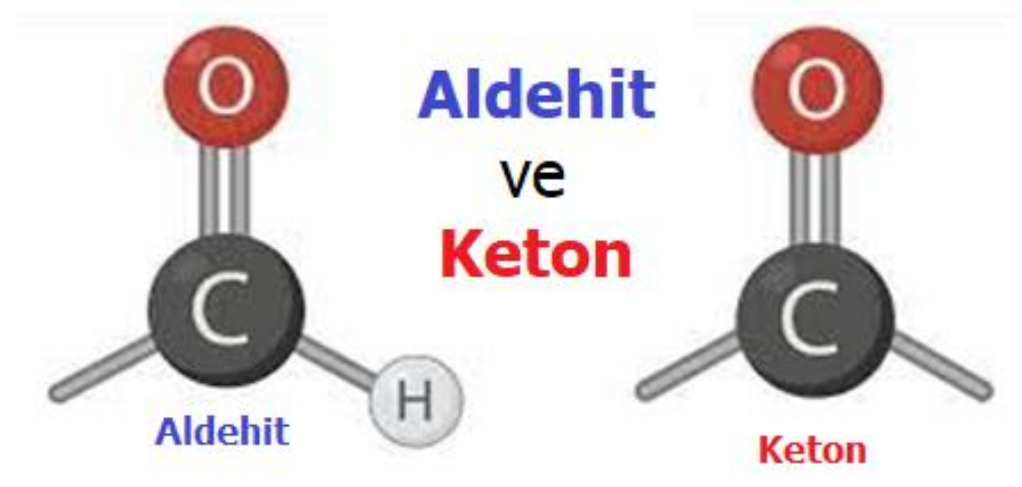
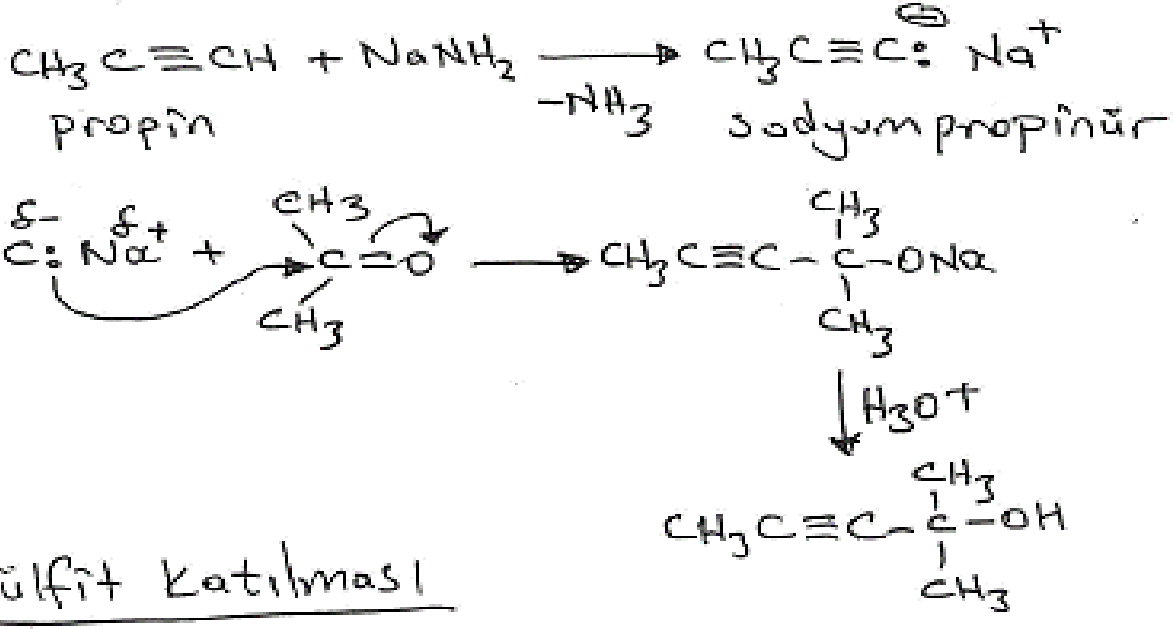
KİM0214 ORGANİK KİMYA II

BÖLÜM 2: ALDEHİT VE KETONLAR



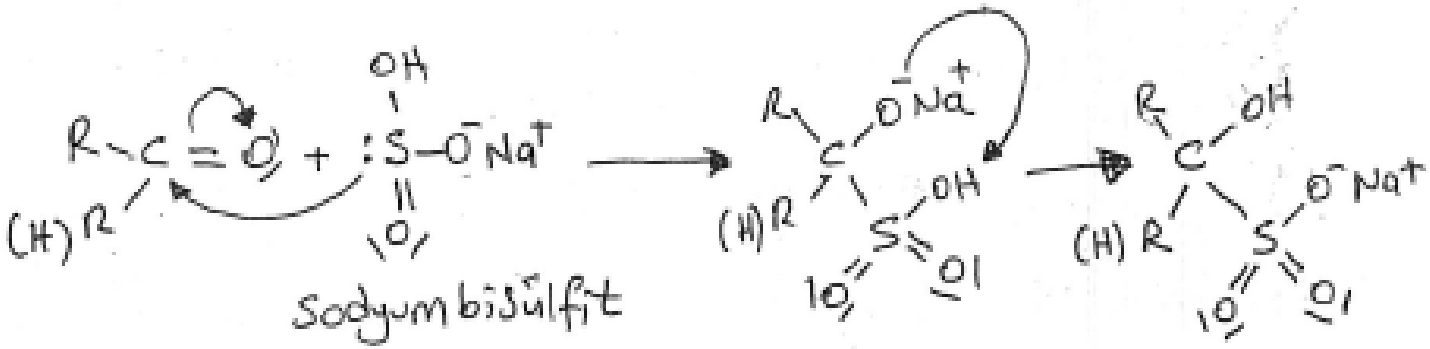
1.3.11. Alkinlerin katılması

Sodyum alkinürler de aldehit ve ketonlarla reaksiyona girerek alkolleri oluşturur.



1.3.12. Bisülfit katılması

Bisülfit anyonu aldehitlere ve küçük molekülü ketonlara katılarak "bisülfit katılma bileşiği = α-hidroksi sülfonat tuzu" verir.



Örnek:

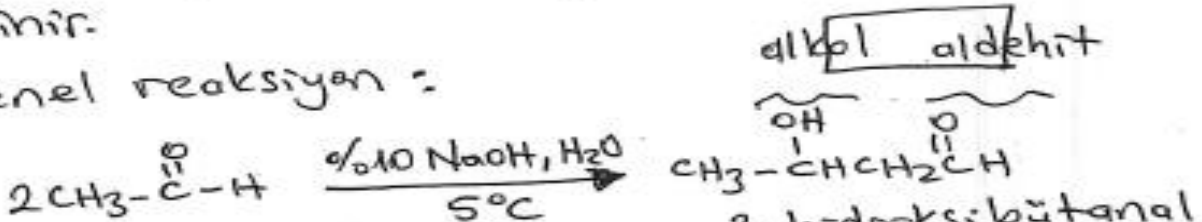
$$CH_3CHO + NaHSO_3 \xrightarrow{\text{Oda sıcaklığı}} CH_3-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-SO_3^-Na^+$$

(Sodyum 1-hidroksietansülfonat)

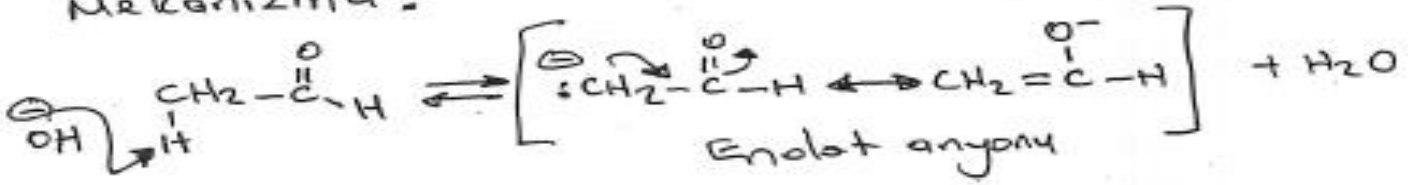
1.3.13. Aldol katılması

Aldehit ve ketonlardan oluşan "enolat" anyonlarının (nükleofil) ikinci aldehit ve keton molekülüne katılmasıyla "aldol" adı verilen ürün oluşur. Bu reaksiyonlar "aldol katılmaları" veya "aldol reaksiyonları" olarak bilinir.

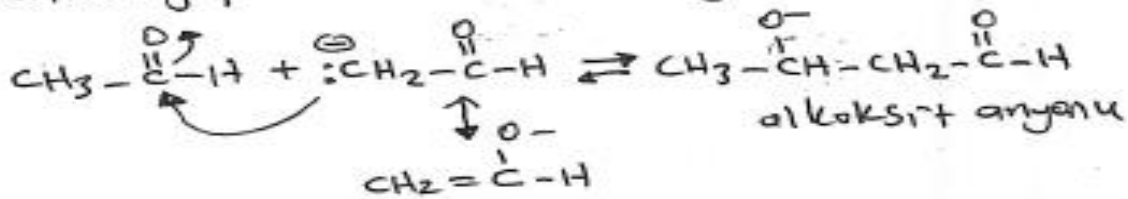
Genel reaksiyon:



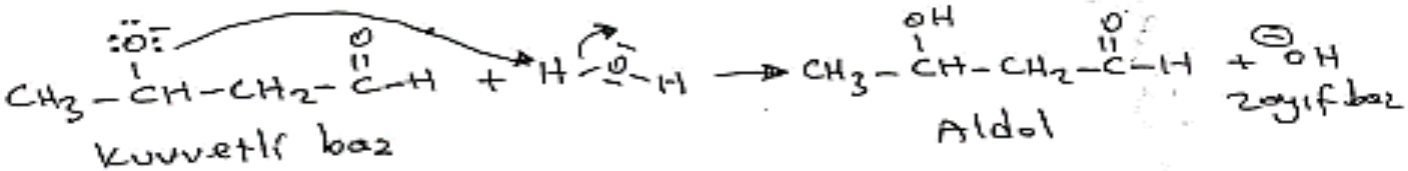
Mekanizma:



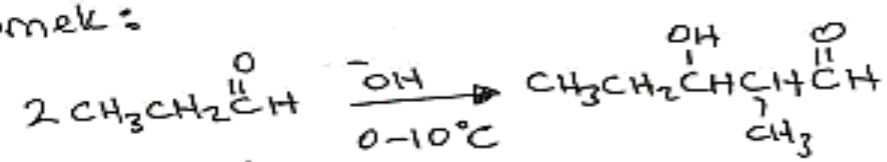
2. basamak: Enolat anyonu bir nükleofil olarak (karbanyon) ikinci asetaldehit molekülünün karbonuna atak yaparak alkoksit anyonu oluşturur.



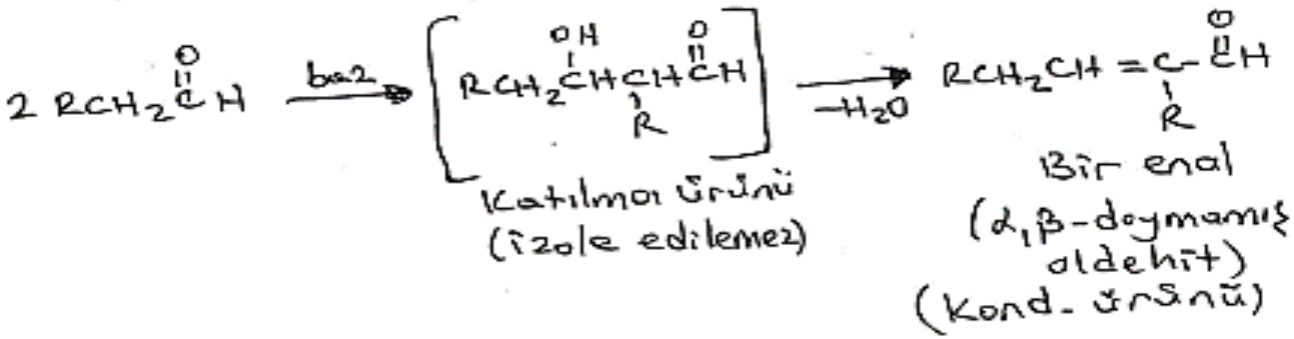
3. basamak : Alkoksit anyonu sudan proton alarak aldolü oluşturur.



