ऑक्सीजन युक्त क्रियात्मक समूह भाग-1
Alcohol, Phenol and Ether

CHAPTER 11

INSIDE

11.1 एल्कोहॉल
- 11.1.1 ऐल्कोहॉल का वर्गीकरण
- 11.1.2 एल्कोहॉल का नामकरण
- 11.1.3 एल्कोहॉल बनाने की विधि
- 11.1.4 एल्कोहॉल के भौतिक गुण
- 11.1.5 एल्कोहॉल के रासायनिक गुण
- 11.1.6 एल्कोहॉल की औद्योगिक महत्त्व

11.2 फिनॉल
- 11.2.1 नामकरण
- 11.2.2 बनाने की विधियाँ
- 11.2.3 भौतिक गुण
- 11.2.4 रासायनिक गुण

11.3 ईथर
- 11.3.1 नामकरण
- 11.3.2 बनाने की विधियाँ
- 11.3.3 भौतिक गुण
- 11.3.4 रासायनिक गुण

11.4 पाठ्यपुस्तक के प्रश्न-उत्तर

11.5 कुछ महत्त्वपूर्ण प्रश्न-उत्तर

11.1 एल्कोहॉल (Alcohol)

- ऐल्केनो के हाइड्रॉक्सी व्युत्पन्नों को **एल्कोहॉल** कहते हैं।
- किसी ऐल्केन अणु से एक या एक से अधिक हाइड्रोजन परमाणुओं को हाइड्रॉक्सी समूहों $[OH^-]$ द्वारा प्रतिस्थापी करने पर alcohol प्राप्त होते है।

11.1.1 ऐल्कोहॉल्स का वर्गीकरण

- ऐल्कोहॉल का वर्गीकरण, अध्ययन को सरल करने के लिए आवश्यक है।
- –OH समूह की संख्या के आधार पर, ऐल्कोहॉल्स चार भागों में विभक्त करते हैं
  - (a) मोनो–हाइड्रिक ऐल्कोहॉल्स [Monohydric alcohols]
  - (b) डाइ–हाइड्रिक ऐल्कोहॉल्स [Dihydric alcohols]
  - (c) ट्राई हाइड्रिक ऐल्कोहॉल्स [Trihydric alcohols]
  - (d) पॉली हाइड्रिक ऐल्कोहॉल्स [Polyhydric alcohols]

(a) मोनो हाइड्रिक ऐल्कोहॉल्स [Monohydric alcohols]

- वे ऐल्कोहॉल जिनमें एक –OH समूह उपस्थित होता है, उन्हें **मोनो हाइड्रिक ऐल्कोहॉल्स** कहते है
- इन्हें प्रायः R–OH से प्रदर्शित करते है
- इनका सामान्य सूत्र $C_nH_{2n+2}O$ या $C_nH_{2n+1}{}^{-OH}$ होता है।
- **उदाहरण**–

(1) CH_3OH — *Methyl alcohol/Methanol*

(2) $CH_3–CH_2–OH$ — *Ethyl alcohol/Ethanol*

(3) $CH_3–CH_2–CH_2–OH$ — *n-Propyl alcohol/Propan-1-ol*

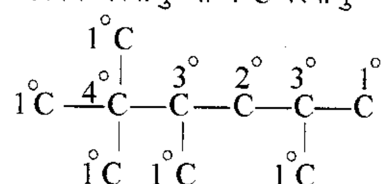
(4)
```
CH3 – CH – OH
      |
      CH3
```
Iso-propyl alcohol
Propan-2-ol

(5)
```
      CH3
      |
CH3 – C – OH
      |
      CH3
```
tert-butyl alcohol
2-Methylpropan-2-ol

- हाइड्रॉक्सिल समूह से संलग्न कार्बन परमाणु के प्रकार के आधार पर मोनोहाइड्रिक ऐल्कोहॉल्स को तीन भागों में बांटा गया है
  - (i) प्राथमिक ऐल्कोहॉल्स [Primary alcohols]
  - (ii) द्वितीयक ऐल्कोहॉल्स [Secondary alcohols]
  - (iii) तृतीयक ऐल्कोहॉल्स [Tertiary alcohols]

नोट–*उपरोक्त ऐल्कोहॉल्स को समझने के लिये हमें C के प्रकार आने चाहिए*

- **C परमाणु चार प्रकार** के होते है, जिन्हें
  - (i) प्राथमिक कार्बन परमाणु या 1°C परमाणु
  - (ii) द्वितीयक कार्बन परमाणु या 2°C परमाणु
  - (iii) तृतीयक कार्बन परमाणु या 3°C परमाणु
  - (iv) चतुष्क कार्बन परमाणु या 4°C परमाणु



कार्बन के विभिन्न प्रकार

- वह C जो एक ही कार्बन परमाणु से सीधा जुड़ा होता है, उसे **प्राथमिक C** परमाणु; वह C जो सीधा दो C परमाणुओं से जुड़ा हो उसे **द्वितीयक C परमाणु,** वह C परमाणु जो सीधा तीन C परमाणुओं से जुड़ा हो, उन्हें **तृतीयक कार्बन परमाणु** एवं वह C परमाणु जो चार C परमाणुओं से जुड़ा हो उसे **चतुष्क C परमाणु** कहते है।

(i) प्राथमिक ऐल्कोहॉल्स [Primary alcohols]

- वे मोनो हाइड्रिक ऐल्कोहॉल्स जिनमें –OH समूह प्राथमिक C परमाणु से जुड़ा हों उन्हें **प्राथमिक ऐल्कोहॉल्स** या **1° alcohols** कहते हैं;
- प्राथमिक ऐल्कोहॉल्स को सामान्यतः $R–CH_2OH$ से प्रदर्शित करते हैं;
- **उदाहरण**–

$H–CH_2OH$	*Methyl alcohol* *Methanol*
$CH_3–CH_2–OH$	*Ethyl alcohol* *Ethanol*
$CH_3–CH_2–CH_2–OH$	*n-Propyl alcohol* *Propan-1-ol*

$CH_3-CH(CH_3)-CH_2-OH$ *Iso-butyl alcohol* *2-Methylpropan-1-ol*

$CH_3-C(CH_3)_2-CH_2-OH$ *Neo-pentyl alcohol* *2,2-Dimthylpropan-1-ol*

(ii) द्वितीयक ऐल्कोहॉल्स [Secondary alcohols]

- वे मोनो हाइड्रिक ऐल्कोहॉल जिनमें –OH समूह द्वितीयक C परमाणु से जुड़ा हो उन्हें **द्वितीयक ऐल्कोहॉल्स या 2°ऐल्कोहॉल्स** कहतें है।
- द्वितीयक ऐल्कोहॉल्स को सामान्यतः R_2CHOH से प्रदर्शित करते हैं;

• उदाहरण–

$\overset{3}{C}H_3-\overset{2}{C}H(OH)-\overset{1}{C}H_3$ *Propan-2-ol*

$\overset{1}{C}H_3-\overset{2}{C}H_2-\overset{3}{C}H(OH)-\overset{4}{C}H_2-\overset{5}{C}H_3$ *Pentan-3-ol*

$\overset{5}{C}H_3-\overset{4}{C}H(CH_3)-\overset{3}{C}H(OH)-\overset{2}{C}H(CH_3)-\overset{1}{C}H_3$ *2,4-Dimethylpentan-3-ol*

$\overset{5}{C}H_3-\overset{4}{C}(CH_3)_2-\overset{3}{C}H(OH)-\overset{2}{C}(CH_3)_2-\overset{1}{C}H_3$ *2,2,4,4-Tetramethylpentan-3-ol*

(iii) तृतीयक ऐल्कोहॉल्स [Tertiary alcohols]

- वे मोनो हाइड्रिक ऐल्कोहॉल्स जिनमें –OH समूह तृतीयक C परमाणु से जुड़ा हों, उन्हें **तृतीयक alcohols** कहते हैं
- तृतीयक ऐल्कोहॉल्स को हम सामान्यतः R_3C-OH से प्रदर्शित करते हैं।

$\overset{3}{C}H_3-\overset{2}{C}(CH_3)(OH)-\overset{1}{C}H_3$ *2-Methylpropan-2-ol*

$\overset{5}{C}H_3-\overset{4}{C}H_2-\overset{3}{C}(CH_2-CH_3)(OH)-\overset{2}{C}H_2-\overset{1}{C}H_3$ *3-Ethylpentan-3-ol*

$\overset{5}{C}H_3-\overset{4}{C}H(CH_3)-\overset{3}{C}(CH_3)(OH)-\overset{2}{C}H(CH_3)-\overset{1}{C}H_3$ *2,3,4 Trimethylpentan-3-ol*

$\overset{5}{C}H_3-\overset{4}{C}(CH_3)_2-\overset{3}{C}(CH_3)(OH)-\overset{2}{C}(CH_3)_2-\overset{1}{C}H_3$ *2,2,3,4,4-pentamethylpentan-3-ol*

(b) डाइहाइड्रिक ऐल्कोहॉल्स (Dihydric Alcohols)

- यदि ऐल्कोहॉल के एक अणु में दो हाइड्रॉक्सिल समूह विद्यमान हों तो उन्हें **डाइहाइड्रिक ऐल्कोहॉल्स** वर्ग में सम्मिलित किया जाता है।
- इन्हें ग्लाईकॉल भी कहते हैं।

$HO-CH_2-CH_2-OH$ *Ethylene glycol* *Ethane-1,2-diol*

$H_3C-CH(OH)-CH_2-OH$ *Propylene glycol* *Propane-1,2-diol*

$H_3C-CH_2-CH(OH)-CH_2-OH$ *α-butylene glycol* *Butane-1,2-diol*

$H_3C-CH(OH)-CH(OH)-CH_3$ *β-butylene glycol* *Butane-2,3-diol*

$H_3C-C(OH)(CH_3)-CH_2-OH$ *Iso-butylene glycol* *2-Methylpropane-1,2-diol*

$HO-CH_2-CH_2-CH_2-OH$ *Trimethylene glycol* *Propane-1,3-diol*

नोट- **कभी भी दो या दो से अधिक –OH समूह एक कार्बन पर नहीं आते, यौगिक अस्थायी होता है और उसमें से H_2O अणु निकलता हैं।**

$$CH_3-CH(OH)_2 \rightarrow CH_3-CHO+H_2O$$

अस्थायी

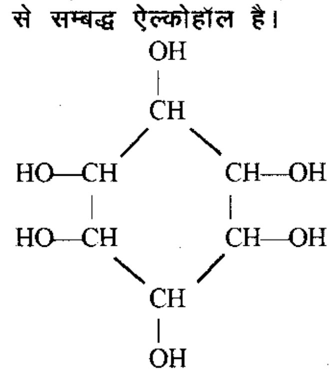
(c) ट्राईहाइड्रिक ऐल्कोहॉल्स (Trihydric Alcohols)

- जिन ऐल्कोहॉलों के एक अणु में तीन हाइड्रॉक्सिल समूह उपस्थित होते हैं उन्हें **ट्राइहाइड्रिक ऐल्कोहॉल्स** वर्ग में रखा जाता है।
- इन्हें glycerols भी कहते हैं।

$CH_2(OH)-CH(OH)-CH_2(OH)$ *glycerol* *Propane-1,2,3-triol*

d. पॉलीहाइड्रिक ऐल्कोहॉल्स (Polyhydric alcohols)

- जिन ऐल्कोहॉलों के एक अणु में तीन से अधिक हाइड्रॉक्सिल समूह उपस्थित होते हैं उन्हें **पॉलीहाइड्रिक ऐल्कोहॉल्स** वर्ग में रखा जाता है। इस प्रकार, सॉर्बिटॉल (Sorbitol) या मैनिटॉल (Mannitol) तथा आइनॉसिटॉल (Inositol) **हैक्साहाइड्रिक ऐल्कोहॉल वर्ग से सम्बद्ध ऐल्कोहॉल है।**



Inositol

$CH_2OH-(CHOH)_4-CH_2OH$

Sorbitol

11.1.2 ऐल्कोहॉल्स का नामकरण

ऐल्कोहॉल का नामकरण तीन प्रकार से होता है।

(a) साधारण नामकरण [Common Nomenclature]

(b) व्युत्पन्न नामकरण [Derived Nomenclature]

(c) I.U.P.A.C. नामकरण [I.U.P.A.C Nomenclature]

(a) रूढ़ नाम या साधारण नाम

ऐल्कोहॉल का रूढ़ नाम **ऐल्किल ऐल्कोहॉल** (Alkyl alcohol) में देते हैं, जिसे प्राप्त करने के लिये उसके संरचनात्मक सूत्र में विद्यमान ऐल्किल मूलक के नाम के अन्त में ऐल्कोहॉल लिख दिया जाता है। जैसे–

CH_3-OH	*Methyl alcohol*
CH_3-CH_2-OH	*Ethyl alcohol*
$CH_3-CH_2-CH_2-OH$	n-*Propyl alcohol*
$H_3C-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\vert}{CH}}-OH$	*Iso-propyl alcohol*

(b) व्युत्पन्न नाम

- ऐल्कोहॉल का व्युत्पन्न नाम प्राप्त करने के लिए अपनायी गयी पद्धति को **कार्बिनॉल पद्धति** (Carbinol System) कहते हैं। इसके अनुसार $-CH_2-OH$ को केवल कार्बिनॉल कहा जाता है। उच्चतर ऐल्कोहॉल के संरचनात्मक सूत्र में विद्यमान C–OH समूह के लिए अनुलग्न कार्बिनॉल लिखते हैं तथा उसके कार्बन परमाणु पर संलग्न ऐल्किल मूलक का रूढ़ नाम पूर्वलग्न के रूप में प्रयुक्त करते हैं। एक से अधिक पूर्वलग्नों को अंग्रेजी वर्णक्रमानुसार लिखा जाता है। जैसे–

CH_3-CH_2-OH	*Methyl carbinol*
$CH_3-CH_2-CH_2-OH$	*Ethyl carbinol*
$H_3C-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\vert}{CH}}-OH$	*Di-methyl carbinol*

(c) IUPAC नाम

- ऐल्कोहॉल के IUPAC नामकरण के लिए OH समूह के लिए अनुलग्न ऑल (ol) का प्रयोग किया जाता है। OH समूह युक्त मूल शृंखला (सर्वाधिक लम्बी कार्बन शृंखला) के जनक ऐल्केन नाम की सन्धि ऑल के पहले कर दी जाती है।
- आवश्यक होने पर मूल शृंखला का क्रमांकन इस प्रकार किया जाता है कि OH समूह को न्यूनतम स्थिति क्रमांक मिले।
- पार्श्व शृंखलाएँ होने पर उनके नाम पूर्वलग्नों के रूप में अंग्रेजी वर्णक्रमानुसार लिखे जाते हैं। जैसे–

CH_3-OH	*Methanol*
CH_3-CH_2-OH	*Ethanol*
$CH_3-CH_2-CH_2-OH$	*Propan-1-ol*
$H_3C-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\vert}{CH}}-OH$	*Propan-2-ol*
$H_3C-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\vert}{CH}}-OH$	*Butan-2-ol*

- कुछ ऐल्कोहॉल के व्यापारिक नाम भी प्रचलित हैं।

(i) CH_3OH	*Wood spirit*
(ii) CH_3CH_2OH	*Grain alcohol*
(iii) $H_3C-\underset{\displaystyle OH}{\underset{\vert}{CH}}-CH_3$	*Rubbing alcohol*

निम्नलिखित सारणी में कुछ सरल ऐल्कोहॉल्स के इन तीनों पद्धतियों के अनुसार दिये गये नाम सम्मिलित हैं–

सारणी 11.1 :

सूत्र [Formula]	साधारण नाम [Common Name]	कार्बिनॉल पद्धति में नाम [Derived Name]	आई.यू.पी.ए. सी. नाम [I.U.P.A.C. Name]
1. CH_3OH	Methyl alcohol	Carbinol	*Methanol*
2. CH_3CH_2OH	Ethyl alcohol	Methyl carbinol	*Ethanol*
3. (i) $CH_3CH_2CH_2OH$	n-Propyl alcohol	Ethyl carbinol	*Propan-1-ol*
(ii) $CH_3CH(OH)CH_3$	Iso-propyl alcohol	Di-methyl carbinol	*Propan-2- ol*
4. (i) $CH_3CH_2CH_2CH_2OH$	n-butyl alcohol	n-propyl carbinol	*Butan-1- ol*
(ii) $CH_3CH(OH)CH_2CH_3$	sec–Butyl alcohol	Ethyl-methyl carbinol	*Butan-2- ol*
(iii) $(CH_3)_2CH\text{-}CH_2OH$	Iso–butyl alcohol	Iso-propyl carbinol	*2-Methylpropan-1- ol*
(iv) $(CH_3)_3C\text{-}OH$	tert– Butyl alcohol	Tri-methyl carbinol	*2-Methylpropan-2- ol*

11.1.3 एल्कोहॉल के विरचन की विधियाँ (General Methods of Preparation)

(1) ऐल्किल हैलाइडों के जल–अपघटन द्वारा (By Hydrolysis of Alkyl Halides)

- जलीय कॉस्टिक क्षार अथवा आर्द्र सिल्वर ऑक्साइड द्वारा ऐल्किल हैलाइड का जल–अपघटन होकर ऐल्केनॉल प्राप्त होता है।

$$R-X+(\text{जलीय})KOH \rightarrow R-OH+KX$$

$$R-X+(\text{जलीय})NaOH \rightarrow R-OH+NaX$$

$$2R-X+Ag_2O+H_2O \rightarrow 2R-OH+2AgX$$

- **ऐल्किल हैलाइडों के जल–अपघटन की सुगमता का क्रम**

  तृतीयक > द्वितीयक > प्राथमिक

$$2CH_3I + Ag_2O + H_2O \rightarrow 2CH_3OH + 2AgI$$

मेथिल आयोडाइड — मेथिल ऐल्कोहॉल

$$C_2H_5I + \underset{(\text{जलीय})}{KOH} \rightarrow C_2H_5-OH + KI$$

ऐथिल आयोडाइड — एथिल ऐल्कोहॉल

- तृतीयक ऐल्किल हैलाइडों को केवल जल के साथ उबालने से ही तृतीयक ऐल्कोहॉल बन जाते है।

$$(CH_3)_3C-Br + H_2O \xrightarrow{\Delta} (CH_3)_3C-OH + HBr$$

tert–ब्यूटिल ब्रोमाइड — *tert*–ब्यूटिल ऐल्कोहॉल

नोट– *नम सिल्वर ऑक्साइड से ऐल्कोहल की प्राप्ति अधिक होती हैं, जबकि जलीय KOH से विलोपन अभिक्रिया (विहाइड्रोहैलोजनीकरण) होने के कारण, कुछ मात्रा में ऐल्कीन भी बनती है।*

(2) ऐल्किल ऐल्केनोएटों के जल-अपघटन द्वारा (By hydrolysis of Alkyl Alkanoates)

- ऐस्टरों को जल–अपघटन अनेक विधियों द्वारा किया जाता है। जैसे–

(i) भापीय जल-अपघटन (Steam Hydrolysis)

- ऐस्टर पर अतितप्त भाप गुजारने पर अम्ल तथा ऐल्कोहॉल प्राप्त होती है।

$$R-COOR' + H_2O \rightarrow RCOOH + R'O-H$$

$$CH_3COOC_2H_5 + HOH \rightarrow CH_3COOH + C_2H_5OH$$

ऐथिल ऐसीटेट

(ii) अम्लीय जल-अपघटन (Acidic Hydrolysis)

- सान्द्र खनिज अम्ल (H_2SO_4 अथवा HCl) की कुछ बूँदों की उपस्थिति में ऐस्टर को जल के साथ गर्म करने पर अम्ल तथा ऐल्कोहॉल बनते हैं।
- अभिक्रिया उत्क्रमणीय होती है और शीघ्र साम्यावस्था में आ जाती है।
- यहाँ ऐल्कोहॉल की प्राप्ति कम होती है।

$$R-COOR' + HOH \rightleftharpoons RCOOH + R'O-H$$

(iii) क्षारीय जल-अपघटन (Alkaline Hydrolysis)

- ऐस्टर को जलीय कॉस्टिक क्षार विलयन के साथ गर्म करने पर अम्ल का क्षार धातु लवण तथा ऐल्कोहॉल बनते है।।
- यह अभिक्रिया साबुनीकरण (Saponification) भी कहलाती है।

$$R-COOR' + \underset{(\text{जलीय})}{NaOH} \rightarrow \underset{\text{सोडियम कार्बोक्सिलेट}}{RCOONa} + R'O-H$$

$$CH_3COOC_2H_5 + \underset{(\text{जलीय})}{NaOH} \rightarrow CH_3COONa + C_2H_5OH$$

(iv) एन्जाइमी जल-अपघटन (Enzymic Hydrolysis)

- हाइड्रोलेस वर्ग के एन्जाइमों (Hydrolases) द्वारा भी एस्टरों को जल–अपघटन पर अम्ल तथा ऐल्कोहॉल बनते हैं।

$$RCOOR' + HOH \xrightarrow[\text{हाइड्रोलेस}]{} RCOOH + R'O-H$$

3. कार्बोनिल यौगिक के अपचयन द्वारा (By Reduction of carbonyl Compunds)

- ऐल्डिहाइडों तथा कीटॉन का अपचयन कराने पर क्रमशः प्राथमिक ऐल्कोहॉल तथा द्वितीय ऐल्कोहॉल बनते है।
- अपचायक के रूप में (i) धात्विक सोडियम तथा ऐल्कोहॉल,

(ii) सोडियम अमलगम तथा जल

(iii) यशद–ताम्र युग्म तथा हाइड्रोजन,

(iv) ऐल्युमिनियम अमलगम तथा जल

(v) लीथियम ऐलुमिनियम हाइड्राइड,

(vi) सोडियम बोरोहाइड्राइड, आदि में से किसी को भी लिया जा सकता है।

$$\underset{\text{ऐल्डिहाइड}}{R-CH=O} + 2H \xrightarrow{\text{Na+ऐल्कोहॉल}} R-CH_2-OH$$

$$\underset{\text{फार्मेल्डिहाइड}}{HCHO} + 2H \xrightarrow{Na+C_2H_5OH} \underset{\text{मेथिल एल्कोहॉल}}{CH_3OH}$$

$$R-\overset{R}{\overset{|}{C}}=O + 2H \xrightarrow{\text{Na+ऐल्कोहॉल}} \underset{\text{द्वितीयक ऐल्कोहॉल}}{R-\overset{R}{\overset{|}{C}}HOH}$$

$$\underset{\text{ऐसीटोन}}{(CH_3)_2C=O} + 2H \xrightarrow{Na+C_2H_5OH} \underset{\text{आइसोप्रोपिल एल्कोहॉल}}{CH_3-\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}H-OH}$$

- फॉर्मेल्डिहाइड के अपचयन से मेथिल ऐल्कोहॉल, ऐसीटैल्डिहाइड से ऐथिल ऐल्कोहॉल तथा ऐसीटोन से आइसोप्रोपिल ऐल्कोहॉल बनते है।
- **इस विधि से तृतीयक ऐल्कोहॉल प्राप्त नहीं किया जा सकता है।**

नोट– कार्बोनिल यौगिकों का Na + C_2H_5OH द्वारा अपचयन कराने पर, इसे **बूवो-ब्लांक अपचयन अभिक्रिया** कहते हैं।

4. ऐल्कीनों के जलयोजन द्वारा (By hydration of alkenes)

(A) अम्ल द्वारा

- ऐल्कीन को तनु सल्फ्युरिक अम्ल के साथ गर्म करने पर इलेक्ट्रॉनस्नेही संकलन द्वारा पहले ऐल्किल हाइड्रोजन सल्फेट योगोत्पाद बनता है। तत्पश्चात इस योगोत्पाद का जल–अपघटन होने पर तदनुरूपी ऐल्केनॉल प्राप्त होता है।

$$R-CH=CH_2 + HOSO_2OH \xrightarrow[H_2O\ \Delta]{} R-\underset{HOSO_2O}{\underset{|}{C}H}-\underset{H}{\underset{|}{C}H_2}$$

$$H_2SO_4 + R-\underset{OH}{\underset{|}{C}H}-\underset{H}{\underset{|}{C}H_2} \xleftarrow[-H_2SO_4]{HOH}$$

- इस विधि द्वारा ऐथिलीन से ऐथिल ऐल्कोहॉल, प्रोपिलीन से आइसोप्रोपिल ऐल्कोहॉल, α-ब्यूटिलीन तथा β-ब्यूटिलीन दोनों से sec-ब्यूटिल ऐल्कोहॉल, और आइसोब्यूटिलीन से tert-ब्यूटिल ऐल्कोहॉल बनाये जा सकते है।

$$\underset{\text{ऐथिलीन}}{CH_2=CH_2} + H-OH \xrightarrow{H^{\oplus}} \underset{\text{ऐथिल ऐल्कोहॉल}}{CH_3-CH_2-OH}$$

$$\underset{\text{प्रोपिलीन}}{CH_3-CH=CH_2} + H_2O \xrightarrow{H_3O^{\oplus}} \underset{\text{आइसोप्रोपिल ऐल्कोहॉल}}{H_3C-\underset{OH}{\underset{|}{C}H}-CH_3}$$

- ऐल्कीनों का जलयोजन ऐलुमिना या मैंगनीज फॉस्फेट उत्प्रेरक की उपस्थिति में भी कराया जा सकता है।

योग मार्कोनिकाफ नियमानुसार होता है।

(B) ऐल्कीन के हाइड्रोबोरॉनीकरण द्वारा (By Hydroboronation)

- ऐल्कीन की क्रिया डाईबोरेन से कराने पर पहले एक

ट्राईऐल्किलबोरेन बनता है, जिसमें हाइड्रोजन परॉक्साइड तथा कॉस्टिक क्षार मिलाने पर ऐल्केनॉल प्राप्त होता है।

- बोरॉन–हाइड्रोजन आबन्ध में बोरॉन परमाणु एक इलेक्ट्रॉनस्नेही तथा हाइड्रोजन परमाणु एक नाभिकस्नेही के रूप में कार्य करते हैं।
- इस प्रकार ऐथिलीन से ऐथिल ऐल्कोहॉल, प्रोपिलीन से n-प्रोपिल ऐल्कोहॉल, α-ब्यूटिलीन से n-ब्यूटिल ऐल्कोहॉल।

$$6CH_2 = CH_2 + B_2H_6 \rightarrow 2(CH_3CH_2)_3B \xrightarrow[NaOH]{H_2O_2} H_3BO_3 + 6CH_3CH_2OH$$

$$6CH_3 - CH = CH_2 + B_2H_6 \rightarrow 2(CH_3CH_2 - CH_2)_3B \xrightarrow[NaOH]{H_2O_2} H_3BO_3 + 6CH_3CH_2CH_2OH$$

n–प्रोपिल ऐल्कोहॉल

नोट–*इस विधि से तृतीयक ऐल्कोहॉल प्राप्त नहीं किया जा सकता।*

(C) ऑक्सी-मर्क्यूरिकरण- विमर्क्यूरिकरण द्वारा (By the Oxymercuration-demercuration)

- टेट्रा हाइड्रोफ्यूरेन (THF) की उपस्थिति में ऐल्कीन, मर्क्यूरिक ऐसीटेट के जलीय विलयन से अभिक्रिया करके योगोत्पाद बनाती हैं। इसे **ऑक्सी-मर्क्यूरिकरण** कहते हैं। इस योगोउत्पाद का $NaBH_4$ द्वारा अपचयन कराने पर ऐल्कोहॉल बनता है। इसे **विमर्क्यूरिकरण** कहते हैं।

$$R - CH = CH_2 + (CH_3COO)_2Hg + H_2O \xrightarrow[-CH_3COOH]{THF} \underset{\text{योगोत्पाद}}{R - CH(OH) - CH_2(Hg - OCOCH_3)} \xrightarrow[OH^-]{NaBH_4} \underset{\text{ऐल्कोहॉल}}{R - CH(OH) - CH_3}$$

यहाँ $R = C_2H_5$ अर्थात् But-1-ene लेने पर Butan-2-ol बनता है।

(5) कार्बोक्सिलिक अम्लों तथा अम्ल व्युत्पन्नों के अपचयन द्वारा (By Reduction of Carboxylic Acids and Acid Derivatives)

- लीथियम ऐलुमिनियम हाइड्राइड द्वारा अपचयन कराने पर कार्बोक्सिलिक अम्लों तथा अम्ल व्युत्पन्नों का अपचयन प्राथमिक ऐल्कोहॉलों में हो जाता है।

$$RCOZ + 4H \rightarrow R - CH_2OH + H_2O$$

यहाँ Z = –OH, $-OC_2H_5$, –Cl व $-NH_2$ हो सकता है।

$$\underset{Carboxylic\,acid}{R - COOH} + 4H \xrightarrow{LiAlH_4} \underset{\text{प्राथमिक ऐल्कोहॉल}}{R - CH_2 - OH} + H_2O$$

$$\underset{\text{ऐसिटिक अम्ल}}{CH_3 - COOH} + 4H \xrightarrow{LiAlH_4} \underset{\text{ऐथिल ऐल्कोहॉल}}{CH_3 - CH_2 - OH} + H_2O$$

$$\underset{Acetyl\,chloride}{CH_3 - COCl} + 4H \xrightarrow{LiAlH_4} CH_3 - CH_2 - OH + HCl$$

$$\underset{\text{ऐथिल ऐसीटेट}}{CH_3 - COOC_2H_5} + 4H \xrightarrow{LiAlH_4} 2CH_3 - CH_2 - OH$$

$$\underset{\text{ऐसिटिक ऐनहाइड्रेड}}{(CH_3 - CO)_2O} + 8H \xrightarrow{LiAlH_4} 2CH_3 - CH_2 - OH + H_2O$$

(6) ग्रीन्यार अभिकर्मकों द्वारा (By Grignard Reagent)

- ग्रीन्यार अभिकर्मकों से ऐल्कोहॉलों को निम्नलिखित तीन विधियों द्वारा प्राप्त किया जा सकता है।

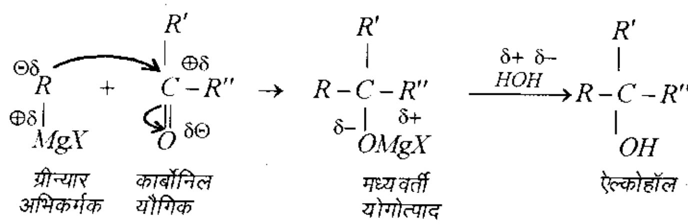
(i) वायु द्वारा–किसी ग्रीन्यार अभिकर्मक के ईथरीय विलयन में ऑक्सीजन (वायु) प्रवाहित करने पर बने उत्पाद का, जल–अपघटन करने पर ऐल्कोहॉल संश्लेषित किया जा सकता है।

$$R - MgI + O = O \rightarrow \underset{\text{एक परॉक्साइड}}{R - O - OMgI}$$

$$R - O - OMgI + R - MgI \rightarrow \underset{\text{ऐल्कॉक्सीमैग्नीशियम आयोडाइड}}{2R - OMgI}$$

$$R - OMgI + HOH \rightarrow \underset{\text{ऐल्केनॉल}}{R - OH} + Mg(OH)I$$

(ii) कार्बोनिल यौगिकों द्वारा–ऐल्डिहाइड तथा कीटॉन पर ग्रीन्यार अभिकर्मक की क्रिया से बने संकलन उत्पाद के जल–अपघटन द्वारा ऐल्कोहॉलों को प्राप्त किया जा सकता है।



- उपर्युक्त समीकरण से स्पष्ट है कि ग्रीन्यार अभिकर्मक की क्रिया–।

(a) फॉर्मेल्डिहाइड (R' = H, R'' = H) से कराने पर **प्राथमिक ऐल्कोहॉल** बनता है।

$$\underset{\text{फार्मेल्डिहाइड}}{H - C(=O) - H} + RMgX \rightarrow H - C(R)(OMgX) - H \xrightarrow{+HOH} \underset{1^\circ\text{ऐल्कोहॉल}}{H - C(R)(OH) - H} + Mg(X)OH$$

- यहाँ $R = CH_3$ लेने पर ऐथिल ऐल्कोहॉल और $R = C_2H_5$ लेने पर n-प्रोपिल ऐल्कोहॉल बनता है।
- **इस विधि से मेथिल ऐल्कोहॉल नहीं बना सकते हैं।**

(b) अन्य ऐल्डिहाइड (R' = हाइड्रोकार्बन मूलक, R'' = H) से **द्वितीयक ऐल्कोहॉल** बनता है।

$$\underset{\text{ऐसीटैल्डिहाइड}}{CH_3 - C(=O) - H} + CH_3MgI \rightarrow CH_3 - C(CH_3)(OMgI) - H \xrightarrow{+HOH} \underset{\text{आइसोप्रोपिल ऐल्कोहॉल}}{CH_3 - C(CH_3)(OH) - H} + Mg(I)OH$$

- यहाँ C_2H_5MgBr लेने पर, द्वितीयक ब्यूटिल ऐल्कोहॉल बनता है।

(c) कीटोन (R' = हाइड्रोकार्बन मूलक R'' = हाइड्रोकार्बन मूलक) से **तृतीयक ऐल्कोहॉल** बनता है।

$$CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3 + CH_3MgI + CH_3-\overset{CH_3}{\underset{OMgI}{C}}-CH_3 \xrightarrow{+HOH}$$
एसीटोन

$$CH_3-\overset{CH_3}{\underset{OH}{C}}-CH_3 + Mg(I)OH$$
तृतीयक ब्यूटिल ऐल्कोहॉल

(7) ईथरों के जल-अपघटन द्वारा (By Hydrolysis of Ethers)

- जब किसी ईथर को तनु सल्फ्यूरिक अम्ल के साथ उच्च दाब पर गर्म किया जाता है तो ईथर के एक मोल से ऐल्कोहॉल के दो मोल प्राप्त होते हैं।
- सरल ईथर से केवल एक ऐल्कोहॉली उत्पाद बनता है, जबकि मिश्र ईथर, दो ऐल्कोहॉली उत्पाद देता है।

$$\underset{\text{सरल ईथर}}{R-O-R} + H-OH \xrightarrow[\Delta,\ \text{दाब}]{\text{तनु } H_2SO_4} \underset{\text{ऐल्कोहॉल (दो मोल)}}{2R-OH}$$

$$\underset{\text{मिश्र ईथर}}{R-O-R'} + H-OH \xrightarrow[\Delta,\ \text{दाब}]{\text{तनु } H_2SO_4} R-OH + R'-OH$$

- डाइऐथिल ईथर के एक मोल के जल–अपघटन से ऐथिल ऐल्कोहॉल के दो मोल बनते हैं, जबकि ऐथिल मेथिल ईथर के एक मोल के जल–अपघटन से एक मोल ऐथिल ऐल्कोहॉल तथा एक मोल मेथिल ऐल्कोहॉल बनते हैं।

$$\underset{\substack{\text{डाइएथिल ईथर}\\(1\text{मोल})}}{C_2H_5-O-C_2H_5} + H-OH \xrightarrow[\Delta,\ \text{दाब}]{\text{तनु } H_2SO_4} \underset{\substack{\text{ऐथिल ऐल्कोहॉल}\\(2\text{मोल})}}{2C_2H_5-OH}$$

$$\underset{\substack{\text{ऐथिल मेथिल ईथर}\\(1\text{मोल})}}{C_2H_5-O-CH_3} + H-OH \xrightarrow[\Delta,\ \text{दाब}]{\text{तनु } H_2SO_4} \underset{\substack{\text{ऐथिल ऐल्कोहॉल}\\(1\text{मोल})}}{C_2H_5-OH} + \underset{\substack{\text{मेथिल ऐल्कोहॉल}\\(1\text{मोल})}}{CH_3-OH}$$

(8) ऐल्केनैमीनों पर नाइट्रस अम्ल की क्रिया द्वारा (By Reaction of Nitrous Acid on Alkanamines)

- जब निम्न तापमान पर ऐल्केनैमीनों की क्रिया नाइट्रस अम्ल (जलीय सोडियम नाइट्राइट अथवा पौटेशियम नाइट्राइट तथा हाइड्रोक्लोरिक अम्ल अथवा सल्फ्यूरिक अम्ल) से करायी जाती है तो न्यून लब्धि में ऐल्केनॉल बनता है।

$$NaNO_2 + HCl \rightarrow HNO_2 + NaCl$$

$$R-NH_2 + HO-N=O \rightarrow \underset{\text{ऐल्केनॉल}}{R-OH} + N_2 + H_2O$$

नोट—*मेथिलऐमीन को नाइट्रस अम्ल के साथ अभिकृत कराने पर मेथिल ऐल्कोहॉल प्राप्त नहीं होता है। तथापि मुख्य उत्पाद के रूप में निम्न लब्धि में डाइमेथिल ईथर बनता है।*

$$\underset{\text{मेथिल ऐमीन}}{2CH_3-NH_2} \xrightarrow{HNO_2} \underset{\text{डाइमेथिल ईथर}}{CH_3-O-CH_3}$$

- ऐल्किलऐमीन पर नाइट्रस अम्ल की क्रिया से वास्तव में अनेक उत्पाद बनते हैं। इसका कारण है मध्यवर्ती ऐल्किल कार्बधनायन, जो अभिक्रिया मिश्रण में विद्यमान विभिन्न न्यूक्लियोफाइलों से निम्न प्रकार क्रिया कर विभिन्न पार्श्व यौगिक बना सकता है, जिसके कारण सभी की न्यून लब्धि प्राप्त होती है।

(9) जल गैस से (From water gas)

- व्यावसायिक रूप में मेथिल ऐल्कोहॉल को जल गैस से प्राप्त करते हैं।
- जब गर्म लाल तप्त कोक पर भाप प्रवाहित करते हैं तो पहले जल गैस प्राप्त होती है।

$$\underset{\substack{\text{कोक}\\(\text{लाल तप्त})}}{C} + \underset{\text{भाप}}{H_2O} \longrightarrow \underset{\text{जल गैस}}{CO + H_2}$$

- जल गैस को H_2 के आधे आयतन में मिलाकर उच्च दाब [200 वायुमण्डल] और उच्च ताप [623-673K] पर Zn–Cu–Cr के ऑक्साइड के उत्प्रेरक मिश्रण में प्रवाहित करने से मेथिल ऐल्कोहॉल प्राप्त होता है।

$$CO + H_2 + H_2 \xrightarrow[200\,Atm,\ 623-673K]{CuO/ZnO/Cr_2O_3} CH_3OH$$

EXERCISE 11.1

प्र.1. ऐल्डिहाइड के अपचयन से कौनसा उत्पाद प्राप्त होता है।

प्र.2. कीटोन के अपचयन से कौनसा ऐल्कोहॉल बनता है?

