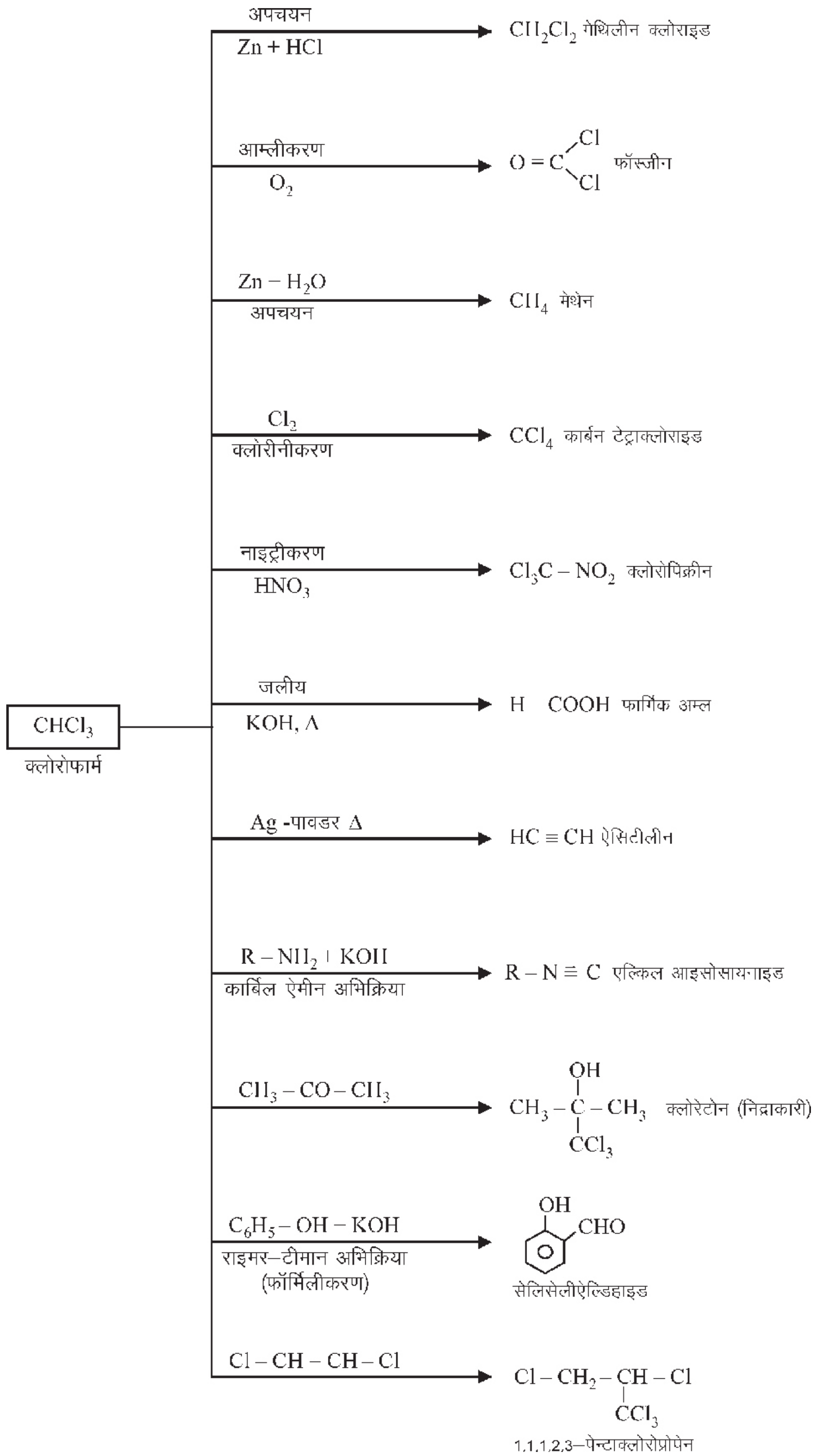
9. ऐल्किल हैलाइडों के मुख्य रासायनिक गुण निम्न है–

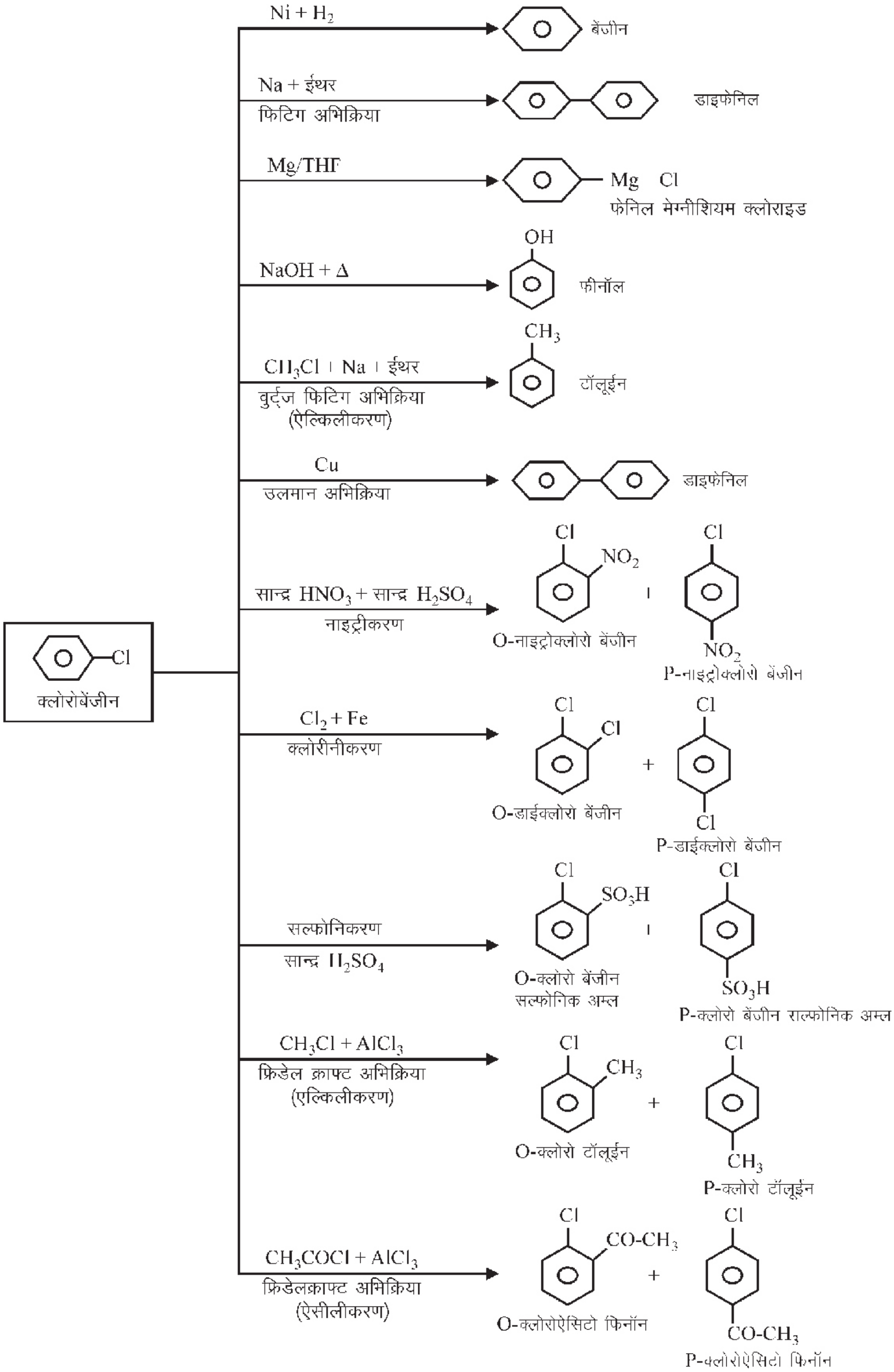
R – X (ऐल्किलहैलाइड)

अभिकर्मक	उत्पाद
जलीय KOH/AgOH/Ag_2O	R OH ऐल्कोहॉल
Na + शुष्क ईथर	R – R ऐल्केन
Mg + शुष्क ईथर	R – Mg – X ग्रीन्यार अभिकर्मक
Zn + ईथर	R – Zn – R डाई एल्किल जिंक
NaOR (सोडियम ऐल्कोक्साइड)	R – O – R ईथर
KNO_2	R O N = O ऐल्किल नाइट्राइट
$AgNO_2$	$R-N(=O)\rightarrow O$ नाइट्रो ऐल्केन
KCN	R – C ≡ N ऐल्किल सायनाइड
AgCN	R – N ≐ C ऐल्किल आइसोसायनाइड
KSH	R SH ऐल्केन थायोल
K_2S	R – S – R थायोईथर
NH_3 (अमोनिया)	R – NH_2 प्राथमिक ऐमीन
R – NH_2 (1°)	R NH R द्वितीयक ऐमीन
R – NH – R (2°)	R – N(R) – R तृतीयक ऐमीन
R_3N (3°)	$R_4\overset{\oplus}{N}\overset{\ominus}{X}$ चतुष्क अमोनियम लवण
CH_3 COOAg	CH_3 COOR ऐस्टर
H_2 – Ni अपचयन	RH ऐल्केन
Zn + HCl (अपचयन)	RH ऐल्केन
Zn/Cu – C_2H_5OH अपचयन	RH ऐल्केन
ऐल्कोहॉली KOH	Alkene (ऐल्कीन)
C_6H_6 + $AlCl_3$ फ्रिडेल क्राफ्ट अभिक्रिया	R–C_6H_5 ऐल्किल बेंजीन
Li + शुष्क ईथर	R – Li ऐल्किल लिथियम (कार्बधात्विक यौगिक)

10. क्लोरोफार्म के मुख्य रासायनिक गुण निम्न है–



11. हैलो बेंजीन के प्रमुख रासायनिक गुणों को क्लोरो बेंजीन के उदाहरण से निम्न प्रकार समझा सकते है–



अभ्यासार्थ प्रश्न

बहुचयनात्मक प्रश्न–

1. निम्न में से कौन–सा यौगिक हैलोफार्म अभिक्रिया देगा–
   (अ) मेथेनॉल (ब) ऐथेनॉल
   (स) 1–प्रोपेनॉल (द) 1–ब्युटेनॉल
2. फिन्केलस्टीन अभिक्रिया में होता है–
   (अ) विहाइड्रोहेलोजनीकरण
   (ब) हाइड्रोजनीकरण
   (स) हैलोजन विनियम
   (द) ऑक्सीकरण
3. हैलोऐरीन का उदाहरण है–
   (अ) CH_3Cl (ब) $C_6H_5CH_2Cl$
   (स) $C_6H_6Cl_6$ (द) C_6H_5Cl
4. कौनसा यौगिक $AgNO_3$ के साथ पीला अवक्षेप देगा –
   (अ) CHI_3 (ब) CH_3I
   (स) $CHCl_3$ (द) $CH_3–CH_2I$
5. कार्बिल ऐमीन अभिक्रिया में मध्यवर्ती बनता है–
   (अ) $CN^{(-)}$ (ब)
   (स) $:CCl_2$ (द) $Cl^{(-)}$
6. S_N2 अभिक्रिया में बनता है–
   (अ) संक्रमण अवस्था (ब) कार्बोनियम आयन
   (स) कार्बेनायन (द) मुक्त मूलक
7. निम्न में से किस यौगिक का द्विध्रुव आघूर्ण शून्य होता है–
   (अ) CH_3Cl (ब) $CHCl_3$
   (स) CCl_4 (द) CHI_3

अतिलघूत्तरात्मक प्रश्न–

8. डी.डी.टी. एवं बी.एच.सी. का पूरा नाम लिखिये।
9. किसी एक तृतीयक ऐल्किल हैलाइड का नाम एवं सूत्र लिखिये।
10. हैलोफार्म अभिक्रिया देने वाले एक ऐल्कोहॉल एवं एक कीटोन का नाम एवं सूत्र लिखिये।
11. मेथिल क्लोराइड से मेथेनॉल बनाने के लिए किस अभिकर्मक का प्रयोग करते है।
12. $CH_3-\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{C}H}-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}H}-CH_3$ का IUPAC नाम लिखिये।
13. किन्हीं तीन नाभिक स्नेही एवं एक इलेक्ट्रॉन स्नेही का उदाहरण दीजिए।
14. अग्निशामक के रूप में किस यौगिक का उपयोग करते है।
15. डी.डी.टी. एवं बी.एच.सी. का सूत्र लिखिये।
16. प्रोपेन के सम्भावित डाइक्लोरो व्युत्पन्नों को लिखिये।
17. हुन्सडीकर अभिक्रिया लिखिये।
18. क्लोरोपिकिन एवं क्लोरेटोन के सूत्र व उपयोग लिखिये।
19. शुद्ध क्लोरोफार्म प्राप्त करने केलिए कौनसा श्रेष्ठ अभिकर्मक है।
20. क्लोरोफार्म को वायु में खुला छोड़ने पर कौनसी गैस बनती है।
21. मेथिल क्लोराइड एवं मेथिल आयोडाइड में कौन अधिक क्रियाशील है।
22. C_5H_{12} की संरचना लिखिये जो केवल एक मोनोक्लोरो व्युत्पन्न बनाता है।
23. DDT का क्या उपयोग है।
24. 2° ऐल्किल हैलाइड के दो उदाहरण लिखिये।
25. निम्न को S_N1 क्रिया की क्रियाशीलता के क्रम में जमाइये।

$$CH_3Br,\ CH_3-\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{C}H}-CH_3,\ \ CH_3-\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}}}X-Br$$

लघु उत्तरात्मक प्रश्न

26. C_2H_5Cl की अपेक्षा C_6H_5Cl नाभिस्नेही अभिक्रियाओं के प्रति कम क्रियाशील होता है समझाइये।
27. ऐथिल ब्रोमाइड से ग्रिन्यार अभिकर्मक कैसे बनाते है।
28. बी.एच.सी. के निर्माण की रासायनिक समीकरण लिखिये।
29. क्लोरो बेंजीन से निम्न कैसे प्राप्त करेंगे–
   (अ) फीनोल
   (ब) डाई फेनिल
   (स) टॉलूईन
30. β-विलोपन को समझाइये।
31. हॉफमान कार्बिल ऐमीन अभिक्रिया की क्रियाविधि लिखिये।
32. क्लोरोफार्म से निम्न कैसे प्राप्त करोगे–
   (अ) ऐसीटीलिन
   (ब) CCl_4
   (स) सेलिसेलिक ऐल्डिहाइड

33. कार्बन टेट्रा क्लोराइड के चार उपयोग लिखिये।

34. निम्न को ऐनिलिन से कैसे प्राप्त करेंगे–

(अ) क्लोरोबेंजीन

(ब) ब्रोमोबेंजीन

(स) आयोडोबेंजीन

35. निम्न के सूत्र लिखिये।

(अ) फ्रिऑन–11

(ब) फ्रिऑन–12

(स) फ्रिऑन–111

36. क्या होता है जब–

(अ) ऐथिल ब्रोमाइड सिल्वर सायनाइड से किया करता है।

(ब) आयोडोफार्म को सिल्वर पॉवडर के साथ गरम करते है।

37. बेंजील क्लोराइड क्लोरो बेंजीन से अधिक क्रियाशील है क्यों?

निबन्धात्मक प्रश्न–

38. निम्न को समझाइये।

(अ) हैलोजन व्युत्पन्नों का वर्गीकरण

(ब) हैलोजन व्युत्पन्नों में C-X बन्ध की प्रकृति

(स) हैलोएरीन में हैलोजन परमाणु की दिशीय प्रवृत्ति।

39. निम्न से कैसे प्राप्त करेंगे–

(अ) ऐल्कोहॉल से ऐल्किल हैलाइड

(ब) हैलोजन विनिमय से ऐल्किल हैलाइड

(स) ऐसिटोन से क्लोरोफार्म

(द) कार्बन टेट्राक्लोराइड से सेलिसेलिक अम्ल

40. निम्न पर टिप्पणी लिखे–

(अ) हैलोफार्म अभिक्रिया

(ब) कार्बिल ऐमीन अभिक्रिया

(स) डारजन अभिक्रिया

(द) सेंडमेयर अभिक्रिया

41. S_N1 एवं S_N2 क्रियाविधि को समझाइये।

42. निम्न पर टिप्पणी लिखिये।

(i) फ्रिऑन

(ii) डी.डी.टी.

