# सामान्य कार्बनिक रसायन (GOC)-II

## खण्ड (A) : क्षारीय सामर्थ्यता

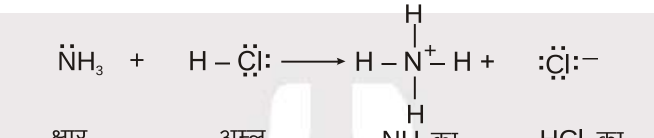
### Th1: क्षार (Bases) :

**D1** **(a)** आरहेनियस क्षार : क्षार वे पदार्थ है जो **$H_2O$** में **$OH^-$** आयन दान करते है।

**D2** **(b)** अम्ल और क्षार की ब्रॉन्सटेड–लौरी संकल्पना **(Bronsted-Lowry Definition) :**

इस अवधारणा के अनुसार अम्ल वे पदार्थ हैं जो प्रोटॉन प्रदान करें तथा क्षार वे पदार्थ है, जो प्रोटॉन ग्रहण करें। इस अवधारणा को हम निम्न उदाहरण द्वारा समझ सकते हैं।

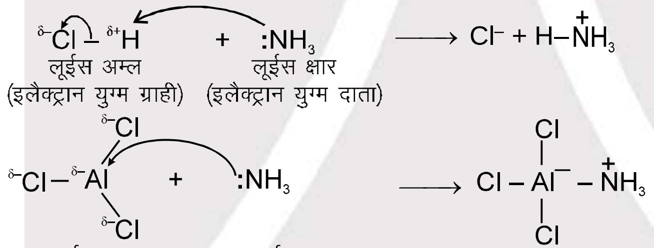
जब गैसीय हाइड्रोजनक्लोराइड (HCl) को $NH_3$ में विलेय किया जाता है तो निम्न अभिक्रिया सम्पन्न होती है



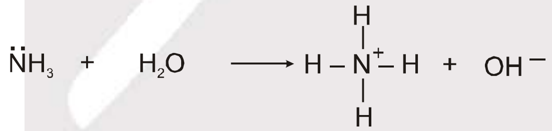

**D3** **(c)** अम्ल एवं क्षार की लूईस संकल्पना **(The Lewis Definition of Acids and Bases)** :

लूईस के मतानुसार अम्ल एक इलेक्ट्रॉन युग्म ग्राही तथा क्षार एक इलेक्ट्रान युग्म प्रदान करने वाला होता है।

उदाहरण के लिए एल्युमिनियम क्लोराइड, अमोनिया से उसी प्रकार अभिक्रिया करता है, जिस प्रकार एक प्रोटोन दाता समूह की अमोनिया से अभिक्रिया सम्पन्न होती है।




**(d)** क्षारीयता **($K_b$) :**



$$K_b = \frac{[NH_4^+]\ [OH^-]}{[NH_3]} \Rightarrow pK_b = -\log K_b$$

आर्वत सारणी में क्षारीय क्रम :

(1) आर्वत सारणी के किसी समूह की क्षारीय सार्मथ्यता ऊपर से नीचे की ओर आने पर घटती है।

(2) आर्वत में बायें से दायें जाने पर क्षारीय सार्मथ्यता घटती है क्योंकि विद्युत ऋणता बढ़ती है। इस कारण इलेक्ट्रॉन दान करने की क्षमता घटती है।

**1.1** एलिफेटिक क्षार :

(1) +I प्रभाव के आधार पर एमीन की क्षारीय सामर्थ्यता $3^o > 2^o > 1^o > NH_3$ होनी चाहिए।

परन्तु यह क्रम तभी सम्भव है जब एमीन गैस अवस्था में हो तथा यह अध्रुवीय अप्रोटिक विलायक की उपस्थिति में हो।

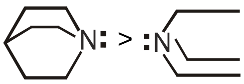
(2) नाइट्रोजनीकृत यौगिक की क्षारीय सामर्थ्यता नाइट्रोजन की संकरित अवस्था पर निर्भर करती है।

$$\underset{sp^3\ (\text{स्थानिकृत})}{R-CH_2-CH_2-NH_2} > \underset{sp^2\ (\text{स्थानिकृत})}{R-CH_2-CH=NH} > \underset{sp^2\ (\text{विस्थानिकृत})}{R-CH=CH-NH_2} > \underset{sp}{R-C\equiv N}$$

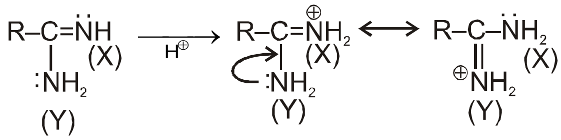
(3) अधिक विद्युतऋणी परमाणु (–I समूह) क्षारीय सामर्थ्यता को घटाता है।

$CH_3–CH_2–CH_2–NH_2 > CH_2=CH–CH_2–NH_2 > H–C≡C–CH_2–NH_2$

(4) चक्रिय एमीन समान प्रकृति के अचक्रिय एमीन से अधिक क्षारीय होती हैं।



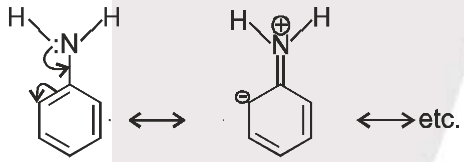
(5) एमिडीन की प्रकृति अधिक क्षारीय होती है। क्योंकि अनुनाद के कारण सयुग्मित अम्ल अधिक स्थायी हो जाता है।




नाइट्रोजन (X) नाइट्रोजन (Y) से अधिक क्षारीय होती है।

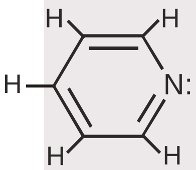
## Th2 एरोमैटिक ऐमीन तथा प्रतिस्थापित ऐनिलीन का क्षारीय सामर्थ्य :

**(a)** एनिलीन **:** एनिलीन का एकाकी युग्म बहुबंध के साथ संयुग्मित होते हैं, यह '2p' परमाण्विय कक्षक में पाये जाते हैं, जिसके परिणामस्वरूप यह अनुनाद स्थायीकृत होते हैं। अतः क्षारीय सामर्थ्य घटती है। इसलिए, एनिलीन $NH_3$ की तुलना में एक दुर्बल क्षार होता है।

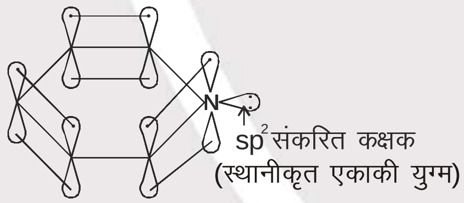



**(b)** पिरिडीन **($C_5H_5N$) :** 6-π इलेक्ट्रॉनयुक्त एरोमैटिक यौगिक

S.F. :



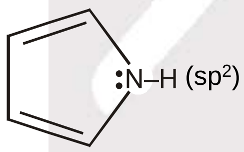
A.O. आरेख:



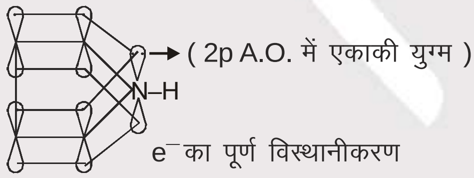

परिडिन में N का एकाकी युग्म स्थानीकृत हो जाता है, इसलिए यह एनिलीन की तुलना में अधिक क्षारीय होता है।

