

Crash Course for NEET 2020

KEY NOTES ON Haloalkanes and Haloarenes

Biomentors Classes Online, Mumbai

NCERT Based - Very Important Points

General method of preparation of haloalkanes (हैलोअल्केन तैयार करने की सामान्य विधि)

(a) By directly halogenation of alkanes: (सीधे तौर पर अल्केन के हैलोजन द्वारा)

1. In presence of sunlight or heat (Free radical halogenation) gives a mixture of mono, di, tri halogen derivatives etc (सूर्य प्रकाश तथा ऊष्मा (मुक्त मूलक हैलोजेन) की उपस्थिति में मोनो, डाई, ट्राई हैलोजन डेरिवेटिव आदि का मिश्रण होता है।)
2. Replacement of H atom from hydrocarbons follows the order (हाइड्रोकार्बन से H परमाणु का प्रतिस्थापन इस क्रम में है)
 $allylic H > 3^\circ H > 2^\circ H > 1^\circ H > CH_4$

(b) From alkene (अल्कीन से)

1. By addition of HX ($HI > HBr > HCl > HF$) (HX ($HI > HBr > HCl > HF$) के योगज से)
The unsymmetrical alkene follow Markonikoff's rule during addition forming 2° and 3° alkyl halide predominantly through the formation of most stable carbocation. (सबसे स्थिर कार्बधनायन के गठन के माध्यम से 2° और 3° अल्काइल हैलाइड बनाने के दौरान असममित अल्कीन मार्कोनिकोफ़ के नियम का पालन करते हैं।)
2. Addition occurs through electrophilic attack. However, in presence of peroxide ($R-O-O-R$) the addition of HBr to unsymmetrical alkenes follows anti-Markonikoff's rule (peroxide effect or Kharasch effect) (योगज इलेक्ट्रॉनस्नेही आक्रमण द्वारा होता है। परंतु पेरॉक्साइड ($R-O-O-R$) के उपस्थिति में असममित अल्कीन में HBr का योगज प्रतिमार्कोनिकोफ़ नियम का पालन करते हैं।)

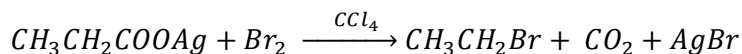
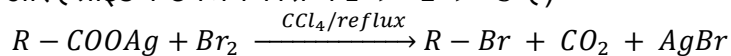
(C) From alcohol (By nucleophilic substitution (S_N) reactions)

अल्कोहल से (नाभिकस्नेही प्रतिस्थापन (S_N) अभिक्रियाएँ द्वारा)

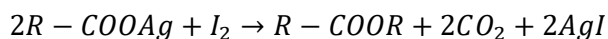
1. Action of halogen acids, HX ($HI > HBr > HCl > HF$) on alcohols in presence of anhydrous $ZnCl_2$ yield haloalkanes. The increasing reactivity of alcohol towards HX is $CH_3OH < 1^\circ < 2^\circ < 3^\circ < benzylic \text{ and allylic}$. (निर्जल $ZnCl_2$ के उपस्थिति में अल्कोहल के ऊपर हैलोजन अम्ल HX ($HI > HBr > HCl > HF$) की कार्रवाई हैलोअल्केन प्रदान करते हैं HX के प्रति अल्कोहल की बढ़ती अभिक्रियाशीलता का क्रम $CH_3OH < 1^\circ < 2^\circ < 3^\circ < benzylic \text{ and allylic}$ है)
2. The mixture (1:1) of concentrated HCl and anhydrous $ZnCl_2$ is called Lucas reagent (संद्र HCl और निर्जल $ZnCl_2$ के मिश्रण (1: 1) को ल्यूकास अभिकर्मक कहा जाता है)
3. Action of PX_5 or PX_3 on alcohol converts them readily into haloalkanes (अल्कोहल पर PX_5 या PX_3 की कार्रवाई उन्हें आसानी से हैलोअल्केन में परिवर्तित करती है)
4. Action of $SOCl_2$ /pyridine or $SOCl_2$ /ether on alcohol gives alkylhalide (अल्कोहल पर $SOCl_2$ / pyridine या $SOCl_2$ / ईथर की कार्रवाई अल्काइल हैलाइड देता है)

d) From silver salt of carboxylic acids (कार्बोक्सिलिक अम्ल के सिल्वर के लवण से)

