రసాయన శాస్త్రం

మూలక రసాయన శాస్త్రం
కర్బన రసాయన శాస్త్రం

ఖండాలు : 5 – 10

DR. B.R AMBEDKAR OPEN UNIVERSITY
UNIVERSITY - LIBRARY
CM0402

డా. బి.ఆర్. అంబేద్కర్ సార్వత్రిక విశ్వవిద్యాలయం
హైదరాబాదు
1995 - 96

CM-0402
31-3-97

కోర్సు టీము

ఆచార్య యు.వి. శేషయ్య
(సంపాదకుడు - మూలక రసాయన శాస్త్రం)
ఆచార్య కె. కొండల్ రెడ్డి
(సంపాదకుడు - కర్బన రసాయన శాస్త్రం)
ఆచార్య ఎస్. బ్రహ్మాజీరావు
డా॥ పి.యస్ శర్మ
శ్రీ వై. సూర్యనారాయణ మూర్తి
శ్రీమతి సి. శేషారత్నం

సహసంపాదకులు
డా॥ జి. రామచంద్రయ్య (కోర్సు ఇన్‌ఛార్జి)
శ్రీ వి. సంతోష్ రెడ్డి

ముఖ చిత్రం, గ్రాఫిక్స్
యం. రమేష్

డా. బి.ఆర్. అంబేద్కర్ సార్వత్రిక విశ్వవిద్యాలయం,
హైదరాబాదు.

Dr. B.R.A.O.U. LIBRARY

ప్రథమ ముద్రణ 1985
పరిష్కృత ముద్రణ 1995
రీ ప్రింట్ 1995 - 96

© 1990 డా. బి.ఆర్. అంబేద్కర్ సార్వత్రిక విశ్వవిద్యాలయం.

అన్ని హక్కులూ విశ్వవిద్యాలయానివి. ఈ పుస్తకంలోని ఏ భాగం అయినా ఉపయోగించదల్చుకుంటే విశ్వవిద్యాలయం అనుమతి పొందాలి. ఈ పాఠాలు సార్వత్రిక విశ్వవిద్యాలయం పాఠ్య ప్రణాళికలో ఒక భాగం. పాఠ్య ప్రణాళిక మొత్తం వివరాలు ఈ పుస్తకం చివరలో ఉన్నాయి.

ఇతర వివరాలకు : డైరెక్టర్ (అకడమిక్), డా. బి.ఆర్. అంబేద్కర్ సార్వత్రిక విశ్వవిద్యాలయం
సోమాజిగూడ, హైదరాబాదు - 500 482.

ముద్రణ: శ్రీ బాలాజీ ఆఫ్‌సెట్ ప్రింటర్స్, పన్నాలాల్ కాంప్లెక్స్, విద్యానగర్, హైదరాబాద్.

పీఠిక

ఆంధ్రప్రదేశ్ సార్వత్రిక విశ్వవిద్యాలయం బి.యస్.సి విద్యార్థులకు రూపొందించిన రెండవ సంవత్సర పాఠ్యప్రణాళికలోని మూలక, కర్బన రసాయన శాస్త్రాలకి సంబంధించిన వివిధ అంశాల వివరణే ఈ పుస్తకం. బి.యస్సీ. మూడు సంవత్సరాల కోర్సులో రెండవ సంవత్సరం చదివే ఈ అంశాలు పాఠ్య విషయానికి సంబంధించిన ప్రధాన భాగం. సౌలభ్యం కోసం పాఠ్య ప్రణాళికను కొన్ని ఖండాలుగా విభజించాము. ఈ ఖండాలను తిరిగి కొన్ని భాగాలుగా విభజించాం. ప్రతి ఖండం సాధారణంగా పాఠ్య విషయానికి సంబంధించిన ఒక ప్రత్యేక రంగాన్ని పరామర్శిస్తుంది. విద్యార్థి పెద్ద కష్టం లేకుండా తనంత తాను చదివి అర్థం చేసుకోవడానికి అనువుగా పాఠ్య భాగాలను నిపుణులు రూపొందించారు. ప్రతి భాగానికి ముందు ఆ భాగం ఉద్దేశ్యాల, లక్ష్యాల వివరణ ఉంటుంది. విద్యార్థికి ఎంత వరకు అర్థమయిందో పరీక్షించుకోవడానికి పాఠ్యభాగం లో కొన్ని అవగాహన ప్రశ్నలు ఇవ్వబడినాయి. వీటికి గల మాదిరి సమాధానాలు భాగం చివర యివ్వబడినాయి. ఇంకా భాగం చివర సాధారణ పదకోశం, మాదిరి పరీక్షా ప్రశ్నలు యివ్వబడినాయి.

మూలక రసాయన శాస్త్ర విభాగంలో మూలకాలు మరియు వాని సంయోగ పదార్థాల ధర్మాలను మూలక పరమాణువుల ఎలక్ట్రానిక్ విన్యాసాల పరంగా వివరించాము. ఒకే విధమైన ఎలక్ట్రానిక్ అమరికలున్న మూలకాల లక్షణాలను గ్రూపులో పోల్చి చూడడానికి ఈ విభాగం తోడ్పడుతుంది. తెలియని మూలకాలకు సంబంధించిన కొన్ని యదార్థాలను తెలుసుకోవడానికి విద్యార్థి తనకు తెలిసిన యదార్థాల నుంచి గ్రహించడానికి ఈ విభాగం తోడ్పడుతుందని ఆశిస్తున్నాము.

కర్బన రసాయన శాస్త్ర విభాగంలో కర్బన సమ్మేళనాలను తయారుచేసే విధానాలు, ధర్మాలు, వాటి నిర్మాణాలు గ్రహించడానికి వీలుగా వివరించాం. ఆధునిక ఎలక్ట్రానిక్ సిద్ధాంతాల పరంగా చర్యా విధానాలను వివరించడానికి ప్రయత్నం చేసినాము. రసాయన శాస్త్రానికి సంబంధించిన భావనలను, ధర్మాలను స్థూలంగా తెలుసుకోవడానికి, మూలక రసాయన శాస్త్ర, కర్బన రసాయన భావనలను ధర్మాలను ప్రత్యేకించి తెలుసుకోవడానికి ఈ పాఠ్యాంశాలు తోడ్పడుతాయని విశ్వవిద్యాలయం ఆశిస్తున్నది.

BRAOU

విషయసూచిక

విభాగం – బి : కర్బన రసాయన శాస్త్రం

	పేజీ సంఖ్య
ఖండం – 5 : కర్బన రసాయన శాస్త్రం – మౌలిక అంశాలు	1
భాగం – 10 : కర్బన రసాయన శాస్త్రం పరిచయం	3
భాగం – 11 : అణుసాదృశ్యం	15
భాగం – 12 : కర్బన పదార్థాల చర్యాశీలత	23
ఖండం – 6 : కోల్ నుండి లభించే కర్బన రసాయన పదార్థాలు	39
భాగం – 13 : కోల్–కర్బన రసాయన పదార్థాలకు ఒక మూలాధారం	41
ఖండం – 7 : కర్బన రసాయన సమ్మేళనాల రసాయన శాస్త్రం	47
భాగం – 14 : ఆల్కేనులు	49
భాగం – 15 : ఆల్కీనులు, ఆల్కాడయీన్‌లు	74
భాగం – 16 : ఆల్కైనులు	98
భాగం – 17 : ఎరీన్‌లు	110
భాగం – 18 : హాలోజన్ ఉత్పన్నాలు	141
భాగం – 19 : హైడ్రాక్సీ ఉత్పన్నాలు (ఆల్కహాల్‌లు)	163
భాగం – 20 : ఫినాల్‌లు	195
భాగం – 21 : ఈథర్‌లు	219
భాగం – 22 : కార్బనిక లోహ సమ్మేళనాలు	228
ఖండం – 8 : కార్బొనైల్ సమ్మేళనాలు	239
భాగం – 23 : కార్బొనైల్ సంయోగ పదార్థాలు	241
భాగం – 24 : కార్బొనైల్ సంయోగ పదార్థాల క్షార ఉత్ప్రేరక చర్యలు	266
ఖండం – 9 : కర్బన రసాయన ఆమ్లాలు	275
భాగం – 25 : కార్బాక్సిలిక్ ఆమ్లాలు	277
భాగం – 26 : ఎరైల్ సల్ఫోనిక్ ఆమ్లాలు	296
ఖండం – 10 : కార్బాక్సిలిక్ ఆమ్లాల ఉత్పన్నాలు	301
భాగం – 27 : ఏసిడ్ హాలైడ్‌లు, ఏసిడ్ అన్ హైడ్రైడ్‌లు, ఏసిడ్ ఎమైడ్‌లు	303
భాగం – 28 : ఎస్టర్లు	325

BRAOU

ఖండాలు : 5 – 10 ఖండాలు : 5–10

BRAOU

ఖండం – 5

కర్బన రసాయన శాస్త్రం – మౌలిక అంశాలు

BRAOU

BRAOU

భాగం–10: కర్బన రసాయన శాస్త్రం – పరిచయం

విషయక్రమం

10.1. ఉద్దేశాలు–లక్ష్యాలు
10.2. పరిచయం
10.3. కార్బన్ పరమాణువుల నిర్మాణం ఆధారంగా వర్గీకరణ
10.3.1. వివృత శృంఖల లేదా ఎలిఫాటిక్ సమ్మేళనాలు
10.3.2. చక్రీయ సంయోగ పదార్థాలు
10.3.3. సజాతీయ చక్రీయ సంయోగ పదార్థాలు
10.3.4. ఎలిసైక్లిక్ లేదా సైక్లో ఎలిఫాటిక్ సంయోగ పదార్థాలు
10.3.5. ఏరోమాటిక్ సంయోగ పదార్థాలు
10.3.6. విజాతీయ చక్రీయ సంయోగ పదార్థాలు
10.4. ప్రమేయ సమూహం ఆధారంగా కర్బన సంయోగ పదార్థాల వర్గీకరణ
10.5. కోవెలెంట్ బంధాల రకాలు
10.6. sp^3 సంకరీకరణం - నాలుగు పర్యసమాన ఏక బంధాల ఏర్పాటు
10.6.1. మిథేన్ నిర్మాణం
10.6.2. ఈథేన్ నిర్మాణం
10.6.3. సిగ్మా బంధాలు
10.7. sp^2 సంకరీకరణం : కార్బన్–కార్బన్ ద్విబంధ నిర్మాణం
10.8. sp సంకరీకరణము : కార్బన్–కార్బన్ త్రిబంధ నిర్మాణం
10.9. కర్బన సంయోగ పదార్థాల సామాన్య ధర్మాలు
10.10. సారాంశం
10.11. మాదిరి పరీక్షా ప్రశ్నలు
10.12. అవగాహన ప్రశ్నలకు మాదిరి సమాధానాలు

10.1. ఉద్దేశాలు–లక్ష్యాలు

ఈ భాగంలో కార్బన్ యొక్క ప్రాముఖ్యత, ఉనికి, చతుస్సంయోజకత, కార్బన్–కార్బన్ బంధరీతి ఆధారంగా కర్బన సమ్మేళనాల వర్గీకరణ - ప్రమేయ సమూహం ఆధారంగా వర్గీకరణ - కోవెలెంట్ బంధ రకాలు – సంకరీకరణ రీతులు వివరించబడినవి. ఇవి అన్నియు అధ్యయనం చేసి గుర్తుంచుకోవలసిన అంశాలు. ఇంతేగాక కర్బన సంయోగ పదార్థాల సాధారణ ధర్మాలు కూడా వివరించబడినవి.

10.2. పరిచయం

రసాయన సంయోగ పదార్థాలను రెండు వర్గాలుగా విభజించవచ్చు. అవి కర్బనేతర, కర్బన సంయోగ పదార్థాలు. సంయోగ పదార్థాల ఈ వర్గీకరణం వాటి ఉత్పత్తి విధానాల పైన ఆధారపడింది. కర్బనేతర సంయోగ పదార్థాలు ఖనిజాల నుండి లభ్యం కాగా, వృక్ష, జంతు సంబంధ పదార్థాల నుండి కర్బన సంయోగ పదార్థాలు లభ్యమవుతాయి. అంటే యివి జీవపదార్థాల నుండి లభ్యమవుతాయని అర్థం. ప్రాచీన మానవులకు తెలిసిన కర్బన సంయోగ పదార్థాలలో కొన్ని తైలాలు, కొవ్వులు, చక్కెరలు, బంకలు, రెసిన్‌లు, వినెగర్, స్పిరిట్, ఇండిగో, సువాసన ద్రవ్యాలు, మరుచులు, వస్త్రాలు. ఇవన్నీ వృక్ష, జంతు సంబంధ పదార్థాల నుండి లభ్యమవుతాయి. సజీవ పదార్థాల నుండి ఏర్పడే ఇట్టి పదార్థాలను "సేంద్రీయ సంయోగ పదార్థాలు" (Organic Compounds) అన్నారు. కర్బన పదార్థాలు కేవలం సజీవ పదార్థాల నుండి మాత్రమే ఉత్పన్నమవుతాయని, వరళ

BRAOU

సంయోగ పదార్థాల నుండి వాటిని పరిశోధనశాలలో తయారుచేయడం సాధ్యం కాదని నమ్మేవారు. సోడియం క్లోరైడ్ వంటి కర్బనేతర పదార్థాలను వాటి మూలకాల నుండి తయారు చేయవచ్చు. కాని, సేంద్రీయ సంయోగ పదార్థాలైన మిథైల్ ఆల్కహాల్‌ను కర్రనుండి, ఇథైల్ ఆల్కహాల్‌ను మొలాసెస్ నుండి పొందవచ్చును. సజీవ పదార్థాలలో కర్బన సంయోగ పదార్థాలు ఏర్పడటానికి "జీవ శక్తి" (Vital force) కారణభూతమని బెర్జీలియస్ సూచించాడు. సజీవ పదార్థాలు అన్నింటిలోను "జీవశక్తి" సహజంగా అంతర్గతమై ఉంది అనుకున్నాడు. "దీనినే జీవశక్తి సిద్ధాంతం" అంటారు. మూత్రంలో ఒక పదార్థమైన యూరియాను ప్రయోగశాలలో సంశ్లేషణ చేసిన కారణంగా "జీవశక్తి సిద్ధాంతాన్ని" వదులుకోవలసి వచ్చింది. బెర్జీలియస్‌కు శిష్యుడైన జర్మనీ దేశస్థుడు ఫ్రెడరిక్ వోలర్ (Friedrich Wohler) 1828లో అనుకోకుండా పొటాషియమ్ సయనేట్, అమ్మోనియం సల్ఫేట్ అను రెండు మూలక రసాయన పదార్థాలను కలిపి మిశ్రమాన్ని వేడిచేయగా అమ్మోనియం సయనేట్ జల ద్రావణంగా లభించింది. ఈ ద్రావణాన్ని యిగర కాచడం ద్వారా యూరియాను తయారుచేయగల్గాడు. దీని తరవాత అదే సంవత్సరంలో ఇథైల్ ఆల్కహాల్‌ను హేనెల్ (Hannel), ఎసిటిక్ ఆసిడ్‌ను 1844లో కోల్బే (Kolbe), సంశ్లేషణ పద్ధతిని తయారుచేసేరు. ఆటు తరువాత అనేకమైన కర్బన సంయోగ పదార్థాలను సంశ్లేషించారు.

$$2KCNO + (NH_4)_2SO_4 \rightarrow 2NH_4CNO + K_2SO_4$$

$$\downarrow$$

$$2H_2N - \overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C} - NH_2$$

యూరియా

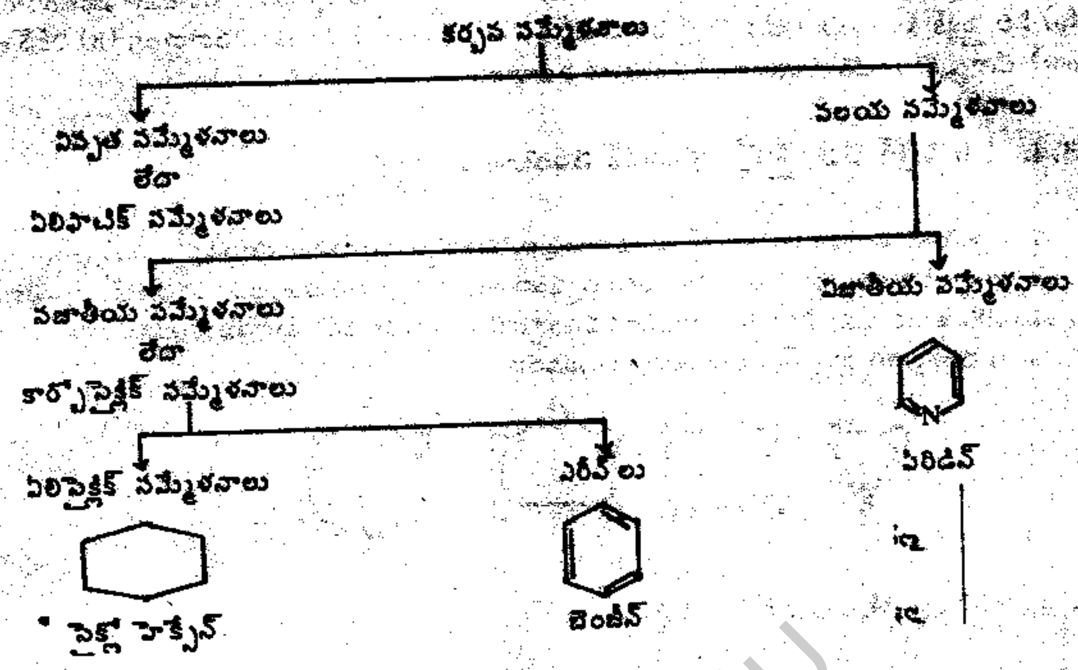
దానితో కర్బన, అకర్బన సంయోగ పదార్థాల ఏర్పాటుకు ఒకే విధమైన రసాయన సూత్రాలు ఆధారమన్న విషయం గుర్తించబడింది. కర్బన సంయోగ పదార్థాలకు ఒక ఉమ్మడి లక్షణముంది. వాటి అన్నిటిలోను కర్బన మూలకముంది. కర్బన రసాయన శాస్త్రాన్ని కర్బన సంయోగ పదార్థాల రసాయన శాస్త్రంగా ఇప్పుడు నిర్వచిస్తారు. జీవ పదార్థాల నుండి మాత్రమే సేంద్రియ సంయోగ పదార్థాలను (అంటే కర్బన సంయోగ పదార్థాలను) రాబట్టవలసిన అవసరం లేకపోయినప్పటికీ, సౌలభ్యం కోసం "సేంద్రియ" అనే పదం వాడుకలో నిలిచిపోయింది.

ఇట్లు "సేంద్రియ రసాయన శాస్త్రం"ను కర్బన సంయోగ పదార్థాల రసాయన శాస్త్రంగా నిర్వచిస్తారు. అన్ని కర్బన సంయోగ పదార్థాలలోను కర్బనం ఉంది. అది వృక్షాల నుండి తయారు చేసినా, జంతువులనుండి లభించినా, ప్రయోగశాలలో సంశ్లేషం చేసినా సరే, కర్బన సంయోగ పదార్థాలలో కార్బన్ పరమాణువు టెట్రా వేలన్సీనే ప్రదర్శిస్తుంది. కర్బనం ఏక బంధం, ద్విబంధం, త్రిబంధం కూడా ఏర్పరచగలదు. తన జాతి పరమాణువులతో శృంఖలాలు, వలయాలు, ఏర్పరచగల ప్రత్యేక ధర్మం కార్బన్‌కు ఉంది. ఈ దృగ్విషయాన్ని "కాటినేషన్" (Catenation) అంటారు. సాధారణంగా కర్బన సంయోగ పదార్థాలు కోవెలెంట్ పదార్థాలుగా వుంటాయి. చాలా కర్బన సంయోగ పదార్థాలు అణు సాదృశ్యం ప్రదర్శిస్తాయి. ఉదాహరణకు, H_2SO_4 అనే రసాయన ఫార్ములా ఒకే సంయోగ పదార్థం, సల్ఫ్యూరిక్ ఆసిడ్‌ను సూచిస్తుంది. కాని C_2H_6O అనే రసాయన ఫార్ములా రెండు కర్బన సంయోగ పదార్థాలను సూచిస్తుంది. అవి ఇథైల్ ఆల్కహాల్ (CH_3CH_2OH), డై మిథైల్ ఈథర్ (CH_3OCH_3). ఈ విధంగా ఒకే రసాయన ఫార్ములా (అణుఫార్ములా) గల పదార్థాల సంఖ్య కర్బన సంయోగ పదార్థాల విషయంలో ఒకటి కంటె ఎక్కువ ఉండవచ్చు. కర్బన సంయోగ పదార్థాలు సాపేక్షంగా ఎక్కువ సంఖ్యలో ఉండటానికి ఈ అంశాలన్నీ కారణాలు. రసాయన శాస్త్రంలో కర్బన రసాయన శాస్త్రం ఇటీవలి రసాయన విజ్ఞాన శాస్త్ర శాఖ అయినప్పటికీ, ఇప్పటికి తెలిసిన కర్బన సంయోగ పదార్థాల సంఖ్య ఒక మిలియన్ దాటింది.

BRAOU

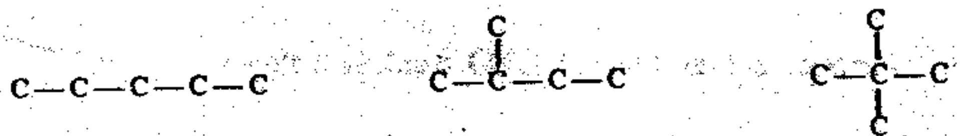
10.3. కార్బన్ పరమాణువుల నిర్మితి ఆధారంగా వర్గీకరణ

కార్బన్ పరమాణువుల కలయిక ఆధారంగా కర్బన సంయోగ పదార్థాలను వర్గీకరిస్తారు. అంటే, అణువులలో, కర్బన పరమాణువుల ఏర్పాటు బట్టి.



10.3.1. వివృత శృంఖల లేదా ఏలిఫాటిక్ సంయోగ పదార్థాలు

ఏలిఫాటిక్ అనే పదం 'ఏలైఫ్-ఫార్' అనే గ్రీక్ పదం నుండి వచ్చింది. దాని అర్థం "కొవ్వు". ఈ సంయోగ పదార్థాలకు ఆ పేరు రావడానికి కారణమేమంటే ఈ రకం పదార్థాలలో కొవ్వులకు ప్రత్యేక స్థానముంది. ఈ సంయోగ పదార్థాలలో కార్బన్ పరమాణువులు వివృత శృంఖలాలుగా ఏర్పాటై ఉంటాయి. కాబట్టి ఏలిఫాటిక్ సంయోగ పదార్థాలను వివృత శృంఖల సంయోగ పదార్థాలని కూడా అంటారు. వివృత శృంఖల సంయోగ పదార్థాలలో కార్బన్ పరమాణువుల సరళ శృంఖలాలుగా కాని, శాఖలు కలిగిన శృంఖలాలుగా కాని కలిసి ఉండవచ్చు. కార్బన్ పరమాణువులు సరళ శృంఖలాలలో ఏ ఒక్క కార్బన్ పరమాణువు మరో రెండు కార్బన్ పరమాణువుల కంటె ఎక్కువ వాటితో నూటిగా కలిసి ఉండదు. శాఖలు కలిగిన శృంఖల సంయోగ పదార్థాలలో ఒక కార్బన్ పరమాణువు మూడు, నాలుగు కార్బన్ పరమాణువులతో కలిసి ఉండవచ్చు.



10.3.2. చక్రీయ సంయోగ పదార్థాలు

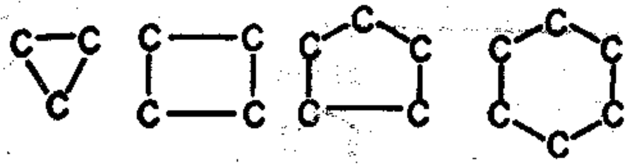
ఏ పదార్థంలో సంవృత వలయాలు ఏర్పడేటట్లు పరమాణువులు ఒక దానితో ఒకటి కలిసి (లింక్ అయి) ఉంటాయో అట్టి పదార్థాలను చక్రీయ సంయోగ పదార్థాలు అన్నారు. వలయంలో ఉన్న పరమాణువుల స్వభావం బట్టి చక్రీయ సంయోగ పదార్థాలను "సజాతీయ చక్రీయ సంయోగ పదార్థాలు", "విజాతీయ చక్రీయ సంయోగ పదార్థాలు" అని వర్గీకరించారు.

10.3.3. సజాతీయ చక్రీయ సంయోగ పదార్థాలు

ఈ సంయోగ పదార్థాలను అప్పుడప్పుడు "సమచక్రీయ సంయోగ పదార్థాలు" అని, "కార్బోసైక్లిక్ సంయోగ పదార్థాలు" అని అంటారు. ఈ సంయోగ పదార్థాలలో కార్బన్ పరమాణువుల నుండి మాత్రమే వలయాలు ఏర్పడతాయి. సజాతీయ చక్రీయ సంయోగ పదార్థాలను మళ్ళీ రెండు రకాలుగా విభజించారు. అవి (a) ఏలి సైక్లిక్ (alicyclic) లేదా సైక్లో ఏలి ఫాటిక్ (Cyclo aliphatic) సంయోగ పదార్థాలు, (b) ఏరీన్‌లు (arenes) లేదా ఏరోమాటిక్ (aromatic) సంయోగ పదార్థాలు.

10.3.4. ఏలి సైక్లిక్ లేదా సైక్లో ఏలిఫాటిక్ సంయోగ పదార్థాలు

ఈ సంయోగ పదార్థాలలో కార్బన్ పరమాణువులు సంవృత వలయాల రూపంలో ఉంటాయి. ఈ సంయోగ పదార్థాలు సంతృప్తంగా ఉండవచ్చు, అసంతృప్తంగా ఉండవచ్చు. అవి ధర్మాలలో ఏలిఫాటిక్ సంయోగ పదార్థాలను పోలి ఉంటాయి. ఏలిసైక్లిక్ సంయోగ పదార్థాలలోని వలయాలలో మూడు, నాలుగు, ఐదు, ఆరు, అంతకెక్కువ సంఖ్య గల కార్బన్ పరమాణువులు ఉండవచ్చు.



10.3.5. ఏరోమాటిక్ సంయోగ పదార్థాలు

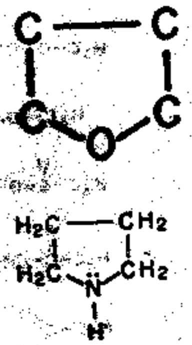
ఏరోమాటిక్ సంయోగ పదార్థాలలో చక్రీయ నిర్మాణాలు ఉంటాయి. వాటిలో ఏక బంధము, ద్విబంధము ఏకాంతరంగా ఏర్పాటై ఉంటాయి. ఏరోమాటిక్ సంయోగ పదార్థాలకు మాతృక బెంజీన్. ఈ సంయోగ పదార్థాలు ఫార్ములా ప్రకారం అసంతృప్తమైనవిగా ఉండవచ్చు. కాని విలక్షణ అసంతృప్త సంయోగ పదార్థాలవలె వెంటనే సంకలన చర్యలో పాల్గొనవు. ఏరోమాటిక్ సంయోగ పదార్థాలకు ఇతర ఉదాహరణలు నాఫ్తలీన్ (Naphthalene), ఆంథ్రసీన్ (Anthracene).

BRAOU

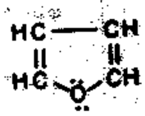
బెంజీన్ నాఫ్తలీన్ ఆంథ్రసీన్

10.3.6. విజాతీయ చక్రీయ (హెటరో సైక్లిక్) సంయోగ పదార్థాలు

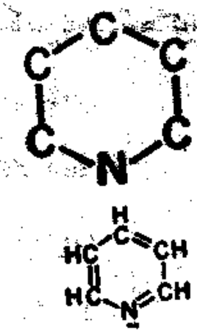
విజాతీయ చక్రీయ సంయోగ పదార్థాల వలయాలలో కార్బన్ పరమాణువులతో బాటు నైట్రోజన్, ఆక్సిజన్, సల్ఫర్ వంటి మూలకాల పరమాణువులు ఒకటో అంతకు ఎక్కువగానో ఉంటాయి. కర్బన రసాయన శాస్త్రంలో కార్బన్, హైడ్రోజన్ తప్ప ఇతర మూలకాల పరమాణువులను విజాతీయ పరమాణువులు అని పరిగణిస్తారు. విజాతీయ చక్రీయ (హెటరో సైక్లిక్) సంయోగ పదార్థాలు ఏరోమాటిక్ కావచ్చు, ఏరోమాటిక్ కానివి కావచ్చు.



పిరోలిడిన్



ఫ్యూరాన్



పిరిడిన్

10.4. ప్రమేయ సమూహం ఆధారంగా కర్బన సంయోగ పదార్థాల వర్గీకరణ

ఈ రకం వర్గీకరణం ప్రకారం ఒక ప్రత్యేకమైన ప్రమేయ సమూహం (Functional group) గల కర్బన సంయోగ పదార్థాలు అన్నీ ఒక వర్గానికి లేదా కుటుంబానికి చెందినట్లు భావిస్తారు. ఒక కర్బన సంయోగ పదార్థం యొక్క ధర్మాలు దానిలో వున్న ప్రమేయ సమూహాలపైన ఆధారపడి ఉంటాయి.

ప్రమేయ సమూహాల ననుసరించి చేసిన వర్గీకరణ తెలిసిన అసంఖ్యాక కర్బన సంయోగ పదార్థాల ప్రవర్తనను ప్రయోజనకరంగా వివరిస్తుంది. సమాన ధర్మాలు గల మూలకాలను అన్నింటిని కలిపి ఒక కుటుంబంగా మూలకాల ఆవర్తన పట్టికలో వర్గీకరించినట్లుగా సమాన ధర్మాలు గల కర్బన సంయోగ పదార్థాలను కూడా కుటుంబాలుగా విభజించడం సౌలభ్యాన్ని చేకూర్చుతుంది. అంతేగాక అది అనుకూలమైన పద్ధతి. ఉదాహరణకు సంయోగ పదార్థాలైన మిథైల్ ఆల్కహాల్ (CH_3OH), ఇథైల్ ఆల్కహాల్ (CH_3CH_2OH), ప్రొపైల్ ఆల్కహాల్ ($CH_3CH_2CH_2OH$) సుమారు ఒకే విధంగా ప్రవర్తిస్తాయి. వాటి అన్నింటిలోను ఒకే ప్రమేయ సమూహం, ఆల్కహాలిక్ సమూహం అంటే హైడ్రాక్సిల్ సమూహం (-OH) ఉంది. అది సంతృప్త కార్బన్ పరమాణువులకు సంలగ్నమై ఉంది. ఆల్కహాలిక్ సమూహం గల సంయోగ పదార్థాలన్నీ "ఆల్కహాల్ లు" అనే ఒక కుటుంబంగా రూపొందుతాయి. కర్బన సంయోగ పదార్థాల కుటుంబం యొక్క ధర్మాలను నిర్ణయించే పరమాణువును కాని, పరమాణు సమూహాన్ని కాని "ప్రమేయ సమూహం" అంటారు.

BRAOU

కర్బన సంయోగ పదార్థాలలో అనేక ప్రమేయ సమూహాలు ఉండవచ్చు. క్రింది పట్టిక వివిధ మూలకాల నుండి ఉత్పన్నమైన ప్రమేయ సమూహాలనూ, ప్రమేయ సమూహాలు ఉన్న కర్బన సంయోగ పదార్థాల వర్గాలను చూపుతుంది.

ప్రమేయ సమూహం	సమ్మేళనం రకాలు	ఉదాహరణ	ఫార్ములా
(ఎ) కార్బన్, హైడ్రోజన్‌లున్న సమ్మేళనాలు			
$-\overset{|}{\underset{|}{C}}-$	ఆల్కేన్ లు	మీథేన్	$H-\overset{H}{\underset{H}{C}}-H$
$>C=C<$	ఆల్కీన్ లు	ఇథిలీన్	$H_2C=CH_2$
$-C\equiv C-$	ఆల్కైన్ లు	ఎసిటిలీన్	$H-C\equiv C-H$

(బి) కార్బన్, హైడ్రోజన్, ఆక్సిజన్‌లున్న సమ్మేళనాలు

$-\overset{\vert}{\underset{\vert}{C}}-O-\overset{\vert}{\underset{\vert}{C}}-$	ఈథర్‌లు	డై మిథైల్ ఈథర్	$H_3C-O-CH_3$
$-\overset{\vert}{\underset{\vert}{C}}-OH$	ఆల్కహాల్‌లు	మిథైల్ ఆల్కహాల్	H_3C-OH
$-C(=O)H$	ఆల్డిహైడ్‌లు	ఎసిటాల్డిహైడ్	$H_3C-\overset{H}{C}=O$
$-\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}-$	కీటోన్‌లు	ఎసిటోన్	$H_3C-\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}-CH_3$
$-C(=O)OH$	కార్బాక్సిలిక్ ఆమ్లాలు	ఎసిటిక్ ఆమ్లం	$H_3C-C(=O)OH$
$-C(=O)-O-\overset{\vert}{\underset{\vert}{C}}-$	ఎస్టర్‌లు	మిథైల్ ఎసిటేట్	$H_3C-C(=O)-O-CH_3$
$-\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}-O-\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}-$	అన్ హైడ్రైడ్‌లు	ఎసిటిక్ అన్ హైడ్రైడ్	$H_3C-\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}-O-\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}-CH_3$

(సి) కార్బన్, హైడ్రోజన్, ఆక్సిజన్, నైట్రోజన్‌లున్న సమ్మేళనాలు

$O=N(\to O)-$	నైట్రో సమ్మేళనాలు	నైట్రో మిథేన్	$H_3C-N(=O)O$
$-O-N=O$	నైట్రైట్‌లు	మిథైల్ నైట్రైట్‌లు	$H_3C-O-N=O$
$-C(=O)NH_2$	అమైడ్‌లు	ఎసిటమైడ్	$H_3C-C(=O)NH_2$

(డి) కార్బన్, హైడ్రోజన్, నైట్రోజన్‌లున్న సమ్మేళనాలు

$-NH_2$	ప్రైమరీ ఎమీన్‌లు	మిథైల్ ఎమీన్	H_3C-NH_2
$-N(H)-$	సెకండరీ ఎమీన్‌లు	డై మిథైల్ ఎమీన్	$H_3C-N(CH_3)H$
$-N<$	టెర్షరీ ఎమీన్‌లు	ట్రై మిథైల్ ఎమీన్	$H_3C-N(CH_3)CH_3$
$-C\equiv N$	సైనైడ్‌లు లేదా నైట్రైల్‌లు	మిథైల్ సైనైడ్	$H_3C-C\equiv N$
$-\overset{+}{N}\equiv\overset{-}{C}$	ఐసో సైనైడ్‌లు లేదా ఐసో నైట్రైల్‌లు	మిథైల్ ఐసో సైనైడ్‌లు	$H_3C-\overset{+}{N}\equiv\overset{-}{C}$
$-N=N-$	ఎజో సమ్మేళనాలు	ఎజో బెంజీన్	$Ph-N=N-Ph$

(ఇ) కార్బన్, హైడ్రోజన్, హాలోజన్‌లున్న సమ్మేళనాలు

$-\overset{\vert}{\underset{\vert}{C}}-X$	హాలైడ్‌లు	మిథైల్ క్లోరైడ్	H_3C-Cl

(ఎఫ్) కార్బన్, హైడ్రోజన్, ఆక్సిజన్, హాలోజన్‌లున్న సమ్మేళనాలు

$-\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}-X$	ఏసిడ్ హాలైడ్‌లు	ఎసిటైల్ క్లోరైడ్	$H_3C-\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}-Cl$

(జి) కార్బన్, హైడ్రోజన్, సల్ఫర్‌లున్న సమ్మేళనాలు

$-\overset{\vert}{\underset{\vert}{C}}-SH$	థయోల్‌లు లేదా మెర్కాప్టాన్‌లు	మిథైల్ థయోల్	H_3C-SH

BRAOU

10.5. కోవెలెంట్ బంధాల రకాలు

చాలా కర్బన సంయోగ పదార్థాలలో కోవెలెంట్ బంధాలు మాత్రమే ఉంటాయి. కార్బన్ పరమాణువు టెట్రావేలెంట్. అది నాలుగు కోవెలెంట్ బంధాలను ఏర్పరచగలదు. కోవెలంట్ బంధాలను ఏక బంధం, ద్విబంధం, త్రిబంధం అని వర్గీకరించారు.

రెండు పరమాణువులు పంచుకొన్న ఎలక్ట్రాన్‌ల జంట ఒకటి అయితే ఆ బంధాన్ని ఏక బంధం అంటారు. ఎలక్ట్రాన్‌ల జంటలు రెండు అయితే బంధాన్ని ద్విబంధం అంటారు. ఎలక్ట్రాన్ జంటలు మూడు అయితే బంధాన్ని త్రిబంధం అని పిలుస్తారు.

కార్బన్ పరమాణు సంఖ్య ఆరు. అంటే కార్బన్ పరమాణువులో ఆరు ఎలక్ట్రాన్‌లు ఉన్నాయి. భూస్థాయిలో నున్న కార్బన్ యొక్క ఎలక్ట్రాన్ విన్యాసం $1s^2, 2s^2, 2px^1\ 2py^1\ 2pz^0$.

↑↓	↑↓	↑	↑	
$1s^2$	$2s^2$	$2p^1x$	$2p^1y$	$2p^0z$

1s, 2s ఆర్బిటాల్‌లలో వాటి పూర్తి రెండేసి ఎలక్ట్రాన్‌లు ఉన్నాయి. $2p_x$, $2p_y$ ఆర్బిటాల్‌లు సగం నిండాయి. $2p_z$ ఆర్బిటాల్ ఖాళీగా ఉంది. రెండు జంటలేని ఎలక్ట్రాన్‌ల మూలంగా ($2p_x$, $2p_y$ ఆర్బిటాల్‌లలో) కార్బన్ పరమాణువు ద్వి-కోవెలెంట్‌గా మాత్రమే ఉండగలదని ఆశించగలం. కొన్ని మినహాయింపులు తప్ప కర్బన సంయోగ పదార్థాలలో కార్బన్ టెట్రావలెంట్‌గా ఉంటుంది. కార్బన్ పరమాణువులో నాలుగు ఒంటరి ఎలక్ట్రాన్ ఆర్బిటాల్‌లు సమకూడి నప్పుడే ఇది సాధ్యమవుతుంది. 2s ఆర్బిటాల్ నుండి ఖాళీగా ఉన్న $2p_z$ ఆర్బిటాల్‌లోనికి ఒక ఎలక్ట్రాన్‌ను పంపినప్పుడే ఒంటరి ఎలక్ట్రాన్‌లు వున్న నాలుగు ఆర్బిటాల్‌లు సిద్ధిస్తాయి. $1s^1\ 2s^1\ 2p^1x\ 2p^1y\ 2p^1z$.

↑↓	↑	↑	↑	↑
$1s^2$	$2s^1$	$2p^1x$	$2p^1y$	$2p^1z$

2s, 2p ఆర్బిటాల్‌లలో ఉన్న నాలుగు ఒంటరి ఎలక్ట్రాన్‌లు నాలుగు కోవెలెంట్ బంధాలను ఏర్పరచగలవు. ఇట్లు కార్బన్ పరమాణువు అభిలక్షణమైన టెట్రావేలెన్సీ (సంయోజకత నాలుగు)ని ప్రదర్శించడానికి $1s^2$, $2s^1$, $2p^1x$, $2p^1y$, $2p^1z$ ఎలక్ట్రాన్ విన్యాసం ఉపకరిస్తుంది. బంధం ఏర్పాటువల్ల శక్తి విడుదల అవుతుంది. కార్బన్ యొక్క ఎలక్ట్రాన్‌ల విన్యాసం బట్టి ఒంటరి ఎలెక్ట్రాన్‌లు వున్న మూడు ఆర్బిటాల్‌లను ఉపయోగించి ఒక రకం మూడు బంధాలు, ఒంటరి ఎలక్ట్రాన్ వున్న 2s-ఆర్బిటాల్ ఉపయోగించి మరో రకం బంధం ఒకటి, మొత్తం నాలుగు బంధాలను కార్బన్ పరమాణువు ఏర్పరచవలసి వుంటుంది. ఇది ప్రయోగ ఫలితాలను సంతృప్తికరంగా వివరించడంలేదు. ఎందుకంటే ఉదాహరణకు, మీథేన్ (CH_4) అణువులోని నాలుగు బంధాలు అన్ని విషయాలలోను సర్వసమానాలు. కాని పై వివరణను బట్టి ఒక బంధం ఒక విధంగాను, మిగిలిన మూడు వేరే విధంగాను వుండాలి. కాబట్టి ఈ నాలుగు సర్వసమాన బంధాలు ఏర్పాటును వివరించడానికి sp^3 సంకరీకరణం అనే ఆర్బిటాళ్ళ సంకరీకరణం భావన ప్రవేశ పెట్టబడింది (కోర్సు-1 భాగం-8 చూడండి).

10.6. sp^3 సంకరీకరణం—నాలుగు సర్వసమాన ఏకబంధాల ఏర్పాటు

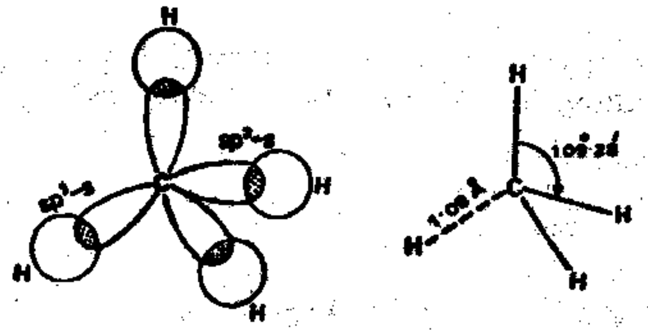
ఒక s-ఆర్బిటాల్ (2s ఆర్బిటాల్), మూడు p-ఆర్బిటాల్‌లు (2p ఆర్బిటాల్‌లు) కలిసి, (సంకరీకరణము చెంది) నాలుగు సర్వసమ ఆర్బిటాల్‌లు కొత్తగా ఏర్పడుతాయి. ఈ నాలుగు ఆర్బిటాల్‌లకు s ఆర్బిటాల్ లక్షణాలు కాని, p-ఆర్బిటాల్ లక్షణాలుకాని పూర్తిగా ఉండవు. అవి సంకరరకం, అంటే sp^3 రకం. కార్బన్ యొక్క

BRAOU

నాలుగు కొత్త ఆర్బిటాల్‌లు క్రమ టెట్రా హెడ్రల్ యొక్క నాలుగు మూలల వైపు దిగ్విన్యాసం చెంది ఉంటాయి. ఏ రెండు sp^3 ఆర్బిటాల్‌ల మధ్య కోణమైనా 109°28′ (టెట్రా హెడ్రల్ కోణం). sp^3 సంకరీకరణ చెందిన కార్బన్‌ను టెట్రా హెడ్రల్ కార్బన్ అని కూడా అంటారు.

10.6.1. మీథేన్ నిర్మాణం

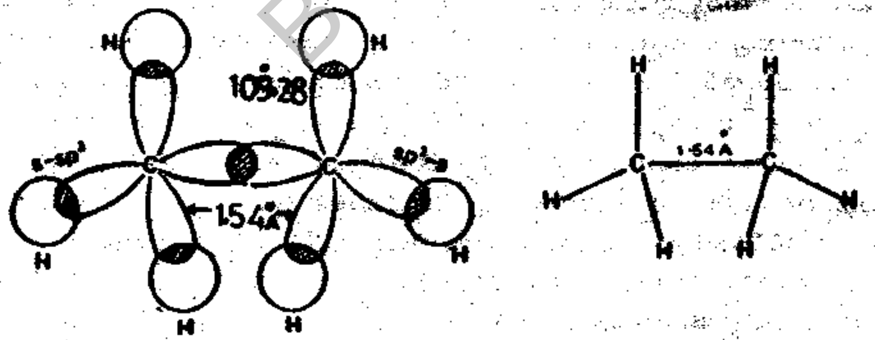
మీథేన్ (CH_4) ఏర్పడినప్పుడు, కార్బన్‌యొక్క సంకరమైన నాలుగు sp^3 ఆర్బిటాల్‌లు నాలుగు హైడ్రోజన్ పరమాణువుల 1s ఆర్బిటాల్‌లతో అతిపాతం చెందుతాయి. దీని మూలంగా మీథేన్‌లో నాలుగు C-H బంధాలు ఏర్పడతాయి. ఈ బంధాలను సిగ్మా (σ) బంధాలు అంటారు.



మీథేన్ నిర్మాణం

10.6.2. ఈథేన్ నిర్మాణం

ఈథేన్ అణు ఫార్ములా C_2H_6. ఈ అణువులో ప్రతి కార్బన్ సంకరమైన sp^3 స్థితిలో ఉంది. మూడు హైడ్రోజన్ పరమాణువుల 1s ఆర్బిటాల్‌లతో కార్బన్ మూడు sp^3 ఆర్బిటాల్‌లు అతిపాతం చెంది ప్రతి కార్బన్ మూడు C-H బంధాలు ఏర్పరుస్తుంది. దీనితో బాటు రెండు కార్బన్‌ల sp^3 ఆర్బిటాల్‌ల అతిపాతంవల్ల ఒక C-C సిగ్మా బంధం ఏర్పడుతుంది.



ఈథేన్ నిర్మాణం

10.6.3. సిగ్మా బంధాలు (σ బంధాలు)

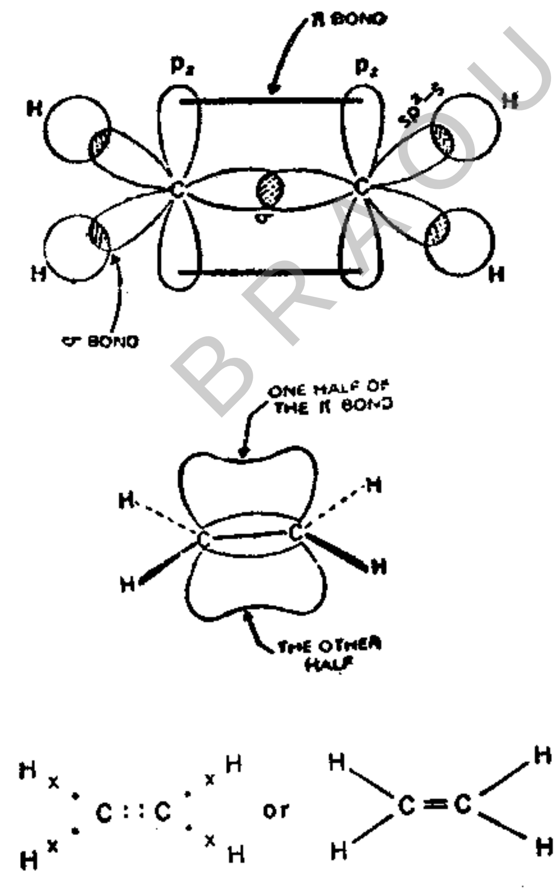
బంధమైన రెండు పరమాణు కేంద్రకాలను కలిపే గీతను "బంధ అక్షం" (బంధాక్షం) అంటారు. ఏక బంధంలో బంధాక్షం అత్యధికమైన ఎలక్ట్రాన్ సాంద్రత కలిగి ఉంటుంది. అట్టి బంధాలను సిగ్మా బంధాలు అంటారు.

BRAOU

ఉదాహరణకు, మీథేన్ లో నాలుగు సిగ్మా బంధాలు ఉన్నాయి. ఈథేన్ లో ఏడు సిగ్మా బంధాలు ఉన్నాయి. ఆర్బిటాల్ ల రేఖీయ అతిపాతంవల్ల సిగ్మాబంధాలు ఏర్పడతాయి. ఈథేన్ లో అన్ని H-C-H బంధాలు, C-C-H బంధాలు టెట్రాహెడ్రల్ కోణాలు ఏర్పరుస్తాయి. C-C బంధం పొడవు 1.54A^0.

10.7. sp^2 సంకరీకరణం: కార్బన్–కార్బన్ ద్విబంధం నిర్మాణం

ఒక s- ఆర్బిటాల్, రెండు p- ఆర్బిటాల్ ల సంకరీకరణాన్ని sp^2– సంకరీకరణం అంటారు. కార్బన్ పరమాణువులో sp^2–సంకరీకరణ ఫలితంగా sp^2–సంకరీకరణ ఆర్బిటాల్ లు అనే మూడు సర్వసమ ఆర్బిటాల్ లు ఏర్పడతాయి. ఈ మూడు sp^2 సంకరీకరణ ఆర్బిటాల్ లు కార్బన్ పరమాణువులతో సహా ఒకే సమతలంలో ఉంటాయి. అవి సమబాహు త్రిభుజం యొక్క కోణాలవైపు విస్తరించి ఉంటాయి. sp^2– సంకరీకరణ ఆర్బిటాల్ ల ఏ జంట మధ్య కోణమైనా 120^{0}C. కాబట్టి sp^2 సంకరీకరణాన్ని త్రికోణ (Trigonal) సంకరీకరణ మంటారు. sp^2 సంకరమైన ఆర్బిటాల్ లను త్రికోణ ఆర్బిటాల్ లు అంటారు. sp^2 సంకరమైన కార్బన్ తలానికి లంబతలంలో ఒక్క నంకరం కాని ఆర్బిటాల్ (శుద్ధ పరమాణు ఆర్బిటాల్) ఉంది. ఎథిలీన్ నిర్మాణంలో రెండు sp^2 సంకరమైన కార్బన్ లు పాల్గొంటాయి. ఒక C-C బంధం, రెండు C-H బంధాల నిర్మాణంలో ప్రతి కార్బన్ మూడు sp^2– ఆర్బిటాల్ లను ఉపయోగిస్తుంది. హైడ్రోజన్ s- ఆర్బిటాల్, కార్బన్ sp^2 సంకర ఆర్బిటాల్ లు అతిపాతం చెందడం వల్ల C-H బంధాలు ఏర్పడతాయి. రెండు కార్బన్ ల sp^2 ఆర్బిటాల్ ల అతిపాతం వల్ల C-C బంధం ఏర్పడుతుంది. ఎథిలీన్ అణువుల యొక్క సిగ్మా బంధాల ప్రాదేశిక ఏర్పాటు సమతలంగా వుంటుంది. అంటే, రెండు కార్బన్ పరమాణువులతో లింక్ అయిన ఆరు హైడ్రోజన్ పరమాణువులు ఒకే తలంలో ఉంటాయి. ఎథిలీన్ తలానికి లంబంగా ప్రతి కార్బన్ కు సంకరంకాని శుద్ధ p- ఆర్బిటాల్ ఉంది. ఒక



ఎథిలీన్ నిర్మాణం

కార్బన్ పరమాణువు యొక్క సంకరం కాని p- ఆర్బిటాల్ రెండో కార్బన్ పరమాణువులోని సంకరం కాని p- ఆర్బిటాల్‌తో అతిపాతమైనప్పుడు ఏర్పడే బంధాన్ని Π– బంధం (పై బంధం) అంటారు. అప్పటికే σ –బంధంతో బంధమై ఉన్న రెండు కార్బన్‌లలోని ఆర్బిటాల్‌లు పక్కగా (Lateral) అతిపాతం కావడం వల్ల Π – బంధం ఏర్పడుతుంది. ఇటువంటి పరిస్థితులలో అతిపాత పరిమితి (Extent of ovelap) తక్కువగా వుంటుంది. దీనికి వ్యతిరేకంగా ఆర్బిటాల్‌ల రేఖీయ అతిపాతం పరిమితి ఎక్కువగా వుంటుంది. ఈ కారణంగా రేఖీయ అతిపాతం ద్వారా ఏర్పడిన సిగ్మా బంధంకంటె Π– బంధం బలహీనమైనది. ఎథిలీన్‌తో H-C-C బంధకోణం 120° బలమైన సిగ్మా బంధంతోను (60 K.Cal.), బలహీనమైన పై బంధంతోను కార్బన్-కార్బన్ ద్విబంధం ఏర్పడింది. ఈథేన్‌లో C-C బంధశక్తి సుమారు 80 K. Cal. mole.

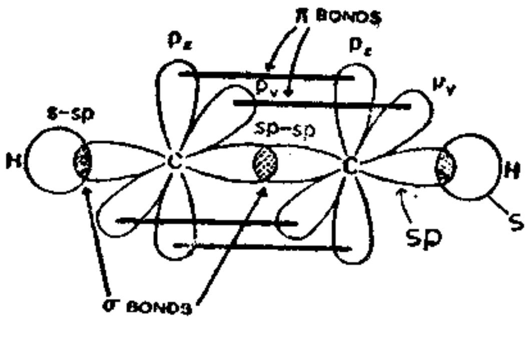
p- ఆర్బిటాల్‌లు పక్కగా అతిపాతం కావడంవల్ల ఎథిలీన్‌లో రెండు కార్బన్ పరమాణువుల మధ్య దూరం (1.34A°). ఇది ఈథేన్‌లో C-C బంధం దూరం (1.54A°) కంటె తక్కువ. ఎథిలీన్‌లో Π – బంధం నిర్మాణం వల్ల C-C బంధాక్షానికి క్రింద మీద కూడా Π – ఎలక్ట్రాన్ మేఘం ఉంది. దీనిని Π – బంధం అంటారు. ఆక్సిజన్ నైట్రోజన్ వంటి విజాతీయ పరమాణువులకు కార్బన్ పరమాణువునకు మధ్య ద్విబంధం ఏర్పడవచ్చు. అట్టిబంధాలు (>C = O, >C = N) కార్బొనిల్ సంయోగ పదార్థాలలోను (ఆల్డిహైడ్‌లు, కీటోన్‌లు) ఆక్జైమ్‌లలోను సరసగా ఉన్నాయి.

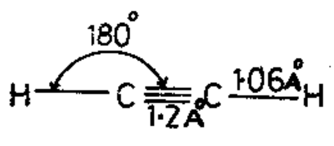
అవగాహన ప్రశ్న–1: సంకరీకరణం అంటే ఏమిటి? కర్బన సమ్మేళనాలలోని వివిధ రకాలను క్లుప్తంగా వివరించుము.

10.8. sp సంకరీకరణం: కార్బన్–కార్బన్ త్రిబంధ నిర్మాణం

ఒక s- ఆర్బిటాల్ ఒక p- ఆర్బిటాల్‌ల సంకరీకరణాన్ని sp- సంకరీకరణం అంటారు. ఒక కార్బన్ పరమాణువు యొక్క sp సంకరీకరణం రెండు సర్వసమానమైన ఆర్బిటాల్‌ల నిర్మాణానికి దారి తీస్తుంది. వాటిని sp సంకరీకరణ ఆర్బిటాల్‌లు అంటారు. ఈ రెండు sp సంకరీకరణ ఆర్బిటాల్‌లు సహ రేఖీయంగా ఉంటాయి. అంటే, ఆ రెండు ఆర్బిటాల్‌ల మధ్యకోణం 180°. ఒక sp సంకరీకరణ కార్బన్ వద్ద అదనంగా రెండు సంకరం కాని అంటే శుద్ధ p- ఆర్బిటాల్‌లు ఉంటాయి. అవి అన్యోన్యంగా లంబతలాలలో ఉంటాయి. ఒక కార్బన్ sp- ఆర్బిటాల్ రెండో కార్బన్ sp- ఆర్బిటాల్‌తో అతిపాతమై కార్బన్-కార్బన్ సిగ్మా బంధం ఏర్పడుతుంది. హైడ్రోజన్ s- ఆర్బిటాల్‌తో ప్రతి కార్బన్ యొక్క రెండో sp- ఆర్బిటాల్ అతిపాతంకాగా C-H బంధం ఏర్పడుతుంది. ఇది ఎసిటిలీన్ అణువుకు దారితీస్తుంది. ఈ అణువు ఆకృతి రేఖీయం. ఎసిటిలీన్‌లో H-C-C బంధకోణం 180°. ఒక కార్బన్ పరమాణువులో సంకరం కాని అంటే రెండు శుద్ధ p- ఆర్బిటాల్‌తో రెండవ కార్బన్‌లోని p- ఆర్బిటాళ్ళు అతిపాతమైనప్పుడు రెండు Π – బంధాలు ఏర్పడతాయి.

BRAOU





ఇట్లు, C-C అక్షానికి నాలుగువైపుల Π- ఎలక్ట్రాన్ మేఘమున్న రేఖీయ అణువు ఎసిటిలీన్ ఎసిటిలీన్ లోని త్రిబంధంలో ఒక సిగ్మా బంధం, రెండు Π- బంధాలు ఉంటాయి. ఎసిటిలీన్ లోని $C \equiv C$ బంధం పొడవు 1.21A°. ఒక కార్బన్ పరమాణువు నైట్రోజన్ తో కూడా త్రిబంధం ($C \equiv N$) ఏర్పరచగలదు. నైట్రైట్ లు, లేక సయనైడ్ అనే కర్బన సంయోగ పదార్థాలలో అట్టి బంధాలు ఉన్నాయి.

అవగాహన ప్రశ్న-2: సిగ్మా మరియు పై బంధాలలోని భేదాలేమిటి?

10.9. కర్బన సంయోగ పదార్థాల సామాన్య ధర్మాలు

1. కర్బన సంయోగ పదార్థాలు కోవెలెంట్ పదార్థాలు కాబట్టి వాటి మరిగే ఉష్ణోగ్రత, ద్రవీభవన ఉష్ణోగ్రత తక్కువ. ఈ సంయోగ పదార్థాలలో అంతరణుక బలాలు బలహీనంగా ఉంటాయి. కాబట్టి అణువులను విడదీయడానికి అవసరమయ్యే శక్తి సాపేక్షంగా తక్కువ. సరిపోల్చగల అణుభారం గల కర్బనేతర సంయోగ పదార్థాల మరిగే ఉష్ణోగ్రత, ద్రవీభవన ఉష్ణోగ్రతల కంటె కర్బన సంయోగ పదార్థాలవి చాలా తక్కువ. చాలా తక్కువ కర్బన సంయోగ పదార్థాలు 350°C లోపునే ద్రవీభవిస్తాయి.

	M.P.	B.P.
సోడియం క్లోరైడ్	80 4°	1413°
కార్బన్ టెట్రా క్లోరైడ్	-23°	76.8°

2. "సజాతిని సజాతివి ద్రావణం చేస్తాయి" అన్నది అత్యంత ఉపయోగకరమైన నియమం. అధ్రువాత్మకం లేదా బలహీనంగా ధ్రువాత్మకమైన సంయోగ పదార్థాలు అధ్రువాత్మకం లేదా బలహీనంగా ధ్రువాత్మకమైన ద్రావణులలో కరుగుతాయి. అత్యంత ధ్రువాత్మకమైన సంయోగ పదార్థాలు అత్యంత ధ్రువాత్మకమైన ద్రావణులలో కరుగుతాయి. కర్బన సంయోగ పదార్థాలు అధ్రువాత్మక పదార్థాలు. కాబట్టి బెంజీన్, కార్బన్ టెట్రాక్లోరైడ్ వంటి అధ్రువాత్మక ద్రావణులలో కరుగుతాయి. కాని ధ్రువ (polar) ద్రావణి అయిన నీటిలో కరుగవు.

3. ద్రావణంలో ఉన్న కర్బన సంయోగ పదార్థాలూ, కరిగిన స్థితిలో ఉన్న కర్బన సంయోగ పదార్థాలూ సామాన్యంగా విద్యుద్వాహకాలు కావు.

4. కర్బన సమయోగ పదార్థాలు త్వరగా మండుతాయి.

10.10. సారాంశం

ఈ భాగంలో మీరు నేర్చుకున్న అంశాలు :

* కర్బనేతర, కర్బన సమ్మేళనాల వర్గీకరణ
* ఏలిఫాటిక్, సజాతీయ మరియు విజాతీయ చక్రీయ సమ్మేళనాలుగా స్థూల వర్గీకరణ.
* ప్రమేయ సమూహంపై ఆధారపడి హైడ్రో కార్బన్‌లుగా (ఆల్కేనులు, ఆల్కీనులు, ఆల్కైనులు), ఈథర్ లు, ఆల్కహాలులుగా, ఆల్డిహైడ్ లు, కీటోనులు, కార్బాక్సిలిక్ ఆమ్లాలుగా వర్గీకరణ.
* కోవెలెంట్ బంధ రకాలు - చతుస్సంయోజకత -
  ఏకబంధాలు- sp^3 సంకరీకరణము
  ద్విబంధము- sp^2 సంకరీకరణము
  త్రిబంధము- sp సంకరీకరణము
* మీథేన్, ఈథేన్, ఇథిలీన్, ఎసిటిలీన్ అణువుల నిర్మాణము, ఆకృతి, బంధ కోణాలు, బంధ దైర్ఘ్యాలు మరియు బంధ శక్తులు మరియు కర్బన పదార్థాల సామాన్య ధర్మాలు.

BRAOU

10.11. మాదిరి పరీక్షా ప్రశ్నలు

I. క్రింది వాటిలో ప్రతి దానికి 10 పంక్తులలో సమాధానం రాయండి.

1. ఒక కార్బన్ పరమాణువు నాలుగు ఎలక్ట్రాన్‌లను పోగొట్టుకొంటే హీలియం ఎలక్ట్రాన్ విన్యాసం సంపాదించి C^{+4} అయాన్ ఏర్పడుతుంది. కాని కార్బన్ పరమాణువు C^{+4} ఏర్పడదు. ఎందుచేత?
2. కార్బన్ నాలుగు కోవెలెంట్ బంధాలు ఏర్పరచే విధానం వివరించండి.

II. క్రింది వాటిలో ప్రతి దానికి 30 పంక్తులలో సమాధానం రాయండి.

1. కార్బన్ పరమాణువుల కలయిక తీరును ఆధారంగా కర్బన సంయోగ పదార్థాల వర్గీకరణం సూక్ష్మంగా చర్చించండి.
2. "ప్రమేయ సమూహాలు' అనే పదం వల్ల ఏమి బోధపడుతుంది? క్రింది సంయోగ పదార్థాల వర్గంలో ఉన్న ప్రమేయ సమూహాలు ఏమిటి?

   a. కీటోన్‌లు b. ఆల్డిహైడ్‌లు c. ఆల్కహాల్‌లు
   d. ఈథర్‌లు e. ఎస్టర్‌లు f. కార్బాక్సిలిక్ ఆమ్లాలు
   g. ఆల్కీన్‌లు h. ఆల్కైన్‌లు i. ఆల్కేన్‌లు
3. బహుబంధాలు అంటే ఏమిటి? కర్బన సంయోగ పదార్థాలలో అవి ఎట్లు ఏర్పడతాయి?
4. కర్బన సంయోగ పదార్థాల విలక్షణ ధర్మాలు చర్చించండి.

10.12. అవగాహన ప్రశ్నలకు మాదిరి సమాధానాలు

1. అనమాన ఆర్బిటాళ్ళు కలసిపోయి అదే సంఖ్యలో సర్వసమాన ఆర్బిటాళ్ళు ఏర్పడుటను సంకరీకరణం అంటారు. కర్బన సమ్మేళనాలలో sp^3, sp^2 మరియు sp సంకరీకరణము చూపును. సంతృప్త సమ్మేళనాలలో కార్బన్ sp^3 సంకరీకరణము చెందగా, ద్విబంధ సమ్మేళనాలలో sp^2 మరియు త్రిబంధ సమ్మేళనాలలో sp సంకరీకరణము చెందును.

2. సరళ రేఖీయంగా ఆర్బిటాళ్ళు అతిపాతంగా చెందగా ఏర్పడిన దానిని సిగ్మా బంధమందురు. పార్శ్వంగా ఆర్బిటాళ్ళు అతిపాతం చెందిన "పై" బంధ మేర్పడును. సిగ్మా బంధాలలో ఆర్బిటాళ్ళ అతిపాతం అధికంగా వుండుటచే అవి పై బంధాల కన్నా బలమైనవి.

రచన : డా. పి.యన్. శర్మ.
అనువాదం : శ్రీ వి. వెంకట్ రావు.

BRAOU

భాగం–11: అణుసాదృశ్యం

విషయక్రమం

11.1. ఉద్దేశాలు-లక్ష్యాలు
11.2. పరిచయం
11.3. సదృశ్యకాల రకాలు
11.3.1. నిర్మాణాత్మక సాదృశ్యకాలు
11.3.1.1. శృంఖల సాదృశ్యకాలు
11.3.1.2. స్థాన సాదృశ్యకాలు
11.3.1.3. ప్రమేయ సాదృశ్యకాలు
11.3.2. ప్రాదేశిక సాదృశ్యకాలు
11.3.2.1. సిస్-ట్రాన్స్ సాదృశ్యకాలు
11.3.2.2. దృక్ సాదృశ్యకాలు
11.4. సారాంశం
11.5. మాదిరి పరీక్షా ప్రశ్నలు
11.6. అవగాహన ప్రశ్నలకు మాదిరి సమాధానాలు

11.1. ఉద్దేశాలు–లక్ష్యాలు

ఈ భాగంలో కర్బన సంయోగ పదార్థాలలో గల అణుసాదృశ్యం – శృంఖల, స్థాన, ప్రమేయ, సిస్-ట్రాన్స్ మరియు దృక్ సాదృశ్యకాల రకాలు చర్చించబడినవి. ఈ భాగం పూర్తయిన తర్వాత మీరు గుర్తుంచుకోవలసిన అంశాలు :

B R A O U

* అణు సాదృశ్యకాల రకాలు
* నిర్మాణాత్మక సాదృశ్యకాలు
  శృంఖల సాదృశ్యము
  స్థాన సాదృశ్యము
  ప్రమేయ సాదృశ్యము
* ప్రాదేశిక సాదృశ్యము
  సిస్-ట్రాన్స్ సాదృశ్యము
  దృక్ సాదృశ్యము

11.2. పరిచయం

ఒకే అణుఫార్ములా కలిగి వివిధ అణునిర్మాణాలు గల సంయోగ పదార్థాలను 'సాదృశ్యకాలు' (isomers) అంటారు (గ్రీకులో isos=సమాన, meros=భాగాలు). ఈ దృగ్విషయాన్ని 'అణుసాదృశ్యం' (isomerism) అంటారు. సాదృశ్యకాలలో ఒకే రకమైన పరమాణువులు ఒకే సంఖ్యలో ఉంటాయి; కాని, ఆ పరమాణువులు ఒకదానికొకటి వేరు వేరు విధాలుగా బంధింపబడి ఉంటాయి. కాబట్టి, సాదృశ్యకాలు విభిన్న అణునిర్మాణాలు గల సంయోగ పదార్థాలు. ఉదాహరణకు, ఇథైల్ ఆల్కహాల్‌కు (CH_3CH_2OH), డై మిథైల్ ఈథర్‌కు (CH_3OCH_3) ఒకే ఫార్ములా C_2H_6O ఉంది. కాని అవి విభిన్న ధర్మాలను ప్రదర్శిస్తాయి. సాదృశ్యకాలలో వున్న భేదానికి కారణం వాటి అణు నిర్మాణంలో వున్న వ్యత్యాసం. కాబట్టి ఇథైల్ ఆల్కహాల్, డై మిథైల్ ఈథర్‌లు సదృశ్యకాలకు ఉదాహరణలు.

Dr. BRAOU LIBRARY Acc. No: CH 0402 Class No: 540

$CH_3 - CH_2 - OH$ ఇథైల్ ఆల్కహాల్

$CH_3 - O - CH_3$ డై మిథైల్ ఈథర్

11.3. సదృశ్యకాల రకాలు

అనేక రకాల సాదృశ్యకాలు ఉన్నాయి. క్రింద సాదృశ్యకాల వర్గీకరణం చూపబడింది.

- సాదృశ్యకాలు
  - నిర్మాణాత్మక సాదృశ్యకాలు
    - శృంఖల సాదృశ్యకాలు
    - స్థాన సాదృశ్యకాలు
    - ప్రమేయ సాదృశ్యకాలు
  - ప్రాదేశిక సాదృశ్యకాలు
    - సిస్-ట్రాన్స్ సాదృశ్యకాలు
    - దృక్ సాదృశ్యకాలు

11.3.1. నిర్మాణాత్మక సాదృశ్యకాలు

నిర్మాణాత్మక సాదృశ్యకాలలో ఒకే రకం, ఒకే సంఖ్యగల పరమాణువులుంటాయి. కాని ఈ సాదృశ్యకాలలో పరమాణువులు బంధించబడిన తీరు వేరుగా ఉంటుంది. అణు నిర్మాణంలో వ్యత్యాసంవున్న సాదృశ్యకాలకు సంబంధించిన ఈ రకం అణు సాదృశ్యాన్ని 'నిర్మాణాత్మక సాదృశ్యం' అంటారు.

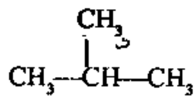
నిర్మాణాత్మక సాదృశ్యకాలు మూడు రకాలు.

11.3.1.1. శృంఖల సాదృశ్యకాలు (Chain Isomers)

ఈ సాదృశ్యకాల భేదం అణువులలో కర్బన పరమాణువుల కలయిక తీరుమీద ఆధారపడి ఉంటుంది. ఈ దృగ్విషయాన్ని 'శృంఖల అణుసాదృశ్యం' అంటారు. n-బ్యూటేన్‌కు, ఐసో-బ్యూటేన్‌కు ఒకే అణుఫార్ములా C_4H_{10} ఉంది. కాని ఈ రెండు సంయోగ పదార్థాల అణువులలోని కర్బన పరమాణువుల నిర్మాణ ఏర్పాటులో భేదముంది. ఒక అణు సాదృశ్యంలో నాలుగు కర్బన పరమాణువులు సరళ శృంఖలం (Straight chain)గా ఏర్పాటై ఉన్నాయి. రెండో దానిలో కర్బన శృంఖల శాఖాయుతంగా (Branched chain) వుంది. ఈ సాదృశ్యకాలను వరసగా n- బ్యూటేన్, ఐసో-బ్యూటేన్ అంటారు.

$CH_3—CH_2—CH_2—CH_3$

n-బ్యూటేన్

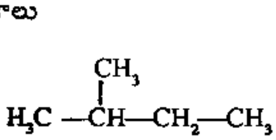


ఐసో బ్యూటేన్

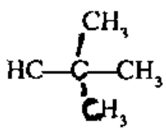
అణు ఫార్ములా C_5H_{12} గల శృంఖల సాదృశ్యకాలు

$CH_3—CH_2—CH_2—CH_2—CH_3$

పెంటేన్

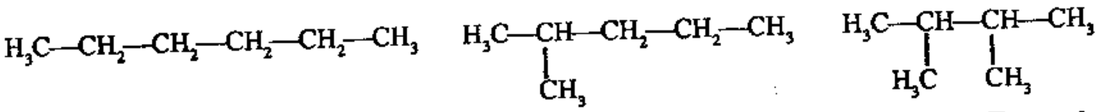


ఐసో పెంటేన్

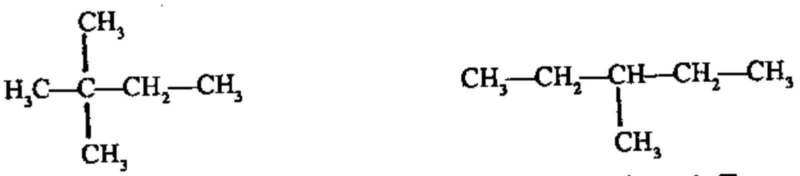


నియో పెంటేన్

అణు ఫార్ములా C_6H_{14} గల శృంఖల సాదృశ్యకాలు



n- హెక్సేన్ ఐసో హెక్సేన్ 2,3 డై మిథైల్ బ్యూటేన్



2, 2 – డై మిథైల్ బ్యూటేన్ 3 – మిథైల్ పెంటేన్

కర్బన పరమాణువుల సంఖ్య పెరిగిన కొద్దీ శృంఖల సాదృశ్యకాల సంఖ్య కూడా పెరుగుతుంది. వివిధ ఆల్కేన్‌లలో సాధ్యమయ్యే శృంఖల సాదృశ్యకాల సంఖ్య క్రింది పట్టికలో ఇవ్వబడింది మొదటి మూడైన మీథేన్, ఈథేన్, ప్రొపేన్‌లలో శృంఖల సాదృశ్యకాలు సాధ్యం కావు.

ఆల్కేన్‌లలో కార్బన్ పరమాణువుల సంఖ్య	ఆల్కేన్ పేరు	శృంఖల సాదృశ్యకాల సంఖ్య
4	బ్యూటేన్	2
5	పెంటేన్	3
6	హెక్సేన్	5
7	హెప్టేన్	9
8	ఆక్టేన్	18
9	నానేన్	35
10	డేకేన్	75
20	ఐకోసేన్	3, 66, 319
30	ట్రయ కాంటేన్	4, 11, 1, 8, 46, 763

BRAOU

11.3.1.2. స్థాన సాదృశ్యకాలు (Position Isomers)

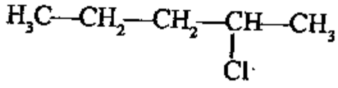
ప్రమాణ పరమాణు స్థానంలోనో లేదా ప్రమాణ వర్గ (ప్రమేయ వర్గము) స్థానంలోనో భేదంగల నిర్మాణాత్మక సాదృశ్యకాలను స్థాన సాదృశ్యకాలంటారు. ఈ దృగ్విషయాన్ని 'స్థాన సాదృశ్యం' అంటారు.

మోనో క్లోరోప్రొపేన్ (C_3H_7Cl) రెండు సాదృశ్యకాలుగా ఉంటుంది. ఈ రెండు సాదృశ్యకాల నిర్మాణంలోను మూడు కర్బన పరమాణువుల శృంఖలం (గొలుసు) ఉంది. ఒక దానిలో టెర్మినల్ కార్బన్ పరమాణువునకు (మొదటి కర్బనం) క్లోరీన్ పరమాణువు బంధితమై ఉంది; రెండోదానిలో మధ్య (రెండో) కార్బన్ పరమాణువుతో క్లోరీన్ బంధితమై ఉంది. అంటే క్లోరీన్ పరమాణువు స్థానం మారింది. క్లోరీన్ పరమాణువు ఆక్రమించిన స్థానాన్ని బట్టి ఈ సాదృశ్యకాలలో భేదం వచ్చింది. వీటిని వరసగా 1-క్లోరో ప్రొపేన్, 2-క్లోరో ప్రొపేన్ అంటారు.

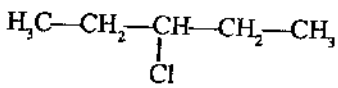
1- క్లోరో ప్రొపేన్ 2- క్లోరో ప్రొపేన్

$H_3C-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2Cl$

1-క్లోరో పెంటేన్



2-క్లోరో పెంటేన్



3-క్లోరో పెంటేన్

11.3.1.3. ప్రమేయ సాదృశ్యకాలు (Functional Isomers)

వేరు వేరు ప్రమేయ వర్గాలు గల సాదృశ్యకాలను ప్రమేయ సాదృశ్యకాలు అంటారు. ఈ దృగ్విషయాన్ని ప్రమేయ సాదృశ్యం అంటారు.

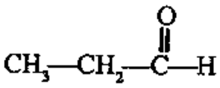
ఉదాహరణకు, ఈథైల్ ఆల్కహాల్‌కు, డై మిథైల్ ఈథర్‌కు ఒకే అణుఫార్ములా C_2H_6O ఉంది. ఈథైల్ ఆల్కహాల్‌లో ప్రమేయ వర్గం హైడ్రాక్సిల్ (OH) గ్రూపు, డై మిథైల్ ఈథర్‌లో ప్రమేయ వర్గం ఈథర్ గ్రూపు (C-O-C). ఈ రెండు సాదృశ్యకాలలో ప్రమేయ వర్గాలు వేరుగా ఉండటంచేత వాటిని ప్రమేయ సాదృశ్యకాలు అంటారు.

C_2H_6O అణుఫార్ములా గల ప్రమేయ సాదృశ్యకాలు

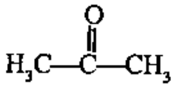
H_3C-CH_2-OH ఇథైల్ ఆల్కహాల్

$H_3C-O-CH_3$ డై మిథైల్ ఈథర్

C_3H_6O అణుఫార్ములా గల ప్రమేయ సాదృశ్యకాలు



ప్రొపియోనాల్డిహైడ్



ఎసిటోన్

ఎసిటోన్‌లో ప్రమేయ వర్గం కీటోన్ (> C = O) వర్గం. ప్రొపియోనాల్డిహైడ్‌లో ప్రమేయ వర్గం ఆల్డిహైడ్ వర్గం (CHO). పైనిచ్చిన ఉదాహరణలన్నింటిలోను, ఏ ప్రత్యేక సాదృశ్యకాల సమితి (set)లోను ఒకే నిర్ణీత పరమాణువులు ఒక దానితో ఒకటి కలిసి ఉండవన్న విషయం గమనించవలసింది. కాబట్టి పై నిచ్చిన సంయోగ పదార్థాలన్నింటికి వాటి నిర్మాణంలో భేదముంది. కాని ఒక సమితికి ఒకే అణుఫార్ములా ఉంది. అందుచేత అట్టి సాదృశ్యకాల సమితిని 'నిర్మాణాత్మక సాదృశ్యకాలు' అంటారు. రెండుకాని, అంతకు ఎక్కువ సంయోగ పదార్థాలుకాని ఒక రకం కంటే ఎక్కువ సాదృశ్యకాలను ప్రదర్శించవచ్చు అనికూడా గమనించవచ్చు. ప్రొపియోనాల్డిహైడ్, ఎసిటోన్ ప్రమేయ సాదృశ్యకాలే. ఈ సంయోగ పదార్థాలలో కార్బోనిల్ వర్గం (> C = O) స్థానం వేరువేరుగా ఉంది. కాబట్టి ఎసిటోన్, ప్రొపియోనాల్డిహైడ్‌లను సాదృశ్యకాలకు ఉదాహరణలుగా కూడా చెప్పవచ్చు.

అవగాహన ప్రశ్న-1: C_2H_6O అణు ఫార్ములాతో వీలగు నిర్మాణాలు వ్రాసి అవి ప్రదర్శించే అణు సాదృశ్యాలను వివరింపుము.

11.3.2. ప్రాదేశిక సాదృశ్యకాలు

ప్రాదేశిక సాదృశ్యకాలకు ఒకే నిర్మాణముంటుంది. కాని, ప్రదేశంలో పరమాణువుల దిగ్విన్యాసంలోనో, వర్గాల దిగ్విన్యాసంలోనో భేదముంటుంది. మరోవిధంగా చెబితే, ప్రాదేశిక సాదృశ్యకాలలో పరమాణువుల అన్యోన్య బంధాలు ఒకే విధంగా ఉంటాయి. కాని వాటి సాపేక్ష ప్రాదేశిక స్థానాలు వేరుగా ఉంటాయి.

కొన్ని ఉదాహరణలు పరిశీలించినప్పుడు ఈ వర్ణనలు స్పష్టమవుతాయి. నిర్మాణాత్మక సాదృశ్యకాల, ప్రాదేశిక సాదృశ్యకాల వర్గీకరణం క్రింద ఇవ్వబడింది.

BRAOU

11.3.2.1. సిస్-ట్రాన్స్ సాదృశ్యకాలు లేక జ్యామితీయ సాదృశ్యకాలు (Cis-trans or Geometrical Isomers)

ఆల్కీన్‌లు (అంటే కర్బన-కర్బన ద్విబంధం గల సంయోగ పదార్థాలు) ఈరకం సాదృశ్యాన్ని ప్రదర్శిస్తాయి. ద్విబంధంలో పాల్గొన్న కర్బన పరమాణువులలో ప్రతి ఒక్కటి రెండు విభిన్న వర్గాలను పొందినప్పుడు సిస్-ట్రాన్స్ సాదృశ్యం కనబడుతుంది.

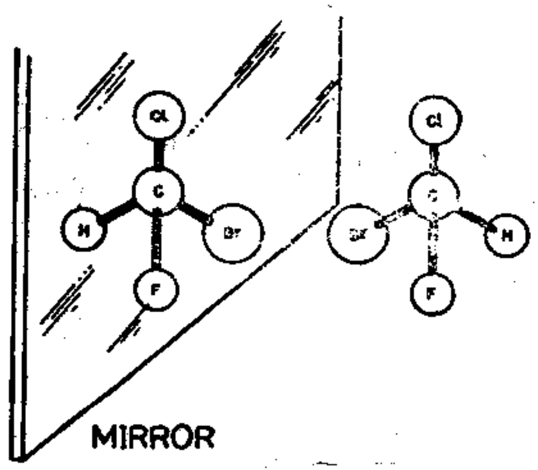
ఉదాహరణకు, 2-బ్యూటిన్‌లో ప్రతి అసంతృప్త కర్బన పరమాణువు రెండు విభిన్న వర్గాలను తీసుకొంటుంది. అవి H, CH_3. కర్బన-కర్బన ద్విబంధం పరంగా రెండు Hలు (లేదా రెండు CH_3లు) ఒకే వైపున కాని, ఇరువైపులకాని ఉండవచ్చు. దాని ఫలితంగా రెండు సంయోగ పదార్థాలు (సాదృశ్యకాలు) సాధ్యమవుతాయి.

హైడ్రోజన్‌లుకాని మిథైల్ వర్గాలుకాని ప్రాదేశిక ఏర్పాటు వల్ల వచ్చిన వ్యత్యాసం చేతనే వీటిలో భేదం కలిగింది. అందుచేత వీటిని "ప్రాదేశిక సాదృశ్యకాలు" అంటారు. కర్బన-కర్బన ద్విబంధానికి ఒకేవైపు రెండు సర్వసమ వర్గాలు గల సాదృశ్యకాన్ని సిస్-సాదృశ్యకమనీ, కర్బన-కర్బన ద్విబంధానికి ఇరువైపుల రెండు సర్వసమ వర్గాలుగల సాదృశ్యకాన్ని ట్రాన్స్-సాదృశ్యకమనీ అంటారు. ఈ రకం ప్రాదేశిక సాదృశ్యాన్ని సిస్-ట్రాన్స్ సాదృశ్యమనీ లేదా జ్యామితీయ సాదృశ్యమనీ అంటారు. క్రిందివి సిస్-ట్రాన్స్ సాదృశ్యకాలకు ఉదాహరణలు.

సాధారణ పరిస్థితులలో సిస్ సాదృశ్యకాన్ని ట్రాన్స్ సాదృశ్యకంగా కాని, ట్రాన్స్ సాదృశ్యకాన్ని సిస్-సాదృశ్యకంగా కాని రూపాంతరం చెందించడం సాధ్యం కాదు. కర్బన-కర్బన ద్విబంధం వెంబడి త్రిప్పడానికి వీలుకాకపోవడమే దీనికి కారణం. C = N, –N = N-వర్గాలు గల సంయోగ పదార్థాలు కూడా సిస్-ట్రాన్స్ సాదృశ్యం ప్రదర్శిస్తాయి.

11.3.2.2. దృక్ సాదృశ్యకాలు (Optical Isomers)

నాలుగు విభిన్న వర్గాలుతో బంధితమైన కర్బన పరమాణువును అసౌష్టవ కర్బన పరమాణువు అంటారు. ఒకటి కాని అంతకు ఎక్కువగా కాని అసౌష్టవ కర్బన పరమాణువులు గల కర్బన సంయోగ పదార్థాలకు సమతల ధృవిత కాంతి తలాన్ని కుడికికాని, ఎడమకుకాని త్రిప్పగల సామర్థ్యం ఉంది. అట్టి పదార్థాలను ధృవణ భ్రమక (optically active) పదార్థాలు అంటారు. ఈ దృగ్విషయాన్ని ధృవణ భ్రమణత (optical activity) అంటారు. సమతల ధృవిత కాంతి (plane polarized light) తలాన్ని ఒక పదార్థం కుడివైపుకు (క్లాక్‌వైజ్) త్రిప్పినట్లైతే ఆ పదార్థాన్ని డెక్స్ట్రో రోటేటరీ (dextro rotatory) (dexter = కుడి) అనీ ఎడమ వైపుకు త్రిప్పినట్లయితే (అంటి క్లాక్‌వైజ్) ఆ పదార్థాన్ని లెవోరోటేటరీ (laevo rotatory) (laevo = ఎడమ) అనీ అంటారు. అసౌష్టవ కర్బన పరమాణువు గల అణువు రెండు దృక్ సాదృశ్యకాలుగా ఉండగలదు. ఈ రెండు దృక్ సాదృశ్యకాలు ఒక దానిపైన ఒకటి సర్వసమానంగా ఉంచడానికి సాధ్యం కాని అద్దంలోని ప్రతిబింబాల వంటివి. అంటే ఆ రెండింటిలో ఏ అణువును అద్దం ముందుంచినా కనిపించే ప్రతిబింబం రెండోదానికి సర్వసమం. ఉదాహరణకు, ఫ్లోరో, క్లోరో, బ్రోమో, మిథేన్‌కు రెండు దృక్ సాదృశ్యకాలు సాధ్యం.

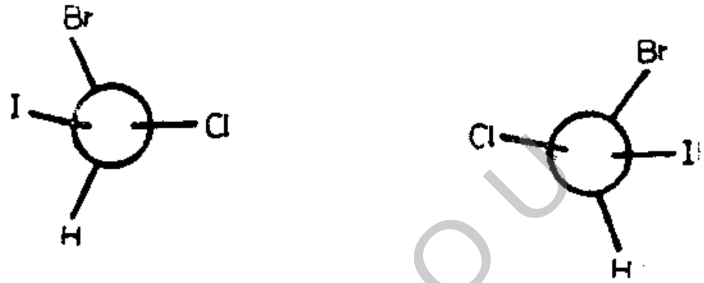


BRAOU

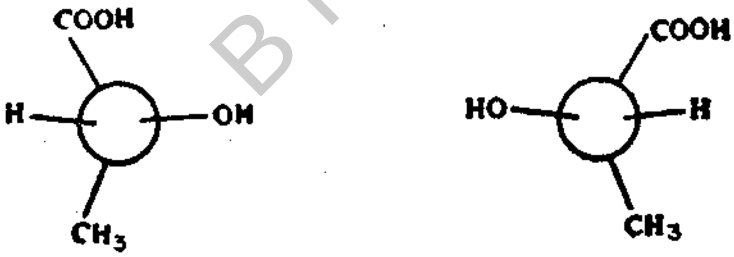
ఆ రెండింటిలో ఏదీ ఒకదానికొకటి సర్వసమానంగా ఉండదు. అంటే వాటిని అధ్యారోపణ (superimpose) చేయడానికి సాధ్యం కాదు. ఒక అణువు మూసలో రెండో అణువు ఇమడదు. అది మనిషి కుడి, ఎడమ చేతులవంటివి. ఒక చేతి గ్లవ్ (Hand glove) రెండు చేతులకు అమరదు. దృక్ సాదృశ్యకాలకు అధ్యారోపణ చేయడానికి సాధ్యంకాని అద్దంలోని ప్రతిబింబ సంబంధముంది.

పై సాదృశ్యకాలలో ఒకటి ధృవితకాంతి తలాన్ని ఎడమవైపు త్రిప్పుతుంది. రెండోది కుడివైపు త్రిప్పుతుంది. అట్టి అధ్యారోపణ చేయడానికి సాధ్యంకాని అద్దంలో ప్రతిబింబం వంటి సాదృశ్యకాలను ఇనాన్షియోమర్స్ (enantiomers) అంటారు. ప్రదేశంలో పరమాణువుల విన్యాసంలో గల వ్యత్యాసం చేతనే వాటిలో భేదమేర్పడింది. ప్రాదేశిక సాదృశ్యకాలు (Stereo isomers) అనే సామాన్య వర్గ సాదృశ్యకాలకు చెందినవే ఇనాన్షియోమర్స్. రెండు ఇనాన్షియోమర్ల రసాయన ధర్మాలు చాలా వరకు ఒకటే. సమతల ధృవిత కాంతిపై చూపే ప్రభావంలో మాత్రమే వాటి వాటి వ్యత్యానం కనబడుతుంది. ఒక సాదృశ్యకం సమతల ధృవిత కాంతి తలాన్ని కొంత కోణంలో ఎడమకు త్రిప్పితే రెండో సాదృశ్యకం కాంతి తలాన్ని అదే కోణంలో కుడికి త్రిప్పుతుంది. ఒక సాదృశ్యకం డెక్స్ట్రో లేదా లేవో అన్న విషయం దాని నిర్మాణం నుండి కాక సమతల ధృవిత కాంతి పైన జరిపే చర్య బట్టి నిర్ణయమవుతుంది.

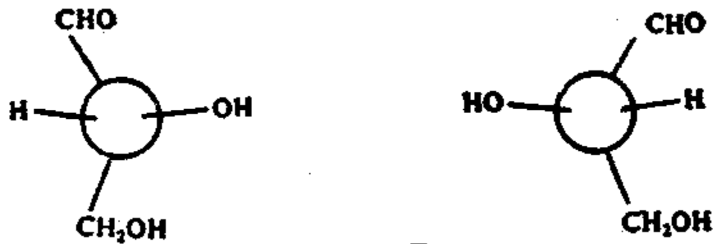
ధృక్సాదృశ్యం ప్రదర్శించే సంయోగ పదార్థాలకు కొన్ని ఉదాహరణలు.



బ్రోమో, క్లోరో, అయిడో మిథేన్

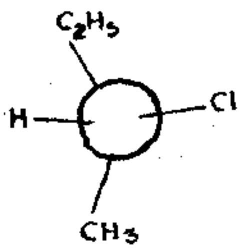


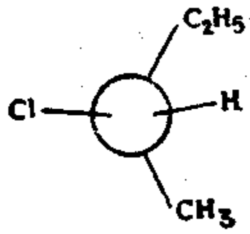
లాక్టిక్ ఆమ్లం



గ్లిసరాల్డిహైడ్

B R A O U





2-క్లోరో బ్యూటేన్

అవగాహన ప్రశ్న-2: అణుఫార్ములా $C_2H_2Cl_2$ సమ్మేళనానికి సాధ్యంకాగల నిర్మాణాలు వ్రాసి, అవి ప్రదర్శించే సాదృశ్యాన్ని పేర్కొనుము.

11.4. సారాంశం

ఈ భాగంను అధ్యయనం చేసిన తరువాత గుర్తుంచుకోవలసిన అంశాలు :
కర్బన సంయోగ పదార్థాలలోని నిర్మాణాత్మక అణుసాదృశ్యము - అందులో గల శృంఖల, స్థాన, ప్రమేయ సాదృశ్యకాలు - ఉదాహరణలు.

ప్రాదేశిక సాదృశ్యము - అందులో వివరింపబడిన సిస్-ట్రాన్స్ సాదృశ్యకాలు, దృక్ సాదృశ్యకాలు - ఉదాహరణలు.

11.5. మాదిరి పరీక్షా ప్రశ్నలు

I. క్రింది ప్రశ్నలలో ప్రతీదానికి 10 వంక్తులలో సమాధానాలు రాయండి.

1. అణుఫార్ములా $C_6H_{13}Cl$ గల సమ్మేళనానికి నిర్మాణాత్మక ఫార్ములా వ్రాసి అది ప్రదర్శించే సదృశ్య రకాలను పేర్కొనండి.
2. అణు ఫార్ములా $C_7H_6O_2$ గల సమ్మేళనానికి సాధ్యంకాగల నాలుగు నిర్మాణాలను రాయండి.
3. క్రింది సమ్మేళనాలు ప్రదర్శించే సాదృశ్యాన్ని పేర్కొని వాటి నిర్మాణాలను రాయండి.
   a) $H_2C = C(CH_3)_2$
   b) $H_3C\text{-}CH = CH\text{-}CH_3$
   c) $H_2C = C(Cl)CH_3$
   d) $H_3C(Cl)C = C(Cl)CH_3$
   e) $HCl\ C = C\ HCl$

II. క్రింది ప్రశ్నలకు 30 వంక్తులలో సమాధానాలు రాయండి.

1. కర్బన రసాయన సమ్మేళనాలు ప్రదర్శించే అణుసాదృశ్య రకాలను విశదీకరించండి. ప్రతి రకానికి ఉదాహరణలివ్వండి.
2. C_7H_{16} అణుఫార్ములా గల సమ్మేళనానికి సాధ్యమైన 9 సాదృశ్యాలున్నాయి. వాటికి IUPAC పేర్లను తెలపండి.

BRAOU

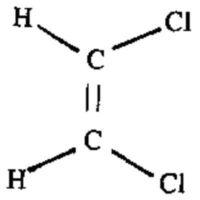
11.6. అవగాహన ప్రశ్నలకు మాదిరి సమాధానాలు

1. అణుఫార్ములా C_2H_6O తో CH_3CH_2OH, CH_3-O-CH_3 నిర్మాణాలను వ్రాయవచ్చును. ఇవి ఇథైల్ ఆల్కహాల్ మరియు డై మిథైల్ ఈథర్‌లు. ఇవి ప్రమేయ సాదృశ్యకాలు.

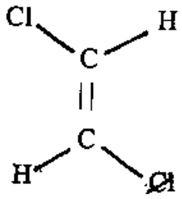
2. అణుఫార్ములా $C_2H_2Cl_2$తో సాధ్యం కాగల నిర్మాణాలు :

$CH_2 = CCl_2$	$CHCl = CHCl$
I	II
1,1 - డై క్లోరో ఇథిలీన్	1,2 - డై క్లోరో ఇథిలీన్

ఇవి రెండు స్థాన సాదృశ్యకాలు. II సిస్-ట్రాన్స్ సాదృశ్యాన్ని కూడా చూపును.



Cis



Trans

రచన : డా. పి.యస్. శర్మ.

అనువాదం : శ్రీ వి. వెంకట్ రావు.

B R A O U

భాగం-12: కర్బన పదార్థాల చర్యా శీలత

విషయక్రమం

12.1. ఉద్దేశాలు-లక్ష్యాలు
12.2. పరిచయం
12.3. బంధ విచ్ఛిత్తి
12.3.1. సమ విచ్ఛిత్తి
12.3.2. అసమ విచ్ఛిత్తి
12.4. కారకాలు, క్రియాజనకాలు
12.5. కారకాల , క్రియా జనకాల వర్గీకరణ
12.5.1. ఎలక్ట్రోఫైల్ లు
12.5.2. న్యూక్లియోఫైల్ లు
12.6. కర్బన రసాయన చర్యలలో రకాలు
12.6.1. ధృవ చర్యలు
12.6.2. అధృవ చర్యలు
12.7. కర్బన రసాయన చర్యల వర్గీకరణ
12.8. అణువుల ధృవశీలత
12.8.1. ప్రేరేపక ప్రభావం
12.8.2. రెజోనెన్స్ లేదామిసోమెరిక్ ప్రభావం
12.8.3. రెజోనెన్స్ శక్తి
12.8.4. అతి సంయుగ్మం
12.9. సారాంశం
12.10. మాదిరి పరీక్షా ప్రశ్నలు
12.11. అవగాహన ప్రశ్నలకు మాదిరి సమాధానాలు

12.1. ఉద్దేశాలు-లక్ష్యాలు

ఈ భాగంలో కర్బన రసాయన సమ్మేళనాలలో సమ విచ్ఛిత్తి, అసమ విచ్ఛిత్తి, రసాయన కారకాల రకాలు, రసాయన చర్యలలో రకాలు, అణువుల ధృవశీలత వివరింపబడినవి.

మీరు గుర్తుంచుకోవలసిన అంశాలు :

- బంధ విచ్ఛిత్తిలో రకాలు- సమ, అసమ విచ్ఛిత్తి.
- కారకాలు - ఎలక్ట్రోఫైల్ లు, న్యూక్లియోఫైల్ లు మరియు స్వేచ్ఛాప్రాతిపదికలు (ఫ్రీ రాడికల్ లు)
- కర్బన రసాయన చర్యలో రకాలు - ధృవ, అధృవ చర్యలు - ఎలక్ట్రోఫైల్ లు - న్యూక్లియోఫైల్ లు - ఫ్రీ రాడికల్ ల చర్యలు - సంకలన చర్యలు - ప్రతిక్షేపణ చర్యలు మరియు విలోపన చర్యలు- అణువుల ధృవశీలత - ప్రేరేపక ప్రభావం - మిసోమెరిక్ ఎఫెక్ట్ - అతి సంయుగ్మం.

12.2. పరిచయం

రసాయన చర్యలు అయానిక్ చర్యలుగాకాని, అణుచర్యలుగా కాని ఉండవచ్చు. అయితే మూలక రసాయన చర్యల్లో అయాన్ లే చాలా వరకు పాల్గొంటాయి. కనుక అవి సామాన్యంగా జల ద్రావణాలలో (aqueous media) జరుగుతాయి. దీని వలన ఈ చర్యలు వేగంగా జరుగడానికి వీలవుతుంది. సోడియం క్లోరైడ్ $Na^+ Cl^-$

BRAOU

అయాన్‌లుగా ఉంటుంది. అల్లాగే సిల్వర్ నైట్రేట్ Ag^+, NO_3^- అయాన్‌లుగా ఉంటుంది. సోడియం క్లోరైడ్, సిల్వర్ నైట్రేట్ జలద్రావణాల్ని ఒకదానికొకటి కలిపినప్పుడు వెంటనే సిల్వర్ క్లోరైడ్ (AgCl) అవక్షేపం ఏర్పడుతుంది.

$$NaCl \rightarrow Na^+ + Cl^-$$
$$AgNO_3 \rightarrow Ag^+ + NO_3^-$$
$$NaCl + AgNO_3 \rightarrow AgCl\downarrow + Na^+ + NO_3^-$$

కర్బన రసాయన చర్యలలో అణువులు పాల్గొంటాయి. మిథేన్ క్లోరినేషన్ చర్యలో మిథేన్, క్లోరిన్‌ల అణువులు పాల్గొంటాయి.

$$CH_4 + Cl_2 \rightarrow CH_3Cl + HCl \; ....$$

అయినా కొన్ని కర్బన రసాయన చర్యల్లో కారకాలు అయానిక్ స్వభావం కలిగి ఉంటాయి. ఉదాహరణకు మిథైల్ బ్రోమైడ్ క్షారం (NaOH)తో జరిపే చర్యలో హైడ్రాక్సిల్ అయాన్‌లు (OH^-) పాల్గొని మిథైల్ ఆల్కహాల్ ఏర్పడుతుంది.

$$H_3CBr + {}^-OH \rightarrow H_3C{-}OH + Br^-$$

కర్బన రసాయన చర్యల్లో సాధారణంగా క్రియా జన్యాణువు (పై చర్యలో మిథైల్ బ్రోమైడ్) అణు రూపంలోనే ఉంటుంది.

12.3. బంధవిచ్ఛిత్తి

కర్బన రసాయన చర్యలన్నింటిలోను కర్బన రసాయన పదార్థం (క్రియాజనకం) కారకం యొక్క అణువులతోగాని, అయాన్‌లతోగాని చర్య జరుపుతుంది. అణుపరమైన చర్యల్లో కోవెలెంట్ బంధాలు వీడి పోవడం, కొత్త బంధాలు ఏర్పడడం జరుగుతుంది. అణువులో రెండు పరమాణువుల మధ్య కోవెలెంట్ బంధంలో ఒక ఎలక్ట్రాన్ జత ఉంటుంది. చర్యలలో ఈ కోవెలెంట్ బంధం రెండు విభిన్న రీతుల్లో చీలిపోవ వీలుంది.

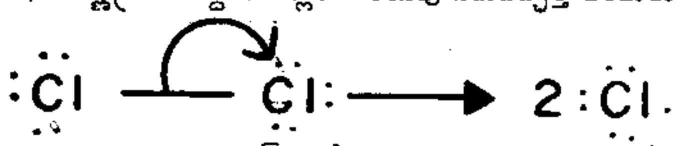
B R A O U

12.3.1. సమ విచ్ఛిత్తి

రెండు పరమాణువులు, లేక సమూహాల (X, Y) మధ్య ఉన్న కోవెలెంట్ బంధం సమరీతిని చీలిపోతే, ఏర్పడిన శకలాల్లో (తునకల్లో) ఒక్కొక్క దానికీ ఒక ఎలక్ట్రాన్ ఉంటుంది. దీనిని కోవెలెంట్ బంధ సమవిచ్ఛిత్తి లేదా సమవిశ్లేషణం (Homolytic Fission) అంటారు.

$$X\text{-}Y \rightarrow \dot{X} + \dot{Y}$$

$\dot{X}$, $\dot{Y}$లు ఒంటరి ఎలక్ట్రాన్‌గల శకలాలు. వీటిని స్వేచ్ఛా ప్రాతిపదికలు (ఫ్రీరాడికల్) అంటారు. ఉదాహరణకు: సూర్యరశ్మిలోగాని, అధిక ఉష్ణోగ్రతల వద్ద గాని క్లోరిన్ అణువు సమవిచ్ఛిత్తి చెందుతుంది.



పై చర్యలో వంకర బాణం గుర్తు ఒక ఎలక్ట్రాన్ బదిలీని, కోవెలెంట్ బంధం సమవిచ్ఛిత్తి కావడాన్ని సూచిస్తుంది.

(క్లోరిన్ పరమాణువులు లేక ఫ్రీ రాడికల్‌లు)

ఏక పరమాణుకాలైన ఫ్రీరాడికల్‌లు మూలక పరమాణువులే. ఫ్రీరాడికల్‌లు తటస్థ జాతికి చెందుతాయి. వాటికి మామూలు (సాంప్రదాయిక) ఆవేశం (Charge) ఉండదు. (అనుబంధం-1 చూడండి.) కొన్ని కర్బన రసాయన చర్యల్లో ఫ్రీరాడికల్‌లు స్వల్ప మనుగడ కల మధ్యస్థాలుగా పాల్గొంటాయి. అన్ని ఫ్రీరాడికల్ చర్యల్లోను కోవెలెంట్ బంధాలు సమవిచ్ఛిత్తి చెందుతాయి.

12.3.2. అసమ విచ్ఛిత్తి

రెండు పరమాణువుల మధ్య ఉండే కోవెలెంట్ బంధం అసమరీతిని (అసౌష్ఠవంగా) చీలిపోతే ఆ బంధంలో ఉన్న రెండు ఎలక్ట్రానుల్నీ ఒకే పరమాణువు పొందుతుంది. రెండవ పరమాణువుతో యీ బంధ ఎలక్ట్రానులు ఉండవు. ఈ విధంగా బంధం అసమరీతిలో చీలి పోవడాన్ని కోవెలెంట్ బంధ అసమ విచ్ఛిత్తి (Heterolytic Fission) అంటారు.

$$X - Y \rightarrow X^{+} Y^{-}$$

ఇలా ఎలక్ట్రాన్ జతని సంపాదించుకొన్నందువల్ల ఏర్పడిన ఋణ విద్యుదావేశం గల పరమాణువుని ఏనయాన్ (anion) అంటారు. ఎలక్ట్రాన్ జంటను కోల్పోయి ఏర్పడిన ధనవిద్యుదావేశం గల పరమాణువుని కేటయాన్ (cation) అంటారు. హైడ్రోజన్ క్లోరైడ్‌లోని కోవెలెంట్ బంధం అసమ విచ్ఛిత్తి చెందడాన్ని ఇట్లా సూచిస్తారు.

ఈ వంకర బాణం గుర్తు ఒక ఎలక్ట్రాన్ జత బదిలీ కావడాన్నీ, కోవెలెంట్ బంధం అసమ విచ్ఛిత్తిని సూచిస్తుంది.

క్లోరిన్ శకలం మీద ఉన్న ఆవేశం ఋణాత్మకం (1-) హైడ్రోజన్ శకలం మీద ఉన్న ఆవేశం ధనాత్మకం (1+) (అనుబంధం-2 చూడండి). అసమవిచ్ఛిత్తి జరిగినపుడల్లా అయాన్‌లు ఏర్పడతాయి. అయాన్‌లు పాల్గొనే కర్బన రసాయన చర్యల్ని అయానిక్ కర్బన రసాయన చర్యలంటారు. అయానిక్ కర్బన రసాయన చర్యల్లో అసమబంధ విచ్ఛిత్తి జరుగుతుంది.

B R A O U

12.4. కారకాలు, క్రియా జనకాలు

రసాయన చర్యని రసాయన సమీకరణం ద్వారా సూచించవచ్చు కదా. రసాయన సమీకరణం చర్యలో పాల్గొనే పదార్థాల (క్రియాజనకాల, క్రియాజన్యాల) మోల్‌ల సంఖ్యను సూచిస్తుంది. బ్రోమిన్‌తో మిథేన్ జరిపే చర్యను పరిశీలిద్దాం. ఇందులో CH_4, Br_2లు క్రియా జనకాలు కాగా CH_3Br, HBrలు క్రియా జన్యాలు. ఇంకా క్రియాజనకాల్ని క్రియాజన్యాణువుగా, కారకంగా విభజీకరించవచ్చునని కూడా తెలుసుకొన్నారు కదా. క్రియాజన్యాన్ని ఏర్పరిచే కర్బన రసాయన పదార్థాన్ని క్రియాజన్యాణువు అంటారు. తక్కిన కారకాలు అప్పుడప్పుడు మూలక రసాయన పదార్థం కావచ్చు. రసాయన చర్యని జరిపించే ఈ పదార్థాన్ని కారకం (Reagent) అంటారు. మిథైల్ బ్రోమైడ్ (క్రియాజన్యం)తో బాటు ఏర్పడే HBrని అనుజనితం అంటారు.

CH_4	+	Br_2	$\xrightarrow{h\nu}$	$H_3C\text{-}Br$	+	HBr
క్రియా జన్యాణువు		కారకం		క్రియాజన్యం		అనుజనితం

మిథేన్, బ్రోమిన్‌ల మధ్య చర్య కాంతి ప్రభావంవల్ల జరుగుతుంది. అటువంటి చర్యల్ని కాంతి రసాయనిక చర్య (Photo Chemical reaction) అంటారు.

ఉష్ణచర్యల్లో కాంతికి బదులు ఉష్ణశక్తిని వాడతారు. కర్బన రసాయన పదార్థాలు కూడా కొన్ని చర్యలలో కారకాలుగా వుంటాయి.

$$C_6H_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH \quad + \quad CH_3OH \quad \xrightarrow{H^+} \quad C_6H_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-CH_3 \quad + \quad H_2O$$

బెంజోయిక్ ఆమ్లం   మిథనోల్   మిథైల్ బెంజోయేట్

ఈ చర్యలో బెంజోయిక్ ఆమ్లం క్రియాజన్యాణువు; మిథనోల్ కారకం. ఈ చర్యకు ఆమ్లం ఉత్ప్రేరకంగా పనిచేస్తుంది. కర్బన రసాయన పదార్థం కారకంగా పనిచేసే చర్యకు మరో ఉదాహరణ - అల్యూమినియం క్లోరైడ్ సమక్షంలో ఎసిటైల్ క్లోరైడ్, బెంజీన్‌ల నుండి ఎసిటోఫినోన్ తయారుచేయడం.

$$C_6H_6 \quad + \quad H_3C-CO-Cl \quad \xrightarrow{AlCl_3} \quad C_6H_5-CO-CH_3 \; + \; HCl$$

బెంజీన్ (క్రియా జన్యాణువు)   ఎసిటైల్ క్లోరైడ్ (కారకం)   ఎసిటోఫినోన్ (క్రియాజన్యం)

12.5. కారకాల, క్రియాజనకాల వర్గీకరణ

కారకాల్ని, క్రియాజన్యాణువుల్ని ఇంకా ఎలెక్ట్రోఫైల్‌లని, న్యూక్లియోఫైల్‌లని వర్గీకరించవచ్చు.

12.5.1. ఎలెక్ట్రోఫైల్‌లు

కొన్ని కారకాలలో (అణువులు లేక అయాన్‌లకు) చర్యాస్థానం వద్ద ఎలక్ట్రాన్ సాంద్రత తక్కువగా ఉంటుంది. వీటిని ఎలక్ట్రాన్ లోటుగల జాతులు అంటారు. ఎలెక్ట్రాన్‌లోటుగల ఈ జాతులు క్రియా జన్యాణువులో అధిక ఎలక్ట్రాన్ సాంద్రత (ఎలక్ట్రాన్-సమృద్ధి) గల స్థానాల కోసం వెదుకుతాయి. ఇట్లా ఎలక్ట్రాన్-వాంఛ గల కారకాల్ని ఎలెక్ట్రోఫైల్‌లు (Electrophiles) అంటారు. ఉదాహరణకు: హైడ్రోక్లోరిక్ ఆమ్లం ప్రోటాన్‌దాత. HClలో క్రియాశీలమైన భాగం ప్రోటాన్ (H^+). ప్రోటాన్‌లోని ఎలక్ట్రాన్-లోటుని దాని సాంప్రదాయకమైన ధనావేశమే సూచిస్తుంది. కాబట్టి ప్రోటాన్‌లు క్రియాజన్యాణువుల మీద ఎలక్ట్రాన్-సమృద్ధిగల కేంద్రాల్ని వెదుకు కొంటాయి కనుక ప్రోటాన్‌ని ఎలెక్ట్రోఫైల్ అంటారు. అన్ని కేటయాన్‌లను ఎలక్ట్రోఫైల్‌లుగా భావించవచ్చు. ఒక్కొక్కప్పుడు ఎలక్ట్రోఫైల్‌లు తటస్థ-అణువులు కూడా కావచ్చు. బోరాన్ ట్రై క్లోరైడ్ సంగతి చూడండి. BF_3 (లూయిస్ ఆమ్లం)లో కేంద్ర పరమాణువు (బోరాన్)కి ఎలక్ట్రాన్-అష్టకం పూర్తి కాలేదు. మూడు కోవెలెంట్ బంధాల నుండి దానికి (బోరాన్)కి ఆరు ఎలక్ట్రాన్‌లు వున్న విన్యాసం (షష్టకం) మాత్రమే వుంది. అందుకని BF_3 బోరాన్ ఎలక్ట్రాన్-లోటు కలిగి ఉంది. కనుక రసాయన చర్యల్లో తన చుట్టూ అష్టకాన్ని పూర్తి చేసుకొనేందుకు ప్రయత్నిస్తుంది. మొత్తం మీద బోరాన్ ట్రై ఫ్లోరైడ్‌ని ఎలక్ట్రోఫైల్‌గా భావిస్తారు. $AlCl_3$ ని కూడా అదే మాదిరి ఎలక్ట్రోఫైల్‌గా వర్గీకరిస్తారు. అన్ని ఆర్హీనియస్ ఆమ్లాలూ (ప్రోటాన్ దాతలు), అన్ని లూయిస్ ఆమ్లాలూ (ఎలక్ట్రాన్ జంటని స్వీకరించేవి) ఎలెక్ట్రోఫైల్‌లే. కార్బీన్ ($:CH_2$) వంటి తటస్థ జాతులు కర్బన రసాయన చర్యల్లో మధ్యస్థాలుగా ఉత్పన్నమౌతాయి. ఇవి కూడా కారకాలుగా పనిచేస్తాయి. కార్బీన్ ($:CH_2$) (carbene) మధ్యస్థాన్ని BF_3 లాగే ఎలెక్ట్రోఫైల్‌గా భావించవచ్చు.

12.5.2. న్యూక్లియోఫైల్‌లు

ఎలక్ట్రాన్-లోటు గల కేంద్రకాలు ఎలక్ట్రాన్-సమృద్ధిగల అణువుల్ని గాని అయాన్‌లను గాని ఆకర్షిస్తాయి. సాంప్రదాయకంగా 'న్యూక్లియస్' (కేంద్రకం) అనే మాట పరమాణువులో ఎలక్ట్రాన్-లోటు గల కేంద్రాన్ని సూచిస్తుంది. ఎలక్ట్రాన్-లోటుగల కేంద్రకాన్ని చేరగోరే ఎలక్ట్రాన్-సమృద్ధిగల కారకాల్ని

BRAOU

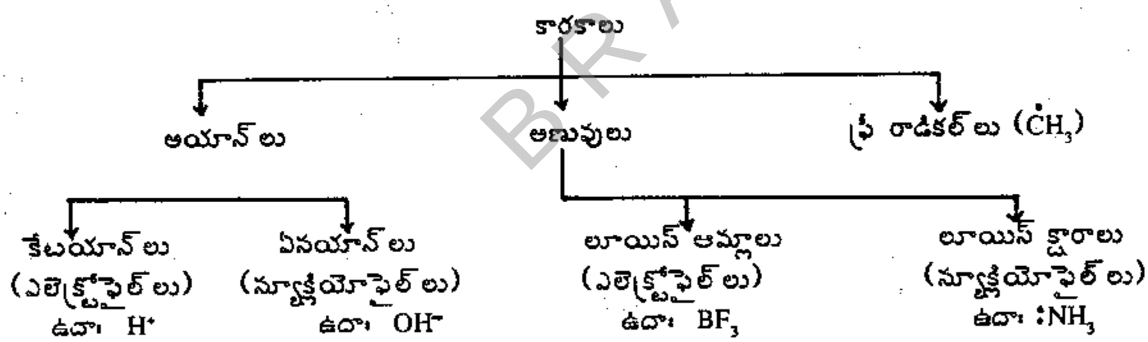
న్యూక్లియోఫైల్‌లు (Nucleophiles) అంటారు. సోడియం హైడ్రాక్సైడ్ (ఆర్హీనియస్ క్షారం) వంటి క్షారాల నుండి లభించే క్రియాశీలాలైన జాతులు హైడ్రాక్సైడ్ అయాన్‌లు (^-OH) ఈ అయాన్ మీద వున్న ఆవేశాన్ని బట్టి ఎలెక్ట్రాన్ సమృద్ధిగల జాతి అని తెలుస్తుంది. కనుక ^-OH అయాన్‌లు న్యూక్లియోఫైల్‌లే.

అమ్మోనియా ($:NH_3$) అణువుని న్యూక్లియోఫైల్‌గా భావించవచ్చు. అమ్మోనియాలో నైట్రోజన్ పరమాణువు (కోవెలెంట్ బంధాల ద్వారా మూడు హైడ్రోజన్ పరమాణువులతో బంధింపబడుతూ తనకి ఒంటరి జత ఎలక్ట్రాన్‌లు ఉన్నందువల్ల) తన అష్టకాన్ని పూర్తి చేసుకొంది. పైగా, నైట్రోజన్ మీద బంధగతం కాని ఒక ఎలక్ట్రాన్ జత ఉండడంవల్ల అమ్మోనియా ఎలక్ట్రాన్-దాత (లూయిస్ క్షారం)గా వర్తిస్తుంది. ఎలక్ట్రాన్-లోటు గల ఏ జాతికైనా ఈ ఎలక్ట్రాన్‌లు అందుబాటులో ఉంటాయి. ఈ విధంగా అమ్మోనియా ఒక న్యూక్లియోఫైల్. నీటి-అణువు ($H_2O:$)ను కూడా న్యూక్లియోఫైల్‌గా వర్గీకరించవచ్చు. అన్ని (ఆర్హీనియస్, బ్రాన్‌స్టెడ్, లూయిస్) క్షారాలు న్యూక్లియోఫైల్‌లే. Π- బంధాలున్న అణువుల్ని కూడా న్యూక్లియోఫైల్‌లుగా భావించవచ్చు. ఇథిలీన్, బెంజీన్‌లు తమతో ఉన్న అణువుల్ని మేఘాలవల్ల లూయిస్ క్షారాలుగా లేక న్యూక్లియోఫైల్‌లుగా వర్తిస్తాయి.

కొన్ని కర్బన రసాయన పదార్థాలు ఎలెక్ట్రోఫైల్‌లుగా న్యూక్లియోఫైల్‌లుగా కూడా వర్తిస్తాయి. ఆల్డిహైడ్‌లలోను, కీటోన్‌లలోను ఉన్న ప్రమేయ సమూహం కార్బొనిల్ సమూహం రెజొనెన్స్ ద్వారా కార్బొనిల్ సమూహం ధ్రువణం చెంది కార్బన్ మీద ధనావేశం, ఆక్సిజన్ మీద ఋణావేశం ఏర్పడతాయి.

కనుక ఆల్డిహైడ్‌లలోను, కీటోన్‌లలోను ఉన్న కార్బొనిల్ సమూహంలోని కార్బన్ పరమాణువు ఎలెక్ట్రోఫైల్‌గా పనిచేస్తే ఆక్సిజన్ పరమాణువు న్యూక్లియోఫైల్‌గా పనిచేస్తుంది.

పై చర్చల ఆధారంగా, కారకాలను క్రింది విధంగా వర్గీకరించవచ్చు.



12.6. కర్బన రసాయన చర్యలలో రకాలు

ఎలెక్ట్రోఫైల్‌లు, న్యూక్లియోఫైల్‌లు ఒకదానితో ఒకటి చర్యజరుపుతాయని జ్ఞాపకం ఉండాలి. అన్ని అయానిక చర్యల్లోను ఎలెక్ట్రోఫైల్‌లు, న్యూక్లియోఫైల్‌లు పాల్గొంటాయి. అయానిక చర్యల్ని ధ్రువచర్య (పోలార్ చర్య)లని కూడా అంటారు. కొన్ని చర్యల్లో కారకం ఫ్రీ రాడికల్‌గాగాని, వానికి ఉత్పత్తి పదార్థంగాగాని కావచ్చు. ఇదివరలో చెప్పినట్లుగా, ఫ్రీరాడికల్‌లు ఒంటరి ఎలెక్ట్రాన్ గల జాతులు. ఫ్రీరాడికల్ చర్యల్ని అధ్రువ (non-Polar) చర్య (పోలార్ కాని చర్య)లని కూడా అంటారు.

BRAOU

ధృవ, అధృవ చర్యల లక్షణాలు కింది విధంగా పేర్కొనవచ్చు.

12.6.1. ధృవ చర్యలు (Polar reactions)

(a) ధృవ ద్రావణుల్లో చురుకుగా సాగుతాయి.
(b) తరచుగా ఆమ్లాలు, క్షారాలు వీటిని ఉత్ప్రేరితం చేస్తాయి.
(c) శృంఖల (గొలుసు కట్టు) చర్యలు కావు.

12.6.2. అధృవ చర్యలు (Non-Polar reactions)

(a) వాయు స్థితిలో చురుకుగా సాగుతాయి.
(b) వికిరణం (reaction), పెరాక్సైడ్‌లు, యితర ఫ్రీరాడికల్‌లు-వీటిని ప్రారంభిస్తాయి.
(c) ఇవి సామాన్యంగా శృంఖల చర్యలు.

12.7. కర్బన రసాయన చర్యల వర్గీకరణ

కర్బన రసాయన చర్యల్ని కింది విధంగా వర్గీకరించవచ్చు.
a) ఎలెక్ట్రోఫిలిక్ చర్యలు
b) న్యూక్లియోఫిలిక్ చర్యలు
c) ఫ్రీరాడికల్ చర్యలు

ఎలెక్ట్రోఫిలిక్ చర్యల్ని ఎలెక్ట్రోఫైల్‌లుగాని, ఆమ్లాల ఉత్ప్రేరక ప్రభావంవల్ల గాని ప్రారంభించవచ్చు. క్రియా జన్యాణువు మీద న్యూక్లియోఫైల్ చర్యవల్లగాని, క్షారాల ఉత్ప్రేరక ప్రభావంవల్లగాని న్యూక్లియోఫిలిక్ చర్యలు జరుగుతాయి. ఫ్రీరాడికల్ చర్యలైతే కాంతి సమక్షంలో జరుగుతాయి. అధిక ఉష్ణోగ్రతలుగాని, ఫ్రీరాడికల్‌లను ఉత్పాదించగల ఆక్సిజన్, పెరాక్సైడ్‌ల వంటి పదార్థాల సమక్షంలో గాని ఫ్రీరాడికల్ చర్యలకు అనుకూలంగా ఉంటుంది. పైన చెప్పిన చర్యల వర్గాల్లో ఒక్కొక్క దానినే ఇంకా- అంటే ఎలెక్ట్రోఫిలిక్, న్యూక్లియోఫిలిక్ ఫ్రీరాడికల్ చర్యల్ని సంకలన (Addition), విలోపన (elimination), ప్రతిక్షేపక (substitution) చర్యలుగా వర్గీకరించవచ్చు. రెండుగాని అంతకంటె ఎక్కువగాని పదార్థాలు చర్యజరిపి ఒకే ఒక క్రియాజన్యాన్ని ఇస్తే అది సంకలన చర్య. ఇథిలీన్, క్లోరిన్‌తో సంకలనం చెందితే ఇథిలీన్ క్లోరైడ్ ఏర్పడుతుంది. ఇది సంకలన చర్యకు ఉదాహరణ.

$$\underset{\text{ఇథిలీన్}}{H_2C = CH_2} + Cl_2 \longrightarrow \underset{\text{ఇథిలీన్ క్లోరైడ్}}{ClCH_2—CH_2Cl}$$

విలోపన చర్య సంకలన చర్యకు వ్యతిరేకం. ఇందులో ఒక పదార్థం అణువు ఇంకా చిన్న అణువుని విలోపనం చేసిగాని, పోగొట్టుకొని గాని ఒక క్రియాజన్యాన్ని ఏర్పరుస్తుంది. ఇథైల్ ఆల్కహాల్‌ను H_2SO_4తో 170°C వద్ద వేడిచేస్తే ఇథిలీన్ ఏర్పడుతుంది. ఇది విలోపన చర్యకు ఉదాహరణ.

$$H_3C—CH_2OH \xrightarrow[—H_2O]{\text{గాఢ}H_2SO_4} H_2C = CH_2$$

ప్రతిక్షేపక చర్యలో క్రియాజన్యాణువులో ఉన్న ఒక పరమాణువునో, సమూహాన్నో కారకంలోని పరమాణువో, సమూహమో స్థానభ్రంశం చెందించి ప్రతిక్షేపిస్తుంది. మిథేన్‌తో క్లోరిన్ చర్యలో మిథైల్ క్లోరైడ్, HCl ఏర్పడడం ప్రతిక్షేపక చర్యకు ఉదాహరణ.

$$\underset{\text{మిథేన్}}{CH_4} + Cl_2 \longrightarrow \underset{\text{మిథైల్ క్లోరైడ్}}{H_3C—Cl} + HCl$$

ఈ చర్యలో ఒక క్లోరిన్ పరమాణువు మిథేన్‌లోని ఒక హైడ్రోజన్ పరమాణువును స్థానభ్రంశం చెందించింది. కర్బన రసాయన చర్యల్ని ఇట్లా వర్గీకరించవచ్చు.

1. ఎలెక్ట్రోఫిలిక్ సంకలనం
2. ఎలెక్ట్రోఫిలిక్ ప్రతిక్షేపం
3. ఎలెక్ట్రోఫిలిక్ విలోపనం
4. న్యూక్లియోఫిలిక్ సంకలనం
5. న్యూక్లియోఫిలిక్ ప్రతిక్షేపం
6. న్యూక్లియోఫిలిక్ విలోపనం
7. ఫ్రీరాడికల్ సంకలనం
8. ఫ్రీరాడికల్ ప్రతిక్షేపం
9. ఫ్రీరాడికల్ విలోపనం

12.8. అణువుల ధృవశీలత

BRAOU

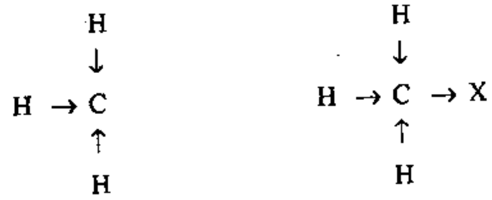
ఒక అణువు ధృవశీలతను దానిలో ఉన్న వివిధ బంధాల ధృవశీలతను బట్టి నిర్ణయించవచ్చు. అణువుల్లో పరమాణువుల మీద ఎలెక్ట్రాన్‌లు లభ్యం కావడాన్ని నిర్ణయించేందుకు మూడు ముఖ్యమైన ఎలెక్ట్రానిక్ ప్రభావాలు ఉపకరిస్తాయి.

12.8.1. ప్రేరేపక ప్రభావం (Inductive Effect)

ఏకబంధం (లేక సిగ్మాబంధం) యొక్క ధృవణమే దీనికి కారణం. ... ంధంలో ఒక
ఎలక్ట్రాన్ జత పంచుకోబడి వుంటుంది. ఏక బంధంలో ఉన్న పరమా... రెండింటికీ
ఎలక్ట్రాన్‌లను ఆకర్షించే శక్తి (ఋణ విద్యుదాత్మకత) సమానంగా ... లేక
అధృవ బంధం అంటారు కదా! ఆటువంటి కోవెలెంట్ బంధా...
పరమాణువుల మధ్య ఉంటుంది. క్లోరిన్ అణువులో Cl-Cl ఏ...
ఉన్న ఎలెక్ట్రాన్ జతని క్లోరిన్ పరమాణువులు రెండూ సమ...
భ్రామకం శూన్యంగా వుంటుంది. ఏక బంధంలో ...

చెందుతుంది. ($H^{\delta+}$ - $Cl^{\delta-}$) ఏకబంధంలో ఉన్న పరమాణువుల (లేక సమూహాల) ఋణవిద్యుదాత్మకతల భేదం వల్ల ఏర్పడిన విద్యుత్-అసౌష్టవాన్ని ఇండక్టివ్ ఎఫెక్ట్ (I ఎఫెక్ట్) లేక ప్రేరేపక ప్రభావం అంటారు. ఈ ఇండక్టివ్ ఎఫెక్ట్‌ని ఋణవిద్యుదాత్మకత అధికంగా ఉన్న పరమాణువు దిక్కుగా ఏకబంధంలో బాణం గుర్తు (→)తో సూచిస్తారు. హైడ్రోజన్ క్లోరైడ్‌లో దీనిని H→Cl గా సూచిస్తారు. ఇందులో క్లోరిన్ పరమాణువు ఎలెక్ట్రాన్ ఆకర్షక ఇండక్టివ్ ఎఫెక్ట్ (–I ఎఫెక్ట్)ను ప్రదర్శిస్తుంది. HClలో H ఎలెక్ట్రాన్ ప్రయోగ ప్రభావాన్ని (+I ఎఫెక్ట్) ప్రదర్శిస్తుంది.

హైడ్రోజన్ కంటె కార్బన్‌కి ఋణవిద్యుదాత్మకత ఎక్కువ. కనుక H—C ఏక బంధంలో ఉన్న ఎలక్ట్రాన్‌లు Cకి మరింత దగ్గరగా ఉంటాయి. మిథైల్ (CH_3) సమూహంలో మూడు H—C బంధాలున్నాయి. మిథైల్ సమూహంలోని మూడు H—C బంధాల్లోను ఎలక్ట్రాన్ స్థానచలనాన్ని క్రిందివిధంగా సూచించవచ్చు. అంటే H_3C సమూహంలో కార్బన్ చివర (X అనే సమూహానికి బంధించబడేది) ఎలెక్ట్రాన్ సమృద్ధి ఉంటుంది. కనుక అది ఎలక్ట్రాన్ ప్రయోక్త (విడుదల చేసే సమూహం)గా వర్తిస్తుంది.



మిథైల్ సమూహం, తక్కిన ఆల్కైల్ సమూహాలు ప్రదర్శించే +I ఎఫెక్ట్‌ను ఇది వివరిస్తుంది. ఆల్కైల్ సమూహాల +I ఎఫెక్ట్ ఇలా ఉంటుంది.

t- బ్యూటైల్ > i- ప్రొపైల్ > ఇథైల్ > మిథైల్ > H

———— +I ఎఫెక్ట్ తగ్గుతుంది. ———— →

కొన్ని సమూహాం –I ఎఫెక్ట్ ఇలా వుంటుంది.

F > H - O > Cl > NH_2 > Br > SH > I > H

———— –I ఎఫెక్ట్ తగ్గుతుంది. ———— →

కార్బన్ ... శృంఖలం గుండా ప్రేరక ప్రభావం ప్రసారమౌతుంది.

...హం దూరమైతే తగ్గుతూంటుంది. మూడో, నాలుగో

...ప్రేరక ప్రభావం శాశ్వతమైన ఒక ఎలెక్ట్రానిక్ ప్రభావం.

BRAOU

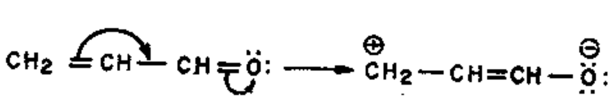
మిథేన్‌లో నాలుగు C-H బంధాలున్నాయి. మిథేన్ వంటి సౌష్టవ అణువులో నాలుగు C-H బంధ భ్రామకాలు పరస్పరం రద్దవడం వల్ల ద్విధ్రువ భ్రామకం శూన్యం అవుతుందికదా! ఇట్లాగే కార్బన్ టెట్రాక్లోరైడ్ (CCl_4), బెంజీన్ (C_6H_6), ఎసిటిలీన్ (C_2H_2), ఇథిలీన్ (C_2H_4), ఇథేన్ (C_2H_6) వంటి పదార్థాలకు ద్విధ్రువభ్రామకం శూన్యం కావడాన్ని వివరించవచ్చు.

12.8.2. రెజోనెన్స్ లేదా మిసోమెరిక్ ప్రభావం

అనంతృప్త రసాయన పదార్థాల అణువుల్లో Π- ఎలక్ట్రాన్‌లు, బంధగతం కాని ఎలెక్ట్రాన్‌లు అస్థానీకరణం (ఉనికిని మార్చడం) చెందడాన్ని మిసోమెరిక్ ప్రభావం (M- ఎఫెక్ట్) లేక రెజోనెన్స్ అంటారు. ఆల్డిహైడ్‌లు, కీటోన్‌లలోని కార్బొనిల్ సమూహం గురించి ఆలోచిద్దాం. కార్బన్-ఆక్సిజన్‌ల మధ్యవున్న ద్విబంధంలో ఒక σ- బంధం, ఒక Π- బంధం వుంటాయి. కార్బన్-ఆక్సిజన్‌ల మధ్యగల Π- బంధం నుండి Π- ఎలక్ట్రాన్‌లు ఆక్సిజన్ పరమాణువు వైపుకు ధృవణం చెందడంవల్ల కార్బన్ మీద ధనావేశం, ఆక్సిజన్ మీద ఋణావేశం ఏర్పడుతాయి.

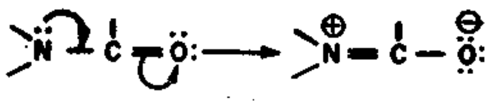
కార్బొనిల్ సమూహం రెజోనెన్స్ నిర్మాణాలు

బంధగతం కాని ఎలక్ట్రాన్ జత లేక Π-ఎలక్ట్రాన్ జత యొక్క చలనాన్ని బాణం గుర్తు సూచిస్తుంది. బాణం గుర్తు తోక ఎలక్ట్రాన్ స్థాన చలనం జరగడానికి మూలాన్ని, దాని తల గమ్యాన్ని తెలుపుతాయి. ఇందులో కార్బొనిల్ ఆక్సిజన్ ఎలక్ట్రాన్-ఆకర్షక రెజోనెన్స్ లేక మిసోమెరిక్ ప్రభావం (-M ఎఫెక్ట్)ను ప్రదర్శించిందంటారు. అట్లా ఏర్పడిన నిర్మాణాల్ని రెజోనెన్స్ నిర్మాణాలు లేక **కెనోనికల్ (cannonical) రూపాలు** అంటారు. రెజోనెన్స్‌ను ప్రదర్శించే పదార్థాల ధర్మాల్ని వివరించడానికి అవి వీలుగా ఉంటాయి. రెజోనెన్స్‌ను ప్రదర్శించే పదార్థాన్ని రెజోనెన్స్ హైబ్రిడ్ అంటారు. రెజోనెన్స్‌కి రెండు తలల బాణం గుర్తును వాడుతారు. రెజోనెన్స్ నిర్మాణాలను వ్రాసేటప్పుడు సిగ్మాబంధాలు చెక్కుచెదరవు. Π- ఎలెక్ట్రాన్‌ల, బంధగతంకాని ఎలెక్ట్రాన్‌ల స్థాన మార్పువల్ల ఒక పదార్థానికి సంభావ్యమైన రెజోనెన్స్ నిర్మాణాలు అంతఃపరివర్తనం చెందుతుంటాయి. ఒక పదార్థానికి గల వివిధ రెజోనెన్స్ నిర్మాణాలకి ఒకే రకమైన సిగ్మా బంధాల సమూహం ఉంటుంది. Π- ఎలక్ట్రాన్‌లు, బంధగతం కాని ఎలక్ట్రాన్‌లు మాత్రమే ఒక అష్టకం నుంచి మరో అష్టకానికి స్థానం మార్పు పొందుతాయి. కార్బొనిల్ పదార్థాల్లో కార్బన్-ఆక్సిజన్‌ల సంయోగంలో ఉన్న అష్టకం నుండి ఒక ఎలక్ట్రాన్ జత ఆక్సిజన్ అష్టకంలోకి జరుగుతుంది. α-, β- అనంతృప్త కార్బొనిల్ పదార్థాల్లోను, ఎమైడ్‌లలోను, వినైల్ క్లోరైడ్‌లలోను రెజోనెన్స్‌కి అవకాశం ఉంది. α-, β- అనంతృప్త పదార్థానికి ఎక్రోలిన్ ఒక ఉదాహరణ. ఇందులో ఒక కార్బన్-ఆక్సిజన్ ద్విబంధం ఒక కార్బన్-కార్బన్ ద్విబంధంతో సంయుగ్మం (కాంజుగేట్)గా ఉంటుంది.



ఎక్రోలిన్ రెజోనెన్స్ నిర్మాణం

ఈ సంయుగ్మత వల్ల రెండు ద్విబంధాలలోని ఎలక్ట్రాన్‌లు విస్తృతంగా స్థాన భ్రంశం చెందుతాయి. ఎమైడ్‌లలోను, వినైల్ క్లోరైడ్‌లోను విజాతి పరమాణువు మీద ఉన్న బంధగతం కాని ఎలక్ట్రాన్‌ల జతతో సంయుగ్మంగా ఉంటుంది. ప్రతిదానికి రెజోనెన్స్ నిర్మాణాలు రెండుంటాయి.



(a)

(b)

a) ఎమైడ్‌లలో రెజోనెన్స్   b) వినైల్ క్లోరైడ్‌లో రెజోనెన్స్

ఎమైడ్‌లోని నైట్రోజన్‌కి క్షారత్వం లేకపోవడాన్ని, వినైల్ క్లోరైడ్‌లోని C-Cl బంధం పొట్టిగా ఉండడాన్ని రెజోనెన్స్ వివరిస్తుంది. రెజోనెన్స్ నిర్మాణాల్ని వ్రాసేటప్పుడు రెండవ పీరియడ్‌లోని పరమాణువుల చుట్టూ, ఎనిమిది కంటె ఎక్కువ ఎలక్ట్రాన్‌లు ఉండకుండా జాగ్రత్త పడాలి. అంతకు పై పీరియడ్‌లలోని P, S వంటి పరమాణువుల్లో d- ఆర్బిటాల్‌లు ఉండడంవల్ల వాటిచుట్టూ ఎనిమిదికంటె ఎక్కువ ఎలక్ట్రాన్‌లు ఉండవచ్చు. సంయుగ్మ వ్యవస్థల్లో Π– ఎలక్ట్రాన్‌ల స్థానచలన ప్రభావం బాగానే ఉంటుంది. దానికి దూరం ఒక అంశం కాదు. సాధ్యమైన రెజోనెన్స్ నిర్మాణాల సంఖ్య పెరిగిన కొద్దీ ఒక పదార్థానికి స్థిరత్వం ఎక్కువవుతుంది.

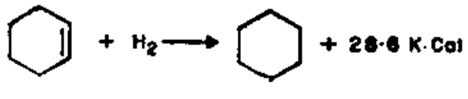
12.8.3. రెజోనెన్స్ శక్తి

అత్యధిక స్థిరత్వంగల ఏకైక రెజోనెన్స్ నిర్మాణం కంటె రెజోనెన్స్ హైబ్రిడ్‌కి స్థిరత్వం ఎక్కువ. ఒక పదార్థ స్థిరత్వం దాని దహనోష్ణాల విలువలను బట్టి నిర్ణయిస్తారు. రెజోనెన్స్ హైబ్రిడ్ (అంటే రెజోనెన్స్‌ను ప్రదర్శించే పదార్థం) యొక్క దహనోష్ణాన్ని ప్రయోగాత్మకంగా నిర్ణయించవచ్చు. దహనోష్ణాన్ని బట్టి రెజోనెన్స్ హైబ్రిడ్ యొక్క రసాయనిక స్థిరత్వం తెలిసికొంటే, కోవెలెంట్ బంధశక్తుల ఆధారంతో అత్యధిక స్థిరత్వం గల రెజోనెన్స్ నిర్మాణానికి రసాయన స్థిరత్వం గణించవచ్చు. అత్యధిక స్థిరత్వంగల ఏకైక రెజోనెన్స్ నిర్మాణానికంటె రెజోనెన్స్ హైబ్రిడ్‌కి రసాయన స్థిరత్వం ఎక్కువ. రెజోనెన్స్ హైబ్రిడ్‌కి, అత్యధిక స్థిరత్వం గల రెజోనెన్స్ నిర్మాణానికి మధ్యగల రసాయన స్థిరత్వాల భేదాన్ని రెజోనెన్స్ శక్తి అంటారు. బెంజీన్ (బా.స్థా. 80°, రంగులేని ద్రవము) ఒక రెజోనెన్స్ హైబ్రిడ్ బెంజీన్ యొక్క అత్యధిక స్థిరత్వంగల రెజోనెన్స్ నిర్మాణం సైక్లో-హెక్సా — 1,3,5 — ట్రయిన్.

బెంజీన్ రెజోనెన్స్ శక్తి = బెంజీన్ రసాయన స్థిరత్వం — సైక్లో-హెక్సా-1,3,5- ట్రయిన్ రసాయన స్థిరత్వం
= 1300 కి.కెలోరి - 1264 కి.కెలోరి
= 36 కి.కెలోరి/మోల్.

అసంతృప్త సంయోగ పదార్థాల హైడ్రోజనీకరణ ఉష్ణాలు కూడా వాటి రెజోనెన్స్ శక్తుల్ని గణించడానికి పనికి వస్తాయి.

సైక్లో హెక్సీన్ హైడ్రోజనీకరణ ఉష్ణం 28.6 కి.కెలోరి/మోల్.



BRAOU

ఒక ద్విబంధం హైడ్రోజనీకరణం చెందితే 28.6 కి.కెలోరీల ఉష్ణశక్తి వెలువడుతుంది. అత్యధిక స్థిరత్వం గల బెంజీన్ రెజోనెన్స్ నిర్మాణం (మూడు ద్విబంధాలున్న) సైక్లో-హెక్సా-1,3,5 - ట్రయిన్‌కి హైడ్రోజనీకరణోష్ణం 28.6×3=85.8 కి.కెలోరి/మోల్ అయిఉండాలి. కాని అసలు బెంజీన్‌కి హైడ్రోజనీకరణోష్ణం 49.8 కి.కెలోరి/మోల్ మాత్రమే. కనుక బెంజీన్ రెజోనెన్స్ శక్తి 85.8−49.8 = 36 కి.కెలోరి/మోల్.

12.8.4. అతి సంయుగ్మం (Hyper Conjugation)

ఈ భావన మొదట బేకర్ (Baker), నాథన్ (Nathan) ప్రతిపాదించినారు. కనుక దీనిని బేకర్-నాథన్ ఎఫెక్ట్ అంటారు. ఆల్కైల్ సమూహాల +1 ఎఫెక్ట్ ఈ క్రమంలో ఉంటుంది.

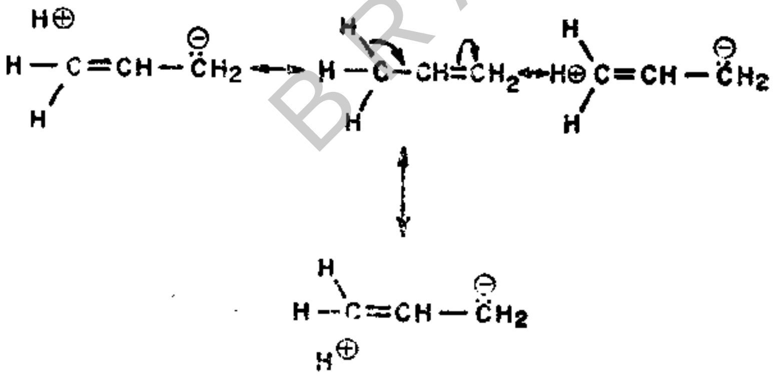
t- బ్యూటైల్ > i- ప్రొపైల్ > ఇథైల్ > మిథైల్

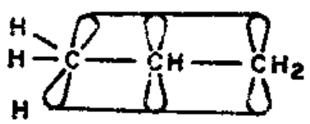
ఈ ఆల్కైల్ సమూహాలు ఒక అసంతృప్త పరమాణువుతో బంధితమైనప్పుడు వాటి ఎలక్ట్రాన్ ప్రయోగ ప్రభావం సరిగ్గా తిరగబడుతుంది.

మిథైల్ > ఇథైల్ > i- ప్రొపైల్ > t- బ్యూటైల్

ఈ విషయాన్ని హైపర్ కాంజుగేషన్ లేక బంధరహిత రెజోనెన్స్ అనే భావన ఆధారంగా వివరించారు. ఒక అసంతృప్త కార్బన్‌పరమాణువుకి α- స్థానంలో ఉన్న C-H బంధంలోని ఎలక్ట్రాన్‌లు స్థానచలనం చెందడాన్ని హైపర్ కాంజుగేషన్ అంటారు. ప్రొపీన్ అణువులో ద్విబంధానికి α- స్థానంలో మూడు హైడ్రోజన్‌లు ఉన్నాయి. అంటే మూడు α-C-H బంధాలున్నవన్నమాట. α-C-H బంధానికి చెందిన ఎలక్ట్రాన్ సాంద్రతలో కొంత భాగాన్ని α-కార్బన్‌కి, అసంతృప్త కార్బన్‌కి మధ్యకి తరలిస్తే Π- ఎలక్ట్రాన్‌లు ఇంకా స్థానచలనం చెందవలసివస్తుంది. దీనితో హైడ్రోజన్‌కి పాక్షికంగా బంధరహిత లక్షణం మిగులుతుంది. మూడు α- హైడ్రోజన్‌లూ పాల్గొనే రెజోనెన్స్ నిర్మాణాల్ని విడి విడిగా మూడింటిని వ్రాయవచ్చును. హైపర్ కాంజుగేషన్ అంటే ఒక ప్రత్యేక రకమైన రెజోనెన్స్.

BRAOU





ప్రొపీన్ అణువులో హైపర్ కాంజుగేషన్ C-H సిగ్మా బంధంలోని ఎలక్ట్రాన్ సాంద్రత స్థానచలనం చెందుతుందంటే, తక్కిన అణువు నుంచి హైడ్రోజన్ పూర్తిగా విడిపోతుందని అర్థం కాదు. C-H బంధానికి చెందిన ఎలక్ట్రాన్ మేఘంలో కొంత భాగం మాత్రమే సన్నిహిత అసంతృప్త కార్బన్ యొక్క p- ఆర్బిటాల్‌తో అతిపాతం (overlap) చెందుతుంది.

ఏమయినా, ఈ అతిపాతం అంత ప్రభావవంతం కాదు. ఇది ఇండక్టివ్ ఎఫెక్ట్ కంటె కూడ చాలా బలహీనంగా ఉంటుంది. సార్వత్రికంగా దీనికి అంగీకారం లేకపోయినా, ఒలిఫిన్‌లు, కార్బోనియం అయాన్‌లు, ఫ్రీరాడికల్ స్థిరత్వాన్ని, కర్బన రసాయన అణువుల బంధదైర్ఘ్యాల్నీ, ద్విధ్రువ భ్రామకాల్నీ వివరించడానికి హైపర్ కాంజుగేషన్ విలువైనది.

అవగాహన ప్రశ్న–2: అతి సంయుగ్మాన్ని "బంధరహిత రెజోనెన్స్" అని ఎందుకు అంటారు?

అనుబంధం – 1

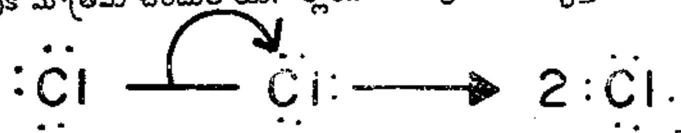
సాంప్రదాయిక ఆవేశం (Formal charge)

ఏదేనా నిర్మాణంలో ఒక పరమాణువు తటస్థంగా ఉండవచ్చు లేదా (ధన లేక ఋణ) ఆవేశం కలిగి ఉండవచ్చు. ఒక సరళమైన నియమాన్ని పాటించి ఏ నిర్మాణంలోనైనా ఒక పరమాణువు మీద ఉన్న సాంప్రదాయిక ఆవేశాన్ని నిర్ధారించవచ్చు. ఇందుకు మూలక పరమాణువు యొక్క గ్రూప్ సంఖ్యనీ, దానితో ఉన్న బంధగతం కాని ఎలక్ట్రాన్‌ల సంఖ్యని గుర్తుంచుకోవాలి. ఆవర్తన పట్టికలో మూలకం ఏ గ్రూప్‌కి చెందుతుందో ఆ సంఖ్య మూలక పరమాణువు యొక్క గ్రూప్ సంఖ్యకి అనురూపంగా ఉంటుంది. సామాన్యంగా కర్బన రసాయన పదార్థాల్లో తటస్థపడే మూలకాల గ్రూప్ సంఖ్యలు.

మూలకాలు	గ్రూప్ సంఖ్యలు
H	1
Mg, Zn	2
B, Al	3
C, Si	4
N, P	5
O, S	6
F, Cl, Br, I	7

BRAOU

బంధంలో పాల్గొనని (నాన్-బాండింగ్) ఎలక్ట్రాన్‌లు బంధగతం కాని ఎలక్ట్రాన్‌లు. ఈ ఎలక్ట్రాన్‌లు ప్రత్యేకంగా ఒక పరమాణువుకి మాత్రమే చెందుతాయి. క్లోరిన్ అణువు సమ విచ్ఛిత్తి చెందడం పరిశీలిద్దాం.



క్లోరిన్ అణువులో ప్రతి క్లోరిన్ పరమాణువు మీద బంధగతం కాని ఎలక్ట్రాన్‌లు ఆరు ఉన్నాయి. విడిగా వున్న క్లోరిన్ పరమాణువు మీద బంధగతం కాని ఎలక్ట్రాన్‌లు ఏడు ఉన్నాయి. ఒక నిర్మాణంలో ఒక పరమాణువు సాంప్రదాయిక ఆవేశాన్ని తెలిసికోవాలంటే, ఆ పరమాణువు ఏర్పరచిన బంధాల సంఖ్యని, బంధగతం కాని ఎలక్ట్రాన్‌ల సంఖ్యకు కలిపి, మొత్తాన్ని ఆ పరమాణువు గ్రూప్ సంఖ్య నుండి తీసివేయాలి.

ఒక పరమాణువుమీద సాంప్రదాయిక ఆవేశం = పరమాణు గ్రూప్ సంఖ్య – (పరమాణువు ఏర్పరచిన బంధాల సంఖ్య + దానితో ఉన్న బంధగతం కాని ఎలక్ట్రాన్‌ల సంఖ్య). క్లోరిన్ అణువు సమవిచ్ఛిత్తి చెందినందువల్ల ఒక్కొక్క శకలం (తునక)లో ఒక క్లోరిన్ పరమాణువు ఉన్న రెండు శకలాలు ఏర్పడుతాయి. క్లోరిన్ గ్రూప్ సంఖ్య 7. ఈ శకలాల్లో క్లోరిన్ పరమాణువుకి బంధాలులేవు. ఇక క్లోరిన్ మీద బంధగతం కాని ఎలక్ట్రాన్‌లు 7 ఉన్నాయి. కనుక క్లోరిన్ సాంప్రదాయిక ఆవేశం = 7 (0+7) = 7-7 = శూన్యం. అంటే క్లోరిన్ అణువు సమవిచ్ఛిత్తి చెందినందువల్ల ఏర్పడే క్లోరిన్ శకలాలు తటస్థంగా ఉంటాయి. సరళమైన ఈ నియమం యొక్క ప్రయోజనాన్ని క్లిష్టంగా ఉన్న నిర్మాణాల విషయంలో పరిగణించవచ్చు

అనుబంధం – 2

హైడ్రోజన్ ఉన్న శకలంమీద సాంప్రదాయిక ఆవేశం = 1 (0+0) = 1 లేదా+1

క్లోరిన్ ఉన్న శకలం మీద సాంప్రదాయిక ఆవేశం = 7-(0+8) = -1

12.9. సారాంశం

ఈ భాగంలో అయానిక మరియు అణువుల వలన జరుగు చర్యలు – అణువుల మధ్య జరుగు చర్యలలో బంధవిచ్ఛిత్తి – సమవిచ్ఛిత్తి వలన ఫ్రీరాడికల్‌లు ఏర్పడుట – అసమవిచ్ఛిత్తి వలన ఎలెక్ట్రోఫైల్‌లు – న్యూక్లియోఫైల్‌లు ఏర్పడుట – కర్బన చర్యలలో రకాలు – ధృవ, అధృవ చర్యలు – సంకలన చర్యలు – ప్రతిక్షేపణ చర్యలు – విలోపన చర్యలు – కారకముపై ఆధారపడి ఫ్రీరాడికల్ – ఎలక్ట్రోఫైల్, న్యూక్లియోఫైల్ లుగా తిరిగి వర్గీకరణ – అణువుల ధృవశీలత – ప్రేరేపక ప్రభావము (ఏకబంధ సమ్మేళనాలలో) రెజోనెన్స్ (సంయుగ్మ ద్విబంధ సమ్మేళనాలలో) మరియు అతి సంయుగ్మము.

12.10. మాదిరి పరీక్షా ప్రశ్నలు

I. కింది వాటిలో ప్రతిదానికి 10 పంక్తులలో సమాధానం రాయండి.

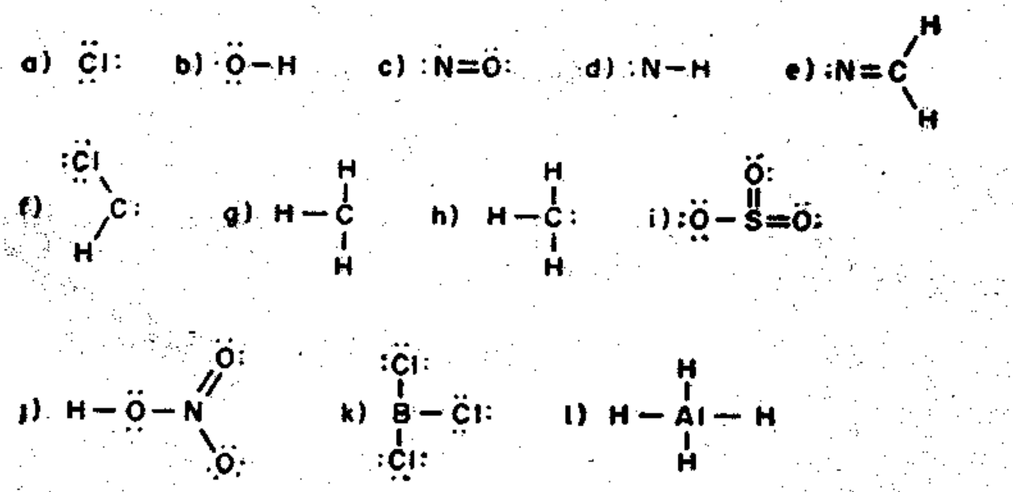
1. కర్బన రసాయన చర్యల్ని ఎలా వర్గీకరిస్తారు?
2. కర్బన రసాయన చర్యల్లో కారకాల్ని ఎట్లా వర్గీకరిస్తారు?
3. ఇండక్టివ్ ఎఫెక్ట్‌కు, రెజోనెన్స్‌కు గల భేదమేమిటి?

II. కింది వాటిలో ప్రతిదానికి 30 పంక్తులలో సమాధానం రాయండి.

1. కారకాల్ని, కర్బన రసాయన చర్యల్ని ఎట్లా వర్గీకరిస్తారు?
2. కర్బన రసాయన అణువుల ధృవశీలతని మార్చే ఎలక్ట్రానిక్ ప్రభావాలేమిటి?

III. కింది సమస్యలకు జవాబులు రాయండి.

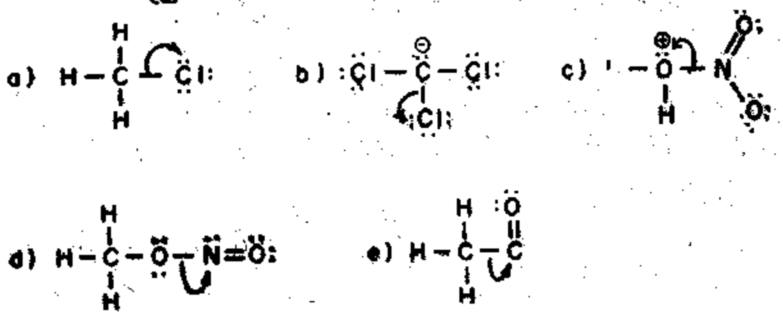
1. ఈ క్రింది నిర్మాణాల్లో ఆయా పరమాణువుల మీద సాంప్రదాయకమైన ఆవేశం ఏదైనా ఉంటే, దానిని సూచించండి.



BRAOU

- ఇచ్చిన బంధ విచ్ఛిత్తుల్ని వర్గీకరించండి.

సూచించిన విధంగా బంధవిచ్ఛిత్తి జరిగినప్పుడు ఏర్పడిన శకలాల పూర్తి నిర్మాణాల్ని సాంప్రదాయిక ఆవేశం, బంధగతంకాని ఎలక్ట్రాన్‌లతో సహా రాయండి.



3. ఈ క్రింది వానిని ఎలెక్ట్రోఫైల్‌లుగాను, న్యూక్లియోఫైల్‌లుగాను వర్గీకరించండి.

a) ethylene b) BH_3 c) $CH_3-\overset{\overset{O}{||}}{C}-O^{\ominus}$ d) $:CCl_2$

e) $\overset{\oplus}{N}O_2$ f) $FeCl_3$ g) $CH_3-\ddot{\underset{..}{O}}-H$ h) $CH_3-\underset{\oplus}{C}O$ i) $\overset{\ominus}{Cl}$

4. ఈ క్రింది చర్యల్ని వర్గీకరించండి. (ఫ్రీరాడికల్ లేదా ప్రతిక్షేపక చర్య).

a. $C_6H_6 + HNO_3 \xrightarrow{\text{గాఢ } H_2SO_4} C_6H_6NO_2 + H_2O$

b. $H_2C = CH_2 + H_2O \xrightarrow{\text{గాఢ } H_2SO_4} H_3C\text{-}CH_2\text{-}OH$

c. $H_3C\text{-}CH = O + H_3C\text{-}CH{=}O \xrightarrow{^{-}OH} H_3C\text{-}CH(OH)\text{-}CH_2\text{-}CH = O$

d. $H_4C + Cl_2 \xrightarrow{h\nu} H_3C\text{-}Cl + HCl$

e. $H_3C\text{-}CH = CH_2 + HBr \longrightarrow H_3C\text{-}CH_2\text{-}CH_2Br$

f. $H_3C\text{-}\overset{\overset{O}{||}}{C}\text{-}O\text{-}O\overset{\overset{O}{||}}{C}\text{-}CH_3 \xrightarrow{h\nu} H_3C\text{-}CH_3 + 2CO_2$

g. $H_3C\text{-}Cl + {}^{-}OH \longrightarrow H_3C\text{-}OH + Cl$

h. $H_3C\text{-}CH_2Cl \xrightarrow{^{-}OH} H_2C = CH_2 + HCl$

i. $H_3C\text{-}CH_2\text{-}OH \xrightarrow{\text{గాఢ } H_2SO_4} H_2C = CH_2 + H_2O$

5. ఈ క్రింద రసాయన పదార్థాల్లో హైపర్ కాంజుగేషన్ వల్ల ఏర్పడే రెజొనెన్స్ నిర్మాణాల్ని రాసి, వాని స్థిరత్వం అధికమయ్యే క్రమంలో రాయండి.

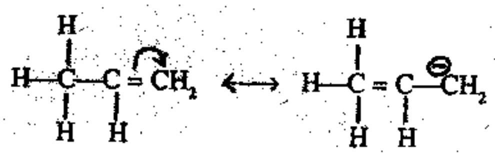
$H_3C\text{-}CH = CH_2$; $H_3C\text{-}CH = CH\text{-}CH_3$; $(H_3C)_2\,C = C(CH_3)_2$;
$(H_3C)_2\,C = CH\,(CH_3)$

6. H_3C-C ≡ CH లోని ఏకబంధం ఇథేన్‌లోని దానికన్నా ఎందుకు పొ
(సూచన: హైపర్ కాంజుగేషన్).

12.11. అవగాహన ప్రశ్నలకు మాదిరి సమాధానాలు

1. ప్రొపైన్‌లోని C—C బంధము sp-sp హైబ్రిడ్ ఆర్బిటాళ్ళ అతిపాతం వల్ల ఏర్పడినది. ఇథేన్‌లో sp^3-sp^3 హైబ్రిడ్ ఆర్బిటాళ్ళ అతిపాతం sp^3లో p స్వభావం అధికముగుటచే C—C బంధ దైర్ఘ్యము (1.54°A) ప్రొపైన్‌లో (1.20°A) కన్నా అధికము.

2. ఒక అసంతృప్త కార్బన్ పరమాణువుకి α- స్థానంతో C—H ఉన్న బంధంలోని ఎలక్ట్రాన్‌లు స్థానచలనం చెందడాన్ని హైపర్ కాంజుగేషన్ అంటారు.



దీని ఫలితంగా హైడ్రోజన్ బంధరహిత మగుటచే దీనిని బంధరహిత రెజోనెన్స్ అనికూడా అందురు.

రచన : ఆచార్య కె. కొండల్ రెడ్డి.
అనువాదం : శ్రీ సోమయాజులు.

B R A O U

ఖండం – 6

కోల్ నుండి లభించే కర్బన రసాయన పదార్థాలు

BRAOU

BRAOU

భాగం-13: కోల్-కర్బన రసాయన పదార్థాలకు ఒక మూలాధారం

విషయక్రమం

13.1. ఉద్దేశాలు - లక్ష్యాలు
13.2. పరిచయం
13.3. కోల్
13.4. కోల్ పైరాలిసిస్
 13.4.1. అధికోష్ణ కర్బనీకరణం
 13.4.2. అల్పోష్ణ కర్బనీకరణం
13.5. కోల్‌తారు స్వేదనం
 13.5.1. ఏరోమాటిక్ హైడ్రోకార్బన్‌లు
 13.5.2. విజాతీయ నైట్రోజన్ సమ్మేళనాలు
 13.5.3. ఫీనాలిక్ సమ్మేళనాలు
13.6. సారాంశం
13.7. మాదిరి పరీక్షా ప్రశ్నలు
13.8. అవగాహన ప్రశ్నలకు మాదిరి సమాధానాలు

13.1. ఉద్దేశాలు - లక్ష్యాలు

ఈ భాగంలో కోల్‌ను సేంద్రీయ లేదా కర్బన పదార్థాల ముఖ్య మూలాధారమని తెలియజేయడం ఉద్దేశం. దీనిని అధ్యయనం చేసిన తర్వాత మీరు తెలుసుకోవలసిన అంశాలు :

- కర్బన రసాయన సమ్మేళనాల మూలాధారాలు
- కోల్ పైరాలిసిస్‌లో రకాలు - అధికోష్ణ - అల్పోష్ణ కర్బనీకరణం
- కోల్ తారు స్వేదనము - దాని నుండి లభించు వేర్వేరు కర్బన సమ్మేళనాలు

13.2. పరిచయం

కర్బన రసాయన సమ్మేళనాల తయారీలో కార్బన్, హైడ్రోజన్‌లను ప్రత్యక్షంగా వాడారు. విలువైన ఈ సమ్మేళనాలు ప్రకృతిలో వివిధ రూపాలలో లభ్యమవుతున్నాయి. ప్రధానమైన కర్బన రసాయన సమ్మేళనాల మూలాధారాలను కింది పట్టికలో తెలిసికోవచ్చు.

