पाठ :- 6

हैलोएल्केन तथा हैलोऐरीन

सामान्य परिचय

हैलोएल्केन्स तथा हैलोएरीन्स हाइड्रोकार्बन के व्युत्पन्न हैं। एलिफैटिक तथा ऐरोमैटिक हाइड्रोकार्बन के हाइड्रोजन परमाणु का हैलोजन परमाणु (X = F, Cl, Br, I) द्वारा प्रतिस्थापन होने से क्रमश: हैलोएल्केन (ऐल्किल हैलाइड) तथा हैलोऐरीन (ऐरिल हैलाइड) बनते हैं। हैलोएल्केनों में हैलोजन परमाणु एल्किल समूह के sp^3 संकरित कार्बन परमाणु से जुड़ा रहता है, जबकि हैलोएरीनों में हैलोजन परमाणु एरिल समूह के sp^2 संकरित कार्बन परमाणु से जुड़ा रहता है।

$$\underset{\text{एल्केन}}{R-H} \xrightarrow[+X]{-H} \underset{\text{हैलोएल्केन}}{R-X}$$

(ऐल्किल हैलाइड)
$[C_nH_{2n+1}]X$

$$\underset{\text{ऐरीनबेंजीन}}{Ar-H} \xrightarrow[+X]{-H} \underset{\text{हैलोऐरीन}}{Ar-X}$$

(ऐरिल हैलाइड)

हैलोएल्केन्स तथा हैलोऐरीन्स का उपयोग उद्योग एवं दैनिक जीवन में किया जाता है। जैसे- क्लोरैम्फेनिकॉल, जो कि क्लोरीन युक्त प्रतिजैविक (Antibiotic) है, टाइफॉइड के इलाज के लिए अत्यधिक प्रभावी होता है। → (आंत्रज्वर)

theboardstudy.com

हमारे शरीर में आयोडीन युक्त हॉर्मोन थायरॉक्सिन उत्पन्न होता है, जिसकी कमी से घेंघा रोग हो जाता है।

संश्लेषित हैलोजन यौगिक क्लोरोक्वीन का उपयोग मलेरिया के उपचार में होता है।

हैलोथेन का उपयोग शल्यचिकित्सा में निश्चेतक के रूप में होता है।

कुछ पूर्णतः फ्लोरीनीकृत यौगिकों को शल्यचिकित्सा में प्रभावी रक्त प्रतिस्थापी के रूप में देखा जा रहा है।

वर्गीकरण

I हैलोजन परमाणु की संख्या के आधार पर ए. हैलोएल्केन तथा हैलोऐरीन को दो भागों में वर्गीकृत किया गया है —

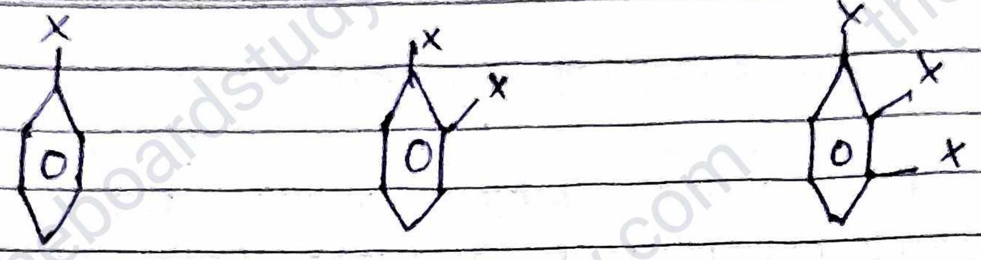
I मोनोहैलोजन या मोनोहैलोजिनेटेड
II पॉलीहैलोजन या पॉलीहैलोजिनेटेड

उदा० -

CH_3X — मोनोहैलोएल्केन

CH_2-X | CH_2-X — डाइहैलोएल्केन

CH_2-X | CH_2-X | CH_2-X — ट्राइहैलोएल्केन



मोनोहैलोऐरीन डाइहैलोऐरीन ट्राइहैलोऐरीन

II C–X बंध की संकरण के आधार पर इन्हें निम्न प्रकार से वर्गीकृत किया गया है —

1. SP^3 C–X बंध युक्त यौगिक।

(a) हैलोएल्केन या ऐल्किल हैलाइड :
ऐल्किल हैलाइड में हैलोजन परमाणु SP^3 संकरित एल्किल समूह से जुड़ा होता है। ऐल्किल हैलाइड को प्राथमिक 1° द्वितीयक 2° एवं तृतीयक 3° ऐल्किल हैलाइड में वर्गीकृत किया गया है।

उदा० –

$R-CH_2-X$ 1°

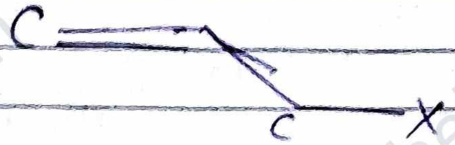
R_2CH-X 2°

R_3CH-X 3°

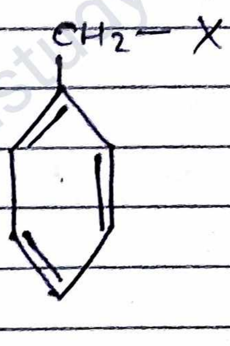
(b) ऐलिलिक हैलाइड/ऐलिल हैलाइड :
यह वे यौगिक होते हैं जिनमें हैलोजन परमाणु कार्बन-कार्बन द्विबंध द्विकआबंध के समीपवर्ती (अगला) sp^3 संकरित कार्बन परमाणु से आबंधित रहता है अर्थात् एक ऐलिलिक कार्बन से आबंधित होता है।

उदा० -

$$CH_2=CH-CH_2-X$$



(c) बेन्जिलिक हैलाइड :
इस प्रकार के यौगिकों में हैलोजन परमाणु ऐरोमैटिक वलय (बेंजिन वलय) से जुड़े sp^3 संकरित कार्बन परमाणु से आबंधित रहता है।



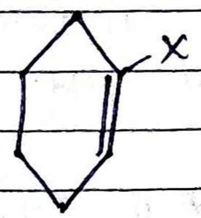
theboardstudy.com

2. SP^2 संकरित C−X बंध :

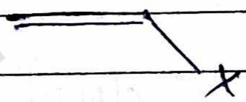
(a) वाइनिलिक हैलाइड (विनाइलिक हैलाइड) :

इस प्रकार के यौगिकों में हैलोजन परमाणु कार्बन-कार्बन द्विक-आबंध (C=C) के SP^2 संकरित कार्बन परमाणु से सीधे जुड़ा रहता है।

उदा० −



$CH_2=CH-X$



(b) हैलोएरीन (एरील हैलाइड) :

इस प्रकार के यौगिकों में हैलोजन परमाणु एक ऐरोमैटिक वलय (बेंजीनवलय) के SP^2 संकरित कार्बन परमाणु से सीधे जुड़े रहता है।

उदा० −

theboardstudy.com

नामकरण

R-X को सामान्य नाम में ऐल्किल हैलाइड तथा IUPAC नाम में हैलोएल्केन लिखा जाता है।

Ar-X को सामान्य नाम में ऐरिल हैलाइड तथा IUPAC नाम में हैलोऐरीन लिखा जाता है।

Note : हैलोऐरीन शब्द को सामान्य अथवा IUPAC दोनों नामों में प्रयुक्त किया जाता है।

बेंजीन पर एक ही क्रियात्मक समूह जुड़ होने पर उसका सामान्य अथवा IUPAC नाम समान होता है।

डाइहैलोजन व्युत्पन्नों के लिए सामान्य प्रणाली में ऑर्थो(o), पैरा (p), तथा मेटा (m) पूर्व लग्न का उपयोग करते हैं। IUPAC पद्धति में इसके लिए 1,2 (ऑर्थो), 1,3 (मेटा) तथा 1,4 (पैरा) संख्याओं का उपयोग करते हैं।

CH_3Cl मेथिल क्लोराइड / क्लोरोमेथेन

C_2H_5Br एथिल ब्रोमाइड / ब्रोमोएथेन

$CH_3-CH_2-CH_2-Cl$ — n- प्रोपिल क्लोराइड / 1- क्लोरोप्रोपेन

$CH_3-CH(Cl)-CH_3$ — आइसो प्रोपिल क्लोराइड / 2 - क्लोरोप्रोपेन

$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-Br$ — n- ब्युटिल ब्रोमाइड / 1- ब्रोमोब्युटेन

$CH_3-CH_2-CH(Br)-CH$ — sec-ब्युटिल ब्रोमाइड / 2 - ब्रोमोब्युटेन

$CH_3-CH(CH_3)-CH_2-I$ — आइसोब्युटिल आयोडाइड / 1 -आयोडो- 2 - मेथिलप्रोपेन

$CH_3-C(CH_3)(Br)-CH_3$ — tert ब्युटिल ब्रोमाइड / 2-ब्रोमो-2 मेथिल प्रोपेन

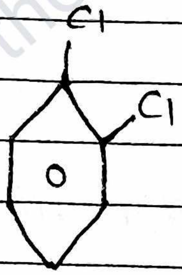
$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-Br$ — n-पेंटील ब्रोमाइड / 1 ब्रोमोपेंटेन

$CH_3-CH(Cl)-CH_2-CH_2-CH_3$ — Iso-पेंटील क्लोराइड / 2 - क्लोरोपेंटेन

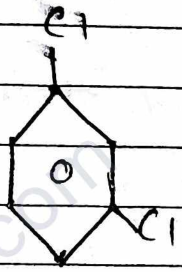
$CH_3-C(CH_3)_2-CH_2-I$ — neo -पेंटील आयोडाइड / 1 आइडो - 2, 2- डाइमेथील प्रोपेन

theboardstudy.com

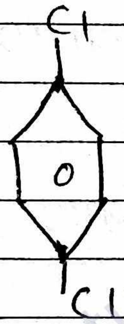
क्लोरोबेंजीन



o डाइक्लोरोबेंजीन
1,2 डाइक्लोरोबेंजीन



m डाइक्लोरोबेंजीन
1,3 डाइक्लोरोबेंजीन



p डाइक्लोरोबेंजीन
1,4 डाइक्लोरोबेंजीन

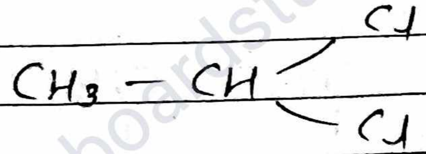
डाइहैलोएल्केन

समान हैलोजन युक्त डाइहैलोएल्केनों को एल्किलिडीन या एल्किलीन डाइहैलाइड कहते हैं।

ये दो प्रकार के होते हैं:-

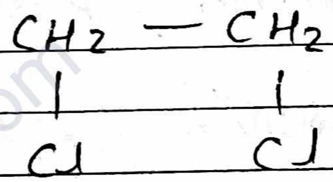
जैमिनल डाइहैलाइड
विसिनल डाइहैलाइड

जैमिनल डाइहैलाइड : यदि समान हैलोजन परमाणु युक्त डाइहैलाइड यौगिक में दोनों हैलोजन परमाणु श्रृंखला के एक ही कार्बन परमाणु पर उपस्थित हो तो इसे जैम डाइहैलाइड या जैमिनल डाइहैलाइड कहते हैं।



