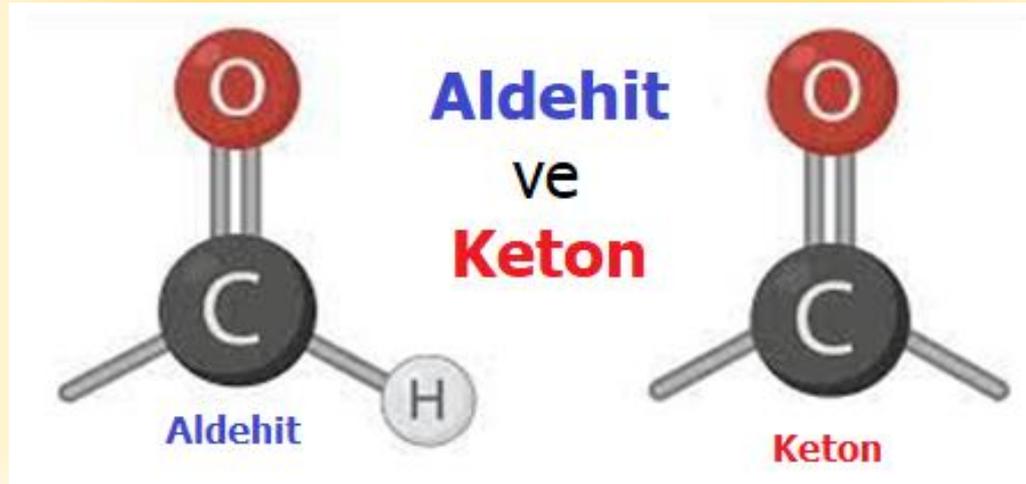


KİM0214 ORGANİK KİMYA II

BÖLÜM 2: ALDEHİT VE KETONLAR

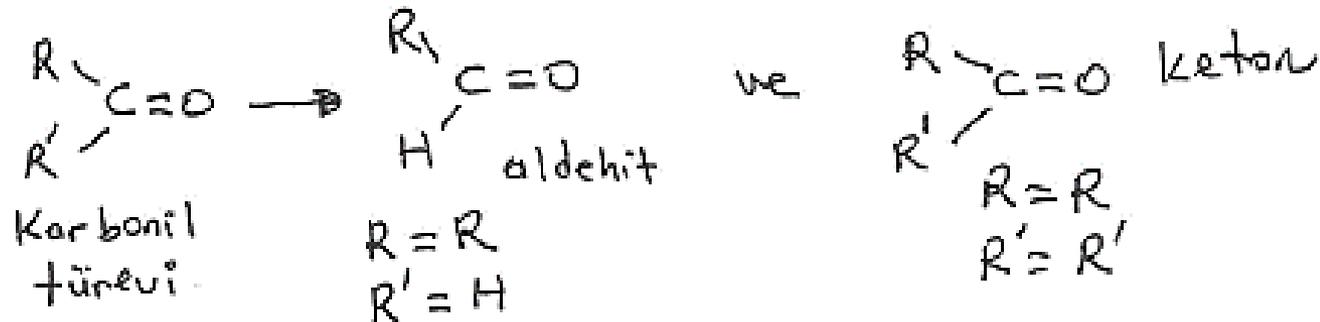


1.1. KARBONİL BİLEŞİKLERİNİN ÖZELLİKLERİ

Karbonil bileşiklerinde, karbonil karbonu ve oksijen atomu arasında bir iktis bağ vardır ve bu bağ, bu bileşiklerin polariteleri ve nükleofillere karşı eğilimlerinden sorumludur. Karbonil grubu ve ona bağlı atom ya da gruplar aynı düzlemde bulunur. Oksijen atomu, C atomundan daha elektronegatif olduğundan, elektronlar (bağ elektronları) oksijen çevresinde daha yoğundur; karbonil grubu "kutuplaşmıştır" (polarlanmış, polarize olmuş).

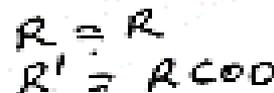
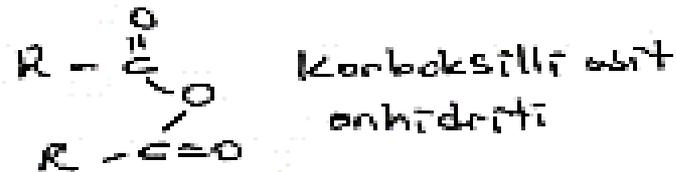
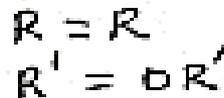
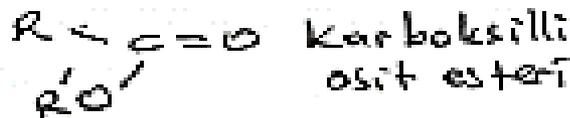
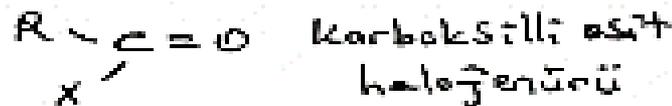
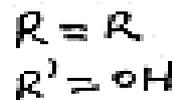
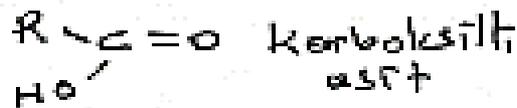
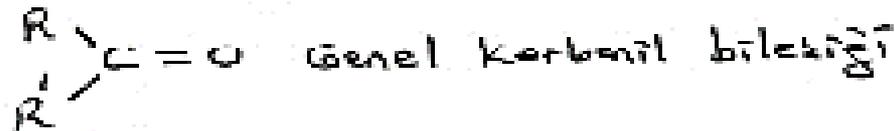


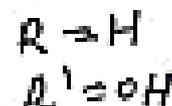
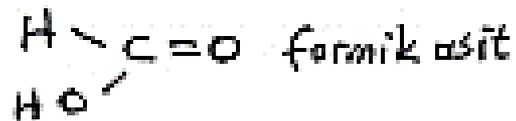
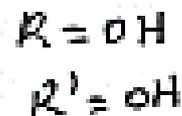
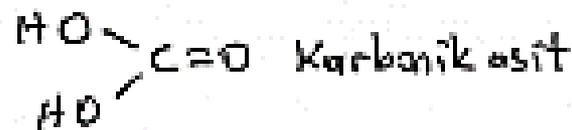
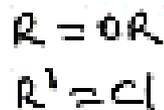
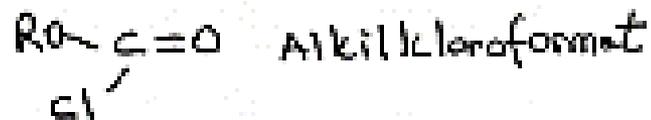
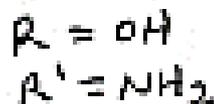
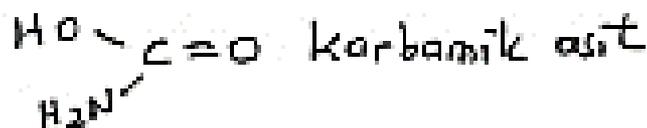
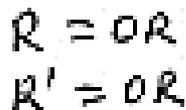
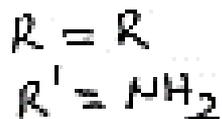
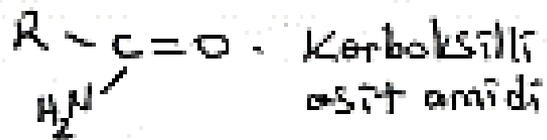
Karbonil grubuna bağı olan iki gruba göre, karbonil bileşikleri farklı fonksiyonlu gruplara ayrılır ve bunların her biri farklı adlandırılır. Karbonil grubu içeren bileşiklerin en basiti aldehit ve ketonlardır.



Yani, karbonil karbonuna bağı atomlardan birinin hidrojen olduğu bileşiklere "aldehit" (ancak $\begin{array}{c} H \\ | \\ C=O \\ | \\ H \end{array}$, en basit aldehit olan formaldehit hariç!), ikisinin de alkil

(Yani karbon) olduğu bileşikler "keton" olarak adlandırılır. Karbonil grubuna bağlı diğer atom ya da gruplara göre, karbonil türemleri aşağıda verilmiştir:

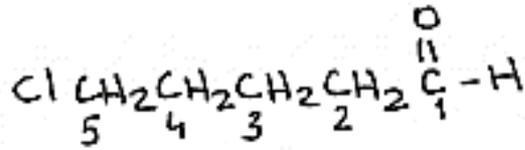
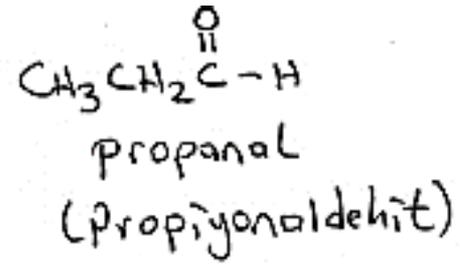
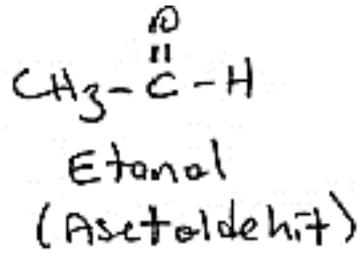
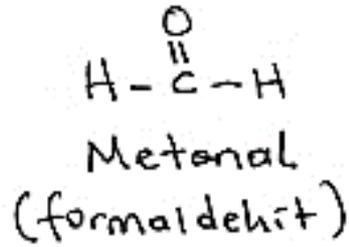




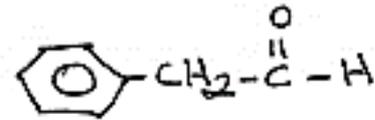
1.2.1. Adlandırma

Aldhitlerin yaygın adları, ilgili karboksilli asitlerin yaygın adlarından türemiştir. Bunların bazıları IUPAC tarafından da kabul edilmiştir. Bu türetilen isimlere örnek olarak, formik asitten "formaldehit" ve asetik asitten "asetaldehit" yaygın adları verilebilir.

Aldhitlerin IUPAC kuralına göre isimlendirilmelerinde, -CHO grubu içeren en uzun karbon zinciri seçilir ve karşı gelen alkanın sonundaki "an" kaldırılarak yerine "al" getirilir. Aldhit grubunun karbon atomu zincirin ucunda olması gerektiğinden numara verilerek yeri belirtmeye gerek yoktur. Ancak başka substitüentler varsa, bu durumda numara verilir.

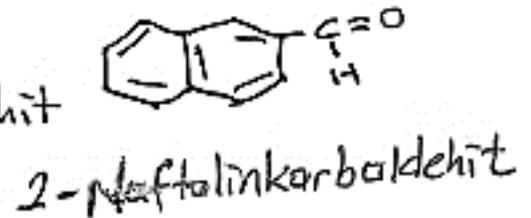
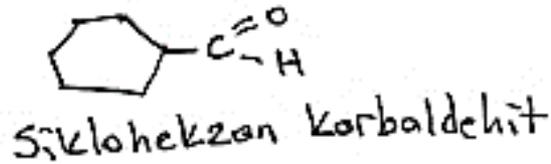
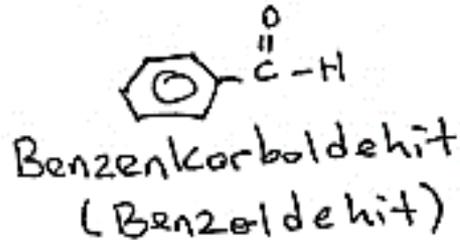


5-Kloropentanal

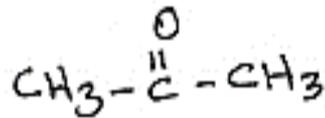


Feniletanal
(Fenilasetaldehit)

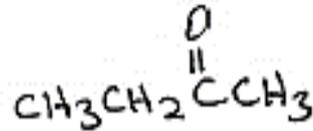
-CHO (formil) grubu bir halka sistemine bağlı olan aldehitler "karbaldehit" son eki ilave edilerek adlandırılır.



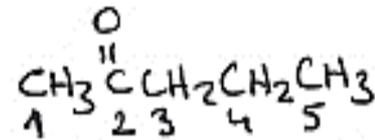
Alifetik ketonlar, ilgili alkanın adının sonuna "-on" eki getirilerek adlandırılır. En uzun karbon zinciri, karbonil karbon atomuna en küçük numara verilecek şekilde numaralandırılır. Ketonların "yaygın isimleri" (aşağıda parantez içinde) basitçe, karbonil grubuna bağlı alkil gruplarının ayrı ayrı adlandırılması ve "keton" kelimesinin eklenmesiyle elde edilir:



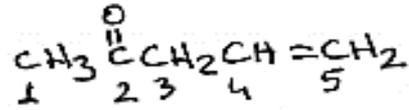
Aseton
Propanon
(Dimetil keton)



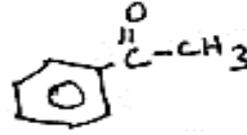
Bütanon
(etil metil keton)



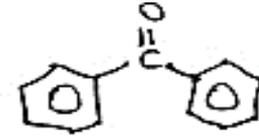
2-pentanon
(metil propil keton)



4-penten-2-on
(allil metil keton)

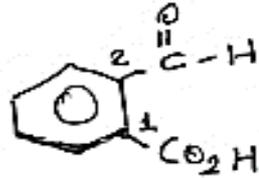


Asetofenon
1-feniletanon
veya (metil fenol keton)

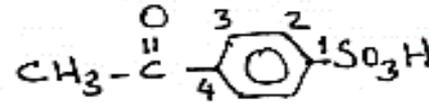


Benzofenon
(difenil keton)
Difenilmetanon

$-\overset{\text{O}}{\parallel} \text{C}-\text{H}$ grubu bir ön ek olarak (Sübstitüent) adlandırılması gerektiğinde, "metanoil" veya "formil" adını alır. $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel} \text{C}-$ grubu ise, "etanoil" veya "asetil" grubu olarak adlandırılır. Genel olarak, $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel} \text{C}-$ grubu, "asil grubu" olarak bilinir.



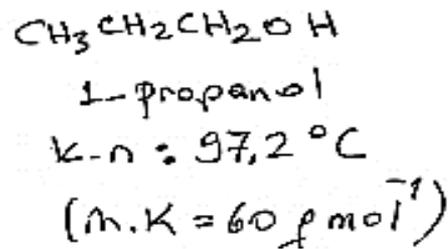
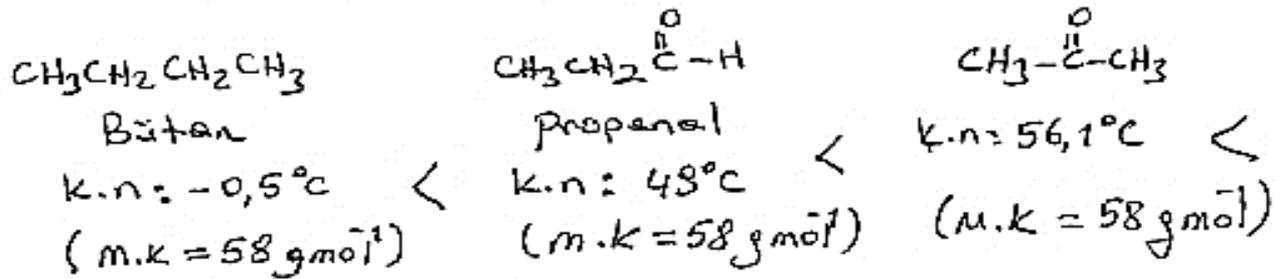
2-Metanoilbenzoik asit
(o-formilbenzoik asit)



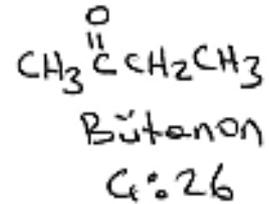
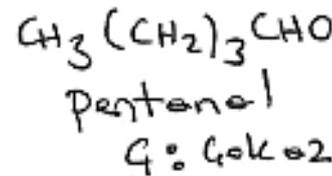
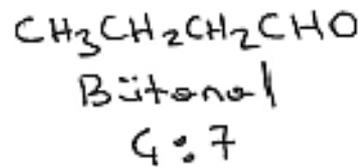
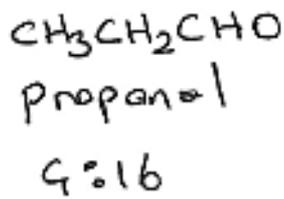
4-Etanoilbenzenesülfonik asit
(p-asetilbenzenesülfonik asit)

1.2.2. Fiziksel Özellikleri

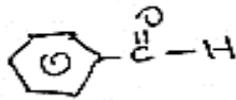
Karbonil grubu polar bir gruptur, bu yüzden aldehit ve ketonlar aynı molekül kütleli hidrokarbonlardan daha yüksek kaynama noktasına sahiptir. Ancak, molekülleri arasında kuvvetli hidrojen bağı oluşturmadıkları için, karşılık gelen alkollerden daha düşük kaynama noktalarına sahiptir.