సహజసిద్ధ మూలాధారం	మూలాధారం నుండి లభ్యమయ్యే కర్బన సమ్మేళనాల శాతం
సహజ వాయువు, పెట్రోలియం	50%
మొక్కలు	25%
కలప	1%

పై మూలాధారాలలో కేవలం 25% మాత్రమే కర్బన రసాయన సమ్మేళనాల తయారీలో వాడుతుండగా మిగిలిన 75% మూలాధారాలను ఇంధనాలుగా వాడుతున్నారు. పై మూలాధారాలనుండి లభించే కర్బన సమ్మేళనాలను కొన్ని వందల యితర కర్బన సమ్మేళనాల సంశ్లేషణలో మూలపదార్థాలుగా వాడతారు. కావున, ఈ కర్బన రసాయన సమ్మేళనాల మూలాధారాలను ఈ సందర్భంలో చర్చించడం ఎంతైనా అవసరం.

B R A O U

దాదాపు 300 మిలియన్ సంవత్సరాల క్రితం భూమిలో కప్పబడి వృక్ష జంతు సంబంధ పదార్థాలు అధిక ఉష్ణోగ్రత, తేమ, ఒత్తిడి ప్రభావాల వల్ల రసాయన మార్పులు జరిగి అనేక రకాల కర్బన సంబంధ అవశేషాలుగా మారినాయి.

భూమిలో కప్పబడిన వృక్ష జంతు సంబంధ పదార్థాలు —(అధిక ఉష్ణోగ్రతా పీడనాల వద్ద విఘటనం)→ కర్బన సంబంధ అవశేషాలు

ఈ అవశేషాలు వాయుస్థితిలోనైనా, ద్రవస్థితిలోనైనా లేదా ఘనస్థితిలోనైనా ఉండవచ్చు.

1. వాయుస్థితిలో ఉండే కర్బన సమ్మేళనాలు : సహజ వాయువు
2. ద్రవస్థితిలో ఉండే కర్బన సమ్మేళనాలు : పెట్రోలియం
3. ఘనస్థితిలో నున్న కార్బన్ : కోల్

13.3. కోల్

ఇది భూమి పొరలలో లభించే నల్లని పదార్థం. ఇది ప్రధానంగా కార్బన్ మరియు కొన్ని కర్బన రసాయన పదార్థాలతో ఏర్పడినటువంటిది. కోల్‌లో అనేక రకాలున్నాయి. ఒక రకం నుండి మరో రకానికి దానిలో ఉండే కార్బన్ శాతము మారుతుంది. కోల్‌లోని రకాలు – పీట్, లిగ్నైట్, బిట్యూమినస్ కోల్, ఆంత్రసైట్ కోల్, వజ్రం.

కోల్ రకం, దానిలో నుండే కార్బన్ శాతం దిగువ యివ్వబడినాయి.

కోల్ రకం	కార్బన్ శాతం
పీట్	11%
లిగ్నైట్ (బ్రౌన్‌కోల్)	35%
బిట్యూమినస్ కోల్ (సాఫ్ట్ కోల్)	65%
ఆంత్రసైట్ కోల్ (హార్డ్ కోల్)	85%
వజ్రం	100%

BRAOU

13.4. కోల్ పైరాలిసిస్

చాలా సంవత్సరాలుగా కోక్‌ను తయారుచేయడానికి మాత్రమే కోల్ నుపయోగించేవారు. కోక్ ఒక రకమైన కోల్ అని చెప్పవచ్చు. కోల్‌ను గాలిచొరని బట్టీలో ఉంచి 1000°C వద్ద నిర్వాయు స్వేదనం చేసినపుడు కోక్ లభ్యమవుతుంది. ఈ విధానాన్ని 'పైరాలిసిసన్' (Pyrolysis) అంటారు. కోల్ పైరాలిసిస్‌లో ఏర్పడే అనుజనిత పదార్థాల (by-products) (25% వరకు) నుండి అనేకమైన కర్బన సమ్మేళనాలను వేరుచేయవచ్చునని యిటీవల శాస్త్రజ్ఞులు కనుగొన్నారు.

కోల్ కర్బనీకరణం రెండు రకాలు.

13.4.1. అధికోష్ణ కర్బనీకరణం

కోల్ పైరాలిసిస్ 1000–1300°C దగ్గర జరిగినపుడు దానిని "అధికోష్ణ కర్బనీకరణం" అంటారు. ఈ విధానంలో ఏరోమాటిక్ సమ్మేళనాలు లభ్యమవుతాయి.

13.4.2. అల్పోష్ణ కర్బనీకరణం

కోల్ పైరాలిసిస్ 500-600°C దగ్గర జరిగినపుడు దానిని "అల్పోష్ణ కర్బనీకరణం" అంటారు. ఈ విధానంలో ఏలిఫాటిక్ సమ్మేళనాలు లభ్యమవుతాయి.

కోల్‌ను అధికోష్ణ కర్బనీకరణాన్ని జరిపినప్పుడు అనేక పదార్థాలతో పాటు కోల్ తారు ఒక అనుజనితంగా వస్తుంది. కోల్‌ను 1000°C వద్ద గాలిలేకుండా వద్ద వేడిచేసినపుడు (నిర్వాయుస్వేదనం లేదా విధ్వంసక స్వేదనం) అమోనియా, హైడ్రోజన్ సల్ఫైడ్ మరియు ఇల్యూమినేటింగ్ వాయువు - వెలువడుతాయి. వీటిని కండెన్సర్ ద్వారా సల్ఫ్యూరిక్ ఆమ్లం (Scrubbing Solution) గుండా పంపిస్తారు. సల్ఫ్యూరిక్ ఆమ్లం అమోనియాను కరిగించు కొంటుంది. మిగతా వాయువులు మాత్రం బయట వెళతాయి. ఇల్యూమినేటింగ్ వాయువును 'కోక్ ఓవెన్ వాయువు' అని కూడా పిలుస్తారు. ఈ వాయువు ఉష్ణానికి మూలాధారంగా పనిచేస్తుంది. స్వేదనక్రియానంతరం పాత్రలో స్వేదద్రవం (distillate) రెండు పొరలుగా ఉంటుంది. అందులో ఒకపొర సల్ఫ్యూరిక్ ఆమ్లంపై ఉంటుంది. దీనిని లైట్ ఆయిల్ (Light oil) అంటారు. మరో పొర అడుగు భాగాన ఉంటుంది. ఈ పొర నల్లగా ఉండి దుర్గంధాన్నిస్తుంది. ఈ పొరను 'కోల్ తారు' అంటారు.

కోల్ స్వేదనంలో ప్రారంభంలో ఏర్పడే పదార్థాలను క్రింది పట్టికలో చూడవచ్చు.

కోల్ (ఒక టన్ను) —Δ→
- → అమోనియం సల్ఫేట్ (20 పౌన్లు)
- → కోక్-ఓవెన్ వాయువులు (1000 ఘ.అ)
- → లైట్ ఆయిల్ (3 గ్యాలన్లు, 65% బెంజీన్, 15% టోలీన్, 20% గ్జైలీన్‌లు మరియు థయోఫీన్)
- → కోల్ తారు (8 గ్యాలన్లు)
- → కోక్ (1500 పౌన్లు)

అవగాహన ప్రశ్న-1: ఒకటన్ను కోల్‌ను పైరాలిసిస్ చేయగా లభించు ఉత్పన్నములేవి?

13.5. కోల్‌తారు స్వేదనం

కోల్ తారును ఆంశిక స్వేదనం చేస్తే వివిధ ఉష్ణోగ్రతల వద్ద వివిధరకాల స్వేదన భాగాలు వస్తాయి. వీనిని మిడిల్ ఆయిల్, హెవీ ఆయిల్, ఆంత్రసీన్ ఆయిల్ అంటారు. అవశేష పదార్థంగా పిచ్ (Pitch) వస్తుంది.

కోల్ తారు —ఆంశిక స్వేదనం→
- → మిడిల్ ఆయిల్
- → హెవీ ఆయిల్
- → ఆంత్రసీన్ ఆయిల్
- → పిచ్

B R A O U

స్వేదన క్రియలో లభ్యమయ్యే స్వేదన భాగాలు (Distillation Fractions) ఆమ్ల స్వభావంగాని, క్షారస్వభావంగాని లేదా తటస్థ స్వభావంతోగాని ఉండవచ్చు. స్వేదన భాగంలో ఉండే సమ్మేళనాల స్వభావాన్ని బట్టి స్వేదనభాగం స్వభావం మారుతుంది. ప్రతి స్వేదన భాగాన్ని ఆమ్లాలతో కడిగి క్షార అనుఘటకాలను (నైట్రోజన్ సంబంధ సమ్మేళనాలు), క్షారాలతో కడిగి ఆమ్ల అనుఘటకాలను (ఫినాల్‌లు) వేరుచేస్తారు. ఆమ్ల, క్షార అనుఘటకాలను వేరుచేసిన తర్వాత మిగిలిన తటస్థ అనుఘటకాల మిశ్రమాన్ని ఆంశిక స్వేదనంచేసి తటస్థ అనుఘటకాలను వేరుచేస్తారు.

మిడిల్ ఆయిల్ నుండి నాఫ్తలీన్, ఫినాల్, పిరిడిన్ మొదలగు సమ్మేళనాలు లభ్యమవుతాయి. వీనిని థాలిక్ ఆమ్లం తయారీలో. రంజనాలు, మందులు, ఆక్సీకరణ నిరోధకాలు, ప్లాస్టిక్‌లలో వినియోగిస్తారు.

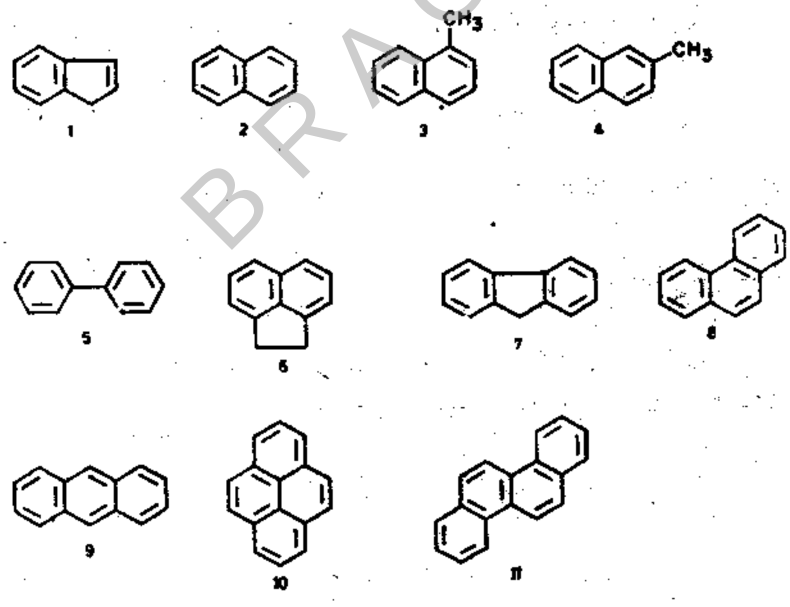
హెవీ ఆయిల్ నుండి క్రిసాల్‌లు లభ్యమవుతాయి. వీనిని ఆంటిసెప్టిక్‌ల తయారీలో, అనేక రకాల కర్బన సమ్మేళనాల సంశ్లేషణలో వినియోగిస్తారు.

ఆంత్రసీన్ ఆయిల్ నుండి ఆంత్రసీన్ లభ్యమవుతుంది. దీనిని రంజనాలలో వినియోగిస్తారు.

కోల్‌తారు స్వేదనంలో అవశేషంగా ఉండునది పిచ్. దీనిని ఇళ్ళ కప్పులకు, రోడ్లు వేయుటకు ఉపయోగిస్తారు.

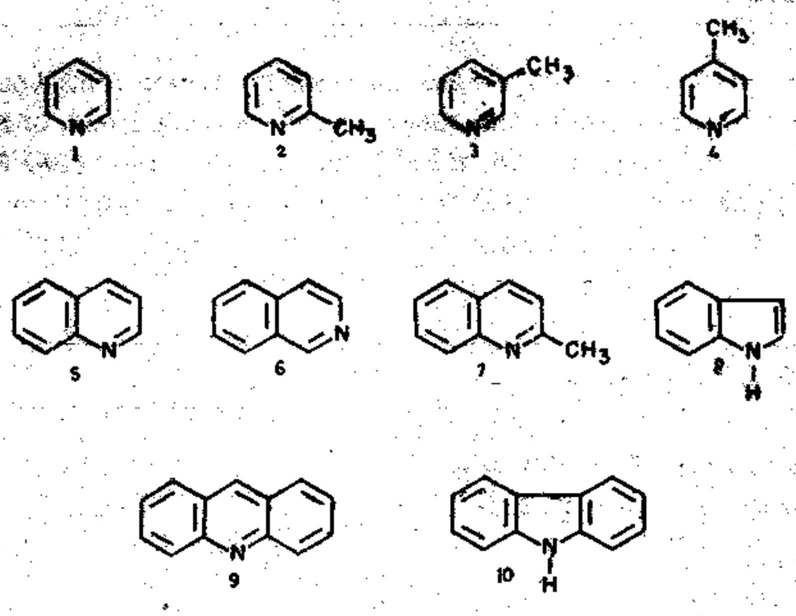
కోల్‌తారు స్వేదనంలో లభ్యమయ్యే ముఖ్యమైన సమ్మేళనాలను దిగువ యివ్వబడినాయి.

13.5.1. ఏరోమాటిక్ హైడ్రోకార్బన్‌లు



1. ఇండీన్ 2. నాఫ్తలీన్ 3. α– మిథైల్ నాఫ్తలీన్ 4. β– మిథైల్ నాఫ్తలీన్
5. బై ఫినైల్ 6. అసినాఫ్తీన్ 7. ఫ్లోరీన్ 8. ఫినాన్త్రీన్ 9. ఆంత్రసిన్
10. పైరీన్ 11. క్రైసిన్

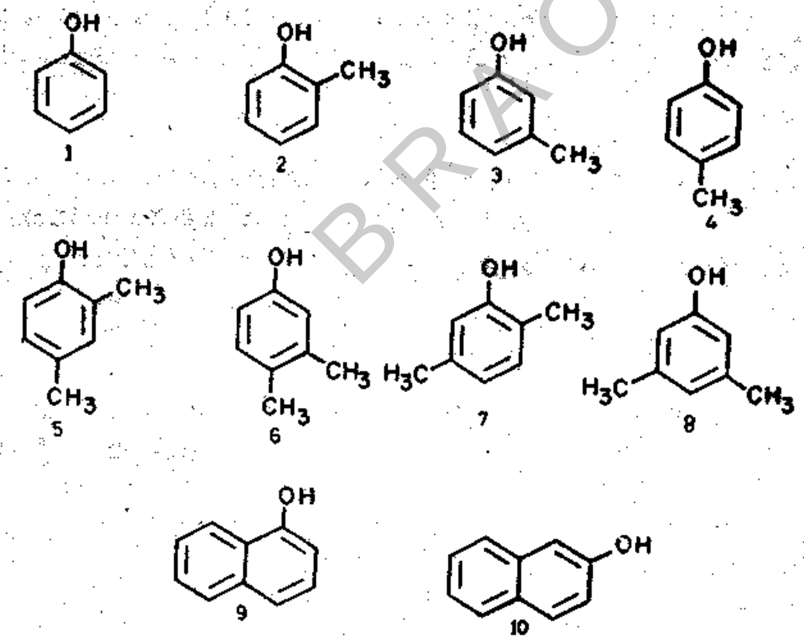
13.5.2. విజాతీయ నైట్రోజన్ సమ్మేళనాలు



1. పిరిడిన్ 2. α- పికొలిన్ 3. β- పికోలిన్ 4. γ- పికోలిన్ 5. క్వినోలిన్
6. ఐసోక్వినోలిన్ 7. క్వినాల్డిన్ 8. ఇండోల్ 9. ఎక్రిడిన్ 10. కార్బజోల్

13.5.3. ఫినాలిక్ సమ్మేళనాలు

BRAOU



1. ఫినాల్ 2. క్రిసాల్ 3. m- క్రిసాల్ 4. p- క్రిసాల్
5,6,7 మరియు 8. డై మిథైల్ ఫినాల్‌లు (గ్జైలినాల్‌లు) 9. α- నాఫ్తాల్ 10. β- నాఫ్తాల్.

అవగాహన ప్రశ్న–2: కోల్‌తారు అంశికస్వేదనంలో లభించే ముఖ్య సమ్మేళనాలేవి?

13.6. సారాంశం

ఈ భాగంలో కర్బన రసాయన సమ్మేళనాలకు మూలాధారాలైన సహజ వాయువు (50%), మొక్కలు (25%), కోల్ (24%) మరియు కలప (1%)ను గురించి; కార్బన్ శాతంపై ఆధారపడి వివిధ రకాల కోల్‌ల (పీట్-11%; లిగ్నైట్-35%; సాఫ్ట్‌కోల్-65%; హార్డ్‌కోల్-85% మరియు వజ్రం-100%) తెలుసుకున్నాం. ఇంతేగాక నిర్వాత స్వేదన ప్రక్రియ (పైరాలిసిస్) చేయగా హార్డ్‌కోల్ నుంచి లభించు వేర్వేరు సమ్మేళనాలను (ఏరోమాటిక్ హైడ్రోకార్బన్‌లు - విజాతీయ నైట్రోజన్ సమ్మేళనాలు - ఫినాలిక్ సమ్మేళనాలు) గుర్తుంచుకోవలెను.

13.7. మాదిరి పరీక్షా ప్రశ్నలు

I. కింది వాటికి 10 పంక్తులలో జవాబు రాయండి.

1. క్రింది అంశాలపై వ్యాఖ్యలు రాయండి.
   a. అధికోష్ణ కర్బనీకరణం
   b. అల్పోష్ణ కర్బనీకరణం

II. కింది వాటికి 30 పంక్తులలో జవాబు రాయండి.

1. కోల్-కర్బన రసాయన సమ్మేళనాలకు కోల్ ఒక ముఖ్యమైన మూలాధారం- సమర్థించండి.

13.8. అవగాహన ప్రశ్నలకు మాదిరి సమాధానాలు

1. ఒక టన్ను కోల్‌ను నిర్వాత స్వేదనం (పైరాలిసిస్) చేయగా 20 పౌన్లు అమోనియం సల్ఫేట్, 1000 ఘ.అ.ల కోల్ వాయువు, 3 గ్యాలన్లు లైట్ ఆయిల్, 8 గ్యాలన్లు కోల్‌తారు మరియు 1500 పౌన్లు కోక్ లభించును.

2. కోల్ తారును అంశికస్వేదనం చేయగా ఫినాల్‌లు, నాఫ్తలీన్‌లు మొదలుగా గల మిడిల్ ఆయిల్; క్రిసాల్‌లు గల హెవీ ఆయిల్; ఆన్త్రసీన్ గల ఆన్త్రసీన్ ఆయిల్ మరియు అవశేషంగా పిచ్ లభించును. అనేక ఏరోమాటిక్ హైడ్రోకార్బన్‌లు, ఫినాలిక్ సమ్మేళనాలే గాక విజాతీయ వలయ సమ్మేళనాలు గూడ లభించును.

రచన : డా. పి.యస్. శర్మ
అనువాదం : శ్రీ వి. సంతోష్ రెడ్డి

BRAOU

ఖండం – 7

కర్బన రసాయన సమ్మేళనాల రసాయన శాస్త్రం

BRAOU

భాగం-14: ఆల్కేన్‌లు

విషయక్రమం

14.1. ఉద్దేశాలు-లక్ష్యాలు
14.2. పరిచయం
14.3. నామకరణ విధానం
14.4. సంగతత్వం
14.5. అణు సాదృశ్యం
14.6. IUPAC నామకరణ విధానం
14.7. ఆల్కేనుల తయారీ విధానాలు
14.7.1. అసంతృప్త హైడ్రోకార్బన్‌ల హైడ్రోజనీకరణం
14.7.2. ఆల్కైల్ హాలైడ్‌ల క్షయకరణం
14.7.3. గ్రిగ్నార్డ్ చర్య
14.7.4. వుర్ట్జ్ చర్య
14.7.5. కార్బాక్సిలిక్ ఆమ్లాల డీ కార్బాక్సిలీకరణం
14.7.6. కోల్బె విద్యుద్విశ్లేషణం
14.8. ఆల్కేనుల భౌతిక ధర్మాలు
14.9. అనురూప సాదృశ్యం
14.9.1. ఈథేన్ యొక్క అనురూపకాలు
14.9.2. ప్రొపేన్ యొక్క అనురూపకాలు
14.9.3. n- బ్యూటేన్ యొక్క అనురూపకాలు
14.10. ఆల్కేనుల రసాయన ధర్మాలు
14.10.1. హాలోజనీకరణం
14.10.2. నైట్రేషన్
14.10.3. సల్ఫొనేషన్
14.10.4. ఆక్సీకరణం
14.10.4.1. అసంపూర్ణ దహనం
14.10.4.2. పూర్తి దహనం
14.10.4.3. ఉత్ప్రేరక ఆక్సీకరణం
14.11. ఆల్కేనుల పారిశ్రామిక మూలం
14.11.1. ఉష్ణ భంజనం
14.11.2. ఆవిరి భంజనం
14.11.3. హైడ్రో భంజనం
14.11.4. ఉత్ప్రేరక భంజనం
14.12. సారాంశం
14.13. మాదిరి పరీక్షా ప్రశ్నలు
14.14. అవగాహన ప్రశ్నలకు మాదిరి సమాధానాలు

BRAOU

14.1. ఉద్దేశాలు – లక్ష్యాలు

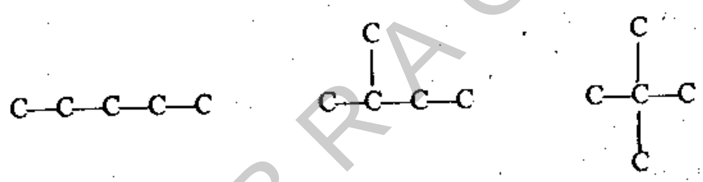
ఈ భాగంలో మీరు జాగ్రత్తగా చదివి అర్థం చేసుకోవలసిన అంశాలు :

- ఆల్కేన్‌ల భౌతిక ధర్మాలు
  a) ద్రవీభవన, బాష్పీభవన స్థానాలలోని క్రమానికి సంబంధించిన వివరణ
  b) అనురూపక సాదృశ్యం – ఈథేన్, ప్రోపేన్, n- బ్యూటేన్‌ల అనురూపకాలు
- ఆల్కేన్‌ల రసాయన ధర్మాలు
  a) రసాయన స్తబ్ధత, ప్రతిక్షేపణ చర్యలను జరిపే ప్రవృత్తి
  b) హాలోజనీకరణం – ఫ్రీరాడికల్ చర్యా విధానం. హాలోజన్‌ల సాపేక్ష చర్యాశీలత, ఆల్కేన్‌లలో హైడ్రోజన్ పరమాణువుల చర్యా సామర్థ్యం.
  c) నైట్రేషన్ – బాష్ప ప్రావస్థా నైట్రేషన్ విధానం
  d) ఫ్యూమింగ్ సల్ఫ్యూరిక్ ఆమ్లం, సల్ఫ్యూరైల్ క్లోరైడ్‌లతో సల్ఫోనేషన్ చర్య.
  e) ఆక్సీకరణం – అసంపూర్తి దహన చర్య, అధిక గాఢతలో వున్న ఆక్సిజన్ సమక్షంలో జరిగే దహన చర్య, ఉత్ప్రేరకం సమక్షంలో జరిగే ఆక్సీకరణం.
- ఆల్కేన్‌లను పొందడానికి ఉపకరించే పారిశ్రామిక వనరులు – సహజ వాయువు, పెట్రోలియం, పెట్రోలియం ఆంశిక స్వేదనం, పెట్రోలియం భంజనం.

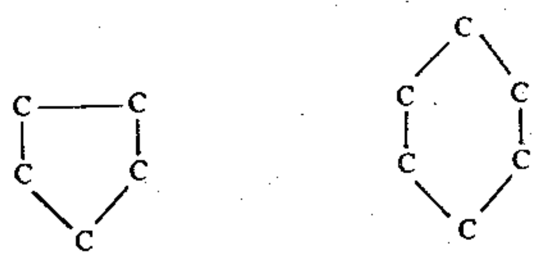
14.2. పరిచయం

కార్బన్ హైడ్రోజన్ మాత్రమే ఉన్న కర్బన రసాయన సమ్మేళనాలను హైడ్రోకార్బన్‌లు అంటారు. హైడ్రోకార్బన్‌లలోని కర్బన పరమాణువుల గొలుసు నిర్మాణంలో గాని లేదా వలయ నిర్మాణంలో గాని అమరి ఉండవచ్చు.

B R A O U



గొలుసు నిర్మాణాలు



వలయ నిర్మాణాలు

గొలుసు నిర్మాణం గల హైడ్రోకార్బన్‌లను "ఆలిఫాటిక్ హైడ్రోకార్బన్‌లు" అంటారు. పరమాణువులు ఏక బంధాలతో మాత్రమే కలపబడిన ఆలిఫాటిక్ హైడ్రోకార్బన్‌లను (C—H, C—C బంధాలు) సంతృప్త హైడ్రోకార్బన్‌లు లేదా ఆల్కేన్‌లు అంటారు. మామూలు పరిస్థితులలో సంతృప్త హైడ్రోకార్బన్‌లు సాధారణ ప్రయోగశాల పరీక్షకాలతో చర్య జరపవు. అందువల్లనే వాటిని "పారఫిన్‌లు" అని కూడా అంటారు. (లాటిన్‌లో 'పార' అంటే కొంచెం అనీ, 'అఫిన్' అంటే క్రియాశీలత అనీ అర్థం). ఆల్కేన్‌లకు పెట్రోలియం, సహజవాయువులు ముఖ్యమైన మూలపదార్థాలు.

ఆల్కేన్ లు సాధారణ లేదా అనుభావిక ఫార్ములా C_nH_{2n+2}. ఇందులో n = కర్బన పరమాణువుల సంఖ్య.

ఆల్కేన్ లు గొలుసు నిర్మాణంగల సంతృప్త హైడ్రోకార్బన్ లు. వాటిలో సమయోజనీయ ఏక బంధాలు మాత్రమే ఉంటాయి. ఒక కర్బన పరమాణువుయొక్క sp^3 సంకర ఆర్బిటాల్, యింకో కర్బన పరమాణువు యొక్క సంకర sp^3 ఆర్బిటాల్ తో అతిపాతం చెందడంవల్ల ఆల్కేన్ లలోని C—C బంధం ఏర్పడుతుంది లేదా హైడ్రోజన్ పరమాణువు యొక్క s ఆర్బిటాల్ తో అతిపాతం చెందడంవల్ల C—H బంధం ఏర్పడుతుంది. దీనివల్ల ఆల్కేన్ లలోని అన్ని బంధాలు సిగ్మా (σ) బంధాలు. Pi (Π) బంధాలతో పోలిస్తే ఈ బంధాలు చాలా బలమైనవి. ఆల్కేన్ లలో ప్రతి కార్బన్ యొక్క నాలుగు బంధక ఆర్బిటాల్ లూ టెట్రా హెడ్రన్ యొక్క నాలుగు మూలలవైపు అభిముఖంగా ఉంటాయి. కనుక కార్బన్ కు, హైడ్రోజన్ కు మధ్య బంధ కోణం 109°28' ఆల్కేన్ లలో కార్బన్-కార్బన్ ఏకబంధం పొడవు 1.54 A°.

14.3. నామకరణ విధానం

ఈ సంయోగ పదార్థాల సముదాయానికి 'వర్గ పదాను బంధం' "ఏన్". ఏ ఆల్కేన్ యొక్క అణుసంకేత మయినా C_nH_{2n+2} అనే సాధారణ సంకేతానికి అనురూపంగా ఉంటుంది. ఇందులో 'n' ఆల్కేన్ లో ఉన్న కార్బన్ పరమాణువుల సంఖ్యను సూచిస్తుంది. ఒకటి, రెండు, మూడు, నాలుగు కర్బన పరమాణువులున్న మొదటి నాలుగు ఆల్కేన్ ల సాధారణ వాడుక నామాలు వరుసగా మిథేన్, ఈథేన్, ప్రొపేన్, బ్యూటేన్ ఈ పేర్లు ఈ హైడ్రో కార్బన్ ల సహజ మూలంనుంచి ఉత్పన్నమయినాయి.

ఆల్కేన్ పేరు (C_nH_{2n+2})	ఆల్కేన్ సంకేతం	ఆల్కైల్ వర్గం పేరు	ఆల్కైల్ వర్గం సంకేతం (C_nH_{2n+1})
మిథేన్	CH_4	మిథైల్	CH_3
ఈథేన్	C_2H_6	ఇథైల్	C_2H_5
ప్రొపేన్	C_3H_8	ప్రొపైల్	C_3H_7
బ్యూటేన్	C_4H_{10}	బ్యూటైల్	C_4H_9
పెంటేన్	C_5H_{12}	పెంటైల్ లేదా అమైల్	C_5H_{11}
హెక్సేన్	C_6H_{14}	హెక్సైల్	C_6H_{13}
హెప్టేన్	C_7H_{16}	హెప్టైల్	C_7H_{15}
ఆక్టేన్	C_8H_{18}	ఆక్టైల్	C_8H_{17}
నొనేన్	C_9H_{20}	నొనైల్	C_9H_{19}
డెకేన్	$C_{10}H_{22}$	డెకైల్	$C_{10}H_{21}$

ఆ అణువులలోని కర్బన పరమాణువుల సంఖ్యను సూచించే లాటిన్ లేదా గ్రీక్ అంకెలను బట్టి ఎక్కువ పరమాణువులు గల ఆల్కేన్ సమ్మేళనాలకు పేర్లు పెడతారు. ఆ విధంగా పెంటా (ఐదు), హెక్సా (ఆరు), హెప్ట్ (ఏడు), ఆక్ట్ (ఎనిమిది), నొన్ (తొమ్మిది), డెక్ (పది) అనే ఉపసర్గలను (ప్రిఫిక్స్ లు) 5 నుండి 10 కర్బన పరమాణువులున్న ఆల్కేన్ ల పేర్లకు వాడతారు.

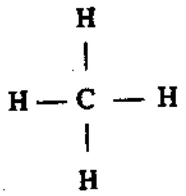
ఆల్కేన్ నుంచి ఒక హైడ్రోజన్ పరమాణువును తొలగించడం వల్ల లభించిన గ్రూపులకు (వర్గాలను) పేర్లు పెట్టడానికి అనురూప ఆల్కేన్ పేరులోని 'ఏన్'కు బదులు 'ఐల్' అనే పదానుబంధం వాడతారు. ఉదాహరణకు మిథేన్ (CH_4) నుంచి మిథైల్ (CH_3) గ్రూప్ వస్తుంది. ఈ విధంగా ఒక ఆల్కైల్ గ్రూపు ఒక హైడ్రోజన్ పరమాణువు కలవడం వల్ల ఆల్కేన్ ఏర్పడుతుంది. ఈ కారణంగా ఆల్కేన్, ఆల్కైల్ గ్రూపులను వరుసగా R-H, Rలతో సూచిస్తారు. 1 నుంచి 10 కార్బన్‌లున్న ఆల్కేన్‌ల నుంచి వచ్చిన ఆల్కైల్ వర్గాల పేర్లు మిథైల్, ఇథైల్, ప్రొపైల్, బ్యూటైల్, పెంటైల్, హెక్సైల్, హెప్టైల్, ఆక్టైల్, నానైల్, డెకైల్.

14.4. సంగతత్వం

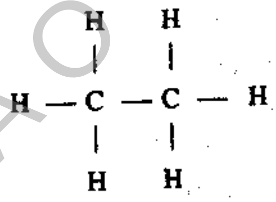
ఆల్కేన్‌లలో మొదటి నాలుగింటి అణుసంకేతాలు వరుసగా CH_4, C_2H_6, C_3H_8, C_4H_{10}. ఏ రెండు వరుస సమ్మేళనాల మధ్యనైనా వ్యత్యాసం ఒక కార్బన్, రెండు హైడ్రోజన్ పరమాణువు (CH_2)లు ఉంటుందని అణుసంకేతాలను బట్టి తెలుస్తుంది. ఏ రెండు వరుస సమ్మేళనాల మధ్యనైనా వ్యత్యాసం ఒక మిథిలీన్ ప్రమాణం ($—CH_2$) అయినటువంటి సన్నిహిత సంబంధమున్న కర్బన సంయోగ పదార్థాల వర్గమే సంగత శ్రేణి. సంగత శ్రేణిలోని సమ్మేళనాలను (సంగతకాలు) అంటారు. ప్రొపేన్, బ్యూటేన్‌లు ఆల్కేన్‌ల సంగత శ్రేణికి చెందుతాయి. ప్రొపేన్ తరువాతి సంగతకం బ్యూటేన్.

14.5. అణు సాదృశ్యం

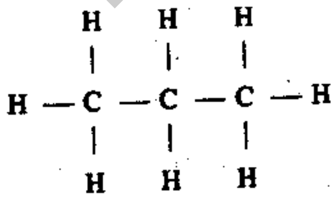
ఒకే అణు సంకేతమున్నప్పటికీ భిన్న నిర్మాణాలున్న సమ్మేళనాలను సదృశ్యకాలు (Isomers) అంటారు. కార్బన్ యొక్క సమయోజనీయత నాలుగును, హైడ్రోజన్ యొక్క సమయోజనీయత ఒకటిని దృష్టిలో ఉంచుకొని మొదటి మూడు ఆల్కేన్‌ల నిర్మాణాత్మక సంకేతాలను కింది విధంగా రాయవచ్చు.



మిథేన్

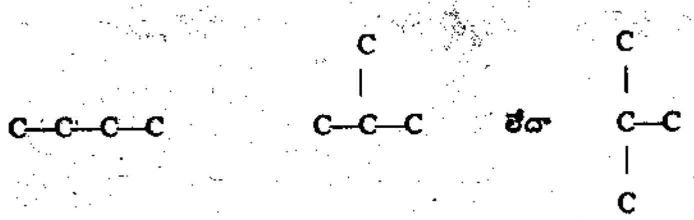


ఇథేన్



ప్రొపేన్

ఎక్కువ కార్బన్‌లు గల ఆల్కేన్‌లు శృంఖల అణుసాదృశ్యాన్ని ప్రదర్శిస్తాయి. శృంఖల అణు సాదృశకాలకు ఒకే అణుసంకేతం ఉంటుంది. కాని అణువులోని కర్బన పరమాణువుల అమరికలో మాత్రం తేడా ఉంటుంది. అధిక కార్బన్ పరమాణువులు గల ఆల్కేన్‌లలోని కర్బన పరమాణువులు వేరు వేరు విధాలుగా అమరి ఉండవచ్చు. బ్యూటేన్ (C_4H_{10})లో కర్బన పరమాణువులు రెండు భిన్న విధాలుగా అమరి ఉండవచ్చు.

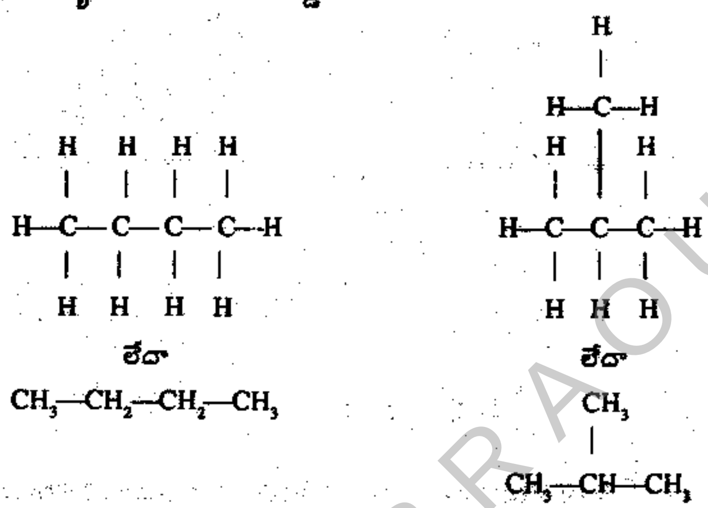


నాలుగు కార్బన్‌లున్న సరళ శృంఖల నిర్మాణం

నాలుగు కార్బన్‌లున్న శాఖీయ గొలుసు నిర్మాణం

సరళ శృంఖల అమరికలో ఏ కార్బన్ పరమాణువూ రెండు కన్న ఎక్కువ ఇతర కార్బన్‌లతో ప్రత్యక్షంగా కలిసి ఉంటుంది. కాగా శాఖాయుత గొలుసులలో ఒక కర్బన పరమాణువు మూడు ఒక్కొక్కప్పుడు నాలుగు ఇతర కర్బన పరమాణువులతో ప్రత్యక్షంగా కలిసి ఉంటుంది.

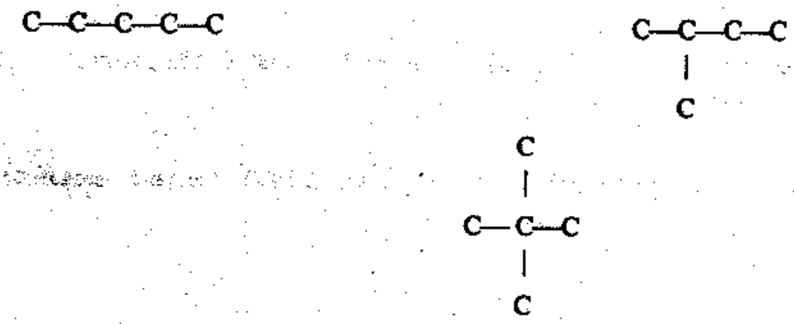
సరళ గొలుసు (శృంఖల), శాఖాయుత గొలుసుల నిర్మాణమున్న రెండు బ్యూటేన్‌లు వరుసగా n-బ్యూటేన్, i- బ్యూటేన్ కింద చూపబడ్డాయి.



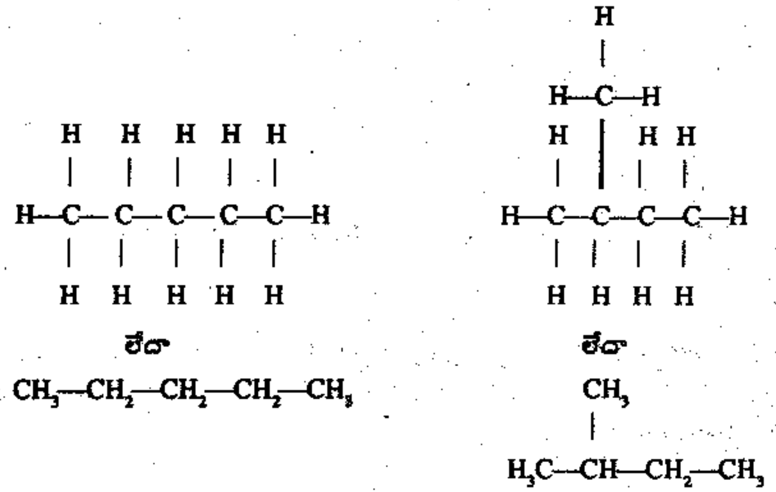
n- బ్యూటేన్ i- బ్యూటేన్

B R A O U

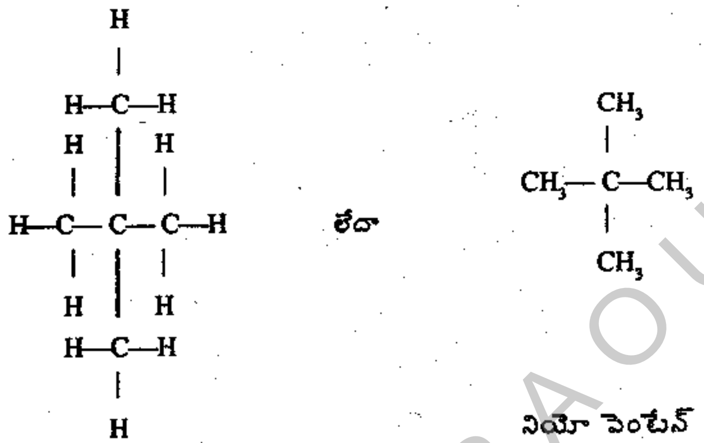
ఈ రెండు బ్యూటేన్‌లను వరుసగా n- (నార్మల్), i- (ఐసో) అనే ఉపసర్గలతో (ప్రిఫిక్స్‌లతో) విభేదన చేస్తారు. n- బ్యూటేన్, i- బ్యూటేన్‌లు గొలుసు సదృశ్యకాలు. అలాగే పెంటేన్ (C_5H_{12})లోని 5 కర్బన పరమాణువులు మూడు భిన్న విధాలుగా అమరి ఉండవచ్చు.



అనురూపమైన మూడు పెంటేన్‌లు - నార్మల్ పెంటేన్, ఐసో పెంటేన్, నియో పెంటేన్‌లు.

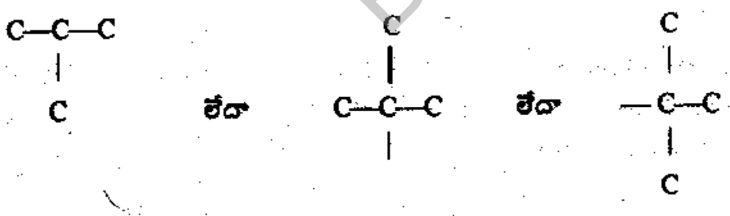


నార్మల్ బ్యూటేన్ ఐసో పెంటేన్



నియో పెంటేన్

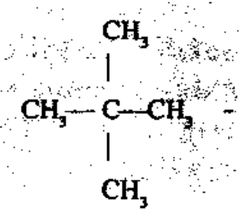
అన్ని ఐసో ఆల్కేన్‌లలోను కార్బన్ గొలుసులు పంగల (fork) ఆకారంలో ఉంటుందని గమనించండి.



IUPAC నామకరణ విధానం ప్రకారం 'ఐసో' అనే ప్రిఫిక్స్‌ను ఆరుగాని అంతకన్న తక్కువ గాని కార్బన్ పరమాణువులున్న సమ్మేళనాలకు మాత్రమే వాడాలి.

నియో పెంటేన్‌లో ఒక కార్బన్‌కు నాలుగు ఇతర కార్బన్‌లు సరాసరి కలపబడి ఉంటాయని గమనించవచ్చు.

BRAOU

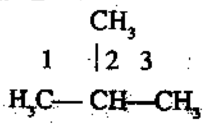


నియో పెంటేన్

ఆ విధంగా గొలుసు సదృశకాలు కర్బన పరమాణువుల అమరికలో మాత్రమే భిన్నంగా ఉంటాయి.

14.6. I U P A C నామకరణ విధానం

సరళ, శాఖాయుత కార్బన్ గొలుసులున్న ఆల్కేన్‌లకు IUPAC నామకరణ విధానం ప్రకారం క్రమబద్ధంగా పేర్లు పెడతారు. ఈ నామకరణ విధానంలో ఆ నిర్మాణంలోని కర్బన పరమాణువుల అతి పెద్ద సరళ గొలుసుని తీసుకొని ఆ సమ్మేళనానికి ఆ ఆల్కేన్ యొక్క ఉత్పన్నంగా పేరు పెడతారు. కర్బన పరమాణువుల అతి పెద్ద సరళ గొలుసుకి కలపబడి ఉన్న ఆల్కైల్ వర్గం (వర్గాల) యొక్క స్వభావం సంఖ్య స్థానాన్ని ఆ పేరులోని ప్రిఫిక్స్ సూచిస్తుంది. ఐసో బ్యూటేన్ విషయంలో సరళ గొలుసులో మూడు కర్బన పరమాణువులున్నాయి. దానికి ప్రొపేన్ ఉత్పన్నంగా పేరు పెడతారు.



ఐసో బ్యూటేన్

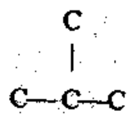
లేక

2-మిథైల్ ప్రొపేన్

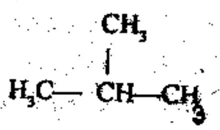
ఈ విధంగా ప్రొపేన్‌లోని కేంద్ర (రెండవ) కార్బన్ మీద ఉన్న హైడ్రోజన్‌ను మిథైల్ వర్గంతో ప్రతిక్షేపించడం వల్ల ఐసో బ్యూటేన్ వచ్చినట్లుగా భావించవచ్చు. అందువల్ల ఐసోబ్యూటేన్ యొక్క IUPAC నామం 2-మిథైల్ ప్రొపేన్. ప్రత్యామ్నాయంగా పేరు తెలిస్తే నిర్మాణం వ్రాయవచ్చు. ప్రొపేన్ ఉత్పన్నమయిన 2-మిథైల్ ప్రొపేన్ యొక్క నిర్మాణాన్ని వ్రాయడానికి మొదట మూడు కర్బన పరమాణువులును సరళ గొలుసుగా వ్రాయండి.

C—C—C

తరవాత రెండో కార్బన్‌కి ఒక కార్బన్‌ను కలపండి (మిథైల్ వర్గానికి చెందినది).

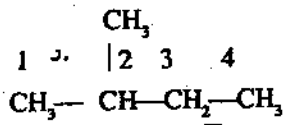


ప్రతి కార్బన్‌కి దాని సమయోజనీయత నాలుగు సరిపోయేటట్లుగా అవసరమయినన్ని హైడ్రోజన్‌లను కలిపి ఈ నిర్మాణాన్ని పూర్తిచేయండి.

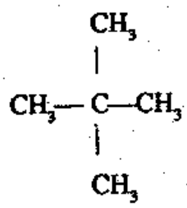


BRAOU

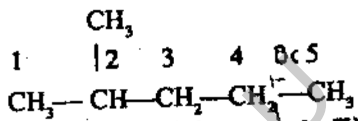
శాఖాయుత కార్బన్ గొలుసులున్న పెంటేన్‌ల, హెక్సేన్‌ల క్రమబద్ధమైన పేర్లను కింద ఇవ్వడం జరిగింది. ఐసోపెంటేన్‌లోని అతి పెద్ద సరళ గొలుసులో నాలుగు కార్బన్‌లుంటాయి. కాబట్టి అది బ్యుటేన్ యొక్క వ్యుత్పన్నం. రెండో కార్బన్ మీది హైడ్రోజన్ ఒక మిథైల్ వర్గంలో ప్రతిక్షేపితమవుతుంది. కనుక ఐసో పెంటేన్ యొక్క క్రమబద్ధ నామం 2-మిథైల్ బ్యుటేన్. అలాగే నియోపెంటేన్‌ను 2,2 డై మిథైల్ ప్రొపేన్ అంటారు.



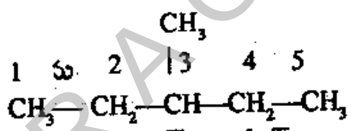
ఐసో పెంటేన్
(2-మిథైల్ బ్యుటేన్)



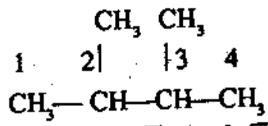
నియో పెంటేన్ (2,2 డై మిథైల్ ప్రొపేన్)



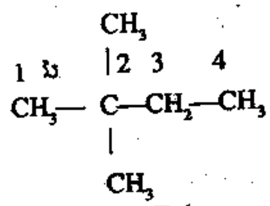
2-మిథైల్ పెంటేన్ (ఐసో హెక్సేన్)



3- మిథైల్ పెంటేన్



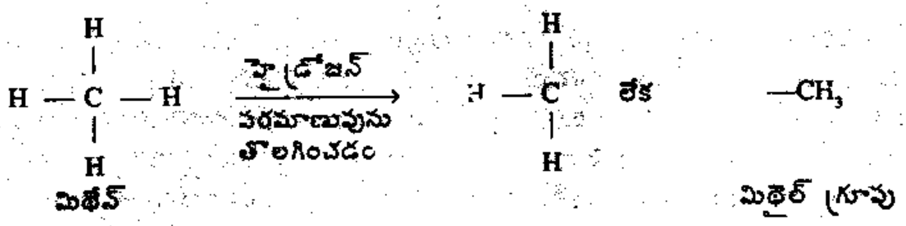
2,3 డై మిథైల్ బ్యుటేన్



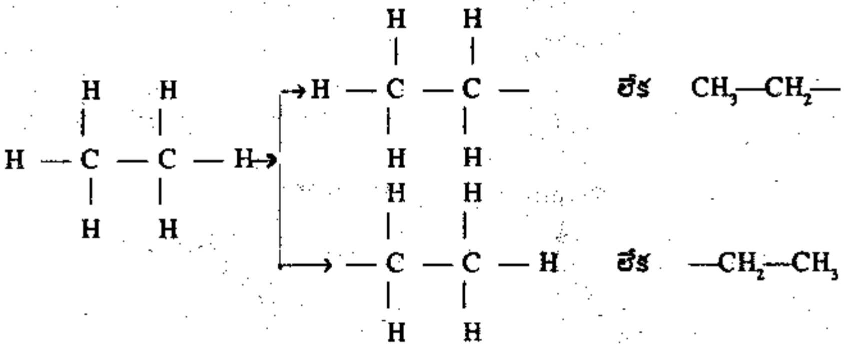
2,2 డై మిథైల్ బ్యుటేన్ (నియో హెక్సేన్)

వేరు వేరు కార్బన్‌ల నుంచి ఒక హైడ్రోజన్ పరమాణువును తొలగించడం వల్ల ఒక ఆల్కేన్ యొక్క ప్రతి సదృశకం నుంచి అనురూప ఆల్కైల్ గ్రూపులు లభిస్తాయి. మిథేన్‌లో హైడ్రోజన్‌లన్నీ సమానమే కనుక మిథేన్‌లోని నాలుగు హైడ్రోజన్‌లలో దేనినైనా తొలగించడం వల్ల ఒకే ఆల్కైల్ వర్గం మాత్రమే లభిస్తుంది. అదే మిథైల్ గ్రూపు CH_3.

B RAOU



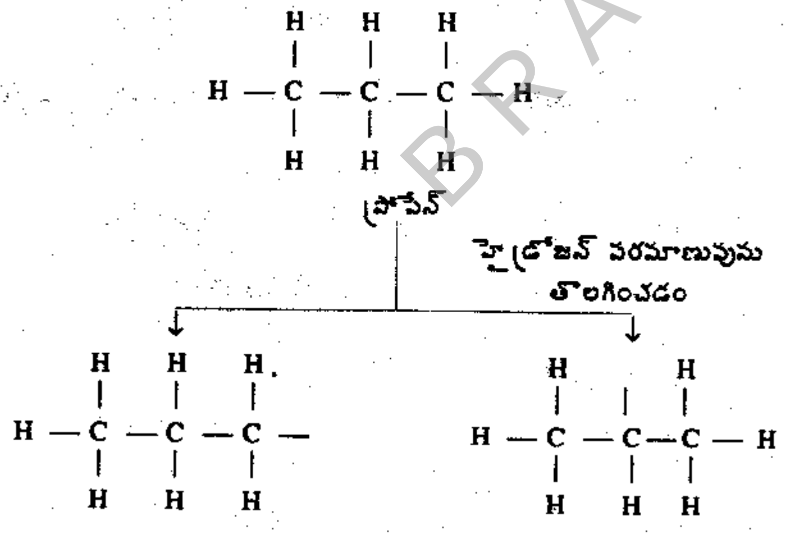
అలాగే ఇథేన్ నుంచి ఒక్క ఇథైల్ వర్గం మాత్రమే సాధ్యమవుతుంది.



లేక $—C_2H_5$
ఇథైల్ గ్రూపు

ప్రొపేన్‌లో రెండు రకాల కర్బన పరమాణువులున్నాయి. మధ్య కార్బన్ పరమాణువుకు రెండు హైడ్రోజన్‌లు మాత్రమే బంధించబడి ఉండగా, చివరి రెండు కార్బన్ పరమాణువులకు మూడేసి హైడ్రోజన్ పరమాణువులు బంధించబడి ఉంటాయి. ఈ ప్రకారంగా వేరు వేరు హైడ్రోజన్ పరమాణువులను తొలగించడం వల్ల ప్రొపేన్ నుంచి రెండు ప్రొపైల్ వర్గాలు (n- ప్రొపైల్ గ్రూపు ఐసో-ప్రొపైల్ గ్రూపు) లభించగలవు.

B R A O U



లేక

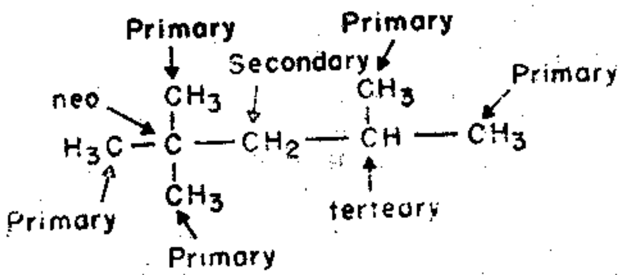
$CH_3—CH_2—CH_2$
లేక $—C_3H_7$
n- ప్రొపైల్ గ్రూపు

లేక

$CH_3—CH—CH_3$
లేక $i—C_3H_7$
ఐసో ప్రొపైల్ గ్రూపు

వాటికి బంధించబడి ఉన్న కార్బన్ పరమాణువుల సంఖ్యను బట్టి ఆల్కేన్‌లలోని కార్బన్ పరమాణువులను ప్రాథమిక, ద్వితీయ, తృతీయ లేదా నియో కార్బన్‌లుగా విభేదనం చేస్తారు. కార్బన్ పరమాణువు ఒకటికన్నా ఎక్కువ కార్బన్‌లకు ప్రత్యక్షంగా బంధించబడి ఉండకపోతే దానిని ప్రాథమిక కార్బన్ అంటారు. అందువల్ల మిథేన్, ఇథేన్‌లలోని కార్బన్ పరమాణువులన్నీ ప్రాథమికమైనవే. ఒక కార్బన్ రెండు ఇతర కార్బన్‌లకు మాత్రమే బంధించబడి ఉంటే దానిని ద్వితీయ కార్బన్ పరమాణువు అంటారు. ప్రొపేన్‌లో రెండు ప్రాథమిక కార్బన్‌లు ఒక ద్వితీయ కార్బన్ ఉంటాయి. ఒక కార్బన్ మూడు ఇతర కార్బన్ పరమాణువులకు బంధించబడి ఉంటే దాన్ని తృతీయ కార్బన్ అంటారు. నాలుగు ఇతర కార్బన్‌లకు ప్రత్యక్షంగా బంధించబడిన కార్బన్‌ను నియో కార్బన్. 2,2,4 ట్రై మిథైల్ పెంటేన్‌లో ఉన్న వివిధ రకాల కార్బన్ పరమాణువులను కింద సూచించడం జరిగింది.

అవగాహన ప్రశ్న–1 : ప్రాథమిక, ద్వితీయ, తృతీయ మరియు నియో కార్బన్ పరమాణువు అనగా నేమి?



2,2,4 - ట్రై మిథైల్ పెంటేన్
(ఐసో ఆక్టేన్)

BRAOU

ఆల్కేన్‌లో హైడ్రోజన్‌ను తొలగించిన కార్బన్ రకాన్ని బట్టి అనురూపమైన ఆల్కైల్ గ్రూపు వస్తుంది.

$$\underset{\text{n- బ్యూటేన్}}{CH_3-CH_2-CH_2-CH_3} \xrightarrow[\text{తొలగించడం}]{\text{హైడ్రోజన్‌ను}} \underset{\text{n- బ్యూటైల్ గ్రూపు}}{CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-}$$

n- బ్యూటేన్‌లోని ప్రైమరీ కార్బన్ నుంచి ఒక హైడ్రోజన్‌ను తొలగించడం వల్ల n- బ్యూటైల్ గ్రూపు లభిస్తుంది.

$$\underset{\text{n- బ్యూటేన్}}{CH_3-CH_2-CH_2-CH_3} \longrightarrow \underset{\text{సెకండరీ బ్యూటైల్ గ్రూపు}}{CH_3-\underset{|}{C}H-CH_2-CH_3}$$

n– బ్యూటేన్‌లోని సెకండరీ కార్బన్‌నుంచి ఒక హైడ్రోజన్‌ను తొలగించడం వల్ల సెకండరీ బ్యూటైల్ గ్రూపు లభిస్తుంది.

$$\underset{\text{i- బ్యూటేన్}}{H_3C-\underset{\underset{H}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}}-CH_3} \longrightarrow \underset{\text{టెర్షరీ లేదా t-బ్యూటైల్ గ్రూపు}}{CH_3-\underset{|}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}}-CH_3}$$

i- బ్యూటేన్‌లోని టెర్షరీ కార్బన్ నుంచి ఒక హైడ్రోజన్‌ను తొలగించడం వల్ల t- బ్యూటైల్ గ్రూపు లభిస్తుంది.

శృంఖల అణు సాదృశ్యం వల్ల అనేక ఆల్కేన్‌లు, ఇంకా అధిక సంఖ్యలో ఆల్కైల్ గ్రూపులు సాధ్యమవుతాయి. కర్బన సమ్మేళనాల సంఖ్య అధికంగా ఉండటానికి ఇదే కారణం.

14.7. ఆల్కేన్‌ల తయారీ విధానాలు

ప్రయోగశాలలో ఆల్కేన్‌లను తయారుచేయడానికి ఉపయోగించే కొన్ని సాధారణ విధానాలను కింద పేర్కొనడం జరిగింది.

14.7.1. అసంతృప్త హైడ్రోకార్బన్‌ల హైడ్రోజనీకరణం

ఆల్కీన్‌లు, ఆల్కైన్‌ల వంటి అసంతృప్త హైడ్రోకార్బన్‌లను హైడ్రోజనీకరణం చేస్తే ఆల్కేన్‌లు వస్తాయి. సూక్ష్మంగా పొడిచేసిన లోహం సమక్షంలో హైడ్రోజనీకరణాన్ని జరుపుతారు. ఉత్ప్రేరకాలుగా ఉపయోగించే లోహాలు Pt, Pd లేక Ni. ఇథిలీన్‌ను గాని ఎసిటిలీన్‌ను గాని హైడ్రోజనీకరణం చేయడం వల్ల ఇథేన్ లభిస్తుంది.

$$\underset{\text{ఆల్కీన్}}{R{-}CH{=}CH{-}R} \xrightarrow[\text{Pt, Pd లేక Ni}]{2H} \underset{\text{ఆల్కేన్}}{R{-}CH_2{-}CH_2{-}R}$$

$$\underset{\text{ఇథిలీన్}}{H_2C{=}CH_2} \xrightarrow[\text{Pt, Pd}]{2H} \underset{\text{ఇథేన్}}{H_3C{-}CH_3}$$

$$\underset{\text{ఆల్కైన్}}{R{-}C{\equiv}C{-}R} \xrightarrow[\text{Pt లేక Pd}]{4H} \underset{\text{ఆల్కేన్}}{R{-}CH_2{-}CH_2{-}R}$$

$$\underset{\text{ఎసిటిలీన్}}{HC{\equiv}CH} \xrightarrow[\text{Pt లేక Pd}]{4H} \underset{\text{ఇథేన్}}{H_3C{-}CH_3}$$

BRAOU

Pt గాని Pd గాని ఉత్ప్రేరకంగా ఉపయోగిస్తే హైడ్రోజనీకరణం గది ఉష్ణోగ్రత వద్ద జరుగుతుంది. Ni ను ఉత్ప్రేరకంగా ఉపయోగిస్తే హైడ్రోజనీకరణకు 250^0-300^0 కావాలి.

మిథేన్‌ను ఈ పద్ధతిలో తయారు చేయడం సాధ్యం కాదు.

14.7.2. ఆల్కైల్ హాలైడ్‌ల క్షయకరణం

ఆల్కైల్ హాలైడ్‌లను (R—X) క్షయకరణం చేస్తే ఆల్కేన్‌లు వస్తాయి. ఉపయోగించదగిన క్షయకరణ కారకాలు:

(1) Zn + HCl (2) $LiAlH_4$ (3) H_2 + ఉత్ప్రేరకం (ఉత్ప్రేరక హైడ్రోజనీకరణం)
(4) HI + P

1. $$R—X \xrightarrow{Zn + HCl} R—H + HX$$
ఆల్కైల్ హాలైడ్

$$CH_3—Cl \xrightarrow{Zn + HCl} CH_4 + HCl$$
మిథైల్ క్లోరైడ్ → మీథేన్

$$CH_3—CH_2Br \xrightarrow{Zn + HCl} H_3C—CH_3 + HBr$$
ఇథైల్ బ్రోమైడ్ → ఈథేన్

2. $$4R—X + LiAlH_4 \longrightarrow 4R—H + LiX + AlX_3$$

$$4H_3C—Cl + LiAH_4 \longrightarrow 4CH_4 + LiCl + AlCl_3$$
మిథైల్ క్లోరైడ్ → మీథేన్

3. $$R—X \xrightarrow{H_2 / Pt} RH + HX$$

$$CH_3—Cl \xrightarrow{H_2 / Pt} CH_3—H + HCl$$
మిథైల్ క్లోరైడ్ → మీథేన్

4. $$RI + HI \xrightarrow{P} RH + I_2$$

$$CH_3CH_2I + HI \xrightarrow{P} CH_3—CH_3 + I_2$$
ఇథైల్ అయొడైడ్ → ఈథేన్

అయోడిన్ ఏర్పడటంతోనే దాన్ని తొలగించడానికి ఫాస్ఫరస్‌ను చర్యామిశ్రమానికి కలుపుతారు.

14.7.3. గ్రిగ్నార్డ్ చర్య

ఆల్కైల్ హాలైడ్ క్షయకరణాన్ని పరోక్ష విధానంతో కూడా జరపవచ్చు. మొదట ఆల్కైల్ హాలైడ్‌ను ఈథర్ వంటి పొడి ద్రావణిలో మెగ్నీషియం లోహంతో అభిచర్య జరిపి ఆల్కైల్ మెగ్నీషియం హాలైడ్ (గ్రిగ్నార్డ్ కారకం)గా మారుస్తారు. ఆ తర్వాత గ్రిగ్నార్డ్ కారకాన్ని విలీన ఖనిజ ఆమ్లంతో జలవిశ్లేషణ చేస్తే అనురూప ఆల్కేన్ వస్తుంది. ఇథైల్ మెగ్నీషియం హాలైడ్‌ల నుంచి ఇథేన్ లభిస్తుంది.

$$R—X \xrightarrow[\text{పొడి ఈథర్}]{Mg} R—MgX$$
ఆల్కైల్ మెగ్నీషియం హాలైడ్ (గ్రిగ్నార్డ్ కారకం)

$$R—MgX \xrightarrow[H_3O^+]{HOH} RH + Mg(OH)X$$

$$C_2H_5—Br \xrightarrow[\text{పొడి ఈథర్}]{Mg} C_2H_5MgBr \xrightarrow[H_3O^+]{HOH} C_2H_6 + Mg(OH)Br$$
ఇథైల్ బ్రోమైడ్ → ఇథైల్ మెగ్నీషియం బ్రోమైడ్ → ఇథేన్

B R A O U

14.7.4 వుర్ట్జ్ చర్య

ఈ చర్యలో ఒక ఆల్కైల్ హాలైడ్‌ను తడిలేని ఈథర్‌లో సోడియంతో లోహంతో రిఫ్లక్స్ చేస్తారు. ఈ చర్యలో రెండు ఆల్కైల్ హాలైడ్ అణువులు పాల్గొంటాయి. రెండు ఆల్కైల్ ప్రాతిపదికలు కప్లింగ్ జరిగి ఆల్కేన్ ఏర్పడుతుంది. మొదట్లో ఆల్కైల్ హాలైడ్‌లో ఉన్న కార్బన్ పరమాణువుల సంఖ్యకు రెట్టింపు ఆల్కేన్‌లో ఉంటాయి.

$$2R{-}X + 2Na \xrightarrow{\text{పొడి ఈథర్}} R{-}R + 2NaX$$

$$H_3C{-}I + 2Na + CH_3{-}I \longrightarrow CH_3{-}CH_3 + 2NaI$$

మిథైల్ అయొడైడ్ — ఇథేన్

సరిసంఖ్యలో కార్బన్ పరమాణువులున్న ఆల్కేన్‌లను తయారుచేయడానికి వుర్ట్జ్ చర్య ఒక మంచి పద్ధతి. కాని కార్బన్ పరమాణువులు బేసి సంఖ్యలో ఉన్న ఆల్కేన్‌లు తయారుచేయడానికి ఇది మంచి పద్ధతి కాదు. ప్రొపేన్ (C_3H_8) వంటి బేసి సంఖ్యలో కార్బన్‌లున్న ఒక ఆల్కేన్‌ను తయారుచేయాలంటే ఇథైల్ బ్రోమైడ్ (C_2H_5Br), మిథైల్ బ్రోమైడ్ (CH_3Br) అనే రెండు ఆల్కైల్ హాలైడ్‌ల మిశ్రమాన్ని వుర్ట్జ్ చర్యలో ఉపయోగించాలి.

$$CH_3Br + 2Na + Br{-}CH_2{-}CH_3 \longrightarrow CH_3{-}CH_2{-}CH_3 + 2NaBr$$

ప్రొపేన్

ఆ చర్యలో ప్రొపేన్ ఒక్కటే కాకుండా, ఇథేన్, బ్యూటేన్‌లు కూడా ఏర్పడతాయి.

$$2CH_3{-}Br + 2Na \longrightarrow C_2H_6 + 2NaBr$$
$$2C_2H_5Br + 2Na \longrightarrow C_4H_{10} + 2NaBr$$

అంటే మూడు ఆల్కేన్‌లను వేరుచేయడం కష్టం కనుక కార్బన్ పరమాణువులు బేసి సంఖ్యలో ఉన్న ఆల్కేన్‌లను తయారుచేయడానికి సాధారణంగా వుర్ట్జ్ చర్యను వాడరు.

14.7.5. కార్బాక్సిలిక్ ఆమ్లాల డీ కార్బాక్సిలీకరణం

మోనో కార్బాక్సిలిక్ ఆమ్లాల సోడియం లవణాలను సోడాలైమ్‌తో ప్రబలంగా వేడిచేస్తే ఆల్కేన్‌లు లభిస్తాయి. సోడాలైమ్ NaOH, CaOల మిశ్రమం. సోడియం ఎసిటేట్ నుంచి మిథేన్ లభిస్తుంది.

$$R{-}COONa + NaOH \xrightarrow{\Delta} R{-}H + Na_2CO_3$$

కార్బాక్సిలిక్ ఆమ్లం యొక్క సోడియం లవణం — ఆల్కేన్

$$H_3C{-}COONa + NaOH \xrightarrow{\Delta} CH_4 + Na_2CO_3$$

సోడియం ఎసిటేట్ — మిథేన్

$$H_3C{-}CH_2COONa + NaOH \xrightarrow{\Delta} C_2H_6 + Na_2CO_3$$

సోడియం ప్రొపియోనేట్ — ఇథేన్

ఈ చర్యలో కార్బాక్సిలిక్ ఆమ్లం డీకార్బాక్సిలీకరణం జరుగుతుంది.

BRAOU

14.7.6. కోల్బే విద్యుద్విశ్లేషణం

ఒక మోనో కార్బాక్సిలిక్ ఆమ్లం యొక్క క్షార లోహ లవణాల జల ద్రావణాన్ని విద్యుద్విశ్లేషణ చేస్తే ఆల్కేన్ ఏర్పడుతుంది. ఈ విధంగా ఏర్పడిన ఆల్కేన్‌లో, కార్బాక్సిలిక్ ఆమ్ల లవణం యొక్క ఆల్కైల్ గ్రూపులో మొదట్లో ఉన్న కార్బన్‌ల సంఖ్యకు రెట్టింపు కార్బన్‌లుంటాయి.

$$2RCOONa + 2H_2O \xrightarrow{\text{విద్యుద్విశ్లేషణ}} \underset{\text{ఆల్కేన్}}{R{-}R} + 2CO_2 + 2NaOH + H_2$$

$$\underset{\text{సోడియం ఎసిటేట్}}{2CH_3COONa} + 2H_2O \xrightarrow{\text{విద్యుద్విశ్లేషణ}} \underset{\text{ఇథేన్}}{H_3C{-}CH_3} + 2CO_2 + 2NaOH + H_2$$

జల ద్రావణంలో సోడియం ఎసిటేట్ - ఎసిటేట్ ఏనయాన్, సోడియం కాటయాన్‌లుగా ఉంటుంది.

$$\underset{\text{సోడియం ఎసిటేట్}}{CH_3COONa} \longrightarrow \underset{\text{ఎసిటేట్ ఏనయాన్}}{CH_3COO^- + Na^+}$$

ఆనోడ్ వద్ద ఏనయాన్ ఒక ఎలక్ట్రాన్‌ను పోగొట్టుకొని ఎసిటేట్ ఫ్రీరాడికల్ ఏర్పరుస్తుంది. ఎసిటేట్ ప్రాతిపదిక CO_2ను విలోపనం చేసి మిథైల్ ఫ్రీరాడికల్ ఏర్పరుస్తుంది. రెండు మిథైల్ ఫ్రీరాడికల్‌లు సంయోగం చెందడంవల్ల ఇథేన్ ఏర్పడుతుంది.

$$CH_3COO^- \longrightarrow CH_3COO^\bullet + e$$

$$H_3CCOO^\bullet \longrightarrow {}^\bullet CH_3 + CO_2$$

$$H_3C^\bullet + {}^\bullet CH_3 \longrightarrow CH_3{-}CH_3 \text{ లేదా } C_2H_6$$

కాథోడ్ వద్ద సోడియం అయాన్ ఒక ఎలక్ట్రాన్‌ను గ్రహించి సోడియం పరమాణువుగా (సోడియం లోహం) ఏర్పడుతుంది. సోడియం నీటిలో చర్య జరపడం వల్ల NaOH హైడ్రోజన్ ఏర్పడతాయి.

$$Na^+ + e \longrightarrow \underset{\text{సోడియం పరమాణువు}}{Na}$$

$$2Na + 2H_2O \longrightarrow 2NaOH + H_2$$

అవగాహన ప్రశ్న–2: n- బ్యుటేన్ తయారుచేయుటకు మూడు పద్ధతులను వివరించుము.

14.8. ఆల్కేనుల భౌతిక ధర్మాలు

ఆల్కేన్‌లు అధ్రువ అణువులు. అధ్రువాలు కావడంవల్ల ఆల్కేన్‌లలోని అణువులమధ్య ఆకర్షణలు బలహీనమైన వాండర్ వాల్స్ బలాలకు మాత్రమే పరిమితమవుతాయి. ఈ బలహీన ఆకర్షణ బలాలను సులువుగా ఉష్ణ శక్తితో అధిగమించవచ్చు. అందువల్ల వాటి ద్రవీభవన, బాష్పీభవన స్థానాలు చాలా తక్కువగా ఉంటాయి. కాని ఆల్కేన్‌ల ద్రవీభవన, బాష్పీభవన స్థానాలు, సాంద్రతలు కర్బన పరమాణువుల సంఖ్య పెరగడంతో బాటు

పెరుగుతాయి. C_1-C_4 ఆల్కేన్‌లు రంగులేని వాయువులు. C_5-C_{17} ఆల్కేన్‌లు రంగులేని ద్రవాలు. అధిక కార్బన్ పరమాణువులు గల ఆల్కేన్‌లు ఘనపదార్థాలు. క్రింది పట్టికలో చూపబడినట్లుగా శాఖాయుత గొలుసు సదృశకాల ద్రవీభవన, బాష్పీభవన స్థానాలు అనురూపమైన సరళ గొలుసు సదృశ్యకాలకన్న తక్కువగా ఉంటాయి. అణువుల మధ్య ఆకర్షణ బలాల ప్రవలనానికి సరళ గొలుసుల ఆల్కేన్‌లు ఎక్కువ ఉపరితల వైశాల్యాన్ని అందివ్వడమే ఇందుకు కారణం కావచ్చు.

వరుస సంఖ్య	పేరు	సంకేతం	ద్రవీభవన స్థానం °C	బాష్పీభవన స్థానం °C
1.	మిథేన్	CH_4	-184	-164.4
2.	ఇథేన్	C_2H_6	-172	-88.3
3.	ప్రొపేన్	C_3H_8	-183	-42.0
4.	n- బ్యూటేన్	C_4H_{10}	-135	-0.55
5.	ఐసో-బ్యూటేన్	C_4H_{10}	-145	-10.20
6.	n- పెంటేన్	C_5H_{12}	-131.5	36.20
7.	ఐసో-పెంటేన్	C_5H_{12}	-159	-28
8.	నియో-పెంటేన్	C_5H_{12}	-20	9.5

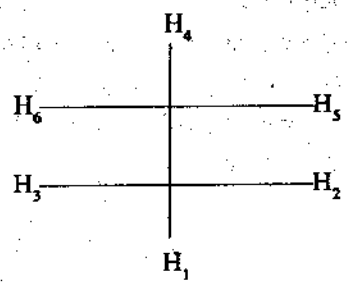
14.9. అనురూప సాదృశ్యం

ఆల్కేన్‌లలోని కార్బన్ పరమాణువులు sp^3 ఆర్బిటాల్‌ల అతిపాతంవల్ల ఏర్పడిన ఏక లేక సిగ్మా బంధాలతో బంధింపబడి ఉంటాయి. సిగ్మా బంధంలో కేంద్రకాంతర అక్షం వెంబడి, ఎలక్ట్రాన్ వితరణ సౌష్ఠవం కలిగి ఉంటుంది. అందువల్ల ఏకబంధం వెంబడి స్వేచ్ఛా భ్రమణం కొంత వరకు సాధ్యమవుతుంది. అణువులోని ఒంటరి బంధాల వెంబడి స్వేచ్ఛా భ్రమణం ఫలితంగా పరమాణువుల లేదా గ్రూపుల భిన్న ప్రాదేశిక అమరికలు సాధ్యమవుతాయి. కార్బన్-కార్బన్ ఏకబంధం వెంబడి భ్రమణాలవల్ల ఈ అమరికలు సులువుగా పరస్పర మార్పిడులు చెందడం సాధ్యమవుతుంది. ఒక అణువులోని ఏక బంధాల వెంబడి సాధ్యపడే యీ భ్రమణం ఫలితంగా ఏర్పడే పరమాణువుల లేక గ్రూపుల భిన్న ప్రాదేశిక అమరికలను సాదృశ్యాన్ని ప్రదర్శిస్తాయి.

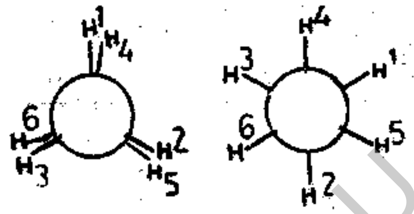
BRAOU

14.9.1. ఇథేన్ యొక్క అనురూపకాలు (Conformers of ethane)

ఇథేన్ అణువులోని రెండు కార్బన్ పరమాణువులు ఏకబంధంతో బంధింపబడి ఉంటాయి. ప్రతి కార్బన్ మూడు హైడ్రోజన్ పరమాణువులతో ఏకబంధాలతో బంధింపబడి ఉంటుంది. ఇథేన్‌లోని కార్బన్ పరమాణువులలో ఒకటి దానికి బంధించబడి ఉన్న మూడు హైడ్రోజన్‌లతో బాటు - అంటే CH_3-కార్బన్-కార్బన్ బంధం వెంబడి, రెండో కార్బన్‌ని కదపకుండా, భ్రమణం చెందితే అనేక అనురూపకాలు ఏర్పడతాయి. ఈ అనురూపకాలకు ఒకే బంధ దైర్ఘ్యాలు, బంధకోణాలు ఉంటాయి. ఇథేన్‌లో సాధ్యమయిన అనురూపకాలలో రెండు బాగా ప్రత్యేకంగా ఉంటాయి. వీటిని గ్రహణ లేదా ఎక్లిప్స్‌డ్ (eclipsed), స్టాగర్డ్ లేదా వ్యస్తవ్యస్త (Staggered) అనురూపకాలు అంటారు. ఈ అనురూపకాలతో ఇథేన్ యొక్క ఆరు హైడ్రోజన్‌ల ప్రాదేశిక, సాపేక్షస్థానం భిన్నంగా ఉంటుంది. ఇథేన్‌లోని రెండు కర్బన పరమాణువుల మీద ఉన్న హైడ్రోజన్ పరమాణువులను సౌలభ్యం కోసం H^1, H^2, H^3, H^4, H^5, H^6 అని సూచించవచ్చు.



ఒక అణువులోని గ్రూపుల యొక్క ప్రాదేశిక సంబంధాలను ఒక తలం మీద వాటి ప్రక్షేపణలను (Projections) బట్టి ఊహించడం కష్టం. అనురూపకాలను ప్రదర్శించడానికి **న్యూమన్, సాహోర్స్ ప్రక్షేపణ సంకేతాలు** బాగా ఉపయుక్తంగా ఉంటాయి. న్యూమన్ ప్రక్షేపణ సంకేతంలో ఏక బంధంతో బంధింపబడిన రెండు కార్బన్‌లకు, తిరిగి వాటికి బంధింపబడిన పరమాణువుల లేదా గ్రూపుల విన్యాసాలను ఒక వృత్తం వెంబడి చూపుతారు. వృత్తం ముందు కార్బన్‌ని సూచిస్తుంది. వెనక కార్బన్ కనిపించదు. ముందరి కార్బన్‌కి మూడు వర్గాలను కలిపే బంధాలు వృత్తంలోకి విస్తరిస్తాయి. కాగా వెనక కార్బన్‌కి మూడు వర్గాలను కలిపే బంధాలు వృత్తాన్ని కేవలం తాకుతాయి.

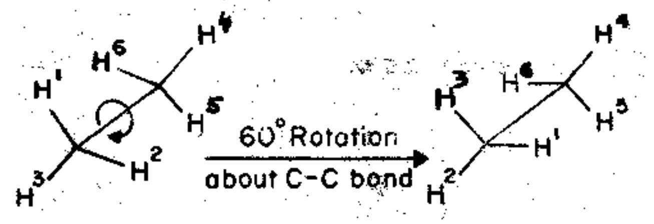


H^1, H^4 ను మరుగు పరుస్తుంది.
H^2, H^5 ను మరుగు పరుస్తుంది.
H^3, H^6 ను మరుగు పరుస్తుంది.
గ్రహణ అనురూపత

ఈ అమరికలో హైడ్రోజన్‌లు అన్తవ్యస్తంగా ఉంటాయి.
అన్తవ్యస్త అనురూపత

న్యూమన్ ప్రక్షేపణ సంకేతాలు

ఇథేన్ యొక్క గ్రహణ అనురూపతలో మూడు జతల మరుగుపడిన హైడ్రోజన్ పరమాణువులు (H^1, H^4, H^2, H^5, H^3, H^6) ఉంటాయి. హైడ్రోజన్‌లు ప్రాదేశికంగా ఎక్కువ దగ్గరలో ఉంటాయి. ముందరి కార్బన్ మీద, వెనక కార్బన్ మీద ఉన్న హైడ్రోజన్‌ల మధ్య ప్రాదేశక పరస్పర చర్య ఉంటుంది. ముందరి కార్బన్‌ను దాని మూడు హైడ్రోజన్‌లతో బాటు 60° భ్రమణం చెందిస్తే గ్రహణ అనురూపత నుంచి ఇథేన్ యొక్క అన్తవ్యస్త అనురూపత లభిస్తుంది. ముందరి వెనక కార్బన్‌లకు బంధింపబడి ఉన్న హైడ్రోజన్‌ల సాపేక్ష స్థానంలో మార్పు గమనించండి. అన్తవ్యస్త అనురూపతలో ముందరి కార్బన్ మీద హైడ్రోజన్ పరమాణువు ఏదీ కూడా వెనక కార్బన్ యొక్క హైడ్రోజన్‌ల వల్ల మరుగుపడదు. ఈ అనురూపతలో హైడ్రోజన్‌లు ప్రాదేశికంగా తక్కువ సన్నిహితంగా ఉంటాయి. సాహోర్స్ ప్రక్షేపణ సంకేతంలో ఒకటరి బంధంతో కలపబడిన కార్బన్‌లు ప్రక్క నుంచి కనిపిస్తాయి.



గ్రహణ అమరూపత　　　　　　　　　　అస్తవ్యస్త అమరూపత

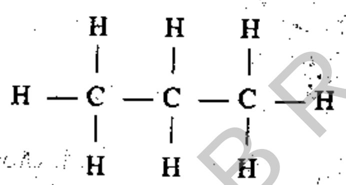
సాహార్స్ ప్రక్షేపణ సంకేతాలు

ఏకబంధం వెంబడి భ్రమణం పూర్తిగా స్వేచ్ఛగా ఉండదు. అందువల్లనే ఇథేన్ అణువు యొక్క స్థితిశక్తి (Potential energy) గ్రహణ అస్తవ్యస్త అనురూపతలకు వేరువేరుగా ఉంటుంది. గ్రహణ అనురూపకానికి, అస్తవ్యస్త అనురూపకం కన్న 3 కి.కేలరీ/మోల్ ఎక్కువ స్థితిశక్తి ఉంటుంది. ఏ క్షణం వద్దనైనా ఇథేన్ అణువులలో అత్యధిక సంఖ్యాకమైనవి అస్తవ్యస్త అనురూపతలో ఉంటాయి. ఇందుకు కారణం దాని కనిష్ఠ శక్తి, గరిష్ఠ స్థిరత్వం.

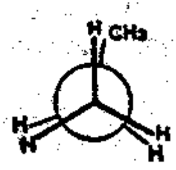
ఇథేన్‌లో భ్రమణం కలిగించడానికి చాలా తక్కువ శక్తి అవసరమవుతుంది. గది ఉష్ణోగ్రత వద్ద రెండు అణువుల అభిఘాతం వల్ల వచ్చే శక్తి సరిపోతుంది.

పరస్పర మార్పిడిలో ఉండే సౌలభ్యం వల్ల అనురూపకాలను గతిక సదృశకాలు * అని కూడా అంటారు. అభివృద్ధి చెందిన సాంకేతిక విధానాలను ఉపయోగించి రసాయన శాస్త్రవేత్తలు వాటి ఉనికిని గురించి నిదర్శనాలు తెలుసుకోగలరు. కాని ఒకే అనురూపకం ఉన్న సమ్మేళనాన్ని వేరు చేయలేక పోతున్నారు.

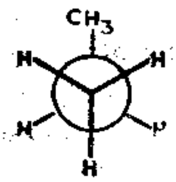
14.9.2. ప్రోపేన్ యొక్క అనురూపకాలు



ఇథేన్‌లోని హైడ్రోజన్‌ను మిథైల్ గ్రూపులో ప్రతిక్షేపించడం వల్ల ప్రోపేన్ ఏర్పడుతుంది. ఈ అణువులో ఉన్న రెండు C—C బంధాల వెంబడి భ్రమణం జరగవచ్చు. ఈ C—C బంధాలలో వేటి వెంబడి భ్రమణం జరిగినా అవే ఫలితాలు వస్తాయి. బంధం వెంబడి భ్రమణం వల్ల ప్రోపేన్‌లో సాధ్యమయిన రెండు ప్రత్యేక ప్రాదేశిక, గ్రూపుల అమరికలను గ్రహణ, అస్తవ్యస్త అనురూపకాలు అంటారు.



గ్రహణ అనురూపత

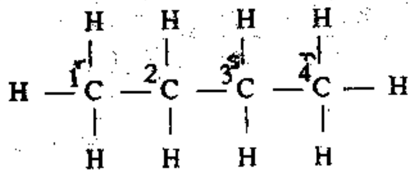


అస్తవ్యస్త అనురూపత

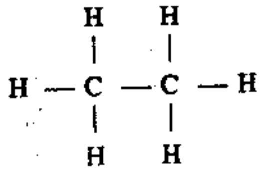
* వాటి జ్యామితిలో వ్యత్యాసం ఉండడంవల్ల వాటిని గతిక ప్రాదేశిక సదృశకాలు అనడం సమంజసంగా ఉండవచ్చు.

BRAOU

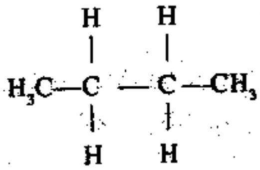
14.9.3. n- బ్యూటేన్ యొక్క అనురూపకాలు



బ్యూటేన్‌లో మూడు C—C బంధాలున్నాయి. C_1—C_2 లేక C_3—C_4 బంధ భ్రమణం వల్ల లభించే అనురూపతలు ప్రొపేన్‌లో వలెనే ఉంటాయి. అయితే మిథైల్ గ్రూపు ఇథైల్ గ్రూపుతో ప్రతిక్షేపించ బడుతుంది. C_2—C_3 బంధం వెంబడి భ్రమణం వల్ల లభించే వివిధ అనురూపతలు మాత్రమే మనకు ఆసక్తిదాయకంగా ఉంటాయి. C_2—C_3 బంధాన్ని మనం పరిగణనలోకి తీసుకుంటే మనకి ఇథేన్ వంటి అణువు కనిపిస్తుంది. కాని బ్యూటేన్ యొక్క ప్రతి కార్బన్ పరమాణువు మీద ఒక హైడ్రోజన్ స్థానంలో రెండు మిథైల్ వర్గాలుంటాయి.



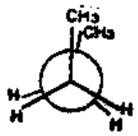
ఇథేన్



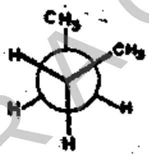
n- బ్యూటేన్

BRAOU

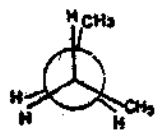
బ్యూటేన్‌లో C_2—C_3 బంధం వెంబడి భ్రమణం వల్ల ఉత్పన్నమయ్యే సంభావ్య అనురూపతలలో ఆరింటిని గమనించవలసి ఉంది.



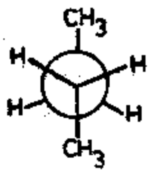
I పూర్తి గ్రహణ అనురూపత (సిస్-రూపం)



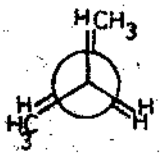
II గాష్ అనురూపత (60° భ్రమణం తరవాత)



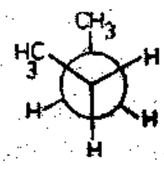
III గ్రహణ అనురూపత (H, CH_3) (120° భ్రమణం తరువాత)



IV ఆంటై అనురూపత (180° భ్రమణం తరువాత)



V గ్రహణ అనురూపత (240° భ్రమణం తరవాత)



VI గాష్ అనురూపత (300° భ్రమణం తరువాత)

n- బ్యూటేన్ యొక్క అనురూపకాలు

గాష్ అంటె అనురూపతం (అస్తవ్యస్త అనురూపతలు)కు టార్షనల్ లేదా గ్రూపు ప్రయాస ఉండదు. అంటె అనురూపత (IV)కు వాండర్‌వాల్ ప్రయాస కూడా లేకపోవడం (మిథైల్ గ్రూపులు గరిష్ఠ దూరంలో ఉండడంవల్ల) తో అదనపు ప్రయోజనం. I, III అనురూపతలకు టార్షనల్ ప్రయాస ఉండటం ఒక ఇబ్బంది. I అనురూపతకు వాండర్‌వాల్ ప్రయాస కూడా ఉంటుంది. ఎందుకంటే రెండు పెద్ద గ్రూపులు (మిథైల్ గ్రూపులు) ఒకదానికొకటి చాలా సన్నిహితంగా ఉంటాయి. VI, V అనురూపతలు వరుసగా I, III అనురూపతలకు సర్వసమమైనవి.

కాబట్టి బ్యూటేన్‌లో అనురూపతల స్థిరత్వం కింది అవరోహణ క్రమంలో ఉంటుంది.

IV > II > III > I

14.10. ఆల్కేన్‌ల రసాయన ధర్మాలు

సంతృప్త అణువులు కావడం వల్ల ఆల్కేన్‌లు మామూలు చర్యా పరిస్థితులవద్ద సాధారణ కారకాల పట్ల చాలా జడంగా ఉంటాయి. ఆల్కేన్‌లు అధ్రువ సమయోజనీయ అణువులు. వీటికి అధిక లేదా అల్ప ఎలక్ట్రాన్ సాంద్రత కేంద్రమేదీలేదు. కాబట్టి అవి ఎలక్ట్రోఫిలిక్, న్యూక్లియోఫిలిక్ కారకాల పట్ల జడంగా ఉంటాయి. అయితే తీవ్ర పరిస్థితులలో అవి ప్రతిక్షేపణ చర్యలు జరిపేటట్లు చేయవచ్చు. ఈ చర్యలలో ఒకటిగాని ఇంకా ఎక్కువగాని హైడ్రోజన్ పరమాణువులు ఇతర గ్రూపులతో ప్రతిక్షేపించబడతాయి. ఆల్కేన్‌ల ముఖ్య రసాయన చర్యలు హాలోజనేషన్, నైట్రేషన్, సల్ఫోనేషన్, ఆక్సిడేషన్. ఈ ప్రతిక్షేపణ చర్యలన్నీ స్వేచ్ఛా ప్రాతిపదిక విధానం ద్వారా జరుగుతాయి.

14.10.1. హాలోజనీకరణం

సూర్యకాంతి లేక అతినీలలోహిత కాంతి సమక్షంలో గాని, అధిక ఉష్ణోగ్రతల వద్దగాని ఆల్కేన్‌లు క్లోరిన్, బ్రోమిన్‌లతో చర్య జరపడం వల్ల హాలోజన్ ఉత్పన్నాలు ఏర్పడతాయి. చర్యలో ఉపయోగించిన హాలోజన్ పరిమాణాన్ని బట్టి ఒకటి, రెండు లేదా ఇంకా ఎక్కువ పరమాణువులు అనుక్రమంగా (Successive) ప్రతిక్షేపణం చెందవచ్చు. ఈ విధంగా సూర్యకాంతి సమక్షంలో మిథేన్, క్లోరిన్‌తో చర్య జరపడం వల్ల మిథైల్ క్లోరైడ్, మిథిలీన్ క్లోరైడ్, క్లోరోఫామ్, కార్బన్ టెట్రా క్లోరైడ్‌ల మిశ్రమం ఏర్పడుతుంది.

$$\underset{\text{మిథేన్}}{CH_4} + Cl_2 \xrightarrow{h\nu} \underset{\text{మిథైల్ క్లోరైడ్}}{CH_3Cl} + HCl$$

$$CH_3Cl + Cl_2 \xrightarrow{''} \underset{\text{మిథిలీన్ డైక్లోరైడ్}}{CH_2Cl_2} + HCl$$

$$CH_2Cl_2 + Cl_2 \xrightarrow{''} \underset{\text{క్లోరోఫామ్}}{CHCl_3} + HCl$$

$$CHCl_3 + Cl_2 \xrightarrow{''} \underset{\text{కార్బన్ టెట్రా క్లోరైడ్}}{CCl_4} + HCl$$

బ్రోమిన్ ఇదే విధంగా చర్య జరుపుతుంది. కాని ఇంత తీవ్రంగా కాదు. ఫ్లోరినేషన్‌లు అధికంగా ఉష్ణ మోచకాలు కావడంవల్ల వాటిని ప్రయత్నించరు. అయోడినేషన్‌లు మరీ నెమ్మదిగా జరగడం వల్లనూ, ద్విగత చర్యలు కావడం వల్లనూ వాటి వల్ల ఎక్కువ ఉపయోగం ఉండదు. అందువల్ల ఆల్కేన్‌లలో హాలోజన్‌ల క్రియాశీలత ఈ క్రమంలో ఉంటుంది. $F_2 > Cl_2 > Br_2 > I_2$. టెర్షరీ కార్బన్‌కి బంధింపబడిన హైడ్రోజన్ పరమాణువు, సెకండరీ లేదా ప్రైమరీ కార్బన్ పరమాణువుకు బంధింపబడిన హైడ్రోజన్ పరమాణువు కన్న ఎక్కువ సులువుగా ప్రతిక్షేపింపబడుతుంది. హైడ్రోజన్‌ల క్రియాశీలత క్రమం టెర్షరీ హైడ్రోజన్ > సెకండరీ హైడ్రోజన్ > ప్రైమరీ హైడ్రోజన్.

చర్యా విధానం :

ఆల్కేన్‌ల హాలోజనీకరణం స్వేచ్ఛా ప్రాతిపదిక ప్రతిక్షేపణ చర్య. ఇది ఒక శృంఖల చర్య; కింది అంచెలలో జరుగుతుంది.

1. $Cl—Cl \longrightarrow 2\dot{C}l$ శృంఖల ప్రారంభం

2. $\dot{C}l + H_3C—H \longrightarrow \dot{C}H_3 + HCl$
3. $\dot{C}H_3 + Cl—Cl \longrightarrow CH_3Cl + \dot{C}l$

} శృంఖల విస్తరణ

ఒకటో అంచెను శృంఖల ప్రారంభమయ్యే అంచె అంటారు. Cl—Cl బంధం సమవిచ్ఛిత్తి చెందడం వల్ల రెండు క్లోరిన్ పరమాణువులు (ఫ్రీ రాడికల్) ఏర్పడతాయి. మొదట్లో సమయోజనీయ బంధాన్ని ఏర్పరచిన జంట ఎలక్ట్రాన్‌లలో ఒకటి ప్రతి పరమాణువులోను ఉండిపోతుంది. అటువంటి బేసి ఎలక్ట్రాన్ లేక ఒంటరి ఎలక్ట్రాన్ ఉన్న పరమాణువులు లేదా గ్రూపులు అధిక చర్యాశీలత కలిగి వుంటాయి. వీటిని స్వేచ్ఛా ప్రాతిపదికలు అంటారు.

BRAOU

రెండు మూడు (2, 3) అంచెలను 'శృంఖల విస్తరణ' అంచెలు అంటారు. సాధారణంగా స్వేచ్ఛా ప్రాతిపదికలు ఇతర అణువుల నుంచి ఒక హైడ్రోజన్ పరమాణువును గ్రహించడానికి సుముఖంగా ఉంటాయి. రెండో అంచెలో క్లోరిన్ స్వేచ్ఛా ప్రాతిపదిక మీథేన్ అణువుతో చర్య జరిపి ఒక హైడ్రోజన్ పరమాణువును పొందుతుంది. ఫలితంగా హైడ్రోజన్ క్లోరైడ్, మిథైల్ స్వేచ్ఛా ప్రాతిపదికలు ఏర్పడతాయి. ఈ అంచెలో C—H బంధం సమవిచ్ఛిత్తి చెందుతుంది. ఫలితంగా ఏర్పడిన మిథైల్ స్వేచ్ఛా ప్రాతిపదిక మూడో అంచెలో ఒక క్లోరిన్ అణువు మీద చర్య జరిపి Cl—Cl బంధానికి సమవిచ్ఛిత్తి కలుగచేస్తుంది. ఈ అంచెలో మిథైల్ క్లోరైడ్ ఏర్పడుతుంది. క్లోరిన్ స్వేచ్ఛా ప్రాతిపదిక విడుదలవుతుంది. రెండు, మూడు అంచెలు పునరావృతం కావడం వల్ల శృంఖల చర్య జరుగుతుంది. అందువల్ల వాటిని శృంఖల విస్తరణ అంచెలు అంటారు. చివరగా కింది అంచెలో ఏదైనా ఒకటి శృంఖల చర్యను అంతమొందించవచ్చు. వీటిలో స్వేచ్ఛా ప్రాతిపదికల గాఢత తగ్గుతుంది.

$\dot{C}l + \dot{C}l \longrightarrow Cl_2$

$\dot{C}H_3 + \dot{C}H_3 \longrightarrow H_3C—CH_3$

$H_3\dot{C} + \dot{C}l \longrightarrow CH_3—Cl.$

14.10.2. నైట్రేషన్

ఒక అణువులోని హైడ్రోజన్ పరమాణువు ఒక నైట్రో (NO_2) వర్గంలో ప్రతిక్షేపించటాన్ని నైట్రేషన్ అంటారు. ఆల్కేన్‌ల నైట్రేషన్ కష్టం; అధిక ఉష్ణోగ్రతల వద్దనే సాధ్యమవుతుంది. మోనో నైట్రో ఆల్కేన్‌లు మాత్రమే ఉత్పత్తి అవుతాయి.

నైట్రో గ్రూపు నిర్మాణం $-\overset{\overset{\large O}{\uparrow}}{N}=O$

$$R{-}H + HONO_2 \xrightarrow{400^0} R{-}NO_2 + H_2O$$

$$\underset{\text{మిథేన్}}{CH_4} + HO{-}NO_2 \xrightarrow{400^0} \underset{\text{నైట్రో మిథేన్}}{CH_3{-}NO_2} + H_2O$$

మిథేన్, నైట్రిక్ ఆమ్లాల మిశ్రమం 400^0 వద్ద నైట్రో మిథేన్‌ను ఇస్తుంది. ఈ చర్యను బాష్ప-ప్రావస్థ నైట్రేషన్ (Vapour Phase Nitration) అని కూడా అంటారు.

నైట్రేషన్‌లో హైడ్రోజన్ పరమాణువు ప్రతిక్షేపితమయ్యే క్రమం: టెర్షరీ > సెకండరీ > ప్రైమరీ. ఉన్నత ఆల్కేన్‌లలో నైట్రేషన్ సమయంలో C—C బంధాలు కూడా విచ్ఛిన్నం చెందుతాయి. అందువల్ల వేరు వేరు ఉత్పన్నాల మిశ్రమం ఏర్పడుతుంది. ప్రొపేన్ నైట్రేషన్ వల్ల నాలుగు నైట్రో సంయోగ పదార్థాలు ఏర్పడతాయి.

$$CH_3{-}CH_2{-}CH_3 + HNO_3 \longrightarrow H_3C{-}CH_2{-}CH_2NO_2 +$$
$$CH_3{-}CHNO_2{-}CH_3 + H_3C{-}CH_2{-}NO_2 + CH_3{-}NO_2$$

14.10.3. సల్ఫోనేషన్

ఒక సేంద్రీయ సంయోగ పదార్థంలో హైడ్రోజన్ స్థానంలో సల్ఫోనిక్ ఆమ్ల వర్గం ($-SO_3H$) ప్రతిక్షేపణం కావడాన్ని సల్ఫోనేషన్ అంటారు. ఆల్కేన్‌ల సల్ఫోనేషన్ ఫలితంగా ఆల్కేన్ సల్ఫోనిక్ ఆమ్లాలు ఏర్పడతాయి.

$$\underset{\text{ఆల్కేన్}}{R{-}H} \xrightarrow{\text{ప్యూమింగ్ } H_2SO_4} \underset{\text{ఆల్కేన్ సల్ఫోనిక్ ఆమ్లం}}{R{-}SO_3H}$$

ప్యూమింగ్ సల్ఫ్యూరిక్ ఆమ్లం సమక్షంలో సల్ఫోనేషన్ జరపవచ్చు. ప్యూమింగ్ సల్ఫ్యూరిక్ ఆమ్లం స్థానంలో సల్ఫ్యూరైల్ క్లోరైడ్ కూడా వాడవచ్చు.

$$R{-}H + SO_2Cl_2 \longrightarrow R{-}SO_2Cl + HCl$$
$$R{-}SO_2Cl + H_2O \longrightarrow \underset{\text{ఆల్కేన్ సల్ఫోనిక్ ఆమ్లం}}{R{-}SO_3H} + HCl$$

ఉన్నత ఆల్కేన్ సల్ఫోనిక్ ఆమ్లాలు డిటర్జెంట్‌లుగా విలువైనవి.

BRAOU

14.10.4. ఆక్సీకరణం

14.10.4.1. అసంపూర్ణ దహనం

ఆల్కేన్‌లను తగినంత గాలిగాని, ఆక్సిజన్‌గాని లేకుండా దహనం చేసినప్పుడు మసి లేదా కార్బన్ మసి ఏర్పడుతుంది. దీనిని ఇండియన్ ఇంక్, ముద్రణ సిరా, నలుపు వార్నిష్ మొదలయినవి తయారుచేయడంలో ఉపయోగిస్తారు.

14.10.4.2. పూర్తి దహనం

ఎక్కువ గాలిలో గాని, ఆక్సిజన్‌లోగాని ఆల్కేన్‌లను దహనం చేసినప్పుడు, అవి పూర్తిగా ఆక్సీకరణం చెందడం వల్ల కార్బన్ డై ఆక్సైడ్, నీరు ఏర్పడతాయి.

$$CH_4 + 2O_2 \longrightarrow CO_2 + 2H_2O + \text{ఉష్ణం}$$

దహన చర్యలో ఎక్కువ మొత్తంలో ఉష్ణం విడుదల అవుతుంది. అందువల్లనే ఈ చర్యకు అత్యధిక ప్రాముఖ్యం ఉంది. పెట్రోలియం నుంచి లభించే ఆల్కేన్‌లలో అత్యధిక సంఖ్యాకమైన వాటిని ఇంధనాలుగా వాడతారు.

14.10.4.3. ఉత్ప్రేరక ఆక్సీకరణం

ఉత్ప్రేరక ఆక్సీకరణం సమయంలో తక్కువ శ్రేణి ఆల్కేన్‌లు, ఆల్కహాల్‌లు, ఆల్డిహైడ్‌లుగా ఆక్సీకరణం చెందగా ఉన్నత శ్రేణి ఆల్కేన్‌లు దీర్ఘ శృంఖల ఫాటీ ఆమ్లాలను ఏర్పరుస్తాయి. ఉత్ప్రేరక ఆక్సీకరణను అధిక పీడనం వద్ద, లోహ ఉత్ప్రేరకాల సమక్షంలో జరుపుతారు.

$$C_4H_{10} \xrightarrow{O_2} CH_3OH + HCHO + CH_3CHO$$
$$+ CH_3CH_2COOH \text{ మొదలైనవి.}$$

ఆల్కేన్‌లు సాధారణంగా పొటాషియం పర్మాంగనేట్‌తో చర్య జరపవు.

BRAOU

14.11. ఆల్కేన్‌ల పారిశ్రామిక మూలం

ఆల్కేన్‌ల ప్రధాన సహజమూలం పెట్రోలియం, దానితో బాటుండే సహజ వాయువు. జంతు, వృక్ష అవశేషాలు, భూమిలో పాతుకునిపోయి, మిలియన్‌ల సంవత్సరాల పాటు అధిక ఉష్ణోగ్రతకు, పీడనానికి గురి అయి కార్బన్‌తో కూడిన అవశేషంగా మార్పు చెందుతాయి. ఈ అవశేషంలో అత్యధిక భాగం కర్బన వాయువులు (సహజవాయువు), ద్రవం (పెట్రోలియం), ఘనపదార్థం (బొగ్గు, వజ్రం మొ.) గా మార్పు చెందుతుంది. ద్రవ పెట్రోలియంను భూమి అంతర్భాగం నుంచి సహజవాయువుతో పాటు బయటకి తీస్తారు.

సహజ వాయువు ప్రధానంగా తక్కువ కార్బన్ పరమాణువులు గల ఆల్కేన్‌ల మిశ్రమం (CH_4, C_2H_6, C_3H_8 , C_4H_{10}). ప్రొపేన్-బ్యుటేన్ భాగాన్ని ఎక్కువ బాష్పశీల సంయోగ పదార్థాలయిన మీథేన్, ఇథేన్‌ల నుంచి ద్రవీకరణ వల్ల వేరుచేసి, సంపీడనానికి గురిచేసి సిలిండర్‌లలో నింపి LPG ద్రవ ప్రొపేన్ సిలిండర్‌లుగా ఇంధనంగా ఉపయోగించడంకోసం ఇస్తారు. భూమిలోని గనుల నుంచి తీసిన పెట్రోలియంను కింద చూపినట్లుగా వివిధభాగాలు స్వేదనం ద్వారా వేరుచేస్తారు.

వరుస సంఖ్య	భాగం	స్వేదన ఉష్ణోగ్రత	ఈ భాగంలోని హైడ్రోకార్బన్ లలో ఉన్న కార్బన్ పరమాణువుల సంఖ్య
1.	సహజ వాయువు	20° కన్నా తక్కువ	C_1—C_4
2.	పెట్రోలియం ఈథర్	20° - 60°	C_5—C_6
3.	లిగ్రాయిన్	60° - 100°	C_6—C_7
4.	సహజ గాసోలిన్	40° - 205°	C_5—C_{10}, సైక్లో ఆల్కేన్ లు
5.	కిరోసిన్	175° - 325°	C_{12}—C_{18}, ఆరోమాటిక్ హైడ్రోకార్బన్ లు
6.	గాస్ నూనె	275° కన్నా పైన	C_{12}, ఇంకా ఎక్కువ
7.	కందెన నూనె	అబాష్పశీల ద్రవం	స్వేదనం పొందనిది
8.	ఆస్ఫాల్ట్ లేదా పెట్రోలియం కోక్	అబాష్పశీల ఘనపదార్థం	

వాయురూప భాగాన్ని ముఖ్యంగా ఇంధనంగా వాడతారు. గాసోలిన్ ను ఇంటర్నల్ కంబషన్ ఇంజన్ లలో ఇంధనంగా వాడతారు. కిరోసిన్ ను ట్రాక్టర్ లలోను, ఇంజన్ లలోను ఇంధనంగా వాడతారు. గాస్ నూనెను డీసెల్ ఇంజన్ లలో వాడతారు. కందెననూనెలను ద్రుత శీతలీకరణం ద్వారా (Chilling) మైనంగా మార్చి, పరిశుద్ధం చేసి, పారఫిన్ వాక్స్ గా అమ్ముతారు. ఆస్ఫాల్ట్ ను పై కప్పుగాను, రోడ్లు వేయడంలో ఉపయోగిస్తారు. కోక్ ను ఇంధనంగా వాడతారు.

ఉన్నత ఆల్కేన్ లతో కూడిన పెట్రోలియం భాగాలను, భంజన (Cracking) ప్రక్రియకు గురిచేస్తారు. పెట్రోలియం భంజనం అంటే ఎక్కువ కార్బన్ పరమాణువులు గల ఆల్కేన్ లను గాలిలేకుండా పైరోలిసిస్ (అధిక ఉష్ణోగ్రతకు గురిచేయడం) ఫలితంగా తక్కువ సంఖ్యలో కార్బన్ పరమాణువులు గల ఆల్కేన్ లు, హైడ్రోజన్ మొదలైనవి ఏర్పడతాయి. ఆ విధంగా గాసోలిన్ అంశం పెరుగుతుంది. ఉపయోగంలో ఉన్న వివిధ భంజన విధానాలు కింద పేర్కొనబడ్డాయి.

14.11.1. ఉష్ణభంజనం

ఆల్కేన్ లను ముందుగా వేడిచేసి గదిలోకి పంపుతారు. అక్కడ అవి చిన్న చిన్న ప్రమాణాలుగా విచ్ఛిన్నమవుతాయి.

14.11.2. ఆవిరి ప్రభంజనం

ఆల్కేన్ లను ఆవిరిలో విలీనంచేసి, సెకనులో కొంత భాగం పాటు 700°-900° కు వేడిచేసి, శీతలీకరణం చేస్తారు. ఆల్కేన్ లు ఇథిలీన్, ప్రొపైలీన్, బ్యుటాడయీన్, ఐసోప్రీన్, సైక్లో పెంటాడయీన్ ఇంకా ఇతర ఉపయోగకరమైన రసాయనాలుగా విచ్ఛిన్నం చెందుతాయి.

14.11.3. హైడ్రోభంజనం

ఆల్కేన్ లను హైడ్రోజన్ తో మిశ్రమం చేసి, అధిక పీడనానికి గురిచేసి సుమారు 250°-400° వరకు వేడిచేస్తారు.

14.11.4. ఉత్ప్రేరక భంజనం

అధిక బాష్పీభవన ఆల్కేన్ భాగాలను అధిక పీడనం వద్ద సుమారు 450°-550° వరకు సూక్ష్మ విభజిత అల్యూమినా, సిలికా ఉత్ప్రేరకం సమక్షంలో వేడిచేస్తారు. ఈ క్రియలో ఆల్కేన్‌ల డీహైడ్రోజనేషన్, సైక్లైజేషన్ జరుగుతాయి. ఫలితంగా అనేక రకాల ఆరోమాటిక్ సంయోగ పదార్థాలు లభిస్తాయి.

14.12. సారాంశం

ఈ భాగంలో సంతృప్త హైడ్రో కార్బన్‌లయిన ఆల్కేనుల గురించి విపులంగా చర్చించబడినది. అందులోని ముఖ్య అంశాలు :

- సాధారణ ఫార్ములా C_nH_{2n+2}, శృంఖల మరియు అనురూప సాదృశ్యాలను ప్రదర్శిస్తాయి.
- కార్బన్‌ల ప్రైమరీ, సెకండరీ, టెర్షరీ మరియు నియో కార్బన్‌లుగా C—C బంధ సంఖ్యపై ఆధారపడి విభజించుట: వేర్వేరు ఆల్కైల్ ప్రమేయాలు.
- ఆల్కేనుల తయారీ: ముఖ్యంగా ఆల్కీనుల, ఆల్కైనుల హైడ్రోజనీకరణం – ఆల్కైల్ హాలైడ్‌ల క్షయకరణం – కార్బాక్సిలిక్ ఆమ్లాల నుండి విద్యుద్విశ్లేషణ లేదా డీ కార్బాక్సిలీకరణ పద్ధతుల ద్వారా పొందుట.
- ఆల్కేనుల భౌతిక ధర్మాలు : అధ్రువ అణువులు – తక్కువ ద్రవీభవన-బాష్పీభవన స్థానాలు – ధ్రువ ద్రావణులలో కరగక – అధ్రువ ద్రావణులలో కరుగుట.
- ఆల్కేనుల రసాయన ధర్మాలలో ముఖ్యమైనది హాలోజన్‌లతో ఫ్రీరాడికల్ ప్రతిక్షేపణ చర్యలు – శృంఖల చర్యా విధానము – చర్యాశీలత క్రమము $F_2 >> Cl_2 > Br_2 > I_2$

14.13. మాదిరి పరీక్షా ప్రశ్నలు

I. ఈ క్రింది ప్రశ్నలలో ప్రతి దానికి 10 పంక్తులలో సమాధానం రాయండి.

1. a) n- ప్రొపైల్ బ్రోమైడ్ b) 2-బ్రోమో హెక్సేన్ c) సోడియం హెప్టోనేట్ d) పొటాషియం బ్యూటిరేట్‌ల నుంచి n-హెక్సేన్‌ను ఎలా తయారు చేస్తారు? n- హెక్సేన్‌కు క్లోరిన్ లేదా నైట్రిక్ ఆమ్లంకు మధ్య జరిగే చర్యలను వివరించండి.
2. 'పెట్రోలియం' అంటే ఏమిటి ? పెట్రోలియంను ఆంశిక స్వేదనానికి గురిచేస్తే లభించే ఉత్పన్నాలు ఏమిటి?
3. ఆల్కేన్, హేలోజన్‌ల మధ్య జరిగే రసాయన చర్యలను, శృంఖల చర్య అంటారు? దీని అర్థాన్ని విశదీకరించండి.

II. ఈ క్రింది ప్రశ్నలలో ప్రతి దానికి 30 పంక్తులలో సమాధానం రాయండి.

1. ఆల్కేన్‌లను తయారుచేయడానికి ఉపయోగించే సాధారణ పద్ధతులను పేర్కొనండి.
2. కర్బన రసాయన పదార్థాలకు పెట్రోలియం మూలం – వ్యాఖ్యను సమర్థించండి.
3. ఆల్కేన్‌ల చర్యాశీలతను గూర్చి వ్యాఖ్యానించండి.

BRAOU

14.14. అవగాహన ప్రశ్నలకు మాదిరి సమాధానాలు

1. ఆల్కేనులలోని కార్బన్ పరమాణువులను వాటికి బంధింపబడి ఉన్న కార్బన్ పరమాణువుల సంఖ్యను బట్టి నాలుగు రకాలుగా విభజించిరి. ఒకే C—C బంధమున్న ప్రాథమిక కార్బన్, రెండు C—C బంధాలున్న ద్వితీయ కార్బన్, మూడు ఇతర కార్బన్ పరమాణువులతో బంధింపబడిన తృతీయ అదియు నాలుగు C—C బంధాలతో ఉన్న కార్బన్‌ను నియో కార్బన్ పరమాణువుగా సూచించెదరు.

2. n- బ్యుటేన్‌ను తయారుచేయుట కుపయోగపడు మూడు పద్ధతులు :
   1) 1 లేదా 2-బ్యుటీన్‌లను, 1 లేదా 2-బ్యుటైన్‌ల హైడ్రోజనీకరణము-
   2) n-బ్యుటైల్ క్లోరైడ్ క్షయకరణము-
   3) ఇథైల్ బ్రోమైడ్ నుంచి వుర్ట్జ్ చర్య.
      1. ఆల్కీనులు, ఆల్కైనులు ఒక మోల్, రెండు మోల్‌ల హైడ్రోజన్‌తో చర్యనొంది ఆల్కేనుల నిచ్చును. ఇట్లే

$$CH_3CH_2CH=CH_2 + H_2 \xrightarrow{Ni} CH_3CH_2CH_2CH_3$$

$$CH_3CH=CHCH_3 + H_2 \xrightarrow{Ni} CH_3CH_2CH_2CH_3$$

$$CH_3CH_2C\equiv CH + 2H_2 \xrightarrow{Ni} CH_3CH_2CH_2CH_3$$

$$CH_3—C\equiv C—CH_3 + 2H_2 \xrightarrow{Ni} CH_3CH_2CH_2CH_3$$

2. ఆల్కైల్ హాలైడ్‌ల క్షయకరణం:

$$CH_3CH_2CH_2CH_2Cl + H_2 \xrightarrow{Pt} CH_3CH_2CH_2CH_3 + HCl$$

3. వుర్ట్జ్ చర్య :

$$CH_3CH_2Br + 2Na + BrCH_2CH_3 \longrightarrow CH_3CH_2CH_2CH_3 + 2NaBr$$

రచన : శ్రీమతి పి. శేషారత్నం
అనువాదం : డా. ఆర్.ఎల్.ఎన్. శాస్త్రి

B R A O U

భాగం–15 : ఆల్కీన్‌లు, ఆల్కాడయీన్‌లు

విషయ క్రమం

15.1 ఉద్దేశాలు - లక్ష్యాలు
15.2 పరిచయం
15.3 నామకరణ విధానం
15.4 అణు సాదృశ్యం
15.4.1 స్థాన అణు సాదృశ్యం
15.4.2 సిస్-ట్రాన్స్ అణుసాదృశ్యం
15.5 ఆల్కీనుల తయారీకి సాధారణ పద్ధతులు
15.5.1 ఆల్కైల్ హాలైడ్‌ల డి హైడ్రోహాలోజనీకరణం
15.5.1.1 డి హైడ్రోహాలోజనీకరణ చర్యా విధానము
15.5.1.2 సేట్‌జెఫ్ నియమం
15.5.2 ఆల్కహాల్‌ల నిర్జలీకరణం
15.5.3 విసినల్ డై హాలోఆల్కేనుల డి హాలోజనీకరణం
15.5.4 ఆల్కైనుల నియంత్రిత క్షయకరణం
15.6 భౌతిక ధర్మాలు
15.7 రసాయన ధర్మాలు
15.7.1 హైడ్రోజన్‌తో చర్య
15.7.2 హాలోజన్‌ల సంకలనం
15.7.2.1 హాలోజన్‌ల సంకలన చర్యా విధానం
15.7.3 హైడ్రోజన్ హాలైడ్‌ల సంకలనం
15.7.3.1 సాధారణ సంకలనం : మార్కోనికాఫ్ నియమం
15.7.3.2 ప్రతిమార్కోనికాఫ్ : పెరాక్సైడ్ ప్రభావం
15.7.4 ఉత్ప్రేరక హైడ్రోజనేషన్
15.7.5 హైడ్రో బోరేషన్
15.7.6 ఆక్సీకరణం
15.7.6.1 హైడ్రాక్సిలేషన్
15.7.6.2 ఓజోనాలిసిస్
15.7.7 పాలిమరైజేషన్
15.8 ఆల్కాడయీన్‌లు
15.8.1 నామకరణ విధానం
15.8.2 సాధారణ తయారీ విధానాలు
15.8.2.1 డై హైడ్రిక్ ఆల్కహాల్‌ల నిర్జలీకరణం
15.8.2.2 ఆల్కీనుల డి హైడ్రోజనేషన్
15.8.3 భౌతిక ధర్మాలు
15.8.4 రసాయన ధర్మాలు
15.8.4.1 1, 4 - సంకలన చర్యలు
15.8.4.2 థీల్ పాక్షిక సంయోజకత సిద్ధాంతం
15.8.4.3 డీల్స్ - ఆల్డర్ చర్య
15.8.4.4 పాలిమరైజేషన్
15.9 సారాంశం
15.10 మాదిరి పరీక్షా ప్రశ్నలు
15.11 అవగాహన ప్రశ్నలకు మాదిరి సమాధానాలు

BRAOU

15.1 ఉద్దేశ్యాలు – లక్ష్యాలు

ఈ భాగంలో కార్బన్-కార్బన్ ద్విబంధ సమ్మేళనాల తయారీ ధర్మాలు చర్చించబడినవి. ఆల్కీనులు, ఆల్కాడయీన్‌ల సాధారణ ధర్మాలను, సంయుగ్మ డయీన్‌ల ప్రత్యేక ధర్మాలు విశదీకరించబడినవి. అవి

* ఆల్కీన్‌ల నామకరణ విధానం
* ఆల్కీన్‌లలో సిస్-ట్రాన్స్ అణుసాదృశ్యం యొక్క స్థానం
* ఆల్కీన్‌ల తయారీలో కింద పేర్కొన్న సాధారణ పద్ధతులు
  a) ఆల్కైల హాలైడ్‌ల డీహైడ్రో హాలోజనీకరణ
  b) ఆల్కహాల్‌ల నిర్జలీకరణం
  c) విసినల్-డై హాలో ఆల్కేన్‌ల డీ హాలోజనీకరణం
* భౌతిక, రసాయన ధర్మాలు
  a) హైడ్రోజన్ చర్యలు
  b) హాలోజన్‌లతో చర్యలు
  c) అసౌష్టవ ఓలిఫిన్‌లకు అసౌష్టవ పరీక్షకాలు కలపడం – మార్కోనికాఫ్ నియమం, పెరాక్సైడ్ ఫలితం,
  d) ఉత్ప్రేరక పజలీకరణం
  e) హైడ్రాక్సిలేషన్
  f) ఓజోనాలిసిస్
  g) పాలిమరైజేషన్
* డయీన్‌ల నామకరణ విధానం, వర్గీకరణం
* సంయుగ్మ డయీన్‌ల తయారీకి సాధారణ పద్ధతులు
* డయీన్‌ల రసాయన ధర్మాలు : 1-4 సంకలనం, డీల్స్-ఆల్డర్ చర్య, పాలిమరైజేషన్

15.2 పరిచయం

ఆల్కీన్‌లు అసంతృప్త అలిఫాటిక్ హైడ్రోకార్బన్‌లు. వాటి అణుసంకేతం C_nH_{2n} (n= కార్బన్ పరమాణువుల సంఖ్య) అనే సాధారణ సంకేతానికి అనురూపంగా ఉంటుంది. కార్బన్ పరమాణువులు అవే సంఖ్యలో ఉన్న ఆల్కేన్ కన్న ఆల్కీన్‌లో రెండు హైడ్రోజన్‌లు తక్కువగా ఉంటాయి. ఈ సంయోగ పదార్థాలను ఓలిఫిన్‌లు అనికూడా అంటారు. ఈ కుటుంబంలో మొదటి సంయోగ పదార్థమైన ఇథిలీన్ (C_2H_4) ఒక వాయువు. ఇథిలీన్‌ను క్లోరిన్‌తో చర్య జరిపి డచ్ రసాయన శాస్త్రవేత్తలు నూనె వంటి ద్రవాన్ని ($C_2H_4Cl_2$) తయారుచేసారు. అందువల్ల ఇథిలీన్‌ను ఓలిఫియంట్ వాయువు (అంటే నూనెను తయారుచేసే వాయువు) అని అన్నారు. కనక ఓలిఫిన్ అనే పేరు కుటుంబం అంతటికీ పెట్టారు. అయితే ఈ కుటుంబంలోని ఇతర సంయోగ పదార్థాలు క్లోరిన్‌తో చర్య జరిపినప్పుడు నూనె వంటి ద్రవాలను ఏర్పరచవు.

ఈ సమ్మేళనాలకు ఒక కార్బన్-కార్బన్ ద్విబంధం ఉండటం ఒక అభిలక్షణం. ఈ తరగతి సమ్మేళనాలలో పేర్లలోని సఫిక్స్-యీన్ (ene = ద్విబంధం). ఈ విధంగా ఆల్కీన్‌లలో కార్బన్-కార్బన్ ద్విబంధం ప్రమేయాత్మక వర్గం. ఆల్కీన్‌లలోని ద్విబంధంలో ఒక సిగ్మా (σ), ఒక పై (Π) బంధం ఉంటాయి.

15.3 నామకరణ విధానం

మొదటి నాలుగు సంయోగ పదార్థాల సాధారణ పేర్లు కింద ఇవ్వబడ్డాయి. అనురూప ఆల్కేన్ పేరులోని "ఏన్" సఫిక్స్‌ను 'ఐలీన్'గా మార్చడం వల్ల ఈ పేర్లు వచ్చాయి.

Dr. BRAOU LIBRARY
Acc. No: CH 0402
Class No: 540
రసాయ

సంకేతం	ఆల్కైలీన్	IUPAC పేరు
$H_2C=CH_2$	ఇథిలీన్	ఇథీన్
$H_3C-CH=CH_2$	ప్రొపిలీన్	ప్రొపీన్
$H_3C-CH_2-CH=CH_2$	α- బ్యుటిలీన్	1- బ్యుటీన్
$H_3C-CH=CH-CH_3$	β- బ్యుటిలీన్	2- బ్యుటీన్
$H_3C-C(CH_3)=CH_2$	ఐసో బ్యుటిలీన్	2- మిథైల్ ప్రొపీన్

ఆల్కేన్ యొక్క 'ఏన్' సఫిక్స్‌ను 'ఈన్'గా మార్చడం వల్ల ఆల్కీన్‌ల IUPAC పేర్లు వస్తాయి. ద్విబంధం స్థానాన్ని ఒక సంఖ్యతో సూచిస్తారు. ఇది పేరుకి ముందుగాని, తరువాత గాని ఉండవచ్చు. సాధారణంగా కార్బన్ పరమాణువుల సంఖ్యలు ద్విబంధానికి అతి దగ్గరగా ఉన్న చివర నుంచి మొదలవుతాయి. ఆల్కేన్‌ల విషయంలో పేర్కొన్న నామకరణ విధానంలోని ఇతరత మౌలిక అంశాలు ఆల్కీన్‌ల విషయంలో కూడా అనుసరిస్తారు. ఈ విధంగా ఇథిలీన్, ప్రొపిలీన్‌లను వరసగా ఇథీన్, ప్రొపీన్ అంటారు. α, β, ఐసో-బ్యుటిలీన్‌లను వరసగా 1-బ్యుటీన్, 2-బ్యుటీన్, 2-మిథైల్ ప్రొపీన్ అంటారు. ఉదాహరణకు 3-మిథైల్-1-బ్యుటీన్ అనే పేరు కింది అంశాలను సూచిస్తుంది. ఈ సంయోగ పదార్థం బ్యుటీన్ యొక్క వ్యుత్పన్నం; ద్విబంధం మొదటి, రెండవ కార్బన్‌ల మధ్య ఉంటుంది; మూడో కార్బన్ పరమాణువు మీద మిథైల్ గ్రూపు ఉంటుంది.

$$CH_3-CH(CH_3)-CH=CH_2$$

3-మిథైల్ - 1-బ్యుటీన్

15.4 అణుసాదృశ్యం

శృంఖల అణుసాదృశ్యమే కాకుండా ఆల్కీన్‌లు స్థాన అణుసాదృశ్యం, సిస్-ట్రాన్స్ సాదృశ్యం కూడా ప్రదర్శిస్తాయి.

15.4.1 స్థాన అణుసాదృశ్యం

ఆల్కీన్‌ల యొక్క స్థాన అణుసాదృశ్యకాలకు అదే అణు సంకేతం ఉంటుంది. కాని ద్విబంధం స్థానంలో తేడా ఉంటుంది. ఆరు కార్బన్‌లు సరళ గొలుసులో ఉండి, ఒక ద్విబంధం ఉన్న ఒక ఆల్కీన్‌కి మూడు స్థాన సాదృశ్యకాలు సాధ్యమవుతాయి - అంటే 1-హెక్సీన్, 2-హెక్సీన్, 3-హెక్సీన్.

$$H_2C=CH-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$$

1-హెక్సీన్

(C_1, C_2 ల మధ్య ద్విబంధం)

$$H_3C-CH=CH-CH_2-CH_2-CH_3$$

2-హెక్సీన్

(C_2, C_3 ల మధ్య ద్విబంధం)

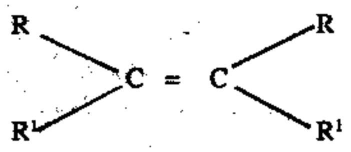
$$H_3C-CH_2-CH=CH-CH_2-CH_3$$

3-హెక్సీన్

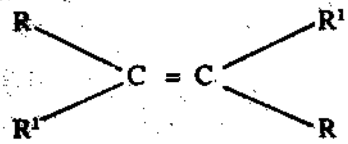
(C_3, C_4 ల మధ్య ద్విబంధం)

15.4.2 సిస్-ట్రాన్స్ అణుసాదృశ్యం

ఆల్కీన్‌లలో కార్బన్-కార్బన్ ద్విబంధం వెంబడి భ్రమణం పూర్తిగా నిరోధించబడుతుంది. తగిన రీతిలో ప్రతిక్షేపితమైన ఒలిఫీన్‌లలో జ్యామితీయ అణుసాదృశ్యం లేదా సిస్-ట్రాన్స్ అణుసాదృశ్యం ఉండటానికి ఇదే కారణం. ప్రతి ఒలిఫినిక్ కార్బన్ పరమాణువు మీద రెండు భిన్న ప్రతిక్షేపకాలున్న ఆల్కీన్‌లు $R(R^1)C = C(R^1)R$ సిస్-ట్రాన్స్ అణుసాదృశ్యం ప్రదర్శిస్తాయి. సాధ్యమయిన రెండు సదృశ్యకాలు :

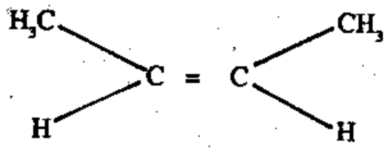


1
సిస్-ఆల్కీన్

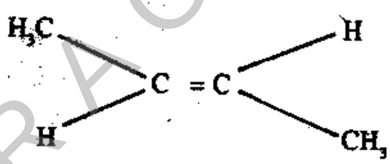


2
ట్రాన్స్-ఆల్కీన్

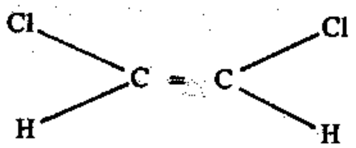
ఆ రెండు సదృశకాలకు ఒకే నిర్మాణం ఉంటుంది. కాని ద్విబంధం వెంబడి ఉండే వర్గాల ప్రాదేశిక అమరికలో వ్యత్యాసం ఉంటుంది. వీటిని జ్యామితీయ లేక సిస్-ట్రాన్స్ సదృశ్యకాలు అంటారు. ఈ అణుసాదృశ్యం ప్రాదేశిక అణుసాదృశ్యం అనే విస్తృత శీర్షిక కిందికి వస్తుంది. ఒక ప్రత్యేక ప్రాదేశిక సదృశకానికి లాక్షణికమైన వర్గాల అమరికను దాని విన్యాసం అంటారు. జ్యామితీయ సదృశ్యకాల విన్యాసాలను వాటి పేర్లలో 'సిస్' 'ట్రాన్స్' అనే ప్రిఫిక్స్‌లతో సూచిస్తారు. లాటిన్ భాషలో 'సిస్' అంటే ఒకే వైపున అని, 'ట్రాన్స్' అంటే ఎదురెదురుగా అని అర్థం. సిస్ సంయోగ పదార్థంలో రెండు కార్బన్‌ల మీద ఉన్న ఒకే (లేదా ఒకే మాదిరి) వర్గాలు ద్విబంధానికి ఒకే వైపున ఉంటాయి. కాగా ట్రాన్స్ సంయోగ పదార్థంలో అవి ఎదురెదురుగా ఉంటాయి. 2-బ్యూటీన్, 1,2-డై క్లోరో ఎథిలీన్, 3-హెక్సీన్ జ్యామితీయ సదృశకాల విన్యాసాలను కింద చూపబడ్డాయి.



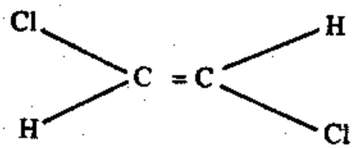
1A



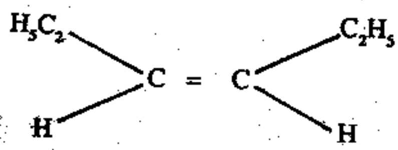
1B



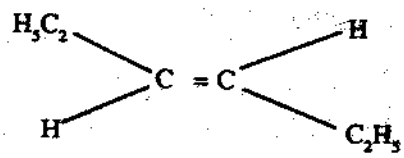
2A



2B



3A



3B

1 A సిస్-2-బ్యూటీన్
2 A సిస్-1,2 డై క్లోరో ఎథిలీన్
3 A సిస్-3-హెక్సీన్

1 B ట్రాన్స్-2-బ్యూటీన్
2 B ట్రాన్స్-1,2 డై క్లోరో ఎథిలీన్
3 B ట్రాన్స్-3-హెక్సీన్

B R A O U

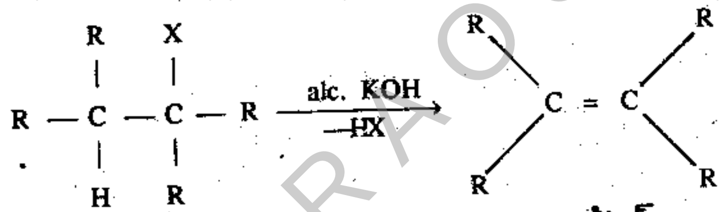
సిస్, ట్రాన్స్ సదృశకాలకు భాష్పీభవన స్థానాల్కు ద్రావణీయతలు, ద్విధ్రువ భ్రామకాలు మొదలైన భౌతిక ధర్మాలు వేరుగా ఉంటాయి. సిస్ ట్రాన్స్ సదృశకాం మిశ్రమాన్ని వేరుచేసి వేరు వేరు సదృశకాలను వేరు వేరు పాత్రలలో సేకరించవచ్చు. కాని (Conformers) అనురూపకాల విషయంలో ఇలా కాదు. C—C ఏక బంధం వెంబడి సులువుగా భ్రమణం జరగటం వల్ల ఒక అనురూపకాన్ని స్వచ్ఛందంగా వేరొక అనురూపకంగా మార్చవచ్చునని గుర్తుచేసుకోండి.

15.5 ఆల్కీన్‌ల తయారీకి సాధారణ పద్ధతులు

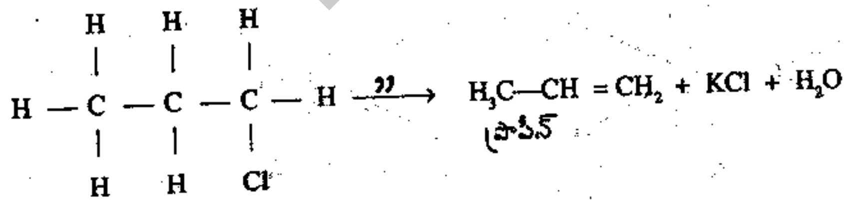
ఆల్కీన్‌లను సాధారణంగా విలోపన చర్యలవల్ల తయారు చేస్తారు. వీటిలో ఆల్కైల్ హాలైడ్‌ల డీ హైడ్రో హాలోజనీకరణ, ఆల్కహాల్ నిర్జలీకరణ, డై హాల్‌లో ఆల్కేన్‌ల డీ హాలోజనీకరణ ఉన్నాయి. ఈ విధానాలే కాకుండా, ఆల్కేన్‌ల నియంత్రిత క్షయకరణ కూడా ఆల్కీన్‌ల తయారీకి సదుపాయమైన మార్గంగా పనికి వస్తుంది.

15.5.1 ఆల్కైల్ హాలైడ్‌ల డీ హైడ్రో హాలోజనీకరణం

ఆల్కైల్ హాలైడ్‌లను ఆల్కహాలిక్ పొటాషియమ్ హైడ్రాక్సైడ్ (KOH)తో చర్య జరిపితే డీ హైడ్రో హాలోజనీకరణ చెంది ఆల్కీన్‌లనిస్తాయి. ఆల్కైల్ హాలైడ్‌ల డీహైడ్రో హాలోజనీకరణ జరిపినప్పుడు పక్క పక్క ఉన్న కార్బన్ పరమాణువుల నుంచి ఒక హైడ్రోజన్ పరమాణువు, ఒక హాలోజన్ పరమాణువు బహిష్కరించబడతాయి. ఉదాహరణకు n- ప్రొపైల్ క్లోరైడ్‌ను పొటాషియమ్ హైడ్రాక్సైడ్ యొక్క ఆల్కహాలిక్ ద్రావణం ప్రభావం వల్ల డీహైడ్రోక్లోరినేషన్ జరిపితే ప్రొపీన్ వస్తుంది.



ఆల్కైల్ హాలైడ్ ఆల్కీన్

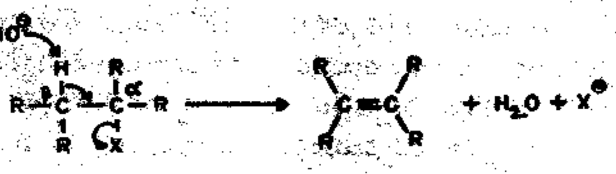


ప్రొపీన్

n- ప్రొపైల్ క్లోరైడ్

15.5.1.1 డీ హైడ్రోహాలోజనీకరణ చర్యావిధానం :

ఆల్కైల్ హాలైడ్‌ల డీహైడ్రోహాలోజనీకరణ అనేక మార్గాలలో జరగవచ్చు. ఒక క్షారం యొక్క ప్రభావంలో ఆల్కైల్ హాలైడ్‌లు సమన్వయిత చర్యావిధానం వల్ల డీహైడ్రోహాలోజనీకరణ చెందుతాయి. అంటే β- కార్బన్ β- కార్బన్ నుంచి ఒక హాలోజన్ పరమాణువు, ఒక హైడ్రోజన్ పరమాణువు ఏకకాలికంగా పోవడం. β- కార్బన్ మీద ఉన్న హైడ్రోజన్ మీద క్షారం (OH) సమన్వయిత దాడి జరపడం వల్ల, α, β- కార్బన్‌ల మధ్య ఎలక్ట్రాన్ జంట (హైడ్రోజన్ β- కార్బన్ పరమాణువుకు మధ్య బంధాన్ని ఏర్పాటు చేసేది) మార్పిడి చెందటం, హాలోజన్, హాలైడ్ అయాన్ రూపంలో బహిష్కరించబడటం జరిగి ఒలిఫిన్ ఏర్పడుతుంది.



అంటే β- కార్బన్‌కి, H కి మధ్య ఉన్న బంధం విడిపోవడం, కార్బన్-కార్బన్ ద్విబంధం ఏర్పడడం, α- కార్బన్‌కి, హాలోజన్‌కి మధ్య బంధం విడిపోవడం ఇవన్నీ ఏకకాలికంగా జరుగుతాయి.

డీహైడ్రోహాలోజనీకరణ చర్యలో ఆల్కైల్ హాలైడ్‌ల చర్యాశీలత క్రింది క్రమంలో ఉంటుంది:

ఆల్కైల్ అయోడైడ్ > ఆల్కైల్ బ్రోమైడ్ > ఆల్కైల్ క్లోరైడ్ > ఆల్కైల్ ఫ్లోరైడ్

15.5.1.2 సెట్‌జెఫ్ నియమం :

ఒక ఆల్కైల్ హాలైడ్‌లో రెండు ప్రత్యామ్నాయ హైడ్రోజన్ పరమాణువులు అందుబాటులో ఉంటే, డీహైడ్రోహాలోజనీకరణం వల్ల సిద్ధాంతపరంగా రెండు సదృశక ఆల్కీన్‌లు రావచ్చు. ఉదాహరణకు సెకండరీ బ్యుటైల్ క్లోరైడ్ డీహైడ్రోక్లోరినేషన్ వల్ల 1-బ్యుటీన్, 2-బ్యుటీన్‌లు రెండూ ఏర్పడవచ్చు.

$$\underset{\text{సెకండరీ బ్యుటైల్ క్లోరైడ్}}{\overset{\gamma}{H_3C}-\overset{\beta'}{CH_2}-\underset{Cl}{\overset{\alpha}{\underset{|}{CH}}}-\overset{\beta}{CH_3}} \xrightarrow[-HCl]{} \underset{\text{1-బ్యుటీన్ (అప్రధాన ఉత్పన్నం)}}{CH_3-CH_2-CH=CH_2} + \underset{\text{2-బ్యుటీన్ (ప్రధాన ఉత్పన్నం)}}{CH_3-CH=CH-CH_3}$$

β- కార్బన్ నుంచి ఒక హైడ్రోజన్, HCl రూపంలో క్లోరిన్ (కర్బనం నుంచి)తో బాటు బహిష్కరించబడటం వల్ల 1-బ్యుటీన్ ఏర్పడుతుంది. కాగా β'- కార్బన్ నుంచి ఒక హైడ్రోజన్ HCl రూపంలో క్లోరిన్ (α- కార్బన్ నుంచి)తో బాటు బహిష్కరించబడితే 2-బ్యుటీన్ ఏర్పడుతుంది. పై ఉదాహరణలో రెండు సదృశకాలలో ఏది ప్రధాన ఉత్పన్నమో నిర్ణయించడంలో సెట్‌జెఫ్ అనే నియమం బాగా ఉపయోగపడుతుంది. సెట్‌జెఫ్ నియమం ప్రకారం ఆల్కైల్ హాలైడ్‌ల డీహైడ్రోహాలోజనీకరణలో తక్కువ సంఖ్యలో హైడ్రోజన్ పరమాణువులున్న β- కార్బన్ నుంచి హైడ్రోజన్ బహిష్కరించబడటానికి ఎక్కువ సుముఖత కనిపిస్తుంది. ఇంకో విధంగా చెప్పాలంటే ద్విబంధానికి ఎక్కువ సంఖ్యలో ఆల్కైల్ వర్గాలు బంధించబడి ఉన్న ఆల్కీన్ ఉత్పత్తి చేయబడుతుంది. కాబట్టి పై ఉదాహరణలో హైడ్రోజన్ β'- కార్బన్ నుంచి బహిష్కరించబడటానికి ఎక్కువ సుముఖత కనిపిస్తుంది. 2-బ్యుటీన్ ప్రధాన ఉత్పన్నం. ఆల్కహాల్‌ల నిర్జలీకరణం వల్ల ఆల్కీన్‌లు ఏర్పడటానికి కూడా సెట్‌జెఫ్ నియమం వర్తిస్తుంది.

15.5.2 ఆల్కహాల్‌ల నిర్జలీకరణం

నిర్జలీకరణ కారకంతో ఆల్కహాల్‌లను వేడిచేస్తే ఒక నీటి అణువు బహిష్కరించబడి ఆల్కీన్‌లు ఏర్పడతాయి. నిర్జలీకరణ కారకంగా గాఢ సల్ఫ్యూరిక్ ఆమ్లాన్ని మామూలుగా వాడతారు. కొన్ని ఉదాహరణలలో నిర్జలీకరణను పొడి HCl, అల్యూమినా, బోరాన్ ట్రై ఫ్లోరైడ్ లేక పిరిడీన్‌లో థయోనిల్ క్లోరైడ్ సమక్షంలో జరుపుతారు.

$$\underset{\text{ఆల్కహాల్}}{-\underset{H}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}-\overset{OH}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}} \xrightarrow[-H_2O]{\text{గాఢ సల్ఫ్యూరిక్ ఆమ్లం}} \underset{\text{ఆల్కీన్}}{>C=C<}$$

BRAOU

గాఢ సల్ఫ్యూరిక్ ఆమ్లం యొక్క ఉత్ప్రేరక ప్రభావంలో ఆల్కహాల్‌ల నుంచి ఆల్కీన్‌లు ఏర్పడటం ఇంట్రామాలిక్యులర్ నిర్జలీకరణకు ఒక ఉదాహరణ. ఈ ఇంట్రామాలిక్యులర్ నిర్జలీకరణతో పాటు సాధారణంగా జరిగే పార్శ్వ చర్య ఏమిటంటే ఈథర్‌లు ఏర్పడటం. 170^0 వద్ద గాఢ H_2SO_4తో బాటు ఇథైల్ ఆల్కహాల్‌ను వేడిచేస్తే ఎథిలీన్ ప్రధాన ఉత్పన్నంగా ఏర్పడుతుంది. తక్కువ ఉష్ణోగ్రత వద్ద (135^0) ఎక్కువ ఇథైల్ ఆల్కహాల్‌ను ఉపయోగిస్తే ఇథైల్ ఈథర్ ప్రధాన ఉత్పన్నంగా ఏర్పడుతుంది.

$$CH_3—CH_2—OH \xrightarrow[H_2SO_4,\ 170^0]{-H_2O} CH_2 = CH_2$$

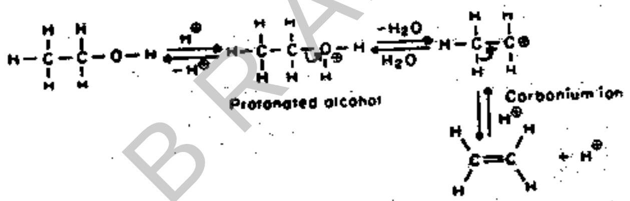
ఇథైల్ ఆల్కహాల్ → ఎథిలీన్ (ఇంట్రా మాలిక్యులార్ నిర్జలీకరణ)

$$2CH_3—CH_2—OH \xrightarrow[H_2SO_4,\ 135^0]{-H_2O} CH_3—CH_2—O—CH_2—CH_3$$

ఇథైల్ ఈథర్ (ఇంటర్ మాలిక్యులార్ నిర్జలీకరణ)

నిర్జలీకరణ చర్యా విధానం : మొదటి అంచెలో ఇథైల్ ఆల్కహాల్ ఒక ప్రోటాన్‌తో (గాఢ సల్ఫ్యూరిక్ ఆమ్లం నుంచి) సంయోగం చెందటం వల్ల ప్రోటోనేటెడ్ ఆల్కహాల్ (ఆల్కహాల్ యొక్క సంయుగ్మ ఆమ్లం) ఏర్పడుతుంది. దీన్ని ఆక్సోనియమ్ అయాన్ అని కూడా అంటారు.

ఈ చర్యలో ఆల్కహాల్ యొక్క ఆక్సిజన్ పరమాణువు లూయిస్ క్షారంగా చర్య జరుపుతుంది. ఆక్సోనియమ్ అయాన్‌లో ఆక్సిజన్ పరమాణువు ధనాత్మకంగా ఆవేశితమయి ఉంటుంది. అంటే ఎలక్ట్రాన్-లోటు కలిగి ఉంటుంది. ఆక్సోనియమ్ అయాన యొక్క ఎలక్ట్రాన్ లోటున్న ఆక్సిజన్ పరమాణువు ఆక్సిజన్-కార్బన్ బంధం మీద —I ప్రభావం చూపుతుంది. C—O బంధం యొక్క అసమ విచ్ఛిత్తి ఫలితంగా ఒక కార్బోనియమ్ అయాన్ (కర్బన పరమాణువు మీద ధనావేశం ఉన్న అయాన్), నీరు ఏర్పడతాయి. ఆఖరి అంచెలో కార్బోనియమ్ అయాన్ కార్బన్ నుంచి ఒక ప్రోటాన్‌ను పోగొట్టుకొని ఎథిలీన్‌ను ఇస్తుంది.



ఈ మూడు అంచెలూ-అంటే ఆక్సోనియం అయాన్, కార్బోనియం అయాన్, ఎథిలీన్ ఏర్పడటం-ద్విగతాలు. చర్యా మిశ్రమాన్ని వేడిచేయడం వల్ల ఎథిలీన్ తొలగింపబడి, చర్య ఎథిలీన్ ఏర్పడటం వైపుకు అనుకూలత లభిస్తుంది. ఆమ్ల ఉత్ప్రేరిత ఆల్కహాల్ నిర్జలీకరణలో కార్బోనియం అయాన్ ఏర్పడటం కీలకమైన అంచె. కార్బోనియం అయాన్ యొక్క సాపేక్ష స్థిరత్వం :

టెర్షరీ కార్బోనియం అయాన్ > సెకండరీ కార్బోనియం అయాన్ > ప్రైమరీ కార్బోనియం అయాన్.

కాబట్టి ఆమ్ల ఉత్ప్రేరిత ఆల్కహాల్ నిర్జలీకరణ యొక్క సౌలభ్యం కింది క్రమాన్ని అనుసరిస్తుంది.

టెర్షరీ ఆల్కహాల్ > సెకండరీ ఆల్కహాల్ > ప్రైమరీ ఆల్కహాల్

B R A O U

15.5.3 విసినల్–డై హాలో ఆల్కేన్‌ల డీహాలోజనీకరణం

విసినల్ డై హాలో ఆల్కేన్‌ల డీహాలోజనీకరణ వల్ల ఆల్కీన్‌లు ఏర్పడతాయి. విసినల్ డై హాలో ఆల్కేన్‌ను జింకుతో పాటు ఆల్కహాలిక్ ద్రావణంలో వేడిచేయడం వల్ల డీహాలోజనీకరణం జరుగుతుంది.

విసినల్–డై హాలో ఆల్కేన్‌ల డీ హాలోజనీకరణంవల్ల ఆల్కీన్‌లను తయారుచేయటంలో స్థాన సదృశకాల మిశ్రమం ఏర్పడే అవకాశం లేదు. ఉదాహరణకు 2,3 డైబ్రోమో బ్యూటేన్‌ను జింక్‌తో పాటు వేడి చేస్తే 2–బ్యూటీన్ వస్తుంది.

$$-\underset{X}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}-\underset{X}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}- + Zn \xrightarrow{\Delta} >C=C< + ZnX_2$$

విసినల్ డై హాలో ఆల్కేన్

$$H_3C-\underset{Br}{\underset{|}{CH}}-\underset{Br}{\underset{|}{CH}}-CH_3 + Zn \xrightarrow{\Delta} H_3C-CH=CH-CH_3 + ZnBr_2$$

2- బ్యూటీన్

అయితే ఆల్కీన్ తయారుచేయడానికి ఈ పద్ధతి అంత ముఖ్యమైనది కాదు. ఎందుకంటే విసినల్ డై హాలో ఆల్కేన్‌లే ఆల్కీన్‌ల నుంచి హాలోజన్‌ల సంకలనం వల్ల లభిస్తాయి.

15.5.4 ఆల్కైన్‌ల నియంత్రిత క్షయకరణం

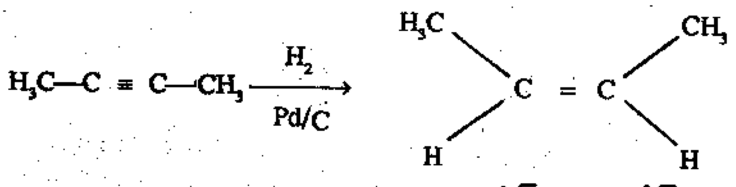
ఆల్కైన్‌ల నియంత్రిత క్షయకరణ వల్ల ఆల్కీన్‌లు ఏర్పడతాయి. ఆల్కైన్‌ల నియంత్రిత, ఉత్ప్రేరిత హైడ్రోజనేషన్ వల్ల సాధారణంగా సిస్–ఆల్కీన్‌లు ఏర్పడతాయి. ఎసిటిలీన్‌ను Pd-C సమక్షంలో ఉత్ప్రేరక హైడ్రోజనేషన్‌కు గురిచేస్తే ఎథిలీన్ లభిస్తుంది. అవే పరిస్థితులలో 2–బ్యూటైన్‌సిస్–2–బ్యూటీన్‌ను ఇస్తుంది.

$$-C\equiv C \xrightarrow[Pd]{H_2} -\overset{H}{\overset{|}{C}}=\overset{H}{\overset{|}{C}}-$$

ఒక ఆల్కైన్ → ఆల్కీన్

$$H-C\equiv C-H \xrightarrow[Pd/C]{H_2} H-\overset{H}{\overset{|}{C}}=\overset{H}{\overset{|}{C}}-H$$

ఎసిటిలీన్ → ఎథిలీన్



సిస్–2–బ్యూటీన్

BRAOU

15.6 భౌతిక ధర్మాలు

వాటి భౌతిక ధర్మాలలో ఆల్కీన్‌లు చాలావరకు ఆల్కేన్‌లను పోలి ఉంటాయి. మొదటి మూడు వాయువులు, తరవాత 14 ద్రవాలు. కాగా ఉన్నత ఆల్కీన్‌లు ఘనపదార్థాలు. అప్రతిక్షేపిత ఆల్కీన్‌లు రంగులేనివి. శాఖాయుత శృంఖల ఆల్కీన్‌ల బాష్పీభవన స్థానాలు వాటికి అనురూపమైన సరళ శృంఖల ఆల్కీన్‌ల కన్నా తక్కువగా ఉంటాయి. ఆల్కీన్‌లు నీటికంటే తేలిక. అవి అధ్రువ పదార్థాలు కనక అవి నీరు వంటి ధ్రువ ద్రావణులలో కరగవు. కాని బెంజీన్, క్లోరోఫాం, ఈథర్‌వంటి సేంద్రియ ద్రావణులలో కరుగుతాయి. ఇతర సంగత శ్రేణులలో వలెనే ఆల్కీన్‌ల ద్రవీభవన, బాష్పీభవన స్థానాలు, విశిష్ట గురుత్వాలు, సాంద్రతలు అణుభారం పెరగటంతో బాటు పెరుగుతాయి.

కొన్ని ఆల్కీన్‌ల భౌతిక స్థిరాంకాలు

ఆల్కీన్ పేరు	అణు సంకేతం	బాష్పీభవన స్థానం	విశిష్టగురుత్వం (ద్రవం)
ఇథీన్	C_2H_4	-102^0	0.610
ప్రొపీన్	C_3H_6	-48^0	0.610
1-బ్యుటీన్	C_4H_8	-6.5^0	0.626
1-హెక్సీన్	C_6H_{12}	64^0	0.675
1-హెప్టీన్	C_7H_{14}	93^0	0.698
1-ఆక్టీన్	C_8H_{16}	123^0	0.716

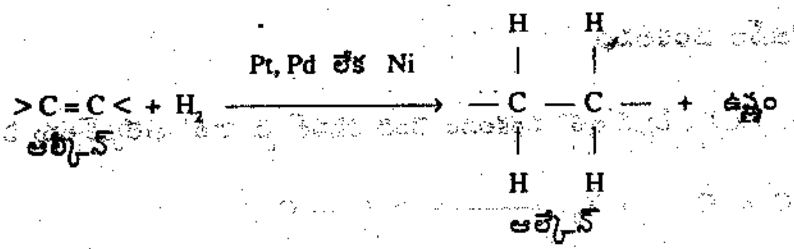
15.7 రసాయన ధర్మాలు

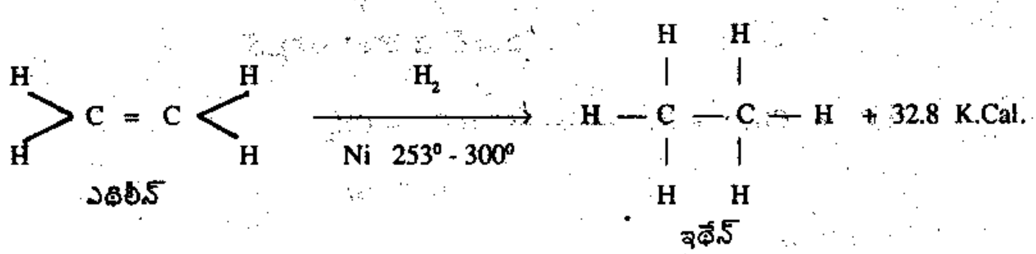
కార్బన్-కార్బన్ ద్విబంధం ఉండటంవల్ల ఆల్కీన్‌లు అసంతృప్త సంయోగపదార్థాలు కాబట్టి అవి సులువుగా సంకలనచర్యలు జరుపుతాయి. ఆల్కీన్ Π ఎలక్ట్రాన్ మేఘంతో కలిసి ఉంటాయి. ఉదాహరణకు, ఎథిలీన్‌లో C—C బంధాక్షం పైన, కింద ఒక ఎలక్ట్రాన్ మేఘం ఉంటుంది. వదులుగా బంధితమైన Π ఎలక్ట్రాన్‌లు ఉండటంవల్ల, ఆల్కీన్‌లు లూయిస్ క్షారాలుగా (న్యూక్లియోఫైల్‌లు) చర్య జరుపుతాయి. అందువల్ల ఆల్కీన్‌లు ఎలక్ట్రోఫైల్‌లతో ప్రబలంగా చర్య జరిపి, సంకలన ఉత్పన్నాలను ఏర్పరుస్తాయి. కాబట్టి ఆల్కీన్‌ల చర్యలలో అత్యధిక సంఖ్యాకమైనవి ఎలక్ట్రోఫిలిక్ సంకలన చర్యలు. ఈ సంకలన చర్యలలో బలహీనమైన Π- బంధం విచ్ఛిన్నమవుతుంది. ప్రతి ఓలిఫినిక్ కార్బన్ మీద ఒకటిచొప్పున రెండు అదనపు బంధాలు ఏర్పడతాయి. ప్రత్యేక పరిస్థితులలో మాత్రమే ఆల్కీన్‌లు స్వేచ్ఛా ప్రాతిపదిక సంకలనం, స్వేచ్ఛా ప్రాతిపదిక ప్రతిక్షేపణ చర్యలలో పాల్గొంటాయి. ద్విబంధానికి కలిసే కారకాలలో హైడ్రోజన్ (H_2), హాలోజన్‌లు (X_2), హైడ్రోజన్ హాలైడ్‌లు (HX), నీరు ఉంటాయి. ఆల్కీన్‌లు అనేక రకాల ఆక్సీకరణ కారకాలతో కూడా చర్య జరుపుతాయి. పాలిమరైజేషన్ చర్యలలో పాల్గొంటాయి.

15.7.1 హైడ్రోజన్‌తో చర్య

సూక్ష్మ విభజిత ప్లాటినమ్, పల్లాడియమ్ లేక నికెల్ వంటి ఉత్ప్రేరకాల సమక్షంలో ఆల్కీన్‌లు హైడ్రోజన్‌తో చర్య జరుపుతాయి. హైడ్రోజనేషన్‌కి కావలసిన ఉష్ణోగ్రతా పీడనాలు ఉత్ప్రేరకం స్వభావాన్ని బట్టి మారుతూ ఉంటాయి.

B R A O U





ఆల్కీన్‌ల హైడ్రోజనేషన్ ఉష్ణమోచక చర్య. ఒక మోల్ ఆల్కీన్‌లోని ద్విబంధం చేత ఒక మోల్ హైడ్రోజన్ శోషించబడుతున్నప్పుడు విడుదలయ్యే ఉష్ణం మొత్తాన్ని ఆ ఆల్కీన్ యొక్క హైడ్రోజనేషన్ ఉష్ణం అంటారు. దీనికి కి.కాలరీ/మోల్ గా కొలుస్తారు. కొన్ని ఆల్కీన్‌ల హైడ్రోజనేషన్ ఉష్ణాల విలువలు కింది విధంగా ఉంటాయి:

ఆల్కీన్ పేరు	నిర్మాణం	హైడ్రోజనేషన్ ఉష్ణం (కి.కాలరీ/మోల్)
ఇథీన్	$H_2C=CH_2$	—32.8
ప్రొపీన్	$H_3C—CH=CH_2$	—30.1
1-బ్యుటీన్	$H_3C—CH_2—CH=CH_2$	—30.3
సిస్-2-బ్యుటీన్	$(H_3C)(H)C=C(CH_3)(H)$	—28.6
ట్రాన్స్-బ్యుటీన్	$(H)(H_3C)C=C(CH_3)(H)$	—27.6

ఎక్కువ ప్రతిక్షేపితమైన ఓలిఫీన్ ఎక్కువ స్థిరమైనదని హైడ్రోజనేషన్ ఉష్ణాలను బట్టి తెలుస్తుంది. 2-బ్యుటీన్ యొక్క ట్రాన్స్ సదృశ్యకం, దాని సిస్ సదృశం కన్నా ఎక్కువ స్థిరమైనది.

ఉత్ప్రేరక హైడ్రోజనేషన్ పారిశ్రామికంగా ముఖ్యమైనది. తైలాలు (అసంతృప్త గ్లిసరైడ్‌లు) సూక్ష్మ విభజిత Ni సమక్షంలో హైడ్రోజన్‌తో క్షయకరణం చెందడంవల్ల కొవ్వులు (సంతృప్త గ్లిసరైడ్‌లు) ఏర్పడతాయి. దీనినే తైలాల హైడ్రోజనేషన్ అంటారు. సేంద్రియ సంయోగ పదార్థాలలో కార్బన్-కార్బన్ ద్విబంధాల (అసంతృప్తత) మదింపులో (estimation) ఉత్ప్రేరక హైడ్రోజన్ ఒక అమూల్యమైన పద్ధతి.

15.7.2 హాలోజన్‌ల సంకలనం

హాలోజన్‌లు (X_2) ఆల్కీన్‌లతో సంకలనం చెంది విసినల్ డై హాలో ఆల్కేన్‌లను ఏర్పరుస్తాయి.

$$>C=C< + X_2 \longrightarrow >\underset{X}{\underset{|}{C}}-\underset{X}{\underset{|}{C}}<$$

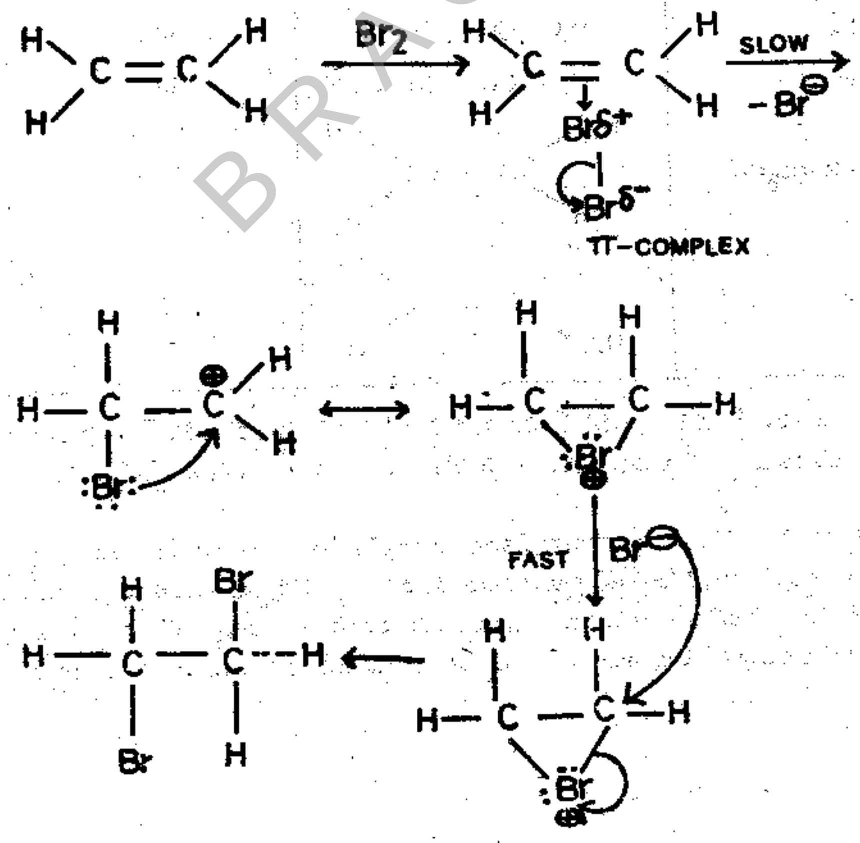
విసినల్ డై హాలో ఆల్కేన్.

$$H_2C=CH_2 + X_2 \longrightarrow \underset{Br}{\underset{|}{H_2C}}-\underset{Br}{\underset{|}{CH_2}}$$

ఈ సంకలన చర్యను క్లోరోఫాం, కార్బన్ టెట్రా క్లోరైడ్, ఎసిటిక్ ఆమ్లంవంటి ద్రావణులలో జరుపుతారు. హాలోజన్‌ల క్రియాశీలత క్రమం : $F_2 > Cl_2 > Br_2 > I_2$. ఆల్కీన్‌లతో ఫ్లోరిన్ సంకలన చర్య పేలుడుతో జరుగుతుంది. కాగా అయోడిన్ సంకలనం చాలా నెమ్మదిగా ద్విగతంలో ఉంటుంది. ఈ చర్యయొక్క పేలుడు స్వభావంవల్ల ఆల్కీన్‌ల ఫ్లోరినేషన్ సాధారణంగా జరపరు. ఆల్కీన్‌కి బ్రోమిన్ సంకలనం చేసినప్పుడు, HBr విడుదలకాదు; బ్రోమిన్ ద్రావణం యొక్క ఎరుపు రంగు పోతుంది. సేంద్రియ సంయోగ పదార్థాలలో అసంతృప్తతను పరీక్షించడానికి, HBr విడుదల కాకుండా బ్రోమిన్ ద్రావణం వివర్ణం కావటాన్ని ఒక పరీక్షగా ఉపయోగిస్తారు.