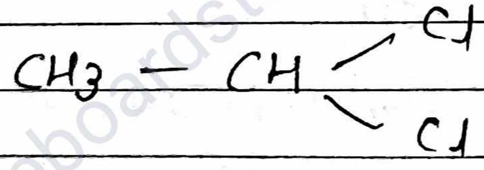
जैम डाइहैलाइड

विसिनल डाइहैलाइड : यदि समान हैलोजन परमाणु श्रृंखला के दो निकटवर्ती कार्बन परमाणुओं पर उपस्थित हो, तो उन्हें विसिनल डाइहैलाइड या विस डाइहैलाइड कहते हैं।

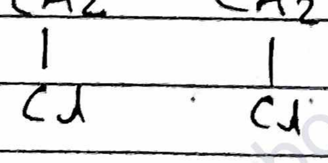


विस डाइहैलाइड

सामान्य नामकरण पद्धति में विसिनल डाइहैलाइड को ऐल्किलीन डाइहैलाइड तथा जैमिनल डाइहैलाइड को ऐल्किलिडीन हैलाइड कहा जाता है।



एथिलिडीन क्लोराइड C.N
1,1 डाइक्लोरोएथेन IUPAC



एथिलीन डाइक्लोराइड C.N
1,2-डाइक्लोरोएथेन IUPAC

theboardstudy.com

$CH_3 - CH_2 - CH \begin{cases} Cl \\ Cl \end{cases}$

C.N. प्रोपिलिडीन क्लोराइड

1,1 डाइक्लोरोप्रोपेन IUPAC

$CH_3 - \underset{|}{\overset{}{CH_2}} - \underset{|}{CH_2}$
$\quad\quad Cl \quad\quad Cl$

C.N. प्रोपिलीन डाइक्लोराइड

1,2-डाइक्लोरोप्रोपेन IUPAC

$CHCl_3$ क्लोरोफॉर्म ट्राइक्लोरोमेथेन

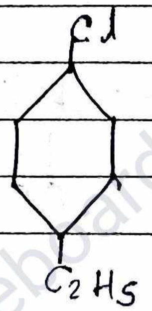
$CHBr_3$ ब्रोमोफॉर्म ट्राइब्रोमोमेथेन

CHI_3 आयडोफॉर्म ट्राआयडोमेथेन

2-क्लोरो-3-मेथिलपेंटेन

$CH_3 - \underset{\underset{Cl}{|}}{CH} - \underset{\underset{CH_3}{|}}{CH} - CH_2 - CH_3$

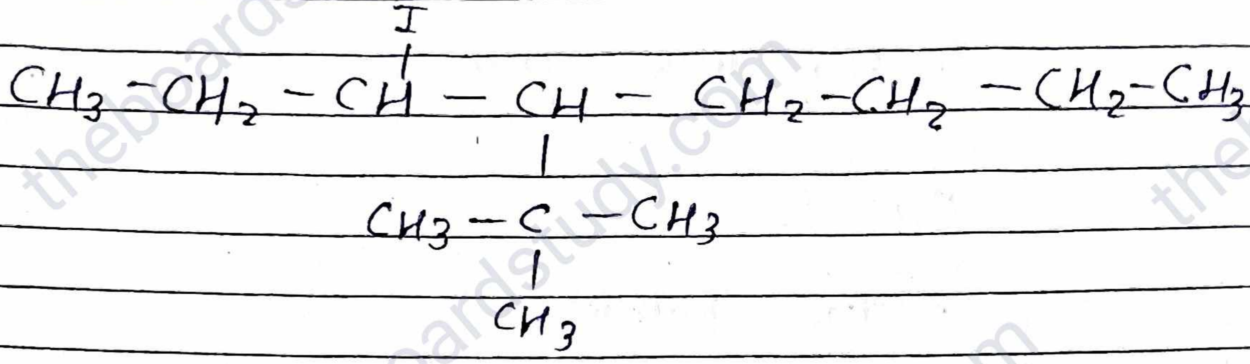
1-क्लोरो-4-एथिलसाइक्लोहेक्सेन



theboardstudy.com

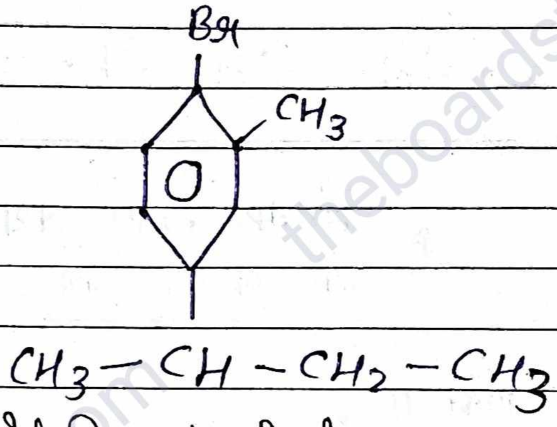
NCERT

4 - तृतीयक ब्यूटिल - 3 - आयडोऑक्टेन



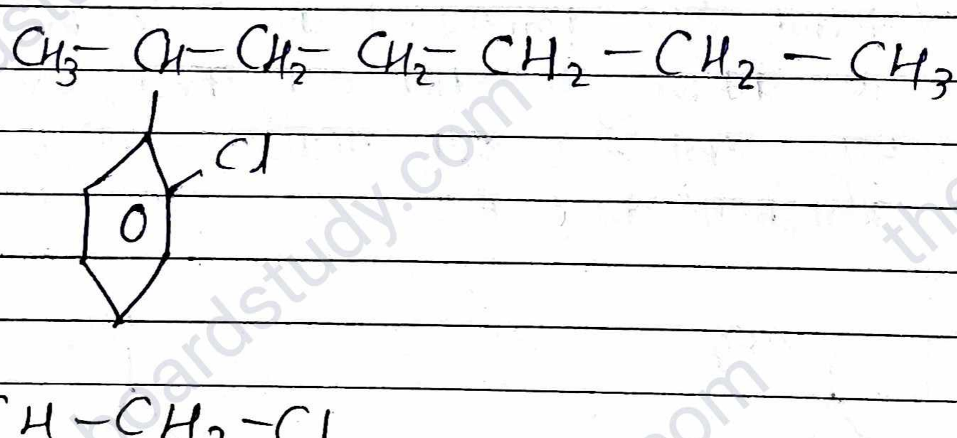
NCERT

1 - ब्रोमो - 4 द्वितीयक ब्यूटिल - 2 - मेथिलबेंजीन



NCERT

2 - (2 - क्लोरोफेनिल) हेप्टेन



$CH_2 = CH - CH_2 - Cl$

ऐलिल क्लोराइड / 3 - ब्रोमोप्रो - 1 - ईन

C.N. IUPAC

theboardstudy.com

$CH_2 = CH - Br$

वाइनिल / ब्रोमाइड ब्रोमोइथीन
CN IUPAC

$CH_2 Cl_2$

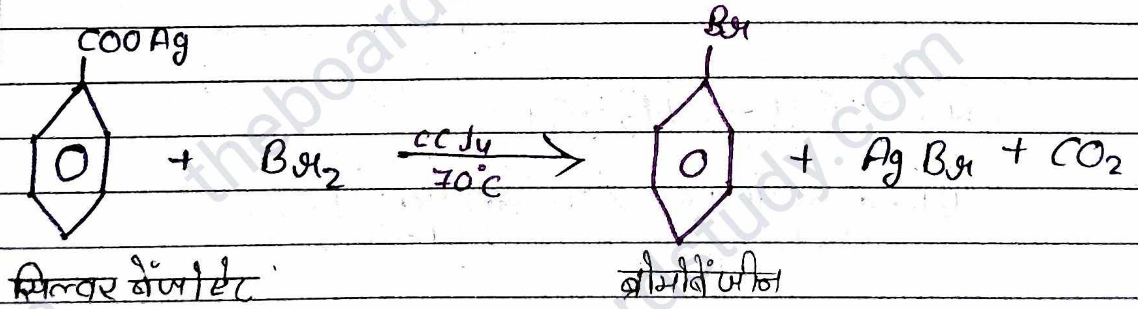
मेथिलीन क्लोराइड

1, 4 - डाइब्रोमोब्यूट -2- ईन

$Br - CH_2 - CH = CH - CH_2 - Br$

★ हैलोएल्केन्स तथा हैलोऐरीनों के बनने की विधियाँ

I ★ **हुंसडीकर अभिक्रिया :** ऐरोमैटिक कार्बोक्सिलिक अम्ल के सिल्वर लवण को अक्रीय विलायक जैसे - CCl_4 (कार्बन टेट्रा क्लोराइड) की उपस्थिति में 70°C पर ब्रोमीन के साथ गर्म करने पर ब्रोमोबेंजीन प्राप्त होता है। इस अभिक्रिया को "हुंसडीकर अभिक्रिया" कहते हैं।

