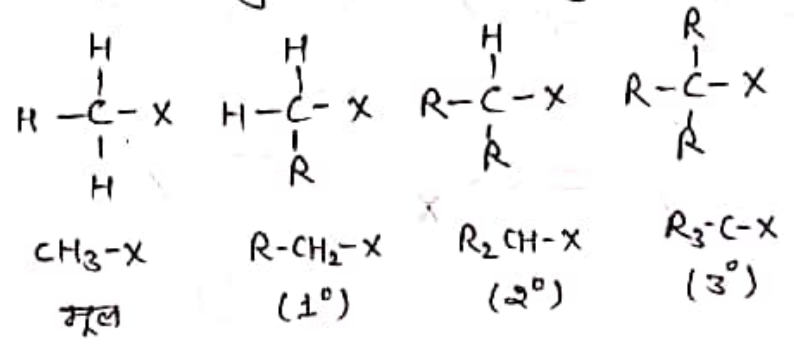


Halogen derivative organic compounds in Nature -

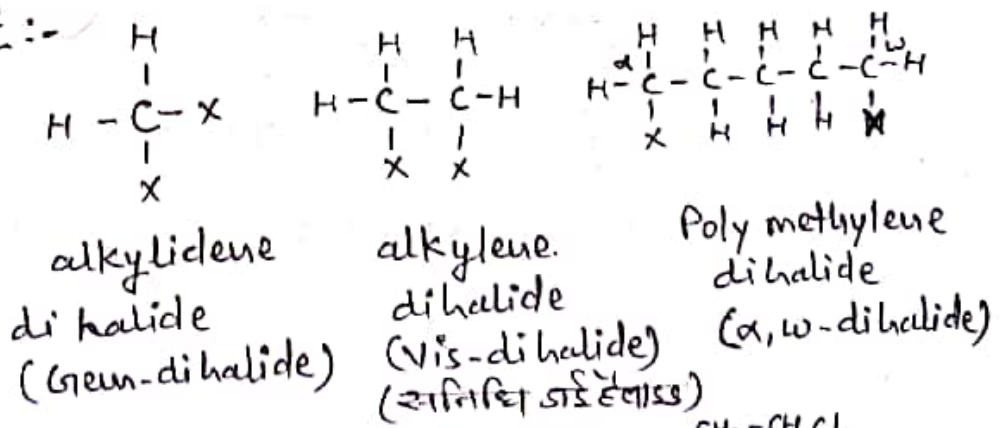
चिकित्सात्मक उपयोगी :- क्लोरोफ्लोरोकार्बोन्स (Cl-युक्त प्रतिजैविक) (Tribicide, आंत्र प्पार)
 Thyroxine Hormon. (Iodine) : Goiter
 Chloroquine (मलेरिया), Halothane (मिथेन)

वर्गीकरण : (A) हैलोजन परमाणु (X) की खाणानुसार -

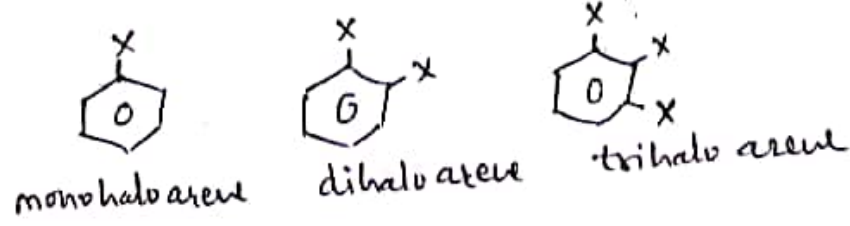
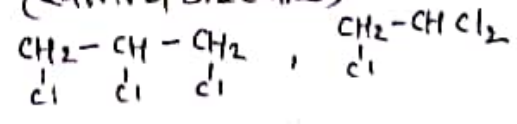
i/ mono halo alkane -



ii/ Di halo alkane :-



iii/ Tri halo alkane : $CHCl_3$,

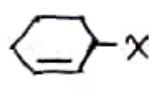


ⓑ $C_{sp^3}-X$ बंध युक्त हैलोजन योजिक :

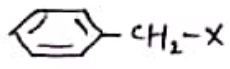
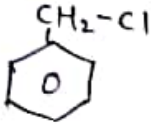
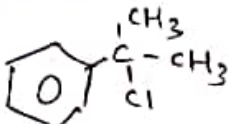
i/ alkyl halide (haloalkane) : $[R-X]$

सामान्य सूत्र : $C_n H_{2n+2} X$

प्रकार : CH_3X CH_3-CH_2-X $(CH_3)_2CH-X$ $(CH_3)_3C-X$
 1° प्राथमिक 2° द्वितीयक 3° तृतीयक

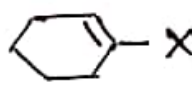
ii/ allylic halide : $[>C=C-C-X]$ 

Ex: $CH_2=CH-CH_2-Cl$ propylid chloride.

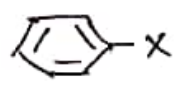
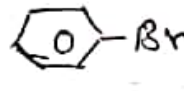
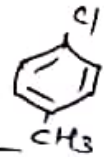
iii/ Benzyllic halide : $[C_6H_5-CH_2-X]$ 
 

Ⓒ $C_{sp^2}-X$ बंध युक्त हैलोजन योजिक :

i/ Vinyllic halide (Vinyl halide) :-

$>C=C-X$ $[>C=C-X]$,  $CH_2=CH-Cl$
 वाइनिल क्लोराइड

ii/ Aryl halide (Aryl halide) :-

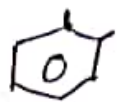

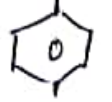
C_6H_5-X   

Naming of R-X & Ar-X :-

common/trivial method : alkyl + halide
 aryl + halide.

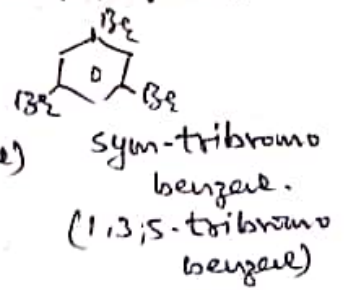
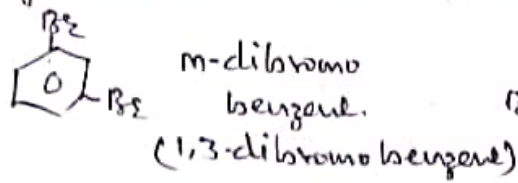
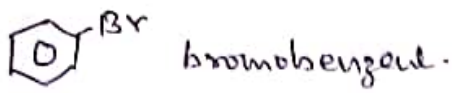
Note : Types of \textcircled{R} groups -

$C-C-C-C$ n-alkyl $C-C-C$ isoalkyl $C-C-C$ neoalkyl $C-C-C$ t-alkyl.

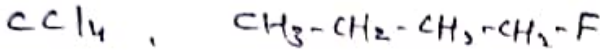
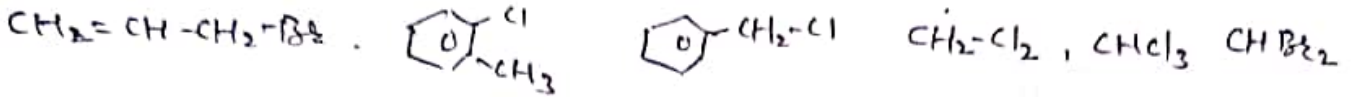
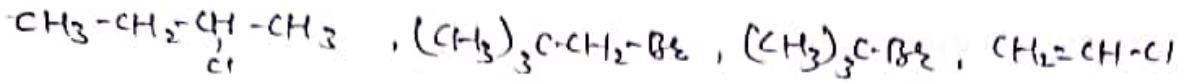
$C-C-C$ s-alkyl  ortho  meta  para

IUPAC : $CH_3-CH_2-CH_2-Br$ n-propyl bromide (1-bromopropane)
 $CH_3-CH(Cl)-CH_3$ iso propyl chloride. (2-chloropropane)

$\text{CH}_3-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{Cl}$ iso butyl chloride (1-chloro-2-methyl propane) (2)



oth. ex: $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{Cl}$, $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{Br})-\text{CH}_3$, $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Cl}$