(iii) बी.एच.सी.

43. क्लोरो बेंजीन की इलेक्ट्रॉन स्नेही एवं नाभिक स्नेही अभिक्रियाओं को समझाइये।

44. ऐल्किल हैलाइड से निम्न कैसे प्राप्त करोगे।

(i) ऐल्किल आइसो सायनाइड

(ii) ऐल्किल सायनाइड

(iii) नाइट्रो ऐल्केन

(iv) ऐल्किल नाइट्राइट

(v) आइसो प्रोपिल बेंजीन

(vi) टेट्रामेथिल अमोनियम क्लोराइड

बहुचयनात्मक प्रश्नों के उत्तर

1.	(ब)	2.	(स)	3.	(द)	4.	(अ)
5.	(स)	6.	(अ)	7.	(स)		

11

ऑक्सीजन युक्त क्रियात्मक समूह (भाग–1)
Organic Compounds with Functional Group Containing Oxygen (Part-1)

11.1 एल्कोहॉल (Alcohol)

एल्केनो के हाइड्रॉक्सी व्युत्पन्नों को ऐल्कोहॉल कहते हैं। ऐल्केन अणु से एक या एक से अधिक हाइड्रोजन परमाणुओं को हाइड्रॉक्सी समूहों (-OH) द्वारा प्रतिस्थापित करके इन्हे बनाया जाता है।

$$\underset{\text{ऐल्केन}}{R-H} \xrightarrow[+OH]{-H} \underset{\text{ऐल्कोहॉल}}{ROH}$$

ऐसे ऐल्केहॅाल जिनमें हाइड्राक्सिल समूहों की संख्या 1, 2, 3 या अधिक होती है, उन्हें क्रमश मोनो, डाइ, ट्राइ व पॉलिहाइड्रीक ऐल्केहॅाल कहते है। एक कार्बन परमाणु (C) पर एक -OH समूह ही प्रतिस्थापित होना चाहिए। एक ही कार्बन पर दो या अधिक हाइड्रॉक्सी समूह उपस्थित होने पर यौगिक अस्थाई होता है। **उदाहरण–**

(i) मोनोहाइड्रिक ऐल्कोहॉल

$$\underset{\text{(मेथिल ऐल्कोहॉल)}}{CH_3OH} \quad , \quad \underset{\text{(ऐथिल ऐल्कोहॉल)}}{CH_3CH_2OH}$$

(ii) डाइहाइड्रिक ऐल्कोहॉल

$$\begin{array}{ccc} CH_2 & - & CH_2 \\ | & & | \\ OH & & OH \end{array} \text{ (एथिलीन ग्लाइकॉल)}$$

(iii) ट्राइहाइड्रिक ऐल्कोहॉल

$$\begin{array}{ccccc} CH_2 & - & CH & - & CH_2 \\ | & & | & & | \\ OH & & OH & & OH \end{array} \text{ (ग्लिसरॉल)}$$

हम इस अध्याय में मोनोहाइड्रिक ऐल्कोहॉल का ही अध्ययन करेंगे। मोनोहाइड्रिक ऐल्कोहॉल का सामान्य सूत्र $C_nH_{2n+1}OH$ होता है। इसे R-OH भी लिखते हैं जहाँ R कोई ऐल्किल समूह होता है।

मोनो हाइड्रिक ऐल्कोहॉल तीन प्रकार के होते है। प्राथमिक (1°) ऐल्कोहॉल, द्वितीयक (2°) ऐल्कोहॉल, तृतीयक (3°) ऐल्कोहॉल। यदि किसी मोनो हाइड्रिक ऐल्कोहॉल में -OH समूह प्राथमिक या 1° कार्बन से जुड़ा होता है उसे प्राथमिक (1°) ऐल्कोहॉल कहते है। **उदाहरण–**

$$\underset{\text{एथिल ऐल्कोहॉल}}{CH_3-CH_2-OH} \qquad \underset{\text{प्रोपिल ऐल्कोहॉल}}{CH_3-CH_2-CH_2-OH}$$

यदि किसी मोनो हाइड्रिक ऐल्कोहॉल में -OH समूह द्वितीयक या 2° कार्बन से जुड़ा होता है तो उसे द्वितीयक (2°) ऐल्कोहॉल कहते हैं। **उदाहरण–**

$$\underset{\text{आइसो प्रोपिल ऐल्कोहॉल}}{\begin{array}{ccccc} CH_3 & - & CH & - & CH_3 \\ & & | & & \\ & & OH & & \end{array}} \qquad \underset{\text{2–ब्युटेनॉल}}{\begin{array}{ccccccc} CH_3 & - & CH & - & CH_2 & - & CH_3 \\ & & | & & & & \\ & & OH & & & & \end{array}}$$

यदि किसी मोनो हाइड्रिक ऐल्कोहॉल में -OH समूह तृतीयक या 3° कार्बन से जुड़ा होता है तो उसे तृतीयक (3°) ऐल्कोहॉल कहते है। **उदाहरण–**

$$\underset{\text{तृतीयक ब्युटिल ऐल्कोहॉल}}{\begin{array}{ccccc} & & CH_3 & & \\ & & | & & \\ CH_3 & - & C & - & OH \\ & & | & & \\ & & CH_3 & & \end{array}}$$

उपर्युक्त उदाहरणों से स्पष्ट है कि प्राथमिक ऐल्कोहॉल में $-CH_2OH$ समूह, द्वितीयक ऐल्कोहॉल में $\rangle CH-OH$ समूह तथा तृतीयक ऐल्कोहॉल में $-\overset{|}{\underset{|}{C}}-OH$ समूह, लाक्षणिक समूह होते है।

11.1.1 नाम पद्धति (Nomenclature)

नामकरण की दो पद्धतियों की चर्चा हम करेंगे।

(i) रूढ़ पद्धति : नामकरण की रूढ़ पद्धति के अनुसार मोनो हाइड्रिक ऐल्कोहॉल को ऐल्किल ऐल्कोहॉल कहा जाता है। मोनो हाइड्रिक ऐल्कोहॉल का सामान्य सूत्र R-OH होता है। इस प्रकार -OH समूह एक ऐल्किल समूह से

जुड़ा होता है। इस ऐल्किल समूह का नाम लिखकर पीछे ऐल्कोहॉल जोड़ दिया जाता है। उदाहरण

(a) CH_3–OH मेथिल ऐल्कोहॉल

(b) CH_3–CH_2–OH एथिल ऐल्कोहॉल

(c) $CH_3-\underset{|}{\underset{OH}{CH}}-CH_3$ आइसो प्रोपिल ऐल्कोहॉल

(ii) IUPAC पद्धति : नामकरण की इस पद्धति में ऐल्कोहॉल को ऐल्केनॉल कहा जाता है। –OH समूह युक्त सबसे लम्बी कार्बन श्रृंखला को मूल श्रृंखला चुना जाता है। इस श्रृंखला का नामांकन उस सिरे से किया जाता है, जिससे –OH समूह युक्त कार्बन को न्यूनतम अंक मिले। मूल कार्बन श्रृंखला पर मुख्य क्रियात्मक समूह –OH के अतिरिक्त अन्य प्रतिस्थायी उपस्थित होने पर उन्हें उनके नामांक के साथ वर्णाक्षर क्रम पूर्व लग्न के रूप में लिखा जाता है। मूल कार्बन श्रृंखला में उपस्थित कार्बन परमाणुओं की संख्या के संगत ऐल्केन के नाम से –e हटाकर अनुलग्न ऑल (– ol) जोड़ दिया जाता है।

किसी कार्बनिक यौगिक में एक से अधिक –OH समूह उपस्थित होने पर अनुलग्न 'ऑल' से पहले गुणात्मक पूर्व लग्न डाई, ट्राई, टेट्रा आदि लगाया जाता है। –OH समूहों की स्थिति को स्थिति सूचक द्वारा इंगित करते है। जैसे– HO – CH_2– CH_2 – OH का IUPAC नाम है एथेन -1, 2-डाईऑल।

कुछ ऐल्कोहॉल के सामान्य व IUPAC नाम सारणी में नीचे दिये गये है।

यौगिक	सामान्य नाम	IUPAC नाम
CH_3-O-H	मेथिल ऐल्कोहॉल	मेथेनॉल
CH_3-CH_2-OH	ऐथिल एल्कोहॉल	ऐथेनॉल
$CH_3-CH_2-CH_2-OH$	n-प्रोपिल ऐल्कोहॉल	प्रोपेन–1–ऑल
$CH_3-\underset{\mid}{\underset{OH}{CH}}-CH_3$	आइसोप्रोपिल ऐल्कोहॉल	प्रोपेन–2–ऑल
$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-OH$	n–ब्युटिल ऐल्कोहॅल	ब्युटेन–1–ऑल
$CH_3-\underset{\mid}{\underset{OH}{CH}}-CH_2-CH_3$	द्वितीयक ब्युटिल ऐल्कोहॉल	ब्युटेन–2–ऑल
$CH_3-\underset{\mid}{\underset{CH_3}{CH}}-CH_2-OH$	आइसोब्युटिल ऐल्कोहॉल	2–मेथिल प्रोपेन–1–ऑल
$CH_3-\overset{CH_3}{\overset{\mid}{\underset{\mid}{\underset{CH_3}{C}}}}-OH$	तृतीयक ब्युटिल ऐल्कोहॉल	2–मेथिल प्रोपेन–2–ऑल
$\underset{\mid}{\underset{OH}{CH_2}}-\underset{\mid}{\underset{OH}{CH}}-\underset{\mid}{\underset{OH}{CH_2}}$	ग्लिसरॉल	प्रोपेन–1, 2, 3–ट्राई ऑल

11.1.2 ऐल्कोहॉल के विरचन की विधियाँ (Synthesis methods of alcohol)

ऐल्कोहॉलों को निम्नलिखित विधियों द्वारा बनाया जा सकता है।

(1) ऐल्कीन से :

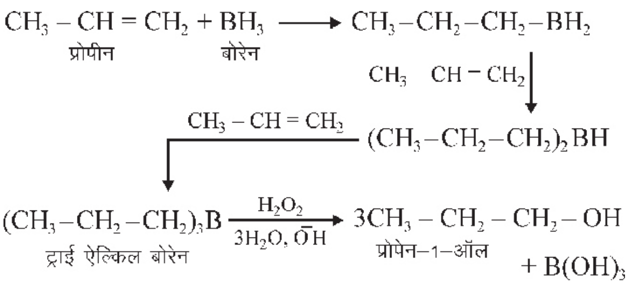
(i) ऐल्कीन का अम्ल उत्प्रेरित जल योजना (Hydration): तनु अम्ल उत्प्रेरक (H_2SO_4, H_3PO_4) की उपस्थिति में ऐल्कीन जल से अभिक्रिया करके ऐल्कोहॉल बनाती है। असममित ऐल्कीनों में योग मार्कोनिकाफ नियम के

अनुसार होता है। ऐल्कीन श्रेणी का प्रथम सदस्य दो कार्बन वाला होता है, अतः मेथेनॉल इस विधि द्वारा नहीं बनाया जा सकता है।

$$\underset{\text{एथीन}}{H_2C=CH_2} + H_2O \xrightarrow{H_2SO_4} \underset{\text{ऐथेनॉल}}{\underset{|}{\overset{}{CH_2}}(H)-\underset{|}{CH_2}(OH)}$$

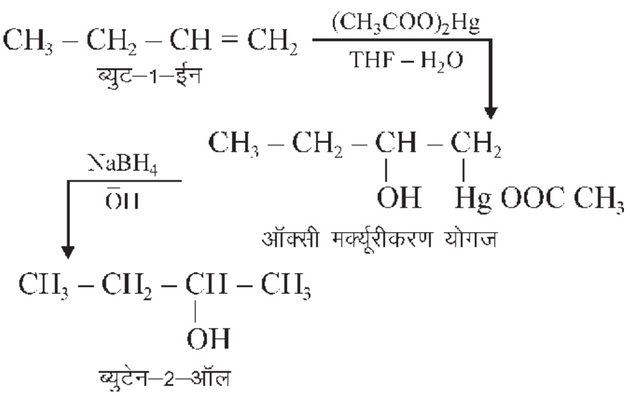
$$R-CH=CH_2 + H_2O \xrightarrow{H_2SO_4} R-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_2$$

(ii) ऐल्कीन के हाइड्रोबोरोनन– ऑक्सीकरण द्वारा : ऐल्कीन डाई बोरेन से अभिक्रिया करके ट्राईऐल्किल बोरेन बनाता है। ट्राईऐल्किल बोरेन का जलीय सोडियम हाइड्रॉक्इसाड की उपस्थिति में हाइड्रोजन परॉक्साइड द्वारा ऑक्सीकरण होकर ऐल्केनॉल प्राप्त होता है। संपूर्ण अभिक्रिया में ऐल्कीन पर जल के अणु का योग प्रति मारकोनिकॉफ नियमानुसार होता है।

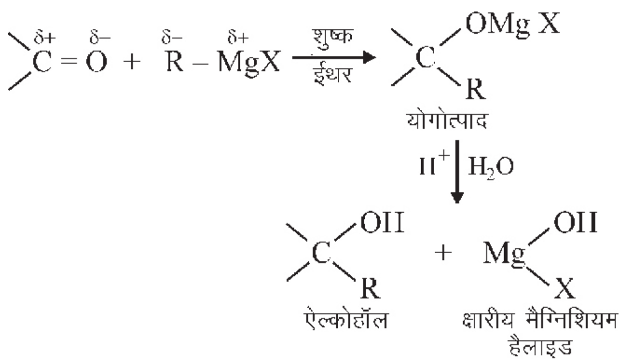


ऐल्कीन के द्विआबन्ध पर बोरेन का योग इस प्रकार होता है कि बोरॉन परमाणु उस SP^2 संकरित कार्बन परमाणु पर जुड़ता है जिस पर अधिक हाइड्रोजन परमाणु उपस्थित होते है। इस अभिक्रिया में ऐल्कोहॉल की लब्धि अच्छी प्राप्त होती है।

(iii) ऐल्कीन के ऑक्सी मर्क्यूरिकरण–अपचयन से: ऐल्कीन की अभिक्रिया मर्क्यूरिक ऐसीटेट $(CH_3COO)_2Hg$ से कराने पर योगोत्पाद प्राप्त होता है। जिसका क्षारीय माध्यम में $NaBH_4$ द्वारा अपचयन कराने पर ऐल्कोहॉल बनता है।

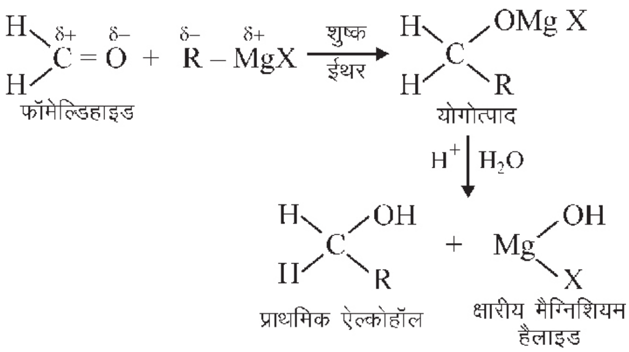


(2) **ग्रीन्यार अभिकर्मक से :** ग्रीन्यार अभिकर्मक से अभिक्रिया करके ऐल्डिहाइड, कीटोन तथा ऐस्टर योगज बनाते है। जिसका तनु HCl या तनु H_2SO_4 द्वारा जल अपघटन होकर ऐल्कोहॉल बनते है।

