एल्कोहॉल

हाइड्रॉक्सी व्युत्पन्न
↓
एलिफेटिक हाइड्रॉक्सी व्युत्पन्न | एरोमेटिक हाइड्रॉक्सी व्युत्पन्न

(I) **एलिफेटिक हाइड्रॉक्सी व्युत्पन्न :**
हाइड्रॉक्सी व्युत्पन्न जिनमें —OH **सीधे** sp^3 C **से जुडा होता है। (एल्कोहॉलिक यौगिक)**

(II) **एरोमेटिक हाइड्रॉक्सी व्युत्पन्न :**
हाइड्रॉक्सी व्युत्पन्न जिनमें —OH **सीधे** sp^2 C **या बेंजीन वलय से जुडा होता है। (फिनॉलिक यौगिक)**

❑ **एलिफेटिक हाइड्रॉक्सी व्युत्पन्न :**

(a) **—OH समूह की संख्या के आधार पर वर्गीकरण :**

(i) **मोनोहाइड्रिक** [**एक** –OH] ⟶ CH_3CH_2—OH

(ii) **डाइहाइड्रिक** [**दो** –OH] ⟶ $CH_2(OH)$—$CH_2(OH)$

(iiii) **ट्राईहाइड्रिक** [**तीन** –OH] ⟶ $CH_2(OH)$—$CH(OH)$—$CH_2(OH)$

(iv) **पॉलीहाइड्रिक** [n –OH] ⟶ $CH_2(OH)$—$CH(OH)$————$CH_2(OH)$

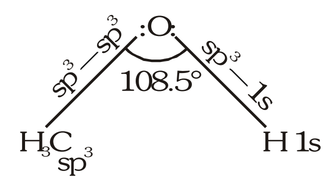
(b) **कार्बन की प्रकृति के आधार पर वर्गीकरण :**

(i) p **या** 1° – **एल्कोहॉल** ⟶ CH_3CH_2 – OH

(ii) s **या** 2° – **एल्कोहॉल** ⟶ $(CH_3)_2CH$ – OH

(i) t **या** 3° – **एल्कोहॉल** ⟶ $(CH_3)_3C$ – OH

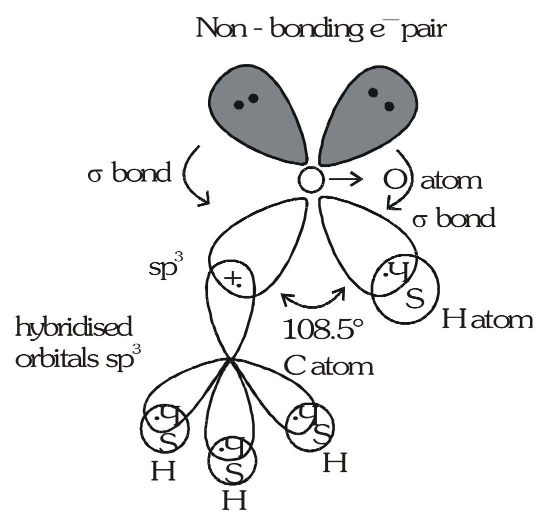
❑ **एल्कोहॉल की संरचना :**



Structure of CH_3OH

एल्कोहल अणु मुड़े हुए होते हैं। C - **परमाणु (**–OH **समूह के** 'O' **परमाणु से जुड़ा)** sp^3 **संकरित होता है। केन्द्रीय** 'O' **परमाणु भी** sp^3 **संकरित होता है। बन्ध कोण** 108.5^0 **होता है।** sp^3 **संकरण में** O **के** $2s^2, 2p_x^2\ 2p_y^1\ 2p_z^1$ **कक्षक संकरित होकर** sp^3 **कक्षको का निर्माण करते है।**

O → [↑↓] [↑↓ | ↑ | ↑]
2s 2p_x 2p_y 2p_z
sp^3 **संकरण**



इन चार कक्षको में से दो कक्षकों में एक इलेक्ट्रॉन होता है और दो में दो इलेक्ट्रॉन होते है कक्षक जिनमें दो इलेक्ट्रान होते है बंध निर्माण में भाग नहीं लेते अन्य दो अर्द्धपूर्ण कक्षक हाइड्रोजन परमाणु के s **कक्षक तथा कार्बन परमाणु के संकरित कक्षक के साथ** σ **बंध बनाते है। एकाकी इलेक्ट्रोन युग्म प्रभाव के कारण चतुष्फलकीय** O-**परमाणु का बन्ध कोण सामान्य चतुष्फलकीय संरचना के बन्धकोण** ($109^028'$) **की अपेक्षा कम** (108.5^0) **हो जाता है।**

मोनोहाइड्रिक एल्कोहॉल

❑ **बनाने की सामान्य विधियां :**

(a) **एल्केन से (आक्सीकरण द्वारा) :**

$$(CH_3)_3\,C\text{—}H \xrightarrow[\Delta]{H^{\oplus}/KMnO_4} (CH_3)_3\,C\text{—}OH$$

(b) **एल्कीन से :**

(i) **जलयोजन द्वारा :**

$$CH_3\text{—}CH{=}CH_2 \xrightarrow[H_2O]{H^{\oplus}} CH_3\text{—}\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}\text{—}CH_3$$

(ii) **हाइड्रोबोरोनीकरण ऑक्सीकरण द्वारा :**

$$CH_3\text{—}CH{=}CH_2 \xrightarrow[H_2O_2/HO^{\ominus}]{BH_3} CH_3\text{—}CH_2\text{—}\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH_2}}\ \text{(1° alcohol)}$$

(iii) **ऑक्सीमर्क्यूरीकरण विमर्क्यूरीकरण द्वारा :**

$$CH_3\text{—}CH{=}CH_2 \xrightarrow[\text{(ii) } NaBH_4,\,HO^{\ominus}]{\text{(i) } Hg(OAc)_2,\,H_2O} CH_3\text{—}\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}\text{—}CH_3$$

(c) **एल्किल हैलाइड से (जल अपघटन द्वारा) :**

$$CH_3\text{—}CH_2\text{—}Cl \xrightarrow[\text{or Moist } Ag_2O]{\text{Aq. KOH}} CH_3CH_2\text{—}OH$$

(d) **कार्बोनिल यौगिकों से (अपचयन द्वारा):**

$$>C{=}O \xrightarrow{\text{Reducing agent}} >CH\text{—}OH$$

◆ **अपचायक पदार्थ हो सकते हैं।**

$LiAlH_4/H^{\oplus}$, $NaBH_4/H^{\oplus}$

Na + EtOH **(बूबो ब्लांक अपचयन)**

NaH **(डार्जन अपचयन)**

Ni/H_2

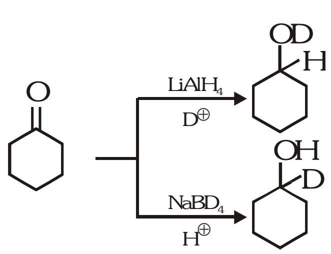
$$R\text{—}CHO \xrightarrow[H^{\oplus}]{LiAlH_4} R\text{—}CH_2\text{—}OH$$

$$R\text{—}\underset{\displaystyle O}{\underset{\|}{C}}\text{—}R \xrightarrow[H^{\oplus}]{NaBH_4} R\text{—}\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}\text{—}R$$

$$CH_3\text{—}\underset{\displaystyle O}{\underset{\|}{C}}\text{—}CH_3 \xrightarrow[H^{\oplus}]{LiAlH_4} ?$$

◆ Mechanism :

$$CH_3\text{—}\underset{\displaystyle O}{\underset{\|}{C}}\text{—}CH_3 \xrightarrow[LiAlH_4]{H^{\ominus}} CH_3\text{—}\overset{\displaystyle H}{\overset{|}{\underset{\displaystyle {}^{\ominus}O}{\underset{|}{C}}}}\text{—}CH_3 \xrightarrow{H^{\oplus}} CH_3\text{—}\overset{\displaystyle H}{\overset{|}{\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}}}\text{—}CH_3$$



$$CH_3-CH=CH-CHO \xrightarrow[H^{\oplus}]{LiAlH_4} CH_3-CH=CH-CH_2-OH$$

क्रोटोनैल्डिहाइड

$$Ph-CH=CH-CHO \xrightarrow[H^{\oplus}/OH^{-}]{LiAlH_4} Ph-CH_2-CH_2-CH_2-OH$$

सिनेमेल्डिहाइड

(e) **ईथर से :**

$$R-O-R \xrightarrow{dil.H_2SO_4} R-OH + R-OH$$

$$CH_3-O-CH_2CH_3 \xrightarrow{dil.H_2SO_4} CH_3-OH + CH_3CH_2-OH$$

(f) **अम्ल और अम्ल व्युत्पन्नों से (अपचयन द्वारा):**

$$R-COOH \xrightarrow[H^{\oplus}]{LiAlH_4} R-CH_2-OH + H_2O$$

$$R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-Cl \xrightarrow[H^{\oplus}]{LiAlH_4} R-CH_2-OH + HCl$$

$$R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OR \xrightarrow[H^{\oplus}]{LiAlH_4} R-CH_2-OH + R-OH$$

$$R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OR \xrightarrow[H^{\oplus}]{LiAlH_4} R-CH_2-OH + R-CH_2-OH$$

$$R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-NH_2 \xrightarrow[H^{\oplus}]{LiAlH_4} R-CH_2-NH_2 + H_2O$$

(g) **एस्टर से (जल अपघटन द्वारा):**

(i) **क्षारीय जल अपघटन :**

$$R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OR \xrightarrow{NaOH} R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-ONa + R-OH$$

(ii) **अम्लीय जल अपघटन द्वारा :**

$$R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OR \underset{H_2O(excess)}{\overset{\overset{\oplus}{H}}{\rightleftharpoons}} R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OH + R-OH$$

$$CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\overset{18}{O}C_2H_5 \overset{H_3\overset{\oplus}{O}}{\rightleftharpoons} CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OH + C_2H_5\overset{18}{O}H$$

अभिक्रिया उत्क्रमणीय अभिक्रिया है इसकी कोटि 1 है यह छद्म एकाणुक अभिक्रिया कहलाती है ।

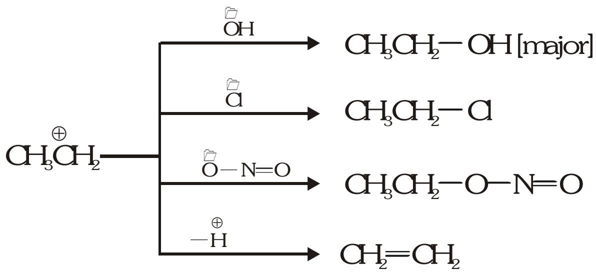
(h) p–**एमीन से :**

$$R-NH_2 \xrightarrow[or\ HNO_2]{NaNO_2+HCl} R-OH + N_2 + H_2O$$

$$CH_3CH_2-NH_2 \xrightarrow{HNO_2} CH_3CH_2-OH + N_2 + H_2O$$

◆ Mechanism :

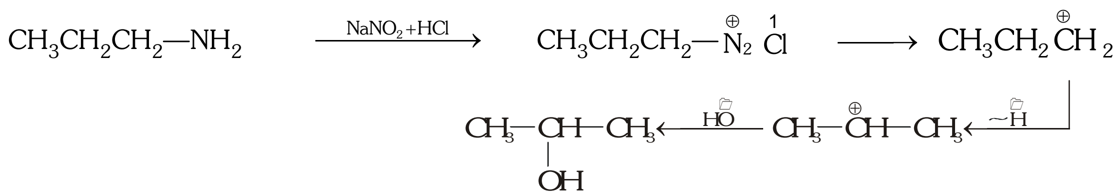
$$CH_3CH_2-NH_2 \xrightarrow{NaNO_2+HCl} \underset{(Unstable)}{CH_3CH_2-\overset{\oplus}{N_2}\overset{\ominus}{Cl}} \longrightarrow CH_3\overset{\oplus}{C}H_2 + N_2 + \overset{\ominus}{Cl}$$



मध्यवर्ती कार्बधनायन होता है अत: पुन:विन्यास संभव है।

Ex. $CH_3CH_2CH_2—NH_2 \xrightarrow{NaNO_2+HCl}$?

Sol. Mechanism :



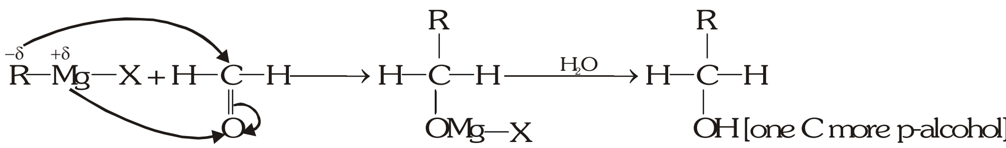
Exception : $CH_3—NH_2 \xrightarrow{HNO_2} CH_3—O—CH_3$

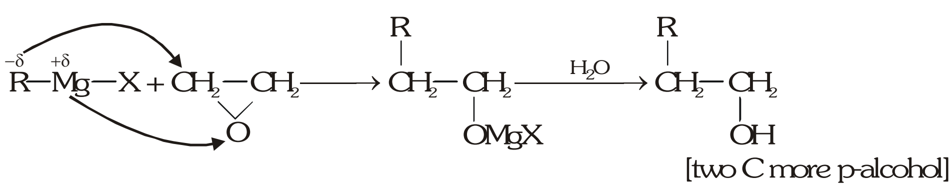
(i) **ग्रीन्यार अभिकर्मक से :**

(i) p-**एल्कोहॉल** :

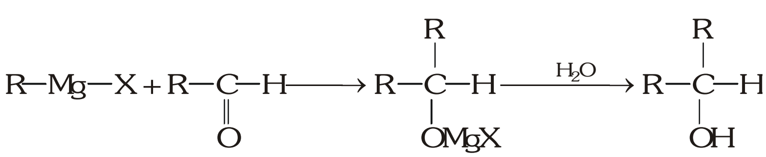
$$R—Mg—X + [O] \longrightarrow R—O—MgX \xrightarrow{H_2O} R—OH$$

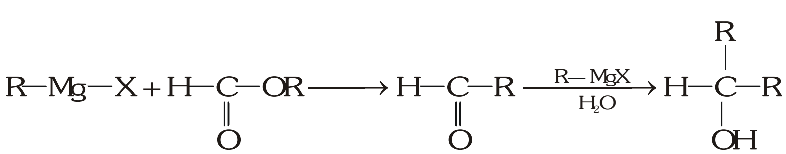
[**समान** C-p-**एल्कोहॉल**]



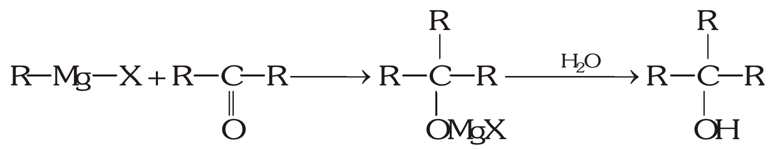


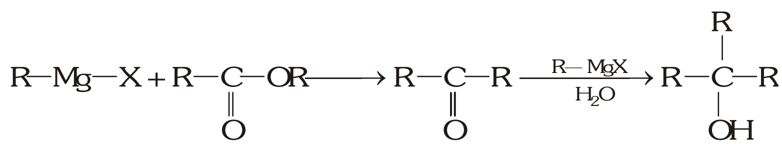
(ii) s-**एल्कोहॉल** :





