হয়।

11.2.1 নিউক্লিওফাইল :

যে সমস্ত পরমাণু বা মূলক অপরাতিং বহন করে অ্যানায়নে পরিণত হয় তাদের নিউক্লিওফাইল বলে। শুধু অ্যানায়নই নয়, যে সকল তড়িৎ উদাসীন অণুর কোন পরমাণুতে এক বা একাধিক অব্যবহৃত ইলেকট্রন জোড় আছে তারাও নিউক্লিওফাইল। নিউক্লিওফাইল শব্দটি এসেছে নিউক্লিয়াস লাভিং (nucleus loving) কথা থেকে। নিউক্লিওফাইলের কিছু উদাহরণ দেওয়া হল।

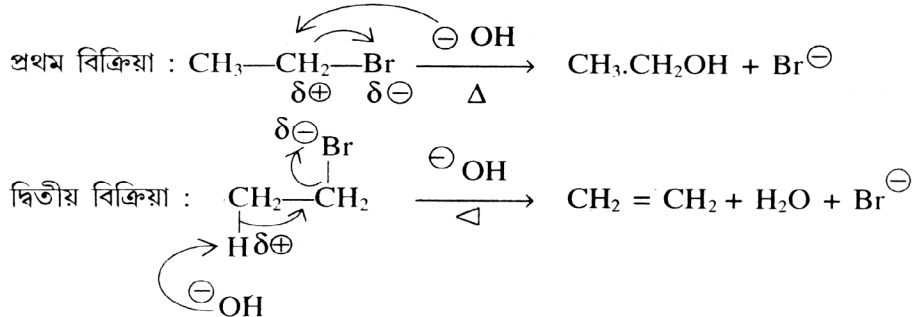
অ্যানায়নিক নিউক্লিওফাইল	তড়িৎ উদাসীন বা প্রশম নিউক্লিওফাইল
$H^{\ominus}, R^{\ominus}, ^{\ominus}CN, R-C \equiv C^{\ominus},$	$:NH_3, RNH_2,$
$^{\ominus}NH_2, ^{\ominus}OH, R-O^{\ominus},$	$H_2O:, R-OH,$
$R-\overset{O}{\parallel}C-O^{\ominus}, HS^{\ominus},$	$R-\ddot{S}H, RMgX$
X^{\ominus} ইত্যাদি।	ইত্যাদি।

উপরের আলোচনা থেকে ইহা পরিষ্কার যে নিউক্লিওফাইলের একটি পরমাণুতে ইলেকট্রনের আধিক্য আছে। তাই এগুলি ক্ষারকের ভূমিকাও পালন করতে পারে।

আবার কোন বিক্রিয়ায় ইলেকট্রন যুক্ত হওয়াকে বিজারণ বলে। সুতরাং নিউক্লিওফাইল বিজারক হিসাবেও কাজ করে।

নিউক্লিওফাইল এবং ক্ষারক :

কখন একটি বিকারক নিউক্লিওফাইল এবং কখন ক্ষারক হিসাবে বিক্রিয়ায় অংশগ্রহণ করবে? নিচে উল্লেখিত দুটি বিক্রিয়াকে উদাহরণ হিসাবে নেওয়া যেতে পারে।



প্রথম বিক্রিয়ায় $\ominus\text{OH}$ আংশিক পরাতড়িৎ বহনকারী কার্বনের সঙ্গে যুক্ত হয়ে Br^{\ominus} অপসারণ করেছে। এটি প্রতিস্থাপন বিক্রিয়া। এক্ষেত্রে $\ominus\text{OH}$ নিউক্লিওফাইল।

আবার দ্বিতীয় বিক্রিয়ায় $\ominus\text{OH}$ আল্লিক হাইড্রোজেন (H^{\oplus}) অপসারণ করে অপনয়ন বিক্রিয়াকে ত্বরান্বিত করেছে (এক অণু HB_1 অপনিত হয়েছে)। এই বিক্রিয়ায় $\ominus\text{OH}$ ক্ষারক।

সুতরাং যে সকল জৈব বিক্রিয়ায় নিউক্লিওফাইল আল্লিক হাইড্রোজেন অপসারণ করে তখন ঐ নিউক্লিওফাইলকে ক্ষারক বল।

ক্ষারকীয়তা ও নিউক্লিওফিলিসিটি :

কোন বিকারকের ক্ষারকীয়তা বলতে আমরা বুঝি এই বিকারকটি অম্ল-ক্ষারক বিক্রিয়াতে প্রোটন গ্রহণ করতে কতটা সক্ষম। অর্থাৎ প্রোটন গ্রহণ করার দক্ষতাই ক্ষারকীয়তার মাপকাঠি।

কোন নিউক্লিওফাইলের তুলনামূলক শক্তি নিউক্লিওফিলিসিটির সাহায্যে মাপা হয়।

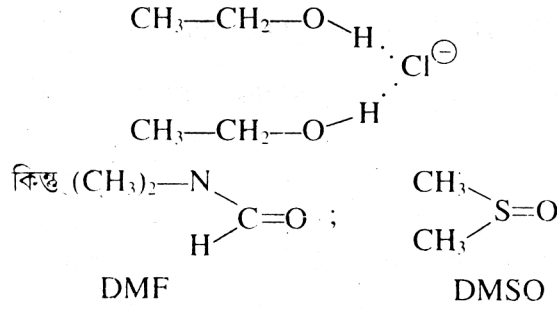
নিউক্লিওফাইলের ক্ষমতা বিভিন্ন কারণের উপর নির্ভরশীল। যেমন, ইলেকট্রনদানকারী পরমাণুর প্রকৃতি, পর্যায় সারণীতে ইহার স্থান, আকৃতি, পোলারাইজেবিলিটি, দ্রাবকের প্রকৃতি ইত্যাদি। কিছু বিকারকের নিউক্লিওফিলিসিটির তুলনা করা হল।

$\text{HO}^{\ominus} > \text{F}^{\ominus}$	অক্সিজেনের তুলনাং 'F' অধিক অপরাতড়িৎধর্মী। তাই F^{\ominus} -এর ইলেকট্রন দান করার প্রবণতা অক্সিজেনের তুলনায় কম।
$\text{NH}_3 > \text{H}_2\ddot{\text{O}} > \text{HF}:$ $\text{R}_2\text{CH}^{\ominus} > \text{R}_2\text{N}^{\ominus} > \text{RO}^{\ominus} > \text{F}^{\ominus}$	ইলেকট্রনজোড় যুক্ত পরমাণুগুলি একই পর্যায়ের অন্তর্ভুক্ত। এদের অপরাতড়িৎধর্মিতা : $\text{F} > \text{O} > \text{N} > \text{C}$
$\text{R}-\text{O}^{\ominus} > \text{OH}$	\oplus I এফেক্টের জন্য ; এক্ষেত্রে অ্যালকিল মূলক (R) অক্সিজেনকে ইলেকট্রন দান করে। তাই অক্সিজেন পরমাণুর ইলেকট্রন ঘনত্ব বৃদ্ধি পায়।
$\text{I}^{\ominus} > \text{Br}^{\ominus} > \text{Cl}^{\ominus} > \text{F}^{\ominus}$	একই শ্রেণীতে অবস্থিত। F থেকে I পরমাণুর পোলারাইজেবিলিটি বৃদ্ধি পায়।

