GOVERNMENT OF ANDHRA PRADESH

COMMISSIONERATE OF COLLEGIATE EDUCATION

కార్బోనైల్ సమ్మేళనాల ప్రత్యేక చర్యలు
ఆల్డోల్, కెన్నిజారో చర్యలు

రసాయనశాస్త్రం

Winnie Teja D. M.Sc

SKR&SKR Govt. Degree College (W), Kadapa
Email. Id : winnie.teja35@gmail.com

అభ్యాసన ఫలితాలు

ఈ అంశాన్ని అధ్యయనం చేసిన తర్వాత, విద్యార్థులు

1. ఆల్డోల్ చర్య మరియు కెన్నిజారో చర్యలను వ్రాయగలరు.
2. క్షార సమక్షంలో ఆల్డోల్ చర్యావిధానాన్ని వివరించగలరు.
3. వ్యత్యస్థ ఆల్డోల్ చర్యను వివరించగలరు.
4. అణు అంతర ఆల్డోల్ చర్యను వివరించగలరు.
5. కెన్నిజారో చర్య యొక్క చర్యావిధానాన్ని వివరించగలరు.

కార్బొనైల్ సమ్మేళనాల ప్రత్యేక చర్యలు - ఆల్డోల్, కెన్నిజారో చర్యలు

1. పరిచయం

2. ఆల్డోల్ చర్య
   - 2.1 ఆల్డోల్ చర్య యొక్క అభిలక్షణాలు
   - 2.2 ఆల్డోల్ చర్య యొక్క చర్యావిధానం
   - 2.3 ఆల్డోల్ ఉత్పన్న నిర్జలీకరణం
   - 2.4 వ్యత్యస్థ ఆల్డోల్ సంఘనన చర్య
   - 2.5 అణు అంతర ఆల్డోల్ చర్య

3. కెన్నిజారో చర్య
   - 3.1 కెన్నిజారో చర్య యొక్క చర్యావిధానం

1. పరిచయం

A: ఆల్డోల్ చర్య

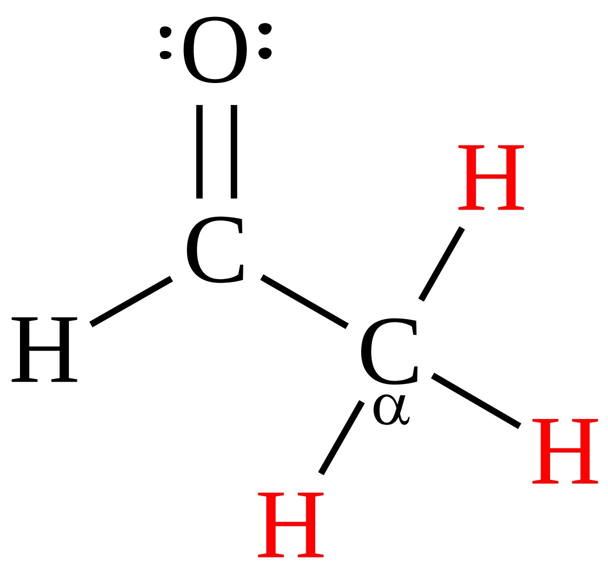
- కార్బన్-కార్బన్ బంధాలను ఏర్పరచటానికి అనువైన చర్య.
- క్షార సమక్షంలో ఏర్పడిన ఆల్డిహైడ్ లేదా కీటోన్ యొక్క కార్బనయాన్, మరొక కార్బోనైల్ అణుసమూహంతో చర్య జరిపినప్పుడు, β-హైడ్రాక్సీ ఆల్డిహైడ్ లేదా కీటోన్(β-hydroxy aldehyde or ketone) ఉత్పన్నమవుతుంది.

B: కెన్నిజారో చర్య

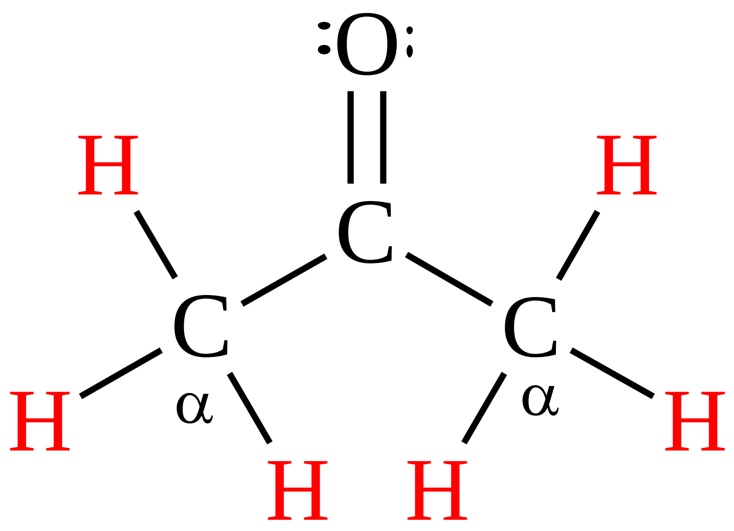
- క్షార -ఉత్ప్రేరక చర్య.
- అననుపాత చర్య (disproportionation reaction).

2. ఆల్డోల్ చర్య (Aldol Reaction)

- కనీసం ఒక α- హైడ్రోజెన్ ఉన్న ఆల్డిహైడ్ లు మరియు కీటోన్ లు ఆల్డోల్ చర్యకు లోనవుతాయి.



Acetaldehyde



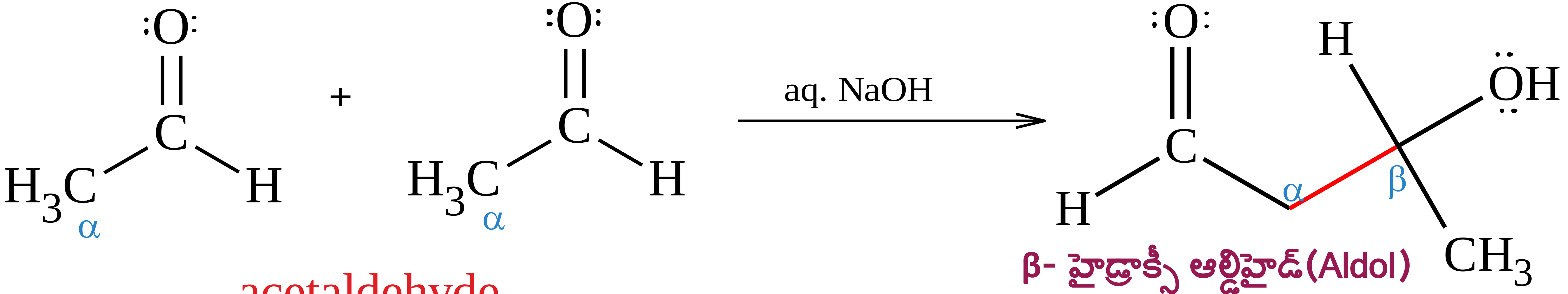
Acetone

గమనిక: కార్బోనైల్ కార్బన్‌కు ప్రక్కనే ఉన్న కార్బన్ ను α-కార్బన్ అని సూచిస్తారు మరియు α -కార్బన్‌పై ఉన్న హైడ్రోజెన్లను α - హైడ్రోజెన్లుగా పిలుస్తారు

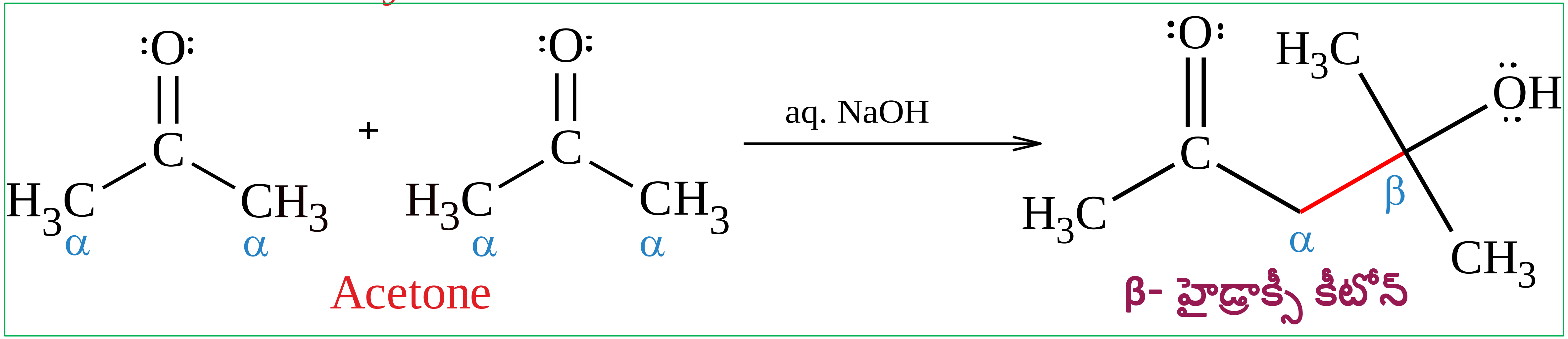
Source: https://www.maxpixel.net/Light-Idea-Lit-Inspiration-Energy-Bulb-Light-Bulb-4514505
https://pixabay.com/photos/light-bulb-bulbs-fragile-75w-2542155/

2. ఆల్డోల్ చర్య (Aldol Reaction)

- కనీసం ఒక α- హైడ్రోజెన్ ఉన్న ఆల్డిహైడ్ లేదా కీటోన్ లు, సజల క్షార (dil. NaOH, $Ba(OH)_2$, K_2CO_3) సమక్షంలో, గది ఉష్ణోగ్రత వద్ద సంయోగం చెంది β- హైడ్రాక్సీ ఆల్డిహైడ్ లేదా β- హైడ్రాక్సీ కీటోన్ లను ఏర్పరుస్తాయి.



acetaldehyde



2. ఆల్డోల్ చర్య (Aldol Reaction)

- β - హైడ్రాక్సీ ఆల్డిహైడ్ లేదా β- హైడ్రాక్సీ కీటోన్ నుండి నీటి అణువును కోల్పోవడం ద్వారా α,β- అసంతృప్త ఆల్డిహైడ్ లేదా కీటోన్(α,β- unsaturated aldehyde or ketone) ఉత్పన్నమవుతుంది.

- ఆల్డోల్ చర్య మరియు నిర్జలీకరణ దశలు క్షారం లేదా ఆమ్లం సమక్షంలో జరుగును.

2.1. ఆల్డోల్ చర్య యొక్క అభిలక్షణాలు (Characteristics)

- ఆల్డోల్ చర్య ఒక న్యూక్లియోఫిలిక్ సంకలన (Nucleophilic addition reaction) చర్య. దీనిలో కార్బేనయాన్ న్యూక్లియోఫైల్ గా పని చేస్తుంది.

- ఆల్డిహైడ్ లేదా కీటోన్ లలో ఒక అణువు కార్బేనయాన్(nucleophile) అవుతుంది. మరొక అణువు లోని కార్బోనైల్ కార్బన్ ఎలక్ట్రోఫైల్‌గా ఏర్పడుతుంది.

- ఆల్డిహైడ్ లేదా కీటోన్‌లో α- హైడ్రోజెన్ ఉండటం ఆల్డోల్ చర్యకు ప్రధాన నిబంధన.