(iii) t-एल्कोहॉल :





- **भौतिक गुण :**

(i) C_1 से C_{11} तक रंगहीन द्रव है। लेकिन उच्चतर एल्कोहल ठोस है।

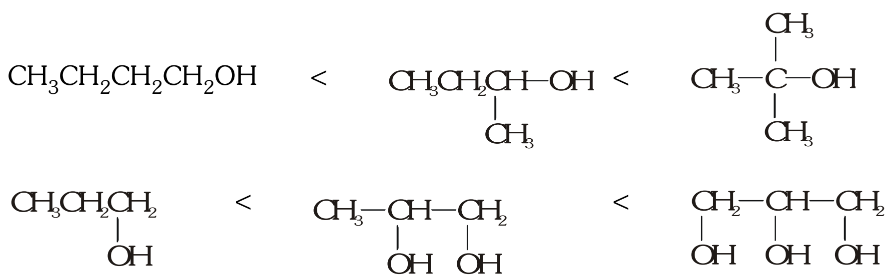
(ii) मोनोहाइड्रिक एल्कोहलों का घनत्व H_2O से कम होता है।

(iii) घनत्व $\propto$ अणुभार (मोनोहाइड्रिक एल्कोहलों) के लिये ।

(iv) विलेयता : हाइड्रोजन बंधन के कारण C_1 से C_3 और तृतीयक ब्यूटिल एल्कोहल H_2O में पूर्णतया घुलनशील होते है।

$$\text{विलेयता} \propto \text{पार्श्व श्रृंखलाओं की संख्या} \propto \frac{1}{\text{अणुभार}}$$

विलेयता का क्रम : $C_4H_9OH \quad > \quad C_5H_{11}OH \quad > \quad C_6H_{13}OH$

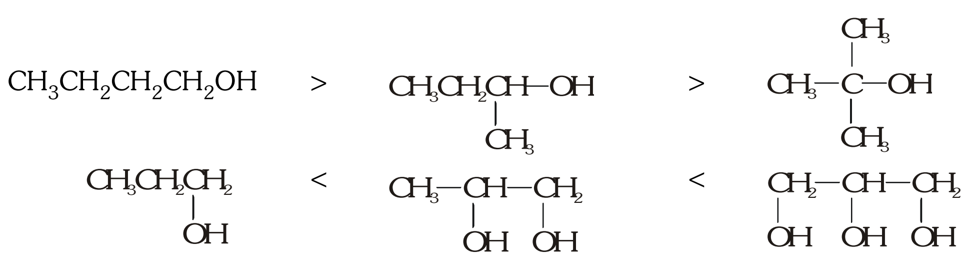


(OH की संख्या बढने पर H-बंधन बढ़ता है)

(v) क्वथनांक : क्वथनांक $\propto$ अणुभार

यदि अणुभार समान हो तो क्वथनांक $\propto \frac{1}{\text{शाखाऐं}}$

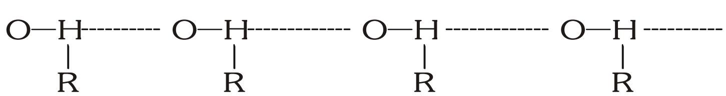
क्वथनांक का क्रम : $C_4H_9OH \quad < \quad C_5H_{11}OH \quad < \quad C_6H_{13}OH$



(OH की संख्या बढने पर H बंधन बढ़ता है।)

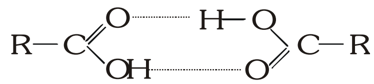
Ex. एल्कोहॉलों का क्वथनांक संगत ईथर से अधिक होता है। क्यों ?

Sol. कारण : एल्कोहॉल में H-बंधन



Ex. एल्कोहॉलों का क्वथनांक संगत कार्बोक्सिलिक अम्ल से कम होता है। क्यों?

Sol. कारण : कार्बोक्सिलिक अम्ल में द्विलक बनने के कारण।



- रासायनिक गुण : मोनोहाइड्रिक एल्कोहॉल निम्न अभिक्रिया दर्शाते हैं।
  - (A) अभिक्रियाऐं जिनमें O ⫶ H बन्ध का विखण्डन होता है।
  - (B) अभिक्रियाऐं जिनमें C ⫶ OH बन्ध का विखण्डन होता है।
  - (C) अभिक्रिया जिनमें पूर्ण एल्कोहॉल अणु भाग लेता है।

(A) अभिक्रियाऐं जिनमें O ⫶ H बन्ध का विखण्डन होता है : क्रियाशीलता क्रम (अम्लीय प्रकृति) है।

$CH_3—OH > CH_3CH_2—OH > (CH_3)_2CH—OH > (CH_3)_3C—OH$

(i) अम्लीय प्रकृति :

$H_2O > R—OH > CH≡CH > NH_3$ (Acidic strength)

एल्कोहॉल H_2O से कम अम्लीय होते है और लिटमस के प्रति उदासीन होते है और सक्रिय धातुओं (Na, K) के साथ H_2 देते है।

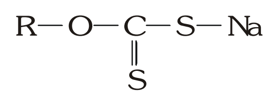
$$R—OH + Na \longrightarrow R—ONa + \frac{1}{2}H_2$$

$$R—OH + K \longrightarrow R—OK + \frac{1}{2}H_2$$

(ii) कार्बन डाइसल्फाइड के साथ अभिक्रिया :

$$R—OH + Na \longrightarrow R—ONa + \frac{1}{2}H_2$$

$R—ONa + S{=}C{=}S \longrightarrow$



सोडियम एल्किल जैन्थेट (प्लवनकारी)

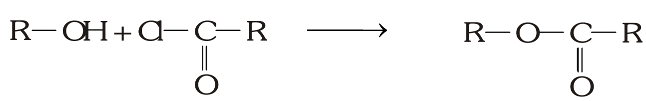
(iii) एल्किलीकरण :

$$R—OH \xrightarrow{CH_2N_2/\Delta} R—O—CH_2—H$$

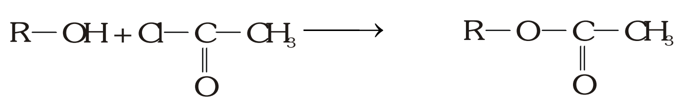
$$R—OH \xrightarrow{Na} R—ONa \xrightarrow{R-X} R—O—R$$

(Williamson synthesis)

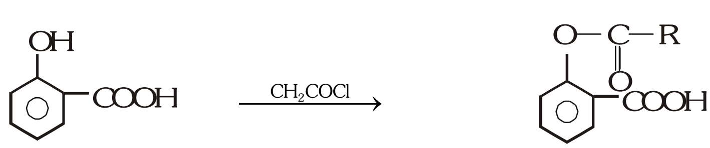
(iv) एसिटिलीकरण :



(Acylation)



(Acetylation)



सेलिसिलिक अम्ल

एसीटॉक्सी बेन्जॉइक अम्ल

एसीटिल सेलिसिलिक अम्ल

एस्प्रिन (दर्द निवारक के रूप में उपयोगी)

(v) बेन्ज़ॉयलीकरण (शॉटन-बोमान अभिक्रिया):

$$R-OH + Cl-\underset{\underset{O}{\parallel}}{C}-Ph \longrightarrow R-O-\underset{\underset{O}{\parallel}}{C}-Ph$$

(Benzoylation)

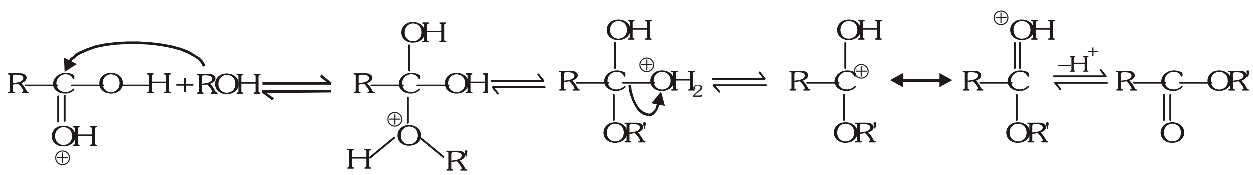
(vi) एस्टरीकरण : सांद्र H_2SO_4 को उत्प्रेरक और निर्जलीकारक के रूप में प्रयुक्त करते हैं।

$$R-\underset{\underset{O}{\parallel}}{C}-OH + R-OH \xrightarrow{\text{conc. } H_2SO_4} R-\underset{\underset{O}{\parallel}}{C}-OR + H_2O$$

◆ Mechanism :

$$H_2SO_4 \longrightarrow H^+ + HSO_4^-$$

$$R-\underset{\underset{O}{\parallel}}{C}-\ddot{\underset{..}{O}}-H + H^+ \rightleftharpoons R-\underset{\underset{\overset{\oplus}{O}H}{\parallel}}{C}-O-H$$



Note : यह एस्टर बनाने की प्रयोगशाला विधि है।

Example : $CH_3-\underset{\underset{O}{\parallel}}{C}-OH + H-OC_2H_5 \xrightarrow{\text{conc. } H_2SO_4} CH_3-\underset{\underset{O}{\parallel}}{C}-OC_2H_5 + H_2O$

Example : $Ph-\underset{\underset{O}{\parallel}}{C}-OH + H-\overset{18}{O}C_2H_5 \xrightarrow{\text{conc. } H_2SO_4} Ph-\underset{\underset{O}{\parallel}}{C}-\overset{18}{O}C_2H_5 + H_2O$

निर्जलीकारक के रूप में शुष्क HCl का भी उपयोग किया जा सकता है।

Example : $CH_3-\underset{\underset{O}{\parallel}}{C}-OH + H-OC_2H_5 \xrightarrow{\text{Dry.HCl}} CH_3-\underset{\underset{O}{\parallel}}{C}-OC_2H_5 + H_2O$

(i) एस्टरीकरण की क्रियाशीलता $\propto \dfrac{1}{\text{त्रिविम विन्यासी बाधा}}$

(ii) R – OH की क्रियाशीलता (यदि अम्ल समान है) : $CH_3-OH > 1° > 2° > 3°$ एल्कोहॉल

(iii) RCOOH की क्रियाशीलता (यदि एल्कोहॉल समान है)

$$H-\underset{\underset{O}{\parallel}}{C}-OH > CH_3-\underset{\underset{O}{\parallel}}{C}-OH > CH_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-\underset{\underset{O}{\parallel}}{C}-OH > CH_3-\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}}-\underset{\underset{O}{\parallel}}{C}-OH$$

(vii) CH≡CH के साथ अभिक्रिया :

$$CH\equiv CH + 2CH_3—OH \xrightarrow[\Delta]{BF_3/HgO} CH_3CH\begin{matrix} OCH_3 \\ OCH_3 \end{matrix}$$ मेथिलैल

$$CH\equiv CH + 2CH_3CH_2—OH \xrightarrow[\Delta]{BF_3/HgO} CH_3CH\begin{matrix} OC_2H_5 \\ OC_2H_5 \end{matrix}$$ एथिलैल

(viii) कार्बोनिल यौगिकों के साथ अभिक्रिया :

$$R—CHO + 2R—OH \xrightarrow{H^{\oplus}} R—CH\begin{matrix} OR \\ OR \end{matrix}$$

एसिटैल

$$R—\underset{\underset{O}{\|}}{C}—R + 2R—OH \xrightarrow{H^{\oplus}} \begin{matrix} R \\ R \end{matrix}C\begin{matrix} OR \\ OR \end{matrix}$$

कीटैल

$$CH_3CHO + 2CH_3—OH \xrightarrow{H^{\oplus}} CH_3CH\begin{matrix} OCH_3 \\ OCH_3 \end{matrix}$$

मेथिलैल

(ix) ग्रीन्यार अभिकर्मक के साथ अभिक्रिया :

$$R—Mg—X + H—OR \xrightarrow{H^{\oplus}} R—H + Mg\begin{matrix} X \\ OR \end{matrix}$$

(x) कीटीन के साथ अभिक्रिया : कीटीन का उपयोग एसीटीलीकारक के रूप में किया जाता है।

$$CH_2=C=O + R—OH \longrightarrow CH_2=\overset{\overset{OR}{|}}{C}—OH \rightleftharpoons CH_3—\overset{\overset{OR}{|}}{C}=O$$

$$CH_2=C=O + C_2H_5—OH \longrightarrow CH_2=\overset{\overset{OC_2H_5}{|}}{C}—OH \rightleftharpoons CH_3—\overset{\overset{OC_2H_5}{|}}{C}=O$$

एथिल एसीटेट

(xi) आइसोसायनिक अम्ल के साथ अभिक्रिया : यूरिया के निर्माण के लिये एथिलयूरीथेन का उपयोग किया जाता है।

$$NH=C=O + H—OC_2H_5 \longrightarrow NH=\overset{\overset{OC_2H_5}{|}}{C}—OH \rightleftharpoons NH_2—\overset{\overset{OC_2H_5}{|}}{C}=O$$

एथिल यूरीथेन

(xii) ऑक्सीरेन के साथ अभिक्रिया :

$$R—OH + \underset{\diagdown O \diagup}{CH_2—CH_2} \xrightarrow{H^+} \overset{\overset{OR}{|}}{CH_2}—\underset{\underset{OH}{|}}{CH_2}$$

(B) अभिक्रियाऐं जिनमें C┼OH बन्ध का विखण्डन होता है : क्रियाशीलता क्रम या क्षारीय प्रकृति है।

$$CH_3—OH < CH_3CH_2—OH < (CH_3)_2CH—OH < (CH_3)_3C—OH$$

(i) **हैलोजन अम्लों के साथ अभिक्रिया :**

$$R—CH_2—OH + HCl \xrightarrow[\Delta]{ZnCl_2} R—CH_2—Cl + H_2O$$

$$R_2CH—OH + HCl \xrightarrow[\Delta]{ZnCl_2} R_2CH—Cl + H_2O$$

2^0 alcohol

अम्लों की क्रियाशीलता का क्रम HI > HBr > HCl > HF

(ii) **अकार्बनिक अम्लों के साथ अभिक्रिया :**

$$R—OH + H—O—N(\rightarrow O)=O \longrightarrow R—O—N(\rightarrow O)=O + H_2O$$

नाइट्रिक अम्ल → **एल्किल नाइट्रेट**

$$R—OH + HHSO_4 \longrightarrow R—HSO_4 + H_2O$$

एल्किल हाइड्रोजन सल्फेट

(iii) **फास्फोरस हैलाइड के साथ अभिक्रिया :**

$$3R—OH + PCl_3 \longrightarrow 3RCl + H_3PO_3$$
$$R—OH + PCl_5 \longrightarrow R—Cl + POCl_3 + HCl$$