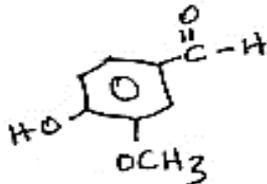
Karbon Sayısı küçük olan aldehit ve ketonlarda "hidrofil özellikler", Karbon Sayısı yüksek olanlarda ise "hidrofob özellikler" baskındır. Bundan dolayı molekül kütleler düşük olan aldehit ve ketonlar, su, metanol, etanol gibi protik çözücülerde (H-bağı yaparak) çözünür. Molekül kütlesi büyük olan aldehit ve ketonlar, protik çözücülerde kısmen veya çok az çözünmelere karşın, aprotik çözücülerde daha fazla çözünür. Etanol ve asetonun sudaki çözünürlüğü sonsuzdur. (ç: çözünürlük, g/100ml H₂O)



Doğada bulunan aromatik aldehitlerin pek çoğu güzel kokuludur. "Aroma" kelimesinin hoş kokulu bileşikler anlamında kullanılması'nın sebeplerinden biri de budur. Örneğin;



benzaldehit (acı badem kokusu)

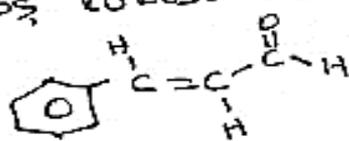


vanilin (vanilya kokusu)

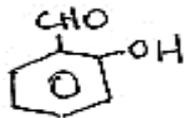
(4-Hidroksi-3-metoksibenzaldehit)

Hoş kokusu ve tadından dolayı kek ve pastalarda kullanılır.

vanilya bitkisinin tohumundan elde edilir.



sinnamaldehit (Targın kokusu)
(3-Fenil-2-propenal)



salisilaldehit (Güz çiğdeminden)



piperonal (safrolden üretilir)
Güneş çiğemi kokusu

Problemler

1. Aşağıda verilen bileşik çiftlerinden, herbirinde hangi bileşik daha yüksek kaynama noktasına sahiptir, neden?
a) pentanol - 1-pentanol b) 2-pentanon - 2-pentanol
c) pentan - pentanol d) Benzaldehit - benzoilalkol
2. $C_5H_{10}O$ Formülüne sahip yedi izomerik aldehit ve ketonun IUPAC adlarını yazınız.
3. C_8H_8O formülüne sahip ve bir benzen halkası içeren tüm aldehit ve ketonların yapılarını ve adlarını (yaygın ve IUPAC türetme adları) yazınız.

Aldelit ve ketenler - sayfa (Yansı) 13 problemler

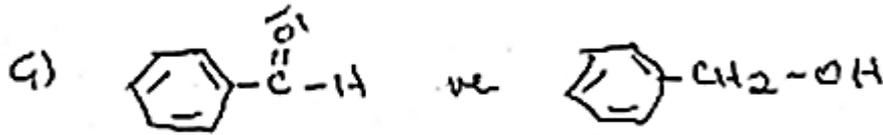
d) pentanal



polar aprotik çözücü
moleküller arasında
H-bağı oluşturmaz
dipol-dipol etkileşimi
k.n'si düşük

pentanol

Protik çözücü, moleküller
arası H-bağından dolayı
k.n'si yüksek.
(H-bağı ve dipol-dipol etkileşimi)



benzaldehit

polar aprotik

Dipol-dipol

k.n'si daha düşük

polar protik

H-bağı ve dipol-dipol etkileşimi

k.n'si daha yüksek

2. $C_5H_{10}O$ aldehit ve ketonların IUPAC adı nedir?

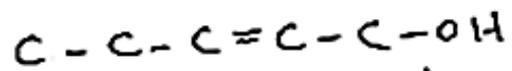
H.E.İ'ni bulalım.

$$C_nH_{2n+2} \quad n=5 \Rightarrow C_5H_{2 \times 5 + 2} = C_5H_{12} \text{ (alkan)}$$

$$\text{Verilen kapalı formül} = \frac{C_5H_{10}}{2H = H_2} = 1$$

H.E.İ = 1
(=, O)

Buna göre

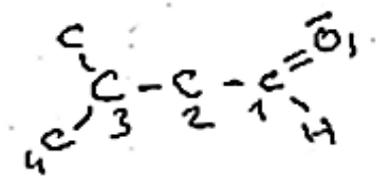
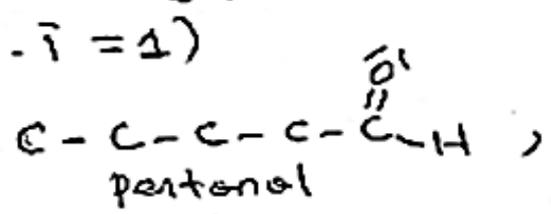


(Çift bağın yer değiştirmesi)

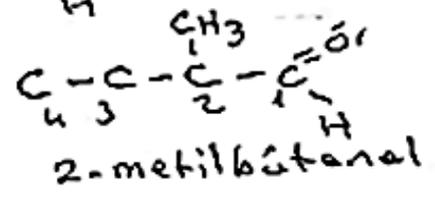
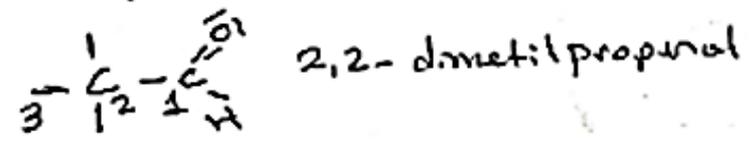
(Ancak sadece aldehit ve keton yapıları isteniyor)

O yüzden yapıda $-C=O$ grubu olmalı (C=O grubunun

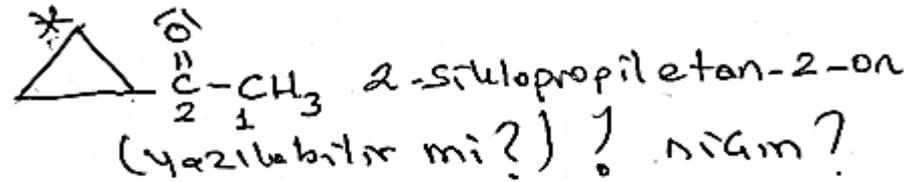
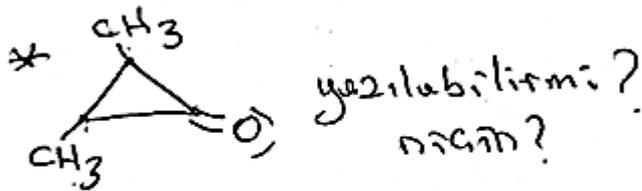
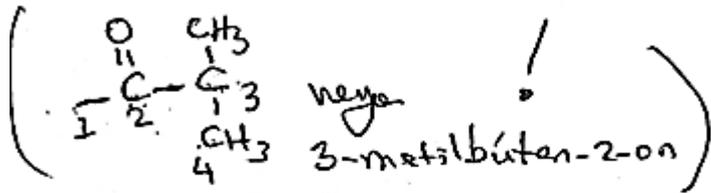
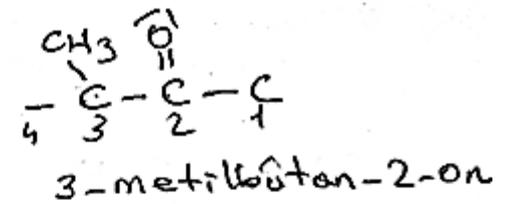
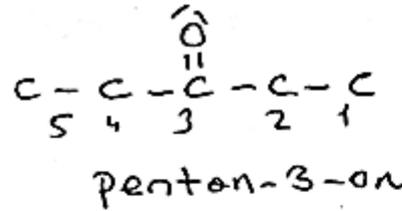
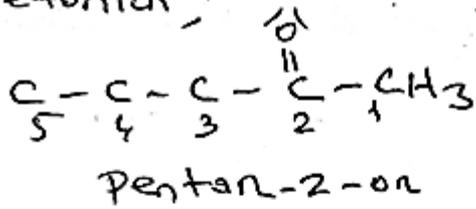
H.E.İ = 1)



3-metilbutanal



Ketonlar;



halkalı bir keton yapısı kurala uyar mı?

3. $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}$ kapalı formülüne sahip benzen halkası içeren aldehit ve ketonların IUPAC adları:

Kuralı uygulayarak olası doğru yapıları yazalım;

H.E.i $\text{C}_n\text{H}_{2n+2} \xrightarrow{n=8} \text{C}_8\text{H}_{2 \times 8 + 2} = \text{C}_8\text{H}_{18}$

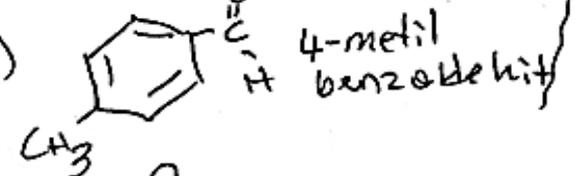
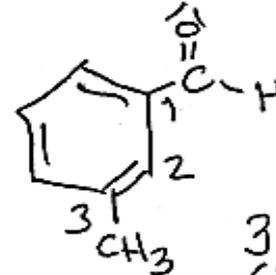
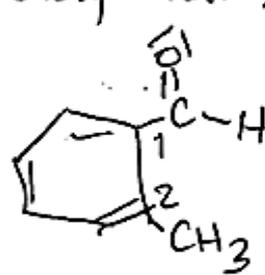
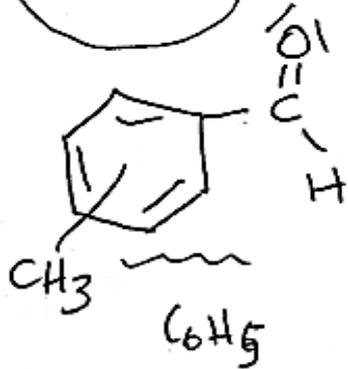
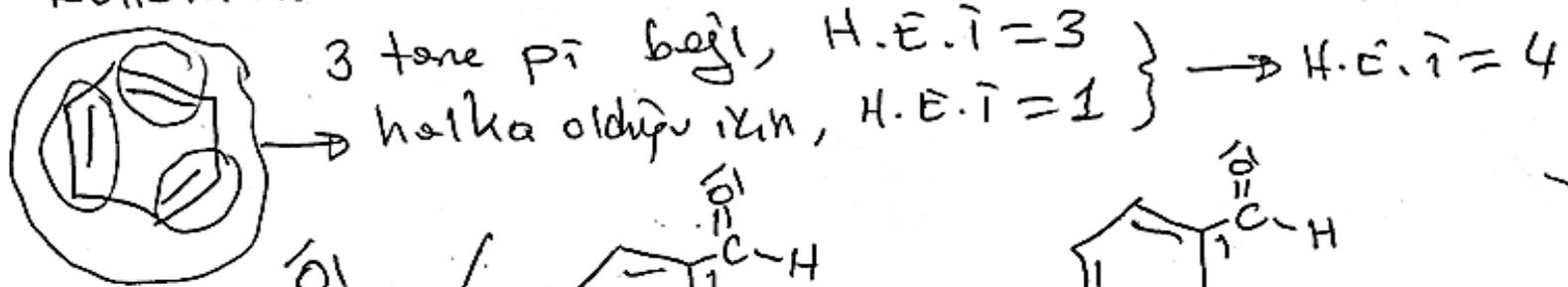
Kapalı formülü verilen bileşik = $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}$

$1\text{H}_2 \rightarrow \text{H.E.i} = 1$ ise,

$5\text{H}_2 \rightarrow \text{H.E.i} = 5$

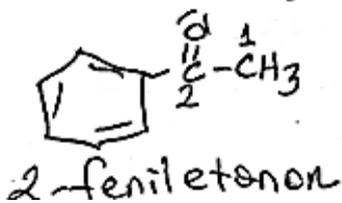
$10\text{H} \rightarrow 5\text{H}_2$

Benzen verildiğine göre, benzenin H.E.İ = 4, önce 1 H₂ kalır (H.E.İ = 1), bu da yapıda "π" olduğunu gösterir. Yapıda "O" olduğu için, bu C=O için kullanılır.



Başka yapı yapılabilir mi?

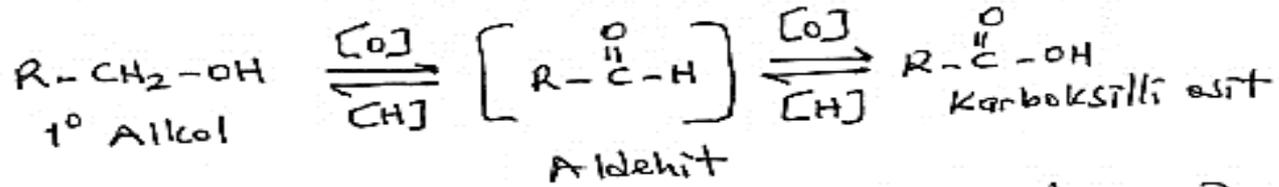
Ketonların yazılımı:



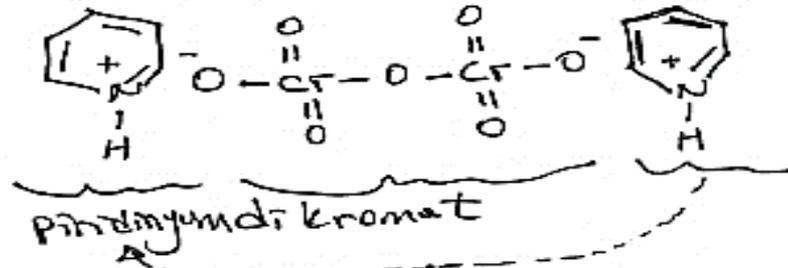
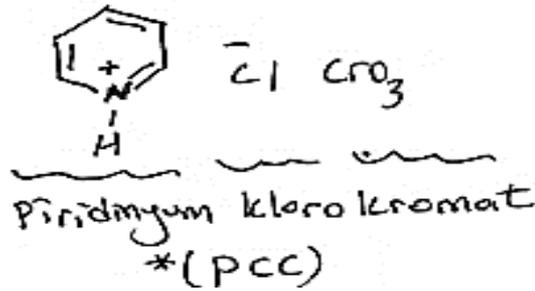
başka yapılar yazılabilir mi?

1.2.3. Aldehitlerin elde edilmesi (sentezleri)

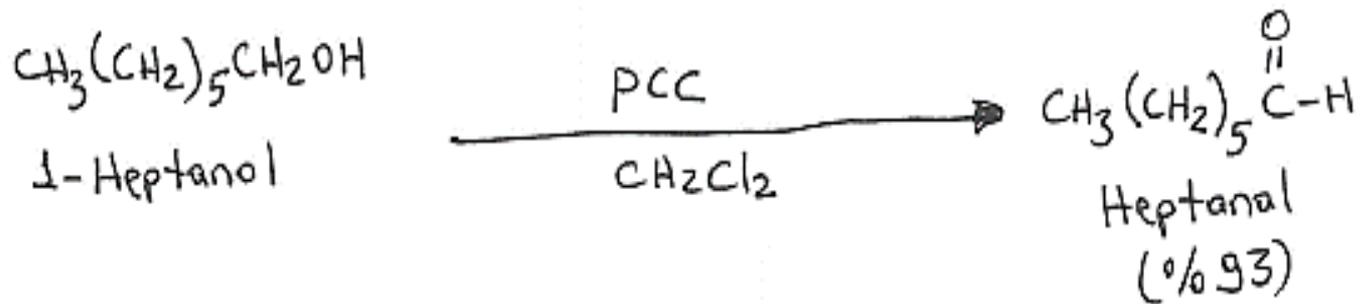
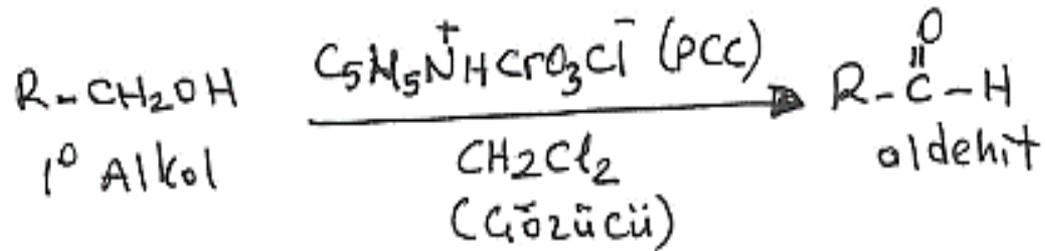
1.2.3.1. Birincil alkollerin yükseltgenmesi ile
Güçlü yükseltgenler kullanıldığında, birincil alkoller aldehit basamağında tutulamaz ve karboksilli aside yükseltgenir.



Birincil alkollerin yükseltgenmesini aldehit basamağında durdurmak için, PCC (Piridinyum kloro kromat) yada PDC ("piridinyum dikromat") gibi yükseltgenler kullanılır.

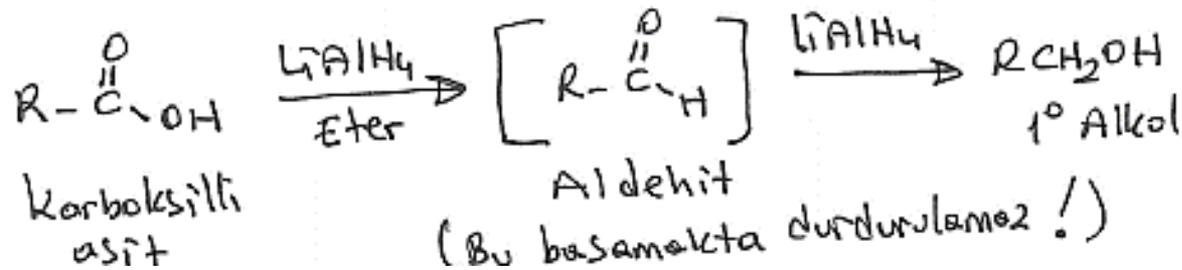


* (PCC, D. HCl içindeki CrO_3 gözeltisine 1 eşdeğer mol piridin ilavesiyle veya piridinyum klorürün krom(VI) oksit ile etkileştirilmesiyle hazırlanabilir. Ancak istenmeyen CrO_2Cl_2 oluşumunu engellemek için, ikinci yöntem tercih edilebilir).