1. By the action of Cl_2 or Br_2 (in CCl_4). This reaction is called **Borodine-Hunsdiecker reaction or Hunsdiecker reaction** (Cl_2 या Br_2 (CCl_4 में) की कार्रवाई के द्वारा। इस प्रतिक्रिया को बोरोडाइन-हंसडीकेर प्रतिक्रिया या हंसडेइकर प्रतिक्रिया कहा जाता है)
2. This reaction gives the product with one carbon atom less than the carboxylic acid and the yield of halide is $1^\circ > 2^\circ > 3^\circ$ (यह अभिक्रिया कार्बोक्सिलिक अम्ल के तुलना में एक कार्बन परमाणु कम होने वाला उत्पाद देता है और हैलाइड के उपजन का क्रम $1^\circ > 2^\circ > 3^\circ$ है)



3. But iodine forms ester instead of haloalkane and is called **Birnbaum-Simonini reaction** (परंतु आयोडीन हैलोकेन के बजाय एस्टर बनाता है और इसे बिर्नबाम-सिमनीनी प्रतिक्रिया कहा जाता है)

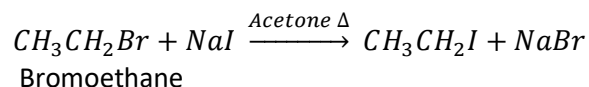
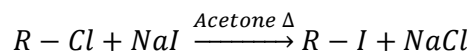


Ester

e) **By halide exchange reaction (हैलाइड विनियम द्वारा)**

1. This is a convenient method for the preparation of alkyl iodides. The corresponding alkyl bromides or chlorides are heated with a solution of sodium iodide in acetone or methanol

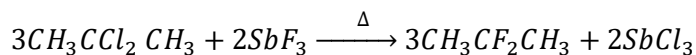
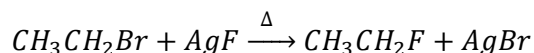
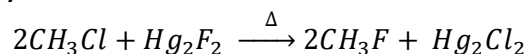
(यह अल्काइल आयोडाइड की निर्माण के लिए एक सुविधाजनक तरीका है। इसमें अल्काइल ब्रोमाइड या क्लोराइड को एसीटोन या मेथनॉल मधयान में सोडियम आयोडाइड के विलयन के साथ गर्म किया जाता है)



This reaction is called **Finkelstein reaction**.

2. Even fluoroalkane which cannot be prepared by the above methods may be obtained from corresponding chloride by the action of mercurous fluoride or antimony trifluoride or AsF_3 or AgF , etc. (यहां तक कि फ्लोरो अल्केन जो उपरोक्त तरीकों से तैयार नहीं किया जा सकता है, वह मर्क्यूरियस फ्लोराइड या एंटीमनी ट्राइफ्लोराइड या AsF_3 या AgF की कार्रवाई से संगत क्लोराइड से प्राप्त किया जा सकता है।)

(Swart reaction)

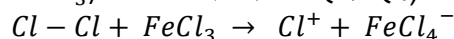


Mechanism of halogenation (हैलोजनन की क्रियाविधि)

Halogenation of benzene is an electrophilic substitution reaction. The reaction takes place through the following steps. (बेंजीन की हैलोजनन एक इलेक्ट्रानस्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रिया है। अभिक्रिया निम्न चरणों के माध्यम से होती है।)

Step-1

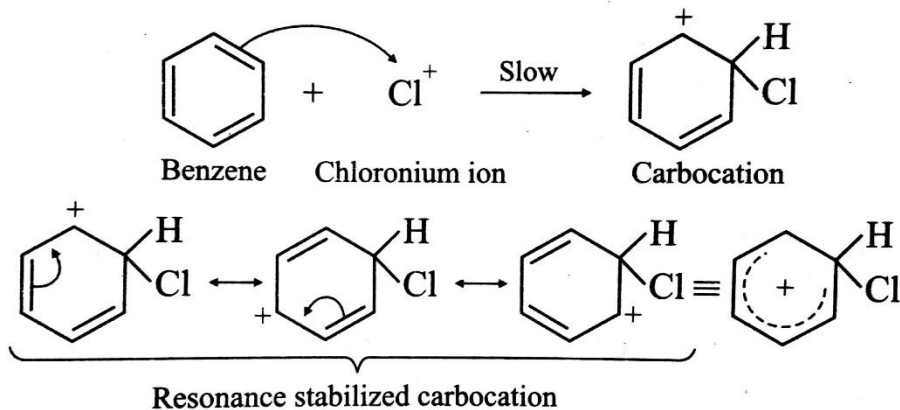
The electrophile halonium (Cl^+ , Br^+ or I^+) is generated by the action of lewis acid ($FeCl_3$ or anhydrous $AlCl_3$) on the halogens (इलेक्ट्रानस्नेही हैलोनियम (Cl^+ , Br^+ or I^+) ल्यूइस अम्ल ($FeCl_3$ या निर्जल $AlCl_3$) की क्रिया से उत्पन्न होता है।)