এছাড়া কোন অ্যানায়নের নিউক্লিওফিলিসিটি দ্রাবকের জন্য কীভাবে প্রভাবিত হয় তা একটি উদাহরণের সাহায্যে বুঝান হল।

Cl^{\ominus} ইথানল দ্রবণে দুর্বল নিউক্লিওফাইল। কিন্তু DMF বা DMSO দ্রবণে Cl^{\ominus} -এর নিউক্লিওফিলিসিটি

বৃদ্ধি পায়। এর কারণ, ইথানল প্রোটিন দ্রাবক। ক্লোরাইড আয়নকে (Cl^-) হাইড্রোজেন বন্ধন দ্বারা দ্রবীভূত করে রাখে। কিন্তু DMF বা DMSO প্রোটিন দ্রাবক নয়। তাই মুক্ত Cl^- সহজেই নিউক্লিওফাইল হিসাবে বিক্রিয়া করে।

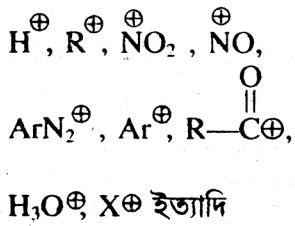


এই দুটি দ্রাবকের কোনটির সঙ্গেই Cl^- এর হাইড্রোজেন বন্ধন ঘটবে না।

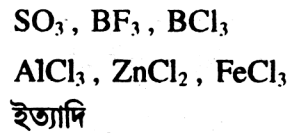
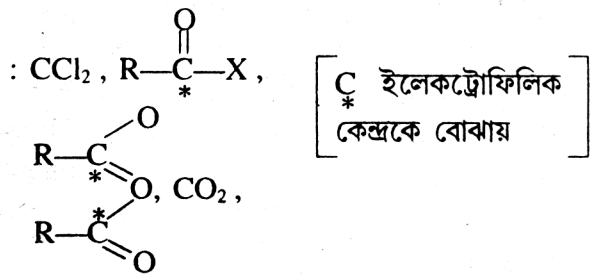
11.2.2 ইলেকট্রোফাইল :

যে সকল পরমাণু বা মূলক ইলেকট্রন বর্জন করে পরাতড়িৎযুক্ত ক্যাটায়নে পরিণত হয় তাদের ইলেকট্রোফাইল বলে। ক্যাটায়ন ছাড়াও তড়িৎউদাসীন ইলেকট্রোফাইল বিক্রিয়ায় অংশগ্রহণ করে। নিউক্লিওফাইলের মতই ক্যাটায়নিক ইলেকট্রোফাইল ক্ষণস্থায়ী। যে বিক্রিয়াকেন্দ্রে ইলেকট্রনের ঘনত্ব বেশি ইলেকট্রোফাইল সেখানেই বন্ধন রচনা করে। অর্থাৎ ইলেকট্রোফাইল 'ইলেকট্রন লাভিৎ' (Electron loving)। ইলেকট্রন গ্রহণ করে বলে এদের অম্ল বলা হয়। ইলেকট্রোফাইলের কিছু উদাহরণ দেওয়া হল।

ক্যাটায়নিক ইলেকট্রোফাইল



প্রশম ইলেকট্রোফাইল



11.2.3 মুক্ত মূলক :

যে সকল পরমাণু বা পরমাণুসমষ্টি মাত্র বা অল্পসংখ্যক, বাহ্যিক বলের সাহায্যে উৎসর্গিত হইয়া মুক্ত মূলক বলে। মুক্ত মূলক বেশিরভাগ ক্ষেত্রেই অস্থায়ী। কিন্তু কখনও কখনও মুক্ত মূলক স্থায়ী হয়। মুক্ত মূলকের বৈশিষ্ট্য হল, এরা নিজেদের ইলেকট্রন লয়ন করে। উদাহরণ :

মুক্ত মূলক পরমাণু	মুক্ত মূলক পরমাণুসমষ্টি
$H^{\cdot}, Cl^{\cdot}, Br^{\cdot}$	$RCH_2^{\cdot}, R_2\dot{C}H,$
$Ag^{\cdot}, Na^{\cdot}, \overset{\cdot}{O} - \overset{\cdot}{O}$ (অক্সিজেন)	$R_1\dot{C}, \dot{C}H_2, Ph^{\cdot}$
ইথানি	Ar^{\cdot} ইথানি

অনুশীলনী :

- (1) নিচের বিক্রিয়াকর্মণের মধ্যে কোনটি ইলেকট্রোফিলিক, কোনটি নিউক্লিওফিলিক এবং কোনটি মুক্ত মূলক? ব্যক্তিক্রমে উত্তর লিখুন।



- (2) নিচের উত্তরে মাত্র বিক্রিয়াকর্মণের মধ্যে কোনটি আয়নিক এবং কোনটি মুক্ত মূলক বিক্রিয়াকর্মণ? কারণ উত্তরে লক্ষ্য করুন।



(3) লিখক উত্তর দিও :

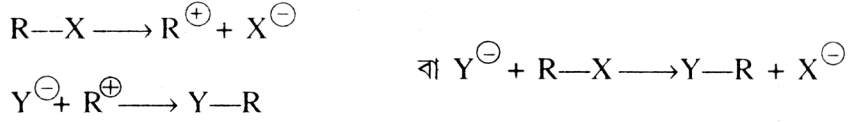
- (i) R_2N^{\oplus} এবং HO^{\ominus} -এর মধ্যে কোনটি বেশি নিউক্লিওফিলিক?

- (ii) $Cl^{\ominus}, Br^{\ominus}$ এবং I^{\ominus} আয়নগুলির মধ্যে কোনটির পোলারাইজেবিলিটি সবচেয়ে বেশি?

- (iii) $CH_3^{\oplus}, OCH_3^{\oplus}$ এবং $OC(CH_3)_3^{\oplus}$ -এর মধ্যে কোনটির আয়নীয়তা সবচেয়ে বেশি এবং কেন?

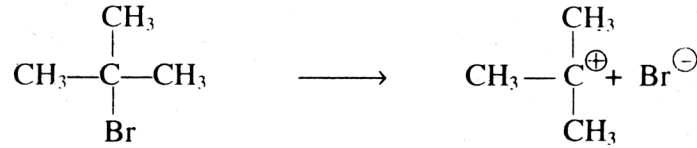
11.3 প্রতিস্থাপন বিক্রিয়ার শ্রেণীবিভাগ

(1) নিউক্লিওফিলিক প্রতিস্থাপন বিক্রিয়া [S_N বিক্রিয়া—Substitution nucleophilic]