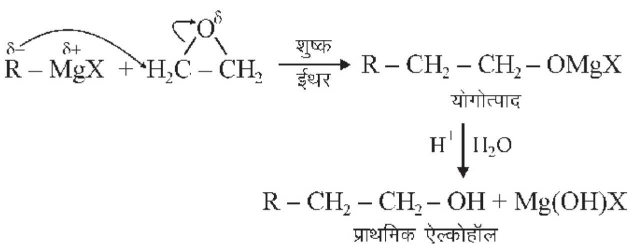


(I) प्राथमिक ऐल्कोहॉल का विरचन :

(i) फॉर्मेल्डिहाइड के साथ क्रिया : जब ग्रीन्यार अभिकर्मक की अभिक्रिया फॉर्मेल्डिहाइड से करायी जाती है, तो प्राथमिक ऐल्कोहॉल बनते है।

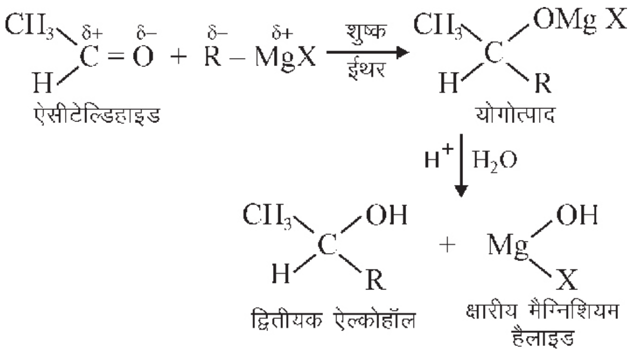


(ii) एथिलीन ऑक्साइड या ऑक्सीरेन से क्रिया : ग्रीन्यार अभिकर्मक की क्रिया ऑक्सीरेन से कराने पर योगोत्पाद प्राप्त होता है जिसका अम्लीय जल अपचयन कराने पर प्राथमिक ऐल्कोहॉल बनते है।

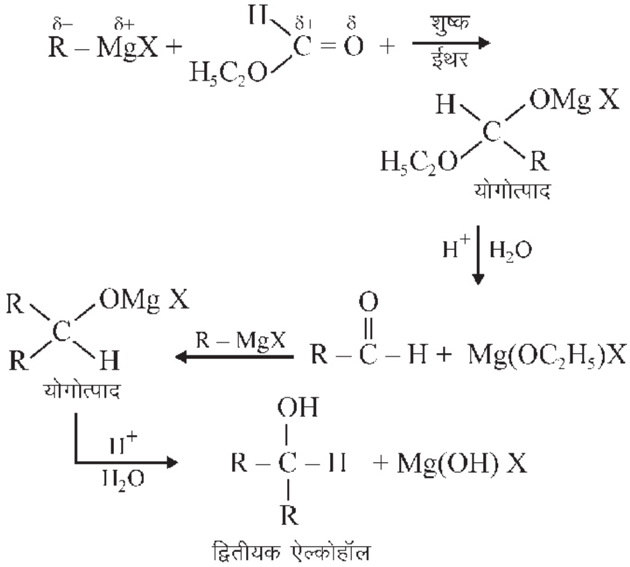


(II) द्वितीयक ऐल्कोहॉल का विरचन :

(i) फॉर्मेल्डिहाइड के अतिरिक्त अन्य ऐल्डिहाइड से क्रिया : ग्रीन्यार अभिकर्मक की क्रिया फॉर्मेल्डिहाइड के अतिरिक्त अन्य ऐल्डिहाइड से कराने पर द्वितीयक ऐल्कोहॉल बनते है।

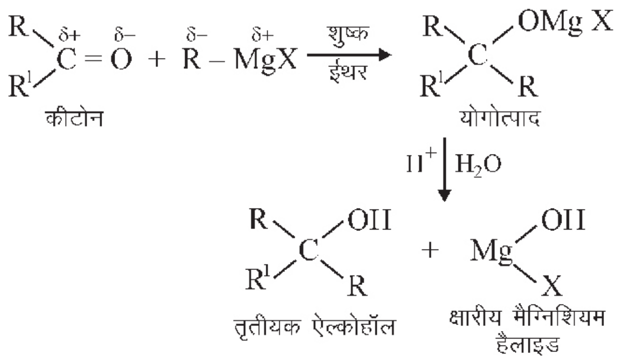


(ii) द्वितीयक ऐल्कोहॉल का निर्माण ग्रीन्यार अभिकर्मक की अभिक्रिया फॉर्मिक अम्ल के ऐस्टर से कराने पर भी होता है। इस अभिक्रिया में एक मोल ऐस्टर से दो मोल ग्रीन्यार अभिकर्मक के क्रिया करते है।

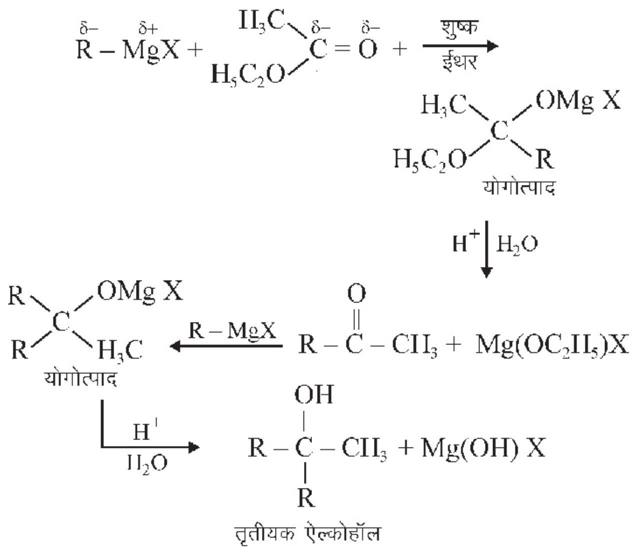


(III) तृतीयक ऐल्कोहॉल का विरचन :

(i) कीटोन ग्रीन्यार अभिकर्मक से क्रिया कर तृतीयक ऐल्कोहॉल बनाते है।



(ii) फॉर्मिक अम्ल के अतिरिक्त अन्य अम्ल के ऐस्टर से क्रिया: ग्रीन्यार अभिकर्मक की अभिक्रिया फॉर्मिक अम्ल के अतिरिक्त अन्य अम्ल के ऐस्टर से कराने पर योगोत्पाद प्राप्त होता है जिसका अम्लीय जल अपघटन होकर तृतीयकक ऐल्कोहॉल बनते है। संपूर्ण अभिक्रिया में ग्रीन्यार अभिकर्मक के दो मोल काम आते है।



(3) ऐल्डिहाइड तथा कीटोन के अपचयन से :

ऐल्डिहाइड के अपचयन से प्राथमिक ऐल्कोहॉल बनते है तथा कीटोन अपचयित होकर द्वितीयक ऐल्कोहॉल देते है। अपचायक के रूप में निम्न रसायनों का उपयोग किया जाता है।

(i) निष्क्रिय विलायकों में pt या pd की उपस्थिति में उत्प्रेरकी हाइड्रोजनीकरण।

(ii) सोडियम अमलगम (Na-Hg) तथा जल

(iii) लिथियम एलुमिनियम हाइड्राइड ($LiAlH_4$) या सोडियम बोरो हाइड्राइड ($NaBH_4$)

(iv) एथेनॉल में Na से बूबो प्लांक अपचयन (Bouvealt blanc reduction)

$$\underset{\text{ऐल्डिहाइड}}{R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H} + 2H \longrightarrow \underset{\text{प्राथमिक ऐल्कोहॉल}}{R-CH_2-OH}$$

$$\underset{\text{कीटोन}}{R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R^1} + 2H \longrightarrow \underset{\text{द्वितीयक ऐल्कोहॉल}}{R-\overset{OH}{\overset{|}{C}H}-R^1}$$

(4) कार्बोक्सिलिक अम्ल तथा एस्टर के अपचयन से :

$LiAlH_4$ द्वारा अपचयित होकर कार्बोक्सिलिक अम्ल प्राथमिक ऐल्कोहॉल बनाते है।

$$R-COOH \xrightarrow{LiAlH_4} R-CH_2-OH+H_2O$$

ऐस्टर के उत्प्रेरकी हाइड्रोजनीकरण से भी प्राथमिक ऐल्कोहॉल का निर्माण होता है।

$$R-COOR^1+4H \xrightarrow{\text{उत्प्रेरक}} R-CH_2-OH+R^1-OH$$

(5) हैलोऐल्केन से : हैलोऐल्केन की जलीय क्षार जैसे $NaOH/KOH$ या नम Ag_2O से अभिक्रिया कराने पर ऐल्केनॉल प्राप्त होता है। हैलोऐल्केन की अभिक्रियाशीलता का क्रम होता है $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$ यानि तृतीयक ऐल्किल हैलाइड सर्वाधिक सक्रिय होते है।

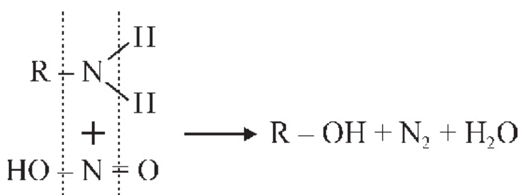
$$\underset{\text{ऐथिल आयोडाइड}}{CH_3-CH_2-I} + \text{जलीय } NaOH \longrightarrow \underset{\text{ऐथेनॉल}}{CH_2-CH_2-OH} + NaI$$

$$CH_3-CH_2-Br+Ag_2O\,(\text{नम}) \longrightarrow C_2H_5-OH+AgBr$$

(6) ऐस्टर के जल अपघटन द्वारा : तनु खनिज अम्ल की उपस्थिति में ऐस्टर के जल अपघटन द्वारा कार्बोक्सिलिक अम्ल व ऐल्कोहॉल बनता है।

$$R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O-R^1+H_2O \xrightarrow{H^+} R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OH+R^1-OH$$

(7) ऐलिफैटिक प्राथमिक ऐमीन से : ऐलिफैटिक प्राथमिक ऐमीन की नाइट्रस अम्ल (HNO_2) के साथ अभिक्रिया कराने पर ऐल्केनॉल प्राप्त होता है। मेथिल ऐमीन HNO_2 के साथ मेथेनॉल नहीं देकर मेथॉक्सी मेथेन बनाता है। नाइट्रेस अम्ल (HNO_2) को अभिक्रिया के दौरान $NaNO_2$ व HCl की परस्पर क्रिया द्वारा प्राप्त किया जाता है।



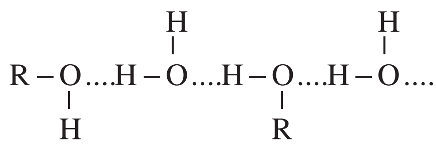
11.1.3 भौतिक गुणधर्म (Physical Properties)

(i) एल्कोहॉल उदासीन अणु है।

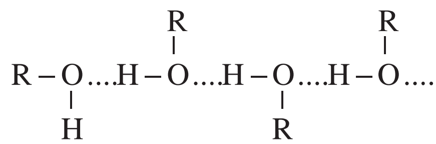
(ii) कार्बन संख्या C_1-C_{11} तक के ऐल्कोहॉल तीखी गंध वाले वाष्पशील द्रव होते है। C_{12} व आगे के सदस्य मोम जैसे होते है।

(iii) ऐल्कोहॉल का प्रभाव स्वापक प्रकृति का होता है। ऐथेनॉल केन्द्रीय नाड़ी तंत्र को शिथिल करता है तथा बेहोशी उत्पन्न करता है। मेथेनॉल के थोड़ी–सी मात्रा में सेवन से अंधापन आ जाता है। शापित ऐल्कोहल (तृतीयक) का प्रयोग सम्मोहक तथा शामक के रूप में किया जाता है क्योंकि इनका स्वापक प्रभाव अधिक होता है।

(iv) विलेयता : निम्न ऐल्कोहॉल जल में विलेय है। ये जल के अणुओं के साथ हाइड्रोजन आबन्ध बनाने के कारण उसमें विलेय हो जाते है। जैसे–जैसे ऐल्कोहॉल में ऐल्किल भाग का आकार बढ़ता है, जल में विलेयता कम होती जाती है। समावयवी ऐल्कोहॉल में शाखाएं बढ़ने के साथ विलेयता बढ़ती है। जैसे–जैसे शाखाएं बढ़ती है अध्रुवीय हाइड्रोकार्बन भाग का पृष्ठीय क्षेत्रफल कम हो जाता है तथा जल में विलेयता बढ़ जाती है।



(v) क्वथनांक : ऐल्कोहॉल का क्वथनांक समान आणविक द्रव्यमान वाले हाइड्रो कार्बन, ईथर और हैलो ऐल्केनों से अधिक होते है। ऐल्कोहॉल में जैसे–जैसे कार्बन परमाणुओं की संख्या में वृद्धि होती है वाण्डरवाल बलों में वृद्धि होती है और क्वथनांक बढ़ता है। शाखा बढ़ने पर ऐल्कोहॉल अणु का पृष्ठीय क्षेत्रफल कम हो जाता है परिणामत: वाण्डरवाल बलों के परिणामों में कमी आती है और क्वथनांक कम हो जाते है। ऐल्कोहॉल अणुओं (निम्नतर) के बीच अन्तर आणविक हाइड्रोजन आबन्ध भी पाया जाता है जो इसके क्वथनांक को बढ़ाता है। जैसे–जैसे ऐल्कोहॉल में कार्बन श्रृंखला बढ़ती है H-आबन्ध कम हो जाता है।



11.1.4 रासायनिक गुणधर्म (Chemical Properties)

ऐल्कोहॉल द्वारा दर्शायी जाने वाली रासायनिक अभिक्रियाओं को चार भागों में बांट सकते है– $R\text{-}CH_2\text{-}O\text{-}H$

(A) $-O \,\vdots\, H$ आबन्ध के विदलन के कारण

(B) $C \,\vdots\, O$ आबन्ध के विदलन के कारण

(C) ऐल्किल समूह तथा हाइड्रॉक्सी समूह की सम्मिलित अभिक्रियाएं

(D) हाइड्रॉक्सी समूह के ऑक्सीजन परमाणु पर उपस्थित इलैक्टॉन युग्म के कारण

(A) हाइड्रॉक्सी समूह के $-O \,\vdots\, H$ आबन्ध के विदलन के कारण :

ऐल्कोहॉल में O-H आबन्ध के विदलन का सुगमता का क्रम निम्न होता है –

प्राथमिक ऐल्कोहॉल > द्वितीयक ऐल्कोहॉल > तृतीयक ऐल्कोहॉल

(i) सक्रिय धातुओं से क्रिया : अम्लीय प्रकृति :

ऐल्कोहॉल प्रबल विद्युत धनी धातुओं जैसे Na, K, Mg, Al, Zn आदि के साथ अभिक्रिया करके धातु ऐल्कोक्साइड बनाते है तथा हाइड्रोजन गैस निकलती है।

$$2R-OH + 2Na \longrightarrow 2R-ONa + H_2\uparrow$$

$$\underset{\text{मेथेनॉल}}{2CH_3-OH} + 2Na \longrightarrow \underset{\text{सोडियम मेथॉक्साइड}}{2CH_3-ONaC} + H_2\uparrow$$

यह अभिक्रिया ऐल्कोहॉल की अम्लीय प्रकृति को इंगित करती है। ऐल्कोहॉल का अम्लीय गुण विद्युतऋणी ऑक्सीजन परमाणु के कारण है जो O-H आबन्ध के इलेक्ट्रॉनों को अपनी ओर आकर्षित करता है। परिणामस्वरूप O-H आबन्ध दुर्बल हो जाता है और आसानी से टूट कर प्रोटॉन देता है। ऐल्कोहॉल की अम्लीयता ($Ka = 1\times10^{-16} - 10^{-18}$) जल ($Kw = 1 \times 10^{-14}$) से भी कम होती है।