Electrophile

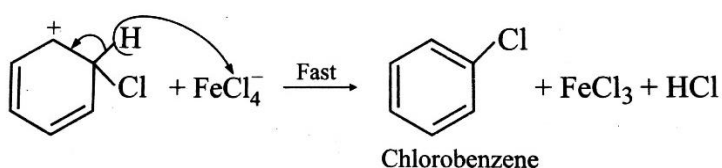
Step-2

The electrophile (Cl^+) attacks the benzene ring to form an intermediate carbocation (arenium ion) which is stabilized by resonance. This is the rate determining step of the reaction. (इलेक्ट्रानस्नेही (Cl^+) एक मध्यवर्ती कार्बधनायन (एरेनियम आयन) बनाने के लिए बेंजीन रिंग पर आक्रमण करता है जो अनुनाद द्वारा स्थायीकरण हो जाता है। यह अभिक्रिया की दर निर्धारित करने वाली दर है।)



Step-3

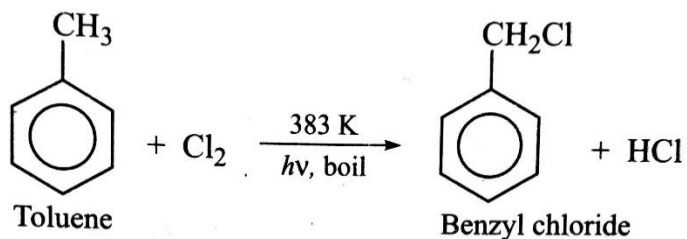
The carbocation loses a proton (H^+) to the base $FeCl_4^-$ to give the chlorobenzene



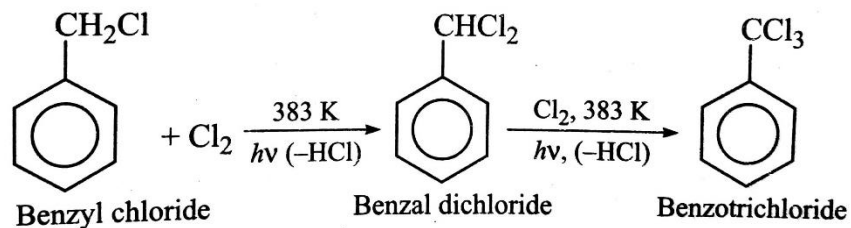
This step is fast and hence does not affect the rate of the reaction

Side chain halogenation (साइड श्रृंखला हैलोजनन)

Side chain halogenation of toluene takes place when chlorine is passed through boiling toluene in presence of UV light

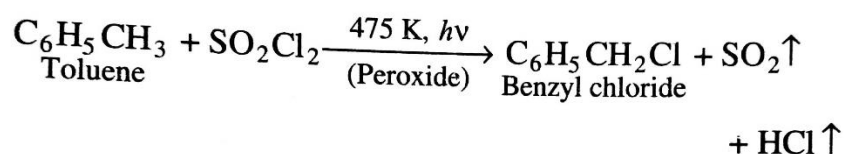


If Cl_2 is passed for a long time, the benzyl chloride so formed reacts further to form benzaldichloride and then benzotrithloride



This reaction is an example of free radical substitution. (यह एक मुक्त मूलक प्रतिस्थापन अभिक्रिया का उदहारण है ।)

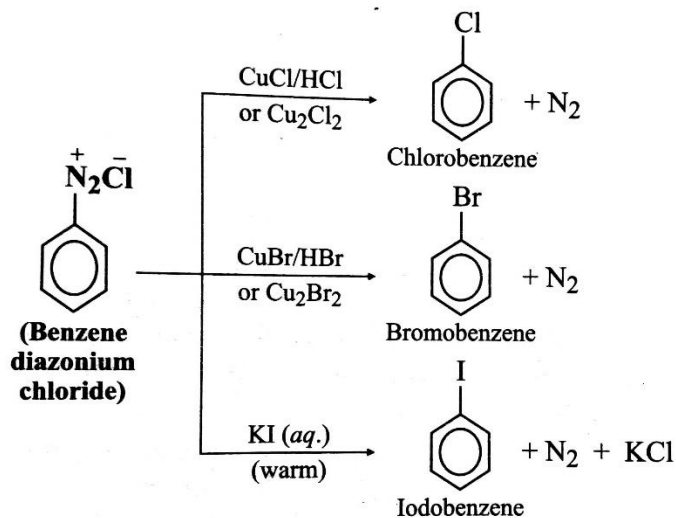
Thionyl chloride (SOCl_2) or sulphuryl chloride (SO_2Cl_2) at 475K in presence of light and trace of peroxide can also be used in place of Cl_2 for benzylic halogenation of arenes. For example,



Preparation of haloarenes from diazonium salts (डायजोनियम लवण से हैलोअरिन की विरचन)