Nature of C-X Bond :-

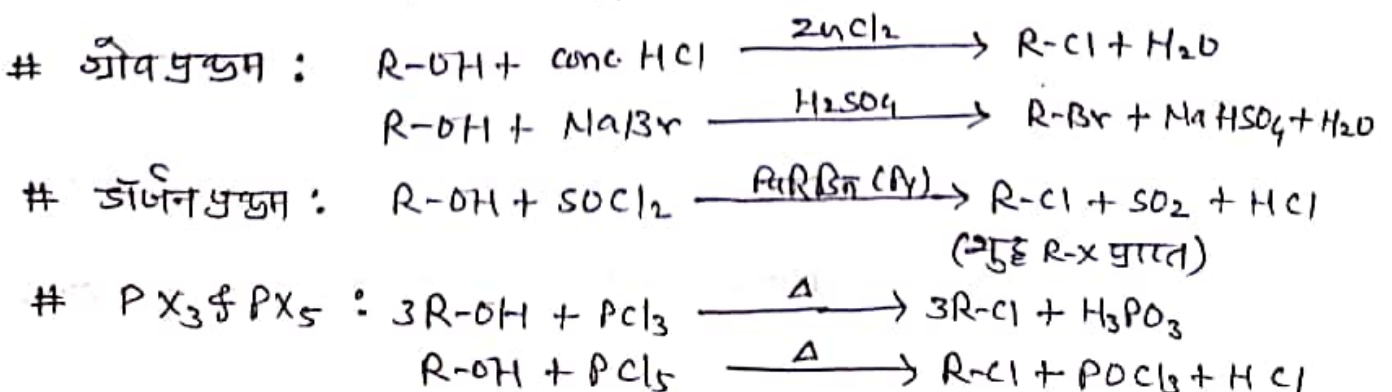


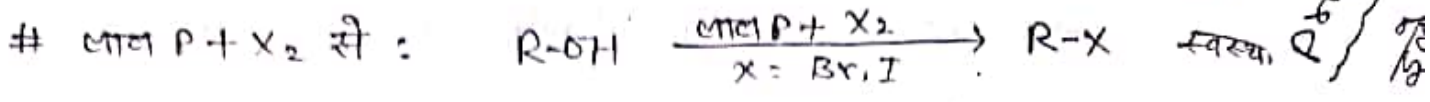
- \Rightarrow R-X में C-X बंध कार्बन की sp^3 संकरित कक्षक तथा हैलोजन के p_z कक्षक के मध्य सिग्मा (σ) अतिव्यापन से बना होता है। सहसंयोजी बंध है।
- \Rightarrow X की EN $>$ C की EN अतः बंधित sp X की ओर विस्थापित
- \Rightarrow C-X बंध में ध्रुवता उत्पन्न होती है $[\text{>C} \rightarrow \text{X}]$ $[\text{>C}^{+\delta} - \text{X}^{-\delta}]$
- \Rightarrow R-X की ध्रुवीयता का क्रम : $\text{R-F} > \text{R-Cl} > \text{R-Br} > \text{R-I}$
- \Rightarrow R-X ध्रुवीय प्रकृति के कारण S_N के प्रति उच्च क्रियाशील होते हैं।

Preparations of R-X :-

- a/ ~~alkane~~ alcohol (R-OH) से -
- b/ alkane (R-H) से -
- c/ alkene से -
- d/ Halogen. विनिमय द्वारा -
- e/ others -

a/ alcohol (R-OH) से R-X :-

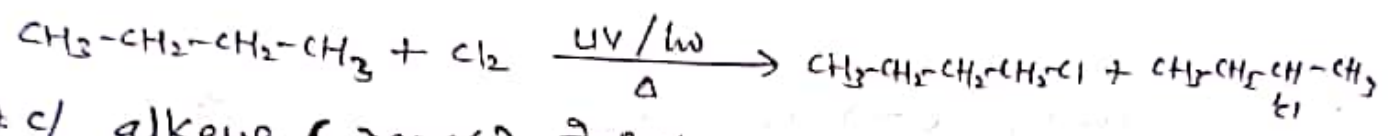
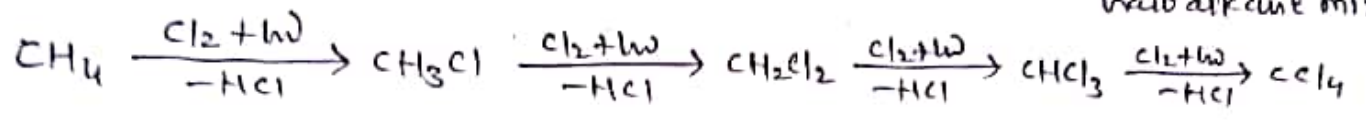




Note: जर्जन प्रक्रिया से R-Br (अस्थायी SOBr₂) लोगो प्राप्त नहीं होते हैं।
R-I (अस्थायी SOI₂)

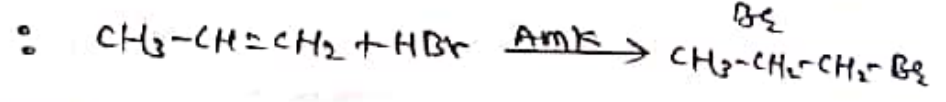
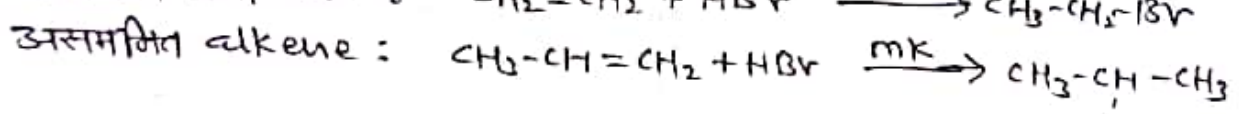
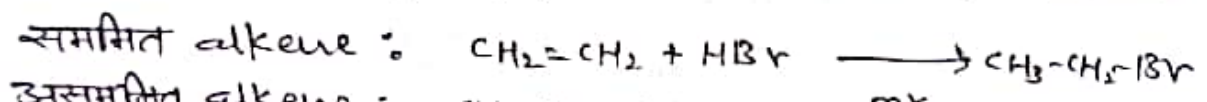
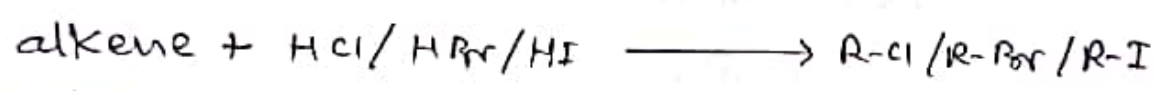
b/ alkane (R-H) से R-X :

मुक्त मूलक हेलोजनीकरण : $alkane + X_2 \xrightarrow{hv} \text{mono/poly haloalkane mix}$

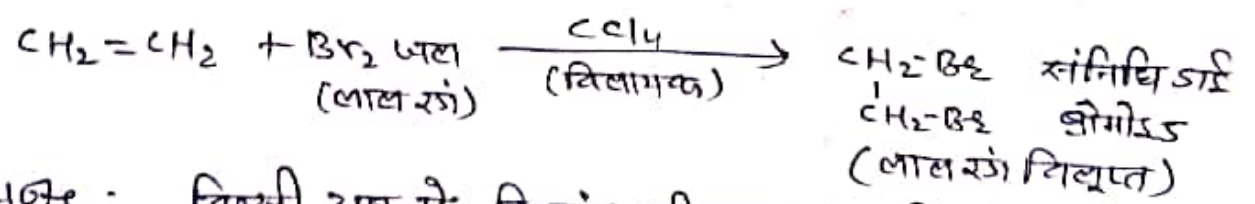


c/ alkene (>C=C<) से R-X :

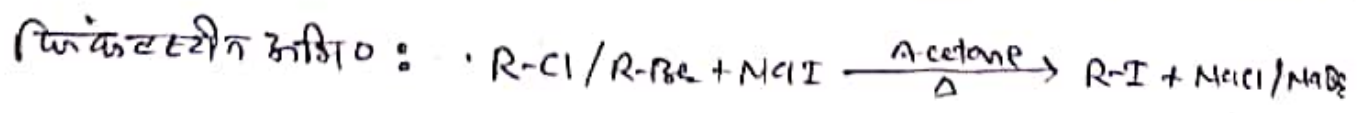
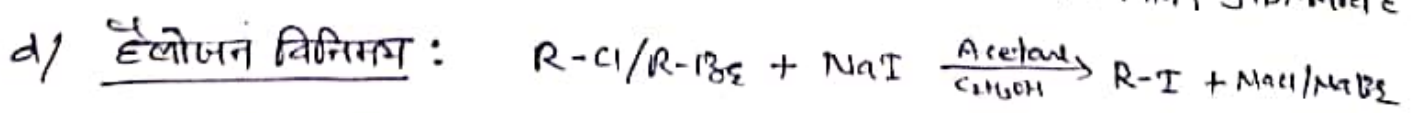
HX का संयोजन या योगज -