ऐल्कोहॉल में O – H समूह ऐल्किल समूह से जुड़ा होता है। ऐल्किल समूह का +I प्रभाव होता है। यह C – O आबन्ध के इलेक्ट्रॉनों को ऑक्सीजन परमाणु की ओर धकेलता है। इस प्रकार ऑक्सीजन के चारों ओर इलेक्ट्रॉन घनत्व में वृद्धि होती है और O – H आबन्ध की ध्रुवणता कम जाती है। ऑक्सीजन परमाणु O – H आबन्ध के इलैक्ट्रॉनों को अधिक प्रबलता से अपनी ओर आकर्षित नहीं कर पाता है और प्रोटोन का निष्कासन कठिन हो जाता है। संक्षेप में हम कह सकते हैं कि ऐल्किल समूह के +H प्रभाव के कारण ऐल्कोहॉल जल से भी दुर्बल अम्ल है।

प्राथमिक, द्वितीयक तथा तृतीयक ऐल्कोहॉलों की अम्लीयता की तुलना :

प्राथमिक ऐल्कोहॉल में वह कार्बन जिससे -OH समूह जुड़ा होता है पर केवल एक ऐल्कि समूह लगता होता है (R–OH)। द्वितीयक ऐल्कोहॉल में दो ऐल्किल समूह जुड़े होते हैं। $\underset{R^1}{\overset{R}{}}\!>C<\!\underset{H}{\overset{OH}{}}$ तथा तृतीयक ऐल्कोहॉल में तीन ऐल्किल समूह जुड़े होते है $\underset{R^1}{\overset{R}{}}\!>C<\!\underset{R^2}{\overset{OH}{}}$ । एल्किल समूह का इलेक्ट्रॉन दाता प्रभाव होता है।

यह प्रभाव तृतीयक ऐल्कोहॉल में सर्वाधिक है। इसमें O–H आबन्ध सबसे कम ध्रुवीय होता है तथा प्रोटॉन का निकलना मुश्किल हो जाता है। अतः समावयवी ऐल्कोहॉलों में अम्लीयता का क्रम निम्न होता है।

प्राथमिक ऐल्कोहॉल > द्वितीयक ऐल्कोहॉल > तृतीयक ऐल्कोहॉल

$$\underset{\text{प्राथमिक}}{R \rightarrow \underset{H}{\overset{H}{|}}{-C-}OH} > \underset{\text{द्वितीयक}}{R \rightarrow \underset{H}{\overset{R^1\downarrow}{|}}{-C-}OH} > \underset{\text{तृतीयक}}{R \rightarrow \underset{R^2\uparrow}{\overset{R^1\downarrow}{}}{-C-}OH}$$

(ii) धातु हाइड्राइड के साथ अभिक्रिया : ऐल्कोहॉल धातु हाइड्राइड से क्रिया कर धातु ऐल्कोक्साइड बनाते है तथा H_2 गैस देते है।

$$R-OH + NaH \longrightarrow R-ONa + H_2$$

(iii) कार्बोक्सिलिक अम्लों के साथ अभिक्रिया ऐस्टरीकरण: ऐल्कोहॉल सांद्र सल्फ्यूरिक अम्ल या शुष्क HCl गैस की उपस्थिति में कार्बोक्सिलिक अम्ल से क्रिया कर ऐस्टर बनाते है।

$$\underset{\text{अम्ल}}{R-\overset{O}{\overset{||}{C}}-\boxed{O-H+H}} \underset{\text{ऐल्कोहॉल}}{-OR^1} \xrightleftharpoons{\text{सान्द्र } H_2SO_4} \underset{\text{ऐस्टर}}{RCO-OR^1} + H_2O$$

$$\underset{\text{ऐसीटिक अम्ल}}{CH_3-\underset{O}{\underset{||}{C}}-\boxed{O-H+H}}\underset{\text{ऐथेनॉल}}{-O-C_2H_5} \xrightleftharpoons{\text{सान्द्र } H_2SO_4} \underset{\text{ऐथिल ऐसीटेट}}{CH_3-\underset{O}{\underset{||}{C}}-O-CH_2-CH_3} + H_2O$$

यह अभिक्रिया एस्टरीकरण कहलाती है। यह एक उत्क्रमणीय अभिक्रिया है और धीमी गति से होती है।

जैसे–जैसे कार्बोक्सिलिक अम्ल तथा ऐल्कोहॉल में ऐल्किल समूह का आकार बढ़ता है एस्टरीकरण अभिक्रिया की दर कम होती जाती है। अतः ऐल्कोहॉल तथा कार्बोक्सिलिक अम्ल में अभिक्रियाशीलता का क्रम निम्न होगा :

$$CH_3OH > CH_3CH_2OH > (CH_3)_2\ CHOH) > (CH_3)_3\ COH$$

$$HCOOH > CH_3COOH > (CH_3)_2\ CHCOOH > (CH_3)_3\ C\text{-}COOH$$

(iv) ऐसिलीकरण : जब ऐल्कोहॉल कि अभिक्रिया ऐसिड क्लोराइड या ऐनहाइड्राइड के साथ करवायी जाती है, -OH समूह का H- परमाणु एसिल समूह (R CO-) द्वारा प्रतिस्थापित हो जाता है तथा एस्टर बनते हैं। यह अभिक्रिया ऐसिलीकरण कहलाती है।

$$\underset{\text{एसिड क्लोराइड}}{R-CO-}\ \boxed{Cl+H}\underset{\text{एल्कोहॉल}}{-O-R^1} \longrightarrow \underset{\text{एस्टर}}{R\,CO-O-R^1} + HCl$$

यदि ऐसिड क्लोराइड तथा ऐन हाइड्राइड जो काम में लिये जाएं वे एसिटिल क्लोराइड (CH_3COCl) तथा ऐसीटिक एनहाइड्राइड ($(CH_3CO)_2O$) हो तो यही अभिक्रिया ऐसिटिली–करण कहलाती है क्योंकि इसमें ऐसीटिल समूह (CH_3CO-) जुड़ता है।

$$R-O\boxed{H+Cl}-\underset{\text{ऐसीटिल क्लोराइड}}{\overset{}{C}(=O)-CH_3} \xrightarrow{\text{पिरीडीन}} \underset{\text{ऐस्टर}}{R-O-C(=O)-CH_3} + HCl$$

$$R-O\boxed{H+CH_3-C(=O)-O}-C(=O)-CH_3 \xrightarrow[\Delta]{\text{पिरीडीन}} \underset{\text{ऐस्टर}}{RO-C(=O)-CH_3} + CH_3\,C(=O)-OH$$

(ऐसीटिक एनहाइड्राइड)

ऐल्कोहॉल का ऐसीटिलीकरण क्षार जैसे–पिरीडीन, डाई मेथिल ऐनिलीन की उपस्थिति में कराया जाता है। क्षार अभिक्रिया में बनने वाले क्षार से क्रिया कर उसे हटा देता है और अभिक्रिया अग्र दिशा में चलती रहती है।

(v) ग्रीन्यार अभिकर्मक के साथ क्रिया : ऐल्कोहॉल में सक्रिय हाइड्रोजन परमाणु उपस्थित होता है। यह ग्रीन्यार अभिकर्मक से क्रिया करके ऐल्केन बनाता है।

$$\underset{\text{ऐल्कोहॉल}}{R-O-}\boxed{H+R^1}\underset{\text{ग्रीन्यार अभिकर्मक}}{-MgX} \longrightarrow \underset{\text{ऐस्टर}}{R^1-H} + Mg\begin{matrix}X\\OR\end{matrix}$$

(B) ऐल्केनॉल के C ⁞ O आबन्ध के विदलन के कारण अभिक्रियाएं : ऐल्केनॉल ऐसी अनेक अभिक्रियाएं दर्शाते है जिनमें C ⁞ O आबन्ध टूटता है। इन अभिक्रियाओं में विभिन्न ऐल्कोहॉल की क्रियाशीलता का क्रम निम्न रहता है :

तृतीयक ऐल्कोहॉल > द्वितीयक ऐल्कोहॉल > प्राथमिक ऐल्कोहॉल

(i) हेलोजन अम्लों के साथ अभिक्रिया : ऐल्कोहॉल हैलोजन अम्लों के साथ क्रिया करके हैलो ऐल्केन तथा जल बनाते है। हैलोजन अम्लों की क्रियाशीलता का क्रम HI > HBr > HCl होता है।

$$R\boxed{-O-H+H-}X \longrightarrow R-X+H_2O$$

$$C_2H_5OH \xrightarrow{HCl/\text{शुष्क } ZnCl_2} C_2H_5Cl + H_2O$$

$$C_2H_5OH \xrightarrow{HBr(48\%)} C_2H_5Br + H_2O$$

$$C_2H_5OH \xrightarrow{HI\ (85\%)} C_2H_5I - H_2O$$

(ii) फॉस्फोरस ट्राई हैलाइड के साथ अभिक्रिया : ऐल्कोहॉल फॉस्फोरस ट्राई हैलाइड (PCl_3, PBr_2, PI_3) के साथ अभिक्रिया करके हैलोजन हैलोऐल्केन बनाते है। फॉस्फोरस ट्राई हैलाइड को फॉस्फोरस तथा हैलोजन की अभिक्रिया से प्राप्त किया जाता है।

$$2P + 3X_2 \longrightarrow 2PX_3$$

$$3R\text{-}OH + PX_3 \longrightarrow 3R\text{-}X + H_3PO_3$$

$$\underset{\text{मेथेनॉल}}{3CH_3OH} + PBr_3 \xrightarrow[(P+Br_2)]{} \underset{\text{ब्रोमो मेथेन}}{3\,CH_3Br} + \underset{\text{फॉस्फोरस एसिड}}{H_3PO_3}$$

(iii) फॉस्फोरस पेन्टा क्लोराइड के साथ अभिक्रिया : ऐल्कोहॉल फॉस्फोरस पेन्टा क्लोराइड (PCl_5) के साथ अभिक्रिया करके क्लोरो ऐल्केन बनाता है।

$$R-O-H+PCl_5 \longrightarrow \underset{\text{क्लोरोऐल्केन}}{R-Cl} + \underset{\text{फॉस्फोरस ऑक्सीक्लोराइड}}{POCl_3} + HCl$$

(iv) थायोनिल क्लोराइड के साथ अभिक्रिया : ऐल्कोहॉल थायोनिलक्लोराइड ($SOCl_2$) के साथ अभिक्रिया करके क्लोरो ऐल्केन बनाते है। यह अभिक्रिया पिरीडीन की उपस्थिति में करवायी जाती है। यह क्लोरो ऐल्केन बनाने की उत्तम विधि है। अभिक्रिया में बने अन्य उप उत्पाद SO_2 तथा HCl गैसीय होने के कारण आसानी से पृथक् हो जाते हैं।

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

(v) अमोनिया के साथ अभिक्रिया : ऐल्कोहॉल शुष्क $ZnCl_2$ की उपस्थिति में 573 K ताप पर अमोनिया से अभिक्रिया करके ऐल्केनैमीन बनाते है।

$$R-O-H+H-NH_2 \xrightarrow[573K]{\text{शुष्क } ZnCl_2} R-NH_2+H_2O$$

(vi) अपचयन : लाल फॉस्फोरस तथा HI की उपस्थिति में ऐल्केनॉल अपचयित होकर ऐल्केन बनाते है।

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

(C) ऐल्किल तथा हाइड्राक्सी समूह की सम्मिलित अभिक्रियाएं :

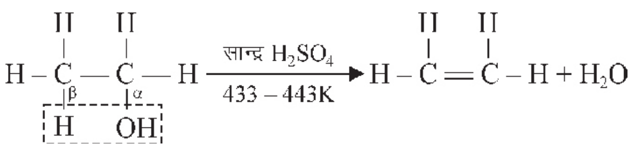
(i) सांद्र H_2SO_4 के साथ अभिक्रिया (निर्जलीकरण अभिक्रिया): जब ऐल्कोहॉल को सान्द्र H_2SO_4 के साथ गर्म किया जाता है तो भिन्न–भिन्न तापमानों पर भिन्न–भिन्न उत्पाद प्राप्त होते है। 413 K तापमान पर, ऐल्कोहॉल के आधिक्य में ईथर का निर्माण होता है।

$$2CH_3CH_2OH \xrightarrow[413K]{\text{सान्द्र } H_2SO_4}$$

$$CH_3-CH_2-O-CH_2-CH_3+H_2O$$

डाई ऐथिल ईथर

सांद्र H_2SO_4 की अधिकता में 433-443 K के बीच ऐल्कोहॉल के एक अणु से जल के अणु का निष्कासन होकर ऐल्कीन बनती है। यह अभिक्रिया ऐल्कोहॉल की निर्जलीकरण अभिक्रिया कहलाती है।



क्रियाविधि :

प्रथम पद : ऑक्सीजन परमाणु पर दो एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म की उपस्थिति के कारण ऐल्कोहॉल दुर्बल क्षार की तरह व्यवहार करता है। इसलिए यह प्रबल खनिज अम्लों जैसे सान्द्र H_2SO_4 से क्रिया करता है और ऑक्सोनियम लवण बनाता है।

$$CH_3-CH_2-\ddot{O}-H+H^+ \rightleftharpoons CH_3-CH_2-\overset{+}{O}H_2$$

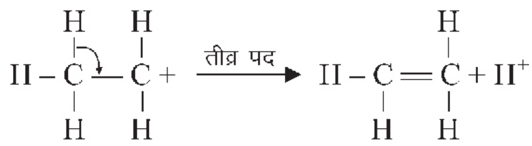
प्रोटोनित ऐल्कोहॉल

द्वितीय पद : प्रोटोनित ऐल्कोहॉल जल के एक अणु का निष्कासन कर कार्बन धनायन बनाता है। यह पद वेग निर्धारित पद है तथा धीमी गति से सम्पन्न होता है।

$$CH_3-CH_2-\overset{+}{O}H_2 \underset{}{\overset{\text{धीमा पद}}{\rightleftharpoons}} CH_3-\overset{+}{C}H_2+H_2O$$

कार्बधनायन

तृतीय पद : अंतिम पद में कार्बधनायन शीघ्रता से प्रोटोन खोकर ऐल्कीन में बदल जाता है।



ऐथीन

निर्जलीकरण अभिक्रिया के प्रति प्राथमिक, द्वितीयक तथा तृतीयक ऐल्कोहॉलों की अभिक्रियाशीलता का क्रम निम्न होता है :

तृतीयक ऐल्कोहॉल > द्वितीयक ऐल्कोहॉल > प्राथमिक ऐल्कोहॉल

चूंकि इस अभिक्रिया में मध्यवर्ती कार्बन धनायन का निर्माण होता है व तृतीयक कार्बधनायन सर्वाधिक स्थायी होता है अतः तृतीयक ऐल्कोहॉल निर्जलीकरण अभिक्रिया सुगमता से देते है। प्राथमिक, द्वितीयक व तृतीयक कार्बधनायन के स्थायित्व का क्रम निम्न होता है। $3^o > 2^o > 1^o$

यदि निर्जलीकरण अभिक्रिया द्वारा एक से अधिक ऐल्कीन बनने की संभावना है तो वह ऐल्कीन मुख्य उत्पाद के रूप में बनती है जिसमें द्विआबन्धित कार्बन पर सर्वाधिक प्रतिस्थायी हो। **उदाहरण–**

$$CH_3-\underset{OH}{CH}-CH_2-CH_3 \xrightarrow[433-443K]{\text{सान्द्र } H_2SO_4}$$

$$CH_3-CH=CH-CH_3+CH_2=CH-CH_2-CH_3$$

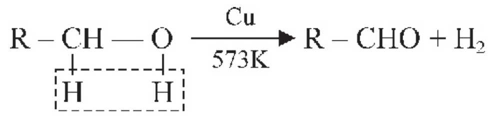
2–ब्यूटीन (मुख्य उत्पाद) 80%   1–ब्यूटीन 20%

यह सेत्जेफ नियम के अनुसार है।

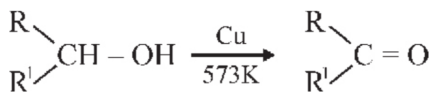
अभिक्रिया में बनने वाला कार्बधनायन आसानी से अधिक स्थायी कार्बधनायन में पुनर्व्यवस्थित हो जाता है अंतिम उत्पाद पुनर्व्यवस्थित कार्बधनायन (rearranged Carbocation) से बनता है।

(ii) विहाइड्रोजनीकरण : ऐल्कोहॉल की वाष्प को 573 K पर तप्त तांबे पर प्रवाहित करने पर विभिन्न उत्पाद प्राप्त है।

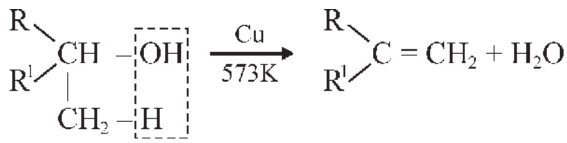
प्राथमिक ऐल्कोहॉल ऐल्केनैल बनाते है।



द्वितीयक ऐल्कोहॉल के विहाइड्रोजनीकरण से ऐल्केनॉन बनते है।



तृतीयक ऐल्कोहॉल की वाष्प को ताम्र चूर्ण पर प्रवाहित करने पर हाइड्रोजनीकरण न होकर निर्जलीकरण होता है और ऐल्कीन बनती है।



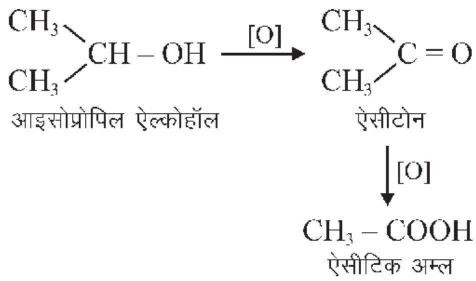
(iii) ऑक्सीकरण : प्राथमिक, द्वितीयक तथा तृतीयक ऐल्कोहॉल के ऑक्सीकरण से भिन्न–भिन्न उत्पाद प्राप्त होते है। ऑक्सीकरण के लिए उदासीन, अम्लीय या क्षारीय $KMnO_4$, अम्लीय $K_2Cr_2O_7$ या तनु HNO_3 का उपयोग किया जाता है।

(a) प्राथमिक ऐल्कोहॉल का ऑक्सीकरण : प्राथमिक ऐल्कोहॉल ऑक्सीकृत होकर ऐल्डिहाइड बनाते हो आगे और ऑक्सीकृत होकर कार्बोक्सिलिक अम्ल में बदल जाता है। अभिक्रिया द्वारा बनने वाले ऐल्डिहाइड तथा ऐल्केनॉइक अम्ल में कार्बन परमाणुओं की संख्या उतनी ही रहती है जितनी मूल ऐल्कोहॉल में होती है।

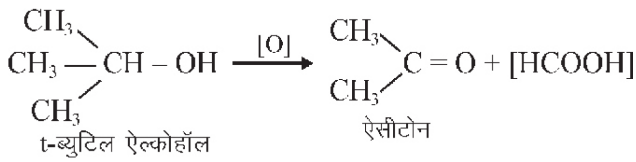
$$R-CH_2-OH \xrightarrow{[O]} R-CHO \xrightarrow{[O]} RCOOH$$

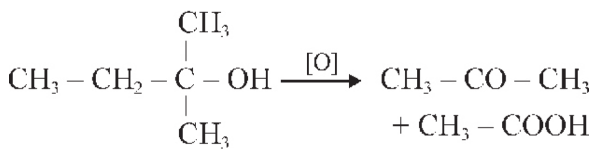
$$\underset{\text{ऐथिल ऐल्कोहॉल}}{CH_3-CH_2-OH} \xrightarrow{[O]} \underset{\text{ऐसीटैल्डिहाइड}}{CH_3-CHO} \xrightarrow{[O]} \underset{\text{ऐसीटिक अम्ल}}{CH_3COOH}$$

(b) द्वितीयक ऐल्कोहॉल का ऑक्सीकरण : द्वितीयक ऐल्कोहॉल ऑक्सीकृत होकर कीटोन बनाते हैं जिनमें C-परमाणु की संख्या उतनी ही होती है जितनी मूल ऐल्कोहॉल में होती है। कीटोन आगे आसानी से ऑक्सीकृत नहीं होते है किन्तु अधिक समय तक ऑक्सीकारक के साथ अभिक्रिया कराने पर कार्बोक्सिलिक अम्ल बनाते हैं जिसमें कार्बन परमाणु की संख्या कम होती है।



(c) तृतीयक ऐल्कोहॉल का ऑक्सीकरण : उदासीन तथा क्षारीय माध्यम में तृतीयक ऐल्कोहॉल सामान्यतया ऑक्सीकरण अभिक्रिया नहीं दर्शाते है और कीटोन व ऐल्केनोइक अम्ल का मिश्रण प्राप्त होता है उत्पाद में कार्बन परमाणु की संख्या मूल ऐल्कोहॉल से कम होती है।



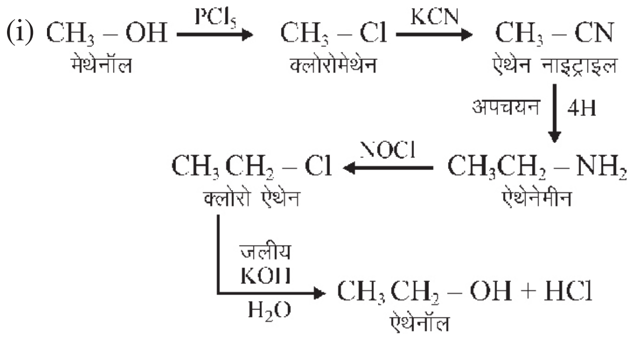


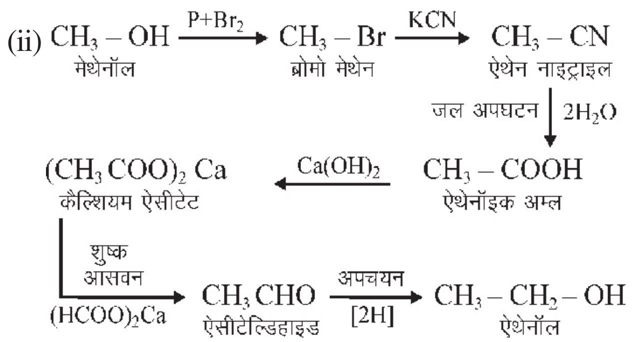
(IV) ऐल्कोहॉल के हाइड्रॉक्सी समूह के ऑक्सीजन पर उपस्थित एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म के कारण अभिक्रिया :

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

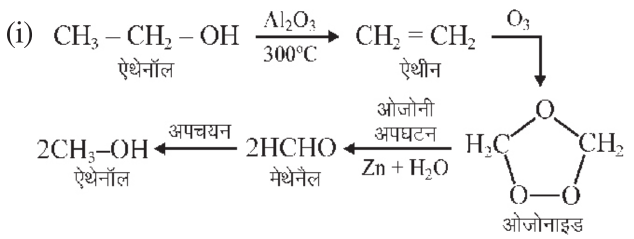
$$\underset{\text{मेथेनॉल}}{CH_3-\ddot{O}H} + HCl \longrightarrow \underset{\text{मेथिल ऑक्सोनियम क्लोराइड}}{\left[H_3C-\underset{\downarrow \atop H}{\ddot{O}}-H\right]^+ Cl^-}$$

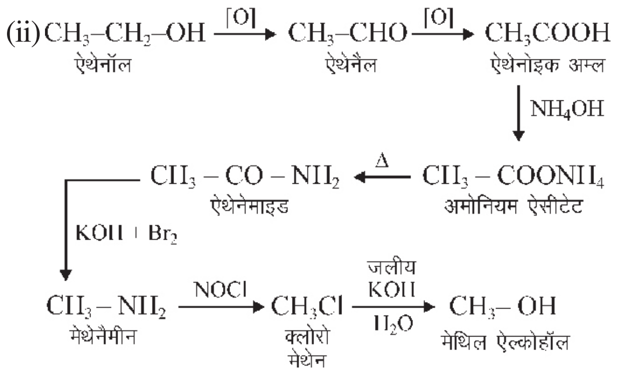
ऐल्कोहॉल में कार्बन श्रृंखला आरोहण :





ऐल्कोहॉल में कार्बन श्रृंखला में अवरोहण :





प्राथमिक, द्वितीयक व तृतीयक ऐल्कोहॉल में विभेद :

प्राथमिक, द्वितीयक तथा तृतीयक ऐल्कोहॉल में विभेद करने के लिए निम्न विधियों का उपयोग किया जाता है।

(1) ल्यूकास परीक्षण : शुष्क $ZnCl_2$ तथा सांद्र HCl का सममोलर मिश्रण ल्यूकास अभिकर्मक कहलाता है। प्राथमिक, द्वितीयक तथा तृतीयक ऐल्कोहॉल ल्यूकॉस अभिकर्मक के साथ भिन्न–भिन्न गति से अभिक्रिया करके संगत क्लोराइड बनाते हैं। अविलेय ऐल्किल क्लोराइड बनने के कारण अभिक्रिया मिश्रण में सफेद आविलता (White turbity) प्राप्त होती है।

(i) तृतीयक ऐल्कोहॉल, ल्यूकास अभिकर्मक के साथ तुरंत अभिक्रिया करते है और आविलता (Turbidity) प्रकट होती है।

$$\underset{\text{तृतीयक ऐल्कोहॉल}}{R_3-OH} \xrightarrow[\text{शुष्क } ZnCl_2]{\text{सांद्र } HCl +} \underset{\text{अविलेय क्लोराइड}}{R_3C-Cl} + H_2O$$

(ii) द्वितीयक ऐल्कोहॉल ल्यूकास अभिकर्मक के साथ तुरंत अभिक्रिया नहीं करते है। आविलता (Turbidity) प्रकट होने में लगभग पांच मिनट लगते है।

$$\underset{\text{द्वितीयक ऐल्कोहॉल}}{R_2-CH-OH} \xrightarrow[\text{शुष्क } ZnCl_2]{\text{सांद्र } HCl +} \underset{\text{अविलेय क्लोराइड}}{R_2CH-Cl} + H_2O$$

(iii) प्राथमिक ऐल्कोहॉल कमरे के तापमान पर कोई अभिक्रिया नहीं करते है और आविलता (Turbidity) प्रकट नहीं होती है।

$$\underset{\text{प्राथमिक ऐल्कोहॉल}}{R-CH_2-OH} \xrightarrow[\text{शुष्क } ZnCl_2]{\text{सांद्र } HCl} \text{कोई अभिक्रिया नही (कमरे के ताप पर)}$$

(2) विक्टर मेयर विधि : इस विधि में निम्नलिखित पद सम्मिलित होते है :

(i) दिये गये ऐल्कोहॉल की सबसे पहले फॉस्फोरस तथा आयोडिन $(P + I_2)$ से अभिक्रिया करवायी जाती है और ऐल्किल आयोडाइड बनते है।

(ii) ऐल्किल आयोडाइड की अभिक्रिया सिल्वर नाइट्राइड $(AgNO_2)$ से कराके नाइट्रोऐल्केन प्राप्त करना।

(iii) नाइट्रोऐल्केन की नाइट्रस अम्ल $(NaNO_2 + HCl)$ से अभिक्रिया।

(iv) परिणामी विलयन को अन्त में NaOH या KOH मिलाकर क्षारीय बनाया जाता है।

→ यदि रक्त लाल रंग प्राप्त होता है तो वह प्राथमिक ऐल्कोहॉल।

→ यदि नीला रंग प्राप्त होता है तो द्वितीयक ऐल्कोहॉल उपस्थित है।

→ यदि विलयन रंगहीन रहता है तो यह तृतीयक ऐल्कोहॉल की उपस्थिति को इंगित करता है।

प्राथमिक ऐल्कोहॉल	द्वितीयक ऐल्कोहॉल	तृतीयक ऐल्कोहॉल
$R-CH_2-OH$ ↓ $P+I_2$ $R-CH_2-I$ ↓ $AgNO_2$ $R-CH_2-NO_2$ ↓ HONO $R-\underset{\underset{NOH}{\Vert}}{C}-NO_2$ नाइट्रोलिक अम्ल ↓ NaOH रक्त लाल रंग	R_2CH-OH ↓ $P-I_2$ R_2CH-I ↓ $AgNO_2$ R_2CH-NO_2 ↓ HONO $R_2\underset{\underset{N=O}{\vert}}{C}-NO_2$ स्यूडो नाइट्रोल ↓ NaOH नीला रंग	R_3C-OH ↓ $P+I_2$ R_3C-I ↓ $AgNO_2$ R_3C-NO_2 ↓ HONO कोई अभिक्रिया नहीं ↓ NaOH रंगहीन

(3) **एस्टरीकरण :** एस्टरीकरण अभिक्रिया का उपयोग प्राथमिक, द्वितीयक तथा तृतीयक ऐल्कोहॉल में विभेद करने के लिए किया जाता है। ऐस्टरीकरण अभिक्रिया में ऐल्कोहॉल अम्ल उत्प्रेरक की उपस्थिति में कार्बोक्सिलिक अम्ल से क्रिया करके एस्टर बनाते है। एस्टरीकरण के प्रति विभिन्न ऐल्कोहॉल की सुगमता का क्रम निम्न होता है–

प्राथमिक ऐल्कोहॉल > द्वितीयक ऐल्कोहॉल > तृतीयक ऐल्कोहॉल

(4) **ऑक्सीकरण विधि :** प्राथमिक, द्वितीयक व तृतीयक ऐल्कोहॉल ऑक्सीकारक के साथ क्रिया करके भिन्न–भिन्न उत्पाद बनाते हैं। अतः इस विधि का उपयोग इनमें विभेदीकरण के लिए किया जाता है। इस विधि का वर्णन ऐल्केनॉल के रासायनिक गुणधर्म में ऐल्किन तथा हाइड्रॉक्सी समूह की सम्मिलित अभिक्रियाओं के अन्तर्गत किया जा चुका है।

(5) **विहाइड्रोजनीकरण :** जब ऐल्कोहॉलों की वाष्प को रक्त तप्त Cu पर 573 K पर प्रवाहित किया जाता है, प्राथमिक तथा द्वितीयक ऐल्कोहॉल का विहाइड्रोजनीकरण होकर क्रमशः ऐल्डिहाइड व कीटोन प्राप्त होते है जबकि तृतीयक ऐल्कोहॉल इन परिस्थितियों में ऐल्कीन बनाते हैं। अभिक्रिया की रासायनिक समीकरण का वर्णन ऐल्केनॉल के रासायनिक गुणधर्म में ऐल्किल तथा हाइड्रॉक्सी समूह की सम्मिलित अभिक्रियाओं के अन्तर्गत किया जा चुका है।

11.1.5 औद्योगिक महत्व के ऐल्कोहॉल

(I) 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 573 K ताप व 200 क. दा. पर उत्प्रेरक (कॉपर, जिंक तथा क्रोमियम) के आक्साइड पर प्रवाहित करते है परिणामतः मेथेनॉल बनता है।

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

मेथेनॉल के औद्योगिक उत्पादन के लिए आवश्यक CO तथा H_2 को वाटर गैस या मेथेन के आंशिक ऑक्सीकरण से प्राप्त करते है।

गुणधर्म : मेथेनॉल एक रंगहीन द्रव है जिसका क्वथनांक 337.5 K 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 अभिक्रियाएं 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 में प्रतिहिम के रूप में।
5. कार्बनिक यौगिकों के निर्माण में जैसे–आयोडोमैथेन।

(II) ऐथेनॉल : इसका रायासनिक 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 है। औद्योगिक 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 इसीलिए इसे किण्वन कहते है।

(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 शीरा कहते है। शीरे में शर्करा, ग्लूकोस और फ्रुक्टोस का मिश्रण होता है। शीरे से ग्लूकोस निम्न पदों में प्राप्त किया जाता है:

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

(b) अमोनियम लवण तथा अम्ल मिलाना : शीरे के तनु जलीय विलयन में तनु सल्फ्यूरिक अम्ल मिलाते है जिससे विलयन की pH : 4-5 के मध्य रहे और उसमें जीवाणु उत्पन्न न हो। अल्प मात्रा में अमोनियम सल्फेट या अमोनियम फॉस्फेट मिलाते है। 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 298 K-303K ताप पर स्थिर रख दिया जाता है। खमीर में उपस्थित इन्वर्टेस एन्जाइम शर्करा को ग्लूकोस तथा फ्रक्टोस में बदल देता है।

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

खमीर में ही उपस्थित अन्य एन्जाइम जाइमेज ग्लूकोस व फ्रुक्टोस को ऐथेनॉल में परिवर्तित कर देता है और 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। 351.2 K ताप पर एकत्रित प्रभाज में 95.5% ऐथेनॉल होता है, इसे परिशोधित स्पिरिट कहा जाता है।

(ii) स्टार्च युक्त पदार्थों से ऐथेनॉल प्राप्त करना : गेहूं, जौ, मक्का, चावल, आलू आदि खाद्य पदार्थों में स्टार्च उपस्थित होता है। इन स्टार्च युक्त पदार्थों से ऐथेनॉल निम्न पदों में प्राप्त 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 $\rightarrow$ माल्ट बनाना $\rightarrow$ मेश+माल्ट (माल्टोस विलयन)

जौ, गेहूं, मक्का, चावल, आलू आदि स्टार्च युक्त पदार्थों के छोटे–छोटे टुकड़े करके उच्च दाब तथा उच्च ताप पर भाप में गर्म करते है। इससे स्टार्च जल के साथ एक दूधिया लेई बना लेता है जसे मेश कहते है।

जौ में एन्जाइम डायस्टेस पाया जाता है। अंकुरित जौ में डायस्टेस की मात्रा अधिक होती है। जौ को अंकुरित करने के लिए जौ को 288 K ताप पर एक अंधेरे कमरे में फैला देते है। दो–तीन दिन में जौ अंकुरित हो जाता है, यह माल्ट कहलाता है। अंकुरित जौ को पानी के साथ पीसकर छान लेते है। छनित द्रव को माल्ट सत (Malt Extract) कहते है जिसमें एन्जाइम डायस्टेस की प्रचुर मात्रा होती है।

मेश (Mash) तथा माल्ट सत् (Malt Extract) दोनों को मिलाकर तापमान 323-333K कर दिया जाता है। माल्ट सत् में उपस्थित डायस्टेस एन्जाइम मैश में उपस्थित स्टार्च का जल अपघटन कर देता है और माल्टोस में बदल देता है। माल्टोस का यह विलयन वर्ट (Wort) कहलाता है।

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

(b) माल्टोस का ग्लूकोस में परिवर्तित : वर्ट (माल्टोस विलयन) में खमीर मिलाकर विलयन का ताप लगभग 303 K 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।

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

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

(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 रूचिकर गंध होती है। इसका क्वथनांक 351.2K है। यह जल में घुलनशील

है। ऐथेनॉल, ऐक्लेनॉल द्वारा दर्शाये जाने वाले समस्त रासायनिक गुणधर्मों 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 जल (4.5%) का मिश्रण जो एक स्थायी तापमान 351.2 K पर आसवित होता है, को परिशोधित ऐल्कोहॉल कहते है।

पावर ऐल्कोहॉल : पेट्रोल में बेन्जीन तथा ईथर के साथ ऐथेनॉल मिला कर शक्ति उत्पादन के लिए काम लिया जाता है। इस प्रकार से प्रयुक्त ऐथेनॉल को पावर ऐल्कोहॉल कहते है।

विकृतिकृत ऐल्कोहॉल : परिशोषित ऐल्कोहॉल को पीने के आयोग्य बनाने के लिए उसमें मेथनॉल, रंजक या पिरीडीन जैसे क्षार को मिला दिया जाता है। इसे विकृतिकृत ऐल्कोहॉल कहते है।

II. ऐथेनॉल (C_2H_5OH) :

1. पेन्ट, वार्निश आदि में विलायक 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 $\begin{array}{l} CH_2-OH \\ | \\ CH_2-OH \end{array}$:

1. टेरिलिन के निर्माण में।
2. परिरक्षक (Preservative) के रूप में।
3. स्नेहक (lubricant) के रूप में।

IV. ग्लिसरॉल या ग्लिसरीन $\begin{array}{l} CH_2-OH \\ | \\ CH-OH \\ | \\ CH_2-OH \end{array}$

1. बोरोग्लिसरीन, ग्लिसरोफॉस्फोरिक अम्ल आदि औषधियों के निर्माण में।
2. आर्द्रताग्राही (hygroscopic) 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 (lubricant) के रूप में।
5. प्रतिहिम (antifreeze) के रूप में कार रेडियटरों में।

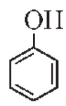
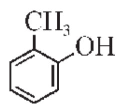
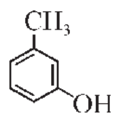
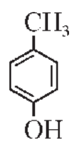
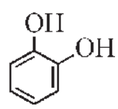
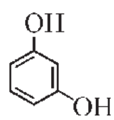
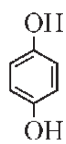
11.2 फिनॉल (Phenol)

ऐसे ऐरोमेटिक हाइड्रॉक्सी यौगिक जिनमें हाइड्रॉक्सी समूह सीधे बेंजीन वलय से जुड़ा होता है, फिनॉल कहलाते है। इसे कार्बोलिक अम्ल भी कहते है। सर्वप्रथम उन्नीसवी शताब्दी के प्रारम्भ में कोलतार से फिनॉल को पृथक किया गया था।

11.2.1 नाम पद्धति (Nomenclature)

बेंजीन वलय से -OH समूह जुड़ा होने पर प्राप्त ऐरौमेटिक यौगिक का सामान्य नाम फीनॉल है।

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।

संरचना सूत्र	सामान्य नाम	IUPAC नाम
1. 	फीनॉल	फीनॉल
2. 	o-क्रीसॉल	2–मेथिल फीनॉल
3. 	m-क्रीसॉल	3–मेथिल फीनॉल
4. 	p-क्रीसॉल	4–मेथिल फीनॉल
5. 	कैटेकॉल	बेंजीन–1, 2 डाइऑल
6. 	रिसॉर्सिनॉल	बेंजीन–1, 3–डाइऑल
7. 	क्विनोल / हाइड्रोक्विनोन	बेन्जीन–1, 4–डाइऑल

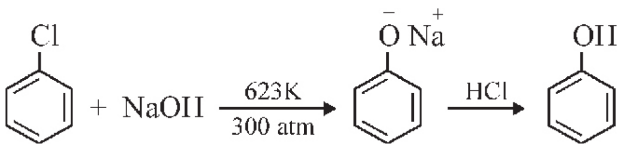
11.2.2 फीनॉल के विरचन की विधियाँ (Synthesis methods of phenol)

1. प्रयोगशाला विधियाँ

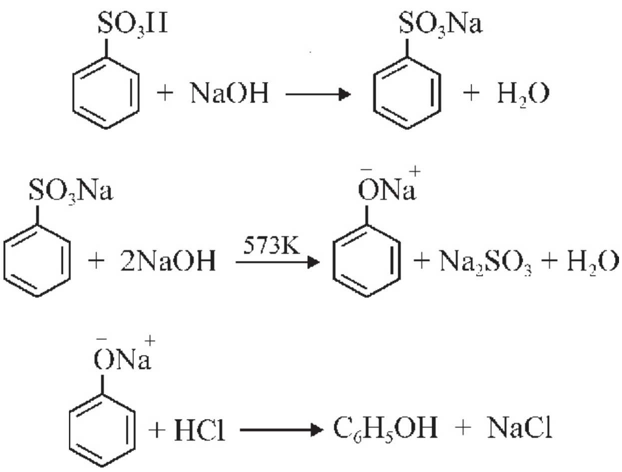
(i) बेन्जीन डाइऐजोनियम लवण से : बेंजीन डाइऐजोनियम लवण के जलीय विलयन को उबालने पर फीनॉल बनता है।

$$C_6H_5\overset{+}{N_2}\overset{-}{Cl} + HOH \xrightarrow{\text{उबालने पर}} C_6H_5-OH + N_2 + HCl$$

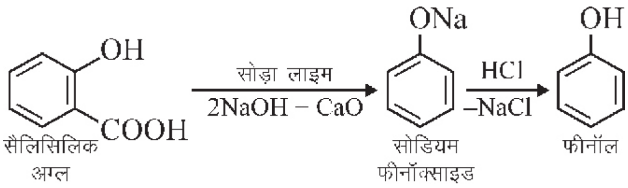
(ii) हैलोऐरिनों से : क्लोरोबेंजीन को 623K ताप तथा 320 वायुमण्डलीय दाब पर NaOH के साथ संगलित किया जाता है तो सोडियम फिनॉक्साइड प्राप्त होता है। सोडियम फीनॉक्साइड का अम्लीकरण करने पर फीनॉल प्राप्त होता है।



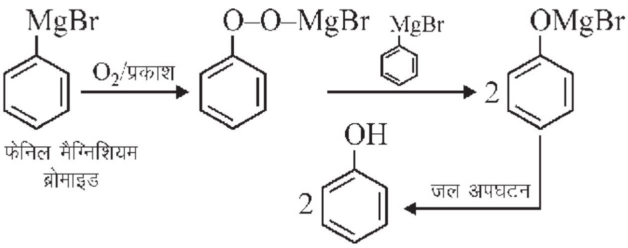
(iii) बेंजीन सल्फोनिक अम्ल से : बेंजीन का ओलियम द्वारा सल्फोनेशन करने पर बेंजीन सल्फोनिक अम्ल प्राप्त होता है। इसे सोडियम हाइड्रॉक्साइड के साथ गरम करने पर सोडियम फिनॉक्साइड बनता है। सोडियम लवण का अम्लीकरण करने पर फीनॉल प्राप्त होता है।



(iv) सैलिसिलिक अम्ल से : सैलिसिलिक अम्ल को सोडा लाइम के साथ गर्म करने पर सोडियम फीनॉक्साइड बनता है। जिसका अम्लीय जल अपघटन करने पर फीनॉल प्राप्त होता है।

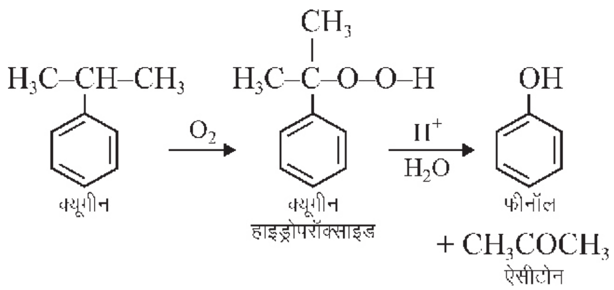


(v) ग्रीन्यार अभिकर्मक से : फेनिल मैग्निशियम ब्रोमाइड की क्रिया प्रकाश की उपस्थिति में O_2 से करवायी जाती है। प्राप्त उत्पाद का जल अपघटन करने पर फीनॉल प्राप्त होता है।



2. औद्योगिक विधि

(i) क्यूमीन से : फीनॉल का औद्योगिक उत्पादन क्यूमीन से किया जाता है। आइसोप्रोपिल बेंजीन को क्यूमीन कहते है। वायु की उपस्थिति में क्यूमीन, क्यूमीन हाइड्रो परॉक्साइड में ऑक्सीकृत हो जाता है। तनु अम्ल के साथ क्रिया द्वारा यह फीनॉल तथा ऐसीटोन में परिवर्तित हो जाता है। इस विधि में हमें ऐसीटोन उप उत्पाद के रूप में प्राप्त होता है जो औद्योगिक रूप से एक महत्वपूर्ण रसायन है।

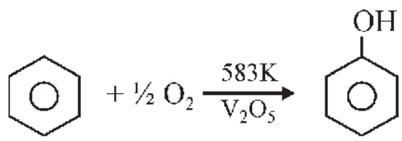


(ii) कोलतार से : कोलतार का प्रभावी आसवन करने पर मध्यतेल अंश (Middle oil fraction) प्राप्त होता है, जिसमें मुख्यतः फीनॉल एवं नैफ्थलीन इत्यादि उपस्थित होते है। इस अंश की अभिक्रिया NaOH से करवाने पर, सोडियम फीनॉक्साइड प्राप्त होता है, जिसे CO_2 से अपघटित करके फीनॉल प्राप्त करते है।

$$\underset{\text{मध्यतेल अंश}}{C_6H_5OH} + NaOH \longrightarrow C_6H_5ONa$$

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

(iii) बेन्जीन के ऑक्सीकरण द्वारा : यह फीनॉल बनाने की आधुनिक विधि है। इसमें बेंजीन तथा वायु के मिश्रण को 583K पर गर्म वेनेडियम पेन्टाक्साइड (V_2O_5) पर प्रवाहित करने पर बेंजीन फीनॉल बनाती है।



(iv) राशिंग प्रक्रम (Rasching's Process): इस प्रक्रम में पहले बेंजीन से क्लोरोबेंजीन प्राप्त किया जाता है तथा फिर क्लोरो बेंजीन की अभिक्रिया अतितप्त सिलिका तथा भाप से करवाने पर फीनॉल प्राप्त होता है।

$$\underset{\text{बेंजीन}}{C_6H_6} + HCl + \tfrac{1}{2}O_2 \xrightarrow[523K]{Cucl_2/FeCl_3} C_6H_5Cl + H_2O$$

$$\underset{\text{क्लोरोबेंजीन}}{C_6H_5Cl} + H_2O \xrightarrow[723K]{SiO_2} C_6H_5OH + HCl$$

(v) डाउ प्रक्रम (Dow's Process) : राशिंग प्रक्रम द्वारा प्राप्त क्लोरोबेंजीन को $CuCl_2$ की उपस्थिति में 300 वायुमण्डलीय दाब तथा 623K पर सोडियम हाइड्राक्साइड (NaOH) अथवा सोडियम कार्बोनेट (Na_2CO_3) विलयन से जलअपघटित करने पर फीनॉल प्राप्त होता है।

$$C_6H_5Cl + NaOH \xrightarrow[300\text{ वा.दा.}]{Cucl_2, 623K} C_6H_5OH + NaCl$$

$$C_6H_5Cl + Na_2CO_3 + H_2O \xrightarrow[300\text{ वा.दा.}]{Cucl_2, 623K} C_6H_5OH + NaCl + NaHCO_3$$

11.2.3 भौतिक गुण (Physical properties)

(i) यह एक रंगहीन विशिष्ट प्रकार की गंध वाला क्रिस्टलीय ठोस पदार्थ है।

(ii) इसका गलनांक 314 K और क्वथनांक 455 K है।

(iii) यह जल में आंशिक विलेय है। जल में इसकी विलेयता हाइड्रोजन आबन्धन के कारण है जो यह जल के अणुओं के साथ बनाता है।

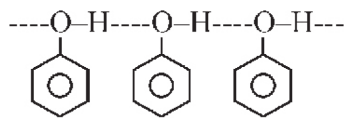
(iv) यह ईथर तथा ऐथेनॉल में शीघ्रता से घुल जाता है।

(v) वायु के संपर्क में ऑक्सीकृत होकर यह गुलाबी रंग के द्रव में बदल जाता है। पेरा–बेन्जोक्विनोन बनने के कारण है यह गुलाबी रंग आता है।

(vi) यह विषैला पदार्थ है तथा चमड़ी पर फफोले डाल देता है।

(vii) यह एक पूतिरोधी (antiseptic) तथा कीटाणुनाशक होता है।

फीनॉल के अणु में -OH समूह अन्तरआण्विक हाइड्रोजन आबन्ध बनाते है। इसी कारण इनके क्वथनांक समान आणविक द्रव्यमान वाले अन्य यौगिक जैसे हाइड्रोकार्बन, ईथर, हैलोऐल्केन, हैलोऐरीन की तुलना में अधिक होते है।



11.2.4 फीनॉल के रासायनिक गुणधर्म (Chemical properties of phone)

फीनॉल की रसायनिक अभिक्रियाओं को तीन वर्गों में विभाजित किया जा सकता है–

(A) फीनॉलिक (-OH) समूह की अभिक्रियाएं

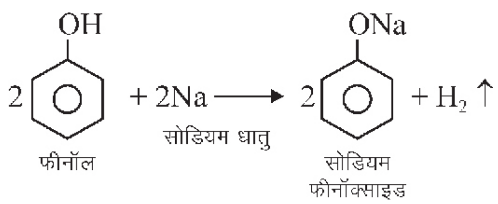
(B) बेन्जीन वलय की अभिक्रियाएं

(C) संघनन अभिक्रियाएं

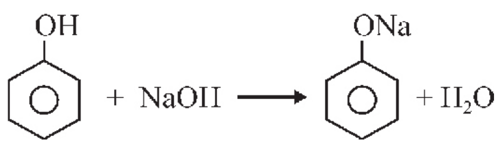
(A) फीनॉलिक (-OH) समूह की अभिक्रियाएं– फीनॉल एक दुर्बल अम्ल की तरह व्यवहार करता है।

(1) अम्लीय प्रकृति :

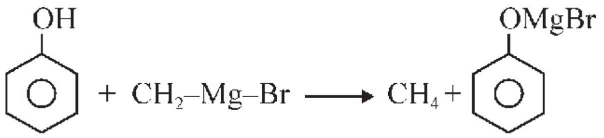
(i) फीनॉल सक्रिय धातु जैसे–सोडियम, पौटेशियम तथा ऐलुमिनियम के साथ अभिक्रिया करके फीनॉक्साइड एवं हाइड्रोजन गैस बनाता है।



(ii) फीनॉल जलीय सोडियम हाइड्रॉक्साइड के साथ अभिक्रिया द्वारा सोडियम फीनॉक्साइड बनाता है।

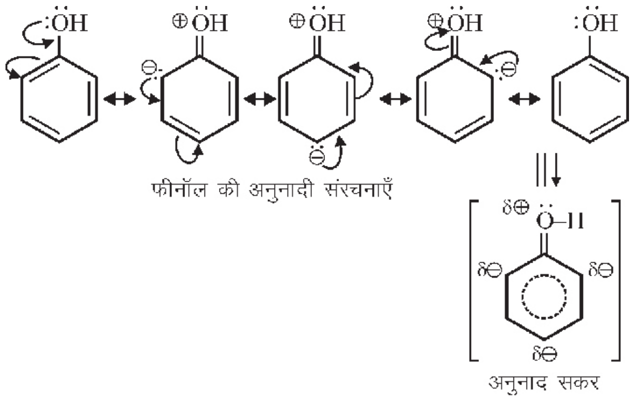


(iii) फीनॉल ग्रीन्यार अभिकर्मक से अभिक्रिया करके ऐल्केन बनाता है। जिसमें -OH समूह के H परमाणु का प्रतिस्थापन हो जाता है।

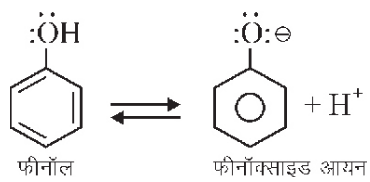


फीनॉल की धातु, सोडियम हाइड्रोक्साइड तथा ग्रीन्यार अभिकर्मक के साथ अभिक्रियाएं इसकी अम्लीय प्रकृति को दर्शाती है। फीनॉल की अम्लीय प्रकृति के निम्न कारण है–

(क) फीनॉल में -OH समूह के ऑक्सीजन पर उपस्थित एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म वलय के π इलेक्ट्रॉनों के साथ संयुग्मन में होते है। अतः अनुनाद प्रभाव द्वारा ऑक्सीजन (O) पर स्थित एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म बेंजीन वलय की ओर विस्थापित होते है। इस प्रकार -OH समूह का ऑक्सीजन धनावेशित हो जाता है। जिससे कि -OH बंध के इलेक्ट्रॉन ऑक्सीजन की तरफ आकर्षित हो जाते हैं तथा हाइड्रोजन को H^+ के रूप में सुगमता से अलग किया जा सकता है।

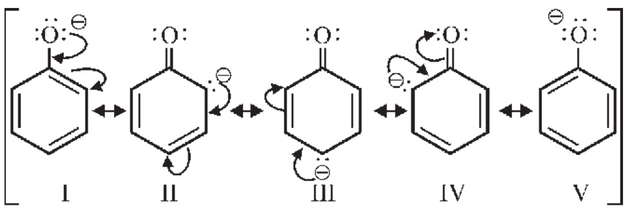


(ख) फीनॉल में -OH समूह SP^2 संकरित कार्बन परमाणु से जुड़ा होता है। SP^2 संकरित कार्बन इलेक्ट्रॉन आकर्षी होता है। इसकी अधिक विद्युत–ऋणात्मकता के कारण ऑक्सीजन परमाणु पर इलेक्ट्रॉन घनत्व कम हो जाता है। जिससे O-H आबन्ध की ध्रुवता बढ़ जाती है और प्रोटॉन आसानी से निष्कासित होता है।



(ग) फीनॉल के आयनन से फीनॉक्साइड आयन प्राप्त होता है। फीनॉक्साइड आयन अनुनाद प्रदर्शित करता है तथा इसकी अनुनादी संरचनाओं से ज्यादा स्थायी होता है क्योंकि फीनॉक्साइड आयन की अनुनादी संरचनाओं में केवल ऋणावेश का विस्थानीकरण होता है, आवेश का पृथक्करण नहीं होता है जबकि फीनॉल में आवेश का पृथक्करण होता है।

फीनॉल की तुलना में फीनॉक्साइड आयन का अधिक स्थायी होना फीनॉल के -OH समूह के आयनन को सुगम बनाता है और फीनॉल अम्लीय व्यवहार दर्शाता है।



फीनॉल की अम्लता पर प्रतिस्थापियों का प्रभाव :

(क) इलेक्ट्रॉन आकर्षी समूह की उपस्थिति : फीनॉल में बेंजीन वलय पर इलेक्ट्रॉन आकर्षी समूह जैसे नाइट्रो समूह उपस्थित होने पर अम्लीयता बढ़ जाती है। जब ये समूह आर्थो एवं पैरा स्थितियों पर होते हैं तब इनका प्रभाव अधिक होता है क्योंकि फीनॉक्साइड आयन में ऋणावेश का विस्थानीकरण अधिक प्रभावी होता है।

(ख) इलेक्ट्रॉन प्रतिकर्षी समूह की उपस्थिति : फीनॉल में बेंजीन वलय पर इलेक्ट्रॉन प्रतिकर्षी समूह जैसे–ऐल्किल समूह उपस्थित होने पर अम्लीयता में कमी आती है क्योंकि ऐसे समूह फीनॉक्साइड आयन बनने में सहायक नहीं होते है।

एक अम्ल के लिए Ka का मान जितना ज्यादा व pKa का मान जितना कम होता है वह उतना ही अधिक अम्लीय होता है। फीनॉल तथा प्रतिस्थापित फीनॉल की अम्लीयता की तुलना उनकी pKa मान से निम्नानुसार की जा सकती है।

यौगिक का नाम	सूत्र	pKa मान
o-क्रीसॉल	o-CH_3-C_6H_4-OH	10.2
m-क्रीसॉल	m-CH_3-C_6H_4-OH	10.1
p-क्रीसॉल	p-CH_3-C_6H_4-OH	10.2
फीनॉल	C_6H_5-OH	10.0
o-नाइट्रोफीनॉल	o-NO_2-C_6H_4-OH	7.2
m-नाइट्रोफीनॉल	m-O_2N-C_6H_4-OH	8.3
p-नाइट्रोफीनॉल	p-O_2N-C_6H_4-OH	7.1

फीनॉल तथा ऐल्कोहॉल की अम्लता की तुलना : फीनॉल अम्लीय व्यवहार प्रदर्शित करता है किन्तु ऐल्कोहॉल लगभग उदासीन होते हैं। ऐल्कोहॉल में -OH समूह sp^3 संकरित कार्बन से जुड़ा होता है। sp^3 संकरित कार्बन की विद्युत ऋणात्मकता अल्प होती है अतः यह -O-H आबन्ध की ध्रुवणता को नहीं बढ़ा पाता और H^+ आसानी से नहीं निकलता। साथ ही ऐल्कोहॉल में -O-H समूह ऐल्किल समूह से जुड़ा होता है। इसका इलेक्ट्रॉन प्रतिकर्षी (+I) प्रभाव होता है। परिणामस्वरूप -O-H समूह की ध्रुवणता इतनी नहीं बढ़ पाती कि H^+ का निष्कासन हो सके। इसके विपरित हम यह देखते है कि ऐल्कोहॉल H^+ प्रदान कर ऐल्कोक्साइड आयन बनाएगा। यह ऐल्कोक्साइड आयन स्थायी नहीं होता है क्यों इसमें अनुनाद प्रभाव जैसा कोई प्रभाव उपस्थि नहीं होता है जो इसे स्थायित्व दे सके।

$$\text{R-O-H} \longrightarrow \text{R-O}^- + H^+$$

उपर्युक्त कारणों से ऐल्कोहॉल की अम्लीयता अत्यल्प (नगण्य) होती है। ऐल्कोहॉल की अपेक्षा जल एक प्रबल प्रोटॉन दाता है।

फीनॉल व कार्बोक्सिलिक अम्ल की अम्लीयता की तुलना : फीनॉल की अम्ल सामर्थ्य कार्बोक्सिलिक अम्ल की तुलना में बहुत कम होती है।

(1) कार्बोक्सिलिक अम्ल दुर्बल क्षार जैसे सोडियम बाई कार्बोनेट को अपघटित कर देता है तथा बुदबुदाहट के साथ CO_2 गैस निकलती है। लेकिन फीनॉल $NaHCO_3$ को अपघटित नहीं करता है क्योंकि यह एक दुर्बल अम्ल है तथा CO_2 गैस नहीं निकलती है। इस अभिक्रिया का उपयोग फीनॉल व कार्बोक्सिलिक अम्ल में विभेद करने के लिए किया जाता है।

फीनॉल प्रबल क्षार जैसे NaOH के साथ अभिक्रिया करके लवण बनाता है।

(2) **जिंक के साथ :** फीनॉल, जिंक चूर्ण के साथ गर्म करने पर बेंजीन देता है।

$$\underset{\text{फीनोल}}{C_6H_5OH} + Zn \longrightarrow \underset{\text{बेन्जीन}}{C_6H_6} + ZnO$$

(3) **अमोनिया के साथ :** फीनॉल की अभिक्रिया निर्जल $ZnCl_2$ की उपस्थिति में 573K ताप पर अमोनिया से कराने पर ऐनिलीन प्राप्त होती है।

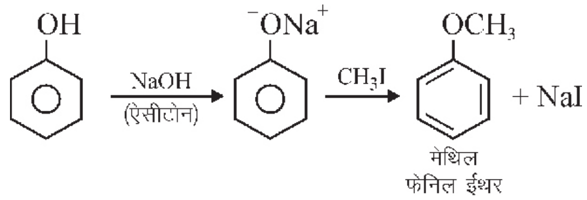
$$C_6H_5-OH + NH_3 \xrightarrow[573K]{ZnCl_2} C_6H_5-NH_2 + H_2O$$

(4) **फॉस्फोरस पेन्टाक्लोराइड के साथ अभिक्रिया :** फीनॉल PCl_5 के साथ अभिक्रिया करके क्लोरोबेंजीन तथा फॉस्फोरस ऑक्सी क्लोराइड बनाता है। यदि फीनॉल आधिक्य में लिया जाय तो यह $POCl_3$ से अभिक्रिया करके अंतिम उत्पाद ट्राईफेनिल फॉस्फेट देता है।

$$C_6H_5-OH + PCl_5 \longrightarrow C_6H_5Cl + POCl_3 + HCl$$

$$3C_6H_5OH + POCl_3 \longrightarrow \underset{\text{ट्राईफेनिल फॉस्फेट}}{(C_6H_5)_3PO_4} + 3HCl$$

(5) **ईथरीकरण :** फीनॉल, ऐसीटोन में सोडियम हाइड्रॉक्साइड से अभिक्रिया करे सोडियम फीनॉक्साइड बनाता है जो ऐल्किल हैलाइड से क्रिया कर ऐल्किल फेनिल ईथर देता है।



फीनॉल का मैथिलीकरण डाइएजोमेथेन से भी किया जा सकता है।

$$C_6H_5-OH + CH_2N_2 \rightarrow C_6H_5-O-CH_3 + N_2$$

(6) **ऐस्टरीकरण :** फीनोल कार्बोक्सिलिक अम्ल, अम्ल क्लोराइड एवं अम्ल ऐनहाइड्राइड के साथ अभिक्रिया कर ऐस्टर बनाता है। कार्बोक्सिलिक अम्ल तथा अम्ल ऐनहाइड्राइड के साथ अभिक्रिया सांद्र सल्फ्यूरिक अम्ल की उपस्थिति में सम्पन्न होती है। यह अभिक्रिया उत्क्रमणीय होती है अतः उत्पाद के रूप में बनने वाले जल को तुरंत निष्कासित कर दिया जाता है। फीनोल की अम्ल क्लोराइड के साथ अभिक्रिया क्षार (जैसे–पपिरीडीन) की उपस्थिति में की जाती है।

क्षार अभिक्रिया से बने HCl को उदासीन कर देता है और साम्य को दाईं ओर विस्थापित कर देता है।

$$C_6H_5-OH + R^1-COOH \underset{}{\overset{H^+}{\rightleftharpoons}} C_6H_5OCOR^1 + H_2O$$

$$C_6H_5-OH + (R^1CO)_2O \overset{H^+}{\rightleftharpoons} C_6H_5OCOR^1 + R^1COOH$$

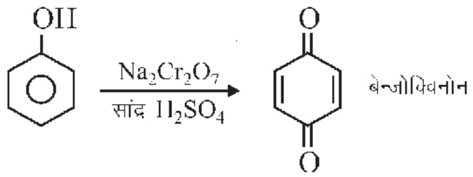
$$C_6H_5-OH + R^1COCl \xrightarrow{\text{पिरीडीन}} C_6H_5OCOR^1 + HCl$$

फीनॉल में ऐसीटिल समूह (CH_3CO-) का समावेश ऐसीटिलीकरण कहलाता है।

(7) **बेन्जोयलीकरण :** फीनॉल बेन्जॉयल क्लोराइड के साथ अभिक्रिया करके फेनिल बेन्जोएट बनाता है।

$$C_6H_5-O\boxed{H+Cl}OCC_6H_5 \longrightarrow \underset{\text{फेनिल बेन्जोएट}}{C_6H_5OOCC_6H_5}$$

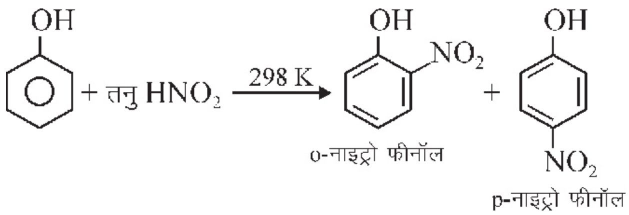
(8) **ऑक्सीकरण :** फीनॉल का क्रोमिल क्लोराइड (CrO_2Cl_2) से ऑक्सीकरण होरक बेन्जोक्विनोन बनता है।



वायु की उपस्थिति में भी फीनॉल धीरे–धीरे ऑक्सीकृत हो जाते हैं तथा क्विनोन बनाते है।