(iv) **थायोनिल क्लोराइड ($SOCl_2$) के साथ अभिक्रिया :**

$$R—OH + SOCl_2 \xrightarrow{Pyridine} R—Cl + \underset{(gas)}{SO_2\uparrow} + HCl$$

(v) **NH_3 के साथ अभिक्रिया : एलूमिना (Al_2O_3) का उपयोग निर्जलीकारक के रूप में किया जाता है।**

$$R—OH + HNH_2 \xrightarrow[250^\circ C]{Al_2O_3} R—NH_2 + H_2O$$

(vi) **हैलोजनों के साथ अभिक्रिया : ऑक्सीकरण और क्लोरीनीकरण क्रमागत होते है।**

$$CH_3CH_2OH + Cl_2(dry) \longrightarrow CH_3CHO + 2HCl$$ **(ऑक्सीकरण)**

$$CH_3CHO + 3Cl_2 \longrightarrow CCl_3CHO + 3HCl$$ **(क्लोरीनीकरण)**

क्लोरेल

(C) **अभिक्रिया जिनमें पूर्ण एल्कोहॉल अणु भाग लेता है :**

(i) **निर्जलीकरण : इसमें H_2O का निष्कासन दो प्रकार से हो सकता है**

(a) **अन्तराण्विक अर्थात दो अणुओं से एक H_2O अणु का त्याग (ईथर बनता है।)**

(b) **अन्तः आण्विक अर्थात एक एल्कोहल अणु से एक H_2O अणु का त्याग (एल्कीन बनता है।)**

$C_2H_5OH + H_2SO_4$ (conc.) →
- $\xrightarrow{0^\circ C} (C_2H_5)_2SO_4$
- $\xrightarrow{100^\circ C} C_2H_5HSO_4$
- $\xrightarrow{140^\circ C} C_2H_5—O—C_2H_5$ **(विलियमसन संश्लेषण)**
- $\xrightarrow{170^\circ C} CH_2=CH_2$ **(विलोपन)**

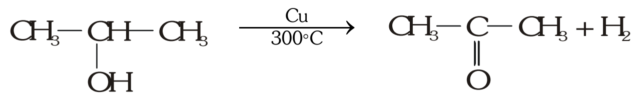
$C_2H_5OH + Al_2O_3$ (Alumina) →
- $\xrightarrow{250^\circ C} C_2H_5—O—C_2H_5$
- $\xrightarrow{350^\circ C} CH_2=CH_2$

निर्जलीकरण की सुगमता का क्रम : 3° ROH > 2° ROH > 1° ROH > CH_3OH

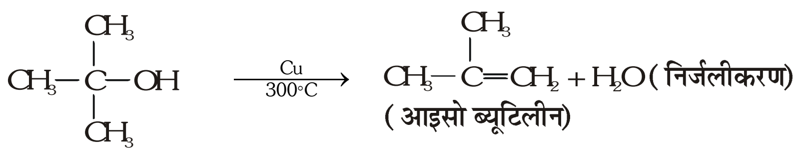
(ii) **उत्प्रेरकी विहाइड्रोजनीकरण : इस अभिक्रिया का उपयोग प्राथमिक, द्वितीयक व तृतीयक एल्कोहलों में विभेद करने के लिए किया जाता है।**

$$CH_3CH_2OH \xrightarrow[300^\circ C]{Cu} CH_3CHO + H_2$$

(p- एल्कोहॉल) **(एसिटैल्डिहाइड)**



(s- एल्कोहॉल) **(एसीटोन)**

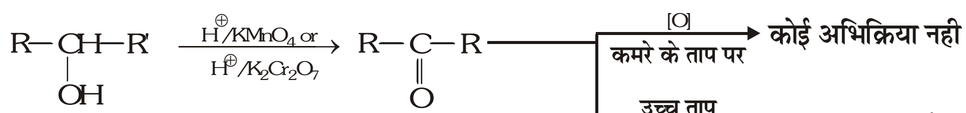


(तृतीयक एल्कोहॉल)

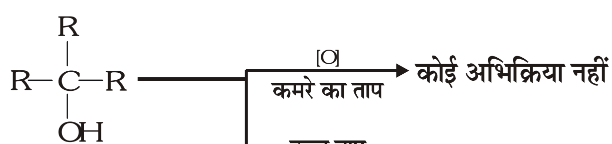
(iii) **ऑक्सीकरण : इस अभिक्रिया का उपयोग प्राथमिक, द्वितीयक व तृतीयक एल्कोहलों में विभेद करने में किया जाता है।**

$$R{-}CH_2{-}OH \xrightarrow[H^{\oplus}/K_2Cr_2O_7]{H^{\oplus}/KMnO_4 \text{ or}} RCHO \xrightarrow[\text{Room temp.}]{[O]} RCOOH$$

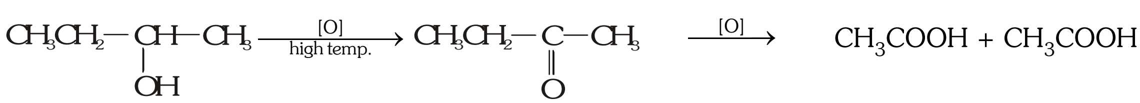
(p- एल्कोहॉल) **(समान कार्बन अम्ल)**



(s-एल्कोहॉल) **(समान कार्बन)**



(t-एल्कोहॉल)

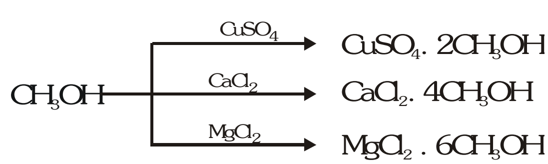


कार्बोनिल समूह छोटे एल्किल समूह के साथ जाता है।

(iv) **फॉस्फोरस पेन्टासल्फाइड के साथ अभिक्रिया:**

$$R{-}OH + P_2S_5 \longrightarrow \underset{\text{Thio alcohol}}{R{-}SH} + P_2O_5$$

(v) **लवणों के साथ अभिक्रिया :**



(vi) **प्राथमिक, द्वितीयक व तृतीयक एल्कोहलों में विभेदन :**

(a) **ल्यूकास परीक्षण : सांद्र HCl व निर्जल $ZnCl_2$ का मिश्रण ल्यूकास अभिकर्मक कहलाता है।**

p-**एल्कोहल** $\xrightarrow{ZnCl_2 + HCl}$ **कमरे के ताप पर कोई अवक्षेप नहीं। (30 मिनट के अंदर गर्म करने पर)**

s-**एल्कोहल** $\xrightarrow{ZnCl_2 + HCl}$ 5 - 10 **मिनट में ठण्डे में दिखाई देती है।**

t-**एल्कोहल** $\xrightarrow{ZnCl_2 + HCl}$ **आविलता तुरंत 1 मिनट बाद दिखाई देती है।**

(b) **विक्टर - मेयर परीक्षण : यह एल्कोहल के लिए रंग परीक्षण है। (प्राथमिक, द्वितीयक तथा तृतीयक)**

p-**एल्कोहल** $\longrightarrow$ **लाल रंग**

s-**एल्कोहल** $\longrightarrow$ **नीला रंग**

t-**एल्कोहल** $\longrightarrow$ **रंगहीन**

$$R{-}CH_2{-}OH\ [1^\circ] \xrightarrow{P + I_2} R{-}CH_2{-}I \xrightarrow{AgNO_2} RCH_2{-}NO_2 \xrightarrow{HNO_2} R{-}\underset{\underset{N-OH}{\|}}{C}{-}NO_2 \xrightarrow{NaOH} \text{घुलनशील (लाल)}$$

$$R_2CH{-}OH\ [2^\circ] \xrightarrow{P + I_2} R_2CH{-}I \xrightarrow{AgNO_2} R_2CH{-}NO_2 \xrightarrow{HNO_2} R_2\underset{\underset{N=O}{|}}{C}{-}NO_2 \xrightarrow{NaOH} \text{अघुलनशील (नीला)}$$

$$R_3C{-}OH\ [3^\circ] \xrightarrow{P + I_2} R_3C{-}I \xrightarrow{AgNO_2} R_3C{-}NO_2 \xrightarrow{HNO_2} \text{No reaction} \xrightarrow{NaOH} \text{रंगहीन (सफेद)}$$

(vii) **डाईक्रोमेट परीक्षण :**

1° Alcohol $\xrightarrow[\text{orange } [Cr^{+6}]]{H^{\oplus}/K_2Cr_2O_7}$ Acid + Cr^{+3}
[हरा]

2° Alcohol $\xrightarrow[\text{orange } [Cr^{+6}]]{H^{\oplus}/K_2Cr_2O_7}$ **कीटोन** + Cr^{+3}
[हरा]

3° Alcohol $\xrightarrow[\text{orange } [Cr^{+6}]]{H^{\oplus}/K_2Cr_2O_7}$ **ऑक्सीकरण नहीं, हरा रंग नहीं**

(viii) **एल्कोहॉलिक समूह के लिये परीक्षण :**

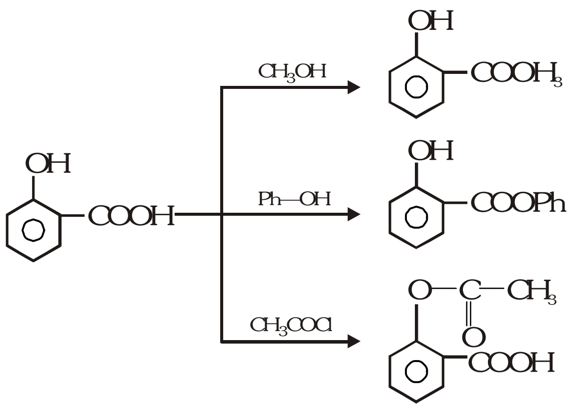
$R{-}OH \xrightarrow{Na} R{-}ONa + \frac{1}{2}H_2$
[effervesence of H_2]

$R{-}OH \xrightarrow{PCl_5} R{-}Cl + POCl_3 + HCl \xrightarrow{NH_3} NH_4Cl$
[White fumes]

$R{-}OH \xrightarrow{\text{Cerric ammonium nitrate}}$ **लाल रंग**

(ix) CH_3-OH और C_2H_5OH मे विभेदन :

	CH_3OH	CH_3CH_2OH
क्वथनांक	65°C	78°C
I_2 + NaOH	**अवक्षेप नहीं**	CHI_3 **का पीला अवक्षेप**
Cu/300°C	**फार्मेलिन की गंध** [HCHO]	**गंध नहीं**
सेलिसिलिक अम्ल	**विन्टरग्रीन के तेल की गंध**	**गंध नहीं**



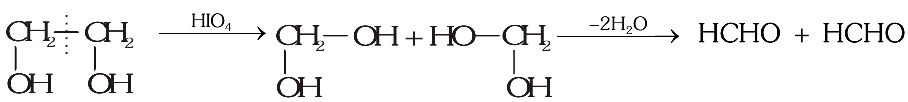
मेथिल सेलिसिलेट
(Oil of wintergreen)

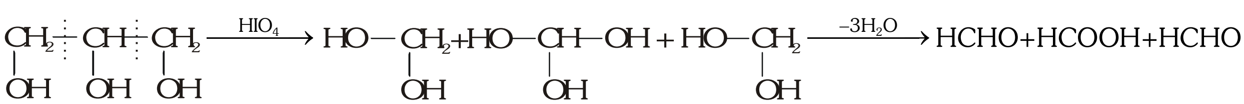
फेनिल सेलिसिलेट
सेलोल (आंतरिक एंटीसेप्टिक)

एस्प्रिन
(दर्द निवारक)

❑ **अन्य अभिक्रियाऐं :**

(a) HIO_4 **(परआयोडिक अम्ल) द्वारा ऑक्सीकरण :**



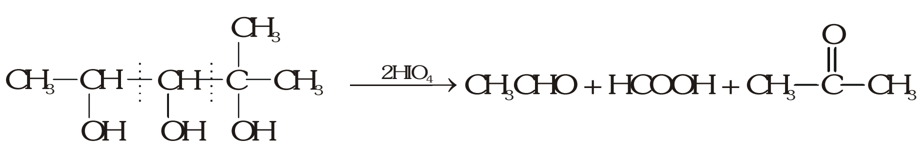


(Glycerol)

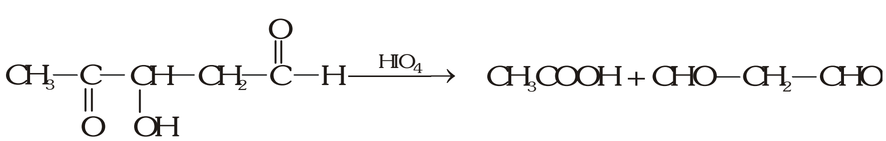
◆ HIO_4 **के द्वारा ऑक्सीकरण के लिए शर्तें :**

कम से कम 2 —OH **या** 2 >C=O **या** 1-OH **तथा** 1 >C=O **विसिनल कार्बन पर हो।**

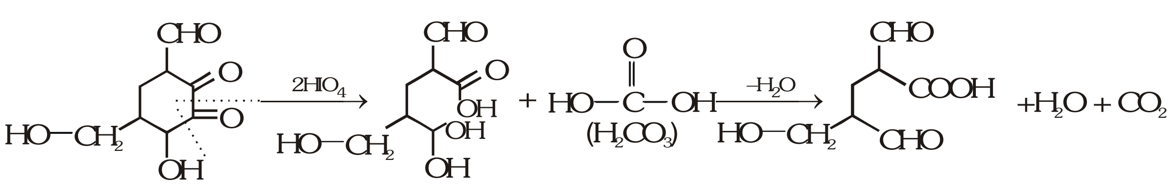
Example :



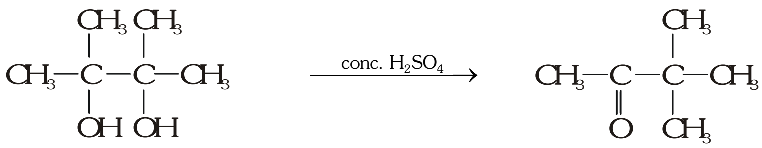
Example :



Example :

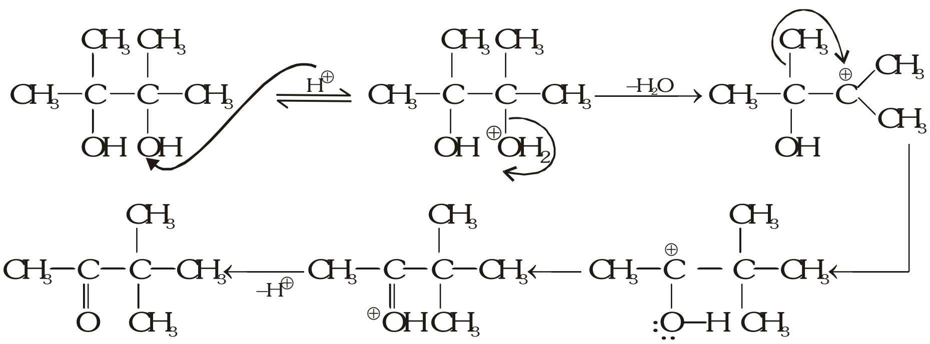


(viii) पिनाकॉल - पिनाकोलॉन पुर्नविन्यास :