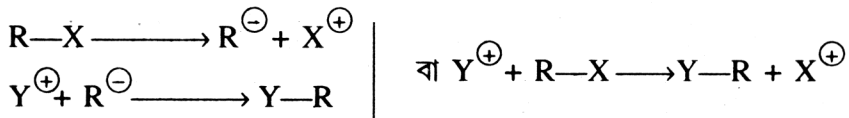


এ ধরনের বিক্রিয়ায় R ও X এর মধ্যে আধান পৃথকীকরণের জন্য Y^{\ominus} নিউক্লিওফাইল দ্বারা X^{\ominus} প্রতিস্থাপিত হয়। এখানে R মূলকের বিক্রিয়াকেন্দ্রে কার্বোক্যাটায়ন উৎপন্ন হয় এবং X^{\ominus} গঠিত হয় বলে এটি হেটারোলাইটিক বিভাজন বিক্রিয়া।

উদাহরণ : 2-ব্রোমো-2-মিথাইলপ্রোপেনের আর্দ্রবিশ্লেষণ :

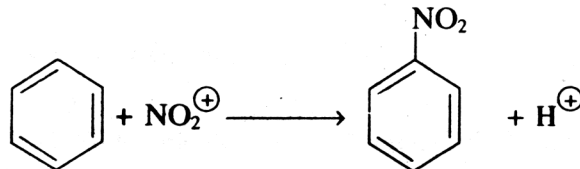


(2) ইলেকট্রোফিলিক প্রতিস্থাপন বিক্রিয়া [S_E বিক্রিয়া—Substitution electrophilic]



এই বিক্রিয়া সাধারণত অ্যারোমেটিক যৌগে বেশি দেখা যায়।

উদাহরণ :

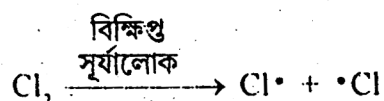


এখানে নাইট্রোনিয়াম আয়ন (NO_2^{\oplus}) একটি ইলেকট্রোফাইল।

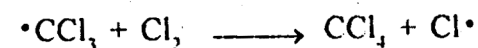
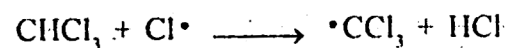
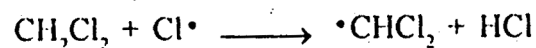
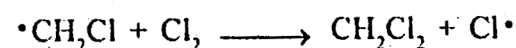
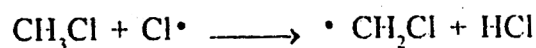
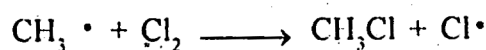
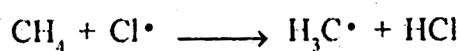
(3) মুক্ত মূলক প্রতিস্থাপন বিক্রিয়া :

আগেই বলা হয়েছে বিজোড় ইলেকট্রন যুক্ত পরমাণু বা মূলকই মুক্ত মূলক। যৌগ বা মৌল থেকে মুক্ত মূলক উৎপন্ন করার জন্য সাধারণত সূর্যালোক, তেজস্ক্রিয় রশ্মির বিকিরণ বা তাপের সাহায্যে লওয়া হয়। একটি বহুল প্রচারিত বিক্রিয়া— যথা মিথেনের ক্লোরিনেশন। এখানে সবিস্তারে আলোচনা করা হল যা তিনটি ধাপে ঘটে।

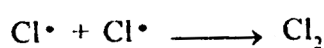
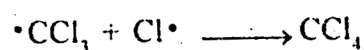
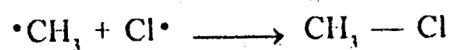
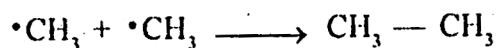
প্রথম ধাপ : এই ধাপে বিক্ষিপ্ত সূর্যালোকের প্রভাবে মুক্ত মূলক তৈরি হয়।



দ্বিতীয় ধাপ : এই ধাপে প্রথমে উৎপন্ন মুক্ত মূলক দিয়ে আরও মুক্ত মূলক তৈরি হয়।

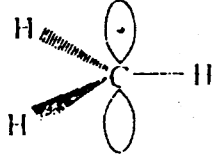


তৃতীয় ধাপ : এই ধাপে মুক্ত মূলক গঠন বন্ধ হয়।

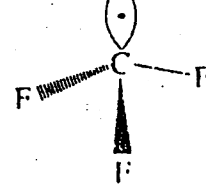


সুতরাং মুক্ত মূলক বিক্রিয়ায় অনেকগুলি যৌগ উৎপন্ন হয়। মুক্ত মূলকের মধ্যে কার্বনঘটিত মূলকটির গঠন

সমতলীয় ত্রিভুজ বা পিরামিড আকৃতির হতে পারে। কোনটি হবে তা কার্বনের সঙ্গে যুক্ত মূলকগুলির উপর নির্ভর করে। যেমন, $\cdot\text{CH}_2$ -এর গঠন সমতলীয় ত্রিভুজ। আবার $\cdot\text{CF}_3$ -এর গঠন পিরামিডের মত।

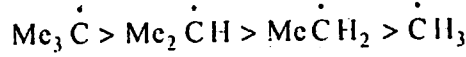


সমতলীয় ত্রিভুজাকৃতি মিথাইল মুক্ত মূলক



পিরামিডাকৃতি ট্রাইফ্লোরো মিথাইল মুক্ত মূলক

মুক্ত মূলকগুলির সুস্থিরতা হাইপারকঞ্জুগেশন (বন্ধনহীন রেজোন্যান্স) দ্বারা নির্দেশিত হয়। অর্থাৎ,

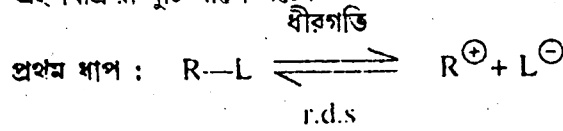


বন্ধনহীন রেজোন্যান্স যে মূলকের যত বেশি সেটিই তত বেশি সুস্থির।

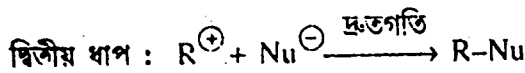
11.4 সম্পৃক্ত (Sp^3) কার্বনে নিউক্লিওফিলিক প্রতিস্থাপন ক্রিয়া

(1) এক-অণুক নিউক্লিওফিলিক প্রতিস্থাপন ক্রিয়া ($\text{S}_{\text{N}}1$ বিক্রিয়া—Substitution nucleophilic unimolecular) : যে প্রতিস্থাপন বিক্রিয়ায় নিউক্লিওফাইল প্রতিস্থাপক হিসাবে কাজ করে এবং বিক্রিয়ার হার শুধুমাত্র বিক্রিয়কের গাঢ়ত্বের উপর নির্ভর করে, তাকেই $\text{S}_{\text{N}}1$ বিক্রিয়া বলে।

এই বিক্রিয়া দুটি ধাপে ঘটে।

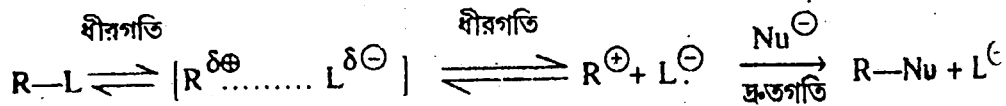


এখানে L^{\ominus} = বিদায়ী নিউক্লিওফাইল
এবং R^{\oplus} = কার্বোক্যাটায়ন
r.d.s. = rate determining step



