

# सामान्य कार्बनिक रसायन

## प्राक्कथन

यह अध्याय कार्बनिक रसायन का आधार है। कार्बनिक रसायन से परिचित होने के लिए वर्गीकरण एवं नामकरण प्रथम चरण है। इस अध्याय में समूहों के विभिन्न प्रकार व उनके नाम, कार्बन की चतुर्संयोजकता (केकुले सिद्धान्त), कार्बनिक यौगिकों का वर्गीकरण, नामकरण के विभिन्न प्रकारों में अंतर, किसी कार्बनिक यौगिकों का सरल, परम्परागत व IUPAC नामों के बारे में बताता है।

यह पुस्तिका इस अध्याय में उपयोग होने वाली सभी संकल्पनात्मक (theory) तथा प्रायोगिक व्याख्याओं को सम्मिलित रखती है। प्रत्येक टॉपिक की थ्योरी के साथ उदाहरण दिये गये हैं। प्रत्येक टॉपिक के थ्योरी भाग के अन्त में सभी तरह के मिश्रित (miscellaneous) साधित (solved) उदाहरण दिये हुए हैं, जो इस अध्याय की सभी संकल्पनाओं के अनुप्रयोग को स्पष्ट करते हैं।

विद्यार्थियों को सलाह दी जाती है, कि प्रत्येक विद्यार्थी इन सभी हल किये उदाहरणों को अवश्य पढ़ें, समझें ऐसा करने से इसे सम्बन्धित टॉपिक को अच्छी तरह समझने में मदद मिलेगी।

सामान्य कार्बनिक रसायन में प्रश्नों की कुल संख्या है

(i) अध्याय में निहित उदाहरण .....	45
(ii) हल सहित उदाहरण .....	29
<b>प्रश्नों की कुल संख्या .....</b>	<b>74</b>

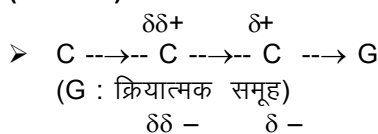
## 1. विद्युत प्रभाव ::

विद्युत (या इलेक्ट्रॉनिक) प्रभावों को मुख्यतया निम्न श्रेणियों में विभाजित किया जाता है :

- 1.1 प्रेरण प्रभाव
- 1.2 अनुनाद (या मीजोमेरिक) प्रभाव
- 1.3 इलेक्ट्रोमेरी प्रभाव
- 1.4 अतिसंयुग्मन

### 1.1 प्रेरण प्रभाव (सहसंयोजी बन्धों का ध्रुविय गुण)

कार्बन श्रृंखला में इलेक्ट्रॉन आकर्षी या इलेक्ट्रॉन मुक्त करने वाले समूहों की उपस्थिति के कारण कार्बन श्रृंखला में इलेक्ट्रॉन युग्म (सहभाजित) का विस्थापन प्रेरण प्रभाव (**I-प्रभाव**) कहलाता है।



लेकिन यह प्रभाव तीसरे कार्बन के परे नहीं देखा जाता।

- यह प्रभाव  $\sigma$  बन्धों की श्रृंखला द्वारा संचरित होता है तथा श्रृंखला लम्बाई बढ़ने के साथ समाप्त हो जाता है।

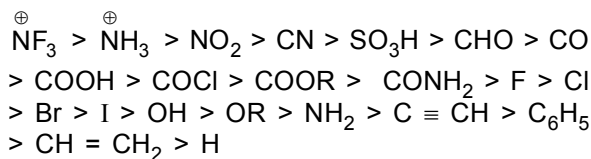
इस प्रकार प्रेरण प्रभाव :

- (i) एक स्थायी प्रभाव है।
- (ii) इलेक्ट्रॉन अपने मूल परमाण्विय कक्षकों को कभी नहीं छोड़ते।
- (iii)  $\sigma$  बन्धों द्वारा संचालित होता है।
- (iv) इलेक्ट्रॉनों का ध्रुवियकरण सदैव एकल दिशा में होता है।
- (v) यह सामान्यतः संतृप्त यौगिकों में देखा जाता है।
- (vi) इसका परिमाण (अर्थात् इलेक्ट्रॉन आकर्षी या दान करने की क्षमता) दूरी बढ़ने के साथ घटती है।

प्रेरण प्रभाव के आधार पर, समूह दो प्रकार के हो सकते हैं।

**-I समूह:** वह समूह जो इलेक्ट्रॉन आकर्षित करते हैं -I समूह कहलाते हैं तथा इसका प्रभाव -I प्रभाव कहलाता है।

विभिन्न समूह तथा धनायन का -I क्षमता का क्रम

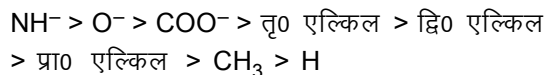


H के सन्दर्भ में समूहों की -I क्षमता का घटता क्रम

**+I समूह:** वह समूह जो इलेक्ट्रॉन देता है या दान करता है +I समूह कहलाता है तथा इसका प्रभाव +I प्रभाव कहलाता है।

एल्किल समूह,  $\overset{\ominus}{\text{O}}$ ,  $\overset{\ominus}{\text{COO}}$  +I समूह है।

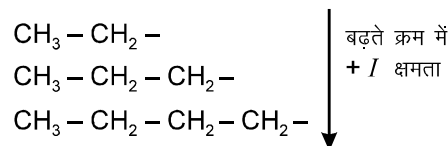
(a) विभिन्न प्रकार के समूहों तथा ऋणायनों की +I क्षमता का क्रम :



H के सन्दर्भ में +I क्षमता का घटता क्रम

(b) एक ही प्रकार के एल्किल समूहों की +I क्षमता:

+I क्षमता  $\propto$  एक ही प्रकार के एल्किल समूह में C की संख्या  
उदाहरण के लिए



Examples based on

### Based on I-effect

**उदा.1** प्रेरण प्रभाव का अर्थ है -

- (A) कार्बन श्रृंखला के सापेक्ष इलेक्ट्रॉन विस्थापन
- (B) इलेक्ट्रॉनों के किसी एक सहभाजित युग्म का द्विबन्ध द्वारा जुड़े परमाणुओं को पूर्ण स्थानान्तरण
- (C) किसी भी असहभाजित को इलेक्ट्रॉन का पूर्ण स्थानान्तरण
- (D) इनमें से कोई नहीं

**हल.** (A) इलेक्ट्रॉन का आंशिक विस्थापन होता है।

**उदा.2** निम्न में से कौनसे समूह का सर्वाधिक +I प्रभाव है ?

- (A)  $\text{CH}_3 -$
- (B)  $\text{CH}_3$
- (C)  $(\text{CH}_3)_2 \text{CH} -$
- (D)  $(\text{CH}_3)_3 \text{C} -$

**हल.** (D) तृ० एल्किल समूह का सर्वाधिक +I प्रभाव है।

**उदा.3** किस समूह द्वारा सर्वाधिक -I प्रभाव डाला जाता है-

- (A)  $\text{C}_6\text{H}_5 -$
- (B)  $-\text{OCH}_3$
- (C)  $\text{Cl}$
- (D)  $\text{NO}_2$

**हल.** (D) श्रेणी से

**उदा.4** शून्य प्रेरण प्रभाव किस समूह द्वारा डाला जाता है-

- (A)  $\text{C}_6\text{H}_5 -$
- (B)  $\text{H}$
- (C)  $\text{CH}_3 -$
- (D)  $\text{Cl}$

**हल.** (B)



जबकि -I प्रभाव उत्पन्न करने वाले समूह [-Cl, -NO<sub>2</sub>] एमीनों में N-परमाणु पर इलेक्ट्रॉन घनत्व कम करते हैं, इसलिए क्षार दुर्बल प्रभाव उत्पन्न करते हैं। इस प्रकार, क्षार का सामर्थ्य ∞

$$\frac{1}{-\text{NH}_2 \text{ पर उपस्थित समूह की } -I \text{ क्षमता}} \propto K_b$$

क्षारकता का क्रम नीचे दिया गया है :

एल्किल समूह (R —)	आपेक्षिक क्षार सामर्थ्य
(i) CH <sub>3</sub>	R <sub>2</sub> NH > RNH <sub>2</sub> > R <sub>3</sub> N > NH <sub>3</sub>
(ii) C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	R <sub>2</sub> NH > RNH <sub>2</sub> > NH <sub>3</sub> > R <sub>3</sub> N
(iii) (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH	RNH <sub>2</sub> > NH <sub>3</sub> > R <sub>2</sub> NH > R <sub>3</sub> N
(iv) (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C	NH <sub>3</sub> > RNH <sub>2</sub> > R <sub>2</sub> NH > R <sub>3</sub> N

बढ़ते + I प्रभाव के साथ तुलना करने पर, क्रम आश्चर्यजनक होता है। यह N पर तीन बड़े एल्किल समूहों की उपस्थिति के कारण 3° एमीनों की इनके इलेक्ट्रॉन देने की असक्षमता के कारण होता है। (त्रिविम प्रभाव)

Examples based on

### Acidic and Basic Strength

उदा.5 निम्नलिखित में प्रबलतम अम्ल है —

- (A) CF<sub>3</sub>COOH  
(B) CCl<sub>3</sub>COOH  
(C) CBr<sub>3</sub>COOH  
(D) CH<sub>3</sub>COOH

हल. (A) F में अधिक -I प्रभाव होता है।

उदा.6 H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, H<sub>2</sub>O तथा OH<sup>-</sup> के क्षारीय गुण का क्रम है

- (A) H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> < H<sub>2</sub>O < OH<sup>-</sup>  
(B) H<sub>2</sub>O < OH<sup>-</sup> < H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>  
(C) OH<sup>-</sup> < H<sub>2</sub>O < H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>  
(D) OH<sup>-</sup> = H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> = H<sub>2</sub>O

हल. (A) ऋणायन, वास्तविक आवेश की उपस्थिति के कारण सदैव अधिक क्षारीय होते हैं।

उदा.7 निम्न में कौन सर्वाधिक क्षारीय है —

- (A) NH<sub>3</sub>  
(B) CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>  
(C) CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>  
(D) CH<sub>2</sub> - NH<sub>2</sub>  
          |  
          Cl

हल. (C) + I समूह एमीन की क्षारकता बढ़ाते हैं।

उदा.8 निम्न में से कौनसा सबसे दुर्बल क्षार है -

- (A) (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>N           (B) (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>NH  
(C) C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>       (D) NH<sub>3</sub>

हल. (A)

(D) असंयुग्मित धनायनों तथा ऋणायनों का स्थायित्व असंयुग्मित आवेशित प्रजातियों के स्थायित्व की तुलना निम्न नियमों द्वारा की जा सकती है :

**नियम 1 :** आवेश का परिमाण कम होता है तो आवेशित प्रजाति का स्थायित्व अधिक होगा।

समान आवेशित प्रजातियों का स्थायित्व (अर्थात् धनायनों के बीच स्थायित्व या ऋणायनों के बीच स्थायित्व) की तुलना इस नियम से की जा सकती है जिनमें :

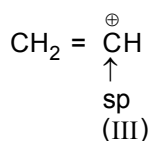
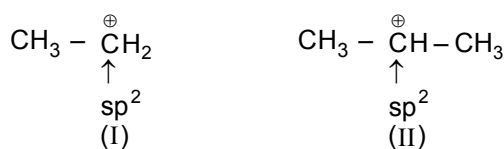
इस प्रकार,

$$\text{स्थायित्व} \propto \frac{1}{\text{धनावेश या ऋणवेश का परिमाण}}$$

(i) आवेश सभी प्रजातियों में समान परमाणुओं पर उपस्थित होता है, तथा

(ii) आवेश युक्त परमाणु का संकरण सभी प्रजातियों में समान होना चाहिए।

उदाहरण के लिए :



धनायन I व II के स्थायित्व की तुलना नियम -1 से की जा सकती है क्योंकि (I) व (II) में धनावेश समान परमाणु (अर्थात् कार्बन) पर उपस्थित होता है तथा <sup>⊕</sup>C का संकरण दोनों स्थितियों में समान होता है।

(I) व (III) के स्थायित्व की तुलना नियम-1 द्वारा नहीं की जा सकती क्योंकि (I) व (III) में <sup>⊕</sup>C का संकरण भिन्न होता है।

**नियम 2 : अधिकतम स्थायित्व के लिये :** धनायन में धनावेश इलेक्ट्रॉन परमाणु पर उपस्थित होना चाहिए या ऋणायन में ऋणवेश विद्युत्ऋणी परमाणु पर उपस्थित होना चाहिए।

इस नियम का उपयोग उन स्थितियों में किया जा सकता है जहाँ पर आवेश युक्त परमाणुओं का संकरण भिन्न होता है। इस प्रकार धनायन (I) तथा (III) या (II) तथा (III) के स्थायित्व की तुलना इस नियम से की जा सकती है।

(1) एल्किल कार्बधनायन का स्थायित्व :

$$\text{एल्किल कार्बधनायन का स्थायित्व} \propto \frac{1}{\text{धनावेश का परिमाण}} \dots(i)$$

धनावेश का परिमाण ∞

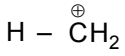
समूह (अर्थात्, एल्लिकल समूह) की +I क्षमता ....(ii)

(i) तथा (ii) से

एल्लिकल कार्बधनायन का स्थायित्व  $\propto$

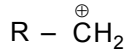
$\overset{\oplus}{C}$  पर उपस्थित समूह की +I क्षमता

इस प्रकार तृतीयक एल्लिकल कार्बधनायन द्वितीयक की अपेक्षा अधिक स्थायी होता है जो कि प्राथमिक कार्बधनायन की अपेक्षा अधिक स्थायी होता है।

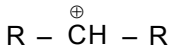


मेथिल

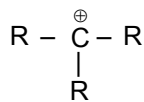
कार्बधनायन



1<sup>o</sup>-कार्बधनायन



2<sup>o</sup>-कार्बधनायन



3<sup>o</sup>-कार्बधनायन

→

(i)  $\overset{\oplus}{C}$  पर +I समूहों की संख्या बढ़ते क्रम में है।

(ii)  $\overset{\oplus}{C}$  पर +I क्षमता बढ़ते क्रम में है।

(iii) धनावेश का परिमाण घटते क्रम में है।

(iv) स्थायित्व बढ़ते क्रम में है।

नोट: मुक्त मूलक का स्थायित्व कार्बधनायन के समान ही परिवर्तित होता है।

## (2) एल्लिकल कार्बधनायन का स्थायित्व

एल्लिकल कार्बधनायन का स्थायित्व  $\propto$

$$\frac{1}{\text{ऋणावेश I का परिमाण}} \quad \dots(i)$$

ऋणावेश का परिमाण  $\propto$

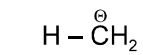
समूह (अर्थात् एल्लिकल समूह) की +I क्षमता ....(ii)

एल्लिकल कार्बधनायन का स्थायित्व  $\propto$

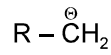
1

$\overset{\oplus}{C}$  पर उपस्थित एल्लिकल समूह की +I क्षमता

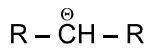
उदाहरण के लिए :



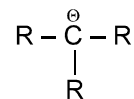
मेथिल कार्बधनायन



1<sup>o</sup>-कार्बधनायन



2<sup>o</sup>-कार्बधनायन



3<sup>o</sup>-कार्बधनायन

→

(i)  $\overset{\oplus}{C}$  पर एल्लिकल समूहों की संख्या बढ़ते क्रम में है।

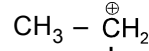
(ii)  $\overset{\oplus}{C}$  पर +I क्षमता बढ़ते क्रम में है।

(iii)  $\overset{\oplus}{C}$  पर ऋणावेश बढ़ते क्रम में है।

(iv) स्थायित्व घटते क्रम में है।

## (3) एल्लिकल तथा वाइनिल कार्बधनायन का स्थायित्व

इन दो प्रकार की प्रजातियों के स्थायित्व की तुलना नियम 2 द्वारा की जा सकती है।

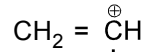


↳  $sp^2$ -संकरित कार्बन  
↳  $sp^2$ -संकरित कार्बन कम विद्युतऋणी हैं

↓

धनावेश कम विद्युतऋणी

कार्बन पर उपस्थित है



↳  $sp$ -संकरित कार्बन  
↳  $sp$ -संकरित कार्बन अधिक विद्युतऋणी है।

↓

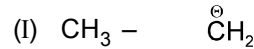
धनावेश विद्युतधनी कार्बन पर उपस्थित है

इस प्रकार एल्लिकल कार्बधनायन वाइनिल कार्बधनायन की अपेक्षा सदैव अधिक स्थायी होता है।

नोट: (A) विभिन्न प्रकार से संकरित कक्षको की विद्युतऋणता का क्रम  $sp > sp^2 > sp^3$  है।

(B) कम विद्युतऋणी कार्बन धनावेश युक्त अधिक स्थायी होता है।

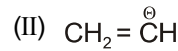
(4) एल्लिकल, वाइनिल तथा एसीटीलिनिक कार्बधनायनों का स्थायित्व : इन तीन प्रजातियों के स्थायित्व की तुलना नियम 2 द्वारा की जा सकती है।



↳  $sp^3$ -संकरित कार्बन  
↳  $sp^3$ -संकरित कार्बन विद्युतधनी है

↓

ऋणावेश विद्युतधनी कार्बन पर उपस्थित है



↳  $sp^2$ -hybrid carbon  
↳ It is electronegative carbon  
(% s-character is 33.33)

↓

ऋणावेश विद्युतऋणी कार्बन पर उपस्थित है। (कम विद्युतऋणी)



↳  $sp$ -संकरित कार्बन  
↳ यह-II की अपेक्षा अधिक विद्युतऋणी है क्योंकि % s-गुण 50% है।

↓

ऋणावेश अधिक विद्युतऋणी कार्बन पर उपस्थित है। इस प्रकार, एसीटीलिनिक कार्बऋणायन, वाइनिलिक कार्बऋणायन की अपेक्षा अधिक स्थायी होता है जो कि एल्लिकल कार्बऋणायन की अपेक्षा अधिक स्थायी होता है।

**नोट:** अधिक विद्युतऋणी कार्बन ऋणावेश युक्त अधिक स्थायी होता है।

### Examples based on Stability

**उदा.9** निम्न में से कौनसा आयन सर्वाधिक स्थायी है :



**हल.** (C) तृ० कार्बधनायन अधिक स्थायी होता है  
(नियम 1)

**उदा.10** सर्वाधिक स्थायी कार्बऋणायन है –

- (A) मेथिल कार्बऋणायन (B) प्राथमिक कार्बऋणायन  
(C) द्वितीयक कार्बऋणायन  
(D) तृ० कार्बऋणायन

**हल.** (A) + I समूह कार्बऋणायन का स्थायित्व घटाता है।

**उदा.11** निम्न में से कौनसा कथन गलत हैं ?

- (A) एक तृतीयक मुक्त मूलक द्वितीयक मुक्त मूलक की अपेक्षा अधिक स्थायी होता है।  
(B) एक द्वितीयक मुक्त मूलक प्राथमिक मुक्त मूलक की अपेक्षा अधिक स्थायी होता है।  
(C) एक तृतीयक कार्बोनियम आयन द्वितीयक कार्बोनियम आयन की अपेक्षा अधिक स्थायी होता है।  
(D) एक प्राथमिक कार्बोनियम आयन द्वितीयक कार्बोनियम आयन की अपेक्षा अधिक स्थायी होता है।

**हल.** (D) (+ I प्रभाव के कारण)

**उदा.12** प्रजाति  $\text{CH}_3\overset{+}{\text{C}}\text{HCH}_3$  निम्न में से किसकी अपेक्षा कम स्थायी है –



**हल.** (A) (अधिक + I समूह)

**उदा.13** निम्न में से कौनसा कार्बधनायन सर्वाधिक स्थायी है -



(Ans. A)

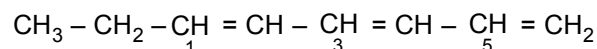
## 1.2 अनुनाद (या मीजोमेरिक प्रभाव)

जब एक अणु या आयन को दो या अधिक संरचनाओं के द्वारा प्रदर्शित किया जा सकता हो, जिसमें परमाण्विक नाभिकों का विन्यास समान होता है लेकिन इलेक्ट्रॉनों के वितरण में भिन्न होते हैं तो यह परिघटना अनुनाद कहलाती है। विभिन्न संरचनाओं को अनुनादी संरचनाएं कहते हैं। इनमें से कोई भी संरचना उस अणु या आयन के सभी गुणों को वास्तविक रूप से प्रदर्शित नहीं करती है। वास्तविक संरचना विभिन्न अनुनादी संरचनाओं का अनुनाद संकर होती है।

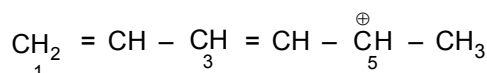
अणु में यदि अनुनाद उपस्थित होता है तो मीजोमेरिक प्रभाव उपस्थित हो भी सकता है और नहीं भी। अनुनाद सामान्यतः तब होता है जब  $\pi$ -बन्धों का संयुग्मन होता है (एकान्तरित द्विबन्ध-एकलबन्ध-द्विबन्ध विन्यास) यह संयुग्मित निकाय कहलाता है।

### अणु की संयुग्मी स्थितियाँ :

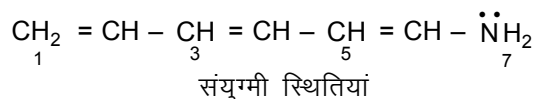
$\pi$  बन्ध, धनावेश, ऋणावेश, विषम इलेक्ट्रॉन या एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म युक्त अणु की एकान्तरित स्थितियाँ संयुग्मी स्थितियाँ कहलाती हैं।



1, 3, 5 स्थितियाँ  $\pi$  बन्धो युक्त एकान्तरित स्थितियाँ होती हैं। इसलिए ये स्थितियाँ संयुग्मी स्थितियाँ कहलाती हैं।



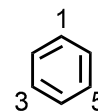
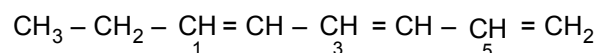
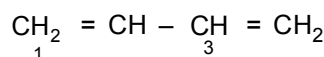
1, 3 तथा 5 संयुग्मी स्थितियाँ हैं।



**नोट:** कम से कम दो संयुग्मित स्थितियों युक्त यौगिक संयुग्मित यौगिक कहलाता है।

### संयुग्मों के प्रकार

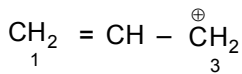
(1)  $\pi, \pi$  संयुग्मन : यदि सभी संयुग्मित स्थितियाँ  $\pi$  बन्धों युक्त होती हैं तो संयुग्मन  $\pi, \pi$  संयुग्मन होता है।



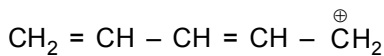
उपरोक्त सभी यौगिकों में  $\pi, \pi$  संयुग्मन है।

(2) धनावेश,  $\pi$  संयुग्मन : इस स्थिति में सभी संयुग्मी स्थितियों में  $\pi$  बन्ध होता है तथा केवल एक संयुग्मी स्थिति में धनावेश होता है। यदि ऐसी स्थिति होती है

तो संयुग्मन धनावेश,  $\pi$  संयुग्मन कहलाता है।

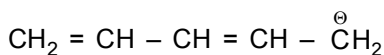
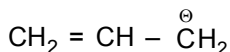


इसमें धनावेश,  $\pi$  संयुग्मन है

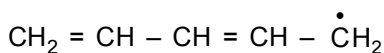
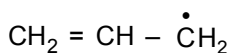


