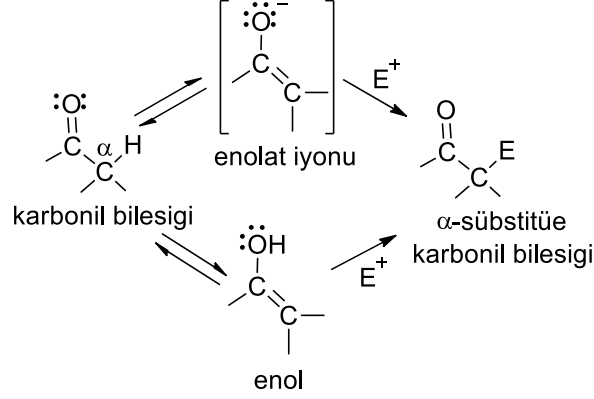


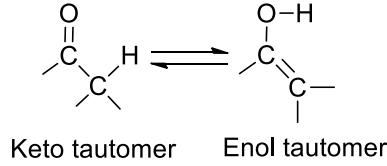
### 1.1.1. Karbonil Grubunun $\alpha$ -Süstitüsyon Reaksiyonları

$\alpha$ -Süstitüsyon reaksiyonları, karbonil grubuna komşu karbondaki ( $\alpha$ -pozisyon) mobil Hidrojen atomunun ( $\alpha$ -hidrojen) elektrofil (E) ile yer değiştirmesi ile meydana gelir. Bu reaksiyon enol veya enolat iyonları üzerinden oluşur.



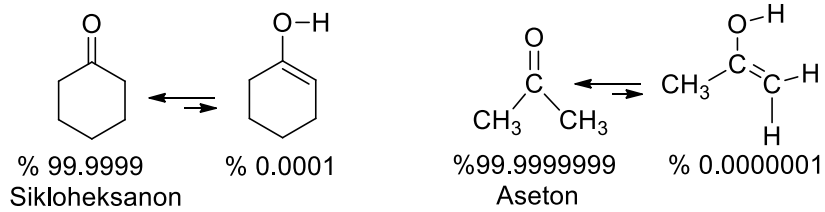
### Keto-enol tautomerizmi

$\alpha$ -Karbon atomunda hidrojen atomu içeren karbonil bileşikleri, bu hidrojenin yer değiştirmesi ile enol formuna dönüşebilir. İki yapı arasındaki bu dönüşüm tautomerizm olarak bilinen bir izomeri türüdür. Bu izomerlere ise tautomer adı verilir.



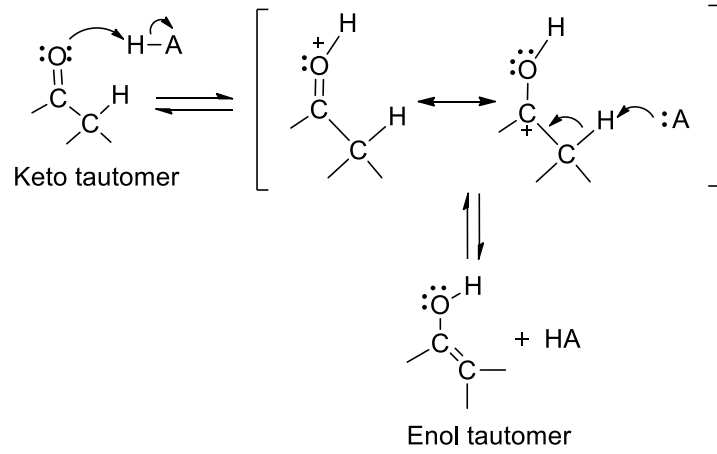
Birçok karbonil bileşiği keto formunda bulunur. Genellikle saf enol formunu izole etmek zordur.