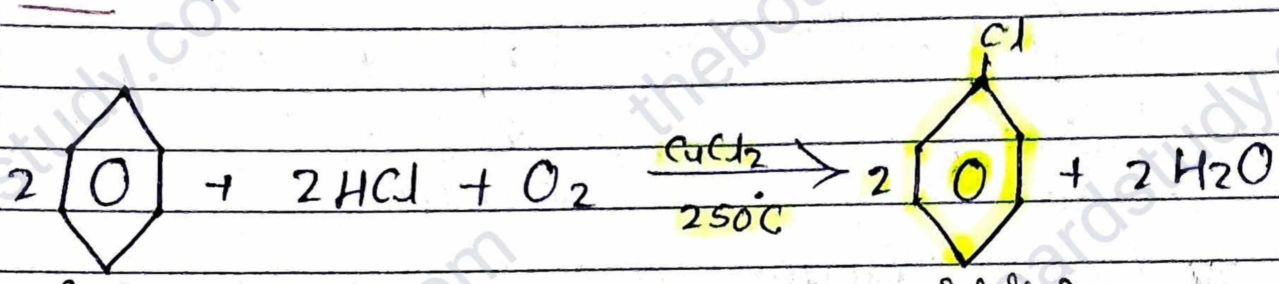


$$RCOOAg + Br_2 \xrightarrow[70^\circ C]{CCl_4} R-Br + AgBr + CO_2$$

II **रैशिग विधि :** बेंजीन वाष्प, वायु, एवं HCl गैसीय मिश्रण को 250°C ताप पर उत्प्रेरक $CuCl_2$ पर से प्रवाहित कराकर क्लोरोबेंजीन बनाया जाता है। इस विधि को रैशिग विधि कहते हैं।

∴ ($CuCl_2$ = क्यूपरिक क्लोराइड)

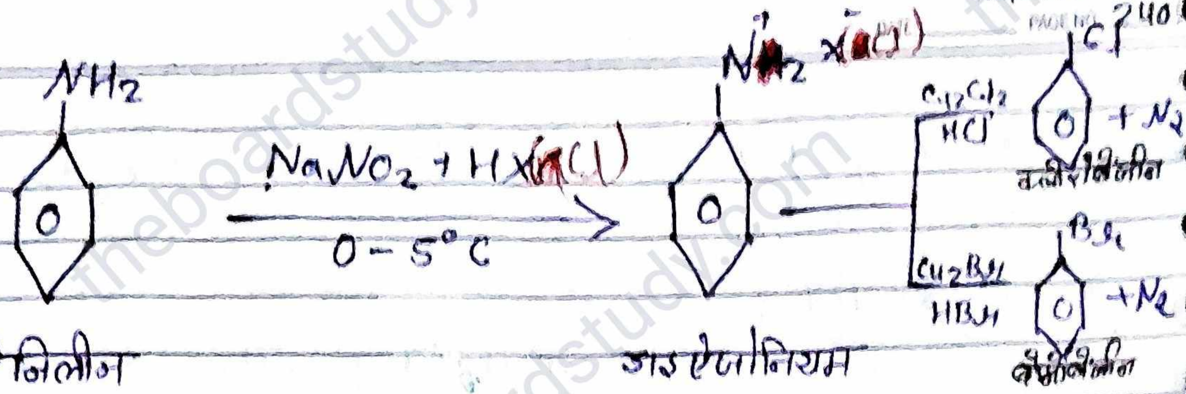
Note : यह विधि क्लोरोबेंजीन को बनाने की एक प्रयोगशाला विधि है।



बेंजीन → क्लोरोबेंजीन

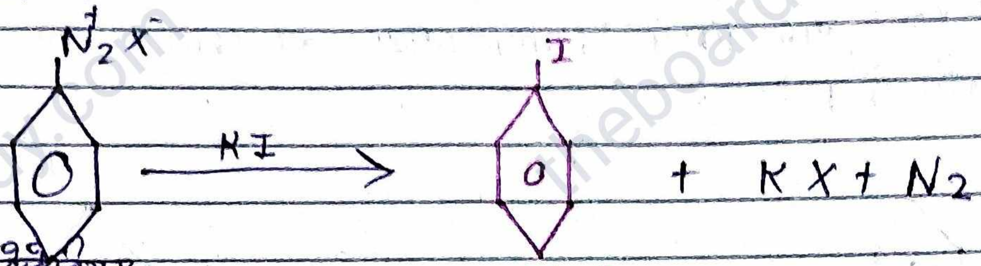
III **सेण्डमेयर अभिक्रिया :** जब ठण्डे जलीय खनिज अम्ल में घुली अथवा निलंबित किसी प्राथमिक ऐरोमैटिक ऐमिन (ऐनिलीन) को सोडियम नाइट्राइट के साथ अभिकृत किया जाता है, तो डाइऐजोनियम लवण बनते हैं। ताजा बने डाइऐजोनियम लवण तथा क्यूप्रस क्लोराइड तथा क्यूप्रस ब्रोमाइड के विलयन को मिलाने पर डाइऐजोनियम समूह Cl अथवा Br के द्वारा प्रतिस्थापित हो जाता है। जिससे क्लोरो अथवा ब्रोमोबेंजिन प्राप्त होता है। इसे सेण्डमेयर अभिक्रिया कहते हैं।

theboardstudy.com



ऐनिलीन — डाइऐजोनियम लवण

Note: आयडो-बेंजीन को बनाने के लिए डाइएजोनियम लवण को पोटेशियम आयोडाइड (KI) विलयन के साथ गर्म करते हैं।



डाइऐजोनियम लवण — आयोबेंजीन

IV हैलाइड विनियम :

(a) फिंकेल्स्टाइन अभिक्रिया ⇒ ऐल्कील क्लोराइड या ऐल्कील ब्रोमाइड की अभिक्रिया शुष्क ऐसीटोन की उपस्थिति में सोडियम आयोडाइड से करने पर ऐल्किल आयोडाइड प्राप्त होता है। इस अभिक्रिया को फिंकेल्स्टाइन अभिक्रिया कहते हैं।

$$R-X + NaI \xrightarrow{\text{शुष्क ऐसीटोन}} R-I + NaX$$

ऐल्किल हैलाइड (X = Cl or Br) — सोडियम आयोडाइड — ऐल्किल आयोडाइड

(b) स्वार्ट्स अभिक्रिया : ऐल्किल क्लोराइड या ऐल्किल ब्रोमाइड की अभिक्रिया धात्विक फ्लोराइड जैसे - AgF, Hg_2F_2, CoF_2, SbF_3 आदि के साथ करने पर ऐल्किल फ्लोराइड प्राप्त करने होते हैं। इस अभिक्रिया को स्वार्ट्स अभिक्रिया कहते हैं।

$$R-X + AgF \longrightarrow R-F + AgX$$

ऐल्किल हैलाइड (X = Cl या Br) → ऐल्किल फ्लोराइड

V ऐल्किनों से :

(A) ऐल्किन में हैलोजन अम्लों (HX) के योग से

हैलोजन अम्ल (HX) ऐल्किन के द्विबंध पर योग क्रिया से ऐल्किल हैलाइड बनते हैं।

$$>C=C< + HX \longrightarrow >\underset{H}{\underset{|}{C}}-\underset{X}{\underset{|}{C}}<$$

ऐल्किन (सममित) + हैलोजन अम्ल → ऐल्किल हैलाइड

① मार्कोनीकॉफ नियम : जब ऐल्किल असममित होता है, तब हैलोजन अम्ल का योग एल्किन में मार्कोनीकॉफ नियम के अनुसार होता है। इस नियम के अनुसार

"जब द्विबंध पर योग होता है, तो जुड़ने वाले अणु का ऋणात्मक भाग उस कार्बन परमाणु पर जुड़ता है, जिसपर हाइड्रोजन परमाणुओं की संख्या कम होती है।

उदा० -

$$CH_3-CH=CH_2 + HBr \xrightarrow{\text{मार्कोनीकॉफ}} CH_3-\underset{\underset{Br}{|}}{CH}-CH_3$$

प्रोपीन — 2-ब्रोमोप्रोपेन

प्रतिमार्कोनीकॉफ नियम या परऑक्साइड प्रभाव या खराश प्रभाव :

इस नियमानुसार के अनुसार हैलोजन अम्ल का योग मार्कोनीकॉफ नियम के विपरीत होता है। "जब द्विबंध पर योग होता है, तो जुड़ने वाले अणु का ऋणात्मक भाग उस कार्बन परमाणु पर जुड़ता है, जिसपर हाइड्रोजन परमाणुओं की संख्या अधिक होती है।

उदा० -

$$CH_3-CH=CH_2 + HBr \xrightarrow{\text{परऑक्साइड}} CH_3-CH_2-CH_2-Br$$

प्रोपीन — 1-ब्रोमोप्रोपेन

theboardstudy.com

(b) हैलोजन के योग से ⇒

ब्रोमीन को कार्बन टेट्रा-क्लोराइड विलायक के साथ किसी एल्किन में योग कराने पर विसिनल डाइ ब्रोमाइड प्राप्त होता है।

$$>C=C< + Br_2 \xrightarrow{CCl_4} >C(Br)-C(Br)<$$

एल्किन → विसिनल डाइ ब्रोमाइड

(ii) ऐल्कोहॉल से :

हैलोजन परमाणु द्वारा ऐल्कोहॉल के OH समूह का विस्थापन करने पर ऐल्किल हैलाइड बनते हैं। यह विस्थापन हैलोजन अम्लों (HX), फॉस्फोरस ट्राइ-हैलाइड, फॉस्फोरस पेंटा-हैलाइड तथा थायोनिल क्लोराइड के साथ किया जाता है।

$$R-OH + HX \xrightarrow{\text{निर्जल } ZnCl_2} R-X + H_2O$$

हैलोजन अम्ल → ऐल्किल हैलाइड

$$3R-OH + PX_3 \longrightarrow 3R-X + H_3PO_3$$ ★

फॉस्फोरस ट्राइहैलाइड → ऐल्किल हैलाइड, फॉस्फोरस अम्ल

$$R-OH + PX_5 \longrightarrow R-X + POX_3 + HX$$

ऐल्किल हैलाइड

NCERT

डार्जन अभिक्रिया :

$$R-OH + SOCl_2 \longrightarrow R-Cl + SO_2 + HCl$$

थायोनिल क्लोराइड — ऐल्किल क्लोराइड

भौतिक गुण

गलनांक तथा क्वथनांक :