Örnek:

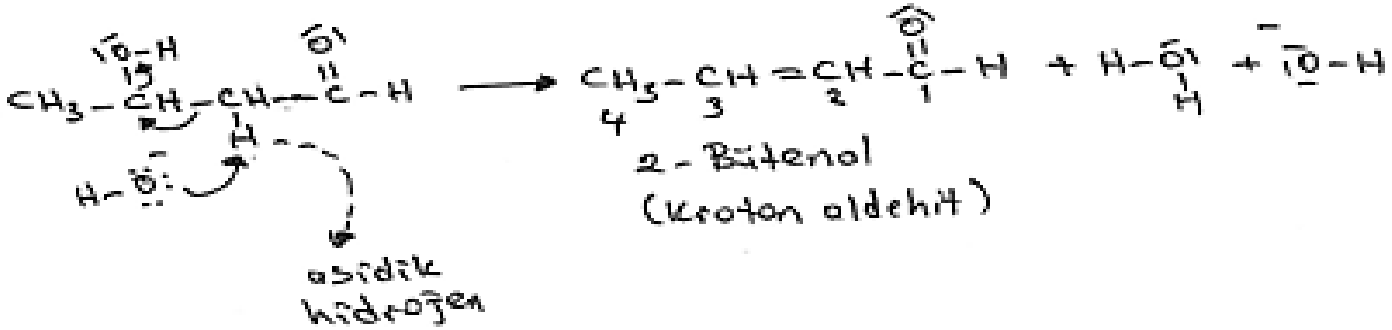


Bazlı aldol reaksiyonlarında su ayrılması çok kolay olur ve aldol elde edilemez; yerine türevi olan "enal" (alken aldehit) elde edilir. Aldol katılması yerine bir "aldol kondenzasyonu" meydana gelir.

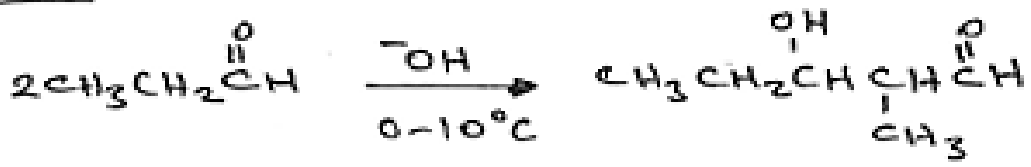


A. Aldol katılma ürününden su ayrılması:

Eğer aldol içeren bazik karışım ısıtılırsa H_2O kaybeder ve 2-bütenal (krotonaldehit) oluşur.



Örnek:

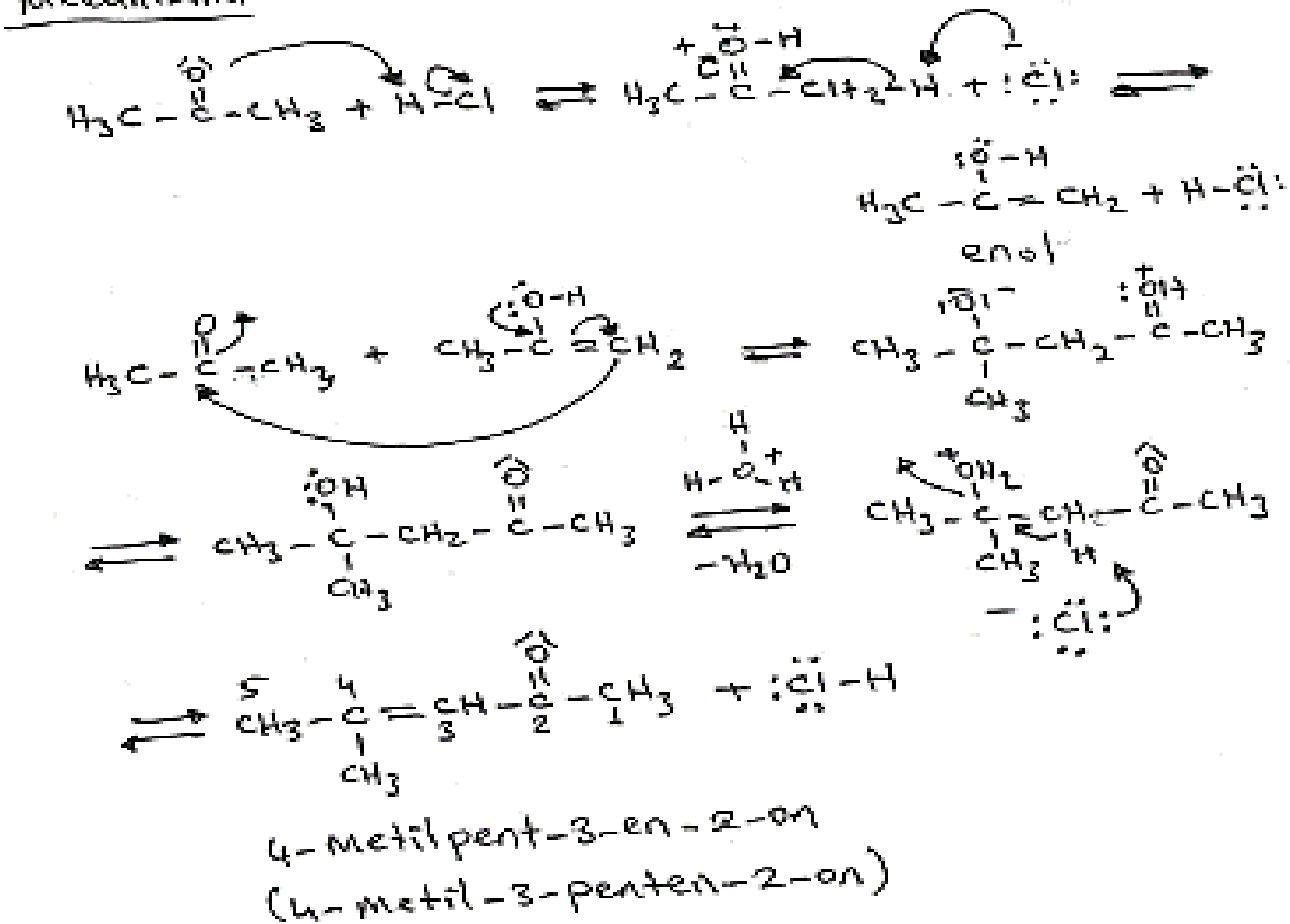


3-Hidroksi-2-metilpentanal

Asit katalizli aldol reaksiyonu

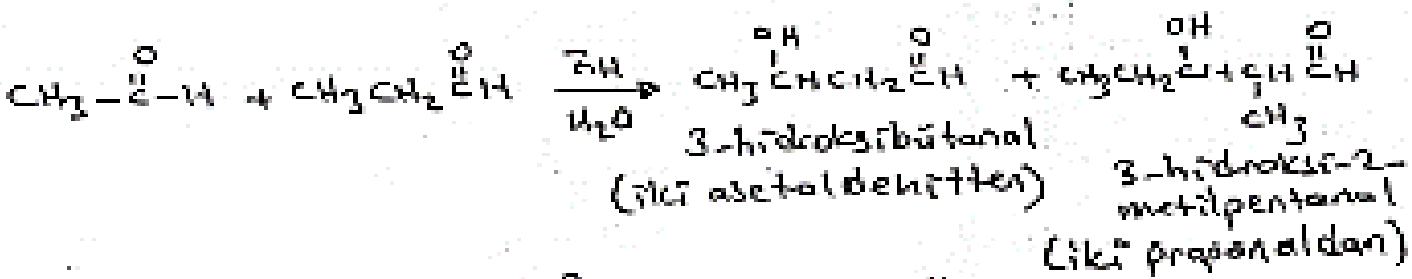
4-metil-3-penten-2-on

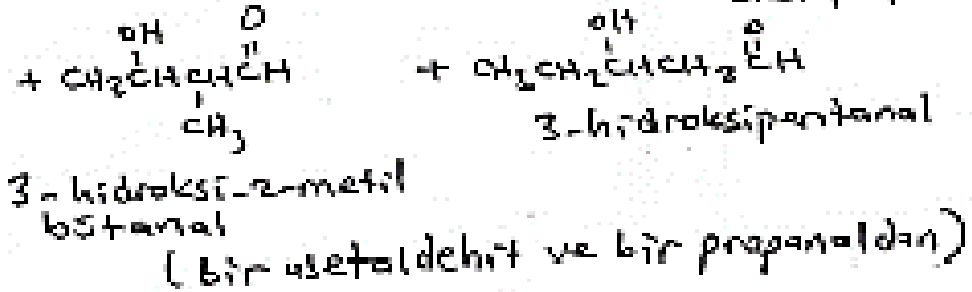
Mekanizma



1.3.13.1. Çapraz Aldol Reaksiyonları

İki farklı karbonil bileşiği ile başlayan aldol reaksiyonlarına "*çapraz aldol reaksiyonları*" denir. Eğer her iki reaktifde, α-hidrojeni içeriyorsa bu reaksiyonlar karmaşık bir ürünler karışımı vereceğinden, sulu NaOH çözeltisi kullanılarak yapılan çapraz aldol kondenzasyonlarının sentetik önemi çok azdır. Örneğin; asetaldehit ve propanal kullanılarak gerçekleştirilen aldol reaksiyonunda, en az dört ürün elde edilir:





A. Uygulamalı Çapraz aldol reaksiyonları

NaOH gibi bir baz kullanılarak yapılan çapraz aldol reaksiyonları, reaktiflerden biri α-hidrojeni içermediğinde ve bu yüzden enolat anyonu oluşturamadığı için, kendi kendine kondenzasyona uğramadığında kullanışlıdır.

Aşağıdaki çizelgede verilen örneklerdeki aldol reaksiyonlarındaki ürünler, su ayrılması sonucunda oluşan ürünlerdir.

Örnekler

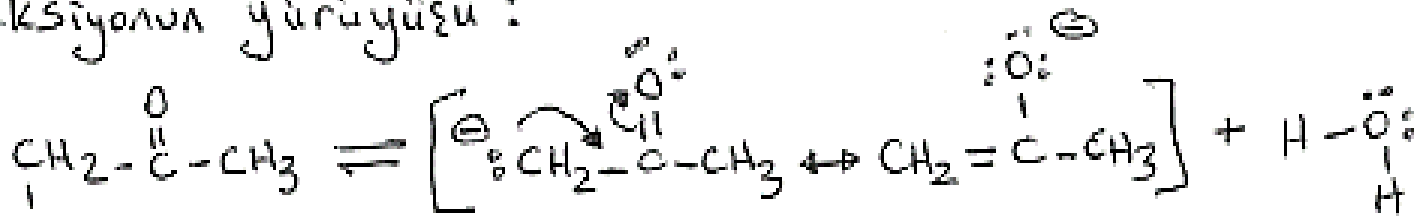
$$C_6H_5\overset{O}{\overset{\|}{C}}H + CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3 \xrightarrow[40^\circ C]{\overline{O}H} C_6H_5CH=CH\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3$$

4-fenil-3-büten-2-on
(benzalaseton)

$$C_6H_5\overset{O}{\overset{\|}{C}}H + CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}C_6H_5 \xrightarrow[20^\circ]{\overline{O}H} C_6H_5CH=CH\overset{O}{\overset{\|}{C}}C_6H_5$$