### Örnek:

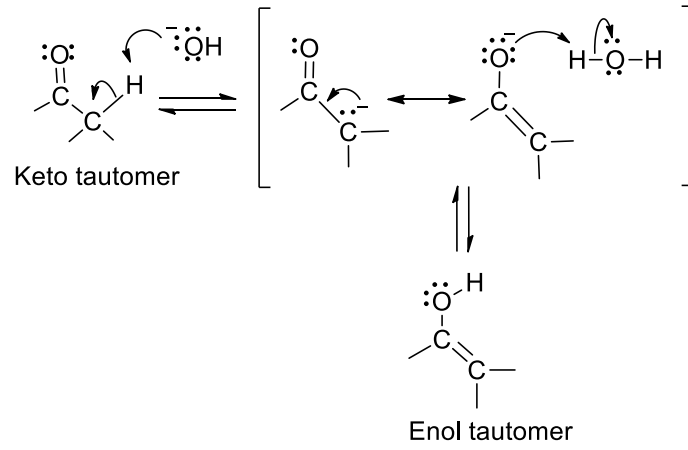


Karbonil bileşiklerinin keto-enol tautomerizmi asit veya baz kataliz ile meydana gelir.

Asit katalizli keto-enol tautomerizmde; karbonil oksijen atomu (Lewis bazı) nun protonasyonu bir ara kation verir, daha sonra  $\alpha$ -karbon'daki  $H^+$  nin kaybı ile nötral enol formu oluşur.

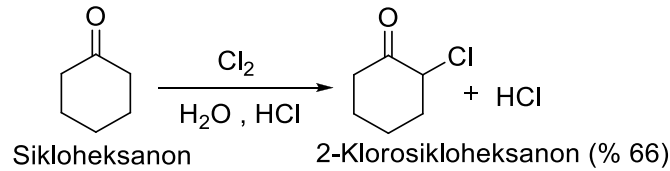
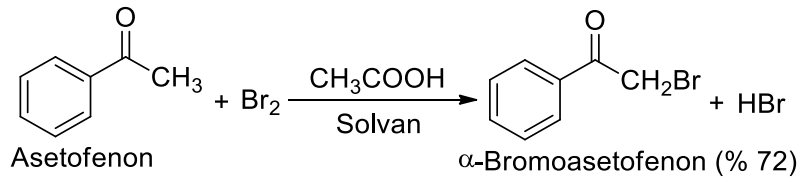


Baz katalizli enol oluşumunda öncelikle karbonil bileşiğinin  $\alpha$ -pozisyonundaki asidik hidrojenin baz tarafından uzaklaştırılması ile enolat anyonu oluşur ve bu anyonun protonasyonu ile enol formu meydana gelir.

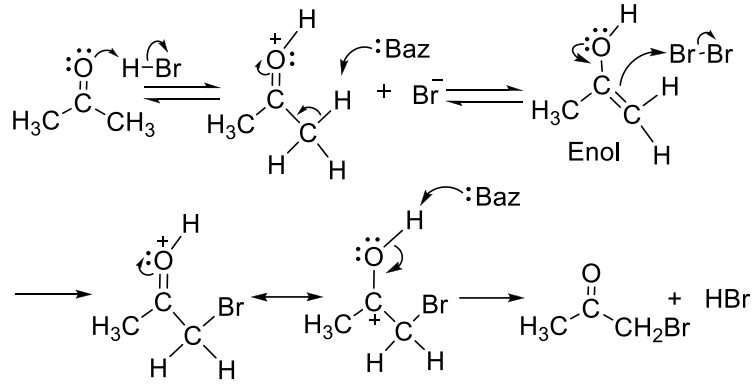


#### • Aldehit ve ketonların $\alpha$ -halojenasyonu

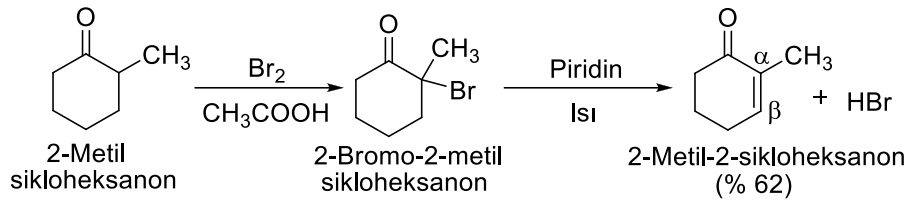
Aldehit ve ketonlar,  $\alpha$ -pozisyonlarından asidik solüsyonlarda  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{I}_2$  ile halojene türevlerini verirler.