गलनांक तथा क्वथनांक आण्विक द्रव्यमान में वृद्धि के साथ बढ़ते हैं, परंतु श्रृंखला बढ़ने के साथ कम होते हैं, क्योंकि आण्विक द्रव्यमान में वृद्धि के साथ वाण्डर वॉल आकर्षण बल बढ़ता है। श्रृंखला बढ़ने के साथ क्षेत्रफल कम होता है। जिसके कारण वाण्डर वॉल आकर्षण बल भी कम होता है।

उदा० –

① $CH_3F < CH_3Cl < CH_3Br < CH_3I$

② $CH_3Cl < C_2H_5Cl < C_3H_7Cl$

③ $CH_3-CH_2-CH_2-Br$

V

$CH_3-CH(Br)-CH_3$

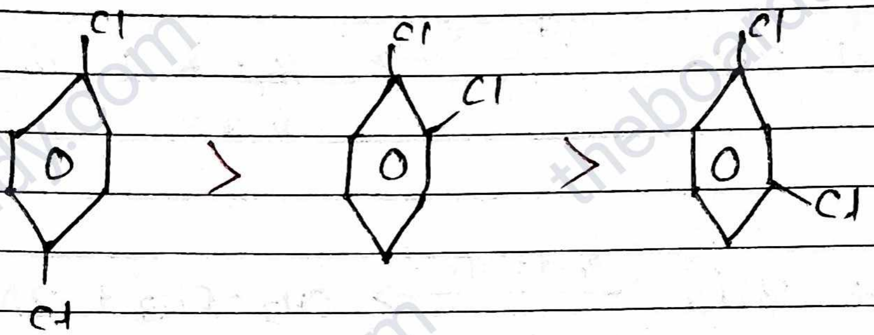
(5) $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-Cl$

$>$

$CH_3-\underset{\underset{Cl}{|}}{CH}-CH_2-CH_3$

$>$

$CH_3-\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{Cl}{|}}{C}}-CH_3$



p- डाइक्लोरोबेंजीन   o-डाइक्लोरोबेंजीन   m- डाइक्लोरोबेंजीन

कारण:

पेराडाइक्लोरोबेंजीन समावयवी का गलनांक आर्थो तथा पेरा तथा मेटा डाइक्लोरोबेंजीन समावयवी से अधिक होता है। इसका कारण यह है, कि पेरा समावयवी अधिक सममित होता है तथा क्रिस्टल जालक में अच्छी तरह व्यवस्थित रहता है।

विलेयता:

हैलोऐल्केन ध्रुवीय प्रकृति के होने के बावजूद अविलेय होते हैं, क्योंकि हैलोऐल्केन जल के साथ हाइड्रोजन बंध का निर्माण नहीं करते हैं।

theboardstudy.com

रासायनिक गुण

★★★★★ **वुर्ट्स अभिक्रिया :**

ऐल्किल हैलाइड (R–X) शुष्क ईथर की उपस्थिति में धात्विक सोडियम से क्रिया करके कार्बन की सम संख्या ऐल्केन बनाते हैं, जिसमें ऐल्किल हैलाइड के कार्बन परमाणुओं की संख्या के दो गुना कार्बन होते हैं। इस अभिक्रिया को वुर्ट्स अभिक्रिया कहते हैं।

$$2R-X + 2Na \xrightarrow{\text{शुष्क ईथर}} R-R + 2NaX$$

ऐल्किल हैलाइड — ऐल्केन

$$2CH_3Cl + 2Na \xrightarrow{\text{शुष्क ईथर}} CH_3-CH_3 + 2NaCl$$

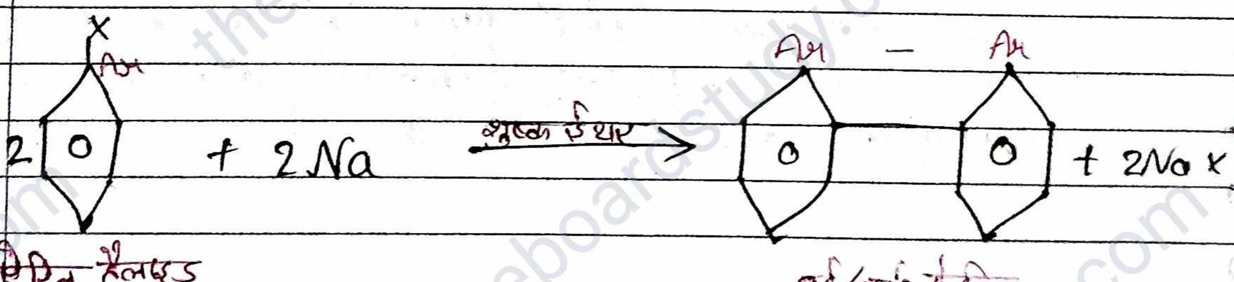
क्लोरोमेथेन / मेथिल क्लोराइड — एथेन

$$2C_2H_5Br + 2Na \xrightarrow{\text{शुष्क ईथर}} C_2H_5-C_2H_5 + 2NaBr$$

ब्रोमोमेथेन — ब्यूटेन

★ **फिटिंग अभिक्रिया :**

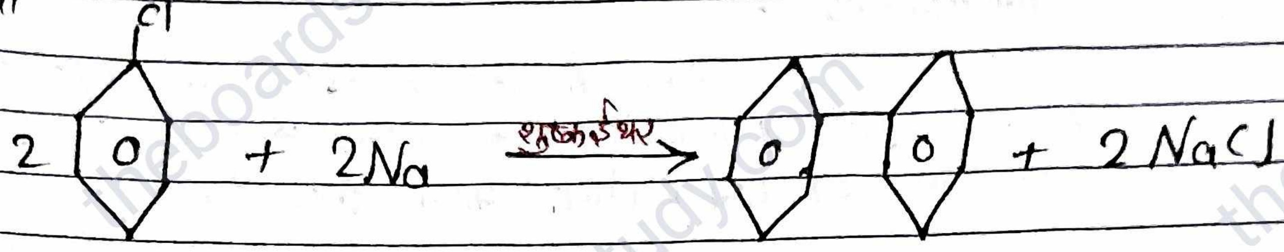
जब ऐरिल हैलाइड को शुष्क ईथर की उपस्थिति में सोडियम से अभिक्रिया करने पर डाई/बाई फेनिल बनता है। इस अभिक्रिया को कहते हैं।



ऐरिल हैलाइड — डाई/बाई फेनिल

theboardstudy.com

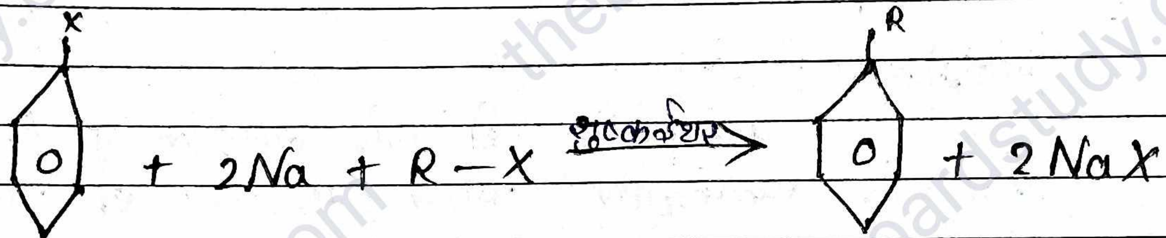
या



क्लोरोबेंजीन — डाई/बाई फेनिल

☆ **वुर्टज फिटिंग अभिक्रिया :**

ऐरिल हैलाइड तथा ऐल्किल हैलाइड को शुष्क ईथर की उपस्थिति में सोडियम से अभिक्रिया कराने पर ऐल्किल बेंजीन बनता है। इस अभिक्रिया को वुर्टज फिटिंग अभिक्रिया कहते हैं।



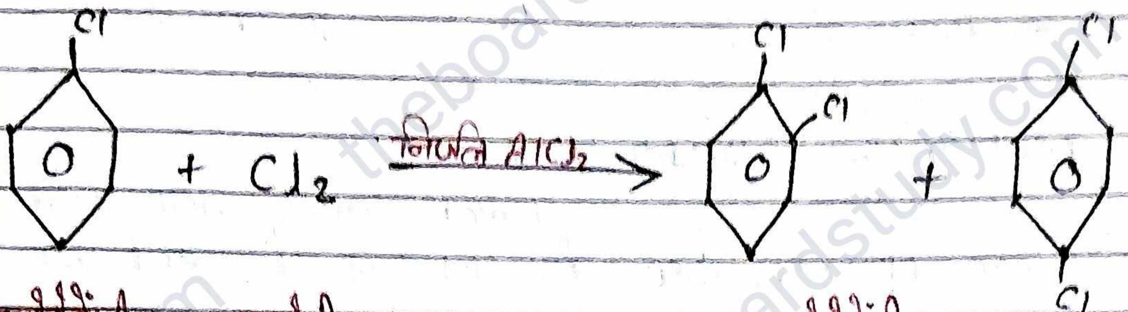
ऐरिल हैलाइड — ऐल्किल हैलाइड — ऐल्किल बेंजीन

$$Ar{-}X + R{-}X + 2Na \longrightarrow Ar{-}R + 2NaX$$

इलेक्ट्रोफिलिक (इलेक्ट्रॉनरागी) प्रतिस्थापन अभिक्रिया के प्रकार :

हैलोजीनीकरण :

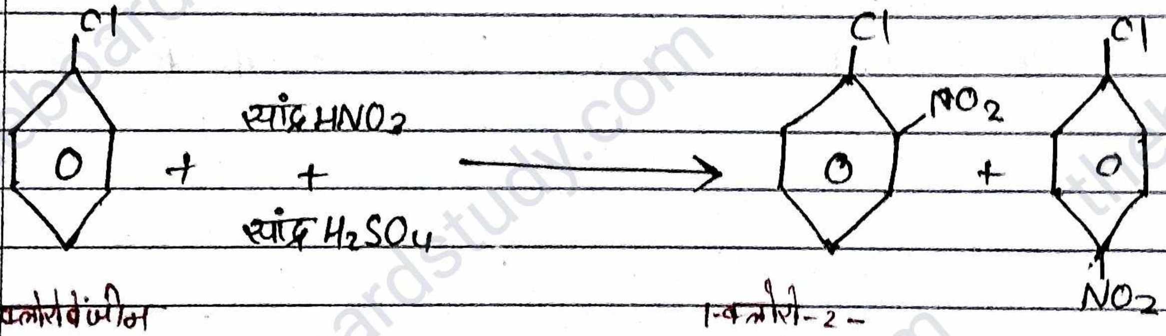
निर्जल $AlCl_3$ या $FeCl_3$ की उपस्थिति में Cl_2 द्वारा क्लोरोबेंजीन के हैलोजीनीकरण से आर्थो तथा पैरा डाइक्लोरोबेंजीन प्राप्त होते हैं।