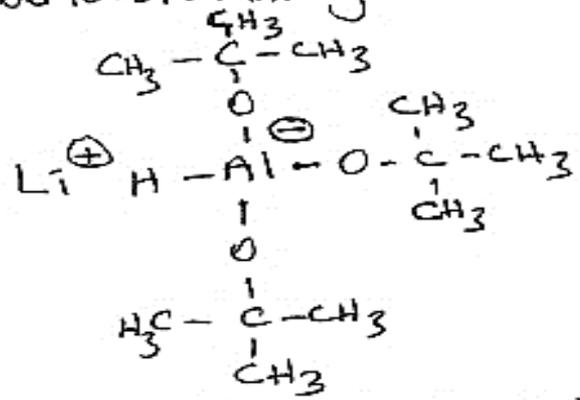


1.2.3.2. Asit klorürler, esterler ve nitrillerin indirgenmesiyle aldehytlerin eldesi

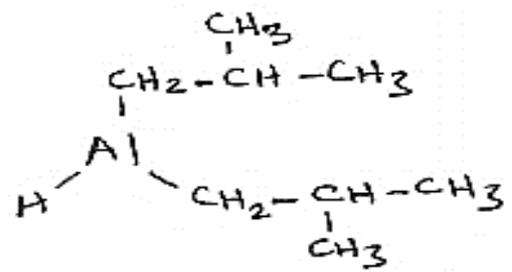
Bir önceki alt bölümde, bitirizil alkollerin kontrollü olmayan yükseltgenmeleri sonucu aldehytlerin değil, karboksilli asitlerin oluşacağı belirtilmişti. Benzer şekilde karboksilli asitlerin indirgenmesinde kullanılan LiAlH_4 ile indirgenme, 1° alkol basamağına gider. Bundan dolayı "indirgeme" ile aldehytlerin eldesinde karboksilli asitler kullanılmaz. Bunun yerine daha



büyük yükseltgenme basamaklarında bulunan, acil klorürler, esterler ve nitriller kullanılır. Bu bileşikler de ancak özel indirgenler kullanılarak aldehitlere dönüştürülebilir. Esterler ve nitriller, diizobütilalüminyum hidrür (DIBAL-H) gibi sadece bir tane $\ominus\text{H}$ (hidrür) içeren, sterik engelli bir indirgen ile, acil klorürler de benzer bir indirgen, lityum tri-ter-bütoksialüminyum hidrür [$\text{LiAlH}(\text{o-ter-Bu})_3$] kullanılır.

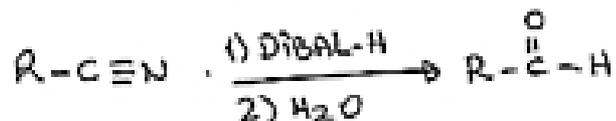
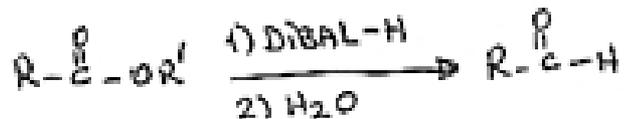


Lityum tri-ter-bütoksialüminyum hidrür ($\text{LiAlH}(\text{o-ter-Bu})_3$)

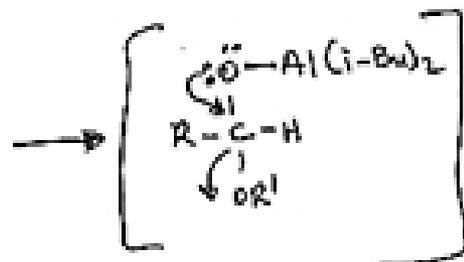
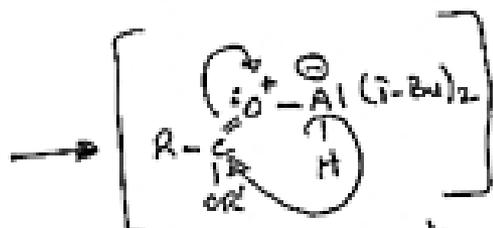
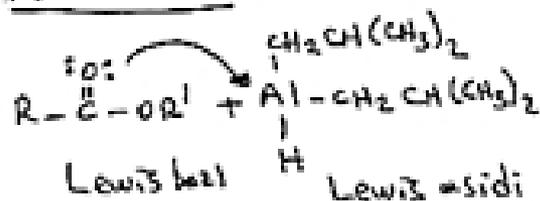


Diizobütilalüminyum hidrür (DIBAL-H)

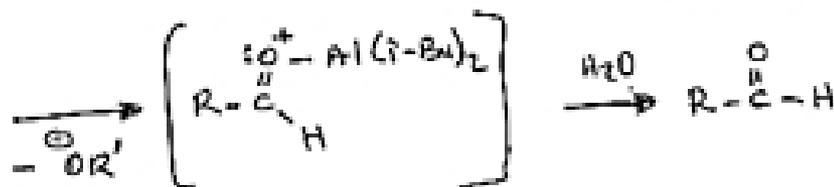
Esterlerin ve nitrillerin aldehitlere indirgenmesinde, daha çok DIBAL-H kullanılır:



Mekanizma



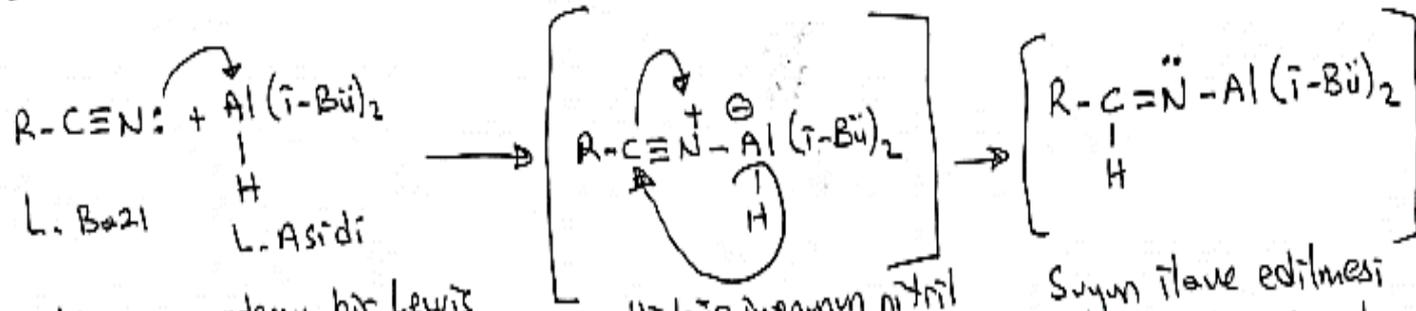
Bu ara ürün oksijenin elektron çifti yardımıyla bir alkoksil iyonu kaybeder



Suyun ilave edilmesiyle bu kompleks hidroliz olur ve aldehit oluşur (Bir çok basamak içerir)

Nitrillerin aldehitlere indirgenmesinde de, esterlerde olduğu gibi Lewis asit-baz reaksiyonu birinci basamağı oluşturur. Nitrilin azot atomu Lewis bazı gibi davranarak, DIBAL-H'deki alüminyum atomuna elektron çiftiyle bağlanır. Daha sonra oluşan kompleksten hidrür iyonu nitrilin karbon atomuna katılır bir imin-dialkil alüminyum kompleksi oluşur. Bu kompleksin hidrolizi (bir çok basamak) ile aldehit elde edilir.

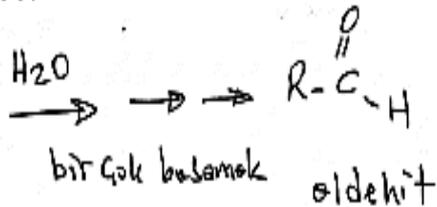
mekanizma



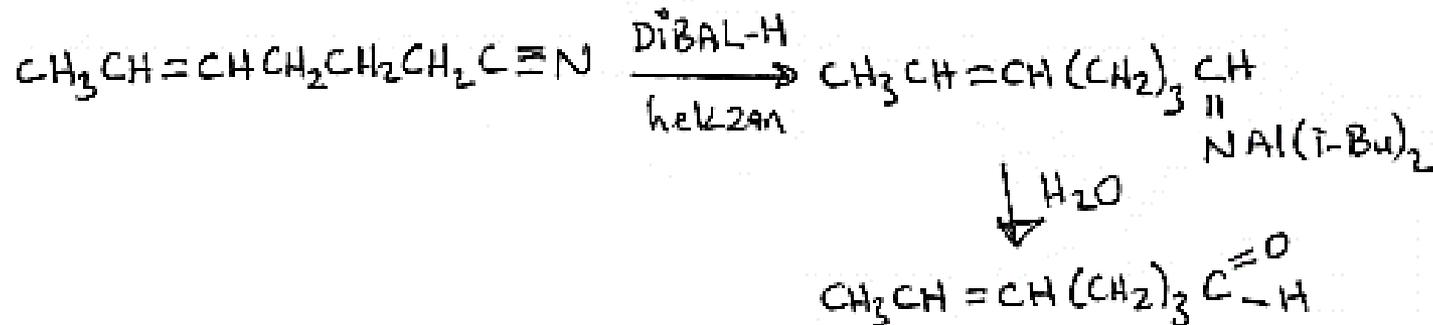
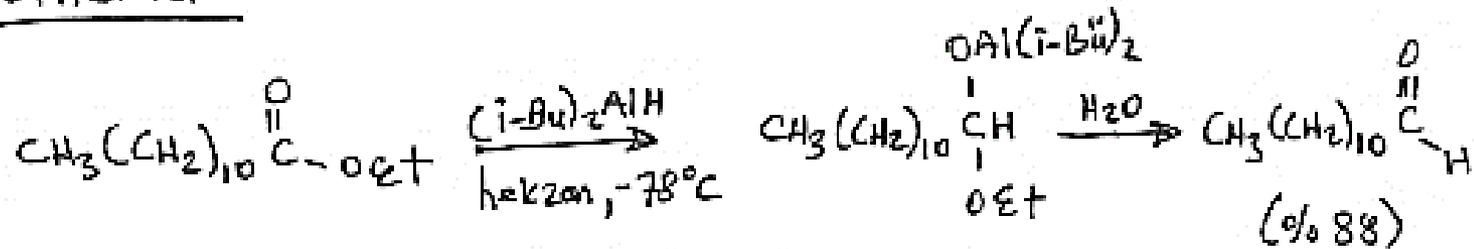
Alüminyum atomu, bir Lewis asidi gibi davranarak nitril azot atomundan bir elektron çifti alır.

Hidrür iyonunun nitril karbon atomuna aktarılması indirgemeye sebep olur

Suyun ilave edilmesi kompleksin hidroliz olmasına ve aldehitin oluşmasına sebep olur.



örnekler



Problem

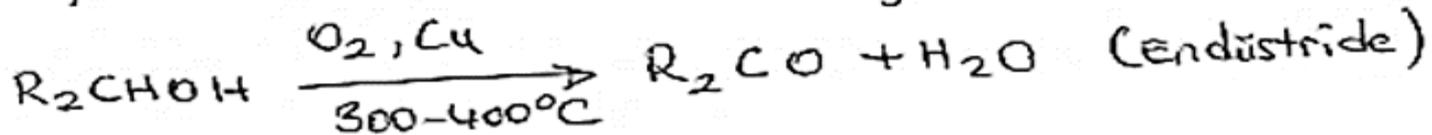
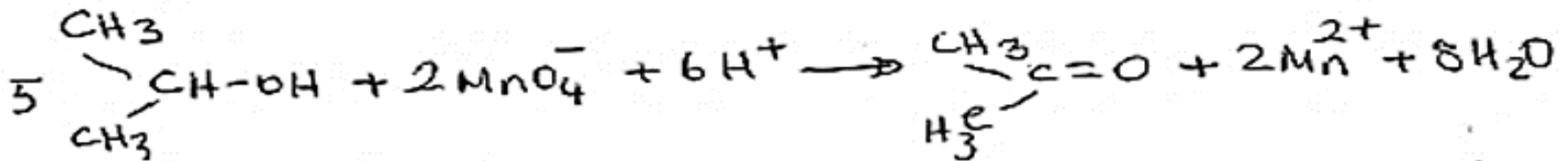
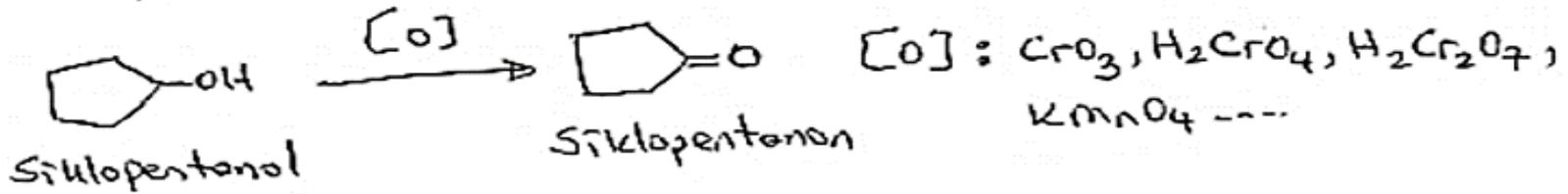
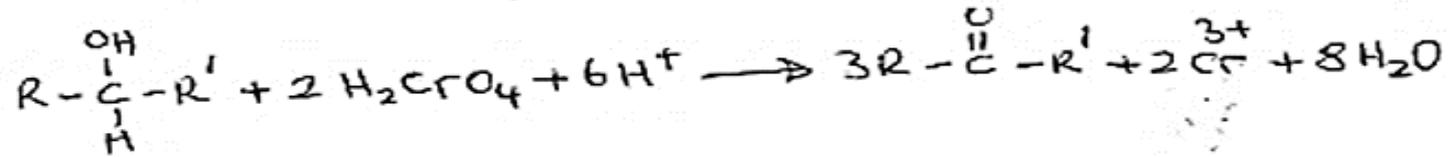
Aşağıda verilen bileşiklerden propanali nasıl elde edersiniz?

- a) 1-propanol b) propanoik asit

1.2.4. KETONLARIN ELDE EDİLMESİ

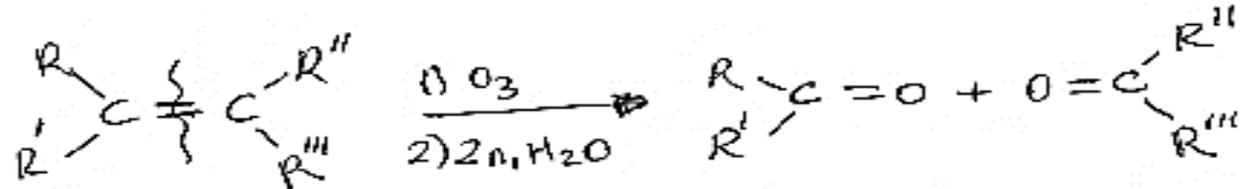
1.2.4.1. İkincil Alkollerin Yükseltgenmesi ile Ketonların Eldesi

İkincil alkollerin yükseltgenmesi ile ketonlar elde edilir. Bunun için, kromik asitte olduğu gibi Cr^{6+} yükseltgenme basamağındaki çeşitli yükseltgenler kullanılır. Sık kullanılan bir diğer yükseltgen de $KMnO_4$ 'tür.



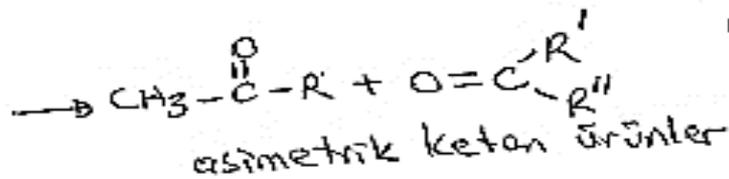
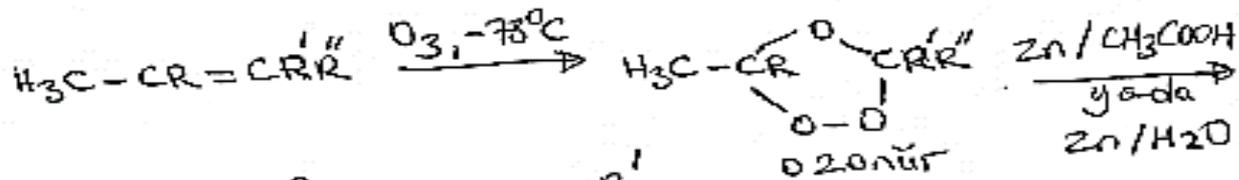
1.2.4.2. Alkenlerin Ozonlanması ile Keton Eldesi.

