

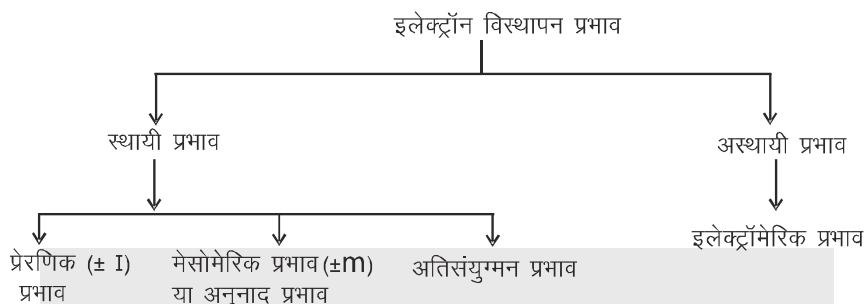


सामान्य कार्बनिक रसायन (GOC)-1

इलेक्ट्रॉनिक प्रभाव

परिचय : वह प्रभाव जो इलेक्ट्रॉनों के वितरण से उत्पन्न होता है, इलेक्ट्रॉनिक प्रभाव कहलाता है।

वर्गीकरण :



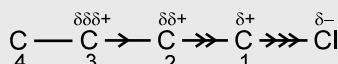
खण्ड (A) : प्रेरणिक प्रभाव

Th1: प्रेरणिक प्रभाव (Inductive effect) :

एक सामान्य C—C बन्ध में उपस्थित दोनों परमाणुओं की विद्युत ऋणता का मान समान होने के फलस्वरूप, बन्ध की प्रवृत्ति अध्रुवीय (non polar) होती है। यदि हम एक कार्बन श्रृंखला 1-क्लोरोब्यूटेन का अध्ययन करें तो हम देखते हैं कि Cl समूह की विद्युत ऋणता का मान कार्बन परमाणु की अपेक्षा अधिक होने के कारण C—Cl बन्ध के बंधयुग्म का आंशिक रूप से Cl समूह की ओर विस्थापन हो जाता है, जिसके फलस्वरूप Cl परमाणु पर आंशिक ऋणावेश (δ^-) तथा C₁ परमाणु पर आंशिक धनावेश (δ^+) उत्पन्न हो जाता है।

अब C₁ परमाणु जो कि धनावेशित या इलेक्ट्रॉन न्यून है, अतः यह C₁—C₂ बन्ध के इलेक्ट्रॉन युग्म को अपनी ओर आकर्षित करता है, जिसके फलस्वरूप यह बंध युग्म भी विस्थापित हो जाता है तथा C₂ परमाणु पर अल्प धनावेश δ^+ उत्पन्न हो जाता है। इसी प्रकार C₃ परमाणु पर भी उपर्युक्त प्रक्रिया द्वारा अत्यन्त कम धनावेश δ^+ उत्पन्न हो जाता है, अर्थात् सम्पूर्ण श्रृंखला में एक विशेष प्रकार के प्रेरित आवेश का संचरण होने लगता है। अतः यह प्रभाव प्रेरणिक प्रभाव कहलाता है।

प्रेरणिक प्रभाव को निम्न चित्र द्वारा प्रदर्शित किया जा सकता है:



उपर्युक्त चित्र में तीर का चिन्ह —Cl समूह की e^- आकर्षी प्रकृति को प्रदर्शित करता है।

D1: अतः प्रेरणिक प्रभाव "σ बन्ध युग्म इलेक्ट्रॉनों का द्विध्रुव के कारण स्थायी रूप से विस्थापन को कहते हैं।"

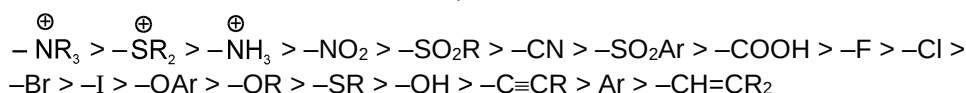
मुख्य बिन्दु :

- प्रेरणिक प्रभाव एक बन्ध के ध्रुवण के रूप में भी परिभाषित किया जा सकता है जो कि समीपस्थ बन्ध के ध्रुवण के कारण होता है।
- प्रेरणिक प्रभाव को संचरण (transmission) प्रभाव भी कहते हैं।
- प्रेरणिक प्रभाव के कारण अणु में स्थायी रूप से ध्रुवण उत्पन्न हो जाता है, अतः इसे स्थायी प्रभाव भी कहते हैं।
- सहसंयोजक बन्ध में भाग लेने वाले दोनों परमाणु की विद्युत ऋणता में अन्तर के कारण इलेक्ट्रॉन का विस्थापन होता है।
- प्रेरणिक प्रभाव में इलेक्ट्रॉन उनके मूल परमाणविक कक्षक को नहीं छोड़ते हैं।
- दूरी के साथ इसका परिमाण कम होता है और यह तीसरे कार्बन परमाणु के बाद नगण्य हो जाता है।
- प्रेरणिक प्रभाव हमेशा σ बन्ध के द्वारा उत्पन्न होता है। π बन्ध में भाग लेने वाले इलेक्ट्रॉन के द्वारा नहीं।

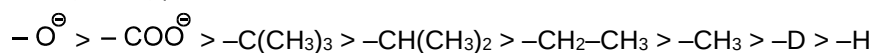


1.1 प्रेरणिक प्रभाव के प्रकार (Types of inductive effect) :

D2: (a) – I प्रभाव : वे सभी समूह जो इलेक्ट्रान के क्षेत्र को अपनी ओर आकर्षित करते हैं, –I समूह तथा इन समूहों द्वारा उत्पन्न प्रभाव –I प्रभाव कहलाता है। कुछ समूहों/परमाणुओं के –I प्रभाव (इलेक्ट्रान आकर्षी प्रेरणिक प्रभाव) के सामर्थ्य का घटता हुआ क्रम निम्नलिखित रूप से प्रदर्शित किया गया है।

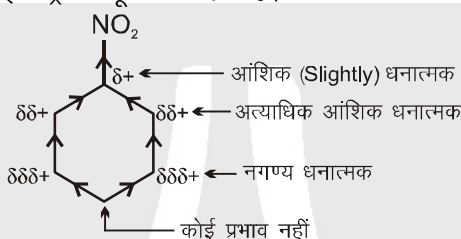


D3: (b) +I प्रभाव : वे सभी समूह जो इलेक्ट्रान के क्षेत्र को प्रतिकर्षित करते हैं, +I समूह, तथा इन समूहों द्वारा उत्पन्न प्रभाव +I प्रभाव कहलाता है।

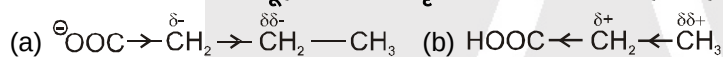


उपरोक्त दोनों श्रृंखलाओं (+I, –I) में प्रभाव को हाइड्रोजन (H) परमाणु के सापेक्ष माना गया है, अतः हाइड्रोजन परमाणु द्वारा उत्पन्न प्रेरणिक प्रभाव शून्य माना गया है।

उदा. नीचे दिये गये चित्र द्वारा प्रदर्शित है कि –NO₂ समूह एक –I समूह है, जिसके कारण यह साइक्लोहेक्सेन वलय से e[–] को अपनी ओर आकर्षित कर वलय को इलेक्ट्रान न्यून बना देता है।

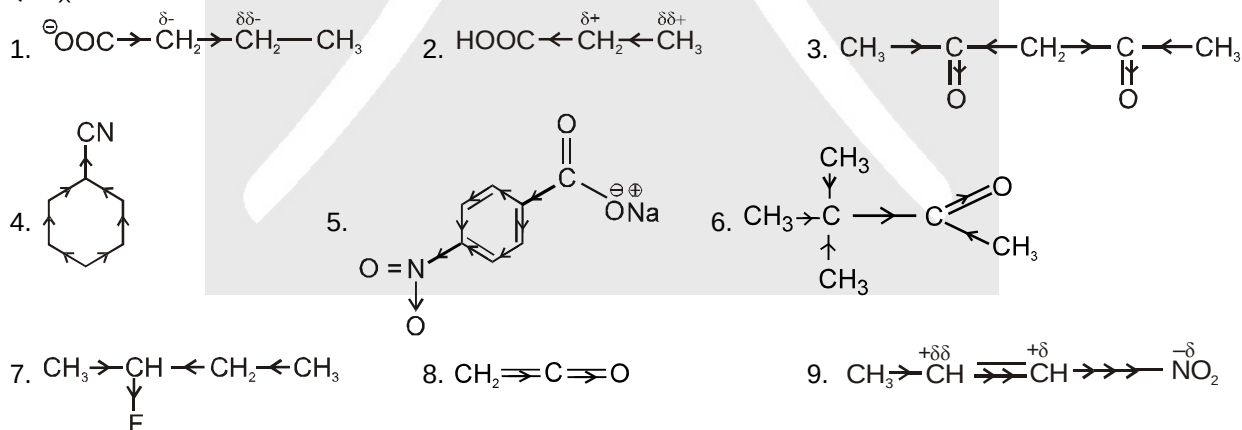


उदा. COOH और –COO[–] समूह का कार्बन श्रृंखला में निम्न प्रभाव होता है।



उपर्युक्त दोनों उदाहरणों द्वारा स्पष्ट है समूह इलेक्ट्रान दाता अर्थात् +I समूह होने के कारण कार्बन श्रृंखला आंशिक रूप से ऋणात्मक हो जाती है इसके विपरीत –COOH समूह –I प्रभाव अर्थात् इलेक्ट्रान आकर्षी प्रभाव के फलस्वरूप कार्बन श्रृंखला आंशिक रूप से धनात्मक हो जाती है।