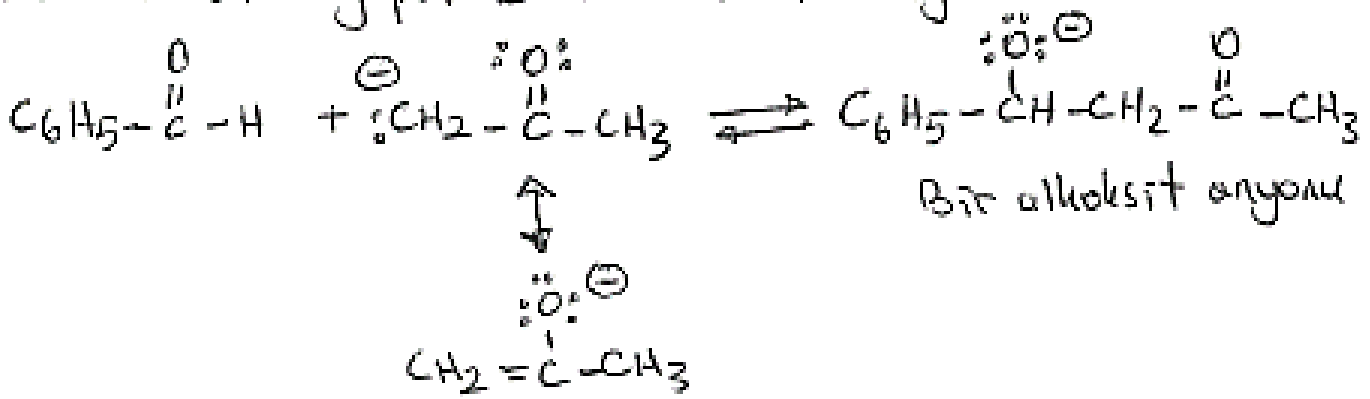
1,3-Difenil-2-propen-1-on
(Benzalasetofenon)

- Reaksiyonun yürüyüşü :



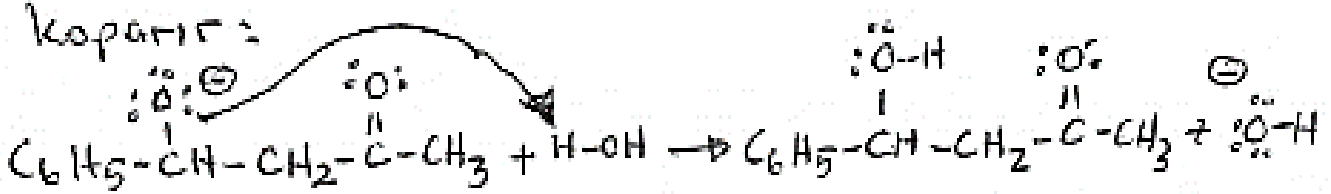
rezonans kararlı enolat anyonu

Daha sonra, enolat anyonu nükleofil olarak aldehitin karbonil karbonuna atak yaparak bir alkoksit anyonu oluşturur.

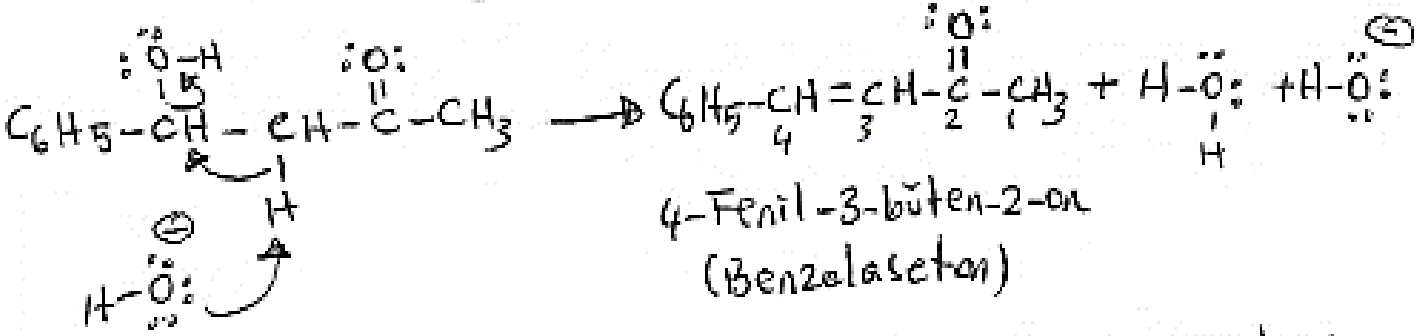


Bir alkoksit anyonu

oluşan alkoksit anyonu bir baz gibi davranarak, sudan proton koparır:



Son basamakta, su ayrılarak konjüge ürün oluşur:

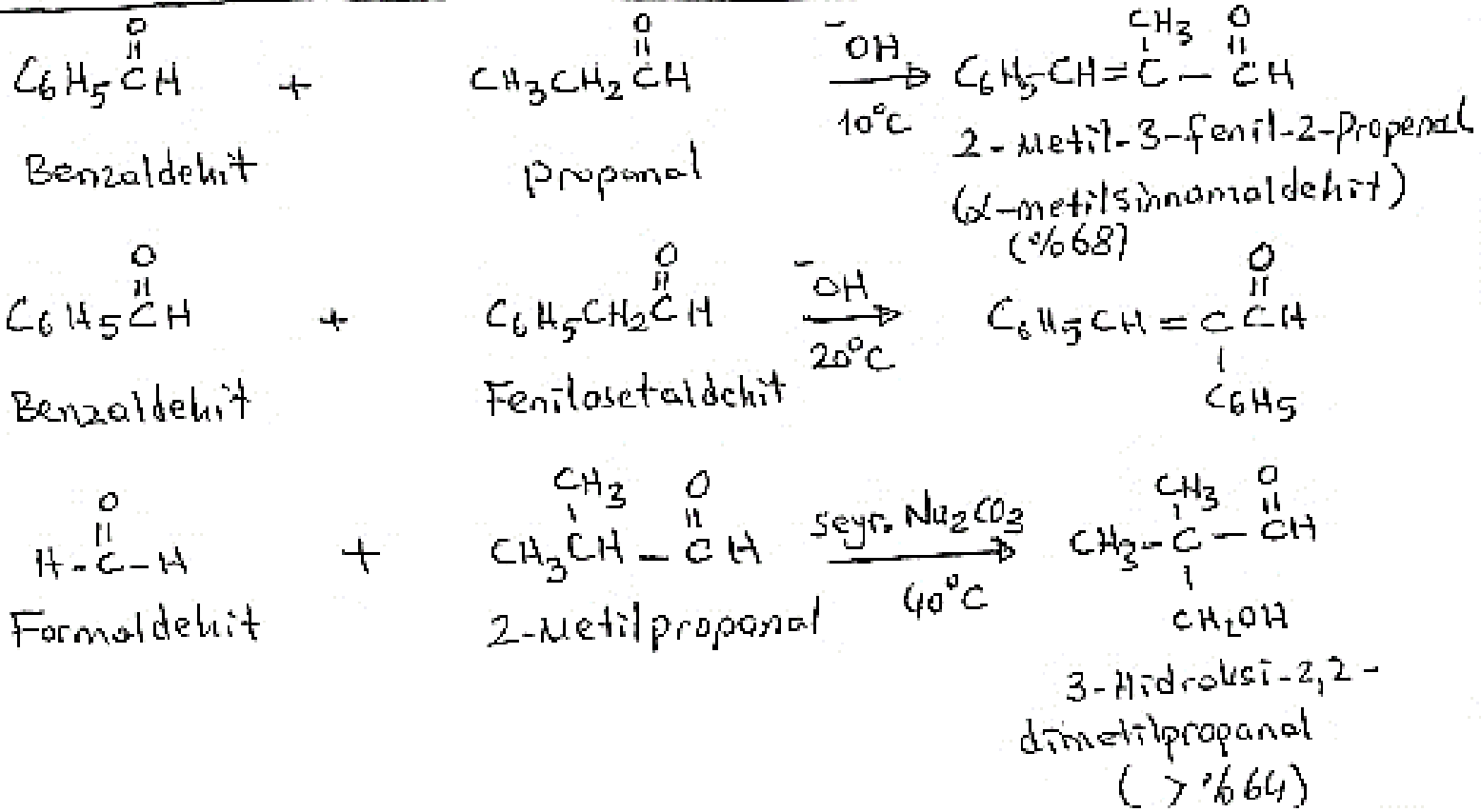


4-Fenil-3-büten-2-on
(Benzalaseton)

Yukarıda verilen, claisen-schmidt reaksiyonunda, su ayrılması kolayca gerçekleşir. Çünkü ikili bağ hem benzen halkası hem de karbonil grubuyle konjügedir.

Çizelge 1.3,13.1.A. Çapraz Aldol Reaksiyonları

α-Hidrojensiz bu reaktif baz içerisine konur	α-Hidrojenli Bu reaktif yavaşça ilave edilir	Ürün



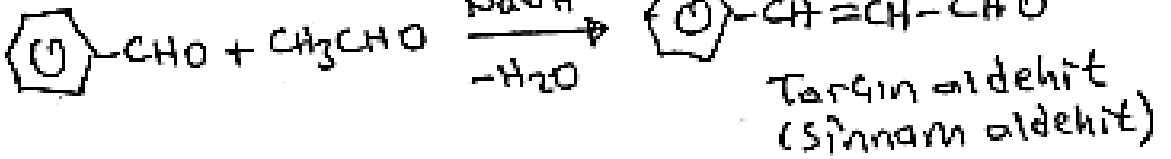
Genel:

Elektrofil — Enolat türü

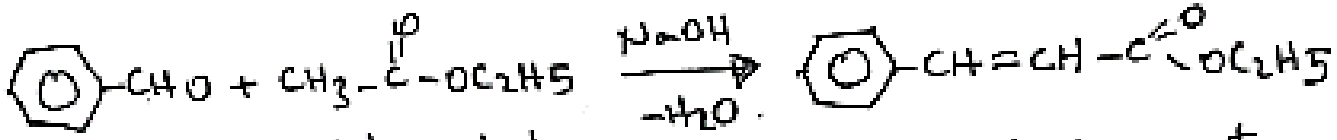
"Aldol ürünü" çok kararsız olduğundan yalıtılamaz.

Kararlı kondenzasyon ürünü

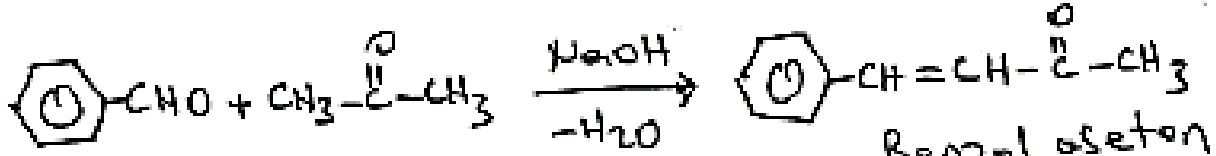
Örnekler:



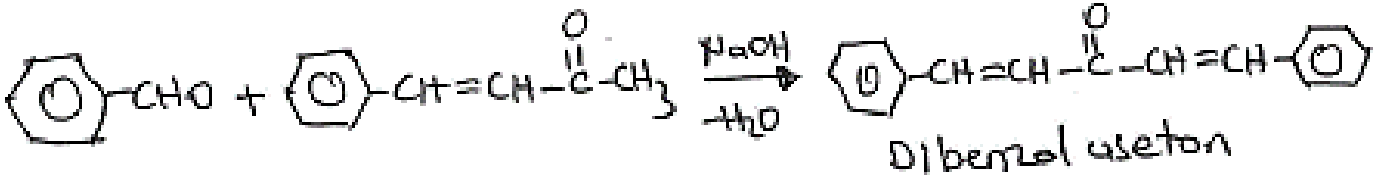
Tarçın aldehit (Sinnam aldehit)