इस प्रजाति में दो प्रकार के संयुग्मन है,  $\pi, \pi$  संयुग्मन तथा धनावेश,  $\pi$  संयुग्मन।

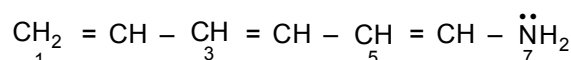
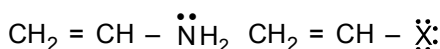
- (3) **ऋणावेश,  $\pi$  संयुग्मन** : यदि सभी संयुग्मित स्थितियों में  $\pi$  बन्ध होते हैं तथा केवल एक संयुग्मित स्थिति में ऋणावेश होता है तो संयुग्मन ऋणावेश,  $\pi$  संयुग्मन कहलाता है।



- (4) **विषम इलेक्ट्रॉन,  $\pi$  संयुग्मन** : यदि सभी संयुग्मित स्थितियों में  $\pi$  बन्ध होते हैं तथा एक संयुग्मित स्थिति में विषम इलेक्ट्रॉन होता है तो यह संयुग्मन विषम इलेक्ट्रॉन,  $\pi$  संयुग्मन कहलाता है।

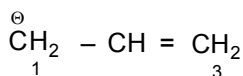
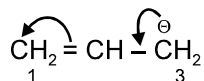


- (5) **एकाकी युग्म,  $\pi$  संयुग्मन** : यदि सभी संयुग्मित स्थितियों में  $\pi$  बन्ध होते हैं तथा केवल एक संयुग्मित स्थिति में  $4p$  होता है तो यह संयुग्मन  $4p, \pi$  संयुग्मन कहलाता है।



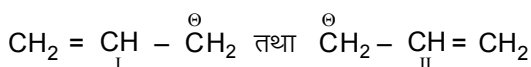
(A) **संयुग्मित यौगिकों के गुणधर्म** :

1. संयुग्मित इलेक्ट्रॉन एक संयुग्मित स्थिति से दूसरी संयुग्मित स्थिति में प्रवास करते हैं।



इस प्रकार संयुग्मित इलेक्ट्रॉन विस्थानीकृत इलेक्ट्रॉन होते हैं तथा संयुग्मित यौगिक विस्थानीकृत यौगिक होते हैं।

2. संयुग्मित यौगिक संयुग्मित इलेक्ट्रॉनों के विस्थानीकरण के कारण दो या दो से अधिक सम्भावित संरचनाओं द्वारा व्यक्त किये जा सकते हैं। ये सम्भावित संरचनाएँ अनुनादी संरचनाएँ कहलाती हैं। इस प्रकार

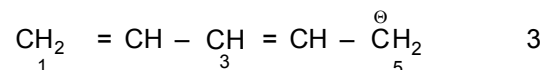
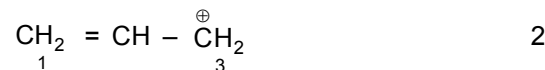


I तथा II एलिल कार्बोक्सायन की अनुनादी संरचनाएँ हैं।

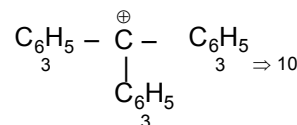
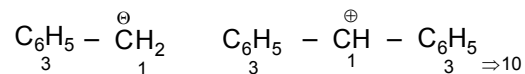
3. (a) संयुग्मित यौगिक की अनुनादी संरचनाओं की संख्या = संयुग्मित स्थितियों की संख्या

**नोट:** यह सूत्र बेन्जीन तथा संगलित बेन्जीन निकाय अर्थात् नेफथेलीन, एन्थ्रेसीन इत्यादि के लिए मान्य नहीं है।

**संरचना अनुनादी संरचनाओं की संख्या**



- (b) बेन्जीन व्युत्पन्नों की अनुनादी संरचनाओं की संख्या जिनमें कुन्जी परमाणु बेन्जीन वलय से संयुग्मन में है = प्रति बेन्जीन वलय के लिए तीन अनुनादी संरचनाएँ तथा कुन्जी परमाणु के संगत एक अनुनादी संरचना उदाहरण के लिए :-

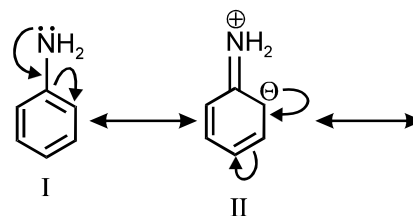


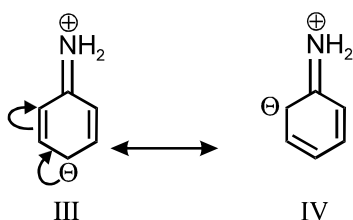
4. अनुनादी संरचनाएँ संयुग्मित यौगिकों की वास्तविक संरचनाएँ नहीं होती हैं।  
5. संयुग्मित यौगिकों की वास्तविक संरचना सभी अनुनादी संरचनाओं का संकरण होती है।

यह परिघटना **अनुनाद, मीजोमेरिक या विस्थानिकरण** कहलाती है।

इस प्रकार, अनुनाद के दौरान यदि एक केनोनिकल रूप के दो वास्तविक विपरीत ध्रुव होते हैं तो एक सिरे पर आवेश आता है तथा दूसरे सिरे पर आवेश लुप्त होता है। इस प्रकार का अनुनाद मीजोमेरिक अनुनाद कहलाता है तथा प्रभाव मीजोमेरिक प्रभाव कहलाता है।

इस प्रकार अनुनाद कुछ नहीं है लेकिन अनुनादी संरचनाओं का संकरण है तथा अनुनाद परिघटना संयुग्मित यौगिकों में होती है।





दो वास्तविक विपरित ध्रुव

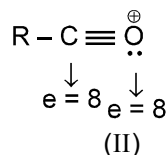
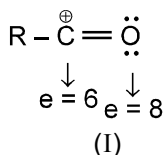
I से IV एनिलीन की अनुनादी संरचनाएँ हैं। एनिलीन की वास्तविक संरचना इन चारों संरचनाओं का अनुनाद संकर होगी।

6. अनुनादी संरचनाओं पर अनुनाद का प्रभाव बेन्जीन की निम्न संरचनाओं पर विचार करो :



I तथा II  $C_6H_6$  की अनुनादी संरचनाएँ हैं :

- (a) अनुनादी संरचना I के अनुसार  $C_1$  व  $C_2$  के बीच C,C बन्ध लम्बाई 1.33 Å होगी।  
 (b) अनुनाद संरचना II के अनुसार  $C_1$  व  $C_2$  के बीच C,C बन्ध लम्बाई 1.54 Å होगी।  
 (c) अनुनाद के अनुसार,  $C_1$  तथा  $C_2$  के बीच बन्ध लम्बाई न तो 1.33 होगी न ही 1.54 Å होगी लेकिन 1.33 तथा 1.54 Å के बीच में होगी, अर्थात्  $C_1$  तथा  $C_2$  के बीच बन्ध लम्बाई  $> 1.33$  तथा  $< 1.54$  Å होती है।  
 (d) प्रयोगात्मक मान 1.40 Å है, यह परिणाम अनुनाद से प्राप्त परिणाम से मेल खाता है, इस प्रकार अनुनाद सिद्धान्त या अवधारणा सही है।
- (B) अनुनादी संरचनाओं का योगदान : एकल अनुनादी संरचना का योगदान इसके स्थायित्व पर निर्भर करता है तथा स्थायित्व निम्न कारकों पर निर्भर करता है :
- (i) उदासीन प्रजाति आवेशित (या द्विध्रुविय प्रजाति) की अपेक्षा अधिक स्थायी होती है।  
 (ii) पूर्ण अष्टक युक्त प्रजातियाँ, अपूर्ण अष्टक युक्त प्रजातियों की अपेक्षा अधिक स्थायी होती है।

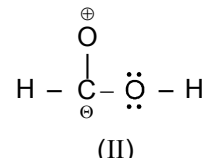
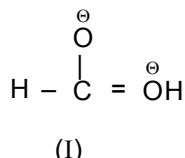


(I) तथा (II) एसिल धनायन की अनुनादी संरचनाएँ हैं।

(ii) (I) की अपेक्षा अधिक स्थायी होगी।

- (iii) यदि सभी संरचनाओं में औपचारिक आवेश होता है तो सर्वाधिक स्थायी वह होता है जिनमें धनावेश तथा ऋणावेश क्रमशः सर्वाधिक विद्युतधनी तथा सर्वाधिक

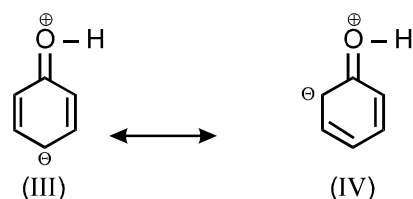
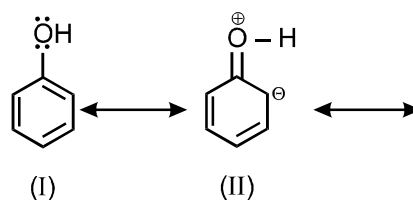
विद्युतऋणी परमाणुओं पर होता है।



(I) तथा (II) फॉर्मिक अम्ल की अनुनादी संरचनाएँ होती हैं। (I) तथा (II) में सभी परमाणुओं के अष्टक पूर्ण है। (I) में ऋणावेश ऑक्सीजन पर है लेकिन (II) में ऋणावेश कार्बन पर है इसलिए (I),(II) की अपेक्षा अधिक स्थायी होगा।

(iv) अधिक सहसंयोजी बन्धो युक्त अनुनादी संरचनाएँ अधिक स्थायी होती है।

(v) आवेश पृथक्करण में वृद्धि से अनुनादी संरचना का स्थायित्व घटता है।

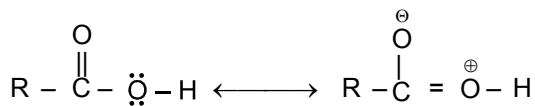


इसलिए II तथा IV का स्थायित्व समान होगा तथा दोनों III की अपेक्षा अधिक स्थायी होंगे। अनुनादी संरचनाओं के स्थायित्व का घटता क्रम निम्न प्रकार होगा :  $I > II \equiv IV > III$

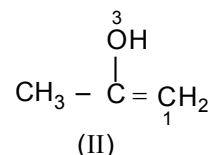
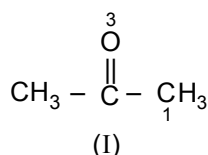
नोट : सभी अनुनादी संरचनाएँ वास्तविक अणु में बराबर से योगदान नहीं करती। इनका योगदान इनके स्थायित्व का प्रत्यक्ष फलन होता है।

(C) अनुनादी संरचनाओं की परिस्थितियाँ : अनुनादी संरचनाओं को निम्नलिखित परिस्थितियाँ पूर्ण करनी चाहिए:

- (1) सभी अनुनादी संरचनाओं में परमाण्विय नाभिकों का अभिविन्यास समान होना चाहिए। इस अत्यन्त महत्वपूर्ण तथ्य में अनुनाद, चलावयवता से भिन्न होता है।

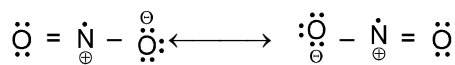


(I) तथा (II) में परमाण्विय नाभिकों की स्थिति समान है।



(I) तथा (II) में हाइड्रोजन नाभिक की स्थिति भिन्न है अतः (I) तथा (II) अनुनादी संरचनाएँ नहीं हैं।

- (2) अनुनादी संरचनाओं में युग्मित तथा अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों की संख्या समान होनी चाहिए। यद्यपि, ये इलेक्ट्रॉनों के वितरण में भिन्न होती हैं।



कुल संख्या

कुल संख्या

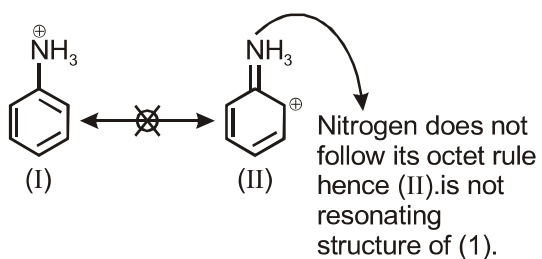
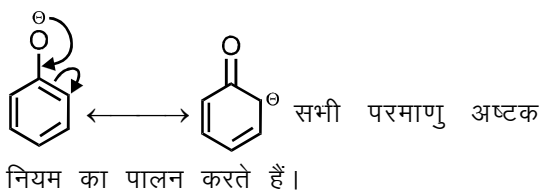
युग्मित इलेक्ट्रॉन = 16 युग्मित इलेक्ट्रॉन = 16

अयुग्मित इलेक्ट्रॉन = एक अयुग्मित इलेक्ट्रॉन = एक

- (3) विभिन्न शेष संरचनाओं की ऊर्जाएँ समान या लगभग समान होनी चाहिए।

- (4) सभी परमाणु जो कि विस्थानीकरण निकाय के भाग होते हैं, एक ही तल में या लगभग समतलीय होने चाहिए।

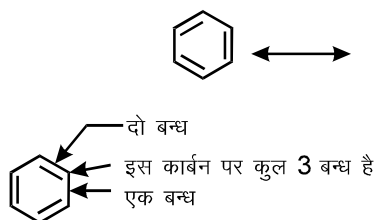
- (5) अनुनादी संरचना के सभी परमाणुओं को अष्टक नियम का पालन करना चाहिए। उदाहरण के लिए:



(D) अनुनाद तथा बन्ध क्रम : संयुग्मित यौगिक में बन्ध क्रम या अनुनाद प्रदर्शित करने वाले यौगिकों में बन्ध क्रम

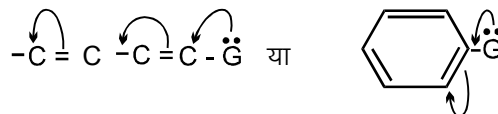
$$= \frac{\text{केन्द्रिय परमाणु पर बन्धों की कुल संख्या}}{\text{अनुनादी संरचनाओं की संख्या}}$$

उदाहरण के लिए :



$$\text{बेन्जीन में कार्बन का बन्ध क्रम} = \frac{2+1}{2} = 1.5$$

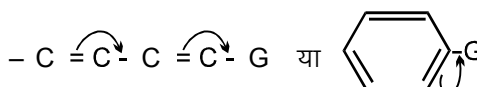
(E) + M प्रभाव (+R) :



जब  $e^-$  युग्म का प्रवाह (गति) समूह (G) से शुरू होती है। यह तब होता है जब G पर एक एकाकी युग्म या अतिरिक्त इलेक्ट्रॉन (आयन में) होता है।

जैसे  $-NH_2$ ,  $-OH$ ,  $-Cl$ ,  $-OR$  इत्यादि।

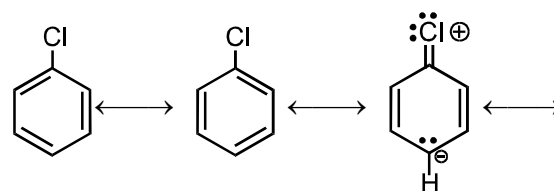
- M प्रभाव (-R) :



जब इलेक्ट्रॉन युग्म की गति अणु से G की ओर होती है।

जैसे  $-NO_2$ ,  $-C=O$ ,  $-C \equiv N$ ,  $-SO_3H$  इत्यादि।

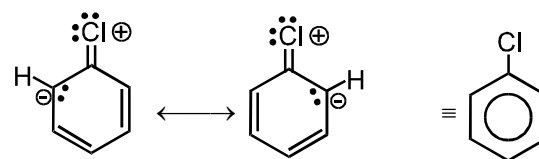
क्लोरोबेन्जीन, एनिलीन तथा नाइट्रोबेन्जीन की विभिन्न अनुनादी संरचनाओं को नीचे चित्र में दर्शाया गया है। यह ध्यान रखना चाहिए कि  $-Cl$  तथा  $-NH_2 + M$  प्रभाव दर्शाते हैं तथा  $-NO_2$ ,  $-M$  प्रभाव दर्शाता है।



(a)

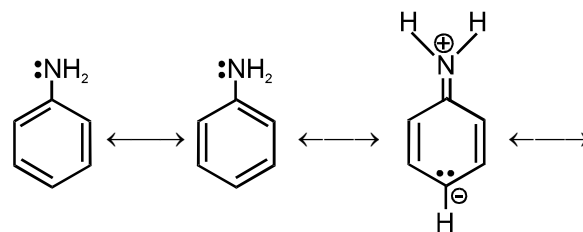
(b)

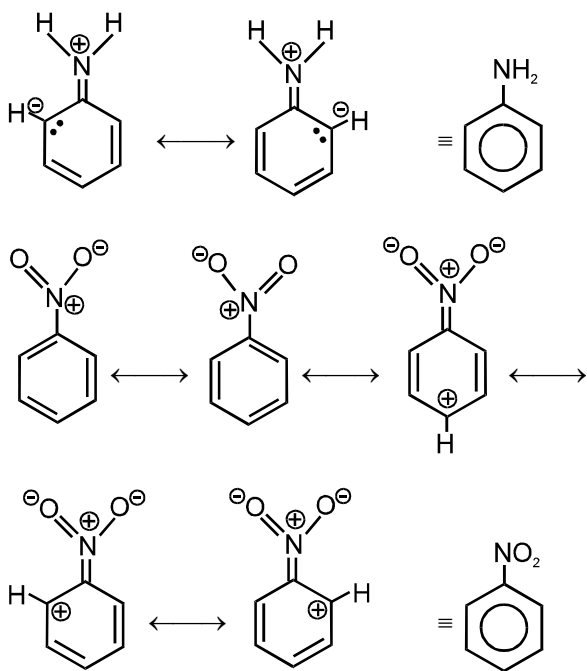
(c)



(d)

(e)





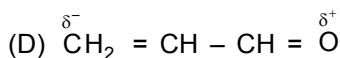
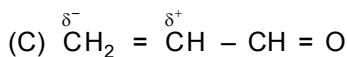
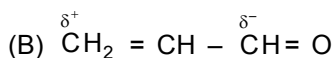
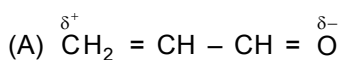
इस प्रकार मीजोमेरिक प्रभाव केवल आर्थो व पेरा स्थिति पर कार्य करता है, यह मेटा स्थिति पर पूर्ण रूप से अनुपस्थित होता है, जबकि प्रेरण प्रभाव तीनों स्थितियों o-, m-, p- पर कार्य करता है यद्यपि दूरी बढ़ने के साथ प्रभाव की तीव्रता घटती है।

**नोट :** हेलाजन (केवल Cl, Br, I) के अतिरिक्त मीजोमेरिक प्रभाव प्रेरण प्रभाव पर सदैव प्रभावी होता है।

Examples based on

### m-effect & Resonance

**उदा.14** एक्रोलीन में इलेक्ट्रॉनों के ध्रुवीयकरण को निम्न रूप में लिखा जा सकता है -



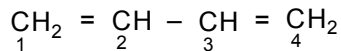
**हल.** (A) O परमाणु अधिक विद्युत ऋणी है।

**उदा.15** किस यौगिक में विस्थानीकरण सम्भव नहीं है -

- (A) 2-ब्युटीन (B) 1, 3-ब्युटाडाईन  
(C) 1, 3, 5-हेक्साट्राईन (D) बेन्जीन

**हल.** (A) 2-ब्युटीन, कोई संयुग्मन उपस्थिति नहीं है।

**उदा.16** निम्न यौगिक पर विचार करो :



C<sub>2</sub> तथा C<sub>3</sub> के बीच कार्बन-कार्बन बन्ध लम्बाई होगी-

- (A) 1.54 Å  
(B) 1.3 Å  
(C) 1.54 से कम तथा 1.33 Å से अधिक  
(D) 1.21 Å

**हल.** (C) C<sub>2</sub> - C<sub>3</sub> संयुग्मित स्थिति पर है।

**उदा.17** दिये गये समूहों की + R क्षमता है -

- (a) -  $\overset{\ominus}{\text{O}}$  (b) - NH<sub>2</sub>  
(c) - OH (d) - NHCOCH<sub>3</sub>

बढ़ता हुआ क्रम है -

- (A) a > b > c > d (B) d > c > b > a  
(C) a > c > b > d (D) a > d > c > b

**हल.** (A)

**उदा.18** पिरीडीन में संयुग्मित इलेक्ट्रॉनों की संख्या



है -

- (A) 6 (B) 8  
(C) शून्य (D) 5

**हल.** (A) N-परमाणु के एकाकी युग्म अनुनाद में भाग नहीं लेते।

**उदा.19** HCOOH (I), CH<sub>3</sub>COOH(II), CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>COOH(III) तथा C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COOH(IV) में अम्लीयता का घटता हुआ सही क्रम कौनसा है -

- (A) I > II > III > IV  
(B) IV > III > II > I  
(C) IV > I > II > III  
(D) I > IV > II > III

**हल.** (C)

**उदा.20** निम्न में से कौनसा फीनॉक्साइड आयन के स्थायित्व के सन्दर्भ में सही है -

- (A) बेन्जीन वलय की अनुनादी संरचना है  
(B) फीनॉक्साइड आयन में π-इलेक्ट्रॉन का स्थानीकरण होता है  
(C) फीनॉक्साइड आयन में π-इलेक्ट्रॉन का विस्थानीकरण होता है  
(D) उपरोक्त सभी

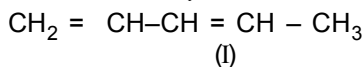
**हल.** (C)

## मीजोमेरिक प्रभाव के अनुप्रयोग :

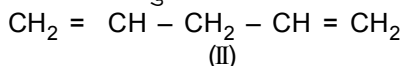
### (a) संयुग्मित प्रजातियों का स्थायित्व :

(1) एक संयुग्मित यौगिक का स्थायित्व संगत असंयुग्मित यौगिक की अपेक्षा अधिक होता है।

उदाहरण के लिए



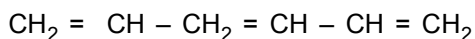
संयुग्मित यौगिक



असंयुग्मित यौगिक

इसलिए (I), (II) की अपेक्षा अधिक स्थायी होगा।

(2) एक ऐरोमेटिक यौगिक का स्थायित्व संगत अऐरोमेटिक संयुग्मित यौगिक की अपेक्षा अधिक होता है। उदाहरण के लिए (III), (IV) की अपेक्षा अधिक स्थायी होता है।



(III)

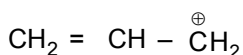
(IV)

ऐरोमेटिक यौगिक संयुग्मित अऐरोमेटिक यौगिक इस प्रकार विभिन्न यौगिकों के स्थायित्व श्रृंखला का घटता क्रम निम्न है :

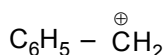
ऐरोमेटिक यौगिक > संयुग्मित अऐरोमेटिक यौगिक > असंयुग्मित यौगिक

(3) एलिल कार्बधनायन तथा बेन्जिल कार्बधनायन का स्थायित्व :

एलिल तथा बेन्जिल कार्बधनायन संयुग्मित प्रजातियां हैं इसलिए इनके स्थायित्व की तुलना अनुनादी संरचनाओं की संख्या द्वारा की जा सकती है।



अनुनादी संरचनाओं की संख्या = 2



अनुनादी संरचनाओं की संख्या = 4

इस प्रकार बेन्जिल कार्बधनायन, एलिल कार्बधनायन की अपेक्षा अधिक स्थायी है।

(4) प्रतिस्थापी बेन्जिल कार्बधनायनों का स्थायित्व :