**(c)** पायरोल **($C_4H_5N$) :** 6-π इलेक्ट्रॉन युक्त एरोमैटिक यौगिक

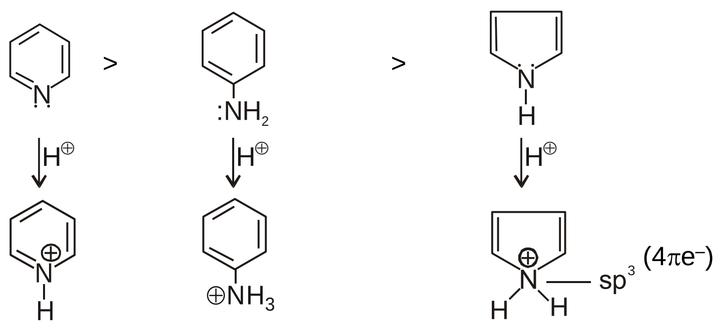
S.F. :




A.O. आरेख:




पायरोल में N का एकाकी युग्म एरोमैटिकता में विस्थानीकृत हो जाता है, इसलिए यह एनिलीन की तुलना में अति दुर्बल क्षार होता है।



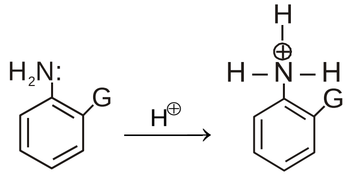

एरोमैटिक एरोमैटिक नॉन–एरोमैटिक

**(d)** ऑर्थो प्रतिस्थापी समूह का त्रिविम प्रभाव

इलेक्ट्रॉन विकर्षी समूह (ERG) +M, HC, +I ,$K_b$ को बढ़ाता है।

इलेक्ट्रॉन आकर्षी समूह (EWG) –m, –I , $K_b$ को घटाता है।

एनिलीन में ऑर्थो प्रतिस्थापी का त्रिविम प्रभाव (ऑर्थो प्रभाव) :



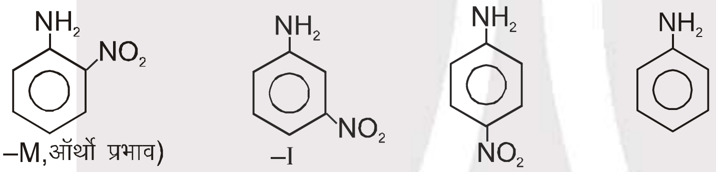
(संयुग्मी अम्ल)

(i) एनिलीनियम आयन का ऑर्थो प्रभाव के कारण विलायकन कम होने से ऑर्थो-प्रतिस्थापी एनिलीन स्वंय एनिलीन की तुलना में सामान्यतया दुर्बल क्षार होतें हैं।

(ii) ऑर्थो-प्रतिस्थापी उत्पाद ( सयुग्मी अम्ल अर्थात धनायन) के विलायकीकरण में त्रिविम बाधा उत्पन्न करता है।

(iii) छोटे समूह जैसे $-NH_2$ और –OH छोटे आकार के कारण यह प्रभाव (SIR) नहीं दर्शाते है।

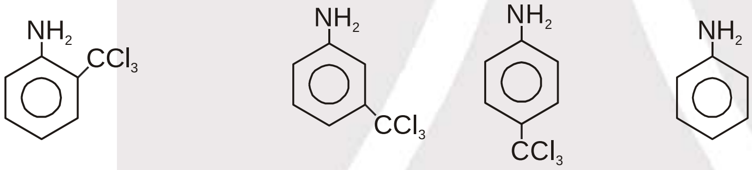
उदा. (a) G = (–M, –I); $NO_2$



(–I –M,ऑर्थो प्रभाव) –I (–I–M)

(एनिलीन > m > p > o).

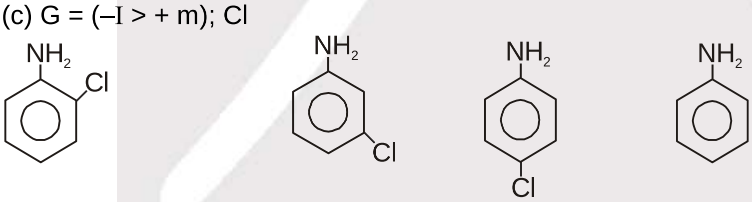
(b) G = (–I); $CCl_3$



(एनिलीन > p > m > o).

केवल (–I) क्रम निर्धारित करता है।

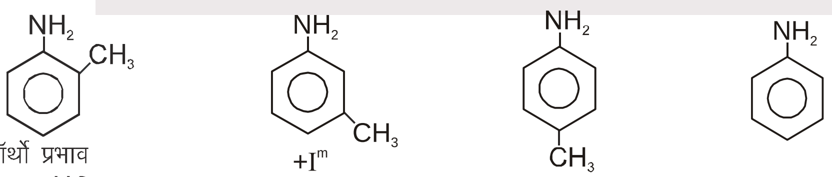
(c) G = (–I > + m); Cl



(एनिलीन > p > m > o)

केवल (–I) क्रम निर्धारित करता है।

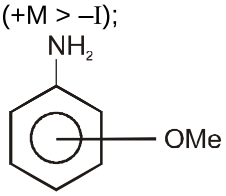
(d) G = (+I, HC); If R = $-CH_3$ (टॉलूडीन)



ऑर्थो प्रभाव +I, HC; $+I^m$; +I, HC → अधिक प्रभावी

(p > m > एनिलीन > o)

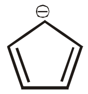
(e) G = (+M > –I);



$K_b$ क्रम : p > एनिलीन > o > m

क्षारीयता का सामान्य क्रम :

$$R_3\overset{\ominus}{C} > R_2\overset{\ominus}{C}H > R-\overset{\ominus}{C}H_2 > \overset{\ominus}{C}H_3 > \overset{\ominus}{P}h > Ph\overset{\ominus}{C}H_2 > \overset{\ominus}{N}H_2 > Ph_2\overset{\ominus}{C}H > Ph_3\overset{\ominus}{C} > \overset{\ominus}{H} > R-C\equiv\overset{\ominus}{C} > R\underset{\underset{O}{\|}}{C}\overset{\ominus}{C}H_2$$



$$\approx R-\overset{\ominus}{O} \gtrsim \overset{\ominus}{O}H \gtrsim CH_3\overset{\ominus}{O} > CO_3^{2-} > Ph\overset{\ominus}{O} > R\overset{\ominus}{S} > RCO\overset{\ominus}{O} > OC\overset{\ominus}{N} > H_2O > \overset{\ominus}{C}l$$

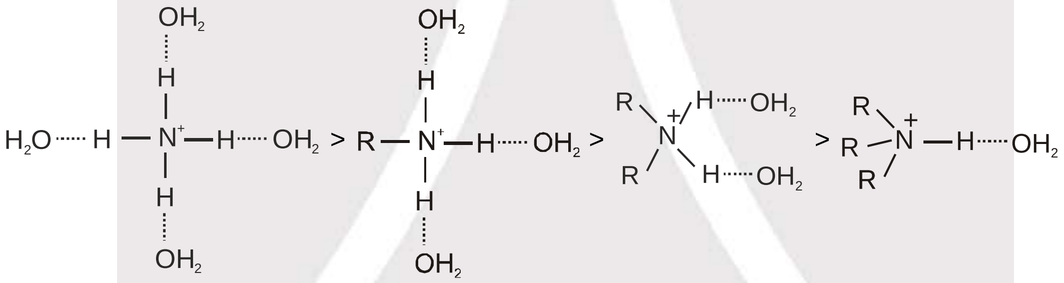
**Th3** क्षार में विलायकन प्रभाव :

