X7T1U7

യൂണിറ്റ്

12

ആൽഡിഹൈഡുകൾ, കീറ്റോണുകൾ കാർബോക്സിലിക അമ്ലങ്ങൾ

ലക്ഷ്യങ്ങൾ

ഈ യൂണിറ്റ് പഠിക്കുന്നതിലൂടെ,

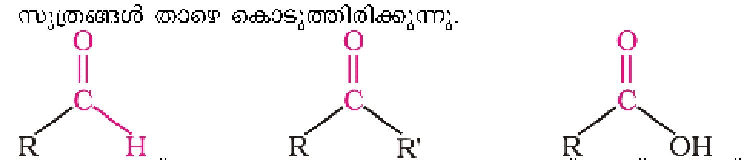
- ആൽഡിഹൈഡുകൾ, കീറ്റോണുകൾ, കാർബോക്സിലിക ആസിഡുകൾ എന്നിവയുടെ പൊതു നാമവും IUPAC നാമവും എഴുതാൻ കഴിയുന്നു.
- കാർബോണൈൽ (carbonyl), കാർബോക്സിൽ (carboxyl) എന്നീ ക്രിയാത്മക ഗ്രൂപ്പുകൾ (functional groups) അടങ്ങിയ സംയുക്തങ്ങളുടെ ഘടന എഴുതുവാൻ പ്രാപ്തരാക്കുന്നു.
- ഈ വിഭാഗം സംയുക്തങ്ങളുടെ പ്രധാനപ്പെട്ട നിർമ്മാണ രീതികളും രാസപ്രവർത്തനങ്ങളും വിശദീകരിക്കുവാൻ കഴിയുന്നു.
- ആൽഡിഹൈഡുകൾ, കീറ്റോണുകൾ, കാർബോക്സിലിക് ആസിഡുകൾ എന്നിവയുടെ രാസഭൗതീക ഗുണങ്ങൾക്ക് അവയുടെ ഘടനയുമായി ഉള്ള ബന്ധം സ്ഥാപിക്കുവാൻ കഴിയുന്നു.
- ആൽഡിഹൈഡുകളുടേയും കീറ്റോണുകളുടേയും ചില തിരഞ്ഞെടുക്കപ്പെട്ട രാസപ്രവർത്തനങ്ങളുടെ ക്രിയാവിധികൾ (mechanism) വിശദീകരിക്കുവാൻ സാധിക്കുന്നു.
- കാർബോക്സിലിക് ആസിഡുകളുടെ അമ്ലത (acidity) യെയും രാസപ്രവർത്തനങ്ങളെയും സ്വാധീനിക്കുന്ന വിവിധ ഘടകങ്ങളെക്കുറിച്ച് മനസ്സിലാക്കുവാൻ കഴിയുന്നു.
- ആൽഡിഹൈഡുകൾ കീറ്റോണുകൾ, കാർബോക്സിലിക ആസിഡുകൾ എന്നിവയുടെ ഉപയോഗങ്ങൾ വിശദീകരിക്കുവാൻ പ്രാപ്തരാകുന്നു.

'ജൈവരസതന്ത്രത്തിൽ വളരെയധികം പ്രാധാന്യമർഹിക്കുന്ന സംയുക്തങ്ങളാണു കാർബണൈൽ സംയുക്തങ്ങൾ. ഇവ തുണിത്തരങ്ങൾ, പ്ലാസ്റ്റിക്, രുചി-വാസനകങ്ങൾ, മരുന്നുകൾ തുടങ്ങിയവയിലെ ഘടകങ്ങളാണ്.'

കഴിഞ്ഞ പാഠഭാഗത്തിൽ നിങ്ങൾ കാർബൺ – ഓക്സിജൻ ഏക ബന്ധനങ്ങളുള്ള ക്രിയാത്മക ഗ്രൂപ്പുകളോടുകൂടിയ സംയുക്തങ്ങളെക്കുറിച്ച് പഠിച്ചുകഴിഞ്ഞു. ഈ പാഠഭാഗത്തിൽ നാം കാർബൺ – ഓക്സിജൻ ദ്വിബന്ധനമുള്ള (>C=O) കാർബൊണൈൽ (carbonyl) ഗ്രൂപ്പുകളെക്കുറിച്ച് മനസ്സിലാക്കും. ജൈവരസതന്ത്രത്തിൽ വളരെയധികം പ്രധാന്യം അർഹിക്കുന്ന ക്രിയാത്മക ഗ്രൂപ്പാണിവ.

ആൽഡിഹൈഡിൽ കാർബൊണൈൽ ഗ്രൂപ്പ് ഒരു കാർബണിനോടും ഹൈഡ്രജനോടും ബന്ധിക്കപ്പെട്ടിരിക്കുമ്പോൾ കീറ്റോണിൽ ഈ ഗ്രൂപ്പ് ബന്ധിക്കപ്പെട്ടിരിക്കുന്നത് രണ്ട് കാർബൺ ആറ്റങ്ങളോടാണ്. കാർബൊണൈൽ സംയുക്തങ്ങളിൽ കാർബൊണൈൽ ഗ്രൂപ്പിലെ കാർബണാറ്റം ഹൈഡ്രോക്സൈൽ ഗ്രൂപ്പിലെ ഓക്സിജൻ ആറ്റവുമായിട്ടും മറ്റൊരു കാർബൺ അഥവാ ഹൈഡ്രജൻ ആറ്റവുമായും ബന്ധനത്തിലേർപ്പെട്ടിട്ടുണ്ടെങ്കിൽ അവയെ കാർബോക്സിലിക് ആസിഡുകൾ എന്നുപറയുന്നു. ഇതുപോലെ കാർബൺ ആറ്റം മറ്റൊരു കാർബൺ അഥവാ ഹൈഡ്രജൻ ആറ്റവുമായും $-NH_2$ ഗ്രൂപ്പിലെ നൈട്രജൻ ആറ്റവുമായോ അഥവാ ഒരു ഹാലൊജൻ ആറ്റവുമായോ ബന്ധനത്തിലേർപ്പെട്ടിട്ടുണ്ടെങ്കിൽ അവയെ യഥാക്രമം അമൈഡുകൾ, അസൈൽ ഹാലൈഡുകൾ എന്നിങ്ങനെ വിളിക്കാം. എസ്റ്ററുകളും അൻഹൈഡ്രൈഡുകളും കാർബോക്സിലിക് ആസിഡിന്റെ വ്യുൽപന്നങ്ങളാണ്.

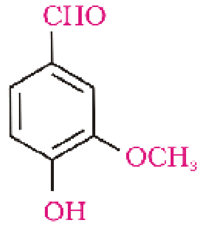
ഈ വിഭാഗത്തിലെ രാസസംയുക്തങ്ങളുടെ പൊതുവായ രാസസൂത്രങ്ങൾ താഴെ കൊടുത്തിരിക്കുന്നു.

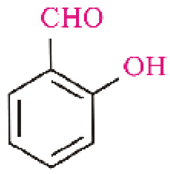


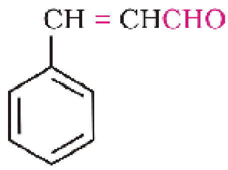
ആൽഡിഹൈഡ് | കീറ്റോൺ | കാർബോക്സിലിക് ആസിഡ്

അസൈൽ ഹാലൈഡ്; X =(ഹാലൊജൻ) ആസിഡ് അൻഹൈഡ്രൈഡ്

ആൽഡിഹൈഡുകൾ, കീറ്റോണുകൾ, കാർബോക്സിലിക് ആസിഡുകൾ എന്നിവ സസ്യജാലങ്ങളിലും ജന്തുക്കളിലും പരക്കെ കാണപ്പെടുന്നു. ഇവ ജീവജാലങ്ങളുടെ ജൈവരാസപ്രക്രിയയിൽ പ്രധാനപ്പെട്ട പങ്കുവഹിക്കുന്നു. ഇവ പ്രകൃതിയിലെ സുഗന്ധദാതാക്കളും രുചിദായക പദാർഥങ്ങളുമാണ്. ഉദാഹരണത്തിന്, വാനിലിൻ (വാനില പയറിൽ നിന്ന്), സാലിസിലാൽഡിഹൈഡ് - salicylaldehyle (ഒരുതരം പുല്ലിൽ നിന്ന്) സിന്നമാൽഡിഹൈഡ് - cinnamaldehyde (കരുവാപ്പട്ടയിൽ നിന്ന്) ഇവയ്ക്കെല്ലാം ഹൃദ്യമായ സുഗന്ധമാണുള്ളത്.







വാനിലിൻ സാലിസിലാൽഡിഹൈഡ് സിന്നമാൽഡിഹൈഡ്

വാസന നൽകുന്നതിനായി ഇവ പല ഭക്ഷ്യപദാർഥങ്ങളിലും ഔഷധങ്ങളിലും ചേർക്കുന്നു. ഇവയിൽ ചിലത് ലായകങ്ങളായി ഉപയോഗിക്കുന്നതിനുവേണ്ടിയും പശ, പെയ്ന്റ്, പ്ലാസ്റ്റിക്കുകൾ, റെസിൻ, പരിമള വസ്തുക്കൾ, തുണിത്തരങ്ങൾ എന്നി പദാർഥങ്ങൾക്കുവേണ്ടിയും നിർമിക്കപ്പെടുന്നു.

12.1. കാർബൊണൈൽ ഗ്രൂപ്പിന്റെ നാമകരണവും ഘടനയും

12.1.1 നാമകരണം

I ആൽഡിഹൈഡുകളും കീറ്റോണുകളും

ഏറ്റവും ലളിതവും പ്രാധാന്യമർഹിക്കുന്നതുമായ കാർബൊണൈൽ സംയുക്തങ്ങളാണ് ആൽഡിഹൈഡുകളും കീറ്റോണുകളും.

ഇവയെ രണ്ടു രീതിയിൽ നാമകരണം ചെയ്യുന്നു.

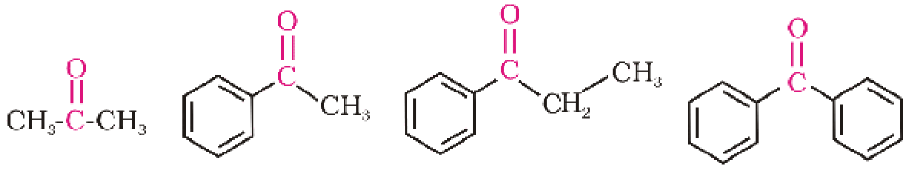
(a) പൊതു നാമങ്ങൾ

ആൽഡിഹൈഡുകളും കീറ്റോണുകളും സാധാരണയായി IUPAC നാമത്തേക്കാളുപരി അവയുടെ പൊതുനാമങ്ങളിൽ അറിയപ്പെടുന്നു. തത്തുല്യമായ കാർബോക്സിലിക് ആസിഡുകളുടെ പൊതു നാമങ്ങളിൽ നിന്നാണ് ആൽഡിഹൈഡുകളുടെ പൊതുനാമങ്ങളുടെ ഉത്ഭവം (സെക്ഷൻ 12.6.1). ഇവ ചെയ്യുന്നത് ആസിഡിന്റെ പേരിലെ അവസാനപദമായ 'ic' ന് പകരം 'ആൽഡിഹൈഡ്' ചേർത്താണ്. അതേ സമയം, ആസിഡുകളുടെയോ, ആൽഡിഹൈഡുകളുടെയോ മൂല സ്രോതസ്സിന്റെ ഗ്രീക്ക് അഥവാ ലാറ്റിൻ പദമാണ് ഈ പേരുകൾ പ്രതിഫലിപ്പിക്കുന്നത്. ഗ്രീക്ക്

അക്ഷരങ്ങളായ α, β, γ, δ, തുടങ്ങിയവ ഉപയോഗിച്ചാണ് കാർബൺ ശ്രൃംഖല യിലെ പ്രതിസ്ഥാപിതമായ ഗ്രൂപ്പുകളുടെ (substituents) സ്ഥാനം കാണിക്കുന്നത്. α-കാർബൺ ആറ്റം ആൽഡിഹൈഡിക് ഗ്രൂപ്പുമായി നേരിട്ട് ബന്ധിച്ചിരിക്കുന്നു, β-കാർബൺ ആറ്റം അതിന്റെ തൊട്ടടുത്തും. ഉദാഹരണത്തിന്.

അസെറ്റാൽഡിഹൈഡ് ബെൻസാൽഡിഹൈഡ് β-ബ്രോമോ ബ്യൂട്ടിറാൽഡിഹൈഡ്

കാർബൊണൈൽ ഗ്രൂപ്പുമായി ബന്ധിച്ചിട്ടുള്ള രണ്ടു ആൽക്കൈൽ ഗ്രൂപ്പിൽ നിന്ന് അല്ലെങ്കിൽ രണ്ടു അരൈൽ ഗ്രൂപ്പിൽ നിന്നാണ് കീറ്റോണിന്റെ പൊതു നാമം ഉണ്ടാകുന്നത്. കാർബൊണൈൽ ഗ്രൂപ്പിന്റെ തൊട്ടടുത്തുനിന്നു, α α′, β β′ എന്നീ ഗ്രീക്ക് അക്ഷരങ്ങൾ ഉപയോഗിച്ച് പ്രതിസ്ഥാനികളുടെ സ്ഥാനം കാണിക്കുന്നു. ചില കീറ്റോണുകൾക്ക് ചരിത്രപരമായ പൊതുനാമങ്ങൾ (historical common names) ഉണ്ട്. അസെറ്റോൺ എന്നറിയപ്പെടുന്ന പ്രാഥമിക കീറ്റോണായ ഡൈമീഥൈൽ കീറ്റോൺ (Dimethyl ketone) ഇതിനുദാഹരണമാണ്. ഫീനോണിനോട് അസൈൽഗ്രൂപ്പിന്റെ നാമം പ്രത്യയമായി നൽകിയാണ് ആൽക്കൈൽ ഫിനൈൽ കീറ്റോണിന് പേരു നൽകുന്നത്. ഉദാഹരണത്തിന്.



അസെറ്റോൺ അസെറ്റോഫീനോൺ പ്രൊപ്പിയോഫീനോൺ ബെൻസോഫീനോൺ

(b) IUPAC പേരുകൾ

തത്തുല്യമായ ആൽക്കെയ്നുകളുടെ (alkane) പേരിന്റെ അവസാന അക്ഷരമായ 'e' യ്ക്ക് പകരം 'al' എന്നോ – one എന്നോ ചേർത്താണു തുറന്ന ശൃംഖലകളുള്ള അലിഫാറ്റിക് ആൽഡിഹൈഡുകളുടേയും കീറ്റോണുകളുടേയും പേര് യഥാക്രമം ഉണ്ടാക്കിയിരിക്കുന്നത്. നീളം കൂടിയ കാർബൺ ശൃംഖലക്ക് എണ്ണം നൽകുമ്പോൾ ആൽഡിഹൈഡിൽ ആൽഡിഹൈഡിക് ഗ്രൂപ്പിന്റെ കാർബൺആറ്റത്തിൽ നിന്ന് എണ്ണം കൊടുത്തു തുടങ്ങുന്നു. കീറ്റോണിൽ കാർബൊണൈൽ ഗ്രൂപ്പിന്റെ ഏറ്റവും അടുത്തുള്ള കാർബൺ ആറ്റത്തിൽ നിന്ന് എണ്ണം കൊടുത്തു തുടങ്ങുന്നു. പ്രതിസ്ഥാപിതമായ ഗ്രൂപ്പുകൾക്ക് (substituents) അക്ഷരമാലക്രമത്തിൽ (alphabetical order) സംഖ്യകൾക്കൊപ്പം (numerals) മുൻപ്രത്യയമായി (prefix) ചേർന്ന് കാർബൺ ശൃംഖലയിലെ സ്ഥാനം കാണിക്കുന്നു. കാർബൊണൈൽ കാർബണിന് ഒന്ന് എന്ന അക്കംകൊടുത്തുകൊണ്ട് ഇതേ രീതിയിൽ തന്നെയാണ് വലയകീറ്റോണിന് (cyclic ketones) പേരു നൽകുന്നത്. ആൽഡിഹൈഡ് ഗ്രൂപ്പ് വലയത്തോടു (ring) ബന്ധിച്ചിരിക്കുമ്പോൾ വലയ ആൽക്കെയ്നിന്റെ മുഴുവൻ പേരിനു ശേഷം കാർബാൽഡിഹൈഡ് (carbaldehyde) എന്ന പിൻ പ്രത്യയം ചേർക്കുന്നു. ആൽഡിഹൈഡ് ഗ്രൂപ്പ് ബന്ധിച്ചിട്ടുള്ള കാർബൺ ആറ്റത്തിൽ നിന്നാണ് വലയങ്ങളിലുള്ള കാർബൺ ആറ്റങ്ങൾക്ക് അക്കമിട്ടു തുടങ്ങുന്നത്. ബെൻസീൻ വലയത്തിൽ ആൽഡിഹൈഡ് ഗ്രൂപ്പുള്ള ഏറ്റവും ലളിതമായ ആരോമാറ്റികആൽഡിഹൈഡ് ബെൻസീൻ കാർബാൽഡിഹൈഡാണ്. എന്നാലും പൊതുനാമമായ ബെൻസാൽഡിഹൈഡും,

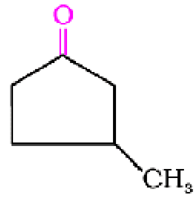
IUPAC സമ്പ്രദായത്തിൽ സ്വീകരിച്ചിട്ടുണ്ട്. അതിനാൽ മറ്റ് ആരോമാറ്റിക് ആൽഡിഹൈഡുകൾ പ്രതിസ്ഥാപിത ബെൻസാൽഡിഹൈഡുകൾ (substituted benzaldehydes) എന്ന് അറിയപ്പെടുന്നു.

$CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H$

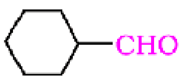
എഥനാൽ

$CH_3-CH_2-CH_2-\underset{}{\overset{Br}{\overset{|}{CH}}}-\overset{CH_3}{\overset{|}{CH}}-CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H$

4-ബ്രോമോ-3-മീഥൈൽഹെപ്റ്റനാൽ



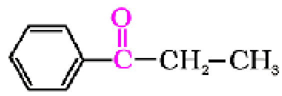
3-മീഥൈൽസൈക്ലോപെന്റനോൺ



സൈക്ലോഹെക്സെയ്ൻ കാർബാൽഡിഹൈഡ്

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

പെന്റ്-2-ഈനാൽ



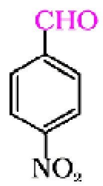
1-ഫീനൈൽപ്രൊപ്പാൻ-1-ഓൺ

$H_3C-CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H$

3-ഓക്സോപെന്റനാൽ

$CH_3-\overset{CH_3}{\overset{|}{CH}}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\overset{CH_3}{\overset{|}{CH}}-CH_3$

2,4-ഡൈമീഥൈൽപെന്റാൻ-3-ഓൺ



4-നൈട്രോബെൻസീൻകാർബാൽഡിഹൈഡ്
അല്ലെങ്കിൽ
4-നൈട്രോബെൻസാൽഡിഹൈഡ്

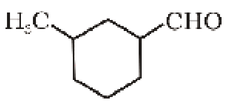
$OHC-CH_2-\underset{CHO}{\underset{|}{CH}}-CH_2-CHO$

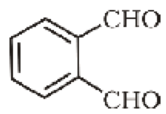
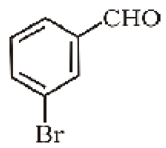
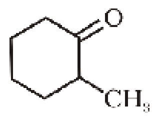
പ്രൊപ്പെയ്ൻ-1,2,3-ട്രൈകാർബാൽഡിഹൈഡ്

[കുറിപ്പ്: എല്ലാ ആൽഡിഹൈഡ് ഗ്രൂപ്പുകൾക്കും ഒരേ പരിഗണന നൽകുന്നതിനായി സംയുക്തത്തെ മുകളിൽ കൊടുത്തിരിക്കുന്നതു പോലെ നാമകരണം ചെയ്യുന്നു.]

12.1 എന്ന പട്ടികയിൽ ചില ആൽഡിഹൈഡുകളുടേയും കീറ്റോണുകളുടേയും പൊതുനാമങ്ങളും IUPAC നാമങ്ങളും തന്നിരിക്കുന്നു.

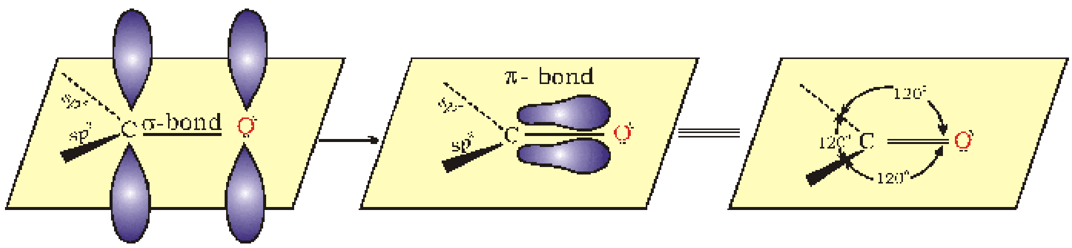
പട്ടിക **12.1:** ചില ആൽഡിഹൈഡുകളുടെയും കീറ്റോണുകളുടെയും പൊതുനാമങ്ങളും **IUPAC** നാമങ്ങളും

ഘടന	പൊതുനാമം	IUPAC നാമം
ആൽഡിഹൈഡുകൾ		
$HCHO$	ഫോർമാൽഡിഹൈഡ് (Formaldehyde)	മെഥനാൽ (Methanal)
CH_3CHO	അസെറ്റാൽഡിഹൈഡ് (Acetaldehyde)	എഥനാൽ (Ethanal)
$(CH_3)_2CHCHO$	ഐസോബ്യൂട്ടിരാൽഡിഹൈഡ് (Isobutyraldehyde)	2-മീഥൈൽപ്രൊപ്പനാൽ (2-Methylpropanal)
	γ-മീഥൈൽസൈക്ലോഹെക്സേൻ കാർബാൽഡിഹൈഡ് (γ-methyl cyclohexanecarbaldehyde)	3-മീഥൈൽസൈക്ലോഹെക്സേൻ കാർബാൽഡിഹൈഡ് (3-Methylcyclohexanecarbaldehyde)
$CH_3CH(OCH_3)CHO$	α–മീഥോക്സിപ്രൊപ്പ്യോണാൽഡിഹൈഡ് α-methoxypropionaldehyde	2-മീഥോക്സിപ്രൊപ്പനാൽ (2-methoxy propanal)

$CH_3CH_2CH_2CH_2CHO$ $CH_2{=}CHCHO$	വലേറാൽഡിഹൈഡ് (Valeraldehyde) അക്രോലിൻ (Acrolein)	പെന്റനാൽ (Pentanal) പ്രൊപ് - 2 - ഇനാൽ (Prop-2-enal)
	താൽഡിഹൈഡ് (Phthaldehyde)	ബെൻസീൻ 1,2 - ഡൈകാർബാൽഡിഹൈഡ് (Benzene-1,2-discarbaldehyde)
	m- ബ്രോമോബെൻസാൽഡിഹൈഡ് (m-Bromobenzaldehyde)	3 - ബ്രോമോബെൻസാൽഡിഹൈഡ് (3-Bromobenzaldehyde) 3 - ബ്രോമോബെൻസീൻകാർബാൽഡിഹൈഡ് (3-Bromobenzenecarbaldehyde)
കീറ്റോണുകൾ		
$CH_3COCH_2CH_2CH_3$	മീഥൈൽ n-പ്രൊപൈൽ കീറ്റോൺ (Methyl n-popyl ketone)	പെന്റൻ - 2 - ഒൺ (Pentan-2-one)
$(CH_3)_2CHCOCH(CH_3)_2$	ഡൈഐസോപ്രൊപൈൽ കീറ്റോൺ (Diisopropyl ketone)	2,4 - ഡൈമീഥൈൽപെന്റാൻ - 3 - ഓൺ (2,4-Dimethylpentan-3-one)
	α - മീഥൈൽസൈക്ലോഹെക്സനോൺ (α - Methylcyclohexanone)	2 - മീഥൈൽസൈക്ലോഹെക്സനോൺ (2-Methylcyclohexanone)
$(CH_3)_2C{=}CHCOCH_3$	മെസിറ്റൈൽ ഓക്സൈഡ് (Mesityl oxide)	4 - മീഥൈൽപെന്റ് - 3 - ഈൻ - 2 - ഓൺ (4-Methylpent-3-en-2-one)

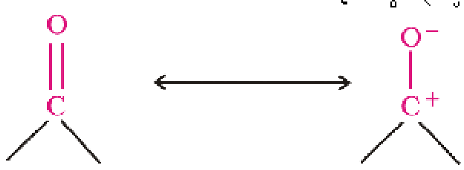
12.1.2 കാർബൊണൈൽ ഗ്രൂപ്പിന്റെ ഘടന

കാർബൊണൈൽ കാർബൺ ആറ്റം sp^2-സങ്കരണത്തിലാണ് (hybridisation). അത് 3 സിഗ്മാ (σ) ബന്ധങ്ങൾ ഉണ്ടാക്കുന്നു. നാലാമത്തെ സംയോജക ഇലക്ട്രോൺ (valence electron) കാർബണിന്റെ p-ഓർബിറ്റലിൽ തന്നെ നിലനില്ക്കുകയും ഓക്സിജന്റെ p-ഓർബിറ്റലുമായി π-ബന്ധം ഉണ്ടാക്കുകയും ചെയ്യുന്നു. ഇതു കൂടാതെ ഓക്സിജൻ ആറ്റത്തിന് ബന്ധനത്തിലേർപ്പെടാത്ത (non-bonding) രണ്ട് ഇലക്ട്രോൺ ജോഡികളുണ്ട്. ഇങ്ങനെ കാർബൊണൈൽ കാർബണും അതിനോട് ബന്ധിച്ചിട്ടുള്ള മൂന്നു ആറ്റങ്ങളും ഒരേ തലത്തിലും π-ഇലക്ട്രോൺ ക്ലൗഡ് (π-electron cloud) ഈ തലത്തിനു മുകളിലും താഴെയുമായും സ്ഥിതി ചെയ്യുന്നു. ഒരു ത്രികോണീയതല ഘടനയ്ക്കുണ്ടായിരിക്കേണ്ട ഏകദേശം 120° തന്നെയാണ് ഇതിന്റെ ബന്ധകോൺ (Bond angle) (ചിത്രം12.1).



