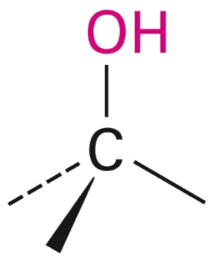
कार्बनिक हाइड्रॉक्सी यौगिक – ऐल्कोहॉल एव फीनॉल

डा. बबिता अग्रवाल,
एसोसियेट प्रोफेसर,
रसायन विभाग, सी.एम.पी. कॉलेज,
इलाहाबाद विश्वविद्यालय, इलाहाबाद

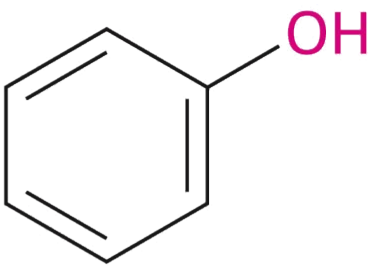
कार्बनिक हाइड्रॉक्सी यौगिक – ऐल्कोहॉल एव फीनॉल

- जब ऐलिफैटिक और ऐरोमैटिक हाइड्रोकार्बन से कोई हाइड्रोजन का परमाणु हाइड्रॉक्सिल समूह द्वारा प्रतिस्थापित होता है तो कार्बनिक हाइड्रॉक्सी यौगिक बनते हैं, ये क्रमश: ऐल्कोहॉल एवं फीनॉल कहलाते हैं
- ऐल्केन का हाइड्रॉक्सी व्युत्पन्न ऐल्कोहॉल (R-OH) है एवं बेंजीन का हाइड्रॉक्सी व्युत्पन्न फीनॉल (Ar-OH) है।
- R-H C_6H_6
- R-OH C_6H_5 OH

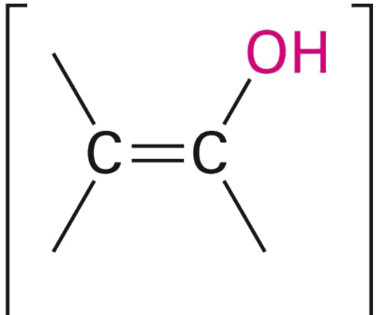
- ऐल्कोहॉल में एक अथवा अधिक -OH समूह संतृप्त कार्बन (sp^3)से सीधे जुड़े होते है
- जबकि फीनॉल में -OH समूह बेंजीन रिंग के कार्बन से सीधे जुड़ा होता है।
- जब OH समूह sp^2 हाईब्रडाइज्ड कार्बन से जुड़ा होता है वे इनॉल (enol) कहलाते हैं।
-



An alcohol



A phenol



An enol

ऐल्कोहॉल एव फीनॉल

- ये अत्यन्त महत्वपूर्ण विलायक एंव रासायनिक संश्लेषण intermediate हैं।
- मेथेनॉल, CH_3-OH जिसे मेथिल ऐल्कोहॉल कहते हैं एक विलायक है तथा ईधन में प्रयुक्त करने के लिये बड़ी मात्रा में उत्पादित किया जाता है।
- एथेनॉल, C_2H_5OH या स्प्रिट का उपयोग विलायक के रूप में, चिकित्सा में, जीवाणुनाशक एंव फर्नीचर पॉलिश के थिनर के रूप में होता है।
- फीनॉल C_6H_5OH के भी विविध उपयोग हैं तथा पूरे समूह को फीनॉल नाम दिया गया है।

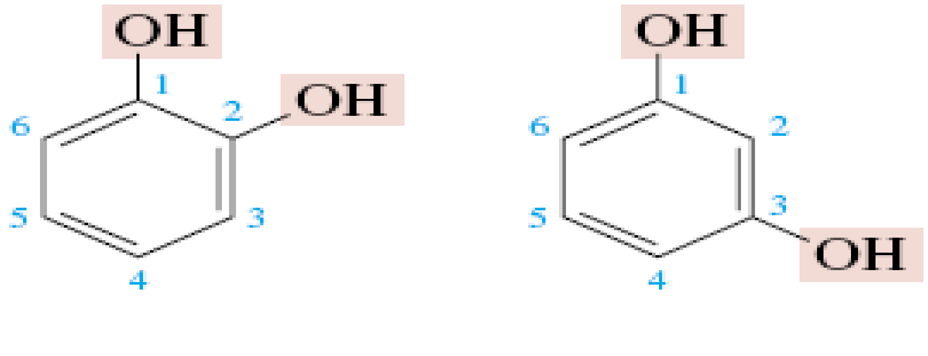
ऐल्कोहॉल का वर्गीकरण

- ऐल्कोहॉलों एवं फीनॉलों का वर्गीकरण उनमें उपस्थित –OH समूह की संख्या के आधार पर किया जाता है।
- मोनो हाइड्रिक ऐल्कोहॉल – जिनमें एक - OH समूह उपस्थित हो
- डाइ हाइड्रिक ऐल्कोहॉल – दो -OH समूह
- ट्राइ हाइड्रिक ऐल्कोहॉल – तीन -OH समूह
- पॉली हाइड्रिक ऐल्कोहॉल – तीन से अधिक -OH समूह

- **C_2H_5OH $CH_2OH.$ CH_2OH $CH_2OH.CHOH$**
  CH_2OH Ethanol Glycol Glycerol

फीनॉल का वर्गीकरण

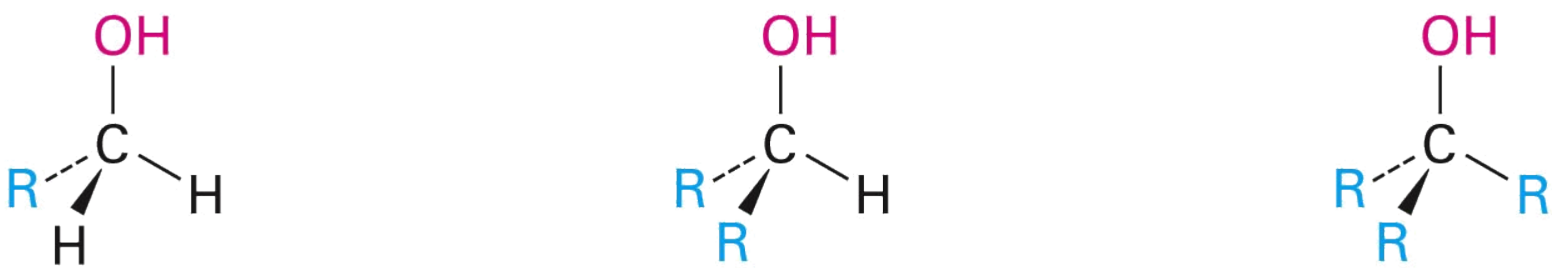
- इसी प्रकार फीनॉल भी मोनो हाइड्रिक, डाइ हाइड्रिक एवं ट्राई हाइड्रिक होते हैं



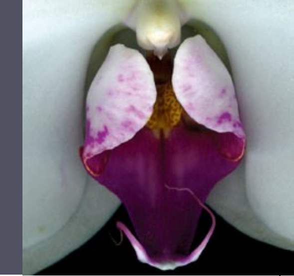
1,2-Benzenediol (pyrocatechol) | 1,3-Benzenediol (resorcinol) | 1,4-Benzenediol (hydroquinone)

मोनो हाइड्रिक ऐल्कोहॉल का वर्गीकरण

- OH समूह किस प्रकार के कार्बन से जुड़ा है इस पर ऐल्कोहॉलों का वर्गीकरण आधारित होता है।
- प्राथमिक ऐल्कोहॉल – जब OH समूह प्राथमिक कार्बन (कार्बन में 2H एवं 1 ऐल्किल) से जुड़ा हो
- द्वितीयक ऐल्कोहॉल – जब OH समूह द्वितीयक कार्बन (कार्बन में 1H एवं 2 ऐल्किल समूह) से जुड़ा हो।
- तृतीयक ऐल्कोहॉल – जब OH समूह तृतीयक कार्बन (कार्बन में 3 ऐल्किल समूह) से जुड़ा हो।

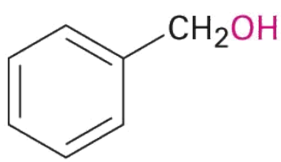


A primary (1°) alcohol A secondary (2°) alcohol A tertiary (3°) alcohol



ऐल्कोहॉल एव फीनॉल

- ऐलिलिक ऐल्कोहॉल - जब OH समूह C=C से अगले SP^3 संकरित कार्बन अर्थात ऐलिलिक कार्बन से जुड़ा हो
- बेंन्जिलिक ऐल्कोहॉल- जब OH समूह ऐरोमेटिक रिंग से अगले SP^3 संकरित कार्बन से जुड़ा हो
- ऐलिलिक एंव बेंन्जिलिक भी प्राथमिक, द्वितीयक एंव तृतीयक हो सकते है।
- वाइनिलिक ऐल्कोहॉल जब OH समूह SP^2 संकरित कार्बन जैसे वाइनिलिक कार्बन से जुड़ा हो
- $CH_2=CH\text{-}OH$ vinyl alcohol



Benzyl alcohol
(phenylmethanol)

$H_2C=CHCH_2OH$

Allyl alcohol
(2-propen-1-ol)

$CH_3C(CH_3)_2OH$

***tert*-Butyl alcohol**
(2-methyl-2-propanol)

$HOCH_2CH_2OH$

Ethylene glycol
(1,2-ethanediol)

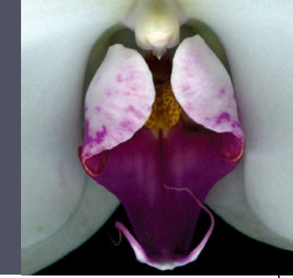
$HOCH_2CH(OH)CH_2OH$

Glycerol
(1,2,3-propanetriol)

ऐल्कोहॉल: नामपद्धति

- ऐल्कोहॉल के नामकरण की दो पद्धतियाँ हैं। समान्य पद्धति एवं IUPAC पद्धति
- समान्य पद्धति से ऐल्कोहॉल का नामकरण करने के लिये ऐल्किल समूह के सामान्य नाम के साथ ऐल्कोहॉल शब्द जोड़ा जाता है।
- IUPAC पद्धति से नामकरण के लिये ऐल्केन के अंतिम −e को हटाकर −ol लगाते हैं।
-

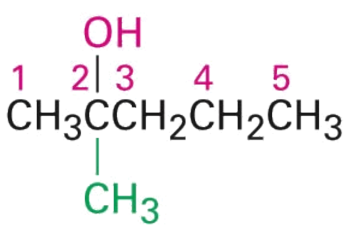
यौगिक	**सामान्य नाम**	**IUPAC नाम**
CH_3OH	मेथिल ऐल्कोहॉल	Methanol
CH_3-CH_2-OH	एथिल ऐल्कोहॉल	Ethanol
CH_3-CH_2-CH_2-OH	n-प्रोपिल एल्कोहॉल	Propan-l-ol



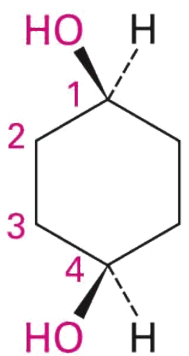
नामकरण के कुछ नियम

- सर्वप्रथम OH समूह युक्त कार्बन की सबसे लम्बी चेन चुनें एवं उक्त ऐल्केन के अंतिम –e को हटाकर –ol लगायें
- चेन क्रमांकन उस सिरे से करते हैं जो –OH समूह के समीप हो
- OH समूह तथा अन्य प्रतिस्थापियों की स्थिति उन कार्बन परमाणुओं के क्रमांक को प्रस्तुत कर दर्शाई जाती है जिससे वे जुड़े हों
- एक से अधिक प्रतिस्थापियों की स्थिति में अ ब स क्रम में (alphabetical order) में प्रतिस्थापियों को लिखा जाता है।

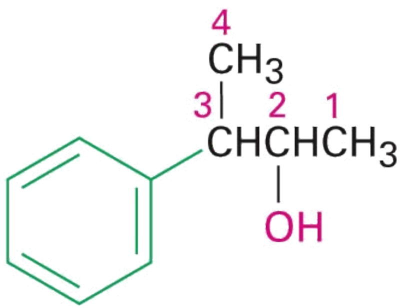
CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-OH   Butan-1-ol



2-Methyl-2-pentanol
(New: 2-Methylpentan-2-ol)



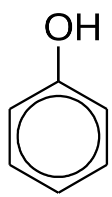
***cis*-1,4-Cyclohexanediol**
(New: *cis*-Cyclohexane-1,4-diol)



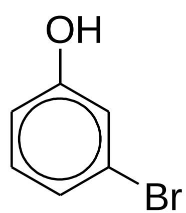
3-Phenyl-2-butanol
(New: 3-Phenylbutan-2-ol)

फीनॉलों की नामपद्धति

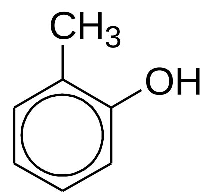
- बेंजीन का सरलतम व्युत्पन्न फीनॉल है। यही इसका सामान्य तथा IUPAC नाम है।
- इसके प्रतिस्थापन यौगिकों के नामकरण में बेंजीन का नामकरण पद्धति का उपयोग करते हुये अंत में फीनॉल लगाते हैं ।



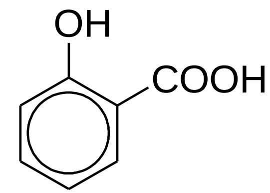
phenol



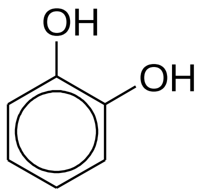
m-bromophenol



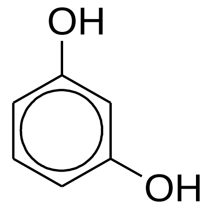
o-cresol



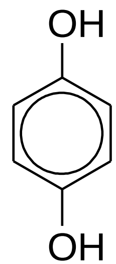
salicylic acid



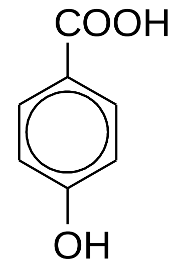
catechol



resorcinol



hydroquinone

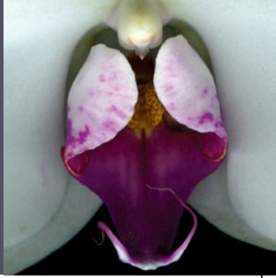


p-hydroxybenzoic acid

ऐल्कोहॉलों एवं फीनालों के गुणधर्म

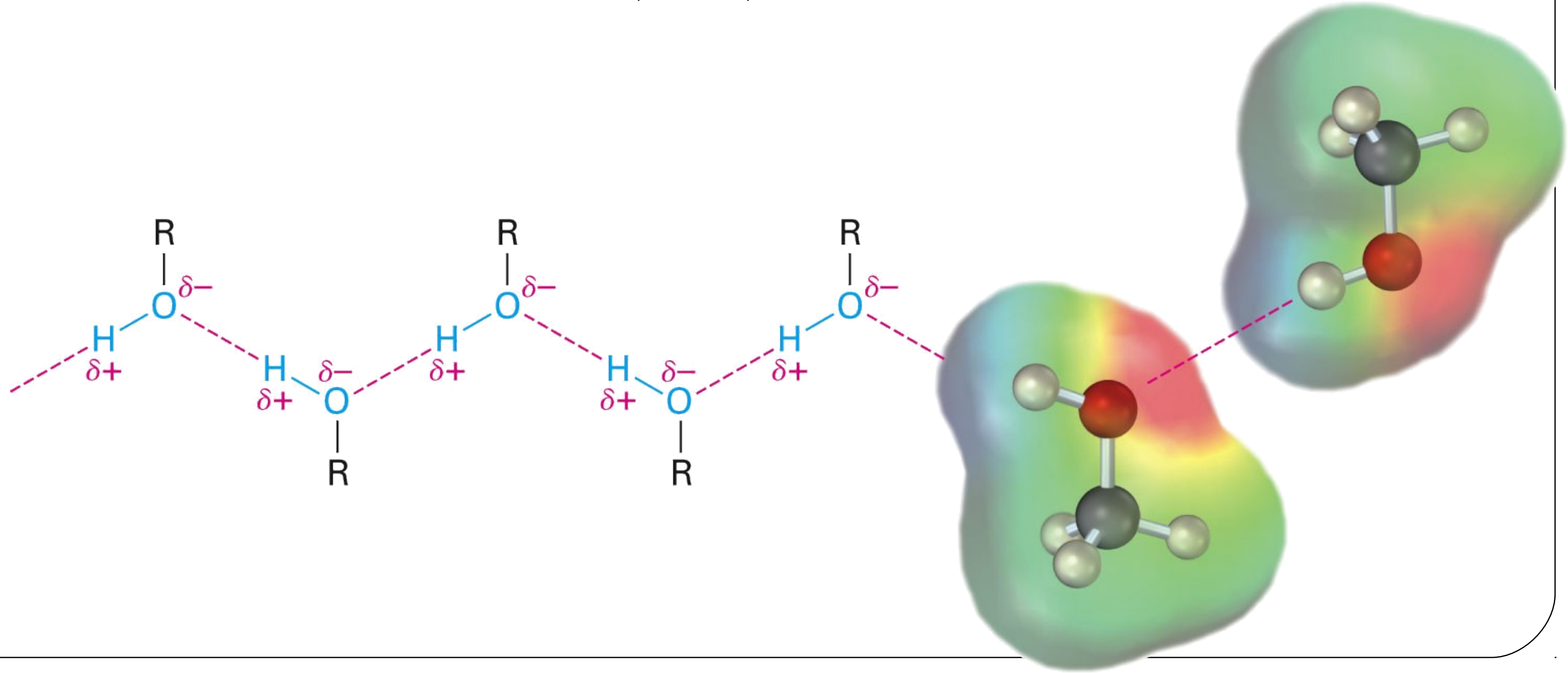
- **क्वथनांक (boiling point):**
- ऐल्कोहॉलों एंव फीनॉलों के क्वथनांक लगभग समान Mol. Wt वाले ऐल्केन एवं ऐल्किल हेलाइड की तुलना में उच्चतर होते हैं।

- **H_2O CH_3-CH_2-CH_2-CH_3 CH_3-CH_2-CH_2-CH_2Cl CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-OH**
- MW=18 MW=58 MW=92.5 MW=74
- bp=100 °C bp=0 °C bp=77 °C bp=116 °C
-
- **C_6H_6 C_6H_5OH $C_6H_5CH_3$ $C_6H_5CH_2OH$**
- MW=78 MW=94 MW=92 MW=108
- bp=80 °C bp=182 °C bp=110 °C bp=203 °C



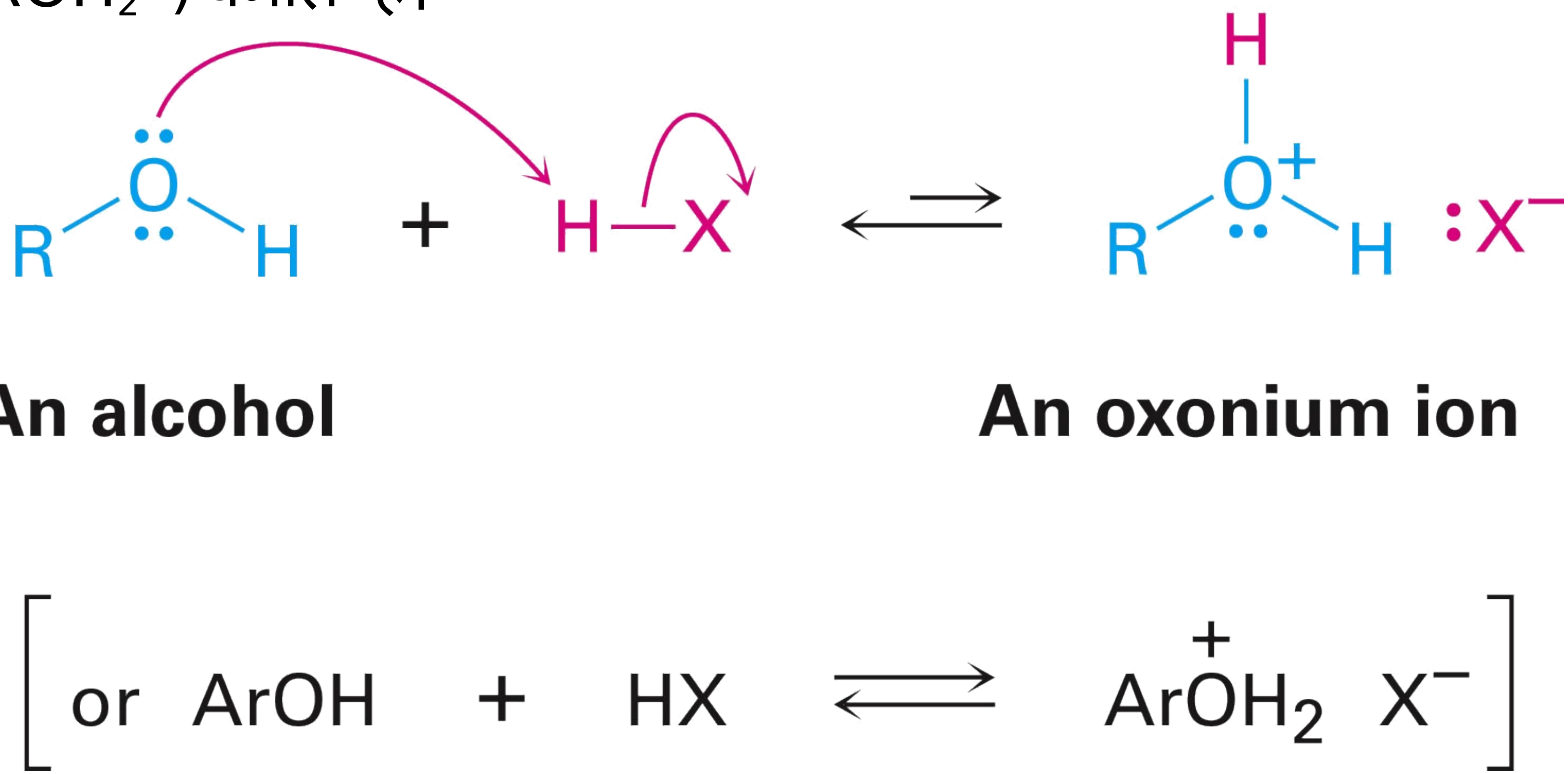
ऐल्कोहॉलों एवं फीनालों के

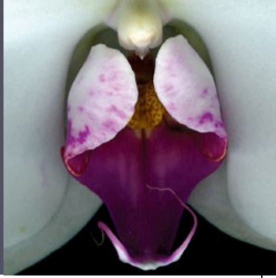
- **हाइड्रोजन बन्ध-** जल की तरह ऐल्कोहॉल एवं फीनॉल हाइड्रोजन बंध बनाते हैं
- अंतरआणविक (Intermolecular H-bond) हाइड्रोजन बंध बनाते हैं।
- यह अंतरआणविक हाइड्रोजन बंध द्रव अवस्था (विलयन) में उपस्थित होता है परन्तु गैसीय अवस्था में टूट जाता है अर्थात जब क्वथनांक के समीप होता है
- अंतर आणविक हाइड्रोजन बंध की उपस्थिति के कारण ही एल्कोहॉलों एवं फीनॉलों के क्वथनांक उच्च होते हैं। क्योंकि हाइड्रोजन बंध तोड़ने के लिये अतिरिक्त उर्जा की आवश्यकता होती है।



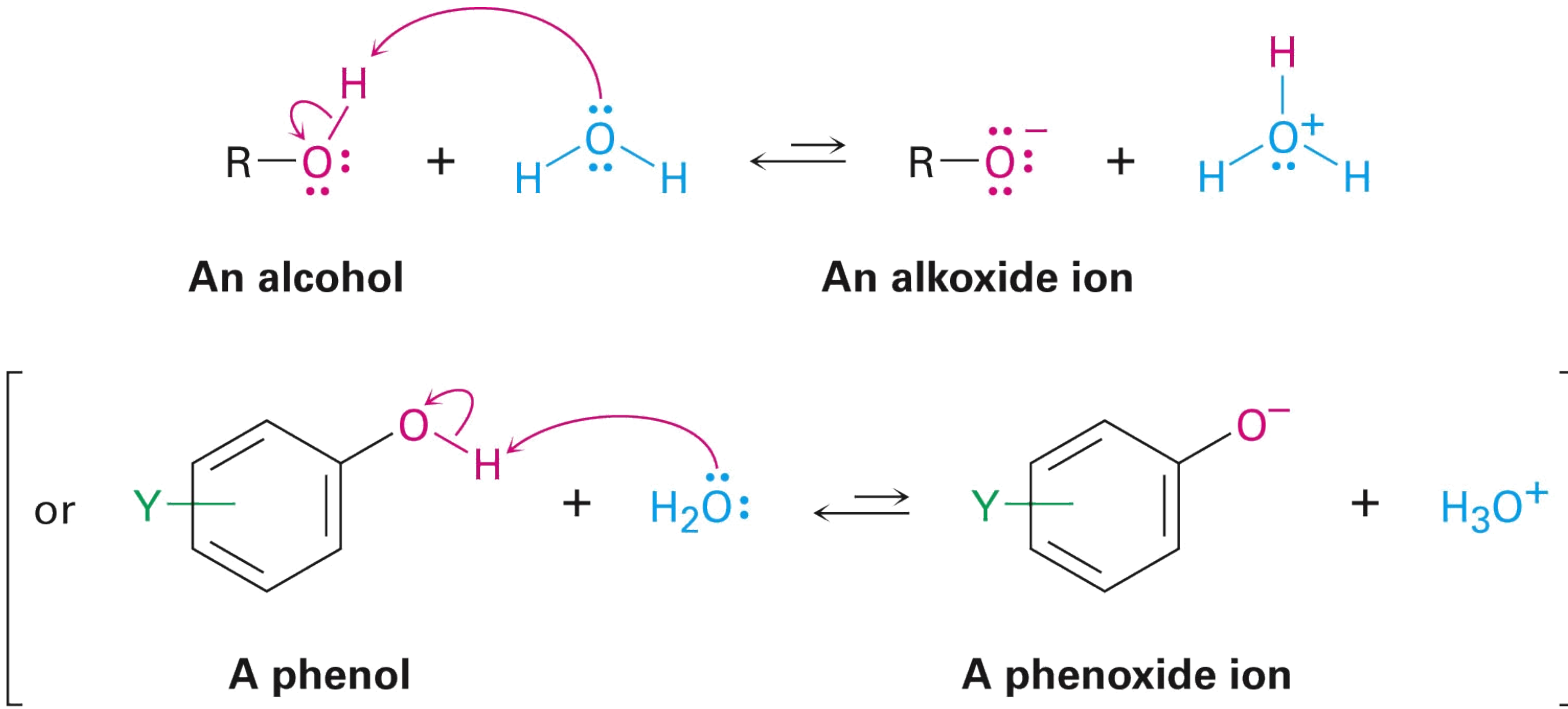
ऐल्कोहॉलों एव फीनॉलों की अम्लता एवं

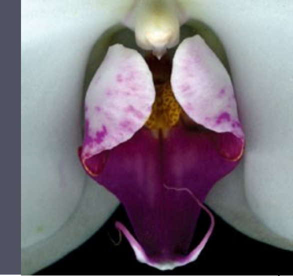
- दुर्बल अम्ल एंव दुर्बल क्षार हैं
- ऐल्कोहॉल दुर्बल Bronsted base हैं
- प्रबल अम्ल के साथ उसका प्रोटान लेकर Oxonium ion (ROH_2^+) बनाते हैं।





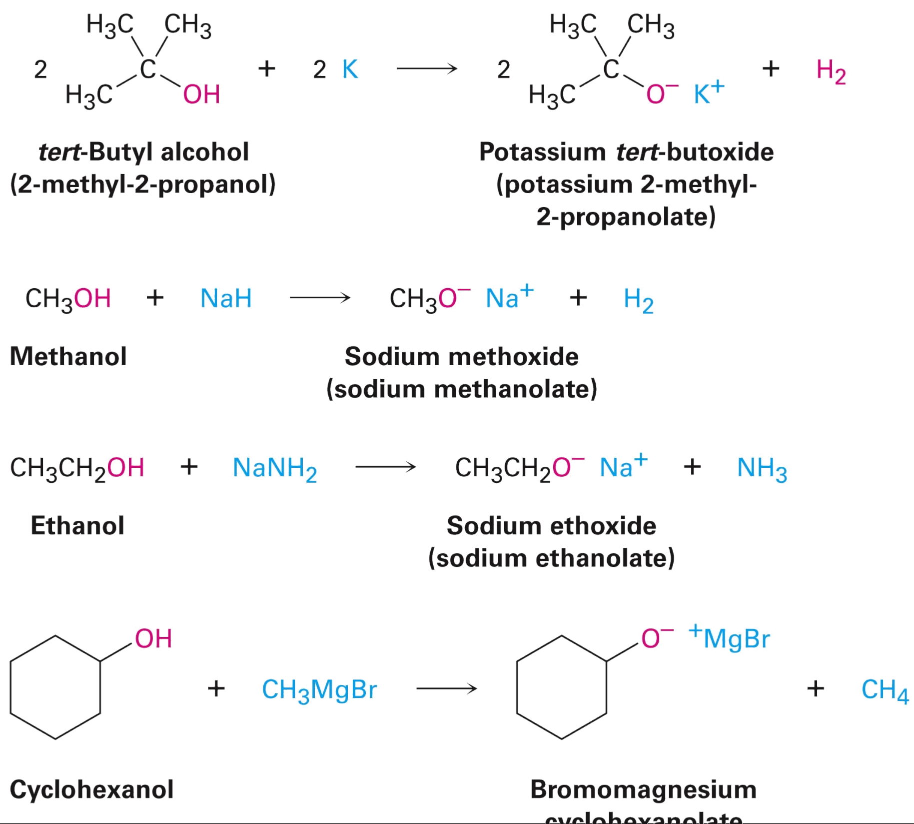
- जल को प्रोटॉन देकर H_3O^+ (हाइड्रोनियम आयन) एवं
- ऐल्कॉक्साइड आयन, RO^- या फीनॉक्साइड आयन, Aro^- बनाते





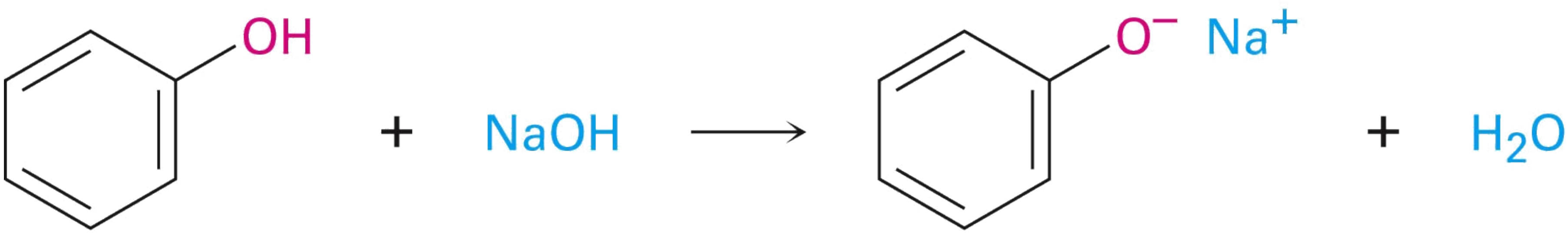
ऐल्कोहॉल की अम्लता

- सक्रिय धातुओं जैसे – सोडियम, पोटेशियम तथा एल्युमिनियम के साथ ऐल्कॉक्साइड एंव हाइड्रोजन देते हैं।
- ऐल्कोहॉल दुर्बल अम्ल है अर्थात प्रबल क्षारकों (जैसे NaH, $NaNH_2$ एवं RMgX ग्रिगनार्ड अभिकर्मक) को प्रोटान प्रदान कर ऐल्कॉक्साइड बनाते हैं।



फीनॉल की अम्लता

- फीनॉल भी सक्रिय धातुओं से अभिक्रिया करते हैं तथा फीनॉक्साइड एंव हाइड्रोजन देते हैं।
- फीनॉल जलीय सोडियम हाइड्राक्साइड के साथ अभिक्रिया करके सोडियम फीनॉक्साइड बनाते हैं। (ऐल्कोहॉल जलीय NAON से अभिक्रिया नहीं करते)
- अत: फीनॉल, ऐल्कोहॉलों एवं जल की अपेक्षा प्रबल अम्ल है।

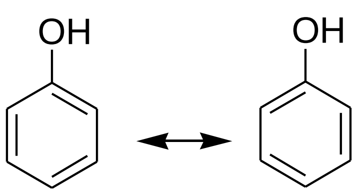


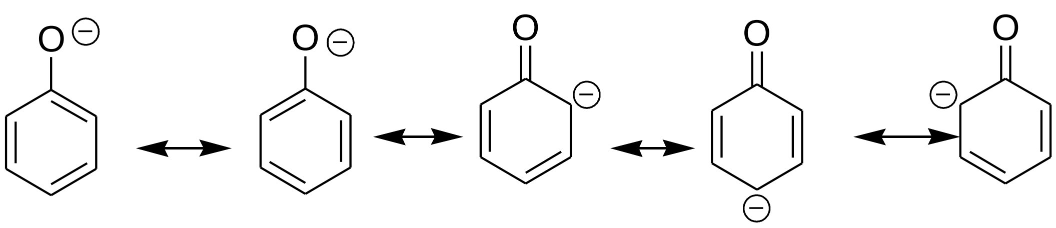
Phenol

Sodium phenoxide (sodium phenolate)

फीनॉल (pK_a-10) की अम्लता ऐल्कोहॉल (pK_a- 16) से अधिक होती हैं। क्योंकि फीनॉक्साइड आयन resonance stabilized होता है

इस प्रकार का resonance stabilization ऐल्कोहॉल में नहीं पाया जाता है





- नाइट्रोफीनॉल की अम्लीयता फीनॉल की अपेक्षा अधिक होती है।
- -I समूह फीनॉल की अम्लीयता बढ़ाते हैं
- -I समूह ऋण आवेश का विस्थापन (delocalization of negative charge) करते हैं अत: फीनॉक्साइड आयन को स्थाई करते हैं ।
- + I समूह फीनॉल की अम्लीयता घटाते हैं।
- +I समूह ऋण आवेश का विस्थापन (delocalization of negative charge) रोकते हैं अत: फीनॉक्साइड आयन को अस्थाई बनाते हैं
- अत: नाइट्रो फीनॉल (आर्थो, मेटा एवं पैरा) की अम्लीयता फीनॉल से अधिक है।

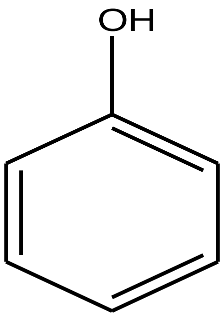
$$O_2N\text{-}C_6H_4\text{-}OH > C_6H_5OH$$

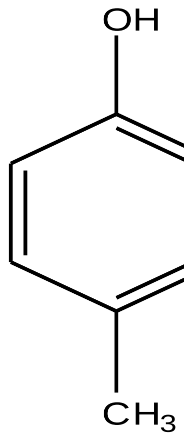
पैरा- नाइट्रो फीनॉल > आर्थो- नाइट्रो फीनॉल > मेटा - नाइट्रो फीनॉल > फीनॉल

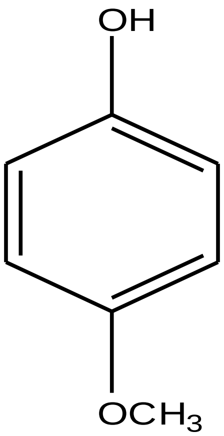
- क्रीसॉल की अम्लीयता फीनॉल से कम है

$$C_6H_5OH > CH_3\text{-}C_6H_4\text{-}OH$$

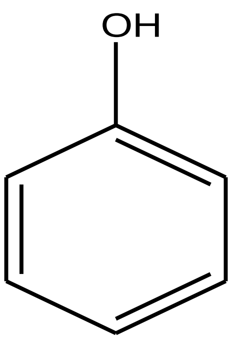
Electron-releasing groups have little or no effect.

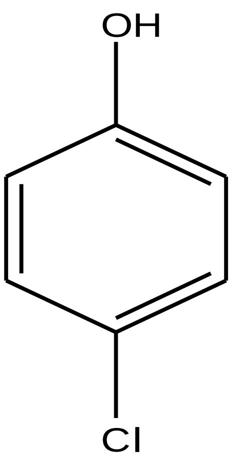


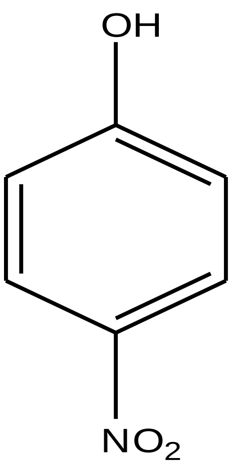




Electron-withdrawing groups increase acidity.

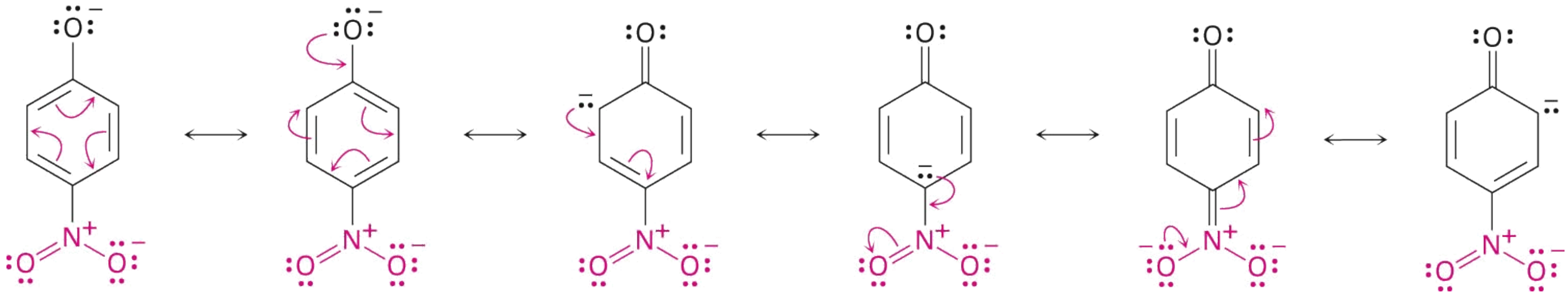


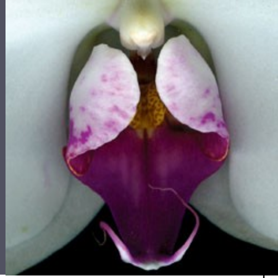




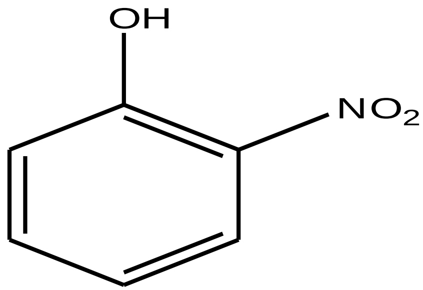
नाइट्रो फीनॉल

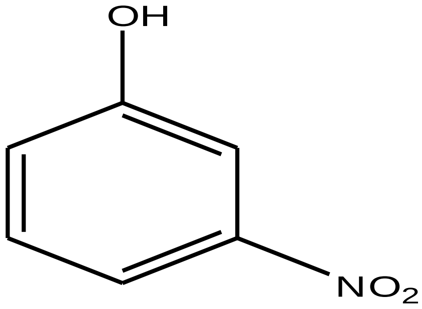
- Phenols with nitro groups at the *ortho* and *para* positions are much stronger acids

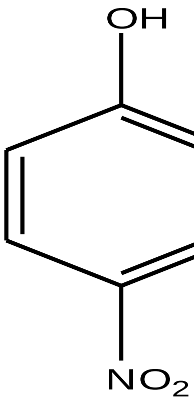




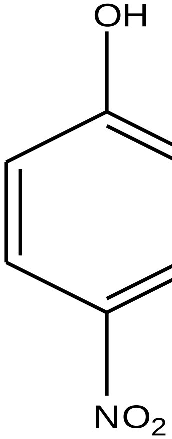
Effect of electron-withdrawing groups is most pronounced at ortho and para positions.

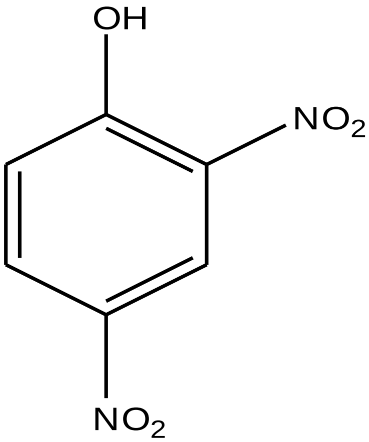


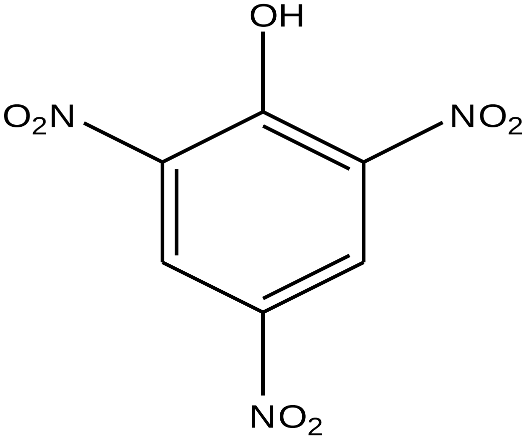




Effect of strong electron-withdrawing groups is cumulative.



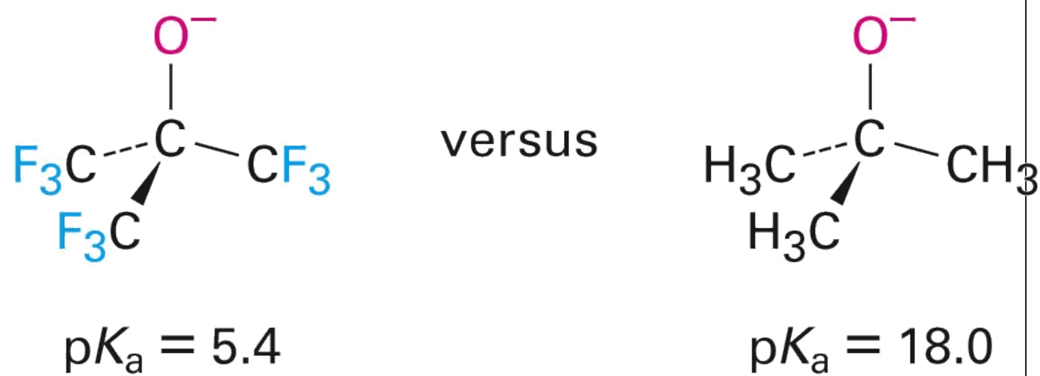




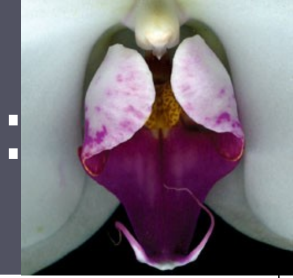
Inductive Effects Also Important in Determining Acidity of Alcohols

- Electron-withdrawing groups make an alcohol a stronger acid by stabilizing the conjugate base (alkoxide)

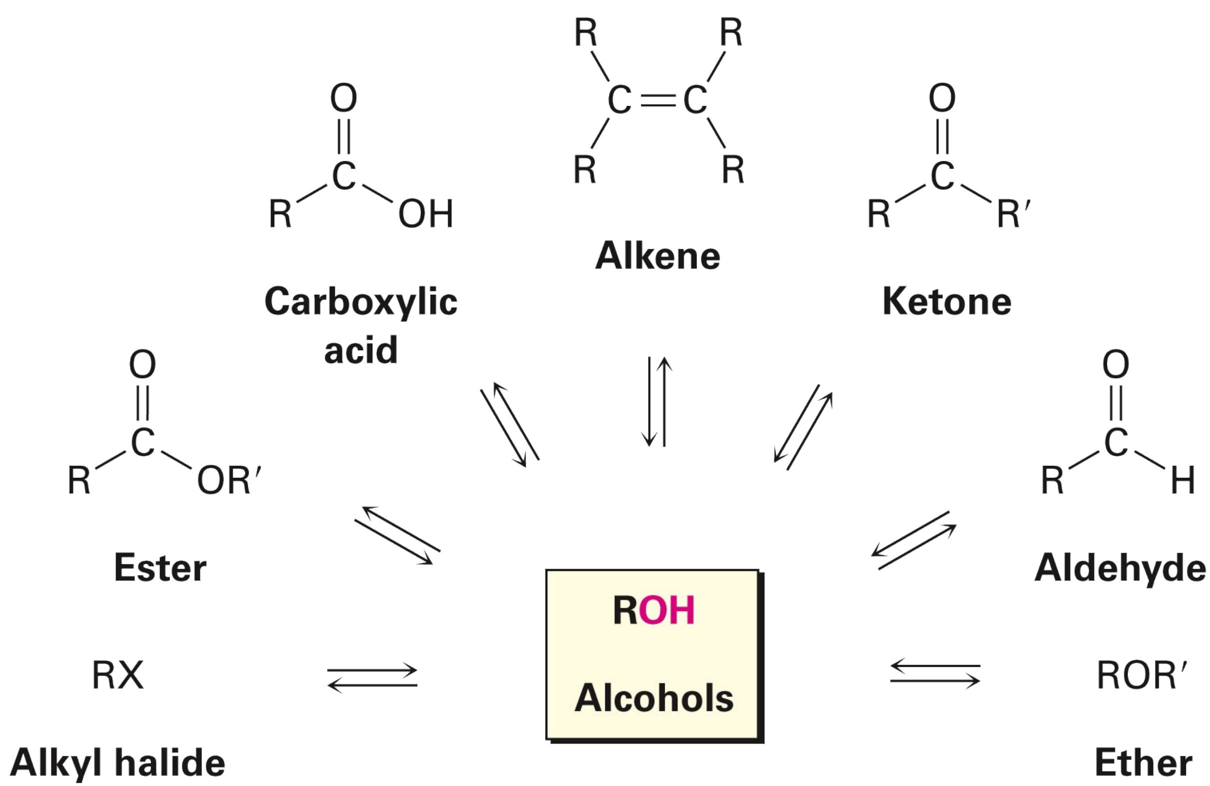
Electron-withdrawing groups stabilize the alkoxide ion and lower the pK_a.



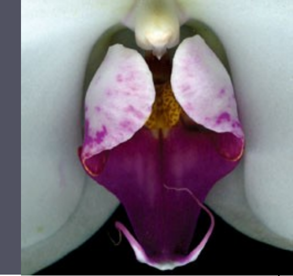
ऐल्कोहॉल : गुणधर्म एंव बनाने की विधियॉं : एक अवलोकन



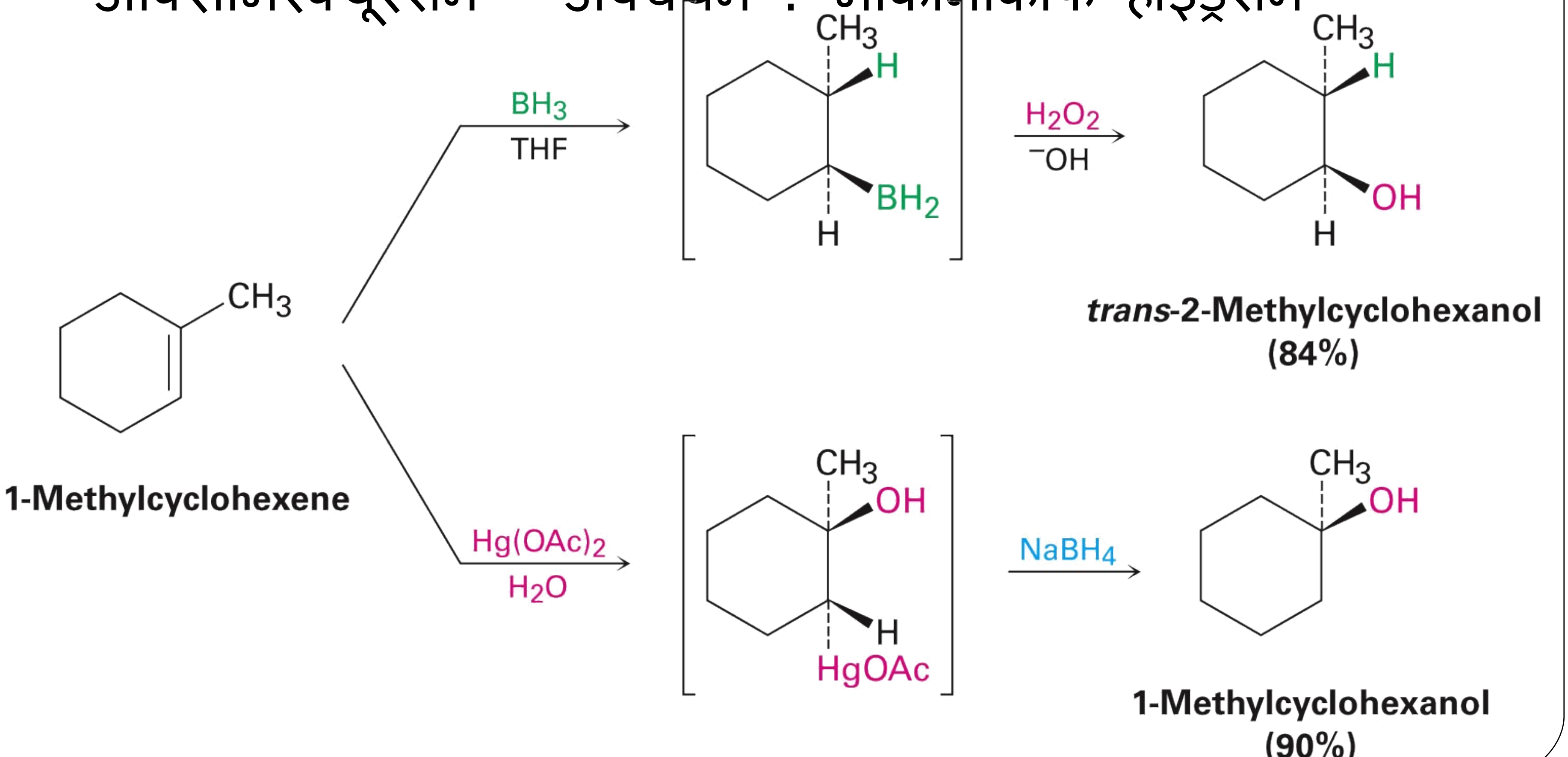
- ऐल्कोहॉल कई प्रकार के यौगिकों से बनाये जा सकते हैं।
- ऐल्कोहॉल से विभिन्न यौगिकों को प्राप्त किया जा सकता है
- अत: ऐल्कोहॉल रासायनिक संश्लेषण अभिक्रियाओं में बहुत उपयोगी है।

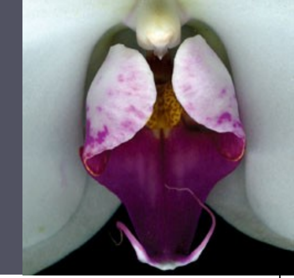


ऐल्कोहॉल का विरचन : एल्कीन द्वारा
Hydration of Alkenes

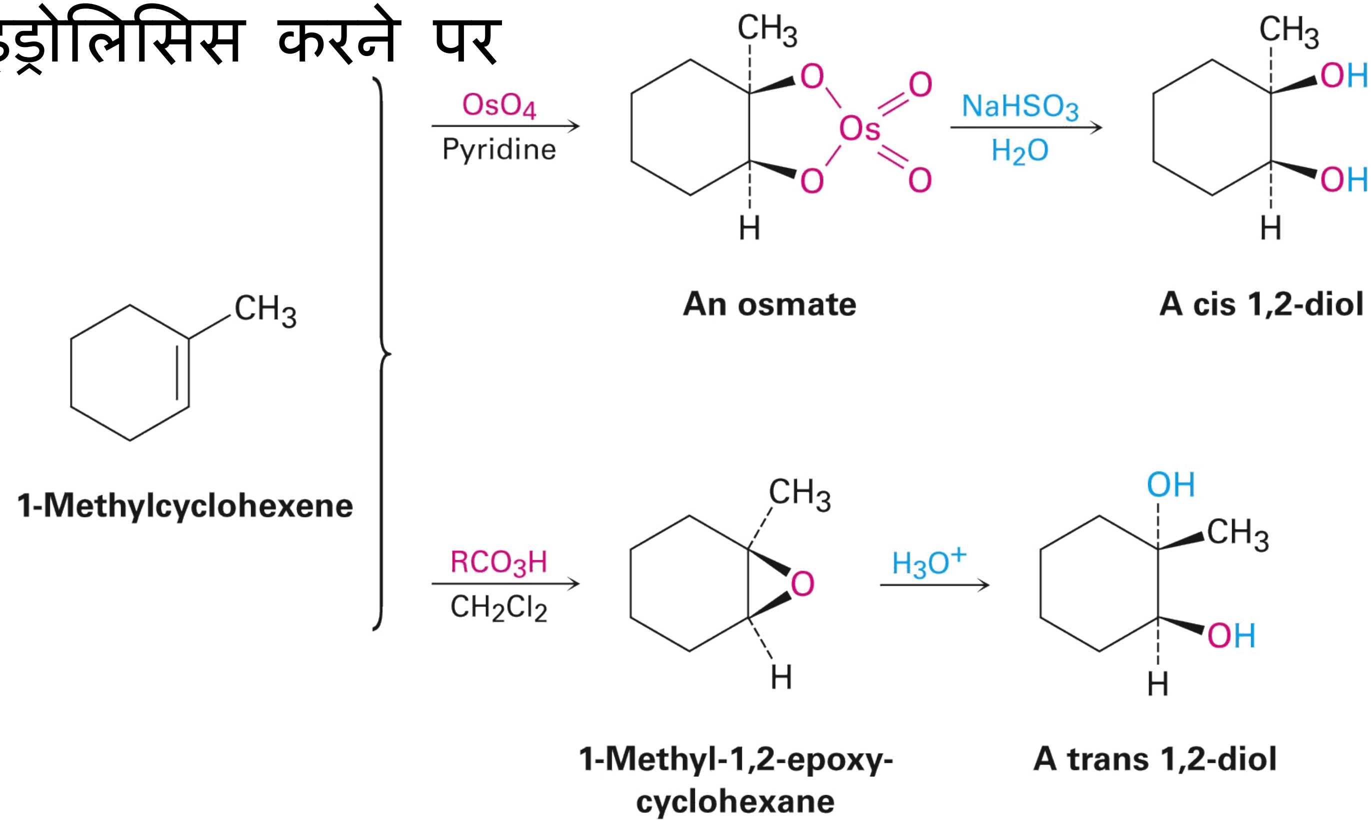


- हाइड्रोबोरेशन – आक्सीडेशन : Syn –hydration, एन्टीमार्कोनीकॉफ हाइड्रेशन
- आक्सीमरक्यूरेशन – अपचयन : मार्कोनीकॉफ हाइड्रेशन

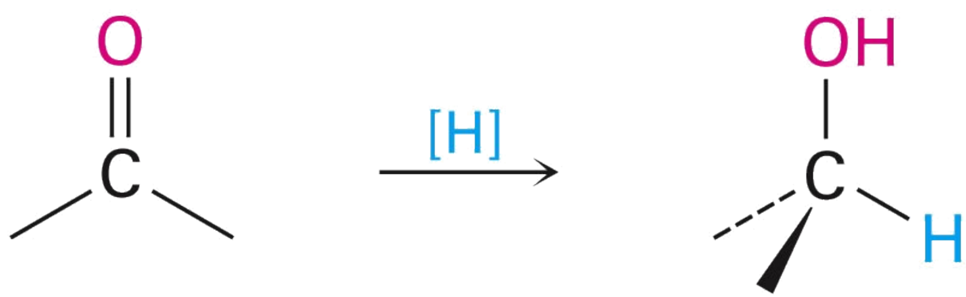




- CiS-1, 2-diol : ऐल्कीन का OsO_4 द्वारा हाइड्राक्सीलेशन करने एवं फिर $NaHSO_4$ से अपचयन करने पर
- Trans-1, 2-diol : इपाक्साइड की एसिड केटेलाइज्ड हाइड्रोलिसिस करने पर



- समान्यत: कार्बोनिल यौगिकों के अपचयन से ऐल्कोहॉल प्राप्त होता है
- अपचयन उत्प्रेरक की उपस्थिति में होता है।
- Pt, Pd एवं Ni उत्प्रेरक का कार्य करते है
- $LiAlH_4$ एवं $NaBH_4$ की उपस्थिति में भी अपयचन से ऐल्कोहॉल प्राप्त होता है।



where [H] is a reducing agent

A carbonyl compound

An alcohol

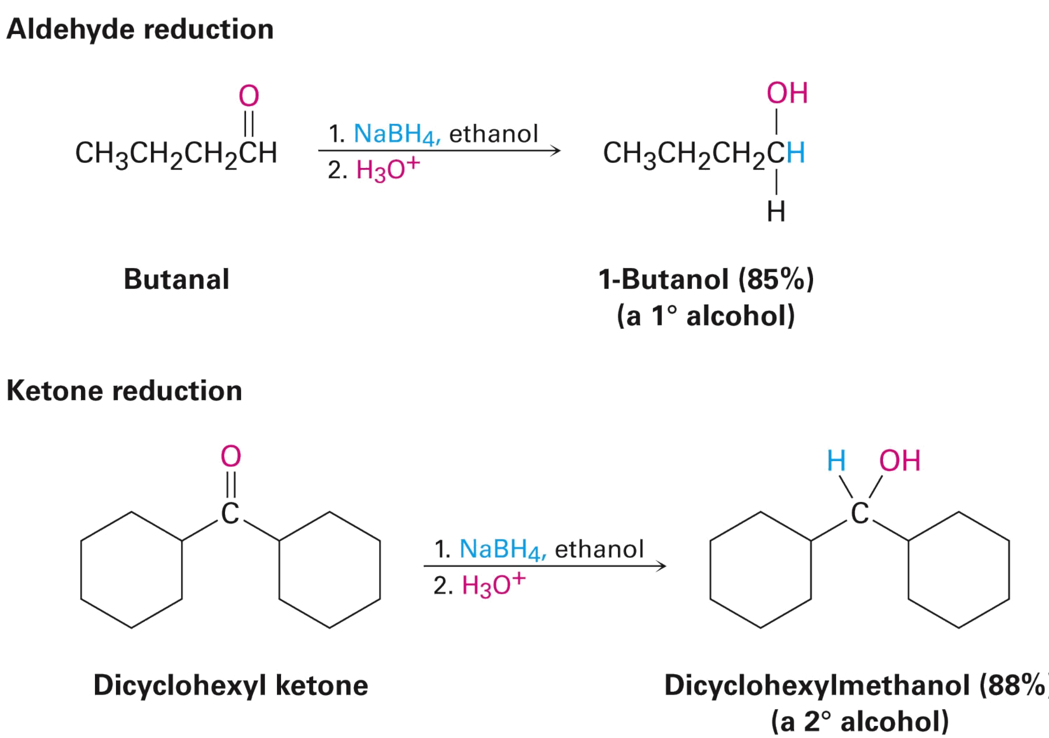
ऐल्डिहाइड एवं कीटोन के अपचयन द्वारा

- ऐल्डिहाइड के अपचयन से 1° ऐल्कोहॉल बनते हैं।
- कीटोन के अपचयन से 2° ऐल्कोहॉल बनते हैं।

An aldehyde A primary alcohol A ketone A secondary alcohol

Reduction Reagent: Sodium Borohydride

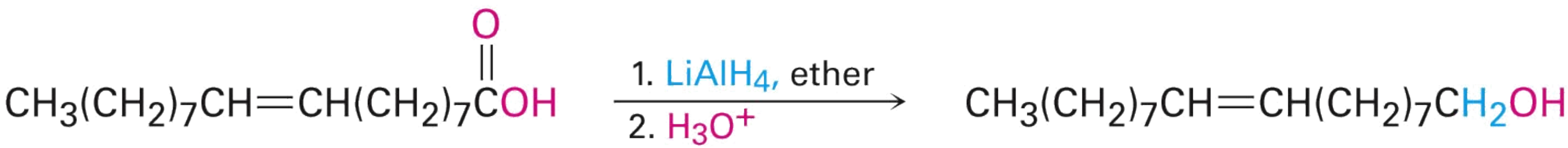
- $NaBH_4$ दुर्बल अपचायक है
- $NaBH_4$ की उपस्थिति में एल्डिहाइड एवं कीटोन का अपचयन होता है।



कार्बोक्सिलिक अम्ल एवं ऐस्टर द्वारा

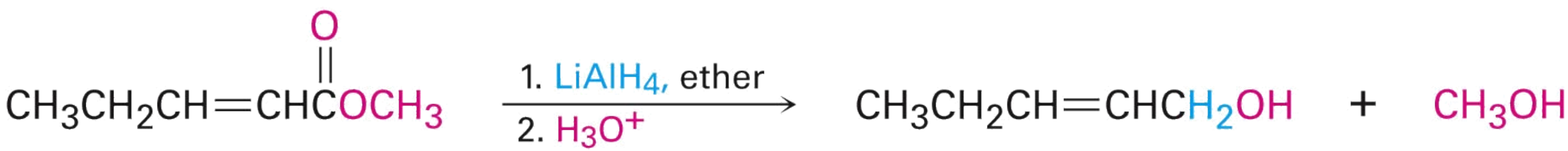
- $LiAlH_4$ अपेक्षाकृत प्रबल अपचायक है। इसकी इसकी उपस्थिति में एल्डिहाइड, कीटोन के साथ कार्बोक्सीलिक अम्ल एंव ऐस्टर भी अपचायित होकर ऐल्कोहॉल बनाते हैं।
- $LiAlH_4$ से अपचयन से C=C पर कोई प्रभाव नहीं पड़ता

Carboxylic acid reduction



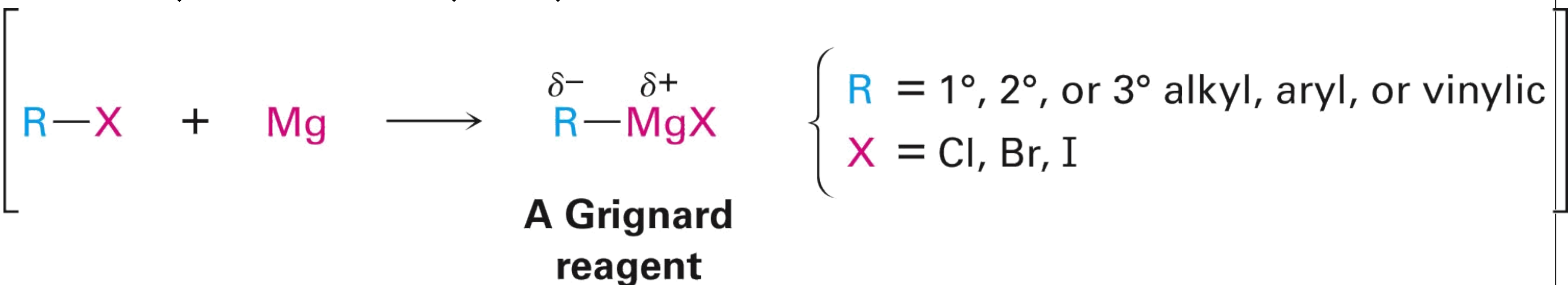
9-Octadecenoic acid (oleic acid) → **9-Octadecen-1-ol (87%)**

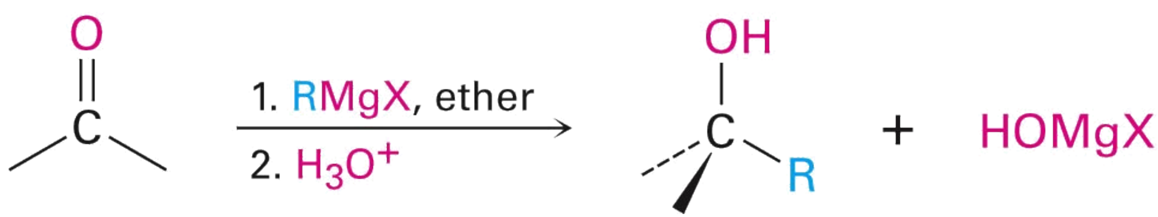
Ester reduction



Methyl 2-pentenoate → **2-Penten-1-ol (91%)**

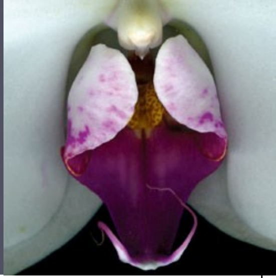
- ग्रीन्यार अभिकर्मक (Grignard reagent) की ऐल्डिहाइड एवं कीटोन के साथ अभिक्रिया करने पर
- प्रथम चरण में addition product बनता है।
- Addition product की एसिड हाइड्रोलिसिस करने पर 1°, 2° एवं 3° ऐल्कोहॉल की प्राप्ति होती है।



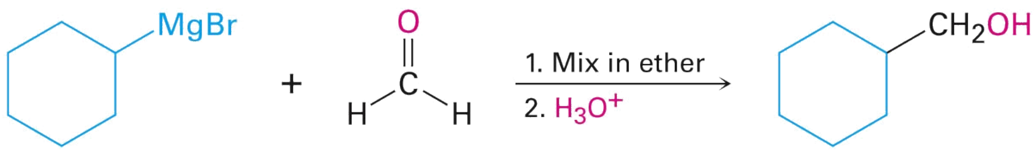


- HCHO से 1^{o} ऐल्कोहॉल प्राप्त होता है
- दूसरे ऐल्डिहाइडों से 2^{o} ऐल्कोहॉल प्राप्त होता है
- कीटोन के साथ अभिक्रिया करने पर 3^{o} ऐल्कोहॉल प्राप्त होता है

Reactions of Grignard Reagents with Carbonyl

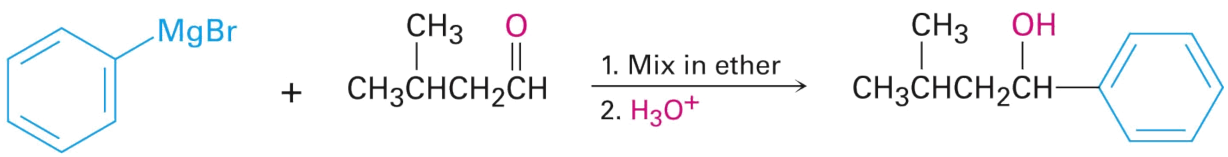


Formaldehyde reaction



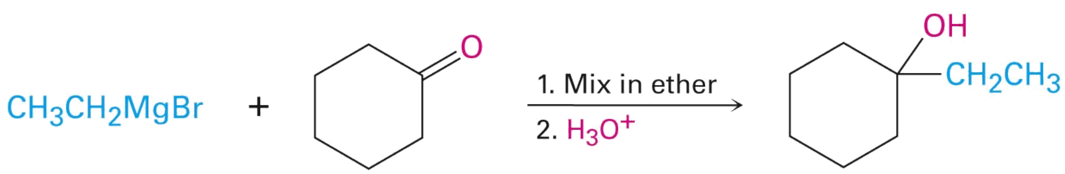
Cyclohexylmagnesium bromide | **Formaldehyde** | **Cyclohexylmethanol (65%) (a 1° alcohol)**

Aldehyde reaction



Phenylmagnesium bromide | **3-Methylbutanal** | **3-Methyl-1-phenyl-1-butanol (73%) (a 2° alcohol)**

Ketone reaction



Ethylmagnesium bromide | **Cyclohexanone** | **1-Ethylcyclohexanol (89%) (a 3° alcohol)**

दैनिक जीवन में ऐल्कोहॉल का महत्व

- दैनिक जीवन में अनेक ऐल्कोहॉलिक हाइड्रॉक्सी यौगिकों का अनुप्रयोग हम करते हैं। ऐल्कोहॉल का सबसे प्रचलित उदाहरण स्प्रिट (एथेनॉल, C_2H_5OH) है जिसका उपयोग चिकित्सा में, जीवाणुनाशक एवं विलायक के रूप में एवं फर्नीचर पॉलिश के थिनर के रूप में होता है। हमारा भोजन मुख्यतः कार्बोहाइड्रेट है जैसे- ग्लूकोस, फ्रक्टोस, स्टार्च (आलू, चावल), सुक्रोस (गन्ने की शर्करा), लेक्टोस (दुग्ध शर्करा) आदि। इन सभी में ऐल्कोहॉलिक –OH समूह विद्यमान होता है। पादपों की कोशिका भित्ति सेल्यूलोस की बनी होती है, यह भी ऐल्कोहॉलिक –OH समूह युक्त कार्बोहाइड्रेट है। हम सभी जानते हैं कि लकड़ी से ही कागज बनता है। साथ ही सूती कपड़ों को निर्मित करने वाली रुई लगभग शुद्ध सेल्यूलोस है अर्थात् सूती वस्त्र एवं कागज सेल्यूलोस यानी –OH समूह युक्त यौगिकों से निर्मित होते हैं।

दैनिक जीवन में फीनॉलों का महत्व

- फीनॉलिक समूह का भी हमारे जीवन में अत्यंत महत्व है। फलों, सब्जियों, एवं अनाजों में पाये जाने वाले ऐसे हजारों कार्बनिक यौगिक हैं जिनमें फीनॉलिक –OH समूह उपस्थित होता है, ये पॉलीफीनॉल कहलाते हैं। पॉलीफीनॉल को मुख्यतः चार समूहों में विभाजित किया गया है- फीनॉलिक एसिड, फ्लैवोनॉयड. लिग्नेन एवं स्टिलबीन। पॉलीफीनॉल में प्रतिऑक्सीकारक गुण (antioxidant properties) पाये जाते हैं यह एंजाइम कार्यप्रणाली का नियमन करते हैं एवं अभिग्राही कोशिका उद्दीपक होते हैं। ऐसे पेड़-पोधे जिनमें पॉलीफीनॉल यौगिक पाये जाते हैं वे आयुर्वेदिक एवं चीनी चिकित्सा पद्धति में प्राचीनकाल से ही उपयोग में लाये जा रहे हैं।

-
- THANK YOU