Dr. Soumendu Bisoi
Assistant Professor
Department of Chemistry, Narajole Raj College

2.) Carbanion :-

কোনো যৌগকে −ve আধানযুক্ত carbon atom থাকলে তাকে carbanion বলে, এদের unstable এবং active হয়,

Preparation :-

1.) $R-C(=O)-O^{\ominus} \xrightarrow[-CO_2]{\Delta} R^{\ominus}$ (carbanion)

2.) $EtO_2C-CH_2-CO_2Et \xrightarrow{^{\ominus}OEt} \overset{\ominus}{C}H(CO_2Et)_2$

3.) $>C=C< + X^- \longrightarrow >C(X)-\overset{\ominus}{C}<$

Structure :-

sp³-hybridised   sp²-hybridised

Carbanion:
- Methyl carbanion: $\overset{\ominus}{C}H_3$
- Primary (1°): $CH_3-\overset{\ominus}{C}H_2$
- Secondary (2°): $CH_3-\overset{\ominus}{C}H-CH_3$
- Tertiary (3°): $CH_3-\overset{\ominus}{C}(CH_3)-CH_3$
- Allylic: $CH_2=CH-\overset{\ominus}{C}H_2$
- Benzylic: $C_6H_5-\overset{\ominus}{C}H_2$

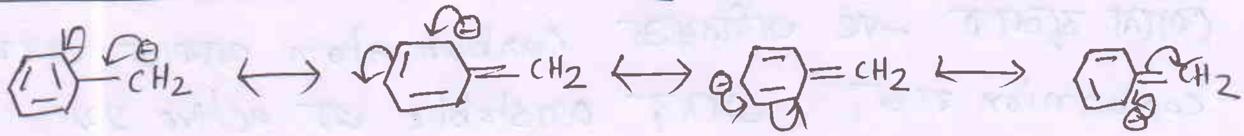
Stability :-

Primary, Secondary এবং tertiary carbanion এর stability

$CH_3\rightarrow\overset{\ominus}{C}H_2$ (+I) Primary $>$ $CH_3\rightarrow\overset{\ominus}{C}H\leftarrow CH_3$ (+I) Secondary $>$ $CH_3\rightarrow\overset{\ominus}{C}(\leftarrow CH_3)\leftarrow CH_3$ (+I) tertiary

stability $1^{\circ} > 2^{\circ} > 3^{\circ}$

Allylic and Benzylic Carbanion :-



Benzylic anion এর resonance.

$$\overset{\ominus}{C}H_2 - CH = CH_2 \longleftrightarrow CH_2 = CH - \overset{\ominus}{C}H_2$$

allylic এর resonance.

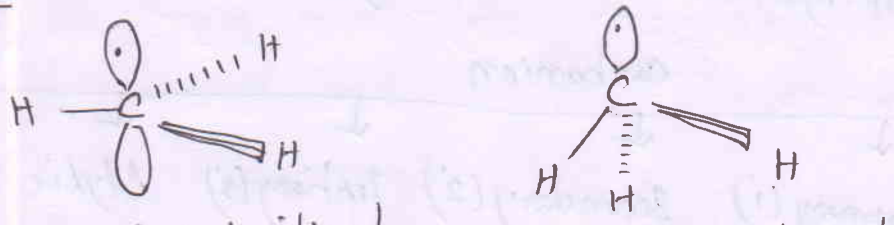
3.) Free radical :-

কার্বন যুক্ত মূলকে কোনো আধান থাকে না, এরা unstable, এছাড়া এদের সক্রিয়তা খুব বেশি কারণ এরা তাড়াতাড়ি e^- pair এ পরিণত হতে চায়।

Preparation :-

$$-\overset{|}{\underset{|}{C}}-H \xrightarrow{h\nu} -\overset{|}{\underset{|}{C}}^{\bullet} + \dot{H}$$