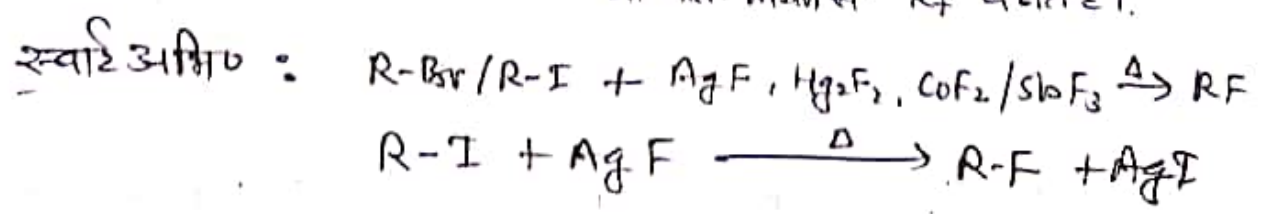
X₂ का संयोजन -



Note: किसी अणु में द्विबंध की पहचान करने में उपरोक्त प्रयोग-विधि है

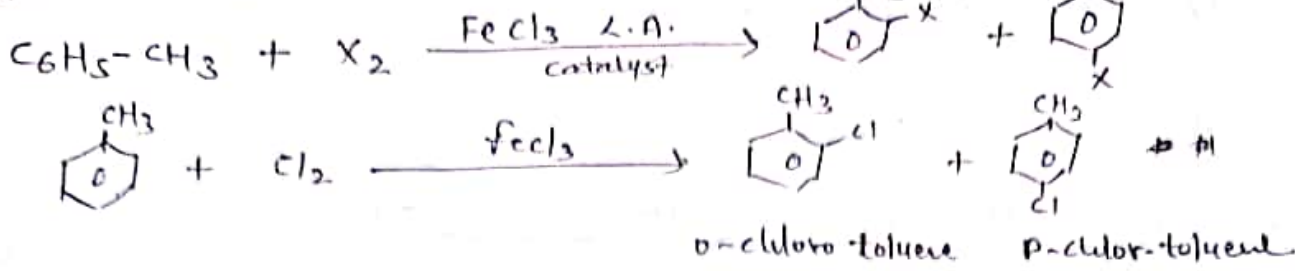


Note: NaCl/NaBr, Acetone में अविलेय हैं ppt ↓ ला जाते। निम्न से Rf बचते हैं।

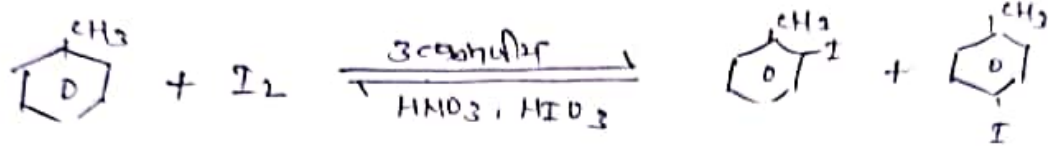


Preparation of Haloarene:

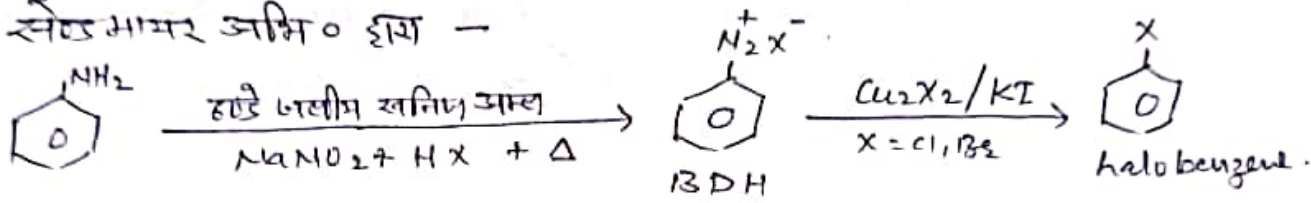
1/ इलेक्ट्रोनि प्रतिक्रियापन इंग (SE) -



Note: o & p समावसी के MP में बर्भात अंतर होने से सरलता से पृथक्



2/ स्नेहमात्र अभि. इंग -



Properties:

(A) Physical -

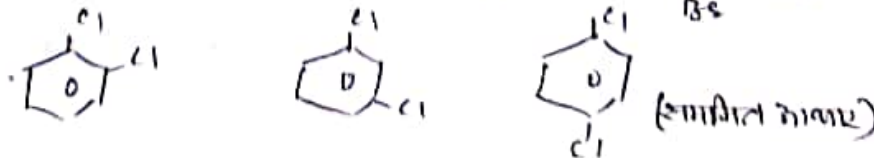
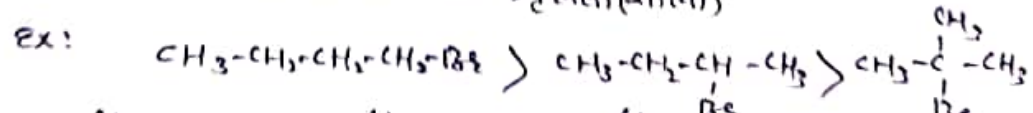
अवस्था - R = CH₃-Cl, CH₃-Br, C₂H₅Cl, CF₂Cl₂ ⇒ gas
उच्चतर R-X ⇒ Liquid/Solid.

प्रकृति - ध्रुवीय

बस्यतांक - संजत HC से R-X के BP उच्च (प्रबल अंतर्गुण, बस)

BP का क्रम: R-I > R-Br > R-Cl > R-F

समावसी R-X का BP ∝ $\frac{1}{\text{प्रमाणता (आकार)}}$



BP क्रमज समात, सरल P अव का o fm से उच्च MP

घातत्व -

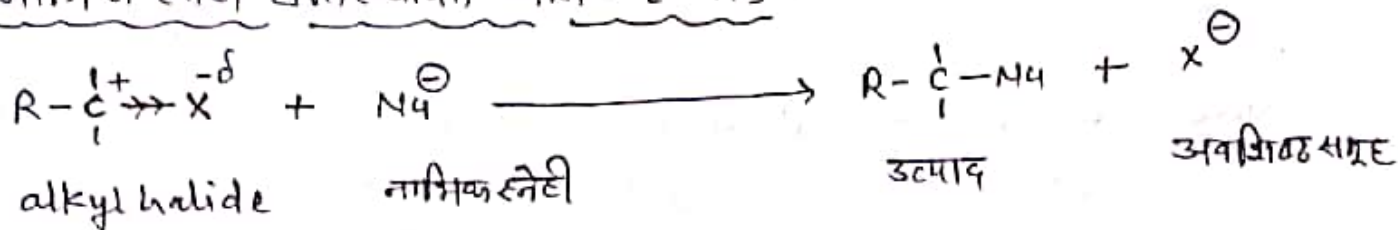
विलेयता - जल में अल्प विलेय (न्यून जलमोहन क्षमता), R-X-H₂O का < H-bond कार्बनिक विलायकों में विलेयता

(8) Chemical properties:

R-X की अभिक्रियाशीलता →

- i/ नाभिक स्नेही प्रतिस्थापन अभि०
- ii/ विलोपन अभि०
- iii/ धातुओं से अभि०

i/ नाभिक स्नेही प्रतिस्थापन अभि० [S_N] -



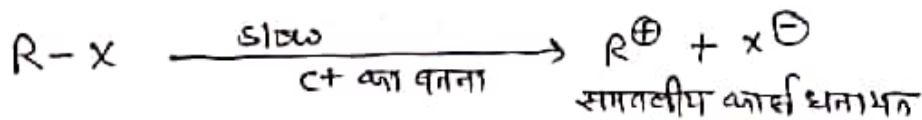
[Nu[⊖] ⇒ OH⁻, H₂O, R-O⁻, I⁻, NH₃, R-NH₂, C≡N⁻, N≡C⁻, N₃⁻, R-COO⁻ (अम्लीय Nu[⊖] ⇒ CN, NO₂ के Nu[⊖] केन्द्र मुक्त)]

Types of S_N :- (a) S_N¹ (b) S_N²

(a) S_N¹ द्वि-अणुक नाभिक स्नेही प्रतिस्थापन अभि० :

