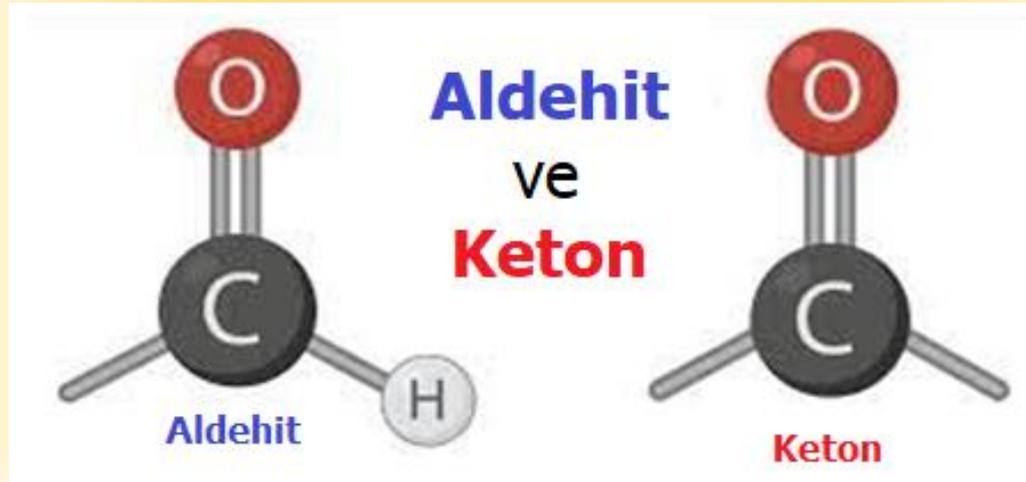


KİM0214 ORGANİK KİMYA II

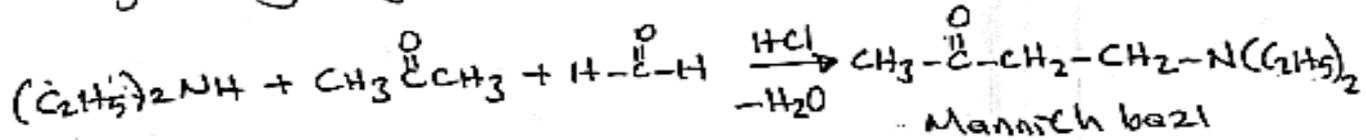
BÖLÜM 2: ALDEHİT VE KETONLAR



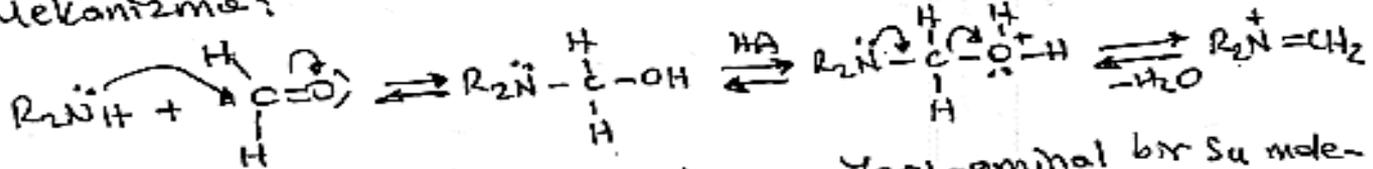
1.3.15. Mannich Reaksiyonları

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 :

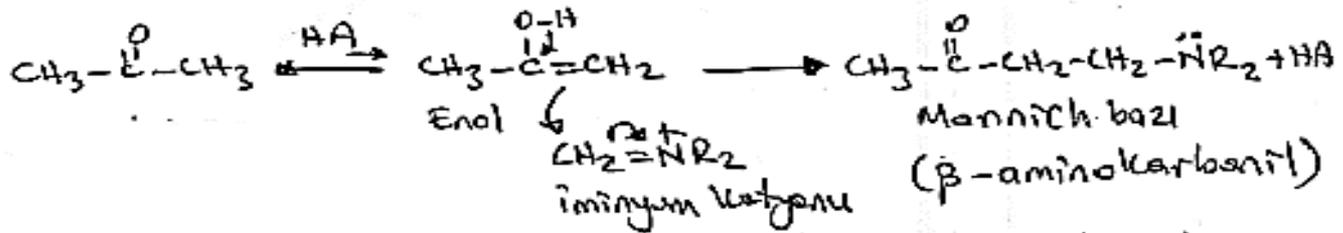


Mekanizma:



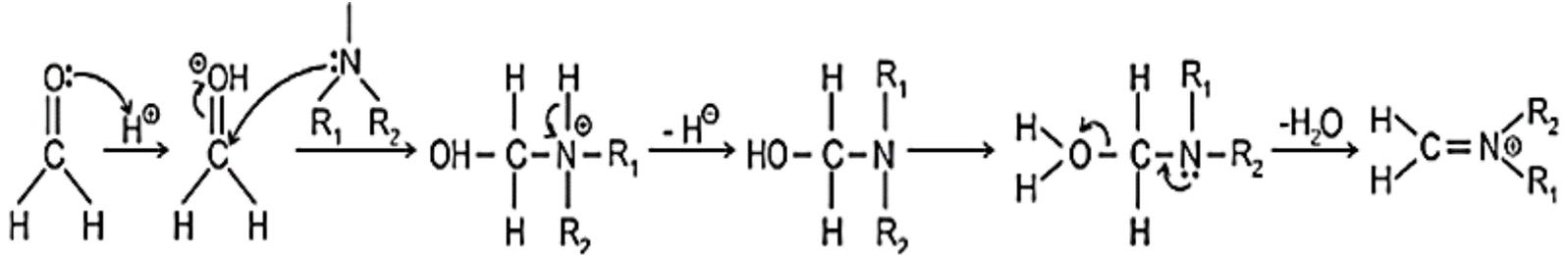
İkinci aminin aldehitle reaksiyonundan yarı-aminol oluşur.

Yarı-aminol bir su molekülü kaybederek iminyum katyonu oluşturur.

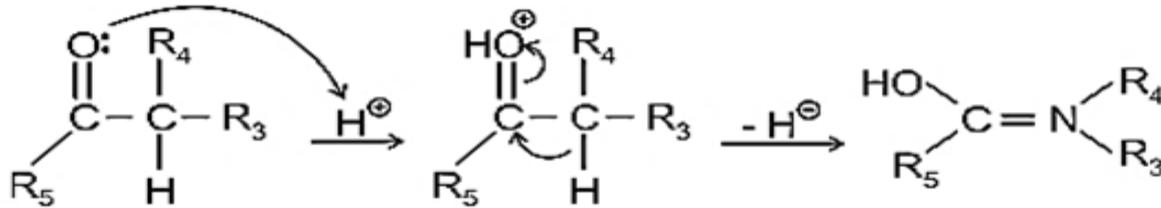


REAKSİYON MEKANİZMASI

1. Basamak: İminyum iyonunun oluşumu

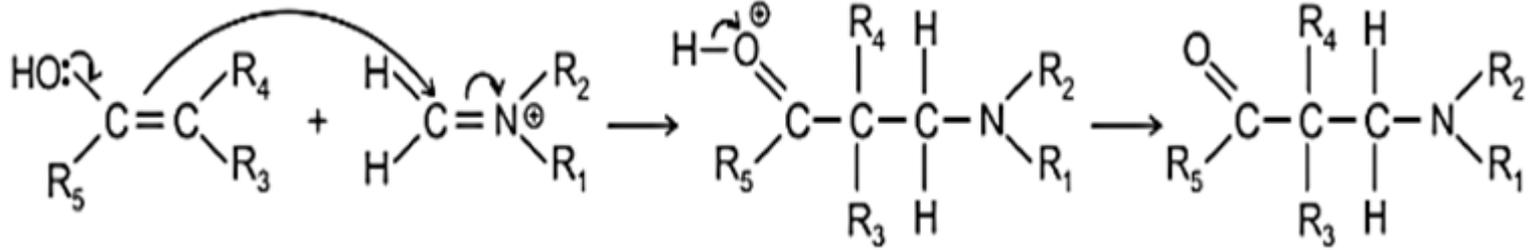


2. Basamak: Karbonil bileşiğinden enol oluşumu



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.

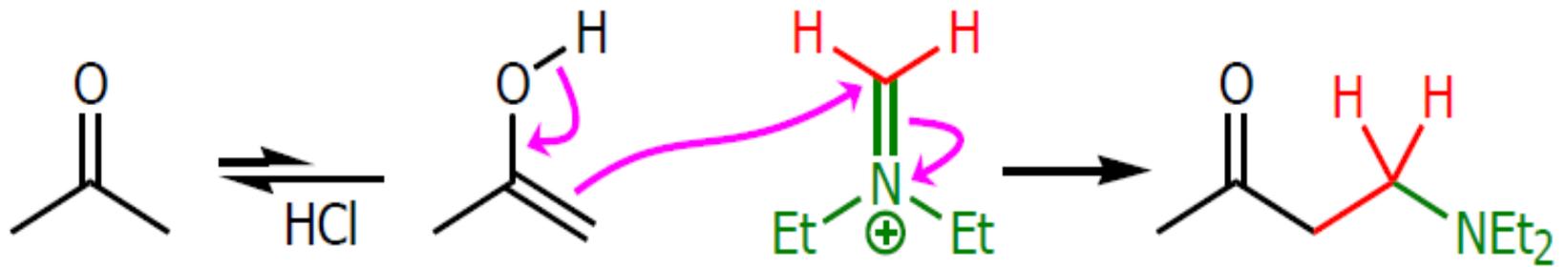
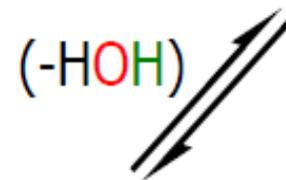
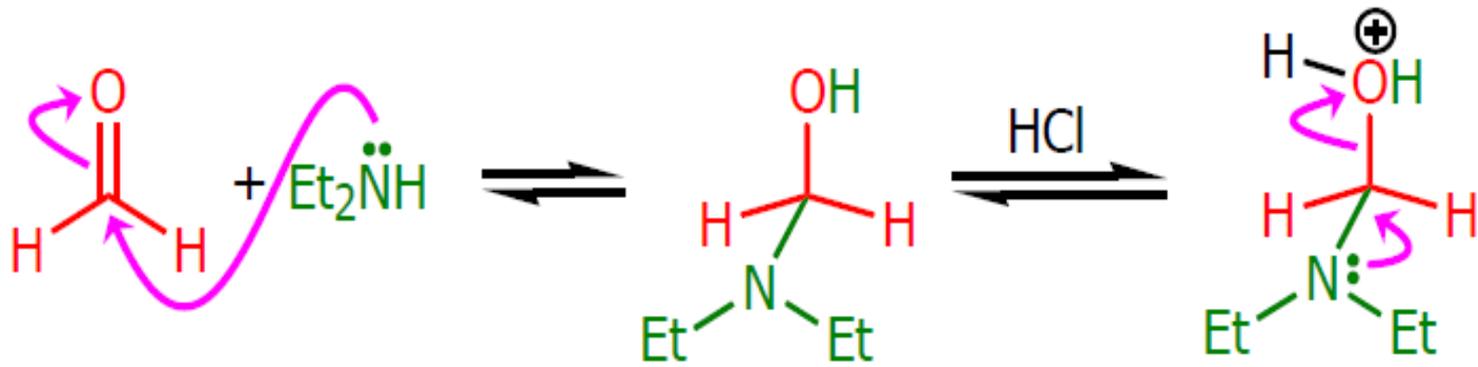
3. Basamak: Enolün elektrophilik iminyum iyonuna nükleofilik atađı



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

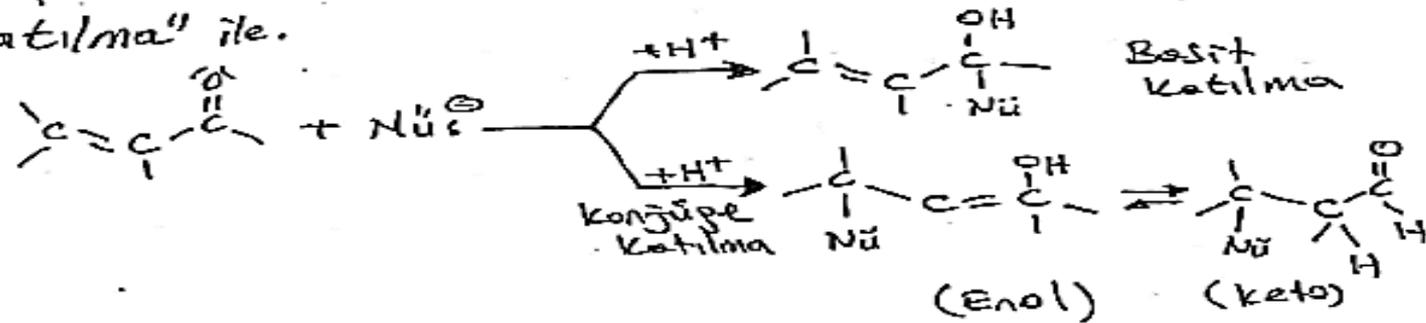
Mannich reaksiyonunun yürüyüşünü sözel olarak aşağıdaki gibi ifade edebiliriz:

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

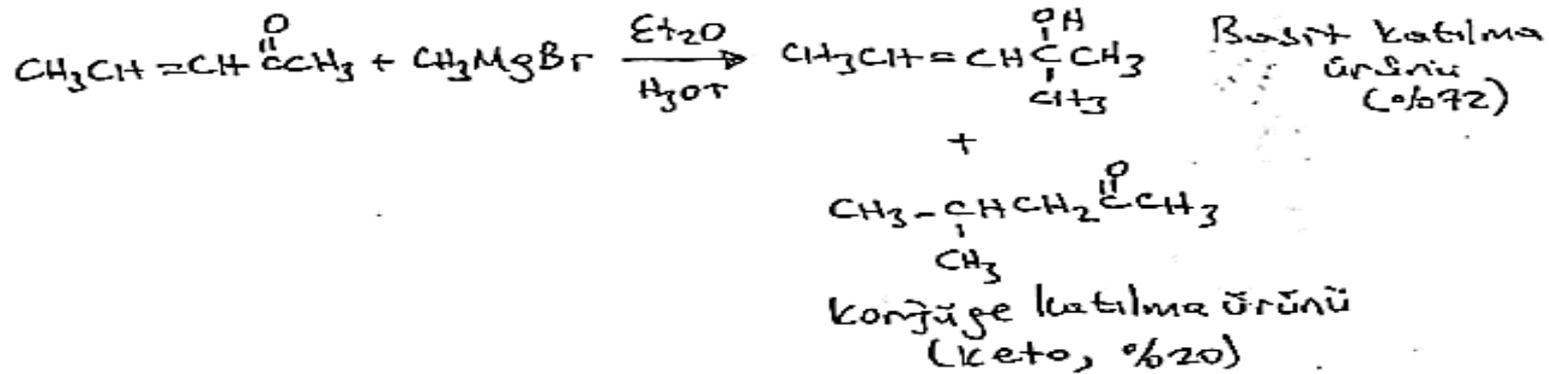


1.3.16. α - β - Doymamış Aldehit ve Ketonlara Katılmalar

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

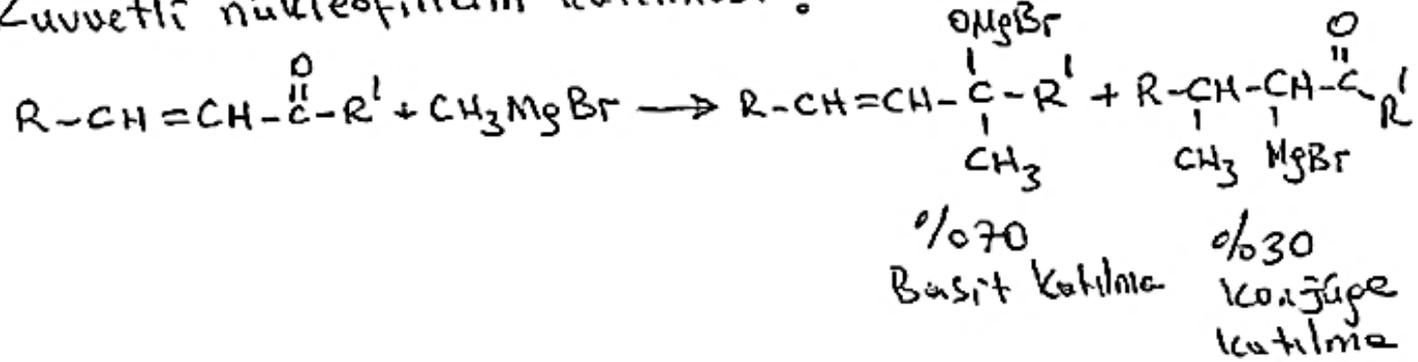


Örnek:

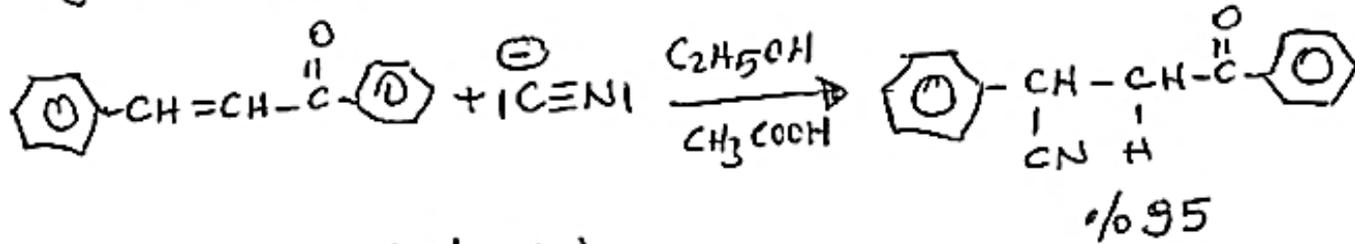


Sterik engel olmadığında, CH_3MgBr gibi kuvvetli nükleofiller daha çok basit katılma verir. Zayıf nükleofiller ise konjüğe katılmayı yeğler.

- Kuvvetli nükleofillerin katılması :



- Zayıf nükleofillerin katılması :



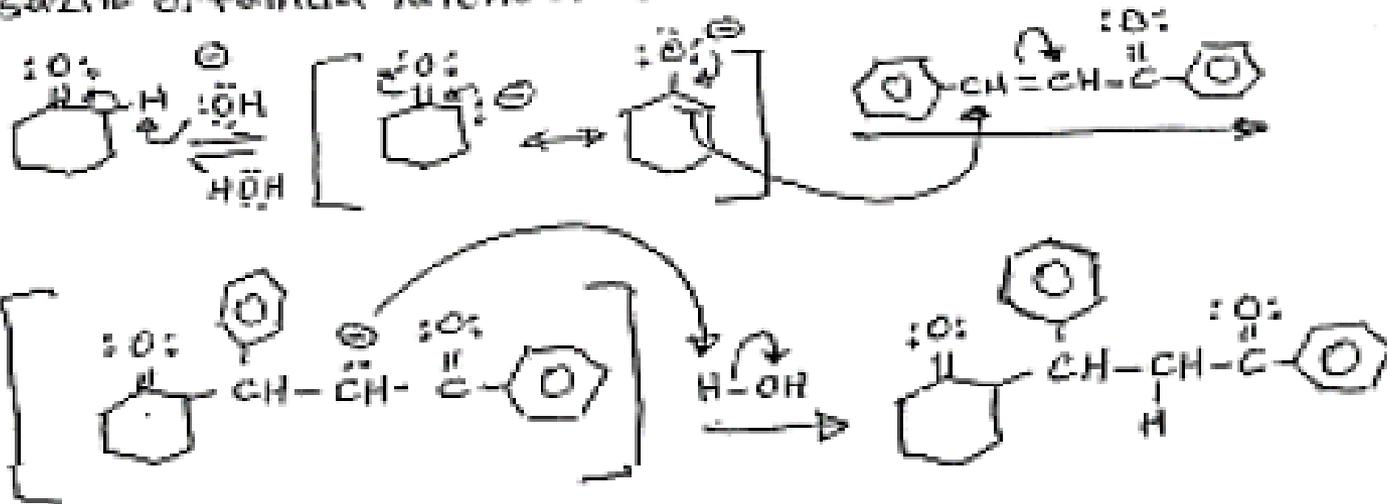
1.3.16.1. Michael Katılması

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 katılma konjüge katılma şeklinde ilerler.