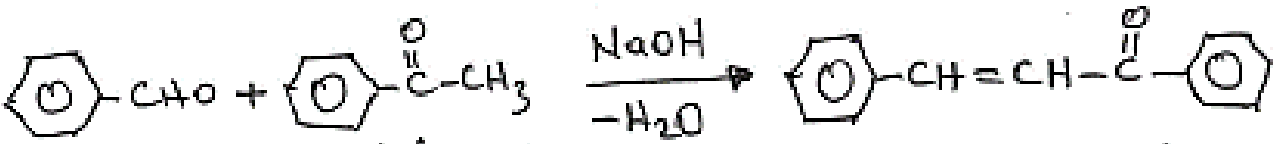
Etil asetat — Etil Sinnamat



Benzal aseton



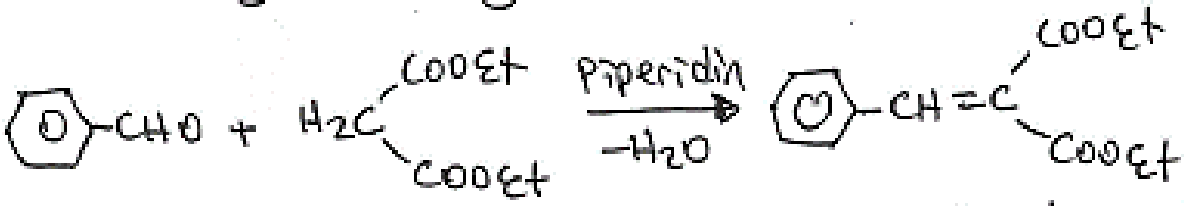
Dibenzal aseton



asetofenon

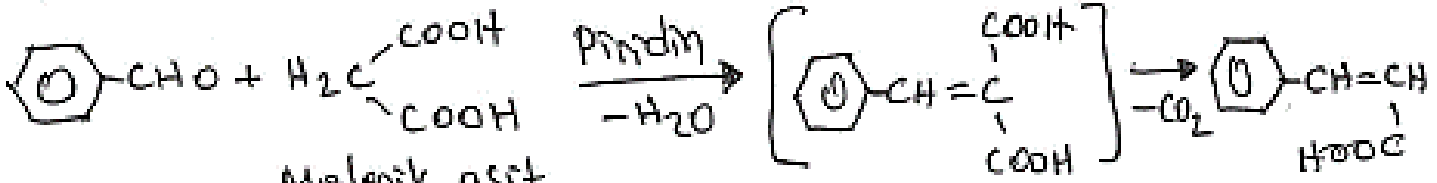
Benzalasetofenon

4. Knoevenagel reaksiyonu:



Malon esteri

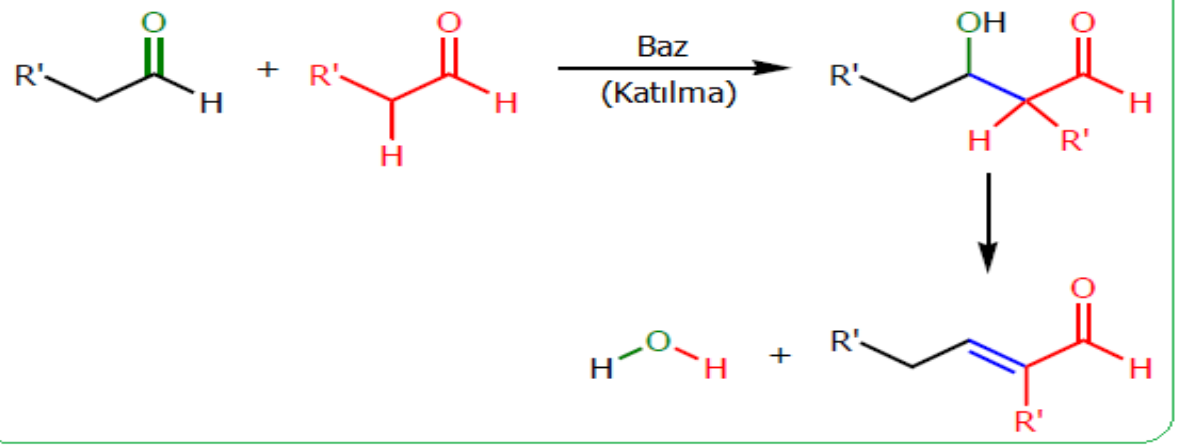
Benzalmalon esteri



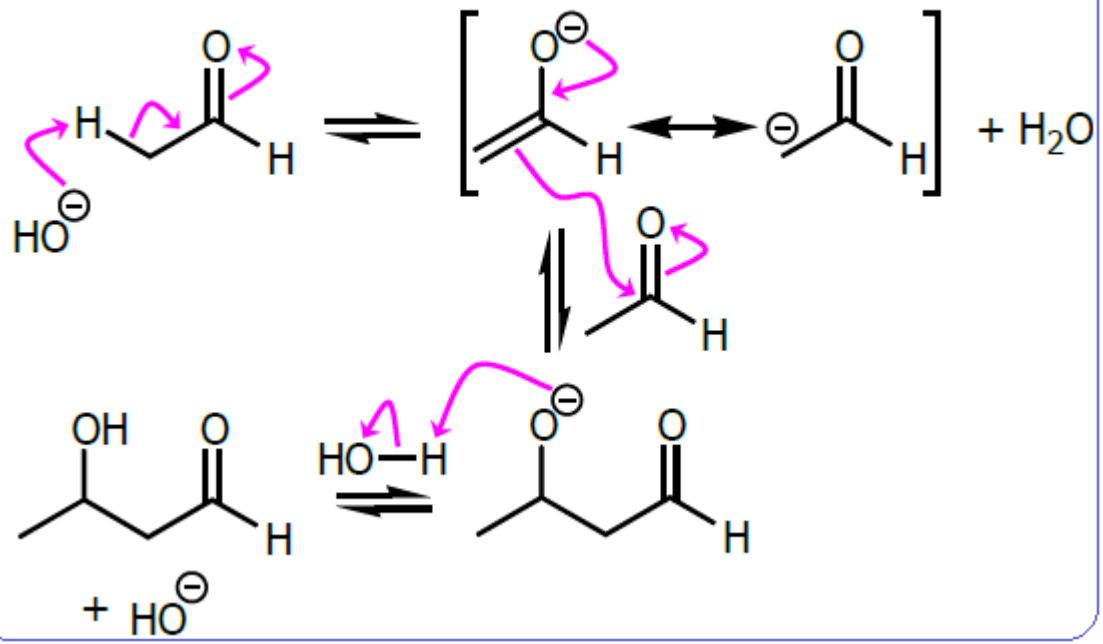
Malonik asit

Sinnamik asit

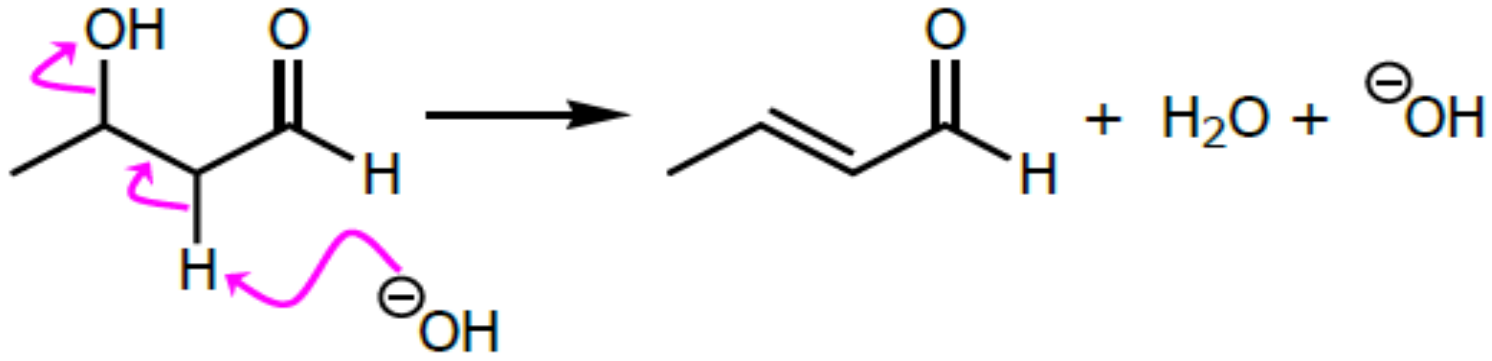
Aldol Reaksiyonu



Aldol kondenzasyonu reaksiyon yürüyüşü (Mekanizma)

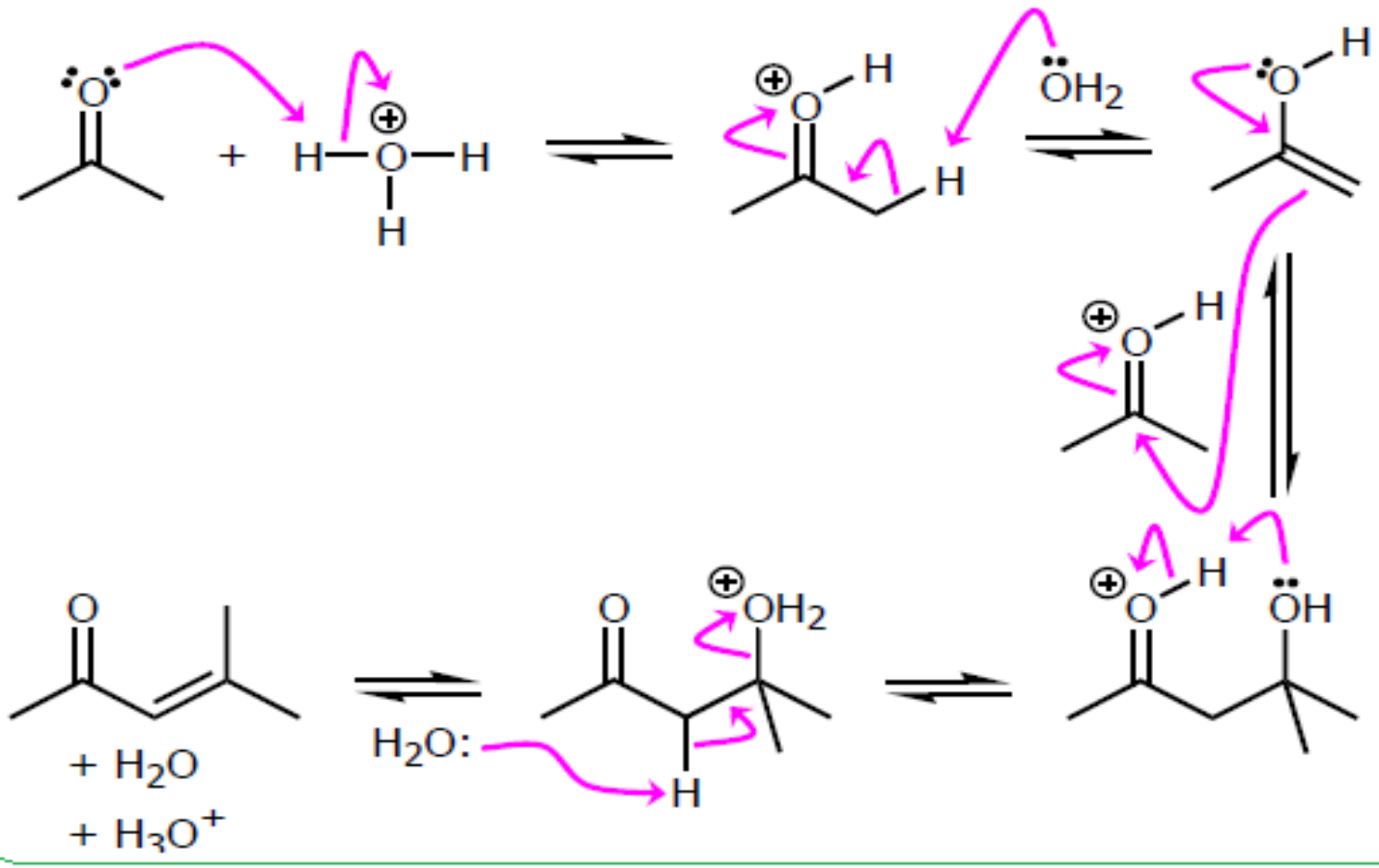


Aldol kondenzasyon ürününden su ayrılması



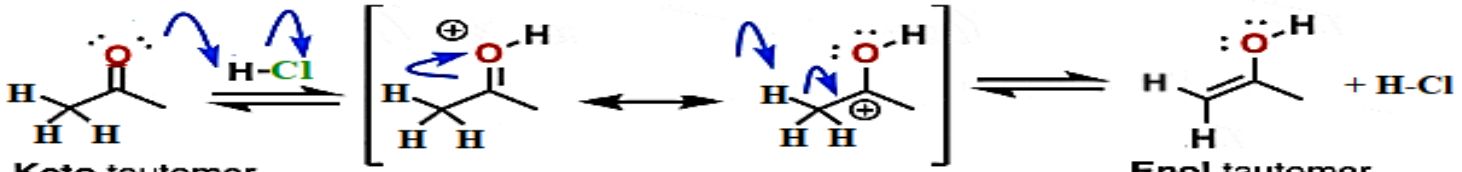
Asit katilizli Aldol kondenzasyonu

Asit katalizli Aldol kondenzasyonu reaksiyon mekanizması



ASİT KATALİZLİ ALDOL REAKSİYONU BASAMAKLARI (MEKANİZMA)