उदा. इलेक्ट्रान विस्थापन की दिशा

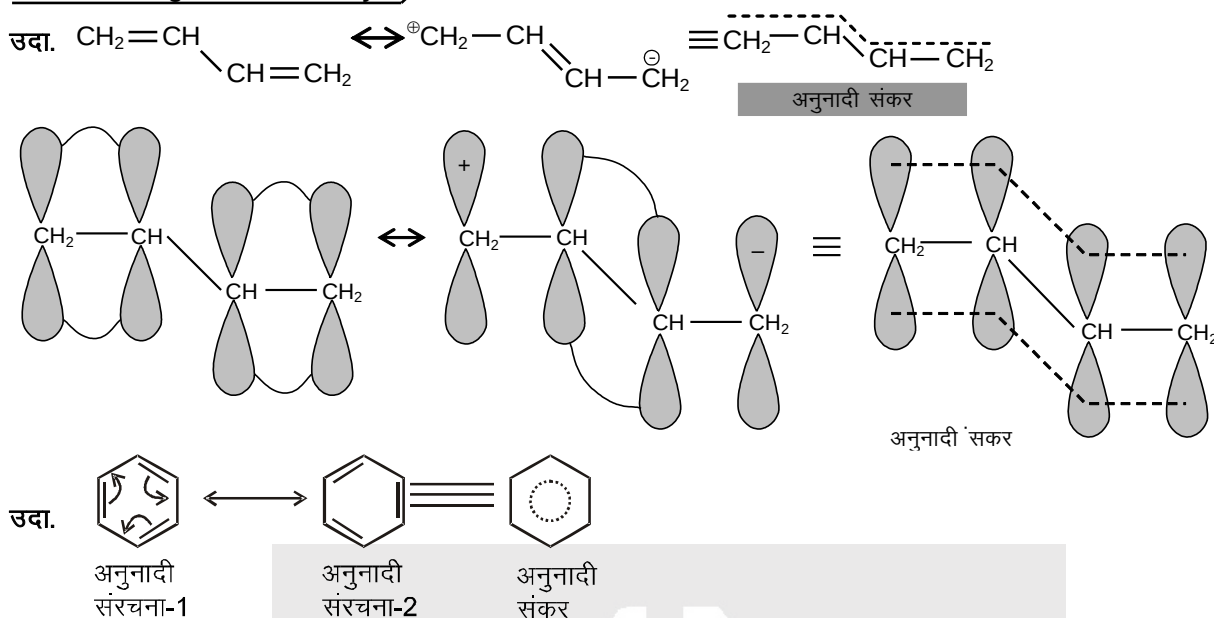


खण्ड (B) : अनुनाद का सिद्धान्त, शर्तें, अनुनादी संरचनाएँ एवं संयुग्मन

Th2: अनुनाद (Resonance) :

D4: जब किसी एक विशिष्ट अणु को दो या दो से अधिक संरचना द्वारा प्रदर्शित किया जा सकता है जिनमें परमाणु की स्थिति समान हो, अनुनाद कहलाता है।

अनुनादी संरचनाएँ केवल काल्पनिक हैं, लेकिन ये वास्तविक संरचना में योगदान देती हैं जो कि अनुनाद संकर कहलाता है। अनुनाद संकर किसी भी अनुनादी संरचना से अधिक स्थायी है।



अधिक स्थायी अनुनादी संरचना, अनुनाद संकर में अधिक योगदान देती है, जबकि कम स्थायी अनुनादी संरचना, अनुनाद संकर में कम योगदान देती है।

2.1 संयुग्मन (Conjugation) :

दिये गये परमाणु या समूह असंतृप्त प्रक्रम के साथ संयुग्मन में कहलाते हैं यदि

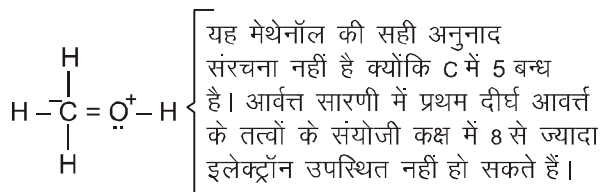
- यह एकल बन्ध द्वारा बहुलबन्ध के किसी एक परमाणु/समूह द्वारा जुड़ा होता है।
- यह बन्ध, धनावेश, ऋणावेश, विषम इलेक्ट्रॉन या एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म उपस्थित हो।

2.2 संयुग्मन के प्रकार :

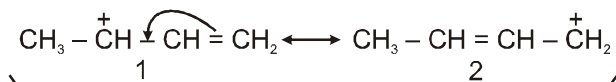
- $\text{C}=\text{C}$ तथा $\text{C}=\text{C}$ के मध्य संयुग्मन ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2 \longleftrightarrow \text{CH}_2^+-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2^-$)
- +ve आवेश तथा $\text{C}=\text{C}$ के मध्य संयुग्मन ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}^+ \longleftrightarrow \text{CH}_2^+-\text{CH}=\text{CH}_2$)
- एकाकी युग्म तथा $\text{C}=\text{C}$ के मध्य संयुग्मन ($:\text{Cl}-\text{CH}=\text{CH}_2 \longleftrightarrow \text{Cl}^+=\text{CH}-\text{CH}_2^-$)
- विषम इलेक्ट्रॉन तथा $\text{C}=\text{C}$ के मध्य संयुग्मन ($\text{CH}_2=\text{CH}-\dot{\text{C}}\text{H}_2 \longleftrightarrow \dot{\text{C}}\text{H}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$)
- ऋणात्मक आवेश $\text{C}=\text{C}$ के मध्य संयुग्मन ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2^- \longleftrightarrow \text{CH}_2^+-\text{CH}=\text{CH}_2$)

2.3 अनुनाद के नियम (The Rules of Resonance)

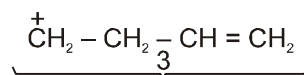
(a) सभी केनोनिकल रूप (अनुनाद संरचना) वास्तविक लुईस संरचना होनी चाहिए। उदाहरण के लिए किसी में भी C परमाणु में पाँच बन्ध नहीं होना चाहिए।



(b) अनुनादी संरचनाओं को लिखते समय सभी अनुनादी संरचनाओं में परमाणुओं के नाभिक की स्थिति समान होनी चाहिए। नीचे दी गई संरचनाओं में संरचना 3, संरचना 1 व 2 की अनुनादी संरचना नहीं है, क्योंकि संरचना 3 में एक हाइड्रोजन परमाणु को एक कार्बन परमाणु से दूसरे कार्बन परमाणु पर विस्थापित किया गया है, जो अनुनाद प्रक्रिया के लिए अमान्य है।

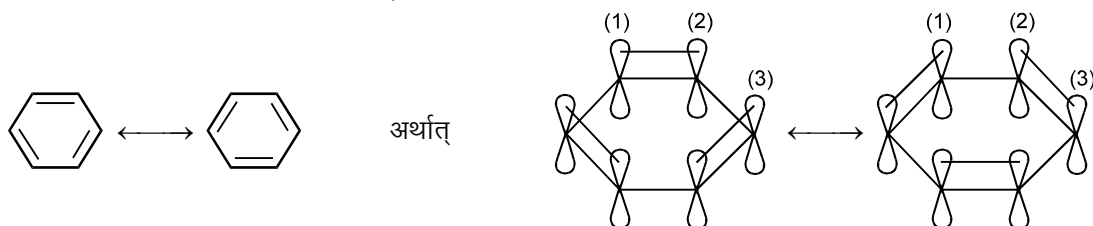


यह अनुनादी संरचना है



यह 1 या 2 की अनुनादी संरचना नहीं है, क्योंकि हाइड्रोजन परमाणु का स्थानान्तरण हुआ है।

(c) अनुनाद (π -इलेक्ट्रॉन अनुनाद) में भाग लेने वाले सभी परमाणु एक ही तल में होने चाहिए जिससे अनुनाद में अध्यारोपित होने वाले कक्षक आपस में समानान्तर हों।



(d) सभी कैथोडिकल संरचना में समान संख्या में अयुग्मित इलेक्ट्रॉन होने चाहिए।

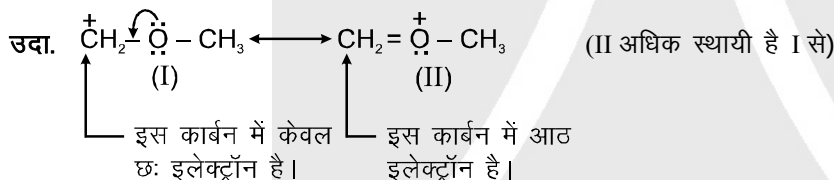
(e) वास्तविक अणु की ऊर्जा किसी भी दूसरे रूप से कम होनी चाहिए। इसलिए विस्थानीकरण एक स्थायित्व बढ़ाने वाली घटना है।

(f) सभी अनुनादी संरचना का वास्तविक अणु में योगदान बराबर नहीं होता है। सबसे अधिक स्थायी संरचना का योगदान अनुनादी संकर में अधिक होता है।

खण्ड (C) : अनुनादी संरचनाओं एवं भिन्न-भिन्न स्पीशीज के स्थायित्व

2.4 अनुनादी संरचनाओं का तुलनात्मक स्थायित्व :