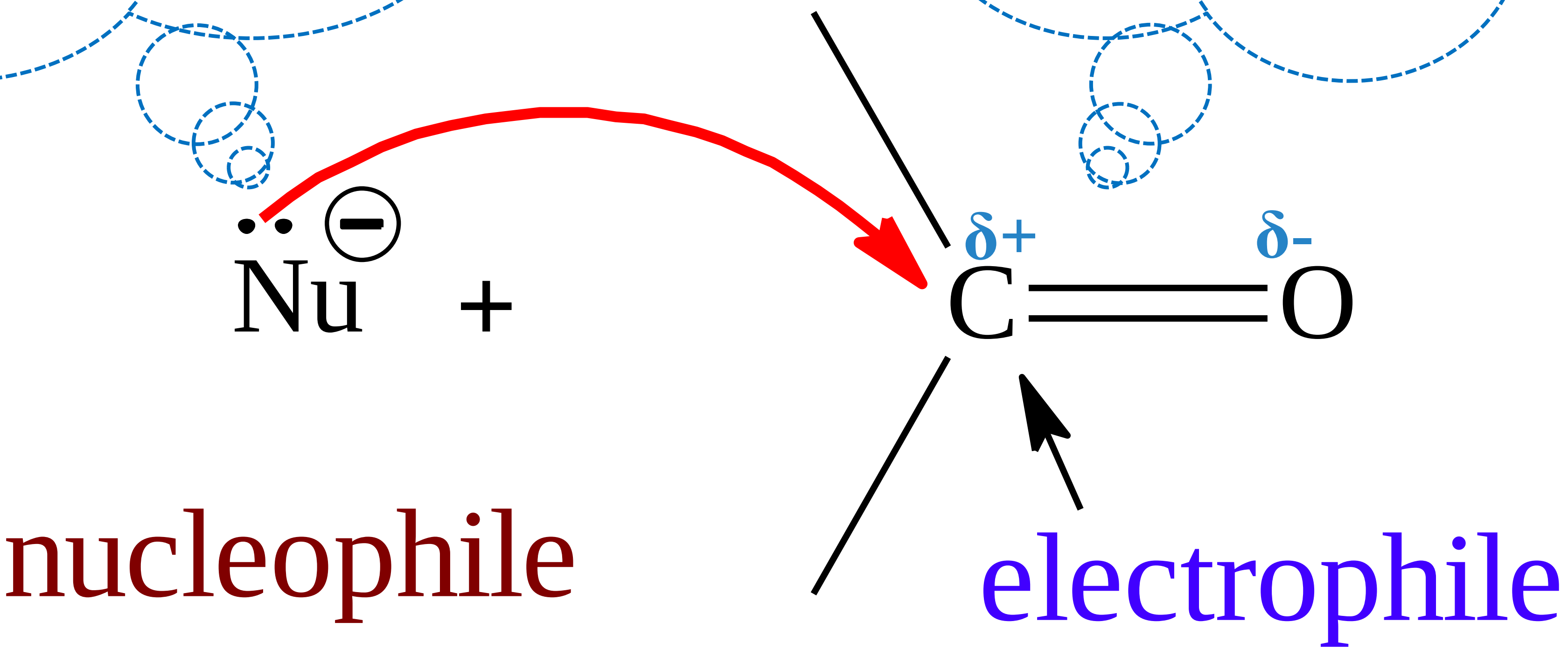
2.1. ఆల్డోల్ చర్య యొక్క అభిలక్షణాలు (Characteristics)

న్యూక్లియోఫైల్ (nucleophile):

- ఒక ఎలక్ట్రాన్ జంటను దానం చేయడం ద్వారా ఎలక్ట్రోఫైల్‌తో బంధాన్ని ఏర్పరుస్తుంది.
- ఒంటరి జంట ఎలక్ట్రాన్లు లేదా కనీసం ఒక పై బంధాన్ని (π-bond) కలిగిఉన్న అణువులు లేదా అయాన్లు న్యూక్లియోఫైల్స్ వలె పనిచేస్తాయి.

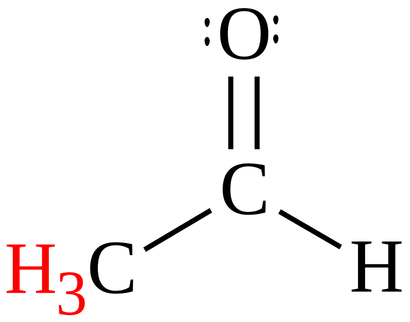
ఎలక్ట్రోఫైల్ (Electrophile):

ఇది న్యూక్లియోఫైల్‌తో బంధం కోసం ఎలక్ట్రాన్ జంటను స్వీకరించడం ద్వారా రసాయన చర్యలో పాల్గొంటుంది.

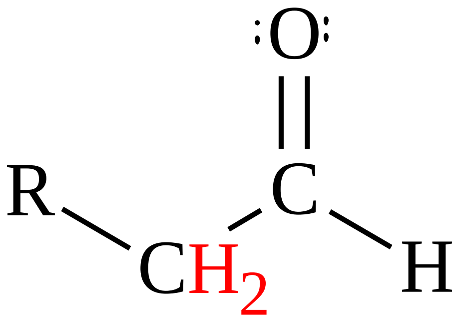


2.1. ఆల్డోల్ చర్య యొక్క అభిలక్షణాలు (Characteristics)

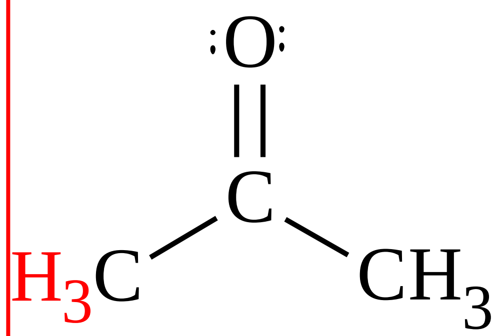
ఆల్డోల్ చర్యలో పాల్గొనే ఆల్డిహైడ్ మరియు కీటోన్ల ఉదాహరణలు:



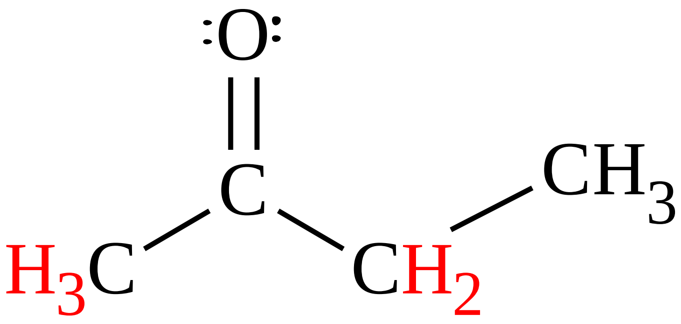
Acetaldehyde



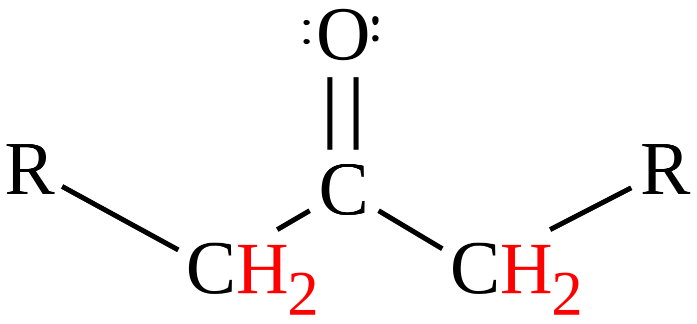
Where R= -H or -CH3 or -phenyl group



Acetone



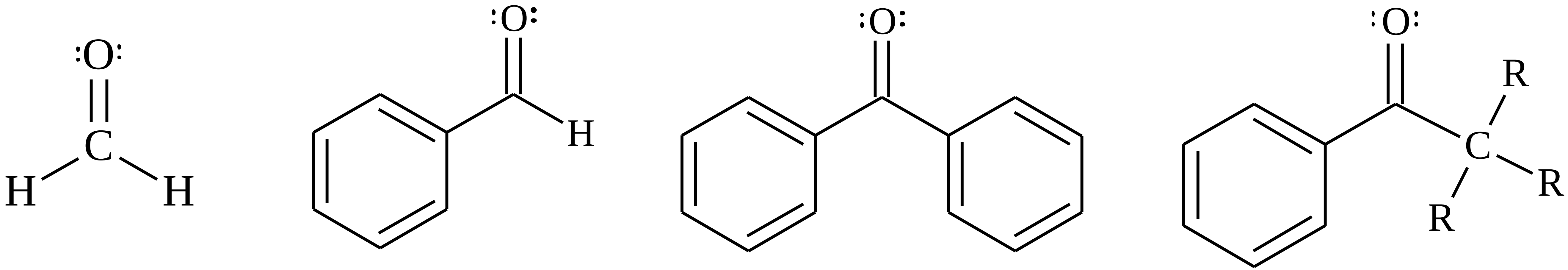
butan-2-one



Where R= -H or -CH3 or -phenyl group

2.1. ఆల్డోల్ చర్య యొక్క అభిలక్షణాలు (Characteristics)

- కనీసం ఒక α- హైడ్రోజెన్ కూడా లేని ఆల్డిహైడ్ మరియు కీటోన్ లు ఆల్డోల్ చర్యకు గురికావు.



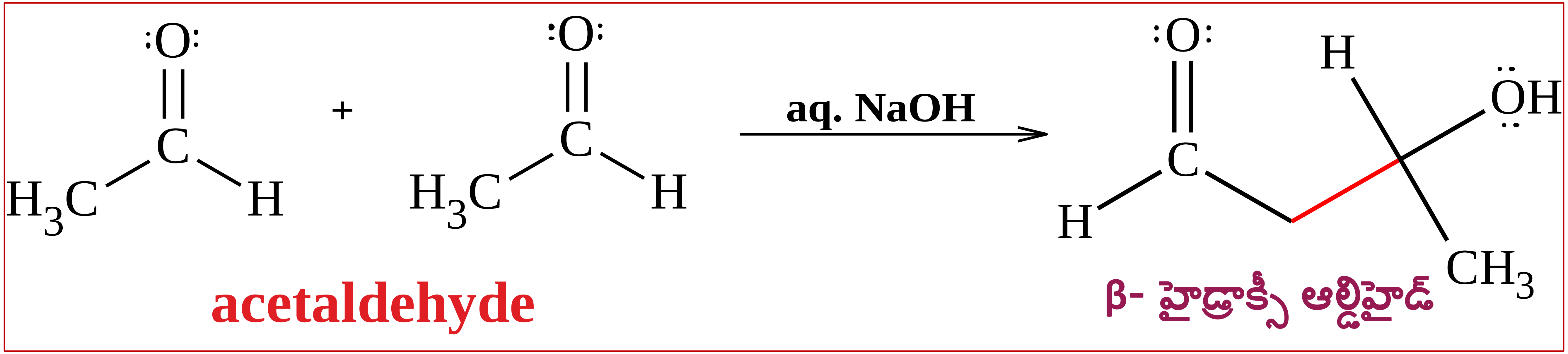
formaldehyde benzaldehyde diphenylmethanone R= -CH3/-C6H5

- గాఢ క్షార సమక్షంలో, ఇవి కెన్నిజారో చర్యకు లోనవుతాయి.

2.2. ఆల్డోల్ చర్య యొక్క చర్యావిధానం (Mechanism)

ఆల్డోల్ చర్యలో, ఆల్డిహైడ్ లేదా కీటోన్ యొక్క రెండు అణువులు ఒకదానితో ఒకటి క్షార సమక్షంలో చర్యలో పాల్గొని, β - హైడ్రాక్సీ కార్బోనైల్ సమ్మేళనమును ఏర్పరుస్తాయి.

ఉదాహరణ: ఎసిటాల్డిహైడ్ సజల క్షార సమక్షంలో 3-హైడ్రాక్సీ బ్యూటనాల్ (β- హైడ్రాక్సీ ఆల్డిహైడ్)ను ఏర్పరుస్తుంది.



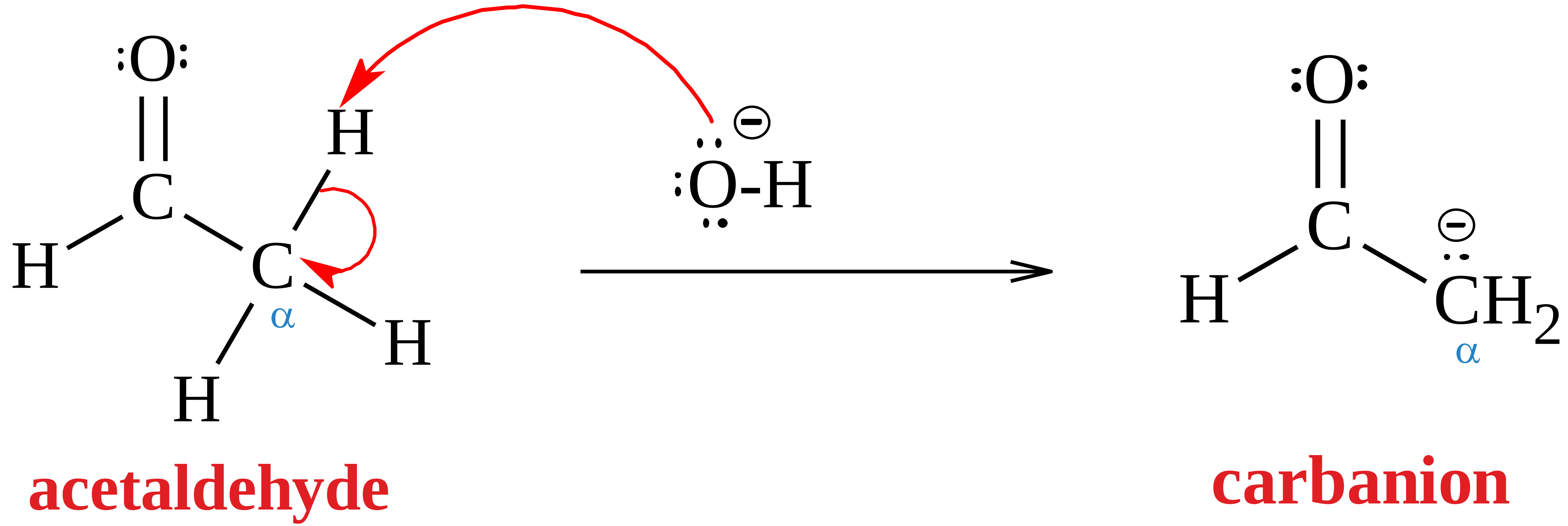
2.2. ఆల్డోల్ చర్య యొక్క చర్యావిధానం (Mechanism)

ఆల్డోల్ చర్య యొక్క చర్యా విధానం మూడు దశల్లో జరుగుతుంది.

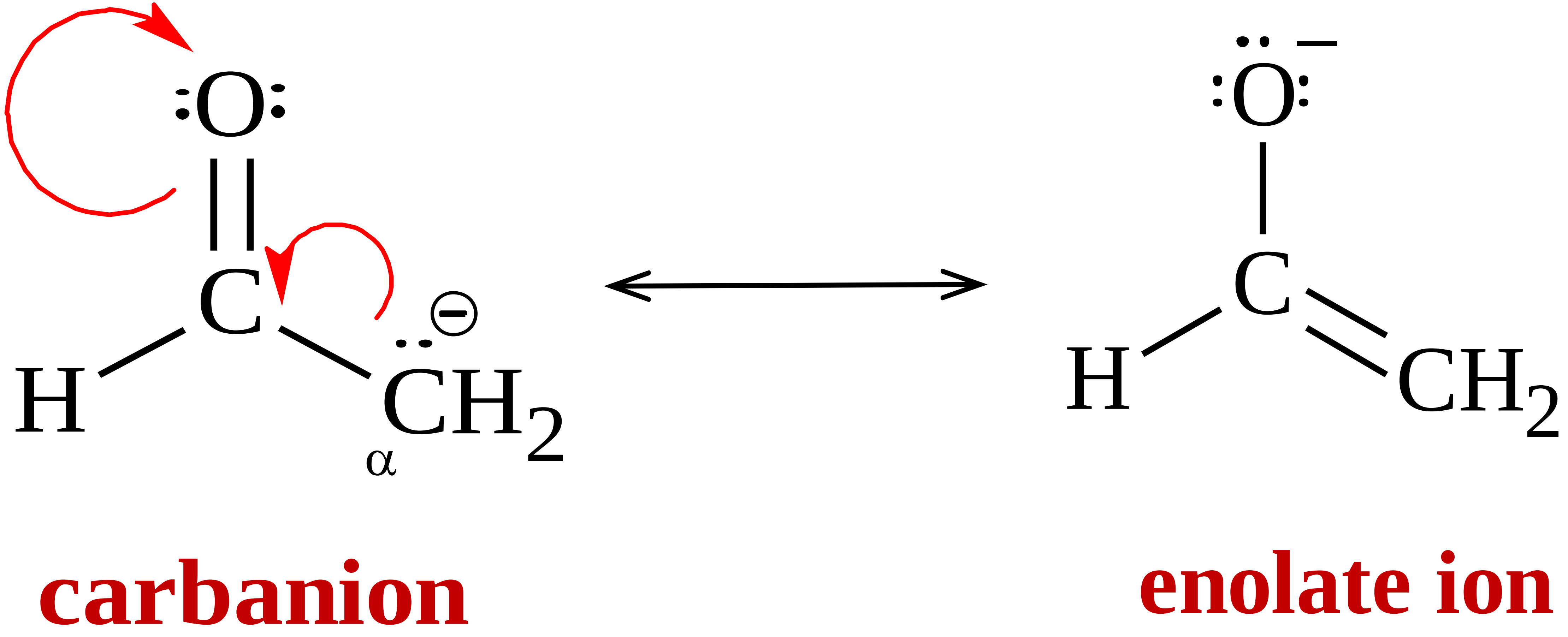
1. కార్బేనయాన్ ఏర్పడటం
2. న్యూక్లియోఫిలిక్ సంకలన చర్య
3. ప్రోటోనేషన్

2.2. ఆల్డోల్ చర్య యొక్క చర్యావిధానం (Mechanism)

దశ 1: క్షార సమక్షంలో ఎసిటాల్డిహైడ్, ఆల్ఫా-కార్బన్ (Cα) నుండి హైడ్రోజెన్ ను కోల్పోయి రెజొనెన్స్ స్థిరీకృత కార్బనయాన్ ను ఏర్పరుస్తుంది.



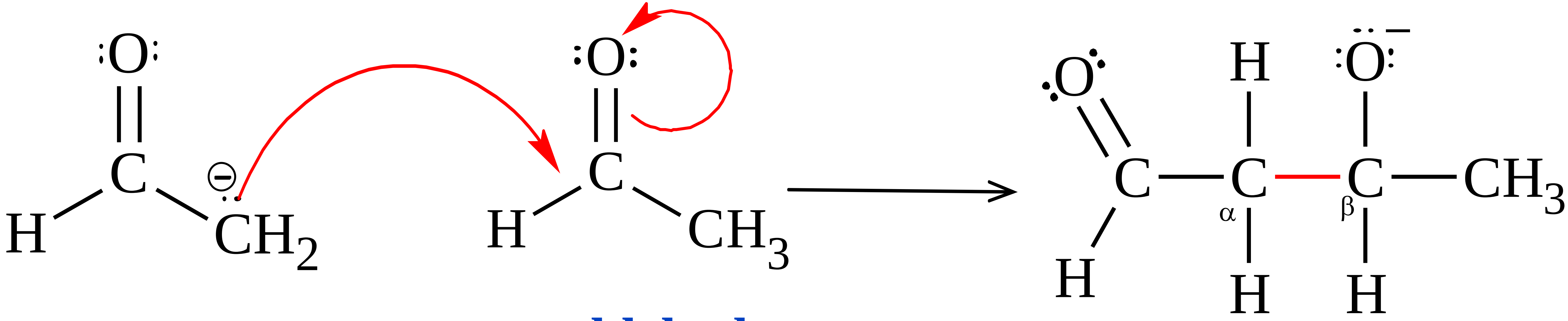
2.2. ఆల్డోల్ చర్య యొక్క చర్యావిధానం (Mechanism)



మొదటి దశలో ఏర్పడిన కార్బ్నయన్, ఈనొలేట్ అయాన్ ల మధ్య రెజొనెన్స్ స్థిరీకరణ.

2.2. ఆల్డోల్ చర్య యొక్క చర్యావిధానం (Mechanism)

దశ 2: న్యూక్లియోఫిలిక్ కారకమైన ఈ కార్బనయాన్(carbanion) రెండవ ఆల్డిహైడ్ అణువు యొక్క కార్బొనైల్ కార్బన్ తో న్యూక్లియోఫిలిక్ సంకలనం చెందుతుంది తద్వారా కొత్త కార్బన్-కార్బన్ బంధం ఏర్పడుతుంది.

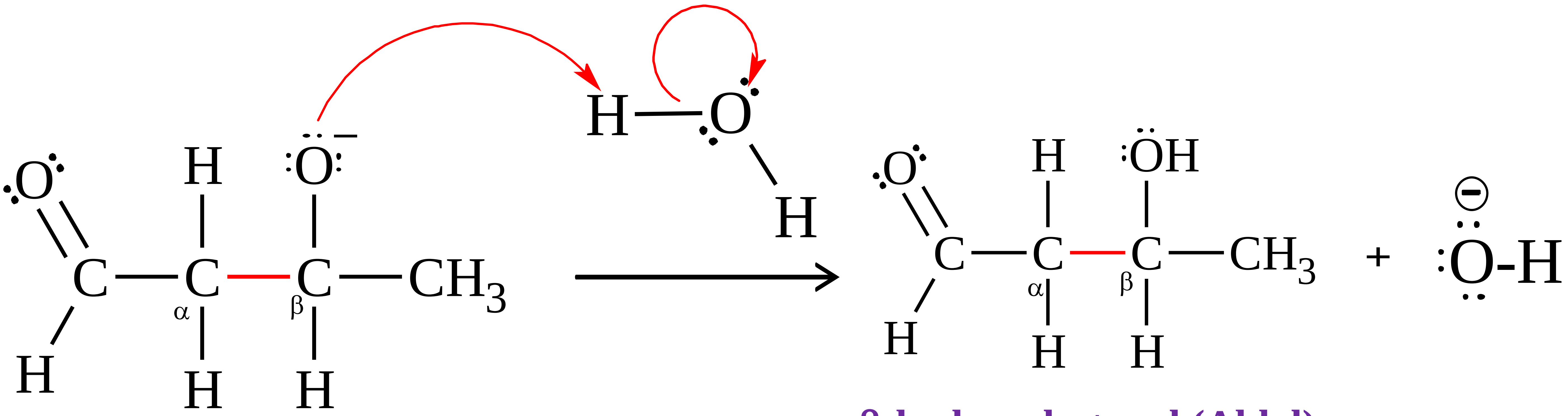


carbanion

acetaldehyde

2.2. ఆల్డోల్ చర్య యొక్క చర్యావిధానం (Mechanism)

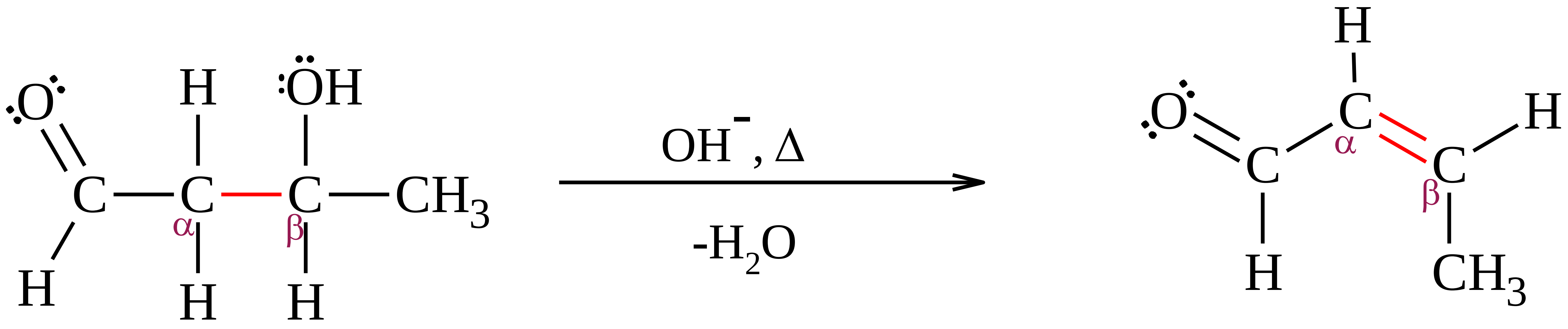
దశ 3: రెండవ దశలో ఏర్పడిన ఆల్కాక్సైడ్ అయాన్ జల ద్రావణంలో, ప్రొటొనేషన్ చెంది β- హైడ్రాక్సీ ఆల్డిహైడ్ ను(ఆల్డోల్) ఏర్పరుస్తుంది.