पिनाकॉल पिनाकोलोन

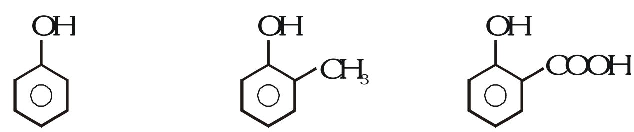
Mechanism :



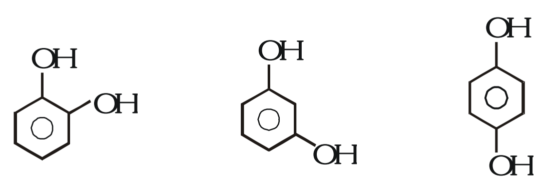
(पूर्ण अष्टक, अधिक स्थायी)

AROMATIC HYDROXY DERIVATIVES

- फीनॉलिक यौगिक : यौगिक जिनमें —OH समूह सीधे sp^2 c [बेंजीन वलय] से जुड़ा होता है।



फीनॉल o-क्रिसॉल सैलिसिलिक अम्ल



केटेकॉल रिसॉर्सिनॉल क्विनॉल

सभी फीनॉलिक यौगिक उदासीन $FeCl_3$ के साथ अभिलाक्षणिक रंग देते है।

$$Ph - OH \xrightarrow{\text{neutral } FeCl_3} \text{बैंगनी रंग}$$

$$CH_3CH_2 - OH \xrightarrow{\text{neutral } FeCl_3} \text{कोई रंग नहीं}$$

फीनॉल (C_6H_5OH)

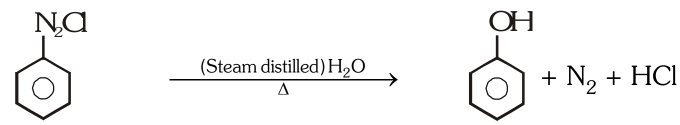
फीनोल को कार्बोलिक अम्ल या बेन्जीनोल या हाइड्रोक्सी बेन्जीन भी कहते हैं। फीनोल में -OH समूह sp^2 संकरित कार्बन से जुड़ा होता है। इसकी खोज रूंगे (Runge) ने कोलतार के आसवन के मध्य तेल प्रभाज से की थी तथा इसे कार्बोलिक अम्ल कार्बो = कोल ; ओलियम = ऑयल) नाम दिया। यह सूक्ष्म मात्रा में मानव मूत्र में भी पाया जाता है।

❑ **बनाने की सामान्य विधियाँ :**

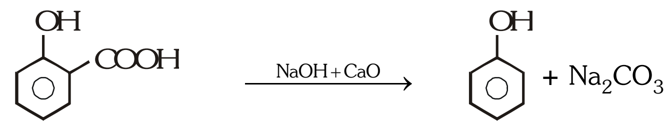
(1) **बेन्जीन सल्फोनिक अम्ल से : जब बेन्जीन सल्फोनिक अम्ल के सोडियम लवण को NaOH के साथ संगलित करते हैं तो फीनोल प्राप्त होता है**

$$C_6H_5SO_3Na + NaOH \longrightarrow C_6H_5OH + Na_2SO_3$$

(2) **बेन्जीन डाइऐजोनियम क्लोराइड लवण से : बेन्जीन डाइऐजोनियम क्लोराइड के विलयन को गर्म करने पर नाइट्रोजन के निष्कासन के साथ फीनोल प्राप्त होता है :**



(3) **फीनोलिक अम्ल का आसवन सोडा लाइम के साथ करने पर (विकार्बोक्सिलीकरण) :**

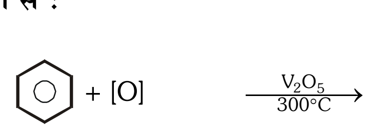


Salicylic acid

(4) **ग्रीन्यार अभिकर्मक से : ग्रिन्यार अभिकर्मक की क्रिया ऑक्सीजन के साथ कराने पर प्राप्त उत्पाद के जलअपघटन से फीनोल प्राप्त होता है।**

$$C_6H_5MgBr \xrightarrow{[O]} C_6H_5OMgBr \xrightarrow{H_2O} C_6H_5OH + Mg\begin{cases} Br \\ OH \end{cases}$$

(5) **बेन्जीन से :**



(6) **क्लोरो बेन्जीन से :**

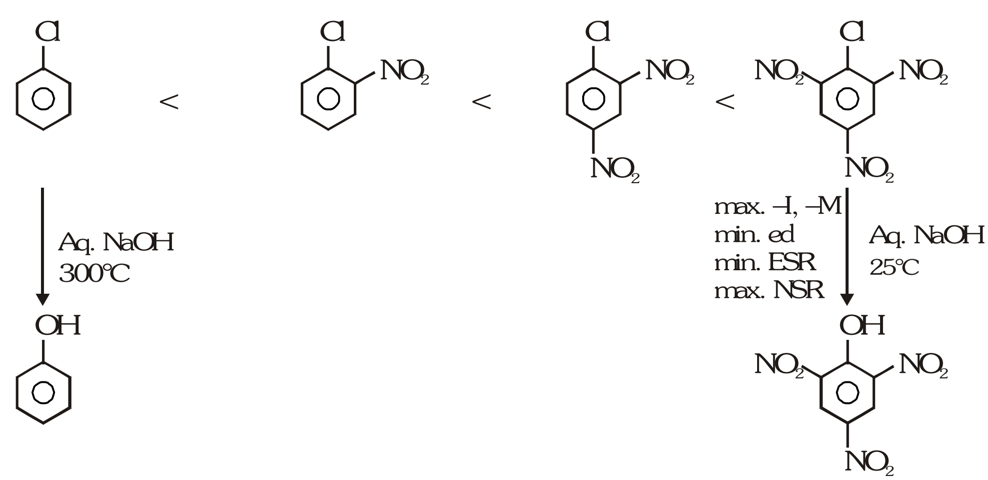
$Ph—Cl \xrightarrow{Aq.\ NaOH}$ **सामान्य परिस्थितियों में NSR नहीं**

अनुनाद द्वारा स्थायी

$R—Cl \xrightarrow{Aq.\ NaOH} R—OH$ [NSR]

$Ph—Cl \xrightarrow[300^\circ C]{Aq.\ NaOH} Ph—ONa$

NSR का क्रम :



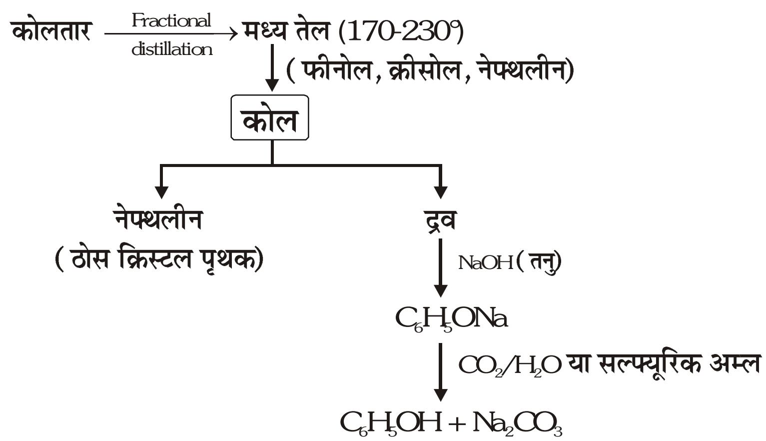
2, 4, 6–ट्राईनाइट्रोफीनॉल (पिक्रिक अम्ल)

(7) **फीनोल का औद्योगिक निर्माण : फीनोल का औद्योगिक निर्माण निम्न से किया जा सकता है :**

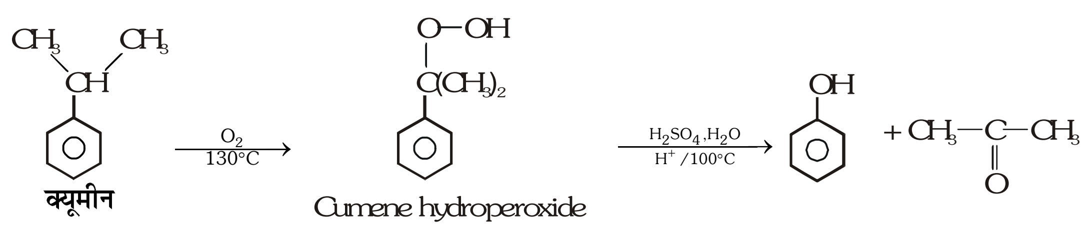
(a) **कोलतार आसवन के मध्य तेल प्रभाज से** (b) **क्यूमीन से**

(c) **राशिग प्रक्रम से** (d) **डाउ प्रक्रम से**

(a) **कोलतार आसवन के मध्य तेल प्रभाज से :**



(b) **क्यूमीन से (आइसोप्रोपिल बेन्जीन) : क्यूमीन का उत्प्रेरक की उपस्थिति में ऑक्सीजन से ऑक्सीकरण कराने पर क्यूमीन हाइड्रोपरॉक्साइड प्राप्त होता है जो कि तनु H_2SO_4 द्वारा फीनोल तथा ऐसिटोन में विघटित हो जाता है ।**



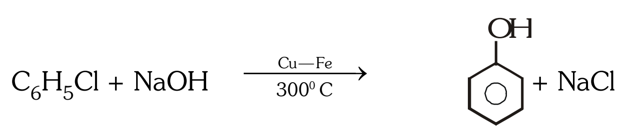
(c) **राशिंग प्रक्रम : बेन्जीन तथा HCl की क्रिया 300^0 C पर $CuCl_2 + FeCl_3$ उत्प्रेरक की उपस्थिति में कराने पर क्लोरोबेन्जीन प्राप्त होती है। क्लोरोबेन्जीन का अति तप्त भाप से 425^0 C पर जल अपघटन कराने पर फीनोल तथा HCl प्राप्त होता है।**

$$C_6H_6 + HCl + \frac{1}{2}O_2 \xrightarrow[300^0 C]{CuCl_2/FeCl_3} C_6H_5Cl + H_2O$$

$$C_6H_5Cl + H_2O \xrightarrow{425^0 C} C_6H_5OH + HCl$$

(अति तप्त भाप)

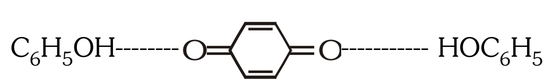
(d) **डाउ प्रक्रम : क्लोरोबेन्जीन के क्षारीय जल अपघटन से फीनोल प्राप्त होता है : (अधिक मात्रा में फीनॉल बनता है)**



❑ **भौतिक गुण :**

(i) **फीनोल एक रंगहीन, आर्द्रताग्राही क्रिस्टलीय ठोस है।**

(ii) **वायु तथा प्रकाश के सम्पर्क में यह गुलाबी रंग में परिवर्तित हो जाता है। (धीमा ऑक्सीकरण)**



Phenoquinone(pink colour)

(iii) यह प्रकृति में विषैला होता है परन्तु इसका उपयोग पूतिरोधी तथा संक्रमणहारी के रूप में किया जाता है।

(iv) फीनोल जल में आंशिक विलेय परन्तु कार्बनिक विलायकों में विलेय होता है।

(v) फीनोल की जल में विलेयता, ऐलिफेटिक एल्कोहलों से बहुत कम होती है क्योंकि इसके अणु में हाइड्रोकार्बन भाग अधिक होता है।

(vi) अन्तरआण्विक H-बन्धन के कारण फीनोल का क्वथनांक संगत हाइड्रोकार्बन तथा एरिल हैलाइडों से अधिक होता है। ऑर्थो व्युत्पन्न के अन्तराण्विक H-बंध का उपयोग रंजक, दवाई तथा बैकेलाइट को बनाने में किया जाता है। इसका गलनांक 43°C होता है और क्वथनांक 182°C होता है।

❑ **रासायनिक गुण :**

(A) **—OH समूह के कारण अभिक्रिया :**

◆ **अम्लीय प्रकृति :** फीनोल एक दुर्बल अम्ल है। फीनोल की अम्लीय प्रकृति विलयन में स्थायी फिनॉक्साइड आयन के बनने के कारण होती है। फिनॉक्साइड आयन अनुनाद के कारण स्थायी होता है। ऋणात्मक आवेश का पूर्ण बेन्जीन रिंग में फैलाव के कारण फिनॉक्साइड आयन स्थायी होता है। इलेक्ट्रॉन आकर्षी समूह (—NO_2, —Cl) फिनोल की अम्लीय प्रकृति बढ़ाते हैं जबकि इलेक्ट्रॉन विकर्षी समूह (—CH_3 आदि) फीनोल की अम्लीय प्रकृति घटाते हैं।

$$C_6H_5OH \rightleftharpoons C_6H_5\overset{1}{O} + H_3\overset{\oplus}{O}$$

फीनोल, ऐल्कोहलों से अधिक अम्लीय परन्तु कार्बोक्सिलिक अम्ल तथा कार्बोनिक अम्ल से कम अम्लीय होता है।

फीनोल की अम्लीय प्रकृति निम्न में प्रदर्शित होती है :

(i) फीनोल नीले लिटमस को लाल कर देता है।

(ii) उच्च विद्युत धनी धातुऐं फीनोल से क्रिया करती है।

$$2C_6H_5OH + 2Na \longrightarrow 2C_6H_5ONa + H_2$$

(iii) फीनोल प्रबल क्षारों से क्रिया करके फिनोक्सॉइड बनाता है।

$$C_6H_5OH + NaOH \longrightarrow C_6H_5\overset{1}{O}\overset{\oplus}{N}a + H_2O$$

(iv) फिनोल Na_2CO_3 या $NaHCO_3$ को विघटित नहीं करता है क्योंकि यह कार्बोनिक अम्ल से दुर्बल है।

$C_6H_5OH + Na_2CO_3$ or $NaHCO_3$ $\longrightarrow$ कोई अभिक्रिया नहीं

$$Ph{-}OH + NaHCO_3 \rightleftharpoons Ph{-}ONa + H_2CO_3$$

अम्ल-I क्षार-I क्षार-II अम्ल-II

अम्ल-I < अम्ल-II
क्षार-I < क्षार-II } विपरीत दिशा में अभिक्रिया

(v) फीनॉल $NaHCO_3$ के साथ क्रिया नहीं करता।

$$CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OH + NaHCO_3 \rightleftharpoons CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-ONa + H_2CO_3[H_2O + CO_2\uparrow]$$

अम्ल-I क्षार-I क्षार-II अम्ल-II

अम्ल-I > अम्ल-II
क्षार-I > क्षार-II } अग्र दिशा में अभिक्रिया

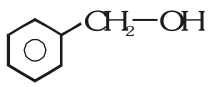
(vi) एसीटिक अम्ल $NaHCO_3$ के साथ क्रिया करता है और CO_2 गैस बाहर निकालता है।

- PCl_5 से अभिक्रिया : फीनोल PCl_5 से अभिक्रिया करके क्लोरोबेन्जीन बनाता है। क्लोरोबेन्जीन का निर्माण कम होता है तथा मुख्यतया ट्राइफेनिल फॉस्फेट बनता है

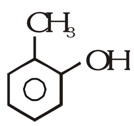
$$C_6H_5OH + PCl_5 \longrightarrow C_6H_5Cl + POCl_3 + HCl$$
$$3C_6H_5OH + POCl_3 \longrightarrow (C_6H_5)_3PO_4 + 3HCl$$

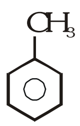
- Zn चूर्ण से अभिक्रिया : फीनोल की क्रिया Zn चूर्ण से कराने पर बेन्जीन प्राप्त होती है ।

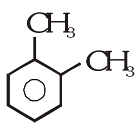
$$C_6H_5OH + Zn \longrightarrow C_6H_6 + ZnO$$

Ex.  $\xrightarrow{Zn}$?