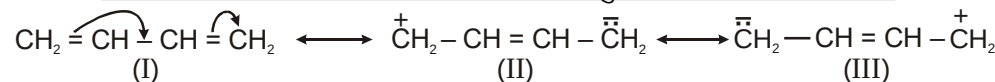
(a) वे संरचनाएँ जिनमें उपस्थित सभी परमाणुओं के संयोजकता कोश इलेक्ट्रॉन से पूर्ण भरे हुये होते हैं, विशेष रूप से स्थायी संरचनाएँ होती हैं।



(b) **अध्रुवीय (अनआवेशित) संरचना अधिक स्थायी :** आवेश पृथक्करण स्थायित्व में कमी लाता है। दो विपरीत आवेशों के पृथक्करण के लिए ऊर्जा की आवश्यकता होती है। अतः वे संरचना जिनमें विपरीत आवेश उपस्थित होते हैं, के पृथक्करण के लिए अत्यधिक ऊर्जा (अर्थात् कम स्थायित्व) की आवश्यकता होती है, अपेक्षाकृत उन संरचनाओं को जिनमें किसी भी प्रकार का कोई आवेश उपस्थित नहीं होता।

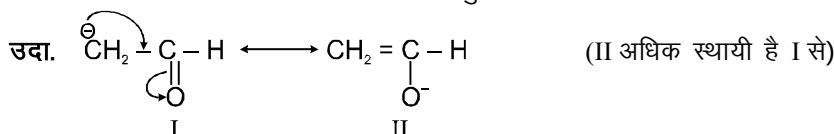


(c) संरचना जिनमें अधिक सहसंयोजी बन्ध होते हैं, अन्य संरचना की तुलना में ज्यादा स्थायी संरचना होती है।



यह संरचना अधिक स्थायी है क्योंकि इसमें अधिक सहसंयोजक बंध है।

(d) ऐसी संरचना जिसमें अधिक विद्युतऋणी परमाणुओं पर ऋणात्मक आवेश और कम विद्युतऋणी परमाणुओं पर धनात्मक आवेश उपस्थित हो, अन्य संरचना की तुलना में अधिक स्थायी होती है।

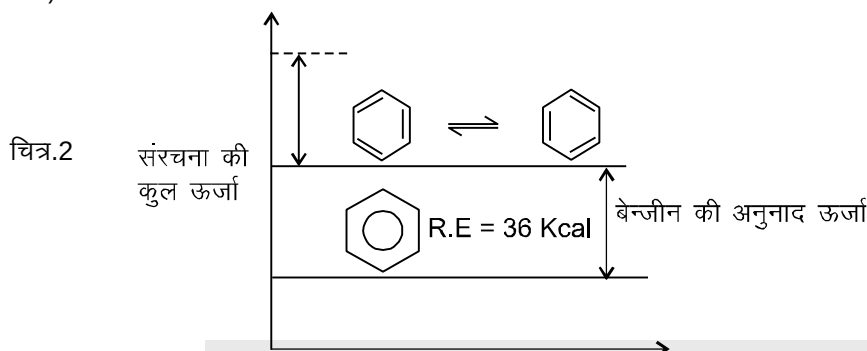




2.5 अनुनादी ऊर्जा (Resonance Energy) :

D5: सर्वाधिक स्थायी अनुनादी संरचना तथा अनुनादी संकर के मध्य P.E. का अन्तर अनुनादी ऊर्जा कहलाता है। अणु का स्थायित्व अनुनादी ऊर्जा के समानुपाती होता है।

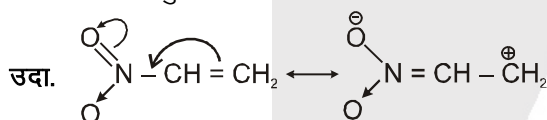
अनुनादी संकर तथा सर्वाधिक स्थायी केनोनिकल संरचनाओं के मध्य ऊर्जा में अन्तर को अनुनादी ऊर्जा कहते हैं। (चित्र 2 में देखें)



खण्ड (D) : मीसोमेरिक प्रभाव

Th3: मीसोमेरिक प्रभाव अथवा अनुनाद प्रभाव (Mesomeric effect or Resonance effect) :

D6: मीसोमेरिक प्रभाव एक स्थायी प्रभाव है। जिसमें π इलेक्ट्रॉनों का गमन बहुलबन्ध से परमाणु पर या बहुलबन्ध से एकल बन्ध पर या एकाकी युग्म से एकल बन्ध में होता है। यह प्रभाव मुख्यतः द्विबन्ध के संयुग्मी तन्त्र में उपस्थित होता है। इसलिए यह प्रभाव संयुग्मी प्रभाव भी कहलाता है।

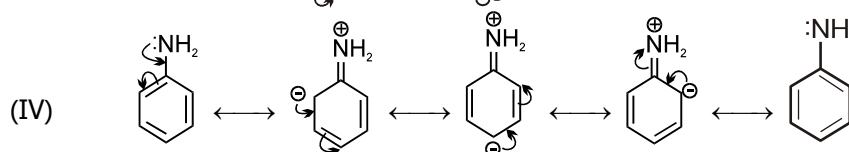
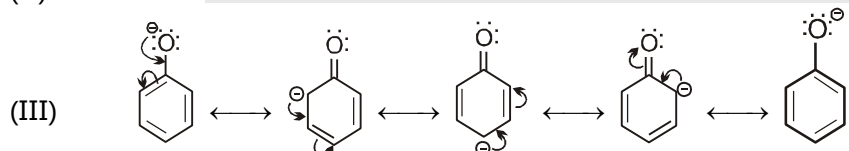
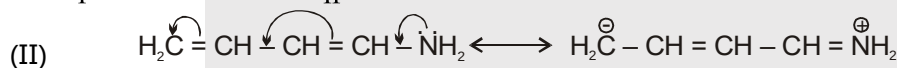
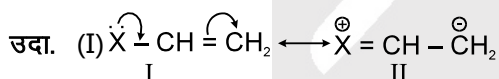
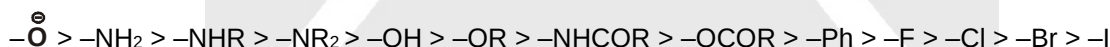


मीसोमेरिक प्रभाव के प्रकार :

D7: (a) धनात्मक मीसोमेरिक प्रभाव (+M प्रभाव) :

जब समूह संयुग्मी तन्त्र को इलेक्ट्रॉन दान करता है तो यह +M प्रभाव दर्शाता है।

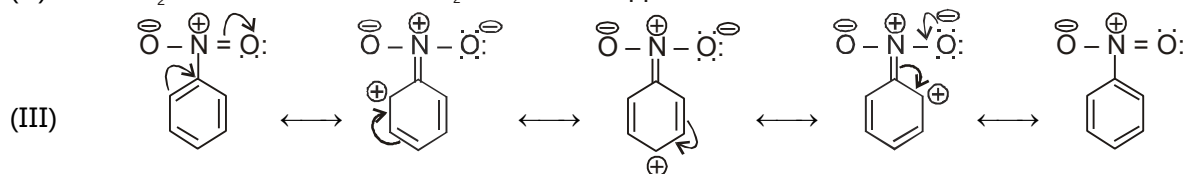
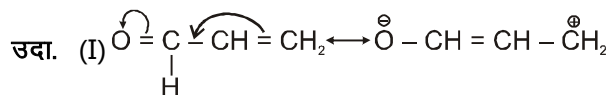
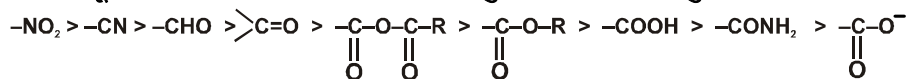
समूह जो '+M' प्रभाव दर्शाते हैं, उनका घटता हुआ क्रम निम्न क्रमानुसार है।



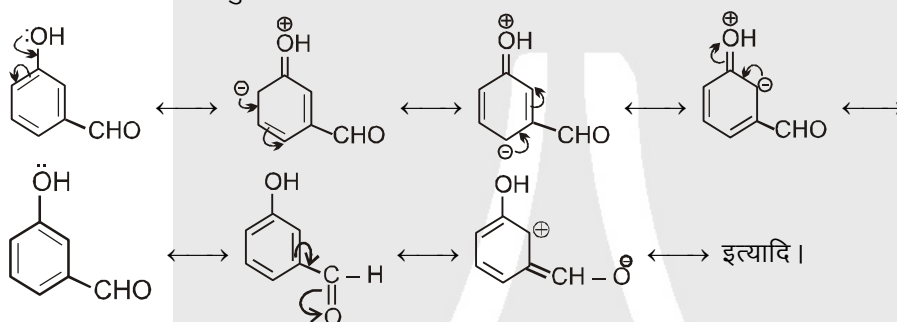
D8: (b) ऋणात्मक मीसोमेरिक प्रभाव (-M प्रभाव) :

वे समूह जिनकी संयुग्मी तन्त्र से इलेक्ट्रॉन को अपनी ओर खींचने की प्रवृत्ति होती है, -M प्रभाव दर्शाते हैं।

निम्न समूह $-M$ प्रभाव दर्शाते हैं, उनका घटता हुआ क्रम निम्न क्रमानुसार है :