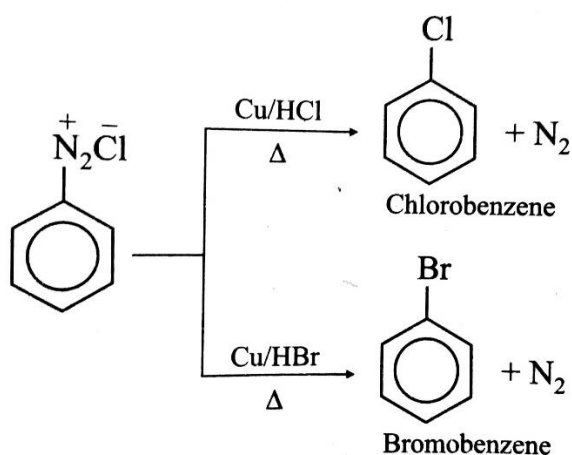
a) Sandmeyer reaction (सैंडमायर अभिक्रिया)

By decomposing aryldiazonium salts in presence of copper halide solution dissolved in the corresponding halogen acid, the diazo group is replaced by a halogen atom (हैलोजन अम्ल में संगत कॉपर हैलाइड विलयन के उपस्थिति में आर्यल डायजोनियम लवण की अपघटन द्वारा, जिसमे डाइजो समूह, हैलोजन परमाणु से प्रतिस्थापन होता है)



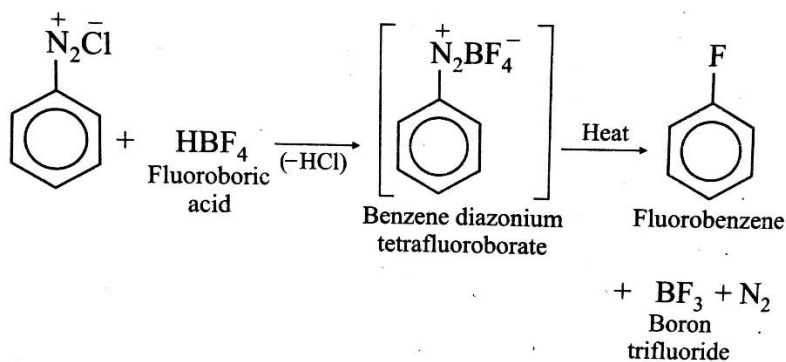
b) Gattermann reaction (गटरमन अभिक्रिया)

In Gattermann reaction (a modification of Sandmeyer reaction), the catalyst copper powder in the presence of corresponding halogen acid (HCl or HBr) is used in place of cuprous halide ($CuCl$ or $CuBr$) (गटरमन अभिक्रिया में संगत हैलोजन अम्ल (HCl or HBr) के उपस्थिति में उत्प्रेरक पाउडर का उपयोग किया जाता है)



c) Balz-Schiemann reaction

Aryl fluorides are prepared by the reaction of corresponding diazonium salt with fluoroboric acid. This reaction produces diazonium fluoroborate which on heating produces fluorobenzene



Physical properties of haloalkanes (हैलोअल्केन का भौतिक गुणधर्म)

Boiling point of Haloalkanes (हैलोअल्केन का क्वथनांक)

For the same alkyl group, the boiling point of haloalkanes decreases in the order $RI > RBr > RCl$. This is because with the increase in the size and mass of halogen atom, the magnitude of the van der Waal's forces of attraction increases. Thus, (समान अल्काइल समूह के लिए, हैलोअल्केन का क्वथनांक $RI > RBr > RCl$ क्रम में घट जाता है। ऐसा इसलिए है क्योंकि हैलोजन परमाणु के आकार और द्रव्यमान में वृद्धि के साथ, वंडर वाल्स बल के आकर्षण बल में भी वृद्धि होता है। इस प्रकार,)

Haloalkane :	CH_3I	CH_3Br	CH_3Cl	CH_3F
Boiling point(K) :	315.4	276.6	248.8	194.6

For the same halogen atom, the boiling point of haloalkanes increase with increase in the size of alkyl group. Thus, (समान हैलोजन परमाणु के लिए, अल्काइल समूह के आकार में वृद्धि के साथ हैलोअल्केन का क्वथनांक बढ़ता है। इस प्रकार,)

Haloalkane :	CH_3Cl	C_2H_5Cl	C_3H_7Cl	C_4H_9Cl
Boiling point(K) :	248.8	285.5	320	351.5

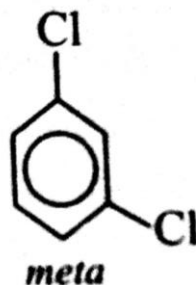
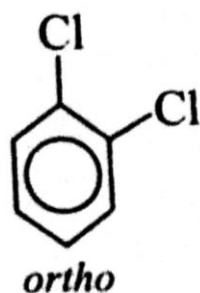
Physical properties of haloarenes (हैलोऐरिन का भौतिक गुणधर्म)