Structure :-



sp^2- hybridised sp^3- hybridised

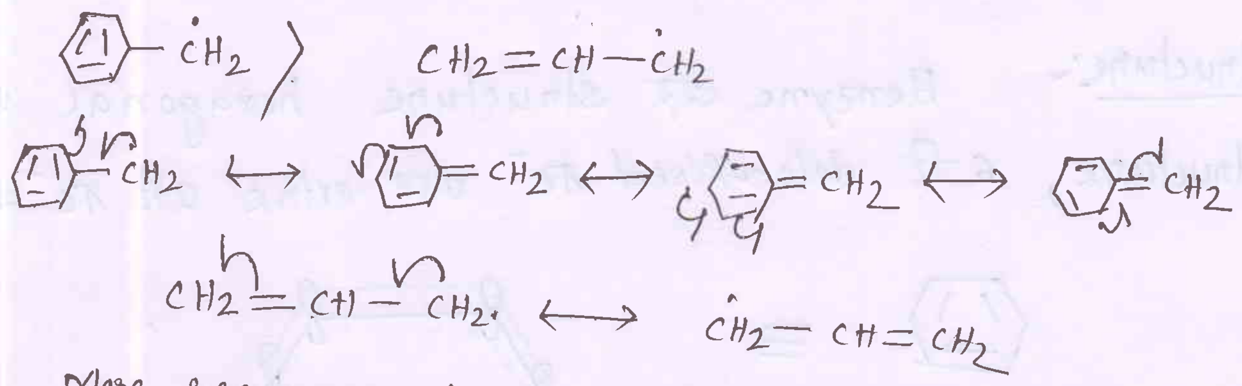
Free radical

- $\dot{C}H_3$
- $\dot{C}H_2 - CH_3$
- $CH_3 - \dot{C}H - CH_3$
- $H_3C - \dot{C}(CH_3) - CH_3$
- $Ph - \dot{C}H_2$
- $CH_2 = CH - \dot{C}H_2$

Stability :-

Hyperconjugation $(CH_3)_3\dot{C} > (CH_3)_2\dot{C}H > CH_3 - \dot{C}H_2 > \dot{C}H_3$

3° 2° 1° Methyl

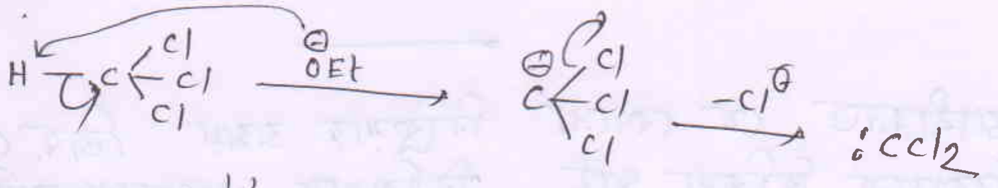


More resonance in benzylic free radical than allylic.

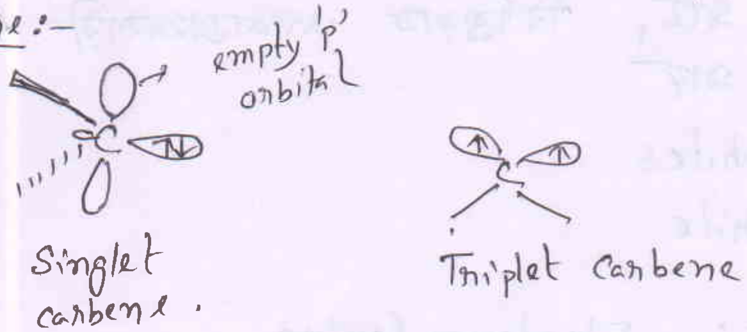
4) Carbene :-

Carbene একটি প্রশম মূলক যাতে দুটি σ- bond এবং দুটি e^- বর্তমান, এরা reaction এ খুবই Active.