#### Asetonun asit katalizli brominasyon mekanizması



$\alpha$ -Bromoketonlar organik sentezlerde uygun başlangıç maddeleridir. Bu nedenle dehidrobrominasyon ile  $\alpha,\beta$ -doymamış keton eldesinde kullanılırlar.



#### • Haloform Reaksiyonu

(Bakınız haloform reaksiyonu Sayfa 177).

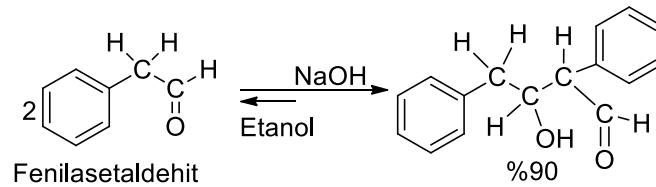
#### 1.1.2. Karbonil Kondensasyon Reaksiyonları

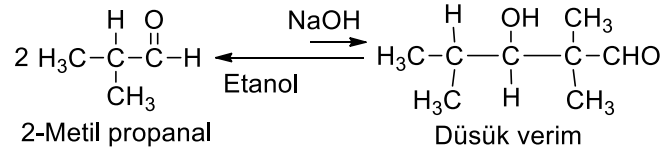
##### • Keton ve aldehitlerin aldol kondensasyonu

Kondensasyonlar karbonilli bileşiklerin oldukça önemli enolat reaksiyonlarıdır. Kondensasyonlar iki veya daha fazla molekülün genellikle su veya alkol gibi küçük moleküllerin kaybı ile birleşmelerine dayanır.

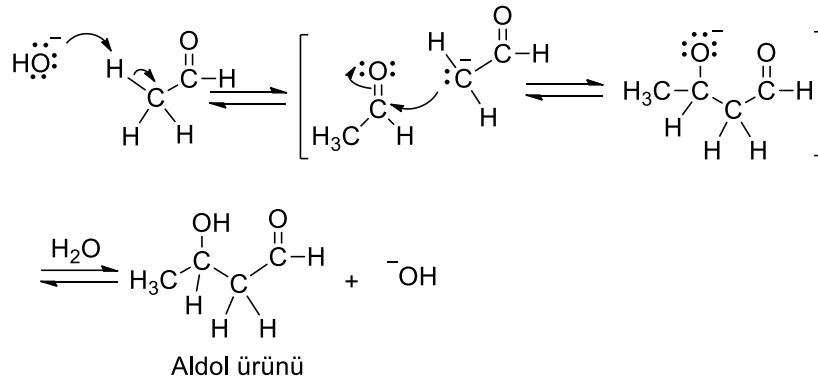
**Baz katalizli aldol kondensasyonu:** Bir enolat iyonunun bir başka karbonil grubuna nükleofilik katımı olarak nitelenebilir ve protonasyondan sonra oluşan  $\beta$ -hidroksi keton veya aldehit "aldol" olarak bilinir. Çünkü **aldol** kelimesi molekülün taşıdığı **aldehit** ve **alkol** gruplarından türetilmiştir.

#### Örnek:

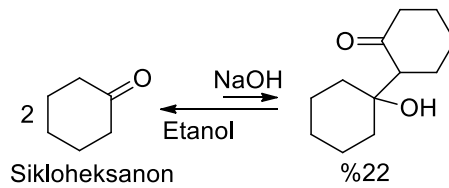
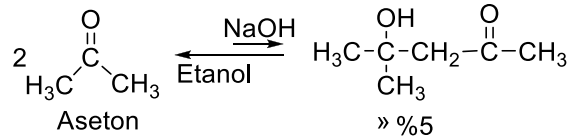




### Aldol kondensasyonunun mekanizması

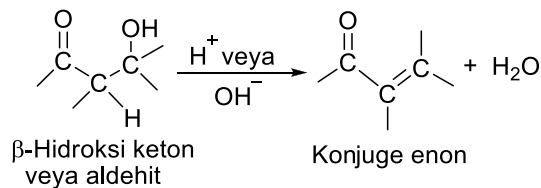


Aldol kondensasyonu reversibl bir reaksiyondur. Yani başlangıç maddeleri ile ürün dengede olup, asetaldehidin aldol ürünü %50 olarak gözlenir. Ketonlarda aldol kondensasyonu verir ancak ürünün denge konsantrasyonu oldukça azdır.