प्रतिस्थापी बेन्जिल कार्बधनायन का स्थायित्व बेन्जीन वलय में उपस्थित समूह की प्रकृति पर निर्भर करता है : समूह +I, -I, +R या -R हो सकते हैं।

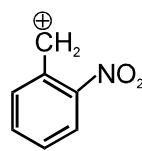
स्थिति I : जब वलय में -I तथा -R समूह हो

$$\text{स्थायित्व} \propto \frac{1}{\text{आवेश का परिमाण}}$$

$$\text{P.E.} = K \frac{q^2}{r}$$

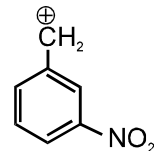
$$\text{P.E.} \uparrow = \text{आवेश} \uparrow = \text{स्थायित्व} \downarrow$$

## उदाहरण :



(I)

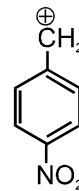
(i) -I तथा -R प्रभाव द्वारा धनावेश के परिमाण में वृद्धि



(II)

(ii) -I तथा -R प्रभाव अधिकतम है

इस प्रकार (II), (III) की अपेक्षा अधिक स्थायी है जो कि (I) की अपेक्षा अधिक स्थायी है।

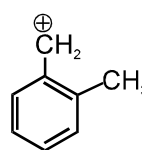


(III)

केवल -I प्रभाव द्वारा धनावेश में वृद्धि

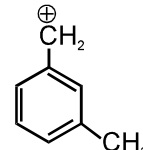
(ii) -I तथा -R प्रभाव न्यूनतम है

स्थिति II : जब वलय में +I तथा +R समूह हैं।



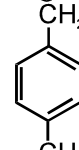
(I)

धनावेश +I तथा समूह द्वारा कम होता है या +I तथा +R समूह द्वारा स्थायीकृत होता है



(II)

केवल +I समूह द्वारा स्थायीकृत होता है।



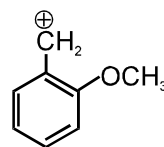
(III)

I तथा +R प्रभाव द्वारा स्थायीकृत होता है

इस प्रकार (I), (III) की अपेक्षा अधिक स्थायी है जो कि (II) की अपेक्षा अधिक स्थायी है।

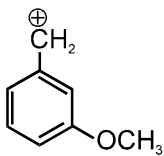
इस प्रकार o-व्युत्पन्न, p-व्युत्पन्न की अपेक्षा अधिक स्थायी होता है जो कि m-व्युत्पन्न की अपेक्षा अधिक स्थायी है।

स्थिति III : जब समूह में +R प्रभाव तथा -I प्रभाव हैं।

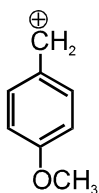


+R प्रभाव द्वारा स्थायीकृत होता है

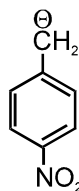
-I प्रभाव द्वारा विस्थानीकृत होता है, -I क्षमता अधिकतम है (दूरी के कारण)



-I प्रभाव द्वारा  
विस्थानीकृत होता  
है



Stabilised by + R effect  
destabilised by -I effect  
-I power is minimum (due  
to distance)



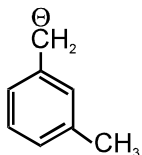
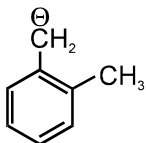
-R तथा -I प्रभाव  
द्वारा स्थायीकृत होता है  
(-I क्षमता न्यूनतम है)

इस प्रकार p-व्युत्पन्न, o-व्युत्पन्न की अपेक्षा अधिक स्थायी होता है जो कि m-व्युत्पन्न की अपेक्षा अधिक स्थायी होता है।

नोट: मुक्त मूलक के स्थायित्व के विन्यास का समान क्रम होता है।

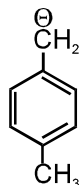
(5) प्रतिस्थापित बेन्जिल कार्बोक्राणायन का स्थायित्व

स्थिति I : जब समूह + R तथा + I होता है



+R effect decrease  
stability  
+I effect also decrease  
stability  
+I power is maximum

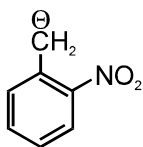
-I प्रभाव द्वारा  
विस्थानीकृत होता  
है



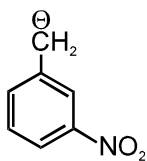
केवल + R तथा + I प्रभाव  
द्वारा विस्थानीकृत  
(+ I क्षमता न्यूनतम है)

इस प्रकार o-व्युत्पन्न, p-व्युत्पन्न की अपेक्षा अधिक स्थायी है जो कि m-व्युत्पन्न की अपेक्षा अधिक स्थायी है।

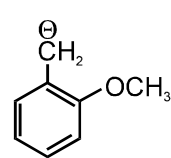
स्थिति II : जब समूह में - R तथा - I प्रभाव होता है।



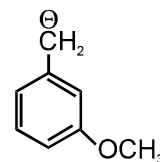
-R तथा -I प्रभाव  
द्वारा स्थायीकृत  
(-I क्षमता अधिकतम है)



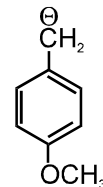
-I प्रभाव द्वारा  
स्थायीकृत होता है



+R प्रभाव द्वारा  
विस्थानीकृत तथा  
-I प्रभाव द्वारा स्थायीकृत  
- I क्षमता अधिकतम है



-I प्रभाव द्वारा  
स्थायीकृत होता है

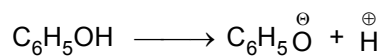


+R प्रभाव द्वारा  
विस्थानीकृत तथा -I प्रभाव  
द्वारा स्थायीकृत तथा -I क्षमता  
न्यूनतम है

इस प्रकार m-व्युत्पन्न, o-व्युत्पन्न की अपेक्षा अधिक स्थायी होता है जो कि p-व्युत्पन्न की अपेक्षा अधिक स्थायी है।

नोट : हेलो व्युत्पन्न की स्थिति में परिणाम केवल प्रेरण प्रभाव पर निर्भर करता है।

(B) फिनॉल की अम्लता

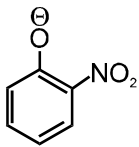


फीनॉक्साइड आयन का स्थायित्व अधिक होता है तो फिनॉल की अम्लता भी अधिक होती है।

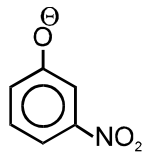
- I क्षमता अधिकतम है

प्रतिस्थापित फिनॉल्स की अम्लता : प्रतिस्थापित फिनॉल्स की अम्लता फिनॉक्साइड आयन के स्थायित्व पर निर्भर करती है क्योंकि अम्लता, अम्ल ऋणायन का फलन होती है।

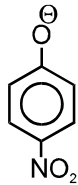
जब समूह -R तथा -I समूह है।



फिनॉक्साइड आयन -R तथा -I प्रभाव द्वारा स्थायीकृत होता है तथा -I क्षमता अधिकतम है -R क्षमता अधिकतम है



केवल -I प्रभाव द्वारा स्थायीकृत



-R तथा -I प्रभाव द्वारा स्थायीकृत तथा -I क्षमता

न्यूनतम है -R क्षमता न्यूनतम है

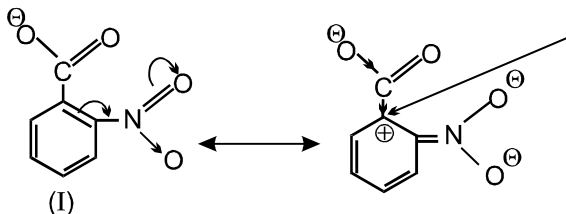
इस प्रकार ऋणायनों के स्थायित्व के अनुसार o-व्युत्पन्न p-व्युत्पन्न की अपेक्षा अधिक अम्लीय होगा जो कि m-व्युत्पन्न की अपेक्षा अधिक अम्लीय होगा। लेकिन नाइट्रोफिनॉल की स्थिति में परिणाम अग्र प्रकार होता है, p-व्युत्पन्न, o-व्युत्पन्न की अपेक्षा अधिक अम्लीय होता है जो कि m-व्युत्पन्न की अपेक्षा अधिक अम्लीय होता है। o-व्युत्पन्न में, हाइड्रोजन बन्धन होता है, जो अम्लता को कम करते हैं। इस प्रकार अम्लता का क्रम निम्न है : p-व्युत्पन्न > o-व्युत्पन्न > m-व्युत्पन्न > फीनॉल

अम्लता घटते क्रम में

### (C) ऐरोमेटिक अम्लों की अम्लता

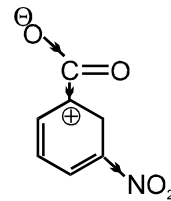
**प्रतिस्थापित अम्लों की अम्लता :** आर्थो प्रतिस्थापित बेन्जोइक अम्ल आर्थो प्रभाव के कारण सदैव m- तथा p-व्युत्पन्न की अपेक्षा प्रबलतर अम्ल होता है।

**स्थिति I :** जब समूह -R तथा -I समूह है



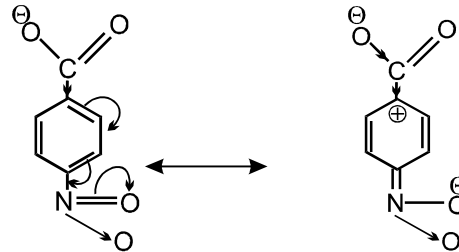
NO<sub>2</sub> समूह के अनुनाद प्रभाव के कारण कार्बन इलेक्ट्रॉन न्यून हो जाता है। यह इलेक्ट्रॉन न्यून कार्बन प्रेरण प्रभाव द्वारा कार्बोक्सीलेट समूह से इलेक्ट्रॉन आकर्षित करता है।

इस प्रकार, ऋणायन -R तथा -I प्रभाव द्वारा स्थायीकृत होता है तथा -I क्षमता अधिकतम है।



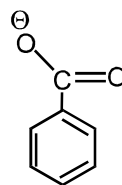
(II)

ऋणायन केवल NO<sub>2</sub> समूह के -I प्रभाव द्वारा स्थायीकृत होता है।



(III)

ऋणायन NO<sub>2</sub> समूह के -R तथा -I प्रभाव द्वारा स्थायीकृत होता है।



(IV)

इस प्रकार इन ऋणायनों के स्थायित्व का घटता क्रम है : I > III > II > IV

हम जानते हैं कि ऑर्थो व्युत्पन्न सर्वाधिक अम्लीय है इसलिए इन अम्लों की अम्लता का घटता क्रम निम्न है:

o-व्युत्पन्न > p-व्युत्पन्न > m-व्युत्पन्न > बेन्जोइक अम्ल

घटते क्रम में अम्लता

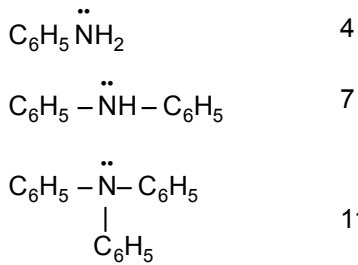
### (D) नाइट्रोजन युक्त यौगिकों की क्षारकता :

**(i) ऐरोमेटिक एमीनों की क्षारकता :** नाइट्रोजन युक्त यौगिकों की क्षारकता ∝ नाइट्रोजन पर इलेक्ट्रॉन घनत्व ऐरोमेटिक एमीनों में, नाइट्रोजन पर उपस्थित इलेक्ट्रॉनों के एकाकी युग्म विस्थानीकृत होते हैं, इस प्रकार इलेक्ट्रॉन घनत्व अनुनाद के कारण घटता है।

इस प्रकार :

$$\text{क्षारकता} \propto \frac{1}{\text{अनुनादी संरचनाओं की संख्या}}$$

$$\text{संरचना} \propto \text{अनुनादी संरचनाओं की संख्या}$$



क्षारकता घटते क्रम में

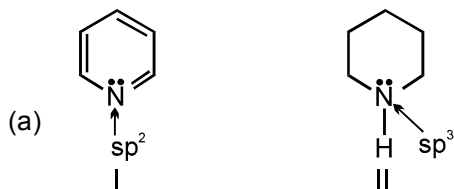
(ii) अन्य नाइट्रोजन युक्त यौगिकों की क्षारकता

क्षारकता निम्न कारकों पर निर्भर करती है :

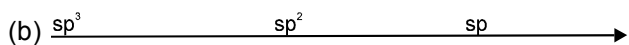
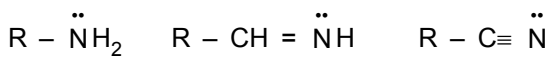
(1) नाइट्रोजन की विद्युतऋणता

$$\text{क्षारकता} \propto \frac{1}{\text{नाइट्रोजन की विद्युत ऋणता}}$$

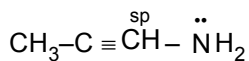
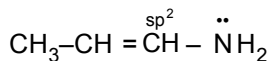
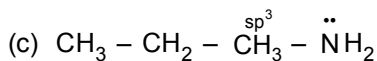
उदाहरण :



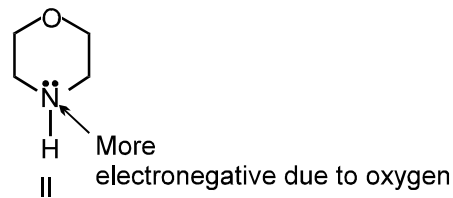
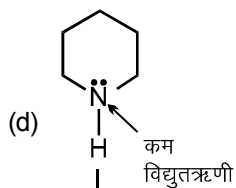
(II), (I) की अपेक्षा अधिक क्षारीय है



विद्युतऋणता बढ़ते क्रम में क्षारकता घटते क्रम में



एमीनों समूह से जुड़े कार्बनों की विद्युतऋणता बढ़ते क्रम में है, इसलिए क्षारकता घटते क्रम में है।



अतः I, II की अपेक्षा अधिक क्षारीय है

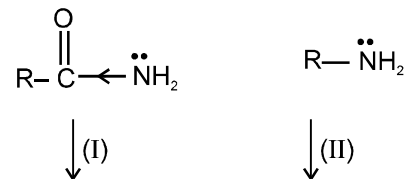
(2) प्रेरण प्रभाव

क्षारकता  $\propto$  नाइट्रोजन पर समूह की +I क्षमता

$$\text{क्षारकता} \propto \frac{1}{\text{नाइट्रोजन पर समूह की -I क्षमता}}$$



अतः एमीन हाइड्रॉक्सिल एमीनों की अपेक्षा अधिक क्षारीय होती है।

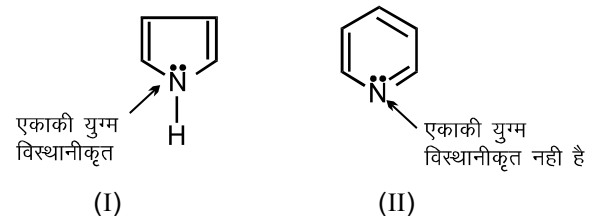


- I समूह

+ I समूह

अतः (II), (I) की अपेक्षा अधिक क्षारीय है

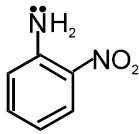
(3) अनुनाद : नाइट्रोजन पर उपस्थित इलेक्ट्रॉनों के एकाकी युग्म का विस्थानीकरण क्षारकता घटाता है।



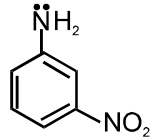
अतः (II), (I) की अपेक्षा अधिक क्षारीय है

(iii) प्रतिस्थापित एनिलीनों की क्षारकता : पेरा प्रतिस्थापित एनिलीन ऑर्थो प्रतिस्थापित एनिलीन की अपेक्षा अधिक क्षारीय होती है तथा यह प्रभाव पेरा प्रभाव कहलाता है।

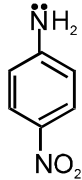
स्थिति I : जब समूह में -R तथा -I प्रभाव हो।



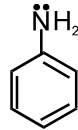
- R तथा - I प्रभाव द्वारा नाइट्रोजन पर इलेक्ट्रॉन घनत्व में कमी तथा -I प्रभाव अधिकतम होता है  
(नाइट्रोजन पर न्यूनतम इलेक्ट्रॉन घनत्व)



केवल -I प्रभाव द्वारा नाइट्रोजन पर इलेक्ट्रॉन घनत्व में कमी



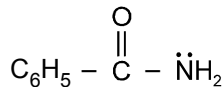
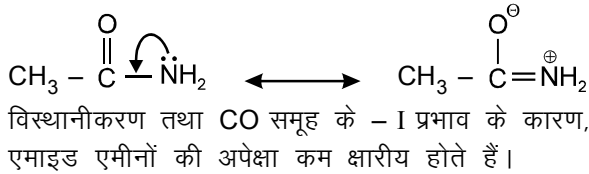
Decrease in electron density on nitrogen by -R and -I effect and -I power is minimum



कोई समूह नहीं (नाइट्रोजन पर अधिकतम इलेक्ट्रॉन घनत्व)

इस प्रकार क्षारकता का क्रम निम्न प्रकार होता है :  
एनिलीन > m-व्युत्पन्न > p-व्युत्पन्न > o-व्युत्पन्न

**स्थिति-II :** क्षारकता पर क्रॉस संयुग्मन का प्रभाव :



इस एमाइड में क्रॉस संयुग्मन होता है जो क्षारकता बढ़ाता है ; इस प्रकार  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONH}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{CONH}_2$  की अपेक्षा अधिक क्षारीय होता है। C = O समूह का  $\pi$  बन्ध, बेन्जीन वलय के साथ ही साथ  $\text{NH}_2$  समूह के 4p के साथ संयुग्मन में होता है।

**स्थिति-III :** विभिन्न नाइट्रोजन यौगिकों की क्षारकता घटते क्रम में :

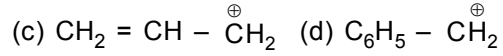
Guanidine > Aliphatic amines >  
 $\text{NH}_3$  > Aromatic amines > Imine >  
Amide > Cyanide

Basicity in decreasing order

Examples based on

## Application of mesomeric effect

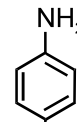
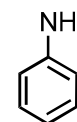
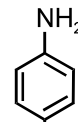
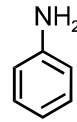
**उदा.21** निम्नलिखित कार्बधनायनों का अवलोकन करो -



इन कार्बधनायनों के स्थायित्व का घटता क्रम है -  
(A)  $d > c > a > b$       (B)  $d > c > b > a$   
(C)  $c > d > b > a$       (D)  $c > d > a > b$

**हल.** (A) d की अनुनादी संरचनाएँ C की अपेक्षा अधिक होती है।

**उदा.22** निम्नलिखित यौगिकों का अवलोकन करो -



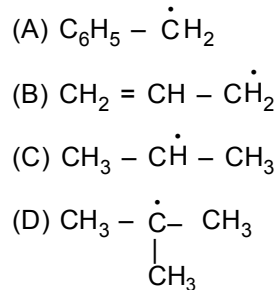
(a)      (b)      (c)      (d)

इन यौगिकों को इनकी क्षारकता के घटते क्रम में व्यवस्थित करो :

(A)  $a > b > c > d$       (B)  $b > c > a > d$   
(C)  $d > a > c > b$       (D)  $d > a > b > c$

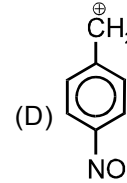
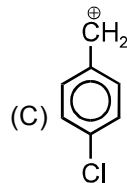
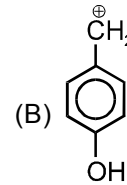
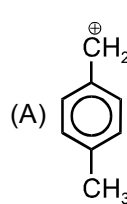
**हल.** (C)  $\text{CH}_3$  समूह का (+M) स्वभाव बढ़ता है।

**उदा.23** कौनसा मुक्त मूलक सर्वाधिक स्थायी है -



**हल.** (A) में अधिक अनुनाद होता है। (A).

**उदा.24** कौनसा कार्बधनायन सर्वाधिक स्थायी है -



हल. (B) OH का + m प्रभाव सर्वाधिक है, जो आवेश के परिमाण को कम करता है इस प्रकार स्थायित्व बढ़ता है।

उदा.25 निम्न में से कौनसा कार्बोक्सिलिक अम्ल स्वभाव में सर्वाधिक अम्लीय है –

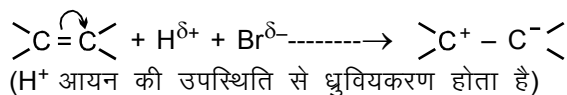
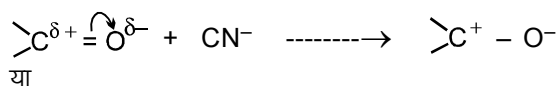
- (A) o-मेथिल बेन्जोइक अम्ल  
(B) m-मेथिल बेन्जोइक अम्ल  
(C) p-मेथिल बेन्जोइक अम्ल  
(D) बेन्जोइक अम्ल

हल. (A) ऑर्थो प्रभाव के कारण

### 1.3 इलेक्ट्रोमेरिक प्रभाव

यह अस्थायी प्रभाव है तथा कुछ आक्रमणकारी अभिकर्मकों की उपस्थिति में केवल  $\pi$  - इलेक्ट्रॉनों (अर्थात् बहुल बन्धित यौगिकों) में कार्य करता है। इसका अर्थ है कि यह अणु में बाह्य रूप में प्रेरित होता है।

ध्रुविय बन्धों में, आक्रमणकारी अभिकर्मकों की उपस्थिति में अधिक विद्युतऋणी परमाणु को इलेक्ट्रॉन (कोई एक  $\pi e^-$  युग्म) का पूर्ण स्थानान्तरण होता है। उदाहरण के लिए  $>C^{\delta+} = O^{\delta-}$  में  $CN^-$ ,  $HSO_3^-$  जैसे नाभिकस्नेही की उपस्थिति में  $\pi$  इलेक्ट्रॉन O पर शिफ्ट हो जाते हैं।



Examples based on

### Electromeric effect

उदा.26 इलेक्ट्रोमेरिक प्रभाव –

- (A) आक्रमणकारी अभिकर्मक की मांग पर कार्यरत होता है  
(B) सिग्मा बन्ध में इलेक्ट्रॉनों का विस्थापन होता है  
(C) अणु में कार्यरत होता है जब कम से कम एक परमाणु में इलेक्ट्रॉनों का असहभाजित युग्म होता है।  
(D) इलेक्ट्रॉन अभ्र का विकृतिकरण करता है।

हल. (A)

उदा.27 इलेक्ट्रोमेरिक प्रभाव के लिए कौनसा कथन सही है–

- (A) यह एक अस्थायी प्रभाव है  
(B) यह  $\pi$  बन्ध का गुण है  
(C) यह अभिकर्मक अर्थात् इलेक्ट्रोस्नेही या नाभिकस्नेही की उपस्थिति में होता है  
(D) सभी सही है

हल. (D)

### 1.4 अतिसंयुग्मन

जब (C – H) सिग्मा इलेक्ट्रॉन पाई बन्ध के साथ संयुग्मन में होते हैं तो यह संयुग्मन  $\sigma$  (C – H),  $\pi$  संयुग्मन, अत्यधिक संयुग्मन या अतिसंयुग्मन कहलाता है।

अतिसंयुग्मन के लिए संरचनात्मक आवश्यकता :

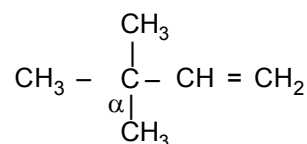
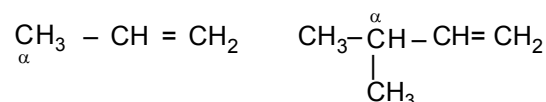
(A) यौगिक में कम से कम एक  $sp^2$ -संकरित कार्बन या तो एल्किल कार्बधनायन पर या एल्किल मुक्त मूलक पर होना चाहिए।