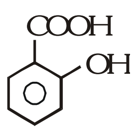
Sol. कोई अभिक्रिया नहीं

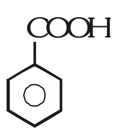
Ex.  $\xrightarrow{Zn}$?

Sol. 

Ex.  $\xrightarrow{Zn}$?

Sol. कोई अभिक्रिया नहीं

Ex.  $\xrightarrow{Zn}$?

Sol. 

- NH_3 से क्रिया(बुचरर अभिक्रिया) : फीनोल निर्जल $ZnCl_2$ की उपस्थिति में NH_3 से क्रिया करके ऐनिलीन बनाता है।

$$C_6H_5OH + NH_3 \xrightarrow[300°C]{\text{Anhydrous } ZnCl_2 \text{ or } (NH_4)_2SO_3 / NH_3 \, 150°C} C_6H_5NH_2 + H_2O$$

- $FeCl_3$ से क्रिया : फीनोल $FeCl_3$ विलयन (उदासीन) के साथ क्रिया करके एक संकुल के बनने के कारण बैंगनी रंग देता है।

$C_6H_5OH + FeCl_3 \longrightarrow$ बैंगनी रंग

इस अभिक्रिया का उपयोग फीनोल तथा एल्कोहल में विभेदन में किया जाता है।

- ऐसिलीकरण (शाटन बामन अभिक्रिया) : फीनोल क्षारीय विलयन की उपस्थिति में ऐसिड क्लोराइड या एनहाइड्राइड से क्रिया करके फेनिल एस्टर बनाता है।

$$C_6H_5OH + ClCOCH_3 \xrightarrow[-HCl]{NaOH} C_6H_5O-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3$$

$$C_6H_5OH + Cl-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-C_6H_5 \xrightarrow[-HCl]{NaOH} C_6H_5O-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-C_6H_5$$

◆ **ईथरीकरण (एल्किलीकरण) : फीनोल क्षारीय विलयन की उपस्थिति में ऐल्किल हैलाइडों से क्रिया करके फेनिल ईथर बनाता है। (विलयमसन संश्लेषण)**

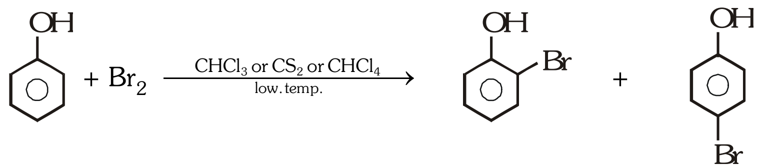
$$C_6H_5OH + NaOH \xrightarrow{\text{alkali solution}} \underset{\textbf{सोडियम फिनॉक्साइड}}{C_6H_5ONa} \xrightarrow[-NaX]{RX} C_6H_5OR$$

$$C_6H_5OH + CH_2N_2 \longrightarrow C_6H_5OCH_3 + N_2\uparrow$$

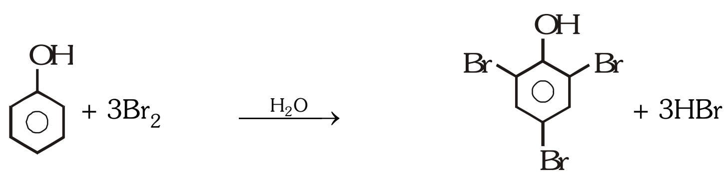
◆ **P_2S_5 से क्रिया :** $5C_6H_5OH + P_2S_5 \xrightarrow{\Delta} 5C_6H_5SH + P_2O_5$

(B) **बेन्जीन रिंग की अभिक्रियाऐं : —OH समूह आर्थो तथा पैरा निर्देशी है यह बेन्जीन रिंग को सक्रिय करता है।**

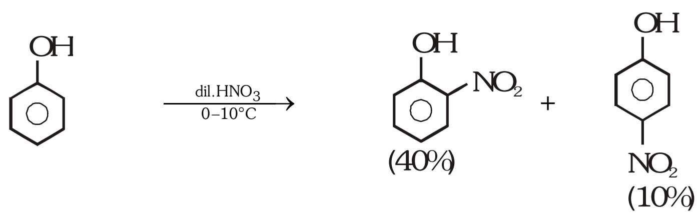
◆ **हैलोजनीकरण : फीनोल CCl_4 की उपस्थिति में ब्रोमीन से क्रिया करके o-तथा p-ब्रोमो फीनोल का मिश्रण बनाता है।**



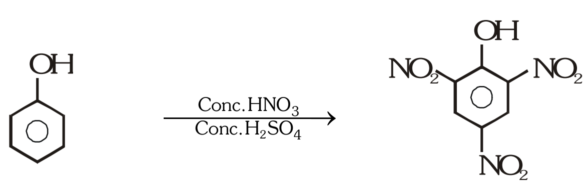
फीनोल ब्रोमीन जल के आधिक्य से क्रिया करके 2, 4, 6–ट्राइब्रोमो फीनोल का श्वेत अवक्षेप देता है।



◆ **नाइट्रीकरण : फीनोल 0-10^0 C पर तनु HNO_3 से क्रिया करके o-तथा p-नाइट्रोफीनोल बनाता है।**

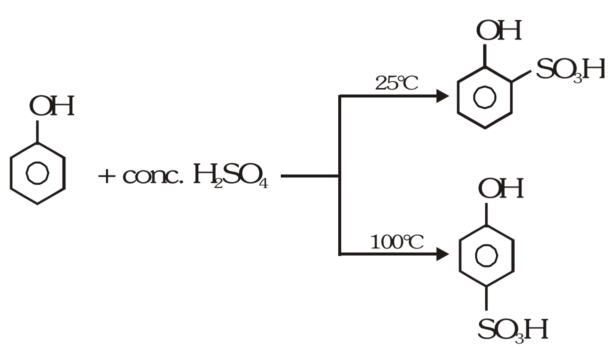


फीनोल की क्रिया नाइट्रीकारक मिश्रण से कराने पर 2, 4, 6–ट्राइनाइट्रो फीनोल (पिक्रिक अम्ल) बनता है।

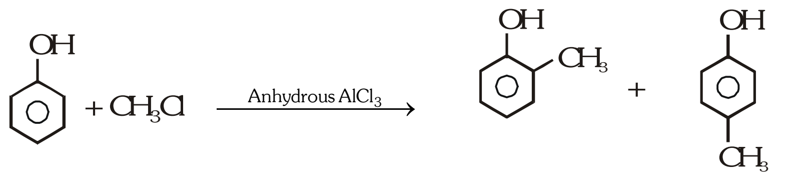


[2, 4, 6-**ट्राइनाइट्रो फीनोल (पिक्रिक अम्ल)**]

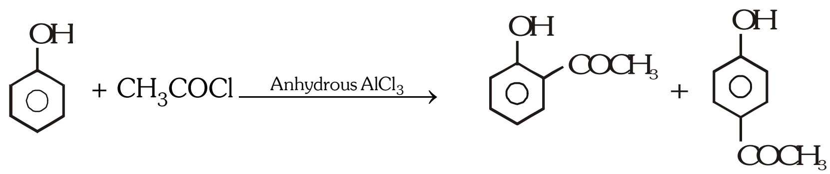
◆ **सल्फोनीकरण : फीनोल, सघूम H_2SO_4 से विभिन्न ताप पर क्रिया करके o-तथा p-हाइड्रॉक्सीबेन्जीन सल्फोनिक अम्लों का मिश्रण बनाता है।**



◆ **फ्रिडेल क्राफ्ट अभिक्रिया : फीनोल की क्रिया निर्जल $AlCl_3$ की उपस्थिति में मेथिल क्लोराइड से कराने पर p-क्रीसोल मुख्य उत्पाद प्राप्त होता है।**



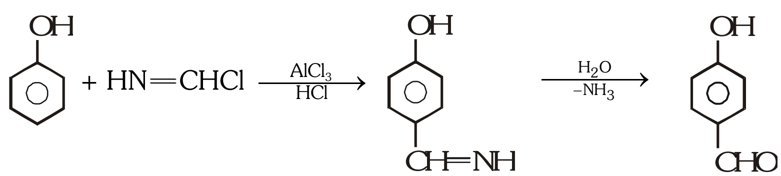
o-क्रिसोल p-क्रिसोल



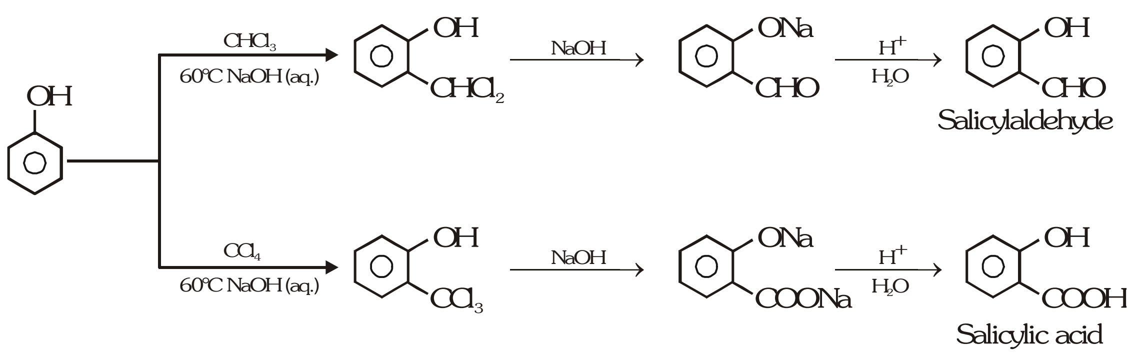
o – और p – हाइड्रॉक्सी एसीटोफीनॉन

◆ **गाटरमान ऐल्डिहाइड संश्लेषण : फीनोल की क्रिया निर्जल $AlCl_3$ की उपस्थिति में द्रव HCN तथा HCl गैस से कराने पर मुख्यतया p-हाइड्रॉक्सी बेन्जेल्डिहाइड बनता है (फार्मिलीकरण)**

$$HCl + HCN \xrightarrow{AlCl_3} HN{=}CHCl$$

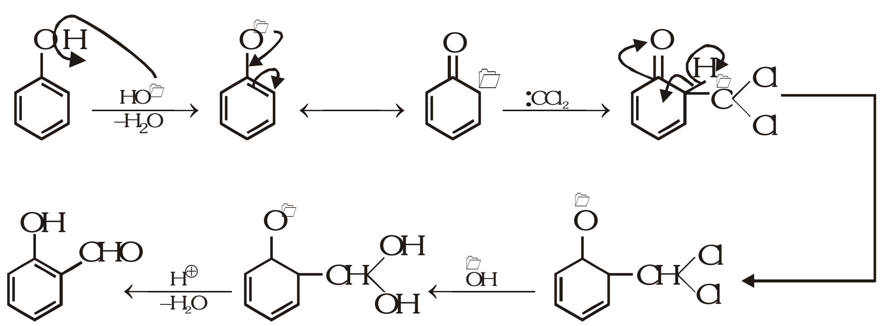


◆ **राइमर टीमान अभिक्रिया : फीनोल की क्रिया क्लोरोफॉर्म तथा जलीय NaOH से कराकर बने उत्पाद का अम्लीय जल अपघटन कराने पर o–हाइड्रोक्सी बेन्जेल्डिहाइड बनता है। जब CCl_4 लेते हैं तो सेलिसिलिक अम्ल बनता है।**

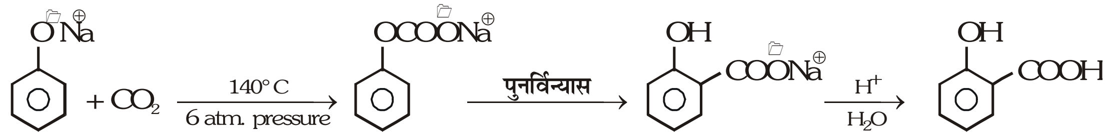


Mechanism : CCl_2 **उदासीन आक्रमणकारी इलेक्ट्रॉन स्नेही है।** (α,α– **विलोपन अभिक्रिया द्वारा बनता है**)

$$CHCl_3 \xrightarrow{KOH} :CCl_2$$

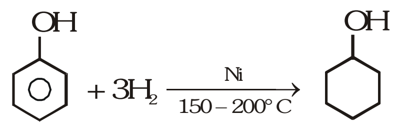


- **कोल्बे श्मिट अभिक्रिया : इस अभिक्रिया में** 140^0 C **पर** C_6H_5ONa **की क्रिया** CO_2 **से कराने पर बने उत्पाद का अम्लीय जल अपघटन कराने पर सेलिसिलिक अम्ल बनता है।**



सोडियम फेनिल कार्बोनेट   सोडियम सेलिसिलेट   सेलिसिलिक अम्ल

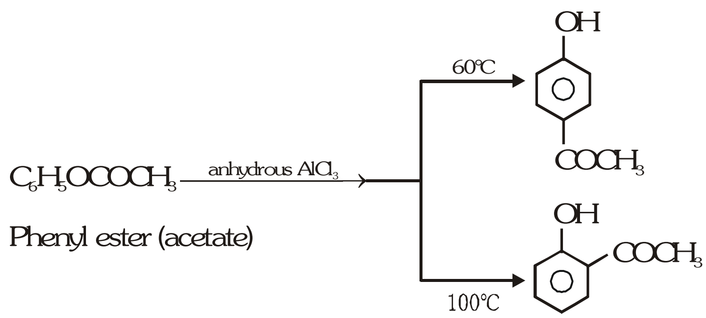
- **हाइड्रोजनीकरण :** 150^0 C - 200^0 C **ताप पर फीनोल का हाइड्रोजनीकरण** Ni **की उपस्थिति में कराने पर साइक्लोहेक्सेनोल बनता है**



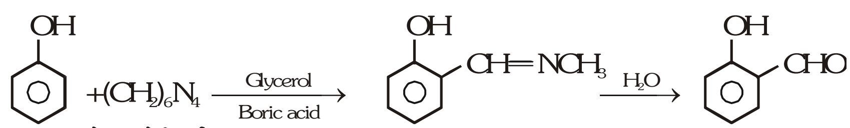
साइक्लोहेक्सेनॉल ($C_6H_{11}OH$)(अच्छा विलायक)