Alt bölüm 1.2.3.4'de aldehit eldeğinde de belirtildiği gibi, alkenlerden, O_3 ile yükseltgenme ile ketonlar da elde edilebilmektedir. Bunun için, alken karbon atomlarındaki süstitüentlerin hidrojen içermemesi gerekir.

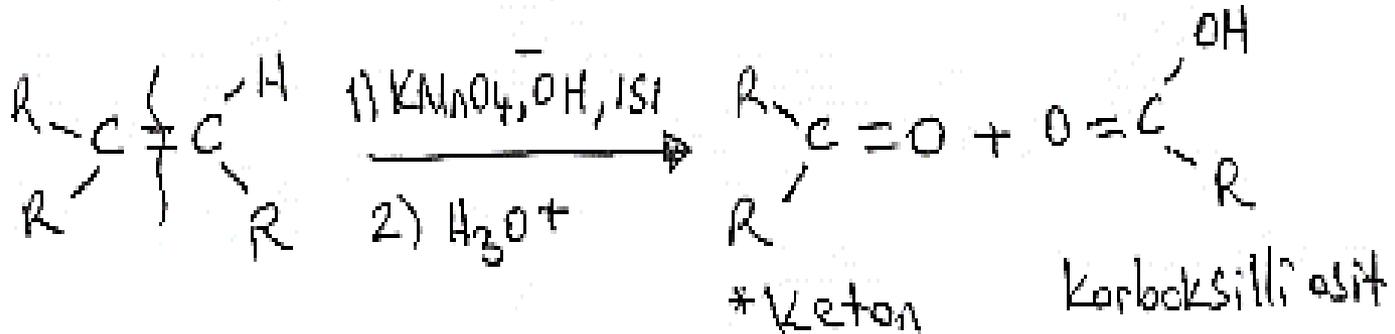


(R grupları aynı veya farklı olabilir)

R grupları aynı ise simetrik keton (2 mol) elde edilir.

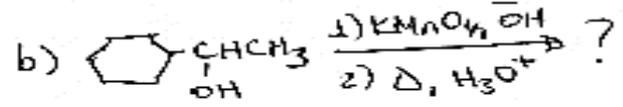
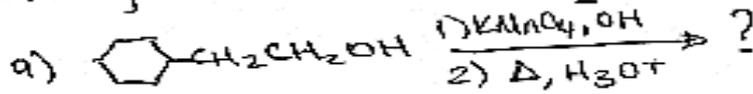


Alkenler, bazik ortamda sıcak KMnO_4 çözeltisi ile etkilendirilse, yükseltgen bölünme reaksiyonu sonucunda, ilüli bağdaki süstitüentlere ve Hidrojene göre Karboksilli aside ya da Ketonlara dönüür.

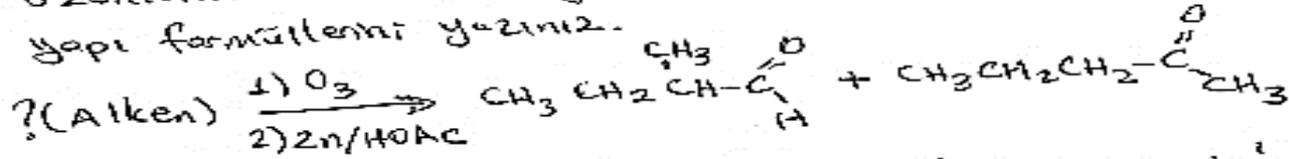


Problemler

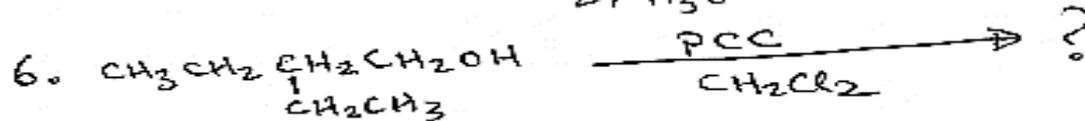
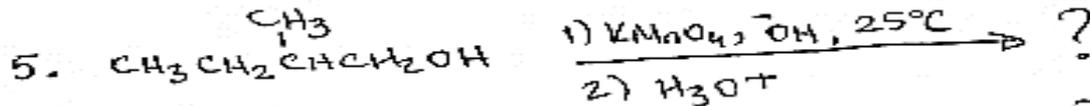
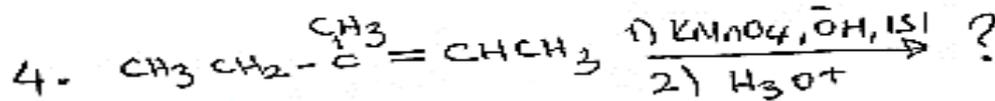
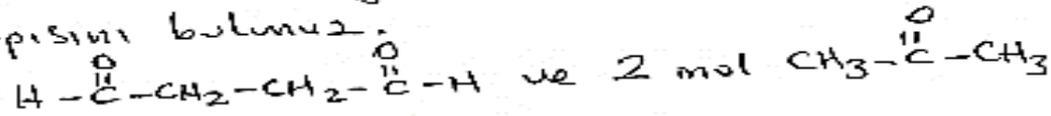
1. Aşağıda verilen reaksiyon ürünlerinin neler olmasını beklersiniz?



2. Ozonlama sonucu aşağıdaki bileşikleri veren alkenlerin yapı formüllerini yazınız.

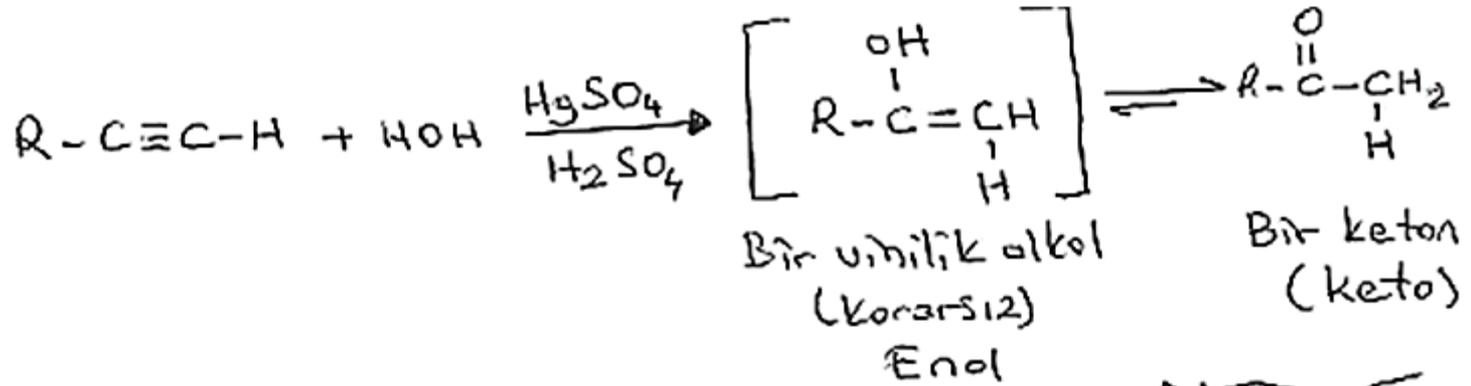


3. Bilinmeyen bir A bileşiğinin molekül formülü $C_{10}H_{18}$ 'dir. Bu bileşiğin O_3 ile etkileştirilmesi ve Zn/H_2O ile indirgenmesi sonucunda aşağıdaki bileşikler oluşur. A bileşiğinin yapısını bulunuz.



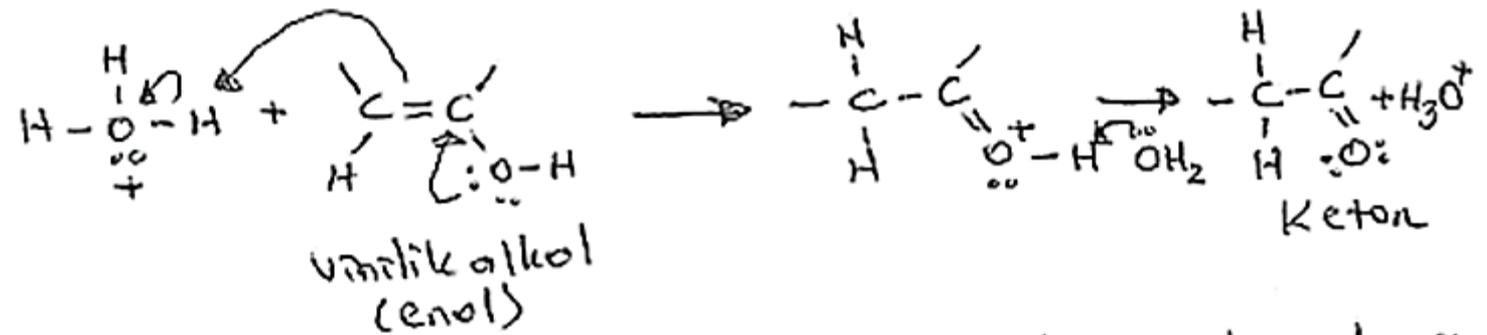
1.2.4.3. Alkinlerden Ketonların Eldesi

Daha önceki Bölümde (Bölüm 3) anlatıldığı gibi, asetilen dışındaki alkinlere su katılmasıyla, enol üzerinden ketonlar oluşur. Reaksiyon, Hg_2^+ iyonları ($HgSO_4$ gibi) ile asidik ortamda yürür. Başlangıçta oluşan vinilik alkol genellikle korarsızdır ve hızla bir ketona (veya etin olması halinde etanale) çevrilir. Çevrilme, hidroksil grubundan bir proton kaybını, komşu karbon atomuna bir proton katılmasını ve ikili bağın yer değiştirmesini içerir.



Enol \rightleftharpoons keto
tautomerleşmesi

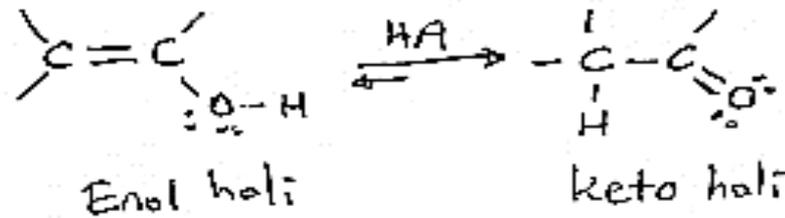
Bu tür çevrilme,



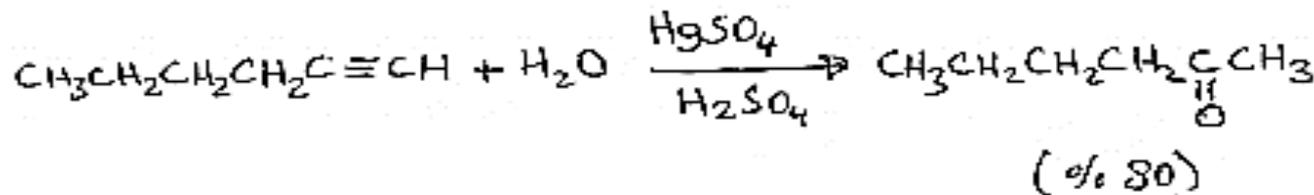
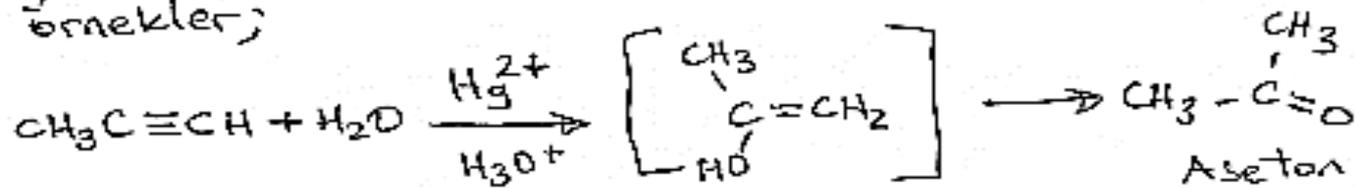
vünilik alkol'ün, hidroksonyum iyonundan proton olması ve daha sonra, bir proton ayrılmasıyla ketona dönüşme şeklinde yürür.

Vinilik alkol'ün, hidroksanyum iyonundan proton olması ve daha sonra, bir proton ayrılmasıyla ketana dönüşme şeklinde yürür.

Vinilik alkollere göğu kez "enoller" denir (alkenin -en eki, artı alkolün -ol eki). Çevrilme ürünü genellikle ketondur ve bu çevrilmeler "keto-enol tautomerleşmesi" olarak bilinir.

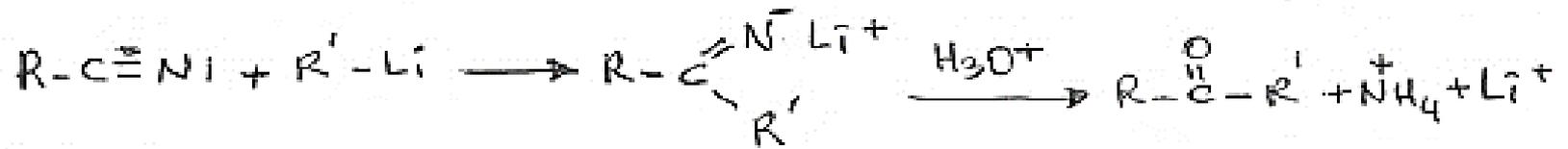
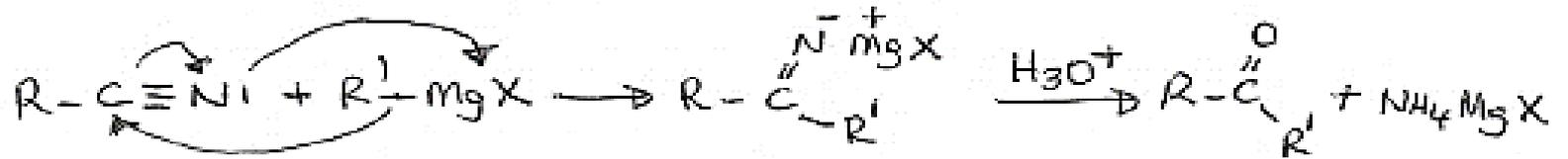


örnekler;

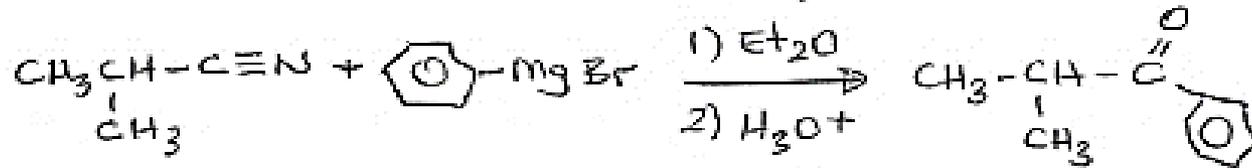
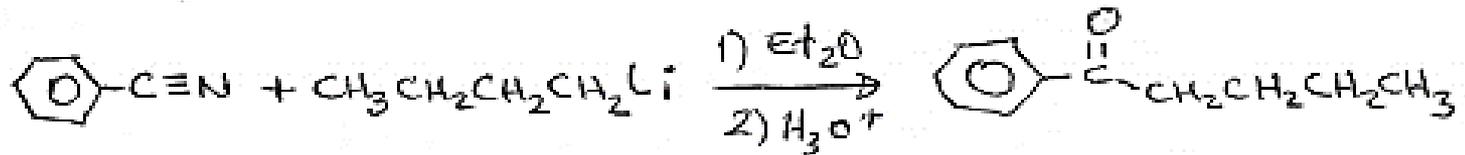


1.2.4.4. Nitrillerden Keton Eldesi

Bir nitrilin ($R-C\equiv N$), Grignard reaktifi ($R-MgX$) veya organo-lityum reaktifi ile ($R-Li$) etkileştirilmesi ve oluşan kompleksin hidroliz edilmesiyle keton elde edilir:



Örnekler:

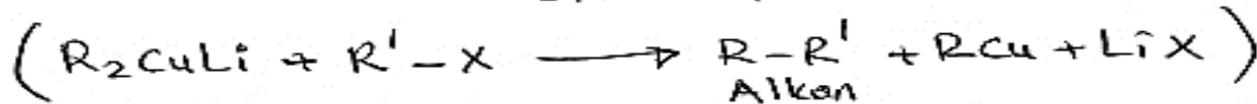
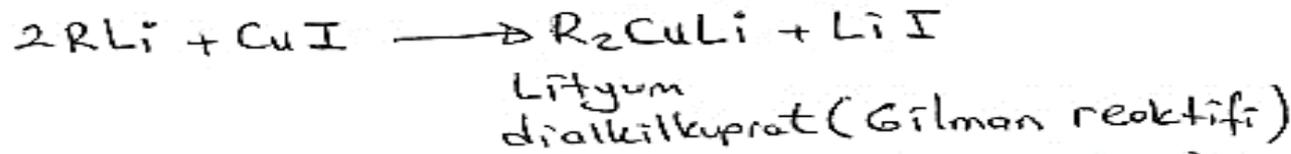
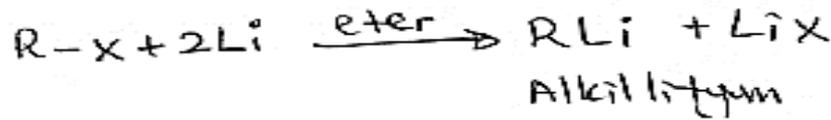