क्लोरोबेंजीन   क्लोरीन   1, 2 डाइक्लोरोबेंजीन (अल्प)   1, 4 डाइक्लोरोबेंजीन (मुख्य)

नाइट्रीकरण :

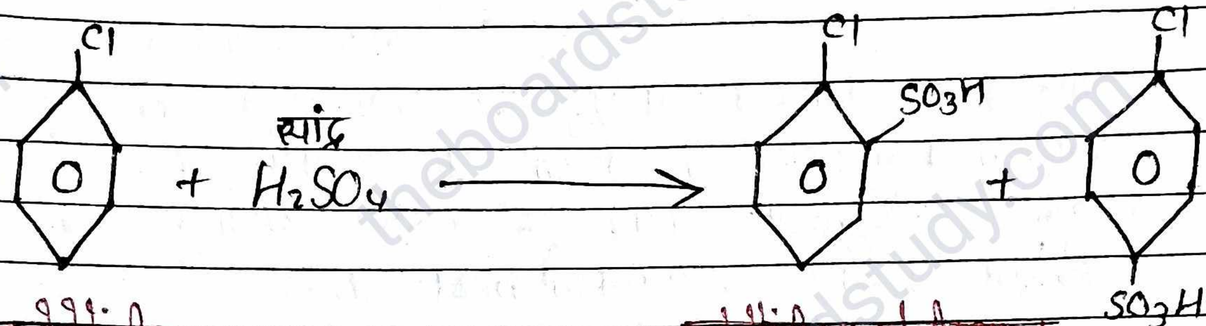
क्लोरोबेंजीन के सांद्र नाइट्रीकरण (HNO_3) तथा सांद्र सल्फ्यूरिक अम्ल (H_2SO_4) से अभिक्रिया करने पर 1-क्लोरो-2-नाइट्रोबेंजीन तथा 1-क्लोरो-4-नाइट्रोबेंजीन प्राप्त होता है।



क्लोरोबेंजीन   1-क्लोरो-2-नाइट्रोबेंजीन (अल्प)   1-क्लोरो-4-नाइट्रोबेंजीन (मुख्य)

सल्फोनीकरण :

सांद्र सल्फ्यूरिक अम्ल (H_2SO_4) द्वारा सल्फोनीकरण से ऑर्थो तथा पैरा क्लोरोबेंजीन सल्फोनीक ~~ब~~ अम्ल बनते हैं।



क्लोरोबेंजीन

2-क्लोरोबेंजीनसल्फोनीकअम्ल (अल्प)

4-क्लोरोबेंजीनसल्फोनिक अम्ल (मुख्य)

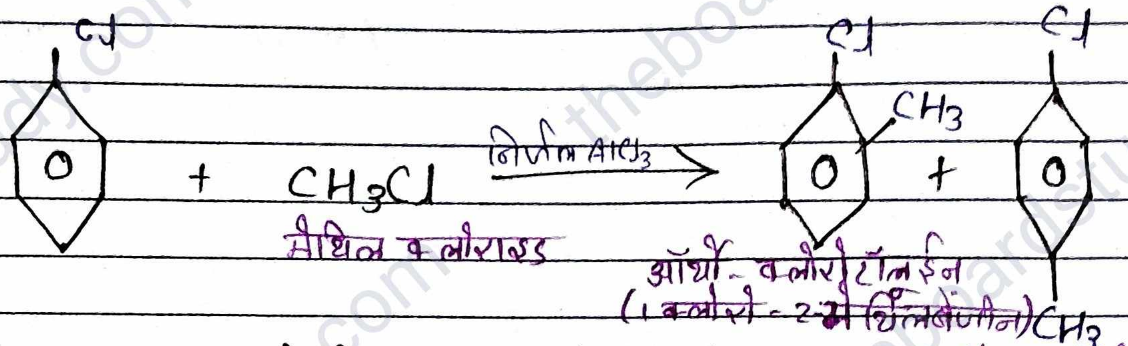
theboardstudy.com

फ्रिडल क्रॉफ्ट अभिक्रिया :-

यह अभिक्रिया दो प्रकार से होती है —

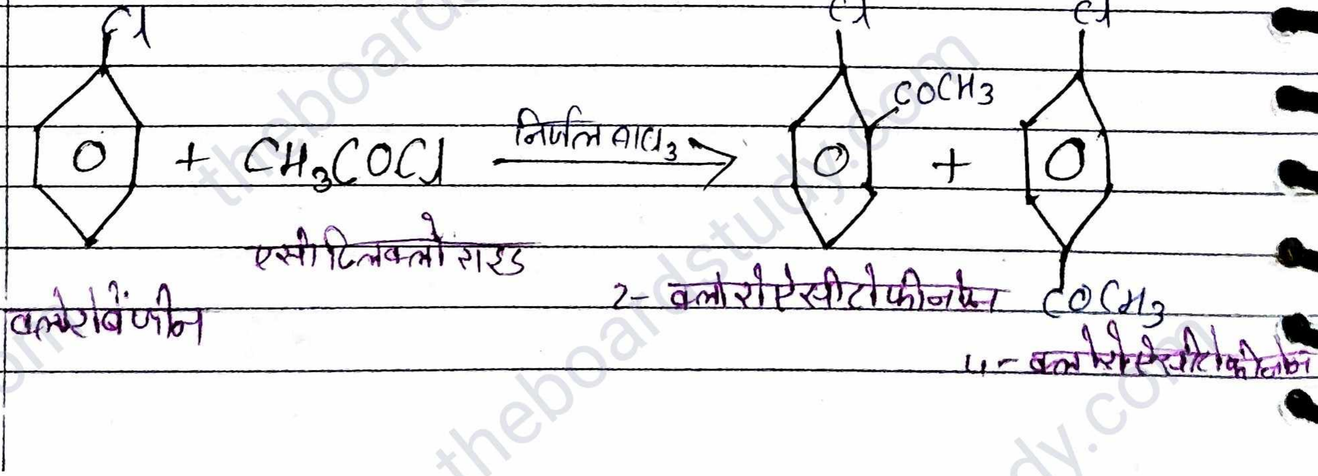
1. **फ्रिडल क्रॉफ्ट एल्किलीकरण :**

जब क्लोरोबेंजीन की अभिक्रिया निर्जल $AlCl_3$ की उपस्थिति में मेथिल क्लोराइड से करने पर आर्थो तथा पैरा-क्लोरो टॉलूईन बनते हैं। इस अभिक्रिया को फ्रिडल क्रॉफ्ट एल्किलीकरण कहते हैं।



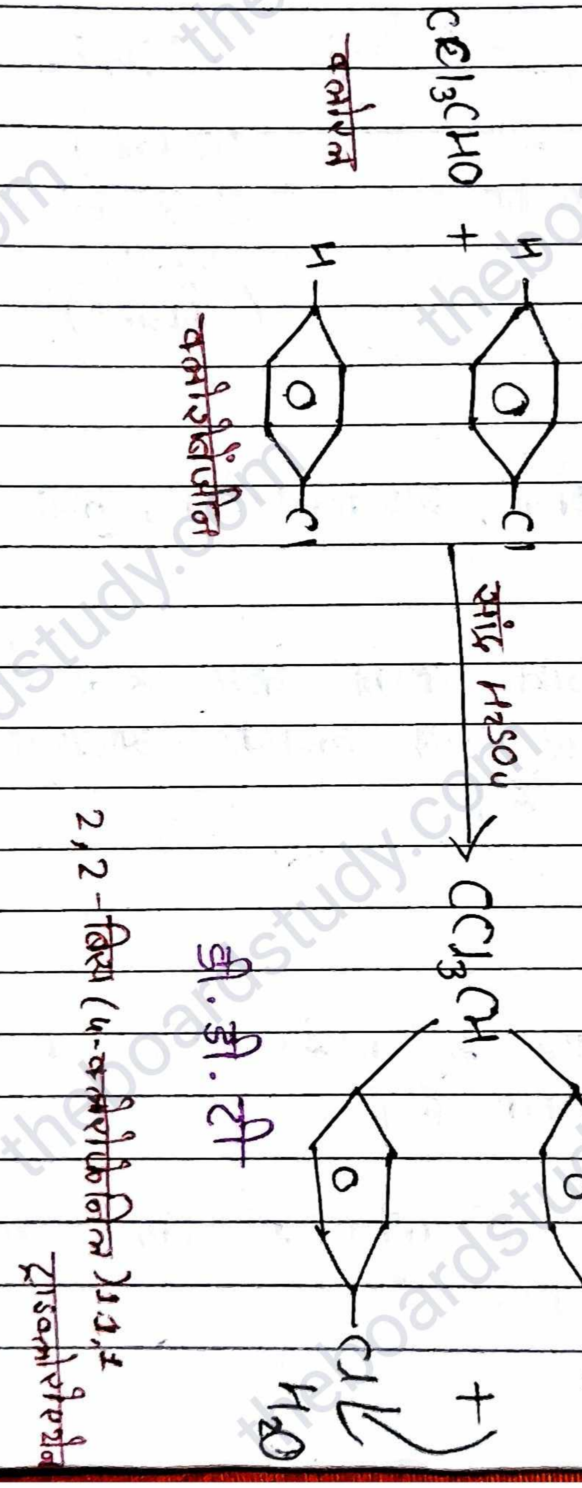
2. **फ्रिडल क्रॉफ्ट ऐसीलीकरण / ऐसीटिलीकरण :**

जब क्लोरोबेंजीन की अभिक्रिया निर्जल $AlCl_3$ की उपस्थिति में एसीटिल क्लोराइड CH_3Cl से करने पर ऑर्थो तथा पैरा क्लोरो ऐसीटोफिनोन बनते हैं। इस अभिक्रिया को फ्रिडल क्रॉफ्ट ऐसीटिलीकरण अभिक्रिया कहते हैं।