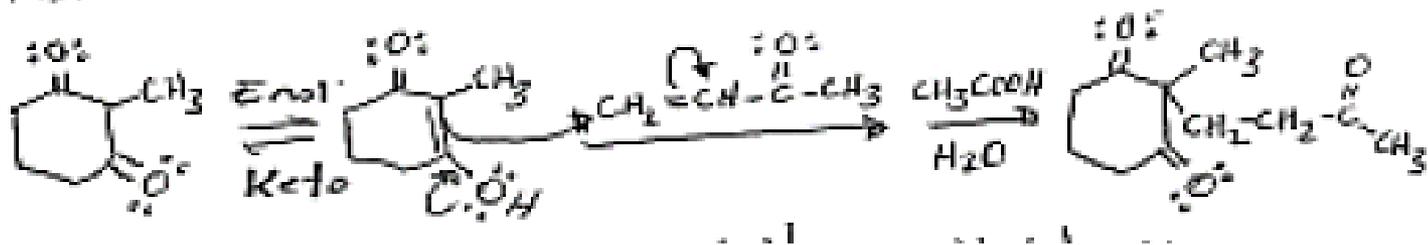
Bu katılma bazik ortamda enolat şeklinde katılma ile ilerler. Bazı durumlarda enoller (asidik ortam) de konjüge katılma yapabilir.

Reaksiyonun yürüyüşü :

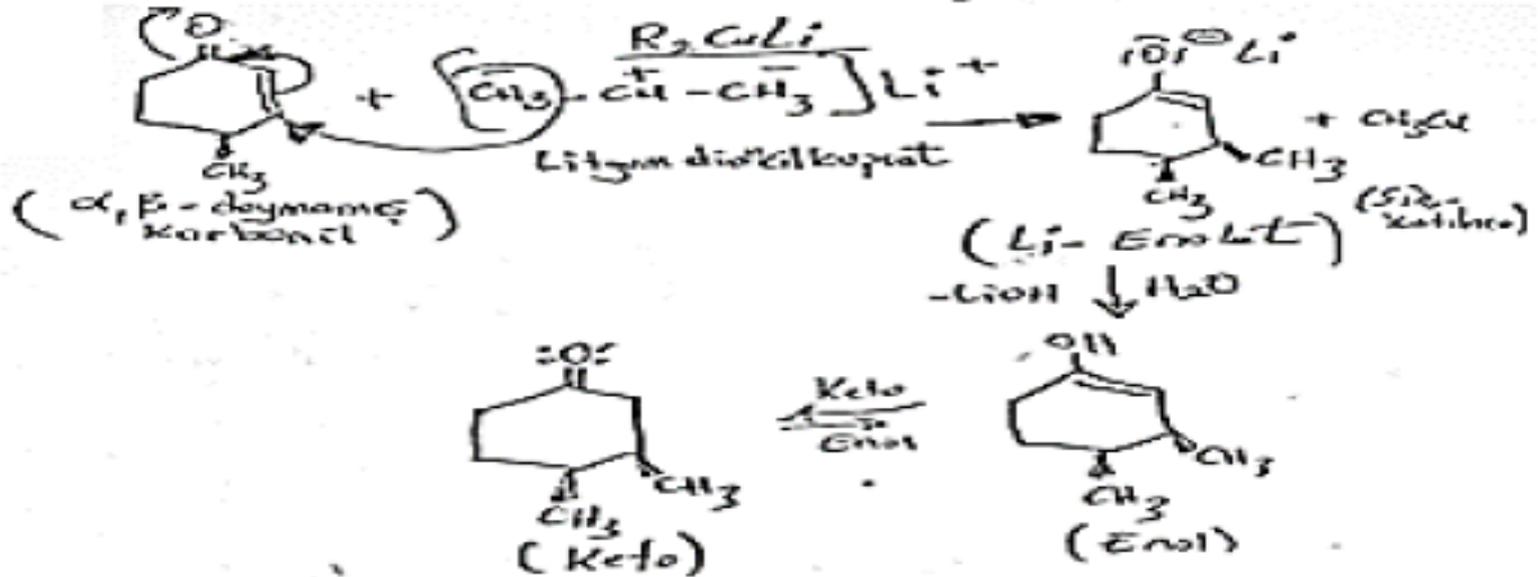
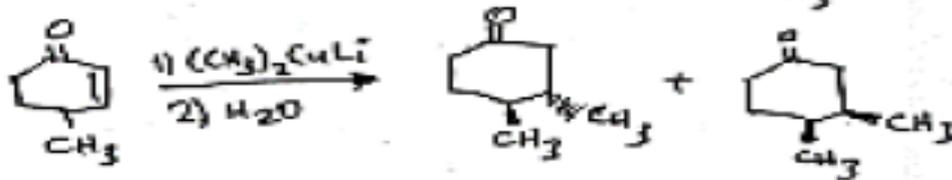
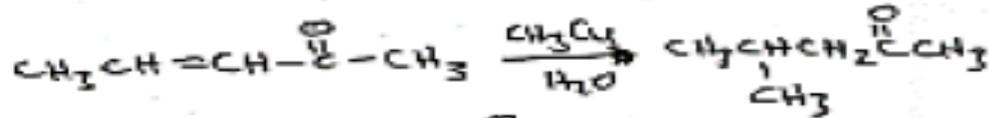
Bazik ortamda Michael Katılması :



-Asidik ortamda Michael Katılması :



1.3.16.2. Organobakır Reaktiflerinin Katılması
 organobakır reaktifleri, R_2Cu veya R_2CuLi (litium dialkilkuprat), α, β -doymamış karbonil bileşiklerine katılır ve katılma hemen hemen tamamen konjüge katılma şeklinde olur.

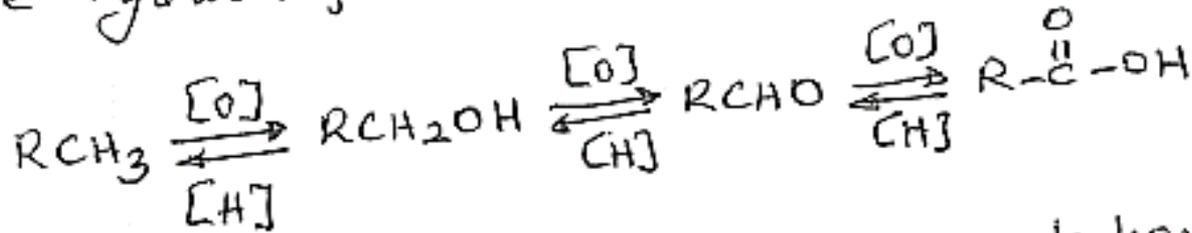


1.4. ALDEHİT VE KETONLARIN YÜKSELTGENME - İNDİRGENME REAKSİYONLARI

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 bileşim/atomu indirgeyen madde/reaktif "indirgen", yükseltseyene ise "yükseltgen" adı verilir.

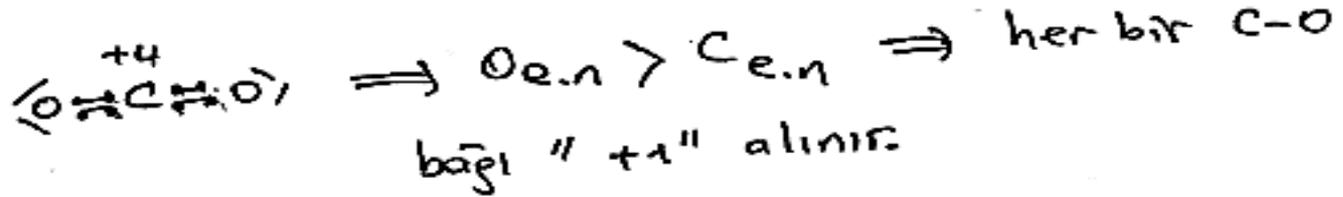
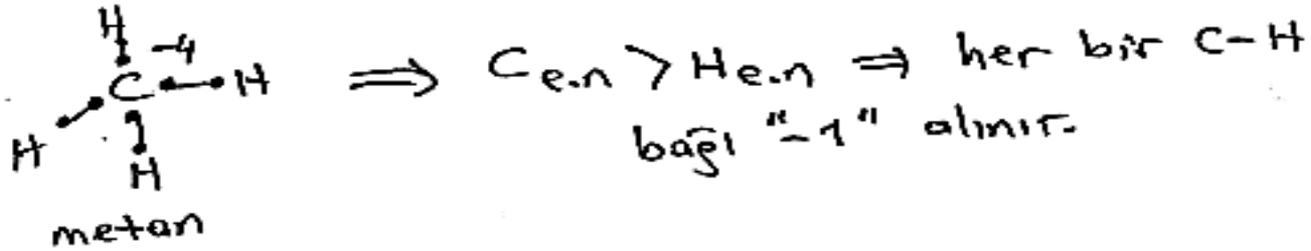


Yüks. → H sayısı azalırken, O sayısı artıyor
 İnd. ← H sayısı artarken, O sayısı azalıyor

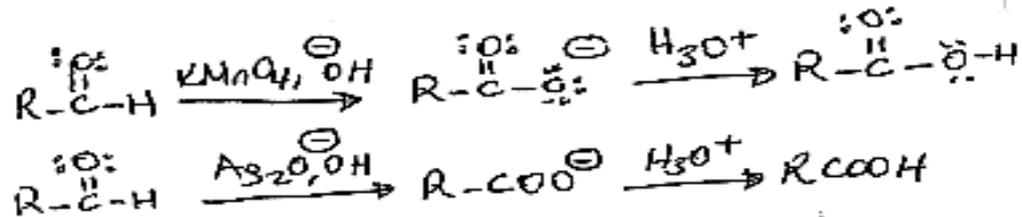
Bir organik bileşimin yükseltgenmesi, daha genel olarak karbandan daha elektronegatif herhangi bir elementin içeriğinin arttığı bir reaksiyon olarak tanımlanabilir. Örneğin hidrojen atomlarının yerine klor atomlarının geçmesi bir yükseltgenmedir.

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.

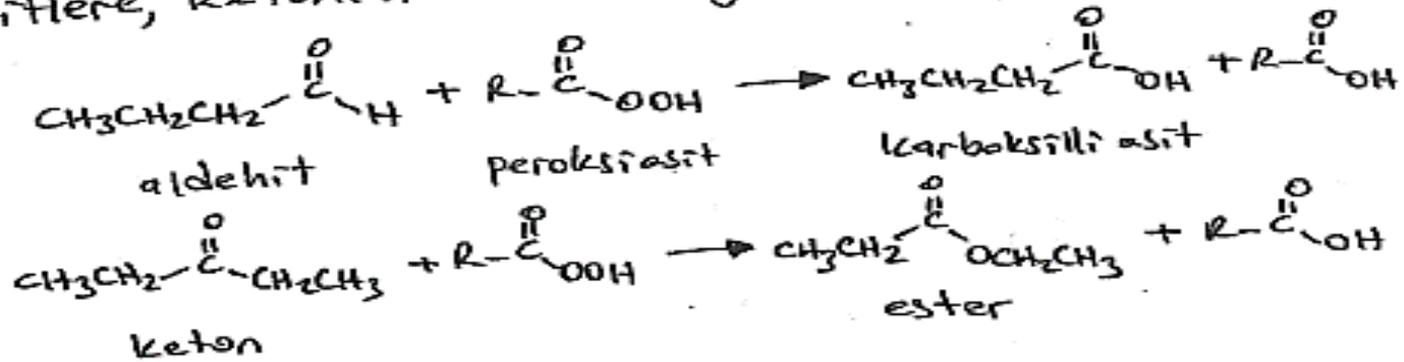


Aldhitler, ketonlardan daha kolay yükseltgenir. Aldhitler, bazı ortamlarda KMnO₄ ve As₂O₃ ile (kuvvetli/ılıman yükseltgen) karboksilat tuzlarına yükseltgenir. Gözeltirilmemesi, H indirilmesi karboksilli asitleri verir.

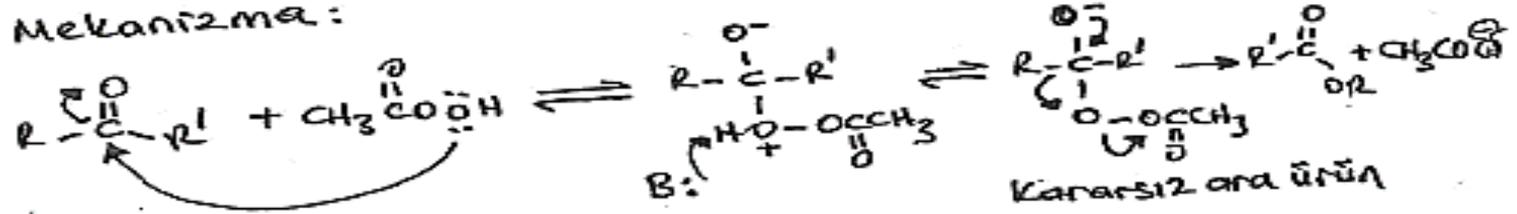


1.4.1. Baeyer-Villiger Yükseltgenmesi

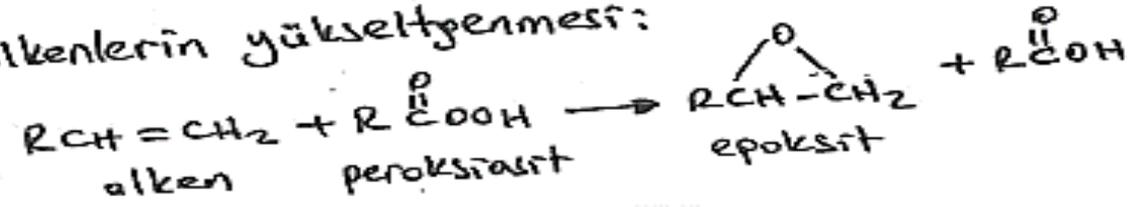
Aldhitleri yükseltgeyen pek çok reaktif ketonları yükseltgeyemez. Ancak, hem alditler hem de ketonlar "peroksiasitle" yükseltgenir. Aldhitler, karboksilli asitlere, ketonlar esterlere yükseltgenir.



Mekanizma:

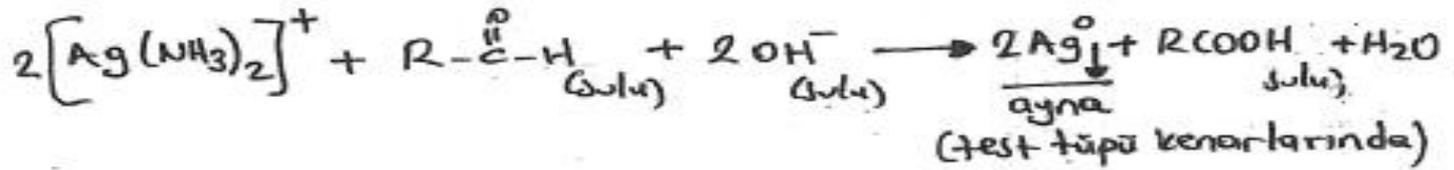
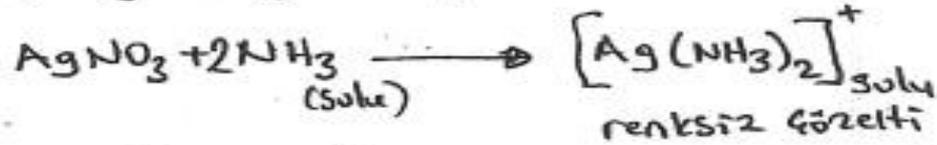


Alkenlerin yükseltgenmesi:



1.4.2. Tollens reaktifi ile yükseltgeme (Tollens Testi) :

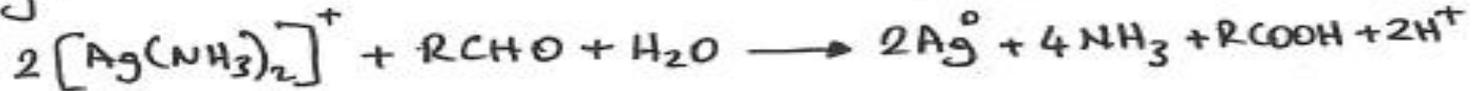
Alifatik aldehitler, bazı indirgen şekerler ve benzaldehit gibi kararlı aromatik aldehitlerin dışındaki aromatik aldehitler bu reaktifle karboksilik asitlere yükseltgenir. Gümüş aynasının gözlenmesi testin pozitif olduğunun göstergesidir.



Basitleştirilmiş reaksiyon :



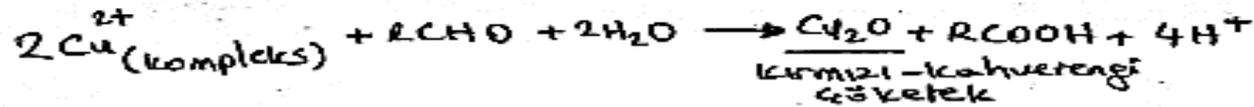
veya



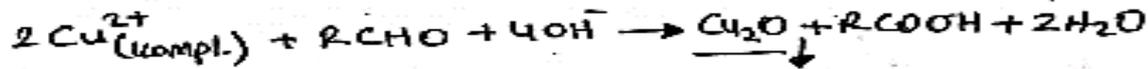
Ketonlar bu reaksiyonları vermez.