(B)  $sp^2$ -संकरित कार्बन के सन्दर्भ में  $\alpha$ -कार्बन पर कम से कम एक हाइड्रोजन होना चाहिए।

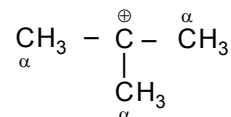
यदि ये दोनों स्थितियां पूर्ण हो तो अणु में अतिसंयुग्मन होगा।

(C) अतिसंयुग्मन तीन प्रकार का होता है ;

(i)  $\sigma$  (C – H),  $\pi$  संयुग्मन : इस प्रकार का संयुग्मन एल्कीनों में होता है

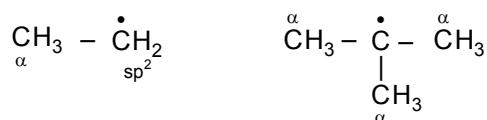


(ii)  $\sigma$  (C – H), घनावेश संयुग्मन : इस प्रकार का संयुग्मन एल्किल कार्बधनायन में होता है।

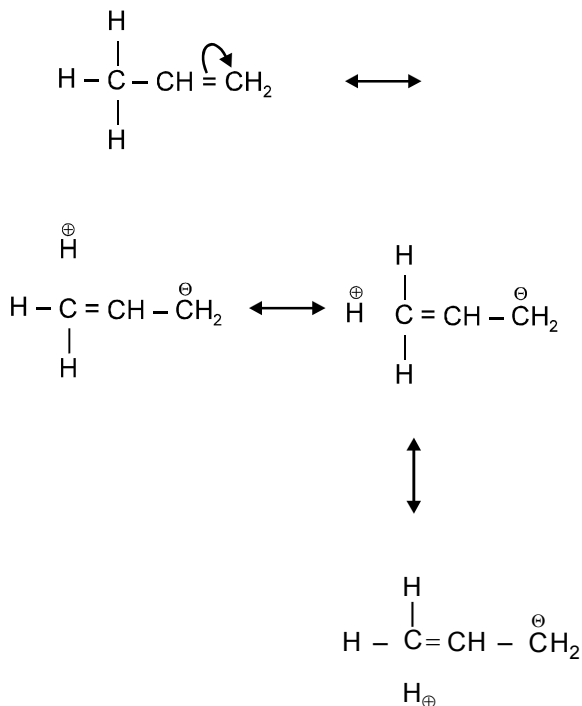


(iii)  $\sigma$  (C – H), विषम इलेक्ट्रॉन संयुग्मन : इस प्रकार का संयुग्मन एल्किल मुक्त मूलक में होता है

–



(4) अतिसंयुग्मन के कारण अनुनादी संरचनाओं को एल्फा कार्बन तथा हाइड्रोजन परमाणुओं के बीच बिना बन्ध के लिखा जा सकता है।



उपरोक्त अनुनादी संरचनाओं में कार्बन तथा हाइड्रोजन के बीच कोई सहसंयोजी बन्ध नहीं होता। इस तरह, अतिसंयुग्मन को "बिना बन्ध अनुनाद" माना जा सकता है।

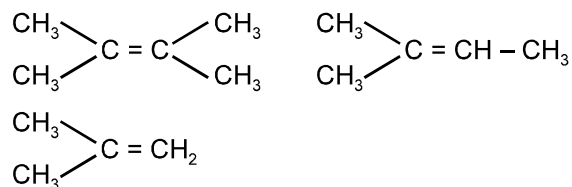
**अतिसंयुग्मन के अनुप्रयोग :**

**(A) एल्कीनों का स्थायित्व :** अतिसंयुग्मन निश्चित एल्कीनों की अन्य एल्कीनों पर स्थायित्व की व्याख्या करता है :

(i) एल्कीनों का स्थायित्व  $\propto$  एल्फा हाइड्रोजनों की संख्या  $\propto$  अनुनादी संरचनाओं की संख्या

$$\begin{array}{c}
 \text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2 \quad \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2 \\
 \text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}=\text{CH}_2
 \end{array}$$

घटते क्रम में स्थायित्व

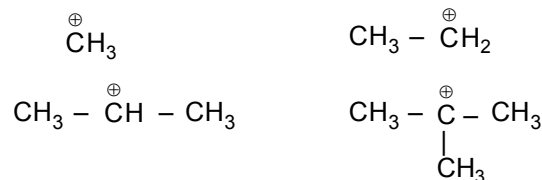


एल्फा हाइड्रोजनों की संख्या घटते क्रम में  
एल्कीनों का स्थायित्व घटते क्रम में

**(B) एल्कीनों में कार्बन-कार्बन द्विबन्ध लम्बाई :** जैसा कि हम जानते हैं कि अनुनादी संरचनाओं की संख्या अधिक होती है तो कार्बन-कार्बन द्विबन्ध में एकल बन्ध गुण अधिक होगा।

कार्बन-कार्बन द्विबन्ध के बीच बन्ध लम्बाई  $\propto$  अनुनादी संरचनाओं की संख्या

**(C) एल्किल कार्बधनायनों का स्थायित्व :** एल्किल कार्बधनायनों का स्थायित्व  $\propto$  अनुनादी संरचनाओं की संख्या  $\propto$  हाइड्रोजनों की संख्या



(i)  $\alpha$ -हाइड्रोजनों की संख्या बढ़ते क्रम में

(ii) बढ़ते क्रम में स्थायित्व

**(D) एल्किल मुक्त मूलकों का स्थायित्व :** एल्किल मुक्त मूलक के स्थायित्व को अतिसंयुग्मन द्वारा समझाया जा सकता है। स्थायित्व अनुनादी संरचनाओं की संख्या पर निर्भर करता है।

संरचना

$$\begin{array}{c}
 \overset{\cdot}{\text{C}}\text{H}_3 \\
 \text{CH}_3-\overset{\cdot}{\text{C}}\text{H}_2
 \end{array}$$

अनुनादी संरचनाओं की संख्या

	0	4
--	---	---

संरचना

$$\begin{array}{c}
 \overset{\cdot}{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_3 \\
 \text{CH}_3-\overset{\cdot}{\text{C}}-\text{CH}_3 \\
 | \\
 \text{CH}_3
 \end{array}$$

अनुनादी संरचनाओं की संख्या

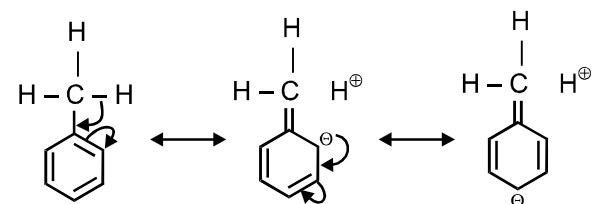
	7	10
--	---	----

(i) अनुनादी संरचनाओं की संख्या बढ़ते क्रम में

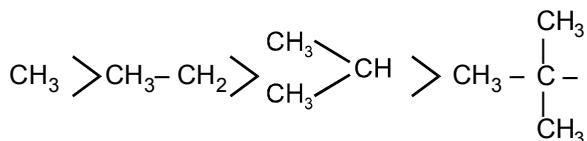
(ii) स्थायित्व बढ़ते क्रम में

**(E) एल्किल बेन्जीन में R की इलेक्ट्रॉन मुक्त करने (या दान करने) की क्षमता :**  $\text{CH}_3-$

(या एल्किल समूह) + R समूह, ऑर्थो-पेरा निर्देशी समूह तथा अति संयुग्मन के कारण इलेक्ट्रोस्नेही ऐरोमेटिक प्रतिस्थापन अभिक्रिया के लिए सक्रियणकारी समूह है।



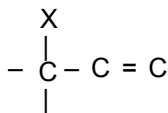
एल्किल समूह की इलेक्ट्रॉन दान करने की क्षमता अनुनादी संरचनाओं की संख्या पर निर्भर करेगी, यह  $\alpha$ -कार्बन पर उपस्थित हाइड्रोजन की संख्या पर निर्भर करती है। कुछ समूहों की इलेक्ट्रॉन मुक्त करने की क्षमता निम्न प्रकार है -



अतिसंयुग्मन के कारण इलेक्ट्रॉन दान करने की क्षमता घटते क्रम में

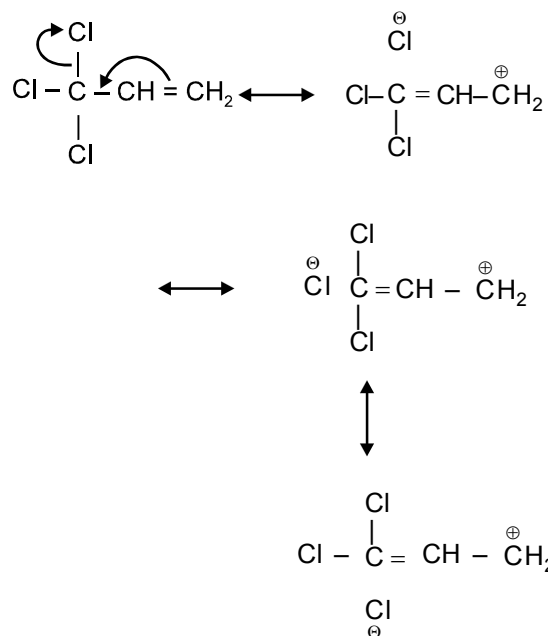
**विपरित अतिसंयुग्मन :**

अतिसंयुग्मन की परिघटना नीचे दिये गये निकाय में भी प्रेक्षित होती है :

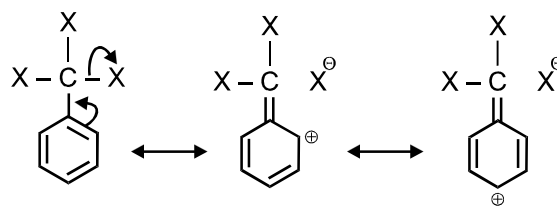


जहाँ पर X - हेलोजन है

इस प्रकार के निकाय में प्रभाव विपरित दिशा में कार्य करता है। अतः इस प्रकार के निकाय में अतिसंयुग्मन विपरित अतिसंयुग्मन कहलाता है।

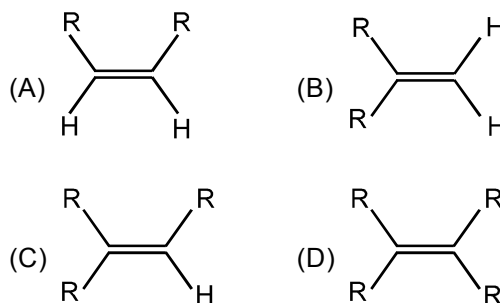


इलेक्ट्रोस्नेही ऐरोमेटिक प्रतिस्थापन अभिक्रिया के लिए  $\text{CX}_3$  समूह का मेटा निर्देशी प्रभाव तथा विसक्रियणकारी प्रभाव की व्याख्या इस प्रभाव द्वारा की जा सकती है।



### Examples based on Hyperconjugation

**उदा.28** निम्न में से कौनसी ऐल्कीन उत्प्रेरकीय हाइड्रोजनीकरण परिस्थिति के अन्तर्गत  $\text{H}_2$  के साथ सबसे तेज क्रिया करती है -

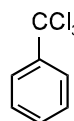


**हल.(A)**

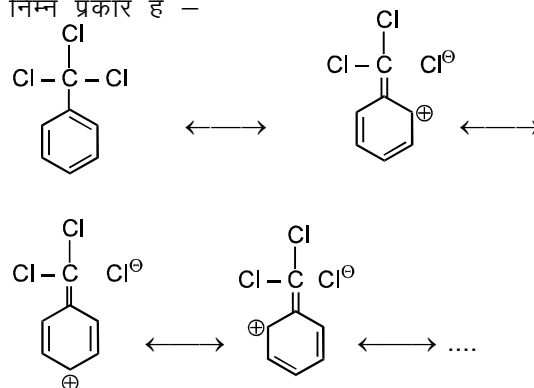
**उदा.29**  $-\text{CCl}_3$  के M प्रभाव की व्याख्या निम्न में से किस आधार पर की जा सकती है -

- (A) -I प्रभाव  
(B) + R प्रभाव  
(C) ऋणात्मक अतिसंयुग्मी प्रभाव  
(D) कोई नहीं

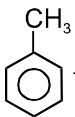
**हल. (C)**

यहाँ पर  में ऋणात्मक अतिसंयुग्मी प्रभाव

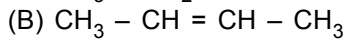
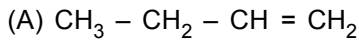
निम्न प्रकार है -



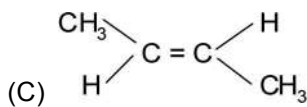
**उदा.30** बेन्जीन की अनुनाद ऊर्जा 36 Kcal mol<sup>-1</sup> है, लेकिन टॉलूईन की 37.5 Kcal mol<sup>-1</sup> है। क्यों ?

**हल.**  की अधिक अनुनाद ऊर्जा CH<sub>3</sub> के अतिसंयुग्मन प्रभाव के कारण है।

**उदा.31** निम्न में से किसकी हाइड्रोजनीकरण ऊर्जा अधिकतम होती है।



समपक्ष

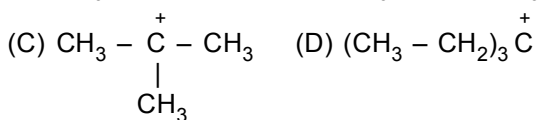


(D) सभी की समान है

**हल.** (A)

α 'H' की कम संख्या के कारण यह अन्यो से भिन्न होता है।

**उदा.32** निम्न में से कौनसा सर्वाधिक स्थायी कार्बधनायन है।



**हल.** (C)

क्योंकि CH<sub>3</sub> -  $\overset{+}{\text{C}}$  - CH<sub>3</sub> में '9' α H परमाणु होते हैं जो कि अन्य से अधिक है।

## 2. बन्ध विखण्डन

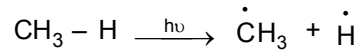
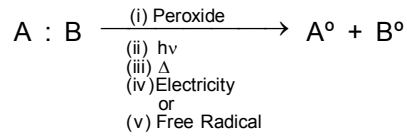
यौगिक के सहसंयोजी बन्ध का टूटना बन्ध विखण्डन कहलाता है। एक बन्ध को निम्न दो प्रकार से तोड़ा जा सकता है :

### 2.1 समअपघटनीय विखण्डन :

गैस प्रावस्था या अधुविय विलायकों में होता है तथा अभिकर्मकों द्वारा उत्प्रेरित होता है। इस प्रकार के विखण्डन में मुक्त मूलक बनते हैं। यहाँ पर विखण्डन के पश्चात् बन्ध युग्म बराबर रूप से सहभाजित होते हैं।



**समअपघटनीय बन्ध विखण्डन के लिए परिस्थिति**  
समअपघटन परॉक्साइड, पराबैंगनी प्रकाश, ऊष्मा ( $\geq 500^\circ\text{C}$ ) विद्युत तथा मुक्त मूलक की उपस्थिति में होता है। यह प्रक्रम मुक्त मूलक अभिक्रिया का शुरु होना कहलाता है।



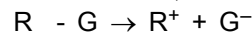
मेथिल मुक्त मूलक

(i) समअपघटनीय बन्ध विखण्डन अभिक्रिया मध्यवर्ती के रूप में मुक्त मूलक देता है।

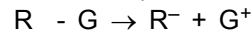
(ii) अभिक्रिया की अभिक्रिया क्रियाविधि मुक्त मूलक या समअपघटनीय क्रियाविधि कहलाती है।

### 2.2 विषम अपघटनीय विखण्डन :

ध्रुविय विलायकों में होता है तथा अम्ल या क्षारों द्वारा उत्प्रेरित होता है, विलायकों की ध्रुवता द्वारा अत्यधिक प्रभावित होता है। यहाँ पर आयन बनते हैं एक कार्बनिक यौगिक जैसे R - G, में दो प्रकार के आयन बनते हैं।



(R<sup>+</sup> कार्बोनियम आयन कहलाता है)



(R<sup>-</sup> कार्बऋणायन कहलाता है)

वह कारक जो विषमअपघटन में सहायक होता है, A तथा B के बीच विधुतऋणता में उच्च अन्तर है।

इस प्रकार,

(1) विषम अपघटनीय बन्ध विखण्डन अभिक्रिया मध्यवर्ती के रूप में कार्बधनायन या कार्बऋणायन देता है।

(2) अभिक्रिया की क्रियाविधि जिसमें विषम अपघटनीय बन्ध विखण्डन होता है, विषम अपघटनीय क्रियाविधि या आयनिक क्रियाविधि कहलाती है।

(3) विषम अपघटनीय बन्ध विखण्डन के लिए आवश्यक ऊर्जा आयनों के बीच वैधुतस्थैतिक आकर्षण बल के कारण समअपघटनीय बन्ध विखण्डन के लिये आवश्यक ऊर्जा की अपेक्षा सदैव अधिक होती है।

### 3. अभिक्रिया मध्यवर्ती

अभिक्रिया मध्यवर्ती पदार्थ के सहसंयोजी बन्ध के टूटने से बनते हैं। ये अल्पजीवी प्रजातियाँ होती हैं तथा उच्च क्रियाशील होती हैं। छः महत्वपूर्ण प्रकार के अभिक्रिया मध्यवर्ती होते हैं।

(1) कार्बधनायन

(2) कार्बऋणायन

(3) मुक्त मूलक

(4) कार्बीन

(5) नाइट्रीन

### 3.1 कार्बधनायन

(1) वह कार्बनिक प्रजाति जिसके कार्बन परमाणु के बाह्यतम कोश में छः इलेक्ट्रॉन होते हैं तथा जिस पर धनावेश होता है कार्बधनायन कहलाता है।

(2) कार्बधनायनों को निम्नलिखित समूहों में वर्गीकृत किया जा सकता है :

(A) एल्किल कार्बधनायन : जब धनावेश एल्किल कार्बन पर उपस्थित होता है तो कार्बधनायन, एल्किल कार्बधनायन कहलाता है।

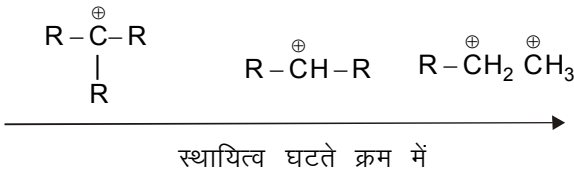
⇒ एल्किल कार्बधनायनों के स्थायित्व की व्याख्या निम्न प्रकार की जा सकती है

- प्रेरण प्रभाव तथा
- अतिसंयुग्मन

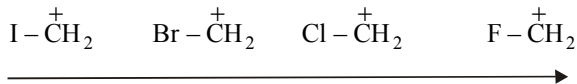
कार्बधनायन का स्थायित्व +I तथा -I समूह पर निम्न प्रकार निर्भर करता है :

स्थायित्व  $\propto$  समूह की +I क्षमता

⇒ इन दो प्रभावों के अनुसार स्थायित्व क्रम निम्न प्रकार है :



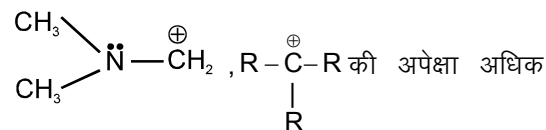
स्थायित्व  $\propto \frac{1}{\text{समूह की -I क्षमता}}$



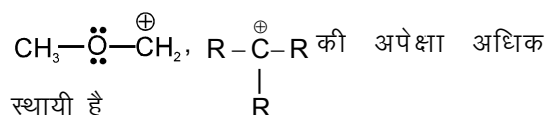
हेलो समूह की -I क्षमता बढ़ती है  
स्थायित्व बढ़ता है (p $\pi$ -p $\pi$  अतिव्यापन के कारण)

⇒ यदि कार्बधनायनिक कार्बन के सन्दर्भ में  $\alpha$ -परमाणु में एक या एक से अधिक एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म होते हैं, तो एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म विस्थानीकरण के कारण कार्बधनायन को प्रबल रूप से स्थायीकृत करते हैं।

इस प्रकार के कार्बधनायनों के लिये एल्कोक्सी तथा एमीनों समूह महत्वपूर्ण प्रतिस्थापी होते हैं।



स्थायी है



(B) वाइनिल कार्बधनायन : जब धनावेश वाइनिलिक कार्बन पर उपस्थित होता है तो कार्बधनायन वाइनिल कार्बधनायन;  $\text{CH}_2 = \overset{\oplus}{\text{C}}\text{H}$  कहलाता है।

यह कार्बधनायन सबसे कम स्थायी होता है क्योंकि धनावेश विधुतऋणी कार्बन पर उपस्थित होता है।

(C) एलिल कार्बधनायन :  $(\text{CH}_2 = \overset{\oplus}{\text{C}}\text{H} - \text{CH}_2)$

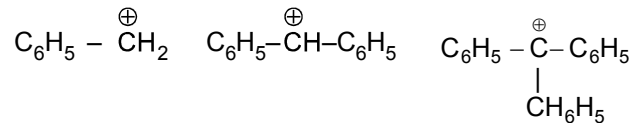
(i) जब धनावेश एलिल समूह के एलिलिक कार्बन पर उपस्थित होता है तो कार्बधनायन एलिल कार्बधनायन कहलाता है।

(ii) एलिल कार्बधनायन अनुनाद के कारण एल्किल कार्बधनायन की अपेक्षा अधिक स्थायी होते हैं। एलिल कार्बधनायन विस्थानिकरण (या अनुनाद) द्वारा स्थायीकृत होते हैं।

(D) फेनिल मेथिल कार्बधनायन :

(i) जब धनावेश बेन्जिल कार्बन पर उपस्थित होता है तो कार्बधनायन फेनिल मेथिल कार्बधनायन कहलाता है।

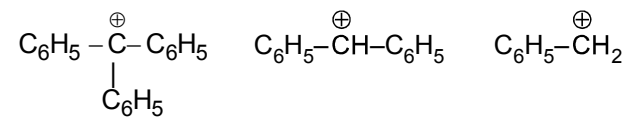
(ii) फेनिल मेथिल कार्बधनायन निम्न तीन प्रकार के होते हैं :



बेन्जिल कार्बधनायन      डाई फेनिल मेथिल कार्बधनायन      ट्राई फेनिल मेथिल कार्बधनायन  
फेनिल मेथिल कार्बधनायन      (2° - कार्बधनायन)      (3°-कार्बधनायन)  
(1°-कार्बधनायन)

(iii) फेनिल मेथिल कार्बधनायनों के स्थायित्व की व्याख्या अनुनाद द्वारा की जा सकती है।

संरचना :



अनुनादी      10      7      4

संरचनाओं की संख्या

10      7      4

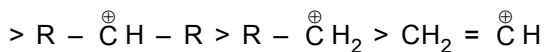
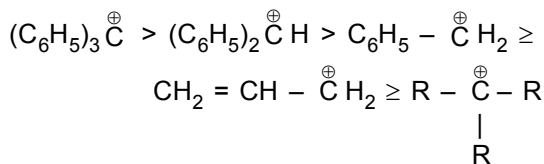
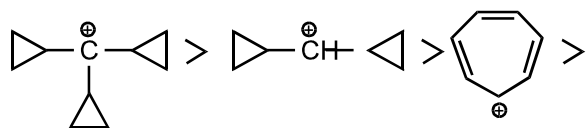
- अनुनादी संरचनाओं की संख्याँ घटते क्रम में
- स्थायित्व घटते क्रम में