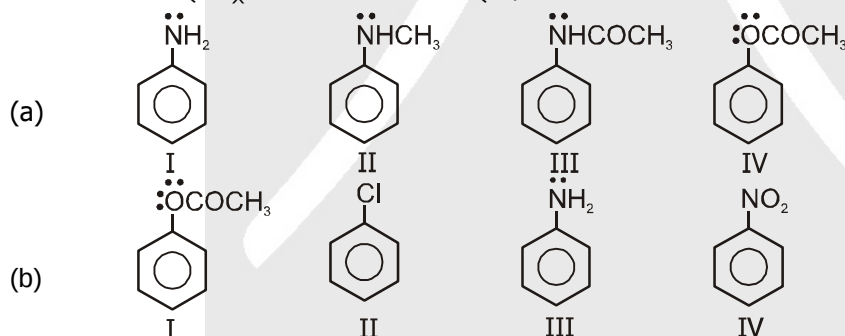


नोट: 1. जब $+M$ समूह तथा $-M$ समूह एक दूसरे से मेटा-स्थिति पर हो तो ये एक दूसरे के साथ संयुग्मन में नहीं होते हैं लेकिन बेन्जीन वलय के साथ संयुग्मन में होते हैं।



2. $+M$ समूह बेन्जीन वलय पर इलेक्ट्रॉन घनत्व बढ़ाते हैं, उन्हें सक्रियकारी समूह कहते हैं। जबकि $-M$ समूह इलेक्ट्रॉन घनत्व घटाते हैं, उन्हें विसक्रियकारी समूह कहते हैं।

उदा. निम्न यौगिकों में इलेक्ट्रॉन घनत्व का क्रम बताइये।



Ans. (a) I > II > III > IV

(b) III > I > II > IV

खण्ड (E) : अनुनाद की त्रिविम बाधा (SIR प्रभाव)

Th4: SIR (अनुनाद की त्रिविम बाधा)

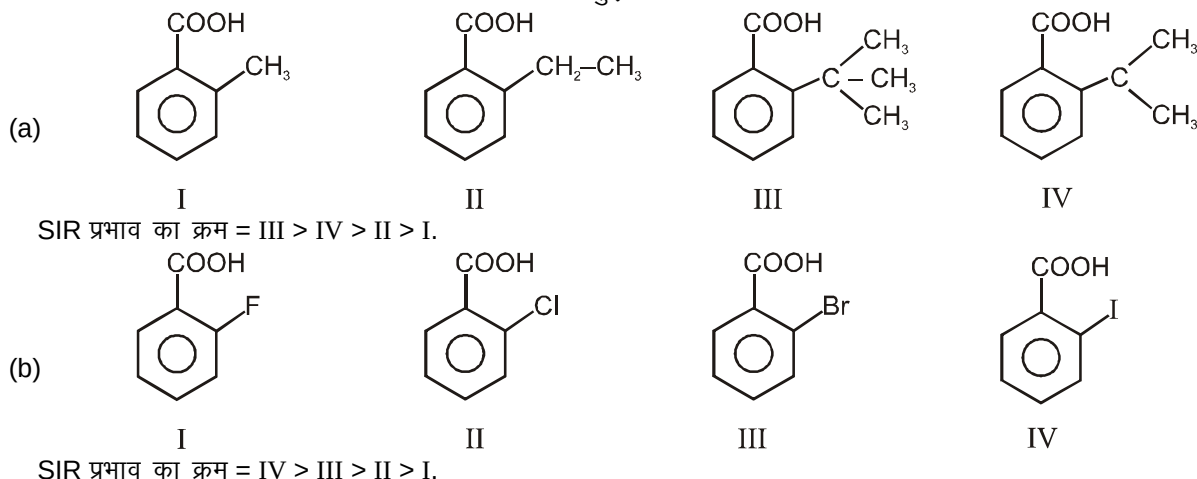
त्रिविम प्रभाव के कारण अनुनाद में कमी को SIR प्रभाव कहते हैं।

1,2-डाई प्रतिस्थापी बेन्जीन की स्थिति में यदि प्रतिस्थापी बड़ा समूह हो तो त्रिविम प्रतिकर्षण (वाण्डर वॉल प्रतिकर्षण) के कारण समूह बेन्जीन वलय के तल से बाहर चला जाता है। इस समतलीयता में परिवर्तन के कारण बेन्जीन पर प्रतिस्थापी के मध्य संयुग्मन कम हो जाता है।

SIR प्रभाव $\propto$ समूह का आकार



उदा. निम्नलिखित यौगिकों को उनकी अम्लीय सामर्थ्य के घटते हुए क्रम में लिखिये।



खण्ड (F) : Th5: अतिसंयुग्मन (Hyperconjugation)

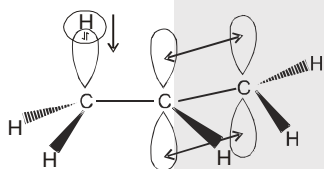
D9: सिग्मा इलेक्ट्रॉन का p कक्षक के साथ विस्थानीकरण अतिसंयुग्मन प्रभाव कहलाता है। यह प्रभाव एल्कीन, एल्काइन, कार्बोनायन एवं मुक्त मूलक द्वारा दर्शाया जाता है।

आवश्यक शर्त : कम से कम एक हाइड्रोजन परमाणु संतृप्त कार्बन पर उपस्थित होना चाहिए जो कि एल्कीन, एल्काइन, कार्बोनायन, मुक्तमूलक, बेन्जीन वलय के α स्थिति पर हो।

(i) एल्कीन में अतिसंयुग्मन :

एल्कीन में σ बन्ध के इलेक्ट्रॉनों का विस्थानिकरण π^* कक्षक के साथ अतिसंयुग्मन चित्र में दर्शाया गया है।

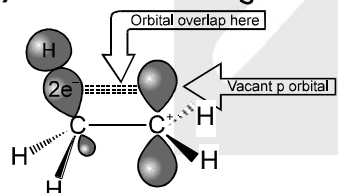
अतिसंयुग्मन



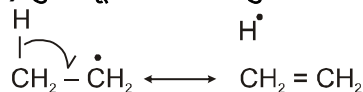
प्रोपीन में अतिसंयुग्मन को दर्शाने वाला कक्षक आरेख



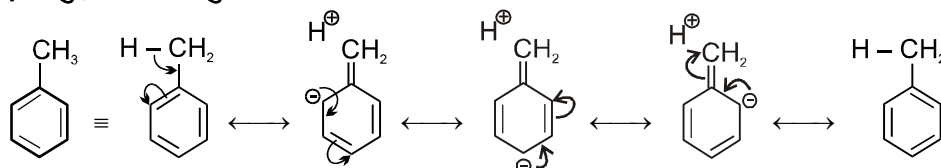
(ii) कार्बोनायन में अतिसंयुग्मन :



(iii) मुक्त मूलक में अतिसंयुग्मन :



(iv) टालुईन में अतिसंयुग्मन :





(a) इस प्रकार के अनुनाद के कारण इलेक्ट्रॉन का विस्थापन अतिसंयुग्मन प्रभाव कहलाता है।

(b) इस अनुनाद के कारण केनोनिकल रूप में H और C के मध्य किसी प्रकार का बन्ध उपस्थित नहीं है इसलिए इसे **बिना बन्ध का अनुनाद (No Bond Resonance)** भी कहते हैं।

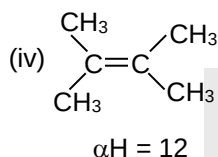
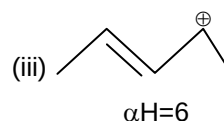
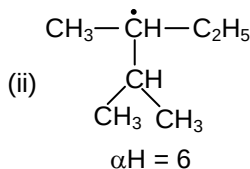
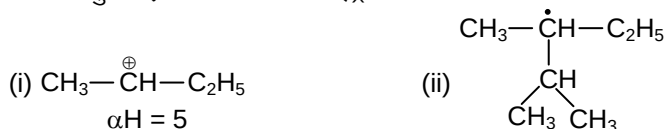
(c) यह अनुनादी संरचनाएँ यह सुझाव देती हैं कि

* C – H बंध में कुछ आयनिक लक्षण उपस्थित होते हैं।

* C = C द्विबंध में एकल बंध लक्षण पाये जाते हैं।

(d) अतिसंयुग्मन के कारण अनुनाद संरचना की संख्या = α -हाइड्रोजन की संख्या

उदा: निम्न अणुओं एवं आयनों में α हाइड्रोजन की संख्या।

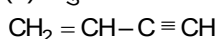


Th6: इलेक्ट्रॉनिक प्रभावों के मध्य तुलना :

प्रेरणिक प्रभाव	मीसोमेरिक प्रभाव	अतिसंयुग्मन प्रभाव
(1) यह संतृप्त तथा असंतृप्त यौगिकों में पाया जाता है।	(1) यह असंतृप्त यौगिक जिनमें संयुग्मन उपस्थित हो, में पाया जाता है।	(1) यह कार्बधनायन, कार्बनमुक्त मूलक तथा असंतृप्त यौगिकों में पाया जाता है।
(2) इसमें सिग्मा इलेक्ट्रॉन का आंशिक स्थानान्तरण होता है।	(2) इसमें पाई-बंध के पाई-इलेक्ट्रॉन या एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म का पूर्ण स्थानान्तरण होता है।	(2) निकटतम p-कक्षक में सिग्मा इलेक्ट्रॉन का आंशिक स्थानान्तरण होता है।
(3) इलेक्ट्रॉन युग्म अपनी स्थिति से थोड़ा विस्थापित हो जाता है। जिस कारण आंशिक आवेश उत्पन्न हो जाता है।	(3) इलेक्ट्रॉन युग्म पूर्ण रूप से स्थानान्तरित हो जाता है। जिस कारण पूर्ण धनात्मक तथा ऋणात्मक आवेश उत्पन्न हो जाता है।	(3) इलेक्ट्रॉन युग्म आंशिक रूप से स्थानान्तरित हो जाता है।
(4) यह छोटी दूरी तक संचरित होता है। श्रृंखला में तीसरे परमाणु के बाद प्रभाव नगण्य हो जाता है। यह दूरी पर निर्भर करता है।	(4) यह श्रृंखला के एक सिरे से दूसरे सिरे तक संचरित होता है, जिसमें संयुग्मन उपलब्ध होता है। यह दूरी पर निर्भर नहीं करता है।	(4) यह श्रृंखला के एक सिरे से दूसरे सिरे तक संचरित होता है जिसमें संयुग्मन उपलब्ध होता है। यह दूरी पर निर्भर नहीं करता है।