- ⇒ प्रथम कोटि अलग गति की क्षमता, दो चरणों में पूर्ण होती है।
- ⇒ सामान्यतया ध्रुवीय प्रोटिक विलायक - जल, CH₃OH, CH₃COOH की उपस्थिति में संभव होती है।
- ⇒ प्रथम चरण : मंद गति, उत्कृष्टतम तथा C-X बंध के विभाजन विदलन से कार्ब धनायन का निर्माण होता है। यह वेग निर्धारक चरण है।

[C⁺ का स्थायित्व ∝ R-X से C⁺ बनने का वेग]

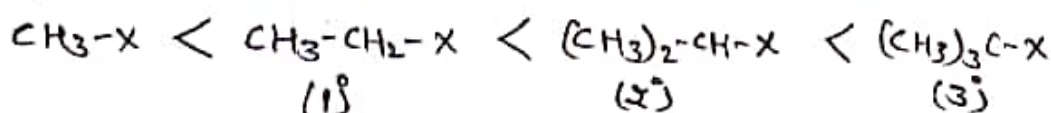


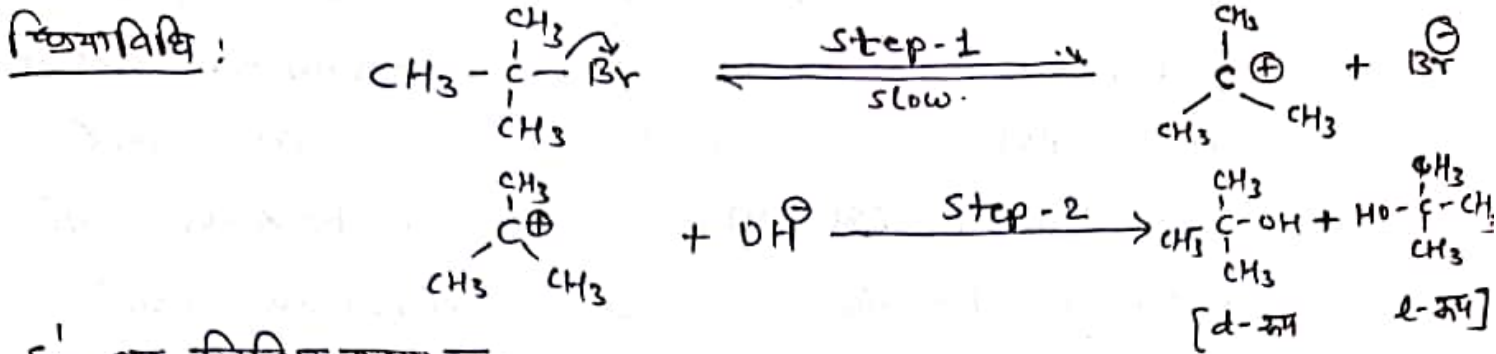
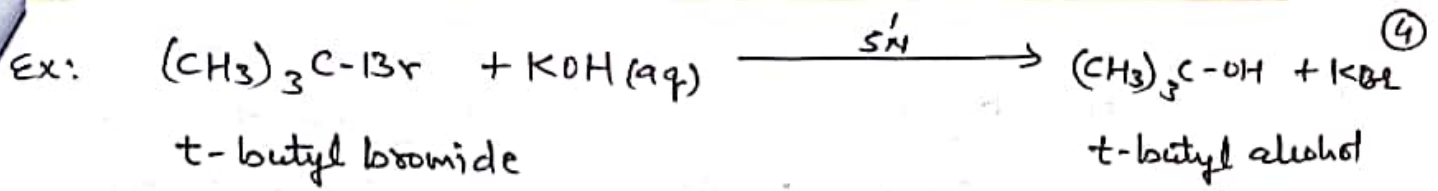
अभि० वेग ∝ [R-X] अतः कोटि = 1

- ⇒ द्वितीय चरण : समतलीय C⁺ पर Nu[⊖] का आक्रमण व तृतीय गति से होता है एवं उत्पाद प्राप्त होगा।

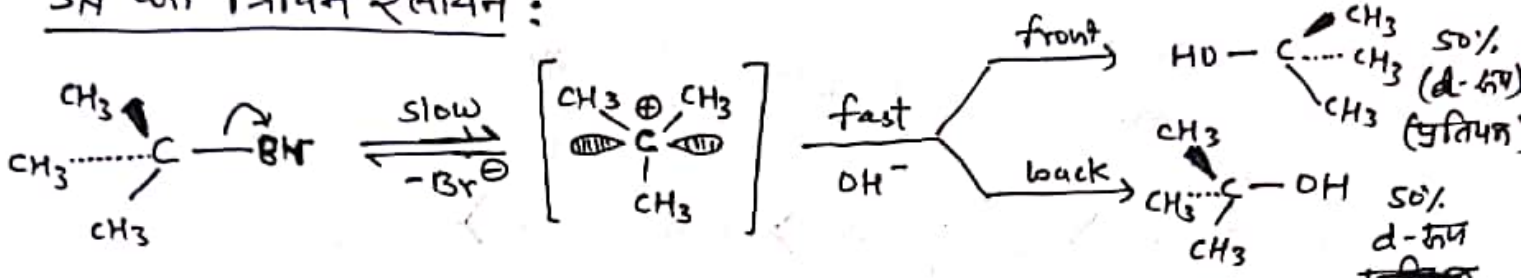
यदि R-X प्रकाशिक सक्रिय तो प्राप्य उत्पाद ऐसे मिश्रण (dl)

⇒ S_N¹ के प्रति R-X की क्रियाशीलता का क्रम :





S_N1 का त्रिविम रसायन:



Note: 50% प्रतिपत्त (l-रूप) तथा 50% प्रतिपत्त (d-रूप) का मिश्रण dल या रेसैमिक मिश्रण कहलाता है। (पुल ध्रुवन धूर्ति = 0)

(b) S_N2 द्विअणुक नाभिक स्तेही परिव्यापन अभि०:

⇒ द्वितीय कोटि की बल जतिधीन्यालयन, एक ही पद में पूर्ण होती है।

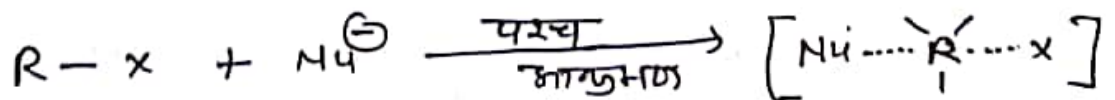
⇒ अभि० की दर $\propto [R-X][Nu^-]$

⇒ अभि० के दौरान को परिव्यनाएँ -

i/ पश्च आकुमण - आकुमणकारी प्रबल Nu^- , R-X के

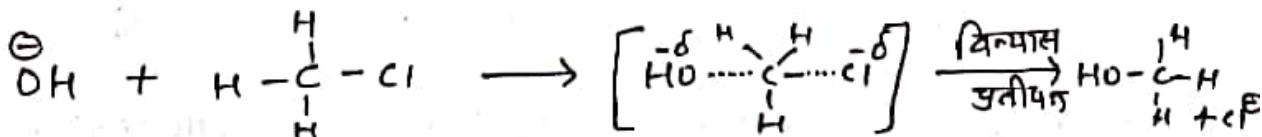
X लक्ष से विपरित दिशा से 180° पर आकुमण कर C से संयोजी होने लगता है इसे पश्च आकुमण कहते हैं।

पश्च आकुमण से पंच संयोजी अस्थायी संकुमण अवस्था बनती



ii/ वाल्डन प्रतिपत्त / विन्यास प्रतिपत्त:

Nu^- के पश्च आकुमण से C पर आवंधी का विन्यास प्रतीप / बदल जाता है इसे विन्यास प्रतिपत्त कहते हैं।

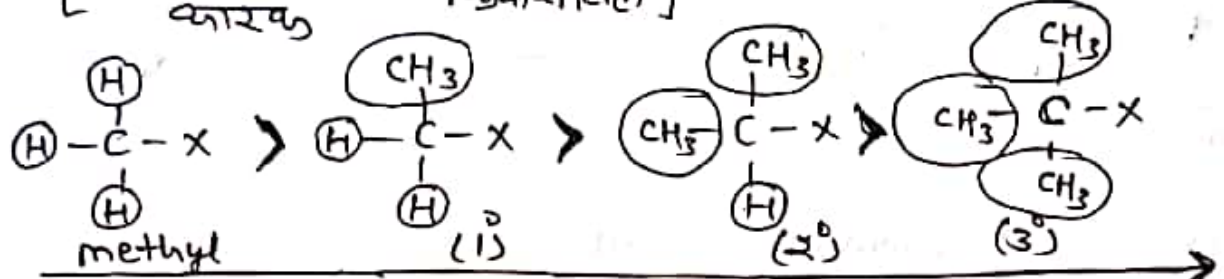


S_N^2 में $R-X$ का निरोधक प्रभाव (त्रिविम बाधा) :