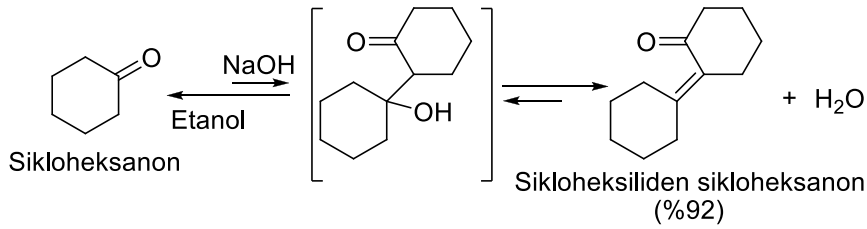
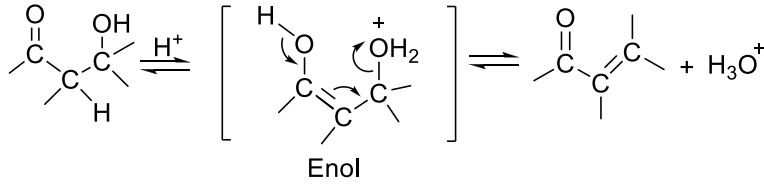
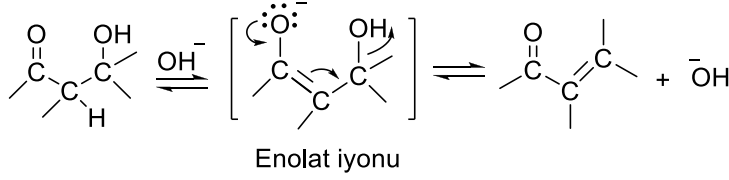


### • Aldol ürünlerinin deshidratasyonu

Aldol kondensasyonu sonucu oluşan  $\beta$ -hidroksi aldehitler ve  $\beta$ -hidroksi ketonlar kolaylıkla dehidrate olarak konjuge enon yapılarını verirler.



Bazik ortamda, asidik  $\alpha$ -hidrojenin uzaklaşması sonucu enolat iyonu oluşur ve E<sub>2</sub> benzeri reaksiyonla <sup>-</sup>OH grubunun ayrılması ile enon yapısı elde edilir. Asidik ortamda ise enol yapısı oluşur ve bu yapıdaki -OH grubunun protonasyonu ve su eliminasyonu ile enon yapısına geçilir.

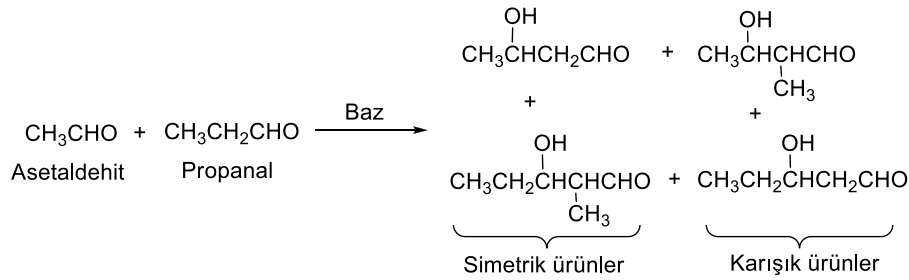


#### • Karışık aldol reaksiyonları

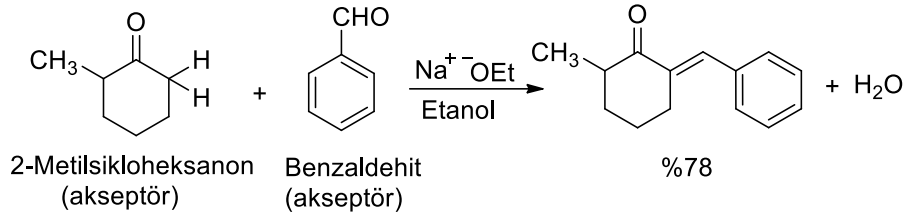
Şimdiye kadar verilen simetrik aldol reaksiyonlarında her iki karbonil bileşiği de aynıydı.

Karışık aldol reaksiyonlarında farklı aldehit veya keton başlangıç maddelerinden hareket edilir.

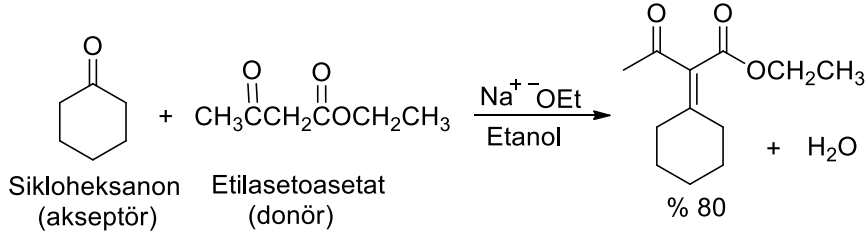
**Örnek:** Asetaldehit ve propanal'dan hareketle sonuçta 4 farklı ürüne ulaşılmaktadır. Bunlardan 2 tanesi simetrik aldol ürünü iken 2 tanesi karışık aldol ürünüdür.



Diğer taraftan karışık aldol reaksiyonu ile tek bir ürün'e de ulaşılabilir. Karbonil bileşiklerden birisi  $\alpha$ -hidrojen taşıyorsa (bu yapı enolat iyonu oluşturamaz) nükleofiller için akseptör olarak davranır.

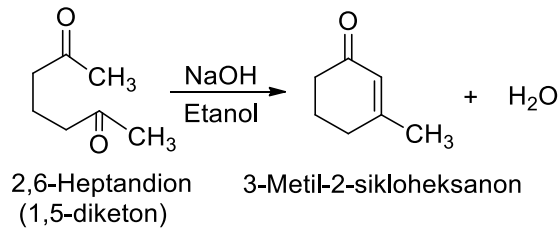
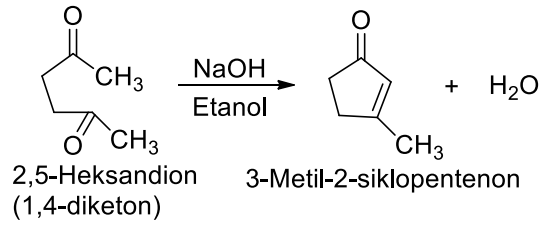


Ayrıca karbonil bileşiklerinden birisi daha asidik karakterde ise enolat iyonu daha kolay oluşur ve karışık aldol reaksiyonu yüksek verimle gerçekleşir.

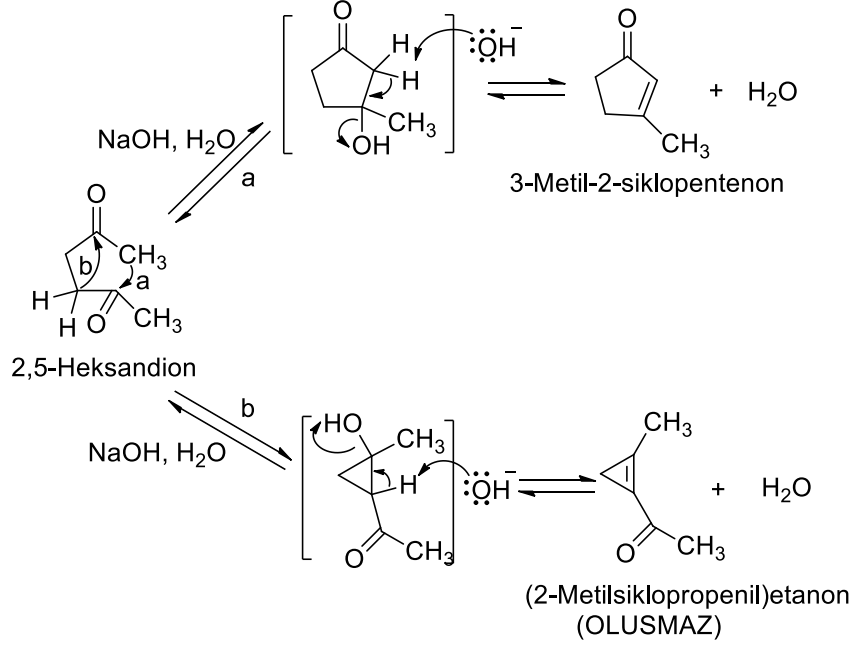


### • İnamoleküler aldol reaksiyonları

İntermoleküler aldol reaksiyonlarının (2 molekül arasında) yanı sıra inamoleküler aldol reaksiyonlarına da rastlamaktayız. 2 adet karbonil grubu taşıyan yapıdan hareketle inamoleküler aldol reaksiyonu sonucu siklik türevler elde edilir.

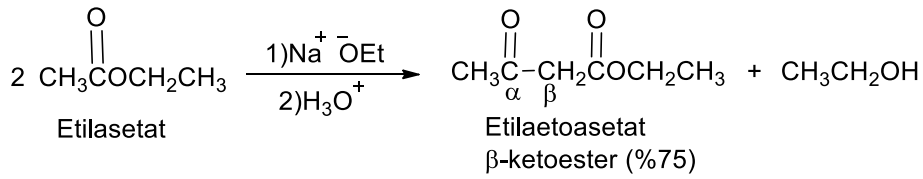


## İntramoleküler aldol reaksiyonunun mekanizması

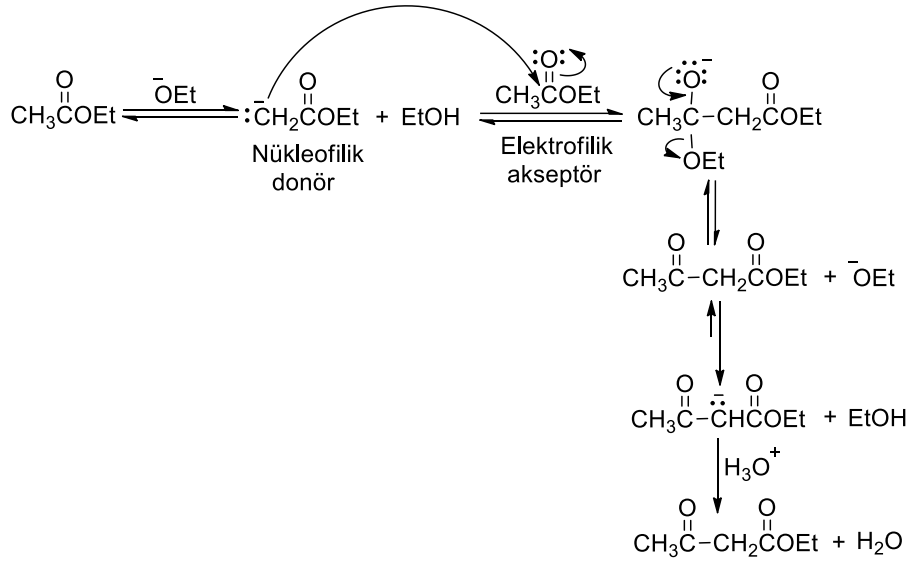


### • Claisen kondensasyon reaksiyonu

Ester yapıları, aldehit ve ketonlar gibi zayıf asidik karakterdedirler,  $\alpha$ -Hidrojen içeren ester yapısı 1 mol baz (NaOEt) ile muamele edilir ise kondensasyon reaksiyonu sonucu  $\beta$ -ketoester yapısı oluşur. Ör. Etilasetat'dan hareketle baz varlığında etilasetoasetat elde edilir. Bu 2 molekül ester arasındaki reaksiyona Claisen kondensasyon reaksiyonu denir.

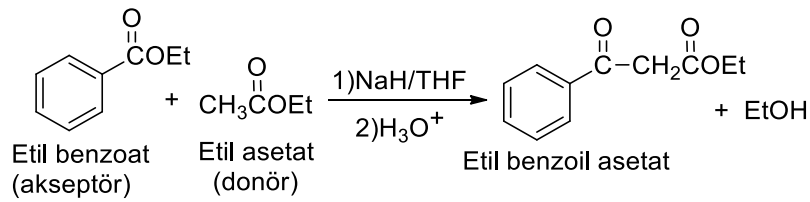


### Claisen kondensasyon reaksiyonunun mekanizması

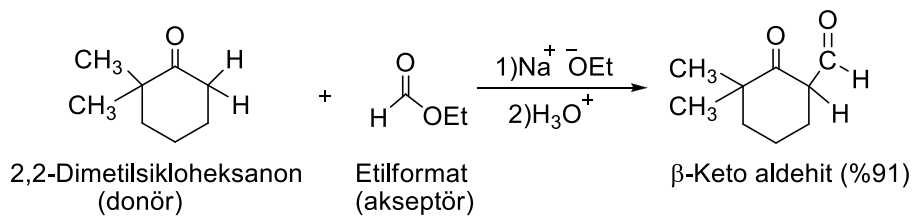


### • Karışık Claisen kondensasyonu

Karışık Claisen kondensasyonunda iki farklı ester türevinden hareket edilir. Daha önce verildiği gibi karışık aldol kondensasyonunda da 2 farklı aldehit veya keton bileşiği kullanılmakta idi. Ester komponentlerinden birisi  $\alpha$ -hidrojen taşımamaktadır, bu yüzden enolat iyonu oluşamaz. Örneğin etil benzoat ve etil format enolat iyonu oluşturamaz ve donör olarak görev yapamaz, elektrofilik akseptör olarak rol oynarlar ve oldukça yüksek verim ile  $\beta$ -keto ester ürünlerini verirler.



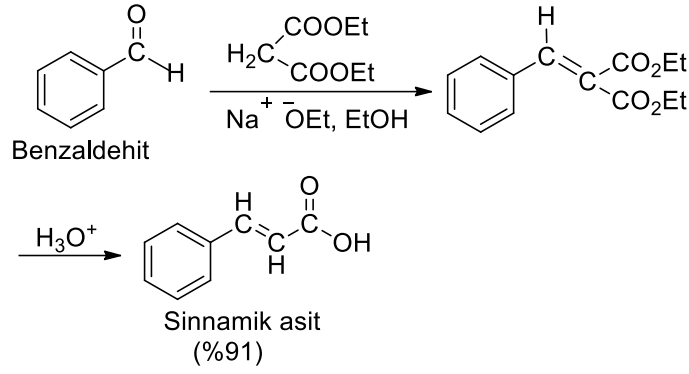
Karışık Claisen benzeri reaksiyonlar ester ve ketonlar arasında da olabilir.



### • Malonik ester kondensasyonu

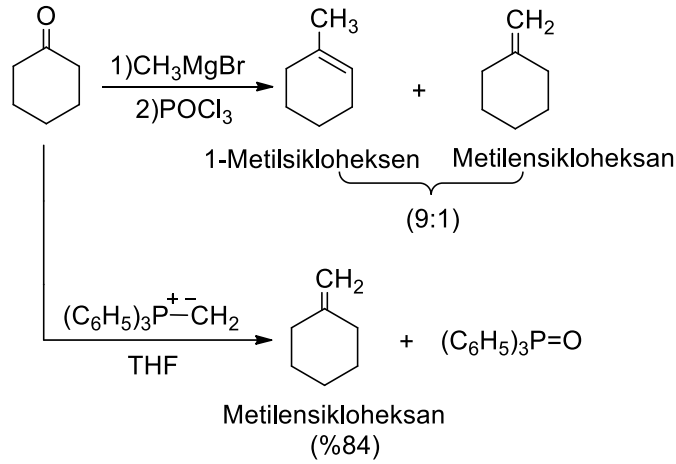
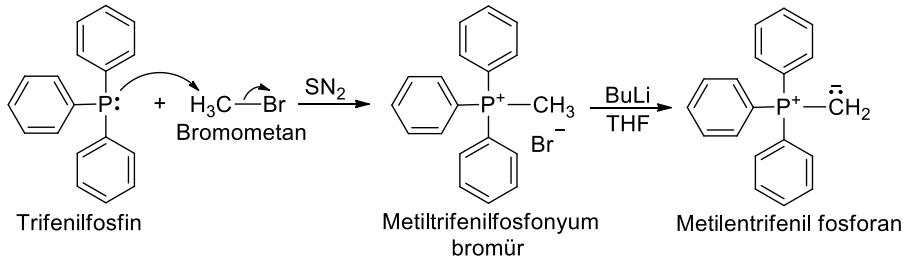
Malonik asit, etil veya metil alkol ile muamele edilmek üzere malonik asit etil ya da metil esteri hazırlanabilir ki bunlar da malon esterleri olarak bilinir. İki karbonil grubu arasında bulunan  $\alpha$ -hidrojenler fazlasıyla aktif olduğundan malon esterleri, baz katalizörlüğünde aldehit ve ketonlarla kondensasyona girerek doymamış asit yada esterleri oluştururlar ki bu reaksiyon **Knoevenagel reaksiyonu** olarak bilinir.