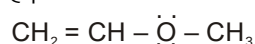
Th7 महत्वपूर्ण बिन्दु :

(a) संयुग्मन में यदि कोई समूह एक से अधिक π बंध रखता है, तो केवल एक π बंध ही विस्थानीकरण में भाग लेता है।



दो π बंधों में से केवल एक π बंध विस्थानीकरण में भाग लेगा।

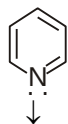
(b) यदि संयुग्मन स्थिति में एक से अधिक एकाकी युग्म होते हैं, तो केवल एक एकाकी युग्म ही विस्थानीकरण में भाग लेता है।



दो एकाकी युग्मों में से केवल एक एकाकी युग्म विस्थानीकरण में भाग लेगा।

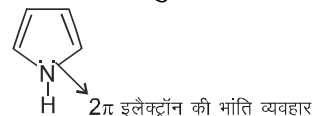


(c) यदि किसी संयुग्मन स्थिति में π बंध तथा धनात्मक आवेश, ऋणात्मक आवेश, विषम इलेक्ट्रॉन, एकाकी युग्म इनमें से कोई भी हो, तब भी विस्थानीकरण की प्राथमिकता केवल π बंध को दी जाती है।



नाइट्रोजन के पास π बंध के साथ एकाकी युग्म भी होता है, परन्तु केवल π बंध ही नाइट्रोजन के विस्थानीकरण में भाग लेता है।

(d) ऋणावेशित इलेक्ट्रॉन तथा एकाकी युग्म 2π इलेक्ट्रॉन की भांति व्यवहार करते हैं। यदि ये π बंध के संयुग्मी हो।



खण्ड (G) : एरोमैटिकता की अवधारणा

Th8: एरोमैटिक लक्षण [हकल $4n + 2$ नियम]

D.10 परीभाषा : एरोमैटिक यौगिक विशिष्ट स्थायित्व द्वारा अभिलाक्षित होते हैं तथा यौगात्मक अभिक्रिया की अपेक्षा प्रतिस्थापन अभिक्रियाएँ अधिक आसानी से देते हैं।

हकल के अनुसार निम्नलिखित तीन नियम किसी भी विशिष्ट यौगिक को एरोमैटिक या नॉन-एरोमैटिक प्रदर्शित करने में सहायक होते हैं।

1. एरोमैटिक यौगिक चक्रिय एवं समतलीय होते हैं।
2. एरोमैटिक वलय में प्रत्येक परमाणु sp^2 या sp संकरित तथा लगातार संयुग्मन होना चाहिए
3. चक्रिय π आणविक कक्षकों में $(4n + 2)$ π इलेक्ट्रॉन होने चाहिये अर्थात् 2, 6, 10, 14 π इलेक्ट्रॉन होने चाहिये। जहाँ $n =$ एक प्राकृत संख्या 0, 1, 2, 3,.....

एरोमैटिक, एन्टी-एरोमैटिक तथा नॉन-एरोमैटिक के मध्य तुलना

	अभिलक्षण	एरोमैटिक यौगिक (A)	एन्टी-एरोमैटिक यौगिक (B)	नॉन-एरोमैटिक यौगिक (C)
	उदाहरण			
1	संरचना	चक्रिय, समतलीय, वलय के सभी परमाणु sp^2 संकरित	चक्रिय, समतलीय, वलय के सभी परमाणु sp^2 संकरित	चक्रिय या अचक्रिय, समतलीय या असमतलीय sp या sp^2 या sp^3
2	वलय में πe^- की संख्या	$(4n + 2) \pi e^-$ (हकल का नियम)	$(4n) \pi e^-$	πe^- की कोई भी संख्या
3	MOT	B.M.O. में अयुग्मित इलेक्ट्रॉन	अबंधी M.O में कुछ πe^-	B.M.O./अबंधी M.O.
4	अतिव्यापन	p-कक्षक के अतिव्यापन में सहायक	p-कक्षक के अतिव्यापन में सहायक नहीं	एल्कीन के समान सामान्य अतिव्यापन
5	अनुनादी ऊर्जा (R.E.)	बहुत ज्यादा R.E. > 20-25 kcal/mol	शून्य	एल्कीनों के समान 4-8 kcal/mol
6	स्थायित्व	πe^- के निकटवर्ती संयुग्मन के कारण अतिरिक्त स्थायित्व	अस्थायी, कमरे के ताप पर अस्तित्व नहीं	संयुग्मित तंत्र के समान सामान्य स्थायित्व
7	अभिलाक्षणिक अभिक्रिया	इलेक्ट्रॉनस्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रिया	स्थायीत्व प्राप्त करने के लिए द्विलकीकरण अभिक्रिया	एल्कीनों के समान इलेक्ट्रॉनस्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रिया

यौगिकों का स्थायित्व = एरोमैटिक यौगिक > नॉन-एरोमैटिक यौगिक > एन्टी-एरोमैटिक यौगिक (यौगिक जिनमें परमाणुओं की संख्या समान एवं लगभग समान प्रकार के बन्ध उपस्थित हो।)

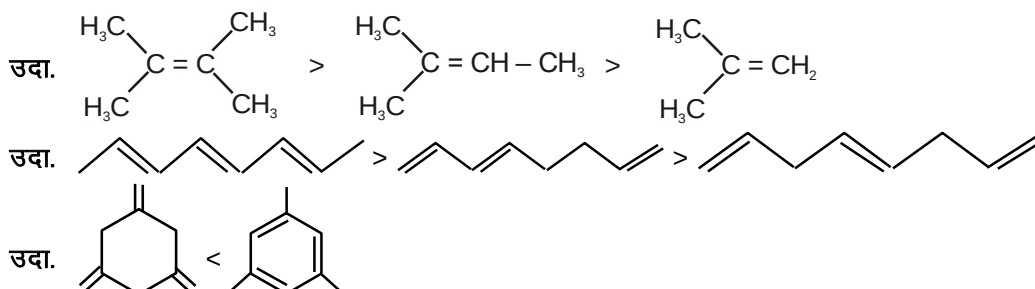


खण्ड (H) : इलेक्ट्रॉनिक प्रभावों के अनुप्रयोग

Th9: इलेक्ट्रॉनिक प्रभाव के अनुप्रयोग (Application of Electronic effect) :

(a) एल्कीन का स्थायित्व : अतिसंयुग्मन प्रभाव के द्वारा एल्कीन का स्थायित्व समझाया जा सकता है। "अधिक शाखित एल्कीन अधिक स्थायी होती है।"

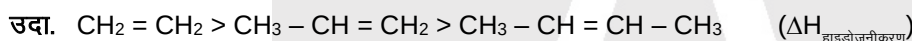
एल्कीन का स्थायित्व $\propto \pi$ इलेक्ट्रॉनों का विस्थानीकरण $\propto$ अतिसंयुग्मी संरचनाओं की संख्या।



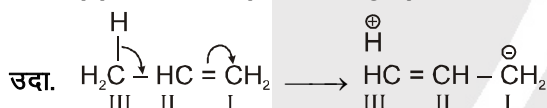
(b) हाइड्रोजनीकरण ऊष्मा (Heat of hydrogenation) : α हाइड्रोजन की संख्या अधिक होने पर एल्कीन का स्थायित्व अधिक होता है। अतिसंयुग्मन अधिक होने पर हाइड्रोजनीकरण ऊष्मा का मान कम होता है।

$$\text{एल्कीन का स्थायित्व} \propto \text{अतिसंयुग्मन संरचना की संख्या} \propto \frac{1}{\Delta H_{\text{हाइड्रोजनीकरण}}}$$

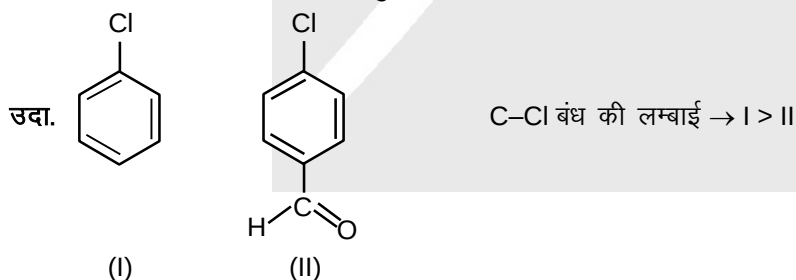
सामान्यता : αH की संख्या अतिसंयुग्मन संरचना की संख्या के बराबर होती है। अतिसंयुग्मन संरचना की संख्या जितनी अधिक होगी एल्कीन उतनी ही अधिक स्थायी होगी। अधिक प्रतिस्थापी एल्कीन अधिक स्थायी होती है।



(c) बन्ध लम्बाई (Bond length) :- बन्ध लम्बाई अतिसंयुग्मन के द्वारा प्रभावित होती है।



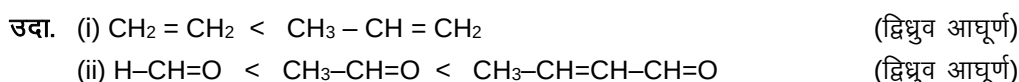
- C II – C III बंध की लम्बाई अनुमान से कम होती है।
- C II – C I की बन्ध लम्बाई अनुमान से अधिक होती है।
- C – H बंध की लम्बाई अनुमान से अधिक होती है।