1. The boiling point of monohalogen derivative of benzene are in the order:
 $Iodo > Bromo > Chloro > Fluoro$

बेंजीन के मोनोहलोजन व्युत्पन्न का क्वथनांक क्रम में हैं
 $Iodo > Bromo > Chloro > Fluoro$

2. For the same halogen atom, the boiling and melting point increases as the size of the aryl group increases. (समान हैलोजन परमाणु के लिए, क्वथनांक और गलनांक बढ़ जाते हैं जैसे ही आर्यल समूह का आकार बढ़ता है।)
3. The boiling point of isomeric dihalobenzene are nearly the same, but their melting points are quite different. (समावर्तविक डायलोब्जेन के क्वथनांक लगभग समान होते हैं, लेकिन उनके गलनांक काफी भिन्न होते हैं।)

4. The melting point of *para* isomer is always higher than that of *ortho* or *meta* isomers. This is due to the reason that the *para* isomer is more symmetrical and hence its molecules pack closely in the crystal lattice. (*para* समावयव का गलनांक *ortho* या *meta* समावयव की तुलना में हमेशा अधिक होता है। यह इस कारण से है कि *para* - समावयव अधिक सममित है और इसलिए इसके अणु क्रिस्टल जालक में बारीकी से पैक होते हैं।



Boiling point	453K	446K	448K
Melting point	256K	249K	325K

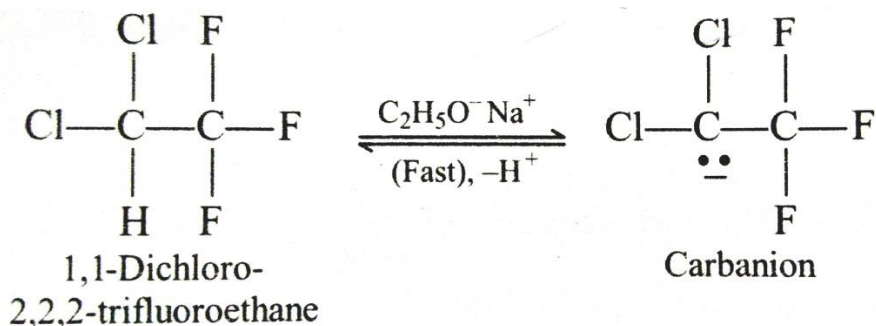
As a result, the intermolecular forces of attraction are stronger and therefore, greater energy is required to break the *para* isomer lattice and it melts at higher temperature.

$E_1 - CB$ (Unimolecular elimination-conjugate base) or carbanion mechanism

In this β -hydrogen is strongly acidic and the halide ion is a poor leaving group. The mechanism involves

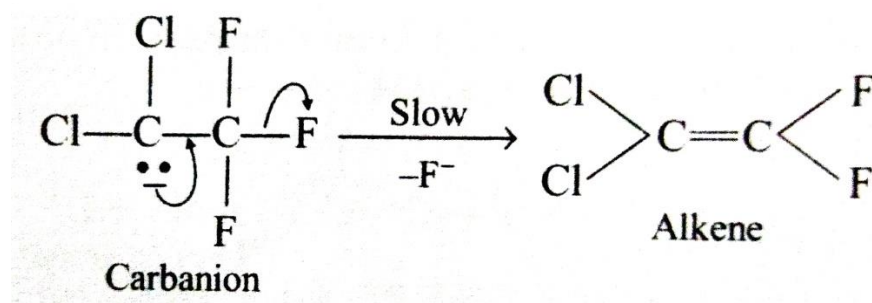
Step-1

Removal of a proton by the conjugate base to produce carbanion



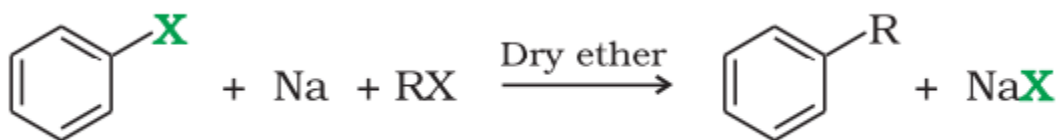
Step-2

The carbanion loses a leaving groups to form an alkene. This is a slow step (rate determining)



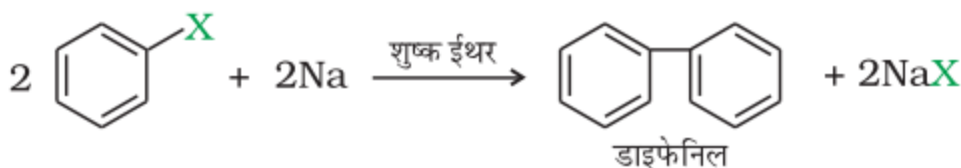
Reaction with metals(धातुओं के साथ अभिक्रिया)

