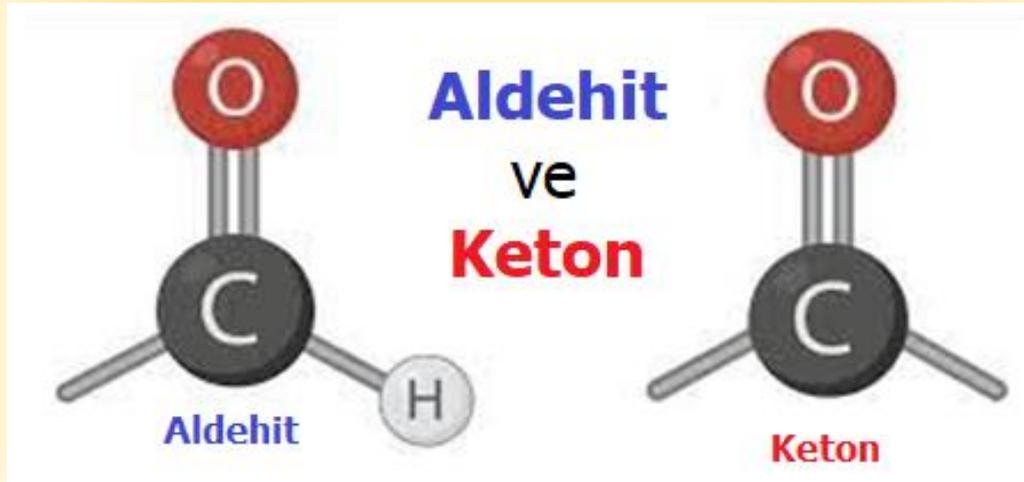
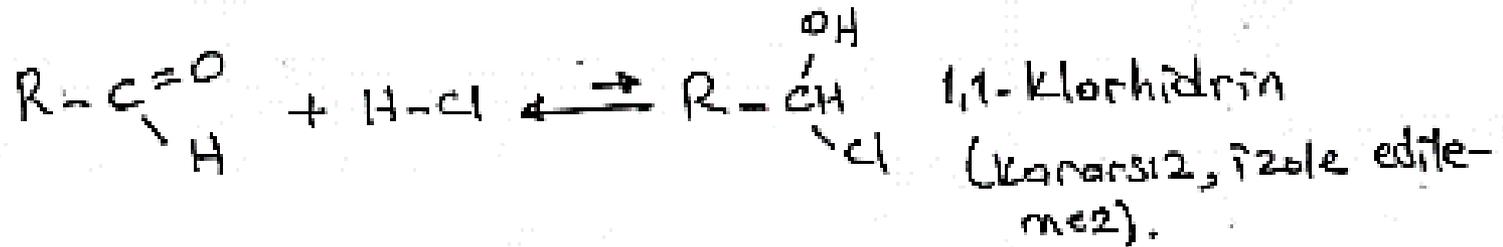


KİM0214 ORGANİK KİMYA II

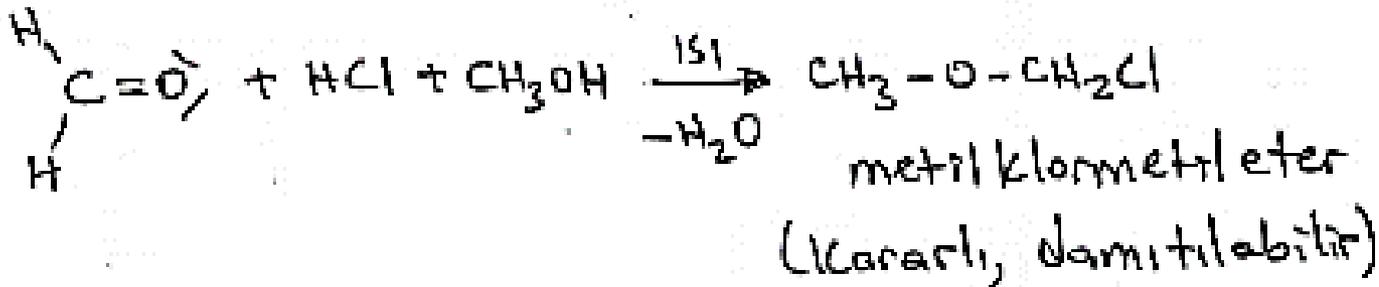
BÖLÜM 2: ALDEHİT VE KETONLAR



1.3.4. HCl Katılması

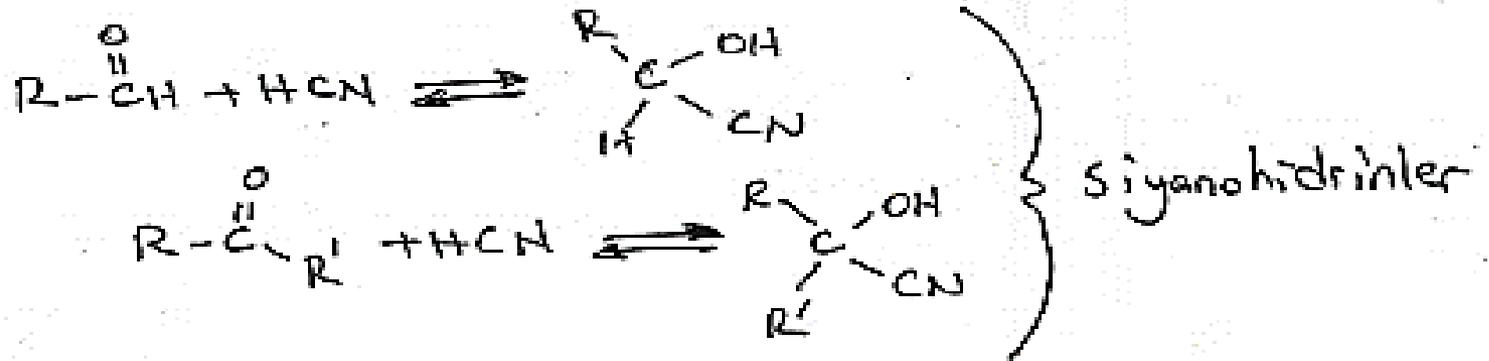


klorhidrinler kararsızdır. Alkollü ortamda -OH grubu eter oluşturarak kararsız kloroeterler elde edilebilir.



1.3.5. Hidrojen Siyanür Katılması

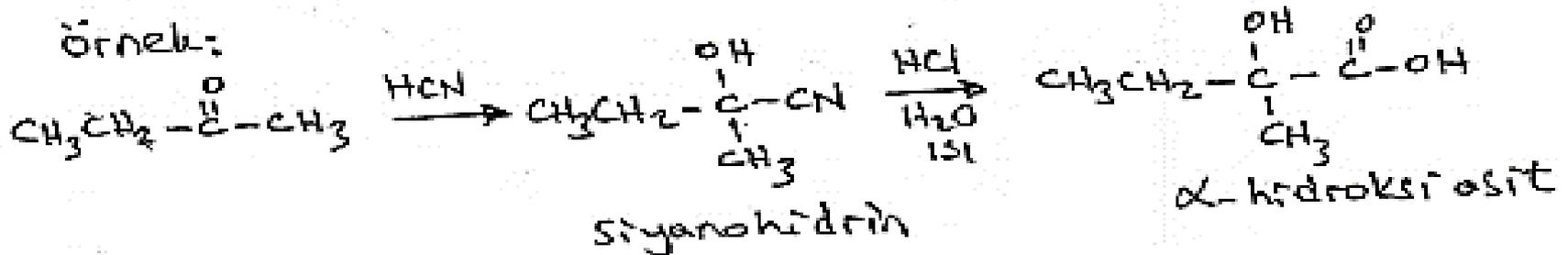
Hidrojen siyanür, aldehit ve ketona katılarak "Siyanohidrin" adı verilen bileşikler oluşturur.



Mekanizma:

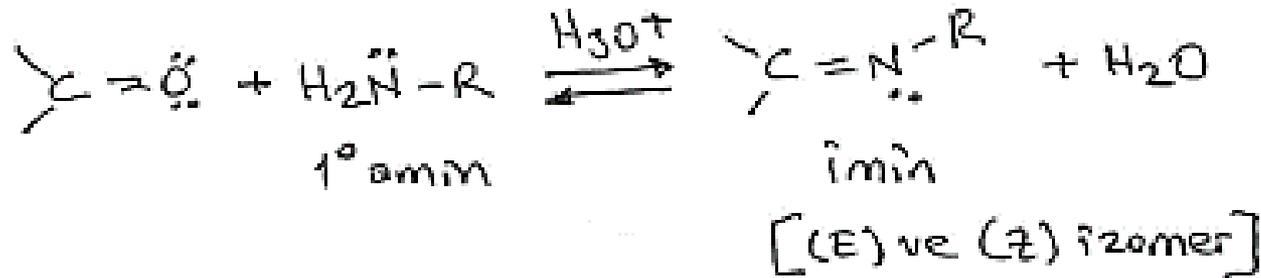


Örnek:



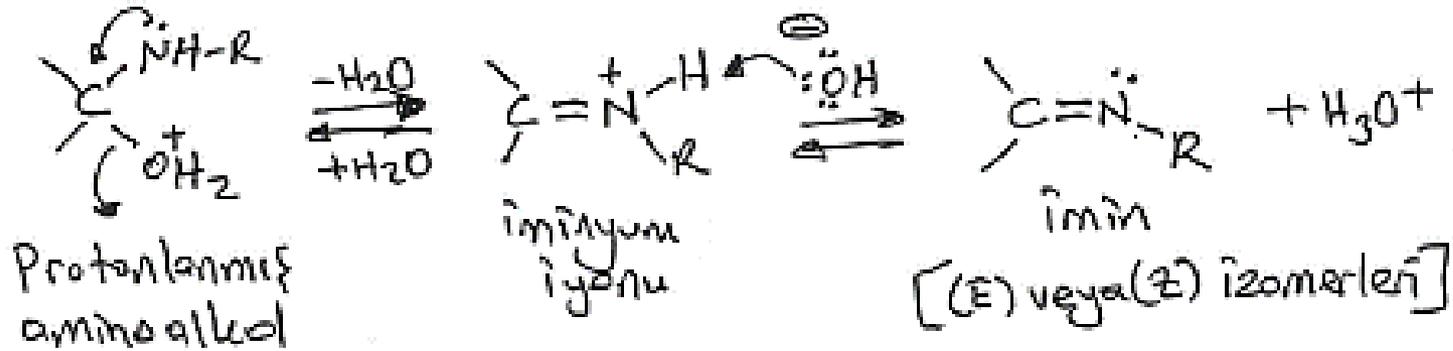
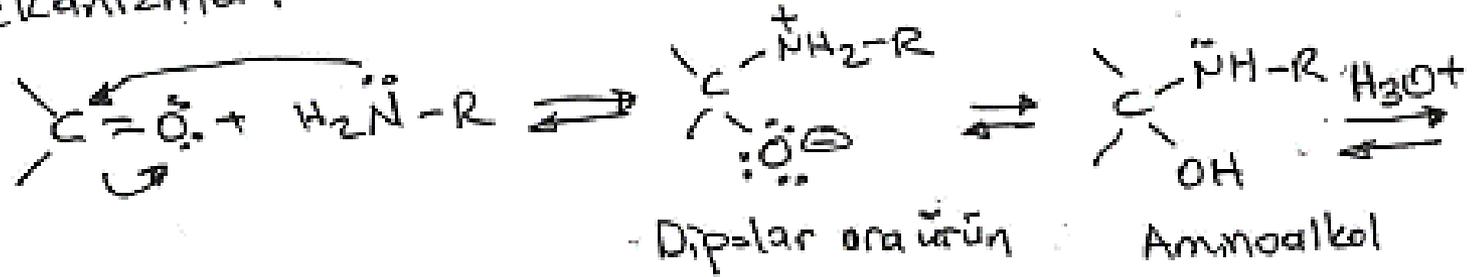
1.3.6. Amonyak ve türeülerinin katılması

Aldehitler ve ketonlar birincil aminlerde (RNH_2) reaksiyon vererek "iminler" ($RC(=NR)$) veya $R_2C=NR$ diye adlandırılan (azometin bileşikleri veya Schiff bazları) bileşikler oluştururlar.



imin oluşumu çok düşük ve çok yüksek pH'de yavaşdır ve genel olarak pH 4 ve 5 arasında en hızlı gerçekleşir.

Mekanizma:



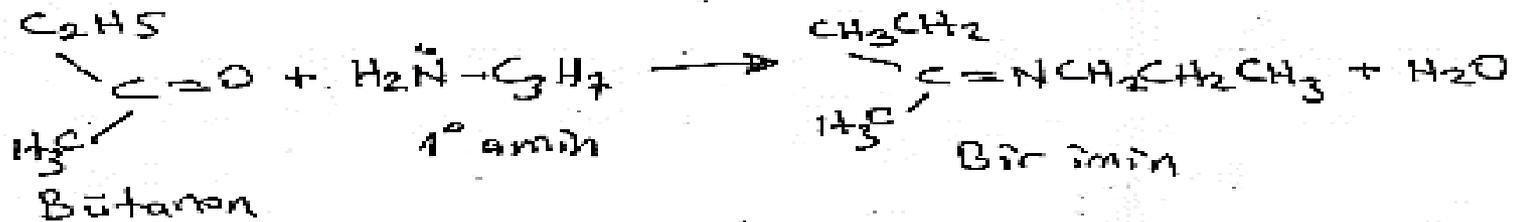
Aşağıda verilen çizelgede aldehit ve ketonların amonyak türevleriyle reaksiyonları özetlenmiştir.

Gravle 1.3.6.1 Aldehit ve ketonların amonyak türevleri ile reaksiyonları

1. Birincil Aminlerle Reaks.



örnek:



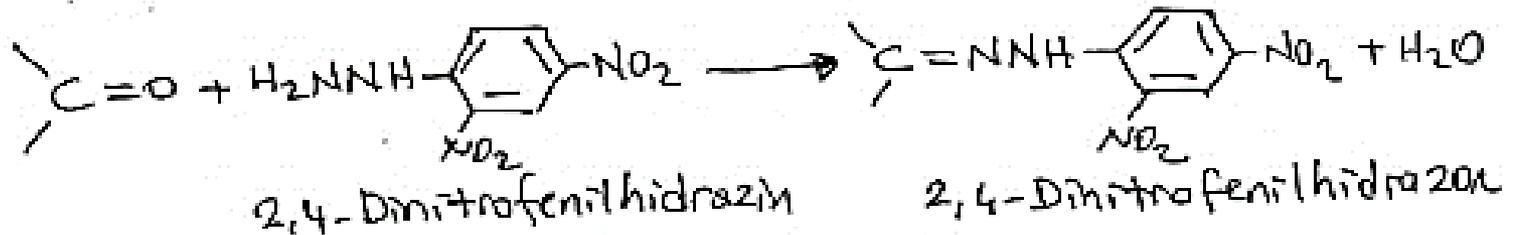
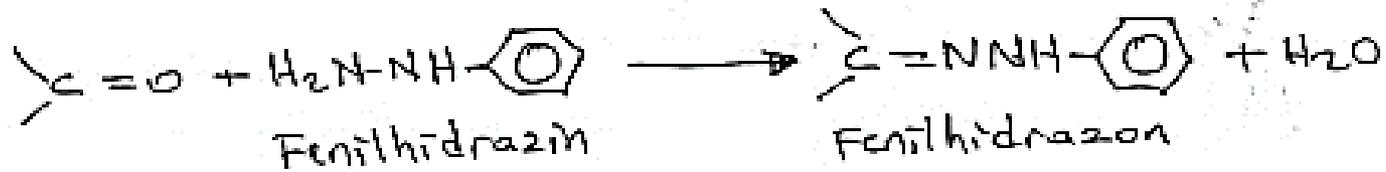
2. Hidroksilamin ile Reaks.



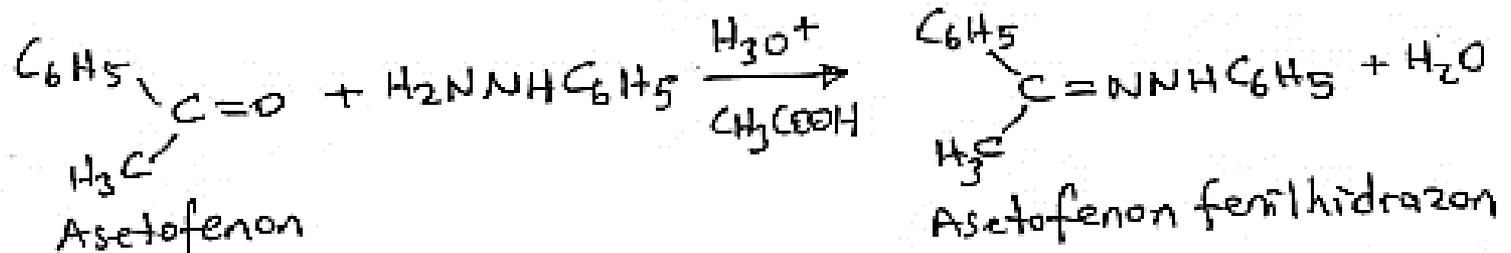
örnek:



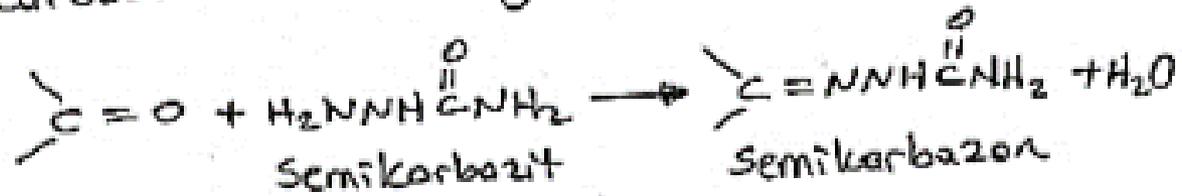
3. Hidrazin, Fenilhidrazin ve 2,4-Dinitrofenilhidrazin ile Reaksiyonları



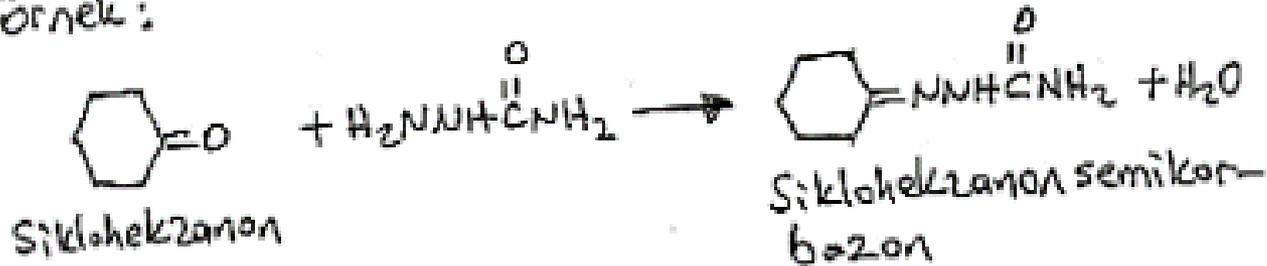
örnek:



3. Semikarbozid ile Reaksiyonu

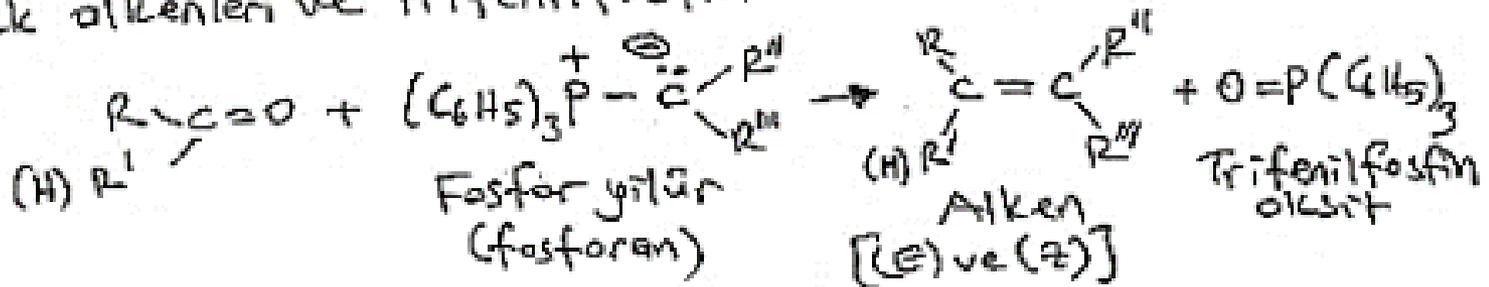


örnek:

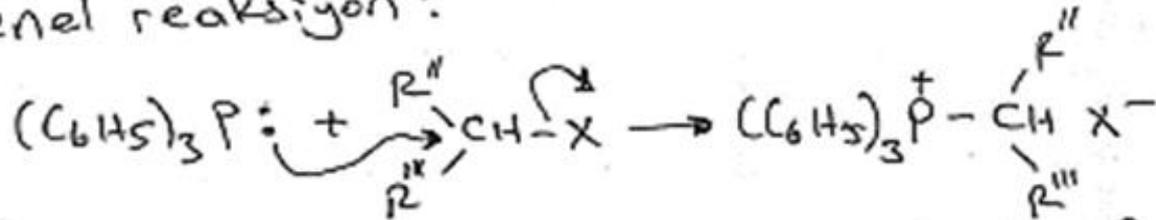


1.3.7. Yilürlerin Katılması

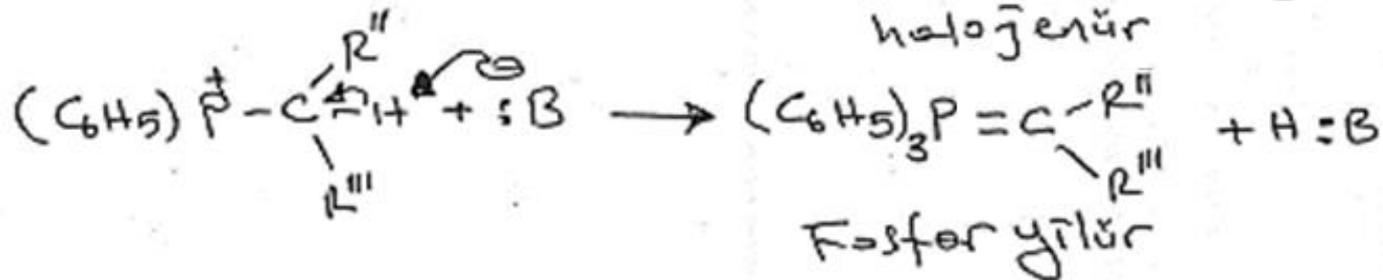
Aldehit ve ketonlar fosfor yilürlerle reaksiyona girerek alkenleri ve trifenilfosfin oksiti verir.



Genel reaksiyon:

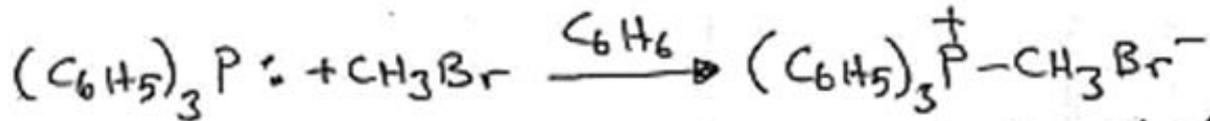


Alkiltrifenilfosfonyum
halojenür

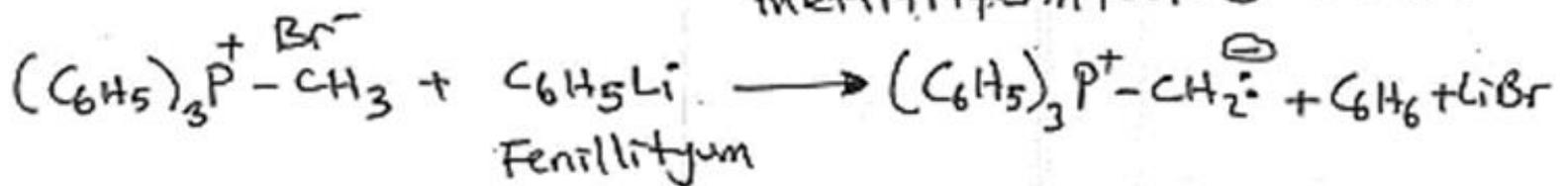


Fosfor yitür

örnek:

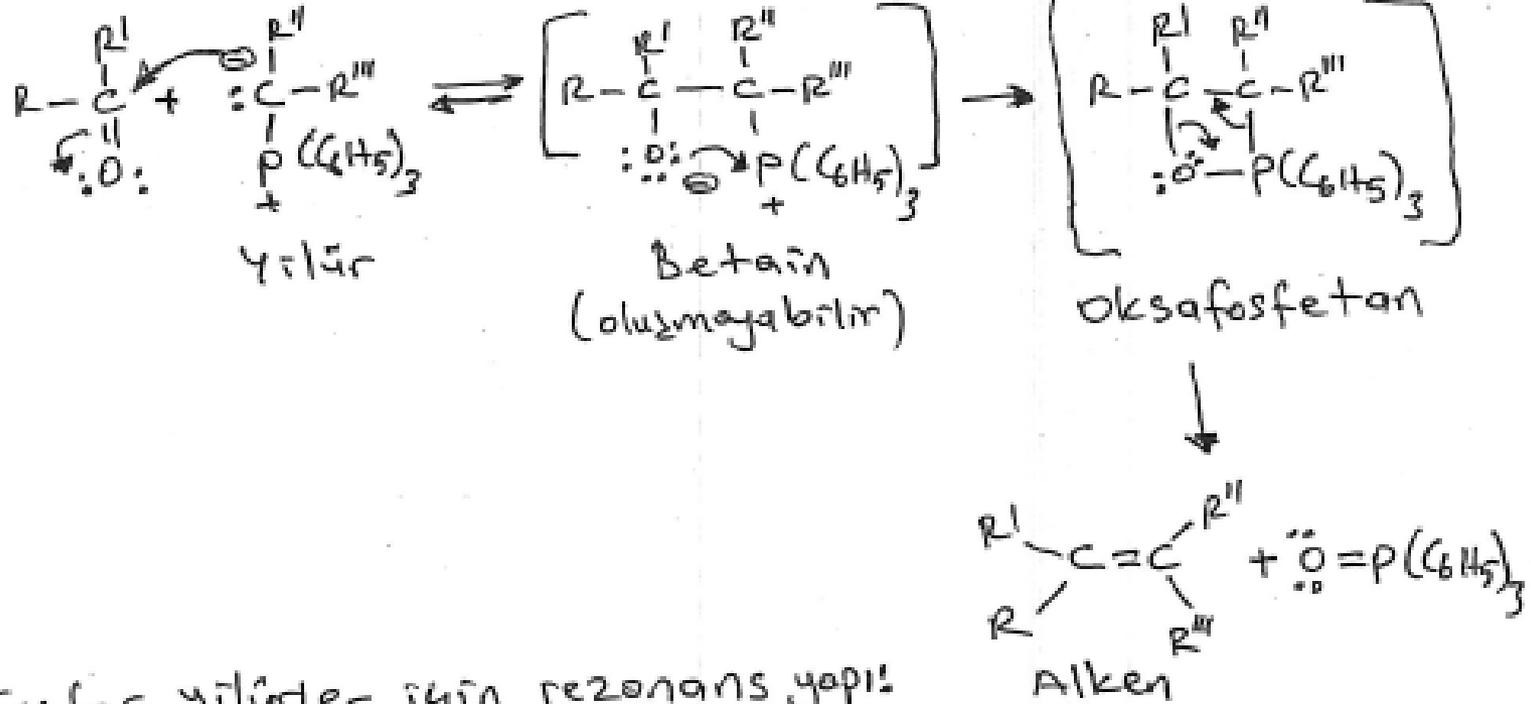


metiltrifenilfosfonyum bromür



Fenillityum

Mekanizma :

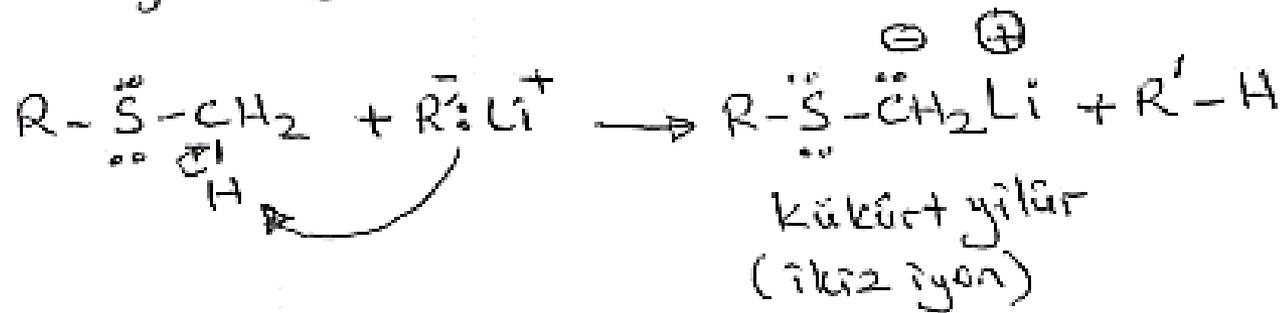


Fosfor yılürler için rezonans yapı:

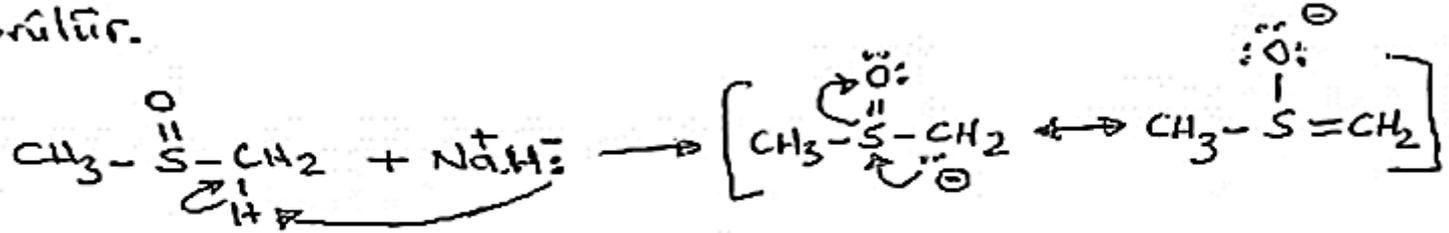


Kükürt Yilürler

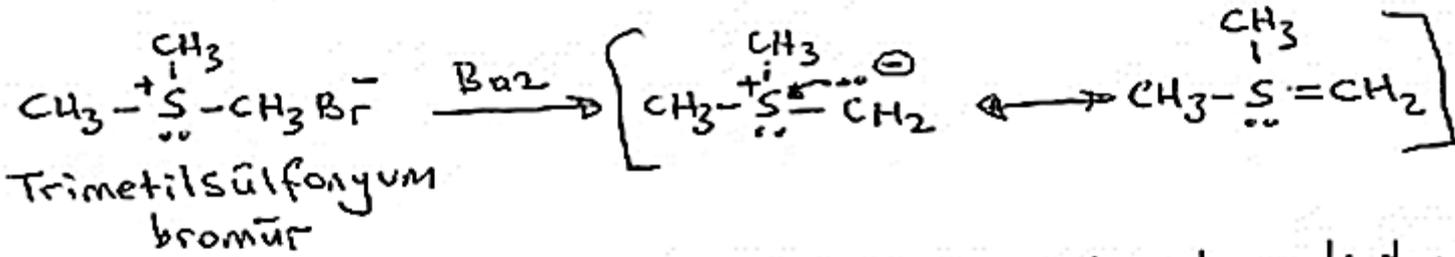
Kükürt atomu (VIA grubu), 2. sırada bulunan oksijen atomunun bir alt sırasında (periyot) yer alır ve beklendiği gibi oksijenden daha az elektronegatifdir. Bu sebepten dolayı kükürt atomu daha kolay kutuplaşabilir, bu da komşu atomlardaki negatif yükü daha kararlı kılar.



Benzer durum, dimetilsülfoksitte ve sülfonyum iyonlarında da görülür.

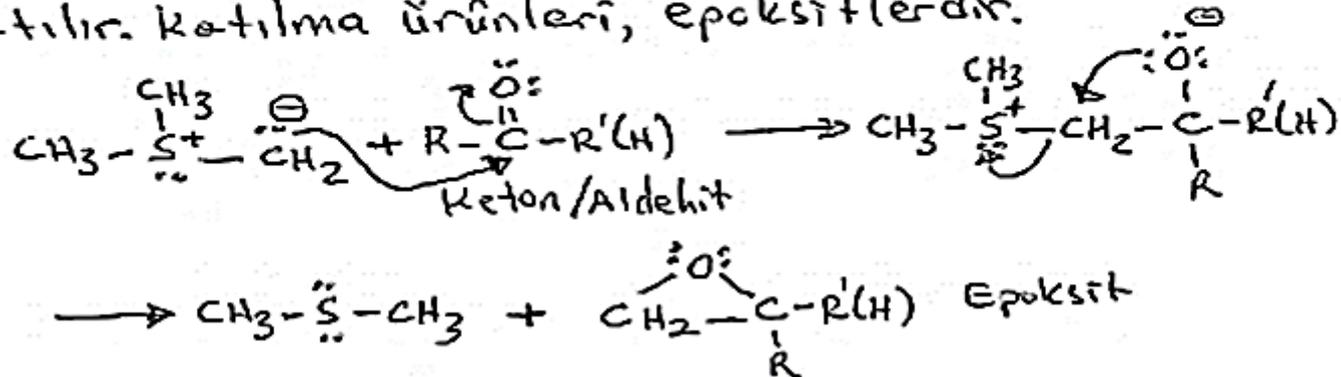


Dimetilsülfoksit
(DMSO)



Trimetilsülfonyum
bromür

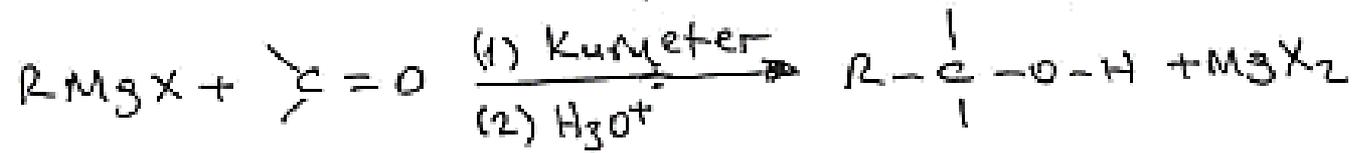
Kükürt yilürler de, bir nükleofil gibi aldehit ve ketonlara katılır. Katılma ürünleri, epoksitlerdir.



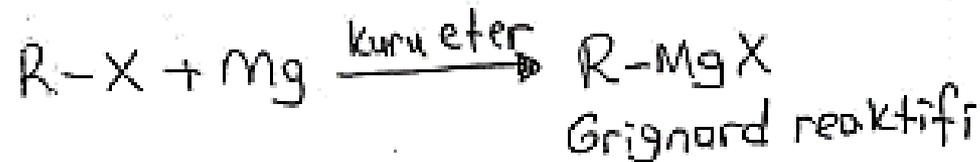
1.3.8. Organometalik reaktiflerin katılması

Organometalik reaktiflerin karbonil bileşiklerine katılması sonucunda birincil, ikincil ve üçüncül alkoller elde edilir.