15.7.2.1 హాలోజన్‌ల సంకలన చర్యా విధానం

ఈ చర్య అయానిక విధానంలో జరుగుతుంది. ఎథిలీన్‌కి బ్రోమిన్‌ను సంకలనం చేయడాన్ని తీసుకోండి.



బ్రోమోనియం అయాన్

BRAOU

ఎథిలీన్ యొక్క Π ఎలక్ట్రాన్ మేఘం సమీపించడంతో బ్రోమిన్ అణువు ధ్రువితమవుతుంది. ఒలిఫిన్‌కి దగ్గరగా ఉన్న బ్రోమిన్ పరమాణువు ధనావేశంతో కూడి ఉంటుంది. దూరంగా ఉన్న బ్రోమిన్ పరమాణువు పాక్షిక ఋణావేశంతో ఉంటుంది.

ఒలిఫిన్ యొక్క Π ఎలక్ట్రాన్ మేఘానికి, బ్రోమిన్ అణువు యొక్క ధనావేశిత కొనకు మధ్య ఏర్పడే బలహీనమైన బంధాన్ని Π సంక్లిష్టం అంటారు. Π సంక్లిష్టంలోని Br—Br బంధం అసమబంధ విచ్ఛిత్తి చెందడం వల్ల బ్రోమైడ్ ఆనయాన్, ఒక కాటయాన్ ఏర్పడతాయి. ఈ కాటయాన్‌ను ఒక కార్బోనియం అయాన్‌గా గాని వలయ బ్రోమోనియం అయాన్‌గా గాని పరిగణించవచ్చు. బ్రోమోనియం అయాన్‌కు అనుకూలంగా చాలా నిదర్శనాలున్నాయి. కార్బోనియం అయాన్ మధ్యస్థం ఏర్పడినప్పటికీ అది శీఘ్రంగా వలయ బ్రోమోనియం అయాన్‌గా పరివర్తనం చెందుతుంది. మొదటి అంచెలో బ్రోమైడ్ అయాన్ బ్రోమోనియం అయాన్ మీద వెనక నుంచి దాడి జరిపి, ఉత్పన్నాన్నిస్తుంది. ద్విబంధానికి బ్రోమిన్ సంకలనం మొత్తం మీద ట్రాన్స్ ఆల్కీన్‌కు బ్రోమిన్‌ను సంకలనం చేయడంలో, సంక్లిష్టం నుంచి కార్బోనియం అయాన్ లేక బ్రోమోనియం అయాన్ ఏర్పడటం నెమ్మదిగా జరిగే అంచె (రేటు నిర్ణయించే అంచె).

అయాన్‌లున్న ద్రావణంలో బ్రోమిన్‌ను ఆల్కీన్‌తో చర్య జరిపిస్తే, సంకలన ఉత్పన్నంలో కొంత ఆనయాన్‌తో కూడి ఉంటుందని తెలుస్తుంది. ఉదాహరణకు, సజల సోడియం క్లోరైడ్‌లో ఎథిలీన్ యొక్క బ్రోమినేషన్ జరిపితే బ్రోమోక్లోరో ఈథేన్, డై బ్రోమో ఈథేన్‌లు ఏర్పడతాయి. ఈ చర్యలో ధనావేశిత మధ్యస్థం ఏర్పడుతుందనడానికి ఇదొక అనుకూల నిదర్శనం.

$$H_2C=CH_2 + Br_2 \xrightarrow{\text{NaCl ద్రావణం}} Br\,CH_2—CH_2\,Br + Br\,CH_2—CH_2—Cl$$

15.7.3 హైడ్రోజన్ హాలైడ్‌ల సంకలనం

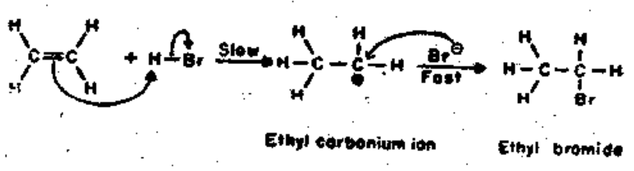
ఆల్కీన్‌కు హైడ్రోజన్ హేలైడ్‌లు (HX) సంకలనం చేసినప్పుడు ఆల్కైల్ హాలైడ్ ఏర్పడుతుంది. హైడ్రోజన్ హాలైడ్‌ల క్రియాశీలత క్రమం : HI > HBr > HCl > HF. ఇది ఖచ్చితంగా హైడ్రోజన్ హాలైడ్‌ల ఆమ్లసామర్థ్యం యొక్క క్రమమే.

$$>C=C< + HX \longrightarrow \underset{|}{\overset{\overset{C}{|}}{C}} - \underset{\underset{X}{|}}{\overset{|}{C}}$$

ఆల్కైల్ హాలైడ్

$$\underset{\text{ఎథిలీన్}}{H_2C=CH_2} + HBr \longrightarrow \underset{\text{ఇథైల్ బ్రోమైడ్}}{H_3C—CH_2\,Br}$$

ఇథైల్ బ్రోమైడ్ ఏర్పరచడానికి ఎథిలీన్ H Brతో జరిపే చర్యలో ఎథిలీన్ అణువు న్యూక్లియోఫిల్‌గా పనిచేస్తుంది. దీని మీద ఒక ప్రోటాన్ (H Br నుంచి) రేటు నిర్ణయించే అంచెలో దాడిచేస్తుంది. ఈ పరస్పర చర్యవల్ల ఇథైల్ కార్బోనియం అయాన్ ఏర్పడుతుంది. తరవాత కార్బోనియం అయాన్ బ్రోమైడ్ అయాన్‌తో త్వరగా చర్య జరిపి ఇథైల్ బ్రోమైడ్‌ను ఏర్పరుస్తుంది.

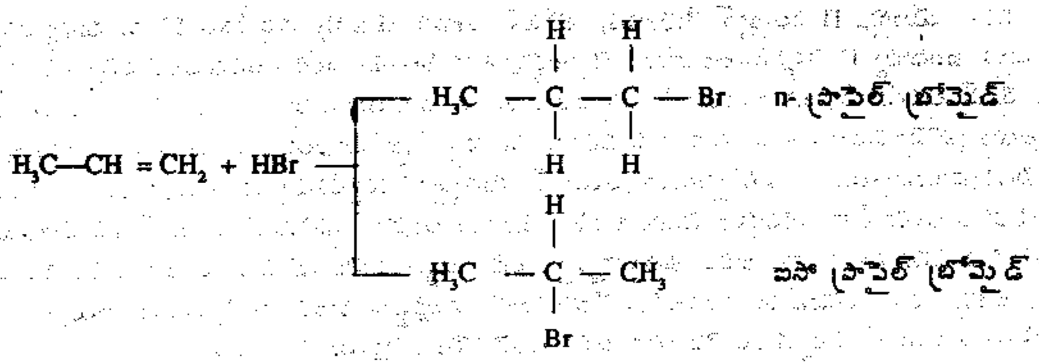


Ethyl carbonium ion Ethyl bromide

BRAOU

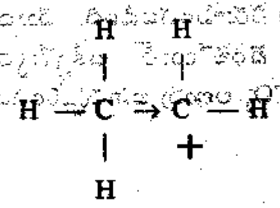
15.7.3.1 సాధారణ సంకలనం : మార్కోనికాఫ్ నియమం

ఒక అసౌష్టవ ఓలిఫీన్‌కు హైడ్రోజన్ హాలైడ్ సంకలనం రెండు విధాలుగా జరగవచ్చు. ఉదాహరణకు, ప్రొపీన్‌కు HBr సంకలనంలో n- ప్రొపైల్ బ్రోమైడ్, ఐసో ప్రొపైల్ బ్రోమైడ్ రెండూ లభించవచ్చు.



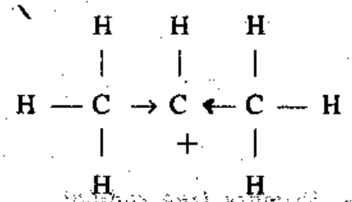
ఒక అసౌష్టవ కారకం, ఒక అసౌష్టవ ఆల్కీన్ పాత్ర వహించే అన్ని సంకలన చర్యలలోను అటువంటి సమస్యలు ఉత్పన్నమవుతాయి. మార్కోనికాఫ్ అనే రష్యన్ రసాయన శాస్త్రవేత్త అనేక అసౌష్టవ కారకాలను, వివిధ అసౌష్టవ ఓలిఫీన్‌లకు సంకలనం చేయడాన్ని పరిశోధించినాడు. ఈ సంకలనాలన్నింటిలోను సంకలనం చేసే కారకం యొక్క ఋణభాగం తక్కువ సంఖ్యలో హైడ్రోజన్‌లున్న ఓలిఫినిక్ కార్బన్‌కి బంధింపబడుతుందని తెలుసుకొన్నాడు. ఈ అనుభావిక సాధారణీకరణాన్ని మార్కోనికాఫ్ నియమం అంటారు. సంకలనం మార్కోనికాఫ్ నియమం ప్రకారం జరిగితే దానిని సాధారణ సంకలనం (మార్కోనికాఫ్ సంకలనం) అంటారు. Br (HBr కారకం యొక్క ఋణభాగం) ప్రొపీన్ యొక్క మధ్య కార్బన్‌కి (ఒకే హైడ్రోజన్ ఉన్న ఓలిఫినిక్ కార్బన్) బంధించడంవల్ల i- ప్రొపైల్ బ్రోమైడ్ ఏర్పడటాన్ని మార్కోనికాఫ్ సంకలనం అంటారు. అయితే ప్రొపీన్, HBrల నుంచి n- ప్రొపైల్ బ్రోమైడ్ ఏర్పడడాన్ని ప్రతి-మార్కోనికాఫ్ లేక అసాధారణ సంకలనం అంటారు. ఆచరణలో ప్రొపీన్‌కు HBr ని సంకలనం చేయడం వల్ల ఐసో ప్రొపైల్ బ్రోమైడ్ ప్రధాన ఉత్పన్నంగా ఏర్పడుతుంది.

ఇప్పుడు మనం మార్కోనికాఫ్ నియమానికి ఎలక్ట్రానిక్ వ్యాఖ్యానం ఇచ్చే స్థితిలో ఉన్నాం. ప్రొపీన్‌కు HBrను సంకలనం చేయడంలో మొదటి అంచెలో ప్రొపీన్ యొక్క Π– బంధం మీద H^+ దాడి జరుపుతుంది. ఈ ప్రక్రియలో ప్రొటాన్, ప్రొపీన్ యొక్క అంతిమ లేదా మధ్య ఓలిఫినిక్ కార్బన్‌కి బంధించబడవచ్చు. ఫలితంగా వరసగా n- ప్రొపైల్ కార్బోనియమం అయాన్‌గాని ఐసో ప్రొపైల్ కార్బోనియం అయాన్ గాని ఏర్పడుతుంది. i- ప్రొపైల్ కార్బోనియం అయాన్ ద్వితీయ కార్బోనియం అయాన్ కావడం వల్ల, ప్రాథమిక కార్బోనియం అయాన్ అయిన n- ప్రొపైల్ కార్బోనియం అయాన్ కన్న ఎక్కువ స్థిరమైనది. దీనికి కారణం i- ప్రొపైల్ కార్బోనియం అయాన్‌లో రెండు మిథైల్ వర్గాలుండడమే. ఇవి ఎలక్ట్రాన్ విడుదల ప్రేరేపక ప్రభావాన్ని (+I ప్రభావం) చూపుతాయి. i- ప్రొపైల్ కార్బోనియం అయాన్ యొక్క స్థిరత్వం ఎక్కువగా ఉండడానికి ఇంకో కారణం అతి సంయుగ్మం. అతిసంయుగ్మం వల్ల i- ప్రొపైల్ కార్బోనియం అయాన్‌లో రెజొనెన్స్ నిర్మాణాలు ఎక్కువ సంఖ్యలో (ఆరు) ఉండడం సాధ్యమవుతుంది. అందువల్ల ఈ అయాన్‌లోని ధనావేశం, n- ప్రొపైల్ కార్బోనియం అయాన్‌లో కన్న ఎక్కువ సమర్థవంతంగా విక్షేపణ (అస్థానీకృతం) చెందుతుంది. n- ప్రొపైల్ కార్బోనియం అయాన్ విషయంలో కార్బోనియం-కార్బన్ మీద +I ప్రభావం చూపే ఒకే ఒక ఆల్కైల్ వర్గం (ఇథైల్ వర్గం) ఉంటుందని గమనించండి. అతిసంయుగ్మం వల్ల రెండు రెజొనెన్స్ నిర్మాణాలు మాత్రమే సాధ్యమవుతాయి.



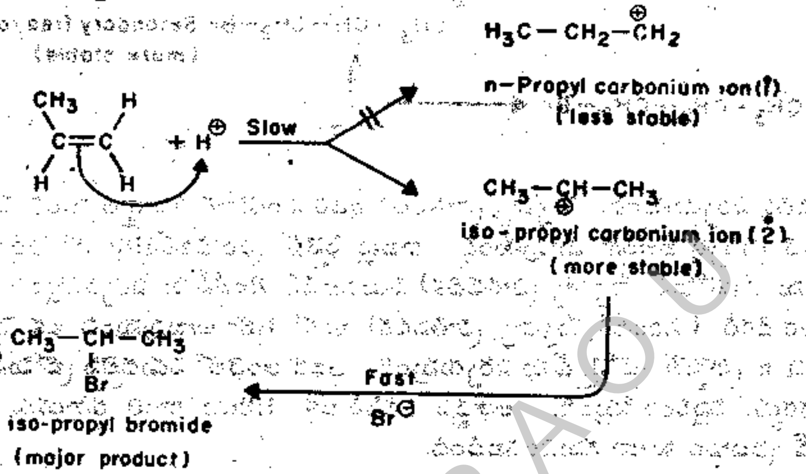
+I ప్రభావం చూపే మిథైల్ వర్గం ఒకటి
α- CH బంధాలు మూడు
(అతినంయుగ్మం వల్ల మూడు రెసొనెన్స్ నిర్మాణాలు)

n- ప్రొపైల్ కార్బోనియం అయాన్
(ప్రైమరీ కార్బోనియం అయాన్)



+I ప్రభావం చూపే మిథైల్ వర్గాలు రెండు.
α- CH బంధాలు ఆరు
(అతి సంయుగ్మం వల్ల ఆరు రెసొనెన్స్ నిర్మాణాలు)

ఐసో ప్రొపైల్ కార్బోనియం అయాన్
(సెకండరీ కార్బోనియం అయాన్)



కాబట్టి రెండు కార్బోనియం అయాన్‌లలో i- ప్రొపైల్ కార్బోనియం అయాన్ (ఎక్కువ స్థిరమైన అయాన్) ఏర్పడటం శక్తిపరంగా ఎక్కువ అనుకూలమైంది. తరవాత i- ప్రొపైల్ కార్బోనియం అయాన్ బ్రోమైడ్ అయాన్‌తో సులువుగా సంయోగించెంది, i- ప్రొపైల్ బ్రోమైడ్‌ను ప్రధాన ఉత్పన్నంగా ఇస్తుంది.

అవగాహన ప్రశ్న–1 : మార్కోనికాఫ్ నియమమేమిటి ?

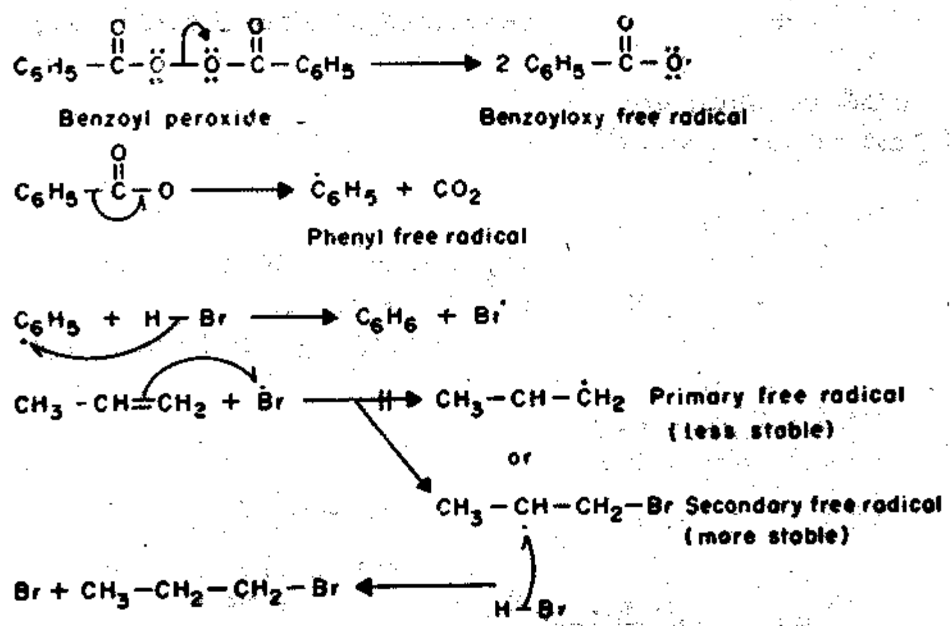
15.7.3.2 ప్రతి–మార్కోనికాఫ్ సంకలనం : పెరాక్సైడ్ ప్రభావం

ప్రొపీన్‌కి హైడ్రోజన్ బ్రోమైడ్ సంకలనం జరిగే సాధారణ విధానాన్ని పెరాక్సైడ్ సమక్షంలో ఉత్క్రమణం చెందించవచ్చునని 1933లో ఖరాష్ కనుక్కొన్నాడు. ఈ విధంగా లేశమాత్రపు బెంజోయిల్ పెరాక్సైడ్ సమక్షంలో ప్రొపిలీన్‌ను HBr తో చర్యజరిపితే n- ప్రొపైల్ బ్రోమైడ్ ప్రధాన ఉత్పన్నంగా ఏర్పడుతుంది.

$$H_3C—CH=CH_2 + HBr \xrightarrow[\text{పెరాక్సైడ్}]{\text{బెంజోయిల్}} H_3C—CH_2—CH_2Br$$

ప్రతి మార్కోనికాఫ్ సంకలనం

ఈ అసాధారణ సంకలనం ఫ్రీరాడికల్ చర్యావిధానంద్వారా జరుగుతుందని నిరూపించబడింది. మొదటి అంచెలో బెంజోయిల్ పెరాక్సైడ్‌లోని బలహీనబంధం సమవిచ్ఛిత్తి చెంది బెంజోయిల్ ఆక్సీ స్వేచ్ఛా ప్రాతిపదికలు ఏర్పడతాయి. బెంజోయిల్ ఆక్సీ స్వేచ్ఛా ప్రాతిపదిక నుంచి ఒక CO_2 అణువు బహిష్కరించబడి



ఫినైల్ స్వేచ్ఛా ప్రాతిపదిక ఏర్పడుతుంది. స్వేచ్ఛా ప్రాతిపదిక ఇతర సంయోగ పదార్థాల నుంచి హైడ్రోజన్ పరమాణువును గ్రహించే ప్రవృత్తి బలంగా చూపుతుంది. కాబట్టి ఫినైల్ ఫ్రీరాడికల్ HBr తో చర్యజరిపి, ఒక బ్రోమిన్ పరమాణువును (బ్రోమిన్ స్వేచ్ఛా ప్రాతిపదిక) విడుదలచేసి బెంజీన్‌ను ఏర్పరుస్తుంది. తరవాతి అంచెలో బ్రోమిన్ ఫ్రీరాడికల్ (సెకండరీ స్వేచ్ఛా ప్రాతిపదిక) ఇంకో HBr అణువునుంచి ఒక హైడ్రోజన్ పరమాణువును గ్రహించి, n- ప్రొపైల్ బ్రోమైడ్‌ను ఏర్పరుస్తుంది. ఆఖరి అంచెలో విడుదలైన బ్రోమిన్ స్వేచ్ఛా ప్రాతిపదిక శృంఖల చర్యను విస్తరింపచేస్తుంది. అసౌష్టవ ఓలిఫిన్‌లకు HBrను కాంతి రసాయన సంకలనం చేయడంలో పెరాక్సైడ్ ప్రభావం కూడా గమనించబడింది.

B R A O U

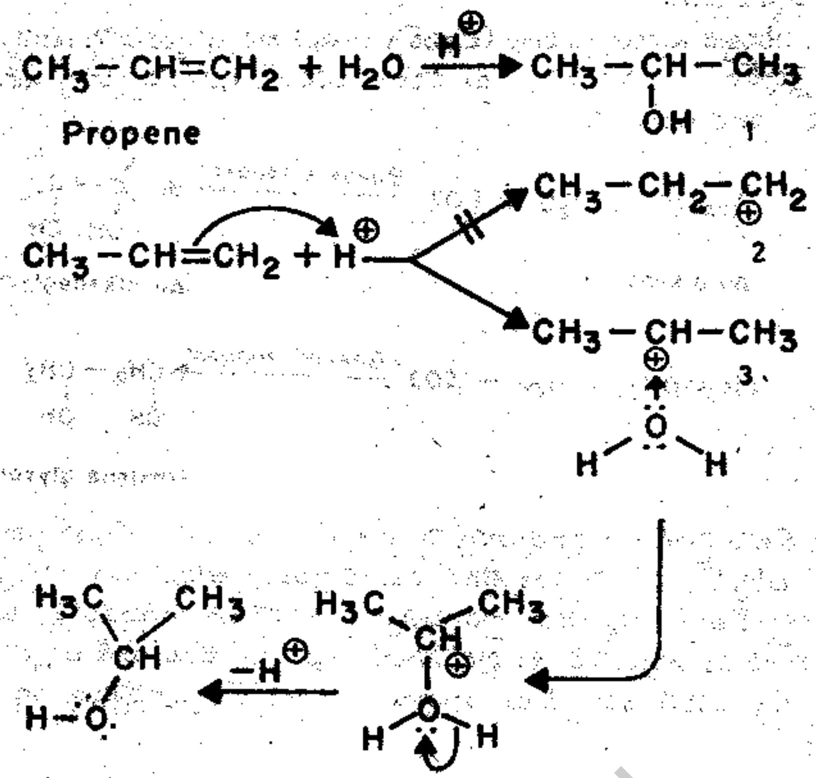
15.7.4 ఉత్ప్రేరక హైడ్రేషన్

ఆల్కీన్‌లకు ఒక నీటి అణువు సంకలనం చెందడం గాఢ సల్ఫ్యూరిక్ ఆమ్ల సమక్షంలో జరుగుతుంది. ఓలిఫిన్‌ల ఉత్ప్రేరక హైడ్రేషన్ యొక్క ఉత్పన్నాలు ఆల్కహాల్‌లు.

$$>C=C< + H_2O \xrightarrow{H_2SO_4} >\underset{OH}{\underset{|}{C}}-\underset{OH}{\underset{|}{C}}<$$

ఆల్కహాల్

ప్రొపీన్ వంటి అసౌష్టవ ఆల్కీన్ యొక్క హైడ్రేషన్ మార్కోనికాఫ్ నియమం ప్రకారం జరుగుతుంది.



iso propyl alcohol   Oxonium ion

ప్రొపీన్‌కి ప్రోటాన్ సంకలనం చెందడంవల్ల ప్రొపైల్ కార్బోనియం అయాన్ ఏర్పడుతుంది. కార్బోనియం అయాన్ ఎలక్ట్రోఫైల్. అందువల్ల అది ఒక నీటి అణువుతో (న్యూక్లియోఫైల్) చర్య జరిపి ఆక్సోనియం అయాన్‌ను ఇస్తుంది. ఈ ఉదాహరణలో ఆక్సోనియం అయాన్ ప్రోటోనేటెడ్ i- ప్రొపైల్ ఆల్కహాల్. ఆక్సోనియం అయాన్ నుంచి ఒక ప్రోటాన్ బహిష్కరించబడడం వల్ల i- ప్రొపైల్ ఆల్కహాల్ ఏర్పడుతుంది.

15.7.5 హైడ్రోబోరేషన్

అసౌష్టవ ఒలిఫిన్‌కి నీటి అణువు ప్రతి మార్కోనికాఫ్ సంకలనం చెందడం డైబోరేన్ యొక్క ఉత్ప్రేరక ప్రభావం వల్ల జరుగుతుంది. ఈ ప్రక్రియలో ఆల్కీన్‌ను డైబోరేన్‌తో వేడిచేసి, ఫలితంగా వచ్చే ట్రై ఆల్కైల్ బోరేన్‌ను క్షార హైడ్రోజన్ పెరాక్సైడ్ ద్రావణంతో చర్య జరిపిస్తారు. కార్బన్-కార్బన్ ద్విబంధం వద్ద బోరాన్ హైడ్రైడ్‌ల సంకలనాన్ని హైడ్రోబోరేషన్ అంటారు.

$$B_2H_6 \longrightarrow 2\ BH_3$$

$$3\ CH_3–CH = CH_2 + BH_3 \longrightarrow (CH_3–CH_2–CH_2)_3\ B$$

$$(H_3C–CH_2–CH_2)_3\ B + 3H_2O_2 + 3\ Na\ OH \longrightarrow$$

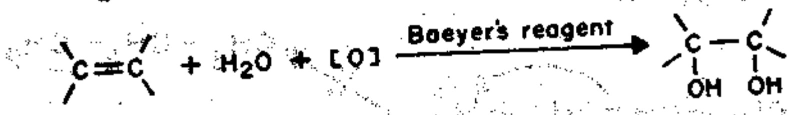
$$3\ CH_3–CH_2–CH_2OH + Na_3\ Bo_3 + 3H_2O$$

15.7.6 ఆక్సీకరణం

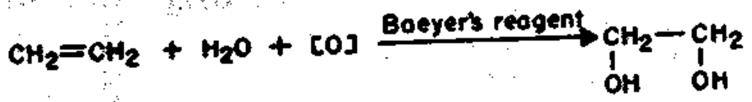
ఆల్కీన్‌లు అనేక రకాల ఆక్సీకరణ కారకాల వల్ల ఆక్సీకరణం చెందుతాయి.

15.7.6.1 హైడ్రాక్సిలేషన్

శీతల, విలీనక్షార $KMnO_4$ ద్రావణం (బేయర్స్ కారకం) గాని ఆస్మియం టెట్రాక్సైడ్ గాని ఆల్కీన్‌ను అనురూప గ్లైకాల్‌గా మారుస్తుంది. ఈ విధంగా ఎథిలీన్, 1,2-డైహైడ్రాక్సీ ఈథేన్‌గా గాని ఎథిలీన్ గ్లైకాల్‌గా గాని మార్చబడుతుంది.

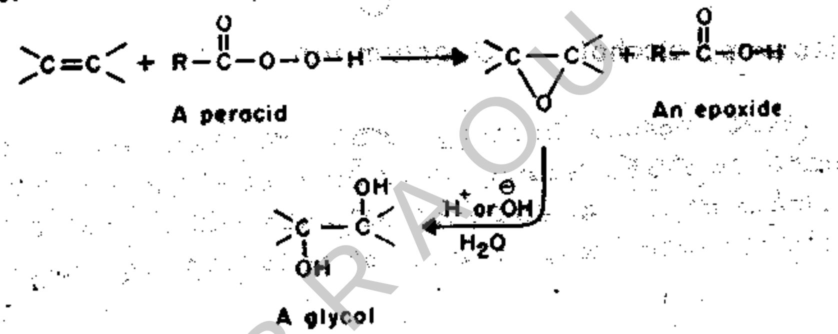


An alkene   An alkeneglycol



Ethylene glycol

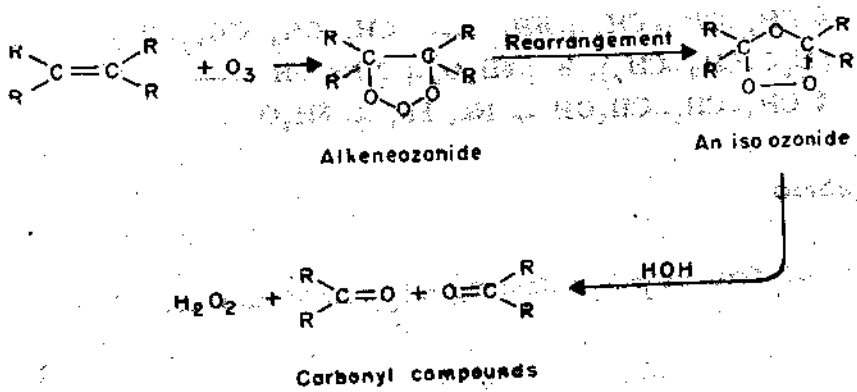
ఆల్కీన్‌లను గ్లైకాల్‌లుగా మార్చడాన్ని హైడ్రాక్సిలేషన్ అంటారు. బేయర్స్ కారకమూ, ఆస్మియం టెట్రాక్సైడ్ ఆల్కీన్‌ల సిస్-హైడ్రాక్సిలేషన్ కలుగజేస్తాయి. ఆల్కీన్‌లను ఇపాక్సైడ్‌లుగా మార్చి ఆ తరవాత ఇపాక్సైడ్‌లను ఆమ్ల లేదా క్షార-ఉత్ప్రేరిత జలవిశ్లేషణ చేయడంవల్ల కూడా గ్లైకాల్‌లు లభిస్తాయి. పెరాసిటిక్ ఆమ్లం, పెర్ ట్రై ఫ్లోరో ఎసిటిక్ ఆమ్లం, పెర్ బెంజోయిక్ ఆమ్లం వంటి పెర్ ఆమ్లంతో ఆల్కీన్‌ను చర్య జరిపితే ఇపాక్సైడ్‌లు లభిస్తాయి. ఇపాక్సైడ్‌ల జలవిశ్లేషణ వల్ల ట్రాన్స్ గ్లైకాల్‌లు ఏర్పడతాయి.



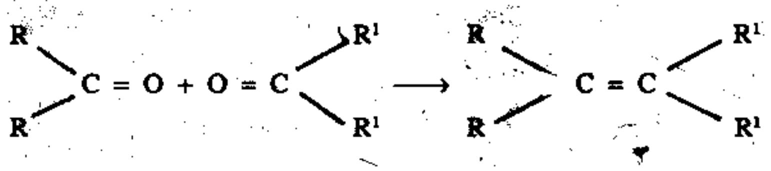
BRAOU

15.7.6.2 ఓజోనాలిసిస్

ఓజోనాలిసిస్ ఆల్కీన్‌లను ఓజోన్‌తో చర్య జరుపుతారు. ఫలితంగా ఏర్పడే అస్థిర (ఒక్కొక్కప్పుడు పేలేవి) ఓజోనైడ్‌లను జలవిశ్లేషణ జరిపితే కార్బొనైల్ సంయోగ పదార్థాలు (ఆల్డిహైడ్‌లు, కీటోన్‌లు) వస్తాయి. జలవిశ్లేషణను జడవాతావరణంలో జరుపుతారు. కార్బొనైల్ సంయోగ పదార్థాలు ఇంకా ఆక్సీకరణ చెందకుండా నిరోధించడానికి ఇలా చేస్తారు.



మొదటి అంచెలో మోల్ ఓజోనైడ్ అనే సంకలన ఉత్పన్నం ఏర్పడుతుంది. ఇది పునరమరిక చెంది ఐసో-ఓజోనైడ్‌ను ఇస్తుంది. ఓజోనాలిసిస్ చర్యలో ఏర్పడిన కార్బొనిల్ సంయోగ పదార్థాలను గుర్తిచడం ద్వారా ఆల్కీన్ నిర్మాణాన్ని రూఢిచేయవచ్చు. రెండు కార్బొనైల్ సంయోగ పదార్థాల నిర్మాణాల నుంచి (ఓజోనాలిసిస్‌లో ఏర్పడినవి) ఆక్సిజన్‌లను తొలగించి, వాటి కార్బొనైల్ కార్బన్‌లను ఒక ద్విబంధం ద్వారా కలపడం వల్ల మనం మొదటి ఆల్కీన్ (ఓజోనాలిసిస్‌కి గురిచేయబడినది) యొక్క నిర్మాణాన్ని వ్రాయవచ్చు.



ఆల్కీన్‌ల ఓజోనాలిసిస్ నుంచి వచ్చిన కార్బొనైల్ సంయోగ పదార్థాలు — ఓజోనాలిసిస్‌కి గురిచేయబడిన ఆల్కీన్ యొక్క నిర్మాణం

15.7.7 పాలిమరైజేషన్

ఆల్కీన్‌లు పాలిమరైజేషన్ చెందుతాయి. చిన్న అణువులు పునరావృతంగా సంకలనం చెందడం ద్వారా పెద్ద అణువు ఏర్పడడమే పాలిమరైజేషన్. చిన్న అణువును మోనోమర్ అనీ, పెద్ద అణువును పాలిమర్ అనీ అంటారు. ఉదాహరణకు, ఒక ఉత్ప్రేరకం సమక్షంలో ఎథిలీన్ (వాయువు) పాలిమరైజేషన్ చెంది, అధిక అణుభారం గల పాలిమర్ (పాలి ఎథిలీన్) ఏర్పడుతుంది. పాలిఎథిలీన్ దృఢమైన ఘనపదార్థం. ఇది 118^0 వద్ద కరుగుతుంది. హైడ్రోఫోరిక్ ఆమ్లం నిల్వఉంచే పాత్రలను, ఇతర వస్తువులను తయారు చేయడానికి దీనిని వాడతారు.

$$nCH_2 = CH_2 \xrightarrow{\text{ఉత్ప్రేరకం}} (\!-CH_2-CH-\!)_n$$

ఎథిలీన్ (మోనోమర్)

లేదా

$$CH_2 = CH-(CH_2-CH_2)_{n-2}-CH_2-CH_3$$

పాలి ఎథిలీన్ (పాలిమర్)

పాలిమరైజేషన్‌కు ఆమ్లాలు, క్షారాలు లేదా స్వేచ్ఛా ప్రాతిపదికలు ఉత్ప్రేరకాలుగా పనిచేస్తాయి. స్వేచ్ఛా ప్రాతిపదిక పాలిమరైజేషన్ చర్యా విధానం క్రింది విధంగా ఉంటుంది.

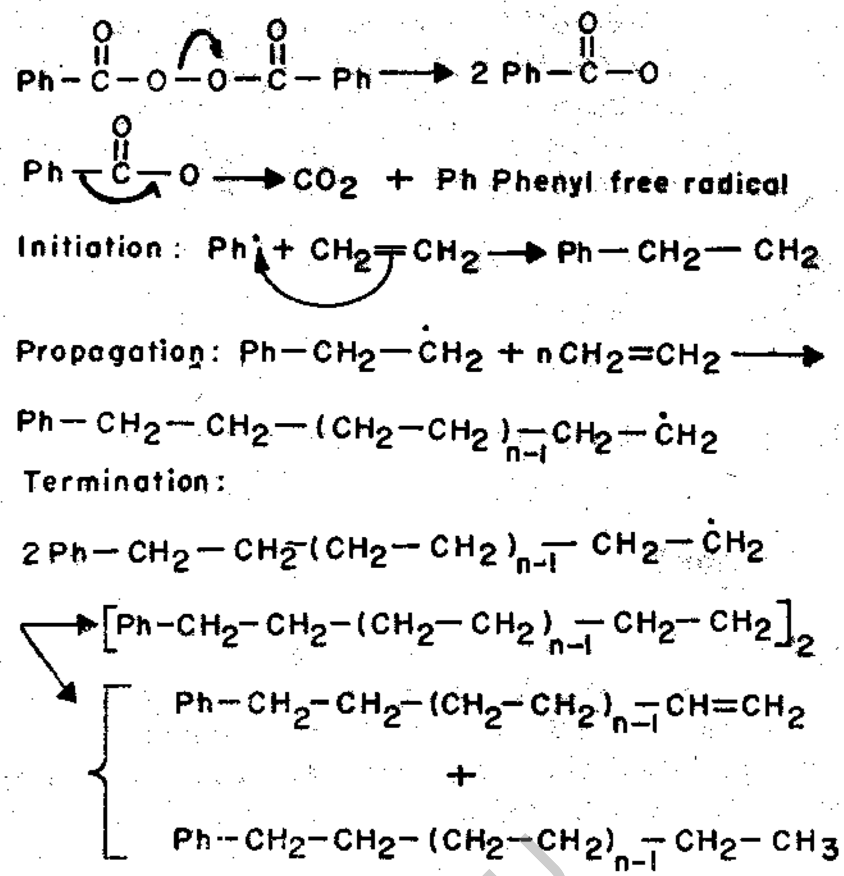
$$Ph-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-Ph \longrightarrow 2\ Ph-\overset{O}{\overset{\|}{C}}.O$$

బెంజోయిల్ పెరాక్సైడ్ — బెంజోయిలాక్సి స్వేచ్ఛాప్రాతిపదిక

$$Ph-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O \longrightarrow CO_2 + Ph$$

ఫినైల్ స్వేచ్ఛా ప్రాతిపదిక

BRAOU



డిస్ ప్రొపోర్షనేషన్

ఇతర శృంఖల చర్యలలోలాగా స్వేచ్ఛా ప్రాతిపదిక పాలిమరైజేషన్‌లో మూడు అంచెలున్నాయి -- ప్రారంభం, విస్తరణ, అంతం. ప్రాతిపదికలు జంట కట్టడం వల్ల గాని, ఒక స్వేచ్ఛా ప్రాతిపదిక ఇంకో స్వేచ్ఛా ప్రాతిపదిక నుంచి హైడ్రోజన్‌ను స్వీకరించడంవల్ల గాని అంతం జరుగుతుంది. రెండో అంచెను డిస్ ప్రపోర్షనేషన్ అంటారు.

15.8 ఆల్కాడయీన్‌లు

ఆల్కాడయీన్‌లు, రెండు కార్బన్-కార్బన్ ద్విబంధాలున్న అసంతృప్త వివృత శృంఖల హైడ్రోకార్బన్‌లు. ఆల్కాడయీన్‌లను డై ఓలిఫిన్‌లు అని కూడా అంటారు. సేంద్రీయ సంయోగ పదార్థం పేరులోని 'డయీన్' అనే సఫిక్స్ రెండు కార్బన్-కార్బన్ ద్విబంధాలున్నాయని సూచిస్తుంది. ఆల్కాడయీన్‌ల అనుభావిక సంకేతం C_nH_{2n-2}. ఆల్కాడయీన్‌ల కుటుంబంలో 1,3-బ్యుటాడయీన్ ముఖ్యమైనది.

15.8.1 నామకరణ విధానం

ఆల్కేన్ యొక్క 'న్'ను డయీన్‌తో ప్రతిక్షేపించి, ద్విబంధం, ఇతర ప్రతిక్షేపకాల స్థానాన్ని అంకెలతో సూచిస్తే ఆల్కాడయీన్ యొక్క IUPAC నామం వస్తుంది. ఉదాహరణకు, 1,3 - బ్యుటాయీన్ అనే పేరు కింది వాటిని సూచిస్తుంది. ఆ సంయోగ పదార్థంలో నాలుగు కార్బన్‌లున్నాయి. రెండు ద్విబంధాలున్నాయి. ఒకటి C_1 , C_2ల మధ్య, రెండోది C_3 , C_4ల మధ్య. అలాగే ఐసోప్రీన్‌ను 2-మిథైల్, 1,3-బ్యుటాడయీన్ అంటారు.

1 2 3 4

$H_2C=CH-CH=CH_2$

1,3 -బ్యుటాడయీన్

$$CH_2=\overset{\overset{\large CH_3}{|}}{C}-CH=CH_2$$

ఐసోప్రీన్

ద్విబంధాల స్థానాన్ని బట్టి డయీన్‌లను మూడు రకాలుగా వర్గీకరిస్తారు. ద్విబంధాలను వేరుచేస్తూ ఏకబంధం ఉన్న డయీన్‌లను సంయుగ్మ (Conjugated) డయీన్‌లు అంటారు. వివిక్త (isolated) డయీన్‌లో ద్విబంధాలను వేరుచేస్తే ఒకటి కన్న ఎక్కువ ఏకబంధాలుంటాయి. రెండు ద్విబంధాలూ ఒకే కార్బన్‌నుంచి ఉత్పన్నమయితే ఆ డయీన్‌ని సంచాయిత (cumulated) డయీన్ లేక అల్లీన్ అంటారు. రెండు ద్విబంధాలకు కలపబడిన కార్బన్ sp సంకరీకృత స్థితిలో ఉంటుంది (అల్లీనిక్ కార్బన్).

సంకేతం	పేరు	డయీన్ రకం
$H_2C=C=CH_2$	1,2-ప్రొపాడయీన్ (అల్లీన్)	సంచాయిత
$H_2C=CH-CH=CH_2$	1,3-బ్యుటాడయీన్	సంయుగ్మ
$H_3C-CH=C=CH_2$	1,2-బ్యుటాడయీన్	సంచాయిత
$H_2C=CH-CH_2-CH=CH_2$	1,4-పెంటాడయీన్	వివిక్త

15.8.2 సాధారణ తయారీ విధానాలు

ఆల్కీన్‌ల తయారీకి మామూలుగా వాడే విధానాలను ఆల్కాడయీన్‌లకు కూడా వాడవచ్చు.

15.8.2.1 డై హైడ్రిక్ ఆల్కహాల్‌ల నిర్జలీకరణ

ఆమ్లాల సమక్షంలో డై హైడ్రిక్ ఆల్కహాల్‌ను నిర్జలీకరణం చేస్తే ఆల్కాడయీన్‌లు ఏర్పడతాయి. పెంటేన్ 1,5-డయాల్, గాఢ H_2SO_4ల మిశ్రమాన్ని వేడిచేస్తే 1,4-పెంటాడయీన్ ఏర్పడుతుంది.

$$\underset{|\atop OH}{H_2C}-CH_2-CH_2-CH_2-\underset{|\atop OH}{CH_2}\xrightarrow[-2H_2O]{\text{ఉష్ణం}}H_2C=CH-CH_2-CH=CH_2$$

1,5 - పెంటేన్ డయాల్   1,4 - పెంటా డయీన్

15.8.2.2 ఆల్కేన్‌ల డీ హైడ్రోజనేషన్

ఆల్కేన్ యొక్క బాష్పాలను వేడిచేసిన Cr_2O_3 ఉత్ప్రేరకం మీదికి పంపి డీహైడ్రోజనేషన్ జరపడం ద్వారా కూడా ఆల్కాడయీన్‌లను తయారుచేయవచ్చు.

$$H_3C-CH_2-CH_2-CH_3\xrightarrow[Cr_2O_3]{\text{ఉష్ణం}}H_2C=CH-CH=CH_2+2H_2$$

n- బ్యుటేన్   1,3-బ్యుటాడయీన్

B R A O U

15.8.3 భౌతిక ధర్మాలు

డయీన్‌లలో సంచాయిత డయీన్‌లు అతి తక్కువ స్థిరమైనవి. తరచుగా సంచాయిత డయీన్‌లు ఐసోమరైజేషన్ చెంది ఆల్కైన్‌ను గాని సంయుగ్మ డయీన్‌నుగాని ఏర్పరుస్తాయి. సంయుగ్మ డయీన్‌లు వివిక్త డయీన్‌లకన్న ఎక్కువ స్థిరమైనవి. ఇది వాటి హైడ్రోజనేషన్ ఉష్ణాలలో ప్రతిబింబిస్తుంది.

సంయోగ పదార్థం	హైడ్రోజనేషన్ ఉష్ణం
$H_2C = CH-CH = CH-CH_3$ 1,3-పెంటాడయీన్ (సంయుగ్మ)	-54.1 కి.కాలరీ/మోల్
$H_2C = CH-CH_2-CH = CH_2$ 1,4-పెంటాడయీన్ (వివిక్త)	-60 కి.కాలరీ/మోల్

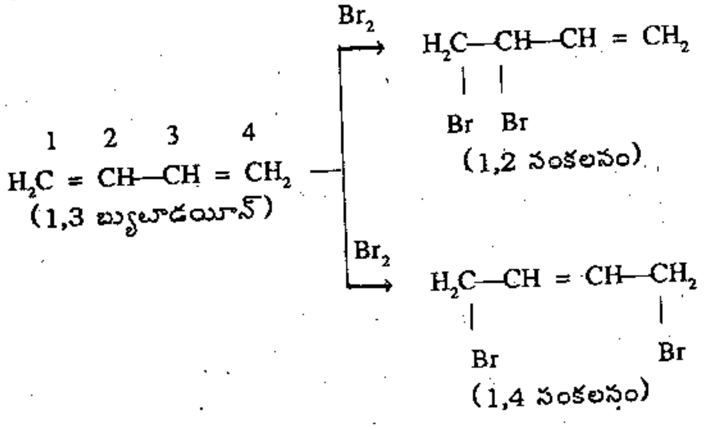
15.8.4 రసాయన ధర్మాలు

ఆల్కీన్‌ల వలెనే ఆల్కాడయీన్‌లు ఎలక్ట్రోఫిలిక్ సంకలన చర్యలు జరుపుతాయి. కాని రెండు ద్విబంధాలుండడంవల్ల సంకలన చర్యను పూర్తిచేయడానికి రెండు అణువుల కారకం కావాలి. సంయుగ్మ డయీన్‌లు 1,4- సంకలన చర్యలు జరిపే ప్రవృత్తి బలంగా చూపుతాయి.

15.8.4.1 1,4 సంకలన చర్యలు

డయీన్‌లను ఒక మోల్ హాలోజన్‌తో చర్య జరిపితే ఒక డై హాలైడ్ ఏర్పడుతుంది. డైహాలైడ్ ఏర్పడడంలో 1,2 లేక 1,4 సంకలనం పాత్ర వహించవచ్చు. 1,2 సంకలనంలో కారకం ఒక ద్విబంధానికి అంటే ఒక ద్విబంధంతో కలపబడిన రెండు కార్బన్‌లు సంకలనం చెందుతుంది. డయీన్‌లోని రెండో ద్విబంధం ఏ విధంగాను మార్పుచెందదు. 1,4 సంకలనంలో అలా కాకుండా కారకం డయీన్ వ్యవస్థలోని రెండు అంతిమ కార్బన్‌లకు సంకలనం చెందుతుంది. డయీన్‌లోని కేంద్ర కార్బనాల మధ్య ఒక కొత్త ద్విబంధం ఏర్పడుతుంది. సంయుగ్మ డయీన్‌లు, ఒక మోల్ కారకంతో చర్య జరిపినప్పుడు 1,4 సంకలనం జరగడానికే ఎక్కువ సుముఖత కనిపిస్తుంది.

బ్రోమిన్, 1,3-బ్యూటాడయీన్‌తో జరిపే 1,2- 1,4- సంకలనాలను కింది విధంగా సూచించవచ్చు.



BRAOU

15.8.4.2 థీల్ పాక్షిక సంయోజకత సిద్ధాంతం

థీల్ పాక్షిక సంయోజకత సిద్ధాంతం ప్రకారం బహు బంధాలను ఏర్పరిచే పరమాణువులు వాటి సంయోజక శక్తినంతటినీ వినియోగించుకోకుండా ఒక పాక్షిక సంయోజకతను బయటికి పోయేటట్లుగా వదలి పెడతాయి. సంయుగ్మ డయీన్‌లలో ఏకబంధం చేత వేరు చేయబడిన అసంతృప్త కార్బన్‌ల యొక్క పాక్షిక సంయోజకత తటస్థీకరించబడుతుంది. డయీన్ వ్యవస్థ యొక్క రెండు అంతిమ కార్బన్‌ల వద్ద పాక్షిక సంయోజకత వదిలిపెట్టబడుతుంది. కాబట్టి అంతిమ కార్బన్‌లు సులువుగా 1,4-సంకలనంలో చర్య జరుపుతాయి.

$H_2C = CH—CH = CH_2$ $H_2C = CH—CH = CH_2$ (| | | |)

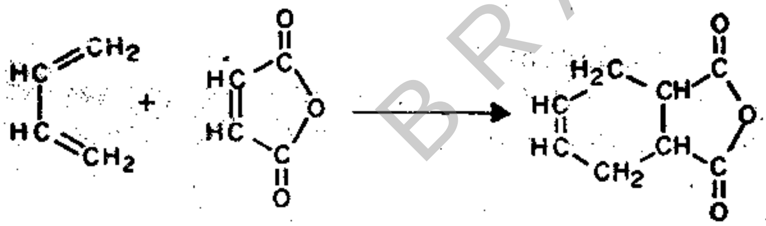
బ్యుటాడయీన్   పాక్షిక సంయోజకతలతో బ్యుటాడయీన్ (థీల్ ప్రకారం)

$$H_2C = CH—CH = CH_2 \xrightarrow{Br_2} H_2C—CH = CH—CH_2 \quad (Br \text{ on } C_1, Br \text{ on } C_4)$$

పాక్షిక సంయోజకతల తటస్థీకరణ- ఏక బంధంతో   1,4 సంకలనం

15.8.4.3 డీల్స్-ఆల్డర్ చర్య

ఇది సంయుగ్మ డయీన్‌లు ఎన్ హైడ్రైడ్ వంటి అసంతృప్త సంయోగ పదార్థాలతో (డయీనోఫైల్) జరిగే ఈ 1,4 సంకలన చర్య. ఉదాహరణకు, 1,3-బ్యుటాడయీన్ మాలియిక్ ఎన్ హైడ్రైడ్‌తో చర్య జరిపి ఒక సంకలన ఉత్పన్నాన్ని (ఎడక్ట్) ఇస్తుంది. ఈ చర్యను డీల్స్-ఆల్డర్ చర్య అంటారు. ఆరు కార్బన్‌లున్న కార్బో-సైక్లిక్ సంయోగ పదార్థాల సంశ్లేషణలో డీల్స్-ఆల్డర్ చర్య విలువైనది.



1,3-butadiene   Maleic anhydride   adduct

BRAOU

అవగాహన ప్రశ్న-2 : డీల్స్-ఆల్డర్ చర్య అనగా నేమి ?

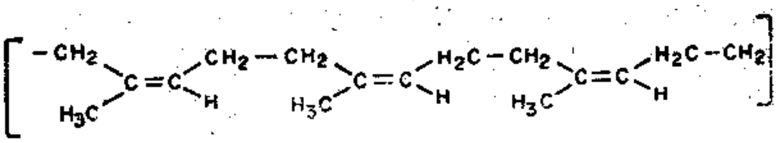
15.8.4.4 పాలిమరైజేషన్

ఆల్కాడయీన్‌లు సులువుగా పాలిమరైజేషన్ జరుపుతాయి. ఉదాహరణకు, 1,3-బ్యుటాడయీన్ పెరాక్సైడ్‌ల సమక్షంలో పాలి బ్యుటా డయీన్‌ను ఏర్పరుస్తుంది.

$$n\,(CH_2 = CH—CH = CH_2) \longrightarrow (—H_2C—CH = CH—CH_2)_n$$

పాలిబ్యుటాడయీన్

కృత్రిమ రబ్బరు ఐసోప్రీన్ యొక్క పాలిమర్. $(H_2C = \overset{CH_3}{\overset{|}{C}}H - CH = CH_2)$ లేక 2-మిథైల్ - 1,3-బ్యుటాడయీన్.



a polymer of isoprene rubber

15.9 సారాంశం

ఆల్కీనుల సాధారణ ఫార్ములా C_nH_{2n}. కార్బన్-కార్బన్ ద్విబంధముగల ఈ సమ్మేళనాలు స్థాన మరియు సిస్-ట్రాన్స్ అణుసాదృశ్యమును చూపును. వీటిని ఆల్కైల్ హాలైడ్‌ల డీహైడ్రోహాలోజనీకరణం, ఆల్కహాల్‌ల నిర్జలీకరణము, విసినల్ డై హాలో ఆల్కేనుల డీ హాలోజనీకరణము పద్ధతుల ద్వారా తయారుచేయవచ్చును. ఇవి అధృవ సమ్మేళనాలు. ధృవ ద్రావణులలో కరగక అధృవ ద్రావణులలో కరుగుతాయి.

X_2, HX, HCN, H_2O మొదలైన అణువులతో ఎలక్ట్రోఫిలిక్ సంకలనం చెందుతాయి. అసౌష్ఠవ ఆల్కీనులు ధృవాణువులతో చర్య నొందినపుడు ఋణాత్మక భాగం తక్కువ హైడ్రోజన్‌లు గల ద్విబంధ కార్బన్‌కి చేరును. దీనిని మార్కోనికాఫ్ నిబంధన అందురు. పెరాక్సైడ్ సమక్షంలో దీనికి వ్యతిరేకంగా HBrతో సంకలనం జరుగును.

ఆల్కీనులలో ద్విబంధ స్థానమును గుర్తించుటకు ఓజోనాలిసిస్ చర్య ఉపయోగపడును. సంయుగ్మ డయీన్‌లలో ముఖ్యమైన చర్య 1,4 సంకలనము.

BRAOU

15.10 మాదిరి పరీక్షా ప్రశ్నలు

I. కింది వాటిలో ప్రతిదానికి 10 పంక్తులలో సమాధానం రాయండి.

1. C_4H_8 అణుసంకేతం గల ఒక ఆల్కీన్ (A) HClతో చర్య జరిపి ఒక సంకలన ఉత్పన్నాన్ని (B) ఏర్పరుస్తుంది. ఓజోనాలిసిస్ జరపగా (A) ఎసిటోన్, ఫార్మాల్డిహైడ్‌లను ఇస్తుంది. (A), (B)ల నిర్మాణాలను రాయండి.
2. కింది పరివర్తనలు ఎలా జరుగుతాయి? సమీకరణాలు రాయండి.

   a. ప్రొపీన్ నుంచి n- ప్రొపైల్ క్లోరైడ్.
   b. 1,2 - డైబ్రోమో ప్రొపేన్ నుంచి i- ప్రొపైల్ ఆల్కహాల్

II. కింది వాటిలో ప్రతిదానికి 30 పంక్తులలో సమాధానం రాయండి.

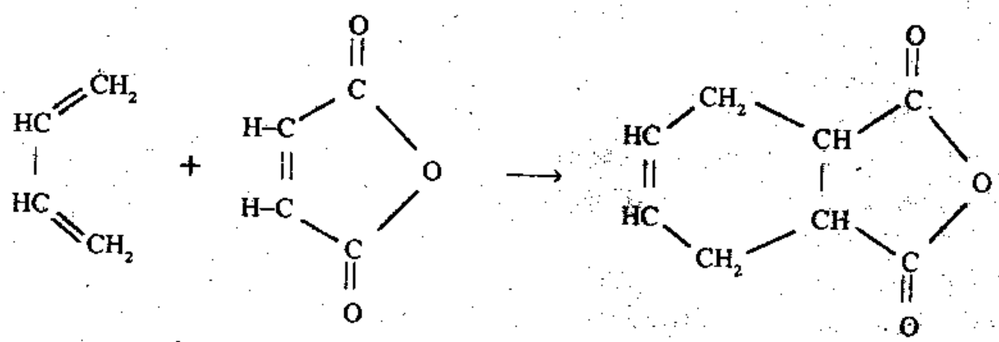
1. ఆల్కీన్‌కు బ్రోమీన్‌ను సంకలనం చేసే చర్యా విధానాన్ని పేర్కొనండి.
2. కింది వాటి నిర్మాణాలు రాసి చర్చించండి.
   a) వివిక్త డయీన్ b) సంయుగ్మ డయీన్ c) సంచాయిత డయీన్
3. ఆల్కీన్‌లు, ఆల్కాడయీన్‌లు తయారుచేయడానికి సాధారణ విధానాలను వివరించండి.
4. డయీన్‌ల పాలిమరైజేషన్‌కి ఆధారభూతమైన చర్యా విధానాన్ని, చర్యలను చర్చించండి.

15.11 అవగాహన ప్రశ్నలకు మాదిరి సమాధానాలు

1. ఒక అసౌష్టవ ఆల్కీన్‌కు ధృవాణువుల సంకలనం జరిగినప్పుడు సంకలన చేసే కారకం యొక్క రుణ భాగం తక్కువ సంఖ్యలో హైడ్రోజన్ లున్న ద్విబంధ కార్బన్ కి బంధింపబడుతుంది. దీనినే మార్కొనికాఫ్ నియమమందురు.

2. సంయుగ్మ డయీన్‌లు అసంతృప్త కారకాలతో 1,4-సంకలన చర్యలలో పాల్గొని సంకలన ఉత్పన్నాన్ని ఏర్పరుచుటను డీల్స్-ఆల్డర్ చర్య అంటారు.

   ఉదా: 1,3 - బ్యుటాడయీన్‌తో మాలియిక్ అన్ హైడ్రైడ్ చర్య.



రచన : శ్రీమతి పి. శేషారత్నం
అనువాదం : డా. ఆర్.ఎల్.ఎన్. శాస్త్రి

భాగం-16 : ఆల్కైన్‌లు

విషయక్రమం

16.1 ఉద్దేశాలు-లక్ష్యాలు
16.2 పరిచయం
16.3 నామకరణ పద్ధతి
16.4 తయారుచేయడానికి సామాన్య పద్ధతులు
- 16.4.1 విసినల్-జెమినల్ డై హాలైడ్‌ల డీహైడ్రోహాలోజనీకరణం
- 16.4.2 టెట్రా హేలో ఆల్కేనుల డీహాలోజనీకరణం
- 16.4.3 లఘు ఆల్కైనులను గురు ఆల్కైనులుగా మార్చడం

16.5 ఆల్కైనుల భౌతిక ధర్మాలు
16.6 ఆల్కైనుల రసాయన ధర్మాలు
- 16.6.1 క్షయకరణం
- 16.6.2 హాలోజనులతో సంకలనం
- 16.6.3 హైడ్రోజన్ హాలైడులతో సంకలనం
- 16.6.4 ఉత్ప్రేరక సమక్షంలో నీటితో సంకలనం
- 16.6.5 లోహాలతో చర్య
- 16.6.6 ఆక్సీకరణము
- 16.6.7 1-ఆల్కైనుల ఆమ్లత్వము
- 16.6.8 ఐసోమరైజేషన్

16.7 ఎసిటిలిన్ తయారుచేయడం
16.8 ఎసిటిలిన్ ఉపయోగాలు
16.9 సారాంశం
16.10 మాదిరి పరీక్షా ప్రశ్నలు
16.11 అవగాహన ప్రశ్నలకు మాదిరి సమాధానాలు

16.1 ఉద్దేశాలు - లక్ష్యాలు

ఈ భాగంలో కార్బన్-కార్బన్ గల త్రిబంధము గల ఆల్కైనులను తయారుచేయుపద్ధతులు, ధర్మాలు, ఉపయోగాల్ని తెలుసుకోవడం లక్ష్యం. దీని అధ్యయనం చేసి,

- ఆల్కైన్‌లను తయారుచేయడానికి సామాన్య పద్ధతులు
  - a. డైహేలైడ్‌ల డీహైడ్రో హేలోజనీకరణం
  - b. టెట్రా హెలో ఆల్కేన్‌ల డీహేలోజనీకరణం
  - c. లఘు ఆల్కైన్‌లను గురు ఆల్కైన్‌లుగా మార్పుచేయడం
- ధర్మాలు
  - A. భౌతిక ధర్మాలు
  - B. రసాయనిక ధర్మాలు
    - a. క్షయకరణం
    - b. హాలోజన్‌లతో సంకలనం
    - c. హైడ్రోజన్ హేలైడ్‌లతో సంకలనం
    - d. ఉత్ప్రేరిత-జల సంకలనం, టాటోమెరిజం
    - e. లోహాలతో చర్య

BRAOU

f. ఆక్సీకరణం
g. ఆమ్లధర్మం (ఆమ్లత్వం)
h. హైపోమెర్కురేషన్ (సదృశీకరణం) తెలుసుకొనవలెను.

16.2 పరిచయం

ఆల్కైన్లు అనంతృప్త ఎలిఫాటిక్ హైడ్రోకార్బన్‌లు. ఆల్కైనులలో ఉండే ప్రమేయ సమూహం కార్బన్-కార్బన్ త్రిబంధం. ఈ కుటుంబానికి చెందిన సంయోగ పదార్థాలకి పదాంతం – 'ఐన్' (-yne). వీటి సామాన్య ఫార్ములా C_nH_{2n-2}. వీటిలో ఎసిటిలిన్ $H—C \equiv C—H$ సరళతమ ఆల్కైను. ఆల్కైనులలోని కార్బన్-కార్బన్ త్రిబంధ దైర్ఘ్యము 1.20A°. ఇది కార్బన్-కార్బన్ ద్విబంధం కంటె, ఏకబంధం కంటె తక్కువ. త్రిబంధం ద్వారా బంధితమైన కార్బన్ పరమాణువులూ, వీటితో ప్రత్యక్ష బంధం ఉన్న పరమాణువులూ ఒక రేఖీయ నిర్మాణంలో ఉంటాయి. అందువల్ల ఎసిటిలీన్‌లో $H—\hat{C}—C$ బంధకోణం 180^0 అవుతుంది. ఆల్కైనులు స్థాన సాదృశ్యాన్ని ప్రదర్శిస్తాయి. కాని సిస్-ట్రాన్స్ సాదృశ్యాన్ని ప్రదర్శించవు.

16.3 నామకరణ పద్ధతి

కొన్ని ఆల్కైనులకు సామాన్య పేర్లు, IUPAC పేర్లు :

ఆల్కైన్ ఫార్ములా	[illegible]	IUPAC పేరు
$H—C \equiv C—H$	ఎసిటిలిన్	ఇథైన్
$H—C \equiv C—CH_3$	మిథైల్ ఎసిటిలిన్	ప్రొపైన్
$H—C \equiv C—C_2H_5$	ఇథైల్ ఎసిటిలిన్	బ్యుట్-1-ఐన్ లేక 1-బ్యుటైన్
$H_3C—C \equiv C—CH_3$	డై మిథైల్ ఎసిటిలిన్	బ్యుట్-2-ఐన్ లేక 2-బ్యుటైన్

ఆల్కైనులకు ఎసిటిలిన్ ఉత్పన్నాలుగా పేర్లు పెట్టవచ్చు. కార్బన్ పరమాణువుల దీర్ఘ తమ సరళ మాలికలో త్రిబంధాన్ని, ప్రతిక్షేపకాల్ని అంకెలతో సూచిస్తూ, చివర "ఐన్" చేర్చి ఆల్కైనులకు IUPAC పేర్లు వ్రాయవచ్చు. ఉదాహరణకు :

$$\overset{1}{Cl}—\overset{2}{CH_2}—\overset{3}{C} \equiv \overset{4}{C}—\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{5}{CH}}—CH_3$$

అణువుకి దీర్ఘ తమ కార్బన్ శృంఖలం అయిదు కార్బన్ పరమాణువులు, ఒక త్రిబంధమూ ఉన్నాయి. C_2 , C_3ల మధ్య త్రిబంధమూ, C_1 , C_4ల మీద వరుసగా క్లోరిన్, మిథైల్ సమూహమూ ఉన్నాయి. కనుక ఈ సంయోగ పదార్థానికి IUPAC పేరు 1-క్లోరో-4-మిథైల్-2-పెంటైన్.

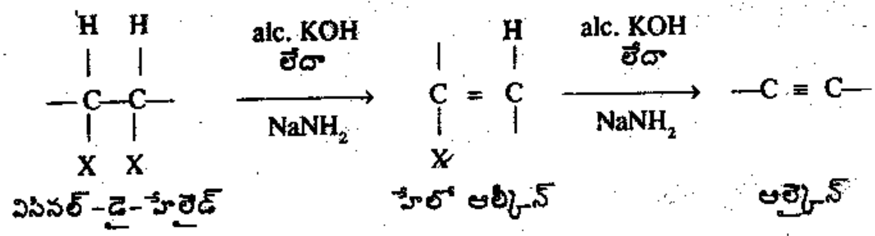
BRAOU

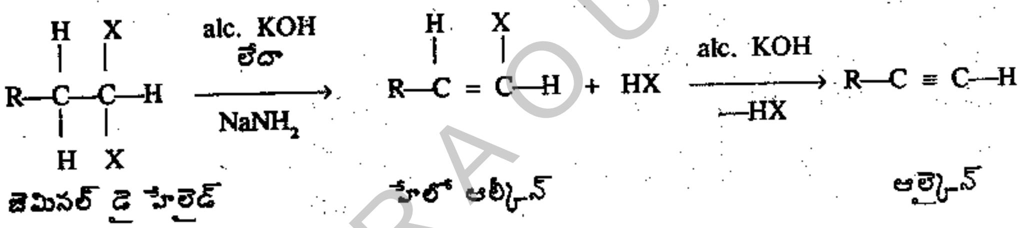
16.4 తయారుచేయడానికి సామాన్య పద్ధతులు

ఆల్కైనుల తయారీకి ఎన్నో పద్ధతులున్నాయి. ఈ అన్నింటిలోనూ విలోపన చర్యలున్నాయి.

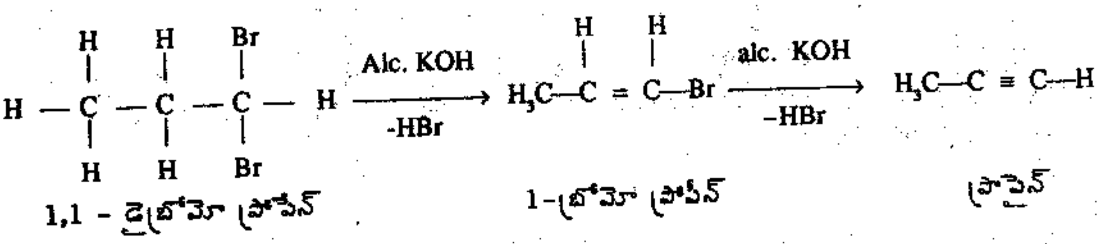
16.4.1 విసినల్–, జెమినల్ – డైహేలైడ్‌ల డీహైడ్రోహేలోజనీకరణం

విసినల్–, జెమినల్ డై హేలైడ్‌ల డీహైడ్రోహేలోజనీకరణం వల్ల ఆల్కైనులు ఏర్పడతాయి. రెండు హేలోజన్ పరమాణువులూ ఒకే కార్బన్ పరమాణువు మీద ఉంటే, దానిని జెమినల్ (gem) డైహేలైడ్ అంటారు. రెండు హేలోజన్ పరమాణువులు రెండు అనన్న కార్బన్ పరమాణువులతో బంధితమై ఉంటే, ఆ డై హేలైడ్‌ని విసినల్ (vic-) డైహేలైడ్ అంటారు. ఒక డై హేలైడ్ సోడమైడ్‌తో గాని, ఆల్కహాలిక్ క్షారంతోగాని చర్య జరిపితే, మొదట హేలో ఆల్కీన్ ఏర్పరుస్తుంది. ఇది మరోసారి డీహైడ్రోహేలోజనీకరణం చెంది ఆల్కైనును ఇస్తుంది.





ఉదాహరణగా, 1,1-డై బ్రోమో ప్రోపేన్ నుండి ప్రోపేన్ తయారు చేయడం.



హేలో ఆల్కీన్ 150° వద్ద Na NH_2తో డీహైడ్రోహేలోజనీకరణం చెంది ఆల్కైన్ ఇస్తుంది.

$$R{-}CH = CH{-}X \xrightarrow[Na\,NH_2,\ 150^0]{-HX} R{-}C \equiv C{-}H$$

ఆల్కైన్

16.4.2 టెట్రా హాలో ఆల్కేన్‌ల డీహాలోజనీకరణం

టెట్రా హాలో ఆల్కేన్‌లను జింక్ లోహంతో డీ హాలోజనీకరణం చేస్తే ఆల్కైన్‌లు ఏర్పడుతాయి. 2, 2, 3, 3 – టెట్రాక్లోరో బ్యూటేన్ ఆల్కహాల్ ద్రావణంలో జింక్ లోహంతో చర్య జరిపితే 2-బ్యూటైన్ ఏర్పడుతుంది.

$$-\overset{X}{\underset{X}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-\overset{X}{\underset{X}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}- + 2Zn \longrightarrow -C \equiv C- + 2ZnX_2$$

టెట్రా హాలో ఆల్కేన్

$$CH_3-\overset{Cl}{\underset{Cl}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-\overset{Cl}{\underset{Cl}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-CH_3 + 2Zn \longrightarrow H_3C-C \equiv C-CH_3 + 2ZnCl_2$$

2,2,3,3 – టెట్రా క్లోరో బ్యూటేన్   2-బ్యూటైన్

16.4.3 లఘు ఆల్కైన్‌లను గురు ఆల్కైన్‌లుగా మార్చడం

లఘు ఆల్కైన్‌లను గురు ఆల్కైన్‌లుగా మార్చవచ్చు. సోడియం లోహంతో ఆల్కైన్‌ల చర్యలో ఏర్పడిన సోడియం ఉత్పన్నాలు ఆల్కైల్ హాలైడ్‌లతో చర్య జరిపి గురు ఆల్కైన్‌లను ఇస్తాయి.

$$R-C \equiv C-H + Na \longrightarrow R-C \equiv C-Na \xrightarrow{R^1X} R-C \equiv C-R^1 + NaX$$

ఉదాహరణ : ఎసిటిలిన్ నుండి 1-బ్యూటైన్‌ను తయారుచేయడం.

$$H-C \equiv C-H + Na \longrightarrow H-C \equiv C-Na \xrightarrow{CH_3-CH_2-I} H-C \equiv C-CH_2-CH_3 + NaI$$

1-బ్యూటైన్

BRAOU

16.5 ఆల్కైన్‌ల భౌతిక ధర్మాలు

ఆల్కైన్‌లు వాటి భౌతిక ధర్మాలలో ఆల్కేన్‌లను, ఆల్కీన్‌లను పోలి ఉంటాయి. అవి నీటిలో కరగవు. కాని ధ్రువశీలత తక్కువగా ఉన్న బెంజీన్, కార్బన్ టెట్రా క్లోరైడ్, ఈథర్ వంటి ద్రావణులలో బాగానే కరుగుతాయి. వాని బాష్పీభవన స్థానాలు కార్బన్ పరమాణువుల సంఖ్య పెరగడంతోను, కార్బన్ శృంఖలాల శాఖలు పెరగడం తోను పెరుగుతాయి. ఆల్కైన్ కుటుంబంలో కొన్ని సరళతరాలైన బాష్పీభవన స్థానాలు కింది పట్టికలో చూడవచ్చు.

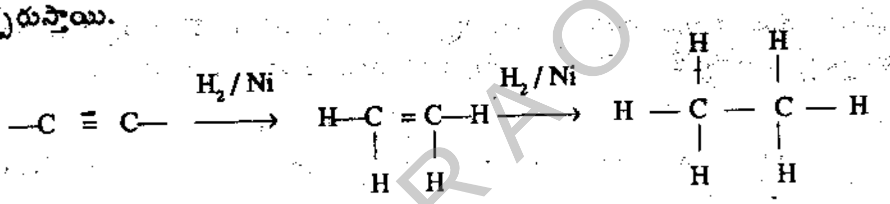
ఆల్కైన్	ఫార్ములా	బాష్పీభవన స్థానం, °C
ఎసిటలీన్	$H—C \equiv C—H$	-83
ప్రొపైన్	$H—C \equiv C—CH_3$	-23
1-బ్యూటైన్	$H—C \equiv C—CH_2—CH_3$	9
1-పెంటైన్	$H—C \equiv C—CH_2—CH_2—CH_3$	40
2-పెంటైన్	$H_3C—C \equiv C—CH_2—CH_3$	55

16.6 ఆల్కైన్‌ల రసాయన ధర్మాలు

ఆల్కైన్‌ల రసాయన శాస్త్రమంటే కార్బన్-కార్బన్ త్రిబంధం యొక్క రసాయన శాస్త్రమే. అంతగా బలం లేనటువంటి బంధంలో ఉండే పై - (Pi) ఎలక్ట్రాన్‌లు వీటిలో ఉన్నందుచేత ఆల్కైన్‌లు ఎలక్ట్రోఫిలిక్ సంకలన చర్యలలో పాల్గొంటాయి. రెండు పై- (Pi) బంధాలున్నందువల్ల ఆల్కైన్‌లు రెండు కారకాల అణువులతో సంకలనం చెందుతాయి.

16.6.1 క్షయకరణం

నికెల్ వంటి ఉత్ప్రేరకం సమక్షంలో ఆల్కైన్‌లు హైడ్రోజనీకరణం చెంది మొదట ఆల్కీన్‌లుగా మారుతాయి. ఈ ఆల్కీన్‌లు రెండవ మోల్ హైడ్రోజన్‌తో సంకలనం చెంది అనురూపాలైన ఆల్కేన్‌లను ఏర్పరుస్తాయి.



ఆల్కైన్ ఆల్కీన్ ఆల్కేన్

ప్రొపైన్, ప్రొపీన్ ద్వారా ప్రొపేన్‌గా మారుతుంది.

$$H_3C—C \equiv C—H \xrightarrow{H_2/Ni} H_3C—CH = CH_2 \xrightarrow{H_2/Ni} H_3C—CH_2—CH_3$$

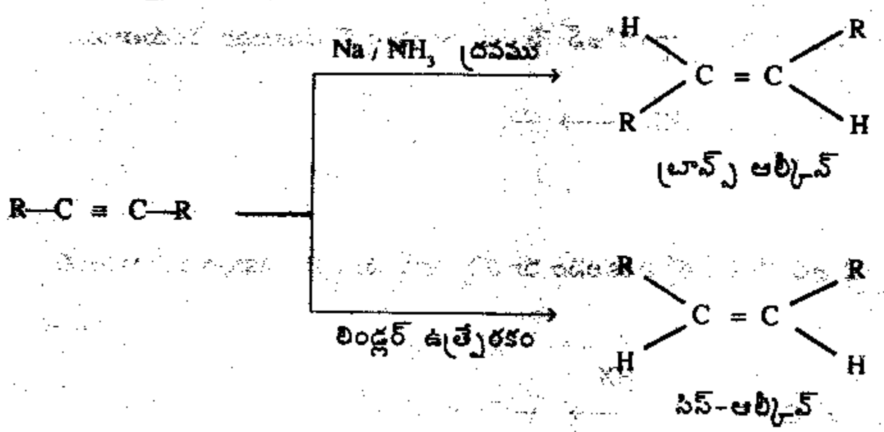
ప్రొపైన్ ప్రొపీన్ ప్రొపేన్

పాక్షిక క్షయకరణం

అమ్మోనియా ద్రవంలో సోడియంతోగాని, లిథియంతో గాని, చర్య జరిపి ఆల్కైన్‌లు పాక్షికంగా క్షయకరణం చెంది అనురూపాలైన ఆల్కీన్‌లను ఇస్తాయి. తగురీతిగా ప్రతిక్షేపమైన ఆల్కైన్‌ను పాక్షిక క్షయకరణం చేస్తే సిస్-, లేక ట్రాన్స్-ఆల్కీన్ ఏర్పడవచ్చు. అమ్మోనియా ద్రవంలో సోడియంతోగాని, లిథియంతోగాని ఆల్కైన్‌లను క్షయకరణం చేస్తే సామాన్యంగా ట్రాన్స్-ఆల్కీన్‌లు ఏర్పడతాయి. ఉత్ప్రేరకం సమక్షంలో హైడ్రోజనీకరణం జరిగితే సిస్-ఆల్కీన్‌లు ఏర్పడతాయి.

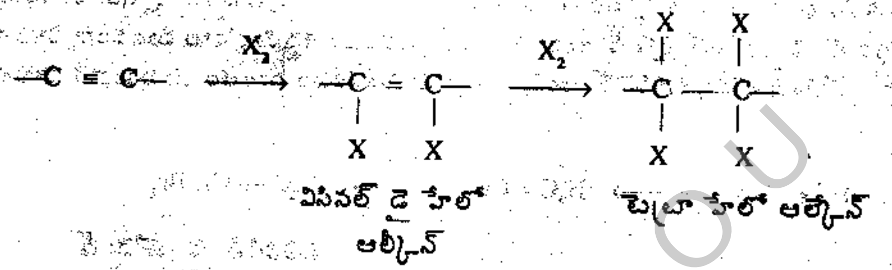
BRAOU

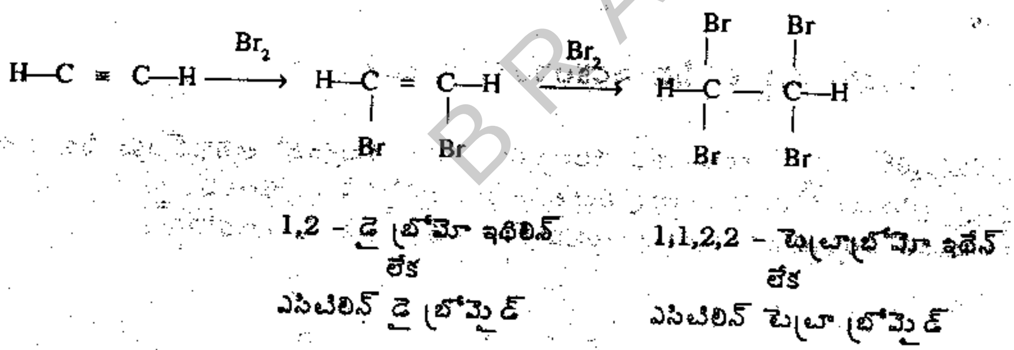
ప్రత్యేకంగా తయారుచేసిన లిండ్లర్ ఉత్ప్రేరకం సమక్షంలో హైడ్రోజనీకరణం వల్ల ఆల్కైన్‌లు సిస్-ఆల్కీన్‌లుగా క్షయకరణం చెందుతాయి.



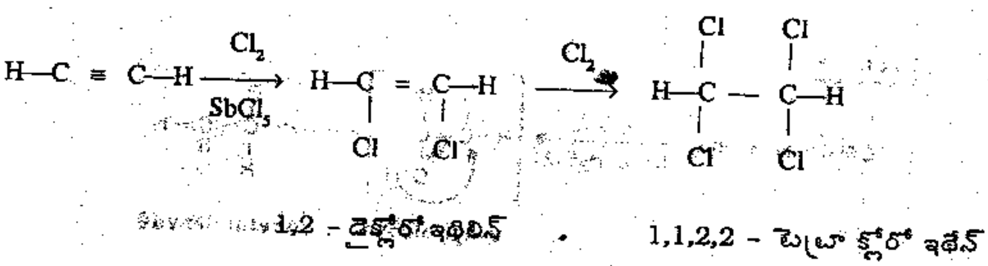
16.6.2 హాలోజన్‌లతో సంకలనం

రెండు మోల్‌లు హాలోజన్‌తో ఆల్కైన్‌లు చర్య జరిపి మొదట విసినల్ డై హాలో ఆల్కీన్‌ను, చివరికి టెట్రా హాలో ఆల్కేన్‌ను ఏర్పరుస్తాయి.



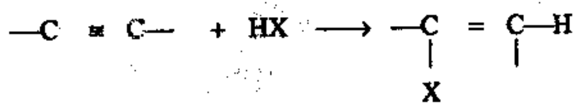


సామాన్యంగా, ఎసిటిలిన్‌తో క్లోరిన్ సంకలనం ఎంటిమొని పెంటాక్లోరైడ్ లేక ఫెర్రిక్ క్లోరైడ్ సమక్షంలో జరుగుతుంది. అపుడు 1, 1, 2, 2 - టెట్రా క్లోరో ఇథేన్ ఏర్పడుతుంది.

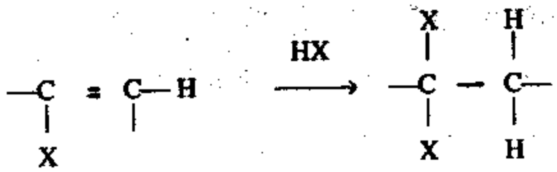


16.6.3 హైడ్రోజన్ హేలైడ్‌తో సంకలనం

ఆల్కైన్‌లు క్రమంగా రెండు హైడ్రోజన్ హేలైడ్ అణువులతో సంకలనం చెందుతాయి.

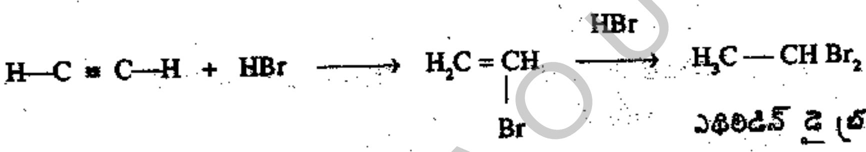


రెండవ హైడ్రోజన్ హేలైడ్‌తో సంకలనం మార్కొనికాఫ్ సూత్రం ప్రకారం జరుగుతుంది.



జెమినల్ డై హేలో ఆల్కేన్

ఎసిటలిన్ ఒక మోల్ హైడ్రోజన్ క్లోరైడ్‌తో చురుకుగానే చర్యలో పాల్గొని వినైల్ క్లోరైడ్ ఏర్పరుస్తుంది. కాని ఈ వినైల్ క్లోరైడ్‌తో హైడ్రోజన్ క్లోరైడ్ ఇంకా సంకలనం చెందడం కష్టమై, చాల మందంగా సాగుతుంది. అయితే, HBr వినైల్ బ్రోమైడ్‌తోను, HI వినైల్ అయోడైడ్‌తోను సంకలనం మాత్రం చురుకుగానే సాగుతుంది.

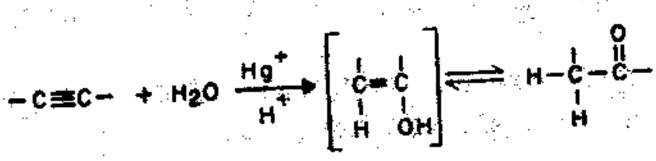


ఎథిలిడిన్ డై బ్రోమైడ్

వినైల్ బ్రోమైడ్

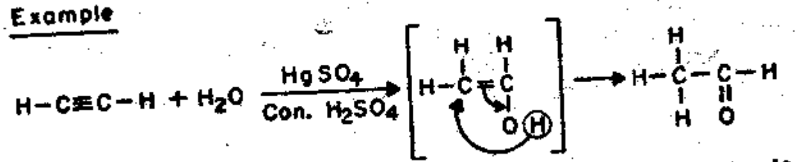
16.6.4 ఉత్ప్రేరక సమక్షంలో నీరు సంకలనం (హైడ్రేషన్)

మెర్క్యూరిక్ సల్ఫేట్ కరిగిన గాఢ సల్ఫ్యూరిక్ ఆమ్లం సమక్షంలో ఆల్కైన్‌లకు నీరు సంకలనం చేయవచ్చు. త్రిబంధంతో ఒక నీటి అణువు సంకలనం చెంది కార్బొనిల్ సంయోగ పదార్థం ఏర్పడుతుంది. ఈ తొలి సంకలనంలో ఏర్పడేది ఒక అసంతృప్త ఆల్కహాల్ (ఇనాల్, enol). దీని టాటోమెరైజేషన్ వల్ల కార్బొనిల్



An enol

Example



Vinyl alcohol Acetol dehyde

సంయోగ పదార్థం ఏర్పడుతుంది. ఉత్ప్రేరక సమక్షంలో ఎసిటిలీన్ నీటి అణువు సంకలనం చెందితే ఎసిటాల్డిహైడ్ ఏర్పడుతుంది. వినైల్ ఆల్కహాల్ ఎసిటాల్డిహైడ్‌గా మార్పుడాన్ని "కీటో-ఇనోల్" టాటోమెరైజేషన్ అంటారు. ఈ ప్రక్రియలో ఒక ప్రోటాన్, ఒక ద్విబంధం పరస్పర వ్యతిరేక దిశలలో అభిగమనం (migrate) చెందుతాయని అనుకోవచ్చు. మొత్తం మీద, టాటోమెరైజేషన్ అంటే 1,3 - ప్రోటాన్ షిఫ్ట్ అన్నమాట. కార్బొనిల్ సంయోగ పదార్థాల కీటో-ఇనోల్ రూపాలు గతిక నిర్మాణ సదృశకాలకు ప్రతినిధులుగా ఉంటాయి. వీటిని మామూలుగా టాటోమెర్‌లు అంటారు.

16.6.5 లోహాలతో చర్య

సిల్వర్ మరియు క్యుప్రస్ లవణాల అమ్మోనికల్ ద్రావణాలతో చర్య జరిపి 1-ఆల్కైన్‌లు వాటికి అనురూపాలైన లోహ ఆల్కినైడ్‌లను ఏర్పరుస్తాయి. త్రిబంధంలో ఉన్న కార్బన్ పరమాణువుల మీద హైడ్రోజన్ పరమాణువులు లేని 2-బ్యుటైన్ వంటి ఆల్కైన్‌లకు, 1-బ్యుటైన్ వంటి 1-ఆల్కైన్‌లకు గల విభిన్నతను గుర్తించే పరీక్షగా ఈ చర్య ఉపయోగపడుతుంది. ఎసిటిలీన్ తెల్లని సిల్వర్ ఎసిటలైడ్ అవక్షేపాన్ని, ఎర్రని క్యుప్రస్ ఎసిటలైడ్ అవక్షేపాన్ని ఇస్తుంది.

అవగాహన ప్రశ్న-1 : ప్రొపేన్, ప్రొపీన్, ప్రొపైనుల విభిన్నతను ఎట్లా గుర్తిస్తారు?

క్యుప్రస్ లవణాలనుంచి సజల-ఖనిజ ఆమ్లంలో చర్య జరిపిస్తే, అసంయుక్త (free) ఆల్కైన్‌లను పునరుత్పత్తి చేయవచ్చు. ఈ చర్య 1-ఆల్కైన్‌కి గుణాత్మకమైన సాక్ష్యంగా పనికి వస్తుంది. తక్కిన హైడ్రోకార్బన్‌ల నుండి 1-ఆల్కైన్ మలినాన్ని తొలగించడానికి కూడా ఈ చర్య తోడ్పడుతుంది.

$$H{-}C \equiv C{-}H + 2[Ag(NH_3)_2^+] \longrightarrow Ag{-}C \equiv C{-}Ag + 2NH_4^+ + 2NH_3$$

(సిల్వర్ ఎసిటలైడ్, తెల్లని అవక్షేపం)

$$H{-}C \equiv C{-}H + 2[Cu(NH_3)_2^+] \longrightarrow Cu{-}C \equiv C{-}Cu + 2NH_4^+ + 2NH_3$$

(క్యుప్రస్ ఎసిటలైడ్, ఎర్రని అవక్షేపం)

ఆల్కలీ లోహాలతో కూడా ఆల్కైన్‌లు లవణాలను ఏర్పరుస్తాయి. ఉదాహరణకు : ఎసిటిలీన్ అమ్మోనియా ద్రవంలో సోడియంతో చర్య జరిపి సోడియం ఎసిటలైడ్ ఏర్పరుస్తుంది. ఎసిటిలీన్ సోడియం లవణాలు, దాని తక్కిన ఆల్కలీ లోహాల లవణాలు చురుకుగా జలవిశ్లేషణం చెందుతాయి.

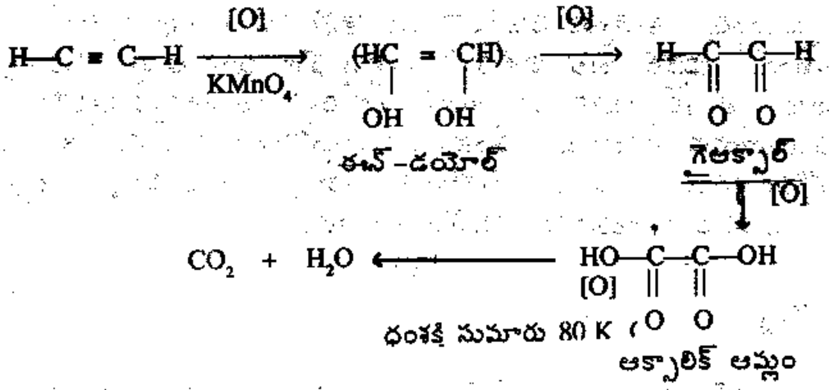
$$H{-}C \equiv C{-}H + NaNH_2 \xrightarrow{\text{liq. } NH_3} H{-}C \equiv C{-}Na + NH_3$$

$$H{-}C \equiv C{-}Na + H_2O \longrightarrow H{-}C \equiv C{-}H + NaOH$$

16.6.6 ఆక్సిడేషన్ (ఆక్సీకరణం)

పొటాషియం పెర్మాంగనేట్ సమక్షంలో ఎసిటిలీన్ ఆక్సీకరణం చెందినపుడు CO_2, నీరు తుది పదార్థాలుగా ఏర్పడుతాయి. ఈ చర్య మధ్యస్థ పదార్థమైన ఈథ్-డయోల్, గ్లైఆక్సాల్, ఆక్సాలిక్ ఆమ్లం ద్వారా జరుగుతుంది.

B R A O U



16.6.7 1–ఆల్కైన్‌ల ఆమ్లత్వము

లౌరి-బ్రాన్‌స్టెడ్ ఆమ్ల-క్షార సిద్ధాంతం ప్రకారం ఆమ్లత్వం అంటే ఒక పదార్థం హైడ్రోజన్‌ని ప్రోటాన్‌గా వదులుకోవడానికి ఆసక్తి చూపడమే. కర్బన రసాయన శాస్త్రంలో పులుపులేనివీ, నీలి లిట్మస్‌ను ఎర్రగా మార్చలేనంత బలహీనమైనవీ అయిన ఆమ్లాలు తటస్థపడతాయి. ఇథిలిన్, ఇథేన్‌ల కంటె ఎసిటిలిన్‌కి ఆమ్లత్వం అధికం. ఇథేన్‌లో హైడ్రోజన్‌తో బంధింపబడిన కార్బన్ పరమాణువు sp^3 సంకరీకరణ స్థితిలో ఉంది. అంటే ఆ కార్బన్‌కి 25% s- లక్షణం ఉన్నదన్నమాట. ఇథిలిన్‌లోను, ఎసిటిలిన్‌లోను కార్బన్ పరమాణువులు వరుసగా sp^2 , sp సంకరకరణ స్థితిలో ఉన్నాయి. అందుకని ఇథిలిన్‌లోను, ఎసిటిలిన్‌లోను కార్బన్ పరమాణువుల s- లక్షణం వరుసగా 33%, 50% ఉంటుంది.

$H_3C—CH_3$	$H_2C = CH_2$	$H—C \equiv C—H$
ఇథేన్	ఇథిలిన్	ఎసిటిలిన్
(కార్బన్ పరమాణువు s- లక్షణం 25%)	(కార్బన్ పరమాణువు s- లక్షణం 33%)	(కార్బన్ పరమాణువు s- లక్షణం 50%)

ఎసిటిలిన్ కార్బన్ పరమాణువుకి s- లక్షణం 50% కావడంవల్ల C—H బంధంలోని ఎలక్ట్రాన్‌లు కార్బన్ పరమాణువుకి కొంచెం దగ్గరగా ఉంటాయి. కనుక ఎసిటిలిన్ కార్బన్ (sp - హైబ్రిడైజేషన్‌లో ఉన్న కార్బన్) మీద ఉన్న హైడ్రోజన్ పరమాణువు చలనశీలత కలిగి ప్రోటాన్ రూపంలో తొలగిపోతుంది. అంటే ఎసిటిలిన్ ఆమ్ల హైడ్రోకార్బన్ అన్నమాట. ఇథేన్, ఇథిలిన్, ఎసిటిలిన్‌ల అయొనైజేషన్ స్థిరాంకాలు ఈ అభిప్రాయాన్నే బలపరుస్తాయి.

సంయోగ పదార్థం	అణుఫార్ములా	Ka విలువ
ఇథేన్	C_2H_6	$<10^{-40}$
ఇథిలిన్	C_2H_4	10^{-40}
ఎసిటిలిన్	C_2H_2	10^{-22}

16.6.8 ఐసోమెరైజేషన్ (సదృశీకరణం)

2-ఆల్కైన్‌లు సోడియం ఎమైడ్ ఉత్ప్రేరక ప్రభావం వల్ల 1-ఆల్కైన్‌లుగా సదృశీకరణం చెందుతాయి. 2-బ్యుటైన్, 1-బ్యుటైన్‌గా మారుతుంది.

1-ఆల్కైన్‌లను ఆల్కహాలిక్ పొటాషియం హైడ్రాక్సైడ్‌తో వేడిచేస్తే పై చర్యకు వ్యతిరేక దిశలో ఐసోమెరైజేషన్ జరిగి 2-ఆల్కైన్‌లు లభిస్తాయి.

$$H_3C—C \equiv C—CH_3 \underset{alc.\ KOH}{\overset{NaNH_2}{\rightleftharpoons}} H_3C—CH_2—C \equiv C—H$$

2-బ్యుటైన్ 1-బ్యుటైన్

16.7 ఎసిటిలీన్ తయారుచేయడం

పారిశ్రామికంగా అత్యంత ప్రాముఖ్యంగల ఆల్కైన్ ఎసిటిలీన్. కాల్షియం కార్బైడ్ మీద నీటితో (హైడ్రాలిసిస్, జలవిశ్లేషణ) చర్య జరిపి ఎసిటిలీన్‌ను తయారుచేస్తారు.

$$CaC_2 + 2H_2O \longrightarrow H—C \equiv C—H + Ca(OH)_2$$

తక్కిన లోహాల కార్బైడ్‌లు కూడా జలవిశ్లేషణవల్ల ఆల్కైన్‌లు ఇస్తాయి. మెగ్నీషియం కార్బైడ్ నుండి ఆల్కీన్, ఆల్కైన్‌ల మిశ్రమం ఏర్పడుతుంది.

$$2Mg_2C_3 + 8H_2O \longrightarrow H_2C = C = CH_2 + H—C \equiv C—CH_3 + 4Mg(OH)_2$$

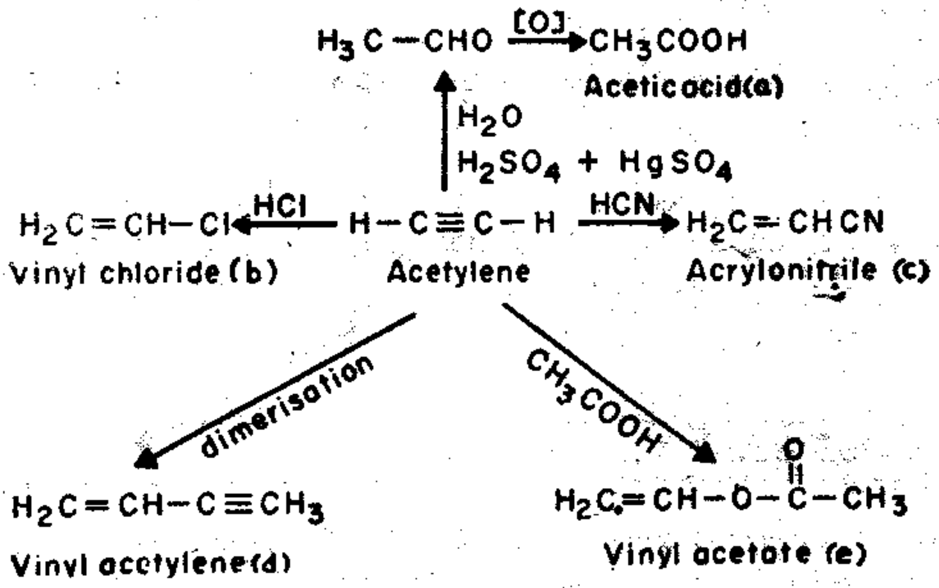
B R A O U

అవగాహన ప్రశ్న-2 : ఎసిటిలీన్ తయారుచేయుటకు ప్రాముఖ్యత గల విధానమేది ?

16.8 ఎసిటిలీన్ ఉపయోగాలు

ఆక్సిజన్ మండే ఎసిటిలీన్ జ్వాల (మంట) చాలా వేడిగా (4000^0) ఉంటుంది. ఆక్సీ-ఎసిటిలీన్ దీపాలను ఉక్కును కోయడానికి, అతుకడానికి వాడుతారు. తయారైన ఎసిటిలీన్‌లో చాలా భాగం ఇతర రసాయన పదార్థాల తయారీకి ఉపయోగిస్తారు. ఎసిటిలీన్ నుండి వ్యాపార సరళిలో తయారయ్యే కొన్ని రసాయన పదార్థాలలో పారిశ్రామికంగా ముఖ్యమైనవి వినైల్ క్లోరైడ్, వినైల్ ఎసిటాల్డిహైడ్, ఎసిటిక్ ఆమ్లం, ఎక్రిలోనైట్రైల్, నియోప్రిన్.

ఎసిటిలిన్ నుండి ముఖ్యమైన రసాయన పదార్థాల తయారీకి ప్రధాన మార్గాలు :



a) ఎసిటిక్ ఆమ్లం (Acetic acid) : రంగులు, సుగంధ ద్రవ్యాలు, ఔషధాల తయారీలోను,
b) వినైల్ క్లోరైడ్ (Vinyl chloride) : ప్లాస్టిక్ పరిశ్రమలోను.
c) ఎక్రిలోనైట్రైల్ (Acrylo nitrile) : బ్యూనా - N - రబ్బర్ తయారీలోను,
d) వినైల్ ఎసిటిలీన్ (Vinyl acetylene) : కృత్రిమ రబ్బరు తయారీలోనూ,
e) వినైల్ ఎసిటేట్ (Vinyl acetate) : ప్లాస్టిక్ పరిశ్రమలోనూ వుపయోగిస్తారు.

BRAOU

16.9 సారాంశం

ఈ భాగంలో కార్బన్-కార్బన్ త్రిబంధ సమ్మేళనాలయిన ఆల్కైన్‌ల గురించి చర్చించబడినది. వీటి సాధారణ ఫార్ములా C_nH_{2n-2}. స్థాన సాదృశ్యాన్ని ప్రదర్శించును. వీటిని డై హాలో ఆల్కేనుం డి హైడ్రో హాలోజనీకరణము; టెట్రా హాలో ఆల్కేనుల డిహాలోజనీకరణము; కాల్షియం కార్బైడ్ జలవిశ్లేషణ పద్ధతుల ద్వారా తయారుచేయుదురు.

నీటిలో కరుగక, బెంజీన్, ఈథర్ వంటి అధ్రువ ద్రావణులలో కరుగు ఈ ఆల్కైన్‌లలో, 1-ఆల్కైన్‌లు ఆమ్లత్వము ప్రదర్శించును. వీటిని ఆల్కేనులుగా హైడ్రోజనీకరణము ద్వారా, టెట్రా హాలోఆల్కేనులుగా హాలోజనీకరణములోను, HXతో చర్యనొందించి జెమినల్ డై హాలైడులుగాను, నీటితో చర్య ద్వారా కార్బొనిల్ సమ్మేళనాలుగాను మార్చవచ్చును.

1-ఆల్కైన్‌లు లోహాలతో చర్యనొంది లోహ ఆల్కినైడ్‌ల నేర్పరుస్తాయి.

16.10 మాదిరి పరీక్షా ప్రశ్నలు

I. క్రిందివానికి సమాధానాలు 10 పంక్తులలో రాయండి.

1. ఒక హైడ్రోకార్బన్ (X) అణుఫార్ములా, C_6H_{10}. దానిని హైడ్రోజనీకరణం చేస్తే, 2-మిథైల్ పెంటేన్ వస్తుంది. అది మెర్క్యూరిక్ సల్ఫేట్, సజల సల్ఫ్యూరిక్ ఆమ్లాల సమక్షంలో నీటితో చర్య జరిపి మరో సంయోగపదార్థం (Y) ఇస్తుంది. దీని అణుఫార్ములా $C_6H_{12}O$. అమ్మోనికల్ క్యుప్రస్ క్లోరైడ్ ద్రావణంతో చర్య జరపదు. అయితే, X,Yలకు సరైన నిర్మాణాలను ప్రతిపాదించండి.

2. ఈ క్రింది వాటిని గురించి సంగ్రహంగా రాయండి.
   (a) టాటోమెరిజం (b) 1-ఆల్కైన్‌ల ఆమ్లత్వం (c) విసినల్-ఆల్కేన్ డై హేలైడ్‌లు
   (d) జెమినల్-ఆల్కైల్ డై హేలైడ్‌లు.

II. క్రింది వానికి సమాధానాలు 30 పంక్తులలో రాయండి.

1. వ్యాపార సరళిలో ఎసిటలిన్‌ను ఎట్లు తయారుచేస్తారు? ఎసిటలిన్ నుండి తయారయే పదార్థాలలో పారిశ్రామికంగా ముఖ్యమైనవి ఏవి?
2. ప్రొపైన్‌ను తయారుచేయడానికి ఏవైనా రెండు పద్ధతుల్ని తెలపండి. ఈ క్రింది కారకాలతో ప్రొపైన్ చర్య జరిపితే ఏమవుతుంది ? సమీకరణాలు, క్రియాజన్యాల పేర్లు రాయండి.

   (a) Br_2 (b) HBr (c) 1 మోల్ HCN
   (d) అమ్మోనికల్ సిల్వర్ నైట్రేట్ ద్రావణం
   (e) సల్ఫ్యూరిక్ ఆమ్లంలో కరిగించిన $HgSO_4$
   (f) Na NH_2 , తరువరి ఇథైల్ అయోడైడ్.

16.11 అవగాహన ప్రశ్నలకు మాదిరి సమాధానాలు

1. ప్రొపైన్ ఒక ఆల్కైన్. ఇది లోహ ఆల్కినైడ్‌లను ఏర్పరుచును. సిల్వర్ మరియు క్యుప్రస్ లవణ అమ్మోనికల్ ద్రావణాలలో చర్య జరిపి సిల్వర్, క్యుప్రస్ ప్రొపినైడ్‌లను ఏర్పరచును. దీని విభిన్నతను ఇట్లు గుర్తించవచ్చును. ప్రొపీన్ క్షార పర్మాంగనేటు ద్రావణమును విరంజనము చేయును. కనుక ప్రొపేన్‌ను నుండి దీనిని గుర్తించవచ్చును.

BRAOU

2. ఎసిటలిన్ తయారీలో ప్రాముఖ్యత గల పద్ధతి కాల్షియం కార్బైడ్‌ల జలవిశ్లేషణ.

$$CaC_2 + 2H_2O \longrightarrow HC \equiv CH + Ca(OH)_2$$

రచన : శ్రీమతి పి. శేషారత్నం
అనువాదం : శ్రీ సోమయాజులు

భాగం–17 : ఎరీన్‌లు

విషయక్రమం

17.1 ఉద్దేశాలు - లక్ష్యాలు

17.2 పరిచయం

17.3 బెంజీన్ నిర్మాణం

17.4 బెంజీన్ రెజొనెన్స్ శక్తి

17.5 ఏరోమాటిక్ స్వభావం

17.6 బెంజీన్ అభిలాక్షణిక చర్యలు

17.6.1 ఎలక్ట్రోఫిలిక్ ప్రతిక్షేపణ చర్యలు

17.6.2 ఎలెక్ట్రోఫిలిక్ ప్రతిక్షేపణ చర్యల సాధారణ చర్యావిధానం

17.6.2.1 నైట్రేషన్

17.6.2.2 హాలోజినేషన్

17.6.2.3 సల్ఫోనేషన్

17.6.2.4 ఫ్రీడెల్-క్రాఫ్ట్స్ చర్య

17.7 ఏక ప్రతిక్షేపిత బెంజీన్‌ల ప్రతిక్షేపణ చర్యలు

17.7.1 ఏక ప్రతిక్షేపిత బెంజీన్‌ల ఎలక్ట్రోఫిలిక్ ప్రతిక్షేపణ చర్యలలో ప్రతిక్షేపకం యొక్క ప్రభావం

17.7.2 నిర్దేశక ప్రభావానికి ఎలక్ట్రానిక్ విశదీకరణ

17.7.3 ఎలక్ట్రోఫిలిక్ ప్రతిక్షేపణ చర్యల మీద మిథైల్ గ్రూపు యొక్క ప్రభావానికి ఎలక్ట్రానిక్ విశదీకరణ

17.7.4 ఎలక్ట్రోఫిలిక్ ప్రతిక్షేపణ చర్యల మీద హాలోజన్ ప్రభావానికి ఎలక్ట్రానిక్ విశదీకరణ

17.7.5 ఎలక్ట్రోఫిలిక్ ప్రతిక్షేపణ చర్యల మీద నైట్రో గ్రూపు ప్రభావం

17.7.6 ఎలక్ట్రోఫిలిక్ ప్రతిక్షేపణ చర్యల మీద కార్బొనైల్ గ్రూపు ప్రభావం

17.8 ఆల్కైల్ బెంజీన్‌లు

17.8.1 నామకరణ విధానం

17.8.2 డై ఆల్కైల్ బెంజీన్‌లు

17.8.3 ఆల్కైల్ బెంజీన్‌ల తయారీ పద్ధతులు

17.8.3.1 ఫ్రీడల్-క్రాఫ్ట్స్ ఆల్కైలేషన్

17.8.3.2 ఎసైల్ బెంజీన్‌ల క్షయకరణం

17.8.3.3 ఆల్కినైల్ బెంజీన్‌ల క్షయకరణం

17.8.3.4 ఉర్ట్జ్-ఫిట్టిగ్ చర్య

17.9 ఆల్కైల్ బెంజీన్‌ల భౌతిక ధర్మాలు

17.10 ఆల్కైల్ బెంజీన్‌ల రసాయన ధర్మాలు

17.10.1 హైడ్రోజనీకరణం

17.10.2 ఆక్సీకరణం

17.10.3 వలయంలో ప్రతిక్షేపణ

17.10.4 పార్శ్వ శృంఖలంలో ప్రతిక్షేపణ

17.11 సారాంశం

17.12 మాదిరి పరీక్షా ప్రశ్నలు

17.13 అవగాహన ప్రశ్నలకు మాదిరి సమాధానాలు

BRAOU

17.1 ఉద్దేశాలు, లక్ష్యాలు

ఈ భాగంలో బెంజీన్ నిర్మాణం, ఆరోమాటిక్ స్వభావము, దానిపై జరుగు ఎలక్ట్రోఫిలిక్ ప్రతిక్షేప చర్యలు - ఏక ప్రతిక్షేపిత బెంజీన్‌లలో ప్రతిక్షిప్త ప్రభావం - ఆల్కైల్ బెంజీన్‌ల గురించి వివరింపబడినవి. ఈ భాగం చదివిన తరువాత మీరు అర్థం చేసుకోవలసిన విషయాలు :

* బెంజీన్ నిర్మాణం
* బెంజీన్ రెసొనెన్స్ శక్తి
* ఆరోమాటిక్ స్వభావం
* బెంజీన్ అభిలాక్షణిక రసాయన చర్యలు
* ఆల్కైల్ బెంజీన్‌ల నామకరణం
* ఆల్కైల్ బెంజీన్‌లను తయారు చేసే విధానాలు
* ఆల్కైల్ బెంజీన్‌ల భౌతిక ధర్మాలు
* ఆల్కైల్ బెంజీన్‌ల రసాయనిక ధర్మాలు

17.2 పరిచయం

ఆరోమాటిక్ హైడ్రోకార్బన్‌లను ఏరీన్‌లని కూడా అంటారు. బెంజీన్ ఆరోమాటిక్ హైడ్రోకార్బన్ లన్నిటికి మూలం. ఏరీన్‌ల ఇతర ఉదాహరణలు నాఫ్తలీన్, ఆంథ్రసీన్. కోక్‌ను వాడే కొలిమి నుండి వెలువడే వాయువులను తీసుకొని పోవడానికి ఉపయోగించే గొట్టాలలో ఏర్పడిన పదార్థాల నుంచి బెంజీన్‌ను ఫారడే 1825లో కనుక్కొన్నాడు. దాని అణుసంకేతాన్ని (C_6H_6) 1834లో మిచ్చర్‌లిష్ నిర్ణయించాడు. హైడ్రోకార్బన్‌ల అసంతృప్తత స్థాయిని నిష్పత్తి C/H సూచిస్తుంది. ఆల్కేన్‌ల సాధారణ సంకేతం C_nH_{2n+2}, ఆల్కీన్‌లకు C_nH_{2n} ఆల్కైన్‌లకు C_nH_{2n-2} సాధారణ సంకేతం. C_nH_{2n-2} కు అనురూపమైన బెంజీన్ అణు సంకేతం C_6H_6. ఇది అధిక స్థాయి అసంతృప్తతను సూచిస్తుంది. ఆలిఫాటిక్ అసంతృప్త సంయోగపదార్థాలు ప్రదర్శించే సంకలన చర్యలను బెంజీన్ చూపించకపోవటం ఆశ్చర్యకరం. మామూలు పరిస్థితులలో బెంజీన్ ప్రతిక్షేపణ చర్యలకు లోనవుతుంది. కింది పట్టికలో బెంజీన్ రసాయన చర్యలను ఆల్కీన్‌ల చర్యలతో పోల్చడమైనది.

ఆల్కీన్‌లు	బెంజీన్
1. శీతల $KMnO_4$ లేదా గాఢ HNO_3 చేత త్వరంగా ఆక్సీకరణం చెందించబడతాయి.	1. ఒక మాదిరి ఉష్ణోగ్రతల వద్ద $KMnO_4$ లేదా HNO_3తో చర్యపొందదు.
2. 0°C వద్ద హాలోజన్‌లతో, హైడ్రోజన్ హాలైడ్‌లతో, H_2SO_4తో సంకలన చర్యల్లో పాల్గొంటాయి.	2. 0°C వద్ద హాలోజన్‌లతో, హైడ్రోజన్ హాలైడ్‌లతో, H_2SO_4తో సంకలన చర్యల్లో పాల్గొనదు.
3. సులువుగా పాలిమరీకరణం చెందుతాయి.	3. పాలిమరీకరణం చెందదు.
4. సంకలన చర్యలకు లోనవుతాయి.	4. ప్రతిక్షేపణ చర్యలకు లోనవుతుంది.

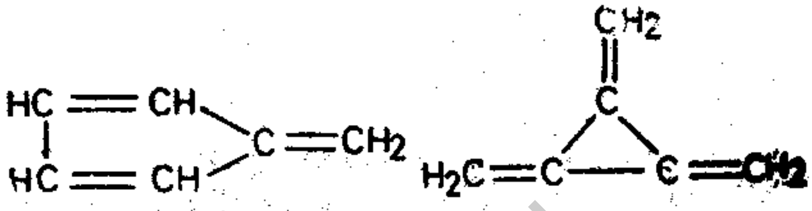
ప్రత్యేకమైన సువాసన గల బెంజీన్‌ను, దాని ఉత్పన్నాలను ఆరోమేటిక్ (సువాసన గలవి) సంయోగ పదార్థాలు అన్నేవారు. కాని ఈ రోజుల్లో ఆరోమేటిక్ లక్షణం లేదా ఆరోమేటిసిటిని ఒక సంయోగ పదార్థం యొక్క చర్యాశీలతతో ముడిపెడతారు. అణు సంకేతాలు అసంతృప్తతను తెలియజేస్తున్నప్పటికీ సంకలన చర్యలకు లోనుకాకపోగా ప్రతిక్షేపణ చర్యలకు లోనయ్యే సంయోగ పదార్థాలను ఆరోమేటిక్ సంయోగ పదార్థాలు అంటారు. అసంతృప్త సంయోగ పదార్థాలు ప్రతిక్షేపణ చర్యలకు లోనుకావడానికి ఎక్కువ ఆసక్తి చూపే ప్రవృత్తిని ఆరోమేటిక్ లక్షణం లేదా ఆరోమేటిసిటీ అంటారు.

17.3 బెంజీన్ నిర్మాణం

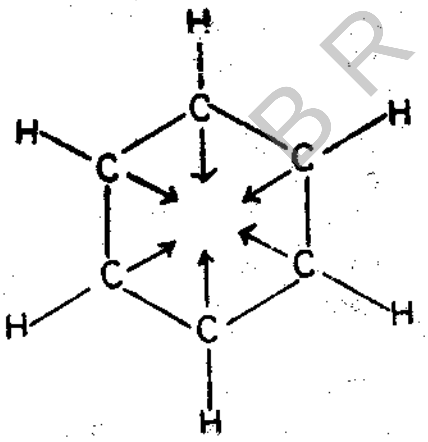
కర్బన రసాయన శాస్త్రజ్ఞులకు ఎదురయ్యే అతి సంక్లిష్ట సమస్యలలో ఒకటి బెంజీన్ నిర్మాణం. C_6H_6 సంకేతంతో అసంతృప్తతను సూచించే అనేక అచక్రీయ, చక్రీయ నిర్మాణాలు బెంజీన్‌కు సూచించబడినాయి.

$$H_2C{=}CH{-}C{\equiv}C{-}CH{=}CH_2 \qquad H_3C{-}C{\equiv}C{-}CH_2{-}C{\equiv}CH$$

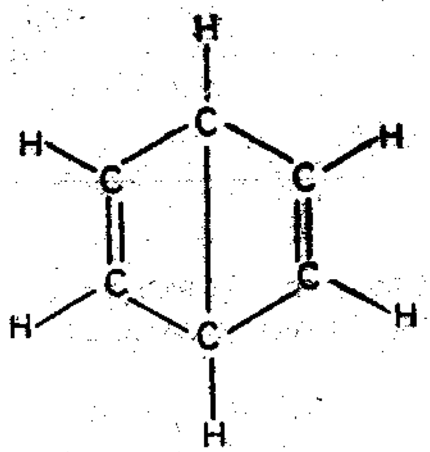
$$H_3C{-}C{\equiv}C{-}C{\equiv}C{-}CH_3 \qquad HC{\equiv}C{-}CH_2{-}CH_2{-}C{\equiv}CH$$



అసంతృప్త సంయోగపదార్థాలకు విలక్షణమైన సంకలన చర్యలకు బెంజీన్ లోనుకాదు. కనుక ఈ నిర్మాణాలు వదలివేయబడినాయి. ఆరు పరమాణువులున్న చక్రీయ వలయ నిర్మాణాలను బెంజీన్‌కు ప్రతిపాదించబడినాయి. అయితే ఏదో ఒక కారణంవల్ల వీటిలో కొన్ని నిర్మాణాలు తిరస్కరించబడ్డాయి. వాటిని కింద చర్చించడం జరిగింది.

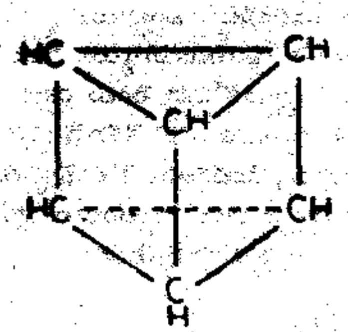


ఆర్మ్‌స్ట్రాంగ్-బేయర్ నిర్మాణం (1867)

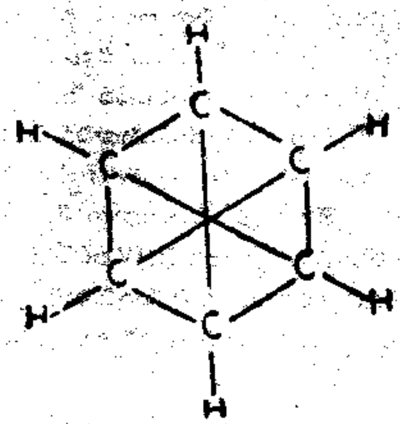


డీవార్ నిర్మాణం (1867)

...వార్ నిర్మాణం రెండు రకాల ద్వి ప్రతిక్షిప్త ఉత్పన్నాలను మాత్రమే ఉత్పత్తి చేస్తుంది. కాని ఆచరణలో ...డు రకాల ద్వి ప్రతిక్షిప్త సంయోగపదార్థాలను ఉత్పత్తిచేస్తుంది. అందువల్ల ఈ నిర్మాణం తిరస్కరించ... ...ర్మ్‌స్ట్రాంగ్-బేయర్ నిర్మాణంలో ప్రతికార్బన్ యొక్క నాలుగో బంధం వలయం యొక్క కేంద్రం ...ించబడింది. కాని ఈ పరిస్థితి ఏ మాత్రం ఆమోదయోగ్యమైనది కాదు.

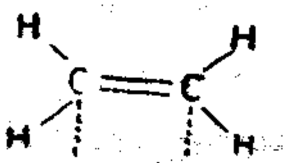


లేడన్ బర్గ్ పట్టక నిర్మాణం (1869)



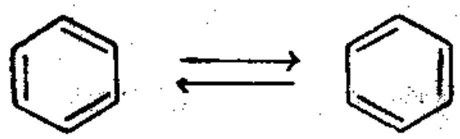
క్లాస్ నిర్మాణం (1867)

పై నిర్మాణాలకు ఆక్షేపణలు ప్రధానంగా డీవార్ నిర్మాణానికున్నటువంటివే. ప్రతిక్షిప్త బెంజీన్ లు ధృవణ భ్రమణతను ప్రదర్శించాలని ఈ నిర్మాణాలు సూచిస్తాయి. నిజానికి ఇది గమనించడం జరగలేదు.



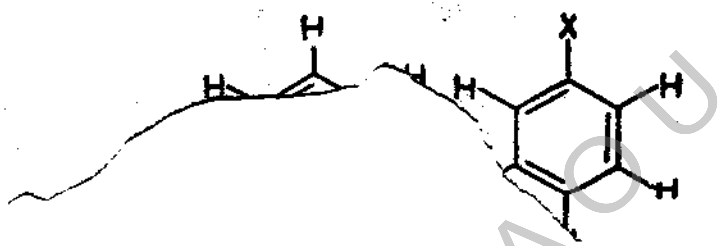
థీల్ నిర్మాణం (1889)

బెంజీన్‌కు కెకూలె ప్రతిపాదించిన నిర్మాణం ఆధారంగా o- డైక్లోరో బెంజీన్‌ల వంటి రెండు o- ద్విప్రతిక్షేపిత బెంజీన్‌లు సాధ్యమవుతాయి. నిర్మాణం I లో రెండు క్లోరిన్ పరమాణువులూ పక్కనున్న కార్బన్‌లకు బంధించబడతాయి. ఈ కార్బన్‌లు ఒక ద్విబంధంతో బంధించబడతాయి. నిర్మాణం IIలో రెండు క్లోరిన్ పరమాణువులూ ఏక బంధంతో కలుపబడిన రెండు కార్బన్‌లకు బంధింపబడి ఉంటాయి. అయితే రెండు o- డై క్లోరో బెంజీన్‌లను తయారుచేయడానికి చేసిన ప్రయత్నాలన్నీ విఫలమయ్యాయి. అంటే ఒకే ఒక డైక్లోరో బెంజీన్ ఉంటుంది. ఈ అసంగతత్వాన్ని వివరించడానికి ఏ క్షణంలోనైనా రెండు రకాల అణువులను ఉత్పత్తి చేసే విధంగా బెంజీన్‌లో ద్విబంధాలు వెనుకకు, ముందుకు జరుగుతాయని కెకూలె ప్రతిపాదించాడు. బెంజీన్‌కి రెండు సమాన నిర్మాణాలు III, IV అతివేగంగా పరస్పరం మార్పు చెందగలవని కెకూలె ప్రతిపాదించాడు. ఫలితంగా III, IV నిర్మాణాలు ఒక దాని నుంచి మరొకటి గుర్తించడం సాధ్యం కాదు. ద్విబంధాలు స్థానీకృతమైనవి కావు. అందువల్లనే బెంజీన్ సంకలన చర్యలకు లోను కావడానికి అయిష్టత చూపుతుంది.



III IV

బెంజీన్ మామూలుగా సంకలన చర్యలకు లోనుకాదు. అది ఒక ఏకప్రతిక్షేపిత ఉత్పన్నాన్ని, మూడు ద్విప్రతిక్షేపిత ఉత్పన్నాలను మాత్రమే ఏర్పరచగలదు.



ఏక ప్రతిక్షేపిత బెంజీన్

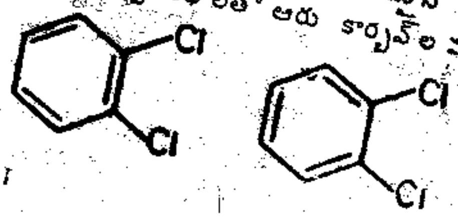
B R A O U

... అవశేష సమయోజనీయత

... దాని సంయోగ శక్తిని పూర్తిగా వినియోగించుకోదు. అందువల్ల ...మయోజనీయత ఉంటుంది. కాబట్టి ఎథిలీన్ వంటి ఆల్కీన్ సంకలన ...

అయితే బెంజీన్‌కు ఆరు కార్బన్‌ల చక్రీయ నిర్మాణంలో పక్క-పక్కనున్న కార్బన్ పరమాణువుల మీద అవశేష సమయోజనీయతలు తటస్థీకరించబడతాయి. సంకలన చర్యలకు లోను కావడానికి బెంజీన్ చూపే అయిష్టతకు ఇదే కారణం. అటువంటి పరికల్పనకు ప్రయోగాత్మక నిదర్శన లేకపోవడం వల్ల కూడా ఈ నిర్మాణం తిరస్కరించబడింది. బెంజీన్‌కు ఒక సహేతుకమైన నిర్మాణం 1865లో కెకూలె చేత ప్రతిపాదించబడింది. ఏకాంతర ఏక, ద్విబంధాలతో ఆరు కార్బన్‌ల వలయ నిర్మాణాన్ని ఇది సూచించింది.

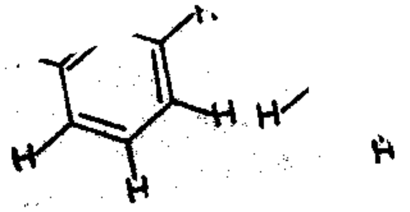
బెంజీన్

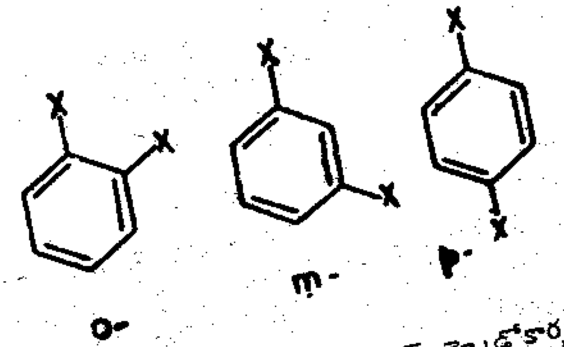


I

II

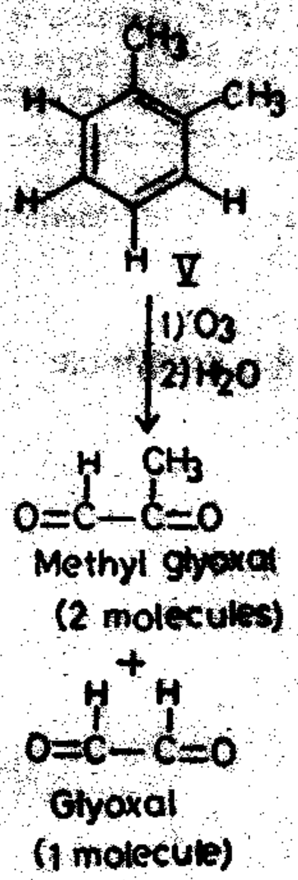
o- డైక్లోరో బెంజీన్

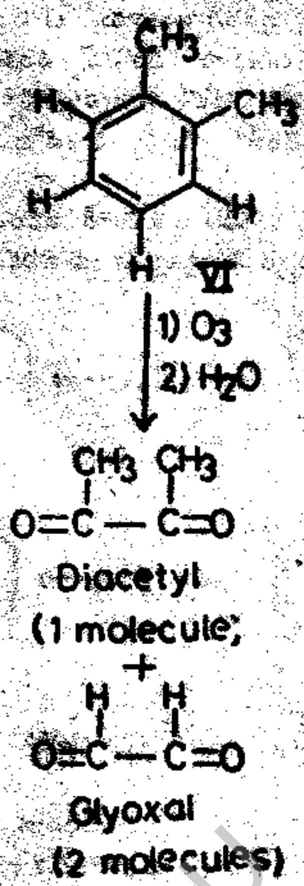




సాదృశ్యక ద్విప్రతిక్షేపిత బెంజీన్ లు

ఆ తరువాత కొద్దికాలానికే ఆరోమాటిక్ హైడ్రోకార్బన్ లతో చేసిన ఓజోనాలిసిస్ ప్రయోగాలు కెకూలె నిర్మాణానికి బలమైన నిదర్శనాన్ని సమకూర్చాయి. బెంజీన్ కు ప్రతిపాదించిన గతిక నిర్మాణం సరైనదని లెవిన్, కోల్ శాస్త్రజ్ఞులు O-గ్జైలీన్ యొక్క ఓజోనాలిసిస్ ప్రయోగం ద్వారా నిరూపించారు. వారికి గ్లయాక్సాల్, మిథైల్ గ్లయాక్సైల్, డై ఎసిటైల్ లు 3:2:1 నిష్పత్తిలో లభించాయి. o- గ్జైలీన్ కు సూచించిన, పరస్పరం మార్పు చెందగల కెకూలె నిర్మాణాలు (V, VI) సహాయంతో దీనిని వివరించవచ్చు.





	గ్లయాక్సాల్	మిథైల్ గ్లయాక్సాల్	డై ఎసిటైల్
నిర్మాణం V	1	2	0
నిర్మాణం VI	2	0	1
V, VIల మిశ్రమం నుంచి	3	2	1

B R A O U

ఒ- క్సైలీన్‌కి నిర్మాణం V ఉంటే ఒక అణువు గ్లయాక్సాల్, రెండు అణువులు మిథైల్ గ్లయాక్సాల్ ఏర్పడుతాయి. డై ఎసిటైల్ ఏర్పడదు. అయితే నిర్మాణం VI నుంచి రెండు అణువులు గ్లయాక్సాల్, ఒక అణువు డై ఎసిటైల్ ఆశించవచ్చు. మిథైల్ గ్లయాక్సాల్ అసలు ఏర్పడదు. గ్లయాక్సాల్, మిథైల్ గ్లయాక్సాల్, డై ఎసిటైల్ 3:2:1 నిష్పత్తిలో ఏర్పడటాన్ని, ఏ క్షణం వద్దనైనా ఒ- క్సైలీన్ V, VIలుగా ఉంటుందని అనుకుంటేనే వివరించవచ్చు.

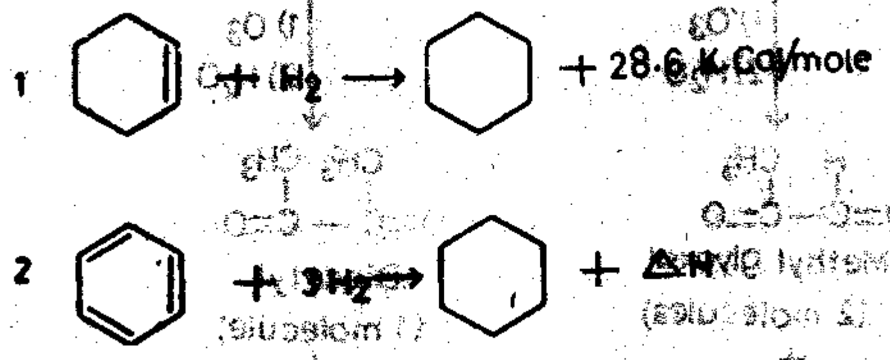
17.4 బెంజీన్ రెసొనెన్స్ శక్తి

కర్బన సంయోగాల ఆధునిక నిర్మాణాత్మక సిద్ధాంతం ప్రకారం బెంజీన్ III, IVల మిశ్రమంగా భావించరు. బెంజీన్ నిర్మాణం III కాదు, IV కాదు. కాని III, IVల రెండింటికీ కొన్ని పోలికలుంటాయి. అంటే బెంజీన్ రెండు కెకూలె నిర్మాణాల రెసొనెన్స్ సంకరంగా భావిస్తారు.

ఒక సంయోగపదార్థం యొక్క ధర్మాలను ఒక నిర్మాణంతో వివరించడం సాధ్యం కాక, రెండుగాని ఇంకా ఎక్కువగాని నిర్మాణాలు దాని ధర్మాలను వివరించడానికి అవసరమయితే, ఆ సంయోగపదార్థం రెసొనెన్స్

దృగ్విషయాన్ని ప్రదర్శిస్తుందని అంటారు. ఆ సంయోగపదార్థాన్ని రెసోనెన్స్ సంకరమని, ఆ నిర్మాణాలను రెసోనెన్స్ నిర్మాణాలని అంటారు. రెసోనెన్స్ సంకరం, అత్యంత స్థిరమైన రెసోనెన్స్ నిర్మాణాలలో దేనికంటె కూడా ఎక్కువ స్థిరమైనది. శక్తిలో ఈ వ్యత్యాసాన్ని రెసోనెన్స్ శక్తి అంటారు. బెంజీన్ యొక్క రెసోనెన్స్ శక్తి 36 కి.కాలరీ/మోల్. బెంజీన్ యొక్క హైడ్రోజనీకరణ, దహన ఉష్ణాలను కొలిచి దీన్ని నిర్ణయించారు.

హైడ్రోజనీకరణ ఉష్ణం నుండి : ఒక మోల్ అసంతృప్త సంయోగ పదార్థం హైడ్రోజనీకరణం చెందినప్పుడు విడుదల చేయబడిన ఉష్ణం మొత్తాన్ని హైడ్రోజనీకరణ ఉష్ణం అంటారు.



1. సైక్లో హెక్సీన్
2. సైక్లో హెక్సా ట్రయీన్ లేదా బెంజీన్

సైక్లో హెక్సీన్ వంటి ఒక ద్విబంధమున్న సంయోగపదార్థం యొక్క హైడ్రోజనీకరణ ఉష్ణానికి ప్రయోగం ద్వారా నిర్ణయించిన విలువ 28.6 కి.కాలరీ/మోల్. బెంజీన్‌ను 1,3,5 సైక్లో హెక్సా ట్రయీన్‌గా పరిగణిస్తే, పై దత్తాంశాల ప్రకారం, బెంజీన్ యొక్క హైడ్రోజనీకరణ ఉష్ణాన్ని 3×28.6 = 85.8 కి.కాలరీ/మోల్ అని లెక్క కట్టవచ్చు.

కాని ప్రయోగం ద్వారా నిర్ణయించిన బెంజీన్ హైడ్రోజనీకరణ ఉష్ణం 49.8 కి.కాలరీ/మోల్. అంటే 1,3,5 సైక్లో హెక్సా ట్రయీన్ కన్న (85.8–49.8) = 36 కి.కాలరీ/మోల్ బెంజీన్ ఎక్కువ స్థిరమైనది. బెంజీన్ యొక్క ఈ విలువ (36.0 కి.కాలరీ/మోల్)ను రెసోనెన్స్ శక్తి లేదా స్థిరీకరణ శక్తి అంటారు.

బెంజీన్‌లోని కార్బన్-కార్బన్ బంధాలు ద్విబంధాలు కావు, ఒంటరి బంధాలుకావు. బెంజీన్‌లోని C—C బంధాలన్నీ 1.39A° పొడవుంటాయని కనుక్కొన్నారు — అంటే C—C ఏక బంధానికి (1.54A°) C=C ద్విబంధానికి (1.34A°) మధ్యస్థంగా ఉంటాయి. బెంజీన్ ఆరు sp^2 సంకరీకృత కార్బన్‌లు, ఆరు హైడ్రోజన్‌ల నుంచి ఏర్పడుతుంది. ప్రతి కార్బన్ రెండు sp^2 హైబ్రిడ్ ఆర్బిటాల్‌లను వినియోగించుకుని రెండు C—C బంధాలను, మూడో sp^2 హైబ్రిడ్ ఆర్బిటాల్‌ను వినియోగించుకుని ఒక C—H బంధాన్ని ఏర్పరుస్తుంది. ఆరు కార్బన్‌లూ, వాటికి బంధింపబడిన హైడ్రోజన్‌లూ ఒకే తలంలో ఉంటాయి. అప్పుడు ప్రతి కార్బన్‌కు ఒక శుద్ధ p- ఆర్బిటాల్ ఉండిపోతుంది. ఈ ఆరు p- ఆర్బిటాల్‌లు వలయం తలానికి లంబంగా ఉంటాయి. రెండు ఆసన్న p- ఆర్బిటాల్‌లు పార్శ్వంగా అతి పాతం చెందినప్పుడు Π– బంధం ఏర్పడుతుంది. ఈ ఆరు p- ఆర్బిటాల్‌లు రెండు విధాలుగా అతిపాతం చెంది రెండు కెకూలె నిర్మాణాల (B, C) నిస్తాయి.

A B C D

B R A O U

17.5 ఏరోమాటిక్ స్వభావం

ఏకాంతర బెంజీన్ లో ఆరు Π– ఎలక్ట్రాన్ లు విస్థానీకరణ అతిపాతం చెందడంవల్ల బెంజీన్ వలయం తలానికి పైన, కింద ఒక Π– ఎలక్ట్రాన్ మేఘం ఏర్పడుతుంది. ఆరు π ఎలక్ట్రాన్ ల వల్ల ఏర్పడే ఎలక్ట్రాన్ మేఘం ఆరు కార్బన్ ల మీద వ్యాపిస్తుంది. అంటే బెంజీన్ లో Π బంధాలు స్థానీకృతమైనవి కావు. బంధాల అస్థానీకరణాన్ని రెసోనెన్స్ అంటారు. హకెల్ ప్రకారం 4n + 2Π ఎలక్ట్రాన్ లు (ఇక్కడ 'n' ఒక పూర్ణాంకం) ఉన్న వక్రీయ సంయుగ్మ అసంతృప్త నిర్మాణాలను ఆరోమాటిక్ అంటారు. దీనిని హకెల్ 4n + 2Π ఎలక్ట్రాన్ నియమం అంటారు. హకెల్ నియమం ప్రకారం బెంజీన్, నాఫ్తలీన్, ఆంత్రసీన్ – ఇవన్నీ ఏరోమాటిక్ సంయోగపదార్థాలు.

బెంజీన్   నాఫ్తలీన్   ఆంత్రసీన్

సైక్లో ఆక్టాటెట్రాయీన్ వక్రీయ సంయుగ్మ అయినప్పటికీ దానిలో 4n.Π ఎలక్ట్రాన్ లుంటాయి. కాబట్టి అది ఏరోమాటిక్ సమ్మేళనం కాదు. దాని రెసోనెన్స్ శక్తి 4.8 కి.కాలరీ/మోల్ మాత్రమేనని కనుక్కొన్నారు.

సైక్లో ఆక్టా టెట్రాయీన్

అవగాహన ప్రశ్న – 1 : హకెల్ నియమాన్ని వివరించుము.

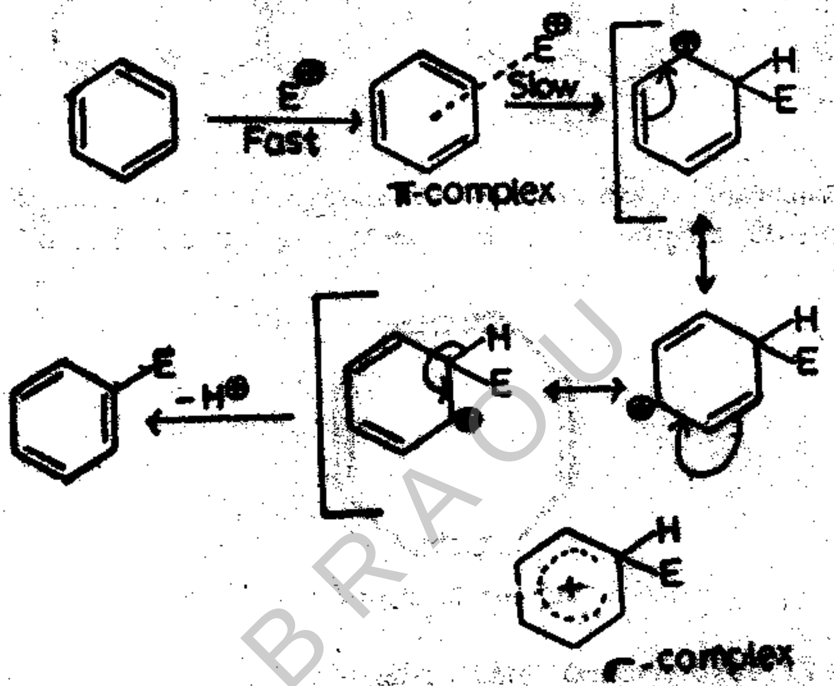
17.6 బెంజీన్ అభిలాక్షణిక చర్యలు

17.6.1 ఎలక్ట్రోఫిలిక్ ప్రతిక్షేపణ చర్యలు

బెంజీన్ అభిలాక్షణిక చర్యలు ప్రతిక్షేపణ చర్యలని ఇదివరకే తెలుసుకున్నాం. బెంజీన్ వలయం యొక్క తలానికి పైనా కిందా ఒక Π ఎలక్ట్రాన్ మేఘం ఉంటుందని కూడా తెలుసుకున్నాం. బెంజీన్ వలయం యొక్క కార్బన్ పరమాణువులతో చర్య జరిపే ఏ కారకమైనా తప్పనిసరిగా Π ఎలక్ట్రాన్ మేఘంతో సంపర్కం కలిగి ఉండాలి. కాబట్టి ఎలక్ట్రోఫిలిక్ కారకాలు (ఎలక్ట్రాన్ లోపమున్న కారకాలు) Π ఎలక్ట్రాన్ మేఘం చేత ఆకర్షించబడతాయి. కాగా న్యూక్లియోఫిలిక్ కారకాలు (ఎలక్ట్రాన్ లు ఎక్కువగా ఉన్న కారకాలు) వికర్షించబడతాయి. బెంజీన్ అణువుమీద ఎలెక్ట్రోఫిలిక్ ప్రతిక్షేపణకు ఇచ్ఛితంగా ఇదే కారణం. ఎలెక్ట్రోఫిలిక్ దాడి ఫలితంగా సిద్ధాంతాత్మకంగా సంకలనం లేదా ప్రతిక్షేపణం జరుగుతాయని భావించవచ్చు. సంకలనం వల్ల బెంజీన్ యొక్క ఆరోమాటిసిటీ పోతుంది. కాగా ప్రతిక్షేపణం వల్ల బెంజీన్ అణువు యొక్క ఆరోమాటిక్ లక్షణం ఉండిపోవడమే కాకుండా ఎక్కువ కావచ్చు. కాబట్టి బెంజీన్ మామూలుగా ఎలెక్ట్రోఫిలిక్ ప్రతిక్షేపణ చర్యలకు లోనవుతుంది.

17.6.2 ఎలెక్ట్రోఫిలిక్ ప్రతిక్షేపణ చర్యం సాధారణ చర్యా విధానం

ఎలెక్ట్రోఫిలిక్ ప్రతిక్షేపణ చర్యలలో బెంజీన్ లూయీ క్షారంగా ప్రవర్తిస్తుంది. మొదటి అంచెలో, ఎలక్ట్రాన్ కోరుకునే కారకం - అంటే ఎలెక్ట్రోఫైల్ (E^+) బెంజీన్ యొక్క π ఎలక్ట్రాన్ మేఘంతో బంధిత సంక్లిష్టాన్ని ఏర్పరుస్తుంది. ఈ సంక్లిష్టాన్ని π సంక్లిష్టం అంటారు. π సంక్లిష్టం నెమ్మదిగా σ సంక్లిష్టంగా మార్చబడుతుంది. ఈ సిగ్మా సంక్లిష్టంలో బెంజీన్ అణువు యొక్క కార్బన్ పరమాణువులలో ఒకటి ఎలెక్ట్రోఫైల్‌కి σ బంధంతో బంధించబడి ఉంటుంది. σ బంధాన్ని ఏర్పరిచే రెండు ఎలక్ట్రాన్లు బెంజీన్‌లోని 6π ఎలక్ట్రాన్ల నుంచి వస్తాయి. ఈ విధంగా σ సంక్లిష్టం ఏర్పడడం వల్ల అరోమాటిక్ లక్షణం పోతుంది కాబట్టి σ సంక్లిష్టం ఏర్పడటం బెంజీన్ యొక్క ఎలెక్ట్రోఫిలిక్ ప్రతిక్షేపణ చర్యలలో నెమ్మదైన అంచె. σ సంక్లిష్టం ఒక ప్రోటాన్‌ను తొలగించి, ఏక ప్రతిక్షేపిత బెంజీన్‌ను ఇస్తుంది. ప్రోటాన్‌ను తొలగించడం వల్ల అరోమాటిక్ లక్షణం తిరిగి వస్తుందని గమనించవచ్చు. కాబట్టి ఈ అంచె వేగమైన అంచె.



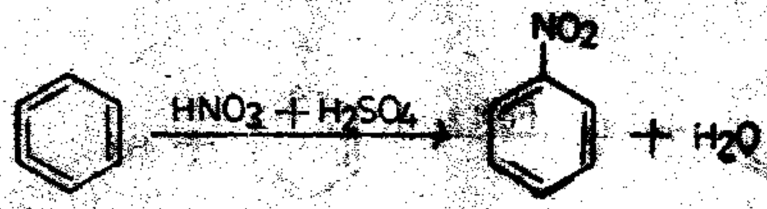
BRAOU

E^+ = ఎలెక్ట్రోఫైల్

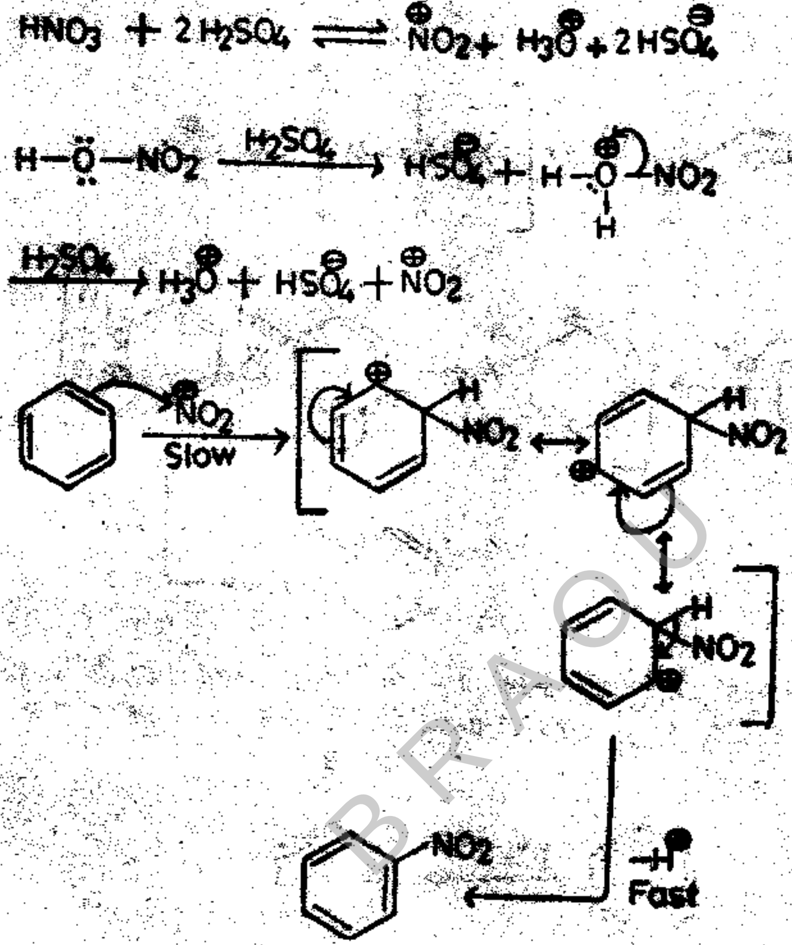
బెంజీన్ యొక్క సామాన్య ఎలెక్ట్రోఫిలిక్ ప్రతిక్షేపణ చర్యలు నైట్రేషన్, హాలోజనేషన్, సల్ఫోనేషన్, ఫ్రీడెల్-క్రాఫ్ట్స్ ఎసైలేషన్, ఆల్కైలేషన్ చర్యలు.

17.6.2.1 నైట్రేషన్

గాఢ నైట్రిక్ ఆమ్లం, సల్ఫ్యూరిక్ ఆమ్లం మిశ్రమంతో నైట్రేషన్ చర్య జరిపి బెంజీన్, నైట్రోబెంజీన్‌ను ఉత్పత్తి చేస్తుంది. మొత్తం చర్య కింది విధంగా ఉంటుంది.



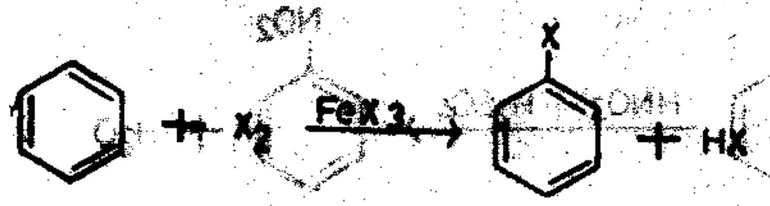
చర్యా విధానం



బెంజీన్ యొక్క నైట్రేషన్‌లో దాడిచేసే ఎలక్ట్రోఫైల్, నైట్రోనియం అయాన్. నైట్రోనియం అయాన్ ఏర్పడటానికి నిదర్శనం వర్ణపట అధ్యయనం నుంచి లభించింది. సల్ఫ్యూరిక్ ఆమ్లంలో నైట్రిక్ ఆమ్లం యొక్క ఘనీభవన స్థానం నాలుగురెట్లు తగ్గడం నైట్రోనియం అయాన్ ఏర్పడటాన్ని బలపరుస్తుంది. నైట్రోనియం అయాన్ ఉన్న నైట్రోనియం క్లోరేట్ ($NO_2^+ ClO_4^-$) వంటి లవణాలు వాస్తవంగా వేరుచేయబడ్డాయి.

17.6.2.2 హాలోజనేషన్

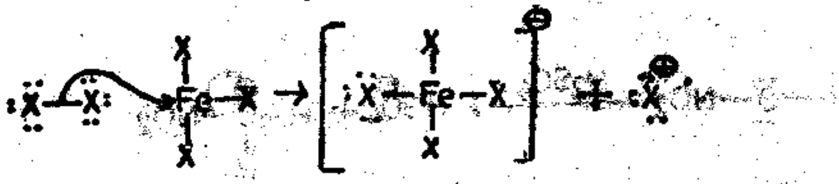
అల్యూమినియం లేదా ఫెర్రిక్ లేదా జింక్ హాలైడ్‌ల వంటి లూయీ ఆమ్లాల సమక్షంలో బెంజీన్ హాలోజన్‌లతో జరిపే చర్యను హాలోజనేషన్ అంటారు. ఈ హాలైడ్‌లను హాలోజన్ వాహకాలు అంటారు. బెంజీన్

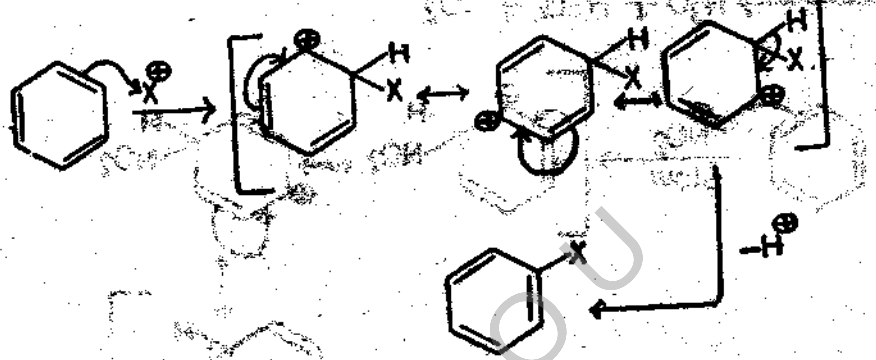


X= Cl or Br

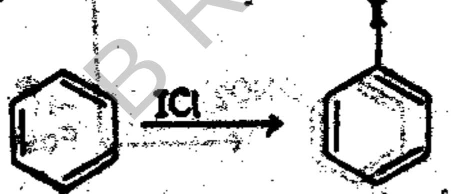
అయోడిన్‌తో చర్య నెమ్మదిగా జరుగుతుంది.

చర్యా విధానం :





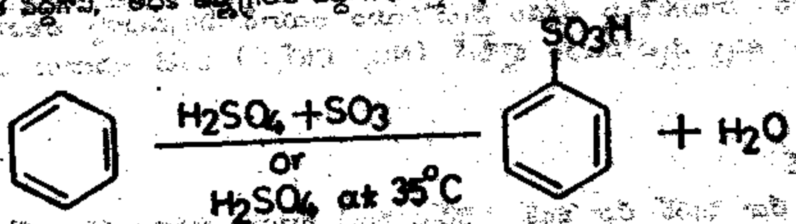
యొక్క హాలోజనీకరణలో ఎలక్ట్రోఫైల్ దాడికి $\overset{\delta+}{I}-\overset{\delta-}{Cl}$ వంటి అంతర హాలోజన్ సంయోగ పదార్థాలను కూడా వాడతారు. ఈ చర్య పూర్తిగా అయోడో బెంజీన్‌కి దారితీస్తుంది. ఈ చర్యలో క్లోరో బెంజీన్ ఏర్పడదు.



అయోడో బెంజీన్

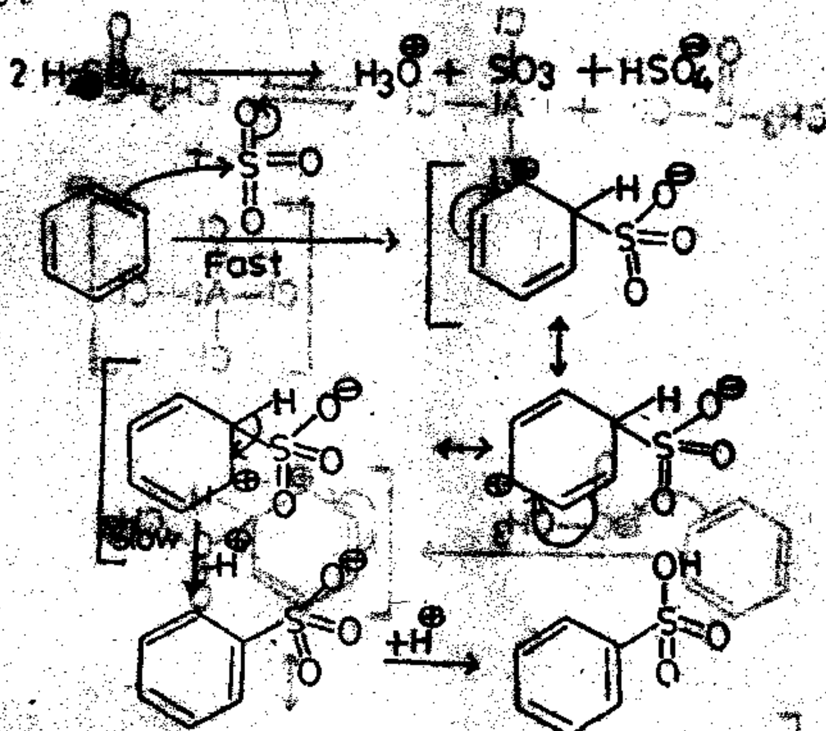
17.6.2.3 సల్ఫోనేషన్

బెంజీన్ అణువు యొక్క ఒక హైడ్రోజన్‌ను ఒక సల్ఫోనిక్ ఆమ్ల వర్గంతో ($-SO_3H$) ప్రతిక్షేపించే చర్యను సల్ఫోనేషన్ అంటారు. దీనిని ఓలియం అంటే ఎక్కువ సల్ఫర్ ట్రయాక్సైడ్ ఉన్న గాఢ H_2SO_4 తో గది ఉష్ణోగ్రత వద్దగాని, అధిక ఉష్ణోగ్రతల వద్ద గాఢ H_2SO_4తో గాని జరపవచ్చు.



పై చర్య యొక్క చర్యా విధానాన్ని తరువాయి పేజీలో చూడండి.

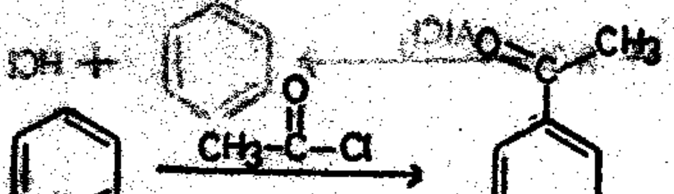
చర్యా విధానం :



నైట్రేషన్ వలె కాక సల్ఫొనేషన్ ఒక ద్విగత చర్య. బెంజీన్ సల్ఫోనిక్ ఆమ్లాన్ని అధికంగా వేడిచేసిన ఆవిరితో వేడిచేయడంవల్ల మామూలుగా డీసల్ఫొనేషన్ జరుపుతారు. అంతే కాకుండా బెంజీన్ సల్ఫొనేషన్‌లో σ సంక్లిష్టం నుంచి ప్రోటాన్‌ను బహిష్కరించే అంచె-రేటు నిర్ధారక అంచె.

17.6.2.4 ఫ్రీడెల్-క్రాఫ్ట్స్ చర్య

C — ఎసైలేషన్ : బెంజీన్ వలయం యొక్క కార్బన్ పరమాణువు మీద ఫ్రీడెల్-క్రాఫ్ట్స్ చర్య ద్వారా ఎసైల్ వర్గాన్ని (RCO—) ప్రతిక్షేపించవచ్చు. మామూలుగా బెంజీన్‌ను ఎసైల్ క్లోరైడ్‌తో అనార్ద్ర అల్యూమినియం క్లోరైడ్ సమక్షంలో చర్య జరిపిస్తారు. దీన్ని ఫ్రీడెల్-క్రాఫ్ట్స్ పరీక్షకం అంటారు. దీనికి ఇతర ఉదాహరణలు $FeCl_3$, BF_3, ఇతర లూయీ ఆమ్లాలు. బెంజీన్ యొక్క C — ఎసైలేషన్‌లో బెంజీన్ వలయం మీద మొదట్లో ఏర్పడిన ఎసైల్ అయోనియం అయాన్ దాడి జరపడం వల్ల σ సంక్లిష్టం ఏర్పడటం మొదట్లో జరుగుతుంది. తరువాత ప్రోటాన్ పోవడం వల్ల ఎసిటోఫినోన్ ఏర్పడుతుంది. ఆరోమాటిక్, ఎలిఫాటిక్ ఎసైల్‌హాలైడ్‌లు రెండూ ఉపయోగించవచ్చు. బెంజీన్, ఎసిటైల్ క్లోరైడ్‌ల నుంచి ఆర్ద్ర అల్యూమినియం క్లోరైడ్ సమక్షంలో ఎసిటోఫినోన్ ఏర్పడటం ఒక ఉదాహరణగా పనికి వస్తుంది.

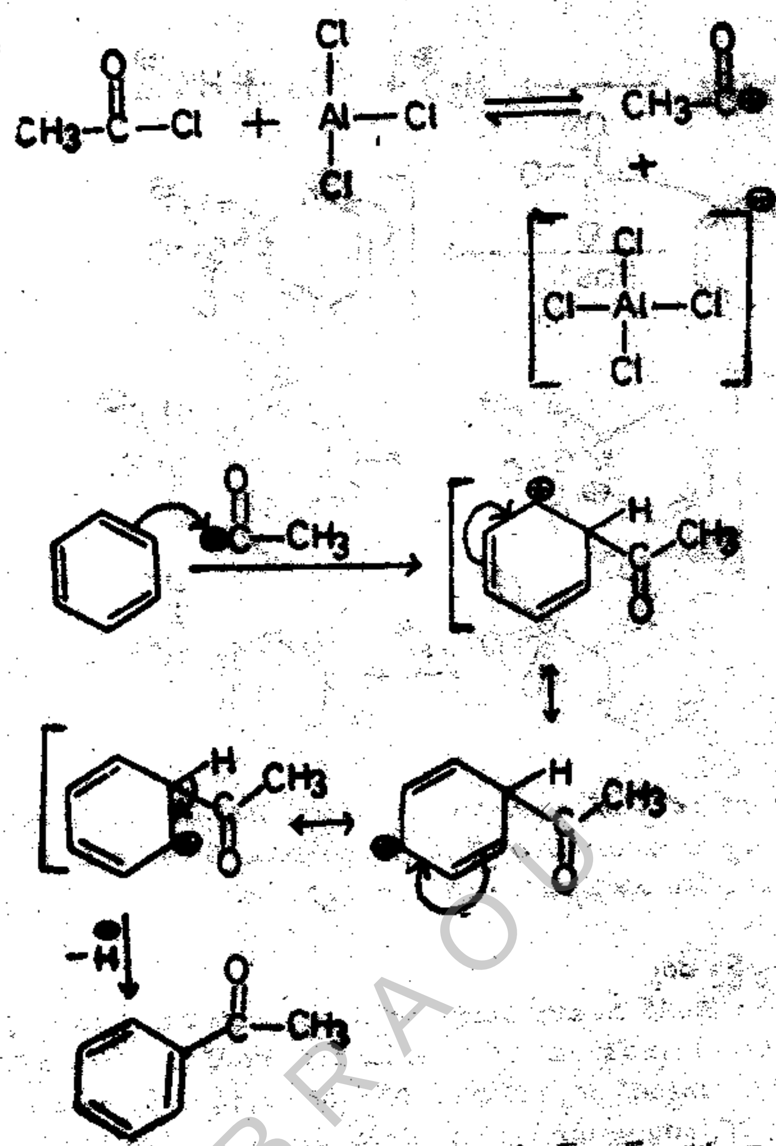


ఎసిటోఫినోన్

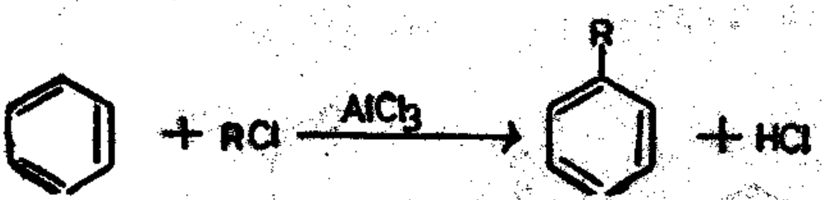
పై చర్య యొక్క చర్యా విధానాన్ని తరువాయి పేజీలో చూడండి.

BRAOU

చర్యా విధానం :



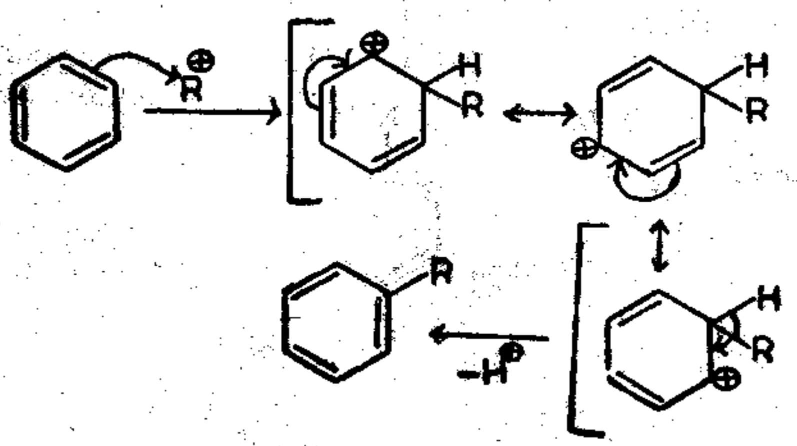
C — ఆల్కైలేషన్ : ఆల్కైల్ బెంజీన్‌లను కూడా ఫ్రీడెల్-క్రాఫ్ట్ చర్య ద్వారా తయారుచేస్తారు. అల్యూమినియం క్లోరైడ్ సమక్షంలో బెంజీన్ ఆల్కైల్ హాలైడ్‌తో చర్య జరిపినప్పుడు మోనో ఆల్కైల్ బెంజీన్ ఏర్పడుతుంది.