प्र.3. ऐसीटिल क्लोराइड के अपचयन से कौनसा ऐल्कोहॉल बनता है--

प्र.4. प्राथमिक ऐमीन से कौनसे ऐल्कोहॉल बनते हैं?

प्र.5. ऐल्कोहॉल को $CaCl_2$ से शुष्क नहीं कर सकते क्यों?

प्र.6. कितने ग्राम ऐथिल ब्रोमाइड की KOH के साथ क्रिया कराने पर 92 ग्राम ऐथिल ऐल्कोहॉल प्राप्त होगा?

प्र.7. प्रोपेनॉल–1 को प्राप्त करने के लिये CH_3MgBr की किससे क्रिया करानी होगी, समीकरण दीजिये।

प्र.8. CH_3MgBr से निम्न ऐल्कोहॉल प्राप्त कीजिये--

(i) CH_3CH_2OH (ii) $H_3C-\underset{OH}{CH}-CH_2-CH_3$

(iii) $H_3C-\overset{CH_3}{\underset{OH}{C}}-CH_2-CH_3$

प्र.9. डाईबोरेन की ऐल्कीन के साथ क्रिया के पश्चात् H_2O_2 से क्रिया कराने पर कौनसे ऐल्कोहॉल प्राप्त नहीं किये जा सकते।

प्र.10. ऐसीटिक ऐन्हाइड्राइड के अपचयन से कौनसा ऐल्कोहॉल प्राप्त होगा?

प्र.11. विभिन्न ऐल्किल हैलाइडों के जल अपघटन के प्रति क्रियाशीलता का क्रम दीजिये।

प्र.12. स्टार्च को माल्टोस में बदलने के लिये कौनसे ऐन्जाइम का प्रयोग करेंगे?

प्र.13. $C_4H_{10}O$ का कौनसा समावयवी ऐल्कोहॉल, ऐल्डिहाइड के हाइड्रोजनीकरण द्वारा प्राप्त होता है? समीकरण दीजिये।

प्र.14. $CH_2=O$ को n-ब्यूटिल ऐल्कोहॉल में बदलने के लिये कौनसा ग्रीन्यार अभिकर्मक का प्रयोग करेंगे।

प्र.15. निम्न अभिक्रियाओं को पूर्ण कीजिये–

(i) $(CH_3)_2C=O \xrightarrow{RMgX} \ldots\ldots \xrightarrow[H_2O]{H^+} \ldots\ldots$

(ii) $\ldots\ldots \xrightarrow[Co(CO)_4]{CO+H_2} \ldots\ldots \xrightarrow{LiAlH_4} CH_3CH_2CH_2OH$

प्र.16. $(CH_2)_2O$ से n-ब्यूटिल ऐल्कोहॉल प्राप्त करने के लिये किस ग्रीन्यार अभिकर्मक की आवश्यकता होगी?

प्र.17. $C_4H_{10}O$ के कौनसे समावयवी ऐल्कोहॉल को Ketone के अपचयन से प्राप्त किया जा सकता है।

उत्तर की स्वयं जांच करें

उ.1. प्राथमिक ऐल्कोहॉल

$$R-CHO+2H \xrightarrow{Zn-Cu.HCl} R-CH_2OH$$

उ.2. द्वितीयक ऐल्कोहॉल

$$R-COR+2H \xrightarrow{Zn-Cu.HCl} R-\underset{OH}{\underset{|}{CH}}-R$$

उ.3. ऐथिल ऐल्कोहॉल

$$CH_3COCl+4H \xrightarrow{LiAlH_4} CH_3CH_2OH+HCl$$

उ.4. प्राथमिक, द्वितीयक एवं तृतीयक ऐल्कोहॉल बनते हैं।

$$CH_3CH_2NH_2+HNO_2 \rightarrow CH_3CH_2OH+N_2+H_2O$$

$$(CH_3)_2CHNH_2+HNO_2 \rightarrow (CH_3)_2CHOH+N_2+H_2O$$

$$(CH_3)_3C-NH_2+HNO_2 \rightarrow (CH_3)_3C-OH+N_2+H_2O$$

उ.5. $CaCl_2$ ऐल्कोहॉल के साथ क्रिया कर क्रिस्टलीय यौगिक $CaCl_2.4ROH$ बना लेते हैं इसलिए ऐल्कोहॉल को $CaCl_2$ के द्वारा शुष्क नहीं किया जा सकता।

उ.6.

$$\underset{\text{अणुभार}=109}{C_2H_5Br}+KOH \rightarrow \underset{\text{अणुभार}=46}{C_2H_5OH}+KBr$$

$\because$ 46 ग्राम ऐल्कोहॉल प्राप्त करने के लिये = 109 ग्राम C_2H_5Br

$\therefore$ 1 ग्राम ऐल्कोहॉल प्राप्त करने के लिये = $\frac{109}{46}$ ग्राम C_2H_5Br

$\therefore$ 92 ग्राम ऐल्कोहॉल प्राप्त करने के लिये = $\frac{109}{46}\times 92$

= 218 ग्राम उत्तर

उ.7.

$$CH_3MgBr+\begin{matrix}CH_2\\|\\CH_2\end{matrix}\!\!>O \longrightarrow CH_3-CH_2-CH_2-O-MgBr \xrightarrow{H_2O} CH_3-CH_2-CH_2OH+Mg(Br)OH$$

उ.8. (i) CH_3-CH_2OH

$$CH_3MgBr+CH_2=O \rightarrow CH_3CH_2-O-MgBr \xrightarrow{HOH} CH_3CH_2OH$$

(ii) $CH_3-\underset{OH}{\underset{|}{CH}}-CH_2-CH_3$

$$CH_3MgBr+CH_3CH_2-CH=O \rightarrow$$

$$H_3C-\underset{OMgBr}{\underset{|}{CH}}-CH_2-CH_3 \xrightarrow{HOH} H_3C-\underset{OH}{\underset{|}{CH}}-CH_2-CH_3$$

(iii) $CH_3-\overset{CH_3}{\overset{|}{\underset{OH}{\underset{|}{C}}}}-CH_2-CH_3$

$$CH_3MgBr+\underset{\text{ब्यूटेनॉन-2}}{CH_3-CH_2-COCH_3} \rightarrow$$

$$H_3C-\overset{CH_3}{\overset{|}{\underset{OMgBr}{\underset{|}{C}}}}-CH_2-CH_3 \xrightarrow{HOH} H_3C-\overset{CH_3}{\overset{|}{\underset{OH}{\underset{|}{C}}}}-CH_2-CH_3$$

उ.9. तृतीयक ऐल्कोहॉल

उ.10. ऐथिल ऐल्कोहॉल

$$(CH_3CO)_2O+8H \xrightarrow{LiAlH_4} 2CH_3CH_2OH+H_2O$$

उ.11. तृतीयक हैलाइड > द्वितीयक हैलाइड > प्राथमिक हैलाइड

उ.12. डायस्टेस (Diastase)

उ.13. $CH_3CH_2CH_2CH_2OH$ n – ब्यूटिल ऐल्कोहॉल एवं

$H_3C-\underset{CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_2-OH$ Iso – ब्यूटिल ऐल्कोहॉल

$$CH_3-CH_2-CH_2-CHO+2H \rightarrow CH_3CH_2CH_2CH_2OH$$

$$H_3C-\underset{CH_3}{\underset{|}{CH}}-CHO+2H \rightarrow H_3C-\underset{CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_2-OH$$

उ.14. $CH_3-CH_2-CH_2MgBr$ प्रोपिल मैग्निशियम ब्रोमाइड

$$CH_3-CH_2-CH_2MgBr+CH_2=O \rightarrow$$

$$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-O-MgBr \xrightarrow{HOH} CH_3CH_2CH_2CH_2OH+Mg(Br)OH$$

उ.15. (i) $H_3C-\overset{CH_3}{\overset{|}{\underset{R}{\underset{|}{C}}}}-O-MgX$; $H_3C-\overset{CH_3}{\overset{|}{\underset{OH}{\underset{|}{C}}}}-R$

(ii) $CH_2=CH_2$; CH_3-CH_2CHO

उ.16. CH_3CH_2MgBr ऐथिल मैग्नीशियम ब्रोमाइड

$$CH_3-CH_2MgBr+(CH_2)_2O \xrightarrow{H_2O} CH_3-CH_2CH_2CH_2OH$$

उ.17. $H_3C-\underset{OH}{\underset{|}{CH}}-CH_2-CH_3$ Butan-2-ol

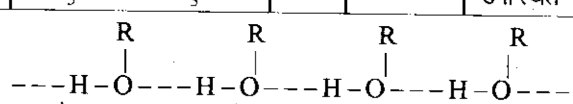
$$CH_3COCH_2CH_3+2H \rightarrow CH_3-\underset{OH}{\underset{|}{CH}}-CH_2CH_3$$

11.1.4 ऐल्कोहॉल के भौतिक गुणधर्म [Physical Properties of Alcohol]

1. ऐल्कोहॉल परिवार के प्रथम तीन सदस्य ($CH_3OH, C_2H_5OH, C_3H_7OH$) मीठी गंध वाले रंगहीन द्रव हैं।
   - C_4H_9OH से $C_{11}H_{23}OH$ तक के सदस्य तेल के समान गाढ़े द्रव हैं।
   - उच्च सदस्य गंधहीन ठोस हैं।
   - ऐल्कोहॉल प्रायः उदासीन होते हैं।
   - एल्कोहॉल का प्रभाव स्वापक प्रकृति का होता है।
   - ऐथेनॉल केन्द्रिय नाडी तंत्र को शिथिल करता है तथा बेहोशी उत्पन्न करता है।
   - मेथेनॉल के थोड़ी मात्रा के सेवन से अंधापन आ जाता है।
   - शापित ऐल्कोहॉल [तृतीयक] का प्रयोग सम्मोहक तथा सामक के रूप में किया जाता है।

2. **क्वथनांक (Boiling Points)**
   - समान अणुभार वाले ऐल्केनों, ऐल्कीनों, ऐल्कॉइनों, ईथरों, ऐल्किल हैलाइडों, कार्बोनिल यौगिकों की तुलना में ऐल्केनॉलों के क्वथनांक उच्चतर होते हैं, लेकिन कार्बोक्सिलिक अम्लों से कम होते हैंक्योंकि "ऐल्केनॉल अणुओं के मध्य अधिक प्रबल **अन्तराणुक हाइड्रोजन आबन्धन** (Intermolecular hydrogen bond) द्वारा आण्विक संगुणन (molecular Association) होता है।" अतः संगुणित अणुओं को पृथक करने के लिये अतिरिक्त ऊष्मा की आवश्यकता होती है। इसलिए ऐल्केनॉलों के क्वथनांक उच्च होते हैं।

क्र. स.	यौगिक का सूत्र	अणु भार	क्वथनांक [K में]	अन्तराणुक हाइड्रोजन आबन्धन
1.	CH_3CH_3	30	184	अनुपस्थित
	HCHO	30	252	अनुपस्थित
	CH_3OH	32	338	उपस्थित
2.	$CH_3CH_2CH_3$	44	261	अनुपस्थित
	CH_3OCH_3	46	249	अनुपस्थित
	CH_3CHO	44	295	अनुपस्थित
	CH_3-CH_2-OH	46	351.3	उपस्थित
3.	$CH_3CH_2CH_2CH_3$	60	272.5	अनुपस्थित
	$CH_3OC_2H_5$	60	284	अनुपस्थित
	CH_3CH_2CHO	58	273	अनुपस्थित
	CH_3COCH_3	58	329	अनुपस्थित
	$CH_3CH_2CH_2OH$	60	370	उपस्थित
	$CH_3CHOHCH_3$	60	355	उपस्थित



हाइड्रोजन–बन्ध द्वारा ऐल्कोहॉल के अणुओं का संगुणन

- ऐल्केनॉल परिवार में अणुभार बढ़ने पर क्वथनांक भी क्रमशः बढ़ते जाते हैं। (वान्डरवाल बल की प्रबलता बढ़ने के कारण)

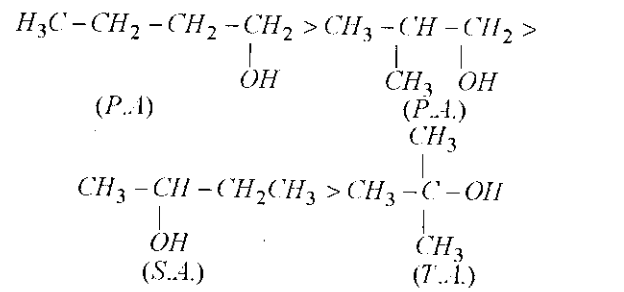
$$\text{क्वथनांक} \propto \text{अणुभार}$$

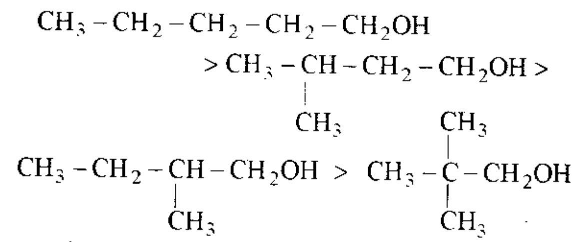
$$CH_3OH < C_2H_5OH < C_3H_7OH < C_4H_9OH < C_5H_{11}OH$$

- समावयवी ऐल्कोहॉलों के क्वथनांक पार्श्व श्रृंखला की संख्या बढ़ने पर घटते चले जाते हैं। (वान्डरवाल बल की प्रबलता घटने के कारण) पृष्ठीय क्षेत्रफल कम होता है।

$$\text{क्वथनांक} \propto \frac{1}{\text{पार्श्व श्रृंखला की संख्या के}}$$

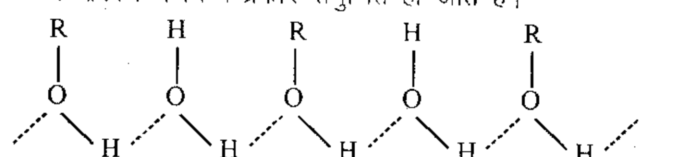
- प्राथमिक ऐल्कोहॉल > द्वितीयक ऐल्कोहॉल > तृतीयक ऐल्कोहॉल





- उपरोक्त चारों ऐल्कोहॉल प्राथमिक ऐल्कोहॉल है, लेकिन चारों में $-CH_2OH$ से जुड़ने वाले ऐल्किल समूह क्रमशः प्राथमिक, द्वितीयक एवं तृतीयक हैं।

3. **विलेयता (Solubility)**
   - ऐल्कोहॉल परिवार के प्रथम तीन सदस्य जल में सभी अनुपातों में विलेय होते हैं।
   - ऐल्केनॉलों की जल में विलयेता का कारण दोनों के मध्य हाइड्रोजन आबन्धन है। जल तथा ऐल्केनॉल के अणुओं के मध्य अन्तराणुक हाइड्रोजन आबन्धन (Intermolecular Hydrogen Bonding) होने के कारण ये निम्न प्रकार संगुणित हो जाते हैं।



ऐल्केनॉल तथा जल के अणुओं के मध्य अन्तराणुक हाइड्रोजन आबन्धन

   - ऐल्कोहॉल का अणुभार बढ़ने पर, जल में विलेयता घटती जाती है।
   - शाखा बढ़ने पर पृष्ठीय क्षेत्रफल कम होता है। अतः विलेयता बढ़ती है। $P < S < T$
   - ऐल्कोहॉलों में हाइड्रोक्सिल समूह **जलस्नेही** तथा हाइड्रोकार्बन समूह **जलविकर्षी** होता है। इस तथ्य के द्वारा हम समझा सकते हैं कि हाइड्रोकार्बन समूह का आकार बढ़ने से जल में विलेयता घटती है और समान कार्बन परमाणु युक्त ऐल्कोहॉल अणुओं में हाइड्रॉक्सिल समूहों की संख्या बढ़ने से जल में विलेयता भी बढ़ती है। अतः
   - $CH_3OH > CH_3CH_2OH > C_3H_7OH > C_4H_9OH > C_5H_{11}OH$
   - Monohydric alcohols < dihydric alcohols < Trihydric alcohol
   - Glycerol > Propyleneglycol > propyl-alcohol
   - समान अणुभार रखने वाले विभिन्न ऐल्कोहॉल की जल में विलेयता का क्रम निम्न है।

tert-alcohol > Sec. alcohol > Prim-alcohol
तृतीयक ऐल्कोहॉल में ऐल्किल समूह का आकार छोटा होने के कारण OH समूह का जल के प्रति स्नेह बढ़ जाता है। अतः अधिक विलेय होता है।

EXERCISE 11.2

प्र.1. निम्न में किसका क्वथनांक अधिक है–
(i) CH_3Cl (ii) $CH_3–CH_3$
(iii) CH_3OH (iv) $CH_2=O$

प्र.2. निम्न में किसका क्वथनांक अधिक है–
(i) Butan-2-ol (ii) Butan-1-ol
(iii) 2-Methyl propan-1-ol (iv) 2-Methyl propan-2-ol

प्र.3. निम्न ऐल्कोहॉल को क्वथनांक के बढ़ते क्रम में व्यवस्थित कीजिये (आरोही क्रम = बढ़ता क्रम)
(a) CH_3OH (b) C_3H_7OH
(c) $C_5H_{11}OH$ (d) C_2H_5OH (e) C_4H_9OH

प्र.4. निम्न ऐल्कोहॉल को क्वथनांक के घटते क्रम में (अवरोही क्रम) व्यवस्थित कीजिये–
(a) $CH_3CH_2-CH(OH)-CH_3$ (b) $CH_3-CH(CH_3)-CH_2OH$
(c) $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2OH$
(d) $CH_3-C(CH_3)_2-OH$

प्र.5. प्राथमिक ऐल्कोहॉल का क्वथनांक द्वितीयक ऐल्कोहॉल से अधिक होता है क्यों?

प्र.6. निम्न में कौनसा यौगिक जल में विलेय है–
(i) $CH_3–CH_3$ (ii) $CH_3–O–CH_3$
(iii) $CH_3–CH_2OH$ (iv) CH_3CH_2Cl

प्र.7. निम्न ऐल्कोहॉल को जल में विलेयता के बढ़ते क्रम में व्यवस्थित कीजिये–
(a) CH_3OH (b) CH_3CH_2OH
(c) CH_2OH-CH_2OH (d) $CH_2OH-CHOH-CH_2OH$

प्र.8. निम्न ऐल्कोहॉल को जल में विलेयता के बढ़ते क्रम में व्यवस्थित कीजिये–
(a) Butanol-1 (b) Butanol-2 (c) tert-butylalcohol

प्र.9. ऐल्कोहॉल के गुण संगत ऐल्केन से भिन्न क्यों होते हैं?

प्र.10. ऐल्किल समूह बढ़ने पर ऐल्कोहॉल की विलेयता पर क्या प्रभाव पड़ता है?

प्र.11. ऐल्कोहॉल के क्वथनांक ऐल्किल हैलाइड से अधिक क्यों होते है?

प्र.12. मेथिल ऐल्कोहॉल का द्विध्रुव आघूर्ण का मान क्या है?

उत्तर की स्वयं जांच करें

उ.1. CH_3OH

उ.2. Butan-1-ol

उ.3. a < d < b < e < c

उ.4. c > b > a > d

उ.5. प्राथमिक ऐल्कोहॉल में ऐल्किल समूह का +1 प्रभाव द्वितीयक ऐल्कोहॉल में स्थित दो ऐल्किल समूहों के +1 प्रभाव से कम होता है, अतः O–H आबन्ध का ध्रुवण अधिक होगा। अतः प्राथमिक ऐल्कोहॉल का क्वथनांक, द्वितीयक ऐल्कोहॉल से अधिक होता है।

उ.6. C_2H_5OH

उ.7. b < a < c < d

उ.8. a < b < c

उ.9. हाइड्रोजन बन्ध के कारण, ऐल्कोहॉल में संगुणन होने से इनके गुण ऐल्केन से भिन्न होते हैं।

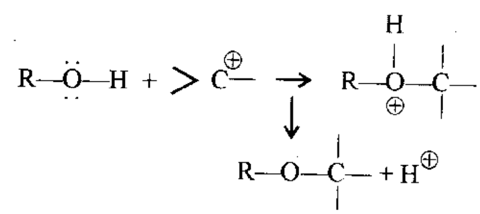
उ.10. ऐल्किल समूह बढ़ने पर [बड़ा होने पर] ऐल्कोहॉल की जल में विलेयता घटती है।

उ.11. ऐल्कोहॉल में अन्तराअणुक H-बन्ध उपस्थित होने के कारण, इनमें संगुणन हो जाते हैं। इसलिए इनका क्वथनांक ऐल्किल हैलाइड से अधिक है।

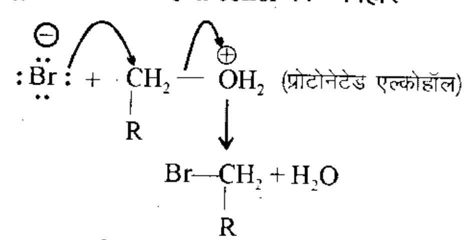
उ.12. 1.71 D

II. ऐल्कोहॉल के रासायनिक गुणधर्म [Chemical Properties of Alcohol]

- ऐल्कोहॉल दो प्रकार से क्रिया करता है, नाभीकस्नेही व इलेक्ट्रॉन स्नेही।
- **नाभीकस्नेही की तरह alcohol का व्यवहार**



- **इलेक्ट्रॉस्नेही की तरह alcohol का व्यवहार**



- अतः alcohol निम्न पांच प्रकार की अभिक्रियायें देता है।
  A. ऑक्सीजन–हाइड्रोजन आबन्ध विखण्डन [O – H]
  B. कार्बन–ऑक्सीजन आबन्ध विखण्डन [C – OH]
  C. जल विलोपन अभिक्रियायें
  D. ऑक्सीकरण अभिक्रियायें
  E. नाभीकस्नेही व्यवहार

(A) ऑक्सीजन-हाइड्रोजन आबन्ध विखण्डन अभिक्रियाएँ (Reactions Involving Oxygen-Hydrogen Bond Fission)

- इस प्रकार की अभिक्रियाओं में ऑक्सीजन–हाइड्रोजन आबन्ध का विषमांश विखण्डन होने पर प्रोटॉन तथा ऐल्कॉक्साइड आयन बनते हैं। अतः यहाँ ऐल्केनॉलों द्वारा अति **दुर्बल अम्लीय व्यवहार** प्रदर्शित होता है।

$$RO-H \rightarrow RO^{\ominus} + H^{\oplus}$$

- RO–H बन्ध विखण्डन की अभिक्रियाओं में विभिन्न ऐल्कोहॉल की क्रियाशीलता का क्रम निम्न होता है–

$$\underset{\text{मेथिल एल्कोहॉल}}{CH_3OH} > \underset{1^\circ\text{एल्कोहॉल}}{RCH_2OH} > \underset{2^\circ\text{एल्कोहॉल}}{R_2CHOH} > \underset{3^\circ\text{एल्कोहॉल}}{R_3COH}$$

कारण– *क्योंकि O-H बन्ध विखण्डन से बने ऐल्कोक्सॉइड आयन में ऐल्किल समूह का +I प्रभाव बढ़ने पर, स्थाईत्व घटने के कारण, 1° ऐल्कोहॉल से 3° ऐल्कोहॉल तक क्रियाशीलता में कमी होती है।*

- *विभिन्न ऐल्कोहॉल में अम्ल की प्रबलता का क्रम निम्न होगा–*

$CH_3OH > CH_3CH_2OH >$ P.alcohol > sec.alcohol > tert alcohol

जैसे–जैसे ऐल्किल समूह का +I प्रभाव बढ़ता जाता है। तो उसमें H^+ पृथक होने की प्रवृत्ति घटती जाती है अतः अम्ल की प्रबलता घटती है।

निम्न ऐल्कोहॉल, उच्च ऐल्कोहॉल से प्रबल अम्लीय होते हैं।

- ऐल्कोहॉल के सापेक्ष अन्य अणुओं की अम्ल प्रबलता–

$$H_2O > R-OH > HC \equiv CH > \ddot{N}H_3 > RH$$

C_2H_5OH का वियोजन स्थिरांक $K_a = 10^{-18}$ होता है जबकि जल के K_a का मान 10^{-16} है।

- इस प्रकार की अभिक्रियायें निम्न हैं–

1. क्षार धातुओं से अभिक्रिया–

- क्षार धातु सरीखे प्रबल क्षारकों की क्रिया से ऐल्कॉक्साइड लवण बनते हैं तथा हाइड्रोजन गैस निष्कासित होती है।

$$\underset{\text{ऐल्कोहॅल}}{2RO-H} + 2K \rightarrow \underset{\text{पोटैशियम ऐल्कॉक्साइड}}{2RO\overset{\ominus}{K}} + H_2$$

$$\underset{\text{ऐथिल ऐल्कोहॅल}}{2C_2H_5O-H} + 2Na \rightarrow \underset{\text{सोडियम ऐथॉक्साइड}}{2C_2H_5O\,Na^{\oplus}} + H_2$$

इस गुण द्वारा ऐल्कोहॉल की अम्लीय प्रकृति की पुष्टि होती है।

$$6(CH_3)_3C-OH + 2Al \rightarrow \underset{\text{Aliuniium tert-butoxide}}{2[(CH_3)_3CO]_3Al} + 3H_2$$

2. क्षार धातु ऐमाइडों से–

- सोडामाइड (अथवा पोटैशॅमाइड) के साथ ऐल्कोहॉल की क्रिया से भी ऐल्कॉक्साइड लवण बनते हैं।

$$RO-H + \underset{\text{सोडामाइड}}{NaNH_2} \rightarrow \underset{\text{सोडियम ऐल्कॉक्साइड}}{RO^{\oplus}Na} + NH_3$$

$$RO-H + \underset{\text{पोटैशॅमाइड}}{KNH_2} \rightarrow \underset{\text{पोटैशियम ऐल्कॉक्साइड}}{ROK} + NH_3$$

$$C_2H_5OH + NaNH_2 \rightarrow \underset{\text{सोडियम ऐथाक्साइड}}{C_2H_5ONa} + NH_3$$

3. कार्बोक्सिलिक अम्लों से-(ऐस्टरीकरण)–

- सान्द्र खनिज अम्ल (सल्फ्यूरिक अम्ल अथवा हाइड्रोक्लोरिक अम्ल) की कुछ बूँदों की उपस्थिति में ऐल्कोहॉल तथा कार्बोक्सिलिक अम्ल को गर्म करने पर ऐस्टर तथा जल बनते हैं। इसे **प्रोटॉन उत्प्रेरित ऐस्टरीकरण** (Proton-catalysed Esterification) कहते हैं। यह अभिक्रिया उत्क्रमणीय होने के कारण ऐस्टर की प्राप्ति उत्तम नहीं होती है।

$$R-O-\boxed{H+HO}-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-R' \rightleftharpoons R-O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-R' + H_2O$$

नोट– कार्बोक्सिलिक अम्ल ऐल्कोहॉल में Alkyl समूह का आकार बढ़ने पर एस्टीकरण कम होता जाता है।

$$C_2H_5O\boxed{H+HO}-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3 \rightleftharpoons C_2H_5O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3 + H_2O$$

- इस विधि द्वारा 1°, 2° और 3° ऐल्कोहॉल में विभेद किया जा सकता है। (क्रियाशीलता के आधार पर)

$$CH_3OH > R-CH_2OH > R_2CHOH > R_3COH$$

$$HCOOH > CH_3COOH > CH_3CH_2COOH$$

4. ऐसीटिल क्लोराइड से-ऐसीटिलीकरण

- पिरिडीन की अल्प मात्रा की उपस्थिति में ऐसीटिल क्लोराइड की क्रिया से ऐल्केनॉल अणु के क्रियाशील हाइड्रोजन परमाणु का विस्थापन ऐसीटिल समूह द्वारा होकर एक ऐस्टर बनता है।

$$\underset{\text{ऐसीटिल क्लोराइड}}{CH_3-CO\boxed{Cl+H}-OR} \xrightarrow{\text{पिरिडीन}} \underset{\text{ऐसीटिक ऐस्टर}}{CH_3-COOR} + HCl$$

$$CH_3-CO\boxed{Cl+H}-\underset{\text{ऐथिल ऐल्कोहॉल}}{OC_2H_5} \xrightarrow{\text{पिरिडीन}} \underset{\text{ऐथिल ऐसीटेट}}{CH_3-COOC_2H_5} + HCl$$

5. ऐसीटिक ऐनहाइड्राइड से–ऐसीटिलीकरण–

- शुष्क सोडियम ऐसीटेट की उपस्थिति में ऐल्केनॉल तथा ऐसीटिक ऐनहाइड्राइड की क्रिया से ऐसीटिक एस्टर प्राप्त होते हैं।

$$\begin{matrix}CH_3CO\\CH_3CO\end{matrix}\!\!>O + \underset{H}{\underset{|}{OR}} \xrightarrow[CH_3COONa]{\text{निर्जल}} \underset{\text{ऐल्किल एसीटेट}}{CH_3-COOR} + CH_3-COOH$$

$$\begin{matrix}CH_3CO\\CH_3CO\end{matrix}\!\!>O + HOC_2H_5 \xrightarrow[CH_3COONa]{\text{निर्जल}} \underset{\text{ऐथिल ऐसीटेट}}{CH_3COOC_2H_5} + CH_3COOH$$

6. डाईऐजोमेथेन से

- डाईऐजोमेथेन की क्रिया द्वारा ऐल्कोहॉलों को एक पद में तदनुरूपी मेथिल ईथरों में परवर्तित किया जा सकता है।

$$RO-H + \underset{\text{डाइऐजोमेथेन}}{CH_2N_2} \rightarrow \underset{\text{ऐथिल मेथिल ईथर}}{R-O-CH_3} + N_2$$

$$\underset{\text{ऐथेनॉल}}{C_2H_5O-H} + CH_2N_2 \rightarrow \underset{\text{ऐथिल मेथिल ईथर}}{C_2H_5-O-CH_2-H} + N_2$$

7. ग्रीन्यार अभिकर्मकों से–

- ऐल्कोहॉलों में हाइड्रॉक्सिल समूह पर विद्यमान क्रियाशील हाइड्रोजन परमाणु ग्रीन्यार अभिकर्मक के ऐल्किल समूह से संलग्न होकर तदनुरूपी ऐल्केन देता है। उदाहरणार्थ- किसी भी ऐल्कोहॉल की क्रिया मेथिलमैग्नीशियम हैलाइड से कराने पर मेथेन ही बनेगा।

$$\underset{\text{ऐल्केनॉल}}{RO-H} + \underset{\text{ग्रीन्यार अभिकर्मक}}{R'-MgX} \rightarrow \underset{\text{ऐल्केन}}{R'-H} + RO-MgX$$