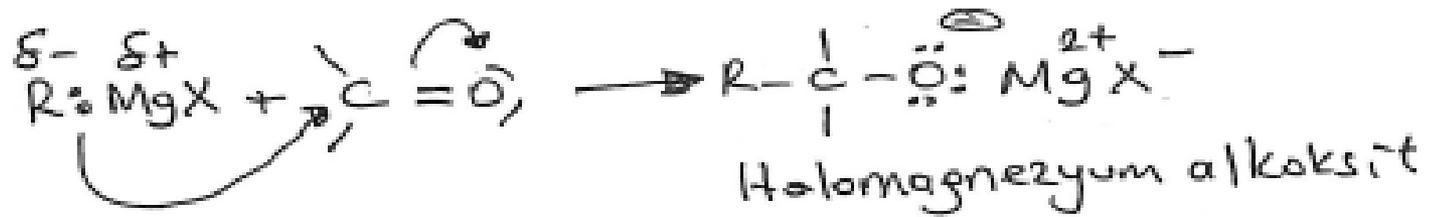
Reaksiyon için bir mekanizma:



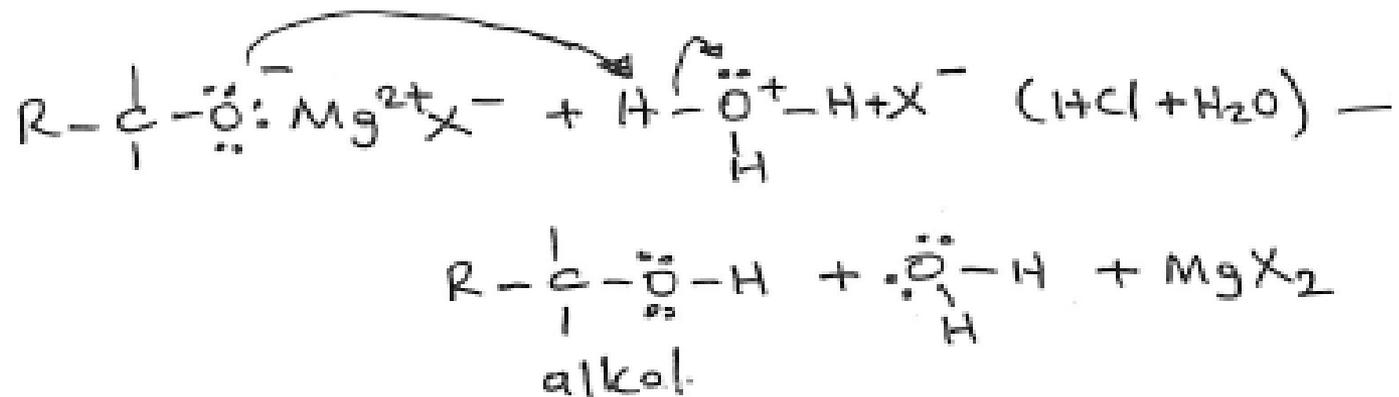
1. basamak: Grignard reaktifinin hazırlanması



2. basamak: Grignard Reaktifinin Katılması

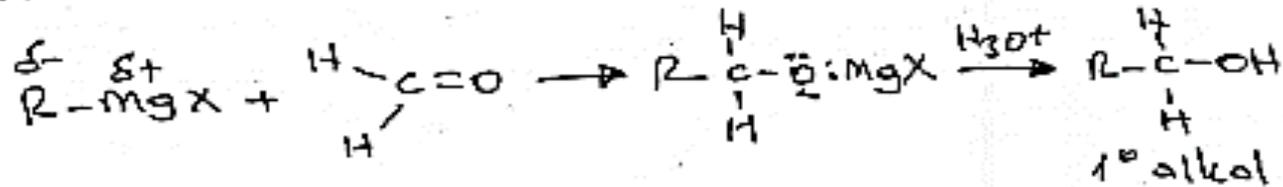


3. basamak: Katılma ürününün hidrolizi

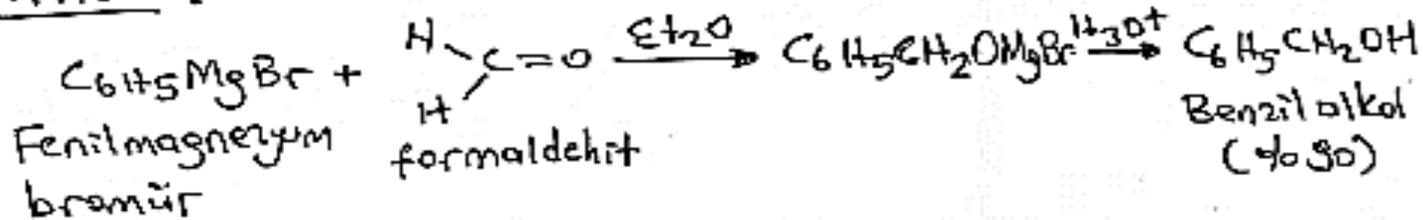


1.3.8.1. Grignard reaktifleri kullanarak alkol- lerin eldesi

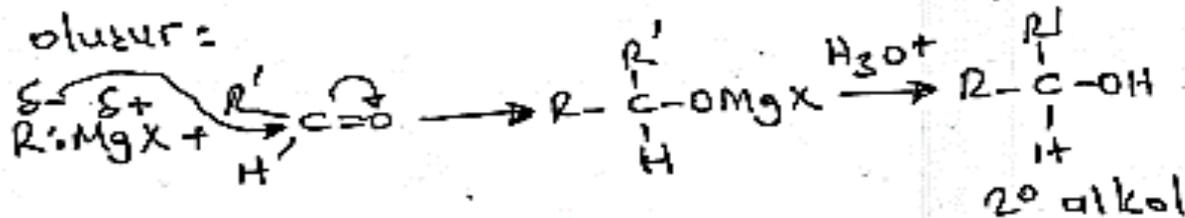
1. G.R'leri formaldehit ile, 1° alkollerini verir:



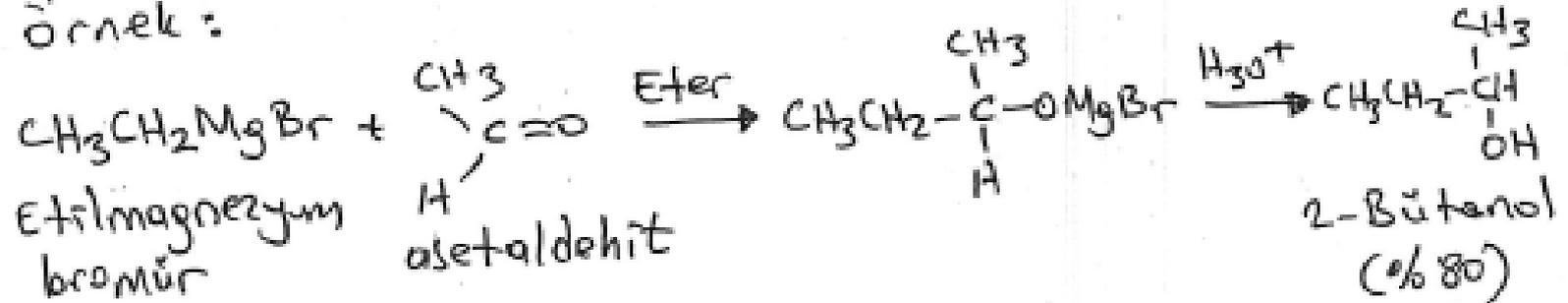
örnek:



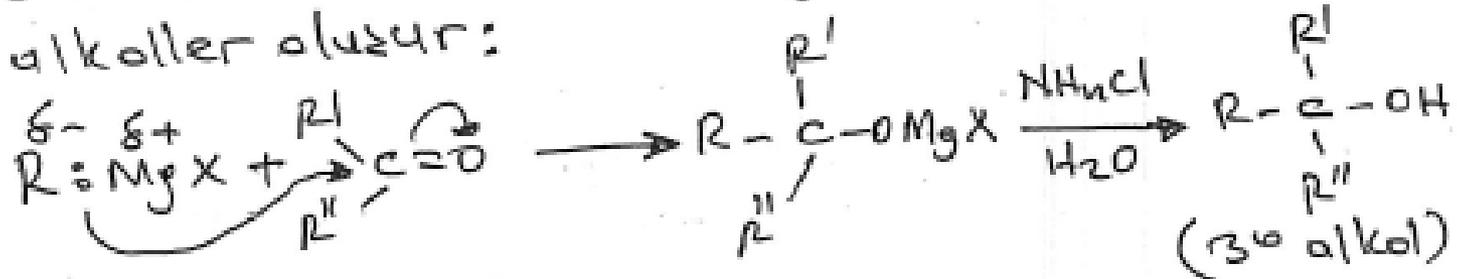
2. G.R'leri tüm diğer aldehitlerle ikincil (2°) alkoller
oluşur:



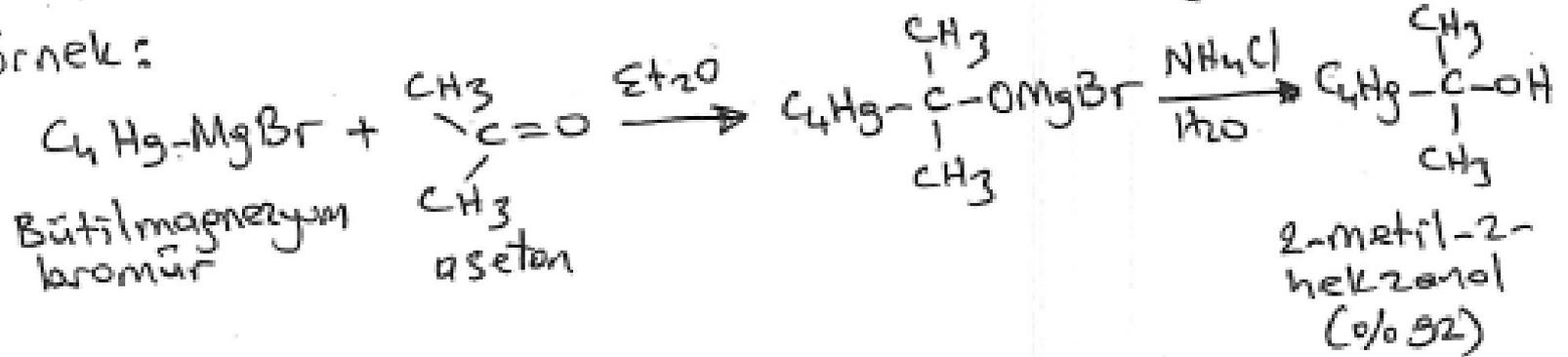
örnek :



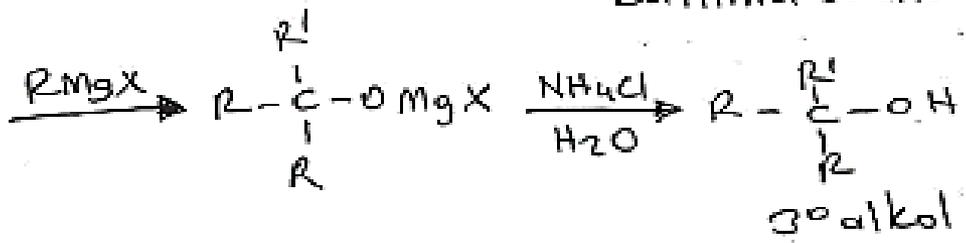
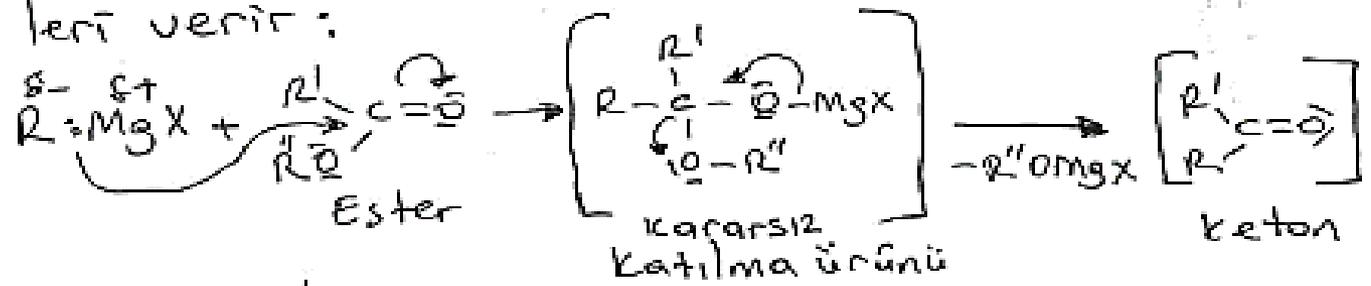
3. G.R'leri ketonlarla reaksiyona girerek üçüncül (3°) alkoller oluşur:



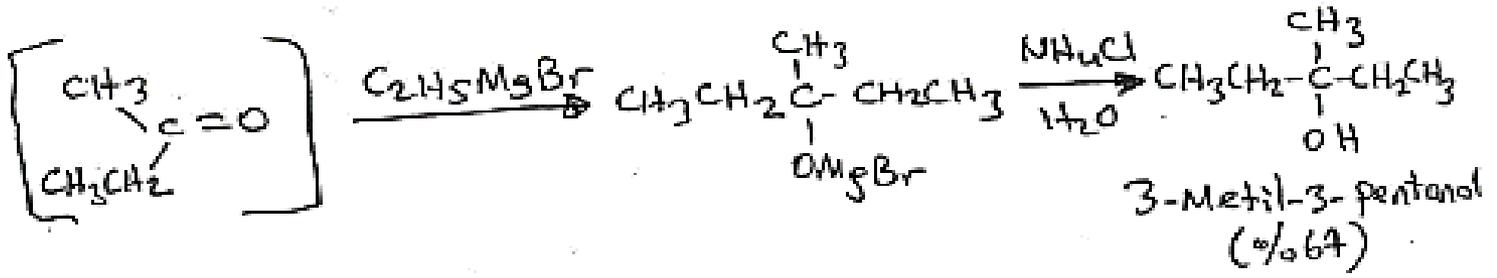
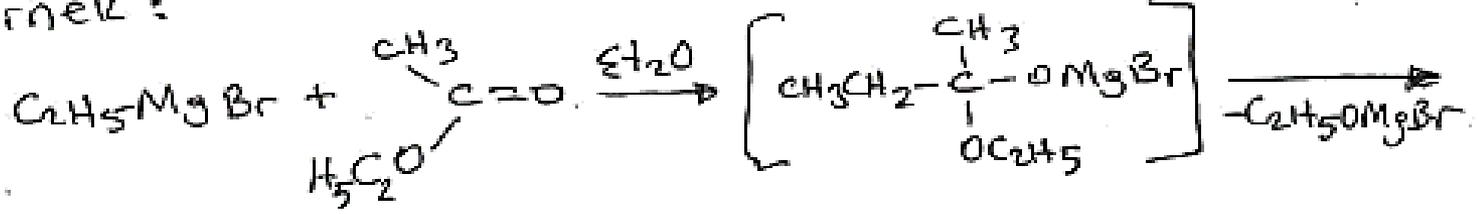
örnek :



4. Esterler, iki eşdeğer mol G.R ile üçüncül alkol-
leri verir:



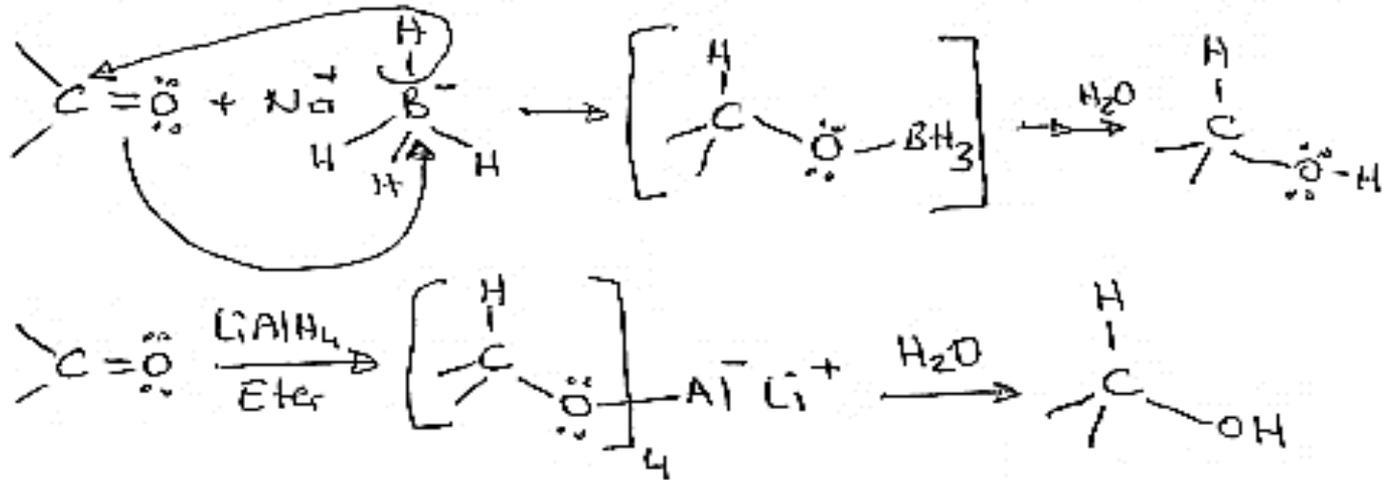
örnek:



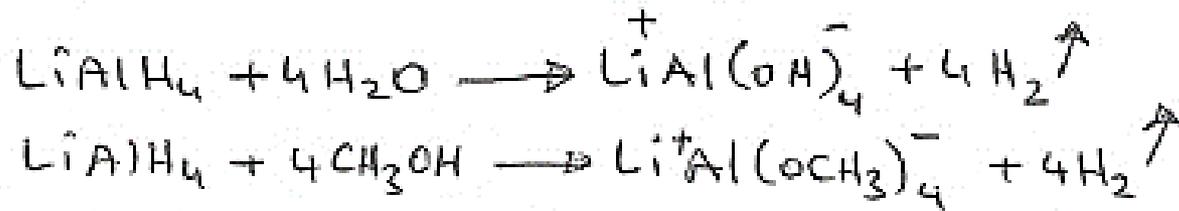
1.3.9. Hidrür katılması

Karbonil bileşikleri, metal hidrürlerle indirgenerek alkollerı verir. Bu amaçla kullanılan başlıca metal hidrürler, lityum alüminyum hidrür (LiAlH_4) ve sodyum borhidrürdür (NaBH_4).

Aldehitler ketonlara göre daha kolay indirgenir. Bir karbonil bileşiğinin metal hidrürleriyle indirgenmesinde, ilk basamakta metal hidrürden karbonil karbonuna bir hidrür (H^-) iyonu aktarılır. Hidrür iyonlarının karbonil karbonuna katılması, metale bağlı tüm hidrojen atomları aktarılmaya kadar tekrarlanır.



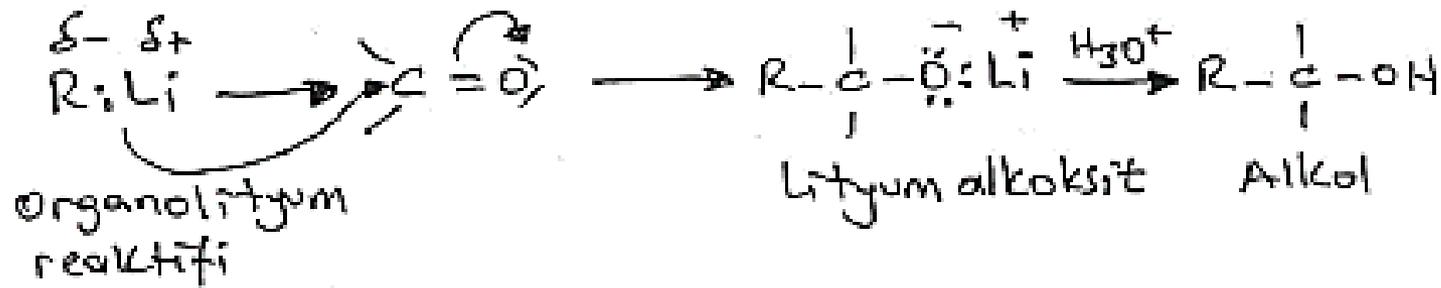
LiAlH_4 suyla şiddetli reaksiyon verir, dolayısıyla reaksiyonlar susuz dietil eter gibi çözücülerde gerçekleştirilir. İndirgenme tamamlandıktan sonra sulu asit ilave edilerek, hem lityum tetraalkoksiolüminyum tuzu alkolere ayrıştırılır hem de LiAlH_4 'ün fazlası suyla bir kompleks oluşturularak bözündürülür.



NaBH_4 ise daha zayıf bir indirgendir ve sulu veya alkolü çözeltilerde kullanılabilir.

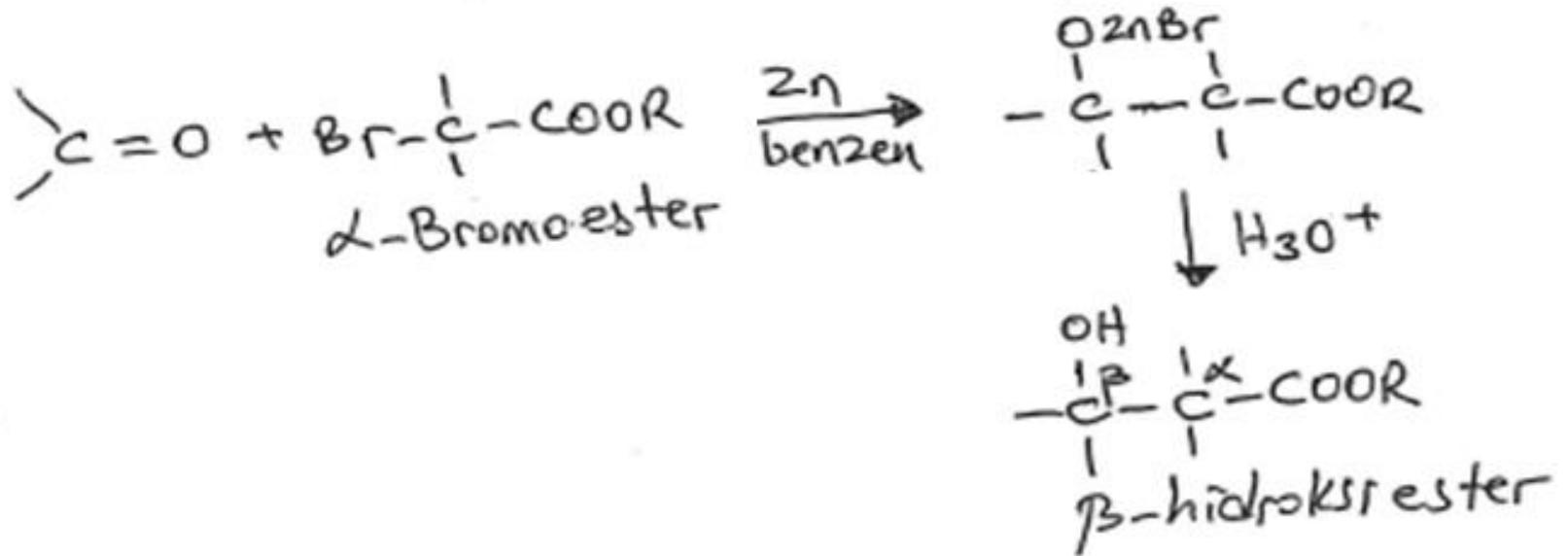
1.3.10. Lityum Reaktiflerinin Katılması

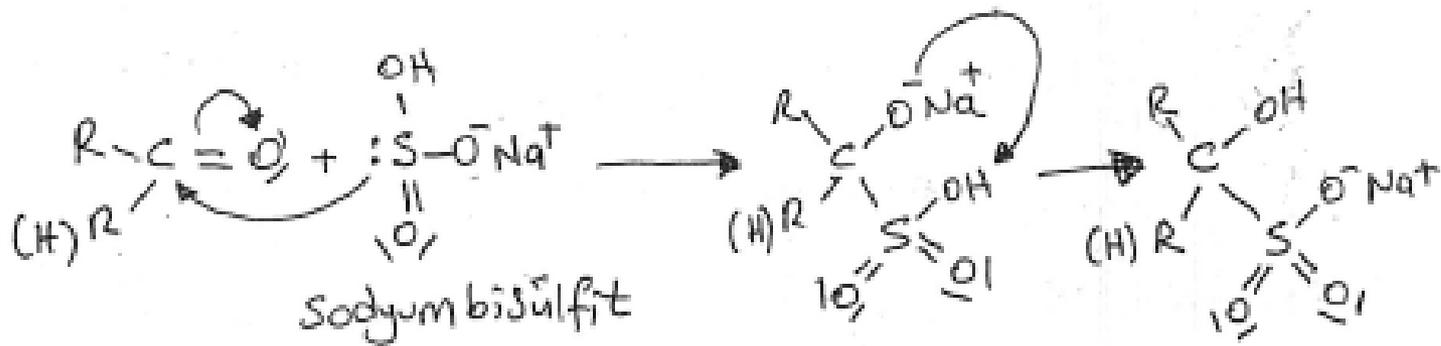
organolityum reaktifleri (RLi), Grignard reaktiflerinde olduğu gibi karbonil bileşikler ile reaksiyona girerek alkollerin elde edilmesi için değişik bir yöntem sağlar.



5. Reformatsky reaksiyonu:

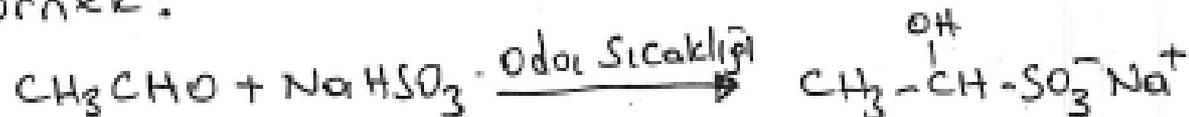
Bir aldehit veya ketona, organozinko reaktifinin katılması sonucunda karbonil bileşenin karbon β -keleti uzar ve β -hidroksi esterler oluşur.





Aldehit bisülfid katılma
bileşiği

örnek:

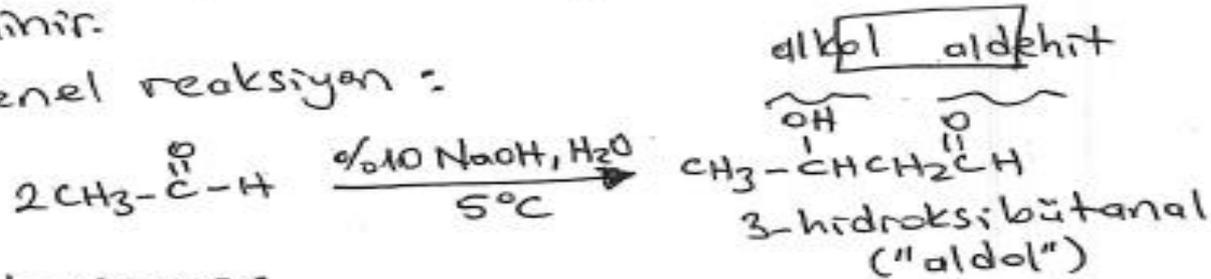


(Sodyum 1-hidroksi etansülfenat)

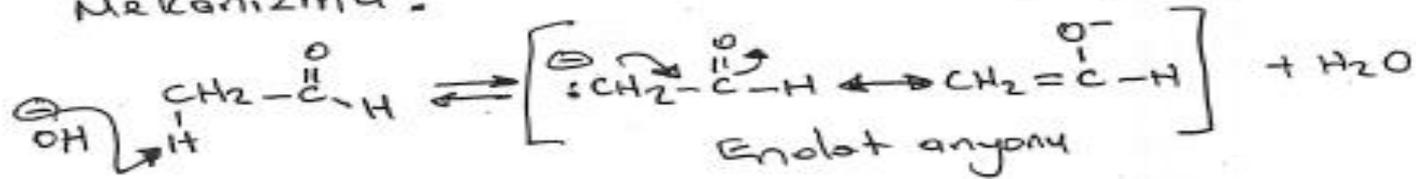
1.3.13. Aldol Katılması

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.

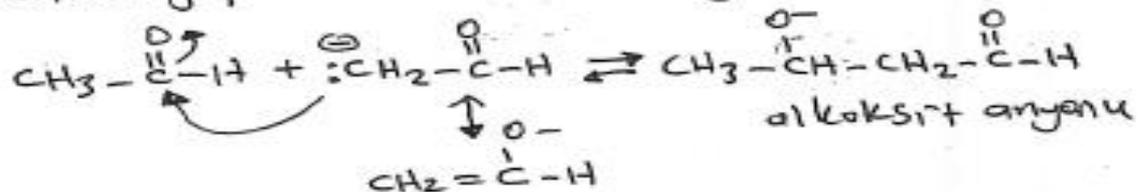
Genel reaksiyon :



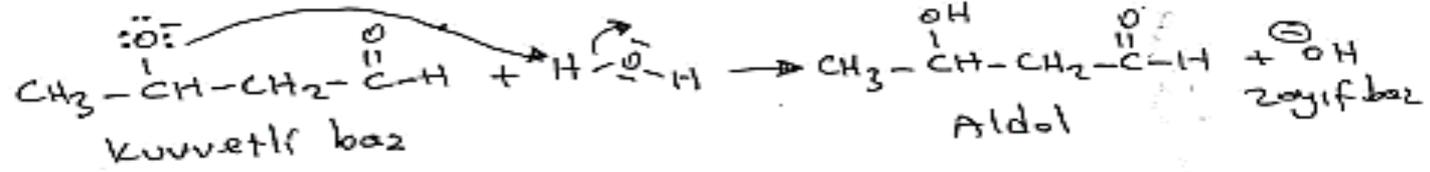
Mekanizma :



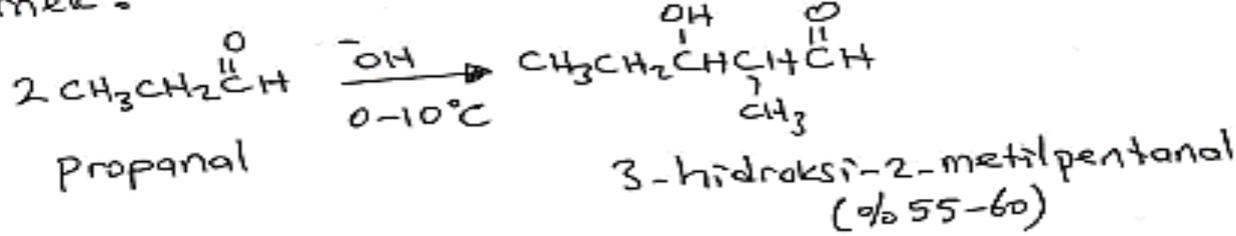
2. basamak : Enolat anyonu bir nükleofil olarak (karbanyon) ikinci asetaldehit molekülünün karbonuna atak yaparak alkoksit anyonu oluşturur.



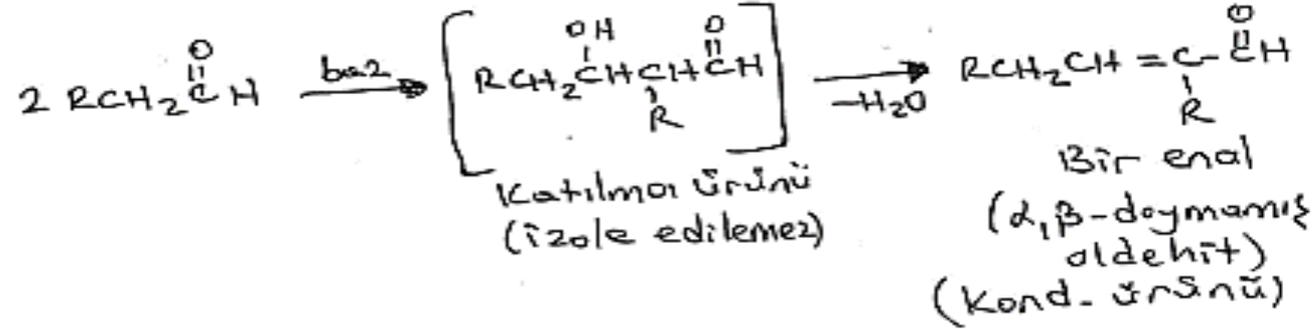
3. basamak : Alkoksit anyonu sudan proton olarak aldolu oluşturur.



örnek :

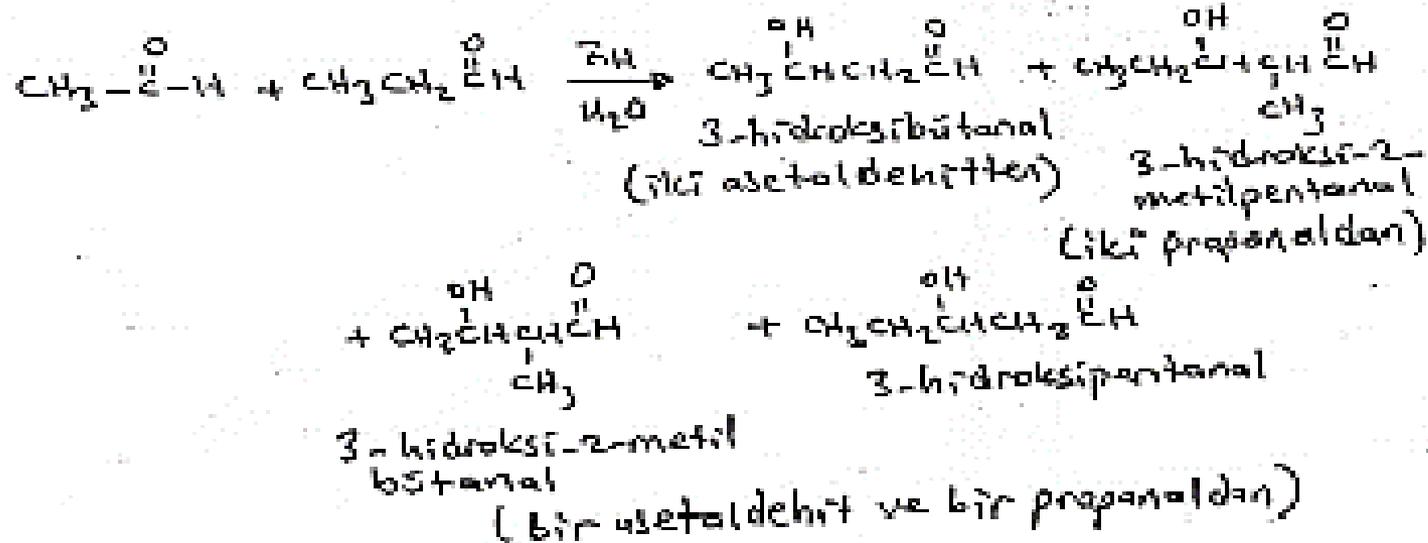


Bazı aldol reaksiyonlarında su ayrılması çok kolay olur ve aldol elde edilemez; yerine türevi olan "enal" (alken aldehit) elde edilir. Aldol katılması yerine bir "aldol kondenzasyonu" meydana gelir.



1.3.13.1. Gopraz Aldol Reaksiyonları

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

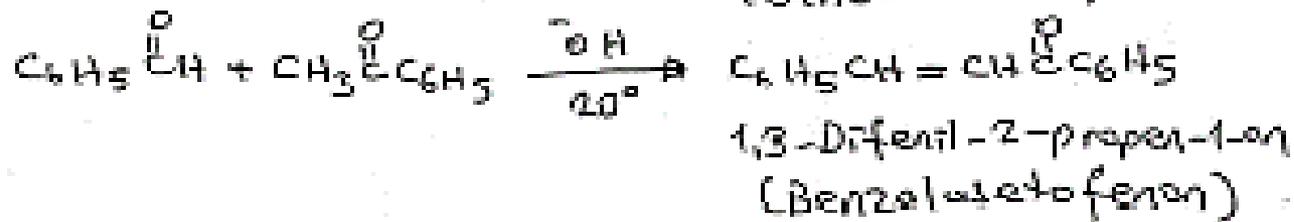
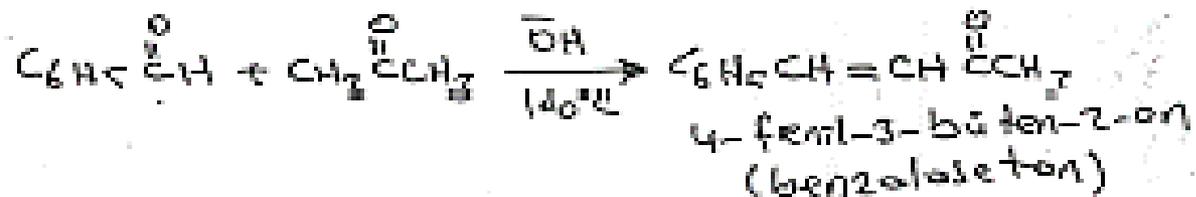


A. Uygulamalı Gopruz aldol reaksiyonları

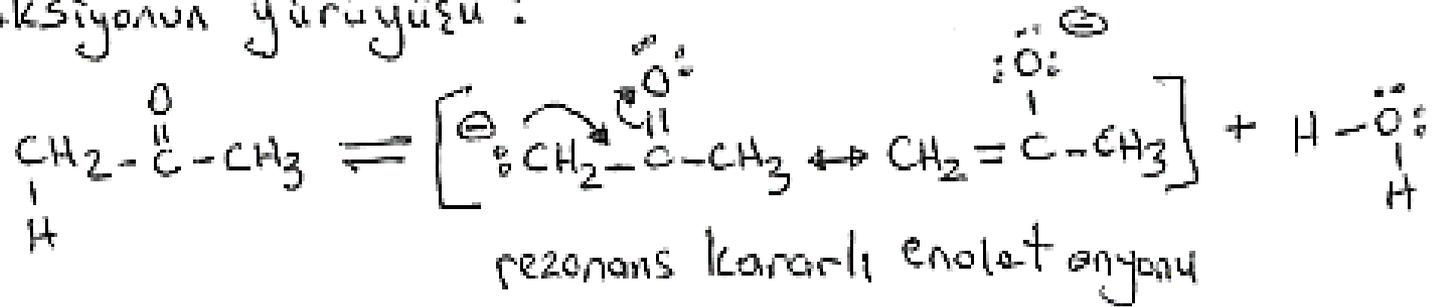
NaOH gibi bir baz kullanılarak yapılan Gopruz aldol reaksiyonları, reaktiflerden biri α -hidrojeni ihermediğinde ve bu yüzden enolat anyonu oluşturmadiği için, kendi kendine kondenzasyona uğramadiğinde kullanılmaktadır.

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

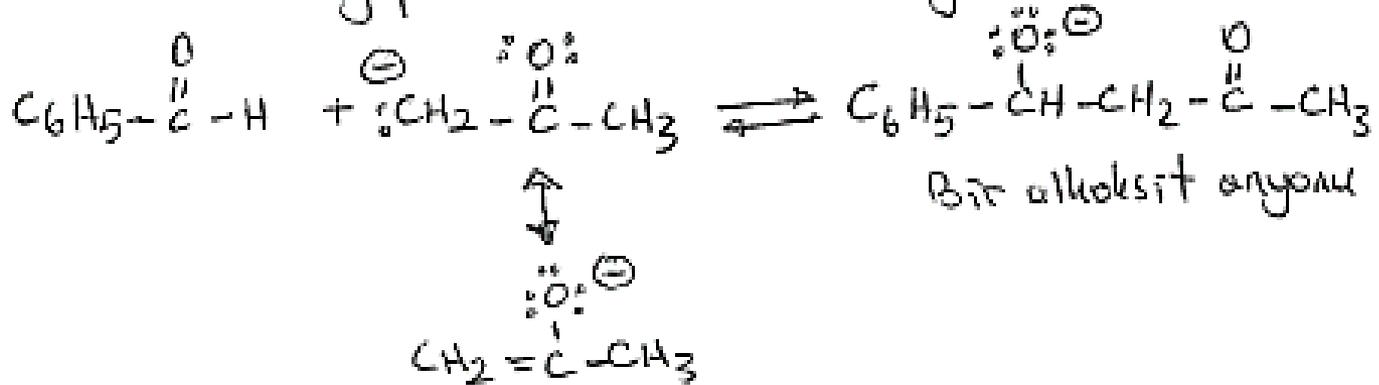
Örnekler



- Reaksiyonun yürüyüşü :



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

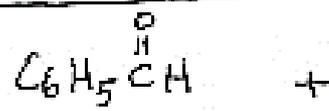


Gravle 1.3.13.1.A. Gopraz Aldol Reaksiyonları

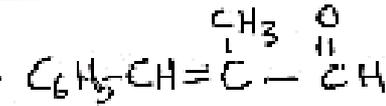
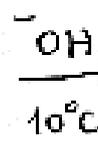
α -Hidrojeniz bu reaktif baz iherine konur

α -Hidrojeni bu reaktif yovassa ilave edilir

ürün



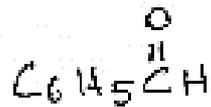
+



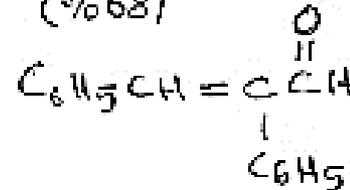
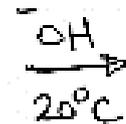
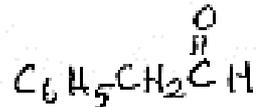
Benzaldehit

Propanal

2-Metil-3-fenil-2-propenal
(α -metilsinnamaldehyt)
(%68)



+

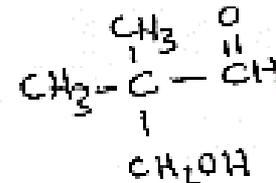
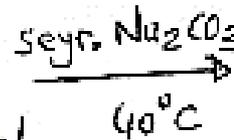
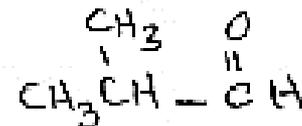


Benzaldehit

Fenilasetaldehit



+

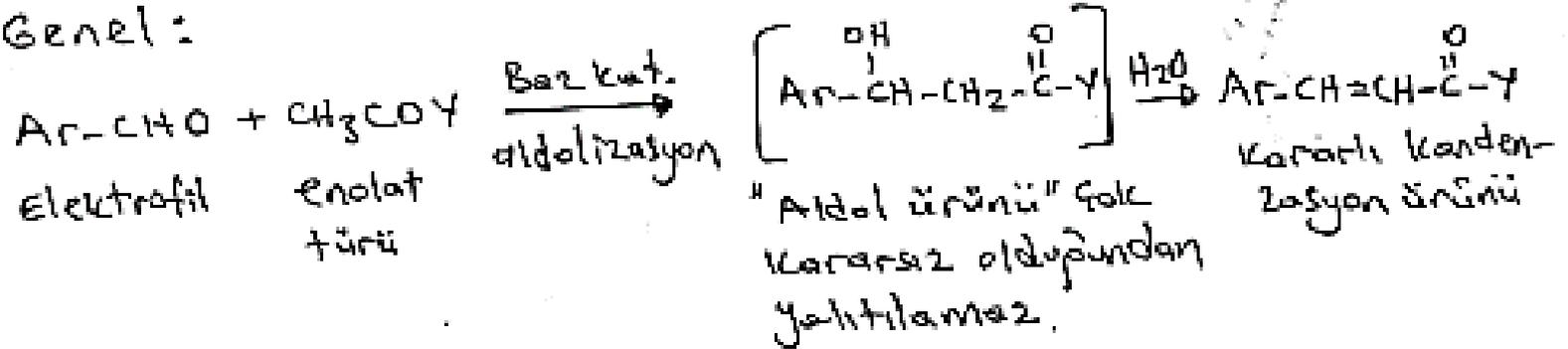


Formaldehit

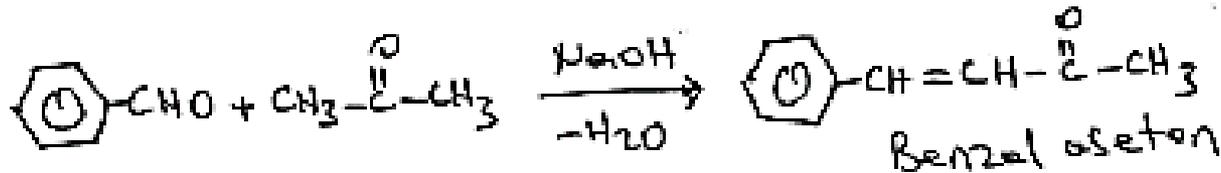
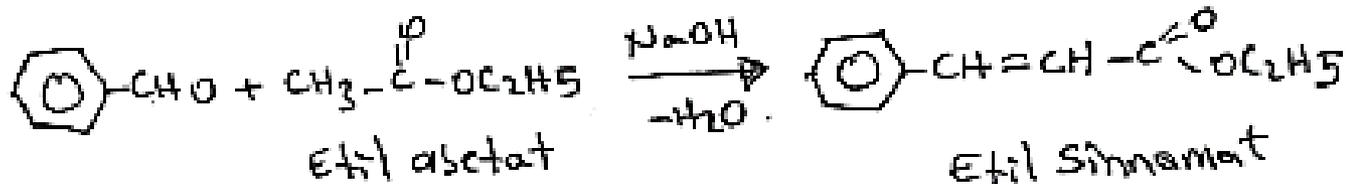
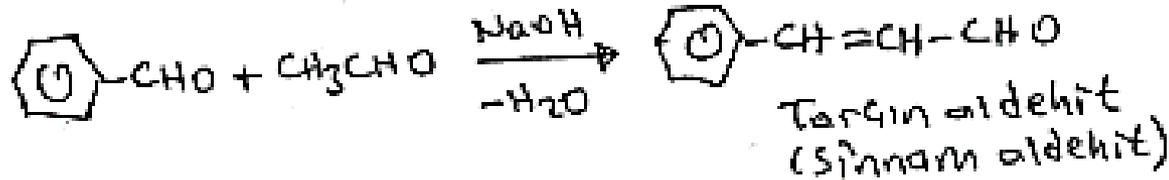
2-Metilpropanal

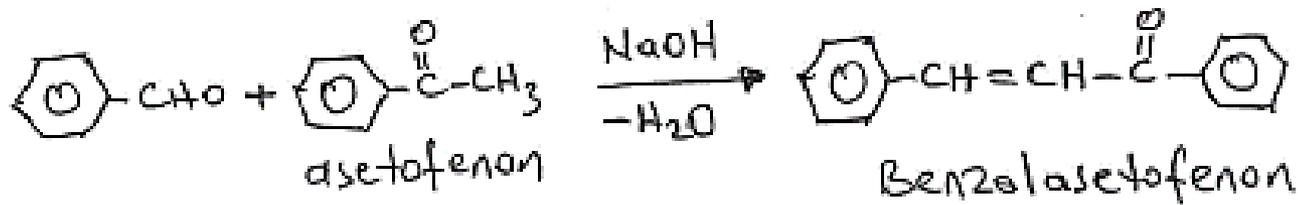
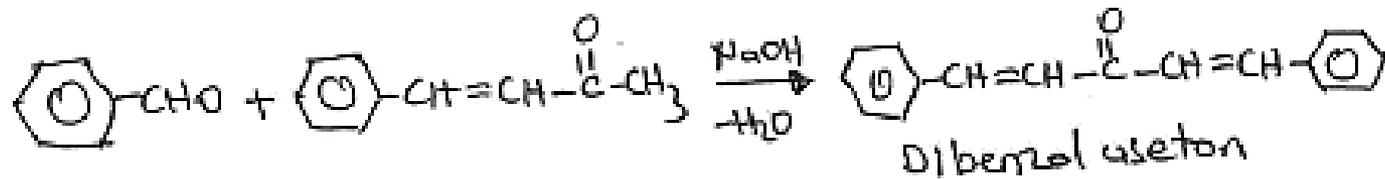
3-Hidroksi-2,2-dimetilpropanal
(>%64)

Genel:

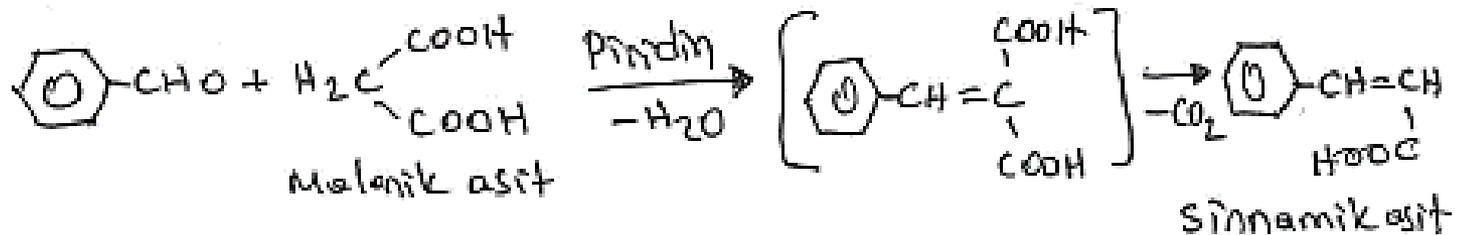
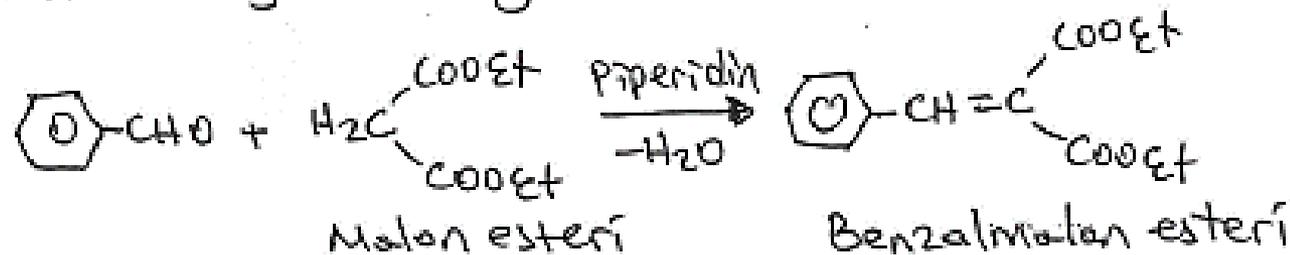


örnekler:

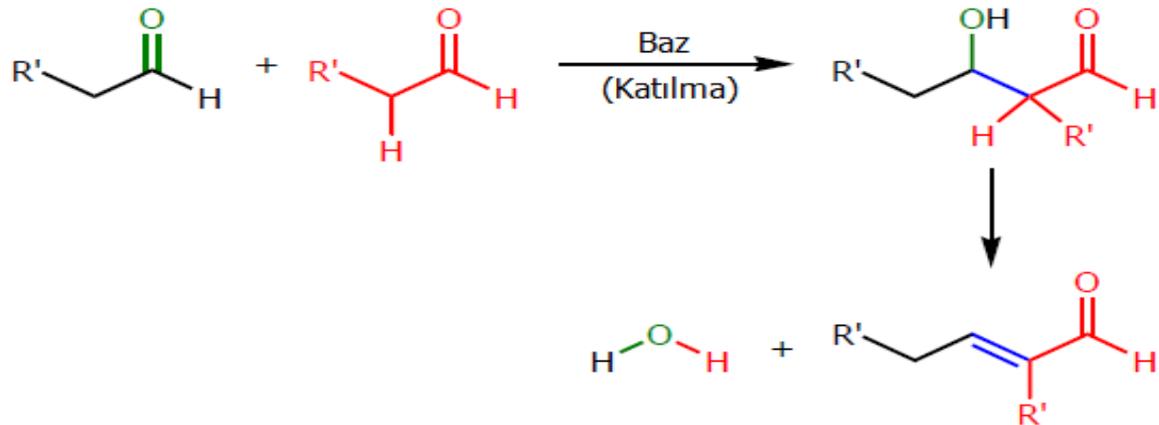




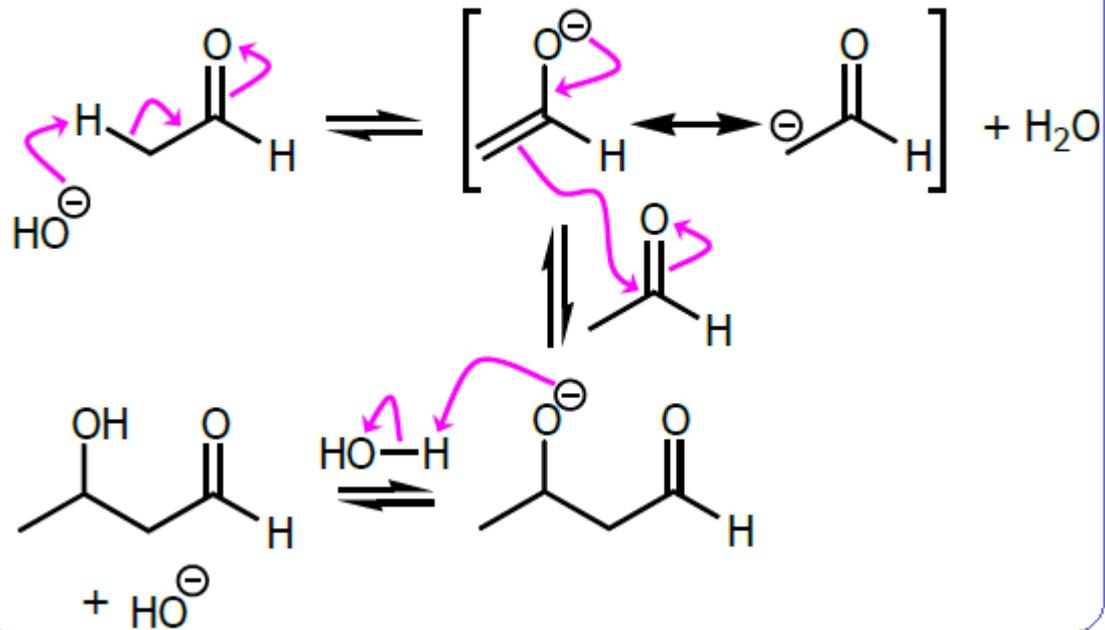
4. Knoevenagel reaksiyonu:



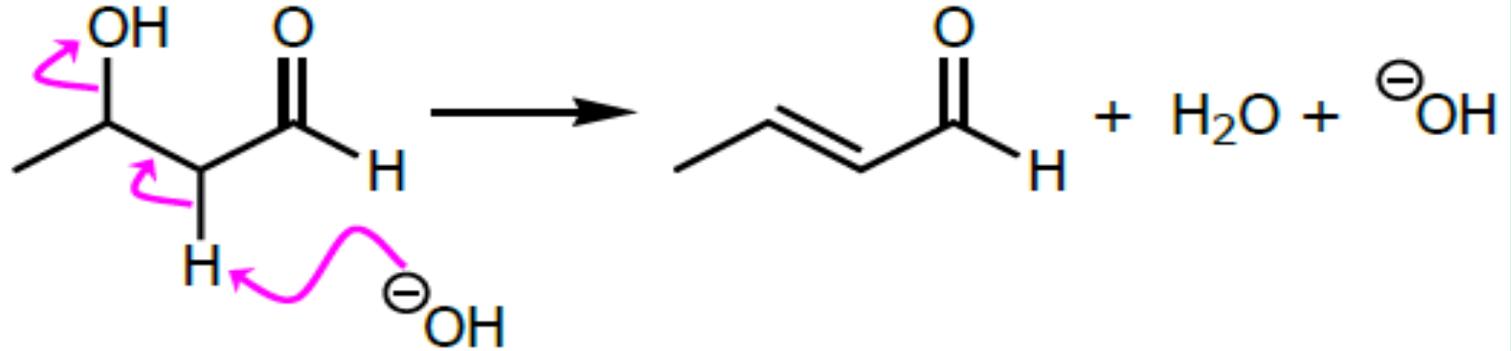
Aldol Reaksiyonu



Aldol kondenzasyonu reaksiyon yürüyüşü (Mekanizma)



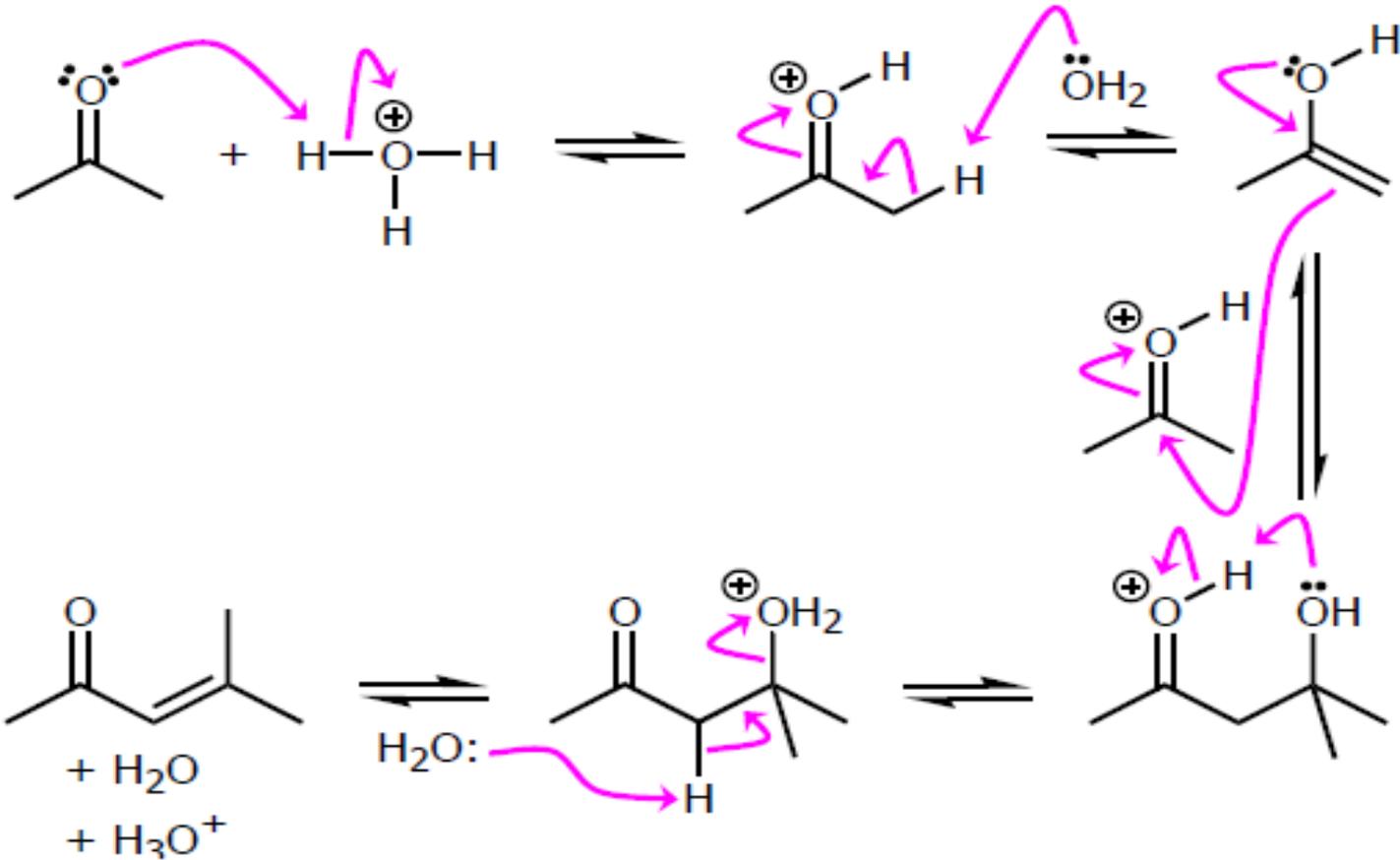
Aldol kondenzasyon ürününden su ayrılması



Asit katilizli Aldol kondenzasyonu

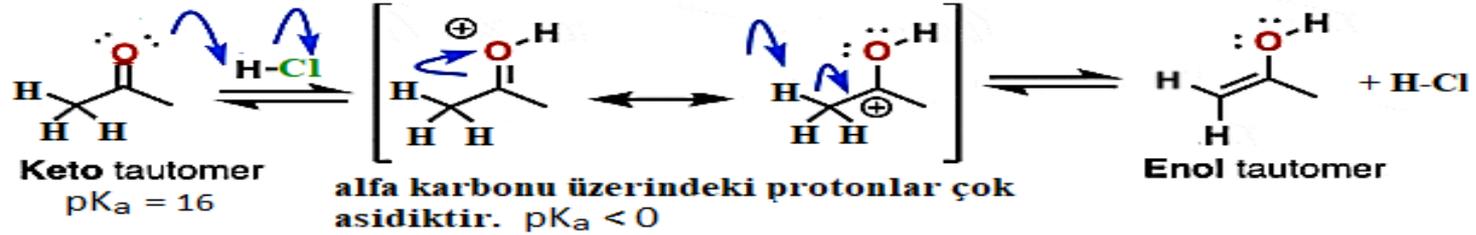


Asit katalizli Aldol kondenzasyonu reaksiyon mekanizması

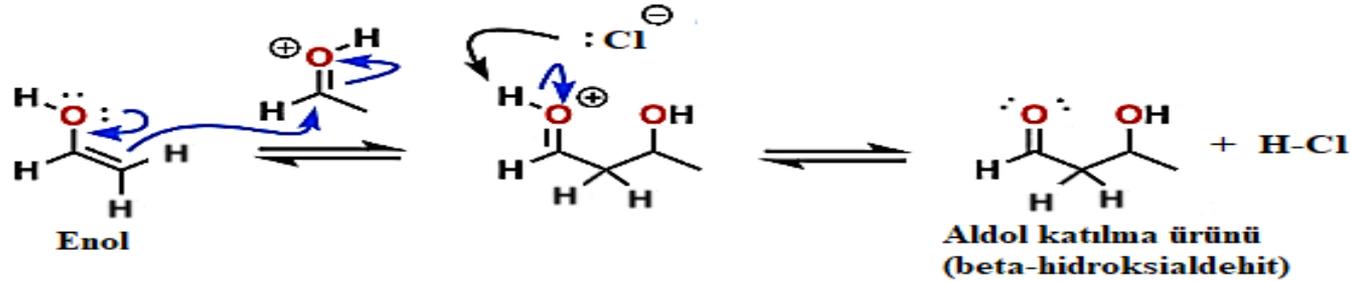


ASİT KATALİZLİ ALDOL REAKSİYONU BASAMAKLARI (MEKANİZMA)

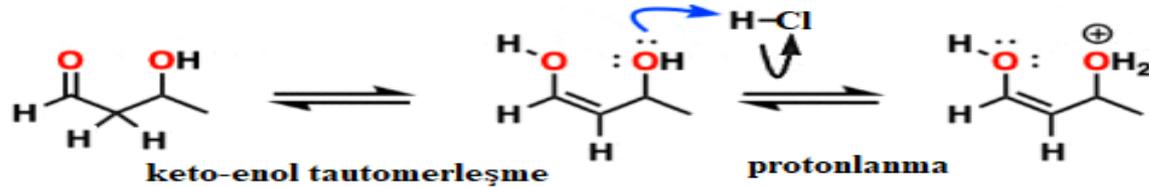
1.basamak: Protonlanma ve keto-enol tautomerleşmesi



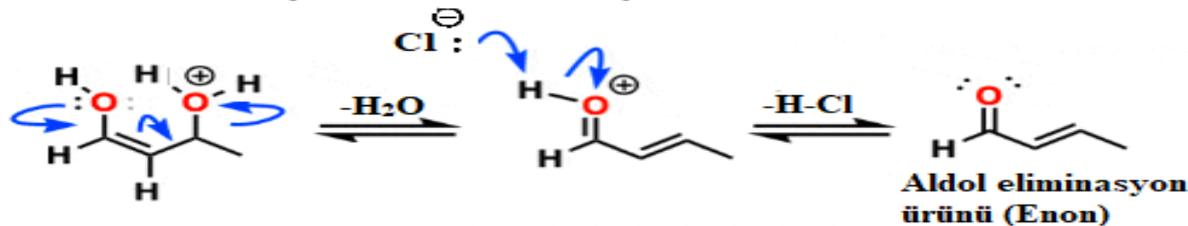
2.basamak: Enolün dengedeki protonlanmış aldehite katılması ve proton ayrılması



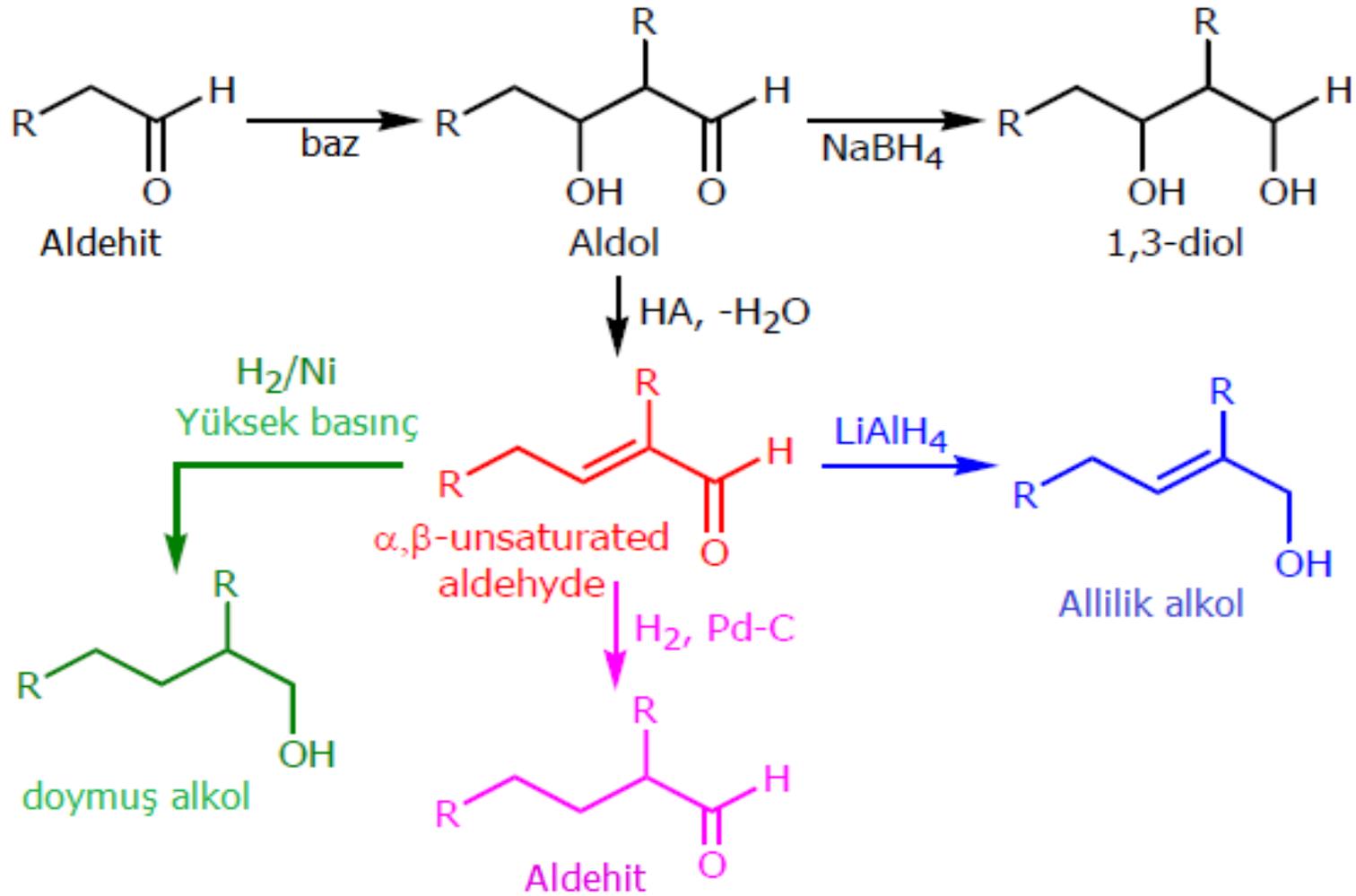
3.basamak: keto-enol tautomerleşmesi ve protonlanma



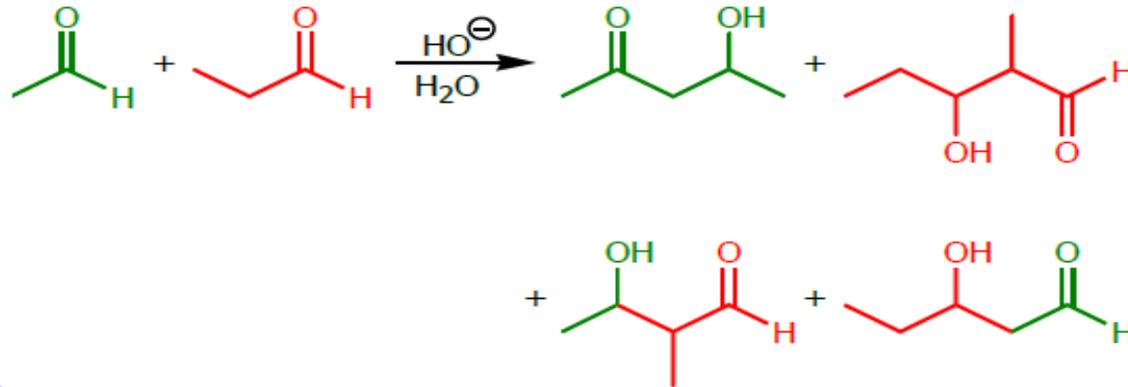
4.basamak: su ayrılması (eliminasyon)



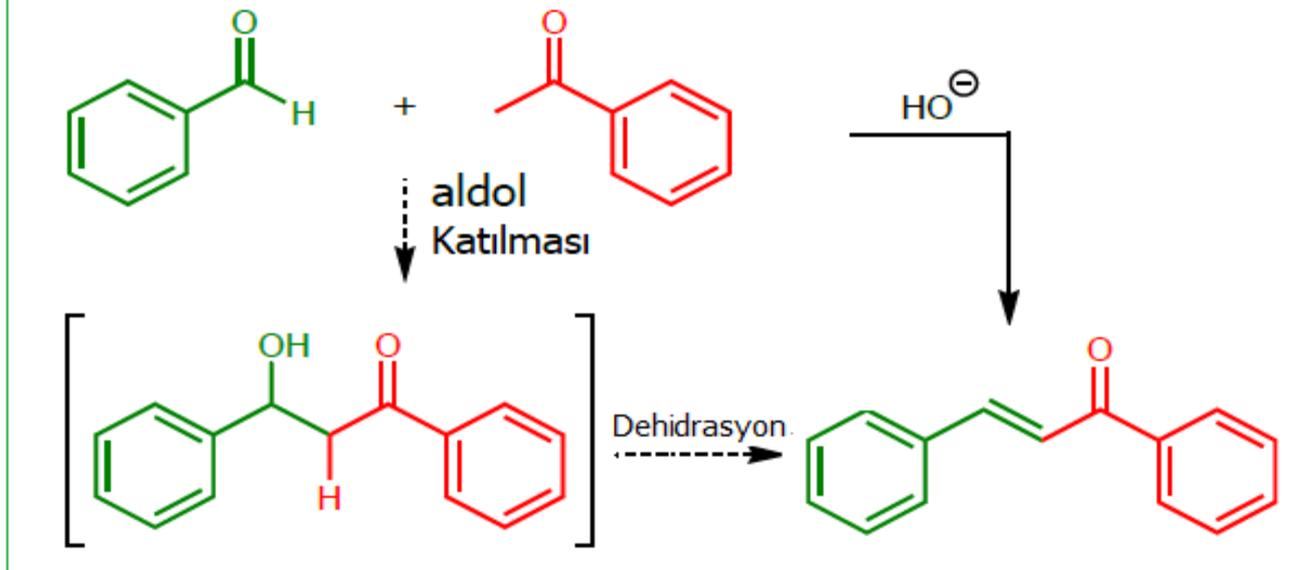
Aldol reaksiyonlarının sentetik uygulamaları

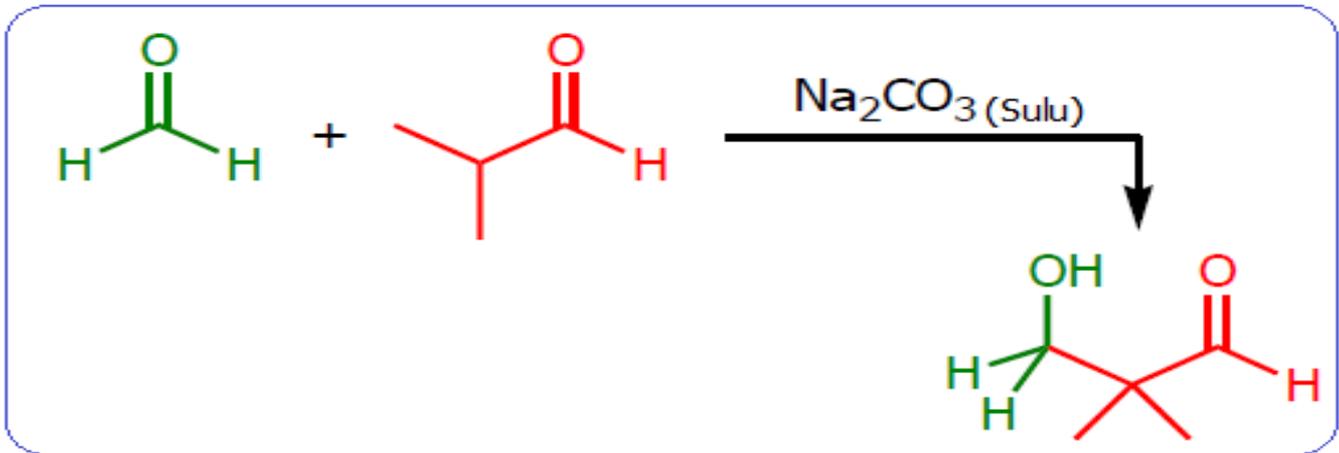


Karşılıklı Aldol Kondenzasyonları

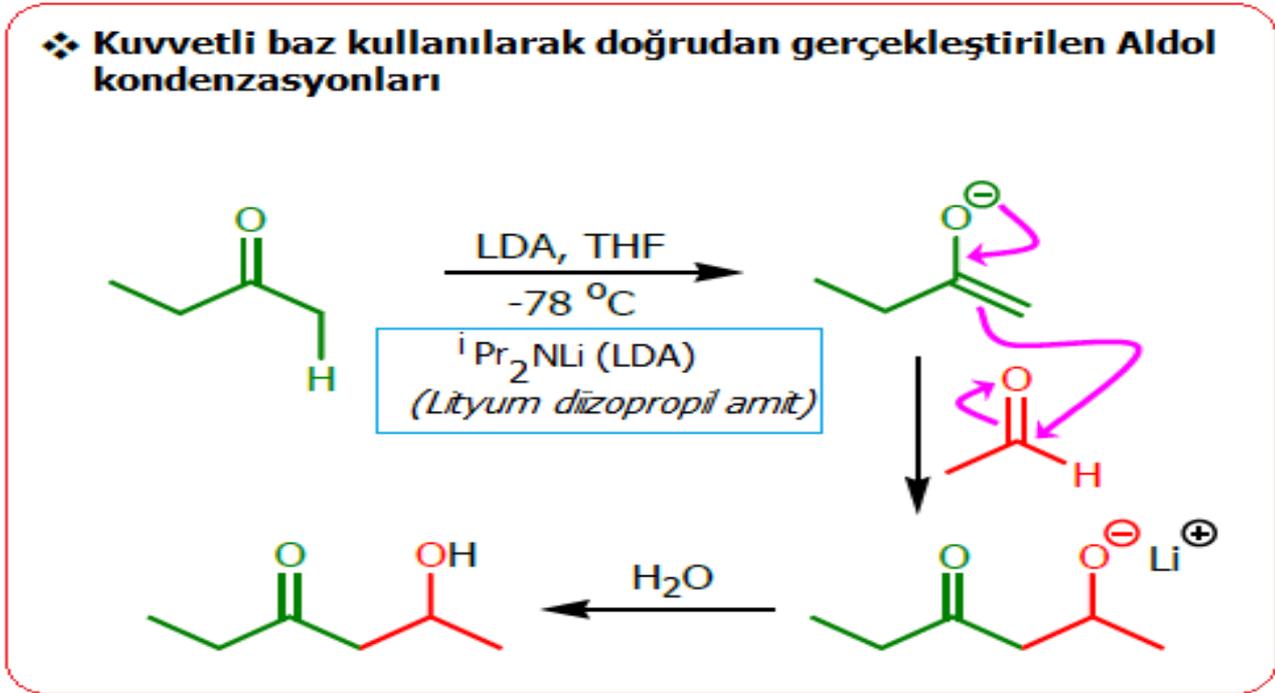


Zayıf baz ortamında karşılıklı Aldol kondenzasyonu

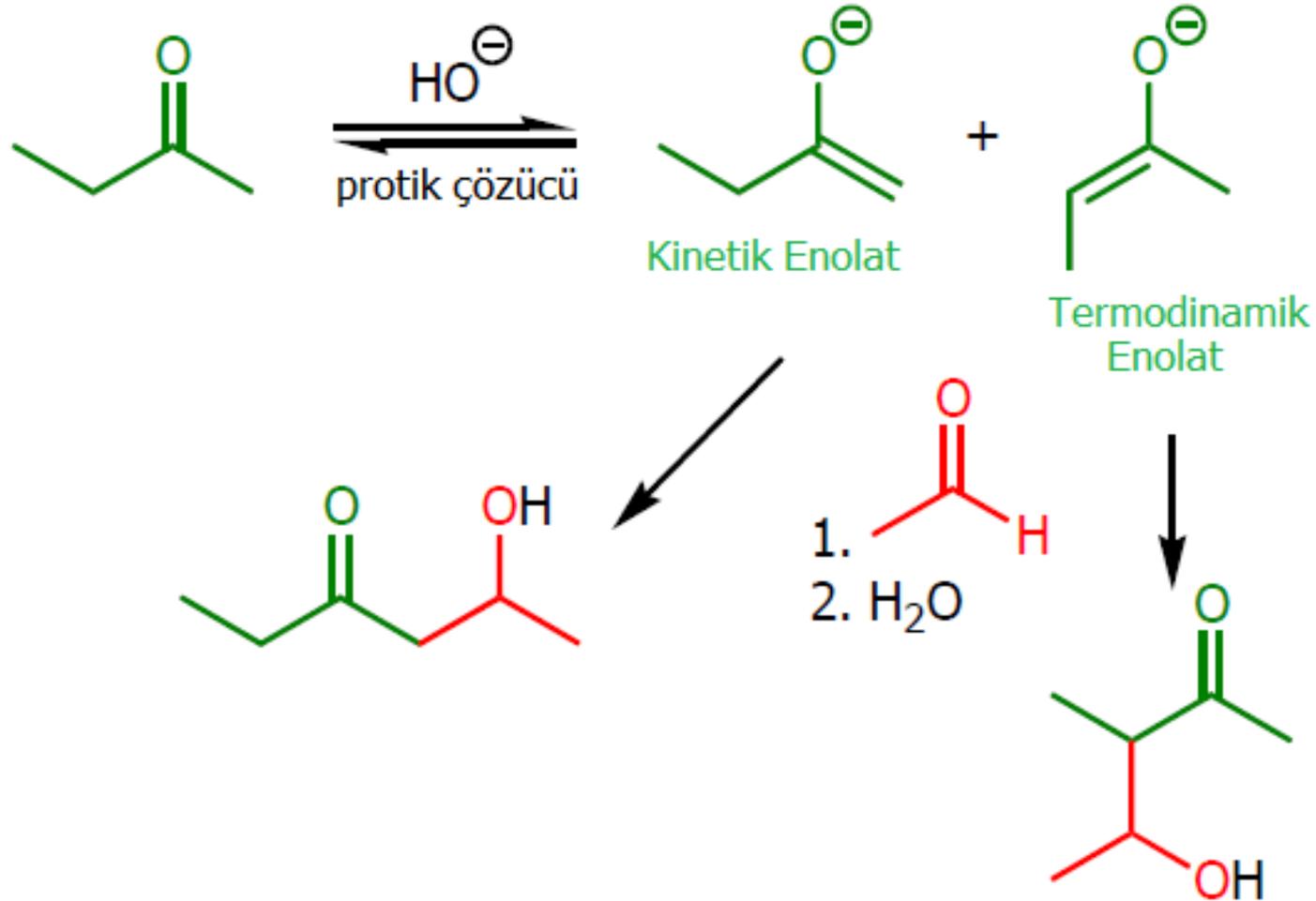




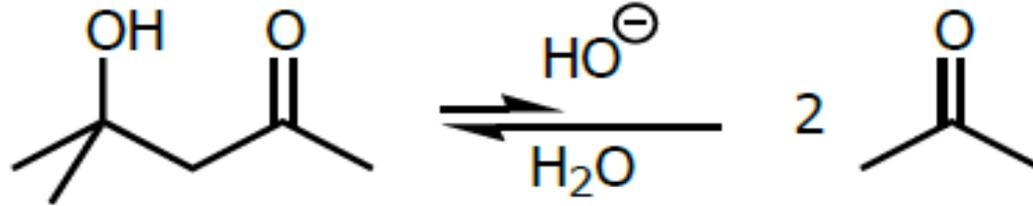
❖ **Kuvvetli baz kullanılarak doğrudan gerçekleştirilen Aldol kondenzasyonları**



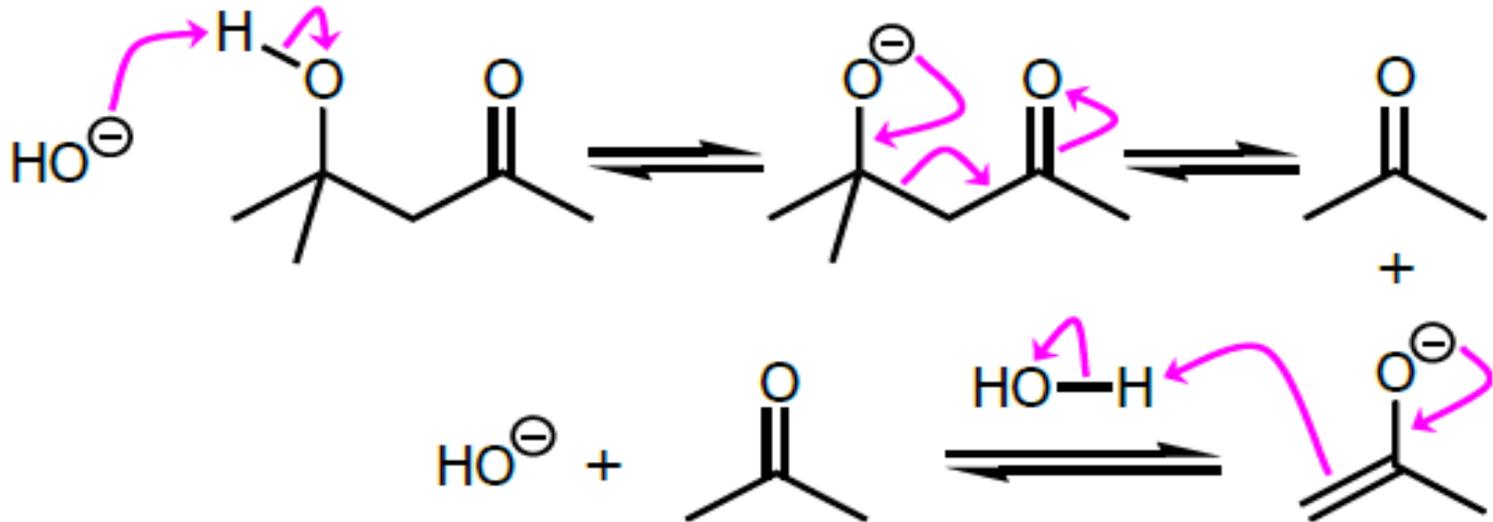
Kinetik ve termodinamik enolat ara ürünleri üzerinden oluşan farklı Aldol kondenzasyon ürünleri (karışım)



Retro- (Geriye doğru=ters) Aldol Reaksiyonu

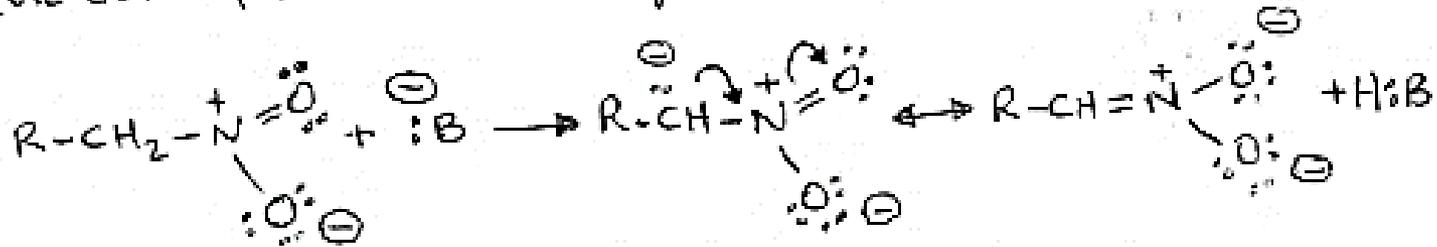


Mekanizma:



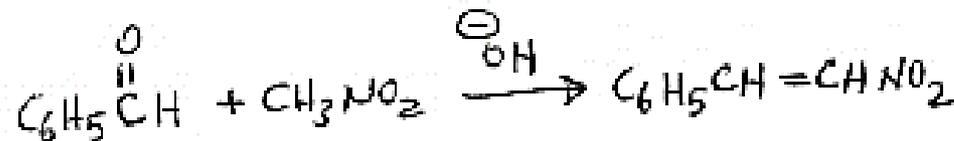
1.3.13.1.C. Nitroalkanlarla Kondenzasyonlar

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

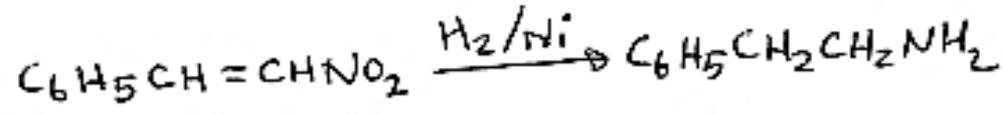


Rezonans-korunmuş anyon

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

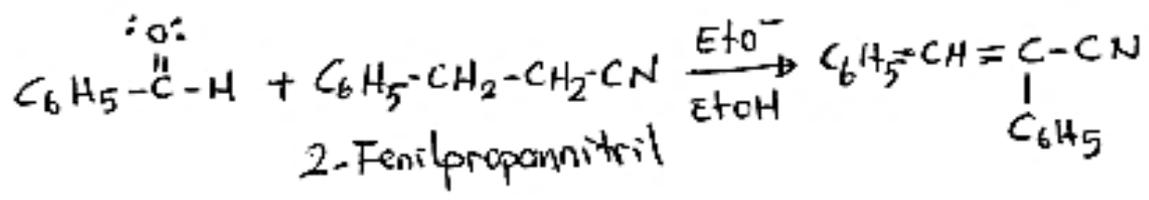


Bu tür kondenzasyon ürünleri oldukça yararlı ve kullanılı-
dır. Çünkü ürünün nitro grubu kolayca amino grubuna
indirgenebilir. Hem zift bağ hem de nitro grubu indir-
genmek istenirse, katalitik hidrojenleme yapılır:



1.3.13.1.4. Nitrillerle kondenzasyonlar

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





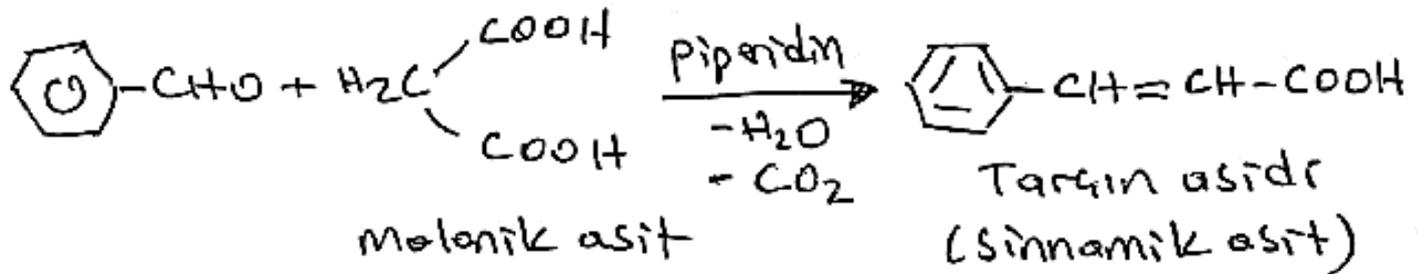
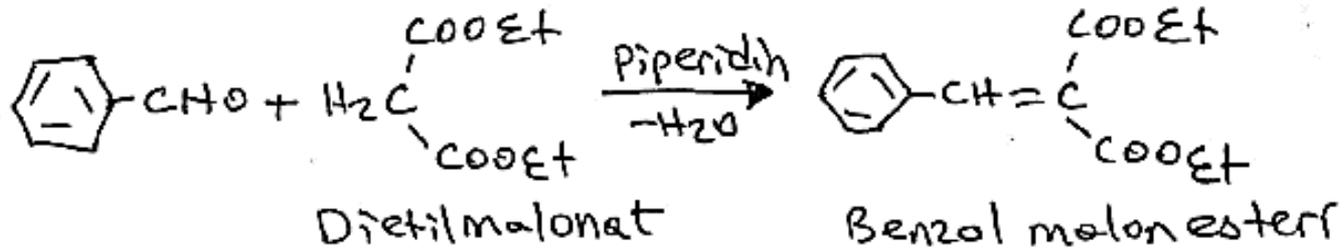
2. BÖLÜM- 1.KISIM DERS NOTU SONU

46

3.07.2025

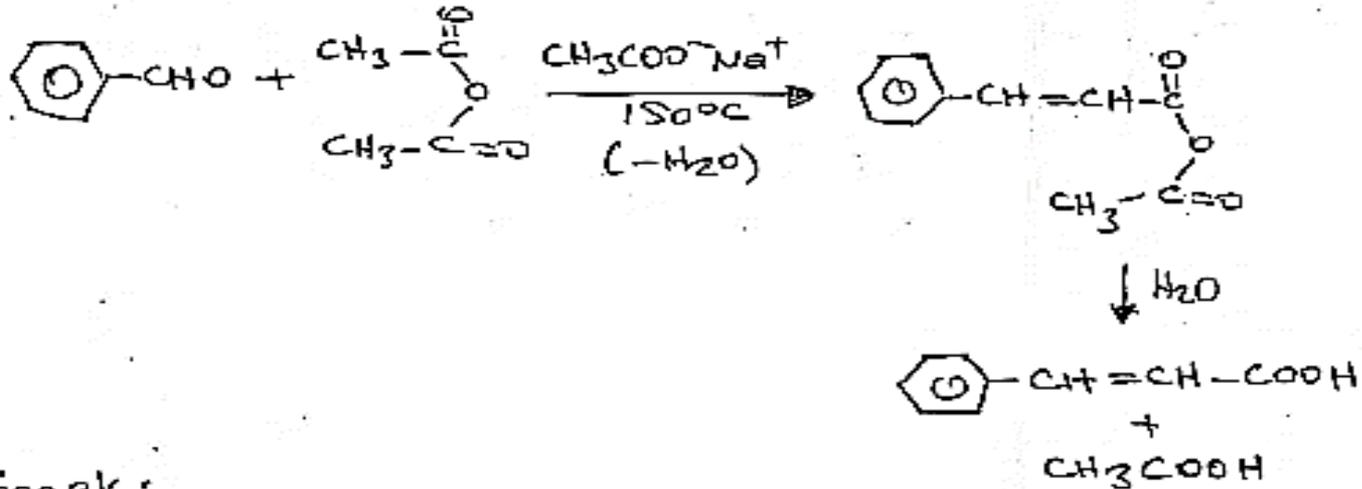
1.3.13.1-D. Knoevenagel Reaksiyonu

Malon esterleri veya malonik asidin benzaldehit ile bazik ortamda verdiği katılma reaksiyonudur.

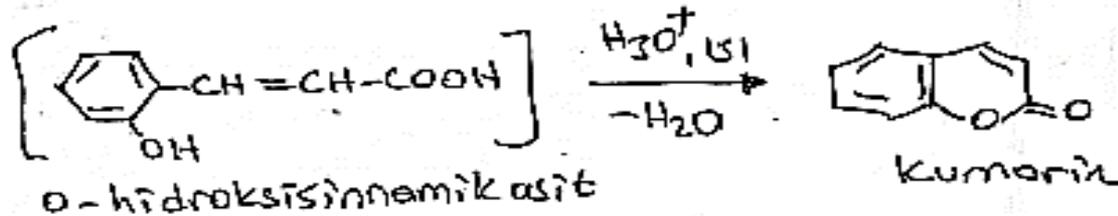
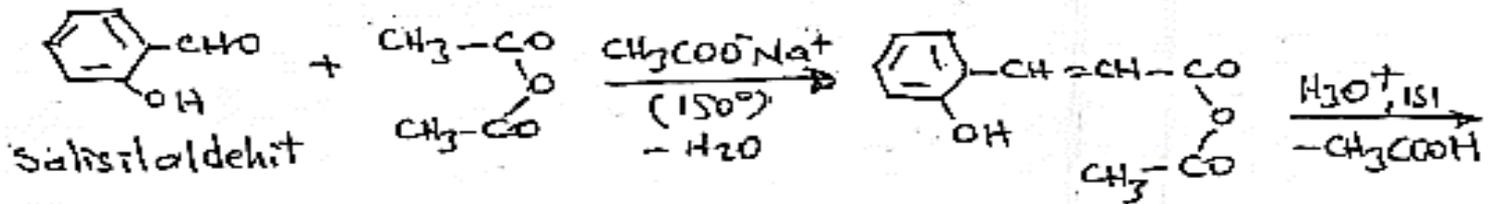


1.3.13.1. E. Perkin Reaksiyonu

Benzaldehitin kuru sodyum asetat ile asetanhidritle verdiği bir reaksiyondur.



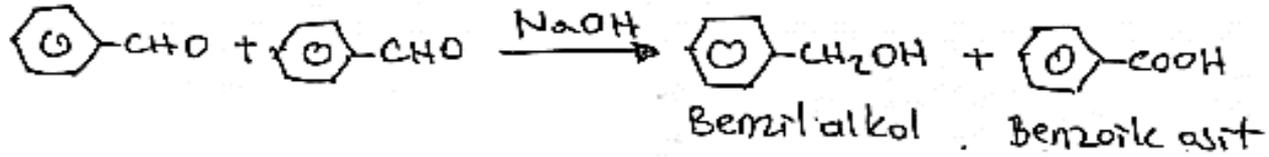
örnek:



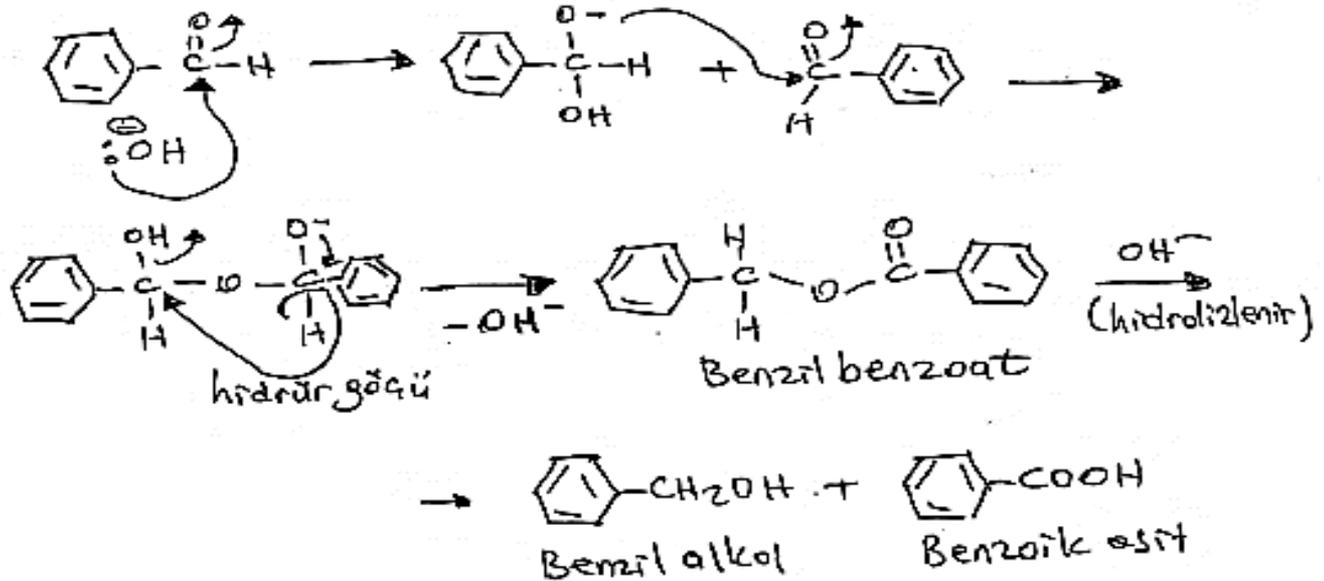
1.3.14. Cannizzaro Reaksiyonu

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

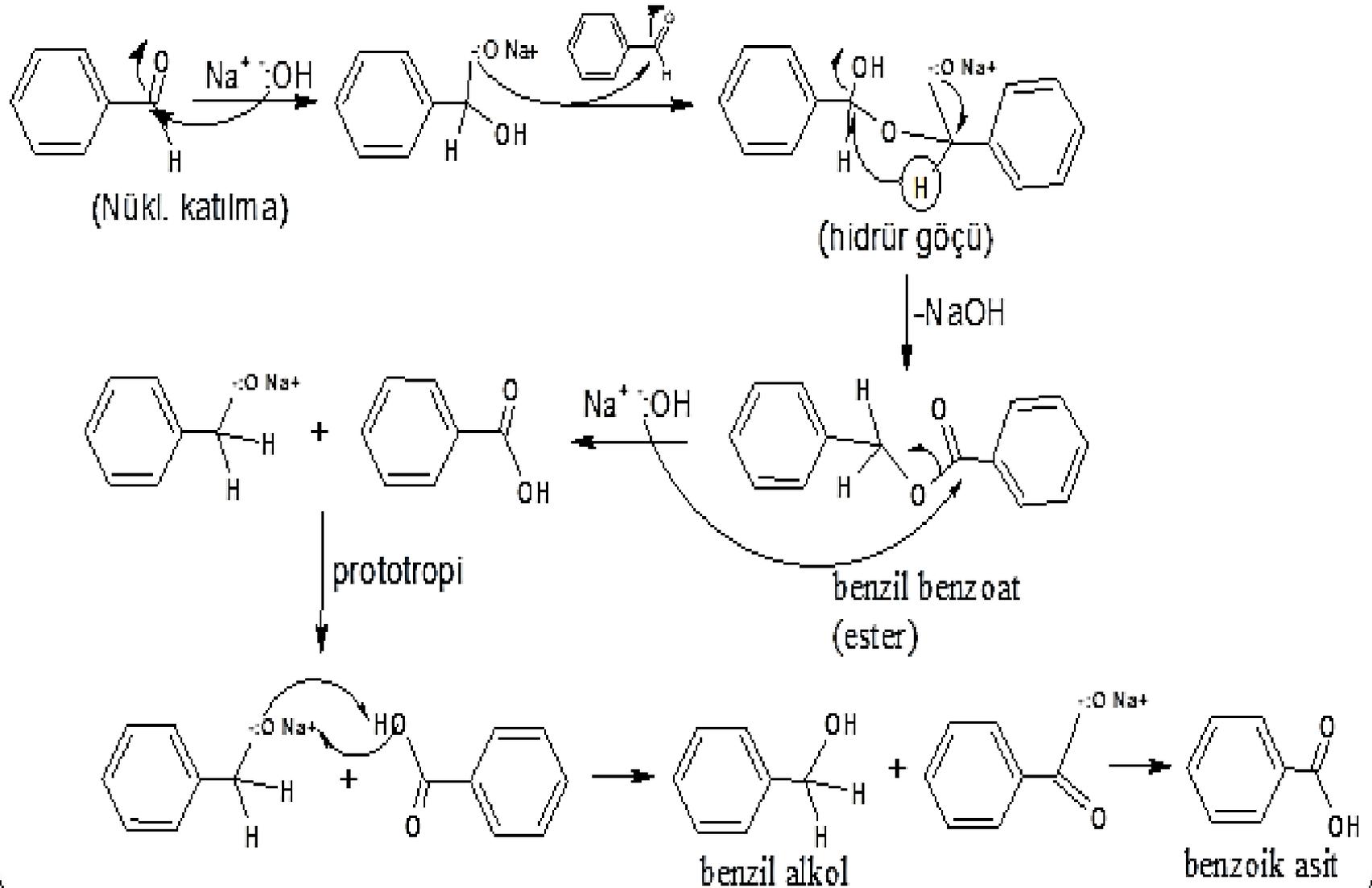
Toplu reaksiyon:



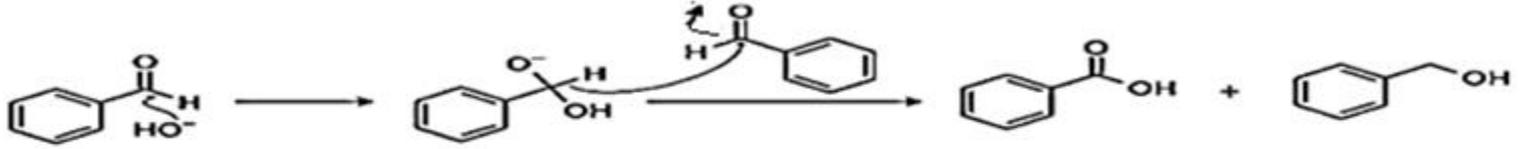
Mekanizma:



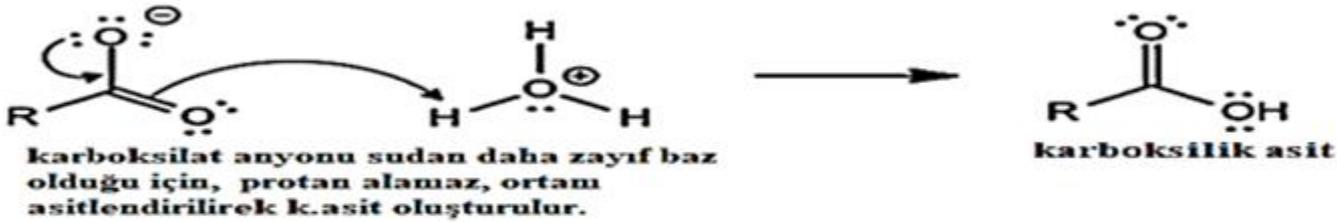
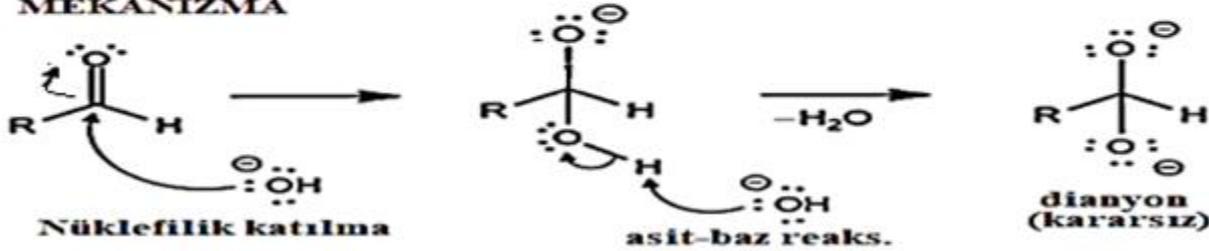
Cannizzaro mekanizma önerisi 1:



Cannizzaro reaksiyonu ve ayrıntılı mekanizması



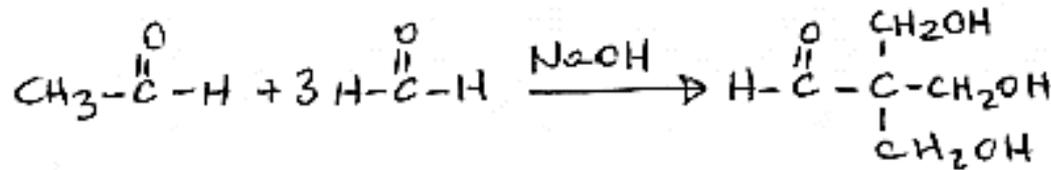
MEKANİZMA



α -hidrojeni iheren aldehitler bazik ortamda enollezerek enolat anyonu vermelerine karşın, α -hidrojen ihermeyen aldehitler sulu ortamda yeterince bazik koşullarda "Cannizzaro reaksiyonu" urebilir. Bu reaksiyon aynı zamanda aynı bileşiğin (aldehit) aynı ortamda hem yükseltildiği (karboksilat anyonuna) hem de indirgendildiği (1° alkole) (disproporsiyasyon reaks.) bir reaksiyondur.

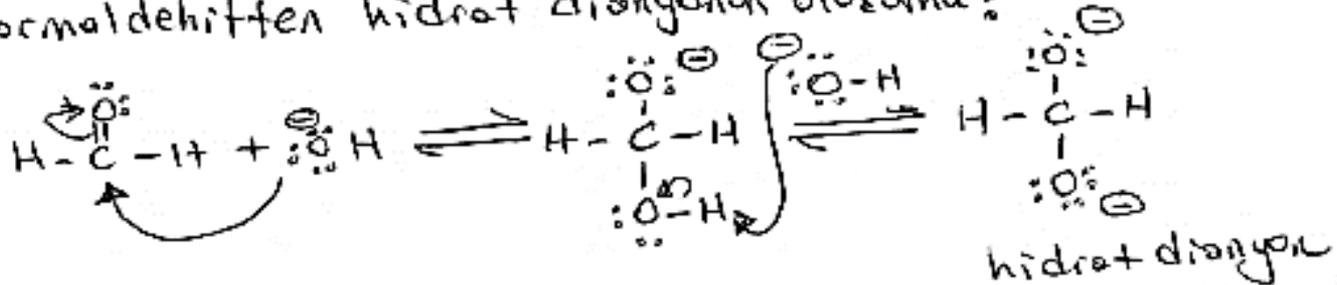
Bu reaksiyonlar, özellikle Gopraz aldeol reaksiyonları kullanılarak yapılan sentezlerde α -hidrojen ihermeyen aldehitlerin verdiği yan reaksiyonlar olarak karşımıza çıkar.

1.3.14.4. Aldol ve onu izleyen Cannizzaro Reaksiyonları
 pentaeritritol elde etmek için, önce asetaldhidit ile formaldehitin kapraz aldol reaksiyonu yapılır. Reaksiyon koşullarında ardi ardına üç kez kapraz aldol reaksiyonu ile 3-hidroksi-2,2-bis(hidroksimetil)propanal oluşur. Bu ise çok etkindir ve ortamdaki formaldehit ile Cannizzaro reaksiyonu verir.

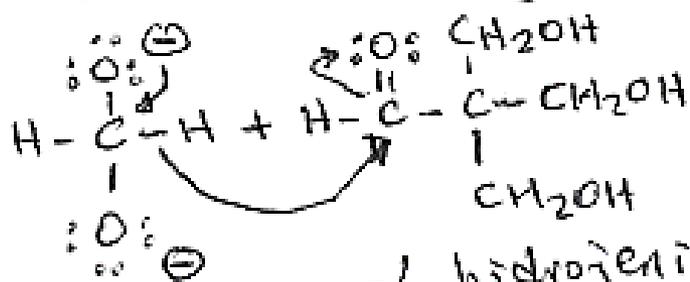


3-Hidroksi-2,2-bis(hidroksimetil)propanal

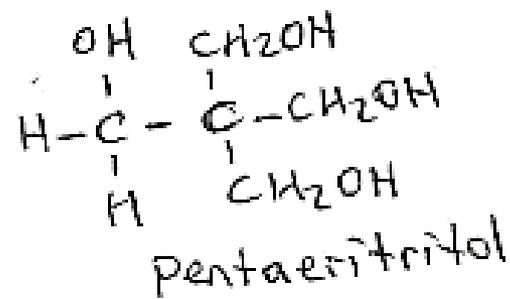
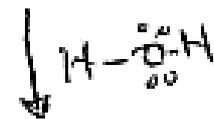
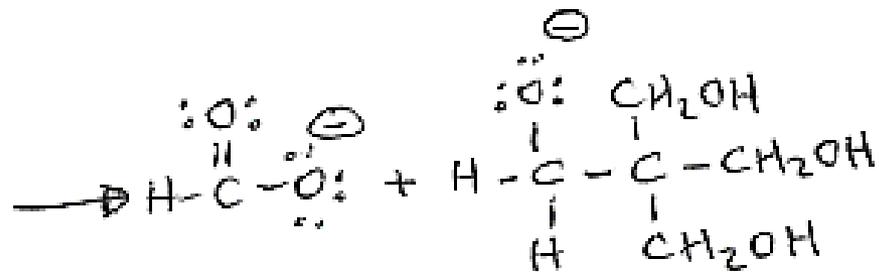
Formaldehitten hidrat dianyonun oluşumu:



Cannizzaro reaksiyonu :

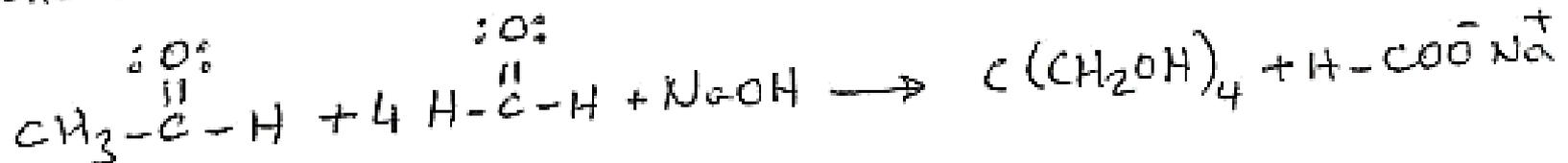


α-hidrojeni olmayan bir başka aldehit



pentaeritritol

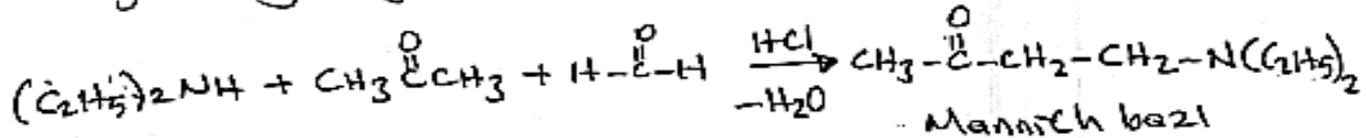
sonuç olarak :



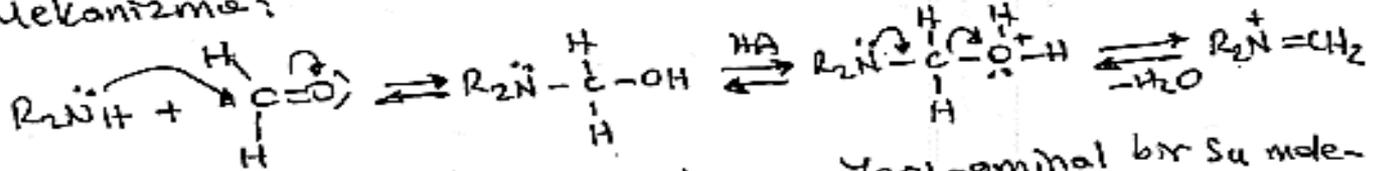
1.3.15. Mannich Reaksiyonları

Ardışık aldol reaksiyonlarının gerçekleşmesi istenmediğinde, Mannich reaksiyonları kullanılarak çapraz aldol reaksiyonları kontrol edilebilir. Bu reaksiyonlarda, formaldehit yanında genellikle 2° amin (bazen 1° amin) kullanılır. Oluşan ürün "Mannich bazi" olarak adlandırılır.

- Reaksiyonun yürüyüşü :

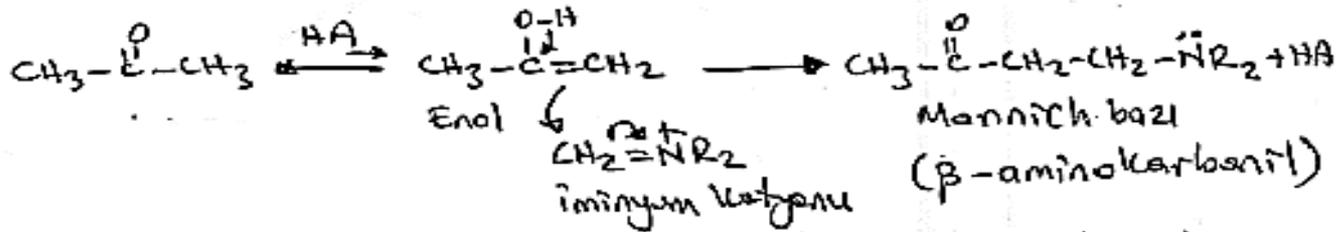


Mekanizma:



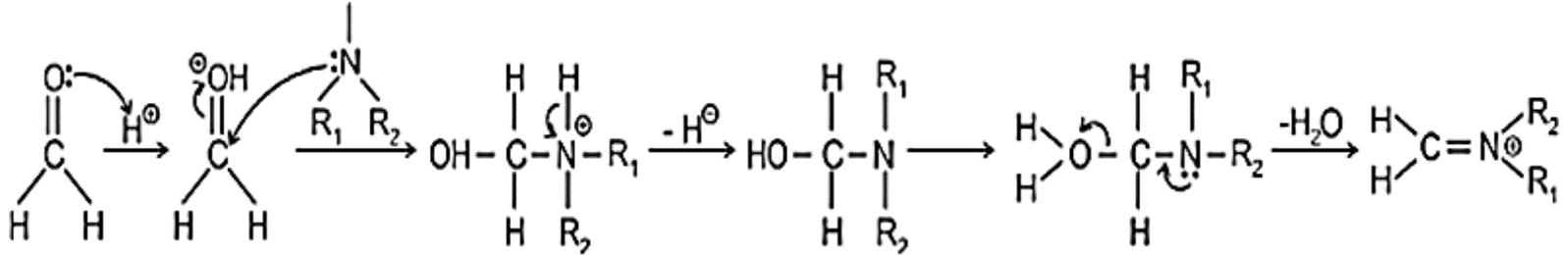
İkinci aminin aldehitle reaksiyonundan yarı-aminol oluşur.

Yarı-aminol bir su molekülü kaybederek iminyum katyonu oluşturur.

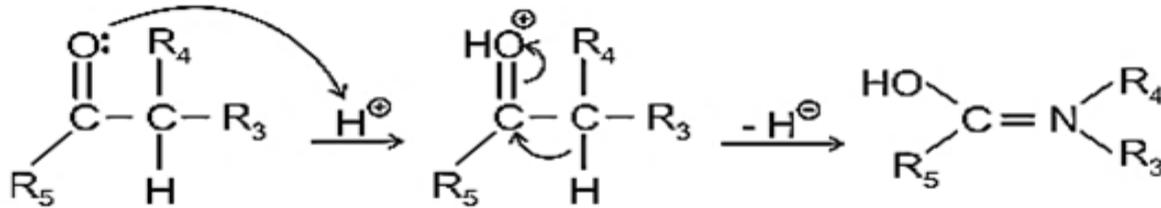


REAKSİYON MEKANİZMASI

1. Basamak: İminyum iyonunun oluşumu

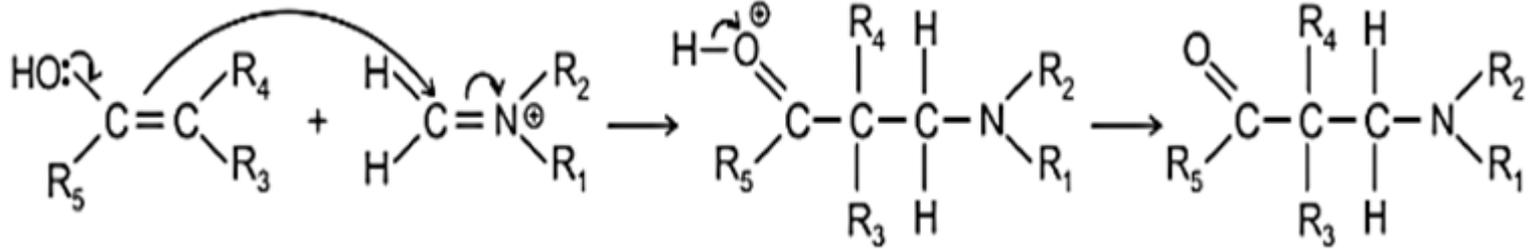


2. Basamak: Karbonil bileşiğinden enol oluşumu



Reksiyonda ilk basamak, enolize olamayan bir aldehitin (formaldehit) protonlanması (asit-baz reaksi.) ve aminin (birincil veya ikincil ya da amonyak, üçüncül aminler kullanılmaz!?) protonlanmış aldehite nükleofilik katılmasıyla kararsız bir amonyum iyonu ve bu üründen proton ayrılmasıyla nötral aminoalkol (yarı-aminal) ve bundan da su ayrılmasıyla iminyum katyonu (elektrofil) oluşumunu içerir. İkinci basamakta, karbonilin protonlanmasını takiben proton ayrılmasıyla tautomerleşme sonucu enol oluşur.

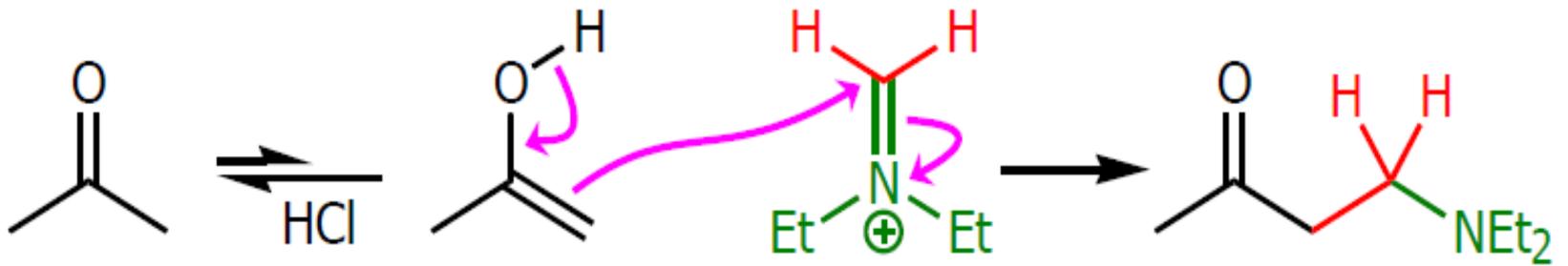
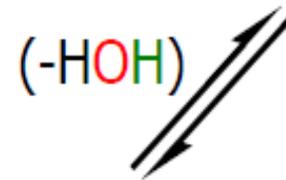
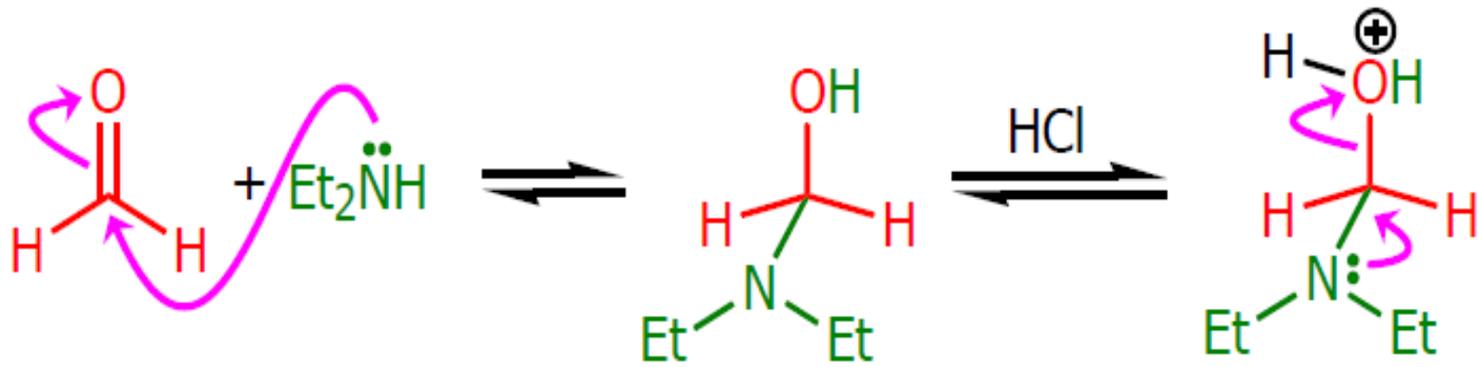
3. Basamak: Enolün elektrofilik iminyum iyonuna nükleofilik atağı



3. Basamak, enolün elektrofilik iminyum iyonuna nükleofilik katılması, oluşan ara üründen proton ayrılması sonucunda beta-amino karbonil (Mannich Bazı) bileşiği oluşur.

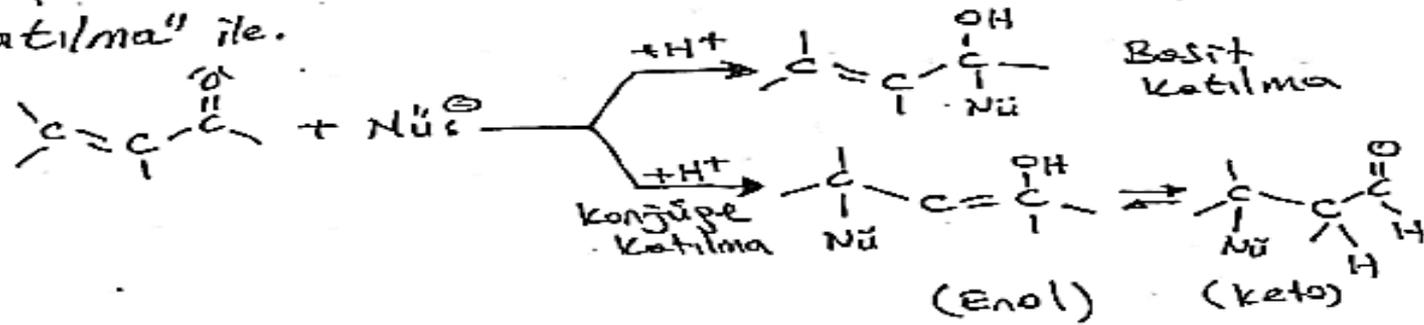
Mannich reaksiyonunun yürüyüşünü sözel olarak aşağıdaki gibi ifade edebiliriz:

1. veya 2. amin ya da amonyak	Enolize olmayan aldehit (örneğin, formaldehit)	Enolize olabilen (alfa-hidrojeni olan) karbonil bileşiği	beta-amino karbonil bileşiği (Mannich Bazı)
--------------------------------------	---	---	--

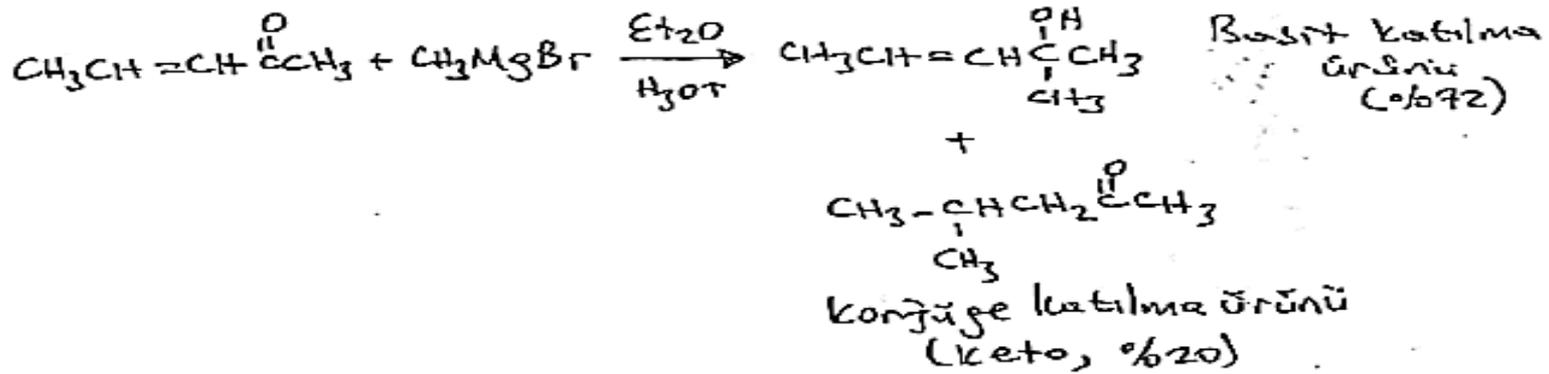


1.3.16. α - β - Doymamış Aldehit ve Ketonlara Katılmalar

α , β -Doymamış aldehit ve ketonlar bir nükleofilik reaksiyle iki yolla reaksiyon verebilir: "Basit katılma" (nükleofilin karbanil karbonuna katılması) ile veya "konjüğe katılma" ile.

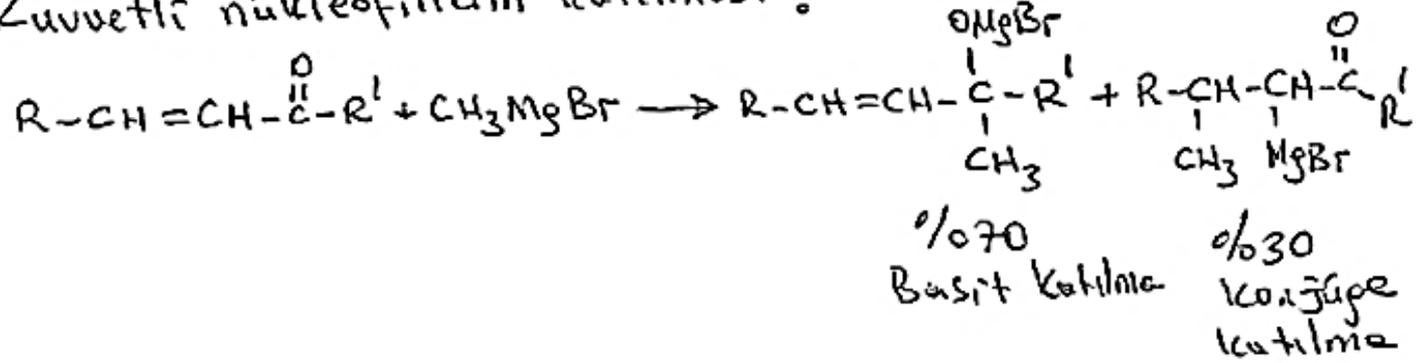


Örnek:

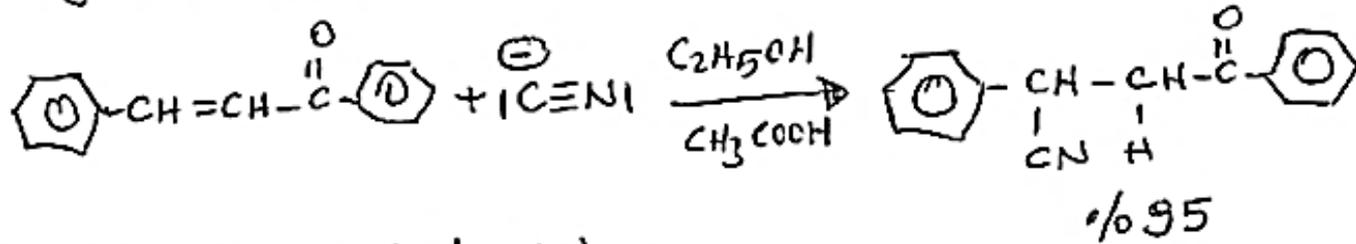


Sterik engel olmadığında, CH_3MgBr gibi kuvvetli nükleofiller daha çok basit katılma verir. Zayıf nükleofiller ise konjüğe katılmayı yeğler.

- Kuvvetli nükleofillerin katılması :



- Zayıf nükleofillerin katılması :



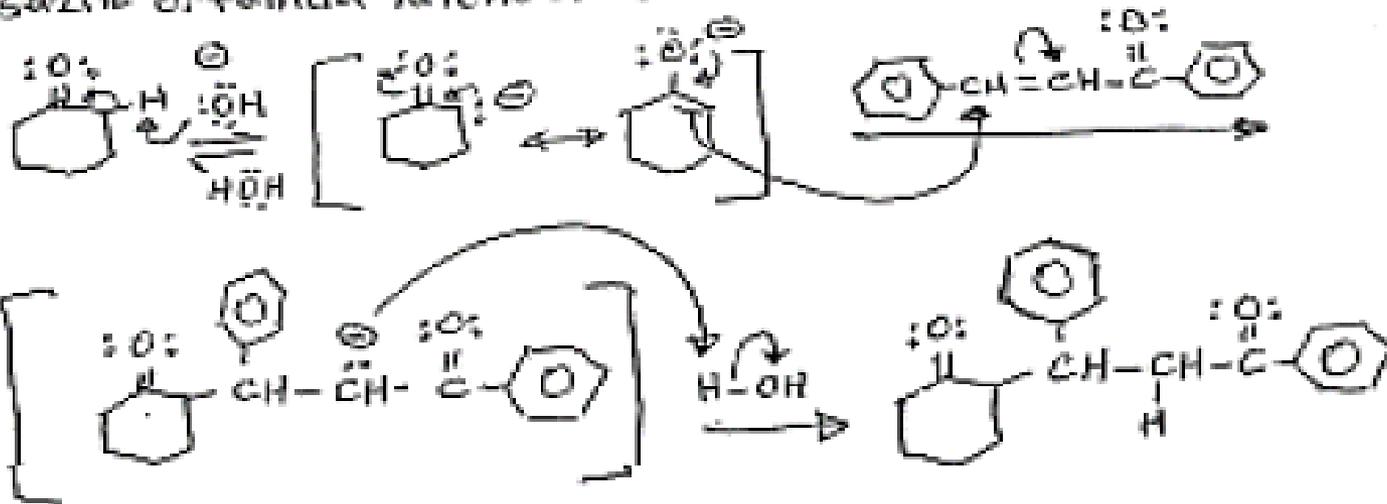
1.3.16.1. Michael Katılması

α, β -Doymamış karbonil bileşiklerine katılan nükleofil, bir enolat anyonu ise, bu reaksiyonlar "Michael reaksiyonu" olarak bilinir. Bu tür reaksiyonlarda kullanılan enolat iyonları, zayıf nükleofillerdir ve bundan dolayı katılmaları konjüge katılma şeklinde ilerler.

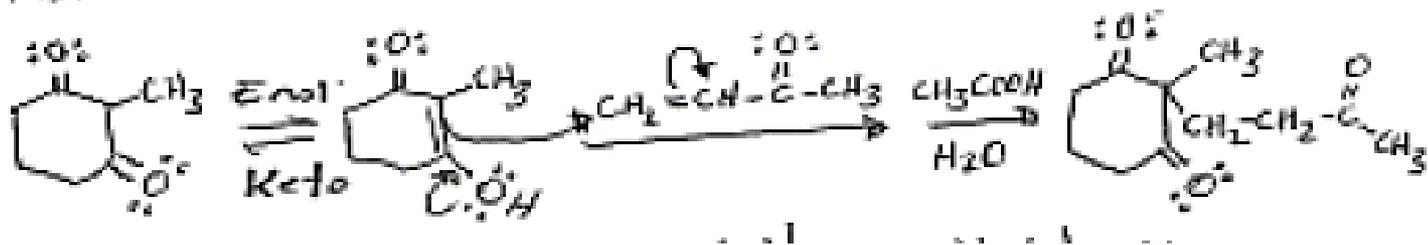
Bu katılma bazik ortamda enolat şeklinde katılma ile ilerler. Bazı durumlarda enoller (asidik ortam) de konjüge katılma yapabilir.

Reaksiyonun yürüyüşü :

Bazik ortamda Michael Katılması :



-Asidik ortamda Michael Katılması :

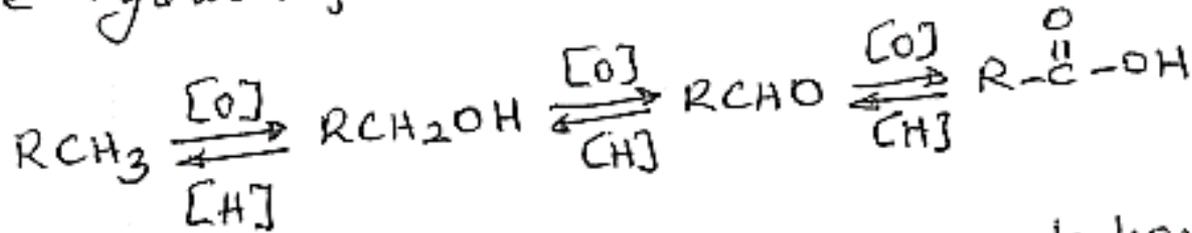


1.4. ALDEHİT VE KETONLARIN YÜKSELTGENME - İNDİRGENME REAKSİYONLARI

Yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonları "redoks" reaksiyonları olarak bilinir (red: reduction - indirgenme - ve ox: oxidation - yükseltgenme). Redoks reaksiyonlarının temeli, elektron alış-verişine dayanır. Bu tür temel bilgileri Temel Kimya dersinde gördünüz.

Anorganik bileşiklerin katıldığı redoks reaksiyonlarını tamamlamak, organik bileşiklerininkine göre daha kolaydır. Organik bileşikler C ve H içerdiği için yükseltgenme ve indirgenme sayılarını tespit etmek o kadar kolay olmamaktadır.

İndirgeme ve yükseltgenme reaksiyonları eslinde birbirinin tersidir. İndirgenmede, organik bileşimin hidrojensayısı ve elektron içeriği artarken, yükseltgenme reaksiyonlarında ise, tam tersi olur; yani elektron sayısı azalır (fazla elektronlar verilir) ancak oksijen içeriği artar. Karşısındaki bileşimi/atomu indirgeyen madde/reaktif "indirgen", yükseltseyene ise "yükseltgen" adı verilir.

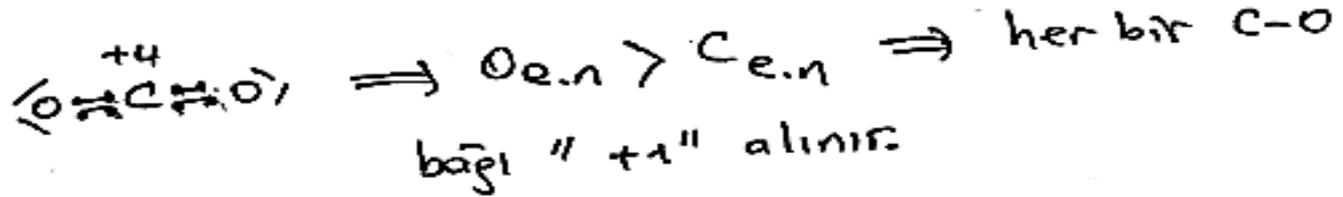
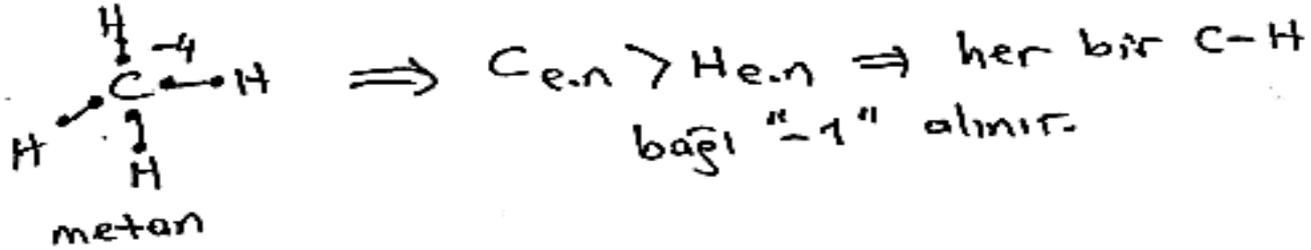


Yüks. → H sayısı azalırken, O sayısı artıyor
 İnd. ← H sayısı artarken, O sayısı azalıyor

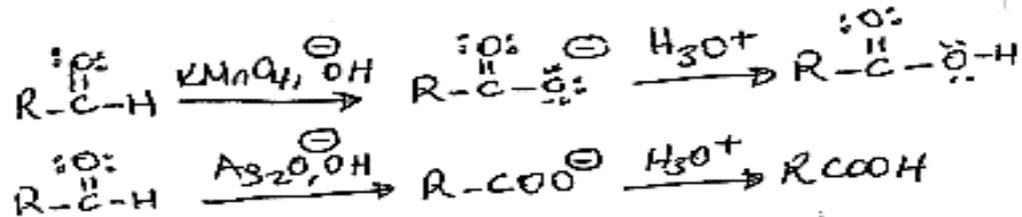
Bir organik bileşimin yükseltgenmesi, daha genel olarak karbandan daha elektronegatif herhangi bir elementin içeriğinin arttığı bir reaksiyon olarak tanımlanabilir. Örneğin hidrojen atomlarının yerine klor atomlarının geçmesi bir yükseltgenmedir.

Bir organik bileşimin karbon atomunun yükseltgenme sayısı, karbana bağlı gruplara bakılarak bulunabilir. Hidrojenle (veya karbandan daha az elektronegatif herhangi bir elementle) olan bir bağ, karbonun yükseltgenme sayısının "-1"; oksijen, azot veya halojenle (veya C'dan daha elektronegatif herhangi bir elementle) olan bir bağ, karbonun yükseltgenme sayısını "+1"; başka bir karbonla olan bağ ise "0" etki eder.

örneğin, metanda C atomu -4, CO₂'de C atomu, +4 yükseltgenme basamağındadır.

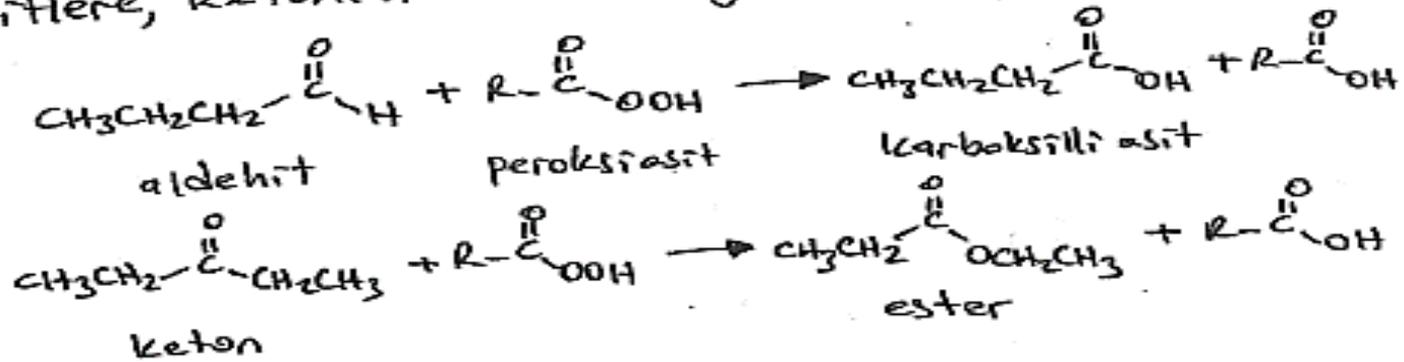


Aldhidler, ketonlardan daha kolay yükseltgenir. Aldhidler, bazı ortamlarda KMnO₄ ve As₂O₃ ile (kuvvetli/iltiham yükseltgen) karboksilat tuzlarına yükseltgenir. Gözaltim asitlendirilmesi karboksilli asitleri verir.

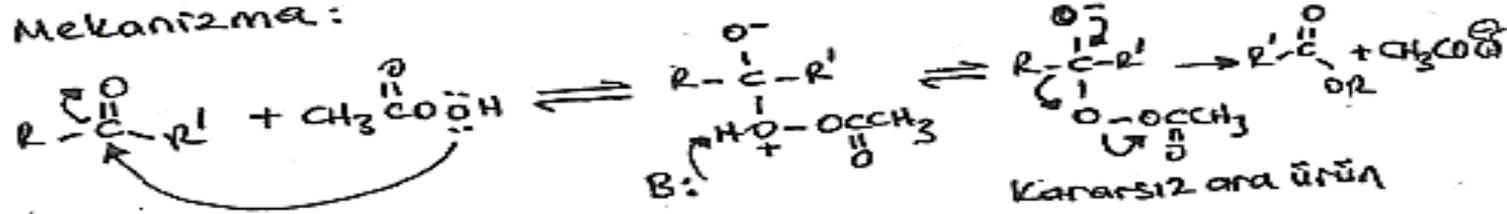


1.4.1. Baeyer-Villiger Yükseltgenmesi

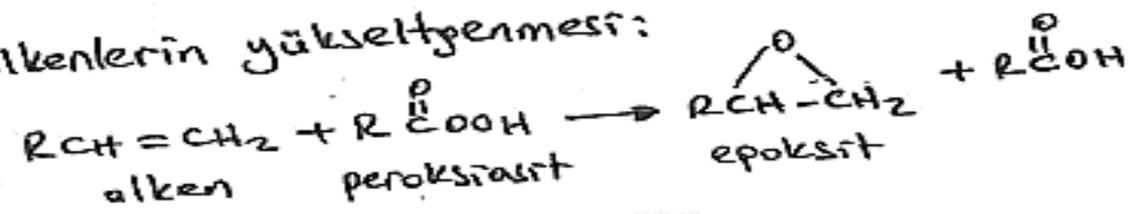
Aldhitleri yükseltgeyen pek çok reaktif ketonları yükseltgeyemez. Ancak, hem alditler hem de ketonlar "peroksiasitle" yükseltgenir. Aldhitler, karboksilli asitlere, ketonlar esterlere yükseltgenir.



Mekanizma:

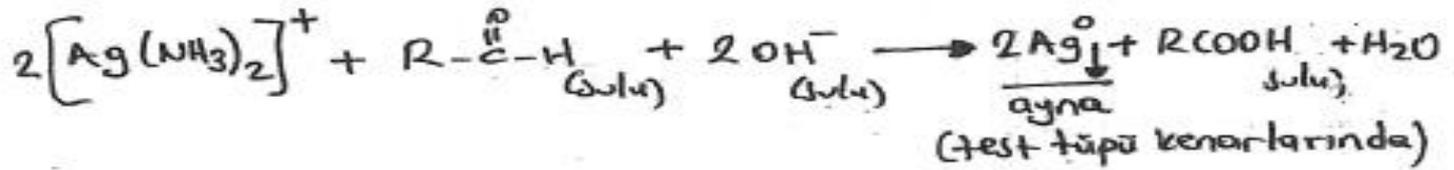
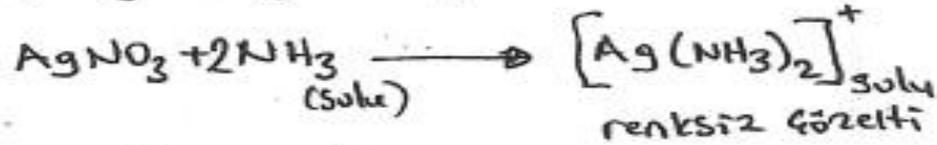


Alkenlerin yükseltgenmesi:



1.4.2. Tollens reaktifi ile yükseltgeme (Tollens Testi) :

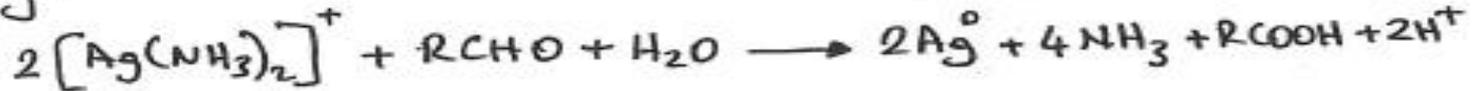
Alifatik aldehytler, bazı indirgen şekerler ve benzaldehit gibi kararlı aromatik aldehytlerin dışındaki aromatik aldehytler bu reaktifle karboksilik asitlere yükseltgenir. Gümüş aynasının gözlenmesi testin pozitif olduğunun göstergesidir.



Basitleştirilmiş reaksiyon :



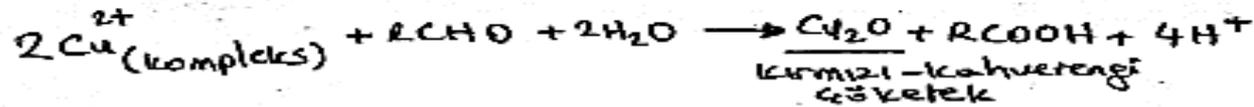
veya



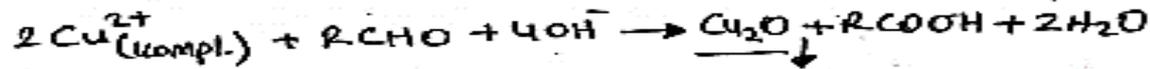
Ketonlar bu reaksiyonları vermez.

1.4.3. Fehling's veya Benedict's reaktifleri ile yükseltgeme:

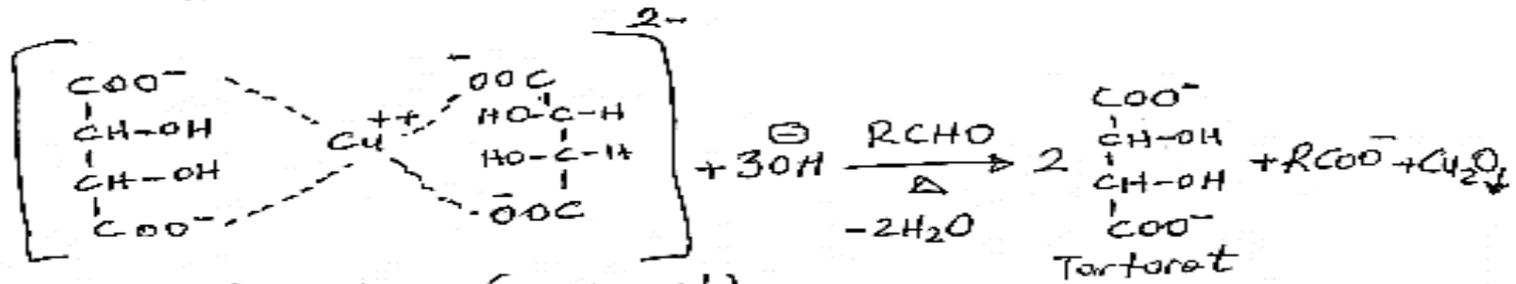
Alditler, Fehling belirteci indirger, reaksiyonun sonunda göken Cu_2O (kırmızı) çökeleği alifatik alditler için pozitif kabul edilir, fakat aromatik alditler için kesin değildir.



veya



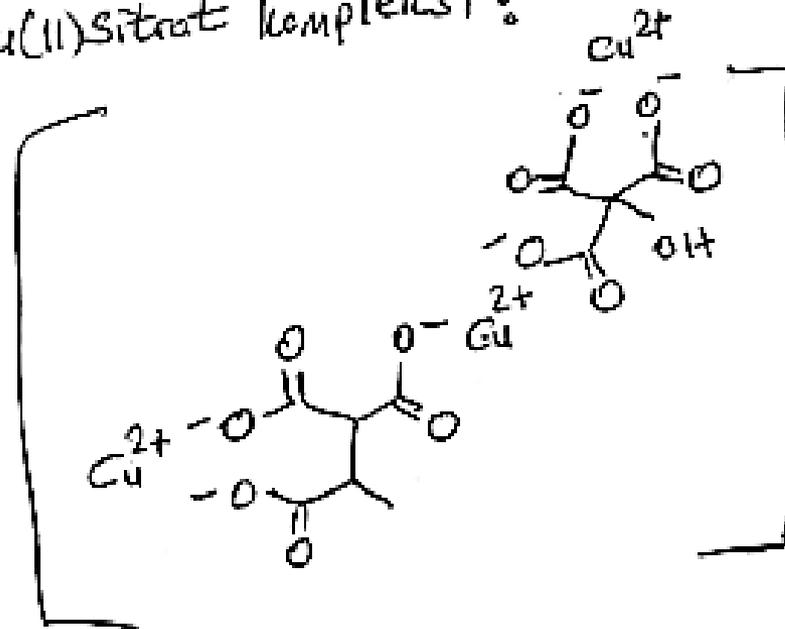
Bu reaksiyondaki kompleks (Cu(II) -tartarat) koyu mavi renklidir.



Fehling Belirteci (mavi renkli)

- Benedict belirteci: Sitrik asit bazik ortamda Cu^{2+} iyonları ile koyu mavi bir kompleks oluşturur, buna "Benedict belirteci" denir. Bu belirteci de, Fehling belirteci gibi aynı amaçlarla alditlerin veya glikoz gibi indirgen şekerlerin belirtilmesinde kullanılır. Cu(II) sitrat kompleksi:

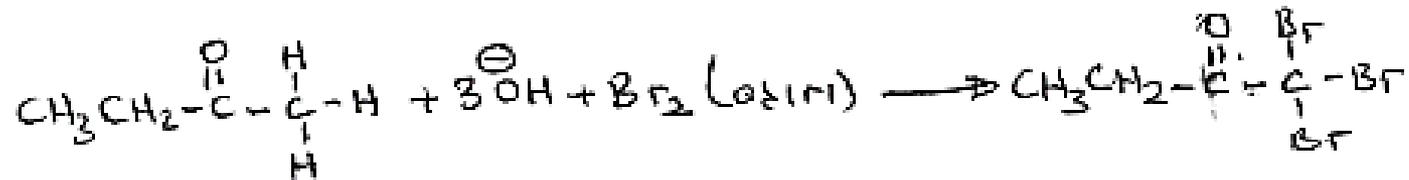
- Benedict belirteci: Sitrilik asit bazik ortamda Cu^{2+} iyonları ile koyu mavi bir kompleks oluşturur, buna "Benedict belirteci" denir. Bu belirteci de, Fehling belirteci gibi aynı amaçlarla aldehitlerin veya glikoz gibi indirgen şekerlerin belirlenmesinde kullanılabilir. $Cu(II)$ Sitratik kompleksi:



Reaksiyonun yürüyüşü, Fehling reaksiyonu ile aynıdır

1.4.4. Metil Ketonların Yükseltgen Bölünme Reaksiyonları: Haloform Reaksiyonları

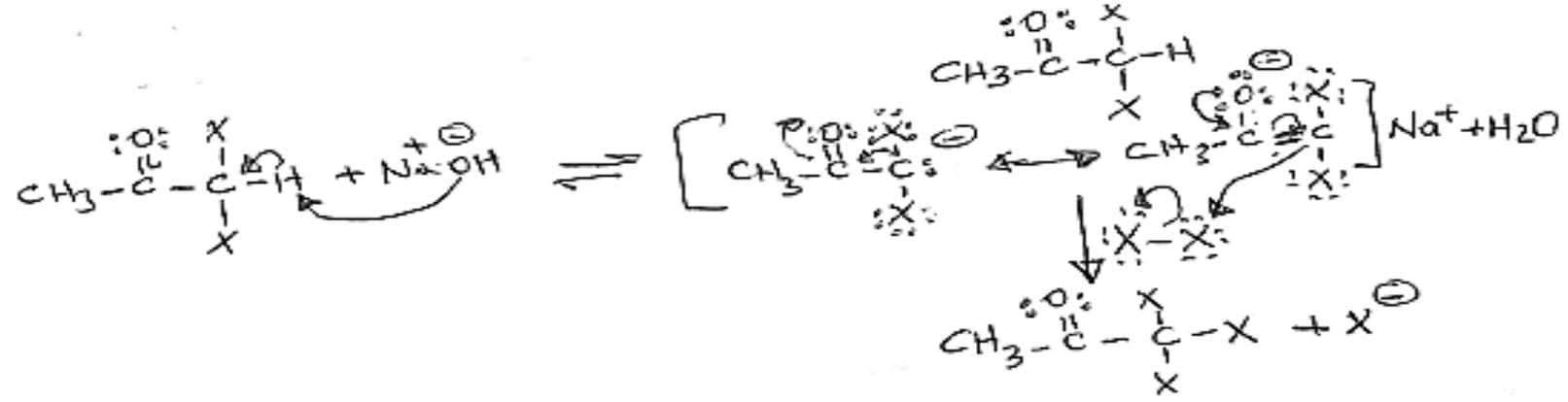
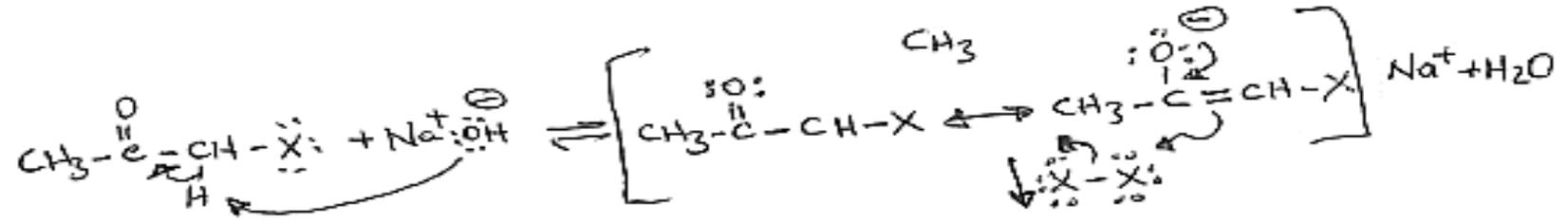
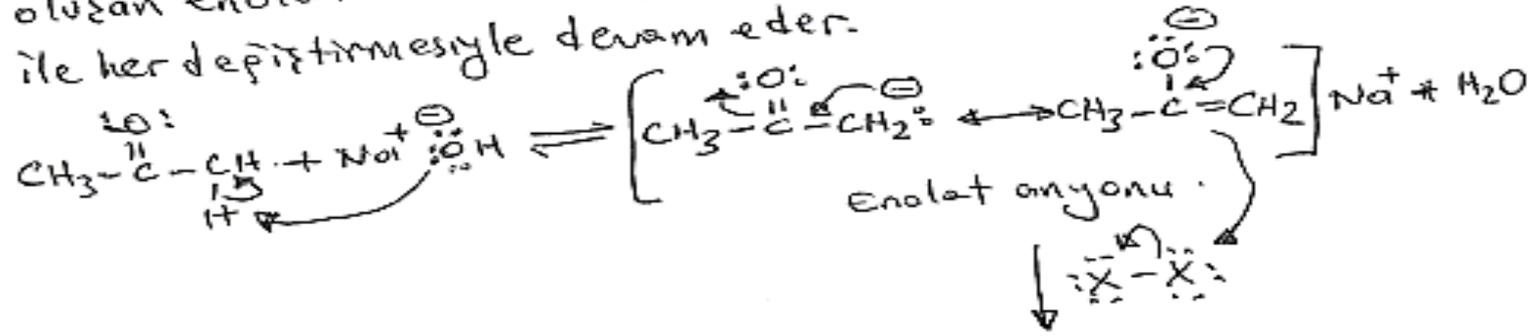
Bir karbonil bileşiğinin bazik çözeltisine azırı miktarda halojen (Cl_2 , Br_2 veya I_2) katılırsa, aynı α -karbon atomunda bulunan α -hidrojenlerinin hepsi halojenle yer değiştirir:



Bu reaksiyonda hız belirleyen basamak, yine enolleşme basamağıdır. Enolleşme α -hidrojenlerinin bir bazla koparılmasıyla başladığı için, bu hidrojenlerin aktifliği oldukça önemlidir.

- Reaksiyonun yürüyüşü :

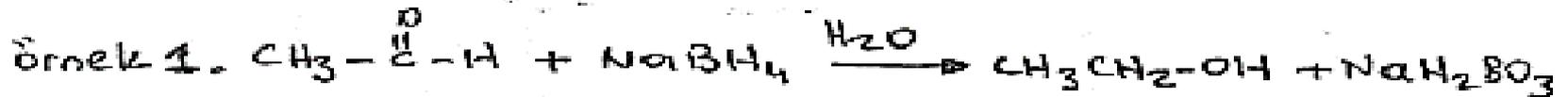
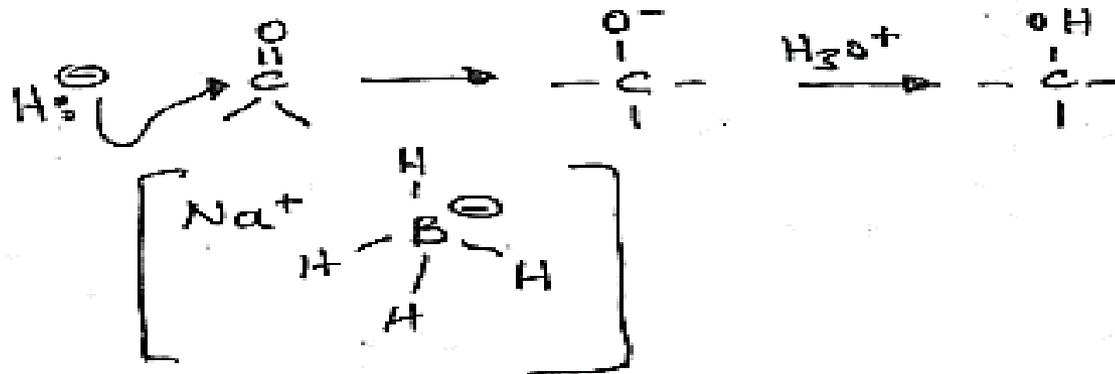
Reaksiyon, bir metil ketondan sulu ortamda bir bazın proton alması ve oluşan anyonun, enolleşmesi ve oluşan enolatların halojene etkisiyle ve üç hidrojen ile her defa itilmesiyle devam eder.



1.4.5. Hidrür iyonu katılması yoluyla indirgeme reaksiyonları

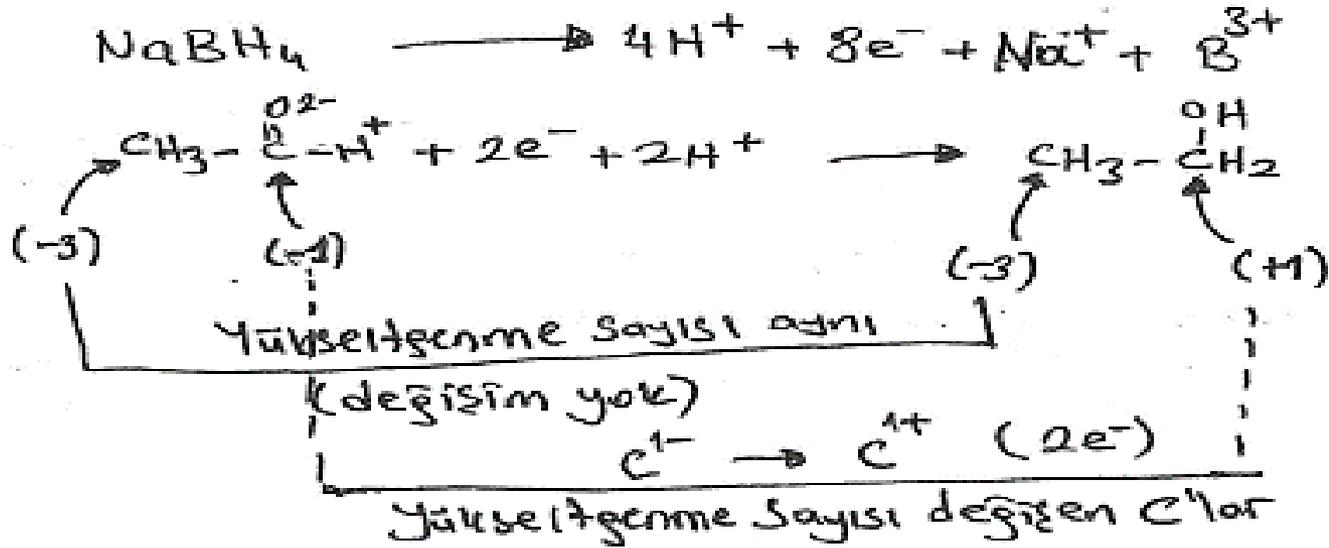
Karbonil grupları, sodyum borhidrür (NaBH_4) veya Litium Alüminyum hidrür gibi metal hidrürleri ile kolayca indirgenir. Metal-hidrür reaksiyonlarında gerçek indirgen madde "hidrür iyonudur" (H^-).

Hidrür iyonu, karbonile katılır ve bir alkoksit iyonu oluşur, bu iyonun protonlanmasıyla da alkol elde edilir.



Reaksiyondaki redoksu göstermişiz.

Reaksiyonu, iki yarı denklem halinde yazalım :



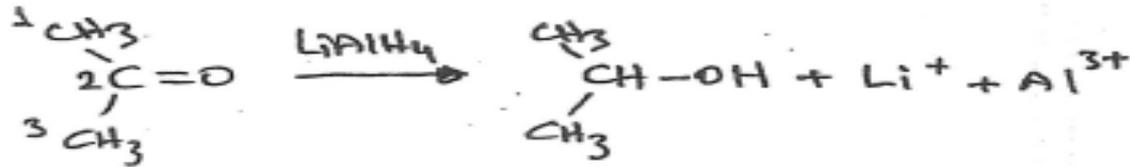
Yük dengesi sağlanırsa; 2. reaksiyon 4 ile çarpılır:



Bu reaksiyonda eklenen H^+ yük ve proton eşitliğini sağlamak için suni olarak kullanılmıştır. Keyfi olarak her iki tarafa $4OH^-$ de eklenebilirdi. Aslında bitiyor ki, reaksiyon asitli ortamda yürümez. Özellikle, $LiAlH_4$ ile yapılan indirgemelerde, ortamda asit veya su olmamalıdır. İndirgeme, tamamen susuz ve asit içermeyen ortamlarda gerçekleşir. Aksi takdirde $LiAlH_4$ su ve asit ile çok şiddetli bir reaksiyonla H_2 çıkarır.

Aslında reaksiyonların denkleştirilmesi aritmetik bir işlemdir ve redoks reaksiyonlarındaki yükseltgenme sayılarının değişmesi temeline dayanır. Bu sadece bir denge eşitliğidir ve o şekilde yürüdüğü anlamına gelmez. Gerçek reaksiyon, reaktif ve ürünlerin deneysel olarak belirlenmesi ile olur.

Örnek 2 : Asetonun Lityum Alüminyum hidrür ile izopropil alkol'e (2-propanol) indirgenme reaksiyonu.



Aseton karbon atomlarının yükseltgenme sayıları :

C sayısı	Bağlı atomlar	Bağlı atomların toplam yüks. sayısı	C'nin yüks. sayısı
1	3H, 1C	$3(+1) + 1(0) = +3$	-3
2	2C, 1O	$2(0) + 1(-2) = -2$	+2
3	3H, 1C	$3(+1) + 1(0) = +3$	-3

2-propanol karbon atomlarının yükseltgenme sayıları

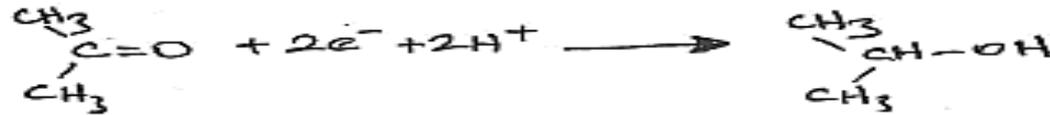
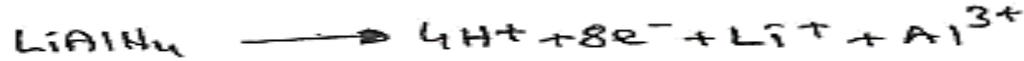
1	3H, 1C	$3(+1) + 1(0) = +3$	-3
2	2C, 1H, 1OH	$2(0) + 1(+1) + 1(-1) = 0$	0
3	3H, 1C	$3(+1) + 1(0) = +3$	-3

Bu çizelgeden de görüldüğü gibi aseton ve 2-propanol'daki **2** no'lu karbon atomlarının yükseltgenme sayıları değişmiştir ($\text{C}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{C}^0$). Diğer 1 ve 3 no'lu karbon atomlarının yükseltgenme sayıları değişmemiştir.

Buna göre;



Yarı-reaksiyonlar:



Yük eşitliği sağlanırsa ve sadeleştirilip, toplanırsa;



Eşitliği elde edilir. (Sulu ortamda, nötralleştirme yapılmaksızın gerçekleşen gerçek reaksiyon).

İndirgenme reaksiyonunun basamakları:

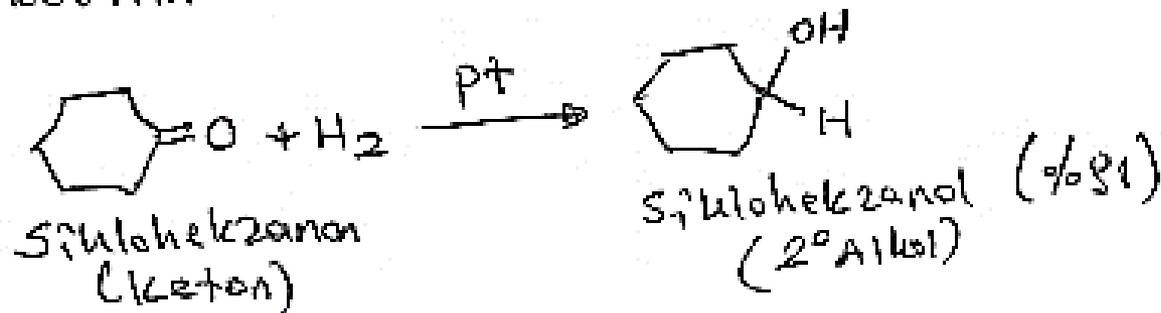
İlk basamakta, Alüminyum iyon kompleksi oluşur:

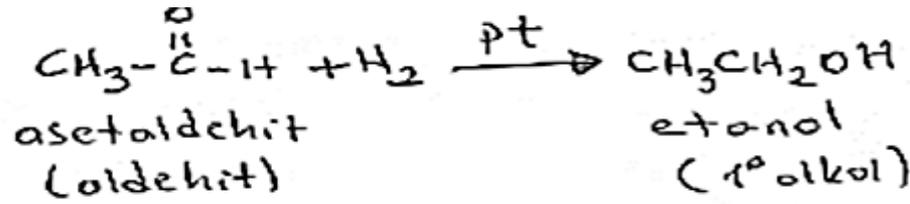


İkinci basamakta kompleks iyon (tuz) sulu ortamda gözeltisi (seyreltik H_2SO_4 veya HCl) ile alkol vermek üzere hidroliz edilir:

1.4.6. Hidrojenleme ile İndirgeme

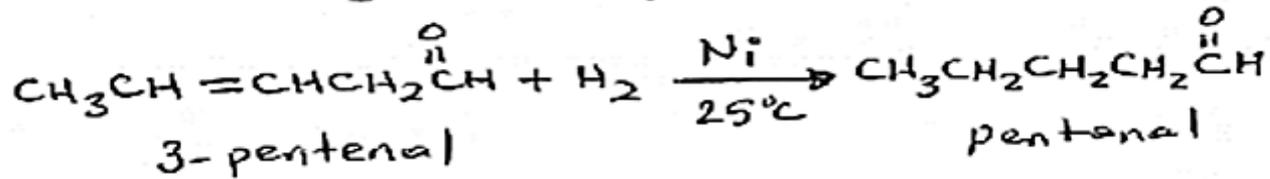
Karbonil grubunun π bağı, alkenlerin π bağında olduğu gibi hidrojenlenebilmektedir. Reaksiyon koşulları, indirgenen bileşiğe ve katalizöre bağlıdır. Sikloheksanon gibi enpellenmemiş ketonlar oda sıcaklığında, 4 atm. basınç altında, Pt veya Ru katalizöründe hidrojenlenebilir. Diğer karbonil bileşikleri, bakır kromit ya da Raney Nikeli gibi katalizör sistemleri ile daha zorlu reaksiyon koşulları gerekebilmektedir.



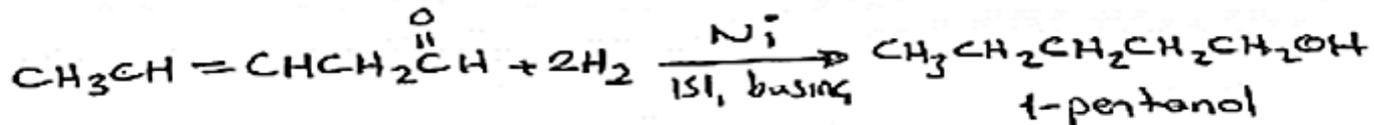


Bir yapıda, hem ikili bağ hem de karbonil grubu bulunduğunda, karbonile dokunulmaksızın ikili bağ hidrojenlenebilir ya da her ikisi birden hidrojenlenir. Ancak karbonil grubunun ikili bağdan bağımsız olarak katalitik hidrojenlenmesi mümkün değildir. İkili bağa dokunulmadan sadece karbonil grubunun indirgenmesi için en iyi yöntem, metal hidrürlerle indirgemektir.

Örnekler: $\text{C}=\text{C}$ bağının indirgenmesi (fakat $\text{C}=\text{O}$ değil):

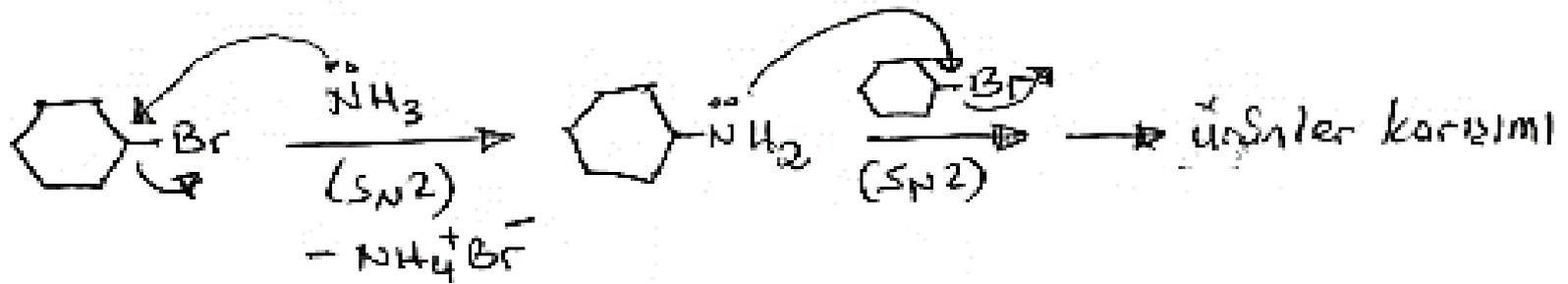


$\text{C}=\text{C}$ ve $\text{C}=\text{O}$ indirgenmesi (her ikisi de indirgenir):

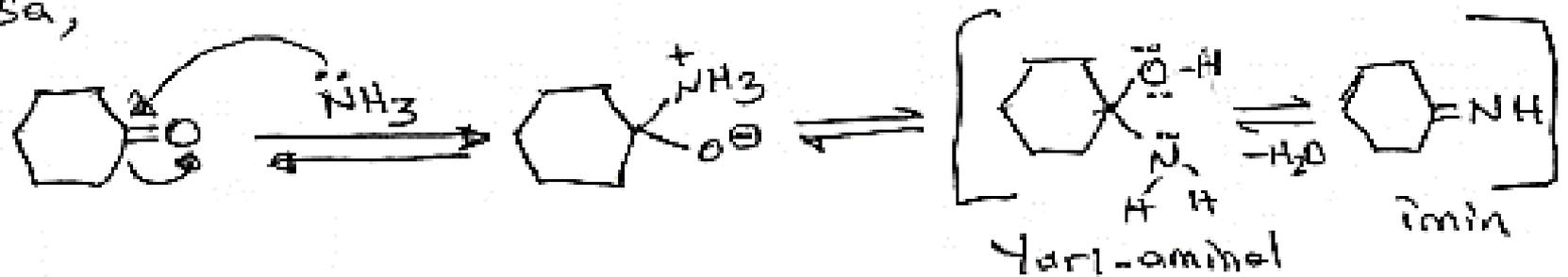


1.4.7. İndirgeyerek Aminleme

Bu yöntem, 1° ve 2° aminlerin sentezinde kullanılan önemli bir yöntemdir. Özellikle ilüncil alkil grubu taşıyan aminlerin (R_2CHNH_2) eldeğinde iyi bir yöntemdir (oyss S_N2 reaksiyanında, ilüncil alkil halojenürlerin amonyakla reaksiyanında, ayrılma ya da dialkilamin oluşur)

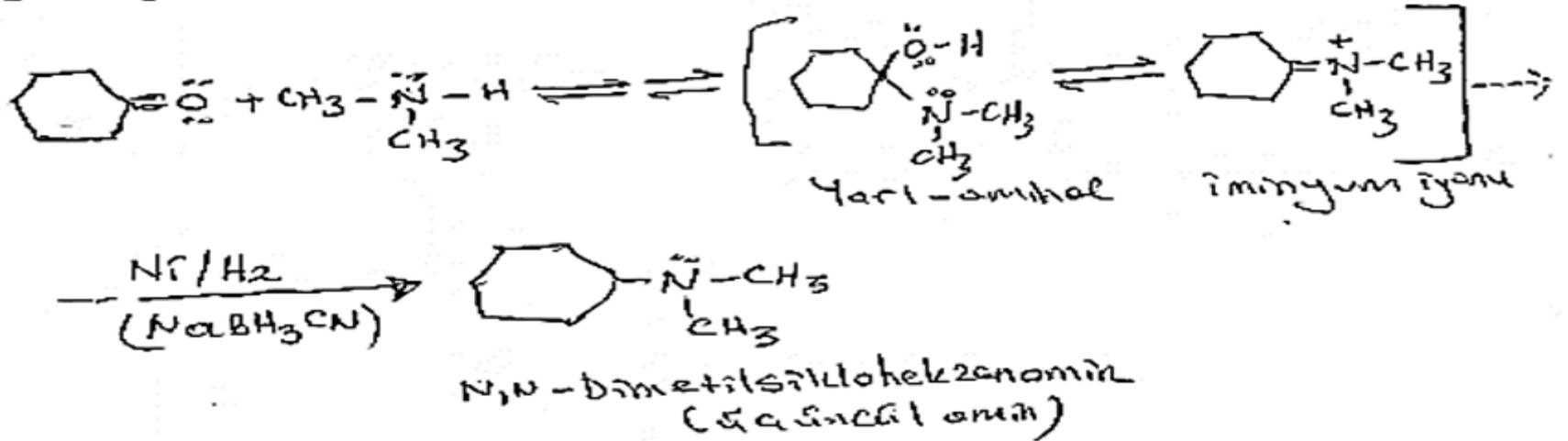


oyssa,



Reaksiyada imin oluşturan bileşikler (karbanil, amonyak ya da aminler) ve indirgen aynı ortamda yer alır (Reaksiyen kabından ürün/ürünleri ayırmadan yapılan bu tür indirgenme yöntemi, "tek-kap (one-pot) sentezi" veya "in-situ" olarak tarif edilir). İndirgen olarak, Ni/H_2 gibi bir metal katalizör ve hidrojen, $NaBH_3CN$ (sodyum siyanoborhidrür) veya $LiBH_3CN$ (Lityum siyanoborhidrür) gibi güçlü indirgenler kullanılır.

Bu yöntemde, ikincil aminler kullanıldığında yarı-aminel- den sonra imin değil, iminyum iyonu (aminel) üzerinden yürüyerek üçüncül amin oluşur:



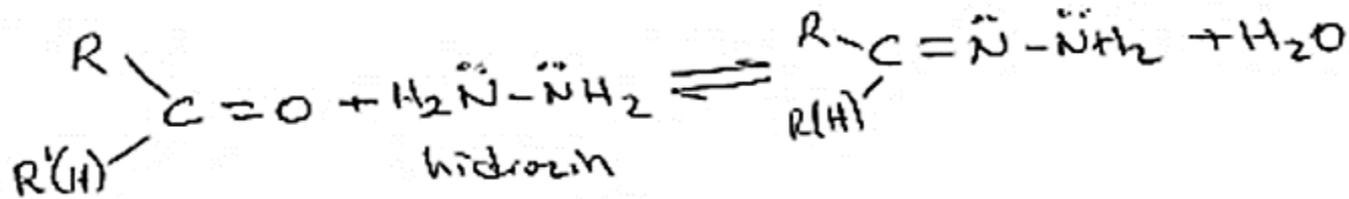
1.4.8. Wolf-Kishner İndirgemesi

Bu indirgeme, kuvvetli bazik çözeltilerde yapılır ve asitlere duyarlı bileşikler için kullanılabilir. Bu indirgeme, dimetil sülfoksit ortamında (çözücü) gerçekleştirilirse, çok daha düşük sıcaklıklarda yapılabilir.

Bu indirgeme reaksiyonunun ilk basamağında, hidrazon oluşur. Sonraki basamakta ise, bir bazın desteği ile sıcakta ozot molekülü (N_2) ayrılır. Çözücü olarak genellikle dietilen gliserol kullanılır.

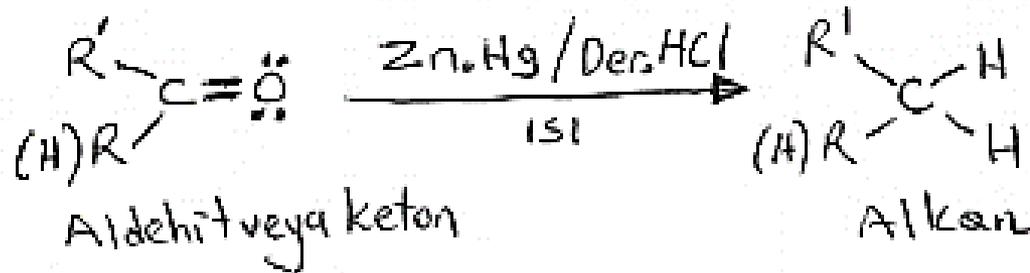
- Reaksiyonun yürüyüşü:

1. Basamak, Hidrazon oluşumu.

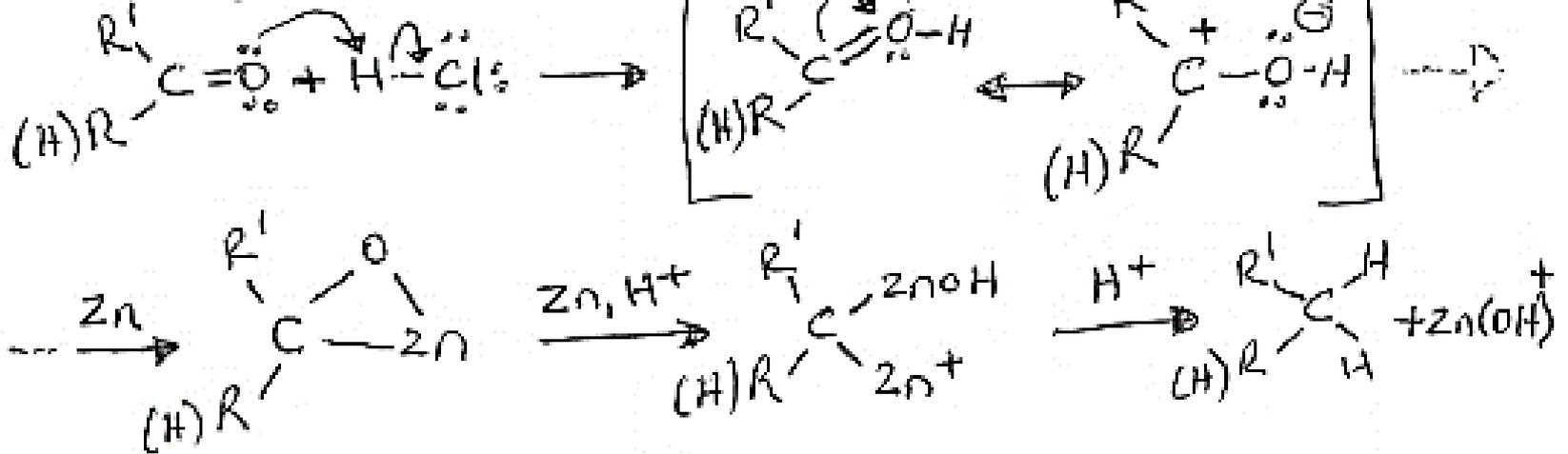


1.4.9. Clemmensen İndirgenmesi

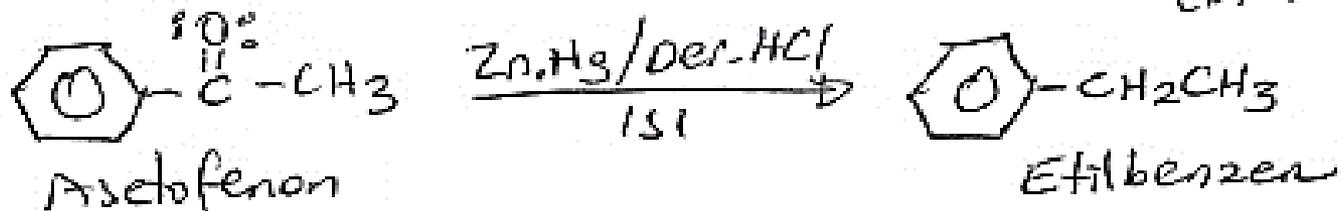
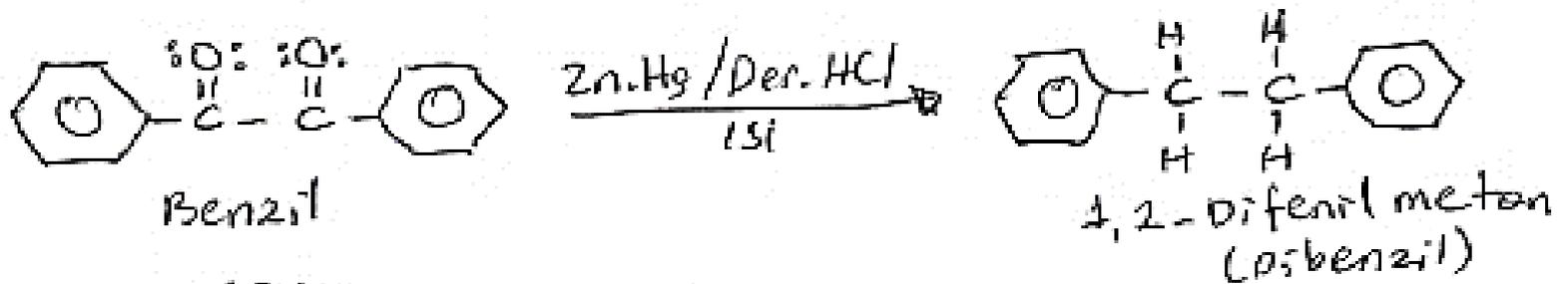
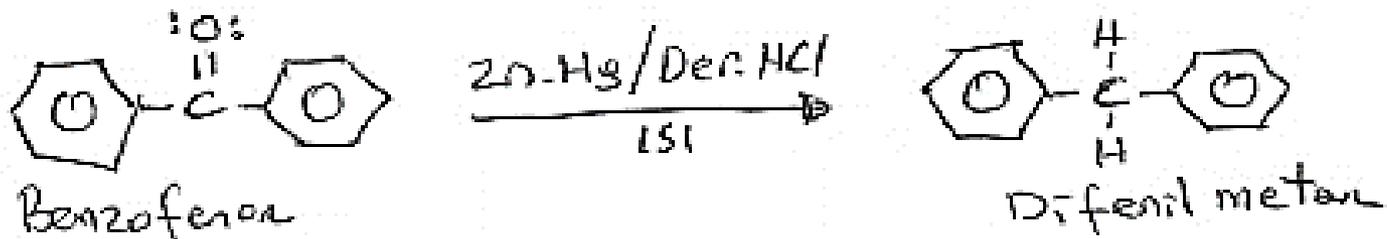
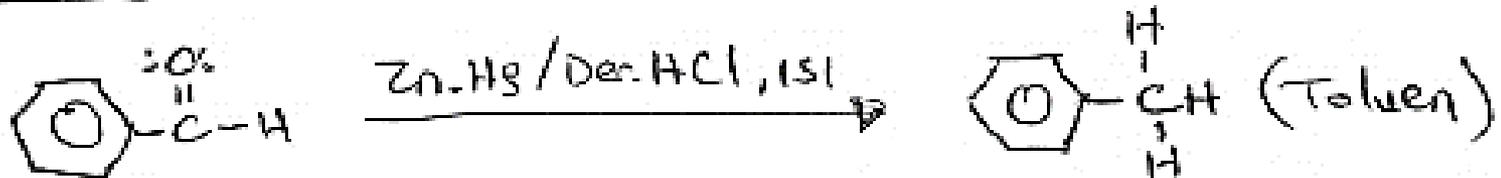
Aldehit ve ketonlar, değişik hidroklorik asitli ortamda çinko amalgaması (Zn.Hg) ile hidrokarbonlara indirgenebilir.



- Reaksiyonun yürüyüşü



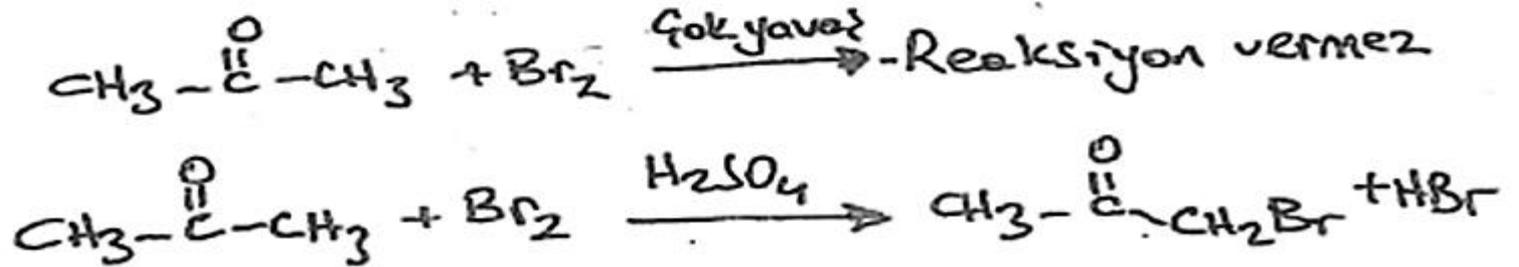
Örnekler :



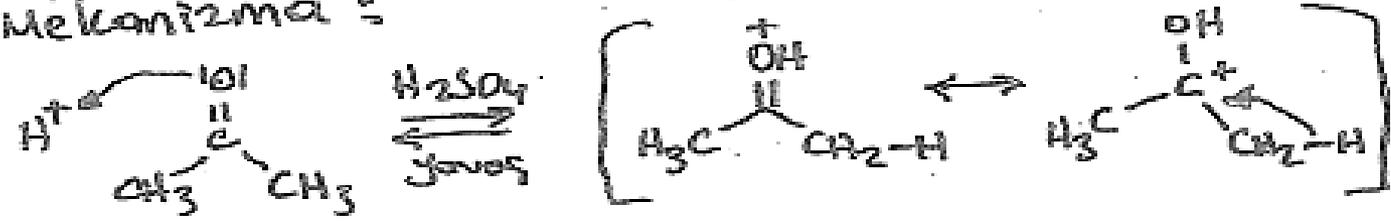
1.5. Ketonların α -Halojenlenmesi

Karbonil bileşiklerinin α -halojenlenmesi enol üzerinden geçen elektrofilik bir mekanizmayla olur. Genelde nötral karbonil bileşiklerinin enol yüzdeleri az olduğundan reaksiyon çok yavaştır veya hiç yürümez, bu sebepten dolayı enolleşme asit ve baz ilavesi ile hızlandırılır.

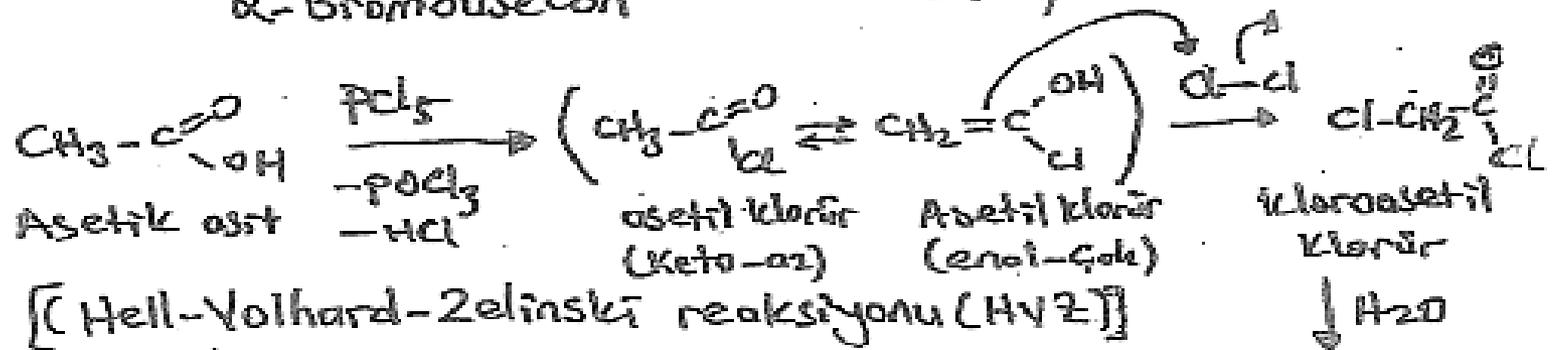
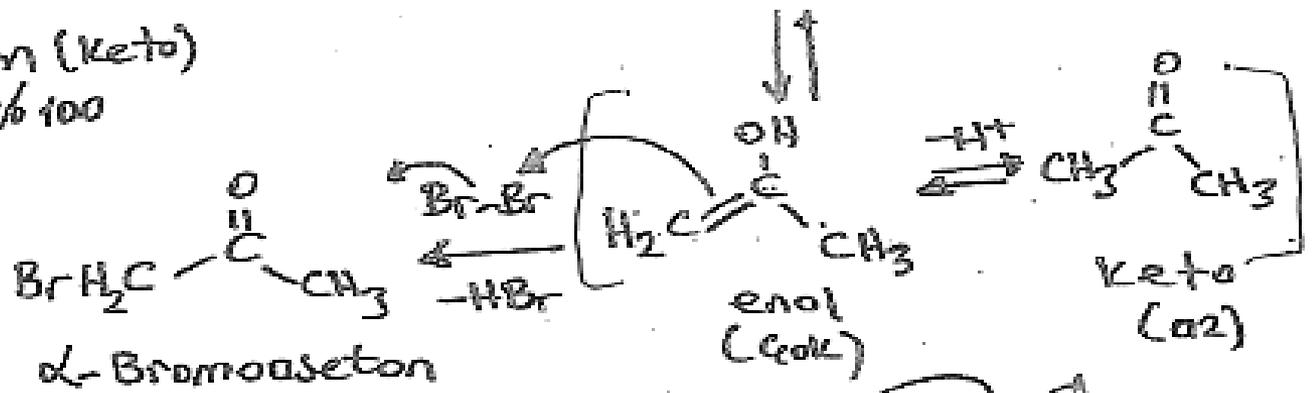
Örneğin, asetonun asit katalizli bromlanması



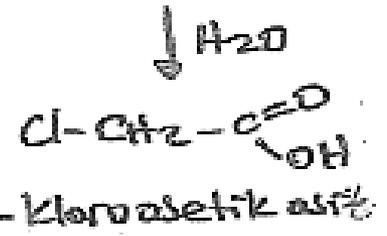
Mekanizma :



Aseton (Keto)
% 100



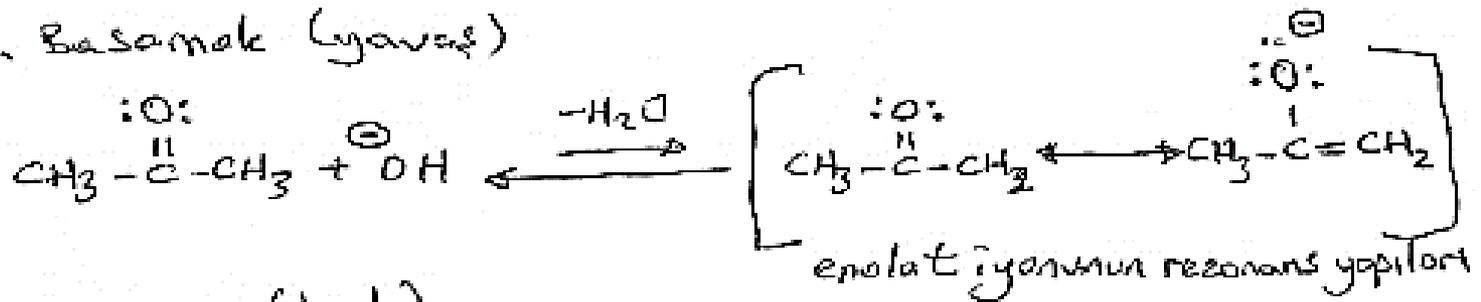
[Hell-Volhard-Zelinski reaksiyonu (HVZ)]



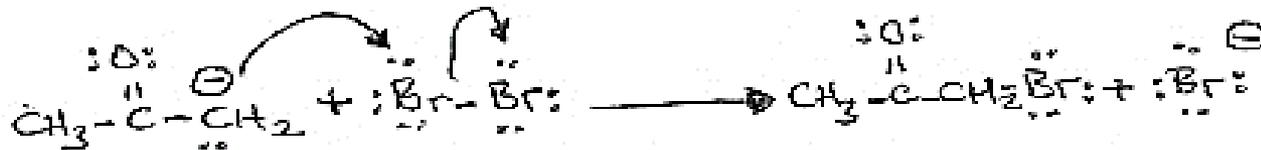
Ketonların, bazik ortamda gerçekleşen halojenleme reaksiyonlarında, ilk basamakta (yavaş basamak) enolat iyonu oluşur. Yalnızca bir karbonil grubu taşıyan bir ketonun anyonu, hidroksit iyonundan çok daha kuvvetli bir bazdır. Bu sebeple asit-baz dengesi enolat iyonundan çok, hidroksit iyonu tarafına kaymıştır. Bununla birlikte bazik çözeltide yine de bir miktar enolat iyonu vardır.

Reaksiyona yönüyle aşağıda gösterilmiştir:

1. Basamak (yavaş)

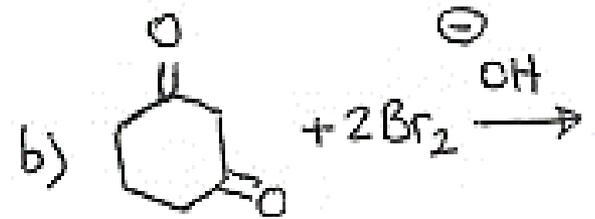
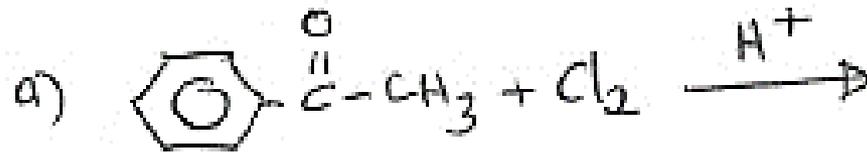


2. Basamak (hızlı)



Problemler

1. oluşacak ürünleri öngörünüz:



b) Aşağıdaki dönüşümü nasıl yaptınız?

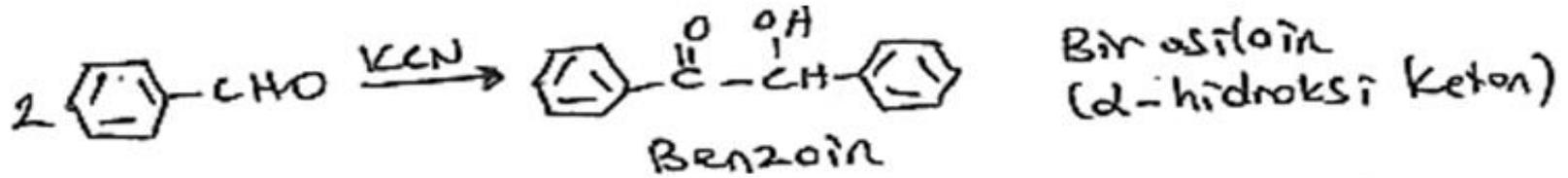


c) Reaksiyon yürüyüşünü yazınız, (Bazik ortamda).

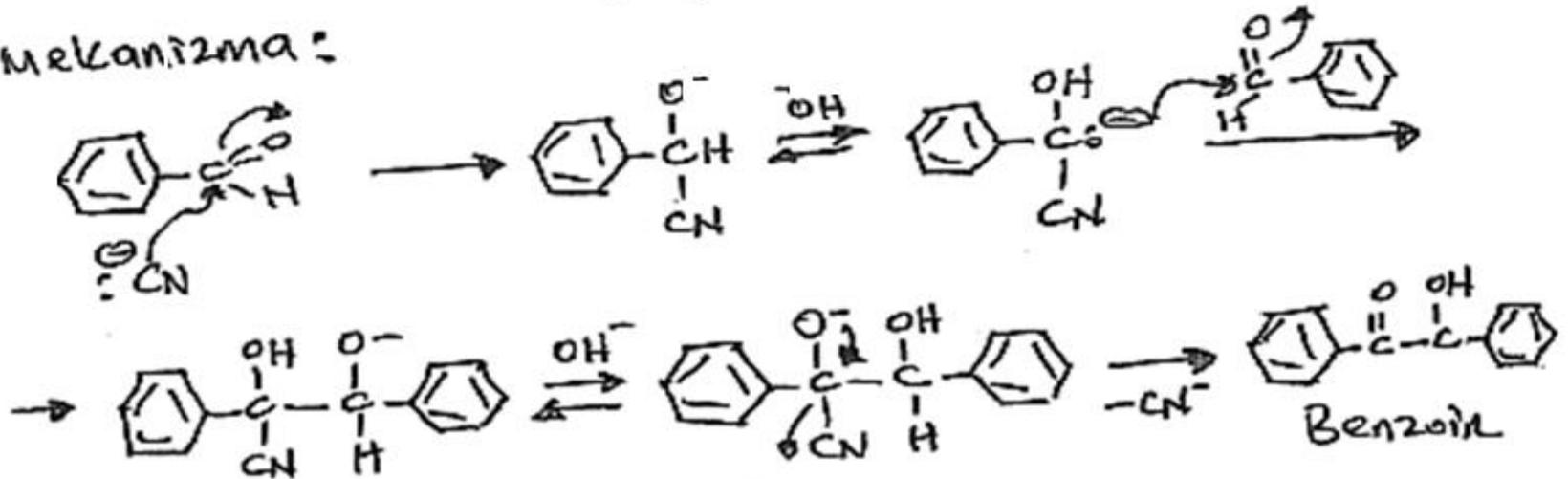


1.6. Benzoin (Asiloin) Kondenzasyonu

Benzaldehitin %80'lik alkoldeki çözeltisine az miktarda KCN katılıp ısıtılırsa kısa sürede sarı renkli bir ürünün göktüğü gözlenir (Benzoin: %80; e.n. 134°C).

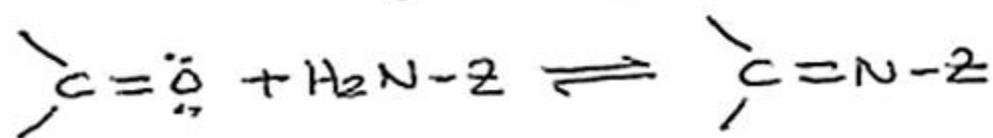


Mekanizma:



1.7. Aldehit ve Ketonların Nicel ve Nitel Analizi (Kalitatif Organik Analiz)

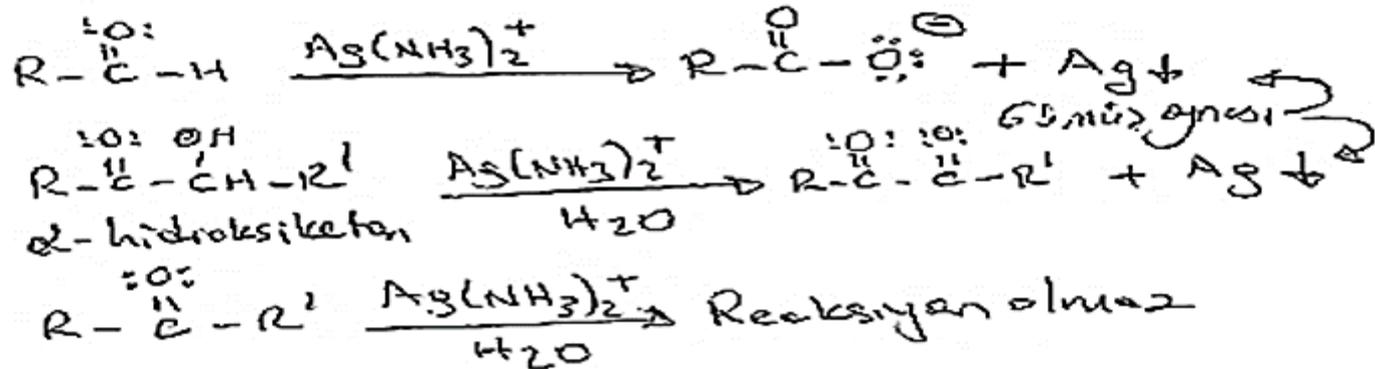
Aldehit ve ketonlar, karbonil içermeyen bileşiklerden amonyak türevleriyle olan reaksiyonlarıyla ayırt edilebilir. Semikarbazit, 2,4-dinitrofenilhidrazin ve hidroksilamin, aldehit ve ketonlarla reaksiyona (kondenzasyon) girerek renkli çökelekler oluşturur (semikarbazonlar ve oksimler genellikle renksizdir). Bu türevlerin belirgin erime noktası vardır ve tanınma için kullanılabilir. Genel reaksiyon aşağıda verilmiştir,



Z: -OH, NH₂ ... vs...

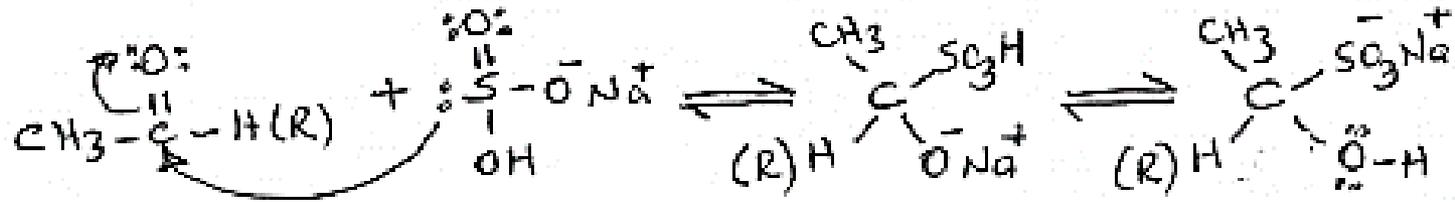
1.7.1. Tollen Denemesi (Gümüş Aynası Denemesi)

Alditlerin daha kolay yükseltgenmesi, çoğu ketonlardan ayırt edilmesini sağlar. Sulu gümüş nitrat ile sulu amonyakın karıştırılması "Tollen Reaktifi" olarak bilinen bir çözelti oluşturur. Bu reaktif, diamonyumgümüş (+) iyonu, $Ag(NH_3)_2^+$, içerir. Bu iyon çok zayıf bir yükseltgen olmasına karşın, alditleri karboksilat anyonlarına yükseltgen ve gümüş +1 yükseltgenme basamağında metalik gümüşe indirgenir. Metalik gümüş, deney tüpünün duvarlarında bir ayna olarak birikir. Eğer böyle değilse griden siyaha bir çökelek oluşur. Tollens reaktifini α -hidroksi ketonlar hariç, bütün ketonlarla olumsuz sonuç verir.



1.7.2. Sodyum Bisülfat Katılması

Bisülfat katılma ürünü oluşumu aldehitler için genel bir reaksiyon olmasına karşın, birçok metil keton, küçük molekül kütleli halkalı ketonlar (siklooktana kadar) ve çok aktif karbonil grubu olan bazı bileşiklerde bu reaksiyonu verir.



denge reaksiyonu olduğu için, asit ve bazlar dengedeki sodyum bisülfatin bozunmasına sebep olacağından, katılma ürünü yalnız nötral çözeltide kararlıdır.

1.8. Aldehit ve Ketonların Spektroskopik Özellikleri

A. Kızılötesi Spektromu (i.r. spektrumu = infrared^a)

Bir keton ya da aldehitteler karbonil grubunun saptanmasında, kızılötesi spektrumu çok yararlıdır. Belirgin soğurma bantları çizelgede verilmiştir (Çizelge 1.8.A).

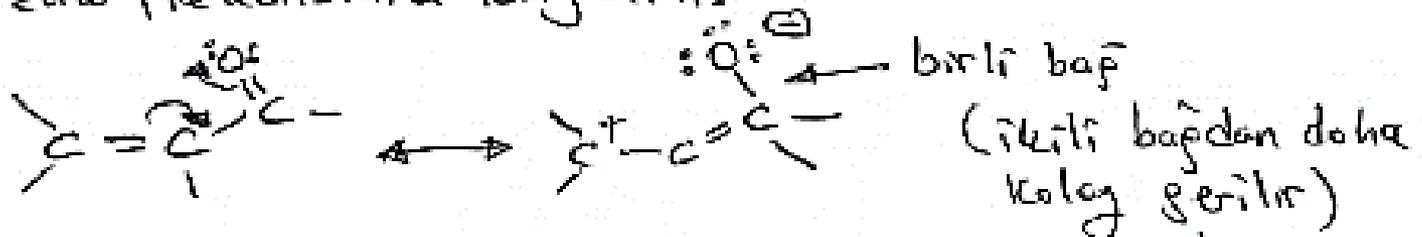
Çizelge 1.8.A. Aldehit ve Ketonların Belirgin Kızılötesi Soğurması

Titreşim Tipi	Soğurmanın Konumu ^a	
	cm ⁻¹	µm
Aldehitler		
C-H gerilme -CHO	2700-2900	3,45-3,70
C=O gerilme	1700-1740	5,7-5,9
Ketonlar		
C=O gerilme	1660-1750	5,7-6,0

^a Diğer substitüentler ve halka gerilimi karbonil soğurması için verilen sınırların altına gikmesine sebep olur.

a) Diğer substitüentler ve halka gerilimi karbonil sığırma-
sının verilen sınırların altına gikmesine sebep olur.

Karbonil grubunun bir ikili bağ veya bir benzer halkası
ile konjügasyonu, $C=O$ sığırmasını yaklaşık 10 cm^{-1} kadar
daha düşük frekanslara koydurur.



Halkalı ketonlarda karbonil sığırmasının yeri halkanın
büyüklüğüne bağlıdır. Halka küçüldükçe $C=O$ gerilme
bandı daha yüksek frekanslara koyar.

Ayrıca aldehitlerin $-CHO$ grubunun $C-H$ bağ titreşimleri
 $2700-2775\text{ cm}^{-1}$ ve $2820-2900\text{ cm}^{-1}$ bölgelerinde kolayca
tanınabilen iki zayıf band verir.

B. Aldehit ve Ketonların NMR Spektrumları

^{13}C -NMR spektrumları: Bir aldehit veya ketonun karbonil karbon atomu, δ 180-200 bölgesinde tipik NMR sinyalleri verir. Neredeyse bu bölgede başka sinyaller olmadıgından, bu bölgede bir sinyalin bulunması bir karbonil grubunun varlığını kuvvetle düşündürür.

^1H -NMR Spektrumları: Bir aldehit protonu, ^1H -NMR spektrumunda hemen hemen diğer protonların süzme yapmadığı oldukça düşük alandaki bir bölgede (δ 9-10) bir sinyal verir ve bu yüzden kolayca tanımlanabilir.

Alifatik aldehitlerin aldehit protonu, komşu karbon atomundaki protonlarla spin-spin eşleşmesi yapar ve yarılmanın şekli, α -karbon atomundaki sübstitüsyon derecesini ortaya çıkarır. Örneğin asetoldehitte (CH_3CHO), aldehit protonu, metilin üç protonu tarafından dörtliye ve metil protonlarının pikiri ise aldehit protonu tarafından bir ikiliye (doublet) yarılar.

Problemler :

1. Bir A bileşiği, Tollens ayıracı ile reaksiyon veriyor. Bu A bileşiği CH_3MgBr ile reaksiyona sokulur ve ardından hidroliz edilirse B bileşiğini verir. B bileşiğinden 1 mol suyun çekilmesiyle C bileşiği oluşur. C bileşiği ozonla reaksiyona sokulup ardından Zn/HOAc ile indirgenirse 1 mol etanal ve 1 mol propanon elde edilir. A, B, C bileşiklerinin yapı formüllerini bulunuz ve bileşiklerin adlarını yazınız.

2. Sikloheksanonun Baeyer-Villiger yükseltgenme reaksiyonunun mekanizmasını yazarak ürününü belirtiniz.

Hatırlatma: Sikloalkanonların (halkalı ketonların) Baeyer-Villiger yükseltgenme ürünleri laktondur.

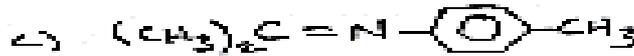
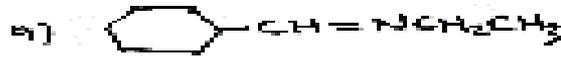


3. Sikloheksanon ve asetofenon bileşiklerinin semikarbozan ve 2,4-dinitrofenilhidrazon türevelerini oluşturunuz.
4. Siklopentanonun dietilamin ile verdiği N,N-dietil-1-siklopentaminin oluşumunu reaksiyonun yürüyüşünü yazarak gösteriniz.
5. Uygun bir alkenden çıkarak 1-sikloheksil-2-bütin-1-ol bileşimini elde edebileceğiniz bir sentez tasarlayınız.
6. 2,4-Hekzandiol pozitif iyodoform testi verir. Reaksiyon denklemlerini yazarak açıklayınız.
7. 2-Bütanon ile formaldehit ve dimetilamin hidroklorür arasındaki Mannich reaksiyonunu yazınız.
8. Aşağıdaki aldehitleri, artan etkililiklerine göre sıralayınız.
 CH_3CHO , ClCH_2CHO , Cl_2CHCHO , $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$
9. Aşağıdaki aldehitlerden herbirinin hidratlaşma denklemini yazınız, Hangi hidrat daha kararlıdır.
a) Br_2CHCHO b) $\text{Br}_2\text{CHCH}_2\text{CHO}$

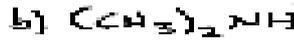
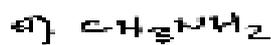
10. Sütlökekzanonun az miktarda HCl ile eren metanol
tündeki gözeltisimde bulunan organik bileşiklerin yapı-
larını yazınız.

11. Bir aldehit ya da keton ile Grignard bileşiğinden çıkarak
2-butanol elde etmek için iki sentez yolu öneriniz.

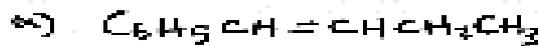
12. Bir karbonil bileşiğinden çıkarak aşağıdaki iminleri
nasıl hazırlarız.



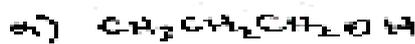
13. Sütlökekzanonun aşağıdaki bileşiklerle reaksiyonunda
oluşan ürünler nelerdir?



14. Aşağıdaki bileşikleri Wittig reaksiyonu yardımıyla nasıl
hazırlayabileceğimizi reaksiyonun yürüyüşünü de göster-
erek yazınız (organik halojenler ve karbonil bileşiği
ile başlayınız).



15. Aşağıdaki alkollerden herbiri, aldehit ve ketonun
Nabiu ile indirgenme reaksiyonunu ile nasıl elde edilir?



16. Aşağıdaki bileşiklerden hangisi pozitif Tollens testi verir?



18. Gerektiğinde aldehit, keton ve nitroalkenin elinizde var olduğunu varsayarak, aşağıdaki bileşiklerin nasıl elde edileceğini göstererek yazınız.



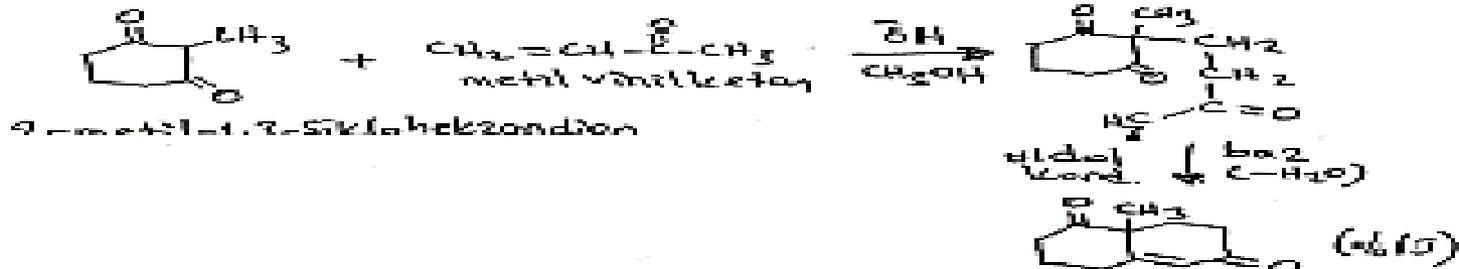
19. Aşağıdaki dönüşümü nasıl yaparsınız?



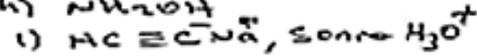
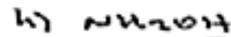
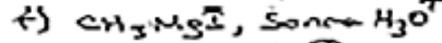
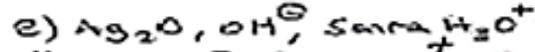
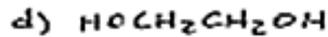
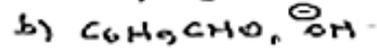
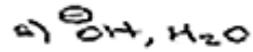
Yöntem:

Aşağıdaki reaksiyonda, konjüge aldol kutulmasını (Michael katılması) basit bir aldol kondenzasyonu izlemekte ve halkalaşma meydana gelmektedir. Bu yöntem, "Robinson halkalama" (halka oluşumu) reaksiyonu olarak bilinir.

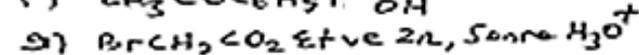
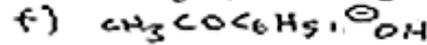
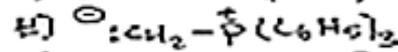
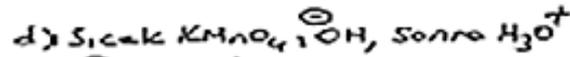
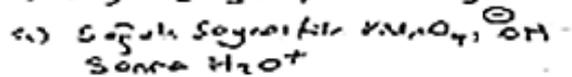
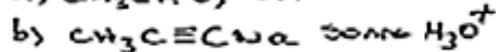
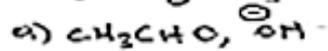
Örnek:



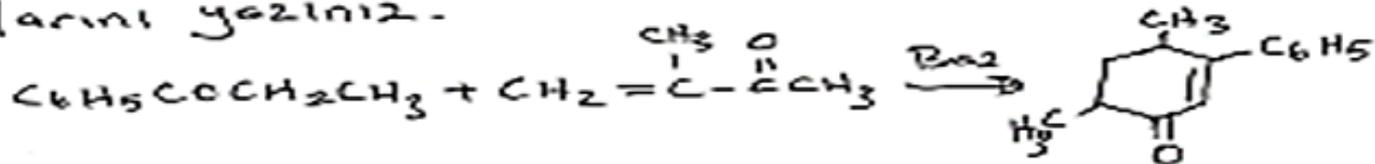
20. Propanalın aşağıdaki reaktifler ile verdiği reaksiyonları (eğer olursa) ve ürünlerin yapı formüllerini yazınız.



21. 4-Metilbenzaldehit, aşağıdakilerden her biri ile reaksiyona girdiği zaman hangi ürünler oluşur.



22. Aşağıdaki reaksiyonun (Robinson Halkalama), basamaklarını yazınız.

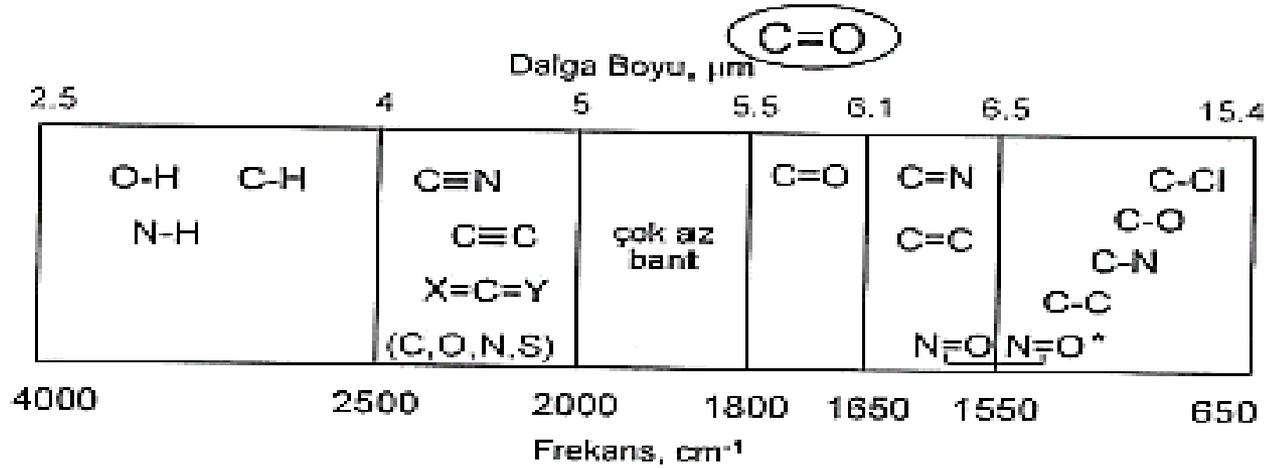


Not: Daha fazla öğrenme kazanımı elde edebilmek için "Uygulama-Değerlendirme-Karşılaştırma Soruları" Problem Föyünü edininiz.

EKLER

Bu bölümde, aldehit ve ketonların spektroskopik özellikleri ile ilgili örnek spektrumlar verilmiştir.

Bunun amacı, hem konuyu bütünleştirmek hem de KİM317 Organik Kimya III dersinin ilgili bölümünün daha kolay anlaşılır olmasını sağlamaktır.

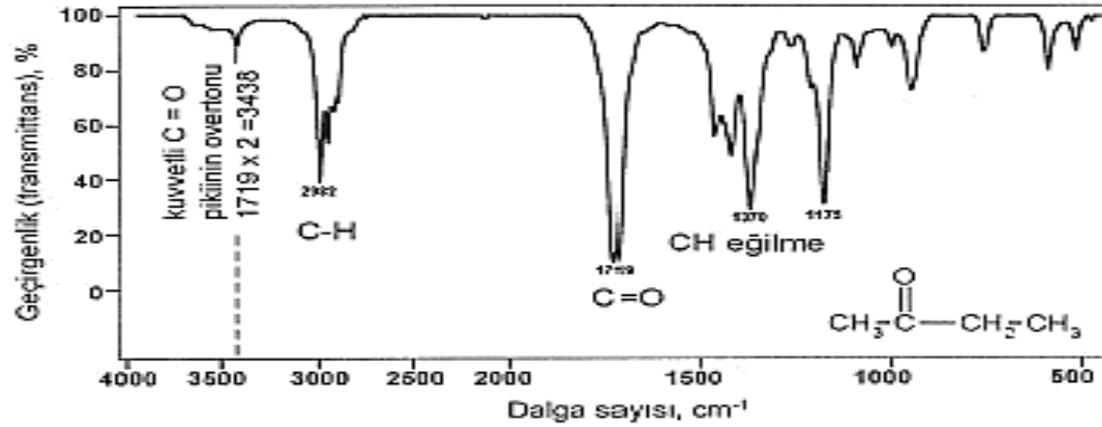


Karbonil gerilme titreşimi bu bölgedeki absorpsiyonu ile tanımlanır. Ketonlar, aldehytlar, asitler, amidler, ve karbonatlar, esterler, asit klorürler ve asit anhidridleri için C=O spektrumdaki en kuvvetli piktir; bu durum C=O dipol momentinin büyük olmasından ileri gelir. Örneğin,

- Asit klorür 1800 cm^{-1}
- Ester 1735 cm^{-1}
- Aldehit 1725 cm^{-1}
- Keton 1715 cm^{-1}
- Karboksilik asit 1710 cm^{-1}
- Amid 1690 cm^{-1}

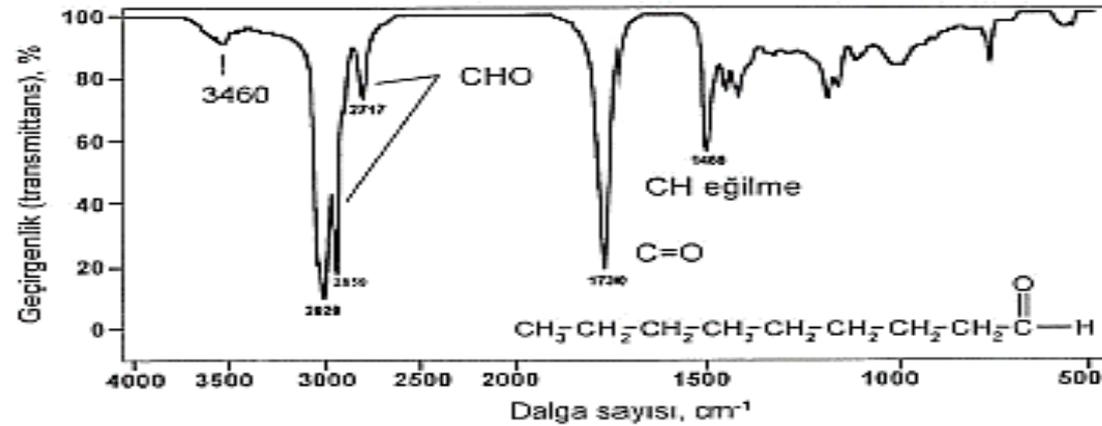
Örnek. 1

Karbonil Grubu, C=O Gerilme: 2-Bütanon (keton)



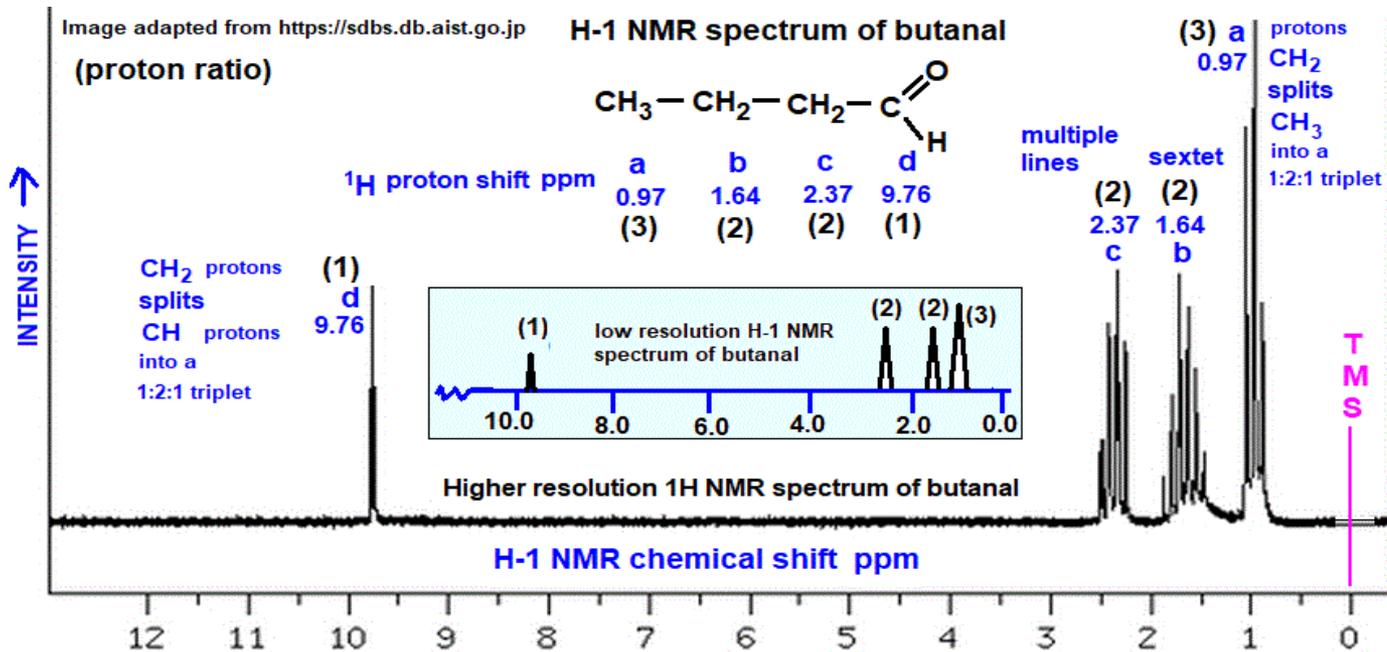
Örnek. 2

Karbonil Grubu, C=O Gerilme: Nonanal (aldehit)

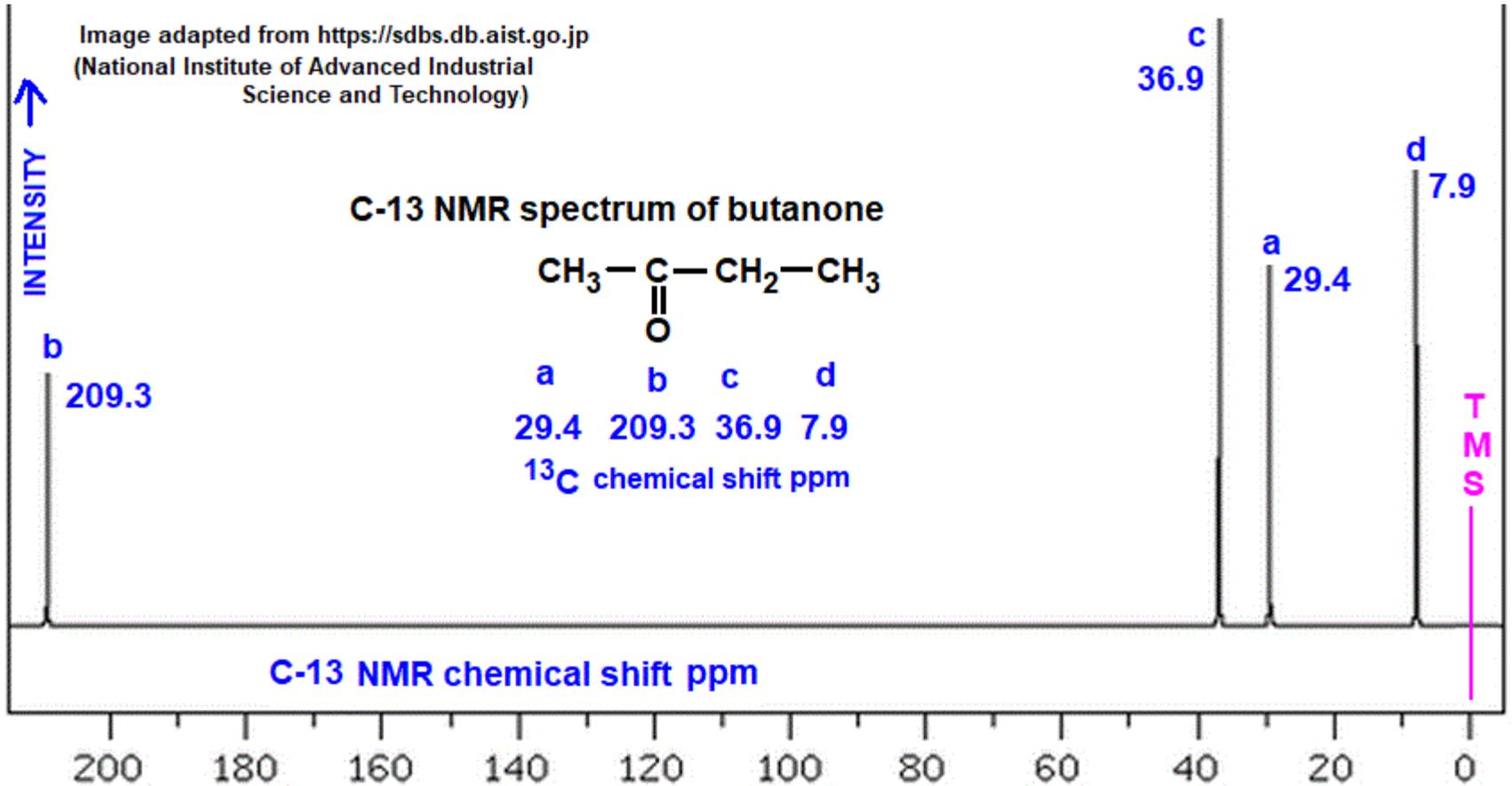


IR Spektroskopisi

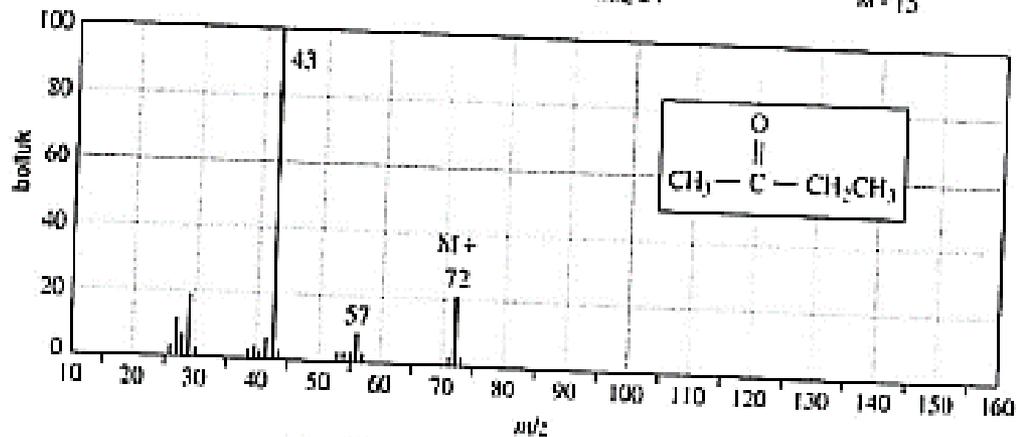
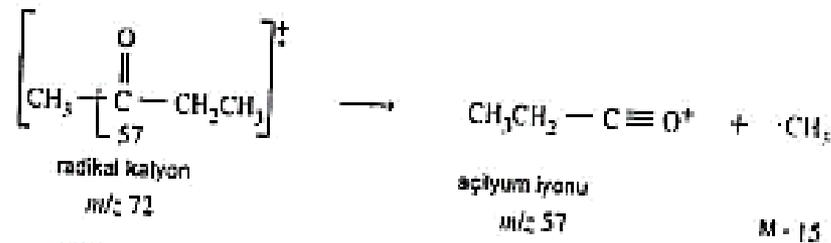
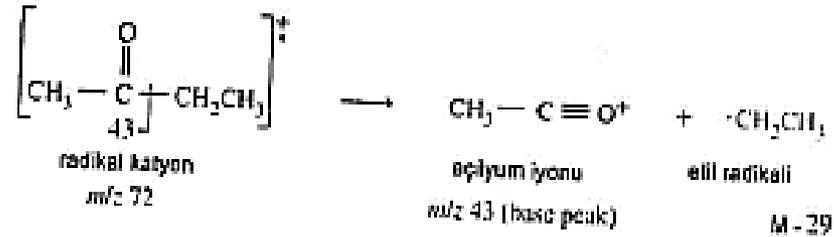
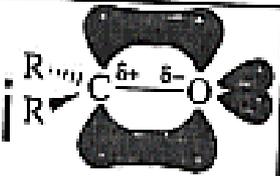
- 1710 cm^{-1} civarında kuvvetli C=O gerilmesi
- Konjugasyon frekansı düşürür.
- Halka gerginliği frekansı artırır.
- Aldehitin ilave olarak C-H gerilmesi : iki absorpsiyon: 2710 cm^{-1} ve 2810 cm^{-1} .