डी. डी. टी
(डाइक्लोरो डाइफेनिल ट्राइक्लोरोएथेन)

जब क्लोरल (CCl_3CHO) को सांद्र सल्फ्यूरिक अम्ल की उपस्थिति में दो अणु क्लोरोबेंजीन के साथ संघनित करते हैं, तो डी. डी. टी अर्थात् डाइक्लोरो डाइफेनिल ट्राइक्लोरोएथेन बनता है। यह एक शक्तिशाली कीटनाशी है।



theboardstudy.com

फ्रीऑन (फ्रीऑन - 12)

ऐंटीमोनी पेंटाक्लोराइड ($SbCl_5$) की उपस्थिति में कार्बन टेट्राक्लोराइड (CCl_4) एवं ऐंटीमोनी ट्राइफ्लोराइड (SbF_3) की अभिक्रिया से फ्रीऑन अर्थात् डाइक्लोरो डाइफ्लोरो मेथेन बनता है।

$$3CCl_4 + 2SbF_3 \xrightarrow{SbCl_5} 3CCl_2F_2 + 2SbCl_3$$

कार्बन टेट्राक्लोराइड — ऐंटीमोनी ट्राइफ्लोराइड — डाइक्लोरो डाइफ्लोरो मेथेन (रासायनिक नाम) (फ्रीऑन)

गुण :

यह एक विषैला, अज्वलनशील, तथा अक्रीय पदार्थ है।

इसका क्वथनांक काफी कम होता है, जिससे कमरे के ताप पर दाब लगाकर आसानी से द्रवित करलिया जाता है।

उपयोग :

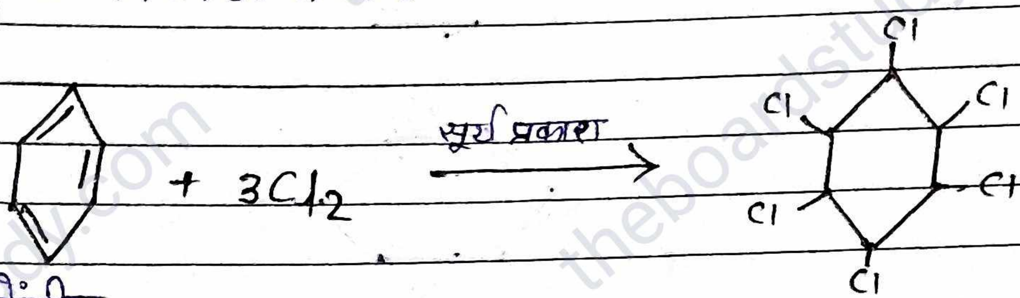
यह रेफ्रिजरेटर में कूलिंग एजेंट के रूप में उपयोग किया जाता है।

यह ऐरोसॉल व फॉम में नोदक के रूप में प्रयुक्त किया जाता है।

श्री B.H.C या (गैमेक्सेन)

[$C_6H_6Cl_6$] 6,6,6 या लिंडेन (लिण्डेन)

बेंजीन को क्लोरीन (Cl_2) के साथ सूर्य प्रकाश की उपस्थिति में अभिक्रिया कराने पर B.H.C (बेंजीन हेक्साक्लोराइड) बनता है। इसे 6,6,6 या लिण्डेन या गैमेक्सेन या 1,2,3,4,5,6 हेक्साक्लोरोसाइक्लोहेक्सेन



बेंजीन

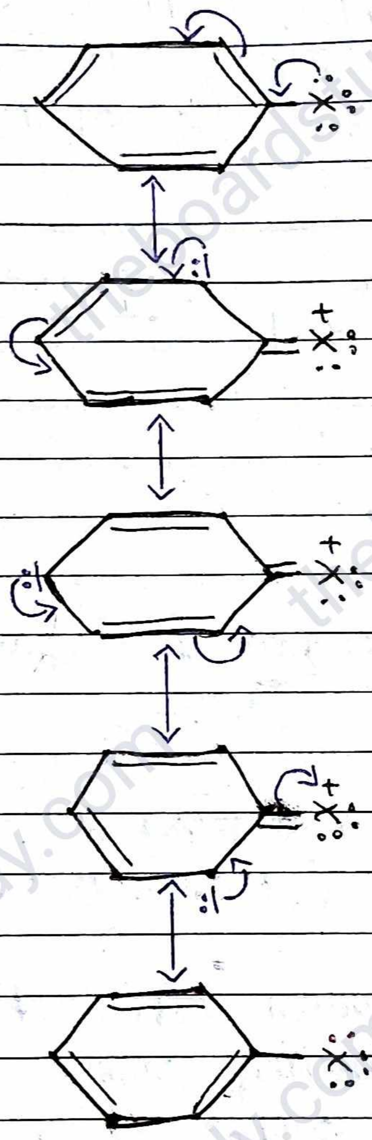
1,2,3,4,5,6 हेक्साक्लोरोसाइक्लोहेक्सेन
B.H.C

उपयोग :
यह कृषि में कीटनाशी के रूप में उपयोगी है।

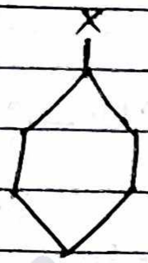
हैलोएल्केन (एल्किल हैलाइड) की तुलना में हैलोएरीन (एरील हैलाइड) कम क्रियाशील होती हैं, क्यों?

एल्किल हैलाइड की अपेक्षा एरील हैलाइड में हैलोजन परमाणु नाभिक के साथ दृढ़ता से जुड़ा रहता है। इसलिए ये कम क्रियाशील होते हैं। जिसके मुख्य कारण दो हैं —

1. <u>अनुनाद प्रभाव</u> : ऐरील हैलाइड की कम क्रियाशीलता का कारण अनुनाद है, जिसके कारण C – X बंध में द्विबंध जैसे गुण आ जाते हैं, C – X बंध की लंबाई कम हो जाती है। अर्थात् हैलोजन (X) कार्बन से अधिक दृढ़ता से जुड़ जाता है। अतः हैलोजन (X) का प्रतिस्थापन कठिन हो जाता है।



2. C−X बंध की संकरण में भिन्नता : हैलोएरीन में C−X बंध sp^2 संकरित होता है तथा हैलोएल्केन में C−X बंध sp^3 संकरित होता है। sp^2 संकरण में s% अधिक होता है जिससे कार्बन परमाणु की विद्युत ऋणात्मकता बढ़ जाती है, जिसके कारण हैलोजन (X) नाभिक से दृढ़ता से बने रहते हैं।



R − X

हैलोएरीन (sp^2) संकरण

हैलोएल्केन (sp^3) संकरण

नाभिकस्नेही या नाभिकरागी प्रतिस्थापन अभिक्रिया [NSR]

ऐल्किल हैलाइडों में नाभिकस्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रिया की क्रियाविधि S_N1 तथा S_N2 से होती है।

कार्बनिक यौगिक (ऐल्किल हैलाइड) के किसी परमाणु या नाभिकस्नेही (हैलोजन) का अन्य नाभिकस्नेही समूह के द्वारा प्रतिस्थापन नाभिकस्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रिया कहलाती है।

$$\overset{\delta+}{R} - \overset{\delta-}{X} + Nu^{-}: \longrightarrow R-Nu + X^{-}$$

एल्किल हैलाइड — नाभिक स्नेही — उत्पाद — हैलाइड आयन

I. S_N1 या एक अणुक क्रियाविधि :

$$CH_3-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-Br + OH^{-} \longrightarrow CH_3-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-OH + Br^{-}$$

तृतीयक ब्यूटिल ब्रोमाइड — हाइड्रोक्साइड — तृतीयक ब्यूटिल एल्कोहॉल — ब्रोमाइड आयन

यह अभिक्रिया दो चरणों में पूर्ण होती है। पहले पद में एल्किल हैलाइड (R–X) बंध का विदलन (वियोजन) होता है और कार्बोकैटायन बनता है। यह अभिक्रिया मंद गति से होती है तथा उत्क्रमणीय है।

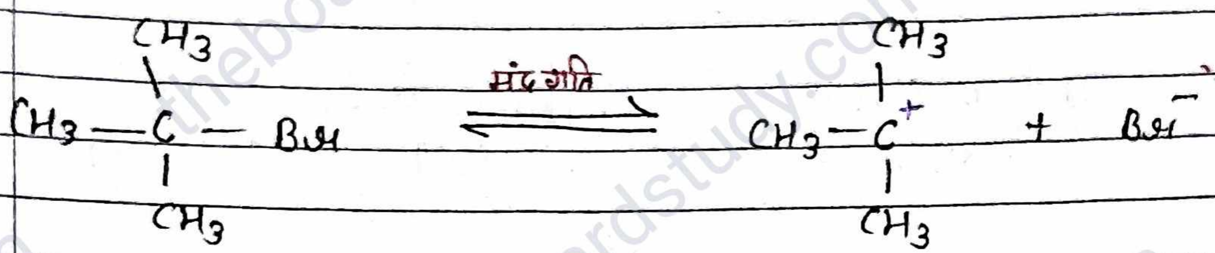
द्वितीय पद में कार्बोकैटायन नाभिक स्नेही अभिकर्मक से शीघ्रता से क्रिया करके उत्पाद बनता है। अभिक्रिया की दर प्रारंभिक पद पर निर्भर करती है। इस पद पर केवल एक अणु भाग लेता है अर्थात् यह प्रथम कोटि की अभिक्रिया होती है। इसलिए इसे S_N1 अभिक्रिया ~~होती है~~ कहा जाता है।

एल्किल हैलाइड की क्रियाशीलता का क्रम (S_N1 के माध्यम से)

बेंजिल हैलाइड > एलिल हैलाइड > $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$