Preparation :-



Structure :-



Spin multiplicity

$= 2\cdot(+\frac{1}{2}-\frac{1}{2}) + 1$

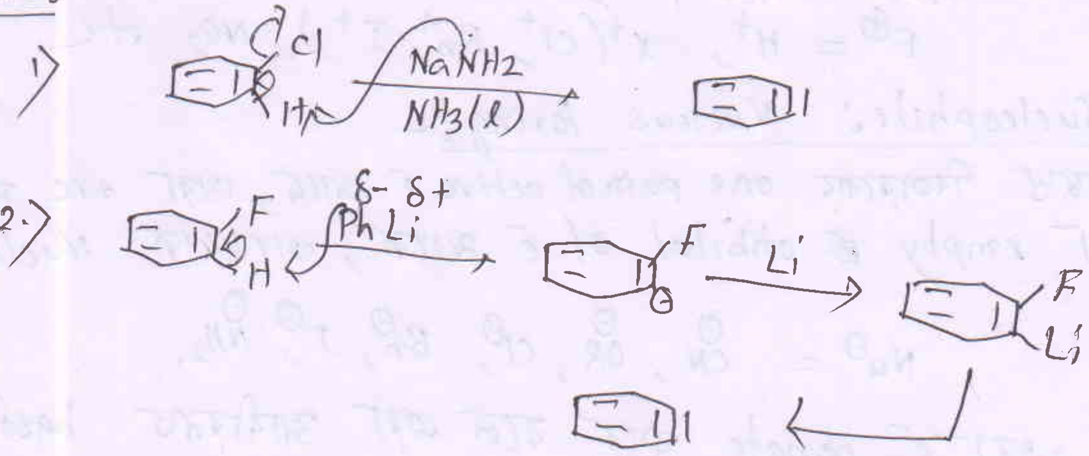
$= 2\cdot 0+1 = 1$. [Singlet]

Spin multiplicity

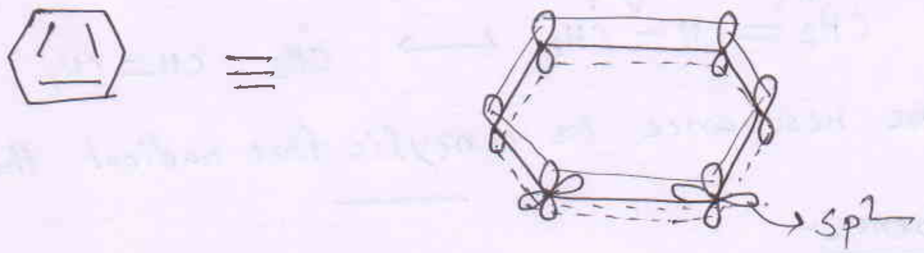
$= 2\,(+\frac{1}{2}+\frac{1}{2}) + 1$

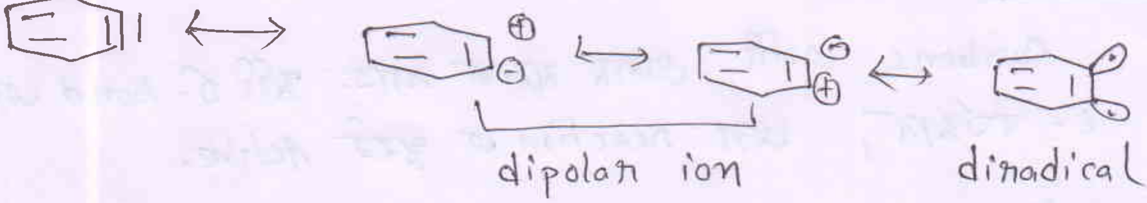
$= 3$. (Triplet)

Benzyne :-



Structure:- Benzyne এর structure hexagonal ring structure, 6 টি delocalised πe^- এবং extra 2টি πe^- থাকে।





সাধারনত যে কোনো বিক্রিয়ার সময় জৈব যৌগের সাথে বিকারকের বিক্রিয়া হয়, বিক্রিয়ায় অংশগ্রহনকারী বিকারকগুলিকে দুভাগে ভাগ করা যায়

1) Electrophiles
2) Nucleophile

1) Electrophiles:- Electron loving

যে সমস্ত বিকারকের e^- empty orbital বর্তমান এবং ওই orbital বিক্রিয়কের Active e^- pair এর সাথে covalent bond তৈরি করতে পারে, তাদেরকে electrophiles বলে। এদের e^- ঘাটতি থাকে, $E^{\oplus}$

$E^{\oplus} = H^+,\ X^+(Cl^+, Br^+, I^+), NO_2$ etc

2) Nucleophile: Nucleus loving:-

যে সমস্ত বিকারকের one pair of active e^- আছে, তারা +ve অংশকে কিংবা empty orbital of e^- থাকে, তাদেরকে Nucleophile বলে।

$Nu^{\ominus} = \overset{\ominus}{C}N,\ \overset{\ominus}{O}R,\ Cl^{\ominus},\ Br^{\ominus},\ I^{\ominus},\ \overset{\ominus}{N}H_2$