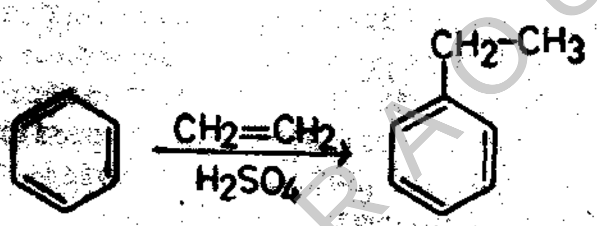
పై చర్య యొక్క చర్యా విధానాన్ని తరువాయి పేజీలో చూడండి.

చర్యా విధానం :

$$R{-}Cl + AlCl_3 \longrightarrow \overset{\ominus}{A}lCl_4 + \overset{\oplus}{R}$$



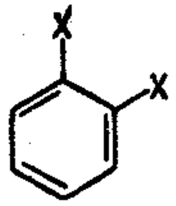
బెంజీన్ యొక్క C — ఆల్కైలేషన్‌లో దాడి జరిపే ఎలక్ట్రోఫైల్ కార్బోనియం అయాన్, C — ఆల్కైలేషన్‌కి C — ఎసైలేషన్‌కి మధ్య ఒక ముఖ్యమైన వ్యత్యాసం ఏమిటంటే రెండోది మోనోఎసిలేషన్ దశ వద్ద ఆగిపోతుంది. కాగా మొదటిది తప్పనిసరిగా పాలి ఆల్కైలేషన్‌కి దారి తీస్తుంది. బెంజీన్ యొక్క ఆల్కైలేషన్ సల్ఫ్యూరిక్ ఆమ్లం సమక్షంలో ఒలిఫిన్‌లను ఉపయోగించికూడా జరపవచ్చు. సల్ఫ్యూరిక్ ఆమ్లం సమక్షంలో బెంజీన్ ఎథిలీన్‌తో చర్య జరిపి ఇథైల్ బెంజీన్‌ను ఇస్తుంది.



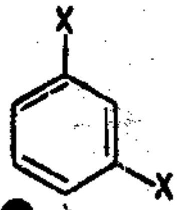
B R A O U

17.7 ఏక ప్రతిక్షేపిత (ఒకే ప్రతిక్షేపకాన్ని కలిగిన) బెంజీన్‌ల యొక్క ప్రతిక్షేపణ చర్యలు

ఏక ప్రతిక్షేపిత బెంజీన్‌లో ఇంకో ప్రతిక్షేపకాన్ని ప్రవేశపెట్టడం వల్ల ద్విప్రతిక్షేపిత బెంజీన్‌లు వస్తాయి. ద్వి ప్రతిక్షేపిత బెంజీన్‌లు స్థాన అణుసాదృశ్యాన్ని ప్రదర్శిస్తాయి. మూడు ద్విప్రతిక్షేపిత బెంజీన్‌లు సాధ్యమవుతాయి. 1,2 - ద్విప్రతిక్షేపిత, 1,3 - ద్విప్రతిక్షేపిత, 1,4 - ద్విప్రతిక్షేపిత బెంజీన్‌లను వరసగా ఆర్థో (o-), మెటా (m-), పారా (p-) ద్విప్రతిక్షేపిత బెంజీన్‌లు అంటారు.



(1)



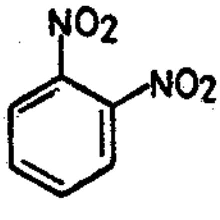
(2)

(3)

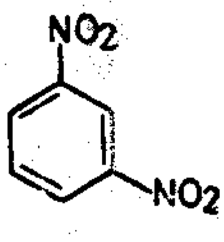
1. 1,2 – ద్వి ప్రతిక్షేపిత బెంజీన్ లేదా ఆర్థో సాదృశకం

2. 1,3 – ద్వి ప్రతిక్షేపిత బెంజీన్ లేదా మెటా సాదృశకం

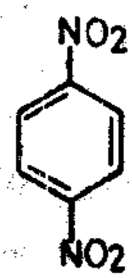
3. 1,4 – ద్వి ప్రతిక్షేపిత బెంజీన్ లేదా పారా సదృశకం



(4)



(5)



(6)

4. ఆర్థో డై నైట్రో బెంజీన్

5. మెటా డై నైట్రో బెంజీన్

6. పారా డై నైట్రో బెంజీన్

17.7.1 ఏక ప్రతిక్షేపిత బెంజీన్‌ల ఎలక్ట్రోఫిలిక్ ప్రతిక్షేపణ చర్యలలో ప్రతిక్షేపకం యొక్క ప్రభావం

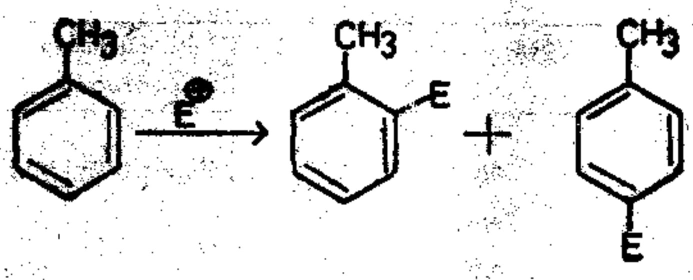
బెంజీన్ వలయంలోని ఆరు కార్బన్‌లూ సమానమైనవి. బెంజీన్‌ను ఎలక్ట్రోఫిలిక్ ప్రతిక్షేపణ చర్యలకు గురిచేసినప్పుడు, ఒకే ఒక ఏక ప్రతిక్షేపిత ఉత్పన్నం లభిస్తుంది. అలా కాకుండా బెంజీన్ అణువులో ఒక ప్రతిక్షేపకం ఇదివరకే ఉంటే అంటే ఏక ప్రతిక్షేపిత బెంజీన్‌లలో రెండో ప్రతిక్షేపకాన్ని ప్రవేశపెట్టడం వల్ల ఆర్థో, పారా లేదా మెటా సాదృశకం ఏర్పడవచ్చు. ఏక ప్రతిక్షేపిత బెంజీన్‌లో ఇదివరకే ఉన్న ప్రతిక్షేపకం స్వభావం మీద ఇది ఆధారపడుతుంది. దీనిని ఎలక్ట్రోఫిలిక్ ప్రతిక్షేపణ చర్యలలో ప్రతిక్షేపకం యొక్క నిర్దేశక ప్రభావం అంటారు. బెంజీన్ వలయంలో ఇదివరకే ఉన్న ప్రతిక్షేపకం యొక్క స్వభావం, ప్రవేశపెట్టిన రెండో ప్రతిక్షేపకం ఆక్రమించే స్థానాన్ని, ఎలక్ట్రోఫిలిక్ ప్రతిక్షేపణ జరిగే సౌలభ్యాన్ని నిర్ణయిస్తుంది. ఉదాహరణకు మిథైల్ వర్గం ఉండటంవల్ల టోలీన్, బెంజీన్ కన్న ఎక్కువ సులువుగా ఎలక్ట్రోఫిలిక్ ప్రతిక్షేపణ చర్యలకు లోనవుతుంది. ఎలెక్ట్రోఫిలిక్ ప్రతిక్షేపణలో ప్రవేశపెట్టిన రెండో వర్గం– దాని స్వభావం ఏమైనప్పటికీ – ఆర్థో, పారా స్థానానికి నిర్దేశింపబడుతుంది. టోలీన్‌లోని ఈ మిథైల్ వర్గం వలయాన్ని ఉత్తేజపరుస్తుంది. అది ఎలక్ట్రోఫిలిక్ ప్రతిక్షేపణ చర్యలలో ఆర్థో, పారా నిర్దేశక ప్రభావాన్ని కూడా చూపుతుంది.

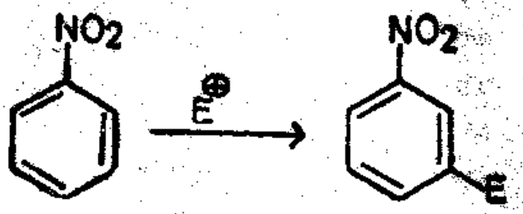
నైట్రోబెంజీన్‌లోని నైట్రో గ్రూపు వచ్చే ప్రతిక్షేపకాన్ని మెటా స్థానానికి నిర్దేశిస్తుంది. ఎలక్ట్రోఫిలిక్ ప్రతిక్షేపణ చర్యలలో నైట్రోబెంజీన్, బెంజీన్ కన్న తక్కువ చర్యాశీలత కలది.

ఈ విధంగా నైట్రో గ్రూపు వలయాన్ని నిరుత్తేజపరుస్తుంది. ఈ గ్రూపు మెటా నిర్దేశక గ్రూపు.

BRAOU

o- సాదృశకం p- సాదృశకం





m- సాదృశకం

ఎలక్ట్రాన్‌లను విడుదలచేసే ప్రవృత్తిగల గ్రూపు లేదా ప్రతిక్షేపకం బెంజీన్ వలయాన్ని ఇంకా ఎలక్ట్రోఫిలిక్ ప్రతిక్షేపణ చర్యలవైపు ఉత్తేజపరుస్తుందని గమనించడం జరిగింది. అటువంటి గ్రూపులను వలయాన్ని ఉత్తేజపరుస్తుందని గమనించడం జరిగింది. అటువంటి గ్రూపులను వలయాన్ని ఉత్తేజపరిచే గ్రూపులు అంటారు. ఈ గ్రూపులు ఎలక్ట్రోఫిలిక్ ప్రతిక్షేపణచర్యలలో o/p నిర్దేశక ప్రభావాన్ని చూపుతాయి. వలయ ఉత్తేజక, o/p నిర్దేశక గ్రూపులకు కొన్ని ఉదాహరణలు కింద చూడవచ్చు.

$—OH$, $—NH_2$, $—NHR$, $—NR_2$, $—NH.CO.CH_3$, $—OCH_3$
ఆల్కైల్, ఫినైల్ గ్రూపులు.

బెంజీన్ వలయం యొక్క కార్బన్ పరమాణువులకు ఎలక్ట్రాన్‌లను ఆకర్షించే గ్రూపులు బంధింపబడినప్పుడు, వలయం యొక్క ఎలక్ట్రాన్ సాంద్రత తగ్గుతుంది. అందువల్ల అటువంటి బెంజీన్ వ్యుత్పన్నంపై ఎలక్ట్రోఫైల్ సులువుగా దాడిచేయదు. కాబట్టి ఎలక్ట్రాన్‌లను ఆకర్షించే గ్రూపులు వలయాన్ని నిరుత్తేజపరిచే వర్గాలు అవి మెటా నిర్దేశక ప్రభావాన్ని చూపుతాయి. మెటానిర్దేశక గ్రూపులకు కిందివి కొన్ని ఉదాహరణలు.

$—NO_2$, $—COOH$, $—CHO$, $—CO.CH_3$, $—COOR$, $—SO_3H$, CN

అయితే హాలోజన్‌లు వలయ నిరుత్తేజకాలయినప్పటికీ, ఎలక్ట్రోఫిలిక్ ప్రతిక్షేపణ చర్యలలో o/p నిర్దేశక ప్రభావం చూపుతాయి.

BRAOU

ఏక ప్రతిక్షేపిత బెంజీన్‌లలో గ్రూపుల నిర్దేశక ప్రభావం
ఎలక్ట్రోఫిలిక్ ప్రతిక్షేపణ చర్యల మీద వాటి ప్రభావం

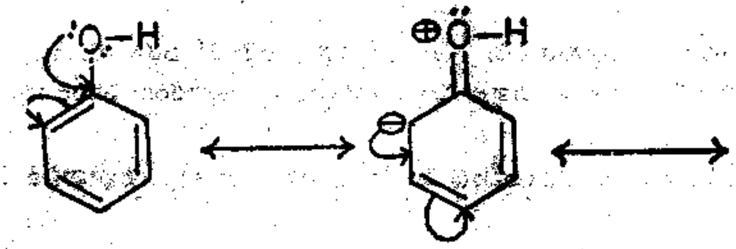
గ్రూపు	నిర్దేశక ప్రభావం	ఎలక్ట్రోఫిలిక్ ప్రతిక్షేపణ మీద ప్రభావం
—$\ddot{O}$H హైడ్రాక్సీ గ్రూపు	o/p	ఉత్తేజక గ్రూపు
—$\ddot{N}H_2$ ప్రైమరీ అమైనో గ్రూపు	o/p	"
—$\ddot{N}$HR సెకండరీ అమైనో గ్రూపు	o/p	"
—$\ddot{N}R_2$ టెర్షరీ అమైనో గ్రూపు	o/p	"
—$\ddot{O}$—CH_3 మిథాక్సీ గ్రూపు	o/p	"
—$\ddot{N}$H—CO—CH_3 ఎసిటమిడో గ్రూపు	o/p	"
—C_6H_5 ఫినైల్ గ్రూపు	o/p	"
—CH_3 మిథైల్ గ్రూపు	o/p	"
—NO_2 నైట్రో గ్రూపు	m	నిరుత్తేజక గ్రూపు
—SO_3H సల్ఫోనిక్ గ్రూపు	"	"
—COOH కార్బాక్సిల్ గ్రూపు	"	"
—COOR ఎస్టర్ గ్రూపు	"	"
—$CONH_2$ ఎమైడ్ గ్రూపు	"	"
—CHO ఆల్డిహైడ్ గ్రూపు	"	"
—CO—R ఎసైల్ గ్రూపు	"	"
—CN సయనైడ్ గ్రూపు	"	"
—CF_3 ట్రైఫ్లోరో మిథైల్ గ్రూపు	"	"

—F, —Cl, —Br, —I, —CH_2Cl, —CH = CH —NO_2 లు నిరుత్తేజకర గ్రూపులు. కాని ఆర్థో/పారా నిర్దేశక ప్రభావాన్ని చూపుతాయి.

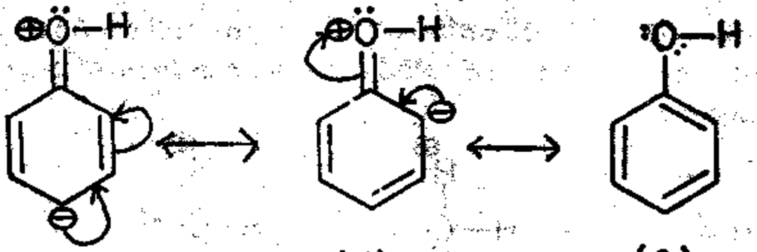
హాలోజన్‌లు మినహాయించి, ఆర్థో పారా నిర్దేశక వర్గాలన్నీ వలయ ఉత్తేజకాలనీ, మెటా నిర్దేశక వర్గాలన్నీ వలయ నిరుత్తేజకాలనీ తెలుస్తుంది. సాధారణంగా బెంజీన్ వలయానికి నరాసరి బంధింపబడిన గ్రూపు యొక్క కేంద్ర పరమాణువుమీద ఒంటరి ఎలక్ట్రాన్‌ల జంట ఉంటే ఆ వర్గం ఆర్థో, పారా నిర్దేశకమవుతుంది. బెంజీన్ వలయానికి బంధింపబడిన గ్రూపుయొక్క కేంద్ర పరమాణువు అసంతృప్తమవుతే, అది మెటా నిర్దేశక ప్రభావాన్ని చూపుతుంది.

17.7.2 నిర్దేశక ప్రభావానికి ఎలక్ట్రానిక్ విశదీకరణ

బెంజీన్ వలయానికి బంధింపబడిన వర్గాల స్వభావాన్ని బట్టి బెంజీన్ వలయంలోని ఎలక్ట్రాన్ సాంద్రత ఒకానొక స్థానంవద్ద పెరుగుతుంది లేదా తగ్గుతుంది. ఎలక్ట్రాన్‌లను విడుదలచేసే వర్గం (+I లేదా +M ప్రభావం చూపడంవల్ల) బెంజీన్ వలయం యొక్క o- లేదా p- స్థానం వద్ద ఎలక్ట్రాన్ సాంద్రతను పెంచడంవల్ల ఇంకా ఎలక్ట్రోఫిలిక్ ప్రతిక్షేపణ చర్యల వైపు వలయాన్ని ఉత్తేజపరుస్తుంది. o/p నిర్దేశక ప్రభావాన్ని చూపుతుంది. ఫినైల్ విషయంలో —OHవర్గం యొక్క +M ప్రభావంవల్ల కింది రెసొనెన్స్ నిర్మాణాలు సాధ్యమవుతాయి.

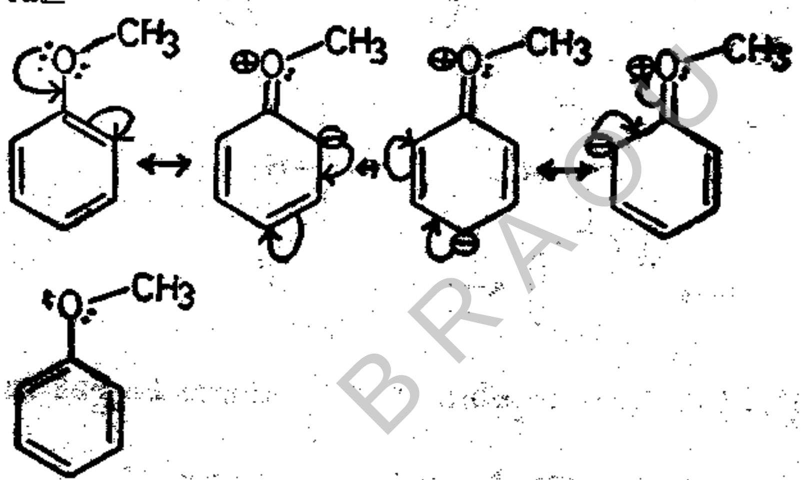


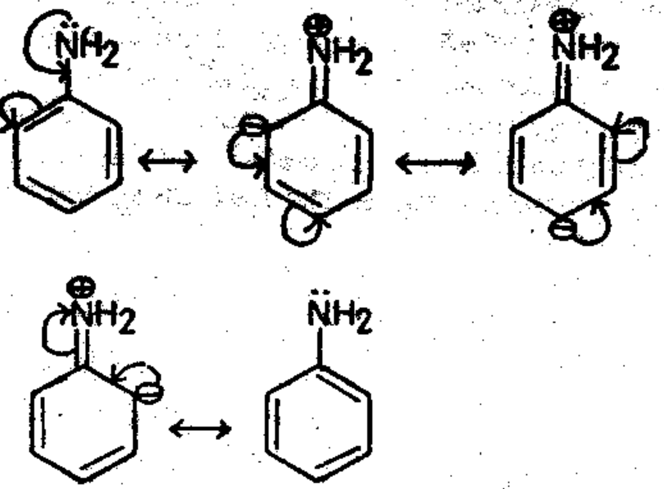
(a) (b)



(c) (d) (e)

ఈ నిర్మాణాలలో ఆవేశం వేర్పాటువల్ల o, o' లేదా పారా స్థానాలు ఋణావేశాన్ని భరిస్తాయని తెలుస్తుంది. ఈ స్థానాలు ఎలక్ట్రోఫైల్ చేత సులువుగా దాడి చేయబడతాయి.



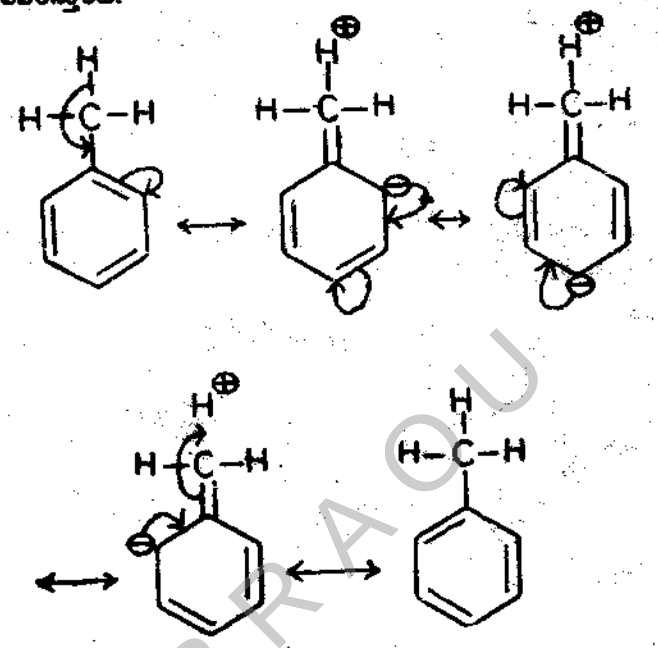


B R A O U

అందువల్ల o/p ప్రతిక్షేపణ జరుగుతుంది. ఆల్కాక్సీవర్గం, అమైనో వర్గం యొక్క వలయ ఉత్తేజక ప్రభావం, o/p నిర్దేశక శక్తిని ఇదే విధంగా ఈ వర్గాలుచూపే +M ప్రభావం ఆధారంగా వివరించవచ్చు.

17.7.3 ఎలక్ట్రోఫిలిక్ ప్రతిక్షేపణ చర్యలమీద మిథైల్ గ్రూపు యొక్క ప్రభావానికి ఎలక్ట్రానిక్ విశదీకరణ

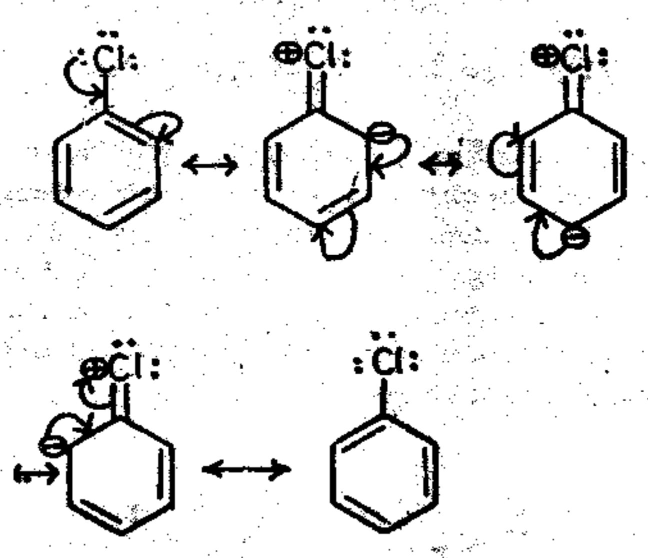
ఎలక్ట్రోఫిలిక్ ప్రతిక్షేపణ చర్యలపట్ల ఆల్కైల్ బెంజీన్‌లు, బెంజీన్ కన్న ఎక్కువ చర్యాశీలత గలవి. ఆల్కైల్ గ్రూపు ఎలక్ట్రాన్ విడుదలచేసే గ్రూపు. అవి +I ప్రభావాన్ని చూపుతాయి. కాబట్టి o/p నిర్దేశక ప్రభావాన్ని చూపుతాయి. ఆల్కైల్ బెంజీన్‌లలోని ఆల్కైల్ గ్రూపులు చూపేo/p నిర్దేశక ప్రభావంలో కొంత భాగం హైపర్ కాంజుగేషన్‌కు ఆపాదిస్తారు. ఇదే టోలీన్‌లోని ఆర్థో, పారా స్థానాలలో ఎలక్ట్రాన్‌లు ఎక్కువగా ఉండే స్వభావాన్ని వివరిస్తుంది.



BRAOU

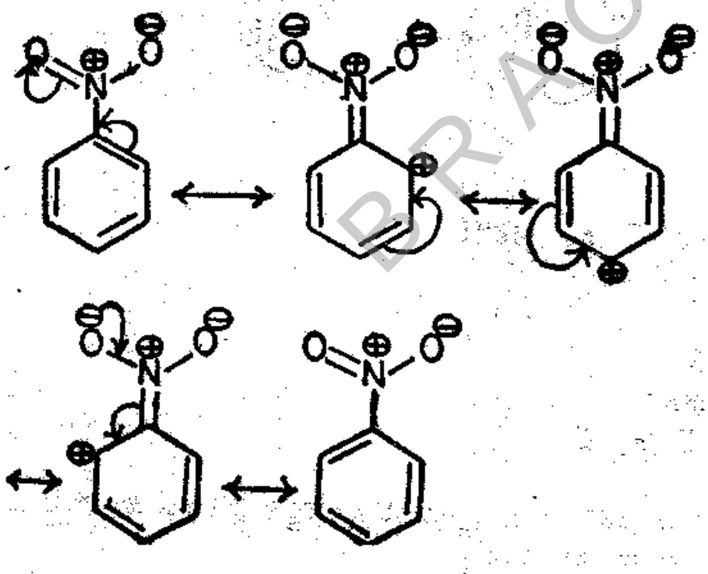
17.7.4 ఎలక్ట్రోఫిలిక్ ప్రతిక్షేపణ చర్యలమీద హాలోజన్ ప్రభావానికి ఎలక్ట్రానిక్ విశదీకరణ

ఆరోమాటిక్ ఎలక్ట్రోఫిలిక్ ప్రతిక్షేపణమీద హాలోజన్‌లు అసాధారణమైనవి. అవి నిరుత్తేజకర గ్రూపు అయినప్పటికీ ఆర్థో/పారా నిర్దేశకాలు. హాలోజన్‌ల ఎలక్ట్రాన్‌లను -I ప్రభావం బెంజీన్ వలయం యొక్క ఎలక్ట్రాన్ లోటుకు సాధారణ బాధ్యత వహిస్తుంది. కాబట్టి ఎలక్ట్రోఫిలిక్ ప్రతిక్షేపణ చర్యలలో హాలోజన్‌లు బెంజీన్ అంత సులువుగా చర్య జరపవు. అయితే ఎలక్ట్రాన్‌లను విడుదల చేసే మిసోమెరిక్ ప్రభావం (+M ప్రభావం) ద్వారా బెంజీన్ వలయానికి సూటిగా బంధింపబడిన హాలోజన్ బెంజీన్ వలయం యొక్క ఆర్థో, పారా స్థానాలను ఎలక్ట్రోఫిలిక్ దాడికి అనువైన స్థలాలుగా చేస్తుంది. క్లోరోబెంజీన్ యొక్క కింది రెసోనెన్స్ నిర్మాణాలు ఈ విషయాన్ని స్పష్టం చేస్తాయి.



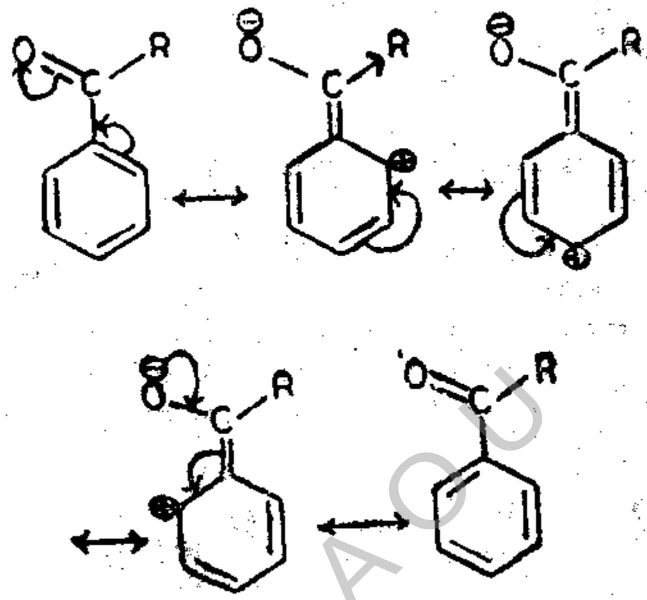
17.7.5 ఎలక్ట్రోఫిలిక్ ప్రతిక్షేపణ చర్యల మీద నైట్రో గ్రూపు ప్రభావం

నైట్రో గ్రూపు ఎలక్ట్రోఫిలిక్ నైట్రోబెంజీన్‌లోని ప్రతిక్షేపణ చర్యలలో శక్తివంతమైన విరుత్తేజకర ప్రభావాన్ని చూపుతుంది. ఇది –I ప్రభావంవల్లనేకాక, –M ప్రభావంవల్ల కూడా జరుగుతుంది. నైట్రోబెంజీన్ యొక్క కింది రెసోనెన్స్ నిర్మాణాలను బట్టి బెంజీన్ వలయం యొక్క ఆర్థో, పారా స్థానాలు నైట్రో గ్రూపు యొక్క -M ప్రభావం వల్ల ఎలక్ట్రాన్ లోటు కలవి అవుతాయని తెలుస్తుంది. తీవ్ర చర్యా పరిస్థితులలో మాత్రమే బెంజీన్ వలయంలోని ఇతర స్థానాలు – అంటే m- స్థానాలు ఎలక్ట్రోఫైల్ చేత దాడి చేయబడతాయి. ఈ విధంగా నైట్రో మెటా గ్రూపు నిర్దేశక వర్గం.



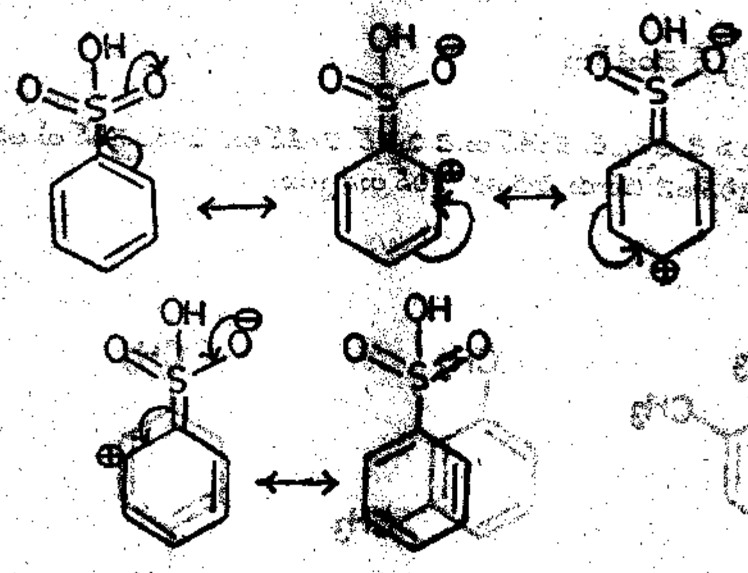
17.7.6 ఎలక్ట్రోఫిలిక్ ప్రతిక్షేపణ చర్యల మీద కార్బొనైల్ వర్గం ప్రభావం

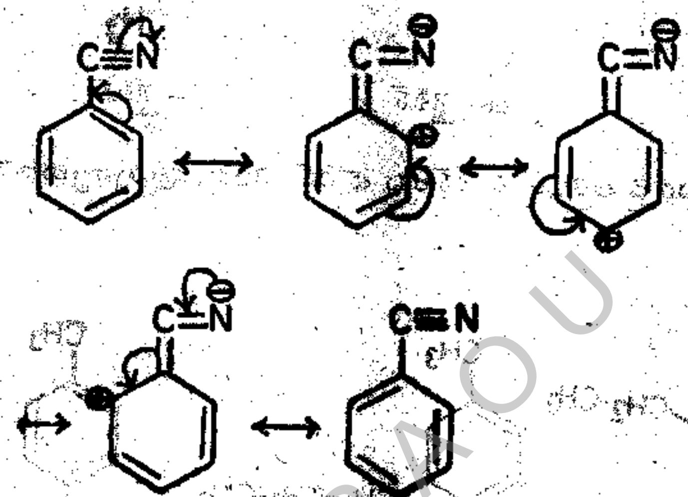
కార్బొనైల్ వర్గం (గ్రూపు) ఆల్డిహైడ్‌లు, కీటోన్‌లు, ఎస్టర్‌లు, ఎమైడ్‌లు, కార్బాక్సిలిక్ ఆమ్లాలు మొదలైన వాటిలో ఉంటుంది. బెంజీన్ వలయానికి కార్బొనైల్ వర్గం నూటిగా బంధింపబడి ఉంటే అది -M ప్రభావం చూపుతుంది. ఈ ప్రభావం వల్ల బెంజీన్ ఆర్థో, పారా స్థానాలు ఎలక్ట్రాన్ లోటు కలవి అవుతాయి. కాబట్టి అవి ఎలక్ట్రోఫైల్ చేత దాడిచేయడవు. అయితే అనుకూలమైన చర్యా పరిస్థితులలో, m- స్థానాలు ఎలక్ట్రోఫైల్‌చేత దాడి చేయబడతాయి. ఆ విధంగా మెటా ద్విప్రతిక్షేపిత బెంజీన్ వ్యుత్పన్నం ఏర్పడుతుంది. కార్బొనైల్ వర్గం బెంజీన్ వలయానికి నూటిగా బంధింపబడిన ఒక ఏక ప్రతిక్షేపిత బెంజీన్ యొక్క కింది రెసొనెన్స్ నిర్మాణాలు ఈ విషయాన్ని స్పష్టంచేస్తాయి.



R = H— ఆల్డిహైడ్
= ఆల్కైల్ లేదా ఎరిల్ వర్గం - కీటోన్
= OH— కార్బాక్సిలిక్ ఆమ్లం
= OR— ఎస్టర్
= NH_2 — ఎమైడ్
= X— ఎసైల్ హాలైడ్
= O.CO.R— ఎన్‌హైడ్రైడ్

అలాగే బెంజీన్ సల్ఫోనిక్ ఆమ్లంలో $-SO_3H$ వర్గంచూపే m- నిర్దేశక ప్రభావం, బెంజో నైట్రైల్‌లో C≡N వర్గం చూపే నిర్దేశక ప్రభావాన్ని కూడా వివరించవచ్చు.





BRAOU

17.8 ఆల్కైల్ బెంజీన్‌లు

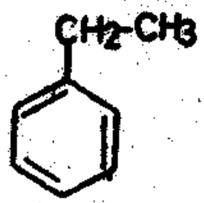
ఆల్కైల్ బెంజీన్‌లలో ఆల్కైల్ వర్గం బెంజీన్ వలయ కార్బన్‌కు బంధింపబడి ఉంటుంది.

17.8.1 నామకరణ విధానం

క్రింది కొన్ని ఆల్కైల్ బెంజీన్‌లు.

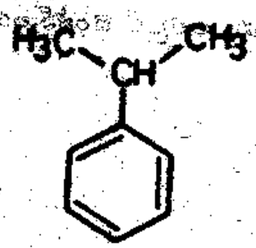
(1)

1. మిథైల్ బెంజీన్ లేదా టోలీన్



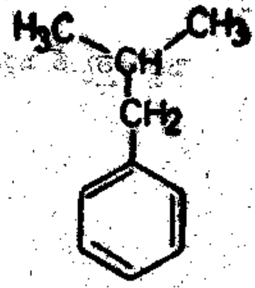
(2)

2. ఇథైల్ బెంజీన్



(3)

3. ఐసో ప్రొపైల్ బెంజీన్ (క్యుమీన్)

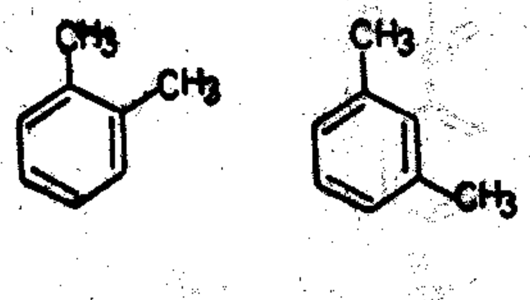


(4)

4. ఐసో బ్యుటైల్ బెంజీన్

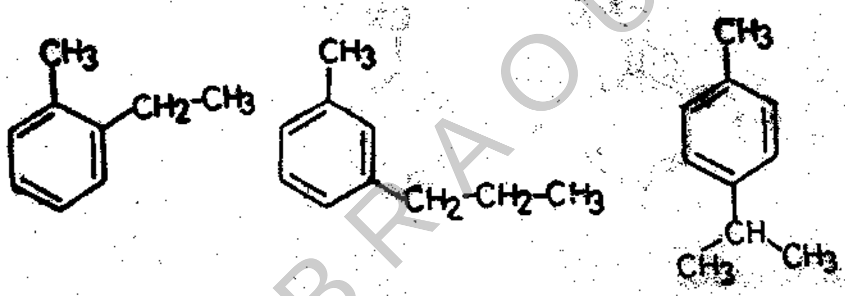
17.8.2 డై ఆల్కైల్ బెంజీన్‌లు

అతి సరళమైన డై ఆల్కైల్ బెంజీన్‌లు డై మిథైల్ బెంజీన్‌లు. వాటిని క్జైలీన్‌లు అని కూడా అంటారు. o—, m—, p— క్జైలీన్‌లనే మూడు సాదృశ్యక క్జైలీన్‌లున్నాయి.



o— క్జైలీన్ m— క్జైలీన్ p— క్జైలీన్

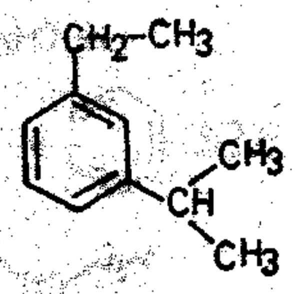
మిథైల్ వర్గం వున్న ఇతర డై ఆల్కైల్ బెంజీన్‌లకు టోలీన్ యొక్క వ్యుత్పన్నాలుగా పేర్లు పెట్టవచ్చు.



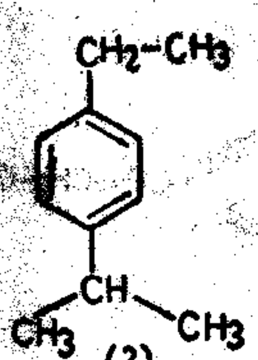
o— ఇథైల్ టోలీన్ m— ప్రొపైల్ టోలీన్ p— ఐసో ప్రొపైల్ టోలీన్

ఇతర డై ఆల్కైల్ బెంజీన్‌ల విషయంలో బెంజీన్ వలయం మీది రెండు ఆల్కైల్ గ్రూపు సాపేక్ష స్థానాలు, స్వభావం — పేరులో సూచించబడతాయి.

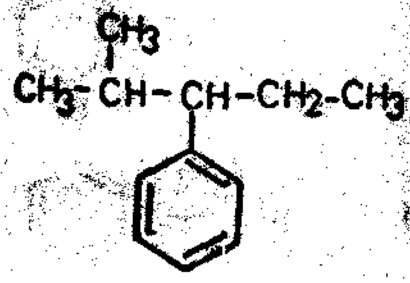
పెద్ద ఆల్కైల్ వర్గమున్న ఆల్కైల్ బెంజీన్‌లకు ఆల్కేన్‌ల యొక్క వ్యుత్పన్నాలుగా పేర్లు పెట్టవచ్చు.



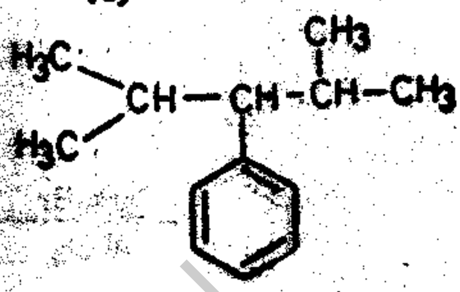
(1)



(2)



(3)



(4)

(1) m- ఇథైల్ ఐసో ప్రొపైల్ బెంజీన్ (2) p- ఇథైల్ ఐసో ప్రొపైల్ బెంజీన్

(3) 2- మిథైల్ 3-ఫినైల్ పెంటేన్ (4) 2,4- డై మిథైల్ 3-ఫినైల్ పెంటేన్

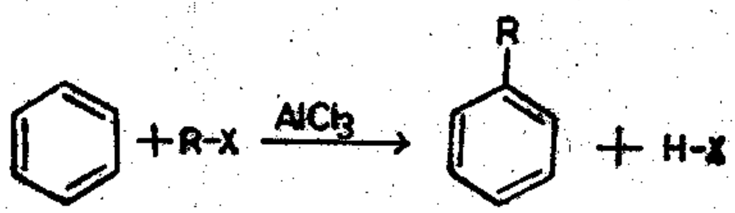
17.8.3 ఆల్కైల్ బెంజీన్‌ల తయారీ పద్ధతులు

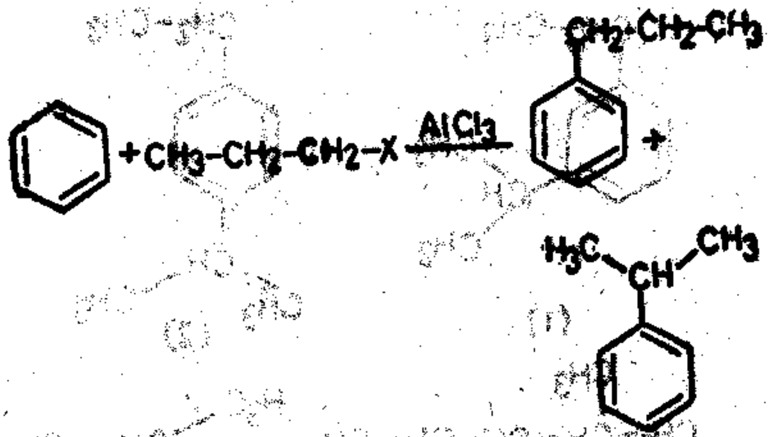
ఈ పద్ధతులలో దేనితోనైనా ఆల్కైల్ బెంజీన్‌లను తయారుచేస్తారు.

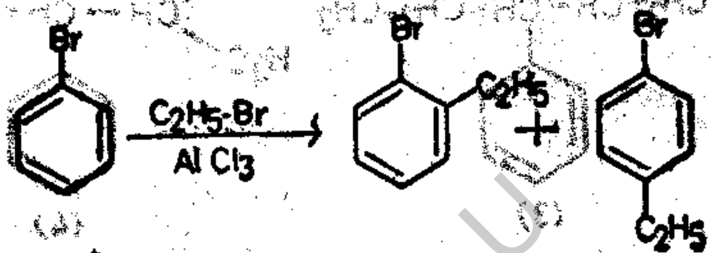
17.8.3.1 ఫ్రీడెల్-క్రాఫ్ట్స్ ఆల్కైలేషన్

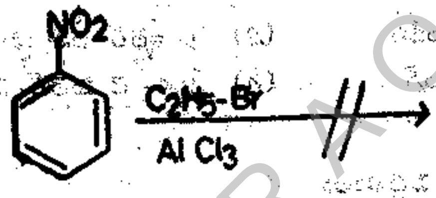
ఆల్కైల్ బెంజీన్‌ల తయారీకి ఈ చర్య అతి ముఖ్యమైనది. బెంజీన్, ఆల్కైల్, ఆల్కాక్సైల్ వర్గాల వంటి ఎలక్ట్రాన్‌లను విడుదల చేసే గ్రూపులను కలిగే బెంజీన్ వ్యుత్పన్నాలు ఎన్‌హైడ్రస్ $AlCl_3$ సమక్షంలో ఆల్కైల్ హాలైడ్‌లతో చర్య జరిపి C—ఆల్కైల్ వ్యుత్పన్నాలనిస్తాయి. ఈ చర్యను ఫ్రీడెల్-క్రాఫ్ట్స్ ఆల్కైలేషన్ అంటారు.

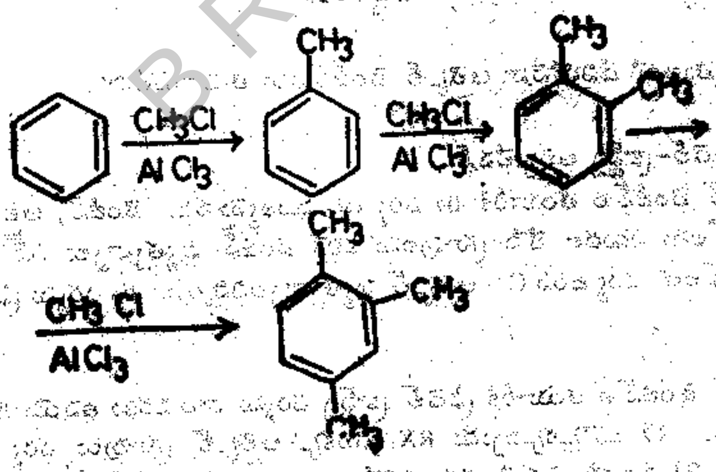
ఆల్కైల్ బెంజీన్‌ల తయారీకి ఫ్రీడెల్ క్రాఫ్ట్స్ చర్యను చాలావరకు ఉపయోగించినప్పటికీ దానికి కొన్ని లోపాలున్నాయి. 1) ఒక్కొక్కప్పుడు RX యొక్క ఆల్కైల్ గ్రూపులు చర్య సమయంలో పునరమరిక చెందుతాయి. 2) వలయ నిరుత్తేజకర ప్రతిక్షేపకాలను కలిగే బెంజీన్ వ్యుత్పన్నాలు అంత క్రియాశీలం కాకపోవచ్చు లేదా ఫ్రీడెల్-క్రాఫ్ట్స్ చర్యకు లోనుకాకపోవచ్చు. 3) ఆల్కైల్ బెంజీన్‌ల o- ఆల్కైలేషన్ సాధారణంగా వాంఛించిన దశ వద్ద ఆగకుండా పాలిఆల్కైలేషన్ స్థితి వరకు జరుగుతుంది.











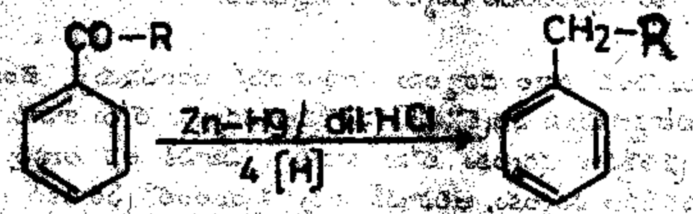
BRAOU

ఇక్కడ R = ఏ ఆల్కైల్ సమూహమైనా కావచ్చు.

X = Cl లేదా Br. $AlCl_3$ స్థానంలో BF_3, HF, ఫాస్ఫారిక్ ఆమ్లం (H_3PO_4), $FeCl_3$ వంటి లూయీ ఆమ్లాలను వాడవచ్చు.

17.8.3.2 ఎసైల్ బెంజీన్‌ల క్షయకరణం

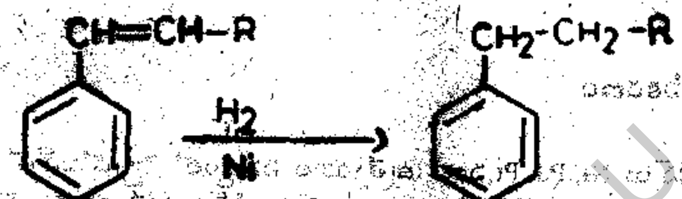
ఆల్కైల్ బెంజీన్‌ల తయారీకి ఇంకా మంచి పద్ధతి Zn-Hg (జింక్ అమాల్గం), సజల HClతో ఎసైల్ బెంజీన్‌లను క్షయకరణం చెందించడం. దీనిని క్లెమెన్‌సన్ క్షయకరణం అంటారు.



హైడ్రజీన్, (N_2H_4) బలమైన క్షారం ఉపయోగించి చేసే అదే క్షయకరణాన్ని వుల్ఫ్-కిష్నర్ క్షయకరణం అంటారు. బెంజీన్, ఎసైల్ క్లోరైడ్‌ల ఫ్రీడెల్-క్రాఫ్ట్స్ చర్య జరపడం వల్ల అవసరమైన మోనో ఎసైల్ బెంజీన్‌లు లభ్యమవుతాయి.

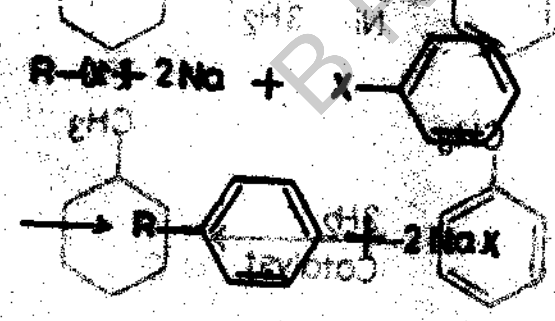
17.8.3.3 ఆల్కినైల్ బెంజీన్‌ల క్షయకరణం

ఆల్కినైల్ బెంజీన్‌లు ఉత్ప్రేరక హైడ్రోజనీకరణం చెంది, ఆల్కైల్ బెంజీన్‌లను ఉత్పత్తి చేస్తాయి.



17.8.3.4 ఉర్జ్-ఫిట్టిగ్ చర్య

ఆల్కైల్ హాలైడ్‌లు లేదా ఎరైల్ హాలైడ్‌లతో సోడియం లోహం సమక్షంలో చర్య జరపడం వల్ల ఆల్కైల్ బెంజీన్‌లను తయారుచేయడాన్ని ఉర్జ్-ఫిట్టింగ్ చర్య అంటారు.



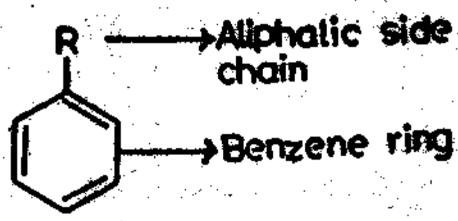
17.9 ఆల్కైల్ బెంజీన్‌ల భౌతిక ధర్మాలు

తక్కువ ధృవ ధర్మంగల గ్రూపులుండడం వల్ల ఆల్కైల్ బెంజీన్‌లు దాదాపు ధృవ ధర్మంలేని సమ్మేళనాలు. ఇవి వీటి ధర్మాలలో హైడ్రోకార్బన్‌లను పోలి ఉంటాయి. అవి బాష్పశీలయుత ద్రవాలు. అవి నీటిలో, ఆమ్లాలలో, సజల క్షారాలలో కరగవు. కాని అవి లిగ్రాయిన్, పెట్రోలియం ఈథర్, కార్బన్ టెట్రాక్లోరైడ్ మొదలైన ద్రావణులలో కరుగుతాయి. అవి నీటికంటే తేలిక. ఈ సమ్మేళనాల బాష్పీభవన, ద్రవీభవన స్థానాలు - అణుభారాలు పెరగడంతో బాటు పెరుగుతాయి.

17.10 ఆల్కైల్ బెంజీన్‌ల రసాయన ధర్మాలు

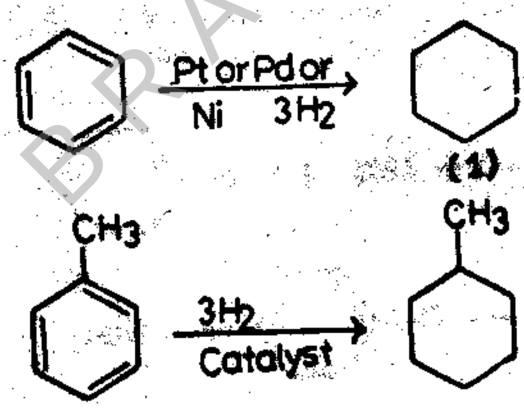
ఆల్కైల్ బెంజీన్‌లలో అణువు యొక్క ఆల్కైల్ భాగం ఆల్కేన్‌ల లక్షణాలను ప్రదర్శిస్తుంది, కాగా బెంజీన్ వలయం బెంజీన్‌కు సంబంధించిన చర్యలకు లోనవుతుంది.

ఈ సమ్మేళనాలు రెండు రకాల ధర్మాలను చూపుతాయని ఆశించవచ్చు. బెంజీన్ వలయ భాగం బెంజీన్ వలయానికి అభిలాక్షణికమైన ఎలక్ట్రోఫిలిక్ ప్రతిక్షేపణ చర్యలకు లోను కావాలి. అలిఫాటిక్ పార్శ్వ శృంఖలం ఫ్రీరాడికల్ ప్రతిక్షేపణ చర్యలకు లోను కావాలి. నిజానికి అవి అణువు యొక్క బెంజీన్ భాగంలోఎలక్ట్రోఫిలిక్ ప్రతిక్షేపణ చర్యలకు, అలిఫాటిక్ పార్శ్వ శృంఖలంలో ఫ్రీరాడికల్ ప్రతిక్షేపణ చర్యలకు లోనవుతాయని తెలిసింది.



17.10.1 హైడ్రోజనీకరణం

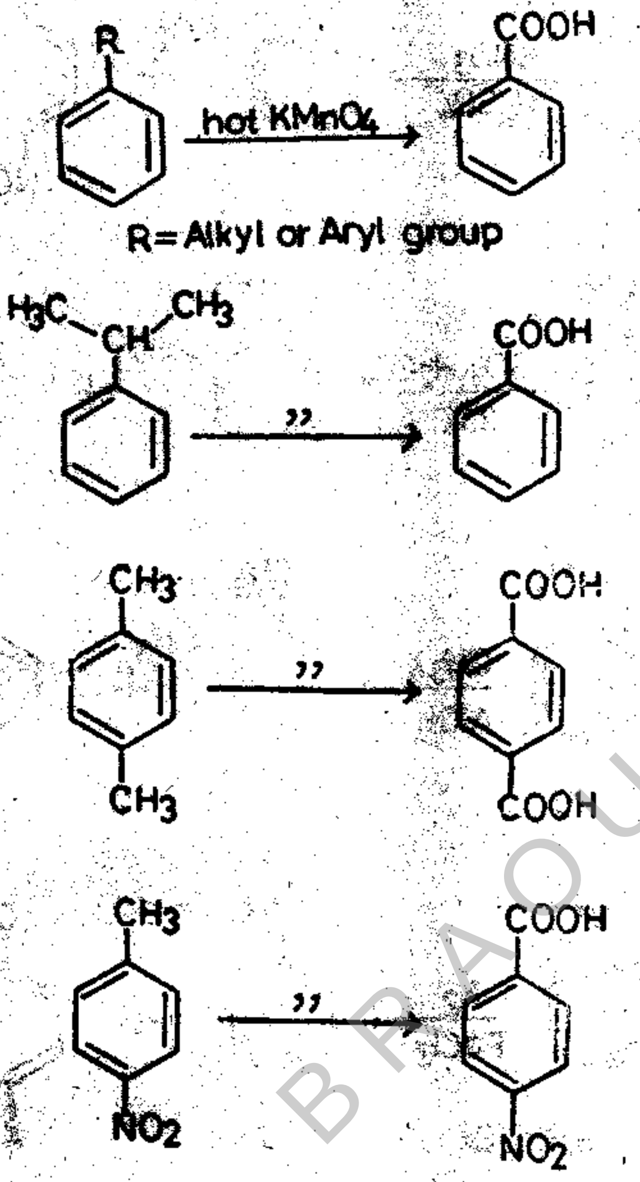
ఆల్కైల్ బెంజీన్‌లు Ni, Pd, Pt వంటి ఉత్ప్రేరకాల సమక్షంలో హైడ్రోజన్‌తో చర్య జరిపి ఆల్కైల్ సైక్లో హెక్సేన్‌ల నిస్తాయి. కాని బెంజీన్‌తో సహా ఆల్కైల్ బెంజీన్‌ల ఉత్ప్రేరక హైడ్రోజనీకరణకు కావలసిన పరిస్థితులు, ఆల్కీన్‌ల క్షయకరణ జరిపే పరిస్థితులతో పోలిస్తే చాలా తీవ్రమైనవి.



(1) సైక్లో హెక్సేన్ (2) మిథైల్ సైక్లో హెక్సేన్

17.10.2 ఆక్సీకరణం

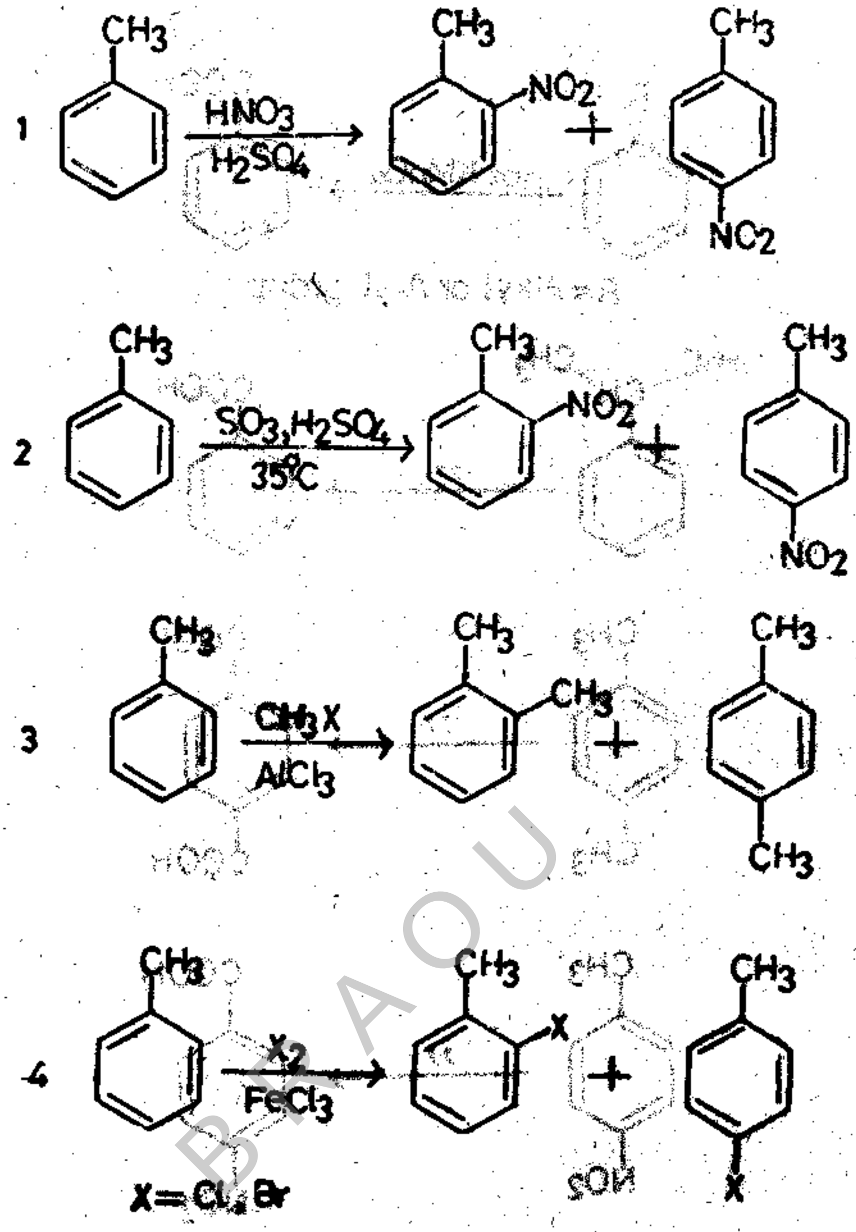
బెంజీన్, ఆల్కేన్‌లు ఆక్సీకరణం చెందవు. కాని ఆల్కైల్ బెంజీన్‌లు ఆల్కైల్ పార్శ్వ శృంఖలం ఉండడం వల్ల సులువుగా ఆక్సీకరణం చెందుతాయి. ఆల్కైల్ పార్శ్వ శృంఖలలో ఉన్న కార్బన్ పరమాణువుల సంఖ్య ఎంతైనప్పటికీ, ఆల్కైల్ బెంజీన్‌లన్నీ బెంజోయిక్ ఆమ్లంగా ఆక్సీకరణం చెందుతాయి. ఈ ఆక్సీకరణాన్ని వేడి $KMnO_4$, లేదా $K_2Cr_2O_7$ లేదా సజల HNO_3 తో జరుపుతారు. ఏరోమాటిక్ ఆమ్లాల



తయారీలో ఈ చర్య ఉపయుక్తమైనది. అంతేకాకుండా ఫలితంగా వచ్చే ఏరోమాటిక్ కార్బాక్సిలిక్ ఆమ్లంలో కార్బాక్సిల్ వర్గం స్థానాన్ని నిర్ణయించడం వల్ల ఆల్కైల్ బెంజీన్‌లలో ఆల్కైల్ పార్శ్వ శృంఖలం యొక్క స్థానాన్ని నిర్ణయించవచ్చు.

17.10.3 వలయంలో ప్రతిక్షేపణ

ఎలక్ట్రోఫిలిక్ ప్రతిక్షేపణ చర్యలవల్ల ఆల్కైల్ బెంజీన్‌లు బెంజీన్‌కన్నా ఎక్కువ చర్యాశీలమైనవి. ఆల్కైల్ గ్రూపుల ఎలక్ట్రాన్‌లను విడుదలచేసే ప్రేరేపక ప్రభావం (+I ప్రభావం), బెంజీన్ వలయాన్ని ఎలక్ట్రోఫిలిక్ ప్రతిక్షేపణ చర్యలవల్ల ఉత్తేజపరుస్తుంది. కాబట్టి ఆల్కైల్ వర్గాలు ఆర్థో పారా నిర్దేశక గ్రూపులను ఉత్తేజపరుస్తున్నాయి. ఆల్కైల్ బెంజీన్‌ల చర్యాశీలతలో కొంతభాగం ఆల్కైల్ గ్రూపులు చూపే హైపర్ కాంజుగేషన్‌చే వివరించబడుతుంది. ఆల్కైల్ బెంజీన్‌లు జరిపే కొన్ని ముఖ్యమైన ఎలక్ట్రోఫిలిక్ ప్రతిక్షేపణ చర్యలను కిందచూడవచ్చు. టోలీన్‌ను ఉదాహరణగా తీసుకోవడమైనది.



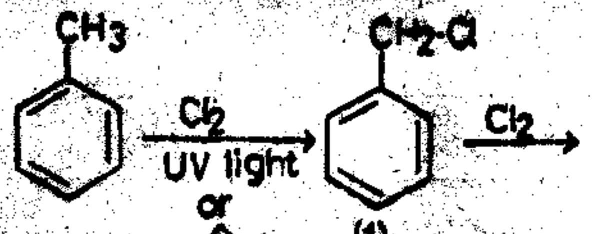
1. నైట్రేషన్
2. సల్ఫోనేషన్
3. ఫ్రీడెల్-క్రాఫ్ట్స్ చర్య
4. వలయ హాలోజనీకరణం

17.10.4 పార్శ్వ శృంఖలంలో ప్రతిక్షేపణ

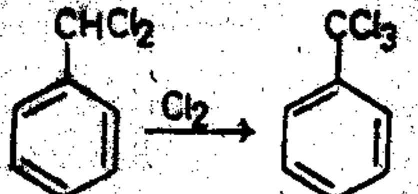
పార్శ్వ శృంఖల హాలోజనీకరణకు అధిక ఉష్ణోగ్రతగాని, U.V. కాంతిగాని కావాలి. ఈ ప్రతిక్షేపణ చర్య ఫ్రీ రాడికల్ చర్యావిధానంద్వారా జరుగుతుంది.

BRAOU

ఉదాహరణకు,



(1)



(2) (3)

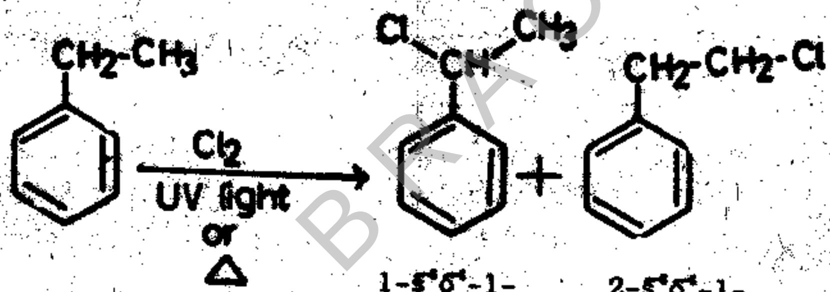
1. బెంజైల్ క్లోరైడ్

2. బెంజాల్ క్లోరైడ్

3. బెంజో ట్రై క్లోరైడ్

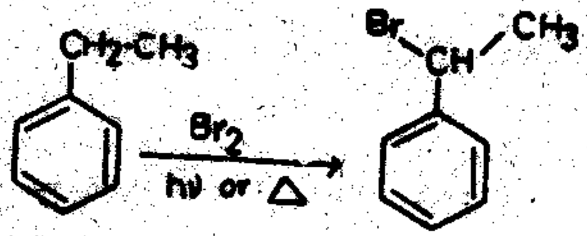
అదేవిధంగా బ్రోమిన్ కూడా టోలీన్‌తో చర్య జరిపి అనురూప ఉత్పన్నాలను ఇస్తుంది.

ఆల్కైల్ బెంజీన్‌లలో పార్శ్వ శృంఖలంలో రెండుగాని, ఇంకా ఎక్కువగాని కార్బన్‌లుంటే హాలోజనీకరణం పార్శ్వ శృంఖలంలో ఒకటికన్నా ఎక్కువ స్థానాల వద్ద సాధ్యమవుతుంది. కాని హాలోజన్ పరమాణువులు బెంజైలిక్ స్థానంలో ఉండడానికి ఎక్కువ మొగ్గుచూపుతాయి. - అంటే బెంజీన్ వలయానికి α- స్థానంలో వున్న కార్బన్ మీద క్లోరిన్, బ్రోమిన్ కన్నా ఎక్కువ చర్యాశీలమైనది. కాబట్టి క్లోరినీకరణం అంత వరణాత్మకమైనది (Selective) కాదు. ఇథైల్ బెంజీన్ యొక్క క్లోరినీకరణం వల్ల సాధ్యమైన క్లోరోఫినైల్ ఇథేన్‌ల మిశ్రమం ఏర్పడుతుంది. కాని బెంజైలిక్ క్లోరినీకరణం యొక్క ఉత్పన్నం ప్రధానమైంది.



1-క్లోరో-1-ఫినైల్ ఇథేన్ (91%)   2-క్లోరో-1-ఫినైల్ ఇథేన్ (9%)

బ్రోమిన్ అంత చర్యాశీలమైనది కాదు. అందువల్ల ఎక్కువ వరణాత్మకమైనది. కాబట్టి ఇథైల్ బెంజీన్ యొక్క బ్రోమినీకరణ వల్ల α- బ్రోమో ఇథైల్ బెంజీన్ ఒక్కటే ఏర్పడుతుంది.



(100%)

α- బ్రోమో ఇథైల్ బెంజీన్

అవగాహన ప్రశ్న - 2 : టోలీన్ యొక్క పార్శ్వ శృంఖల చర్యలను విశదీకరించండి.

BRAOU

17.11 సారాంశం

ఈ భాగంలో బెంజీన్ నిర్మాణం, ఏరోమాటిక్ స్వభావం - రెజొనెన్స్ శక్తి - ఎలక్ట్రోఫిలిక్ ప్రతిక్షేపణ చర్యలు - నైట్రేషన్ - సల్ఫోనేషన్ - హాలోజనేషన్ - ఆల్కైలేషన్ - ఎసిలేషన్ - చర్యావిధానము - ఏక ప్రతిక్షిప్త బెంజీన్‌ల ఎలక్ట్రోఫిలిక్ చర్యలలో ప్రతిక్షేపక ప్రభావం - o,p- నిర్దేశకాలు; m- నిర్దేశకాలు; నిర్దేశక ప్రభావానికి ఎలక్ట్రానిక్ వివరణ - ప్రేరేపక ప్రభావం - మిసోమెరిక్ ప్రభావాలు - ఆల్కైల్ బెంజీన్ లు - నామకరణము؛ తయారీ పద్ధతులు - ఆల్కైల్ బెంజీన్ లలో ఎలక్ట్రోఫైల్ తో వలయ ప్రతిక్షేపణ - ఫ్రీరాడికల్ తో పార్శ్వ శృంఖల ప్రతిక్షేపణ - ల గురించి వివరించబడినది.

17.12 మాదిరి పరీక్షా ప్రశ్నలు

I. కిందివానిలో ప్రతిదానికి 10 పంక్తులలో సమాధానం రాయండి.

1. బెంజీన్ నుండి బెంజోయిక్ ఆమ్లం ఎలా తయారుచేస్తారు ?
2. బెంజీన్‌నుండి p- నైట్రో బెంజీన్‌ను ఎలా తయారుచేస్తారు. ?
3. ఆర్థో, పారా జైలీన్‌ల, ఓజోనాలిసిస్‌లో వచ్చే ఉత్పన్నాలు ఏవి ?
4. బెంజీన్ అణువు స్థిరత్వం గూర్చి రాయండి
5. బెంజీన్ నుండి a) బెంజైల్ క్లోరైడ్, b) o- క్లోరో టోలీన్, c) p- క్లోరో టోలీన్ లను ఎలా తయారుచేస్తారు?

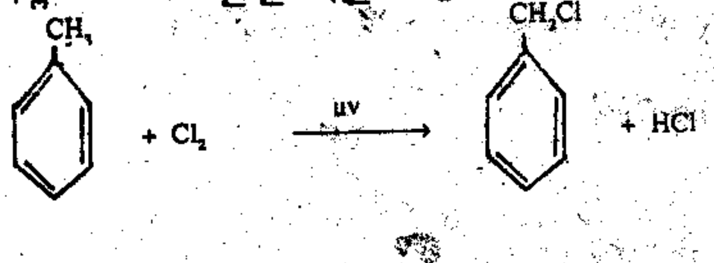
II. కింది వానిలో ప్రతిదానికి 30 పంక్తులలో సమాధానం రాయండి.

1. బెంజీన్ నిర్మాణాన్ని చర్చించండి
2. ఆల్కైల్ బెంజీన్‌ను తయారుచేయడానికి ఒక పద్ధతిని రాసి, దాని చర్యలను చర్చించండి
3. o, m, p నిర్దేశక గ్రూపులను పేర్కొనండి

17.13 అవగాహన ప్రశ్నలకు మాదిరి సమాధానాలు

1. హుకెల్ నియమం ప్రకారం (4n+2) Π- ఎలక్ట్రానులు (n = ఒక పూర్ణాంకం) ఉన్న చక్రీయ సంయుగ్మ అసంతృప్త సమ్మేళనాలు ఏరోమాటిక్ స్వభావాన్ని ప్రదర్శిస్తాయి. దీని ప్రకారం బెంజీన్, నాఫ్తలీన్, ఆంత్రసిన్ - ఇవన్నీ ఏరోమాటిక్ సంయోగ పదార్థాలే.

2. ఆల్కైల్ బెంజీన్‌లలో హాలోజనీకరణం అధిక ఉష్ణోగ్రత వద్ద లేదా u.v. కాంతి సమక్షంలో జరిపినప్పుడు పార్శ్వ శృంఖలంలో బెంజీన్ వలయానికి α- స్థానంలో వున్న కార్బన్ మీద (బెంజైలిక్ కార్బన్) ప్రతిక్షేపణ చర్య జరుగును. ఇట్లే టోలీన్ నుండి బెంజైల్ క్లోరైడ్ ఏర్పడును.



7.10.2 ఆక్సీకరణం

బెంజీన్, ఆల్కేన్‌లు ఆక్సీకరణం చెందవు. కాని ఆల్కైల్ బెంజీన్‌లు

- రచన : డా. సి.ఎస్. శర్మ
- అనువాదం : డా. ఆర్.ఎల్.ఎన్. శాస్త్రి

భాగం–18 : హాలోజన్ ఉత్పన్నాలు

విషయక్రమం

18.1 ఉద్దేశాలు, లక్ష్యాలు
18.2 పరిచయం
18.3 హాలోజన్ ఉత్పన్నాల వర్గీకరణం
  18.3.1 హాలో ఆల్కేనులు
    18.3.1.1 ప్రైమరీ ఆల్కైల్ హాలైడ్‌లు
    18.3.1.2 సెకండరీ ఆల్కైల్ హాలైడ్‌లు
    18.3.1.3 టెర్షరీ ఆల్కైల్ హాలైడ్‌లు
  18.3.2 హాలో ఆల్కీనులు
    18.3.2.1 వినైల్ హాలైడ్‌లు
    18.3.2.2 అల్లైల్ హాలైడ్‌లు
  18.3.3 అరోమాటిక్ సమ్మేళనాల హాలోజన్ ఉత్పన్నాలు
    18.3.3.1 ఆరైల్ హాలైడ్‌లు
    18.3.3.2 అరాల్కైల్ హాలైడ్‌లు
18.4 నామకరణ విధానం
18.5 ఆల్కైల్ హాలైడుల తయారీ పద్ధతులు
  18.5.1 ఆల్కేనుల ప్రత్యక్ష హాలోజనేషన్
  18.5.2 ఆల్కహాల్‌ల నుండి
  18.5.3 ఆల్కీన్‌లకు హైడ్రోజన్ హాలైడ్‌ల సంకలనం
18.6 ఆరైల్ హాలైడ్‌ల తయారీ
18.7 హాలోజన్ సమ్మేళనాల భౌతిక ధర్మాలు
18.8 హాలోజన్ సమ్మేళనాల రసాయన ధర్మాలు
  18.8.1 క్షయకరణం
    18.8.1.1 ఉత్ప్రేరక క్షయకరణం
    18.8.1.2 రసాయన క్షయకరణం
  18.8.2 గ్రిగ్నార్డ్ కారకం ఏర్పడటం
  18.8.3 డీహైడ్రో హాలోజనేషన్
  18.8.4 స్థానభ్రంశ చర్యలు
    18.8.4.1 న్యూక్లియోఫిలిక్ స్థానభ్రంశ చర్యలు
    18.8.4.2 ఆల్కైల్ హాలైడ్‌ల జలవిశ్లేషణం
    18.8.4.3 S_N^1 చర్యలు
    18.8.4.4 S_N^1 చర్యా ప్రాదేశిక రసాయన శాస్త్రం
    18.8.4.5 S_N^2 చర్యలు
18.9 హాలోజన్ సమ్మేళనాల నిర్మాణం – క్రియాశీలత
18.10 సారాంశం
18.11 మాదిరి పరీక్షా ప్రశ్నలు
18.12 అవగాహన ప్రశ్నలకు మాదిరి సమాధానాలు

BRAOU

18.1 ఉద్దేశాలు, లక్ష్యాలు

ఈ భాగంలో ఆల్కైల్, ఎరైల్ హాలైడ్‌ల తయారీ, ధర్మాలు చర్చించబడినవి. దీనిని అధ్యయనం చేసిన తరువాత మీరు నేర్చుకోవలసిన అంశాలు :

- పరిచయం
- వర్గీకరణం
- నామకరణం
- ఆల్కైల్ హాలైడ్‌ల తయారీ
- ఎరైల్ హాలైడ్‌ల తయారీ
- భౌతిక ధర్మాలు
- రసాయన ధర్మాలు

18.2 పరిచయం

ఒక హైడ్రోకార్బన్‌లోని హైడ్రోజన్ పరమాణువులను హాలోజన్ పరమాణువులతో ప్రతిక్షేపించడం వల్ల లభించిన సంయోగ పదార్థాలను హాలోజన్ ఉత్పన్నాలు అంటారు. సాధారణంగా హాలోజన్ సంయోగ పదార్థాలలో క్లోరిన్, బ్రోమిన్, అయోడిన్‌లు కనిపిస్తాయి. ఒకే హాలోజన్ పరమాణువు ఉండనక్కరలేదు. దానిలో ఒకటికన్నా ఎక్కువ హాలోజన్ పరమాణువులుండవచ్చు.

18.3 హాలోజన్ ఉత్పన్నాల వర్గీకరణం

B R A O U

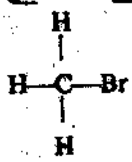
హైడ్రో కార్బన్‌ల మోనో హాలోజన్ ఉత్పన్నాలను స్థూలంగా రెండు రకాలుగా వర్గీకరిస్తారు. అవి కింది విధంగా ఉంటాయి.

18.3.1 హాలో ఆల్కేన్‌లు

వాటి సాధారణ సంకేతం R—X. ఇక్కడ R ఒక ఆల్కైల్ వర్గం. వీటిని ఆల్కైల్ హాలైడ్‌లు అంటారు. ఆల్కైల్ హాలైడ్‌లలో హాలోజన్ ఒక sp^3 సంకరీకృత లేదా సంతృప్త కార్బన్ పరమాణువుకు బంధించబడి వుంటుంది. ఆల్కైల్ హాలైడ్‌లను మళ్ళీ ప్రైమరీ, సెకండరీ, టెర్షరీ ఆల్కైల్ హాలైడ్‌లుగా వర్గీకరిస్తారు.

18.3.1.1 ప్రైమరీ ఆల్కైల్ హాలైడ్‌లు

హాలోజన్ పరమాణువు ఒక ప్రైమరీ కార్బన్ పరమాణువుకు బంధింపబడివుంటే అలా ఏర్పడిన హాలైడ్‌ను ప్రైమరీ ఆల్కైల్ హాలైడ్ అంటారు.



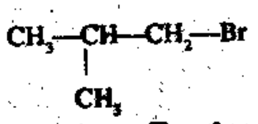
మిథైల్ బ్రోమైడ్

$CH_3—CH_2—CH_2—Br$

n- ప్రొపైల్ బ్రోమైడ్

$CH_3—CH_2Br$

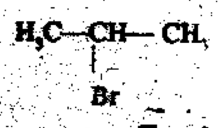
ఇథైల్ బ్రోమైడ్



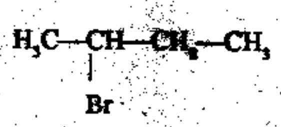
ఐసో బ్యుటైల్ బ్రోమైడ్

18.3.1.2 సెకండరి ఆల్కైల్ హాలైడ్‌లు

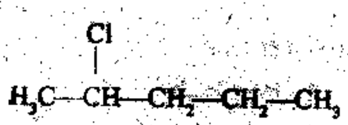
హాలోజన్ పరమాణువు ఒక సెకండరి కార్బన్ పరమాణువుకు బంధించబడిన కర్బన సంయోగ పదార్థాలను సెకండరి ఆల్కైల్ హాలైడ్‌లు అంటారు.



ఐసో ప్రొపైల్ బ్రోమైడ్



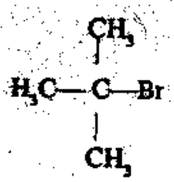
సెకండరి బ్యుటైల్ బ్రోమైడ్



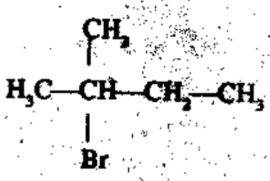
2- క్లోరో పెంటేన్

18.3.1.3 టెర్షరి ఆల్కైల్ హాలైడ్‌లు

ఈ కర్బన సంయోగ పదార్థాలలో హాలోజన్ ఒక టెర్షరీ కార్బన్ పరమాణువుకు బంధించబడివుంటుంది.



టెర్షరి బ్యుటైల్ బ్రోమైడ్



2- బ్రోమో -2- మిథైల్ బ్యుటేన్

18.3.2 హాలో ఆల్కీన్‌లు

ఈ కర్బన సంయోగ పదార్థాలలో హాలోజన్ ప్రమేయం కాకుండా, కనీసం ఒక కార్బన్-కార్బన్ ద్విబంధం వుంటుంది. హాలోజన్, ద్విబంధం యొక్క సాపేక్ష స్థానాలను బట్టి వాటిని ఇంకా వినైల్ హాలైడ్ లు, ఎలైల్ హాలైడ్ లుగా వర్గీకరించవచ్చు.

BRAOU

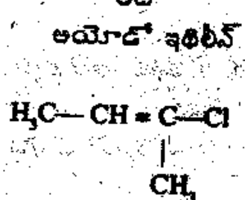
18.3.2.1 వినైల్ హాలైడ్‌లు

ఈ సమ్మేళనాలలో హాలోజన్ ఒక అసంతృప్త (sp^2 సంకరీకృత) అలిఫాటిక్ కార్బన్ పరమాణువుకు బంధించబడి ఉంటుంది. వినైల్ హాలైడ్ లేదా హాలో ఇథిలీన్ ఈ వర్గంలో అతి సరళమైనది.

$CH_2=CH-X$
వినైల్ హాలైడ్
లేదా
హాలో ఇథిలీన్

$CH_2=CH-I$
వినైల్ అయొడైడ్
లేదా
అయోడో ఇథిలీన్

$CH_3CH=CH-Br$
β- మిథైల్ వినైల్ బ్రోమైడ్
లేదా
1- బ్రోమో ప్రొపీన్



α, β- డై మిథైల్ వినైల్ క్లోరైడ్
లేదా
2- క్లోరో 2- బ్యుటీన్

18.3.2.2 ఎలైల్ హాలైడ్‌లు

ఈ సమ్మేళనాలలో హాలోజన్ పరమాణువు ఒక సంతృప్త (sp^3 సంకరీకృత) కార్బన్‌కు బంధించబడి వుంటుంది. ఈ కార్బన్ ద్విబంధానికి α- స్థానంలో వుంటుంది. ఎలైల్ హాలైడ్‌లు ఈ శ్రేణిలో అతి సరళమైనవి.

$CH_2=CH-CH_2-X$

ఎలైల్ హాలైడ్

లేదా

3- హాలో - 1- ప్రొపీన్

$CH_2=CH-CH_2-Cl$

ఎలైల్ క్లోరైడ్

$H_2C=C(CH_3)-CH_2-Br$

2- మిథైల్ ఎలైల్ బ్రోమైడ్

2- మిథైల్ - 3- బ్రోమో ప్రొపీన్

$H_3C-C(CH_3)=CH-CH_2-I$

β, β- డై మిథైల్ ఎలైల్ అయోడైడ్

లేదా

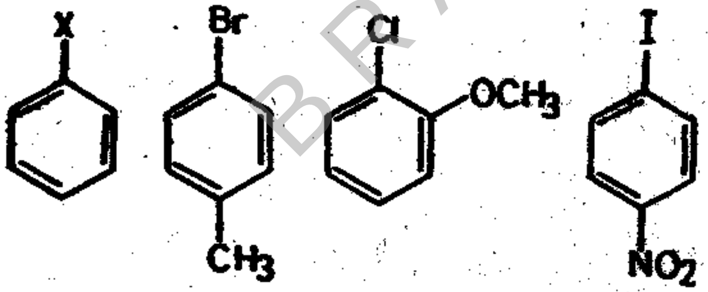
2- మిథైల్- 4- అయోడో-బ్యుట్-2- ఈన్

18.3.3. అరోమాటిక్ సమ్మేళనాల హాలోజన్ ఉత్పన్నాలు

వీటిలో రెండు రకాలున్నాయి.

18.3.3.1 ఎరైల్ హాలైడ్‌లు

ఎరైల్ హాలైడ్‌లలో ఒక హాలోజన్, బెంజీన్ వలయంలోని ఒక కార్బన్ పరమాణువుకు ప్రత్యక్షంగా బంధించబడి వుంటుంది. ఫినైల్ హాలైడ్‌లు లేదా హాలో బెంజీన్‌లు జనక ఎరైల్ హాలైడ్‌లు.



1 2 3 4

1. హాలో బెంజీన్ లేదా ఫినైల్ హాలైడ్

2. p- టోలిల్ బ్రోమైడ్ లేదా p- బ్రోమో టోలీన్

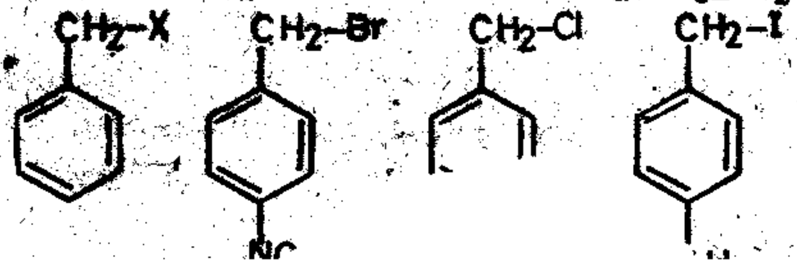
3. o- అనిసైల్ క్లోరైడ్ లేదా o- క్లోరో అనిసోల్

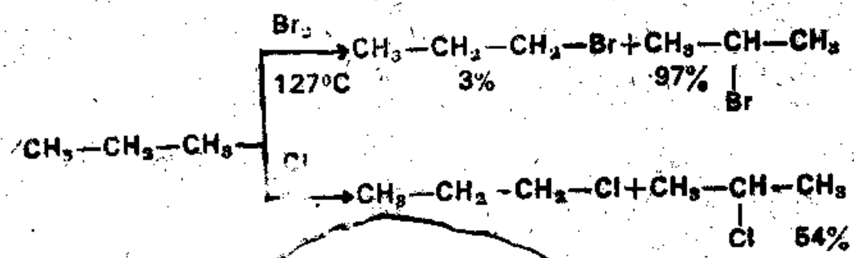
4. p- నైట్రోఫినైల్ అయోడైడ్ లేదా p- అయోడోనైట్రో బెంజీన్

BRAOU

18.3.3.2 ఎరాల్కైల్ హాలైడ్‌లు

ఎరాల్కైల్ హాలైడ్‌లలో కూడా బెంజీన్ వలయం వుంటుంది. కాని హాలోజన్ పరమాణువు పార్శ్వ శృంఖలంలో ఒక సంతృప్త కార్బన్‌కు అతకబడి వుంటుంది. ఈ తరగతిలో ముఖ్యమైనవి బెంజిల్ హాలైడ్‌లు. ఈ సంయోగ పదార్థాలలో హాలోజన్, బెంజీన్ వలయానికి 2-స్థానంలో వున్న సంతృప్త కార్బన్ మీద వుంటుంది.




CH3—CH2—CH3
Br2
127°C
CH3—CH2—CH2—Br + CH3—CH—CH3
3%
97%
Br
Cl
CH3—CH2—CH2—Cl + CH3—CH—CH3
Cl
54%

BRAOU

ఇక్కడ R—

హాలో

పేరు వస్తుం

2 3 4

...లైడ్

...క్సీ) బెంజైల్ క్లోరైడ్ ... నైట్రో బెంజైల్ బ్రోమైడ్

1. హాలోజన్ ఉత్పన్నాలం ఎట్లు వర్గీకరించేదరు? 4. ... హైడ్రాక్సీ బెంజైల్ అయోడైడ్

18.5 ...కరణ విధానం

18.5.1 ...లైడ్ లను R—X అనే సంకేతంతో సూచిస్తారు. ఎరైల్ హాలైడ్ లను Ar—X తో సూ...
...ఆల్కైల్ వర్గం, Ar— ఒక ఫినైల్ వర్గం.

U.V. కాంతి... సమ్మేళనాలకు పేర్లు పెట్టేటప్పుడు ఆల్కైల్ వర్గం పేరు తరువాత హాలోజన్ వరమాణ...
Br_2 తో హాలో... ఆ సమ్మేళనాంకు హైడ్రో కార్బన్ల హాలోజన్ వ్యుత్పన్నాలుగా పేర్లు పెట్టవచ...

R—...లైడ్ల తయారీ పద్ధతులు

హాలోజనీకరణ్ హాలోజినేషన్

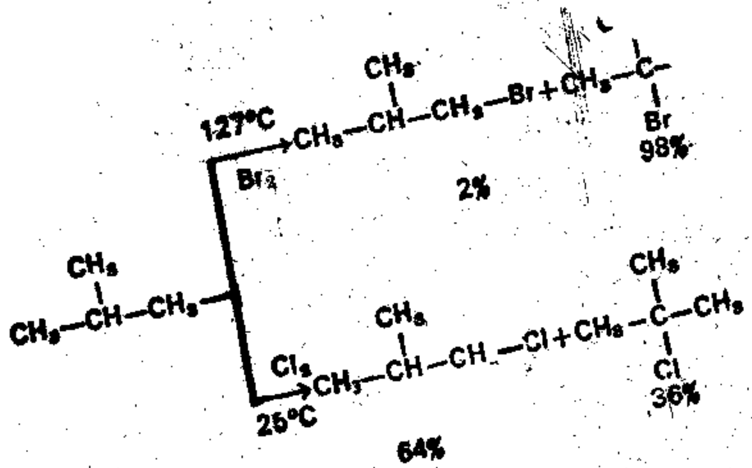
ఆల్కేన్లను వివిధ్య కాంతి సమక్షంలో గాని, 250° - 400°C ఉష్ణోగ్రత వద్దగాని ఆల్కేన్లు Cl_2 తో...
ఆల్కైల్ హాలైడ్... అమరూప ఆల్కైల్ హాలైడ్ లను ఇస్తాయి.
ఆల్కైల్ హాలైడ్ల ...
బ్రోమినేషన్, క్లోరినేషన్ చర్యలలో...

...X

...ద్విగుణీకృతమైనది.

BRAOU

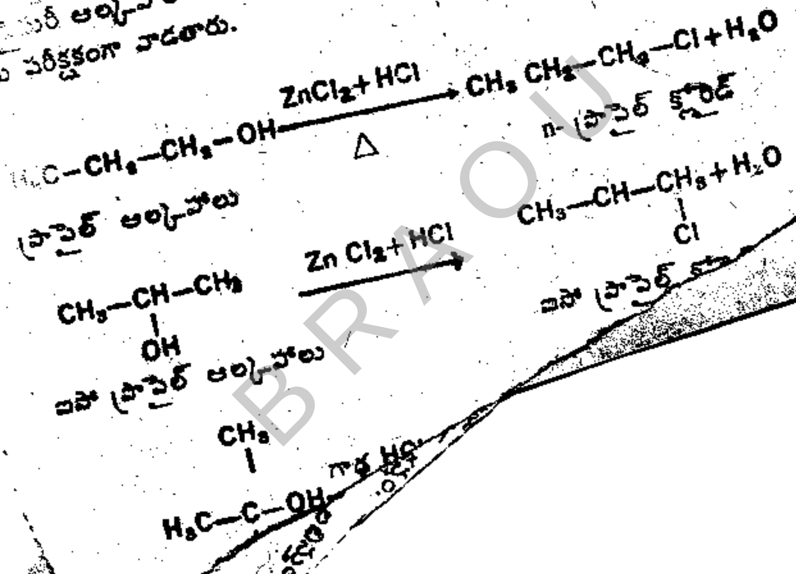
50C 45%



గా లభిస్తాయి.
ంత ములువు

3.5.2 ఆల్కహాల్‌ల నుండి

ఆల్కహాల్ లు, హైడ్రోజన్ హాలైడ్ లతో చర్య జరపడం వల్ల ఆల్కైల్ హాలైడ్ లు ములువు
చర్య టెర్ ఆల్కహాలులతో చాలా ములువుగా జరుగుతుంది. సెకండరీ ఆల్కహాలులతో
డు. ...రీ ఆల్కహాల్ లు తక్కువ చర్యాశీలమైనవి. ఆల్కైల్ క్లోరైడ్ ల తయారీకి గాఢ H
nCl_2 ను పరిక్షకంగా వాడతారు.



చర్యావిధాన క్రమం :

$$R-\ddot{O}-H + HCl + ZnCl_2 \longrightarrow \left[R-\overset{H}{\overset{|}{\ddot{O}}}-H \right]^{+} \overset{-}{ZnCl_3}$$

ప్రోటోనీకృత ఆల్కహాల్

$$R-\underset{\oplus}{\overset{H}{\overset{|}{O}}}-H \longrightarrow \overset{\oplus}{R} + H_2O$$

$$\overset{\oplus}{R} + \overset{(-)}{ZnCl_3} \longrightarrow R-Cl + ZnCl_2$$

ఆల్కైల్ అయోడైడ్‌ల తయారీకి ఆల్కేన్‌లను ఫాస్ఫరస్ సమక్షంలో అయోడిన్‌తో చర్య జరిపిస్తారు.

$$CH_3-CH_2-OH \xrightarrow{P + I_2} CH_3-CH_2-I$$

ఇథైల్ ఆల్కహాల్ → ఇథైల్ అయోడైడ్

NaBr, గాఢ H_2SO_4 ల మిశ్రమాన్ని ఉపయోగించి ఆల్కహాల్‌లను ఆల్కైల్ బ్రోమైడ్‌లుగా మారుస్తారు.

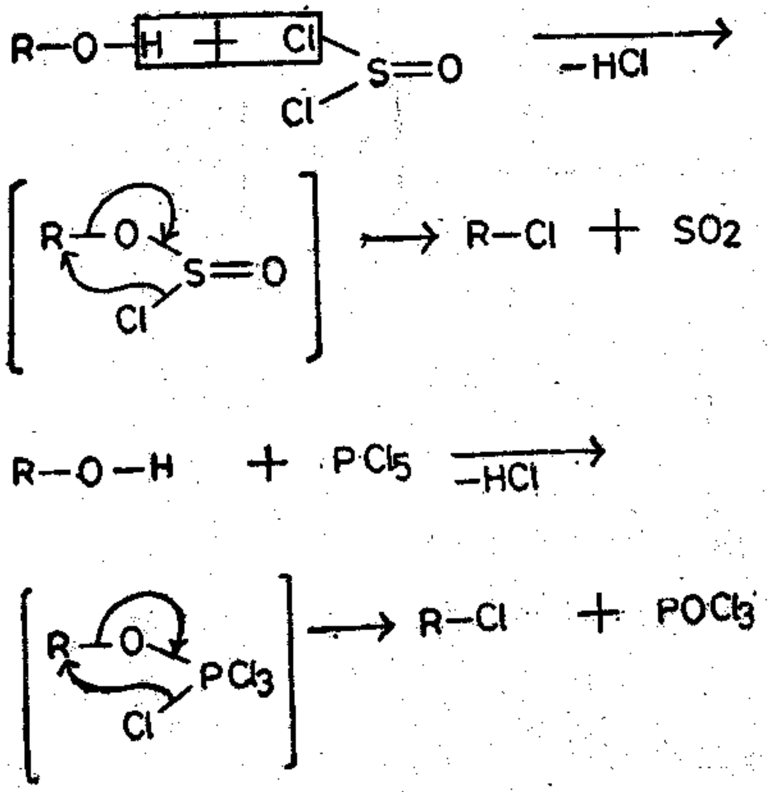
$$CH_3-CH_2-CH_2-OH \xrightarrow[H_2SO_4]{Na\,Br} CH_3-CH_2-CH_2-Br$$

n- ప్రొపైల్ ఆల్కహాల్ → n- ప్రొపైల్ బ్రోమైడ్

ఆల్కహాల్‌ల మీద థయోనైల్ హాలైడ్ (SOX_2) లేదా PCl_5, PCl_3 లేదా $POCl_3$ యొక్క చర్యవల్ల కూడా ఆల్కైల్ హాలైడ్‌లను తయారుచేస్తారు. ఈ పద్ధతి వల్ల ఆల్కహాల్‌లను చాలా సులువుగా ఆల్కైల్ హాలైడ్‌లుగా మార్చవచ్చు.

$$3R-OH + PBr_3 \longrightarrow 3R.Br + H_3PO_3$$

BRAOU



$$3R{-}OH + POCl_3 \longrightarrow 3R{-}Cl + H_3PO_3$$

18.5.3. ఆల్కీన్‌లకు హైడ్రోజన్ హాలైడ్‌ల సంకలనం

ఆల్కీన్‌లతో హైడ్రోజన్ హాలైడ్‌లు చర్య జరిపినప్పుడు ఆల్కైల్ హాలైడ్‌లు ఉత్పత్తి అవుతాయి. ఉదాహరణకు ఎథిలీన్ HClతో చర్య జరిపి ఇథైల్ క్లోరైడ్ నిస్తుంది. ఇతర అసౌష్టవ ఆల్కీన్‌ల విషయంలో హైడ్రోజన్ హాలైడ్‌ల సంకలనం మార్కోనికాఫ్ నియమం ప్రకారం జరుగుతుంది. ఉదాహరణకు, ప్రొపీన్ HClతో చర్య జరిపి ఐసో ప్రొపైల్ క్లోరైడ్ నిస్తుంది.

$$CH_2 = CH_2 + HCl \longrightarrow CH_3{-}CH_2{-}Cl$$

$$\underset{\text{ప్రొపీన్}}{CH_3{-}CH = CH_2} + HCl \longrightarrow \underset{\text{ఐసో ప్రొపైల్ క్లోరైడ్}}{CH_3{-}\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}}{-}CH_3}$$

ఈ విధంగా ఉన్నత ప్రైమరీ ఆల్కైల్ హాలైడ్‌లు, ఆల్కీన్‌లకు HXను సంకలనం చేయడం వల్ల లభించవు. అయితే పెరాక్సైడ్‌లు లేదా కాంతి సమక్షంలో అసౌష్టవ ఆల్కీన్‌కు HX సంకలనం జరిగి ఆంటి-మార్కోనికాఫ్ ఉత్పన్నం ప్రధానంగా లభిస్తుంది.

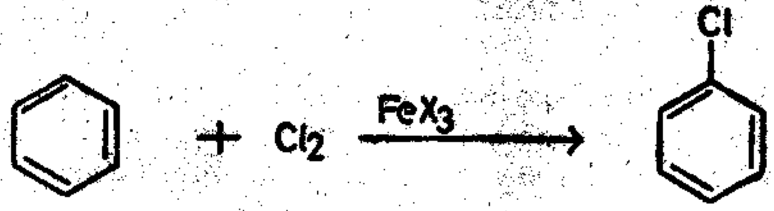
$$CH_3{-}CH = CH_2 + HBr \xrightarrow[\text{లేదా కాంతి}]{\text{పెరాక్సైడ్}} \underset{\substack{\text{n- ప్రొపైల్ బ్రోమైడ్} \\ \text{(ప్రధాన ఉత్పన్నం)}}}{CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}Br}$$

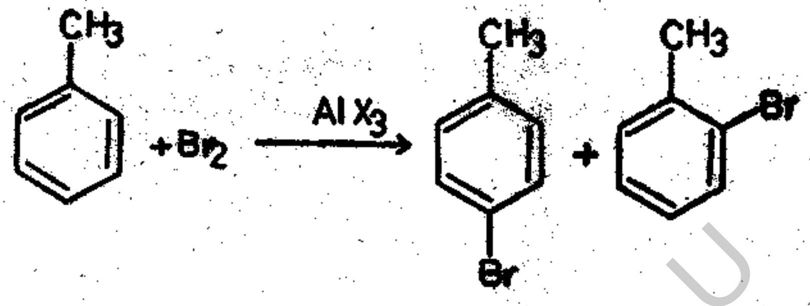
BRAOU

18.6 ఎరైల్ హాలైడ్‌ల తయారీ

ఉత్ప్రేరకం సమక్షంలో బెంజీన్ యొక్క ప్రత్యక్ష హాలోజినేషన్

ఫెర్రిక్ హాలైడ్‌లు అల్యూమినియం హాలైడ్‌లు, జింక్ హాలైడ్‌లు వంటి హాలోజన్ వాహకాల సమక్షంలో ఆరోమాటిక్ హైడ్రోకార్బన్‌లు హాలోజన్‌లతో చర్య జరిపినప్పుడు ఎరైల్ హాలైడ్‌లు ఉత్పత్తి అవుతాయి. ఇది ఒక ఎలెక్ట్రోఫిలిక్ ప్రతిక్షేపణ చర్య.





p- బ్రోమో టోలీన్ o- బ్రోమో టోలీన్

18.7 హాలోజన్ సమ్మేళనాల భౌతిక ధర్మాలు

1. ఆల్కైల్ హాలైడ్‌లు తియ్యని వాసనగల ద్రవాలు.
2. ఆల్కైల్ హాలైడ్‌లు నీటిలో కరగవు. కాని లిగ్రాయిన్, బెంజీన్, క్లోరోఫారమ్, ఈథర్‌వంటి కర్బన ద్రావణులలో కరుగుతాయి.
3. అణుభారం, ధృవధర్మం పెరగడంవల్ల అదే సంఖ్యలో కార్బన్ పరమాణువులున్న ఆల్కేన్‌లకన్న ఆల్కైల్ హాలైడ్‌ల బాష్పీభవన, ద్రవీభవన స్థానాలు చాలా ఎక్కువ.
4. ఇచ్చిన ఒక ఆల్కైల్ వర్గానికి, ఆల్కైల్ హాలైడ్‌ల బాష్పీభవన స్థానం హాలోజన్ యొక్క పరమాణు భారం పెరగడంతో బాటు పెరుగుతుంది. అందువల్ల ఫ్లోరైడ్‌కు కనిష్ట బాష్పీభవన స్థానం ఉంటుంది. అనురూప అయోడైడ్‌కు గరిష్ట బాష్పీభవన స్థానం వుంటుంది. ఆల్కైల్ హాలైడ్‌ల ద్రవీభవన బాష్పీభవన స్థానాలు క్రింది క్రమంలో వుంటాయి.

   RI > R Br > R Cl > RF
5. అదే హాలోజన్‌తో, సదృశ ఆల్కైల్ హాలైడ్‌ల ద్రవీభవన, బాష్పీభవన స్థానాలు క్రింది క్రమంలో ఉంటాయి.

   ప్రైమరీ ఆల్కైల్ హాలైడ్‌లు > సెకండరీ ఆల్కైల్ హాలైడ్‌లు > టెర్షరీ ఆల్కైల్ హాలైడ్‌లు

B R A O U

6. సదృశ ఆల్కైల్ హాలైడ్‌ల సాపేక్ష సాంద్రతలు ప్రైమరీ నుంచి సెకండరీకు, టెర్షరీకు తగ్గుతాయి. ఆల్కైల్ గ్రూపుల పరిమాణం తగ్గడంతోబాటు కూడా అవి తగ్గుతాయి.

7. హాలోజన్ సమ్మేళనాల భౌతిక ధర్మాలు బెంజీన్ భౌతిక ధర్మాలను పోలి వుంటాయి. అవి నీటిలోగాని, క్షారాలలోగాని, బలమైన ఆమ్లాలలోగాని కరగవు. వాటిని ఆవిరితో స్వేదనం జరపవచ్చు. పర్మాంగనేట్ ద్రావణానికి అవి స్థిరంగా వుంటాయి.

18.8. హాలోజన్ సమ్మేళనాల రసాయన ధర్మాలు

ఆల్కైల్ హాలైడ్‌లు, ఎరైల్ హాలైడ్‌లు ధృవధర్మం గల సమ్మేళనాలు. వివిధ కర్బన సంయోగ పదార్థాల సంశ్లేషణలో మాధ్యస్థాలుగా అవి ఉపయోగపడతాయి. ఎరైల్ హాలైడ్‌లు, ఆల్కైల్ హాలైడ్‌లు కింది చర్యలకు లోనవుతాయి. అయితే ఆల్కైల్ హాలైడ్‌ల కన్న ఎరైల్ హాలైడ్‌లు చాలా తక్కువ చర్యాశీలమైనవి.

18.8.1 క్షయకరణం

ఆల్కైల్ హాలైడ్‌లను ఉత్ప్రేరకంతోగాని, రసాయనికంగా గాని క్షయకరణం చెందించవచ్చు. రసాయన క్షయకరణను Zn + HCl, HI + P, Li Al H_4 ఉపయోగించిగాని, Mgతో అభిచర్య జరిపి తరవాత జలవిశ్లేషణ చేయడంవల్ల గాని జరిపించవచ్చు.

18.8.1.1 ఉత్ప్రేరక క్షయకరణం

$$R—X + H_2 \xrightarrow[\text{Ni, Pd, Pt}]{\text{ఉత్ప్రేరకం}} R—H + HX$$

$$CH_3—\underset{\underset{Cl}{|}}{CH}—CH_2—CH_3 + H_2 \longrightarrow CH_3—CH_2—CH_2—CH_3 + HCl$$

సెకండరీ బ్యుటైల్ క్లోరైడ్   n- బ్యుటేన్

18.8.1.2 రసాయన క్షయకరణం

$$R—X + Zn + 2HCl \longrightarrow R—H + ZnCl_2 + HX$$

$$3R—X + 6HI + 2P \longrightarrow 3R—H + 3HX + 2PI_3$$

$$4R—X + Li\,Al\,H_4 \longrightarrow 4R—H + LiX + AlX_3$$

18.8.2 R Mg X (గ్రిగ్నార్డ్ కారకం) ఏర్పడటం

పొడి ఈథర్‌లో ఒక ఆల్కైల్ హాలైడ్‌యున్న ద్రావణం లోహ మెగ్నీషియం ముక్కల సమక్షంలో బలమైన చర్య జరుపుతుంది. ద్రావణం మబ్బుగా మారుతుంది. బాష్పీభవనం చెందడం మొదలవుతుంది. మెగ్నీషియం లోహం క్రమంగా అదృశ్యమవుతుంది. ఫలితంగా వచ్చిన ద్రావణాన్ని గ్రిగ్నార్డ్ కారకం అంటారు.

ఉదాహరణకు :

$$CH_3I + Mg \xrightarrow{\text{పొడి ఈథర్}} CH_3MgI \xrightarrow{H_2O} CH_4 + Mg(I)OH$$

మిథైల్ మెగ్నీషియం
అయోడైడ్
(ఒక గ్రిగ్నార్డ్ కారకం)

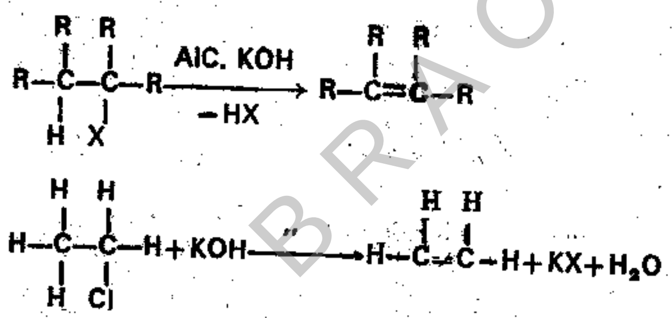
$$C_6H_5Cl + Mg \xrightarrow[\text{ఫ్యురాన్}]{\text{టెట్రా హైడ్రో}} C_6H_5MgCl \xrightarrow{H_2O} C_6H_6 + Mg(Cl)OH$$

ఫినైల్ మెగ్నీషియం
క్లోరైడ్
(ఒక ఎరైల్ మెగ్నీషియం హాలైడ్)

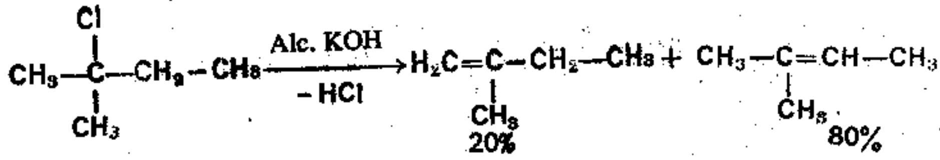
అయితే ఎరైల్ మెగ్నీషియం హాలైడ్ల తయారీలో టెట్రా హైడ్రో ఫ్యురాన్‌ను ద్రావణిగా ఉపయోగిస్తారు.

18.8.3 డీహైడ్రో హాలోజినేషన్

ఆల్కైల్ హాలైడ్‌లు ఆల్కహాలిక్ పొటాషియం హైడ్రాక్సైడ్‌తో చర్య జరిపినప్పుడు ఆల్కీన్‌లు ఏర్పడతాయి.



డీహైడ్రో హాలోజినేషన్ జరగడానికి β—కార్బన్‌మీద హైడ్రోజన్ వుండడం అవసరం. ఈ విధంగా హైడ్రోజన్, హాలోజన్‌లు ఆల్కహాలిక్ పొటాషియం హైడ్రాక్సైడ్ సమక్షంలో హైడ్రోజన్ హాలైడ్‌గా తొలగించబడతాయి. ఇటువంటి చర్యలను విలోపన చర్యలు అంటారు. కొన్ని ఉదాహరణలలో విలోపన చర్యలు రెండు భిన్న ఆల్కీన్‌లకు దారి తీయవచ్చు. అటువంటి ఉదాహరణలలో ప్రధాన విలోపన ఉత్పన్నాన్ని సేట్‌జెఫ్ నియమాన్ని అనువర్తింప చేసి తెలుసుకోవచ్చు. ఈ నియమం ప్రకారం ఒక ఆల్కైల్ హాలైడ్ యొక్క విలోపన చర్య యొక్క ప్రధాన ఉత్పన్నం ఎక్కువ ప్రతిక్షేపితమైన ఆల్కీన్ అయివుంటుంది. ఈ విధంగా 2-మిథైల్ - 2- క్లోరోబ్యుటేన్ యొక్క డీ హైడ్రోహాలోజినేషన్‌వల్ల 2-మిథైల్- 2-బ్యుటీన్ ప్రధాన ఉత్పన్నంగా వస్తుంది.



అవగాహన ప్రశ్న – 2: డీ హైడ్రో హాలోజినేషన్ 2- బ్రోమో 2- మిథైల్ బ్యుటేన్ తో జరిగిన ఏర్పడు ఉత్పన్న పదార్థాలేవి ?

18.8.4 స్థానభ్రంశ చర్యలు

స్థానభ్రంశ చర్యలో ఒక ప్రమేయ వర్గం (—X) స్థానంలో ఇంకొకటి (—Y) వస్తుంది. ఆల్కైల్ హాలైడ్ లలో హాలోజన్ స్థానభ్రంశం చెందుతుంది. $X^{\ominus}$, $Y^{\ominus}$ చేత స్థానభ్రంశం చెందించినట్లుగా ఇంకో విధంగా చెప్పాలంటే ఒక న్యూక్లియోఫైల్ ఇంకా బలమైన న్యూక్లియోఫైల్ చేత స్థానభ్రంశం చెందించబడుతుంది. అటువంటి చర్యలను న్యూక్లియోఫిలిక్ ప్రతిక్షేపణ (SN) లేదా న్యూక్లియో ఫిలిక్ స్థానభ్రంశ చర్యలు అంటారు.

$$R—X + Y^{\ominus} \longrightarrow R—X + Y^{\ominus}$$

SN చర్యలలో సామాన్యంగా ఎదురయ్యే న్యూక్లియోఫిలిక్ కారకాలు కింది పట్టికలో చూడవచ్చు. న్యూక్లియోఫైల్ ఒక ఆనయాన్ Y^- గాని, తటస్థ అణువుగాని కావచ్చు.

BRAOU

ఆల్కైల్ హాలైడ్ల స్థానభ్రంశ చర్యలు

$$R : X + Y^{\ominus} \longrightarrow R : Y + X^{\ominus}$$

న్యూక్లియోఫైల్ ($Y^{\ominus}$)	ఉత్పన్నం (R : Y)	ఉత్పన్నం పేరు
$Br^{\ominus}$	R—Br	ఆల్కైల్ బ్రోమైడ్
$I^{\ominus}$	R—I	ఆల్కైల్ అయొడైడ్
$^{\ominus}OH$	R—OH	ఆల్కహాల్
$^{\ominus}OCH_3$	$R—OCH_3$	ఈథర్
$^{\ominus}O—C(=O)—R$	R—O—C(=O)—R	ఎస్టర్
$^{\ominus}CN$	R—CN, RNC	నైట్రైల్, ఐసో నైట్రైల్
$^{\ominus}NH_2$	$R—NH_2$	అమైన్
$^{\ominus}C\equiv C—R^1$	$R—C\equiv C—R^1$	ఉన్నతశ్రేణి ఆల్కైన్

$^{\ominus}SH$	R—SH	థయోల్
$^{\ominus}S—R$	R—S—R	థయో ఈథర్
$^{\ominus}NO_2$	$R—NO_2$, R—O—N = O	నైట్రో ఆల్కేన్
$R_3N:$	$[R_4N]^{\oplus} X^{\ominus}$	క్వాటర్నరీ లవణం
$(CH_3)_2 S:$	$R(CH_3)_2 S^{+} X^{\ominus}$	సల్ఫోనియం హాలైడ్
$(C_6H_5)_3 P:$	$(C_6H_5)_3{}^{\oplus}P—R\ X^{\ominus}$	ఫాస్ఫోనియం హాలైడ్
H_2O	R—OH	ఆల్కహాల్
NH_3	$R—NH_2$	ఎమైన్
$R^1 COOH$	$R—O—CO—R^1$	ఎస్టర్

18.8.4.1 న్యూక్లియోఫిలిక్ స్థానభ్రంశ చర్యలు

సంతృప్త కార్బన్ పరమాణువుకు బంధింపబడి హాలోజన్ పరమాణువు, హాలైడ్ అయాన్‌గా ఇతర న్యూక్లియోఫైల్‌లచేత సులువుగా స్థానభ్రంశం చెందించబడుతుంది. ఈ న్యూక్లియోఫైల్‌లు హాలోజన్ పరమాణువు బంధించబడిన ధనాత్మకంగా ధృవితమయిన కార్బన్ పరమాణువుమీద దాడి జరుపుతాయి. చివరికి బలహీనమైన న్యూక్లియోఫైల్ అయిన హాలైడ్ అయాన్ ఇంకా బలమైన న్యూక్లియోఫైల్‌ల చేత స్థానభ్రంశం చెందించబడుతుంది. ఈ విధంగా ఆల్కైల్ హాలైడ్ యొక్క మొత్తం చర్య న్యూక్లియోఫిలిక్ స్థానభ్రంశ చర్య.

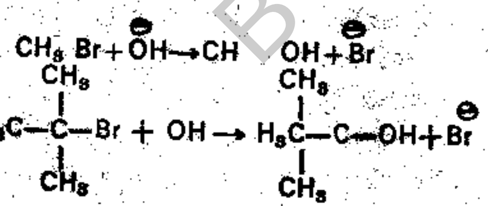
18.8.4.2 ఆల్కైల్ హాలైడ్‌ల జలవిశ్లేషణ

NaOH లేదా KOH వంటి క్షారాల సమక్షంలో ఆల్కైల్ హాలైడ్‌లు జలవిశ్లేషణ చెంది ఆల్కహాల్‌లను ఉత్పత్తి చేస్తాయి. ఈ చర్యకు సాధారణ సమీకరణం కిందివిధంగా వుంటుంది.

$$R—X + \overset{\ominus}{O}H \longrightarrow R—OH + X^{\ominus}$$

ఆల్కైల్ హాలైడ్ జలవిశ్లేషణ న్యూక్లియోఫిలిక్ ప్రతిక్షేపణ చర్యకు మంచి ఉదాహరణ.

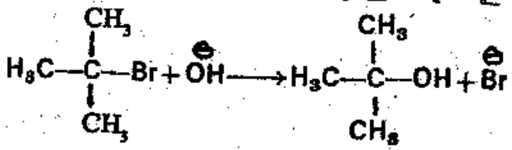
B R A O U



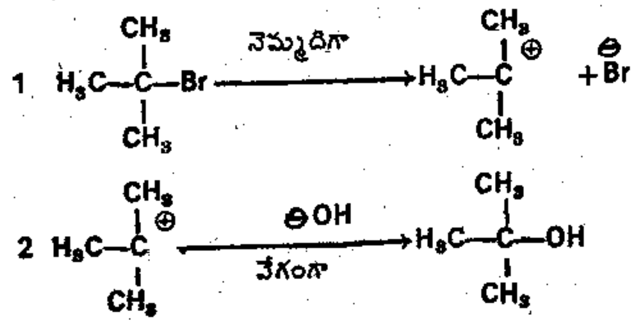
పైన ఇచ్చిన ఉదాహరణలలో, బలహీనమైన న్యూక్లియోఫైల్ (హాలైడ్ అయాన్) బలమైన న్యూక్లియోఫైల్ (హైడ్రాక్సైడ్ అయాన్) చేత స్థానభ్రంశం చెందించబడుతుంది. అయితే పైన ఇచ్చిన రెండు చర్యల చర్యా విధానాలు చాలా భిన్నమైనవి.

18.8.4.3 SN^1 చర్య

టెర్షరీ బ్యుటైల్ ఆల్కహాల్‌ను ఇచ్చే, టెర్షరీ బ్యుటైల్ బ్రోమైడ్‌కి హైడ్రాక్సైడ్ అయాన్‌కి మధ్య చర్యారేటు ఒకే ఒక క్రియాజనకం - అంటే టెర్షరీ బ్యుటైల్ బ్రోమైడ్ - గాఢత మీద ఆధారపడుతుంది.



టెర్షరీ బ్యుటైల్ బ్రోమైడ్ జలవిశ్లేషణ రేటు α [1—బ్యుటైల్ బ్రోమైడ్], [OH] గాఢతమీద ఆధారపడదు. ఇంకోవిధంగా చెప్పాలంటే ఈ చర్య ప్రథమ క్రమాంక కైనెటిక్స్‌ను అనుసరిస్తుంది. ఇది, ఇతర పరిశీలనలను వివరించడానికి ఒక న్యూక్లియో ఫిలిక్ ప్రతిక్షేపణ (SN^1) చర్యా విధానాన్ని సూచించడం జరిగింది.



ఈ చర్యలో మొదటి మెట్టు C-Br బంధం యొక్క హెటిరాలిసిస్ వల్ల t- బ్యుటైల్ బ్రోమైడ్ యొక్క అయనీకరణం. దీని ఫలితంగా t- బ్యుటైల్ కార్బోనియం అయాన్, బ్రోమైడ్ ఏనయాన్ ఏర్పడతాయి. దీని తరవాత కార్బోనియం అయాన్ $\bar{O}H$ తో వేగంగా చర్య జరపడం వల్ల ఉత్పన్నం ఏర్పడుతుంది. మొదటి మెట్టు- అంటే కార్బోనియం అయాన్ ఏర్పడటం నెమ్మదిగా జరుగుతుంది. ఇదే మొత్తం చర్యా రేటును నిర్ణయిస్తుంది. కార్బోనియం అయాన్ ఏర్పడటం తిరిగి t- బ్యుటైల్ బ్రోమైడ్ యొక్క సక్రియ గాఢత మీద ఆధార పడుతుంది. హైడ్రాక్సైడ్ అయాన్ నెమ్మదిగా జరిగే లేదా చర్య యొక్క రేటును నిర్ణయించే అంచెలో పాల్గొనదు. కనుక t- బ్యుటైల్ బ్రోమైడ్ యొక్క జలవిశ్లేషణ రేటు $\bar{O}H$ యొక్క సక్రియ గాఢత మీద ఆధారపడదు.

ఈ చర్యా విధానం ప్రకారం జరిగే చర్యలను ఏకాణు న్యూక్లియోఫిలిక్ ప్రతిక్షేపణ (SN^1) చర్యలు అంటారు.

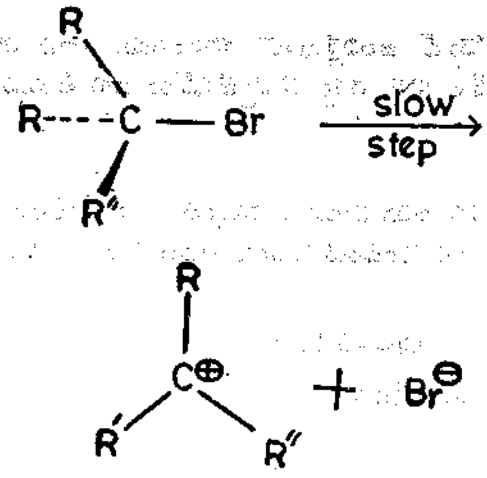
BRAOU

18.8.4.4. SN^1 చర్యల ప్రాదేశిక రసాయన శాస్త్రం :

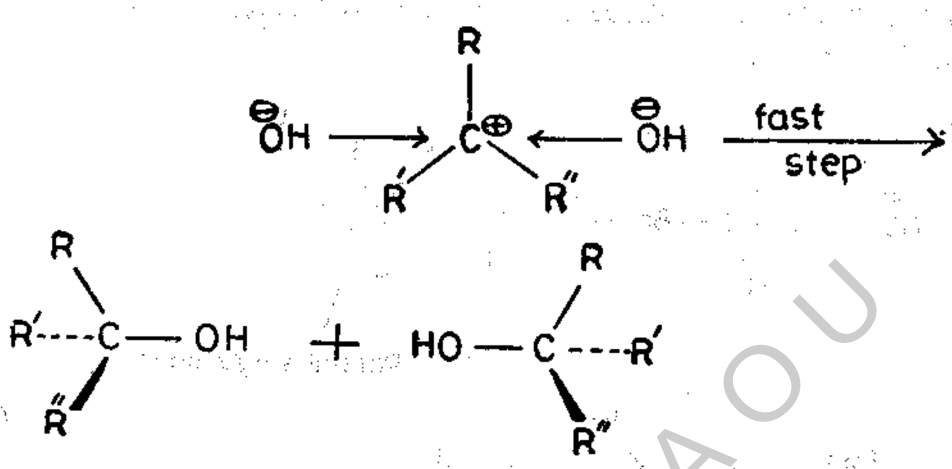
SN^1 చర్యలో మధ్యస్థం ఒక కార్బోనియం అయాన్ అని ఇది వరకే పేర్కొనడమైంది. ఇందులో కార్బోనియం అయాన్ యొక్క కార్బన్, దానికి బంధించబడిన మూడు ఆల్కైల్ గ్రూపులు కోప్లానర్ – అంటే ఒకే తలంలో ఉంటాయి. సరైన ఆల్కైల్ హాలైడ్ నుంచి, మూడు భిన్న ప్రతిక్షేపకాలున్న ఒక కార్బోనియం అయాన్‌ను తీసుకుందాం. కార్బోనియం అయాన్ మీద ⊖ OH అయాన్ రెండు ప్రక్కల నుంచి అంటే కార్బన్, కార్బన్‌కు బంధించబడిన మూడు గ్రూపులు ఉన్న తలానికి పైనుంచి, కిందినుంచి దాడి జరపడానికి సమానావకాశాలున్నాయి. అందువల్ల వ్యతిరేక విన్యాసాలున్న ఆల్కహాల్‌ల అణువులు సమాన మొత్తాలలో ఏర్పడాలి. వీటిని ఎనాన్షియోమర్‌లు అంటారు. అంటే వాటి అణువుల విన్యాసాలు బింబ, ప్రతిబింబ సంబంధాన్ని ప్రదర్శిస్తాయి. ఒక సాదృశకం (ఎనాన్షియోమర్) సమతల ధృవిత కాంతి తలాన్ని కుడి వైపుకు, రెండోది అదే పరిమాణంలో ఎడమ వైపుకు భ్రమణం చెందిస్తాయి. ఈ ఎనాన్షియోమర్‌లు సమాన పరిమాణంలోఉన్నప్పుడు ఈ మిశ్రమం ధృవణ భ్రమణతను చూపదు. అంటే అది రెసిమిక్‌గా వుంటుంది. ఇంకోవిధంగా చెప్పాలంటే ఒక రెసిమిక్ మిశ్రమం లభిస్తుంది.

ఒక ఆల్కైల్ హాలైడ్‌లో మూడు సర్వసమ వర్గాలు లేదా కనీసం రెండు సర్వసమ వర్గాలుండి, అది చర్యకు SN^1 లోనైతే, ఫలితంగా వచ్చిన అణువులన్నింటికి ఒకే విన్యాసం ఉటుంది.

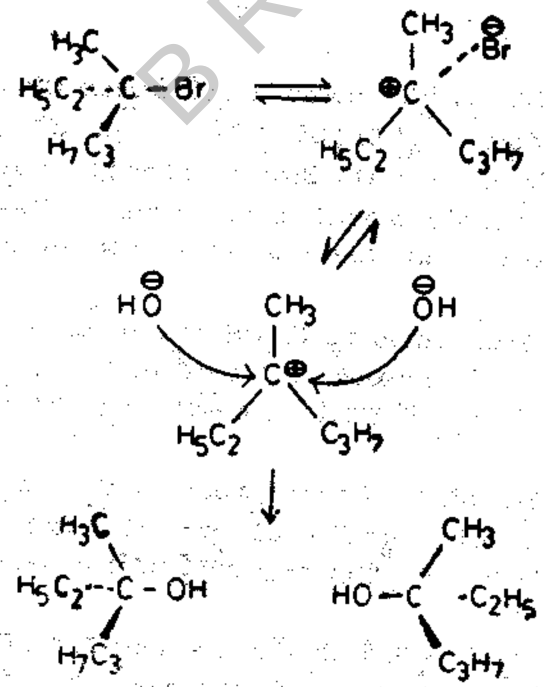
పుతాయి.



సమతల కార్బోనియం అయాన్



రెసిమిక్ మిశ్రమం (ఎనాన్షియోమర్ల మిశ్రమం)



విన్యాసంలో మార్పు లేదు   విన్యాసంలో మార్పు

BRAOU

అయితే ఈ ప్రభావం t- బ్యుటైల్ బ్రోమైడ్ జలవిశ్లేషణలో కనిపించదు. కాని హాలోజన్ ఒక అసౌష్టవ కార్బన్‌కు బంధించబడిన ఆల్కైల్ హాలైడ్‌ల SN^1 చర్య రెసిమైజేషన్‌కు దారి తీయవచ్చు.

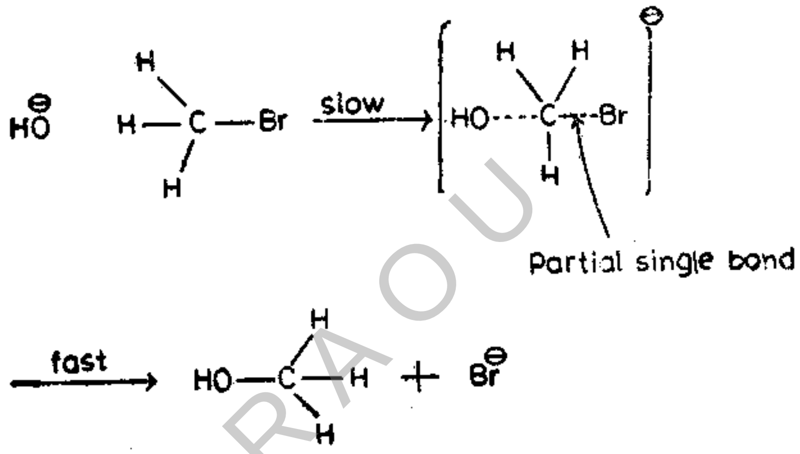
18.8.4.5 SN^2 చర్య

CH_3Br కి హైడ్రాక్సైడ్‌కి మధ్య చర్య జరిగి మిథనాల్ వస్తుంది. ఇది ద్వితీయ క్రమాంక కైనెటిక్స్‌ను అనుసరిస్తుంది. అంటే రేటు CH_3Br, ^-OH రెండింటి సక్రియ గాఢత మీద ఆధారపడుతుంది.

$$CH_3Br + \bar{O}H \rightarrow CH_3{-}OH + Br^-$$

$$\text{రేటు} \propto [CH_3Br]\ [\bar{O}H]$$

గమనించిన కైనెటిక్స్‌ను వివరించడానికి, ద్విఅణుక న్యూక్లియోఫిలిక్ ప్రతిక్షేపణ చర్య (SN^2) చర్యా విధానాన్ని సూచించడం జరిగింది. ఈ చర్యావిధానం ప్రకారం ^-OH అయాన్. హాలోజన్ పరమాణువు బంధించబడిన కార్బన్‌ను వెనకవైపు నుంచి సమీపిస్తుంది. కార్బన్ మీద ఈ వెనకవైపు దాడి వల్ల SN^2 సంధి స్థితి (Transition state) ఏర్పడుతుంది.

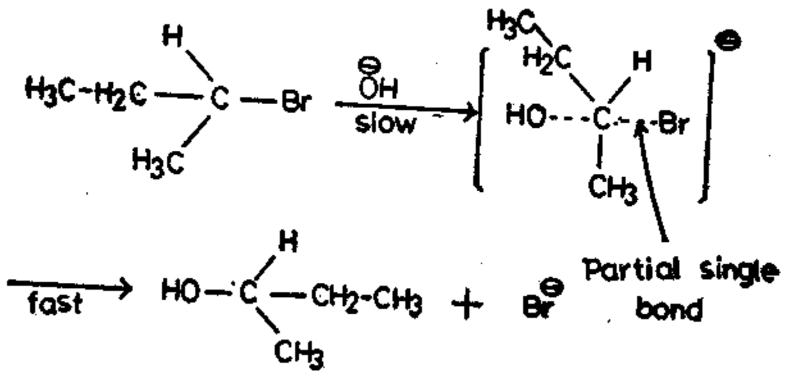


సంధిస్థితి ఒక ఊహాత్మక స్థితి. ఇందులో కార్బన్ పాక్షికంగా OH, Br వర్గాలు రెండింటికీ బంధించబడి ఉంటుంది. OH, Br వర్గాలు న్యూక్లియోఫిలిక్ ప్రతిక్షేపణ చర్యకు లోనవుతున్న కార్బన్‌కు సహ రేఖీయంగా ఉంటాయి. మూడు హైడ్రోజన్‌లు, OH, Brలు బంధించబడివున్న కార్బన్ అన్నీ ఒకే తలంలో ఉంటాయి. C—H బంధాలు ఒక చక్రంలోని ఊచలవలె అమరి ఉంటాయి. HO—C—Br ఇరుసును ఏర్పరుస్తాయి. ఋణావేశం సంధిస్థితి అంతటా వితరణ చెంది వుంటుంది. C—OH బంధం ఏర్పడటం మొదలవుతుండగా, C—Br బంధం విచ్ఛిన్నం కావడం మొదలవుతుంది. చివరికి బలహీన న్యూక్లియోఫైల్ (Br^-), బలమైన న్యూక్లియోఫైల్ ^-OH చేత స్థానభ్రంశం చెందించబడటం వల్ల CH_3OH ఏర్పడుతుంది. ఈ ప్రక్రియలో మూడు హైడ్రోజన్‌ల విన్యాసం విలోమం (reverse) చెందుతుంది. దీనిని మిథైల్ బ్రోమైడ్ చర్యలో ప్రయోగాత్మకంగా నిరూపించడం సాధ్యం కాదు. సెకండరీ బ్యుటైల్ క్లోరైడ్ విషయంలో విన్యాసం విలోమాన్ని చూపడం సాధ్యమవుతుంది.

ఇక్కడ ఉత్పన్నం యొక్క విన్యాసం ప్రారంభ ఆల్కైల్ హాలైడ్ యొక్క విన్యాసానికి పూర్తిగా వ్యతిరేకంగా ఉంటుంది. SN^2 చర్యలలో అణువిన్యాసం, గాలి దుమారంలో గొడుగు లోపలిభాగం బయటకు వచ్చినట్లు విలోమం చెందుతుంది. దీనిని తరచు **వాల్డెన్ విలోమం** అంటారు.

మామూలుగా ప్రైమరీ ఆల్కైల్ హాలైడ్‌లు SN^2 చర్యా విధానంతో చర్య జరుపుతాయి. కాగా టెర్షరీ ఆల్కైల్ హాలైడ్‌లు SN^1 చర్యా విధానంతో చర్య జరుపుతాయి. సెకండరీ ఆల్కైల్ హాలైడ్‌లు SN^1 లేదా SN^2 చర్యా విధానంతో చర్య జరుపుతాయి.

B R A O U



18.9 హాలోజన్ సమ్మేళనాల నిర్మాణం, క్రియాశీలత

1. ఆల్కైల్ హాలైడ్‌లు న్యూక్లియోఫిలిక్ ప్రతిక్షేపణ చర్యలకు చాలా సులువుగా లోనవుతాయి. కాగా ఎరైల్ హాలైడ్ లు న్యూక్లియో ఫిలిక్ కారకాలకు జడంగా ఉంటాయి. వాటితో అతికష్టం మీద చర్య జరుపుతాయి.

2. ఆల్కైల్ హాలైడ్‌ల క్రియాశీలత క్రమం వాటిలో ఉన్న హాలోజన్‌ల స్వభావంమీద ఆధారపడి వుంటుంది. ఆల్కైల్ హాలైడ్ క్రియాశీలత క్రమం ఇలా ఉంటుంది.

$$RI > RBr > RCl$$

3. వివిధ మోనో హాలోజన్ వ్యుత్పన్నాల చర్యాశీలత క్రమం ఇలా వుంటుంది.

ఎరైల్ హాలైడ్ లేదా బెంజైల్ హాలైడ్ > ఆల్కైల్ హాలైడ్ > వినైల్ హాలైడ్ లేదా హాలో బెంజీన్ లు

$H_2C=CH-CH_2-X$ —(జలవిశ్లేషణ / నీటితో గది ఉష్ణోగ్రత వద్ద)→ $CH_2=CH-CH_2-OH + HX$

$R-X$ —(జలవిశ్లేషణ / గది ఉష్ణోగ్రత వద్ద నెమ్మదిగా జరుగుతుంది.)→ $R-OH + HX$

$R-X$ —(జలవిశ్లేషణ / నీటి భాష్పీభవన స్థానం వద్ద వేగంగా జరుగుతుంది.)→ $R-OH + HX$

$H_2C=CH-X$ —(100^0 వద్ద / H_2O)→ చర్య జరుగదు.

$H_2C=CH-X$ —(200^0 C వద్ద H_2Oతో / వేగంగా)→ $CH_2=CH-OH + HX$

BRAOU

ఎలైల్ హాలైడ్‌లు గది ఉష్ణోగ్రత వద్ద నీటితో జల విశ్లేషణ చెందుతాయి. కాగా ఆల్కైల్ హాలైడ్‌ల జలవిశ్లేషణ మరుగుతున్న నీటితో సులువుగా జరుగుతుంది. వినైల్ హాలైడ్‌లు 100^0 వద్ద నీటితో జల విశ్లేషణ చెందవు. వినైల్ హాలైడ్‌లు, ఎరైల్ హాలైడ్‌లకు 250^0 C కన్నా ఎక్కువ ఉష్ణోగ్రతలు కావాలి.

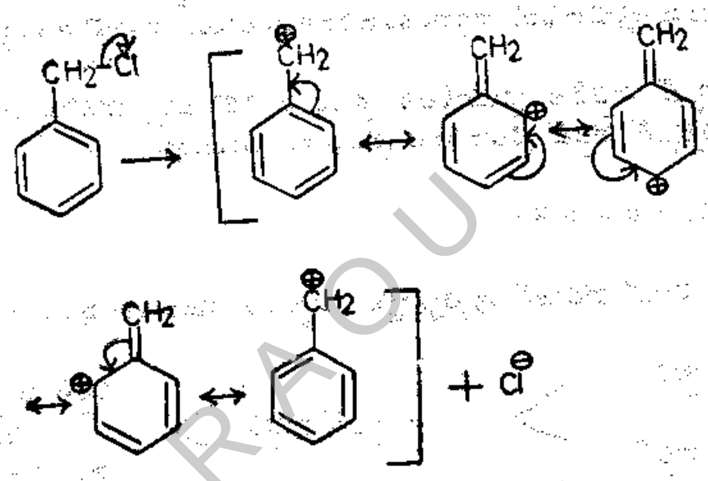
ఎలైల్ హాలైడ్‌లు అయనీకరణం చెంది రెసోనెన్స్ వల్ల స్థిరత్వం పొందిన ఎరైల్ కార్బోనియం అయాన్‌లు ఏర్పడతాయి.

$$H_2C=CH-CH_2-Br \longrightarrow [H_2C=CH-\overset{\oplus}{C}H_2 \longleftrightarrow H_2\overset{\oplus}{C}-CH=CH_2]+\overset{\ominus}{Br}$$

ఎలైల్ బ్రోమైడ్

రెసోనెన్స్ వల్ల స్థిరీకరణ చెందిన కార్బోనియం అయాన్

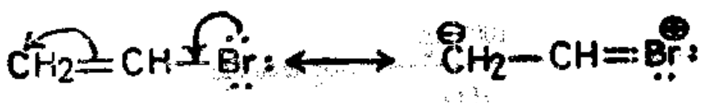
అలాగే బెంజైల్ హాలైడ్‌లు అయనీకరణం చెంది రెసోనెన్స్ వల్ల స్థిరత్వం పొందిన బెంజైల్ కార్బోనియం అయాన్‌లు ఏర్పడతాయి.



రెసోనెన్స్ వల్ల స్థిరత్వం పొందిన బెంజైల్ కాటయాన్

ఎలైల్, బెంజైల్ హాలైడ్‌ల అయనీకరణ రెసోనెన్స్ స్థిరీకరణకు అనుకూలిస్తుంది. ఫలితంగా ఏర్పడిన కార్బోనియం అయాన్ న్యూక్లియోఫైల్ ($^{\ominus}OH$) తో సులువుగా సంయోగం చెంది ఉత్పన్నాన్ని ఏర్పరుస్తుంది. న్యూక్లియోఫిలిక్ ప్రతిక్షేపణ చర్యలలో ఎలైల్, బెంజైల్ హాలైడ్‌ల అధిక చర్యాశీలతకు ఇదే కారణం. ఆల్కైల్ హాలైడ్‌లు SN^1 లేదా SN^2 చర్యా విధానాలతో చర్య జరుపుతాయి.

ఆల్కైల్ హాలైడ్‌లతో పోలిస్తే వినైల్ హాలైడ్‌లు న్యూక్లియోఫిలిక్ ప్రతిక్షేపణ చర్యలలో చర్యాశీలత చూపవు. హాలోబెంజీన్‌లు ఇంకా తక్కువ చర్యాశీలత గలవి. ఇందుకు కారణం వినైల్ హాలైడ్‌ల, ఎరైల్ హాలైడ్‌ల రెసోనెన్స్.

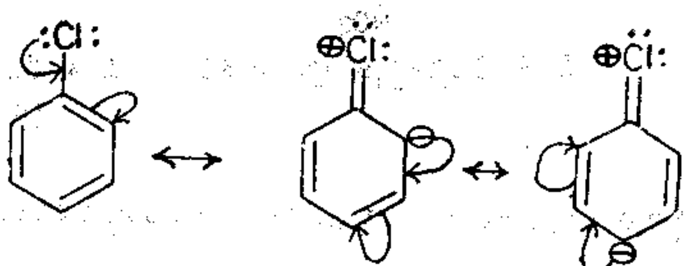


వినైల్ బ్రోమైడ్ యొక్క రెసోనెన్స్ నిర్మాణాలు

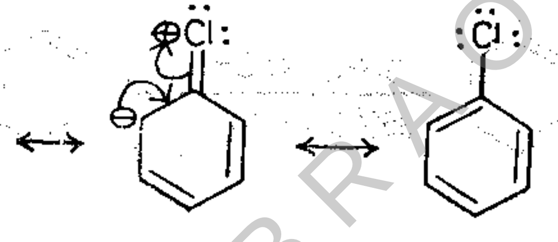
BRAOU

వినైల్ బ్రోమైడ్‌ను రెండు నిర్మాణాల రెసోనెన్స్ సంకరంగా భావించవచ్చు. ఈ నిర్మాణాలలో ఒకదానిలో బ్రోమిన్ పరమాణువు కార్బన్‌కు ఒక ద్విబంధం చేత బంధించబడి వుంటుంది. అంతేకాకుండా బ్రోమీన్ ధనావేశితమైనది. కార్బన్‌కు ఋణావేశ ముంటుంది. ఇంకోవిధంగా చెప్పాలంటే కార్బన్‌కు ఎలక్ట్రాన్ లోటు ఉండదు. కాబట్టి దానిని న్యూక్లియోఫైల్ సులువుగా దాడిచేయలేదు. C—Br బంధాన్ని కూడా కొంత విచ్ఛిన్నం చేయడం కష్టం.

అలాగే క్లోరోబెంజీన్‌ను అయిదు నిర్మాణాల రెసోనెన్స్ సంకరంగా భావిస్తారు. II, III, IV నిర్మాణాలలో కార్బన్-క్లోరిన్ బంధం ఒక ద్విబంధం. అంతే కాకుండా ఈ నిర్మాణాలలోని కార్బన్ పరమాణువులు ఎలక్ట్రాన్ లోటుకలవి కావు. ఈ విధంగా కార్బన్ హాలోజన్ బంధం యొక్క ద్విబంధ లక్షణం వల్ల క్లోరో బెంజీన్ యొక్క అయనీకరణం, దాని ఫలితంగా ఏర్పడిన కాటయాన్ SN^1 చర్యా విధానంతో చర్య జరపడం సాధ్యం కావు. ఎరైల్ హాలైడ్‌లు SN^2 చర్య ద్వారా న్యూక్లియోఫిలిక్ ప్రతిక్షేపణకు లోను కావడానికి అయిష్టత చూపడాన్ని బెంజీన్ వలయంలోని కార్బన్‌లకు ఎలక్ట్రాన్‌లు ఎక్కువగా వుండడంతో వివరించవచ్చు.



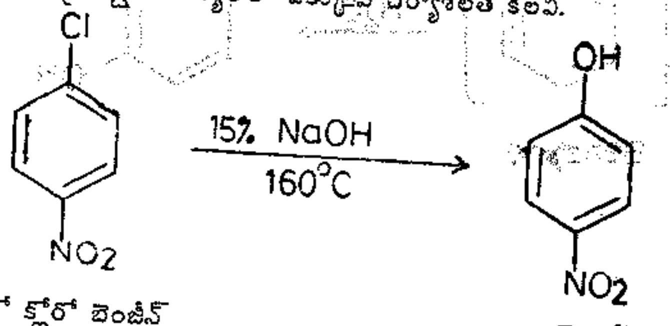
I II III



IV V

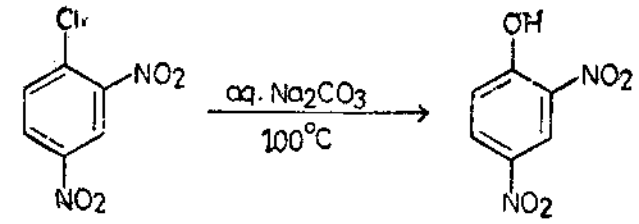
అయితే $-^{+}NO_2$, $-^{\ominus}CN$వంటి ఎలక్ట్రాన్‌లను లాక్కొనే గ్రూపులు ఆర్థో, పారా స్థానాలలో వున్న ఎరైల్ హాలైడ్‌లు న్యూక్లియోఫిలిక్ ప్రతిక్షేపణ చర్యలకు సులువుగా లోనవుతాయి. p- నైట్రో క్లోరో బెంజీన్ సులువుగా p-నైట్రో ఫినాల్‌గా జలవిశ్లేషణ చెందుతుంది.

2, 4- డై నైట్రో క్లోరో బెంజీన్, 2, 4, 6- ట్రై నైట్రో క్లోరో బెంజీన్ (పిక్రెల్ క్లోరైడ్)లు క్లోరో బెంజీన్ కన్న న్యూక్లియోఫిలిక్ ప్రతిక్షేపణ చర్యలలో ఎక్కువ చర్యాశీలత కలవి.

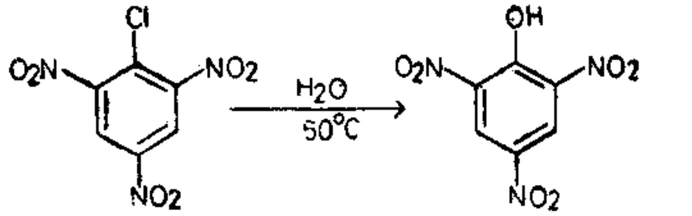


p-నైట్రో క్లోరో బెంజీన్

p-నైట్రోఫినాల్

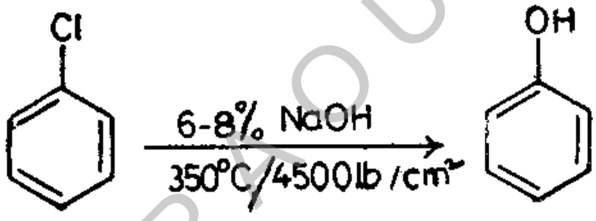


2, 4—డై నైట్రో క్లోరోబెంజీన్ 2, 4—డై నైట్రోఫినాల్



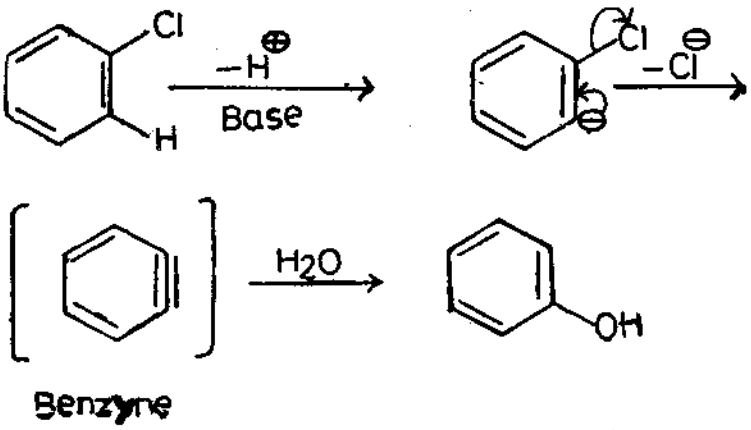
2, 4, 6—ట్రైనైట్రో క్లోరో బెంజీన్ 2, 4, 6—ట్రైనైట్రోఫినాల్ (పిక్రిక్ ఆమ్లం)

అయితే క్లోరో బెంజీన్, ఫినాల్‌గా జలవిశ్లేషణ చెందడానికి సరియైన పరిస్థితులు కావాలి



BRAOU

ఈ చర్య బెంజైన్ చర్యా విధానం ద్వారా జరుగుతుందని నమ్మకం.



18.10. సారాంశం

ఈ భాగంలో హాలో ఆల్కేనుల రకాలను, ఆల్కేనుల హాలోజనీకరణం, ఆల్కహాల్ ల, ఆల్కీనుల నుండి తయారీ, ఎరైల్ హాలైడ్ లను బెంజీన్ నుండి హాలోజనీకరణము ద్వారా తయారుచేయుట వివరింప బడినది. ఆల్కైల్ హాలైడ్ ల జలవిశ్లేషణలో SN^1 చర్యలయిన రెసిమిక్ మిశ్రమము, SN^2 చర్యలలో విన్యాసంలో విలోమం - చర్యా తీవ్రత క్రమం $RI > RBr > RCl$ చర్చించబడినవి.

వినైల్ హాలైడులు, హాలోబెంజీన్ లు న్యూక్లియోఫిలిక్ ప్రతిక్షేపణ చర్యలలో పాల్గొన లేకపోవుట - ఎలక్ట్రాన్ ఉపసంహార సామర్థ్యము గల ప్రమేయ సమూహములున్నప్పుడు జలవిశ్లేషణ చెందుట వివరింప బడినది.

18.11 మాదిరి పరీక్షా ప్రశ్నలు

I. కింది ప్రశ్నలకు 10 వంక్తులలో సమాధానాలు రాయండి.

1. లఘు టీకలు రాయండి.
   1. టోలీన్ యొక్క పార్శ్వ శృంఖల హాలోజనీకరణ
   2. విలోపన చర్యలు
   3. వాల్డెన్ విలోమం
   4. ఆల్కైల్, ఎరైల్ హాలైడ్ ల చర్యాశీలత
2. కింది సమ్మేళనాలలో ఏది జలవిశ్లేషణకు తక్కువ చర్యాశీలతను చూపుతుంది.
   (ఎ) ఎరైల్ బ్రోమైడ్ (బి) క్లోరో బెంజీన్ (సి) 2- నైట్రో - క్లోరో బెంజీన్
   (డి) 2, 4- డై నైట్రో క్లోరో బెంజీన్
3. ధృవణ భ్రమణత గల ఆల్కైల్ హాలైడ్ ల SN^1 చర్యలలో ఏం జరుగుతుంది ?

II. కింది ప్రశ్నలకు 5 వంక్తులలో సమాధానాలు రాయండి.

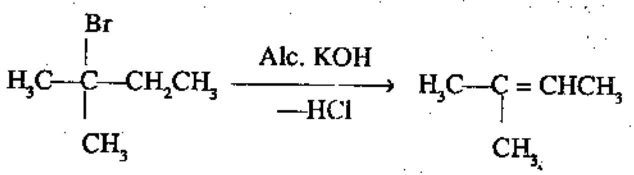
1. క్లోరో బెంజీన్ జలవిశ్లేషణ చెంది ఫినాల్ నిచ్చేటప్పుడు మాధ్యస్థంగా కింది వాటిలో ఏది ఏర్పడుతుంది.
   (ఎ) కార్బోనియం అయాన్ (బి) కార్బెనయాన్ (సి) బెంజైన్ (డి) ఫ్రీ రాడికల్
2. 2- మిథైల్ - 2-క్లోరో బ్యూటేన్ యొక్క డీ హైడ్రోహాలోజనేషన్ లో ప్రధాన ఉత్పన్నంగా కింది సమ్మేళనాలలో ఏది ఏర్పడుతుంది?
   (ఎ) 2- మిథైల్-బ్యూటీన్ (బి) ఐసో బ్యూటిలీన్ (సి) 2-మిథైల్-2-బ్యూటీన్
   (డి) 2, 3- డై మిథైల్-2-బ్యూటీన్

18.12 అవగాహన ప్రశ్నలకు మాదిరి సమాధానాలు

1. హైడ్రో కార్బన్ ల మోనో హాలోజన్ ఉత్పన్నాలను స్థూలంగా రెండు రకాలుగా వర్గీకరిస్తారు. అవి :
   (I) వివృత శృంఖల లేదా ఏలిఫాటిక్ హైడ్రోకార్బన్ ల ఉత్పన్నాలు: వీటిని తిరిగి
   1. హాలో ఆల్కేనులు, 2. హాలో ఆల్కీనులు గా విభజింతురు.
   హాలో ఆల్కేనులలో ప్రైమరీ, సెకండరీ, టెర్షరీ ఆల్కైల్ హాలైడ్ లుండగా,
   హాలో ఆల్కీనులలో వినైల్ మరియు ఎల్లైల్ హాలైడులు కలవు.
   [II] ఏరొమాటిక్ సమ్మేళనాల ఉత్పన్నాలు: ఇందులో ఎరైల్ హాలైడులు, ఎరాల్కైల్ హాలైడులు కలవు.

BRAOU

2. 2-బ్రోమో 2- మిథైల్ బ్యుటేన్‌ను ఆల్కహాలిక్ పొటాషియం హైడ్రాక్సైడ్‌తో చర్య జరిపినప్పుడు డీ హైడ్రో హాలోజనీకరణము జరుగును. రెండు భిన్న ఆల్కీన్‌లకు దారి తీయవచ్చు. అటువంటి సందర్భాలలో ప్రధాన విలోపన ఉత్పన్నాన్ని సేట్ జెఫ్ నియమాన్ని అనువర్తింపజేసి తెలుసుకోవచ్చు. ఈ నియమం ప్రకారం ఒక ఆల్కైల్ హాలైడ్ యొక్క విలోపన చర్య యొక్క ప్రధాన ఉత్పన్నం ఎక్కువ ప్రతిక్షేపిత ఆల్కీన్.



2-మిథైల్ 2- బ్యుటీన్

ఇట్లు 2-మిథైల్ 2- బ్యుటీన్ ఉత్పన్నమేర్పడును.

రచన : డా. పి.ఎస్. శర్మ
అనువాదం : డా. ఆర్.ఎల్.ఎన్. శాస్త్రి

భాగం–19 : హైడ్రాక్సీ ఉత్పన్నాలు (ఆల్కహాల్‌లు)

విషయక్రమం

19.1 ఉద్దేశాలు, లక్ష్యాలు
19.2 పరిచయం
19.3 ఆల్కహాల్‌ల వర్గీకరణం
19.4 నామకరణ విధానం
19.5 సాధారణ తయారీ విధానాలు
19.5.1 ఆల్కైల్ హాలైడ్‌ల జలవిశ్లేషణం
19.5.2 ఆల్డిహైడ్‌ల, కీటోన్‌ల క్షయకరణం
19.5.3 గ్రిగ్నార్డ్ సంశ్లేషణ
19.5.4 ఆల్కీన్‌ల హైడ్రేషన్
19.6 ఆల్కహాల్‌ల పారిశ్రామిక తయారీ
19.6.1 మిథనాల్
19.6.1.1 కర్ర స్వేదనం
19.6.1.2 ఉత్ప్రేరకం సమక్షంలో కార్బన్ మోనాక్సైడ్ హైడ్రోజనీకరణ
19.6.2 ఇథనాల్
19.6.2.1 స్టార్చ్ నుంచి
19.6.2.2 మొలాసిస్ నుంచి
19.6.2.3 ఇథిలీన్ నుండి
19.6.3 ఆబ్‌సొల్యూట్ ఆల్కహాల్
19.7 భౌతిక ధర్మాలు
19.8 రసాయన ధర్మాలు
19.8.1 O—H బంధానికి సంబంధించిన చర్యలు
19.8.1.1 క్షార, ఆమ్ల స్వభావం
19.8.1.2 ఈథర్ ఏర్పడటం
19.8.1.3 ఎస్టర్ ఏర్పడటం
19.8.2 C—O బంధం విచ్ఛిన్నమయ్యే చర్యలు
19.8.2.1 నిర్జలీకరణం
19.8.2.2 హాలైడ్ ఏర్పడటం
19.8.2.3 ఆల్కహాల్‌ల ఆక్సీకరణం
19.8.2.4 ఆల్కహాల్‌ల డిహైడ్రోజనేషన్
19.9. పాలిహైడ్రిక్ ఆల్కహాల్‌లు
19.9.1 డైహైడ్రిక్ ఆల్కహాల్‌లు
19.9.1.1 1,2- గ్లైకాల్‌ల సాధారణ తయారీ పద్ధతులు
19.9.2 ఇథిలీన్ గ్లైకాల్
19.9.2.1 ఇథిలీన్ గ్లైకాల్ తయారీ
19.9.2.2 ఇథిలీన్ గ్లైకాల్ యొక్క ధర్మాలు
19.9.3 ట్రైహైడ్రిక్ ఆల్కహాల్‌లు
19.9.3.1 గ్లిసరాల్ సంశ్లేషణ
19.9.3.2 రసాయన చర్యలు
19.10 ఆల్కహాల్‌ల ఉపయోగాలు
19.11 సారాంశం
19.12 మాదిరి పరీక్షా ప్రశ్నలు
19.13 అవగాహన ప్రశ్నలకు మాదిరి సమాధానాలు

B R A O U

19.1 ఉద్దేశాలు, లక్ష్యాలు

ఈ భాగంలో హైడ్రాక్సీ ఉత్పన్నాల వర్గీకరణ, నామకరణము, తయారుచేయు పద్ధతులు, ధర్మాలు చర్చించబడినవి. మీరు అర్థం చేసుకోవలసిన అంశాలు :

* పరిచయం
* వర్గీకరణం
* నామకరణం
* సాధారణ తయారీ పద్ధతులు
  a. ఆల్కైల్ హాలైడ్‌ల జలవిశ్లేషణం
  b. ఆల్డిహైడ్‌లు, కీటోన్‌ల క్షయకరణం
  c. గ్రిగ్‌నార్డ్ సంశ్లేషణం
  d. ఆల్కీన్‌ల జల విశ్లేషణం
* పారిశ్రామిక తయారీ
  a. మిథనాల్ : కర్ర స్వేదనం, ఉత్ప్రేరకం సమక్షంలో కార్బన్ మోనాక్సైడ్ హైడ్రోజనీకరణం
  b. ఇథనాల్ : స్టార్చ్, మొలాసిస్, ఎథిలీన్‌ల నుండి తయారీ
  c. అబ్ సొల్యూట్ ఆల్కహాల్ (నిర్జల శుద్ధ ఆల్కహాల్)
* భౌతిక ధర్మాలు
* రసాయన ధర్మాలు
  a. O—H బంధం పాల్గొనే చర్యలు
  b. C—O బంధం పాల్గొనే చర్యలు
* పాలిహైడ్రిక్ ఆల్కహాల్‌లు
  డైహైడ్రిక్ ఆల్కహాల్‌లు (గ్లైకాల్స్)
  a. సాధారణ పద్ధతులు
     i) ఆల్కీనులు ii) డై హాలో ఆల్కేనులు, హాలో హైడ్రిన్‌లు
     iii) కీటోన్‌ల పినకోల్ క్షయకరణం వల్ల
  b. ఎథిలీన్ గ్లైకాల్; సాధారణ తయారీ పద్ధతులు, ధర్మాలు.
  c. ట్రై హైడ్రిక్ ఆల్కహాల్‌లు
     i) గ్లిసరాల్, సంశ్లేషణ, ధర్మాలు.
* ఉపయోగాలు

19.2 పరిచయం

ఒకటిగాని ఇంకా ఎక్కువగాని హైడ్రాక్సిల్ గ్రూపులు (—OH) సంతృప్త కార్బన్‌కు బంధింపబడి ఉన్న సంయోగ పదార్థాలను ఆల్కహాల్‌లు అంటారు. వాటిని నీటియొక్క ప్రతిక్షేపిత ఉత్పన్నాలుగా కూడ భావించవచ్చు. నీటిలోని H, ఒక ఆల్కైల్ గ్రూపుతో ప్రతిక్షేపించబడినది. ప్రత్యామ్నాయంగా ఆల్కహాల్‌లను ఆల్కేన్‌ల యొక్క హైడ్రాక్సీ వ్యుత్పన్నాలుగా భావించవచ్చు. ఆల్కేన్ యొక్క H, —OH గ్రూపుతో ప్రతిక్షేపంచబడినది.

H—OH	R—OH	R—H
నీరు	ఆల్కహాల్	ఆల్కేన్

BRAOU

19.3 ఆల్కహాల్‌ల వర్గీకరణం

ఆల్కహాల్ అణువులో ఒకటి, రెండు లేదా మూడు హైడ్రాక్సి గ్రూపులు ఉండడాన్ని బట్టి ఆల్కహాల్‌లను వరుసగా మోనో హైడ్రిక్, డై హైడ్రిక్, ట్రై హైడ్రిక్ ఆల్కహాల్‌లుగా వర్గీకరించవచ్చు. సాధారణంగా ఆల్కహాల్ అణువులో మూడు కన్న ఎక్కువ హైడ్రాక్సి గ్రూపులుంటే పాలిహైడ్రిక్ ఆల్కహాల్ అనే పదం వాడతారు. డై హైడ్రిక్, ట్రై హైడ్రిక్ ఆల్కహాల్‌లను వరుసగా గ్లైకాలులు, గ్లిసరాల్‌లు అని కూడా అంటారు. ఎథిలీన్ గ్లైకాల్, ప్రొపిలీన్ గ్లిసరాల్ వరుసగా డై హైడ్రిక్, ట్రై హైడ్రిక్ ఆల్కహాల్‌ల మాతృకలు.

$HO—CH_2—CH_2—OH$
ఎథిలీన్ గ్లైకాల్

$HOCH_2—CHOH—CH_2OH$
గ్లిసరాల్

మోనో హైడ్రిక్ ఆల్కహాల్ యొక్క సాధారణ సంకేతం R—OH (R =ఆల్కైల్ వర్గం). మోనో హైడ్రిక్ ఆల్కహాల్‌లకు కొన్ని ఉదాహరణలు : మిథైల్ ఆల్కహాల్ (CH_3OH), ఇథైల్ ఆల్కహాల్ (C_2H_5OH), n- ప్రొపైల్ ఆల్కహాల్ ($CH_3—CH_2—CH_2—OH$), ఐసో ప్రొపైల్ ఆల్కహాల్ ($CH_3—CHOH—CH_3$).

—OH వర్గం కలిగి ఉన్న కార్బన్ పరమాణువు స్వభావాన్ని బట్టి మోనోహైడ్రిక్ ఆల్కహాల్‌లను ప్రైమరీ (ప్రాథమిక), సెకండరీ (ద్వితీయ), టెర్షరీ (తృతీయ) ఆల్కహాల్‌లుగా వర్గీకరిస్తారు. ప్రాథమిక ఆల్కహాల్ విషయంలో హైడ్రాక్సి గ్రూపు ప్రాథమిక కార్బన్ పరమాణువుకు బంధించబడి ఉంటుంది. ఇంకో విధంగా చూస్తే, హైడ్రాక్సిల్ వర్గమున్న కార్బన్ కనీసం రెండు హైడ్రోజన్ పరమాణువులకు బంధించబడి ఉంటుంది. కనుక ప్రైమరీ (ప్రాథమిక) ఆల్కహాల్‌ను సూచించే గ్రూపు.

$$\begin{array}{c} H \\ | \\ —C—OH \\ | \\ H \end{array}$$

లేదా $—CH_2OH$. కాబట్టి ప్రైమరీ ఆల్కహాల్‌ల సాధారణ సాంకేతికం RCH_2OH (R = H లేదా ఆల్కైల్ లేదా ఎరైల్ వర్గం). ప్రైమరీ (ప్రాథమిక) ఆల్కహాల్‌లు కొన్ని ఉదాహరణలు కింద ఇవ్వబడ్డాయి.