2-metilpropan nitril

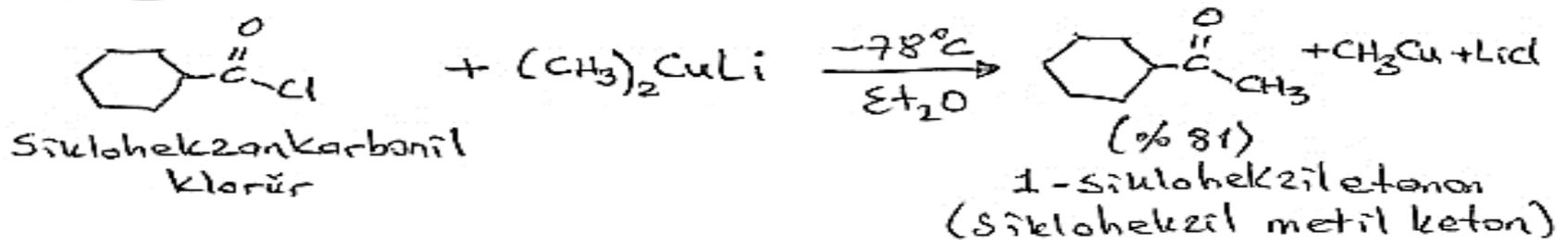
2-Metil-1-fenilpropanon
(izopropil fenil keton)

1.2.4.5. Lityum Dialkilkupratlardan Ketonlar

Bir lityum dialkilkupratın eter çözültüsünde bir acil klorürle -78°C 'da etkileştirildiğinde ürün bir ketondur. Lityum dialkilkupratlar, organik halojenürlerden alkanların ve diğer hidrokarbonların sentezi için geliştirilen yöntemde reaktif olarak kullanılmaktadır; (Corey-Posner, Whitesides-House sentezi)

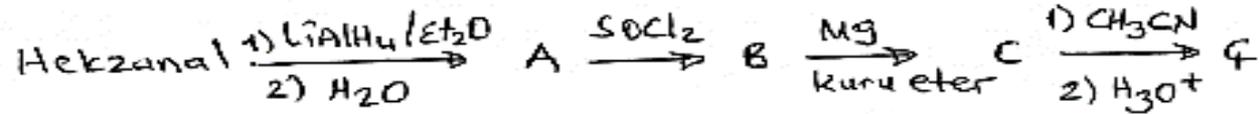


Örnek:



Problemler

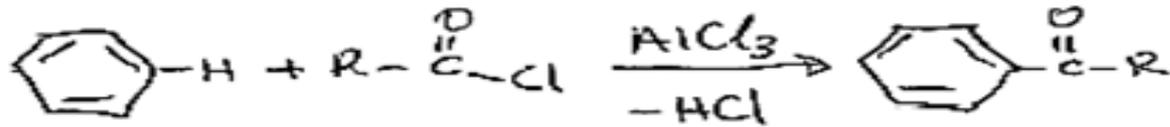
1. 1-Bütine H_2SO_4 ve $HgSO_4$ varlığında su katılması sonucu oluşacak bileşiğin yapısını yazınız.
2. Aşağıdaki reaksiyonlarda oluşan A, B, C, F bileşiklerinin yapılarını bulunuz.



3. Benzoil klorür ve uygun bir alkil halojenürden çıkarak asetofenonun eldesi için iki farklı yol tasarlayınız.
4. Toluen \rightarrow benzoik asit \rightarrow benzoil klorür \rightarrow benzaldehit
5. Etil bromür \rightarrow 1-bütin \rightarrow bütanon
6. $CH_3(CH_2)_4CO_2CH_3 \rightarrow$ hekzanal
7. Benzil bromür \rightarrow $C_6H_5CH_2CN \rightarrow$ 1-fenil-2-bütanon
8. Benzen \rightarrow  $-CH_2CH_2CH_3 + HCl$

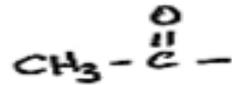
1.2.4.6. Friedel-Crafts Ağıllaması ile Ketonların Elidesi

Bu yöntem aromatik ketonların elidesinde kullanılır ve ayrıntıları Bölüm 5'de verilmiştir.

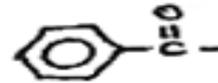


Hatırlatma : $\text{S}_{\text{E}}\text{A}_{\text{r}}$ Reaksiyonu ile Aromatik Ketonların Sentezi

$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$ grubuna "ağıl grubu" denir ve ağıl grubunun bir bileşiğe bağlanmasına "ağıllama" denir. İki uygun ağıl grubu, asetil ve benzoil grubudur.

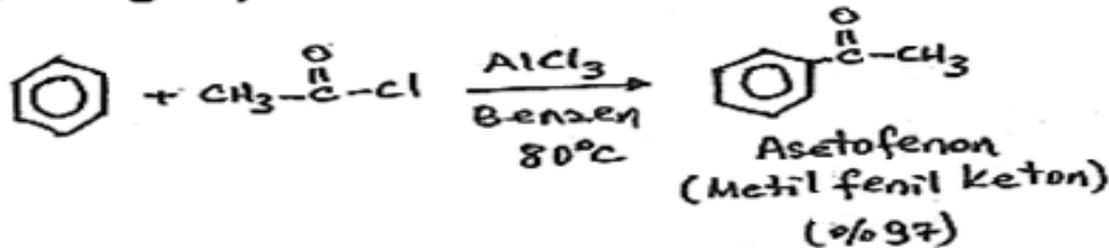


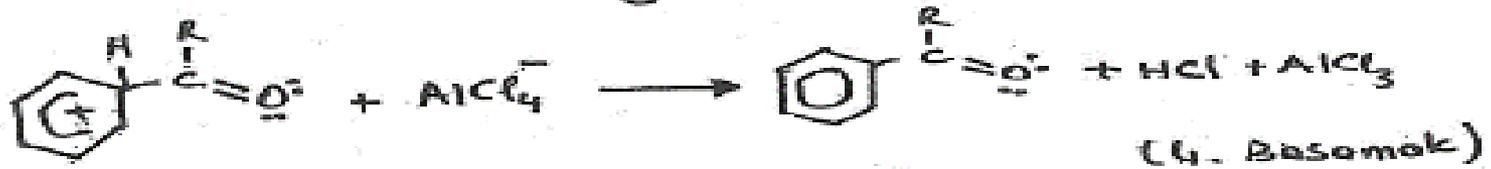
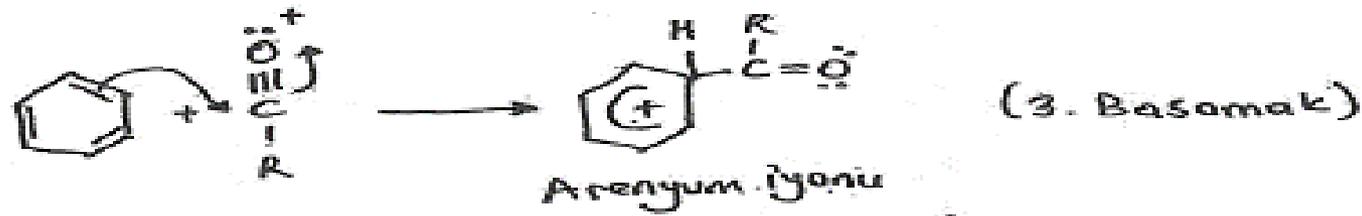
Asetil grubu
(Etilbenzoil grubu)



Benzoil
grubu

Aromatik bir halkaya ağıl grubunun bağlanmasının en etkili yolu, Friedel-Crafts ağıllama reaksiyonudur.





son basamakta, AlCl_3 (bir lewis asidi) Keton (bir lewis bazı) ile kompleks oluşturur. Reaksiyon tamamlandıktan sonra, kompleksin su ile etkileştirilmesi ketonu verir.



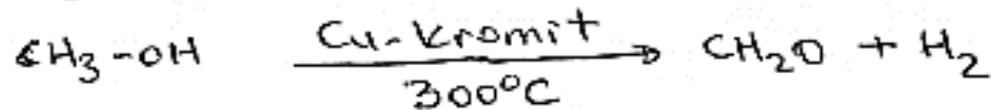
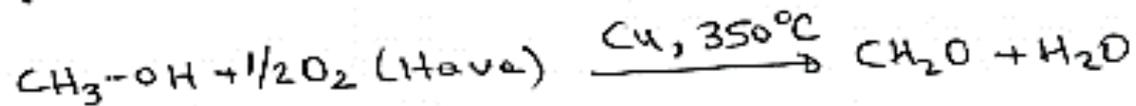
Açılme reaksiyonlarında poliacılme olmaz. Acil grubu elektron çeken gruptur. Benzen halkasına girdiğinde halkayı pasifleştirir (elektronca fakirleştirir).

1.2.4.6. Bazı Endüstriyel Aldehit ve Ketonlar

Küçük mol kütleli aldehit ve ketonlardan, formaldehit asetaldehit ve aseton endüstri açısından önemli bileşiklerdir.

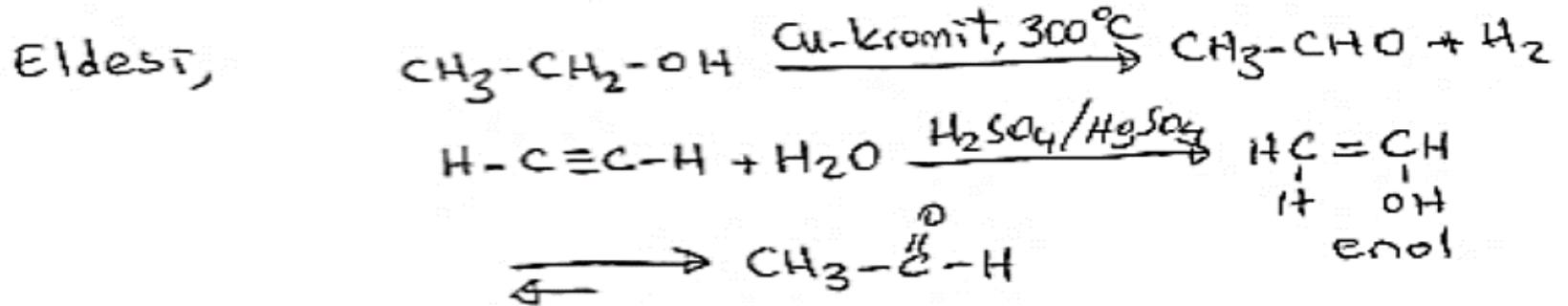
Formaldehit, k.n.'si $-2,1^{\circ}\text{C}$ olan bir gazdır, suda çok çözünür. %40'lık sulu çözeltisine "formol" veya "formalin" denir. Dezenfektan bir maddedir. Formalin, anatomik dokuların, organların ve zoolojide hayvanların mumyalanmasında kullanılır. Tahriş edici ve zehirli bir gazdır.

Eldesi:



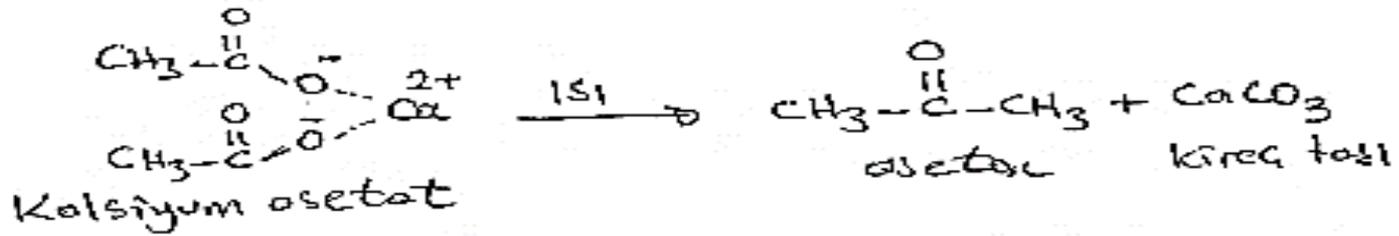
Formaldehitin trimeri $(CH_2O)_3$ (trioksan) ve polimeri $(CH_2O)_n$ paraformaldehit (veya polioksimetilen) adını alır ve her ikisi de katıdır. Formaldehit endüstride, fenol-formaldehit ve üre-formaldehit sentetik reçinelerinin üretilmesinde kullanılır.

Asetaldehit, k.n'si $21^\circ C$ olan uvcu bir sıvıdır. Asetik-aside yükseltgenebilir veya etanole indirgenebilir.

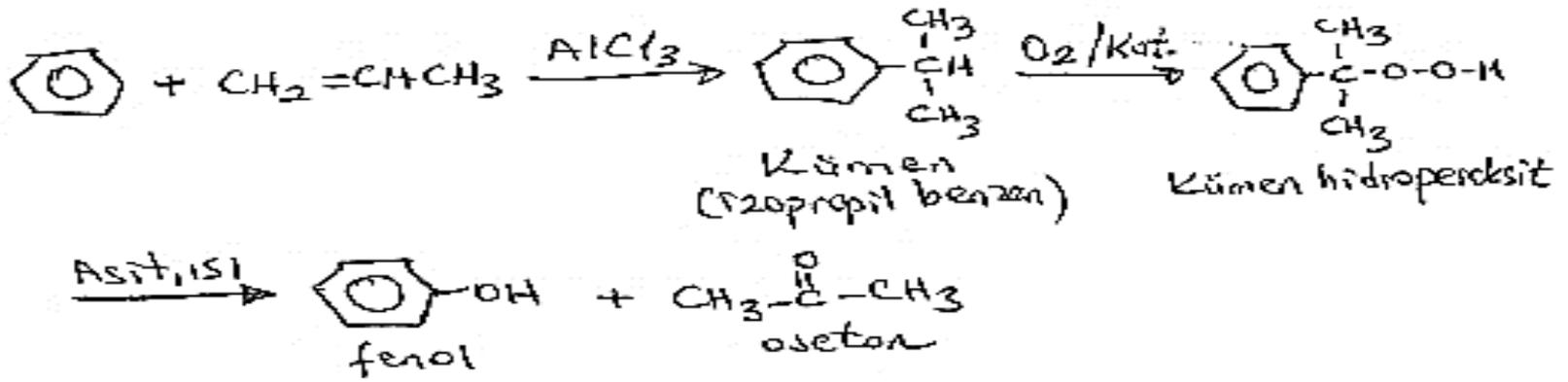


Aseton, k.n'si 56°C olan bir sıvıdır. Organik bileşikler çözüme gücü yüksektir. Genellikle çözücü olarak ve sentezlerde çukur maddesi olarak kullanılır.

Eldesi, kalsiyum asetatın ısıtılmasıyla elde edilebilir. Esteri ve düşük verimli bir yöntemdir.



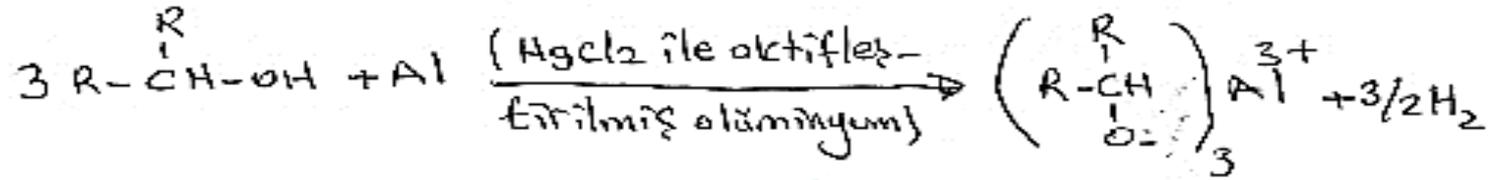
Günümüzde ise, kümenhidroperoksitin asitli ortamda çevirme reaksiyonu ile fenol ile birlikte estirik eden ürün olarak elde edilmektedir.



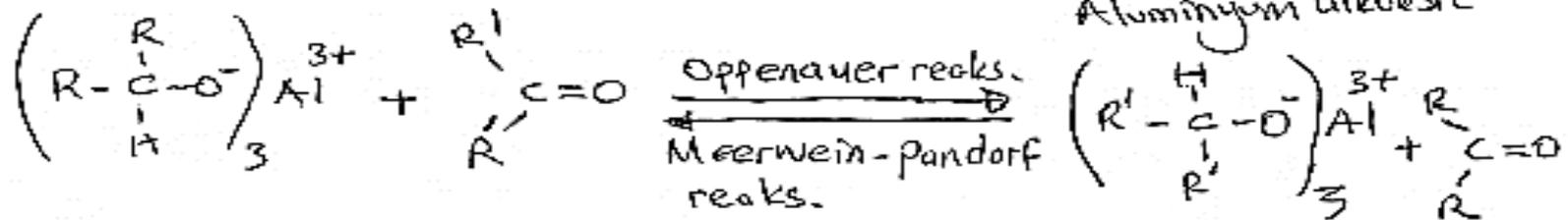
12.4.7. Oppenauer ve Meerwein-Pandorf Yöntemleri

Bu yöntemler, sekonder alkol \rightleftharpoons keton redoks denge sistemlerine iyi bir örnektir. Burada sekonder alkollerin alüminyum tuzları indirgen, ketonlar ise yükseltgen olarak etkir ve bu bir denge reaksiyondur.