1.basamak: Protonlanma ve keto-enol tautomerleşmesi

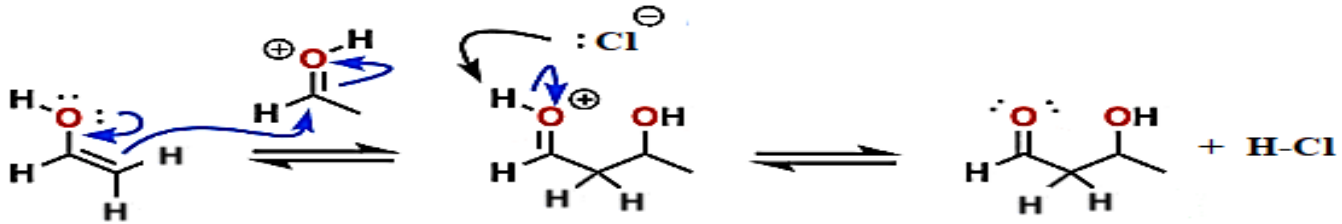


Keto tautomer
$pK_a = 16$

alfa karbonu üzerindeki protonlar çok asidiktir. $pK_a < 0$

Enol tautomer

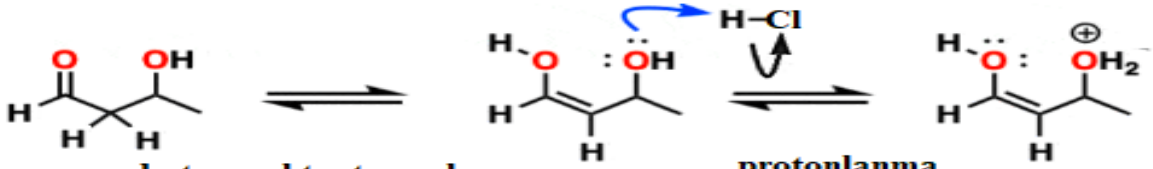
2.basamak: Enolün dengedeki protonlanmış aldehite katılması ve proton ayrılması



Enol

Aldol katılma ürünü
(beta-hidroksialdehit)

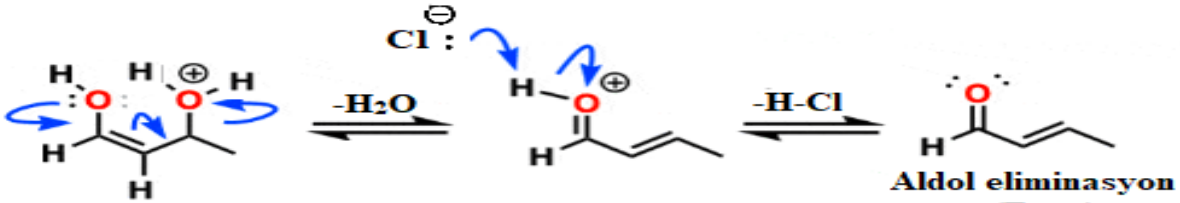
3.basamak: keto-enol tautomerleşmesi ve protonlanma



keto-enol tautomerleşme

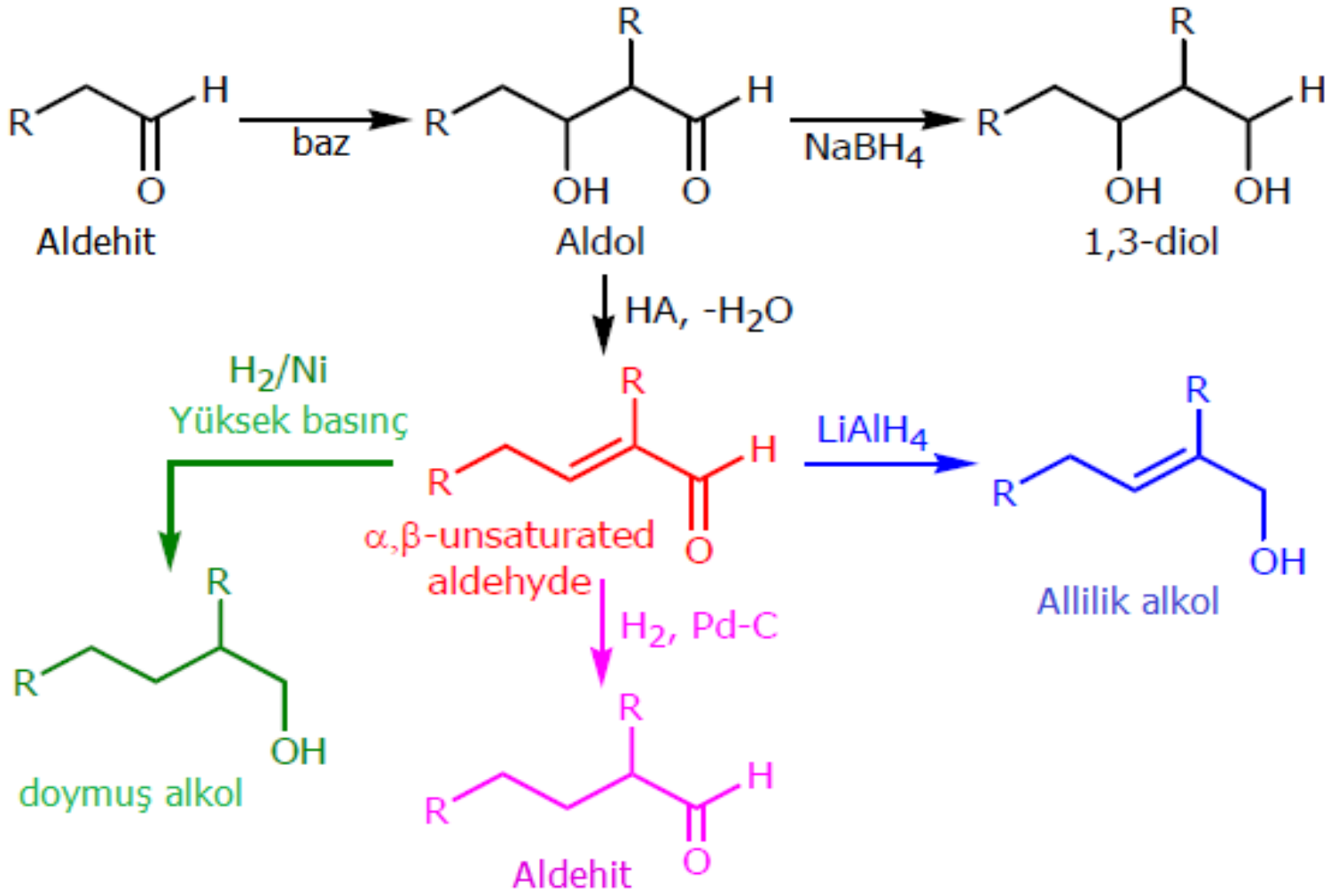
protonlanma

4.basamak: su ayrılması (eliminasyon)

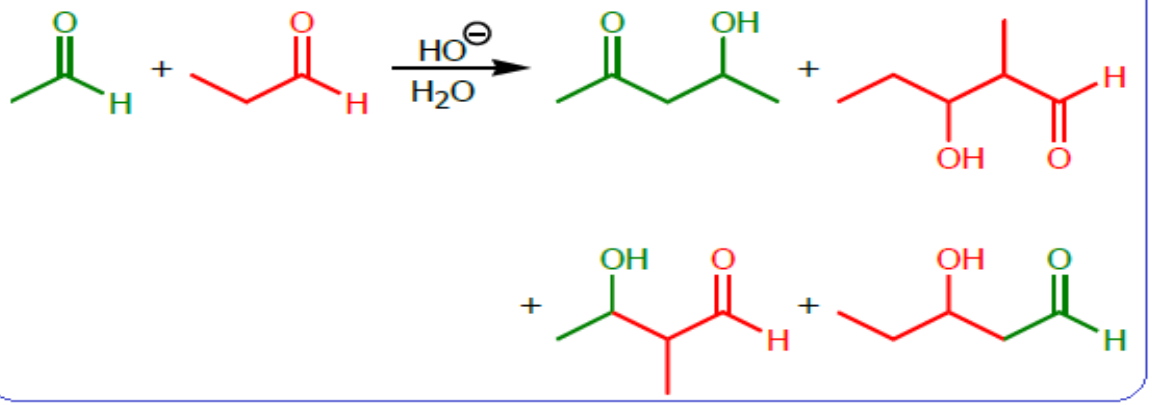


Aldol eliminasyon
ürünü (Enon)

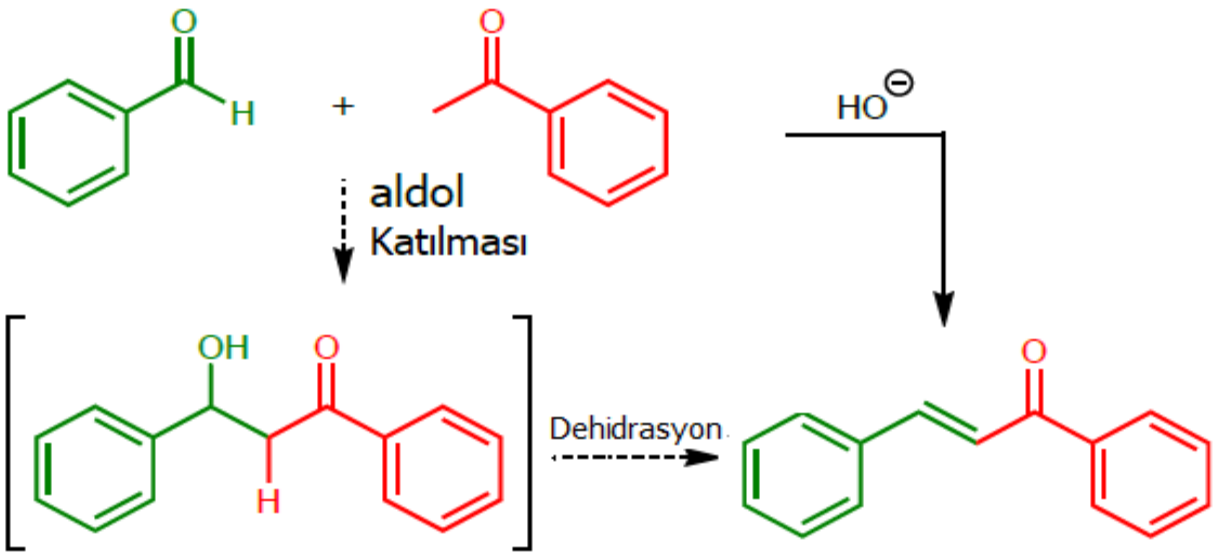
Aldol reaksiyonlarının sentetik uygulamaları