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

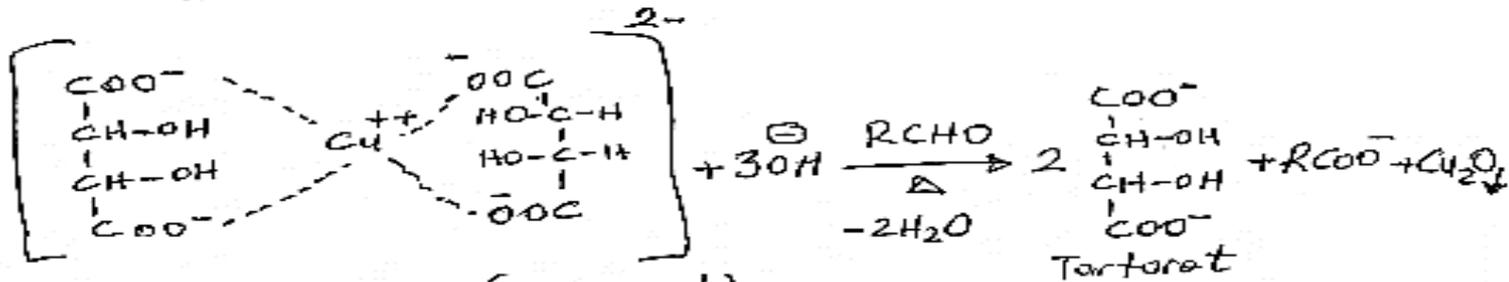
Alditler, Fehling belirteci indirger, reaksiyonun sonunda göken Cu_2O (kırmızı) gökeleği alifatik alditler için pozitif kabul edilir, fakat aromatik alditler için kesin değildir.



veya



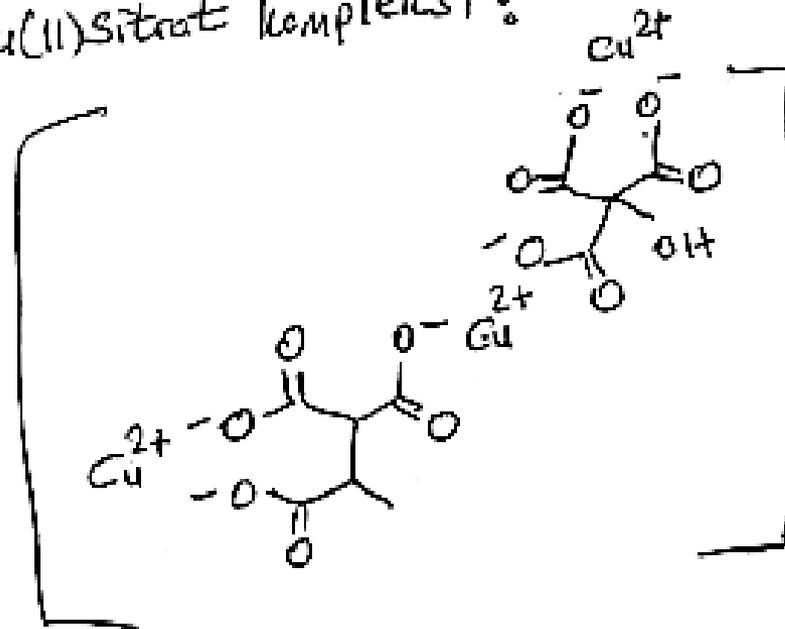
Bu reaksiyondaki kompleks (Cu(II)-tartarat) koyu mavimsenklidir.



Fehling Belirteci (mavimsenkl)

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

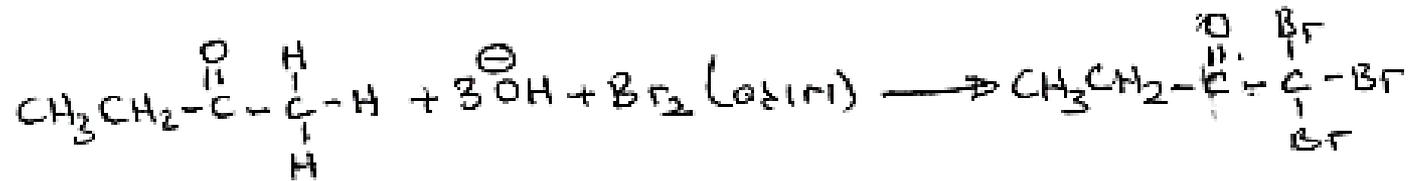
- Benedict belirteci: Sitrilik asit bazik ortamda Cu^{2+} iyonları ile koyu mavi bir kompleks oluşturur, buna "Benedict belirteci" denir. Bu belirteci de, Fehling belirteci gibi aynı amaçlarla aldehitlerin veya glikoz gibi indirgen şekerlerin belirlenmesinde kullanılabilir. Cu(II) Sitrilat kompleksi:



Reaksiyonun yürüyüşü, Fehling reaksiyonu ile aynıdır

1.4.4. Metil Ketonların Yükseltgen Bölünme Reaksiyonları: Haloform Reaksiyonları

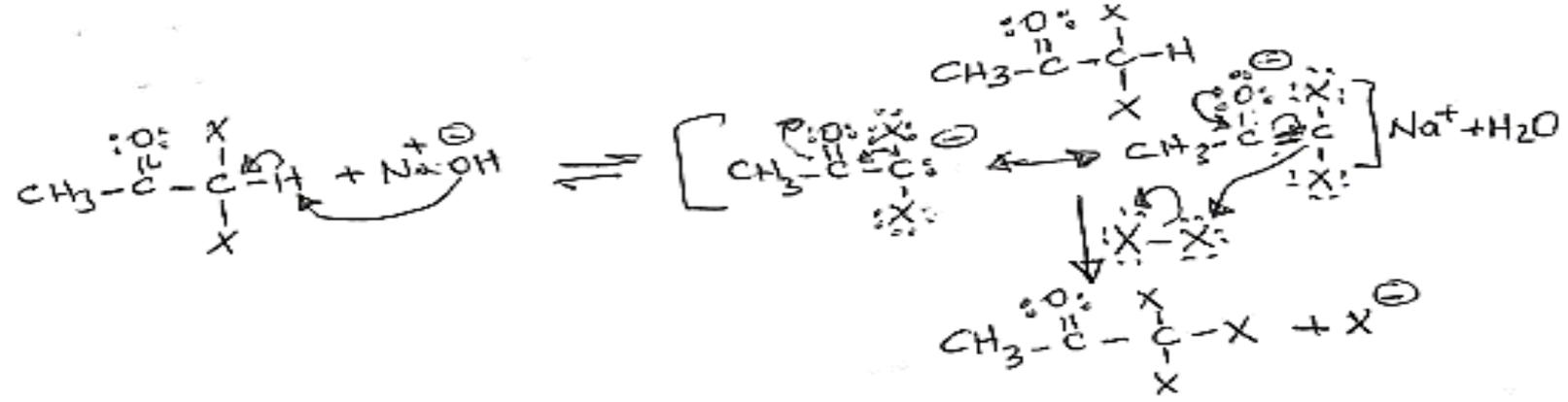
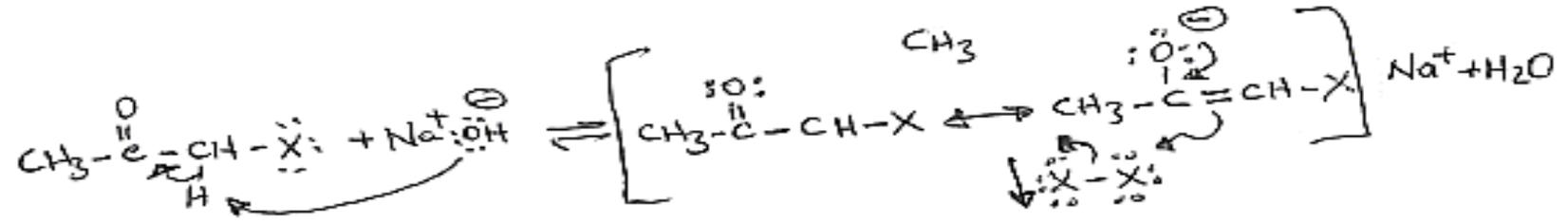
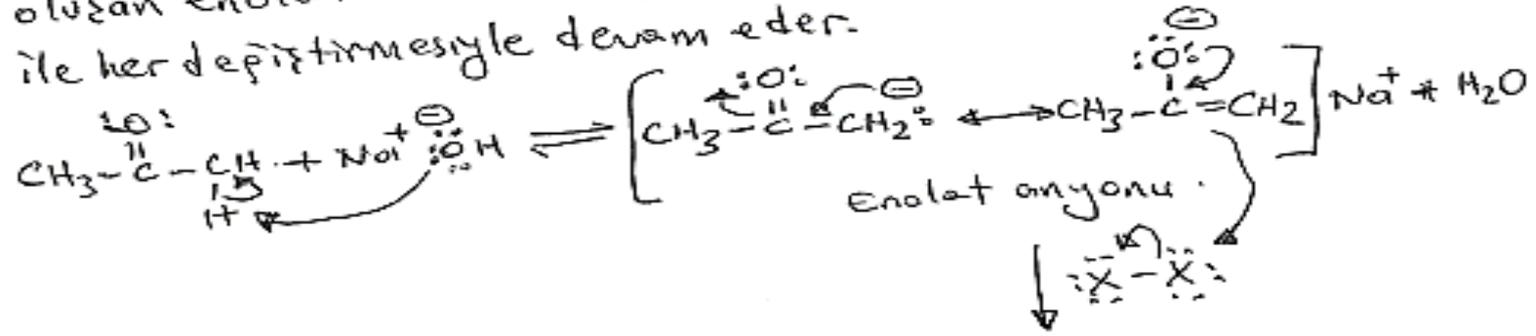
Bir karbonil bileşiğinin bazik çözeltisine azırı miktarda halojen (Cl_2 , Br_2 veya I_2) katılırsa, aynı α -karbon atomunda bulunan α -hidrojenlerinin hepsi halojenle yer değiştirir:



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

- Reaksiyonun yürüyüşü :

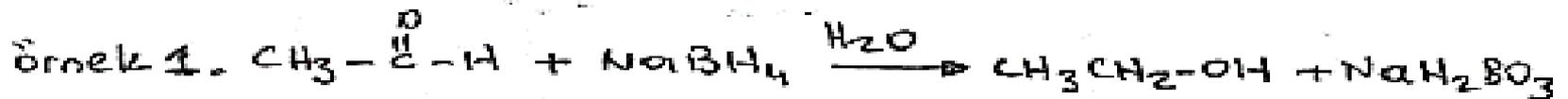
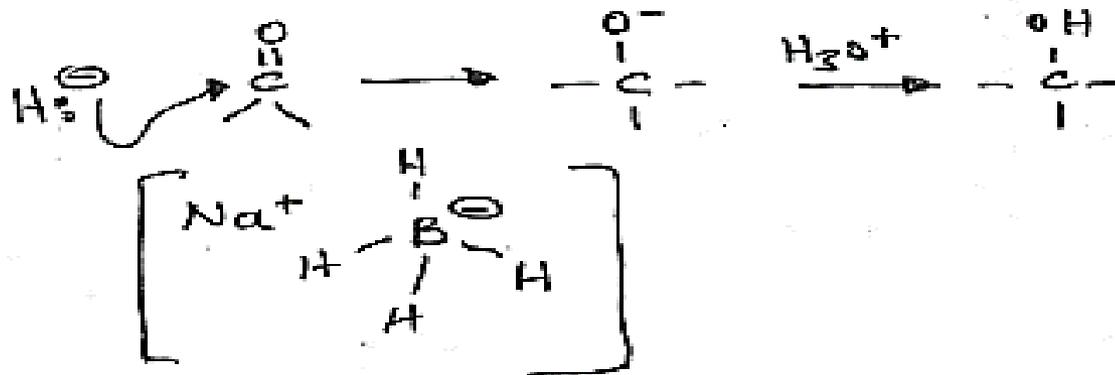
Reaksiyon, bir metil ketondan sulu ortamda bir bazın proton alması ve oluşan anyonun, enolleşmesi ve oluşan enolatların halojene etkisiyle ve üç hidrojen ile her defa itilmesiyle devam eder.



1.4.5. Hidrür iyonu katılması yoluyla indirgeme reaksiyonları

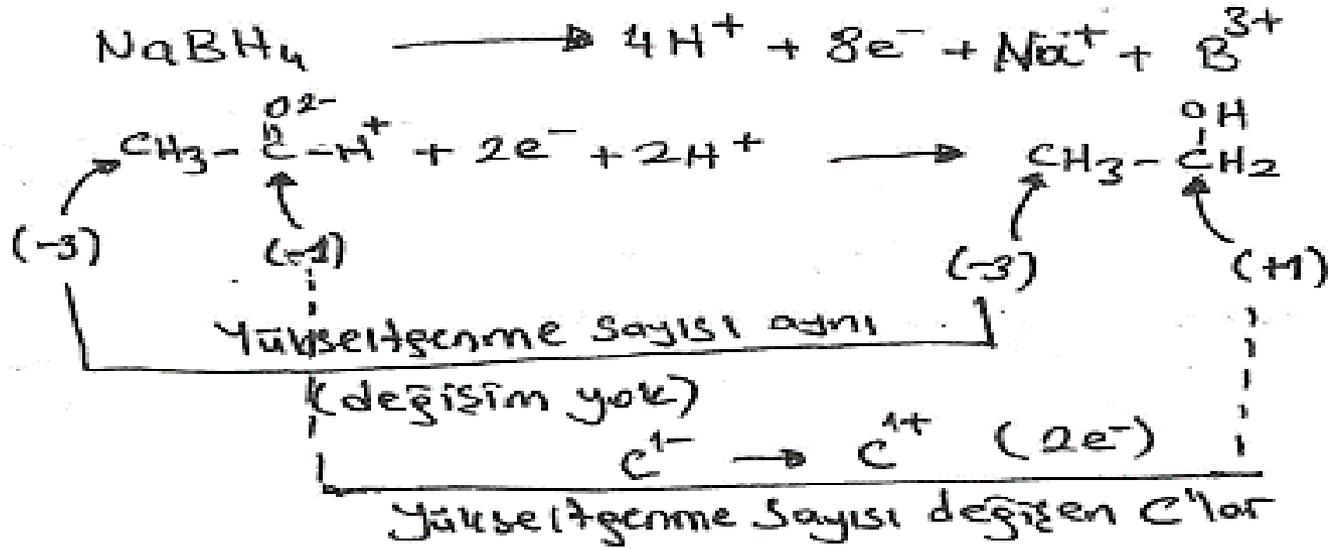
Karbonil grupları, sodyum borhidrür (NaBH_4) veya Litium Alüminyum hidrür gibi metal hidrürleri ile kolayca indirgenir. Metal-hidrür reaksiyonlarında gerçek indirgen madde "hidrür iyonudur" (H^-).

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

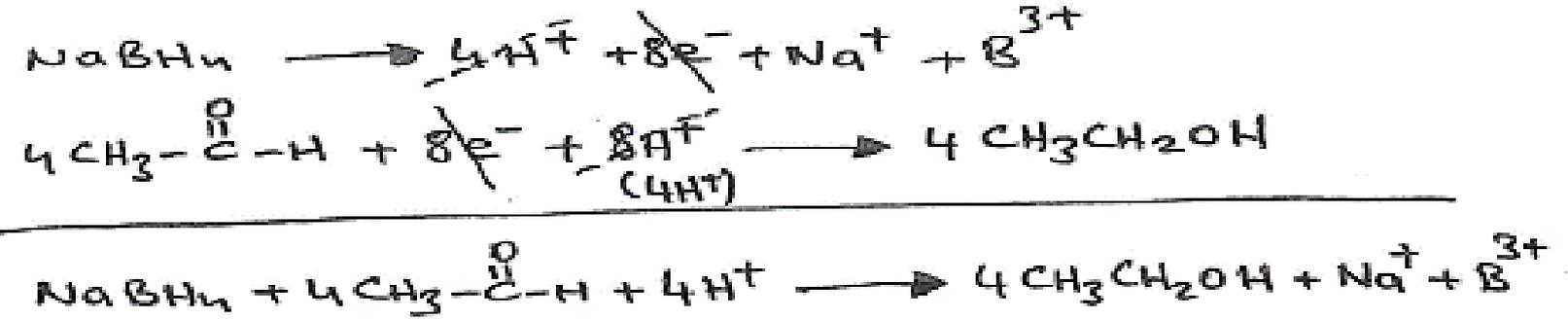


Reaksiyondaki redoksu göstermişiz.

Reaksiyonu, iki yarı denklem halinde yazalım :



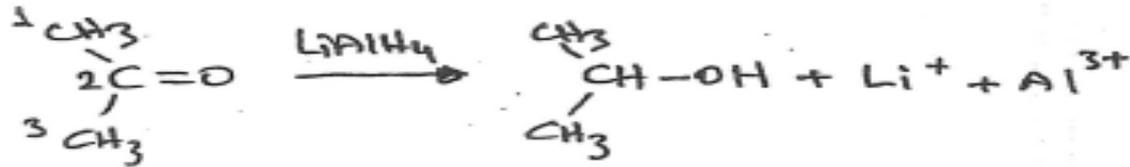
Yük dengesi sağlanırsa; 2. reaksiyon 4 ile çarpılır:



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 temelinde 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

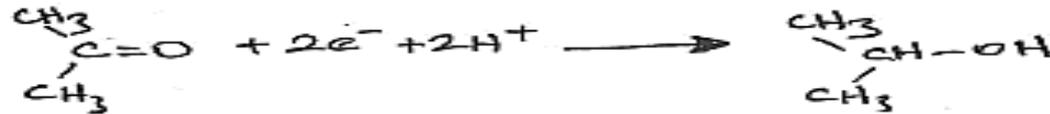
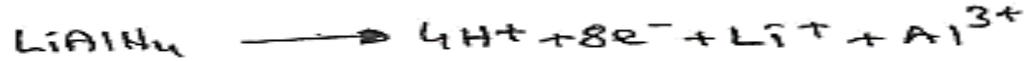
1	3H, 1C	$3(+1) + 1(0) = +3$	-3
2	2C, 1H, 1OH	$2(0) + 1(+1) + 1(-1) = 0$	0
3	3H, 1C	$3(+1) + 1(0) = +3$	-3

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:

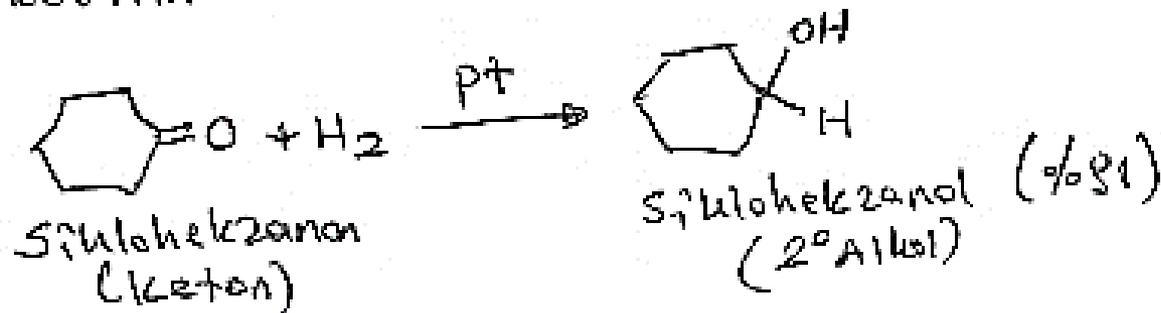
İlk basamakta, Alüminyum iyon kompleksi oluşur:

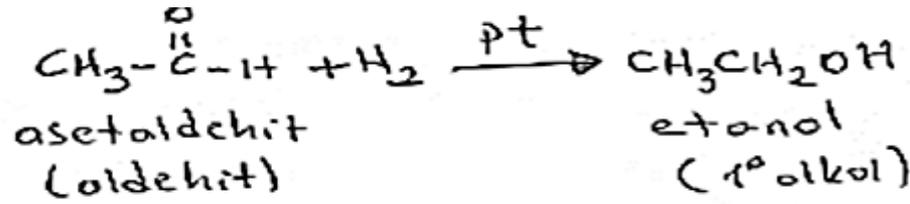


İkinci basamakta kompleks iyon (tuz) sulu ortamda gözeltisi (seyreltik H_2SO_4 veya HCl) ile alkol vermek üzere hidroliz edilir:

1.4.6. Hidrojenleme ile İndirgeme

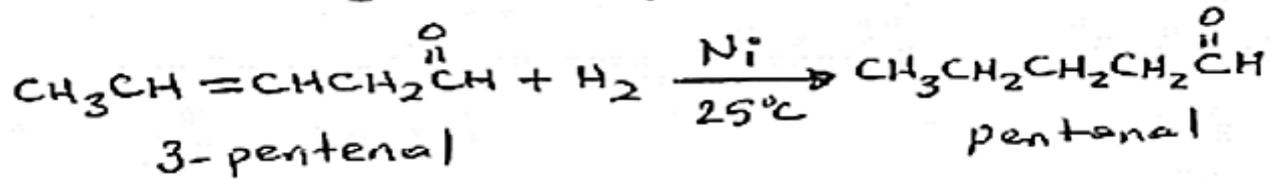
Karbonil grubunun π bağı, alkenlerin π bağında olduğu gibi hidrojenlenebilmektedir. Reaksiyon koşulları, indirgenen bileşiğe ve katalizöre bağlıdır. Sikloheksanon gibi enpellenmemiş ketonlar oda sıcaklığında, 4 atm. basınç altında, Pt veya Ru katalizöründe hidrojenlenebilir. Diğer karbonil bileşikleri,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



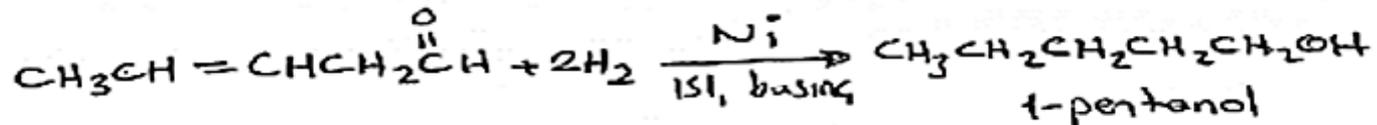


Bir yapıda, hem ikili bağ hem de karbonil grubu bulunduğunda, karbonile dokunulmaksızın ikili bağ hidrojenlenebilir ya da her ikisi birden hidrojenlenir. Ancak karbonil grubunun ikili bağdan bağımsız olarak katalitik hidrojenlenmesi mümkün değildir. İkili bağa dokunulmadan sadece karbonil grubunun indirgenmesi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

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

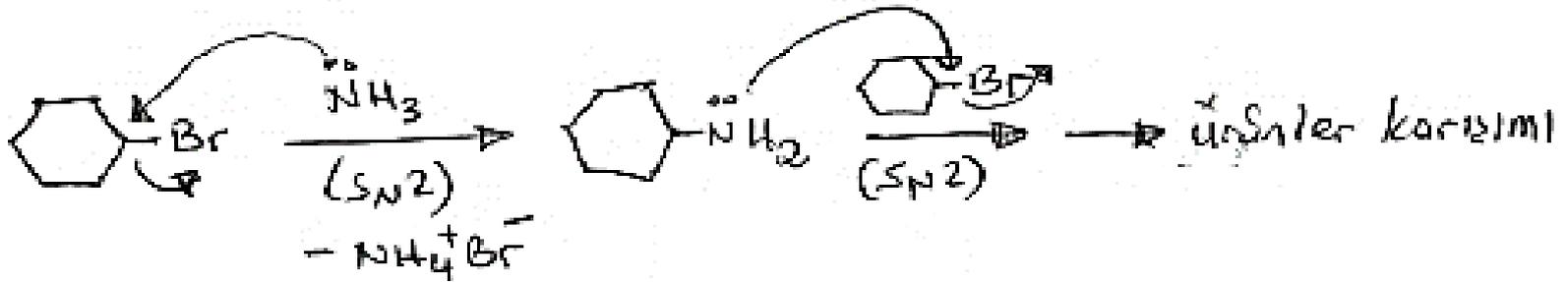


$\text{C}=\text{C}$ ve $\text{C}=\text{O}$ indirgenmesi (her ikisi de indirgenir):

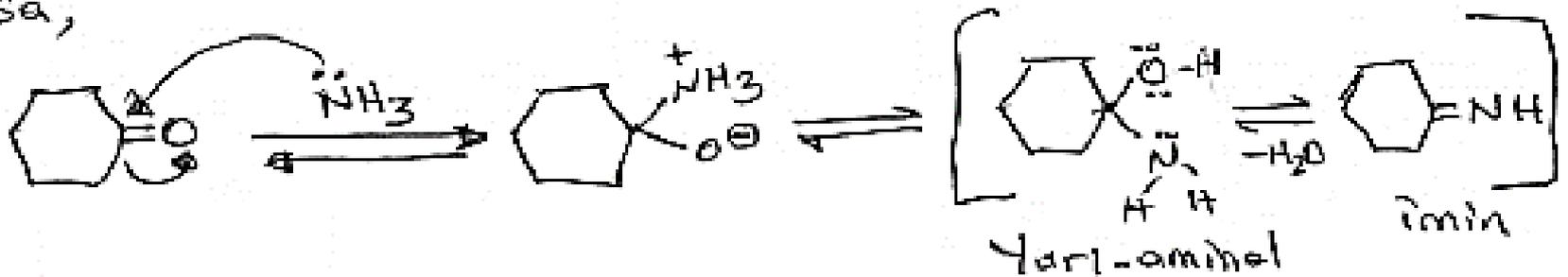


1.4.7. İndirgeyerek Aminleme

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)

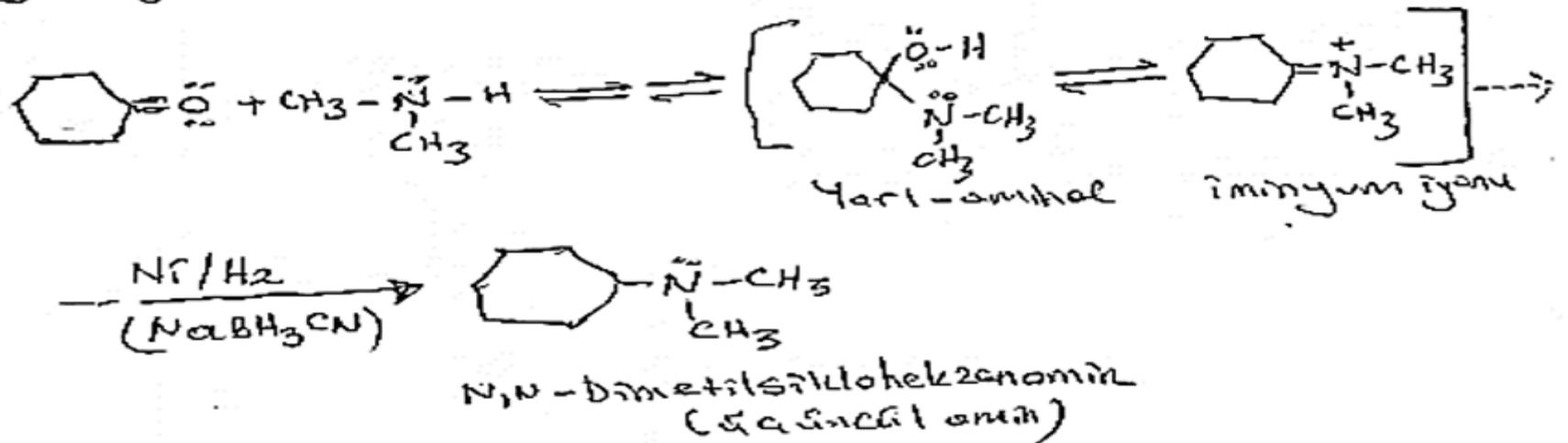


oyssa,



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:



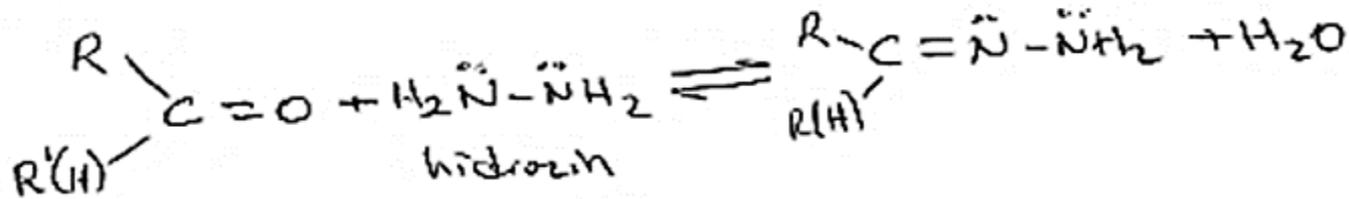
1.4.8. Wolf-Kishner İndirgemesi

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

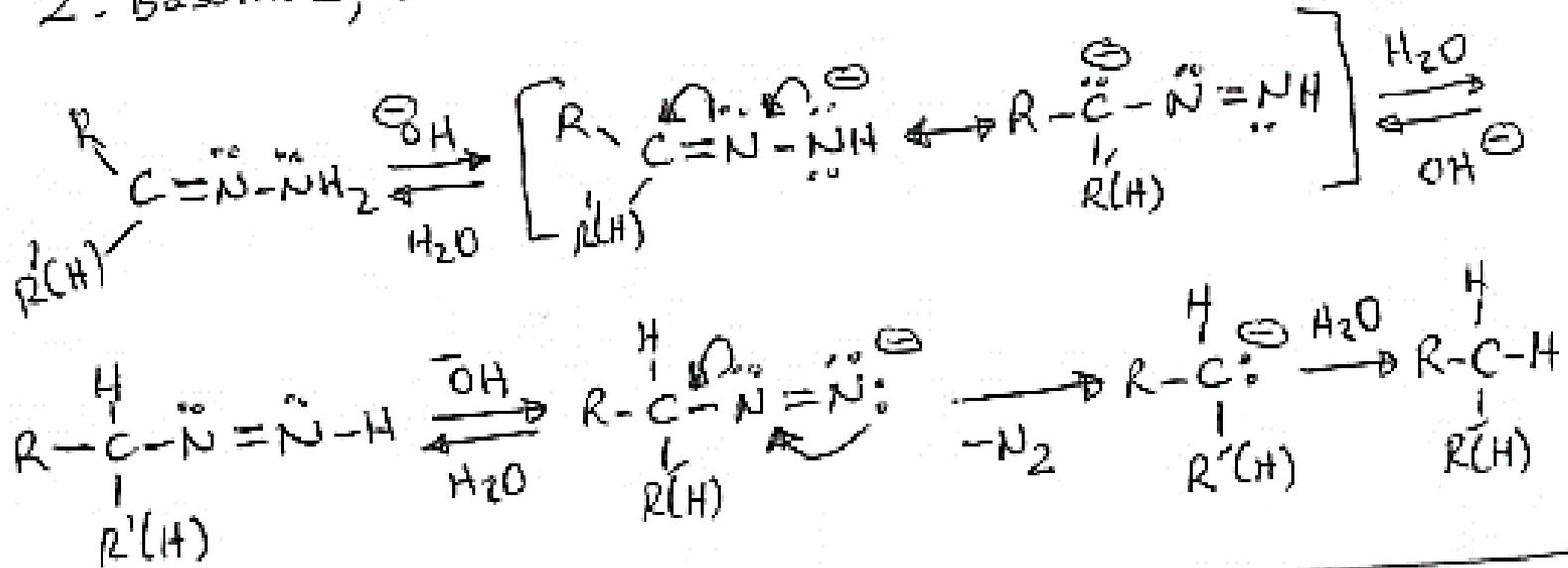
Bu indirgeme reaksiyonunun ilk basamağında, hidrazon oluşur. Sonraki basamakta ise, bir bazın desteği ile sıcakta ozot molekülü (N_2) ayrılır. Çözücü olarak genellikle dietilen gliserol kullanılır.

- Reaksiyonun yürüyüşü:

1. Basamak, Hidrazon oluşumu.



2. Basamak, $B_{AC}2$ -katalizli tautomerleşme ve azot ayrılması

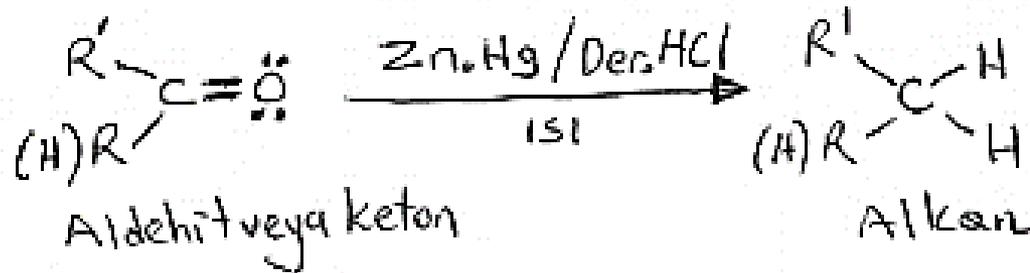


Problem

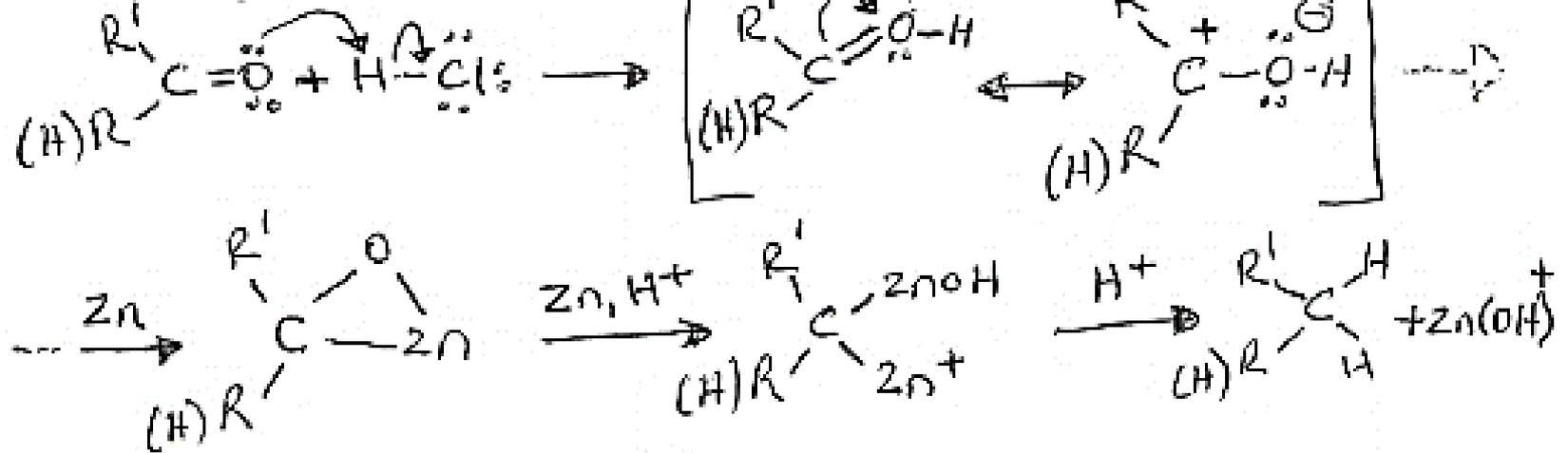
1. Asetofenondan çıkarak ve gerekli olabilecek reaktifleri kullanarak etil benzen elde ediniz. Reaksiyonun asidik ve bazik ortamlar için ayrı ayrı tasarlayınız ve reaksiyonların mekanizmalarını yazınız.

1.4.9. Clemmensen İndirgenmesi

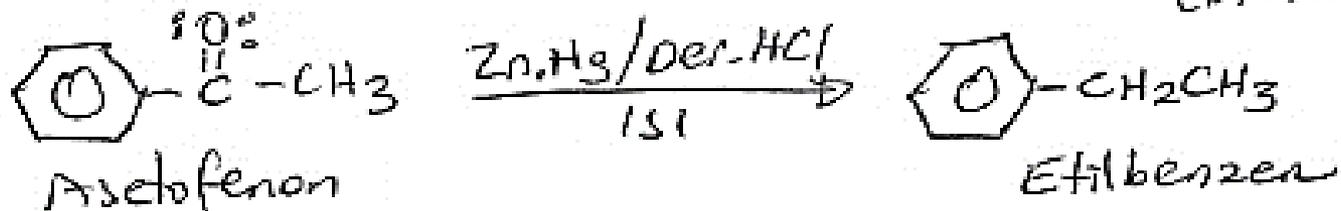
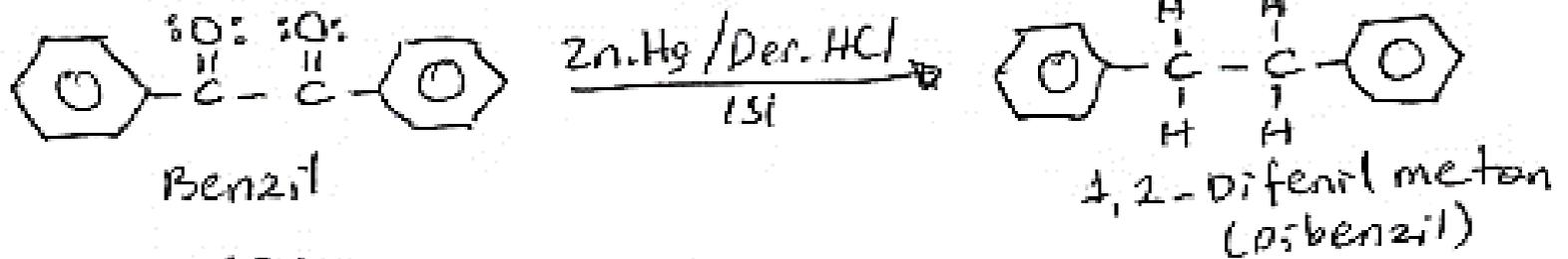
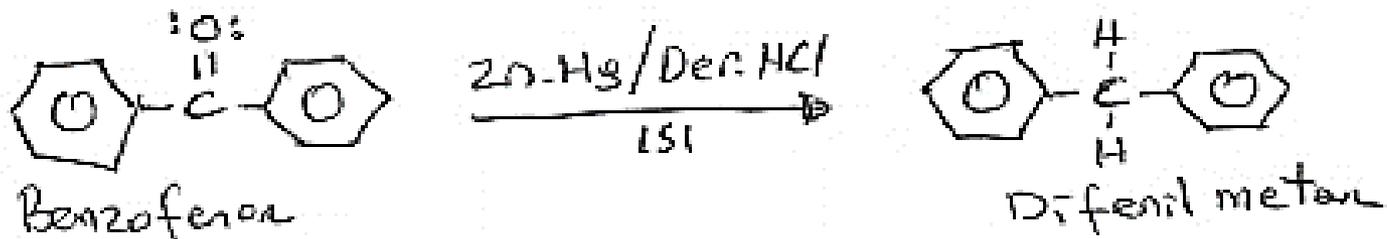
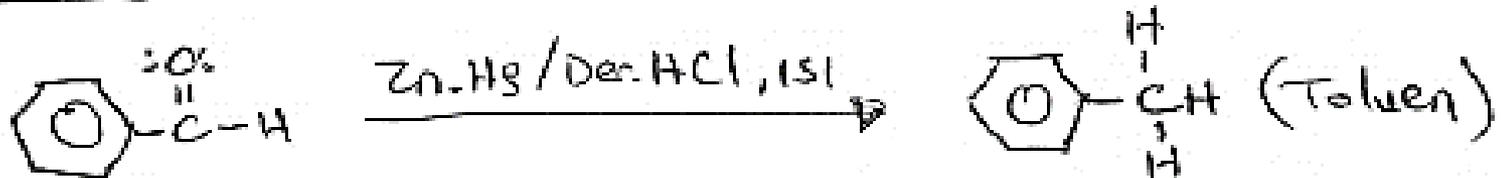
Aldehit ve ketonlar, değişik hidroklorik asitli ortamda çinko amalgaması (Zn.Hg) ile hidrokarbonlara indirgenebilir.