- a) **Wurtz-Fittig reaction** वुर्टज़-फिटिंग अभिक्रिया: A mixture of an alkyl halide and aryl halide gives an alkylarene when treated with sodium in dry ether and is called Wurtz-Fittig reaction. (अल्काइल हैलाइड तथा ऐरिन हैलिड का मिश्रण, सोडियम के साथ शुष्क इथर की उपस्थिति में गरम करने पर अल्काइलऐरिन देता है तथा इसे वुर्टज़-फिटिंग अभिक्रिया कहते हैं)



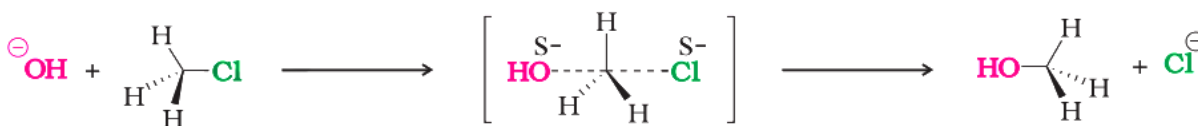
b) Fittig reaction (फिटिंग अभिक्रिया)

Aryl halides also give analogous compounds when treated with sodium in dry ether, in which two aryl groups are joined together. It is called Fittig reaction. (ऐरिन हैलाइड भी शुष्क इथर में सोडियम के साथ अभिक्रिया द्वारा सजातीय यौगिक देते हैं, जिसमें दो ऐरिन समूह परस्पर जुड़े रहते हैं। इसे फिटिंग अभिक्रिया कहते हैं)



- 1) **Substitution nucleophilic bimolecular (S_N2)** The reaction between CH_3Cl and hydroxide ion to yield methanol and chloride ion follows a second order kinetics, i.e., the rate depends upon the concentration of both the reactants.

द्विअणुक नाभिकरागी प्रतिस्थापन अभिक्रिया (S_N2) CH_3Cl तथा हाइड्रोक्साइड आयन की अभिक्रिया, जिसमें मेथेनॉल तथा क्लोराइड आयन बनता है, द्वितीय कोटि बलगती का अनुसरण करती है। अर्थात् अभिक्रिया का वेग दोनों अभिक्रियकों की सांद्रता निर्भर करता है। इस अभिक्रिया को अरेखीय के रूप में चित्र द्वारा प्रदर्शित किया जा सकता है

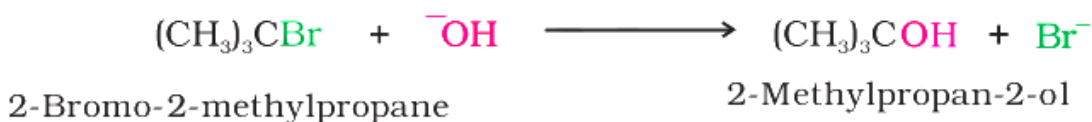


the order of reactivity followed (अभिक्रियाशीलता का क्रम निम्नलिखित होता है)

Primary halide > Secondary halide > tertiary halide

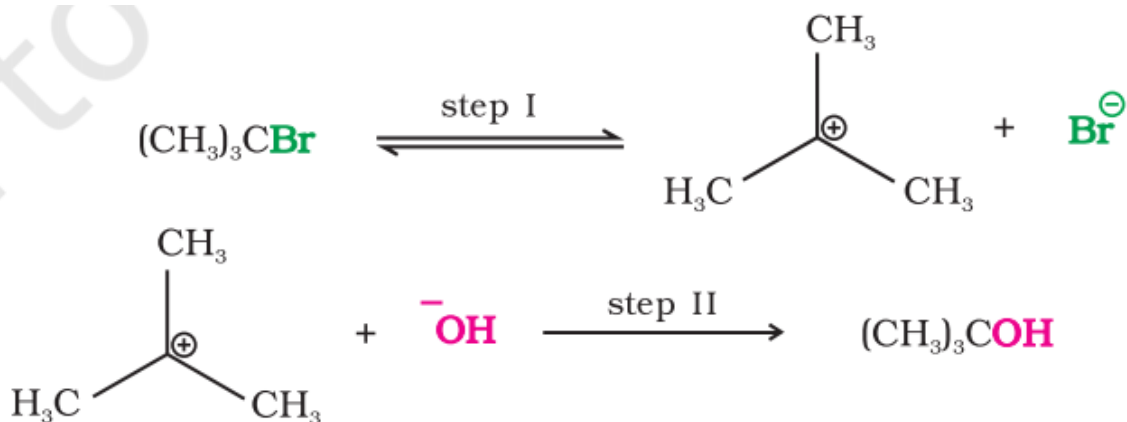
- 2) **Substitution nucleophilic unimolecular (S_N1)**: S_N1 reactions are generally carried out in polar protic solvents (like water, alcohol, acetic acid, etc.). The reaction between tertbutyl bromide and hydroxide ion yields tert-butyl alcohol and follows the first order kinetics, i.e., the rate of reaction depends upon the concentration of only one reactant, which is tert-butyl bromide.