जलीय अवस्था में क्षारीयता का क्रम नियमित नहीं रहता जैसा सारणी में $pK_b$ के मानों द्वारा स्पष्ट है :

| ऐमीन का नाम | **$pK_b$** | ऐमीन का नाम | **$pK_b$** |
|---|---|---|---|
| मेथेनेमीन | 3.38 | N,N-डाइएथिलऐथेनेमीन | 3.25 |
| N-मेथिलमेथेनेमीन | 3.27 | बेन्जीनऐमीन | 4.70 |
| N,N-डाइमेथिलमेथेनेमीन | 4.22 | फेनिलमेथेनेमीन | 9.38 |
| एथेनेमीन | 3..29 | N-मेथिलऐनिलीन | 9.30 |
| N-एथिलऐथेनेमीन | 3.00 | N,N-डाइमेथिलऐनिलीन | 8.92 |

सारणी **:** जलीय अवस्था में एमीनों के **$pK_b$** मान **(Ref. NCERT)**

जलीय अवस्था में, प्रतिस्थापी अमोनियम धनायन एल्किल समूह के इलैक्ट्रॉन मुक्त प्रभाव के द्वारा ही स्थाई नहीं होते बल्कि जल अणुओं के साथ विलायकन से भी स्थाई हो जाते है। आयन का आकार जितना अधिक होगा (एल्किल समूह जल विरोधी होते है तथा यह H-बंध एवम विलायकीकरण को रोकते है।) विलायकन उतना ही कम होगा तथा आयन कम स्थाई होगा। विलायकन द्वारा आयनों के स्थायित्व का क्रम –



अमोनियम आयन  $1^0$  $2^0$  $3^0$

प्रतिस्थापी अमोनियम धनायन का स्थायित्व जितना अधिक होगा एमीन की क्षरीयता उतनी ही अधिक होगी।

उपरोक्त दो परिणामों के आधार हम कह सकते है कि एमीन का क्षारीय सामर्थ्य प्रेरणिक प्रभाव, त्रिविम बाधा तथा विलायकन के संयुक्त प्रभाव के कारण होता है। एलिफैटिक एमीनों की क्षारीयता का जलीय माध्यम में क्रम निम्न प्रकार प्राप्त होता है।

$R_2NH > RNH_2 > R_3N > NH_3$ (यदि $R = CH_3$) ......... (1)

$R_2NH > R_3NH > RNH_2 > NH_3$ (यदि $R = C_2H_5$) ..........(2)

**Th4** क्षार की अभिक्रिया :

**(i)** जलीय विलयन की प्रकृति : एमीन जल के साथ संयुक्त होकर एल्किल अमोनियम हाइड्रोक्साइड बनाता है। यह विलयन में हाइड्रोक्साइड आयन देता है इस कारण एमीन का जलीय विलयन क्षारीय प्रकृति का होता है।

$$\underset{1^o \text{ एमीन}}{RNH_2} + HOH \rightleftharpoons R\overset{+}{N}H_3OH^- \rightleftharpoons [RNH_3]^+ + OH^-$$

$$\underset{2^o \text{ एमीन}}{R_2NH} + HOH \rightleftharpoons R_2\overset{+}{N}H_2OH^- \rightleftharpoons [R_2NH_2]^+ + OH^-$$

एमीन का जलीय विलयन $NH_4OH$ की भांति कार्य करता है। फेरिक क्लोराइड के साथ फेरिक हाइड्रोक्साइड का अवक्षेप देता है।

$$3RNH_3OH + FeCl_3 \longrightarrow \underset{\text{भूरा अवक्षेप}}{Fe(OH)_3} + 3RNH_3Cl$$

**(ii)** क्षारीय प्रकृति के कारण एलिफेटिक तथा एरोमैटिक एमीन लवण का निर्माण करते है :

$$RNH_2 + H_2O \longrightarrow R\overset{+}{N}H_3\overset{-}{O}H$$
एल्किलअमोनियमहाइड्रोक्साइड

$$RNH_2 + HCl \longrightarrow R\overset{+}{N}H_3\overset{-}{Cl}$$
एल्किलअमोनियमक्लोराइड

$$RNH_2 + H_2SO_4 \longrightarrow (R\overset{+}{N}H_3)_2\ SO_4^{-2}$$

इसी प्रकार $C_6H_5NH_2 + H_2O \longrightarrow C_6H_5\overset{+}{N}H_3\overset{-}{O}H$
एनीलियमहाइड्रोक्साइड

$$C_6H_5NH_2 + HCl \longrightarrow C_6H_5\overset{+}{N}H_3\overset{-}{Cl} \text{ या } C_6H_5NH_2 : HCl$$
एनीलियमक्लोराइड या एनीलियमहाइड्रोक्साइड

ऐमीन के लवण आयनिक यौगिक होते है। अतः ये जल में घुलनशील होते है।

## खण्ड (E) : अम्लीय सामर्थ्यता

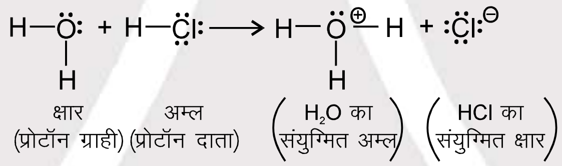
### Th5 अम्ल (Acid) :

**D4** **(a)** आरहेनियस अम्ल : वे पदार्थ है जो $H_2O$ में प्रोटॉन दान करते है।

**D5** **(b)** अम्ल और क्षार की ब्रॉन्सटेड–लौरी संकल्पना **(Bronsted-Lowry Definition) :**

इस अवधारणा के अनुसार अम्ल वे पदार्थ हैं जो प्रोटॉन प्रदान करें तथा क्षार वे पदार्थ है, जो प्रोटॉन ग्रहण करें। इस अवधारणा को हम निम्न उदाहरण द्वारा समझ सकते हैं।

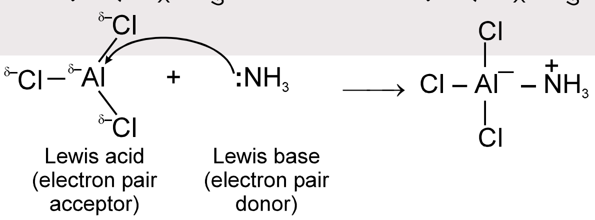
जब गैसीय हाइड्रोजनक्लोराइड (HCl) को जल में विलेय किया जाता है तो निम्न अभिक्रिया सम्पन्न होती है




उपर्युक्त अभिक्रिया में हाइड्रोजनक्लोराइड, एक अत्यन्त प्रबल अम्ल है, अतः इसका प्रोटॉन जल को स्थानान्तरित हो जाता है तथा जल जो कि एक क्षार की भांति व्यवहार प्रदर्शित करता है इस प्रोटॉन को ग्रहण कर लेता है। जिसके फलस्वरूप अभिक्रिया के उपरान्त उत्पाद के रूप में हाइड्रोनियम आयन ($H_3O^+$) तथा क्लोराइड् आयन ($Cl^-$) प्राप्त होते है। अभिक्रिया से स्पष्ट है कि किसी अम्ल के प्रोटॉन दान करने के पश्चात् जो अणु या आयन बनता है, वह उस अम्ल का संयुग्मी क्षार कहलाता है। इसी प्रकार किसी क्षार के प्रोटॉन को ग्रहण करने के पश्चात् जो अणु या आयन प्राप्त होता है वह उस क्षार का संयुग्मी अम्ल कहलाता है।