এরা e^- donate করে বলে এরা সাধারনত basic বিজারকধর্মী হয়।

Acidity and Basicity :-

Bronsted and loweny theorey অনুযায়ী যেসব Proton, H^+ দান করতে পারে তাদের Acid এবং যারা অন্যদের থেকে Proton, H^+ গ্রহণ করতে পারে তাদেরকে base বলে।

Lewis এর theorey অনুযায়ী যারা e^- pair acept করে তাদের Acid এবং যারা e^- pair donate করে তাদের base বলে।

e.g. $\ddot{N}H_3 + BF_3 \longrightarrow H_3\overset{\oplus}{N}-\overset{\ominus}{B}F_3$ (adduct)

জৈব যৌগের Proton donate এবং Accept এটি উভমুখী বিক্রিয়া, তাই Proton donat করার পর যে conjugate base তৈরি হয় তার stability, অপর জৈব যৌগের basic nature এর উপর নির্ভর করে।

$$HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^{\oplus} + A^{\ominus} \qquad K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$$

K_a এর মান যত বেশি হবে, যৌগের Acidity তত বৃদ্ধি প্রাপ্ত হবে।

$$B + HA \rightleftharpoons BH + A \qquad K_b = \frac{[BH^+][A^-]}{[B]}$$

K_b এর মান যত বেশি হবে, যৌগের basicity তত বৃদ্ধি প্রাপ্ত হয়।

কোনো যৌগের Acidity বা basicity কিন্তু PK_a বা PK_b দ্বারা প্রকাশ পায়।

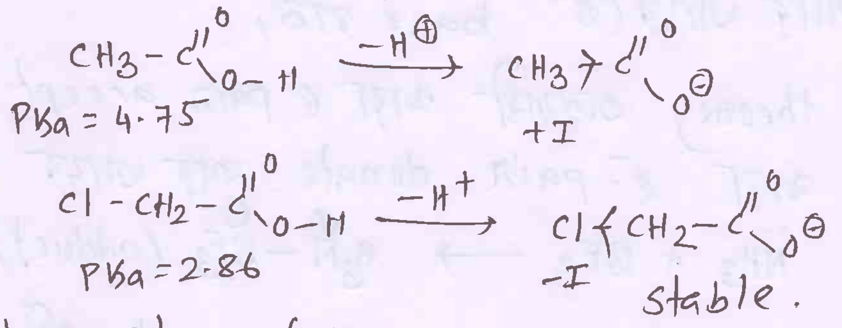
$$PK_a + PK_b = 14$$

জৈব যৌগের Acidity বা basicity কিন্তু Inductive effet বা resonance বা hybridisation এর সাহায্যে ব্যাখ্যা করা হয়।

Acidic Property :-

1) Acetic acid (CH_3COOH) এবং chloroacetic acid ($ClCH_2CO_2H$) :-

Acidity $ClCH_2CO_2H > CH_3CO_2H$



chloroactetic acid এ 'Cl' পরমাণুর -I effect এর জন্য e- density কমে যায়। এই Acetate এর stability কম হয়,

2) Acetylene C_2H_2 এবং ethylene (C_2H_4)

$$CH \equiv CH \xrightarrow{-H^{\oplus}} CH \equiv C^{\ominus}$$

sp hybridised
Stable.

$$CH_2 = CH_2 \xrightarrow{-H^+} CH_2 = CH^{\ominus}$$

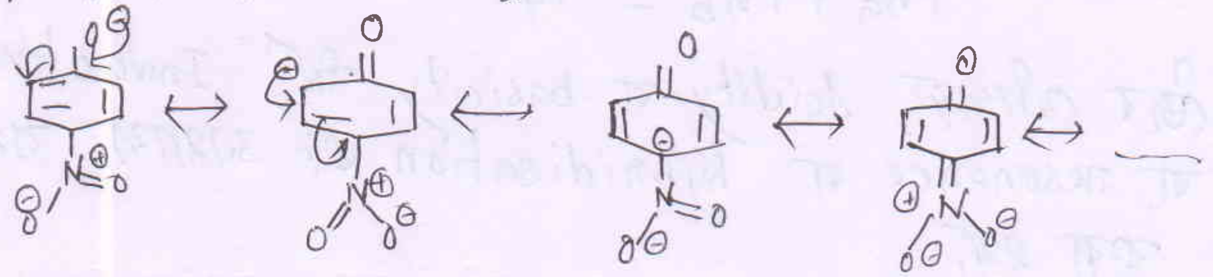
sp^2

electronegativity order $sp > sp^2$

Acetylene ⇒ sp hybridised ⇒ s 50%. ⇒ More electronegative
⇒ C–H bond less stable.
⇒ Acetylene more Acidic.