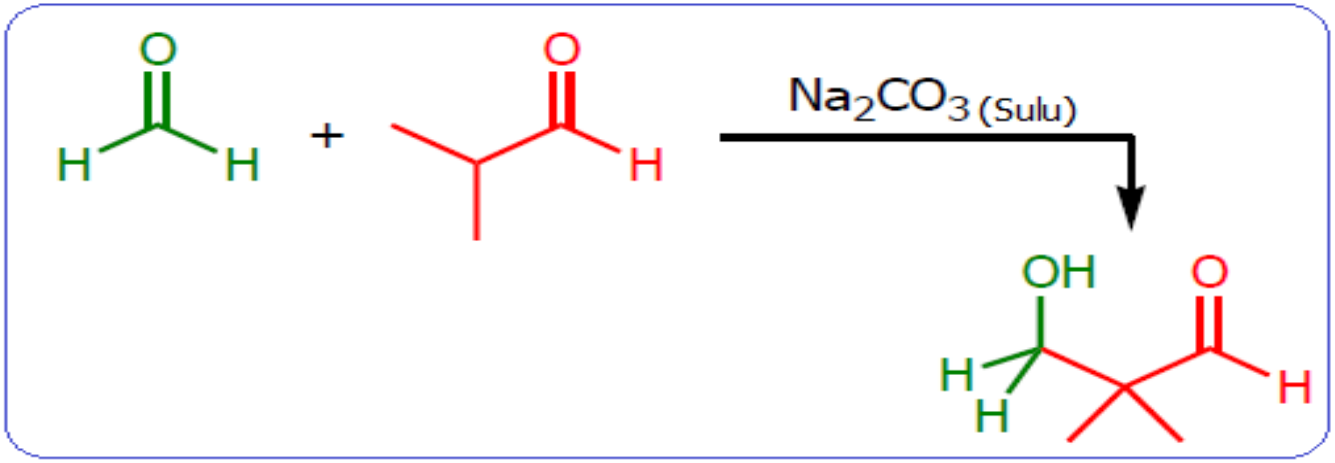


Karşılıklı Aldol Kondenzasyonları

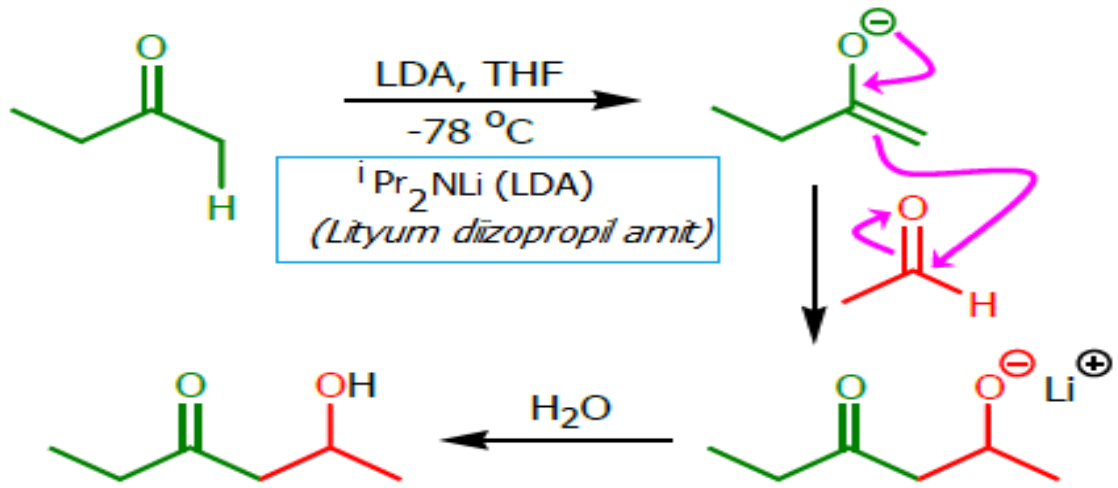


Zayıf baz ortamında karşılıklı Aldol kondenzasyonu

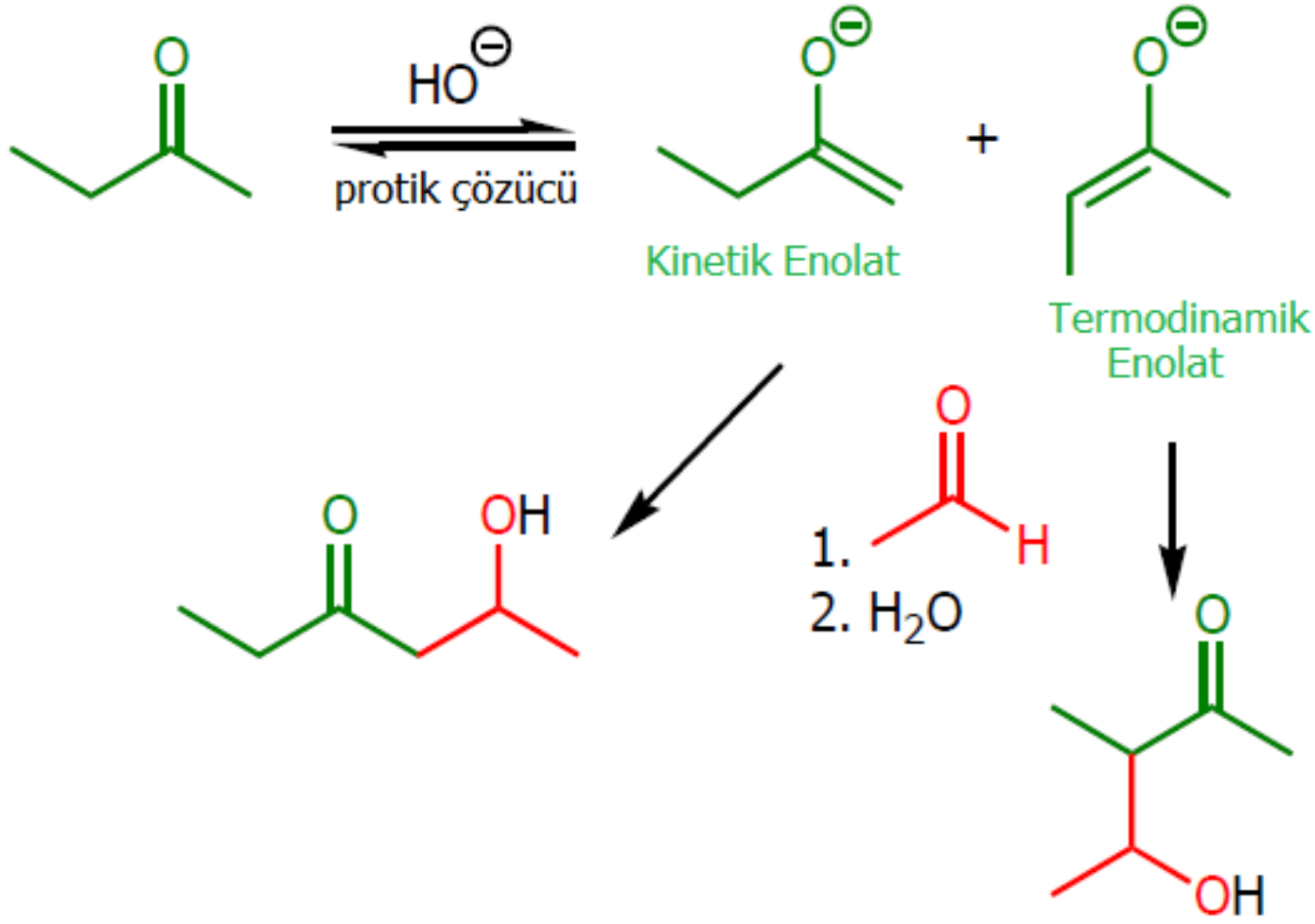




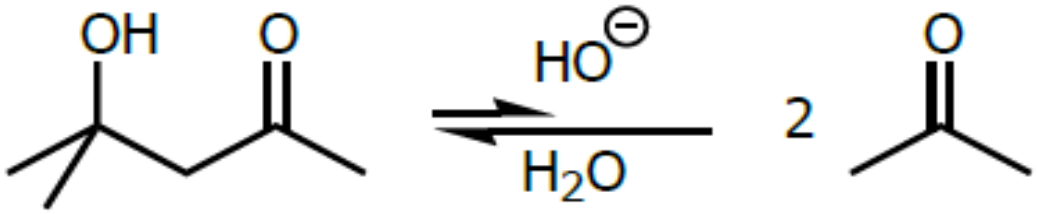
❖ **Kuvvetli baz kullanılarak doğrudan gerçekleştirilen Aldol kondenzasyonları**



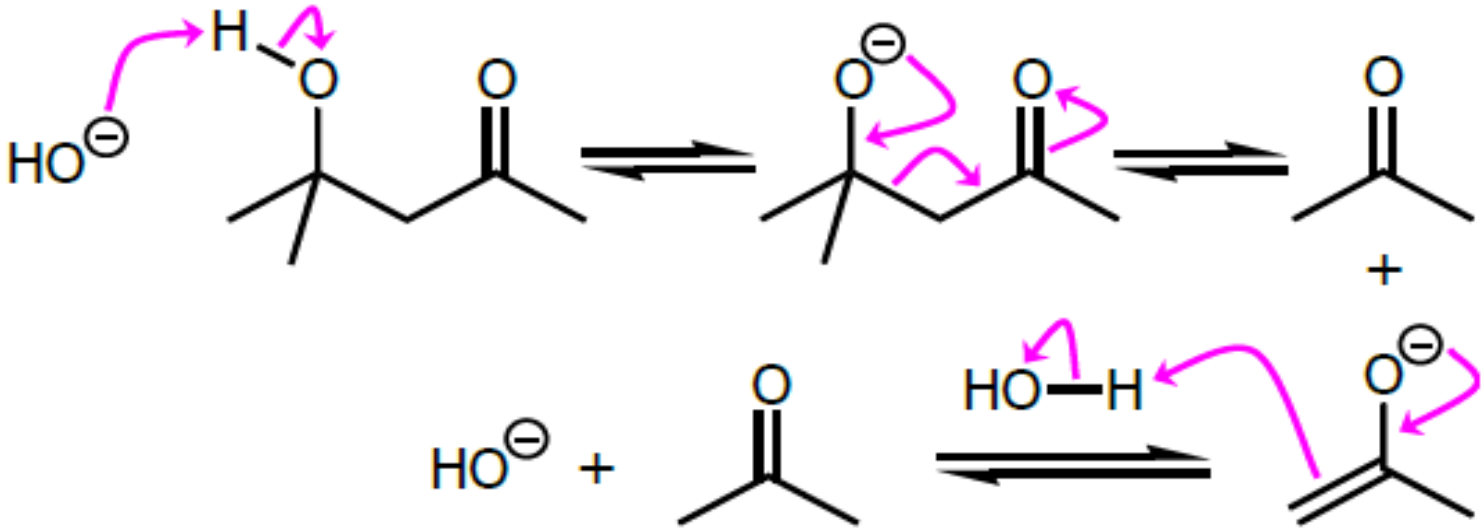
Kinetik ve termodinamik enolat ara ürünleri üzerinden oluşan farklı Aldol kondenzasyon ürünleri (karışım)



Retro- (Geriye doğru=ters) Aldol Reaksiyonu

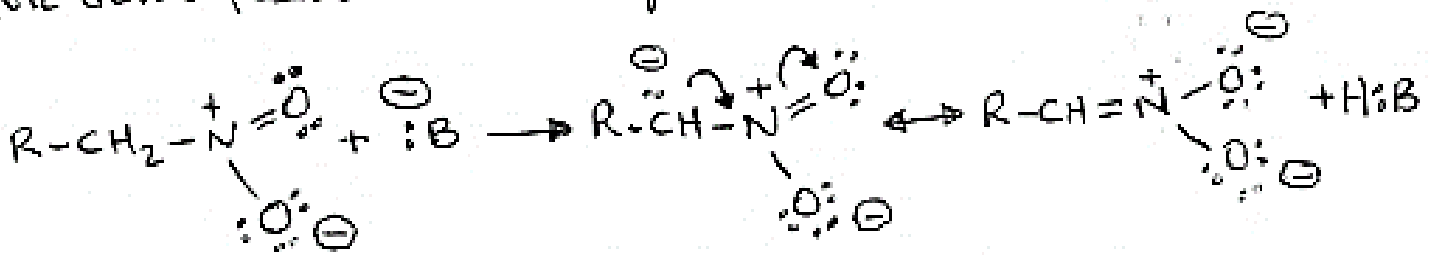


Mekanizma:



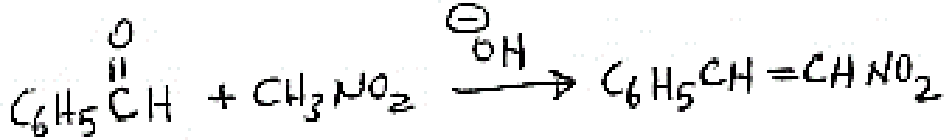
1.3.13.1.C. Nitroalkanlarla Kondenzasyonlar

Nitroalkanların α-hidrojenleri aldehit ve ketonlarınkinden çok daha fazla asidiktir ($pK_a = 10$).



Rezonans-kararlı anyon

α-Hidrojeni içeren nitroalkanlar, aldehit ve ketonlar ile olan aldol kondenzasyonlarını andıran baz-katalizli kondenzasyonlara uğrar. Benzaldehitin nitrometanla kondenzasyonu buna bir örnektir.