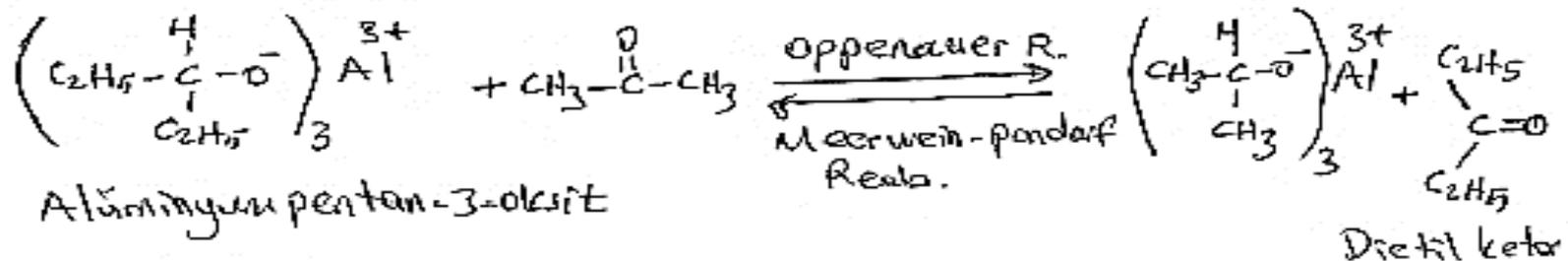
Reaksiyonun yönü aşağıda verilmiştir.



Alüminyum alkoksit

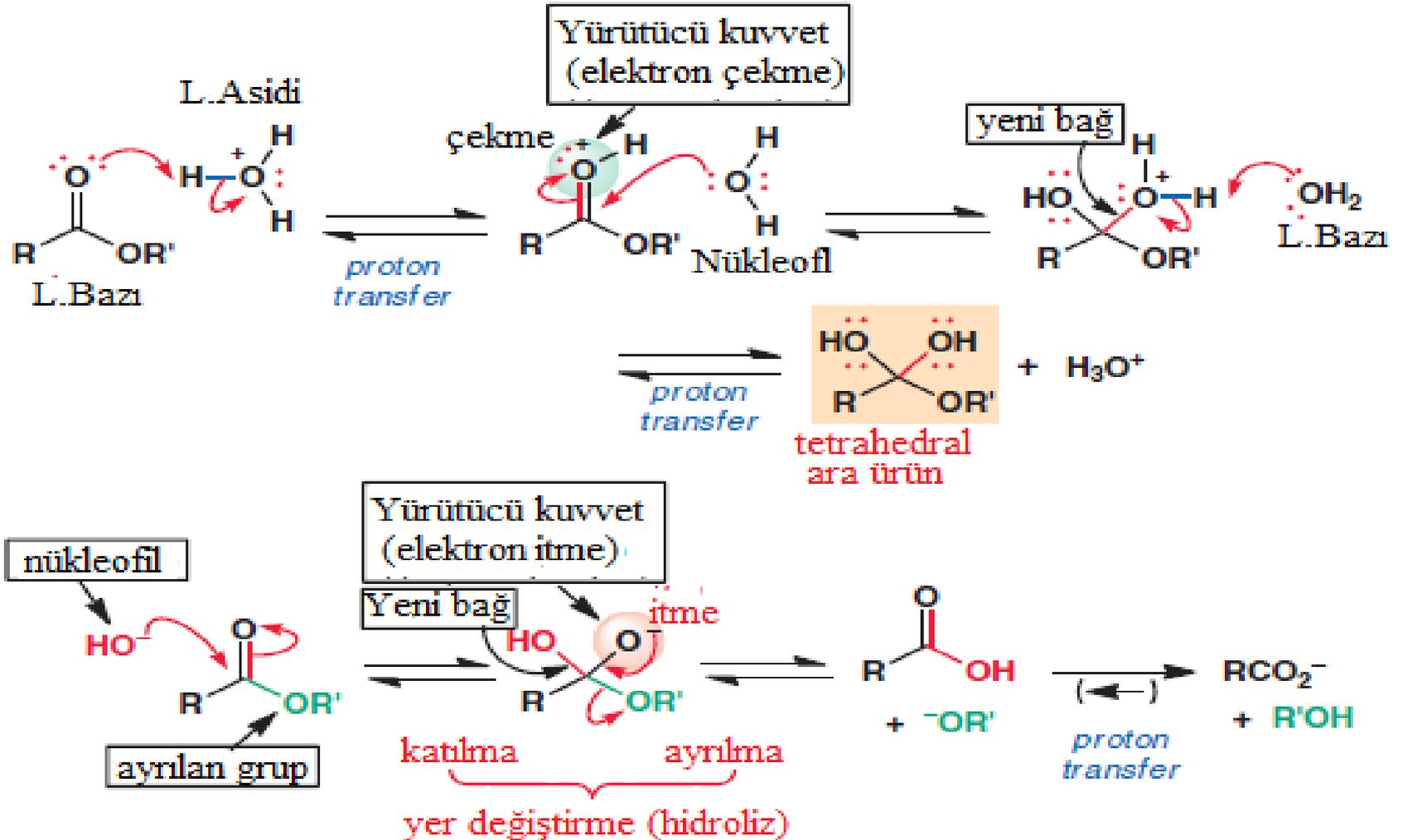


Örnek:



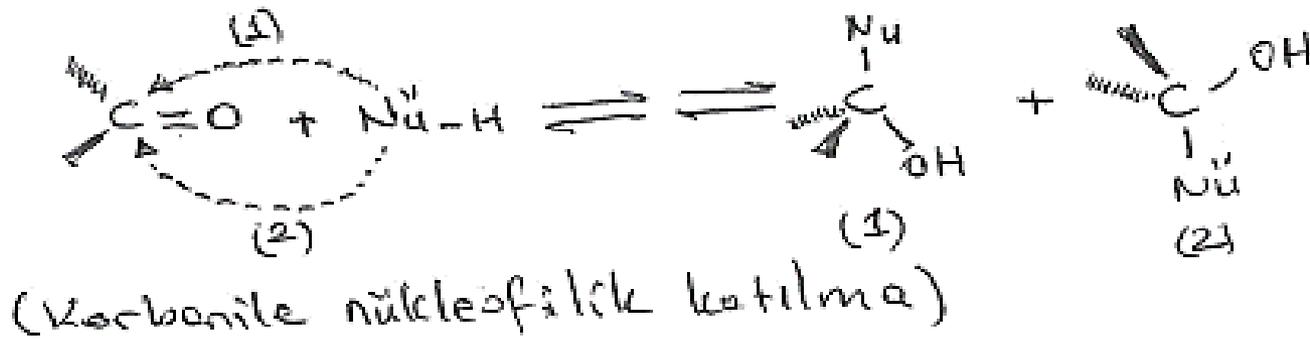
HATIRLATMA:

Asit-Baz ve Nükleofilik Reaksiyonların Mekanizması (Temel kavramlar)

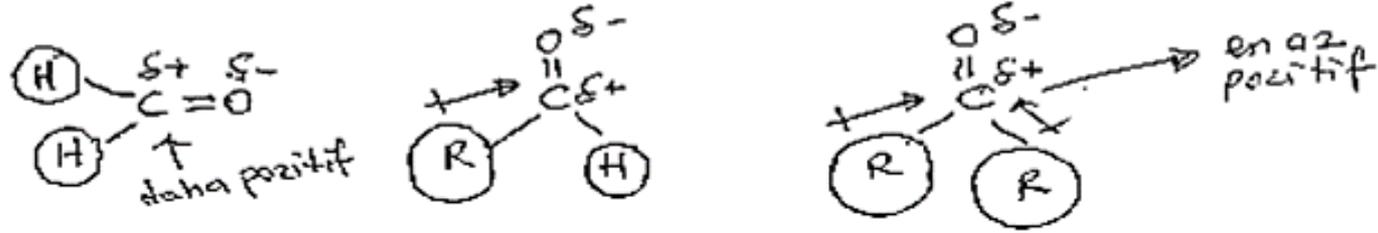


1.3. KARBONİL GRUBUNA KATILMALAR

Katılmayı başlatan (etkin tür) türün, nükleofil olduğu katılma reaksiyonları "nükleofilik katılma reaksiyonu" olarak adlandırılır. Katılmada etkin olan türün nükleofil olması, katılmanın olacağı yerin (atomun) elektropozitif olmasını gerektirir. Olayısıyla, nükleofil ne kadar kuvvetli, nükleofilin atak yapacağı atom ne kadar elektropozitif ise ve çevresinde ne kadar az hacimli grup varsa (sterik etki) katılma o kadar hızlı olacaktır.



Aldehit ve ketonlar, nükleofilik katılmalar bakımından farklıdır.



Karbonil gruplarına olan nükleofilik katılma reaksiyonun hızı azalır.

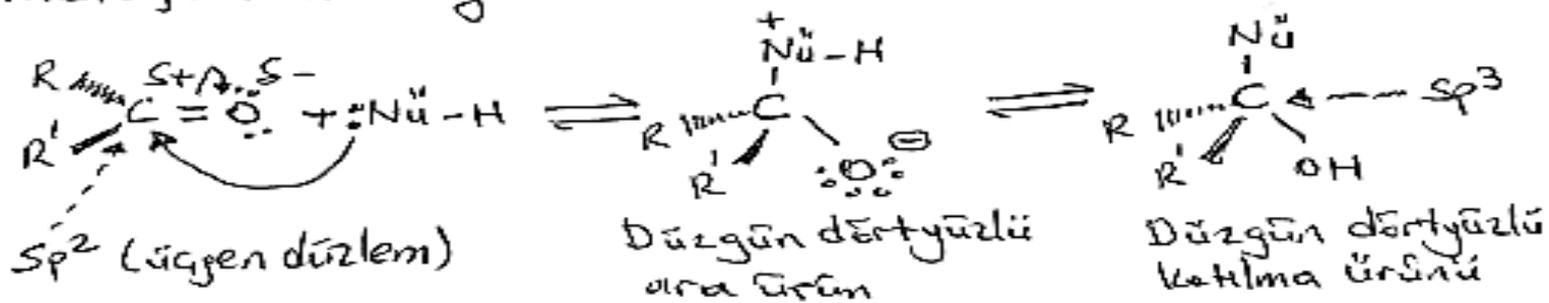
Alkil grupları elektron verici olduğundan, aldehitler ketonlara göre nükleofillere göre daha etkindir. Hem sterik hem de elektronik (indüktif) etkiler, aldehitleri lehinedir. Çünkü, aldehitlerdeki hidrojen atomu alkil grubu gibi elektron salamayacağı için, pozitif karbonil karbonunun yükünü nötralize etmeye katkıda bulunamaz (indüktif elektronik etki). Ayrıca alkil grubuna göre daha küçük olduğu için nükleofilin (pozitif karbonil karbonuna) yaklaşmasını engellemez (daha az katabolik).

Ketonlarda ise, alkil grupları Sterik etki ile (daha fazla kalabalık oluşturm) ve elektron salarak, karbonil karbon atomunun pozitifliğini azaltır (pozitiflik bütün moleküle dağılır ve kararlılık kazanır). Bu durumda nükleofil merkez karbon atomuna daha zor atak yapar.

Aldehit ve ketonların verdiği katılma reaksiyonları; asidik, bazik veya nötr ortamda gerçekleştirilebilir. Elde edilen ürünler (reaksiyonların yürüyüşünde küçük farklılıklar olsa da) aynıdır.

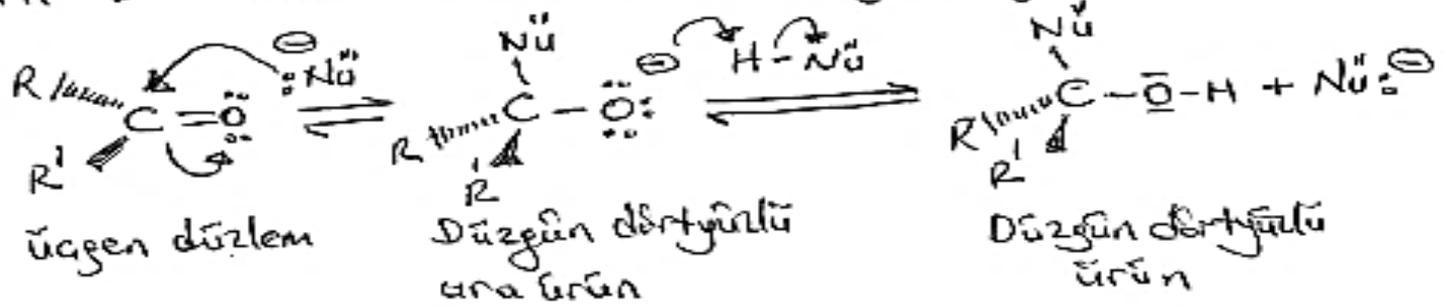
-Nötr ortamda;

Protonlu-nükleofilin doğrudan karbonil karbonuna atığı ile başlar ve düzgün dört yüzlü yapıdaki negatif oksijenin hidrojeni almasıyla tamamlanır.



- Reaktif kuvvetli nükleofil olduğunda;

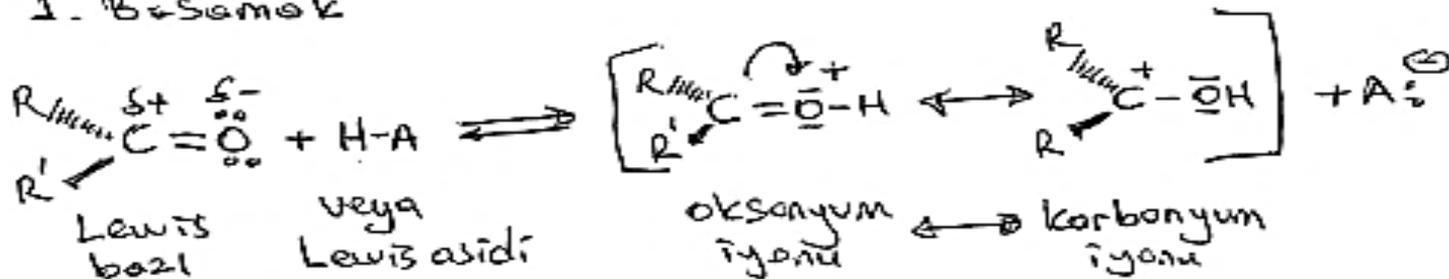
Kuvvetli bazik ortamda nükleofil negatif yüklüdür.



- Asidik ortamda (asit katalizli) nükleofilin katılması;

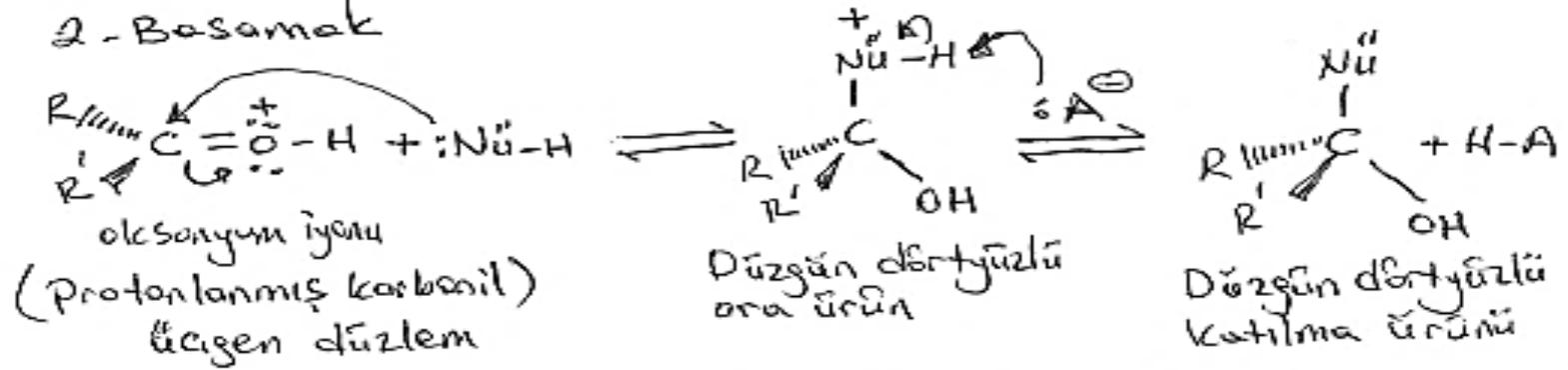
İki basamakta yürür. 1. Basamakta, asit-baz reaksiyonu ile karbonil oksijeni protonlanır. Böylece, nükleofilik katılmaya karşı daha hassas (başlangıç karbonilinin karbon atomundan) bir "oksonyum katyonu" oluşturulur.