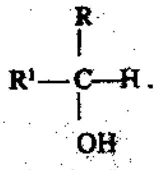
CH_3OH
మిథైల్ ఆల్కహాల్ (మిథనాల్)

$CH_3—CH_2—CH_2—OH$
n- ప్రొపైల్ ఆల్కహాల్ (1- ప్రొపనాల్)

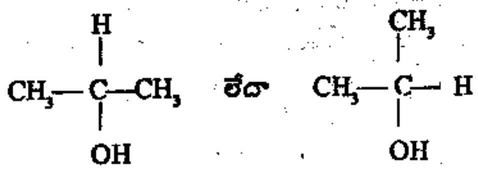
$C_6H_5—CH_2OH$
బెంజైల్ ఆల్కహాల్

హైడ్రాక్సివర్గం సెకండరీ కార్బన్ పరమాణువుకు బంధించబడి ఉంటే ఆ ఆల్కహాల్‌ను సెకండరీ (ద్వితీయ) ఆల్కహాల్ అంటారు. సెకండరీ (ద్వితీయ) ఆల్కహాల్‌లలో హైడ్రాక్సి గ్రూపులున్న కార్బన్ పరమాణువు ఒకే ఒక హైడ్రోజన్‌కి బంధించబడి ఉంటుంది. సెకండరీ ఆల్కహాల్‌ల సాధారణ సాంకేతికం

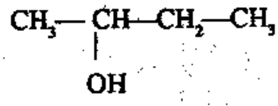
BRAOU

$R—CH(OH)—R^1$ లేదా  ఇక్కడ R, R^1 లు ఒకే లేదా భిన్న ఆల్కైల్ వర్గాలు కావచ్చు.

సెకండరీ ఆల్కహాల్‌లకు కొన్ని ఉదాహరణలు :

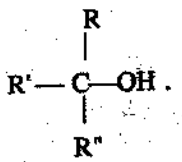


ఐసో-ప్రొపైల్ ఆల్కహాల్
(2-ప్రొపనాల్)

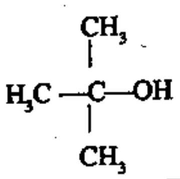


సెకండరీ బ్యుటైల్ ఆల్కహాల్
(2-బ్యుటనాల్)

హైడ్రాక్సిల్ గ్రూపు టెర్షరీ కార్బన్ పరమాణువుకు (ఒక్క హైడ్రోజన్ పరమాణువు కూడా బంధించబడి ఉండని కార్బన్ పరమాణువు) బంధించబడి ఉంటే ఆ ఆల్కహాల్‌ను సాధారణ టెర్షరీ ఆల్కహాల్ అంటారు. టెర్షరీ ఆల్కహాల్ యొక్క సాధారణ సాంకేతికం :

 ఇక్కడ మళ్ళీ R, R', R"లు ఒకే లేదా వేరు వేరు ఆల్కైల్ వర్గాలు కావచ్చు.

$(CH_3)_3$—OH టెర్షరీ ఆల్కహాల్‌కు ఒక ఉదాహరణ



టెర్షరీ బ్యుటైల్ ఆల్కహాల్

BRAOU

19.4 నామకరణ విధానం

ఆల్కహాల్‌లకు మూడు వేరు వేరు నామకరణ విధానాలు వాడుకలో ఉన్నాయి.

సరళ ఆల్కహాల్‌లను వాటి సాధారణ పేర్లతో (నామాలతో) వ్యవహరిస్తారు. హైడ్రాక్సిల్ గ్రూపు బంధించబడి ఉన్న ఆల్కైల్ గ్రూపు యొక్క పేరుతో బాటు ఆల్కహాల్ అనే పదానుబంధం ఉపయోగిస్తారు.

ఉదా : CH_3OH మిథైల్ ఆల్కహాల్
(హైడ్రాక్సిల్ గ్రూపు మిథైల్ గ్రూపుతో బంధించబడి ఉంటుంది.)

$CH_3—CH_2—OH$ ఇథైల్ ఆల్కహాల్
(హైడ్రాక్సిల్ గ్రూపు ఇథైల్ గ్రూపుకు బంధించబడి ఉంటుంది.)

$CH_3—CH_2—CH_2OH$ n- ప్రొపైల్ ఆల్కహాల్
(హైడ్రాక్సిల్ గ్రూపుకు n-ప్రొపైల్ వర్గానికి బంధింపబడి ఉంటుంది.)

$CH_3—CH—CH_3$ (with OH on the middle carbon) ఐసో ప్రొపైల్ ఆల్కహాల్
(హైడ్రాక్సిల్ గ్రూపు ఐసో ప్రొపైల్ గ్రూపుకు బంధించబడి ఉంటుంది.)

$CH_3—CH—CH_2—OH$ (with CH_3 on the second carbon) ఐసో బ్యుటైల్ ఆల్కహాల్
(హైడ్రాక్సిల్ గ్రూపు ఐసో బ్యుటైల్ గ్రూపుకు బంధింపబడి ఉంటుంది.)

ఐసో ప్రొపైల్ ఆల్కహాల్, ఐసో బ్యుటైల్ ఆల్కహాల్ ఇవి రెండూ ఒకే తరగతికి చెందినవని గమనించవచ్చు. మొదటిది సెకండరీ ఆల్కహాల్, రెండోది ప్రైమరీ ఆల్కహాల్.

ఇంకో నామకరణ విధానంలో ఆల్కహాల్‌లను అతి సరళమైన ఆల్కహాల్ అయిన మిథైల్ ఆల్కహాల్ (CH_3OH) యొక్క వ్యుత్పన్నాలుగా పరిగణిస్తారు. మిథైల్ ఆల్కహాల్‌ను "కార్బినాల్" అని కూడా అంటారు. ఆ విధంగా ఇథైల్ ఆల్కహాల్ $CH_3—CH_2—OH$ (కార్బినాల్‌లోని ఒక హైడ్రోజన్ పరమాణువును మిథైల్ వర్గంతో ప్రతిక్షేపించగా వ్యుత్పన్నమైనది)ను మిథైల్ కార్బినాల్ అంటారు.

ఇంకా కొన్ని ఉదాహరణలు కింద ఇవ్వబడినాయి.

$(CH_3)CH_3—CHOH$ డై మిథైల్ కార్బినాల్
(i- ప్రొపైల్ ఆల్కహాల్)

$(CH_3)_3C—OH$ ట్రై మిథైల్ కార్బినాల్
(t- బ్యుటైల్ ఆల్కహాల్)

$CH_3—CH_2—CH(CH_3)OH$ ఇథైల్ మిథైల్ కార్బినాల్
(సెకండరీ బ్యుటైల్ ఆల్కహాల్)

$C_6H_5—CH_2OH$ ఫినైల్ కార్బినాల్
(బెంజైల్ ఆల్కహాల్)

$(C_6H_5)_3C—OH$ ట్రై ఫినైల్ కార్బినాల్

ఆల్కహాల్‌లకు I.U.P.A.C. విధానం ప్రకారం కూడా పేర్లు పెడతారు. ఇది ఎక్కువగా ఆమోదింపబడిన విధానం. ఆల్కహాల్‌ల IUPAC నామకరణ విధానంలో ముఖ్యమైన నియమాలు:

ఎ) హైడ్రాక్సిల్ గ్రూపున్న అన్నిటి కన్న పెద్ద సరళ కార్బన్ గొలుసును ఎన్నుకొంటారు.

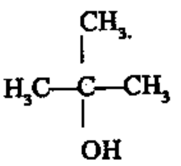
బి) ఆల్కహాల్‌కు అనురూప ఆల్కేన్ యొక్క వ్యుత్పన్నంగా పేరు పెడతారు- అంటే ఆల్కనాల్.

సి) OH గ్రూపు స్థానాన్ని ముందు చేర్చిన అంకెతో సూచిస్తారు. హైడ్రాక్సి గ్రూపుకు అతి తక్కువ అంకెను ఇస్తారు.

డి) కార్బన్ పరమాణువుల అతి పెద్ద సరళ శృంఖలం మీద ఇతర గ్రూపులేవైనా ఉంటే వాటి స్వభావం, సంఖ్య, స్థానం పేరులో ముందు భాగంలో సూచిస్తారు. ఉదాహరణకు : CH_3OH ని ఒక కార్బన్ పరమాణువున్న ఆల్కేన్ (మిథేన్) యొక్క వ్యుత్పన్నంగా పరిగణిస్తారు. కాబట్టి దానికి మిథనాల్ అని పేరు పెడతారు.

$CH_3—CH_2—OH$కి ఇథనాల్ అని పేరు పెడతారు. $CH_3—CH_2—CH_2—OH$కి 1- ప్రొపనాల్ లేదా ప్రొపేన్ 1-ఆల్ అని పేరు పెడతారు.

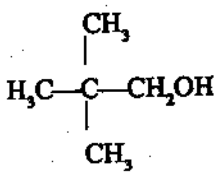
$CH_3—CH(OH)—CH_3$ లో మూడు కార్బన్‌లు ఒక సరళ గొలుసులో ఉన్నాయి. కాని హైడ్రాక్సిల్ గ్రూపు రెండో కార్బన్ పరమాణువుకు కలపబడి ఉంది. కాబట్టి ఈ సమ్మేళనాన్ని 2-ప్రొపనాల్ లేదా ప్రొపేన్ -2-ఆల్ అంటారు. IUPAC నామకరణ విధానానికి మరికొన్ని ఉదాహరణలు.



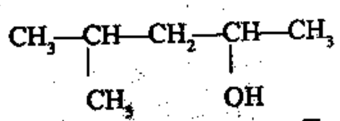
(2- మిథైల్ ప్రొపేన్ -2- ఆల్)

$C_6H_5—CH_2—CH_2—OH$

2- ఫినైల్ ఇథనాల్



(2,2-డై మిథైల్-1-ప్రొపనాల్)



4-మిథైల్-2-పెంటనాల్

B R A O U

అవగాహన ప్రశ్న–1 : $C_4H_{10}O$ అణుఫార్ములా గల ఆల్కహాల్‌ల నిర్మాణాలన్నీ వ్రాసి, వాటి IUPAC పేర్లు వ్రాయుము.

19.5 సాధారణ తయారీ విధానాలు

ఆల్కహాల్‌ల తయారీలో ఆల్కైల్ హాలైడ్‌లు, కార్బొనైల్ సమ్మేళనాలు (ఆల్డిహైడ్‌లు, కీటోన్‌లు), ఆల్కీన్‌లు మూలపదార్థాలుగా అనువుగా ఉంటాయి.

19.5.1 ఆల్కైల్ హాలైడ్‌ల జలవిశ్లేషణ

ఆల్కైల్ హాలైడ్‌లు సజల క్షారంతో జలవిశ్లేషణ చెంది ఆల్కహాల్‌లను ఇస్తాయి. కొన్ని ఉదాహరణలలో తడి సిల్వర్ ఆక్సైడ్ (AgOH)ను కూడా ఉపయోగిస్తారు. n- ప్రొపైల్ బ్రోమైడ్ జలవిశ్లేషణ వల్ల n- ప్రొపైల్ ఆల్కహాల్ లభిస్తుంది.

$$\underset{\text{ఆల్కైల్ హాలైడ్}}{R{-}X} + NaOH \longrightarrow \underset{\text{ఆల్కహాల్}}{R{-}OH} + NaX$$

$$\underset{\text{ప్రొపైల్ బ్రోమైడ్}}{CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}Br} + NaOH \longrightarrow \underset{\text{n- ప్రొపైల్ ఆల్కహాల్}}{CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}OH} + NaBr$$

అలాగే బెంజైల్ క్లోరైడ్ నుంచి బెంజైల్ ఆల్కహాల్ లభిస్తుంది.

$$C_6H_5{-}CH_2{-}Cl + NaOH \longrightarrow C_6H_5{-}CH_2{-}OH + NaCl$$

ఈ విధానం సిద్ధాంత పరంగానే అనసక్తికరమైనది. ఎందుకంటే ఆల్కైల్ హాలైడ్ ఆల్కహాల్ నుంచి లభిస్తుంది. కావున ఈ చర్య అంత లాభదాయకం కాదు.

19.5.2 ఆల్డిహైడ్‌లు, కీటోన్‌ల క్షయకరణం

ఉత్ప్రేరక సమక్షంలో హైడ్రోజనీకరణ జరపడం ద్వారా ఆల్డిహైడ్‌లు, కీటోన్‌లు ఆల్కహాల్‌లుగా క్షయకరణ చెందుతాయి. సోడియం రస సమ్మేళనం (అమాల్గం) ఎసిటిక్ ఆమ్లంతో ఐరన్, టిన్ లేదా జింక్ మిశ్రమం లేదా Li Al H_4 (అనుబంధం-1) ఉత్ప్రేరకాలు ఆల్డిహైడ్‌లను క్షయకరణం జరిపినప్పుడు ప్రైమరీ ఆల్కహాల్‌లు వస్తాయి. కీటోన్‌లను క్షయకరణం జరిపితే సెకండరీ ఆల్కహాల్‌లు వస్తాయి.

$$\underset{\text{ఆల్డిహైడ్}}{R{-}\overset{\overset{H}{|}}{C}{=}O} + H_2 \longrightarrow \underset{\text{ప్రైమరీ ఆల్కహాల్}}{RCH_2OH}$$

$$\underset{\text{కీటోన్}}{R{-}\overset{\overset{R}{|}}{C}{=}O} + H_2 \longrightarrow \underset{\text{ఆల్కహాల్}}{R{-}\overset{\overset{R}{|}}{\underset{\underset{H}{|}}{C}}{-}OH}$$

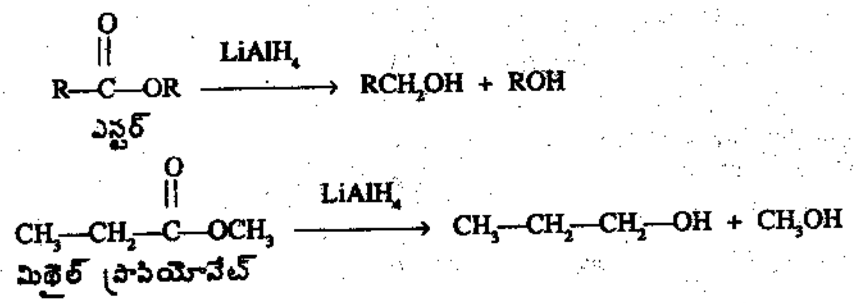
BRAOU

క్షయకరణ కారకాలు

(1) H_2 + Pd (2) Na—Hg (3) Fe, Sn లేదా Zn + CH_3COOH (4) $LiAlH_4$. లిథియం అల్యూమినియం హైడ్రైడ్ ప్రబలమైన క్షయకరణ కారకం. కార్బాక్సిలిక్ ఆమ్లాలు, వాటి ఎస్టర్‌లు $LiAlH_4$ తో క్షయకరణం చెంది ప్రైమరీ ఆల్కహాల్‌లను ఉత్పత్తి చేస్తాయి.

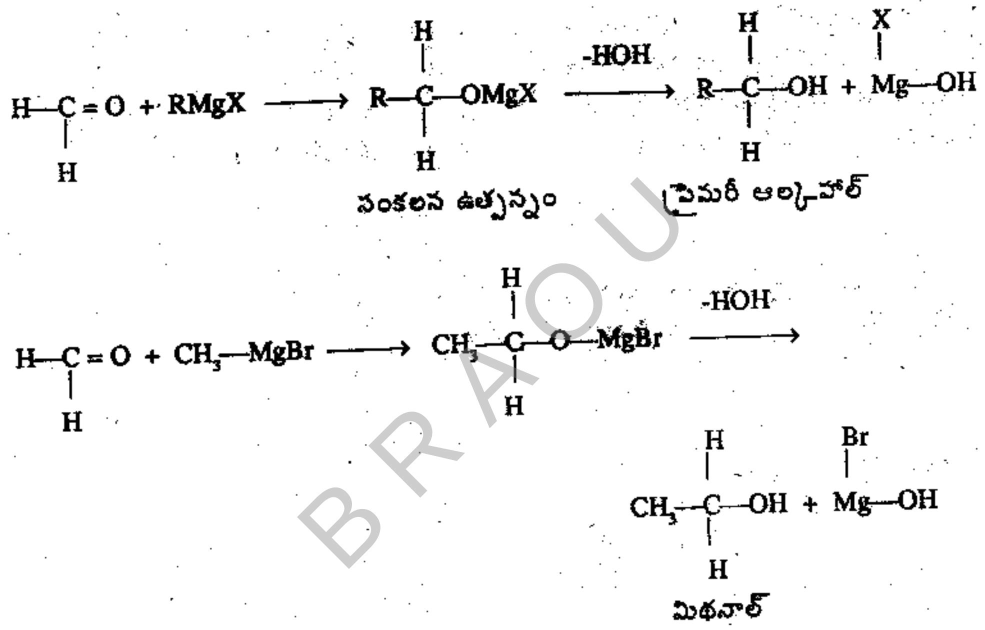
$$\underset{\text{కార్బాక్సిలిక్ ఆమ్లం}}{R{-}COOH} \xrightarrow{LiAlH_4} \underset{\text{ప్రైమరీ ఆల్కహాల్}}{R{-}CH_2OH}$$

$$\underset{\text{ఎసిటిక్ ఆమ్లం}}{CH_3{-}COOH} \xrightarrow{LiAlH_4} CH_3CH_2OH$$

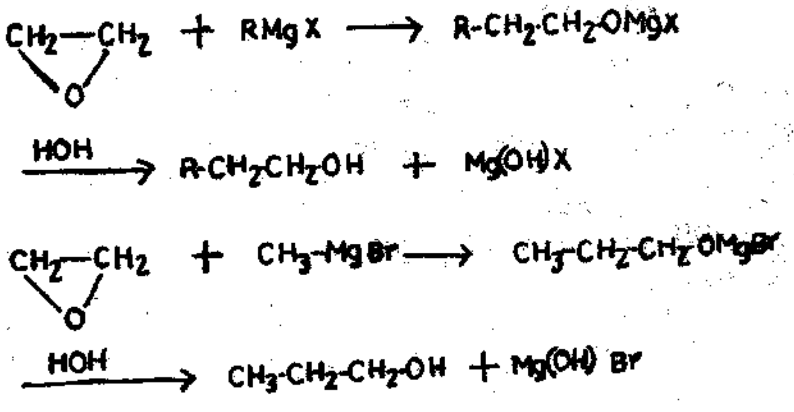


19.5.3 గ్రిగ్‌నార్డ్ సంశ్లేషణ

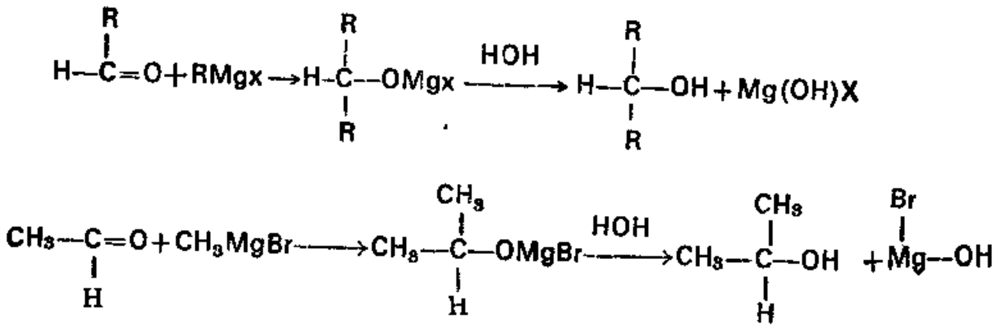
గ్రిగ్‌నార్డ్ పరీక్షకం ఆల్డిహైడ్ లేదా కీటోన్ యొక్క కార్బొనైల్ గ్రూపుతో కలిసి, ఒక సంకలన ఉత్పనాన్ని ఏర్పరుస్తుంది. ఇది జల విశ్లేషణం చెంది ఆల్కహాల్‌ను ఇస్తుంది. చర్యలో ఫార్మాల్డిహైడ్ ఉపయోగిస్తే ప్రైమరీ ఆల్కహాల్ లభ్యమవుతుంది. గ్రిగ్‌నార్డ్ పరీక్షకం సాధారణ సాంకేతికం R—Mg—X. మిథైల్ మెగ్నీషియం బ్రోమైడ్ ఫార్మాల్డిహైడ్‌తో చర్య జరిపి అంత్య ఉత్పన్నంగా మిథనాల్‌ను ఇస్తుంది.



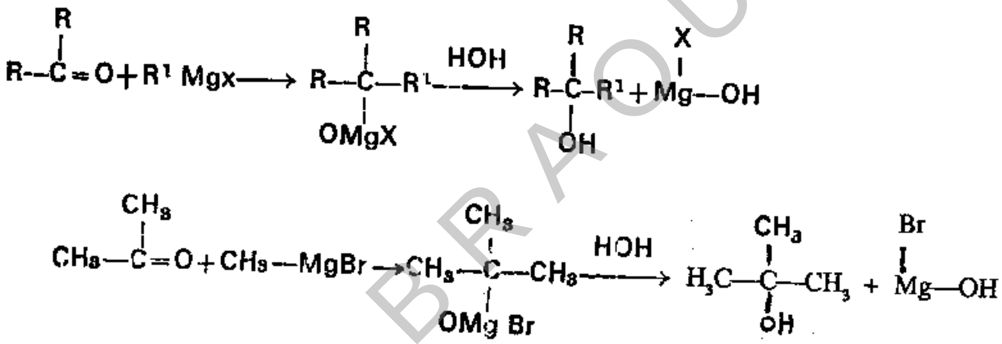
ఫార్మాల్డిహైడ్‌కి బదులు ఎథిలిన్ ఆక్సైడ్ ఉపయోగిస్తే, వచ్చే ప్రైమరీ ఆల్కహాల్‌లో మొదట్లో గ్రిగ్‌నార్డ్ పరీక్షకంలో ఉన్న వాటికంటే రెండు అదనపు కార్బన్‌లుంటాయి.



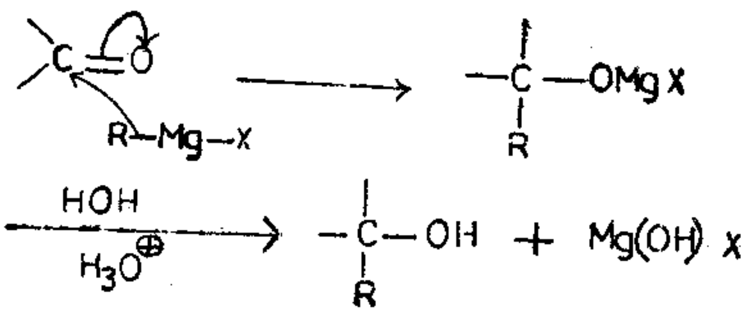
ఫార్మాల్డిహైడ్ స్థానంలో వేరే ఇతర ఆల్డిహైడ్‌ను ఉపయోగిస్తే అంతిమ ఉత్పన్నం సెకండరీ ఆల్కహాల్. ఎసిటాల్డిహైడ్‌కి మిథైల్ మెగ్నీషియం బ్రోమైడ్‌కి మధ్య చర్య ఫలితంగా అంతిమ ఉత్పన్నంగా ఐసో ప్రొపైల్ ఆల్కహాల్ ఏర్పడుతుంది.



కీటోన్ గ్రిగ్‌నార్డ్ పరీక్షకంతో చర్య జరిపి ఒక సంకలన ఉత్పన్నాన్నిస్తుంది. ఇది జల విశ్లేషణ చెంది టెర్షియరీ ఆల్కహాల్‌నిస్తుంది. ఈ విధంగా ఎసిటోన్, మిథైల్ మెగ్నీషియం బ్రోమైడ్ చర్య జరిపి టెర్షియరీ బ్యుటైల్ ఆల్కహాల్‌ను ఏర్పరుస్తాయి.

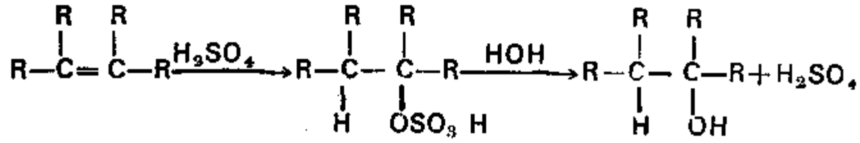


పై చర్యలన్నింటిలోను గ్రిగ్‌నార్డ్ పరీక్షకం కార్బొనైల్ వర్గానికి చేరుకొనే విధానం ఒకటే (అనుబంధం-2).



19.5.4 ఆల్కీన్‌ల హైడ్రేషన్

గాఢ H_2SO_4 ఆమ్లం సమక్షంలో ఆల్కీన్ హైడ్రేషన్ ఫలితంగా ఆల్కహాల్ ఏర్పడుతుంది. ఓలిఫిన్ సల్ఫ్యూరిక్ ఆమ్లంలో శోషింపబడి, ఆల్కైల్ హైడ్రోజన్ సల్ఫేట్ ఏర్పడుతుంది. ఇది జల విశ్లేషణ చెంది ఆల్కహాల్‌ను ఇస్తుంది.



ఆల్కైల్ హైడ్రోజన్ సల్ఫేట్
(ఆల్కైల్ సల్ఫ్యూరిక్ ఆమ్లం)

ఈ పద్ధతి వల్ల ఎథిలీన్ ప్రొపిలీన్‌ల నుంచి వరసగా ఇథనాల్, 2-ప్రొపనాల్ లభిస్తాయి. పెట్రోకెమికల్ పరిశ్రమలో ఆల్కీన్‌లు ముఖ్యమైన ఉప-ఉత్పన్నాలుగా ఉన్న దేశాలలో ప్రత్యేకించి ఈ విధానం చాలా విలువైనది.

$$CH_2{=}HC_2 \xrightarrow[\text{(II) HOH}]{\text{(I) } H_2SO_4} CH_3{-}CH_2{-}OH$$

$$CH_3{-}CH{=}CH_2 \longrightarrow CH_3{-}\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}{-}CH_3$$

రెండో ఉదాహరణలో ఆల్కీన్ అసౌష్టవమైనది. నీటి సంకలనం మార్కోనికాఫ్ నియమం ప్రకారం జరుగుతుంది. అసౌష్టవ ఆల్కీన్‌కు నీటి అంటి-మార్కోనికాఫ్ సంకలనం జరగడానికిముందు హైడ్రోబోరేషన్, తరవాత ఆక్సీకరణం జరపాలి.

అవగాహన ప్రశ్న–2 : గ్రిగ్నార్డ్ సంశ్లేషణపద్ధతిలో 2-బ్యుటనాల్ నెట్లు తయారుచేయుదురు?

19.6 ఆల్కహాల్‌ల పారిశ్రామిక తయారీ

19.6.1 మిథనాల్

19.6.1.1 కర్ర స్వేదనం

పాక్షికంగా ఎండిన కర్రను విధ్వంసక స్వేదనం (Destructive distillation) జరిపితే పైరో లిగ్నియస్ ఆమ్లం అనే సజల స్వేద ద్రవం వస్తుంది. దీనిలో మిథనాల్, ఎసిటోన్, ఎసిటిక్ ఆమ్లం ఉంటాయి. పైరోలిగ్నియస్ ఆమ్లం బాష్పాలను లైమ్ ద్వారా పోనిస్తే ఎసిడిక్ ఆమ్లం కాల్షియం ఎసిటేట్ రూపంలో ఉండి పోతుంది. ఎసిటోన్ (భా.స్థా. 56°) మిథనాల్ (భా.స్థా. 64°) భాష్పాలు బయటికి వస్తాయి. ఎసిటోన్, మిథనాల్‌లను తరవాత అంశిక స్వేదనంతో వేరు చేస్తారు.

19.6.1.2 ఉత్ప్రేరకం సమక్షంలో కార్బన్ మోనాక్సైడ్ హైడ్రోజనీకరణ

ఈ రోజుల్లో మిథైల్ ఆల్కహాల్ ఉత్పత్తిలో 90%కార్బన్ మోనాక్సైడ్ ఉత్ప్రేరక హైడ్రోజనీకరణ నుంచే వస్తోంది. ఈ సంశ్లేషణ విధానంలో కార్బన్ మోనాక్సైడ్, హైడ్రోజన్‌ల (సహజ వాయువు CH_4 నుంచి వచ్చినది) మిశ్రమాన్ని ఒక ఉత్ప్రేరకం (క్రోమిన్ ఆక్సైడ్, జింక్ ఆక్సైడ్‌ల మిశ్రమం) మీద నుంచి 350°, పీడనం వద్ద పంపుతారు.

BRAOU

$$2CH_4 + O_2 \xrightarrow[\text{ఉత్ప్రేరకం}]{1000^\circ} 2\,CO + 4H_2$$

$$CO + 2H_2 \xrightarrow[\text{ఉత్ప్రేరకం}]{350^\circ} CH_3-OH$$

19.6.2 ఇథనాల్

ఇథనాల్ పెద్ద ఎత్తున వరి, మొక్కజొన్న, ఓట్ లు, బంగాళా దుంపలు మొదలైన పిండి పదార్థాల నుంచి గాని,మొలాసిస్ నుంచిగాని కిణ్వ ప్రక్రియ ద్వారా లభిస్తుంది.

19.6.2.1 స్టార్చ్ నుంచి

స్టార్చ్ ద్రావణానికి 'మాల్ట్' (మొలకెత్తిన బార్లి) కలుపుతారు. మాల్ట్‌లో ఉన్న 'డయస్టేస్' ఎంజైమ్ స్టార్చ్‌ని మాల్టోస్‌గా మారుస్తుంది. ఈస్ట్ సహాయంతో మాల్టోస్‌ను కిణ్వ ప్రక్రియ (Fermentation) జరిపితే ఆల్కహాల్ వస్తుంది. ఈస్ట్‌లో ఉన్న 'మాల్టోస్' ఎంజైమ్ మాల్టోస్‌ను గ్లూకోస్‌గా జలవిశ్లేషణ చర్యద్వారా మార్చుతుంది. ఈస్ట్‌లో ఉన్న 'జైమేజ్' అనే ఇంకో ఎంజైమ్ గ్లూకోస్‌ను ఇథైల్ ఆల్కహాల్‌గా మారుస్తుంది. ఈ ప్రక్రియలో ఎంజైమ్ సరిగా పనిచేయాలంటే ఉష్ణోగ్రతను, ద్రావణం యొక్క pHని నియంత్రించడం అవశ్యకం. కార్బన్ డయాక్సైడ్ అధికంగా విడుదల కావడం వల్ల ద్రావణం అంతా మరుగుతున్నట్లు (లేదా పొంగుతున్నట్లు) కనిపిస్తుంది. కాని ఉష్ణోగ్రతలో పెరుగుదల ఏమీ ఉండదు. స్టార్చ్‌వంటి పెద్ద అణువులను ఎంజైమ్‌ల సహాయంతో ఇథనాల్ వంటి చిన్న అణువులుగా మార్చే ఈ ప్రక్రియను కిణ్వ ప్రక్రియ అంటారు. ఇందులో కార్బన్ డయాక్సైడ్ విడుదలవుతుంది. ధాన్యాల నుంచి పారిశ్రామికంగా ఈ విధంగా లభించిన ఇథనాల్‌ను మామూలుగా 'గ్రైన్ ఆల్కహాల్' అంటారు.

$$\underset{\text{స్టార్చ్}}{2(C_6H_{10}O_5)n} + nH_2O \xrightarrow{\text{డయస్టేస్}} \underset{\text{మాల్టోస్}}{nC_{12}H_{22}O_{11}}$$

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \xrightarrow{\text{మాల్టేస్}} \underset{\text{గ్లూకోస్}}{2C_6H_{12}O_6}$$

$$C_6H_{12}O_6 \xrightarrow{\text{జైమేజ్}} 2C_2H_5OH + 2CO_2$$

19.6.2.2 మొలాసెస్ నుంచి

చెరకు రసం నుంచి చక్కెరను స్ఫటికీకరణం చెందించిన తరవాత మిగిలే పాకంవంటి ద్రవాన్ని మొలాసెస్ అంటారు. దానిలో స్ఫటికీకరణం చెందించడానికి వీలుకాని చక్కెరలు 40-50% సుక్రోస్, గ్లూకోస్, ఫ్రక్టోస్ రూపంలో ఉంటాయి. దీనిని 10% గాఢతకు విలీనం చేస్తారు. కొంచెం సల్ఫ్యూరిక్ ఆమ్లం కలుపుతారు. ఎందుకంటే ఈ ఎంజైమ్ కొద్దిగా ఆమ్ల పరిస్థితులలో బాగా పని చేస్తుంది. ఉష్ణోగ్రతను సుమారు 30° వద్ద ఉంచి, ఈస్టు కలుపుతారు. ఈస్టులో ఉన్న "ఇన్‌వర్టేస్" ఎంజైమ్ సుక్రోస్‌ను గ్లూకోస్, ఫ్రక్టోస్‌ల మిశ్రమంగా మారుస్తుంది.

$$\underset{\text{సుక్రోస్}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + H_2O \xrightarrow{\text{ఇన్‌వర్టేస్}} \underset{\text{గ్లూకోస్}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{ఫ్రక్టోస్}}{C_6H_{12}O_6}$$

B R A O U

'జైమేజ్' ఎంజైమ్ గ్లూకోస్ ఫ్రక్టోస్‌లను ఇథనాల్‌గా మారుస్తుంది.

$$C_6H_{12}O_6 \xrightarrow{\text{జైమేజ్}} 2C_2H_5OH + 2CO_2$$

గ్లూకోస్ లేదా ఫ్రక్టోస్

19.6.2.3 ఇథిలీన్ నుండి

ఇథిలీన్‌ను 80^0 వద్ద సల్ఫ్యూరిక్ ఆమ్లంతో చర్యకు గురిచేస్తే ఇథైల్ హైడ్రోజన్ సల్ఫేటు వస్తుంది. దీనిని జలవిశ్లేషణ జరిపితే ఇథనాల్ పెద్ద ఎత్తున లభిస్తుంది.

$$CH_2=CH_2 + HO—SO_2—OH \longrightarrow CH_3—CH_2—O—SO_2—OH$$

ఇథైల్ హైడ్రోజన్ సల్ఫేట్
(ఇథైల్ సల్ఫ్యూరిక్ ఆమ్లం)

$$CH_3—CH_2—O—SO_2—OH + HOH \longrightarrow CH_3—CH_2—OH + HO—SO_2—OH$$

19.6.3 అబ్‌సొల్యూట్ ఆల్కహాల్ (నిర్జలశుద్ధ ఆల్కహాల్)

అబ్‌సొల్యూట్ ఆల్కహాల్ (నిర్జలశుద్ధ ఆల్కహాల్) అంటే శుద్ధ ఇథైల్ ఆల్కహాల్. ఇథైల్ ఆల్కహాల్ గాఢత కొంత పరిమితి దాటితే ఈస్ట్ పనిచేయడం మానేస్తుంది. కాబట్టి స్టార్చ్ లేదా మొలాసిస్ కిణ్వనం వల్ల లభించే ఇథైల్ ఆల్కహాల్ విలీనంగా ఉంటుంది. కిణ్వ ప్రక్రియకు లోనయిన ద్రవాన్ని 'వాష్' అంటారు. దీనిలో సుమారు 10-15% ఆల్కహాల్ ఉంటుంది. దీనిని కాఫేస్టిల్ అనే ప్రత్యేక రకం స్టిల్‌లో స్వేదనం చేస్తారు. ఈ ప్రక్రియ వల్ల 'రెక్టిఫైడ్ స్పిరిట్' (Rectified Spirit) అనే 95% ఆల్కహాల్, 5% నీరు కలిసిన మిశ్రమం లభిస్తుంది. దీనిని స్థిర బాష్పీభవన (ఎజియోట్రోప్) మిశ్రమం (ఎజియోట్రాపిక్ మిశ్రమం) అంటారు. దీనిని ఆంశిక స్వేదనానికి గురి చేసినా కూడా శుద్ధ ఆల్కహాల్ 100% లభించదు.

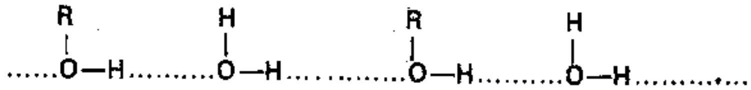
రెక్టిఫైడ్ స్పిరిట్‌ను కాల్షియం ఆక్సైడ్‌పైన ఉంచితే దానిలోని నీరును కాల్షియం ఆక్సైడ్ అధిశోషిస్తుంది. దీని ఫలితంగా అబ్ సొల్యూట్ ఆల్కహాల్ చిన్న మొత్తాలలో లభిస్తుంది. పొడి ఆల్కహాల్‌ను తరవాత స్వేదనం చేస్తారు. రెక్టిఫైడ్ స్పిరిట్‌కి తగినంత బెంజీన్ కలిపి, స్వేదనం జరిపితే వాణిజ్య సరళిలోని అబ్‌సొల్యూట్ ఆల్కహాల్ లభిస్తుంది. మొదట 65^0 C వద్ద ఇథైల్ ఆల్కహాల్ (18.5%), నీరు (7.4%), బెంజీన్ (74.1%) ఉన్న త్రిగుణాత్మక మిశ్రమం వస్తుంది. తరవాత 68^0C వద్ద బెంజీన్ (80%), ఆల్కహాల్ (20%) ఉన్న ద్విగుణాత్మక మిశ్రమం వస్తుంది. స్టిల్‌లో ఆల్కహాల్ మాత్రమే మిగులుతుంది. దీనిని స్వేదనం జరిపితే అబ్‌సొల్యూట్ ఆల్కహాల్ లభిస్తుంది.

19.7 భౌతిక ధర్మాలు

ఆల్కహాలు వాటితో పోల్చదగిన అణుభారమున్న ఆల్కేన్‌లకన్న ఎక్కువ ఉష్ణోగ్రత వద్ద బాష్పీభవనం చెందుతాయి. ఉదాహరణకు, n- పెంటేన్ (అణుభారం 72) యొక్క బాష్పీభవన స్థానం 35-36°C; కాగా n- బ్యుటైల్ ఆల్కహాల్ (అణుభారం 74) బాష్పీభవన స్థానం 118°C. ఈ అసాధారణ లక్షణాన్ని అణువుల మధ్య హైడ్రోజన్ బంధం ద్వారా అణు సహచర్యం (molecular association) ఆధారంగా వివరించవచ్చు. ఆల్కహాల్‌ల, R—O—H, విషయంలో O—H బంధానికి అయానిక స్వభావం ఎక్కువగా ఉంటుంది. బంధంలో

హైడ్రోజన్‌కు పాక్షిక ధనావేశం ఉంటుంది. ఆక్సిజన్‌కు పాక్షిక ఋణావేశం ఉంటుంది. దీనిని $R-\overset{\delta-}{O}-\overset{\delta+}{H}$ గా సూచించవచ్చు. దీని కారణంగా R.OH అణువులు ఒక దానితో ఒకటి బంధించబడి సహచరిత అణువు ఏర్పడుతుంది. ఈ పరిస్థితిని ఈ విధంగా సూచించవచ్చు. చుక్కల గీత హైడ్రోజన్ బంధాన్ని సూచిస్తుంది.

ఆక్సిజన్, నైట్రోజన్ లేదా ఫ్లోరిన్ వంటి రెండు ఋణావేశిత పరమాణువుల మధ్య హైడ్రోజన్ పరమాణువు వారధి వలె పనిచేస్తుంది కదా! ఈ ఋణావేశిత పరమాణువులతో ఒకదానికి హైడ్రోజన్ సమయోజనీయ బంధంతో బంధించబడుతుంది. రెండోదానికి స్థిర విద్యుత్ ఆకర్షణ వల్ల బంధించబడుతుంది. ఆల్కహాల్‌ల విషయంలో హైడ్రోజన్ రెండు ఆక్సిజన్ పరమాణువుల మధ్య వారధిగా (Bridge) పనిచేస్తుంది. ఈ విధంగా అనేక అణువులు, అణువుల మధ్య హైడ్రోజన్ బంధాల చేత దగ్గరగా చేర్చబడతాయి. ఈ రకం ద్రవాలను మరగించినప్పుడు, సరఫరా చేసిన ఉష్ణశక్తిలో కొంతభాగం ఈ హైడ్రోజన్ బంధాలను విచ్ఛిన్నం చేయడానికి వినియోగింపబడుతుంది. ఆల్కహాల్‌ల భాష్పీభవన స్థానాలు ఎక్కువగా ఉండడానికి ఇదొక కారణం. ఆల్కేన్‌ల విషయంలో వాటి అణువుల మధ్య ఆకర్షణ బలాలేవీ లేవు. ఆల్కహాల్‌లు నీటిలో కరగడానికి కూడా అణువుల మధ్య హైడ్రోజన్ బంధమే కారణం. ఆల్కహాల్, నీటి అణువుల మధ్య హైడ్రోజన్ బంధాలు, ద్రావణానికి దారితీస్తాయి.



మిథనాల్, ఇథనాల్ మొదలైన లఘు ఆల్కహాల్‌ల అణువులలో అధికభాగం హైడ్రాక్సిల్ వర్గంతో ఏర్పడుతుంది. హైడ్రాక్సిల్ గ్రూపు యొక్క ద్రావణీకరణ ప్రభావం (హైడ్రోజన్ బంధాలు ఏర్పరచడంవల్ల) ప్రబలంగా ఉంటుంది. ఎక్కువ కార్బన్‌లు గల కొన్ని ఆల్కహాల్‌లలో హైడ్రోకార్బన్ భాగం (హైడ్రోఫోబిక్ భాగం) ప్రబలంగా ఉంటుంది. ఇది హైడ్రాక్సిల్ గ్రూపు యొక్క ద్రావణీకరణ ప్రభావాన్ని మరుగుపరుస్తుంది. కాబట్టి నీటిలో ఈ ఆల్కహాల్‌ల ద్రావణీయత తగ్గిపోతుంది.

BRAOU

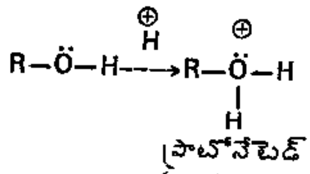
19.8 రసాయన ధర్మాలు

ఆల్కహాల్‌ల ధర్మాలను రెండు శీర్షికల కింద అధ్యయనం చేయవచ్చు : (1)O—H బంధానికి సంబంధించిన చర్యలు. (2) C—O బంధానికి సంబంధించిన చర్యలు.

19.8.1 O—H బంధానికి సంబంధించిన చర్యలు

19.8.1.1 క్షార, ఆమ్ల స్వభావం

ఆక్సిజన్ పరమాణువు మీద బంధంలో పాల్గొనని ఎలక్ట్రాన్‌లుండటం వల్ల ఆల్కహాల్ లూయీ క్షారం వలె చర్య జరపగలదు. ఒక ఆల్కహాల్ అణువు ఒక ప్రోటాన్‌ను గ్రహించి ప్రోటోనేటెడ్ ఆల్కహాల్‌ను ఏర్పరచగలదు. ప్రోటోనేటెడ్ ఆల్కహాల్ (క్షార ఆల్కహాల్ యొక్క సంయుగ్మ ఆమ్లం) ఒక ఆక్సోనియం అయాన్.



ప్రోటోనేటెడ్ ఆల్కహాల్
(ఆక్సోనియం అయాన్)

ఉదాహరణకు మిథనాల్ HBr వంటి బలమైన ఆమ్లంతో చర్య జరిపి ఆక్సోనియం అయాన్‌ను ఏర్పరచగలదు.

$$CH_3-\ddot{O}-H + HBr \rightarrow CH_3-\overset{\oplus}{\ddot{O}}(H)-H \quad \overset{\ominus}{Br}$$

ఆల్కహాల్‌లు, నీరు క్షార గుణాలతో పోల్చదగినవి. నీరు, హైడ్రోజన్ బ్రోమైడ్‌ల మధ్య చర్య వల్ల హైడ్రోనియం అయాన్ ఏర్పడుతుంది.

$$HBr + H-\ddot{O}-H \longrightarrow H-\overset{\oplus}{\ddot{O}}(H)-H + \overset{\ominus}{Br}$$

హైడ్రోనియం అయాన్

నీరు క్రియాశీల లోహాలతో చర్య జరిపి హైడ్రోజన్‌ను విడుదల చేస్తుంది. ఈ చర్యలలో నీరు క్రియాశీల హైడ్రోజన్ కల సమ్మేళనం- అంటే ఆమ్లం- వలె ప్రవర్తిస్తుంది. నీటి వలెనే ఆల్కహాల్‌లు కూడా పొటాషియం, సోడియం వంటి క్రియాశీల లోహాలతో చర్య జరుపుతాయి. ఈ చర్యలో హైడ్రోజన్ విడుదలవుతుంది. లోహ ఆల్కాక్సైడ్‌లు, లేదా ఆల్కోహాలేట్‌లు ఏర్పడతాయి.

$$ROH + Na \longrightarrow RONa + \tfrac{1}{2}H_2$$

లేదా

$$R-\overset{\ominus}{O}\ \overset{\oplus}{Na}$$

సోడియం ఆల్కాక్సైడ్

అయితే ఆల్కహాల్‌లు నీటి కంటె బలహీనమైన ఆమ్లాలు. ఆల్కాక్సైడ్ అయాన్ (ఆల్కహాల్ యొక్క సంయుగ్మ క్షారం) హైడ్రాక్సైడ్ అయాన్ (నీరు యొక్క సంయుగ్మ క్షారం) కన్న బలమైన క్షారం. అందువల్ల ఆల్కాక్సైడ్ అయాన్ నీటిలో చర్య జరిపి ఆల్కహాల్, ఒక హైడ్రాక్సైడ్ అయాన్‌ను ఏర్పరుస్తుంది.

$$R-\overset{\ominus}{O} + HOH \longrightarrow R-OH + \overset{\ominus}{O}H$$

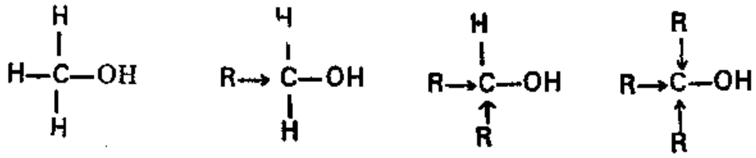
ఆల్కాక్సైడ్ అయాన్ (బలహీన క్షారం)

పై చర్యలో ఒక బలహీన క్షారం చేత స్థానభ్రంశం చెందించబడుతుంది. గ్రిగ్‌నార్డ్ కారకం ఆల్కహాల్‌లతో చర్య జరిపి ఆల్కేన్‌లను విడుదల చేస్తుంది. (ఆల్కేన్‌లు ఆల్కహాల్‌ల కన్న బలహీనమైన ఆమ్లాలు).

$$R-OH + R^1-Mg-X \longrightarrow R^1H + Mg(OR)X$$

ఆల్కహాల్‌ల ఆమ్లబలం ఈ క్రమంలో ఉంటుంది. మిథనాల్ > ప్రైమరీ ఆల్కహాల్ > సెకండరీ ఆల్కహాల్ > టెర్షరీ ఆల్కహాల్. ఆల్కైల్ గ్రూపుల యొక్క +I ప్రభావమే ఈ క్రమానికి కారణం. ఈ సమ్మేళనాలలో +I ప్రభావం చూపే గ్రూపుల సంఖ్య క్రమంగా ఎక్కువవుతుంది.

BRAOU



t- బ్యుటైల్ ఆల్కహాల్ వంటి టెర్షరీ ఆల్కహాల్ విషయంలో కార్బన్ మీద మూడు ఆల్కైల్ గ్రూపుల +I ప్రభావం వల్ల ఆక్సీజన్‌కి హైడ్రోజన్‌కి మధ్య ఎలక్ట్రాన్ సాంద్రత ఎక్కువవుతుంది. దీనివల్ల హైడ్రాక్సిల్ గ్రూపు యొక్క హైడ్రోజన్ తక్కువ అస్థిరమవుతుంది. అంటే ప్రోటాన్ విడుదల కష్టమవుతుంది.

19.8.1.2 ఈథర్ ఏర్పడటం

ఆల్కైల్ హాలైడ్‌లు సోడియం ఆల్కాక్సైడ్‌లతో చర్య జరిపినప్పుడు ఈథర్‌లు ఏర్పడతాయి. ఈ చర్యను విలియంసన్ ఈథర్ సంశ్లేషణ అంటారు. సోడియం ఇథాక్సైడ్ మిథైల్ అయోడైడ్‌తో చర్య జరిపినప్పుడు మిథైల్ ఇథైల్ ఈథర్ ఏర్పడుతుంది.

$$R-O-Na + R^1X \rightarrow R-O-R^1 + NaX$$

$$CH_3-CH_2-ONa + CH_3I \longrightarrow CH_3-CH_2-O-CH_3 + NaI$$

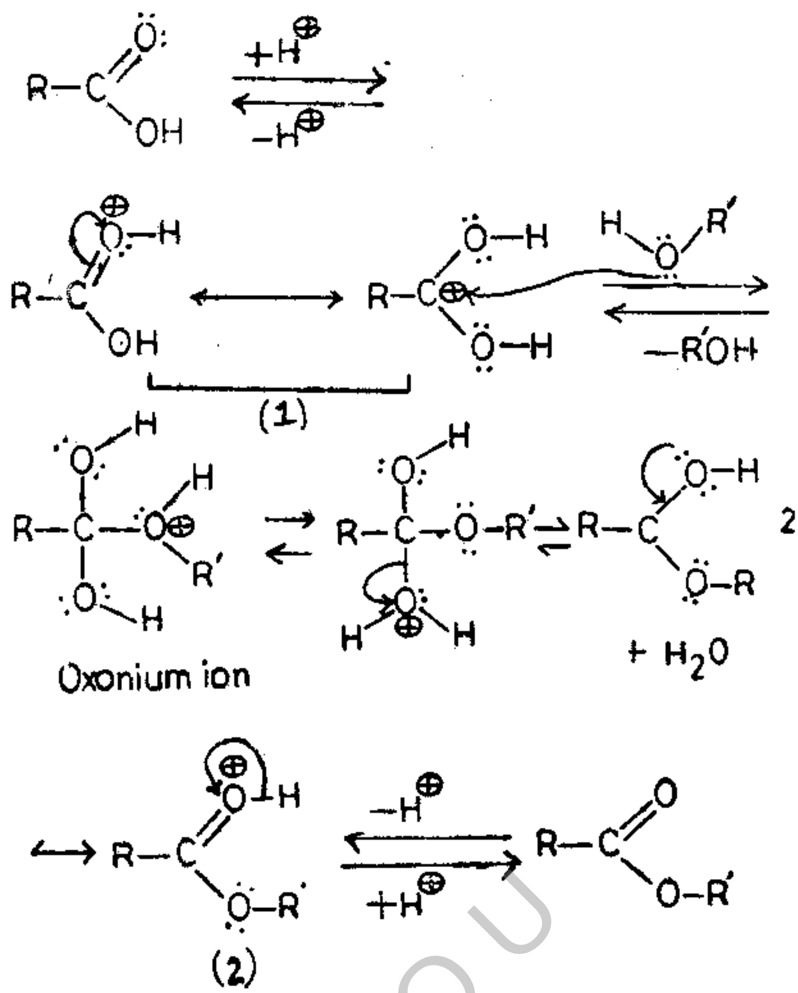
19.8.1.3 ఎస్టర్ ఏర్పడటం :

ఆల్కహాల్‌లు కార్బాక్సిలిక్ ఆమ్లాలతో చర్య జరిపినప్పుడు ఎస్టర్‌లు ఏర్పడతాయి. ఈ చర్యను ఎస్టరీకరణం అంటారు.

$$\underset{\text{కార్బాక్సిలిక్ ఆమ్లం}}{R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH} + \underset{\text{ఆల్కహాల్}}{H-O-R^1} \rightleftharpoons \underset{\text{ఎస్టర్}}{R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-R^1} + \underset{\text{నీరు}}{H_2O}$$

ఆమ్లం యొక్క ఎస్టరీకరణంలో ఆల్కహాల్‌ల చర్యాశీలత ఈ క్రమంలో ఉంటుంది : ప్రైమరీ > సెకండరీ > టెర్షరీ.సల్ఫ్యూరిక్ ఆమ్లం లేదా అనార్ద్ర HCl వాయువు వంటి ఆమ్ల ఉత్ప్రేరకాన్ని ఈ చర్యలో ఉపయోగిస్తారు. ఈ ద్విగత చర్యలో క్రియాజనకాల గాఢతను ఎక్కువ చేయడం వల్లగాని, చర్యా ఉత్పన్నాలలో ఒకదానిని తీసివేస్తూ ఉండడంవల్ల గాని సమతా స్థితిని కుడివైపుకు మార్చ వచ్చు. ఆమ్ల ఉత్ప్రేరిత ఎస్టరీకరణ చర్యా విధానం కింద చూపినట్లుగా ఉంటుంది.

BRAOU



ఆల్కహాల్, ఆమ్లహాలైడ్‌తోగాని, ఆసిడ్ ఎన్ హైడ్రైడ్‌తోగాని చర్య జరపడం వల్ల కూడా ఎస్టర్‌లు ఏర్పడతాయి.

$$\underset{\text{ఆసిడ్ హాలైడ్}}{R-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-X} + H-O-R^1 \longrightarrow \underset{\text{ఎస్టర్}}{R-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-O-R^1} + HX$$

$$\underset{\text{ఆసిడ్ ఎన్ హైడ్రైడ్}}{R-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-O-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-R} + H-O-R^1 \longrightarrow \underset{\text{ఎస్టర్}}{R-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-O-R^1} + R-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-OH$$

19.8.2 C—O బంధం పాల్గొనే చర్యలు

19.8.2.1 నిర్జలీకరణం

ఆల్కహాల్‌లు గాఢ సల్ఫ్యూరిక్ ఆమ్లంతో చర్య జరిపి ఆల్కైల్ హైడ్రోజన్ సల్ఫేటును ఇస్తాయి. దానిని ఇంకా వేడి చేస్తే ఆల్కీన్‌ను ఇస్తుంది. నిర్జలీకరణలో ఆల్కహాల్‌ల చర్యా శీలత క్రమం ఇలా ఉంటుంది. టెర్షరీ > సెకండరీ > ప్రైమరీ. ఇథనాల్, సల్ఫ్యూరిక్ ఆమ్లంలో చర్య జరిపినప్పుడు మొదట ఇథైల్ హైడ్రోజన్ సల్ఫేటు ఏర్పడుతుంది. ఇది ఇంకా ఎక్కువ ఉష్ణోగ్రత వద్ద విచ్ఛిన్నమయి ఇథిలీన్‌ను ఏర్పరుస్తుంది.

$$CH_3-CH_2-OH + H_2SO_4 \longrightarrow CH_3-CH_2-O-SO_3H + H_2O$$

లేదా

$$CH_3-CH_2-HSO_4$$

$$CH_3-CH_2-O-SO_3H \xrightarrow{165^\circ} CH_2=CH_2 + H_2SO_4$$

తక్కువ చర్య ఉష్ణోగ్రత వద్ద, ఇథనాల్ ఎక్కువగా ఉన్నప్పుడు మొదట్లో ఏర్పడిన ఇథైల్ హైడ్రోజన్ సల్ఫేటు మరో ఇథనాల్ అణువులో చర్య జరిపి ఇథైల్ ఈథర్‌ను ఇస్తుంది.

$$C_2H_5—HSO_4 + C_2H_5OH \xrightarrow{140^0} C_2H_5—O—C_2H_5 + H_2SO_4$$

(ఇథనాల్ యొక్క రెండో అణువు) ఇథైల్ ఈథర్

వేడిచేసిన అల్యూమినా మీద నుంచి ఆల్కహాల్ భాష్పాలను పంపడం వల్ల కూడా ఆల్కహాల్‌ల నిర్జలీకరణ వీలవుతుంది. ఇథనాల్ భాష్పాలను అల్యూమినా మీద 350° వద్ద పంపితే ఇథిలీన్ లభిస్తుంది.

$$CH_3—CH_2OH \xrightarrow[350^0C]{\text{అల్యూమినా}} CH_3=CH_2 + H_2O$$

ఇథిలీన్

కాని తక్కువ ఉష్ణోగ్రతల వద్ద ఈ చర్య వల్ల ఈథర్‌లు ఏర్పడతాయి.

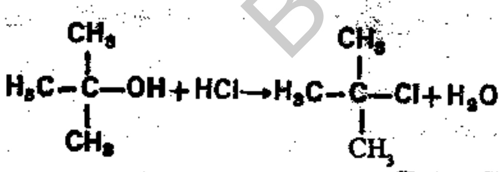
$$2ROH \longrightarrow R—O—R + H_2O$$

19.6.2.2 హాలైడ్ ఏర్పడటం

ఆల్కహాల్‌లు హైడ్రోజన్ హాలైడ్‌లతో, చర్య జరిపి ఆల్కైల్ హాలైడ్‌లను ఏర్పరుస్తాయి. ఆల్కహాల్‌లలో కార్బన్-ఆక్సిజన్ బంధం విచ్ఛేదనకు ఇది ఇంకో ఉదాహరణ.

$$ROH + HX \longrightarrow R—X + H_2O$$

ఇచ్చిన హైడ్రోజన్ హాలైడ్‌కి ఆల్కహాల్‌ల చర్యాశీలత క్రమం ఇలా ఉంటుంది. టెర్షరీ > సెకండరీ > ప్రైమరీ. ఆల్కహాల్‌కి హైడ్రోజన్ హాలైడ్‌ల క్రియాశీలత ఇలా ఉంటుంది. HI > HBr > HCl. t- బ్యుటైల్ ఆల్కహాల్, HClతో సులువుగా చర్య జరిపి t- బ్యుటైల్ క్లోరైడ్‌ను ఏర్పరుస్తుంది.



t- బ్యుటైల్ క్లోరైడ్

ప్రైమరీ, సెకండరీ, టెర్షరీ ఆల్కహాల్‌లు HClతో చర్య జరిపే రేటు అనార్ద్ర $ZnCl_2$ సమక్షంలో మారుతూ ఉంటుంది. ఈ మూడు రకాల ఆల్కహాల్‌లను వేరుగా గుర్తించడానికి ల్యూకాస్ పరీక్షకు ఇదే ఆధారం. ఇచ్చిన ఆల్కహాల్ ల్యూకాస్ పరీక్షకం (గాఢ HCl లో ఎన్ హైడ్రస్ $ZnCl_2$ ద్రావణం) కలిపి, వాటర్ బాత్‌లో సుమారు 30° వద్ద ఉంచుతారు. అనురూప ఆల్కైల్ హాలైడ్ (నీటిలో కరుగదు) ఏర్పడడానికి పట్టే కాలం లేదా టర్బిడిటీ (turbidity) కనిపించడానికి పట్టేకాలం నమోదు చేస్తారు. ఈ పరీక్షకంతో టెర్షరీ ఆల్కహాల్‌లు త్వరగా చర్య జరుపుతాయి. సెకండరీ ఆల్కహాల్‌లు నెమ్మదిగా చర్య జరుపుతాయి; అనురూప ఆల్కైల్ క్లోరైడ్‌లు ఏర్పడతాయి. ఈ ఉష్ణోగ్రత వద్ద ప్రైమరీ ఆల్కహాల్‌లు చర్య జరపవు. ఆల్కైల్ క్లోరైడ్‌లు నీటిలో కరుగవు. కాబట్టి టెర్షరీ ఆల్కహాల్ విషయంలో టర్బిడిటీ వెంటనే కనిపిస్తుంది. సెకండరీ ఆల్కహాల్ అయితే 5 నిమిషాలలో కనిపిస్తుంది. ఆ ఉష్ణోగ్రత వద్ద ప్రైమరీ ఆల్కహాల్‌తో టర్బిడిటీ కనిపించదు.

BRAOU

థయోనిల్ హాలైడ్‌లతో చర్య జరపడం వల్ల ఆల్కహాల్‌లు ఆల్కైల్ హాలైడ్‌లుగా కూడా మార్పు చెందుతాయి.

$$R—OH + SOX_2 \longrightarrow R—X + SO_2 + HX$$

$$CH_3—CH_2—OH + SOCl_2 \longrightarrow CH_3—CH_2—Cl + SO_2 + HCl$$

ఈ చర్యలో ఆల్కైల్ క్లోరో సల్ఫైటు మాధ్యస్థంగా ఉన్నట్లు తోస్తుంది.

$$R—OH + SOCl_2 \xrightarrow[—HCl]{} [R—O—\underset{\underset{Cl}{|}}{S}=O] \longrightarrow RCl + SO_2$$

ఆల్కహాల్ యొక్క —OH గ్రూపును హాలోజన్‌తో ప్రతిక్షేపించడం కూడా, ఫాస్ఫరస్ పెంటా హాలైడ్‌లు లేదా ట్రై హాలైడ్‌లు ఉపయోగించి సాధించవచ్చు.

$$R—OH + PX_5 \longrightarrow R—X + POX_3 + HX$$

$$C_2H_5—OH + PCl_5 \longrightarrow C_2H_5—Cl + POCl_3 + HCl$$

ఒక కర్బన సమ్మేళనం PCl_5తో చర్య జరిపి HClను విడుదల చేయడం, ఆ సమ్మేళనంలో OH గ్రూపు ఉన్నదనడానికి పరీక్షగా పరిగణిస్తారు.

$$3R—OH + PX_3 \longrightarrow 3R—X + H_3PO_3$$

$$3C_2H_5—OH + PCl_3 \longrightarrow 3C_2H_5—Cl + H_3PO_3$$

19.8.2.3 ఆల్కహాల్‌ల ఆక్సీకరణ

ఆమ్లం సమక్షంలో పొటాషియం డై క్రోమేట్‌తో ప్రైమరీ ఆల్కహాల్‌లు మొదట ఆల్డిహైడ్‌లుగాను, తరువాత ఆమ్లాలుగాను ఆక్సీకరణ చెందుతాయి. ప్రైమరీ ఆల్కహాల్‌ల ఆక్సీకరణంలో కార్బన్ పరమాణువులేవీ నష్టపోవు. ఆల్కహాల్, ఆల్డిహైడ్, ఆమ్లం- సమక్షంలో అదే సంఖ్యలో కార్బన్ పరమాణువులుంటాయి.

$$\underset{\text{ఆల్కహాల్}}{R—CH_2OH} \xrightarrow[H^{\oplus}]{K_2Cr_2O_7} \underset{\text{ఆల్డిహైడ్}}{RCHO} \xrightarrow[H^{\oplus}]{K_2Cr_2O_7} \underset{\text{ఆమ్లం}}{RCOOH}$$

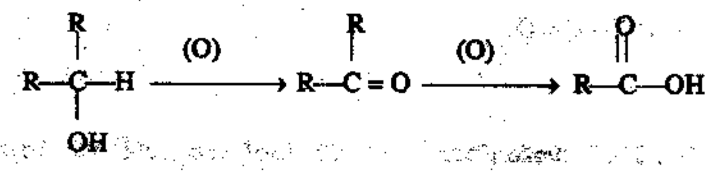
$$\underset{\text{మిథనాల్}}{CH_3OH} \xrightarrow{(O)} \underset{\text{మిథనాల్ (ఫార్మాల్డిహైడ్)}}{HCHO} \xrightarrow{(O)} \underset{\text{మిథనోయిక్ ఆమ్లం (ఫార్మిక్ ఆమ్లం)}}{HCOOH}$$

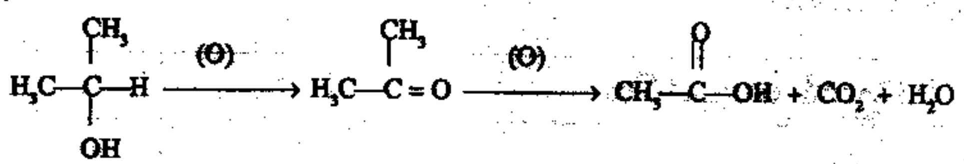
$$\underset{\text{ఇథనాల్}}{CH_3CH_2OH} \xrightarrow{(O)} \underset{\text{ఇథనాల్ (ఎసిటాల్డిహైడ్)}}{CH_3CHO} \xrightarrow{(O)} \underset{\text{ఇథనోయిక్ ఆమ్లం (ఎసిటిక్ ఆమ్లం)}}{CH_3COOH}$$

B R A O U

పొటాషియం పెర్మాంగనేట్‌తో ప్రైమరీ ఆల్కహాల్ సరాసరి ఆమ్లంగా ఆక్సీకరణం చెందుతుంది.

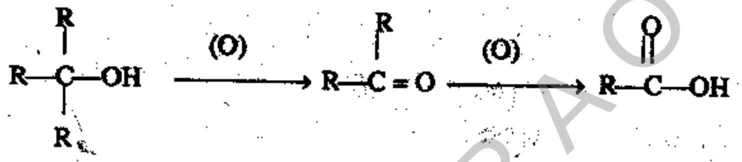
డై క్రోమేట్, ఆమ్లంతో సెకండరీ ఆల్కహాల్‌లను ఆక్సీకరణం చెందించినప్పుడు కీటోన్‌లు ఏర్పడతాయి. కీటోన్‌లను ఇంకా ఆక్సీకరణం జరపడం కష్టం. ఫలితంగా వచ్చే ఆమ్లాలలో కీటోన్‌లో కన్న కార్బన్‌ల సంఖ్య తక్కువగా ఉంటుంది.

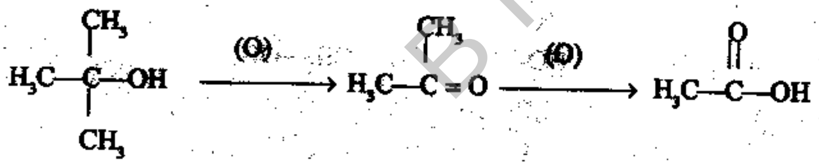




2-ప్రొపనోల్ (3 కార్బన్‌లుంటాయి)   ఎసిటోన్ (3 కార్బన్‌లుంటాయి)   ఎసిటిక్ ఆమ్లం (2 కార్బన్‌లుంటాయి)

టెర్షరీ ఆల్కహాల్‌లను ఆక్సీకరణం చెందించడం కష్టం. తీవ్ర పరిస్థితులలో సాధ్యమయ్యే టెర్షరీ ఆల్కహాల్‌ల ఆక్సీకరణ ఉత్పన్నాలు కీటోన్, కార్బాక్సిలిక్ ఆమ్లం. t- బ్యుటైల్ ఆల్కహాల్ ఆక్సీకరణ వల్ల ఎసిటోన్, ఎసిటిక్ ఆమ్లాల మిశ్రమం ఏర్పడుతుంది.





ఆక్సీకరణ ఉత్పన్నాలలో దేనిలోనూ టెర్షరీ ఆల్కహాల్‌లో ఉన్నన్ని కార్బన్ పరమాణువులు ఉండవు.

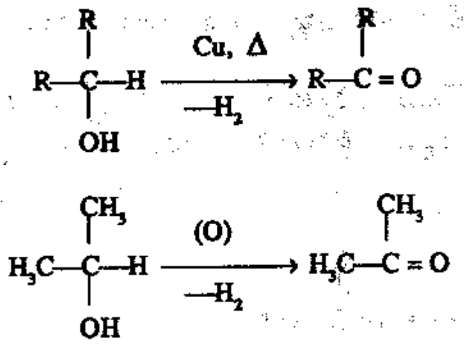
19.8.2.4 ఆల్కహాల్‌ల డీహైడ్రోజనేషన్

ప్రైమరీ, సెకండరీ ఆల్కహాల్‌ల డీహైడ్రోజనేషన్ ఫలితంగా కార్బొనైల్ సమ్మేళనాలు ఏర్పడతాయి. ఆల్కహాల్ బాష్పం వేడిచేసిన కాపర్ మీదికి పంపినప్పుడు ప్రైమరీ ఆల్కహాల్‌లు ఆల్డిహైడ్‌లు నిస్తాయి. సెకండరీ ఆల్కహాల్‌లు కీటోన్‌లు నిస్తాయి. టెర్షరీ ఆల్కహాల్‌లు డీ హైడ్రోజనేషన్ చెందవు.

$$R{-}CH_2{-}OH \xrightarrow[-H_2]{Cu,\ \Delta} R{-}CHO$$

$$CH_3{-}CH_2{-}OH \xrightarrow[-H_2]{Cu,\ \Delta} CH_3{-}CHO$$

B R A O U



ఈ విధంగా ఆల్కహాల్‌ల హైడ్రోజనీకరణను ప్రైమరీ, సెకండరీ, టెర్షరీ ఆల్కహాల్‌లను వేరుగా గుర్తించడానికి పరీక్షగా ఉపయోగిస్తారు.

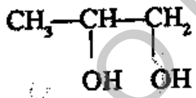
19.9. పాలిహైడ్రిక్ ఆల్కహాల్‌లు

19.9.1 డై హైడ్రిక్ ఆల్కహాల్‌లు (గ్లైకాల్‌లు)

డైహైడ్రిక్ ఆల్కహాల్‌లు రెండు హైడ్రాక్సీ గ్రూపులున్న సమ్మేళనాలు. హైడ్రాక్సిల్ గ్రూపుల స్థానాన్ని బట్టి వాటిని 1,2- గ్లైకాల్‌లు, 1,3- గ్లైకాల్‌లు వగైరా అంటారు. 1,2- గ్లైకాల్‌లకు సాధారణంగా అవి హైడ్రాక్సిలేషన్ వల్ల ఏ ఆల్కహాల్‌ల నుంచి లభిస్తాయో వాటిని బట్టి పేరు పెడతారు.

$HO—CH_2—CH_2—OH$

ఇథిలీన్ గ్లైకాల్
(ఇథిలీన్ యొక్క హైడ్రాక్సిలేషన్ వల్ల లభిస్తుంది.)



ప్రొపిలీన్ గ్లైకాల్
(ప్రొపీన్ హైడ్రాక్సిలేషన్‌ల వల్ల లభిస్తుంది.)

BRAOU

$HO—CH_2—(CH_2)nCH_2OH$

పాలి మిథిలీన్ గ్లైకాల్

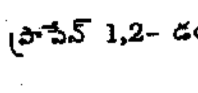
$HO—CH_2—CH_2—CH_2—OH$

1,3- డై హైడ్రాక్సీ ప్రొపేన్
(ట్రై మిథిలీన్ గ్లైకాల్)

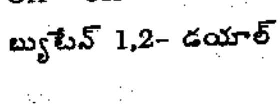
$HO—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—OH$

1,4- డై హైడ్రాక్సీ బ్యుటేన్ (టెట్రా మిథిలీన్ గ్లైకాల్)

IUPAC నామకరణ పద్ధతి ప్రకారం గ్లైకాల్‌లకు ఆల్కేన్ డయాల్‌లుగా పేరు పెడతారు. హైడ్రాక్సిల్ గ్రూపుల యొక్క ప్రతిక్షేపకాల యొక్క స్థానాలు- అవలు అవి ఏవైనా ఉంటే- పేరు ముందు సూచిస్తారు.



ప్రొపేన్ 1,2- డయాల్



బ్యుటేన్ 1,2- డయాల్

$$\underset{OH}{CH_2}-CH_2-CH_2-\underset{OH}{CH_2}$$

బ్యూటేన్ 1,4- డయాల్

$$H_3C-\underset{OH}{\overset{CH_3}{C}}-\underset{OH}{\overset{CH_3}{C}}-CH_3$$

2,3- డైమిథైల్ -బ్యూటేన్ 2,3- డయాల్

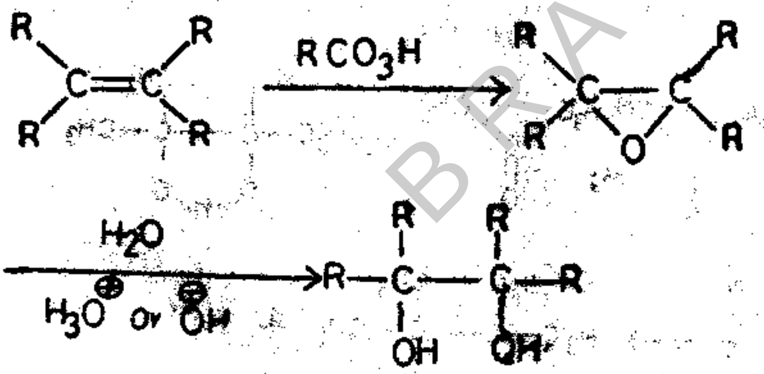
19.9.1.1 1,2- గ్లైకాల్‌ల సాధారణ తయారీ పద్ధతులు

a) ఆల్కీన్‌ల నుంచి : శీతల క్షార $KMnO_4$ వంటి ఆక్సీకరణ కారకాలు ఆల్కీన్‌లను అనురూప డయాల్‌లుగా మారుస్తాయి.

$$R-\overset{R}{C}=\overset{R}{C}-R \xrightarrow[{[H_2O + O]}]{\text{శీతల క్షార } KMnO_4} R-\underset{OH}{\overset{R}{C}}-\underset{OH}{\overset{R}{C}}-R$$

$$CH_2=CH_2 \xrightarrow[{[H_2O + O]}]{\text{సజల క్షార } KMnO_4} \underset{OH}{CH_2}-\underset{OH}{CH_2}$$

ఇపాక్సైడ్‌లను సజల ఆమ్లం లేదా క్షారంతో జలవిశ్లేషణం చేస్తే గ్లైకాల్‌లు లభిస్తాయి. ఆల్కీన్‌లు పర్ ఆమ్లాలతో, RCOOOH ($RCOOH + H_2O_2$) చర్య జరపడం వల్ల ఇపాక్సైడ్‌లు లభిస్తాయి.



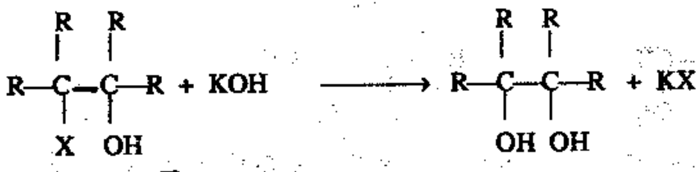
B RAJU

b) డైహాలో ఆల్కేన్‌లనుండి, హాలో హైడ్రిన్‌లనుండి : డైహాలో ఆల్కేన్‌లు హాలోహైడ్రిన్‌లు, సజల క్షారంతో జలవిశ్లేషణ చెందినప్పుడు అనురూప గ్లైకాల్‌లను ఏర్పరుస్తాయి.

$$R-\underset{X}{\overset{R}{C}}-\underset{X}{\overset{R}{C}}-R + 2KOH \longrightarrow R-\underset{OH}{\overset{R}{C}}-\underset{OH}{\overset{R}{C}}-R + 2KX$$

$$Br-CH_2-CH_2-Br + 2KOH \longrightarrow HO-CH_2-CH_2-OH + 2KBr$$

1,2- డై బ్రోమో ఈథేన్

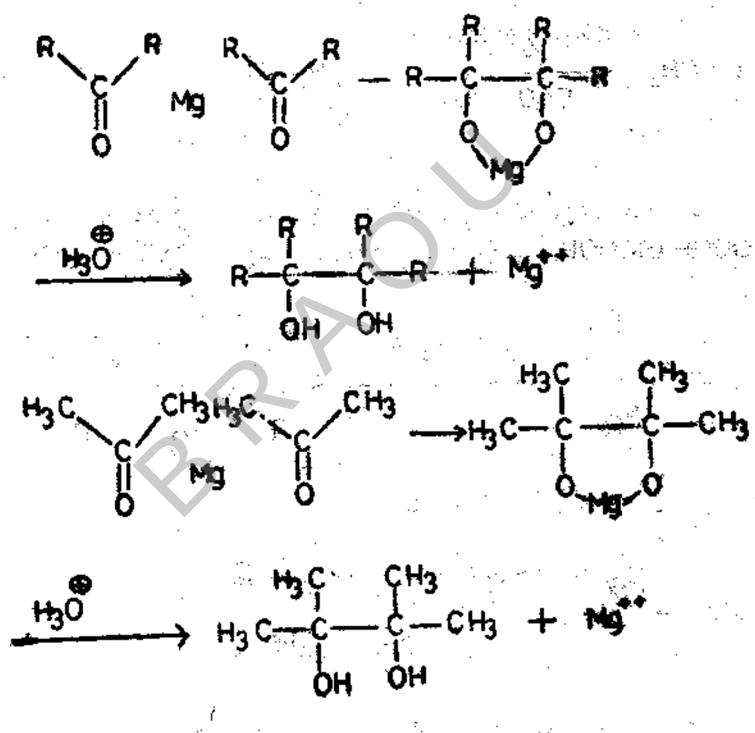


హాలో హైడ్రిన్

$$Cl-CH_2-CH_2-OH + KOH \longrightarrow HO-CH_2-CH_2-OH + KCl$$

ఇథిలీన్ క్లోరో హైడ్రిన్

c) కీటోన్‌ల, పినకాల్ క్షయకరణం : ఈ విధానంలో కీటోన్‌లను అమ్ల యానకంలో మెగ్నీషియంతో క్షయకరణ జరుపుతారు. మెగ్నీషియం క్రియాశీలతను పెంచడానికి దానిని అమాల్గమ్‌గా వాడతారు. ఈ ద్వి అణు క్షయకరణను కీటోన్‌ల యొక్క పినకాల్ క్షయకరణం అని కూడా అంటారు. 2,3- డై మిథైల్ బ్యూటేన్ -2,3 డయాల్ (పినకాల్) ఎసిటోన్ నుంచి లభిస్తుంది.



గ్లైకాల్‌లు డైహైడ్రిక్ ఆల్కహాల్‌లు కావడంవల్ల, అవి మోనో హైడ్రిక్ ఆల్కహాల్‌లను పోలి ఉంటాయి. మోనో హైడ్రిక్ ఆల్కహాల్‌లు ఒకే మోల్ పరీక్షకాన్ని ఉపయోగించుకోగా, గ్లైకాల్‌లు రెండు మోల్‌లను ఉపయోగించుకొంటాయి.

19.9.2 ఇథిలీన్ గ్లైకాల్

ఈ తరగతి సమ్మేళనాలలో ఇది ముఖ్యమైనది.

19.9.2.1 తయారీ

ఇథిలీన్ గ్లైకాల్ తయారు చేయడానికి చాలా పద్ధతులున్నాయి. ఇథిలీన్‌ను శీతల, సజల పర్మాంగనేట్ తో చర్య జరిపితే గ్లైకాల్ ఏర్పడుతుంది.

$$CH_2 = CH_4 \xrightarrow[\text{[}H_2O\ +\ O\text{]}]{\text{సజల క్షార } KMnO_4} \underset{OH}{CH_2} - \underset{OH}{CH_2}$$

ఇథిలీన్ డై బ్రోమైడ్‌ను సజల సోడియం కార్బొనేట్‌తో మరిగిస్తే ఎథిలిన్ గ్లైకాల్ ఏర్పడుతుంది. ప్రత్యామ్నాయంగా ఎథిలీన్ డై బ్రోమైడ్‌ను గ్లేసియల్ ఎసిటిక్ ఆమ్లంలో పొటాషియం ఎసిటేట్‌తో వేడిచేస్తే ఇథిలీన్ గ్లైకాల్ డై ఎసిటేట్ వస్తుంది. దాన్ని జల విశ్లేషణ చేస్తే గ్లైకాల్ ఏర్పడుతుంది.

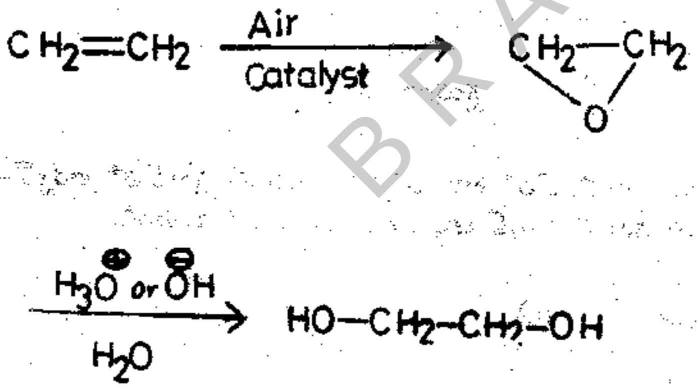
$$Br—CH_2—CH_2—Br + Na_2CO_3 + H_2O \longrightarrow HO—CH_2—CH_2—OH + 2NaBr + CO_2$$

$$Br—CH_2—CH_2—Br + 2CH_3COOK \xrightarrow[\text{ఆమ్లం}]{\text{ఎసిటిక్}} CH_3—\overset{O}{\overset{\|}{C}}O—CH_2—CH_2—O—\overset{O}{\overset{\|}{C}}—CH_3 + KBr$$

ఇథిలీన్ డై ఎసిటేట్

$$H_3C—\overset{O}{\overset{\|}{C}}—O—CH_2—CH_2—O—\overset{O}{\overset{\|}{C}}—CH_3 \xrightarrow{H_3O^{\oplus}} HO—CH_2—CH_2—OH + 2CH_3COOH$$

సాంకేతికంగా ఇథిలీన్ ఆక్సైడ్ జల విశ్లేషణ వల్ల గ్లైకాల్‌ను తయారుచేస్తారు. ఇథిలీన్, గాలి మిశ్రమాన్ని సిల్వర్ ఉత్ప్రేరకం మీదకి 200–400° వద్ద పంపడం ద్వారా ఇథిలీన్ ఆక్సైడ్ లభిస్తుంది.



19.9.2.2 ఇథిలీన్ గ్లైకాల్ యొక్క ధర్మాలు

ఎ) రంగులేని, చిక్కటి ద్రవం. అది నీటితో కలుస్తుంది. అది లోహ సోడియంతో చర్య జరిపి ముందు మోనో సోడియం, తరవాత డై సోడియం వ్యుత్పన్నాలనిస్తుంది.

$$\begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CH_2OH \end{array} \xrightarrow[-\ 1/2\ H_2]{Na} \begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CH_2—ONa \end{array} \xrightarrow[-\ 1/2\ H_2]{Na} \begin{array}{l} CH_2—ONa \\ | \\ CH_2—ONa \end{array}$$

మోనో సోడియం వ్యుత్పన్నం   డై సోడియం వ్యుత్పన్నం

BRAOU

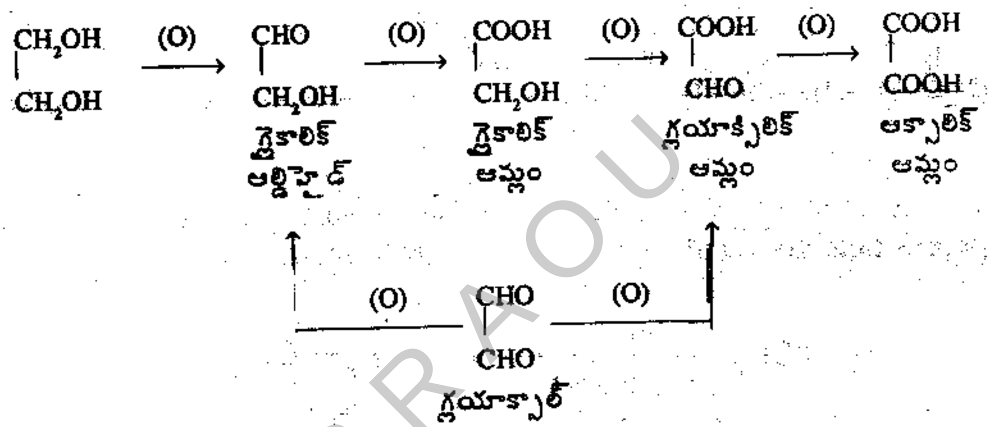
బి) హైడ్రోజన్ క్లోరైడ్‌తో చర్య : గ్లైకాల్ హైడ్రోజన్ క్లోరైడ్‌తో చర్య జరిపి ముందు ఇథిలీన్ క్లోరో హైడ్రిన్ చివరికి ఇథిలీన్ డై క్లోరైడ్ లభిస్తుంది.

$$\begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ CH_2OH \end{matrix} \xrightarrow[-H_2O]{HCl,\ 160^0} \begin{matrix} CH_2{-}Cl \\ | \\ CH_2{-}OH \end{matrix} \xrightarrow[-H_2O]{HCl} \begin{matrix} CH_2{-}Cl \\ | \\ CH_2{-}Cl \end{matrix}$$

సి) ఫాస్ఫరస్ ట్రై క్లోరైడ్‌తో చర్య : ఫాస్ఫరస్ ట్రై క్లోరైడ్‌తో చర్య జరిపించినప్పుడు రెండు హైడ్రాక్సిల్‌లూ హాలోజన్‌తో ప్రతిక్షేపించబడతాయి.

$$\begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ CH_2OH \end{matrix} \xrightarrow{PCl_3} \begin{matrix} CH_2{-}Cl \\ | \\ CH_2{-}Cl \end{matrix}$$

డి) ఆక్సీకరణం : గ్లైకాల్‌ను సజల నైట్రిక్ ఆమ్లంతో ఆక్సీకరణం జరిపినప్పుడు అనేక ఉత్పన్నాలు వస్తాయి. అంతిమ ఉత్పన్నం ఆక్సాలిక్ ఆమ్లం.



BRAOU

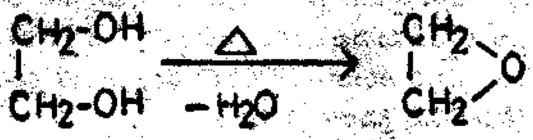
పర్మాంగనేట్‌తో గాని డైక్రోమేట్‌తో గాని ఆక్సీకరణ జరిపితే గ్లైకాల్‌లో కార్బన్-కార్బన్ బంధం విచ్ఛేదనం చెందుతుంది. ఈ చర్యలో ఫార్మిక్ ఆమ్లం ఉత్పన్నంగా ఏర్పడుతుంది.

$$\begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ CH_2OH \end{matrix} \xrightarrow{(O)} 2HCOOH$$

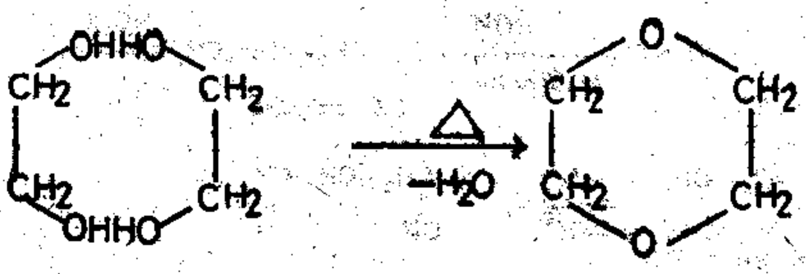
ఇథిలీన్ గ్లైకాల్‌లో కార్బన్-కార్బన్ బంధం విదళనం పర్ అయోడిక్ ఆమ్లంతో గాని లెడ్ టెట్రా ఎసిటేట్‌తో గాని జరపవచ్చు. ఫార్మాల్డిహైడ్ ఉత్పన్నంగా ఏర్పడుతుంది.

$$\begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ CH_2OH \end{matrix} \xrightarrow[Pb(OCOCH_3)_4]{HIO_4\ \text{లేదా}} 2HCHO$$

ఇ) నిర్జలీకరణం : వేడి చేసినప్పుడు ఇథిలీన్ గ్లైకాల్ నీటిని పోగొట్టుకుని ఇథిలీన్ ఆక్సైడ్‌ను ఇస్తుంది.



అయితే ఇథిలీన్ గ్లైకాల్‌ను గాఢ H_2SO_4తో వేడిచేస్తే డయాక్సేన్ వస్తుంది. డయాక్సేన్‌ను పరిశ్రమలలో ద్రావణిగా ఉపయోగిస్తారు.

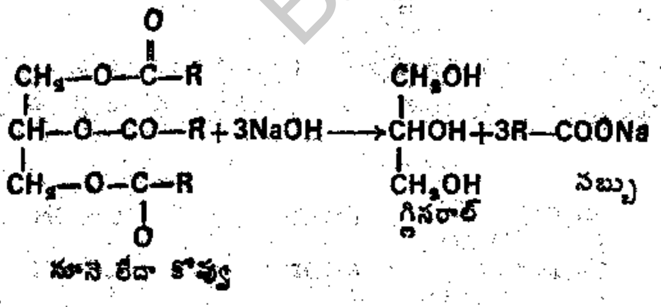


ఎఫ్) పినకాల్-పినకలోన్ పునరమరిక : (అనుబంధం-4 చూడండి)

19.9.3 ట్రై హైడ్రిక్ ఆల్కహాల్‌లు

గ్లిసరాల్ (ప్రొపేన్ 1,2,3 ట్రై ఓల్) $CH_2—CH—CH_2$ (ప్రతి కార్బన్‌పై OH: OH OH OH)

ఇది అతి సరళమైన ట్రై హైడ్రిక్ ఆల్కహాల్. ఇది సబ్బు పరిశ్రమలో ఉప-ఉత్పన్నం. ఒక నూనె గాని కొవ్వును గాని 10% NaOHతో వేడిచేస్తే సపోనిఫికేషన్ (Saponification) జరుగుతుంది. సబ్బు (ఫాటీ ఆమ్లంయొక్క సోడియం లవణం) గ్లిసరాల్ లభిస్తాయి.

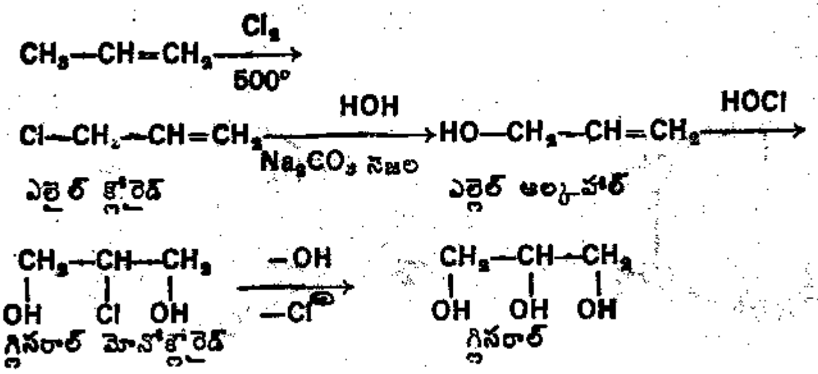


సబ్బు తీసి వేసిన తరువాత మిగిలే ద్రావణాన్ని స్పెంట్ లై అంటారు. ఇందులో గ్లిసరాల్ ఉంటుంది. స్పెంట్ లైకి పటిక (Alum) కలిపితే మలినాలు అవక్షేపం చెందుతాయి. గాలితాన్ని అల్ప పీడనం వద్ద బాష్పీకరణం చేస్తే గ్లిసరాల్ విచ్ఛిన్నం కాకుండా ఉంటుంది. సుమారు 70% గ్లిసరాల్ ఉన్న కాన్‌సెన్‌ట్రేట్‌ను అల్పపీడనం వద్ద ఎక్కువగా వేడిచేసిన ఆవిరితో స్వేదనం జరుపుతారు. చివరగా స్వేద ద్రవాన్ని శూన్యంలో ఇగిరిస్తే గ్లిసరాల్ లభిస్తుంది.

BRAOU

19.9.3.1 గ్లిసరాల్ సంశ్లేషణ

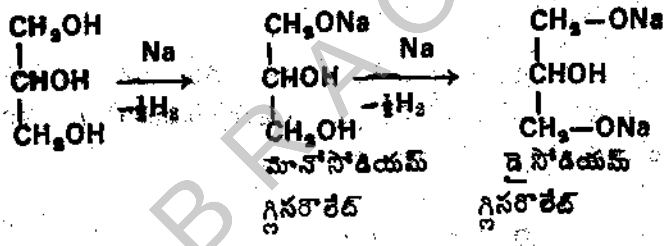
గ్లిసరాల్‌ను ప్రొపిలీన్ నుంచి సంశ్లేషిస్తారు. ప్రొపిలీన్‌ను అధిక ఉష్ణోగ్రత వద్ద క్లోరిన్‌తో చర్య జరిపిస్తే అల్కైల్ క్లోరైడ్ వస్తుంది. అల్కైల్ క్లోరైడ్‌ను సజల సోడియం కార్బొనేట్ ద్రావణంతో వేడిచేసి జలవిశ్లేషణం జరిపితే ఎల్లైల్ ఆల్కహాల్ వస్తుంది. దీనిని తరువాత HOClతో చర్య జరిపితే గ్లిసరాల్ మోనోక్లోరో హైడ్రిన్ వస్తుంది. దీనిని క్షారంతో జల విశ్లేషణ చేస్తే గ్లిసరాల్ వస్తుంది.



గ్లిసరాల్ రంగులేని పాకం వంటి ద్రవం. రుచి తియ్యగా ఉంటుంది.

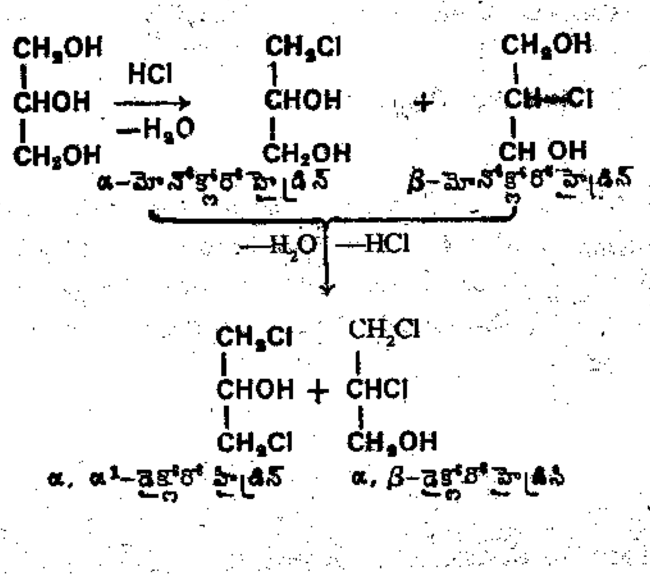
19.9.3.2 రసాయన ధర్మాలు

ఎ) సోడియం లోహంతో చర్య : ప్రైమరీ ఆల్కహాలిక్ గ్రూపులు సోడియం లోహంతో సులువుగా చర్య జరుపుతాయి. గ్లిసరాల్ సోడియంతో చర్య జరిపినప్పుడు మొదట మోనోసోడియం వ్యుత్పన్నం, తరవాత డై సోడియం వ్యుత్పన్నం ఏర్పడతాయి. సెకండరీ ఆల్కహాలిక్ గ్రూపు మీద దాడి జరగదు.

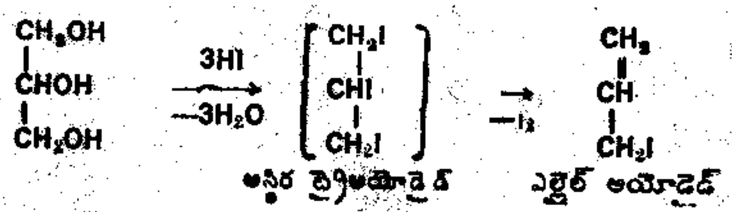


B RAOU

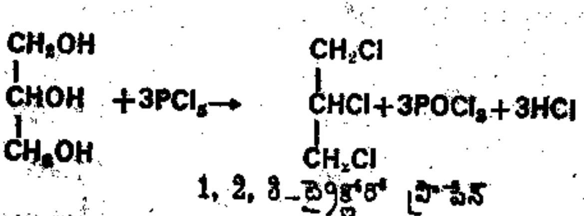
బి) హైడ్రోజన్ హాలైడ్‌లతో చర్య : హైడ్రోజన్ 110^0 వద్ద గ్లిసరాల్‌లోకి పంపినప్పుడు α–, β– మోనో క్లోరో హైడ్రిన్‌ల మిశ్రమం వస్తుంది. ఈ చర్యను ఇంకా కొనసాగిస్తే $\alpha, \alpha^1; \alpha, \beta$– డై క్లోరో హైడ్రిన్‌ల మిశ్రమం వస్తుంది.



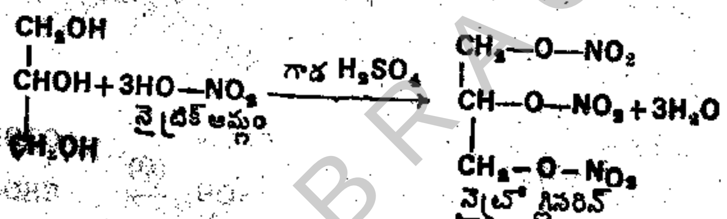
గ్లిసరాల్‌ను హైడ్రోజన్ అయోడైడ్‌తో వేడి చేసినప్పుడు ఒక అస్థిరమైన అయోడైడ్ ఏర్పడుతుంది. ఇది అయోడిన్‌ను పోగొట్టుకొని ఎల్లైల్ అయోడైడ్ నిస్తుంది.



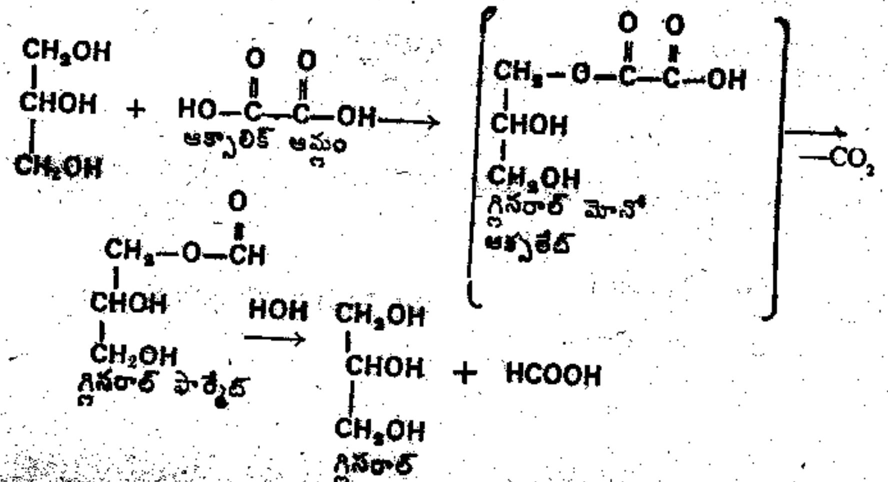
సి) PCl_5తో చర్య : గ్లిసరాల్ PCl_5తో చర్య జరిపినప్పుడు గ్లిసరాల్ ట్రైక్లోరైడ్ ఏర్పడుతుంది. మూడు హైడ్రాక్సిల్ గ్రూపులూ క్లోరిన్ చేత ప్రతిక్షేపించబడతాయి.



డి) నైట్రేషన్ : గ్లిసరాల్‌ను బాగా చల్లబరచిన గాఢ మిశ్రమంతో చర్య జరిపించినప్పుడు గ్లిసరాల్ ట్రై నైట్రేట్ లేదా నైట్రో గ్లిసరిన్ ఏర్పడుతుంది. ఇది ప్రేలుడు పదార్థం.

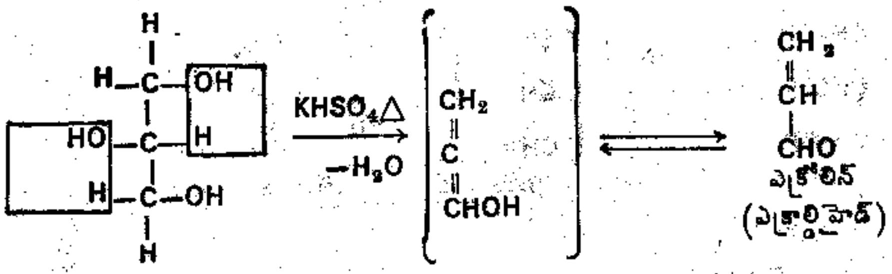


ఇ) ఆక్సాలిక్ ఆమ్లంతో చర్య : గ్లిసరాల్‌ను స్ఫటిక ఆక్సాలిక్ ఆమ్లం $(COOH)_2 2H_2O$ తో 110^0 వద్ద వేడిచేసినప్పుడు ఫార్మిక్ ఆమ్లం వస్తుంది. మొదట ఏర్పడిన గ్లిసరాల్ మోనోఫార్మేట్ జలవిశ్లేషణ చెంది, ఫార్మిక్ ఆమ్లం ఏర్పడుతుంది.

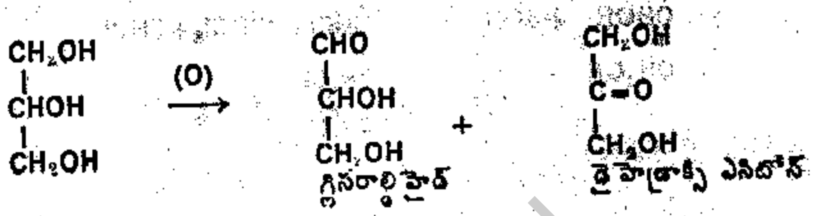


B R A O U

యఫ్) నిర్జలీకరణం : గ్లిసరాల్‌ను పొటాషియం హైడ్రోజన్ సల్ఫేట్‌తో వేడిచేసినప్పుడు, రెండు నీటి అణువులు పోయి, ఎక్రోలిన్ ఏర్పడుతుంది.

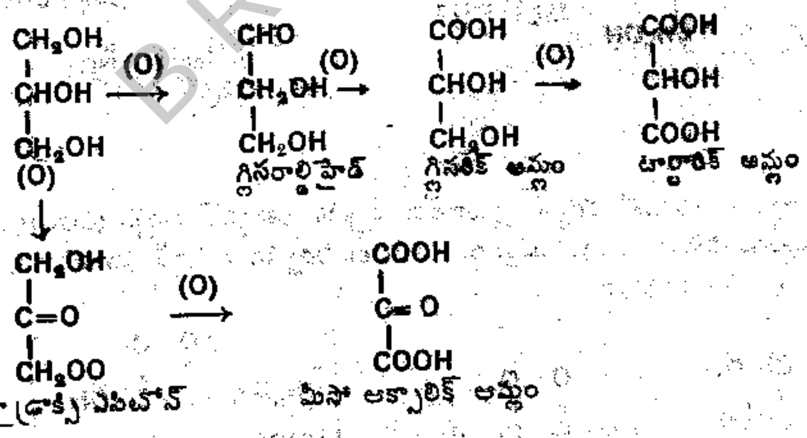


జి) ఆక్సీకరణం : గ్లిసరాల్ యొక్క ఆక్సీకరణ ఉత్పన్నం ఆక్సీకరణ కారకం స్వభావం మీద ఆధార పడుతుంది. గ్లిసరాల్‌ను సోడియం హైపో బ్రోమైట్‌తో ఆక్సీకరణ జరిపితే 'గ్లిసరాల్డిహైడ్', డై హైడ్రాక్సీ ఎసిటోన్‌ల మిశ్రమం ఏర్పడుతుంది. (ఈ మిశ్రమాన్ని గ్లిసరోన్ అంటారు).

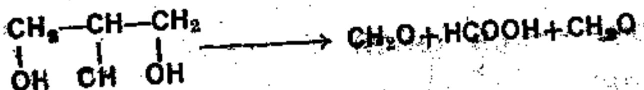


సజల నైట్రిక్ ఆమ్లం గ్లిసరాల్‌ను ఆక్సీకరణం చెందించి, గ్లిసరిక్ ఆమ్లం, టార్టారిక్ ఆమ్లాల నిస్తుంది. గాఢ నైట్రిక్ ఆమ్లం దీనిని గ్లిసరిక్ ఆమ్లంగా ఆక్సీకరణ జరుపుతుంది. బిస్మత్ నైట్రేట్ దానిని మీసో ఆక్సాలిక్ ఆమ్లంగా చెందిస్తుంది.

B R A O U



పర్ అయోడిక్ ఆమ్లం గ్లిసరాల్‌ను ఆక్సీకరణం చెందించినప్పుడు బంధాల విచ్ఛేదనం జరుగుతుంది.



19.10. ఆల్కహాల్‌ల ఉపయోగాలు

(i) మిథనాల్‌ను ఎక్కువగా ప్లాస్టిక్, వస్త్ర పరిశ్రమలలో ద్రావణిగాను, (ii) లోహ, గ్లాస్ భాగాలను శుభ్రం చేయడానికి, (iii) గాసోలీన్ ఇంజన్‌లలో శక్తి బూస్టర్‌ల కొరకు, (iv) ఆంటిఫ్రీజెస్ కొరకు, (v) ఫార్మాల్డిహైడ్ ఉత్పత్తికొరకు ఉపయోగిస్తారు. (i) సంశ్లేషణలో ప్రారంభపదార్థంగా, (ii) ద్రావణిగా, (iii) అనేక వాణిజ్య ఉత్పన్నాలలో భాగంగా ఇథైల్ ఆల్కహాల్‌ను వాడతారు. దానికి వార్నిష్‌లు, మందులు, సువాసన ద్రవ్యాలు, సుగంధ ద్రవ్యాలు, అలంకరణ సామగ్రి, రంగులు మొదలైన వాటిలో కూడా, ఉపయోగాలున్నాయి.

ఇథిలీన్ గ్లైకాల్‌ను ప్లాస్టిక్‌ల తయారీలో ఉపయోగిస్తారు. ఇథిలీన్ గ్లైకాల్ డై నైట్రేట్‌ను డైనమైట్‌గా వాడతారు.

గ్లిసరాల్ ట్రై నైట్రేట్ శక్తివంతమైన పేలుడు పదార్థం. దీనిని రంపపు పొట్టుతో నానబెడితే స్థిరీకరణం చెందుతుంది. వాణిజ్యంలో దానిని డైనమైట్ అంటారు.

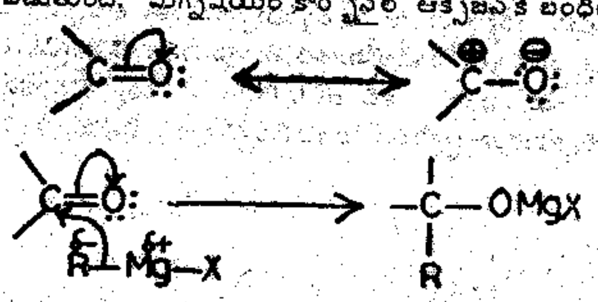
అనుబంధం–1

కార్బొనైల్ సంయోగాన్ని $LiAlH_4$తో క్షయకరణం చెందిస్తే అనురూప ఆల్కహాల్ వస్తుంది. లిథియం అల్యూమినియం హైడ్రాక్సైడ్ హైడ్రైడ్ అయాన్ ($H^{\ominus}$)కి మూలం. హైడ్రైడ్ అయాన్ న్యూక్లియోఫైల్ కనుక అది కార్బొనైల్ కార్బన్ పరమాణువు మీద దాడి చేస్తుంది.

$$4R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H + LiAlH_4 \longrightarrow [(R-CH_2-O)_4Al]^- Li^+ \xrightarrow[\text{జలవిశ్లేషణ}]{H^+} 4RCH_2OH + Al^{3+} + Li^+$$

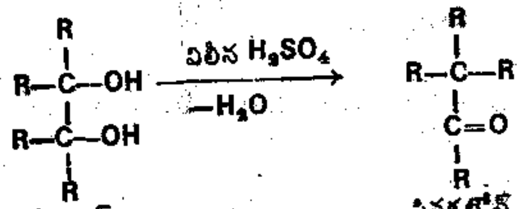
అనుబంధం–2

ఆల్డిహైడ్‌లు, కీటోన్‌లూ రెండింటిలో కార్బొనైల్ ($C = O$) వర్గం ఉంటుంది. అది అసంతృప్త ప్రమేయం. గ్రిగ్‌నార్డ్ పరీక్షకంతో సంకలన చర్యలకు లోనవుతుంది. కార్బన్, ఆక్సిజన్‌ల మధ్య ద్విబంధం సిగ్మా (σ) పై (Π) బంధంతో ఏర్పడుతుంది కదా! కార్బొనైల్ వర్గం రెండు నిర్మాణాల యొక్క రెసొనెన్స్ హైబ్రిడ్. ఇంకో విధంగా చెప్పాలంటే, కార్బొనైల్ వర్గంలో కార్బన్ ధనాత్మకం, ఆక్సిజన్ ఋణాత్మకం కాబట్టి ఈ పరీక్షకం యొక్క న్యూక్లియోఫిలిక్ భాగం కార్బొనైల్ వర్గం యొక్క కార్బన్‌కి చేరుతుంది. ఎలెక్ట్రోఫిలిక్ భాగం ఆక్సిజన్‌కి చేరుతుంది. R—Mg—Xలో కార్బన్–మెగ్నీషియం బంధం ధృవధర్మం కలది ($\overset{\delta-}{R}-\overset{\delta++}{Mg}-\overset{\delta-}{X}$). కార్బొనైల్ వర్గం వద్ద గ్రిగ్‌నార్డ్ పరీక్షకం యొక్క సంకలన చర్యలలో పరీక్షకం యొక్క ఆల్కైల్ వర్గం కార్బొనైల్ కార్బన్‌కి బంధింపబడుతుంది. మెగ్నీషియం కార్బొనైల్ ఆక్సిజన్‌కి బంధింపబడుతుంది.



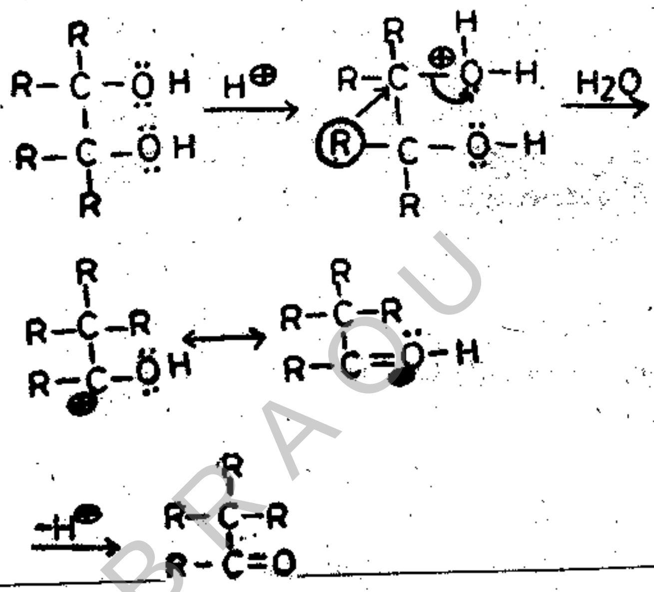
అనుబంధం–3

పినకాల్‌ను విలీన సల్ఫ్యూరిక్ ఆమ్లంలో స్వేదనం జరిపితే విలోపన చర్యకు లోనవుతుంది. విలోపన చర్యతో బాటు అణు పునరమరిక జరిగి పినకలోన్ ఏర్పడుతుంది.



పినకాల్ పినకలోన్

పినకాల్–పినకలోన్ పునరమరిక కింది విధంగా జరుగుతుంది.



19.11 సారాంశం

నీటియొక్క ఏక ఆల్కైల్ ప్రతిక్షిప్త ఉత్పన్నాలుగా ఆల్కహాల్‌లను వర్ణించవచ్చు. వీటిని ఆల్కైల్ హాలైడ్‌ల నుంచి, ఆల్డిహైడ్‌లు, కీటోన్‌లు, ఆల్కీనుల నుండియే గాక కర్ర, సహజవాయువు, స్టార్చ్ మరియు మొలాసిస్ నుండి కూడా పొందవచ్చును.

ఇవి ధృవాణువులు. నీటిలో కరుగును. భాష్పీభవన ఉష్ణోగ్రతలు హెచ్చు. దీనికి కారణం వీటిలోగల హైడ్రోజన్ బంధమే. వీటిని ఈథర్‌లుగాను, ఆల్కీనులుగాను, ఆల్కైల్ హాలైడ్‌లుగాను, కార్బాక్సిలిక్ ఆమ్లాలుగాను, కీటోన్లుగాను రసాయన చర్యల ద్వారా మార్చవచ్చును. ఈ ఆల్కహాల్‌లు పారిశ్రామికంగా ద్రావణిలుగా, రంగుల తయారీలోను, అనేక ఇతర వాటిలోను ఉపయోగపడును. డైహైడ్రిక్ ఆల్కహాల్ అయిన ఇథిలీన్ గ్లైకాల్‌ను ఇథిలీన్ నుంచి పొందవచ్చును. ఇది HCl, PCl_5తో చర్య నొందును. ట్రై హైడ్రిక్ ఆల్కహాల్ అయిన గ్లిసరాల్‌ను పారిశ్రామికంగా ప్రొపిలీన్ నుంచి సంశ్లేషిస్తారు. వీటినుంచి ప్రేలుడు పదార్థాలను (డైనమైట్) తయారుచేస్తారు.

19.12 మాదిరి పరీక్షా ప్రశ్నలు

I. కింది వానిలో ప్రతిదానికి 10 పంక్తులలో సమాధానం వ్రాయండి.

1. బెంజీన్ నుంచి మొదలు పెట్టి బెంజైల్ ఆల్కహాల్ ఎలా తయారుచేస్తారు?
2. n- ప్రొపైల్ మెగ్నీషియం క్లోరైడ్ కింది వాటితో ఎలా చర్య జరుపుతుంది:
   (ఎ) ఇథిలీన్ ఆక్సైడ్ (బి) ఫార్మాల్డిహైడ్ (సి) ఎసిటాల్డిహైడ్
3. మిథైల్ మెర్కాప్టాన్ అణుభారం మిథనాల్ కన్నా ఎక్కువయినప్పటికీ దాని భాష్పీభవన స్థానం మిథనాల్ కన్నా తక్కువ- వివరించండి.
4. 0.92 గ్రా. మోనో హైడ్రిక్ ఆల్కహాల్, ఎక్కువ సోడియం లోహంతో పరిమాణాత్మకంగా చర్య జరిపి STP వద్ద 224 మి.లీ. హైడ్రోజన్‌ను విడుదల చేసింది. ఆల్కహాల్ యొక్క అణుభారం ఎంత అయి ఉండవచ్చు?
5. కింది వాటిని ఎలా వేరుగా గుర్తిస్తారు?
   ఎ) 2-పెంటనాల్ నుంచి 1-పెంటనాల్‌ను
   బి) మిథనాల్ నుంచి ఇథనాల్‌ను.
6. 1-ప్రొపనాల్‌ను 2-ప్రొపనాల్‌గాను, 2-ప్రొపనాల్‌ను 1-ప్రొపనాల్‌గాను ఎలా మారుస్తారు?
7. ఐసో ప్రొపైల్ ఆల్కహాల్‌ను ప్రొపియోనిక్ ఆమ్లంతో గాఢ సల్ఫ్యూరిక్ ఆమ్లం సమక్షంలో వేడిచేస్తే చేస్తే వచ్చే ఉత్పన్నం ఏమిటి ?
8. కింది వాటిని పూరించండి.

   ఎ) ఇథనాల్ $\xrightarrow{PCl_5}$? $\xrightarrow{\text{ఆల్కహాలిక్ } KOH}$?

   బి) ఇథనాల్ $\xrightarrow[160^0]{\text{గాఢ } H_2SO_4}$? $\xrightarrow{HOCl}$?

   సి) ఐసో ప్రొపైల్ ఆల్కహాల్ $\xrightarrow{P + Br_2}$? $\xrightarrow{C_2H_5ONa}$?

II. కిందివానిలో ప్రతిదానికి 30 పంక్తులలో సమాధానం వ్రాయండి.

1. $C_4H_8O_2$ అనే అణుసాంకేతికమున్న (A), (B) అనే సాదృశ సమ్మేళనాలను జల విశ్లేషణ జరపగా (A) నుంచి ఎసిటిక్ ఆమ్లం, ఇథనాల్; (B) నుంచి ప్రొపియోనిక్ ఆమ్లం, మిథనాల్ వచ్చాయి. (A) (B)లు ఏవి?
2. కింది చర్యలకు సాంకేతిక సమీకరణలు వ్రాయండి.
   ఎ) ఇథైల్ ఆల్కహాల్ + ఎసిటిక్ ఎన్‌హైడ్రైడ్ ⟶
   బి) n- బ్యుటైల్ ఆల్కహాల్ + ఎసిటిక్ ఆమ్లం ⟶
3. సోడియం ప్రొపాక్సైడ్, ఐసో ప్రొపైల్ బ్రోమైడ్‌తో చర్య జరిపినప్పుడు వచ్చే ఉత్పన్నం (న్నాల) నిర్మాణం వ్రాయండి.

BRAOU

19.13 అవగాహన ప్రశ్నలకు మాదిరి సమాధానాలు

1. $C_4H_{10}O$ అణుఫార్ములాతో వీలగు ఆల్కహాల్‌ల నిర్మాణాలు, పేర్లు

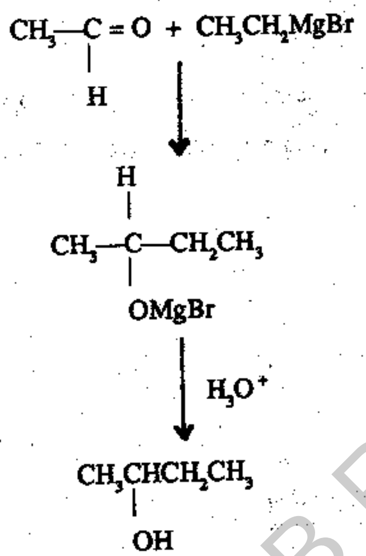
(a) $CH_3CH_2CH_2CH_2OH$ 1-బ్యుటనాల్

(b) $CH_3CH_2CH(OH)CH_3$ 2-బ్యుటనాల్

(c) $CH_3CH(CH_3)CH_2OH$ 2-మిథైల్ ప్రొపనాల్

(d) $(CH_3)_3C—OH$ 2-మిథైల్ 2-ప్రొపనాల్

2. గ్రిగ్నార్డ్ కారకంతో ఫార్మాల్డిహైడ్ కాక ఇతర ఆల్డిహైడ్‌లతో చర్య జరిపి, జలవిశ్లేషణం చేసిన సెకండరీ ఆల్కహాల్ ఏర్పడును. 2-బ్యుటనాల్ సెకండరీ ఆల్కహాల్ కనుక ఎసిటాల్డిహైడును ఉపయోగించి ఇథైల్ మెగ్నీషియం బ్రోమైడ్‌తో చర్య జరిపి పొందవచ్చును.



B R A O U

– రచన : శ్రీ వై.ఎస్.ఎన్. మూర్తి

– అనువాదం : డా. ఆర్.ఎల్.ఎన్. శాస్త్రి

భాగం–20 : ఫినాల్‌లు

విషయక్రమం

20.1 ఉద్దేశాలు, లక్ష్యాలు
20.2 పరిచయం
20.3 ఫినాల్‌ల సాధారణ తయారీ పద్ధతులు
20.3.1 సల్ఫోనిక్ ఆమ్లాల నుండి
20.3.2 ప్రైమరీ అమైన్ల నుండి
20.3.3 సాలిసిలిక్ ఆమ్లం నుండి
20.4 ఫినాల్ పారిశ్రామిక ఉత్పత్తి
20.4.1 క్లోరో బెంజీన్ నుండి
20.4.2 క్యుమిన్ నుండి
20.4.3 కోల్‌తార్ నుండి
20.5 ఫినాల్‌ల భౌతిక ధర్మాలు
20.6 ఫినాల్‌ల రసాయన ధర్మాలు
20.6.1 ఫినాల్ యొక్క ఆమ్లస్వభావం
20.6.2 ఈథర్‌లు ఏర్పడటం
20.6.3 ఎస్టర్‌లు ఏర్పడటం
20.6.4 ఫ్రీస్ పునరమరిక
20.6.5 PCl_5తో చర్య
20.6.6 నైట్రేషన్
20.6.7 సల్ఫోనేషన్
20.6.8 హాలోజినేషన్
20.6.9 ఆక్సీకరణం
20.6.10 రీమర్-టీమన్ చర్య
20.6.11 కోల్బె-ష్మిట్ చర్య
20.6.12 డయజోనియం లవణాలతో కప్లింగ్ చర్య
20.6.13 హోష్ చర్య
20.6.14 గాటర్ మాన్ చర్య
20.6.15 ఫార్మాల్డిహైడ్‌తో చర్య
20.6.16 థాలిక్ ఎన్ హైడ్రైడ్‌తో చర్య
20.6.17 లీబర్‌మాన్ నైట్రొసో చర్య
20.7 డై హైడ్రిక్ ఫినాల్‌లు
20.7.1 కాటికాల్‌లు
20.7.2 రిసార్సినాల్
20.7.3 హైడ్రోక్వినోన్
20.8 సారాంశం
20.9 మాదిరి పరీక్షా ప్రశ్నలు
20.10 అవగాహన ప్రశ్నలకు మాదిరి సమాధానాలు

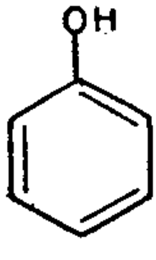
BRAOU

20.1 ఉద్దేశాలు, లక్ష్యాలు

ఈ భాగం ఫినాల్‌లను తయారుచేయుపద్ధతులను, ధర్మాలను వివరించడం ముఖ్య ఉద్దేశం. ఈ భాగం అధ్యయనం చేసి మీరు అర్థం చేసుకోవలసిన అంశాలు :

* సాధారణ తయారీ పద్ధతులు
  - (i) సల్ఫోనిక్ ఆమ్లాల నుండి
  - (ii) ప్రైమరీ ఆమైన్ల నుండి
* పారిశ్రామిక తయారీ
  - (i) క్లోరో బెంజీన్ నుండి
  - (ii) క్యూమిన్ నుండి
  - (iii) కోల్‌తార్ నుండి
* భౌతిక ధర్మాలు
* రసాయనిక ధర్మాలు
  - (i) ఫినాల్ యొక్క ఆమ్లస్వభావం
  - (ii) ఈథర్‌లను ఏర్పరచడం
  - (iii) ఎస్టర్‌లను ఏర్పరచడం
  - (iv) ఫ్రీస్ పునరమరిక
  - (v) PCl_5తో చర్య
  - (vi) నైట్రేషన్
  - (vii) సల్ఫోనేషన్
  - (viii) హాలోజనేషన్
  - (ix) ఆక్సీకరణం
  - (x) రీమర్-టీమన్ చర్య
  - (xi) కోల్బె-ష్మిట్ చర్య
  - (xii) డయాజోనియం లవణాలతో కప్లింగ్ చర్య
  - (xiii) హోష్ చర్య
  - (xiv) గాటర్ మాన్ చర్య
  - (xv) ఫార్మాల్డిహైడ్‌తో చర్య
  - (xvi) థాలిక్ ఎన్ హైడ్రైడ్‌తో చర్య
  - (xvii) లిబర్‌మాన్ నైట్రసో చర్య
* డై హైడ్రిక్ ఫినాల్‌లు
  - (i) కాటికాల్‌లు
  - (ii) రిసార్సినాల్
  - (iii) హైడ్రో క్వినోన్

20.2 పరిచయం

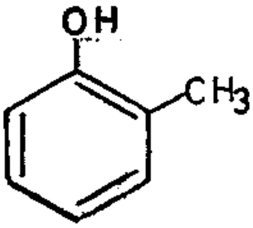


హైడ్రాక్సీ బెంజీన్ (ఫినాల్)

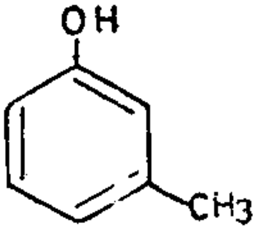
ఫినాల్‌లో ఒకటిగాని, ఎక్కువగాని హైడ్రాక్సిల్ గ్రూపు సరాసరి బెంజీన్ వలయానికి బంధించబడి ఉంటాయి. వీటిని మోనో హైడ్రిక్, డై హైడ్రిక్, ట్రై హైడ్రిక్ ఫినాల్‌లని హైడ్రాక్సిల్ గ్రూపుల సంఖ్యను బట్టి వర్గీకరిస్తారు. మోనో హైడ్రిక్ ఫినాల్‌లలో ఒక్క హైడ్రాక్సిల్ గ్రూపు మాత్రమే ఉంటుంది.

B R A O U

హైడ్రాక్సీ టోలీన్‌లను క్రిసాల్‌లు అంటారు. మూడు సదృశ క్రిసాల్‌లు (C_7H_8O)— o, m—p—క్రిసాల్‌లు క్రింద చూపబడ్డాయి.

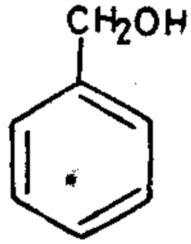


o—క్రిసాల్



m—క్రిసాల్

p—క్రిసాల్

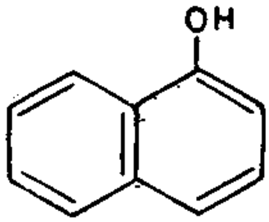


బెంజైల్ ఆల్కహాల్

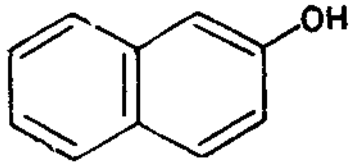
హైడ్రాక్సిల్ గ్రూపు బెంజీన్ వలం
బంధింపబడకుండా పక్కగా ఉన్న కార
ఉంటె ఆ సమ్మేళనం ఫినాల్ కా
ఆరోమాటిక్ ఆల్కహాల్ అది।

మాణువుకు నూటిగా
కు బంధింపబడి
-CH_2—OH.

నాఫ్తలీన్ యొక్క హైడ్రాక్సీ వ్యుత్పన్నాలను నాఫ్థాల్‌లు అంటారు.



α-నాఫ్థాల్
(1-నాఫ్థాల్)



β-నాఫ్థాల్
(2-నాఫ్థాల్)

20.3 ఫినాల్‌ల సా[illegible]యారీ పద్ధతులు

20.3.1 సలో[illegible]

ఆ[illegible] ...ప్, దాని తరవాత ఆ విధంగా వచ్చిన సల్ఫోనిక్ ఆమ్లం యొక్క [illegible] ...on) చేయడం ద్వారా ఫీనాల్‌లుగా మారుస్తారు. ఫీనాల్ బెంజీ[illegible] ...ల్ఫోనీకరణం చేస్తే బెంజీన్ సల్ఫోనిక్ ఆమ్లం వస్తుంది.

BRAOU

20.3.2 ప్రైమరీ అమైన్‌ల నుండి

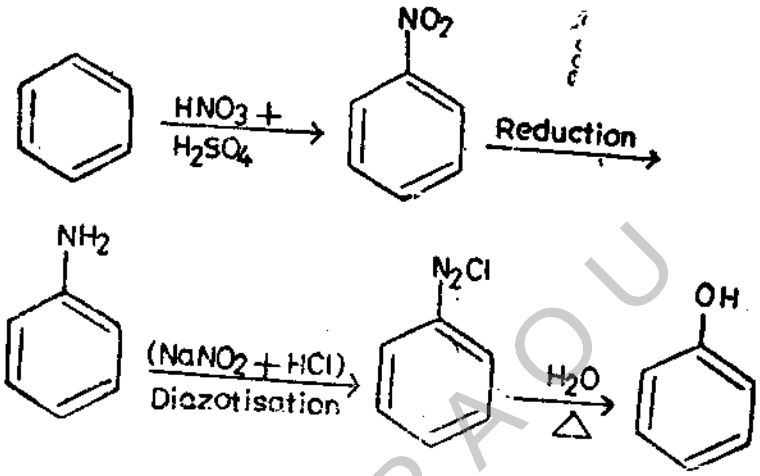
ఆరోమాటిక్ నైట్రో హైడ్రో కార్బన్‌లను అమైన్‌లుగా క్షయకరణ జరిపించి, ఆ తరవాత డయజోనియం లవణాల ద్వారా ఫినాల్‌లుగా మార్పు చెందిస్తారు. బెంజీన్‌ను నైట్రేషన్ చేస్తే నైట్రోబెంజీన్ వస్తుంది. దీనిని జింక్, HCl ఉపయోగించి అనిలిన్‌గా క్షయకరణం చేస్తారు. అనిలీన్‌ను 0°C వద్ద సోడియం నైట్రైట్, HClతో చర్య జరిపితే బెంజీన్ డయజోనియం క్లోరైడ్ ఏర్పడుతుంది. డయజోనియం లవణాన్ని నీటితో వేడిచేస్తే ఫినాల్ ఏర్పడుతుంది.

$$ArNO_2 \xrightarrow{\text{క్షయకరణం}} Ar{-}NH_2 \xrightarrow[(NaNO_2 + HCl)]{HNO_2} Ar{-}N^+ \equiv N{-}Cl^-$$

ఆరోమాటిక్ నైట్రో హైడ్రో కార్బన్ — ఎరైల్ ఎమైన్ — ఎరైల్ డయజోనియం అయాన్

$$\xrightarrow[\Delta]{H_2O} Ar{-}OH + N_2 + HCl$$

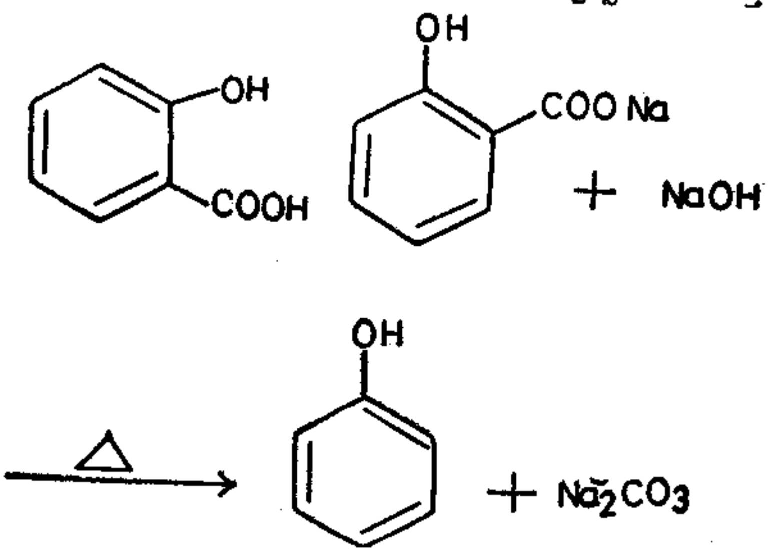
ఫినాల్



ఎనిలిన్ — ఫినైల్ డయజోనియం క్లోరైడ్ — ఫినాల్

20.3.3 సాలిసిలిక్ ఆమ్లం నుండి

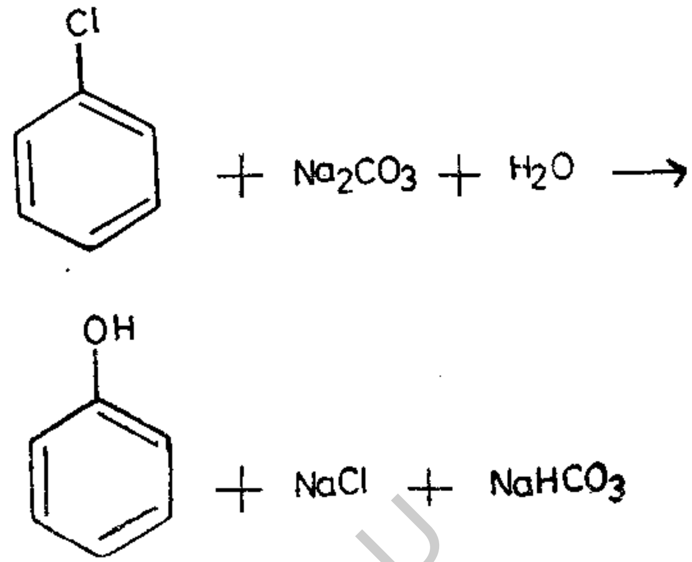
ఫినాల్‌లు తయారుచేసే మరోవిధానం కేవలం సిద్ధాంతపరంగా ప్రాముఖ్యం కలది, ఉదాహరణకు సోడియం సాలిసిలేటును సోడాలైమ్‌తో స్వేదనం జరపడం ద్వారా డీ కార్బాక్సిలీకరణం చేస్తే ఫినాల్ లభిస్తుంది.



20.4 ఫినాల్ పారిశ్రామిక ఉత్పత్తి

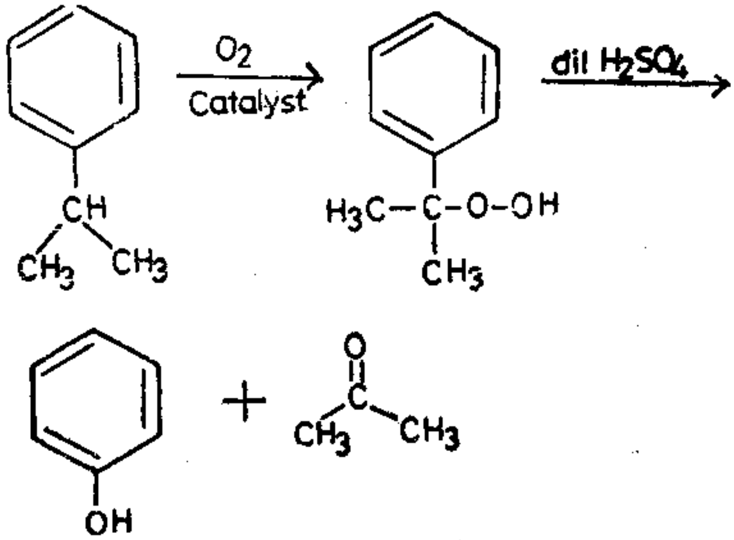
20.4.1 క్లోరో బెంజీన్ నుండి తయారి

పెద్ద ఎత్తున ఫినాల్ క్లోరోబెంజీన్ నుంచి లభిస్తుంది. క్లోరోబెంజీన్‌ల సజల సోడియం కార్బొనేట్ ద్రావణంతో 325° వద్ద పీడనంలో వేడిచేస్తారు.



20.4.2 క్యుమీన్ నుండి తయారి

ఫినాల్ తయారికి ఇంకో పద్ధతి లోహ ఉత్ప్రేరకం సమక్షంలో క్యుమిన్‌ను ఆక్సీకరణ జరపడం. ఈ పద్ధతిలో ఎసిటోన్ కూడా ఏర్పడుతుంది.



BRAOU

20.4.3 కోల్‌తార్ నుండి తయారి

కోల్ తార్ స్వేదనలో 170-230° వచ్చే మధ్య అంశాన్ని మిడిల్ ఆయిల్ అంటారు. ఇందులో ముఖ్యంగా నాఫ్తలీన్, ఫినాల్‌లు చిన్న మొత్తాలలో పిరిడిన్ ఉంటాయి. మిడిల్ ఆయిల్ శీతలీకరణం చేసినప్పుడు నాఫ్తలీన్ స్ఫటికీకరణం చెందుతుంది. దీనిని అపకేంద్రీకరణ ద్వారా వేరుచేస్తారు. నాఫ్తలీన్‌ను తీసివేసిన తరవాత మిగిలిన భాగాన్ని వేడి నజల సోడియం హైడ్రాక్సైడ్‌తో చర్య జరుపుతారు. దీనిలో ఫినాల్‌లు కరుగుతాయి. ఫలితంగా వచ్చే నజల క్షార ద్రావకాన్ని ఆమ్లీకరణం చేయడం ద్వారా గాని, దాని ద్వారా కార్బన్ డయాక్సైడ్‌ను పంపడం ద్వారా గాని ఫినాల్‌లు విడుదలవుతాయి. ముడి ఉత్పన్నాన్ని తరవాత ఆంశిక స్వేదనానికి గురి చేస్తారు. 180° వద్ద వచ్చిన అంశం శుద్ధ ఫినాల్.

20.5 ఫినాల్‌ల భౌతిక ధర్మాలు

ఫినాల్‌లు బలహీన ఆమ్లధర్మాలు చూపుతాయి. అవి ప్రబలమై కాని $NaHCO_3$ వంటి బలహీన క్షారాలతో అవి చర్య జరపలేవు. ఆమ్లాలు కావడం వల్ల వాటిని సోడియం బై కార్బొనేట్ ద్రావణ విడుదలవుతుంది. కాని ఫినాల్‌లు కార్బన్ డయాక్సైడ్‌ను కార్బాక్సిలిక్ ఆమ్లాలకు భిన్నంగా ఉంటాయి.

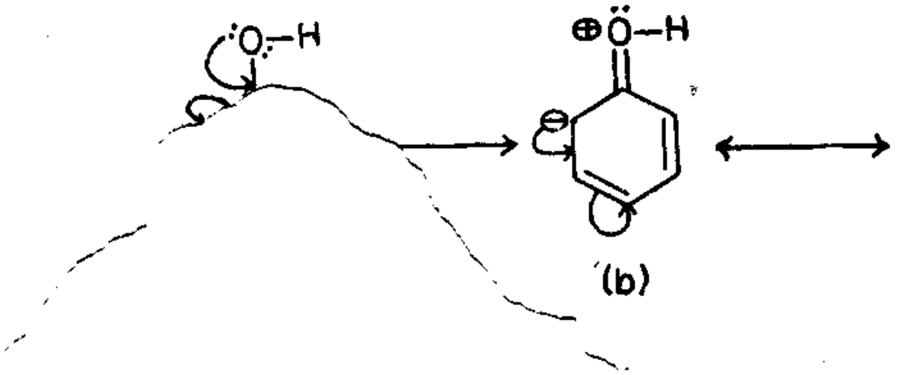
) కరుగుతాయి.
గా ప్రబలమైన
హైడ్రాక్సైడ్
క్‌లు,

BRAOU

20.6 ఫినాల్‌ల రసాయన ధర్మాలు

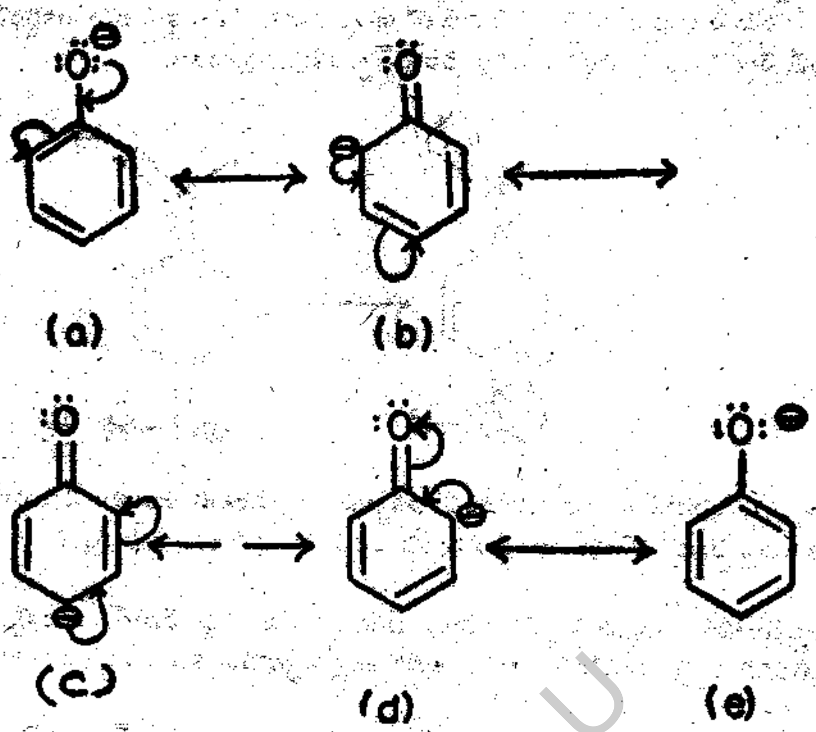
20.6.1 ఫినాల్ యొక్క ఆమ్లస్వభావం

ఫినాల్ బలహీనమైన ఆమ్లం కావడంవల్ల సజల క్షారాలలో కరిగి లవణాలను ఏర్పరుస్తుంది. ఫినాల్‌లు కార్బాక్సిలిక్ ఆమ్లాల కన్న బలహీనమైన ఆమ్లాలు. కాని ఆల్కహాలుల కన్న, నీటికన్న ఎక్కువ ఆమ్లస్వభావం చూపుతాయి. ఫినాల్ యొక్క ఆమ్లత్వం ఆ అణువులోని రెసొనెన్స్ మూలంగా వివరిస్తారు. ఫినాల్ కింది అయిదు నిర్మాణాల రెసొనెన్స్ హైబ్రిడ్.



BRAOU

ఫినాల్ అణువు నుంచి హైడ్రాక్సిల్ హైడ్రోజన్ ప్రోటాన్‌గా విడుదల కావడం వల్ల ఫినాక్సైడ్ అయాన్ ఏర్పడుతుంది. ఫినాక్సైడ్ అయాన్ రిసొనెన్స్ వల్ల స్థిరత్వం పొందుతుంది. ఫినాక్సైడ్ అయాన్ వివిధ రిసొనెన్స్ నిర్మాణాలను కింద చూపడమైంది.



ఫినాక్సైడ్ అయాన్ యొక్క రిసొనెన్స్ నిర్మాణాలు

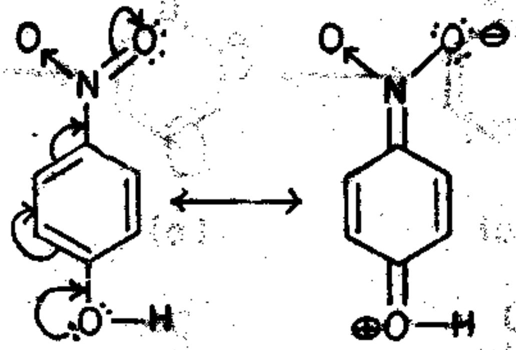
మొదటి, చివరి నిర్మాణాలను కెకూలే నిర్మాణాలు అంటారు. ఫినాల్‌లోను, ఫినాక్సైడ్ అయాన్‌లోను కూడా రిసొనెన్స్ సాధ్యమైనప్పటికీ, ఇంకా సన్నిహితంగా పరిశీలిస్తే ఫినాల్‌లో రిసొనెన్స్ వల్ల ఆవేశం వేర్పాటు ఉంటుందని తెలుస్తుంది. అంటే ఇంకో విధంగా చెప్పాలంటే ఫినాల్ యొక్క రిసొనెన్స్ నిర్మాణాలకు (b, c, d) ధన, ఋణ ఆవేశాలు రెండూ ఉంటాయి. అటువంటి నిర్మాణాలు ఎక్కువ శక్తితో కూడి ఉంటాయి; అస్థిరమైనవి. ఈ విధంగా రిసొనెన్స్ వల్ల ఫినాల్ అణువు స్థిరత్వం కోల్పోతుంది. కాని ఫినాక్సైడ్ అయాన్ యొక్క రిసొనెన్స్ నిర్మాణాల విషయంలో అటువంటి ఆవేశ వేర్పాటు లేదు. అయితే ఫినాక్సైడ్ అయాన్‌తో రిసొనెన్స్‌లో ఋణావేశం అస్థానీకృతం కావటం లేదా వితరణ చెందటం జరుగుతుంది. దీని వల్ల ఫినాక్సైడ్ అయాన్ యొక్క స్థిరీకరణ జరుగుతుంది. ఆ విధంగా రిసొనెన్స్ ఫినాక్సైడ్ అయాన్‌ను స్థిరీకరిస్తుంది; ఫినాల్‌ను స్థిరంగా ఉండకుండా చేస్తుంది. కాబట్టి పై సమతాస్థితి కుడి వైపుకు మారుతుంది. అంటే ప్రోటాన్ విడుదలయి రిసొనెన్స్ వల్ల స్థిరత్వం పొందిన ఫినాక్సైడ్ అయాన్ ఏర్పడే దిశలో. ఆల్కహాల్‌ల విషయంలో అదే మాదిరి సమతాస్థితి సిద్ధాంత పరంగా సాధ్యమవుతుంది.

$$\underset{\text{ఆల్కహాల్}}{R-\overset{|}{\underset{|}{C}}-O-H} \longrightarrow \underset{\text{ఆల్కాక్సైడ్ అయాన్}}{R-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{\ominus}{O}} \quad + H^{\oplus}$$

నిజానికి ఇక్కడ ఆల్కహాల్‌లో గాని, ఆల్కాక్సైడ్ అయాన్‌లోగాని రిసొనెన్స్ సాధ్యం కాదు. ఎందువల్లనంటే sp^3 ఆక్సిజన్ హైబ్రిడ్ కార్బన్‌కి బంధింపబడి ఉంది. ఆల్కహాల్ విషయంలో సమతాస్థితి చాలామటుకు ఎడమ వైపుకు ఉంటుంది. కాబట్టి ఆల్కహాల్‌లు ఫినాల్ అంత ఆమ్ల స్వభావం చూపవు.

BRAOU

ప్రతిక్షేపిత ఫినాల్ లలో నైట్రో గ్రూపు వంటి ఎలక్ట్రాన్ లను లాక్కొనే గ్రూపు వల్ల ఫినాల్ యొక్క ఆమ్లబలం పెరుగుతుంది. మిథైల్ గ్రూపు వంటి ఎలక్ట్రాన్ లను వదిలి పెట్టే గ్రూపు ఫినాల్ యొక్క ఆమ్లబలాన్ని తగ్గిస్తుంది. ఈవిధంగా p- నైట్రో ఫినాల్ ఫినాల్ కంటే బలమైన ఆమ్లం p- క్రిసాల్ ఫినాల్ కన్న బలహీనమైన ఆమ్లం. p-నైట్రో ఫినాల్ లో m- ప్రభావాన్ని (ఎలక్ట్రాన్ లను ఆకర్షించే మీసోమెరిక్ ప్రభావం) ప్రదర్శించే నైట్రో గ్రూపు ఉండటం వల్ల రెసొనెన్స్ ఎక్కువవుతుంది.



p- నైట్రో ఫినాల్ లో ఒక కొననుంచి ఆక్సిజన్ తన ఒంటరి జంటను వలయానికి విడుదల చేస్తుంది. రెండో కొనవద్ద నైట్రో గ్రూపు వలయం నుంచి జంట ఎలక్ట్రాన్ లను గ్రహిస్తుంది.

వలయానికి ఎక్కువ నైట్రో వర్గాలు బంధింపబడిన కొద్దీ ఫినాల్ యొక్క ఆమ్ల స్వభావం బాగా పెరుగుతుందని స్పష్టమవుతోంది. కాబట్టి అధిక ఆమ్ల స్వభావం క్రమం కింది విధంగా వుంటుంది.

2,4,6-ట్రై నైట్రో ఫినాల్ (పిక్రిక్ ఆమ్లం) > 2,4- డై నైట్రో ఫినాల్ > p-నైట్రో ఫినాల్ > ఫినాల్

20.6.2 ఈథర్ లు ఏర్పడడం

సోడియం ఫినాక్సైడ్ ను ఆల్కైల్ హాలైడ్ తో ఆల్కహాలిక్ ద్రావణంతో వేడి చేసినప్పుడు ఈథర్ ఏర్పడుతుంది.

$$C_6H_5ONa + RX \longrightarrow C_6H_5{-}OR + NaX$$

$$C_6H_5ONa + C_2H_5I \longrightarrow C_6H_5{-}O{-}C_2H_5 + NaI$$

ఫినాల్ యొక్క క్షార ద్రావణాన్ని మిథైల్ ఆల్కైల్ సల్ఫేట్ తో చర్య జరిపినప్పుడు మిథైల్ ఈథర్ లు లభిస్తాయి. సోడియం ఫినాక్సైడ్ మిథైల్ సల్ఫేట్ తో చర్య జరిపి మిథైల్ ఫినైల్ ఈథర్ లేదా ఎనిసోల్ ను ఇస్తుంది.

$$C_6H_5ONa + \underset{\text{డై మిథైల్ సల్ఫేట్}}{(CH_3)_2SO_4} \longrightarrow \underset{\text{ఎనిసోల్}}{C_6H_5{-}O{-}CH_3} + CH_3{-}O{-}SO_2{-}Na$$

ఫినాలిక్ ఈథర్ లను గాఢ HI తో వేడిచేసినప్పుడు అవి జలవిశ్లేషణ చెందుతాయి. ఎనిసోల్ ను HI తో వేడిచేసినప్పుడు డీమిథైలేషన్ జరుగుతుంది. ఫినాల్, మిథైల్ అయోడైడ్ వస్తాయి. (అనుబంధం-1)

$$C_6H_5{-}O{-}CH_3 + HI \xrightarrow{\Delta} C_6H_5OH + CH_3I$$

B R A O U

20.6.3 ఎస్టర్‌లు ఏర్పడటం

ఫినాల్ లను ఆమ్ల హాలైడ్ లతో గాని ఎన్ హైడ్రైడ్ లతో గాని వేడి చేసినప్పుడు ఎస్టర్ లు ఏర్పడుతాయి, ఫినాల్ ఎసిటిక్ ఎన్ హైడ్రైడ్ తో చర్య జరిపి ఫినైల్ ఎసిటేట్ ను ఇస్తుంది.

$$C_6H_5OH + (CH_3CO)_2O \longrightarrow C_6H_5{-}O{-}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}{-}CH_3 + CH_3COOH$$

ఫినాల్‌ను క్షారం సమక్షంలో బెంజోయిల్ క్లోరైడ్‌తో చర్య జరిపినప్పుడు ఫినైల్ బెంజోయేట్ ఏర్పడుతుంది. ఈ చర్యను బెంజాయిలేషన్ అంటారు.

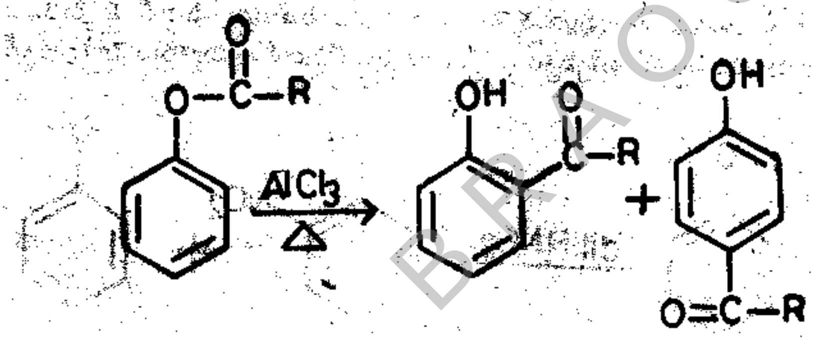
$$C_6H_5OH + C_6H_5COCl + NaOH \longrightarrow \underset{\text{ఫినైల్ బెంజోయేట్}}{C_6H_5{-}O{-}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}{-}C_6H_5} + NaCl + H_2O$$

ఈ బెంజోయిలేషన్ లేదా ఎరాయిలేషన్ విధానాన్ని షాటన్–బామన్ చర్య అంటారు.

20.6.4 ఫ్రీస్ పునరమరిక

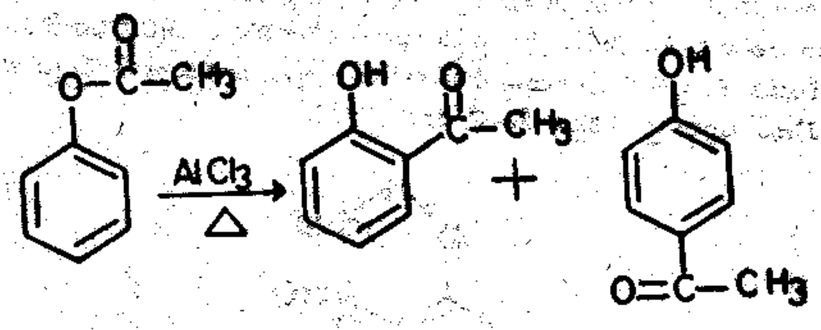
ఫినాల్ యొక్క ఎస్టర్‌ను ఎన్‌హైడ్రస్ అల్యూమినియం క్లోరైడ్‌తో వేడి చేసినప్పుడు హైడ్రాక్సీ, p- హైడ్రాక్సీ ఫినైల్ కీటోన్‌లు – అంటే C- ఎసైల్ ఫినాల్‌లు – మిశ్రమం వస్తుంది.

ఈ పరివర్తనాన్ని ఫ్రీస్ చర్య లేదా పునరమరిక అంటారు.



BRAOU

ఫినైల్ ఎసిటేట్‌ను అల్యూమినియం క్లోరైడ్‌తో వేడి చేసినప్పుడు, o- హైడ్రాక్సీ ఎసిటోఫినోన్, p- హైడ్రాక్సీ ఎసిటోఫినోన్‌ల మిశ్రమం ఏర్పడుతుంది. ఫ్రీస్ పునరమరికలో లభించే ఆర్థో, పారా సదృశకాల విస్తృతి ద్రావణి స్వభావం, చర్య ఉష్ణోగ్రత మీద ఆధారపడుతుంది.

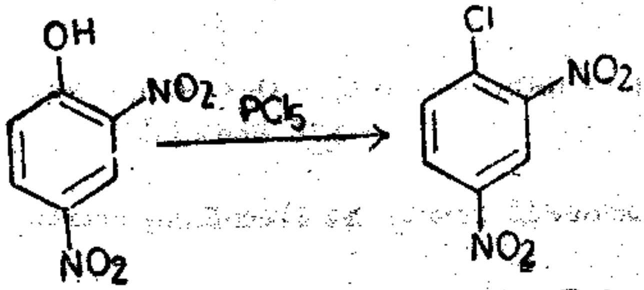


20.6.5 PCl_5 తో చర్య

ఫినాల్ ఫాస్ఫరస్ పెంటాక్లోరైడ్ (PCl_5) తో చర్య జరిపినపుడు క్లోరోబెంజీన్ చాలా తక్కువగా ఏర్పడుతుంది. ఆల్కహాల్‌ల విషయంలో చర్య లాగా సులువుగా జరిగి ఆల్కైల్ హాలైడ్‌లు ఏర్పడతాయి. ఆ విధంగా బెంజీన్ వలయ కార్బన్‌కి నేరుగా బంధించబడి ఉన్న హైడ్రాక్సిల్ వర్గం క్లోరిన్ చేత సులువుగా ప్రతిక్షేపించబడదు. ఫినాల్, PCl_5ల చర్యలో ముఖ్య ఉత్పన్నం ట్రై ఫినైల్ ఫాస్ఫేట్ $(C_6H_5)_3PO_4$.

$$ROH + PCl_5 \longrightarrow RCl + POCl_3 + HCl$$

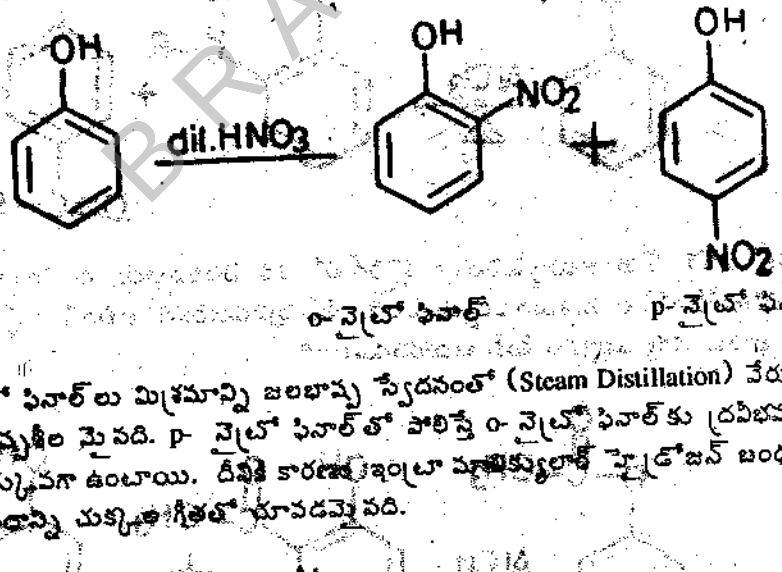
$$C_6H_5OH + PCl_5 \longrightarrow C_6H_5Cl + (C_6H_5-O)_3-P=O$$



అయితే, 2- 4- డై నైట్రో ఫినాల్ ఫాస్ఫరస్ పెంటాక్లోరైడ్‌తో చర్య జరిపి 2,4- డైనైట్రో క్లోరో బెంజీన్‌ను ఏర్పరుస్తుంది. ఇక్కడ OH గ్రూపు. ఆర్థో, పారా స్థానాలలో నైట్రో గ్రూపులుండడం వల్ల ఉత్తేజిత మవుతుంది.

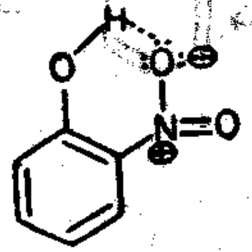
20.6.6. నైట్రేషన్

బెంజీన్ కన్న ఫినాల్ ఎక్కువ సులువుగా నైట్రేషన్ కావించబడుతుంది. ఫినాల్ నైట్రేషన్‌కు సజల నైట్రిక్ ఆమ్లమైనా సరిపోతుంది. ఏర్పడే ఉత్పన్నం ఆర్థో, పారా నైట్రోఫినాల్ ల మిశ్రమం హైడ్రాక్సిల్ గ్రూపు o, pలను నిర్దేశించారు.



o- నైట్రో ఫినాల్ p- నైట్రో ఫినాల్

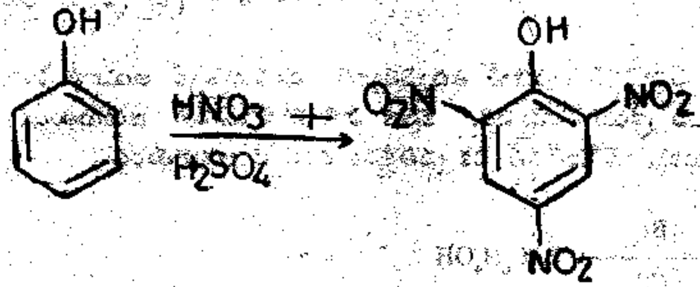
ఆర్థో, పారా నైట్రో ఫినాల్‌లు మిశ్రమాన్ని జలభాష్ప స్వేదనంతో (Steam Distillation) వేరు చేస్తారు. ఆర్థో సాదృశకం జల బాష్పశీల మైనది. p- నైట్రో ఫినాల్‌తో పోలిస్తే o- నైట్రో ఫినాల్‌కు ద్రవీభవన స్థానం, నీటిలో ద్రావణీయత తక్కువగా ఉంటాయి. దీనికి కారణం ఇంట్రా మాలిక్యులార్ హైడ్రోజన్ బంధనం లేదా కీలేషన్ హైడ్రోజన్ బంధాన్ని చుక్కల గీతలో చూపడమైనది.



BRAOU

o- నైట్రో ఫినాల్ అణువులలో, అణువుల మధ్య సహచర్యాన్ని తగ్గిస్తుంది. నీటి అణువులతో సహచర్యాన్ని కూడా తగ్గిస్తుంది. p- నైట్రోఫినాల్ లో, –OH గ్రూపు స్వేచ్ఛగా వుంటుంది. కీలేషన్ లో పాత్ర వహించదు. p-సదృశకంలో అణువుల మధ్య సమచర్యం ఒక్కటే సాధ్యమవుతుంది. దీని ద్రవీభవన స్థానం o- సదృశకం కన్న ఎక్కువ. నీటి అణువులలో దాని సహచర్యం వల్ల, నీటిలో దాని ద్రావణీయత ఎక్కువ.

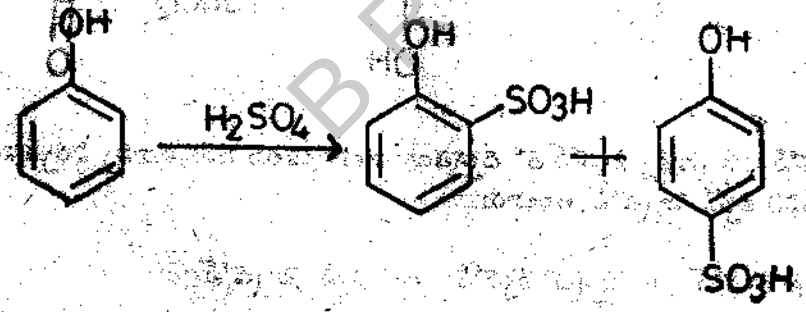
గాఢ నైట్రిక్ ఆమ్లం, గాఢ సల్ఫ్యూరిక్ ఆమ్లాల మిశ్రమం ఫినాల్ ను, 2,4,6- ట్రై నైట్రో ఫినాల్ లేదా పిక్రిక్ ఆమ్లంగా మారుస్తుంది.



ఈ విధానంలో ఫినాల్ ఆక్సీకరణం చెందడం వల్ల దిగుబడి తక్కువగా ఉంటుంది. పిక్రిక్ ఆమ్లం తయారు చేయడానికి ఇతర విధానాలను ఉపయోగిస్తారు. (అనుబంధం-2).

20.6.7 సల్ఫోనేషన్

గాఢ సల్ఫ్యూరిక్ ఆమ్లంతో ఫినాల్ ను సల్ఫోనేట్ చేస్తే o-, p- హైడ్రాక్సీ బెంజీన్ సల్ఫోనిక్ ఆమ్లాల మిశ్రమం ఏర్పడుతుంది. తక్కువ ఉష్ణోగ్రత వద్ద ఆర్థో సమ్మేళనం ఎక్కువగా ఉంటుంది. అధిక ఉష్ణోగ్రతల వద్ద పారా సమ్మేళనం ఎక్కువగా ఉంటుంది. ఫ్యూమింగ్ సల్ఫ్యూరిక్ ఆమ్లంతో సల్ఫోనేషన్ జరిపినప్పుడు డై, ట్రై ప్రతిక్షేపణ సాధ్యమవుతుంది.