3) Phenol এবং P-nitrophenol :-

$-NO_2$ গ্রুপটি more '-I' effect হওয়ায়, benzene ring এর e^- density কে attract করে বেশি, ফলে -OH bond weak হয়ে যায়, phenol এর তুলনায় Proton খুব সহজে ত্যাগ করে,



Picric Acid (2,4,6-trinitrophenol) এবং P-nitrophenol

Picric acid এ, তিনটি $-NO_2$ group থাকায়, —OH bond খুব weak এবং Picric Acid সহজেই Proton ত্যাগ করে Picrate anion তৈরি করে যা resonance এর সাহায্যে stability লাভ করে।

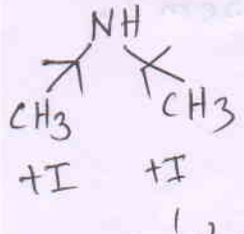
P-nitrophenol এ একটি $-NO_2$ group থাকে, তাই resonating structure কম,

তাই Picric acid more acidic than P-nitrophenol.

Basicity:-

Dimethyl amine ($(CH_3)_2NH$) এবং অ্যানিলিন Ph-NH_2:-

+'I' effect এর জন্য 'N' এর e- density বেড়ে যায়, তাই সহজে e- pair দান করে Proton acept করে

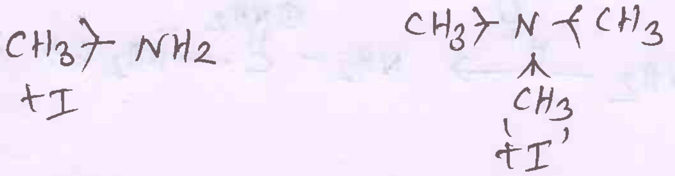


Aniline এ 'N' এর e- pair benzene ring এর π-e- এর সাথে resonance এ অংশগ্রহণ করে, তাই 'N' এর e- density কমে যায়, তাই e- donate করার ক্ষমতা কম হয়।

resonance in aniline

Methylamine এবং trimethylamine :-

Methylamine এ একটি methyl group '+I' এবং trimethylamine তিনটি methyl (+I) বর্তমান।
Amine যৌগের 'N' এর উপর e⁻ density অনেক বেশি হয় এবং সহজে e⁻ pair donate করে highly basic আচরণ করে।

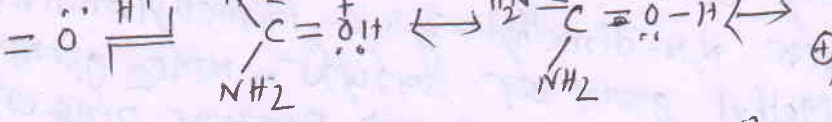


Ethylamine base কিন্তু Acetamide Acidic

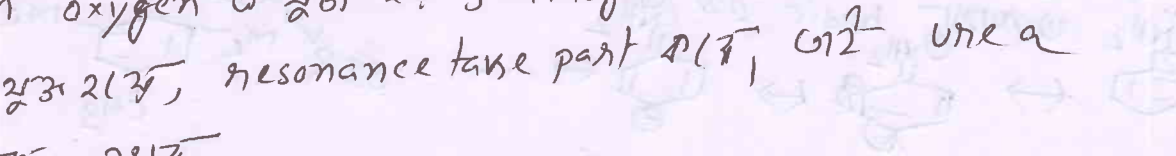
Ethylamine $C_2H_5NH_2$

Ethylamine N পরমাণু একটি নিঃসঙ্গ e-pair থাকায় একটি Proton গ্রহণ করতে পারে, C_2H_5 এর তুলনায় +I effect এর জন্য 'N' এর উপর e- density increase করে, তাই basic.

Acetamide এ oxygen atom এর e- pair এর যুক্ত হয়ে cation উৎপন্ন করে, তাই resonace এ stability পায়



Urea একাম্লিক ক্ষারক :-



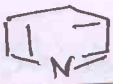
Urea এ resonace এ oxygen atom e⁻ density বেশি থাকায় proton oxygen এ যুক্ত হয়, Nitrogen atom এ যুক্ত হয় না। Oxygen এ H⁺ যুক্ত হয়ে, resonance take part করে, তাই Urea একাম্লিক ক্ষারক।

Dr. Soumendu Bisoi
Assistant Professor
Department of Chemistry, Narajole Raj College

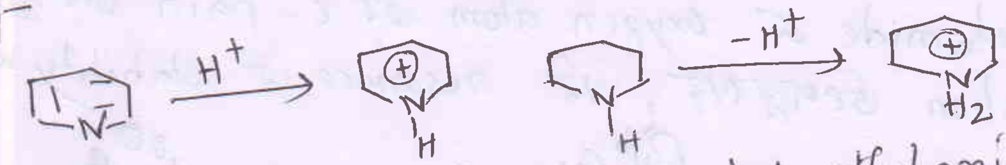
Guanidine $\left(NH_2-\overset{NH}{\overset{\|}{C}}-NH_2\right)$:-

Nitrogen যুক্ত শক্তিশালী জৈব base গুলির মধ্যে অন্যতম হল Guanidine. Guanidine দুটি sp^3-hybridised N পরমাণু থাকা সত্ত্বেও একটি sp^2-hybridiside N পরমাণু দ্বারা basicity প্রকাশ করে, Conjugation এর মাধ্যমে stability লাভ করে,

$$NH_2-\overset{\ddot{N}H}{\overset{\|}{C}}-NH_2 \xrightarrow{H^+} NH_2-\overset{\oplus NH_2}{\overset{\|}{C}}-\ddot{N}H_2 \leftrightarrow \ddot{N}H_2-\overset{NH_2}{\overset{|}{C}}=\overset{\oplus}{N}H_2 \leftrightarrow ---$$

Pyridine  এবং Piperidine :-

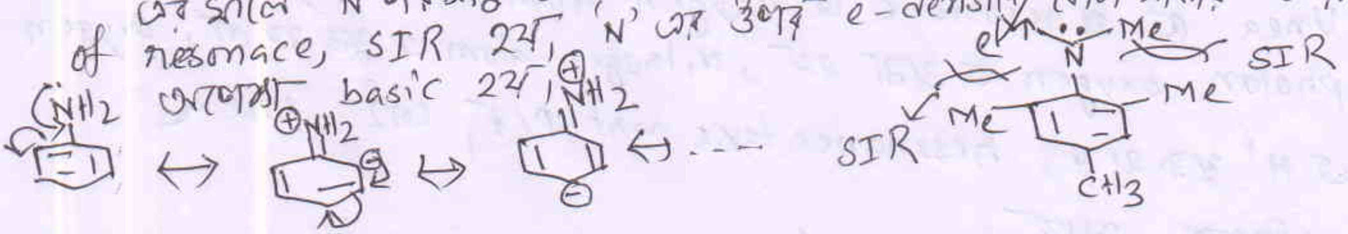
Pyridine এবং Piperidine উভয়ে N-পরমাণুতে Pair of e^- বর্তমান, কিন্তু Basicity different. Pyridine এ N পরমাণু sp^2-hybridised, Piperidine-N-পরমাণু e^--pair sp^3 hybridised, যেহেতু sp^3-hybridised কক্ষক থেকে e^- দান sp^2-hybridised কক্ষক অপেক্ষা অধিক সহজ, Piperidine basicity pyridine অপেক্ষা বেশি



Aniline এবং N,N-dimethyl-2,4,6-trimethylaniline :-

Aniline এ 'N' পরমাণুর e^--pair benzene ring এর π-e^- এর সঙ্গে resonance এ থাকায় N পরমাণুর e^--density কমে যায়, Aniline এর basicity হ্রাস পায়,

অন্যদিকে N,N-dimethyl-2,4,6-trimethylaniline যেহেতু o-position এ দুটি Methyl group এর উপস্থিতি $-NMe_2$ group সঙ্গে repulsion এর ফলে N পরমাণুর e^- এর সঙ্গে Benzene ring এর Steric Inhibition of resonace, SIR হয়, 'N' এর উপর e^--density বেশি থাকায় এটা Aniline অপেক্ষা basic হয়,



Ref. 1) স্নাতক রসায়ন; মিশ্র, গিরি, রায় এবং চন্দ্র, Santra publication.