1. Basamak



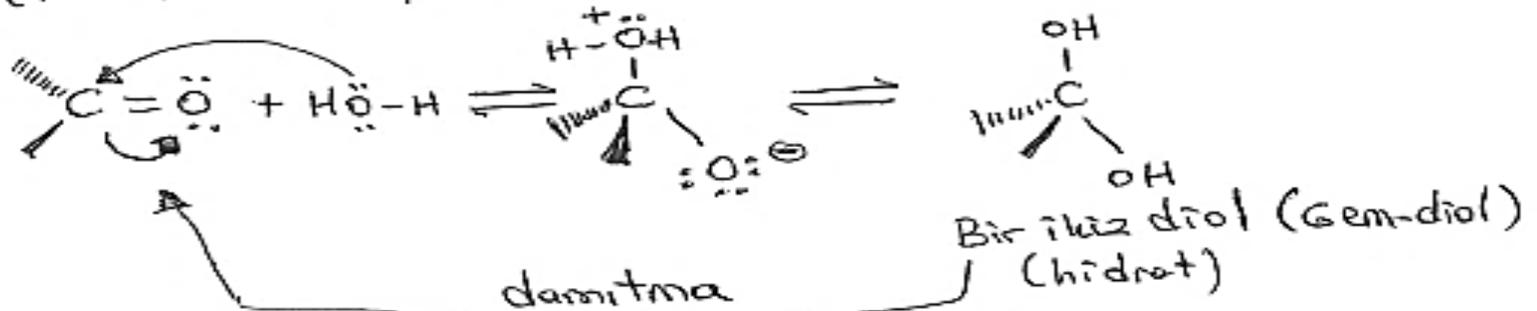
2. Basamakta, oksanyum katyonuna nükleofil katılır ve oluşan düzgen dörtyüzlü ara üründen proton ayrılmasıyla ürün oluşur:

2. Basamak



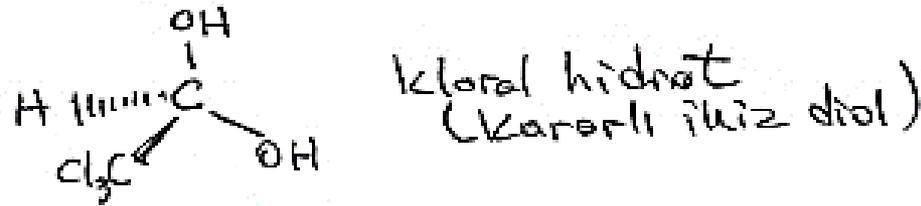
1.3.1. Su Katılması (Hidrat / İkiz-Diöl oluşumu)

Alditler suda gözündüğünde, hızla dengeye ulaşarak hidratları oluşturur. Katılma, nötr ortamda karbonile su katılmasıdır.



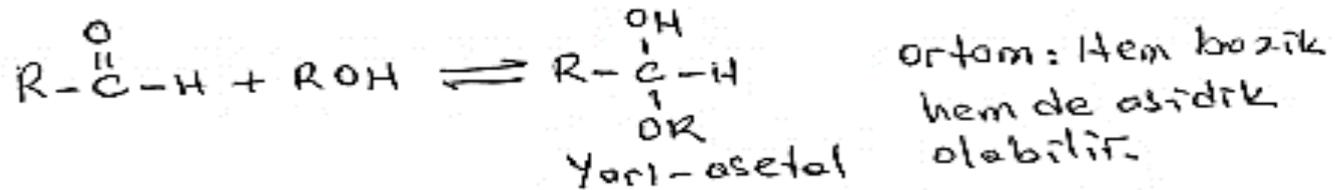
damıtma
(veya suyun buharlaştırılması)
denge aldehit lehine kayar.

Bu ikiz (geminal-gem-) dioller, kararsızdır ve saf olarak elde edilmeleri zordur. Ancak, karbonil karbon atomunda kuvvetli elektron çekici grupların bağlı olduğu durumlarda kararlı ikiz dioller oluşturulabilir. Kloral hidrat buna örnek olarak verilebilir:



4.3.2. Alkollerin Katılması (Yarı-Asetal ve Asetal oluşumu)

Aldehit veya ketonların bir alkolde çözülmesi, iki bileşik arasında yavaş bir dengenin kurulmasına ve "yarı asetal" denilen yeni bir bileşiğin oluşmasına sebep olur.

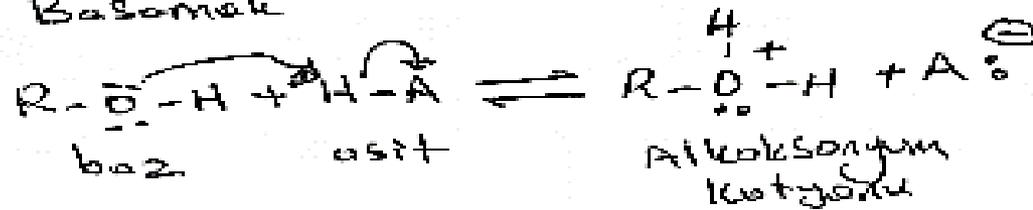


- Reaksiyonun yürüyüşü :

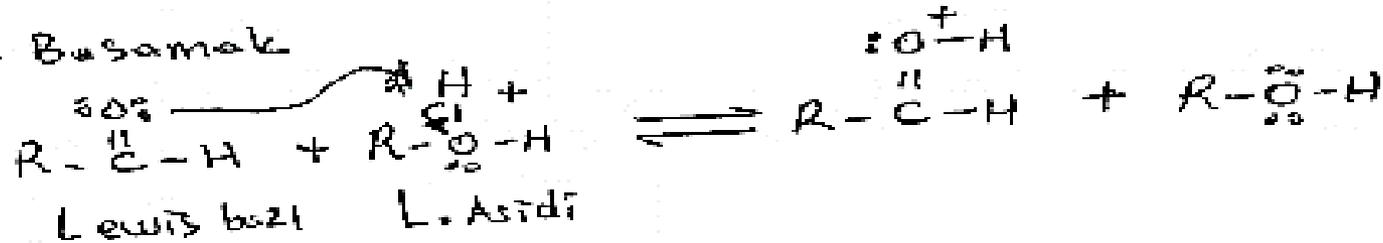
a) Asidik ortam

Öncelikle bir asit-baz reaksiyonu ile, etanol ortamındaki asitten bir proton alınır ve alkoksonyum iyonu oluşur. İkinci basamakta aldehit veya ketonun karbonil oksijeni baz gibi davranarak, bu katyonda bir proton koparır. Oluşan oksonyum (karbonyum) iyonuna nötral etanol molekülünün nükleofilik katılmasıyla, protonlanmış yarı-asetal ara ürünü ve bu üründen bir proton ayrılmasıyla, yarı-asetal oluşumu ile reaksiyon sonlanır.

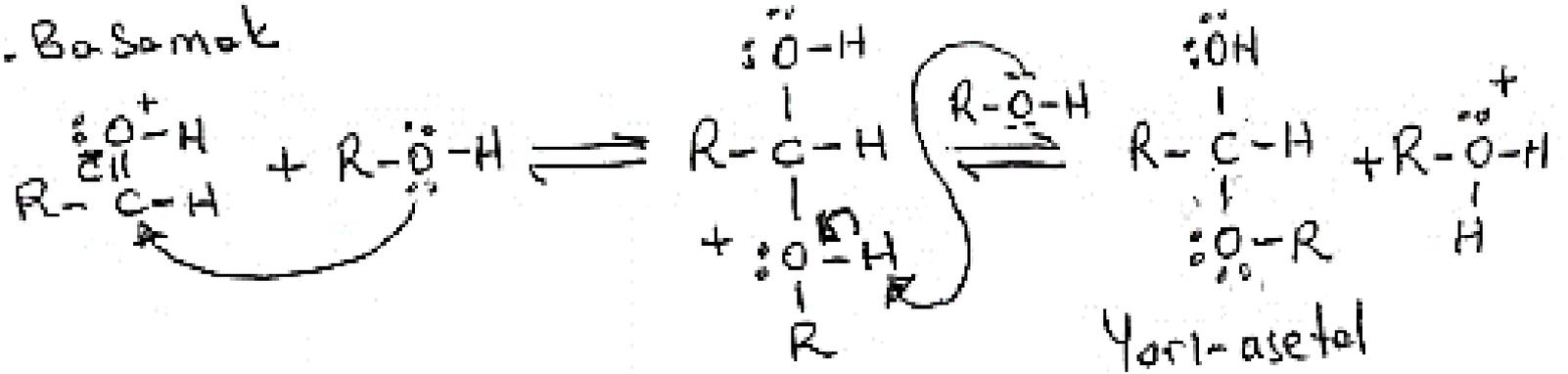
1. Basamak



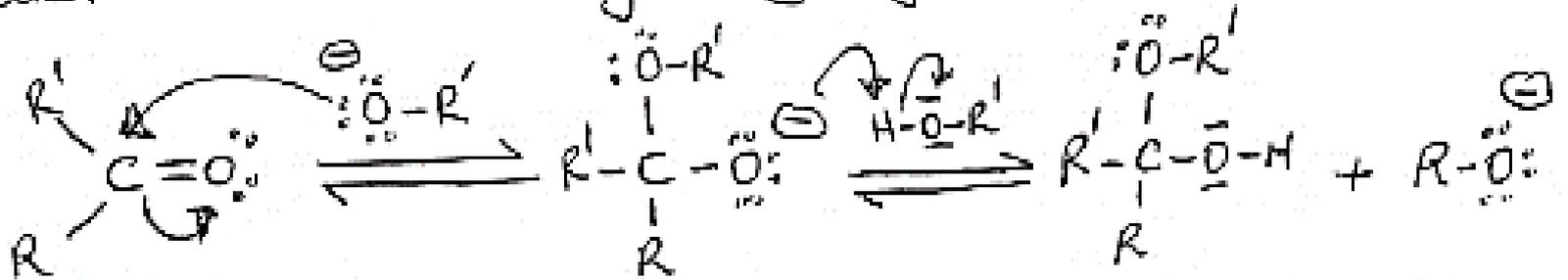
2. Basamak



3. Basamak



- Bazik ortamda reaksiyonun yürüyüşü

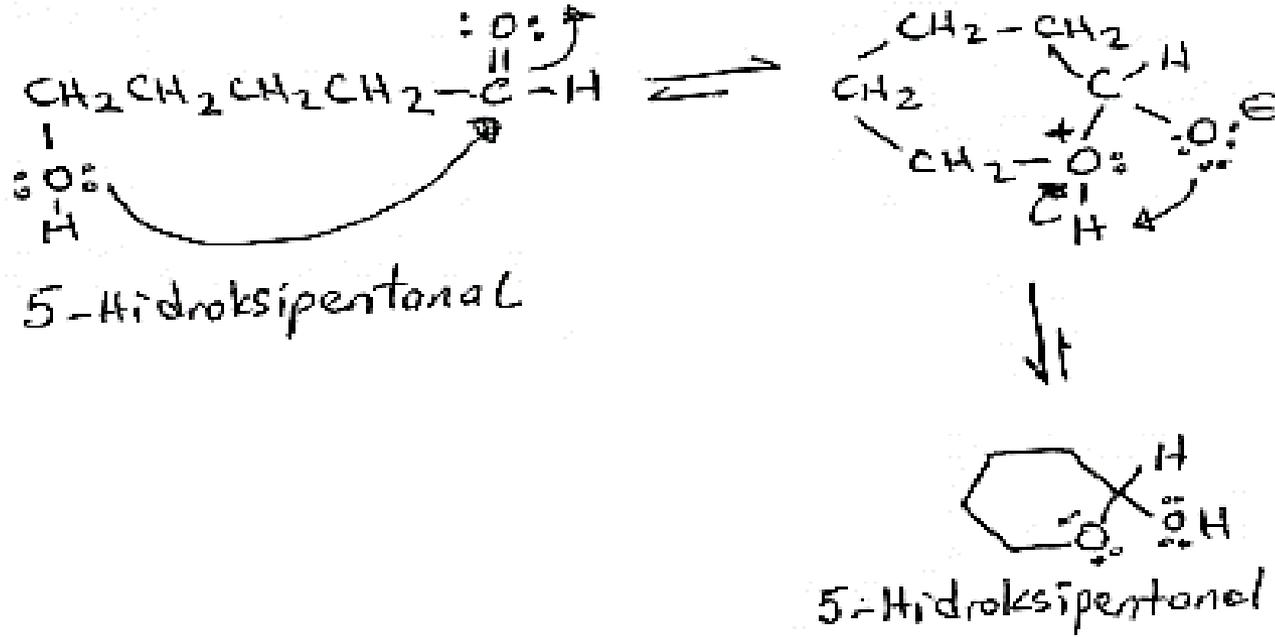


(R' = H olabilir)

Alkoksit anyonu bir nükleofil olarak etki eder ve yeni bir alkoksit anyonu oluşturur.

Alkoksit anyonu, yarı-asetali oluşturmak ve alkoksit anyonunu yeniden üretmek üzere, alkol molekülünden bir proton koparır.

Yarı-asetaller de aynı karbon atomuna hem -OH hem de -OR grubu bağlı olduğu için, hidrattlar gibi kararsızdır. Öyle ki asılı zincirli yarı-asetaller izole edilemez. Beş veya altı üyeli halkalı-yarı-asetaller ise kararlı bileşiklerdir.



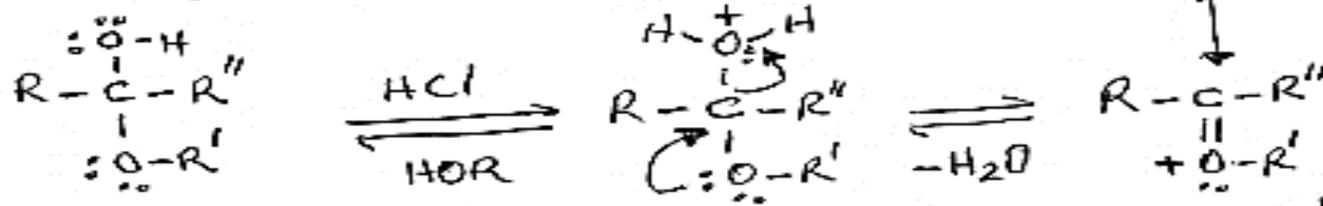
Problem

1- HCl ortamında, etilalkolün aseton ile oluşturduğu yarı-asetal oluşumunu, basamakları göstererek yazınız.

- Asetol oluşumu :

Yarı-asetol oluşumu, asit ve bazlarla katalizlenebilirken, asetal oluşumu ise yalnızca asitlerle katalizlenir. Oluşturulan yarı-asetoller, ikinci kez bir eşdeğer mol alkol ile susuz asitle katalizlenen bir reaksiyona sokulursa, asetale dönüşür.

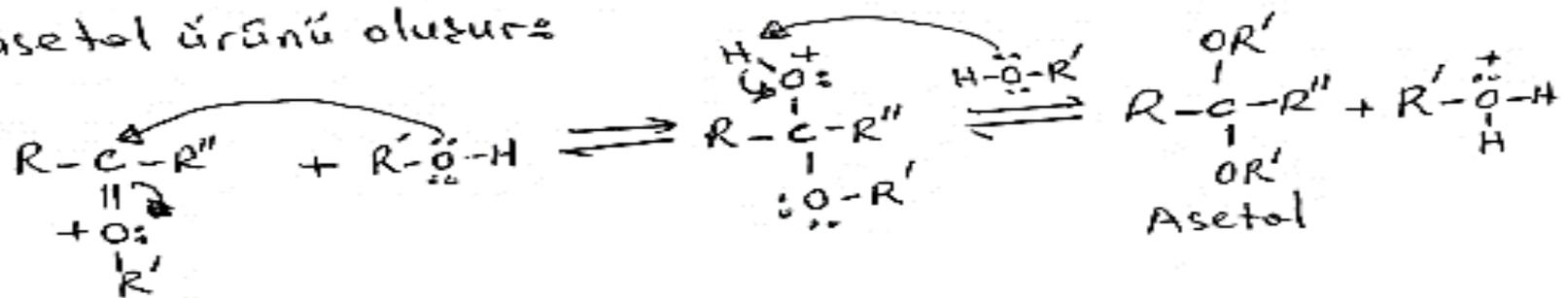
- Reaksiyonun yürüyüşü;



(R'' = H olabilir)

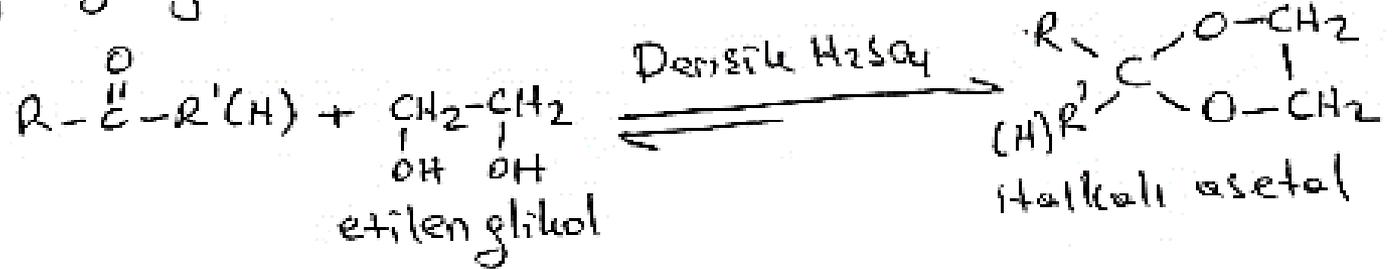
Etkin oksanyum katyonu

Deha sonra bu etkin oksanyum iyonuna, ikinci bir alkol molekülü katılır ve ara üründen bir proton ayrılmasıyla asetal ürünü oluşur:



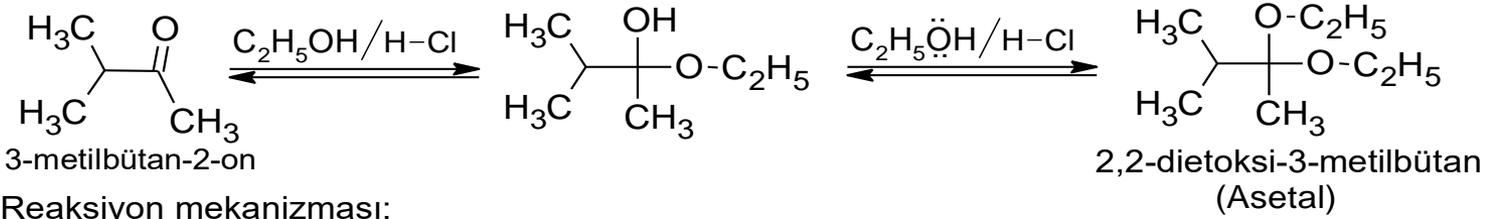
- Halkalı Asetaller

Halkalı asetaller, bir ketonun (veya aldehitin) bir diol ile asit katalizli reaksiyonu sonucu elde edilir. Halkalı asetaller bazik ortamda karardır. Ortama sulu asit katılırsa, reaksiyon geriye döner.

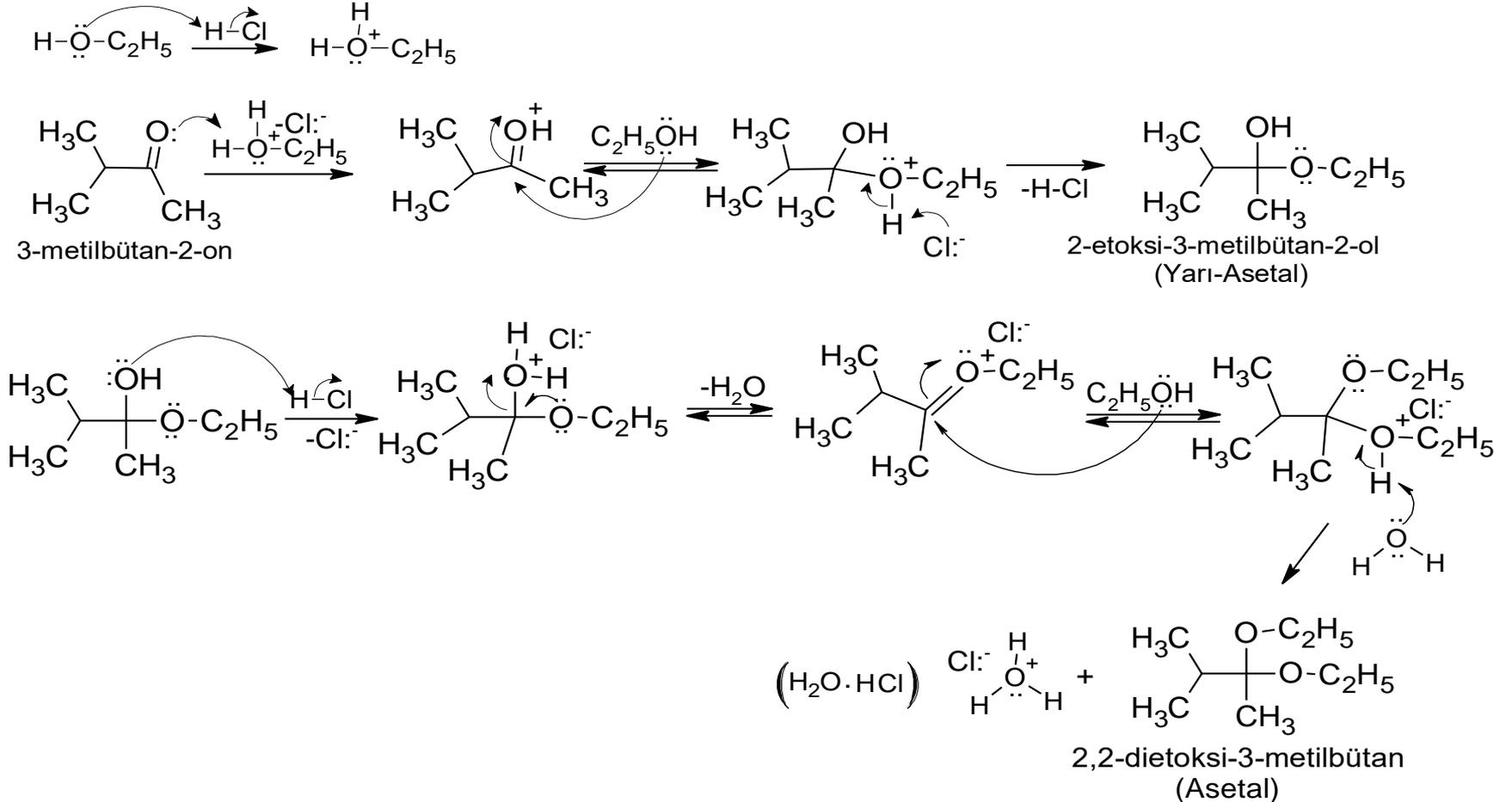


Asetallerin asidik sulu çözeltiler dışında karardır olduğundan dolayı aldehit ve ketonlar, istenmeyen pek çok reaksiyondan korunmak için, önce halkalı asetale dönüştürülür; sonra molekülün diğer kısımlarında istenilen reaksiyonlar gerçekleştirilir, sonra bir sulu asit içinde hidroliz edilerek yeniden karbonil grubuna dönülür.

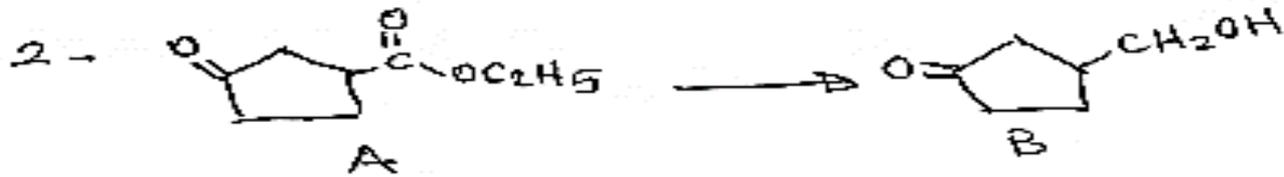
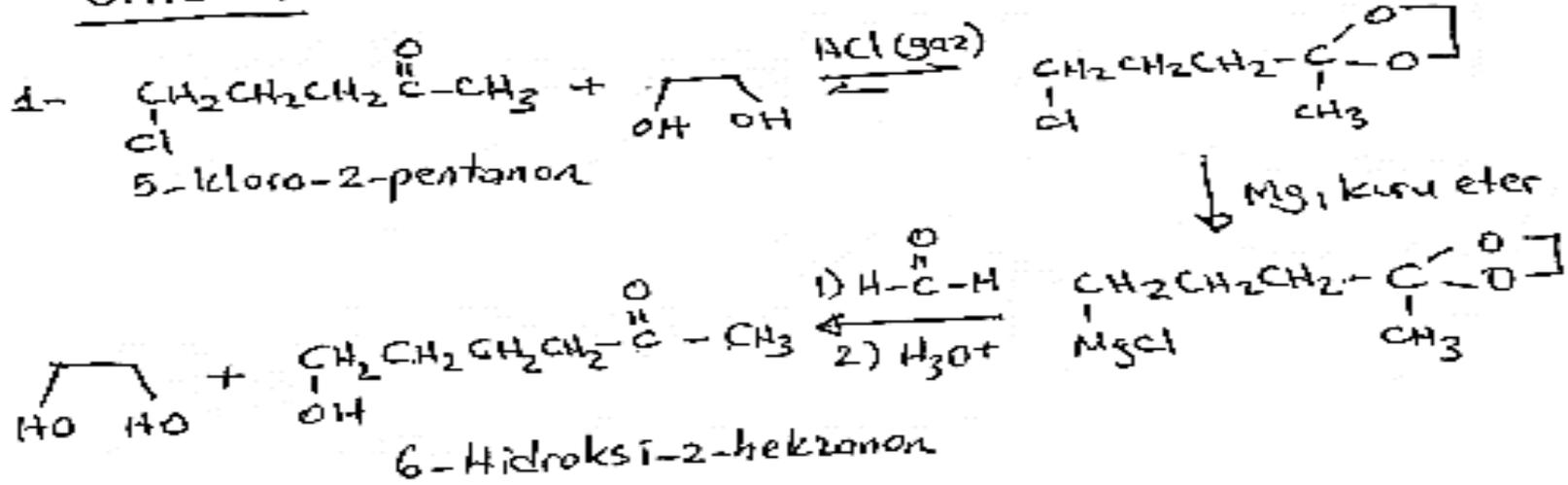
(h) Yarı-asetal ve asetal oluşumu reaksiyonu (Genel Reaks.)



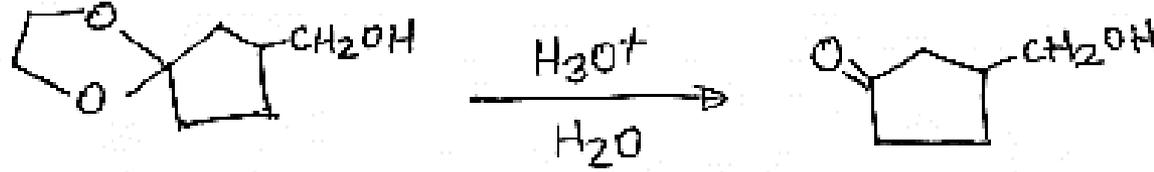
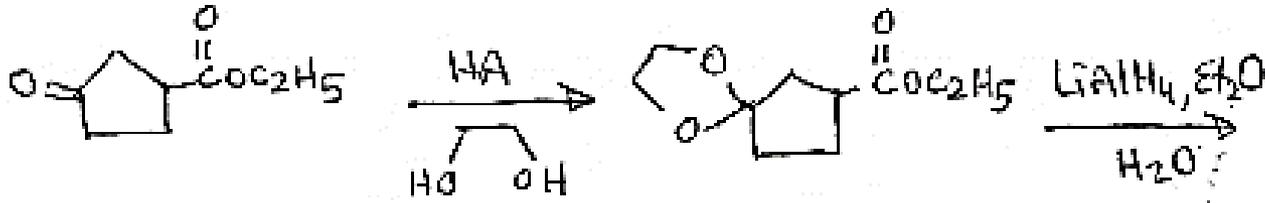
Reaksiyon mekanizması:



Örnekler



Keto grupları, ester gruplarından daha kolay indirgenir. A \rightarrow B dönüşümünde, ester grubunun alkole indirgenmediği görülmektedir. A'daki keto grubunun indirgenmesini önlemek ve indirgenmemesini sadece ester üzerinden gerçekleştirmesini sağlamak için, halkalı asetal şeklinde korumak gerekir:

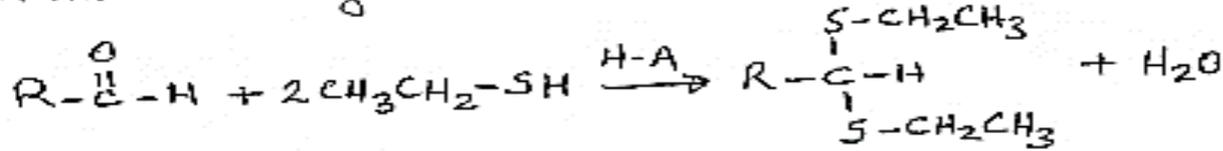


Problem : Eğer A, halkalı asetal şeklinde konumdan LiAlH₄ ile etkileştirilseydi hangi ürün elde edilirdi?

Hatırlatma : IUPAC, aldehit veya keton karbon atomunda, bir tane -OR grubu bulunduğunda, "yarı-asetal", iki tane -OR grubu bulunduğunda ise "asetal" adlandırmalarını kabul etmektedir. (önceden, ketonlar için yarı-ketal ve ketal adları kullanılırdı).

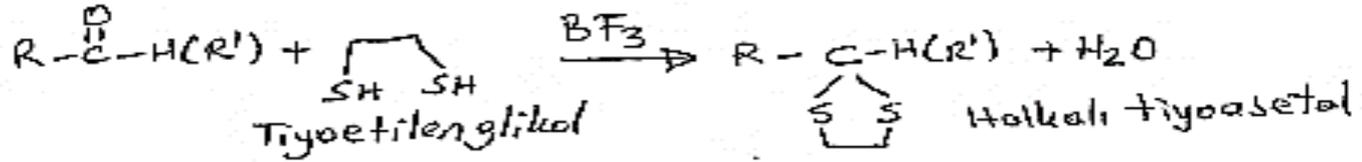
1.3.3. Tiyollerin Katılması (Tiyoaasetallerin oluşumu)

Aldehit ve ketonların tiyollerle reaksiyonu sonucu, tiyoasetaller oluşur. Reaksiyon yürüyüşü, alkollerin karbonil bileşiklerine katılmasındaki gibidir.

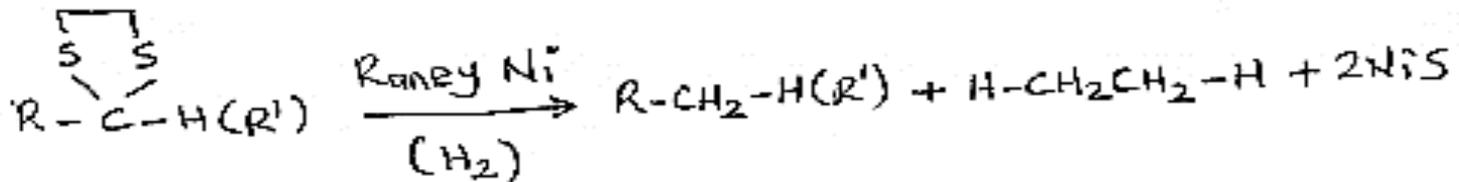


Tiyoaasetal

Tiyoller yerine ditiyollerin kullanılması da (halkalı aasetaller gibi) halkalı tiyoasetallerin oluşumuna yol açar.

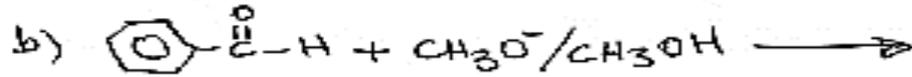
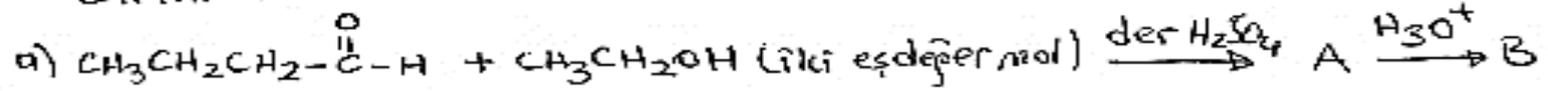


Halkalı tiyoasetaller, karbonil gruplarını istenmeyen reaksiyonlardan korumak için değil, karbonil gruplarını $-CH_2-$ ye indirgemek için kullanılır. Bunun için, oluşturulan halkalı tiyoasetaller, Raney Nikeli üzerinde hidrojenlenir.

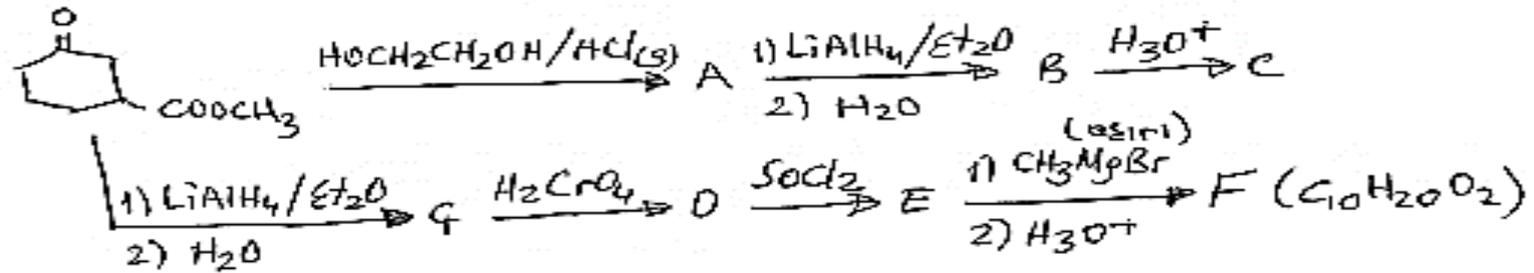


Problemler

1. Aşağıdaki reaksiyonları tamamlayınız ve oluşan ürünleri adlandırınız.



2. Aşağıdaki reaksiyon dizisinde oluşacak A, B, C ... F bileşiklerinin yapılarını, reaksiyonları tamamlayarak gösteriniz.



3. Etil metil ketonun propilen tiyoglikolle vereceği tiyoasetal; ve bu tiyoasetalin Raney Ni ile indirgenmesi sonucu oluşacak ürünleri yazınız.

4. a) Sikloheksanonun sikloheksanole, b) benzaldehitin tolüene dönüştürülmesinde, tiyoasetal oluşumu ve Raney Nikel kükürt gideriminin nasıl kullanılabileceğini gösteriniz.