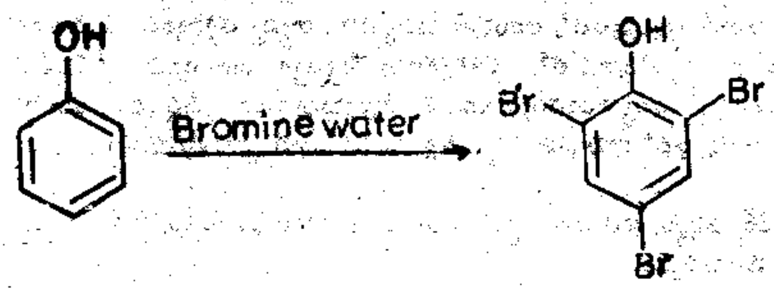


o- హైడ్రాక్సీ బెంజీన్ సల్ఫోనిక్ ఆమ్లం   p- హైడ్రాక్సీ బెంజీన్ సల్ఫోనిక్ ఆమ్లం

20.6.8 హాలోజినేషన్

ఫినాల్ లోని హైడ్రాక్సిల్ గ్రూపు ఆర్థో, పారా నిర్దేశకం. ఇది వలయాన్ని ఎలక్ట్రోఫిలిక్ ప్రతిక్షేపకం చర్యల వైపు బలంగా ఉత్తేజపరుస్తుంది. హాలోజినేషన్ లో త్రిప్రతిక్షేపణ జరుగుతుంది. ఫినాల్ ను బ్రోమిన్ జలంతో అభిచర్య జరిపినప్పుడు ట్రై బ్రోమో ఫినాల్ లభిస్తుంది.

BRAOU



2, 4, 6 – ట్రై బ్రోమో ఫినాల్

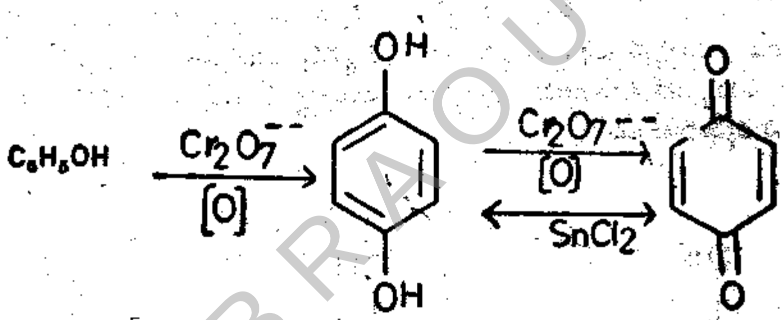
నీటి సమక్షంలో ఫినాక్సైడ్ అయాన్ ఉద్భవిస్తుంది. ఈ ఫినాక్సైడ్ అయాన్ ఫినాల్‌కన్న ఎలెక్ట్రోఫిలిక్ ప్రతిక్షేపణ వైపు ఎక్కువ క్రియాశీలమైనది. కనుక పాలి హాలోజినేషన్ జరుగుతుంది. CS_2 వంటి అధ్రువ ద్రావణిలో ఫినాల్ యొక్క బ్రోమినేషన్ ఏక ప్రతిక్షేపం దశలోనే ఆగిపోతుంది.

$$C_6H_5OH \xrightarrow[CS_2]{Br_2} BrC_6H_4OH$$

p- బ్రోమో ఫినాల్

20.6.9 ఆక్సీకరణం

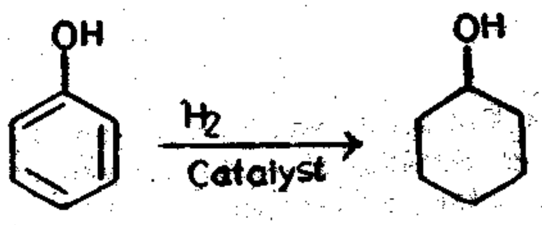
ఫినాల్, p- బెంజో క్వినోన్‌గా (p- క్వినోన్‌గా) ఆక్సీకరణ చెందుతుంది.



p- క్వినోన్, హైడ్రాక్సి క్వినోన్‌తో ద్విగతంగా అణుసంకలన సమ్మేళనాన్ని ఏర్పరుస్తుంది. ఇది నల్లగా ఉంటుంది. దీనిని క్విన్ హైడ్రోన్ అంటారు.

p- క్వినోన్ + హైడ్రో క్వినోన్ ⇌ క్విన్ హైడ్రోన్

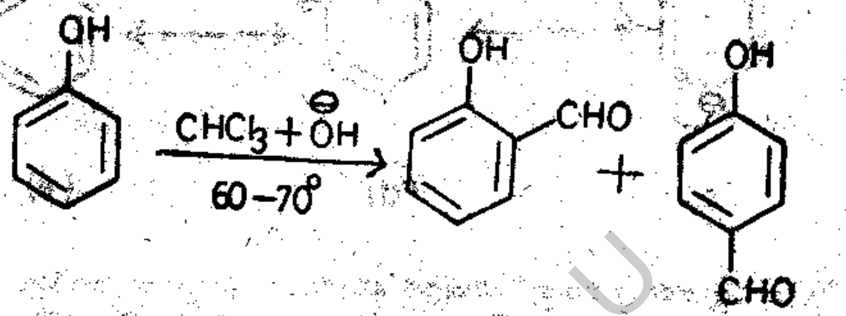
ఉత్ప్రేరకం సమక్షంలో హైడ్రోజన్‌తో క్షయకరణం జరిపినప్పుడు ఫినాల్ సైక్లో హెక్సనాల్‌ను ఇస్తుంది.



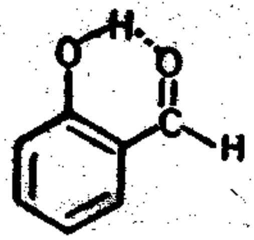
జింక్ పొడితో స్వేదనం జరిపినప్పుడు ఫినాల్ నుంచి బెంజీన్ వస్తుంది.

20.6.10 రీమర్–టీమన్ చర్య

ఫినాల్, క్లోరోఫామ్‌తో 60–70° వద్ద క్షారం సమక్షంలో చర్య జరిపినప్పుడు o- హైడ్రాక్సీ, p- హైడ్రాక్సీ బెంజాల్డిహైడ్‌ల మిశ్రమం ఏర్పడుతుంది. దీనిని రీమర్–టీమన్ చర్య అంటారు.

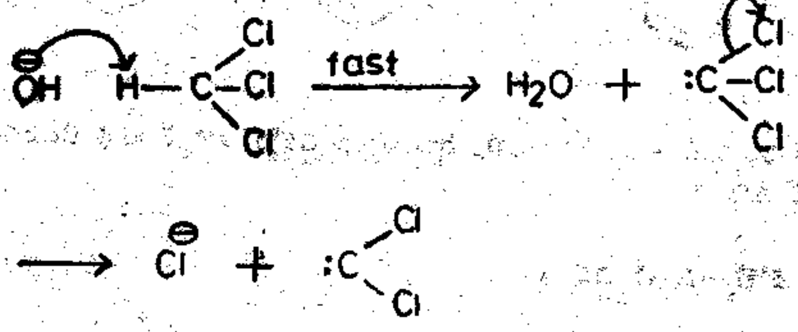


o- హైడ్రాక్సీ బెంజాల్డిహైడ్ (సాలిసిలాల్డిహైడ్)   p- హైడ్రాక్సీ బెంజాల్డిహైడ్



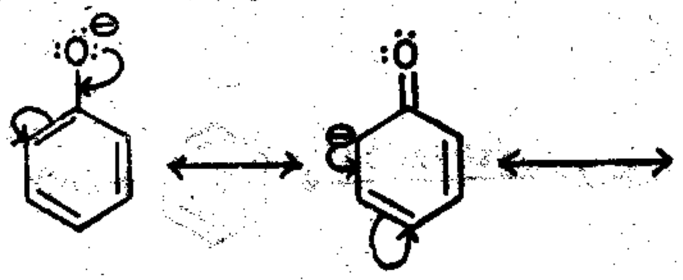
ఈ మిశ్రమాన్ని నీటి ఆవిరి స్వేదనం ద్వారా వేరుచేస్తారు. సాలిసిలాల్డిహైడ్ నీటి బాష్పశీలమైనది. ఇంట్రా మాలిక్యులర్ హైడ్రోజన్ బంధం వల్ల సాలిసిలాల్డిహైడ్‌కి నీటిలో ద్రావణీయత p- సదృశకం కన్నా తక్కువ. బాష్పీభవన, ద్రవీభవన స్థానాలు కూడా తక్కువే.

రీమర్–టీమన్ చర్యలో క్రియాశీల గ్రూపు డైక్లోరో కార్బీన్ క్లోరోఫామ్ మీద క్షారం చర్యలో ఇది ఏర్పడుతుంది.

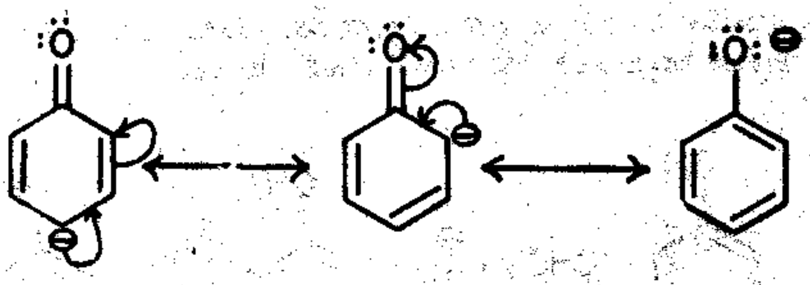


డైక్లోరో కార్బీన్

ఫినాక్సైడ్ అయాన్ కింది నిర్మాణాల రెసొనెన్స్ సంకరం

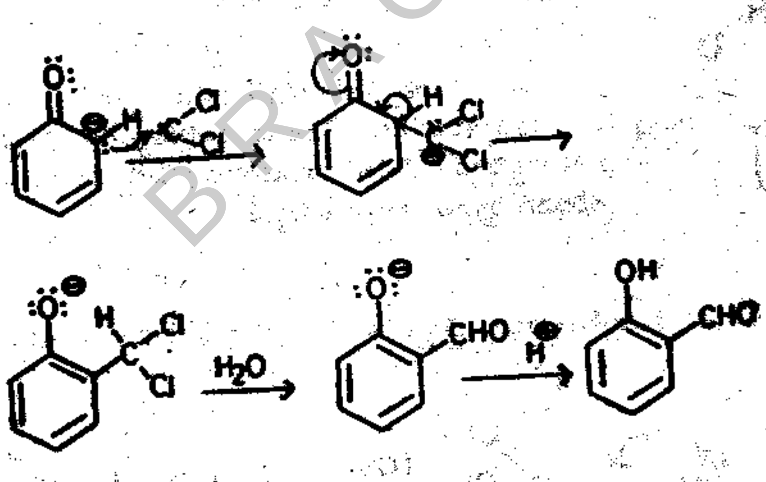


(a) (b)



(c) (d) (e)

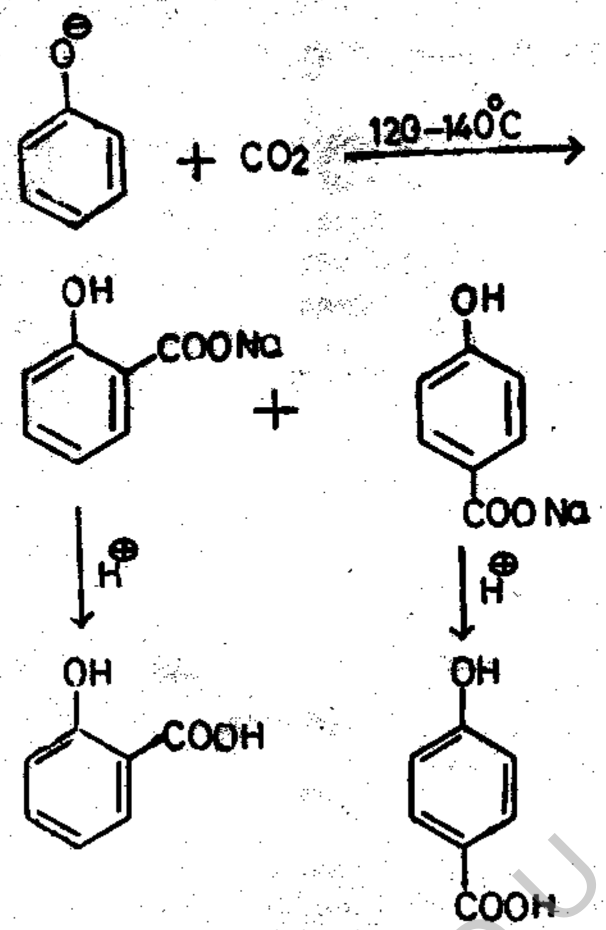
o-o, p- స్థానాల వద్ద అదనపు ఎలక్ట్రాన్ సాంద్రత ఉన్నదని ఈ నిర్మాణాలు సూచిస్తాయి. డైక్లోరో కార్బీన్ ఎలక్ట్రోఫైల్. కాబట్టి అది కార్బనయాన్ నిర్మాణాల యొక్క ఆర్థో, పారా స్థానాల వద్ద చర్య జరుపుతుంది.



అలాగే ఫినాక్సైడ్ అయాన్ యొక్క స్థానంవద్ద p- డైక్లోరో కార్బీన్ దాడి చేయడం వల్ల p- హైడ్రాక్సీ బెంజాల్డిహైడ్ వస్తుంది.

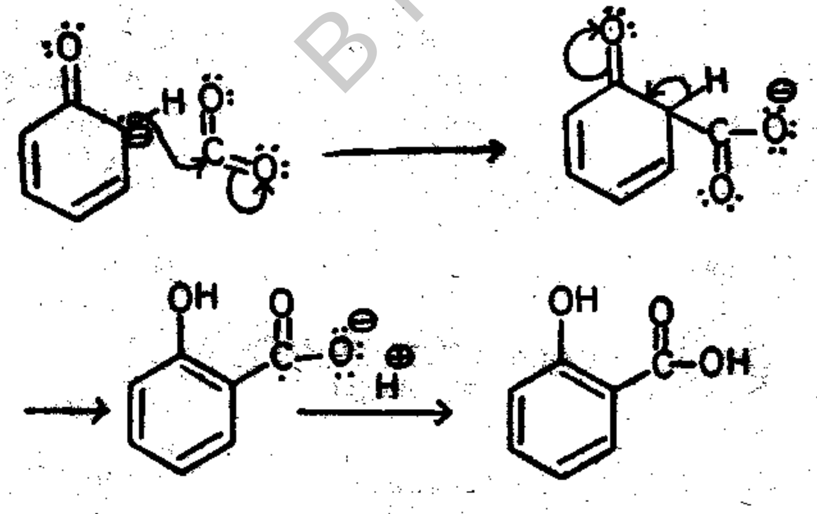
20.6.11 కోల్బే–ష్మిట్ చర్య

ఈ చర్య వల్ల ఫినాల్ యొక్క కార్బన్ మీద కార్బాక్సిల్ వర్గాన్ని ప్రవేశపెట్టడం జరుగుతుంది. సోడియం ఫినాక్సైడ్, కార్బన్ డయాక్సైడ్‌లు 120-140°C వద్ద, అధిక పీడనంతో చర్య జరిపినప్పుడు o-, p- హైడ్రాక్సీ బెంజోయిక్ ఆమ్లాల మిశ్రమం ఏర్పడుతుంది.



o- హైడ్రాక్సీ బెంజోయిక్ ఆమ్లం p- హైడ్రాక్సీ బెంజోయిక్ ఆమ్లం

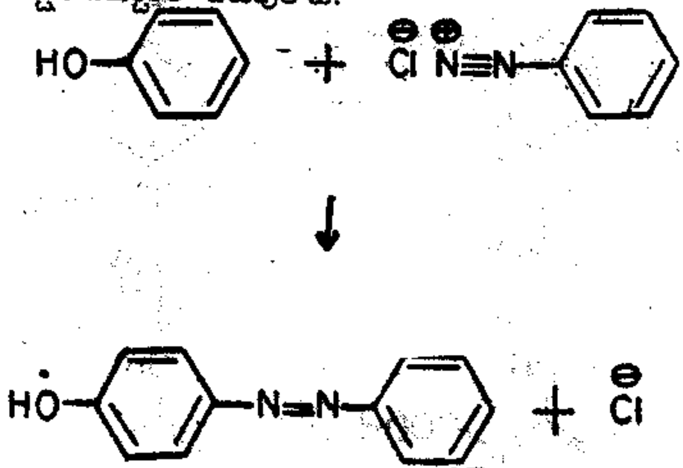
ఈ చర్యలో ఫినాక్సైడ్ అయాన్ యొక్క ఆర్థో, పారా స్థానాల వద్ద కార్బన్ డయాక్సైడ్ చర్య జరుగుతుంది.



ఈ చర్యలో కార్బన్ డయాక్సైడ్ ఎలక్ట్రోఫైల్‌గా పనిచేస్తుంది.

20.6.12 డయజోనియం లవణాలతో కప్లింగ్

ఆరోమాటిక్ సమ్మేళనాలలో అజోవర్గాన్ని (—N=N—) ప్రవేశపెట్టడానికి కప్లింగ్ చర్య ఉపయుక్తమైనది. ఫినాల్‌లు, అమైన్‌ల వంటి కొన్ని ఆరోమాటిక్ సమ్మేళనాలతో డయజోనియం లవణాలు చర్య జరిపి అజో సమ్మేళనాలను ఏర్పరుస్తాయి. అజో సమ్మేళనం అభిలక్షణమైన వర్గం —N = N—. ఉదాహరణకి ఫినాల్ బెంజీన్ డయజోనియం లవణాలతో కప్లింగ్ జరిపి p- హైడ్రాక్సీ అజోబెంజీన్‌ను ఇస్తుంది. ఫినాల్‌లతో కప్లింగ్ సాధారణంగా కొంచెం క్షార సమక్షంలో జరుపుతారు.

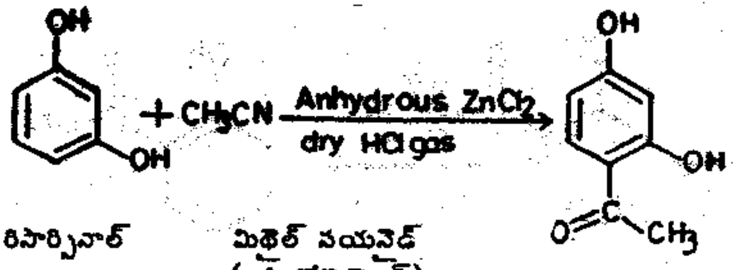


p- హైడ్రాక్సీ అజోబెంజీన్

ఈ కప్లింగ్ చర్య ఎలెక్ట్రోఫిలిక్ ప్రతిక్షేపణ చర్య. డయజోనియం అయాన్ ఎలెక్ట్రోఫైల్. అది ఫినాక్సైడ్ అయాన్ యొక్క ఆర్థో, పారా స్థానాల మీద దాడి జరుపుతుంది. ఈ స్థానాలలో ఎలెక్ట్రోఫిలిక్ దాడి వైపు ఉత్తేజిత మవుతాయి. కప్లింగ్ పారా స్థానంలో ఎక్కువ సులువుగా జరుగుతుంది. ఇందుకు కొంతవరకు ప్రాదేశిక అవరోధం (Steric hindrance) కారణం.

20.6.13 హోష్ చర్య (Hoesh Reaction)

చర్యాశీల పాలిహైడ్రిక్ ఫినాల్‌లు ఎన్‌హైడ్రస్ జింక్ క్లోరైడ్, హైడ్రోజన్ క్లోరైడ్‌ల సమక్షంలో నైట్రైల్‌లతో సంఘననం చెంది కీటోన్‌లనిస్తాయి. రిసార్సినాల్, ఫ్లోరోగ్లూసినాల్ వంటి పాలిహైడ్రిక్ ఫినాల్‌లకు మెటా స్థానంలో రెండుగాని ఇంకా ఎక్కువగాని హైడ్రాక్సిల్ గ్రూపులుంటాయి. అవి ఈ చర్యను సులువుగా జరుపుతాయి. $ZnCl_2$, HClల సమక్షంలో రిసార్సినాల్ మిథైల్ సయనైడ్‌తో చర్య జరిపి రెసాసిటోఫినోన్‌ను ఇస్తుంది. రెసాసిటోఫినోన్ ఫినాలిక్ కీటోన్.

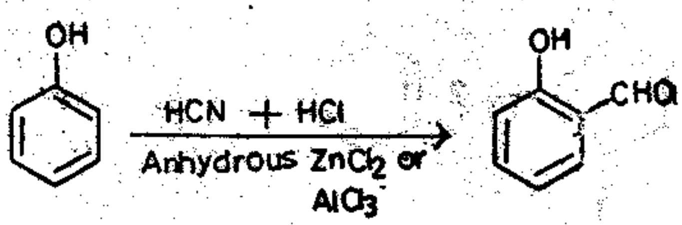


రిసార్సినాల్ మిథైల్ సయనైడ్ (అసిటోనైట్రైల్) రెసాసిటోఫినోన్

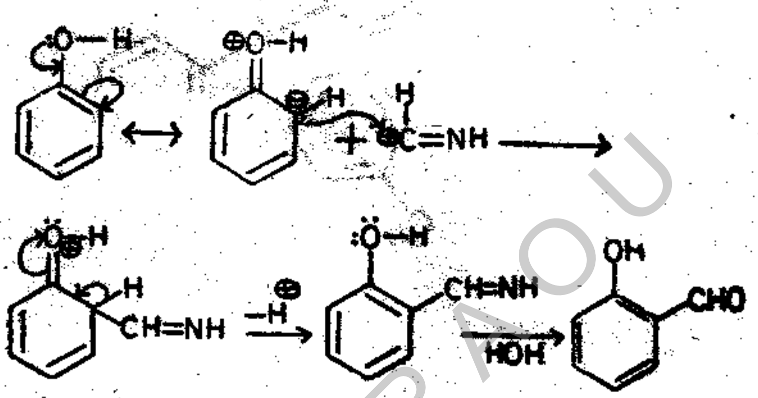
BRAOU

20.6.14 గాటర్‌మన్ చర్య

ఫినాలిక్ ఆల్డిహైడ్‌లు తయారు చేయడానికి ఈ పద్ధతి ఉపయుక్తమైనది. ఫినాల్‌ను ఎన్‌హైడ్రస్ జింక్ క్లోరైడ్ లేదా అల్యూమినియం క్లోరైడ్ సమక్షంలో, హైడ్రోజన్ సయనైడ్, హైడ్రోజన్ క్లోరైడ్‌లతో చర్య జరిపిస్తారు. ఫలితంగా వచ్చే సంక్లిష్టాన్ని జల విశ్లేషణ జరిపితే శాలిసిలాల్డిహైడ్ వస్తుంది.



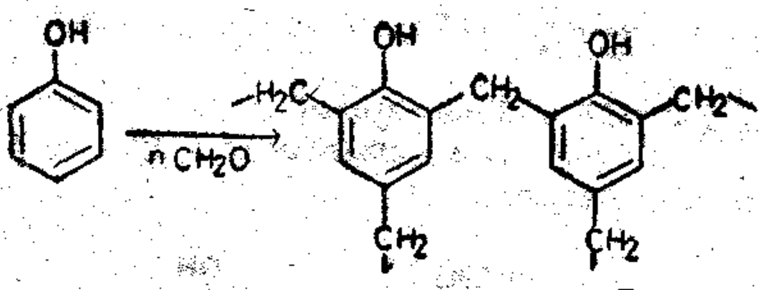
ఈ చర్యలో మొదట ఫార్మిమైన్ క్లోరైడ్ ఏర్పడుతుందని అనుకొంటారు. ఇది తిరిగి ఎలెక్ట్రోఫైల్ అయిన $(HC=NH)^+$ ను ఉత్పత్తి చేస్తుంది.



B R A O U

20.6.15 ఫార్మాల్డిహైడ్‌తో చర్య

ఫినాల్ ఫార్మాల్డిహైడ్ పాలిమర్, బెకలైట్. ఫినాల్, ఫార్మాల్డిహైడ్‌లు ఆమ్లం సమక్షంలో చర్య జరిపి ఒక పాలిమర్ నిస్తాయి. దీనినే వాణిజ్యంలో బెక్‌లైట్ అంటారు.

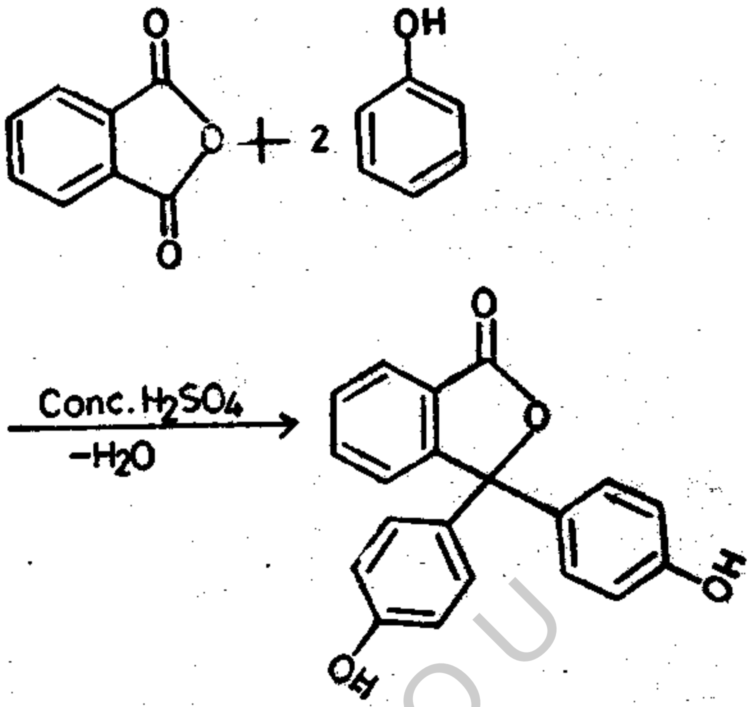


బెకలైట్

ఫినాల్ ఉత్పత్తిలో అధిక భాగం ప్లాస్టిక్‌లు (బెకలైట్), రెసిన్‌ల పారిశ్రామిక ఉత్పత్తిలోకి పోతుంది. ఫినాల్‌లను రంగులు, మందులు, ఫోటోగ్రాఫిక్ డెవలపర్‌లు, క్రిమి సంరక్షకాల తయారీలో కూడా వాడతారు.

20.6.16 థాలిక్ ఎన్‌హైడ్రైడ్‌తో చర్య

గాఢ H_2SO_4 సమక్షంలో ఫినాల్‌ను థాలిక్ ఎన్‌హైడ్రైడ్‌తో వేడి చేయడంవల్ల ఫినాఫ్తలీన్ లభిస్తుంది. ఫినాఫ్తలీన్‌ను సూచికగా ఉపయోగిస్తారు.



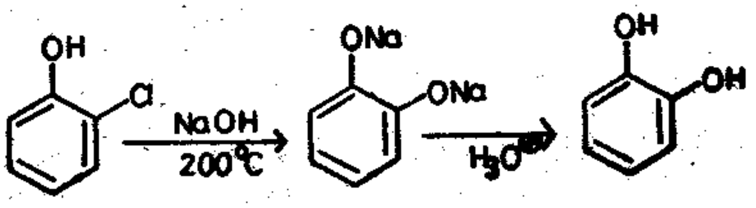
20.6.17 లీబర్‌మన్ నైట్రోసో చర్య

ఫినాల్‌ను సోడియం నైట్రైట్, గాఢ H_2SO_4లతో వెచ్చ చేసి, తరవాత విలీనం చేసినప్పుడు ఎరుపురంగు వస్తుంది. ద్రావణానికి సజల సోడియం హైడ్రాక్సైడ్ కలిపి క్షారంగా చేస్తే రంగు ఆకు పచ్చగా మారుతుంది. దీనిని ఫినాల్‌కు పరీక్షగా వాడతారు.

20.7 డై హైడ్రిక్ ఫినాల్‌లు

20.7.1 కాటికాల్ (1,2–డై హైడ్రాక్సీ బెంజీన్ లేదా o- డై హైడ్రాక్సీ బెంజీన్)

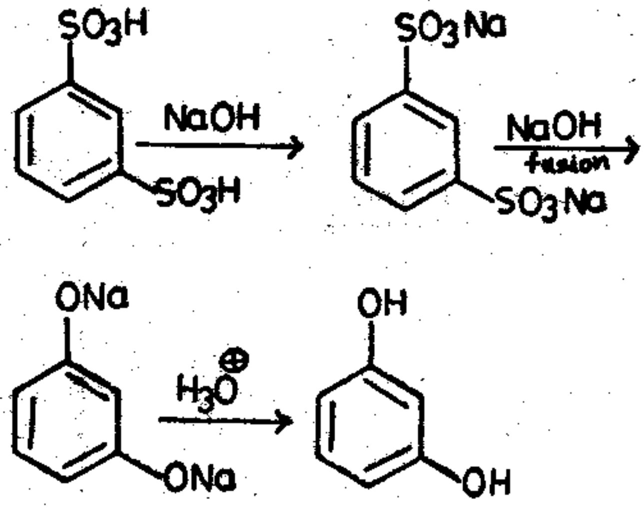
కాటికాల్ యొక్క మోనో మిథైల్ ఈథర్ అయిన గ్వాయకాల్ మొక్కలలో ఉంటుంది. ఈ సమ్మేళనాన్ని డీ మెథిలేషన్ జరిపితే కాటికాల్ వస్తుంది. o- డై క్లోరోబెంజీన్‌ను గాని o- క్లోరో ఫినాల్‌ను గాని క్షారంతో పీడనంలో వేడి చేయడం వల్ల ఇది లభిస్తుంది.



BRAOU

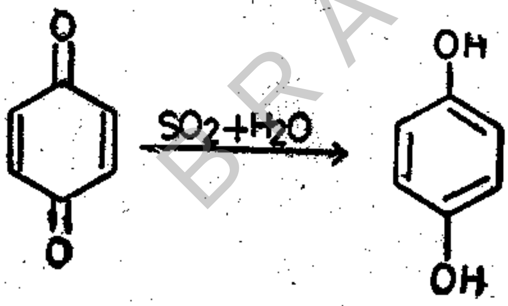
20.7.2 రిసార్సినాల్ (1,3- డై హైడ్రాక్సీ బెంజీన్ లేదా – డై హైడ్రాక్సీ బెంజీన్)

m- బెంజీన్ డై సల్ఫోనేట్‌ను క్షారంతో సంలీనం (fusion) చెయ్యడం వల్ల ఇది లభిస్తుంది.



20.7.3 హైడ్రోక్వినోన్ (1,4–హైడ్రాక్సీ బెంజీన్ లేదా p– డై హైడ్రాక్సీ బెంజీన్)

m– బెంజోక్వినోన్ (క్వినోన్)ను సల్ఫ్యూరస్ ఆమ్లంతో క్షయకరణం జరిపితే ఇది వస్తుంది. అనిలిన్‌ను ఆక్సీకరణం చెయ్యడం వల్ల క్వినోన్ లభిస్తుంది.



BRAOU

అనుబంధం - 1

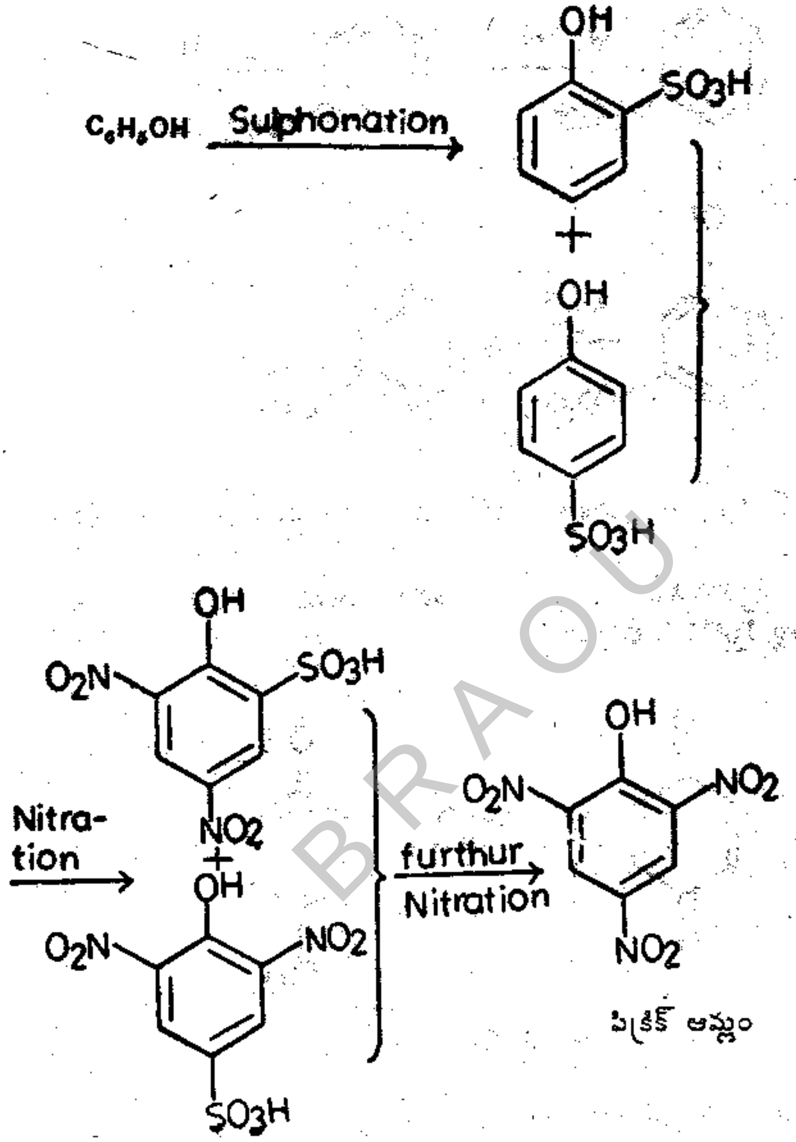
కర్బన సమ్మేళనాలలో మిథాక్సిల్ గ్రూపును జీసెల్ పద్ధతిలో నిర్ణయిస్తారు. ఎనిసోల్‌లో మిథాక్సిల్ గ్రూపును నిర్ణయం చేయాలనుకోండి. కొంత తెలిసిన భారంగల ఈ సంయోగ పదార్థాన్ని గాఢ HIతో వేడిచేస్తారు. అప్పుడు ఏర్పడిన మిథైల్ అయోడైడ్ బాష్పాలు ఆల్కహాలిక్ సిల్వర్ నైట్రేట్ ద్రావణం చేత శోషించబడతాయి. అప్పుడు సిల్వర్ అయోడైడ్ అవక్షేపం ఏర్పడుతుంది. ఇలా లభించిన సిల్వర్ అయోడైడ్ భారాన్ని బట్టి ఎనిసోల్ అణువులోని మిథాక్సిల్‌ల సంఖ్యను లెక్క కట్టవచ్చు.

$$C_6H_5\text{—}O\text{—}CH_3 + HI \longrightarrow C_6H_5OH + CH_3I$$

$$CH_3I + AgNO_3 \longrightarrow CH_3NO_3 + AgI$$

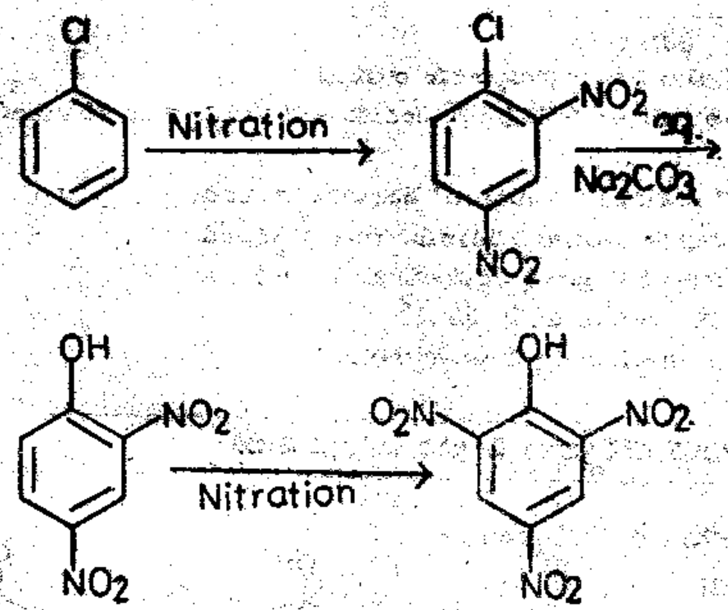
అనుబంధం -2

ఫినాల్‌తో ముందు సల్ఫొనేషన్, తరవాత నైట్రేషన్ చర్య జరిపితే పిక్రిక్ ఆమ్లం వస్తుంది



B R A O U

క్లోరోబెంజీన్ నుంచి కూడా పిక్రిక్ ఆమ్లం లభిస్తుంది.



20.8 సారాంశం

హైడ్రాక్సిల్ గ్రూపు బెంజీన్ వలయానికి బంధించబడి ఉన్న సమ్మేళనాలను ఫినాల్‌లు అందురు. ఫినాల్‌ను బెంజీన్ సల్ఫోనిక్ ఆమ్లంనుండి క్షారంతో సంలీనం చేయడం ద్వారా; డయజోనియం లవణాలను నీటితో వేడిచేసి, సాలిసిక్ ఆమ్లంనుండి డీ కార్బాక్సిలేషన్ ద్వారా పొందవచ్చు. పారిశ్రామికంగా కోల్‌తారు, క్యూమిన్ లేదా క్లోరో బెంజీన్ నుండి పొందవచ్చు. ఫినాల్‌లు బలహీన ఆమ్లాలు. ఎలక్ట్రోఫిలిక్ ప్రతిక్షేపణ చర్యలలో o-, p- నిర్దేశకతను చూపును. ఏర్పడిన ఉత్పన్నాల ద్రావణీయతలు, భాష్పీభవన స్థానాలు, అణాంతర, అణ్వాంతర హైడ్రోజన్ బంధం వలన వేరుగా ఉండుటచే స్వేదన ప్రక్రియతో వేరుపరచవచ్చును. సాధారణ ఎలక్ట్రోఫిలిక్ ప్రతిక్షేపణ చర్యలలోనే గాక CO_2 ; $CHCl_3$; CH_3CN ; HCN + HCl వంటి కారకాలతో కూడా పాల్గొనును.

B R A O U

డై హైడ్రిక్ ఫినాల్‌లు మూడు రకాలు. అవి కాటికాల్, రిసార్సినాల్, హైడ్రోక్వినోన్‌లు.

20.9 మాదిరి పరీక్షా ప్రశ్నలు

I. కింది వాటిలో ప్రతిదానికి 10 పంక్తులలో సమాధానం రాయండి.

1. పొటాషియం హైడ్రాక్సైడ్‌తో ఫినాల్ లవణాన్ని ఏర్పరుస్తుంది. అయితే ఆల్కహాల్ అలా ఏర్పరచదు- దీనిని విశదీకరించండి.
2. కింది వాటిని గూర్చి క్లుప్తంగా వివరించండి.
   (a) రీమర్-టీమన్ చర్య
   (b) ఫ్రీస్ పునరమరిక
3. కింది చర్యలను చర్యావిధానం సహాయంతో విశదీకరించండి.
   (a) కోల్బె-ష్మిట్ చర్య
   (b) గాటర్‌మాన్ చర్య

4. నైట్రోబెంజీన్ $\xrightarrow{\text{రిడక్షన్}}$ A $\xrightarrow{NaNO_2 + HCl}$ B $\xrightarrow{H_2O}$ C

B $\xrightarrow[\text{విలీన క్షారం}]{}$ D

A, B, C, D ల నిర్మాణ ఫార్ములాలను రాయండి.

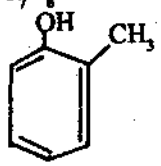
5. నీరు, ఆల్కహాల్ లు కంటే ఫినాల్ ఎందుకు అధిక ఆమ్లస్వభావం కలిగి వుంది?

II. కింది వాటిలో ప్రతిదానికి 30 పంక్తులలో సమాధానం రాయండి.

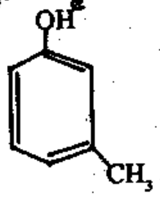
1. ఫినాల్ సాధారణ తయారీ పద్ధతులను గూర్చి చర్చించండి.
2. ఫినాల్ పారిశ్రామిక ఉత్పత్తి పద్ధతులను గూర్చి రాయండి.
3. డై హైడ్రిక్ ఫినాల్ లు అంటే ఏమిటి?
   వాటి తయారీలను గూర్చి విపులంగా రాయండి.

20.10 అవగాహన ప్రశ్నలకు మాదిరి సమాధానాలు

1. C_7H_8O సంకేత సదృశ సమ్మేళనాలు :

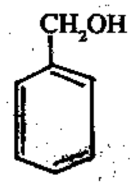


o- క్రిసాల్
I



m- క్రిసాల్
II

p- క్రిసాల్
III



బెంజైల్ ఆల్కహాల్
IV

I, II మరియు IIIలు ఫినాల్ లు. IV ఆల్కహాల్.

2. ఫినాల్ లు ఆల్కహాల్ లకు భిన్నమైనవి. సైక్లోహెక్సనాల్ ఆల్కహాల్. ఇది తటస్థమైనది. ఫెర్రిక్ క్లోరైడ్ తో ఫినాల్ లు మాత్రమే అభిలాక్షణిక రంగుల నిస్తాయి. (వయొలెట్). ఫినాల్ లు బలహీన ఆమ్లాలు. చర్మానికి హానికరమైనవి. ఆల్కహాల్ లు హానికరం కావు.

BRAOU

– రచన : శ్రీ వై.ఎస్.ఎన్. మూర్తి
– అనువాదం : డా. ఆర్.ఎల్.ఎన్. శాస్త్రి

భాగం–21 : ఈథర్‌లు

విషయక్రమం

21.1 ఉద్దేశాలు, లక్ష్యాలు
21.2 పరిచయం
21.3 నామకరణ విధానం
21.4 తయారుచేయు పద్ధతులు
  21.4.1 విలియంసన్ సంశ్లేషణ
  21.4.2 ఆల్కహాల్‌ల నుండి
  21.4.3 అనార్ద్ర ఈథర్
21.5 ఈథర్‌ల ధర్మాలు
  21.5.1 ఆక్సోనియం అయాన్ ఏర్పడుట
  21.5.2 ఆమ్లాలతో బంధ విచ్ఛిత్తి
  21.5.3 హాలోజన్‌లతో చర్య
  21.5.4 గ్రిగ్నార్డ్ కారకంతో చర్య
21.6 డై ఇథైల్ ఈథర్ తయారీ
21.7 ఎనిసోల్ తయారీ
21.8 ఈథర్‌ల ఉపయోగాలు
21.9 సారాంశం
21.10 మాదిరి పరీక్షా ప్రశ్నలు
21.11 అవగాహన ప్రశ్నలకు మాదిరి సమాధానాలు

21.1 ఉద్దేశాలు, లక్ష్యాలు

ఈథర్‌ల నిర్మాణ విశేషాలను, నామకరణాన్ని, తయారీని, ధర్మాలను గూర్చి విశదీకరించడం ఈ భాగం ముఖ్య ఉద్దేశం. అధ్యయనం చేసి నేర్చుకోవలసిన విషయాలు :

- నామకరణం
- సాధారణ తయారీ పద్ధతులు
  - (i) ఆల్కాక్సైడ్, ఆల్కైల్ హాలైడ్‌ల నుండి
  - (ii) ఆల్కహాల్‌ల నుండి
- ధర్మాలు
  - (i) సాధారణ ధర్మాలు
  - (ii) ఆక్సోనియం లవణాలను ఏర్పరచడం
  - (iii) ఆమ్లాల సమక్షంలో చీలిక
  - (iv) హాలోజన్‌లతో చర్య
  - (v) గ్రిగ్నార్డ్ కారకంతో చర్య
- తయారీ (డై ఇథైల్ ఈథర్, ఎనిసోల్)
- ఉపయోగాలు

B R A O U

21.2 పరిచయం

$R—O—R$, $Ar—O—R$, $Ar—O—Ar$ (R = ఆల్కైల్ వర్గం (గ్రూపు) (Ar = ఎరైల్ వర్గం) సామాన్య ఫార్ములా గల కర్బన సమ్మేళనాలు ఈథర్లు. ఈ సమ్మేళనాలలో రెండు హైడ్రోకార్బన్ సమూహాలు ఒక ఆక్సిజన్ పరమాణువు ద్వారా బంధింపబడి వుంటాయి. వాటిని నీటియొక్క డై ఆల్కైల్ లేక డై ఎరైల్ ఉత్పన్నాలుగా కూడా భావించవచ్చు. ఈథర్‌లలో ఉన్న ప్రమేయ సమూహం $C—O—C$. ఆక్సిజన్‌కు బంధింపబడి ఉన్న రెండు సమూహాలు ఒకటే అయినప్పుడు అట్టి ఈథర్‌ను సరళ లేక సౌష్ఠవ ఈథర్ $CH_3—O—CH_3$ డై మిథైల్ ఈథర్ లేక మిథైల్ ఈథర్ అంటారు. $C_2H_5—O—C_2H_5$ డై ఇథైల్ ఈథర్ లేక ఇథైల్ ఈథర్ అంటారు.

ఈథర్ అనే పదం సామాన్యంగా ఇథైల్ ఈథర్‌కు వర్తిస్తుంది.

రెండు ఆల్కైల్ సమూహాలు వేరుగా ఉన్నప్పుడు ఆ ఈథర్‌ను మిశ్రమ లేక అసౌష్ఠవ ఈథర్ అంటారు.

$CH_3—O—C_2H_5$	మిథైల్ ఇథైల్ ఈథర్
$CH_3—O—CH_2CH_2CH_3$	మిథైల్ n- ప్రొపైల్ ఈథర్
$H_3C—O—CH(CH_3)—CH_3$	మిథైల్ ఐసో ప్రొపైల్ ఈథర్

ఆల్కైల్, ఎరైల్ ఈథర్‌లకు ఉదాహరణలు:

$C_6H_5—O—CH_3$	మిథైల్ ఫినైల్ ఈథర్ లేదా ఎనిసోల్
$C_6H_5—O—C_2H_5$	ఇథైల్ ఫినైల్ ఈథర్
$C_6H_5—O—C_6H_5$	డై ఫినైల్ ఈథర్

BRAOU

21.3 నామకరణ విధానం

ఆక్సిజన్‌కు బంధింపబడివున్న గ్రూపులకు పేర్లు పెడతారు. దాని తరవాత ఈథర్ పదం ఉంటుంది.

ఉదాహరణకు, $CH_3—CH_2—CH_2—O—CH_3$ను మిథైల్ n- ప్రొపైల్ ఈథర్ అంటారు. ఈ సమ్మేళనంలో ఆక్సిజన్‌కు బంధింపబడి ఉన్న రెండు గ్రూపులు మిథైల్, n- ప్రొపైల్‌లు. $CH_3—O—CH= CH_2$ను మిథైల్ వినైల్ ఈథర్ అంటారు. IUPAC పద్ధతి ప్రకారం హైడ్రోకార్బన్‌ల యొక్క ఆల్కాక్సిల్ ఉత్పన్నాలుగా ఈథర్‌లను భావిస్తారు. హైడ్రోకార్బన్ యొక్క ఒక్క హైడ్రోజన్‌ను ఆల్కాక్సిల్ గ్రూపు ($—OR$)తో ప్రతిక్షేపించడం ద్వారా ఈథర్ లభ్యమవుతుంది. $R—H$లో Hని ఆల్కాక్సిల్ గ్రూపు ($—OR$)తో ప్రతిక్షేపించడం వల్ల $R—O—R$ లభ్యమవుతుంది. ఈథర్‌లో రెండవ ఆల్కైల్ గ్రూపులలో పెద్దది హైడ్రోకార్బన్‌ను తెలుపుతుంది. ఉదాహరణకు, $CH_3CH_2OCH_3$ (మిథైల్ ఇథైల్ ఈథర్)లో పెద్ద ఆల్కైల్ గ్రూపు ఇథైల్ గ్రూపు కాబట్టి, ఆ ఈథర్‌కు ఇథేన్ ఉత్పన్నంగా పేరు పెట్టారు. ఇథేన్‌లోని హైడ్రోజన్ మిథాక్సిల్ గ్రూపు చేత ప్రతిక్షేపింపబడితే అది ఈథర్ యొక్క మిథాక్సి ఉత్పన్నం అవుతుంది. కాబట్టి దానిపేరు మిథాక్సి ఇథేన్.

$CH_3-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_3$ ఇథైల్ n-ప్రొపైల్ ఈథర్, 1-ఇథాక్సీ ప్రొపేను

$CH_3-CH_2-O-CH(CH_3)-CH_3$ ఇథైల్ ఐసోప్రొపైల్ ఈథర్, 2-ఇథాక్సీ ప్రొపేను

$CH_3-CH(CH_3)-CH_2-CH_2-O-CH_3$ మిథైల్ ఐసోపెంటైల్ ఈథర్, 1-మిథాక్సీ-3-మిథైల్ బ్యూటేన్

21.4 తయారు చేయు పద్ధతులు

21.4.1 విలియంసన్ సంశ్లేషణం

ఈథర్‌ల తయారీకి ఉపయోగించే పద్ధతులలో ముఖ్యమైనది విలియంసన్ సంశ్లేషణం. ఇందులో ఈథర్‌లు ఇవ్వడానికి సోడియం ఆల్కాక్సైడ్‌లను ఆల్కైల్ హాలైడ్‌లతో చర్య జరుపుతారు. ఇథైల్ మిథైల్ ఈథర్ రావడానికి సోడియం ఇథాక్సైడ్, మిథైల్ బ్రోమైడ్‌తో చర్య జరపాలి. డై ఇథైల్ ఈథర్ రావడానికి సోడియం ఇథాక్సైడ్ ఇథైల్ బ్రోమైడ్‌తో చర్య జరపాలి.

$$R-O-Na + X-R^1 \longrightarrow R-O-R^1 + NaX$$

$$C_2H_5ONa + BrCH_3 \longrightarrow C_2H_5OCH_3 + NaBr$$

ఇథైల్ మిథైల్ ఈథర్

$$C_2H_5ONa + BrC_2H_5 \longrightarrow C_2H_5OC_2H_5 + NaBr$$

డై ఇథైల్ ఈథర్

ఆల్కాక్సైడ్ అయాను ప్రబలమైన క్షారం. అది న్యూక్లియోఫైల్‌గా పనిచేస్తుంది. ఈ చర్యలో హాలైడ్ అయాన్‌ను ఆల్కాక్సైడ్ అయాన్ (న్యూక్లియోఫైలిక్) ప్రతిక్షేపిస్తుంది.

టెర్షరీ ఆల్కైల్ హాలైడ్‌లతో విలోపనమే ముఖ్యమైన చర్య. t-బ్యూటైల్ బ్రోమైడ్‌తో ఆల్కాక్సైడ్‌లు జరిపే చర్యలో ముఖ్యంగా ఉత్పన్నమయ్యేది ఐసోబ్యూటిలీన్.

$$CH_3-C(CH_3)_2-Br + RO^- \longrightarrow CH_3-C(CH_3)=CH_2$$

ఈ కారణం చేత ఈథర్ విలియంసన్ సంశ్లేషణలో టెర్షరీ ఆల్కైల్ హాలైడ్‌ను ఉపయోగించరు. కాబట్టి, సోడియం t-బ్యూటాక్సైడ్, ఇథైల్ హాలైడ్‌ల చర్య వల్ల ఇథైల్ t-బ్యూటైల్ ఈథర్ లభిస్తుందే కాని, t-బ్యూటైల్ హాలైడ్ సోడియం ఇథాక్సైడ్ చర్యవల్ల కాదు.

$$CH_3-C(CH_3)_2-ONa + BrC_2H_5 \longrightarrow (CH_3)_3C-O-C_2H_5$$

BRAOU

ఎరైల్ ఆల్కైల్ ఈథర్‌ల తయారీలో ప్రారంభ పదార్థాలుగా ఒక ఫినాల్ యొక్క సోడియం లవణమూ, ఆల్కైల్ హాలైడ్‌లను ఉపయోగించవచ్చు. సోడియం ఫినాక్సైడ్, ఇథైల్ అయొడైడ్‌ల నుండి ఫినెటోల్ లభిస్తుంది. ఎరైల్ మిథైల్ ఈథర్‌లు చేయడానికి డై మిథైల్ సల్ఫేట్‌తో ఫినాల్‌ల మిథైలేషన్ అనుకూలమైన పద్ధతి. ఆల్కలీ సమక్షంలో మిథైల్ డై మిథైల్ సల్ఫేట్‌తో ఫినాల్ మిథిలేషన్ వల్ల ఎనిసోల్ లభిస్తుంది.

$$Ar—ONa + X—R \longrightarrow Ar—O—R + NaX$$

$$C_6H_5ONa + IC_2H_5 \longrightarrow C_6H_5—O—C_2H_5 + NaI$$

సోడియం ఫినాక్సైడ్ ఫినెటోల్

$$C_6H_5—OH \xrightarrow{(CH_3)_2SO_4} C_6H_5—O—CH_3$$

ఎనిసోల్

డై మిథైల్ సల్ఫేట్‌తో, ఆల్కలీ సమక్షంలో నాఫ్తాల్‌ను మిథిలేట్ చేస్తారు.

β- నాఫ్తాల్ మిథైల్ ఈథర్‌ను నెరోలిన్ అని కూడా అంటారు.

$$C_{10}H_7OH \longrightarrow C_{10}H_7OCH_3$$

21.4.2 ఆల్కహాల్‌ల నుండి

మరో పద్ధతిలో ఆల్కహాల్‌ను అంతరణుక నిర్జలీకరణం వల్ల ఈథర్‌లు లభిస్తాయి. ఇథనాల్, సల్ఫ్యూరిక్ ఆసిడ్‌ల నుండి ఇథైల్ ఈథర్ లభిస్తుంది. ఎక్కువ ఇథనాల్ గాఢ H_2SO_4లో 140^0 వద్ద వేడి చేసినప్పుడు డై ఇథైల్ ఈథర్ ఉత్పన్నమవుతుంది.

$$2C_2H_5OH \xrightarrow[—H_2O]{Conc.\ H_2SO_4} C_2H_5OC_2H_5$$

ఇథనాల్ సల్ఫ్యూరిక్ ఆమ్లాల నుండి ఇథైల్ హైడ్రోజన్ సల్ఫేట్ మాధ్యమం ద్వారా ఇథైల్ ఈథర్ ఏర్పడుతుంది.

$$C_2H_5OH + H_2SO_4 \longrightarrow C_2H_5OSO_3H + H_2O$$

$$C_2H_5OSO_3H + C_2H_5OH \xrightarrow{140^0} C_2H_5OC_2H_5 + H_2SO_4$$

ఆల్కహాల్ ఎక్కువగా ఉన్నప్పుడు తక్కువ ఉష్ణోగ్రత (140^0C) వద్ద ఇథైల్ హైడ్రోజన్ సల్ఫేట్ చర్య జరపగా ఈథర్ లభిస్తుంది.

ఇథనాల్ ఆమ్ల చర్యవల్ల ఈథర్ ఏర్పడేటప్పుడు మొదట ఏర్పడేది ప్రోటోనేటెడ్ ఆల్కహాల్. ప్రోటోనేటెడ్ ఆల్కహాల్‌తో ఆల్కహాల్ యొక్క రెండవ అణువు చర్య జరుపుతుంది. ఇప్పుడు ఆల్కహాల్ న్యూక్లియోఫైల్‌గా పనిచేస్తుంది.

BRAOU

$$C_2H_5—OH \xrightarrow{H^+} C_2H_5—\overset{\displaystyle H \atop |}{\underset{+}{O}}—H$$

ప్రోటోనేటెడ్ ఆల్కహాల్

$$C_2H_5—\overset{\displaystyle H \atop |}{\underset{+}{O}}—H \xrightarrow[-H_2O]{} C_2H_5^+ \xrightarrow{C_2H_5OH} C_2H_5—\overset{+}{\underset{\displaystyle | \atop H}{O}}—C_2H_5 \xrightarrow[-H^+]{}$$

$$C_2H_5—O—C_2H_5$$

ఆల్కహాల్ యొక్క కాంజుగేట్ ఆమ్లం నుండి ఏర్పడిన కార్బోనియం అయానుతో ఆల్కహాల్ యొక్క రెండవ అణువు చర్య జరిపి ప్రోటోనేటెడ్ ఈథర్‌ను ఇవ్వడం కూడా సాధ్యమే.

300° వద్ద ఉన్న అల్యూమినా పైన ఆల్కహాల్ బాష్పం పంపించడంవల్ల కూడా ఈథర్‌లు లభ్యమవుతాయి. అయినా, ఎక్కువ ఉష్ణోగ్రత వద్ద ముఖ్యంగా ఏర్పడేది ఆల్కీన్.

$$2CH_3\,CH_2OH \xrightarrow[300^0\,C]{Al_2O_3} CH_3\,CH_2OCH_2CH_3 + H_2O$$

21.4.3 అనార్ద్ర ఈథర్

ఇథైల్ ఈథర్‌లో ఆల్కహాల్, నీరు అతి తక్కువగా ఉంటాయి. గాఢ H_2SO_4తో స్వేదన క్రియ జరపడంవల్ల నీటిని తొలగించవచ్చు. సోడియంలోహం పైన శోషణ చేయడం వల్ల ఈథర్‌లోని నీటిని తొలగించవచ్చు. ఇలా పూర్తిగా నీరు తొలగించబడిన ఈథర్‌ను పరమ ఈథర్ లేదా అనార్ద్ర ఈథర్ (Absolute ether) అంటారు.

21.5 ఈథర్‌ల ధర్మాలు

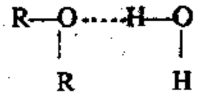
సామాన్య ధర్మాలు : ఈథర్‌లు రసాయనికంగా జడమైనవి. సోడియం ఫాస్ఫరస్ పెంటాక్లోరైడ్ ఆమ్లాలు, క్షారాలువంటి కారకాలు సామాన్య ఉష్ణోగ్రత వద్ద వాటిని ఏమీ చేయలేవు.

ఈథర్‌లు రసాయనికంగా జడం కావడం వల్ల అనేక చర్యలలో అవి ద్రావణులుగా ఉపయోగ పడతాయి. హైడ్రోజన్ బంధాలు ఏర్పడే అవకాశంలేదు. కాబట్టి ఈథర్ అణువులు సహచరితాలు కావు. పోల్చతగ్గ అణుభారం గల ఆల్కహాల్‌లు బాష్పభవన ఉష్ణోగ్రత కంటె ఈథర్‌లు తక్కువ బాష్పభవన స్థానాలుంటాయి.

		బా.స్థా.
డై మిథైల్ ఈథర్	(C_2H_6O)	25° C
ఇథనాల్	(C_2H_6O)	78° C

ఈథర్‌లు వాయువులుగానో, బాష్పశీల ద్రవాలుగానో ఉంటాయి. ఈథర్‌లు అతి త్వరగా మండుతాయి. అయినప్పటికి ఈథర్ అణువుల, నీటి అణువుల పరస్పర సాహచర్యం సాధ్యమే. దీని కారణంగా అణుభారం తక్కువ గల ఈథర్‌లు నీటిలో కరుగుతాయి. ఉదాహరణకు ఐసోమెరిక్ n- బ్యూటైల్ ఆల్కహాల్‌కు గల ద్రావణీయత డై ఇథైల్‌కు కూడా ఉంది. ఈథర్ అణువు నీటి అణువుల పరస్పర సాహచర్యం క్రింది విధంగా చూపవచ్చు.

B R A O U



ఈథర్‌ల అల్ప ద్విధ్రువ భ్రామకం అది రేఖీయం కాదని సూచిస్తుంది.

ఉదాహరణకు, 1, 12 D ద్విధ్రువ భ్రామకం గల డై ఇథైల్ ఈథర్ కోణీయం ఉంది. దాని R—O—R బంధకోణం సుమారు 110°.

అవగాహన ప్రశ్న – 1: డై ఇథైల్ ఈథర్‌కు, 1–బ్యుటనాల్‌కు ఒకే అణుభారం ఉంది. కాని మొదటిది తక్కువ ఉష్ణోగ్రతవద్ద మరుగుతుంది. దీనిని వివరించండి.

21.5.1 ఆక్సోనియం అయాన్ ఏర్పడుట

HCl వంటి ఖనిజ ఆమ్లాల, గాఢ ఆమ్ల ద్రావణాలలో ఈథర్‌లు కరిగి ఆక్సోనియం లవణాలు ఏర్పడతాయి. స్ఫటిక ఆక్సోనియం లవణాలను తక్కువ ఉష్ణోగ్రతల వద్ద వేరు చేయవచ్చు. ఆక్సోనియం లవణాలు ఏర్పడటానికి ఆక్సిజన్ పరమాణువులోని జంట ఎలక్ట్రాన్‌లు కారణం.

$$R-\ddot{O}-R + HCl \longrightarrow R-\overset{H}{\underset{+}{O}}-R\ Cl^-$$

ఆక్సోనియం క్లోరైడ్

గాఢ ఆమ్ల ద్రావణాలలో ఏర్పడిన ఆక్సోనియం లవణాలు ధృవాత్మకమైనవి. కాబట్టి గాఢ ఆమ్లాలలో ఈథర్‌లు కరుగుతాయి.

21.5.2 ఆమ్లాలతో బంధ విచ్ఛిత్తి

గాఢ ఆమ్లాలవల్ల ఈథర్‌లు C—O బంధం వద్ద చీలిక పొందుతాయి. ఈ చీలికకు సామాన్యంగా HI, HBrలను ఉపయోగిస్తారు. హేలోజన్ ఆమ్లాల చర్యాక్రమం HI > HBr > HClగా ఉంటుంది.

$$R-O-R + HX \longrightarrow ROH + RX$$

$$Ar-O-R + HX \longrightarrow ArOH + RX$$

చల్లటి స్థితిలో HIతో ఈథర్‌లు చర్య జరిపి, ఇథైల్ అయోడైడ్, ఇథనాల్‌లను ఇస్తాయి.

$$C_2H_5-O-C_2H_5 + HI \longrightarrow C_2H_5OH + C_2H_5I$$

ఎక్కువ HIతో వేడిచేసినప్పుడు ఇథైల్ అయోడైడ్ మాత్రమే ఉత్పన్నమవుతుంది.

$$(C_2H_5)_2O + 2HI \longrightarrow 2C_2H_5I + H_2O$$

ఎరైల్ ఆల్కైల్ ఈథర్‌ల విషయంలో ఆక్సిజన్‌కు ఆల్కైల్ సమూహానికి గల బంధం చీలి పోతుంది. ఉదా. HIతో ఎనిసోల్ చర్య జరిపి మిథైల్ అయోడైడ్ ఇస్తుంది.

$$C_6H_5OCH_3 + HI \longrightarrow C_6H_5OH + CH_3I$$

BRAOU

ఈ చర్యలో ఏర్పడిన మిథైల్ అయోడైడ్ ని $AgNO_3$తో చర్య జరిపి, AgIగా మార్చి లెక్కకట్టవచ్చు. కర్బన సమ్మేళనాలలో మిథాక్సీ సమూహాలను లెక్కకట్టడానికి ఉపయోగించే జీసెల్ పద్ధతికి ఇదే ఆధారం. తక్కువ ఉష్ణోగ్రత వద్ద ఒక్క మోల్ HI గల $C_2H_5OCH_3$ రకం మిశ్రమ ఈథర్‌ల చీలికలో, చిన్న ఆల్కైల్ సమూహం ఆల్కైల్ అయోడైడ్‌గా ఏర్పడుతుంది.

$$C_2H_5OCH_3 + HI \longrightarrow C_2H_5OH + CH_3I$$

21.5.3 హాలోజన్‌లతో చర్య

అనుకూల పరిస్థితులలో క్లోరిన్‌తో గాని బ్రోమిన్‌తో గాని ఈథర్‌లు చర్య జరుపుతాయి. ఆక్సిజన్ పరమాణువుకు పొరుగున ఉన్న కార్బన్ వద్ద ప్రతిక్షేపణ జరుగుతుంది. డై ఇథైల్ ఈథర్, క్లోరిన్‌లు చర్య జరిపి మోనో, డైక్లోరో ఉత్పన్నాలను ఇస్తాయి.

$$CH_3CH_2OCH_2CH_3 \xrightarrow{Cl_2} CH_3-\underset{Cl}{\underset{|}{CH}}-O-CH_2-CH_3 \quad \alpha\text{-మోనో క్లోరో ఈథర్}$$

$$+$$

$$CH_3-\underset{Cl}{\underset{|}{CH}}-O-\underset{Cl}{\underset{|}{CH}}-CH_3 \quad \alpha-\alpha'\text{-డై క్లోరో ఈథర్}$$

21.5.4 గ్రిగ్‌నార్డ్ కారకంతో చర్య

గ్రిగ్‌నార్డ్ కారకం తయారీలో పరిశుద్ధ అనార్ద్రం అయిన ఈథర్‌ను ద్రావణిగా ఉపయోగిస్తారు. గ్రిగ్‌నార్డ్ కారకం యొక్క మెగ్నీషియం పరమాణువు సమన్వయంలో ఇది ఉపయోగపడుతుంది కారణంగా పనిచేస్తుంది. ఈథర్‌లో గ్రిగ్‌నార్డ్ కారకం ఎథరేట్ రూపంలో ఉంటుంది. ఎలక్ట్రాన్ దానం చేసే లక్షణం ఉండటం వల్ల కాబట్టి $MgCl_2$, $FeCl_3$ వంటి లోహ లవణాలను ఈథర్‌లు కరిగించగలవు. ఈ లవణాల కేటయాన్‌ల ఎలెక్ట్రాన్ జంటలను తీసుకొని వాటిని ద్రావణంలోకి తీసుకొని వస్తాయి.

21.6 డై ఇథైల్ ఈథర్ తయారీ

(i) ఇథనాల్ నుండి తయారీ : ఇథనాల్‌ను సల్ఫ్యూరిక్ ఆమ్లంతో 140^0 వద్ద వేడిచేయడం వల్ల ప్రయోగశాలలోను, పరిశ్రమలలోను దీనిని తయారుచేస్తారు. ఎక్కువ ఆల్కహాల్ తీసుకుంటారు.

$$C_2H_5OH + H_2SO_4 \longrightarrow C_2H_5HSO_4 + H_2O \text{ (at } 100^0)$$

$$C_2H_5HSO_4 + HOC_2H_5 \longrightarrow (C_2H_5)_2O + H_2SO_4 \text{ (at } 140^0)$$

21.7 ఎనిసోల్ తయారీ

సోడియం ఫెనాక్సైడ్, మిథైల్ అయోడైడ్‌ల మధ్య చర్య జరపడం వల్ల ఇది లభ్యమవుతుంది.

$$C_6H_5ONa + ICH_3 \longrightarrow C_6H_5OCH_3 + NaI$$

క్షారం సమక్షంలో డై మిథైల్ సల్ఫేట్ ఉపయోగించి ఫినాల్ మిథైలేషన్ వల్ల ఎనిసోల్ తయారుచేయడం అనుకూలమైన పద్ధతి.

$$C_6H_5OH \xrightarrow[OH^-]{(CH_3)_2SO_4} C_6H_5OCH_3$$

డయజో మిథేన్‌తో ఫినాల్‌ల చర్యవల్ల ఫినాల్‌ల మిథైల్ ఈథర్‌లు రాబట్టవచ్చు. ఫినాల్ మీద డయజో మిథేన్ చర్య జరిపినప్పుడు ఎనిసోల్ లభ్యమవుతుంది.

$$C_6H_5OH + CH_2N_2 \longrightarrow C_6H_5OCH_3 + N_2$$

ఆమ్లాలవల్ల, క్షారాలవల్ల కూడా ఎనిసోల్ చాలా స్థిరమైనది. అయినా గాఢ HI, HBr ఎనిసోల్‌ను డి మిథైలేట్ చేస్తాయి.

$$C_6H_5OCH_3 + HI \longrightarrow C_6H_5OH + CH_3I$$

అవగాహన ప్రశ్న – 2: బెంజీన్‌తో ప్రారంభించి ఎనిసోల్ ఎట్లు తయారుచేస్తారు?

21.8 ఈథర్‌ల ఉపయోగాలు

స్పృహ తప్పించడానికి ఈథర్ ఉపయోగిస్తారు. వ్యక్తిని చైతన్య రహితునిగా చేసి "ఎనాస్తటిక్స్" (anaesthetics) బాధలేకుండా చేస్తాయి. ప్లాస్టిక్, రబ్బర్, డిటర్జెంట్, జౌళి పరిశ్రమలలో ఎథిలీన్ ఆక్సైడ్‌ను ఎక్కువ పరిమాణాలలో ఉపయోగిస్తారు. డై ఆక్సేన్ ద్రావణిగా విరివిగా వాడతారు.

21.9 సారాంశం

నీటి ద్విప్రతిక్షిప్త ఆల్కైల్ లేదా ఎరైల్ ఉత్పన్నాలను ఈథర్‌లు అందురు. వీటిని ఆల్కహాల్‌ల నిర్జలీకరణం ద్వారా లేదా ఆల్కైల్ హాలైడ్‌లతో చర్యనొందించుట ద్వారా పొందవచ్చును. బాష్పీభవన స్థానాలు తక్కువ. రసాయనిక స్తబ్ధత గల ఈ ఈథర్‌లు మంచి ద్రావణిలుగా విరివిగా వాడుకలో కలవు. గ్రిగ్నార్డ్ కారకాల తయారీలో లూయీ క్షారములవలె ప్రవర్తించి, మంచి ద్రావణిగా ఉపయోగపడును. ఆమ్లాలతో ఈథర్ బంధ విచ్ఛిత్తి, హాలోజన్‌లతో ప్రతిక్షేపణ చర్యలు జరుగును.

21.10. మాదిరి పరీక్షా ప్రశ్నలు

I. క్రిందివానిలో ప్రతిదానికి 10 పంక్తులలో సమాధానం రాయండి.

1. క్రింది చర్యలలో A, Bల నిర్మాణాలు రాయండి.

ఎ) $CH_2 = CH_2 \xrightarrow{HBr} A \xrightarrow{C_2H_5ONa} B$

బి) ప్రొపీన్ $\xrightarrow{HI} A \xrightarrow{CH_3ONa} B$

సి) ఫినాల్ $\xrightarrow{NaOH} A \xrightarrow{C_2H_5I} B$

2. ఒక తటస్థ కర్బన సమ్మేళనం A (అణుభారం = 108)ని HIతో వేడిచేసినప్పుడు రెండు సమ్మేళనాలు B, Cలను ఇస్తుంది. సిల్వర్ నైట్రేట్‌తో C చర్య జరిపి సిల్వర్ అయొడైడ్ ఇస్తుంది. జింక్ పొడి పైన స్వేదన క్రియవల్ల B బెంజీన్ ఇస్తుంది. A, B, Cలు ఏమిటి ?

3. ఒక కర్బన సమ్మేళనం యొక్క అణుభారం 124. జీసెల్ పద్ధతిన లెక్కకట్టడంలో HIతో 3 గ్రా. సమ్మేళనం వేడి చేయగా వచ్చిన ఆల్కైల్ అయొడైడ్‌ను సిల్వర్ నైట్రేట్‌తో చర్య జరిపించగా 5.8 గ్రా.ల సిల్వర్ అయొడైడ్ వచ్చింది. ఆ సమ్మేళనంలో ఎన్ని మిథాక్సిల్ సమూహాలున్నాయి?

II. క్రింది వాటిలో ప్రతిదానికి 30 పంక్తులలో సమాధానం రాయండి.

1. $C_4H_{10}O$ ఫార్ములా గల ఐసొమెరిక్ ఈథర్‌ల నిర్మాణాత్మక ఫార్ములా వ్రాసి, వాటి IUPAC పేర్లు వ్రాయండి.

2. కింది వాటి నిర్మాణాత్మక ఫార్ములాలు వ్రాయండి.

ఎ) అల్లైల్ ఈథర్ బి) వినైల్ ఈథర్

సి) ఐసో ప్రొపైల్ ఈథర్ డి) ఫినైల్ ఈథర్

ఏ రెండు ఈథర్‌ల తయారీలను చర్చించండి.

21.11 అవగాహన ప్రశ్నలకు మాదిరి సమాధానాలు

1. ఈథర్‌లలో హైడ్రోజన్ బంధాలు ఏర్పడే అవకాశం లేదు. కాబట్టి ఈథర్ అణువులు సహచరితాలు కావు. పోల్చ తగ్గ అణు భారం గల ఆల్కహాల్‌ల భాష్పీభవన ఉష్ణోగ్రతల కంటె ఈథర్‌ల భాష్పీభవన స్థానాలు దీనివలననే తక్కువ.

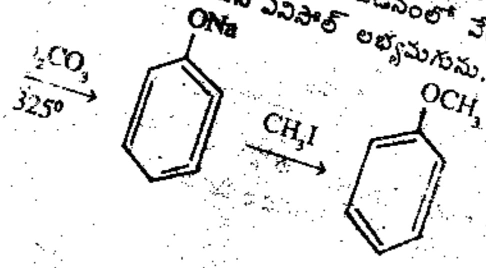
B R A O U

భాగం-22 : కార్బనిక లోహ సమ్మేళనాలు

విషయక్రమం

22.1 ఉద్దేశాలు, లక్ష్యాలు
22.2 పరిచయం
22.3 గ్రిగ్నార్డ్ కారకాలు
22.4 ప్రయోగశాలలో గ్రిగ్నార్డ్ కారకాన్ని తయారుచేసే పద్ధతి
22.5 సంశ్లేషణంలో గ్రిగ్నార్డ్ కారకాల అనువర్తనాలు
22.5.1 క్రియాశీల హైడ్రోజన్‌గల సమ్మేళనాలతో జరిపే చర్యలు
22.5.2 బహుబంధాలు గల సమ్మేళనాలతో చర్యలు
22.5.2.1 ఆల్డిహైడ్‌లతోను, కీటోన్‌లతోను చర్య
22.5.2.2 ఎస్టర్‌లతో చర్య
22.5.2.3 ఇథైల్ క్లోరో ఫార్మేట్‌తో చర్య
22.5.2.4 CO_2 తో చర్య
22.5.2.5 ఏసిడ్ క్లోరైడ్‌లతో చర్య
22.5.2.6 ఆల్కైల్ సైనైడ్‌లతో చర్య
22.5.2.7 సైనోజన్ హాలైడ్‌లతో చర్య
22.5.2.8 సల్ఫర్‌తో చర్య
22.6 ఇ
2
22

...చేయుదురు. బెంజీన్‌ను క్లోరినేషన్ గావించి లభించిన
...ంలో 325° వద్ద అధిక పీడనంలో వేడిచేసిన సోడియం
...లో చర్య జరిపిన ఎనిసోల్ లభ్యమగును.



– రచన : శ్రీ వై.ఎస్.ఎన్. మూర్తి

– అనువాదం : శ్రీ ఎ. వెంకట రావు

B R A O U

...తర కార్బన్ లోహ సమ్మేళనాలు
22.6.1 n- బ్యుటైల్ లిథియం
22.6.2 టెట్రా ఇథైల్ లెడ్
22.7 సారాంశం
22.8 మాదిరి పరీక్షా ప్రశ్నలు
22.9 అవగాహన ప్రశ్నలకు మాదిరి సమాధానాలు

22.1 ఉద్దేశాలు, లక్ష్యాలు

ఈ భాగంలో కార్బనిక లోహ సమ్మేళనాలు అంటే ... ఉపయోగాలు గూర్చి వివరీకరించడం ముఖ్య ఉద్దేశం. ఈ భ... చేసే పద్...

- గ్రిగ్నార్డ్ కారకాలు
- గ్రిగ్నార్డ్ కారకాన్ని ప్రయోగశాలలో తయారు చేసే ప...
- సంశ్లేషణాలలో గ్రిగ్నార్డ్ కారకం ఉపయోగాలు
  - a) క్రియాశీల హైడ్రోజన్ గల కర్బన సమ్మేళనాలలో జ...
  - b) బహుబంధాలు కల సమ్మేళనాలతో జరిగే సంకలన చర్య...
- ఇతర కర్బన లోహ సమ్మేళనాలు
  - a) n- బ్యుటైల్ లిథియం
  - b) టెట్రా ఇథైల్ లెడ్

BRAOU

22.2 పరిచయం

ఒక కార్బన్ పరమాణువుతో నూటిగా బంధింపబడిన ఒక లోహ పరమాణువు కార్బనిక-లోహ సమ్మేళనాలలో (organometallic compounds) ఉంటుంది. ఈ లోహాలు సామాన్యంగా లిథియం, సోడియం, పొటాషియం, మెగ్నీషియం, జింక్, కాడ్మియం, మెర్క్యురీ, అల్యూమినియం. కార్బన్ అంత్యం ఋణావేశం, లోహం అంత్యం ధనావేశమూ కలిగి ఉంటాయి.

$$-\overset{|}{\underset{|}{C}}\overset{\delta-}{—}\overset{\delta+}{M}$$

లోహం యొక్క ధనావేశ లక్షణం ఎక్కువ అయిన కొద్దీ కార్బన్-లోహం బంధం యొక్క అయానిక లక్షణం ఎక్కువ అవుతుంది. K > Na > Li > Mg > Al > Zn > Hg అనే క్రమంలో కార్బన్-లోహం బంధం యొక్క అయానిక లక్షణం ఉంటుంది. కార్బన్-లోహం బంధనం యొక్క అయానిక లక్షణం పెరిగిన కొద్దీ కార్బనిక లోహ-సమ్మేళనాల చర్యాశీలత కూడా పెరుగుతుంది. ఇట్లు కార్బనిక సోడియం, కార్బనిక పొటాషియం సమ్మేళనాలకు అత్యధిక చర్యాశీలత వుంటుంది. గాలిలో అవి యాదృచ్ఛికంగా మండుతాయి. క్రియాశీలక హైడ్రోజన్ కలిగిన సమ్మేళనాలతోను, నీటితోను తీవ్రంగా చర్య జరుపుతాయి. మెర్క్యురీ యొక్క కార్బనిక లోహం సమ్మేళనాలు, చాలావరకు, కోవేలెంట్ (సమయోజనీయం). అందువేత, వాటి క్రియాశీలత తక్కువ. అవి గాలిలో చాలా స్థిరంగా ఉంటాయి. కార్బనిక లోహ సమ్మేళనాలలో అతి ముఖ్యమైన వర్గం R—Mg—X.
(R = ఆల్కైల్ గ్రూపు, X = హాలోజన్).

22.3 గ్రిగ్నార్డ్ కారకాలు

BRAOU

వాటిని కనుగొనిన విక్టర్ గ్రిగ్నార్డ్ పేరుతో వాటిని గ్రిగ్నార్డ్ కారకాలు (Grignard Reagents) అంటారు. R సామాన్యంగా ఒక ఆల్కైల్ ప్రమేయం, X హాలోజన్. ఇతర గ్రిగ్నార్డ్ కారకాలలో R, ఏ హైడ్రోకార్బన్ సమూహమైనా కావచ్చు. కార్బనిక లోహం సమ్మేళనాలను తయారుచేసే సులభమైన పద్ధతిలో మెగ్నీషియం, లిథియం వంటి చర్యాశీల లోహంతో ఒక ఆల్కైల్ హైలైడ్ చర్య జరుపుతుంది. ఒక అనార్ద్ర ద్రావణిలో ఈ చర్య కొనసాగిస్తారు. సామాన్యంగా అనార్ద్ర ఈథర్‌ను ద్రావణిగా ఉపయోగిస్తారు. టెట్రా హైడ్రో ఫ్యూరాన్, టెర్షరీ ఎమైన్‌ల వంటి ద్రావణులు కూడా వాడవచ్చు.

$$RX + Mg \xrightarrow[\text{అనార్ద్ర ఈథర్}]{} R—Mg—X$$

ఇథైల్ బ్రోమైడ్‌తో మెగ్నీషియం జరిపే చర్య మూలంగా ఇథైల్ మెగ్నీషియం బ్రోమైడ్ లభిస్తుంది.

$$C_2H_5Br + Mg \xrightarrow[\text{అనార్ద్ర ఈథర్}]{} C_2H_5MgBr$$

ఆల్కైల్ హాలైడ్‌లు త్వరగా చర్య జరపగా, ఆరోమాటిక్ హాలైడ్‌లు జరిపే చర్య మందంగా ఉంటుంది. ఆల్కైల్ హాలైడ్‌లలోని ఆల్కైల్ సమూహం పరిమాణం పెరిగినకొద్దీ చర్యయొక్క క్రియాశీలత తగ్గుతుంది. ఈ కారణంగా ఐసోప్రొపైల్ లేక టెర్షరీ బ్యూటైల్ హాలైడ్‌ల కంటె మిథైల్ హాలైడ్‌లు త్వరగా చర్య జరుపుతాయి. చర్య మందంగా జరిగే సందర్భాలలో చర్య ప్రారంభించడానికి కొద్దిపాటి అయోడిన్ కలుపుతారు. హాలైడ్‌ల చర్యాక్రమం RI > RBr > RCl గా ఉంటుంది.

ద్రావణిగా ఉపయోగించే ఈథర్‌లో క్రియాశీలత హైడ్రోజన్ పరమాణువులు గల ఆల్కహాల్‌లు, తేమ, ఇతర మలిన పదార్థాలు లేకుండా ఉండాలి. ఈథర్‌లో ఆల్కహాల్ వుండినట్లైతే తీసివేయడానికి నీటితో ఈథర్‌ను కడిగి, అనార్ద్ర కాల్షియం క్లోరైడ్ మీద ఆరబెడతారు. ఇంకా మిగిలిన కొంచెం తేమను తీసివేయడానికి ఈథర్‌ను సోడియంతో కలిపి కొంత కాలం వుంచుతారు.

22.4 ప్రయోగశాలలో గ్రిగ్‌నార్డ్ కారకాన్ని తయారుచేసే పద్ధతి

పరిశుద్ధమైన అనార్ద్ర ఈథర్‌లో ఉన్న మెగ్నీషియం తునకలను ఒక ఆల్కైల్ హాలైడ్‌తో చర్య జరిపించి ప్రయోగశాలలో గ్రిగ్‌నార్డ్ కారకాన్ని తయారుచేస్తారు. తేమ లేని పరిస్థితులలో, ఈ చర్య అనార్ద్ర ఈథర్‌లో జరగాలి.

$$RX + Mg \xrightarrow[\text{అనార్ద్ర ఈథర్}]{} R\text{—}Mg\text{—}X$$

నూనె పదార్థాలను తొలగించడానికి మెగ్నీషియం లోహాన్ని మొదట ఈథర్‌తో కడుగుతారు. తరువాత ఆక్సైడ్‌పొర ఏదైనా వుంటే దానిని తొలగించడానికి లోహాన్ని సజల HClతో కడిగి ఆరబెడతారు.

ఫాస్ఫరస్ పెంటాక్సైడ్‌మీద స్వేదనం చేసి ఆల్కైల్ హాలైడ్‌ను కూడా తడి లేకుండా చేస్తారు.

ప్రారంభంలో చర్య మందకొడిగా ఉంటుంది. చర్య మొదలుపెట్టడానికి అతి తక్కువ అయోడీన్ సహాయ పడుతుంది. ఒకమారు ప్రారంభమైన చర్య వేగం పుంజుకొని ఉష్ణమోచకం అవుతుంది. ఈథర్‌లో ద్రావణంగా గ్రిగ్‌నార్డ్ కారకం లభిస్తుంది. దానిని వేరు చేయకుండా చర్యలో నూటిగా ఉపయోగించవచ్చు. ద్రావణంనుండి ఈథర్ ఇగిరిపోగా కింది నిర్మాణం గల తెల్ల ఘనపదార్థం మిగులుతుంది. R—Mg—X అణువులో ఉన్న రెండు ఈథర్ (R_2O) అణువులను స్ఫటికీకరణ ఈథర్‌లు అంటారు.

$$\begin{array}{c} H_5C_2\text{—}\ddot{O}\text{—}C_2H_5 \\ \downarrow \\ R\text{—}Mg\text{—}X \\ \uparrow \\ C_2H_5\text{—}\ddot{O}\text{—}C_2H_5 \end{array}$$

22.5 సంశ్లేషణలలో గ్రిగ్‌నార్డ్ కారకం యొక్క అనువర్తనాలు

కార్బనిక పదార్థాల సంశ్లేషణంలో గ్రిగ్‌నార్డ్ కారకాలు విలువైనవి. గ్రిగ్‌నార్డ్ కారకాలు చర్యలు రెండు వర్గాలుగా చెప్పుకోవచ్చు. అవి 1) క్రియాశీల హైడ్రోజన్‌గల సమ్మేళనాలతో జరిపే చర్యలు, 2) బహుబంధాలు కల సమ్మేళనాలతో జరిపే చర్యలు.

22.5.1 క్రియాశీల హైడ్రోజన్‌గల సమ్మేళనాలతో జరిపే చర్యలు

ఆక్సిజన్, నైట్రోజన్, సల్ఫర్ వంటి ఋణ విద్యుత్ పరమాణువులకు బంధింపబడి ఉన్న హైడ్రోజన్ పరమాణువులు హెచ్చు క్రియాశీలత (labile) కలిగి వుంటాయి. కాబట్టి, నీరు, ఆల్కహాల్, ప్రైమరీ అమైన్‌లు, సెకండరీ అమైన్‌లు వంటి సమ్మేళనాలలో క్రియాశీల హైడ్రోజన్ ఉంది. ఈ సమ్మేళనాలు గ్రిగ్‌నార్డ్ కారకంతో చర్య జరిపి ఆల్కేన్‌లు ఏర్పరుస్తాయి. గ్రిగ్‌నార్డ్ కారకం యొక్క ఆల్కైల్ సమూహం నుండి, రెండో క్రియాజనకంలోని క్రియాశీల హైడ్రోజన్ నుండి ఆల్కేన్ ఉత్పన్నం అవుతుంది.

BRAOU

$$R{-}Mg{-}X + H.OH \longrightarrow R{-}H + Mg(OH)X$$

$$CH_3{-}Mg{-}Br + H.OH \longrightarrow CH_4 + Mg(OH)Br$$

$$R{-}Mg{-}X + R^1X.OH \longrightarrow R{-}H + Mg(OR^1)X$$

$$CH_3{-}Mg{-}X + C_2H_5OH \longrightarrow CH_4 + Mg(OC_2H_5)Br$$

$$R{-}Mg{-}I + R^1NH_2 \longrightarrow R{-}H + Mg(NH.R^1)X$$

$$CH_3{-}Mg{-}I + C_2H_5NH_2 \longrightarrow CH_4 + Mg(NH.C_2H_5)I$$

ఈ చర్యలలో విడుదల అయిన ఆల్కేన్ పరిమాణం కొలిచి ఆల్కహాల్‌లలోను, అమైన్‌లలోను ఇతర కర్బన సమ్మేళనాలలోను గల క్రియాశీల హైడ్రోజన్ అంచనా కట్టవచ్చు. దీనిని జెరివిటినోవ్ క్రియాశీల హైడ్రోజన్ నిర్ణయించే పద్ధతి అంటారు.

22.5.2 బహుబంధాలు కల సమ్మేళనాలతో చర్యలు

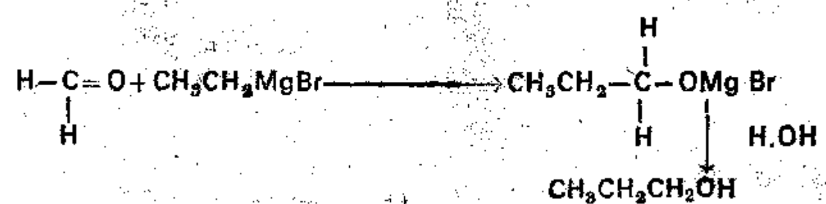
బహుబంధాలు కల సమ్మేళనాలు గ్రిగ్‌నార్డ్ కారకంతో త్వరగా చర్య జరుపుతాయి. ఈ సమ్మేళనాలలో కార్బోనిల్ సమ్మేళనాలు, ఎస్టర్‌లు, నైట్రైల్‌లు మొదలైనవి ఉన్నాయి. ఈ సంకలన చర్యలు అన్నిటిలోను గ్రిగ్‌నార్డ్ కారకం యొక్క ఆల్కైల్ సమూహం న్యూక్లియోఫైల్‌గా ప్రవర్తించి బహుబంధాలు కల కార్బన్‌తో సంకలన చర్య జరుపుతుంది. యిలా ఏర్పడిన సంకలన ఉత్పన్నాన్ని సజల ఖనిజ ఆమ్లం సమక్షంలో జలవిశ్లేషణ చర్యకు గురి చేస్తారు. అప్పుడు తుది పదార్థం లభ్యమవుతుంది.

22.5.2.1 ఆల్డిహైడ్‌లతోను, కీటోన్‌లతోను చర్య

ఆల్డిహైడ్‌లతోను, కీటోన్‌లతోను గ్రిగ్‌నార్డ్ కారకం జరిపే చర్య ఆల్కహాల్ ఏర్పడటానికి దారి తీస్తుంది.

ఫార్మాల్డిహైడ్‌తో గ్రిగ్‌నార్డ్ కారకం జరిపే చర్యవల్ల ప్రైమరీ ఆల్కహాల్ లభిస్తుంది.

గ్రిగ్‌నార్డ్ కారకం ఆల్కైల్ సమూహంలో కంటె ఈ ప్రైమరీ ఆల్కహాల్‌లో ఒక కార్బన్ అధికంగా ఉంటుంది. ఇట్లు, ఇథైల్ మెగ్నీషియం అయొడైడ్‌తో ఫార్మాల్డిహైడ్ జరిపే చర్య వల్ల n- ప్రొపైల్ ఆల్కహాల్ లభిస్తుంది.



రెండు అధిక కార్బన్‌లు గల ప్రైమరీ ఆల్కహాల్ తయారుచేయడానికి ఎథిలీన్ ఆక్సైడ్‌తో గ్రిగ్‌నార్డ్ కారకం చర్య జరిపిస్తారు.

$$R{-}Mg{-}X \xrightarrow[\text{Oxide}]{\text{Ethylene}} RCH_2CH_2OMgX \xrightarrow{HOH} RCH_2CH_2OH + Mg(OH)X$$

అయితే, ఈ చర్యలో బహుబంధం వద్ద గ్రిగ్నార్డ్ కారకం సంకలనం జరగదు.

ఇథైల్ మెగ్నీషియం బ్రోమైడ్‌తో ఎథిలీన్ ఆక్సైడ్ చర్య జరపగా ఉత్పన్నమైన దానిని జలవిశ్లేషణం చేయగా n- బ్యుటైల్ ఆల్కహాల్ వస్తుంది.

$$CH_3CH_2{-}MgBr \xrightarrow{\text{Ethylene Oxide}} CH_3CH_2CH_2CH_2OMgBr$$

$$\downarrow H.OH$$

$$CH_3CH_2CH_2CH_2OH + Mg(OH)Br$$

ఫార్మాల్డిహైడ్ తప్ప ఇతర ఆల్డిహైడ్‌లు గ్రిగ్నార్డ్ కారకంతో చర్య జరిపి సంకలన ఉత్పన్న పదార్థాలను ఇస్తాయి. వాటిని జలవిశ్లేషణం చేయగా సెకెండరీ ఆల్కహాల్‌లు వస్తాయి.

$$R{-}\overset{H}{\underset{}{C}}{=}O + R'{-}Mg{-}X \longrightarrow R{-}\overset{H}{\underset{R^1}{C}}{-}MgX \xrightarrow{HOH} R{-}\overset{H}{\underset{R^1}{C}}{-}OH$$

ఎసిటాల్డిహైడ్‌తో ఇథైల్ మెగ్నీషియం బ్రోమైడ్ చర్య జరిపినప్పుడు సంకలన ఉత్పన్నం వస్తుంది. దాని జలవిశ్లేషణం వల్ల n-బ్యుటనాల్ వస్తుంది.

$$CH_3CH_2MgBr \xrightarrow[\text{ఆక్సైడ్}]{\text{ఎథిలీన్}} CH_3CH_2CH_2CH_2OMgBr$$

$$\downarrow H.OH$$

$$CH_3CH_2CH_2CH_2CH + Mg(OH)Br$$

కీటోన్‌లు గ్రిగ్నార్డ్ కారకంతో జరిపే చర్యలో టెర్షరీ ఆల్కహాల్‌లు వస్తాయి. ఇట్లు ఎసిటోన్‌తో మిథైల్ బ్రోమైడ్ జరిపే చర్యలో టెర్షరీ బ్యుటైల్ ఆల్కహాల్ వస్తుంది.

$$H_3C{-}\overset{CH_3}{C}{=}O + CH_3{-}Mg{-}Br \longrightarrow H_3C{-}\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{C}}{-}OMgBr \longrightarrow H_3C{-}\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{C}}{-}OH$$

టెర్షరీ ఆల్క-హాల్

22.5.2.2 ఎస్టర్‌లతో చర్య

ఇథైల్ ఫార్మేట్‌తో సమ అణుక పరిమాణం గల గ్రిగ్నార్డ్ కారకం చర్య జరిపినప్పుడు ఆల్డిహైడ్ వస్తుంది.

$$H{-}\underset{OEt}{C}{=}O + R.MgX \longrightarrow H{-}\overset{R}{\underset{OEt}{C}}{-}OMgX \xrightarrow{HOH} H{-}\overset{R}{C}{=}O \xrightarrow{R.MgX} R{-}\overset{R}{\underset{H}{C}}{-}OH$$

సెకండరీ ఆల్కహాల్

BRAOU

గ్రిగ్నార్డ్ కారకం అధికంగా వాడినప్పుడు మొదట ఏర్పడిన ఆల్డిహైడ్ ఇంకా చర్య జరిపి సెకండరీ ఆల్కహాల్ ఇస్తుంది. ఇథైల్ ఫార్మేట్ బదులు ఇథైల్ ఆర్థో ఫార్మేట్ ఉపయోగించినప్పుడు ఆల్డిహైడ్ ఎక్కువగా ఏర్పడుతుంది.

$$H-\underset{OH}{\overset{OH}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-OEt \xrightarrow{RMgX} H-\underset{OEt}{\overset{R}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-OEt + Mg(OEt)X \xrightarrow{HOH} H-\overset{R}{\overset{|}{C}}=O + 2\ Et.\ OH$$

ఇథైల్ ఆర్థో ఫార్మేట్ ఉపయోగించడం వల్ల సెకండరీ ఆల్కహాల్ ఏర్పడకుండా చేయవచ్చు. ఇతర ఆర్థో ఎస్టర్‌లు గ్రిగ్నార్డ్ కారకంతో జరిపే చర్యలో కీటోన్‌లు లభిస్తాయి.

$$R-\underset{OEt}{\overset{OEt}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-OEt \xrightarrow{R^1MgX} R-\underset{OEt}{\overset{R^1}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-OEt + Mg(OEt)X \xrightarrow{HOH} H-\overset{R}{\overset{|}{C}}=O + EtOH$$

22.5.2.3 ఇథైల్ క్లోరో ఫార్మేట్‌తో చర్య

ఇథైల్ క్లోరో ఫార్మేట్‌తో గ్రిగ్నార్డ్ కారకాలు జరిపే చర్యలో ఎస్టర్‌లు వస్తాయి.

$$Cl-\overset{OEt}{\overset{|}{C}}=O \xrightarrow{RMgX} R-\underset{OEt}{\underset{|}{C}}=O + X-Mg-Cl$$

BRAOU

22.5.2.4 CO_2తో చర్య

కార్బన్ డై ఆక్సైడ్‌తో గ్రిగ్నార్డ్ కారకాలు జరిపే చర్యలో సంకలన పదార్థం వస్తుంది. అది జలవిశ్లేషణం వల్ల ఆమ్లంగా మారుతుంది.

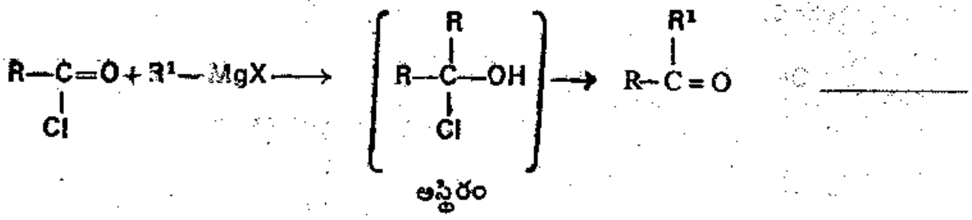
$$O=C=O + R.Mg.X \longrightarrow R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OMgX \xrightarrow{H.OH} R.COOH + Mg(OH)X$$

కార్బాక్సిలిక్ ఆమ్లాల ఇట్టి తయారీ పద్ధతిని గ్రిగ్నార్డ్ కారకాల కార్బొనేషన్ అని కూడా అంటారు. మిథైల్ మెగ్నీషియం బ్రోమైడ్ కార్బొనేషన్ మూలంగా ఎసిటిక్ ఆమ్లం లభిస్తుంది.

$$CH_3MgBr \xrightarrow[(ii)\ H.\ OH]{(i)\ CO_2} CH_3-COOH$$

22.5.2.5 ఏసిడ్ క్లోరైడ్‌లతో చర్య

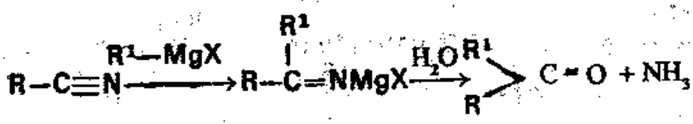
ఏసిడ్ క్లోరైడ్‌తో గ్రిగ్నార్డ్ కారకం జరిపే చర్యలో కీటోన్‌లు లభిస్తాయి.



గ్రిగ్నార్డ్ కారకంతో కీటోన్ ఇంకా కొనసాగించే చర్యలో కొంత టెర్షరీ ఆల్కహాల్ కూడా లభిస్తుంది.

22.5.2.6 నైట్రైల్‌లతోగాని, సైనైడ్‌లతోగాని చర్య

ఆల్కైల్ సైనైడ్ గ్రిగ్నార్డ్ కారకాలతో జరిపే చర్యలో కీటోన్‌లు ఏర్పడతాయి. ఈ చర్యలో గ్రిగ్నార్డ్ కారకంలోని ఆల్కైల్ సమూహం న్యూక్లియోఫైల్‌గా ప్రవర్తించి త్రిబంధం కార్బన్‌ను ఎదుర్కొంటుంది.



ఆల్కైల్ సైనైడ్ యొక్క సంకలన పదార్థాన్ని, గ్రిగ్నార్డ్ కారకాన్ని జలవిశ్లేషణం చేసినప్పుడు అస్థిర మధ్యస్థంగా కీటిమైన్ ఏర్పడుతుంది. కీటిమైన్ ఇంకా జలవిశ్లేషణంలో కీటోన్ ఏర్పడుతుంది.

BRAOU

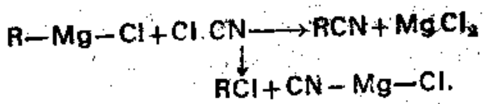
గ్రిగ్నార్డ్ కారకంతో జరిపే చర్యలో ఆల్కైల్ సైనైడ్‌కు బదులు హైడ్రోజన్ సైనైడ్ ఉపయోగించినప్పుడు ఆల్డిహైడ్‌లు ఉత్పన్నమవుతాయి.

$$HC \equiv N \xrightarrow[\text{(ii) } H_2O]{\text{(i) } RMgX} RCHO$$

అవగాహన ప్రశ్న – 1: CO_2తో గ్రిగ్నార్డ్ కారకం ఎట్టి చర్య జరుపును?

22.5.2.7 సైనోజన్ హేలైడ్‌తో చర్య

1:1 అనుపాతంలో నున్న గ్రిగ్నార్డ్ కారకంతో సైనోజన్ క్లోరైడ్ చర్య జరిపినప్పుడు ఆల్కైల్ సైనైడ్ ఏర్పడుతుంది.



ఈ చర్యలో కొంత ఆల్కైల్ క్లోరైడ్ కూడా ఏర్పడుతుంది. ఆల్కైల్ సైనైడ్‌కు గ్రిగ్నార్డ్ కారకానికి మధ్య చర్య నివారించడానికి ఎక్కువ సైనోజన్ క్లోరైడ్ వాడతారు.

22.5.2.8 సల్ఫర్‌తో చర్య

థయో ఆల్కహాల్‌లు కాని మెర్కాప్టన్‌లు కాని ఏర్పడటానికి గ్రిగ్నార్డ్ కారకంతో సల్ఫర్ చర్య జరుపుతుంది.

$$R{-}MgX \xrightarrow{S} RSMgX \xrightarrow{H_2O} RSH + MgX(OH)$$

అవగాహన ప్రశ్న – 2: ఎసిటాల్డిహైడుతో మిథైల్ మెగ్నీషియం బ్రోమైడ్, ప్రొపైల్ మెగ్నీషియం బ్రోమైడ్ చర్యలు తెలుపుము.

22.6 ఇతర కార్బన్ లోహ సమ్మేళనాలు

22.6.1 n- బ్యుటైల్ లిథియం

n- బ్యుటైల్ లిథియం ఏర్పడటానికి బెంజీన్‌లోకాని, ఈథర్‌లోకాని n- బ్యుటైల్ క్లోరైడ్ ద్రావణం లిథియంతో సూటిగా చర్య జరుపుతుంది.

$$CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.Cl + 2Li \longrightarrow CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.Li + LiCl$$

n- బ్యుటైల్ లిథియం

గ్రిగ్నార్డ్ కారకాలవలెనే n- బ్యుటైల్ లిథియం చర్య జరుపుతుంది. అవి క్రియాశీల మిథిలిన్ వర్గ సమ్మేళనాలతోనూ, నీటితోనూ చర్యజరిపి బ్యుటేన్ విడిపిస్తుంది.

$$n\text{-}C_4H_9Li + H_2O \longrightarrow nC_4H_{10} + LiOH$$

అనుకూలమైన ఆల్కైల్ హాలైడ్‌లతో n- బ్యుటైల్ లిథియం చర్య జరిపినప్పుడు ఇతర ఆల్కైల్ లిథియం సమ్మేళనాలు ఏర్పడతాయి. ఈ చర్యలో ఆల్కైల్ సమూహాల వినిమయం జరుగుతుంది.

$$n\text{-}C_4H_9Li + RX \longrightarrow RLi + n\text{-}C_4H_9X$$

22.6.2 టెట్రా ఇథైల్ లెడ్ $(C_2H_5)_4 Pb$

లెడ్ సోడియం మిశ్రలోహంతో ఇథైల్ క్లోరైడ్ చర్య జరిపినపుడు ఇది లభిస్తుంది.

$$4C_2H_5Cl + 4Pb{-}Na \longrightarrow (C_2H_5)_4 Pb + 4NaCl + 3Pb$$

ఈథర్ ద్రావణంలో నున్న ఇథైల్ మెగ్నీషియం అయోడైడ్‌కు చూర్ణం చేసిన లెడ్ కలపడం వల్ల కొద్దిపాటి టెట్రా ఇథైల్ లెడ్ వస్తుంది.

$$2PbCl_2 + 4Et.MgI \longrightarrow ET_4.Pb + \overset{*}{Pb} + 4\,I{-}Mg{-}Cl$$

BRAOU

టెట్రా ఇథైల్ లెడ్ రంగులేని ద్రవం. ఈథర్‌లో కరుగుతుంది. కాని నీటిలో కరుగదు. అది విషపూరిత పదార్థం. అది అంతర్దహన ఇంజన్లలో ఇంధనాల ఇగ్నీషన్‌ను నియంత్రణ చేస్తుంది. టెట్రాఇథైల్ లెడ్, ఎథిలీన్ డై క్లోరైడ్, ఎథిలీన్ డై బ్రోమైడ్ ఒక రంజనం వీటి మిశ్రమాన్ని ఇగ్నీషన్ నియంత్రణ పదార్థంగా ఉపయోగిస్తారు.

22.7 సారాంశం

కార్బన్ పరమాణువుతో లోహ పరమాణువు బంధింపబడి ఉన్న సమ్మేళనాలను కార్బనిక లోహ సమ్మేళనాలందురు. గ్రిగ్నార్డ్ కారకం (RMgX), n- బ్యుటైల్ లిథియం (C_4H_9Li) మరియు టెట్రా ఇథైల్ లెడ్ [Pb $(C_2H_5)_4$] కొన్ని ఉదాహరణలు. ఈ సమ్మేళనాలలో లోహ బంధ కార్బన్ ఋణావేశితమగుటచే కార్బేనయాన్‌లు తేలికగా లభించును.

ఆల్కేనులు, ఆల్కహాల్‌ల తయారీలో గ్రిగ్నార్డ్ కారకాల ఉపయోగం ఇదివరకే మీరు నేర్చుకున్నారు. ఎస్టర్లు, కీటోన్‌లు మరియు మోనో కార్బాక్సిలిక్ ఆమ్లాల తయారీలో ఎట్లు ఉపయోగింపబడినవో ఈ భాగం చదివి అర్థం చేసుకొనవచ్చును.

n- బ్యుటైల్ లిథియం గ్రిగ్నార్డ్ కారకముల వలెనే ప్రవర్తించును. టెట్రా ఇథైల్ లెడ్ ఫ్రీరాడికల్‌ల ఉనికిని నిరూపించుటలో వాడుదురు.

22.8 మాదిరి పరీక్షా ప్రశ్నలు

I. కింది వానిలో ప్రతిదానికి 10 వంక్తులలో సమాధానం రాయండి.

1. అనుకూలమైన గ్రిగ్‌నార్డ్ పరీక్షకం ఉపయోగించి కింది వాటి సంశ్లేషణ స్పష్టీకరించండి.
   ఎ) మిథైల్ ఇథైల్ కార్బినాల్
   బి) ట్రై ఇథైల్ కార్బినాల్
2. 12.3 గ్రా. ఐసో ప్రొపైల్ బ్రోమైడ్‌ను అనుకూల పరిమాణం గల మెగ్నీషియంతో అభిచర్య జరిపించి, తరవాత CO_2తోను, సజల ఖనిజ ఆమ్లంతోను చర్య జరిపించగా వచ్చే ఉత్పన్న పదార్థం యొక్క నిర్మాణమేమి? దాని పరిమాణమెంత?

II. కింది వానిలో ప్రతి దానికి 30 వంక్తులలో సమాధానం రాయండి.

1. గ్రిగ్‌నార్డ్ కారకం ఒక ఘటకంగా చేర్చి కిందివి ఎట్లు సంశ్లేషిస్తారు?
   ఎ) ప్రొపియోనిక్ ఆమ్లం　　బి) 1-బ్యుటనాల్
   సి) ప్రొపనాల్　　డి) 2-బ్యుటనాల్
2. 11.9 గ్రా. మిథైల్ మెగ్నీషియం బ్రోమైడ్‌ను క్రియాశీల హైడ్రోజన్ గల సమ్మేళనంతో చర్య జరిపించగా విడుదల అయ్యే మిథేన్ ఘన పరిమాణం STP వద్ద ఎంత?

B R A O U

22.9 అవగాహన ప్రశ్నలకు మాదిరి సమాధానాలు

1. కార్బన్ డై ఆక్సైడ్‌తో గ్రిగ్నార్డ్ కారకం చర్య జరిపి సంకలన పదార్థం ఇచ్చును. అది జలవిశ్లేషణ వల్ల ఆమ్లంగా మారును.

$$O=C=O + RMgX \longrightarrow R\text{—}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}\text{—}OMgX \xrightarrow{HOH} RCOOH + Mg(OH)X$$

2. ఎసిటాల్డిహైడ్‌తో మొదట సంకలన పదార్థాలేర్పడి జలవిశ్లేషణం చేయగా సెకండరీ ఆల్కహాల్ లు లభించును.

$$CH_3\text{—}\underset{\underset{\displaystyle H}{|}}{C}=O + CH_3MgBr \xrightarrow{HOH} CH_3\text{—}\overset{\overset{\displaystyle OH}{|}}{\underset{\underset{\displaystyle H}{|}}{C}}\text{—}CH_3$$

2-ప్రొపనాల్

$$CH_3\text{—}\underset{\underset{\displaystyle H}{|}}{C}=O + CH_3CH_2CH_2MgBr \xrightarrow{HOH} CH_3\underset{\underset{\displaystyle OH}{|}}{C}HCH_2CH_2CH_3$$

2- పెంటనాల్

– రచన : శ్రీ వై.ఎస్.ఎన్. మూర్తి

– అనువాదం : శ్రీ వి. వెంకట రావు

B R A O U

ఖండం – 8

కార్బోనైల్ సమ్మేళనాలు

B R A O U

BRAOU

భాగం–23 : కార్బొనైల్ సంయోగ పదార్థాలు

విషయక్రమం

23.1 ఉద్దేశాలు, లక్ష్యాలు
23.2 పరిచయం
23.3 నామకరణ విధానం
23.4 ఆల్డిహైడ్‌ల, కీటోన్‌ల తయారీకి సాధారణ పద్ధతులు
- 23.4.1 ఆల్కహాల్‌ల యొక్క ఆక్సీకరణం ద్వారా తయారు చేయడం
- 23.4.2 ఆల్కహాల్‌ల డీహైడ్రోజనీకరణము ద్వారా తయారు చేయడం
- 23.4.3 గ్రిగ్‌నార్డ్ కారకాన్ని ఉపయోగించి తయారు చేయడం
- 23.4.4 ఆల్కైన్‌ల నుంచి తయారు చేయడం
- 23.4.5 ఆసిడ్ హాలైడ్‌ల నుంచి తయారు చేయడం
- 23.4.6 కార్బాక్సిలిక్ ఆమ్లాల కాల్షియం లవణాల నుంచి తయారు చేయడం
- 23.4.7 ఫ్రీడెల్-క్రాఫ్ట్ ఎసైలేషన్ పద్ధతి ద్వారా తయారు చేయడం
- 23.4.8 కొన్ని ప్రత్యేక తయారీ పద్ధతులు
  - 23.4.8.1 ఎసిటాల్డిహైడ్
  - 23.4.8.2 బెంజాల్డిహైడ్

23.5 ఆల్డిహైడ్‌ల, కీటోన్‌ల రసాయన ధర్మాలు
- 23.5.1 ఆల్డిహైడ్‌ల, కీటోన్‌ల చర్యాశీలత
  - 23.5.1.1 ప్రాదేశిక కారణాలు
  - 23.5.1.2 ఎలక్ట్రానిక్ కారణాలు
- 23.5.2 సోడియం బై సల్ఫైట్ సంకలనం
- 23.5.3 హైడ్రోజన్ సైనైడ్ సంకలనం
- 23.5.4 గ్రిగ్‌నార్డ్ కారకం సంకలనం
- 23.5.5 అమోనియా, అమైన్‌ల సంకలనం
- 23.5.6 నీటి సంకలనం
- 23.5.7 ఎసిటాల్ ఏర్పడటం
- 23.5.8 పాలిమరీకరణం
- 23.5.9 హాలోజన్‌లతో చర్యలు
- 23.5.10 ఫాస్ఫరస్ పెంటాక్లోరైడ్‌తో చర్యలు
- 23.5.11 క్షయకరణ చర్యలు

23.6 సారాంశం
23.7 మాదిరి పరీక్షా ప్రశ్నలు
23.8 అవగాహన ప్రశ్నలకు మాదిరి సమాధానాలు

B R A O U

23.1 ఉద్దేశ్యాలు, లక్ష్యాలు

ఈ భాగంలో కార్బొనైల్ సమ్మేళనాల తయారీ, ధర్మాలు, ఉపయోగాలు వర్ణించడం ముఖ్య ఉద్దేశం. ఈ భాగంను చదివి మీరు అర్థం చేసుకోవలసిన అంశాలు :

- ఆల్డిహైడ్‌ల, కీటోన్‌ల తయారీకి సాధారణ పద్ధతులు
- కొన్ని ప్రత్యేక తయారీ పద్ధతులు
- ఆల్కహాల్‌లు, ఆల్కైన్‌లు, ఆసిడ్ హాలైడ్‌లు, ఆమ్లాలను కార్బొనైల్ సమ్మేళనాలుగా మార్చుట
- రసాయన ధర్మాలలో సంకలన చర్యలు, హాలోజనీకరణము, పాలిమరీకరణము, క్షయకరణ చర్యలు

23.2 పరిచయం

కార్బోనైల్ వర్గం (C = O) ఆల్డిహైడ్‌లు, కీటోన్‌లలో ఉన్న అభిలాక్షణికమైన ప్రమేయ వర్గం. ఆల్డిహైడ్‌ల విషయంలో కార్బోనైల్ కార్బన్‌కి ఒక హైడ్రోజన్ బంధించబడి ఉంటుంది. కనుక ఆల్డిహైడ్‌లో ప్రమేయ వర్గం ($-\overset{\overset{H}{|}}{C}=O$) లేదా (—CHO). ఈ వర్గాన్ని ఫార్మైల్ వర్గమని కూడా అంటారు. ఆల్డిహైడ్ యొక్క సాధారణ సంకేతం $R-\overset{\overset{H}{|}}{C}=O$ లేదా R—CHO. అయితే అతి సరళ ఆల్డిహైడ్ అయిన ఫార్మాల్డిహైడ్‌లో HCHO కార్బోనైల్ కార్బన్ రెండు హైడ్రోజన్‌లకు కలపబడి ఉంటుంది. కీటోన్‌ల విషయంలో కార్బోనైల్ కార్బన్‌కు రెండు ఆల్కైల్, ఎరైల్ వర్గాలు కలపబడి ఉంటాయి. కీటోన్‌ల సాధారణ సంకేతం $R-\overset{\overset{C}{\|}}{C}-R^1$. R, R^1 ఒకటే అయితే అది సరళ కీటోన్. అవి వేరైతే అది ఒక మిశ్రమ లేదా అసౌష్ఠవ కీటోన్. ఎసిటోన్ $CH_3\,CO\,CH_3$ ఒక సరళ కీటోన్. మిథైల్ ఇథైల్ కీటోన్ $CH_3COCH_2CH_3$ ఒక మిశ్రమ కీటోన్. అంతేకాకుండా కీటోన్ కేవలం ఒక ఎరైల్ కీటోన్ (C_6H_5—CO—C_6H_5 బెంజోఫినోన్) లేదా ఒక ఎరైల్ ఆల్కైల్ కీటోన్ (C_6H_5—CO—CH_3 ఎసిటోఫినోన్) కావచ్చు. కార్బోనైల్ వర్గమున్న ఆల్డిహైడ్‌లను కీటోన్‌లను రెండింటినీ కార్బోనైల్ సంయోగ పదార్థాలు అంటారు. అందువల్ల వాటికి ఉమ్మడిగా కొన్ని లక్షణాలుంటాయి.

23.3 నామకరణ విధానం

ఆల్డిహైడ్‌ల సామాన్య నామాలు ఆ ఆల్డిహైడ్‌ల ఆక్సీకరణ వల్ల లభించిన ఆమ్లాల పేరు నుంచి వ్యుత్పన్నం చేస్తారు. ఆమ్లం యొక్క పేరులోని 'యిక్' (ic), ఆమ్లం అనే అనుబంధ పదాన్ని 'ఆల్డిహైడ్'తో ప్రతిక్షేపిస్తారు. ఉదాహరణకు, HCHO ఆక్సీకరణం వల్ల లభించే ఆమ్లం ఫార్మిక్ ఆమ్లం (HCOOH).

$$HCHO \xrightarrow{\text{ఆక్సీకరణం}} HCOOH$$

(ఫార్మిక్ ఆమ్లం) ఫార్మిక్ ఆమ్లంలోని 'యిక్' (ic) ఆమ్లం అనే అనుబంధ పదాన్ని "ఆల్డిహైడ్"గా మారుస్తారు. ఈ విధంగా HCHO అనే సమ్మేళనం యొక్క పేరు ఫార్మాల్డిహైడ్.

B R A O U

ఆక్సీకరణ వల్ల ఎసిటిక్ ఆమ్లాన్ని ఇచ్చే $CH_3\,CHO$ను ఎసిటాల్డిహైడ్ అంటారు. ఇతర ఉదాహరణలు :

CH_3CH_2CHO	ప్రొపియోనాల్డిహైడ్
$CH_3CH_2CH_2CHO$	n- బ్యుటిరాల్డిహైడ్
$H_3C-\underset{\underset{CH_3}{\mid}}{CH}-CHO$	ఐసో బ్యుటిరాల్డిహైడ్

కార్బోనైల్ కార్బన్ పరమాణువు ప్రమేయ వర్గంలో భాగం. ఈ కార్బన్ పరమాణువు పక్కనున్న కార్బన్‌లను α, β, γ కార్బన్‌లు అంటారు. ప్రతిక్షేపిత ఆల్డిహైడ్‌లకు పేర్లు పెట్టేటప్పుడు ఈ కార్బన్‌ల మీద ప్రతిక్షేపకాల లేదా పార్శ్వ శృంఖలాల స్థానాన్ని α, β, γ మొ. గ్రీక్ అక్షరాలతో సూచిస్తారు.

$CH_3—CH(OH)—CH_2—CHO$

β- హైడ్రాక్సీ బ్యుటిరాల్డిహైడ్

$CH_3—CH(CH_3)—CH(Cl)—CHO$

α- క్లోరో, β- మిథైల్ బ్యుటిరాల్డిహైడ్

IUPAC నామకరణ వ్యవస్థలో ఆల్డిహైడ్‌లకు అనుబంధం పదం 'ఆల్' (al). ఆల్డిహైడ్‌తో కలిసి ఉన్న అతి పొడవైన కార్బన్ శృంఖలాన్ని ఎంచుకుని, ఆ సమ్మేళనానికి అనురూపమైన ఆల్కహాల్‌గా పేరు పెడతారు.

H—CHO ఒక కార్బన్ పరమాణువున్న ఆల్డిహైడ్. ఒక కార్బన్ వున్న హైడ్రోకార్బన్ మిథేన్ (CH_4). కాబట్టి ఫార్మాల్డిహైడ్‌ను మిథనాల్ (methanal) అంటారు. ఆల్డిహైడ్‌ల IUPAC నామకరణ విధానానికి ఇతర ఉదాహరణలు కింద ఇవ్వబడ్డాయి. ఈ నామకరణ విధానంలో ప్రతిక్షేపకాల స్థానాన్ని అంకెలతో సూచిస్తారు. ఇక్కడ కార్బొనైల్ కార్బన్‌ను మొదటి కార్బన్‌గా పరిగణిస్తారు. (అనుబంధం-1).

$CH_3—CHO$
ఇథనాల్
(ఎసిటాల్డిహైడ్)

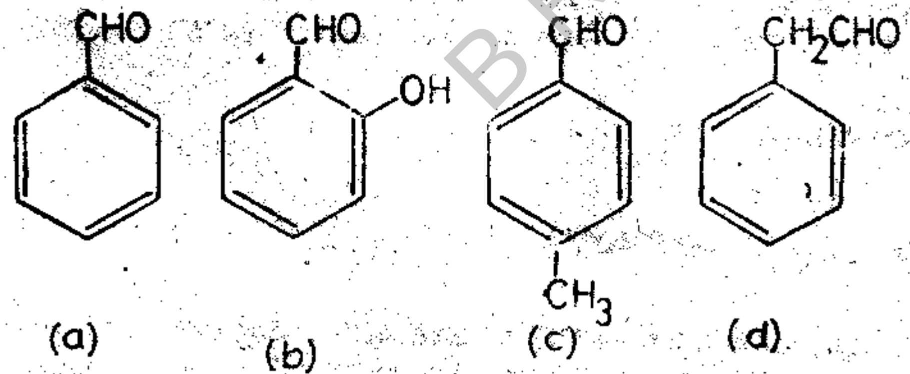
$CH_3—CH_2—CHO$
ప్రొపనాల్
(ప్రొపియోనాల్డిహైడ్)

$CH_3—CH(CH_3)—CH_2—CHO$
3-మిథైల్ బ్యుటనాల్
(ఐసో-బ్యుటిరాల్డిహైడ్ లేదా
β- మిథైల్ బ్యుటిరాల్డిహైడ్)

$CH_3—CH(CH_3)—CH(Cl)—CHO$
2-క్లోరో 3-మిథైల్ బ్యుటనాల్
(α- క్లోరో - β- మిథైల్ బ్యుటిరాల్డిహైడ్)

B R A O U

కొన్ని ఆరోమాటిక్ ఆల్డిహైడ్‌ల పేర్లు కింద చూడవచ్చు.



a) బెంజాల్డిహైడ్ b) సాలిసిలాల్డిహైడ్ c) p- టోల్యు ఆల్డిహైడ్
d) - ఫెనైల్ ఎసిటాల్డిహైడ్

ఆలిఫాటిక్ కీటోన్‌ల సామాన్య నామాలు కార్బొనైల్ వర్గానికి బంధింపబడిన ఆల్కైల్ వర్గాల మీద ఆధారపడి ఉంటాయి. అంటే వాటిని డై ఆల్కైల్ కీటోన్‌లుగా పిలుస్తారు. $CH_3—CO—CH_3$ కార్బొనైల్ వర్గానికి రెండు మిథైల్ వర్గాలు బంధింపబడిన కీటోన్. ఇది అతి సరళమైన ఆలిఫాటిక్ కీటోన్. దీన్ని మిథైల్ కీటోన్ లేదా ఎసిటోన్ అంటారు. డై మిథైల్ కీటోన్ అనికూడా అంటారు.

ఇతర ఉదాహరణలు :

$CH_3—CH_2—CO—CH_3$

ఇథైల్ మిథైల్ కీటోన్

$CH_3—CO—CH(CH_3)—CH_3$

మిథైల్ i- ప్రొపైల్ కీటోన్

$CH_3—CO—CH_2—CH_2—CH_3$

మిథైల్ - n- ప్రొపైల్ కీటోన్

$CH_3—CH_2—CO—CH_2—CH_3$

డై ఇథైల్ కీటోన్
(ఇథైల్ కీటోన్)

కీటోన్‌లలో కార్బొనైల్ కార్బన్ (కీటో కార్బన్) ఎప్పుడూ అంతిమ కార్బన్ కాదని గమనించవచ్చు. ఇందుకు విరుద్ధంగా ఆల్డిహైడ్‌లలో ఆల్డిహైడిక్ కార్బన్ అంతిమ కార్బన్. IUPAC నామకరణ వ్యవస్థలో కీటోన్‌ల పేర్లలో 'ఓన్' (-one) అనేది అనుబంధ పదం. కార్బొనైల్ వర్గంతో కూడివున్న అతి పొడవైన కార్బన్ శృంఖలాన్ని ఎంచుకుని, కీటోన్‌కి అనురూప ఆల్కేనోన్‌గా పేరు పెడతారు.

CH_3COCH_3 అనే కీటోన్‌లో మూడు కార్బన్‌లుంటాయి. కాబట్టి దాని ప్రొపేన్ వ్యుత్పన్నంగా పరిగణించవచ్చు. ప్రొపనోన్ అనేదాని పేరు ప్రొపేన్‌లోని ఆఖరి అక్షరం 'e' స్థానంలో 'ఓన్' ప్రతిక్షేపించడం వల్ల వ్యుత్పన్నం చేస్తారు. కీటోన్‌ల పేర్లలో ముందు చేర్చే భాగంలో కీటోవర్గంగా ఉన్న కార్బన్ పరమాణువు స్థానం, ఇతర ప్రతిక్షేపకాలేవైనా వుంటే వాటి స్వభావం, స్థానం, సంఖ్యను కూడా సూచిస్తారు. కీటో కార్బన్‌కి సాధ్యమైనంత తక్కువ అంకెను ఇస్తారు (అనుబంధం-4). ఈ నామకరణ విధానానికి కొన్ని ఉదాహరణలు కింద ఇవ్వడమైంది :

$CH_3—CO—CH_2—CH_3$

బ్యుటేన్-2-ఓన్
(ఇథైల్ మిథైల్ కీటోన్)

$CH_3—CH(CH_3)—CO—CH(CH_3)—CH_2—CH_3$

2,4 - డై మిథైల్ - 3-హెక్సనోన్
(i-ప్రొపైల్ sec- బ్యుటైల్ కీటోన్)

B R A O U

$CH_3—CO—CH(Br)—CH_2—CH_3$

(α- బ్రోమో - n- ప్రొపైల్ మిథైల్ కీటోన్)

$C_6H_5—CO—C_6H_5$ అంటే డై ఫినైల్ కీటోన్ లేదా ఫినైల్ కీటోన్. దీన్ని బెంజో ఫినోన్ అని కూడా అంటారు. మిథైల్ ఫినైల్ కీటోన్ అంటే $CH_3COC_6H_5$. దీన్ని ఎసిటోఫినోన్ అంటారు. (అనుబంధం-3).

అవగాహన ప్రశ్న – 1 : కింది సంయోగ పదార్థాల నిర్మాణాలు, IUPAC నామాలు రాయండి.

ఎ) γ- మిథైల్ వేలరాల్డిహైడ్
బి) β- క్లోరో ప్రొపియోనాల్డిహైడ్
సి) మిథైల్ ఆల్కైల్ కీటోన్
డి) α, β- డై బ్రోమో బ్యుటరాల్డిహైడ్

23.4 ఆల్డిహైడ్‌లు, కీటోన్‌ల తయారీకి సాధారణ పద్ధతులు

23.4.1 ఆల్కహాల్‌ల ఆక్సీకరణం

ఆల్కహాల్‌లను ఆమ్లీకృత పొటాషియం డై క్రోమేట్‌తో ఆక్సీకరణం జరుపుతారు. ప్రైమరీ ఆల్కహాల్‌ల ఆక్సీకరణ వల్ల ఆల్డిహైడ్‌లు వస్తాయి. కాగా సెకండరీ ఆల్కహాల్‌లు కీటోన్‌లను యిస్తాయి.

$$\underset{\text{ప్రైమరీ ఆల్కహాల్}}{R-CH_2OH} \xrightarrow[\text{[O]}]{K_2Cr_2O_7 + \text{ఆమ్లం}} \underset{\text{ఆల్డిహైడ్}}{R-CHO} + H_2O$$

$$\underset{\text{మిథనాల్}}{CH_3OH} \xrightarrow[\text{[O]}]{K_2Cr_2O_7 + \text{ఆమ్లం}} \underset{\text{ఫార్మాల్డిహైడ్ (మిథనాల్)}}{HCHO} + H_2O$$

$$\underset{\text{బెంజైల్ ఆల్కహాల్}}{C_6H_5CH_2OH} \xrightarrow[\text{[O]}]{K_2Cr_2O_7 + \text{ఆమ్లం}} \underset{\text{బెంజాల్డిహైడ్}}{C_6H_5CHO} + H_2O$$

$$\underset{\text{సెకండరీ ఆల్కహాల్}}{R-CH(R)-OH} \xrightarrow[\text{[O]}]{K_2Cr_2O_7 + \text{ఆమ్లం}} \underset{\text{కీటోన్}}{R-C(R)=O}$$

$$\underset{\text{2-ప్రొపనాల్}}{CH_3-CH(OH)-CH_3} \xrightarrow[\text{[O]}]{K_2Cr_2O_7 + \text{ఆమ్లం}} \underset{\text{ఎసిటోన్ (ప్రొపనోన్)}}{CH_3-\underset{\|}{C}(O)-CH_3}$$

ప్రైమరీ ఆల్కహాల్‌ల ఆక్సీకరణను ఆల్డిహైడ్ దశ వద్ద నిలుపు చేయడం కష్టం. మొదట్లో ఏర్పడిన ఆల్డిహైడ్ అనురూప కార్బాక్సిలిక్ ఆమ్లంగా ఆక్సీకరణ చెందుతుంది.

23.4.2 ఆల్కహాల్‌ల డీ హైడ్రోజనీకరణం

ఆల్కహాల్‌ల డీ హైడ్రోజనీకరణం వల్ల కార్బొనైల్ సంయోగ పదార్థాలు ఏర్పడవచ్చు. ఒక ప్రైమరీ ఆల్కహాల్ యొక్క బాష్పాలను వేడి కాపర్ లోహం మీదికి పంపితే ఆల్డిహైడ్ లభిస్తుంది. సెకండరీ ఆల్కహాల్ విషయంలో డీ హైడ్రోజనీకరణం యొక్క ఉత్పన్నం కీటోన్ అవుతుంది.

BRAOU

$$RCH_2OH \xrightarrow[-H_2]{Cu\ \Delta} RCHO$$

$$CH_3-CH_2-OH \xrightarrow[-H_2]{Cu\ \Delta} CH_3-CHO$$

$$R-\underset{OH}{\underset{|}{CH}}-R^1 \longrightarrow R-\underset{O}{\underset{\|}{C}}-R$$

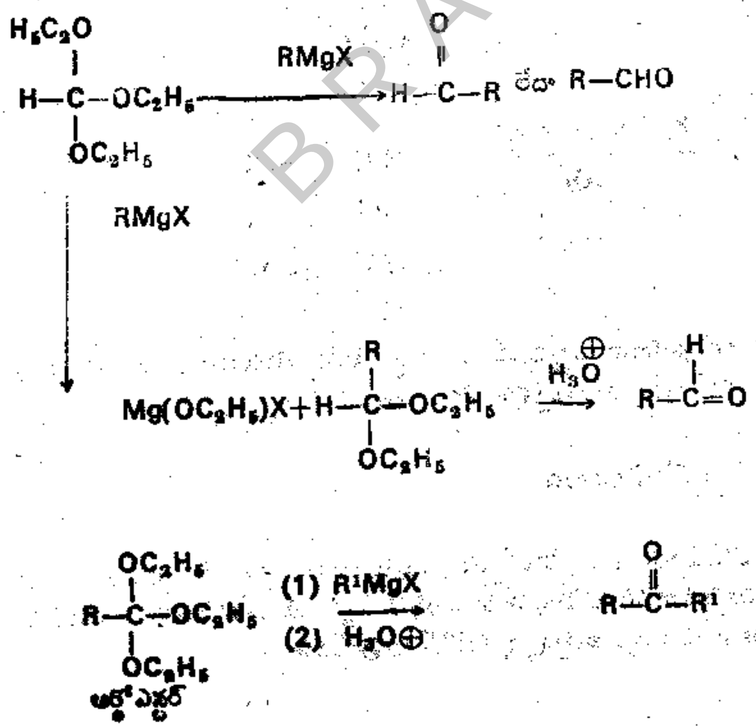
$$CH_3-\underset{OH}{\underset{|}{CH}}-CH_2-CH_3 \longrightarrow CH_3-\underset{O}{\underset{\|}{C}}-CH_2-CH_3$$

ఆల్కహాల్‌ల ఆక్సీకరణను ఒపనార్ ఆక్సీకరణ విధానం ప్రకారం జరుపుతారు (అనుబంధం-3).

23.4.3 గ్రిగ్‌నార్డ్ కారకాన్ని ఉపయోగించడం

గ్రిగ్‌నార్డ్ కారకాలు ఆర్థో ఎస్టర్‌లతో చర్య జరిపినప్పుడు ఆల్డిహైడ్‌లు, కీటోన్‌లు లభిస్తాయి. ఇథైల్ ఆర్థోఫార్మేట్ గ్రిగ్‌నార్డ్ కారకంతో చర్య జరిపినప్పుడు ఆల్డిహైడ్‌లు లభిస్తాయి. ఇతర ఆర్థో ఎస్టర్‌లు ఉపయోగిస్తే కీటోన్ ఏర్పడుతుంది.

BRAOU



23.4.4 ఆల్కీన్‌ల నుంచి

ఆల్కీన్ లను ఓజోనాలిసిస్ జరిపినప్పుడు కార్బోనైల్ సంయోగ పదార్థాలు ఏర్పడతాయి. సౌష్టవయుత ఆల్కీన్‌ల ఓజోనాలిసిస్ కార్బోనైల్ సంయోగ పదార్థాల తయారీకి ఒక అమూల్యమైన పద్ధతిగా ఉపయోగపడుతుంది.

$$R-\underset{}{\overset{R}{\overset{|}{C}}}=\overset{R}{\overset{|}{C}}-R \xrightarrow[\text{(ii) } H_2O]{\text{(i) } O_3} 2\ R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-R$$

23.4.5 ఆసిడ్ హాలైడ్‌ల నుంచి

పెల్లాడియం-బేరియం సల్ఫేట్ ఉత్ప్రేరకం సమక్షంలో ఆసిడ్ క్లోరైడ్‌ను హైడ్రోజన్‌తో క్షయకరణం జరిపితే ఆల్డిహైడ్ వస్తుంది. ఈ చర్యను రోసెన్‌మండ్ క్షయకరణ చర్య అంటారు.

$$\underset{\text{ఆసిడ్ క్లోరైడ్}}{R-\underset{\underset{Cl}{|}}{C}=O} \xrightarrow[Pd-BaSO_4]{H_2} R-\underset{\underset{H}{|}}{C}=O + HCl$$

$$\underset{\text{బెంజోయిల్ క్లోరైడ్}}{C_6H_5-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-Cl} \xrightarrow{\text{''}} \underset{\text{బెంజాల్డిహైడ్}}{C_6H_5-CHO}$$

ఆసిడ్ క్లోరైడ్ కాడ్మియం కర్బన సమ్మేళనాలతో చర్య జరిపితే కీటోన్‌లు వస్తాయి. కాడ్మియం కర్బన సమ్మేళనం గ్రిగ్‌నార్డ్ కారకం నుంచి లభిస్తుంది.

$$CdCl_2 + 2\ R^1MgCl \longrightarrow CdR^1R^1 + 2MgCl_2$$

$$2\ R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-Cl + R^1{}_2Cd \longrightarrow 2\ R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-R^1 + CdCl_2$$

23.4.6 కార్బాక్సిలిక్ ఆమ్లాల కాల్షియం లవణాల నుంచి

కాల్షియం ఫార్మేట్‌ను కార్బాక్సిలిక్ ఆమ్లం కాల్షియం లవణాలతో వేడిచేసినప్పుడు ఆల్డిహైడ్‌లు ఏర్పడతాయి. కాల్షియం ఎసిటేట్, కాల్షియం ఫార్మేట్‌ల మిశ్రమాన్ని వేడిచేస్తే ఎసిటాల్డిహైడ్ వస్తుంది.

$$\underset{\text{ఆసిడ్ యొక్క కాల్షియం లవణం}}{(R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O)_2Ca} + \underset{\text{కాల్షియం ఫార్మేట్}}{(H-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O)_2Ca} \xrightarrow{\Delta} 2RCHO + CaCO_3$$

$$(CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O)_2Ca + (H-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O)_2Ca \xrightarrow{\Delta} 2CH_3CHO + CaCO_3$$

BRAOU

కాల్షియం ఫార్మేట్‌ను కాల్షియం బెంజోయేట్‌తో వేడిచేస్తే బెంజాల్డిహైడ్ లభిస్తుంది.

$$\underset{\text{కాల్షియంబెంజోయేట్}}{(C_6H_5-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O)_2Ca} + (H-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O)_2Ca \xrightarrow{\Delta} 2C_6H_5CHO + CaCO_3$$

కాల్షియం ఫార్మేట్‌ను పైరాలిసిస్ జరిపిస్తే ఫార్మాల్డిహైడ్ ఏర్పడుతుంది.

$$(HCOO)_2\,Ca \xrightarrow{\Delta} CaCO_3 + HCHO$$

ఫాటి ఆసిడ్ యొక్క కాల్షియం లవణాన్ని స్వేదనం జరిపితే కీటోన్ ఏర్పడుతుంది. కాల్షియం ఎసిటేట్‌ను స్వేదనం జరపడం వల్ల ఎసిటోన్ లభిస్తుంది.

$$(R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O)_2\,Ca \xrightarrow{\Delta} R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-R + CaCO_3$$

$$(CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O)_2Ca \xrightarrow{\Delta} CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3 + CaCO_3$$

23.4.7 ఫ్రీడెల్ – క్రాఫ్ట్ ఎసైలేషన్

ఆరోమాటిక్ కీటోన్‌ల తయారీ : అనార్ద్ర అల్యూమినియం క్లోరైడ్ సమక్షంలో బెంజీన్‌ను బెంజోయిల్ క్లోరైడ్‌తో చర్య జరిపితే బెంజోఫినోన్ లభిస్తుంది.

B R A O U

బెంజీన్‌కు ఎసిటిక్ ఎన్‌హైడ్రైడ్‌కి మధ్య అదే రకమైన చర్యవల్ల ఎసిటోఫినోన్ వస్తుంది. ఈ చర్యను ఫ్రీడెల్ క్రాఫ్ట్ చర్య అంటారు.

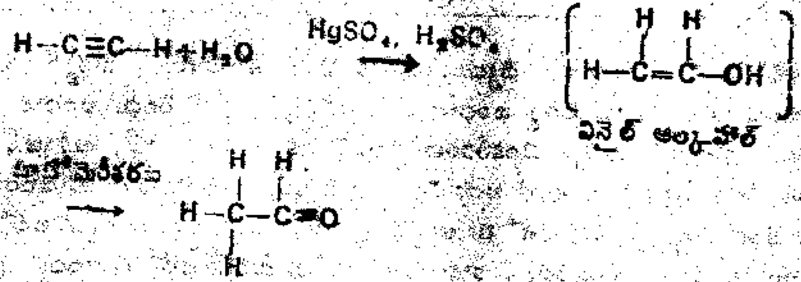
$$C_6H_6 + C_6H_5COCl \xrightarrow{Al\,Cl_3} C_6H_5-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-C_6H_5$$

$$C_6H_6 + \underset{\text{ఎసిటిక్ ఎన్‌హైడ్రైడ్}}{(CH_3CO)_2O} \xrightarrow{''} \underset{\text{ఎసిటోఫినోన్}}{C_6H_5-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3} + CH_3COOH$$

23.4.8 కొన్ని ప్రత్యేక తయారీ పద్ధతులు

23.4.8.1 ఎసిటాల్డిహైడ్

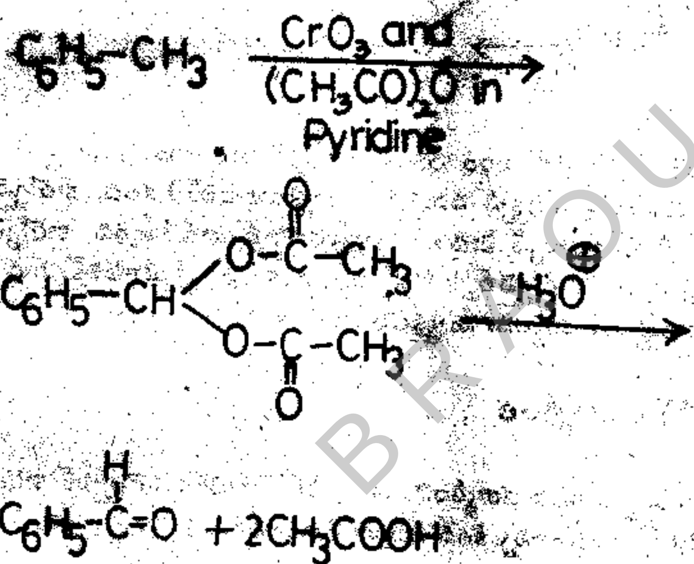
ఎసిటిలీన్ హైడ్రీకరణ వల్ల ఎసిటాల్డిహైడ్ పెద్ద ఎత్తున లభిస్తుంది. మెర్క్యూరిక్ లవణాల సమక్షంలో ఎసిటిలీన్‌ను సజల H_2SO_4లోకి పంపితే ఎసిటాల్డిహైడ్ లభిస్తుంది. ఈ చర్యలో మాధ్యస్థం అస్థిర వినైల్ ఆల్కహాల్. ఇది ఎసిటాల్డిహైడ్‌గా టాటోమెరీకరణ చెందుతుంది.



అవగాహన ప్రశ్న – 2 : మెర్క్యూరిక్ సల్ఫేట్ ఉన్న [illegible] H_2SO_4లోకి ప్రొపైనును పంపిన ఏమవుతుంది?

23.4.8.2 బెంజాల్డిహైడ్

ఎసిటిక్ ఎన్‌హైడ్రైడ్‌లో క్రోమిక్ ఎన్‌హైడ్రైడ్‌తో టోలీన్ ఆక్సీకరణ చెందుతుంది. ఎసిటిక్ ఎన్‌హైడ్రైడ్ సమక్షంలో మొదట్లో ఏర్పడిన బెంజాల్డిహైడ్ ఎసిటిక్ ఎన్‌హైడ్రైడ్‌తో చర్య జరిపి, దాని డై ఎసిటేట్‌గా మార్పు చెందుతుంది. బెంజాల్డిహైడ్ బెంజోయిక్ ఆమ్లంగా ఇంకా ఆక్సీకరణ చెందడాన్ని ఇది నివారిస్తుంది. ఎసిటిక్ ఎన్‌హైడ్రైడ్ లేకపోతే ఈ చర్య ఉత్పన్నం బెంజోయిక్ ఆమ్లం అవుతుంది. బెంజాల్డిహైడ్ డై ఎసిటేట్ జలవిశ్లేషణ ఫలితంగా బెంజాల్డిహైడ్ ఏర్పడుతుంది.



బెంజిలిడిన్ క్లోరైడ్ జలవిశ్లేషణ వల్ల బెంజాల్డిహైడ్ లభిస్తుంది. బెంజిలిడిన్ క్లోరైడ్ టోలీన్‌ను కాంతి సమక్షంలో క్లోరినీకరణ చేయడం వల్ల వస్తుంది.

$$C_6H_5-CH_3 \xrightarrow[-HCl]{Cl_2,\ h\nu} \underset{\text{బెంజైల్ క్లోరైడ్}}{C_6H_5-CH_2-Cl} \xrightarrow[-HCl]{Cl_2,\ h\nu}$$

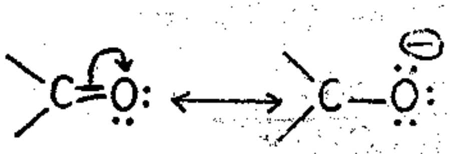
$$\underset{\text{బెంజిలిడిన్ క్లోరైడ్}}{C_6H_5-CHCl_2} \xrightarrow{H_2O} C_6H_5-CHO + 2HCl$$

బెంజైల్ క్లోరైడ్‌ను హెక్సామిన్‌తో ఆల్కహాలిక్ ద్రావణంలో రిఫ్లక్స్ చేసి, తరవాత ఆమ్లీకరణ వల్ల కూడా బెంజాల్డిహైడ్ ఉత్పత్తి చేయవచ్చు. ఈ చర్యను సామ్‌లెట్ చర్య అంటారు.

$$C_6H_5-CH_2Cl \xrightarrow{(CH_2)_6N_4} (C_6H_5-CH_2-(CH_2)_6N_4)^{\oplus}Cl^{\ominus} \xrightarrow{H_3O^{\oplus}} C_6H_5-CHO$$

23.5 ఆల్డిహైడ్‌ల, కీటోన్‌ల రసాయన ధర్మాలు

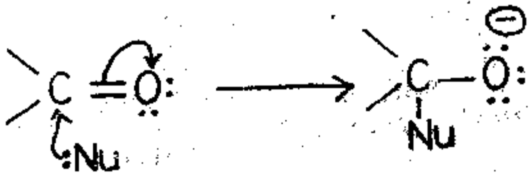
కార్బొనైల్ వర్గంలో, కార్బన్, ఆక్సిజన్ ద్విబంధంతో కలపబడి ఉంటాయి. కార్బన్ మూడు sp^2 ఆర్బిటాల్‌ను ఉపయోగించుకొని, మూడు సిగ్మా బంధాలను ఏర్పరుస్తుంది. ఏ రెండు బంధాల మధ్యనైనా కోణం 120^0 ఉంటుంది. కార్బన్ యొక్క సంకరీకరణ చెందని ఒక p- ఆర్బిటాల్, ఆక్సిజన్ యొక్క ఆర్బిటాల్‌తో అతిపాతం చెంది Π (పై బంధం) బంధాన్ని ఏర్పరుస్తుంది. ఆల్కీన్‌ల విషయంలో వలెనే, C—O బంధానికి పైనా కిందా ఎలెక్ట్రాన్ మేఘంతో ఈ అణువు ప్లానార్‌గా ఉంటుంది. ఆల్కీన్‌లలో Π బంధం రెండు కార్బన్ పరమాణువుల మధ్య ఉంటుంది. కాగా ఆల్డిహైడ్‌లు, కీటోన్‌లలో Π బంధం భిన్న ఋణ విద్యుదాత్మకత గల రెండు పరమాణువులను – అంటే కార్బన్, ఆక్సిజన్ – బంధించి వుంచుతుంది. ఆక్సిజన్ ఎక్కువ ఋణ విద్యుదాత్మకమైనది. అందువల్ల పంచుకున్న ఎలెక్ట్రాన్‌లు ఖచ్చితంగా కార్బన్, ఆక్సిజన్ పరమాణువులకు మధ్యస్థంగా వుండవు. ఎలెక్ట్రాన్ మేఘం కార్బన్‌తో కన్నా ఆక్సిజన్ పరమాణువుతో ఎక్కువ సంబంధం కలిగి ఉంటుంది. ఈ విధంగా ఆల్కీన్‌లలోని కార్బన్–కార్బన్ బంధంవలెకాక, కార్బన్–ఆక్సిజన్ బంధం ధృవితమయి (పోలార్‌గా) వుంటుంది. కార్బన్ కొద్దిగా ధనాత్మకంగాను, ఆక్సిజన్ కొద్దిగా ఋణాత్మకంగాను ($>\overset{\delta+}{C}=\overset{\delta-}{O}$) ఉంటాయి. అంతేకాకుండా కార్బొనైల్ వర్గం రెండు నిర్మాణాల యొక్క రిసొనెన్స్ హైబ్రిడ్.



ఇంకోవిధంగా చెప్పాలంటే కార్బొనైల్ వర్గం యొక్క కార్బన్ పరమాణువు ఎలెక్ట్రాన్ లోటు కలది (ఎలెక్ట్రోఫిలిక్). ఆక్సిజన్ పరమాణువు ఎలెక్ట్రాన్ సమృద్ధం (న్యూక్లియోఫిలిక్) కలది. కార్బొనైల్ సంయోగ పదార్థాల చర్యలలో, ఎలెక్ట్రాన్ లోటున్న కార్బన్ మీద ఒక న్యూక్లియోఫైల్ దాడిచేస్తుంది. కార్బొనైల్ ఆక్సిజన్ ఎలెక్ట్రోఫైల్‌తో చర్య జరుపుతుంది. కార్బొనైల్ కార్బన్ వద్ద కారకం న్యూక్లియోఫిలిక్ దాడి జరపడం వల్ల సంకలనం జరుగుతుంది. కాబట్టి ఈ చర్యలను న్యూక్లియోఫిలిక్ సంకలన చర్యల కింద వర్గీకరిస్తారు.

23.5.1 ఆల్డిహైడ్‌ల, కీటోన్‌ల చర్యాశీలత

ఆల్డిహైడ్‌లు కీటోన్‌ల కన్నా ఎక్కువ చర్యాశీలమైనవి. దీనిని ప్రాదేశిక, ఎలెక్ట్రానిక్ కారణాల ఆధారంగా వివరించవచ్చు. న్యూక్లియోఫిలిక్ సంకలనాన్ని కింది విధంగా సూచించవచ్చు.



: Nu = న్యూక్లియోఫైల్

కార్బొనైల్ కార్బన్ వద్ద న్యూక్లియోఫిలిక్ దాడి

BRAOU

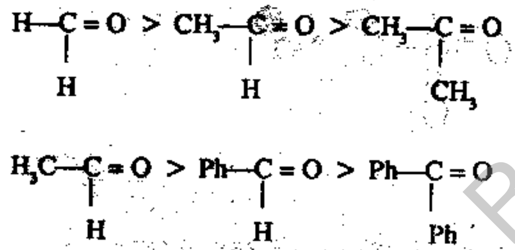
23.5.1.1 ప్రాదేశిక కారణాలు

ఫార్మాల్డిహైడ్‌లో న్యూక్లియోఫిలిక్ దాడికి గురి అయిన కార్బొనైల్ కార్బన్, న్యూక్లియోఫైల్ సమీపించడాన్ని అటంకపరచని రెండు హైడ్రోజన్ పరమాణువులకు బంధింపబడి ఉంటుంది. ఇతర ఆల్డిహైడ్‌ల విషయంలో, ఎక్కువ స్థూలమైన ఆల్కైల్ వర్గం ఉండడంవల్ల కార్బొనైల్ కార్బన్ చుట్టూ (క్రౌడింగ్) ఎక్కువవుతుంది. కీటోన్‌ల విషయంలో రెండు ఆల్కైల్ లేదా ఎరైల్ వర్గాలుండడంవల్ల గరిష్ట సాంద్రత ఉంటుంది. ఇది కార్బొనైల్ కార్బన్ మీద న్యూక్లియోఫిలిక్ దాడిని అటంకపరుస్తుంది. ఈ విధంగా ప్రాదేశిక వర్గాలు న్యూక్లియోఫైల్ కార్బొనిల్ కార్బన్‌ను సమీపించడాన్ని అటంకపరుస్తాయి. అందువల్ల అవి కీటోన్‌ల చర్యలను నిరోధిస్తాయి. గమనించిన క్రియాశీలత క్రమం : HCHO > RCHO > R_2CO. ఆరోమాటిక్ కార్బొనిల్ సంయోగ పదార్థాల క్రియాశీలతలో తగ్గుదల పాక్షికంగా స్థూల ఎరైల్ వర్గాల ప్రాదేశిక అవరోధం వల్లనే.

23.5.1.2 ఎలక్ట్రానిక్ కారణాలు

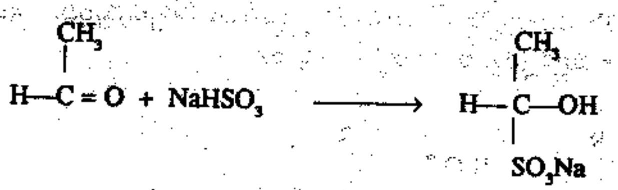
ఆల్డిహైడ్‌లు, కీటోన్‌లలో కార్బొనైల్ కార్బన్ యొక్క ఎలక్ట్రాన్ లోటును, ఎలక్ట్రాన్‌ను విడుదల చేసే వర్గాలు తగ్గిస్తాయి. కాబట్టి వాటి చర్యాశీలత న్యూక్లియోఫిలిక్ చర్యలలో తగ్గుతుంది. ఎలక్ట్రాన్‌ను విడుదల చేసే ఈ వర్గాలు ఇండక్టివ్, మీసొమెరిక్ ప్రభావాల ద్వారా చర్య జరుపుతాయి. ఈ విధంగా ఏలిఫాటిక్ కీటోన్‌లు (రెండు +I ప్రభావం చూపే వర్గాలతో) ఏలిఫాటిక్ ఆల్డిహైడ్‌ల (ఒక +I వర్గంతో) కన్న తక్కువ చర్యాశీలమైనవి. ఏలిఫటిక్ ఆల్డిహైడ్‌లు న్యూక్లియోఫిలిక్ సంకలన చర్యలలో ఫార్మాల్డిహైడ్ కన్న తక్కువ చర్యాశీలమైనవి.

అలాగే ఆరోమాటిక్ ఆల్డిహైడ్‌లు, కీటోన్‌లలో ఎరైల్ వర్గం యొక్క +M ప్రభావం వాటి అల్ప క్రియాశీలతకు బాధ్యత వహిస్తుంది. కార్బొనిల్ కార్బన్ మీద ఎలక్ట్రాన్‌ను ఆకర్షించే వర్గాలు ఉండడంవల్ల ఆల్డిహైడ్‌ల, కీటోన్‌ల క్రియాశీలత ఎక్కువవుతుంది. కాబట్టి కార్బనిల్ సంయోగపదార్థాల క్రియాశీలత క్రమం కింది విధంగా ఉంటుంది.



23.5.2 సోడియం బై సల్ఫైట్ సంకలనం

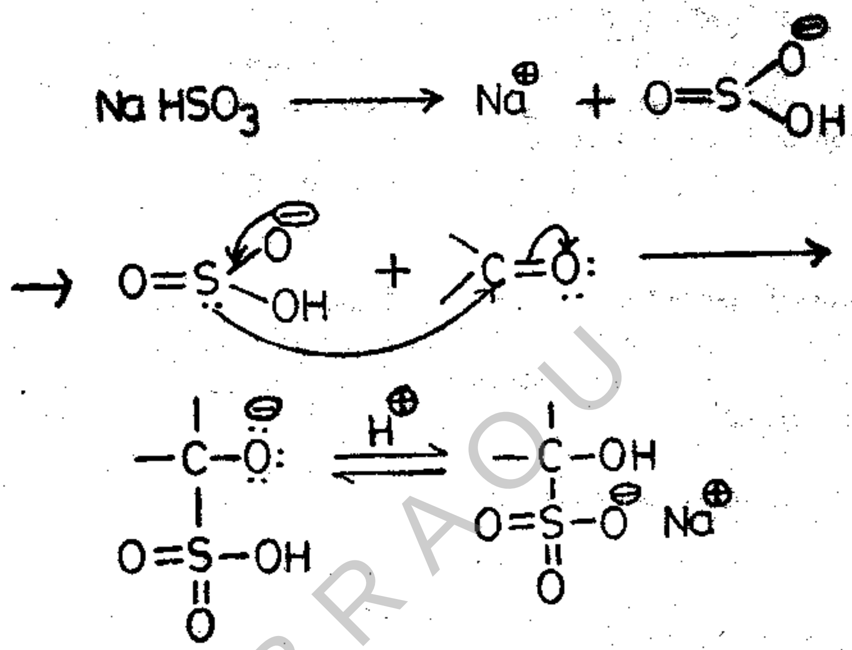
ఆల్డిహైడ్‌లు, కీటోన్‌లు సోడియం బై సల్ఫైట్ యొక్క సంతృప్త ద్రావణంతో చర్య జరిపి స్ఫటిక రూప సంకలన ఉత్పన్నాలను ఇస్తాయి. సంకలన ఉత్పన్నం ఒక సజల ఖనిజ ఆమ్లంతో గాని, సోడియం కార్బొనేట్ ద్రావణంతో గాని చర్య జరిపినప్పుడు మొదటి కార్బొనైల్ సంయోగ పదార్థాన్ని పునరుత్పత్తి చేస్తుంది.



ఎసిటాల్డిహైడ్-సోడియం బై సల్ఫైట్
సంకలన పదార్థం

$$H-C(CH_3)(SO_3Na)-OH + HCl \longrightarrow H-C(CH_3)=O + SO_2 + H_2O + NaCl$$

కాబట్టి ఈ చర్య కార్బొనైల్ సంయోగపదార్థం శుద్ధిచేయడంలోను, కార్బొనైల్ సంయోగపదార్థాన్ని, ఇతర కార్బొనైల్ సంయోగ పదార్థాల నుంచి వేరుచేయడంలో కూడా అమూల్యమైనది. సోడియం బై సల్ఫైట్ సంకలనంలో బై సల్ఫైట్ ఏనయాన్ (న్యూక్లియోఫైల్) కార్బొనైల్ కార్బన్ మీద దాడి జరపడం, ఆ తర్వాత ఒక ప్రోటాన్ ఆక్సిజన్ పరమాణువుకు బదిలీ కావడం జరుగుతాయి. ఈ చర్య వల్ల కార్బన్-సల్ఫర్ బంధం ఏర్పడడం జరుగుతుంది.



B R A O U

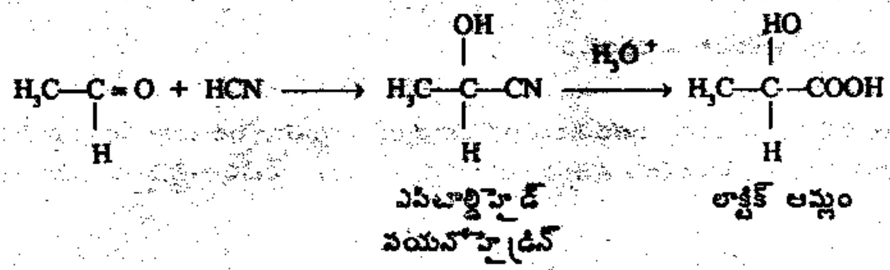
కార్బొనైల్ వర్గానికి స్థూలవర్గాలు బంధించబడిఉన్న కీటోన్‌లు ప్రాదేశిక అవరోధం వల్ల సంకలన ఉత్పన్నాన్ని ఏర్పరచవు (అనుబంధం-4).

23.5.3 HCN యొక్క సంకలనం

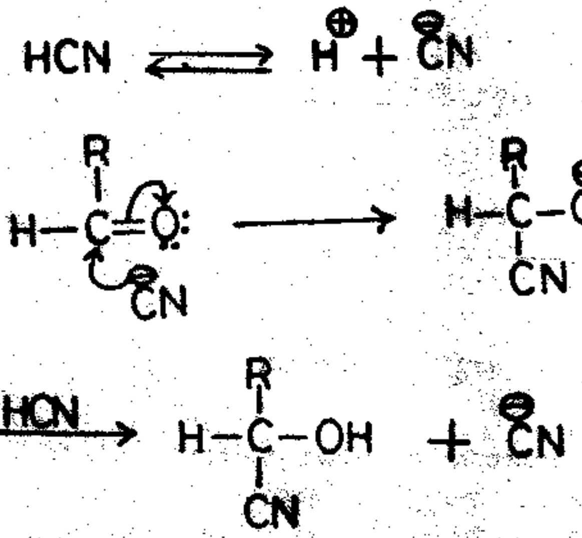
ఆల్డిహైడ్‌లకుగాని, కీటోన్‌లకుగాని ఒక అణువు హైడ్రోజన్ సయనైడ్ సంకలనం జరిపినప్పుడు అనురూప సయనోహైడ్రిన్‌లు లభిస్తాయి. సయనోహైడ్రిన్‌ను జలవిశ్లేషణ జరిపితే α- హైడ్రాక్సీ ఆమ్లం వస్తుంది. ఎసిటాల్డిహైడ్ HCNతో చర్య జరిపి ఎసిటాల్డిహైడ్ సయనోహైడ్రిన్‌ను ఏర్పరుస్తుంది. ఇది జల విశ్లేషణ చెంది α- హైడ్రాక్సీ ప్రొపియోనిక్ ఆమ్లాన్నిస్తుంది. (లాక్టిక్ ఆమ్లం).

$$H-C(R)=O + HCN \longrightarrow H-C(R)(OH)-CN \xrightarrow{H_3O^+} H-C(R)(OH)-COOH$$

ఆల్డిహైడ్
సయనోహైడ్రిన్

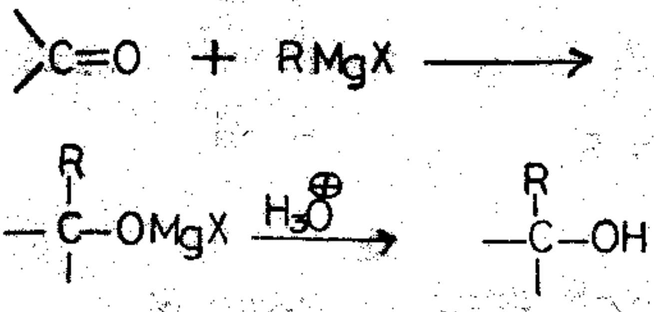


ఈ చర్య యొక్క సంభావ్య చర్యావిధానం ఇలా వుంటుంది.



23.5.4 గ్రిగ్నార్డ్ కారకం యొక్క సంకలనం

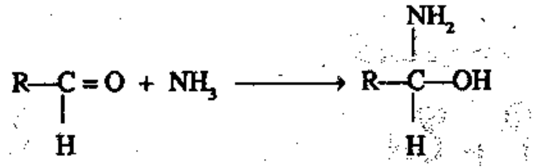
గ్రిగ్నార్డ్ (R—Mg—X) కార్బొనైల్ సంయోగ పదార్థాలతో సంకలనం చెందుతాయి. ఫలితంగా వచ్చిన సంకలన ఉత్పన్నాలను సజల ఖనిజ ఆమ్లంతో జలవిశ్లేషణ జరిపినప్పుడు ఆల్కహాల్‌లు వస్తాయి. ఈ చర్యలలో గ్రిగ్నార్డ్ కారకాలు కార్బనయాన్‌లకు మూలంగా పనిచేస్తాయి. ఫార్మాల్డిహైడ్ గ్రిగ్నార్డ్ పరీక్షకాలతో చర్య జరిపి ప్రైమరీ ఆల్కహాల్‌లను ఇస్తుంది. ఇతర ఆల్డిహైడ్‌లు సెకండరీ ఆల్కహాల్‌లను ఇస్తాయి. కీటోన్‌లు గ్రిగ్నార్డ్ కారకాలతో చర్య జరిపి టెర్షరీ ఆల్కహాల్‌లను ఇస్తాయి. కీటోన్‌లు గ్రిగ్నార్డ్ క రకాలతో చర్య జరిపి టెర్షరీ ఆల్కహాల్‌లను ఇస్తాయి. (హైడ్రాక్సీ సంయోగ పదార్థాల భాగం చూడండి).