- (iv) फेनिल मेथिल कार्बधनायन, अनुनादी संरचनाओं की संख्या के कारण एलिल कार्बधनायनों की अपेक्षा अधिक स्थायी होते हैं।

### (E) ऐरोमेटिक कार्बधनायन :

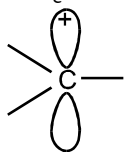
- (i) वे धनायन जिनमें धनावेश ऐरोमेटिक निकाय के कार्बन पर उपस्थित होता है ऐरोमेटिक कार्बधनायन कहलाता है।
- (ii) ऐरोमेटिक कार्बधनायन अत्यधिक स्थायी होते हैं यद्यपि इनकी ठोस अवस्थाएं ज्ञात हैं। उदाहरण के लिए ट्रोपोलियम कार्बधनायन, ट्रोपोलियम ब्रोमाइड के रूप में एक पीला ठोस है। वास्तव में ट्रोपोलियम कार्बधनायन ट्राईफेनिल मेथिल कार्बधनायन की अपेक्षा  $10^{11}$  गुना स्थायी होता है।
- (iii) हकल  $(4n + 2)$  नियम का पालन करने वाले धनायन स्थायी होते हैं क्योंकि ये ऐरोमेटिक होते हैं तथा इनमें धनावेश का पूर्ण विस्थानीकरण होता है।

### (3) विभिन्न प्रकार के कार्बधनायनों का स्थायित्व घटते क्रम में :



### (4) कार्बधनायनों के अभिलाक्षणिक (वाइनिल कार्बधनायन के अतिरिक्त) :

- (i) इसमें रिक्त p-कक्षक युक्त तीन युग्म होते हैं। इसका संकरण  $sp^2$  है।
- (ii) कार्बधनायन की आकृति त्रिभुजीय समतलीय होती है।



नोट : ट्राईफेनिल मेथिल कार्बधनायन की आकृति **propeller** होती है।

- (iii) कार्बधनायनिक कार्बन के बाह्यतम कोश में छः इलेक्ट्रॉन होते हैं, अतः इसका अष्टक अपूर्ण होता है। सभी छः इलेक्ट्रॉन युग्मित होते हैं।
- (iv) यह आवेशित इलेक्ट्रोस्नेही है।
- (v) यह स्वभाव में प्रतिचुम्बकीय होता है।
- (vi) यह विशमांष अपघटनीय बन्ध विखण्डन द्वारा बनता है।

- (vii) यह नाभिक स्नेहियों के साथ अभिक्रिया करता है।

(5) अभिक्रियाएं जो अभिक्रिया मध्यवर्ती के रूप में कार्बधनायन के निर्माण द्वारा होती हैं : निम्न प्रकार की अभिक्रियाओं में उत्पाद का निर्माण अभिक्रिया मध्यवर्ती के रूप में कार्बधनायन के निर्माण द्वारा होता है।

- (i)  $S_N1$  अभिक्रियाएं (ii) E1 अभिक्रियाएं  
(iii) एल्कीनों तथा एल्काइनों की इलेक्ट्रोस्नेही यौगात्मक अभिक्रिया

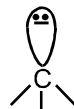
### 3.2 कार्बऋणायन

कार्बन का ऋणायन कार्बऋणायन कहलाता है। कार्बऋणायन पर तीन बन्ध युग्म तथा एक एकाकी युग्म होता है, इस प्रकार कार्बन परमाणु को ऋणावेशित बनाता है। इस प्रकार

कार्बऋणायन को  $\overset{\ominus}{C}$  के रूप में प्रदर्शित किया जा सकता है।

### (1) कार्बऋणायनों के अभिलाक्षणिक :

- (i) संकरण तथा ज्यामिति : एल्किल कार्बऋणायन में तीन बन्ध युग्म तथा एक एकाकी युग्म होता है। इस प्रकार संकरण  $sp^3$  होता है तथा ज्यामिति पिरैमिडी होती है।



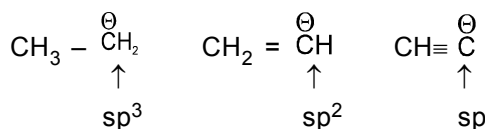
नोट: एलिल तथा बेन्जिल कार्बऋणायन की ज्यामिति लगभग समतलीय होती है तथा संकरण  $sp^2$  होता है।

- (ii) कार्बऋणायनिक कार्बन के बाह्यतम कोश में आठ इलेक्ट्रॉन होते हैं अतः इसका अष्टक पूर्ण होता है।
- (iii) यह आवेशित नाभिकस्नेही की भांति व्यवहार करता है।
- (iv) यह स्वभाव में प्रतिचुम्बकीय होता है क्योंकि सभी आठ इलेक्ट्रॉन युग्मित होते हैं।
- (v) यह विशमांष अपघटनीय बन्ध विखण्डन द्वारा बनता है।
- (vi) यह इलेक्ट्रोस्नेहियों के साथ अभिक्रिया करता है।

(2) कार्बऋणायनों का स्थायित्व : कार्बऋणायन के स्थायित्व की व्याख्या निम्न प्रकार की जा सकती है।

### (A) कार्बऋणायनिक कार्बन की विद्युतऋणता :

स्थायित्व  $\propto$  कार्बऋणायनिक कार्बन की विद्युतऋणता  
 $\propto$  कार्बऋणायनिक कार्बन का % s-गुण



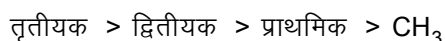


### 3.3 कार्बन मुक्त मूलक

- (1) कार्बन मुक्त मूलक विषम इलेक्ट्रॉन प्रजातियां होती हैं जिनमें कार्बन परमाणु पर विषम इलेक्ट्रॉन होते हैं।
- (2) सहसंयोजी एकल बन्ध का समअपघटनीय बन्ध विखण्डन मुक्त मूलक बनाता है।
- (3) कार्बन मुक्त मूलक के बाह्यतम कोश में सात इलेक्ट्रॉन होते हैं।
- (4) एक विषम इलेक्ट्रॉन की उपस्थिति के कारण ; कार्बन मुक्त मूलक स्वभाव में अनुचुम्बकीय होता है। इस कारण से मुक्त मूलक उच्च क्रियाशील होते हैं।
- (5) कार्बन मुक्त मूलक की संरचना ज्ञात करना अत्यन्त कठिन है। इनकी समतलीय से पिरैमिडी ज्यामिति होती है जो कि विषम इलेक्ट्रॉन युक्त कार्बन परमाणु से जुड़े समूहों तथा परमाणुओं पर निर्भर करता है। उदाहरण के लिए, मेथिल मुक्त मूलक समतलीय होता है। दूसरी ओर ट्राईफ्लोरो मेथिल मुक्त मूलक पिरैमिडी होता है। एल्किल मुक्त मूलकों की भी पिरैमिडी ज्यामिति होती है।
- (6) मुक्त मूलक उदासीन इलेक्ट्रोस्नेही होते हैं।
- (7) मुक्त मूलक सामान्य: मुक्त मूलक के साथ ही क्रिया करते हैं।

#### (8) स्थायित्व :

- (A) एल्किल मुक्त मूलकों का स्थायित्व :** एल्किल मुक्त मूलकों के स्थायित्व की व्याख्या अतिसंयुग्मन तथा अतिसंयुग्मन के कारण अनुनादी संरचनाओं की संख्या द्वारा की जा सकती है। एल्किल मुक्त मूलकों के स्थायित्व का घटता हुआ क्रम निम्न प्रकार है :

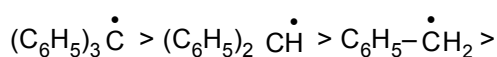


कार्बोनिल, सायनो तथा नाइट्रो जैसे इलेक्ट्रॉन आकर्षी समूह तथा मेथॉक्सी तथा डाईमेथिल एमीनों जैसे इलेक्ट्रॉन दान करने वाले दोनों प्रकार के समूहों में अनुनाद के कारण समीप वाले कार्बन पर मूलक पर स्थायीकारी प्रभाव होता है।

#### **(B) एलिल तथा बेन्जिल मुक्त मूलकों का स्थायित्व**

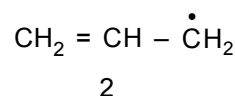
(i) इन मूलकों के स्थायित्व की व्याख्या विस्थानीकरण या अनुनाद द्वारा की जा सकती है।

संरचना :



अनुनादी संरचनाओं

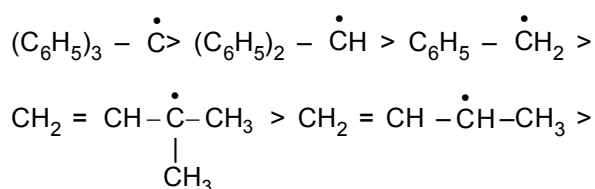
की संख्या 10 7 4



- (i) अनुनादी संरचनाओं की संख्या घटते क्रम में  
(ii) स्थायित्व घटते क्रम में

- (ii) एलिल तथा बेन्जिल मुक्त मूलक एल्किल मूलकों की अपेक्षा अधिक स्थायी होते हैं। ट्राईफेनिल मेथिल मुक्त मूलक तथा समान मूलक कमरे के ताप पर विलयन में पर्याप्त स्थायी होते हैं।

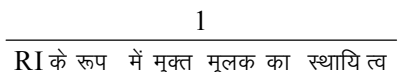
**विभिन्न मुक्त मूलकों का स्थायित्व घटते क्रम में :**



$\text{CH}_2 = \text{CH} - \overset{\cdot}{\text{C}}\text{H}_2 >$  तृ० एल्किल मुक्त मूलक  $>$  द्वि० एल्किल मुक्त मूलक  $>$  p-एल्किल मुक्त मूलक  $>$   $\overset{\cdot}{\text{C}}\text{H}_3$  समान प्रकार के एल्किल मुक्त मूलक का स्थायित्व  $\propto$  एल्किल मुक्त मूलक में कार्बनों की संख्या

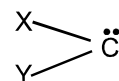
**मुक्त मूलक अभिक्रियाएं :** वे रासायनिक अभिक्रिया जो परॉक्साइड, ऊष्मा h<sub>v</sub>, विद्युत या मुक्त मूलक की उपस्थिति में होती है मुक्त मूलक अभिक्रिया कहलाती है।

⇒ सहसंयोजी बन्ध के विषम अपघटन के लिए आवश्यक ऊर्जा की मात्रा अभिक्रिया मध्यवर्ती (RI) के रूप में बने मुक्त मूलक के स्थायित्व पर निर्भर करती है। आवश्यक ऊर्जा  $\propto$

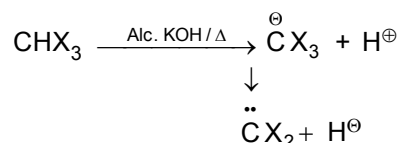


### 3.4 कार्बीन

- (i) कार्बीन उदासीन द्विसंयोजी, उच्च क्रियाशील मध्यवर्ती है, जिसे निम्न द्वारा प्रदर्शित किया जाता है

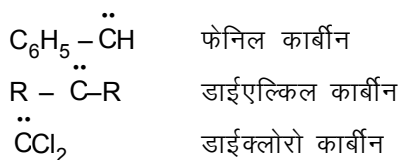


- (ii) कार्बीन  $\alpha$ -विलोपन अभिक्रिया द्वारा कार्बऋणायनों से सम्बन्धित होती है :



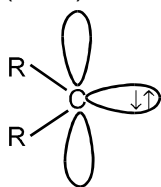
(iii) सरलतम कार्बोन  $\ddot{\text{C}}\text{H}_2$  है जो मेथिलीन के रूप में जानी जाती है।

(iv) प्रतिस्थापित कार्बोन वस्तुतः कार्बोन का व्युत्पन्न होती है। उदाहरण के लिए :

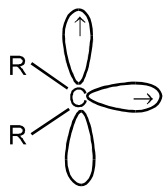


(v) कार्बोन के द्विसंयोजी कार्बन का संकरण  $\text{sp}^2$  व साथ ही साथ  $\text{sp}$  हो सकता है।

(vi)  $\text{sp}^2$ -संकरित कार्बोन दो प्रकार की होती है  $\text{sp}^2$  सिंग्लेट कार्बोन (चित्र-I) तथा  $\text{sp}^2$ -ट्रिप्लेट कार्बोन (चित्र-II)



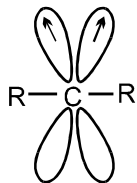
$\text{sp}^2$ -सिंग्लेट कार्बोन  
(I)



$\text{sp}^2$ -ट्रिप्लेट कार्बोन  
(II)

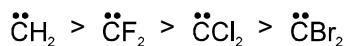
$\text{sp}^2$ -ट्रिप्लेट कार्बोन  $\text{sp}^2$ -सिंग्लेट कार्बोन की अपेक्षा अधिक स्थायी होती है।

(vii)  $\text{sp}$ -संकरित कार्बोन सदैव ट्रिप्लेट कार्बोन होती है



(viii) कार्बोन उदासीन इलेक्ट्रोसनेही होती है।

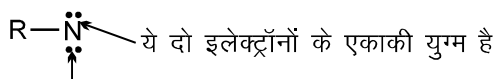
(ix) विभिन्न प्रकार की सिंग्लेट कार्बोन के स्थायित्व का घटता हुआ क्रम निम्न है :



### 3.5 नाइट्रिन : $\left(\text{R}-\ddot{\text{N}}\right)$

(A) कार्बोन के नाइट्रोजन सजात नाइट्रिन कहलाते हैं।

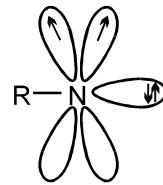
(B) नाइट्रिनो के लिए दो चक्रण अवस्थाओं की सम्भावना होती है जो कि निर्भर करता है कि दो अबन्धी इलेक्ट्रॉन (सामान्य नाइट्रोजन एकाकी युग्म युग्मित रहते हैं) के चक्रण युग्मित या समानान्तर होते हैं।



ये दो युग्मित या अयुग्मित हो सकते हैं

(C) सामान्यतः नाइट्रिन हुण्ड के नियम का पालन करती है तथा प्रत्येक में एकल इलेक्ट्रॉन युक्त दो

समभ्रंश  $\text{sp}$ -कक्षकों युक्त मूल अवस्था ट्रिप्लेट होती है।



$\text{sp}$ -ट्रिप्लेट नाइट्रिन

Examples based on

### Reaction Intermediate

उदा.33 कार्बोक्वणायनिक कार्बन धनावेश युक्त  $\text{CH}_3\overset{+}{\text{C}}\text{H}_2$  के कार्बन के संयोजी कोश में उपस्थित इलेक्ट्रॉनों की संख्या है :

(A) 8 (B) 7 (C) 6 (D) 4

हल. (C) कार्बोक्वणायन के बाह्यतम कोश में 3 बन्ध युग्म होते हैं।

उदा.34 निम्न में से कौनसा एक मुक्त मूलक का अभिलाक्षणिक गुण है :

(A) ऋणावेश या धनावेश की उपस्थिति  
(B) अयुग्मित इलेक्ट्रॉन की उपस्थिति  
(C) इलेक्ट्रॉनों की सम संख्या की उपस्थिति  
(D) उच्च स्थायित्व से सम्बन्धित

हल. (B) विषम इलेक्ट्रॉनों की उपस्थिति

उदा.35 सर्वाधिक स्थायी कार्बोनियम आयन है :

(A)  $\text{CH}_3-\overset{+}{\text{C}}\text{H}_2$  (B)  $\overset{+}{\text{C}}\text{H}_2\text{CHCl}_2$   
(C)  $\overset{+}{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2\text{Cl}$  (D)  $\overset{+}{\text{C}}\text{H}_2-\text{CH}_2\text{NO}_2$

हल. (A) + I समूह कार्बोक्वणायन को स्थायीकृत करता है

उदा.36 निम्न में से कौनसे कथन को मुक्त मूलक श्रृंखला अभिक्रिया के लिए लागू नहीं किया जाता :

(A) इसे पराबैंगनी किरणों द्वारा शुरू किया जा सकता है  
(B) प्रारम्भीकरण पद में बने मुक्त मूलक के प्रत्येक एक मोल से एक मोल उत्पाद बनता है  
(C) यह विलायक की ध्रुवता में परिवर्तन से परिवर्तित नहीं होती  
(D) यह कुछ अभिकर्मकों की उपस्थिति द्वारा अवरुद्ध हो जाती है

हल. (C)

उदा.37 निम्न में से कौनसा कथन सही है :

- (A) एलिल कार्बोनियम आयन ( $\text{CH}_2=\text{CH}-\overset{+}{\text{C}}\text{H}_2$ ) प्रोपिल कार्बोनियम आयन की अपेक्षा अधिक स्थायी होता है  
 (B) प्रोपिल कार्बोनियम आयन एलिल कार्बोनियम आयन की अपेक्षा अधिक स्थायी होता है  
 (C) दोनों समान रूप से स्थायी है  
 (D) इनमें से कोई नहीं

हल. (A) एलिल कार्बधनायन अनुनाद स्थायीकृत होता है

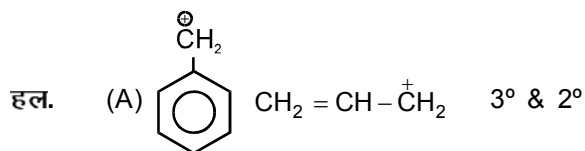
उदा.38 निम्न में से कौनसा  $1^\circ$  कार्बधनायन है :

- (A)  $\text{CH}_3\overset{+}{\text{C}}\text{H}_2$  (B)  $\text{CH}_3\overset{+}{\text{C}}\text{H}-\text{C}_2\text{H}_5$   
 (C)  $(\text{CH}_3)_2\overset{+}{\text{C}}\text{H}$  (D)  $(\text{CH}_3)_3\overset{+}{\text{C}}$

हल. (A)

उदा.39 मुक्त मूलकों के स्थायित्व का निम्न में से कौनसा क्रम सही है:

- (A) बेन्जिल > एलिल >  $3^\circ$  >  $2^\circ$   
 (B) एलिल > बेन्जिल >  $3^\circ$  >  $2^\circ$   
 (C) एलिल >  $3^\circ$  >  $2^\circ$  > बेन्जिल  
 (D) बेन्जिल >  $3^\circ$  >  $2^\circ$  > एलिल



4-R.S 2-R . S NO-R . S  
 $3^\circ$  ,  $2^\circ$  की अपेक्षा अधिक स्थायी है

उदा.40 निम्न में से कौनसा द्वि० एलिलिक कार्बधनायन है:

- (A)  $\overset{+}{\text{C}}\text{H}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2$   
 (B)  $\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH} - \overset{+}{\text{C}}\text{H}_2$   
 (C)  $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH} = \overset{+}{\text{C}}\text{H}$   
 (D)  $\text{CH}_3 - \overset{+}{\text{C}}\text{H} - \text{CH} = \text{CH}_2$

हल. (D) दो अन्य कार्बन के साथ जुड़ा कार्बन युक्त धनावेश भी द्विबन्ध की एकान्तरित स्थिति में है।

उदा.41 निम्न में से कौनसा कथन सही है ?

- (a)  $\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\text{F}_2$  ,  $\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\text{Cl}_2$  की अपेक्षा अधिक स्थायी है  
 (b)  $\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\text{Cl}_2$  ,  $\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\text{Br}_2$  की अपेक्षा अधिक स्थायी है  
 (c) सिंग्लेट  $\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\text{H}_2$  , ट्रिप्लेट  $\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\text{H}_2$  की अपेक्षा अधिक स्थायी होता है  
 (d) सिंग्लेट कार्बन की समतलीय ज्यामिति होती है  
 (A) a, b तथा d (B) b तथा d  
 (C) a, b तथा c (D) b,c तथा d

हल. (A)

#### 4. कार्बनिक अभिकर्मक

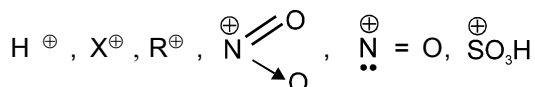
कार्बनिक अभिकर्मकों को निम्न दो श्रेणियों में वर्गीकृत किया जा सकता है :

- (A) इलेक्ट्रोस्नेही : इलेक्ट्रॉन न्यून प्रजातियां या इलेक्ट्रॉन ग्राही इलेक्ट्रोस्नेही कहलाते हैं।  
 (B) नाभिकस्नेही : इलेक्ट्रॉन धनी प्रजातियां या इलेक्ट्रॉन दाता नाभिक स्नेही कहलाते हैं।

#### 4.1 इलेक्ट्रोस्नेही

इसे निम्न दो श्रेणियों में वर्गीकृत किया जा सकता है:

- (A) आवेशित इलेक्ट्रोस्नेही ( $\text{E}^\oplus$ )  
 (B) उदासीन इलेक्ट्रोस्नेही (E)  
 (A) आवेशित इलेक्ट्रोस्नेही : धनावेशित प्रजातियां जिनमें केन्द्रिय परमाणु का अपूर्ण अष्टक होता है, आवेशित इलेक्ट्रोस्नेही होता है।

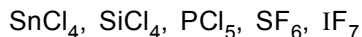


नोट : IA, IIA समूह के तत्वों के धनायन  $\text{Al}^{+++}$  तथा  $\overset{\oplus}{\text{NH}_4}$  के अतिरिक्त सभी धनायन आवेशित इलेक्ट्रोस्नेही होते हैं।

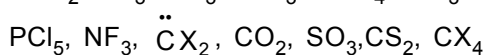
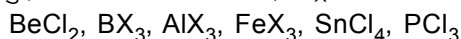
(B) उदासीन इलेक्ट्रोस्नेही : इसे तीन श्रेणियों में वर्गीकृत किया जाता है :

- (IB) उदासीन सहसंयोजी यौगिक जिनमें केन्द्रिय परमाणु का अपूर्ण अष्टक होता है, उदासीन इलेक्ट्रोस्नेही है,  $\text{BrCl}_2$ ,  $\text{BH}_3$ ,  $\text{ZnCl}$ ,  $\text{AlX}_3$ ,  $\text{FeX}_3$ ,  $\overset{\cdot}{\text{C}}\text{H}_3$ ,  $\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\text{H}_2$ ,  $\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\text{X}_2$

(IIB) उदासीन सहसंयोजी यौगिक जिनमें केन्द्रिय परमाणु का पूर्ण या विस्तारित अष्टक होता है तथा केन्द्रिय परमाणु में अपूरित-d-कोश होता है, उदासीन इलेक्ट्रोस्नेही है।



(IIIB) उदासीन सहसंयोजी यौगिक जिनमें केन्द्रिय परमाणु केवल दो या दो से अधिक विद्युतऋणी परमाणुओं से जुड़ा होता है, उदासीन इलेक्ट्रोस्नेही है।



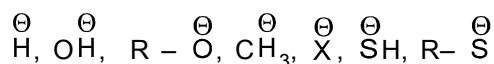
नोट : (i)  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$  तथा  $\text{I}_2$  भी उदासीन इलेक्ट्रोस्नेही की भांति व्यवहार करते हैं।

(ii) इलेक्ट्रोस्नेही लुईस अम्ल होते हैं।

#### 4.2 नाभिकस्नेही

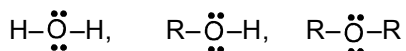
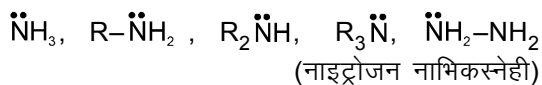
नाभिकस्नेहियों को तीन वर्गों में वर्गीकृत किया जा सकता है :