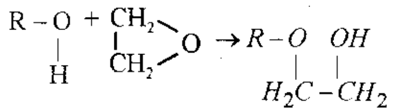
$$RO-H + \underset{\text{मैथिल मैग्नीशियम हैलाइड}}{CH_3-MgX} \rightarrow \underset{\text{मेथेन}}{CH_3-H} + RO-MgX$$

$$C_2H_5OH + CH_3MgBr \rightarrow CH_4 + C_2H_5OMgBr$$

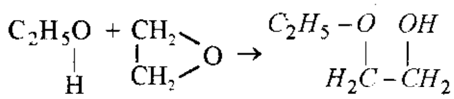
8. ऐथिलीन ऑक्साइड से

- ऐल्कोहॉलों तथा ऐथिलीन ऑक्साइड की संकलन अभिक्रिया से

ऐथिलीन ग्लाइकॉल के मोनोऐल्किल ईथर बनते हैं।



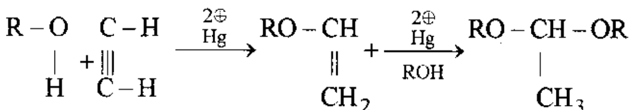
ऐथिलीन ग्लाइकॉल मोनोऐल्किल ईथर



ऐथिलीन ग्लाइकॉल मोनोऐथिल ईथर

9. ऐसीटिलीन से

- मर्क्यूरिक आयन उत्प्रेरक की उपस्थिति में ऐसीटिलीन पर ऐल्केनॉल के संकलन द्वारा पहले एक वाइनिल ईथर बनता है, जिस पर ऐल्केनॉल का एक ओर संकलन होने पर एक **ऐसीटैल** बनता है।



एक वाइनिल ईथर — एक ऐसीटैल

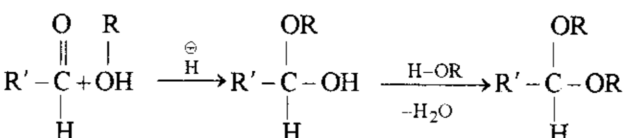
- ऐथिल ऐल्कोहॉल तथा ऐसीटिलीन से प्रारम्भ करने पर अन्तिम उत्पाद के रूप में ऐसीटैल (1, 1-डाइऐथॉक्सीऐथेन) प्राप्त होता है।

$$2C_2H_5OH + CH \equiv CH \xrightarrow{Hg^{2\oplus}} CH_3CH(OC_2H_5)_2$$

(1,1–डाइ ऐथॉक्सीऐथेन)

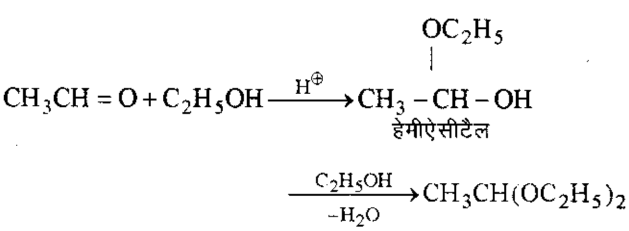
10. ऐल्डिहाइडों से-ऐसीटेल निर्माण

- खनिज अम्ल (Mineral acid) अर्थात् प्रोटीन उत्प्रेरक की उपस्थिति में ऐल्कोहॉल तथा ऐल्डिहाइड की संकलन अभिक्रिया द्वारा पहले एक हेमीऐसीटैल (A Hemiacetal) बनता है, जो ऐल्कोहॉल से क्रिया कर जल अणु के निष्कासन द्वारा एक ऐसीटैल (Acetal) बनाता है।



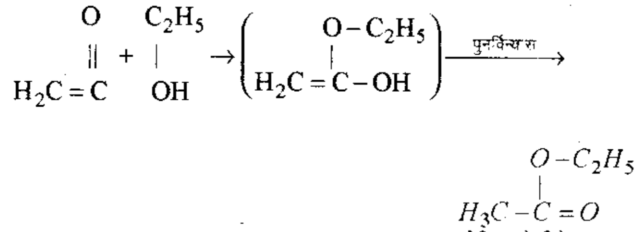
ऐल्डिहाइड — हेमीऐसीटैल — ऐसीटैल

- ऐल्केनॉलों की क्रिया कीटोनों के साथ अत्यन्त मन्द वेग से होने के कारण यह कहा जाता है कि यह अभिक्रिया होती ही नहीं है।



11. कीटीन से–ऐसीटिलीकरण

- लगभग 700°C पर ऐसीटोन के ताप–अपघटन पर मेथेन अणु के विलोपन द्वारा एक अत्यन्त क्रियाशील यौगिक, कीटीन बनता है। कीटीन पर ऐल्कोहॉल अणु के संकलन से एस्टर बनता है।



ऐथिल ऐसीटेट

12. ऐल्किलीकरण

- जब ऐल्कोहॉल R_2SO_4 के साथ क्रिया करके R–O–R बनाता है तो इस अभिक्रिया को ऐल्किलीकरण कहते हैं।

$$R-OH + R_2SO_4 \rightarrow R-O-R + RHSO_4$$

ऐल्कोहॉल की अभिक्रियायें (संक्षिप्त)	
• Na/K के साथ	इन सभी अभिक्रियाओं में विभिन्न alcohol की क्रियाशीलता का क्रम निम्न है
• $NaNH_2/KNH_2$ के साथ	
• RCOOH के साथ	
• RCOCl के साथ	
• $(CH_3CO)_2O$ के साथ	
• CH_2N_2 के साथ	
• $CH_2=C=O$ के साथ	
• $CH_2=CH_2$ के साथ	$CH_3OH > C_2H_5OH >$ P. alcohol > sec alcohol > tert. alcohol
• CH≡CH के साथ	
• CH_3-CH=O के साथ	
• $(CH_3)_2CO$ के साथ	
• $(CH_2)_2O$ के साथ	
• RMg-Br के साथ	
• R_2SO_4 के साथ	

EXERCISE 11.3

प्र.1. 4.2 ग्राम CH_2N_2 की ऐथिल ऐल्कोहॉल से क्रिया कराने पर कितने ग्राम ऐथिल मेथिल ईथर प्राप्त होगा?

प्र.2. विभिन्न ऐल्कोहॉल की अम्ल प्रबलता का क्रम बताइये–

प्र.3. Propan-2-ol की CH_3MgBr के साथ क्रिया कराने पर क्या बनता है?

प्र.4. STP पर 10 lit. प्रोपीन प्राप्त करने के लिये कितने ग्राम प्रोपनॉल–2 का निर्जलीकरण कराना होगा–

प्र.5. ऐथेनॉल की ऐथीलीन ऑक्साइड से संकलन अभिक्रिया की रासायनिक समीकरण दीजिये–

प्र.6. जब ऐथिल ऐल्कोहॉल का एक मोल ऐसीटल्डिहाइड के साथ क्रिया करता है, तो क्या बनता है?

प्र.7. ऐथिल ऐल्कोहॉल की कीटीन के साथ अभिक्रिया का समीकरण दीजिये–

प्र.8. ऐथिल ऐल्कोहॉल की आइसोसायनिक अम्ल के साथ अभिक्रिया

का समीकरण दीजिये।

प्र.9. विभिन्न ऐल्कोहॉल की Na या $NaNH_2$ के साथ क्रियाशीलता का क्रम दीजिये।

प्र.10. CH_3COCl के साथ [एस्टरीकरण के प्रति] विभिन्न ऐल्केनॉल की क्रियाशीलता का क्रम दीजिए।

प्र.11. निम्न के साथ $CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_3$ की क्रियाओं के रासायनिक समीकरण दीजिये–

(i) $CH_3-CH=O$ के साथ

(ii) $CH\equiv CH$ के साथ

(iii) आइसोसायनिक अम्ल से

(iv) कीटीन से

(v) ऐथिलीन ऑक्साइड से

उत्तर की स्वयं जांच करें

उ.1. $C_2H_5OH+CH_2N_2\rightarrow C_2H_5OCH_3+N_2$

CH_2N_2 का अणुभार = 42

ऐथिल मेथिल ईथर का अणुभार = 36 + 8 + 16 = 60

$\because$ 42 ग्राम CH_2N_2 से ऐथिल मेथिल ईथर के 60 ग्राम बनते है

$\because$ 1 ग्राम CH_2N_2 से ऐथिल मेथिल ईथर बनता है $=\frac{60}{42}$ ग्राम

$\therefore$ 4.2 ग्राम CH_2N_2 से ऐथिल मेथिल ईथर बनता है $=\frac{60}{42}\times 4.2$

= 6.0 ग्राम **उत्तर**

उ.2. CH_3OH > प्राथमिक ऐल्कोहॉल > द्वितीयक ऐल्कोहॉल > तृतीयक ऐल्कोहॉल

उ.3. CH_4

$$CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_3+CH_3MgBr\rightarrow CH_4+Mg\begin{matrix}Br\\ O-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-CH_3\end{matrix}$$

उ.4. $$H_3C-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_3\xrightarrow[170^\circ C]{H_2SO_4}CH_3-CH=CH_2+H_2O$$

अणुभार = 60

$\because$ 22.4 lit. प्रोपीन प्राप्त होती है 60 ग्राम प्रोपेनॉल–2 के निर्जलीकरण से

$\therefore$ 1 lit. प्रोपीन $\frac{60}{22.4}$ ग्राम Propan-2-ol के निर्जलीकरण से प्राप्त होती है

$\therefore$ 10 lit. प्रोपीन $=\frac{60}{22.4}\times 10$ Propan – 2 – ol के निर्जलीकरण से प्राप्त होती है।

= 26.8 ग्राम **उत्तर**

उ.5. $CH_3-CH_2OH+(CH_2)_2O\rightarrow$

$$CH_3-CH_2-O-CH_2-CH_2OH$$

2- ऐथोक्सी–ऐथेनॉल

उ.6. हेमीऐसीटैल बनता है।

उ.7. $CH_3CH_2OH+CH_2=C=O\rightarrow CH_3COOCH_2CH_3$

कीटीन ऐथिल ऐसीटेट

उ.8. $HNCO+C_2H_5OH\rightarrow H_2N-\overset{\overset{O}{||}}{C}-OC_2H_5$

ऐथिल यूरिथेन (ऐथिल कार्बेमेट)

उ.9. $CH_3OH>C_2H_5OH>$ Prim.alcohol > sec.alcohol > tert. alcohol

उ.10. $CH_3OH>C_2H_5OH>$ Prim.alcohol > sec.alcohol > tert. alcohol

उ.11. (i) $2\,CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_3+CH_3-CH=O\rightarrow$

$$CH_3-CH\begin{matrix}OCH(CH_3)_2\\ OCH(CH_3)_2\end{matrix}$$

(ii) $2\,CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_3+HC\equiv CH\rightarrow$

$$CH_3-CH\begin{matrix}OCH(CH_3)_2\\ OCH(CH_3)_2\end{matrix}$$

(iii) $H-N=C=O+CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_3\rightarrow$

$$NH_2-\underset{\underset{O}{||}}{C}-O-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-CH_3$$

Isopropyl carbamate

(iv) $CH_2=C=O+CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_3\rightarrow$

$$CH_2=\underset{\underset{OH}{|}}{C}-OCH(CH_3)_2$$

↓ पुर्नविन्यास

$$CH_3-\overset{\overset{O}{||}}{C}-OCH(CH_3)_2$$

Isopropyl acetate

(v) $\begin{matrix}CH_2\\|\\CH_2\end{matrix}\!>\!O+CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_3\rightarrow$

$$HO-CH_2-CH_2-O-CH(CH_3)_2$$

Ethylene glycol mono isopropylether

(B) कार्बन-ऑक्सीजन आबन्ध विखण्डन अभिक्रियाएँ (Reactions Involving Carbon-Oxygen Bond Fission)

- इन अभिक्रियाओं में C व O के मध्य का बन्ध टूटता है।

$$R-OH \rightarrow R^{+} + OH^{-}$$

- अतः इन अभिक्रियाओं में विभिन्न ऐल्कोहॉल की क्रियाशीलता इनसे प्राप्त ऐल्किल कार्बोनियम आयन के स्थायित्व के समानुपाती होती है।

  तृतीयक ऐल्कोहॉल > द्वितीयक ऐल्कोहॉल > प्राथमिक ऐल्कोहॉल > CH_3OH

  कारण–R–OH बन्ध विखण्डन से **कार्बोधनायन** बनता है।
- 1°, 2° और 3° ऐल्कोहॉल से क्रमशः 1°, 2° और 3° कार्बोधनायन बनता है। क्योंकि 1° से 3° कार्बोधनायन का स्थाईत्व +I प्रभाव बढ़ने से बढ़ता हैं, इसलिए 1° से 3° ऐल्कोहॉल तक क्रियाशीलता भी बढ़ती है।
- ये अभिक्रियायें निम्न हैं–

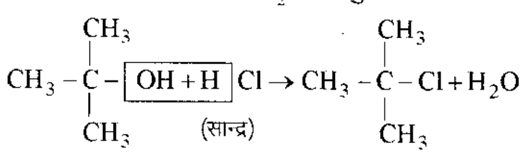
1. हैलोजन अम्लों से क्रिया–

(a) ऐल्कोहॉलों की हैलोजन अम्लों से क्रिया के फलस्वरूप ऐल्कोहॉली समूह हैलोजन परमाणु द्वारा विस्थापित हो जाता है। सान्द्र HCl के साथ यह अभिक्रिया निर्जल जिंक क्लोराइड की उपस्थिति में होती है।

$$R-\boxed{OH+H}Cl \xrightarrow[ZnCl_2]{\text{निर्जल}} R-Cl + H_2O$$

$$C_2H_5\boxed{OH+H}Cl \xrightarrow[ZnCl_2]{\text{निर्जल}} C_2H_5Cl + H_2O$$

- सान्द्र HCl और निर्जल $ZnCl_2$ का मिश्रण **ल्यूकॉस अभिकर्मक** कहलाता है और यह अभिक्रिया **ग्रोव प्रक्रम** कहलाती है। यहाँ अधिक क्रियाशीलता के कारण तृतीयक ऐल्कोहॉल की सान्द्र HCl से अभिक्रिया, निर्जल $ZnCl_2$ की अनुपस्थिति में भी हो जाती है।



तृतीयक ब्यूटिल ऐल्कोहॉल — तृतीयक ब्यूटिल क्लोराइड

(b) ऐल्किल ब्रोमाइड को, ऐल्कोहॉल की क्रिया NaBr + सान्द्र H_2SO_4 से करवाकर बनाया जाता है।

$$R-OH + HBr \xrightarrow{NaBr+\text{सान्द्र}H_2SO_4} R-Br + H_2O$$

$$C_2H_5OH + HBr \xrightarrow{NaBr+\text{सान्द्र}H_2SO_4} C_2H_5Br + H_2O$$

(c) ऐल्किल आयोडाइड को ऐल्कोहॉल की क्रिया KI + सान्द्र H_3PO_4 से करावाकर बनाया जाता है।

$$R-OH + HI \xrightarrow{KI+\text{सान्द्र}H_3PO_4} RI + H_2O$$

$$C_2H_5OH + HI \xrightarrow{KI+\text{सान्द्र}H_3PO_4} C_2H_5I + H_2O$$

यहाँ सान्द्र H_3PO_4 के स्थान पर, सान्द्र H_2SO_4 लेने पर, यह HI का I_2 में ऑक्सीकरण कर देता है।

नोट–

- *सान्द्र हाइड्रोआयोडिक अम्ल तथा लाल फॉस्फोरस के साथ गर्म करने पर ये अन्ततः (finally) ऐल्केन बनाते हैं। उदाहरणार्थ–*

$$C_2H_5OH + HI \xrightarrow{\text{लाल फॉस्फोरस}} C_2H_5I + H_2O$$

$$C_2H_5I + HI \xrightarrow{\text{लाल फॉस्फोरस}} C_2H_6 + I_2$$

- *विभिन्न हैलोजन अम्लों की क्रियाशीलता का क्रम निम्न है–*

$$HI > HBr > HCl$$

- *विभिन्न ऐल्कोहॉल की हैलोजन अम्लों के साथ क्रियाशीलता का क्रम निम्न है।*

  तृतीयक ऐल्कोहॉल > द्वितीयक ऐल्कोहॉल > प्राथमिक ऐल्कोहॉल > CH_3OH
- *सामान्य तृतीयक ब्रोमाइड और तृतीयक आयोडाइड नहीं बनाते हैं क्योंकि तृतीयक ऐल्कोहॉल का निर्जलीकरण हो जाने से ऐल्कीन बनती है।*

2. फॉस्फोरस हैलाइडों से क्रिया–ऐल्कोहॉलों की फॉस्फोरस हैलाइडों से क्रिया के फलस्वरूप भी ऐल्कोहॉली समूह हैलोजन परमाणु द्वारा विस्थापित हो जाता है।

$$3ROH + PX_3 \rightarrow 3RX + H_3PO_3$$

फॉस्फोरस ट्राई हैलाइड

$$ROH + PX_5 \rightarrow RX + POX_3 + HX$$

(a) ऐल्किल क्लोराइड को, ऐल्कोहॉल की PCl_3 व PCl_5 से क्रिया द्वारा बनाया जाता है।

$$3ROH + PCl_3 \rightarrow 3RCl + H_3PO_3$$

$$ROH + PCl_5 \rightarrow RCl + POCl_3 + HCl$$

(b) ऐल्किल ब्रोमाइड को, लाल P व Br_2 से क्रिया द्वारा बनाया जाता है।

$$P_4 + 6Br_2 \rightarrow 4PBr_3$$

$$3ROH + PBr_3 \rightarrow 3RBr + H_3PO_3$$

(c) ऐल्किल आयोडाइड को, लाल P व I_2 से क्रिया द्वारा बनाया जाता है।

$$P_4 + 6I_2 \rightarrow 4PI_3$$

$$3ROH + PI_3 \rightarrow 3RI + H_3PO_3$$

3. थायोनिल क्लोराइड से

- जब एक ऐल्कोहॉल की क्रिया पिरिडीन की उपस्थिति में थायोनिल क्लोराइड से करायी जाती है तो तदनुरूपी ऐल्किल क्लोराइड बनता है।

$$R-OH + SOCl_2 \xrightarrow{\text{पिरिडीन}} R-Cl + SO_2 + HCl$$

- SO_2 गैस उड़ जाती है और पिरिडीन एक क्षारक होने के कारण उपर्युक्त अभिक्रिया में निष्कासित होने वाली अम्लीय हाइड्रोजन क्लोराइड गैस का अवशोषण कर पिरीडीन हाइड्रोक्लोराइड लवण बनाती है, जिससे अग्र अभिक्रिया का वेग बढ़ जाता है और ऐल्किल क्लोराइड की उच्च लब्धि प्राप्त होती है। इसे **डारजेन्स प्रक्रम** (Darzens Reaction) के नाम से जाना जाता है। यह एक उत्तम विधि है।

नोट– *इस विधि द्वारा RBr और R-I नहीं बना सकते है क्योंकि $SOBr_2$ अस्थायी होता है और SOI_2 का अस्तित्व ही नहीं होता है।*

4. अमोनिया से क्रिया

- जब निर्जल जिंक क्लोराइड, Al_2O_3 या ThO_2 की उपस्थिति में ऐल्कोहॉल तथा अमोनिया को 300° पर गर्म किया जाता है तो प्राथमिक, द्वितीयक तथा तृतीयक ऐमीनों का मिश्रण प्राप्त होता है।

$$\underset{\text{अमोनिया}}{R-OH + H-NH_2} \xrightarrow[513K]{\text{शुष्क}ZnCl_2} \underset{\text{ऐल्किलऐमीन (1° ऐमीन)}}{R-NH_2 + H_2O}$$

$$R-NH_2+HO-R \rightarrow R-NH-R+H_2O$$

डाइऐल्किलऐमीन (2°ऐमीन)

$$R-NH-R+HO-R \rightarrow R-\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{N}}-R+H_2O$$

ट्राइऐल्किलऐमीन (3°ऐमीन)

- उपर्युक्त अभिक्रिया में अमोनिया की मात्रा आधिक्य में लेकर प्राथमिक ऐमीन की लब्धि में वृद्धि की जा सकती है, क्योंकि प्रथम पद में बनने वाले ऐल्किलऐमीन को और आगे क्रिया करने के लिए पर्याप्त ऐल्कोहॉल उपलब्ध नहीं होगी।

5. अपचयन

- लाल फॉस्फोरस तथा हाइड्रोआयोडिक अम्ल द्वारा ऐल्केनॉल का अपचयन कराने पर उतने ही कार्बन परमाणु युक्त ऐल्केन बनती है।

$$R-OH+2HI \xrightarrow{\text{लाल P}} R-H+I_2+H_2O$$

6. नाइट्रिक अम्ल से

- ऐल्केनॉल को सान्द्र नाइट्रिक अम्ल के साथ गर्म करने पर ऐल्किल नाइट्रेट बनता है।

$$R-OH+\underset{\text{सान्द्र नाइट्रिक अम्ल}}{H-O-NO_2} \rightarrow \underset{\text{ऐल्किल नाइट्रेट}}{R-O-NO_2}+H_2O$$

यह गुण ऐल्कोहॉल की क्षारीय प्रकृति को प्रदर्शित करता है।

7. SO_2Cl_2 के साथ अभिक्रिया

- जब किसी ऐल्कोहॉल की SO_2Cl_2 सल्फ्यूराइल क्लोराइड से क्रिया कराते हैं, तो R–Cl बनता है।

$$2R-OH+SO_2Cl_2 \rightarrow 2RCl+H_2SO_4$$

$$2C_2H_5OH+SO_2Cl_2 \rightarrow 2C_2H_5Cl+H_2SO_4$$

8. सल्फ्यूरिक अम्ल से

- ऐल्केनॉलों पर सल्फ्यूरिक अम्ल की क्रिया से भिन्न–भिन्न परिस्थितियों में भिन्न–भिन्न उत्पाद बनते हैं। उदाहरणार्थ, ऐथिल ऐल्कोहॉल तथा सल्फ्यूरिक अम्ल निम्नलिखित उत्पाद देते हैं।

(i) उच्च दाब तथा निम्न तापमान (0°) पर ऐथिल ऐल्कोहॉल तथा सान्द्र सल्फ्यूरिक अम्ल की क्रिया से मुख्य उत्पाद के रूप में डाइऐथिल सल्फेट प्राप्त होता है।

$$\begin{matrix} C_2H_5\boxed{OH \quad H}O \\ + \\ C_2H_5\boxed{OH \quad H}O \end{matrix} \Big\rangle SO_2 \xrightarrow{0°} \begin{matrix} C_2H_5O \\ C_2H_5O \end{matrix} \Big\rangle SO_2 + H_2O$$

Diethylsulphate

(ii) ऐथिल ऐल्कोहॉल तथा सान्द्र सल्फ्यूरिक अम्ल को समान मोलर अनुपात में लेकर 80–100° तापमान पर गर्म करने से मुख्य उत्पाद के रूप में **ऐथिल हाइड्रोजन सल्फेट** प्राप्त होता है।

$$C_2H_5-OH+H_2SO_4 \xrightarrow{80-100°} C_2H_5OSO_3H+H_2O$$

(iii) ऐथिल ऐल्कोहॉल को आधिक्य में लेकर 135–145° तापमान पर गर्म करने से मुख्य उत्पाद के रूप में **डाइऐथिल ईथर** बनता है।

$$\underset{OSO_3H}{\underset{|}{C_2H_5}} + \underset{H}{\underset{|}{OC_2H_5}} \xrightarrow{135-145°} \underset{\text{डाइऐथिल ईथर}}{C_2H_5OC_2H_5} + H_2SO_4$$

उपर्युक्त अभिक्रिया को **विलियमसन अनवरत ईथरीकरण प्रक्रम** (Williamson Continuous Etherification Process) कहते हैं।

(iv) सल्फ्यूरिक अम्ल को आधिक्य में लेकर ऐथिल ऐल्कोहॉल के साथ 165°C तापमान पर गर्म करने से मुख्यतः ऐथिलीन बनती है।

$$C_2H_5-OH+H_2SO_4 \xrightarrow{80-100°C} C_2H_5OSO_3H+H_2O$$

$$\underset{\boxed{H \quad OSO_3H}}{H_2C-CH_2} \rightarrow \underset{Ethylene}{CH_2=CH_2} + H_2SO_4$$

उपर्युक्त अभिक्रिया में द्वितीय पद, अर्थात् ऐथिल हाइड्रोजन सल्फेट से ऐथिलीन का बनना वास्तव में एक **विलोपन अभिक्रिया** (Elimination Reaction) का उदाहरण है।

R—OH *अभिक्रियायें*	
• HCl के साथ	इन सभी अभिक्रियाओं में विभिन्न alcohol की क्रियाशीलता का क्रम निम्न है–
• HBr के साथ	
• HI के साथ	
• PCl_5 के साथ	
• PCl_3 के साथ	
• $SOCl_2$ के साथ	
• SO_2Cl_2 के साथ	
• NH_3 के साथ	*tert-alcohol > sec-alcohol > Prim-alcohol > C_2H_5OH > CH_3OH*
• RNH_2 के साथ	
• R_2NH के साथ	
• HNO_3 के साथ	
• H_2SO_4 के साथ	
• 2HI अपचयन	

(C) विलोपन अभिक्रियाएँ (Elimination Reactions)

1. जल-विलोपन (Dehydration)

β-हाइड्रोजन परमाणु युक्त **ऐल्केनॉलों** से जल–विलोपन पर तदनुरूपी ऐल्कीनें प्राप्त होती हैं।

$$CH_3-CH_2-\underset{OH}{\underset{|}{CH_2}} \longrightarrow CH_3-CH=CH_2+H_2O$$

- निर्जलीकारक के रूप में निम्नलिखित में से किसी भी अभिकर्मक को प्रयुक्त किया जा सकता है।

(a) ऐल्कोहॉल द्रव प्रावस्था में (In Liquid Phase)

(i) सान्द्र सल्फ्यूरिक अम्ल (ii) सान्द्र फॉस्फोरस अम्ल
(iii) फॉस्फोरस पेन्टॉक्साइड

(b) ऐल्कोहॉल वाष्प प्रावस्था में (In Vapour Phase)

(iv) ऐल्युमिनियम ऑक्साइड (v) थोरियम ऑक्साइड

(vi) निर्जल ऐल्युमिनियम सल्फेट

नोट- ऐल्कोहॉलों के जल–विलोपन की सुगमता का क्रम
तृतीयक (3°) > द्वितीयक (2°) > प्राथमिक (1°) > CH_3OH(1°)

ऐल्कोहॉल के निर्जलीकरण की क्रियाविधि

- निर्जलन की क्रियाविधि अभिकारक की संरचना तथा निर्जलीकारक (dehydrating agent) की प्रकृति पर निर्भर करती है।
- ऐल्कोहॉलों को सान्द्र सल्फ्यूरिक अम्ल के साथ 160°C पर गर्म करने से उनका निर्जलन हो जाता है।

$$\underset{\text{एथिल ऐल्कोहॉल}}{CH_3-CH_2OH} \xrightarrow[160°C]{\text{सान्द्र सल्फ्यूरिक अम्ल}} \underset{\text{एथिलीन}}{CH_2=CH_2} + H_2O$$

ऐल्कोहॉल का निर्जलीकरण निम्न तीन पदों में पूर्ण होती है–

प्रथम पद–सर्वप्रथम सल्फ्यूरिक अम्ल के आयनन से प्रोटॉन प्राप्त होते हैं–

$$H_2SO_4 \rightleftharpoons H^{\oplus} + HSO_4^{\ominus}$$

द्वितीय पद–अम्ल से प्राप्त प्रोटॉन ऐल्कोहॉल के ऑक्सीजन में उपस्थित दो एकाकी युग्मों (lone pairs) में से एक युग्म के साथ संयोग करके प्रोटॉन–युक्त ऐल्कोहॉल (ऑक्सोनियम आयन) बनाता है–

$$CH_3-CH_2-\ddot{O}-H + H^{\oplus} \rightleftharpoons \left(CH_3-CH_2-\underset{H}{\underset{|}{\ddot{O}}}-H\right)^{\oplus}$$

ऑक्सोनियम आयन
(प्रोटोनीकृत ऐल्कोहॉल)

तृतीय पद–प्रोटॉन–युक्त ऐल्कोहॉल में से एक अणु जल का पृथक् हो जाने से ऐथिल कार्बोधनायन बनता है–

$$\left(CH_3-CH_2-\underset{H}{\underset{|}{\ddot{O}}}-H\right)^{\oplus} \rightleftharpoons CH_3-CH_2^{\oplus} + H_2O$$

चतुर्थ पद–स्थायित्व प्राप्त करने हेतु ऐथिल कार्बोनियम आयन में से एक प्रोटॉन पृथक् होकर ऐथिलीन बन जाती है–

$$CH_3-CH_2^{\oplus} \rightleftharpoons CH_2=CH_2 + H^{\oplus}$$

ऐल्कोहॉलों के निर्जलीकरण की सुगमता का क्रम इस प्रकार है–
तृतीयक ऐल्कोहॉल > द्वितीयक ऐल्कोहॉल > प्राथमिक ऐल्कोहॉल क्योंकि तृतीयक ऐल्कोहॉल से प्राप्त तृतीयक कार्बोधनायन के स्थाईत्व अधिक होने के कारण।

नियोपेन्टिव ऐल्कोहॉल के निर्जलीकरण की क्रियाविधि

$$H_2SO_4 \rightleftharpoons H^{\oplus} + HS\overset{\ominus}{O_4}$$

$$CH_3-\underset{CH_3}{\underset{|}{\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}}}-CH_2OH + H^{\oplus} \rightarrow CH_3-\underset{CH_3}{\underset{|}{\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}}}-CH_2-\underset{H}{\underset{|}{\overset{\oplus}{O}}}-H$$

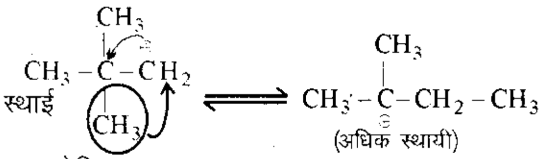
ओक्सोनियम आयन

$$CH_3-\underset{CH_3}{\underset{|}{\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}}}-CH_2-\underset{H}{\underset{|}{\overset{\oplus}{O}}}-H \rightarrow CH_3-\underset{CH_3}{\underset{|}{\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}}}-\overset{\oplus}{C}H_2 + H_2O$$

नियोपेन्टिल कार्बोकेटायन

- प्राप्त नियोपेन्टिल कार्बोकेटायन [प्राथमिक कार्बकेटायन] पुनर्विन्यास के द्वारा तृतीयक पेन्टिल कार्बकेटायन [तृतीयक कार्बकेटायन] मे बदल जाता है [अधिक स्थायित्व के कारण]

कम स्थाई



मेथिल का स्थानान्तरण

- प्राप्त तृतीयक पेन्टिल कार्बकेटायन दो प्रकार से प्रोटॉन का [$H^{\oplus}$] विलोपन कर दो प्रकार की alkenes बनाता है। वैज्ञानिक *Saytzeef* नियम के अनुसार वह ऐल्कीन अधिक मात्रा में बनती है, जिसमें ऐल्किल समूह की संख्या अधिक हो।

$$CH_3-\underset{\oplus}{\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}}-CH_2-CH_3 \rightleftharpoons \rightarrow \underset{\text{(मुख्य उत्पाद)}}{CH_3-\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}=CH-CH_3} + H^{+}$$

$$CH_3-\underset{\oplus}{\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}}-CH_2-CH_3 \rightleftharpoons \rightarrow \underset{\text{(लघु उत्पाद)}}{CH_2=\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}-CH_2-CH_3}$$

EXERCISE 11.4

प्र.1. Isobutyl alcohol से मध्यवर्ती कार्बकेटायन कौनसा प्राप्त होगा व कौनसी Alkene अधिक मात्रा में प्राप्त होगी।

प्र.2. 3-Methylbutan-2-ol से मध्यवर्ती कार्बकेटायन कौनसा प्राप्त होगा व कौनसी Alkene अधिक मात्रा में प्राप्त होगी।

प्र.3. Butan-1-ol से मध्यवर्ती कार्बकेटायन कौनसा प्राप्त होगा व कौनसी Alkene अधिक मात्रा में प्राप्त होगी।

उत्तर की स्वयं जांच करें

उ.1. $CH_3-\underset{\oplus}{\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}}-CH_3$ टरसरी ब्यूटिल कार्बकेटायन

$CH_2=\underset{CH_3}{\underset{|}{C}}-CH_3$ *2-Methylpropene*

उ.2. $CH_3-CH_2-\underset{\oplus}{\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}}-CH_3$ टरसरी पेन्टिल कार्बकेटायन

$CH_3-CH=\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}-CH_3$

उ.3. $CH_3-\overset{\oplus}{C}H-CH_2-CH_3$ sec– ब्यूटिल कार्बकेटायन

$CH_3-CH=CH-CH_3$ *But-2-ene*

2. विहाइड्रोजनीकरण (Dehydrogenation)–
जब ऐल्केनॉलों को कॉपर, जिंक ऑक्साइड अथवा मैंगनस ऑक्साइड के साथ 300°C तापमान पर गर्म किया जाता है तो प्राथमिक ऐल्केनॉलों से ऐल्डिहाइड तथा द्वितीयक ऐल्केनॉलों से कीटोन प्राप्त होते हैं।

$$R-CH_2OH \xrightarrow[300°C]{Cu} R-CHO + H_2$$

$$R-CH(OH)-R \xrightarrow[300°C]{Cu} RCOR + H_2$$

$$CH_3-CH_2OH \xrightarrow[300°C]{Cu} CH_3CHO + H_2$$

$$CH_3-CH(OH)-CH_3 \xrightarrow[300°C]{Cu} CH_3COCH_3 + H_2$$

तृतीयक ऐल्केनॉलों में α-हाइड्रोजन परमाणु अनुपस्थित होने के कारण विहाइड्रोजनीकरण सम्भव नहीं है, अतः इनमें जल–विलोपन निर्जलीकरण हो जाता है और ऐल्कीनें बनती है।

$$CH_3-C(CH_3)(OH)-CH_3 \xrightarrow[300°]{Cu} CH_3-C(CH_3)=CH_2 + H_2O$$

उपर्युक्त अभिक्रियाओं द्वारा प्राथमिक, द्वितीयक तथा तृतीयक ऐल्केनॉलों में विभेद किया जा सकता है।

(D) ऑक्सीकरण अभिक्रियाएँ (Oxidation Reactions)

1. ऑक्सीकरण (Oxidation)–

(a) अम्लीय $KMnO_4$, अम्लीय $K_2Cr_2O_7$ या तनु HNO_3 द्वारा ऐल्कोहॉल का ऑक्सीकरण आसानी से होता है पहले तदनुरूपी एल्डिहाइड तथा फिर तदनुरूपी कार्बोक्सिलिक अम्ल बनता है।

$$\underset{1° \text{ऐल्कोहॉल}}{R-CH_2OH} + [O] \xrightarrow[-H_2O]{\text{अम्लीय } KMnO_4} \underset{\text{ऐल्डिहाइड}}{R-CHO} \xrightarrow{+[O]} \underset{\text{कार्बोक्सिलिक अम्ल}}{R-COOH}$$

$$\underset{\text{मेथेनोल}}{CH_3-OH} + [O] \xrightarrow[-H_2O]{\text{अम्लीय } KMnO_4} \underset{\text{मेथेनल}}{H-CHO} \xrightarrow{+[O]} \underset{\text{मेथेनोइक अम्ल}}{H-COOH} \xrightarrow{+[O]} CO_2 + H_2O$$