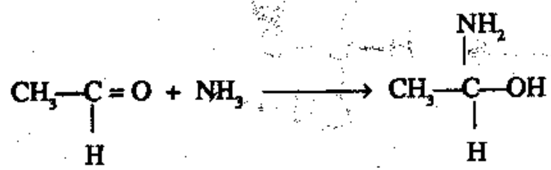
BRAOU

23.5.5 అమోనియా, అమైన్‌ల సంకలనం

అమోనియా, అమైనో వర్గమున్న ఇతర సంయోగ పదార్థాలు న్యూక్లియోఫైల్ లుగా చర్య జరుపుతాయి. ఆల్డిహైడ్‌లు అమోనియాతో స్థిర సంకలన ఉత్పన్నాలను ఏర్పరుస్తాయి. వీటిని ఆల్డిహైడ్ అమోనియాలు అంటారు.

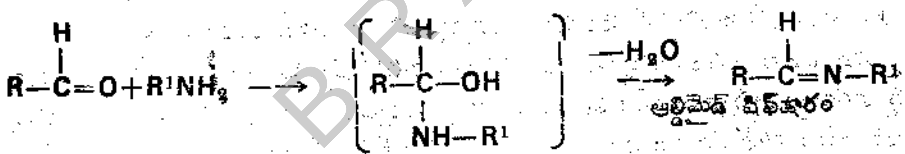


ఆల్డిహైడ్ అమోనియా

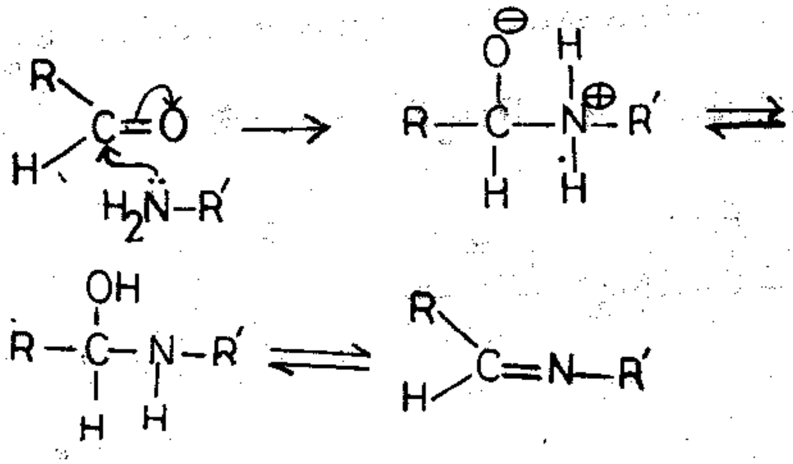


ఎసిటాల్డిహైడ్ అమోనియా

సాధారణంగా ఆల్డిహైడ్ అమోనియాలను వేరుచేయడం సాధ్యంకాదు. అవి తరచు ఇంకా సంఘననం చెంది పాలిమెరిక్ ఉత్పన్నాలను ఇస్తాయి. ఫార్మాల్డిహైడ్ ఇందుకు ఒక మినహాయింపు (అనుబంధం-5). ఆల్డిహైడ్‌లు, కీటోన్‌లు ప్రైమరీ అమైన్‌లతో చర్య జరిపి సంకలన ఉత్పన్నాల నిస్తాయి. సాధారణంగా అవి అస్థిరంగా ఉంటాయి. అవి స్వచ్ఛందంగా నీటిని పోగొట్టుకొని ఆల్డిమైన్‌లనుగాని కీటిమైన్‌లను గాని ఇస్తాయి. ఆల్డిమైన్‌లను, కీటిమైన్‌లను షిఫ్ క్షారాలని కూడా అంటారు.



చర్యావిధానం



BRAOU

ఆల్డిహైడ్‌లు, కీటోన్‌లూ ప్రైమరీ అమైనో వర్గమున్న ఇతర సంయోగపదార్థాలతో చర్య జరుపుతాయి. ఈ విధంగా కార్బొనైల్ సంయోగ పదార్థాలు హైడ్రజీన్, ఫినైల్ హైడ్రజీన్, హైడ్రాక్సిలమైన్, సెమికార్బజైడ్‌లతో చర్య జరిపి అమయాప హైడ్రజోన్‌లు, ఫినైల్ హైడ్రజోన్‌లు, ఆక్సైమ్‌లు, సెమికార్బజోన్‌లను వరుసగా ఇస్తాయి.

$$\begin{array}{c}|\\ -C=O\end{array} + H_2N{-}NH_2 \longrightarrow \begin{array}{c}|\\ -C=N{-}NH_2\end{array} + H_2O$$

హైడ్రజీన్ → హైడ్రజోన్

$$\begin{array}{c}|\\ -C=O\end{array} + H_2N{-}NH{-}C_6H_5 \longrightarrow \begin{array}{c}|\\ -C=N{-}NH{-}C_6H_5\end{array} + H_2O$$

ఫినైల్ హైడ్రజీన్ → ఫినైల్ హైడ్రజోన్

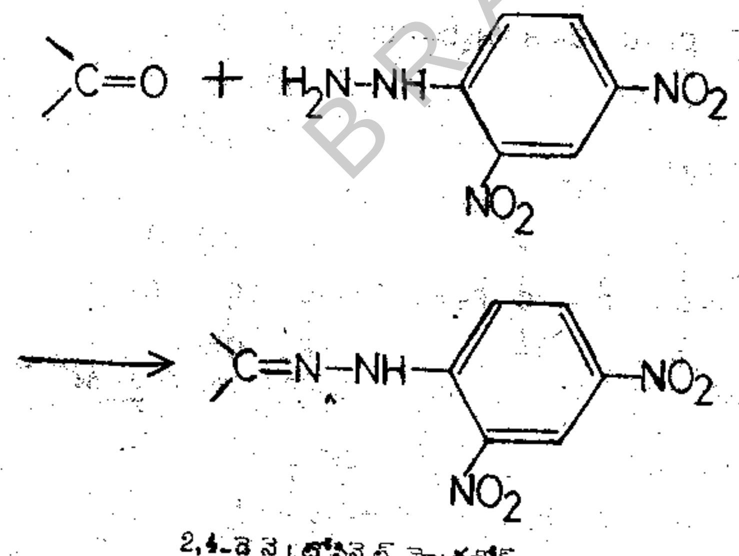
$$\begin{array}{c}|\\ -C=O\end{array} + H_2N{-}OH \longrightarrow \begin{array}{c}|\\ -C=N{-}OH\end{array} + H_2O$$

హైడ్రాక్సిల్ ఎమైన్ → ఆక్సైమ్

$$\begin{array}{c}|\\ -C=O\end{array} + H_2N{-}NH{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}NH_2 \longrightarrow \begin{array}{c}|\\ -C=N\end{array}{-}NH{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}NH_2$$

సెమి కార్బజైడ్ → సెమి కార్బజోన్

ఈ వ్యుత్పన్నాలు స్ఫటికరూపమైనవి. కార్బొనైల్ సంయోగ పదార్థాల అభిలక్షణాలను నిర్ణయించడానికి ఇవి ఉపయుక్తమైనవి. కర్బన సంయోగ పదార్థాలలో కార్బొనైల్ ప్రమేయాన్ని గుర్తించడానికి 2,4-డైనైట్రోఫినైల్ హైడ్రజీన్ ఒక అమూల్యమైన పరీక్షకం.



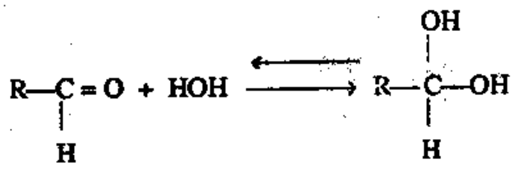
2,4-డైనైట్రోఫినైల్ హైడ్రజోన్

2,4 - డై నైట్రో ఫినైల్ హైడ్రజోన్‌లు చాలా తక్కువ ద్రావణీయత గల, నారింజ-ఎరుపురంగు స్ఫటికరూప ఉత్పన్నాలు.

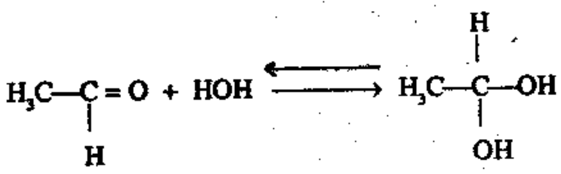
BRAOU

23.5.6 నీటి సంకలనం

జల ద్రావణంలో కార్బొనైల్ సంయోగ పదార్థాలు, వాటి హైడ్రేట్‌లతో, లేదా జెమ్ డయోల్‌లతో సమతా స్థితిలో ఉంటాయి.



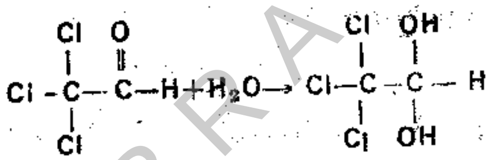
ఆల్డిహైడ్ హైడ్రేట్ (జెమ్ డయోల్)



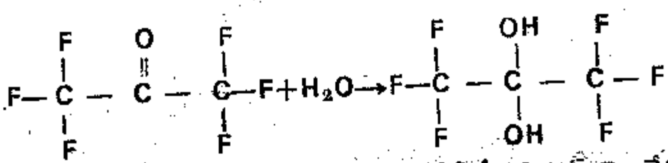
ఎసిటాల్డిహైడ్ హైడ్రేట్

సాధారణంగా ఈ హైడ్రేట్‌లు స్థిరమైనవి కావు. జెమ్ డయోల్ సులువుగా నీటిని పోగొట్టుకుని ప్రారంభ పదార్థంగా మారిపోతుంది. అయితే బలంగా ఎలక్ట్రాన్‌లను ఆకర్షించే వర్గాలకు బంధింపబడిన కార్బొనైల్ కార్బన్‌తో కూడిన కార్బొనైల్ సంయోగ పదార్థాలు స్థిరమైన హైడ్రేట్‌లను ఏర్పరుస్తాయి.

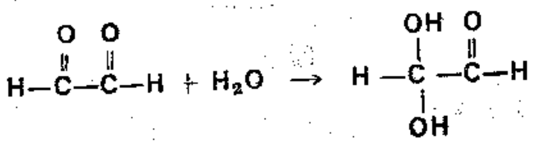
ఈ విధంగా క్లోరాల్, పర్ ఫ్లోరో ఎసిటోన్, గ్లయాక్సాల్‌లు స్థిరమైన హైడ్రేట్‌లను ఏర్పరుస్తాయి.



క్లోరాల్ ట్రైక్లోరో ఎసిటాల్డిహైడ్   క్లోరాల్ హైడ్రేట్



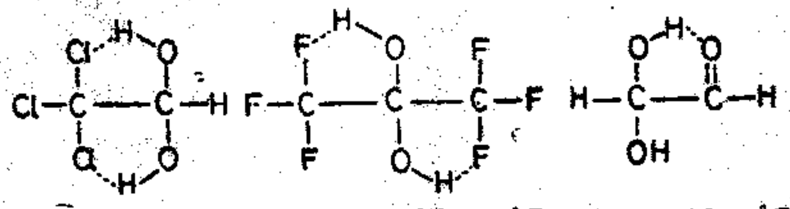
పర్ ఫ్లోరో ఎసిటోన్   పర్ ఫ్లోరో ఎసిటోన్ హైడ్రేట్



గ్లయాక్సాల్   గ్లయాక్సాల్ హైడ్రేట్

B R A O U

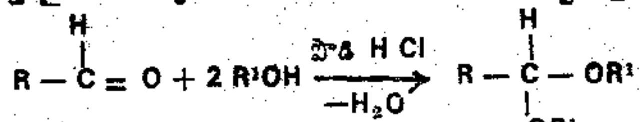
ఈ హైడ్రేట్‌ల స్థిరత్వం ఇంట్రామాలిక్యులర్ హైడ్రోజన్ బంధాలు ఏర్పడటంవల్లనని అంటారు. క్లోరాల్ హైడ్రేట్‌లో OH వర్గంలోని హైడ్రోజన్ రెండు ఋణ విద్యుదావేశిత పరమాణువులు - అంటే ఆక్సిజన్, క్లోరిన్ - వంతెనను ఏర్పరుస్తుంది.



క్లోరాల్ హైడ్రేట్ పర్‌ఫ్లోరో ఎసిటోన్ హైడ్రేట్ గ్లయాక్సాల్ హైడ్రేట్

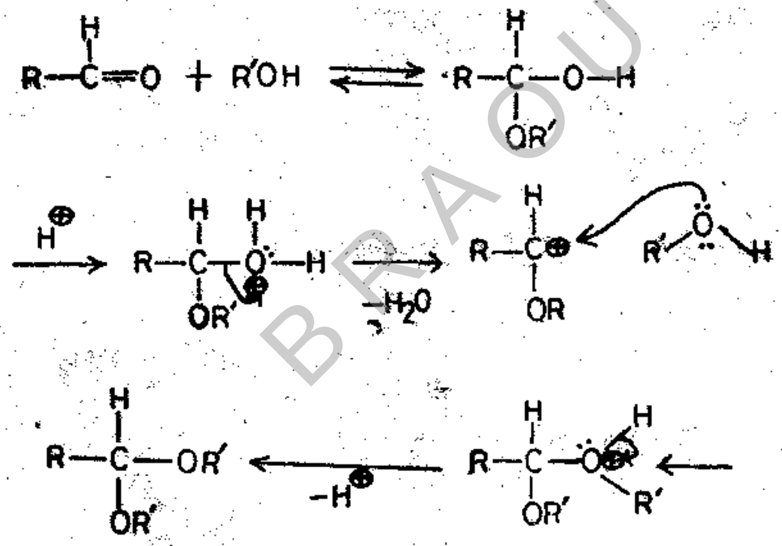
23.5.7 ఎసిటాల్‌లు ఏర్పడటం

పొడి HCl సమక్షంలో ఆల్డిహైడ్‌లు ఆల్కహాల్‌లతో కలిసి ఎసిటాల్‌లను ఏర్పరుస్తాయి.



ఎసిటాల్

ఎసిటాల్ ఏర్పడటానికి కింది చర్యా విధానాన్ని సూచించడం జరిగింది.

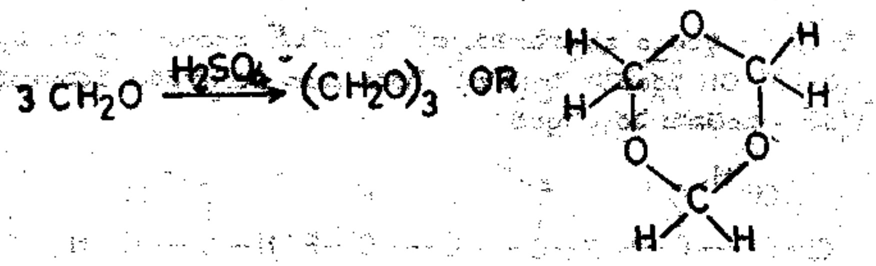


ఎసిటాల్

ఆల్కహాలిక్ ద్రావణంలో ఉన్న ఆల్డిహైడ్ హెమిఎసిటాల్‌తో సమతాస్థితిలో ఉంటుంది. హెమిఎసిటాల్‌లు అస్థిరమైనవి. కాని పొడి HCl సమక్షంలో ఎసిటాల్‌లుగా మార్పు చెందుతాయి. ఎసిటాల్‌లు సజల ఖనిజ ఆమ్లాలవల్ల జలవిశ్లేషణ చెందుతాయి. అప్పుడు ఆల్డిహైడ్ తిరిగి లభిస్తుంది. ఆల్డిహైడ్ యొక్క కార్బొనైల్ వర్గాన్ని సంరక్షించడంలో ఎసిటాల్ ఏర్పడటం అమూల్యమైనది.

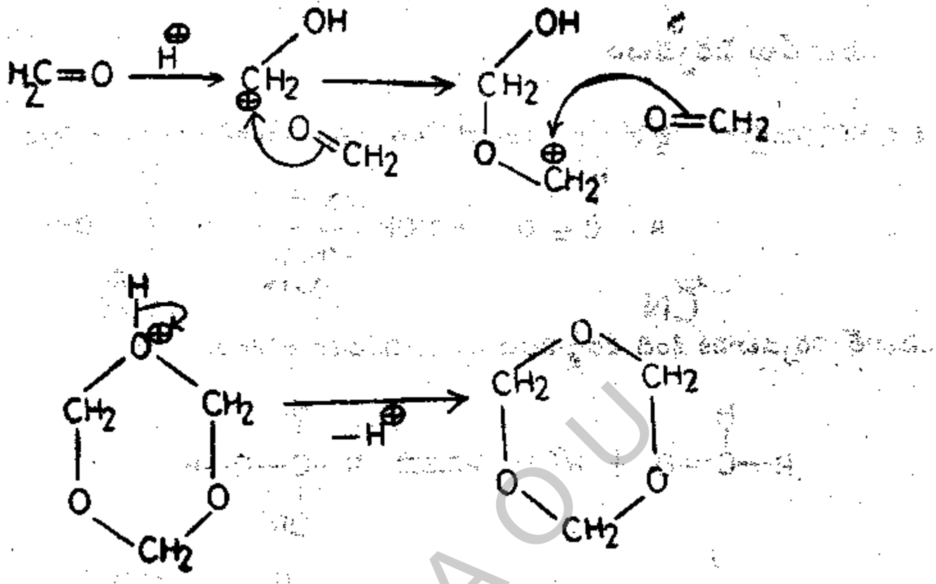
23.5.8 పాలిమరీకరణం

నిమ్న ఆల్డిహైడ్‌లు పాలిమరీకరణం చెందే ప్రవృత్తి చూపుతాయి. ఫార్మాల్డిహైడ్ ద్రావణాన్ని కొంచెం సల్ఫ్యూరిక్ ఆమ్లంలో స్వేదనం జరపడం వల్ల లభించిన ట్రైమర్‌ను ట్రయాక్సాన్ అంటారు.

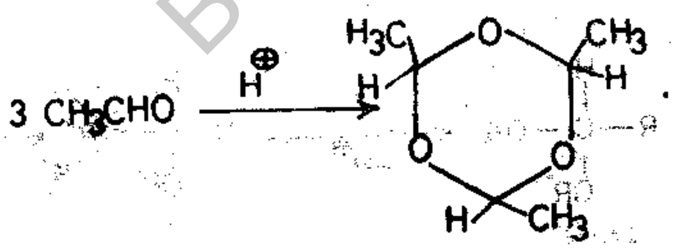


ట్రయాక్సాన్

ఆమ్ల ఉత్ప్రేరిత ఫార్మాల్డిహైడ్ పాలిమరీకరణం కింది విధంగా జరుగుతుంది.



అలాగే ఎసిటాల్డిహైడ్ పారాల్డిహైడ్‌గా ట్రైమరీకరణ చెందుతుంది.



పారాల్డిహైడ్

ఫార్మాల్డిహైడ్ బాష్పీభవనం చెంది తెల్లని స్ఫటికాకార ఘన పదార్థాన్నిస్తుంది. దీన్ని పారా ఫార్మాల్డిహైడ్ అంటారు.

$$nCH_2O \longrightarrow (CH_2O)n$$

పారా ఫార్మాల్డిహైడ్

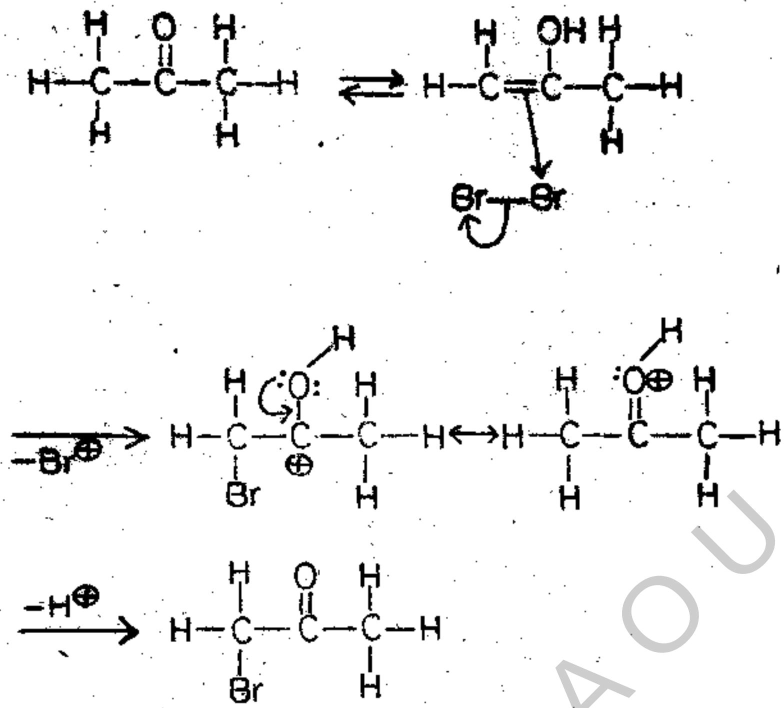
23.5.9 హాలోజన్‌లతో చర్యలు

సంతృప్త ఆల్డిహైడ్‌లు, కీటోన్‌ల విషయంలో, హాలోజనీకరణం α- కార్బన్ వద్ద జరుగుతుంది. అంటే కార్బొనిల్ కార్బన్ పక్కనున్న కార్బన్ మీది హైడ్రోజన్ చేత ప్రతిక్షేపించ బడుతుంది. ఎసిటోన్ బ్రోమిన్‌తో చర్య జరిపి బ్రోమోఎసిటోన్‌ను ఏర్పరుస్తుంది.

$$CH_3—CO—CH_3 + Br_2 \longrightarrow CH_3—CO—CH_2Br + HBr$$

α- బ్రోమో ఎసిటోన్

ఎసిటోన్ సులువుగా క్లోరిన్, బ్రోమిన్, అయోడిన్‌లతో చర్య జరుగుతుంది. ఈ చర్యకు ఆమ్లాలు, క్షారాలు కూడా ఉత్ప్రేరకాలుగా పని చేస్తాయి. ఎసిటోన్, కీటో ఇనాల్ రూపాల మిశ్రమం. ఇనాల్ రూపం సులువుగా బ్రోమిన్‌తో చర్య జరుపుతుంది. మధ్యస్థ కాటయాన్ ఒక ప్రోటాన్‌ను పోగొట్టుకుని, బ్రోమో ఎసిటోన్‌ను ఏర్పరుస్తుంది.



అదనపు బ్రోమిన్ ఉపయోగిస్తే ట్రై హాలోజనీకరణం జరుగుతుంది. క్షారం సమక్షంలో ట్రై బ్రోమో వ్యుత్పన్నం బ్రోమోఫారమ్‌ను ఇస్తుంది.

$$Br_3C—\overset{O}{\overset{\|}{C}}—CH_3 + OH^- \longrightarrow CHBr_3 + CH_3—\overset{O}{\overset{\|}{C}}—O^-$$

బ్రోమోఫారమ్

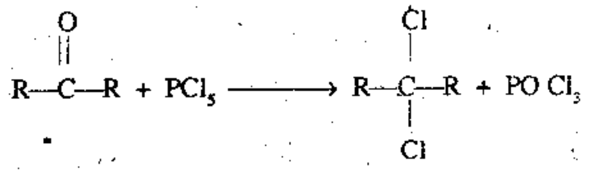
ప్రయోగశాలలో క్లోరిన్, లేదా బ్రోమిన్ కాకుండా అయోడిన్‌ను ఉపయోగించడం వీలుగా ఉంటుంది. (అనుబంధం-6).

23.5.10 ఫాస్ఫరస్ పెంటాక్లోరైడ్‌తో చర్యలు

ఆల్డిహైడ్‌లు, కీటోన్‌లు PCl_5తో చర్య జరిపి జెమ్‌డైహాలో ఆల్కేన్‌లను ఏర్పరుస్తాయి.

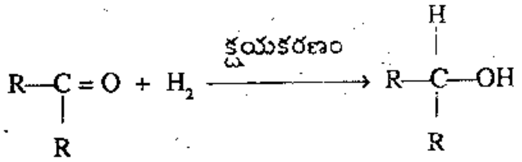
$$R—\overset{H}{\overset{|}{C}}=O + PCl_5 \longrightarrow R—\underset{Cl}{\underset{|}{\overset{H}{\overset{|}{C}}}}—Cl + POCl_3$$

B R A O U

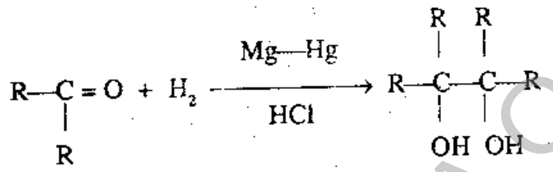


23.5.11 క్షయకరణ చర్యలు

కార్బొనైల్ సంయోగ పదార్థాలను అనురూప ఆల్కహాల్‌లు లేదా పినకాల్‌లుగా క్షయకరణం చెందించవచ్చు. కార్బొనైల్ సంయోగ పదార్థాన్ని H_2, ఉత్ప్రేరకం Na—Hg, ఎసిటిక్ ఆమ్లంలో ఐరన్ లేదా $LiAlH_4$తో క్షయకరణం జరిపితే ఆల్కహాల్ ఏర్పడుతుంది.



క్షయకరణ కారకాలు : (1) H_2 + ఉత్ప్రేరకం (2) Na—Hg (3) Fe + CH_3COOH (4) $LiAlH_4$ .HCl సమక్షంలో మెగ్నీషియం అమాల్గం కీటోనులను పినకాల్‌లుగా పరివర్తనం చెందిస్తుంది. కాని ఆల్డిహైడ్‌ల మీద అరుదుగానే చర్య జరుపుతుంది.



పినకోల్

B R A O U

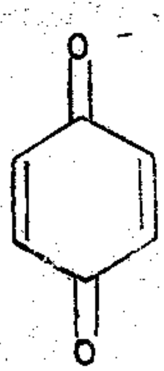
అనుబంధం – 1

కొన్ని ఆల్డిహైడ్‌ల సామాన్య నామాలు, IUPAC పేర్లతో సహా కింద ఇవ్వడం జరిగింది.

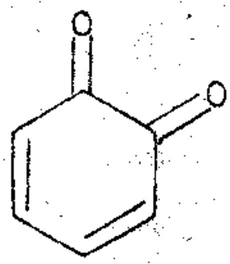
ఫార్ములా	సామాన్య నామం	IUPAC
HCHO	ఫార్మాల్డిహైడ్	మిథనాల్
CH_3CHO	ఎసిటాల్డిహైడ్	ఇథనాల్
$CH_3CH_2CH_2CH_2CHO$	వేలరాల్డిహైడ్	పెంటనాల్
$CH_3—CH(CH_3)—CHO$	ఐసో బ్యుటిరాల్డిహైడ్	2-మిథైల్ ప్రొపనాల్
CHO—CHO	గ్లయక్సాల్	ఇథిలిన్ డయాల్
$CH_2 = CH . CHO$	ఎక్రోలీన్ (ఎక్రిలాల్డిహైడ్)	ప్రొపినాల్

అనుబంధం – 2

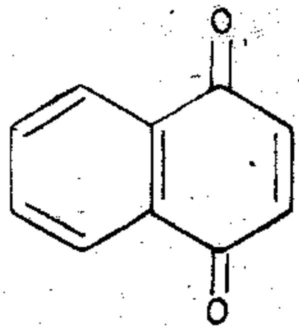
క్వినోన్‌లు ఒక ప్రత్యేక తరగతికి చెందిన కీటోన్‌లు. వీటిలో కార్బోనైల్ వర్గ వలయంలో భాగంగా ఉంటుంది.



p- బెంజో క్వినోన్



o- బెంజో క్వినోన్



1,4- నాఫ్తో క్వినోన్

అనుబంధం – 3

ఒపెనార్ ఆక్సీకరణతో ఇచ్చిన ఆల్కహాల్ (ద్వితీయ ఆల్కహాల్ అనుకోండి) ను అనువైన కీటోన్‌తో కలిపి అల్యూమినాయం t- బ్యుటాక్సైడ్ లేదా అల్యూమినియం ఐసో ప్రోపాక్సైడ్‌తో రిఫ్లక్స్ చేస్తారు.

అల్యూమినియం t- బ్యుటాక్సైడ్ $\left[(CH_3-\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{C}}-O)\right]_3 Al$

అల్యూమినియం ఐసో ప్రోపాక్సైడ్ $\left[(CH_3-\overset{H}{\underset{CH_3}{C}}-O)\right]_3 Al$

BRAOU

ఈ చర్యను కింది విధంగా సూచిస్తారు.

$$R^1-\overset{R}{CH}OH + CH_3-CO-CH_3 \rightleftharpoons R^1-\underset{R}{C}=O + CH_3-\overset{OH}{\underset{H}{C}}-CH_3$$

సెకండరీ ఆల్కహాల్ కీటోన్‌గా ఆక్సీకరణ చెందుతుంది. కాగా ఎసిటోన్ ఐసో ప్రోపైల్ ఆల్కహాల్‌గా క్షయకరణం చెందుతుంది. ఈ ద్విగత చర్యలో అదనపు ఎసిటోన్ (ద్రావణిగా)ను వాడడం, చర్యలోని ఉత్పన్నాలలో ఒకటైన ఐసోప్రోపైల్ ఆల్కహాల్‌ను స్వేదనం వల్ల ఎల్లప్పుడూ తొలగించడం వల్లనూ పురోగామి చర్యకు అనుకూలత లభిస్తుంది. అదనపు ఐసోప్రోపైల్ ఆల్కహాల్‌ను ద్రావణిగా వాడడం, ఏర్పడిన ఎసిటోన్‌ను స్వేదనం వల్ల తొలగించడం వల్లనూ తిరోగామి చర్య జరుగుతుంది. దీన్ని మీర్విన్-పాన్‌డార్ఫ్-వార్లీ క్షయకరణం (MPV - Reduction) అంటారు.

అసంతృప్త ఆల్కహాల్‌లను అనురూప కార్బొనిల్ సంయోగపదార్థాలుగా ఆక్సీకరణం జరపడంలో ఒపెనార్ క్షయకరణ ప్రత్యేకించి ఉపయుక్తంగా ఉంటుంది. ఈ ప్రక్రియలో ద్విబంధం ప్రభావితం కాదు.

అలాగే మీర్విన్-పాన్‌డార్ఫ్-వార్లీ క్షయకరణం అసంతృప్త ఆల్డిహైడ్‌లను, కీటోన్‌లను అనురూప ఆల్కహాల్‌లుగా ద్విబంధాన్ని ప్రభావితం చేయకుండా క్షయకరణం చెందించడంలో ఉపయుక్తంగా ఉంటుంది. నిజానికి క్షయకరణ చెందగల ఏ ప్రమేయ వర్గం కూడా ప్రభావితం కాదు.

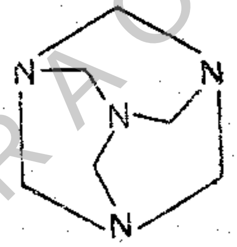
అనుబంధం – 4

బై సల్ఫైట్ సంకలన ఉత్పన్నం ఏర్పడటంలో పెద్దదైన $\overset{\ominus}{S}O_3Na$ వర్గం కార్బొనిల్ కార్బన్‌ను దాడి చేస్తుంది. కార్బొనిల్ కార్బన్ మీద కనీసం ఒక చిన్న వర్గం – అంటే హైడ్రోజన్ లేదా మిథైల్ వర్గం (ఆల్డిహైడ్‌లు, మిథైల్ కీటోన్‌లలో వలె) ఉంటే సోడియం బై సల్ఫైట్ సంకలన ఉత్పన్నం ఏర్పడటానికి ప్రాదేశిక అవరోధం ఉండదు. ఐతే కార్బొనిల్ కార్బన్‌కి రెండు స్థూల ఆల్కైల్, ఎరైల్ వర్గాలు (డై ఐసో ప్రొపైల్ కీటోన్, డై టెర్షరీ, బ్యుటైల్ కీటోన్‌లో వలె) బంధించబడి ఉన్న కార్బొనిల్ సంయోగ పదార్థాలలో బై సల్ఫైట్ సంకలన ఉత్పన్నం ఏర్పడటం కష్టమవుతుంది.

అనుబంధం – 5

ఫార్మాల్డిహైడ్ అమోనియాతో చర్య జరిపి హెక్సామెథిలీన్ టెట్రామైన్ (హెక్సామైన్)ను ఇస్తుంది.

$$6CH_2O + 4NH_3 \longrightarrow (CH_2)_6N_4$$



హెక్సామీన్ నిర్మాణం

B R A O U

ఇదొక మూత్ర అంటిసెప్టిక్. దీన్ని యూరో ట్రోపిన్ అనికూడా అంటారు.

అనుబంధం – 6

అయోడోఫారమ్ పరీక్ష

మిథైల్ కీటోన్‌లు అయోడోఫారమ్ పరీక్షనిస్తాయి. ఒక మిథైల్ కీటోన్‌ను అయోడిన్, క్షారంతో అభిచర్య జరిపినప్పుడు నిమ్మపండు వంటి పసుపురంగు అయోడోఫారమ్ స్ఫటికాలు వేరవుతాయి.

$$CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R + I_2 + \overset{\ominus}{O}H \longrightarrow I_3C-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R + 3HI$$

$$I_3C-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R + \overset{\ominus}{O}H \longrightarrow CHI_3 + RCO\overset{\ominus}{O}$$

$CH_3-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}H}-$ వర్గమున్న సంయోగ పదార్థాలన్నీ అయడోఫారమ్ పరీక్షనిస్తాయి. దీనిని కింది విధంగా వివరించవచ్చు.

హైపో అయోడైట్ అయాన్ (అయోడిన్, క్షారమునుంచి ఏర్పడినది) $(IO)^{\ominus}$ ఆ సంయోగ పదార్థాన్ని మిథైల్ కీటోన్‌గా ఆక్సీకరణ చెందిస్తుంది. ఇది ఇంకా చర్య జరిపి అయోడోఫారమ్‌ను ఇస్తుంది.

$$CH_3-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}H}-R \xrightarrow[\text{ఆక్సీకరణం}]{\overset{\ominus}{I O}} CH_3-\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-R \xrightarrow[\text{(ii) } \overset{\ominus}{O}H]{\text{(i) } I_2} CHI_3 + RCOO^{\ominus}$$

23.6 సారాంశం

కార్బొనైల్ ప్రమేయంపై ఒక్క హైడ్రోజన్ అయినా ఉన్న యెడల ఆల్డిహైడ్‌లనీ, రెండు వైపులా ఆల్కైల్ ప్రమేయాలే ఉన్నప్పుడు కీటోన్‌లనీ అంటారు. ఆల్క[illegible]ల ఆక్సీకరణం వలన, గ్రిగ్నార్డ్ కారకము నుపయోగించి, ఆల్కైన్‌ల నుండి, ఆసిడ్ హాలైడ్‌ల నుండి, కార్బాక్సిల్ లవణాలనుండి కార్బొనైల్ సమ్మేళనాలను తయారుచేయుదురు. ఫ్రీడల్-క్రాఫ్ట్స్ చర్యల ద్వారా, ఆల్కైల్ బెంజీన్‌ల ఆక్సీకరణం ద్వారా ఎరైల్ కార్బొనిల్ సమ్మేళనాలను తయారుచేయుదురు.

కార్బొనిల్ సమ్మేళనాలలో ముఖ్యమైనవి న్యూక్లియోఫిలిక్ సంకలన చర్యలు. సోడియం బై సల్ఫైట్, హైడ్రోజన్ సైనైడ్, గ్రిగ్నార్డ్ కారకాల, అమ్మోనియం ఉత్పన్నాలతో సంకలన పదార్థాలేర్పడును. α- హాలోజనీకరణము, డై హాలో ఆల్కేనులు ఏర్పడుట చర్యలు ప్రధానమైనవి. క్షయకరణ చర్యలలో వివిధ ఉత్పన్నాలేర్పడుట వివరింపబడినవి.

23.7 మాదిరి పరీక్షా ప్రశ్నలు

I. కిందివాటిలో ప్రతి దానికి 10 వంక్తులలో సమాధానం రాయండి.

1. ఎసిటోన్ కింది వాటితో ఎలా చర్య జరుపుతుంది?
   ఎ) క్లోరిన్ బి) హైడ్రాక్సిల్ ఎమైన్ సి) అయోడిన్ + సోడియం హైడ్రాక్సైడ్
   డి) ఇథైల్ మెగ్నీషియం బ్రోమైడ్‌తో చర్య జరిపి, తరవాత జలవిశ్లేషణ
2. $C_5H_{10}O$ అణుసంకేతంతో ఎన్నికార్బొనైల్‌సంయోగపదార్థాలు సాధ్యమవుతాయి? వాటి IUPAC పేర్లు రాయండి.
3. కింది జంటలలో ప్రతి ఒక్కదానిలో సంయోగ పదార్థాలను ఎలా వేరుగా గుర్తిస్తారు?
   ఎ) ఇథనాల్, మిథనాల్
   బి) 2-పెంటనోన్, 3- పెంటనోన్
   సి) ప్రొపనాల్, ప్రొపనోన్
4. C_6H_{12} అనే ఆల్కీన్ ఓజోనాలిసిస్ జరిపిన తరవాత ఒకే ఒక ఉత్పన్నాన్నిచ్చింది. ఆ ఆల్కీన్‌కి సాధ్యమయ్యే నిర్మాణాలు ఏమిటి ?

BRAOU

5. కింది పరివర్తనాలను ఎలా జరిపిస్తారు?

ఎ) బెంజీన్‌ను బెంజోఫినోన్ ఆక్సైమ్‌గా బి) టోలీన్‌ను బెంజాల్డిహైడ్‌గా

6. కింది చర్యలకు సమీకరణాలు రాయండి.

ఎ) ట్రై మిథైల్ ఎసిటాల్డిహైడ్ + సోడియం హైడ్రాక్సైడ్ $\longrightarrow$

బి) ప్రొపనాల్ + PCl_5 $\longrightarrow$

సి) ఎసిటోఫినోన్ + హైడ్రాక్సిలమైన్ $\longrightarrow$

7. కింది చర్యలలో A, Bలు ఏమిటి ?

1. బెంజాల్డిహైడ్ $\xrightarrow{\text{KCN}}$ (A) $\xrightarrow{\text{ఆక్సీకరణం}}$ (B)

2. బెంజీన్ $\xrightarrow{\text{బెంజోయిల్ క్లోరైడ్}}$ (A) $\xrightarrow{H_2NOH}$ (B)

3. బెంజీన్ $\xrightarrow{CH_3Cl \text{ (ఒక మోల్)}}$ (A) $\xrightarrow[Ac_2O]{CrO_3}$ (B)

8. కింది వాటి నిర్మాణం, పేరు రాయండి.

ఎ) α– హైడ్రోజన్ పరమాణువున్న ఒక ఆల్డిహైడ్

బి) α, β– అసంతృప్త ఆమ్లం

సి) ఫినాలిక్ ఆల్డిహైడ్

డి) డై కీటోన్

ఇ) ఒక అసంతృప్త ఆల్డిహైడ్

యఫ్) α– హైడ్రోజన్ పరమాణువు లేని ఒక ఆల్డిహైడ్

II. కిందివాటిలో ప్రతిదానికి 30 పంక్తులలో సమాధానం రాయండి.

1. కింది పరివర్తనాలను ఎలా జరిపిస్తారు?

ఎ) ఎసిటలీన్‌ను ఎసిటోన్‌గా

బి) ప్రొపిలీన్‌ను ఎసిటోన్‌గా

సి) ఎసిటోన్‌ను టెర్షరీ బ్యుటైల్ ఆల్కహాల్‌గా

డి) ఎసిటలీన్‌ను లాక్టిక్ ఆమ్లంగా

2. కిందివాటిని వివరించండి.

ఎ) న్యూక్లియోఫిలిక్ సంకలనం విషయంలో ఆల్డిహైడ్‌లు కీటోన్‌ల కన్నా ఎక్కువ క్రియాశీలమైనవి.

బి) డై ఐసో ప్రొపైల్ కీటోన్ సోడియం బై సల్ఫైట్ సంకలన ఉత్పన్నాన్ని ఏర్పరచదు.

సి) క్లోరాల్ ఒక స్థిర హైడ్రేట్‌ను ఏర్పరుస్తుంది.

3. (A) అనే ఆల్కీన్ ఉత్ప్రేరక హైడ్రేషన్ ఫలితంగా (B) అనే ఆల్కహాల్‌ను ఇచ్చింది. (B) ఆక్సీకరణ వల్ల కీటోన్ (C) వచ్చింది. (C) అయోడిన్‌తోను, సోడియం హైడ్రాక్సైడ్‌తోను చర్య జరిపి అయడోఫారమ్, CH_3CH_2COONa ఇస్తుంది. A, B, Cల నిర్మాణాలేమిటి? పైన పేర్కొన్న చర్యలలోని రసాయన మార్పులను సంకేతాలతో సూచించండి.

BRAOU

4. C_4H_8O అనే అణు సంకేతం గల 'A' అనే ఒక కర్బన సంయోగ పదార్థం ఒక ఆక్సైమ్‌ను ఏర్పరుస్తుంది. A ను సోడియం ఎసిటేట్, ఎసిటిక్ ఎన్ హైడ్రైడ్‌లతో వేడిచేయగా B ఏర్పడుతుంది. B సోడియం బై కార్బనేట్ ద్రావణంతో చర్య జరిపి కార్బన్ డయాక్సైడ్‌ను విడుదల చేస్తుంది. పొటాషియం పర్మాంగనేట్ ద్రావణాన్ని వివర్ణం చేస్తుంది కూడా. A, Bలకు నిర్మాణాలను సూచించండి. వీటిలోని చర్యలను వివరించండి.

5. కింది సంశ్లేషణలకు సమీకరణలు రాయండి.

   ఎ) ఫినాల్ నుంచి సాలిసిలాల్డిహైడ్

   బి) బెంజీన్ నుంచి ఎసిటోఫినోన్ ఆక్సైమ్

6. ఈ చర్యలో ఉత్పన్నం దిగుబడి 90% అయితే 3.6 గ్రా. బ్యుటిరాల్డిహైడ్ నుంచి ఏర్పడే ఫినైల్ హైడ్రజోన్ యొక్క భారం ఎంత?

23.8. అవగాహన ప్రశ్నలకు మాదిరి సమాధానాలు

1.

1. $CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}HCH_2CH_2CHO$ — 4- మిథైల్ పెంటనాల్

2. $\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}}H_2CH_2CHO$ — 3- క్లోరో ప్రొపనాల్

3. $CH_3-\overset{\displaystyle O}{\overset{||}{C}}-CH_2-CH=CH_2$ — పెంటా-1-ఇన్-4-ఓన్

4. $CH_3-\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{C}}H-\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{C}}HCHO$ — 2,3- డై బ్రోమో బ్యుటనాల్

2. మెర్క్యురిక్ సల్ఫేట్ ఉన్న సజల H_2SO_4లోకి ప్రొపైన్‌ను పంపిన ఎసిటోన్ ఏర్పడును.

$$H_3C-C\equiv CH + H_2O \xrightarrow[HgSO_4]{\text{సజల } H_2SO_4} H_3C-\overset{\displaystyle O}{\overset{||}{C}}-CH_3$$

- రచన : శ్రీ వై.ఎస్.ఎన్. మూర్తి
- అనువాదం : డా. ఆర్.ఎల్.ఎన్. శాస్త్రి

B R A O U

భాగం – 24 : కార్బొనైల్ సంయోగ పదార్థాల క్షార ఉత్ప్రేరిత చర్యలు

విషయక్రమం

24.1 ఉద్దేశాలు, లక్ష్యాలు
24.2 పరిచయం
24.3 కానిజరో చర్య
24.4 ఆల్డాల్ సంఘననం
24.5 పెర్కిన్ చర్య
24.6 బెంజోయిన్ సంఘననం
24.7 బెక్‌మన్ పునరమరిక
24.8 వుల్ఫ్ – కిష్నర్ క్షయకరణం
24.9 క్లెమెన్‌సన్ క్షయకరణం
24.10 మీర్‌వైన్ – పాండార్ఫ్ – వెర్లీ క్షయకరణం
24.11 టోలెన్స్ పరీక్ష
24.12 ఫెహ్‌లింగ్ పరీక్ష
24.13 షిఫ్ పరీక్ష
24.14 సారాంశం
24.15 మాదిరి పరీక్షా ప్రశ్నలు
24.16 అవగాహన ప్రశ్నలకు మాదిరి సమాధానాలు

24.1 ఉద్దేశాలు, లక్ష్యాలు

కార్బొనైల్ సంయోగ పదార్థాల కొన్ని ముఖ్యమైన క్షార ఉత్ప్రేరిత చర్యలను పరిశీలించడం, వీటిలో పాత్ర వహించే చర్యల యొక్క చర్యా విధానాలను (Mechanism) సంక్షిప్తంగా చర్చించడం. దీనిని చదివి మీరు అర్థం చేసుకోవలసిన అంశాలు :

- కానిజరో చర్య
- ఆల్డాల్ సంఘననం
- పెర్కిన్ చర్య
- బెంజోయిన్ సంఘననం
- బెక్‌మన్ పునరమరిక
- వుల్ఫ్ – కిష్నర్ క్షయకరణం
- క్లెమెన్‌సన్ క్షయకరణం
- మీర్‌వైన్ – పాండార్ఫ్ – వెర్లీ క్షయకరణం
- టోలెన్స్ పరీక్ష
- ఫెహ్‌లింగ్ పరీక్ష
- షిఫ్ పరీక్ష

BRAOU

24.2 పరిచయం

α- హైడ్రోజన్‌లు గల కార్బొనైల్ సమ్మేళనాలు క్షార సమక్షంలో టాటోమెరిజమ్ చెంది కార్బ్యానయాన్‌లను ఏర్పరచగలవు. α- హైడ్రోజన్‌లు లేని కార్బొనిల్ సమ్మేళనాలు కార్బ్యానయాన్‌లను ఏర్పరచలేవు. వీటి ఆధారంగా క్షార ఉత్ప్రేరిత చర్యలు జరుగుతాయి.

24.3 కానిజరో చర్య

α- హైడ్రోజన్ లేని ఫార్మాల్డిహైడ్ (HCHO), బెంజాల్డిహైడ్ (C_6H_5CHO), ట్రై మిథైల్ ఎసిటాల్డిహైడ్ $(CH_3)_3CCHO$ వంటి ఆల్డిహైడ్‌లు ఈ చర్యకు లోనవుతాయి. ఈ చర్యలో రెండు ఆల్డిహైడ్ అణువులు పాత్ర వహిస్తాయి. ఒక అణువు అనురూప ప్రైమరీ ఆల్కహాల్‌గా క్షయకరణం చెందుతుంది. రెండో అణువు అనురూప కార్బాక్సిలిక్ ఆమ్లంగా ఆక్సీకరణం చెందుతుంది. ఫార్మాల్డిహైడ్ క్షారంతో చర్య జరిపి మిథనాల్, సోడియం ఫార్మేట్‌ల మిశ్రమాన్ని ఏర్పరుస్తుంది. బెంజాల్డిహైడ్ బెంజైల్ ఆల్కహాల్, సోడియం బెంజోయేట్‌లను ఇస్తుంది. కాగా ట్రై మిథైల్ ఎసిటాల్డిహైడ్, నియోపెంటైల్ ఆల్కహాల్, ట్రై మిథైల్ ఎసిటిక్ ఆమ్లంయొక్క ఆమ్లం యొక్క సోడియం లవణాన్ని ఏర్పరుస్తుంది.

$$2R-\overset{\displaystyle H}{\overset{|}{C}}=O + NaOH \rightarrow RCH_2OH + R-\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-ONa$$

(α—H లేని ఆల్డిహైడ్)

$$2HCHO + NaOH \rightarrow CH_3OH + H-\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-O\,Na$$

$$2C_6H_5-CHO + NaOH \rightarrow C_6H_5CH_2OH + C_6H_5-\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-O\,Na$$

సోడియం బెంజోయేట్

$$2H_3C-\underset{CH_3}{\underset{|}{\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}}}-CHO + Na\,OH \rightarrow H_3C-\underset{CH_3}{\underset{|}{\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}}}-CH_2OH + H_3C-\underset{CH_3}{\underset{|}{\overset{H_3C}{\overset{|}{C}}}}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O\,Na$$

నియోపెంటైల్ ఆల్కహాల్ సోడియం ట్రైమిథైల్ ఎసిటేట్

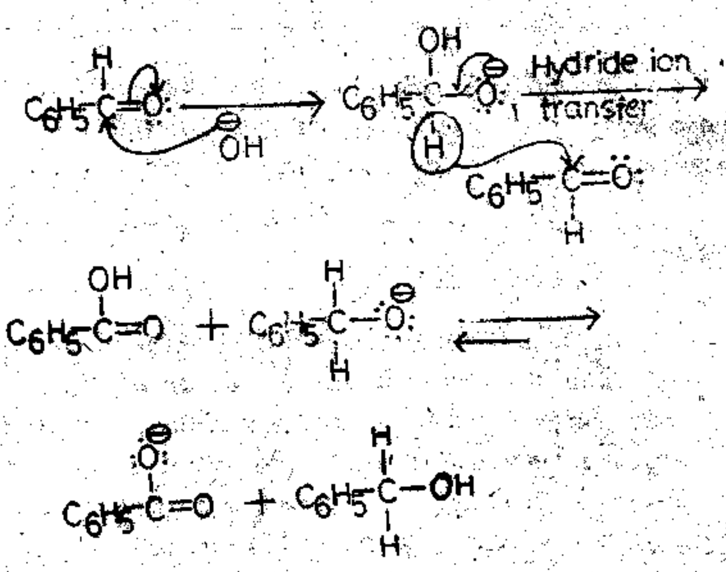
ఈ చర్యలో హైడ్రైడ్ అయాన్ బదిలీ జరుగుతుంది.

మొదటి అంచెలో ఆల్డిహైడ్ యొక్క కార్బొనైల్ కార్బన్ పైన OH న్యూక్లియోఫైల్ దాడి జరుపుతుంది. దీని తరువాత ఆల్డిహైడ్ యొక్క రెండో అణువుకు హైడ్రైడ్ అయాన్ బదిలీ జరుగుతుంది. బెంజోయిక్ ఆమ్లానికి, బెంజైల్ ఆక్సి ఆనయాన్‌కి మధ్య ప్రోటాన్ వినిమయం జరగడం ఆఖరి అంచె. రెండు వేరు వేరు ఆల్డిహైడ్‌ల మధ్య జరిగే కానిజరో చర్యను క్రాస్డ్ కానిజరో చర్య అంటారు. ఉదాహరణకు, క్షారం సమక్షంలో బెంజాల్డిహైడ్, ఫార్మాల్డిహైడ్‌తో చర్య జరిపి బెంజైల్ ఆల్కహాల్, సోడియం ఫార్మేట్‌ను ఇస్తుంది.

$$C_6H_5-\overset{\displaystyle H}{\overset{|}{C}}=O + HCHO + Na\,OH \longrightarrow C_6H_5-CH_2OH + HCOONa$$

B R A O U

బెంజాల్డిహైడ్ యొక్క కానిజరో చర్య "చర్యా విధాన క్రమం" కింది విధంగా ఉంటుంది.



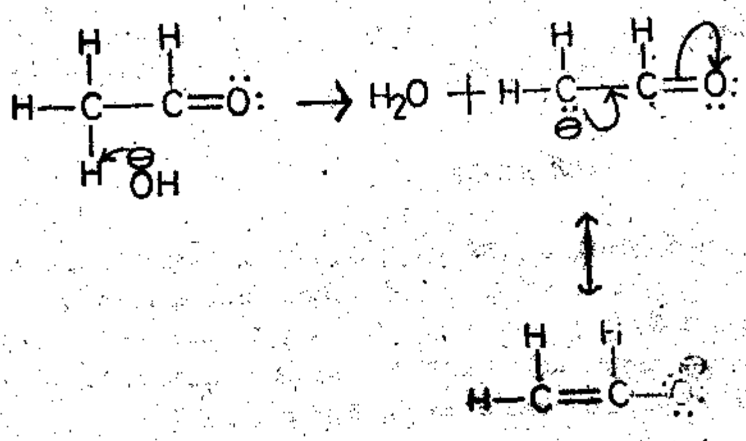
24.4 ఆల్డాల్ సంఘననం

α– హైడ్రోజన్‌లున్న ఆల్డిహైడ్‌లు, కీటోన్‌లు ఈ చర్యకు లోనవుతాయి. సజల క్షారం సమక్షంలో ఎసిటాల్డిహైడ్ సంఘననం చెంది β– హైడ్రాక్సి బ్యుటిరాల్డిహైడ్ లేదా ఆల్డాల్‌ను ఇస్తుంది. ఆల్డాల్ వేడిచేసిన పిదప నీటిని పోగొట్టుకుని α, β– అసంతృప్త ఆల్డిహైడ్ అయిన క్రోటనాల్డిహైడ్‌ను ఏర్పరుస్తుంది.

$$2CH_3\text{—}CHO \xrightarrow{\ominus OH} CH_3\text{—}\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}\text{—}CH_2\text{—}CHO \xrightarrow{-H_2O} CH_3\text{—}CH=CH\text{—}CHO$$

β– హైడ్రాక్సి బ్యుటిరాల్డిహైడ్   క్రోటనాల్డిహైడ్‌ను

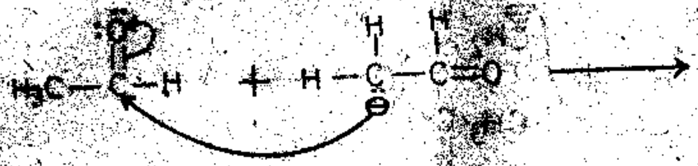
$^{\ominus}OH$ ప్రభావంతో ఆల్డిహైడ్ నుంచి ఒక కార్బేనయాన్ ఏర్పడడం ఈ చర్యలో మొదటి అంచె.

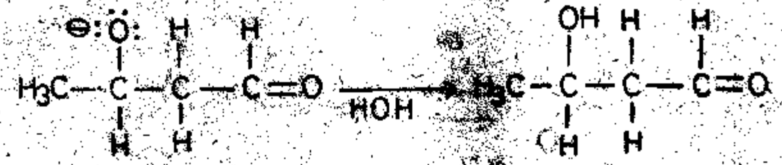


కార్బేనయాన్ యొక్క రెసొనెన్స్ నిర్మాణాలు

BRAOU

తరువాత కార్బనయాన్ ఆల్డిహైడ్ యొక్క రెండో అణువు మీద దాడి జరిపి ఒక ఆక్సియానయాన్‌ను ఏర్పరుస్తుంది. ఆక్సియానయాన్ నీటి నుంచి ఒక ప్రోటాన్‌ను తీసుకొని ఆల్డాల్‌ను ఏర్పరుస్తుంది.





ఆల్డాల్ సంఘననంలో రెండు ఆల్డిహైడ్ అణువులు, లేదా రెండు కీటోన్ అణువులు ఒక అణువు ఆల్డిహైడ్, ఒక కీటోన్ అణువు పాత్ర వహించవచ్చు.

అవగాహన ప్రశ్న – 1 : ఆల్డాల్ సంఘననం తెలియజేయు సమీకరణాన్ని వ్రాయుము.

24.5 పెర్కిన్ చర్య

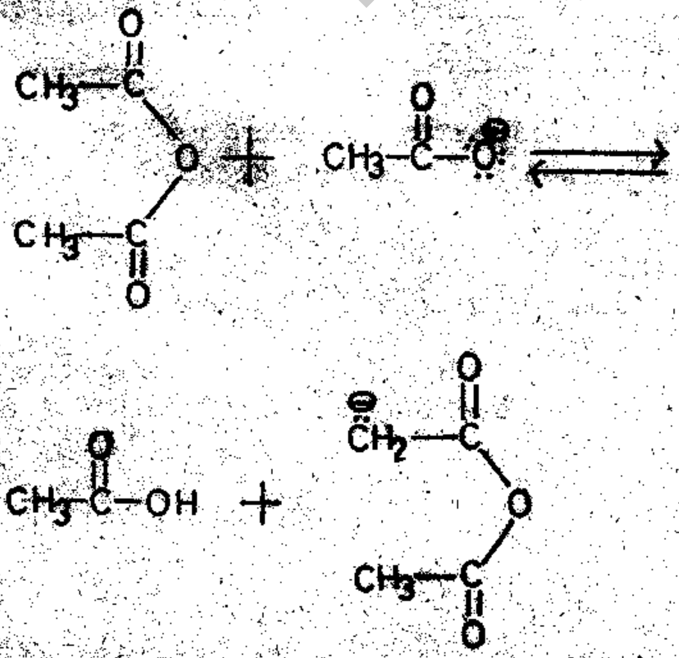
సోడియం ఎసిటేట్ సమక్షంలో బెంజాల్డిహైడ్‌ను ఎసిటిక్ ఎన్‌హైడ్రైడ్‌తో వేడిచేస్తే సిన్నమిక్ ఆమ్లం లభిస్తుంది.

$$C_6H_5-\overset{H}{\overset{|}{C}}=O + (CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}})_2O \xrightarrow[\Delta]{CH_3COONa} C_6H_5-\overset{H}{\overset{|}{C}}=CH-COOH$$

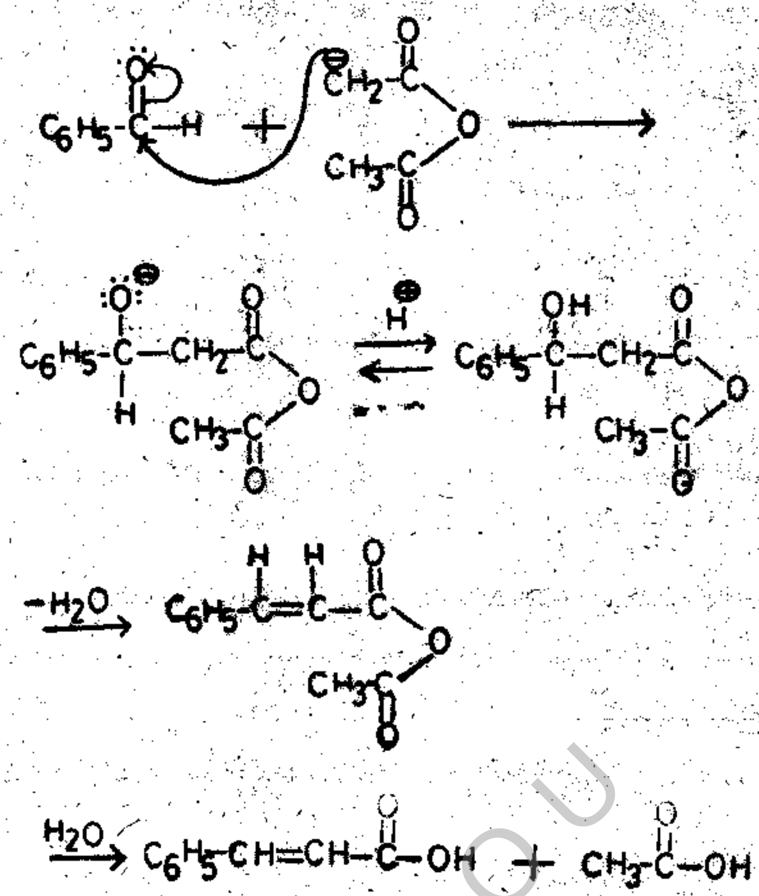
సిన్నమిక్ ఆమ్లం

ఈ చర్యలో ఎసిటేట్ అయానయాన్ ఒక క్షారంగా పనిచేసి, అనువరమైన కార్బనయాన్‌ను ఉత్పత్తి చేస్తుంది.

చర్యావిధానం :



మొదట అంచెలో కార్బనయాన్ బెంజాల్డిహైడ్ అణువుతో సంయోగం చెందుతుంది.

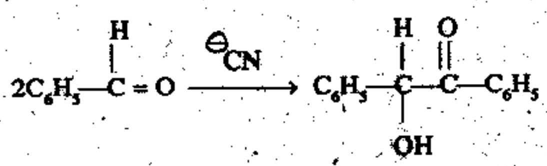


సాధారణంగా ఈ చర్యలో ఒక ఆరోమాటిక్ ఆల్డిహైడ్‌ను ఒక అలిఫాటిక్ ఆమ్లం యొక్క ఎన్‌హైడ్రైడ్‌తోను, దాని సోడియం లవణంతోను వేడిచేయడం వల్ల α, β- అసంతృప్త ఆమ్లం వస్తుంది.

అవగాహన ప్రశ్న – 2 : "పెర్కిన్ చర్య" అనగా నేమి ?

24.6 బెంజోయిన్ సంఘననం

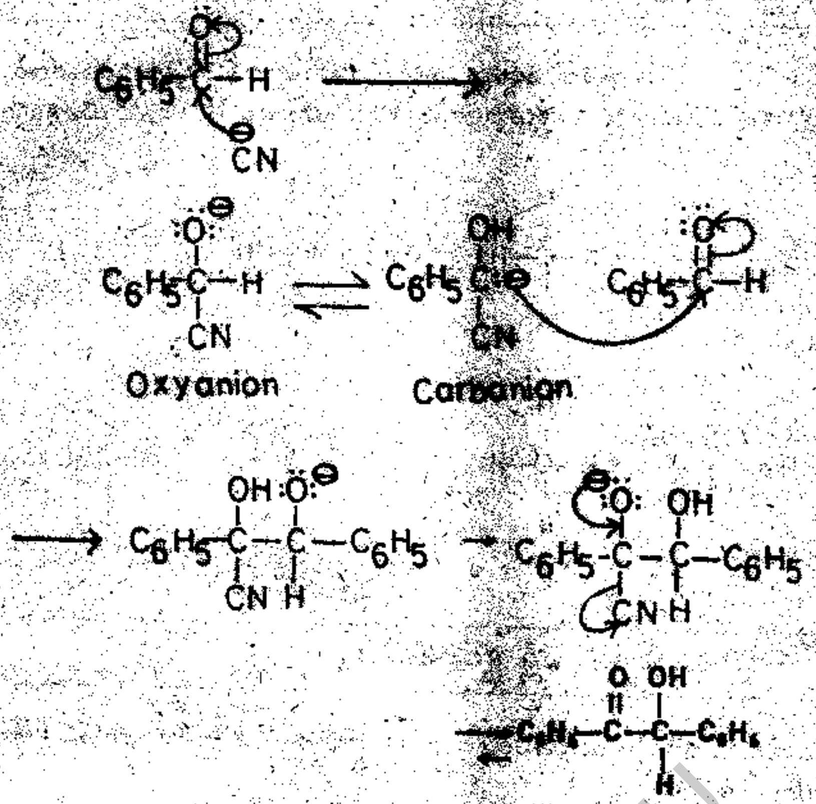
ఆరోమేటిక్ ఆల్డిహైడ్‌లు ఈ చర్యకు లోనవుతాయి. బెంజాల్డిహైడ్‌ను సజల ఆల్కహాలిక్ పొటాషియం సయనైడ్‌తో రిఫ్లక్స్ చేసినప్పుడు బెంజోయిన్ ఏర్పడుతుంది. ఈ చర్యను బెంజోయిన్ సంఘననం అంటారు.



బెంజోయిన్

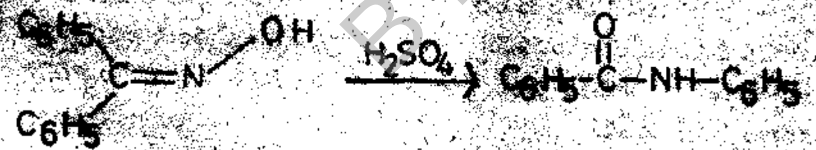
B R A O U

బెంజోయిన్ సంఘననానికి కింది చర్యావిధానాన్ని సూచించారు.



24.7 బెక్‌మన్ పునరమరిక

ఇది కీటో ఆక్సైమ్‌లకు విలక్షణమైన చర్య. H_2SO_4, PCl_5 వంటి కారకాలతో ఈ చర్య జరిపినప్పుడు కీటో ఆక్సైమ్‌లు పునరమరికకు లోనవుతాయి. బెక్‌మన్ పునరమరికలో ఒక అమైడ్ లభిస్తుంది. బెంజోఫినోన్ ఆక్సైమ్ నుంచి బెంజానిలైడ్ వస్తుంది.



24.8 వుల్ఫ్-కిష్నర్ క్షయకరణం

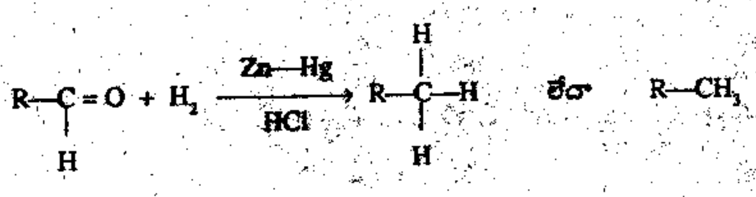
కీటోన్‌లు సాధారణంగా హైడ్రజోన్‌ల ద్వారా క్షయకరణం చెందుతాయి. హైడ్రజోన్‌ను సోడియం ఇథాక్సైడ్‌తో 180° వద్ద మామూలుగా ఇథిలీన్ గ్లైకాల్‌లో వేడిచేసినప్పుడు నైట్రోజన్ తొలగింపబడుతుంది. కార్బొనిల్ వర్గం మిథిలీన్ వర్గంగా మార్పుచెందడమే నికర చర్య.

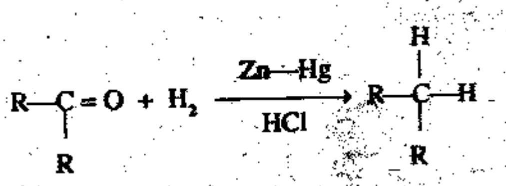
$$R_2C=N-NH_2 \xrightarrow{NaOEt,\ \Delta} R_2CH_2 + N_2$$

కీటోన్ యొక్క హైడ్రజోన్

24.9 క్లెమెన్సన్ క్షయకరణం

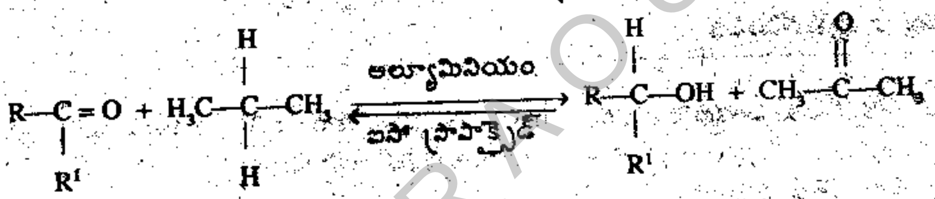
ఆల్డిహైడ్‌లు, కీటోన్‌లలోని కార్బొనైల్ వర్గాన్ని మెథిలీన్ ప్రమేయం (CH_2)గా క్షయకరణం జరపడానికి కూడా ఈ పద్ధతి ఉపయుక్తంగా ఉంటుంది. ఈ క్షయకరణాన్ని జింక్ అమాల్గం, HClను ఉపయోగించి జరిపిస్తారు.





24.10 మీర్‌వైన్ – పాన్‌డార్ఫ్ – వెర్లీ క్షయకరణం

ఆల్డిహైడ్‌లను కీటోన్‌లను, అల్యూమినియం ఐసో ప్రొపాక్సైడ్‌తో ఐసో ప్రొపైల్ ఆల్కహాల్‌లో వేడిచేస్తే అవి క్షయకరణం చెందుతాయి.



BRAOU

ఈ చర్య కార్బొనిల్ ప్రమేయానికి విశిష్టమైనది. ఆల్డిహైడ్‌లను కీటోన్‌లను అనురూప ఆల్కహాల్‌లుగా క్షయకరణం చెందించడానికి దీనిని ఉపయోగించవచ్చు. NO_2, C = C, C ≡ C వంటి ఇతర క్షయకరణ చెందగల ప్రమేయాలు ఈ పరిస్థితులలో ప్రభావితం కావు. ఈ విధంగా ఈ పద్ధతి వల్ల క్రోటనాల్డిహైడ్ క్రోటైల్ ఆల్కహాల్‌గా క్షయకరణం చెందుతుంది.

$$CH_3{-}CH{=}CH{-}CHO \xrightarrow[\text{ఐసో ప్రొపైల్ ఆల్కహాల్}]{\text{అల్యూమినియం ఐసో ప్రొపాక్సైడ్}} CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_2OH$$

క్రోటనాల్డిహైడ్   క్రోటైల్ ఆల్కహాల్

24.11 టోలెన్స్ పరీక్ష

ఆల్డిహైడ్‌లు సులువుగా ఆక్సీకరణ చెందుతాయి. అంటే అవి శక్తివంతమైన క్షయకరణ కారకాలు. ఆల్డిహైడ్‌లు టోలెన్స్ పరీక్షకాన్ని లోహ సిల్వర్‌గా క్షయకరణం చెందిస్తాయి.

టోలెన్స్ పరీక్షకం అంటే $[Ag(NH_3)_2]^+$ అయాన్ ఉన్న అమోనికల్ సిల్వర్ నైట్రేట్ ద్రావణం.

$$RCHO + 2[Ag(NH_3)_2]^+ + 3\overset{\ominus}{O}H \longrightarrow R{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}\overset{\ominus}{O} + 2Ag + 4NH_3 + 2H_2O$$

సరి అయిన పరిస్థితులలో ఈ పరీక్ష జరిపితే ఒక చక్కని సిల్వర్ అద్దం ఏర్పరుస్తుంది. కీటోన్‌లు ఈ పరీక్షను ఇవ్వవు. ఆల్డిహైడ్‌లను కీటోన్‌ల నుంచి వేరుగా గుర్తించడానికి ఈ పరీక్ష అమూల్యమైనది.

24.12 ఫెహ్లింగ్ పరీక్ష

ఆల్డిహైడ్‌లకు ఇది ఇంకో పరీక్ష. కీటోన్‌లు ఈ పరీక్షకు అనుక్రియ చూపవు. ఒక ఆల్డిహైడ్‌ను ఫెహ్లింగ్ ద్రావణంతో వేడిచేస్తే క్యూప్రస్ ఆక్సైడ్ యొక్క ఎర్రని అవక్షేపం ఏర్పడుతుంది.

$$R{-}\overset{H}{\overset{|}{C}}{=}O + 2Cu^{++} + 5\overset{\ominus}{O}H \longrightarrow R{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}\overset{\ominus}{O} + Cu_2O + 3H_2O$$

24.13 షిఫ్ పరీక్ష

ఆల్డిహైడ్‌లు మాత్రమే షిఫ్ పరీక్షకానికి పింక్ రంగు తిరిగి వచ్చేట్లు చేస్తాయి. రోసనిలిన్ హైడ్రోక్లోరైడ్ (ఒకరంగు)ను నీటిలో కరిగించి, పింక్ రంగు పోయేవరకు SO_2 వాయువును పంపడం వల్ల షిఫ్ పరీక్షకాన్ని తయారు చేస్తారు.

24.14 సారాంశం

ఈ భాగంలో α– హైడ్రోజన్‌లు గల కార్బొనైల్ సమ్మేళనాలు కార్బనయాన్‌ల నేర్పరచి, ఇంకొక అణువుతో సంకలనం చెంది "ఆల్డాల్ సంఘననం" చెందును. α– హైడ్రోజన్‌లు లేని కార్బొనైల్ సమ్మేళనాలు "కానిజరో చర్య" లో పాల్గొంటాయి. పెర్కిన్ చర్యలో కార్బనయాన్‌లు కారకముల నుంచి ఏర్పడును. బెంజోయిన్ సంఘనన చర్యలో పొటాషియం సైనైడ్ మిక్కిలి ఉపయోగకరమైన కారకము.

BRAOU

24.15 మాదిరి పరీక్షా ప్రశ్నలు

I. కింది వాటిలో ప్రతిదానికి 10 పంక్తులలో సమాధానం రాయండి.

1. కానిజరో రసాయన చర్యయొక్క చర్యావిధానాన్ని చర్చించండి.
2. "ఆల్డాల్ సంఘననం"లో ఇమిడివున్న రసాయన చర్యయొక్క చర్యా విధానం గూర్చి వివరించండి.
3. పెర్కిన్ చర్య జరిగే విధానాన్ని చర్చించండి.
4. బెంజోయిన్ సంఘననం యొక్క చర్యావిధానాన్ని వివరించండి.
5. కార్బొనైల్ సంయోగ పదార్థాలను గుర్తించడంలో కిందివాని వుపయోగాన్ని తెలపండి.

   (ఎ) టోలెన్ పరీక్ష (బి) ఫెహ్లింగ్ పరీక్ష (సి) షిఫ్ పరీక్ష

II. కింది వాటిలో ప్రతిదానికి 30 పంక్తులలో సమాధానం రాయండి.

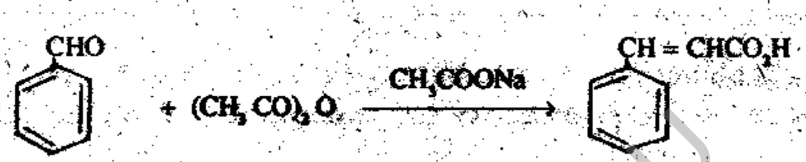
1. ప్రేరేపక చర్యలు అంటే ఏమిటి ?
   క్షారం సమక్షంలో ఉత్ప్రేరణ చెందే కార్బొనైల్ సంయోగ పదార్థం యొక్క ముఖ్యమైన ఐదు రసాయన చర్యలను చర్చించండి.
2. ఆరోమాటిక్ ఆల్డిహైడ్‌లు, కీటోన్‌ల యొక్క ఉత్పన్నాల క్షయకరణానికి సంబంధించిన రసాయన చర్యల యొక్క చర్యావిధానం గూర్చి చర్చించండి.

24.16 అవగాహన ప్రశ్నలకు మాదిరి సమాధానాలు

1.

$$CH_3CHO + {}^{\ominus}CH_2CHO \xrightarrow{\ominus OH} CH_3-\underset{\underset{H}{|}}{\overset{\overset{OH}{|}}{C}}-CH_2CHO$$

2. బెంజాల్డిహైడ్, ఎసిటిక్ ఎన్ హైడ్రైడ్‌తో సోడియం ఎసిటేట్ సమక్షంలో చర్యనొంది α, β- అసంతృప్త కార్బాక్సిలిక్ ఆమ్లముల నేర్పరచును. దీనినే "పెర్కిన్ చర్య" అందురు.



సిన్నమిక్ ఆమ్లము

– రచన : శ్రీ వై.ఎస్.ఎన్. మూర్తి

– అనువాదం : డా. ఆర్.ఎల్.ఎన్. శాస్త్రి

BRAOU

ఖండం – 9

కర్బన రసాయన ఆమ్లాలు

B R A O U

BRAOU

భాగం – 25 : కార్బాక్సిలిక్ ఆమ్లాలు

విషయక్రమం

25.1 ఉద్దేశ్యాలు, లక్ష్యాలు

25.2 పరిచయం

25.3 నామకరణ విధానం

25.4 సాధారణ తయారీ పద్ధతులు

25.4.1 ఆల్కహాల్‌ల, ఆల్డిహైడ్‌ల ఆక్సీకరణం

25.4.2 నైట్రైల్‌ల జలవిశ్లేషణం

25.4.3 గ్రిగ్‌నార్డ్ కారకాల కార్బోనేషన్

25.4.4 పార్శ్వ శృంఖల ఆక్సీకరణం

25.4.5 అమైడ్‌లు, ఎస్టర్‌లు, ఆసిడ్ క్లోరైడ్‌ల జలవిశ్లేషణ

25.5 కార్బాక్సిలిక్ ఆమ్లాల ధర్మాలు

25.5.1 భౌతిక ధర్మాలు

25.6 కార్బాక్సిలిక్ ఆమ్లాల రసాయనిక ధర్మాలు

25.6.1 లోహాలతో చర్య

25.6.2 క్షారాలతో చర్య

25.6.3 OH గ్రూపును హాలోజన్ గ్రూపుతో స్థానభ్రంశం చెందించడం

25.6.4 ఎస్టర్ ఏర్పరచడం

25.6.5 ఎన్‌హైడ్రైడ్‌లను ఏర్పరచడం

25.6.6 ఆల్కేనులను ఏర్పరచడం

25.6.7 ఎమైడ్‌లను ఏర్పరచడం

25.6.8 ఆల్డిహైడ్‌లను, కీటోన్‌లను ఏర్పరచడం

25.6.9 హన్స్‌డీకర్ చర్య

25.6.10 ష్మిట్ చర్య

25.6.11 హాలోజనీకరణం

25.6.12 రిఫార్మటస్కీ చర్య

25.6.13 అర్న్టు - ఐస్టర్ట్ సంశ్లేషణం

25.6.14 ఆమ్లాల క్షయకరణం

25.6.15 ఆమ్లాల ఆక్సీకరణం

25.7 కొన్ని ముఖ్యమైన కార్బాక్సిలిక్ ఆమ్లాలు

25.7.1 ఫార్మిక్ ఆమ్లం

25.8 సారాంశం

25.9 మాదిరి పరీక్షా ప్రశ్నలు

25.10 అవగాహన ప్రశ్నలకు మాదిరి సమాధానాలు

25.1 ఉద్దేశాలు, లక్ష్యాలు

కార్బాక్సిలిక్ ఆమ్లాల యొక్క తయారీ, ధర్మాలు గూర్చి వివరించడం ఈ భాగం ముఖ్య ఉద్దేశం. ఇది చదివి మీరు గ్రహించవలసిన విషయాలు.

B R A O U

* తయారుచేయుటకు వాడుకలో ఉన్న సాధారణ పద్ధతులు
  (ఎ) ఆల్కహాల్‌ల, ఆల్డిహైడ్‌ల ఆక్సీకరణం
  (బి) నైట్రైల్‌ల జలవిశ్లేషణం
  (సి) గ్రిగ్‌నార్డ్ కారకాల కార్బొనేషన్
  (డి) పార్శ్వశృంఖల ఆక్సీకరణం
  (ఇ) అమైడ్‌లు, ఎస్టర్‌లు, ఆసిడ్ క్లోరైడ్‌ల జలవిశ్లేషణ
* భౌతిక ధర్మాలు
  (ఎ) ఆమ్ల స్వభావం
* రసాయన ధర్మాలు
  (ఎ) లోహాలతో చర్య
  (బి) క్షారాలతో చర్య
  (సి) OH గ్రూపును హాలోజన్ గ్రూపుతో స్థానభ్రంశం చెందించడం
  (డి) ఎస్టర్ ఏర్పరచడం
  (ఇ) ఎన్‌హైడ్రైడ్‌లను ఏర్పరచడం
  (ఎఫ్) ఆల్కేనులను ఏర్పరచడం
  (జి) ఎమైడ్‌లను ఏర్పరచడం
  (ఎచ్) ఆల్డిహైడ్‌లను, కీటోన్‌లను ఏర్పరచడం
  (ఐ) హన్స్‌డీకర్ చర్య
  (జె) ష్మిట్ చర్య
  (కె) హాలోజనీకరణం
  (ఎల్) రిఫార్‌మటేస్కీ చర్య
  (ఎమ్) ఆర్‌న్ట్ - ఐస్టర్ట్ సంశ్లేషణం
  (ఎన్) ఆమ్లాల క్షయకరణం
  (ఒ) ఆమ్లాల ఆక్సీకరణం

25.2 పరిచయం

BRAOU

కార్బాక్సిలిక్ ఆమ్లాలలో ఉండే ప్రమేయ వర్గం —COOH. దీనిని కార్బాక్సిల్ వర్గం అంటారు. కార్బాక్సిలిక్ ఆమ్లాల అణువులో ఉండే కార్బాక్సిల్ వర్గాల సంఖ్యను బట్టి వాటిని మోనో కార్బాక్సిలిక్ ఆమ్లాలని, డై కార్బాక్సిలిక్ ఆమ్లాలని వర్గీకరిస్తారు. మోనో కార్బాక్సిలిక్ ఆమ్లాలలో ఒకే కార్బాక్సిల్ వర్గం వుంటుంది.

$$R-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-OH$$ మోనో కార్బాక్సిలిక్ ఆమ్లం

ఫార్మిక్ ఆమ్లం (H—COOH), ఎసిటిక్ ఆమ్లం (CH_3COOH) మోనో కార్బాక్సిలిక్ ఆమ్లాలకి ఉదాహరణలు. డై కార్బాక్సిలిక్ ఆమ్లాలలో రెండు కార్బాక్సిల్ వర్గాలు ఉంటాయి. ఆక్సాలిక్ ఆమ్లం (HOOC—COOH), మెలోనిక్ ఆమ్లం $CH_2(COOH)_2$, డై కార్బాక్సిలిక్ ఆమ్లాలు.

ఏలిఫాటిక్ మోనో కార్బాక్సిలిక్ ఆమ్లం యొక్క సాధారణ సాంకేతికం R—COOH. ఆరోమాటిక్ మోనో కార్బాక్సిలిక్ ఆమ్లం సంకేతం Ar—COOH. ఏలిఫాటిక్ మోనో కార్బాక్సిలిక్ ఆమ్లాలలో ఎక్కువ కార్బన్ పరమాణువులు గలవి (ఉన్నతమైనవి) నూనెలలోను, కొవ్వులలోను గ్లిసరాల్ యొక్క ఎస్టర్‌లుగా ఉంటాయి. వీటిని గ్లిసరైడ్‌లు అంటారు. కాబట్టి వాటికి ఫాటీ ఆమ్లాలుగా (కొవ్వు ఆమ్లాలుగా) పేర్లు పెడతారు. ప్రైమరీ ఆల్కహాల్ ఆక్సీకరణ చెందినప్పుడు మొదట ఒక ఆల్డిహైడ్, తరవాత ఒక కార్బాక్సిలిక్ ఆమ్లం ఏర్పడతాయి.

కనుక ఈ కింది ఆక్సీకరణ శ్రేణిలో కార్బాక్సిలిక్ ఆమ్లం చరమదశను సూచిస్తుంది.

$$\underset{\text{ప్రైమరీ ఆల్కహాల్}}{RCH_2OH} \xrightarrow{(O)} \underset{\text{ఆల్డిహైడ్}}{RCHO} \xrightarrow{(O)} \underset{\text{ఆమ్లం}}{RCOOH}$$

25.3 నామకరణ విధానం

మోనో కార్బాక్సిలిక్ ఆమ్లాల సాధారణ నామాలను ఆమ్లం యొక్క మూలం నుంచి వ్యుత్పన్నం చేస్తారు. మోనో కార్బాక్సిలిక్ ఆమ్లాల సంగత శ్రేణిలో మొదటిది H—COOH. మొదట HCOOH చీమల నుంచి లభిస్తుంది. అందువల్ల దానిని ఫార్మిక్ ఆమ్లం అంటారు. లాటిన్ లో 'ఫార్మికా' అంటే చీమలు. తరవాతిది ఎసిటిక్ ఆమ్లం (CH_3COOH). ఇది వినిగర్ లో ఉంటుంది. లాటిన్ లో 'ఏసిటం' అంటే వినిగర్. అందువల్ల ఎసిటిక్ ఆమ్లం అయింది. అలాగే C_3H_7COOH వెన్నలో ఉంటుంది. లాటిన్ లో 'బ్యూటిరమ్' అంటే వెన్న. ప్రతిక్షేపిత ఆమ్లాల సాధారణ నామాలిచ్చేటప్పుడు పార్శ్వ శృంఖలాల, ప్రతిక్షేపకాల స్థానాన్ని ఆల్ఫా (α), బీటా (β), గామా (γ) మొదలైన గ్రీక్ అక్షరాలలో సూచిస్తారు.

```
CH3—CH—CH2COOH
     |
     OH
```

β- హైడ్రాక్సి బ్యుటిరిక్ ఆమ్లం

```
CH3—CH—COOH
     |
     Cl
```

α- క్లోరో ప్రొపియోనిక్ ఆమ్లం

IUPAC నామకరణ విధానంలో కార్బాక్సిలిక్ ఆమ్లంలోని కార్బన్ పరమాణువుల అతి పెద్ద సరళ శృంఖలాన్ని ఎన్నుకుంటారు. అప్పుడు ఆ ఆమ్లానికి, దానికి అనురూపమైన ఆల్కనోయిక్ ఆమ్లంగా పేరు పెడతారు. ఫార్మిక్ ఆమ్లంలో (HCOOH) ఒక కార్బన్ ఉంటుంది, కనుక అది మిథేన్ వ్యుత్పన్నం. దాన్ని మెథానిక్ ఆమ్లం అంటారు. అలాగే ఎసిటిక్ ఆమ్లాన్ని ఇథనోయిక్ ఆమ్లం అంటారు.

ప్రతిక్షేపిత కార్బాక్సిలిక్ ఆమ్లాల IUPAC నామకరణ విధానంలో నంబరింగ్ (కార్బన్ పరమాణువు స్థానాన్ని) కార్బాక్సిలిక్ వర్గం యొక్క కార్బన్ పరమాణువుతో మొదలవుతుంది.

ఐసోబ్యుటిరిక్ ఆమ్లం అంటే 2-మిథైల్ ప్రొపనోయిక్ ఆమ్లం.

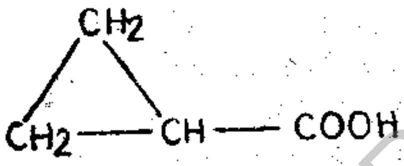
```
     CH3
     |
CH3—CH—COOH
3    2   1
```

2-మిథైల్ ప్రొపనోయిక్ ఆమ్లం (ఐసో బ్యుటిరిక్ ఆమ్లం).

B R A O U

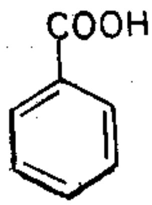
ఇంకా కొన్ని ఉదాహరణలు కింద ఇవ్వడం జరిగింది.

సాంకేతికం	సాధారణ నామం	IUPAC నామం
CH_3CH_2COOH	ప్రొపియోనిక్ ఆమ్లం	ప్రొపనోయిక్ ఆమ్లం
$CH_3-CH(OH)-COOH$	α- హైడ్రాక్సి ప్రొపియోనిక్ ఆమ్లం (లాక్టిక్ ఆమ్లం)	2-హైడ్రాక్సి ప్రొపనోయిక్ ఆమ్లం
$CH_3CH_2CH_2CH_2COOH$	వెలెరిక్ ఆమ్లం	పెంటనోయిక్ ఆమ్లం
$Br-CH_2-COOH$	α- బ్రోమోఎసిటిక్ ఆమ్లం	2-బ్రోమో ఇథనోయిక్ ఆమ్లం
$CH_3-C(CH_3)_2-COOH$	ట్రై మిథైల్ ఎసిటిక్ ఆమ్లం (α,α- డై మిథైల్ ప్రొపియోనిక్ ఆమ్లం)	2,2 డై మిథైల్ ప్రొపనోయిక్ ఆమ్లం
$CH_3-CH_2-CH(CH_3)-COOH$	α- మిథైల్ బ్యుటిరిక్ ఆమ్లం	2- మిథైల్ బ్యుటనోయిక్ ఆమ్లం
$CH_2=CH-COOH$	ఏక్రిలిక్ ఆమ్లం	ప్రొపినోయిక్ ఆమ్లం
$CH\equiv C-COOH$	ఎసిటిలిన్ కార్బాక్సిలిక్ ఆమ్లం	ప్రొపైనోయిక్ ఆమ్లం

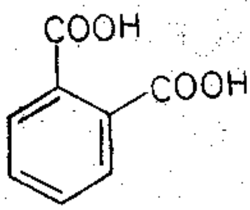


సైక్లో ప్రొపేన్ కార్బాక్సిలిక్ ఆమ్లం

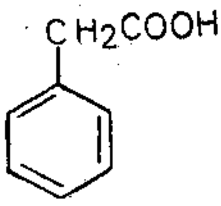
కొన్ని అరోమాటిక్ ఆమ్లాల పేర్లు కింద ఇవ్వబడ్డాయి.



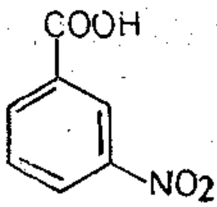
(a)



(b)



(c)



(d)

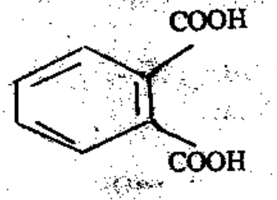
(a)బెంజోయిక్ ఆమ్లం (b) థాలిక్ ఆమ్లం
(c)ఫినైల్ ఎసిటిక్ ఆమ్లం (d) m-నైట్రోబెంజోయిక్ ఆమ్లం

B R A O U

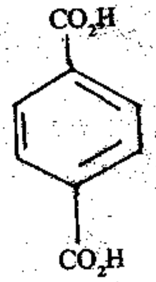
రెండు కార్బాక్సిల్ ప్రమేయాలు గల సమ్మేళనాలను డై కార్బాక్సిలిక్ ఆమ్లాలందురు. కొన్ని ఆమ్లాలు దిగువ యివ్వబడినవి.

$COOH$
|
$COOH$

ఆగ్జాలిక్ ఆమ్లం



థాలిక్ ఆమ్లం



టెరీ థాలిక్ ఆమ్లం

కొన్ని ఏలిఫాటిక్ డై కార్బాక్సిలిక్ ఆమ్లాలు వాటి సాధారణ మరియు IUPAC నామాలు.

ఫార్ములా	సాధారణ నామాలు	IUPAC నామాలు
$COOH-COOH$	ఆక్సాలిక్ ఆమ్లం	ఇథేన్ డై ఓయిక్ ఆమ్లం
$COOH-CH_2-COOH$	మెలోనిక్ ఆమ్లం	ప్రొపేన్ డై ఓయిక్ ఆమ్లం
$COOH-(CH_2)_2-COOH$	సక్సినిక్ ఆమ్లం	బ్యుటేన్ డై ఓయిక్ ఆమ్లం
$COOH-(CH_2)_3-COOH$	గ్లుటారిక్ ఆమ్లం	పెంటేన్ డై ఓయిక్ ఆమ్లం
$COOH-(CH_2)_4-COOH$	అడిపిక్ ఆమ్లం	హెక్సేన్ డై ఓయిక్ ఆమ్లం

వీటిని గుర్తుంచుకొనుటకు Oh my such good apply వాక్యాన్ని ఉపయోగించవచ్చు.

BRAOU

25.4 సాధారణ తయారీ విధానాలు

25.4.1 ఆల్కహాల్‌ల, ఆల్డిహైడ్‌ల ఆక్సీకరణ

పొటాషియం డైక్రోమేట్, సల్ఫ్యూరిక్ ఆమ్లంతో ఆల్కహాల్‌లను, ఆల్డిహైడ్‌లను ఆక్సీకరణ జరిపితే మోనో కార్బాక్సిలిక్ ఆమ్లాలు వస్తాయి.

$$RCH_2OH \xrightarrow{(O)} RCHO \xrightarrow{(O)} RCOOH$$

ఆల్కహాల్ → ఆల్డిహైడ్ → ఆమ్లం

$$CH_3OH \xrightarrow{(O)} HCHO \xrightarrow{(O)} HCOOH$$

మిథనాల్ → మిథనాల్ (ఫార్మాల్డిహైడ్) → మిథనోయిక్ ఆమ్లం (ఫార్మిక్ ఆమ్లం)

$$CH_3CH_2OH \xrightarrow{(O)} CH_3CHO \xrightarrow{(O)} CH_3COOH$$

ఇథనాల్ → ఇథనాల్ → ఇథనోయిక్ ఆమ్లం (ఎసిటిక్ ఆమ్లం)

$$C_6H_5CH_2OH \xrightarrow{(O)} C_6H_5CHO \xrightarrow{(O)} C_6H_5COOH$$

బెంజైల్ ఆల్కహాల్ → బెంజాల్డిహైడ్ → బెంజోయిక్ ఆమ్లం

25.4.2 నైట్రైల్ (ఆల్కైల్ సయనైడ్)ల జలవిశ్లేషణ

నైట్రైల్ (ఆల్కైల్ సయనైడ్)లను ఆమ్లం లేదా క్షారం సమక్షంలో జల విశ్లేషణ జరిపితే కార్బాక్సిలిక్ ఆమ్లాలు లభిస్తాయి.

$$R.C \equiv N + 2H_2O \xrightarrow[\overset{\oplus}{H_3O} \text{ లేక } \overset{\ominus}{OH}]{HOH} RCOOH + NH_3$$

ఆల్కైల్ సయనైడ్

$$CH_3.CN + 2H_2O \xrightarrow[\overset{\oplus}{H_3O} \text{ లేక } \overset{\ominus}{OH}]{HOH} CH_3COOH + NH_3$$

మిథైల్ సయనైడ్ (ఎసిటోనైట్రైల్) → ఎసిటిక్ ఆమ్లం

$$CH_3CH_2CN + 2H_2O \xrightarrow[\overset{\oplus}{H_3O} \text{ లేక } \overset{\ominus}{OH}]{HOH} CH_3CH_2COOH + NH_3$$

ఇథైల్ సయనైడ్ (ప్రొపియోనైట్రైల్) → ప్రొపియోనిక్ ఆమ్లం

BRAOU

$$C_6H_5CH_2CN \xrightarrow[\overset{\oplus}{H_3O}\text{ లేక }\overset{\ominus}{OH}]{HOH} C_6H_5CH_2COOH$$

బెంజైల్ సయనైడ్ (ఫినైల్ ఎసిటోనైట్రైల్)   ఫినైల్ ఎసిటిక్ ఆమ్లం

25.4.3 గ్రిగ్నార్డ్ కారకం యొక్క కార్బోనేషన్

గ్రిగ్నార్డ్ కారకం కార్బన్ డయాక్సైడ్‌తో చర్య జరిపినప్పుడు సంకలన ఉత్పన్నం ఏర్పడుతుంది. దీనిని జల విశ్లేషణ జరిపితే కార్బాక్సిలిక్ ఆమ్లం వస్తుంది.

$$R{-}Mg{-}X + CO_2 \longrightarrow R{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}O{-}Mg{-}X \xrightarrow{HOH} R{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}OH + HO{-}Mg{-}X$$

$$CH_3{-}Mg{-}Br \xrightarrow[\text{(ii) } HOH]{\text{(i) } CO_2} CH_3{-}COOH$$

మిథైల్ మెగ్నీషియం బ్రోమైడ్   ఎసిటిక్ ఆమ్లం

$$C_6H_5{-}Mg{-}Br \xrightarrow{\;\;''\;\;} C_6H_5{-}COOH$$

ఫినైల్ మెగ్నీషియం బ్రోమైడ్   బెంజోయిక్ ఆమ్లం

25.4.4 పార్శ్వ శృంఖల ఆక్సీకరణం

ఆల్కైల్ బెంజీన్‌లు క్షార $KMnO_4$తో ఆక్సీకరణ చెంది బెంజోయిక్ ఆమ్లం ఏర్పడుతుంది. పార్శ్వ శృంఖలం పొడవు ఎంతైనా, మోనో ఆల్కైల్ బెంజీన్ వలయం వరకు ఆక్సీకరణ చెందడం వల్ల COOH వర్గం ఏర్పడుతుంది.

$$C_6H_5{-}R \xrightarrow{KMnO_4 + \overset{\ominus}{OH}} C_6H_5\,COOH$$

ఆల్కైల్ బెంజీన్   బెంజోయిక్ ఆమ్లం

$$C_6H_5{-}CH_3 \xrightarrow[\overset{\ominus}{OH}]{KMnO_4} C_6H_5{-}COOH \xleftarrow{KMnO_4 + \overset{\ominus}{OH}} C_6H_5{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3$$

టోలీన్   బెంజోయిక్ ఆమ్లం

ఒక్కొక్కప్పుడు హైడ్రోకార్బన్ క్లోరినేట్ అవుతుంది. అప్పుడు క్లోరో వ్యుత్పన్నం ఆక్సీకరణం చెందుతుంది.

$$C_6H_5CH_3 \xrightarrow{Cl_2} C_6H_5{-}CH_2{-}Cl \xrightarrow{KMnO_4 + \overset{\ominus}{OH}} C_6H_5{-}COOH$$

టోలీన్   బెంజైల్ క్లోరైడ్   బెంజోయిక్ ఆమ్లం

BRAOU

25.4.5 అమైడ్‌ల, ఎస్టర్‌ల, ఆసిడ్ క్లోరైడ్‌ల జలవిశ్లేషణ

అమైడ్‌లు, ఎస్టర్‌లు, ఆమ్లక్లోరైడ్‌లు జలవిశ్లేషణ చెందినప్పుడు అనురూపమైన కార్బాక్సిలిక్ ఆమ్లాలు ఏర్పడతాయి.

$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH_2 + H_2O \xrightarrow{\overset{\ominus}{O}H \text{ లేక } H_3\overset{\oplus}{O}} RCOOH + NH_3$$

అమైడ్

$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OR^1 + H_2O \xrightarrow{\text{"}} R-COOH + R^1OH$$

ఎస్టర్

ఈ విధానం సిద్ధాంతపరంగా ఆసక్తికరమైనది. అమైడ్‌లు, ఎస్టర్‌లు, ఆసిడ్‌క్లోరైడ్‌లు కార్బాక్సిలిక్ ఆమ్లాల ఆమ్ల వ్యుత్పన్నాలు. అవే ఆమ్లాల నుంచి ఇవి లభిస్తాయి.

బెంజోయిక్ ఆమ్లం బెంజోయిల్ క్లోరైడ్ జలవిశ్లేషణ వల్ల వస్తుంది. అయితే బెంజోయిల్ క్లోరైడ్‌ను బెంజీన్, కార్బొనిల్ క్లోరైడ్ (ఫాస్‌జీన్)ల నుంచి ఫ్రిడెల్ -క్రాఫ్ట్స్ చర్య ద్వారా తయారుచేయవచ్చు.

$$C_6H_6 + COCl_2 \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5COCl \xrightarrow{H_2O} C_6H_5-COOH$$

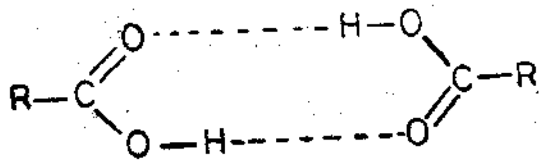
ఫాస్‌జీన్   బెంజోయిల్ క్లోరైడ్

25.5 కార్బాక్సిలిక్ ఆమ్లాల ధర్మాలు

25.5.1 భౌతిక ధర్మాలు

ఈ ఆమ్లాల ద్రావణీయత ఆల్కహాల్‌లను పోలి ఉంటుంది. నిమ్న ఆమ్లాలు నీటిలో కరుగుతాయి. నీటిలో ఈ సంయోగ పదార్థాల ద్రావణీయత, నీటియొక్క ఆమ్లం యొక్క అణువుల మధ్య హైడ్రోజన్ బంధనం వల్ల ఏర్పడుతుంది. ఉన్నత కార్బాక్సిలిక్ ఆమ్లాలలో హైడ్రోకార్బన్ వర్గం ఇంకా పెద్దది. ఇవి నీటిలో కరుగుతాయి.

కార్బాక్సిల్ ఆమ్లాల భాష్పీభవన స్థానాలు నీటితో పోల్చదగిన అణుభారాలున్న ఇతర పదార్థాల కన్న ఎక్కువగా ఉంటాయి. ఇది అణుసాహచర్యం వల్లనని అంటారు. కార్బాక్సిలిక్ ఆమ్లాల జంటను హైడ్రోజన్ బంధాలు కలిపి ఉంచుతాయి. వలయ డైమర్‌ను కింది విధంగా సూచిస్తారు.



ఆమ్లం యొక్క బలం, α- హైడ్రోజన్, హాలోజన్‌తో ప్రతిక్షేపించబడినప్పుడు బాగా ఎక్కువవుతుంది. ఈ విధంగా క్లోరో ఎసిటిక్ ఆమ్లం ఎసిటిక్ ఆమ్లం కన్న ఎక్కువ బలమైనది. ఈ ఆమ్లం, దాని వ్యుత్పన్నాలలో కొన్నింటి వియోజన స్థిరాంకాలు కింద ఇవ్వబడినాయి.

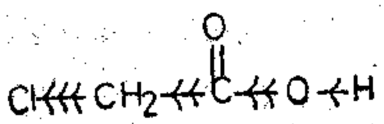
	p Ka
ఎసిటిక్ ఆమ్లం	4.76
మోనోక్లోరో ఎసిటిక్ ఆమ్లం	2.85
డై క్లోరో ఎసిటిక్ ఆమ్లం	1.25
ట్రై క్లోరో ఎసిటిక్ ఆమ్లం	0.66

ఈ విధంగా ఈ ఆమ్లాల ఆమ్లబలం ఈ క్రమంలో ఉంటుంది.

ట్రై క్లోరో ఎసిటిక్ ఆమ్లం > డై క్లోరో ఎసిటిక్ ఆమ్లం >
మోనో క్లోరో ఎసిటిక్ ఆమ్లం > ఎసిటిక్ ఆమ్లం

క్లోరో ఎసిటిక్ ఆమ్లాల యొక్క ఆమ్లబలంలో పెరుగుదల, α- హాలోజన్ పరమాణువు (ల) యొక్క బలమైన ఎలెక్ట్రాన్ ఆకర్షక ధర్మం (-I ప్రభావం) వల్లనే.

మోనో క్లోరో ఎసిటిక్ ఆమ్లం ఉదాహరణను పరిశీలిద్దాం.



కార్బన్-క్లోరైడ్ బంధం యొక్క ఎలెక్ట్రాన్ బంధం ఇంకా ఎక్కువ ఋణ విద్యుదావేశిత క్లోరిన్ వైపు లాగబడుతుంది. అందువల్ల కార్బన్‌కు పాక్షిక ధనావేశం వస్తుంది. ఎలెక్ట్రాన్ లోటున్న ఈ కార్బన్ α- కార్బన్‌కు కార్బాక్సిల్ కార్బన్‌కు మధ్యనున్న ఎలెక్ట్రాన్ జంటను ఆకర్షిస్తుంది. ఇది చివరికి OH బంధాన్ని బలహీన పరుస్తుంది. దానితో హైడ్రోజన్ ప్రోటాన్‌గా విడుదల కావటం సులువవుతుంది. అందువల్ల మోనోక్లోరో ఎసిటిక్ ఆమ్లం, ఎసిటిక్ ఆమ్లం కన్నా ఎక్కువ బలమైనది. α-కార్బన్ మీద ఉన్న క్లోరిన్ పరమాణువుల సంఖ్య పెరగడంతో ఈ ప్రభావం ఎక్కువవుతుంది. అందువల్ల ఆమ్లబలం పెరుగుతుంది. హాలోజన్‌ల యొక్క ఎలెక్ట్రాన్‌లను లాక్కొనే శక్తి ఈ క్రమంలో ఉంటుంది. F > Cl > Br > I, అందువల్ల మోనో హాలో ఎసిటిక్ ఆమ్లాల ఆమ్లబలం కింది క్రమంలో ఉంటుంది.

$F{-}CH_2{-}COOH$ >	$ClCH_2COOH$ >	$BrCH_2COOH$ >	$I\,CH_2COOH$
ఫ్లోరో ఎసిటిక్ ఆమ్లం	క్లోరో ఎసిటిక్ ఆమ్లం	బ్రోమో ఎసిటిక్ ఆమ్లం	అయిడో ఎసిటిక్ ఆమ్లం

ఈ విధంగా ఫ్లోరో ఎసిటిక్ ఆమ్లం అన్నిటికన్నా బలమైన మోనో హాలో ఎసిటిక్ ఆమ్లం. ట్రై ఫ్లోరో ఎసిటిక్ ఆమ్లం $F_3C{-}COOH$ అన్నింటి కన్న బలమైన కార్బాక్సిలిక్ ఆమ్లం. మిథైల్ వర్గం వలె ఎలెక్ట్రాన్‌లను విడుదల చేసే ఆల్కైల్ వర్గాలు ఆమ్లం యొక్క ఆమ్లబలాన్ని తగ్గిస్తాయి. అందువల్ల ఆమ్లబలం ఈ క్రమంలో ఉంటుంది.

$HCOOH$ >	$CH_3{-}COOH$ >	$(CH_3)_3\,C\,COOH$
ఫార్మిక్ ఆమ్లం	ఎసిటిక్ ఆమ్లం	ట్రైమిథైల్ ఎసిటిక్ ఆమ్లం

BRAOU

α- క్లోరో బ్యుటిరిక్ ఆమ్లం క్లోరో ఎసిటిక్ ఆమ్లమంత బలమైనది. ఈ ప్రేరేపక ప్రభావం దూరంతో పాటు తగ్గుతుంది. క్లోరిన్ పరమాణువుకు (-I ప్రభావాన్ని చూపే), కార్బాక్సిలిక్ వర్గానికి మధ్య దూరం పెరిగిన కొద్దీ ఆమ్ల బలం తగ్గుతుంది. సదృశ α, β, γ- క్లోరో బ్యుటిరిక్ ఆమ్లాల యొక్క ఆమ్లబలం కింది క్రమంలో ఉంటుంది. (అనుబంధం - 1 చూడండి).

$$Cl-CH_2-CH_2-CH_2-COOH < CH_3-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}}-CH_2-COOH <$$

γ-క్లోరో బ్యుటిరిక్ ఆమ్లం β- క్లోరో బ్యుటిరిక్ ఆమ్లం

$$CH_3-CH_2-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}}-COOH$$

α- క్లోరో బ్యుటిరిక్ ఆమ్లం

25.6 కార్బాక్సిలిక్ ఆమ్లాల రసాయన ధర్మాలు

25.6.1 లోహాలతో చర్య

లోహాలు కార్బాక్సిలిక్ ఆమ్లాలతో చర్య జరిపినప్పుడు హైడ్రోజన్ విడుదలవుతుంది.

$$2HCOOH + 2Na \longrightarrow 2HCOONa + H_2$$

సోడియం ఫార్మేట్

$$2CH_3COOH + Zn \longrightarrow (CH_3COO)_2Zn + H_2$$

జింక్ ఎసిటేట్

25.6.2 క్షారాలతో చర్య

కార్బాక్సిలిక్ ఆమ్లాలు క్షారాలతో చర్య జరిపినప్పుడు లవణాలు ఏర్పడతాయి.

$$RCOOH + NaOH \longrightarrow RCOONa + H_2O$$

$$CH_3COOH + NaOH \longrightarrow CH_3COONa + H_2O$$

సోడియం ఎసిటేట్

BRAOU

కార్బాక్సిలిక్ ఆమ్లాలు బై కార్బొనేట్ ద్రావణంతో చర్య జరిపినప్పుడు కార్బన్ డయాక్సైడ్ విడుదలవుతుంది. కాగా ఫినాల్‌లు ఇంకా బలహీనమైన ఆమ్లాలు కావడం వల్ల బై కార్బొనేట్ ద్రావణం నుంచి CO_2ను విడుదల చేయలేవు. కార్బాక్సిలిక్ ఆమ్లాన్ని ఫినాల్‌నుంచి వేరుచేయడానికి ఇది ఒక పరీక్షగా ఉపయోగపడుతుంది.

$$C_6H_5COOH + NaHCO_3 \rightarrow C_6H_5COONa + CO_2 + H_2O$$

బెంజోయిక్ ఆమ్లం సోడియం బెంజోయేట్

అవగాహన ప్రశ్న - 1 : ఫినాల్‌ను, కార్బాక్సిలిక్ ఆమ్లం నుంచి ఎలా వేరుగా గుర్తిస్తారు?

25.6.3 హాలోజన్‌తో OH వర్గం ప్రతిక్షేపించబడడం

ఒక ఆమ్లం ఫాస్ఫరస్ పెంటా హాలైడ్ (PX_5)తో గాని, ఫాస్ఫరస్ ట్రై హాలైడ్ (PX_3)తో గాని థయోనైల్ హాలైడ్ (SOX_2)తో గాని చర్య జరిపినప్పుడు కార్బాక్సిల్ వర్గంలోని హైడ్రాక్సిల్ హాలోజన్‌తో ప్రతిక్షేపించబడుతుంది. చర్యలన్నింటిలో హైడ్రోజన్ హాలైడ్ విడుదలవుతుంది.

$$R{-}COOH + PX_5 \rightarrow \underset{\text{ఆసిడ్‌హాలైడ్}}{R{-}CO{-}X} + POX_3 + HX$$

$$R{-}COOH + SOX_2 \rightarrow R{-}CO{-}X + SO_2 + HX$$

$$C_6H_5COOH + SOCl_2 \rightarrow \underset{\text{బెంజోయిల్ క్లోరైడ్}}{C_6H_5COCl} + SO_2 + HCl$$

$$CH_3COOH + SOCl_2 \rightarrow \underset{\text{ఎసిటైల్ క్లోరైడ్}}{CH_3{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}Cl} + SO_2 + HCl$$

$R{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}$ ను ఎసైల్ వర్గం అంటారు. $CH_3{-}CO$ ను ఎసిటైల్ వర్గం అంటారు.

25.6.4 ఎస్టర్ ఏర్పడడం

కార్బాక్సిలిక్ ఆమ్లం గాఢ H_2SO_4 లేదా HCl పొడి సమక్షంలో ఆల్కహాల్‌తో చర్య జరిపినప్పుడు ఎస్టర్ ఏర్పడుతుంది. ఈ చర్యను ఎస్టరిఫికేషన్ అంటారు. పొడి HClను ఉపయోగించి చేసే ఎస్టరిఫికేషన్‌ను, ఫిషర్-స్పెయర్ ఎస్టరిఫికేషన్ విధానం అంటారు. (అనుబంధం-2 చూడండి).

$$\underset{\text{ఆమ్లం}}{R{-}COOH} + \underset{\text{ఆల్కహాల్}}{HOR^1} \longrightarrow \underset{\text{ఎస్టర్}}{R{-}CO{-}OR^1} + H.OH$$

$$C_6H_5COOH + C_2H_5OH \longrightarrow \underset{\text{ఇథైల్ బెంజోయేట్}}{C_6H_5COOC_2H_5} + H_2O$$

$$\underset{\text{ఎసిటిక్ ఆమ్లం}}{CH_3COOH} + \underset{\text{ఇథనాల్}}{C_2H_5OH} \longrightarrow \underset{\text{ఇథైల్ ఎసిటేట్}}{CH_3COOC_2H_5} + H_2O$$

25.6.5 ఎన్‌హైడ్రైడ్ ఏర్పడడం

ఒక ఆమ్లం యొక్క సోడియం లవణం అదే ఆమ్లం యొక్క ఆసిడ్ క్లోరైడ్‌తో చర్య జరిపినప్పుడు, ఆసిడ్ ఎన్ హైడ్రైడ్ వస్తుంది.

$$R{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}ONa + Cl{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}R \longrightarrow \underset{\text{ఆసిడ్ ఎన్‌హైడ్రైడ్}}{RCO{-}O{-}COR} + NaCl$$

BRAOU

25.6.6 ఆల్కేన్‌లు ఏర్పడడం

ఒక ఆమ్లం యొక్క సోడియం లవణాన్ని సోడాలైమ్‌తో వేడిచేసినప్పుడు డీ కార్బాక్సిలీకరణ జరిగి, ఆల్కేన్ ఏర్పడుతుంది.

$$RCOONa + NaOH \rightarrow \underset{\text{ఆల్కేన్}}{RH} + Na_2CO_3$$

$$CH_3COONa + NaOH \rightarrow CH_4 + Na_2CO_3$$

$$\underset{\text{సోడియం ప్రొపియోనేట్}}{CH_3CH_2COONa} + NaOH \rightarrow \underset{\text{ఇథేన్}}{CH_3-CH_3} + Na_2CO_3$$

$$C_6H_5COONa + NaOH \rightarrow C_6H_6 + Na_2CO_3$$

25.6.7 అమైడ్‌లు ఏర్పడడం

కార్బాక్సిలిక్ ఆమ్లాల అమోనియం లవణాలను బలంగా వేడిచేసినప్పుడు అనురూప అమైడ్‌లు ఏర్పడతాయి.

$$\underset{\text{కార్బాక్సిలిక్ ఆమ్లం యొక్క అమోనియం లవణం}}{RCOONH_4} \xrightarrow{\Delta} \underset{\text{అమైడ్}}{R-CONH_2} + H_2O$$

$$\underset{\text{అమోనియం ఎసిటేట్}}{CH_3COONH_4} \xrightarrow{\Delta} \underset{\text{ఎసిటమైడ్}}{CH_3-CONH_2} + H_2O$$

B R A O U

కార్బాక్సిలిక్ ఆమ్లాలను అమోనియాతో అభిచర్య జరిపినప్పుడు ఆసిడ్‌క్లోరైడ్‌ల ద్వారా అమైడ్‌లు లభిస్తాయి.

i) $R-COOH + SOCl_2 \rightarrow \underset{\text{ఆసిడ్‌క్లోరైడ్}}{R-COCl} + SO_2 + HCl$

ii) $R-COCl + NH_3 \rightarrow RCONH_2 + HCl$

25.6.8 ఆల్డిహైడ్‌లు, కీటోన్‌లు ఏర్పడడం

ఆల్డిహైడ్‌లు, కీటోన్‌లు తయారుచేయడానికి కార్బాక్సిలిక్ ఆమ్లాల లవణాలను ఉపయోగించవచ్చు. ఒక ఆమ్లం యొక్క కాల్షియం లవణాన్ని ఒంటరిగా వేడిచేసినప్పుడు, కీటోన్‌లు లభిస్తాయి.

$$(RCOO)_2Ca \xrightarrow{\Delta} R.CO.R + CaCO_3$$

$$\underset{\text{కాల్షియం ఎసిటేట్}}{(CH_3COO)_2Ca} \xrightarrow{\Delta} \underset{\text{ఎసిటోన్}}{CH_3.CO.CH_3} + CaCO_3$$

ఒక ఆమ్లం యొక్క కాల్షియం లవణం, కాల్షియం ఫార్మేట్‌ల మిశ్రమాన్ని వేడిచేసినప్పుడు, ఆల్డిహైడ్ వస్తుంది.

$$(RCOO)_2Ca + (HCOO)_2Ca \xrightarrow{\Delta} 2RCHO + 2CaCO_3$$

$$(CH_3COO)_2Ca + (HCOO)_2Ca \xrightarrow{\Delta} 2CH_3CHO + 2CaCO_3$$

కాల్షియం ఎసిటేట్   కాల్షియం ఫార్మేట్

25.6.9 హున్స్ డీకర్ చర్య

ఒక కార్బాక్సిలిక్ ఆమ్లం యొక్క సిల్వర్ లవణం కార్బన్ టెట్రా క్లోరైడ్‌లో క్లోరిన్‌తో గాని, బ్రోమిన్‌తో గాని చర్య జరిపినప్పుడు ఆల్కైల్ హాలైడ్ ఏర్పడుతుంది. ఈ చర్యను హున్స్ డీకర్ చర్య అంటారు.

$$RCOOAg + Br_2 \xrightarrow{CCl_4} R{-}Br + CO_2 + AgBr$$

25.6.10 ష్మిట్ చర్య

కార్బాక్సిలిక్ ఆమ్లాలు హైడ్రజోయిక్ ఆమ్లం N_3H (సోడియం ఎజైడ్‌ను NaN_3 గాఢ H_2SO_4తో అభిచర్య జరిపి హైడ్రజోయిక్ ఆమ్లం తయారు చేస్తారు)తో చర్య జరిపి ప్రైమరీ అమైన్‌ను ఏర్పరుస్తాయి. ఈ చర్యను ష్మిట్ చర్య అంటారు.

$$RCOOH + N_3H \rightarrow RNH_2 + N_2 + CO_2$$

25.6.11 హాలోజనీకరణం

మోనో కార్బాక్సిలిక్ ఆమ్లములను హాలోజనీకరణ చేయవచ్చు. బ్రోమినేషన్ చర్యలో హాలోజన్ α- స్థానంలో ప్రవేశిస్తుంది. క్లోరినేషన్ విషయంలో β- స్థానం వద్ద కూడా ప్రతిక్షేపణ జరగవచ్చు.

$$CH_3{-}COOH \xrightarrow{Cl_2} ClCH_2COOH \xrightarrow{Cl_2} CHCl_2COOH \xrightarrow{Cl_2} CCl_3{-}COOH$$

మోనోక్లోరో ఎసిటిక్ ఆసిడ్   డైక్లోరో ఎసిటిక్ ఆసిడ్   ట్రైక్లోరో ఎసిటిక్ ఆమ్లం

$$CH_3CH_2COOH \xrightarrow{Cl_2} CH_3{-}\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}}HCOOH + ClCH_2{-}CH_2{-}COOH$$

α- క్లోరో ప్రొపియోనిక్ ఆసిడ్   β-క్లోరో ప్రొపియోనిక్ ఆసిడ్

BRAOU

ఆమ్లాల α- బ్రోమినీకరణం ఫాస్ఫరస్ సమక్షంలో బాగా జరుగుతుంది. ఈ చర్యను హెల్ వోల్ హార్డ్ జెలిన్‌స్కీ చర్య (HVZ Reaction) అంటారు.

$$R{-}CH_2{-}COOH \xrightarrow{Br_2+P} \underset{\underset{Br}{|}}{R{-}CHCOOH}$$

α-బ్రోమోకార్బాక్సిలిక్ ఆసిడ్

ఈ చర్యలో ఏర్పడిన ఫాస్ఫరస్ ట్రై బ్రోమైడ్ బహుశా కార్బాక్సిలిక్ ఆసిడ్‌ని ఆసిడ్ హాలైడ్‌గా మార్పు చెందిస్తుంది. ఆసిడ్ హాలైడ్ ఆసిడ్ కన్న ఎక్కువ చర్యా శీలం కావడం వల్ల α- హాలోజనీకరణం చెందుతుంది. ఫలితంగా ఏర్పడిన α- హాలో ఆసిడ్ బ్రోమైడ్ జలవిశ్లేషణ చెంది α- హాలో ఆసిడ్ నిస్తుంది.

$$\underset{\text{కార్బాక్సిలిక్ ఆసిడ్}}{R{-}CH_2{-}COOH} \xrightarrow{Br_2} \underset{\text{ఎసైల్ బ్రోమైడ్}}{RCH_2{-}COBr} \xrightarrow{Br_2} \underset{\text{α- బ్రోమోఆసిడ్ బ్రోమైడ్}}{R{-}\underset{\underset{Br}{|}}{C}HCOBr}$$

$$\longrightarrow \underset{\text{α- బ్రోమో ఆసిడ్}}{R{-}\underset{\underset{Br}{|}}{C}HCOOH}$$

25.6.12 రిఫార్మటస్కీ చర్య

ఆల్డిహైడ్‌లు, కీటోన్‌లు జింక్, α- బ్రోమో ఎస్టర్‌లతో చర్య జరుపుతాయి. ఇలా ఏర్పడిన ఉత్పన్నం జలవిశ్లేషణ చెంది β- హైడ్రాక్సి ఆసిడ్ ఏర్పడుతుంది. ఈ చర్యను రిఫార్మటస్కీ చర్య అంటారు.

$$R{-}\overset{\overset{R}{|}}{C}{=}O + Zn + BrCH_2COOC_2H_5 \longrightarrow$$

$$R{-}\overset{\overset{R}{|}}{\underset{\underset{OZnBr}{|}}{C}}{-}CH_2COOC_2H_5 \xrightarrow{H_3O^{\oplus}} R{-}\overset{\overset{R}{|}}{\underset{\underset{OH}{|}}{C}}{-}CH_2COOH$$

25.6.13 ఆర్న్‌ట్–ఐస్టర్ట్ సంశ్లేషణ

ఒక కార్బాక్సిలిక్ ఆసిడ్‌ని RCOOH, దాని ఉన్న సంగతకం, RCH_2COOHగా మార్చడానికి ఇదొక పద్ధతి. ముందు ఆసిడ్‌ని ఆసిడ్ హాలైడ్‌గా మార్పు చెందిస్తారు. అప్పుడు ఆసిడ్‌క్లోరైడ్‌ను డయజోమిథేన్‌తో చర్య జరిపిస్తారు. ఈ విధంగా వచ్చిన డయజో మిథైల్ కీటోన్‌ను తడి సిల్వర్ ఆక్సైడ్‌తో అభిచర్య జరపగా ఉన్నత కార్బాక్సిలిక్ ఆసిడ్ వస్తుంది.

BRAOU

$$R{-}COOH + SOCl_2 \longrightarrow \underset{\text{ఆసిడ్ క్లోరైడ్}}{RCOCl} + SO_2 + HCl$$

$$R{-}COCl + \underset{\text{డయజోమీథేన్}}{2CH_2N_2} \rightarrow \underset{\text{డయజోమిథైల్ కీటోన్}}{R{-}COCHN_2} + CH_3Cl + N_2$$

$$R{-}CO{-}CHN_2 + H_2O \xrightarrow{\text{తడి}Ag_2O} RCH_2COOH + N_2$$

25.6.14 ఆమ్లాల క్షయకరణం

H_2/Cu, Na / ఆల్కహాల్ వంటి మామూలు క్షయకరణ కారకాలతో కార్బాక్సిలిక్ ఆసిడ్‌లను క్షయకరణం జరపడం సాధ్యం కాదు. శక్తివంతమైన క్షయకరణ కారకమైన లిథియం అల్యూమినియం హైడ్రైడ్ కార్బాక్సిలిక్ ఆసిడ్‌లను ప్రైమరీ ఆల్కహాల్‌లుగా మారుస్తుంది.

$$RCOOH \xrightarrow{LiAlH_4} RCH_2OH$$

మొత్తం చర్యను ఈ విధంగా రాస్తారు

$$4RCOOH + 3LiAlH_4 \rightarrow (RCH_2O)_4LiAl + 4H_2 + 2LiAlO_2$$

$$\downarrow 4H_2O$$

$$4RCH_2OH$$

$LiAlH_4$ ను క్షయకరణ కారకంగా ప్రవేశపెట్టకముందు కార్బాక్సిలిక్ ఆసిడ్‌ని అనురూప ఆల్కహాల్‌గా మార్చడానికి అందుబాటులో ఉన్న ఒకే మార్గం - ఎస్టర్ తయారుచేయడం, ఆ తరవాత దాన్ని సోడియం, ఆల్కహాల్‌లతో క్షయకరణ జరపడం.

$$\underset{\text{ఆసిడ్}}{R{-}COOH} \rightarrow \underset{\text{ఎస్టర్}}{R{-}CO{-}OR^1} \rightarrow \underset{\text{ప్రైమరీఆల్కహాల్}}{RCH_2OH} + R^1OH$$

ఈ క్షయకరణను బువాల్ట్ బ్లాంక్ క్షయకరణం అంటారు.

25.6.15 కార్బాక్సిలిక్ ఆమ్లాల ఆక్సీకరణం

ఫార్మిక్ ఆసిడ్ తప్ప మిగిలిన సంతృప్త కార్బాక్సిలిక్ ఆసిడ్‌లు పొటాషియం డైక్రోమేట్, పర్మాంగనేట్ వంటి సామాన్య ఆక్సీకరణ కారకాలకు జడంగా ఉంటాయి. అయితే ఫాటి ఆసిడ్‌లు ఫెర్రిక్ లవణాల సమక్షంలో హైడ్రోజన్ పెరాక్సైడ్ వల్ల ఆక్సీకరణం చెంది రెండు కార్బన్ పరమాణువులు తక్కువ ఉన్న ఆసిడ్‌లవిస్తాయి.

$$R{-}CH_2{-}CH_2{-}COOH \xrightarrow{H_2O_2 + Fe^{+++}} RCOOH + 2CO_2 + 2H_2O$$

మన ఆహారంలోని ఫాటి ఆసిడ్‌ల జీవరసాయన విచ్ఛేదన శరీరంలో ఉష్ణం, శక్తి యొక్క మూలంగా ముఖ్యమైనది. ఇదికూడా రెండు కార్బన్ పరమాణు విదళనాల వల్లనే జరుగుతుంది. ఫార్మిక్ ఆసిడ్ సులువుగా ఆక్సీకరణం చెందుతుంది. అది ఫెహ్లింగ్ కారకాన్ని, టోలెన్స్ కారకాన్ని క్షయకరణం జరుపుతుంది. ఈ చర్యలో ఫార్మిక్ ఆసిడ్ ఆల్డిహైడ్‌గా ప్రవర్తిస్తుంది.

B R A O U

25.7 కొన్ని ముఖ్యమైన ఆమ్లాలు

25.7.1 ఫార్మిక్ ఆమ్లం

వాణిజ్యరీత్యా దీన్ని సోడియం హైడ్రాక్సైడ్‌తో కార్బన్ మోనాక్సైడ్‌ను చర్య జరిపించి, తరవాత ఆమ్లీకృతం చేసి ఉత్పత్తి చేస్తారు.

$$CO + NaOH \rightarrow \underset{\text{సోడియమ్ ఫార్మేట్}}{HCOONa} \xrightarrow{H_3O^{\oplus}} HCOOH$$

మిగిలిన కార్బాక్సిలిక్ ఆసిడ్‌ల వలె కాక ఫార్మిక్ ఆసిడ్‌ని (H—COOH) హైడ్రాక్సిలేటెడ్ ఆల్డిహైడ్‌గా భావించవచ్చు. వేడి చేసినప్పుడు ఫార్మిక్ ఆసిడ్ రెండు మార్గాలలో విచ్ఛిన్నం చెందుతుంది.

$$H{-}COOH \xrightarrow[\text{వేడి}]{} \begin{cases} H_2O + CO \\ H_2 + CO_2 \end{cases}$$

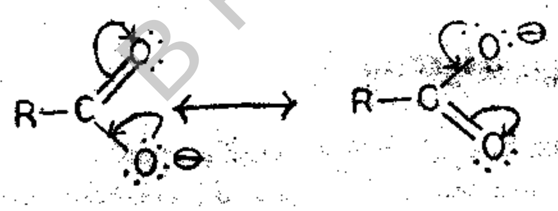
HCOOH విచ్ఛేదనకు లోహాలు ఉత్ప్రేరకాలుగా పనిచేసి, H_2 , CO_2లను ఉత్పత్తి చేస్తాయి. నిర్జలీకరణుల చర్యవల్ల నీరు, కార్బన్ మోనాక్సైడ్ ఉత్పత్తి అవుతాయి.

అనుబంధం – 1

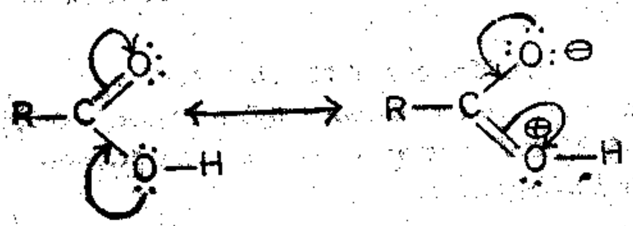
కార్బాక్సిలిక్ ఆసిడ్ అయనీకరణ చెంది కార్బాక్సిలేట్ ఏనయాన్‌ను, ప్రోటాన్‌ను ఇస్తుంది.

$$R{-}CO{-}OH \rightarrow \underset{\text{కార్బాక్సిలేట్ ఏనయాన్}}{R{-}CO{-}O^{\ominus}} + H^{\oplus}$$

ఈ ఏనయాన్ రెజొనెన్స్ వల్ల స్థిరత్వం చెందుతుంది. కార్బాక్సిలేట్ ఏనయాన్ కింది రెండు నిర్మాణాల రెజొనెన్స్ సంకరం.



ఈ రెండు నిర్మాణాలు తుల్యమైనవి. కార్బాక్సిలిక్ ఆసిడ్ విషయంలో రెండు తుల్యం కాని రెజొనెన్స్ నిర్మాణాలతో కూడిన రెజొనెన్స్ అంత ముఖ్యమైనది కాదు.



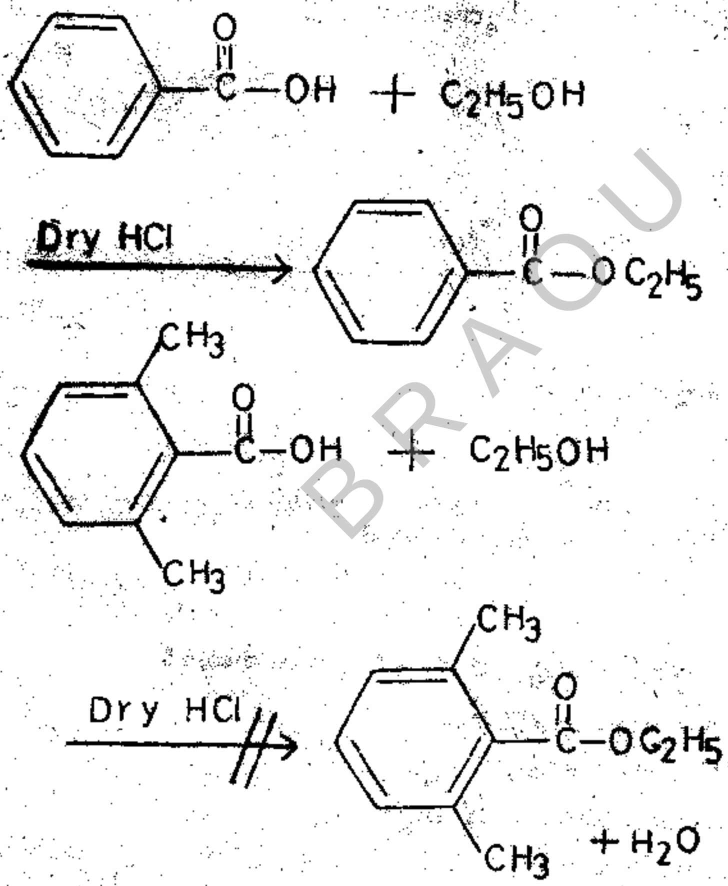
అంటే కార్బాక్సిలేట్ ఏనయాన్‌ను కార్బాక్సిలిక్ ఆసిడ్‌కన్నా ఎక్కువగా రెజొనెన్స్ స్థిరీకరణ చేస్తుంది.

హాలోజన్ వంటి ఎలెక్ట్రాన్‌ను - లాక్కునే వర్గాలు ఏనయాన్ యొక్క ఋణావేశాన్ని వికేంద్రీకరణ చేస్తాయి. ఆ విధంగా కార్బాక్సిలేట్ ఏనయాన్‌ను స్థిరీకరణ చేస్తాయి. అందువల్ల ఆమ్లత్వం ఎక్కువవుతుంది. కాగా మిథైల్ వర్గం వంటి ఎలెక్ట్రాన్‌ను విడుదల చేసే ప్రతిక్షేపకం ఏనయాన్ లోని ఋణావేశాన్ని ఎక్కువ చేస్తుంది, అందువల్ల అది స్థిరత్వం కోల్పోతుంది. ఫలితంగా కార్బాక్సిలిక్ ఆసిడ్ యొక్క ఆసిడ్ బలం తగ్గిపోతుంది. కాబట్టి ఎసిటిక్ ఆసిడ్ ఫార్మిక్ ఆసిడ్ కన్నా బలహీనమైన ఆసిడ్.

అభ్యాస ప్రశ్న - 2 : ఎసిటేట్ అయాన్ యొక్క రెజొనెన్స్ నిర్మాణాలు వ్రాయండి.

అనుబంధం - 2

పొడి HCl సమక్షంలో బెంజోయిక్ ఆమ్లం ఇథనాల్‌లో చర్య జరిపి ఇథైల్ బెంజోయేట్‌ను ఇస్తుంది. **అయితే, 2,6-** ద్విప్రతిక్షేపిత బెంజోయిక్ ఆమ్లం ఎస్టర్‌ను ఏర్పరచదు.



2,6 - డై మిథైల్ ఇథైల్ బెంజోయేట్

2,6 - డై మిథైల్ బెంజోయిక్ ఆమ్లం యొక్క ఎస్టరీకరణ సమయంలో కార్బాక్సిల్ కార్బన్ మీద ఇథనాల్ దాడిచేయకుండా రెండు పక్క పక్కన ఉన్న మిథైల్ వర్గాలు నివారిస్తాయి. కర్బన రసాయన చర్యలలో ప్రాదేశిక అవరోధానికి (**Steric hindrance**) ఇది ఇంకో ఉదాహరణ.

25.8 సారాంశం

కార్బాక్సిలిక్ ఆమ్లాలను ఆల్కహాల్‌ల నుండి, నైట్రైల్‌ల నుండి, ఎమైడ్‌లు, ఎస్టర్లు, ఏసిడ్ క్లోరైడ్‌ల నుండి తయారుచేయుట వివరింపబడినది.

కార్బాక్సిలిక్ ఆమ్లాల అధిక బాష్పీభవన స్థానాలకు అందులోని అణుసాహచర్యము, ఎలక్ట్రాన్ ఉపసంహార ప్రమేయాలు, ఎలక్ట్రాన్ విడుదల చేయు ప్రమేయాల ప్రభావము - ఆమ్లత్వంపై వివరింపబడినది.

కార్బాక్సిలిక్ ఆమ్లాల రసాయనిక చర్యలో ప్రధానంగా PCl_5 , PCl_3 , $SOCl_2$ లతో చర్యలు , ఉత్పన్నాలు ఏర్పడుట ఈ భాగంలో చర్చించబడినవి.

25.9 మాదిరి పరీక్షా ప్రశ్నలు

I. కిందివానిలో ప్రతిదానికి 10 పంక్తులలో సమాధానం రాయండి.

1. కింది చర్యలలో A, B, Cల నిర్మాణాలను రాయండి.

ఎ) ఎసిటిక్ ఆమ్లం $\xrightarrow{CaCO_3}$ A $\xrightarrow{\Delta}$ B $\xrightarrow[\text{అమైన్}]{\text{హైడ్రాక్సిల్}}$ C

బి) ప్రొపేన్ $\xrightarrow{HBr}$ A $\xrightarrow{KCN}$ B $\xrightarrow{H_3O^{\oplus}}$ C

సి) ఐసో ప్రొపైల్ బ్రోమైడ్ $\xrightarrow{\text{Mg, ఈథర్}}$ A $\xrightarrow{CO_2}$ B $\xrightarrow{H_3O^{\oplus}}$ C

డి) మిథనోల్ $\xrightarrow{HBr}$ A $\xrightarrow{KCN}$ B $\xrightarrow[\text{(ii) } Cl_2,\ h\nu]{\text{(i) } H_3O^{\oplus}}$ C

2. ఎసిటేట్ అయాన్ యొక్క రెజోనెన్స్ నిర్మాణాలు రాయండి.

3. కింది పరివర్తనాలను ఎలా జరిపిస్తారు ?
   ఎ) బెంజీన్ నుంచి బెంజోయిక్ ఆమ్లం
   బి) టోలీన్ నుంచి ఫినైల్ ఎసిటిక్ ఆమ్లం.

4. కింది జంటలలో ప్రతిదానిలోని సంయోగ పదార్థాలను వేరుగా గుర్తించడానికి ఒక రసాయన పరీక్షను సూచించండి.
   ఎ) ఎసిటిక్ ఆమ్లం, ఫార్మిక్ ఆమ్లం.
   బి) ఇథైల్ ఎసిటేట్, ఎసిటిక్ ఆమ్లం.
   సి) ఎసిటైల్ బ్రోమైడ్, బ్రోమో ఎసిటిక్ ఆమ్లం.
   డి) సాలిసిలిక్ ఆమ్లం, బెంజోయిక్ ఆమ్లం.

BRAOU

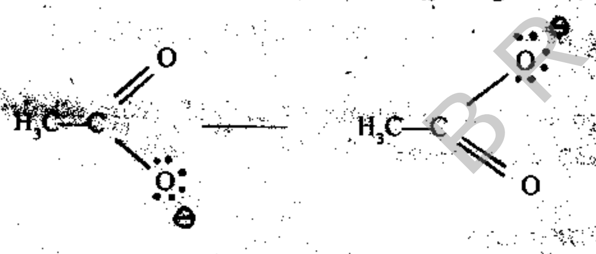
II. కింది వానిలో ప్రతిదానికి 30 పంక్తులలో సమాధానం వ్రాయండి.

1. (A), (B) అనే రెండు సంయోగ పదార్థాలకు ఒకే అణుసాంకేతికం $C_4H_8O_2$ ఉంటుంది. (A) సోడియం బై కార్బొనేట్ ద్రావణంలో కార్బన్ డై ఆక్సైడ్‌ను విడుదల చేస్తుంది. ఆర్న్డ్-ఐస్టర్ట్ చర్యవల్ల (A) 3- మిథైల్ బ్యుటనోయిక్ ఆమ్లంగా పరివర్తనం చెందుతుంది. (B) తియ్యటి వాసనతో కూడిన ద్రవం. జలవిశ్లేషణం జరపగా ఇథనాల్, ఎసిటిక్ ఆమ్లాలను ఇచ్చింది. (A) (B)ల నిర్మాణాలేవి? పైన పేర్కొన్న రసాయన మార్పులను సాంకేతికంగా సూచించండి.
2. n- ప్రొపైల్ ఆల్కహాల్‌ను బ్యుటిరిక్ ఆమ్లంగా మార్చడానికి రెండు పద్ధతులను సూచించండి.
3. ఐసో ప్రొపైల్ ప్రొపియోనేట్ యొక్క జలవిశ్లేషణ ఉత్పన్నాలేవి?
4. బెంజోయిక్ ఆమ్లంతో మొదలుపెడితే కింది సంయోగ పదార్థాలు ఎలా లభిస్తాయి ?
   - ఎ) సోడియం బెంజోయేట్
   - బి) బెంజోయిల్ క్లోరైడ్
   - సి) బెంజీన్
   - డి) ఇథైల్ బెంజోయేట్
   - ఇ) m- నైట్రోబెంజోయిక్ ఆమ్లం
   - ఎఫ్) బెంజమైడ్
5. 0.74 గ్రా.ల ఒక మోనో కార్బాక్సిలిక్ ఆమ్లాన్ని పూర్తిగా తటస్థీకరించడానికి 100 మి.లీ.M/10 KOH ద్రావణం అవసరమయింది. ఆ ఆమ్లం యొక్క అణుభారం ఎంత?

25.10 అవగాహన ప్రశ్నలకు మాదిరి సమాధానాలు

1. కార్బాక్సిలిక్ ఆమ్లాలు సోడియం బై కార్బొనేట్ నుండి CO_2ను విడుదల చేయును. ఫినాల్‌లు బలహీన ఆమ్లాలగుటచే CO_2ను విడుదల చేయలేవు. ఈ పరీక్ష ద్వారా వీటిని వేరుగా గుర్తించవచ్చును.

2. ఎసిటేట్ అయాన్ యొక్క రెజోనెన్స్ నిర్మాణాలు



– రచన : శ్రీ వై.ఎస్.ఎన్. మూర్తి

– అనువాదం : డా. ఆర్.ఎల్.ఎన్. శాస్త్రి

భాగం – 26 : ఎరైల్ సల్ఫోనిక్ ఆమ్లాలు

విషయక్రమం

26.1 ఉద్దేశాలు, లక్ష్యాలు
26.2 పరిచయం
26.3 నామకరణం
26.4 తయారుచేయు విధానం
26.5 భౌతిక ధర్మాలు
26.6 రసాయన చర్యలు
26.6.1 క్షారాలతో చర్యలు
26.6.2 డీ సల్ఫోనేషన్
26.6.3 ఫినాల్‌ల తయారీ
26.6.4 సైనైడ్‌ల తయారీ
26.6.5 ఏసిడ్ హాలైడ్‌లను ఏర్పరచడం
26.7 సారాంశం
26.8 మాదిరి పరీక్షా ప్రశ్నలు
26.9 అవగాహన ప్రశ్నలకు మాదిరి సమాధానాలు

26.1 ఉద్దేశాలు, లక్ష్యాలు

ఎరైల్ సల్ఫోనిక్ ఆమ్లాల నిర్మాణం, నామకరణం, చర్యల గూర్చి మీకు పరిచయం చేయడం ముఖ్య ఉద్దేశం. ఇది చదివి మీరు అర్థం చేసుకోవలసిన అంశాలు :

- ఎరీన్ యొక్క కార్బన్‌కు సల్ఫోనిక్ ఆమ్ల సమూహం ($-SO_2OH$) బంధింపబడి వుంటే దానిని ఎరైల్ సల్ఫోనిక్ ఆమ్లం అంటారు.
- సల్ఫ్యూరిక్ ఆమ్లం లేదా క్లోరో సల్ఫోనిక్ ఆమ్లం లేదా సధూమ (Fuming) సల్ఫ్యూరిక్ ఆమ్లం ఉపయోగించి ఎరీన్‌లను సల్ఫోనేషన్ చేయడం ద్వారా వీటిని పొందవచ్చును.
- ఇవి మిక్కిలి ధృవ పదార్థాలు.
- ఇవి ప్రబల ఆమ్లాలు, క్షారాలతో లవణాలను ఏర్పరుస్తాయి.
- వీటిని సజల ఖనిజ ఆమ్లాలతో కలిపి వేడిచేసినపుడు డీ సల్ఫోనేషన్ చర్య జరుగుతుంది.
- సోడియం హైడ్రాక్సైడ్‌తో వీటిని సంలీనం (Fusion) చేసినప్పుడు ఫినాల్ యొక్క సోడియం లవణాల నిస్తాయి.
- వీటిని సోడియం సైనైడ్‌తో సంలీనం చేసినపుడు బెంజో నైట్రైల్‌లను ఏర్పరుస్తాయి.
- వీటి క్షార లోహ లవణాలు ఫాస్ఫరస్ పెంటాక్లోరైడ్‌తో చర్య జరిపినపుడు ఎరైల్ సల్ఫోనైల్ క్లోరైడ్‌లు ఏర్పడుతాయి.

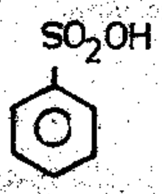
26.2 పరిచయం

ఎరైల్ సల్ఫోనిక్ ఆమ్లం నిర్మాణంలో సల్ఫోనిక్ ఆమ్ల సమూహం ($-SO_2OH$) ఉంటుంది. ఈ సమూహ సమ్మేళనాల సాధారణ ఫార్ములా $ArSO_2OH$.

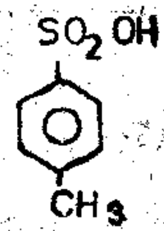
26.3 నామకరణం

ఈ తరగతికి చెందిన సమ్మేళనాలు ఉత్పన్నమయ్యే సమ్మేళనం యొక్క నామమునకు "సల్ఫోనిక్ ఆమ్లం" అనే పదాన్ని చేర్చడం ద్వారా వీటిని నామకరణం చేస్తారు.

$C_6H_5SO_2OH$ అనేది బెంజీన్ అణువులోని హైడ్రోజన్ స్థానభ్రంశం ద్వారా లభించిందని భావిస్తే, దానిని బెంజీన్ సల్ఫోనిక్ ఆమ్లంగా నామకరణం చేయవచ్చు.



బెంజీన్ సల్ఫోనిక్ ఆమ్లం

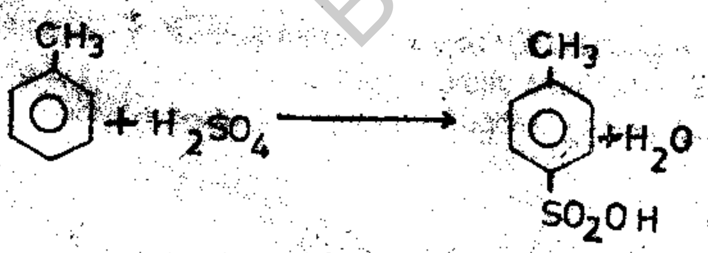


టోలీన్ సల్ఫోనిక్ ఆమ్లం

అవగాహన ప్రశ్న – 1 : బెంజీన్ సల్ఫోనైల్ క్లోరైడ్, p- టోలీన్ సల్ఫోనిక్ ఆమ్లాల నిర్మాణాలను వ్రాయుము.

26.4 తయారుచేయు విధానం

గాఢ సల్ఫ్యూరిక్ ఆమ్లం లేదా క్లోరో సల్ఫోనిక్ ఆమ్లం లేదా సధూమ సల్ఫ్యూరిక్ ఆమ్లం (Oleum)ను ఉపయోగించి ఎరీన్‌లను సల్ఫోనేషన్ చేయడం ద్వారా ఏరిల్ సల్ఫోనిక్ ఆమ్లాలను తయారుచేయవచ్చును. బెంజీన్‌ను సల్ఫోనేషన్ చేయడం వల్ల బెంజీన్ సల్ఫోనిక్ ఆమ్లం వస్తుంది.



26.5 భౌతిక ధర్మాలు

సల్ఫోనిక్ ఆమ్లాలు అత్యంత ధ్రువ పదార్థాలు (highly polar substances). ఇవి నీటిలో అధికంగా కరుగుతాయి. కాని అధ్రువ ద్రావణులలో (non-polar solvents) కరుగవు.

BRAOU

26.6 రసాయన చర్యలు

26.6.1 క్షారాలతో చర్యలు

ఎరైల్ సల్ఫోనిక్ ఆమ్లాలు ప్రబల ఆమ్లాలు. ఈ కారణంగా అవి క్షారాలతో లవణాలను ఏర్పరుస్తాయి.

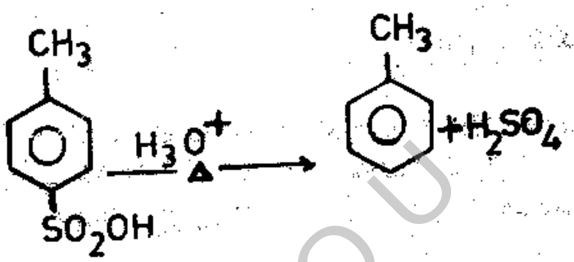
$$ArSO_3H + NaOH \longrightarrow Ar\overset{\ominus}{SO_2}\overset{\oplus}{ONa} + H_2O$$

ఎరైల్ సల్ఫోనిక్ ఆమ్ల సోడియం లవణం

26.6.2 డీ సల్ఫోనేషన్

సల్ఫోనేషన్ ద్విగత చర్య. ఈ కారణంగా ఆమ్లాలతో ప్రబలంగా వేడిచేసినప్పుడు డీ సల్ఫోనేషన్ చర్య జరుగుతుంది.

$$ArSO_3H \xrightarrow[\Delta]{H_3O^{\oplus}} ArH + H_2SO_4$$



అవగాహన ప్రశ్న – 2 : p- టోలీన్ సల్ఫోనిక్ ఆమ్లాన్ని ఆమ్లాలతో వేడిచేసిన ఏమగును?

26.6.3 ఫినాల్‌ల తయారీ

ఎరైల్ సల్ఫోనిక్ ఆమ్లంలోని $-SO_3H$ సమూహాన్ని -OH సమూహంతో స్థానభ్రంశం చెందించటం ద్వారా ఫినాల్‌లను పొందవచ్చును. 250^0 నుండి 300^0C ఉష్ణోగ్రత వద్ద సోడియం హైడ్రాక్సైడ్‌తో, ఎరైల్ సల్ఫోనిక్ ఆమ్లం యొక్క సోడియం లవణాన్ని సంలీనం (fusion) గావించి తరవాత ఆమ్లీకరణం చెందించటం ద్వారా ఫినాల్‌లు వస్తాయి.

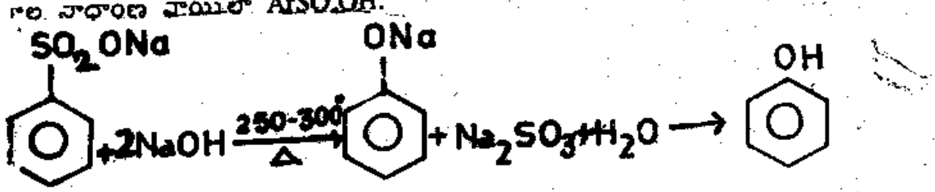
$$Ar\overset{\ominus}{SO_2}\overset{\oplus}{ONa} + NaOH \xrightarrow{250\text{-}300^0} Ar\overset{\ominus}{O}\overset{\oplus}{Na} + Na_2SO_3 + H_2O$$

$$\downarrow H_3O^+$$

$$ArOH$$

ఫినాల్

బెంజీన్ సల్ఫోనిక్ ఆమ్ల సోడియం లవణాన్ని, క్షారంతో సంలీనం చెందించటం ద్వారా ఫినాల్ వస్తుంది.
గల. సాధారణ ఫార్ములా ArSO3H.



ఫినాల్

BRAOU

26.6.4 సైనైడ్‌ల తయారీ

సోడియం లేదా పొటాషియం సైనైడ్ లను ఉపయోగించి ఎరైల్ సల్ఫోనిక్ ఆమ్లం యొక్క సోడియం లేదా పొటాషియం లవణంతో సంలీనం (fusion) చేసినప్పుడు ఎరైల్ సైనైడ్ లు లేదా నైట్రైల్ లు (nitriles) లభిస్తాయి.

$$ArSO_2\overset{\ominus\oplus}{ONa} + NaCN \xrightarrow{250^0C} ArCN + Na_2SO_3$$

బెంజీన్ సల్ఫోనిక్ ఆమ్లం నుండి బెంజోనైట్రైల్‌ను కింది విధంగా పొందవచ్చును.

$$C_6H_5SO_2OH \xrightarrow{NaOH} \underset{\text{సోడియం బెంజీన్ సల్ఫోనేట్}}{C_6H_5SO_2\overset{\ominus\oplus}{ONa}} \xrightarrow{NaCN} \underset{\text{బెంజోనైట్రైల్}}{C_6H_5CN + Na_2SO_3}$$

26.6.5 ఏసిడ్ హాలైడ్‌లను ఏర్పరచడం

ఎరైల్ సల్ఫోనిక్ ఆమ్ల సోడియం లవణాలు PCl_5 తో చర్య జరిపినపుడు ఎరైల్ సల్ఫోనైల్ క్లోరైడ్ లు లభిస్తాయి.

$$Ar\,SO_2\overset{\ominus\oplus}{ONa} + PCl_5 \longrightarrow Ar\,SO_2Cl + NaCl + POCl_3$$

బెంజీన్ సల్ఫోనిక్ ఆమ్లం సోడియం లవణాన్ని PCl_5 తో చర్య చెందిస్తే బెంజీన్ సల్ఫోనైల్ క్లోరైడ్ లభిస్తుంది.

$$C_6H_5SO_2\overset{\ominus\oplus}{ONa} + PCl_5 \longrightarrow C_6H_5SO_2Cl + NaCl + POCl_3$$

26.7 సారాంశం

ఎరైల్ సల్ఫోనిక్ ఆమ్లాల తయారీ, చర్యలు ఈ భాగంలో చర్చించబడినవి. అవి ఆమ్లాలలో డీ సల్ఫోనేషన్ చెందును. ఫినాల్ లుగా మారును. ఇవి ఎమీన్ లను వేరుపరచుటలో ఉపయోగపడును.

26.8 మాదిరి పరీక్షా ప్రశ్నలు

I. కింది వానికి 10 పంక్తులలో సమాధానాలు రాయండి.

1. ఈ కింది కారకాలలో p-టొలీన్ సల్ఫోనిక్ ఆమ్లం యొక్క చర్యలను, సమీకరణ రూపంలో రాయండి. ప్రతి చర్యలో వచ్చే ఉత్పన్నాల పేర్లను రాయండి.
   ఎ) NaOHతో సంలీనం చేసి, తరువాత ఆమ్లీకరణం చేసినపుడు
   బి) సజల H_2SO_4తో మరగబెట్టినపుడు
   సి) NaCNతో సంలీనం (Fusion) చేసినపుడు

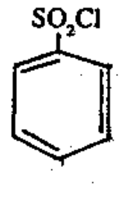
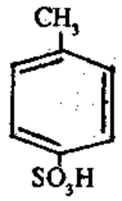
II. కింది వానికి 30 పంక్తులలో సమాధానాలు రాయండి.

1. బెంజీన్ సల్ఫోనిక్ ఆమ్లాన్ని ఎలా తయారుచేస్తారు ? ...నుండి ఈ కింది సమ్మేళనాలను ఎలా తయారుచేస్తారు?
   ఎ) బెంజీన్ బి) ఫినాల్
   సి) బెంజోయిక్ ఆమ్లం డి) బెంజీన్ సల్ఫోనైల్ క్లోరైడ్

BRAOU

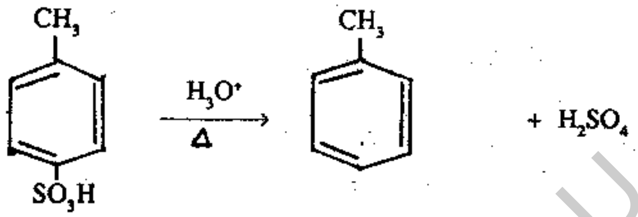
2. 'A' (C_7H_8) అనే సమ్మేళనం, గాఢ H_2SO_4తో చర్యచెంది 'B' 'C' ($C_7H_8 SO_3$)లను ఇస్తుంది. 'B' ($C_7H_8 SO_3$)ని NaOHతో సంలీనం చేసి, సజల HClతో ఆమ్లీకరణం చేస్తే p- క్రిసాల్ లభిస్తుంది. 'A' నుండి 'C' వరకు ఉన్న సమ్మేళనాలను పరిపోల్చి, అవి ఏర్పడిన చర్యా విధానాలను వివరించండి.

26.9 అవగాహన ప్రశ్నలకు మాదిరి సమాధానాలు

1.  ; 

(a) (b)

2. p- టోలీన్ సల్ఫోనిక్ ఆమ్లాన్ని వేడిచేసిన డీ సల్ఫోనేషన్ జరుగును.



Toluene

– రచన, అనువాదం : డా. టి. సుందర రామయ్య

BRAOU

ఖండం – 10

కార్బాక్సిలిక్ ఆమ్లాల ఉత్పన్నాలు

B R A O U

BRAOU

భాగం – 27 : ఏసిడ్ హాలైడులు, ఏసిడ్ ఎన్‌హైడ్రైడులు, ఏసిడ్ ఎమైడులు

విషయ క్రమం

27.1 ఉద్దేశాలు, లక్ష్యాలు
27.2 పరిచయం
27.3 నామకరణం
27.4 ఎసైల్ హాలైడ్‌ల తయారీ
27.5 భౌతిక ధర్మాలు
27.6 ఎసైల్ హాలైడ్‌ల చర్యలు
27.6.1 జల విశ్లేషణ
27.6.2 ఎమైడ్‌ల నేర్పరచడం
27.6.3 ఎస్టర్‌ల నేర్పరచడం
27.6.4 ఎన్‌హైడ్రైడ్‌ల నేర్పరచడం
27.6.5 కీటోన్‌ల నేర్పరచడం
27.6.5.1 ఫ్రీడల్-క్రాఫ్ట్స్ ఎసైలేషన్
27.6.5.2 కాడ్మియం ద్వై ఆల్కైల్‌తో చర్య
27.6.6 ఆల్డిహైడ్‌ల నేర్పరచడం
27.6.7 ఆర్న్‌స్ట్-ఐస్టర్ట్ చర్య
27.6.8 ఏసిడ్ క్లోరైడ్‌ల విచ్ఛేదనం
27.7 ఏసిడ్ ఎన్ హైడ్రైడ్‌లు
27.8 ఏసిడ్ ఎన్ హైడ్రైడ్‌ల తయారీ
27.9 భౌతిక ధర్మాలు
27.10 రసాయనిక చర్యలు
27.10.1 జలవిశ్లేషణం
27.10.2 ఎమీన్‌లతో చర్య
27.10.3 ఆల్కహాల్‌లు, ఫినాల్‌లతో చర్య
27.10.4 ఫ్రీడల్-క్రాఫ్ట్స్ చర్య
27.11 ఎమైడ్‌లు
27.12 ఎమైడ్‌ల వర్గీకరణం
27.13 ఎమైడ్‌ల తయారీ
27.13.1 పద్ధతి – 1
27.13.2 పద్ధతి – 2
27.13.3 పద్ధతి – 3
27.14 ఎమైడ్‌ల ధర్మాలు
27.15 రసాయన చర్యలు
27.15.1 జలవిశ్లేషణం
27.15.2 ఎమీన్‌లుగా మార్చడం
27.15.3 నైట్రైల్‌లుగా మార్చడం
27.16 పదకోశం
27.17 సారాంశం
27.18 మాదిరి పరీక్షా ప్రశ్నలు
27.19 అవగాహన ప్రశ్నలకు మాదిరి సమాధానాలు

B R A O U

27.1 ఉద్దేశాలు, లక్ష్యాలు

కార్బాక్సిలిక్ ఆమ్ల ఉత్పన్నాల (ఏసిడ్ హాలైడ్‌లు, ఏసిడ్ ఎన్ హైడ్రైడ్‌లు, ఏసిడ్ ఎమైడ్‌లు) నామకరణం, నిర్మాణం, చర్యలను గూర్చి పరిచయం చేయడం ముఖ్య ఉద్దేశ్యం. ఇది చదివి మీరు గ్రహించవలసిన అంశాలు :

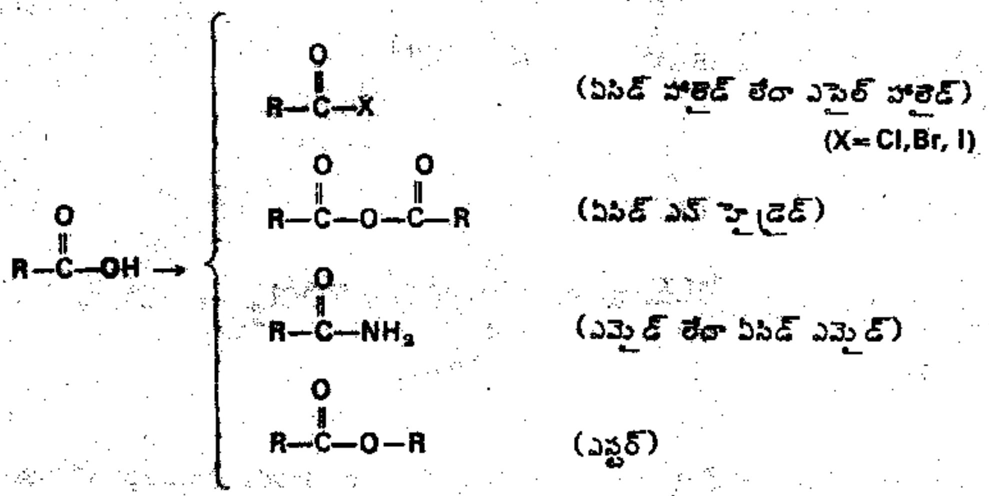
- కార్బాక్సిలిక్ ఆమ్ల ఉత్పన్నాలను, కార్బాక్సిలిక్ ఆమ్లంలోని $-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH$ గ్రూపులోని OHని, -X, -OCOR, $-NH_2$ గ్రూపులతో ప్రతిక్షేపించడం ద్వారా పొందవచ్చును.
- కార్బాక్సిలిక్ ఆమ్లాలను PX_3 లేదా PX_5 లేదా SOX_2 లతో చర్య చెందించటం ద్వారా ఏసిడ్ హాలైడ్‌లను పొందవచ్చును.
- కార్బాక్సిలిక్ ఆమ్ల సోడియం లవణాలను ఎసైల్ హాలైడ్‌లతో చర్య చెందించటం ద్వారా ఏసిడ్ ఎన్‌హైడ్రైడ్‌లను పొందవచ్చును.
- చక్రీయ ఎన్‌హైడ్రైడ్‌లను, డై కార్బాక్సిలిక్ ఆమ్లాలను ఉష్ణీయ విఘటన (Pyrolysis) చెందించటం ద్వారా పొందవచ్చును.
- ఏసిడ్ ఎమైడ్‌లను (i) అమ్మోనియాతో కాని, లేదా దాని ఉత్పన్నాలైన ఎమీన్‌లతో కాని, ఏసిడ్ హాలైడ్‌లను లేదా ఏసిడ్ ఎన్ హైడ్రైడ్‌లను ఎసైలేషన్ చర్యకు గురి చేయడం ద్వారా కాని (ii) కార్బాక్సిలిక్ ఆమ్ల అమ్మోనియం లవణాలను ఉష్ణీయ విఘటనం చెందించటం ద్వారా కాని (iii) అమ్మోనియా లేక దాని ఉత్పన్నాలను ఎస్టర్‌లతో చర్య చెందించటం ద్వారా కాని పొందవచ్చును.
- ఎసైల్ హాలైడ్‌లు, ఏసిడ్ ఎన్ హైడ్రైడ్‌లు ఎసైలీకరణానికి అనువైన కారకాలు (O-ఎసైలేషన్, N-ఎసైలేషన్, C-ఎసైలేషన్).
- ఏసిడ్ హాలైడ్‌లు, ఏసిడ్ ఎన్ హైడ్రైడ్‌లు, ఏసిడ్ ఎమైడ్‌లు జలవిశ్లేషణం చెందినపుడు వాటి సంబంధిత ఆమ్లాలు వస్తాయి.
- ఏసిడ్ హాలైడ్‌లు రోజన్‌మండ్ క్షయకరణం (Rosenmund Reduction) ద్వారా వాటి సంబంధిత ఆల్డిహైడ్‌లను యిస్తాయి.
- ఎమైడ్‌లు హాఫ్‌మన్-బ్రోమమైడ్ (Hoffmann-Bromamide) చర్య ద్వారా ఎమీన్‌ల నిస్తాయి.

BRAOU

27.2 పరిచయం

(ఎ) ఏసిడ్ హాలైడ్‌లు లేదా ఎసైల్ హాలైడ్‌లు
(బి) ఏసిడ్ ఎన్ హైడ్రైడ్‌లు
(సి) ఎమైడ్‌లు లేదా ఏసిడ్ ఎమైడ్‌లు
(డి) ఎస్టర్‌లు

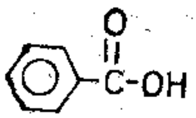
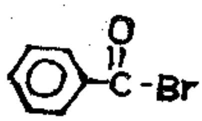
పైన ఉదహరించిన వాటిని, కార్బాక్సిలిక్ ఆమ్లంలోని $-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH$ లోని —OHకు బదులు హాలైడ్ (—X), కార్బాక్సిలేట్ (—OCOR), ఎమినో ($-NH_2$), ఆల్కాక్సి (—OR) సమూహాలను ప్రతిక్షేపించడం ద్వారా పొందవచ్చును. కార్బాక్సిలిక్ ఆమ్లం ($R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH$) యొక్క $R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-$ సమూహాన్ని ఎసైల్ (Acyl) సమూహం అంటారు.



'R' అనేది ఆల్కైల్ (Alkyl) లేదా ఎరైల్ (Aryl) సమూహం కావచ్చు.

27.3 నామకరణం

కార్బాక్సిలిక్ ఆమ్లం మూలనామంలోని 'ఇక్' (ic) ని, 'ఐల్' (yl)గా లేక 'ఒయిక్' (oic)ని, 'ఒయిల్' (oyl)గా మార్చి వాటి సంబంధిత ఆసిడ్ హాలైడ్‌లుగా నామకరణం చేస్తారు.

ఏసిడ్		ఏసిడ్ హాలైడ్	
నిర్మాణం	నామం	నిర్మాణం	నామం
$H-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH$	మిథనోయిక్ ఆమ్లం ఫార్మిక్ ఆమ్లం	$H-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-X$	మిథనోయిక్ హాలైడ్ ఫార్మైల్ హాలైడ్ (అస్థిరం)
$CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH$	ఇథనోయిక్ ఆమ్లం ఎసిటిక్ ఆమ్లం	$CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-Cl$	ఇథనోయిక్ క్లోరైడ్ ఎసిటైల్ క్లోరైడ్
	బెంజోయిక్ ఆమ్లం		బెంజోయిల్ బ్రోమైడ్

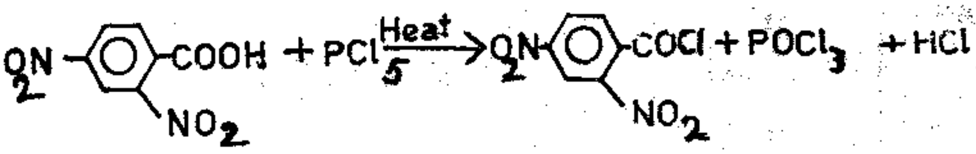
27.4 ఎసైల్ హాలైడ్‌ల తయారీ

కార్బాక్సిలిక్ ఆమ్లాలను ఫాస్ఫరస్ ట్రై హాలైడ్‌లు 'లేదా' ఫాస్ఫరస్ పెంటా హాలైడ్‌లు లేదా థయోనైల్ హాలైడ్‌లతో చర్య జెందించటం ద్వారా వాటి అనురూప ఎసైల్ హాలైడ్‌లు లేదా ఏసిడ్ హాలైడ్‌లను పొందవచ్చును.

BRAOU

$$R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-OH + PCl_5 \xrightarrow{\Delta} R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-Cl + POCl_3 + HCl\uparrow$$

$$CH_3-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-OH + PCl_5 \xrightarrow{\Delta} CH_3-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-Cl + POCl_3 + HCl\uparrow$$



పైన తెలిపిన కారకాలలో థయోనైల్ క్లోరైడ్ వాడకం ఎక్కువ ఉపయోగకరం. ఎందువల్లనంటే ఈ చర్యలలో ఏర్పడే ఉప ఉత్పన్నాలైన (Bi Products) SO_2 , HCl వాయువులను ఎసైల్ హాలైడ్‌ల నుండి వేరుపర్చడం సులభం. అంతేకాక, చర్యలో మిగిలి పోయిన థయోనైల్ క్లోరైడ్ (భా.స్థా. 78^0 C) స్వేదన ప్రక్రియ (distillation) ద్వారా సులభంగా తొలగించవచ్చు.

27.5 భౌతిక ధర్మాలు

వీటిలో $> C = O$ సమూహం ఉండడంవల్ల ఏసిడ్ హాలైడ్‌లు ధృవాత్మకతను (Polarity) ప్రదర్శిస్తాయి. వీటిలో అణుఅంతర హైడ్రోజన్ బంధాలు లేకపోవడం వల్ల వాటి అనురూప ఆమ్లాలకంటె తక్కువ భాష్పీభవన స్థానం కలిగి ఉంటాయి. తక్కువ అణుభారం గల ఏసిడ్ హాలైడ్‌లు రంగులేని భాష్పశీల ద్రవాలు. అధిక అణుభారం కల ఏసిడ్ హాలైడ్‌లు రంగులేని ఘనపదార్థాలు. ఏసిడ్ హాలైడ్‌లు భాష్ప కారిణులు(Lachrymators).

ఎసైల్ క్లోరైడ్		భా.స్థా. ^{0}C
CH_3COCl	ఎసిటైల్ క్లోరైడ్	51
CH_3CH_2COCl	ప్రొపియోనైల్ క్లోరైడ్	80
$CH_3CH_2CH_2COCl$	బ్యుటైరైల్ క్లోరైడ్	100
C_6H_5COCl	బెంజోయిల్ క్లోరైడ్	197

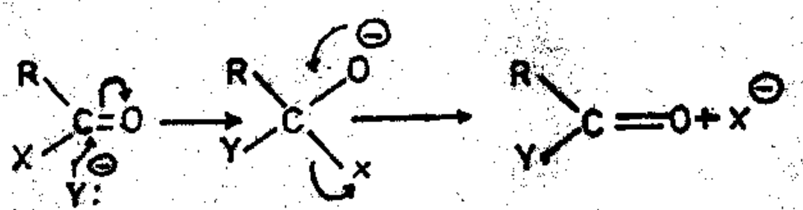
కార్బాక్సిలిక్ ఆమ్లం		భా.స్థా. ^{0}C
CH_3COOH	ఎసిటిక్ ఆమ్లం	118
CH_3CH_2COOH	ప్రొపియోనిక్ ఆమ్లం	141
$CH_3CH_2CH_2COOH$	బ్యుటిరిక్ ఆమ్లం	163
C_6H_5COOH	బెంజోయిక్ ఆమ్లం	121

BRAOU

27.6 ఏసిడ్ హాలైడ్‌ల చర్యలు

ఎసైల్ హాలైడ్‌లు న్యూక్లియోఫిలిక్ ప్రతిక్షేపణ చర్యలను జరుపుతాయి. ఈ చర్యలలో హాలైడ్ అయాన్ క్షార సమూహం చేత ప్రతిక్షేపించబడుతుంది. వీటిలో $>C=O$ సమూహం ఉండటం కారణంగా ఇవి ఆల్కైల్ హాలైడ్‌ల కంటె సులభంగా న్యూక్లియోఫిలిక్ ప్రతిక్షేపణ చర్యలను జరుపుతాయి.

కార్బాక్సిలిక్ ఆమ్లం ఉత్పన్నాలలో ఏసిడ్ హాలైడులు ఎక్కువ చర్యా శీలతను కలిగి ఉంటాయి. అందువలన ఏసిడ్ హాలైడ్‌ల నుండి ఎమైడులను ఎస్టర్‌లను, ఎన్‌హైడ్రైడ్‌లను సులభంగా పొందవచ్చును. ఈ చర్యలో హాలైడ్ అయాన్ ఇతర న్యూక్లియోఫైల్‌లచే ప్రతిక్షేపించబడుతుంది. ఈ చర్యలలో న్యూక్లియోఫైల్ (Y^-) ఏసిడ్ హాలైడు యొక్క కార్బొనైల్ కార్బన్‌తో బంధం ఏర్పరచడంలో టెట్రా హెడ్రల్ మాధ్యమికము (Tetrahedral intermediate)ను పొందుతుంది. టెట్రా హెడ్రల్ మాధ్యమికము నుండి హాలైడ్ అయాన్ విలోపనము చెందడంద్వారా ఉత్పన్న పదార్థం లభిస్తుంది.



ఏసిడ్ హాలైడ్ (ట్రైగోనల్)   టెట్రా హెడ్రల్ మాధ్యమికం   ఉత్పన్న పదార్థం

27.6.1 జల విశ్లేషణం

ఏసిడ్ హాలైడులు తేమ గాలిలో పొగలు గ్రక్కుతాయి. సులభంగా జలవిశ్లేషణం చెంది కార్బాక్సిలిక్ ఆమ్లాలను ఇస్తాయి.

$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-X + H_2O \rightarrow R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH + HX$$

27.6.2 ఎమైడ్‌ల నేర్పరచడం

ఏసిడ్ హాలైడులను, అమ్మోనాలిసిస్ చెందించటం ద్వారా ఎమైడులను పొందవచ్చు. ఏసిడ్ హాలైడులు, అమ్మోనియా, ప్రైమరీ, సెకండరీ ఎమీన్‌లతో చర్య పొందినప్పుడు ప్రైమరీ, సెకండరీ, టెర్షరీ ఎమైడ్‌లు క్రమంగా లభిస్తాయి.

$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-X + NH_3 \rightarrow R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH_2 + HX$$

ప్రైమరీ ఎమైడు

$$CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-Cl + NH_3 \rightarrow CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH_2 + HCl$$

ఎసిటమైడు

B R A O U

$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-X + H_2N-R^1 \rightarrow R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH-R^1 + HX$$

ప్రైమరీ ఎమీన్   సెకండరీ ఎమైడ్

$$CH_3-CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-Cl + H_2N-CH_3 \rightarrow CH_3-CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH-CH_3 + HCl$$

ప్రొపియోనైల్ క్లోరైడ్   మిథైల్ ఎమీన్   N-మిథైల్ ప్రొపియోనమైడు

$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-X + HN(R^1)-R^1 \rightarrow R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-N(R^1)-R^1 + HX$$

సెకండరీ ఎమీన్   టెర్షరీ ఎమైడ్

$$C_6H_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-Cl + HN(CH_3)-CH_3 \longrightarrow C_6H_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-N(CH_3)-CH_3 + HCl$$

బెంజోయిల్ క్లోరైడు   డై మిథైల్ ఎమీన్   N,N-డై మిథైల్ బెంజమైడు

27.6.3 ఎస్టర్‌ల నేర్పరచడం

ఏసిడ్ హాలైడులు ఆల్కహాల్‌లు లేదా ఫినాల్‌లతో చర్య జరిపి ఎస్టర్‌ల నేర్పరుస్తాయి.

$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-X + HOR^1 \rightarrow R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OR^1 + HX$$

$$CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-Cl + HO-CH_3 \rightarrow CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-CH_3 + HCl$$

ఎసిటైల్ క్లోరైడ్   మిథైల్ ఆల్కహాల్   మిథైల్ ఎసిటేట్

$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-X + Ar-OH \rightarrow R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-Ar + HX$$

$$CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-Cl + C_6H_5OH \rightarrow CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-C_6H_5 + HCl$$

ఎసిటైల్ క్లోరైడ్   ఫినాల్   ఫినైల్ ఎసిటేట్

పై చర్యలో వెలువడినటువంటి ఆమ్లాన్ని (HX) వేరుపర్చడానికి క్షారం ఉపయోగిస్తే ఆ చర్యను షాటన్–బౌమన్ చర్య (Schotten-Baumann Reaction) అంటారు.

27.6.4 ఎన్‌హైడ్రైడ్‌ల నేర్పరచడం

కార్బాక్సిలిక్ ఆమ్లాల సోడియం లవణాలతో ఏసిడ్ హాలైడులు చర్య జరిపినప్పుడు ఎన్‌హైడ్రైడ్‌లు ఏర్పడతాయి.

BRAOU

$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-X + NaO-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R \rightarrow R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R + NaX$$

$$CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-Cl + NaO-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3 \rightarrow CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3 + NaCl$$

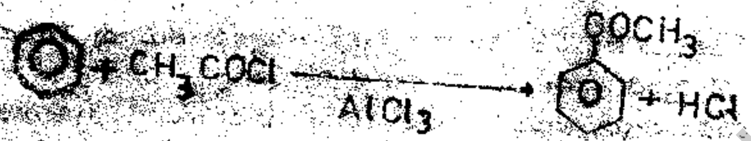
ఎసిటైల్ క్లోరైడ్ సోడియం ఎసిటేట్ ఎసిటిక్ ఎన్‌హైడ్రైడ్

27.6.5 కీటోన్‌ల నేర్పరచడం

27.6.5.1 ఫ్రిడెల్ క్రాఫ్ట్స్ ఎసైలేషన్ (Friedel-Crafts Acylation)

బెంజీన్ వలయంలో కార్బన్‌పై ఉన్న హైడ్రోజన్‌ను ఎసైల్ సమూహంతో ప్రతిక్షేపించే విధానాన్ని ఫ్రిడెల్-క్రాఫ్ట్స్ ఎసైలేషన్ అంటారు. C- ఎసైలేషన్‌కి సాధారణంగా ఏసిడ్ క్లోరైడును ఉపయోగిస్తారు.

$$Ar-H + R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-Cl \xrightarrow{\text{అనార్ద్ర } AlCl_3} Ar-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R + HCl$$



బెంజీన్ ఎసిటోఫినోన్

ఈ విధానం ద్వారా ఏలిఫాటిక్ కీటోన్‌లను తయారు చేయలేము.

27.6.5.2 కాడ్మియం డై ఆల్కైల్‌తో చర్య

ఏసిడ్ హాలైడులు కాడ్మియం డై ఆల్కైల్‌లతో చర్య చెంది కీటోన్‌ల నేర్పరుస్తాయి. ఈ విధానంలో ఏలిఫాటిక్, ఏరోమాటిక్, ఏరోమాటిక్ కీటోన్‌లను తయారుచేయవచ్చు.

$$R_2Cd + 2RCOCl \rightarrow 2RCOR + CdCl_2$$

$$(CH_3)_2Cd + 2CH_3COCl \rightarrow 2CH_3COCH_3 + CdCl_2$$

కాడ్మియం డైమిథైల్ ఎసిటోన్

$$(CH_3)_2Cd + 2C_6H_5COCl \rightarrow 2C_6H_5COCH_3 + CdCl_2$$

కాడ్మియం బ్రోమైడు, గ్రిగ్‌నార్డ్ కారకాల చర్య ద్వారా ఆల్కైల్ కాడ్మియంలను పొందవచ్చు.

$$2RMgBr + CdBr_2 \rightarrow R_2Cd + 2MgBr_2$$

గ్రిగ్‌నార్డ్ కారకం

B R A O U

27.6.6 ఆల్డిహైడ్‌ల నేర్పరచడం

రోజెన్‌ముండ్ క్షయకరణం (Rosenmund Reduction)

ఏలిఫాటిక్ లేదా ఏరోమాటిక్ ఏసిడ్ క్లోరైడ్‌ను $Pd\text{-}BaSO_4$ సమక్షంలో హైడ్రోజన్‌తో క్షయకరణం నొందించడం ద్వారా ఆల్డిహైడ్‌లు లభిస్తాయి.

$$R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-Cl + H_2 \xrightarrow{Pd-BaSO_4} R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-H + HCl$$

R=ఆల్కైల్ లేదా ఎరైల్ గ్రూప్

$$\underset{\text{బెంజోయిల్ క్లోరైడ్}}{C_6H_5-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-Cl} + H_2 \xrightarrow{Pd-BaSO_4} \underset{\text{బెంజాల్డిహైడ్}}{C_6H_5-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-H} + HCl$$

27.6.7 ఆర్న్‌ట్ – ఐస్టర్ట్ చర్య

అధిక సంగత శ్రేణిలో ఎక్కువ కార్బన్‌లు గల కార్బాక్సిలిక్ ఆమ్లాలను తయారు చేయడానికి, ఈ విధానం చాలా ప్రాముఖ్యం వహిస్తుంది. ఈ చర్యలో కార్బాక్సిలిక్ ఆమ్లాన్ని ఏసిడ్‌క్లోరైడ్‌గా మార్చి, డయజోమిథేన్‌తో చర్య జరపడం ద్వారా, డయజో మిథైల్ కీటోన్ మాధ్యమికంగా ఏర్పడుతుంది. ఈ మాధ్యమికమును తేమతో కూడిన Ag_2Oతో చర్య జరిపించినపుడు అధిక సంగతశ్రేణి కార్బాక్సిలిక్ ఆమ్లం లభిస్తుంది.

$$R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OH + SOCl_2 \rightarrow R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-Cl + SO_2\uparrow + HCl\uparrow$$

$$R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-Cl + CH_2N_2 \rightarrow \underset{\text{డయజో మిథైల్ కీటోన్}}{R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CHN_2} + HCl$$

$$R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CHN_2 \xrightarrow{\text{తేమ, } Ag_2O} R-CH_2-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OH + N_2\uparrow$$

బెంజోయిక్ ఆమ్లం నుండి ఫినైల్ ఎసిటిక్ ఆమ్లంను కింది విధంగా తయారు చేస్తారు.

$$C_6H_5-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OH + SOCl_2 \rightarrow C_6H_5-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-Cl + SO_2\uparrow + HCl\uparrow$$

$$C_6H_5-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-Cl + CH_2N_2 \rightarrow C_6H_5-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CHN_2 + HCl\uparrow$$

$$C_6H_5-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CHN_2 \xrightarrow{\text{తేమ, } Ag_2O} \underset{\text{ఫినైల్ ఎసిటిక్ ఆమ్లం}}{C_6H_5-CH_2-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OH} + N_2\uparrow$$

BRAOU

27.6.8 ఏసిడ్ క్లోరైడ్‌ల విచ్ఛేదనం

కార్బాక్సిలిక్ ఆమ్లాల విచ్ఛేదనం ష్మిట్–హన్స్‌డీకర్ చర్య (Schmidt and Hunsdiecker Reaction) ద్వారా జరిపిస్తారు. ఏసిడ్ క్లోరైడ్‌లను కూడా కార్బాక్సిలిక్ ఆమ్లాల వలెనే విచ్ఛేదనం చెందించవచ్చు.

$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-Cl + N_3H \xrightarrow{H_2O} R-NH_2 + CO_2 + HCl + N_2\uparrow$$

(ష్మిట్ చర్య)

$$CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-Cl + N_3H \xrightarrow{H_2O} CH_3-NH_2 + CO_2 + HCl + N_2\uparrow$$

$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-Cl + Ag_2O + Cl_2 \xrightarrow{\Delta} R-Cl + CO_2 + 2AgCl$$

(హన్స్‌డీకర్ చర్య)

$$C_6H_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-Cl + Ag_2O + Cl_2 \xrightarrow{\Delta} C_6H_5Cl + CO_2 + 2AgCl$$

27.7 ఏసిడ్ ఎన్‌హైడ్రైడ్‌లు

ఏసిడ్ ఎన్‌హైడ్రైడ్‌లను, మోనో కార్బాక్సిలిక్ ఆమ్లం యొక్క రెండు అణువుల నుండి ఒక నీటి అణువును తీసివేయగా, ఏర్పడిన అణువులుగా భావించవచ్చు.

$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-H \quad H-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R \xrightarrow{-H_2O} R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R + H_2O$$

జలవిశ్లేషణం   ఏసిడ్ ఎన్‌హైడ్రైడ్

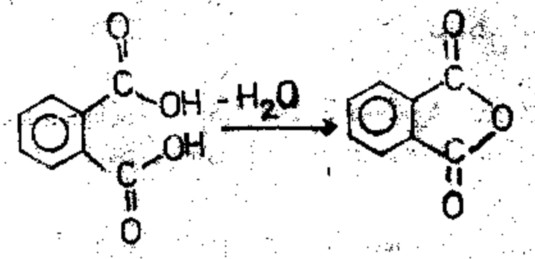
B R A O U

ఏసిడ్ ఎన్‌హైడ్రైడ్‌లోని రెండు ఎసైల్ సమూహాలు ఒకే రకానికి చెందినవైతే దానిని సామాన్య (Simple) లేక సౌష్టవ (Symmetrical) ఎన్‌హైడ్రైడ్ అంటారు. రెండు ఎసైల్ సమూహాలు భిన్నమైనవి అయితే, మిశ్రమ ఎన్‌హైడ్రైడ్ అంటారు.

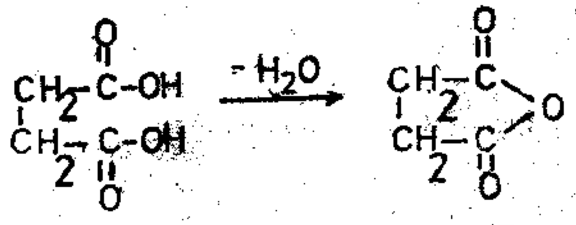
$$CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3$$ ఎసిటిక్ ఎన్‌హైడ్రైడ్ (సామాన్య ఎన్‌హైడ్రైడ్)

$$CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_2-CH_3$$ ఎసిటిక్ ప్రొపియోనిక్ ఎన్‌హైడ్రైడ్ (మిశ్రమ ఎన్‌హైడ్రైడ్)

చక్రీయ ఎన్‌హైడ్రైడ్‌లను డై కార్బాక్సిలిక్ ఆమ్లం ఒక అణువు నుండి నీటి అణువును తొలగించటం ద్వారా పొందవచ్చు.



థాలిక్ ఆమ్లం థాలిక్ ఎన్‌హైడ్రైడ్



సక్సినిక్ ఆమ్లం సక్సినిక్ ఎన్ హైడ్రైడ్

ఏసిడ్ ఎన్‌హైడ్రైడ్‌లకు నామకరణం చేసేటప్పుడు అది ఏ ఆమ్లం నుండి ఉత్పన్నమైందో ఆ ఆమ్లం పేరుకు "ఎన్‌హైడ్రైడ్" అనే పదాన్ని చేరుస్తారు.

27.8 ఏసిడ్ ఎన్‌హైడ్రైడ్‌ల తయారీ

ఎసిటిక్ ఎన్‌హైడ్రైడ్‌ను అతి సాధారణమైన మోనో కార్బాక్సిలిక్ ఆమ్ల ఎన్ హైడ్రైడుగా గుర్తిస్తారు. ఎసైల్ హాలైడ్‌లను, అనార్ద్ర కార్బాక్సిలిక్ ఆమ్లం యొక్క సోడియం లవణాలతో చర్య నొందించటం ద్వారా ఏసిడ్ ఎన్ హైడ్రైడ్‌లను పొందవచ్చు. ఉదాహరణకు, ఎసిటైల్ క్లోరైడ్‌ను, సోడియం ఎసిటేట్‌తో చర్య నొందించి ఎసిటిక్ ఎన్ హైడ్రైడ్‌ను పొందవచ్చు.

$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-Cl + R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-ONa \rightarrow R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R + NaCl$$

$$CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-Cl + CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-ONa \rightarrow CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3 + NaCl$$

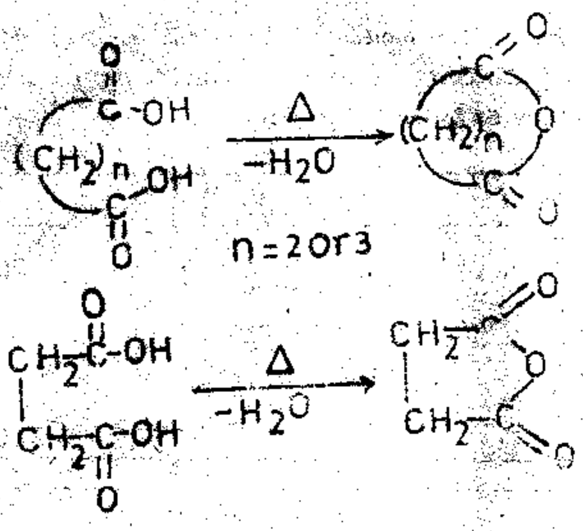
ఎసిటిక్ ఆమ్లంపై, కీటీన్ చర్యవల్ల ఎసిటిక్ ఎన్ హైడ్రైడ్‌ను పొందవచ్చు. ఎసిటిక్ ఆమ్లాన్ని అధిక ఉష్ణోగ్రతల వద్ద అల్యూమినియం ఫాస్ఫేట్ సమక్షంలో నిర్జలీకరణం చేయడం ద్వారా లేదా ఎసిటోన్‌ను ఉష్ణీయ విఘటనం (Pyrolysis) చెందించటం ద్వారా కీటీన్‌ను పొందవచ్చు.

$$CH_3COOH \xrightarrow[700^{0}C]{AlPO_4} CH_2=C=O + H_2O$$

$$CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3 \xrightarrow{700\text{-}750^{0}C} CH_2=C=O + CH_4$$

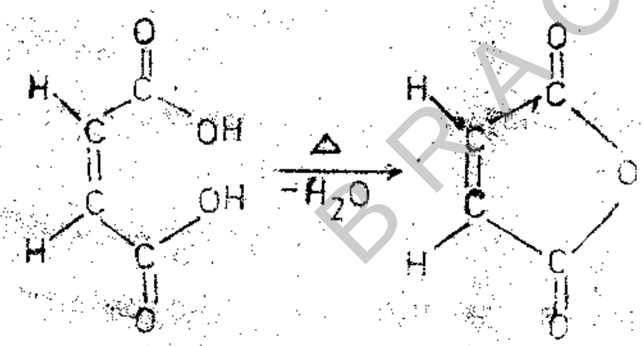
$$CH_2=C=O + CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH \longrightarrow CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3$$

డై బేసిక్ ఆమ్లాలను వేడి చేయటం ద్వారా చక్రీయ ఎన్‌హైడ్రైడ్‌లను పొందవచ్చు.

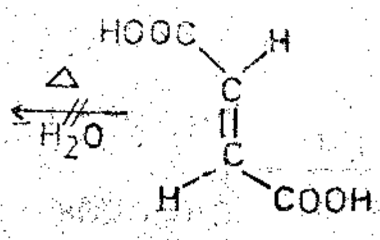


థాలిక్ ఆమ్లాన్ని వేడిచేయడం ద్వారా థాలిక్ ఎన్‌హైడ్రైడ్ లభి...వే.

మెలిక్ ఆమ్లం (Maliec Acid), ఫ్యూమరిక్ ఆమ్లం (Fumeric Acid) రెండూ ఒకదానికొకటి జ్యామితీయ సాదృశ్యాలు. వీటిలో సిస్ (Cis) సాదృశ్యమైన మెలిక్ ఆమ్లం మాత్రమే వేడిచేసినప్పుడు సులువుగా నీటి అణువును కోల్పోయి మెలియిక్ ఎన్ హైడ్రైడ్‌ను ఇస్తుంది.



మెలియిక్ ఆమ్లం (Cis)　　　మెలియిక్ ఎన్ హైడ్రైడ్



ఫ్యూమారిక్ ఆమ్లం (Trans)

B R A O U

27.9 భౌతిక ధర్మాలు

ఎన్‌హైడ్రైడ్‌ల యందు అంతర అణుక (Inter molecular) హైడ్రోజన్ బంధాలు లేనందువల్ల అవి సహచరిత అణువులుగా ఉండవు. ఇందువల్ల వీనియొక్క భాష్పీభవన, ద్రవీభవన స్థానాలు పోల్చదగిన అణు భారాలు కల వాటి ఆమ్లాల భా.స్థా., ద్ర.స్థానాల కంటె తక్కువగా వుంటాయి.

సమ్మేళనం	అణుభారం	భా.స్థా. / ద్ర. స్థా.
ఎసిటిక్ ఆమ్లం	60	118^0 (భా.స్థా.)
ఎసిటిక్ ఎన్ హైడ్రైడ్	102	140^0 (భా.స్థా.)
సక్సినిక్ ఆమ్లం	118	185^0 (ద్ర. స్థా.)
సక్సినిక్ ఎన్ హైడ్రైడ్	100	120^0 (ద్ర. స్థా.)

27.10 రసాయనిక చర్యలు

ఏసిడ్ ఎన్ హైడ్రైడ్‌లు చాలా చర్యలలో ఏసిడ్ హాలైడ్‌లను పోలి ఉంటాయి. కాని అవి కొంతవరకు తక్కువ చర్యాశీలతను కలిగి ఉంటాయి. ఏసిడ్ ఎన్ హైడ్రైడ్‌లు ఉపయుక్తమైన ఎసైలేటింగ్ కారకాలు.

ఏసిడ్ ఎన్‌హైడ్రైడ్‌లు, ఏసిడ్ హాలైడ్‌ల కంటె ఎక్కువ స్థిరత్వాన్ని ప్రదర్శించడం ద్వారా, వీటిని ముఖ్య ఎసైలేటింగ్ కారకాలుగా ఉపయోగిస్తారు. ఈ చర్యలో ఏసిడ్ క్లోరైడ్‌లు, HClను వెలువరిస్తాయి. ఏసిడ్ ఎన్ హైడ్రైడ్‌లు ఒక కార్బాక్సిలిక్ ఆమ్లం అణువును వెలువరిస్తాయి.

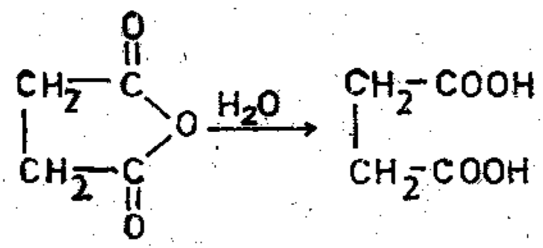
B R A O U

27.10.1 జలవిశ్లేషణం

ఏసిడ్ ఎన్ హైడ్రైడ్‌లు సులభంగా జలవిశ్లేషణం చెంది, వాటి సంబంధిత కార్బాక్సిలిక్ ఆమ్లాల నిస్తాయి.

$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R + H_2O \rightarrow 2\ R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH$$

$$CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3 + H_2O \rightarrow 2\ CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH$$



సక్సినిక్ ఎన్‌హైడ్రైడ్ సక్సినిక్ ఆమ్లం

27.10.2 ఎమీన్‌లతో చర్య

ఏసిడ్ ఎన్ హైడ్రైడ్‌లు అమ్మోనియా, ప్రైమరీ, సెకండరీ ఎమీన్‌లతో చర్య జరిపి, వరుసగా ప్రైమరీ, సెకండరీ, టెర్షరీ, ఎమైడ్‌లను ఏర్పరుస్తాయి.

$$CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3 + 2NH_3 \rightarrow CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH_2 + CH_3COONH_4$$

ఎసిటమైడ్ (ప్రైమరీ ఎమైడ్)

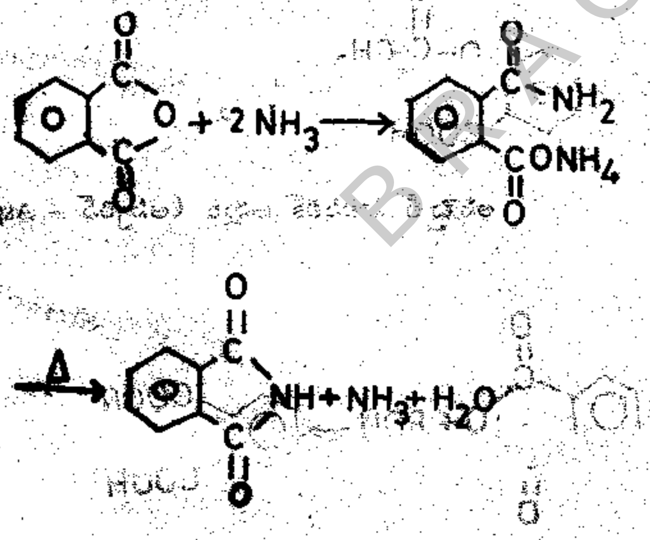
$$CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3 + CH_3NH_2 \rightarrow CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH-CH_3 + CH_3COOH$$

N-మిథైల్ ఎసిటమైడ్
(సెకండరీ ఎమైడు)

$$CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3 + (CH_3)_2NH \rightarrow CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-N(CH_3)_2 + CH_3COOH$$

N, N-మిథైల్ ఎసిటమైడ్
(టెర్షరీ ఎమైడ్)

థాలిక్ ఎన్ హైడ్రైడ్‌ను, అమ్మోనియాతో వేడిచేసినప్పుడు, అంత్య పదార్థంగా థాలిమైడ్ లభిస్తుంది.



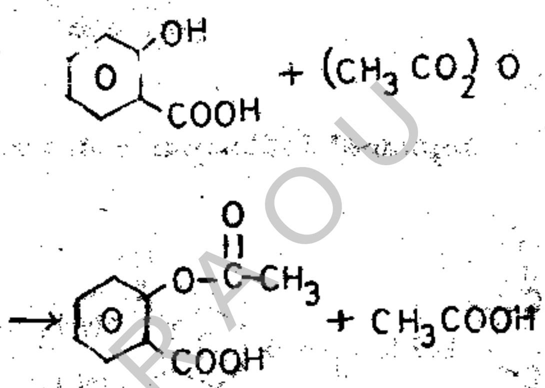
BRAOU

27.10.3 ఆల్కహాల్‌లు, ఫినాల్‌లతో చర్య

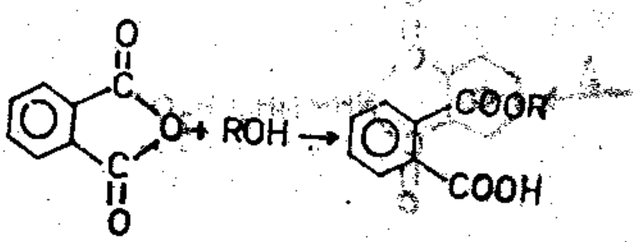
ఎన్‌హైడ్రైడ్‌లను, ఆల్కహాల్ లేదా ఫినాల్‌లతో చర్య జరిపినప్పుడు ఎస్టర్‌లు లభిస్తాయి.

$$CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3 + C_2H_5OH \rightarrow \underset{\text{ఇథైల్ ఎసిటేట్}}{CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-C_2H_5} + CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH$$

$$CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3 + C_6H_5OH \rightarrow \underset{\text{ఫినైల్ ఎసిటేట్}}{CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-C_6H_5} + CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH$$

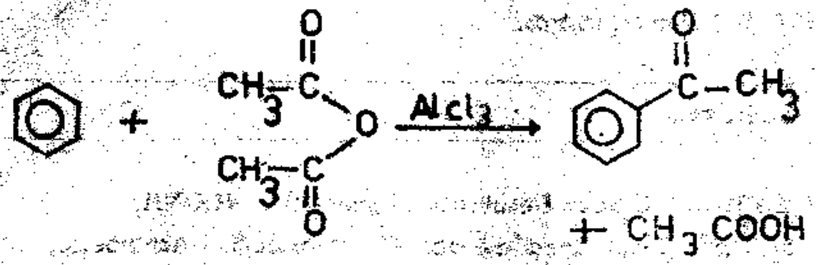


ఎసిటైల్ సాలిసిలిక్ ఆమ్లం (ఆస్ప్రిన్ - Aspirin)

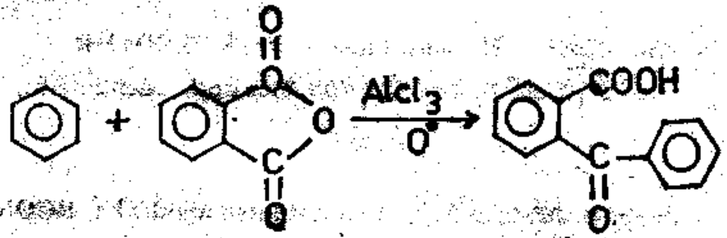


27.10.4 ఫ్రీడెల్-క్రాఫ్ట్స్ చర్య (Friedel-Craft Reaction)

C- ఎసైలేషన్ చర్యను, ఏరోమాటిక్ సమ్మేళనాలను అనార్ద్ర $AlCl_3$ సమక్షంలో ఎన్‌హైడ్రైడ్‌లనుపయోగించి జరిపించవచ్చును. ఉదాహరణకు, బెంజీన్‌ను ఎసిటిక్ ఎన్ హైడ్రైడ్‌తో అనార్ద్ర $AlCl_3$ సమక్షంలో చర్య చెందించినచో ఎసిటోఫినోన్ లభిస్తుంది.



పై చర్యను థాలిక్ ఎన్ హైడ్రైడ్‌తో జరిపిస్తే o- బెంజోయిల్ బెంజోయిక్ ఆమ్లం లభిస్తుంది.



27.11 ఎమైడ్‌లు

కార్బాక్సిలిక్ ఆమ్లంలోని హైడ్రాక్సిల్ సమూహాన్ని, ఎమైనో సమూహంచే ప్రతిక్షేపించి ఏసిడ్ ఎమైడ్‌లను పొందవచ్చు. ప్రొటీన్ (Protien)లో ఎమైడ్ బంధం ఉంటుంది. కార్బాక్సిలిక్ ఆమ్లాలకు వాటి ఎమైడ్ ఉత్పాదితం తయారుచేయడం ద్వారా గుర్తిస్తారు.

ఎమైడ్‌లకు నామకరణం చేసేటప్పుడు, వాటి మాతృక ఆమ్లంలోని "ఇక్" (ic) అను పదానుబంధానికి (suffix) బదులు "ఎమైడ్"ను చేర్చుతారు. IUPAC విధానంలో, మాతృకామ్లంలోని పదానుబంధం అయిన "ఓయిక్" (oic)కు బదులు "ఎమైడ్" ను చేరుస్తారు.

ఫార్ములా	ఆమ్ల నామం	ఫార్ములా	ఎమైడ్ నామం
$HCOOH$	మిథనోయిక్ ఆమ్లం లేదా ఫార్మిక్ ఆమ్లం	$HCONH_2$	మిథనమైడ్ లేదా ఫార్మమైడ్
CH_3COOH	ఇథనోయిక్ ఆమ్లం లేదా ఎసిటిక్ ఆమ్లం	CH_3CONH_2	ఇథనమైడ్ లేదా ఎసిటమైడ్
CH_3CH_2COOH	ప్రొపనోయిక్ ఆమ్లం లేదా ప్రొపియోనిక్ ఆమ్లం	$CH_3CH_2CONH_2$	ప్రొపనమైడ్ లేదా ప్రొపియోనమైడ్
C_6H_5COOH	బెంజోయిక్ ఆమ్లం	$C_6H_5CONH_2$	బెంజమైడ్

BRAOU

$$\underset{\text{N- మిథైల్ బెంజమైడ్}}{C_6H_5-\overset{\overset{\Large O}{\|}}{C}-NH-CH_3} \qquad \underset{\text{N, N- డై మిథైల్ ఎసిటమైడ్}}{CH_3-\overset{\overset{\Large O}{\|}}{C}-N(CH_3)_2}$$

ఎమైడ్‌లను ఈ క్రింది విధంగా వర్గీకరిస్తారు.

27.12 ఎమైడ్‌ల వర్గీకరణం

1. ప్రైమరీ ఎమైడ్‌లు (ప్రతిక్షేపించని ఎమైడ్‌లు Unsubstituted amides) : $RCONH_2$

ఏవిలో ఎమైడ్ నైట్రోజన్ రెండు హైడ్రోజన్‌లను కలిగి వుంటుంది. ఉదాహరణకు, ఎసిటమైడ్ (CH_3CONH_2), బెంజమైడ్ ($C_6H_5CONH_2$).

2. సెకండరీ ఎమైడ్‌లు (N- ప్రతిక్షేపిత ఎమైడులు N- Substituted amides) : RCONHR

ఏవిలో ఎమైడ్ నైట్రోజన్, ఒక హైడ్రోజన్‌ను మాత్రమే కలిగి వుంటుంది. ఉదాహరణకు, N- మిథైల్ బెంజమైడ్ ($C_6H_5CONHCH_3$).

3. టెర్షరీ ఎమైడులు (N, N- ద్వి ప్రతిక్షేపిత ఎమైడులు N, N- Dissubstituted amides) : $RCONR_2$

ఏవిలో ఎమైడ్ నైట్రోజన్ పూర్తిగా ప్రతిక్షేపితమై ఉండడం ద్వారా హైడ్రోజన్‌ను కలిగి వుండదు. ఉదాహరణకు, N, N- డై మిథైల్ ఎసిటమైడ్ [$CH_3CON(CH_3)_2$].

అవగాహన ప్రశ్న 1: (a) బెంజమైడ్, (b) ఎసిటమైడ్, (c) ఎసిటానిలైడ్‌ల నిర్మాణాలను రాయండి.

27.13 ఎమైడ్‌ల తయారీ

27.13.1 పద్ధతి – 1

అమ్మోనియా లేదా ఎమీన్‌లను, ఎసైల్ హాలైడ్‌లతో గాని, ఏసిడ్ ఎన్‌హైడ్రైడ్‌లతో కాని లేదా ఎస్టర్‌లతో కాని ఎసైలీకరణం చేయడం ద్వారా ఎమైడ్‌లను పొందవచ్చు.

$$CH_3COCl + NH_3 \longrightarrow CH_3CONH_2 + HCl$$

$$(CH_3CO)_2O + C_6H_5NH_2 \longrightarrow \underset{\substack{\text{N- ఫినైల్ ఎసిటమైడ్} \\ \text{లేదా ఎసిటానిలైడ్}}}{CH_3CONHC_6H_5} + CH_3COOH$$

$$\underset{\text{ఎస్టర్}}{RCOOR^1} + \underset{\text{సెకండరీ ఎమీన్}}{HNR_2} \xrightarrow{\Delta} \underset{\text{టెర్షరీ ఎమైడ్}}{RCONR_2} + R^1OH$$

27.13.2 పద్ధతి – 2

కార్బాక్సిలిక్ ఆమ్లాల అమ్మోనియా లవణాలను ఎక్కువగా వేడిచేయుట ద్వారా ఎమైడులను పొందవచ్చు.

$$CH_3COOH + NH_3 \longrightarrow \underset{\text{అమ్మోనియం ఎసిటేట్}}{CH_3COONH_4} \xrightarrow{\Delta} CH_3CONH_2 + H_2O$$

B R A O U

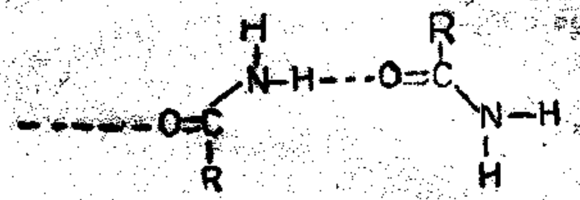
27.13.3 పద్ధతి – 3

నైట్రైల్ సమ్మేళనాలను, సజల ఆమ్లాలతో పాక్షిక జలవిశ్లేషణం గావించినప్పుడు ఎమైడ్‌లు లభిస్తాయి.

$$RCN + H_2O \xrightarrow{H_3O^{\oplus}} RCONH_2$$ (R = ఆల్కైల్ / ఆరైల్)

27.14 ఎమైడ్‌ల ధర్మాలు

ఎమైడులు ధ్రువాత్మకతను కలిగి ఉండటం చేత బలమైన అంతరణుక హైడ్రోజన్ బంధాలు ఏర్పరచుకోగలవు. అందువలన ఎమైడులు అధిక బాష్పీభవన, ద్రవీభవన స్థానాలను కలిగి ఉంటాయి.



ఈ క్రింది పట్టికలో కార్బాక్సిలిక్ ఆమ్లాలు, వాటి అనుగుణ హాలైడులు, ఎమైడుల ద్రవీభవన, బాష్పీభవన విలువలు ఇవ్వబడ్డాయి.

కార్బాక్సిలిక్ ఆమ్లం - బా.స్థా.		ఎసైల్ క్లోరైడు - బా.స్థా.	
ఎసిటిక్ ఆమ్లం	118° C	ఎసిటైల్ క్లోరైడు	51° C
ప్రొపియోనిక్ ఆమ్లం	141° C	ప్రొపియోనైల్ క్లోరైడ్	80° C
బెంజోయిక్ ఆమ్లం	ద్ర.స్థా. 121° C	బెంజోయిల్ క్లోరైడ్	197° C

ఎమైడు	బా. స్థా.	ద్ర.స్థా.
ఎసిటమైడు	221° C	82° C
ప్రొపియోనమైడు	213° C	79° C
బెంజమైడు	–	128° C

అవగాహన ప్రశ్న – 2 : ఎసిటైల్ క్లోరైడ్, ఎసిటమైడ్ లు రెండూ ఎసిటిక్ ఆమ్లం యొక్క ఉత్పన్నాలే. కాని బాష్పీభవన స్థానాలలో తేడా కలదు. ఎందువల్ల ?

27.15 రసాయన చర్యలు

27.15.1 జలవిశ్లేషణం

ఏసిడ్ ఎమైడ్‌లను ఆమ్లం లేదా క్షారం(ఉత్ప్రేరక) సమక్షంలో జలవిశ్లేషణం గావించినపుడు అనురూప కార్బాక్సిలిక్ ఆమ్లాలు లభిస్తాయి. ఆమ్ల జలవిశ్లేషణంలో కార్బాక్సిలిక్ ఆమ్లం, అమ్మోనియా లవణాల మిశ్రమం లభిస్తుంది.

$$RCONH_2 + H_2O \xrightarrow{H_3O^{\oplus}} RCOOH + \overset{\oplus}{N}H_4$$

క్షార జలవిశ్లేషణంలో అమ్మోనియా, కార్బాక్సిలేట్ ఏనయాన్ లభిస్తాయి. ఈ ద్రావణాన్ని ఖనిజ ఆమ్లంతో ఆమ్లీకరణం చేస్తే కార్బాక్సిలిక్ ఆమ్లం లభిస్తుంది.

$$RCONH_2 \xrightarrow{\overset{\ominus}{O}H} RCO\overset{\ominus}{O} + NH_3$$

$$RCO\overset{\ominus}{O} \xrightarrow{H_3O^{\oplus}} RCOOH$$

క్షార సమక్షంలో ఒక కర్బన సమ్మేళనము వేడిచేసినపుడు, అమ్మోనియా వెలువడితే, ఆ సమ్మేళనాన్ని ప్రైమరీ ఎమైడ్‌గా గుర్తిస్తారు. సెకండరీ లేదా టెర్షరీ ఎమైడ్‌లను జలవిశ్లేషణం గావిస్తే కార్బాక్సిలిక్ ఆమ్లంతో పాటు ప్రైమరీ లేదా సెకండరీ ఎమీన్‌లు లభిస్తాయి.

27.15.2 ఎమీన్‌లుగా మార్చడం

ప్రైమరీ ఎమైడ్‌లను క్షారం సమక్షంతో బ్రోమిన్‌తో చర్య నొందిస్తే, కార్బన్ సంఖ్య ఒకటి తక్కువగా కల ప్రైమరీ ఎమీన్ లభ్యమవుతుంది. ఈ చర్యను ఎమైడ్‌ల "హాఫ్‌మన్ – బ్రోమమైడ్ విచ్ఛేదనం" (Hoffmann - Bromamide Degradation) అంటారు.

$$RCONH_2 \xrightarrow[2\overset{\ominus}{O}H]{\overset{\ominus}{O}Br} RNH_2 + CO_3^{-2} + H_2O + Br^{\ominus}$$

$$C_6H_5CONH_2 \xrightarrow[2\overset{\ominus}{O}H]{\overset{\ominus}{O}Br} C_6H_5NH_2 + CO_3^{-2} + H_2O + Br^{\ominus}$$

హాఫ్‌మన్-బ్రోమమైడ్ చర్యావిధానాన్ని ఈ కింది విధంగా రాయవచ్చు.

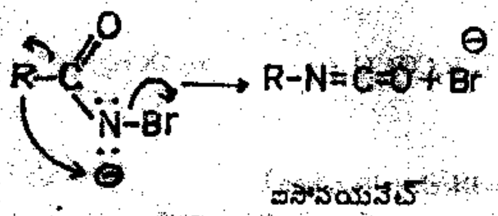
1. హైపో బ్రోమేట్ అయాన్‌తో ఎమైడ్‌ను N- బ్రోమినీకరణం కావిస్తారు.

$$RCONH_2 + \overset{\ominus}{O}Br \rightarrow \underset{\text{N-బ్రోమమైడ్}}{RCO\ddot{N}HBr} + \overset{\ominus}{O}H$$

2. N- బ్రోమమైడ్‌లో ఆమ్ల స్వభావాన్ని ప్రదర్శించే హైడ్రోజన్ మరి హైడ్రోజన్‌ను హైడ్రాక్సైడు అయాన్‌తో ప్రతిక్షేపించడం ద్వారా N- బ్రోమమైడ్ ఏనయాన్ వస్తుంది.

$$RCONHBr + \overset{\ominus}{O}H \rightarrow RCO\overset{\ominus}{N}Br + H_2O$$

3. N- బ్రోమమైడ్ ఏనయాన్ నుండి బ్రోమైడు అయాన్ వెళ్ళిపోవడం ఆల్కైల్ లేదా ఎరైల్ సమూహాల పునర్విన్యాసం ఒకే కాలంలో జరగడం ద్వారా ఐసోసయనేట్ లభ్యమవుతుంది.



ఐసోసయనేట్

4. ఐసోసయనేట్‌లను జలవిశ్లేషణకు గురి చేయడం ద్వారా అస్థిరమైన కార్బమిక్ ఆమ్లం లభిస్తుంది. వెంటనే కార్బమిక్ ఆమ్లం CO_2ను పోగొట్టుకుని ఎమీన్‌ను ఏర్పరుస్తుంది.

$$R{-}N{=}C{=}O \xrightarrow{H_2O} RNHCOOH \xrightarrow{-CO_2} RNH_2$$

27.15.3 నైట్రైల్‌లుగా మార్పిడం

ప్రైమరీ ఎమైడ్‌లను నిర్జలీకరణం చేయడం ద్వారా సైనైడ్‌లు లేదా నైట్రైల్‌లను పొందవచ్చును. బెంజీన్ సల్ఫోనైల్ క్లోరైడ్, థయోనైల్ క్లోరైడ్ లేక ఫాస్ఫరస్ పెంటాక్సైడ్‌లను నిర్జలీకరణ కారకాలుగా వాడతారు.

$$RCONH_2 \xrightarrow{\text{ని.కా.}} RCN + H_2O$$ (ని.కా. = నిర్జలీకరణ కారకం)

$$CH_3CONH_2 \xrightarrow{\text{ని.కా.}} CH_3CN + H_2O$$

మిథైల్ సయనైడ్
లేదా
ఎసిటో నైట్రైల్

27.16 పదకోశం

1. ఆర్న్డ్-ఐస్టర్ట్ సంశ్లేషణం (Arndt-Eistert Synthesis)

ఈ పద్ధతి ద్వారా కార్బాక్సిలిక్ ఆమ్లాన్ని దాని ఉన్నత కార్బాక్సిలిక్ ఆమ్లంగా మార్చవచ్చు. కార్బాక్సిలిక్ ఆమ్లాన్ని, ఎసైల్ క్లోరైడ్‌గా మార్చి డయజోమిథేన్‌తో చర్య జరిపిస్తారు. అప్పుడు అది డయజోమిథైల్ కీటోన్‌గా మారుతుంది. డయజోమిథైల్ కీటోన్‌ను తేమగల Ag_2Oతో చర్య నొందిస్తే ఉన్నత కార్బాక్సిలిక్ ఆమ్లం వస్తుంది.

$$RCOOH \xrightarrow{SOCl_2} RCOCl \xrightarrow{CH_2N_2} RCOCHNH_2 \xrightarrow{Ag_2O + H_2O} RCH_2COOH$$

2. ఫ్రీడెల్-క్రాఫ్ట్స్ చర్య (Friedel-Crafts Reaction)

ఇది ఎలక్ట్రోఫిలిక్ ప్రతిక్షేపణ చర్య. ఏరోమాటిక్ సమ్మేళనాన్ని అనార్ద్ర $AlCl_3$ సమక్షంలో ఆల్కైల్ హాలైడ్‌తో చర్య పొందిస్తే ఆల్కైల్ ఎరీన్ వస్తుంది. దీనిని ఫ్రీడెల్-క్రాఫ్ట్స్ ఆల్కైలేషన్ చర్య అంటారు.

$$ArH + RCl \xrightarrow{AlCl_3} Ar{-}R + HCl$$

పై చర్యలో ఆల్కైల్ హాలైడ్‌కు బదులు, ఎసైల్ హాలైడ్ లేదా ఎసిటిక్ ఎన్‌హైడ్రైడ్‌ను ఉపయోగిస్తే ఏరోమాటిక్ కీటోన్‌లు లభిస్తాయి. దీనిని ఫ్రీడెల్-క్రాఫ్ట్స్ ఎసైలేషన్ చర్య అంటారు.

$$ArH + CH_3COCl \text{ లేక } (CH_3CO)_2O \xrightarrow{AlCl_3} ArCOCH_3$$

3. హున్స్ డీకర్ చర్య (Huns-Diecker Reaction)

కార్బాక్సిలిక్ ఆమ్లం యొక్క సిల్వర్ లవణాన్ని హాలోజన్‌తో చర్య పొందించిన అది విఘటనం (Degradation) చెంది ఆల్కైల్ హాలైడ్ నిచ్చును. ఎసైల్ క్లోరైడ్‌లు కూడా Ag_2O మరియు హాలోజన్‌తో చర్య పొందుటద్వారా విఘటనం చెంది ఆల్కైల్ హాలైడ్‌లు నిస్తాయి.

$$RCOOAg + X_2 \xrightarrow{\Delta} RX + CO_2\uparrow + AgX$$

$$RCOX + X_2 + Ag_2O \xrightarrow{\Delta} RX + CO_2\uparrow + 2AgX$$

4. ష్మిట్ చర్య (Schmidt Reaction)

కార్బాక్సిలిక్ ఆమ్లాలు లేదా ఎసైల్ హాలైడ్‌లు హైడ్రజోయిక్ ఆమ్లంతో చర్య జరిపి ప్రైమరీ ఎమీన్‌లను ఇస్తాయి.

$$RCOOH + N_3H \longrightarrow RNH_2 + CO_2\uparrow + N_2\uparrow$$

$$RCOCl + N_3H + H_2O \longrightarrow RNH_2 + CO_2\uparrow + N_2\uparrow + HCl$$

5. షాటెన్-బామన్ చర్య (Schotten-Baumann Reaction)

హైడ్రాక్సి సమ్మేళనాలను లేదా ఎమీన్‌లను క్షార సమక్షంలో ఎసైలేషన్ చేసే చర్యను షాటెన్-బామన్ చర్య అంటారు.

$$ArOH + C_6H_5COCl \xrightarrow[-HCl]{\ominus OH} ArOCOC_6H_5$$

$$ArNH_2 + C_6H_5COCl \xrightarrow[-HCl]{\ominus OH} ArNHCOC_6H_5$$

BRAOU

6. రోజన్‌మండ్ క్షయకరణం (Rosenmund Reduction)

ఏరోమాటిక్ లేదా ఎలిఫాటిక్ ఎసైల్ క్లోరైడ్‌లను $Pd\text{-}BaSO_4$ ఉత్ప్రేరకం సమక్షంలో హైడ్రోజన్‌తో క్షయకరణం చేస్తే ఆల్డిహైడ్ ఉత్పన్నాలుగా లభిస్తాయి.

$$RCOCl + H_2 \xrightarrow{Pd\text{-}BaSO_4} RCHO$$

$$ArCOCl + H_2 \xrightarrow{Pd\text{-}BaSO_4} ArCHO$$

27.17 సారాంశం

ఏసిడ్ క్లోరైడులు, ఎన్ హైడ్రైడులు, ఎమైడ్‌లు కార్బాక్సిలిక్ ఆమ్లాల ఉత్పన్నాలు. వీటి నామకరణ విధానము, తయారీ, భౌతిక, రసాయన ధర్మాలు చర్చించబడినవి. ఇవి కొన్ని చర్యలలో కారకములుగా పనిచేయును. ఉదా: ఫ్రీడెల్ – క్రాఫ్ట్స్ చర్యలలో ఎసిటైల్ క్లోరైడ్ మరియు ఎసిటిక్ ఎన్ హైడ్రైడ్‌లు. ఎమైడ్‌లను జలవిశ్లేషణ గావించి కార్బాక్సిలిక్ ఆమ్లాలుగాను, బ్రోమిన్‌తో క్షార సమక్షంలో చర్య నొందించి ఎమీన్‌లుగాను మార్చ వచ్చును.

27.18 మాదిరి పరీక్షా ప్రశ్నలు

I. ఈ కింది వానికి 10 పంక్తులలో సమాధానాలు రాయండి.

1. కిందివానిని ఎసిటిక్ ఆమ్లం నుండి ఎలా తయారు చేస్తారో తెలిపి, వీనిలో ఉపయోగించే కారకాలను, చర్యా పరిస్థితులను రాయండి.
   (ఎ) ఎసిటైల్ క్లోరైడ్ (బి) ఎసిటమైడ్
   (సి) ఎసిటిక్ ఎన్‌హైడ్రైడ్ (డి) మిథైల్ ఎమీన్
2. తగిన ఆరంభ పదార్థాలను పేర్కొని కిందివాటి సంశ్లేషణను రాయండి.
   (ఎ) బెంజోయిల్ క్లోరైడ్ (బి) బెంజమైడ్
   (సి) బెంజానిలైడ్ (డి) బెంజోఫీనోన్
3. ప్రొపియోనైల్ క్లోరైడ్ కింది వాటితో చర్య జరిపినప్పుడు ఏర్పడు ఉత్పన్నాలను సమీకరణాల ద్వారా తెలపండి.
   (ఎ) నీరు (బి) ఐసో ప్రొపైల్ ఆల్కహాల్
   (సి) మిథైల్ ఎమీన్ (డి) సోడియం ప్రొపియోనేట్ (ఇ) టోలీన్ + $AlCl_3$
4. ఎసిటిక్ ఎన్ హైడ్రైడ్ ఈ కింది వాటితో చర్య జరిపినప్పుడు ఏర్పడు ఉత్పన్నాల పేర్లను తెలిపి, సమీకరణాలను రాయండి.
   (ఎ) ఎనిలీన్ (బి) ఫినాల్
   (సి) బెంజీన్ + $AlCl_3$ (డి) ఎమైల్ ఆల్కహాల్
5. బెంజమైడ్ ఈ క్రింది వాటితో చర్య నొంది, ఏర్పరచే ఉత్పన్న నామాలను తెలిపి, సమీకరణాలను రాయండి.
   (ఎ) సజల NaOH లేదా సజల HCl
   (బి) Br_2 + NaOH, 5°C వద్ద (సి) P_2O_5, వేడి
6. అమ్మోనియా మరియు ఇథైల్ ఆల్కహాల్‌లు ఈ కిందివానితో చర్యనొంది ఏర్పరిచే ఉత్పన్నాల నామాలను తెలిపి, సమీకరణాలను రాయండి.
   (ఎ) థాలిక్ ఎన్ హైడ్రైడ్ (బి) ఎసిటిక్ ఎన్ హైడ్రైడ్
   (సి) ఎసిటైల్ క్లోరైడ్

BRAOU

7. ఈ కింది మార్పులను ఏ విధంగా చేయవచ్చునో తెలిపి, సమీకరణాలను రాయండి.
   (ఎ) ఇథైల్ క్లోరైడ్ నుండి బెంజాల్డిహైడ్
   (బి) ఎసిటైల్ క్లోరైడ్ నుండి ఎసిటిక్ ఎన్‌హైడ్రైడ్
   (సి) బెంజోయిల్ క్లోరైడ్ నుండి బెంజోఫినోన్
   (డి). బెంజమైడ్ నుండి ఎనిలీన్

II. ఈ కింది వానికి 30 పంక్తులలో సమాధానాలు రాయండి.

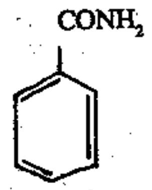
1. (ఎ) సక్సినిక్ ఎన్‌హైడ్రైడ్, ఎసిటిక్ ఆమ్లం నుండి తయారుచేయు పద్ధతిని సమీకరణం ద్వారా వివరించండి.
   (బి) సక్సినిక్ ఎన్‌హైడ్రైడ్ ఈ కింది వానితో ఏ విధంగా చర్య పొందుతుందో సమీకరణం ద్వారా వివరించండి.
   (ఎ) H_2O (బి) NH_3
   (సి) అనార్ద్ర $AlCl_3$ సమక్షంలో బెంజీన్ (డి) ఆల్కహాల్

2. (ఎ) ఎసిటైల్ క్లోరైడ్ మరియు ఎసిటిక్ ఎన్‌హైడ్రైడ్‌లను, ఎసిటిక్ ఆమ్లం నుండి తయారు చేయు వివిధ పద్ధతులను రాయండి.
   (బి) అవి ఈ కింది వానితో ఏ విధముగా చర్య పొందుతాయో సమీకరణం ద్వారా తెల్పండి.
   (i) ఐసో ప్రొపైల్ ఆల్కహాల్ (ii) మిథైల్ ఎమీన్
   (iii) ఎనిలీన్ (iv) టోలీన్ మరియు $AlCl_3$

3. ఒక ద్విప్రతిక్షేపిత బెంజీన్ ఉత్పన్నం 'A' ($C_8H_9O_2N$)ను సజల HClతో మరిగించిన 'B' ($C_8H_8O_3$) లభిస్తుంది. 'B' ని PCl_5తో చర్య పొందిస్తే 'C' ($C_8H_7O_2Cl$) లభిస్తుంది. Cని Pd-$BaSO_4$ సమక్షంలో H_2తో క్షయకరణం పొందిస్తే 'D' ($C_8H_8O_2$) లభిస్తుంది. 'D' ని ఆక్సీకరణం కావించిన 'B' లభిస్తుంది. 'A'ను Br_2 + NaOH లతో 5°C వద్ద చర్యనొందిస్తే 'E' (C_7H_9ON) లభిస్తుంది. 'C' NH_3 చర్య పొందిస్తే 'A' లభిస్తుంది. A, B, C, D మరియు Eల నిర్మాణాలను రాసి, అవి ఏర్పడిన చర్యలను వివరించండి.

27.19 అవగాహన ప్రశ్నలకు మాదిరి సమాధానాలు

1.



(a)

CH_3CONH_2

(b)

(c)

2. ఎసిటమైడ్ యొక్క భాష్పీభవన స్థానం (221° C) ఎసిటైల్ క్లోరైడ్ కన్నా (51° C) చాలా ఎక్కువ. రెండూ ఎసిటిక్ ఆమ్లపు ఉత్పన్నాలే అయినప్పటికీ ఈ వ్యత్యాసానికి కారణం ఎమైడ్‌ల ధృవ స్వభావం, హైడ్రోజన్ బంధంచే సహచరితాణువులుగా ఉండుట.

– రచన, అనువాదం : డా. టి. సుందర రామయ్య

B R A O U

భాగం – 28 : ఎస్టర్లు

విషయక్రమం

28.1 ఉద్దేశాలు, లక్ష్యాలు
28.2 పరిచయం
28.3 నామీకరణం
28.4 ఎస్టర్‌ల తయారీ
28.5 భౌతిక ధర్మాలు
28.6 రసాయన ధర్మాలు
28.6.1 జలవిశ్లేషణ
28.6.2 అమ్మోనాలిసిస్
28.6.3 ట్రాన్స్ ఎస్టరీకరణం
28.6.4 గ్రిగ్నార్డ్ కారకంతో చర్య
28.6.5 క్షయకరణం
28.6.6 క్లైసన్ సంఘననం
28.6.7 డీక్‌మన్ సంఘననం
28.7 మెలోనిక్ ఎస్టర్
28.8 చర్యలు
28.8.1 ప్రబల క్షారంతో చర్య
28.8.2 ఆల్కైల్ ఉత్పన్నాలు
28.8.3 కార్బాక్సిలిక్ ఆమ్లాల సంశ్లేషణ
28.8.3.1 మోనో కార్బాక్సిలిక్ ఆమ్లాలు
28.8.3.2 డై కార్బాక్సిలిక్ ఆమ్లాల సంశ్లేషణలు
28.9 ఎసిటో ఎసిటిక్ ఎస్టర్
28.10 క్లైసన్ సంఘననం - చర్యావిధానం
28.11 కీటో-ఈనాల్ టాటోమెరిజమ్
28.12 చర్యలు
28.12.1 సోడియం ఇథాక్సైడ్‌తో చర్య
28.12.2 ఆల్కైల్ ఉత్పన్నాలు
28.12.3 ఎసైల్ ఉత్పన్నాలు
28.12.4 కీటోన్‌ల సంశ్లేషణ
28.12.5 డై కీటోన్‌ల సంశ్లేషణ
28.12.6 మోనో కార్బాక్సిలిక్ ఆమ్లాల సంశ్లేషణ
28.12.7 డై కార్బాక్సిలిక్ ఆమ్లాల సంశ్లేషణ
28.13 నూనెలు, కొవ్వులు
28.14 నామకరణం
28.15 భౌతిక,రసాయనిక ధర్మాలు
28.16 కొవ్వుల, నూనెల చర్యలు
28.16.1 జలవిశ్లేషణ
28.16.2 రాన్సిడిఫికేషన్
28.16.3 పెయింట్ డ్రైయర్‌లు
28.16.4 నూనెల హైడ్రోజనీకరణం

28.17 కొవ్వుల, నూనెల విశ్లేషణ
28.17.1 సఫోనిఫికేషన్ సంఖ్య
28.17.2 ఆమ్ల విలువ
28.17.3 అయోడిన్ సంఖ్య
28.18 సారాంశం
28.19 మాదిరి పరీక్షా ప్రశ్నలు
28.20 అవగాహన ప్రశ్నలకు మాదిరి సమాధానాలు

28.1 ఉద్దేశాలు, లక్ష్యాలు

ఈ భాగంలో ఎస్టర్ల నామకరణం, నిర్మాణం, రసాయనిక చర్యలు – వీటిని గూర్చి పరిచయం చేయడం ముఖ్య ఉద్దేశం. ఈ భాగంలో మీరు అర్థం చేసుకోవలసిన అంశాలు :

- ఎస్టర్లు కార్బాక్సిలిక్ ఆమ్లాల ఉత్పన్నాలు. ఇవి కార్బాక్సిలిక్ ఆమ్ల —COOH సమూహంలోని —OHను, $—OR^1$ సమూహంచే ప్రతిక్షేపించగా ఏర్పడతాయి.
- ఎస్టర్లలోని కార్బొనైల్ ఆక్సిజన్‌ను రెండు ఆల్కాక్సి సమూహాలచే ప్రతిక్షేపిస్తే ఆర్థో ఎస్టర్లు ఏర్పడతాయి.
- కార్బాక్సిలిక్ ఆమ్లాలను, ఆల్కహాల్ లేదా ఫినాల్‌లతో, ఆమ్ల ఉత్ప్రేరక చర్యకు గురిచేయడం ద్వారా ఎస్టర్లను పొందవచ్చు. హైడ్రాక్సి సమ్మేళనాలను ఎసైలీకరణం చేయడం ద్వారా కూడా వీటిని పొందవచ్చు.
- ఎస్టర్లు సువాసనను, తక్కువ బాష్పీభవన స్థానాలను కలిగి వుంటాయి. కార్బాక్సిలిక్ ఆమ్లం యొక్క ఉత్పన్నాలు చూపే సాధారణ న్యూక్లియోఫిలిక్ ప్రతిక్షేపణ చర్యలను ఎస్టర్లు కూడా చూపుతాయి.
- ఎస్టర్లు చూపే చర్యలలో జలవిశ్లేషణం, అమ్మోనాలిసిస్, గ్రిగ్నార్డ్ కారకంతో – చర్యలు ముఖ్యమైనవి.
- α– హైడ్రోజన్‌ను కలిగి వున్న ఎస్టర్లు క్షార ఉత్ప్రేరిత సంఘననాన్ని పొంది β– కీటో ఎస్టర్ల నేర్పరుస్తాయి. దీన్ని క్లైయిసెన్ సంఘననం (Claisen - Condensation) అంటారు.
- డై కార్బాక్సిలిక్ ఆమ్లాల ఎస్టర్లు అణ్వంతర (Intramolecular) క్లైయిసెన్ సంఘననాన్ని పొంది, చక్రీయ β–కీటో ఎస్టర్లను (Dieckman Condensation) ఏర్పరుస్తాయి.
- ఎసిటో ఎసిటిక్ ఎస్టర్‌లో ఒక ఉత్తేజిత మిథిలీన్ సమూహం ఉండడం వల్ల, దీనిని C- ఆల్కైలీకరణం చేయవచ్చు.
- C- ఆల్కైలీకరణం చేయబడిన ఉత్పన్నాలు, ఆమ్లాలు, కీటోన్‌ల సంశ్లేషణ (Sinthesis)లో ఉపయోగపడతాయి.
- డై ఈథైల్ మెలోనేట్ కూడా ఒక చర్యాశీలత మిథిలీన్ సమూహంను కలిగి వుంది. దీనిని మోనో కార్బాక్సిలిక్, డై కార్బాక్సిలిక్, ఎమినో ఆమ్లాల సంశ్లేషణలో ప్రారంభ పదార్థాలుగా ఉపయోగిస్తున్నారు.
- నూనెలు మరియు కొవ్వులు రసాయనికంగా గ్లిసరాల్‌తో ఏర్పరచిన కొవ్వు ఆమ్లాల ఎస్టర్లు. సాధారణంగా ద్రవ రూపంలో వున్న కొవ్వులను "నూనెలు" అంటారు. అసంతృప్త గ్లిసరైడ్‌లు తక్కువ ద్రవీభవన స్థానాలను కలిగి వుండి, నూనెలుగా లభిస్తాయి.
- వీటి జలవిశ్లేషణంలో గ్లిసరాల్,కొవ్వు ఆమ్లాల లవణాలు (సబ్బులు) యిస్తాయి. అసంతృప్త కొవ్వు ద్రవాల (నూనెలను)ను, హైడ్రోజనీకరణం చేస్తే ఘన రూపంలో నున్న కొవ్వులు ఏర్పడతాయి.

28.2 పరిచయం

ఎస్టర్లు కార్బాక్సిలిక్ ఆమ్లాల ఉత్పన్నాలు. కార్బాక్సిలిక్ ఆమ్లాల —COOHలోని —OHను, $—OR^1$చే ప్రతిక్షేపిస్తే ఎస్టర్లు లభిస్తాయి. ఇవి కార్బాక్సిలిక్ ఆమ్లాలతో, ఆల్కహాల్ లేదా ఫినాల్ చర్య జరపడం ద్వారా లభిస్తాయి.

$$RCOOH + R^1OH \longrightarrow RCOOR^1 + H_2O$$

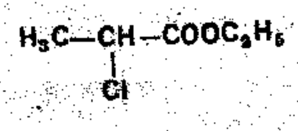
28.3 నామకరణం

ఎస్టర్‌ను, ఆమ్లం యొక్క ఉత్పన్నంగా భావించి ఆమ్ల నామంలోని 'ఇక్'కు బదులుగా 'ఏట్'ను ప్రత్యామ్నాయంగా ఉపయోగిస్తారు. ఆల్కహాల్ లేదా ఫినాల్ నుంచి ఎస్టర్‌లోనికి తేబడిన ఆల్కైల్ లేదా ఎరైల్ సమూహాన్ని ఎస్టర్ పేరుతో పూర్వ లగ్న భాగం (Prefix Part)లో సూచిస్తారు.

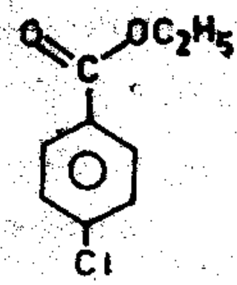
$HCOOC_2H_5$ను ఇథైల్ ఆల్కహాల్ ఉత్పన్నంగా పరిగణించినపుడు, దీనిని ఇథైల్ ఫార్మేట్‌గా పిలుస్తారు. IUPAC నామకరణంలో దీనిని ఇథైల్ మిథనోయేట్ అంటారు.

$H_3CCOOC_2H_5$ (ఇథైల్ ఎసిటేట్)ను ఇథైల్ ఇథనోయేట్‌గా పిలుస్తారు.

మరికొన్ని ఉదాహరణలు :



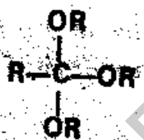
ఇథైల్ α- క్లోరో ప్రొపియోనేట్



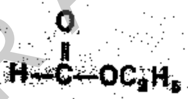
ఇథైల్ p- క్లోరో బెంజోయేట్

ఎస్టర్‌లోని కార్బొనైల్ ఆక్సిజన్‌ను రెండు ఆల్కాక్సి సమూహాలచే ప్రతిక్షేపించినట్లయితే ఆర్థో ఎస్టర్‌లు ఏర్పడతాయి.

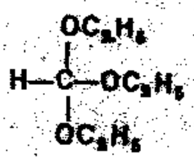
ఎస్టర్



ఆర్థోఎస్టర్



ఇథైల్ ఫార్మేట్



ఇథైల్ ఆర్థో ఫార్మేట్

అవగాహన ప్రశ్న – 1 : $C_5H_{10}O_2$ ఫార్ములాకు సరిపడు నాలుగు సాధ్యమయ్య ఎస్టర్‌ల పేర్లను, వాని నిర్మాణాలను వ్రాయండి.

28.4 ఎస్టర్‌ల తయారీ

ఆల్కహాల్‌లను లేదా ఫినాల్‌లను, కార్బాక్సిలిక్ ఆమ్లాలతోగాని, ఏసిడ్ హాలైడ్‌లతో కాని, లేదా ఎన్‌హైడ్రైడ్‌లతోగాని లేదా ఎస్టర్‌లతో కాని ఎసిటిలీకరణం చేయడం ద్వారా ఎస్టర్‌లను తయారు చేస్తారు. ఆమ్లం ఆల్కహాల్ (లేదా ఫినాల్)ల మధ్య రసాయన చర్య ద్వారా ఎస్టర్‌లు ఏర్పడతాయి. దీనినే ఎస్టరీకరణం అంటారు.

$$RCOOH + R^1OH \xrightleftharpoons{\text{గాఢ } H_2SO_4} RCOOR^1 + H_2O$$

$$\underset{\text{ఎసిటిక్ ఆమ్లం}}{CH_3COOH} + \underset{\text{ఇథైల్ ఆల్కహాల్}}{C_2H_5OH} \xrightleftharpoons{\text{గాఢ } H_2SO_4} \underset{\text{ఇథైల్ ఎసిటేట్}}{CH_3COOC_2H_5} + H_2O$$

B R A O U

ఎస్టరీకరణ చర్యలో ఒక నీటి అణువు విలోపనం (elimination) చేయబడుతుంది. విలోపనం చెందే నీటి అణువు ఆమ్లంలోని —OH, ఆల్కహాల్ లోని —H కలియటం ద్వారా, లేదా ఆమ్లంలోని —H మరియు ఆల్కహాల్ లోని —OH కలియటం ద్వారా ఏర్పడవచ్చు.

O^{18} (ఆక్సిజన్ ఐసోటోప్) కలిగివున్న ఆల్కహాల్ ను, కార్బాక్సిలిక్ ఆమ్లంతో ఎస్టరిఫికేషన్ చేయడం ద్వారా, ప్రైమరీ ఆల్కహాల్ ల ఎస్టరీకరణం కింది చర్యావిధానం ద్వారా జరుగుతుందని నిర్ధారించారు.

$$RCOOH + HO^{18}R^1 \longrightarrow RCOO^{18}R^1 + H_2O$$

ఆమ్లంలోని —OH, ఆల్కహాల్ లోని —H కలయికచే H_2O ఏర్పడింది. టెర్షరీ ఆల్కహాల్ ల ఎస్టరిఫికేషన్ లో నీరు, కార్బాక్సిలిక్ ఆమ్లంలోని —H ఆల్కహాల్ (లేదా ఈవాల్) లోని కలయిక ద్వారా ఏర్పడుతుంది.

$$RCOOH + HO^{18}R^1 \longrightarrow RCOOR^1 + H_2O^{18}$$

సెకండరీ ఆల్కహాల్ లు పై ఏ విధానాన్నైనా అనుసరించవచ్చు.

ఒక ఆమ్లంలో ఆల్కహాల్ యొక్క ఎస్టరీకరణం రేటు కింది విధంగా ఉంటుంది.

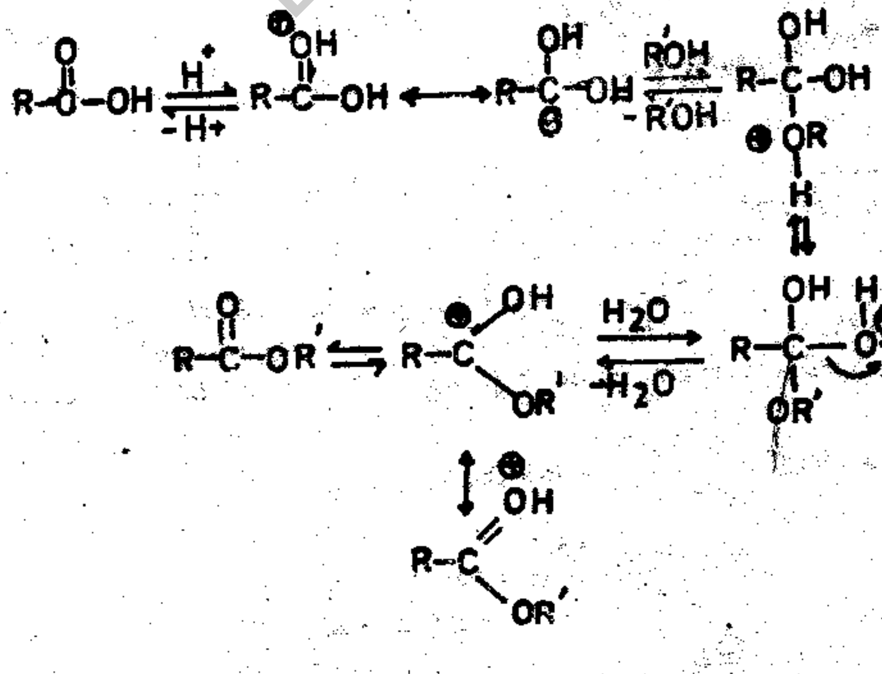
ప్రైమరీ > సెకండరీ > టెర్షరీ

ఒక ఆల్కహాల్ తో, ఆమ్లం యొక్క ఎస్టరీకరణం రేటు కింది విధంగా వుంటుంది.

$$RCH_2COOH > R_2CHCOOH > R_3CCOOH$$

ఆమ్ల ఉత్ప్రేరిత ఎస్టరీకరణం యొక్క చర్యావిధానం యిలా ఉంటుంది.

ఆమ్ల ఉత్ప్రేరిత ఎస్టరీకరణ చర్య ద్విగత చర్య. ఈ కారణంగా ఆమ్ల ఉత్ప్రేరిత ఎస్టర్ ల జలవిశ్లేషణ చర్యా విధానం, ఎస్టరీకరణం చర్యకు వ్యతిరేక దిశలోని అంచెలద్వారా జరుగుతుంది. ఆల్కహాల్ లేదా ఫినాల్ లను, ఏసిడ్ హాలైడ్ లు లేదా ఏసిడ్ ఎన్ హైడ్రైడ్ లతో ఎసైలీకరణం చేయడం ద్వారా కూడా ఎస్టర్ లను పొందవచ్చు.



BRAOU

$$\underset{\text{ఏసిడ్ హాలైడ్}}{RCOX} + R^{1}OH \longrightarrow \underset{\text{ఎస్టర్}}{RCOOR^{1}} + HX$$

ఉదా : $$\underset{\text{బెంజాయిల్ క్లోరైడ్}}{C_6H_5COCl} + C_2H_5OH \longrightarrow \underset{\text{ఇథైల్ ఎసిటేట్}}{C_6H_5COOC_2H_5} + HCl$$

$$\underset{\text{ఎన్‌హైడ్రైడ్}}{(RCO)_2O} + R^{1}OH \longrightarrow RCOOR^{1} + RCOOH$$

ఉదా : $$\underset{\text{ఎసిటిక్ ఎన్‌హైడ్రైడ్}}{(CH_3CO)_2O} + C_6H_5OH \longrightarrow \underset{\text{ఫినైల్ ఎసిటేట్}}{CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OC_6H_5} + CH_3COOH$$

28.5 భౌతిక ధర్మాలు

ఎస్టర్‌లను ఫల్యపు సువాసన గల పదార్థాలుగా గుర్తించవచ్చు. వీటి బాష్పీభవన స్థానాలు, వాటి అనురూప ఆమ్లాల బాష్పీభవన స్థానాల కన్న తక్కువ. ఎస్టర్ లు నీటిలో పాక్షికంగా కరుగుతాయి. అయినప్పటికీ, ఇవి గాఢ సల్ఫ్యూరిక్ ఆమ్లం వంటి ప్రబల ఆమ్లంలో ధారాళంగా కరుగుతాయి.

28.6 రసాయన చర్యలు

కార్బాక్సిలిక్ ఆమ్లాల ఇతర ఉత్పన్నాల వలెనే ఎస్టర్ లు కూడా న్యూక్లియోఫిలిక్ ప్రతిక్షేపణ చర్యలను చూపుతాయి. ఉదాహరణకు జలవిశ్లేషణం, అమ్మోనాలిసిస్ చర్యలు.

28.6.1 జలవిశ్లేషణ

ఎస్టర్‌ల జలవిశ్లేషణం ద్వారా కార్బాక్సిలిక్ ఆమ్లం, ఆల్కహాల్ లు లభిస్తాయి.

$$RCOOR^{1} + H_2O \xrightarrow{H^{\oplus} \text{ లేదా } \overset{\ominus}{O}H} RCOOH + R^{1}OH$$

ఈ చర్య ఆమ్లం లేదా క్షారం వల్ల ఉత్ప్రేరణ చెందుతుంది. ఆమ్ల ఉత్ప్రేరణ చర్య ద్విగత చర్య. కాని క్షార ఉత్ప్రేరణ చర్య అద్విగత చర్య.

$$RCOOR' + HOH \underset{}{\overset{H^{\oplus}}{\rightleftharpoons}} RCOOH + R'OH$$

$$RCOOR' + HOH \xrightarrow{\overset{\ominus}{O}H} RCOOH + R'OH$$
$$RCOOH \xrightarrow{\overset{\ominus}{O}H} RCOO^{\ominus}$$

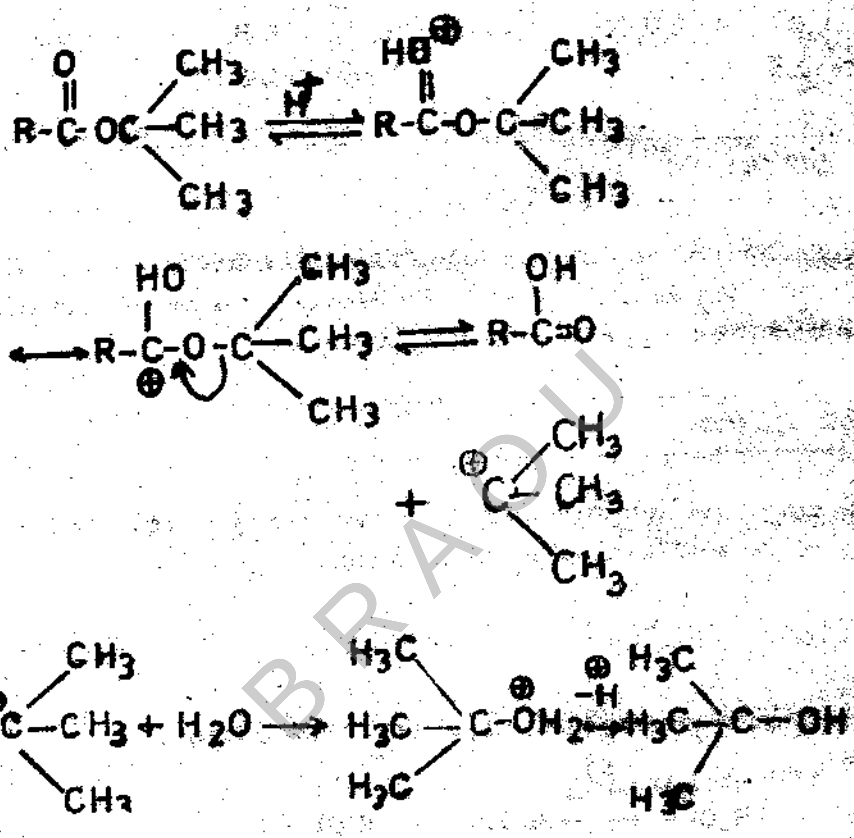
ఆమ్ల ఉత్ప్రేరిత ఎస్టర్‌ల జలవిశ్లేషణ ఎస్టర్ అణువులో ఎసైలాక్సి లేదా ఆల్కైలాక్సి విచ్ఛిత్తితో కూడి ఉండవచ్చు.

$$RCO^{18}OR^{1} + HOH \rightarrow RCOOH + R^{1}O^{18}H$$

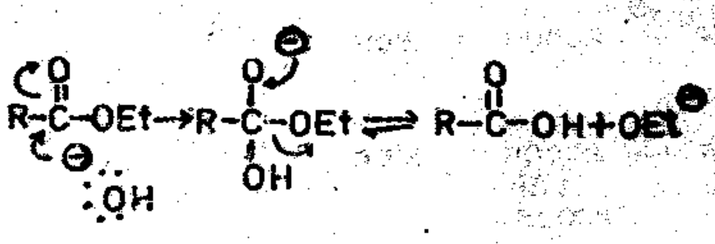
$$RCO^{18}OR' + HOH \rightarrow RCO^{18}OH + R^{1}OH$$

ప్రైమరీ లేదా సెకండరీ ఆల్కహాల్ లతో నిర్మితమైన ఎస్టర్ ల జల విశ్లేషణ ఎసైలాక్సి విచ్ఛిత్తి ద్వారా జరుగుతుందని కొన్ని ప్రయోగాల వల్ల నిర్ధారణ చేయబడింది. కాని టెర్షరీ ఆల్కహాల్ లు ఆల్కైలాక్సి విచ్ఛిత్తి ద్వారా జల విశ్లేషణ చెందుతుంది. ఎసైలాక్సి విచ్ఛిత్తిలో కూడిన ఆమ్ల ఉత్ప్రేరిత జలవిశ్లేషణ చర్యావిధానం ఎస్టరీకరణ చర్యలో చూపబడింది.

టెర్షరీ బ్యుటైల్ ఆల్కహాల్ యొక్క ఎస్టర్ లు ఆల్కైలాక్సి విచ్ఛిత్తి చర్యావిధానంలో ఆమ్ల జల విశ్లేషణను ప్రదర్శిస్తాయి.



ఎసైలాక్సి విచ్ఛిత్తిలో కూడిన, ఎస్టర్ ల క్షార ఉత్ప్రేరిత జల విశ్లేషణ చర్యా విధానం కింద చూపబడింది.



చతుర్ముఖ సౌష్టవత

28.6.2 అమ్మోనాలిసిస్

ఎస్టర్‌లు, అమ్మోనియా ప్రైమరీ సెకండరీ ఎమీన్‌లతో చర్య జరిపి వరుసగా ప్రైమరీ, సెకండరీ, టెర్షరీ ఎమైడ్‌లు వస్తాయి.

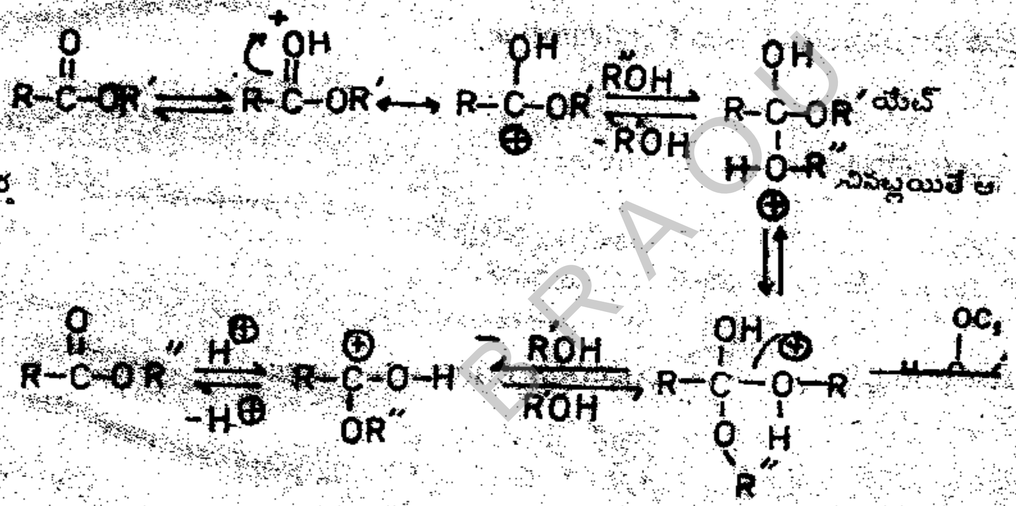
$$RCOOR' + NH_3 \rightarrow RCONH_2 + R'OH$$
$$RCOOR' + R''NH_2 \rightarrow RCONHR'' + R'OH$$
$$RCOOR' + (R'')_2NH \rightarrow RCON(R'')_2 + R'OH$$

28.6.3 ట్రాన్స్ ఎస్టరీకరణం

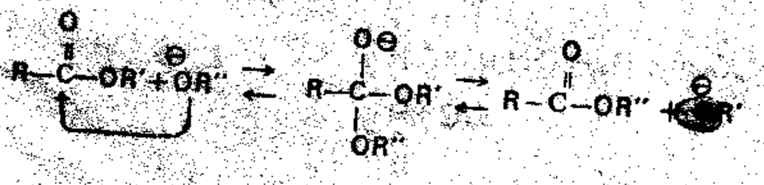
ఈ విధానంలో ఒక ఎస్టర్, ఆల్కహాల్‌తో చర్య జరిపి, వేరొక ఎస్టర్‌ను, వేరొక ఆల్కహాల్‌ను ఏర్పరుస్తుంది.

$$RCOOR' + R''OH \rightleftharpoons RCOOR'' + R'OH$$

ఈ చర్య ఆమ్లం, క్షారం రెండింటితోను ఉత్ప్రేరణ చెందవచ్చు. ఆమ్ల ఉత్ప్రేరిత ట్రాన్స్ ఎస్టరిఫికేషన్ చర్యావిధానం కింది విధంగా ఉంటుంది.



క్షార ఉత్ప్రేరిత ట్రాన్స్ ఎస్టరిఫికేషన్ చర్యావిధానం కింది విధంగా ఉంటుంది.



ఎసిటిక్ ఆమ్లం ఇథైల్ ఆల్కహాల్ ← ఇథైల్ ఎసిటేట్

28.6.4 గ్రిగ్నార్డ్ కారకంతో చర్య

ఎస్టర్‌లు గ్రిగ్నార్డ్ కారకంతో చర్య జరిపి చివరగా టెర్షరీ ఆల్కహాల్‌లను ఉత్పన్నాలుగా ఏర్పరుస్తాయి.

$$RCOOR' + RMgX \longrightarrow RCOR + R'OMgX$$

$$RCOR + RMgX \longrightarrow R_3COMgX \xrightarrow{H_2O} \underset{\text{టెర్షరీ ఆల్కహాల్}}{R_3COH}$$

28.6.5 క్షయకరణం

ఎస్టర్‌లు, $LiAlH_4$తో క్షయకరణం చెంది ప్రైమరీ ఆల్కహాల్‌లనిస్తాయి.

$$RCOOR' \xrightarrow[Na+EtOH]{LiAlH_4} RCH_2OH + R'OH$$

ఇది వరకు Na, EtOH నుపయోగించి యీ క్షయకరణాన్ని జరిపెడివారు. దీన్ని బోవాల్ట్–బ్లాంకు (Bouveault - Blanc) క్షయకరణం అంటారు.

28.6.6 క్లైసన్ సంఘననం (Claisen Condensation)

సోడియం మిథాక్సైడ్ వంటి బలమైన క్షారం సమక్షంలో కనీసం ఒక α– హైడ్రోజన్‌ను కలిగి వున్న ఎస్టర్‌లు ఈ చర్యకు లోనై β– కీటో ఎస్టర్‌లను యిస్తాయి.

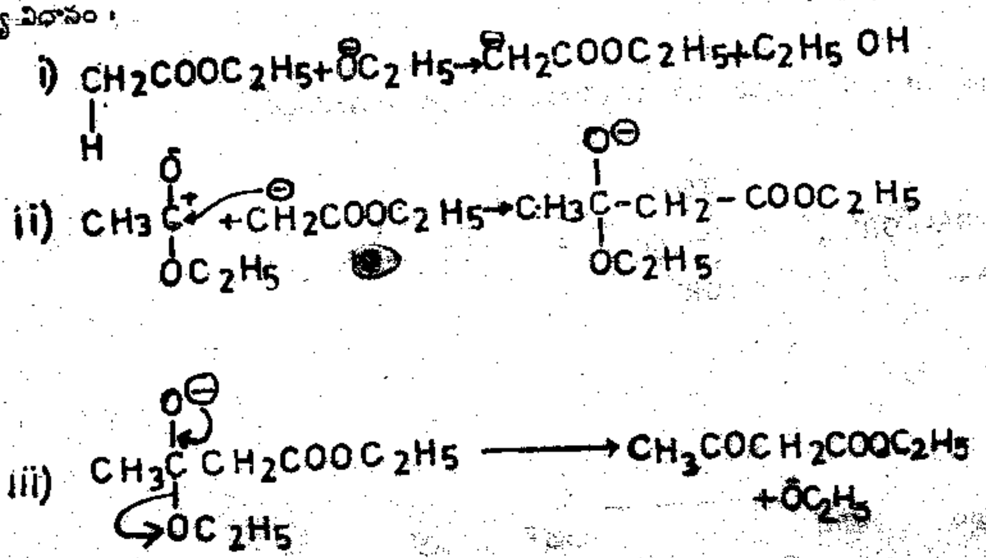
ఉదాహరణకు : రెండు ఇథైల్ ఎసిటేట్ అణువులు సోడియం ఇథాక్సైడ్ సమక్షంలో సంఘననం చెంది ఇథైల్ ఎసిటో ఎసిటేట్ లేదా ఎసిటో ఎసిటిక్ ఎస్టర్‌ను ఏర్పరుస్తాయి.

$$2CH_3COOC_2H_5 \xrightarrow{NaOC_2H_5} CH_3COCH_2COOC_2H_5 + C_2H_5OH$$

ఇథైల్ ఎసిటో ఎసిటేట్
(ఎసిటో ఎసిటిక్ ఎస్టర్)

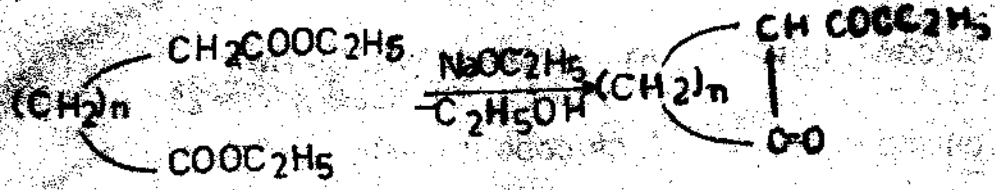
BRAOU

చర్యా విధానం :

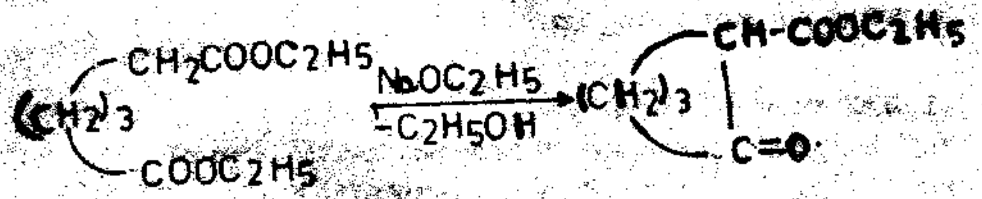


28.6.7 డీక్‌మన్ సంఘననం (Dieckmann Condensation)

డై కార్బాక్సిలిక్ ఆమ్లం యొక్క ఎస్టర్‌లు అంతరణుక (Intramolecular) క్లైయిసన్ సంఘననం చెంది వలయ β- కీటో ఎస్టర్‌ను యిస్తుంది.



If n=3



28.7 మెలోనిక్ ఎస్టర్

మెలోనిక్ ఎస్టర్ (Malonic ester) లేదా డై ఇథైల్ మెలోనేట్, ఒక డై కార్బాక్సిలిక్ ఆమ్లం యొక్క ఎస్టర్. దీనిని ఎసిటిక్ ఆమ్లంతో ప్రారంభించి కింది విధంగా తయారుచేస్తారు.

$$\underset{\text{ఎసిటిక్ ఆమ్లం}}{CH_3COOH} \xrightarrow{Cl_2,P} \underset{\text{క్లోరోఎసిటిక్ ఆమ్లం}}{CH_2ClCOOH} \xrightarrow{KCN} \underset{\text{సయనోఎసిటిక్ ఆమ్లం}}{CH_2CNCOOH} \xrightarrow{H_3O^{\oplus}}$$

$$\underset{\text{మెలోనిక్ ఆమ్లం}}{CH_2(COOH)_2} \xrightarrow[\text{గాఢ } H_2SO_4]{C_2H_5OH} \underset{\text{మెలోనిక్ ఎస్టర్}}{CH_2(COOC_2H_5)_2}$$

28.8 ధర్మాలు

28.8.1 ప్రబల క్షారాలతో చర్య

మెలోనిక్ ఎస్టర్‌లోని మిథిలీన్ (> CH_2) సమూహానికి రెండు వైపులా రెండు ఎస్టర్ కార్బొనైల్ సమూహాలు ఉండడంవల్ల అది అధిక క్రియాశీలత కలిగి ఉంటుంది. మెలోనిక్ ఎస్టర్‌ను శుద్ధ ఆల్కహాల్‌లో కరిగించిన సోడియం ఇథాక్సైడ్‌తో చర్య జరపడం ద్వారా సోడియం లవణంగా మార్చవచ్చు.

$$CH_2(COOC_2H_5)_2 + C_2H_5ONa \longrightarrow \underset{\text{మెలోనిక్ ఎస్టర్ యొక్క సోడియం లవణం}}{\overset{\ominus}{C}H(COOC_2H_5)_2\overset{\oplus}{Na}} + C_2H_5OH$$

అవగాహన ప్రశ్న – 2 : క్రియాశీల మిథిలీన్ సమూహం అంటే ఏమిటి ? రెండు సమ్మేళనాలు ఉదాహరణనివ్వు.

BRAOU

28.8.2 ఆల్కైల్ ఉత్పన్నాలు

మెలోనిక్ ఎస్టర్ యొక్క సోడియం లవణం, ఆల్కైల్ హాలైడ్‌తో చర్య జరిపి, మెలోనిక్ యొక్క మోనో ఆల్కైల్ ఉత్పన్నాలను, డై ఆల్కైల్ ఉత్పన్నాలను యిస్తుంది.

$$\overset{\ominus}{C}H(COOC_2H_5)_2Na^{\oplus} + RX \rightarrow CHR(COOC_2H_5)_2 + NaX$$
మోనో ఆల్కైల్ మెలోనిక్ ఎస్టర్

$$CHR(COOC_2H_5)_2 \xrightarrow{NaOC_2H_5} \overset{\ominus}{C}R(COOC_2H_5)_2 Na^{\oplus}$$

$$\overset{\ominus}{C}R(COOC_2H_5)_2 Na^{\oplus} + RX \longrightarrow CR_2(COOC_2H_5)_2 + NaX$$
డై ఆల్కైల్ మెలోనిక్ ఎస్టర్

28.8.3 కార్బాక్సిలిక్ ఆమ్లాల సంశ్లేషణ

28.8.3.1 మోనో కార్బాక్సిలిక్ ఆమ్లాలు

మెలోనిక్ ఎస్టర్‌ను ఆమ్ల జలవిశ్లేషణ చెందించినపుడు మెలోనిక్ ఆమ్లం లభిస్తుంది. మెలోనిక్ ఆమ్లం ఒక డై కార్బాక్సిలిక్ ఆమ్లం. దీనిని వేడి చేసినపుడు డీ కార్బాక్సిలేషన్‌కు లోనయి ఎసిటిక్ ఆమ్లం యిస్తుంది.

$$CH_2(COOC_2H_5)_2 \xrightarrow{HOH} CH_2(COOH)_2 \xrightarrow[\Delta - CO_2]{140^0C} CH_3COOH$$

అదే విధంగా మెలోనిక్ ఎస్టర్ యొక్క మోనో, డై ఆల్కైల్ ఉత్పన్నాలు కూడా జలవిశ్లేషణ, డీకార్బాక్సిలేషన్ చర్యలకు లోనైనప్పుడు ఉన్నత మోనో కార్బాక్సిలిక్ ఆమ్లాలనిస్తాయి.

$$RCH(COOC_2H_5)_2 \xrightarrow{HOH} RCH(COOH)_2 \xrightarrow[\Delta - CO_2]{140^0C} RCH_2COOH$$
మోనో ఆల్కైల్ ఉత్పన్నం

$$R_2C(COOC_2H_5)_2 \xrightarrow{HOH} R_2C(COOH)_2 \xrightarrow[\Delta - CO_2]{140^0C} R_2CHCOOH$$
డై ఆల్కైల్ ఉత్పన్నం

ఉదాహరణకు : మెలోనిక్ ఎస్టర్‌ను, డైమిథైల్ ఎస్టర్‌గా మార్చి జలవిశ్లేషణ, డీకార్బాక్సిలేషన్ చెందించటం ద్వారా ఐసో బ్యుటిరిక్ ఆమ్లం పొందవచ్చును.

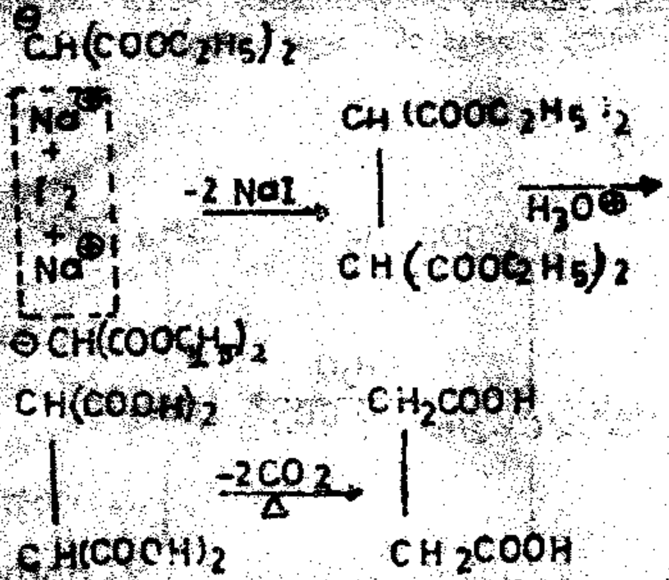
$$CH_2(COOC_2H_5)_2 \rightarrow (CH_3)_2C(COOC_2H_5)_2 \xrightarrow{HOH}$$
డై ఇథైల్ మెలోనేట్   డైమిథైల్ మెలోనిక్ ఎస్టర్

$$(CH_3)_2C(COOH)_2 \xrightarrow[\Delta - CO_2]{140^0C} (CH_3)_2CHCOOH$$
ఐసో బ్యుటిరిక్ ఆమ్లం

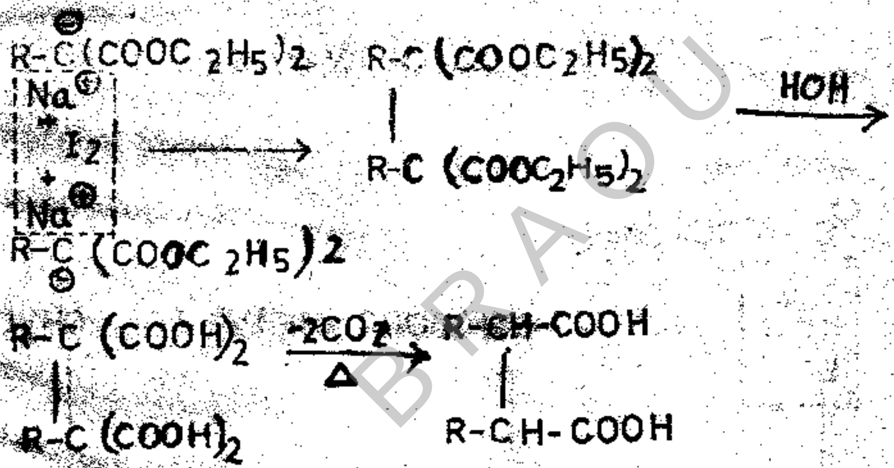
28.8.3.2 డై కార్బాక్సిలిక్ ఆమ్లాల సంశ్లేషణలు

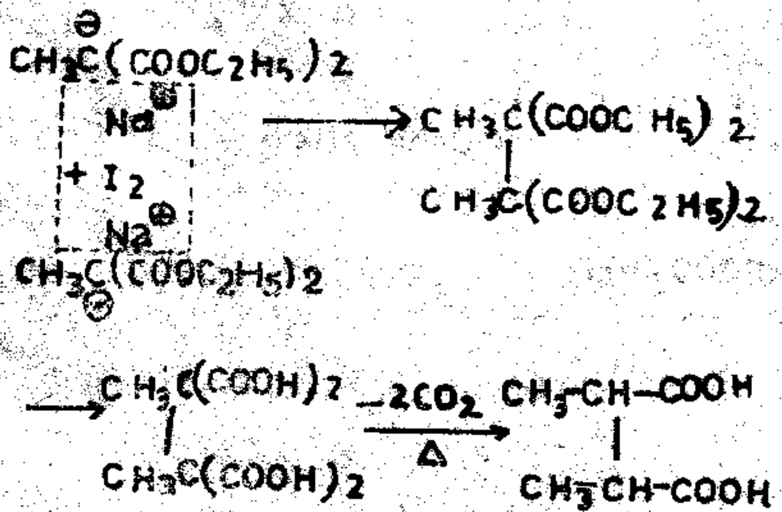
మెలోనిక్ ఎస్టర్ యొక్క సోడియం లవణాన్ని, అయోడిన్‌తో చర్య జరిపి, తరవాత ఆమ్ల జలవిశ్లేషణ కావిస్తే టెట్రా కార్బాక్సిలిక్ ఆమ్లం లభిస్తుంది. దీనిని డీకార్బాక్సిలేషన్ చర్యకు గురిచేస్తే సక్సినిక్ ఆమ్లం ఏర్పడుతుంది.

BRAOU

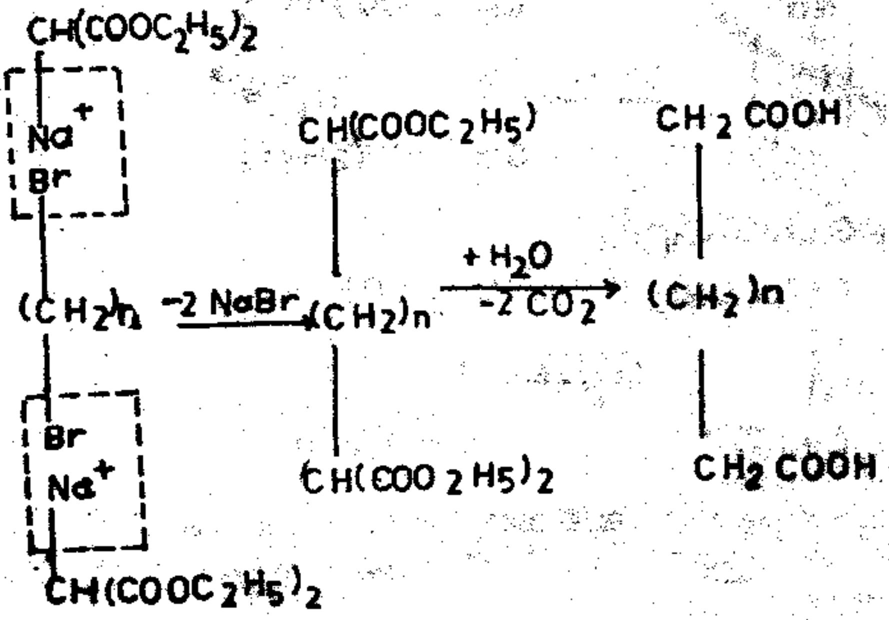


ఆదేవిధమైన చర్యవల్ల మోనో ఆల్కైల్ మెలోనిక్ ఎస్టర్ల సోడియం లవణాలు ఉన్నత డై కార్బాక్సిలిక్ ఆమ్లాలనిస్తాయి. మోనో మిథైల్ మెలోనిక్ ఎస్టర్ సోడియం లవణం నుండి α, β- డై మిథైల్ సక్సినిక్ ఆమ్లం లభిస్తుంది.

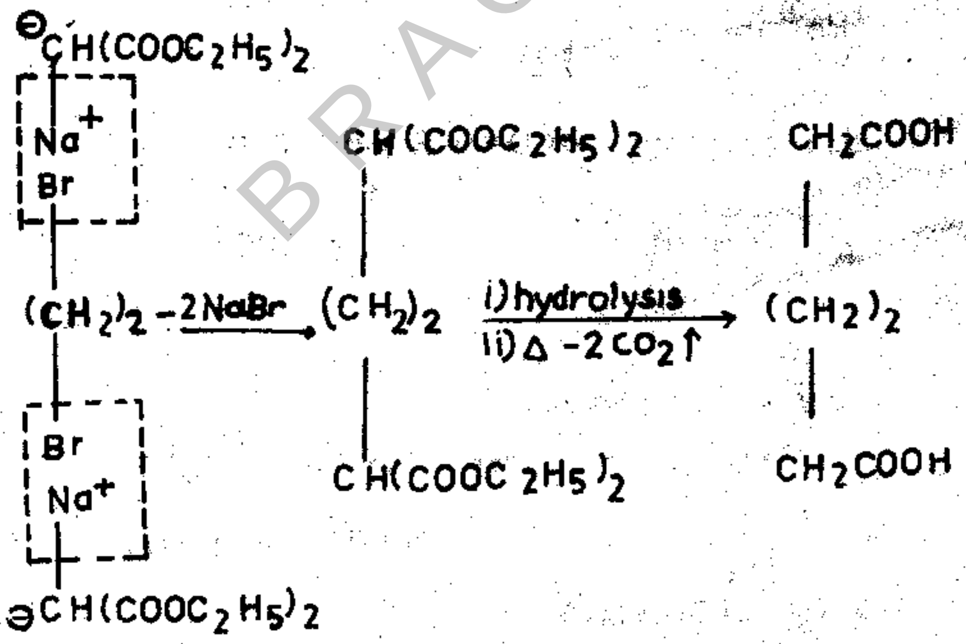




మెలోనిక్ ఎస్టర్ యొక్క సోడియం లవణాన్ని, పాలిమిథిలీన్ హాలైడ్‌తో చర్య జరిపించి, జలవిశ్లేషణ, డికార్బాక్సిలేషన్ చర్యలకు గురిచేస్తే డై కార్బాక్సిలిక్ ఆమ్లాలు లభిస్తాయి.



ఎడిపిక్ ఆమ్లం, మెలోనిక్ ఎస్టర్ సోడియం లవణం, ఇథిలీన్ బ్రోమైడ్‌ల నుండి లభిస్తుంది.



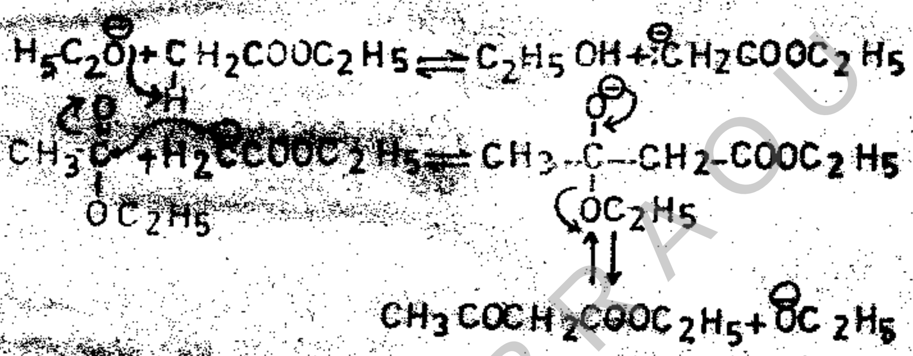
28.9 ఎసిటో ఎసిటిక్ ఎస్టర్

ఎసిటో ఎసిటిక్ ఎస్టర్ (Aceto acetic ester) లేదా ఇథైల్ ఎసిటో ఎసిటేట్ ఒక β- కీటో ఎస్టర్. దీనిని ఇథైల్ ఎసిటేట్ యొక్క క్లైసెన్ సంఘననం ద్వారా పొందవచ్చు.

$$CH_3-\underset{\underset{OC_2H_5}{|}}{C}=O + \underset{\underset{H}{|}}{CH_2}-COOC_2H_5 \xrightarrow{C_2H_5ONa} CH_3COCH_2COOC_2H_5 + C_2H_5OH$$

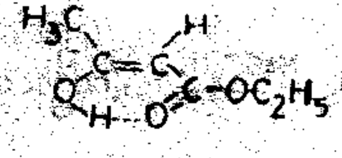
28.10 క్లైసెన్ సంఘననం-చర్యావిధానం

మొదటి అంచెలో, ఇథైల్ ఎసిటేట్ లోని α- కార్బన్ నుండి ఒక ప్రోటాన్‌ను ఇథాక్సైడ్ సంగ్రహించడం ద్వారా కార్బనయాన్ ఏర్పడుతుంది. బలమైన న్యూక్లియోఫైల్‌గా వ్యవహరించే ఈ కార్బనయాన్, రెండవ ఇథైల్ ఎసిటేట్ లోని కార్బొనైల్ కార్బన్‌తో బంధం ఏర్పరచడం ద్వారా ఒక మాధ్యమికం ఏర్పరుస్తుంది. దీని నుండి ఇథాక్సైడ్ అయాన్ విలోపనం చెందడం ద్వారా ఎసిటో ఎసిటిక్ ఎస్టర్ లేదా β- కీటో ఎస్టర్ ఏర్పడుతుంది.



28.11 కీటో-ఈనాల్ టాటోమెరిజమ్

$$CH_3COCH_2COOC_2H_5 \rightleftharpoons CH_3\underset{\underset{OH}{|}}{C}=CHCOOC_2H_5$$



$CH_2(COOC_2H_5)_2 + C_2H_5ONa$ –

అభ్యంతర హైడ్రోజన్ బంధం

ఎసిటో ఎసిటిక్ ఎస్టర్, కీటో-ఈనోల్ రూపాల మిశ్రమంగా సమతాస్థితిలో వుంటుంది. ఈనోల్ రూపం అణ్వాంతర హైడ్రోజన్ బంధం ద్వారా స్థిరత్వాన్ని పొందుతుంది. ఇది కీటోన్ వలెనే బై సల్ఫైట్ సంకలిత సమ్మేళనం, ఆక్సైమ్ వంటి వాటిని యిస్తుంది. ఈనోల్ రూపంవలె $FeCl_3$తో తేగురురంగు (Reddish brown)ని యిస్తుంది. క్షారాలలో కరుగుతుంది. నార్ (Knorr) అనే శాస్త్రజ్ఞుడు, ఎసిటో ఎసిటిక్ ఎస్టర్ యొక్క కీటో, ఈనోల్ రూపాలను వేరుపర్చినాడు. ఇథైల్ ఎసిటో ఎసిటేట్ యొక్క ఈథర్ ద్రావణాన్ని, తగ్గించబడిన పీడనం -80°C వద్ద స్వేదనం చేయగా కీటో రూపం స్ఫటికాకృతిలో లభిస్తుంది. ఇథైల్ ఎసిటో ఎసిటేట్ సోడియం లవణాన్ని అనార్ద్ర హైడ్రోజన్ క్లోరైడ్‌తో వియోగం చెందిస్తే ఈనోల్ రూపం లభిస్తుంది.

28.12 చర్యలు

28.12.1 సోడియం ఇథాక్సైడ్‌తో చర్య

ఎసిటో ఎసిటిక్ ఎస్టర్ అణువులో $—CH_2$ సమూహం ఒకవైపు కీటోనిక్ సమూహంతోను, రెండవవైపు కార్బెథాక్సి సమూహంతోను కలుపబడి ఉంటుంది. మిథిలీన్ సమూహం "ఎలక్ట్రాన్ ఉపసంహార (Electron withdrawing) గ్రూపు"ల మిథిలీన్ గ్రూపును క్రియాశీల మిథిలీన్ సమూహం అంటారు. ఈ $—CH_2$ సమూహం యొక్క హైడ్రోజన్‌లు ఆమ్లత్వాన్ని చూపుతాయి. అందువల్ల సోడియం ఇథాక్సైడ్ వంటి క్షారాలతో యివి సోడియం లవణాలను ఏర్పరుస్తాయి. ఈ స్థితిలోని ఏనయాన్, కార్బేనయాన్, ఆక్సీ ఏనయాన్‌ల రెజొనెన్స్ సంకరంగా వుంటుంది.

$$CH_3COCH_2COOC_2H_5 \xrightarrow[-C_2H_5OH]{NaOC_2H_5} CH_3CO\overset{\ominus}{C}HCOOC_2H_5 \rightleftarrows CH_3\underset{O^{\ominus}}{\underset{|}{C}}=CHCOOC_2H_5$$

కార్బేనయాన్   ఆక్సీఏనయాన్

28.12.2 ఆల్కైల్ ఉత్పన్నాలు

ఎసిటో ఎసిటిక్ ఎస్టర్ యొక్క సోడియం లవణం ఆల్కైల్ హాలైడ్‌లతో చర్య జరిపి, ఎసిటో ఎసిటిక్ ఎస్టర్ యొక్క మోనో ఆల్కైల్ ఉత్పన్నాలను ఏర్పరుస్తుంది.

$$CH_3CO\overset{\ominus}{C}HCOOC_2H_5Na^{\oplus} + RX \rightarrow \underset{\text{మోనో ఆల్కైల్ ఉత్పన్నం}}{CH_3CO\overset{R}{\overset{|}{C}}HCOOC_2H_5} + Na^{\oplus}X^{\ominus}$$

ఎసిటో ఎసిటిక్ ఎస్టర్ యొక్క మోనో ఆల్కైల్ ఉత్పన్నం ఇంకా ఒక క్రియాశీల హైడ్రోజన్‌ను కలిగి ఉంటుంది. కాబట్టి పై చర్యను ఇంకా కొనసాగిస్తే, హైడ్రోజన్‌ను ఇంకొక ఆల్కైల్ సమూహంతో ప్రతిక్షేపించవచ్చు.

$$CH_3CO\overset{R}{\overset{|}{C}}HCOOC_2H_5 \xrightarrow{NaOC_2H_5} CH_3CO\underset{\ominus}{\overset{R}{\overset{|}{C}}}COOC_2H_5 \xrightarrow{RX} CH_3CO\underset{R}{\underset{|}{\overset{R}{\overset{|}{C}}}}COOC_2H_5 + X^{\ominus}$$

B R A O U

28.12.3 ఎసైల్ ఉత్పన్నాలు

ఎసిటో ఎసిటిక్ ఎస్టర్ యొక్క మోనో, డై సోడియం లవణాలు ఏసిడ్ క్లోరైడ్‌తో చర్య జరిపి, మోనో, డై ఎసైల్ ఎసిటో ఎసిటిక్ ఎస్టర్ లనిస్తాయి.

$$CH_3CO\overset{\ominus}{C}HCOOC_2H_5 + RCOCl \rightarrow CH_3COCH(COR)COOC_2H_5 + Cl^{\ominus}$$

మోనోఎసైల్ ఉత్పన్నం

$$CH_3COCH(COR)COOC_2H_5 \xrightarrow{NaOC_2H_5} CH_3CO\overset{\ominus}{C}(COR)COOC_2H_5 \xrightarrow{RCOCl} CH_3COC(COR)_2COOC_2H_5$$

డైఎసైల్ ఉత్పన్నం

28.12.4 కీటోనుల సంశ్లేషణ

సజల ఆమ్ల ద్రావణాలతో కాని, సజల క్షార ద్రావణాలతో కాని ఎసిటో ఎసిటిక్ ఎస్టర్‌ను లేదా దాని ఉత్పన్నాలను జలవిశ్లేషణ చెందిస్తే కీటోన్‌లు లభిస్తాయి. సజల ఆమ్లంతో జలవిశ్లేషణ చెందించినప్పుడు ఎసిటో ఎసిటిక్ ఎస్టర్, ఎసిటోన్, ఇథైల్ ఆల్కహాల్, కార్బన్ డై ఆక్సైడ్‌లు లభిస్తాయి.

$$CH_3COCH_2 \vdots COO \vdots C_2H_5 \quad (H \vdots \; \vdots OH) \xrightarrow{H_3O^{\oplus}} CH_3COCH_3 + CO_2 + C_2H_5OH$$

ఈ ఎస్టర్ యొక్క మోనో లేదా డై ఆల్కైల్ ఉత్పన్నాలు పై చర్యలో కీటోన్ యొక్క ఉన్నత సంగతకాలు (higher homologues) ఏర్పరుస్తాయి.

$$CH_3COCH(R) \vdots COO \vdots C_2H_5 \quad (H \vdots \; \vdots OH) \xrightarrow{H_3O^{\oplus}} CH_3COCH_2R + CO_2 + C_2H_5OH$$

ఉదా: $$CH_3COCH(CH_3)COOC_2H_5 \xrightarrow{H_3O^{\oplus}} CH_3COCH_2CH_3 + CO_2 + C_2H_5OH$$

మిథైల్ ఎసిటో ఎసిటిక్ ఎస్టర్   ఇథైల్ మిథైల్ కీటోన్

$$\mathrm{CHCO\overset{R}{\underset{R}{C}}COOC_2H_5 \xrightarrow{H_3O^{\oplus}} CH_3COCR_2 + CO_2 + C_2H_5OH}$$

ఉదా:

$$\mathrm{CH_3CO\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{C}}COOC_2H_5 \xrightarrow{H_3O^{\oplus}} CH_3COCH(CH_3)_2 + CO_2 + C_2H_5OH}$$

α,α- డై మిథైల్ ఇథైల్ ఎసిటో ఎసిటేట్   మిథైల్ ఐసో ప్రొపైల్ కీటోన్

28.12.5 డై కీటోన్‌ల సంశ్లేషణ

ఎసిటో ఎసిటిక్ ఎస్టర్ మోనో ఎసైల్ ఉత్పన్నాల కీటోనిక్ జలవిశ్లేషణ ద్వారా డై కీటోన్‌లను పొందవచ్చు.

$$\mathrm{CH_3CO\underset{COR}{\overset{H}{C}H} \,\vdots\, COO \,\vdots\, \overset{OH}{C_2H_5} \xrightarrow{H_3O^{\oplus}} CH_3COCH_2COR + CO_2 + C_2H_5OH}$$

ఉదా:

$$\mathrm{CH_3CO\underset{COCH_3}{C}HCOOC_2H_5 \xrightarrow{H_3O^{\oplus}} CH_3COCH_2COCH_3 + CO_2 + C_2H_5OH}$$

α- ఎసిటైల్ ఇథైల్ ఎసిటో ఎసిటేట్   ఎసిటైల్ ఎసిటోన్ (పెంటేన్ -2,4-డయోన్)

28.12.6 మోనో కార్బాక్సిలిక్ ఆమ్లాల సంశ్లేషణ

ఎసిటో ఎసిటిక్ ఎస్టర్ వాటి ఉత్పన్నాలు బలమైన క్షారాలతో జలవిశ్లేషణ జరిపినప్పుడు ఆమ్లాలు ఏర్పడతాయి. ఉదాహరణకు ఎసిటో ఎసిటిక్ ఎస్టర్ నుండి ఎసిటిక్ ఆమ్లం లభిస్తుంది.

$$\mathrm{\overset{HO}{CH_3CO} \,\vdots\, \overset{H}{C}H_2COO \,\vdots\, \overset{H\,\vdots\,OH}{C_2H_5} \xrightarrow[ii)\,H_3O^{\oplus}]{i)\,\overset{\ominus}{O}H} CH_3COOH + CH_3COOH + C_2H_5OH}$$

ఈ ఎస్టర్ యొక్క మోనో లేదా డై ఆల్కైల్ ఉత్పన్నాలు పై చర్యకు లోనైనప్పుడు ఉన్నత కార్బాక్సిలిక్ ఆమ్లాల నిస్తాయి.

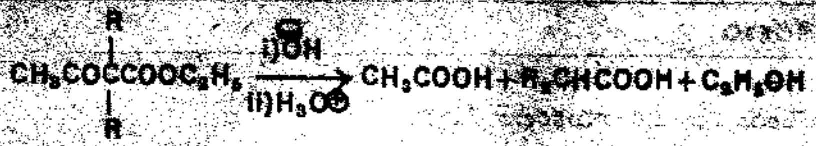
$$\mathrm{CH_3CO\overset{R}{C}HCOOC_2H_5 \xrightarrow[ii)\,H_3O^{\oplus}]{i)\,\overset{\ominus}{O}H} CH_3COOH + RCH_2COOH + C_2H_5OH}$$

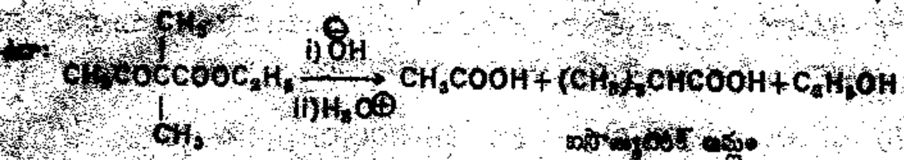
ఉదా:

$$\mathrm{CH_3CO\overset{CH_3}{C}HCOOC_2H_5 \xrightarrow[ii)\,H_3O^{\oplus}]{i)\,\overset{\ominus}{O}H} CH_3COOH + CH_3CH_2COOH + C_2H_5OH}$$

ప్రొపియోనిక్ ఆమ్లం

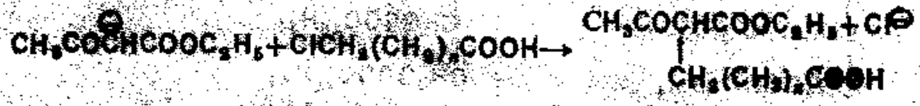
B R A O U

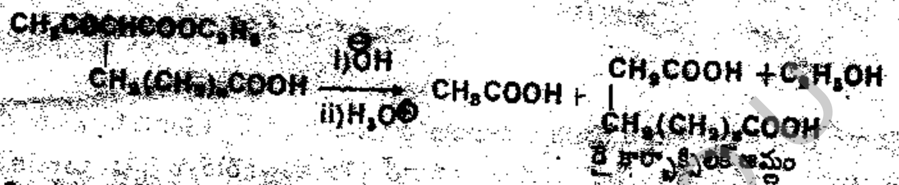




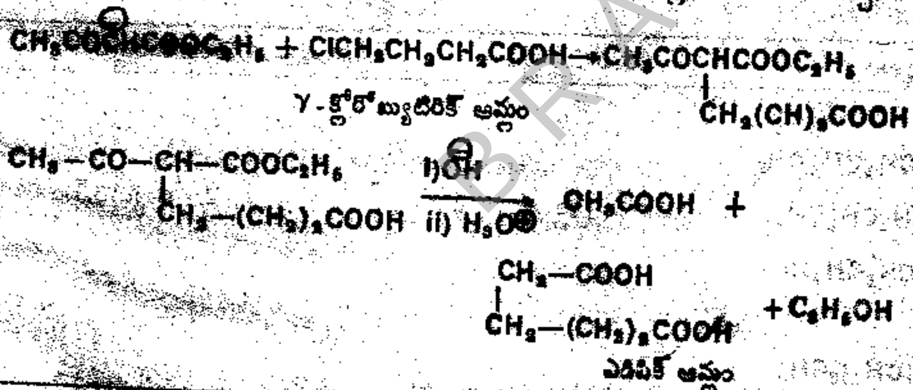
28.12.7 డై కార్బాక్సిలిక్ ఆమ్లాల సంశ్లేషణ

ఎసిటో ఎసిటిక్ ఎస్టర్ యొక్క సోడియం లవణం క్లోరో ఆల్కనోయిక్ ఆమ్లంతో చర్య జరుపుతుంది. ఈ విధంగా లభించిన సమ్మేళనాన్ని బలమైన క్షారంతో జలవిశ్లేషణ చెందిస్తే డై కార్బాక్సిలిక్ ఆమ్లాలు లభిస్తాయి.



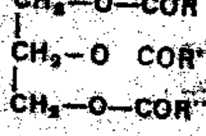


• ఉదాహరణకు ఈ కింద పేర్కొన్న చర్యల ద్వారా ఎడిపిక్ ఆమ్లంను పొందవచ్చు.



28.13 నూనెలు, కొవ్వులు

వృక్ష జంతు ఉత్పన్నాలలో నూనెలు, కొవ్వులు ముఖ్యమైనవిగా పేర్కొనవచ్చు. నూనెలు, కొవ్వులు రసాయనికంగా గ్లిసరైడ్ లు. ఇవి ఉన్నత ఆమ్లాల, గ్లిసరాల్ ఎస్టర్ లు. ఇవి వృక్ష జంతు కొవ్వు కణాల యొక్క ఘటకాలు మరియు ఆహార విలువలుగా ఉంటాయి. ద్రవరూపంలో వున్న కొవ్వులను నూనెలు అంటారు. ఇవి ఖనిజ నూనెలైన హైడ్రోకార్బన్ ల నుండి విభేదిస్తాయి. గ్లిసరైడ్ లోని ఎసైల్ సమూహాలన్నీ ఒకే విధంగా లేదా భిన్నంగా కూడా ఉండవచ్చు.



28.14 నామకరణం

కొవ్వులను రెండు విధాలుగా నామకరణం చేస్తారు.

మొదటి పద్ధతి : గ్లిసరాల్‌లోని హైడ్రాక్సిల్ హైడ్రోజన్‌ను ప్రతిక్షేపించే ఎసైల్ సమూహం యొక్క స్వభావాన్ని, సంఖ్యను, స్థానాన్ని తెలుపుతూ నామకరణం చేయడం.

ఉదా:

(i)
$$\begin{array}{l} CH_2OCOCH_2CH_2CH_3 \\ | \\ CHOCOCH_2CH_2CH_3 \\ | \\ CH_2OCOCH_2CH_2CH_3 \end{array}$$
గ్లిసరాల్ ట్రైబ్యుటిరేట్

(ii)
$$\begin{array}{l} CH_2OCO(CH_2)_3CH_3 \\ | \\ CHOCOCH_2CH_3 \\ | \\ CH_2OCO(CH_2)_3CH_3 \end{array}$$
గ్లిసరాల్-β-ప్రొపియో-α, γ- డై వెలిరేట్

(iii)
$$\begin{array}{l} CH_2OCOC_{17}H_{35} \\ | \\ CHOCOC_{17}H_{35} \\ | \\ CH_2OCOC_{15}H_{31} \end{array}$$
గ్లిసరాల్, α- పామిటో డై స్టిరేట్

(iv)
$$\begin{array}{l} CH_2OCOC_{17}H_{33} \\ | \\ CHOCOC_{15}H_{31} \\ | \\ CH_2OCOC_{17}H_{35} \end{array}$$
గ్లిసరాల్; α- ఒలియో, β-పామిటో γ- స్టిరేట్

రెండవ పద్ధతి : గ్లిసరాల్‌లోని కొవ్వు ఆమ్లం యొక్క సాధారణ నామంలోని సఫిక్స్ (Suffix) అయిన '-ఇక్' బదులుగా '-ఇన్' చేర్చి పేర్కొనడం. గ్లిసరాల్ ట్రై బ్యుటిరేట్‌ను 'ట్రై బ్యుటిరిన్' గా నామకరణం చేస్తారు.

నిర్మాణం	మొదటి పద్ధతి	రెండవ పద్ధతి
$CH_2OCOCH_2CH_2CH_3$ $CHOCOCH_2CH_2CH_3$ $CH_2OCOCH_2CH_2CH_3$	గ్లిసరాల్ ట్రై బ్యుటిరేట్	ట్రై బ్యుటిరిన్
$CH_2OCO(CH_2)_3CH_3$ $CHOCOCH_2CH_3$ $CH_2OCO(CH_2)_3CH_3$	గ్లిసరాల్, β- ప్రొపియోనో α, γ- డైవెలరేట్	β- ప్రొపియోనో డైవెలరిన్
$CH_2OCOC_{17}H_{35}$ $CHOCOC_{17}H_{35}$ $CH_2OCOC_{15}H_{31}$	గ్లిసరాల్, α- పామిటో డైస్టిరేట్	α- పామిటో డైస్టిరిన్
$CH_2OCOC_{17}H_{33}$ $CHOCOC_{15}H_{31}$ $CH_2OCOC_{17}H_{35}$	గ్లిసరాల్, α- ఒలియో β- పామిటో γ- స్టిరేట్	α- ఒలియో, β- పామిటో γ- స్టిరిన్

BRAOU

28.15 భౌతిక , రసాయనిక ధర్మాలు

నూనెలు, కొవ్వులలోని ఎసైల్ సమూహం ఒక సరళ శృంఖలపు కార్బాక్సిలిక్ ఆమ్లం (ఉన్నత ఆమ్లం) ఉండే ఉత్పన్నమైనది. కొవ్వులలో 90% భాగం హైడ్రోకార్బన్ అవడం వలన హైడ్రోకార్బన్‌ల వలె ప్రవర్తిస్తుంది. ఉదాహరణకు కొవ్వులు నీటిలో, ధృవ ద్రావణులలో కరుగవు. ఇది కార్బన్ టెట్రా క్లోరైడ్, కార్బన్ డై సల్ఫైడ్, ఈథర్ వంటి అధ్రువ ద్రావణులలో కరుగుతాయి. అసంతృప్త గ్లిసరైడ్‌లు సాధారణంగా సంతృప్త గ్లిసరైడ్‌ల కన్నా తక్కువ బాష్పీభవన స్థానాలు కలిగి ఉంటాయి. వీటిని నూనెలు అంటారు.

28.16 కొవ్వుల , నూనెల చర్యలు

28.16.1 జల విశ్లేషణ

KOH లేదా NaOH వంటి బలమైన క్షారాలతో నూనెలు, కొవ్వులు జలవిశ్లేషణ చర్యను 'సఫోనిఫికేషన్' (Saponification) చర్య అంటారు. నూనెలు, కొవ్వులు NaOH లేదా KOH సమక్షంలో జలవిశ్లేషణకు గురి అయితే గ్లిసరాల్, కొవ్వు ఆమ్లాల లవణాలు ఏర్పడతాయి. ఈ ఆమ్ల లవణాలను 'సబ్బులు' అంటారు.

$$\begin{array}{l} CH_2OCOR \\ | \\ CHOCOR \\ | \\ CH_2OCOR \end{array} + 3NaOH \rightarrow \begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2OH \end{array} + 3RCOO^{\ominus}Na^{\oplus}$$

గ్లిసరాల్ 'సబ్బు'

చవక రకపు (Cheap) నూనెలను ఉపయోగించి NaOHతో జలవిశ్లేషణ చేయడం ద్వారా కఠిన సబ్బులను (hard soaps) తయారుచేస్తారు. వీటిని బట్టలు ఉతకడానికి ఉపయోగిస్తారు. ఆహార నూనెలను (food oils) KOHతో జలవిశ్లేషణ కావించడం ద్వారా మృదువైన సబ్బులను (soft soaps) తయారుచేస్తారు. వీటిని టాయిలెట్ సబ్బులుగా, షేవింగ్ క్రీమ్‌లుగా, షాంపు లాటిగా ఉపయోగిస్తారు. సఫోనిఫికేషన్ పద్ధతిని సబ్బుల తయారీలోను, గ్లిసరాల్ వంటి విలువైన అనుజనిత పదార్థాలను (By products) పొందడానికి ఉపయోగిస్తారు.

28.16.2 రాన్సిడిఫికేషన్

అసంతృప్త హాలోగ్లిసరైడ్‌లు (నూనెలు), వాతావరణంలోని తేమ, ఆక్సిజన్ వల్ల జలవిశ్లేషణం, ఆక్సీకరణం చెంది దుర్వాసన కల ఉత్పన్నాల నేర్పరుస్తాయి. ఈ విధానాన్ని రాన్సిడిఫికేషన్ (Rancidification) అంటారు.

28.16.3 పెయింట్ డ్రయర్‌లు

లిన్సీడ్ నూనె వంటి కొన్ని అసంతృప్త నూనెలను పెయింట్ డ్రయర్‌లుగా ఉపయోగిస్తారు. వాతావరణంలోని ఆక్సిజన్ నూనెలలోని అసంతృప్త బంధాలపై చర్య జరిపి, పెయింట్ చేయబడిన వస్తువు ఉపరితలముపై నూనె గట్టి రక్షణ పొరగా ఏర్పడేటట్లు చేస్తుంది. ఈ కారణంగా యీ నూనెలను పెయింట్ డ్రయర్ (Paint dryers)లుగా వాడతారు.

BRAOU

28.16.4 నూనెల హైడ్రోజనీకరణం

నూనెల హైడ్రోజనీకరణాన్ని నూనెలను గట్టిపరచడం అని కూడా అంటారు. 200°C వద్ద 'నికెల్' ఉత్ప్రేరకం సమక్షంలో అణు హైడ్రోజన్‌తో నూనెలు హైడ్రోజనీకరణం చెందుతాయి. ఈ విధానం ద్వారా నూనెలలోని అసంతృప్త గ్లిసరైడ్‌లను, సంతృప్త గ్లిసరైడ్‌లు (కొవ్వులు)గా మార్చవచ్చు. ఈ కొవ్వులను వాణిజ్యపరంగా 'డాల్డా' (Dalda) మొదలగు వాణిజ్య పేర్లతో విక్రయిస్తారు.

28.17 కొవ్వుల, నూనెల విశ్లేషణ

నూనెల, కొవ్వుల విశ్లేషణలో అనేక పద్ధతులు కలవు. ఈ విశ్లేషణలో తెలిపిన ఫలితాలు ఆధారంగా కొవ్వుల నాణ్యతను కింది అంశాల ద్వారా వ్యక్తం చేస్తారు.

28.17.1 సపోనిఫికేషన్ సంఖ్య

ఒక గ్రాము కొవ్వు లేదా నూనెను జలవిశ్లేషణ కావించడానికి, ఎన్ని మిల్లీగ్రాముల KOH అవసరమవుతుందో ఆ మిల్లీగ్రాముల సంఖ్యను 'సపోనిఫికేషన్ సంఖ్య' (Saponification number) అంటారు. ఈ సంఖ్య నూనెలు లేదా కొవ్వుల అణుభారాన్ని తెలియ చేస్తాయి.

28.17.2 ఆమ్ల విలువ

దీనిని నూనె లేదా కొవ్వులలో ఉన్న విడి ఆమ్లాన్ని (Free acid) కొలవడానికి ఉపయోగిస్తారు. ఒక గ్రాము కొవ్వు లేదా నూనెలోని విడి ఆమ్లాన్ని తటస్థీకరించుటకు ఎన్ని మిల్లీగ్రాముల KOH అవసరమో, ఆ మిల్లీగ్రాముల సంఖ్యను ఆ కొవ్వు లేదా నూనెల ఆమ్ల విలువ (Acid value) అంటారు.

28.17.3 అయోడిన్ సంఖ్య

ఇది కొవ్వు లేదా నూనెల అసంతృప్తను తెలుపుతుంది. 100 గ్రాముల కొవ్వు లేదా నూనెలో ఎన్ని గ్రాముల అయోడిన్ (దానికి తుల్యమైన ICl వంటి అయోడినేటింగ్ కారకం) సంకలనం చెందుతుందో దానిని ఆ కొవ్వు లేదా నూనెల అయోడిన్ సంఖ్యగా పరిగణిస్తారు.

28.18 సారాంశం

ఈ భాగంలో ఎస్టర్‌ల తయారీ, చర్యలు చర్చించబడినవి. ఎస్టర్‌లను IUPAC పద్ధతిలో ఆల్కైల్ ఆల్కనోయేట్‌లుగా వ్యవహరింతురు. ఇవి ఆల్కహాల్‌లను కార్బాక్సిలిక్ ఆమ్లాలు, ఆమ్లాల ఉత్పన్నాలతో చర్యనొందించుట ద్వారా పొందవచ్చును. ఇవి తేలికగా జలవిశ్లేషణం చెందును. ఇథైల్ ఎసిటేట్ క్లైసన్ సంఘననంలో పాల్గొని ఇథైల్ ఎసిటో ఎసిటేట్ ఏర్పడును. డై ఇథైల్ మెలొనేట్, ఇథైల్ ఎసిటో ఎసిటేట్‌లలో క్రియాశీల మిథిలీన్ ప్రమేయముండుటచే అనేక సంశ్లేషణ పద్ధతులలో ఉపయోగపడును. మోనో కార్బాక్సిలిక్ ఆమ్లాలు, డై కార్బాక్సిలిక్ ఆమ్లలు, కీటోన్‌లు, డై కీటోన్‌లను వీటి నుండి తయారు చేయవచ్చును.

28.19 మాదిరి పరీక్షా ప్రశ్నలు

I. కింది వాటికి 10 పంక్తులలో సమాధానం రాయండి.

1. మిథైల్ బ్యూటనోయేట్ కింది వాటితో జరిపే చర్యలను సమీకరణాల ద్వారా సూచించండి.
   (ఎ) జలీయ NaOH (బి) అమ్మోనియా
   (సి) ఎక్కువ మోతాదులో C_2H_5MgBr (డి) $LiAlH_4$
   — పై చర్యలలోని ఉత్పన్నాల నామాలను రాయండి.
2. కింద ఇవ్వబడిన జంటలలోని సమ్మేళనాలను, గుణాత్మకంగా, పరీక్ష నాళిక పరీక్షల ద్వారా ఎట్లు భేద పరచవచ్చు? ప్రతి పరీక్షలోని రసాయన చర్యలను వివరించండి.
   (ఎ) ఇథైల్ α- మిథైల్ ఎసిటో ఎసిటేట్, ఇథైల్ α, α- డై మిథైల్ ఎసిటో ఎసిటేట్.
   (బి) శాఖాహార నూనెం నుండి ఖనిజ నూనెలు
   (సి) ఇథైల్ ఎసిటో ఎసిటేట్ నుండి డై ఇథైల్ మెలోనేట్
   (డి) డై ఇథైల్ మెలోనేట్ నుండి α, α- డై మిథైల్ ఇథైల్ మెలోనేట్
3. "కీటో-ఈనోల్ టాటోమెరిజమ్" అనే దృగ్విషయాన్ని వివరించండి.
4. ఇథైల్ ఎసిటో ఎసిటేట్‌ను వినియోగించి కింది వానిని తయారు చేయడానికి అవసరమయ్యే చర్యలను రాయండి.
   (ఎ) మిథైల్ ఐసో ప్రొపైల్ కీటోన్
   (బి) మిథైల్ ఇథైల్ ఎసిటిక్ ఆమ్లం
   (సి) ఎసిటైల్ ఎసిటోన్
5. మెలోనిక్ ఎస్టర్‌ను వినియోగించి కింది వానిని ఏ విధంగా తయారు చేస్తారు?
   (ఎ) బ్యూటిరిక్ ఆమ్లం (బి) ఐసో బ్యూటిరిక్ ఆమ్లం
   (సి) సక్సినిక్ ఆమ్లం (డి) 2,3- డై మిథైల్ బ్యూటేన్ డైఓయిక్ ఆమ్లం

II. కింది వాటికి 30 పంక్తులలో సమాధానాలు రాయండి.

1. ఇథైల్ ఎసిటో ఎసిటేట్ ఏర్పడటంలోని చర్యావిధానము రాయండి. దాని యొక్క కొన్ని ముఖ్యమైన ధర్మాలు, సంశ్లేషణ పద్ధతులలో దాని ఉపయోగాలను రాయండి.
2. ఎస్టర్‌ల జల విశ్లేషణలో 'ఎసైలాక్సి విచ్ఛిత్తి', 'ఆల్కైల్-ఆక్సి విచ్ఛిత్తులు' అంటే ఏమిటి? ప్రయోగాత్మకంగా వీటిని ఎలా వివరిస్తారు? ఆమ్ల సమక్షంలో పై రెండు రకాల విచ్ఛిత్తులు జరిగే చర్యా విధానాలను రాయండి.
3. ఎసిటిక్ ఆమ్లం నుండి మెలోనిక్ ఎస్టర్ సంశ్లేషణను క్లుప్తంగా రాయండి. డై ఇథైల్ మెలోనేట్ నుండి కింది సమ్మేళనాలను ఎలా తయారుచేస్తారు?
   (ఎ) పెంటనోయిక్ ఆమ్లం (వెలరిక్ ఆమ్లం)
   (బి) పెంటేన్ డైఓయిక్ ఆమ్లం
   (సి) 2,3- డై మిథైల్ డై ఓయిక్ ఆమ్లం
4. 'A' ($C_{14}H_{12}O_2$) ఎస్టర్ జలవిశ్లేషణ చెంది 'B' ($C_7H_6O_2$), 'C' (C_7H_8O) లను ఏర్పరుస్తుంది. 'B', $NaHCO_3$లో కరుగుతుంది. కాని 'C' క్షారాలలో కరుగదు. 'C' క్రోమిక్ ఆమ్లంతో ఆక్సీకరణం చెంది 'B'ను ఏర్పరుస్తుంది. 'A'ను $LiAlH_4$తో క్షయకరణం చెందిస్తే 'C' ఏర్పడుతుంది. A, B, Cల నిర్మాణాలను రాసి పై చర్యలను వివరించండి.

BRAOU

28.20 అవగాహన ప్రశ్నలకు మాదిరి సమాధానాలు

1. $C_5H_{10}O_2$ ఫార్ములాకు సరిపడు ఎస్టర్‌లు :

$C_2H_5-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OC_2H_5$ ఇథైల్ ప్రొపనోయేట్

$CH_3CH_2CH_2-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OCH_3$ మిథైల్ బ్యుటనోయేట్

$CH_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OCH_3$ మిథైల్ (2- మిథైల్) ప్రొపనోయేట్

$CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OCH_2CH_2CH_3$ ప్రొపైల్ ఇథనోయేట్

2. మిథిలీన్ ($>CH_2$) సమూహానికి రెండువైపులా రెండు ఎస్టర్ కార్బొనిల్ సమూహాలున్నపుడు దానిని క్రియాశీల మిథిలీన్ సమూహమందురు. అది అధిక క్రియాశీలతను కలిగి ఉంటుంది.

ఉదా : మెలోనిక్ ఎస్టర్ $H_5C_2O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_2-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OC_2H_5$

ఎసిటో ఎసిటిక్ ఎస్టర్ $CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_2-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OC_2H_5$

– రచన, అనువాదం : డా. టి. సుందర రామయ్య

BRAOU

Suggested Books for further Reading

1. New Concise Inorganic Chemistry -- J. D. Lee
2. Inorganic Chemistry -- Chiswell and James
3. Chemistry - Facts, Patterns and Principles -- Kneen, Rogers and Simpson
4. Chemical Periodicity -- R.T. Sanderson
5. College / Unviersity Chemistry -- E. Bruce H. Mahan
6. Inorganic Chemistry -- T. Moeller
7. Inorganic Chemistry -- R.T. Sanderson
8. Advanced Inorganic Chemistry -- Cotton and Wilkinson
9. Advanced Inorganic Chemistry -- Emeleus and Anderson
10. Inorganic Chemistry. -- Heslop and Robinson
11. మూలక రసాయన శాస్త్రం ప్రథమ భాగం - తెలుగు అకాడమి
12. మూలక రసాయన శాస్త్రం ద్వితీయ భాగం తెలుగు అకాడమి
13. కర్బన రసాయన శాస్త్రం, ప్రథమ భాగం తెలుగు అకాడమి
14. కర్బన రసాయన శాస్త్రం, ద్వితీయ భాగం తెలుగు అకాడమి

BRAOU

BRAOU

ఆంధ్రప్రదేశ్ సార్వత్రిక విశ్వవిద్యాలయం
(డిగ్రీ తరగతి కోర్సులు)

రసాయన శాస్త్రం – కోర్సు 2
పాఠ్య ప్రణాళిక

విభాగం – ఎ : మూలక రసాయన శాస్త్రం

ఖండం – 1 : మూలకాల వర్గీకరణం

భాగం – 1 : విస్తృత ఆవర్తన పట్టిక

ఖండం – 2 : 0, I-A, II-A గ్రూపు మూలకాల అధ్యయనం

భాగం – 2 : 0, I-A, II-A గ్రూపు మూలకాలు

భాగం – 3 : హైడ్రోజన్

భాగం – 4 : '0' గ్రూపు మూలకాలు

ఖండం – 3 : III-B, IV-B, V-B గ్రూపు మూలకాల అధ్యయనం

భాగం – 5 : III-B గ్రూపు మూలకాలు

భాగం – 6 : IV-B గ్రూపు మూలకాలు

భాగం – 7 : V-B గ్రూపు మూలకాలు

ఖండం – 4 : VI-B, VII-B గ్రూపు మూలకాల అధ్యయనం

భాగం – 8 : VI-B గ్రూపు మూలకాలు

భాగం – 9 : VII-B గ్రూపు మూలకాలు

BRAOU

విభాగం – బి : కర్బన రసాయన శాస్త్రం

ఖండం – 5 : కర్బన రసాయన శాస్త్రం – మౌలిక అంశాలు

భాగం – 10 : కర్బన రసాయన శాస్త్రం పరిచయం
భాగం – 11 : అణుసాదృశ్యం
భాగం – 12 : కర్బన పదార్థాల చర్యాశీలత

ఖండం – 6 : కోల్ నుండి లభించే కర్బన రసాయన పదార్థాలు

భాగం – 13 : కోల్–కర్బన రసాయన పదార్థాలకు ఒక మూలాధారం

ఖండం – 7 : కర్బన రసాయన సమ్మేళనాల రసాయన శాస్త్రం

భాగం – 14 : ఆల్కేనులు
భాగం – 15 : ఆల్కీనులు, ఆల్కాడయీన్‌లు
భాగం – 16 : ఆల్కైనులు
భాగం – 17 : ఎరీన్‌లు
భాగం – 18 : హాలోజన్ ఉత్పన్నాలు
భాగం – 19 : హైడ్రాక్సీ ఉత్పన్నాలు (ఆల్కహాల్‌లు)
భాగం – 20 : ఫినాల్‌లు
భాగం – 21 : ఈథర్‌లు
భాగం – 22 : కార్బనిక లోహ సమ్మేళనాలు

ఖండం – 8 : కార్బొనైల్ సమ్మేళనాలు

భాగం – 23 : కార్బొనైల్ సంయోగ పదార్థాలు
భాగం – 24 : కార్బొనైల్ సంయోగ పదార్థాల క్షార ఉత్ప్రేరక చర్యలు

ఖండం – 9 : కర్బన రసాయన ఆమ్లాలు

భాగం – 25 : కార్బాక్సిలిక్ ఆమ్లాలు
భాగం – 26 : ఎరైల్ సల్ఫోనిక్ ఆమ్లాలు

ఖండం – 10 : కార్బాక్సిలిక్ ఆమ్లాల ఉత్పన్నాలు

భాగం – 27 : ఏసిడ్ హాలైడ్‌లు, ఆమ్లాల అన్‌హైడ్రైడ్‌లు, ఏసిడ్ ఎమైడ్‌లు
భాగం – 28 : ఎస్టర్లు

BRAOU

ANDHRA PRADESH OPEN UNIVERSITY

CHEMISTRY COURSE - II

MODEL QUESTION PAPER

INORGANIC AND ORGANIC CHEMISTRY

Time : 3 hours **Max. Marks : 75**

Section - A

క్రింది వాటిలో ఏవైనా మూడింటికి 30 పంక్తులలో సమాధానములు వ్రాయండి.
ప్రతి ప్రశ్నకు 15 మార్కులు. $3 \times 15 = 45$

1. అయోనైజేషన్ పొటెన్షియల్, ఎలక్ట్రాన్ అఫినిటీ మరియు ఋణవిద్యుదాత్మకతలను నిర్వచించి వివరించండి.
2. గ్రూపు V-B మూలకాల ఆక్సైడ్‌లు, ఆక్సి ఆమ్లాలపై సంక్షిప్త వివరణ ఇవ్వండి. ఈ ఆక్సి ఆమ్లాల బలాల వైవిధ్యం ఈ గ్రూపులో ఎలా వుంటుందో వివరించండి.
3. అంతర హాలోజన్ సమ్మేళనాల తయారీ, ధర్మాలు మరియు వాటి యొక్క నిర్మాణాల గురించి సంక్షిప్త వివరణ ఇవ్వండి.
4. ఆల్కేన్‌లను తయారుచేయడానికి ఉపయోగించు సాధారణ పద్ధతులను పేర్కొనండి.
5. కర్బన సమ్మేళనాలు ప్రదర్శించే అణుసాదృశ్య రకాలను ఉదాహరణలతో వివరించండి.
6. ప్రేరేపక ప్రభావం, అతి సంయుగ్మం మరియు రెజోనెన్స్ శక్తి గురించి క్లుప్తంగా వ్రాయండి.

Section - B

క్రింది వాటిలో ఏవైనా ఐదింటికి 10 పంక్తులలో సమాధానములు వ్రాయండి.
ప్రతి ప్రశ్నకు 6 మార్కులు. $5 \times 6 = 30$

7. ఉత్కృష్ట వాయువుల యొక్క అధిక అయోనైజేషన్ పొటెన్షియల్ విలువలను ఏ విధంగా వివరిస్తారు?
8. లైగాండ్ అనగా నేమి? ఉదాహరణలతో వివరించండి.
9. రూపాంతరతను గురించి వివరించండి.
10. ఆర్థో, పారా హైడ్రోజన్‌లకు గల భేదం ఏమిటి ?
11. హైడ్రోజన్ హాలైడ్‌లలో HI కున్న అధిక ఆమ్ల సామర్థ్యానికి గల కారణాలేమిటి?
12. మార్కోనికాఫ్ నియమం గురించి వివరించండి.
13. సిస్, ట్రాన్స్ సాదృశ్యకాలు గురించి క్లుప్తంగా వ్రాయండి.
14. బెంజీన్ నుండి నైట్రో బెంజీన్ తయారు చేసే పద్ధతిని వివ : ండి.
15. కార్బన్ నాలుగు కోవేలెంట్ బంధాలను ఏర్పరచే విధానం వివరించండి.
16. ఆర్థో మరియు పారా గ్జైలీన్‌లను ఓజోనాలిసిస్ జరిపి తరువాత జలవిశ్లేషణం జరుపగా ఏ పదార్థాలు ఏర్పడుతాయి?

BRAOU

ANDHRA PRADESH OPEN UNIVERSITY

CHEMISTRY COURSE - II

INORGANIC AND ORGANIC CHEMISTRY

ASSIGNMENT - 2

Note :
1. Do not copy the answer directly from any of the books.
2. As far as possible try to answer the questions independently in your own words.
3. If it is necessary to quote from any source give the correct reference.
4. Use your own foolscape pages for writing the assignment.
5. Leave sufficient margins for the comments of the evaluator.
6. Completion of this assignment normally should not take more than two hours time.

సెక్షన్ – ఎ

క్రింది వాటికి 30 పంక్తులలో సమాధానములు వ్రాయండి.

1. కర్బన సమ్మేళనాలు ప్రదర్శించే అణుసాదృశ్య రకాలను ఉదాహరణలతో వివరించండి.
2. సంచాయిత, సంయుగ్మ, వివిక్త డయీన్‌లు అనగా నేమి? ఆల్కాడయీన్‌లను తయారుచేయు రెండు సాధారణ పద్ధతులను వివరించండి.
3. ప్రేరేపక ప్రభావము, రెజోనెన్స్ ప్రభావము మరియు హైపర్ కాంజుగేషన్‌లను వివరించండి.

BRAOU

సెక్షన్ – బి

క్రింది వాటికి 10 పంక్తులలో సమాధానాములు వ్రాయండి.

1. కార్బన్ నాలుగు కోవెలెంట్ బంధాలు ఏర్పరచే విధానం వివరించండి.
2. కోల్ సెంథిసిస్‌ను గురించి వ్రాయండి.
3. ఆల్కీన్‌లలో ద్విబంధము స్థానాన్ని నిర్ణయించుటలో ఓజోనాలిసిస్ చర్య ఏ విధంగా ఉపయోగపడుతుందో తెలపండి.

BRAOU

ANDHRA PRADESH OPEN UNIVERSITY

CHEMISTRY COURSE - II

INORGANIC AND ORGANIC CHEMISTRY

ASSIGNMENT - 3

Note :
1. Do not copy the answer directly from any of the books.
2. As far as possible try to answer the questions independently in your own words.
3. If it is necessary to quote from any source give the correct reference.
4. Use your own foolscape pages for writing the assignment.
5. Leave sufficient margins for the comments of the evaluator.
6. Completion of this assignment normally should not take more than two hours time.

సెక్షన్ – ఎ

క్రింది వాటికి 30 పంక్తులలో సమాధానములు వ్రాయండి.

1. చర్యా విధానాల్ని సూచిస్తూ బెంజీన్ యొక్క ఏవైనా మూడు ఎలక్ట్రోఫిలిక్, మూడు న్యూక్లియోఫిలిక్ ప్రతిక్షేపణ చర్యలను చర్చించండి.
2. ఆల్కైల్ బెంజీన్‌లు తయారుచేసే ఏవైనా రెండు పద్ధతులను వివరించండి. ఆల్కైల్ బెంజీన్‌ల రసాయన చర్యలను చర్చించండి.
3. SN^1, SN^2 చర్యలనగా నేమి? ఆల్కైల్ హాలైడ్‌ల క్షార జల విశ్లేషణ చర్యలో SN^1 మరియు SN^2 చర్యల విధానము, త్రిమితీయ రసాయన శాస్త్రాన్ని విపులంగా చర్చించండి.

సెక్షన్ – బి

క్రింది వాటికి 10 పంక్తులలో సమాధానములు వ్రాయండి.

1. 'ఫినాల్ ఆమ్లత్వాన్ని ప్రదర్శిస్తుంది. కాని బెంజైల్ ఆల్కహాల్ తటస్థమైనది.' వివరించండి.
2. ఎనిలీన్ మరియు నైట్రో బెంజీన్‌లలో గ్రూపుల స్థాన నిర్దేశకత స్వభావాన్ని వివరించండి.
3. బెంజీన్‌ను (i) బెంజైల్ క్లోరైడ్‌గాను, (ii) p- క్లోరో టోలీన్‌గాను మార్చే విధానాన్ని సూచించండి.

BRAOU