(A) आवेशित नाभिकस्नेही: ऋणावेशित प्रजातियाँ आवेशित नाभिकस्नेही होते हैं।

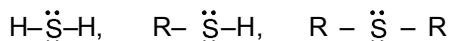


(B) उदासीन नाभिकस्नेही : इन्हें दो श्रेणियों में वर्गीकृत किया जा सकता है :

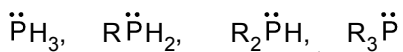
(IB) उदासीन सहसंयोजी यौगिक, जिनमें केन्द्रिय परमाणु का अष्टक पूर्ण होता है, इनमें कम से कम एक एकाकी युग्म इलेक्ट्रॉन होता है तथा केन्द्रिय पर उपस्थित सभी परमाणु विद्युतऋणी नहीं होने चाहिये; उदासीन नाभिकस्नेही होते हैं।



(ऑक्सीजन नाभिकस्नेही)

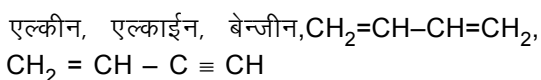


(सल्फर नाभिकस्नेही)



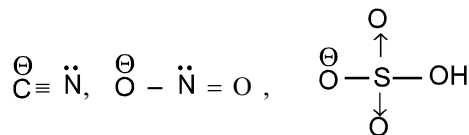
(फॉस्फोरस नाभिकस्नेही)

(IIB) कार्बन-कार्बन बहुल बन्ध/बन्धो युक्त कार्बनिक यौगिक नाभिकस्नेही की भांति व्यवहार करते हैं।



(C) उभयदन्ती नाभिकस्नेही : प्रजातियाँ जिनमें दो नाभिकस्नेही केन्द्र होते हैं ; एक उदासीन होता है (अष्टक पूर्ण तथा कम से कम एक एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म होता है) तथा दूसरा आवेशित होता है (ऋणावेश),

उभयदन्ती नाभिकस्नेही की भांति व्यवहार करता है।

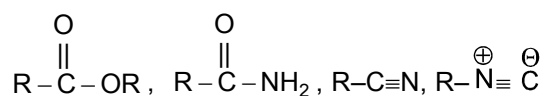


नोट : (A) कार्बधात्विक यौगिक नाभिकस्नेही होते हैं।

(B) नाभिकस्नेही लुईस क्षार होते हैं।

कार्बनिक यौगिक जो इलेक्ट्रोस्नेही के साथ-साथ नाभिकस्नेही की भांति व्यवहार करते हैं :

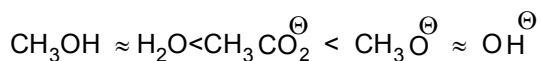
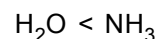
कार्बनिक यौगिक जिनमें कार्बन बहुल बन्ध/बन्धो द्वारा विद्युतऋणी परमाणु (O, N, S) के साथ बन्धित होता है। इलेक्ट्रोस्नेही तथा नाभिकस्नेही की भांति व्यवहार करता है।



नोट: रासायनिक अभिक्रिया के दौरान इलेक्ट्रोस्नेही, नाभिकस्नेही के साथ क्रिया करता है।

#### नाभिकस्नेहता तथा क्षारकता

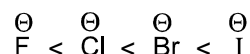
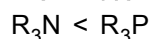
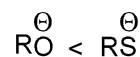
⇒ यदि नाभिकस्नेही परमाणु आवर्त सारणी के एक ही आवर्त से होते हैं तो नाभिकस्नेही के रूप में सामर्थ्य, क्षार के रूप में सामर्थ्य के समान्तर होता है। उदाहरण के लिए :



↑  
बढ़ता हुआ क्षार सामर्थ्य

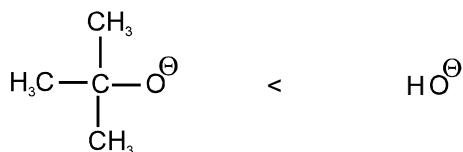
↑  
बढ़ता हुआ नाभिकस्नेही सामर्थ्य

⇒ नाभिकस्नेही सामर्थ्य आवर्त सारणी के स्तम्भ में नीचे जाने पर बढ़ता है (विलायको में जिनमें हाइड्रोजन बन्ध हो सकता है, जैसे जल तथा एल्कोहॉल) उदाहरण के लिए :



बढ़ता हुआ नाभिकस्नेही सामर्थ्य  
घटता हुआ क्षार सामर्थ्य

⇒ त्रिविम दीर्घ (Steric bulk) नाभिकस्नेहता कम करते हैं। उदाहरण के लिये :



दुर्बल नाभिकस्नेही  
प्रबलतर क्षार

प्रबलतर नाभिकस्नेही  
दुर्बल क्षार

Examples  
based on

### Reaction reagent

**उदा.42** निम्न प्रजातियों में से कौनसी उभयदन्ती नाभिकस्नेही है :

- (A) एथीन (B) बेन्जीन  
(C) सायनाइड आयन (D) एसीटोन

**हल.** (C) सायनाइड आयन एक उभयदन्ती नाभिकस्नेही

**उदा.43** एक नाभिकस्नेही हैं :

- (A) इलेक्ट्रॉन-धनी प्रजाति  
(B) इलेक्ट्रॉन न्यून प्रजाति  
(C) एक लुईस अम्ल  
(D) धनावेशित प्रजाति

**हल.** (A) एक नाभिकस्नेही इलेक्ट्रॉन धनी प्रजाति है।

**उदा.44** निम्न में से कौनसा नाभिकस्नेही नहीं है -

- (A)  $\text{NH}_3$  (B)  $\text{R}-\text{O}-\text{R}$   
(C)  $\text{BF}_3$  (D)  $\text{HOH}$

**हल.** (C)  $\text{BF}_3$

**उदा.45** निम्न में से कौनसा नाभिकस्नेही तथा इलेक्ट्रोस्नेही दोनों की भांति व्यवहार करता है :

- (A)  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  (B)  $\text{CH}_3\text{OH}$   
(C)  $\text{CH}_3\text{CN}$  (D)  $\text{CH}_3\text{Cl}$

**हल.** (C)  $\text{CH}_3\text{CN}$

## 5. अभिक्रिया क्रियाविधि

मुख्य कार्बनिक अभिक्रियाओं को मुख्यतः तीन श्रेणियों में वर्गीकृत किया जाता है (अभिक्रिया क्रियाविधियों को समझने के लिये)

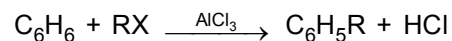
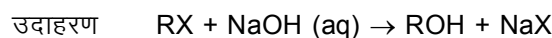
5.1 प्रतिस्थापन अभिक्रियाएँ (Substitution Reactions)

5.2 यौगात्मक अभिक्रियाएँ (Addition Reactions)

5.3 विलोपन अभिक्रियाएँ (Elimination Reactions)

### 5.1 प्रतिस्थापन (विस्थापन) अभिक्रिया (Substitution (Displacement) Reaction) :

विभिन्न परमाणु या समूह द्वारा एक अणु से एक परमाणु या समूह का विस्थापन, प्रतिस्थापन अभिक्रिया कहलाती है।



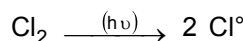
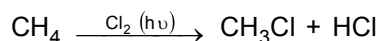
इन अभिक्रियाओं को ओर आगे क्रियाविधि पर आधारित तीन प्रकारों में विभाजित किया जाता है

- (a) मुक्त मूलक (b) नाभिक स्नेही  
(c) इलेक्ट्रोस्नेही

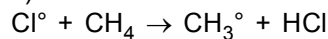
### प्रतिस्थापन अभिक्रियाओं की क्रियाविधि

#### (a) मुक्त मूलक प्रतिस्थापन :

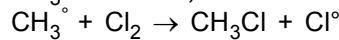
##### एल्केनों में हैलोजनीकरण



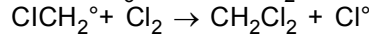
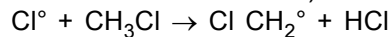
( $\text{Cl}^\ominus$  मुक्त मूलक बनता है तथा मेथेन पर आक्रमण करता है)



( $\text{CH}_3^\ominus$  मुक्त मूलक बनता है तथा  $\text{Cl}_2$  पर आक्रमण द्वारा  $\text{CH}_3\text{Cl}$  बनाता है)



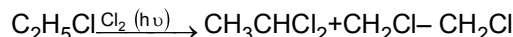
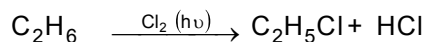
( $\text{Cl}^\ominus$  मुक्त मूलक दोबारा आक्रमण करता है तथा श्रृंखला अभिक्रिया का क्रम बनता है)



( $\text{CCl}_4$  के निर्माण तक श्रृंखला इसी तरह होती रहती है।)

#### नोट 1 :

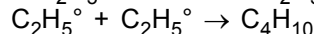
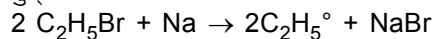
एथेन,  $\text{C}_2\text{H}_6$  का क्लोरीनीकरण सूर्य के प्रकाश की उपस्थिति में दो समावयवी देता है



एल्केनों के प्रति ब्रोमीन (सामान्यतः) क्लोरीन की अपेक्षा कम क्रियाशील होती है, लेकिन ब्रोमीन में विभिन्न हाइड्रोजन परमाणुओं को पहचानने की क्षमता होती है (अर्थात् प्राथमिक, द्वितीयक तथा तृतीयक )

। यह विशिष्ट रूप से तृतीय हाइड्रोजन परमाणु का प्रतिस्थापन देती है। दूसरी ओर, क्लोरीन ब्रोमीन की अपेक्षा कम चयनात्मक होती है। फ्लोरीन क्लोरीन से भी कम चयनात्मक होती है तथा प्रतिस्थापित उत्पादों का बराबर प्रतिशत देती है।

वुर्ट्ज अभिक्रिया



**(b) नाभिकस्नेही प्रतिस्थापन (Nucleophilic Substitution)**

इनको दो श्रेणियों में विभाजित किया जाता है

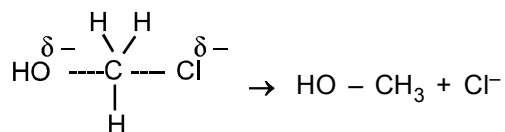
**(i) S<sub>N</sub><sup>2</sup> क्रियाविधि :**

ये द्विआण्विक अभिक्रियाएँ होती हैं। जब अभिक्रिया की दर सब्सट्रेट (कार्बनिक यौगिक) तथा नाभिक स्नेही दोनों की सान्द्रता पर निर्भर करती है, तो अभिक्रिया S<sub>N</sub><sup>2</sup> (द्वितीय कोटि) क्रियाविधि का अनुसरण करती है।

उदाहरण के लिये CH<sub>3</sub>Cl के जलअपघटन का अवलोकन करो

$H_3C^{\delta+} - Cl^{\delta-} + OH^- \rightarrow H_3C - OH + Cl^-$   
नाभिक स्नेही OH<sup>-</sup>, Cl परमाणु के विपरित ओर से आक्रमण करता है, तथा संक्रमण अवस्था बनती है जहां OH<sup>-</sup> व Cl<sup>-</sup> दोनों कार्बन परमाणु से आंशिक रूप से बन्धित होते हैं।

**संक्रमण अवस्था :**

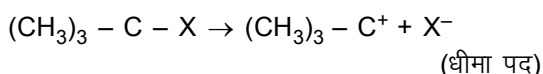


**(ii) S<sub>N</sub><sup>1</sup> क्रियाविधि :**

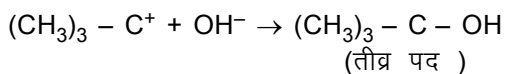
ये एकआण्विक अभिक्रियाएँ होती हैं। जब नाभिक स्नेही प्रतिस्थापन की दर, केवल सब्सट्रेट की सान्द्रता पर निर्भर करती है, तो अभिक्रिया प्रथम कोटि की होती है तथा S<sub>N</sub><sup>1</sup> द्वारा प्रदर्शित की जाती है।

उदाहरण : तृतीयक ब्युटिल ब्रोमाइड का जल अपघटन इसमें दो पद प्रक्रम होते हैं :

- विषमअपघटनी विखण्डन जिससे कार्बोनियम आयन बनता है



- समतलीय कार्बोनियम आयन पर नाभिकस्नेही का आक्रमण



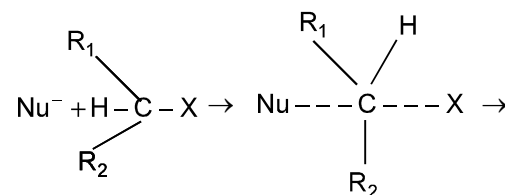
**नोट : 1**

- नाभिकस्नेही प्रबल होता है तो S<sub>N</sub><sup>2</sup> क्रियाविधि की अधिक सम्भावना होती है। (बड़े तथा आसानी से ध्रुवित समूह प्रबल नाभिकस्नेही होते हैं)
- नाभिकस्नेही की सान्द्रता अधिक होती है तो S<sub>N</sub><sup>2</sup> क्रियाविधि की अधिक संभावना होती है।
- ध्रुविय माध्यम की उपस्थिति में, S<sub>N</sub><sup>1</sup> क्रियाविधि होती है। (ध्रुविय माध्यम विषमअपघटनी विखण्डन को प्रेरित करते हैं)

- S<sub>N</sub><sup>1</sup> क्रियाविधि का सुगमता का क्रम है : बेन्जिल > एलिल > 3<sup>0</sup> > 2<sup>0</sup> > 1<sup>0</sup> > मेथिल > फेनिल हैलाइड (कार्बोनियम आयन के स्थायित्व पर निर्भर करता है)
- S<sub>N</sub><sup>2</sup> क्रियाविधि की सुगमता का क्रम है : फेनिल > मेथिल > 1<sup>0</sup> > 2<sup>0</sup> > 3<sup>0</sup> > एलिल > बेन्जिल हैलाइड

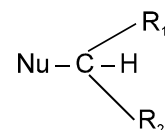
**नोट : 2**

S<sub>N</sub><sup>2</sup> क्रियाविधि में, Nu<sup>-</sup> पीछे की ओर से आक्रमण करता है अर्थात् हेलाइड परमाणु से विपरित साइड।



प्रकाशिक सक्रिय (+) विन्यास

संक्रमण अवस्था



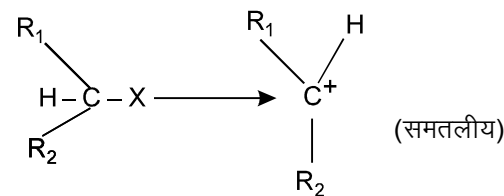
प्रकाशिक सक्रिय (-) विन्यास

इससे S<sub>N</sub><sup>2</sup> क्रियाविधि होती है, अणुओं का प्रतीपन होता है अर्थात् यदि मूल क्रियाकारक अणु dextro-rotatory (+) हो तो बने उत्पाद levo-rotatory (-) होते हैं।

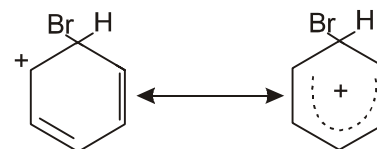
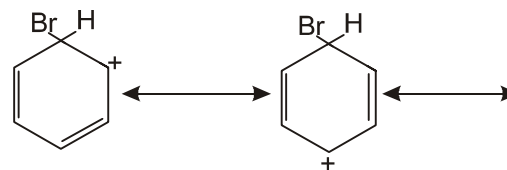
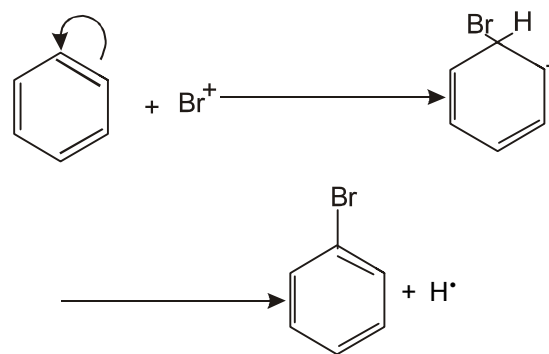
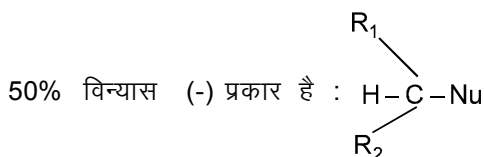
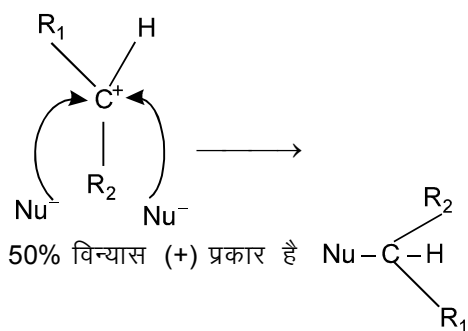
इसलिये S<sub>N</sub><sup>2</sup> क्रियाविधि में, नाभिकस्नेही सब्सट्रेट पर पीछे की ओर से आक्रमण करता है तथा एक मध्यवर्ती संक्रमण अवस्था बनाता है तथा विपरित विन्यास युक्त अणु बनाता है। इसका अर्थ यह है कि यहां पर पूर्णतया प्रतीपन होता है जिसे वाल्डेन प्रतीपन भी कहते हैं।

**नोट : 3**

- S<sub>N</sub><sup>1</sup> में, पहले कार्बोनियम आयन बनता है जो sp<sup>2</sup> संकरित तथा समतलीय होता है।

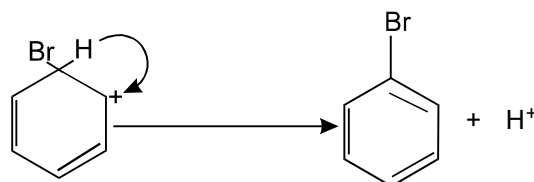


- अब Nu<sup>-</sup> किसी भी ओर से आक्रमण कर सकता है (चूंकि कार्बोनियम आयन R<sup>+</sup> समतलीय है )



ऐरोमेटिक कार्बोनियम आयन अनुनाद स्थायीकृत होता है

➤ प्रोटोन का विलोपन :



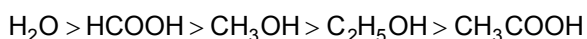
अतः  $\text{S}_{\text{N}}1$  क्रियाविधि में, एक रेसेमिक मिश्रण बनता है। उपरोक्त परिचर्चा  $\text{S}_{\text{N}}1$  व  $\text{S}_{\text{N}}2$  क्रियाविधियों के लिये प्रमाण प्रदान करती है।

#### नोट : 4

विलायक की प्रकृति भी अभिक्रिया की क्रियाविधि को प्रभावित करती है उदाहरण के लिये अधिक ध्रुविय विलायक  $\text{S}_{\text{N}}1$  क्रियाविधि देता है, इसका कारण है

- कार्बोनियम आयनों का निर्माण आसान होता है
- बने आयन आसानी से विलायकीकृत हो जाते हैं

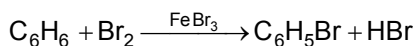
विलायक की आयनन क्षमता इसके परावैद्युतांक (dielectric constant) पर निर्भर करती है उदाहरण के लिये कुछ विलायकों की आयनन क्षमता का क्रम है :



#### (c) इलेक्ट्रोस्नेही प्रतिस्थापन (Electrophilic Substitution) :

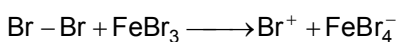
बेन्जीन वलय में प्रतिस्थापन इलेक्ट्रोस्नेही प्रतिस्थापन का अनुसरण करता है।

उदाहरण के लिये बेन्जीन का ब्रोमीनीकरण



#### क्रियाविधि :

➤ इलेक्ट्रोस्नेही का निर्माण :



➤  $\text{Br}^+$  वलय के नाभिकस्नेही गुण के कारण बेन्जीन पर आक्रमण करता है :

#### नोट :1

बेन्जीन व्युत्पन्नो ( $\text{C}_6\text{H}_5-\text{G}$ ) में, क्रियात्मक समूह G को इसके ध्रुविय गुण के आधार पर निम्न प्रकार वर्गीकृत किया जा सकता है:

#### सक्रियकारी या विसक्रियकारी (Activating or Deactivating).

एक सक्रियकारी समूह (या एक इलेक्ट्रॉन दाता समूह) वह है जो बेन्जीन को स्वयं बेन्जीन से अधिक क्रियाशील बनाता है। इस प्रकार के समूह हैं :  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{OR}$ . इत्यादि.