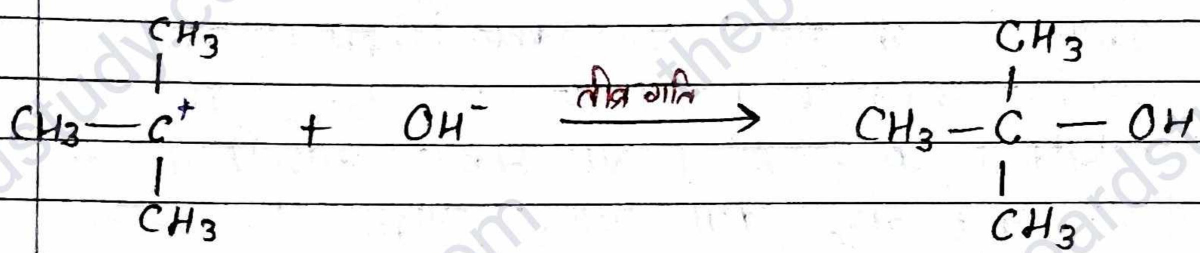
theboardstudy.com

प्रथम पद



तृतीयक ब्यूटिल ब्रोमाइड — तृतीयक ब्यूटिल कार्बोकैटायन

द्वितीय पद



तृतीयक ब्यूटिल कार्बोकैटायन — तृतीयक ब्यूटिल ऐल्कोहॉल

Note :

① यह अभिक्रिया प्रोटिक विलायक जैसे जल, ऐल्कोहॉल, ऐसीटिक अम्ल आदि की उपस्थिति में तीव्र गति से होती है।

② यह अभिक्रिया रेसिमीकरण के द्वारा होती है।

③ इस अभिक्रिया में तृतीयक ऐल्किल हैलाइड

theboardstudy.com

सबसे अधिक क्रियाशील होता है तथा ऐल्किल हैलाइड की क्रियाशीलता का क्रम निम्नानुसार होगा —

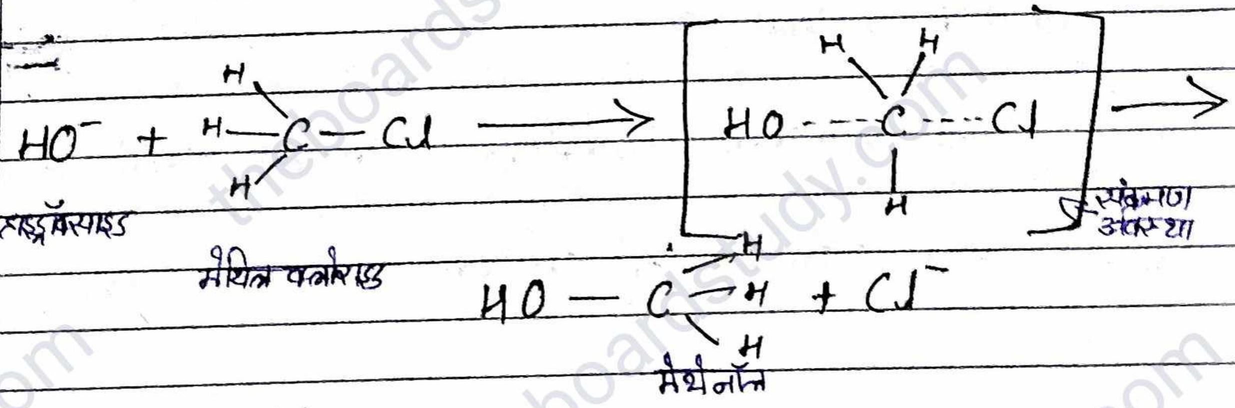
तृतीयक ऐल्किल हैलाइड (3°) > द्वितीयक ऐ. है. (2°) > प्राथमिक ऐ. है. (1°)

II. SN2 या द्वि अणुक अभिक्रिया :

नाभिकस्नेही प्रतिस्थापन — इस विधि में नाभिकस्नेही अभिक्रिया एक ही पद में संपन्न होती है, जिसके फलस्वरूप एक संक्रमण संकुल बनता है, जो शीघ्र ही अपघटित होकर ऐल्कोहॉल में परिवर्तित हो जाता है और हैलाइड आयन मुक्त करता है। इस क्रिया में दो अणु भाग लेकर संक्रमण अवस्था का निर्माण करते हैं। इसलिए इसे SN2 द्वि अणुक अभिक्रिया कहते हैं। इस प्रकार अभिक्रिया की दर दोनों अणु तथा आयन सांद्रता पर निर्भर करती है। इसलिए यह द्वितीय कोटि की अभिक्रिया कहलाती है।

$$CH_3Cl + OH^- \longrightarrow CH_3OH + Cl^-$$

मेथिल क्लोराइड   हाइड्रॉक्साइड आयन   मेथेनॉल



Note :

① यह अभिक्रिया ध्रुवीय विलायक में धीमी गति से होती है।

② इस अभिक्रिया में विन्यास का पूर्णतयः प्रतिपन होता है।

③ इस अभिक्रिया में प्राथमिक ऐल्किल हैलाइड सबसे अधिक क्रियाशील होता है तथा ऐल्किल हैलाइड की क्रियाशीलता का क्रम निम्नानुसार होगा। —

प्राथमिक ऐल्किल हैलाइड (1°) > द्वितीयक ऐ. है. (2°) > तृतीयक ऐ. है. (3°)

SN1 तथा SN2 अभिक्रिया में अंतर :—

	SN1	SN2
1.	इसमें रेसिमीकरण होता है।	इसमें विन्यास का पूर्णतयः प्रतिपन होता है।
2.	इनकी क्रियाशीलता का क्रम ऐल्किल हैलाइड $3° > 2° > 1°$ होता है।	इनकी क्रियाशीलता का क्रम ऐल्किल हैलाइड $1° > 2° > 3°$ होता है।
3.	यह प्रथम कोटि की अभिक्रिया है।	यह द्वितीय कोटी की अभिक्रिया है।

$CHCl_3$ - क्लोरोफॉर्म (C.N.) , ट्राई क्लोरो मेथेन (IUPAC)

4.	यह दो पदों में सम्पन्न होती है।	यह एक पद में सम्पन्न होती है।
5.	इनका वेग ध्रुवीय विलायकों में बढ़ता है।	इनका वेग ध्रुवीय विलायकों में घटता है।
6.	नाभिक स्नेही की सांद्रता इनके वेग को प्रभावित नहीं करती है।	इनका वेग एल्किल हैलाइड और नाभिक स्नेही दोनों की सांद्रता पर निर्भर करता है।

क्लोरोफॉर्म

क्लोरोफॉर्म की निम्नलिखित क्रियाएँ समीकरण सहित समझाइए।

1. **ऑक्सीकरण :** वायु में क्लोरोफॉर्म को खुला छोड़ने पर उसका ऑक्सीकरण होकर एक विषैली गैस फॉस्जीन ($COCl_2$) या कार्बोनिल क्लोराइड बनती है।

$$\underset{\text{क्लोरोफॉर्म}}{2CHCl_3} + O_2 \xrightarrow{\text{सूर्य प्रकाश}} \underset{\substack{\text{फॉसजीन गैस} \\ \text{(कार्बोनिल क्लोराइड)} \\ \text{(रासायनिक नाम)}}}{2COCl_2} + 2HCl$$

Note : क्लोरोफॉर्म का ऑक्सीकरण रोकने के लिए इसे नीले या गहरे भूरे रंग की बोतल में मुँह तक भर-कर रखा जाता है। साथ ही इसमें थोड़ा एथिल एल्कोहॉल (एथेनॉल) भी मिला दिया जाता है, जिससे फॉसजीन

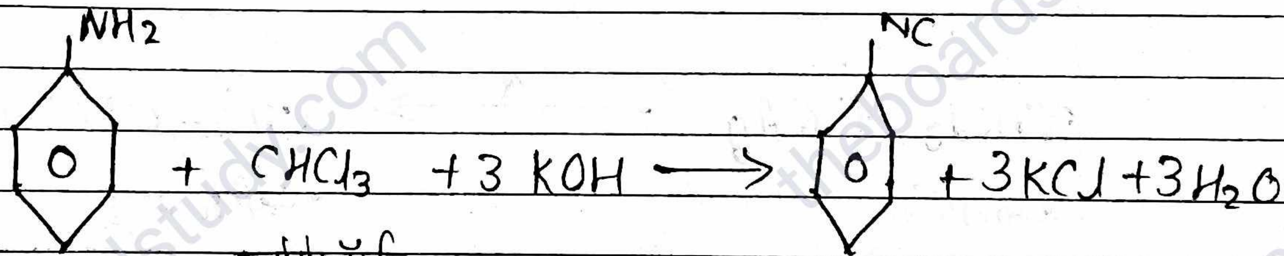
गैस अभिक्रिया करके ऐथिल कार्बोनेट में बदल जाता है।

$$2C_2H_5OH + COCl_2 \longrightarrow (C_2H_5)_2CO_3 + 2HCl$$

ऐथिल ऐल्कोहॉल (एथेनॉल) — ऐथिल कार्बोनेट

2. **कार्बिल ऐमीन अभिक्रिया:**

क्लोरोफॉर्म को प्राथमिक ऐमीन (ऐनिलीन) तथा ऐल्कोहॉली कास्टिक पोटाश (KOH) के साथ गर्म करने पर एक तीव्र दुर्गंधयुक्त विषैला पदार्थ फेनिल आइसोसाइनाइड बनता है। इस अभिक्रिया कार्बिल ऐमीन अभिक्रिया कहते हैं।



ऐनिलीन — क्लोरोफॉर्म — फेनिल आइसोसाइनाइड

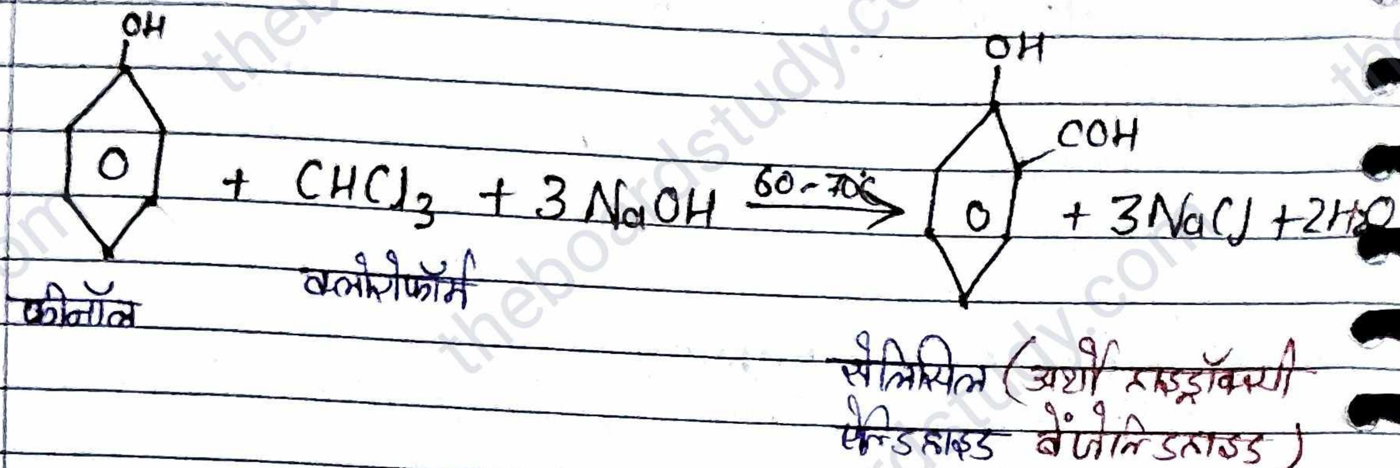
(VIQ) Note: इस अभिक्रिया से प्राथमिक ऐमीन का परीक्षण किया जाता है।