**D6** **(c)** अम्ल एवं क्षार की लूईस संकल्पना **(The Lewis Definition of Acids and Bases)** :

लूईस के मतानुसार अम्ल एक इलेक्ट्रॉन युग्म ग्राही तथा क्षार एक इलेक्ट्रान युग्म प्रदान करने वाला होता है।




**(d)** अम्ल विघटन नियतांक **($K_a$) :**

$$RCOOH + H_2O \rightleftharpoons RCOO^- + H_3O^+$$

$$K_{eq} = \frac{[RCOO^-]\ \ [H_3O^+]}{[RCOOH]\ \ [H_2O]}$$

$$K_a = \frac{[RCOO^-]\ \ [H_3O^+]}{[RCOOH]}$$

$$pK_a = -\log K_a$$

**5.1** हाइड्रोकार्बनों की सापेक्षिक अम्लीयता : **(Relative acidity of hydrocarbons)**

एथाइन में sp संकरित कार्बन परमाणु के अधिक विद्युत ऋणी होने के कारण इसके C–H बंध में अधिक ध्रुवण उत्पन्न हो जाता है, जिसके फलस्वरूप इससे जुड़े H-परमाणु पर अधिक धनावेश आ जाने से सरलता से एथाइन अणु इसे त्याग देता है तथा अम्लीय व्यवहार प्रदर्शित करता है।

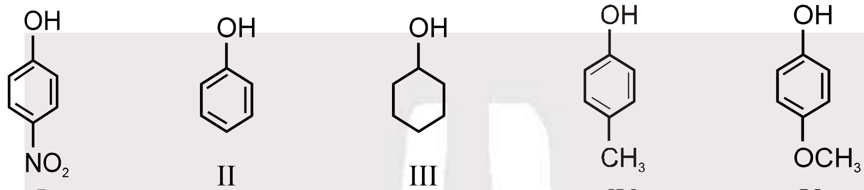
$$HC \equiv CH > H_2C = CH_2 > H_3C - CH_3$$

**5.2** फिनॉल की अम्लीयता :

फिनॉल के आयनीकरण द्वारा प्राप्त फिनॉक्साइड आयन की अनुनादी संरचना, अनआयनित फिनॉल की तुलना में अधिक स्थायी होती है।

समूह जो –I, तथा –m प्रभाव प्रदर्शित करते हैं, फिनॉल की अम्लीय सामर्थ्य को बढ़ाते हैं, क्योंकि इन समूहों की उपस्थिति से उत्पन्न प्रभाव अनुनाद के द्वारा ऋणावेश के विस्थानीकरण को ओर अधिक बढ़ाता है। इसके विपरीत +I तथा +m प्रदर्शित करने वाले समूह फिनॉल की अम्लीय सामर्थ्य को कम करते हैं।

उदा. (a)




I II III IV V

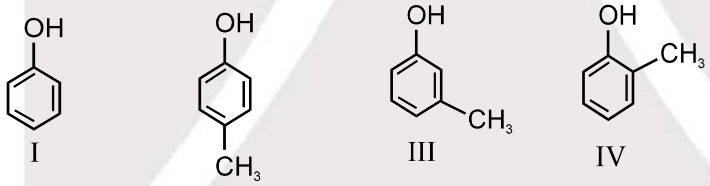
उत्तर. अम्लीय सामर्थ्य का क्रम : I > II > IV > V > III

हल. पद-**1 :** यौगिक III अत्यन्त दुर्बल अम्लीय व्यवहार प्रदर्शित करता है, क्योंकि इसमें ऋणात्मक आवेश का विस्थानीकरण नहीं हो पाता।

पद-**2 :** –I, –m प्रदर्शित करने वाले समूहों की उपस्थिति फिनॉल की अम्लीय सामर्थ्य बढ़ाती हैं, अतः नाइट्रो फिनॉल, फिनॉल की अपेक्षा अधिक अम्लीय है।

पद-**3 :** क्रिसॉल और मेथॉक्सीफिनॉल की अम्लीय सामर्थ्य का अध्ययन करें तो ज्ञात होता है कि मेथॉक्सीफिनॉल में –$OCH_3$ समूह के +m प्रभाव के फलस्वरूप वलय के इलेक्ट्रॉन घनत्व का मान बढ़ जाता है जिससे उसकी अम्लीय सामर्थ्यता घटती है।

उदा. (b)




I II III IV

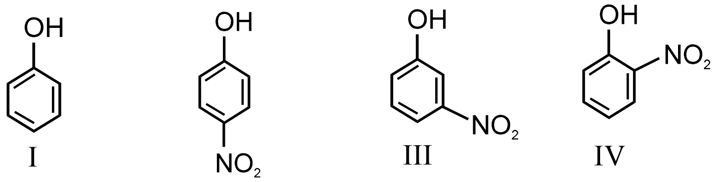
उत्तर. अम्लीय सामर्थ्य का क्रम : I > III > II > IV

हल. पद-**1 :** –$CH_3$ +I प्रभाव रखता है। इसलिए सभी मेथिलफिनॉल (क्रिसॉल) फिनॉल (I) की तुलना में कम अम्लीय होते है।

पद-**2 :** क्रिसाल में पेरा और ऑर्थो –$CH_3$ अतिसयुग्मन के कारण इलैक्ट्रॉन घनत्व बढाते है। लेकिन ऑर्थो समावयवी में +I प्रभाव भी लगता है जो कि फिनॉक्साइड आयन को अस्थायी करता है। इसलिए ऑर्थो सबसे कम अम्लीय होता है।

चूंकि मेटा स्थिति पर +I कार्य करता है। अतः यह क्रिसॉल में सबसे कम $e^-$ घनत्व रखता है। इसलिए अम्लीयता क्रम में द्वितीय स्थान पर होता है।

उदा. (c)

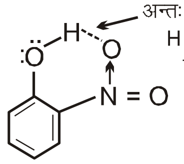



I II III IV

उत्तर. अम्लीय सामर्थ्य का क्रम : II > IV > III > I

हल. पद-**1 :** नाइट्रोफिनॉल में $NO_2$ का –I प्रभाव अम्लीय सामर्थ्य को बढ़ाता है इसलिए सभी नाइट्रोफिनॉल में फिनॉल सबसे कम अम्लीय होता है।

पद-**2 :** मेटा नाइट्रोफिनॉल में केवल –I प्रभाव मान्य (applicable) है अब o, p दोनों में $NO_2$ का –I, –m प्रभाव लगता है। इस विशिष्ट स्थिति में p-समावयवी, o-समावयवी की तुलना में अधिक अम्लीय होता है।



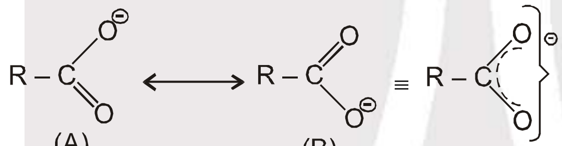

तालिका : कुछ फिनॉल व एथेनॉल के **$pK_a$** मान **(Ref. NCERT)**

| यौगिक | सूत्र | **pKa** | यौगिक | सूत्र | **pKa** |
|---|---|---|---|---|---|
| o-नाइट्राफफीनॉल | $o\text{–}O_2N\text{–}C_6H_4\text{–}OH$ | 7.2 | o-क्रीसॉल | $o\text{-}CH_3\text{–}C_6H_4\text{–}OH$ | 10.2 |
| m-नाइट्रोफफीनॉल | $m\text{–}O_2N\text{–}C_6H_4\text{–}OH$ | 8.3 | m-क्रीसॉल | $m\text{-}CH_3C_6H_4\text{–}OH$ | 10.1 |
| p-नाइट्रोफफीनॉल | $p\text{-}O_2N\text{–}C_6H_4\text{–}OH$ | 7.1 | p-क्रीसॉल | $p\text{-}CH_3\text{–}C_6H_4\text{–}OH$ | 10.2 |
| फ़ीनॉल | $C_6H_5\text{–}OH$ | 10 | एथेनॉल | $C_2H_5OH$ | 15.9 |