ചിത്രം.12.1 *കാർബൊണൈൽ ഗ്രൂപ്പ് ബന്ധീകരണം സൂചിപ്പിക്കുന്ന ഓർബിറ്റൽ ചിത്രം*

കാർബണുമായി താരതമ്യം ചെയ്യുമ്പോൾ ഓക്സിജന്റെ വിദ്യുത്ഋണത (electro negativity) ഉയർന്നതാകയാൽ കാർബൺ ഓക്സിജൻ ദ്വിബന്ധനം ധ്രുവീകരിക്കപ്പെടുന്നു (polarised). അതിനാൽ കാർബൊണൈൽ കാർബൺ ഒരു ഇലക്ട്രോസ്നേഹി കേന്ദ്രവും (ലൂയിസ് അസിഡ്) കാർബൊണൈൽ ഓക്സിജൻ ന്യൂക്ലിയോ സ്നേഹി (ലൂയിസ് ബേസ്) കേന്ദ്രവുമാണ്. കാർബൊണൈൽ സംയുക്തങ്ങൾ ഗണ്യമായ ദ്വിധ്രുവ ആഘൂർണം (dipole moment) ഉള്ളവയും ഈഥറുകളേക്കാൾ ധ്രുവത കൂടിയവയുമാണ്.



(A) (B)

കാർബൊണൈൽ ഗ്രൂപ്പിന്റെ ഉയർന്ന ധ്രുവത വിശദീകരിക്കുന്നത് ന്യൂട്രൽ ഘടന (A) യും ദ്വിധ്രുവ ഘടന (B) യും ഉൾപ്പെടുന്ന അനുരൂപീകരണം (resonance) ആസ്പദമാക്കിയാണ്.

പാഠചോദ്യങ്ങൾ

12.1 താഴെപറയുന്ന സംയുക്തങ്ങളുടെ ഘടന വരയ്ക്കുക.

(i) α-മീഥോക്സിപ്രൊപ്പനാൽഡിഹൈഡ്
(ii) 3-ഹൈഡ്രോക്സിബ്യൂട്ടനാൽ
(iii) 2-ഹൈഡ്രോക്സിസൈക്ലോപെന്റേൻ കാർബാൽഡിഹൈഡ്
(iv) 4-ഓക്സോപെന്റനാൽ
(v) ഡൈ-സെക്കണ്ടറി ബ്യൂട്ടൈൽ കീറ്റോൺ
(vi) 4-ഫ്ളൂറോഅസെറ്റോഫീനോൺ

12.2 ആൽഡിഹൈഡുകളുടെയും കീറ്റോണുകളുടെയും നിർമ്മാണം

12.2.1 ആൽഡിഹൈഡുകളുടെയും കീറ്റോണുകളുടെയും നിർമ്മാണം

1. *ആൽക്കഹോളുകളുടെ ഓക്സീകരണം വഴി* ***(By oxidation of alcohols)***

യഥാക്രമം പ്രൈമറി, സെക്കണ്ടറി ആൽക്കഹോളുകളുടെ ഓക്സീകരണം വഴിയാണ് പൊതുവെ ആൽഡിഹൈഡുകളും കീറ്റോണുകളും ഉണ്ടാക്കുന്നത്. (യൂണിറ്റ് 11 ക്ലാസ് XII)

2 *ആൽക്കഹോളുകളുടെ നിർഹൈഡ്രജനീകരണം വഴി* ***(By dehydrogenation of alcohols)***

ഈ രീതി ബാഷ്പശീലമുള്ള ആൽക്കഹോളുകൾക്ക് അനുയോജ്യമായതും വ്യാവസായിക പ്രാധാന്യമുള്ളതുമാണ്. ഈ രീതിയിൽ ആൽക്കഹോളിന്റെ ബാഷ്പം ഉൽപ്രേരകമായ ഘനലോഹങ്ങളിലൂടെ (Ag അല്ലെങ്കിൽ Cu) കടത്തിവിടുന്നു. പ്രൈമറി ആൽക്കഹാളിൽ നിന്ന് ആൽഡിഹൈഡും സെക്കണ്ടറി ആൽക്കഹോളിൽ നിന്ന് കീറ്റോണും ലഭിക്കുന്നു. (യൂണിറ്റ് 11 ക്ലാസ്സ് XII)

3. *ഹൈഡ്രോകാർബണുകളിൽ നിന്ന്* ***(From hydrocarbons)***

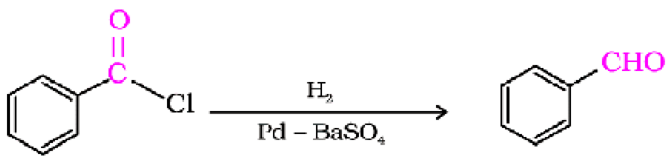
(*i*) *ആൽക്കീനുകളുടെ ഓസോണോളിസിസ് വഴി* (By ozonolysis Alkenes): ആൽക്കീനുകളെ ഓസോണോളിസിസിനു വിധേയമാക്കിയശേഷം സിങ്ക് പൊടിയും ജലവുമായി പ്രവർത്തിപ്പിക്കുമ്പോൾ ആൽഡിഹൈഡുകളോ, കീറ്റോണുകളോ അല്ലെങ്കിൽ അവയുടെ മിശ്രിതങ്ങളോ ലഭിക്കുന്നു. ഉൽപന്നങ്ങൾ ആൽക്കീനിലെ പ്രതിസ്ഥാപന രീതി ആശ്രയിച്ചിരിക്കുന്നു. (യൂണിറ്റ് 13, ക്ലാസ്സ് XI).

(*ii*) ആൽക്കൈനുകളുടെ ജലസംയോജനം വഴി *(By hydration of alkynes):* H_2SO_4, $HgSO_4$, എന്നിവയുടെ സാന്നിദ്ധ്യത്തിൽ ഈഥൈനിൽ ജലം സങ്കലനം ചെയ്യപ്പെട്ട് (addition) അസെറ്റാൽഡിഹൈഡ് ലഭിക്കുന്നു. ഇത്തരം രാസപ്രവർത്തനത്തിൽ മറ്റു ആൽക്കൈനുകൾ കീറ്റോണുകളാണ് നൽകുന്നത്. (യൂണിറ്റ് 13. ക്ലാസ്സ് XI)

12.2.2 ആൽഡിഹൈഡുകളുടെ നിർമ്മാണം.

1. ***അസൈൽ (ആസിഡ്) ക്ലോറൈഡിൽ നിന്ന് (From acyl chloride (acid chloride)***

ബേരിയം സൾഫേറ്റുള്ള പലേഡിയം ഉൽപ്രേരകത്തിനു മുകളിൽ അസൈൽ ക്ലോറൈഡിന്റെ (ആസിഡ് ക്ലോറൈഡിന്റെ) ഹൈഡ്രജനീകരണം നടക്കുന്നു. ഇതാണ് **റോസൻമണ്ട് നിരോക്സികരണം (Rosenmund reduction.)**



ബെൻസോയിൽ ക്ലോറൈഡ് → ബെൻസാൽഡിഹൈഡ്

2. ***നൈട്രൈൽസ്, എസ്റ്റേഴ്സ് എന്നിവയിൽ നിന്ന് (From nitriles and esters)***

സ്റ്റാനസ് ക്ലോറൈഡിന്റെയും ഹൈഡ്രോക്ലോറിക് ആസിഡിന്റെയും സാന്നിദ്ധ്യത്തിൽ നൈട്രൈലുകൾ അവയ്ക്കു തത്തുല്യമായ ഇമൈൻ (Imine) ആയി നിരോക്സികരിക്കപ്പെടുന്നു. ഇത് ജല വിശ്ലേഷണത്തിനു വിധേയമായി തതുല്യമായ ആൽഡിഹൈഡ് തരുന്നു.

$$RCN + SnCl_2 + HCl \longrightarrow RCH = NH \xrightarrow{H_3\overset{+}{O}} RCHO$$

ഈ രാസപ്രവർത്തനം **സ്റ്റീഫൻ** രാസപ്രവർത്തനം (stephen reaction) എന്നറിയപ്പെടുന്നു.

ഇതിനു പകരം നൈട്രൈലിനെ ഡൈഐസോബ്യൂട്ടൈൽ അലുമിനിയം ഹൈഡ്രൈഡിന്റെ (DIBAL-H) സാന്നിദ്ധ്യത്തിൽ 'ഇമീൻ' ആയി പ്രത്യേകമായി നിരോക്സികരിച്ചശേഷം ജലവിശ്ലേഷണത്തിന് വിധേയമാക്കിയാലും ആൽഡിഹൈഡുകൾ ലഭിക്കുന്നതാണ്.

$$RCN \xrightarrow[2.\ H_2O]{1.\ AlH(i\text{-}Bu)_2} R\text{-}CHO$$

$$CH_3 - CH{=}CH\text{-}CH_2CH_2\text{-}CN \xrightarrow[2.\ H_2O]{1.\ AlH(i\text{-}Bu)_2} CH_3 - CH{=}CH\text{-}CH_2CH_2\text{-}CHO$$

അതുപോലെ എസ്റ്ററുകളെയും DIBAL-H ഉപയോഗിച്ച് ആൽഡിഹൈഡാക്കി നിരോക്സികരിക്കാവുന്നതാണ്.

$$CH_3(CH_2)_9 - \overset{O}{\overset{||}{C}} - OC_2H_5 \xrightarrow[2.\ H_2O]{1.\ DIBAL\text{-}H} CH_3(CH_2)_9 - \overset{O}{\overset{||}{C}} - H$$

3. ***ഹൈഡ്രോകാർബണുകളിൽ നിന്ന് (From hydrocarbons)***

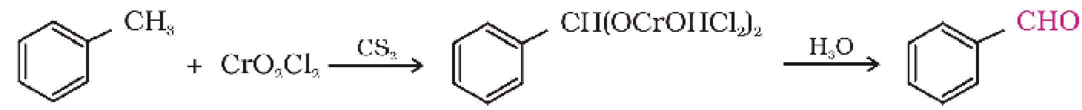
താഴെപ്പറയുന്ന മാർഗ്ഗങ്ങളിലൂടെ ആരോമാറ്റിക ഹൈഡ്രോകാർബണുകളിൽ നിന്ന് ആരോമാറ്റിക് ആൽഡിഹൈഡുകൾ (ബെൻസാൽഡിഹൈഡും അതിന്റെ വ്യുൽപ്പന്നങ്ങളും) നിർമ്മിക്കാവുന്നതാണ്.

(i) *മീതൈൽബെൻസീനിന്റെ ഓക്സീകരണം വഴി (By oxidation of methylbenzene)*

വീര്യം കൂടിയ ഓക്സികാരകങ്ങൾ ടൊളുവിനെയും അതിന്റെ വ്യുൽപ്പന്നങ്ങളെയും ബെൻസോയിക് ആസിഡ് ആക്കി ഓക്സീകരിക്കുന്നു. എന്നാൽ അനുയോജ്യമായ അഭികാരകങ്ങൾ ഉപയോഗിച്ച് ആൽഡിഹൈഡ് ഉണ്ടാകുമ്പോൾ തന്നെ ഓക്സീകരണപ്രവർത്തനം നിർത്തുവാൻ കഴിയുന്നു. ഇവിടെ

അനുയോജ്യമായ അഭികാരകങ്ങൾ മീഥൈൽ ഗ്രൂപ്പിനെ വീണ്ടും ഓക്സീകരണം സംഭവിക്കാത്ത മധ്യവർത്തിയാക്കി മാറ്റുകയാണ് ചെയ്യുന്നത്. ഈ ആവശ്യത്തിനു വേണ്ടി താഴെ പറയുന്ന മാർഗ്ഗങ്ങൾ അവലംബിക്കുന്നു.

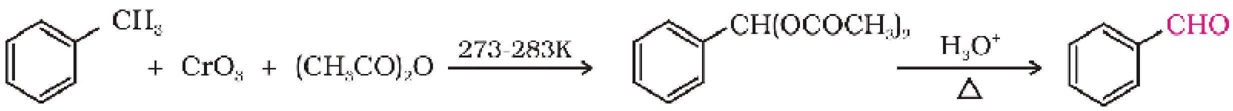
(a) ക്രോമൈൽ ക്ലോറൈഡിന്റെ (CrO_2Cl_2) ഉപയോഗത്തിലൂടെ: ക്രോമൈൽ ക്ലോറൈഡ് മീഥൈൽ ഗ്രൂപ്പിനെ ഓക്സീകരിച്ച് ക്രോമിയം കോംപ്ലക്സ് ആക്കിമാറ്റുന്നു. ഇത് ജലവിശ്ലേഷണത്തിനുവിധേയമായി തത്തുല്യമായ ബെൻസാൽഡിഹൈഡ് ലഭിക്കുന്നു.



ടൊളുവിൻ ക്രോമിയം കോംപ്ലക്സ് ബെൻസാൽഡിഹൈഡ്

ഈ പ്രവർത്തനം **ഇറ്റാർഡ് രാസപ്രവർത്തനം** (Etard reaction) എന്നറിയപ്പെടുന്നു.

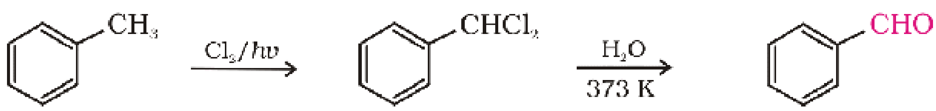
(b) ക്രോമിക് ഓക്സൈഡിന്റെ (CrO_3) ഉപയോഗത്തിലൂടെ: അസെറ്റിക് അൻഹൈഡ്രൈഡിൽ ലയിപ്പിച്ച ക്രോമിക് ഓക്സൈഡ്, ടൊളുവിനെയോ, പ്രതിസ്ഥാപിതമായ (substituted) ടൊളുവിനെയോ ബെൻസിലിഡീൻ ഡൈഅസറ്റേറ്റ് ആക്കി മാറ്റുന്നു (Benzilidene diacetate). ഇത് ആസിഡിന്റെ ജലീയലായനിയുടെ സഹായത്താൽ ജലവിശ്ലേഷണത്തിനുവിധേയമായി അതിന് തുല്യമായ ബെൻസാൽഡിഹൈഡ് തരുന്നു.



ബെൻസാൽഡിഹൈഡ്

(ii) പാർശ്വശൃംഖല (side chain) ക്ലോറിനീകരണത്തെ തുടർന്നുള്ള ജലവിശ്ലേഷണത്തിലൂടെ

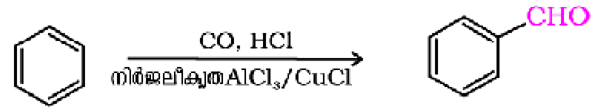
ടൊളുവിന്റെ പാർശ്വ ശൃംഖല ക്ലോറിനീകരണത്തിലൂടെ ലഭിക്കുന്ന ബെൻസാൽ ക്ലോറൈഡിനെ ജലവിശ്ലേഷണത്തിലൂടെ ബെൻസാൽഡിഹൈഡാക്കി മാറ്റുന്നു. വ്യാവസായികമായി ബെൻസാൽഡിഹൈഡ് നിർമ്മിക്കുന്നതിനുള്ള ഒരു രീതിയാണിത്.



ടൊളുവിൻ ബെൻസാൽ ക്ലോറൈഡ് ബെൻസാൽഡിഹൈഡ്

(iii) ഗാട്ടർമാൻ – കോക്ക് രാസപ്രവർത്തനത്തിലൂടെ (By Gatterman – Koch reaction)

നിർജല അലുമിനിയം ക്ലോറൈഡ് അല്ലെങ്കിൽ കുപ്രസ് ക്ലോറൈഡിന്റെ സാന്നിദ്ധ്യത്തിൽ ബെൻസിൻ അല്ലെങ്കിൽ അതിന്റെ വ്യുൽപ്പന്നം കാർബൺ മോണോക്സൈഡും ഹൈഡ്രജൻ ക്ലോറൈഡുമായി പ്രവർത്തിച്ച് ബെൻസാൽഡിഹൈഡോ പ്രതിസ്ഥാപിത ബെൻസാൽഡിഹൈഡോ തരുന്നു.



ഈ രാസപ്രവർത്തനം **ഗാട്ടർമാൻ – കോക്ക്** രാസപ്രവർത്തനം എന്നറിയപ്പെടുന്നു (*Gatterman – Koch reaction*)

12.2.3 കീറ്റോണുകളുടെ നിർമ്മാണം

1. *അസൈൽ ക്ലോറൈഡിൽ നിന്ന്*

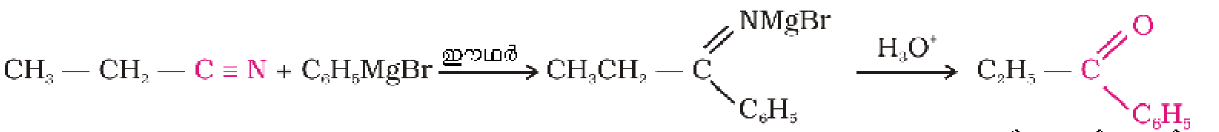
കാഡ്മിയം ക്ലോറൈഡും, ഗ്രിഗ്നാർഡ് റീയേജന്റും തമ്മിൽ പ്രവർത്തിച്ചുണ്ടാകുന്ന ഡൈ ആൽക്കൈൽ കാഡ്മിയവും അസൈൽ ക്ലോറൈഡും തമ്മിൽ പ്രവർത്തിക്കുമ്പോൾ കീറ്റോണുകൾ ഉണ്ടാകുന്നു.

$$2\ R - Mg - X \quad + \quad CdCl_2 \longrightarrow R_2Cd \quad + \quad 2Mg(X)Cl$$

$$2\ R' - \underset{\underset{O}{\|}}{C} - Cl \quad + \quad R_2Cd \longrightarrow 2\ R' - \underset{\underset{O}{\|}}{C} - R \ + \ CdCl_2$$

2. *നൈട്രൈലുകളിൽ നിന്ന്*

നൈട്രലുകളെ ഗ്രിഗ്നാർഡ് റീയേജന്റുമായി പ്രവർത്തിപ്പിച്ചതിനെ തുടർന്നുള്ള ജലവിശ്ലേഷണത്തിലൂടെ കീറ്റോൺ ലഭിക്കുന്നു.



പ്രൊപ്പിയോഫീനോൺ
(1- ഫിനൈൽ പ്രൊപ്പനോൺ)

3. *ബെൻസീൻ അല്ലെങ്കിൽ അതിന്റെ വ്യുൽപ്പന്നങ്ങളിൽ നിന്ന്*

നിർജല $AlCl_3$ ന്റെ സാന്നിദ്ധ്യത്തിൽ ബെൻസീൻ അല്ലെങ്കിൽ അതിന്റെ വ്യുൽപ്പന്നങ്ങൾ ആസിഡ് ക്ലോറൈഡുമായി പ്രവർത്തിപ്പിക്കുമ്പോൾ തത്തുല്യമായ കീറ്റോണുകൾ ലഭിക്കുന്നു. ഇതിനെ **ഫ്രിഡൽ ക്രാഫ്റ്റ് അസൈലേഷൻ രാസപ്രവർത്തനം** (Friedel-Crafts acylation reaction) എന്നു വിളിക്കുന്നു.

ഉദാഹരണം 12.1

താഴെപ്പറയുന്ന മാറ്റങ്ങൾ വരുത്തുന്നതിനാവശ്യമായ അഭികർമകങ്ങളുടെ (reagents) പേരുകൾ എഴുതുക.

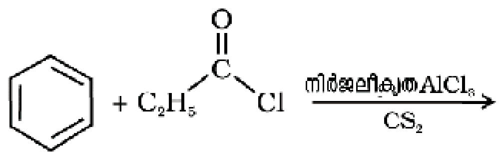
(i) ഹെക്സൻ-1-ഓൾ → ഹെക്സനാൽ
(ii) സൈക്ളോഹെക്സനോൾ → സൈക്ളോഹെക്സനോൺ
(iii) *p*-ഫ്ളൂറോടൊളുവീൻ → *p*-ഫ്ളൂറോബെൻസാൽഡിഹൈഡ്
(iv) ഈഥേൻനൈട്രൈൽ → എഥനാൽ
(v) അലൈൽ ആൾക്കഹോൾ → പ്രൊപ്പനാൽ
(vi) ബ്യൂട്ട്-2-ഈൻ → എഥനാൽ

ഉത്തരം

(i) $C_5H_5NH^+CrO_3Cl^-$ (PCC)
(ii) ആസിഡ് മാധ്യമത്തിലുള്ള CrO_3
(iii) അസെറ്റിക് അൻഹൈഡ്രൈഡിന്റെ സാന്നിധ്യത്തിലുള്ള CrO_3
1. CrO_2Cl_2 2. HOH
(iv) (ഡൈഐസോബ്യൂട്ടൈൽ) അലുമിനിയം ഹൈഡ്രൈഡ് (DIBAL-H)
(v) PCC
(vi) O_3/H_2O-Zn dust

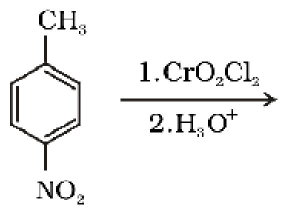
പാഠചോദ്യങ്ങൾ

12.2 താഴെപ്പറയുന്ന രാസപ്രവർത്തനങ്ങളിലൂടെ ലഭിക്കുന്ന ഉൽപ്പന്നങ്ങളുടെ ഘടന വരയ്ക്കുക.

(i) 

(ii) $(C_6H_5CH_2)_2Cd + 2\ CH_3COCl \rightarrow$

(iii) $H_3C-C\equiv C-H \xrightarrow{Hg^{2+},\ H_2SO_4}$

(iv) 

12.3 ഭൗതിക ഗുണങ്ങൾ

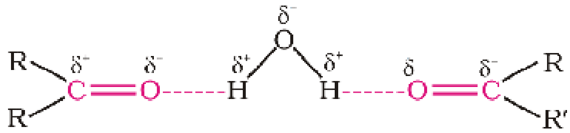
ആൽഡിഹൈഡുകളുടേയും കീറ്റോണുകളുടേയും ഭൗതിക ഗുണങ്ങൾ താഴെ വിശദീകരിച്ചിരിക്കുന്നു.

മെഥനാൽ സാധാരണ താപനിലയിൽ ഒരു വാതകമാണ്. എഥനാൽ ബാഷ്പശീലമുള്ള ഒരു ദ്രാവകവും. സാധാരണ താപനിലയിൽ മറ്റു ആൽഡിഹൈഡുകളും കീറ്റോണുകളും ദ്രാവകമോ ഖരമോ ആയാണ് കാണപ്പെടുന്നത്. ആൽഡിഹൈഡുകളുടെയും കീറ്റോണുകളുടെയും തിളനില തത്തുല്യമായ തന്മാത്രഭാരമുള്ള ഹൈഡ്രോകാർബണുകൾ, ഈഥർ എന്നിവയുടെ തിളനിലയേക്കാൾ ഉയർന്നതാണ്. ഇതിനു കാരണം Zzį þh þ Zzį þh A t\ ynk y{] nb b nÂ (dipole - dipole interaction) ആൽഡിഹൈഡുകളിലും കീറ്റോണുകളിലും ഉടലെടുക്കുന്ന ശക്തി കുറഞ്ഞ തന്മാത്രാസംയോജനം (molecular association) ആണ്. അന്തർ തന്മാത്രിക ഹൈഡ്രജൻ ബന്ധനത്തിന്റെ അഭാവം മൂലം അവയുടെ തിളനില സമാനമായ തന്മാത്രഭാരം ഉള്ള ആൽക്കഹോളിനേക്കാൾ താഴ്ന്നതാണ്.

തിളനിലയുടെ വർദ്ധനവ് അനുസരിച്ച് 58-60 തന്മാത്രഭാരമുള്ള സംയുക്തങ്ങളെ താഴെ ക്രമപ്പെടുത്തി എഴുതിയിരിക്കുന്നു.

	b.p.(K)	തന്മാത്രാഭാരം
n-ബ്യൂട്ടെയ്ൻ	273	58
മിഥൈൽഓക്സിഈഥെയ്ൻ	281	60
പ്രൊപ്പനാൽ	322	58
അസെറ്റോൺ	329	58
പ്രൊപ്പാൻ-1-ഓൾ	370	60

കുറഞ്ഞ തന്മാത്രാഭാരമുള്ള മെഥനാൽ, എഥനാൽ, പ്രൊപ്പനോൺ പോലുള്ള ആൽഡിഹൈഡുകളും കീറ്റോണും ജലത്തിൽ എല്ലാ അനുപാതത്തിലും ലയിക്കുന്നു. കാരണം അവ ജലവുമായി ഹൈഡ്രജൻ ബന്ധനം ഉണ്ടാകുന്നു.