- **फ्रीस पुनर्विन्यास अभिक्रिया :**

$C_6H_5OH + CH_3COCl \xrightarrow{\text{Anhydrous } AlCl_3} C_6H_5OCOCH_3$

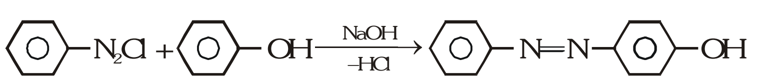


- **डफ अभिक्रिया : यह विधि केवल o-यौगिक देती है जो कि वलय में एक –I समूह की उपस्थिति द्वारा बाधित होता है।**



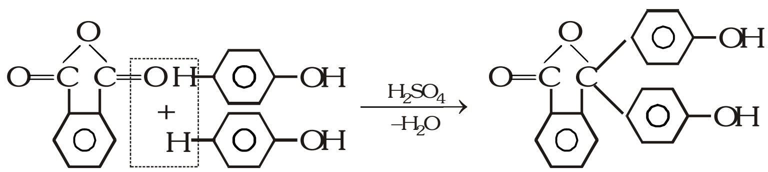
हेक्सामेथिलीन टेट्राऐमीन H_2SO_4 के साथ अम्लीकृत तथा भापीय आसवन (15–20°C)

- **युग्मन अभिक्रियाऐं : फीनोल क्षारीय विलयन की उपस्थिति में बेन्जीन डाइ-ऐजोनियम क्लोराइड से युग्मित होकर एक डाइ (p-हाइड्रोक्सी ऐजोबेन्जीन) बनाता है (लाल रंजक)।**



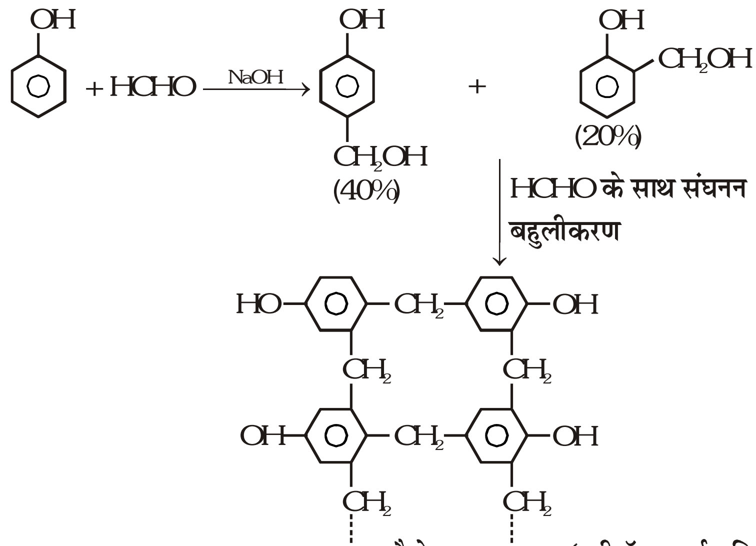
p–हाइड्रोक्सीऐजोबेन्जीन (नारंगी रजंक और लाल रंजक)

फीनोल सान्द्र H_2SO_4 **की उपस्थिति में थैलिक एनहाइड्राइड से युग्मित होकर एक रंजक (फीनोफ्थेलीन) बनाता है जिसका सूचक के रूप में उपयोग किया जाता है।**



फीनॉल (2 अणु)   फिनोल्फ्थेलीन (अम्लीय माध्यम में रंगहीन तथा क्षारीय माध्यम में गुलाबी रंग)

- **लेडरर-मनासे (फार्मएल्डिहाइड से संघनन) अभिक्रिया : फीनोल, HCHO के आधिक्य से NaOH तथा दुर्बल अम्ल (H^+) की उपस्थिति में क्रिया करके बेकेलाइट (रेजिन) बहुलक बनाता है।**

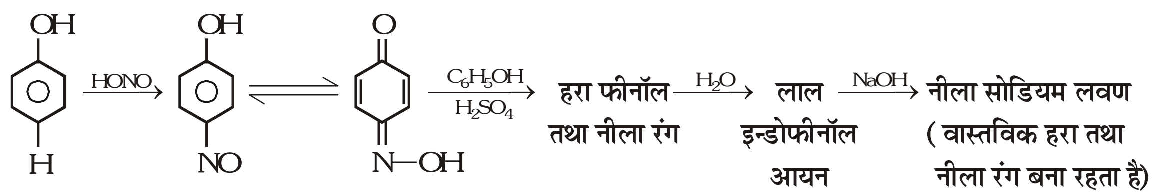


बैकेलाइट बहुलक (फीनॉल फार्म एल्डिहाइड रेजिन)

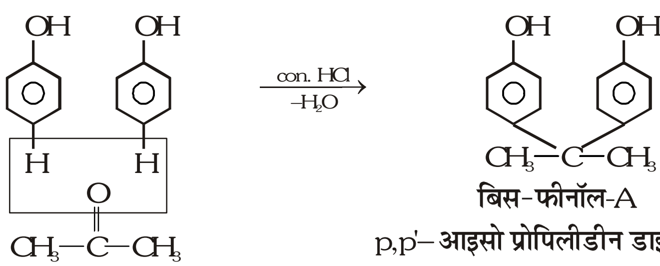
- **लीबरमान नाइट्रोसो परीक्षण : जब फीनोल की क्रिया $NaNO_2$ तथा सान्द्र H_2SO_4 के साथ कराते हैं तो यह गहरा हरा रंग या नीला रंग देता है जो पानी से तनुता बढ़ाने पर लाल रंग हो जाता है। जब NaOH से क्षारीय करते हैं तो पुनः वास्तविक हरा या नीला रंग हो जाता है।**

इस अभिक्रिया का उपयोग फीनॉल के परीक्षण में करते है।

$$2NaNO_2 + H_2SO_4 \longrightarrow 2HNO_2 + Na_2SO_4$$



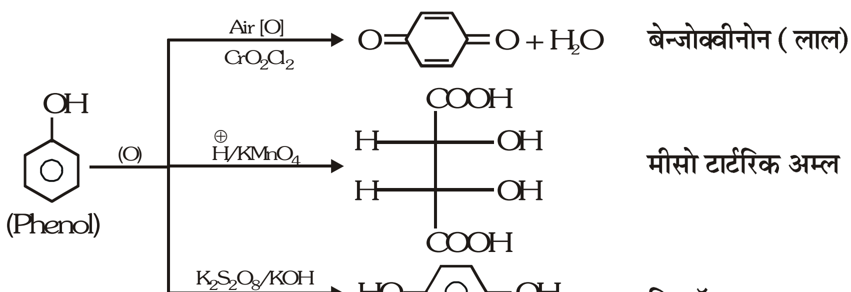
- **ऐसीटोन से क्रिया : (एसीटोन के साथ संघनन)**



बिस-फीनॉल-A

p,p'– आइसो प्रोपिलीडीन डाइफीनॉल

- **ऑक्सीकरण :**



एल्बस परसल्फेट अभिक्रिया

1, 4 -डाईहाइड्रोक्सी बेंजीन

- **फीनोल का परीक्षण :**

(i) फीनोल नीले लिटमस को लाल कर देता है।

(ii) फीनोल का जलीय विलयन एक बूंद $FeCl_3$ के साथ बैंगनी रंग देता है।

(iii) फीनोल लीबरमान नाइट्रोसो परीक्षण देता है :

$$\text{Phenol in conc. } H_2SO_4 \xrightarrow[\text{excess of water}]{NaNO_2} \text{Red colour} \xrightarrow{\text{NaOH excess}} \text{Blue colour}$$

(iv) फीनोल का जलीय विलयन ब्रोमीन जल के साथ 2, 4, 6 ट्राइब्रोमोफीनोल का श्वेत अवक्षेप देता है।

(v) फीनोल, थैलिक एनहाइड्राइड से सान्द्र H_2SO_4 की उपस्थिति में क्रिया करके फीनोफ्थेलीन देता है जो क्षार के साथ गुलाबी रंग देता है।

(vi) अमोनिया तथा सोडियम हाइपोक्लोराइट के साथ फीनोल नीला रंग देता है।

- **फीनोल तथा ऐल्कोहल (ऐथेनोल) में असमानताऐं :**

(i) फिनोक्साइड आयन में अनुनाद के कारण फीनॉल एलिफैटिक एल्कोहल की अपेक्षा अधिक अम्लीय होता है।

(ii) फीनोल $FeCl_3$ के साथ बैंगनी रंग देता है जबकि ऐलिफेटिक ऐल्कोहल नहीं देता है।

(iii) फीनोल PCl_5 के साथ ट्राइफेनिल फॉस्फेट बनाता है जबकि एल्कोहल ऐल्किल हेलाइड बनाते हैं।

(iv) फीनोल की फिनोलिक गंध जबकि ऐल्कोहल की रूचिकर गंध होती है।

(v) फीनोल ऑक्सीकृत होकर क्वीनोन बनाता है जबकि ऐल्कोहल, ऐल्डिहाइड या कीटोन तथा अम्ल बनाता है।

- **फीनोल के उपयोग :**

(a) साबुन तथा लोशन में ऐन्टिसेप्टिक (पूतिरोधी) के रूप में तथा डेटॉल (2, 4 डाईक्लोरो-3, 5-डाईमेथिल फीनॉल)

(b) ऐजोडाइ, फिनोफ्थेलीन पिक्रिक अम्ल (विस्फोटक), साइक्लो हेक्सेनोल (रबर का विलायक), प्लास्टिक (बेकेलाइट) आदि के निर्माण में

(c) ऐस्प्रिन, सेलोल, फेनासिटीन आदि दवाईयों के निर्माण में

(d) स्याही के लिए परिरक्षक

ईथर

R–O–R (डाइएल्किल ईथर),एल्कॉक्सी एल्केन। इनका सामान्य सूत्र $C_nH_{2n+2}O$ होता है।

$CH_3–O–CH_2CH_3$ (मेथॉक्सी एथेन) या एथिल मेथिल ईथर या 2–ऑक्सा ब्यूटेन

ईथर, R–OH का मोनो एल्किल व्युत्पन्न तथा H_2O का ड़ाइएल्किल व्युत्पन्न है।

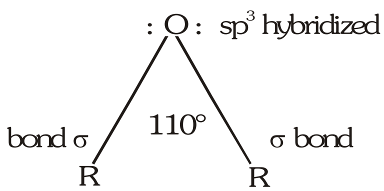
$$R—OH \xrightarrow[+R]{-H} R—O—R \xleftarrow[+2R]{-2H} H—O—H$$

वर्गीकरण : ईथर को निम्न प्रकार से वर्गीकृत किया गया है :

(a) **सरल या सममित ईथर उदाहरण :** R–O–R

(b) **मिश्रित या असममित ईथर उदाहरण :** R–O–R'

संरचना :



ईथर का अणु ऑक्सीजन परमाणु पर इलेक्ट्रोनों के एकल युग्मों के कारण झुका हुआ होता है बन्ध कोण 110° का होता है। यह H_2O के अणु के बन्ध कोण 105° से अधिक है क्योंकि इसमें भारी एल्किल समूहों के बीच प्रतिकर्षण है जो H- परमाणुओं की अपेक्षा अधिक है। झुकी संरचना की वजह से इसमें द्विध्रुव आघूर्ण होता है इसलिए यह ध्रुवीय अणु है।

❑ **बनाने की सामान्य विधियाँ :**

(A) **एल्किल हैलाइड से :**

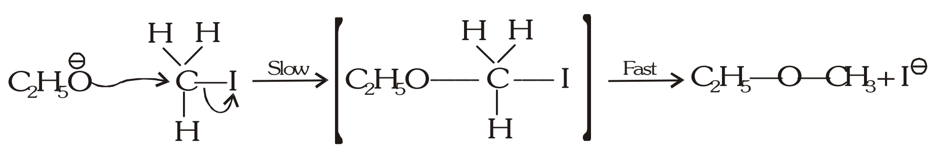
(i) **विलियमसन संश्लेषण द्वारा :**

$$R—X + Na—O—R \longrightarrow R—O—R + NaX \text{ [S}_N2 \text{ Reaction]}$$

Example : $CH_3—CH_2—Cl + CH_3—ONa \longrightarrow CH_3—CH_2O—CH_3 + NaCl$

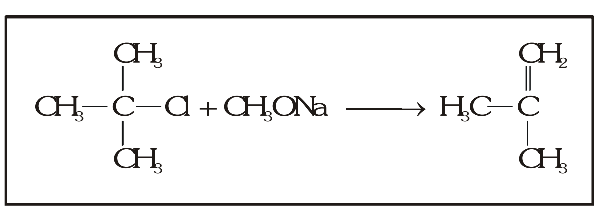
Mechanism : [S_{N^2} Reaction]

$$C_2H_5\overset{\ominus}{O}Na^{\oplus} \rightleftharpoons C_2H_5O^{\ominus} + Na^{\oplus}$$

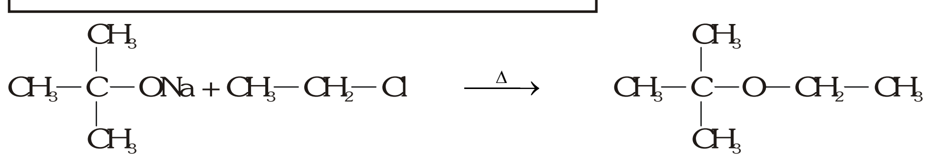


$$Na^{\oplus} + I^{\ominus} \longrightarrow NaI$$

Example :



Example :



Example : $CH_2{=}CH—Cl + CH_3CH_2—ONa \longrightarrow$ **कोई अभिक्रिया नहीं**

[अनुनाद प्रभाव द्वारा स्थायी]

(ii) **शुष्क Ag_2O से अभिक्रिया :**

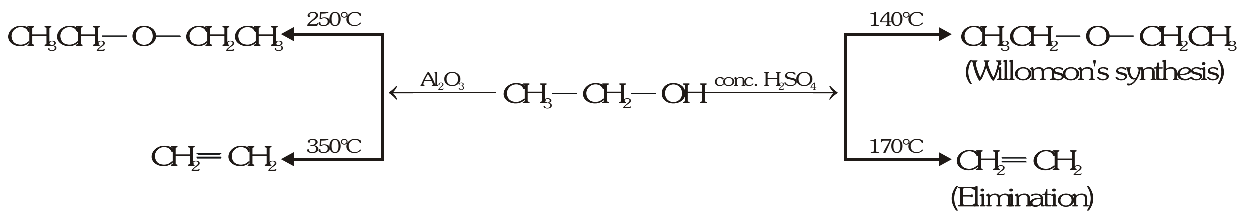
$$2RX + Ag_2O \xrightarrow{\Delta} R—O—R + 2AgX$$