Geniş Bant Protonla eşleşmesiz (Broadband Proton Decoupled) ^{13}C -NMR spektrumu

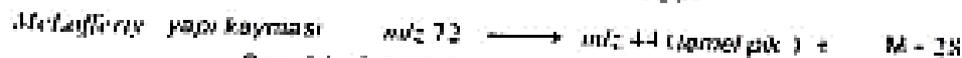
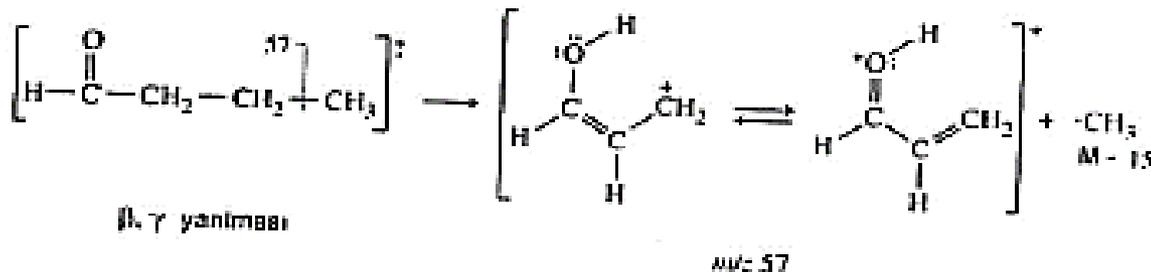
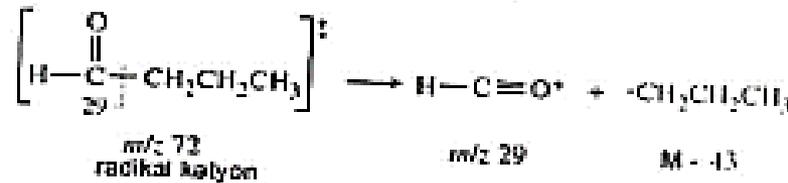
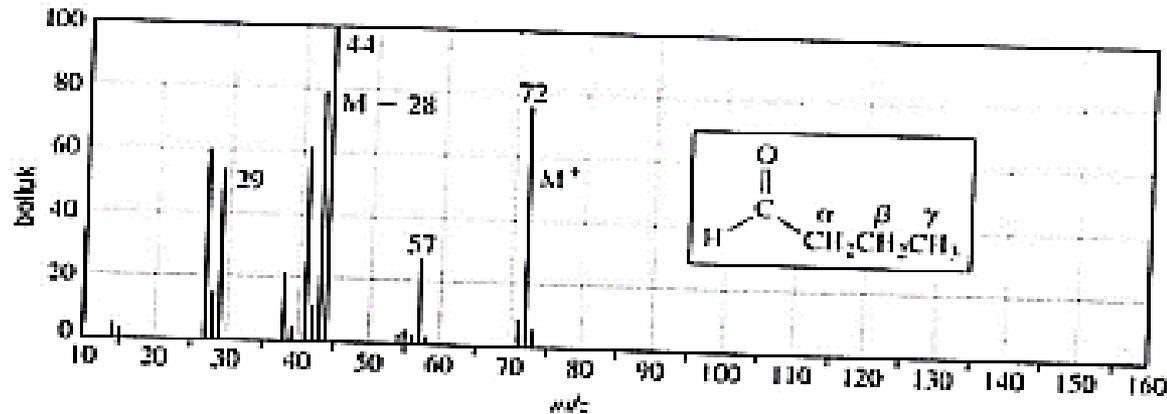


2-Butanon: Kütle Spektrometrisi



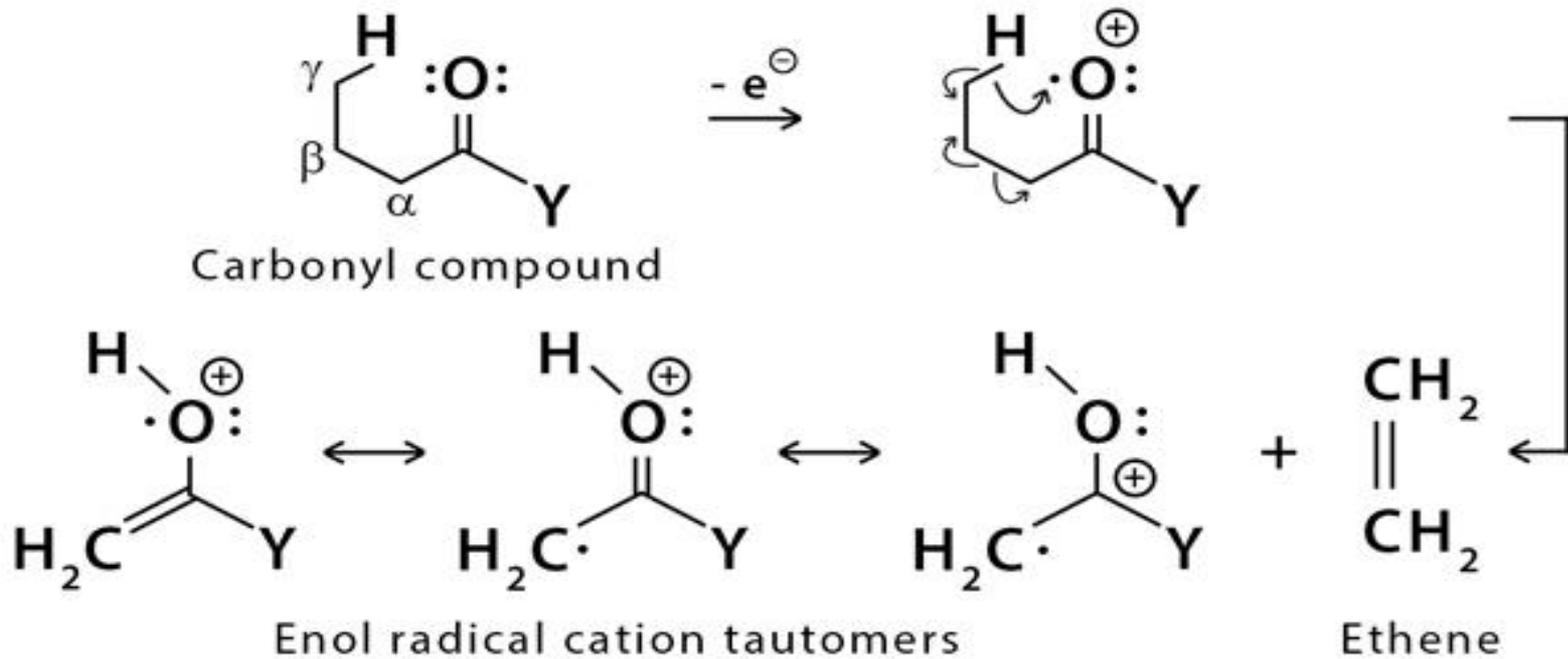
⇒

Butiraldehit: Kütle Spektrometrisi



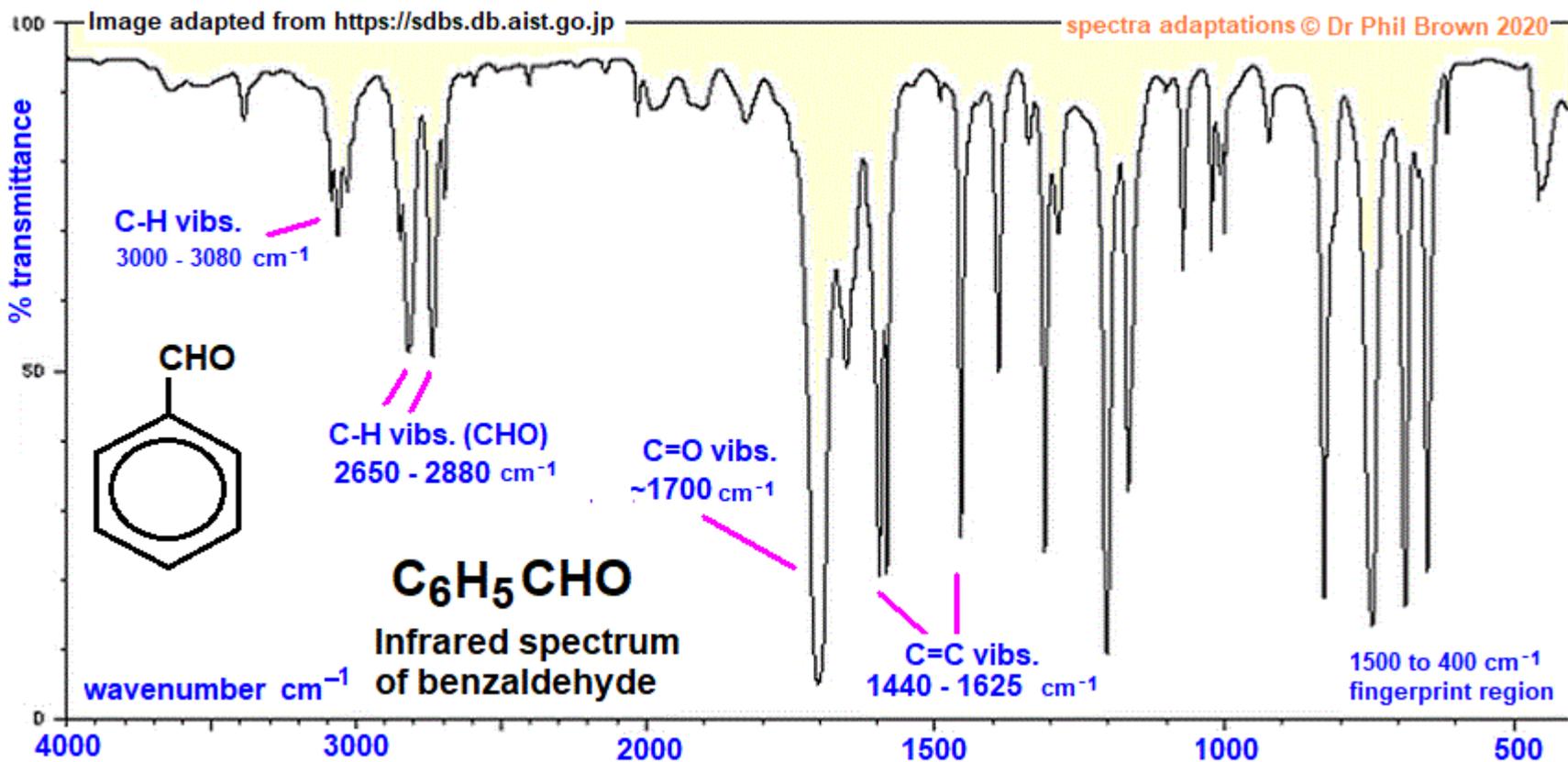
Copyright © 2005 Pearson Prentice Hall, Inc.

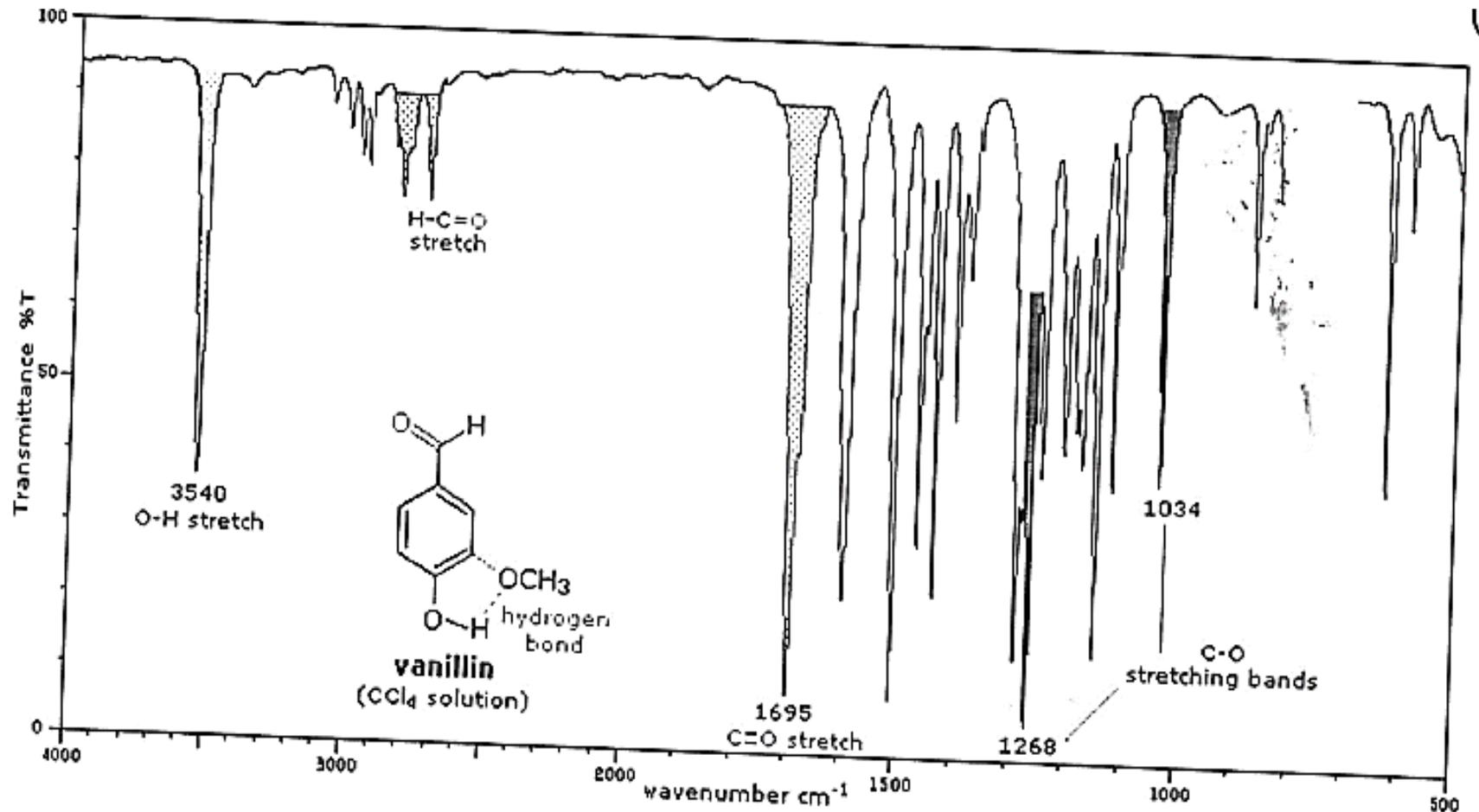
Mechanism of McLafferty Rearrangement

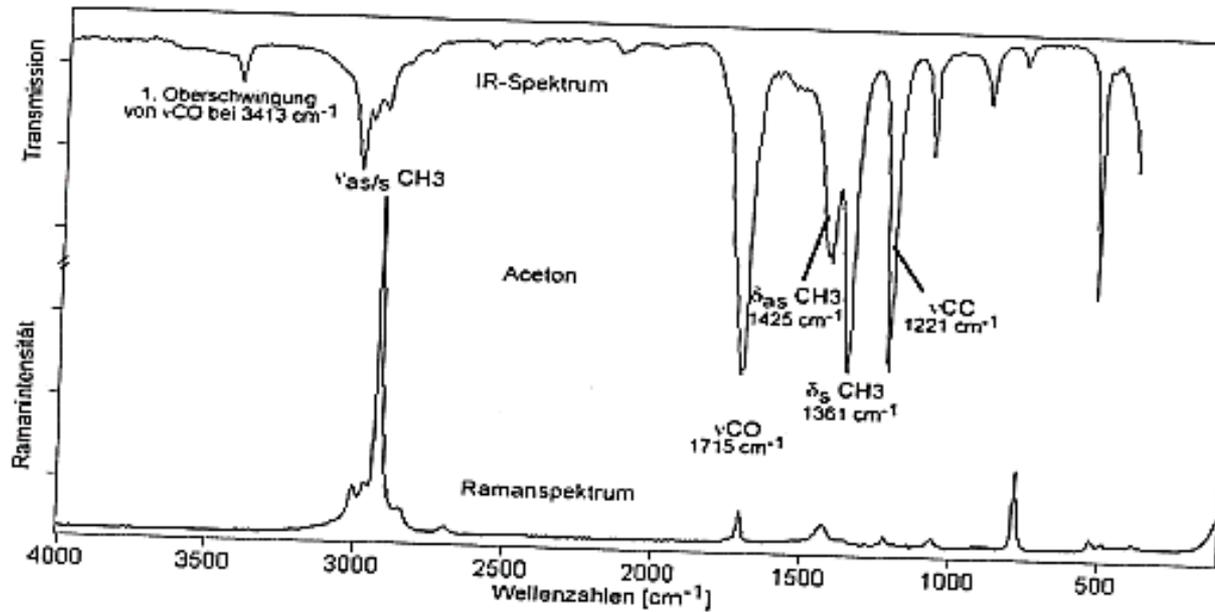
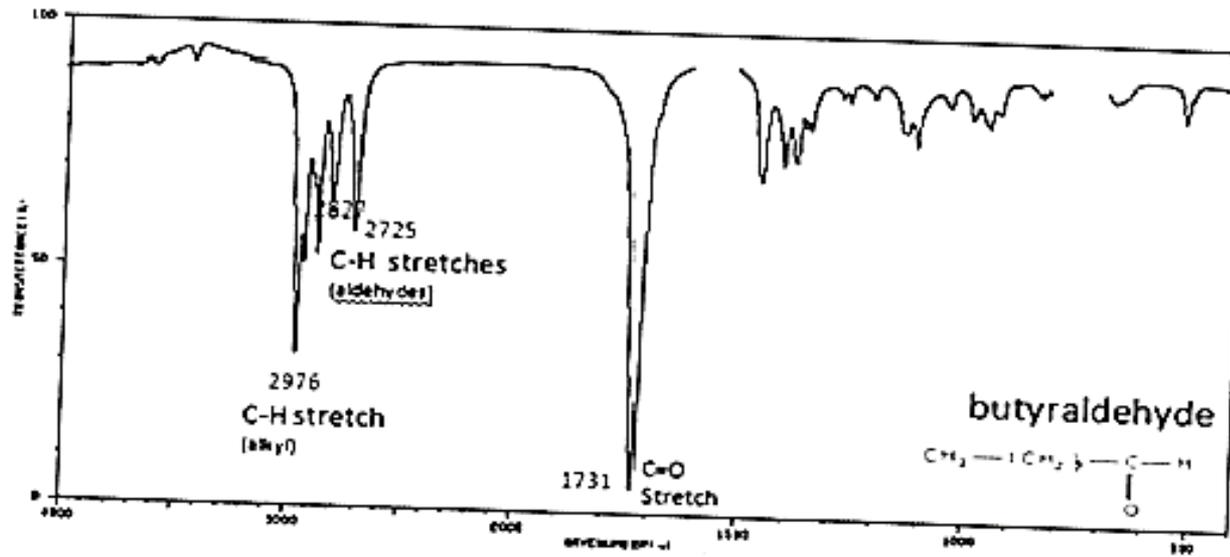


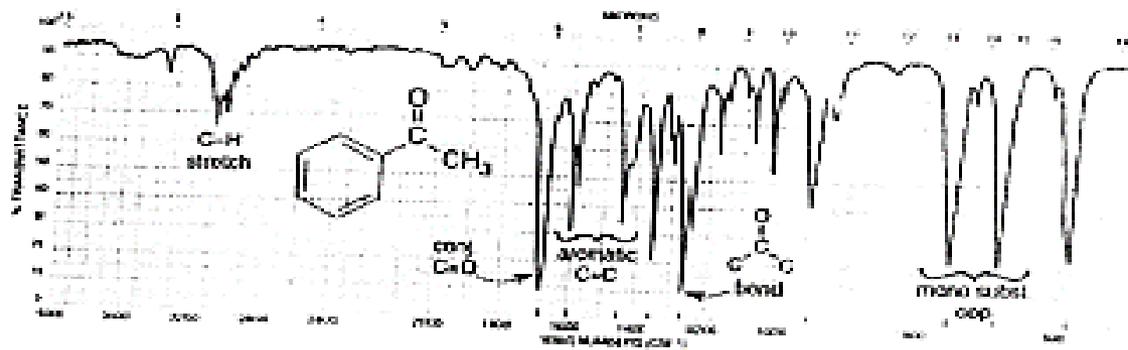
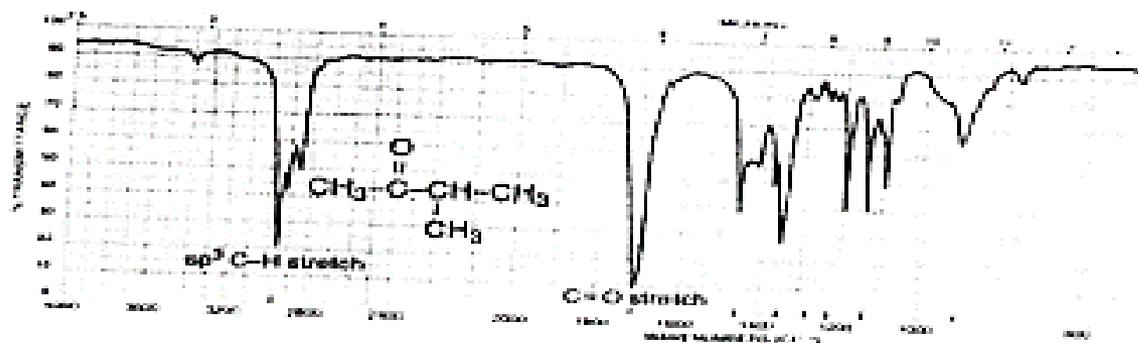
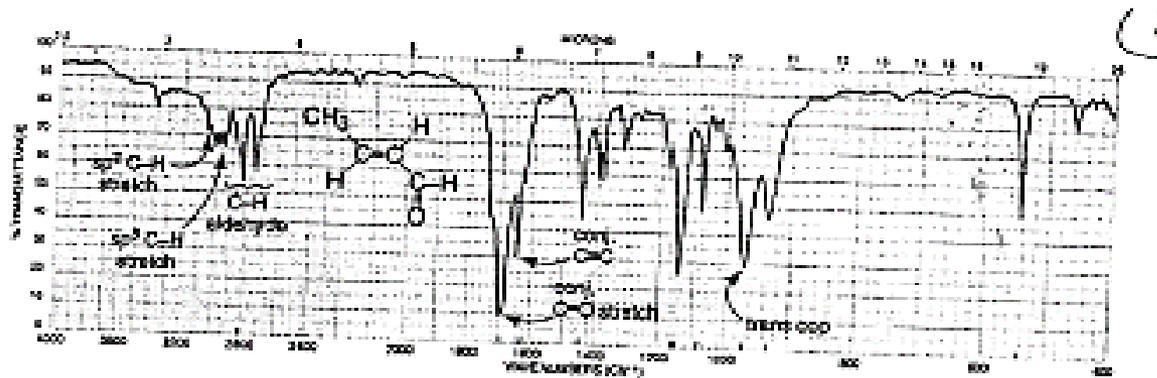
Note: Y can be H, R, OH, OR or NR_2

ChemistryLearner.com

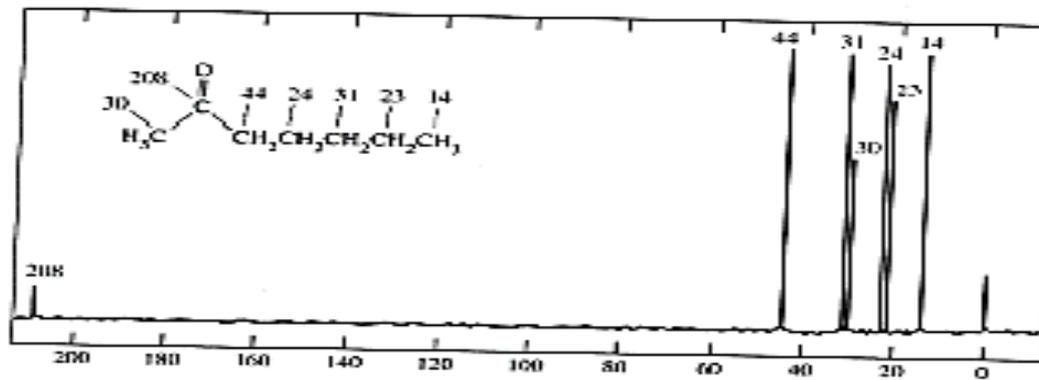
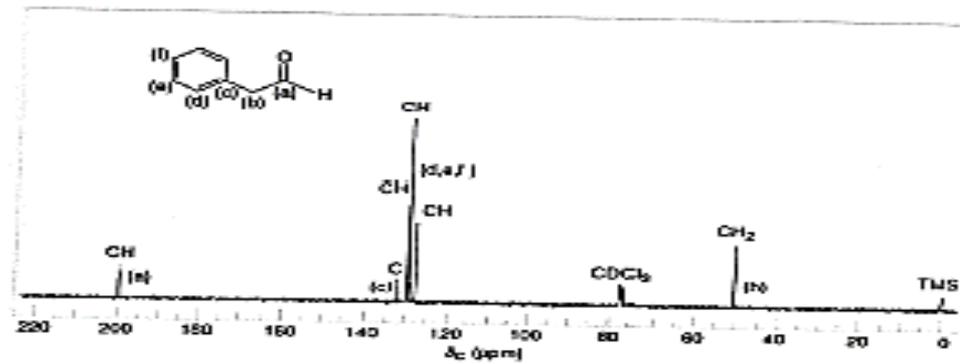
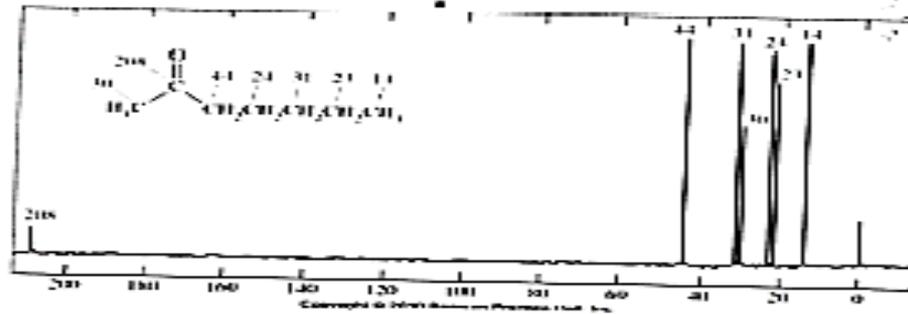




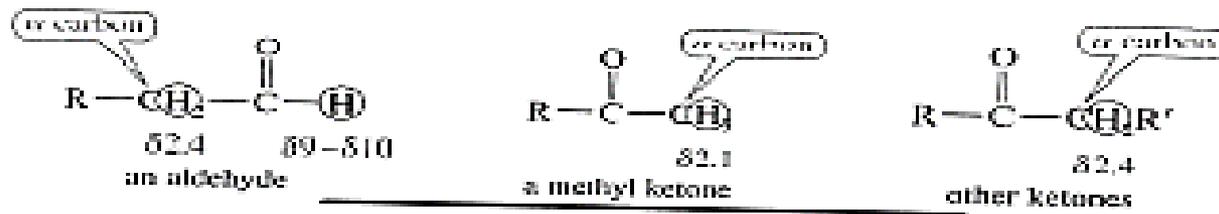
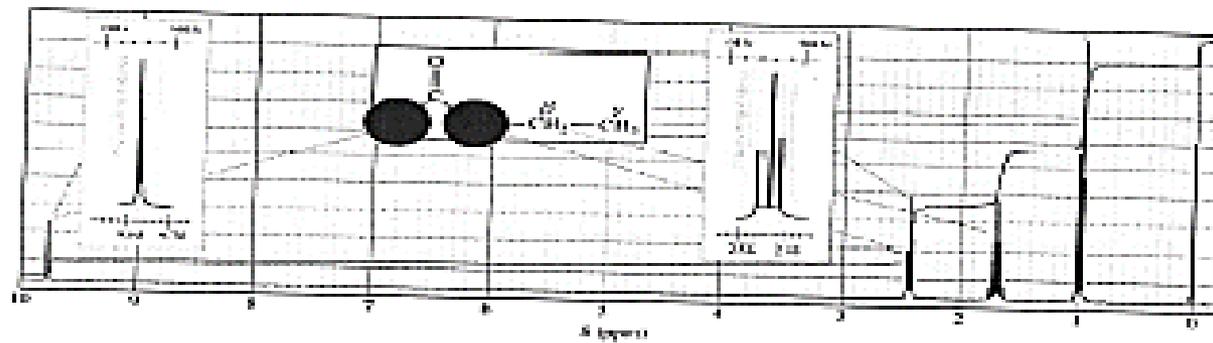
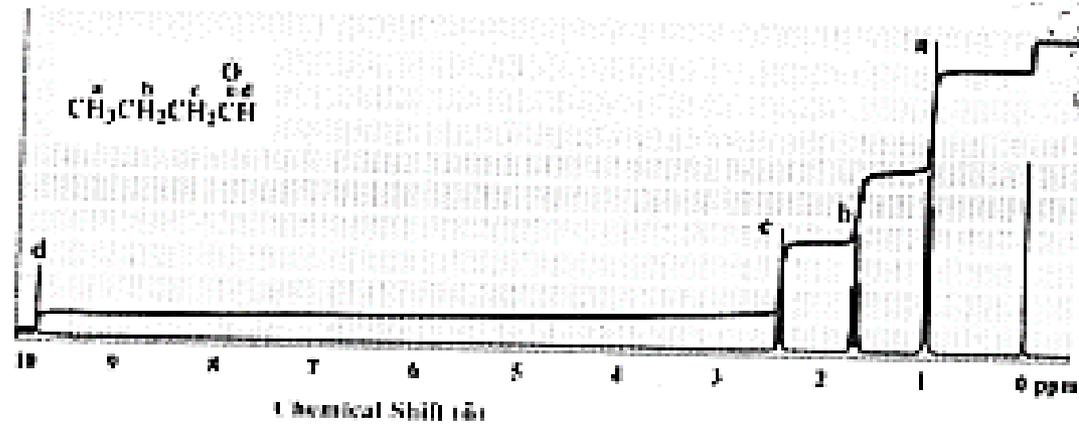




¹³C spektrumları



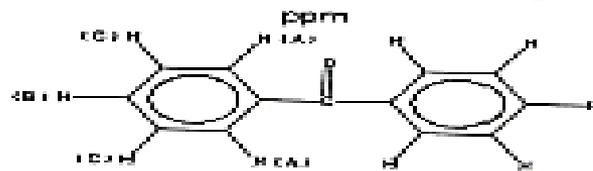
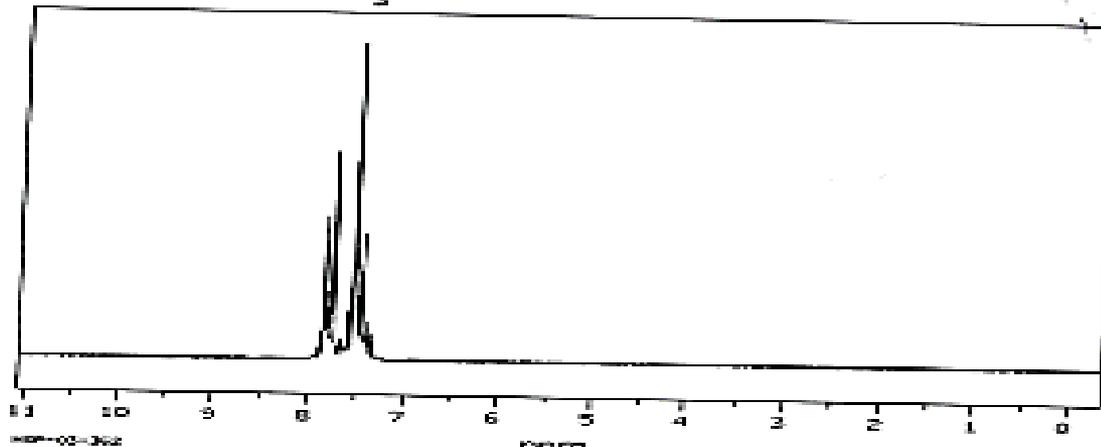
¹H-NMR Spektrumları



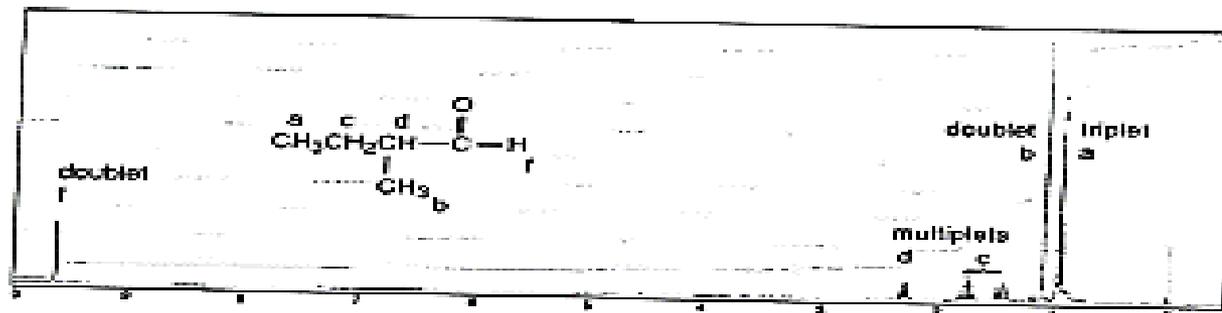
Benzofenon

89.56 MHz

0.044 g : 0.5 ml CDCl₃

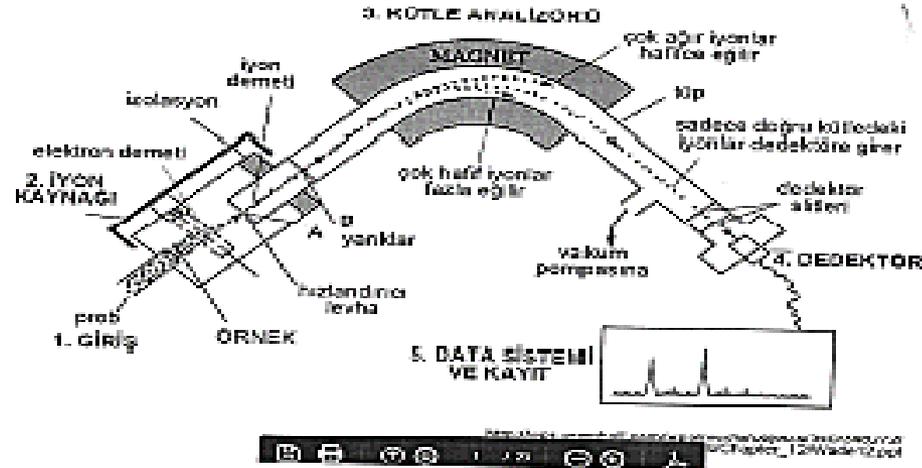


	-(ppm)
A	7.790
B	7.57
C	7.46



Kütle Spektromları

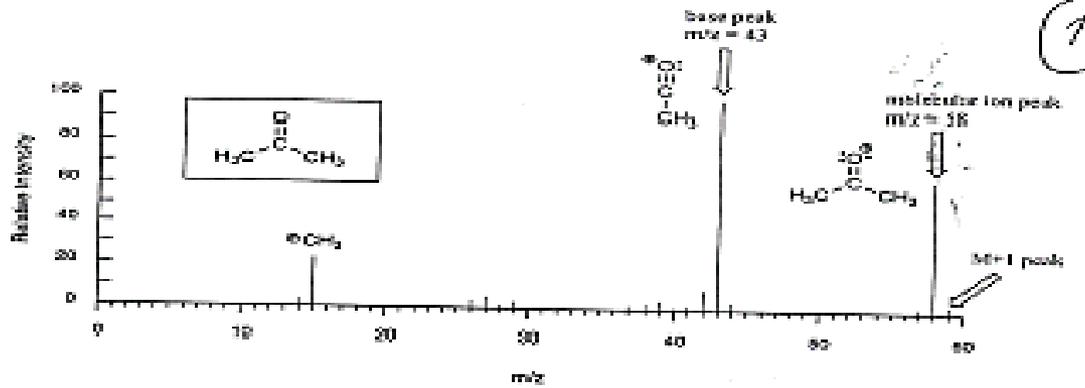
Kütle spektrometresi bir molekülün yapısında bulunan kütlelerin spektrumunu verir. Spektrumun x eksenini oluşturan iyonların kütlelerini (m/z), y eksenini her iyonun başlı (relatif) miktarını (yükünlüğü) gösterir.



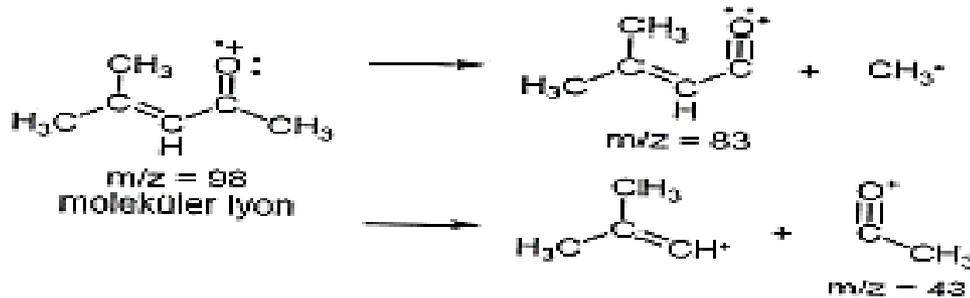
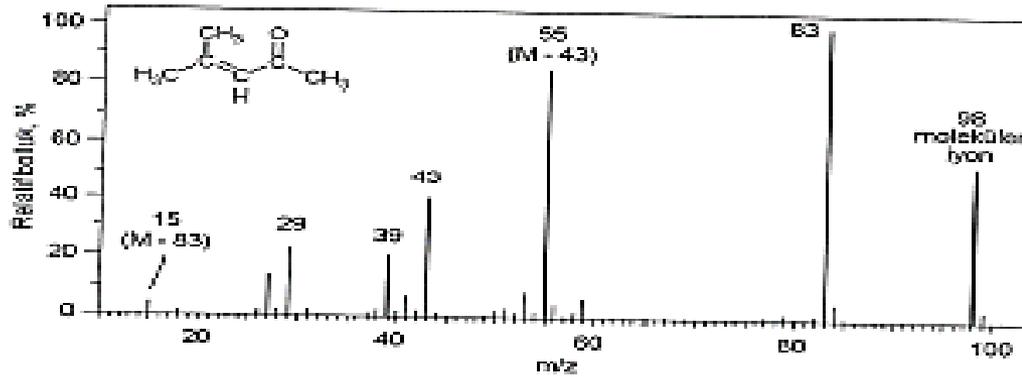
Tablo-1: Bazı Elementlerin İzotoplarının Doğal Miktarları

Element ^(a)	En çok bulunan izotop	En çok bulunan izotopa göre, % diğer izotoplar ^(b)
Hidrojen	¹ H	² H 0.016
Karbon	¹² C	¹³ C 1.08
Azot	¹⁴ N	¹⁵ N 0.38
Oksijen	¹⁶ O	¹⁷ O 0.04
		¹⁸ O 0.20
Kükürt	³² S	³³ S 0.78
		³⁴ S 4.40
Klor	³⁵ Cl	³⁷ Cl 32.5
Brom	⁷⁹ Br	⁸¹ Br 98.0

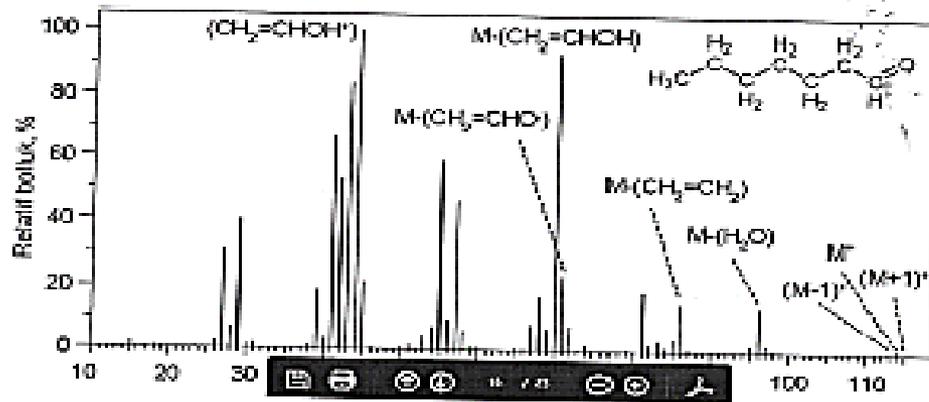
(a) Fluor (¹⁹F), fosfor (³¹P) ve iyot (¹²⁷I) 'ün doğal izotopları yoktur



4-Metilpent-3-en-2-on (Mesitil oksit), $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$ (98,14)



n-Heptanal, C₇H₁₄O (114.19)



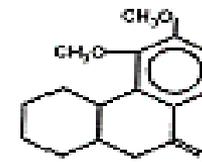
Parent value	246 nm
Ortho alkyl	3 nm
Para methoxy	25 nm

Calc. λ _{max} (EtOH)	274 nm
Obs. λ _{max} (EtOH)	276 nm

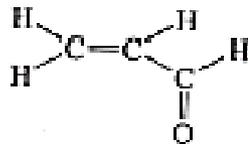
U.V Spektrumları



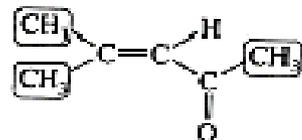
$\pi \rightarrow \pi^*$ λ_{max} 187 nm
 $n \rightarrow \pi^*$ λ_{max} 270 nm



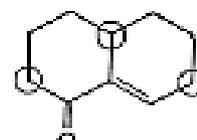
246 nm + 25 + 7 + 3 = 281 nm



propenal
 λ_{max} = 210 nm, ε = 11,000



three alkyl groups
 λ_{max} = 237 nm, ε = 12,000



three alkyl groups
 λ_{max} = 244 nm, ε = 12,500

* Konjugat karbonil bileşikleri için π-π* absorpsiyonu verir.

* Yarıda karbonil grubuna komşu C=C bağı, dalga boyunu yaklaşık 30 nm; ilave alkil grubu da 10 nm artırır.

KAYNAKLAR

Bu ders notlarının hazırlanmasında, aşağıdaki kaynaklardan yararlanılmıştır

1. Organik Kimya, 7. Basımdan Çeviri, T. W. Graham Solomons and Craig B. Fryhle. Çeviri Editörleri: Gürol Okay (Hacettepe Üniv.) ve Yılmaz Yıldırım (Gazi Üniv.) Literatür Yayıncılık, dağıtım, pazarlama San. ve Tic. Ltd. Şti, 2002.
2. Organik Kimya Yazmanın Kalbi, İkinci baskı. Editör prof. Dr. Yılmaz Yıldırım. Bilim Kitap Kirtastije Ltd. Şti. Ağustos 2014.
3. Organik Kimya, Ralph J. Fessenden, Joan S. Fessenden and Marshall W. Logue. Çeviri Editörü, Prof. Dr. Tahsin Uyar. Güneş Kitapevi Ltd.-Şti. Ankara, 1. Baskı, 2001.
4. Tüzün C, Organik Topkime Mekanizmaları, güncellenmiş 3. Baskı. Palme Yayınevi, Ankara (2007).
5. Organik Kimya, Yenilenmiş 7. Baskı, Celal Tüzün Palme Yayıncılık, Ankara (1986).
6. Genel Organik Kimya, Redaksiyon Doç. Dr. Ender Erdik, Ankara Üniversitesi Fen Fak., yayın No: 145 (1987).

* Daha detaylı bilgi edinmek için lütfen yukarıda belirtilen asıl kaynaklara başvurunuz.

* Bu ders notları, yazarın izni olmadan çoğaltılamaz, satılamaz, kaydedilemez ve dağıtılamaz.



• 2. BÖLÜMÜN SONU