एक विसक्रियकारी समूह वह है जो बेन्जीन को स्वयं बेन्जीन से कम क्रियाशील बनाता है। इस प्रकार के समूह हैं  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{C}=\text{O}$ ,  $-\text{CHO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $-\text{CN}$  इत्यादि।

### नोट : 2

बेन्जीन वलय में सक्रियकारी समूहों की उपस्थिति इलेक्ट्रोस्नेही प्रतिस्थापन की सुगमता को बढ़ाते हैं जबकि विसक्रियकारी समूह ठीक इसका विपरीत करते हैं।

### नोट : 3

#### बेन्जीन पर प्रतिस्थापियों का निर्देशी प्रभाव (Directive influence of substituents on Benzene)

विभिन्न समूहों को इलेक्ट्रॉन दाता या इलेक्ट्रॉन आकर्षी के रूप में वर्गीकृत किया जाता है। वे जो प्रेरित रूप से इलेक्ट्रॉनों को निकालते हैं (ध्रुविय प्रभाव) एक  $-I$  प्रभाव डालते हैं तथा जो इलेक्ट्रॉनों को संयुग्मित रूप से निकालते हैं  $-M$  प्रभाव डालते हैं। इसी प्रकार इलेक्ट्रॉन दाता के लिये  $+I$  व  $+M$  पदों का उपयोग किया जाता है। द्वितीय प्रतिस्थापन के लिये निम्नलिखित सारणी बेन्जीन पर विभिन्न क्रियात्मक समूहों के निर्देशी प्रभाव को बताती है—

अत्यन्त प्रबल	$-\text{O}^-$	$(+), (+) M$	
प्रबल (सक्रियकारी)	$-\text{NR}_2$ $-\text{NHR}$ $-\text{NH}_2$ $-\text{OH}$ $-\text{OR}$	$(-)   (+) M$	$o, p$ -निर्देशी
कम प्रबल (सक्रियकारी)	$-\text{OCOR}$ $-\text{NHCOR}$ $-\text{C}_6\text{H}_5$	$(-)   (+) M$	$o, p$ -निर्देशी
दुर्बल (सक्रियकारी)	$-\text{CH}_3$ $-\text{CR}_3$	$(+)  $	$o, p$ -निर्देशी
दुर्बल (वि. सक्रियकारी)	$-\text{F}(\sim\text{H})$ $-\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ $-\text{CH}_2\text{Cl}$ $-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$ $-\text{CH}=\text{CH}-\text{NO}_2$	$(-)   (+) M$	$o, p$ -निर्देशी
प्रबल (वि. सक्रियकारी)	$-\text{COR}$ $-\text{CHO}$ $-\text{COOR}$ $-\text{CONH}_2$ $-\text{COOH}$ $-\text{SO}_3\text{H}$ $-\text{CN}$ $-\text{NO}_2$	$(-)   > (-) M$	$m$ -निर्देशी
अत्यन्त प्रबल (वि. सक्रियकारी)	$-\text{NH}_3^-$ $-\text{NR}_3^-$	$(-)  $	$m$ -निर्देशी

### 5.2 यौगात्मक अभिक्रियाएँ (Addition Reactions)

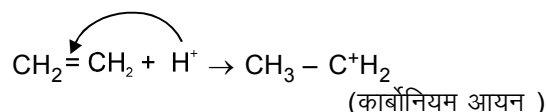
वे अभिक्रियाएँ जिनमें परमाणु या परमाणुओं के समूह अणु में जुड़ते हैं यौगात्मक अभिक्रियाएँ कहलाती हैं। इन्हें क्रियाविधि पर आधारित निम्न तीन प्रकारों में विभाजित किया जाता है।

- (a) इलेक्ट्रोस्नेही (b) नाभिकस्नेही  
(c) मुक्त मूलक

#### यौगात्मक अभिक्रियाओं की क्रियाविधि :

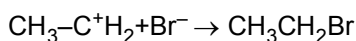
##### (a) इलेक्ट्रोस्नेही यौगात्मक अभिक्रियाएँ : एथिलीन पर $\text{HBr}$ का योग

- $\text{HBr} \rightarrow \text{H}^+ + \text{Br}^-$   
➤ इलेक्ट्रोस्नेही ( $\text{H}^+$ ) “=” बन्ध पर आक्रमण करते हैं।

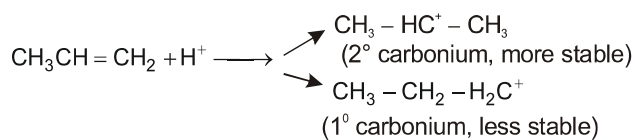


आने वाले इलेक्ट्रोस्नेही ( $\text{H}^+$ ) के कारण इलेक्ट्रोमेरी प्रभाव होता है तथा  $\pi$  इलेक्ट्रॉन घनत्व एक कार्बन परमाणु की ओर विस्थापित हो जाता है।

- नाभिकस्नेही ( $\text{Br}^-$ ) कार्बोनियम आयन पर आक्रमण करता है।



**CH<sub>3</sub>CH=CH<sub>2</sub> की स्थिति में**



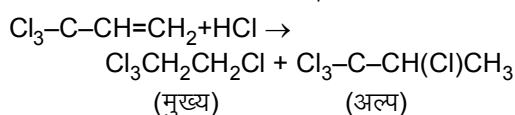
इसलिये बना मुख्य उत्पाद CH<sub>3</sub>-HC(Br)-CH<sub>3</sub> (मार्कोनिकॉफ योग) है। सभी यौगात्मक अभिक्रियाओं में, समान क्रियाविधि का अनुसरण होता है।

➤ यौगात्मक अभिक्रिया के लिये हेलाजन अम्लों की अभिक्रियाशीलता का क्रम है : HI > HBr > HCl

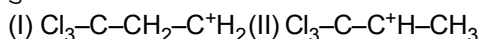
➤ हैलाजन की अभिक्रियाशीलता का क्रम : Cl<sub>2</sub> > Br<sub>2</sub> > I<sub>2</sub>

**नोट :**

यदि एल्कीन के एक सिरे पर एक इलेक्ट्रॉन आकर्षी समूह उपस्थित होता है तो योग विपरित हो जाता है। उदाहरण के लिये, 3,3,3-ट्राइक्लोरो प्रोपीन पर HCl के योग का अवलोकन करो।



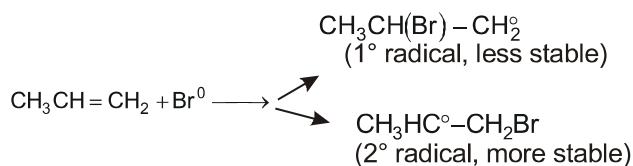
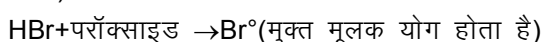
इसका कारण मध्यवर्ती कार्बोनियम आयन का स्थायित्व है। -I प्रभाव उत्पन्न करने वाले समूह कार्बोनियम आयन (C<sup>+</sup>) का स्थायित्व घटाते हैं। निम्न दो कार्बोनियम आयन की तुलना करो।



(I) में तीन Cl परमाणु C<sup>+</sup> की ओर से अधिक दूरी पर होते हैं। जबकि (II), में तीन Cl परमाणु C<sup>+</sup> के पास होते हैं। अतः -I प्रभाव कार्बोनियम आयन (II) को (I) की अपेक्षा अधिक सीमा तक अस्थायी करता है।

**(b) मुक्त मूलक योग :**

परॉक्साइड की उपस्थिति में, HBr का योग विपरित मार्कोनीकॉफ योग का अनुसरण करता है (परॉक्साइड प्रभाव)



इसलिये मुख्य उत्पाद CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Br है (विपरित मार्कोनीकॉफ योग)

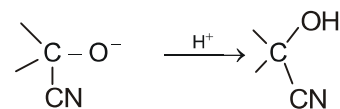
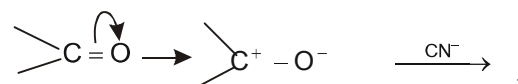
**नोट :**

HCl तथा HI परॉक्साइड की उपस्थिति में इसी प्रकार से योग नहीं करते। HCl के साथ अभिक्रिया उच्च H-Cl बन्ध ऊर्जा के कारण नहीं होती। Cl<sup>°</sup> को अलग करना सम्भव नहीं है (इस क्रम में मूलक)। HI का योग इसलिये नहीं होता क्योंकि C-I बन्ध 1<sup>°</sup> मूलक के आक्रमण को प्रेरित करने के लिये पर्याप्त ऊर्जा का नहीं होता।

**(c) नाभिकस्नेही यौगात्मक अभिक्रिया :**  
**एल्डिहाइड तथा कीटोनों पर CN<sup>-</sup> का योग**



CN<sup>-</sup> (नाभिकस्नेही) की उपस्थिति में >C=O बन्ध के π इलेक्ट्रॉन अधिक विद्युतऋणी ऑक्सीजन परमाणु की ओर शिफ्ट हो जाते हैं। (इलेक्ट्रोमेरिक प्रभाव)



**5.3 विलोपन अभिक्रियाएँ (Elimination Reactions) :**

इन अभिक्रियाओं में अणु से परमाणु या परमाणुओं के समूह की हानि होती है जिससे बहुल बन्ध बनते हैं।  
CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>X + (alc.) KOH → CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub> + HCl  
CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> → CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O  
सामान्यतः, परमाणु या परमाणुओं के समूह का ह्रास पास-पास वाले कार्बन परमाणुओं से होता है जिससे एल्कीन बनती है।

**विलोपन अभिक्रियाओं की क्रियाविधि :**

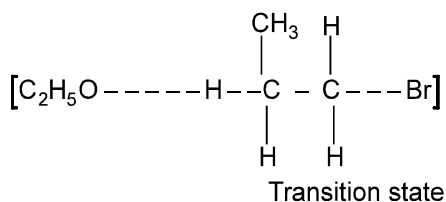
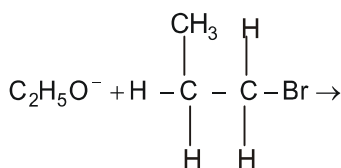
विलोपन अभिक्रियाओं को इनकी क्रियाविधि के आधार पर दो वर्गों में विभाजित किया जाता है।

E<sub>2</sub> : द्विआण्विक विलोपन

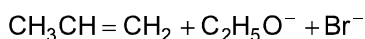
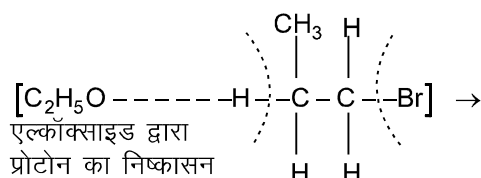
E<sub>1</sub> : एकअण्विक विलोपन

**एल्किल हैलाइडों का विहेलाजनीकरण :**

➤ 1<sup>°</sup> हैलाइडों का विहाइड्रोहेलाजनीकरण E<sub>2</sub> क्रियाविधि का अनुसरण करता है। (S<sub>N</sub>2 क्रियाविधि के समान) इस स्थिति में नाभिकस्नेही C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O<sup>-</sup> (एथेनॉलिय KOH) है जो (1<sup>°</sup>) एल्किल हैलाइड के साथ संक्रमण अवस्था बनाता है।

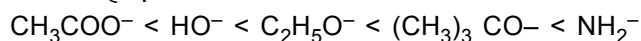


अभिक्रिया E2 क्रियाविधि का अनुसरण करती है, ठीक S<sub>N</sub>2 क्रियाविधि की तरह तथा सेत्जैफ के नियम का पालन करती है।

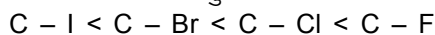


### नोट :

➤ अभिक्रिया दर क्षार के बढ़ते सामर्थ्य के साथ बढ़ती है :



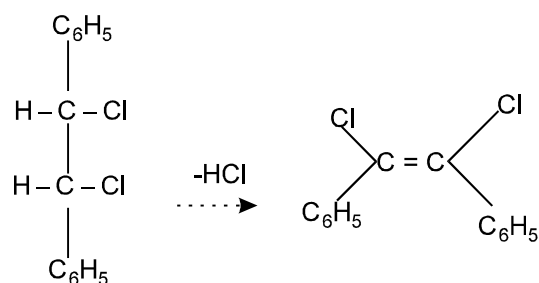
➤ विलोपन की सुगमता का क्रम है :



➤ अभिक्रियाशीलता का क्रम है : 3° > 2° > 1°

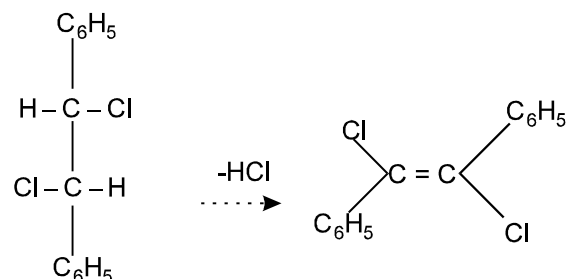
➤ विलोपन ओर अधिक आसानी से होता है जब हेलाइड पहले से ही असंतृप्त होते हैं। उदाहरण के लिये CH<sub>2</sub>=CH-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Br में विलोपन CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Br की अपेक्षा अधिक तेजी से होता है।

➤ दो किरैल कार्बन युक्त यौगिक के E<sub>2</sub> विलोपन के उत्पाद की प्रकृति शुरू वाले समावयवी के त्रिविम रसायन पर निर्भर करती है। मीजो यौगिक डाईफे. निल डाइक्लोरो एथिलीन के विहाइड्रोहेलोजनीकरण पर विचार कीजिये।



प्रकाशिक रूप से  
असक्रिय मीजो

समपक्ष समावयवी



प्रकाशिक रूप से सक्रिय  
(d l विन्यास)

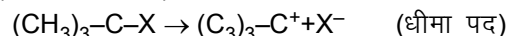
विपक्ष समावयवी

➤ 3° हेलाइडों का विहाइड्रोहेलोजनीकरण E<sub>1</sub> क्रियाविधि का पालन करता है।

(S<sub>N</sub>1 क्रियाविधि के समान)

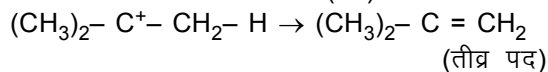
### प्रथम पद :

विषमअपघटनी विखण्डन से 3° कार्बोनियम आयन बनता है (अत्यन्त स्थाई)।



### द्वितीय पद :

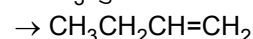
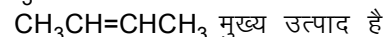
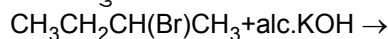
कार्बोनियम आयन से प्रोटोन (H<sup>+</sup>) का निकलना



### नोट :

जब दो भिन्न एल्कीने बन सकती है तो जिसमें द्विबन्ध के प्रति अधिक एल्कलीकरण होता है वह बनती है।

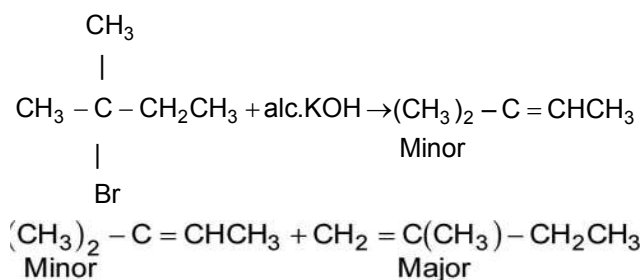
2-ब्रोमोब्युटेन पर विचार करो:



अल्प उत्पाद है

यह सेत्जैफ के नियम के अनुसार होता है। सेत्जैफ का अपवाद तब होता है जब निकलने वाला प्रोटोन त्रिविम बाधित होता है।

उदाहरण के लिये 2-ब्रोमो - 2 - मेथिल ब्युटेन पर विचार करो :



## 6. भौतिक गुणों के अन्तःआण्विक बल (INTERMOLECULAR FORCES OF PHYSICAL PROPERTIES) ::

कार्बनिक यौगिकों में, केवल सहसंयोजी बन्ध होते हैं। कार्बनिक यौगिकों में अणु बहुत दुर्बल बलों द्वारा बन्धे रहते हैं जो कि तीन प्रकार के होते हैं : -

### 6.1 द्विध्रुव - द्विध्रुव :

ध्रुविय बन्धों ( $A^{\delta+} - B^{\delta-}$ ) युक्त अणु में, बन्ध द्विध्रुव में अन्तःक्रिया होती है। ये अन्तःक्रियाएँ द्विध्रुव-द्विध्रुव अन्तःक्रियाएँ कहलाती हैं। इनके कारण अणु बहुत प्रबल बन्धे होते हैं।

### 6.2 हाइड्रोजन बन्ध : (H-F, H-O, H-N)

जब हाइड्रोजन F, O, N के साथ बन्धित होते हैं तो H-F, H-O व H-N बन्धों का ध्रुवण प्रबल होता है, अतः द्विध्रुव -द्विध्रुव अन्तःक्रिया अत्यन्त प्रबल होती है। अतः अणु जिनमें हाइड्रोजन बन्धन होता है इनमें असामान्य रूप से उच्च अन्तराण्विक बल होते हैं।

### 6.3 वान्डरवाल बल :

अध्रुविय अणुओं में आवेश वितरण किसी एक क्षण पर सममित हो सकता है तथा दूसरे क्षण तथा पर असममित हो सकता है, चूंकि इलेक्ट्रॉन सदैव गति में होते हैं। उस क्षण, एक अध्रुवीय अणु दुर्बल - द्विध्रुव हो सकता है। उस समय, द्विध्रुव आघूर्ण पास वाले अणु में लघु अवधि का द्विध्रुव प्रेरित कर सकता है तथा दोनों द्विध्रुव एक दूसरे को आकर्षित करेंगे। इस प्रकार की अन्तःक्रियाएँ वान्डरवाल अन्तःक्रियाएँ (बल) कहलाती हैं।

वान्डरवाल बल निम्न के समानुपाती होते हैं :

(a) अणु का पृष्ठीय क्षेत्रफल : पृष्ठीय क्षेत्रफल अधिक होगा तो अन्तःक्रियाओं की संख्या भी अधिक होती है तथा इस प्रकार वान्डरवाल बल प्रबल होते हैं

(b) अणु का आण्विक भार (Molecular weight of a molecule) : इलेक्ट्रॉनों की अधिक संख्या के कारण, वान्डरवाल बल अधिक होता है।

भौतिक गुण जैसे (M.P.) (गलनांक), B.P. (क्वथनांक) तथा विलेयताएँ मुख्यतः अणु में उपस्थित बन्ध की प्रकृति, अन्तराण्विक बलों की प्रकृति तथा अणु के आण्विक भार पर निर्भर करती हैं।

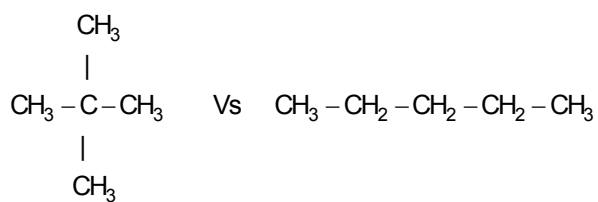
### 6.4 गलनांक (Melting Point) :

➤ कार्बनिक ठोस, जो सहसंयोजी बन्धित अणुओं युक्त तथा वान्डरवाल्स आण्विक बलों व द्विध्रुव-द्विध्रुव अन्तःक्रिया द्वारा बन्धे होते हैं, सामान्यतः निम्न गलनांक वाले ठोस होते हैं।

➤ ठोस का आकार व आकृति भी इसके गलनांक को निर्धारित करने वाले कारक हैं।

(a) ठोस जो बड़े अणुओं से बने होते हैं इनके गलनांक उच्च होते हैं। बड़े अणुओं में, वान्डरवाल बल भी प्रबल होते हैं।

(b) अधिक सममित अणु का गलनांक उच्च होता है। उदाहरण के लिये नियोपेन्टेन व इसके विपरीत n-पेन्टेन

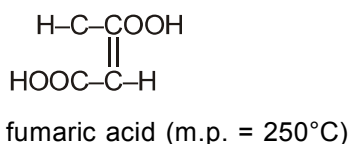
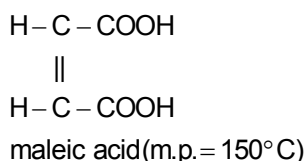


neo-pentane

n-pentane

चूंकि नियोपेन्टेन अधिक सममित व सघन होती है, इसका गलनांक उच्च होता है। नियोपेन्टेन इसके क्रिस्टल जालक में अधिक सघन संकुलित होती है तथा असममित n-पेन्टेन की तुलना में अधिक जालक ऊर्जा होती है।

(c) ज्यामिति समावयवियों में, ट्रान्स समावयवी की अधिक सममिति से इनके गलनांक उच्च होते हैं। उदाहरण-(सिस) मेलेईक अम्ल व (ट्रान्स) फ्यूमेरिक अम्ल



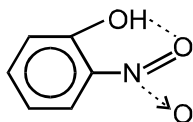
कार्बोक्सिलिक अम्लों में, कार्बन परमाणुओं की सम संख्या के परिणामस्वरूप, कार्बन परमाणुओं की विषम संख्या युक्त परमाणुओं युक्त अणु की अपेक्षा उच्च गलनांक होते हैं। इसका कारण सम (even) सदस्यों की सममिति है।

### 6.5 क्वथनांक (Boiling Points) :

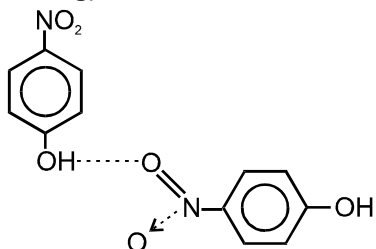
- कार्बनिक द्रवों में, अन्तराण्विक बल (संसजन बल) वान्डर वाल्स बल, द्विध्रुव-द्विध्रुव अन्तर्क्रियाएँ होती हैं जो सामान्यतः दुर्बल होते हैं तथा इसलिये निम्न क्वथन द्रव होते हैं।
- H-बन्धन युक्त द्रव असामान्य रूप से उच्च क्वथनांक दर्शाते हैं। वास्तव में, हाइड्रोजन बन्धन दो भिन्न तरीकों से क्वथनांक प्रभावित करते हैं।

#### (a) अन्तराण्विक H- बन्धन (Intermolecular H-bonding) :

इस प्रकार के हाइड्रोजन बन्ध अन्तराण्विक बलों को बढ़ाते हैं तथा इस प्रकार उच्च क्वथनांक होते हैं।



#### (b) अन्तः आण्विक H- बन्धन (Intramolecular H-bonding):



इस प्रकार के H-बन्धन एक ही अणु में भिन्न परमाणुओं के बीच होता है (सामान्यतः वलय संरचनाओं में)।

यह बन्धन कीलेशन (Chelation) भी कहलाता है। यह गलनांक व क्वथनांक तथा विलेयता कम करती है। चूंकि अणुओं में अन्तर्क्रिया होती है, अन्तराण्विक बल दुर्बल हो जाते हैं उदाहरण के लिये o-नाइट्रोफिनॉल तथा p-नाइट्रोफिनॉल में H- बन्धन की तुलना करने पर। o-नाइट्रोफिनॉल में अन्तःआण्विक हाइड्रोजन बन्धन होता है, जो क्वथनांक को कम करता है। p-नाइट्रोफिनॉल में अन्तराण्विक हाइड्रोजन बन्धन होता है, जो क्वथनांक बढ़ाता है।

- आकृति भी क्वथनांक को प्रभावित करती है, उदाहरण के लिये शाखन (branching) सदैव क्वथनांक कम करती है। पेन्टेन के समावयवियों में, n-पेन्टेन का B.P. अधिकतम होता है, इसका कारण है कार्बन परमाणु की जिग-जोग श्रृंखला के बड़े पृष्ठीय क्षेत्रफल के कारण।

### 7. विलेयता (Solubility) ::

यौगिक की विलेयता न केवल विलेय व विलायक की ध्रुवता पर निर्भर करती है बल्कि ताप व दाब पर भी निर्भर करती है। विलेयता “समान-समान को घोलता है” के नियम का पालन करती है।

- -OH, -NH<sub>2</sub>, -COOH समूह युक्त यौगिक H-बन्धन के कारण H<sub>2</sub>O में विलेय होते हैं। केवल एल्कोहॉल, एमीन व अम्ल ही जल में विलेय नहीं होते बल्कि ईथर भी कुछ सीमा तक जल में विलेय होते हैं।
- विलेयता में अन्य महत्वपूर्ण कारक विलेय अणुओं का आकार है उदाहरण के लिये एल्केन जल में लगभग अविलेय होती है, लेकिन निम्नतर (CH<sub>4</sub>) जल में अल्प विलेय होते हैं क्योंकि इनके अणुओं का आकार जल अणुओं की अपेक्षा छोटा होता है।
- सामान्यतः यह कह सकते हैं कि क्रियात्मक समूह विलेयता को बढ़ाते हैं जबकि हाइड्रोकार्बन भाग विलेयता का विरोध करता है। हाइड्रोकार्बन भाग बड़ा होगा तो, यौगिक की विलेयता कम होती है।

## हल-सहित उदाहरण

उदा.1 सर्वाधिक स्थायी कार्बोक्सायन है -

- (A)  $(\text{CH}_3)_3\text{C}^-$  (B)  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}^-$   
(C)  $\text{CH}_3\text{CH}_2^-$  (D)  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{C}^-$

हल. प्राथमिक कार्बोक्सायन सर्वाधिक स्थायी है।

(Ans. C)

उदा.2 निम्न में से कौनसा प्रबलतम अम्ल है -

- (A) 2-क्लोरो पेन्टेनॉईक अम्ल  
(B) 3-क्लोरो पेन्टेनॉईक अम्ल  
(C) 5-क्लोरो पेन्टेनॉईक अम्ल  
(D) 4-क्लोरो पेन्टेनॉईक अम्ल

Sol. 2-क्लोरो पेन्टेनॉईक अम्ल, अधिक प्रभावी -I प्रभाव के कारण

(Ans. A)

उदा.3 सर्वाधिक स्थायी कार्बोक्सायन है -

- (A)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}\bar{\text{H}}_2$  (B)  $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}^-$   
(C)  $\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}\bar{\text{H}}$  (D)  $\text{CH}_3-\bar{\text{C}}=\text{CH}_2$

हल. जब अधिक विद्युत् ऋणी परमाणु -ve आवेश रखता है तो यह बहुत ज्यादा स्थायी होता है।

(Ans. B)

उदा.4 नाभिक स्नेहता का सही क्रम है -

- (A)  $\text{CH}_3^- < \text{NH}_2^- < \text{OH}^- < \text{F}^-$   
(B)  $\text{F}^- < \text{OH}^- < \text{CH}_3^- < \text{NH}_2^-$   
(C)  $\text{OH}^- < \text{NH}_2^- < \text{F}^- < \text{CH}_3^-$   
(D)  $\text{F}^- < \text{OH}^- < \text{NH}_2^- < \text{CH}_3^-$

हल. समान आवर्त के लिए नाभिक स्नेहता  $\propto$  क्षारीय क्षमता अतः यदि अधिक विद्युत् ऋणी परमाणु -ve आवेश रखता है तो स्थायित्व बढ़ता है तथा क्षारीय क्षमता घटती है अतः नाभिक स्नेहता घटती है।

(Ans. D)

उदा.5 हाइड्रोजन बन्ध निम्न में अधिकतम है -

- (A) एथेनाल (B) डाइएथिल ईथर  
(C) एथिल क्लोराइड (D) ट्राइएथिल एमिन

हल. O-H बन्ध की उपस्थिति के कारण

(Ans. A)

उदा.6 बेन्जोइक अम्ल, सेलिसिलिक अम्ल से कम अम्लीय है क्योंकि -

- (A) हाइड्रोजन बन्ध (B) प्रेक्षणीक प्रभाव  
(C) अनुनाद (D) इनमें से कोई नहीं

हल. यह आर्थो प्रभाव के कारण है।

(Ans. D)

उदा.7  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Y}$  की अभिक्रिया में, मुख्य उत्पाद (>60%) m-समावयवी है, अतः समूह Y है -

- (A) -COOH (B) -Cl  
(C) -OH (D) -NH<sub>2</sub>

हल. -COOH (-M) प्रभाव रखता है।

(Ans. A)

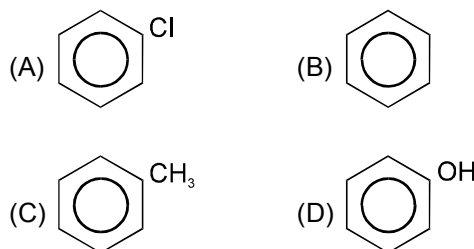
उदा.8 निम्न में से कौनसा क्रम प्रतिस्थापियों के -I प्रभाव के सन्दर्भ में सही है ?

- (A)  $-\text{NR}_2 < -\text{OR} > -\text{F}$   
(B)  $-\text{NR}_2 > -\text{OR} > -\text{F}$   
(C)  $-\text{NR}_2 < -\text{OR} < -\text{F}$   
(D)  $-\text{NR}_2 > -\text{OR} < -\text{F}$

हल. -I प्रभाव की श्रेणी देखे।

(Ans. C)

उदा.9 निम्न में से किस यौगिक पर एक इलेक्ट्रॉन स्नेही द्वारा सबसे आसानी से आक्रमण होगा ?



हल. -OH समूह (+M) प्रभाव दर्शाता है तथा इसका +m प्रभाव (-CH<sub>3</sub>) समूह से अधिक होता है।

(Ans. D)

उदा.10 निम्न में से सबसे कम अम्लीय होगा -

- (A)  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (B)  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{OH}$   
(C)  $\text{ClCH}_2\text{COOH}$  (D)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$

हल.  $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$  परॉक्साइड एक दुर्बल अम्ल है।

(Ans. B)

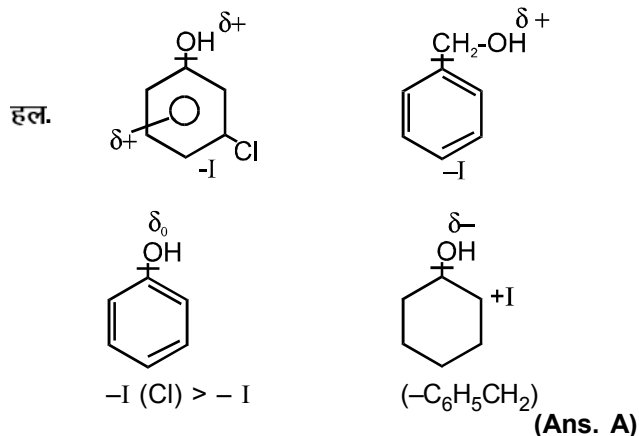
उदा.11 प्राथमिक (1°), द्वितीयक (2°) तथा तृतीयक एल्कोहल के क्वथनांक का सही क्रम होगा -

- (A)  $2^\circ > 1^\circ > 3^\circ$  (B)  $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$   
(C)  $1^\circ > 2^\circ > 3^\circ$  (D)  $2^\circ > 3^\circ > 1^\circ$

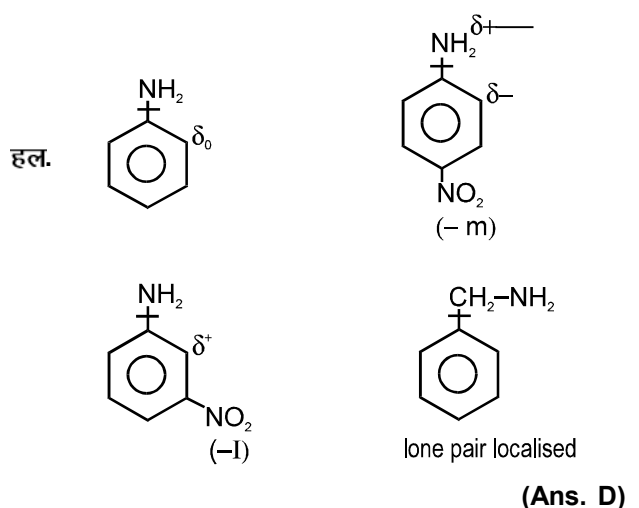
हल. शाखाओं के बढ़ने से पृष्ठ क्षेत्र घटेगा, अतः क्वथनांक घटेगा।

(Ans. C)

- उदा.12 निम्न में से कौनसा सबसे ज्यादा अम्लीय है ?  
 (A) m-क्लोरोफीनॉल (B) बेन्जिल ऐल्कोहल  
 (C) फीनॉल (D) सायक्लोहेक्सानॉल



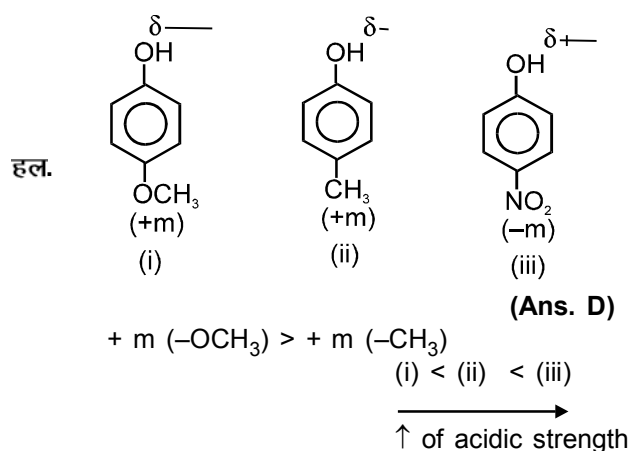
- उदा.13 निम्न में से सर्वाधिक प्रबल क्षार है -  
 (A)  $C_6H_5NH_2$  (B)  $p-NO_2-C_6H_4NH_2$   
 (C)  $m-NO_2-C_6H_4NH_2$  (D)  $C_6H_5CH_2NH_2$



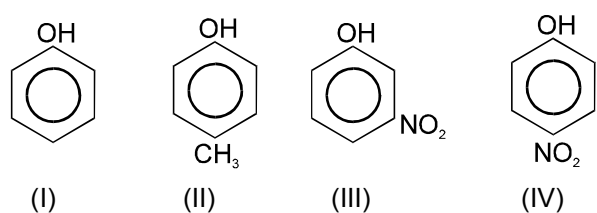
एरोमेटिक प्राथमिक ऐमीन, ऐनीलीन, से ज्यादा क्षारीय है। क्योंकि एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म विस्थानीकृत है।

- उदा.14 निम्न में से सर्वाधिक प्रबल अम्ल है -  
 (A)  $CH_3COOH$  (B)  $ClCH_2COOH$   
 (C)  $CH_3CH_2COOH$  (D)  $(CH_3)_2CHCOOH$
- हल. अम्लीय सामर्थ्य  $\propto Cl$  समूह की  $-I$  क्षमता (Ans. B)

- उदा.15 p-मेथाक्सी फीनॉल, p-मेथिल फीनॉल तथा p-नाइट्रोफीनॉल में अम्लीय सामर्थ्य का बढ़ता क्रम है-  
 (A) p-नाइट्रोफीनॉल, p-मेथॉक्सी फीनॉल, p-मेथिल फीनॉल  
 (B) p-मेथिल फीनॉल, p-मेथॉक्सी फीनॉल, p-नाइट्रोफीनॉल  
 (C) p-नाइट्रोफीनॉल, p-मेथिल फीनॉल, p-मेथॉक्सी फीनॉल  
 (D) p-मेथॉक्सी फीनॉल, p-मेथिल फीनॉल, p-नाइट्रोफीनॉल

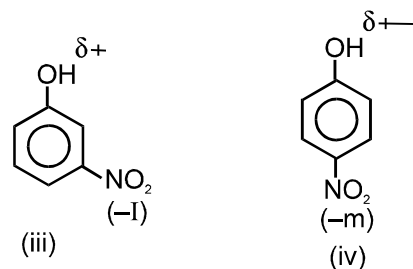
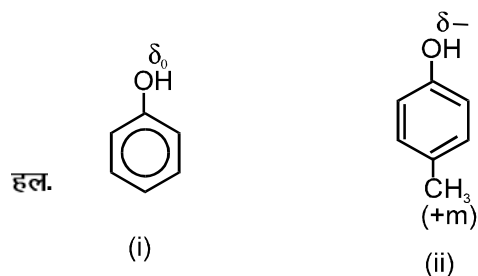


- उदा.16 निम्न यौगिकों -



में अम्लीयता का सही क्रम है -

- (A) III > IV > I > II      (B) I > IV > III > II  
 (C) II > I > III > IV      (D) IV > III > I > II



(Ans. D)

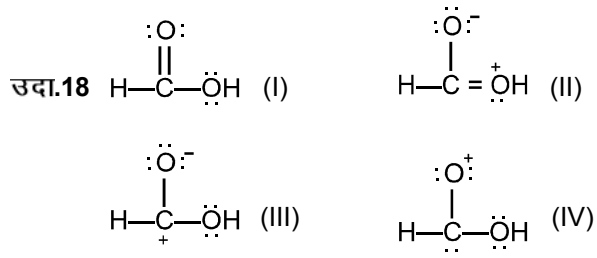
(iii) में मेटा स्थिति पर +m प्रभाव अनुपस्थित है अतः  $-NO_2$  का केवल  $-I$  प्रभाव लिया गया है।  
 अतः (iv) > (iii) > (i) > (ii)

उदा.17 निम्न में से कौनसा शक्तिशाली छूटने वाला समूह है-

- (A)  $\text{NH}_2^-$  (B)  $\text{OH}^-$   
(C)  $\text{CH}_3^-$  (D)  $\text{F}^-$

हल. दुर्बल क्षार हमेशा अच्छे छूटने वाले समूह होते हैं

(Ans. D)



स्थायित्व का बढ़ता क्रम है -

- (A)  $\text{I} < \text{III} < \text{II} < \text{IV}$  (B)  $\text{IV} < \text{III} < \text{II} < \text{I}$   
(C)  $\text{III} < \text{IV} < \text{II} < \text{I}$  (D)  $\text{II} < \text{IV} < \text{III} < \text{I}$

हल. (I) → अधिक संख्या में सहसंयोजक बंध रखता है

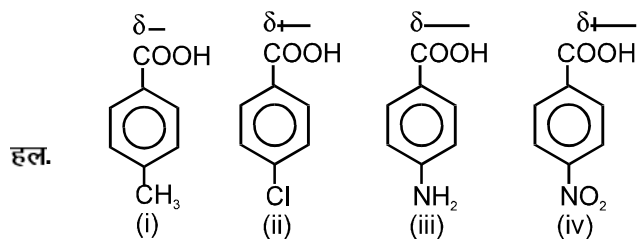
(II) → पूर्ण अष्टक रखता है।

(III) → अधिक विद्युत ऋणी तत्व  $-\text{ve}$  आवेश रखता है

(Ans. B)

उदा.19 पेटा मेथिल (I), क्लोरो (II), एमीनों (III), तथा नाइट्रो (IV) बेन्जोइक अम्लों की अम्लीयता का बढ़ता हुआ क्रम है :-

- (A)  $\text{III} < \text{II} < \text{I} < \text{IV}$  (B)  $\text{I} < \text{II} < \text{IV} < \text{III}$   
(C)  $\text{III} < \text{I} < \text{II} < \text{IV}$  (D)  $\text{II} < \text{I} < \text{III} < \text{IV}$



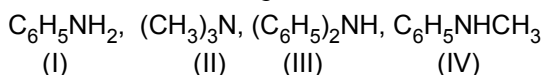
कार्यवाहक

समूह ⇒ +m -I +m -m

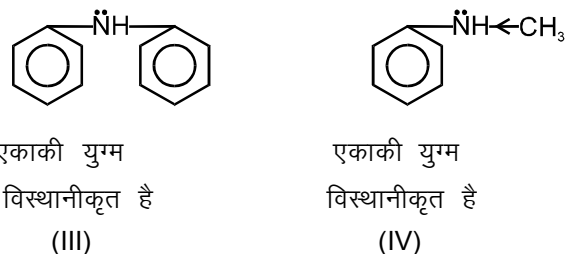
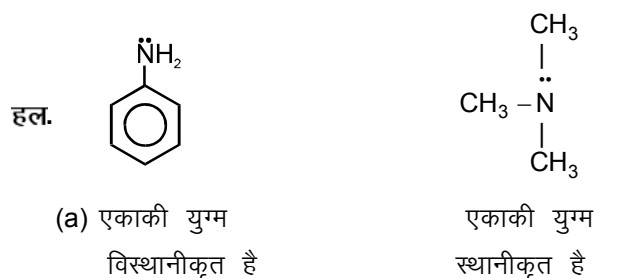
+ m ( $\text{CH}_3$ ) < + m ( $\text{NH}_2$ )

(Ans. C)

उदा.20 निम्न यौगिकों की बढ़ती हुई क्षारीयता का क्रम होगा-



- (A)  $\text{III} < \text{IV} < \text{I} < \text{II}$  (B)  $\text{III} < \text{I} < \text{IV} < \text{II}$   
(C)  $\text{I} < \text{III} < \text{II} < \text{IV}$  (D)  $\text{II} < \text{IV} < \text{III} < \text{I}$



अतः II अधिक क्षारीय है।

(b) अब विस्थानीकरण क्षमता के सिद्धान्त को लगाने पर जो III, में सबसे अधिक है, यह सबसे कम क्षारीय है।

(c)  $2^\circ$  ऐमीन  $1^\circ$  ऐमीन से ज्यादा क्षारीय होती है।

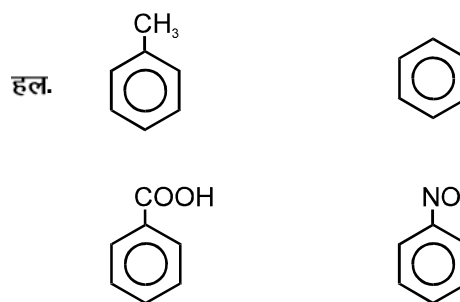
अतः (IV), (I) से ज्यादा क्षारीय है क्योंकि  $-\text{CH}_3$  समूह का +I प्रभाव कार्य कर रहा है।

∴ (III) < (I) < (IV) < (II)

(Ans. B)

उदा.21 यौगिक जो इलेक्ट्रॉनस्नेही नाइट्रीकरण के प्रति सबसे ज्यादा क्रियाशील है -

- (A) टोलुइन (B) बेन्जीन  
(C) बेन्जोइक अम्ल (D) नाइट्रोबेन्जीन

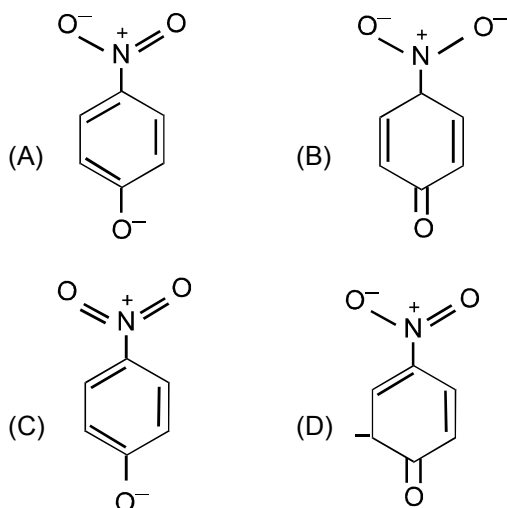


(Ans. 1)

⇒  $-\text{COOH}$ , तथा  $-\text{NO}_2$  समूह विसक्रियकारी है अतः ये इलेक्ट्रॉनस्नेही नाइट्रीकरण के प्रति बेन्जीन से कम क्रियाशील है।

⇒  $-\text{CH}_3$  समूह अधिक क्रियाकारी समूह है अतः यह इलेक्ट्रॉनस्नेही नाइट्रीकरण के प्रति बेन्जीन से ज्यादा क्रियाशील है।

उदा.22 p-नाइट्रोफीनॉक्साइड आयन की अनुनादी संरचना का सबसे ज्यादा अनुपयोगी निरूपण है -



हल. III संरचना में, बाह्यतम कोश में N-परमाणु 10 e<sup>-</sup> रखता है जो कि अनुनाद के लिए असत्य अवस्था है, अतः यह सबसे अनुपयोगी संरचना है। (Ans. C)

उदा.23 निम्नलिखित तीनों हैलाइडों पर विचार कीजिए -

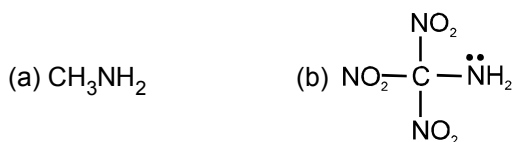
- (1) CH<sub>3</sub> - CH<sub>2</sub> - Cl
- (2) CH<sub>2</sub> = CH - Cl
- (3) C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> - Cl

इन यौगिकों की C - Cl बंध लम्बाई को घटते हुए क्रम में व्यवस्थित कीजिए -

- (A) 1 > 2 > 1                      (B) 1 > 3 > 2  
(C) 3 > 2 > 1                      (D) 2 > 3 > 1

हल. (Ans. A)

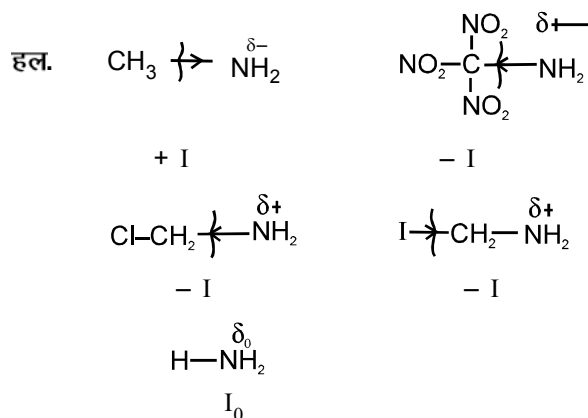
उदा.24 निम्न को क्षारीयता के बढ़ते क्रम में व्यवस्थित करो-



- (c) Cl - CH<sub>2</sub> - NH<sub>2</sub>            (d) I - CH<sub>2</sub> - NH<sub>2</sub>  
(e) NH<sub>3</sub>

सही उत्तर है -

- (A) (a) < (b) < (c) < (e) < (d)  
(B) (a) < (b) < (c) < (d) < (e)  
(C) (b) < (c) < (d) < (e) < (a)  
(D) (c) < (b) < (e) < (d) < (a)



जैसे-जैसे +ve आवेश का परिमाण बढ़ता है (↑) क्षारीय क्षमता ↓  
(Ans. C)

उदा.25 बढ़ती pK<sub>a</sub> में व्यवस्थित करो

- (a) CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>COOH    (b) CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOH  
(c) CH<sub>3</sub>COOH

सही उत्तर है -

- (A) (c) < (a) < (b)                      (B) (b) < (a) < (c)  
(C) (a) < (c) < (b)                      (D) (b) < (c) < (a)

हल. (Ans. B)

उदा.26 बढ़ती हुई क्षारीयता में व्यवस्थित करो -

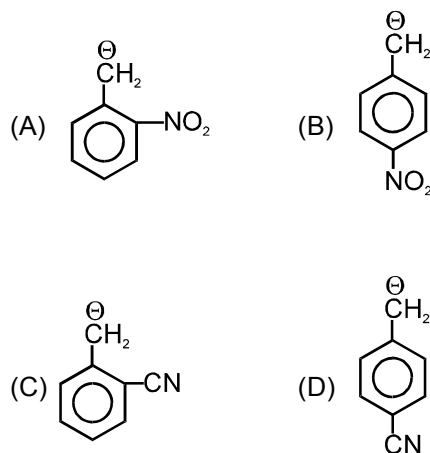
- (a) Cl - CH<sub>2</sub> - COOH  
(b) Cl - CH<sub>2</sub> - CH<sub>2</sub> - CH<sub>2</sub> - COOH  
(c) Cl - CH<sub>2</sub> - CH<sub>2</sub> - COOH

सही उत्तर है -

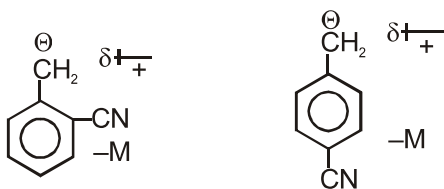
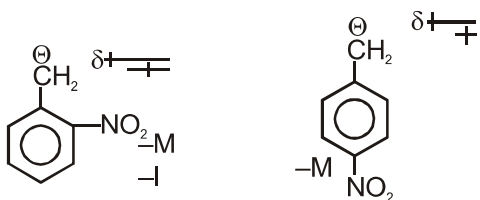
- (A) (a) < (c) < (b)  
(B) (b) < (a) < (c)  
(C) (c) < (b) < (a)  
(D) (a) < (b) < (c)

हल. (Ans. A)

उदा.27 निम्न कार्बेनियनों में सबसे ज्यादा स्थायी कौनसा है?



हल.

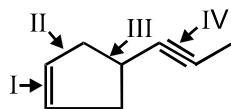


स्थायित्व  $\propto \frac{1}{\text{आवेश का परिमाण}}$ , अतः 1 सर्वाधिक

स्थायी है।

**Ans.(A)**

**उदा.28** निम्नलिखित यौगिक में I, II, III तथा IV के रूप में प्रदर्शित बंधों की बंध लम्बाइयों का बढ़ता हुआ सही क्रम कौनसा है -



- (A) I < II < III < IV    (B) II < III < IV < I  
(C) IV < II < III < I    (D) IV < I < II < III

हल.

**Ans.(D)**

**उदा.29** कौनसा क्लोराइड  $\text{AgNO}_3$  के साथ अधिक शीघ्रतापूर्वक सफेद अवक्षेप देता है -

- (A)  $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2\text{Cl}$   
(B)  $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{Cl}$   
(C)  $\text{CH}_3 - \text{CH}_2\text{Cl}$   
(D)  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH} - \text{Cl}$

हल.

**Ans.(D)**