Example : $2CH_3—CH_2—Cl + Ag_2O \xrightarrow{\Delta} CH_3CH_2OCH_2CH_3 + 2AgCl$

(B) R–OH **से :**

(i) **निर्जलीकरण द्वारा :** $R—OH \xrightarrow[\Delta]{Con.\ H_2SO_4} ?$

Mechanism :



(ii) **CH_2N_2 के साथ अभिक्रिया (डाई ऐजोमेथेन) :**

$$R—OH + CH_2—N_2 \xrightarrow[BF_3]{\Delta} R—O—CH_2—H + N_2$$

❑ **भौतिक गुण :**

(i) CH_3OCH_3 , $CH_3OCH_2CH_3$ **गैस है जबकि उच्चतर सदस्य वाष्पशील द्रव है।**

(ii) **ईथर कम ध्रुवीय है।** [μ=1.18D]

(iii) **ईथर, जल में कम विलेय है।**

(iv) **ईथर का क्वथनांक समावयवी एल्कोहॉल की अपेक्षा कम होते है।**

Ex. **ईथर H_2O में कम घुलनशील है, क्यों?**

Sol. Reason : **अध्रुवीय होने के कारण यह H_2O के साथ दुर्बल H–बंध बनाता है।**

Ex. **ईथर का क्वथनांक संगत एल्कोहॉल की तुलना में कम होता है क्यो?**

Sol. Reason : **ईथर अणु में H–बंध नहीं होता।**

❑ **रासायनिक गुण :**

ईथर कम ध्रुवीय है अतः कम क्रियाशील है। ईथर, सक्रिय धातुओं जैसे [Na,K] आदि से क्रिया नहीं करते है। ईथर, ठंडे, तनु अम्ल, ऑक्सीकारक तथा अपचायक के साथ क्रिया नहीं करते है।

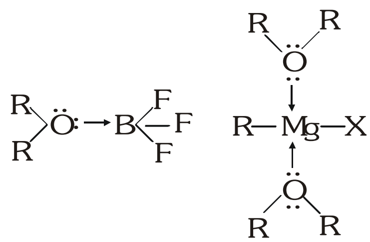
Reason : **ये सक्रिय क्रियात्मक समूह नहीं रखते हैं।**

1. **क्षारीय गुण : ऑक्सीजन परमाणु पर एकांकी इलेक्ट्रॉन युग्म की उपस्थिति के कारण ईथर लुइस क्षार की भाँति कार्य करता है। ईथर, ठंडे सान्द्र अम्ल से क्रिया करके ऑक्सोनियम आयन बनाते है।**

Example : $C_2H_5\ddot{O}C_2H_5 \xrightarrow{cold\ ;\ conc.\ HCl} \left[C_2H_5—\overset{\oplus}{\underset{|\atop H}{O}}—C_2H_5\right]Cl^{\ominus}$ **(डाइएथिल ऑक्सोनियम क्लोराइड)**

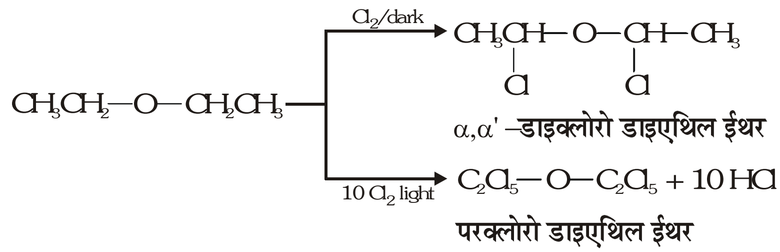
Example : $C_2H_5—\ddot{O}—C_2H_5 \xrightarrow[H_2SO_4]{cold\ ;\ conc.} \left[C_2H_5—\overset{\oplus}{\underset{|\atop H}{O}}—C_2H_5\right]HSO_4^{\ominus}$ **(डाइएथिल ऑक्सोनियम हाइड्रोजन सल्फेट)**

◆ **ईथर, लुईस अम्ल जैसे BF_3, $AlCl_3$, RMgX के साथ उपसहसंयोजक बंध बनाता है।**

Example : 

[ईथर विलायक के रूप में काम करता है] ग्रीन्यार अभिकर्मक के लिए

2. हैलोजनीकरण :



3. परॉक्साइड़ का निर्माण : ईथर वायुमण्डलीय ऑक्सीजन या ओजोनाइड ऑक्सीजन से जुड़ जाता है। मुक्त मूलक क्रियाविधि, मध्यवर्ती मुक्त मूलक होता है।

$$C_2H_5—O—C_2H_5 \xrightarrow[\text{Long contact}]{O_2\text{(nonpolar)}} CH_3CH_2—O—CH(O—O—H)CH_3$$

(Non polar) sunlight or UV

$$C_2H_5\ddot{O}C_2H_5 + \ddot{O} \longrightarrow C_2H_5\ddot{O}(\rightarrow :\ddot{O}:)C_2H_5 \text{ or } (C_2H_5)_2O\longrightarrow O$$

$$CH_3CH_2—O—CH_2—Ph \xrightarrow[\text{long contact}]{O_2} CH_3—CH_2—O—\dot{C}H—Ph \xrightarrow{O_2} CH_3—CH_2—O—CH(O—O—H)—Ph$$

stable by resonance

परॉक्साइड़ अस्थायी तथा विस्फोटक होते है।

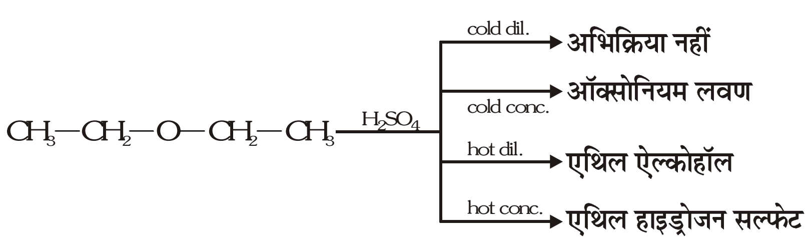
परॉक्साइड के लिये परीक्षण :

ईथर (परॉक्साइड) $\xrightarrow{FeSO_4/KCNS}$ लाल रंग

ईथर (परॉक्साइड) $+ Fe^{+2} \longrightarrow Fe^{+3} \xrightarrow{CNS} Fe(CNS)_3$ (लाल)

4. गर्म तनु H_2SO_4 के साथ अभिक्रिया : $R—O—R \xrightarrow[H_2SO_4]{\text{hot dil}} 2R—OH$

5. गर्म सान्द्र H_2SO_4 के साथ अभिक्रिया : $R—O—R \xrightarrow{\text{hot conc. } H_2SO_4} 2RHSO_4$

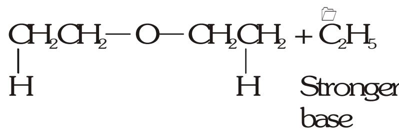


6. PCl_5 के साथ अभिक्रिया : $ROR + PCl_5 \xrightarrow{heat} 2RCl + POCl_3$

7. BCl_3 के साथ अभिक्रिया : $3ROR + BCl_3 \longrightarrow 3RCl + (RO)_3B$

8. RCOCl के साथ अभिक्रिया : $ROR + RCOCl \xrightarrow[ZnCl_2\ heat]{AlCl_3} RCOOR + RCl$

9. CO के साथ अभिक्रिया : $ROR + CO \xrightarrow[150°C]{BF_3 / HgO\ 500\ atm} RCOOR$

10. C_2H_5Na के साथ अभिक्रिया  $\longrightarrow CH_3CH_2OH + CH_2{=}CH_2 + C_2H_6$

11. निर्जलीकरण : $CH_3CH_2-O-CH_2CH_3 \xrightarrow{Al_2O_3} 2CH_2{=}CH_2 + H_2O$

12. अपचयन : $CH_3CH_2OCH_2CH_3 \xrightarrow[heat]{Red\ P + HI} 2CH_3CH_3$

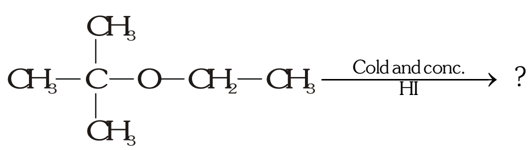
13. ऑक्सीकरण :

$$CH_3CH_2-O-CH_2CH_3 \xrightarrow{H^+/K_2Cr_2O_7} 2CH_3CH_2OH \xrightarrow{[O]} 2CH_3CHO \xrightarrow{[O]} 2CH_3COOH$$

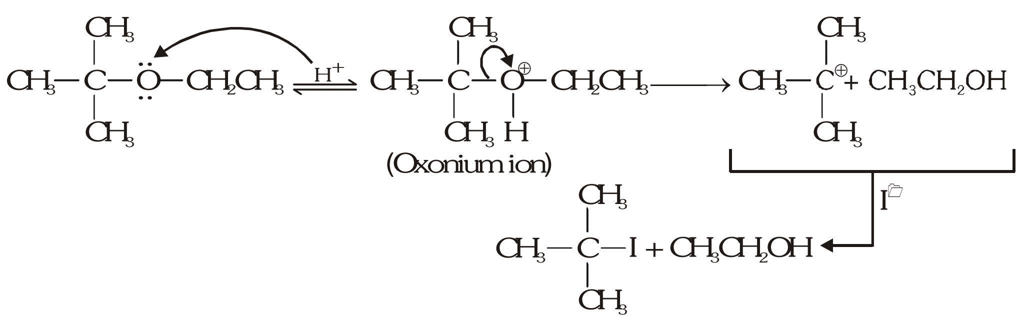
14. दहन : $C_2H_5OC_2H_5 + 6O_2 \longrightarrow 4CO_2 + 5H_2O$
(explosive mixture)

15. HX के साथ अभिक्रिया : HXकी अभिक्रियाशीलता का क्रम $HI > HBr > HCl$

❑ ठण्डे सान्द्र HX के साथ अभिक्रिया: ईथर ठण्डे और सांद्र HCl (कम क्रियाशील) के साथ ऑक्सोनियम लवण बनाता है ठण्ड़ा सान्द्र HI तथा HBr (अधिक क्रियाशील) C–O बंध का विखण्ड़न करते है।

Ex. 

Sol. Mechanism

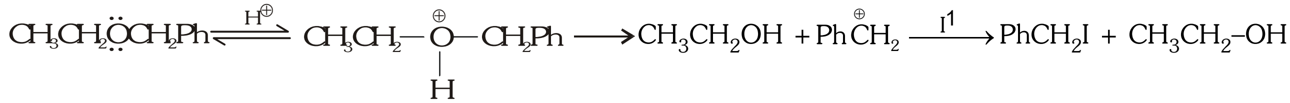


◆ यदि ऑक्सोनियम आयन अधिक स्थायी कार्बोकेटायन [$Ph\overset{\oplus}{C}H_2$, $CH_2{=}CH{-}\overset{\oplus}{C}H_2$, $(CH_3)_3\overset{\oplus}{C}$] देता है तो SN^1 क्रियाविधि से क्रिया सम्पन्न होती है।

◆ यदि ऑक्सोनियम आयन कम स्थायी कार्बोकेटायन [$P\overset{\oplus}{h}$, $CH_2{=}\overset{\oplus}{C}H$, $CH_3\overset{\oplus}{C}H_2$] देता है तो SN^2 क्रियाविधि से सम्पन्न होती है, तथा $X^{\ominus}$ कम बाधा वाले कार्बन पर आक्रमण करता है।

Ex. $CH_3CH_2—O—CH_2Ph \xrightarrow[HI]{\text{Cold con.}} CH_3CH_2—OH + PhCH_2—I$, **उक्त अभिक्रिया की क्रियाविधि लिखिये ?**

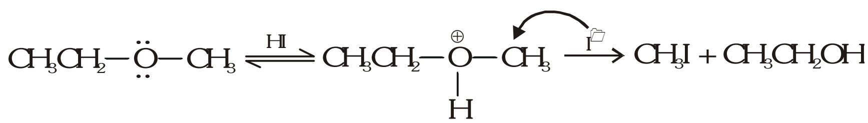
Sol. Mechanism :



$$CH_3CH_2OH + Ph\overset{\oplus}{C}H_2 \xrightarrow{I^1} PhCH_2I + CH_3CH_2–OH$$

Ex. $CH_3CH_2—O—CH_3 \xrightarrow{\text{anhy.HI}} ?$

Sol.

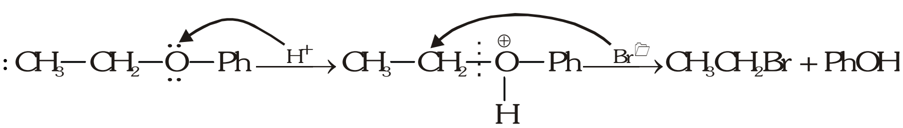


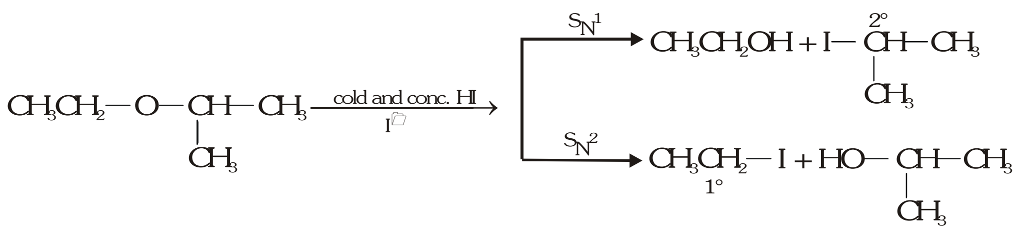
आक्सोनियम आयन कम स्थायी कार्बोकेटायन देता है।

अतः SN^2 **क्रियाविधि होती है तथा** $I^{\ominus}$**कम बाधा वाले कार्बन पर आक्रमण करता है।**

Ex. $CH_3—CH_2—O—Ph \xrightarrow{\text{(aq.)HBr}} ?$

Sol. Mechanism :





◆ **यदि** HI **का आधिक्य लिया जाए तो दो मोल एल्किल हैलाइड़ बनते है।**

$$CH_3CH_2—O—CH_2Ph \xrightarrow{HI} CH_3CH_2OH+PhCH_2I \xrightarrow{HI} CH_3CH_2—I + PhCH_2—I$$

(B) **गर्म व सान्द्र HX के साथ अभिक्रिया :**

$$CH_3CH_2—O—CH_3 \xrightarrow{\text{hot and conc HI}} CH_3CH_2—I + CH_3—I$$

Ex. $C_2H_5—O—C_2H_5 \xrightarrow{\text{hot and conc. HBr}} ? + ?$

Sol. $C_2H_5—Br + C_2H_5—Br$

❑ **ईथर के उपयोग :**

(i) **सामान्य निश्चेतक (**General aneasthetic) **के रूप में**

(ii) **प्रशीतक के रूप में, एक मिश्रण ईथर तथा शुष्क बर्फ का जो ताप को** – 110°C **के नीचे ले जाता है**

(iii) **वसा, तेल, रेजिन, ग्रीन्यार अभिकर्मक के विलायक के रूप में।**

(iv) **कार्बनिक अभिक्रिया के लिए अक्रिय तथा निर्जल माध्यम बनाने में उदाहरण : वुर्ट्ज अभिक्रिया**

(v) **कृत्रिम सुगंध बनाने में**

(vi) **डाइआइसोप्रोपिल ईथर-पेट्रोल में अपस्फोटनरोधी के रूप में**

(vii) **एल्कोहल तथा ईथर के मिश्रण को पेट्रोल की स्थान पर काम में लेते हैं। जिसका व्यापारिक नाम "नैटेलाइट" है।**

(viii) **हैलोएथेन** ($CF_3CHClBr$) **निश्चेतक के रूप में प्रयुक्त होता है क्योंकि ये फुफ्फुस व हृदय को प्रभावित नहीं करता है।**

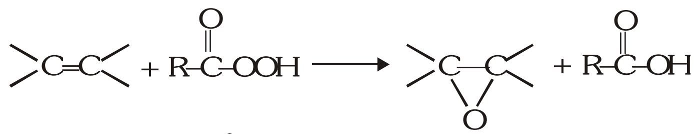
- ❑ **ऐपॉक्साइड के विरचन की विधियाँ :**

(i) **ऐल्कीन के परॉक्सी अम्ल के साथ ऐपॉक्सीकरण से**

(ii) **विसिनिल हैलोहाइड्रिन के क्षार उत्प्रेरण के वलय के बनने से**

(iii) **ऐल्कीन के परॉक्सी अम्ल के साथ ऐपॉक्सीकरण से**

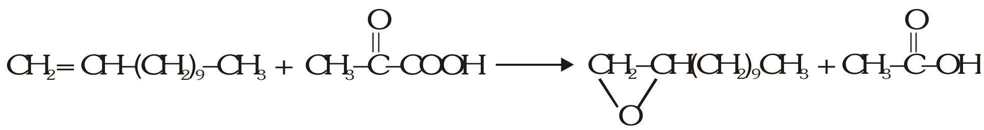
- ◆ **ऐल्कीन के परॉक्सी अम्ल के साथ ऐपॉक्सीकरण से :**



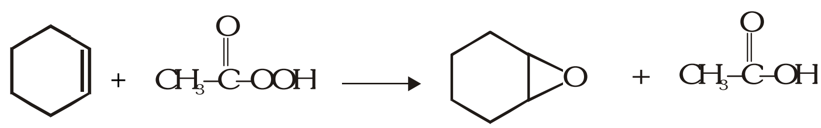
परॉक्सीअम्ल ऐपॉक्साइड

Example :

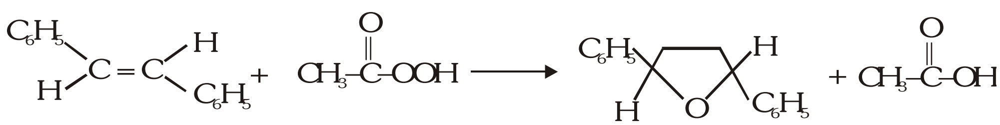
(a)



(b)

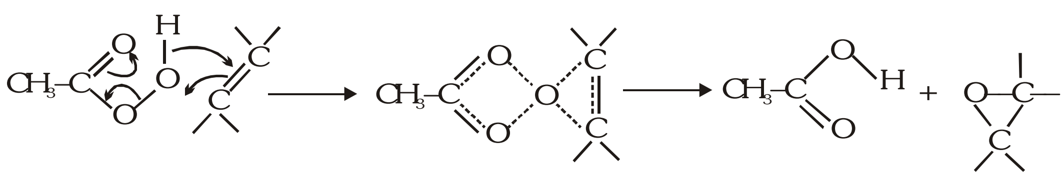


(c) **एपॉक्सीकरण एक त्रिविम विशिष्ट सिन योग है:**



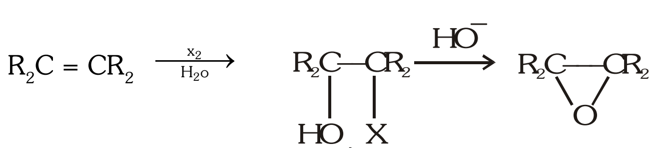
(E) -1,2-डाइफेनिल एथीन ट्रांस -2,3-डाइफेनिल ऑक्सिरेन

Mechanism :



संक्रमण अवस्था ऐपॉक्साइड

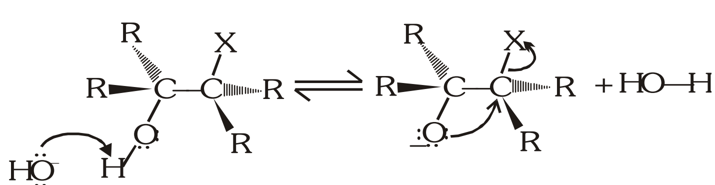
- ◆ **विसिनिल हैलोहाइड्रिन के क्षार उत्प्रेरण के वलय के बनने से :**



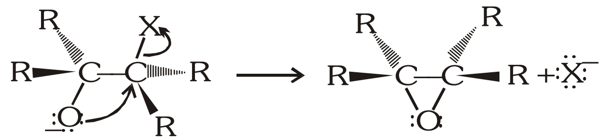
विसिनल हैलोहाइड्रिन ऐपॉक्साइड

Mechanism :

Step I

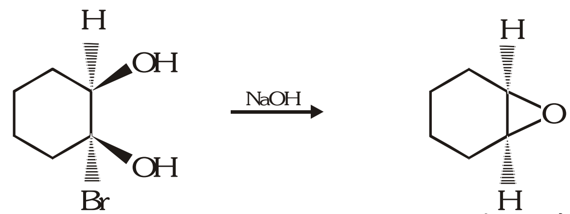


Step II



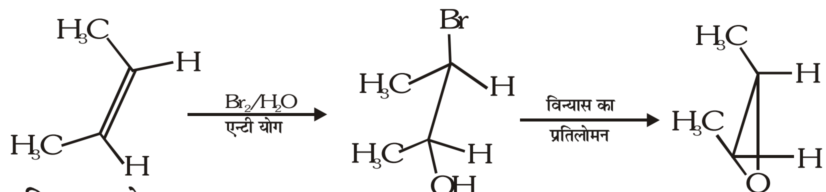
Example :

(i)



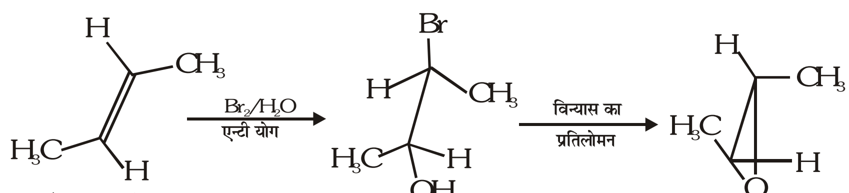
ट्रांस -2-ब्रोमोसाइक्लोहैक्सेनॉल   1, 2- एपॉक्सीसाइक्लोहैक्सेन

(ii)



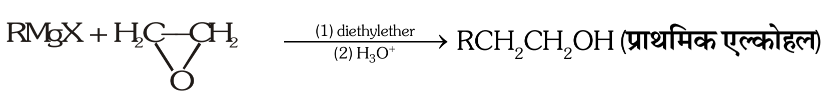
सिस-2-ब्यूटेन   सिस-2, 3- ऐपॉक्सीयूटेन

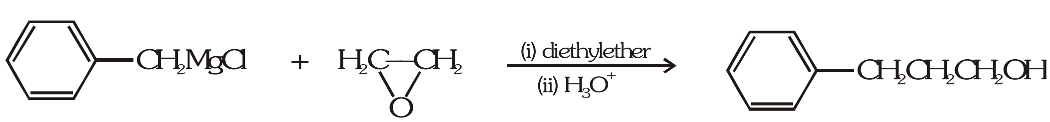
(iii)



ट्रांस-2-ब्यूटेन   ट्रांस-2, 3-एपॉक्सीब्यूटेन

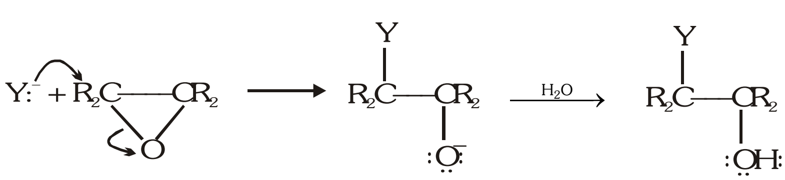
- **एपॉक्साइड की अभिक्रिया :**
- **गिन्यार्ड अभिकर्मक के साथ :**

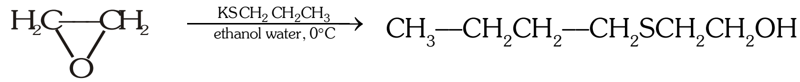




बेंजिल मेग्निशियम क्लोराइड   ऐथिलीन ऑक्साइड   3-फेनिल -1-प्रोपेनॉल

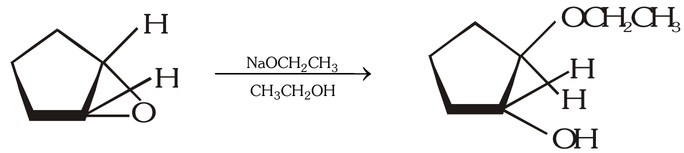
- **एपॉक्साइड की वलय खुलने वाली नाभिक स्नेही अभिक्रियाऐं :**

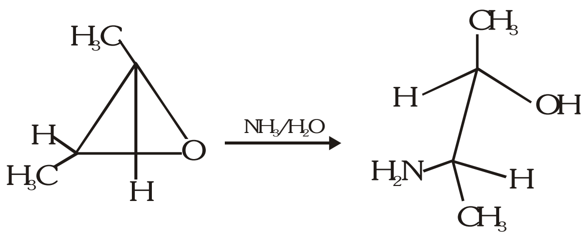


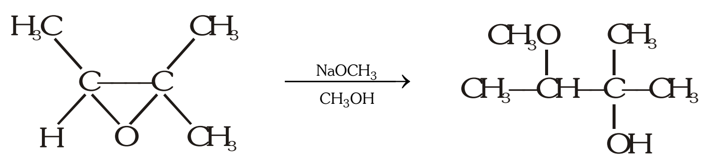


2-(ब्यूटिलथायो) ऐथेनॉल

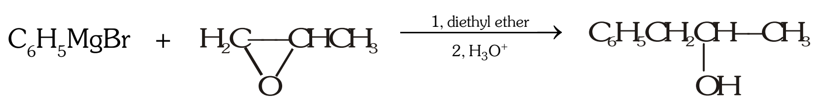
Note : **एपॉक्साइड की वलय खुलने वाली नाभिक स्नेही अभिक्रियाऐं S_{N^2} अभिक्रिया का चारित्रिक लक्षण है।**

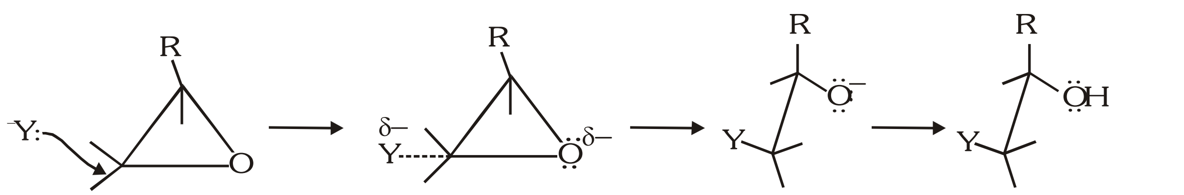
(i) 



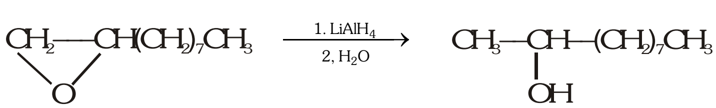
(ii) 

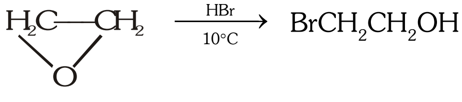
◆ **ऐपॉक्साइड की नाभिकस्नेही वलय का खुलना :**

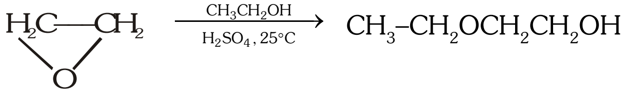


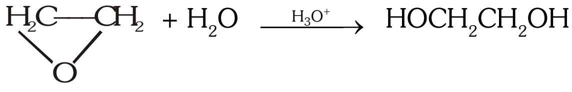


एपॉक्साइड **संक्रमण अवस्था** **ऐल्कॉक्साइड** **β-प्रतिस्थापी ऐल्कॉहाल**



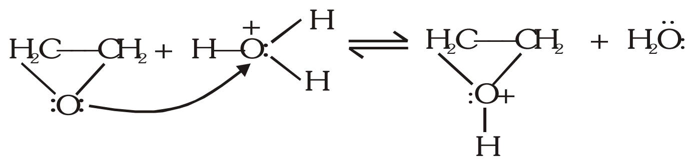
(i) 

(ii) 

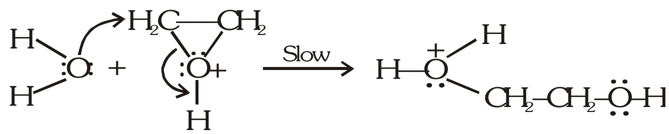


Mechanism

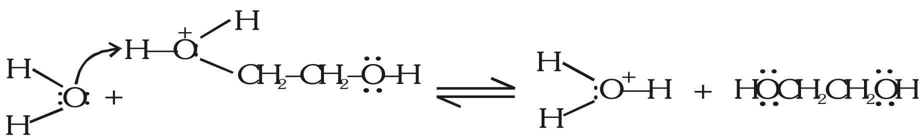
Step-1 :



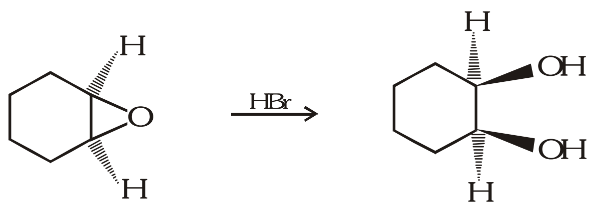
Step-2 :



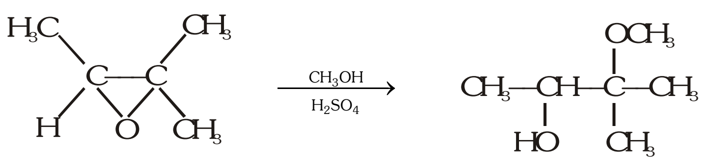
Step-3 :



Example :



1,2-एपॉक्सी साइक्लोहेक्सेन　　　　ट्रांस-2-ब्रोमो साइक्लोहेक्सेनॉल



2,2,3-ट्राई मेथिल ऑक्सीरेन　　　　3-मेथॉक्सी-3-मेथिल-2-ब्यूटेनॉल