उपरोक्त आकड़ो से हम देखते है फिनॉल एथेनॉल की तुलना में दस लाख गुना अधिक अम्लीय है।

**5.3** कार्बोक्सिलिक अम्लों की अम्लीयता **(Acidity of carboxylic acids) :-**

कार्बोक्सिलिक अम्ल का संयुग्मी क्षार दो तुल्याकी अनुनादी संरचनाऐं (A) तथा (B) के रूप में उपस्थित रहता है। यह आयन अनुनाद द्वारा स्थायी होता है और अनुनादी संकर संरचना (C) है।

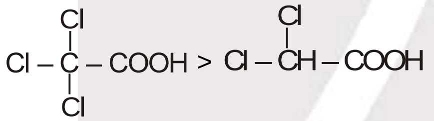



इलैक्ट्रॉन आकर्षी समूह (–M, –I प्रभाव) अम्लीय प्रकृति को बढाते हैं।

इलेक्ट्रॉन प्रतिकर्षी समूह (+M, +I प्रभाव) अम्लीय प्रकृति को घटाते हैं।

उदा. (a) $F\text{–}CH_2\text{–}COOH > Cl\text{–}CH_2COOH > Br\text{–}CH_2COOH > I\text{–}CH_2COOH$

(b) $CCl_3\text{–}COOH > Cl_2CH\text{–}COOH > Cl\text{–}CH_2COOH > CH_3COOH$



(c) $HCOOH > CH_3COOH > CH_3\text{–}CH_2\text{–}COOH$

(d) $(COOH)_2 > CH_2(COOH)_2 > CH_2\text{–}COOH\,|\,CH_2\text{–}COOH$

निम्न समूहों के अम्लीयता का बढ़ता हुआ क्रम निम्न है : **[Ref. NCERT]**

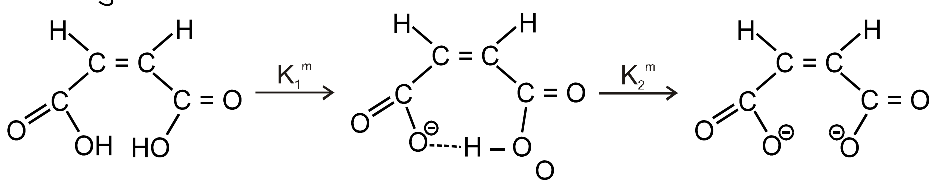
$Ph < I < Br < Cl < F < CN < NO_2 < CF_3$

इस प्रकार निम्न अम्लों को अम्लीयता के घटते हुये क्रम में निम्न प्रकार व्यवस्थित करते है। ($pK_a$ मानों के आधार पर) :

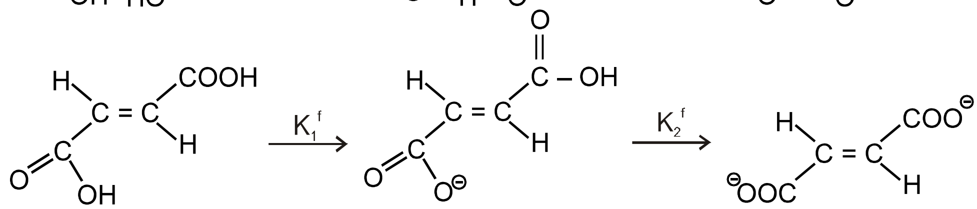
$CF_3COOH > CCl_3COOH > CHCl_2COOH > NO_2CH_2COOH > NC\text{–}CH_2COOH > FCH_2COOH > ClCH_2COOH > BrCH_2COOH > HCOOH > ClCH_2CH_2COOH > C_6H_5COOH > C_6H_5CH_2COOH > CH_3COOH > CH_3CH_2COOH$

**5.4** ज्यामितीय समावयवी में तुलनात्मक अध्ययन :

मैलेइक अम्ल :




फ्यूमेरिक अम्ल :




अतः $K_1^m > K_1^f$

मैलेइक अम्ल में प्रोटॉन दान करने के पश्चात् इसके संयुग्मित क्षार का अन्तः आणविक हाइड्रोजन बंध द्वारा स्थायीकरण हो जाता है। किन्तु मैलेएट आयन द्वारा पुनः एक और $H^{\oplus}$ का त्याग करने के फलस्वरूप दो $-COO^{\ominus}$ समूह चित्रानुसार एक–दूसरे के सामने आ जाते है, और सम्पूर्ण तंत्र को अस्थायी बना देते है। जबकि फ्यूमेरेट आयन में यह प्रतिकर्षण अत्यन्त न्यूनतम होने के कारण $\mathbf{K_2^f > K_2^m}$ होता है।

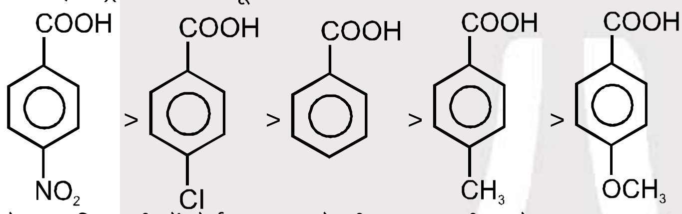
## 5.5 प्रतिस्थापी बेंजोईक अम्ल की अम्लीयता :

फॉर्मिक अम्ल बेंजोईक अम्ल की तुलना में अधिक अम्लीय होता है जबकि फेनिल एसीटिक अम्ल, एसीटिक अम्ल की तुलना में अधिक अम्लीय होता है।

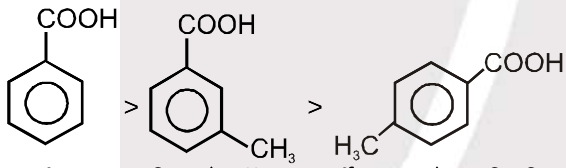
$$HCOOH > PhCOOH > C_6H_5 \leftarrow CH_2-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}-H > CH_3 \rightarrow \underset{\underset{O}{\|}}{C}-\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}-H$$

इलेक्ट्रॉन आकर्षी समूह बेंजीन वलय से जुडा हो तो अम्लीय सामर्थ्यता को बढ़ाता है। जबकि इलेकट्रॉन प्रतिकर्षी समूह अम्लीय सामर्थ्यता को घटाता है।

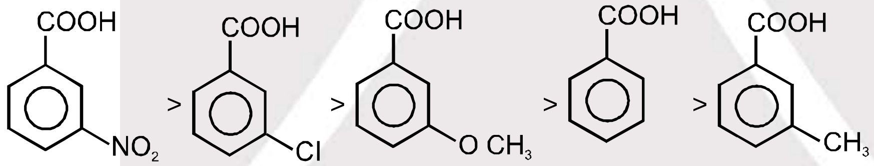
यदि इलेक्ट्रॉन दाता समूह पैरा स्थिति पर उपस्थित है तब वह बेंजोईक अम्ल की अपेक्षा कम अम्लीय होगा।