എങ്കിലും ആൽക്കൈൽ ശൃംഖലയുടെ നീളം കൂടുന്നതിനനുസരിച്ചു ആൽഡിഹൈഡുകളുടേയും കീറ്റോണുകളുടേയും ലേയത്വം കുത്തനെ കുറയുന്നു. എല്ലാ ആൽഡിഹൈഡുകളും കീറ്റോണുകളും ബെൻസീൻ, ഈഥർ, മെഥനോൾ, ക്ലോറോഫോം തുടങ്ങിയ ഓർഗാനിക് ലായകങ്ങളിൽ നന്നായി ലയിക്കുന്നു. താഴ്ന്ന ആൽഡിഹൈഡുകൾക്ക് നിശ്ചിത രൂക്ഷഗന്ധമാണുള്ളത്. എന്നാൽ തന്മാത്രാഭാരം കൂടുന്തോറും ഗന്ധത്തിന്റെ രൂക്ഷത കുറഞ്ഞു വരികയും കൂടുതൽ വാസനയുള്ളതാകുകയും ചെയ്യുന്നു. വാസ്തവത്തിൽ പ്രകൃത്യാ ലഭിക്കുന്ന പല ആൽഡിഹൈഡുകളും കീറ്റോണുകളും പരിമള പദാർത്ഥങ്ങളും രുചിദായകവസ്തുക്കളും ഉണ്ടാക്കുന്നതിന് ഉപയോഗിക്കുന്നു.

ഉദാഹരണം 12.2

താഴെപ്പറയുന്ന സംയുക്തങ്ങളെ തിളനില വർദ്ധിക്കുന്നതിനനുസരിച്ച് ക്രമപ്പെടുത്തുക.

$CH_3CH_2CH_2CHO$, $CH_3CH_2CH_2CH_2OH$, H_5C_2-O-C_2H_5 . $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3$

ഉത്തരം:

ഈ സംയുക്തങ്ങളുടെ തന്മാത്രാഭാരം 72-74 എന്ന തോതിലാണ്. എന്നാൽ ബ്യൂട്ടൻ-1-ഓൾ തന്മാത്രകൾ അന്തർ തന്മാത്രിക ഹൈഡ്രജൻ ബന്ധനത്താൽ സംയോജിച്ച അവസ്ഥയിലായതിനാൽ ഈ സംയുക്തത്തിന്റെ തിളനില ഏറ്റവും ഉയർന്നതാണ്. ബ്യൂട്ടനാലിന്റെ ധ്രുവത ഇഥോക്സി ഇഥേനിലേക്കാൾ, കൂടുതലാണ്. അതിനാൽ ആദ്യം പറഞ്ഞ സംയുക്തത്തിൽ അന്തർ തന്മാത്രിക ദ്വിധ്രുവ - ദ്വിധ്രുവ അന്യോന്യക്രിയ (dipole-dipole interaction) ശക്തമാണ്. n-പെന്റേൻ തന്മാത്രകൾ തമ്മിൽ ശക്തി കുറഞ്ഞ വാൻ ഡെർ വാൾസ് ബലങ്ങളാണുള്ളത്. അതിനാൽ തന്നിരിക്കുന്ന സംയുക്തങ്ങളെ തിളനിലയുടെ ആരോഹണ ക്രമത്തിൽ ഇങ്ങനെ എഴുതാം.

$CH_3CH_2CH_2CH_3 < H_5C_2$ O $C_2H_5 < CH_3CH_2CH_2CHO < CH_3CH_2CH_2CH_2OH$

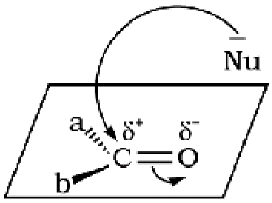
പാഠചോദ്യങ്ങൾ

12.3 താഴെപ്പറയുന്ന സംയുക്തങ്ങളെ അവയുടെ തിളനിലയുടെ ആരോഹണക്രമത്തിൽ എഴുതുക.

$CH_3CHO, CH_3CH_2OH, CH_3OCH_3, CH_3CH_2CH_3$

12.4 രാസപ്രവർത്തനങ്ങൾ

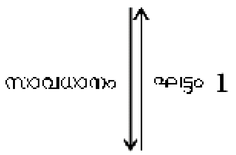
ആൽഡിഹൈഡുകളിലും കീറ്റോണുകളിലും കാർബൊണൈൽ ക്രിയാത്മക ഗ്രൂപ്പുള്ളതിനാൽ രണ്ടും സമാനമായ രാസപ്രവർത്തനങ്ങളാണ് നല്കുന്നത്.



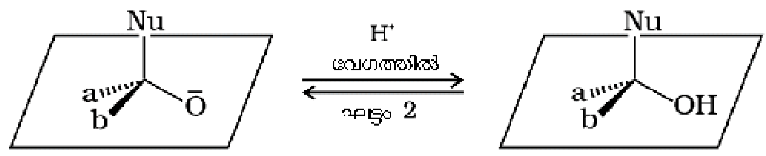
1. *ന്യൂക്ലിയോഫിലിക സങ്കലന രാസപ്രവർത്തനങ്ങൾ (Nucleophilic addition reactions)*

ആൽക്കീനുകളിൽ കാണപ്പെടുന്ന ഇലക്ട്രോഫിലിക സങ്കലന സംയോജന പ്രവർത്തനത്തിൽ നിന്ന് വ്യത്യസ്തമായി ആൽഡിഹൈഡുകളും കീറ്റോണുകളും ന്യൂക്ലിയോഫിലിക സങ്കലന പ്രവർത്തനങ്ങൾക്ക് വിധേയമാകുന്നു.

(i) ന്യൂക്ലിയോഫിലിക സങ്കലന രാസപ്രവർത്തനത്തിന്റെ ക്രിയാവിധി



ന്യൂക്ലിയോഫൈൽ ധ്രുവീയ സ്വഭാവമുള്ള കാർബൊണൈൽ ഗ്രൂപ്പിലെ ഇലക്ട്രോഫിലിക കാർബൺ ആറ്റവുമായി പ്രവർത്തിക്കുന്നു. ഇതു നടക്കുന്നത് sp^2 സങ്കരണത്തിലുള്ള കാർബൊണൈൽ കാർബൺ ആറ്റത്തിന്റെ ഓർബിറ്റലുകൾ ഉള്ള തലത്തിന് ലംബമായ ദിശയിലാണ്. ഈ പ്രക്രിയയിൽ sp^2 സങ്കരണത്തിലുള്ള കാർബൺ ആറ്റം sp^3 സങ്കരണത്തിലേയ്ക്ക് മാറുകയും ടെട്രാഹിഡ്രൽ ഘടനയുള്ള ആൽക്കോക്സൈഡ് മധ്യവർത്തി (intermediate) ഉൽപ്പാദിപ്പിക്കപ്പെടുകയും ചെയ്യുന്നു. ഈ മധ്യവർത്തി രാസപ്രവർത്തന മാധ്യമത്തിൽ നിന്ന് ഒരു പ്രോട്ടോണിനെ സ്വീകരിച്ച് വൈദ്യുതപരമായി നിഷ്ക്രിയമായ ഒരു ഉൽപ്പന്നമായി



*ചിത്രം **12.2:** കാർബണൈൽ കാർബണിലെ ന്യൂക്ലിയോഫൈൽ പ്രവർത്തനം*

മാറുന്നു. ഈ രാസപ്രവർത്തനത്തിന്റെ പരിണത ഫലം C-O ദ്വിബന്ധവുമായുള്ള Nu^- ന്റെയും H ന്റെയും സംയോജനമാണ് (ചിത്രം 12.2)

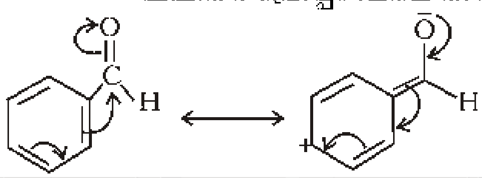
(ii) ക്രിയാശീലത:

ന്യൂക്ലിയോഫിലിക സങ്കലന രാസപ്രവർത്തനത്തിൽ സ്റ്റെറിക് ഇലക്ട്രോണിക ഘടകങ്ങൾ കാരണം ആൽഡിഹൈഡുകൾക്ക് കീറ്റോണുകളേക്കാൾ ക്രിയാശീലത കൂടുതലാണ്. ആൽഡിഹൈഡിൽ ഒരു പ്രതിസ്ഥാനി (substituent) മാത്രമാണുള്ളത്. എന്നാൽ കീറ്റോണിൽ രണ്ട് വലിയ പ്രതിസ്ഥാനികൾ ഉള്ളതിനാൽ സ്റ്റെറിക് (steric) കാരണത്തിൽ കാർബൊണൈൽ കാർബൺ ആറ്റത്തിലേയ്ക്കുള്ള ന്യൂക്ലിയോഫൈലിന്റെ ആഗമനം തടസ്സപ്പെടുന്നു. ഇലക്ട്രോണികമായി പരിഗണിക്കുമ്പോൾ ആൽഡിഹൈഡ്, കീറ്റോണിനേക്കാൾ ക്രിയാശീലത കൂടിയ സംയുക്തങ്ങളാണ്. കാരണം കീറ്റോണിലുള്ള രണ്ടു ആൽക്കൈൽ ഗ്രൂപ്പ് അതിലെ കാർബൊണൈൽ കാർബൺ ആറ്റത്തിന്റെ ഇലക്ട്രോൺ സ്നേഹി സ്വഭാവം/ഇലക്ട്രോഫിലികത ഗണ്യമായി കുറയ്ക്കുന്നു.

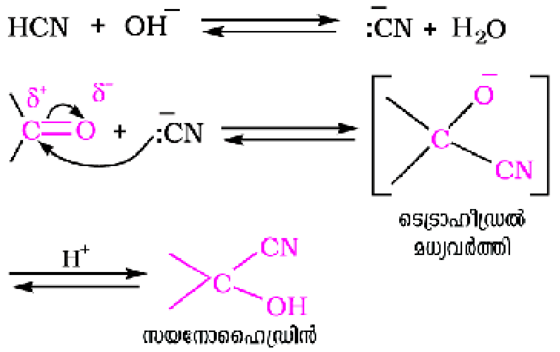
ഉദാഹരണം 12.3

ന്യൂക്ലിയോഫിലിക് സംയോജന രാസപ്രവർത്തനത്തിൽ ബെൻസാൽഡിഹൈഡിന് പ്രൊപ്പനാലിനേക്കാൾ ക്രിയാശീലത കൂടുതലോ അതോ കുറവോ? നിങ്ങളുടെ ഉത്തരത്തിന് വിശദീകരണം നല്കുക.

ഉത്തരം: ബെൻസാൽഡിഹൈഡിലെ കാർബൊണൈൽ കാർബൺ ആറ്റത്തിന്റെ ഇലക്ട്രോഫിലികത പ്രൊപ്പനാലിലെ കാർബൊണൈൽ കാർബൺ ആറ്റത്തിന്റേതിനേക്കാൾ കുറവാണ്. അനുരൂപീകരണംമൂലം ബെൻസാൽഡിഹൈഡിലെ കാർബൊണൈൽ ഗ്രൂപ്പിന്റെ ധ്രുവത കുറഞ്ഞിരിക്കുന്നു. അതിനാൽ ബെൻസാൽഡിഹൈഡിന്റെ ക്രിയാശീലത പ്രൊപ്പനാലിന്റേതിനേക്കാൾ കുറവാണ്.

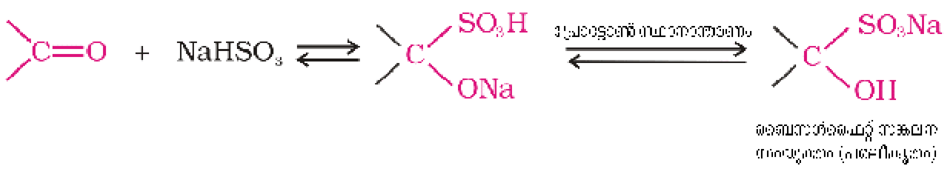


(iii) ന്യൂക്ലിയോഫിലിക സങ്കലനത്തിനും, ന്യൂക്ലിയോഫിലിക സങ്കലന-വിലോപന പ്രതിപ്രവർത്തനങ്ങൾക്കും ചില ഉദാഹരണങ്ങൾ.



(a) *ഹൈഡ്രജൻ സയനൈഡിന്റെ സങ്കലനം (HCN):* ആൽഡിഹൈഡുകളും കീറ്റോണുകളും ഹൈഡ്രജൻ സയനൈഡുമായി പ്രവർത്തിച്ച് സയനോഹൈഡ്രിനുകൾ നൽകുന്നു. ശുദ്ധമായ HCN മായി രാസപ്രവർത്തനം വളരെ സാവധാനത്തിൽ നടക്കുന്നതിനാൽ ആൽക്കലി ഒരു ഉൽപ്രേരകമായി ഉപയോഗിക്കുന്നു. തത്ഫലമുണ്ടാകുന്ന സയനൈഡ് അയോൺ (CN⁻) തീവ്രത കൂടിയ ന്യൂക്ലിയോഫൈൽ ആകയാൽ കാർബൊണൈൽ കാർബണുമായി വേഗത്തിൽ സംയോജിച്ച് സയനോഹൈഡ്രിൻ ആയി മാറുന്നു.

(b) *സോഡിയം ഹൈഡ്രജൻ സൾഫൈറ്റിന്റെ സങ്കലനം:* സോഡിയം ഹൈഡ്രജൻ സൾഫൈറ്റ് ആൽഡിഹൈഡും കീറ്റോണുമായി സംയോജിച്ച് സങ്കലന ഉൽപ്പന്നങ്ങൾ ഉണ്ടാക്കുന്നു.

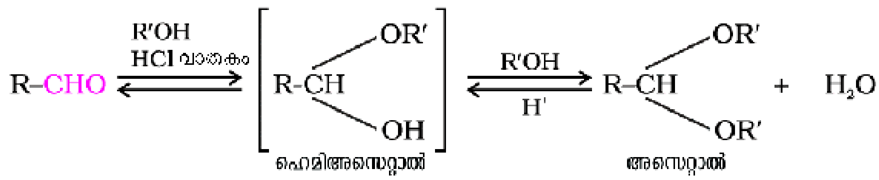


നേരത്തെ സൂചിപ്പിച്ച സ്റ്റെറിക് ഘടകം കാരണം ഈ രാസസംതുലനം ആൽഡിഹൈഡുകളിൽ വലതുവശത്തേക്ക് നീങ്ങിയും കീറ്റോണുകളിൽ ഇടതുവശത്തേക്ക് നീങ്ങിയുമാണ് കാണപ്പെടുന്നത്.

ഹൈഡ്രജൻ സൾഫൈറ്റ് സംയോജിത സംയുക്തം ജലത്തിൽ ലയിക്കുന്നവയാണ്. ഇവയെ നേർത്ത മിനറൽ ആസിഡുമായോ ആൽക്കലിയുമായോ പ്രവർത്തിപ്പിച്ചാൽ തുടക്കത്തിലുള്ള കാർബൊണൈൽ സംയുക്തം തിരികെ ലഭിക്കുന്നു. ആൽഡിഹൈഡുകളെ വേർതിരിച്ചെടുക്കുന്നതിനും ശുദ്ധീകരിക്കുന്നതിനും ഈ രാസപ്രവർത്തനം ഉപയോഗപ്രദമാണ്.

(c) *ഗ്രിഗ്നാർഡ് റിയേജന്റുകളുടെ സങ്കലനം:* (യൂണിറ്റ് 11, ക്ലാസ്സ് xii)

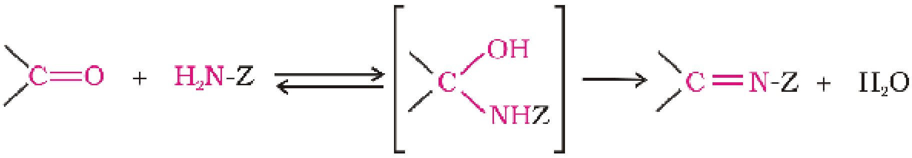
(d) *ആൽക്കഹോളുകളുടെ സങ്കലനം:* ആൽഡിഹൈഡുകൾ ഈർപ്പരഹിത ഹൈഡ്രജൻ ക്ലോറൈഡിന്റെ സാന്നിദ്ധ്യത്തിൽ ഒരു തുല്യാങ്കം (Equivalent) മോണോഹൈഡ്രിക് ആൽക്കഹോളുമായി പ്രവർത്തിച്ച് ഹെമിഅസെറ്റാൽ എന്നറിയപ്പെടുന്ന ആൽക്കോക്സി ആൽക്കഹോൾ മധ്യവർത്തികൾ (inter-mediates) ഉണ്ടാകുന്നു. തുടർന്ന് അവ മറ്റൊരു ആൽക്കഹോൾ തൻമാത്രയുമായി പ്രവർത്തിച്ച് അസെറ്റാൽ എന്നറിയപ്പെടുന്ന ജെം-ഡൈ ആൽക്കോക്സി സംയുക്തമായി മാറുന്നു.



കീറ്റോണുകൾ ഇതേ സാഹചര്യത്തിൽ തന്നെ എഥിലീൻ ഗ്ലൈക്കോളുമായി പ്രവർത്തിച്ച് എഥിലീൻ ഗ്ലൈക്കോൾ കീറ്റാലുകൾ (Ethylene glycol ketals) എന്നറിയപ്പെടുന്ന വലയ ഉൽപ്പന്നങ്ങൾ ഉണ്ടാകുന്നു.

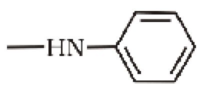
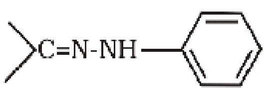
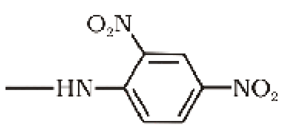
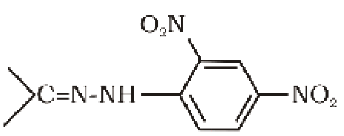
ഈർപ്പരഹിത ഹൈഡ്രജൻ ക്ലോറൈഡ് കാർബൊണൈൽ സംയുക്തത്തിലെ ഓക്സിജനെ പ്രോട്ടോണേറ്റ് ചെയ്തുകൊണ്ട് കാർബൊണൈൽ കാർബണിന്റെ ഇലക്ട്രോഫിലികത വർധിപ്പിക്കുന്നു. ഇത് എഥിലീൻ ഗ്ലൈക്കോളിന്റെ ന്യൂക്ലിയോഫിലിക സങ്കലനത്തിന് കൂടുതൽ അനുകൂലമായിത്തീരുന്നു. അസെറ്റാലുകളും കീറ്റാലുകളും മിനറൽ ആസിഡുകളുടെ ജലീയലായനിയാൽ വിശ്ലേഷണത്തിനു വിധേയമായി യഥാക്രമം തത്തുല്യ ആൽഡിഹൈഡുകളും കീറ്റോണുകളും നൽകുന്നു.

(c) *അമോണിയയുടെയും അവയുടെ വ്യുൽപ്പന്നങ്ങളുടെയും സങ്കലനം:* അമോണിയയെയും അവയുടെ വ്യുൽപ്പന്നങ്ങളെയും പോലുള്ള ന്യൂക്ലിയോഫൈലുകൾ (H_2N-Z) ആൽഡിഹൈഡിലെയും കീറ്റോണിലെയും കാർബൊണൈൽ ഗ്രൂപ്പുമായി സംയോജിക്കുന്നു. ആസിഡുകൾ ഉൽപ്രേരകമാകുന്ന ഈ രാസ പ്രവർത്തനം ഉഭയദിശീയമാണ്. മധ്യവർത്തികളുടെ ധ്രുതഗതിയിലുള്ള നിർജലീകരണം സംതുലനത്തെ കൂടുതൽ ഉൽപ്പന്നമുണ്ടാകുന്ന ദിശയിലേക്ക് പിൻതുണയ്ക്കുകയും >C=N-Z എന്ന ഉൽപ്പന്നം ഉണ്ടാകുകയും ചെയ്യുന്നു.



Z = ആൽക്കൈൽ, അരൈൽ, OH, NH_2, C_6H_5NH, $NHCONH_2$, തുടങ്ങിയവ.

പട്ടിക 12.2: ആൽഡിഹൈഡുകളുടെയും കീറ്റോണുകളുടെയും ചില N പ്രതിസ്ഥാപിത വ്യുൽപ്പന്നങ്ങൾ (>C=N-Z)

Z	അഭികാരകത്തിന്റെ പേര്	കാർബൊണൈൽ വ്യുൽപ്പന്നം	ഉൽപ്പന്നത്തിന്റെ പേര്
H	അമോണിയ (Ammonia)	>C=NH	ഇമിൻ Imine
-R	അമീൻ (Amine)	>C=NR	പ്രതിസ്ഥാപിത ഇമിൻ Substituted imine (Schiff's base)
—OH	ഹൈഡ്രോക്സിലമീൻ (Hydroxylamine)	>C=N-OH	ഓക്സൈം Oxime
NH_2	ഹൈഡ്രസീൻ (Hydrazine)	>C=N-NH_2	ഹൈഡ്രസോൺ Hydrazone
	ഫിനൈൽഹൈഡ്രസീൻ (Phenylhydrazine)		ഫിനൈൽഹൈഡ്രസോൺ Phenylhydrazone
	2,4-ഡൈനൈട്രോഫിനൈൽ ഹൈഡ്രസീൻ (2,4 Dinitrophenyl hydrazine)		2,4, ഡൈനൈട്രോഫിനൈൽ ഹൈഡ്രസോൺ 2,4 Dinitrophenyl-hydrazone
$—NH—C(=O)—NH_2$	സെമികാർബസൈഡ് (Semicarbazide)	$>C=N-NH—C(=O)—NH_2$	സെമികാർബസോൺ Semicarbazone

* 2,4-DNP-വ്യുൽപ്പന്നങ്ങൾ മഞ്ഞ, ഓറഞ്ച് അല്ലെങ്കിൽ ചുവന്ന ഖരങ്ങളാണ്. ഇത് ആൽഡിഹൈഡുകളെയും കീറ്റോണുകളെയും തിരിച്ചറിയുന്നതിന് ഉപയോഗപ്രദമാണ്.

2 *നിരോക്സീകരണം*

(i) *ആൽക്കഹോളിലേയ്ക്കുള്ള നിരോക്സീകരണം:* സോഡിയം ബോറോഹൈഡ്രൈഡ് ($NaBH_4$) അഥവാ ലിഥിയം അലുമിനിയം ഹൈഡ്രൈഡ് ($LiAlH_4$) കൊണ്ടോ അതുമല്ലെങ്കിൽ ഉൽപ്രേരക ഹൈഡ്രോജനീകരണം മുലമോ ആൽഡിഹൈഡും കീറ്റോണും യഥാക്രമം പ്രൈമറി ആൽക്കഹോളും സെക്കണ്ടറി ആൽക്കഹോളുമായി നിരോക്സികരിക്കപ്പെടുന്നു. (യൂണിറ്റ് 11 ക്ലാസ്സ് XII)

(ii) *ഹൈഡ്രോകാർബണിലേയ്ക്കുള്ള നിരോക്സീകരണം:* സിങ്ക് അമാൽഗവും ഗാഢ ഹൈഡ്രോക്ലോറിക് ആസിഡും ഉപയോഗിച്ചോ (**ക്ലെമെൻസെൻ നിരോക്സീകരണം** Clemmensen reduction) ഹൈഡ്രസീനും തുടർന്ന്, ഉയർന്ന തിളനിലയുള്ള എഥിലിൻ ഗ്ലൈക്കോൾ പോലെയുള്ള ലായകത്തിൽ പൊട്ടാസ്യം ഹൈഡ്രോക്സൈഡ് ചേർത്തു ചൂടാക്കിയോ (**വുൾഫ്-കിഷനർ നിരോക്സീകരണം** - Wolf-Kishner reduction) ആൽഡിഹൈഡുകളിലും കീറ്റോണുകളിലുമുള്ള കാർബൊണൈൽ ഗ്രൂപ്പിനെ CH_2 ഗ്രൂപ്പ് ആയി നിരോക്സീകരിക്കുന്നു.

$$\gt C{=}O \xrightarrow[HCl]{Zn\text{-}Hg} \gt CH_2 + H_2O$$
(ക്ലെമെൻസെൻ നിരോക്സീകരണം)

$$\gt C{=}O \xrightarrow[-H_2O]{NH_2NH_2} \gt C{=}NNH_2 \xrightarrow[\text{heat}]{KOH/\text{എഥിലിൻ ഗ്ലൈക്കോൾ}} \gt CH_2 + N_2$$
(വുൾഫ്- കിഷ്നർ നിരോക്സീകരണം)

3 *ഓക്സീകരണം*

ബെർഹാർഡ് ടൊളൻസ് (1841-1918) ജർമനിയിലെ ഗോട്ടിങ്ഗൻ യൂണിവേഴ്സിറ്റിയിലെ രസതന്ത്ര പ്രൊഫസർ

ഓക്സീകരണ രാസപ്രവർത്തനത്തിൽ ആൽഡിഹൈഡുകൾ കീറ്റോണുകളിൽ നിന്ന് വ്യത്യാസപ്പെട്ടിരിക്കുന്നു. സാധാരണ ഓക്സികാരികളായ HNO_3, $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$ എന്നിവയുടെ സാന്നിദ്ധ്യത്തിൽ ആൽഡിഹൈഡുകൾ എളുപ്പത്തിൽ ഓക്സികരണത്തിനു വിധേയമായി കാർബോക്സിലിക് ആസിഡുകളായി മാറുന്നു. വളരെ വീര്യം കുറഞ്ഞ ഓക്സീകാരികൾ, പ്രധാനമായും ടൊളൻസ് അഭികർമകം (Tollens reagent), ഫെലിങ്ങ്സ് അഭികർമകം (Fehlings reagent) എന്നിവ ആൽഡിഹൈഡുകളെ ഓക്സികരിക്കുന്നു.

$$R\text{-}CHO \xrightarrow{[O]} R\text{-}COOH$$

കീറ്റോണുകൾ പൊതുവെ തീവ്രമായ സാഹചര്യത്തിലാണ് (അതായത് - ശക്തികൂടിയ ഓക്സീകാരകങ്ങൾ, ഉയർന്ന താപനില) ഓക്സീകരണത്തിന് വിധേയമാകുന്നത്. ഈ ഓക്സീകരണ പ്രക്രിയയിൽ C-C ബന്ധത്തിന് വിഘടനം സംഭവിക്കുകയും, ഓക്സീകരണത്തിനു വിധേയമായ കീറ്റോണിനെക്കാൾ കുറഞ്ഞ എണ്ണം കാർബൺ ആറ്റങ്ങളുള്ള കാർബോക്സിലിക് ആസിഡുകളുടെ മിശ്രിതമായിത്തിരുകയും ചെയ്യുന്നു.

$$R-\overset{1}{C}H_2-\underset{\|\atop O}{\overset{2}{C}}-\overset{3}{C}H_2\text{-}R' \xrightarrow{[O]} R\text{-}COOH + R'\text{-}CH_2COOH$$
(C_1-C_2 ബന്ധവിഘടനംമൂലം)

$$+$$

$$R\text{-}CH_2COOH + R'\text{-}COOH$$
(C_2-C_3 ബന്ധവിഘടനംമൂലം)

ആൽഡിഹൈഡുകളെയും കീറ്റോണുകളെയും തമ്മിൽ തിരിച്ചറിയുന്നതിനായി താഴെപ്പറയുന്ന ശക്തി കുറഞ്ഞ ഓക്സികാരകങ്ങൾ ഉപയോഗിക്കുന്നു.