एकाणिवक नाभिकरागी प्रतिस्थापन (S_N1) : S_N1 अभिक्रियाए सामान्यत ध्रुवीय प्रोटिक विलायकों (जैसे जल, अल्कोहल, ऐसीटिक अम्ल अदि) संपन्न होती है। तृतीयक ब्यूटिल ब्रोमाइड तथा हाइड्रोक्साइड आयन के माध्यम में तृतीयक ब्यूटिल अलोकोहॉल देती है और प्रथम कोटो की बलगती का अनुसरण करती है। अर्थात् अभिक्रिया का वेग केवल एक अभिक्रियक की सांद्रता पर निर्भर करता है, जो की तृतीयक ब्यूटिल ब्रोमाइड है।

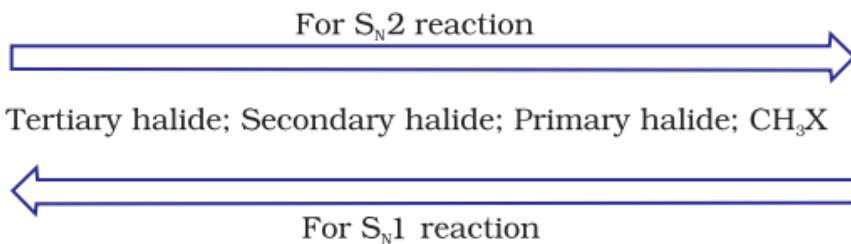


It occurs in two steps. In step I, the polarised C—Br bond undergoes slow cleavage to produce a carbocation and a bromide ion. The carbocation thus formed is then attacked by nucleophile in step II to

complete the substitution reaction. (यह दो चरणों में संपन्न होती है. प्रथम चरण में ध्रुवीय C—Br आबंध का धीमा विदलन एक कार्बधनायन तथा एक ब्रोमाइड आयन बनता है. द्वितीय चरण में इस प्रकार निर्मित कार्बधनायन पर नाभिकरागी के द्वारा आक्रमण होता है तथा प्रतिस्थापन अभिक्रिया पूर्ण होती है)

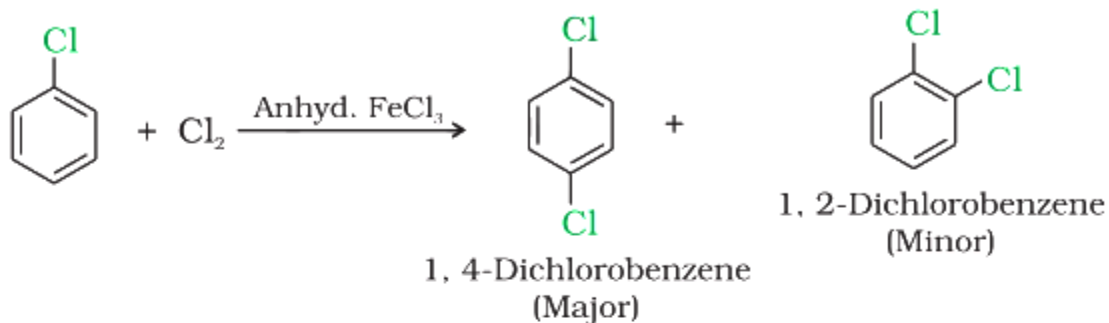


We can sum up the order of reactivity of alkyl halides towards S_N1 and S_N2 reactions as follows (हम S_N1 तथा S_N2 अभिक्रिया के लिए अल्काइल हैलाइड की क्रियाशीलता के क्रम को संक्षेप में निम्न प्रकार से दे सकते हैं)