3. राइमर-टीमन अभिक्रिया:

क्लोरोफॉर्म को सांद्र NaOH और फीनॉल के साथ 60-70°C तक गर्म करने

theboardstudy.com

पर सैलिसिल ऐल्डिहाइड बनता है। इस अभिक्रिया को राइमर - टीमन अभिक्रिया कहते हैं।



4. क्लोरोफॉर्म की अभिक्रिया रजत चूर्ण के साथ :

क्लोरोफॉर्म को रजत चूर्ण (Ag) के साथ उच्च ताप पर गर्म करने पर शुद्ध ऐसीटिलीन (एथाइन) गैस बनती है।

$$2CHCl_3 + 6Ag \xrightarrow{\Delta} CH \equiv CH + 6AgCl$$

क्लोरोफॉर्म, रजत चूर्ण → ऐसीटिलीन (C_2H_2)

5. क्लोरोफॉर्म की अभिक्रिया नाइट्रिक अम्ल के साथ : [क्लोरोफॉर्म का नाइट्रीकरण] :

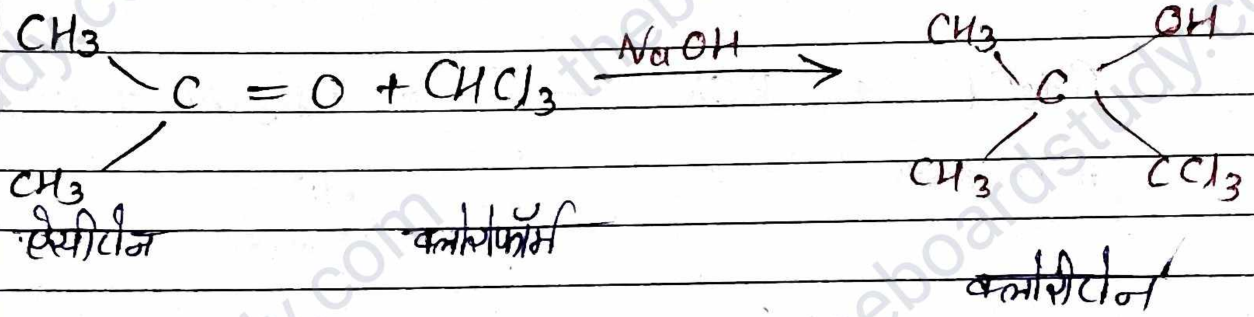
क्लोरोफॉर्म सांद्र नाइट्रिक अम्ल (HNO_3) से क्रिया करके नाइट्रोक्लोरोफॉर्म (क्लोरोपिक्रिन) नामक विषैली गैस बनाता है, जिसे युद्ध में आँसू गैस के रूप में प्रयुक्त किया जाता है।

रासायनिक नाम → नाइट्रोक्लोरोफॉर्म

$$\underset{\text{क्लोरोफॉर्म}}{CHCl_3} + \underset{\text{नाइट्रिक अम्ल}}{\overset{\text{सांद्र}}{HNO_3}} \longrightarrow \underset{\text{क्लोरोपिक्रिन}}{CCl_3NO_2} + H_2O$$

6. क्लोरोफॉर्म की अभिक्रिया एसिटोन के साथ :

क्लोरोफॉर्म क्षार की उपस्थिति में एसिटोन के साथ संघनित होकर एक तीव्र निंद्राकारी क्लोरीटोन बनाता है। क्लोरीटोन को नींद्र की गोलियों में उपयोग किया जाता है।



theboardstudy.com

एल्किल हैलाइड की अभिक्रिया KCN (पोटैशियम साइनाइट) के साथ

जब एल्किल हैलाइड KCN के साथ अभिक्रिया करता है, तो एल्किल साइनाइट बनता है

$$R-X + KCN \longrightarrow RCN + KX$$

एल्किल हैलाइड | पोटैशियम साइनाइड | एल्किल साइनाइड

उदा० -

$$CH_3Cl + KCN \longrightarrow CH_3CN + KCl$$

मेथिल क्लोराइड | मेथिल साइनाइट

एल्किल हैलाइड की अभिक्रिया AgCN (सिल्वर साइनाइट) के साथ

जब एल्किल हैलाइड AgCN के साथ क्रिया करता है, तो एल्किल आइसोसाइनाइड बनता है।

$$R-X + AgCN \longrightarrow RNC + AgX$$

एल्किल हैलाइड | सिल्वर साइनाइड | एल्किल आइसोसाइनाइड

— टॉलुईन

उदा० —

$$CH_3Cl + AgCN \longrightarrow CH_3NC + AgCl$$

मेथिल क्लोराइड → मेथिल आइसोसायनाइड

Note :

ऐल्किल हैलाइड की अभिक्रिया RCN से कराने पर सायनाइड प्राप्त होता है, जबकि AgCN से कराने पर आइसोसायनाइड प्राप्त होता है, क्योंकि RCN एक आयनिक यौगिक है तथा AgCN एक सहसंयोजी यौगिक है।

ऐल्किल हैलाइड की अभिक्रिया पोटैशियम नाइट्राइट (KNO_2) के साथ

जब ऐल्किल हैलाइड पोटैशियम नाइट्राइड के साथ अभिक्रिया करता है, तो ऐल्किल नाइट्राइट बनता है।

$$R-X + K-O-N=O \longrightarrow R-O-N=O + KX$$

ऐल्किल हैलाइड + पोटैशियम नाइट्राइट → ऐल्किल नाइट्राइड

उदा० -

$CH_3Cl + K-O-N=O \longrightarrow CH_3-O-N=O + KCl$

मेथिल क्लोराइड | पोटैशियम नाइट्राइट | मेथिल नाइट्राइट

ऐल्किल हैलाइड की अभिक्रिया $AgNO_2$ (सिल्वर नाइट्राइट) के साथ

जब ऐल्किल हैलाइड $AgNO_2$ के साथ क्रिया करता है, तो नाइट्रोऐल्केन बनता है।

$R-X + AgNO_2 \longrightarrow RNO_2 + AgX$

ऐल्किल हैलाइड | सिल्वर नाइट्राइट | नाइट्रोऐल्केन

उदा० -

$CH_3Cl + AgNO_2 \longrightarrow CH_3NO_2 + AgCl$

मेथिल क्लोराइड | सिल्वर नाइट्राइट | नाइट्रोमेथेन

theboardstudy.com

विलोपन अभिक्रिया / विहाइड्रोहैलोजनीकरण अभिक्रिया या सैटजैफ का नियम

जब किसी ऐल्किल हैलाइड को KOH के ऐल्कोहॉल में बने विलयन के साथ गर्म किया जाता है, तब इसमें से हाइड्रोजनहैलाइड (HX) का एक अणु निकल जाता है और ऐल्किन बनता है। इस प्रकार की अभिक्रिया को विलोपन या विहाइड्रोहैलोजनीकरण अभिक्रिया कहते हैं।

$$CH_3CH_2Br + alc.\,KOH \xrightarrow{\Delta} CH_2=CH_2 + KBr + H_2O$$

एथिल ब्रोमाइड → एथिन

सैटजैफ का नियम : यदि किसी ऐल्किल हैलाइड में एक से अधिक प्रकार के β हाइड्रोजन हों, तो ऐल्किनों का मिश्रण प्राप्त होता है, और मुख्य उत्पाद के रूप में वह ऐल्किन प्राप्त होती है, जो सबसे अधिक कार्बन-कार्बन द्विबंध से प्रतिस्थापित होती है। इसे सैटजैफ का नियम कहते हैं।

$$\underset{\beta}{CH_3}-\underset{\underset{Br}{|}}{\overset{\alpha}{CH}}-\overset{\beta}{CH_2}-CH_3 \xrightarrow[\Delta]{alc.\,KOH}$$

2-ब्रोमोब्यूटेन

→ $CH_3-CH=CH-CH_3 + KBr + H_2O$ ब्यूट-2-ईन (मुख्य)

→ $CH_2=CH-CH_2-CH_3 + KBr + H_2O$ ब्यूट-1-ईन (गौण)

theboardstudy.com

Que: निम्न अभिक्रियाओं में "A", "B", "C", "D" को पहचानिए।

$$CH_3CH_2Br + aq.KOH \xrightarrow{-KBr} 'A' \xrightarrow[-CaCl_2,\ -(HCOO)_2Ca,\ -H_2O]{CaOCl_2} 'B' \xrightarrow[-6AgCl]{Ag} 'C' \xrightarrow{H^+,\ Hg^{2+}} 'D'$$

A = CH_3CH_2OH एथेनॉल

B = $CHCl_3$ क्लोरोफॉर्म

C = $CH \equiv CH$ एसीटिलीन

D = CH_3CHO एसिटैल्डिहाइड

$$CH_3CH_2Br + aq.KOH \longrightarrow CH_3CH_2OH \xrightarrow[-CaCl_2,\ -(HCOO)_2Ca,\ -H_2O]{CaOCl_2} CHCl_3$$

$$CHCl_3 \xrightarrow[-6AgCl]{Ag} CH \equiv CH \xrightarrow[Hg^{2+}]{H^+} CH_3CHO$$

theboardstudy.com