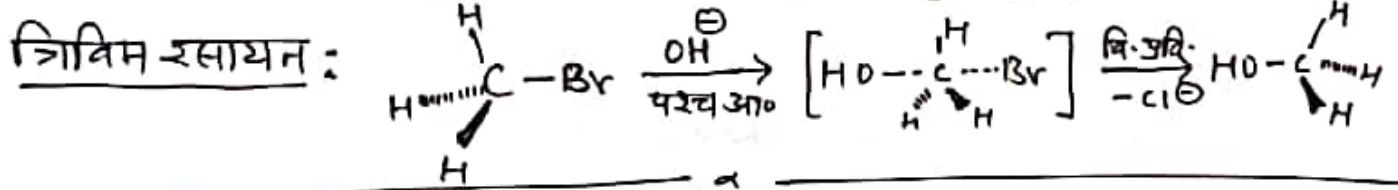
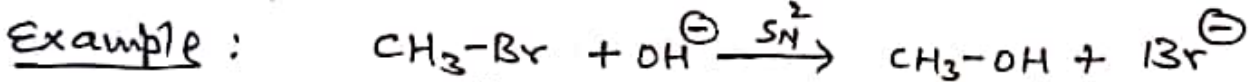
$R-X$ में $C-X$ बंध के कार्बन पर उपस्थित ऐलिकल समूह या अन्य द्वारा कार्बन पर Nu^\ominus के आक्रमण का विरोध करना / बाधा उत्पन्न करना ही निरोधक / बाधा प्रभाव है।

* अतः त्रिविम बाधा कारण अमुंसार ही $R-X$ की S_N^2 के प्रति क्रियाशीलता का क्रम निर्धारित किया जाता है।

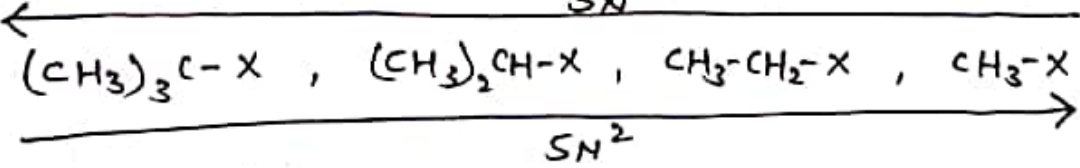
$$\left[\text{त्रिविम बाधा} \propto \frac{1}{\text{क्रियाशीलता}} \right] \text{ का}$$



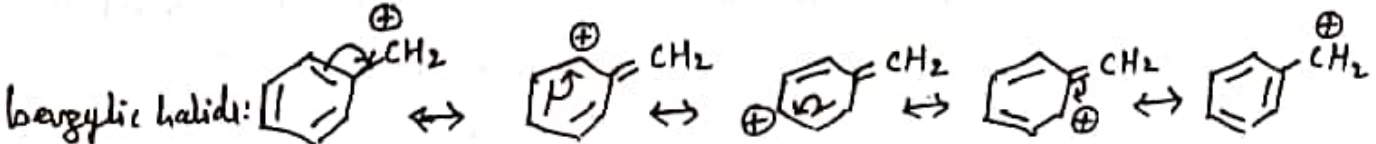
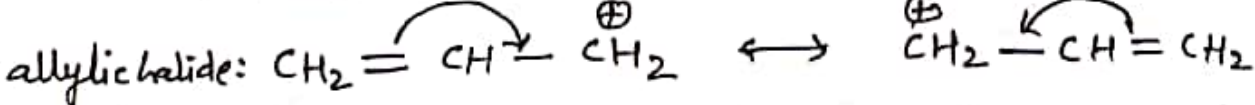
-R त्रिविम बाधा में वृद्धि, क्रियाशीलता में कमी



S_N^1 & S_N^2 के $R-X$ की क्रियाशीलता -



allylic halide तथा benzylic halide S_N^1 के प्रति उच्च क्रियाशीलता खाते हैं क्योंकि निर्मित कार्बधनायक अमुंताद द्वारा स्थायीत्व प्राप्त कर लेता है। -



स्थायीत्व क्रम: $\text{CH}_3\text{X} < 1^\circ < 2^\circ < 3^\circ < \text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-Cl}$

SN¹ & SN² में तुलना -

[एकाणुक नाभिक स्नेही प्रतिस्थापन] (SN ¹)	[द्विअणुक नाभिक स्नेही प्रतिस्थापन] (SN ²)
* अभि० दो पदों में संपन्न	* अभि० एक ही पद में संपन्न
* प्रथम कोटि बलगतिकी का पालन होता है।	* द्वितीय कोटि बलगतिकी का पालन होता है।
* अभि० वेग $\propto [R-X]$	* अभि० वेग $\propto [R-X][Nu]$
* मध्यवर्ती समतलीय कार्ब धनायन का निर्माण	* असह्ययी पंच संयोजी संकुमण अवस्था का निर्माण
* उत्पाद - रेसेमिक मिश्रण	* उत्पाद - विन्यास प्रतिपन
* त्रिविम बाधा कारक का महत्व नहीं है।	* त्रिविम बाधा कारक महत्वपूर्ण होते हैं।
* ध्रुवीय, प्रोटिक विलायक आवश्यक जैसे: H ₂ O, C ₂ H ₅ OH	* अध्रुवीय, अप्रोटिक विलायक आवश्यक जैसे: CCl ₄ , CS ₂
* R-X की क्रियाशीलता क्रम - EH ₃ X < 1° < 2° < 3°	* R-X की क्रियाशीलता क्रम - CH ₃ X > 1° > 2° > 3°

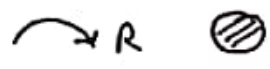
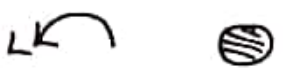
नाभिक स्नेही प्रतिस्थापन में मूलभूत त्रिविम रसायन सिद्धांत :-

- a/ ध्रुवण दूर्णकता b/ काइरलता c/ धारण d/ प्रतिलोम
- e/ रेसेमिकरण

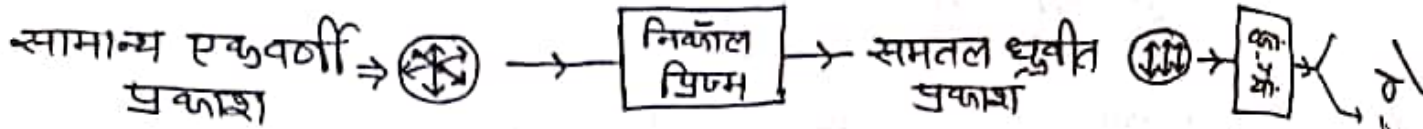
a/ ध्रुवण दूर्णकता :

प्रकाशिक सक्रिय कार्बनिक यौगिकों के विलयन से समतल ध्रुवीत प्रकाश गुजरता है तो प्रकाश तल ध्रुवित हो जाता है। ऐसे यौगिक ध्रुवण दूर्णक तथा यह लक्षण ध्रुवण दूर्णकता कहलाता है।

* ध्रुवण दूर्णन दो प्रकार से होता है -

- i/ दक्षिणावर्त ध्रुवण दूर्णन (+) या d रूप 
- ii/ वामावर्त ध्रुवण दूर्णन (-) या l रूप 

d तथा l रूप ध्रुवण समावर्ती या प्रकाशिक समावर्ती कहलाते हैं।

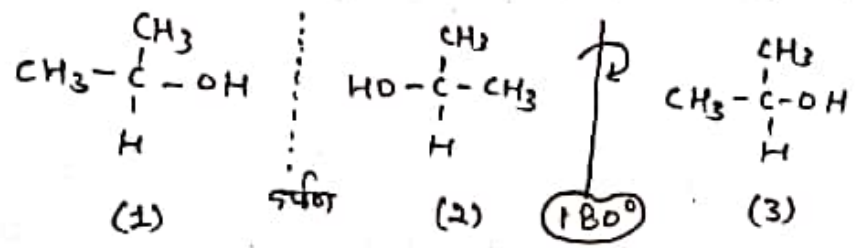


b/ क्याइरलता :- (पंजाकृति)