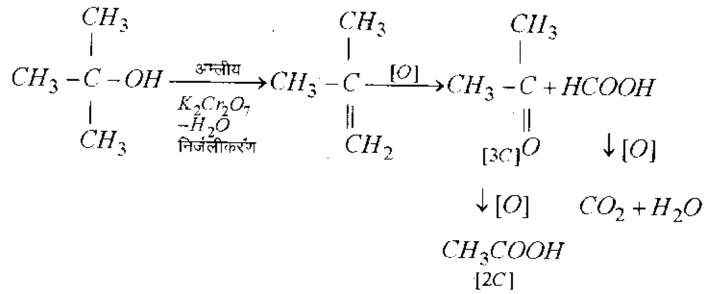
- मेथेनोल से अन्तिम उत्पाद CO_2 व H_2O बनता है क्योंकि मेथेनोइक अम्ल प्रबल अपचायक होता है।

$$\underset{\text{ऐथेनोल}}{CH_3-CH_2OH} + [O] \xrightarrow[-H_2O]{\text{अम्लीय } KMnO_4} \underset{\text{ऐथेनल}}{CH_3-CHO} \xrightarrow{+[O]} \underset{\text{ऐथेनाइक अम्ल}}{CH_3-COOH}$$

(b) द्वितीयक ऐल्कोहॉल का समान परिस्थितियों में पहले तदनुरूपी कीटोन में ऑक्सीकरण होता है परन्तु C–C तदनुरूपी बन्ध का विखण्डन मुश्किल से होने के कारण, कीटोन का आगे ऑक्सीकरण प्रबल ऑक्सीकारक जैसे–सान्द्र HNO_3 द्वारा कार्बोक्सिलिक अम्ल में होता हैं, जिसमें C-परमाणु की संख्या कीटोन से कम होती हैं।

$$\underset{\substack{\text{आइसोप्रोपिल ऐल्कोहॉल} \\ (2° \text{ ऐल्कोहॉल})}}{CH_3-CH(OH)-CH_3} + [O] \xrightarrow[-H_2O]{\text{सान्द्र } HNO_3} \underset{\text{ऐसीटोन}}{CH_3-CO-CH_3} \xrightarrow{4[O]} H_2O + CO_2 + \underset{\text{ऐसीटिक अम्ल}}{CH_3COOH}$$

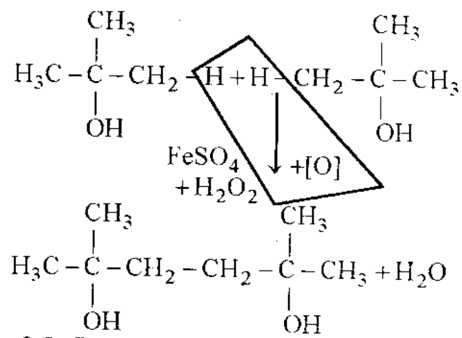
(c) तृतीयक ऐल्कोहॉल का ऑक्सीकरण बहुत मुश्किल से होता है। तृतीयक ऐल्कोहॉल का प्रबल ऑक्सीकारक जैसे–सान्द्र HNO_3 के साथ लम्बे समय तक पश्चवाहन करने पर, कार्बन श्रृंखला तोड़ने पर ऐल्कीन, कीटोन एवं बाद में अम्ल बनाता है।



इस विधि द्वारा 1°, 2° और 3° ऐल्कोहॉल में विभेद किया जा सकता है।

2. फेन्टॉन अभिकर्मक से (By Fenton's Reagent)

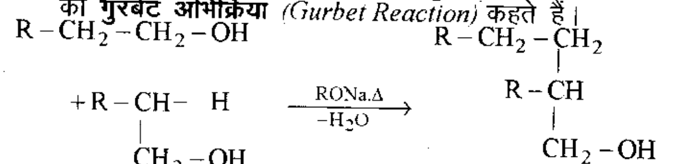
फेरस सल्फेट तथा हाइड्रोजन परॉक्साइड के मिश्रण को **फेन्टॉन अभिकर्मक** कहा जाता है। फेन्टॉन अभिकर्मक से ऐल्केनॉल का **ऑक्सीकारक संघनन द्वितयीकरण** (Oxidative Condensation Dimerisation) हो जाता है और ऐल्केनडाइऑल (Alkanediol) बनते हैं। उदाहरणार्थ, तृतीयक–ब्यूटिल ऐल्काहॉल से 2,5-Dimethylhexane-2,5-diol प्राप्त होता है।



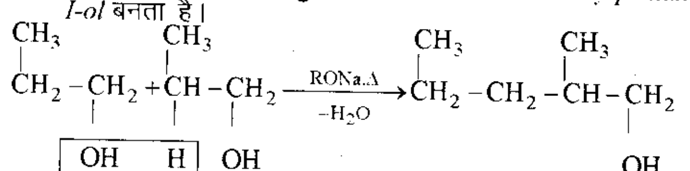
2,5 - Dimethylhexane - 2,5 - diol

3. द्विअणुक निर्जलीकरण संघनन (Bimolecular Dehydrative Condensation)

ऐल्केनॉल को सोडियम ऐल्कॉक्साइड उत्प्रेरक की उपस्थिति में उच्च तापमान पर गर्म करने पर दो अणुओं से जल का एक अणु निष्कासित होकर उच्चतर (कार्बन परमाणुओं की दोगुनी संख्या युक्त) ऐल्केनॉल बनता है। इस **द्विअणुक निर्जलीकारक संघनन** को **गुरबेट अभिक्रिया** *(Gurbet Reaction)* कहते हैं।



n-प्रोपिल ऐल्कोहॉल से **गुरबेट अभिक्रिया द्वारा** *2-Methylpentan-1-ol* बनता है।



n- प्रोपिल ऐल्कोहॉल (2 मोल) *2-Methylpentan-1-ol*

4. हैलोफार्म अभिक्रिया (Haloform Reaction)

- कुछ ऐल्केनॉल को हैलोजन के साथ जलीय क्षार विलयन में गर्म करने पर **हैलोफॉर्म** बनता है।

- हाइड्रॉक्साइड आयन के स्त्रोत के रूप में कॉस्टिक क्षार (NaOH अथवा (KOH) अथवा सोडियम कार्बोनेट (Na_2CO_3) के जलीय विलयन का प्रयोग किया जा सकता है।
- क्लोरोफार्म बनाने के लिए विरंजक चूर्ण (Bleaching Powder, $CaOCl_2$) को क्लोरीन तथा हाइड्रॉक्साइड आयन दोनों के स्त्रोतों के रूप में प्रयुक्त किया जा सकता है।

$$CaOCl_2 + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 + 2Cl$$

- हैलाफार्म अभिक्रियाओं के समीकरणों को लिखने के लिए हैलोजेन तथा जलीय क्षार विलयन के मिश्रण को निम्नलिखित में से किसी भी सूत्र द्वारा प्रदर्शित किया जा सकता है।

(i) $X_2 + NaOH$ (ii) $X_2 + KOH$

(iii) $X_2 + {}^{\ominus}OH$ (iv) NaOX

(v) KOX (vi) ${}^{\ominus}OX$

नोट–*प्राथमिक ऐल्केनॉल वर्ग में केवल ऐथिल ऐल्कोहॉल तथा द्वितीयक ऐल्केनॉल वर्ग के सभी 2-हाइड्रॉक्सी यौगिक हैलोफॉर्म अभिक्रिया प्रदर्शित करते हैं। तृतीयक ऐल्केनॉल वर्ग का कोई भी यौगिक हैलाफॉर्म अभिक्रिया नहीं देता। ऐसे सभी यौगिक जिनमें* $CH_3-\underset{|}{\overset{}{CH}}-$ (OH) *समूह उपस्थित हो हैलोफार्म अभिक्रिया प्रदर्शित करते हैं।*

प्राथमिक ऐल्केनॉल

$$\underset{\text{ऐथिल एल्कोहॉल}}{CH_3CH_2OH} + 4X_2 + 6NaOH \rightarrow CHX_3 + 5NaX + HCOONa + 5H_2O$$

द्वितीयक ऐल्केनॉल

$$\underset{\text{ऐल्कोहॉल द्वितीयक}}{R-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_3} + 4X_2 + 6NaOH \rightarrow CHX_3 + 5NaX + RCOONa + 5H_2O$$

क्लोराफॉर्म अभिक्रिया (Chloroform Reaction)

- किसी यौगिक में क्लोरीन तथा जलीय क्षार के साथ गर्म करने पर क्लोरोफार्म का बनना **क्लोरोफॉर्म अभिक्रिया** कहलाता है। **उदाहरणार्थ**–ऐथिल ऐल्कोहॉल (अथवा आइसोप्रोपिल ऐल्कोहॉल अथवा द्वितीयक–ब्यूटिल ऐल्कोहॉल) से क्लोरोफार्म प्राप्त करना निम्नलिखित संतुलित समीकरणों द्वारा प्रदर्शित किया जा सकता है।

$$CH_3CH_2OH + 4Cl_2 + 6NaOH \rightarrow \underset{\text{क्लोरोफॉर्म}}{CHCl_3} + HCOONa + 5NaCl + 5H_2O$$

आयोडोफॉर्म अभिक्रिया (Iodoform Reaction)

इसमें CHI_3 का पीला अवक्षेप प्राप्त होता है। इसे **आयडोफार्म परीक्षण** भी कहते हैं।

$$CH_3CH_2OH + 4I_2 + 6NaOH \rightarrow \underset{\text{आयोडोफॉर्म [पीला अवक्षेप]}}{CHI_3} + HCOONa + 5NaCl + 5H_2O$$

अभिक्रिया इस प्रकार से है-

$$2NaOH + I_2 \rightarrow \underset{\text{Sodium hypoiodite}}{NaOI} + NaI + H_2O$$

(i) ऑक्सीकरण (Oxidation)

$$CH_3-CH_2-OH + NaOI \rightarrow \underset{\text{Acetaldehyde}}{CH_3-CHO} + NaI + H_2O$$

(ii) आयोडीकरण (Iodination)

$$CH_3CHO + 3NaOI \rightarrow \underset{\text{Triiodoacetaldehyde}}{CI_3-CHO} + 3NaOH$$

(iii) जल अपघटन (Hydrolysis)

$$CI_3-CHO + NaOH \rightarrow \underset{\substack{\text{Iodoform} \\ \text{(Antiseptic–action)}}}{CHI_3} + HCOONa$$

(iv) ऐल्कोहॉल के हाइड्रॉक्सी समूह के ऑक्सीजन पर उपस्थित एकांकी इलेक्ट्रॉन युग्म के कारण अभिक्रिया-

ऐल्कोहॉल में हाइड्रॉक्सी समूह के ऑक्सीजन पर दो एकांकी इलेक्ट्रॉन युग्म उपस्थित होने के कारण ये लुईस क्षार की तरह व्यवहार करते हैं तथा खनिज अम्लों के साथ ऑक्सोनियम लवण बनाते हैं।

$$CH_3-\ddot{O}-H + HCl \rightarrow \left[CH_3-\overset{\oplus}{\ddot{O}}\underset{\underset{H}{|}}{}-H\right]Cl^-$$

मेथिल ऑक्सोनियम क्लोराइड

प्राथमिक, द्वितीयक तथा तृतीयक ऐल्कोहॉलों में विभेद

- निम्नलिखित विधियों द्वारा इन तीनों प्रकार के ऐल्कोहॉलों में विभेद स्पष्ट किया जाता है।

1. ऑक्सीकरण विधि (Oxidation Method)–

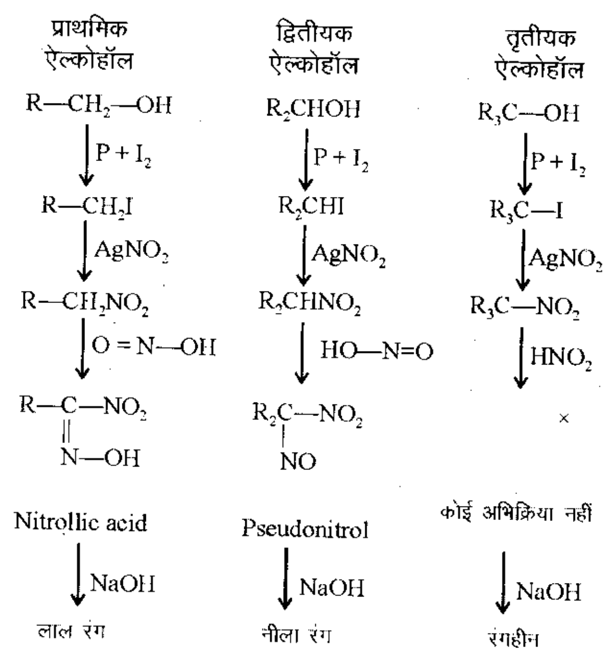
- इस विधि में दिए गए ऐल्कोहॉल का ऑक्सीकरण किया जाता है तथा ऑक्सीकरण से प्राप्त उत्पाद की पहचान की जाती है।
- पूर्ण विवरण पाठ्यभाग पर ऑक्सीकरण में पढ़े। [पेज 11.16 पर]

2. तप्त ताँबे की अभिक्रिया द्वारा

- प्राथमिक, द्वितीयक और तृतीयक ऐल्कोहॉलों की वाष्पों को 300°C ताप पर तप्त ताँबे पर प्रवाहित करने से भिन्न–भिन्न क्रियाफल प्राप्त होते हैं।
- इस प्रकार प्राप्त क्रियाफलों से विभिन्न ऐल्कोहॉल की पहचान की जा सकती हैं। पूर्ण विवरण पाठ्यभाग पर विहाइड्रोजनीकरण में पढ़े। [पेज 11.15 पर]

3. विक्टर मेयर विधि (Victor Meyer's Method)

- इस विधि में दिए गये ऐल्कोहॉल को क्रम से फॉस्फोरस तथा आयोडीन, सिल्वर नाइट्राइट, नाइट्रस अम्ल तथा NaOH से अभिकृत कराते हैं।
- यदि ऐल्कोहॉल, प्राथमिक ऐल्कोहॉल होता है तो रक्त जैसा लाल रंग प्राप्त होता है।
- यदि ऐल्कोहॉल, द्वितीयक ऐल्कोहॉल है तो नीला रंग प्राप्त होता है। यदि ऐल्कोहॉल, तृतीयक ऐल्कोहॉल है तो रंग में कोई परिवर्तन नहीं होता है।



4. ल्यूकॉस परीक्षण (Lucas Test)

- सान्द्र HCl तथा निर्जल $ZnCl_2$ के मिश्रण को ल्यूकॉस अभिकर्मक (Lucas reagent) कहते हैं।
- ऐल्कोहॉल ल्यूकॉस अभिकर्मक से इस प्रकार अभिक्रिया करते हैं कि उनमें उपस्थित –OH समूह, –Cl द्वारा विस्थापित हो जाते हैं।
- यह अभिक्रिया तृतीयक ऐल्कोहॉलों के साथ कमरे के ताप पर ही तेज गति से होती है, द्वितीयक ऐल्कोहॉलों के साथ कमरे के ताप पर मन्द गति से होती है तथा प्राथमिक ऐल्कोहॉलों के साथ कमरे के ताप पर नहीं होती है।
- अभिक्रिया के फलस्वरूप क्लोरो यौगिक बनने के कारण तैलीय द्रव या सफेद अविलेयता (white turbidity) प्राप्त होती है।
- अतः यदि किसी अज्ञात ऐल्कोहॉल में ल्यूकॉस अभिकर्मक मिलाने पर तुरन्त ही तैलीय द्रव या सफेद अविलेयता (white turbidity) प्राप्त होता है तो यह एक **तृतीयक ऐल्कोहॉल** है।
- यदि तैलीय द्रव या सफेद अविलेयता (white turbidity) कुछ समय बाद प्राप्त होता है तो यह एक **द्वितीयक ऐल्कोहॉल** है।
- यदि कमरे के ताप पर तैलीय द्रव या सफेद अविलेयता (white turbidity) प्राप्त नहीं होता है तो यह एक **प्राथमिक ऐल्कोहॉल** है। क्रियाशीलता विभिन्न ऐल्कोहॉल से प्राप्त मध्यवर्ती कार्बोधनायन के स्थायित्व के समानुपाती होती है।

tert – alkyl carbocation > sec– alkyl carbocation > prim – alkyl carbocation

(1) प्राथमिक एल्कोहॉल $\xrightarrow{ZnCl_2+HCl}$ कमरे के ताप पर कोई अवक्षेप नहीं (30 मिनट के अन्दर गर्म करने पर)

(2) द्वितीयक एल्कोहॉल $\xrightarrow{ZnCl_2+HCl}$ 5-10 मिनट में ठण्डे में अविलेयता दिखाई देती है।

(3) तृतीयक एल्कोहॉल $\xrightarrow{ZnCl_2+HCl}$ अविलेयता तुरन्त दिखाई देती है।

EXERCISE 11.5

प्र.1. डारजन अभिक्रिया में पिरिडीन का उपयोग क्यों किया जाता है?

प्र.2. तृतीयक ऐल्कोहॉल का विहाइड्रोजनीकरण संभव नहीं क्यों?

प्र.3. तृतीयक ब्यूटिल ऐल्कोहॉल का ऑक्सीकरण करने पर ऐसीटिक अम्ल के मोल की संख्या बताइये?

प्र.4. तृतीयक ब्यूटिल ऐल्कोहॉल को फेन्टॉन अभिकर्मक से क्रिया कराने पर कौनसा पदार्थ बनता है? रासायनिक समीकरण भी दीजिये।

प्र.5. प्रोपेनॉल–1 को सोडियम ऐल्कॉक्साइड उत्प्रेरक की उपस्थिति में उच्च ताप मान पर गर्म करने पर क्या प्राप्त होगा, समीकरण भी दीजिये।

प्र.6. हैलोफार्म अभिक्रिया प्रदर्शित करने वाले यौगिक बताइये।

प्र.7. विक्टर मेयर विधि में लाल व नीला रंग कौनसे ऐल्कोहॉल देते हैं?

प्र.8. निम्न को संक्षिप्त में समझाइए–
(i) ग्रोव प्रक्रम (ii) ल्यूकॉस अभिकर्मक
(iii) विलियमसन अनवरत ईथरीकरण प्रक्रम
(iv) ऐल्कोहॉल के निर्जलीकरण की क्रियाविधि को समझाइये।
(v) गुरबेट अभिक्रिया
(vi) हैलोफार्म अभिक्रिया
(vii) विहाइड्रोजनीकरण
(viii) डारजन अभिक्रिया

प्र.9. (i) विभिन्न हैलोजन अम्लों की ऐल्कोहॉल के प्रति क्रियाशीलता का क्रम दीजिए–
(ii) हैलोजन अम्ल के साथ विभिन्न ऐल्कोहॉल की क्रियाशीलता का क्रम बताइए।
(iii) विभिन्न ऐल्कोहॉल की NH_3 के साथ क्रियाशीलता का बढ़त क्रम दीजिए।

प्र.10. कारण सहित समझाइए–
(i) तृतीयक ऐल्कोहॉल हैलोजन अम्लों से क्रिया कर हैलाइड नहीं बनाते बल्कि ऐल्कीन बनाते हैं।
(ii) किसी ऐल्कोहॉल की $SOCl_2$ के साथ R-Cl बनाते हैं लेकिन इस अभिक्रिया में R-Br व R-I प्राप्त नहीं किये जा सकते।

प्र.11. (i) कौनसे ऐल्कोहॉल की वाष्प को Cu पर 300°C पर गुजारने पर ऐल्कीन देगा?
(ii) कौनसे ऐल्कोहॉल की वाष्प को Cu पर 300°C पर गुजारने पर कीटोन देगा?
(iii) कौनसे ऐल्कोहॉल की वाष्प को Cu पर 300°C पर गुजारने पर ऐल्डिहाइड देगा?
(iv) कौनसे ऐल्कोहॉल आयडोफॉर्म परीक्षण देते हैं?
(v) कौनसे ऐल्कोहॉल ल्यूकास अभिकर्मक के प्रति तुरन्त क्रिया करते है?
(vi) विक्टर मेयर विधि में कौनसा ऐल्कोहॉल रक्त जैसा लाल रंग देता है?
(vii) विक्टर मेयर विधि में कौनसा ऐल्कोहॉल नीला रंग देता है?
(viii) कौनसा ऐल्कोहॉल ऑक्सीकरण से समान C संख्या का अम्ल बनाता है।
(ix) एक यौगिक Na के साथ क्रिया करता है और आयडोफॉर्म परीक्षण देता है, यौगिक है।

प्र.12. क्या होता है, जब–
(i) प्रोपेनॉल–2 फेन्टॉन अभिकर्मक के साथ ऑक्सीकृत होता है?
(ii) tert-butyl ऐल्कोहॉल को Cu पर 300°C पर गुजारने पर
(iii) Propan-I-ol को NaOR की उपस्थिति में गर्म करने पर
(iv) C_2H_5OH की ब्लीचिंग पाउडर के साथ क्रिया करने पर
(v) Iso-butyl alcohol को सान्द्र H_2SO_4 के साथ गर्म करने पर
(vi) tert-butyl alcohol की ल्यूकॉस अभिकर्मक के साथ क्रिया कराने पर
(vii) C_2H_5OH की सान्द्र HI के साथ लाल P की उपस्थिति में 150°C पर गुजारने पर
(viii) Propan-2-ol को ZnO पर 300°C पर गुजारने पर
(ix) 2-Nitropropane की HNO_2 से क्रिया कराने पर
(x) I-Nitropropane की HNO_2 से क्रिया कराने पर

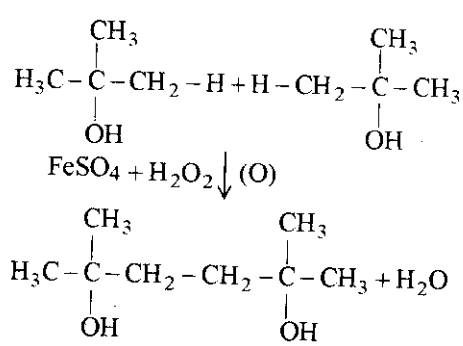
उत्तर की स्वयं जांच करें

उ.1. प्राप्त HCl को अवशोषित करने के लिये

उ.2. α-हाइड्रोजन परमाणु अनुपस्थित होने के कारण

उ.3. एक मोल

उ.4. *2,5-Dimethylhexane–2,5-diol*



उ.5. *2-Methylpentan-1-ol*

$$H_3C-CH_2-CH_2-OH + H_3C-\underset{\displaystyle CH_2OH}{\underset{|}{CH}}-H \xrightarrow[\Delta]{RONa} H_3C-CH_2-CH_2-\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{CH}}-CH_2OH + H_2O$$

2–मेथिल–1–पेन्टेनॉल

उ.6. (i) प्राथमिक ऐल्कोहॉल में → केवल ऐथेनॉल
(ii) द्वितीयक ऐल्कोहॉल में → सभी ऐल्केनॉल–2
(iii) ऐल्डिहाइड्स में → केवल ऐसीटल्डिहाइड
(iv) कीटॉन्स में → सभी ऐल्केनॉन–2
(v) लैक्टिक अम्ल → $CH_3-CH(OH)COOH$
(vi) पाइरूविक अम्ल → $CH_3COCOOH$

उ.7. प्राथमिक ऐल्कोहॉल एवं द्वितीयक ऐल्कोहॉल

उ.8.(i) ग्रोव प्रक्रम–पृष्ठ संख्या 11.13(1) के दूसरे कॉलम पर देखें।
(ii) ल्यूकॉस अभिकर्मक–पृष्ठ संख्या 11.13(1) के प्रथम कॉलम पर देखें।
(iii) विलियमसन अनवरत ईथरीकरण प्रक्रम–
पृष्ठ संख्या 11.14 पर देखें।
(iv) ऐल्कोहॉल के निर्जलीकरण की क्रियाविधि को समझाइये–
पृष्ठ संख्या 11.15 पर देखें।
(v) गुरबेट अभिक्रिया–
पृष्ठ संख्या 11.16(3) के प्रथम कॉलम पर देखें।
(vi) हैलोफार्म अभिक्रिया–
पृष्ठसंख्या 11.17 के प्रथम कॉलम पर देखें।
(vii) विहाइड्रोजनीकरण–
पृष्ठ संख्या 11.15 के दूसरे कॉलम पर देखें।
(viii) डारजन अभिक्रिया–
पृष्ठ संख्या 11.13(3) के प्रथम कॉलम पर देखें।

उ.9. (i) $HI > HBr > HCl > HF$
(ii) tert.alcohol >sec. alcohol > Prim. alcohol > CH_3OH
(iii) tert. alcohol > sec. alcohol > Prim. alcohol > CH_3OH

उ.10. (i) टरसरी ऐल्कोहॉल की जब हैलोजन अम्ल से क्रिया कराते हैं तो पहले टरसरी ऐल्किल हैलाइड प्राप्त होता है जो विहाइड्रोहैलोजिनीकरण द्वारा ऐल्कीन बना लेता है।
(ii) R–OH से R–Br नहीं बना सकते क्योंकि $SOBr_2$ एक अस्थायी है और SOI_2 अज्ञात है। इसीलिए ROH से R-I को प्राप्त नहीं कर सकते।

उ.11. (i) tert-alcohol or tert-butyl alcohol
(ii) sec-alcohol or Propan-2-ol
(iii) Prim-alcohol or Propan-I-ol
(iv) CH_3-CH_2OH, Alkan-2-ol
(v) tert-alcohol or tert-butyl alcohol
(vi) Prim-alcohol or CH_3CH_2OH
(vii) Sec-alcohol or propan-2-ol
(viii) Prim-alcohol or propan-1-ol
(ix) CH_3-CH_2OH or Alkan-2-ol

उ.12. (i) $$H_3C-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-CH_2-H + H-CH_2-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-CH_3 \xrightarrow[{[O]}]{FeSO_4 + H_2O_2} H_3C-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-CH_2-CH_2-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-CH_3$$

(ii) $$(CH_3)_3C-OH \xrightarrow[300^\circ C]{Cu} H_2C=\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}-CH_3 + H_2O$$

(iii) $$CH_3-CH_2-CH_2-OH + H-\underset{\displaystyle CH_2OH}{\underset{|}{CH}}-CH_3 \xrightarrow[\Delta]{NaOR}$$

$$CH_3-CH_2-CH_2-\underset{\displaystyle CH_2OH}{\underset{|}{CH}}-CH_3$$

(iv) $$CaOCl_2 + H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2 + 2Cl$$

$$CH_3CH_2OH + 8Cl \longrightarrow CCl_3CHO + 5HCl$$

$$2CCl_3CHO + Ca(OH)_2 \longrightarrow CHCl_3 + (HCOO)_2Ca$$

(v) $$H_3C-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_2-OH \xrightarrow[\Delta]{H_2SO_4} H_3C-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}=CH_2 + H_2O$$

(vi) $$H_3C-\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}}}-OH \xrightarrow[ZnCl_2]{HCl} H_3C-\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}}}-Cl$$

(vii) $$C_2H_5OH + 2HI \xrightarrow[150^\circ C]{red\ P} C_2H_6 + I_2 + H_2O$$

(viii) $$H_3C-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-CH_3 \xrightarrow[300^\circ c]{ZnO} H_3C-CO-CH_3 + H_2$$

(ix) $$H_3C-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-NO_2 + HONO \rightarrow H_3C-\overset{\displaystyle NO}{\overset{|}{\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}}}-NO_2$$

pseudonitrol

(x) $$CH_3-CH_2-CH_2-NO_2 + O=N-OH \rightarrow$$

$$CH_2-CH_2-\underset{\displaystyle NOH}{\underset{\|}{C}}-NO_2$$

Nitrollic acid

1. मेथेनॉल

- मेथेनॉल का रासायनिक सूत्र CH_3OH होता है।
- इसे लकड़ी के भंजक आसवन द्वारा प्राप्त किया जाता था इसलिए यह काष्ठ स्पिरिट भी कहलाता है।
- मेथेनॉल का औद्योगिक उत्पादन उच्च ताप व दाब पर कार्बन मोनो ऑक्साइड के उत्प्रेरकी हाइड्रोजनीकरण द्वारा किया जाता है।
- कार्बन मोनो ऑक्साइड और हाइड्रोजन के मिश्रण को 573K ताप व 200 वायुमण्डलीय पर उत्प्रेरक (कॉपर, जिंक तथा क्रोमियम) के ऑक्साइड पर प्रवाहित करते हैं परिणामत: मेथेनॉल बनता है।

$$CO + 2H_2 \xrightarrow[573K,\ 200atm]{CuO-ZnO-Cr_2O_3} CH_3OH$$

मेथेनॉल

- मेथेनॉल के औद्योगिक उत्पादन के लिए आवश्यक CO तथा H_2 को वाटर गैस या मेथेन के आंशिक ऑक्सीकरण से प्राप्त करते हैं।
- **गुणधर्म**–
- मेथेनॉल एक रंगहीन द्रव है।
- जिसका क्वथनांक 337.5K होता है।
- यह जल में घुलनशील है।
- इसका घनत्व आपेक्षिक 0.795 होता है।
- यह विषाक्त द्रव है इसे पीने से मनुष्य अन्धा हो जाता है और आधिक्य में पी लेने पर मृत्यु तक हो जाती है।
- मेथेनॉल, ऐल्केनॉल द्वारा दर्शायी जानी वाली समस्त रासायनिक अभिक्रियाएँ देता है।

उपयोग–

1. पेंट, वार्निश, सेल्यूलॉयड आदि में विलायक के रूप में।
2. फॉर्मेल्डिहाइड के निर्माण में।
3. ऐथेनॉल के विकृतिकरण में।
4. ऑटोमोबाइल रेडियेटरों के प्रतिहिम के रूप में।
5. कार्बनिक यौगिकों के निर्माण में जैसे–आयोडोमेथेन।

II. ऐथेनॉल–

- इसका रासायनिक सूत्र C_2H_5OH होता है।
- यह मदिरा का मुख्य अंश है।
- इसे स्टार्च युक्त खाद्य पदार्थों से बनाया जाता है अतः इसे **अन्न ऐल्कोहॉल** भी कहते हैं।
- औद्योकि रूप से ऐथेनॉल को शीरे या स्टार्च युक्त पदार्थों के किण्वन द्वारा प्राप्त किया जाता है।
- जटिल कार्बनिक यौगिकों का नाइट्रोजन युक्त जटिल कार्बनिक यौगिकों (एन्जाइम) द्वारा सरल अणुओं में अपघटन **किण्वन** कहलाता है।
- यह एक ऊष्माक्षेपी अभिक्रिया है।
- इस क्रिया में CO_2 गैस निकलती है और विलयन उबलता हुआ प्रतीत होता है इसलिए इसे **किण्वन** कहते हैं।

(i) शीरे से ऐथेनॉल बनाना–

- गन्ने या चुकन्दर के रस से शर्करा क्रिस्टल को पृथक कर लेने के बाद एक गाढ़े लाल भूरे रंग का मातृ द्रव बचा रहता है जिसे **शिरा** कहते हैं। शीरे में शर्करा, ग्लूकोस और फ्रक्टोस का मिश्रण होता है। शीरे से ग्लूकोस निम्न पदों में प्राप्त किया जाता है।

(a) तनुकरण–शीरे को जल से तनु करते हैं। एक आयतन शीरे में पांच आयतन जल मिलाते हैं।

(b) अमोनियम लवण तथा अम्ल मिलाना–शीरे के तनु जलीय विलयन में तनु सल्फ्यूरिक अम्ल मिलाते हैं जिससे विलयन की pH: 4-5 के मध्य रहे और उसमें जीवाणु उत्पन्न न हो। अल्प मात्रा में अमोनियम सल्फेट या अमोनियम फॉस्फेट मिलाते हैं। यह खमीर के लिये भोजन का कार्य करता है।

(c) खमीर मिलाना–उपर्युक्त विलयन को काष्ठ पात्र में लेकर खमीर मिलाते हैं। विलयन को कुछ दिनों तक 298K-303K ताप पर स्थिर रख दिया जाता है। खमीर में उपस्थित इन्वर्टेस एन्जाइम शर्करा को ग्लूकोस तथा फ्रक्टोस में बदल देता है।

$$\underset{\text{शर्करा}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + H_2O \xrightarrow{\text{इन्वर्टेस}} \underset{\text{ग्लूकोस}}{2C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{फ्रक्टोस}}{C_6H_{12}O_6}$$

खमीर में ही उपस्थित अन्य एन्जाइम जाइमेज ग्लूकोस व फ्रुक्टोस को ऐथेनॉल में परिवर्तित कर देता है ओर CO_2 गैस निकलती है।

इस प्रकार किण्वन द्वारा प्राप्त विलयन में 10–15% ऐथेनॉल होता है। यह विलयन वाश (Wash) कहलाता है।

(d) वाश का आसवन–वाश का एक विशेष उपकरण कॉफी का भभका में (Coffey's Still) आसवन करते हैं। इससे 90% ऐथेनॉल प्राप्त होता है। प्राप्त ऐथेनॉल का फिर से प्रभावी आसवन करते हैं। 351.2K ताप पर एकत्रित प्रभाज से 95.5% ऐथेनॉल होता है, इसे **परिशोधित स्पिरिट** कहा जाता है।

(ii) स्टार्च युक्त पदार्थों से ऐथेनॉल प्राप्त करना–गेहूँ, जौ, मक्का, चावल, आलू आदि खाद्य पदार्थों में स्टार्च उपस्थित होता है। इन स्टार्च युक्त पदार्थों से ऐथेनॉल निम्न पदों में किया जाता है–

(a) सैकेरीकरण–स्टार्च को माल्टोस शर्करा में बदलना–स्टार्च से माल्टोस शर्करा प्राप्त करने का प्रक्रम निम्न पदों में होता है–

