Chap (11) (ALCOHOL) PHENOL, (ETHER)

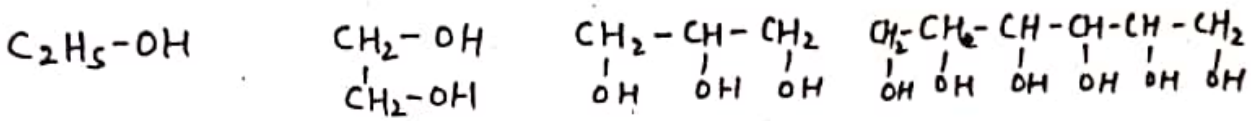
R-OH, Ar-OH, R-O-R oxyen containing FG Compounds

R-OH R- alkyl Ar-OH Ar- aryl/phenyl
-OH alcohol -OH alcohol

R-O-R R- alkyl , -OR : alkoxy ~~ether: alkyloxy~~

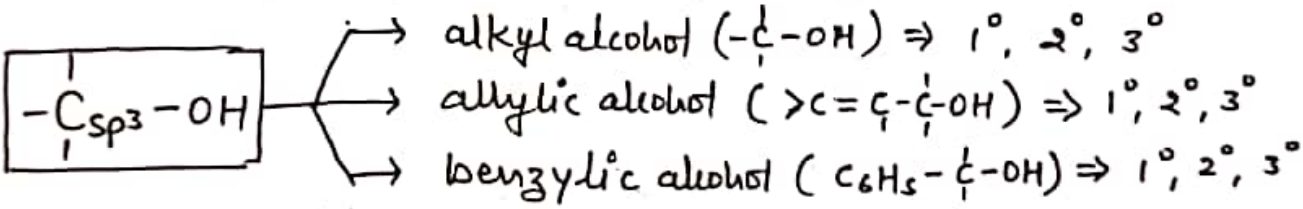
"classification/वर्गीकरण"

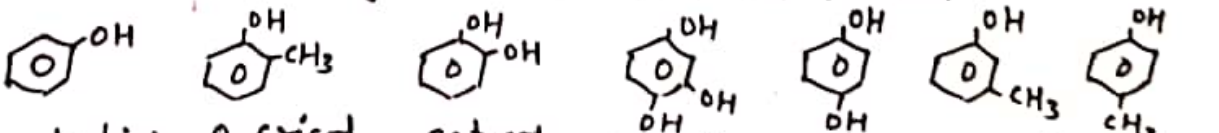
Ⓐ -OH group की संख्या अनुसार - [-OH = hydric]



monohydric dihydric trihydric polyhydric
(ethanol) (ethylene glycol) (glycerol) (sorbitol)

Ⓑ C — OH बन्ध में C के संकरण अनुसार -





Phenol (monohydric) O-Crisol Catacol trihydric Quinol m-Crisol P-Crisol

Ethers: सरल ईथर / सममित ईथर : R-O-R' R = R'
मिश्रित / असममित ईथर : R-O-R' R ≠ R'

Ex: CH_3-O-CH_3 , $C_2H_5-O-C_2H_5$, $CH_3-O-CH_2-CH_3$

Introduction:

1/ ALCOHOL: [R-Ö:H] 108.9° hydroxy derivatives of aliphatic HC
सामान्य सूत्र: $C_nH_{2n+1}OH$ या $C_nH_{2n+2}O$
प्रथम सदस्य: CH_3OH Carbinol

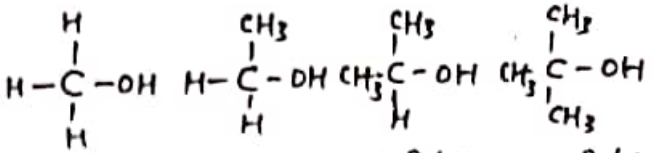
2/ Phenol: [Ar-Ö:H] 109° hydroxy derivatives of ~~aliphatic~~ aromatic HC
सामान्य सूत्र: C_6H_5-OH या C_6H_6O, अनेक:

3/ Ether: [R-Ö:R] 111.9° alkoxy derivatives of aliphatic HC / aromatic HC

Scanned with CamScanner

Naming :-

1/ monohydric alcohol :



methyl alcohol | 1°/p- alcohol | 2°/s alcohol | 3°/t alcohol.

common name : [alkyl + alcohol] ⇒ alkyl alcohol

Ex: $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-OH$, $CH_3-CH(CH_3)-CH_2-OH$, $CH_3-CH(OH)-CH_2-CH_3$, $CH_3-C(CH_3)_2-CH_2-OH$

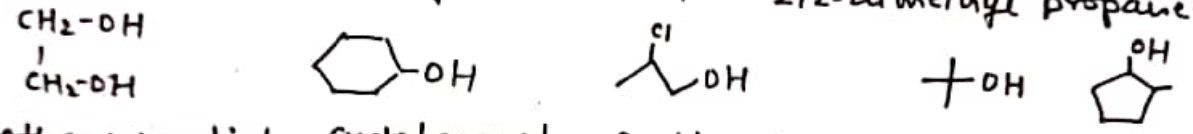
n-butyl alcohol | iso-butyl alcohol | s-butyl alcohol | neo pentyl alcohol

IUPAC name : [alkane + ol] ⇒ alkanol

C_4H_9-OH butanol

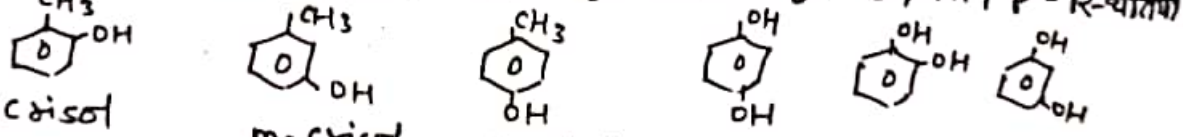
$CH_3-CH(CH_3)-CH_2-OH$ 2-methyl propane-1-ol

$CH_3-C(CH_3)_2-CH_2-OH$ 2,2-dimethyl propane-1-ol



ethane-1,2-diol | cyclohexanol | 2-chloro propanol

2/ Phenol : common name : Acc. to source & o, m, p - स्थितिवाची



c-name ⇒ o-crisol (2-methyl) | m-crisol (3-methyl phenol) | p-crisol (4-methyl phenol) | quinol benzene-1,4-diol | catacol benzene-1,2-diol | resorcinol benzene-1,3-diol

IUPAC ⇒ Phenol

3/ Ether : [R-O-R']

common name → सरल ईथर (R=R') ⇒ dialkyl + ether

मिश्रित ईथर (R≠R') ⇒ alkyl + alkyl + ether

Ex: CH_3-O-CH_3 dimethyl ether

$CH_3-O-CH_2-CH_3$ ethyl methyl ether

IUPAC name → alkoxy + alkane. | ~~aryloxy + alkane.~~ | बड़ा (R) मूल HC होगा (R) alkoxy

Ex: CH_3-O-CH_3 methoxy methane.