असममित कार्बन युक्त / किरैल कार्बन युक्त अणुओं के दर्पण प्रतिबिम्ब, मूल अणु की संरचना को अध्यारोपित नहीं करते हैं। अणु का यह गुण क्याइरलता कहलाता है।

* असममित कार्बन / त्रिविमकेन्द्र :- यदि कार्बन पर उपस्थित सभी प्रतिस्थापी भिन्न हों, तो अणु का दर्पण प्रतिबिम्ब, अणु पर अध्यारोपित नहीं होता है, ऐसा कार्बन असममित/ किरैल C कहलाता है।

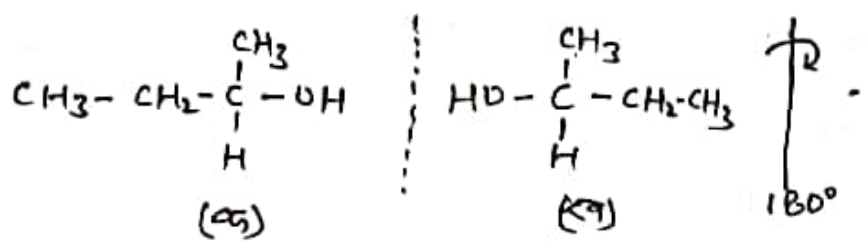
* Ex: Propane-2-ol : $\text{CH}_3 - \text{CH}(\text{OH}) - \text{CH}_3$ (क्याइरल अणु)



संरचना 1 व 2 दर्पण प्रतिबिम्ब परन्तु 1 व 3 नहीं

अतः propane-2-ol क्याइरल अणु है। (C पर समानांतर हैं)

Ex: butane-2-ol : $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}(\text{OH}) - \text{CH}_3$ (क्याइरल है)



Ex: 2-chlorobutane, 2,3-dihydroxypropanal

NOTE: दर्पण प्रतिबिम्ब के भौतिक गुण समान परन्तु द्रव्यार्ण ध्रुविकता भिन्न होती है। एक d-रूप तथा दूसरा l-रूप होता है।

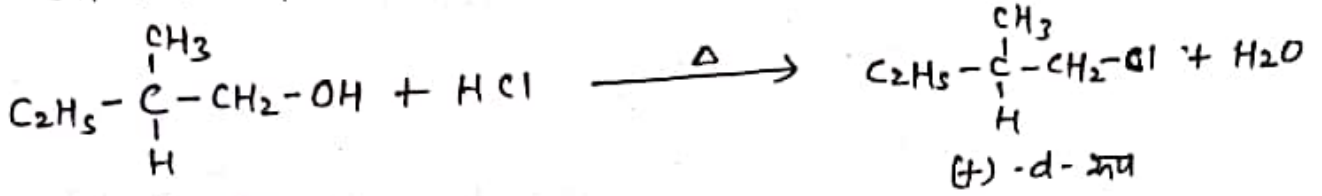
c/ रेसेमिक मिश्रण : (50% d (+) तथा 50% l (-) का मिश्रण)

दो दर्पण प्रतिबिम्ब रूप (d तथा l) के समान अनुपात के मिश्रण का ध्रुवण घूर्णन शून्य होगा, क्योंकि एक समावर्ती (d) द्वारा उत्पन्न घूर्णन को दूसरा समावर्ती (l-रूप) निरस्त कर देता है, ऐसे मिश्रण को रेसेमिक मिश्रण या रेसेमिक अंशतक कहते हैं।

Ex: (+) butane-2-ol या dl-butane-2-ol

धारण (Retention):

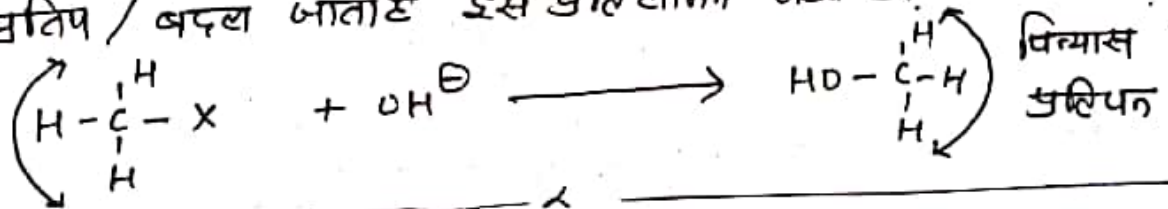
समा० अमि० / रूपांतरण के दौरान अणु के असममित कार्बन पर आबंधों का त्रिविध विन्यास स्थिर / अपरिवर्तित रहता है तो इसे विन्यास धारण कहा जाता है जैसे • 2-methyl butane-2-ol



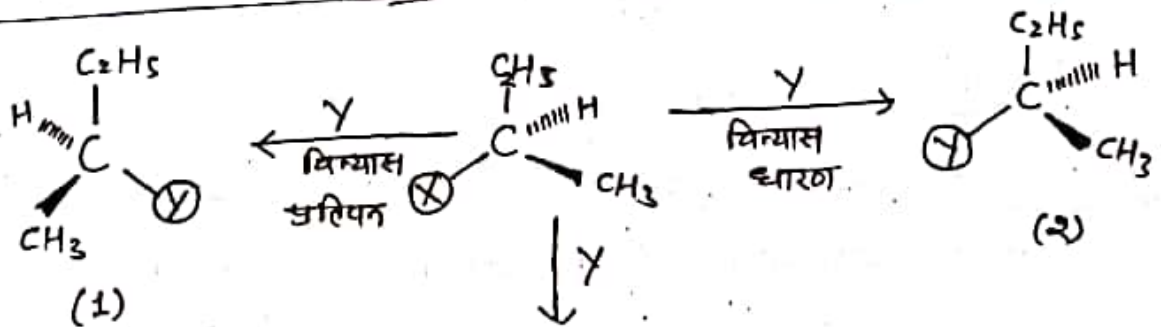
(-) l-रूप

प्रतिलोमन :

असममित कार्बन से जुड़े समूह का प्रतिस्थापन जब किसी प्रबल समूह से होता है। तो किरैल कार्बन पर आबंधों का विन्यास प्रतिप / बदल जाता है इसे प्रतिलोमन कहते हैं।



Note:

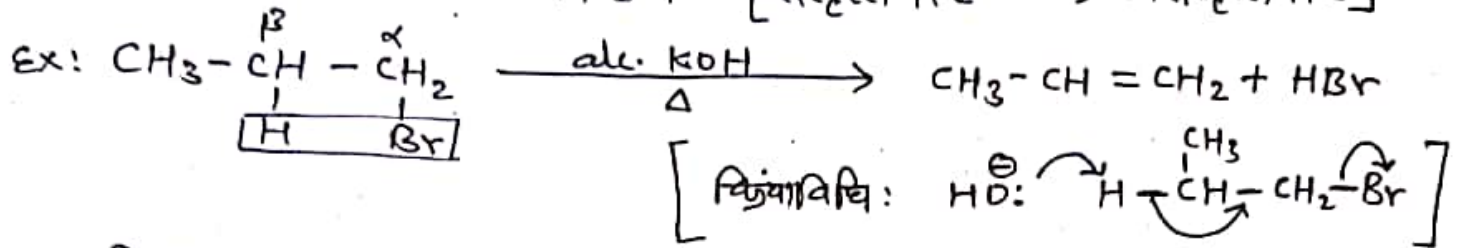


(1) विन्यास प्रतिपन + (2) विन्यास धारण
50% 50%

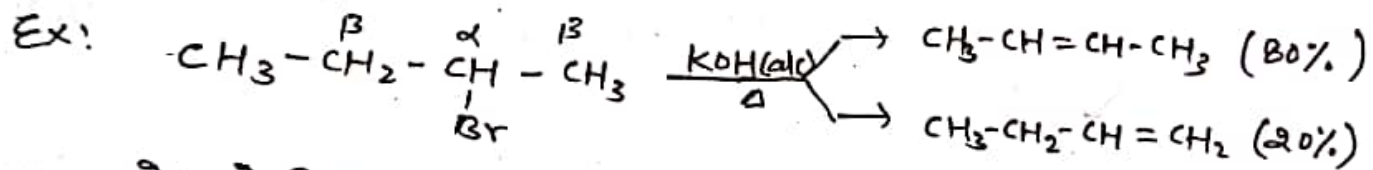
चित्र: प्रतिलोमन, धारण तथा रेसिमिकरण प्रक्रिया :-

(2) विलोपन अभि० :

β-विलोपन - β H युक्त RX को alc. KOH के साथ गर्म करने पर β H तथा X, HX के रूप में विलोपित यह क्रिया विहाइड्रोहैलीजनीकरण भी कहलाती है।
विलोपन द्वारा - [संतृप्त HC → असंतृप्त HC]