Bu tür kondenzasyon ürünleri oldukça yararlı ve kullanışlıdır. Çünkü ürünün nitro grubu kolayca amino grubuna indirgenebilir. Hem çift bağ hem de nitro grubu indirgenmek istenirse, katalitik hidrojenleme yapılır:

$$C_6H_5CH=CHNO_2 \xrightarrow{H_2/Ni} C_6H_5CH_2CH_2NH_2$$

1.3.13.1.4. Nitrillerle kondenzasyonlar

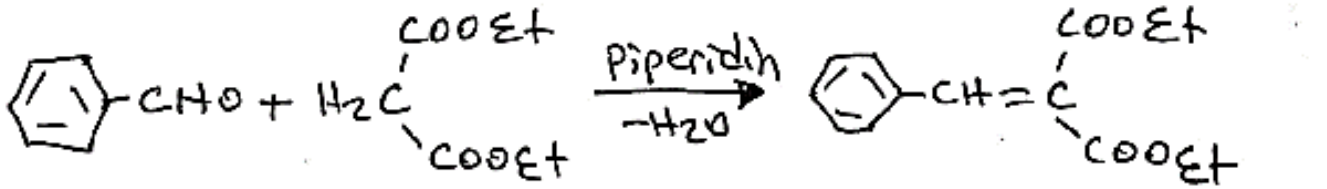
Nitrillerin α-hidrojenleri de yeterince, fakat aldehit ve keton larınkinden daha az asidiktir. Asetonitrilin asitlik sabiti yaklaşık 10^{-25} tir ($pK_a=25$). α-Hidrojeni içeren nitriller bu sebeple, aldol kondenzasyonu verir:

$$C_6H_5-\overset{\overset{:O:}{\|}}{C}-H + C_6H_5-CH_2-CH_2-CN \xrightarrow[EtOH]{EtO^-} C_6H_5-CH=\underset{\underset{C_6H_5}{|}}{C}-CN$$

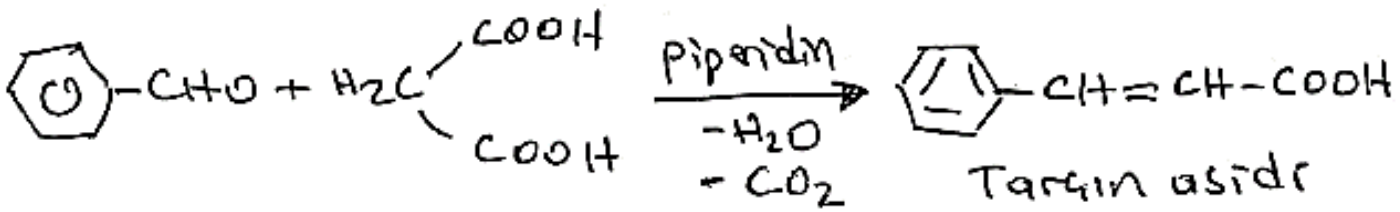
2-Fenilpropannitril

1.3.13.1-D. Knoevenagel Reaksiyonu

Malon esteri veya malonik asidin benzaldehitle bazik ortamda verdiği katılma reaksiyonudur.



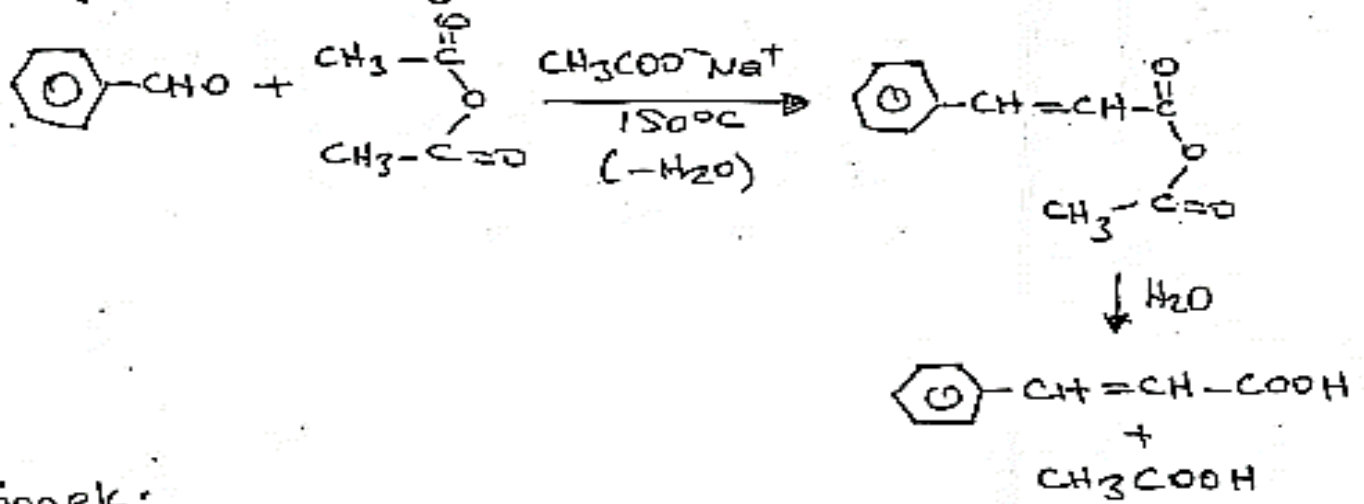
Dietilmalonat — Benzal malon esteri



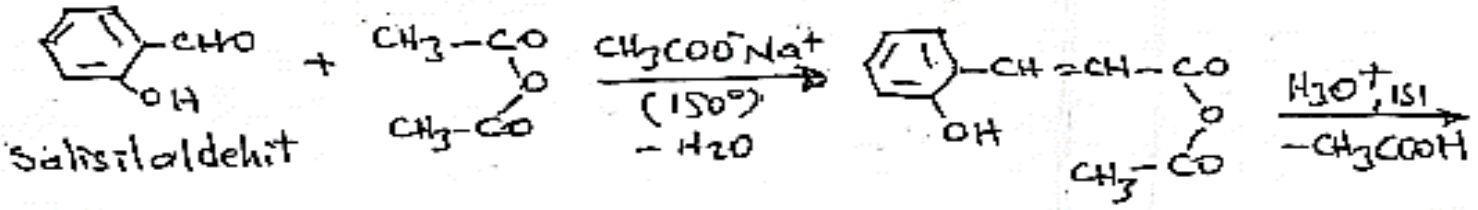
Malonik asit — Tarçın asidi (Sinnamik asit)

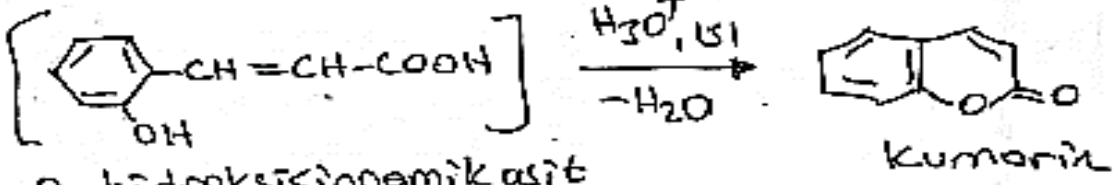
1.3.13.1.E. Perkin Reaksiyonu

Benzaldehitin kuru sodyum asetat ile asetanhidritle verdiği bir reaksiyondur:



Örnek:

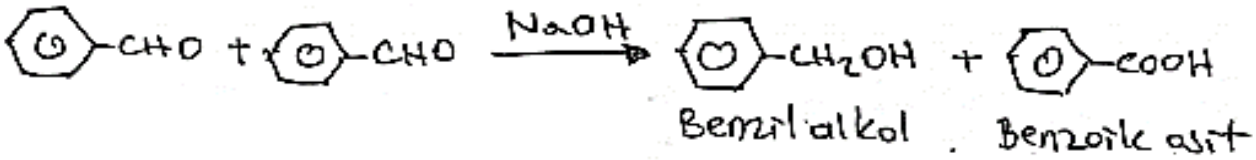




1.3.14. Cannizzaro Reaksiyonu

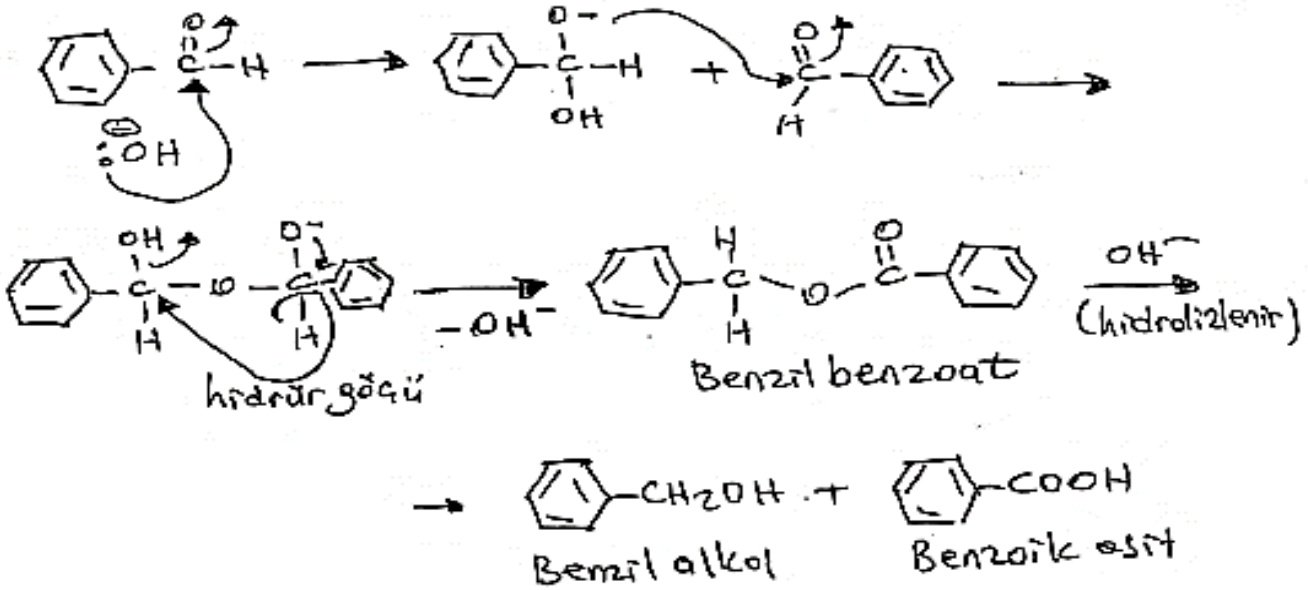
Cannizzaro reaksiyonu aromatik aldehitlerin bazik ortamda verdiği "disproporsiyonlanma" reaksiyonudur.