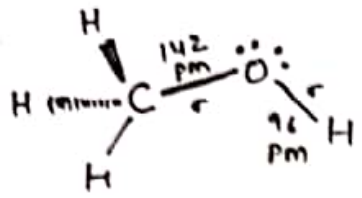
$CH_3-O-CH_2-CH_3$ methoxy ethane.

$C_2H_5-O-C_6H_5$ ethoxy benzene.

Scanned with CamScanner

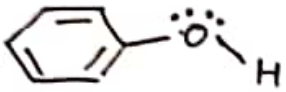
Structure of F.G. :

1/ Alcohol (R-OH) - [CH_3-OH की संरचना :]



Oxygen की संकरित अवस्था sp^3
बंधन C–OH ← सिग्मा, बंध लं० 142 pm
बंध कोण C–O–H : 108.9°
lp = 2 , bp = 2
ज्यामिति : विकृत चतुष्फलकीय

2/ Phenol (Ar-OH) - [C_6H_5-OH की संरचना]



संकरण : sp^3, बन्ध कोण : 109°
बंध ल० C–OH = 136 pm (R-OH से कम)
(अनुनाद से आंशिक द्विबंध गुण बंध ल० घटेगी)

3/ Ether (R-O-R) :- [CH_3-O-CH_3 की संरचना]

संकरण : sp^3, बंधकोण : 111.7° (-CH_3 समूहों में प्रतिकर्षण से)
बंध लं० : 141 pm.

Note: बंध कोण में भिन्नता का कारण : प्रतिकर्षण क्रम -

$CH_3 \leftrightarrow H < C_6H_5 \leftrightarrow H < CH_3 \leftrightarrow CH_3$ (अधिक प्रतिकर्षण, उच्च कोण)

"Preparations / विरचन"

[A] Alcohol & Phenol का विरचन :-

Alcohol का विरचन :

1/ Alkene → R-OH
2/ carbonyl (aldehyde/ketone) → R-OH
3/ G.R (R-mg-X) → R-OH

(1) ऐल्किन से -

अम्ल उत्प्रेरित जलयोजन (Hydration)

Alkenes + H_2O $\xrightarrow{dil\ H_2SO_4}$ alcohol (more than 2C)

(इस विधि से CH_3OH प्राप्त नहीं होता, क्योंकि प्रथम alkene 2C होता है)

Scanned with CamScanner

सममित ऐल्किन : $CH_2=CH_2 + H\text{-}OH \xrightarrow[H_2SO_4]{dil} CH_3\text{-}CH_2\text{-}OH$ (1°)

असममित ऐल्किन : $CH_3\text{-}CH=CH_2 + H\text{-}OH \xrightarrow[MK]{dil\ H_2SO_4} CH_3\text{-}\underset{OH}{CH}\text{-}CH_3$ (2°)

* क्रियाविधि :

i/ अम्ल द्वारा $H^+ + H_2O \longrightarrow H_3O^+$

ii/ $CH_2=CH_2 + H\text{-}\ddot{O}^+\text{-}H \rightleftharpoons \underset{H}{CH_2}\text{-}\overset{\oplus}{C}H_2 + H_2\ddot{O}:$

iii/ $CH_3\text{-}\overset{\oplus}{C}H_2 + H_2\ddot{O}: \rightleftharpoons CH_3\text{-}CH_2\text{-}\overset{+}{\underset{H}{\underset{|}{O}}}\text{-}H$

iv/ $CH_3\text{-}CH_2\text{-}\overset{+}{\underset{H}{\underset{|}{O}}}\text{-}H \xrightarrow{H_2\ddot{O}:} CH_3\text{-}CH_2\text{-}OH + H_3O^+$

\# हाइड्रो बोरोनी करण - आबंसी करण से - (HBO)

Alkene + diborane $(BH_3)_2 \xrightarrow{Amk}$ योगात्मक (trialkyl borane) $\xrightarrow[H_2O_2]{NaOH}$ alcohol.

$CH_3\text{-}CH=CH_2 + H\text{-}BH_2 \longrightarrow CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}BH_2 \xrightarrow{CH_3CH=CH_2} (CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2)_2BH$

$\downarrow CH_3\text{-}CH=CH_2$

$(CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2)_3B \xrightarrow[H_2O_2\,(oxi)]{3H_2O\,(OH^-)} \underset{(1°\ alcohol)}{\underset{(\text{उत्तम लब्धि})}{\boxed{3\,CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}OH}}} + B(OH)_3$

---

(2) कार्बोनिल यौगिक (-CHO & >C=O) से -

carboonyl (-CHO & >C=O) $\xrightarrow[\text{उत्प्रेरकी हाइड्रोजनीकरण}]{\text{अपचयन}}$ alcohol.

Aldehyde + [H] $\xrightarrow{red}$ 1° alcohol

Ketone + [H] $\xrightarrow{red}$ 2° alcohol

* अपचायक : Pt/Pd + H_2 , Na-Hg + H_2O , $LiAlH_4/NaBH_4$, $Na + C_2H_5OH$

$R\text{-}CHO + H_2 \xrightarrow{Pd} R\text{-}CH_2\text{-}OH$

$R\text{-}CO\text{-}R' + 2H \xrightarrow{NaBH_4} R\text{-}\underset{OH}{CH}\text{-}R'$

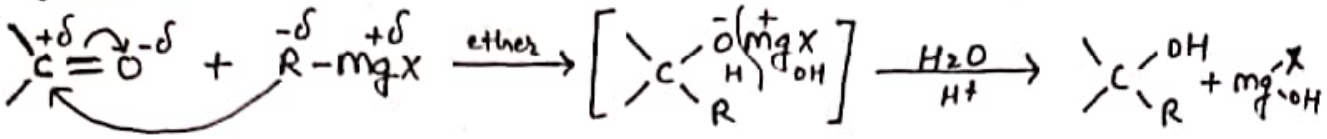
* carboxylic acid : $R\text{-}COOH + 4H \xrightarrow{LiAlH_4} R\text{-}CH_2\text{-}OH$

$R\text{-}COOH \xrightarrow[H^+]{R'\text{-}OH} R\text{-}COOR' \xrightarrow[\text{उत्प्रेरक}]{2H_2} R\text{-}CH_2\text{-}OH + R'\text{-}OH$

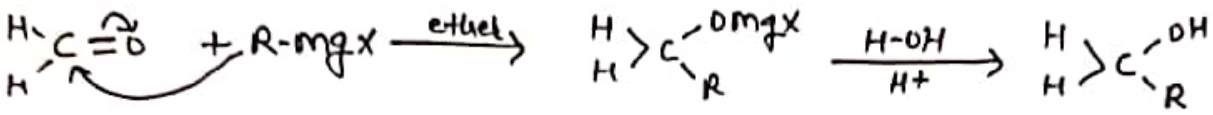
Scanned with CamScanner

(3) ग्रिन्यार अभिकर्मक (GR) से -

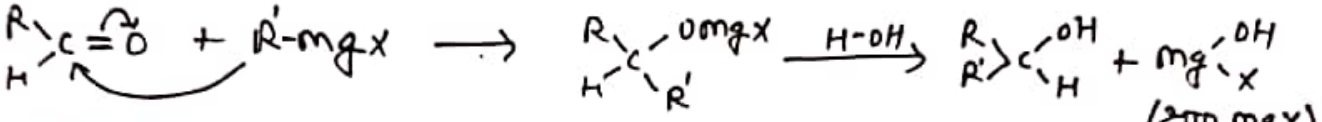
Carboonyl group + R-MgX $\xrightarrow[\text{ether}]{\text{dry}}$ योगात्मक $\xrightarrow[\text{अम्ल अपघटन}]{H_2O/H^+}$ Alcohol



* H-CHO + R-MgX ⟶ 1° alcohol

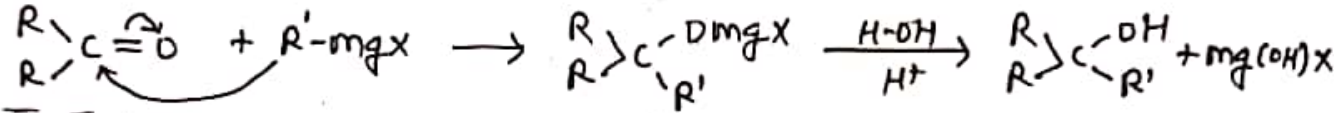


* R-CHO + R'-MgX ⟶ 2° alcohol



(क्षार mgX)

* R-CO-R + R'-MgX ⟶ 3° alcohol

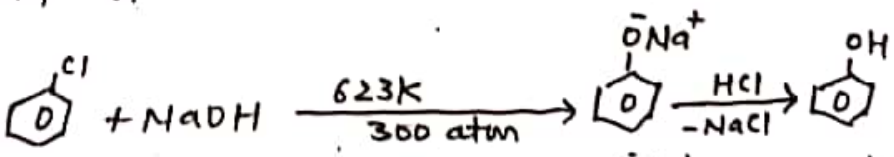


"Phenol का विरचन"

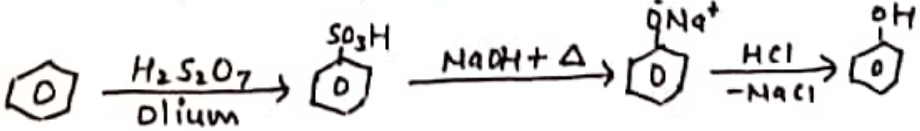
Carbolic Acid, सर्वप्रथम कोलतार से प्राप्त किया गया था।

विरचन - i/ haloarene (Ar-X) से
ii/ Ar-SO_3H से
iii/ डाई ऐजोनियम लवण - BDC से
iv/ क्यूमीन से

i/ Halo arene से -

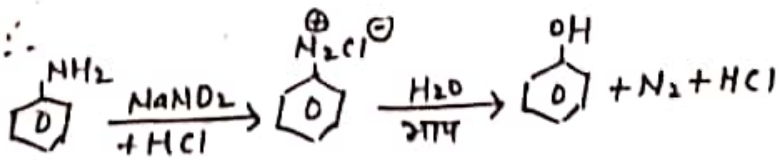


ii/ $C_6H_5-SO_3H$ से -

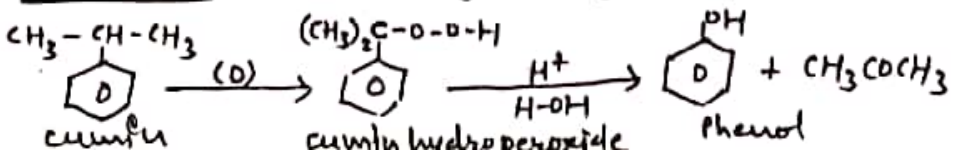


iii/ Diazonium salt से :

$(NaNO_2 + HCl \rightarrow HNO_2)$ nitrous acid



iv/ क्यूमीन से : (Isopropyl benzene)



Scanned with CamScanner

"Physical properties"

alcohol व phenol -OH समूह से उत्पन्न भौतिक गुण -

1/ क्वथनांक (BP) -

* कार्बन की संख्या में वृद्धि ∝ क्वथनांक (वांडरवाल बल में वृद्धि)
* R-OH में शाखन ∝ $\frac{1}{BP}$ (वांडरवाल बल में कमी)

Ex: $CH_3-CH_2-CH_2-OH > CH_3-\underset{OH}{CH}-CH_3$

$C_3H_7OH < C_4H_9OH < C_5H_{11}OH$

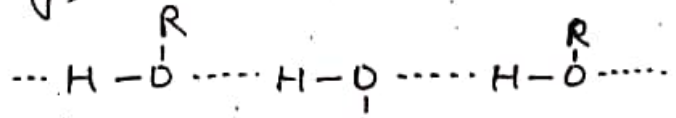
* अंतराणुक H-bonding के कारण BP उच्च -

Note: समान अणुभार वाले अन्य HC, ether, R-X, Ar-X की तुलना में R-OH & Ar-OH के BP उच्च होते हैं।

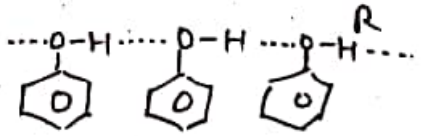
Ex: $C_2H_5-OH > CH_3-O-CH_3 > CH_3-CH_2-CH_3$

ethanol (BP = 351K) (H-bonding) | methoxy methane (BP = 248K) (no H-bonding) | propane (BP = 231K)

R-OH में H-bond :

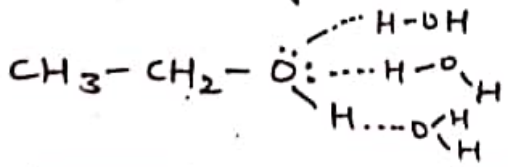


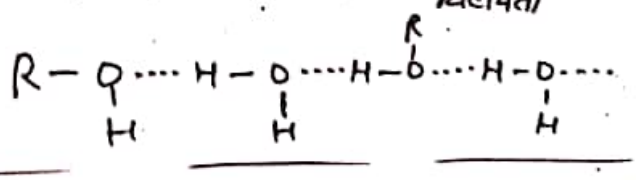
Ar-OH में H-bond :



2/ विलेयता :-

* alcohol & phenol जल में विलेय शील (H-bond के कारण)
* जलविरागी alkyl (R) तथा aryl (Ar-) समूह का आकार ∝ $\frac{1}{\text{विलेयता}}$





"chemical properties"

R-OH सर्वतोमुखी यौगिक है यह $Nu^{\ominus}$ तथा $E^{\oplus}$ दोनों का कार्य करता है।

$Nu^{\ominus}$ के रूप व्यवहार करने पर $\cdot O-H$ का विदलन -

$$R-\ddot{O}:-H + \overset{\oplus}{C}- \longrightarrow R-\overset{H}{\overset{\oplus}{O}}:-C- \longrightarrow R-O-C- + H^{\oplus}$$

$E^{\oplus}$ के रूप में व्यवहार करने पर $C-OH$ सर्वं विदलन -

$$R-CH_2-OH + H^+ \longrightarrow R-CH_2-\overset{+}{O}H_2 \xrightarrow{Br^-} R-\underset{Br}{CH_2}\bullet + H_2O$$

Scanned with CamScanner

R-OH अभिक्रियाएँ : (A) -Ö-H OH विदलन अभि०

1/ alcohol तथा Phenol की अम्लीयता :-

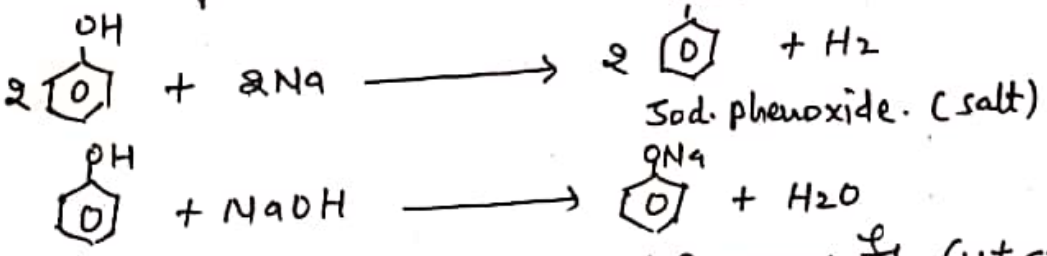
सक्रिय धातुओं से क्रिया : R-OH/Ar-OH + Na/K/Al ⟶ H_2 gas

$2\,R\text{-}OH + 2Na \longrightarrow 2\,R\text{-}ONa + H_2$

sod. alkoxide

$6\,(CH_3)_3C\text{-}OH + 2Al \longrightarrow 2[(CH_3)_3C\text{-}O]_3Al + 3H_2$

t-butyl alcohol — Al-t-butaroxide



Sod. phenoxide. (salt)

Note : R-OH & Ar-OH ब्रॉन्सटेड लॉरी अम्ल हैं। (H^+ दाता) जैसे -

क्षारक $B: + H\text{-}\ddot{O}\text{-}R \longrightarrow B\text{-}H + :\ddot{O}\text{-}R$

क्षार — अम्ल — संयुग्मी अम्ल — संयुग्मी क्षार

Alcohol में अम्लता -

⇒ O-H आबंध की ध्रुवणता के कारण alcohol H^+ त्यागकर अम्लीय व्यवहार दर्शाती हैं।

⇒ Alcohol में -R समूह का +I प्रभाव (इलेo दाता / विमोचक) ऑक्सीजन पर e घनत्व बढ़ाता हैं। अतः O-H ध्रुवणता घट जाने से H^+ का निष्कासन कठिन एवं अम्लीयता भी कम हो जाती हैं।

⇒ alkyl group (R) ∝ O पर e घनत्व ∝ $\frac{1}{\text{O-H ध्रुवणता}}$

⇒ O-H बंध ध्रुवणता ∝ अम्लीय सामर्थ्य

$R \rightarrow CH_2\text{-}OH > R_2 \twoheadrightarrow CH\text{-}OH > R_3 \threetwoheadrightarrow C\text{-}OH$

⇒ alcohol, जल की अपेक्षा दुर्बल अम्ल होते हैं - आवश्यक अभि०

$R \twoheadrightarrow OH$
$H \rightarrow OH$] -R का +I प्रभाव > H के +I प्रभाव.

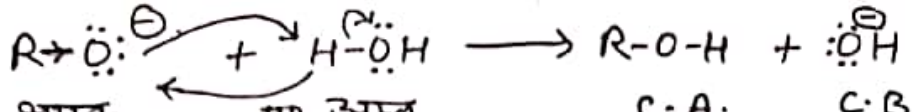
O-H आबंध ध्रुवणता : R-OH < H-OH

H_2O, R-OH की तुलना में H^+ निष्कासन आसान

अतः H_2O की अम्लीयता > R-OH की अम्लता

अभिक्रिया: $R\text{-}\ddot{O}:^{\ominus} + H\text{-}\ddot{O}\text{-}H \longrightarrow R\text{-}OH + :\ddot{O}H^{\ominus}$

Scanned with CamScanner



प्र० क्षारक alkoxide (H^+ ग्राही) | प्र० अम्ल water (H^+ दाता) | C·A. | C·B

C_2H_5ONa क्षारकता > NaOH

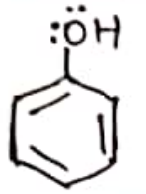
Phenol की अम्लीयता -

अम्लता दर्शाने वाली अभिक्रिया : Phenol + Na ⟶ sod. phenoxide + $H_2\uparrow$

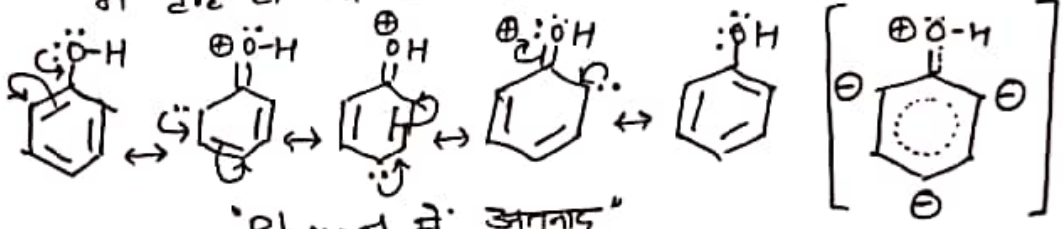
Phenol + NaOH ⟶ sod. phenoxide + H_2O

अम्लीयता के कारण -

i/ अनुनाद प्रभाव : Phenol का -OH समूह EDG समूह है इस पर उपस्थित lp तथा वलय के π bp के मध्य संयुग्मन द्वारा e विस्थापीकरण अर्थात अनुनाद होता है। अनुनाद से O पर e घनत्व में कमी एवं O-H बंध ध्रुवता में वृद्धि होने से H^+ निष्कासन आसान होता है। अम्लता ↑



+R प्रभाव



"Phenol में अनुनाद"

Phenol, alcohol तथा जल से प्रबल अम्ल है।

$C_6H_5-OH + NaOH(aq.) \longrightarrow C_6H_5-\bar{O}Na^+ + H_2O$

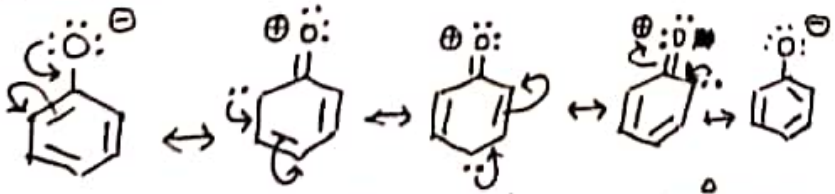
Aromatic वलय से जुड़ा -OH समूह, -R से जुड़े -OH समूह से अधिक अम्लीय होता है।

R-OH का आयनन : $R-O-H \rightleftharpoons R-\ddot{O}:^{\ominus} + H^{\oplus}$

alkoxide (अनुनाद नहीं) ⇒ अस्थायी

Ar-OH का आयनन : $Ar-OH \rightleftharpoons C_6H_5-\ddot{O}:^{\ominus} + H^{\oplus}$

Phenoxide (अनुनाद द्वारा स्थायी)



iii/ C-OH में कार्बन का संकरण -

R-OH $-\overset{|}{\underset{|}{C}}-OH$ sp^3 संकरण, निम्न EN, O-H ध्रुवता Ar-OH से कम

Ar-OH $\diagup\!\!\diagdown C-OH$ sp^2 संकरण, उच्च EN O पर e घनत्व ↓ O-H ध्रुवणता ↑ H^+ का निष्कासन ↑ अम्लता ↑

Scanned with CamScanner

alkoxide, से phenoxide ion अधिक स्थायी है।

⇒ $R-OH \longrightarrow R-\ddot{O}:^{\ominus} + H^{\oplus}$, $R-\ddot{O}:$ में -Ve O, पर स्थानगत

⇒ $C_6H_5-OH \longrightarrow C_6H_5-\ddot{O}:^{\ominus} + H^{\oplus}$, $C_6H_5-\ddot{O}:$ में -Ve का विस्थापीकरण

⇒ Phenoxide में e का विस्थापीकरण इसके आयनन को सरल/आसान बनाता है अतः phenoxide की अपेक्षा alkoxide अस्थायी होता है।

Phenol की अपेक्षा phenoxide अधिक स्थायी है।

⇒ Phenoxide में अनुनाद द्वारा आवेश (-ve) का विस्थापीकरण

Phenol में अनुनाद द्वारा आवेश का पृथक्करण हो जाता है।

iii/ I प्रभाव : Phenol ⇒ $-C_6H_5$ का -I प्रभाव ⇒ O-H दृढ़ता ↑ अम्लता में वृद्धि

Alcohol ⇒ $-R$ का +I प्रभाव ⇒ O-H दृढ़ता ↓

Phenol की अम्लता पर प्रतिस्थापी का प्रभाव :

a/ इलेक्ट्रॉन आकृषि/अपनयक समूह (-I या -R प्रभाव) ⇒ अम्लता में वृद्धि

Ex: $-NO_2$, $-Cl$ ऐसे समूह phenoxide में प्रभारी आवेश का विस्थापीकरण करते हैं। यदि ऐसे समूह बलय पर O & P पर उपस्थित हो तो अम्लता में अधिक वृद्धि होती है।

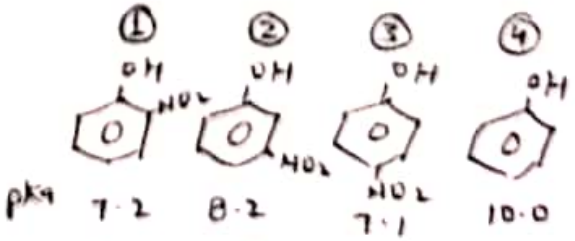
p-nitrophenol > o-nitro phenol > m-nitro phenol

b/ इलेक्ट्रॉन प्रतिकर्षी / विमोचक / EDG (+I / +R वाले) ⇒ अम्लता में कमी

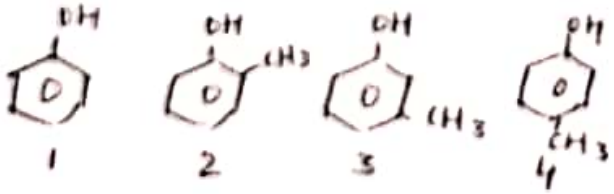
Ex: $-CH_3$, $-OH$, $-C_2H_5$ आदि Phenol के आयनन में बाधक

Phenol > o-Crisol

[pKa का मान ∝ 1/अम्लता]



अम्लीय सामर्थ्य : 4 < 2 < 1 < 3



अम्लीयता क्रम : 1 > 3 > 2 = 4

Scanned with CamScanner

2/ एस्टरीकरण :- $R-O\boxed{H + HO}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R' \xrightarrow{H^+} R-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R' + H_2O$

$Ar-O\boxed{H + HO}-CO-R' \xrightarrow{H^+} Ar-O-CO-R' + H_2O$

$Ar/R-OH + (R'-CO)_2O \xrightarrow{H^+} 'Ar/R-O-CO-R' + R-COOH$

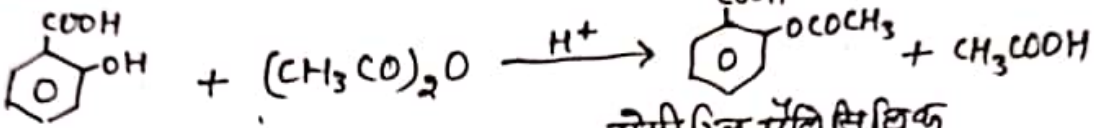
$Ar/R-OH + R'COCl \xrightarrow{Py} Ar/R-O-COR' + HCl$

Alcohol / Phenol + $-COOH / -COCl \longrightarrow$ Ester

Phenol + CH_3CO- समूह $\xrightarrow{\text{ऐसिटिलन}}$ Ester

Aspirin (पीड़ाहारी, ओषधावी, ज्वरनाशी) का निर्माण -

सैलिसिलिक अम्ल + ऐसिटीलिन समूह $\xrightarrow{H^+}$ Aspirin



सैलिसिलिक अम्ल

ऐसीटिल सैलिसिलिक अम्ल (Aspirin)

(B) C – O आबंध विदलन अभि० : (केवल R-OH)

i/ HX के साथ - $R-OH + H-X \longrightarrow R-X + H_2O$

* R-OH की HCl के प्रति क्रियाशीलता के आधार पर ऐल्कोलो में विभेद
* ल्यूकॉस परीक्षण Lucas अभिकर्मक = सान्द्र $HCl + ZnCl_2$(dry)

[R-OH, Lucas Rg में विलेय जबकि R-X अविलेय]

Alcohol + Lucas Rg $\longrightarrow$ R-X (अभिक्रियाशीलता) ⇒ आविलता

3° Alcohol	$R_3-C-OH + HCl \xrightarrow[-H_2O]{ZnCl_2} R_3-C-Cl$	(तीव्र आविलता)
2° Alcohol	$R_2-CH-OH + HCl \xrightarrow{ZnCl_2} R_2-CH-Cl$	(कुछ समय बाद)
1° Alcohol	$R-CH_2-OH + HCl \xrightarrow[-H_2O]{ZnCl_2}$	सामान्य ताप पर क्रिया नहीं

ii/ PCl_3 से क्रिया - $3R-OH + PCl_3 \xrightarrow{\Delta} 3R-Cl + H_3PO_3$

iii/ निर्जलन : Alcohol $\xrightarrow[\text{निर्जल } ZnCl_2 / Al_2O_3]{\text{conc. } H_2SO_4 / H_3PO_4 \text{ (प्रोटिक अम्ल)}}$ Alkene + H_2O

$\overset{|}{\underset{|}{-C}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}- \xrightarrow[\Delta]{H^+} >C=C< + H_2O$

(H, OH)

* $C_2H_5OH \xrightarrow[443K]{H_2SO_4} CH_2=CH_2 + H_2O$
* $CH_3-\underset{OH}{CH}-CH_3 \xrightarrow[440K]{H_3PO_4} CH_3-CH=CH_2 + H_2O$
* $(CH_3)_3-C-OH \xrightarrow[360K]{H_3PO_4} CH_3-\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}=CH_2 + H_2O$

R-OH निर्जलन क्रम

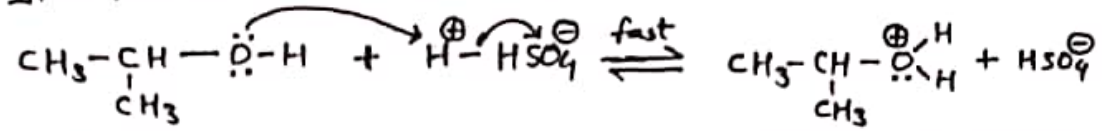
$3° > 2° > 1°$

C^+ स्थायीत्व अनुसार

Scanned with CamScanner

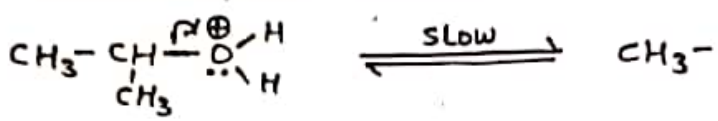
Propane-2-ol के निर्जलन की क्रिया विधि :

पद - 1 प्रोटॉनित ऐल्कोहॉल का निर्माण



Propane-2-ol — प्रोटॉनित ऐल्कोहॉल (ऑक्सोनियम आयन)

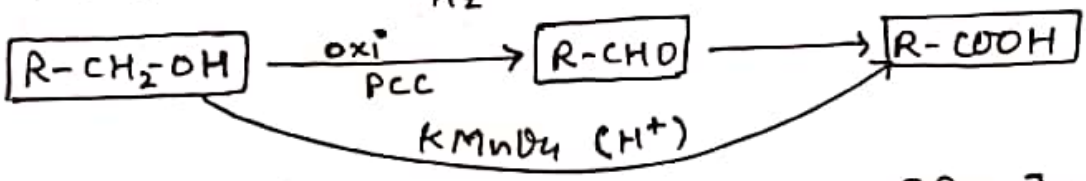
पद - 2 कार्बधनायन का निर्माण -



पद - 3 प्रोटॉन निष्कासन एवं alkene का निर्माण -

iv/ ऑक्सीकरण - (O-H तथा C-H बंध विदलन)

Alcohol $\xrightarrow[-H_2]{\text{विहाइड्रोजनन}}$ carbonic Comp. [>C=O]



(1°) $R-CH_2-OH \xrightarrow{CrO_3} R-CHO$ | CrO_3 क्रोमिक ऐनहाइड्राइड

(2°) $R_2-CH-OH \xrightarrow{CrO_3} R-CO-R$

(3°) alcohol ⇒ NO Oxi° (परन्तु प्रबल ऑक्सिकारक $KMnO_4$ + ताप पर संभव)

Note : प्राथमिक एल्कोहॉल के ऑक्सीकरण से R-CHO की लाभिद (मात्रा) ज्यादा प्राप्त करने के लिए PCC (पीरिडिनियम क्लोरोक्रोमेट) अभिकर्मक उपयोगी

विहाइड्रोजनीकरण :- alcohol $\xrightarrow{Cu(s)}$ R-CHO / R-CO-R / alkene.

(1°) $R-CH_2-OH \xrightarrow[573K]{Cu(s)} R-CHO + H_2$

(2°) $R-\underset{OH}{CH}-R' \xrightarrow[573K]{Cu(s)} R-CO-R' + H_2$

(3°) $(CH_3)_3C-OH \xrightarrow[573K]{Cu} (CH_3)_2C=CH_2 + H_2O$

Note : methanol & ethanol $\xrightarrow[\text{oxi}]{\text{जैविक}}$ aldehydes → acid.

⇒ methanol मिश्रित ethanol के सेवन से : methanol → methanal → aci (विशुणित / विकृत)

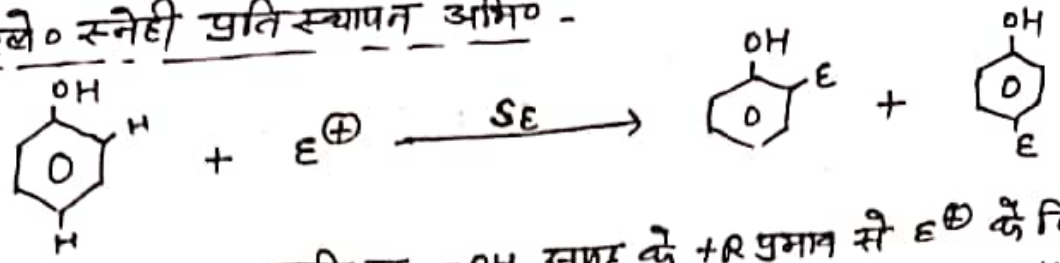
⇒ प्रभाव : अंधता, मृत्यु

⇒ उपचार : diluted ethanol (intera vessel)

Scanned with CamScanner

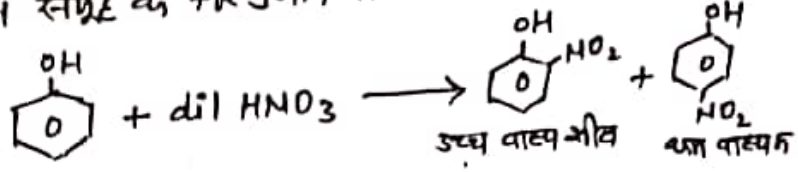
Phenol की अभिक्रियाएं

1/ इलेo स्नेही प्रतिस्थापन अभिo -



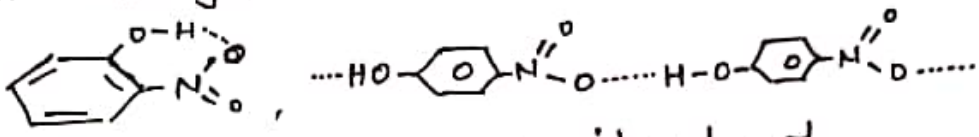
Note: चक्रण पर उपस्थित -OH समूह के +R प्रभाव से $E^{\oplus}$ के लिए o & p निर्देशी

a/ नाइट्रीकरण: ($\overset{\oplus}{NO_2}$)



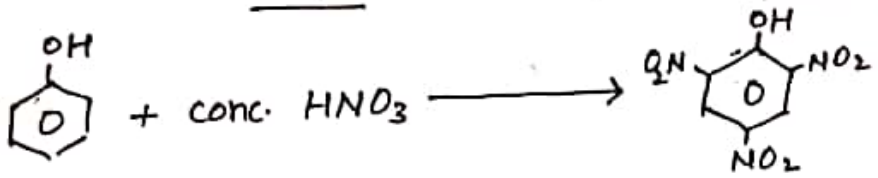
उच्च वाष्पशील — निम्न वाष्पशील

Note: o-NP अंतः अणुक H-bond भाप से वाष्पित] - प्रभाजी आसवन से पृथक
p-NP अंतरअणुक H-bond न्यून वाष्पशील]



o-NP

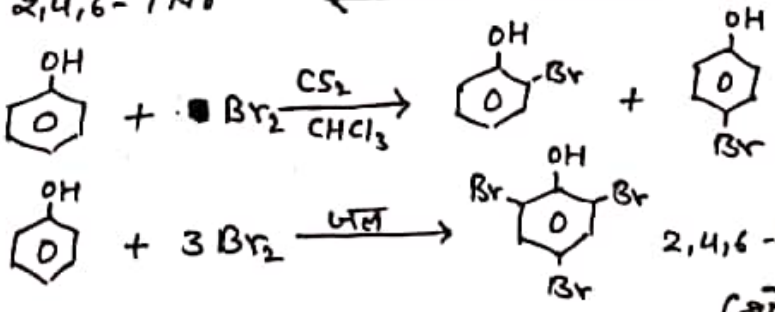
p-nitrophenol



2,4,6-trinitrophenol (2,4,6-TNP) पिक्रिक अम्ल

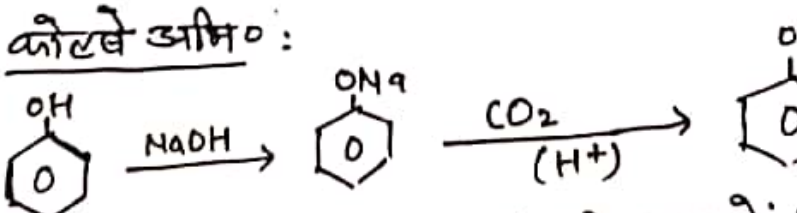
Note: Phenol + conc. $H_2SO_4 \xrightarrow{\Delta}$ Phenol-2,4-disulphonic acid $\xrightarrow{\text{conc. } HNO_3}$ 2,4,6-TNP

b/ हैलोजनीकरण -



2,4,6-tribromo phenol. (श्वेत)

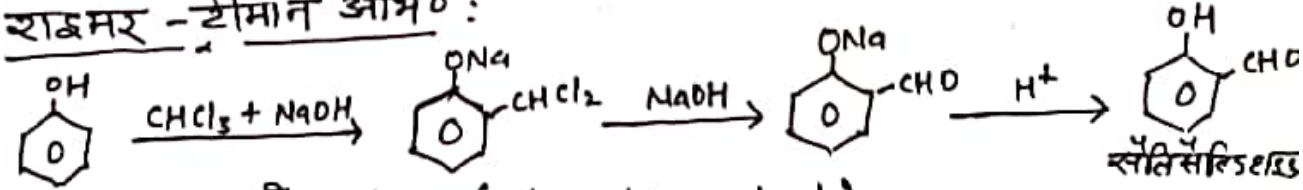
2/ कोल्बे अभिo :



2-hydroxy benzoic acid (सैलिसिलिक अम्ल)

Note: C_6H_5-ONa, phenol की तुलना में S_E के प्रति उच्च क्रियाशील है।

3/ राइमर-टीमान अभिo :



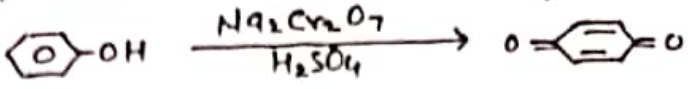
सैलिसैल्डिहाइड

4/ यशद रज के साथ: (Phenol + Zn dust)

$$C_6H_5\text{-}OH + Zn \xrightarrow{\Delta} C_6H_6 + ZnO$$

Scanned with CamScanner

5/ ऑक्सीकरण : Phenol $\xrightarrow{\text{Cromic Acid}}$ Benzoquinone.



* Phenol + वायु $\xrightarrow{\text{Oxi}}$ लाल रंग का मिश्रण (क्विनोन)

ऑक्सीजिक एल्कोहॉल -

1/ Methanol - [CH_3-OH] Carbinol

सा० नाम - पायरो स्पिरट (लकड़ी के भंजक आसवन से प्राप्त)

विरचन - $CO + H_2$ (water gas) $\xrightarrow[300\ atm]{ZnO + 573K}$ CH_3OH

गुण धर्म - रंगहीन द्रव, BP 337K, जल में विलेय

प्रकृति - अत्यंत विषैला, (जहरीली शराब)

NOTE: इसके अल्प सेवन से अंधापन व अधिक मात्रा से मृत्यु भी हो सकती है।

2/ Ethanol - [C_2H_5OH] alcohol.

सा० नाम - अन एल्कोहॉल, मदिरा का मुख्य अंश

विरचन - शर्करा के किण्वन से (old method)

$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \xrightarrow{\text{Invertase}} C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6$

ईक्षु शर्करा glucose fructose

$C_6H_{12}O_6 \xrightarrow{\text{Xymase}} 2\,C_2H_5OH + 2\,CO_2\uparrow$

गुणधर्म - रंगहीन द्रव, BP 351K, विलायक,

विकृतिकरण - सामान्य एल्कोहॉल + $CuSO_4$ (रंग हेतु) + पिरिडीन (गंध)
alcohol को पीने अयोग्य बनाया जाता है।

Ether $R-\ddot{O}-R'$

Aliphatic/Aromatic HC के alkoxy (OR) व्युत्पन्न ईथर होते हैं

H_2O hydrate के व्युत्पन्न, alcohol के anhydroxide - ether

सामान्य सूत्र : $C_nH_{2n+2}O$ ($n = 2$ से अधिक)

प्रथम सदस्य : CH_3-O-CH_3

प्रकार : 1/ सरल / सममित ईथर ($R = R'$) CH_3-O-CH_3

2/ मिश्रित / असममित ईथर ($R \neq R'$) CH_3-O-C_2H_5

Scanned with CamScanner

ईथर का विरचन -

1/ ऐल्कोहॉल के निर्जलन से -

$CH_3-CH_2-OH \xrightarrow[(\text{प्रोटिक अम्ल})]{H_2SO_4} \underset{\Delta}{\xrightarrow{443K}} CH_2=CH_2$

$\underset{\Delta}{\xrightarrow{413K}} C_2H_5-O-C_2H_5$

Note : यह एक S_N^2 अभि० की भांति व्यवहार करती है -

क्रियाविधि : $C_2H_5-OH + H_2SO_4 \xrightarrow{413K} C_2H_5-O-C_2H_5$

Steps i/ $CH_3-CH_2-\ddot{O}-H + H^{\oplus} \longrightarrow CH_3-CH_2-\overset{\oplus}{\underset{H}{\ddot{O}}}-H$

प्रोटोनित एल्कोहॉल (oxonium ion)

ii/ $CH_3-CH_2-\ddot{O}: + CH_2(CH_3)-\overset{\oplus}{\ddot{O}}-H \xrightarrow{-H_2O} CH_3-CH_2-\overset{\oplus}{\underset{H}{\ddot{O}}}-CH_2-CH_3$

iii/ $CH_3-CH_2-\overset{\oplus}{\underset{H}{\ddot{O}}}-CH_2-CH_3 \longrightarrow C_2H_5-O-C_2H_5 + H^{\oplus}$

2/ विलियम्सन संश्लेषण :

$R-X + Na-\ddot{O}-R' \longrightarrow R-O-R' + NaX$

$(CH_3)_3C-\ddot{O}^{\ominus}-Na^{\oplus} + CH_3-Br \longrightarrow CH_3-\ddot{O}-C(CH_3)_3 + NaBr$

Note : 1° alcohol ⟶ good for ether preparation

2°/3° alcohol ⟶ विलोपन ⟶ alkene product

Ex: $(CH_3)_3C-Br + Na-O-CH_3 \xrightarrow{\text{विलोपन}}$ 2-methyl propene

$(CH_3)_3-C-Br + Na-\ddot{O}-CH_3 \longrightarrow CH_3-\underset{CH_3}{C}=CH_2 + NaBr + CH_3OH$

$C_6H_5-OH + NaOH \longrightarrow C_6H_5-\ddot{O}Na + R-X \longrightarrow C_6H_5-O-R +$

भौतिक गुण - ईथर में C-O एवं ध्रुवीय प्रकृति का होता है अतः इनके BP सामान्य से ~~सेज्य~~ परिवर्तन पाया जाता है।

$CH_3-CH_2-O-CH_2-CH_3 < CH_3-(CH_2)_3CH_3 < CH_3(CH_2)_3-OH$

ethoxy ethane — n-pentane — butane-1-ol

(~~illegible~~) — (~~illegible~~)

विलेयता - ethoxy ethane = butane-1-ol > n-pentane

$\begin{matrix} R \\ R \end{matrix}>\ddot{O}: \cdots H-\ddot{O}-H$

Scanned with CamScanner

ईथर : रासा० अभिक्रियाएँ :

1/ C–O बंध विदलन अभि० –

$$R-O-R + HX \longrightarrow R-X + R-OH$$

$$R-OH + HX \longrightarrow R-X + H_2O$$

$$\text{C}_6\text{H}_5\text{-O-R} + H\text{-X} \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{-OH} + R\text{-X}$$

Note: HX की क्रियाशीलता क्रम: HI > HBr > HCl

$(CH_3)_3-C-O-CH_3 + HI \xrightarrow{S_N^1} CH_3-OH + (CH_3)_3C-I$

Note: small ® समूह (1°) → R-OH
Larger ® समूह (3°) → R-X
] – (मिश्रित ईथर द्वारा) 3° युक्त ® समूह

Ether में $-OCH_3$ समूह का मात्रात्मक आंकलन करने में उपयोगी। इस विधि को जीसल विधि कहते हैं।

Ex: $CH_3-\ddot{O}-CH_2-CH_3 + HI \overset{S_N^2}{\rightleftharpoons} CH_3CH_2-OH + CH_3-I$

क्रिया विधि – (i) $CH_3-\ddot{O}-CH_2-CH_3 + HI \rightleftharpoons CH_3-\overset{H}{\overset{+}{\ddot{O}}}-CH_2-CH_3 + I^-$

प्राथमिक व द्वितीयक ® समूह होनेपर small ® समूह R-X देता है। (S_N^2 अभि०)

(ii) $I^- + CH_3-\overset{H}{\overset{+}{\ddot{O}}}-CH_2-CH_3 \rightarrow CH_3-I + CH_3-CH_2-OH$

HI का आधिक्य लेनेपर: $CH_3-CH_2-\ddot{O}-H + H-I \rightleftharpoons CH_3CH_2-\overset{+}{\ddot{O}}(H)-H + I^-$

$$I^- + CH(CH_3)-\overset{+}{\ddot{O}}(H)-H \longrightarrow CH_3CH_2-I + H_2O$$

Anisol + HI की क्रिया :

$$\text{C}_6\text{H}_5\text{-O-CH}_3 + H-I \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{-}\overset{+}{\ddot{O}}(H)-CH_3 + I^-$$

methyl phenyl oxonium ion

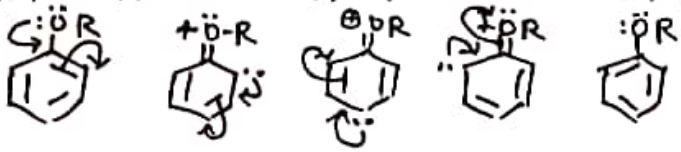
$$\text{C}_6\text{H}_5\text{-}\overset{+}{\ddot{O}}(H)-CH_3 + I^- \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{-OH} + CH_3I$$

[$C_{sp^2}-O$ आंशिक द्विबंध गुण]

[$O-CH_3$ बंध weak
$O-C_6H_5$ बंध strong]

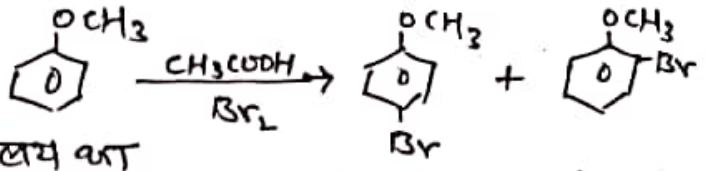
2/ इलेक्ट्रॉन स्नेही प्रतिस्थापन अभि० ⇒ Aromatic Ether में –OR समूह का o & p निर्देशी प्रभाव अतः Phenol के समान ही वलय S_E देता है।

अनुनाद: (Anisol):



Scanned with CamScanner

S_E ⇒ i/ हैलोजनीकरण -

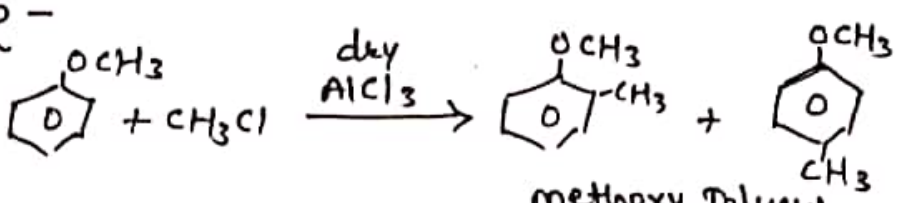


NOTE: $-OCH_3$ समूह इस वलय का सक्रियण हो जाता है। अतः LA $FeBr_3$ की आवश्यकता नहीं होती है।

p-bromo anisol (90%)

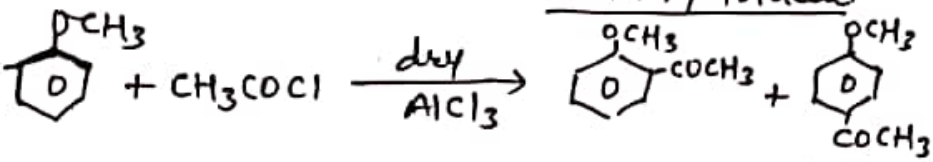
ii/ फ्रीडल क्राफ्ट अभि० -

एल्किलीकरण ⇒



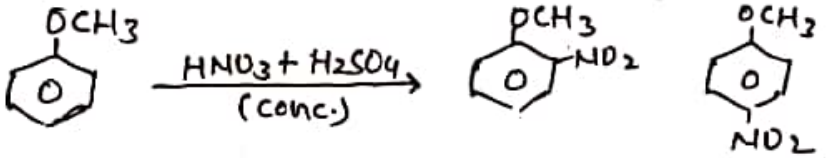
methoxy Toluene

एसिलिकरण ⇒



(methoxy acetophenone)

iii/ नाइट्रीकरण :-



nitro anisol

Scanned with CamScanner