- Reaksiyonun yürüyüşü



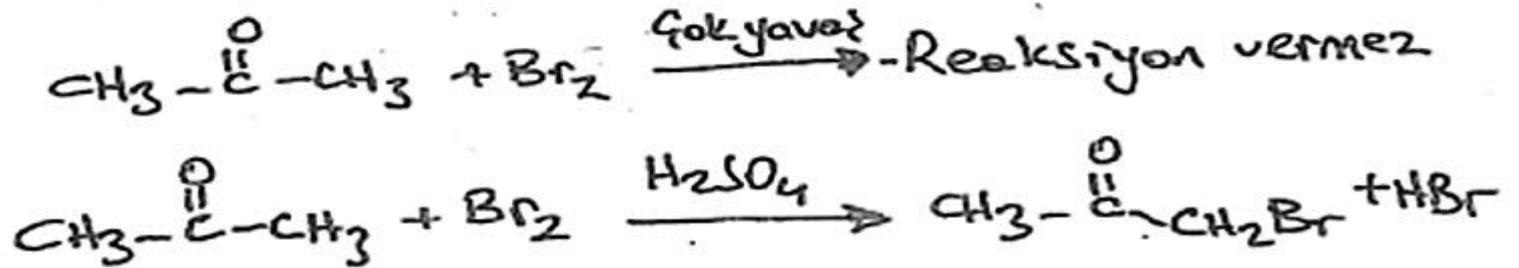
Örnekler :



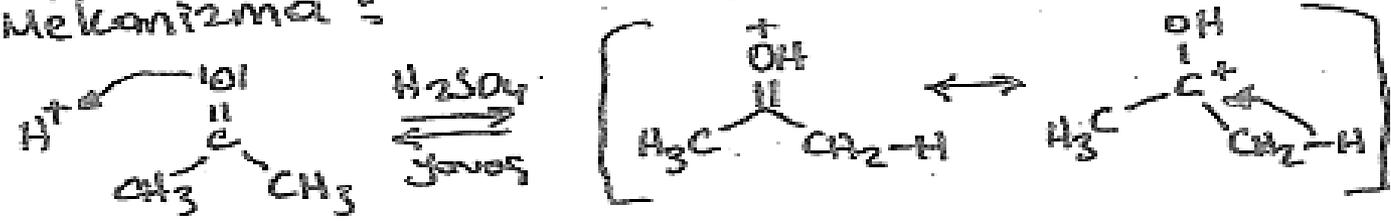
1.5. Ketonların α -Halojenlenmesi

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.

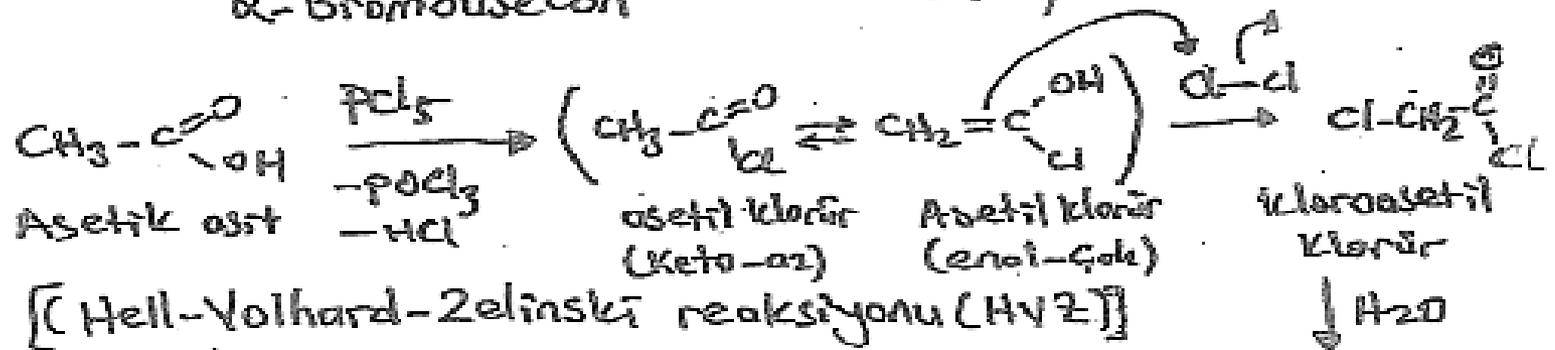
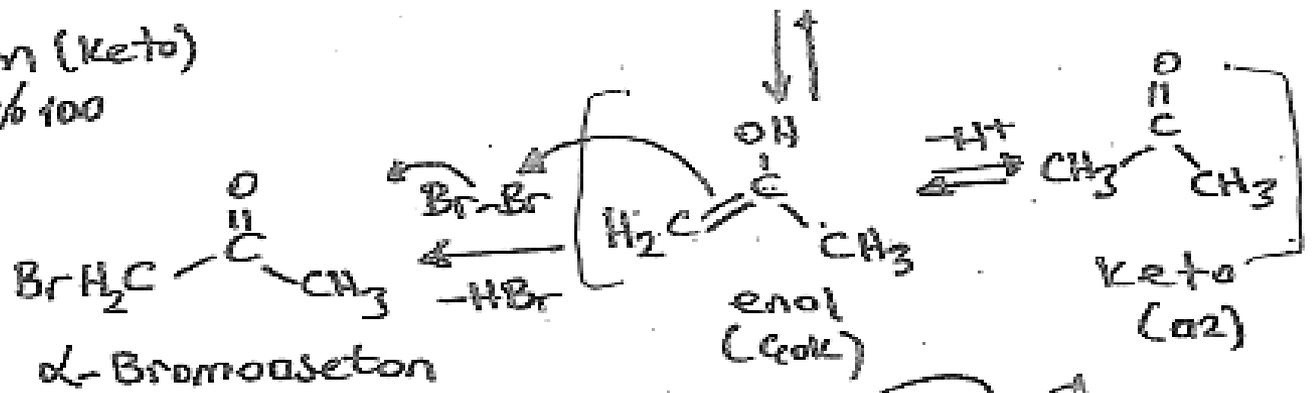
Örneğin, asetonun asit katalizli bromlanması



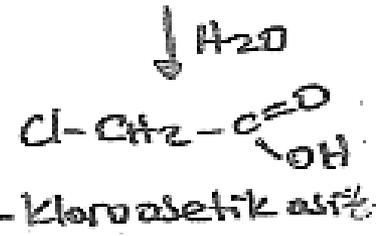
Mekanizma :



Aseton (Keto)
% 100



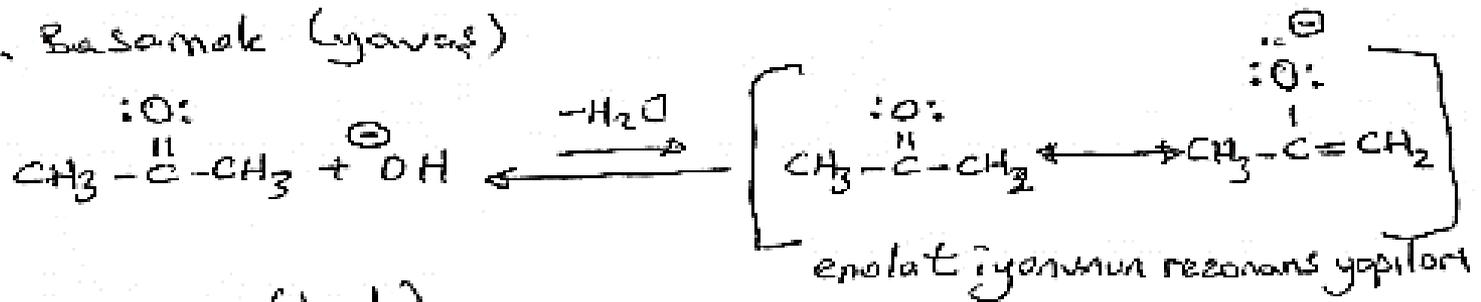
[Hell-Volhard-Zelinski reaksiyonu (HVZ)]



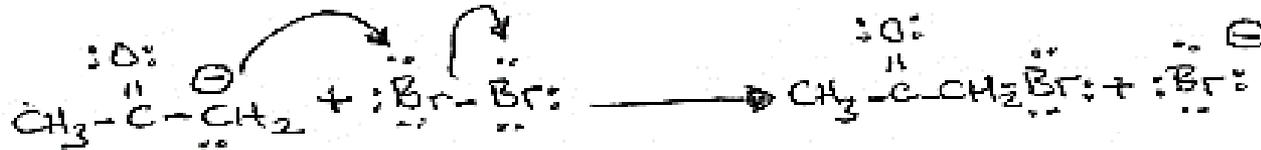
Ketonların, bazik ortamda gerçekleşen halojenleme reaksiyonlarında, ilk basamakta (yavaş basamak) enolat iyonu oluşur. Yalnızca bir karbonil grubu taşıyan bir ketonun anyonu, hidroksit iyonundan çok daha kuvvetli bir bazdır. Bu sebeple asit-baz dengesi enolat iyonundan çok, hidroksit iyonu tarafına kaymıştır.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

Reaksiyona yönüyle aşağıda gösterilmiştir:

1. Basamak (yavaş)

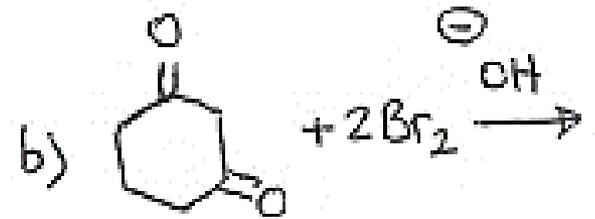
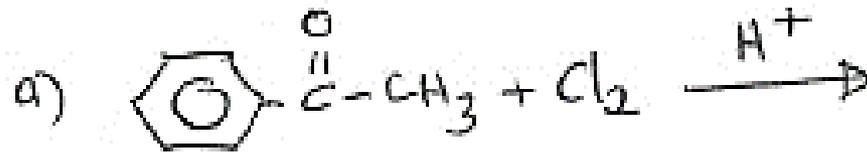


2. Basamak (hızlı)



Problemler

1. oluşacak ürünleri öngörüünüz:



b) Aşağıdaki dönüşümü nasıl yaptınız?

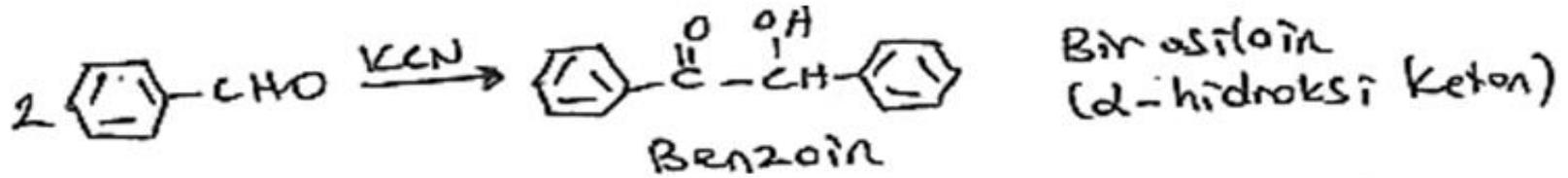


c) Reaksiyon yürüyüşünü yazınız, (Bazik ortamda).

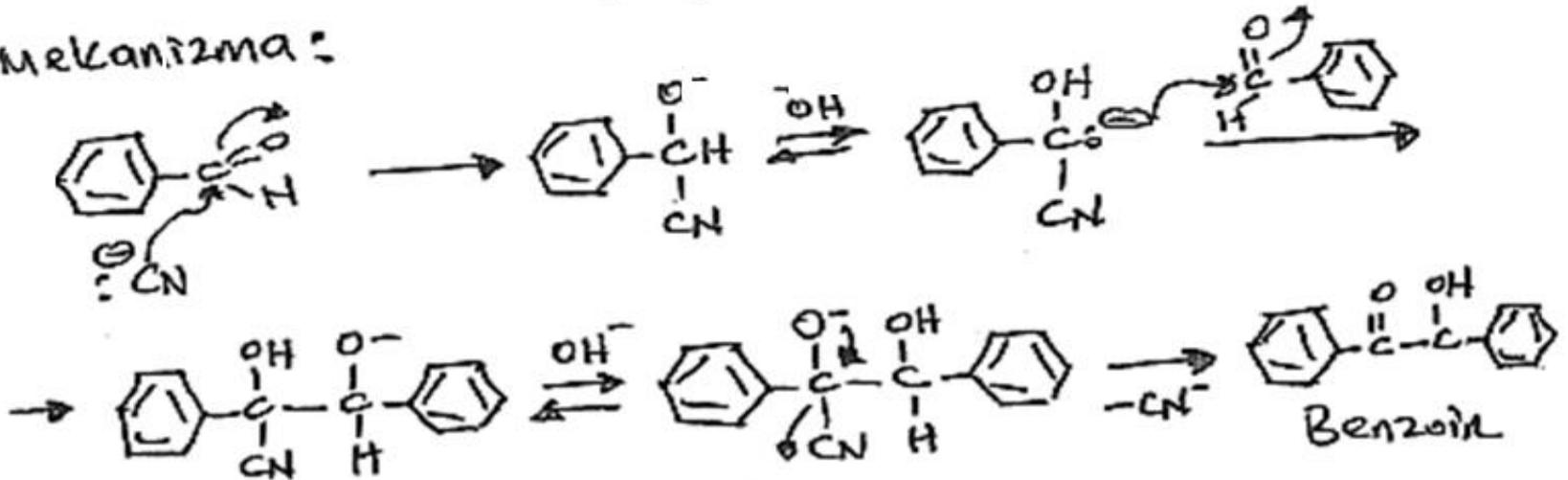


1.6. Benzoin (Asiloin) Kondenzasyonu

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

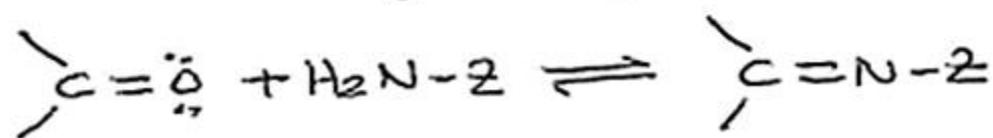


Mekanizma:



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

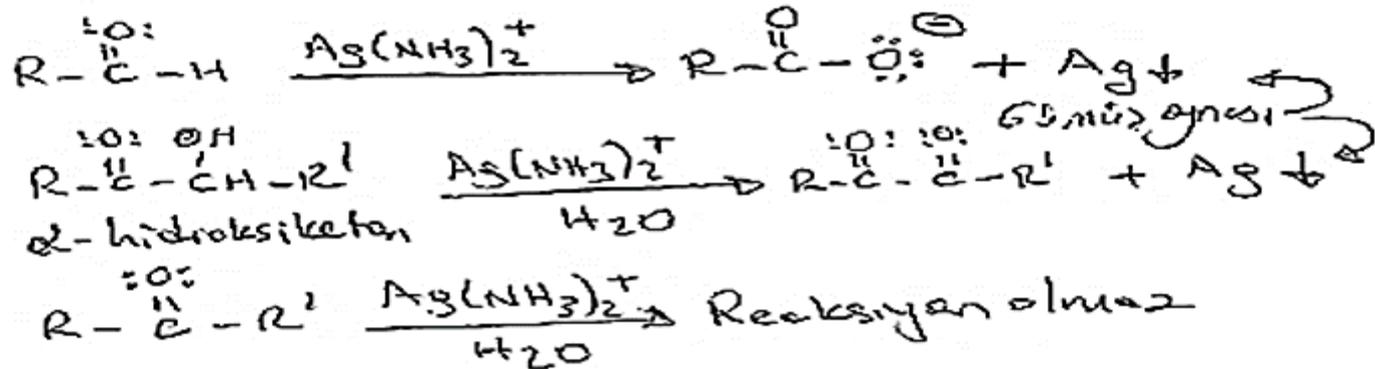
Aldehit ve ketonlar, karbonil içermeyen bileşiklerden amonyak türevleriyle olan reaksiyonlarıyla ayırt edilebilir. Semikarbazit, 2,4-dinitrofenilhidrazin ve hidroksilamin, aldehit ve ketonlarla reaksiyona (kondenzasyon) girerek renkli çökelekler oluşturur (semikarbazonlar ve oksimler genellikle renksizdir).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



Z: -OH, NH₂ ... vs...

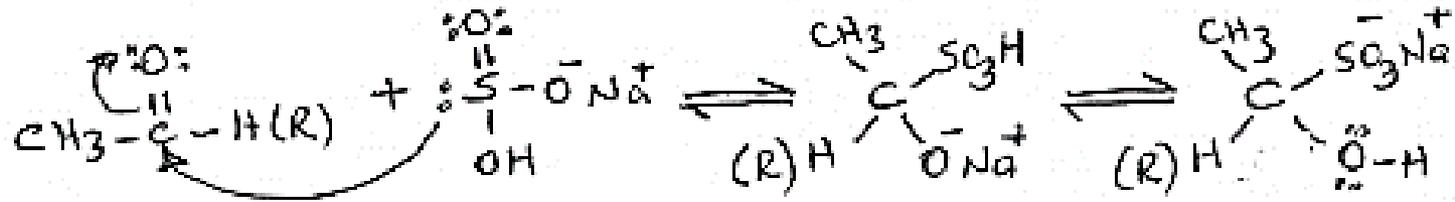
1.7.1. Tollen Denemesi (Gümüş Aynası Denemesi)

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).

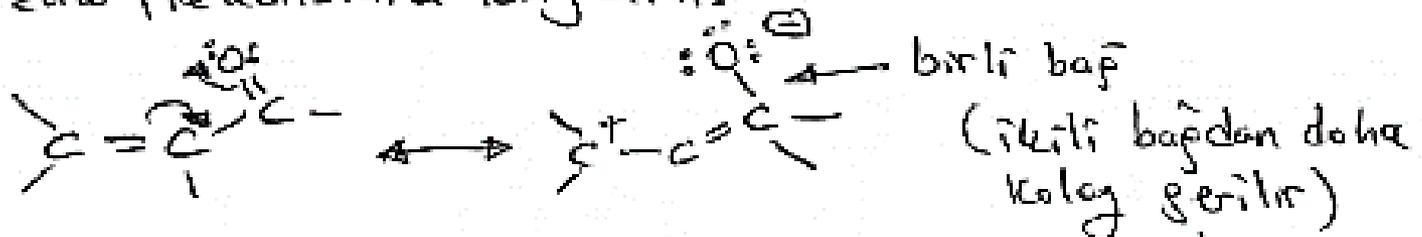
Çizelge 1.8.A. Aldehit ve Ketonların Belirgin Kızılötesi Soğurması

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 olmadığından, 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 substitüsyon derecesini ortaya çıkarır. Örneğin asetoldehitte (CH_3CHO), aldehit protonu, metilin üç protonu tarafından dörtliye ve metil protonlarının iki 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.

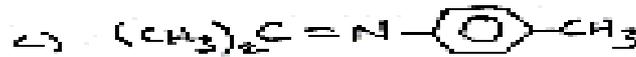
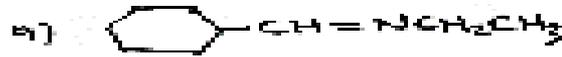


3. Sikloheksanon ve asetofenon bileşiklerinin semikarbozan ve 2,4-dinitrofenilhidrazon türevelerini oluşturunuz.
4. Siklopentanonun dietilamin ile verdiği N,N-dietil-1-siklopentaminin oluşumunu reaksiyonun yürüyüşünü yazarak gösteriniz.
5. Uygun bir alkenden çıkarak 1-sikloheksil-2-bütin-1-ol bileşimini 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) $\text{Br}_2\text{CHCH}_2\text{CHO}$

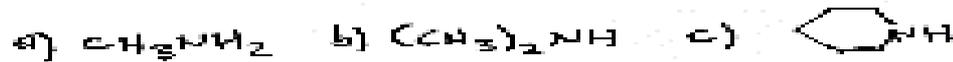
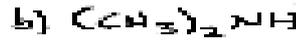
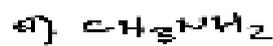
10. Sütlüheksanonun az miktarda HCl ile eren metanol
tündeki gözleltisinde bulunan organik bileşiklerin yapı-
larını yazınız.

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

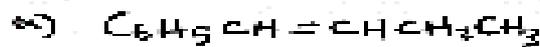
12. Bir karbonil bileşiğinden 4-karolik asitdeki iminleri
nasıl hazırlarız.



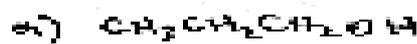
13. Sütlüheksanona aşağıdaki bileşiklerle reaksiyonunda
oluşan ürünler nelerdir?



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



15. Aşağıdaki alkollerden herbiri, aldehit ve ketonun
Nabuta 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.



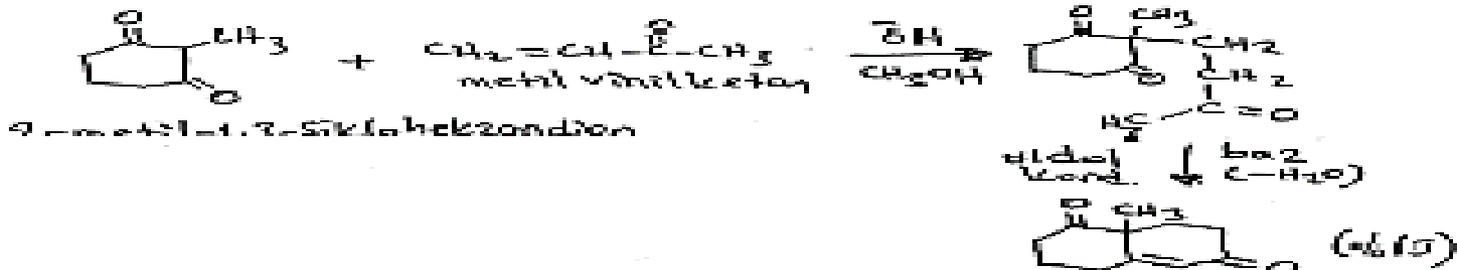
19. Aşağıdaki dönüşümü nasıl yaparsınız?



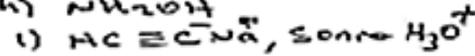
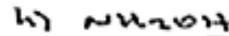
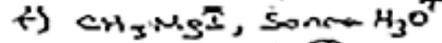
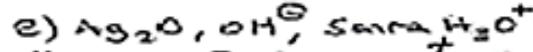
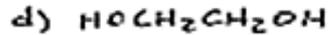
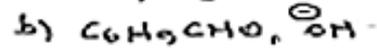
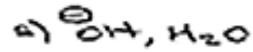
Yöntem:

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.

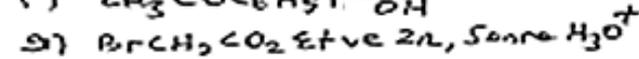
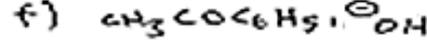
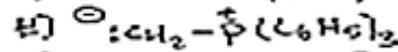
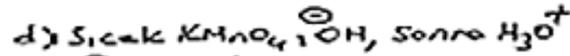
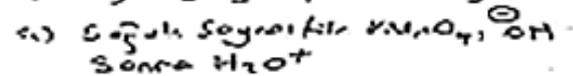
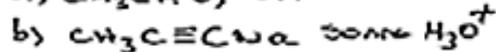
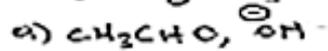
Örnek:



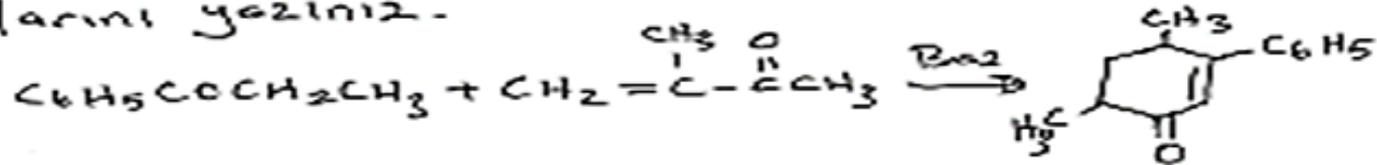
20. Propanalın aşağıdaki reaktifler ile verdiği reaksiyonları (eğer olursa) ve ürünlerin yapı formüllerini yazınız.



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



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

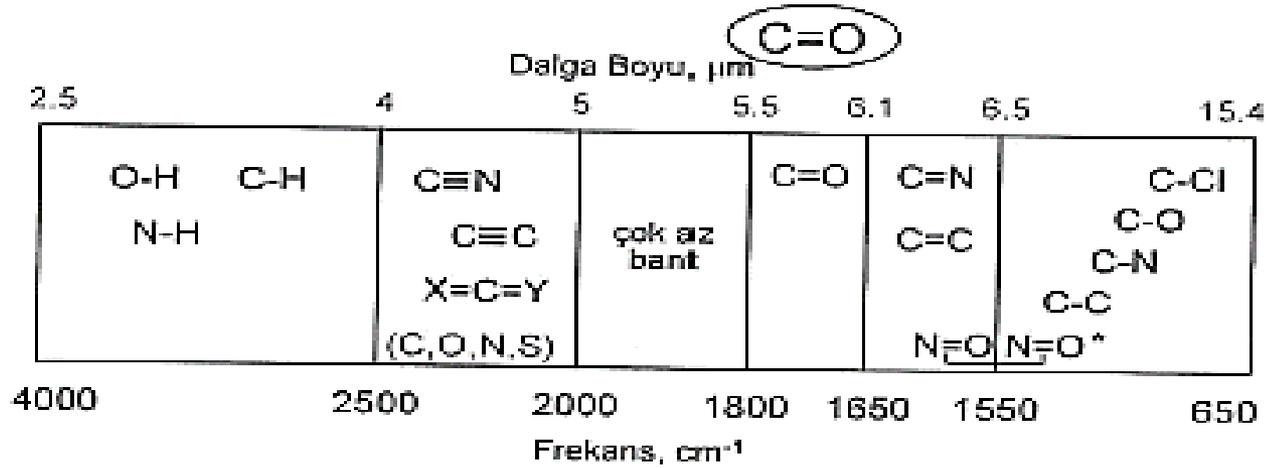


Not: Daha fazla öğrenme kazanımı elde edebilmek için "Uygulama-Değerlendirme-Kararlı Bilgiler" Problem Föyünü edininiz.

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.

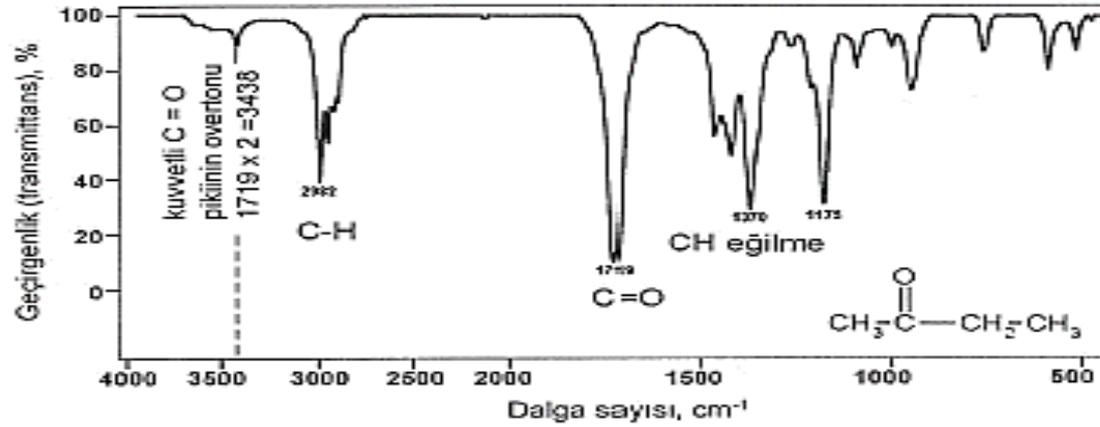


Karbonil gerilme titreşimi bu bölgedeki absorpsiyonu ile tanımlanır. Ketonlar, aldehytlar, asitler, amidler, ve karbonatlar, esterler, asit klorürler ve asit anhidridleri için C=O spektrumdaki en kuvvetli piktir; bu durum C=O dipol momentinin büyük olmasından ileri gelir. Örneğin,

- 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}

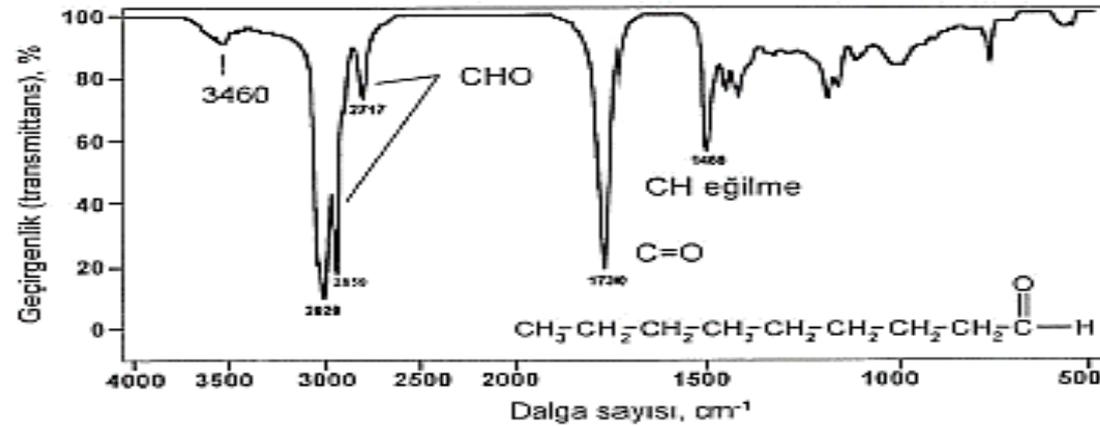
Örnek. 1

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



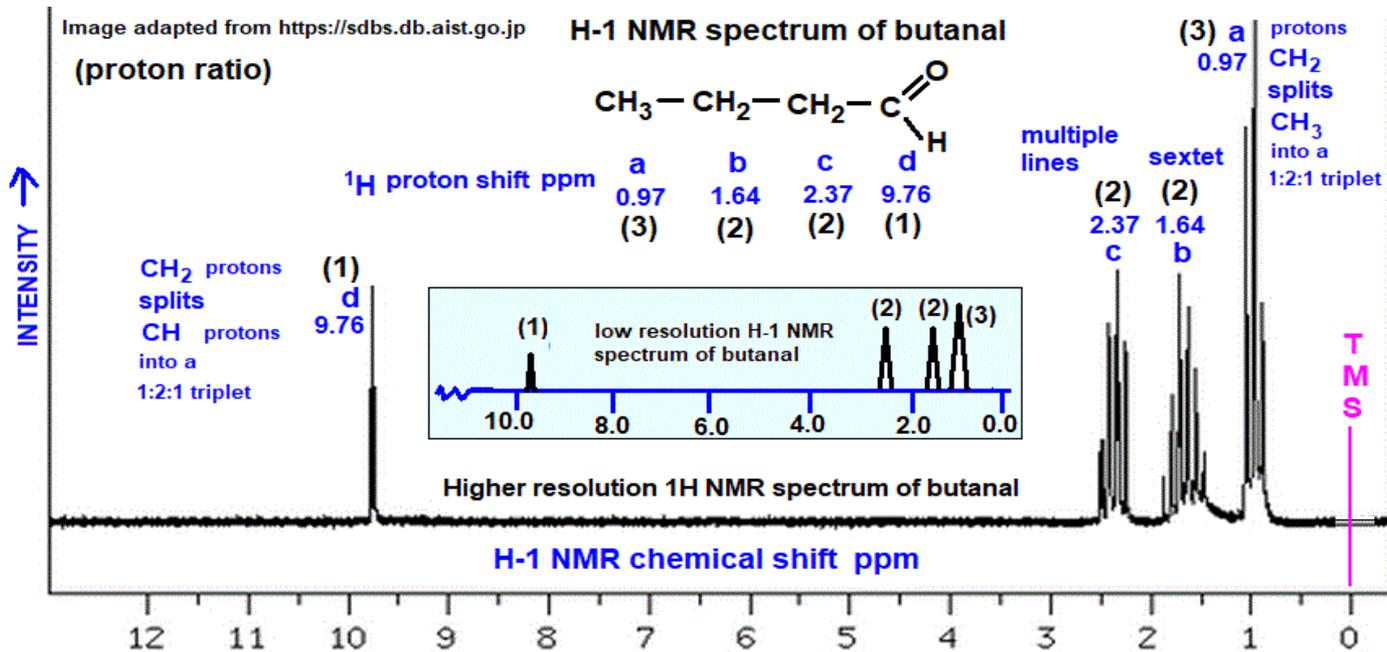
Örnek. 2

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

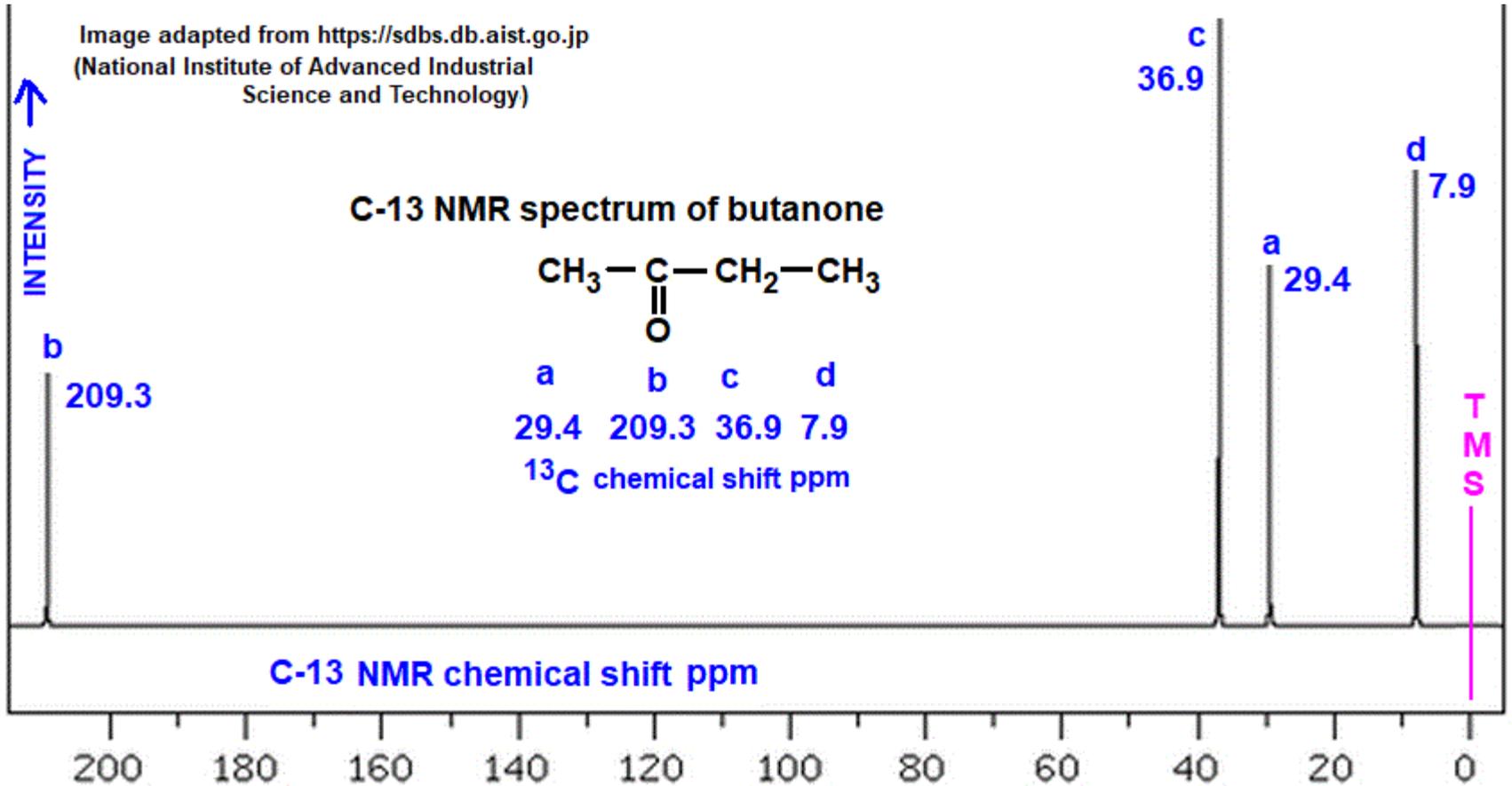


IR Spektroskopisi

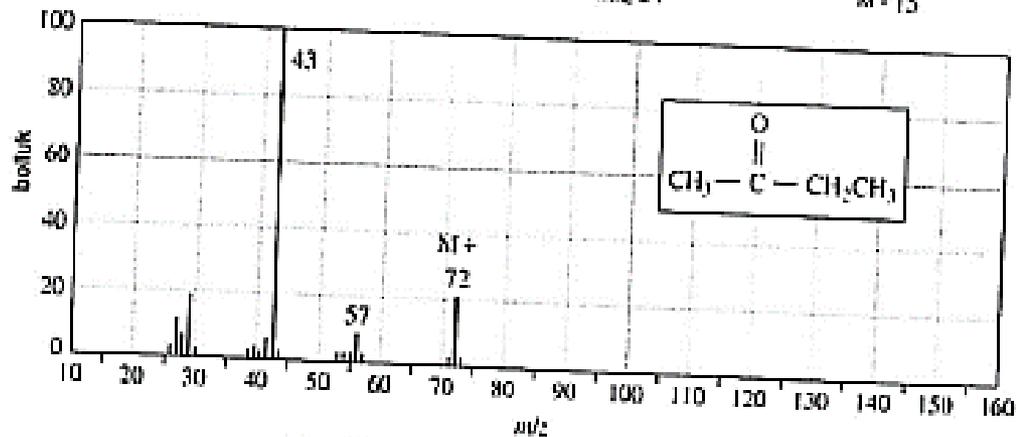
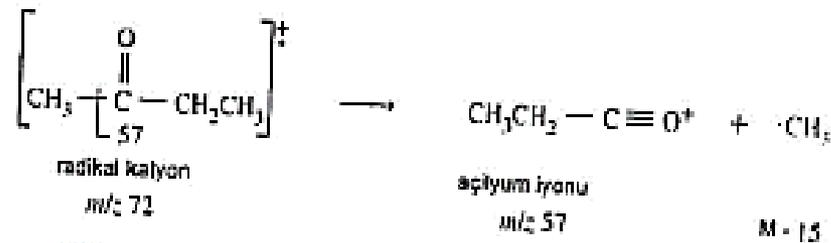
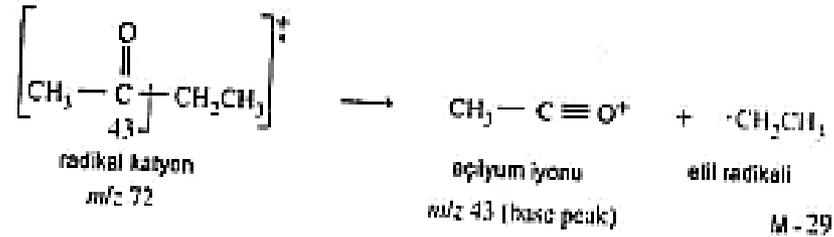
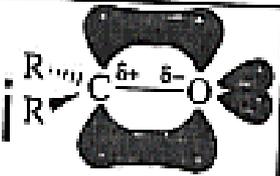
- 1710 cm^{-1} civarında kuvvetli C=O gerilmesi
- Konjugasyon frekansı düşürür.
- Halka gerginliği frekansı artırır.
- Aldehitin ilave olarak C-H gerilmesi : iki absorpsiyon: 2710 cm^{-1} ve 2810 cm^{-1} .