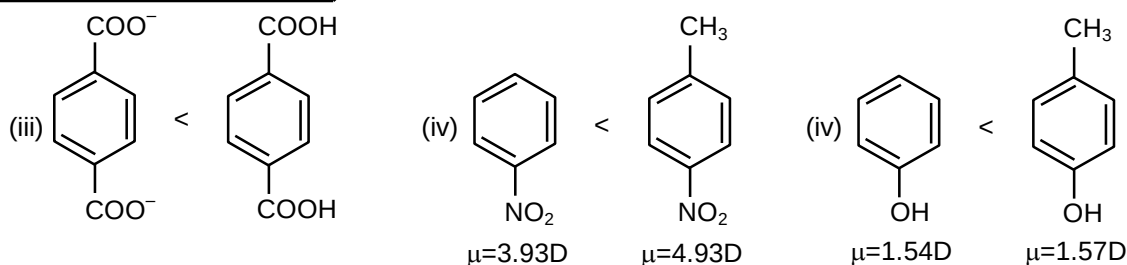


(d) अभिक्रिया मध्यवर्ती का स्थायित्व :

- कार्बधनायन का स्थायित्व $\propto +M, +I$ समूह
- कार्बन मुक्त मूलक का स्थायित्व $\propto +I$ समूह
- कार्बक्रेणायन का स्थायित्व $\propto -M, -I$ समूह

(e) द्विध्रुव आघूर्ण (Dipole moment) : अतिसंयुग्मन के कारण आवेश उत्पन्न होता है। अतः यह अणु के द्विध्रुव आघूर्ण को प्रभावित करता है।





(f) अम्लीय एवं क्षारीय सामर्थ्य

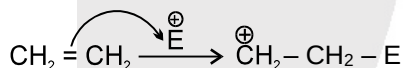
(i) अम्लीयता (K_a) $\propto -M$, $-I$ समूह

(ii) क्षारीयता (K_b) $\propto +M$, $+H$, $+I$ समूह एवं जलीय विलयन में विलायक का प्रभाव

Th10: इलेक्ट्रोमेरिक प्रभाव (Electromeric Effect) :

यह अस्थायी प्रभाव है, एक कार्बनिक यौगिक जो कि बहुबंध (द्विबंध या त्रिबंध) रखता है केवल आक्रमणकारी अभिकर्मक की उपस्थिति में यह प्रभाव प्रदर्शित करता है। इसे इस प्रकार परिभाषित किया जा सकता है कि आक्रमणकारी अभिकर्मक की उपस्थिति में साझित π -इलेक्ट्रॉन युग्म का एक बहुबंध के द्वारा जुड़े एक परमाणु पर पूर्ण रूप से स्थानान्तरण हो जाता है इसे E के द्वारा प्रदर्शित किया जाता है तथा इलेक्ट्रॉन का विस्थापन घूमे हुए तीर के निशान द्वारा प्रदर्शित किया जाता है। यहाँ पर दो प्रकार के इलेक्ट्रोमेरिक प्रभाव होते हैं।

D11: (i) +E प्रभाव : इस प्रकार के प्रभाव में बहुबंध का π -इलेक्ट्रॉन उस परमाणु पर स्थानान्तरित होता है जिससे की अभिकर्मक जुड़ता है।



D12: (ii) -E प्रभाव : इस प्रकार के प्रभाव में बहुबंध का π -इलेक्ट्रॉन उस परमाणु पर स्थानान्तरित होता है जिससे की आक्रमणकारी अभिकर्मक नहीं जुड़ता है।



जब प्रेरणिक तथा इलेक्ट्रोमेरिक प्रभाव एक दूसरे के विपरीत होते हैं तो इलेक्ट्रोमेरिक प्रभाव प्रभावी होता है।

इलेक्ट्रॉनिक प्रभाव के उपयोग :

Th11: अभिक्रिया मध्यवर्ती :

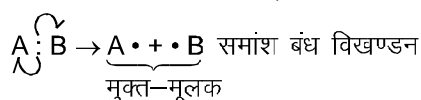
अभिक्रियाशील, क्षणिक जीवन काल, उच्च ऊर्जा, अस्थायित्व स्पीशीज जो कि कार्बनिक अभिक्रिया के दौरान बनती हैं, अभिक्रिया मध्यवर्ती कहलाती हैं।

कार्बनिक यौगिकों में विभिन्न अभिक्रियाएँ प्रायः सहसंयोजक बंध के बनने या विखण्डन होने के फलस्वरूप सम्पन्न होती हैं। सामान्यतः सहसंयोजक बंध का विखण्डन मुख्य रूप से दो प्रकार से होता है :

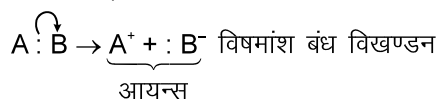
(i) विषमांश विखण्डन

(ii) समांश विखण्डन

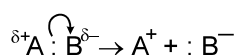
(i) सहसंयोजक बंध का समांश विखण्डन : जिसमें बन्धित इलेक्ट्रॉन बंध विखण्डन के पश्चात दोनों परमाणुओं पर समान रूप से वितरित होते हैं, तो ऐसे विखण्डन को समांश विखण्डन कहते हैं। इस बंध विखण्डन के फलस्वरूप मुक्त मूलक प्राप्त होते हैं।



(ii) सहसंयोजक बंध के लिए विषमांश विखण्डन : जब सहसंयोजक बन्ध के बन्धित इलेक्ट्रॉन बंध विखण्डन के पश्चात दोनों बन्धित परमाणुओं में से किसी एक परमाणु पर पूर्णतया चले जाते हैं, (जिसकी विद्युत ऋणता अधिक होती है) इस प्रकार के बंध विखण्डन को विषमांश विखण्डन कहते हैं। इस बंध विखण्डन से आयनों का निर्माण होता है।



विषमांश बंध विखण्डन के लिये अणु में बंध का ध्रुवित होना आवश्यक है।

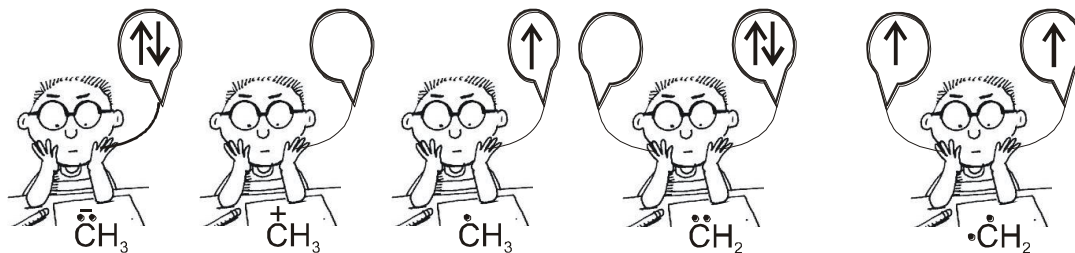




किसी भी बंध की ध्रुवता उस बन्ध के द्वारा जुड़े हुये परमाणुओं की विद्युतऋणताओं में अन्तर के कारण उत्पन्न होती है।

बंध के द्वारा जुड़े हुये परमाणुओं की विद्युतऋणताओं में जितना अधिक अन्तर होगा, वह बंध उतना ही अधिक ध्रुवित होगा।

उपर्युक्त उदाहरण में B की विद्युतऋणता A की अपेक्षा अधिक है।



खण्ड (I) : कार्बऋणायन (Carbanion)

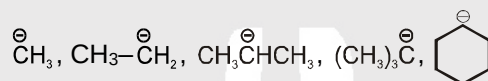
D13: एक कार्बन मध्यवर्ती जिसके पास तीन बन्ध युग्म और एक ऋणात्मक आवेश हो, कार्बऋणायन कहलाता है।

संकरण : कार्बऋणायन का संकरण sp^3 , sp^2 और sp हो सकता है।

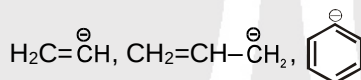
संकरण

उदाहरण

sp^3



sp^2



sp



कार्बऋणायन का स्थायित्व :

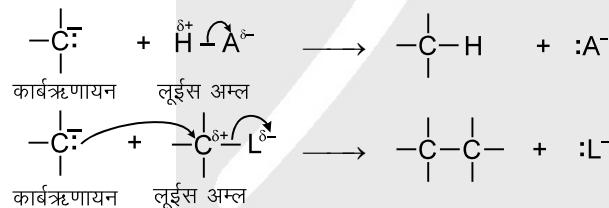
कार्बऋणायन इलेक्ट्रॉन आकर्षी समूह के द्वारा स्थायी होते हैं।