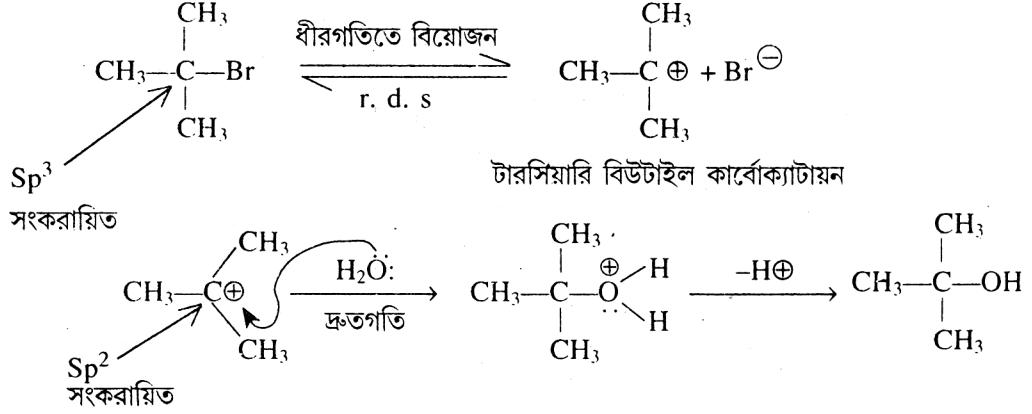
এই ধাপে আগমনকারী নিউক্লিওফাইলের সঙ্গে কার্বোক্যাটায়নের দ্রুত বিক্রিয়া হয়।

এই বিক্রিয়ার পরিবৃত্তি দশা (Transition state) সংক্ষেপে T.S. সহ পুরো বিক্রিয়াটিকে এইভাবে দেখান যায়।

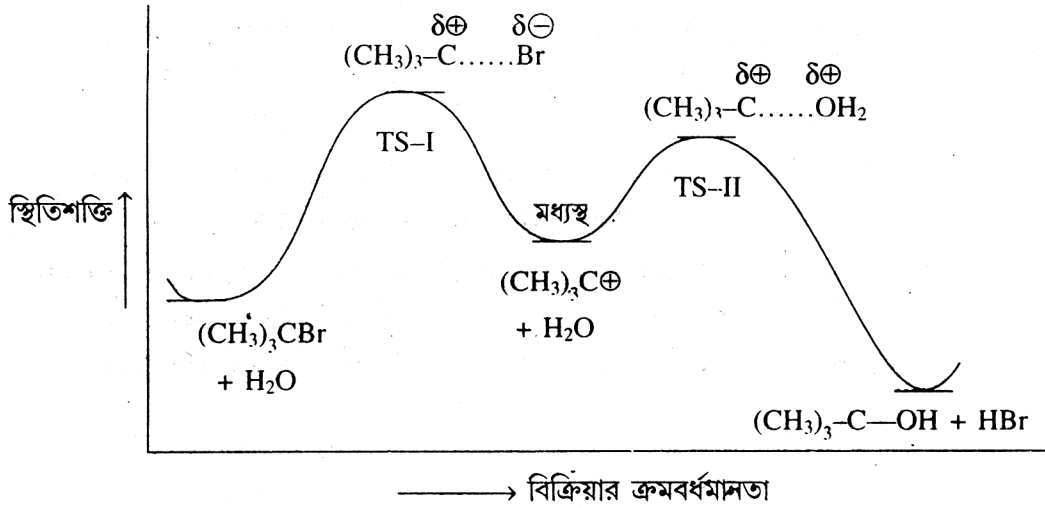


যেহেতু বিক্রিয়ার হার ধীরতম গতির দশা মাপা হয়, তাই এই বিক্রিয়ার হার = $k[\text{R}-\text{L}]$ অর্থাৎ এটি শুধু বিক্রিয়কের মোলার গাঢ়ত্বের উপর নির্ভর করে, নিউক্লিওফাইলের উপর নয়।

টারসিয়ারি বিউটাইল ব্রোমাইডের আদ্রবিশ্লেষণ অ্যালিফ্যাটিক যৌগের S_N1 বিক্রিয়ার একটি উদাহরণ হিসাবে লওয়া হল। এই বিক্রিয়ার লেখচিত্রের প্রকৃতিও বিশ্লেষণ করা হল।



টারসিয়ারি বিউটাইল ব্রোমাইড ও জলের S_N1 বিক্রিয়ার লেখচিত্র নিচে দেখান হল।



এই লেখচিত্রের বৈশিষ্ট্যগুলি হল :

(i) বিক্রিয়াকারী পদার্থের স্থিতিশক্তি অপেক্ষা বিক্রিয়ালব্ধ পদার্থের স্থিতিশক্তি কম। তাই বিক্রিয়াটি বাঁদিক থেকে ডানদিকে ঘটবে। অর্থাৎ টারসিয়ারি বিউটাইল ব্রোমাইড টারসিয়ারি বিউটাইল অ্যালকোহলে রূপান্তরিত হবে।

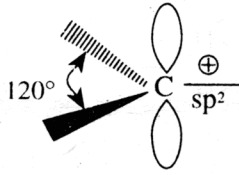
(ii) TS-I-এর উচ্চতা TS-II-এর উচ্চতা অপেক্ষা বেশি। তাই TS-II তুলনামূলকভাবে TS-I থেকে বেশি সুস্থির।

(iii) বিক্রিয়াটিতে মধ্যস্থ (intermediate) উৎপন্ন হয়। যে সকল বিক্রিয়া দুটি ধাপে ঘটে সে সকল বিক্রিয়ার দুটি TS এবং একটি মধ্যস্থ হবে। এখানে মধ্যস্থ $(\text{CH}_3)_3\text{C}^{\oplus}$ ।

(iv) TS অপেক্ষা মধ্যস্থের আভ্যন্তরীণ শক্তি (Internal energy) কম। তাই মধ্যস্থের স্থায়িত্ব TS-I অথবা TS-II অপেক্ষা বেশি।

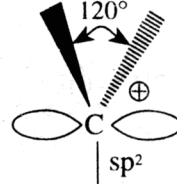
(v) TS-কে সংগ্রহ (isolate) করা যায় না কিন্তু মধ্যস্থকে সংগ্রহ করা সম্ভব।

S_N1 বিক্রিয়ায় বিক্রিয়কের যে কার্বনে প্রতিস্থাপন ক্রিয়া ঘটেছে সেটি সম্পৃক্ত অর্থাৎ sp^3 সংকরায়িত। কিন্তু উৎপন্ন কার্বোক্যাটায়নটি sp^2 সংকরায়িত, ফলে কার্বোক্যাটায়নের কার্বন এবং কার্বনের সঙ্গে যুক্ত তিনটি বন্ধন একই সমতলে অবস্থিত। কার্বনের ফাঁকা p-কক্ষকটি ঐ তলের সঙ্গে উল্লম্বভাবে (90° কোণে) যুক্ত থাকে।



চিত্র (1)

কার্বোক্যাটায়নের কার্বন এবং কার্বনের সঙ্গে যুক্ত তিনটি বন্ধন কাগজের তলে অবস্থিত ; p-কক্ষকটি লম্বভাবে কাগজের উপরে ও নিচে অবস্থিত। চিত্র (1)

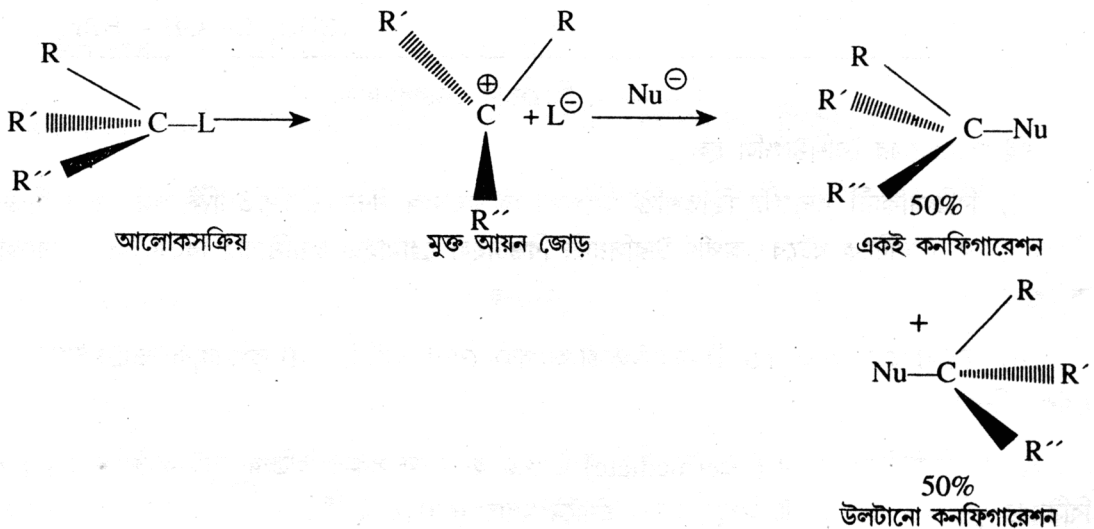


চিত্র (2)

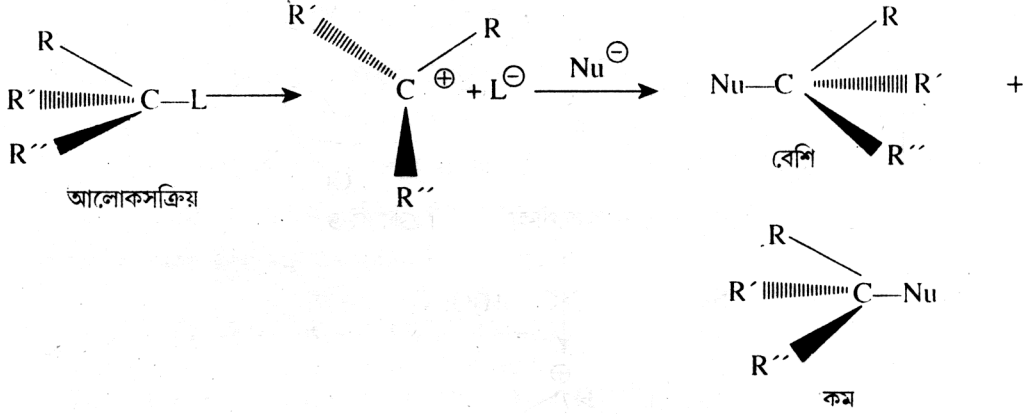
কার্বোক্যাটায়নের কার্বন এবং কার্বনের সঙ্গে যুক্ত তিনটি বন্ধন তিনটি কাগজের উল্লম্ব তলে অবস্থিত। p-কক্ষকটি লম্বভাবে কাগজের তলে ডান ও বাঁদিকে দেখান হয়েছে। চিত্র (2)

কার্বোক্যাটায়নের কার্বনটি অপ্রতিসম কার্বন হলে নিউক্লিওফাইল p-কক্ষকের সঙ্গে উপরে বা নিচে যুক্ত হতে পারে। (সম্ভাবনা 50%)। ফলে sp^2 কার্বন আবার sp^3 কার্বনে সংকরায়িত হবে।

আবার নিউক্লিওফাইল p-কক্ষকের ডান বা বাঁদিকেও যুক্ত হতে পারে। এখানেও সম্ভাবনা 50%। এর ফলে উৎপন্ন পদার্থ 50% একই কনফিগারেশন এবং 50% উলটানো কনফিগারেশন হবে। অর্থাৎ কাইরাল বা আলোকসক্রিয় বিক্রিয়াকারী পদার্থটি রেসেমিক মিশ্রণে পরিণত হবে এবং বিক্রিয়কের আলোকসক্রিয়তা থাকবে না।



অনেকসময় দেখা যায় যে, পরিবৃদ্ধি দশায় যে কার্বোক্যাটায়ন উৎপন্ন হয় তার স্থায়িত্ব অত্যন্ত কম। সেসব ক্ষেত্রে কার্বোক্যাটায়ন সম্পূর্ণ মুক্ত অবস্থায় থাকে না; আংশিক মুক্ত অবস্থায় থাকে। অর্থাৎ বিদায়ী মূলকের সঙ্গে বিক্রিয়াকেন্দ্রের কার্বনের সঙ্গে বন্ধন পুরোপুরি ছিন্ন হয় না। ফলে সেসব ক্ষেত্রে মিশ্রণে উলটানো কনফিগারেশনের পরিমাণ বেশি এবং মিশ্রণের আলোকসক্রিয়তা পুরোপুরি নষ্ট হয় না।

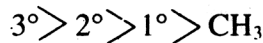


মিশ্রণে এনাল্টিয়োমার দুটির শতকরা পরিমাণ কত হলে তা আলোকসক্রিয় বিক্রিয়কের প্রকৃতির উপর নির্ভর করে।

11.4.1 S_N1 বিক্রিয়া প্রভাবিত হবার কারণসমূহ :

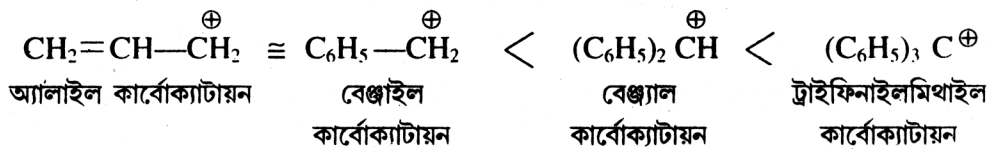
(1) বিক্রিয়কের প্রকৃতি : S_N1 বিক্রিয়ার অ্যাকটিভেশন শক্তি (activation energy) যত কম লাগে বিক্রিয়ার হার তত ত্বরান্বিত হয়। অর্থাৎ পরিবৃদ্ধি দশার কার্বোক্যাটায়ন তত সুস্থির হয়। আপনি জানেন যে কার্বোক্যাটায়নের সুস্থিরতা ইনডাকটিভ এফেক্ট, রেজোন্যান্স এফেক্ট-এবং হাইপার-কনজুগেটিভ এফেক্ট-এর উপর নির্ভর করে।

অ্যালকিল মূলকের ইলেকট্রন প্রদানকারী ইনডাকটিভ এফেক্ট [⊕ I এফেক্ট] ব্যবহার করে কার্বোক্যাটায়নের আপেক্ষিক সুস্থিরতা ব্যাখ্যা করা যায়। যত বেশি ⊕ I এফেক্ট যুক্ত অ্যালকিল মূলক পরাতড়িৎ আধানবাহী কার্বনের সঙ্গে যুক্ত থাকে তত বেশি কার্বোক্যাটায়নের সুস্থিরতা বাড়ে। যেমন—

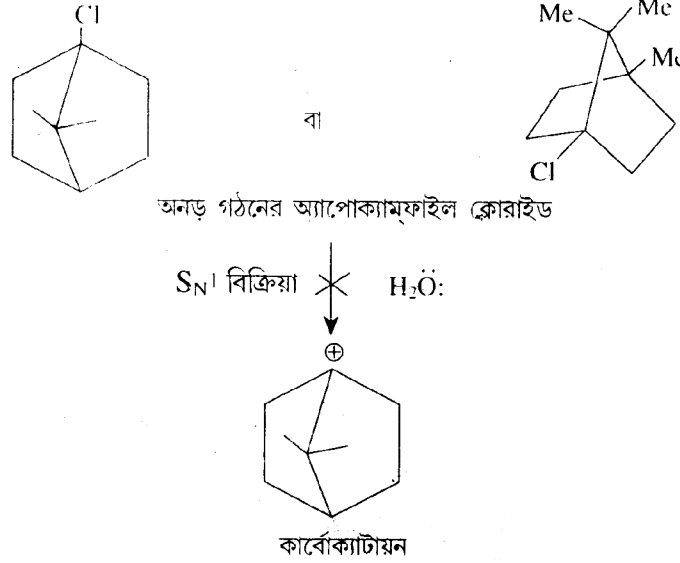


কার্বোক্যাটায়নের তুলনামূলক সুস্থিরতা হাইপারকনজুগেশনের সাহায্যে ব্যাখ্যা করা যায় [পর্যায় (1) : একক (2)-এর 2.3-তে দেখুন]।

ফিনাইল বা অ্যারাইল মূলকের সঙ্গে যুক্ত কার্বোক্যাটায়নের সুস্থিরতায় রেজোন্যান্সের প্রভাব লক্ষণীয়। যেমন, নিচের কার্বোক্যাটায়নগুলির ক্রমবর্ধমান সুস্থিরতা



সুতরাং দেখা যাচ্ছে যে, S_N1 বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে ইন্ডাকটিভ, রেজোন্যান্স ও হাইপার কন্জুগেটিভ এফেক্ট-এর উল্লেখযোগ্য ভূমিকা আছে। বিক্রিয়কের গঠন-বৈচিত্রের জন্য S_N1 বিক্রিয়া বাধাপ্রাপ্ত হয়। যেমন, অ্যাপোক্যাম্ফাইল ক্লোরাইডের মত অনড় গঠনের যৌগ সহজে আর্দ্রবিশ্লেষিত হয় না। কারণ কার্বোক্যাটায়নটির সুস্থিরতার জন্য যে সমতলীয় গঠন প্রয়োজন এ ধরনের যৌগ তা করতে পারে না। তাই S_N1 বিক্রিয়াও হয় না।



(2) **দ্রাবকের প্রভাব :** দ্রাবকের ধ্রুবীয়তা বৃদ্ধির সঙ্গে সঙ্গে S_N1 বিক্রিয়ার হারও দ্রুততর হয়। কারণ ধ্রুবীয়তা বৃদ্ধিতে দ্রাবকের ডাই-ইলেকট্রিক ধ্রুবক বৃদ্ধি পায়। ফলে কার্বোক্যাটায়নকে দ্রাবকবেষ্টিত (solvate) করার ক্ষমতাও বাড়ে। সুতরাং H_2O , $R-OH$, CH_3COOH ইত্যাদি পোলার হাইড্রোফিলিক দ্রাবকগুলি S_N1 বিক্রিয়ার পক্ষে ভাল। এদের ঋণাত্মক মেরু কার্বোক্যাটায়নের আধান দ্বারা আকর্ষিত হওয়ায় দ্রাবক বেষ্টিত করার ক্ষমতা বেশি হয়। এক্ষেত্রে হাইড্রোজেন বন্ধনও উল্লেখযোগ্য ভূমিকা নেয়।



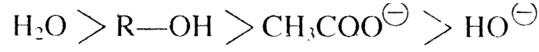
আয়ন দ্রাবক আকর্ষণ

সুতরাং অধ্রুবীয়, অহাইড্রক্সিলিক দ্রাবকে S_N1 বিক্রিয়ার গতি মন্দীভূত করে।

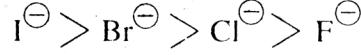
(3) **নিউক্লিওফাইল-এর প্রভাব :** যেহেতু S_N1 বিক্রিয়ায় আগমনকারী নিউক্লিওফাইল পরিবৃতি দশার সঙ্গে যুক্ত হওয়ার দ্বিতীয় ধাপের ওপর বিক্রিয়ার হার নির্ভর করে না, সেহেতু এর প্রকৃতি বা গাঢ়ত্ব কোনটাই S_N1 বিক্রিয়াকে প্রভাবিত করতে পারে না।

(4) **বিদায়ী মূলকের প্রভাব :** বিদায়ী মূলকের সক্রিয়তা বোঝার জন্য এর ক্ষারকীয়তা ও আবেশীয় ধ্রুবীয়তা প্রাপ্ত হওয়ার ক্ষমতা দেখা হয়।

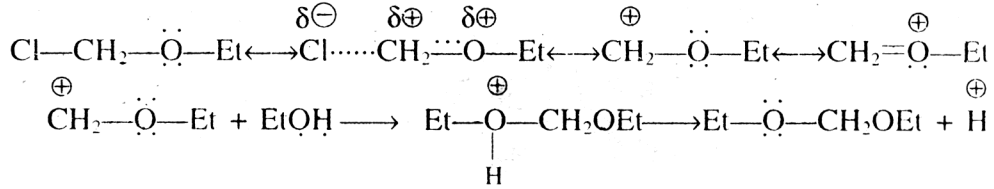
যে মূলকের ক্ষারকীয়তা যত কম সেটি তত ভাল বিদায়ী মূলক হয়।



যে মূলকের আবেশীয় ধ্রুবীয়তা প্রাপ্ত করার ক্ষমতা যত বেশি সে তত সক্রিয় বিদায়ী মূলক হয়—



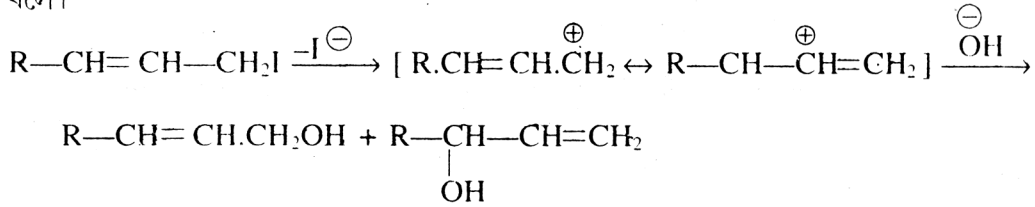
(5) প্রতিবেশী মূলকের অংশগ্রহণের প্রভাব : যদি প্রতিস্থাপন বিক্রিয়ায় দ্বিতীয় কোন মূলক বিক্রিয়াকে উপস্থিত থাকে এবং বিক্রিয়ায় অংশগ্রহণ করে তবে ঐ বিক্রিয়াকে প্রতিবেশী মূলকের অংশগ্রহণ বিক্রিয়া বলে। অনেকসময় এর ফলে বিক্রিয়ার হার ও পথ দুইই পরিবর্তিত হয়। যেমন, 1° হ্যালাইড S_N2 বিক্রিয়া দেখায়; S_N1 বিক্রিয়ার হার খুব কম। কিন্তু EtOH দ্রাবকে ClCH₂OEt অত্যন্ত দ্রুত S_N1 বিক্রিয়া করে কারণ Cl⁻ আয়ন অপনিত হয়ে কার্বোক্যাটায়ন গঠিত হয়।



সাধারণত দ্বিতীয় কার্যকরী মূলকের উপর নিঃসঙ্গ ইলেকট্রন জোড় এধরনের প্রতিবেশী মূলকের অংশগ্রহণ করতে প্রয়োজন হয়।

11.4.2 S_N1' বিক্রিয়া :

আলাইলিক ($\text{—}\overset{|}{C}\text{—CH=CH}_2$) পুনর্বিন্যাস সহযোগে যে S_N1 বিক্রিয়া ঘটে তাকে S_N1' বিক্রিয়া বলে।



(1)

(2)

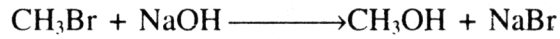
(1) এবং (2) যথাক্রমে S_N1 ও S_N1' বিক্রিয়াজাত যৌগ।

অনুশীলনী 2

- S_N1 বিক্রিয়া বলতে কী বুঝায়? একটি উদাহরণ দিয়ে বুঝিয়ে দিন।
- S_N1 বিক্রিয়াকে প্রভাবিত করে এমন তিনটি কারণ উল্লেখ করুন।
- পরিবৃদ্ধি দশা এবং মধ্যস্থ— এই দুটির মধ্যে কোনটি বেশি সুস্থির? কারণ উল্লেখ করুন।
- টারসিয়ারি বিউটাইল ক্লোরাইডের আর্দ্রবিলেপনে পরিবৃদ্ধি দশা (TS) এবং মধ্যস্থ চিহ্নিত করুন।

11.5 দ্বি-অণুক নিউক্লিওফিলিক প্রতিস্থাপন বিক্রিয়া (S_N2)

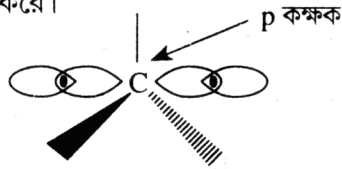
যে প্রতিস্থাপন বিক্রিয়ায় কোন বিক্রিয়কের সঙ্গে নিউক্লিওফাইলের বিক্রিয়ায় নিউক্লিওফাইল প্রতিস্থাপক হিসেবে কাজ করে এবং বিক্রিয়ার হার বিক্রিয়ক ও নিউক্লিওফাইল উভয়ের গাঢ়ত্বের উপরই নির্ভর করে, তাকে দ্বি-অণুক নিউক্লিওফিলিক প্রতিস্থাপন বিক্রিয়া (S_N2) বলে। যেমন :



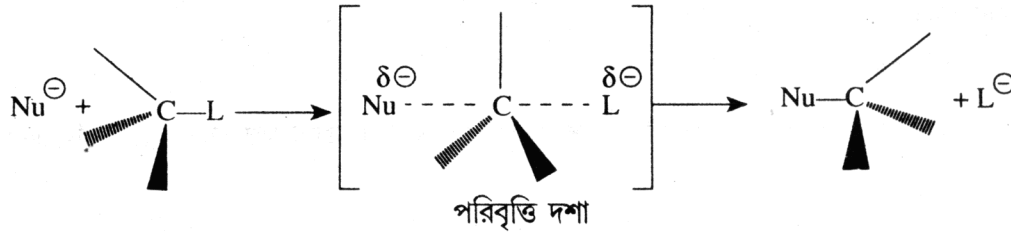
এই বিক্রিয়ার হার = $K [\text{CH}_3\text{Br}] [\text{OH}]^\ominus$

অর্থাৎ এই বিক্রিয়ার পরিবৃদ্ধি দশায় উভয়েই অংশগ্রহণ করে।

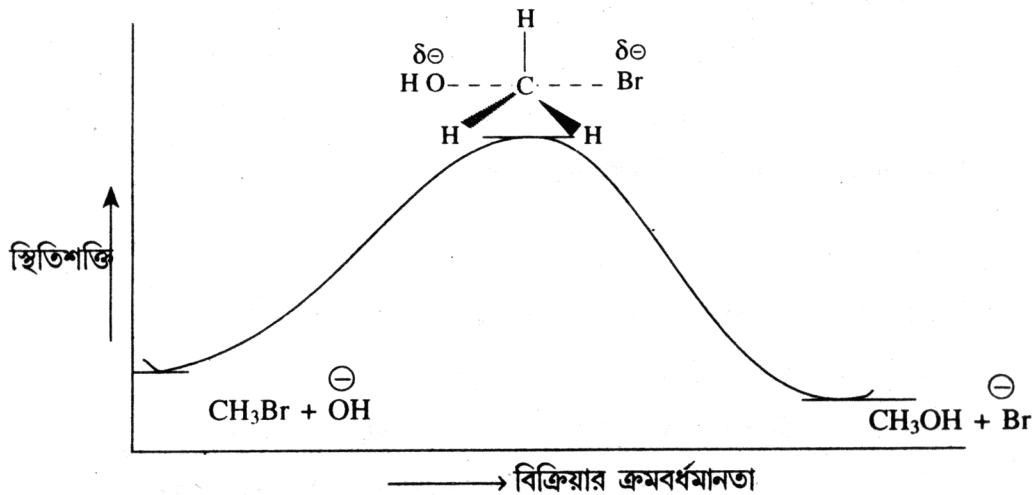
এই বিক্রিয়ায় নিউক্লিওফাইল বিদায়ী মূলকের বিপরীত দিক থেকে বিক্রিয়কের কার্বনের সঙ্গে যুক্ত হয় এবং p-কক্ষক বিক্রিয়ায় অংশগ্রহণ করে।



সুতরাং এই বিক্রিয়াকে নিম্নলিখিতভাবে দেখানো যায়।



মিথাইল ব্রোমাইড এবং সোডিয়াম হাইড্রক্সাইডের S_N2 বিক্রিয়ার লেখচিত্র নিচে দেখান হল।



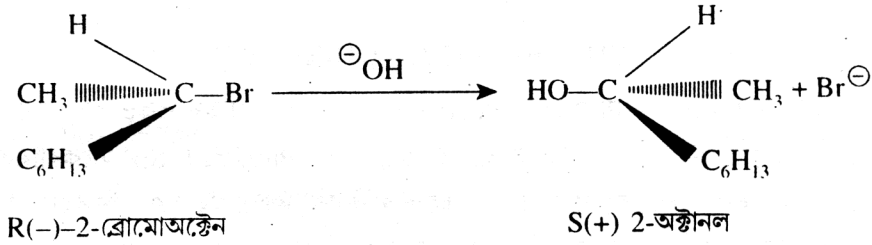
এই বিক্রিয়ার লেখচিত্রের বৈশিষ্ট্যগুলি উল্লেখ করা হল :

- (1) বিক্রিয়কের স্থিতিশক্তি বিক্রিয়াজাত পদার্থের স্থিতিশক্তি অপেক্ষা বেশি। তাই বিক্রিয়াটি বাঁদিক থেকে ডানদিকে ঘটেবে।
- (2) S_N2 বিক্রিয়ার একটিমাত্র পরিবৃদ্ধি দশা হয়। পরিবৃদ্ধি দশাতে বিদায়ী নিউক্লিওফাইল, বিক্রিয়কের কার্বন এবং আক্রমণকারী নিউক্লিওফাইল এক সরলরেখায় অবস্থান করবে।
- (3) পরিবৃদ্ধি দশাতে বিক্রিয়কের কার্বনের সঙ্গে বিদায়ী নিউক্লিওফাইল (এখানে Br^-) এবং আক্রমণকারী নিউক্লিওফাইল (এখানে OH^-) উভয়ই দুর্বল বন্ধনের সাহায্যে যুক্ত থাকে। কার্বনের সঙ্গে বিদায়ী মূলকের বন্ধনদূরত্ব আক্রমণকারী মূলকের সঙ্গে কার্বনের বন্ধনদূরত্বের সমান।

এই বিক্রিয়ায় বিক্রিয়কের কার্বন ও বিদায়ী নিউক্লিওফাইলের মধ্যে সমযোজী বন্ধনের বিভাজন এবং বিক্রিয়কের কার্বন ও আক্রমণকারী নিউক্লিওফাইলের মধ্যে সমযোজী বন্ধন গঠন উভয়ই একসঙ্গে ঘটে।

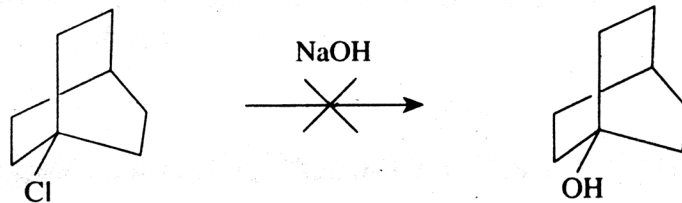
S_N2 বিক্রিয়ায় আক্রমণকারী নিউক্লিওফাইল সর্বদাই বিদায়ী নিউক্লিওফাইলের বিপরীত দিক থেকে অগ্রসর হয়। এর ফলে বিক্রিয়কের কনফিগারেশন এবং বিক্রিয়াজাত যৌগের কনফিগারেশন সম্পূর্ণ বিপরীত হবে। অর্থাৎ বিক্রিয়কের কনফিগারেশন **R** হলে উৎপন্ন যৌগের কনফিগারেশন **S** হবে।

ক্ষারের উপস্থিতিতে $R(-)-2-$ ব্রোমোঅক্টেনের S_N2 প্রতিস্থাপন ক্রিয়া দেখান হল :



এই বিক্রিয়াকে ভালডেন উভক্রমণ (Walden inversion) বলে।

যদি বিপরীত দিক থেকে নিউক্লিওফাইলের আসার কোন সমস্যা থাকে (steric crowding) তবে S_N2 বিক্রিয়া করা সম্ভব হয় না। যেমন, নিচের ক্লোরাইড যৌগের S_N2 বিক্রিয়া হয় না।



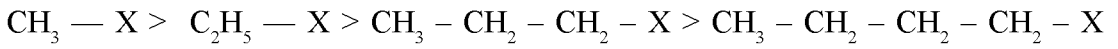
11.5.1 S_N2 বিক্রিয়া প্রভাবিত হবার কারণসমূহ :

S_N2 বিক্রিয়া নিম্নলিখিত কারণগুলি দ্বারা প্রভাবিত হয়

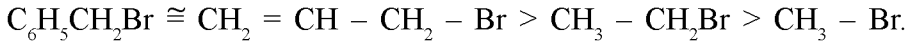
(1) বিক্রিয়ক পদার্থের গঠন ও প্রকৃতি : নিচে বিভিন্ন অ্যালকিল মূলক বিক্রিয়াকেন্দ্রের কার্বনের সঙ্গে যুক্ত থাকলে কীভাবে বিক্রিয়ার হার পরিবর্তিত হয় তা দেখানো হয়েছে।

অ্যালকিল মূলক	বিক্রিয়ার হার
মিথাইল (CH ₃ —)	30
ইথাইল (C ₂ H ₅ —)	1
আইসোপ্রোপাইল [(CH ₃) ₂ CH—]	0.025
টারসিয়ারি বিউটাইল [(CH ₃) ₃ C—]	0.0001
বেঞ্জাইল (C ₆ H ₅ CH ₂ —)	120

সুতরাং সাধারণ হ্যালাইডের মধ্যে S_N2 বিক্রিয়ার হার প্রাইমারি > সেকেন্ডারি > টারসিয়ারি। আবার প্রাইমারি হ্যালাইডের মধ্যে।



বিক্রিয়াকেন্দ্রের কার্বনের সঙ্গে কোন অসম্পৃক্ত কার্বন যুক্ত থাকলে ঐ বিক্রিয়ার হার দ্রুততর হয়।



সুতরাং যদিও এর জন্য ইলেকট্রনীয় প্রভাব (electronic effect) দায়ী হয় তবুও বলা যায় যে Steric প্রভাব অত্যন্ত বেশি মাত্রায় S_N2 বিক্রিয়াকে প্রভাবিত করে। বিক্রিয়াকেন্দ্রের Sp³ সংকরায়িত কার্বনের সঙ্গে H-এর জায়গায় উচ্চতর আয়তনের মূলক থাকলে পরিবৃদ্ধি দশায় Nu-এর বিপরীত দিক থেকে প্রবেশ করার পক্ষে আয়তনজনিত বাধার সৃষ্টি হয়। আবার এইসব মূলকের নিজেদের মধ্যে অবক্ষনজনিত বিভিন্ন আকর্ষণ বলও কাজ করে। ফলে পরিবৃদ্ধি দশা গঠন শক্ত, ক্ষেত্রবিশেষে অনিশ্চিত হয়ে পড়ে।

(2) নিউক্লিওফাইলের (Nu) প্রকৃতি : যেহেতু S_N2 বিক্রিয়ার হার বিক্রিয়ক ও নিউক্লিওফাইল উভয়ের মোলার গাঢ়ত্বের উপর নির্ভর করে, সেহেতু নিউক্লিওফাইলের প্রকৃতির উপর S_N2 বিক্রিয়া নির্ভরশীল। দেখা গেছে যে, নিউক্লিওফাইল যত তীব্র হয় S_N2 বিক্রিয়ার হার তত দ্রুত হয়।

বিক্রিয়ার হার :