Toplu reaksiyon:



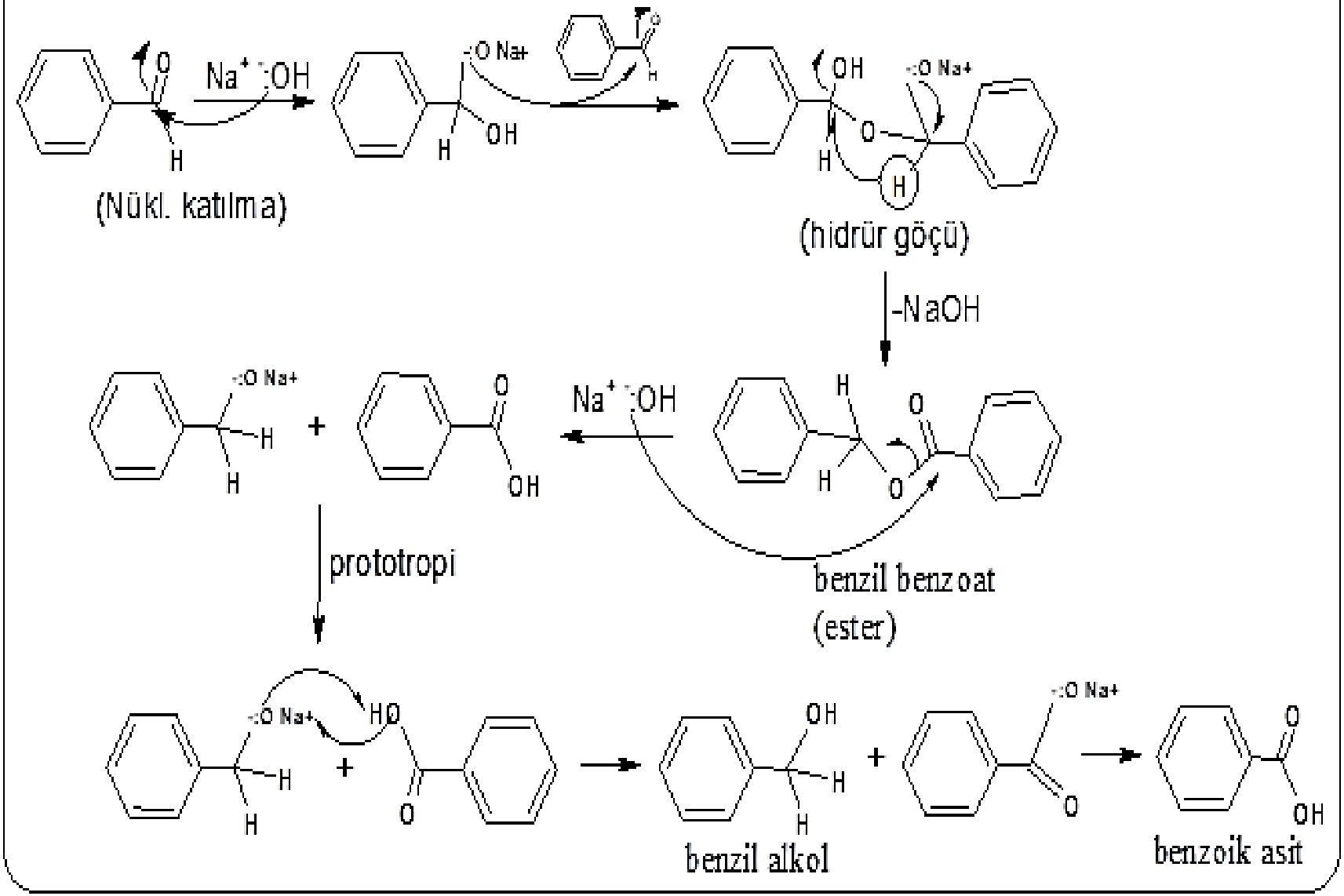
Benzil alkol Benzoik asit

Mekanizma:

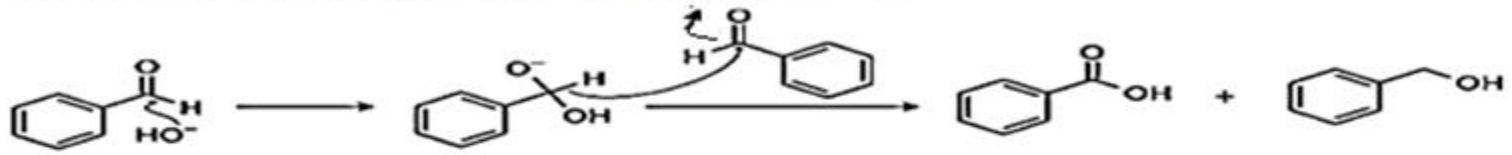


Benzil alkol Benzoik asit

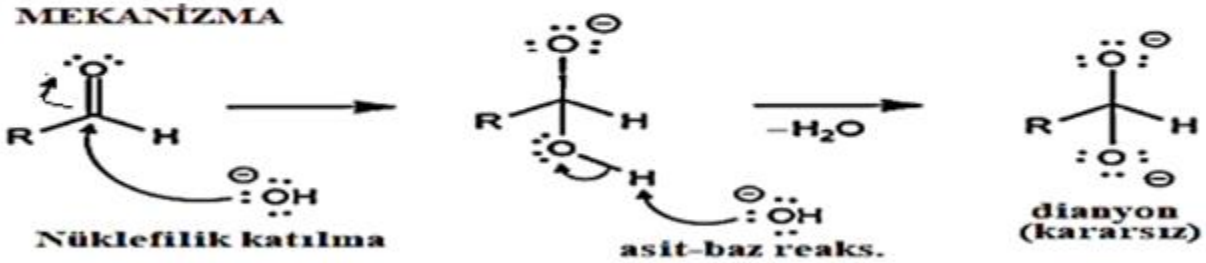
Cannizzaro mekanizma önerisi 1:

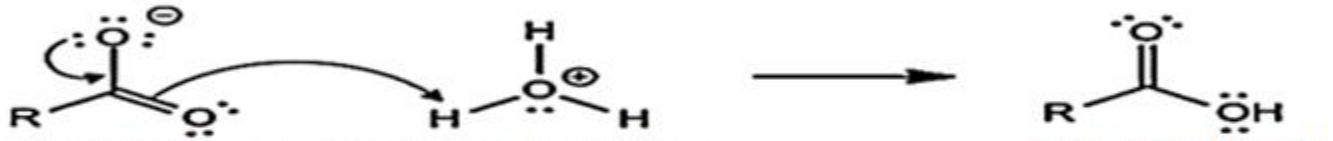


Cannizzaro reaksiyonu ve ayrıntılı mekanizması



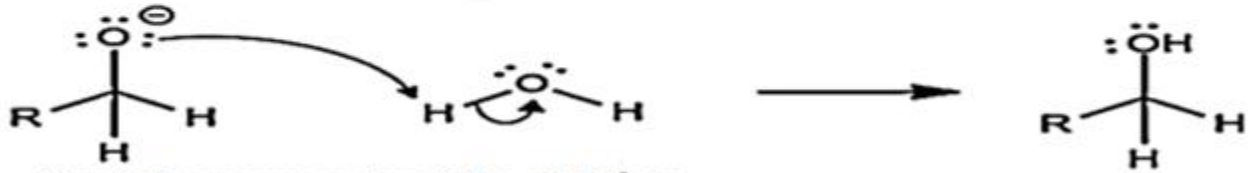
MEKANİZMA





karboksilat anyonu sudan daha zayıf baz olduğu için, protan alamaz, ortam asitlendirilirek k.asit oluşturulur.

karboksilik asit



Alkoksit anyonu sudan daha güçlü baz olduğu için, proton alarak nötral alkol molekülü oluşur.

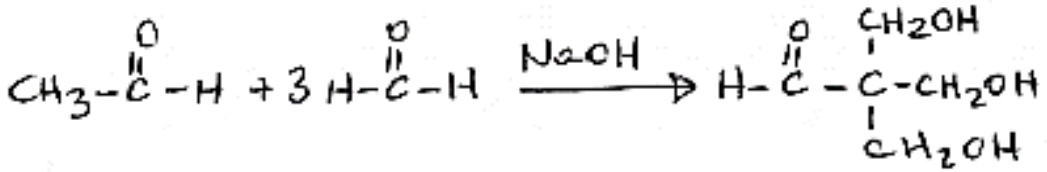
Alkol

α-hidrojeni içeren aldehitler bazik ortamda enolleşerek enolat anyonu vermelerine karşın, α-hidrojen içermeyen aldehitler sulu ortamda yeterince bazik koşullarda "Cannizzaro reaksiyonu" verebilir. Bu reaksiyon aynı zamanda aynı bileşiğin (aldehit) aynı ortamda hem yükseltgendiği (karboksilat anyonuna) hem de indirgendiği (1° alkole) (disproporsinasyon reaks.) bir reaksiyondur.

Bu reaksiyonlar, özellikle çapraz aldol reaksiyonları kullanılarak yapılan sentezlerde α-hidrojen içermeyen aldehitlerin verdiği yan reaksiyonlar olarak karşımıza çıkar.

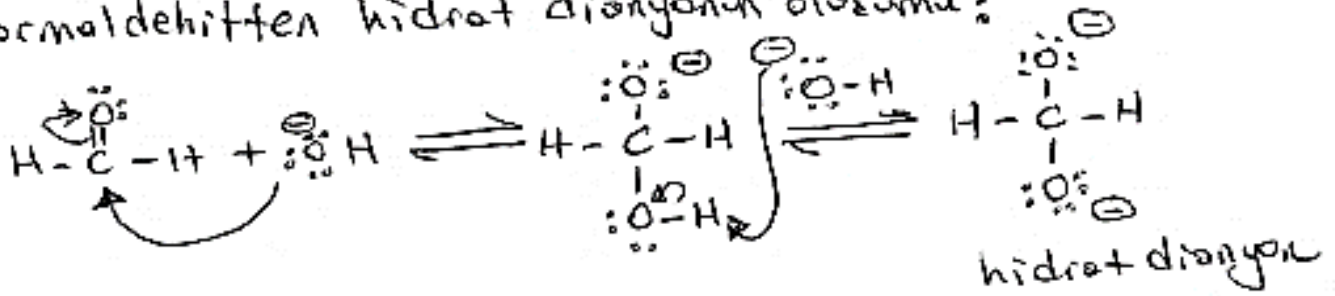
1.3.14.1. Aldol ve onu izleyen Cannizzaro Reaksiyonları

Pentaeritritol elde etmek için, önce asetaldehit ile formaldehitin çapraz aldol reaksiyonu yapılır. Reaksiyon koşullarında ardı ardına üç kez çapraz aldol reaksiyonu ile 3-hidroksi-2,2-bis(hidroksimetil)propanal oluşur. Bu ise çok etkindir ve ortamdaki formaldehit ile Cannizzaro reaksiyonu verir.



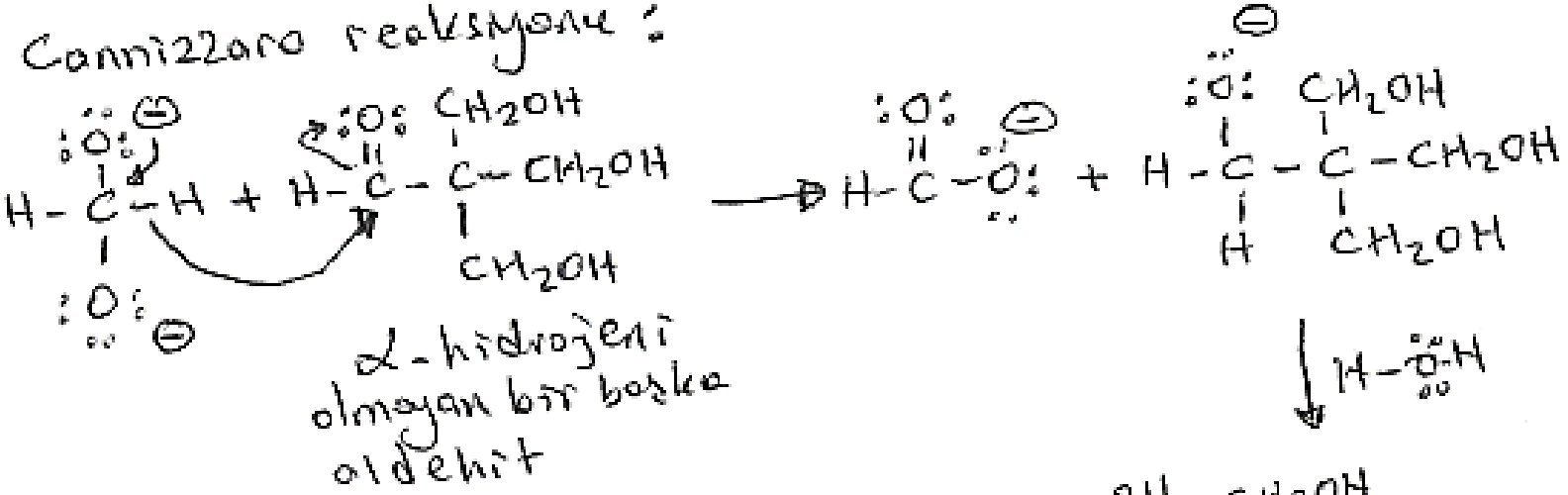
3-Hidroksi-2,2-bis(hidroksimetil) propanal

Formaldehitten hidrat dianyonun oluşumu:

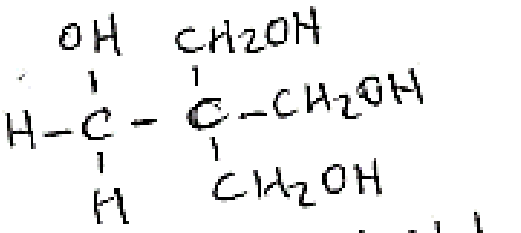


hidrat dianyon

Cannizzaro reaksiyonu:



α-hidrojeni olmayan bir başka aldehit



pentaeritritol

Sonuç olarak: