కార్బోనైల్ సమ్మేళనాల ప్రత్యేక చర్యలు -

పెర్కిన్ మరియు బెంజాయిన్ సంఘనన చర్యలు

Learn more at: http://ccelms.ap.gov.in

విషయ సూచిక

1. అభ్యాసన ఫలితాలు
2. పరిచయం
3. పెర్కిన్ చర్య

   3.1 పెర్కిన్ చర్య యొక్క చర్యావిధానం

4. బెంజాయిన్ సంఘనన చర్య

   4.1 బెంజాయిన్ చర్యలో సైనైడ్ అయాన్ పాత్ర

   4.2 బెంజాయిన్ సంఘననం యొక్క చర్యావిధానం

5. సారాంశం

1. అభ్యాసన ఫలితాలు

ఈ అంశాన్ని అధ్యయనం చేసిన తర్వాత, విద్యార్థులు

1. పెర్కిన్ మరియు బెంజాయిన్ సంఘనన చర్యలను వ్రాయగలరు
2. పెర్కిన్ చర్య యొక్క చర్యావిధానాన్ని వివరించగలరు.
3. ఆల్డాల్ చర్య మరియు పెర్కిన్ చర్య మధ్య సారూప్యతలను వివరించగలరు.
4. బెంజాయిన్ సంఘననంలో CN^- పాత్ర యొక్క ప్రాముఖ్యతను వివరించగలరు.
5. బెంజాయిన్ చర్య యొక్క చర్యావిధానాన్ని వివరించగలరు.

2. పరిచయం (Introduction)

పెర్కిన్ చర్య కూడా ఆల్డాల్ చర్య పద్ధతిలోనే జరుగుతుంది. C-C బంధం (carbon-carbon bond) ఏర్పడటానికి మరొక ముఖ్యమైన చర్య బెంజాయిన్ సంఘననం. CN^- (సైనైడ్ అయాన్) సమక్షంలో α- హైడ్రోజెన్లు లేని ఏరొమాటిక్ ఆల్డిహైడ్లు, బెంజాయిన్ (α -hydroxy ketone) ఏర్పడటానికి స్వయం సంఘననం చెందుతాయి.

3. పెర్కిన్ ప్రతిచర్య (Perkin reaction)

- పెర్కిన్ చర్యను అభివృద్ధి చేసిన శాస్త్రవేత్త విలియం హెన్రీ పెర్కిన్ (William Henry Perkin). ఈ చర్య ద్వారా α, β -అసంతృప్త ఏరొమాటిక్ ఆమ్లాలు తయారు చేస్తారు. వీటినే సాధారణంగా సిన్నమిక్ ఆమ్లాలు(cinnamic acids) అని పిలుస్తారు.
- ఏరోమాటిక్ ఆల్డిహైడ్ (aromatic aldehydes)లు మాత్రమే పెర్కిన్ చర్యలో పాల్గొంటాయి.
- ఏరోమాటిక్ ఆల్డిహైడ్ యొక్క కార్బోనైల్ కార్బన్ లో α- హైడ్రోజెన్ లేనందున, ఇవి క్షార ఉత్ప్రేరక సమక్షంలో స్వీయ సంఘనన చర్యలో(self-condensation reaction) పాల్గొనలేవు.
- ఏలిఫాటిక్ ఆసిడ్ ఎన్‌హైడ్రైడ్ లు, ఏరొమాటిక్ ఆల్డిహైడ్ లతో క్షార సమక్షంలో వేడి చేసినపుడు α, β -అసంతృప్త ఏరొమాటిక్ ఆమ్లాలను ఇస్తాయి. ఈ చర్యను పెర్కిన్ సంఘనన చర్య అంటారు. ఏ ఆమ్లానికి చెందిన ఎన్‌హైడ్రైడ్ ను తీసుకున్నామో, అదే ఆమ్లానికి చెందిన సోడియం లవణాన్ని ఈ చర్యలో క్షారంగా వాడుతారు.