(i) *ടൊളൻസ് പരീക്ഷണം:* ആൽഡിഹൈഡുകളെ പുതിയതായി ഉണ്ടാക്കിയ അമോണിയ ചേർത്ത സിൽവർ നൈട്രേറ്റ് (Ammoniacal silver nitrate) ലായനി (ടൊളൻസ് അഭികർമകം - Tollen's reagent) ചേർത്ത് ചൂടാക്കുമ്പോൾ ഉണ്ടാകുന്ന സിൽവർ ലോഹം തിളക്കമുള്ള കണ്ണാടി പോലെ കാണപ്പെടുന്നു. ഈ പ്രവർത്തനം ആൽക്കലൈൻ മാധ്യമത്തിലാണ് നടക്കുന്നത്. ആൽഡിഹൈഡുകൾ ഓക്സീകരിക്കപ്പെട്ട തത്തുല്യമായ കാർബോക്സിലേറ്റ് ആനയോൺ ഉണ്ടാകുന്നു.

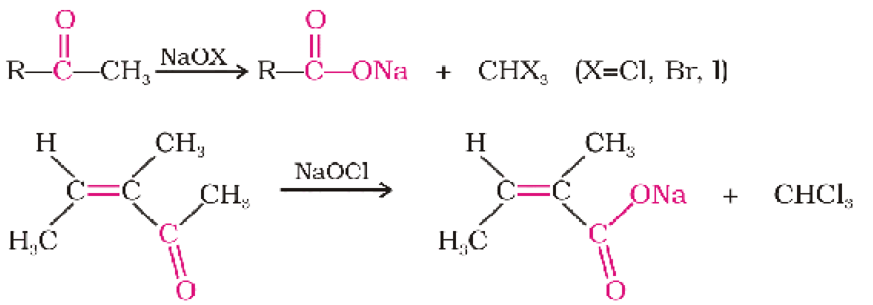
$$RCHO + 2[Ag(NH_3)_2]^+ + 3\,\bar{O}H \longrightarrow RCO\bar{O} + 2Ag + 2H_2O + 4NH_3$$

(ii) *ഫെലിങ് പരീക്ഷണം:* രണ്ടു ലായനികൾ ചേർന്നതാണ് ഫെലിങ് അഭികർമകം - ഫെലിങ് ലായനി A ഉം ഫെലിങ് ലായനി B ഉം. ഫെലിങ് ലായനി A കോപ്പർ സൾഫേറ്റിന്റെ ജലീയലായനിയാണ്. ഫെലിങ് ലായനി B ആൽക്കലൈൻ സോഡിയം പൊട്ടാഷ്യം ടാർട്രേറ്റ് (Rochelle salt) ആണ്. പരീക്ഷണത്തിനു മുമ്പ് ഈ രണ്ടു ലായനിയും തുല്യ അളവിൽ കലർത്തുന്നു. ഫെലിങ്സ് റീയേജന്റും ആൽഡിഹൈഡും ചേർത്തു ചൂടാക്കുമ്പോൾ ഒരു ചുവപ്പു കലർന്ന തവിട്ടു നിറത്തിലുള്ള അവക്ഷിപ്തം ലഭിക്കുന്നു. ആൽഡിഹൈഡ് തത്തുല്യമായ കാർബോക്സിലേറ്റ് ആനയോൺ ആയി ഓക്സീകരിക്കപ്പെടുന്നു. ആരോമാറ്റിക ആൽഡിഹൈഡുകൾ ഈ പരീക്ഷണം തരില്ല.

$$R\text{-}CHO + 2Cu^{2+} + 5\bar{O}H \longrightarrow RCO\bar{O} + Cu_2O + 3H_2O$$

ചുവപ്പുകലർന്ന ബ്രൗൺ അവക്ഷിപ്തം

(iii) *ഹാലോഫോം രാസപ്രവർത്തനത്തിലൂടെ മീഥൈൽ കീറ്റോണുകളുടെ ഓക്സീകരണം:* കാർബൊണൈൽ കാർബൺ ആറ്റത്തിൽ ഒരു മീഥൈൽ ഗ്രൂപ്പെങ്കിലും ഉള്ള ആൽഡിഹൈഡുകളും. കീറ്റോണുകളും (മീഥൈൽ കീറ്റോൺ) സോഡിയം ഹൈപ്പോ ഹാലൈറ്റിനാൽ ഓക്സികരിക്കപ്പെട്ട് തത്തുല്യമായ കാർബോക്സിലിക് ആസിഡിന്റെ സോഡിയം ലവണമായി മാറുന്നു. ഈ ലവണത്തിൽ കാർബൊണൈൽ സംയുക്തത്തിലുണ്ടായിരുന്നതിനേക്കാൾ ഒരു കാർബൺ ആറ്റം കുറവായിരിക്കും.



മീഥൈൽ ഗ്രൂപ്പ് ഹാലൊഫോം ആയി മാറ്റപ്പെടുന്നു. തന്മാത്രയിൽ C=C ഉണ്ടായിരുന്നാലും ഓക്സീകരണം ദ്വിബന്ധനത്തിനെ ബാധിക്കുന്നില്ല.

CH_3CO ഗ്രൂപ്പിനെയോ ഓക്സികരണത്തിലൂടെ CH_3CO ഗ്രൂപ്പായി മാറുന്ന CH_3-$CH(OH)$ ഗ്രൂപ്പിനെയോ തിരിച്ചറിയുന്നതിനുവേണ്ടി സോഡിയം ഹൈപ്പോ അയോഡൈറ്റ് ഉപയോഗിച്ചുള്ള അയോഡഫോം രാസപ്രവർത്തനം ഉപയോഗപ്രദമാണ്.

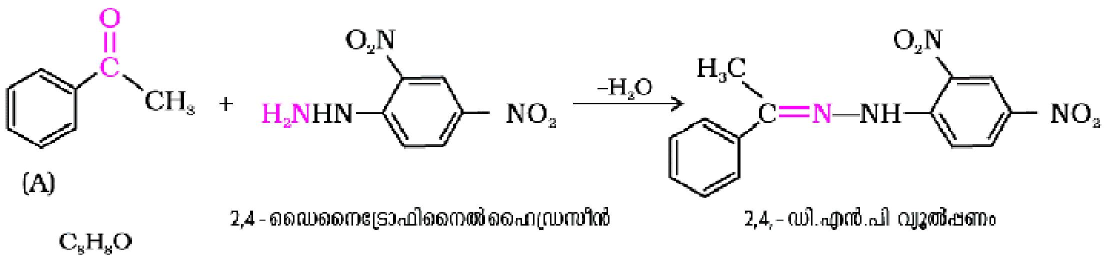
ഉദാഹരണം 12.4

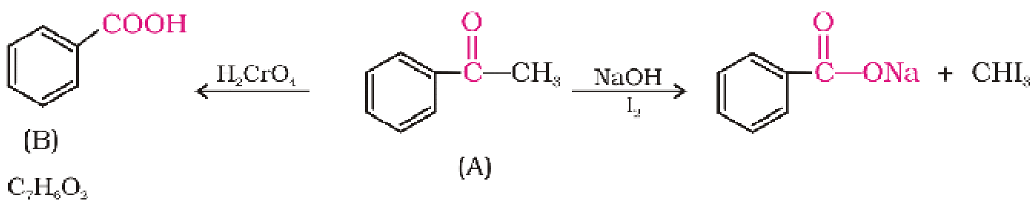
C_8H_8O എന്ന തന്മാത്രാസൂത്രമുള്ള A എന്ന ജൈവരാസസംയുക്തം 2,4 DNP റിയേജന്റുമായി പ്രവർത്തിച്ച് ഓറഞ്ച് - റെഡ് അവക്ഷിപ്തവും സോഡിയം ഹൈഡ്രോക്സൈഡിന്റെ സാന്നിദ്ധ്യത്തിൽ അയോഡിനുമായി പ്രവർത്തിച്ച് മഞ്ഞ അവക്ഷിപ്തവും നൽകുന്നു. ഇത് ടോളൻസ് റിയേജന്റിനെയോ ഫെലിംങ് ലായനിയെയോ നിരോക്സികരിക്കുന്നനില്ലന്നു മാത്രമല്ല ജലീയ ബ്രോമിൻ ലായനിയെയോ, ബെയേർസ് റിയേജന്റിനേയോ വർണ്ണരഹിതമാക്കുന്നുമില്ല. ക്രോമിക് ആസിഡിന്റെ സാന്നിദ്ധ്യത്തിൽ തീവ്രമായ ഓക്സികരണത്തിന് വിധേയമാക്കുമ്പോൾ അത് $C_7H_6O_2$ എന്ന തന്മാത്രസൂത്രമുള്ള B എന്ന കാർബോക്സിലിക ആസിഡ് തരുന്നു. A, B എന്ന സംയുക്തങ്ങളെ തിരിച്ചറിഞ്ഞ് ഇതിലുൾപ്പെടുന്ന രാസപ്രവർത്തനങ്ങൾ വിശദീകരിക്കുക.

ഉത്തരം

'A' എന്ന സംയുക്തം 2,4 DNP വ്യുൽപ്പന്നം ഉണ്ടാകുന്നു. അതിനാൽ അതൊരു ആൽഡിഹൈഡോ കീറ്റോണോ ആണ്. അത് ടോളൻസ് റിയേജന്റിനെയോ, ഫെലിങ് റിയേജന്റിനേയോ നിരോക്സികരിക്കാത്തതിനാൽ 'A' ഒരു കീറ്റോൺ ആയിരിക്കും. 'A' അയോഡോഫോം പരീക്ഷണം തരുന്നതിനാൽ അതൊരു മിഥൈൽ കിറ്റോൺ ആയിരിക്കണം. ഇതിന്റെ തന്മാത്രാസൂത്രം ഉയർന്ന അപൂരിതാവസ്ഥ കാണിക്കുന്നുണ്ടെങ്കിലും ബ്രോമിൻ ലായനിയെയോ ബെയേർസ് റിയേജന്റിനെയയോ വർണ്ണരഹിതമാക്കുന്നില്ല. ആരോമാറ്റിക് വലയത്തിന്റെ സാന്നിദ്ധ്യം മൂലമുള്ള അപൂരിതാവസ്ഥയാണിത് കാണിക്കുന്നത്.

സംയുക്തം B, കീറ്റോണിന്റെ ഓക്സികരണഫലമായുള്ള ഒരു ഉൽപ്പന്നമായതിനാൽ അതൊരു കാർബോക്സിലിക് ആസിഡ് ആയിരിക്കണം. 'B' യുടെ തന്മാത്രസൂത്രം കാണിക്കുന്നത് അത് ബെൻസോയിക് ആണെന്നാണ്. അതിനാൽ 'A' ഒരു പ്രതിസ്ഥാപിത ഗ്രൂപ്പുള്ള അരോമാറ്റിക് ഫീനൈൽ കീറ്റോൺ ആയിരിക്കണം. 'A' യുടെ തന്മാത്രസൂതത്രം വ്യക്തമാക്കുന്നത് അത് ഫിനൈൽ മിഥൈൻ കിറ്റോൺ (അസെറ്റോഫീനോൺ) ആയിരിക്കണം എന്നാണ്. രാസപ്രവർത്തനം താഴെപറയുന്നതുപോലെയാണ്.

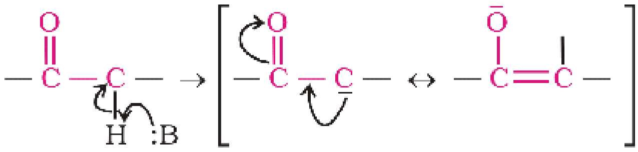




4 α-ഹൈഡ്രജൻ മൂലമുള്ള രാസപ്രവർത്തനം

ആൽഡിഹൈഡിലും കീറ്റോണിലും ഉള്ള α-ഹൈഡ്രജന്റെ അമ്ലത്വം: α-H ആറ്റത്തിന്റെ അമ്ലസ്വഭാവം കാരണം ആൽഡിഹൈഡുകളും കീറ്റോണുകളും അനവധി രാസപ്രവർത്തനങ്ങൾക്ക് വിധേയമാക്കുന്നു.

കാർബൊണൈൽ സംയുക്തങ്ങളിലെ α-H ആറ്റങ്ങളുടെ അമ്ലതയ്ക്കു കാരണം കർബോണിൽ ഗ്രൂപ്പിന്റെ ശക്തമായ ഇലക്ട്രോൺ പിൻവലിക്കൽ (Electron withdrawing) പ്രഭാവവും സംയുഗ്മിക്ഷാരത്തിന്റെ (conjugate base) അനുരൂപീകരണ സ്ഥിരീകരണവുമാണ്.



(i) *ആൽഡോൾ കണ്ടൻസേഷൻ (Aldol condensation):* കുറഞ്ഞത് ഒരു α-ഹൈഡ്രജൻ ആറ്റമെങ്കിലും ഉള്ള ആൽഡിഹൈഡുകളും കീറ്റോണുകളും ഉൽപ്രേരകമായ നേർപ്പിച്ച ആൽക്കലിയുടെ സാന്നിദ്ധ്യത്തിൽ പ്രവർത്തിച്ച് യഥാക്രമം β-ഹൈഡ്രോക്സി ആൽഡിഹൈഡുകളും (ആൽഡോൾ, aldols) അല്ലെങ്കിൽ β-ഹൈഡ്രോക്സി കീറ്റോണുകളും (കീറ്റോളുകൾ, ketols) നൽകുന്നു. ഈ പ്രവർത്തനം **ആൽഡോൾ രാസപ്രവർത്തനം** (aldol reaction) എന്നറിയപ്പെടുന്നു.

$$2\,CH_3{-}CHO \underset{}{\overset{\text{നേർ NaOH}}{\rightleftharpoons}} CH_3{-}\underset{\underset{OH}{|}}{CH}{-}CH_2{-}CHO \xrightarrow[-H_2O]{\Delta} CH_3{-}CH{=}CH{-}CHO$$

എഥനാൽ

3-ഹൈഡ്രോക്സിബ്യൂട്ടനാൽ (ആൽഡോൾ)

ബ്യൂട്ട്-2-ഈനാൽ

ആൽഡോൾ കണ്ടൻസേഷൻ ഉൽപന്നം

$$2CH_3{-}CO{-}CH_3 \overset{Ba(OH)_2}{\rightleftharpoons} CH_3{-}\underset{\underset{OH}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}}{-}CH_2CO{-}CH_3 \xrightarrow[-H_2O]{\Delta} CH_3{-}\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}{=}CH{-}CO{-}CH_3$$

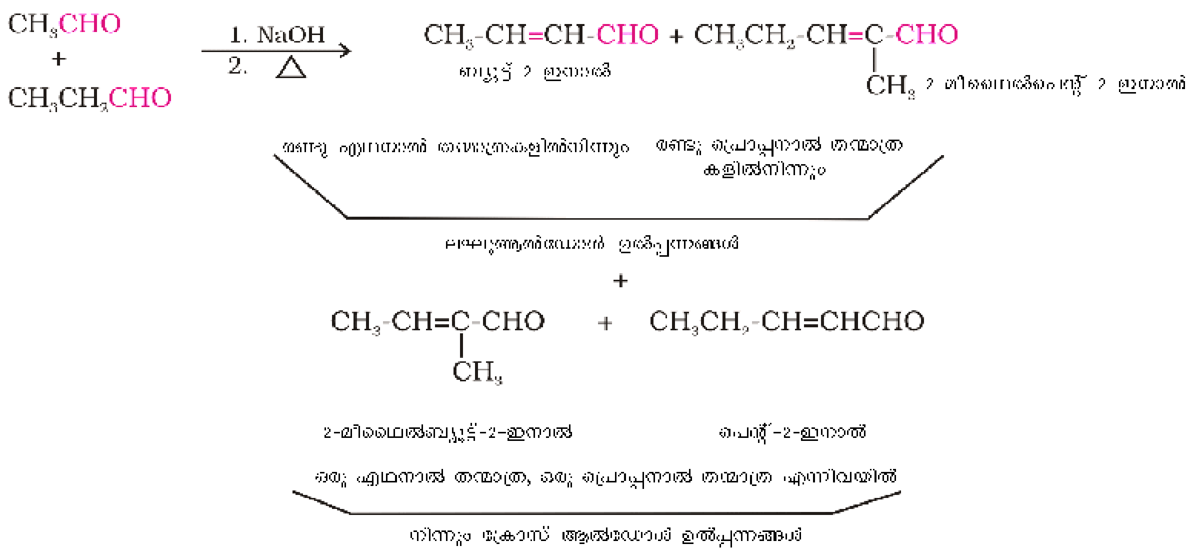
പ്രൊപ്പനോൺ

കീറ്റോൾ (4-ഹൈഡ്രോക്സി-4-മീഥൈൽപെന്റൻ-2-ഓൺ)

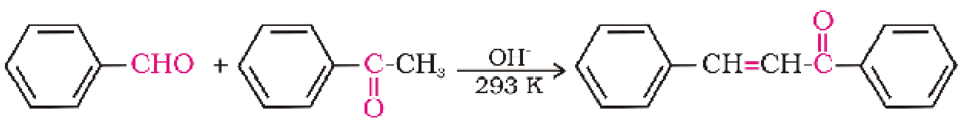
4-മീഥൈൽപെന്റ്-3-ഈൻ-2-ഓൺ (ആൽഡോൾ കണ്ടൻസേഷൻ ഉൽപ്പന്നം)

ഉൽപ്പന്നങ്ങളിലുള്ള രണ്ടു ക്രിയാത്മക ഗ്രൂപ്പുകളായ ആൽഡിഹൈഡ്, ആൽക്കഹോൾ എന്നിവയിൽ നിന്നാണ് 'ആൽഡോൾ' എന്ന നാമം രൂപീകൃതമായത്. ആൽഡോളും കീറ്റോളും വളരെ വേഗത്തിൽ ജലതന്മാത്ര നഷ്ടപ്പെട്ട് ആൽഡോൾ കൺണ്ടൻസേഷൻ ഉൽപ്പന്നങ്ങളായ α, β അപൂരിത കാർബൊണൈൽ സംയുക്തങ്ങൾ ഉണ്ടാക്കുന്നു. ഈ രാസപ്രവർത്തം **ആൽഡോൾ കണ്ടൻസേഷൻ** പ്രവർത്തനം എന്നാണ് അറിയപ്പെടുന്നത്. കീറ്റോണുകൾക്ക് ആൽഡിഹൈഡുകളോടുള്ള സമാനത കാരണം കീറ്റോണുകൾ കീറ്റോളുകളാണ് നൽകുന്നതെങ്കിലും (കീറ്റോ - ആൽക്കഹോൾ ഗ്രൂപ്പ് ഉൾക്കൊള്ളുന്ന സംയുക്തങ്ങൾ) പൊതുവായി ഉപയോഗിക്കുന്ന ആൽഡോൾ കണ്ടൻസേഷൻ എന്ന നാമകരണം, കീറ്റോണുകളുടെ രാസപ്രവർത്തനത്തിനും സാർത്ഥകമാണ്.

(ii) *ക്രോസ് ആൽഡോൾ കണ്ടൻസേഷൻ (Cross aldol condensation):* വ്യത്യസ്തമായ രണ്ടു ആൽഡിഹൈഡുകൾ തമ്മിലോ, കീറ്റോണുകൾ തമ്മിലോ ആൽഡിഹൈഡും കീറ്റോണും തമ്മിലോ ആൽഡോൾ കണ്ടൻസേഷൻ പ്രവർത്തനം നടക്കുകയാണെങ്കിൽ ഇത് **ക്രോസ് ആൽഡോൾ കൺണ്ടൻ സേഷൻ** പ്രവർത്തനം എന്നറിയപ്പെടുന്നു. രണ്ടു തന്മാത്രകളും α-ഹൈഡ്രജൻ ആറ്റം ഉൾക്കൊള്ളുന്നുവെങ്കിൽ നാലു ഉൽപ്പന്നങ്ങളുടെ ഒരു മിശ്രിതമാണ് ലഭിക്കുന്നത്. എഥനാലും പ്രൊപ്പനാലും തമ്മിലുള്ള ആൽഡോൾ പ്രവർത്തനത്തിലൂടെ അത് താഴെ വിശദമാക്കുന്നു.



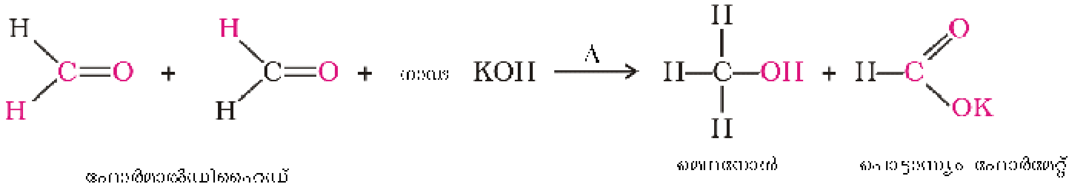
ക്രോസ് ആൽഡോൾ പ്രവർത്തനങ്ങളിൽ ഒരു തന്മാത്ര ആൽഡിഹൈഡും മറ്റേത് കീറ്റോണും ആകാവുന്നതാണ്.

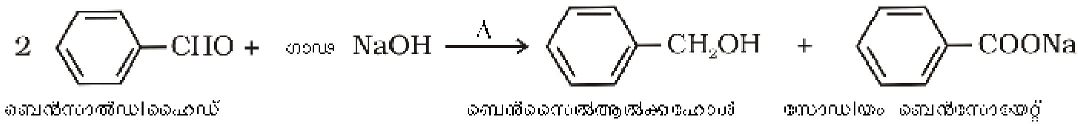


1, 3 ഡൈഫിനൈൽ
പ്രൊപ്പ്-2-ഈൻ-1-ഓൺ
(ബെൻസാൽഅസറ്റോഫീനോൺ)
(പ്രധാന ഉൽപ്പന്നം)

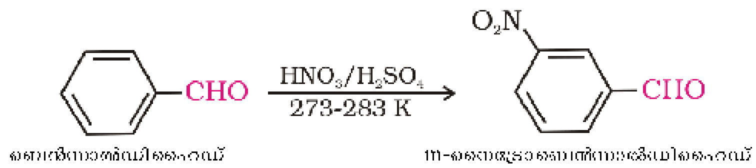
5. *മറ്റു രാസപ്രവർത്തനങ്ങൾ*

(i) *കാനിസാറോ പ്രവർത്തനം:* ഗാഢ ആൽക്കലിയുമായി പ്രവർത്തിപ്പിക്കുമ്പോൾ α-H ആറ്റം ഇല്ലാത്ത ആൽഡിഹൈഡുകൾ സ്വയം ഓക്സികരണ നിരോക്സികരണ (self - Oxidation - reduction / disproportionation) പ്രവർത്തനത്തിനു വിധേയമാകുന്നു. ഒരു ആൽഡിഹൈഡ് തന്മാത്ര ആൾക്കഹോളായി നിരോക്സികരിക്കപ്പെടുമ്പോൾ മാറ്റൊന്ന് കാർബോക്സിലിക് ആസിഡിന്റെ ലവണമായി ഓക്സീകരിക്കപ്പെടുകയും ചെയ്യുന്നു.





(ii) *ഇലക്ട്രോഫിലിക ആദേശരാസപ്രവർത്തനം (Electrophilic substitution reaction)*: ആരോമാറ്റിക് ആൽഡിഹൈഡുകളും കീറ്റോണുകളും ഇലക്ട്രോഫിലിക ആദേശ രാസപ്രവർത്തനത്തിനു വിധേയമാകുമ്പോൾ കാർബൺ വലയത്തിലെ കർബൊണൈൽ ഗ്രൂപ്പ് മെറ്റ ദിശീയമായുള്ള (meta direction) നിഷ്ക്രിയ (deactivating) ഗ്രൂപ്പായി വർത്തിക്കുന്നു.



പാഠചോദ്യങ്ങൾ

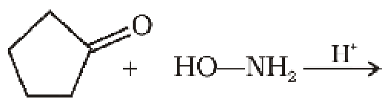
12.4 ന്യൂക്ലിയോഫിലിക സങ്കലന രാസപ്രവർത്തനങ്ങളിൽ താഴെപ്പറയുന്ന സംയുക്തങ്ങളെ അവയുടെ ക്രിയാശീലതയുടെ ആരോഹണക്രമത്തിൽ എഴുതുക.