(i) – I प्रभाव

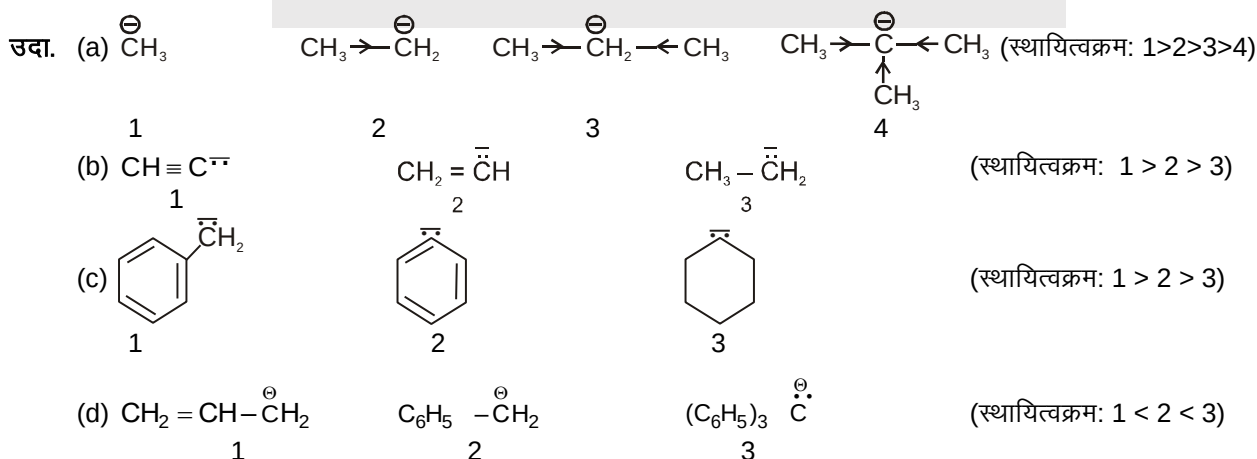
(ii) –M प्रभाव

(iii) आवेश का विस्थानीकरण

कार्बऋणायन (कार्बऋणायन) लुईस क्षारों (इलेक्ट्रॉन दाता) की भाँति व्यवहार प्रदर्शित करते हैं। इनमें इलेक्ट्रॉन का घनत्व अधिक होने के कारण इन्हे नाभिक स्नेही भी कहते हैं। अतः इलेक्ट्रॉन घनत्व अधिक होने के कारण ये विभिन्न अभिक्रियाओं द्वारा इलेक्ट्रॉन स्नेही पर आक्रमण कर इलेक्ट्रॉन युग्म का दान कर अपने ऋणात्मक आवेश को उदासीन बनाने की कोशिश करते हैं।



स्थायित्वक्रम के उदाहरण :

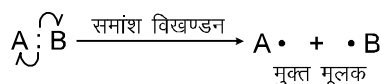


कार्बऋणायन में पुनर्विन्यास : सामान्यतया कार्बऋणायन पुनर्विन्यास नहीं करते।

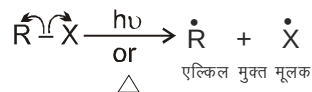


खण्ड (J) : कार्बन मुक्त मूलक (Carbon Free radical)

D14: जब सहसंयोजक बंध का समांश विखण्डन होता है, तो इस प्रक्रिया के फलस्वरूप अयुग्मित इलेक्ट्रॉन युक्त मुक्त मूलक मध्यवर्ती का निर्माण होता है।



यह सूर्य के प्रकाश, उच्च ताप तथा परॉक्साइड की उपस्थिति में उत्पन्न होते हैं।



मुक्त मूलक : एक अनआवेशित मध्यवर्ती जिसमें कार्बन पर तीन बंध युग्म तथा एक अयुग्मित इलेक्ट्रॉन होता है।

नोट : (i) विषम इलेक्ट्रॉन के साथ उदासीन स्पीशीज होती हैं।

(ii) विषम इलेक्ट्रॉन के कारण इसकी प्रकृति अनुचुम्बकीय होती है।

(iii) सामान्य रूप से कोई पुनर्विन्यास नहीं होता है।

(iv) sp^2 संकरित अवस्था में कार्बन परमाणु के पास विषम इलेक्ट्रॉन होता है।

(v) यदि कोई अभिक्रिया सूर्य के प्रकाश, उच्च ताप तथा परॉक्साइड की उपस्थिति में होती है तो वह अभिक्रिया मुक्त मूलक मध्यवर्ती द्वारा सम्पन्न होती है।

☛ **मुक्त मूलक का स्थायित्व :** यह अनुनाद, अतिसंयुग्मन तथा +I समूह द्वारा स्थायी होता है।

उदा. (a) $\dot{\text{C}}\text{H}_3 < \text{CH}_3-\dot{\text{C}}\text{H}_2 < \text{CH}_3-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_3 < \text{CH}_3-\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\dot{\text{C}}}}-\text{CH}_3$ (स्थायित्व क्रम)

(b) $\text{CH}_3-\dot{\text{C}}\text{H}_2 > \text{CH}_3-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}_2 > \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CH}-\dot{\text{C}}\text{H}_2 \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array} > \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CH}_2-\dot{\text{C}}-\text{CH}_2 \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$ (स्थायित्व क्रम)

(प्रेरणिक प्रभाव एवं अतिसंयुग्मन प्रभाव दोनों समान दिशा में कार्य कर रहे हैं।)

(c) $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C} \cdot > (\text{C}_6\text{H}_5)_2\dot{\text{C}}\text{H} > \text{C}_6\text{H}_5-\dot{\text{C}}\text{H}_2 > \text{CH}_2=\text{CH}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\dot{\text{C}}}}-\text{CH}_3$ (स्थायित्व क्रम)

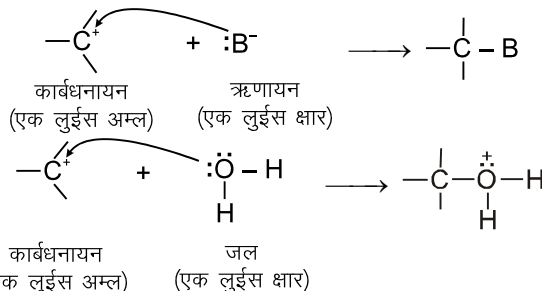
खण्ड (K) : कार्बधनायन (Carbocation)

D15: एक कार्बन मध्यवर्ती जिस पर तीन बन्ध युग्म और एक धनात्मक आवेश हो, कार्बधनायन कहलाता है।

संकरण : कार्बधनायन sp^2 और sp संकरित हो सकता है।

संकरण	उदाहरण
sp^2	CH_3^+ , CH_3CH_2^+ , $\text{CH}_3\text{CHCH}_3^+$, $(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$
sp	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}^+$, $\text{HC}\equiv\text{C}^+$

कार्बधनायन इलेक्ट्रॉन न्यून होते हैं। कार्बधनायनों के संयोजकता कोश में केवल छः इलेक्ट्रॉन होते हैं, इस कारण यह लुईस अम्लों की भाँति कार्य करते हैं। मुख्यतः कार्बधनायनों का जीवन काल (life period) क्षणिक होता है। अतः ये अधिक क्रियाशील होते हैं कार्बधनायन अपना अष्टक पूर्ण करने अर्थात् स्थायी अवस्था प्राप्त करने के लिये लुईस क्षारों (अणु जो इलेक्ट्रॉन युग्म दान करते हैं) के साथ अभिक्रिया करते हैं।



क्योंकि कार्बधनायन एक इलेक्ट्रॉन न्यून अभिकर्मक है इसलिए रसायनकर्ता कार्बधनायनों को इलेक्ट्रॉनस्नेही (electrophile) के नाम से पुकारते हैं। सभी लुईस अम्ल एवम् प्रोटोन (H^+) इलेक्ट्रॉन स्नेही कहलाते हैं। इलेक्ट्रॉन स्नेही अभिकर्मकों एक

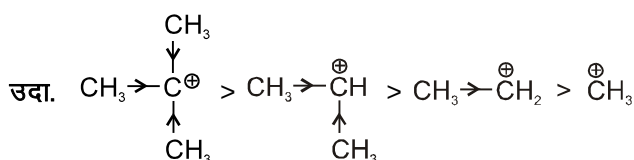
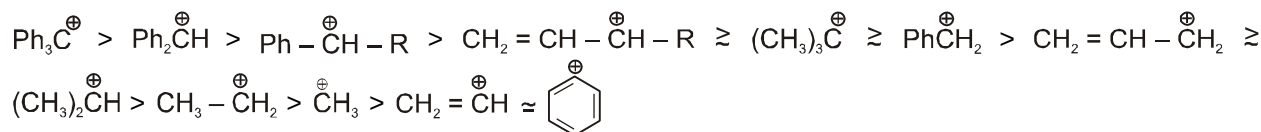


इलेक्ट्रॉन युग्म ग्रहण करके, प्रोट्रॉन हीलियम का संयोजी कोश अभिविन्यास; कार्बधनायन नियोन का संयोजी कोश अभिविन्यास ग्रहण कर लेता है।

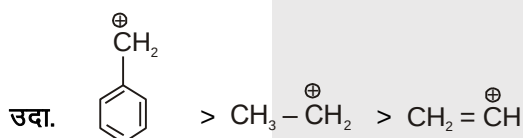
स्थायित्व : कार्बधनायन निम्न के कारण स्थायी होते हैं।

(i) +I प्रभाव (ii) +M प्रभाव (iii) अतिसंयुग्मन प्रभाव (iv) आवेश का विस्थानीकरण

सामान्य स्थायित्व क्रम :



t-ब्यूटिल कार्बधनायन में तीन Me-समूह का +I प्रभाव और अतिसंयुग्मन इसे अधिक स्थायी बना देता है।



बेन्जाइलिक एथिल धनायन विनाइल धनायन धनायन

बेंजिल धनायन में उपस्थित विस्तृत अनुनाद पाया जाता है। जो कार्बधनायन को सर्वाधिक स्थायित्व प्रदान करता है।

एथिल कार्बधनायन मेथिल समूह के +I प्रभाव एवं Me-समूह के अतिसंयुग्मन प्रभाव के फलस्वरूप स्थायी होता है।