(B) बेन्जीन वलय की अभिक्रियाएं– बेंजीन वलय की उपस्थिति के कारण फीनॉल इलेक्ट्रॉन स्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रियाएं देते है। वलय पर जुड़ा -OH समूह आर्थो तथा पैरा निर्देशी समूह होता है अतः इलेक्ट्रॉन स्नेही प्रतिस्थापन आर्थो तथा पैरा स्थितियों पर होता है।

(1) **नाइट्रीकरण :** फीनॉल का तनु नाइट्रिक अम्ल से निम्न ताप (298K) पर नाइट्रीकरण करवाने पर आर्थो–नाइट्रोफीनोल तथा पैरा–नाइट्रोफीनॉल प्राप्त होते है।

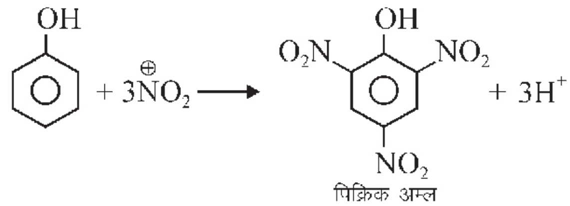


अभिक्रिया में वलय पर आक्रमण करने वाला इलेक्ट्रॉन स्नेही $\overset{\oplus}{N}O_2$ होता है जो निम्न प्रकार प्राप्त होता है।

$$HNO_3 + HNO_3 \longrightarrow \overset{\oplus}{N}O_2 + \overset{\ominus}{N}O_3 + H_2O$$

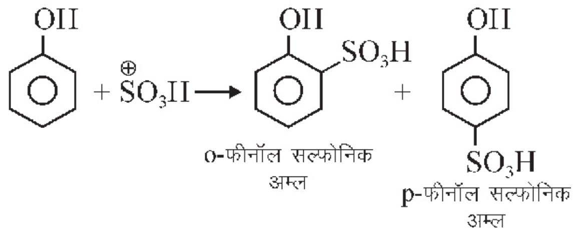
सान्द्र नाइट्रिक अम्ल तथा सांद्र सल्फ्यूरिक अम्ल के मिश्रण के साथ नाइट्रिकरण करने पर 2, 4, 6– ट्राई नाइट्रोफीनॉल प्राप्त होता है जिसे पिक्रिक अम्ल भी कहते हैं। वलय पर तीन इलेक्ट्रॉन आकर्षी समूहों की उपस्थिति के कारण यह प्रबल अम्ल की भाँति व्यवहार करता है।

$$HNO_3 + 2H_2SO_4 \longrightarrow \overset{\oplus}{N}O_2 + 2H\overset{\ominus}{S}O_4 + H_3\overset{\oplus}{O}$$



(2) **सल्फोनीकरण :** सांद्र सल्फ्युरिक अम्ल के साथ फीनॉल o- तथा p- फीनॉल सल्फोनिक अम्ल बनाता है। अभिक्रिया में वलय पर आक्रमण करने वाला इलेक्ट्रॉन स्नेही निम्न अभिक्रियानुसार बनता है :

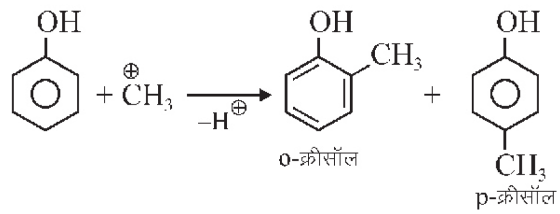
$$H_2SO_4 + H_2SO_4 \longrightarrow HSO_4^- + H\overset{\oplus}{S}O_3 + H_2O$$



(3) **फ्रीडेलक्राफ्ट अभिक्रिया :**

(i) **ऐल्किनीकरण :** फीनॉल ऐल्किल हैलाइड के साथ निर्जल एल्युमिनियम क्लोराइड $(AlCl_3)$ की उपस्थिति में अभिक्रिया करके o- तथा p- ऐल्किल व्युत्पन्न बनाता है।

$$CH_3Cl + AlCl_3 \longrightarrow \overset{\oplus}{C}H_3 + Al\overset{\ominus}{C}l_4$$

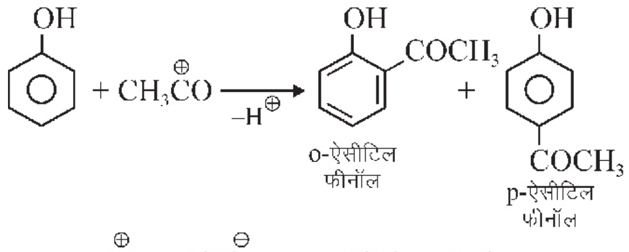


$$\overset{\oplus}{H} + Al\overset{\ominus}{C}l_4 \longrightarrow \overset{\oplus}{H}Cl + AlCl_3$$

(ii) **ऐसिलीकरण :** फीनॉल निर्जल $AlCl_3$ की उपस्थिति में ऐसीटिल क्लोराइड के साथ अभिक्रिया करके o- ऐसीटिल फीनॉल तथा p- ऐसीटिल फीनॉल बनाता है।

$$CH_3COCl + AlCl_3 \longrightarrow CH_3\overset{\oplus}{C}O + Al\overset{\ominus}{C}l_4$$

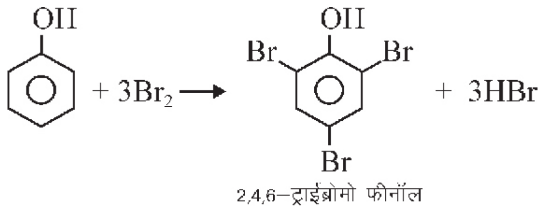
ऐसीटिल क्लोराइड



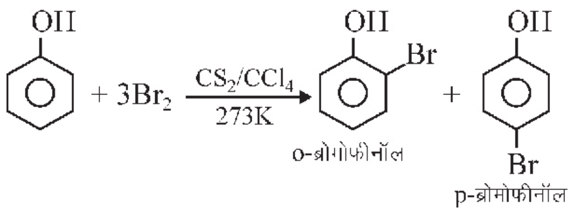
$$\overset{\oplus}{H} + Al\overset{\ominus}{C}l_4 \longrightarrow AlCl_3 + HCl$$

(4) ब्रोमीनीकरण : फीनॉल ब्रोमीन के साथ भिन्न–भिन्न प्रायोगिक परिस्थितियों में अभिक्रिया करके भिन्न–भिन्न उत्पाद बनाता है।

(i) फीनॉल ब्रोमीन जल के आधिक्य के साथ अभिक्रिया करके 2, 4, 6– ट्राई ब्रोमो फीनॉल का श्वेत अवक्षेप बनाता है।

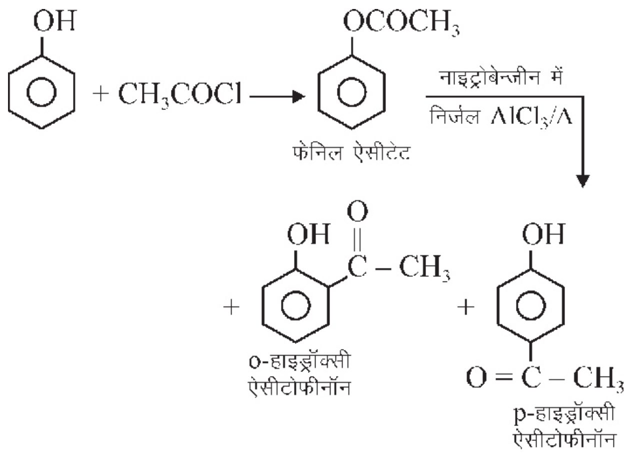


(ii) फीनॉल की अभिक्रिया CS_2 या CCl_4 विलायक में ब्रोमीन के साथ 273K ताप पर कराने पर मोनो प्रतिस्थापी उत्पाद प्राप्त होते हैं।



(5) फ्रीस पुनर्विन्यास : फीनॉल की ऐसीटिल क्लोराइड के साथ अभिक्रिया कराने पर फेनिल ऐस्टर प्राप्त होता है। फेनिल ऐस्टर को नाइट्रोबेंजीन में निर्जल $AlCl_3$ की उपस्थिति में गर्म करने पर ऐसिल समूह $(-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-R)$ पुनर्विन्यासित होकर फीनोलिक समूह के आर्थो तथा पैरा स्थिति पर आ जाता है।

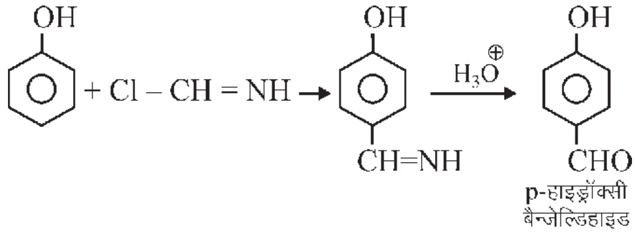
333 K या इससे निम्न ताप पर पैरा प्रतिस्थापी और 433K या इससे उच्च ताप पर आर्थो प्रतिस्थापी मुख्य उत्पाद के रूप में प्राप्त होते है।



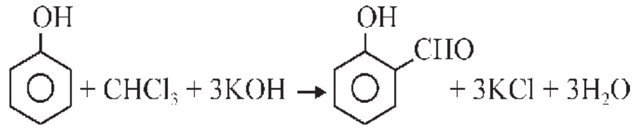
(6) फॉर्मिलीकरण : फीनॉल में बेंजीन वलय पर -CHO समूह को निम्न अभिक्रियाओं द्वारा प्रतिस्थापित किया जा सकता है।

(i) गाटरमान अभिक्रिया : फीनॉल की अभिक्रिया HCN तथा HCl के मिश्रण के साथ $ZnCl_2$ उत्प्रेरक की उपस्थिति में की जाती है। ऐल्डिमीन मध्यवर्ती के रूप में प्राप्त होता है। ऐल्डिमीन को जल अपघटित करने पर p- हाइड्रॉक्सी बैन्जेल्डिहाइड प्राप्त होता है।

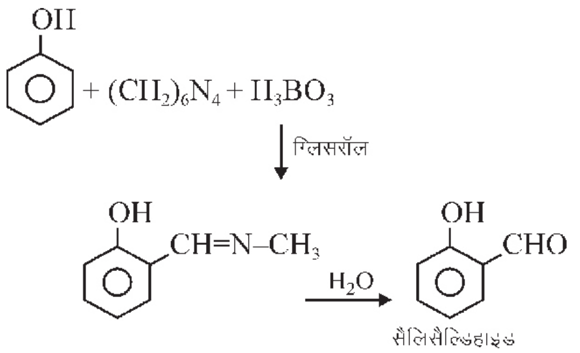
$$HCl + HCN \xrightarrow{ZnCl_2} Cl-CH=NH$$



(ii) राइमर–टीमान अभिक्रिया : फीनॉल की अभिक्रिया क्षारों [NaOH/KOH] की उपस्थिति में क्लोरोफार्म के साथ कराने पर -CHO समूह आर्थो स्थिति पर प्रतिस्थापित हो जाता है तथा सैलिसैल्डिहाइड बनता है।

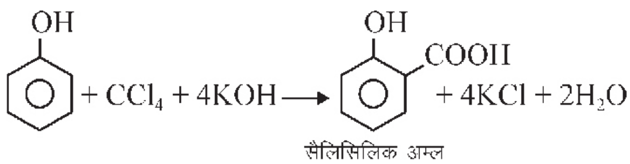


(iii) डफ अभिक्रिया : फीनॉल को हैक्सामेथिलीन टेट्रामीन $[(CH_2)_6N_4]$ तथा बोरिक अम्ल (H_3BO_3) के साथ ग्लिसरॉल की उपस्थिति में गर्म करने पर सैलिसैल्डिहाइड बनता है।

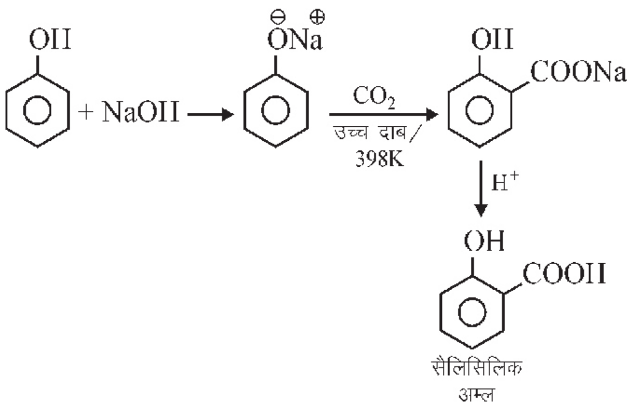


(7) कार्बोक्सिलीकरण : फीनॉल की बेंजीन वलय पर कार्बोक्सिलिक अम्ल समूह $(-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OH)$ का समावेश निम्न विधियों द्वारा किया जा सकता है।

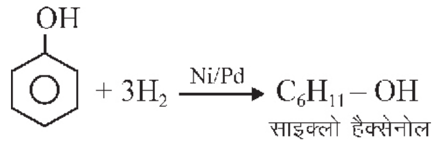
(i) राइमर टीमान अभिक्रिया : फीनॉल की क्षारीय विलयन (NaOH/KOH) में कार्बन टेट्राक्लोराइड से अभिक्रिया कराने पर सैलिसिलिक अम्ल प्राप्त होता है।



(ii) कोल्बे अभिक्रिया या कोल्बे श्मिट अभिक्रिया : फीनॉल की अभिक्रिया NaOH के साथ कराने पर सोडियम फीनॉक्साइड बनता है। सोडियम फीनॉक्साइड को CO_2 के साथ उच्च दाब तथा 398 K पर गर्म करने पर सोडियम सैलिसिलेट बनता है। इसका अम्लीकरण करने पर सैलिसिलिक अम्ल मुख्य उत्पाद के रूप में प्राप्त होता है।

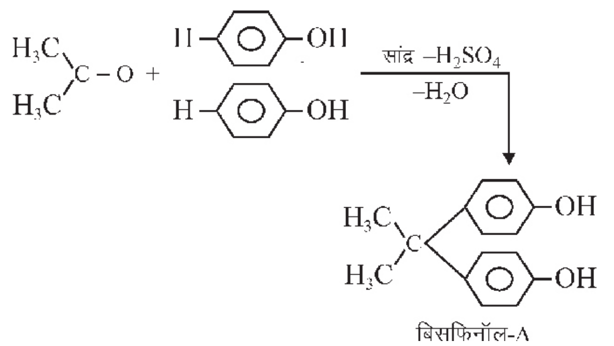


(8) हाइड्रोजनीकरण : फीनॉल हाइड्रोजन (H_2) से निकल या पैलेडियम की उपस्थित में हाइड्रोजनीकृत हो जाता है और साइक्लोहैक्सेनॉल बनता है।

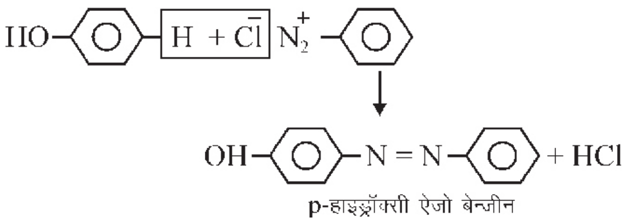


(C) संघनन अभिक्रियाएं –

(i) ऐसीटोन से अभिक्रिया : फीनॉल सांद्र HCl की उपस्थिति में ऐसीटोन से अभिक्रिया करके बिस फीनॉल–A बनाता है।



(ii) बेंजीन डाईऐजोनियम लवण से अभिक्रिया : फीनॉल पैरा स्थिति पर बैंजीन डाईऐजोनियम लवण के साथ युग्मित होकर p- हाइड्रॉक्सीऐजोबेंजीन बनाता है।



(iii) थैलिक ऐनहाइड्रॉक्साइड के साथ अभिक्रिया : फीनॉल सांद्र H_2SO_4 की उपस्थिति थैलिक ऐनहाइड्रॉक्साइड के साथ अभिक्रिया करके फीनॉफ्थेलीन बनाता है।