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

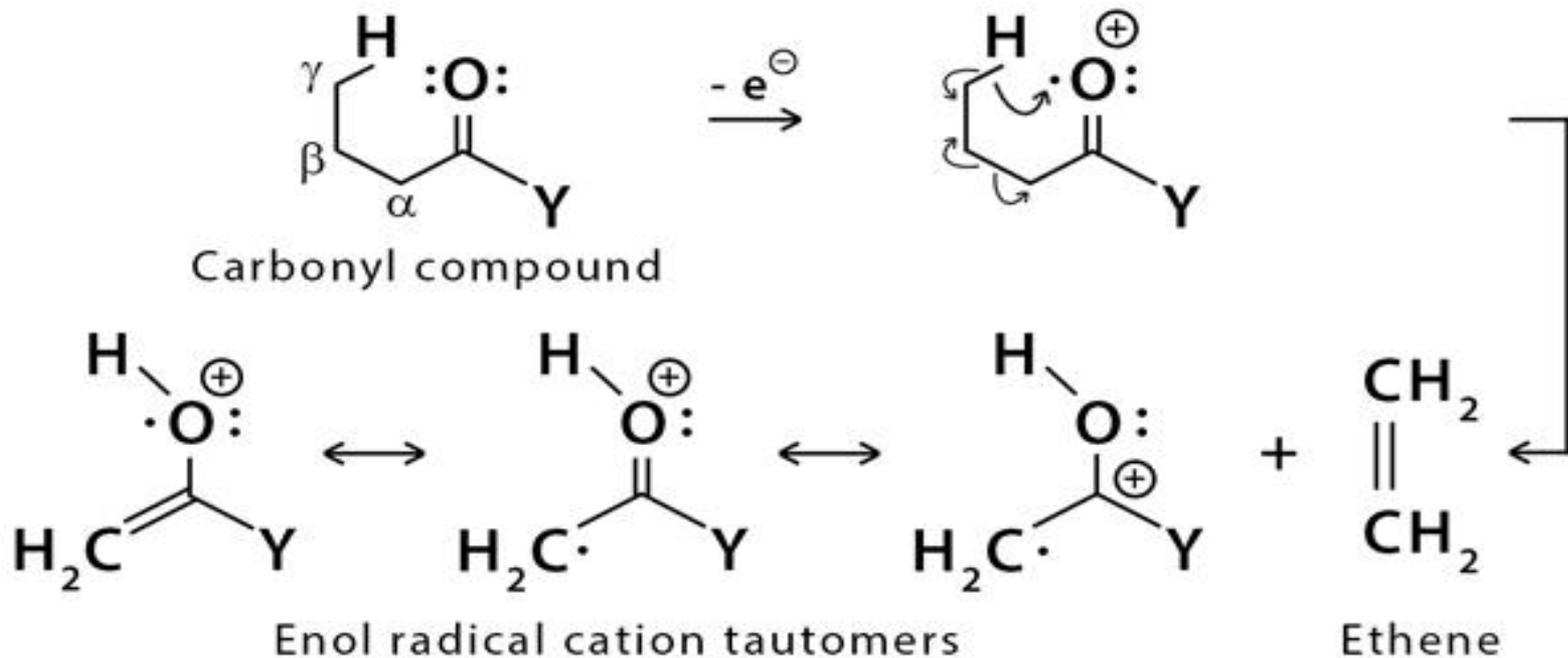


2-Butanon: Kütle Spektrometrisi



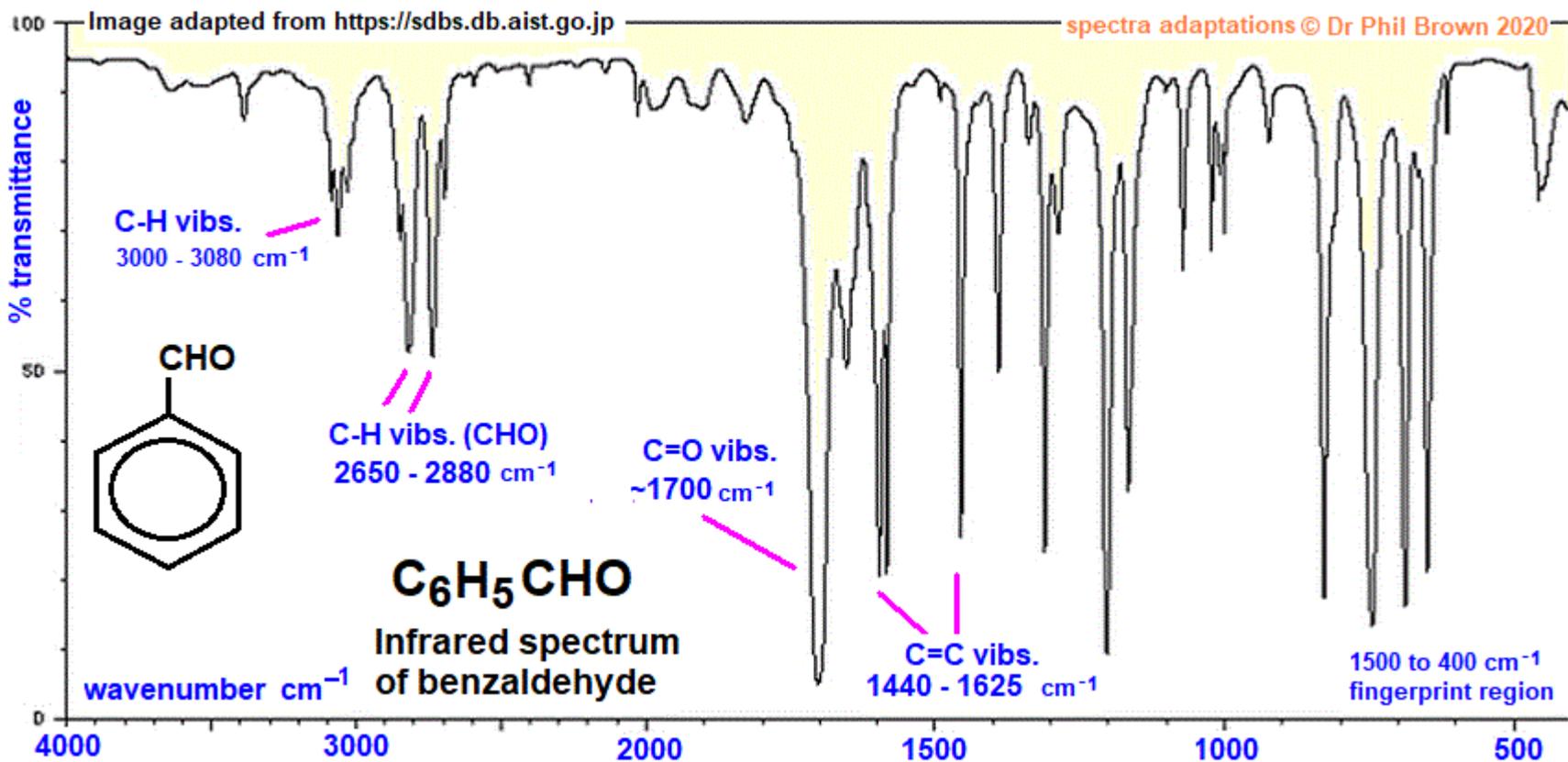
⇒

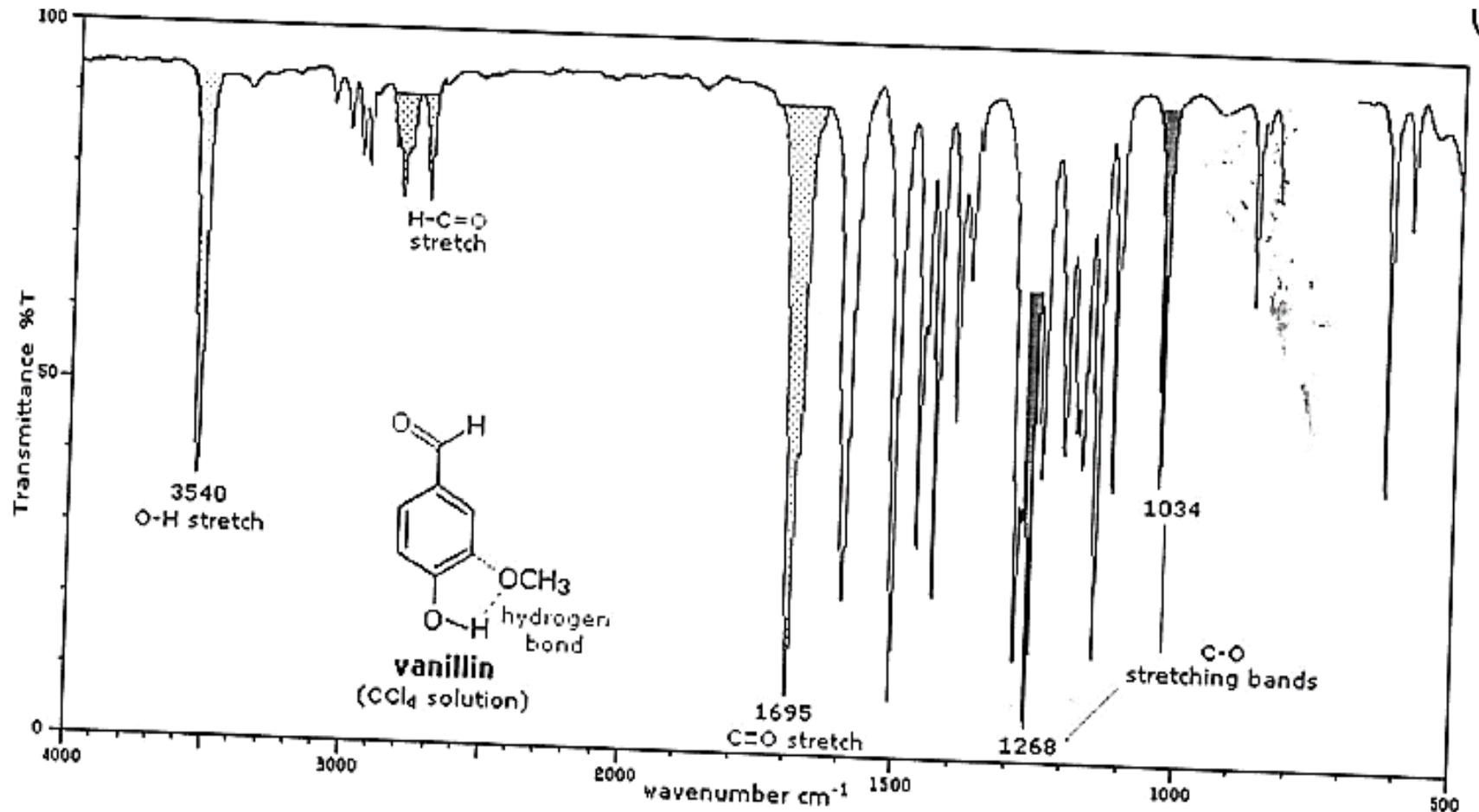
Mechanism of McLafferty Rearrangement

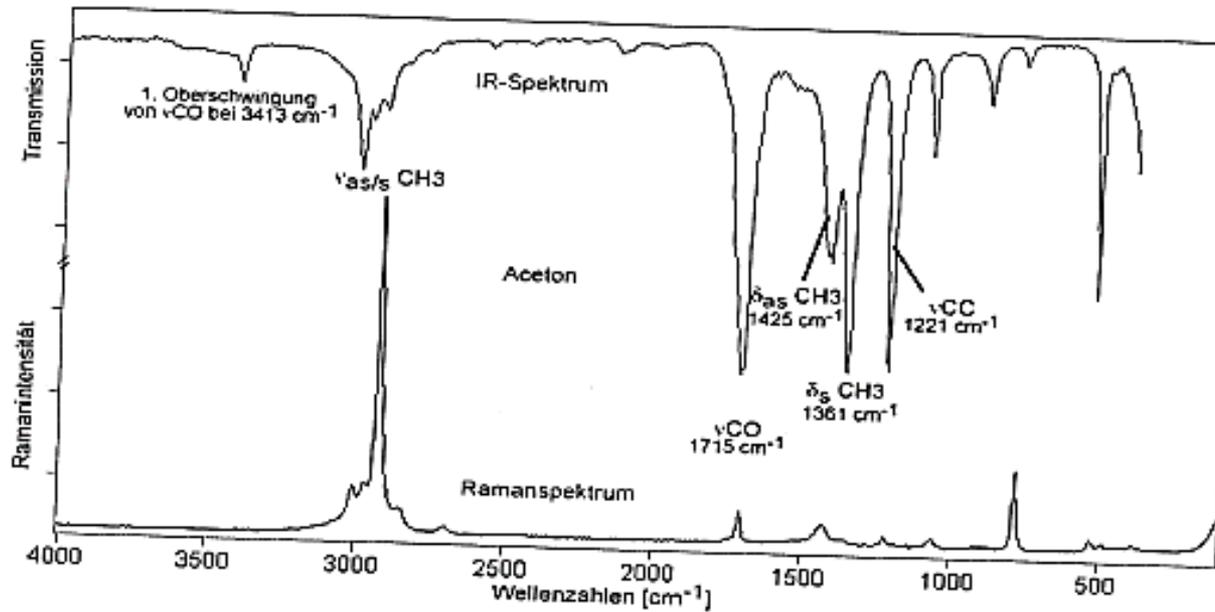
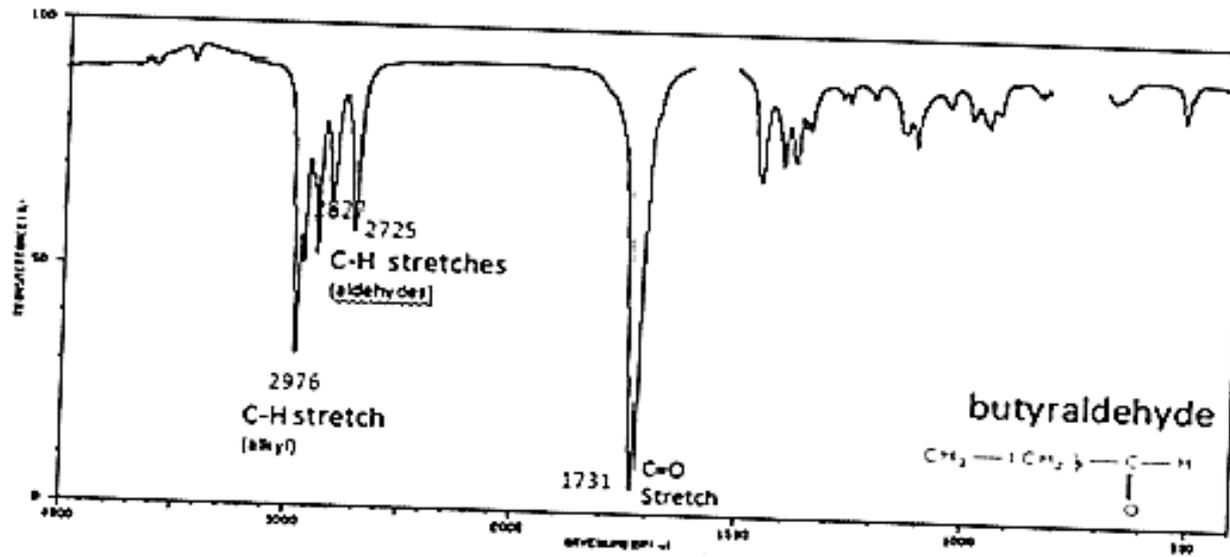


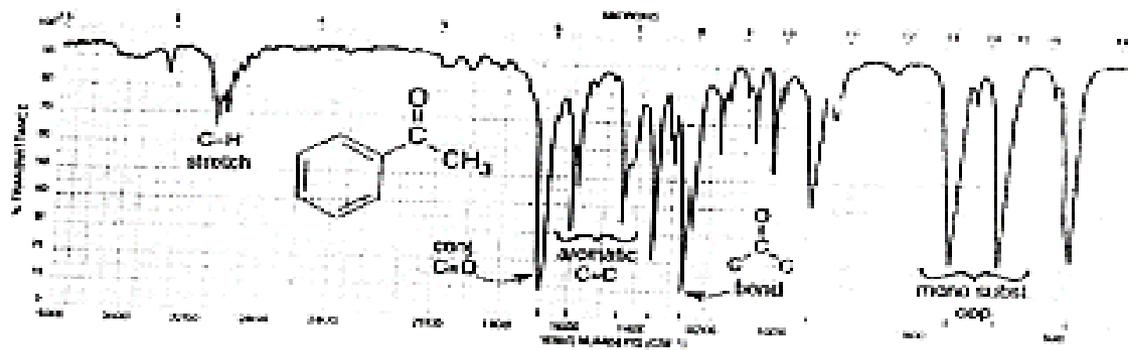
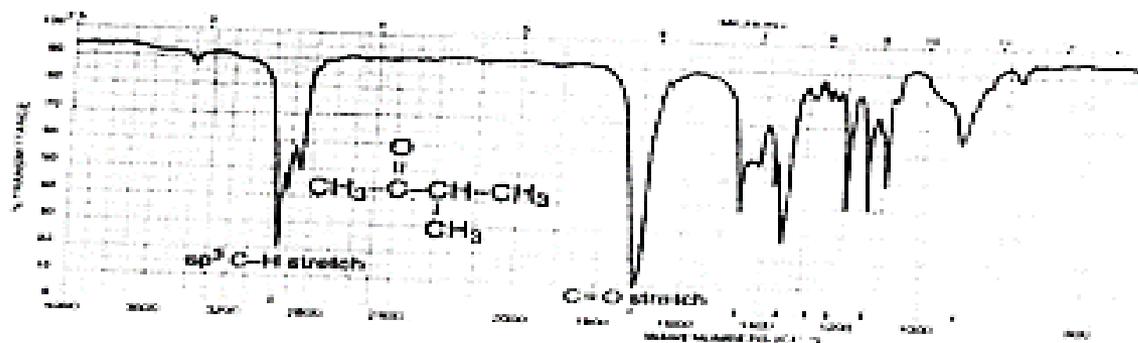
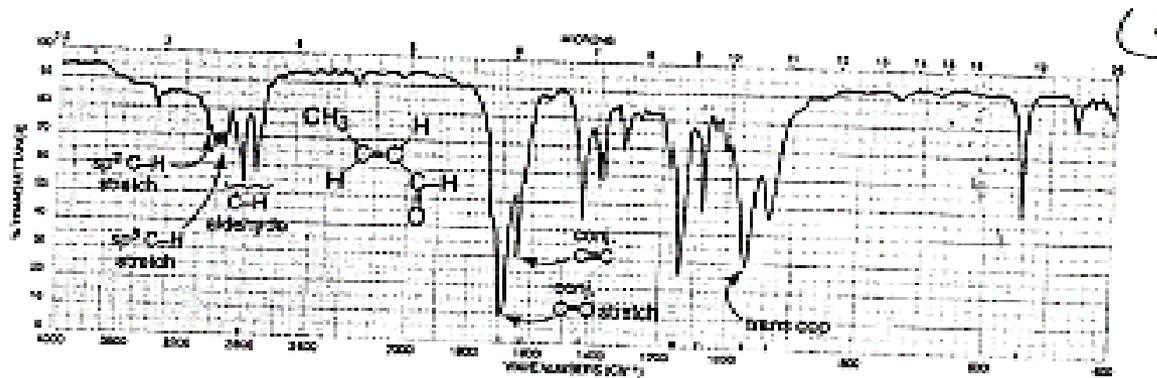
Note: Y can be H, R, OH, OR or NR_2

ChemistryLearner.com

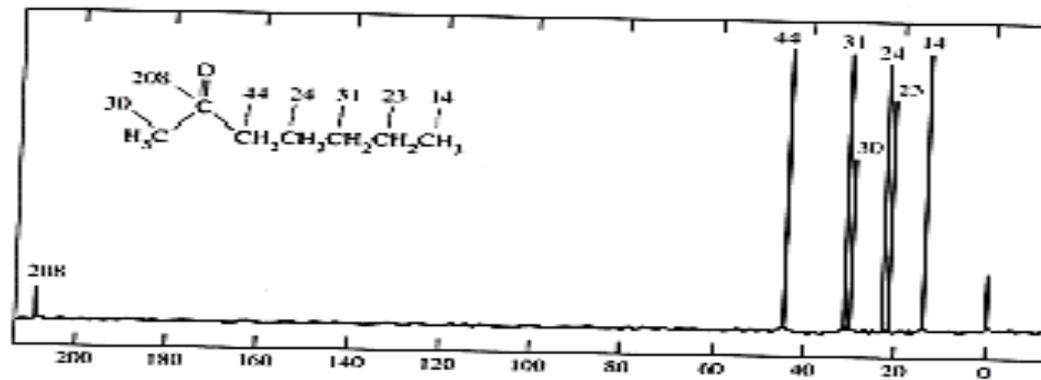
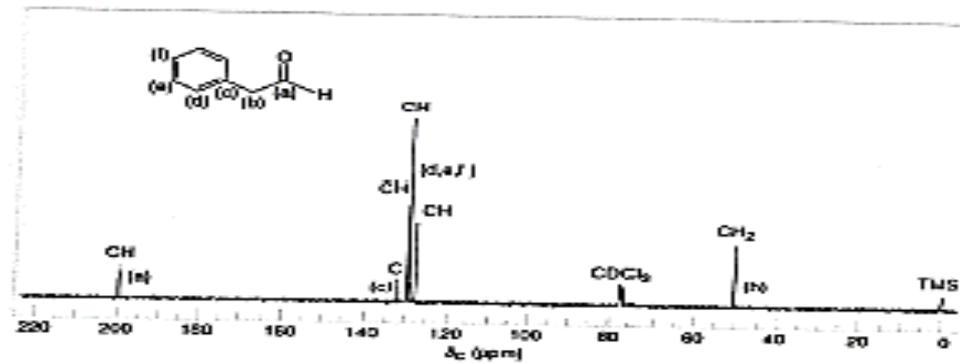
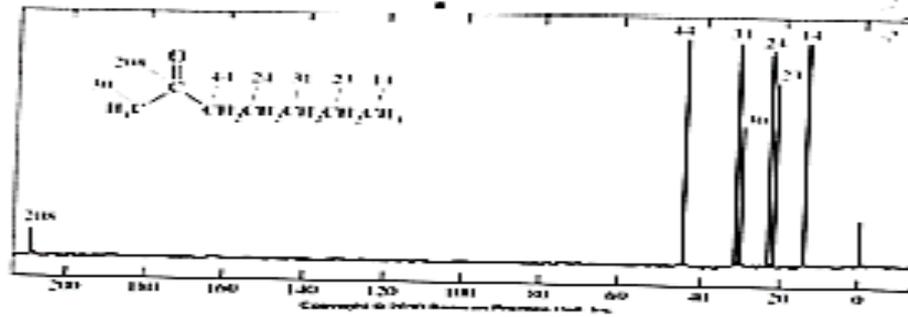




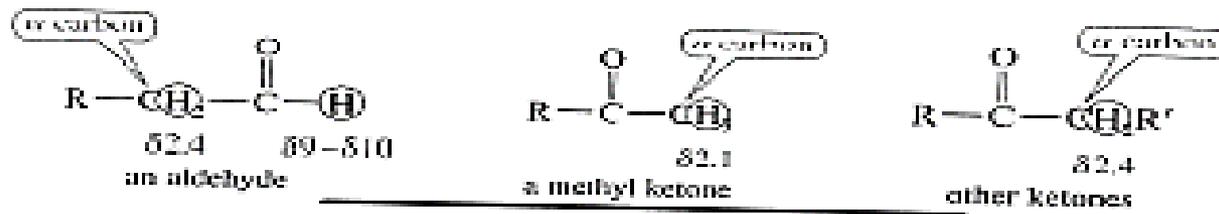
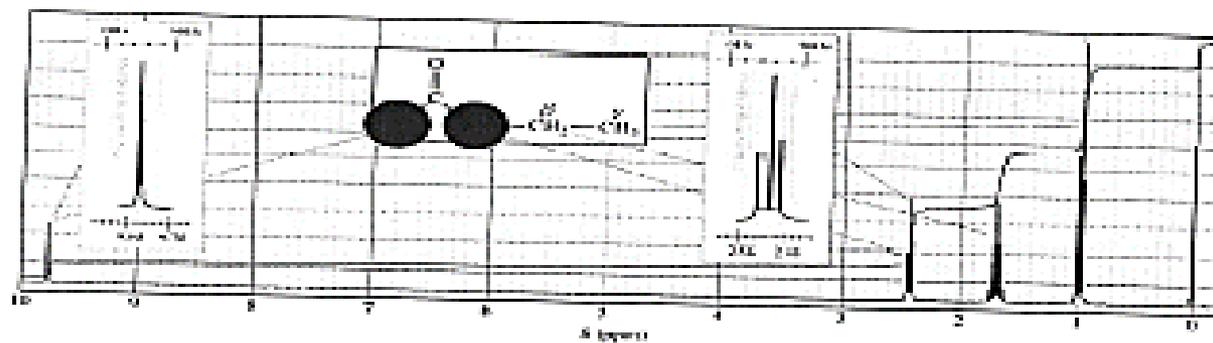
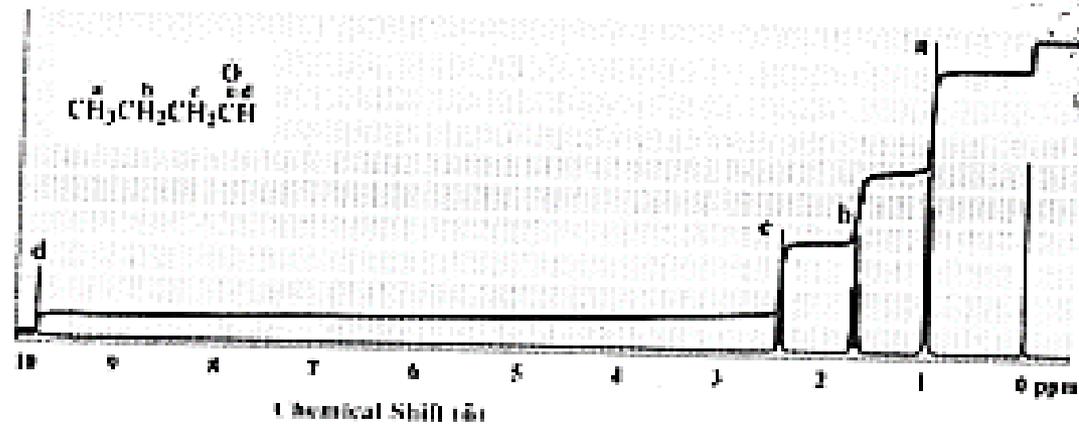




¹³C spektrumları



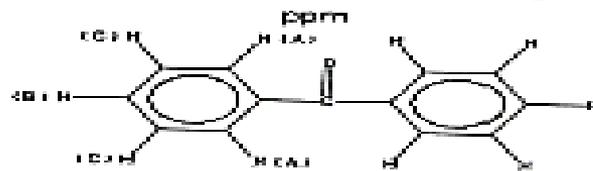
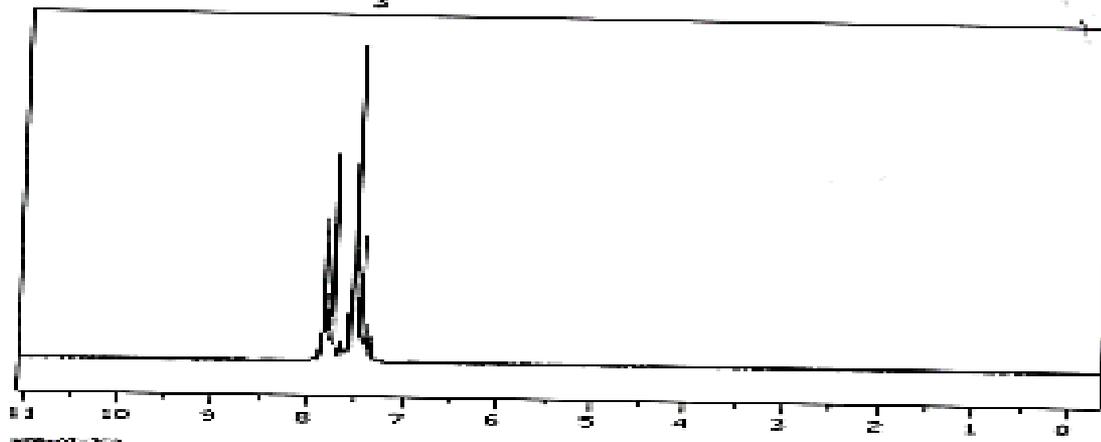
¹H-NMR Spektrumları



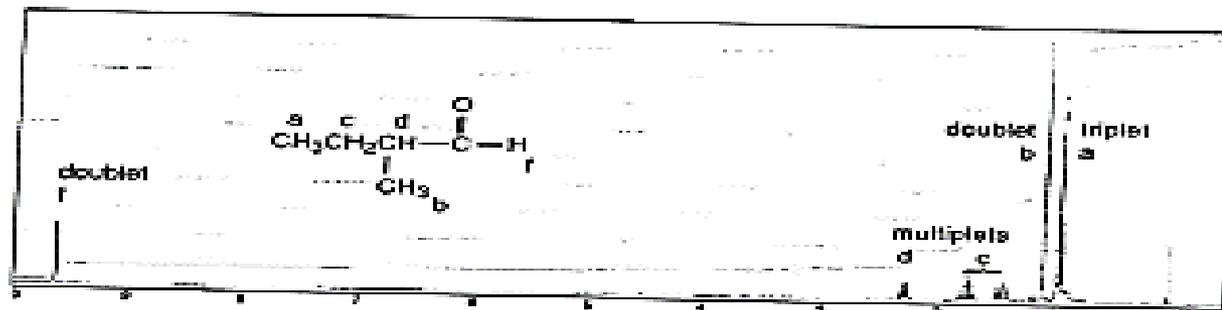
Benzofenon

89.56 MHz

0.044 g : 0.5 ml CDCl₃



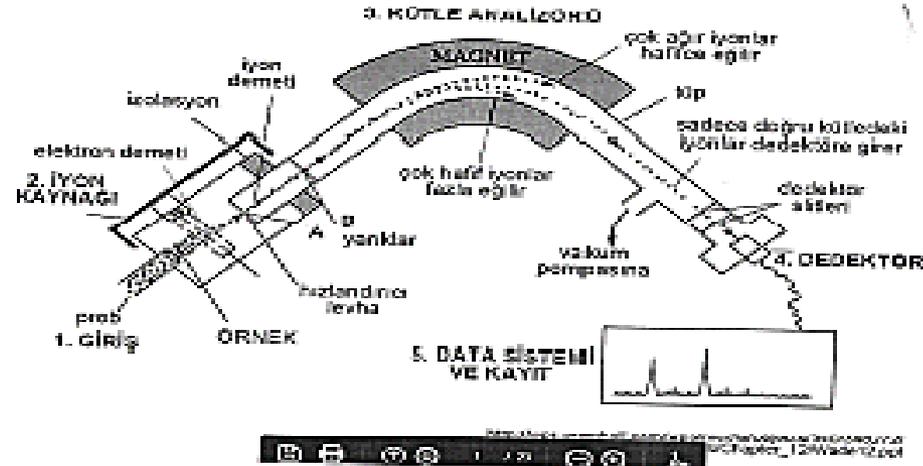
	-(ppm)
A	7.790
B	7.57
C	7.46



Kütle Spektromları

(1)

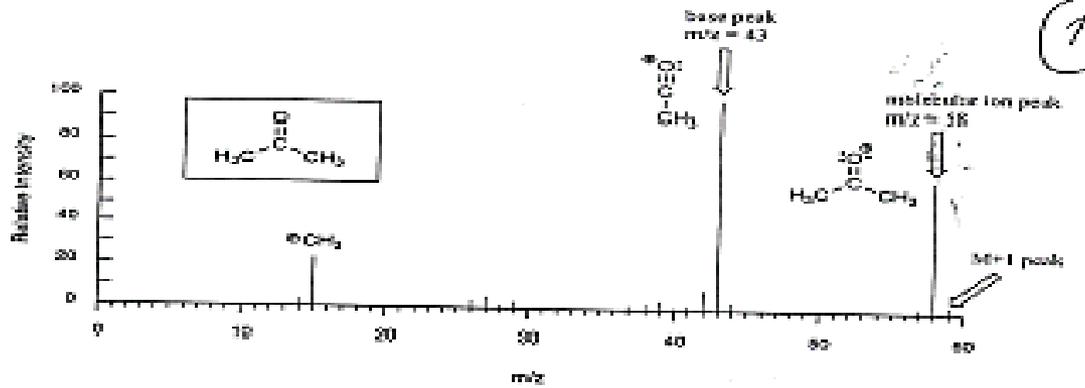
Kütle spektrometresi bir molekülün yapısında bulunan kütlelerin spektrumunu verir. Spektrumun x eksenini oluşturan iyonların kütlelerini (m/z), y eksenini her iyonun bağıl (relatif) miktarını (yükünlüğünü) gösterir.



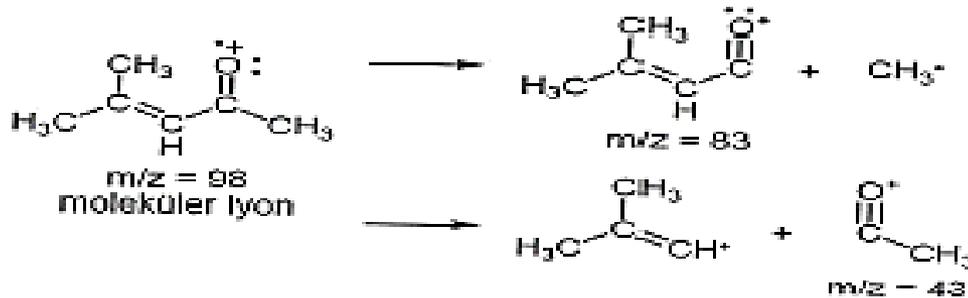
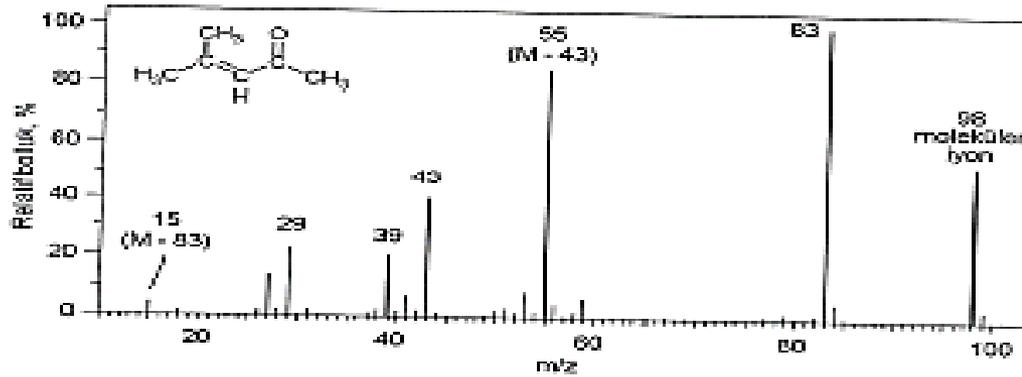
Tablo-1: Bazı Elementlerin İzotoplarının Doğal Miktarları

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

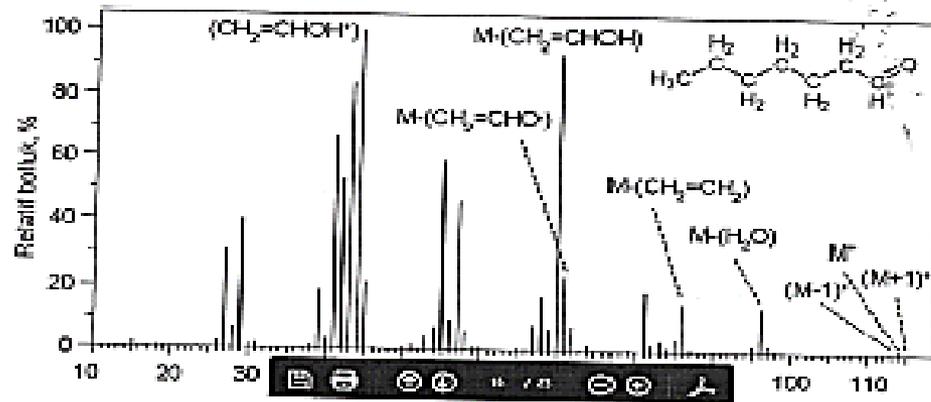
(a) Fluor (¹⁹F), fosfor (³¹P) ve iyot (¹²⁷I) 'ün doğal izotopları yoktur



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



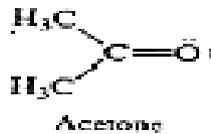
n-Heptanal, C₇H₁₄O (114.19)



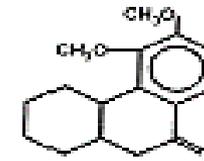
Parent value	246 nm
Ortho alkyl	3 nm
Para methoxy	25 nm

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

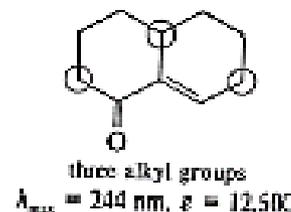
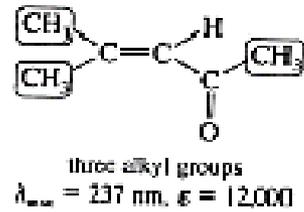
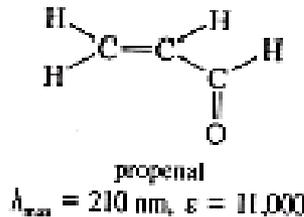
U.V Spektrumları



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



$246 \text{ nm} + 25 + 7 + 3 = 281 \text{ nm}$



* Konjugasyon karbonil bileşikleri için $\pi - \pi^*$ 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. Denel 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