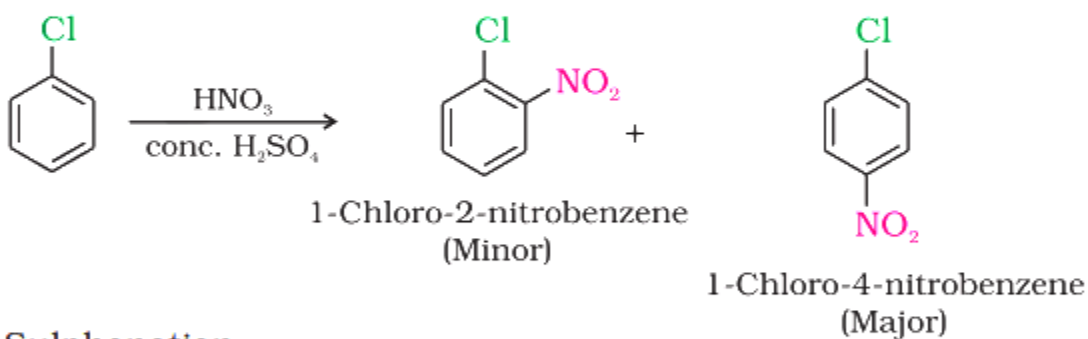


Examples of electrophilic substitution reactions on benzene (बेज़ीन पर इलेक्ट्रानरागी प्रतिस्थापन अभिक्रियाए के उदहारण)

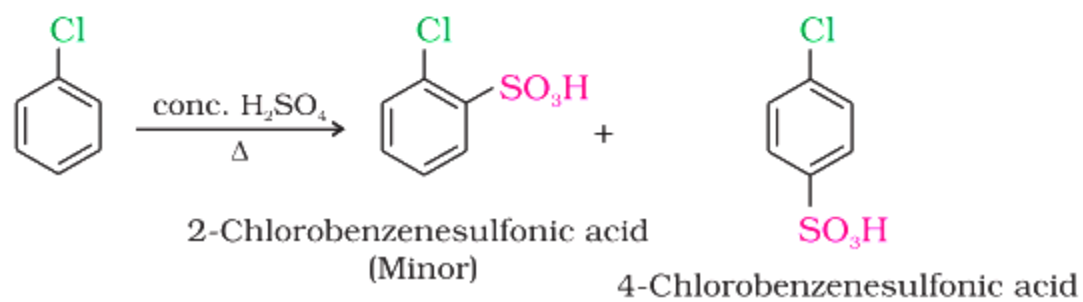
(i) Halogenation



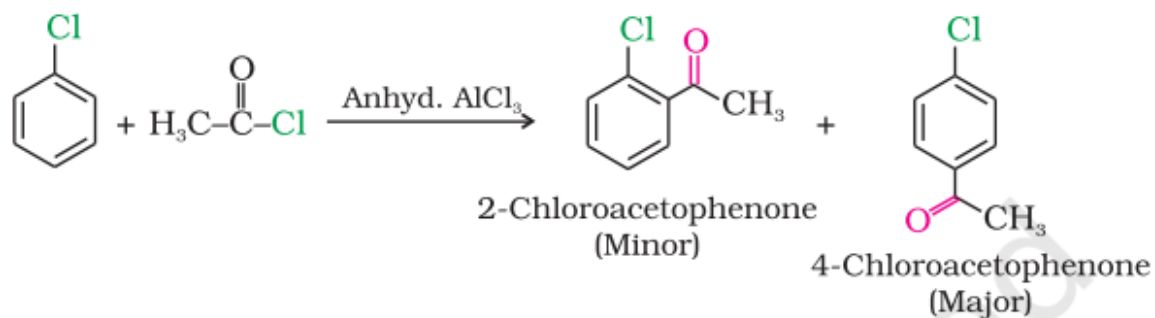
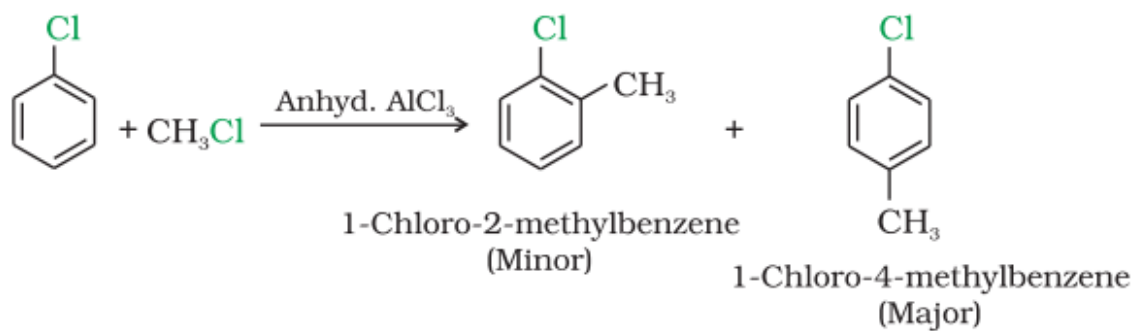
(ii) Nitration



(iii) Sulphonation



(iv) Friedel-Crafts reaction



Nucleophilic substitution reactions on benzene (बेंज़ीन पर नाभिकरागी प्रतिस्थापन अभिक्रिया)