मेटा–प्रतिस्थापी बेंजोईक अम्ल से भी कम अम्लीय होगा।



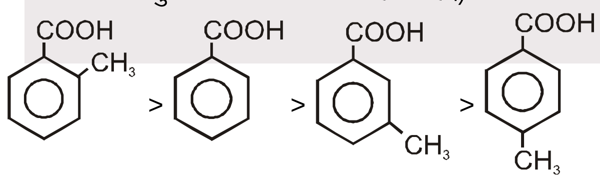
दूसरी तरफ यदि इलेक्ट्रॉन आकर्षी समूह मेटा–स्थिति पर उपस्थित है, तब वह बेंजोईक अम्ल की अपेक्षा अधिक अम्लीय होगा।



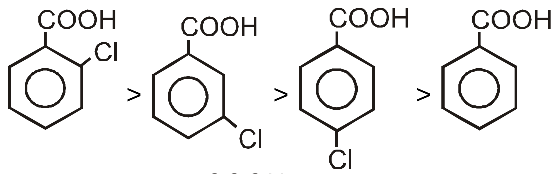
## Th6 D7 ऑर्थो प्रभाव (Ortho effect) :

यह सामान्य प्रेक्षण है कि सामान्यतया ऑर्थो प्रतिस्थापी बेन्जोइक अम्ल इसके दूसरे समावयवी और स्वयं बेन्जोइक अम्ल की तुलना में अधिक अम्लीय होते है। यह बेन्जोइक अम्ल का ऑर्थो प्रभाव कहलाता है। (जोकि त्रिविम बाधा तथा इलेक्ट्रॉनिक प्रभाव के संयुक्त प्रभाव के कारण होता है।)

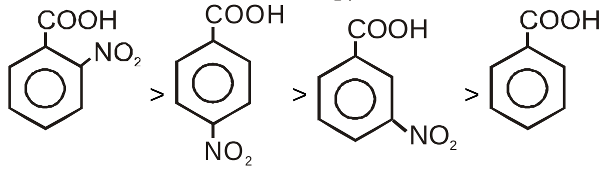
उदा. (a)



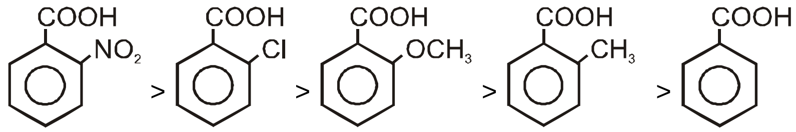
(b)



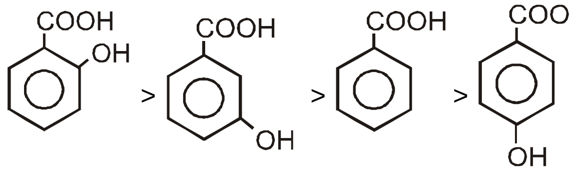
(c)



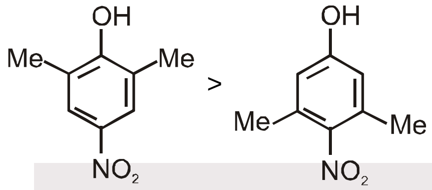
(d)



(e)



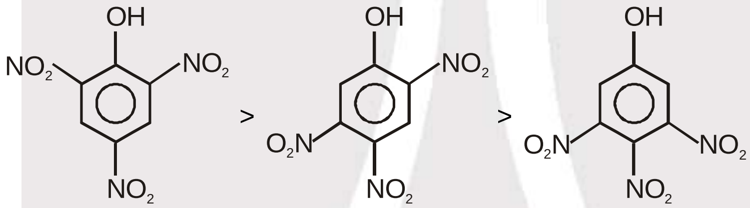
(f)



(–m)

(SIR) $NO_2$ तल में नहीं है, इसलिए $NO_2$ समूह
बेन्जीन नाभिक पर m प्रभाव आरोपित नहीं करता है।

(g)



(पिक्रिक अम्ल)

## खण्ड (F) : अम्ल तथा क्षार की सुसंगत अभिक्रियाएँ

**Th7** लवण के साथ अम्ल की अभिक्रिया :

(1) NaX (दुर्बल अम्ल का लवण) + HY (प्रबल अम्ल) $\longrightarrow$ NaY + HX

टिप्पणी : प्रबल अम्ल, दुर्बल अम्ल को दुर्बल अम्ल के धातु लवण से विस्थापित करता है। दुर्बल अम्ल गैस या द्रव या ठोस के रूप में बाहर निकलते है। दुर्बल अम्ल, लवण से प्रबल अम्ल को विस्थापित नहीं कर सकते हैं।

1. $2\,NaCl + H_2SO_4 \longrightarrow Na_2SO_4 + 2HCl$
2. $Na_2SO_4 + 2HCl \longrightarrow$ कोई अभिक्रिया नहीं
3. $CH_3COONa + CH_3SO_3H \longrightarrow CH_3COOH + CH_3SO_3Na$ (सुसंगत)
4. $CH_3COONa + PhOH \longrightarrow PhONa + CH_3COOH$ (सुसंगत नहीं है)

## खण्ड (G) : चलावयवता

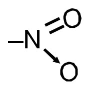
**Th8** चलावयवता ***(Tautomerism)***

**D8** चलावयवता वह प्रक्रिया है, जिसके अन्तर्गत एक ही यौगिक की दो या अधिक ऐसी संरचनाऐं होती है जो कि एक–दूसरे में शीघ्रता से अर्न्तपरिवर्तित हो जाती है तथा जिनमें कम से कम एक परमाणु के नाभिक सामान्यतः हाइड्रोजन परमाणु की संबधित व्यवस्थाऐं भिन्न–भिन्न होती है।

विभिन्न प्रायोगिक परीक्षणों के लिए दोनों समावयवी गतिकीय साम्य में रहते है तथा इन दोनों को पृथककृत किया जा सकता है।

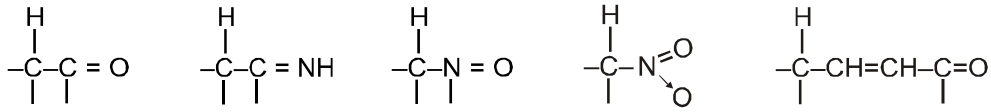
शर्त : (1) सामान्यतः निम्न क्रियात्मक समूह उपस्थित होने चाहिए।

>C=O (कार्बोनिल) >C=NH (ईमीन) –N=O (नाइट्रोसो)

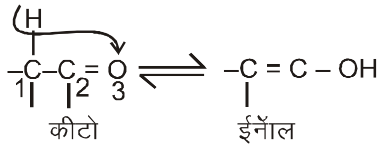


नाइट्रो

(2) इन समूहों के साथ जुडे $sp^3$ संकरित C-परमाणु पर कम से कम एक हाइड्रोजन परमाणु उपस्थित होना चाहिए।

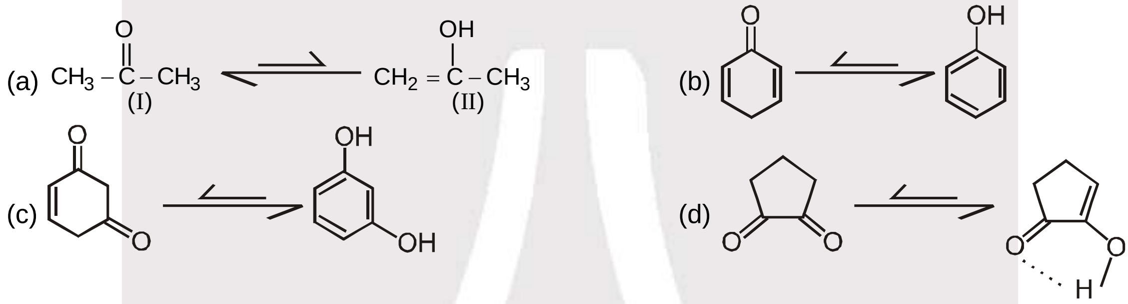


उपरोक्त संरचनाओं के चलावयवी प्राप्त करने के लिए $\alpha$-हाइड्रोजन परमाणु को द्विबन्ध से जुड़े अधिक विद्युत ऋणात्मक परमाणु (अर्थात् हाइड्रोजन परमाणु 1st परमाणु से 3rd परमाणु) पर विस्थापित किया जाता है तथा द्विबन्ध परमाणु 2,3 से परमाणु 1,2-के मध्य बनता है जिसे निम्न प्रकार प्रदर्शित किया जा सकता है।



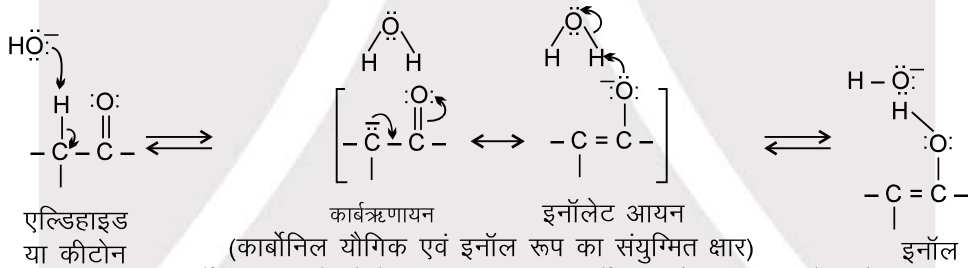

चलावयवी साम्य के दो रूप एक–दूसरे के चलावयवी कहलाते है। चलावयता का अन्तरपरिवर्तन एक रासायनिक अभिक्रिया है जिसमें बंध का बनना तथा टूटना सम्मिलित होता है।

चलावयवता के उदाहरण :



**Th9** कीटो– ईनॉल की चलावयवीकरण :

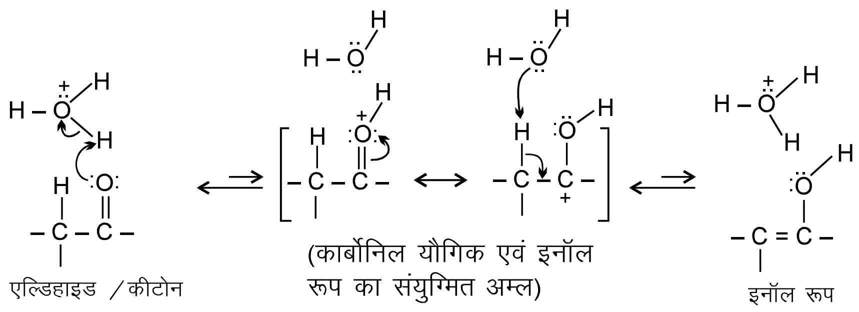
**9.1** **(A)** क्षार–उत्प्रेरकीय ईनॉलीकरण :




$\alpha$-कार्बन पर जल द्वारा कार्बोऋणायन के प्रोटोनीकरण पर पुनः कार्बोनिल यौगिक प्राप्त होता है जबकि ऑक्सीजन परमाणु का प्रोटोनीकरण होने पर इनॉल रूप प्राप्त होता है। अतः कहा जा सकता है कि इनॉलेट आयन, कार्बोनिल यौगिक एवं इनॉल रूप दोनों के संयुग्मित क्षार की भाँति व्यवहार प्रदर्शित करता है।

**(B)** अम्ल–उत्प्रेरकीय ईनॉलीकरण :

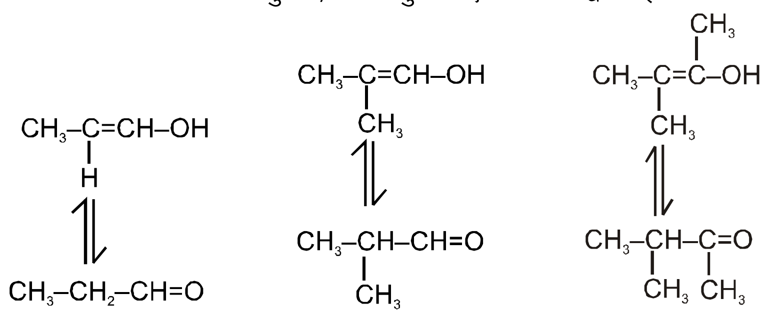
कार्बोनिल यौगिकों में अम्ल–उत्प्रेरकीय ईनॉलीकरण प्रक्रिया इनके संयुग्मित अम्ल के द्वारा सम्पन्न होती है तथा प्राप्त आयन की प्रकृति कार्बधनायन के समान होती है। नीचे दी गयी अभिक्रिया द्वारा स्पष्ट है कि यदि संयुग्मित अम्ल का ऑक्सीजन परमाणु अपना प्रोटॉन खोता है तो पुनः कार्बोनिल यौगिक तथा यदि संयुग्मित अम्ल का $\alpha$-कार्बन परमाणु अपना प्रोटॉन खोता है तो इनॉल रूप प्राप्त होता है। अतः कार्बोनिल यौगिक एवं इसका इनॉल रूप, समान संयुग्मित अम्ल के समावयवी होते है।



**9.2** कार्बोनिल यौगिकों में **%** ईनॉल मात्रा एवं स्थायित्व :

(a) मोनोकार्बोनिल के लिए % ईनॉल बहुत कम होती है।

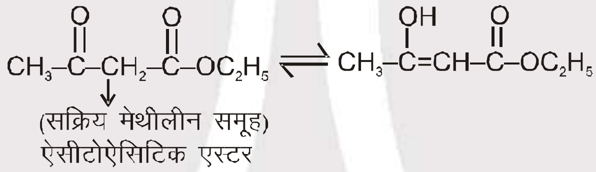
(b) ईनॉल रूप की प्रतिशत मात्रा अनुनाद, अतिसंयुग्मन एवं H-बन्ध द्वारा ईनॉल रूप का स्थायित्व बढ़ने पर बढ़ती है।

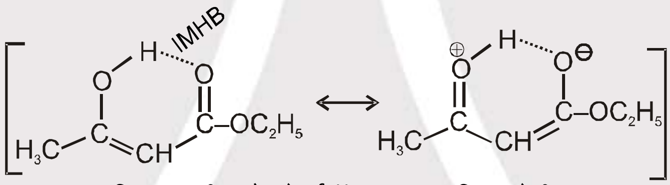


(1) (2) (3)

उपरोक्त कार्बोनिल यौगिकों के लिए ईनॉल की मात्रा का घटता हुआ क्रम है : 3 > 2 > 1.

(c) कार्बोनिल यौगिक जो कि सक्रिय मेथिलीन समूह रखता है, इसमें ईनॉल का प्रतिशत अधिक होता है क्योंकि ईनॉलिक रूप में अन्तः आण्विक H-बंध पाया जाता है तथा यह अनुनाद के द्वारा भी स्थायी होता है।



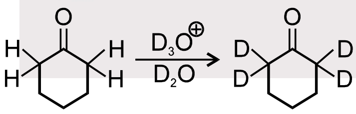



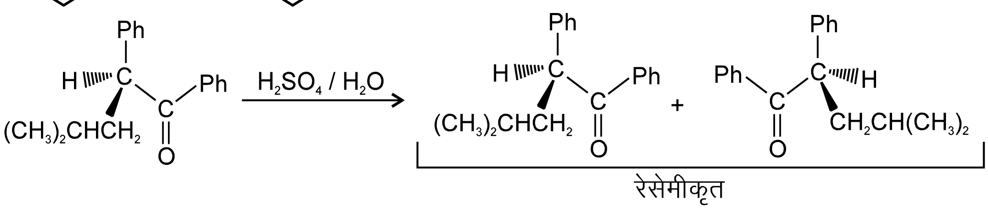

(d) यदि सक्रिय मेथिलीन समूह अधिक अम्लीय है तो ईनॉल मात्रा अधिक होगी।

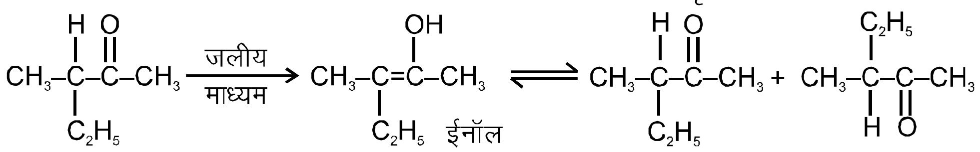
उदाहरण के लिए ऐसिटिल ऐसीटोन ($CH_3-\overset{\overset{O}{||}}{C}-CH_2-\overset{\overset{O}{||}}{C}-CH_3$) में ईनॉल मात्रा 75–76% है जबकि ऐसीटोऐसिटिक एस्टर में यह 7–8% होती है क्योंकि एस्टर समूह कीटो समूह की तुलना में कम इलेक्ट्रॉन आकर्षी प्रकृति रखता है।

(e) अध्रुवीय माध्यम में ईनॉल मात्रा का प्रतिशत अधिक होता है जबकि ध्रुवीय माध्यम में कीटो रूप का प्रतिशत अधिक होता है।

**Th10** रेसेमीकरण एवं **D**-विनिमय : किसी यौगिक में $\alpha$ कार्बन परमाणु पर उपस्थित हाइड्रोजन परमाणुओं का ड्यूटेरियम द्वारा विनिमय तथा $\alpha$ कार्बन पर रेसेमीकरण न केवल क्षारों द्वारा बल्कि अम्लों द्वारा भी $\alpha$-कार्बन चलावयवता द्वारा संभव होती है।

1.  (D-विनिमय)

2. 


3. 


प्रकाशिक सक्रिय    प्रकाशिक असक्रिय    (d$\ell$-मिश्रण या रेसेमिक मिश्रण)

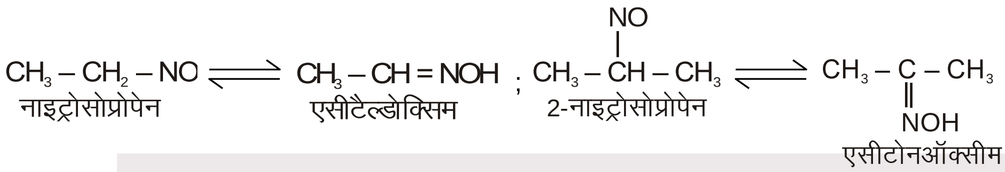
**Th11** चलावयवता के अन्य उदाहरण (विद्यार्थीयों के लिए अन्य उदाहरण) :

**(a)** इमीन–एनामीन तंत्र :

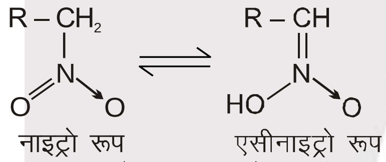
$$\underset{\text{Imine}}{R_2CH - CR = NR} \rightleftharpoons \underset{\text{Enamine}}{R_2C = CR - NH - R}$$

उपरोक्त दो चलावयवी रूपों में, एनामीन रूप केवल वहाँ स्थायी होता है, जहाँ नाइट्रोजन पर कोई हाइड्रोजन परमाणु उपस्थित नहीं होता अन्यथा इमीन रूप अधिक स्थायी (predominates) होता है।

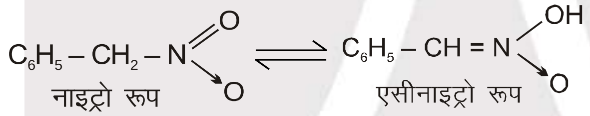
**(b)** नाइट्रोसो–ऑक्सिम तंत्र : प्राथमिक एवं द्वितीयक नाइट्रो यौगिक की तरह, प्राथमिक एवं द्वितीयक नाइट्रोसो यौगिक भी, उनके अधिक स्थायी रूप आइसोनाइट्रोसो या ऑक्सीम रूप के साथ चलावयवता प्रदर्शित करते है।



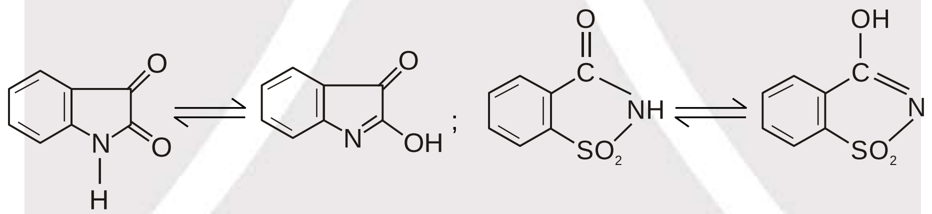

**(c)** नाइट्रो–एसीनाइट्रो तंत्र : नाइट्रो यौगिकों की अम्लीय सामर्थ्य का अध्ययन करने पर ज्ञात होता है कि नाइट्रो यौगिक दो रूपों में मिलते है – एक अधिक स्थायी सामान्य नाइट्रो रूप एवं दूसरा कम स्थायी एसीनाइट्रो रूप।




नाइट्रो रूप, एसीनाइट्रो रूप की अपेक्षा अधिक स्थायी होता है क्योंकि यह अनुनाद द्वारा स्थायी होता है।




**(d)** लेक्टम–लेक्टिम तंत्र :




# CHECK LIST

| Definitions (D) | | |
|---|---|---|
| **D1** | आरहेनियस क्षार | □ |
| **D2** | ब्रोन्सटेड क्षार | □ |
| **D3** | अम्ल व क्षार की लूईस संकल्पना | □ |
| **D40** | आरहेनियस अम्ल | □ |
| **D5** | ब्रोन्सटेड अम्ल | □ |
| **D6** | अम्ल व क्षार की लूईस संकल्पना | □ |
| **D7** | ऑर्थो प्रभाव | □ |
| **D8** | चलावयवता | □ |

| Theories (Th) | | |
|---|---|---|
| **Th1:** | क्षार | □ |
| **Th2:** | एरोमैटिक ऐमीन तथा प्रतिस्थापित ऐनिलीन का क्षारीय सामर्थ्य | □ |
| **Th3:** | क्षार में विलायकन प्रभाव | □ |
| **Th4:** | क्षार की अभिक्रिया | □ |
| **Th5:** | अम्ल | □ |
| **Th6:** | ऑर्थो प्रभाव | □ |
| **Th7:** | लवण के साथ अम्ल की अभिक्रिया | □ |
| **Th8:** | चलावयवता | □ |
| **Th9:** | कीटो–ईनॉल की चलावयवीकरण | □ |
| **Th10:** | रेसेमीकरण एवं D-विनिमय | □ |
| **Th11:** | चलावयवता के अन्य उदाहरण | □ |