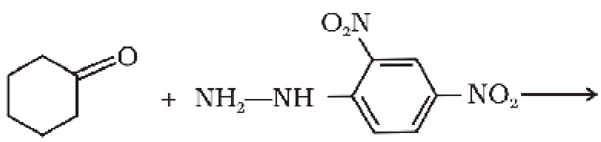
(i) എഥനാൽ, പ്രൊപ്പനാൽ, പ്രൊപ്പനോൺ, ബ്യൂട്ടനോൺ

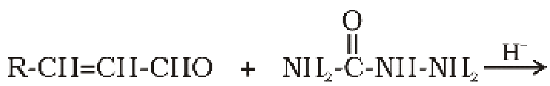
(ii) ബെൻസാൽഡിഹൈഡ്, p-ടൊളുവാൽഡിഹൈഡ്, p-നൈട്രോബെൻസാൽഡിഹൈഡ്, അസെറ്റോഫിനോൺ.

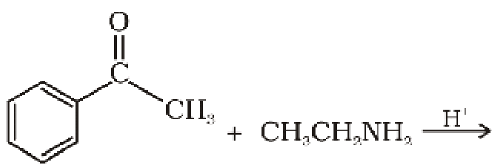
സൂചന: സ്റ്റെറിക് ഇഫക്റ്റും ഇലക്ട്രോണിക് ഇഫക്റ്റും പരിഗണിക്കുക.

12.5 താഴെപ്പറയുന്ന രാസപ്രവർത്തനങ്ങളുടെ ഉൽപ്പന്നങ്ങൾ ഏതെന്നു പ്രവചിക്കുക.

(i) 

(ii) 

(iii) 

(iv) 

12.5 ആൽഡിഹൈഡുകളുടെയും കീറ്റോണുകളുടെയും ഉപയോഗങ്ങൾ

രാസവ്യവസായത്തിൽ ആൽഡിഹൈഡുകളും കീറ്റോണുകളും ലായകങ്ങളായും, പല ഉൽപ്പന്നങ്ങളുടേയും നിർമ്മാണത്തിനാവശ്യമായ പ്രാരംഭ പദാർഥങ്ങളായും അഭികാരകങ്ങളായും ഉപയോഗിക്കുന്നു. ഫോർമാലിൻ എന്നറിയപ്പെടുന്ന 40% ഫോർമാൽഡിഹൈഡ് ലായനി ജൈവികസ്പെസിമെനുകൾ പരിരക്ഷണം ചെയ്യുന്നതിനും ബേക്കലൈറ്റ് (ഒരു ഫിനോൾ -ഫോർമാൽഡിഹൈഡ് റെസിൻ) യൂറിയ - ഫോർമാൽഡിഹൈഡ് റെസിൻ, മറ്റു പോളിമെറിക് ഉൽപ്പന്നങ്ങൾ എന്നിവ നിർമ്മിക്കുന്നതിനും ഉപയോഗിക്കുന്നു. അസെറ്റിക് ആസിഡ്, ഈഥൈൽ അസറ്റേറ്റ്, വിനൈൽ അസറ്റേറ്റ്, പോളിമറുകൾ, മരുന്നുകൾ മുതലായവ നിർമ്മിക്കുന്നതിനുള്ള പ്രാരംഭപദാർഥമായി അസെറ്റാൽഡിഹൈഡ് പ്രധാനമായി ഉപയോഗിക്കുന്നു. സുഗന്ധദ്രവ്യങ്ങളുടെയും ചായങ്ങളുടെയും വ്യവസായത്തിൽ ബെൻസാൽഡിഹൈഡ് ഉപയോഗിക്കുന്നു. അസെറ്റോണും ഈഥൈൽ മീഥൈൽ കീറ്റോണും സാധാരണയായി ഉപയോഗിക്കുന്ന വ്യാവസായിക ലായകങ്ങളാണ്. ബ്യൂട്ടിറാൽഡിഹൈഡ്, വാനിലിൻ, അസെറ്റോഫീനോൺ, കർപ്പൂരം തുടങ്ങിയ ആൽഡിഹൈഡുകളും കീറ്റോണുകളും ഗന്ധത്തിന്റെയും രുചിയുടെയും കാര്യത്തിൽ പേരു കേട്ടവയാണ്.

കാർബോക്സിലിക് ആസിഡുകൾ

കാർബോക്സിൽ (–COOH) എന്ന ക്രിയാത്മക ഗ്രൂപ്പുള്ള കാർബണിക സംയുക്തങ്ങൾ കാർബോക്സിലിക് ആസിഡുകൾ എന്നറിയപ്പെടുന്നു. കാർബൊണൈൽ ഗ്രൂപ്പിനോട് ഒരു ഹൈഡ്രോക്സിൽ ഗ്രൂപ്പ് ബന്ധിച്ചിരിക്കുന്നതു കൊണ്ടാണ് ഈ ക്രിയാത്മക ഗ്രൂപ്പിനെ കാർബോക്സിൽ എന്നു പറയുന്നത്. കാർബോക്സിൽ കാർബണുമായി ബന്ധിച്ചിരിക്കുന്ന അൽക്കൈൽ അല്ലെങ്കിൽ അരൈൽ ഗ്രൂപ്പുകളാണ് ഒരു കാർബോക്സിലിക് ആസിഡ് ആലിഫാറ്റിക് (RCOOH) ആണോ ആരോമാറ്റിക് (ArCOOH) ആണോ എന്ന് നിശ്ചയിക്കുന്നത്. ധാരാളം കാർബോക്സിലിക ആസിഡുകൾ പ്രകൃതിയിൽ കാണപ്പെടുന്നു. **ഫാറ്റി ആസിഡുകൾ** എന്നറിയപ്പെടുന്ന തന്മാത്രാഭാരം കൂടിയ (C_{12} - C_{18}) അലിഫാറ്റിക കാർബോക്സിലിക് ആസിഡുകൾ പ്രകൃതി ദത്തമായ കൊഴുപ്പിൽ ഗ്ലിസറോളിന്റെ എസ്റ്ററുകളുടെ രൂപത്തിലാണ് കാണപ്പെടുന്നത്. അൻഹൈഡ്രൈഡുകൾ, എസ്റ്ററുകൾ, ആസിഡ് ക്ലോറൈഡുകൾ, അമൈഡുകൾ തുടങ്ങി പ്രധാനപ്പെട്ട അനേകം ജൈവീക സംയുക്തങ്ങളുടെ നിർമ്മാണത്തിൽ പ്രാരംഭ പദാർത്ഥമെന്ന നിലയിൽ കാർബോക്സിലിക് ആസിഡുകൾ പ്രയോജനപ്പെടുന്നു.

12.6 കാർബോക്സിൽ ഗ്രൂപ്പിന്റെ ഘടനയും നാമകരണവും

12.6.1 നാമകരണം

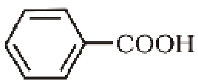
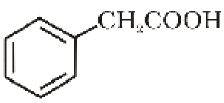
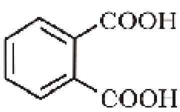
പ്രകൃതിയിൽ നിന്ന് ആദ്യകാലങ്ങളിൽ വേർതിരിച്ചെടുത്തിരുന്ന ഓർഗാനിക് സംയുക്തങ്ങളായതിനാൽ കാർബോക്സിലിക് ആസിഡുകളിൽ ഭൂരിഭാഗവും അവയുടെ പൊതുനാമത്തിലാണ് അറിയപ്പെടുന്നത്. ഇവയുടെ പൊതുനാമം "ic acid" എന്ന പിൻപ്രത്യയത്തിൽ അവസാനിക്കുന്നു. കാർബോക്സിലിക് ആസിഡുകളുടെ പ്രകൃതിദത്തമായ സ്രോതസ്സുകളുടെ ഗ്രീക്ക് അല്ലങ്കിൽ ലാറ്റിൻ പേരുകളിൽ നിന്നാണ് ഇവയുടെ പൊതുനാമം ഉത്ഭവിച്ചിരിക്കുന്നത്. ഉദാഹരണത്തിന് ഫോർമിക് ആസിഡ് (HCOOH) ആദ്യമായി ലഭിച്ചത് ചുവന്ന ഉറുമ്പുകളിൽ നിന്നും (ലാറ്റിൻ: ഫോർമിക = ഉറുമ്പ്), അസെറ്റിക് ആസിഡ് (CH_3COOH) വിനിഗറിൽ നിന്നും (ലാറ്റിൻ: അസെറ്റം = വിനാഗിരി), ബ്യൂട്ടിറിക് ആസിഡ് ($CH_3CH_2CH_2COOH$) കനച്ച വെണ്ണയിൽ (ലാറ്റിൻ: ബ്യൂട്ടിറം = ബട്ടർ) നിന്നുമാണ്.

IUPAC രീതിയിൽ അലിഫാറ്റിക് കാർബോക്സിലിക് ആസിഡിന്റെ നാമം ലഭിക്കുന്നതിന് തത്തുല്യമായ ആൽക്കെയിനിന്റെ നാമത്തിലെ അവസാന അക്ഷരമായ 'e' മാറ്റി, "oic acid" എന്നു ചേർക്കുന്നു. കാർബൺ ശൃംഖലയ്ക്ക് എണ്ണം, കൊടുക്കുമ്പോൾ

12.5 താഴെപ്പറയുന്ന രാസപ്രവർത്തനങ്ങളുടെ ഉൽപ്പന്നകൾ ഏതെന്നു പ്രവചിക്കുക.

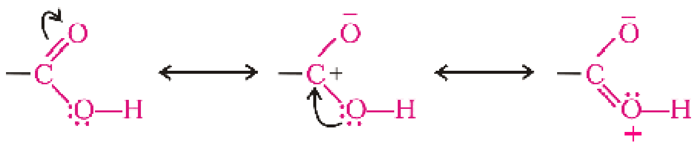
കാർബോക്സിലിക് കാർബൺ ആറ്റത്തിന് ഒന്ന് (1) എന്ന സംഖ്യ നൽകുന്നു. രണ്ടു കാർബോക്സിൽ ഗ്രൂപ്പുള്ള ആസിഡുകൾക്ക് പേരു നൽകുമ്പോൾ അതിലെ കാർബൺ ആറ്റങ്ങളുടെ എണ്ണത്തിനു തത്തുല്യമായ ആൽക്കേനിന്റെ പേരിനുശേഷം ഡൈഓയിക് ആസിഡ് എന്നു ചേർക്കണം. മൂന്നോ അതിലധികമോ കാർബോക്സിലിക് ഗ്രൂപ്പുള്ള സംയുക്തങ്ങൾക്കു പേരുനൽകുമ്പോൾ കാർബോക്സിൽ ഗ്രൂപ്പ് ഒഴികെയുള്ള ആൽക്കൈൽ ശൃംഖലയിൽ എണ്ണമിടുക. കാർബോക്സിൽ ഗ്രൂപ്പുകളുടെ എണ്ണം ആൽക്കൈൽ ശൃംഖലയുടെ മൂലനാമത്തിനോടൊപ്പം ഗുണിത പിൻ പ്രത്യയങ്ങളായ ട്രൈ കാർബോക്സിലിക് ആസിഡ് തുടങ്ങിയവ ചേർത്തെഴുതുക.

പട്ടിക 12:3 ചില കാർബോക്സിലിക് ആസിഡുകളുടെ പേരും ഘടനയും

ഘടന	പൊതുനാമം	IUPAC നാമം
$HCOOH$	ഫോർമിക് ആസിഡ്	മെഥനോയിക് ആസിഡ്
CH_3COOH	അസെറ്റിക് ആസിഡ്	എഥനോയിക് ആസിഡ്
CH_3CH_2COOH	പ്രൊപ്പിയോണിക് ആസിഡ്	പ്രൊപ്പനോയിക് ആസിഡ്
$CH_3CH_2CH_2COOH$	ബ്യൂട്ടിറിക് ആസിഡ്	ബ്യൂട്ടനോയിക് ആസിഡ്
$(CH_3)_2CHCOOH$	ഐസോബ്യൂട്ടറിക് ആസിഡ്	2-മീഥൈൽ പ്രൊപ്പനോയിക് ആസിഡ്
$HOOC\ COOH$	ഓക്സാലിക് ആസിഡ്	ഈഥേൻഡൈഓയിക് ആസിഡ്
$HOOC\ CH_2\ COOH$	മലോണിക് ആസിഡ്	പ്രൊപ്പെയിൻഡൈഓയിക് ആസിഡ്
$HOOC\ (CH_2)_2\ COOH$	സക്സിനിക് ആസിഡ്	ബ്യൂട്ടേൻഡൈഓയിക് ആസിഡ്
$HOOC\text{-}(CH_2)_3\text{-}COOH$	ഗ്ലൂട്ടാറിക് ആസിഡ്	പെന്റേൻഡൈഓയിക് ആസിഡ്
$HOOC\text{-}(CH_2)_4\text{-}COOH$	അഡിപ്പിക് ആസിഡ്	ഹെക്സേൻഡൈഓയിക് ആസിഡ്
$HOOC\text{-}CH_2\text{-}CH(COOH)\text{-}CH_2\text{-}COOH$	ട്രൈകാർബലൈലിക് ആസിഡ് അഥവാ കാർബലൈലിക് ആസിഡ്	പ്രൊപ്പേൻ 1,2,3 ട്രൈകാർബോക്സിലിക് ആസിഡ്
	ബെൻസോയിക് ആസിഡ്	ബെൻസീൻകാർബോക്സിലിക്ആസിഡ് (ബെൻസോയിക് ആസിഡ്)
	ഫിനൈൽ അസെറ്റിക് ആസിഡ്	2- ഫിനൈൽഎഥനോയിക് ആസിഡ്
	താലിക് ആസിഡ്	ബെൻസീൻ 1,2 - ഡൈകാർബോക്സിലിക് ആസിഡ്

12.6.2 കാർബോക്സിലിക് ഗ്രൂപ്പിന്റെ ഘടന:

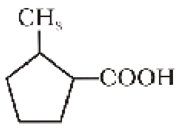
കാർബോക്സിലിക് ആസിഡുകളിൽ കാർബോക്സിൽ കാർബണിലേയ്ക്കുള്ള ബന്ധങ്ങൾ ഒരു തലത്തിൽ സ്ഥിതി ചെയ്യുന്നു. അവ തമ്മിൽ 120° കോണിൽ വേർതിരിച്ചിരിക്കുന്നു. കാർബോക്സിലിക് കാർബൺ, കാർബൊണൈൽ കാർബണിനേക്കാൾ ഇലക്ട്രോഫിലികത കുറഞ്ഞവയാണ്. ഇതിനു കാരണം താഴെ കൊടുത്തിരിക്കുന്ന സാദ്ധ്യമായ അനുരൂപീകരണ ഘടനകൾ ആണ്.

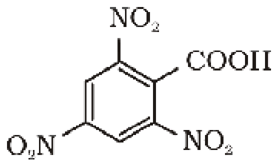


പാഠ ചോദ്യങ്ങൾ

12.6 താഴെപ്പറയുന്ന സംയുക്തങ്ങളുടെ IUPAC നാമം എഴുതുക.

(i) $Ph\ CH_2CH_2COOH$ (ii) $(CH_3)_2C{=}CHCOOH$

(iii) 

(iv) 

12.7 കാർബോക്സിലക് ആസിഡുകളുടെ നിർമ്മാണ രീതികൾ

കാർബോക്സിലിക് ആസിഡുകൾ നിർമ്മിക്കുന്ന ചില പ്രധാനപ്പെട്ട രീതികൾ താഴെ പ്പറയുന്നവയാണ്.

1. *പ്രൈമറി ആൽക്കഹോളുകൾ, ആൽഡിഹൈഡുകൾ എന്നിവയിൽ നിന്ന്.*

നിർവ്വീര്യ/അമ്ലീയ / ക്ഷാരീയ മാധ്യമത്തിലുള്ള പൊട്ടാസ്യം പെർമാംഗനേറ്റ് ($KMnO_4$), അമ്ലീയ പൊട്ടാസ്യം ഡൈക്രോമേറ്റ് ($K_2Cr_2O_7$), അമ്ലീയമാധ്യമത്തിലുള്ള ക്രോമിയം ട്രൈ ഓക്സൈഡ് (CrO_3) (ജോൺസ് റിയേജന്റ്) എന്നീ സാധാരണ ഓക്സീകാരികൾ പ്രൈമറി ആൽക്കഹോളുകളെ വളരെ എളുപ്പത്തിൽ കാർബോക്സിലിക് ആസിഡുകളായി ഓക്സീകരിക്കുന്നു.

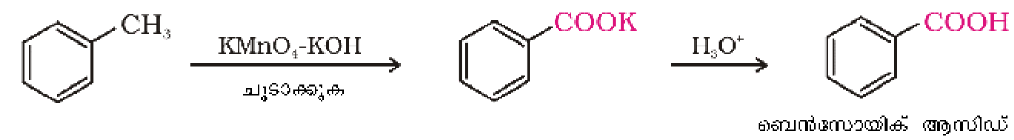
$$RCH_2OH \xrightarrow[2.\ H_3\overset{+}{O}]{1.\ \text{ക്ഷാരീയ}\ KMnO_4} RCOOH$$

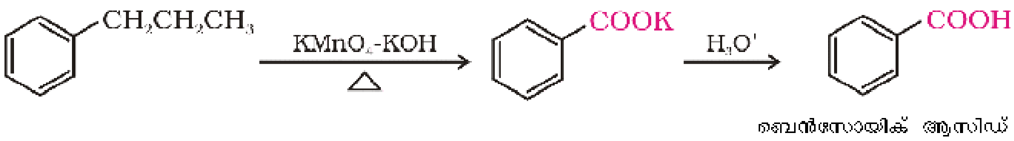
$$\underset{\text{ഡെക്കൻ-1-ഓൾ}}{CH_3(CH_2)_8CH_2OH} \xrightarrow[\text{ജോൺസ് അഭികർമ്മം}]{CrO_3\text{-}H_2SO_4} \underset{\text{ഡെക്കനോയിക് ആസിഡ്}}{CH_3(CH_2)_8COOH}$$

ശക്തി കുറഞ്ഞ ഓക്സീകാരികളുടെ സാന്നിദ്ധ്യത്തിൽ ആൽഡിഹൈഡുക ളിൽ നിന്ന് നമുക്ക് കാർബോക്സിലിക് ആസിഡുകൾ തയ്യാറാക്കാവുന്നതാണ്.

2 *ആൽക്കൈൽ ബെൻസീനുകളിൽ നിന്ന്*

ക്രോമിക് ആസിഡ് അല്ലെങ്കിൽ അമ്ലീയ/ക്ഷാരീയ $KMnO_4$, എന്നിവയുടെ സാന്നി ദ്ധ്യത്തിൽ ശക്തമായ ഓക്സീകരണത്തിലൂടെ ആൽക്കൈൽ ബെൻസീനുകളിൽ നിന്നും ആരോമാറ്റിക് കാർബോക്സിലിക് ആസിഡുകൾ തയ്യാറാക്കാവുന്നതാണ്. പാർശ്വശൃംഖല എത്ര നീളമുള്ളതായാലും ആ മുഴുവൻ ശൃംഖലയും ഓക്സീകര ണത്തിനു വിധേയമായി കാർബോക്സിലിക് ഗ്രൂപ്പായി മാറുന്നു. പ്രൈമറി, സെക്കണ്ടറി ആൽക്കൈൽ ഗ്രൂപ്പുകൾ ഇതേ രീതിയിൽ ഓക്സീകരിക്കപ്പെടുമ്പോൾ ടെർഷറി (tertiary) ആൽക്കൈൽ ഗ്രൂപ്പിന് ഒന്നും സംഭവിക്കുന്നില്ല. അനുയോജ്യ മായ പ്രതിസ്ഥാപിത ആൽക്കീനുകളും ഇതുപോലുള്ള ഓക്സീകാരികളുടെ സാന്നി ദ്ധ്യത്തിൽ കാർബോക്സിലിക് ആസിഡാക്കി ഓക്സീകരിക്കാവുന്നതാണ്. (യൂണിറ്റ് 13, ക്ലാസ് XII)



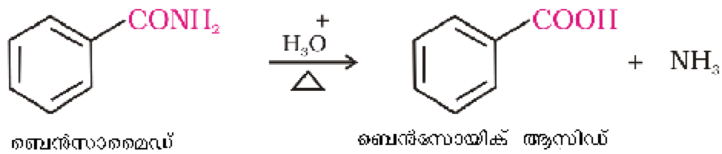


3. *നൈട്രലുകൾ, അമൈഡുകൾ എന്നിവയിൽ നിന്ന് (From Nitriles and Amides)*

ഉൽപ്രേരകങ്ങളായ H^+ അഥവാ $\bar{O}H$ അയോണുകളുടെ സാന്നിദ്ധ്യത്തിൽ നൈട്രൈലുകൾ ജലവിശ്ലേഷണത്തിലൂടെ അമൈഡുകൾ ആകുകയും തുടർന്നു കാർബോക്സിലിക് ആസിഡുകളായി മാറുകയും ചെയ്യുന്നു. മൃദുവായ പ്രവർത്തനാന്തരീക്ഷം നൽകി അമൈഡ് ഉണ്ടാകുമ്പോൾ തന്നെ രാസ പ്രവർത്തനം നിറുത്താവുന്നതാണ്.

$$R\text{-}CN \xrightarrow[H_2O]{\overset{+}{H} \text{ അഥവാ } \bar{O}H} R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-NH_2 \xrightarrow[\Delta]{\overset{+}{H} \text{ അഥവാ } \bar{O}H} RCOOH$$

$$\underset{\text{എഥനാമൈഡ്}}{CH_3CONH_2} \xrightarrow[\Delta]{H_3\overset{+}{O}} \underset{\text{എഥനോയിക് ആസിഡ്}}{CH_3COOH} + NH_3$$



4. *ഗ്രിഗ്നാർഡ് റിയേജന്റുകളിൽ നിന്ന് (From Grignard reagents)*

ഗ്രിഗ്നാർഡ് റിയേജന്റുകൾ ഖരകാർബൺ ഡൈഓക്സൈഡു (ഡ്രൈ ഐസ്)മായി പ്രവർത്തിച്ച് കാർബോക്സിലിക് ആസിഡുകളുടെ ലവണങ്ങൾ ഉണ്ടാകുന്നു. ഇവ മിനറൽ ആസിഡുകൾ ഉപയോഗിച്ച് അമ്ലീകരണത്തിന് വിധേയമാക്കിയാൽ കാർബോക്സിലിക് ആസിഡുകളായി മാറുന്നു.

$$R\text{-}Mg\text{-}X + O{=}C{=}O \longrightarrow R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O^-MgX^+ \xrightarrow{H_3O^+} RCOOH$$

ഗ്രിഗ്നാർഡ് റിയേജന്റും നൈട്രൈലുകളും ആൽക്കൈൽ ഹാലൈഡുകളിൽ നിന്ന് ഉണ്ടാകുമെന്ന് നിങ്ങൾ പഠിച്ചിട്ടുണ്ടല്ലോ (യൂണിറ്റ് 10, ക്ലാസ്സ് XII).

മുകളിൽ പറഞ്ഞ 3 ഉം 4 ഉം രീതികൾ ആൽക്കൈൽ ഹാലൈഡുകളെക്കാൾ ഒരു കാർബൺ ആറ്റം കൂടുതലുള്ള കാർബോക്സിലിക് ആസിഡുകൾ തയ്യാറാക്കാൻ സഹായകമാണ്. (ശ്രേണിയുടെ ആരോഹണം – ascending the series)

5. *അസൈൽ ഹാലൈഡുകൾ, അൻഹൈഡ്രൈഡുകൾ എന്നിവയിൽ നിന്ന്* *(From acyl halides and anhydrides)*

ആസിഡ് ക്ലോറൈഡിനെ ജലവിശ്ലേഷണത്തിന് വിധേയമാക്കിയാൽ കാർബോക്സിലിക് ആസിഡ് ഉണ്ടാകുന്നു. എന്നാൽ ക്ഷാരമടങ്ങിയ ജലീയലായനിയിൽ ഇതിലും വേഗത്തിൽ ജലവിശ്ലേഷണം നടന്ന് കാർബോക്സിലേറ്റ് അയോൺ ഉണ്ടാവുകയും അത് അമ്ലീകരിക്കുമ്പോൾ, തത്തുല്യ കാർബോക്സിലിക് ആസിഡായി മാറുകയും ചെയ്യുന്നു. നേരെമറിച്ച് അൻഹൈഡ്രൈഡുകൾ ജലവിശ്ലേഷണത്തിലൂടെ തത്തുല്യ കാർബോക്സിലിക് ആസിഡുകളായി മാറുന്നു.

$$RCOCl \xrightarrow{H_2O} RCOOH + \bar{C}l$$

$$RCOCl \xrightarrow{\bar{O}H/H_2O} RCOO^- + \bar{C}l \xrightarrow{H_3O^+} RCOOH$$

$$(C_6H_5CO)_2O \xrightarrow{H_2O} 2\,C_6H_5COOH$$

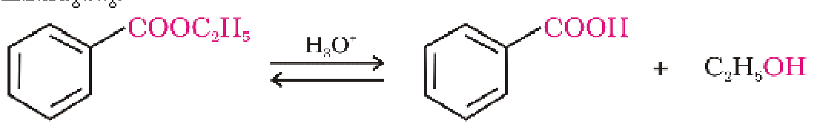
ബെൻസോയിക് അൻഹൈഡ്രൈഡ് — ബെൻസോയിക് ആസിഡ്

$$C_6H_5COOCOCH_3 \xrightarrow{H_2O} C_6H_5COOH + CH_3COOH$$

ബെൻസോയിക് എഥനോയിക് അൻഹൈഡ്രൈഡ് — ബെൻസോയിക് ആസിഡ് — എഥനോയിക് ആസിഡ്

6. *എസ്റ്ററുകളിൽ നിന്ന്*

എസ്റ്ററുകൾ അമ്ലീയ ജലവിശ്ലേഷണത്തിന് വിധേയമാക്കുമ്പോൾ നേരിട്ടു തന്നെ കാർബോക്സിലിക് ആസിഡുകൾ ലഭിക്കുന്നു. എന്നാൽ ക്ഷാരീയ ജലവിശ്ലേഷണത്തിന് വിധേയമാക്കുമ്പോൾ ആദ്യം കാർബോക്സിലേറ്റുകൾ ലഭിക്കുന്നു. അവയെ അമ്ലീകരിക്കുമ്പോൾ തത്തുല്യമായ കാർബോക്സിലിസ് ആസിഡുകൾ ലഭിക്കുന്നു.