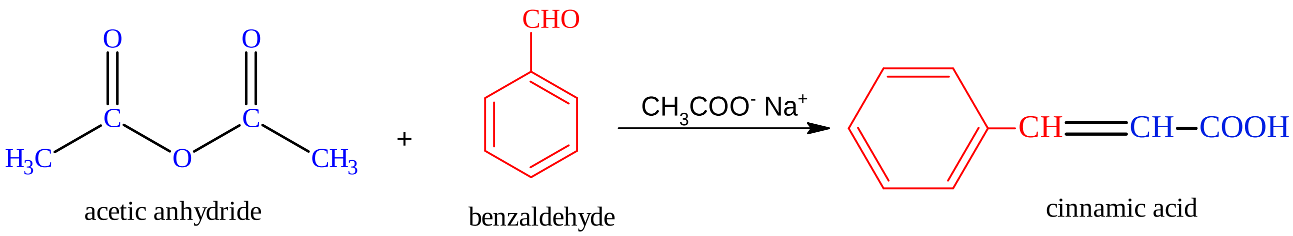
ఉదాహరణ: బెంజాల్డిహైడ్ ను ఎసిటిక్ ఎన్‌హైడ్రైడ్(acetic anhydride) తో సోడియం ఎసిటేట్(CH_3COONa) సమక్షంలో 100°C ఉష్ణోగ్రత వద్ద వేడిచేసినప్పుడు, సిన్నమిక్ ఆమ్లం(cinnamic acid) ఏర్పడుతుంది.

$$\underset{\text{benzaldehyde}}{C_6H_5CHO} + \underset{\text{acetic anhydride}}{(CH_3CO)_2O} \xrightarrow[\text{ii. } H^+]{\text{i. } CH_3COONa} \underset{\text{cinnamic acid}}{C_6H_5CH{=}CHCOOH}$$

- కార్బాక్సిలిక్ ఆమ్లం యొక్క లవణం ఎన్‌హైడ్రైడ్ నుండి ప్రోటాన్‌ను సంగ్రహించి, α- కార్బనియన్ ఉత్పత్తి చేస్తుంది.

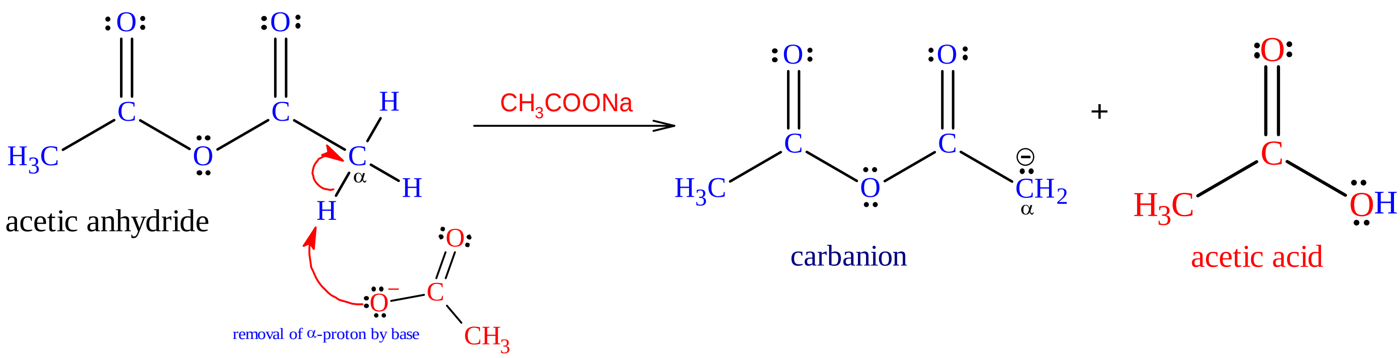
3.1 పెర్కిన్ చర్య యొక్క చర్యావిధానం (Mechanism of Perkin Reaction):

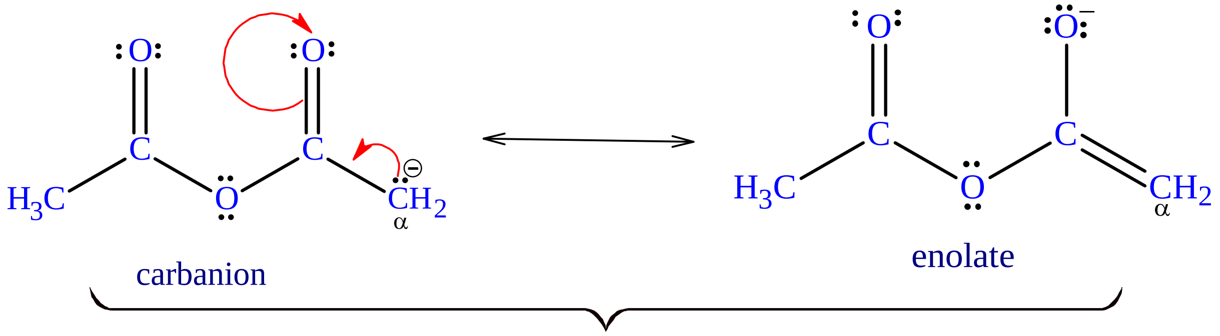
బెంజాల్డిహైడ్ (benzaldehyde), సోడియం అసిటేట్ సమక్షంలో ఎసిటిక్ ఎన్‌హైడ్రైడ్ (acetic anhydride) తోచర్య జరిపి సిన్నమిక్ ఆమ్లాన్ని (cinnamic acid) ఉత్పత్తి చేస్తుంది.



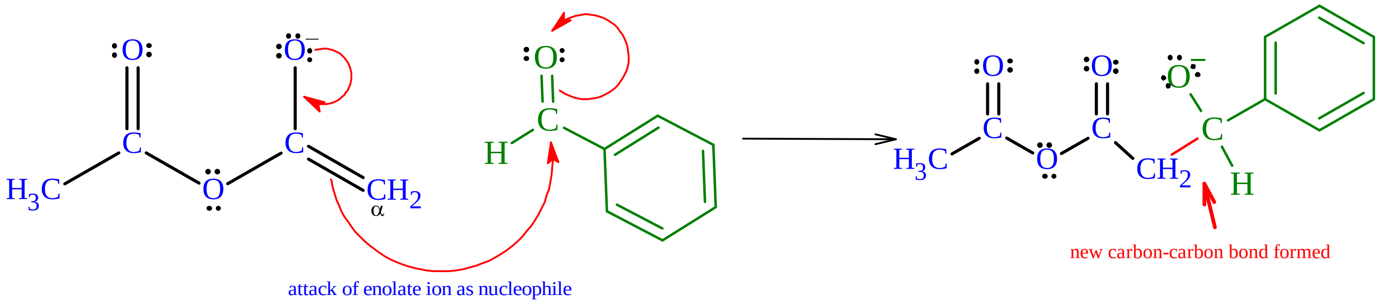
దశ 1: కార్బేనయాన్ ఏర్పడటం:

సోడియం ఎసిటేట్ క్షారముగా పనిచేస్తుంది. ఎసిటేట్ అయాన్ ఎసిటిక్ ఎన్‌హైడ్రైడ్ నుంచి α- హైడ్రోజెన్‌ను స్వీకరించి, ఎసిటిక్ ఎన్‌హైడ్రైడ్ ను రెజొనెన్స్ స్థిరీకృత కార్బేనయాన్ (carbanion) గా ఏర్పరుస్తుంది.

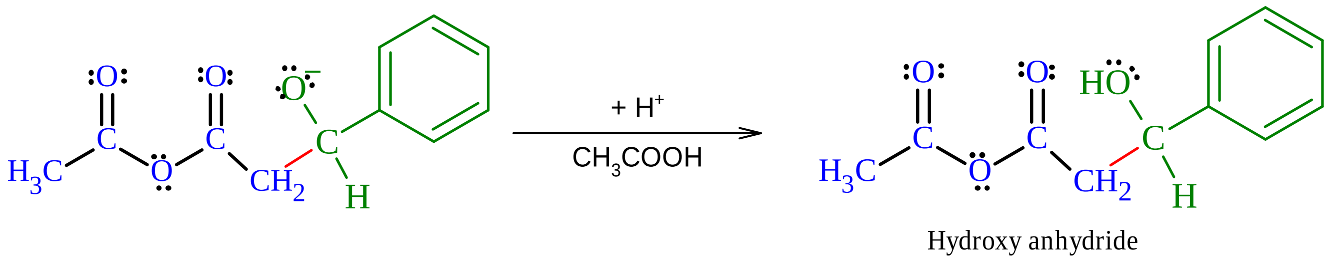




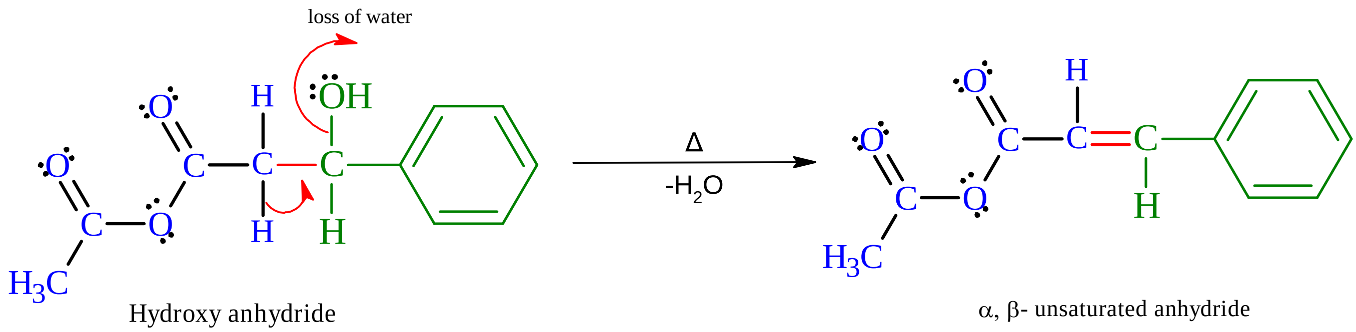
దశ 2: న్యూక్లియోఫైల్ (nucleophile) అయిన కార్బనయన్, బెంజాల్డిహైడ్ యొక్క ఎలెక్ట్రోఫిలిక్ కార్బోనైల్ కార్బన్‌పై దాడి చేసి కొత్త కార్బన్-కార్బన్ (new carbon-carbon bond) బంధం కలిగిన మధ్యస్థ పదార్థాన్ని ఏర్పరుస్తుంది. ఇది న్యూక్లియోఫిలిక్ సంకలన చర్య.



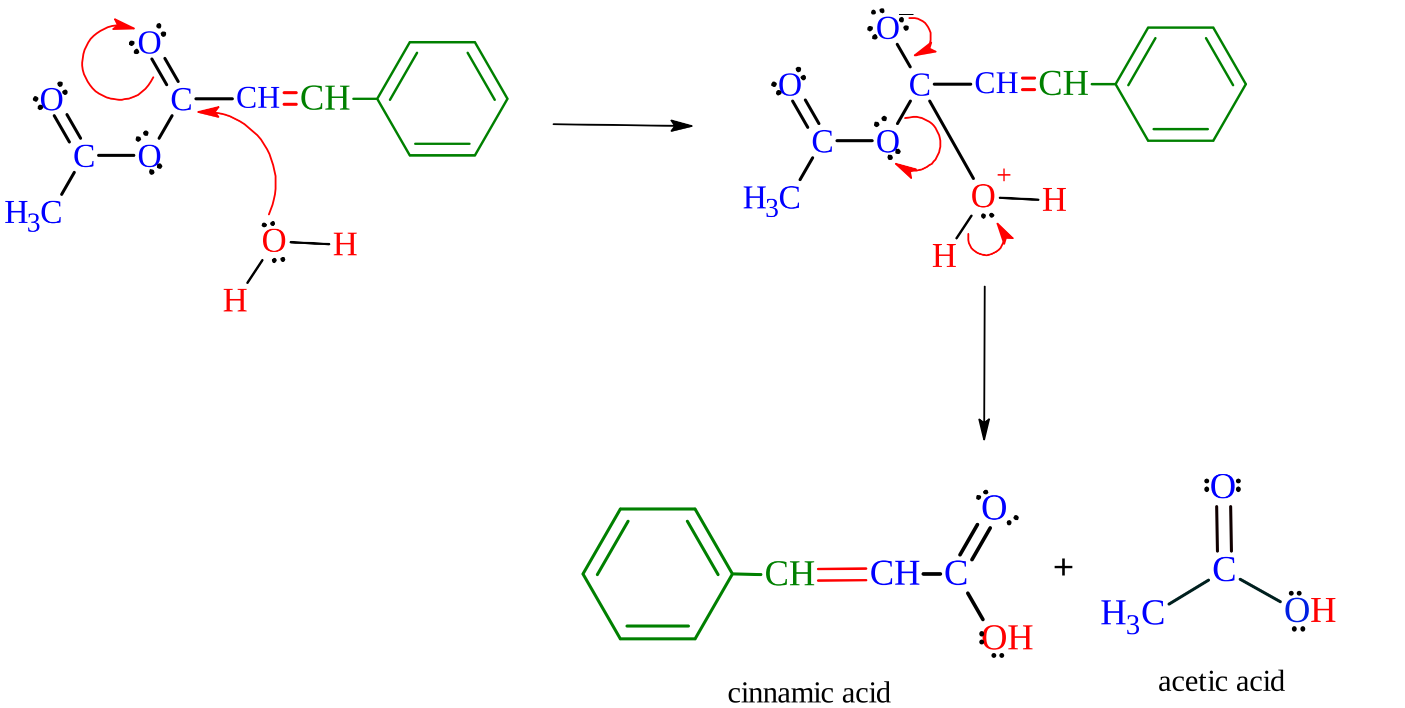
దశ 3: రెండవ దశ లో ఏర్పడిన మధ్యస్థ పదార్థం ఒక ప్రోటాన్ ను స్వీకరించి హైడ్రాక్సీ ఎన్‌హైడ్రైడ్ (hydroxy anhydride)ను ఏర్పరుస్తుంది.



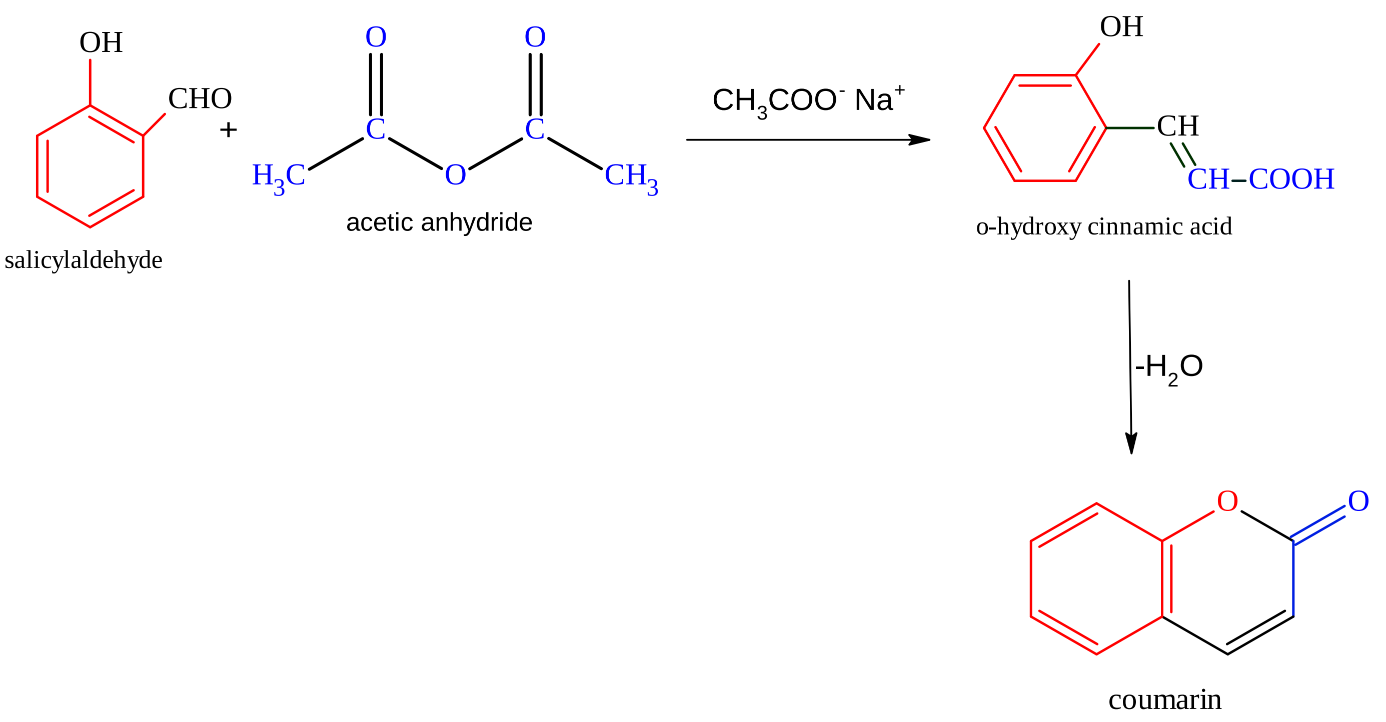
దశ-4: హైడ్రాక్సీ ఎన్‌హైడ్రైడ్ నిర్జలీకరణం (నీటిని కోల్పోయి (loss of water)) చెంది α, β -అసంతృప్త ఎన్‌హైడ్రైడ్ (α, β - unsaturated anhydride) ను ఏర్పరుస్తుంది.



దశ-5: α, β - అసంతృప్త ఎన్‌హైడ్రైడ్ జలవిశ్లేషణకు (hydrolysis) లోనయి α, β – అసంతృప్త ఆమ్లాన్ని (α, β -unsaturated acid) ఏర్పరుస్తుంది.



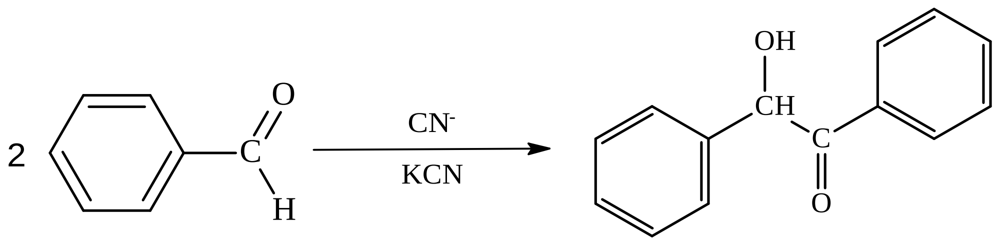
పెర్కిన్ చర్యలో, బెంజాల్డిహైడ్ బదులుగా, సాలిసిలాల్డిహైడ్ ను తీసుకుంటే **కుమరిన్లు** (**coumarins**) ఉత్పన్నాలుగా ఏర్పడతాయి.



4. బెంజాయిన్ సంఘనన చర్య (Benzoin condensation reaction)

బాదం నూనెలపై పరిశోధనల సమయంలో బెంజాయిన్ చర్యను మొదటిసారి 1832 లో జస్టస్ వాన్ లీబిగ్(*Justus von Liebig*) మరియు ఫ్రెడ్రిక్ ఓలర్ (*Friedrich Wohler*) తమ పరిశోధనా పత్రంలో నివేదించారు. సైనైడ్ అయాన్ ఉత్ప్రేరకంతో కూడిన బెంజాయిన్ చర్యను నికోలే జినిన్ (*Nikolay Zinin*) 1830 చివరలో అభివృద్ధి చేశారు

బెంజాయిన్ సంఘననం అనేది రెండు ఏరోమాటిక్ ఆల్డిహైడ్ ల మధ్య సైనైడ్ అయాన్ సమక్షంలో జరిగే ప్రతిచర్య. దీనిలో α-హైడ్రాక్సీ కీటోన్ (α- hydroxy ketone) లు ఉత్పన్నమవుతాయి. వీటినే సాధారణంగా బెంజాయిన్ (benzoin) అని పిలుస్తారు.



benzaldehyde α- hydroxy ketone (Benzoin)

ఆల్కహాల్‌లో కరిగించినన బెంజాల్డిహైడ్ ద్రావణానికి సోడియం సైనైడ్ గానీ లేదా పొటాషియం సైనైడ్‌తో రిఫ్లక్స్(reflux) చేస్తే, రెండు అణువుల బెంజాల్డిహైడ్ ద్వఅణురూపకత (dimerisation) చెంది బెంజాయిన్ (benzoin) లను ఇస్తాయి. ఈ చర్యలో, రెండు ఆల్డిహైడ్లు వేర్వేరు ప్రయోజనాలకు ఉపయోగపడతాయి; ఒక ఆల్డిహైడ్ ప్రోటాన్ ను దానం చేస్తుంది మరొక ఆల్డిహైడ్ ప్రోటాన్ ను స్వీకరిస్తుంది.

4.1. బెంజాయిన్ చర్యలో సైనైడ్ అయాన్ పాత్ర(Role of cyanide ion in benzoin reaction)

సైనైడ్ అయాన్ (CN^- అయాన్) బెంజాయిన్ చర్యను ఉత్ప్రేరకపరుస్తుంది, ఎందుకంటే:

(i) ఇది మంచి న్యూక్లియోఫైల్ గా వ్యవహరిస్తుంది.

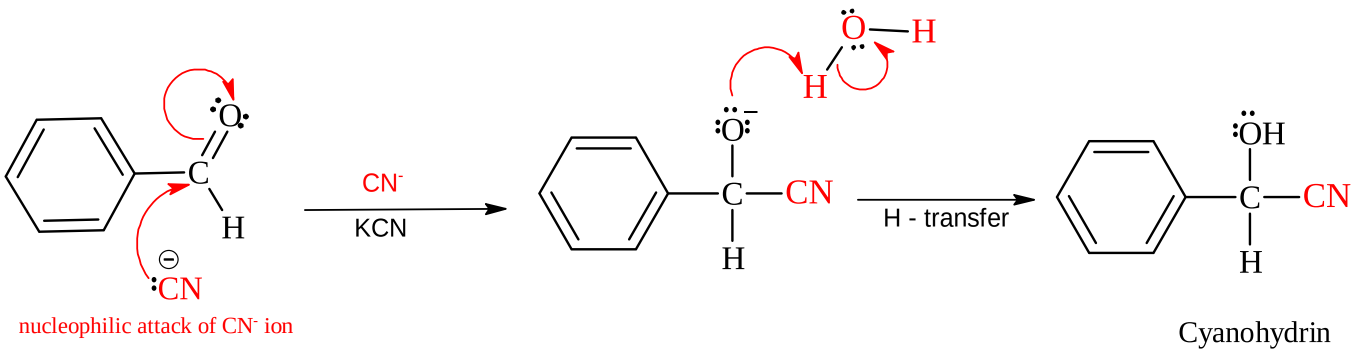
(ii) ఇది మంచి నిష్క్రమణ సమూహం (leaving group)

(iii) ఇది C-H బంధం యొక్క ఆమ్లతను పెంచుతుంది మరియు కార్బన్ నుండి ప్రోటాన్ కోల్పోవడం వల్ల ఏర్పడే కార్బేనయాన్ (carbanion) ను స్థిరీకరిస్తుంది.

4.1. చర్యావిధానం (Mechanism of Benzoin condensation reaction)

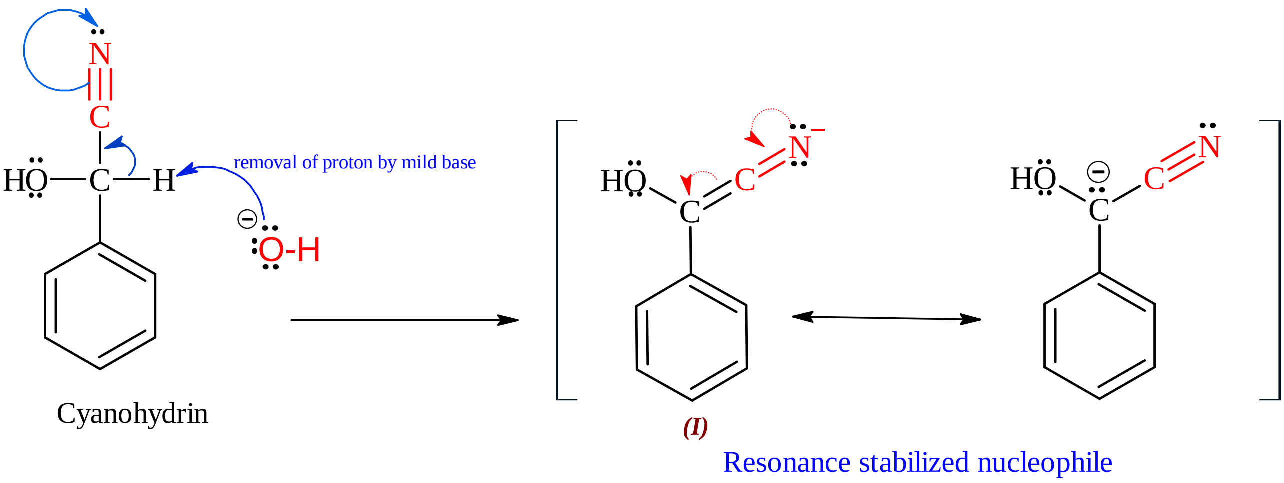
దశ -1: సైనోహైడ్రిన్ నిర్మాణం

బెంజాల్డిహైడ్ యొక్క కార్బోనైల్ కార్బన్ (ఎలెక్ట్రోఫైల్) పై సైనైడ్ అయాన్ (న్యూక్లియోఫిలిక్ ఉత్ప్రేరకం) దాడి చేయడం ద్వారా సైనోహైడ్రిన్ (cyanohydrin) ఏర్పడుతుంది.



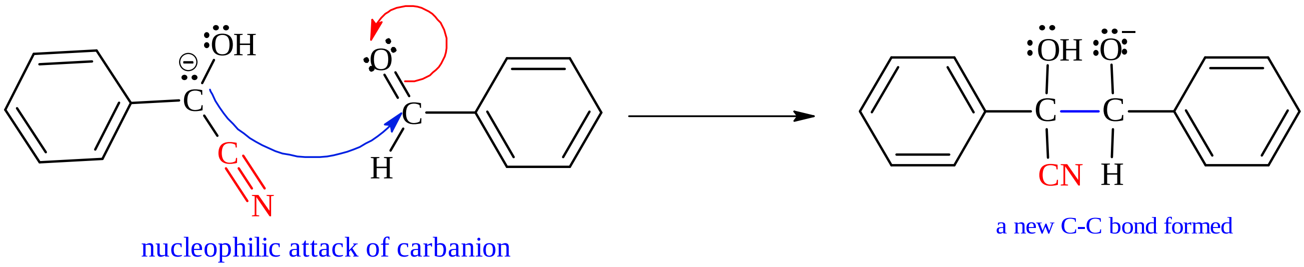
దశ -2: సైనోహైడ్రిన్ నుండి న్యూక్లియోఫైల్ ఏర్పడటం

మొదటి దశలో ఏర్పడిన OH^- అయాన్ సైనోహైడ్రిన్ (cyanohydrin) నుండి ప్రోటాన్ ను తొలగించడం ద్వారా రెజొనెన్స్ స్థిరీకృత న్యూక్లియోఫిలిక్ (resonance stabilized nucleophile) మధ్యస్థ పదార్థం (I) ఏర్పడుతుంది. సైనైడ్ యొక్క ఎలక్ట్రాన్-ఉపసంహరణ స్వభావం వల్ల హైడ్రోజన్ ఆమ్లత మరింత పెరిగి తేలికగా క్షీణిస్తుంది.



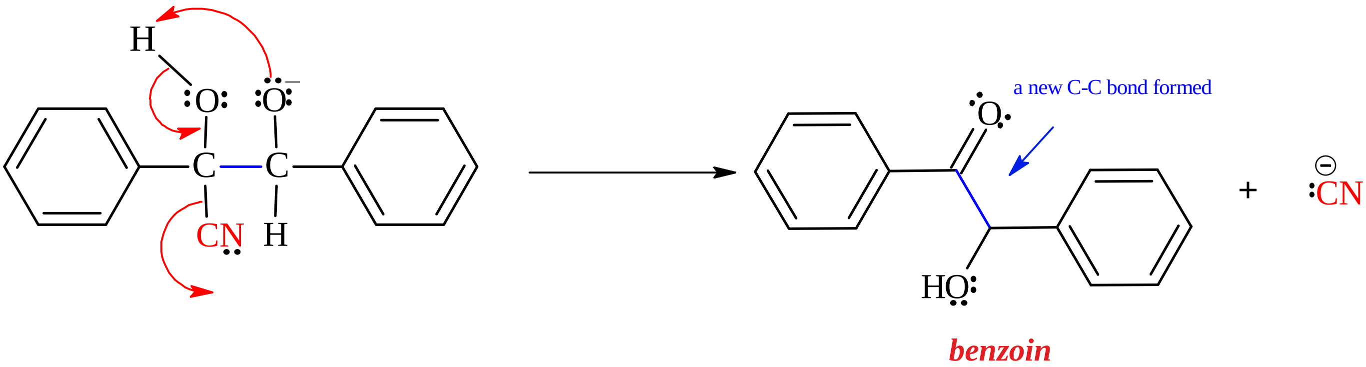
దశ -3: న్యూక్లియోఫిలిక్ దాడి ద్వారా కొత్త C-C బంధం ఏర్పడటం

2వ దశలో ఏర్పడిన న్యూక్లియోఫిలిక్ మధ్యస్థం (I) మరొక బెంజాల్డిహైడ్ అణువు తో సంకలనం చెంది కొత్త కార్బన్-కార్బన్ బంధం ను ఏర్పరుస్తుంది.



దశ -4: బెంజోయిన్ ఏర్పడటం

ప్రోటాన్ బదిలీ మరియు సైనైడ్ అయాన్ యొక్క తొలగింపు ఫలితంగా బెంజాయిన్ (benzoin) ఏర్పడుతుంది.



5. సారాంశం

1. పెర్కిన్ సంఘనన అనేది ఆల్డోల్ సంఘననకు సారుప్యత కలిగిన చర్య.

2. పెర్కిన్ చర్యలో, క్షార సమక్షంలో యాసిడ్ ఎన్హైడ్రైడ్ లతో ఆల్డిహైడ్‌ల (α- హైడ్రోజెన్‌లు లేనివి) ప్రతిచర్య వలన α, β- అసంతృప్త ఆమ్లాలు ఏర్పడతాయి.

3. బెంజాయిన్ సంఘనన చర్యలో సైనైడ్ సమక్షంలో రెండు ఏరోమాటిక్ ఆల్డిహైడ్ లు ద్వఅణురూపకత చెంది α - హైడ్రాక్సీ కీటోన్ (బెంజాయిన్) ను ఏర్పరుస్తాయి

4. బెంజాయిన్ సంఘననం సైనైడ్ అయాన్ చేత ఉత్ప్రేరకమవుతుంది, ఎందుకంటే ఇది మంచి న్యూక్లియోఫైల్ మరియు సులభంగా నిష్క్రమించే సమూహంగా పనిచేస్తుంది. ఇది C-H బంధం యొక్క ఆమ్లతను కూడా పెంచుతుంది మరియు హైడ్రోజన్ కోల్పోవడం వల్ల ఏర్పడే కార్బేనయాన్‌ను స్థిరీకరిస్తుంది

***

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.
6. Organic Chemistry (English, Paperback, 7th edition) by Paula Y Bruice, Pearson Education.
7. Organic Chemistry (English, Paperback, 3rd edition) by Janice Gorzynski Smith, McGraw-Hill.

Web Links:

1. https://en.wikipedia.org/wiki/Perkin_reaction
2. https://byjus.com/chemistry/perkin-reaction-mechanism/
3. https://www.entrancei.com/concepts-perkin-condensation
4. https://www.longdom.org/open-access/a-concise-introduction-of-perkin-reaction-2161-0401-1000191.pdf
5. https://www.chemistrylearner.com/benzoin-condensation.html
6. https://en.wikipedia.org/wiki/Benzoin_condensation
7. https://www.organic-chemistry.org/namedreactions/benzoin-condensation.shtm