β-hydroxybutanal (Aldol)

2.3. ఆల్డోల్ ఉత్పన్న నిర్జలీకరణం (Dehydration)

ఆల్డోల్ చర్యలో ఏర్పడిన β- హైడ్రాక్సీ ఆల్డిహైడ్, క్షార సమక్షంలో మరింత సులభంగా **నిర్జలీకరణం** చెంది α, β- అసంతృప్త ఆల్డిహైడ్ (α, β -unsaturated aldehyde)ను ఏర్పరుస్తుంది.

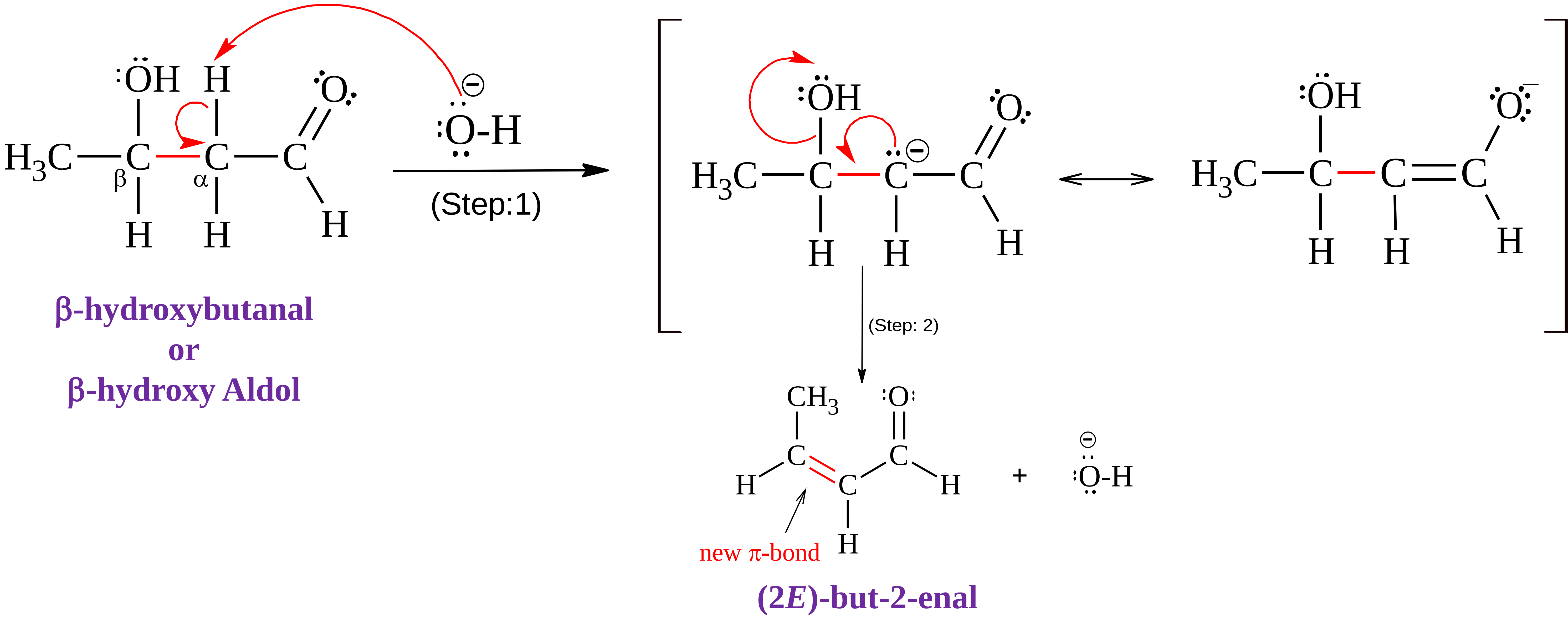


β-hydroxybutanal
or
Aldol

α, β- unsaturated aldehyde
IUPAC Name: (2Z)-but-2-enal

2.3. ఆల్డోల్ ఉత్పన్న నిర్జలీకరణం (Dehydration)

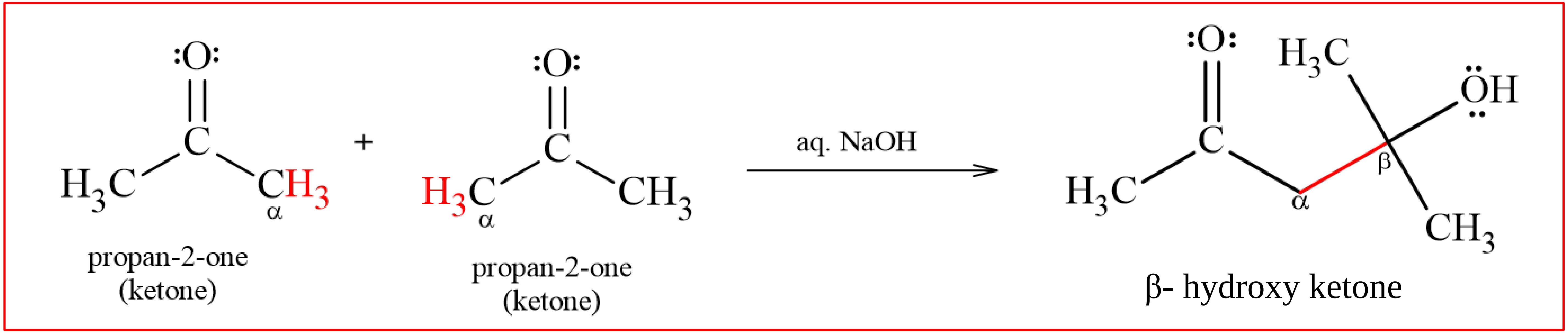
- నిర్జలీకరణం రెండు దశల్లో పూర్తవుతుంది.



2.2. ఆల్డోల్ చర్య యొక్క చర్యావిధానం (Mechanism)

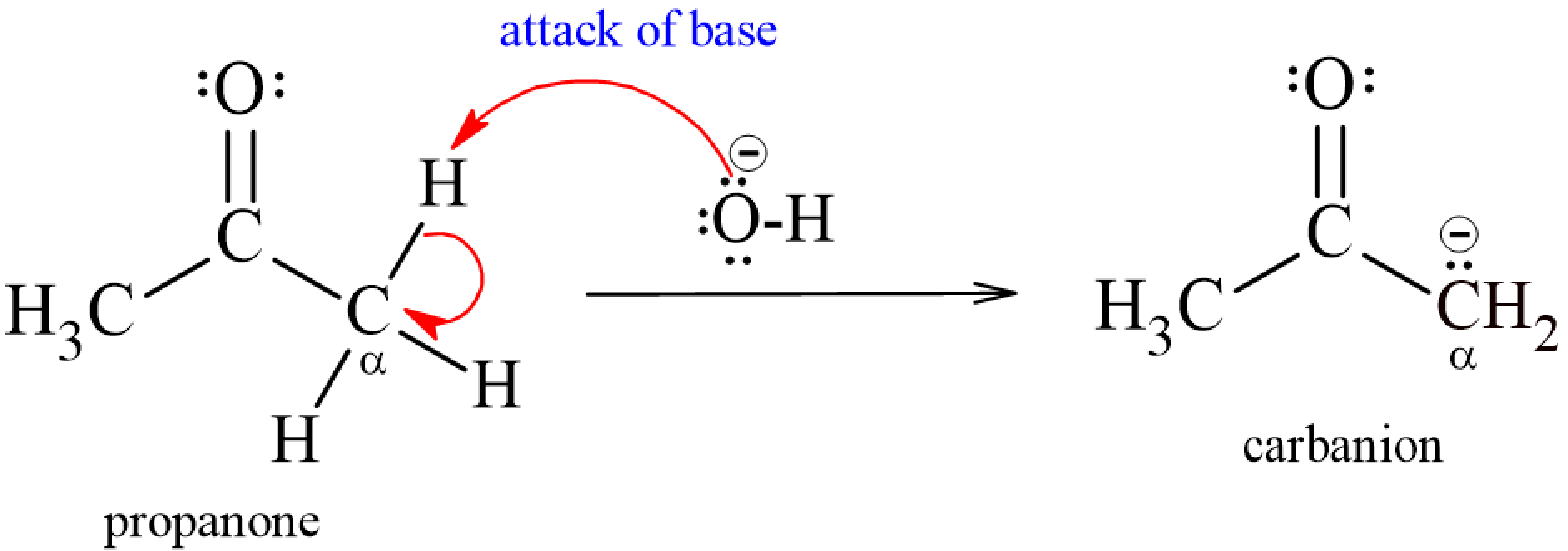
కీటోన్ లు క్రింద చూపిన విధంగా చర్యావిధానాన్ని అనుసరిస్తాయి.

ఉదా- ఎసిటోన్ నుంచి β- హైడ్రాక్సీ కీటోన్ ఏర్పడటం



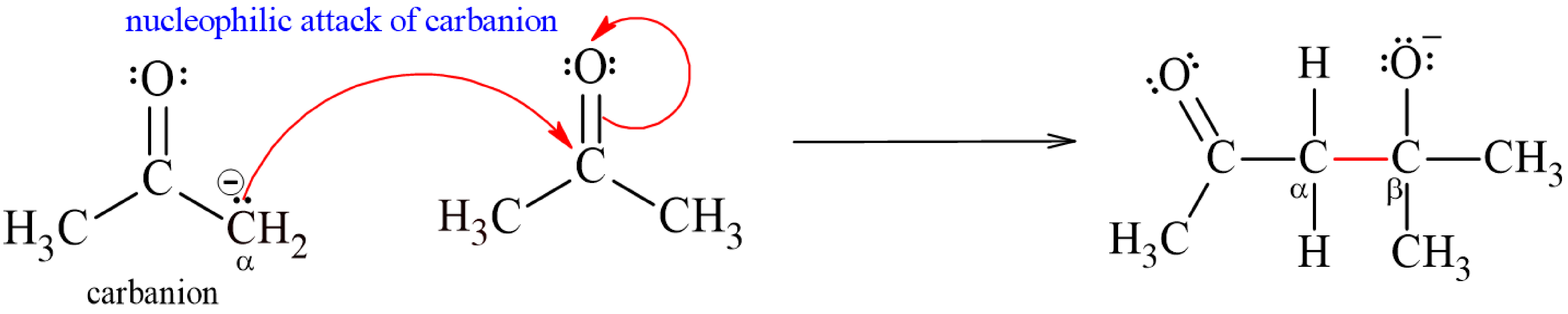
కీటోన్ లు క్రింద చూపిన విధంగా చర్యావిధానాన్ని అనుసరిస్తాయి.

Step 1 కార్బనయాన్ ఏర్పడటం

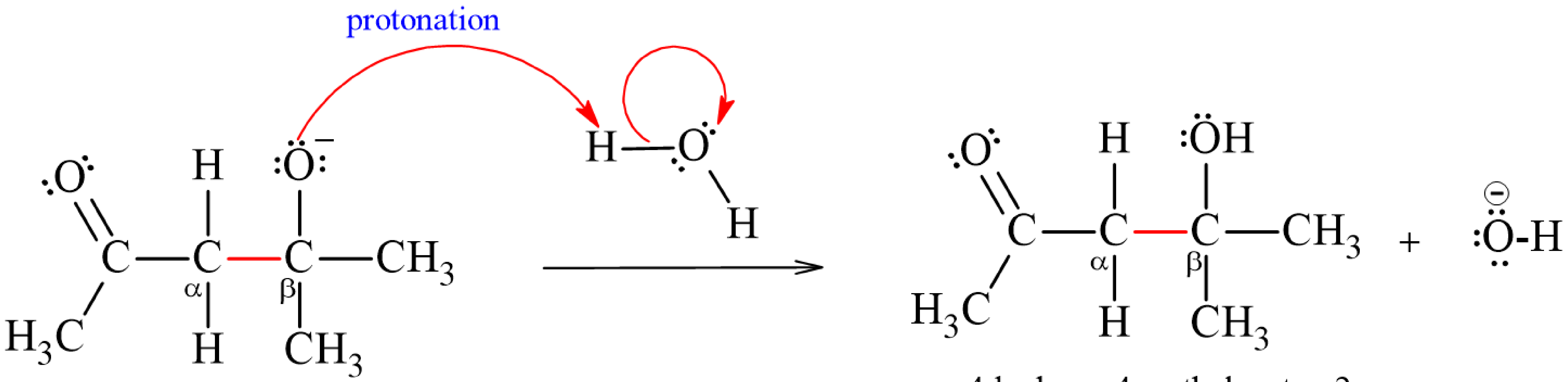


న్యూక్లియోఫిలిక్ సంకలన చర్య

Step 2



Step 3 ప్రొటొనేషన్

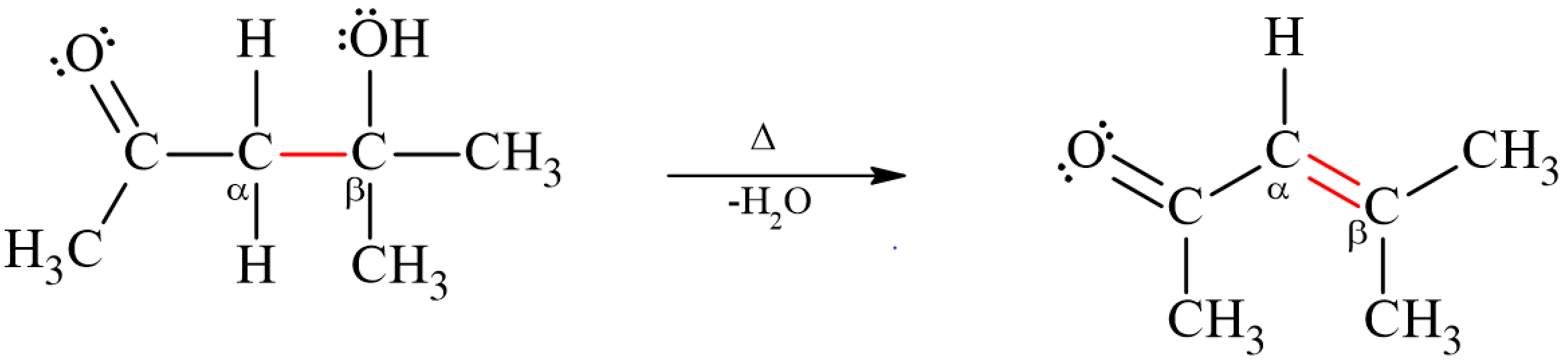


4-hydroxy-4-methylpentan-2-one

β-hydroxy ketone

నిర్జలీకరణం

Step 4: A dehydration step to yield a α, β-unsaturated ketone.



4-hydroxy-4-methylpentan-2-one
β–hydroxy ketone

α,β- unsaturated ketone
IUPAC Name: 4-methylpent-3-en-2-one

చర్యా విధానం 1 నుండి 3 దశలను మాత్రమే కలిగి ఉంటే, దానిని ఆల్డోల్ చర్యగా పిలుస్తారు. వాటితోపాటు నిర్జలీకరణ దశ జరిగితే, ఆ చర్యను ఆల్డోల్ సంఘనన చర్యగా పరిగణిస్తారు.

1. కార్బేనయాన్ ఏర్పడటం
2. న్యూక్లియోఫిలిక్ సంకలన చర్య
3. ప్రొటొనేషన్
4. ఆల్డోల్ ఉత్పన్న నిర్జలీకరణం

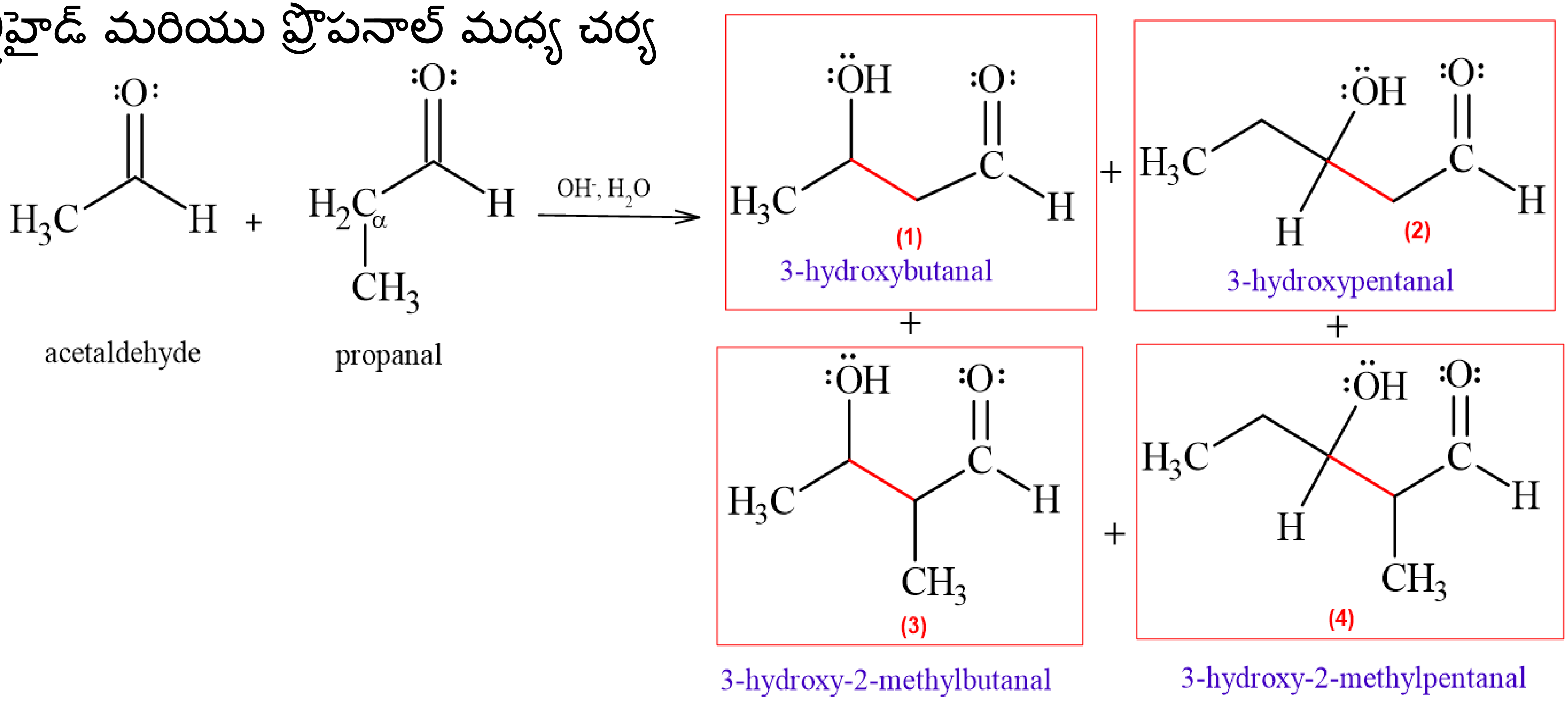
(1–3) → ఆల్డోల్ చర్య

(1–4) → ఆల్డోల్ సంఘనన చర్య

2.4. వ్యత్యస్థ ఆల్డోల్ చర్య (Crossed Aldol Reaction)

రెండు వేర్వేరు కార్బోనైల్ సమ్మేళనాల మధ్య జరిగే ఆల్డాల్ చర్యను వ్యత్యస్థ ఆల్డోల్ లేదా మిశ్రమ ఆల్డోల్ చర్య అంటారు

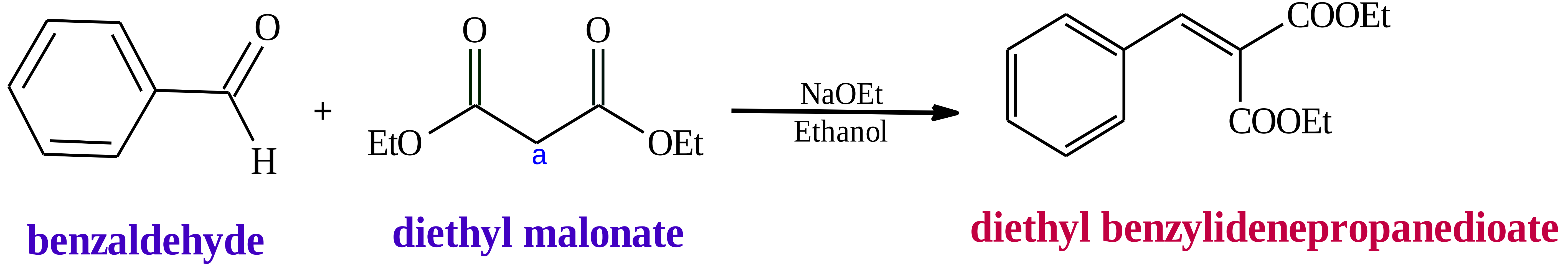
ఉదా: ఎసిటాల్డిహైడ్ మరియు ప్రొపనాల్ మధ్య చర్య



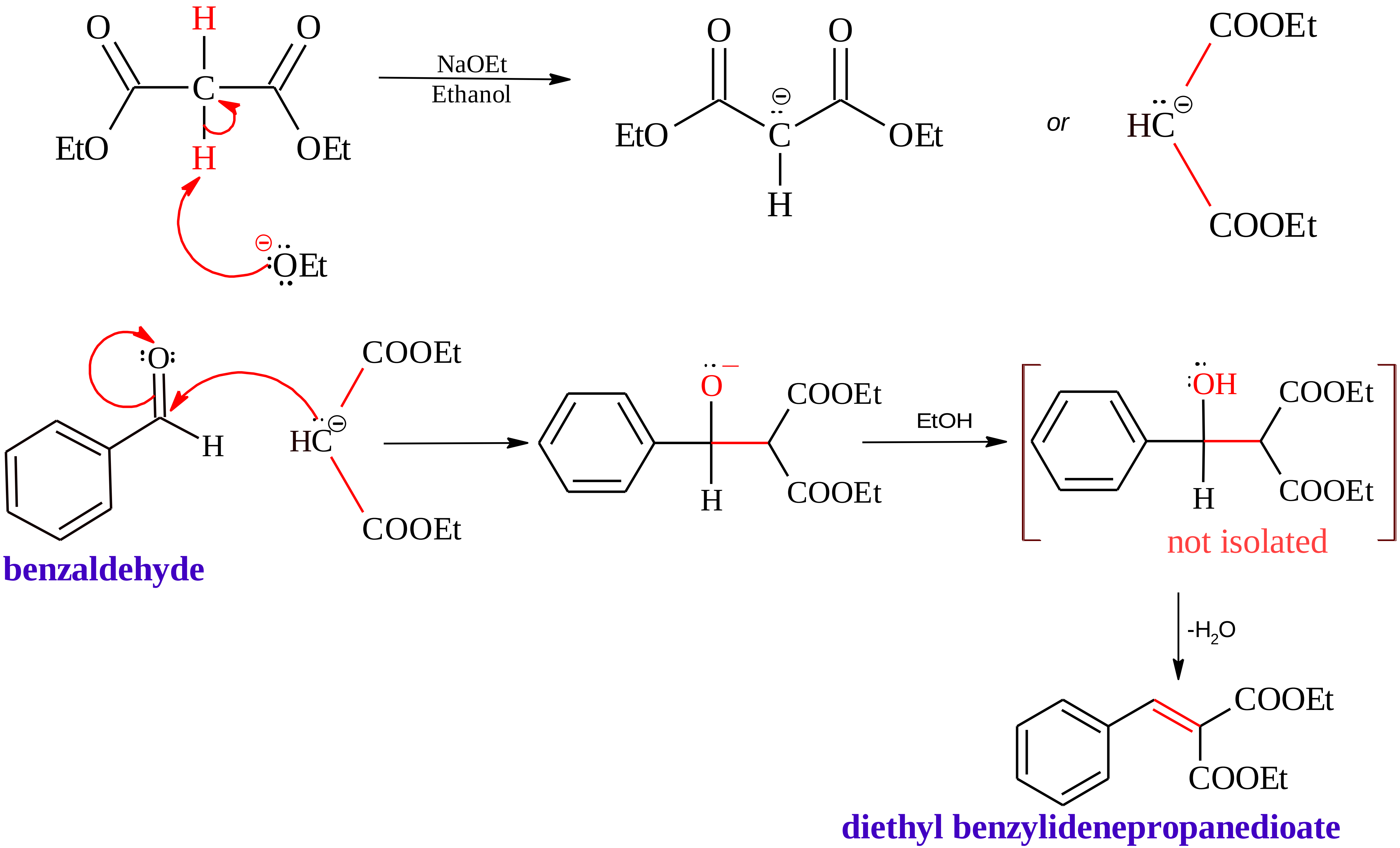
2.4. వ్యత్యస్థ ఆల్డోల్ చర్య(Crossed Aldol Reaction)

- ఒక కార్బోనైల్ అణువు ఆమ్ల ఆల్ఫా హైడ్రోజన్ ను కలిగి ఉన్నప్పుడు <u>వ్యత్యస్థ ఆల్డోల్ చర్య</u> సులభంగా జరుగుతుంది.

ఉదాహరణకు, ఆల్డిహైడ్ లేదా కీటోన్ మరియు β- డైకార్బోనైల్ సమ్మేళనం మధ్య జరిగే వ్యత్యస్థ ఆల్డోల్ చర్య



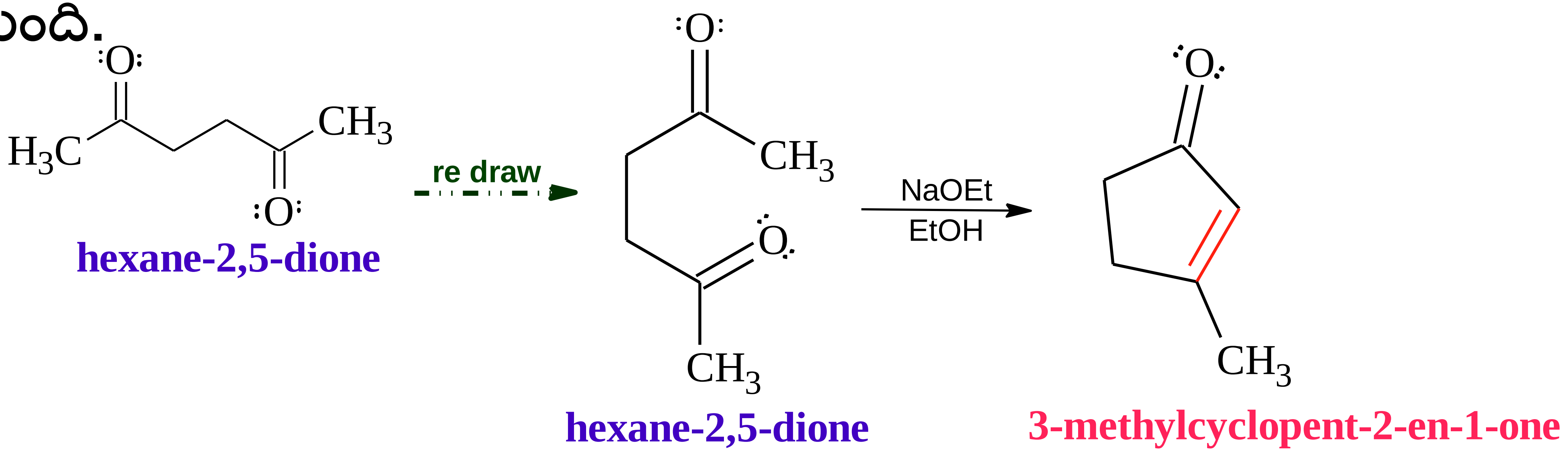
2.4. వ్యత్యస్థ ఆల్డోల్ చర్య(Crossed Aldol Reaction)



2.5. అణు అంతర ఆల్డోల్ చర్య (Intramolecular Aldol Reaction)

- డై కార్బోనైల్ సమ్మేళనాలు అణు అంతర ఆల్డోల్ చర్యలో పాల్గొన్నప్పుడు పంచ లేదా షష్ఠ పరమాణు వలయ సమ్మేళనాలను ఏర్పరుస్తాయి.
- ఒక కార్బోనైల్ సమూహం నుండి ఏర్పడిన కార్బనయాన్ న్యూక్లియోఫైల్ గానూ, మరొక కార్బోనైల్ సమూహం ఎలక్ట్రోఫైల్ గానూ వ్యవహరిస్తాయి.

ఉదాహరణకు, క్షార సమక్షంలో 2,5 హెక్సాడయోన్ పంచ పరమాణు వలయ సమ్మేళనాన్ని ఏర్పరుస్తుంది.



2.5. అణు అంతర ఆల్డోల్ చర్య (Intramolecular Aldol Reaction)

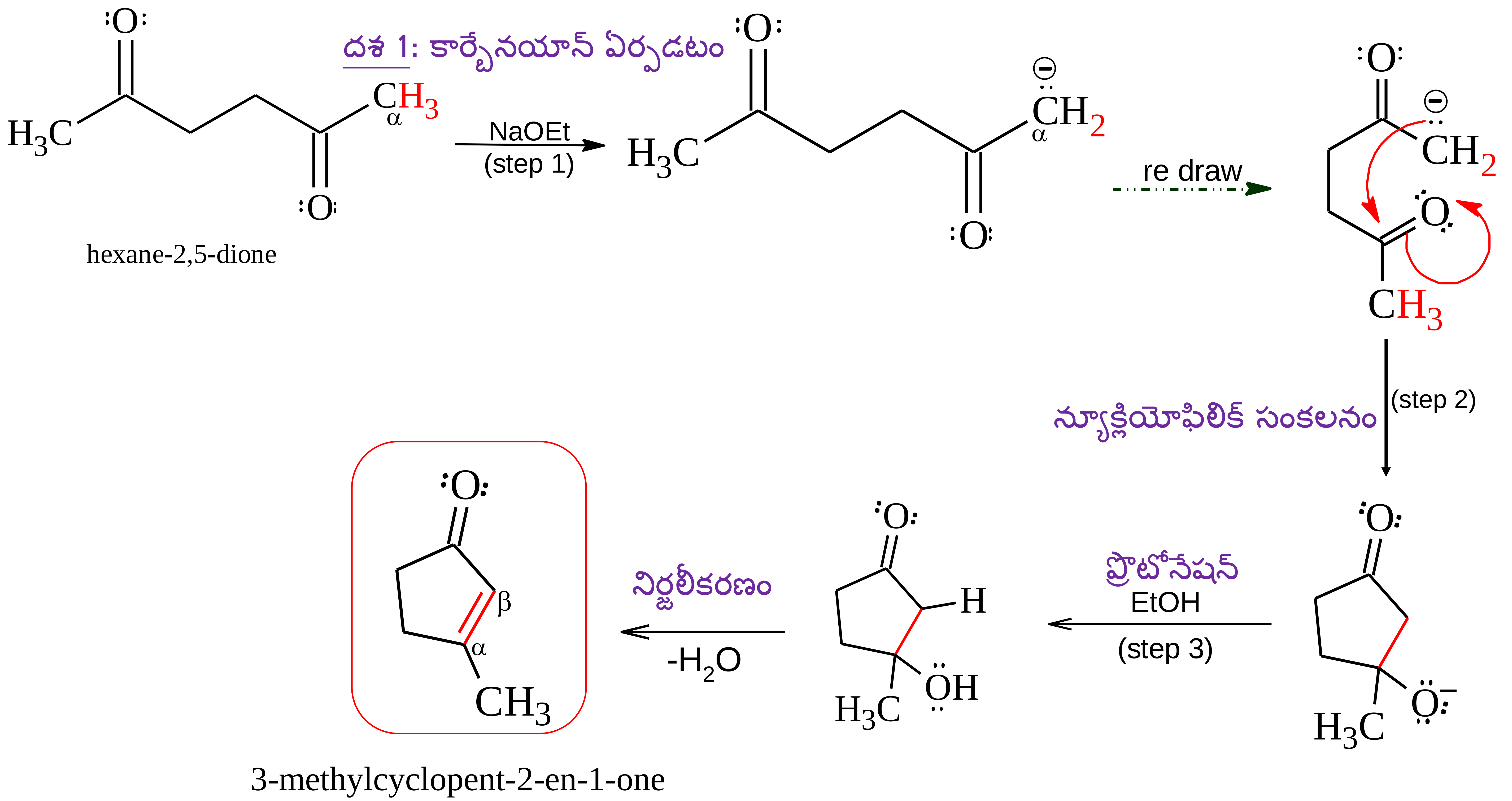
దశ 1: కార్బేనయాన్ ఏర్పడటం

దశ 2: న్యూక్లియోఫిలిక్ సంకలనం

దశ 3: ప్రోటోనేషన్

దశ 4: నిర్జలీకరణం

2.5. అణు అంతర ఆల్డోల్ చర్య (Intramolecular Aldol Reaction)

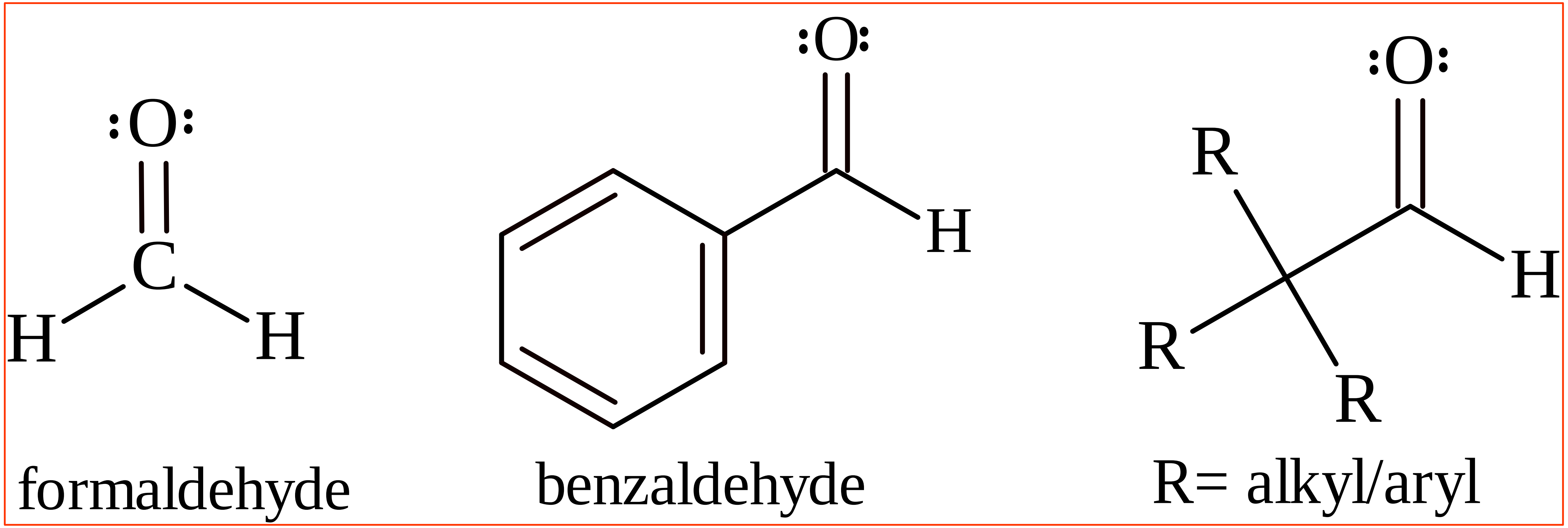


3. కెన్నిజారో చర్య (Cannizzaro Reaction)

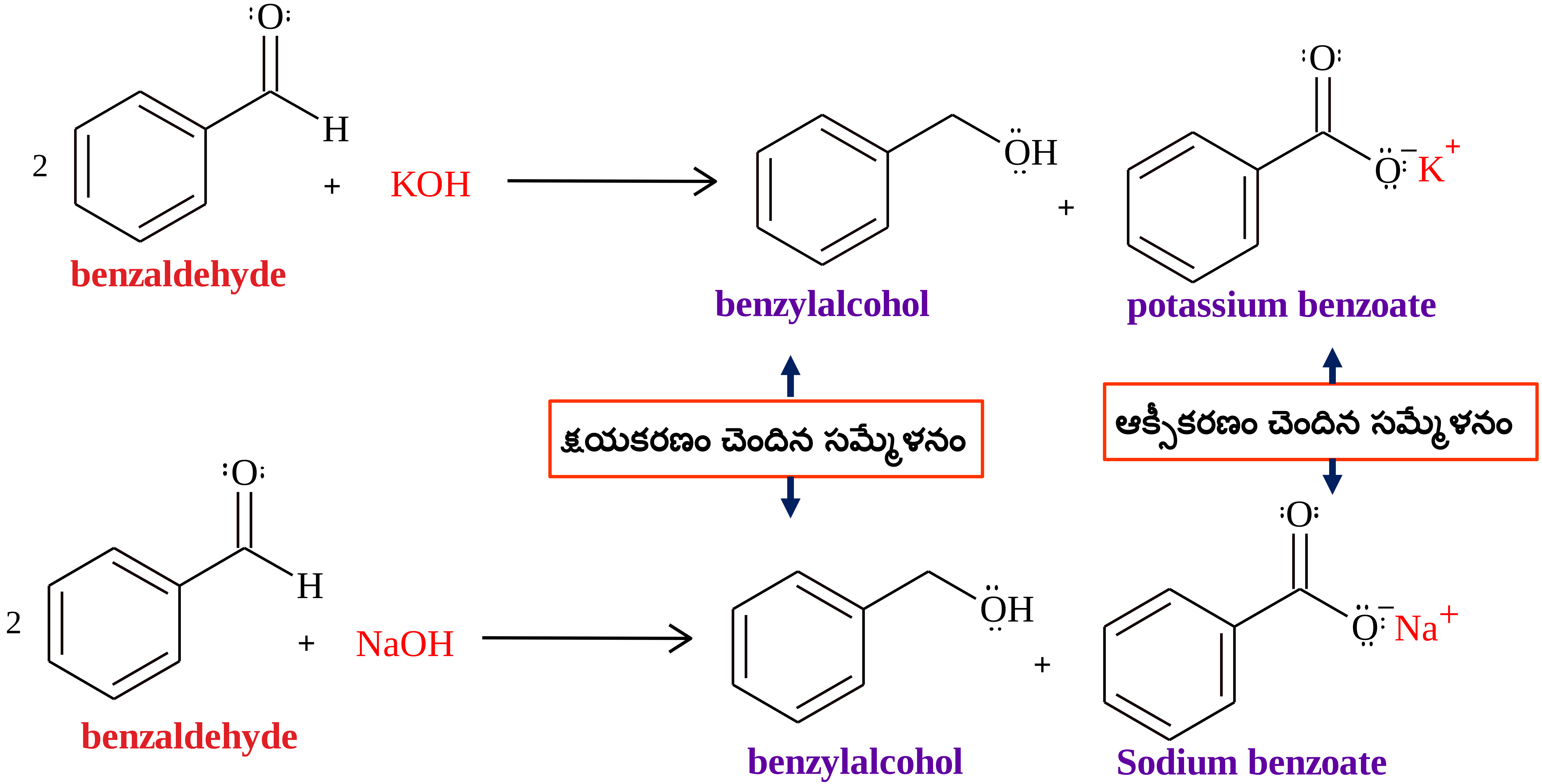
- కెన్నిజారో చర్య ఆవిష్కర్త స్టానిస్లావ్ కెన్నిజారో (*Stanislao Cannizzaro*).
- α- హైడ్రోజెన్లు లేని ఏరోమాటిక్ , ఏలిఫాటిక్ ఆల్డిహైడ్ లు గాఢ NaOH లేదా ఇతర బలమైన క్షారాలతో చర్య జరిపి కెన్నిజారో చర్యను ఇస్తాయి.
- ఈ చర్యలో ఒక ఆల్డిహైడ్ అణువు ఆక్సీకరణం చెంది కార్బాక్సిలిక్ ఆమ్లలవణమును ఏర్పరచగా మరొక ఆల్డిహైడ్ ప్రైమరీ ఆల్కహాల్‌గా క్షయకరణం చెందుతుంది.
- ఆల్డిహైడ్ జరిపే ఈ ఏకకాల ఆక్సీకరణ, క్షయాకరణ చర్య (అననుపాత చర్య)ను కెన్నిజారో చర్య అంటారు.

3. కెన్నిజారో చర్య (Cannizzaro Reaction)

కెన్నిజారో చర్యలో పాల్గొనే ఆల్డిహైడ్‌లు



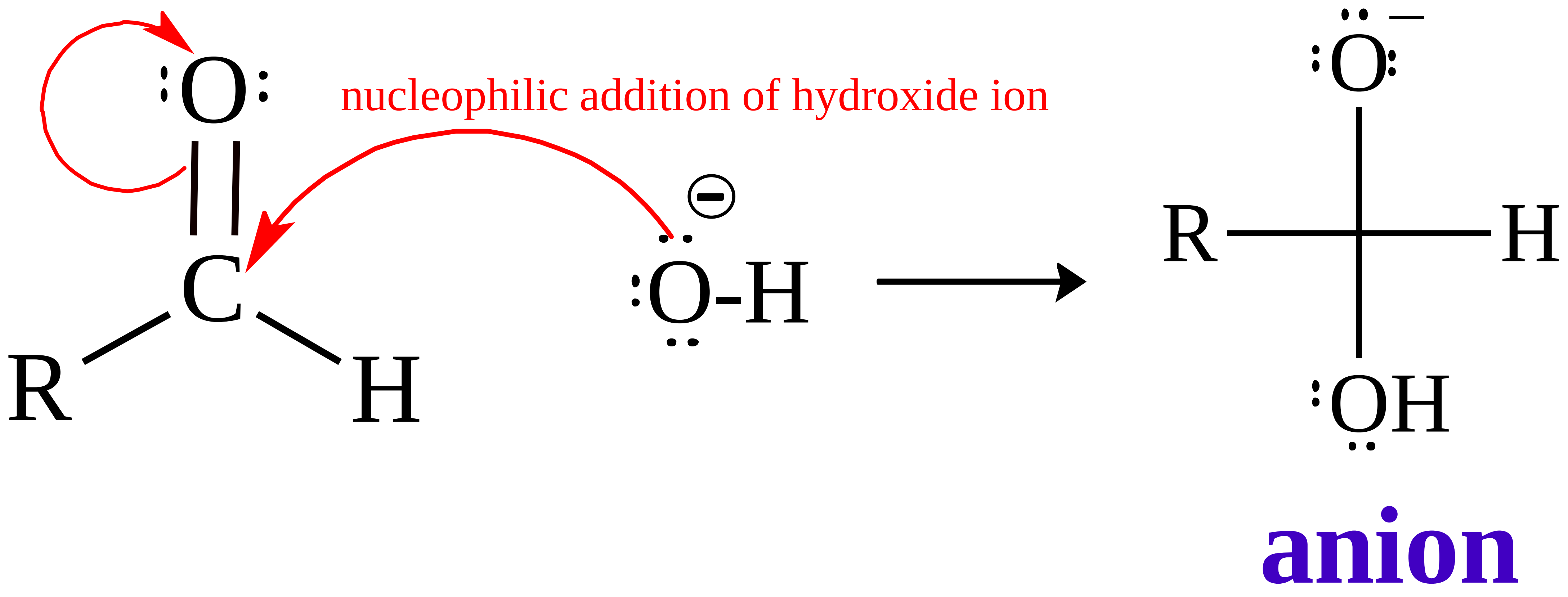
3. కెన్నిజారో చర్య (Cannizzaro Reaction)



3.1. కెన్నిజారో చర్య యొక్క చర్యావిధానం (Mechanism)

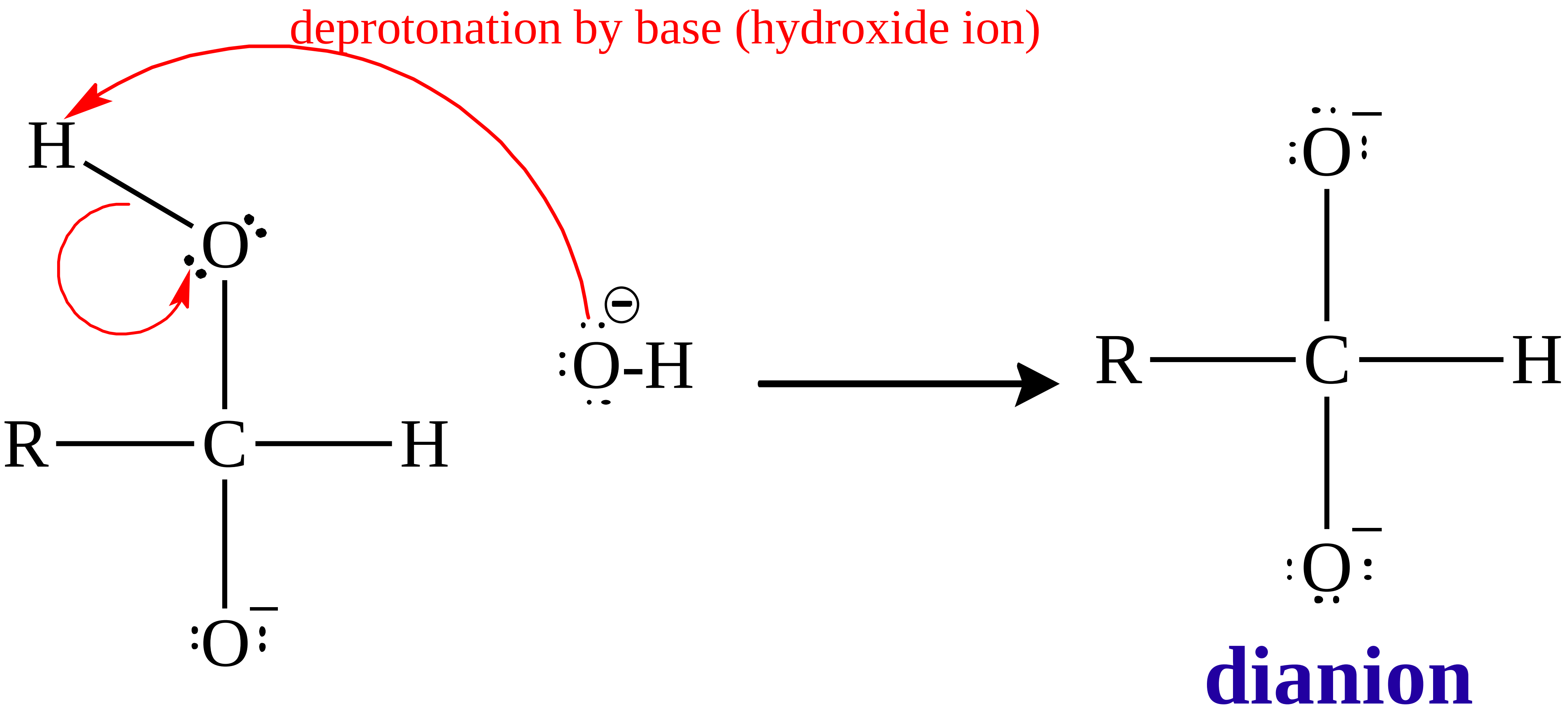
మొదటి దశ: ఆల్డిహైడ్ అణువు లోని కార్బోనైల్ కార్బన్ పై హైడ్రాక్సైడ్ అయాన్ న్యూక్లియోఫిలిక్ దాడి ద్వారా ఆనయాన్(anion) ఏర్పడుతుంది.

$$KOH \longrightarrow K^{+} + OH^{-}$$



3.1. కెన్నిజారో చర్య యొక్క చర్యావిధానం (Mechanism)

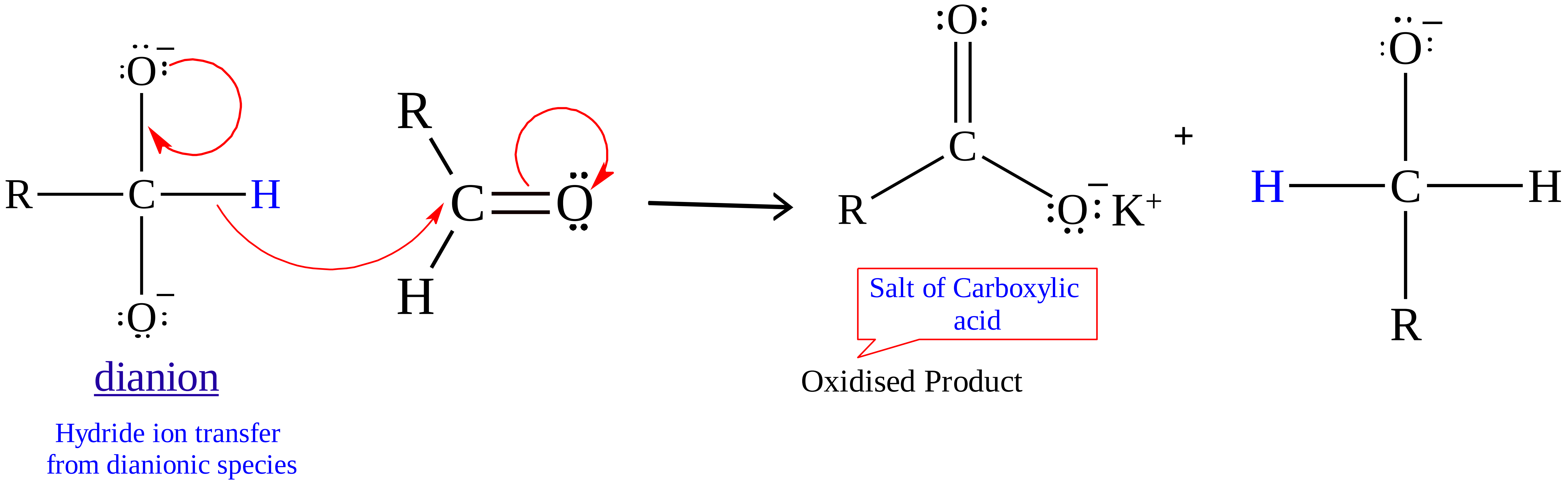
రెండవ దశ: మొదటి దశలో ఏర్పడిన ఆనయాను(anion) బలమైన క్షార సమక్షంలో హైడ్రోజన్ ను కోల్పోయి డై-ఆనయాన్ని (dianionic species)ఇస్తుంది.



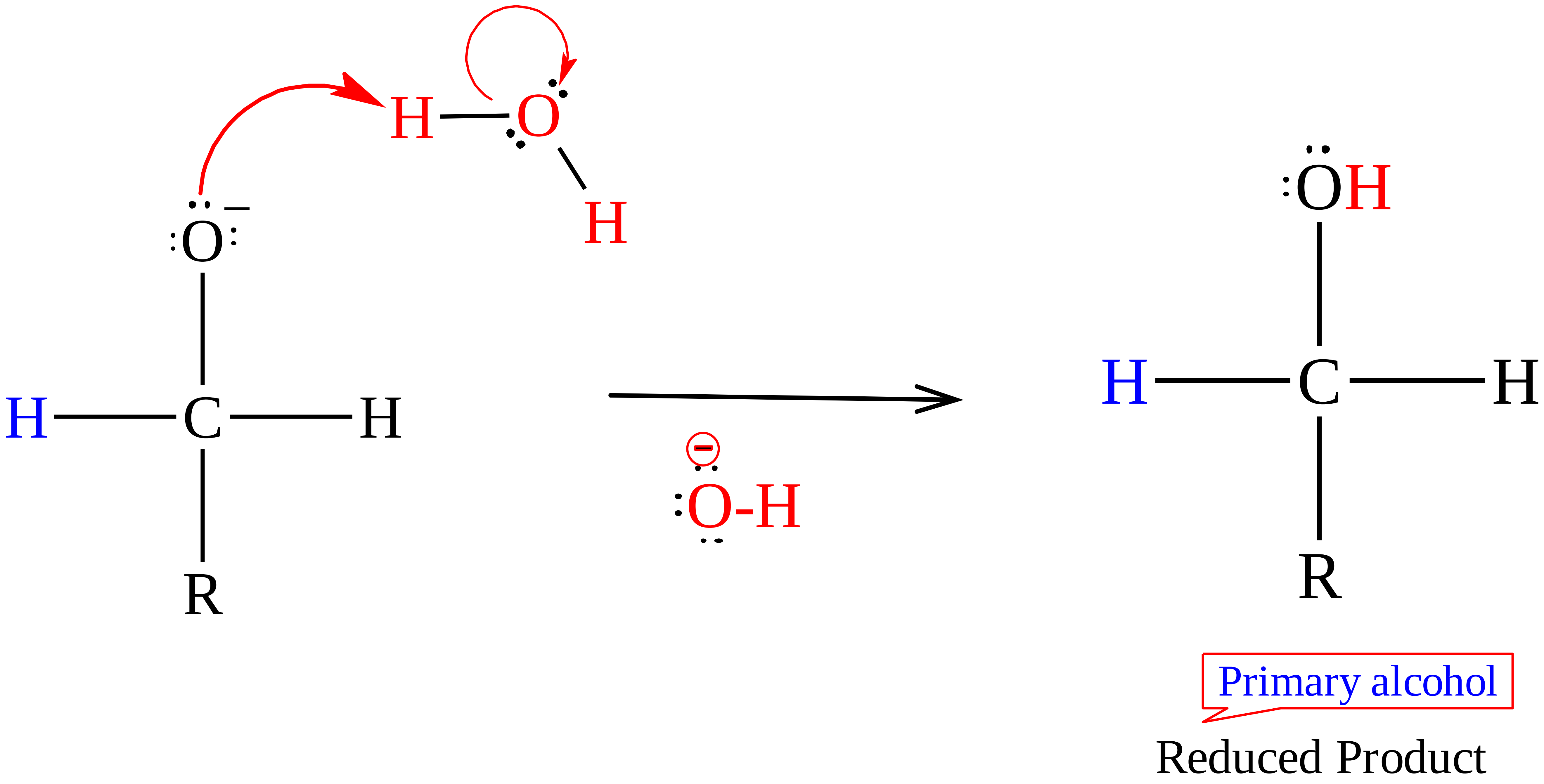
3.1. కన్నిజారో చర్య యొక్క చర్యావిధానం (Mechanism)

కన్నిజారో చర్యా విధానంలో ముఖ్యమైన దశ హైడ్రైడ్ బదిలీ.

$$KOH \longrightarrow K^{+} + OH^{-}$$



3.1. కెన్నిజారో చర్య యొక్క చర్యావిధానం (Mechanism)



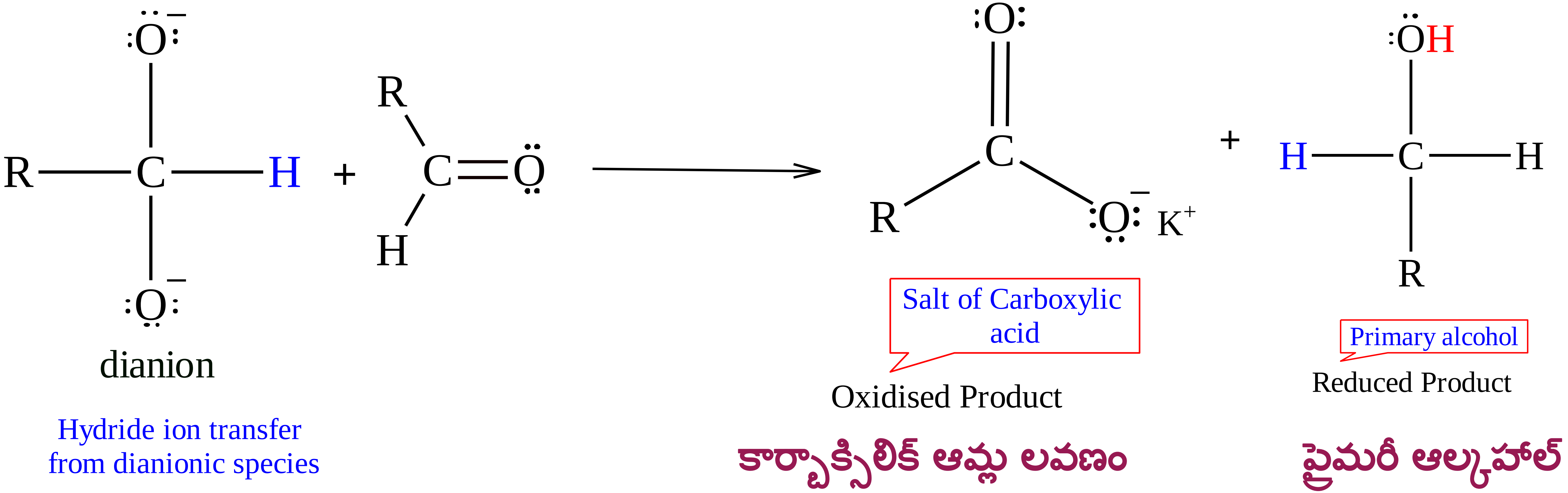
3.1. కెన్నిజారో చర్య యొక్క చర్యావిధానం (Mechanism)

- ఆనయాన్ మరియు డై ఆనయానుల సమూహం అస్థిరంగా ఉంటాయి.

- హైడ్రైడ్ అయాన్‌ను చర్యలోని మరొక ఆల్డిహైడ్‌కు బదిలీ చేయడం ద్వారా కార్బాక్సిలిక్ ఆమ్లు లవణంగా ఆక్సీకరణం చెంది స్థిరత్వాన్ని పొందుతాయి.

- చర్యలో పాల్గొన్న మరొక ఆల్డిహైడ్ అణువు ఆల్కహాల్ గా క్షయకరణం చెందుతుంది.

3.1. కెన్నిజారో చర్య యొక్క చర్యావిధానం (Mechanism)



4. సారాంశం

- α - హైడ్రోజెన్ కలిగిన ఆల్డిహైడ్ లేదా కీటోన్ ల మధ్య జరిగే ఆల్డోల్ చర్య కార్బన్-కార్బన్ బంధాలను ఏర్పరచటానికి అనువైన చర్య.

- α- హైడ్రోజెన్ ఉన్న ఆల్డిహైడ్ మరియు కీటోన్ లు, సజల క్షార సమక్షంలో, గది ఉష్ణోగ్రత వద్ద సంయోగం చెంది β- హైడ్రాక్సీ ఆల్డిహైడ్ లేదా β- హైడ్రాక్సీ కీటోన్ లను ఏర్పరుస్తాయి.

- సజల క్షార సమక్షంలో రెండు వేర్వేరు కార్బోనైల్ సమ్మేళనాల మధ్య జరిగే చర్యను "వ్యత్యస్థ ఆల్డోల్ చర్య" అంటారు.
- అణు అంతర (Intramolecular) ఆల్డోల్ చర్యలో పంచ లేదా షష్ఠ పరమాణు వలయ సమ్మేళనాలు ఉత్పన్నమవుతాయి.

4. సారాంశం

- α- హైడ్రోజెన్లు లేని ఏరోమాటిక్, ఏలిఫాటిక్ ఆల్డిహైడ్ లు గాఢ NaOH లేదా ఇతర బలమైన క్షారములతో చర్య జరిపి కెన్నిజారో చర్యను ఇస్తాయి.

- కెన్నిజారో చర్య - అననుపాత చర్య (disproportionation reaction).
- ఆల్డిహైడ్ జరిపే ఏకకాల ఆక్సీకరణ, క్షయకరణ చర్య (అననుపాత చర్య)ను కెన్నిజారో చర్య అంటారు.

ధన్యవాదాలు

References:

1. Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms, by Michael B. Smith; Jerry March, Fourth edition, John Wiley & Sons.
2. Writing Reaction Mechanisms in Organic Chemistry by Audrey Miller, Philippa H. Solomon, Third edition, Elsevier Science & Technology Books.
3. Organic Chemistry by Jonathan Clayden, Nick Greeves, Stuart Warren, Second edition, Oxford University press.
4. Advanced Organic Chemistry: Part B: Reactions and Synthesis by Francis A Carey, Richard J. Sundberg, Fifth edition, Springer.
5. Organic Chemistry by T. W. Graham Solomons, Craig B. Fryhle, Tenth edition, John Wiley & Sons.