- **मैश बनाना** – माल्ट बनाना– मेश + माल्ट (माल्टोस विलयन)
  जौ, गेहूँ, मक्का, चावल, आलू आदि स्टार्च युक्त पदार्थों के छोटे-छोटे टुकड़े करके उच्च दाब तथा उच्च ताप पर भाप में गर्म करते हैं।
- इससे स्टार्च जल के साथ एक दूधिया लेई बना लेता है जिसे **मेश** कहते हैं।
  जौ में एन्जाइम डायस्टेस पाया जाता है।
- अंकुरित जौ में डायस्टेस की मात्रा अधिक होती है।
- जौ को अंकुरित करने के लिए जौ को 288K ताप पर एक अंधेरे कमरे में फैला देते हैं। दो-तीन दिन में जौ अंकुरित हो जाता है। यह **माल्ट** कहलाता है।
- अंकुरित जौ को पानी के साथ पीसकर छान लेते हैं। छनित द्रव को **माल्ट सत** (Malt Extract) कहते हैं जिसमें एन्जाइम डायस्टेस की प्रचुर मात्रा होती है।
- मेश (Mash) तथा माल्ट सत (Malt Extract) दोनों को मिलाकर तापमान 323-333K कर दिया जाता है। माल्ट सत् में उपस्थित डायस्टेस एन्जाइम मैश में उपस्थित स्टार्च जल अपघटन कर देता है और माल्टोस में बदल देता है। माल्टोस का यह विलयन **वर्ट (Wort)** कहलाता है।

$$2(C_6H_{10}O_5)n + nH_2O \xrightarrow{\text{डायस्टेस}} nC_{12}H_{22}O_{11}$$

(b) माल्टोस का ग्लूकोस में परिवर्तित–वर्ट (माल्टोस विलयन) में खमीर मिलाकर विलयन का ताप लगभग 303K रखा जाता है। खमीर में उपस्थित एन्जाइम माल्टेस, माल्टोस को ग्लूकोस में जल अपघटित कर देता है।

$$\underset{\text{माल्टोस}}{C_{12}H_{22}O_{11}H_2O} \xrightarrow{\text{माल्टेस}} \underset{\text{ग्लूकोस}}{2C_6H_{12}O_6}$$

(c) ग्लूकोस का ऐथेनॉल में परिवर्तन–खमीर में उपस्थित एन्जाइम जाइमेस ग्लूकोस को ऐथेनॉल में बदल देता है।

$$C_6H_{12}O_6 \xrightarrow{\text{जाइमेस}} C_2H_5OH + 2CO_2$$

किण्वन के पश्चात् प्राप्त विलयन में 10–15% ऐथेनॉल होता है जिसे वाश (Wash) कहते हैं।

(d) आसवन– वाश का कॉफी भभके (Coffee Still) में आसवन किया जाता है और लगभग 95–5% शुद्ध ऐथेनॉल प्राप्त हो जाता है।

गुणधर्म–

- यह एक रंगहीन ज्वलनशील द्रव है।
- इसमें रुचिकर गंध होती है।
- इसका क्वथनांक 351.2K है।
- यह जल में घुलनशील है।
- ऐथेनॉल, ऐक्लेनॉल द्वारा दर्शाये जाने वाले समस्त रासायनिक गुणधर्मो को प्रदर्शित करता है।

परिशुद्ध ऐल्कोहॉल (Absulute alcohol)– शत-प्रतिशत शुद्ध ऐथेनॉल को परिशुद्ध ऐल्कोहॉल कहते हैं।

परिशोधित ऐल्कोहॉल (Rectified alcohol)– ऐथेनॉल (95.5%) तथा (4.5%) का मिश्रण जो एक स्थायी तापमान 351.2K पर आसवित होता है, को **परिशोधित ऐल्कोहॉल** कहते हैं।

पावर एल्कोहॉल–पेट्रोल में बेन्जीन तथा ईथर के साथ ऐथेनॉल मिलाकर शक्ति उत्पादन के लिए काम किया जाता है। इस प्रकार से प्रयुक्त ऐथेनॉल को पावर ऐल्कोहॉल कहते हैं।

विकृतिकृत ऐल्कोहॉल–परिशोषित ऐल्कोहाल को पीने से आयोग्य बनाने के लिए मेथनॉल, रंजक या पिरीडीन जैसे क्षार को मिला दिया जाता है। इसे विकृतिकृत ऐल्कोहॉल कहते हैं।

II. ऐथेनॉल (C_2H_5OH)

1. पेन्ट, वार्निश आदि में विलयन के रूप में
2. कार्बनिक यौगिकों के निर्माण में जैसे–एस्टर, ईथर, क्लोराल, क्लोरोफार्म, आयोडोफार्म आदि।
3. औषधियों के निर्माण में। जैसे–टिंचर बनाने में।
4. पूतिरोधी तथा निर्जलीकारक के रूप में।
5. पेय पदार्थ के रूप में।
6. पारदर्शी साबुन, रंग, पॉलिश, इत्र बनाने में।

III. ऐथिलीन ग्लाइकॉन CH_2-OH | CH_2-OH

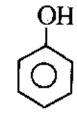
1. टेरिलिन के निर्माण में।
2. परिरक्षक के रूप में।
3. स्नेहक के रूप में।

IV. ग्लिसरॉल या ग्लिसरीन CH_2-OH | CH_2-OH | CH_2-OH

1. बोरोग्लिसरीन, ग्लिसरोफॉस्फोरिक अम्ल आदि ओषधियों के निर्माण में।
2. आर्द्रताग्राही गुण के कारण इसका उपयोग शेंविग सोप, टूथ पेस्ट तथा क्रीम, लिपिस्टिक जैसे सौन्दर्य प्रसाधनों में किया जाता है।
3. प्लास्टिक तथा कृत्रिम रेशे के निर्माण में।
4. स्नेहक के रूप में।
5. प्रतिहिम के रूप में कार रेडियटरों में।

11.2 फिनॉल (Phenol)

- वे ऐरोमैटिक हाइड्रॉक्सी यौगिक, जिनमें हाइड्रॉक्सी समूह सीधे बेन्जीन वलय से जुड़ा हो, फिनॉल कहते हैं।

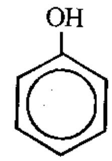


इसे फिनॉल कहते हैं, इसे कार्बोलिक अम्ल भी कहते हैं।

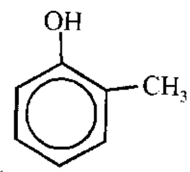
- प्रारम्भ में फिनॉल को कोलतार से बनाया गया था।

11.2.1 नाम पद्धति (Nomenclature)

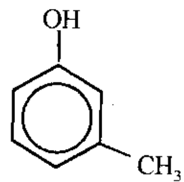
- IUPAC पद्धति में इसका नाम फीनॉल ही स्वीकार किया गया है।
- वलय पर –OH समूह के साथ अन्य प्रतिस्थापी उपस्थित होने पर मनुष्य क्रियात्मक समूह को 1 स्थिति देते हुए इस प्रकार से नामांकन किया जाता है कि प्रतिस्थापी को न्यूनतम अंक मिले।



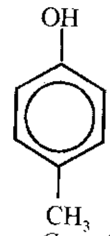
Phenol



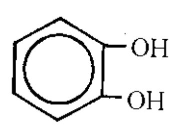
[o-Cresol] 2-Methylphenol



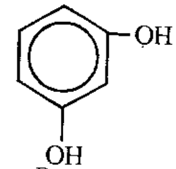
m-Cresol
3-Methylphenol



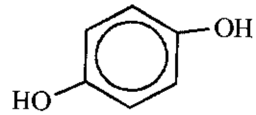
p-Cresol
4-Methylphenol



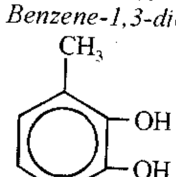
Catechol
Benzene-1,2-diol



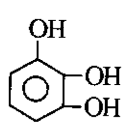
Resorcinol
Benzene-1,3-diol



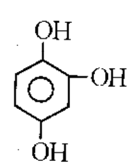
Quinol
Benzene-1,4-diol



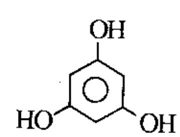
3-Methyl
benzene-1,2-diol



Benzene-1,2,3-triol



Benzene1,2,4-triol



Benzene-1,3,5-triol

11.2.2 फीनॉल के विरचन की विधियाँ

- फीनॉल (C_6H_5OH) को कार्बोलिक अम्ल या बेन्जीनोल या हाइड्राक्सी बेन्जीन भी कहते हैं।

- फीनोल में –OH समूह sp^2 संकरित कार्बन से जुड़ा होता है।
- इसकी खोज **रूगे** (Renge) 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।

(A) प्रयोगशाला विधियाँ (Laboratory Methods)

1. बेन्जीनडाईऐजोनियम क्लोराइड से (From Benzenediazonium Chloride)

बेन्जीनडाइऐजोनियम क्लोराइड के जलीय विलयन को उबालने पर फिनॉल प्राप्त होता है।

$$C_6H_5N_2Cl + H_2O \xrightarrow{\text{भाप आसवन}} C_6H_5OH + N_2 + HCl$$

2. बेन्जीनसल्फोनिक अम्ल से (From Benzenesulphonic acid)

- बेन्जीनसल्फोनिक अम्ल को ठोस NaOH (अथवा KOH) के साथ गलाने पर फिनॉल का सोडियम लवण बनता है।

$$C_6H_5SO_3H + NaOH \rightarrow C_6H_5SO_2ONa + H_2O$$

$$C_6H_5SO_2ONa + NaOH \rightarrow C_6H_5OH + Na_2SO_3$$

$$C_6H_5OH + NaOH \rightarrow C_6H_5ONa + H_2O$$

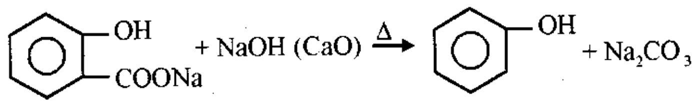
- सोडियम फिनॉक्साइड (सोडियम फीनेट, सोडियम फिनॉलेट) को तनु HCl द्वारा अम्लीकृत करके अथवा CO_2 प्रवाहित करके फिनॉल में परिवर्तित कर लिया जाता है। ईथर द्वारा निष्कर्षण करके फिनॉल प्राप्त कर लिया जाता है।

$$C_6H_5ONa + HCl \rightarrow C_6H_5OH + NaCl$$

$$2C_6H_5ONa + H_2O + CO_2 \rightarrow 2C_6H_5OH + Na_2CO_3$$

3. सोडियम सैलिसिलेट से (From Sodium Salicylate)

- सैलिसिलिक अम्ल को पहले उसके सोडियम लवण में परिवर्तित कर लिया जाता है। सोडियम सैलिसिलेट का शुष्क आसवन सोडा लाइम के साथ करने पर फीनॉल बनता है।

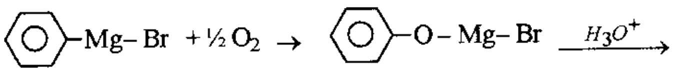


Sod salicylate *Soda lime* *Phenol*

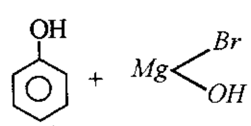
यहाँ m या p-हाइड्रोक्सी बेन्जोइक अम्ल लेकर भी फीनॉल बनाया जा सकता है।

4. ग्रीन्यार अभिकर्मक द्वारा–

फेनिल मैग्नीशियम ब्रोमाइड की ऑक्सीजन के साथ क्रिया कराने पर योगात्पाद बनता है। जिसका जल अपघटन कराने पर फीनॉल प्राप्त होता है।



फेनिल मैग्नीशियम ब्रोमाइड



फीनॉल

5. क्लोरोबेन्जीन से–

$C_6H_5-Cl \xrightarrow{NaOH(aq)}$ सामान्य परिस्थितियों में कोई अभिक्रिया नहीं

$C_6H_5-Cl \xrightarrow[300°C]{NaOH(aq)} C_6H_5-OH$ [उच्च ताप पर NSR]

(B) औद्योगिक विधियाँ (Industrial Method)

(1) 'मध्यम तेल' प्रभाज से (From 'Middle Oil' fraction)

कोलतार आसवन के 'मध्यम तेल' प्रभाज को ठण्डा करने पर नैफ्थैलीन के क्रिस्टल पृथक हो जाते हैं। फिल्टर करने के बाद छनित को NaOH विलयन के साथ हिलाने से सोडियम फीनेट बन जाता है जो जलीय स्तर में आ जाता है। इसमें CO_2 प्रवाहित करके फीनॉल बनाया जाता है जिसे ईथर से निष्कर्षित करके आसवन द्वारा पृथक कर लेते हैं।

$$C_6H_5OH + NaOH \longrightarrow C_6H_5ONa + H_2O$$

$$2C_6H_5ONa + CO_2 + H_2O \longrightarrow 2C_6H_5OH + Na_2CO_3$$

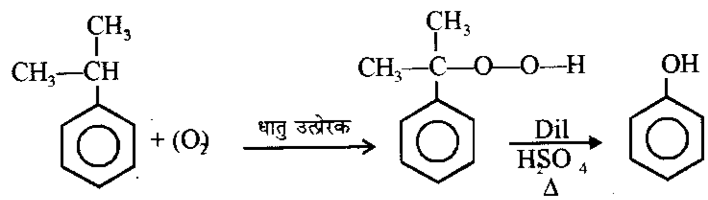
(2) बेन्जीन के उत्प्रेरकी वायु ऑक्सीकरण से (By Catalytic Air Oxidation of Benzene)

- बेन्जीन की वाष्प तथा वायु के मिश्रण को 300°C पर तप्त वैनेडियम पेन्टॉक्साइड के ऊपर से प्रवाहित करने पर फीनॉल प्राप्त होता है।

$$C_6H_5H + [O] \xrightarrow[300°C]{V_2O_5} C_6H_5OH$$

(3) क्यूमीन से (From Cumene)

- क्यूमीन को वायु (ऑक्सीजन) के साथ 100-130° पर गर्म करने पर क्यूमीन हाइड्रोपरॉक्साइड बनता है, जिसे तनु H_2SO_4 के साथ गरम करने पर फीनॉल तथा ऐसीटोन का मिश्रण प्राप्त होता है।



Cumene *Cumene hydroperoxide* *Phenol*

$+ CH_3COCH_3$
Acetone

(4) बेन्जीन से राशिंग प्रक्रम द्वारा (From Benzene By Rasching Process)

- राशिंग प्रक्रम में सबसे पहले बेन्जीन को क्लोरोबेन्जीन में परिवर्तित करके फिर फीनॉल में परिवर्तित किया जाता है। बेन्जीन वाष्प, HCl गैस तथा वायु (ऑक्सीजन) के मिश्रण को ताम्र–लौह उत्प्रेरक के ऊपर 250°C ताप तथा उच्च दाब पर प्रवाहित करने से क्लोरोबेन्जीन बनता है।

$$2C_6H_5-H + 2HCl + O_2 \xrightarrow[\Delta,\text{दाब}]{Cu/Fe} 2C_6H_5-Cl + 2H_2O$$

- क्लोरोबेन्जीन को भाप के साथ मिला कर 500°C पर तप्त सिलिका पर प्रवाहित करने पर, फीनॉल तथा HCl बनता है। HCl को पुनः प्रथम पद में प्रयुक्त कर लिया जाता है।

$$C_6H_5-Cl + H_2O \xrightarrow[\Delta]{SiO_2} C_6H_5-OH + HCl$$

(5) क्लोरोबेन्जीन से डाउ प्रक्रम द्वारा (From Chlorobenzene By Dow Process)

- डाउ प्रक्रम में फीनॉल को क्लोरोबेन्जीन से बनाया जाता है। 10% NaOH विलयन के साथ क्लोरोबेन्जीन को 250°C तप्त ताम्र–आस्तरित लौह नलिका में से 200 वायुमण्डलीय दाब पर प्रवाहित करने से फीनॉल बनता है।

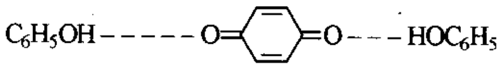
$$C_6H_5-Cl + NaOH \xrightarrow[200°\ \text{वायुमण्डलीय दाब}]{CuCl_2/250°C} C_6H_5-OH + NaCl$$

NaOH के साथ Na_2CO_3 भी लिया जा सकता है।

$$C_6H_5-Cl + Na_2CO_3 + H_2O \rightarrow C_6H_5-OH + NaHCO_3 + NaCl$$

11.2.3 फीनॉल के भौतिक गुण (Physical Properties of Phenol)

- फीनॉल रंगहीन, कार्बोलिक (फीनॉलिक) गन्ध युक्त, विषैला, आर्द्रताग्राही, क्रिस्टलीय ठोस है।
- निम्न गलनांक के कारण ग्रीष्म काल में यह द्रव हो जाता है। वायु तथा प्रकाश के सम्पर्क में आकर यह गुलाबी हो जाता है। (धीमा ऑक्सीकरण)।



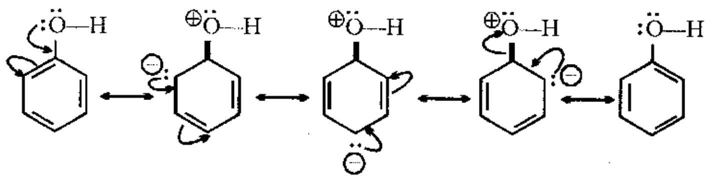
Phenoquinone (Pink colour)

- यह ऐल्कोहॉल, ईथर, क्लोरोफार्म, कार्बन डाईसल्फाइड ग्लिसरॉल, जलीय क्षारों आदि में विलेय हैं।
- जल में यह कम विलेय है।
- इसका क्वथनांक 182°C है।
- इसका गलनांक 43°C है। • चमड़ी पर फफोले पैदा करता है
- यह प्रकृति में विषैला होता है। परन्तु इसका उपयोग पूतिरोधी तथा संक्रमणहारी के रुप में किया जाता है।

11.2.4 फीनॉल के रासायनिक गुण (Chemical Properties of Phenol)

फीनॉल में अनुनाद (Resonance in Phenol)

फीनॉल में निम्नलिखित प्रकार से अनुनाद होता है–



फीनॉल की अनुनादी संरचनायें

फीनॉल का अम्लीय व्यवहार (Acidic Behaviour of Phenol)

- अनुनाद के कारण फीनॉल अणु में ऑक्सीजन परमाणु पर इलेक्ट्रॉन घनत्व की कमी हो जाती है। जिससे O-H आबन्ध के इलेक्ट्रॉन ऑक्सीजन की ओर विस्थापित हो जाते हैं। फलस्वरूप हाइड्रोजन परमाणु प्रोटॉन में परिवर्तित होने की प्रवृत्ति अर्जित कर लेता है तथा फीनॉल अम्लीय व्यवहार दर्शाने लगता है।

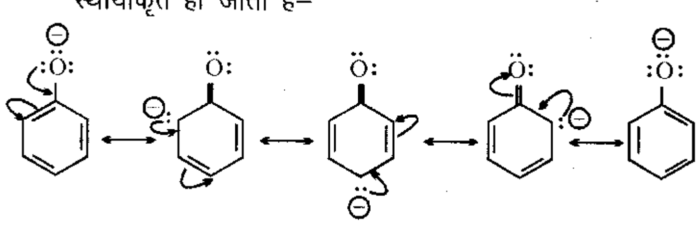
$$C_6H_5-O-H \rightleftharpoons \underset{\text{फिनॉक्साइड आयन}}{C_6H_5\overset{\ominus}{O}} + \overset{\oplus}{H}$$

- ऐल्कोहॉल की अपेक्षा फीनॉल की अम्ल प्रबलता अधिक होती है क्योंकि ऐल्कोहॉल में अनुनाद नहीं होता। यही कारण है कि फीनॉल लिटमस के प्रति अम्लीय है (नीले लिटमस को लाल करता है) जबकि ऐल्कोहॉल उदासीन है। अम्ल प्रबलता क्रम निम्न प्रकार होता है–

$$CH_3COOH > C_6H_5OH > C_2H_5OH$$

फिनॉक्साइड आयन में अनुनाद (Resonance in Phenoxide Ion)

- फिनॉक्साइड आयन भी निम्नलिखित प्रकार से अनुनाद द्वारा स्थायीकृत हो जाता है–



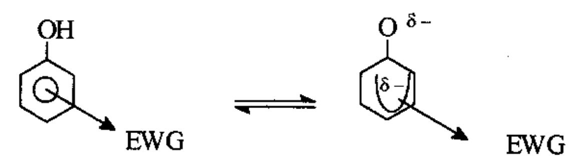
- फीनॉल अणु में OH समूह के +M प्रभाव की तुलना में फिनॉक्साइड आयन में ऋणावेशित ऑक्साइड आयन का +M प्रभाव अधिक प्रबल होता है। यही कारण है कि उदासीन माध्यम में फीनाल अणु पर इलेक्ट्रॉन स्नेही का आक्रमण अपेक्षाकृत कम वेग से होता है जबकि क्षारीय माध्यम में फिनॉक्साइड आयन बनने के कारण इलेक्ट्रॉन स्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रिया अधिक तीव्र वेग से होती है।

फीनॉल की अम्लता पर प्रतिस्थापियों का प्रभाव

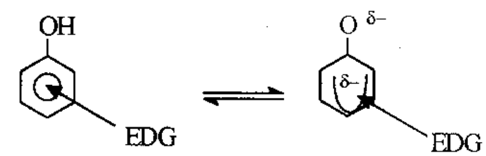
फीनॉल की अम्लता पर बेंजीन वलय से जुड़े अन्य प्रतिस्थापियों की प्रकृति एवं स्थिति का बहुत प्रभाव पड़ता है। फीनॉलों की अम्लीय प्रकृति का मुख्य कारण है- ऑक्सीजन के एकांकी e^- युग्म अथवा फीनोक्साइड (Phenoxide-ion) आयन के ऋणावेश का बेन्जीन वलय में अनुनाद है।

(1) यदि बेन्जीन वलय से जुड़ा प्रतिस्थापी समूह इस अनुनाद को बढ़ाता है तो उसकी उपस्थिति से फीनॉल का अम्लीय गुण बढ़ता है।

(2) यदि बेन्जीन वलय से जुड़ा प्रतिस्थापी समूह इस अनुनाद में अवरोध उत्पन्न करने वाला होता है। तो वह फीनॉल की अम्लता को कम कर देता है। यहाँ EWG का अर्थ इलेक्ट्रॉन आकर्षी समूह से है–
जैसे–$-NO_2$, –CN, –X.



प्रबल अम्लीय — अनुनाद के कारण स्थायित्व

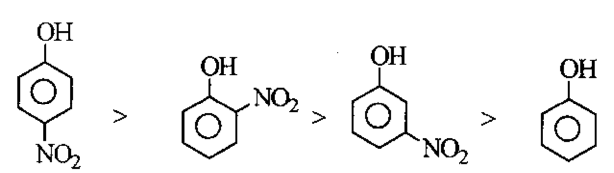


यहाँ EDG का अर्थ इलेक्ट्रॉन देने वाले समूह, जैसे CH_3, C_2H_5

दुर्बल अम्लीय अनुनाद में अवरोध अस्थायी

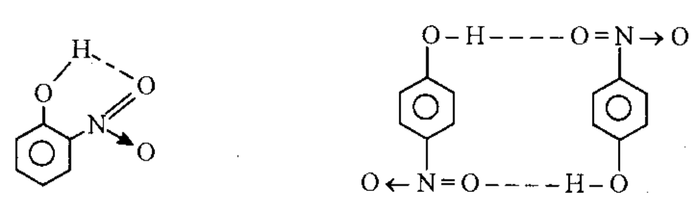
(1) इलेक्ट्रॉन आकर्षी समूह जैसे- NO_2, –CN, –X (Halogen) आदि फीनॉल की अम्लीयता को बढ़ाते हैं और अनुनाद के द्वारा फीनॉक्साइड आयन स्थायी हो जाता है।

उदाहरण–



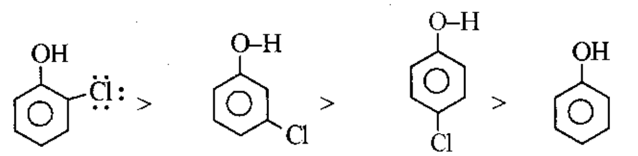
(–I, –M) 4-Nitrophenol — *2-Nitrophenol* — *3-Nitrophenol* — *Phenol*

नोट– आर्थोनाइट्रोफीनॉल में अन्त: अणुक H बन्ध उपस्थित होने के कारण यह पैरा नाइट्रोफीनॉल से कम अम्लीय होता है।



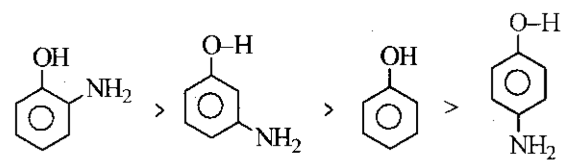
o-Nitrophenol	p-Nitrophenol
(1) अन्तः अणुक H बन्ध	(1) अन्तरा अणुक H बन्ध
(2) कम संयोजन	(2) अधिक संयोजन
(3) कम क्वथनांक	(3) अधिक क्वथनांक
(4) अधिक वाष्पशील	(4) कम वाष्पशील
(5) कम अम्लीय व पानी में कम विलेय	(5) अधिक अम्लीय व पानी में अधिक विलेय

(2) जब –I > +M



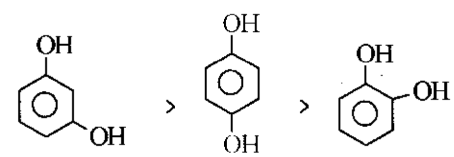
2-Chlorophenol *3-Chlorophenol* *4-Chlorophenol* *Phenol*

(3) जब –I < +M

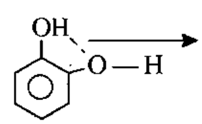


2-Amino phenol *3-Aminophenol* *Phenol* *4-Amino Phenol*

(4)



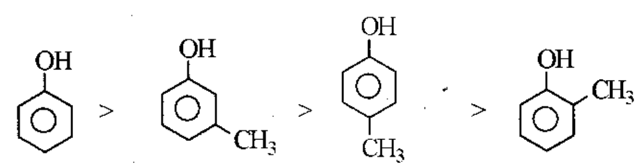
Resorcinol *Quinol* *Catecel*



अन्तःअणुक H बन्ध

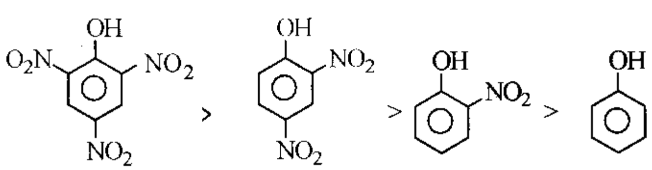
इसलिए कम अम्लीय

(5) +I व अतिसंयुग्मन



Phenol *m-cresol* *p-cresol* *o-cresol*

(6) (–I व –m)



2,4,6- Trinitro phenol *2,4-Dinitro phenol* *2-Nitro phenol* *phenol*

फीनॉल की अभिक्रियाएँ (Reactions of Phenol)

फीनॉल निम्नलिखित प्रकार की अभिक्रियाएँ देता है।

(A) OH समूह की अभिक्रियाएँ

(B) फेनिल समूह की अभिक्रियाएँ

(A) OH समूह की अभिक्रियाएँ (Reactions Due to OH Group)

- ऐल्कोहॉलों में भी OH समूह होता है। अतः इस प्रकार की अभिक्रियाएँ सामान्यतः फीनॉल तथा ऐल्कोहॉलों में समान होती है। परन्तु ऐल्कोहॉलों की अपेक्षा फीनॉल में अम्लीय प्रवृत्ति अधिक होने के कारण हाइड्रॉक्सिल समूह का हाइड्रोजन परमाणु अधिक क्रियाशील होता है। अतः OH समूह की कुछ अभिक्रियाएँ भिन्न होती हैं।

1. क्षार धातुओं से (With alkali Metals)

- जिस प्रकार ऐल्कोहॉलों की क्रिया सोडियम अथवा पौटेशियम से कराने पर एथॉक्साइड लवण बनते हैं उसी प्रकार फीनॉल भी फिनोक्सॉइड (अथवा फिनेट अथवा फीनॉलेट) लवण बनता है।

$$2C_6H_5OH + 2Na \rightarrow 2C_6H_5\overset{\ominus}{O}\overset{\oplus}{Na} + H_2$$

- फीनॉल पर कॉस्टिक क्षार की क्रिया से भी फिनॉक्साइड लवण बनता है जबकि ऐल्कोहॉलों से नहीं।

$$C_6H_5OH + NaOH \rightarrow C_6H_5ONa + H_2O$$

2. ऐल्किलीकरण (Alkylation)

- ऐल्कोहॉलों के समान फीनॉल भी ऐल्किलीकरण पर ईथर देता है।

$$C_6H_5OH + I-R \rightarrow C_6H_5OR + HI$$

- क्षारीय माध्यम में फीनॉल से अथवा सोडियम फिनॉक्साइड से ऐल्किलीकरण अधिक सुगमता से होता है और फेनिल ईथर बनते हैं।
- मेथिल आयोडाइड से **ऐनिसोल** (Anisole) तथा ऐथिल आयोडाइड से **फिनीटोल** (Phenetole) बनते हैं।

$$C_6H_5ONa + I-CH_3 \rightarrow \underset{\text{ऐनिसोल}}{C_6H_5OCH_3} + NaI$$

- इसे विलियमसन ईथर संश्लेषण भी कहते हैं।

$$C_6H_5ONa + I-C_2H_5 \rightarrow \underset{\text{फेनीटोल}}{C_6H_5OC_2H_5} + NaI$$

3. ऐसीटिलीकरण (Acetylation)

- ऐसीटिल क्लोराइड अथवा ऐसीटिक ऐनहाइड्राइड की क्रिया से एस्टर बनता है।

$$CH_3COCl + HOC_6H_5 \rightarrow \underset{\text{फेनिल ऐसीटेट}}{CH_3COOC_6H_5} + HCl$$

$$(CH_3CO)_2O + HOC_6H_5 \rightarrow CH_3COOC_6H_5 + CH_3COOH$$

4. बेन्जॉयलीकरण (Benzoylation)

- फीनॉल पर बेन्जॉयल क्लोराइड की क्रिया NaOH की उपस्थिति में कराने पर फेनिल बेन्जोएट बनता है। इसे **शॉटन-बोमान** अभिक्रिया *(Schotten-Baumann Reaction)* कहते हैं।

$$C_6H_5COCl + HOC_6H_5 \xrightarrow{NaOH} \underset{\text{फेनिल बेन्जोएट}}{C_6H_5COOC_6H_5} + HCl$$

5. डाईऐजोमेथेन से (With Diazomethane)

- फीनॉल पर डाईऐजोमेथेन की क्रिया से **ऐनिसोल** बनता है।

$$CH_2N_2 \rightarrow :\overset{\ominus}{C}H_2 + N_2 \quad (\overset{\ominus}{C}H_2-\overset{\oplus}{N}\equiv N \rightarrow :\overset{\ominus}{C}H_2 + N_2)$$

$$C_6H_5O-H + :\overset{\ominus}{C}H_2 \rightarrow \underset{\text{ऐनिसोल}}{C_6H_5O-CH_2-H}$$

6. हिन्सबर्ग अभिकर्मक से (With Hinsberg Reagent)

- जिन यौगिकों में ऐरोमैटिक वलय पर SO_2Cl समूह संलग्न हो,

उन्हें हिन्सबर्ग अभिकर्मक कहते हैं। बेन्जीनसल्फोनिल क्लोराइड की क्रिया फीनॉल से कराने पर **फेनिल बेन्जीनसल्फोनेट** (Phenyl benzenesulphonate) बनता है।

$$C_6H_5SO_2Cl + HOC_6H_5 \rightarrow \underset{\text{फेनिल बेन्जीनसल्फोनेट}}{C_6H_5SO_2OC_6H_5} + HCl$$

7. RMgX से (With RMgX)

- फीनॉल में क्रियाशील हाइड्रोजन परमाणु होने के कारण RMgX से क्रिया होकर RH बनता है।

$$C_6H_5OH + R-MgX \rightarrow R-H + \underset{\text{फेनॉक्सीमैग्नीशियम हैलाइड}}{C_6H_5O-MgX}$$

8. PCl_5 से (With PCl_5)

- फीनॉल पर PCl_5 की क्रिया से प्रथम पद तो ऐल्कोहॉलो के समान ही होता है और क्लोरोबेन्जीन बनता है। परन्तु फीनॉल में अधिक क्रियाशील H परमाणु होने के कारण बने हुए $POCl_3$ से ओर आगे क्रिया होकर मुख्य उत्पाद के रूप में **ट्राइफेनिल फॉस्फेट** (Triphenyl Phosphate) बनता है।

$$C_6H_5OH + PCl_5 \rightarrow \underset{\text{अल्प-उत्पाद}}{C_6H_5Cl} + POCl_3 + HCl$$

$$3C_6H_5OH + POCl_3 \rightarrow \underset{\text{मुख्य उत्पाद}}{(C_6H_5)_3PO_4} + 3HCl$$

9. Zn से (With Zn)

- फीनॉल का शुष्क आसवन यशद रज के साथ कराने पर बेन्जीन बनती है।

$$C_6H_5OH + Zn \xrightarrow{\text{शुष्क आसवन}} C_6H_6 + ZnO$$

10. MoO_2 उत्प्रेरक तथा H_2 द्वारा अपचयन (Reduction With H_2 and MoO_2 Catalyst)

- तप्त मोलिब्डेनम डाइऑक्साइड उत्प्रेरक की उपस्थिति में हाइड्रोजन द्वारा फीनॉल का अपचयन करने पर बेन्जीन बनता है।

$$C_6H_5OH + H_2 \xrightarrow{MoO_2, \Delta} C_6H_6 + H_2O$$

11. NH_3 से (With NH_3)

- निर्जल जिंक क्लोराइड की उपस्थिति में अमोनिया के साथ गर्म करने पर फीनॉल के अमोनी-अपघटन से ऐनिलीन बनती है। इस अभिक्रिया को **बुचरर अभिक्रिया** कहते हैं।

$$C_6H_5\boxed{OH + H}NH_2 \xrightarrow[300°C]{\text{निर्जल } ZnCl_2} C_6H_5NH_2 + H_2O$$

12. $FeCl_3$ से (With $FeCl_3$)

- फीनॉल के ऐल्कोहॉली विलयन में अल्प मात्रा में फेरिक क्लोराइड मिलाने पर विलयन का रंग गहरा बैंगनी हो जाता है। इस अभिक्रिया में अनेक जटिल उत्पाद बनते हैं। फेरिक आयन ऑक्सीकारक का कार्य करता है तथा अनेक अनऐरोमैटिक ऑक्सीजन उत्पाद बनाते है। साथ में आयरन संकुल भी बनते है।
- यह अभिक्रिया ऐल्कोहॉलों द्वारा नहीं दी जाती तथा फीनॉल के परीक्षण के लिये उपयोगी है।

$$C_6H_5OH + FeCl_3 \rightarrow \underset{\text{Violet complex}}{[Fe(OC_6H_5)_6]^{3-}} + 3H^+ + 3HCl$$

13. P_2S_5 की क्रिया–फास्फोरस पेन्टासल्फाइड के साथ कराने पर थायो फीनॉल बनता है।

$$C_6H_5OH + P_2S_5 \rightarrow 5C_6H_5SH + P_2O_5$$

(B) फेनिल समूह की अभिक्रियाएँ (Reactions due to C_6H_5 Group)

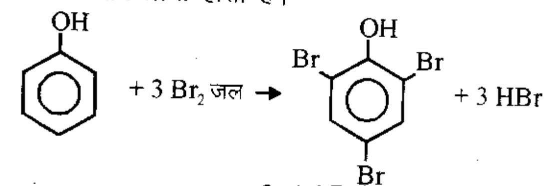
ऐल्कोहॉलों में फेनिल समूह अनुपस्थिति होता है, अतः इस प्रकार की अभिक्रियाएँ फीनॉल देता है परन्तु ऐल्कोहॉल नहीं देते।

ऐरोमैटिक इलेक्टॉनस्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रियाएँ (Aromatic Electrophilic Substitution or S_E Reactions)

- फीनॉल में बेन्जीन वलय पर संलग्न OH समूह के प्रबल +M प्रभाव द्वारा बेन्जीन वलय का सक्रियण होने से इलेक्टॉनस्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रिया का वेग बढ़ जाता है तथा आक्रमणकारी इलेक्ट्रोफाइल o-तथा p-स्थितियों पर जुड़ता है, अर्थात् OH समूह सक्रियणकारी o-तथा p-निर्देशी समूह है।

14. हैलोजनीकरण (Halogenation)

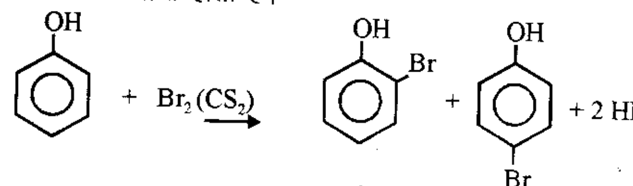
(a) ब्रोमीन जल से (With Bromine Water)–जब फीनॉल को ब्रोमीन जल में मिलाया जाता है तो 2,4,6-ट्राइब्रोमोफीनॉल का **श्वेत अवक्षेप** प्राप्त होता है।



2, 4,6 Tribromophenol

- क्लोरीन की क्रिया भी उपर्युक्त प्रकार से ही होती है।
- यह अभिक्रिया फीनॉल के परीक्षण में प्रयुक्त होती है।

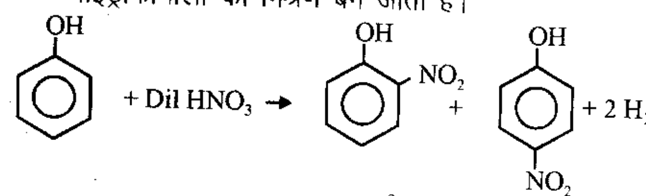
(b) अक्रिय माध्यम में ब्रोमीन के विलयन से (With Bromine solution in Inert Medium)–ब्रोमीन को CCl_4 अथवा CS_2 में घोल कर फीनॉल में मिलाने पर o-तथा p-ब्रोमोफीनॉलों का मिश्रण प्राप्त होता है।



o & p-bromophenol

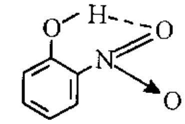
15. नाइट्रीकरण (Nitration)

(a) तनु HNO_3 से (With Dilute HNO_3)–फीनॉल में OH समूह का सक्रियणकारी प्रभाव इतना प्रबल होता है कि तनु HNO_3 से ही बेन्जीन वलय का नाइट्रीकरण हो जाता है और o-तथा p-नाइट्रोफीनॉलों का मिश्रण बन जाता है।

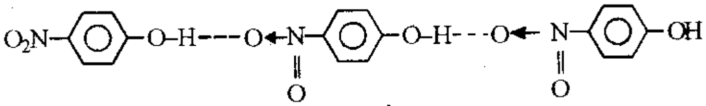


o & p-nitrophenol

अभिक्रिया में बना उत्पाद o- नाइट्रोफीनॉल अन्तःअणुक (intramolecular hydrogen bond) हाइड्रोजन बन्ध के कारण भाप में वाष्पशील (Steam-Volatile) होता है। जबकि p- नाइट्रोफीनॉल अन्तराअणुक (Intermolecular-hydrogen bond) हाइड्रोजन बन्ध के कारण भाप में वाष्पशील नहीं (Non-steam volatile) होता है। अतः इन्हें भाप आसवन द्वारा पृथक कर लिया जाता है।



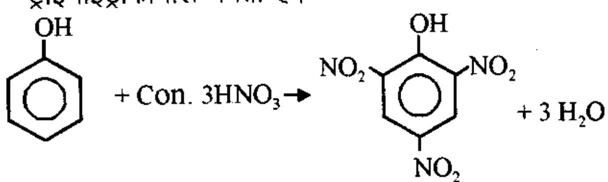
o- नाइट्रोफीनॉल अन्तः अणुक हाइड्रोजन बन्ध
(भाप में वाष्पशील)



अन्तराअणुक हाइड्रोजन बन्ध

p- नाइट्रोफीनॉल भाप से अवाष्पशील

(b) सान्द्र HNO_3 से (With Conc.HNO_3)–सान्द्र HNO_3 तथा सान्द्र H_2SO_4 का मिश्रण (नाइट्रीकरण मिश्रण) लेने पर फीनॉल का ट्राईनाइट्रीकरण होकर पिक्रिक अम्ल (Picric Acid) अर्थात् 2,4,6-ट्राईनाइट्रोफीनॉल बनता है।

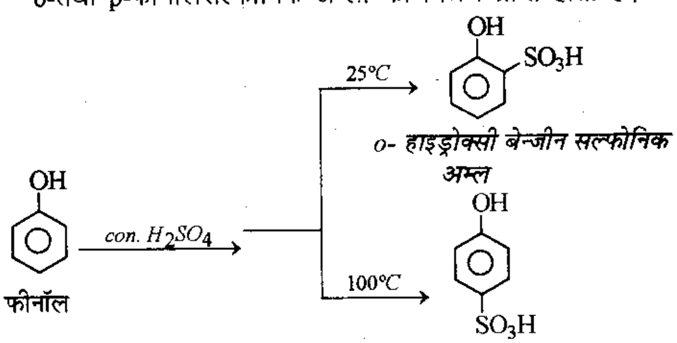


2, 4,6 Trinitrophenol [picric acid]

- तीन NO_2 समूहों के प्रबल इलेक्ट्रॉन आकर्षी (–M) प्रभाव के कारण OH समूह से प्रोट्रॉन का निष्कासन और अधिक सुगम से हो जाता है। अतः पिक्रिक अम्ल बहुत प्रबल अम्ल है। यही कारण है कि ट्राईनाइट्रोऐनिलीन को **पिक्रैमाइड** (Picramide) कहा जाता है।

16. सल्फोनीकरण (Sulphonation)

- फीनॉल का कक्ष तापमान पर सान्द्र H_2SO_4 से अभिकृत कराने पर o-तथा p-फीनॉलसल्फोनिक अम्लों का मिश्रण प्राप्त होता है।

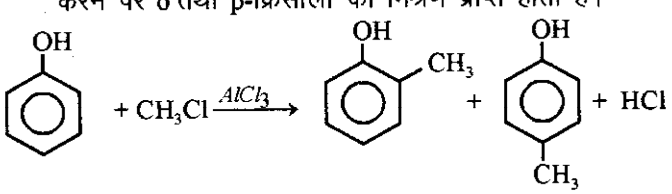


p- हाइड्रोक्सी बेन्जीन सल्फोनिक अम्ल

25°C ताप पर o-व्युत्पन्न तथा 100°C ताप पर p-व्युत्पन्न बनता है।

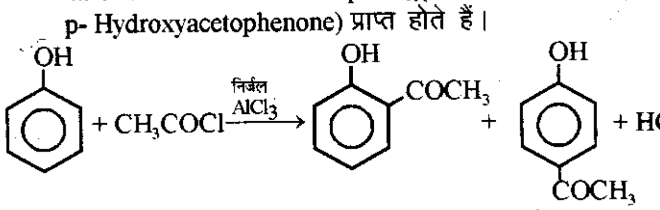
17. फ्रीडेल-क्राफ्ट्स अभिक्रिया (Friedal-Crafts Reaction)

(A) ऐल्किलीकरण (Alklylation)–फीनॉल को नाइट्रोबेन्जीन में घोल कर निर्जल $AlCl_3$ की उपस्थिति में मेथिल क्लोराइड के साथ गर्म करने पर o तथा p-क्रिसॉलों का मिश्रण प्राप्त होता है।



o & p-cresol

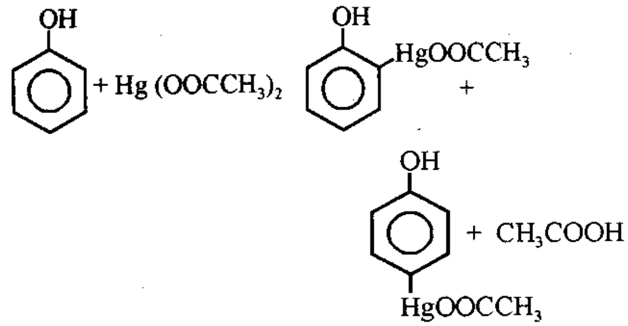
(B) ऐसीटिलीकरण (Acetylation)–फीनॉल को नाइट्रोबेन्जीन के साथ लेकर निर्जल $AlCl_3$ की उपस्थिति में ऐसीटिल क्लोराइड के साथ गर्म करने पर o- तथा p- हाइड्रॉक्सीऐसीटोफिनोन (o- and p- Hydroxyacetophenone) प्राप्त होते हैं।



o & p-hydroxyacetophenone

18. मर्क्यूरिक एसीटेट से (With Mercuric Acetate)

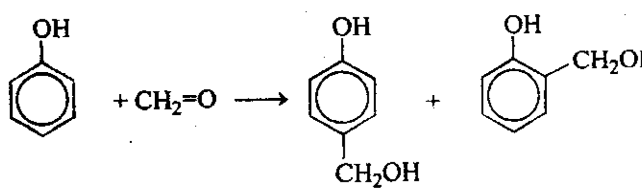
- फीनॉल की क्रिया मरक्यूरिक ऐसीटेट से कराने पर o तथा p-**ऐसीटोक्सीमरक्यूरिकफीनॉल** (o- and p-Acetoxymercuric Phenols) बनते है।



o & p-acetoxymercuryphenol

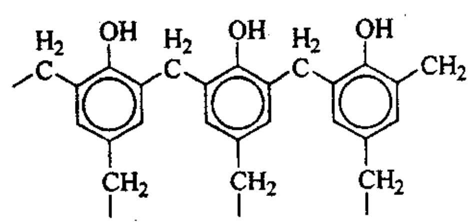
26. लेडेरर-मानेसे अभिक्रिया (Lederer-Manasse Reaction)

- तनु अम्ल अथवा तनु क्षार की उपस्थिति में फीनॉल तथा फॉर्मेल्डिहाइड की क्रिया से मुख्य उत्पाद के रूप में p-हाइड्रॉक्सीबेन्जिल ऐल्कोहॉल तथा कम मात्रा में o-हाइड्रॉक्सीबेन्जिल ऐल्कोहॉल का मिश्रण प्राप्त होता है। इस क्रिया में फीनॉल का **हाइड्रॉक्सीमेथिलीकरण** (Hydroxymethylation) होता है तथा इसे **लेडेरर-मानेसे अभिक्रिया** कहा जाता है।



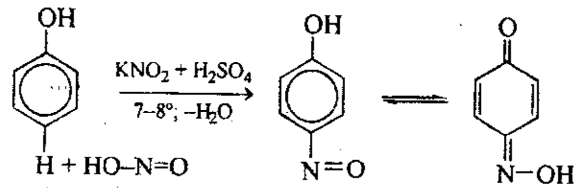
मुख्य उत्पाद अल्प उत्पाद

- यदि फीनॉल के साथ फॉर्मेल्डिहाइड को आधिक्य में लेकर गर्म किया जाये तो उपर्युक्त उत्पादों का संघनन बहुलकीकरण होकर एक त्रिविमीय बहुलक, **बैकेलाइट** (Bakelite) बन जाता है। बैकेलाइट का नाम इसको सर्वप्रथम बनाने वाले वैज्ञानिक, **लियो बैकेलैण्ड** (Leo Baekeland, 1863-1914) के नाम के आधार पर दिया गया है। बैकेलाइट एक ताप **दृढ़ प्लास्टिक** (Thermosetting Plastic) है जो विद्युत रोधन में प्रयुक्त किया जाता है।

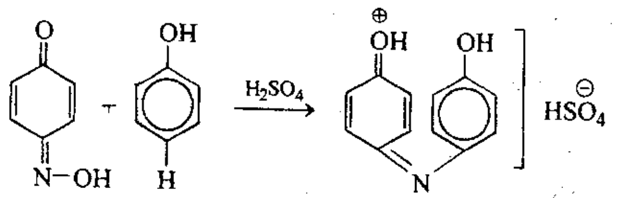


27. नाइट्रोसीकरण (Nitrosation)

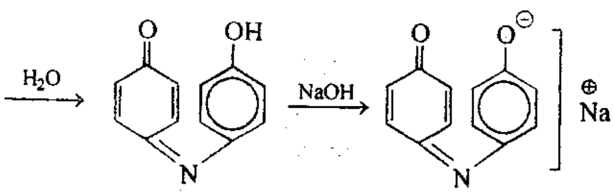
- फीनॉल में एक क्रिस्टल सोडियम अथवा पोटैशियम नाइट्राइट का डालकर 7-8°C पर सान्द्र H_2SO_4 की कुछ बूँदे मिलाने पर **p-नाइट्रोसोफीनॉल** (p-Nitrosophenol) बनता है। इस अभिक्रिया को नाइट्रोसीकरण कहते हैं। p-नाइट्रोसोफीनॉल बनते ही **लाल-भूरा रंग** आता है, जो तत्काल चलावयवी परिवर्तन द्वारा p-क्विनोन मोनाक्सिम (p-Quinonone monoxime) में परिवर्तित हो जाता है।



- p-क्विनोन मोनॉक्सिम अक्रिय फीनॉल से संघनित होकर **इन्डोफीनॉल मोनोसल्फेट** *(Indophenol monosulphate)* का गहरा हरा रंग देता है। जिसको जल द्वारा तनुकृत करने पर **इन्डोफीनॉल** का लाल रंग होता है। इसमें सोडियम हाइड्रॉक्साइड विलयन मिलाने पर इन्डोफीनॉल के सोडियम लवण के ऋणायन **इन्डोफीनॉल ऋणायन** (Indophenolate anion) का **नीला रंग** आता है। रंग परिवर्तन के इस अभिक्रिया अनुक्रम को फीनॉल तथा अकार्बनिक नाइट्राइट आयन के परीक्षण में प्रयुक्त किया जाता है तथा इसे **लीबरमान नाइट्रोसो अभिक्रिया** अथवा **परीक्षण** (Liebermann Nitrose Reaction or Test) कहते हैं।



p–क्विनोन मोनॉक्सिम   फिनॉल   इन्डोफिनॉल मोनोसल्फेट (हरा)



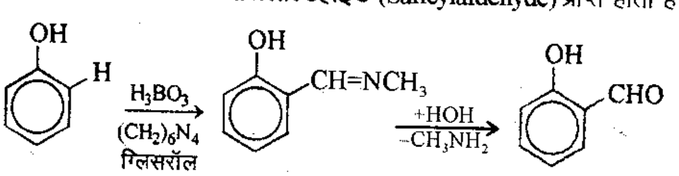
इन्डोफिनॉल

***नोट*–उपर्युक्त *लीबरमान नाइट्रोसो परीक्षण* में क्रमशः हरा (Green), लाल (Red) तथा नीला (Blue) रंग आने के कारण इसे रंगों के प्रथमाक्षरों को प्रयोग में लेते हुए *'हलानी' परीक्षण* (GRB test) के नाम से याद रखा जा सकता है।**

हरा (Green) → लाल (Red) → नीला (Blue)
इन्डोफिनॉल मोनोसल्फेट   इन्डोफिनॉल   इन्डोफिनॉलेट ऋणायन

28. डफ अभिक्रिया (Duff Reaction)

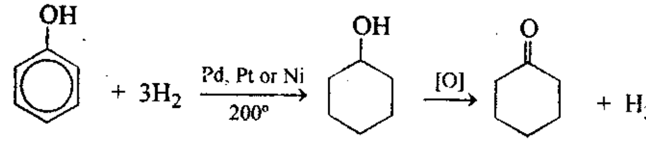
- फीनॉल को ग्लिसरॉल माध्यम में लेकर बोरिक अम्ल की उपस्थिति में यूरोट्रोपीन के साथ गर्म करने से **N-मेथिलसैलिसिलल्डिमीन** (N-Methylsalicyladimine) बनता है। इसका जल–अपघटन भाप द्वारा करने पर **सैलिसिलल्डिहाइड** (Salicylaldehyde) प्राप्त होता है।



N-methylsalicylaldimine   *salicylaldehyde*

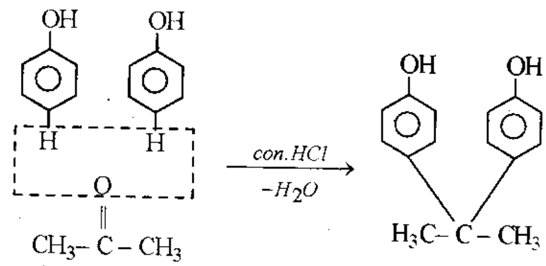
29. उत्प्रेरकी हाइड्रोजीनिकरण (Catalytic Hydrogenation)

- जब फीनॉल की वाष्प तथा हाइड्रोजन के मिश्रण को 200°C पर तप्त उत्प्रेरक (Pd, Pt अथवा Ni) के ऊपर से प्रवाहित किया जाता है तो साइक्लोहैक्सेनॉल प्राप्त होता है। रैने निकल लेने पर 100°C पर ही अपचयन हो जाता है। साइक्लोहैक्सेनॉल एक द्वितीय ऐलिसाइक्लिक मोनोहाइड्रिक ऐल्कोहॉल है जिसे ऑक्सीकरण द्वारा साइक्लोहैक्सेनोन प्राप्त करने में प्रयुक्त किया जाता है।



साइक्लोहैक्सेनॉल   साइक्लोहैक्सेनोन

30. ऐसीटोन से क्रिया (ऐसीटोन के साथ संघनन)

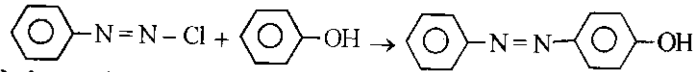


(बिस फीनॉलA)

p.p'- आइसोप्रोपिलीडीन डाइफीनॉल

31. बेन्जीन डाइएजोनियम क्लोरोड के साथ क्रिया–

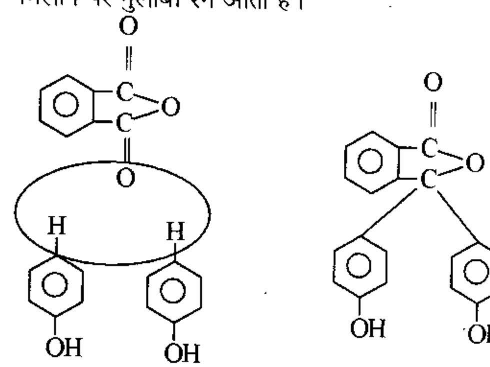
$C_6H_5N_2Cl$ के साथ फिनॉल क्रिया कर p- हाइड्रॉक्सीएजोबेन्जीन प्राप्त होती है।



बेन्जीन डाइएजोनियम क्लोराइड   फिनोल   p-Hydroxyazobenzene

32. थैलिक ऐनहाइड्राइड के साथ क्रिया–

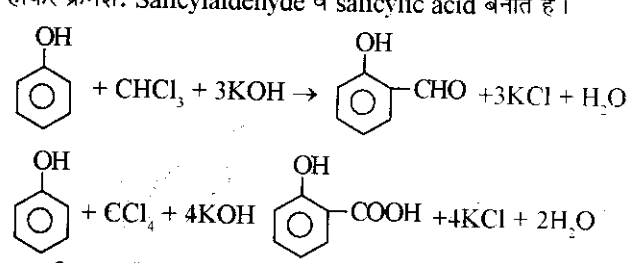
थैलिक एनहाइड्राइड के साथ फीनोल के दो अणु H_2SO_4 के साथ क्रिया कर phenolphthalein (फिनोल्थैलीन) बनाता हैं। जिसमें क्षार [NaOH] मिलाने पर गुलाबी रंग आता है।



Phenolphthalein

33. Reimer-Tiemann's अभिक्रिया

इस अभिक्रिया में $CHCl_3$ या CCl_4 KOH (जलीय) के साथ संयुक्त होकर क्रमशः Salicylaldehyde व salicylic acid बनाते हैं।



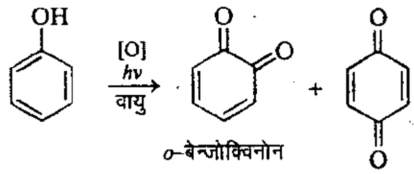
34. ऑक्सीकरण (Oxidation)

- फीनॉल ऑक्सीकरण के प्रति अत्यधिक संवेदनशील है तथा अनेक जटिल ऑक्सीकरण उत्पाद देता है जो प्रयुक्त ऑक्सीकारक पर

निर्भर करते हैं।

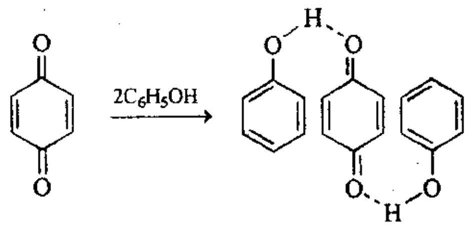
(a) वायु ऑक्सीकरण (Air Oxidation)

वायु तथा प्रकाश के सम्पर्क में आने से फीनॉल धीरे–धीरे ऑक्सीकृत होता है और o- तथा p-क्विनोन अथवा बेन्जोक्विनोन (o- and p-Quinones or Bezoquinones) बनते हैं। पैरा समावयवी क्विनॉन, फीनॉल के साथ निम्नलिखित प्रकार से हाइड्रोजन आबन्धित होकर **फीनोक्विनोन** (Phenoquinone) नामक चमकीले लाल रंग का यौगिक बनाता है। यही कारण है कि लम्बी अवधि तक रखा गया फीनॉल प्रतिदर्श गुलाबी हो जाता है।



o–बेन्जोक्विनोन

p–बेन्जोक्विनोन

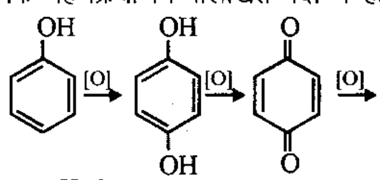


p-बेन्जोक्विनोन

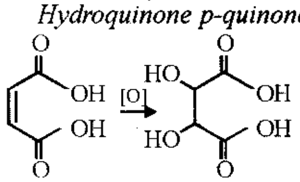
फीनोक्विनोन

(b) परमैंगनेट ऑक्सीकरण (Permanganate Oxidation)

पौटेशियम परमैंगनेट द्वारा फीनॉल के ऑक्सीकरण पर वलय का पूर्ण विघटन होता है और मेसोटार्टरिक अम्ल बनता है। ऐसा माना जाता है कि यह क्रिया निम्नलिखित पदों में होती है।



Hydroquinone p-quinone

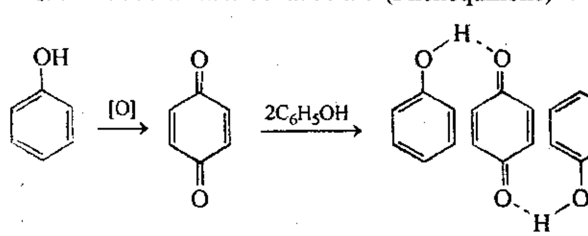


Maleic acid *Mesotartaric acid*

फीनॉल को पोटेशियम परमैंगनेट के साथ गर्म करने पर प्रबल ऑक्सीकरण होकर CO_2 तथा H_2O बनते हैं।

(c) क्रोमिल क्लोराइड ऑक्सीकरण (Chromyl Chloride Oxidation)

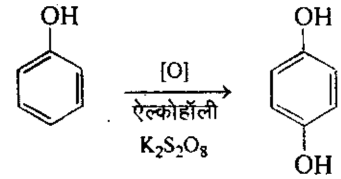
फीनॉल का ऑक्सीकरण क्रोमिल क्लोराइड से करने पर p-बेन्जोक्विनोन बनता है जो अक्रिय फीनॉल से हाइड्रोजन आबन्धित होकर चमकीला लाल **फिनोक्विनोन** (Phenoquinone) देता है।



फिनोक्विनोन

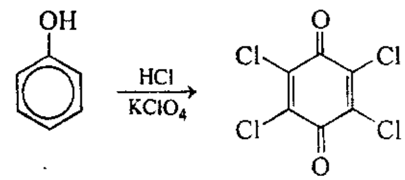
(d) परसल्फेट ऑक्सीकरण (Persulphate Oxidation)

फीनॉल का ऑक्सीकरण एथेनॉली विलयन में पौटेशियम परसल्फेट द्वारा कराने पर **हाइड्रोक्विनोन** (Hrdroquinone) अर्थात् p-क्विनॉल (p-Quinol) बनता है। इस ऑक्सीकरण को **एल्बस परसल्फेट अभिक्रिया** (Elbs Persulphate Reaction) कहते हैं।



हाइड्रोक्विनोन (क्विनोल)

(e) परक्लोरेट ऑक्सीकरण (Perchlorate oxidation)–फिनोल का HCl की उपस्थिति में पोटैशियम परक्लोरेट द्वारा ऑक्सीकरण कराने पर, क्लोरोनील (टेट्राक्लोरोक्यूनॉन) बनता है।



क्लोरोनील

[Tetrachloro quinone]

अनुप्रयोग (uses)

फीनॉल को (i) पूतिरोधी तथा जीवाणुनाशी, (ii) औषधि, (iii) रेजिन, (iv) विस्फोटक (v) रंजक आदि अनेक वर्गों के यौगिकों के निर्माण में प्रयुक्त किया जाता है।

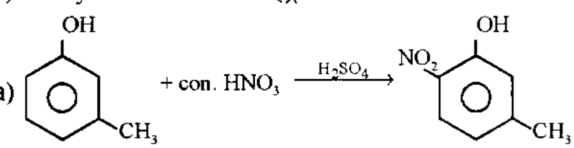
उदा.11.5 निम्न अभिक्रियाओं से प्राप्त उपयुक्त उत्पादों की संरचनायें बनाइए।

(a) 3-Methylphenol का नाइट्रीकरण

(b) 3-Methylphenol का डाईनाइट्रीकरण

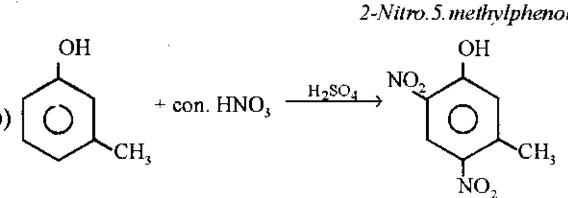
(c) Phenylethanoate का नाइट्रीकरण

हल– (a)



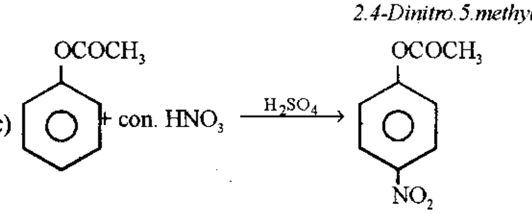
2-Nitro.5.methylphenol

(b)



2.4-Dinitro.5.methylphenol

(c)



phenyl-p-nitroethanoate

EXERCISE 11.6

प्र.1. फीनॉल की अनुनादी संरचनायें प्रदर्शित कीजिये।

प्र.2. फिनॉक्साइड की अनुनादी संरचनायें प्रदर्शित कीजिये।

प्र.3. निम्न यौगिकों को फीनॉल से कैसे प्राप्त करोगे–

(i) ऐनिसॉल (ii) फेनिटॉल

(iii) पिक्रिक अम्ल (iv) क्रीसॉल

(v) सैलिसिलैल्डिहाइड

(vi) क्लोरोनील

(vii) फेनिल बेन्जोएट।

प्र.4. निम्न पर रासायनिक समीकरण दीजिये–

(i) फ्रीडल क्राफ्ट अभिक्रिया (ii) राइमर टीमान अभिक्रिया

(iii) फ्रीस पुनर्विन्यास (iv) कोल्बे श्मिट अभिक्रिया

(v) लेडरेर मानेसे अभिक्रिया (vi) लीबरमान नाइट्रोसो अभिक्रिया

(vii) डफ अभिक्रिया (viii) एल्बस परसल्फेट अभिक्रिया

प्र.5. क्या होता है, जब (रासायनिक समीकरण दीजिए)

(i) फीनॉल की ऐसीटिल क्लोराइड के साथ क्रिया कराने पर

(ii) फीनॉल की डाइऐजोमेथेन के साथ क्रिया कराने पर

(iii) फीनॉल की PCl_5 के साथ क्रिया कराने पर

(iv) फीनॉल की Zn रजत के साथ क्रिया कराने पर

(v) फीनॉल की उदासीन $FeCl_3$ विलयन के साथ क्रिया कराने पर

(vi) फीनॉल की ब्रोमीन जल के साथ क्रिया कराने पर

(vii) फीनॉल का क्रोमिल क्लोराइड के साथ ऑक्सीकरण कराने पर

(viii) फीनॉल का HCl की उपस्थिति में $KClO_4$ द्वारा ऑक्सीकृत करने पर।

उत्तर की स्वयं जांच करें

उ.1. पृष्ठ संख्या 11.23 पर देखें।

उ.2. पृष्ठ संख्या 11.23 पर देखें।

उ.3. (i) ऐनिसॉल– $C_6H_5OH + I-CH_3 \rightarrow C_6H_5OCH_3 + HI$

(ii) फिनिटॉल– $C_6H_5OH + I-C_2H_5 \rightarrow C_6H_5OC_2H_5 + HI$

(iii) पिक्रिक अम्ल–पृष्ठ संख्या 11.26 पर 15.(b) देखें।

(iv) क्रीसॉल–पृष्ठ संख्या 11.26 पर 17.(a) देखें।

(v) सैलिसेल्डिहाइड–पृष्ठ संख्या 11.27 पर देखें।

(vi) क्लोरोनील–पृष्ठ संख्या 11.28 पर देखें।

(vii) फैनिल बेन्जोएट–

$$C_6H_5OH + ClOCC_6H_5 \rightarrow C_6H_5OOCC_6H_5 + HCl$$

उ.4. (i) पृष्ठ संख्या 11.47 पर देखें।

(ii) पृष्ठ संख्या 11.48 पर देखें।

(iii) पृष्ठ संख्या 11.48 पर देखें।

(iv) पृष्ठ संख्या 11.49 पर देखें।

(v) पृष्ठ संख्या 11.50 पर देखें।

(vi) पृष्ठ संख्या 11.51 पर देखें।

(vii) पृष्ठ संख्या 11.51 पर देखें।

(viii) पृष्ठ संख्या 11.52 पर देखें।

उ.5. (i) $C_6H_5OH + ClOCCH_3 \rightarrow C_6H_5OOCCH_3 + HCl$

(ii) $C_6H_5OH + CH_2N_2 \rightarrow C_6H_5OCH_3 + N_2$

(iii) $C_6H_5OH + PCl_5 \rightarrow C_6H_5Cl + POCl_3 + HCl$

$$C_6H_5OH + POCl_3 \rightarrow (C_6H_5O)_3PO + 3HCl$$

Triphenyl phosphate

(iv) $C_6H_5OH + Zn$ (धूल) $\rightarrow C_6H_6 + ZnO$

(v) $C_6H_5OH + FeCl_3 \rightarrow$ बैंगनी रंग

(vi) पृष्ठ संख्या 11.46 पर देखें।

(vii) पृष्ठ संख्या 11.52 पर देखें।

(viii) पृष्ठ संख्या 11.52 पर देखें।

11.3 ईथर (Ether)

- ईथर ऐल्कोहॉल का एनहाइड्राइड है।

$$2ROH \rightarrow ROR + H_2O$$

- ईथर का क्रियात्मक समूह -O- है।
- इनका सामान्य सूत्र $C_nH_{2n+2}O$ है।
- ईथर ऐल्कोहॉल के क्रियात्मक समावयव है।
- ईथर H_2O के डाइऐल्किल व्युत्पन्न हैं।
- जब क्रियात्मक समूह दो समान ऐल्किल समूह से जुड़ा होता है तो उन्हें **सामान्य ईथर** कहते हैं। जैसे–

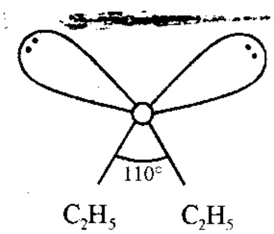
$CH_3-O-CH_3, CH_3CH_2OCH_2CH_3$

- जब क्रियात्मक समूह (-O-) दो भिन्न ऐल्किल समूह से जुड़ा होता है, तो इसे **मिश्रित ईथर** कहते हैं।

$CH_3-O-CH_2-CH_3$ *मेथॉक्सीएथेन*

$CH_3-CH_2-O-CH_2-CH_2-CH_3$ 1-ऐथॉक्सीप्रोपेन

- ईथर में उपस्थित ऑक्सीजन परमाणु पर संकरण sp^3 पाया जाता है।



- ईथर में बन्ध कोण 110° होता है। जैसे–ऐल्किल समूह का आकार बढ़ता जाता है, बन्ध कोण बढ़ता जाता है।

$(CH_3)_2O < (C_2H_5)_2O < (C_3H_7)_2O$

- डाई ऐथिल ईथर का द्विध्रुव आघूर्ण का मान 1.18 D है जबकि $(CH_3)_2O$ का 1.3D है।

11.3.1 नामकरण (Nomenclature)

(a) साधारण नाम–इनका साधारण नाम डाईऐल्किल ईथर (सामान्य ईथर) एवं ऐल्किल, ऐल्किल ईथर (मिश्रित ईथर) से दिया जाता है।

CH_3-O-CH_3 *डाईमेथिल ईथर*

$CH_3-O-CH_2CH_3$ *ऐथिलमेथिल ईथर*

$CH_3-CH_2-O-CH_2CH_3$ *डाईऐथिल ईथर*

$C_6H_5-O-CH_3$ *मेथिल फेनिल ईथर (ऐनिसॉल)*

$C_6H_5-O-C_6H_5$ *डाईफेनिल ईथर*

(b) I.U.P.A.C. पद्धति– I.U.P.A.C. में ईथर का नामकरण निम्न प्रकार से करते हैं।

R–O–R नम्बर-ऐल्कॉक्सी ऐल्केन

- यहाँ छोटे ऐल्किल समूह व ऑक्सीजन को मिलाकर **ऐल्कॉक्सी** कहते हैं व दूसरे ऐल्किल समूह का नामकरण **ऐल्केन** से देंगे।

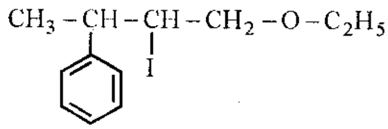
CH_3-O-CH_3 मेथॉक्सी मेथेन

$\boxed{CH_3-O}-CH_2-CH_3$ मेथॉक्सीऐथेन

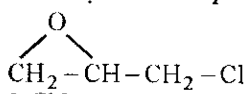
$CH_3-CH_2-O-CH_2-CH_2CH_3$ *1-ऐथॉक्सीप्रोपेन*

$H_3C-CH_2-O-CH(CH_3)-CH_3$ *2-Ethoxypropane*

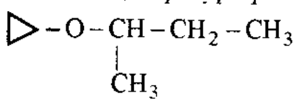
जटिल उदाहरण

(i) 

1-Ethoxy-2-iodo-3-phenylbutane

(ii) 

3-Chloro-1,2-epoxypropane

(iii) 

2-cyclopropoxybutane

EXERCISE 11.7

प्र.1. ऐल्कोहॉल के ऐनहाइड्राइड का सूत्र दीजिये?

प्र.2. ईथर का सामान्य सूत्र है?

प्र.3. ईथर में उपस्थित ऑक्सीजन पर संकरण अवस्था बताइये।

प्र.4. एक सामान्य ईथर का उदाहरण दीजिये।

प्र.5. एक मिश्रित ईथर का उदाहरण दीजिये।

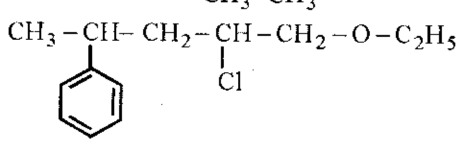
प्र.6. निम्न को बन्ध कोण के बढ़ते क्रम में व्यवस्थित कीजिये–
$H_2O, (CH_3)_2O, CH_3OH,$
$CH_3-O-C_2H_5, C_2H_5OC_2H_5$

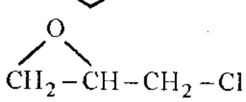
प्र.7. ईथर आपस में कौनसी संरचनात्मक समावयवता प्रदर्शित करते हैं?

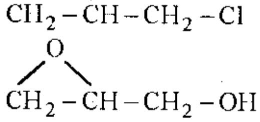
प्र.8. $CH_3OC_2H_5$ का क्रियात्मक समावयवता का IUPAC में नाम दीजिए।

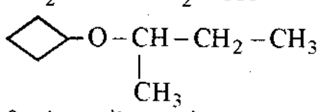
प्र.9. निम्न के IUPAC में नाम दीजिए–

(i) $CH_3-CH_2-O-CH(CH_3)-CH(CH_3)-CH_2-CH_3$

(ii) 

(iii) 

(iv) 

(v) 

प्र.10. निम्न की संरचनायें बनाइये–

(i) 2-Ethoxy-2,3-dimethylpentane
(ii) 2-Cyclopropoxypentane
(iii) 4-Chloro-1,2-epoxybutane
(iv) 3,4-epoxybutan-2-ol
(v) Anisole
(vi) Phenetole
(vii) Ethylmethyl ether
(viii) Neopentyl methyl ether
(ix) Oxirane
(x) 1-Ethoxypropane

उत्तर की स्वयं जांच करें

उ.1. ईथर, ऐल्कोहॉल का एनहाइड्राइड है। *R–O–R*

उ.2. ईथर का सामान्य सूत्र $C_nH_{2n+2}O$ है।

उ.3. ईथर में उपस्थित ऑक्सीजन पर संकरण अवस्था sp^3 होती है।

उ.4. $CH_3-CH_2-O-CH_2-CH_3$ सामान्य ईथर का उदाहरण है।

उ.5. $CH_3-O-CH_2-CH_3$ मिश्रित ईथर का उदाहरण है।

उ.6. $H_2O < CH_3OH < (CH_3)_2O < CH_3OCH_2CH_3 < C_2H_5OC_2H_5$

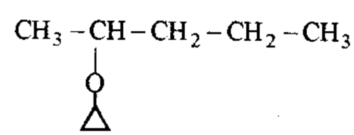
उ.7. ईथर आपस में मध्यवयवता व श्रृंखला समावयवता प्रदर्शित करते हैं।

उ.8. *Propan-1-ol* or *Propan-2-ol*

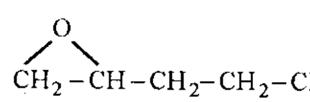
उ.9. (i) 2-Ethoxy-3-methylpentane
(ii) 1-Ethoxy-2-chloro-4-phenylpentane
(iii) 3-Chloro-1,2-epoxypropane
(iv) 2,3-epoxypropan-1-*ol*
(v) 2-Cyclobutoxybutane

10. (i) $CH_3-C(CH_3)(OC_2H_5)-CH(CH_3)-CH_2-CH_3$

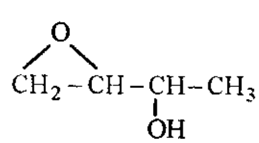
2-Ethoxy-2,3-dimethylpentane

(ii) 

2-Cyclopropoxypentane

(iii) 

4-Chloro-1,2-epoxybutane

(iv)  *3,4- epoxybutan-2-ol*

(v) $C_6H_5-O-CH_3$ *Methoxybenzene*

(vi) $C_6H_5OC_2H_5$ *Ethoxybenzene*

(vii) $CH_3-O-CH_2-CH_3$ *Methoxyethane*

(viii) $CH_3-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-CH_2-O-CH_3$

1-Methoxy-2,2-dimethylpropane

(ix) $\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix} \!\!> O$ *Epoxyethane*

(x) $CH_3-CH_2-CH_2O-C_2H_5$ *1-Ethoxypropane*

11.4.2 ईथर बनाने की विधियाँ

1. **आयोडो-एथेन तथा शुष्क सिल्वर ऑक्साइड की क्रिया से**– आयोडो–एथेन (ऐथिल आयोडाइड) को शुष्क सिल्वर ऑक्साइड के साथ गर्म करने पर डाईऐथिल ईथर प्राप्त होता है।

$$\begin{matrix} C_2H_5I \\ \\ C_2H_5I \end{matrix} + Ag_2O \xrightarrow{\text{गर्म करने पर}} 2AgI + C_2H_5-O-C_2H_5$$

2. **विलयमसन ईथर संश्लेषण विधि**–इस विधि में सोडियम या पोटेशियम ऐल्कोक्सॉइड को ऐल्किल हैलाइड के साथ गरम करने पर ईथर प्राप्त होता है। इस विधि द्वारा सरल और मिश्रित दोनों प्रकार के ईथर बनाये जा सकते हैं। इसे **विलयमसन ईथर संश्लेषण** कहते हैं।

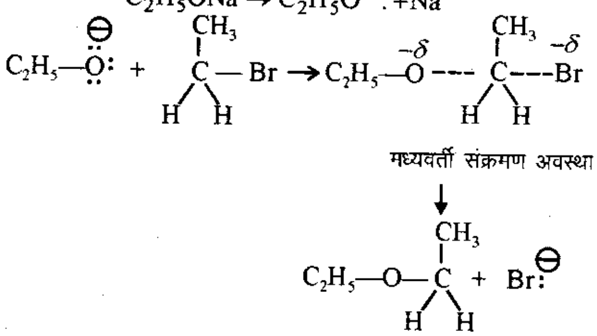
$$RX + NaOR' \rightarrow R-O-R' + NaX$$

$$CH_3I + NaOC_2H_5 \rightarrow \underset{\text{ऐथिलमेथिल ईथर (मिश्रित ईथर)}}{CH_3-O-C_2H_5} + NaI$$

$$C_2H_5Br + NaOC_2H_5 \rightarrow \underset{\text{डाईऐथिल ईथर (सरल ईथर)}}{C_2H_5-O-C_2H_5} + NaBr$$

क्रियाविधि–यह एक द्विअणुक नाभिक स्नेही प्रतिस्थान अभिक्रिया (S_N2) हैं जो निम्न प्रकार से सम्पन्न होती हैं–

$$C_2H_5ONa \rightarrow C_2H_5O^- : + Na^{\oplus}$$



$$Na^{\oplus} + \overset{\ominus}{Br}: \rightarrow NaBr$$

3. **ऐथिल ऐल्कोहॉल तथा ऐलुमिना के मिश्रण को गर्म करने से**–ऐल्कोहॉल को ऐलुमिना (Al_2O_3) के साथ 250°C ताप पर गर्म करने से ईथर प्राप्त होता है।
इस विधि में 2 अणु ऐल्कोहॉल से एक अणु जल का विलोपन होता है।

$$RO\,H + HO\,R \xrightarrow{Al_2O_3/250°C} \underset{\text{ईथर}}{R-O-R} + H_2O$$

$$\underset{\text{एथिल ऐल्कोहॉल (2अणु)}}{C_2H_5O\boxed{H+HO}C_2H_5} \xrightarrow{Al_2O_3/250°C} \underset{\text{डाई ऐथिल ईथर}}{C_2H_5-O-C_2H_5} + H_2O$$

$$C_2H_5OH \xrightarrow{350°C/Al_2O_3} CH_2=CH_2 \quad Alkene$$

नोट–*इस विधि में प्रायः 1° ऐल्कोहॉल से ही ईथर प्राप्त होता हैं क्योंकि 2° और 3° ऐल्कोहॉल का निर्जलीकरण होने से ऐल्कीन की प्राप्ति अधिक होती है।*

4. **ऐल्कोहॉल व डाई ऐजोमेथेन की क्रिया से**–BF_3 उत्प्रेरक उपस्थिति में, ऐल्कोहॉल की क्रिया डाई ऐजोमेथेन से कराने पर ईथर बनता है।

$$C_2H_5OH + CH_2N_2 \xrightarrow{BF_3} \underset{\text{ऐथिल मेथिल ईथर}}{C_2H_5-O-CH_3} + N_2$$

5. **उच्च ईथर का संश्लेषण**–मोनो हैलोजन युक्त ईथर की क्रिया, ग्रीन्यार अभिकर्मक से कराने पर, उच्च ईथर बनते हैं।

$$CH_3-CH_2-OCH_2-Cl + CH_3MgI \rightarrow$$
$$CH_3-CH_2-O-CH_2-CH_3 + Mg(I)Cl$$

6. **ऐथिल ऐल्कोहॉल तथा सान्द्र सल्फ्यूरिक अम्ल के मिश्रण को गर्म करने से: प्रयोगशाला विधि**–ऐथिल ऐल्कोहॉल की अधिक मात्रा में थोड़ा सान्द्र सल्फ्यूरिक अम्ल मिलाकर इस मिश्रण को लगभग 140°C ताप तक गर्म करने से डाईऐथिल ईथर प्राप्त होता है। यह अभिक्रिया निम्न दो पदों में पूर्ण होती है–

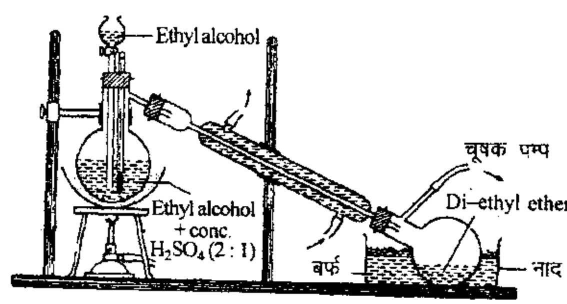
$$C_2H_5OH + H_2SO_4 \xrightarrow{100°C} C_2H_5OSO_3H + H_2O$$

$$C_2H_5OSO_3H + C_2H_5OH \xrightarrow{140°C} C_2H_5-O-C_2H_5 + H_2SO_4$$

- उपरोक्त दोनों समीकरणों का संक्षिप्त रूप निम्नलिखित है–

$$2C_2H_5OH \xrightarrow{\text{सान्द्र } H_2SO_4\ 140°C} C_2H_5-O-C_2H_5 + H_2O$$

- उपरोक्त अभिक्रिया से यह स्पष्ट होता है कि प्रारम्भ में ली गई सान्द्र सल्फ्यूरिक अम्ल की थोड़ी मात्रा ऐल्कोहॉल की बहुत अधिक मात्रा को ईथर में परिवर्तित कर सकती है।
- इसलिये इस विधि को सतत् ईथरीकरण विधि (continuous etherification method) या विलियमसन अनवरत ईथर संश्लेषण कहते हैं।



- इस विधि में प्रयुक्त उपकरण चित्र में प्रदर्शित है। लगभग 100 मिली. परिशुद्ध ऐल्कोहॉल को 500 मिली. वाले आसवन फ्लास्क में ले लेते हैं। इसमें धीरे–धीरे लगभग 50 मिली. सान्द्र सल्फ्यूरिक

अम्ल मिलाया जाता है। सल्फ्यूरिक अम्ल मिलाते समय फ्लास्क को हिलाते रहते हैं। अब फ्लास्क को बालू ऊष्मक पर रख कर 140°C तक गर्म करते हैं ईथर आसवित होकर ग्राही में एकत्रित हो जाता है। ग्राही में एक पार्श्व–नली (side-tube) लगी होती है जिसे एक रबड़ की नली से जोड़कर जल के हौज या सिंक (sink) तक पहुँचा देते हैं। इससे ईथर की वाष्प बर्नर तक नहीं पहुँच पाती है और आग लगने का डर नहीं रहता है। उपकरण में सभी कार्क वायु अवरोधी (air-tight) होते हैं। जिस गति से ईथर ग्राही में एकत्रित होता है, बिन्दु कीप से ऐल्कोहॉल को फ्लास्क में उसी के अनुसार डालते रहते हैं।

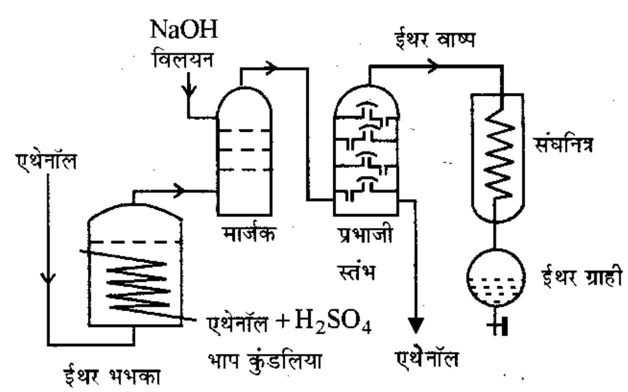
शोधन

- उपरोक्त विधि से प्राप्त ईथर में ऐल्कोहॉल, जल तथा सल्फ्यूरस अम्ल अशुद्धियों के रूप में उपस्थित रहते हैं।
- सल्फ्यूरस अम्ल को दूर करने के लिये प्राप्त ईथर को सोडियम हाइड्रॉक्साइड के विलयन से धोते हैं।
- ऐल्कोहॉल को दूर करने के लिये ईथर को 50% कैल्सियम क्लोराइड के विलयन में मिला कर कुछ समय के लिये छोड़ देते हैं। जिससे $CaCl_2.4C_2H_5OH$ के क्रिस्टल बनते हैं। इन्हें छान कर पृथक् कर लिया जाता है।
- जल को दूर करने के लिये ईथर में निर्जल कैल्सियम क्लोराइड डाल कर इसे सुखा लिया जाता है।
- इस प्रकार प्राप्त ईथर को 35°C पर आसवित करके शुद्ध ईथर प्राप्त कर लेते हैं।

नोट–इस विधि में सान्द्र H_2SO_4 जल को अवशोषित करके तनु होता रहता है। अतः थिसल कीप द्वारा C_2H_5OH व सान्द्र H_2SO_4 (2 : 1) का मिश्रण लगातार गिराते रहने पर, ईथर की प्राप्ति लगातार होती रहती हैं।

औद्योगिक विधि

चित्र में प्रदशित उपकरण ईथर भभके में सान्द्र सल्फ्यूरिक अम्ल लेकर उसमें बूंद-बूंद करके एथेनॉल मिलाते हैं और मिश्रण को कुण्डलियों में भाप प्रवाहित करके गरम करते है। ताप को 413 K पर स्थिर रखा जाता है। भभके से निकलने वाले वाष्प मिश्रण में एथेनॉल वाष्प, ईथर वाष्प भाप और अम्ल धूम का मिश्रण होता है जिसे एक कक्ष से नीचे की ओर से प्रवाहित करते हैं। इस कक्ष में ऊपर से तनु NaOH विलयन गिरता है। यहाँ वाष्प मिश्रण से अम्ल धूम पृथक हो जाता है। शेष वाष्प मिश्रणा के प्रभाजी स्तम्भ से प्रवाहित करने पर एथेनॉल तथा जल इसमें संघनित हो जाते हैं और ईथर का क्वथनांक कम होने के कारण यह ऊपरी भाग से मुक्त हो जाता है जिसे संघनित कर ग्राही में एकत्र कर लेते हैं।



चित्र: ईथर बनाने की औद्योगिक विधि

उदा.11.6 tert-butylethylether बनाने के निम्न विधि सर्वोत्तम नहीं है

$$C_2H_5ONa + CH_3-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-Cl \rightarrow CH_3-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-OC_2H_5$$

(i) इस अभिक्रिया का प्रमुख पदार्थ क्या होगा?

(ii) tert.butylethylether के बनाने की उपयुक्त विधि बताइये।

हल– (i) उपरोक्त अभिक्रिया का प्रमुख पदार्थ 2-methylpropene बनता है क्योंकि C_2H_5ONa एक प्रबल नाभी स्नेही एवं प्रबल क्षार है अतः विलोपन अभिक्रिया प्रतिस्थापी की अपेक्षा अधिक प्रभावी होगी।

- (ii) tert-butylethyl ether बनाने की उपयुक्त विधि निम्न है–

$$CH_3-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-O^-Na^+ + CH_3-CH_2Cl \longrightarrow CH_3-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-O-CH_2-CH_3$$

11.3.3 भौतिक गुणधर्म [Physical Properties]

- यह एक रंगहीन, तीक्ष्ण स्वाद वाला तथा अति वाष्पशील द्रव है।
- यह प्रकाश–युक्त ज्वाला के साथ जलता है।
- इसका क्वथनांक 34.5°C होता है।
- यह जल में कम विलेय परन्तु कार्बनिक विलायकों, जैसे–ऐल्कोहॉल, बेन्जीन, क्लोरोफॉर्म आदि में पूर्णतया विलेय है।
- यह स्वयं एक विलायक के रूप में प्रयुक्त किया जाता है। इसकी *वाष्पों को सूँघने से बेहोशी* आ जाती है।
- इसके वाष्पीकरण में ऊष्मा अवशोषित होती है, अतः शरीर के किसी भाग पर लगाने से वह भाग ईथर द्वारा ऊष्मा अवशोषित होने के कारण ठण्डा पड़ जाता है अर्थात् कुछ देर के लिये सुन्न हो जाता है।

11.3.4 रासायनिक गुणधर्म [Chemical Properties]

- ईथर अपेक्षाकृत निष्क्रिय पदार्थ होते हैं। साधारण ताप पर ये क्षारों, तनु अम्लों, अपचायकों, ऑक्सीकारकों तथा सक्रिय धातुओं से क्रिया नहीं करते हैं।
- डाईऐथिल ईथर की प्रमुख रासायनिक अभिक्रियाएँ निम्नलिखित हैं–

1. **दहन (Combustion)**–अधिक ज्वलनशील होने के कारण यह शीघ्रता से जलता है तथा वायु के साथ विस्फोटक मिश्रण बनाता है।

$$C_2H_5-O-C_2H_5+6O_2 \rightarrow 4CO_2+5H_2O$$

2. **जल-अपघटन**–अधिक दाब पर तनु सल्फ्यूरिक अम्ल के साथ गर्म करने पर इसका जल–अपघटन हो जाता है तथा ऐथिल ऐल्कोहॉल प्राप्त होता है।

$$\underset{\text{डाइ– ऐथिल ईथर}}{C_2H_5-O-C_2H_5}+H_2O \xrightarrow{\text{तनु सल्फ्यूरिक अम्ल}} \underset{\text{ऐथिल ऐल्कोहॉल}}{2C_2H_5OH}$$

- ईथर की क्रिया गरम व सान्द्र H_2SO_4 से कराने पर ऐल्कोहल और ऐथिल हाइड्रोजन सल्फेट बनता है।

$$C_2H_5O-C_2H_5+\underset{\text{सान्द्र}}{H_2SO_4} \xrightarrow{\Delta} C_2H_5OH+C_2H_5OSO_3H$$

3. **फॉस्फोरस पेण्टा-क्लोराइड के साथ अभिक्रिया**–डाईऐथिल ईथर

को फॉस्फोरस पेण्टा–क्लोराइड के साथ गर्म करने पर ऐथिल क्लोराइड बनता है।

$$C_2H_5-O-C_2H_5+PCl_5 \rightarrow \underset{\text{ऐथिल क्लोराइड}}{2C_2H_5Cl}+POCl_3$$

4. **ऐसीटिल क्लोराइड के साथ अभिक्रिया**–निर्जल जिंक क्लोराइड की उपस्थिति में ऐसीटिल क्लोराइड के साथ गर्म करने पर ऐथिल क्लोराइड तथा ऐथिल ऐसीटेट बनाता है।

$$\underset{\text{डाईऐथिल ईथर}}{C_2H_5-O-C_2H_5}+\underset{\text{ऐसीटिल क्लोराइड}}{CH_3COCl} \xrightarrow{\text{निर्जल } ZnCl_2} \underset{\text{ऐथिल क्लोराइड}}{C_2H_5Cl}+\underset{\text{ऐथिल ऐसीटेट}}{CH_3COOC_2H_5}$$

5. **ऐसीटिक ऐनहाइड्राइड के साथ अभिक्रिया**–डाईऐथिल ईथर की ऐसीटिक ऐनहाइड्राइड के साथ अभिक्रिया कराने पर ऐथिल ऐसीटेट बनता है।

$$\underset{\text{डाई–ऐथिल ईथर}}{C_2H_5-O-C_2H_5}+\underset{\text{ऐसीटिक ऐनहाइड्राइड}}{(CH_3CO)_2O} \xrightarrow{\text{निर्जल } ZnCl_2} \underset{\text{ऐथिल ऐसीटेट}}{2CH_3COOC_2H_5}$$

6. **कार्बन मोनो-ऑक्साइड के साथ अभिक्रिया**–बोरॉन ट्राईफ्लुओराइड की उपस्थिति में लगभग 500 वायुमण्डलीय दाब तथा लगभग 125-150°C ताप पर यह कार्बन मोनो–ऑक्साइड के साथ अभिक्रिया करके ऐथिल प्रोपिओनेट बनाता है।

$$C_2H_5-O-C_2H_5+CO \xrightarrow[125\text{–}150°C]{BF_3, 500 atm. \text{ तथा}} \underset{\text{ऐथिल प्रोपिओनेट}}{C_2H_5-COO-C_2H_5}$$

7. **अपचयन**–डाईऐथिल ईथर को लाल फॉस्फोरस तथा हाइड्रोआयोडिक अम्ल से अभिकृत कराने पर उसका अपचयन हो जाता है तथा ऐथेन प्राप्त होती है।

$$C_2H_5-O-C_2H_5+4H \xrightarrow{P+HI} \underset{\text{ऐथेन}}{2C_2H_6}+2H_2O$$

8. **ऑक्सीकरण**–प्रबल ऑक्सीकारकों जैसे अम्लीय पोटैशियम डाइक्रोमेट से अभिक्रिया करके यह ऐसेटेल्डिहाइड तथा ऐसीटिक अम्ल बनाता है।

$$C_2H_5-O-C_2H_5+2O \xrightarrow{K_2Cr_2O_7+H_2SO_4} \underset{\text{ऐसेटेल्डिहाइड}}{2CH_3CHO}+H_2O$$

$$CH_3CHO+O \xrightarrow{K_2Cr_2O_7+H_2SO_4} \underset{\text{ऐसीटिक अम्ल}}{CH_3COOH}$$

9. **परॉक्साइडों का बनना या स्वः ऑक्सीकरण (Auto-oxidation)**–सूर्य के प्रकाश की उपस्थिति में यह वायु ऑक्सीजन अथवा ओजोन से अभिक्रिया करके डाईऐथिल ईथर परॉक्साइड बनाता है।

$$C_2H_5-O-C_2H_5+1/2O_2 \rightarrow \underset{\text{डाईऐथिल ईथर परॉक्साइड}}{C_2H_5-\underset{\downarrow}{\ddot{O}}-C_2H_5 \ (\rightarrow O)}$$

परन्तु यदि ईथर, वायु के साथ लम्बे समय तक सम्पर्क में रहता है तो डाई ऐथिल ईथर हाइड्रोपरॉक्साइड (1-ऐथोक्सी ऐथिल हाइड्रोपरॉक्साइड) बनता हैं जोकि एक विस्फोटक पदार्थ हैं।

$$C_2H_5-O-C_2H_5+O_2 \rightarrow \underset{\text{डाईऐथिल ईथर हाइड्रोपरॉक्साइड}}{CH_3-CH_2-O-\underset{|\atop CH_3}{CH}-O-O-H}$$

- पुराने ईथर का आसवन करने पर खतरनाक दुर्घटना हो सकती है यदि डाईऐथिल ईथर हाइड्रोपरऑक्साइड पृथक नहीं किया गया हो।
- किसी ईथर में डाईऐथिल ईथर हाइड्रोपरऑक्साइड की उपस्थिति का परीक्षण, ताजा बने फैरस अमोनियम सल्फेट या फैरससल्फेट व KCNS विलयन को मिलाने पर **लाल रंग** प्राप्त होने से होता है।

$$\text{peroxide}+Fe^{+2} \rightarrow Fe^{+3} \xrightarrow{KCNS} Fe(CNS)_3 \text{(गहरा लाल)}$$

- ईथर को डाईऐथिल ईथर हाइड्रोपरऑक्साइड से मुक्त करने के लिये ईथर विलयन को फेरस लवण के साथ हिलाते हैं या सान्द्र H_2SO_4 से आसवन करते हैं।
- यदि ईथर में अल्प मात्रा में Cu_2O मिला देते हैं तो डाईऐथिल ईथर हाइड्रोपरॉक्साइड का बनना रूक जाता है।

10. **हैलोजनीकरण (Halogenation)**–क्लोरीन तथा ब्रोमीन के साथ अभिक्रिया करके यह प्रतिस्थापन उत्पाद (substitution products) बनाता है। α-कार्बन परमाणुओं पर प्रतिस्थापन सुगमता से होता है अर्थात् ऑक्सीजन से संयुक्त कार्बन परमाणु के हाइड्रोजन पहले प्रतिस्थापित होते हैं और उसके बाद अभिकारक की मात्रा तथा अन्य परिस्थितियों पर निर्भर करते हुए अन्य हाइड्रोजन परमाणु प्रतिस्थापित होते हैं।

$$\overset{\beta}{C}H_3-\overset{\alpha}{C}H_2-O-\overset{\alpha'}{C}H_2-\overset{\beta'}{C}H_3+Cl_2 \rightarrow \underset{\alpha,\alpha'\text{–डाई–क्लोरो डाईऐथिल ईथर}}{CH_3-CHCl-O-CHCl-CH_3}+HCl$$

सूर्य के प्रकाश की उपस्थिति में ईथर Cl_2 से क्रिया करके परक्लोरोडाईऐथिल ईथर बनाते हैं।

$$(C_2H_5)_2O+10Cl_2 \rightarrow \underset{\textit{per-chlorodiethyl ether}}{(C_2Cl_5)_2O}+10HCl$$

11. **ऑक्सोनियम लवण बनाना**–ठण्डे व सान्द्र H_2SO_4 अथवा HCl अभिक्रिया करके यह **ऑक्सोनियम लवण** बनाता है।

$$C_2H_5-\ddot{O}-C_2H_5+H_2SO_4 \rightarrow \left[\begin{matrix} H \\ | \\ C_2H_5-\ddot{O}-C_2H_5 \end{matrix}\right]^{\oplus} \overset{\ominus}{O}SO_3H$$

डाईऐथिल ऑक्सोनियम हाइड्रोजनसल्फेट

$$C_2H_5-\ddot{O}-C_2H_5+HCl \rightarrow \left[\begin{matrix} H \\ | \\ C_2H_5-\dot{O}-C_2H_5 \end{matrix}\right]^{\oplus} Cl^{\ominus}$$

डाईऐथिल ऑक्सोनियम क्लोराइड

- इस अभिक्रिया में अम्ल का H^+ ऑक्सीजन पर उपस्थित एक एकांकी इलेक्ट्रॉन युग्म (lone pair of electrons) से संयुक्त हो

जाता है। ऑक्सोनियम लवण में जल मिलाने पर ईथर पुनः प्राप्त किये जा सकते हैं। इस अभिक्रिया की सहायता से ऐल्केनों तथा ईथरों में विभेद किया जा सकता है। ऐल्केन ठण्डे व सान्द्र H_2SO_4 या HCl से कोई अभिक्रिया नहीं करती है।

12. हाइड्रोआयोडिक अम्ल के साथ अभिक्रिया–डाईऐथिल ईथर ठण्डे तथा तनु हाइड्रोआयोडिक अम्ल के साथ ऐथिल आयोडाइड तथा ऐथेनॉल बनाता है।

$$C_2H_5-O-C_2H_5+HI \rightarrow \underset{\text{एथिल आयोडाइड}}{C_2H_5I}+C_2H_5OH$$

गर्म तथा सान्द्र HI के साथ यह ऐथिल आयोडाइड बनाता है।

$$C_2H_5-O-C_2H_5+HI \rightarrow C_2H_5I+C_2H_5OH$$
$$C_2H_5OH+HI \rightarrow C_2H_5I+H_2O$$
$$\overline{C_2H_5-O-C_2H_5+2HI \rightarrow 2C_2H_5I+H_2O}$$

नोट–डाईऐथिल ईथर एक सरल ईथर (R–O–R) है। मिश्रित ईथरों (R'–O–R") की ठण्डे तथा सान्द्र HI के साथ अभिक्रिया दो प्रकार से हो सकती है–

$$R'-O-R''+HI \rightarrow R'OH+R''I$$

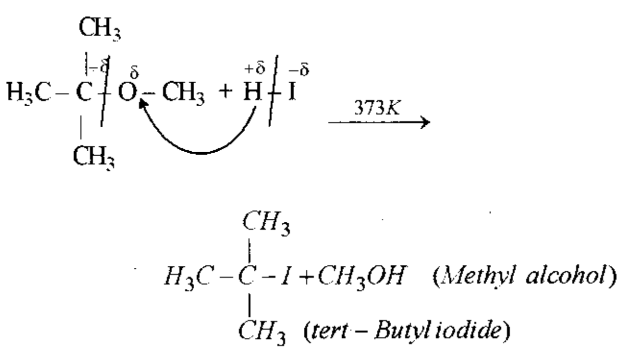
या $\quad R'-O-R''+HI \rightarrow R'I+R''OH$

- उपरोक्त अभिक्रिया की क्रियाविधि के विस्तृत अध्ययन से यह ज्ञात होता है। **आयोडीन परमाणु, ईथर के छोटे ऐल्किल समूह के साथ जुड़ता है।**

$$CH_3-O-C_2H_5+HI \rightarrow CH_3I+C_2H_5OH$$

यह अभिक्रिया S_N2 क्रियाविधि द्वारा सम्पन्न होती है।

(1) यदि tert-Butylmethyl Ether है तो HI के साथ अभिक्रिया करने पर मुख्य उत्पाद मेथिल एल्कोहॉल व तृतीयक हैलाइड प्राप्त होता है।



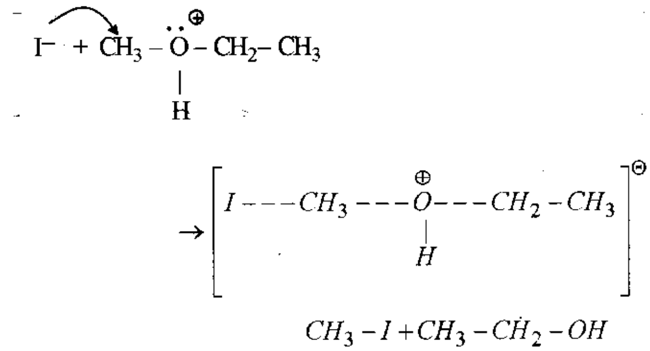
यह अभिक्रिया S_N1 क्रियाविधि द्वारा सम्पन्न होती है।

क्रियाविधि–सान्द्र HI की ईथर के साथ अभिक्रिया ईथर के अणु के प्रोटॉनीकरण से प्रारम्भ होती है।

पद–I– प्रथम पद में ईथरीय ऑक्सीजन का प्रोटॉनीकरण होता है। यहाँ HI और H–Br दोनों ले सकते हैं। क्योंकि दोनों पर्याप्त अम्लीय प्रकृति के है।

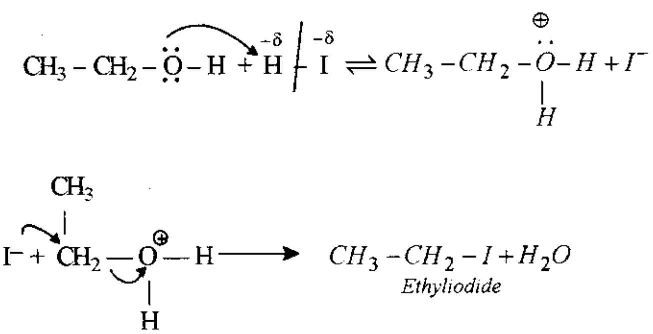
$$CH_3-\ddot{O}-CH_2-CH_3+\overset{+\delta}{H}-\overset{-\delta}{I} \rightleftharpoons CH_3-\underset{\underset{H}{|}}{\overset{\oplus}{\ddot{O}}}-CH_2CH_3+I^- \quad (Oxoniumion)$$

पद–II– प्रथम पद से प्राप्त I^- एक अच्छा नाभिक स्नेही (Nucleophile) है। अतः यह ऑक्सोनियम आयन के अल्पतम प्रतिस्थापी कार्बन पर आक्रमण करता है और S_N2 क्रियाविधि के द्वारा Alcohol के अणु को विस्थापित कर देता है। अतः स्पष्ट है कि दो भिन्न ऐल्किल समूह युक्त मिश्रित ईथर के विदलन से बनने वाले Alcohol व ऐल्किल हैलाइड कौन-से है। यह ऐल्किल समूह की प्रकृति पर निर्भर करता है।

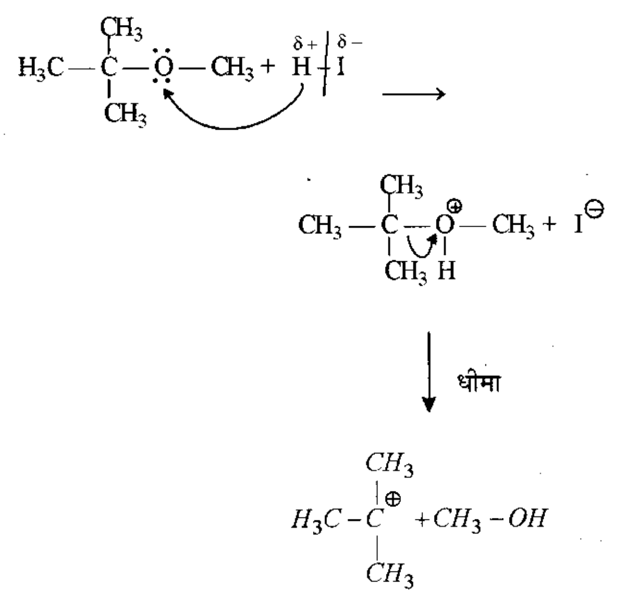


जब HI की अत्यधिक मात्रा हो तो अभिक्रिया उच्च ताप पर की जाती है। तो प्राप्त ऐथेनॉल HI के दूसरे अणु के साथ अभिकृत होकर एथिल आयोडाइड में परिवर्तित हो जाता है।

पद–III–

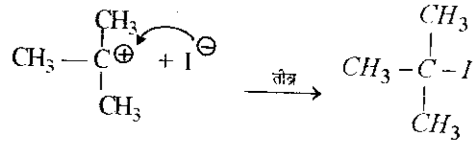


इसी प्रकार तृतीयक ऐल्किल समूह के उपस्थित होने पर तृतीयक हैलाइड प्राप्त होता है। इसका मुख्य कारण स्थायी कार्बोकेटायन $(CH_3)_3C^{\oplus}$ का बनना जिससे अभिक्रिया S_N1 क्रियाविधि द्वारा सम्पन्न होती है।



अधिक स्थायी कार्बोकेटायन

(3-Inductive effect or 9-hyperconjugated Structure]



13. तप्त ऐलुमिना का प्रभाव (निर्जलीकरण)–डाईऐथिल ईथर की वाष्पों को 360°C पर तप्त ऐलुमिना पर से प्रवाहित करने पर ऐथिलीन गैस प्राप्त होती है।

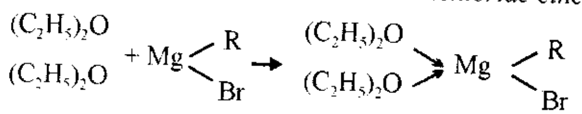
$$C_2H_5-O-C_2H_5 \xrightarrow{Al_2O_3/360°C} \underset{\text{एथिलीन}}{2C_2H_4}+H_2O$$

14. ईथिरेट का निर्माण–ईथर निम्न से क्रिया कर ईथरेट बनाते हैं, $BF_3, AlCl_3 CH_3MgBr$

$$(C_2H_5)_2O+BF_3 \rightarrow \underset{\text{बोरॉन ट्राई फ्लुओराइड ईथरेट}}{(C_2H_5)_2O \rightarrow BF_3}$$

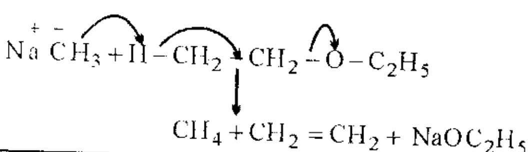
$$(C_2H_5)_2O+AlCl_3 \rightarrow (C_2H_5)_2O \rightarrow AlCl_3$$

Aluninium trichloride etherate



Grignard's etherate

15. कार्बधात्विक यौगिकों के साथ अभिक्रिया–ईथर की क्रिया प्रबल कार्बधात्विक यौगिकों जैसे–ऐल्किल सोडियम के साथ कराने पर ऐल्कीन और सोडियम ऐल्कोक्सॉइड बनता है।



11.3.5 उपयोग (Uses)

1. ग्रिगनार्ड अभिकर्मक बनाने में एवं वुर्ट्ज अभिक्रिया में इसे विलायक एवं माध्यम के रूप में प्रयुक्त करते हैं।
2. क्लोरोफॉर्म के साथ मिला कर ईथर का प्रयोग शल्य चिकित्सा में निश्चेतक के रूप में होता रहा है।
3. ईथर + alcohol को Netalite कहते हैं। यह ईंधन के रूप में पावर एल्कोहॉल की भाँति पेट्रोल के स्थान पर प्रयोग में लाते हैं।
4. इसका प्रयोग प्रशीतक (refrigerant) के रूप में भी किया जाता है।
5. ईथर का प्रमुख उपयोग विलायक के रूप में होता है। यह तेल, वसा तथा रेजिन जैसे अनेक कार्बनिक पदार्थों को सरलतापूर्वक घोल लेता है।

11.4 पाठ्यपुस्तक के प्रश्न-उत्तर

अतिलघूत्तरात्मक प्रश्न

प्र.1. ऐल्कोहॉल का सामान्य सूत्र लिखिए।

उत्तर– $C_nH_{2n+2}O$ सामान्य सूत्र (n = 1, 2, 3........)

प्र.2. एथिल एल्कोहॉल का IUPAC नाम लिखिए।

उत्तर– $CH_3–CH_2–OH$ Ethanol

प्र.3. ग्रीन्यार अभिकर्मक की अभिक्रिया फॉर्मेल्डिहाइड से करवाने पर, बनने वाले उत्पाद का नाम लिखिए।

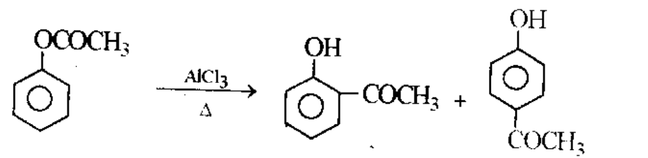
उत्तर– प्राथमिक ऐल्कोहॉल $R–CH_2OH$ प्राप्त होता है।

प्र.4. प्राथमिक, द्वितीयक तथा तृतीयक ऐल्कोहॉलों की अम्लता का क्रम लिखिए।

उत्तर– तृतीयक एल्कोहॉल < द्वितीयक एल्कोहॉल < प्राथमिक एल्कोहॉल

प्र.5. फ्रीस पुनर्विन्यास लिखिए।

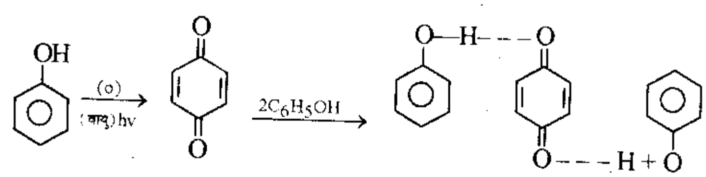
उत्तर–



फेनिल ऐसीटेट o & p-Hydroxy acetophenone

प्र.6. फीनॉल, वायु में खुला छोड़ने पर क्या बनाता है?

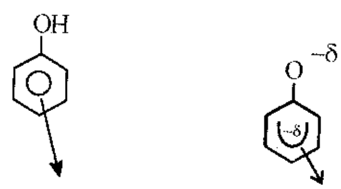
उत्तर– गुलाबी रंग आता है यह Phenoquinone के बनने के कारण आता है।



Pheno quinone

प्र.7. इलेक्ट्रॉन ऑकर्षि समूह का फीनॉल की अम्लता पर क्या प्रभाव होगा?

उत्तर– जब फिनॉल से इलेक्ट्रॉन आकर्षी समूह $-NO_2$, –CN, –X जुड़े होते हैं तो ये फिनॉल की अम्लता को बढ़ाते हैं।



इलेक्ट्रॉन आकर्षी समूह इलेक्ट्रॉन आकर्षी अनुनाद के द्वारा स्थायित्व

प्र.8. ईथर का सामान्य सूत्र लिखिए।

उत्तर– $C_nH_{2n+2}O$ है। (n = 2, 3, 4........)

प्र.9. हाइड्रोबोरोनन ऑक्सीकरण अभिक्रिया समझाइए।

उत्तर– $6CH_3–CH = CH_2 + B_2H_6 – 2(CH_3–CH_2–CH_2)_3B$

$$H_3BO_3 + CH_3CH_2CH_2OH \xleftarrow{H_2O_2}$$

प्र.10. ग्रीन्यार अभिकर्मक से प्राथमिक ऐल्कोहॉल बनने की विधि लिखिए।

उत्तर– $\bar{R} - \overset{+}{Mg} - Bg + \overset{+}{C}H_2 = \bar{O} \rightarrow R - CH_2 - O - MgBr$

$$Mg\begin{matrix} Br \\ OH \end{matrix} + R - CH_2OH \xleftarrow{H_2O}$$

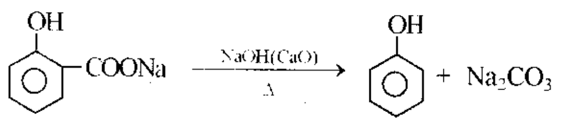
प्र.11. ऐल्कोहॉल पानी में विलेय है तथा डाइऐथल ईथर नहीं। कारण समझाइए।

उत्तर- एल्कोहॉल में अतिरिक्त H- बन्धन होने के कारण ये जल के साथ H-बन्ध बनाकर विलेय हो जाते हैं।

- Ether में H बन्ध अनुपस्थित होने के कारण ये जल के साथ H बन्धन नहीं बना पाते अत: अविलेय है।

प्र.12. फीनॉल बनाने की कोई औद्योगिक विधियाँ समझाइए।

उत्तर- (i) $C_6H_5N_2Cl + HOH \xrightarrow{\text{उबालने पर}} C_6H_5OH + N_2 + HCl$

(ii) 

प्र.13. फीनॉल, कार्बोक्सिलिक अम्ल की तुलना में कम अम्लीयता प्रदर्शित करते हैं। कारण समझाइए।

उत्तर- Phenoxide आयन में अनुनाद की तुलना में कार्बोक्सिलेट आयन में अनुनाद महत्त्वपूर्ण है।

- कार्बोक्सिलेट आयन में ऋणावेश दो ऋणविद्युति ऑक्सीजन परमाणुओं पर विस्थानीकृत होता है। जबकि फिनॉक्साइड आयन में ऋणावेश एक O परमाणु पर तथा कम विद्युतऋणी C परमाणु पर कम प्रभावी ढंग से विस्थानीकृत होता है।
- फलस्वरूप कार्बोक्सिलेट आयन, फिनॉक्साइड आयन की तुलना में अधिक स्थायी होता है। अत: कार्बोक्सिलिअेट अम्ल, फिनोल से अधिक अम्लीय हैं।

प्र.14. डाइऐथिल ईथर की हैलोजनीकरण अभिक्रिया समझाइए।

उत्तर- **(a) अन्धेरे में-**

$CH_3CH_2OCH_2CH_3 + 2Cl_2 \rightarrow CH_3CHClOCHClCH_3 + 2HCl$

α,α' dichlorodiethylether

(b) सूर्य प्रकाश में-

$(C_2H_5)_2O + 10Cl_2 \rightarrow (C_2Cl_5)_2O + 10\ HCl$

perchlorodiethyl ether

प्र.15. निम्न अभिक्रियाएँ लिखिए-

(a) गाटरमान अभिक्रिया

(b) राइमर-टीमान अभिक्रिया

(c) डफ अभिक्रिया

उत्तर-**(a) गाटरमान अभिक्रिया-**

जब $C_6H_5N_2Cl$ को Cu की उपस्थिति में HCl के साथ गर्म करते है तो क्लोराबेन्जीन प्राप्त होता है।

$$C_6H_5N_2Cl + HCl \xrightarrow[\Delta]{Cu} C_6H_5Cl + N_2 + HCl$$

(b) राइमर-टीमान अभिक्रिया-बिन्दु 11.2.4 देखें।

(c) डफ अभिक्रिया-बिन्दु 11.2.4 देखें।

प्र.16. ऐल्कोहॉल निम्न से अभिक्रिया करके क्या बनाता है?

(i) PCl_5 **(ii) $SOCl_2$**

उत्तर- (i) $R–OH + PCl_5 \longrightarrow RCl + POCl_3 + HCl$

(ii) $R–OH + SOCl_2 \xrightarrow{\text{पिरिडीन}} R–Cl + SO_2 + HCl$

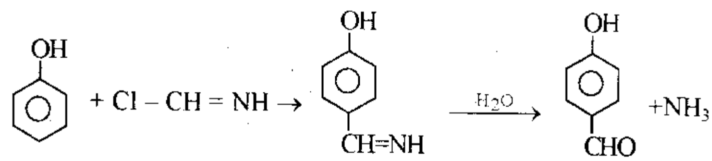
प्र.17. फीनॉल निम्न अभिक्रिया कर क्या बनाता है?

(i) HCN तथा HCl

(ii) NaOH अथवा KOH की उपस्थिति में

उत्तर- (a) $HCN + HCl \rightarrow Cl - CH = NH$

क्लोरोफार्मल्डिमाइड



p-hydroxy benzaldehyde

(b) $C_6H_5OH + NaOH \rightarrow C_6H_5ONa + H_2O$

Sod. phenote

प्र.18. डाइऐथिल ईथर की प्रतिस्थापन अभिक्रियाएँ लिखिए।

उत्तर- बिन्दु 11.3.4 देखें।

11.5 प्रमुख प्रश्न व उत्तर

प्र.1. प्राथमिक ऐल्कोहॉल को किससे प्रदर्शित करते हैं?

उ. $R–CH_2OH$.

प्र.2. द्वितीयक ऐल्कोहॉल को किससे प्रदर्शित करते हैं?

उ. R_2CHOH

प्र.3. तृतीयक ऐल्कोहॉल को किससे प्रदर्शित करते हैं?

उ. $R_3C–OH$

प्र.4. डाइहाइड्रिक ऐल्कोहॉल का एक उदाहरण दीजिये।

उ. Glycol $HO-CH_2–CH_2–OH$

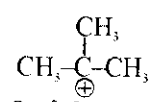
प्र.5. ट्राइहाइड्रिक ऐल्कोहॉल का एक उदाहरण दीजिये।

उ. Glycerol $HO–CH_2–CH(OH) – CH_2OH$

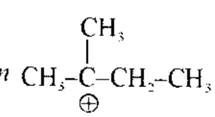
प्र.6. पॉलीहाइड्रिक ऐल्कोहॉल का एक उदाहरण दीजिये

उ. Sorbitol $HOCH_2(CHOH)_4 – CH_2OH$

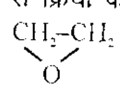
प्र.7. Isobutylalcohol के निर्जलीकरण से कौनसा मध्यवर्ती कार्बधनायन प्राप्त होगा?

उ. *tert-butylcarbocation* 

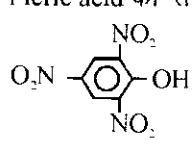
प्र.8. Neo-pentylalcohol के निर्जलीकरण से कौनसा मध्यवर्ती कार्बधनायन प्राप्त होगा?

उ. *tert-pentyl carbocation* 

प्र.9. CH_3MgBr से $CH_3–CH_2–CH_2–OH$ बनाने के लिये किस यौगिक से क्रिया करानी होगी।

उ.  *Ethylene oxide*

प्र.10. Picric acid की संरचना बनाइये।

उ. 

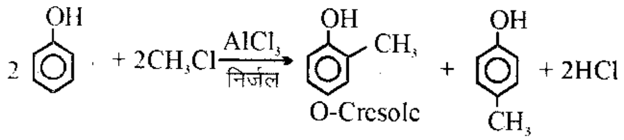
प्र.11. Anisole को प्राप्त करने की रसायनिक समीकरण दीजिये।

उ. $\underset{\text{Phenol}}{C_6H_5ONa} + \underset{\text{Methyliodide}}{I-CH_3} \longrightarrow \underset{\text{Anisole}}{C_6H_5OCH_3} + NaI$

प्र.12. Phenetole को प्राप्त करने की रसायनिक समीकरण दीजिये।

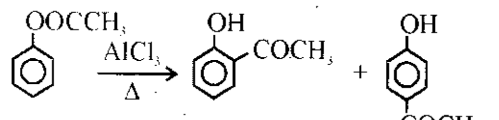
उ. $\underset{\text{Phenol}}{C_6H_5ONa} + \underset{\text{Ethyliodide}}{I\ C_2H_5} \longrightarrow \underset{\text{Phenetole}}{C_6H_5OC_2H_5} + Na$

प्र.13. Cresol को प्राप्त करने की रसायनिक समीकरण दीजिये।

उ. 

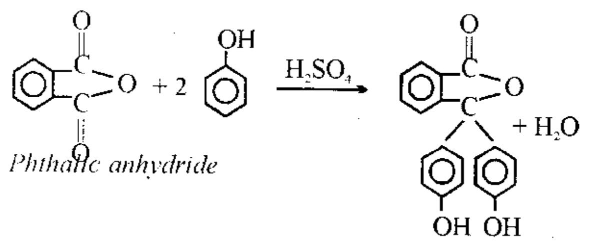
O-Cresole, p-Cresole

प्र.14. o & p. Hydroxy acetophenone को प्राप्त करने की रसायनिक समीकरण दीजिये।

उ. 

Phenyl acetate, *o-Hydroxy Acetophenone*, *p-Hydroxy acetophenone*

प्र.15. Phenolphthalein को प्राप्त करने की रसायनिक समीकरण दीजिये।

उ. 

Phthalic anhydride, *Phenolphthalein*

प्र.16. ईथरेट का उदाहरण दीजिए।

उ. $(C_2H_5)_2O \rightarrow BF_3$ *Boron triflouride etherate*

प्र.17. ईथर से प्राप्त Peroxide की संरचना दीजिए।

उ. $CH_3-CH_2-O-CH(CH_3)-O-O-H$

प्र.18. Neopentyl alcohol के निर्जलीकरण से कौनसी ऐल्कीन प्राप्त होगी?

उ. $CH_3-C(CH_3)=CH-CH_3$ *2-Methylbut-2-ene*

प्र.19. Lucas अभिकर्मक, विभिन्न प्रकार के ऐल्कोहॉल से कैसे क्रिया करता है?

उ. तृतीयक ऐल्कोहॉल तुरन्त क्रिया करता है।
द्वितीयक ऐल्कोहॉल पांच मिनिट में क्रिया करता है।
प्राथमिक ऐल्कोहॉल आधे घंटे में क्रिया करता है।

प्र.20. Victer Mayer विधि में कौनसा ऐल्कोहॉल लाल रंग देता है?

उ. प्राथमिक ऐल्कोहॉल (नाइट्रोलिक अम्ल का सोडियम लवण बनने के कारन)

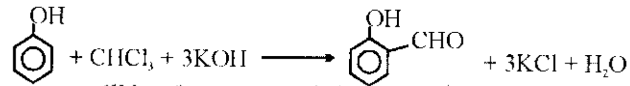
प्र.21. Victer Mayer विधि में कौनसा ऐल्कोहॉल नीला रंग देता है?

उ. द्वितीयक ऐल्कोहॉल (pseudonitrol बनने के कारण)

प्र.22. Iodoforn परीक्षण कौनसे यौगिक देते हैं?

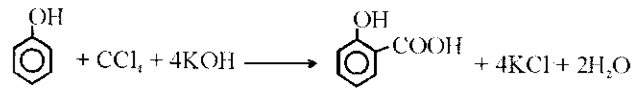
उ. (i) प्राथमिक ऐल्कोहॉल–केवल CH_3-CH_2OH
(ii) द्वितीयक ऐल्कोहॉल–सभी Alkan-2-ol
(iii) ऐल्डिहाइडस–केवल CH_3CHO
(iv) Ketones—Alkan-2-one

प्र.23. Salicylaldehyde को प्राप्त करने की रासायनिक समीकरण दीजिए।

उ. 

Chloroform, *Salicylaldehyde*

प्र.24. Salicylic acid को प्राप्त करने की रासायनिक समीकरण दीजिए।

उ. 

Carbontetrachloride, *Salicylicacid*

प्र.25. स्टॉर्च को माल्टोस में बदलने के लिये कौनसा एन्जाइम का प्रयोग करेंगे?

उ. Diastase (डायस्टेस)

प्र.26. फार्मल्डिहइड से Butan-1-ol प्राप्त करने के लिए कौनसा ग्रिन्यार अभिकर्मक का प्रयोग करेंगे।

उ. CH_3–CH_2–CH_2MgBr

प्र.27. Sucrose को प्रतिपशर्करा में बदलने के लिये कौनसा एन्जाइम प्रयोग में लेंगे।

उ. Invertase

प्र.28. Yeast कोशिका में कौन–कौनसे एन्जाइम होते हैं?

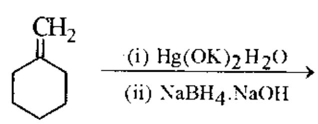
उ. Invertase, Maltase एवं Zymase

प्र.29. Jones अभिकर्मक क्या है?

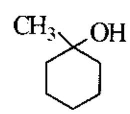
उ. ऐसीटोन के जलीय विलयन में उपस्थित CrO_3

प्र.30. निम्न अभिक्रियाओं को पूर्ण कीजिये–

(i) CH_3–$CH_2-C\equiv CH \xrightarrow[Hq^{2+}]{H_2O\ H^+}$

(ii) 

उ. (i) $CH_3\ CH_2COCH_3$ Butan-2-one

(ii)  Methyl cyclohexanol

प्र.31. निम्न में कौनसा यौगिक अधिक प्रबल अम्ल है।

(a) Phenol एवं Cyclohexanol
 उ. Phenol

(b) Phenol एवं Nitrophenol
 उ. Nitrophenol

(c) p-Nitrophenol एवं p-chlorophenol
 उ. p-Nitrophenol

(d) 2, 4, 6- Trinitrophenol & 2.4 - Dinitrophenol
 उ. 2, 4, 6- Trinitrophenol

(e) p-Cyanophenol एवं Phenol
 उ. p-Cyanophenol

(f) $(CH_3)_2$ CHOH एवं $(CF_3)_2$ CHOH
 उ. $(CF_3)_2$ CHOH

(g) Phenol एवं Benzylalcohol
 उ. Phenol

प्र.32. निम्न यौगिकों को अम्लता के बढ़ते क्रम में व्यवस्थित कीजिये।

Ethanol, o-Nitrophenol, phenol

उ. Ethanol < phenol < o-nitrophenol

प्र.33. PDC का पूर्ण नाम एवं संरचना दीजिये।

उ. Pyridinium dichromate
$[C_5H_5NH]_2\, Cr_2O_7^{2-}$

प्र.34. PCC का पूर्ण नाम एवं संरचना दीजिये।

उ. Pyridinium chlorochromate
$CrO_3C_5H_5N.\ HCl$

प्र.35. Propan-1-ol एवं Propan-2-ol को कैसे विभेद करेंगे।

उ. Propan-2-ol आयडोफार्म परीक्षण देता है जबकि Propan-1-ol आयडोफार्म परीक्षण नहीं देते हैं।

प्र.36. जब Phenol को Friedal craft में क्रिया कराते हैं तो प्रमुख यौगिक क्या बनता है?

उ. o & p-crerol प्राप्त होता है।

प्र.37. जब Phenol को Reimer Tiemann में क्रिया कराते हैं तो प्रमुख यौगिक क्या बनता है?

उ. Salicylic acid या Salicyladehyde प्राप्त होता है।

प्र.38. निम्न को क्वथनांक के बढ़ते क्रम में व्यवस्थित कीजिए।

(i) CH_3OH, C_3H_7OH, C_4H_9OH, C_2H_5OH, $C_5H_{11}OH$
(ii) Propan-1-ol, Propan-2-ol, Butan-1-ol, Butan-2-ol
(iii) Butanol-1, 2-Methylpropan-1-ol
(iv) Pentan-1-ol, 2-Methylbutan-1-ol, 3-Methylbutan-1-ol & 2, 2-dimethylpropan-1-ol

उ. (i) $CH_3OH < C_2H_5OH < C_3H_7OH < C_4H_9OH < C_5H_{11}OH$
(ii) Butan-1-ol > Butan-2-ol > Propan-1-ol > Propan-2-ol
(iii) Butan-1-ol > 2-Methylpropan-1-ol
(iv) $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-\underset{OH}{CH_2} > CH_3-\underset{CH_3}{CH}-CH_2-\underset{OH}{CH_2} >$

$$CH_3-CH_2-\underset{CH_3}{CH}-CH_2-OH > CH_3-\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{C}}-CH_2-OH$$

प्र.39. समान अणुसूत्र वाले विभिन्न ऐल्कोहॉल के क्वथनांक का क्रम लिखिए।

उ. Prim alcohol > sec. alcohol > tert.alcohol

प्र.40. निम्न ऐल्कोहॉल को अम्लीय प्रबलता के बढ़ते क्रम में व्यवस्थित कीजिये।

(i) CH_3OH, C_4H_9OH, C_3H_7OH, $C_5H_{11}OH$, C_2H_5OH
(ii) Primalcohol, tert-alcohol, sec.alcohol (अणुभार समान)

उ. (i) $C_5H_{11}OH < C_4H_9OH < C_3H_7OH < C_2H_5OH < CH_3OH$
(ii) tert alcohol < sec. alcohol < Prime alcohol

प्र.41. निम्न को जल में विलेयता के बढ़ते क्रम में व्यवस्थित करें।

(i) CH_3OH, C_3H_7OH, C_4H_9OH, C_2H_5OH, $C_5H_{11}OH$
(ii) Propan-1-ol, Propan-2-ol, Butan-1-ol) Butan-2-ol
(iii) Butan-1-ol & 2-methylpropan-1-ol
(iv) Pentan-1-ol, 2-Methylbutan-1-ol, 3-methylbutan-1-ol & 2,2-dimethylpropan-1-ol

उ. (i) $C_5H_{11}OH < C_4H_9.OH < C_3H_7OH < C_2H_5OH < CH_3OH$
(ii) Butan-1-ol < Butan-2-ol < Propan-1-ol < Propan-2-ol
(iii) Butan-1-ol < 2-Methyl propan-1-ol
(iv) Pentan-1-ol < 3-Methylbutan-1-ol < 2-Methylbutan-1-ol < 2, 2-dimethylpropan-1-ol

प्र.42. समान अणुसूत्र वाले विभिन्न ऐल्कोहॉल की जल में विलेयता का क्रम दीजिए।

उ. tert.alcohol > sec alcohol > Prim alcohol\

प्र.43. ऐल्कोहॉल सामान्यतः जल में विलेय होते हैं। क्यों?

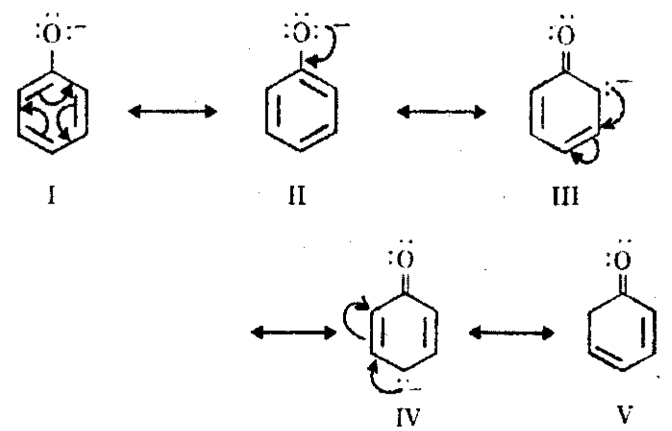
उ. ऐल्कोहॉल में हाइड्रोजन आबन्ध उपस्थित होने के कारण, ये जल के साथ H-आबन्धन बना लेते हैं अतः ऐल्कोहॉल जल में विलेय होते हैं।

प्र.44. ऐल्कोहॉल के अणुभार बढ़ने पर इनकी जल में विलेयता घटती है। क्यों?

उ. अणुभार बढने पर ऐल्कोहॉल में उपस्थित अध्रुवीय भाग [R] का आकार बढ़ता है, जिससे जल के अणुओं को प्रतिकर्षित करने की प्रवृत्ति बढ़ती है। अतः जल में विलेयता घटती है।

प्र.45. फीनॉल ऐल्कोहॉल की तुलना में अधिक अम्लीय है। क्यों?

उ. फीनॉल ऐल्कोहॉलों से अधिक अम्लीय होता है, क्योंकि फीनॉल द्वारा प्रोटॉन त्यागने के पश्चात् शेष फीनॉक्साइड आयन अनुनाद द्वारा स्थायित्व प्राप्त करता है, जबकि एथॉक्साइड आयन नहीं।



प्र.46. एक अज्ञात संरचना का ऐल्कोहॉल धनात्मक ल्यूकास परीक्षण 5 मिनट में देता हैं जब ऐल्कोहॉल को गर्म सान्द्र H_2SO_4 से अभिकृत कराते हैं तो C_4H_8 सूत्र की ऐल्कीन प्राप्त होती है। यह ऐल्कीन ओजोनीकरण से एकल उत्पाद C_2H_4O प्राप्त होता है। ऐल्कोहॉल की संरचना क्या है?

उ. अज्ञात ऐल्कोहॉल द्वितीयक ऐल्कोहॉल है क्योंकि यह ल्यूकास अभिकर्मक के साथ 5 मिनट में परीक्षण देता है। अतः ऐल्कोहॉल ब्यूटेन–2-ol होगा क्योंकि इसकी गर्म सान्द्र H_2SO_4 के साथ क्रिया कराने पर C_4H_8, alkene बनाता है।

$$CH_3-\underset{OH}{CH}-CH_2-CH_3 \xrightarrow[\Delta a]{H_2SO_4} \underset{But-2-ene}{CH_3-CH=CH-CH_3} + H_2O$$

प्राप्त Alkene [But-2-ene] ओजोनी अपघटन पर सिर्फ CH_3CHO [*acetaldehyde*] देता है।

$$CH_3–CH=CH–CH_3 \xrightarrow{O_3/H_2O} 2CH_3CHO + H_2O_2$$

प्र.47. एक यौगिक (A) थायोनिल क्लोराइड से क्रिया करके यौगिक (B) देता है। (B) मैग्नीशियम के साथ क्रिया करके ग्रीगनार्ड अभिकर्मक देता है जो ऐसीटोन के साथ क्रिया करके जल-अपघटन के पश्चात् 2-मेथिल-2-ब्यूटेनॉल देता है। (A) तथा (B) यौगिक क्या हैं?

उ. उपरोक्त प्रश्न को हल करने से पहले संक्षिप्त में लिखते हैं।

$$A \xrightarrow{SOCl_2} B \xrightarrow{Mg} \text{ग्रिन्यार्ड अभिकर्मक}$$

$$\downarrow CH_3COCH_3$$

$$\textit{2-Methylbutan-2-ol} \xleftarrow{H_2O} \text{योगात्मक यौगिक}$$

अन्त में प्राप्त ऐल्कोहॉल में कुल 5C स्थित है। यह ऐसीटोन व ग्रिन्यार्ड अभिकर्मक से बनता है अतः ग्रिन्यार्ड अभिकर्मक CH_3-CH_2-MgCl है। इसके आधार पर हम कह सकते हैं कि यौगिक A-CH_3-CH_2OH है।

$$\underset{(A)}{CH_3CH_2OH} \xrightarrow{SOCl_2} \underset{(B)}{CH_3CH_2Cl} \xrightarrow{Mg} \underset{\text{ग्रिन्यार्ड अभिकर्मक}}{CH_3CH_2MgCl}$$

$$\xrightarrow[H^+/H_2O]{(CH_3)_2C=O} CH_3CH_2-\overset{OH}{\underset{CH_3}{C}}-CH_3$$

2-मेथिल2-ब्यूटेनॉल

प्र.48. एक कार्बनिक यौगिक सोडियम के साथ क्रिया करके हाइड्रोजन देता है। यह आयडोफॉर्म परीक्षण भी देता है तथा ऑक्सीकरण पर अणुसूत्र C_2H_4O का ऐल्डिहाइड देता है। यौगिक का नाम बताइये एवं सभी रासायनिक अभिक्रियायें भी दीजिए।

उ. कार्बनिक यौगिक CH_3-CH_2OH है क्योंकि

- यह सोडियम के साथ H_2 गैस देता है।

$$2C_2H_5OH\text{-}2Na \longrightarrow 2C_2H_5ONa + H_2$$

- यह आयडोफार्म परीक्षण देता है।

$$C_2H_5OH + 4I_2 + 6NaOH \longrightarrow CHI_3\downarrow + HCOONa + 5NaI + 5H_2O$$ देता है।

- यह ऑक्सीकरण से CH_3–CHO (Acetaldehyde) देता है।

$$CH_3-CH_2OH + (O) \longrightarrow CH_3CHO + H_2O$$

प्र.49. एक कार्बनिक यौगिक (A) जिसका अणुसूत्र CH_4O है फॉस्फोरस तथा आयोडीन के साथ क्रिया करके यौगिक (B) देता है। यौगिक (B) KCN के साथ पुनः अभिकृत कराने पर अपचयन द्वारा यौगिक (C) देता है। यौगिक (C) नाइट्रस अम्ल के साथ क्रिया करके अन्य यौगिक (D) देता है। यौगिक (D) आयडोफॉर्म परीक्षण देता है। (B), (C) तथा (D) यौगिकों की पहचान कीजिए तथा सभी अभिक्रियाएँ समझाइये।

उ. उपरोक्त प्रश्न को हम पहले संक्षिप्त में लिखते हैं।

$$\underset{[CH_4O]}{A} \xrightarrow{P+I_2} B \xrightarrow[4H]{KCN} C \xrightarrow{HNO_2} D \longrightarrow \text{आयोडोफार्म}$$

परीक्षण देता है।

–यौगिक A—CH_3OH है इसके बाद सभी यौगिक आसानी से प्राप्त किये जा सकते हैं।

$$\underset{[A]}{CH_3OH} \xrightarrow{P+I_2} \underset{[B]}{CH_3I} \xrightarrow{KCN} CH_3-CN \xrightarrow[(4H)]{\text{अपचयन}}$$

$$\underset{[C]}{CH_3-CH_2NH_2} \xrightarrow{HNO_2} \underset{[D]}{CH_3-CH_2OH}\downarrow \xrightarrow{I_2/NaOH} \underset{\text{आयडोफार्म का पीला अवक्षेप}}{CHI_3}$$

प्र.50. एक कार्बनिक यौगिक (A), C_3H_8O धनात्मक आयडोफॉर्म परीक्षण देता है। गर्म सान्द्र H_2SO_4 की उपस्थिति में यह यौगिक (B) देता है जो HBr से क्रिया करके (C) देता है। (C) को ईथर में घोलकर सोडियम के साथ क्रिया कराने पर (D) प्राप्त होता है। (A) से (D) की पहचान कीजिए।

उ. यौगिक A-Propan-2-ol है क्योंकि यह धनात्मक आयडोफार्म परीक्षण देता है।

$$CH_3-\underset{OH}{CH}-CH_3 + 4I_2 + 6NaOH \longrightarrow CHI_3 + CH_3COONa + 3NaI + 5H_2O$$

$$\underset{(A)}{CH_3-\underset{OH}{CH}-CH_3} \xrightarrow[H_2SO_4]{\text{सान्द्र}} \underset{(B)}{CH_3-CH=CH_2} \xrightarrow{HBr} CH_3-\underset{Br}{CH}-CH_3$$

$$\xrightarrow{Na/Ether} \underset{(D)}{CH_3-\underset{CH_3}{CH}-\underset{CH_3}{CH}-CH_3}$$