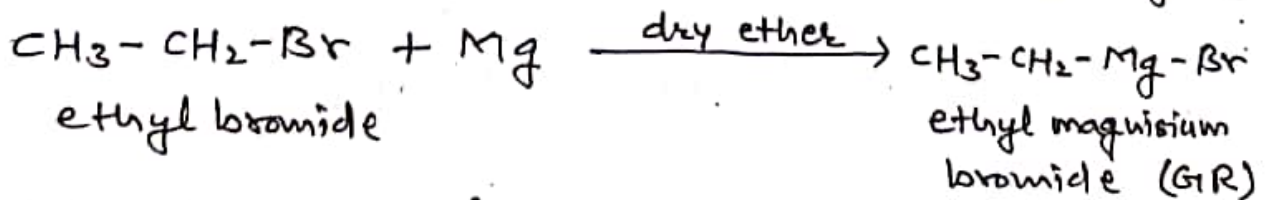
सैल्जेफु विलोपन - एक से अधिक β H युक्त alkyl halide विलोपन से दो alkene उत्पाद देते हैं परंतु वह alkene मुख्य उत्पाद होगी जिसमें द्विचर्ची कार्बन परमाणु alkyl (R) प्रतिस्थापी अधिक हो!



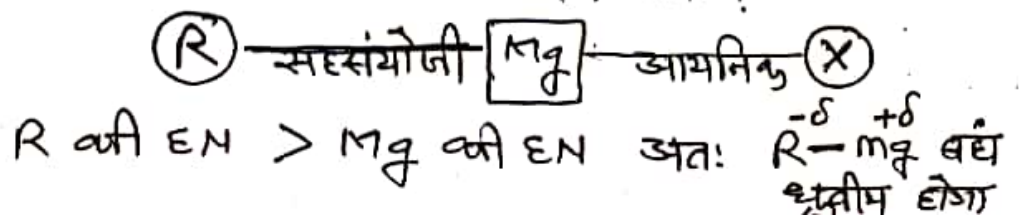
(3) धातुओं से क्रिया :

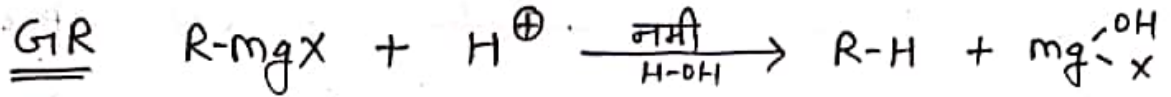
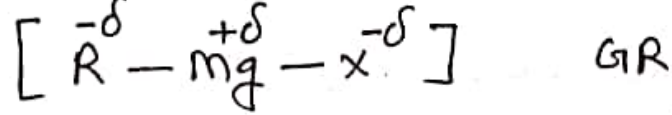
Na के साथ (वुर्टज अभि०) : $\text{R-X} + 2\text{Na} + \text{X-R}' \xrightarrow[\text{ether}]{\text{सुक्ष्म}} \text{R-R}'$
Note :- इस अभि० से CH₄ नहीं बनता है, कार्बन की संख्या बढ़ती है।

Mg के साथ (ग्रिन्यार अभिकर्मक का निर्माण) : $[\text{R-Mg-X}]$



Note : GR एक कार्ब धात्विक यौगिक है। साम सूत्र: R-MgX
त्वोज - विक्टर ग्रिन्यार द्वारा
प्रकृति - सहसंयोजक व आयनिक दोनों बंध उपस्थित।
अतः अत्यंत प्रिमाबील होते हैं।





अतः GR + जल, R-OH, R-NH₂ → hydrocarbon

GR को सुष्क डीयर (नमीरोधक) के साथ संग्रहित करते हैं।

Chemical properties of Halo arene:

i/ नाभिक स्नेही प्रतिस्थापन (SN):

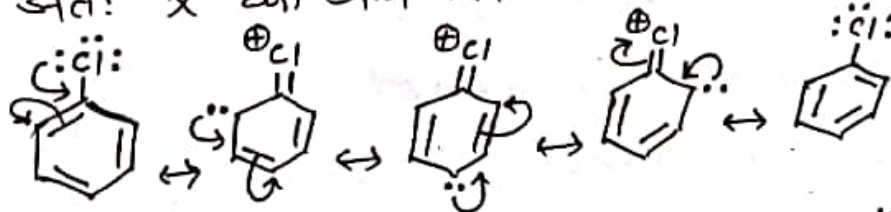
एरिल हैलाइड, ऐलिकल हैलाइड (R-X) की अपेक्षा SN के प्रति न्यून क्रियाशील होते हैं। इसके कारण निम्नांकित हैं -

i/ अनुवाद प्रभाव -

Ar-X में X परमाणु के δp , वलय के π bp के साथ संयुग्मन कर विस्थापीकृत होते हैं -

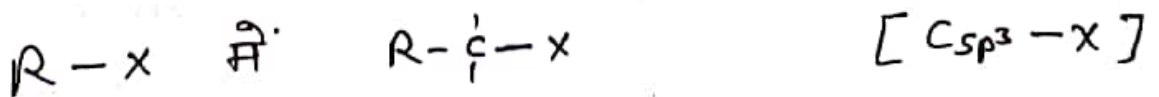
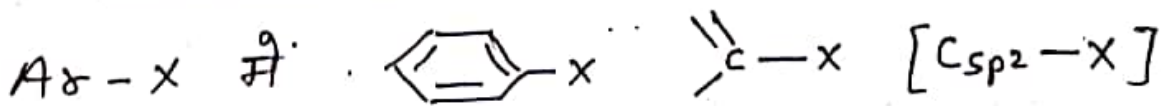
अनुवाद द्वारा C-X बंध में आंशिक द्विबंध गुण आते हैं। द्विबंध गुण से बंध सामर्थ्य व बंध विभोजन ऊर्जा बढ़ती है।

अतः X का अन्य Nu^{\ominus} इस प्रतिस्थापन कठिन होगा!



"chlorobenzene में अनुवाद"

ii/ C-X बंध में C का संकरण -



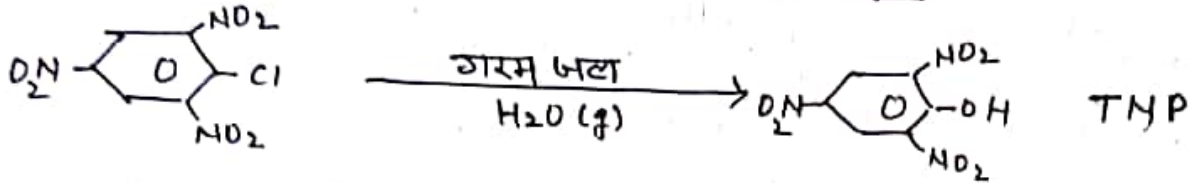
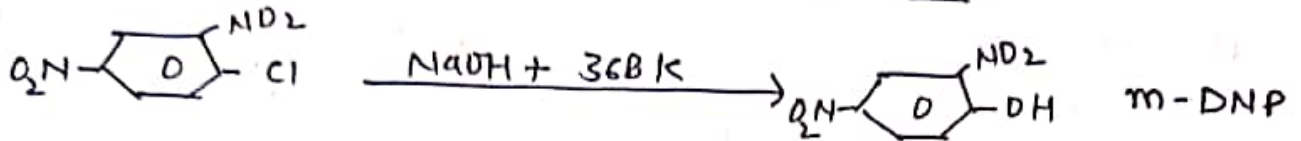
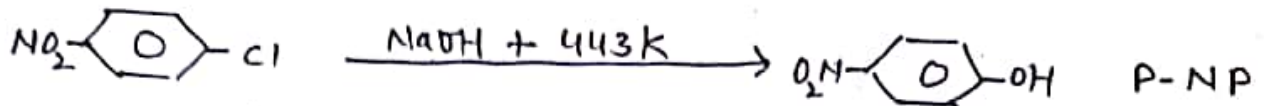
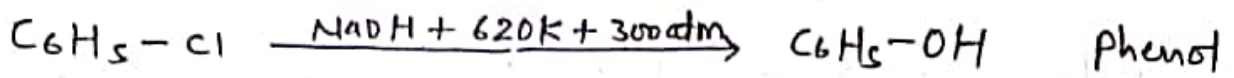
अतः sp^2 कार्बन की EN > sp^3 कार्बन की EN
(अधिक s गुण) (निम्न s गुण)