ഈഥൈൽ ബെൻസോയേറ്റ് — ബെൻസോയിക് ആസിഡ്

$$CH_3CH_2CH_2COOC_2H_5 \overset{NaOH}{\rightleftharpoons} CH_3CH_2CH_2COONa + C_2H_5OH$$

ഈഥൈൽ ബ്യൂട്ടനോയേറ്റ്

$$CH_3CH_2CH_2COONa \xrightarrow{H_3O^+} CH_3CH_2CH_2COOH$$

ബ്യൂട്ടനോയിക് ആസിഡ്

ഉദാഹരണം 12.5

താഴെപ്പറയുന്ന രാസപരിവർത്തനം വരുത്തുന്നതിനാവശ്യമായ രാസസമവാക്യങ്ങൾ എഴുതുക.

(i) ബ്യൂട്ടാൻ-1→ഓൾ→ബ്യൂട്ടനോയിക് ആസിഡ്
(ii) ബെൻസൈൽ ആൽക്കഹോൾ→ഫിനൈൽ എഥനോയിക് ആസിഡ്
(iii) 3-നൈട്രോബ്രോമോബെൻസീൻ→3-നൈട്രോബെൻസോയിക് ആസിഡ്
(iv) 4-മീഥൈൽ അസറ്റോഫീനോൺ→ബെൻസീൻ-1, 4-ഡൈകാർബോക്സിലിക് ആസിഡ്
(v) സൈക്ലോ ഹെക്സീൻ→ഹെക്സേൻ-1, 6-ഡൈഓയിക് ആസിഡ്
(vi) ബ്യൂട്ടനാൽ→ബ്യൂട്ടനോയിക് ആസിഡ്

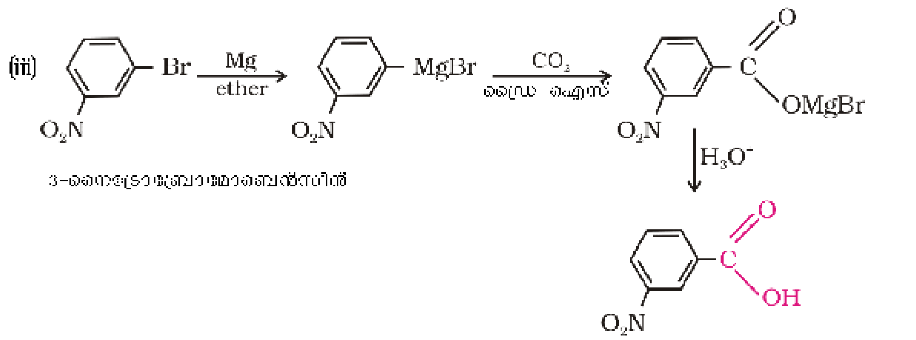
ഉത്തരം:

(i) $CH_3CH_2CH_2CH_2OH \xrightarrow[\text{ജോൺസ് അഭികർമകം}]{CrO_3\text{-}H_2SO_4} CH_3CH_2CH_2COOH$

ബ്യൂട്ടാൻ-1-ഓൾ → ബ്യൂട്ടനോയിക് ആസിഡ്

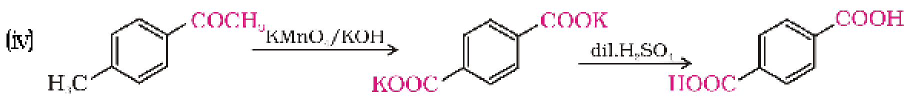
(ii) $C_6H_5CH_2OH \xrightarrow{HBr} C_6H_5CH_2Br \xrightarrow{KCN} C_6H_5CH_2CN \xrightarrow[\Delta]{H_3O^+} C_6H_5CH_2COOH$

ബെൻസൈൽ ആൽക്കഹോൾ → ബെൻസൈൽ ബ്രോമൈഡ് → ബെൻസൈൽ സയനൈഡ് → ഫിനൈൽഎഥനോയിക് ആസിഡ്

(iii) 

3-നൈട്രോബ്രോമോബെൻസീൻ

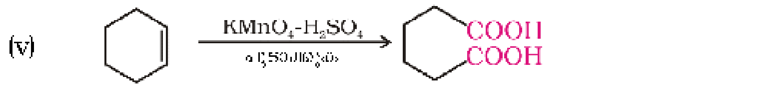
3-നൈട്രോബെൻസോയിക് ആസിഡ്

(iv) 

4-മീഥൈൽഅസെറ്റോഫിനോൺ

ഡൈപൊട്ടാസിയം ബെൻസീൻ 1,4 ഡൈ-കാർബോക്സിലേറ്റ്

ബെൻസീൻ-1,4-ഡൈ കാർബോക്സിലിക് ആസിഡ് (ടെറിഫ്താലിക് ആസിഡ്)

(v) 

സൈക്ലോ ഹെക്സീൻ

ഹെക്സേയ്ൻ-1,6-ഡൈഓയിക് ആസിഡ് (അഡിപിക് ആസിഡ്)

(vi) $CH_3CH_2CH_2CHO \xrightarrow[\text{ടൊല്ലൻസ് അഭികർമകം}]{\text{അമോണിയാക്കൽ } AgNO_3} CH_3CH_2CH_2COOH$

ബ്യൂട്ടനാൽ → ബ്യൂട്ടനോയിക് ആസിഡ്

പാഠചോദ്യങ്ങൾ

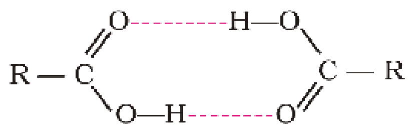
12.7 താഴെ കൊടുത്തിരിക്കുന്ന ഓരോ സംയുക്തത്തെയും എങ്ങനെ ബെൻസോയിക് ആസിഡാക്കി മാറ്റാമെന്ന് എഴുതുക.

(i) ഈഥൈൽബെൻസീൻ (ii) അസെറ്റോഫിനോൺ

(iii) ബ്രോമോബെൻസീൻ (iv) ഫിനൈൽഈഥീൻ(സ്റ്റൈറീൻ)

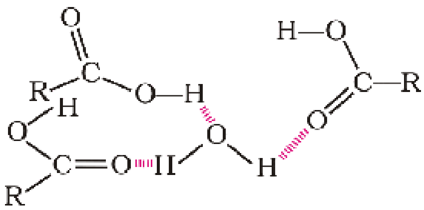
12.8 ഭൗതിക ഗുണങ്ങൾ

സാധാരണ താപനിലയിൽ ഒമ്പത് 'C' ആറ്റം വരെയുള്ള അലിഫാറ്റിക് കാർബോക്സിലിക് ആസിഡുകൾ നിറമില്ലാത്തതും അരോചക ഗന്ധത്തോടുകൂടിയ ദ്രാവകങ്ങളാണ്. കൂടിയ തന്മാത്രാഭാരമുള്ള കാർബോക്സിലിക ആസിഡുകൾ മെഴുകുരൂപത്തിലുള്ള ഖരങ്ങളാണ്. ബാഷ്പശീലത കുറവാകയാൽ മിക്കവാറും ഗന്ധരഹിതമാണ്. സമാനതന്മാത്രാഭാരമുള്ള ആൽഡിഹൈഡുകൾ, കിറ്റോണുകൾ ആൽക്കഹോളുകൾ എന്നിവയെക്കാൾ ഉയർന്ന തിളനിലയാണ് ഇവയ്ക്കുള്ളത്. ഇതിനുകാരണം അന്തർതന്മാത്രാ ഹൈഡ്രജൻ ബന്ധനത്തിലൂടെയുള്ള കാർബോക്സിലിക് ആസിഡുകളുടെ വിപുലമായ സംയോജനമാണ്. ബാഷ്പാവസ്ഥയിൽ പോലും ഹൈഡ്രജൻ ബന്ധനം പൂർണ്ണമായും പൊട്ടുന്നില്ല. വാസ്തവത്തിൽ ഭൂരിഭാഗം കാർബോക്സിലിക ആസിഡുകളും ബാഷ്പാവസ്ഥയിൽ അല്ലെങ്കിൽ അപ്രോട്ടിക് ലായകങ്ങളിൽ ദ്വിതീയങ്ങളായിട്ടാണ് (dimers) സ്ഥിതി ചെയ്യുന്നത്. 4 കാർബൺ ആറ്റങ്ങൾ വരെയുള്ള ലഘുഅലിഫാറ്റിക് കാർബോക്സിലിക് ആസിഡുകൾ ജലത്തിൽ ലയിക്കുന്നു. ഇതിനു കാരണം ജലവുമായുള്ള ഹൈഡ്രജൻ ബന്ധനമാണ്. കാർബൺ ആറ്റങ്ങളുടെ എണ്ണം വർദ്ധിക്കുന്തോറും ലേയത്വം കുറഞ്ഞു വരുന്നു. ഹൈഡ്രോകാർബൺ ഭാഗത്തിന്റെ വർദ്ധിച്ച ജലവിരുദ്ധ പ്രവർത്തനം മൂലം തന്മാത്രഭാരം കൂടിയ കാർബോക്സിലിക് ആസിഡുകളുടെ ജലത്തിലുള്ള ലേയത്വം മിക്കവാറും കുറവാണ്. ഏറ്റവും ലഘുവായ ആരോമാറ്റിക് കാർബോക്സിലിക് ആസിഡായ ബെൻസോയിക് ആസിഡ് തണുത്ത വെള്ളത്തിൽ ഒട്ടും ലയിക്കുന്നില്ല. എന്നാൽ ബെൻസീൻ, ഈഥർ, ആൽക്കഹോൾ, ക്ലോറോഫോം തുടങ്ങിയ ധ്രുവത കുറഞ്ഞ ഓർഗാനിക് ലായകങ്ങളിൽ കാർബോക്സിലിക് ആസിഡുകൾ ലയിക്കുന്നു.



ദ്വിതീയം

ബാഷ്പാവസ്ഥയിൽ അഥവാ അപ്രോട്ടിക് ലായകങ്ങളിൽ



RCOOH ന്റെ ജലവുമായുള്ള ഹൈഡ്രജൻ ബന്ധനം

12.9 രാസപ്രവർത്തനങ്ങൾ

കാർബോക്സിലിക് ആസിഡിന്റെ രാസപ്രവർത്തനങ്ങൾ താഴെ കാണിച്ചിരിക്കുന്നതുപോലെ തരംതിരിച്ചിരിക്കുന്നു.

12.9.1 O-H ബന്ധനത്തിന്റെ പിളർപ്പ് ഉൾപ്പെടുന്ന രാസപ്രവർത്തനങ്ങൾ

അമ്ലീയത

ലോഹങ്ങളും ആൽക്കലികളുമായുള്ള പ്രവർത്തനം.

ആൽക്കഹോളിനെപ്പോലെ കാർബോക്സിലിക് ആസിഡും വിദ്യുത്ധന ലോഹങ്ങളുമായി പ്രവർത്തിച്ച് ഹൈഡ്രജനെ സ്വതന്ത്രമാക്കുകയും, ഫീനോളുകളെപ്പോലെ, ക്ഷാരങ്ങളുമായി പ്രവർത്തിച്ച് ലവണങ്ങൾ ഉണ്ടാക്കുകയും ചെയ്യുന്നു. എന്നാൽ ഫീനോളുകളിൽ നിന്നു വ്യത്യസ്തമായി, കാർബണേറ്റുകൾ, ബൈകാർബണേറ്റുകൾ എന്നീ വീര്യം കുറഞ്ഞ ക്ഷാരങ്ങളുമായി പ്രവർത്തിച്ച് കാർബൺ ഡയോക്സൈഡിനെ സ്വതന്ത്രമാക്കുന്നു. ഈ രാസപ്രവർത്തനം ഓർഗാനിക് സംയുക്തങ്ങളിലെ കാർബോക്സിൽ ഗ്രൂപ്പിന്റെ സാന്നിദ്ധ്യം കണ്ടുപിടിക്കുന്നതിനുവേണ്ടി ഉപയോഗിക്കുന്നു.

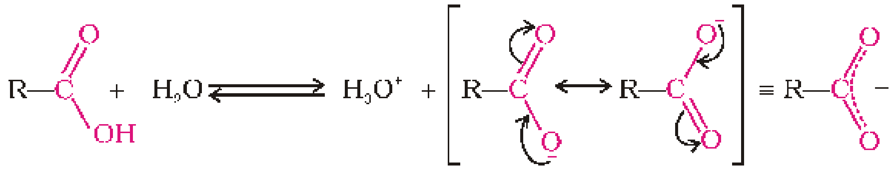
$$2R\text{-}COOH + 2Na \longrightarrow 2R\text{-}CO\bar{O}Na^{+} + H_2$$

സോഡിയം കാർബോക്സിലേറ്റ്

$$R\text{-}COOH + NaOH \longrightarrow R\text{-}CO\bar{O}Na^{+} + H_2O$$

$$R\text{-}COOH + NaHCO_3 \longrightarrow R\text{-}CO\bar{O}Na^{+} + H_2O + CO_2$$

കാർബോക്സിലിക് ആസിഡുകൾ ജലത്തിൽ വിഘടിച്ച് അനുരൂപീകരണ സ്ഥിരതയുള്ള (Resonance stabilised) കാർബോക്സിലേറ്റ് ആനയോണും ഹൈഡ്രോണിയം അയോണുമായി മാറുന്നു.



മുകളിൽ തന്നിട്ടുള്ള രാസപ്രവർത്തനങ്ങൾക്ക്:

$$K_{eq} = \frac{[H_3\overset{+}{O}][RCO\bar{O}]}{[H_2O][RCOOH]} \qquad K_a = K_{eq}[H_2O] = \frac{[H_3\overset{+}{O}][RCO\bar{O}]}{[RCOOH]}$$

Keq=സംതുലനസ്ഥിരാങ്കം *Ka*=ആസിഡിന്റെ വിഘടന സ്ഥിരാങ്കം

സൗകര്യപ്രദമായി ഒരു ആസിഡിന്റെ വീര്യം സൂചിപ്പിക്കുന്നതിന് അതിന്റെ K_a യെക്കാൾ pK_a യുടെ മൂല്യം ആണുപയോഗിക്കുന്നത്.

$$pK_a = -\log K_a$$

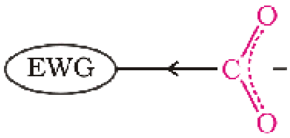
ഹൈഡ്രോക്ലോറിക് ആസിഡിന്റെ $pK_a = -7.0$ ഉം ട്രൈഫ്ളൂറോഅസെറ്റിക് ആസിഡ് (ഏറ്റവും വീര്യം കൂടിയ ഓർഗാനിക് ആസിഡ്), ബെൻസോയിക് ആസിഡ്, അസെറ്റിക് ആസിഡ് എന്നിവയുടെ pK_a മൂല്യങ്ങൾ യഥാക്രമം 0.23, 4.19, 4.76 എന്നിങ്ങനെയുമാണ്.

pK_a യുടെ മൂല്യം എത്രത്തോളം ചെറുതാണോ അത്രത്തോളം വീര്യം കൂടിയതായിരിക്കും ആസിഡ് (ഏറ്റവും നല്ല പ്രോട്ടോൺ ദാതാവും). വീര്യം കൂടിയ ആസിഡുകൾക്ക് $pK_a < 1$ ആയിരിക്കും. വീര്യം കുറഞ്ഞ ആസിഡിന് pK_a 5 നും 15 നും ഇടയിലായിരിക്കും. ഏറ്റവും വീര്യം കുറഞ്ഞ ആസിഡിന് $pK_a > 15$ ഉം സമാന്യം വീര്യമുള്ളവയ്ക്ക് pK_a 1 നും 5 നും ഇടയ്ക്കും ആയിരിക്കും.

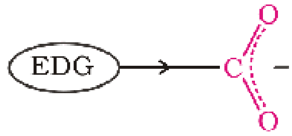
കാർബോക്സിലിക് ആസിഡുകൾ ഇനോർഗാനിക് (mineral) ആസിഡിനേക്കാൾ വീര്യം കുറഞ്ഞവയും ആൽക്കഹോളിനേക്കാളും ഫീനോളുകളേക്കാളും വീര്യം കൂടിയവയുമാണ് (എഥനോളിന് pK_a ~16, ഫിനോളിന്റെ pK_a ~ 10). ജൈവീക സംയുക്തങ്ങളിൽ ഏറ്റവും അമ്ലത കൂടിയ സംയുക്തങ്ങളാണ് കാർബോകിസിലിക് ആസിഡുകൾ. ഫീനോളുകൾക്ക് ആൽക്കഹോളുകളേക്കാൾ അമ്ലത കൂടുവാനുള്ള കരാണം നിങ്ങൾക്കറിയാം. കാർബോക്സിലിക് ആസിഡുകൾക്ക് ഫീനോളുകളെ അപേക്ഷിച്ചുള്ള ഉയർന്ന അമ്ലതയ്ക്കു കാരണം ഇതുപോലെ മനസ്സിലാക്കാവുന്നതാണ്. കാർബോക്സിലിക് ആസിഡിന്റെ സംയുഗ്മിക്ഷാരമായ (Conjugate base), കാർബോക്സിലേറ്റ് അയോൺ രണ്ടു തുല്യ അനുരൂപികരണ ഘടന കൊണ്ട് സുസ്ഥിരമായിരിക്കുന്നു. ഇവയിൽ നെഗറ്റീവ് ചാർജ്ജ്, കൂടുതൽ ഇലക്ട്രോനെഗറ്റീവ് ആയിട്ടുള്ള ഓക്സിജൻ ആറ്റത്തിലാണ്. ഫീനോളിന്റെ സംയുഗ്മി ക്ഷാരമായ ഫീനോക്സൈഡ് അയോണിന് തുല്യത ഇല്ലാത്ത അനുരൂപീകരണഘടനകളാണുള്ളത്. ഇതിൽ നെഗറ്റീവ് ചാർജ്ജാകട്ടെ, ഇലക്ട്രോനെഗറ്റിവിറ്റി കുറഞ്ഞ കാർബൺ ആറ്റത്തിലും. അതിനാൽ ഫീനോക്സൈഡ് അയോണിലുള്ള അനുരൂപീകരണം കാർബോക്സിലേറ്റ് അയോണിലുള്ളതിനേക്കാൾ അപ്രധാനമാണ്. കൂടാതെ കാർബോക്സിലേറ്റ് അയോണിൽ നെഗറ്റീവ് ചാർജ്ജ് രണ്ടു ഓക്സിജൻ ആറ്റങ്ങളിലായി വിസ്ഥാനികരണം (delocatisation) ചെയ്തിരിക്കുമ്പോൾ ഫിനോക്സൈഡ് അയോണിൽ അത് നടന്നിരിക്കുന്നത് അത്രയും സഫലമല്ലാത്ത രീതിയിൽ ഒരു ഓക്സിജൻ ആറ്റത്തിലും ഇലക്ട്രോനെഗറ്റിവിറ്റി കുറഞ്ഞ ഒരു കാർബൺ ആറ്റത്തിലുമായാണ് (യൂണിറ്റ് 11 ക്ലാസ് XII). ഇങ്ങനെ നോക്കുമ്പോൾ കാർബോക്സിലേറ്റ് അയോൺ ഫിനോക്സൈഡ് അയോ

ണിനേക്കാൾ കൂടുതൽ സുസ്ഥിരമാക്കപ്പെട്ടിരിക്കുന്നതിനാൽ കാർബോക്സിലിക് ആസിഡിന്റെ അമ്ലത ഫിനോളിനേക്കാൾ കൂടുതലാണ്.

കാർബോക്സിലിക് ആസിഡുകളുടെ അമ്ലീയതയിൽ പ്രതിസ്ഥാനികൾക്കുള്ള പങ്ക്: പ്രതിസ്ഥാനികൾ സംയുഗ്മിക്ഷാരത്തിന്റെ സ്ഥിരതയെ സ്വാധീനിക്കുകയും അങ്ങനെ കാർബോക്സിലിക് ആസിഡിന്റെ അമ്ലീയതയെ സ്വാധീനിക്കുകയും ചെയ്യുന്നു. ഇലക്ട്രോണിനെ ആകർഷിക്കുന്ന ഗ്രൂപ്പുകൾ കാർബോക്സിലിക് ആസിഡിന്റെ അമ്ലത വർദ്ധിപ്പിക്കുന്നു. ഇത് സാദ്ധ്യമാക്കുന്നത് പ്രേരക പ്രഭാവത്തിലൂടെയോ (Inductive effect) അനുരൂപീകരണ (Resonance) പ്രഭാവത്തിലൂടെയോ അഥവാ ഇവ രണ്ടിലും കൂടെയോ നെഗറ്റീവ് ചാർജ്ജിന്റെ വിസ്ഥാനീകരണം വഴി സംയുഗ്മി ക്ഷാരത്തിന് സ്ഥിരത നൽകിക്കൊണ്ടാണ്. മറിച്ചു പറഞ്ഞാൽ ഇലക്ട്രോൺ ദാതാവായ ഗ്രൂപ്പുകൾ സംയുഗ്മി ക്ഷാരത്തിന്റെ സ്ഥിരത കുറച്ച് കാർബോക്സിലിക് ആസിഡിന്റെ അമ്ലീയത കുറയ്ക്കുന്നു.



ഇലക്ട്രോണിനെ ആകർഷിക്കുന്ന ഗ്രൂപ്പ് (EWG) കാർബോക്സിലേറ്റ് ആനയോണിന് സ്ഥിരത നൽകി ആസിഡിന്റെ വീര്യം വർദ്ധിപ്പിക്കുന്നു.



ഇലക്ട്രോൺ ദാതാവായ ഗ്രൂപ്പ് (EDG) കാർബോക്സിലേറ്റ് ആനയോണിന്റെ സ്ഥിരത കുറച്ചുകൊണ്ട് അതിന്റെ വീര്യവും കുറയ്ക്കുന്നു.

അമ്ലീയത വർദ്ധിപ്പിക്കുന്ന ചില ഗ്രൂപ്പുകളെ കഴിവിന്റെ ആരോഹണക്രമത്തിൽ എഴുതിയിരിക്കുന്നു.

$$Ph < I < Br < Cl < F < CN < NO_2 < CF_3$$

അങ്ങനെ താഴെപ്പറയുന്ന ആസിഡുകളെ അമ്ലീയതയുടെ ആരോഹണക്രമത്തിൽ എഴുതാം. (pK_a മൂല്യത്തിനനുസരിച്ച്)

$CF_3COOH > CCl_3COOH > CHCl_2COOH > NO_2CH_2COOH > NC\text{-}CH_2COOH >$

$\longleftarrow$

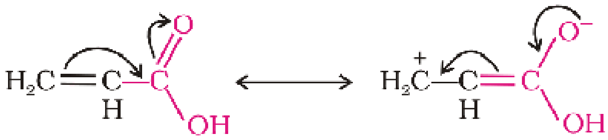
$FCH_2COOH > ClCH_2COOH > BrCH_2COOH > HCOOH > ClCH_2CH_2COOH >$

(തുടരുന്നു) $\longleftarrow$

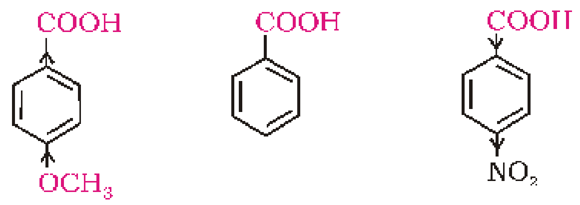
$C_6H_5COOH > C_6H_5CH_2COOH > CH_3COOH > CH_3CH_2COOH$

(തുടരുന്നു) $\longleftarrow$

അനുരൂപീകരണ പ്രഭാവത്തിലൂടെ വീര്യം കുറയും എന്ന പ്രതീക്ഷയ്ക്കു വിപരീതമായി ഫിനൈൽ (phenyl) അല്ലെങ്കിൽ വിനൈൽ (vinyl) ഗ്രൂപ്പുകൾ കാർബോക്സിലിക് ആസിഡുമായി നേരിട്ടു ബന്ധനമുണ്ടാകുമ്പോൾ സദൃശകാർബോക്സിലിക് ആസിഡിന്റെ അമ്ലീയത വർദ്ധിക്കുന്നു.



ഇതിനു കാരണം കാർബോക്സിൽ കാർബണുമായി ബന്ധിച്ചിട്ടുള്ള sp^2 സങ്കരണ കാർബണിന്റെ ഉയർന്ന ഇലക്ട്രോനെഗറ്റിവിറ്റിയാണ്. ആരോമാറ്റിക് കാർബോക്സിലിക ആസിഡിൽ ഫിനൈലുമായി ബന്ധിച്ചിട്ടുള്ള ഇലകട്രോണിനെ ആകർഷിക്കുന്ന ഗ്രൂപ്പുകൾ ഈ സംയുക്തത്തിന്റെ അമ്ലീയത വർദ്ധിപ്പിക്കുകയും ഇലക്ടോൺ ദാതാക്കളായ ഗ്രൂപ്പുകൾ അമ്ലീയത കുറയ്ക്കുകയും ചെയ്യുന്നു.

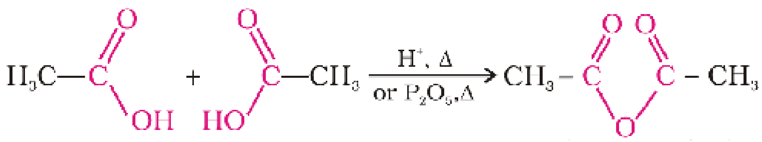


4-മിഥോക്സി ബെൻസോയിക് ആസിഡ് ($pK_a = 4.46$) | ബെൻസോയിക് ആസിഡ് ($pK_a = 4.19$) | 4-നൈട്രോ ബെൻസോയിക് ആസിഡ് ($pK_a = 3.41$)

12.9.2 C-OH ബന്ധത്തിൽ പിളർപ്പുണ്ടാകുന്ന രാസപ്രവർത്തനങ്ങൾ

1. *അൻഹൈഡ്രൈഡുകളുടെ രൂപീകരണം (Formation of anhydride)*

കാർബോക്സിലിക് ആസിഡുകൾ അജൈവിക ആസിഡുകളായ H_2SO_4 തുടങ്ങിയവയുമായോ അഥവാ P_2O_5 മായോ ചൂടാക്കുമ്പോൾ തത്തുല്യ അൻഹൈഡ്രൈഡുകൾ തരുന്നു.



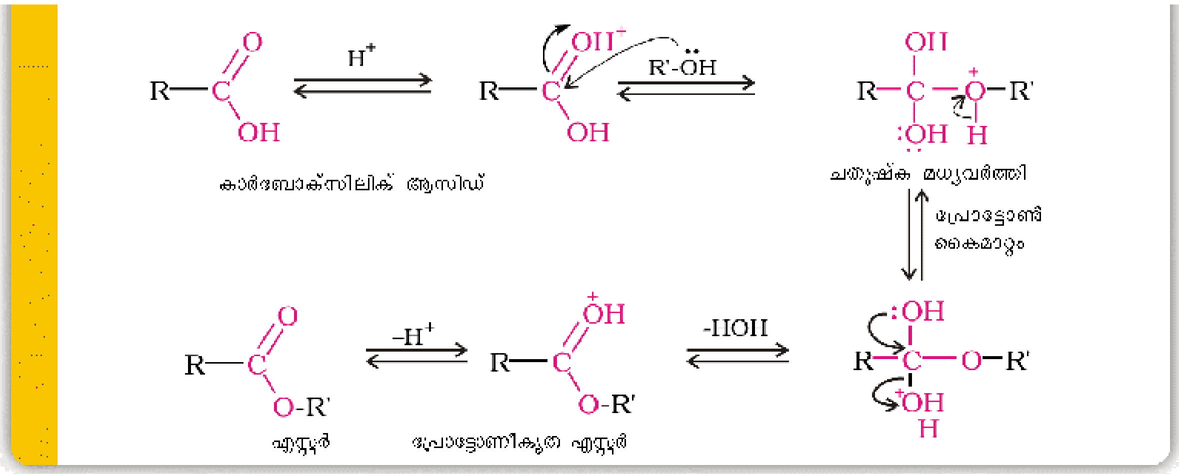
എഥനോയിക് ആസിഡ് | എഥനോയിക് അൻഹൈഡ്രൈഡ്

2. *എസ്റ്ററിഫിക്കേഷൻ (Esterification)*

കാർബോക്സിലിക് ആസിഡുകൾ അജൈവിക ആസിഡുകളായ ഗാഢ H_2SO_4, $HCl_{(g)}$ തുടങ്ങിയ ഉൽപ്രേരകങ്ങളുടെ സാന്നിദ്ധ്യത്തിൽ ആൽക്കഹോളുകൾ അല്ലെങ്കിൽ ഫിനോളുകളുമായി പ്രവർത്തിക്കുമ്പോൾ എസ്റ്ററിഫിക്കേഷൻ നടക്കുന്നു.

$$RCOOH + R'OH \overset{H^+}{\rightleftharpoons} RCOOR' + H_2O$$

കാർബോക്സിലിക് ആസിഡുകളുടെ എസ്റ്ററിഫിക്കേഷന്റെ ക്രിയാവിധി: ആൽക്കഹോളിന്റെ സാന്നിദ്ധ്യത്തിൽ കാർബോക്സിലിക് ആസിഡുകളുടെ എസ്റ്ററഫിക്കേഷൻ ഒരു പ്രത്യേക രീതിയിലുള്ള ന്യൂക്ലിയോഫിലിക്ക് അസൈൽ ആദേശ രാസപ്രവർത്തനമാണ് കാർബൊണൈൽ ഓക്സിജന്റെ പ്രോട്ടോനേഷൻ, കാർബൊണൈൽ ഗ്രൂപ്പിന്റെ ആൽക്കഹോളുമായുള്ള ന്യൂക്ലിയോഫിലിക സംയോജന രസപ്രവർത്തനത്തെ ഉത്തേജിപ്പിക്കുന്നു. ടെട്രാഹിഡ്രൽ മധ്യവർത്തിയിലുള്ള പ്രോട്ടോൺ കൈമാറ്റം ഹൈഡ്രോക്സിൽ ഗ്രൂപ്പിനെ $-^{+}OH_2$ ഗ്രൂപ്പാക്കി മാറ്റുന്നു. $-^{+}OH_2$ മെച്ചപ്പെട്ട വിട്ടുപോകുന്ന ഗ്രൂപ്പായതിനാൽ നിർവീര്യ ജലതന്മാത്രയായി അത് ഒഴിവാക്കപ്പെടുന്നു. അങ്ങനെയുണ്ടാകുന്ന പ്രോട്ടണീകൃത എസ്റ്റർ പിന്നീട് പ്രോട്ടോൺ നഷ്ടപ്പെട്ട് എസ്റ്റർ ആയി മാറുന്നു.



3. PCl_5, PCl_3, $SOCl_2$ *എന്നിവയുമായുള്ള പ്രവർത്തനം*

കാർബോക്സിലിക് ആസിഡിലെ ഹൈഡ്രോക്സിൽ ഗ്രൂപ്പ് ആൽക്കഹോളുകളിലേതുപോലെ പ്രവർത്തിക്കുകയും PCl_5, PCl_3 അല്ലെങ്കിൽ $SOCl_2$ മായി പ്രവർത്തിക്കുമ്പോൾ അതു ക്ലോറിൻ ആറ്റത്താൽ നീക്കം ചെയ്യപ്പെടുകയും ചെയ്യുന്നു. ഈ പ്രവർത്തനങ്ങളിൽ തയോണൈൽ ക്ലോറൈഡാണ് കൂടുതൽ സ്വീകാര്യമായത്. കാരണം പ്രവർത്തനത്തിലുണ്ടാകുന്ന മറ്റു രണ്ടുൽപ്പന്നങ്ങൾ വാതകങ്ങളായതിനാൽ പുറത്തുപോകുകയും തൽഫലമായി പ്രധാന ഉൽപ്പന്നത്തിന്റെ ശുദ്ധീകരണം എളുപ്പമാക്കുകയും ചെയ്യുന്നു.

$$RCOOH + PCl_5 \longrightarrow RCOCl + POCl_3 + HCl$$

$$3RCOOH + PCl_3 \longrightarrow 3RCOCl + H_3PO_3$$

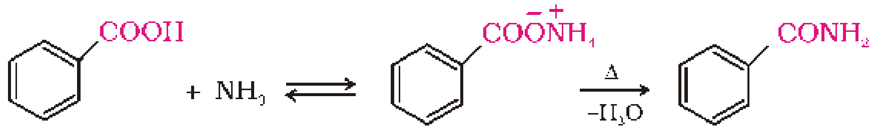
$$RCOOH + SOCl_2 \longrightarrow RCOCl + SO_2 + HCl$$

4. *അമോണിയയുമായുള്ള രാസപ്രവർത്തനം*

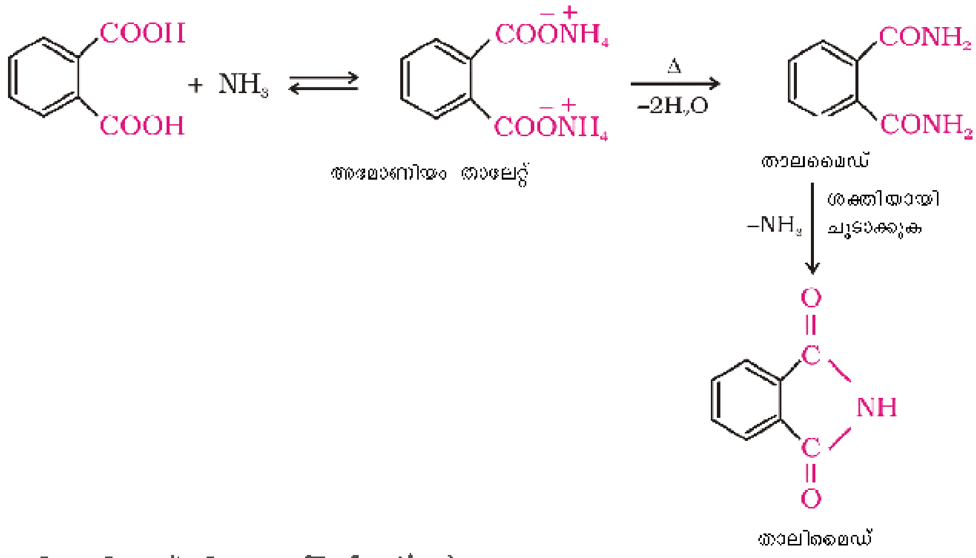
കാർബോക്സിലിക് ആസിഡ് അമോണിയയുമായി പ്രവർത്തിച്ച് അമോണിയം ലവണം ഉണ്ടാകുകയും തുടർന്ന് ഉയർന്ന താപനിലയിലേയ്ക്ക് ചൂടാക്കുമ്പോൾ അമൈഡ് ലഭിക്കുകയും ചെയ്യുന്നു.

$$CH_3COOH + NH_3 \rightleftharpoons CH_3CO\bar{O}\overset{+}{N}H_4 \xrightarrow[-H_2O]{\Delta} CH_3CONH_2$$

അമോണിയം അസെറ്റേറ്റ്   അസെറ്റമൈഡ്



അമോണിയം ബെൻസോയേറ്റ്   ബെൻസമൈഡ്



12.9.3 -COOH ഗ്രൂപ്പ് ഉൾപ്പെട്ടിട്ടുള്ള രാസപ്രവർത്തനം

1 *നിരോക്സീകരണം (Reduction)*

ലിഥിയം അലുമിനിയം ഹൈഡ്രൈഡിന്റേയോ അല്ലെങ്കിൽ അതിലും മെച്ചപ്പെട്ട ഡൈബോറേനിന്റെ സാന്നിദ്ധ്യത്തിലോ കാർബോക്സിലിക് ആസിഡുകൾ പ്രൈമറി ആൽക്കഹോളുകളായി നിരോക്സികരിക്കപ്പെടുന്നു. എസ്റ്റർ, നൈട്രോ, ഹാലോ മുതലായ ക്രിയാത്മക ഗ്രൂപ്പുകളെ ഡൈബോറേൻ എളുപ്പത്തിൽ നിരോക്സികരിക്കുന്നില്ല. സോഡിയം ബോറോ ഹൈഡ്രൈഡ് കാർബോക്സിൽ ഗ്രൂപ്പിനെ നിരോക്സികരിക്കില്ല.

$$R\text{-}COOH \xrightarrow[\text{(ii) } H_3O^+]{\text{(i) } LiAlH_4/\text{ ഈഥർ or } B_2H_6} R\text{-}CH_2OH$$

2 *നിർകാർബോക്സിലീകരണം (Decarboxylation)*

കാർബോക്സിലിക് ആസിഡിന്റെ സോഡിയം ലവണത്തെ സോഡാലൈം (NaOH ഉം CaO ഉം 3:1 എന്ന അനുപാതത്തിൽ) ചേർത്ത് ചൂടാക്കുമ്പോൾ കാർബൺ ഡൈ ഓക്സൈഡ് നഷ്ടപ്പെട്ടു ഹൈഡ്രോ കാർബണായി മാറുന്നു. ഈ പ്രവർത്തനം നിർകാർബോക്സിലീകരണം എന്നറിയപ്പെടുന്നു.

$$R\text{-}COONa \xrightarrow[\text{ചൂടാക്കുക}]{NaOH\ \&\ CaO} R\text{-}H + Na_2CO_3$$

കാർബോക്സിലിക് ആസിഡിന്റെ ആൽക്കലിലോഹ ലവണത്തിന്റെ ജലീയ ലായനി വൈദ്യുത വിശ്ലേഷണത്തിന് വിധേയമാക്കിയാലും നിർകാർബോക്സിലീകരണം മൂലം ഹൈഡ്രോകാർബൺ ലഭിക്കുന്നു. ഇങ്ങനെ ലഭിക്കുന്ന ഹൈഡ്രോകാർബണിൽ കാർബോക്സിലിക് ആസിഡിലെ ആൽക്കൈൽ ഗ്രൂപ്പിൽ ഉള്ളതിന്റെ ഇരട്ടികാർബൺ ആറ്റങ്ങൾ ഉണ്ടായിരിക്കും. ഈ പ്രവർത്തനത്തെ കോൾബ് വൈദ്യുതവിശ്ലേഷണം (Kolbe Electrolysis) (യൂണിറ്റ് 13, ക്ലാസ് XI) എന്നു പറയുന്നു.

12.9.4 ഹൈഡ്രോകാർബൺ ഭാഗത്തുള്ള ആദേശരാസപ്രവർത്തനങ്ങൾ

1. *ഹാലൊജനേഷൻ (Halogenation)*

ചെറിയ അളവ് ചുവന്ന ഫോസ്ഫറസിന്റെ സാന്നിദ്ധ്യത്തിൽ α-ഹൈഡ്രജൻ ആറ്റമുള്ള കാർബോക്സിലിക് ആസിഡ് ക്ലോറിനുമായോ, ബ്രോമിനുമായോ പ്രവർത്തിക്കുമ്പോൾ α-കാർബണിൽ ഹാലൊജനേഷൻ നടക്കുകയും α-ഹാലോകാർബോക്സിലിക ആസിഡുകൾ നൽകുകയും ചെയ്യുന്നു. ഈ രാസപ്രവർത്തനത്തെ ഹെൽ-വോൽഹാർഡ്-സെലിൻസ്കി പ്രവർത്തനം (Hell-Volhard-Zelinsky reaction (HVZ)) എന്നു പറയുന്നു.

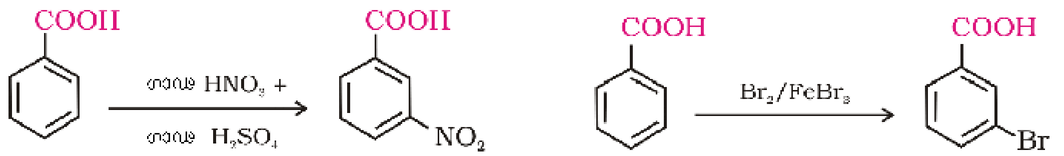
$$R\text{-}CH_2\text{-}COOH \xrightarrow[\text{(ii) } H_2O]{\text{(i) } X_2/\text{ ചുവന്ന ഫോസ്ഫറസ്}} R\text{-}\underset{\displaystyle X}{\underset{|}{C}H}\text{-}COOH$$

X = Cl, Br

α – ഹാലോകാർബോക്സിലിക് ആസിഡ്

2. *വലയത്തിലുള്ള ആദേശം (Ring substitution)*

ആരോമാറ്റിക കാർബോക്സിലിക ആസിഡുകൾ ഇലക്ട്രോഫിലിക ആദേശ പ്രവർത്തനങ്ങൾക്കു വിധേയമാകുന്നു. ഇതിൽ കാർബോക്സിൽ ഗ്രൂപ്പ് മെറ്റാദിശികതയുള്ള (meta deirecting), നിഷ്ക്രിയ (deactivating) ഗ്രൂപ്പായി പ്രവർത്തിക്കുന്നു. എന്നാൽ കാർബോക്സിലിക് ആസിഡ് ഫ്രീഡൽ ക്രാഫ്റ്റ് പ്രവർത്തനം തരുന്നില്ല (കാരണം കാർബോക്സിൽ ഗ്രൂപ്പ് നിഷ്ക്രിയ ഗ്രൂപ്പ് ആണെന്നു മാത്രമല്ല, അത്, ഉൽപ്രേരകമായ അലുമിനിയം ക്ലോറൈഡുമായി (ലൂയിസ് ആസിഡ്) രാസബന്ധനത്തിലേർപ്പെടുകയും ചെയ്യും.)



m- നൈട്രോബെൻസോയിക് ആസിഡ്

m- ബ്രോമോബെൻസോയിക് ആസിഡ്

പാഠചോദ്യങ്ങൾ

12.8 താഴെ തന്നിരിക്കുന്ന ഓരോ അമ്ലജോടികളിൽ (Acid pair) ഏതാണ് വീര്യം കൂടിയ കാർബോക്സിലിക് ആസിഡ്.

(i) CH_3CO_2H അഥവാ CH_2FCO_2H (ii) CH_2FCO_2H അഥവാ CH_2ClCO_2H

(iii) $CH_2FCH_2CH_2CO_2H$ അഥവാ $CH_3CHFCH_2CO_2H$

(iv)

12.10 കാർബോക്സിലിക് ആസിഡുകളുടെ ഉപയോഗങ്ങൾ

മെഥനോയിക് ആസിഡ് റബ്ബർ, തുണിത്തരങ്ങൾ, ഡൈയിങ്, തുകൽ, ഇലക്ട്രോപ്ലേറ്റിങ് തുടങ്ങിയ വ്യവസായങ്ങളിൽ ഉപയോഗിക്കുന്നു. എഥനോയിക് ആസിഡ് ലായകമായും ഭക്ഷ്യവ്യവസായത്തിൽ വിനാഗിരിയായും ഉപയോഗിക്കുന്നു.

- ഹെക്സേൻഡൈഓയിക് ആസിഡ് നൈലോൺ 6, 6 ന്റെ നിർമ്മാണത്തിൽ ഉപയോഗിക്കുന്നു.
- ബെൻസോയിക് ആസിഡിന്റെ എസ്റ്ററുകൾ പരിമളതൈലങ്ങളിൽ ഉപയോഗിക്കുന്നു.

- സോഡിയം ബെൻസോയേറ്റ് ഭക്ഷ്യസംരക്ഷണവസ്തുവായി ഉപയോഗിക്കുന്നു.
- സോപ്പ്, ഡിറ്റർജന്റ് എന്നിവയുടെ നിർമ്മാണത്തിന് ഉയർന്ന ഫാറ്റി ആസിഡുകൾ ഉപയോഗിക്കുന്നു.

സംഗ്രഹം

ആൽഡിഹൈഡുകൾ, കീറ്റോണുകൾ, കാർബോക്സിലിക ആസിഡുകൾ എന്നിവ കാർബൊണൈൽ ഗ്രൂപ്പുള്ള ചില പ്രധാനപ്പെട്ട ജൈവ സംയുക്തങ്ങളാണ്. ഇവ അത്യന്തം ധ്രുവതയുള്ള തന്മാത്രകളാണ്. അതിനാൽ ഇവയ്ക്ക് ഹൈഡ്രോകാർബണുകൾ, സമാനതന്മാത്രാഭാരമുള്ള ധ്രുവത കുറഞ്ഞ ഈഥറുകൾ എന്നിവയെക്കാൾ തിളനിലകൂടുതലാണ്. ജലവുമായി ഹൈഡ്രജൻ ബന്ധനം ഉണ്ടാക്കുന്നതിനാൽ തന്മാത്രാഭാരം കുറഞ്ഞ കർബോക്സിലിക് ആസിഡുകൾ ജലത്തിൽ ലയിക്കുന്നു. ജലവിരുദ്ധതയുള്ള വലിയ കാർബൺ ശൃംഖല കാരണം ഉയർന്ന തന്മാത്രാഭാരമുള്ള കാർബോക്സിലിക് ആസിഡുകൾ ജലത്തിൽ ലയിക്കുന്നില്ല. എന്നാൽ സാധാരണ ഓർഗാനിക് ലായകങ്ങളിൽ ഇവ ലയിക്കുന്നു. ആൽഡിഹൈഡുകൾ ഉണ്ടാക്കുന്നത് പ്രൈമറി ആൽക്കഹോളുകളുടെ നിർഹൈഡ്രജനീകരണം അല്ലെങ്കിൽ നിയന്ത്രിത ഓക്സീകരണം, അസൈൽ ഹാലൈഡുകളുടെ നിയന്ത്രിതമോ, തിരഞ്ഞെടുക്കപ്പെട്ട രീതിയിലുള്ളതോ ആയ നിരോക്സീകരണം എന്നീ രീതിയിൽ ആണ്. ആരോമാറ്റിക് ആൽഡിഹൈഡുകൾ താഴെപറയുന്ന പ്രവർത്തനങ്ങൾ വഴി ഉണ്ടാക്കാവുന്നതാണ്. (i) മീഥൈൽ ബെൻസീൻ ക്രോമിൽ ക്ലോറൈഡ് അഥവാ അസെറ്റിക് അൻഹൈഡ്രയിഡിന്റെ സാന്നിദ്ധ്യത്തിൽ CrO_3 ഉപയോഗിച്ച് ഓക്സീകരിക്കുക. (ii) അൻഹൈഡ്രസ് അലുമിനിയം ക്ലോറൈഡ് അഥവാ കുപ്രസ്ക്ലോറൈഡിന്റെ സാന്നിദ്ധ്യത്തിൽ അരീനുകളെ ഹൈഡ്രോക്ലോറിക് ആസിഡും കാർബൺമോണോക്സൈഡും ഉപയോഗിച്ച് ഫോർമൈലേഷന് വിധേയമാക്കുക (iii) ബെൻസാൽ ക്ലോറൈഡ് ജല വിശ്ലേഷണത്തിന് വിധേയമാക്കുക. സെക്കണ്ടറി ആൽക്കഹോളുകളെ ഓക്സീകരണത്തിനു വിധേയമാക്കിയും ആൽക്കൈനുകളെ ജലസംയോജനത്തിനു വിധേയമാക്കിയും കീറ്റോണുകൾ ഉണ്ടാക്കാം. അസൈൽ ക്ലോറൈഡും ഡൈആൽക്കൈൽ കാഡ്മിയവും തമ്മിൽ പ്രവർത്തിപ്പിച്ചും കീറ്റോണുകൾ ഉണ്ടാക്കാം. ആരോമാറ്റിക് കീറ്റോണുകൾ ഉണ്ടാക്കുന്നതിനുള്ള നല്ല മാർഗ്ഗം ആരോമാറ്റിക് ഹൈഡ്രോകാർബണുകളെ അസൈൽ ക്ലോറൈഡോ അൻഹൈഡ്രൈഡോ ഉപയോഗിച്ച് **ഫ്രീഡൽ ക്രാഫ്റ്റ് അസൈലേഷനു** വിധേയമാക്കുകയാണ്. ആൽക്കീനുകളുടെ ഓസണോളിസിസ് മൂലം ആൽഡിഹൈഡുകളും കീറ്റോണുകളും ഉണ്ടാക്കാവുന്നതാണ്. HCN, $NaHSO_3$, ആൽക്കഹോളുകൾ (അല്ലെങ്കിൽ ഡൈയോളുകൾ), അമോണിയ വ്യുൽപ്പന്നങ്ങൾ, **ഗ്രീഗ്നാർഡ് റിയേജന്റ്** തുടങ്ങിയ ന്യൂക്ലിയോ ഫൈലുകൾ ആൽഡിഹൈഡ്, കീറ്റോൺ എന്നിവയുടെ കാർബൊണൈൽ ഗ്രൂപ്പുമായി ന്യൂക്ലിയോഫിലിക് സങ്കലന പ്രവർത്തനത്തിൽ ഏർപ്പെടുന്നു. ആൽഡിഹൈഡിലെയും കീറ്റോണിലെയും α-ഹൈഡ്രജനുകൾ അമ്ലീയ സ്വഭാവമുള്ളവയാണ്, അതിനാൽ ഒരു α-ഹൈഡ്രജൻ ആറ്റമെങ്കിലുമുള്ള ആൽഡിഹൈഡുകളും കീറ്റോണുകളും ക്ഷാരത്തിന്റെ സാന്നിദ്ധ്യത്തിൽ **ആൽഡോൾ കണ്ടൻസേഷൻ** പ്രവർത്തനത്തിനു വിധേയമായി യഥാക്രമം α-ഹൈഡ്രോക്സി ആൽഡിഹൈഡുകളും (ആൽഡോൾ), α-ഹൈഡ്രോക്സി കീറ്റോണുകളും (കീറ്റോൾ) തരുന്നു. α-ഹൈഡ്രജൻ ആറ്റം ഇല്ലാത്ത ആൽഡിഹൈഡുകൾ ഗാഢ ക്ഷാരത്തിന്റെ സാന്നിദ്ധ്യത്തിൽ **കാനിസാറോ രാസപ്രവർത്തനത്തിനു**വിധേയമാകുന്നു. $NaBH_4$, $LiAlH_4$ അല്ലെങ്കിൽ ഉൽപ്രേരക ഹൈഡ്രജനീകരണത്തിലൂടെ ആൽഡിഹൈഡുകളും കീറ്റോണുകളും ആൽക്കഹോളുകളായി നിരോക്സീകരിക്കപ്പെടുന്നു. **ക്ലെമൺസൺ നിരോക്സീകരണം** അല്ലെങ്കിൽ **വുൾഫ് കിഷ്ണർ നിരോക്സീകരണ**ത്തിലൂടെ ആൽഡിഹൈഡിലെയും കീറ്റോണിലെയും കാർബൊണൈൽ ഗ്രൂപ്പ് മെഥിലീൻ ഗ്രൂപ്പായി നിരോക്സീകരിക്കപ്പെടുന്നു. ശക്തി കുറഞ്ഞ ഓക്സീകാരികളായ **ടൊളൻസ്** റിയേജന്റും **ഫെലിങ്ങ്സ് റിയേജന്റും** ആൽഡിഹൈഡുകളെ വളരെ എളുപ്പത്തിൽ കാർബോക്സിലിക് ആസിഡുകളായി ഓക്സീകരിക്കുന്നു. ഈ ഓക്സീകരണ രാസപ്രവർത്തനങ്ങൾ ആൽഡിഹൈഡുകളെയും കീറ്റോണുകളെയും തമ്മിൽ വേർതിരിച്ചറിയുന്നതിനുവേണ്ടി ഉപയോഗിക്കുന്നു.

പ്രൈമറി ആൽക്കഹോളുകൾ, ആൽഡിഹൈഡുകൾ, ആൽക്കീനുകൾ എന്നിവയുടെ ഓക്സീകരണത്തിലൂടെയും നൈട്രൈലുകളുടെ ജല വിശ്ലേഷണത്തിലൂടെയും കാർബൺ ഡൈഓക്സൈ

ഡിനെ ഗ്രിഗ്നാർഡ് റിയേജന്റുമായി പ്രവർത്തിപ്പിച്ചും കാർബോക്സിലിക് ആസിഡുകൾ ഉണ്ടാക്കാം. ആൽകൈൽ ബെൻസിനിന്റെ പാർശ്വ ശൃംഖലയുടെ ഓക്സികരണത്തിലൂടെ ആരോമാറ്റിക് കാർബോക്സിലിക് ആസിഡുകൾ ഉണ്ടാക്കാവുന്നതാണ് കാർബോക്സിലിക് ആസിഡുകൾ. ആൽക്കഹോളിനേക്കാളും മിക്ക ലഘു ഫിനോളുകളേക്കാളും അമ്ലത കൂടിയവയാണ്. $LiAlH_4$ അല്ലെങ്കിൽ അതിനേക്കാൾ മെച്ചപ്പെട്ട ഡൈബോറേന്റെ ഈഥർ ലായനി കാർബോക്സിലിക് ആസിഡിനെ നിരോക്സികരിച്ച് പ്രൈമറി ആൽക്കഹോളാക്കി മാറ്റുന്നു. കാർബോക്സിലിക് ആസിഡുകൾ ചുവന്ന ഫോസ്ഫറസിന്റെ സാന്നിദ്ധ്യത്തിൽ Cl_2 നും Br_2 നും ആയി α-ഹാലോജനേഷനു വിധേയമാകുന്നു (Hell - volhard Zelinsky reaction). മെഥനാൽ, എഥനാൽ, പ്രൊപ്പനോൺ, ബെൻസാൽഡിഹൈഡ്, ഫോമിക് ആസിഡ്, അസെറ്റിക് ആസിഡ്, ബെൻസോയിക് ആസിഡ് മുതലായവ വ്യവസായികമായി വളരെ ഉപയോഗമുള്ള സംയുക്തങ്ങളാണ്.

പരിശീലനങ്ങൾ

12.1 താഴെപ്പറയുന്ന പദങ്ങൾ (Terms) അർത്ഥമാക്കുന്നതെന്ത്? ഉദാഹരണമായി ഓരോ രാസ പ്രവർത്തനം വീതം എഴുതുക.

(i) സയനോഹൈഡ്രിൻ (ii) അസെറ്റാൽ (iii) സെമികാർബസോൺ
(iv) ആൽഡോൾ (v) ഹെമിഅസറ്റാൽ (vi) ഓക്സൈം
(vii) കീറ്റാൽ (vii) ഇമീൻ (ix) 2.4-DNP-വ്യുൽപ്പന്നം
(x) ഷിഫ്സ് ബേസ്

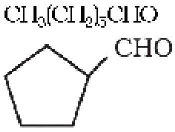
12.2 IUPAC രീതിയനുസരിച്ച് താഴെപ്പറയുന്ന സംയുക്തങ്ങളുടെ പേരെഴുതുക.

(i) $CH_3CH(CH_3)CH_2CH_2CHO$ (ii) $CH_3CH_2COCH(C_2H_5)CH_2CH_2Cl$
(iii) $CH_3CH=CHCHO$ (iv) $CH_3COCH_2COCH_3$
(v) $CH_3CH(CH_3)CH_2C(CH_3)_2COCH_3$ (vi) $(CH_3)_3CCH_2COOH$
(vii) $OHCC_6H_4CHO$ *p*

12.3 താഴെപറയുന്ന സംയുക്തങ്ങളുടെ ഘടന വരയ്ക്കുക.

(i) 3 മീഥൈൽബ്യൂട്ടനാൽ (ii) *p* നൈട്രോപ്രൊപ്പയോഫിനോൺ
(iii) *p*-മിഥൈൽ ബെൻസാൽഡിഹൈഡ് (iv) 4-മിഥൈൽ പെന്റ്-3-ഈൻ-2-ഓൺ
(v) 4 ക്ലോറോപെന്റൻ-2-ഓൺ (vi) 3 ബ്രോമോ-4-ഫിനൈൽ പെന്റനോയിക് ആസിഡ്
(vii) *p,p'* ഡൈഹൈഡ്രോക്സിബെൻസോഫിനോൺ (viii) ഹെക്സ്-2-ഈൻ-4-ഐനോയിക് ആസിഡ്

124 താഴെപ്പറയുന്ന കീറ്റോണുകളുടെയും ആൽഡിഹൈഡുകളുടെയും IUPAC നാമം എഴുതുക. സാദ്ധ്യമാകുന്നതിന്റെ പൊതുനാമങ്ങളും നൽകുക.

(i) $CH_3CO(CH_2)_4CH_3$ (ii) $CH_3CH_2CHBrCH_2CH(CH_3)CHO$
(iii) $CH_3(CH_2)_5CHO$ (iv) Ph-CH=CH-CHO
(v) 

(vi) PhCOPh

12.5 താഴെപ്പറയുന്ന വ്യുൽപ്പന്നങ്ങളുടെ ഘടനകൾ വരയ്ക്കുക.

(i) ബെൻസാൽഡിഹൈഡ് -2,4-ഡൈനൈട്രോഫിനൈൽ ഹൈഡ്രസോൺ
(ii) സൈക്ലോപ്രൊപ്പനോൺ ഓക്സൈം
(iii) അസെറ്റാൽഡിഹൈഡ് ഡൈമിഥൈൽ അസെറ്റാൽ
(iv) സൈക്ലോബ്യൂട്ടനോണിന്റെ സെമികാർബസോൺ
(v) ഹെക്സാൻ-3-ഓണിന്റെ എഥിലീൻ കീറ്റാൽ
(vi) ഫോർമാൽഡിഹൈഡിന്റെ മീഥൈൽ ഹെമിഅസെറ്റാൽ

12.6 സൈക്ലോഹെക്സേൻകാർബാൽഡിഹൈഡ് താഴെപ്പറയുന്ന അഭികർമകങ്ങളുമായി പ്രവർത്തിക്കുമ്പോൾ ഉണ്ടാകുന്ന ഉൽപ്പന്നങ്ങൾ ഏതെന്ന് പ്രവചിക്കുക.

(i) PhMgBr ഉം തുടർന്ന് H_3O^+ (ii) ടോളൻസ് റിയേജന്റ്

(iii) സെമികാർബസൈഡും വീര്യം കുറഞ്ഞ ആസിഡും (iv) കൂടുതൽ എഥനോളും ആസിഡും

(v) Zn-Hg ഉം നേർപ്പിച്ച HCl ആസിഡും.

12.7 താഴെപ്പറയുന്നവയിൽ ആൽഡോൾകണ്ടൻസേഷൻ പ്രവർത്തനം തരുന്നവ, കാനിസാറോ പ്രവർത്തനം തരുന്നവ, ഈ രണ്ടു പ്രവർത്തനവും തരാത്തവ എന്നിവ ഏതെക്കെയെന്നു പറയുക. ആൽഡോൾ കണ്ടൻസേഷൻ പ്രവർത്തനത്തിൽ നിന്നും കാനിസാറോ പ്രവർത്തനത്തിൽ നിന്നും പ്രതീക്ഷിക്കുന്ന ഉൽപ്പന്നങ്ങളുടെ ഘടനകൾ വരക്കുക.

(i) മെഥനാൽ (ii) 2 മീഥൈൽപെന്റനാൽ (iii) ബെൻസാൽഡിഹൈഡ്

(iv) ബെൻസോഫിനോൺ (v) സൈക്ലോഹെക്സനോൺ (vi) 1-ഫിനൈൽപ്രൊപ്പനോൺ

(vii) ഫിനൈൽഅസെറ്റാൽഡിഹൈഡ് (viii) ബ്യൂട്ടൻ-1-ഓൾ (ix) 2,2-ഡൈമീഥൈൽബ്യൂട്ടനാൽ

12.8 എഥനാലിനെ താഴെപ്പറയുന്ന സംയുക്തങ്ങളാക്കി മാറ്റാൻ എങ്ങനെയാണ് സാധിക്കുന്നത്?

(i) ബ്യൂട്ടെയ്ൻ-1,3-ഡൈഓൾ (ii) ബ്യൂട്ട്-2-ഇനാൽ (iii) ബ്യൂട്ട്-2-ഇനോയിക് ആസിഡ്

12.9 പ്രൊപ്പനാൽ, ബ്യൂട്ടനാൽ എന്നിവയിൽ നിന്ന് സാദ്ധ്യമായ 4 ആൽഡോൾ കണ്ടൻസേഷൻ ഉൽപ്പന്നങ്ങളുടെ പേരും ഘടനയും നൽകുക. ഓരോ പ്രവർത്തനത്തിലും ഏത് ആൽഡിഹൈഡാണ് ന്യൂക്ലിയോഫൈൽ ആയി പ്രവർത്തിക്കുന്നത്, ഏതാണ് ഇലക്ട്രോഫൈൽ ആയി പ്രവർത്തിക്കുന്നതെന്ന് സൂചിപ്പിക്കുക.

12.10 $C_4H_{10}O$ എന്ന തന്മാത്രാസൂത്രമുള്ള ഒരു സംയുക്തം 2,4-DNP വ്യുൽപ്പന്നം ഉണ്ടാക്കുന്നു. ടോളൻസ് റിയേജന്റിനെ നിരോക്സികരിക്കുന്നു. കാനിസാറോ പ്രവർത്തനം തരുന്നു. തീവ്രമായ ഓക്സികരണത്തിനു വിധേയമായി അത് 1,2 ബെൻസീൻഡൈകാർബോക്സിലിക് ആസിഡും തരുന്നു. സംയുക്തം ഏതെന്നു സൂചിപ്പിക്കുക.

12.11 $C_8H_{16}O_2$ എന്ന തന്മാത്രാസൂത്രമുള്ള (A) എന്ന ജൈവസംയുക്തം നേർത്ത സൾഫ്യൂരിക് ആസിഡുപയോഗിച്ച് ജലവിശ്ലേഷണത്തിനു വിധേയമാക്കിയപ്പോൾ (B) എന്ന കാർബോക്സിലിക് ആസിഡും (C) എന്ന ആൽക്കഹോളും ലഭിച്ചു. (C) ക്രോമിക് ആസിഡ് ഉപയോഗിച്ച് ഓക്സീകരിച്ചപ്പോൾ (B) തന്നു. (C) നിർജലീകരണംമൂലം ബ്യൂട്ട്-1-ഈൻ തന്നു. ഉൾപ്പെടുന്ന രാസപ്രവർത്തനങ്ങളുടെ രാസസമവാക്യങ്ങൾ എഴുതുക.

12.12 സൂചനപ്രകാരമുള്ള ഗുണങ്ങൾക്കനുസരിച്ച് താഴെപ്പറയുന്ന സംയുക്തങ്ങളെ അവയുടെ ആരോഹണക്രമത്തിൽ ക്രമപ്പെടുത്തുക.

(i) അസെറ്റാൽഡിഹൈഡ്, അസെറ്റോൺ, ഡൈ-ടെർഷ്യറി ബ്യൂട്ടൈൽ കീറ്റോൺ, മീഥൈൽ ടെർഷ്യറി ബ്യൂട്ടൈൽ കീറ്റോൺ (HCN നോടുള്ള ക്രിയശീലത)

(ii) $CH_3CH_2CH(Br)COOH$, $CH_3CH(Br)CH_2COOH$, $(CH_3)_2CHCOOH$, $CH_3CH_2CH_2COOH$ (ആസിഡിന്റെ വീര്യത്തിനനുസരിച്ച്)

(iii) ബെൻസോയിക് ആസിഡ്, 4-നൈട്രോബെൻസോയിക് ആസിഡ്, 3,4-ഡൈനൈട്രോ ബെൻസോയിക് ആസിഡ്, 4-മീഥോക്സിബെൻസോയിക് ആസിഡ് (ആസിഡിന്റെ വീര്യത്തിനനുസരിച്ച്)

12.13 താഴെപ്പറയുന്ന സംയുക്ത യുഗ്മകങ്ങളെ തമ്മിൽ തിരിച്ചറിയുന്നതിനുള്ള ലളിതമായ രാസപരീക്ഷണങ്ങൾ നൽകുക.

(i) പ്രൊപ്പാനാൽ-പ്രൊപ്പനോൺ (ii) അസെറ്റോഫീനോൺ - ബെൻസോഫീനോൺ

(iii) ഫീനോൾ-ബെൻസോയിക് ആസിഡ് (iv) ബെൻസോയിക് ആസിഡ്-ഈഥൈൽബെൻസോയേറ്റ്

(v) പെന്റൺ-2-ഓൺ-പെന്റൺ-3-ഓൺ (vi) ബെൻസാൾഡിഹൈഡ്-അസെറ്റോഫിനോൺ

(vii) എഥനാൽ-പ്രൊപ്പനാൽ

12.14 ബെൻസീനിൽ നിന്ന് താഴെപ്പറയുന്ന സംയുക്തങ്ങൾ എങ്ങിനെ ഉണ്ടാക്കാം? ഏത് അജൈവ അഭികാരകവും, കൂടാതെ ഒരു കാർബൺ ആറ്റമുള്ള ജൈവ അഭികാരകവും ഉപയോഗിക്കാവുന്നതാണ്.

(i) മീതൈൽ ബെൻസൊയേറ്റ് (ii) *m* നൈട്രോബെൻസോയിക് ആസിഡ്

(iii) *p*-നൈട്രോബെൻസോയിക് ആസിഡ് (iv) ഫിനൈൽഅസെറ്റിക് ആസിഡ്

(v) *p*-നൈട്രോബെൻസാൽഡിഹൈഡ്.

12.15 രണ്ട് ഘട്ടങ്ങളിൽ കൂടാതെ താഴെപ്പറയുന്ന മാറ്റങ്ങൾ എങ്ങനെ നടത്താം?

(i) പ്രൊപ്പനോൺ→പ്രൊപ്പീൻ (ii) ബെൻസോയിക്ആസിഡ്→ബെൻസാൽഡിഹൈഡ്

(iii) എഥനോൾ→3—ഹൈഡ്രോക്സിബ്യൂട്ടനാൽ

(iv) ബെൻസീൻ→*m* നൈട്രോഅസെറ്റോഫിനോൺ

(v) ബെൻസാൽഡിഹൈഡ്-ബെൻസോഫിനോൺ

(vi) ബ്രോമോബെൻസീൻ→1—ഫീനൈൽഎഥനോൾ

(vii) ബെൻസാൽഡിഹൈഡ്→3—ഫിനൈൽപ്രൊപ്പാൻ—1—ഓൾ

(viii) ബെൻസാൽഡിഹൈഡ്→α ഹൈഡ്രോക്സിഫിനൈൽഅസെറ്റിക് ആസിഡ്

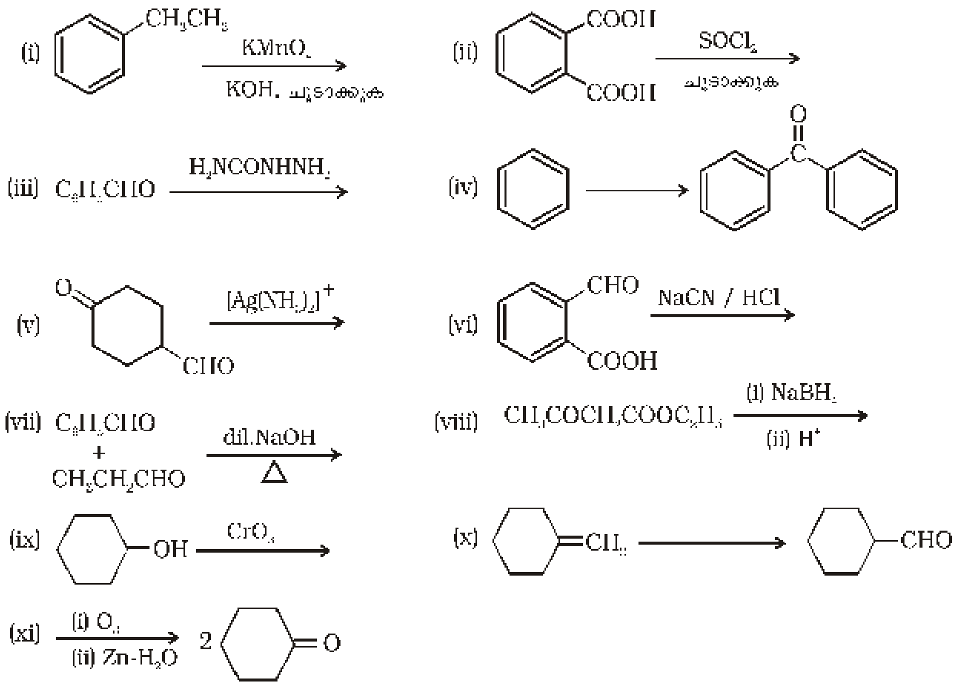
(ix) ബെൻസോയിക് ആസിഡ്→*m*—നൈട്രോബെൻസൈൽ ആൽക്കഹോൾ

12.16 താഴെപ്പറയുന്നവ വിശദീകരിക്കുക.

(i) അസെറ്റിലേഷൻ (ii) കാനിസാറോ പ്രവർത്തനം

(iii) ക്രോസ് ആൽഡോൾകണ്ടൻസേഷൻ (iv) നിർകാർബോക്സിലീകരണം

12.17 വിട്ടുപോയ പ്രാരംഭപദാർത്ഥങ്ങൾ, അഭികർമകങ്ങൾ, ഉൽപ്പന്നങ്ങൾ എന്നിവ ചേർത്തുകൊണ്ട് താഴെ തന്നിരിക്കുന്ന ഓരോ പ്രവർത്തനവും പൂർണ്ണമാക്കുക.



12.18 താഴെപ്പറയുന്നവയ്ക്ക് സാധ്യമായ വിശദീകരണം നല്കുക.

(i) സൈക്ലോഹെക്സനോൺ നല്ല രീതിയിൽ സയനോഹൈഡ്രിൻ നൽകുന്നു. എന്നാൽ 2,2,6-ട്രൈമീഥൈൽ സൈക്ലോഹെക്സനോൺ ഇതു തരുന്നില്ല.

(ii) സെമികാർബസൈഡിൽ രണ്ട് $-NH_2$ ഗ്രൂപ്പുകൾ ഉണ്ട്. എന്നാൽ സെമികാർബസോണിന്റെ രൂപീകരണത്തിൽ ഒരു $-NH_2$ ഗ്രൂപ്പു മാത്രമാണ് രാസപ്രവർത്തനത്തിൽ ഉൾപ്പെടുന്നത്.

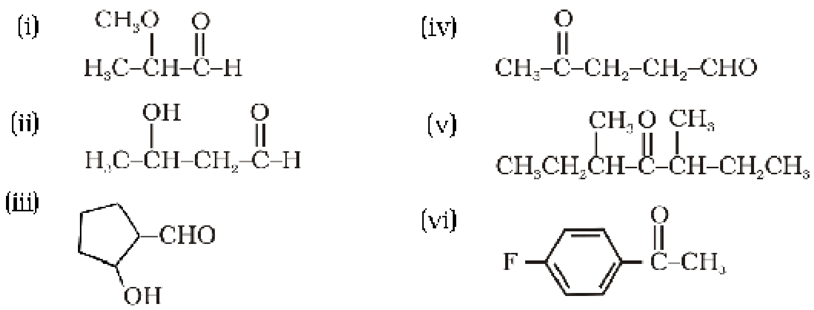
(iii) ആസിഡ് ഉൽപ്രേരകമായി ഉപയോഗിച്ചുകൊണ്ട് കാർബോക്സിലിക് ആസിഡും ആൽക്കഹോളും തമ്മിൽ പ്രവർത്തിപ്പിച്ച് എസ്റ്റർ തയ്യാറാക്കുമ്പോൾ ജലം അല്ലെങ്കിൽ എസ്റ്റർ, ഉണ്ടായ ഉടനെ തന്നെ നീക്കം ചെയ്യേണ്ടതാണ്.

12.19 ഒരു ജൈവ സംയുക്തത്തിൽ 69.77% കാർബണും 11.63% ഹൈഡ്രജനും ബാക്കി ഓക്സിജനും ഉണ്ട്. സംയുക്തത്തിന്റെ തന്മാത്രഭാരം 86 ആണ്. ഇത് ടൊളൻസ് അഭികാരകത്തിനെ നിരോക്സീകരിക്കുന്നില്ല. പക്ഷെ സോഡിയം ഹൈഡ്രജൻ സൽഫൈറ്റുമായി ചേർന്ന് സങ്കലന സംയുക്തം ഉണ്ടാകുന്നു. അത് പോസിറ്റീവ് അയോഡോഫോം പരീക്ഷണം തരുന്നു. തീവ്രമായ ഓക്സീകരണത്തിനു വിധേയമാക്കുമ്പോൾ എഥനോയിക് ആസിഡും പ്രൊപ്പനോയിക് ആസിഡും തരുന്നു. സംയുക്തത്തിന്റെ സാദ്ധ്യമായ ഘടന എഴുതുക.

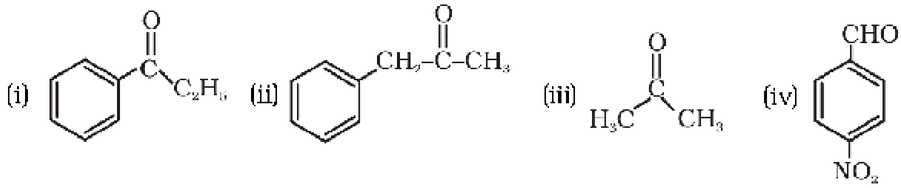
12.20 ഫീനോക്സൈഡ് അയോണിന് കാർബോക്സിലേറ്റ് അയോണിനേക്കാൾ കൂടുതൽ അനുരൂപീകരണ ഘടനകളുണ്ടെങ്കിലും കാർബോക്സിലിക് ആസിഡ് ഫീനോളിനേക്കാൾ ശക്തിയേറിയ ആസിഡാണ്. എന്തുകൊണ്ട്?

പാഠപുസ്തകത്തിലെ ചില ചോദ്യങ്ങൾക്കുള്ള ഉത്തരങ്ങൾ

12.1



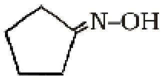
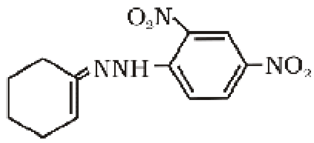
12.2

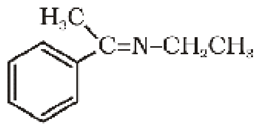


12.3 $CH_3CH_2CH_3 < CH_3OCH_3 < CH_3CHO < CH_3CH_2OH$

12.4 (i) ബ്യൂട്ടനോൺ < പ്രൊപ്പനോൺ < പ്രൊപ്പനാൽ < എഥനാൽ

(ii) അസെറ്റോഫിനോൺ < *p*-ടൊളുവാൽഡിഹൈഡ് < ബെൻസാൽഡിഹൈഡ് < *p*-നൈട്രോബെൻസാൽഡിഹൈഡ്.

12.5 (i)  (ii) 

(iii) $R-CH=CH-CH=N-NH-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH_2$ (iv) 

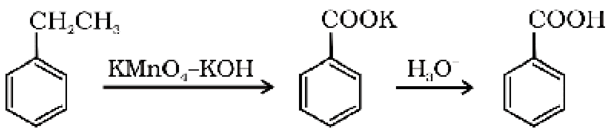
12.6 (i) 3-ഫിനൈൽപ്രൊപ്പനോയിക് ആസിഡ്

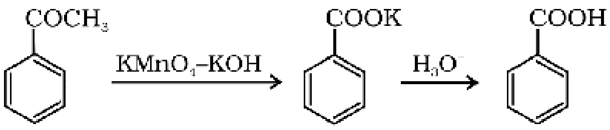
(ii) 3-മീഥൈൽ ബ്യൂട്ട്-2-ഈനോയിക് ആസിഡ്

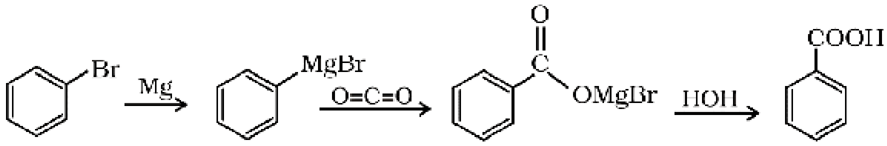
(iii) 2-മീഥൈൽസൈക്ലോപെന്റേൻകാർബോക്സിലിക് ആസിഡ്.

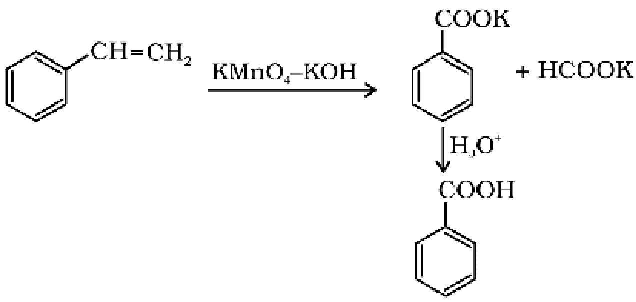
(iv) 2,4,6-ട്രൈനൈട്രോബെൻസോയിക് ആസിഡ്

12.7

(i) 

(ii) 

(iii) 

(iv) 

12.8 (i) CH_2FCOOH (ii) CH_2FCOOH (iii) CH_3CHFCH_2COOH (iv) $F_3C-C_6H_4-COOH$