विनाइल धनायन के स्थायित्व के घटने का कारण sp^2 संकरित कार्बन परमाणु के थोड़े से अधिक विधुतऋणी होने के कारण -I प्रभाव दिखाता है जो कि घनात्मक आवेश को बढ़ाता है।

कार्बधनायन में पुनर्विन्यास :

जब अभिक्रिया में मध्यवर्ती कार्बधनायन बनता है, तो यह पुनर्विन्यासित हो सकता है।

केवल वही कार्बधनायन पुनर्विन्यासित होते हैं, जिनके पुनर्विन्यास से अधिक स्थायी स्पीशीज प्राप्त होती है।

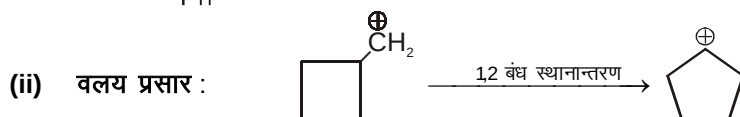
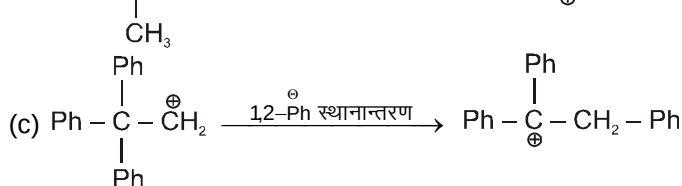
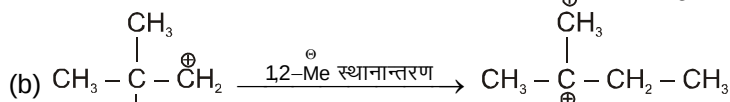
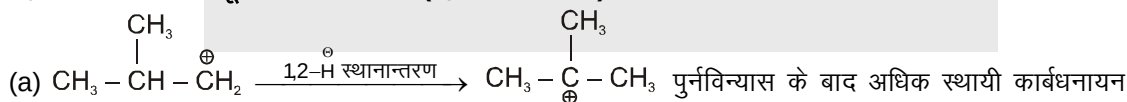
यह निम्न के द्वारा हो सकता है।

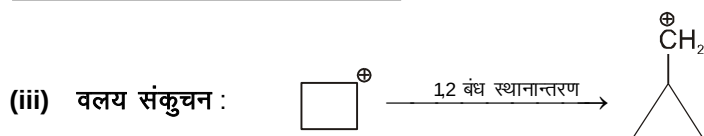
(i) H, ऐल्किल, ऐरिल, (1, 2) बंध का स्थानान्तरण।

(ii) वलय प्रसार (अधिक तन्मय वलय से कम तन्मय वलय में)

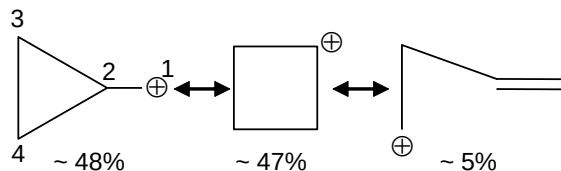
(iii) वलय संकुचन

(i) H, ऐल्किल, ऐरिल समूह का स्थानान्तरण (1, 2 स्थानान्तरण)

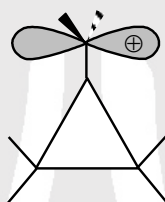




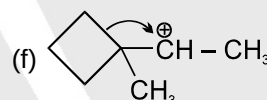
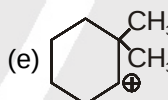
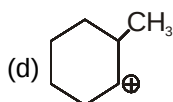
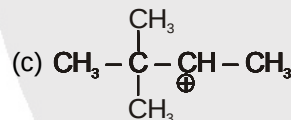
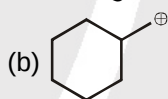
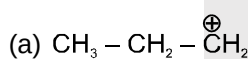
नोट : साइक्लोप्रोपिल मेथिल धनायन : सरल प्राथमिक साइक्लो प्रोपिल मेथिल निकाय के विलायकीकरण में वलय के σ -बन्धों के भाग लेने के कारण विलायकीकरण की दर बढ़ती है। प्रारम्भ में जो आयन बनता है वह अव्यवस्थित साइक्लोप्रोपिल धनायन होता है जो 2, 3 तथा 2, 4 σ -बन्ध के अतिव्यापन द्वारा धनावेश को स्थायित्व प्रदान करते हैं। साइक्लोप्रोपिल समूह, फेनिल समूह की अपेक्षा कार्बधनायन को अधिक स्थायी करता है।



यह विशिष्ट स्थायित्व साइक्लोप्रोपिल वलय के मुड़े हुए कक्षक तथा धनायनिक कार्बन के रिक्त P-कक्षक के मध्य संयुग्मन के परिणाम स्वरूप होता है।



Que. निम्न कार्बधनायनों को अधिक स्थायी रूप (यदि उपयुक्त हो) में व्यवस्थित करें।

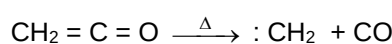
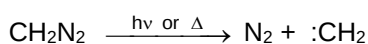
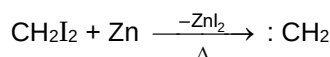
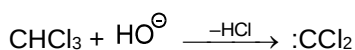


	कार्बन मुक्त मूलक	कार्बन धनायन	कार्बन ऋणायन
आकार	त्रिभुजीय समतल	त्रिभुजीय समतल	पिरैमिडिय आकृति
संकरण	sp^2	sp^2	sp^3
संयोजकता कोश में e^- की संख्या	7	6	8

D16: कार्बोन (द्विसंयोजी कार्बन मध्यवर्ती) :

ऐसे मध्यवर्तियों का समूह जिनमें कार्बन परमाणु केवल दो बंध बनाता है। इस प्रकार के उदासीन द्विसंयोजी कार्बन स्पीशीज कार्बोन कहलाते हैं। मुख्यतः कार्बोन अत्यधिक अस्थायी होते हैं अर्थात् क्षणिक स्थायित्व रखते हैं। जैसे ही किसी अभिक्रिया में यह बनते हैं, तुरन्त ही किसी अन्य अणु से अभिक्रिया कर लेते हैं।

कार्बोन को बनाने की विधियाँ :



कार्बोन के प्रकार	एकल (Singlet) कार्बोन $\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}$	त्रिगुणित (Triplet) कार्बोन $-\dot{\text{C}}-$
आकृति	Bent (मुड़ी हुई)	रेखीय
संकरण	sp^2	sp
अभिक्रिया	त्रिविम विशिष्ट	—

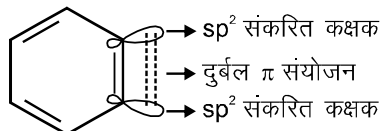


अवस्था	उत्तेजित अवस्था	सामान्य अवस्था (Ground state)
चुम्बकत्व	प्रतिचुम्बकीय	अनुचुम्बकीय
प्रकृति	युग्मित इलेक्ट्रॉन	द्विमूलक (Diradical)

D17: नाइट्रीन (Nitrenes) : कार्बोन के समरूप नाइट्रोजन के नाइट्रीन होते हैं। नाइट्रीन में N परमाणु के अष्टक के अपूर्ण होने के फलस्वरूप यह अत्यधिक क्रियाशील होते हैं। नाइट्रीन में केवल एक N बंध युग्म उपस्थित होता है।



D18: बेन्जाइन (Benzyne) : बेन्जाइन मध्यवर्ती में बेन्जीन वलय एक अतिरिक्त C-C π बंध लिये हुये होती है।



बेन्जाइन की उपयुक्त संरचनाओं के आधार पर स्पष्ट है कि बेन्जाइन मध्यवर्ती में यह नवनिर्मित π -बंध अन्य दूसरे π कक्षकों के साथ वलय की अनुनाद क्रिया में भाग नहीं लेता है, क्योंकि यह बंध, π कक्षक के लम्बवत् तल में स्थित रहता है।

बेन्जाइन बंध में प्रत्येक कार्बन sp^2 संकरित होता है। यद्यपि इन sp^2 संकरित कक्षकों के मध्य अतिव्यापन इतना अधिक प्रभावी नहीं होता है।

CHECK LIST

Definitions (D)		Theories (Th)	
D1	प्रेरणिक प्रभाव	Th1:	प्रेरणिक प्रभाव
D2	-I प्रभाव	Th2:	अनुनाद
D3	+I प्रभाव	Th3:	मीसोमेरिक प्रभाव (अथवा अनुनाद प्रभाव)
D4	अनुनाद	Th4:	SIR (अनुनाद की त्रिविमबाधा)
D5	अनुनाद ऊर्जा	Th5:	अतिसंयुग्मन
D6	मीसोमेरिक प्रभाव (अथवा अनुनाद प्रभाव)	Th6:	इलेक्ट्रॉनिक प्रभावों के मध्य तुलना
D7	+M प्रभाव	Th7:	महत्वपूर्ण बिन्दु
D8	-M प्रभाव	Th8:	एरोमेटिक लक्षण (हकल $4n+2$ नियम)
D9	अतिसंयुग्मन	Th9:	इलेक्ट्रॉनिक प्रभावों के उपयोग
D10	एरोमैटिकता	Th10:	इलेक्ट्रोमेरिक प्रभाव
D11	+E प्रभाव	Th11:	अभिक्रिया मध्यवर्ती
D12	-E प्रभाव		
D13	कार्बोक्रायायन		
D14	मुक्त मूलक		
D15	कार्बधनायन		
D16	कार्बोन (द्विसंयोजी कार्बन मध्यवर्ती)		
D17	नाइट्रीन		
D18	बेन्जाइन		