iii/ $\oplus C_6H_5$ फेनिल धनामन का ल्याथीत्व ऊर्ध्व होता है।

iv/ श्लेष धर्ती व Nu^{\ominus} के मध्य प्रतिकर्षण होता है।

Ar-X की विशेष SN अभि० -

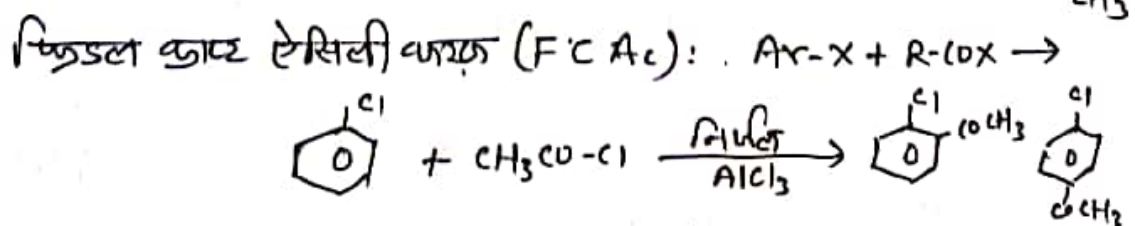
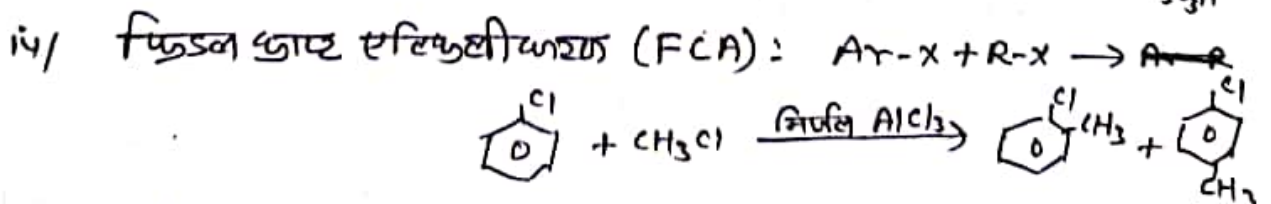
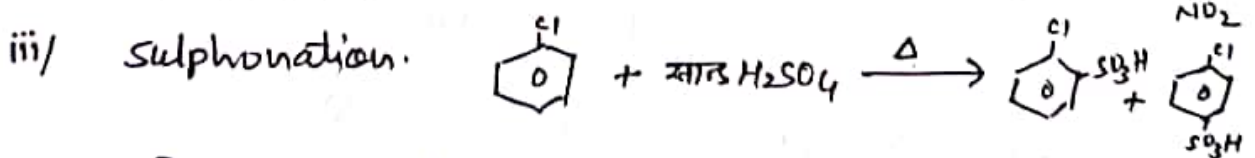
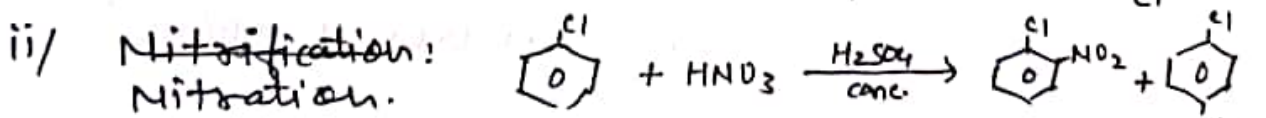
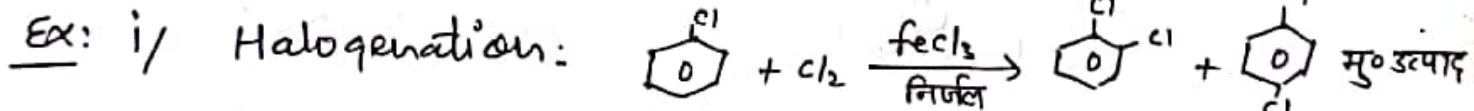


b/ इलेक्ट्रोस्मैटी प्रतिस्थापन (SE) :

⇒ Ar-X में अनुनाद प्रभाव से X के आंगिक निष्क्रियक (e⁻ का) होते हुए भी o & p- निर्देशकारी होता है।

⇒ अनुनाद से m की अपेक्षा o & p स्थितियों पर उच्च e⁻ घनत्व होता है अतः o & p उत्पाद प्राप्त होते हैं।

⇒ X के -I प्रभाव के कारण e⁻ घनत्व X की ओर जाता है। यही कारण है benzene की तुलना में Ar-X इलेक्ट्रोस्मैटी प्रतिस्थापन अभि० कम देते हैं।



धातुओं के साथ :

- # वुर्टेज फ्रिटिज अभि० :- $Ar-X + 2Na + X-R \xrightarrow[\text{ether}]{\text{dry}} Ar-R + 2NaX$
- # फ्रिटिज अभि० :- $Ar-X + 2Na + X-Ar \xrightarrow[\text{ether}]{\text{dry}} Ar-Ar + 2NaX$
diphenyl

Poly Halogen Compounds -

(1) Methylene chloride (dichloro methane) :- $[CH_2Cl_2]$

- ⇒ विलायक, घरेलू अपमयक, ऐरोसॉल प्रणोदक, धातु औद्योगिक इत्यादि!
- ⇒ तंत्रिका तंत्र के लिए हानिकारक, वायु से श्वसन द्वारा श्रृंखल/दृश्य प्रभाव चक्कर, मितली, सुनापन, जड़ता लक्षण प्रकट होना!
- ⇒ त्वचा को हानि, नैत्र कॉन्जिगा का जलना!

(2) Chloroform (trichloro methane) :- $[CHCl_3]$

- ⇒ कार्बनिक विलायक, फ्रिजॉन प्रतीक R-22 का निर्माण
- ⇒ निश्चैतक (पहले), वर्तमान में इसके स्थान पर ईथर का उपयोग
- ⇒ $CHCl_3$ के दीर्घकालिक संपर्क से शकृत ($CHCl_3 \rightarrow COCl_2$) में फ्लोस्फीक त्रिपैली गैस बनता, $\&$ kidney क्षय होना
- ⇒ त्वचा में धाव,
- ⇒ वायु से क्रिया: $2CHCl_3 + O_2 \xrightarrow{hv} 2COCl_2 + 2HCl$
फ्लोस्फीक
- ⇒ $CHCl_3$ का भंडारण/संग्रहण \Rightarrow पूर्ण भरी, रंगीन वायुरोधी बोतल में

(3) Iodoform (triiodo methane) $[CHI_3]$ -

- ⇒ पुतिरोधी (Antiseptic), अरुचीकर गंध मुक्त

(4) Pyrene (tetrachloro methane) :- $[CCl_4]$ -

- ⇒ CFC का विरघन, सामान्य का० विलायक, विरजंक
- ⇒ अतिशय ज्वलन कारक, CCl_4 के उद्वेगन से शकृत बेमर, BP.
- ⇒ नैत्र में जलता, ऑक्सीजन परत का निरलन करना $\&$

(5) फ्रिजॉन : CFC [Chlorofluoro Carbon]

- ⇒ ह्यायी, निष्क्रिय, निरावैषी (Nontoxic), असंशारक (Non corrosive)
- ⇒ Freon-12 $[CF_2Cl_2]$ सर्वाधिक औद्योगिक उपयोग



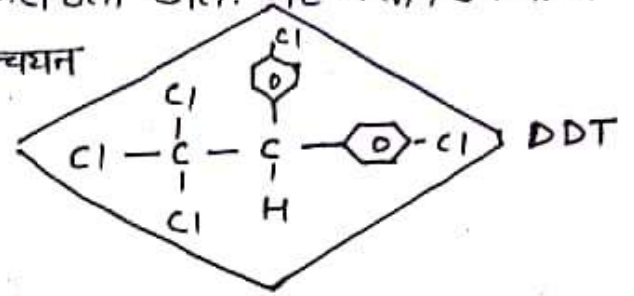
⇒ प्रक्षीतक, ओजोन अपक्षय कारक है।

(6) DDT (pp'Di chloro-diphenyl trichloro methane) :

⇒ प्रथम क्लोरिनीकृत, कार्बनिक कीटनाशक है। - (पॉल मूलर)

⇒ मलेरिया मच्छर तथा टाइफाइड वाहक को समाप्त करता है।

⇒ DDT का उपापचय सरलता से नहीं होता अतः यह वसीय उत्तकों में संग्रहित होता रहता है। - जैव संचयन



#