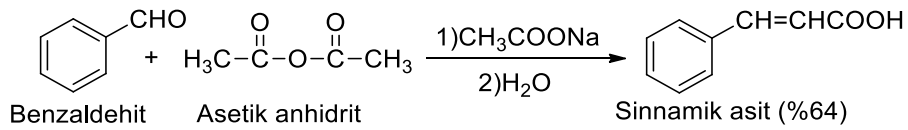
### • Wittig reaksiyonu

Karbonil bileşikleri ile fosforanların (Wittig reaktifi) verdiği kondensasyon reaksiyonudur. Reaksiyonla karbonil grubu yerine çifte bağ oluşturularak alken oluşumu sağlanır. Wittig reaktifi bir trifenil fosfin ve alkil halojenür ile iki basamaklı bir reaksiyon ile elde edilir.



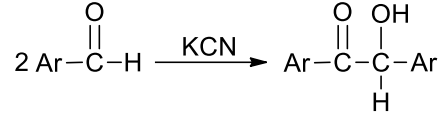
### • Perkin reaksiyonu

Bir aromatik aldehitin bir asit anhidriti ile anhidrite karşılık gelen asidin Na veya K tuzu varlığında kondensasyonu Perkin reaksiyonu olarak adlandırılır.



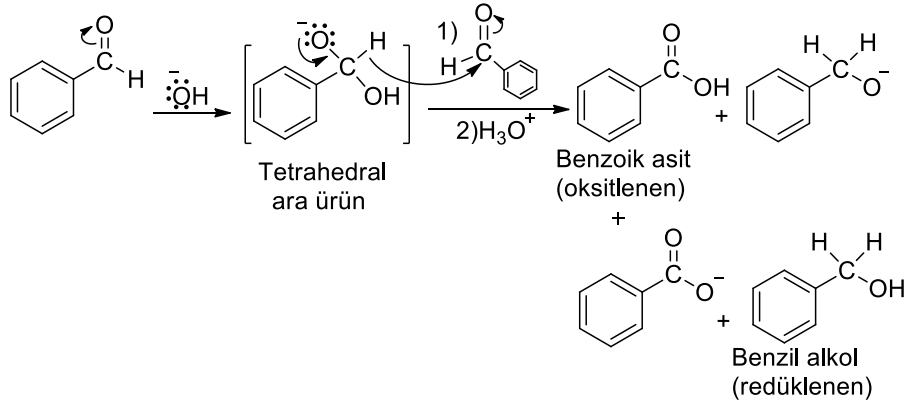
### • Açiloin (Asiloin) kondensasyonu

$\alpha$ -Hidrojen taşımayan aldehyitler alkali siyanürlü (KCN) ortamda katım reaksiyonu vererek  $\alpha$ -hidroksi keton olan açiloin meydana getirirler. (Bkz. benzoin sentezi sayfa 192).



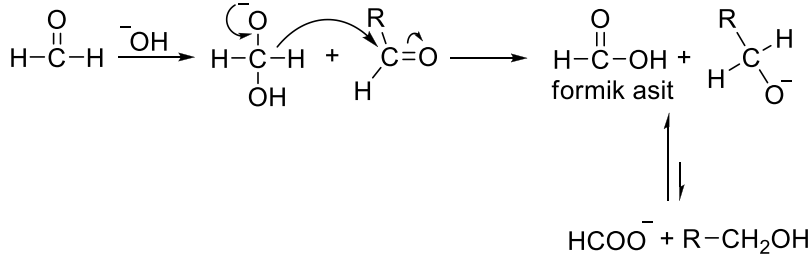
### • Cannizaro reaksiyonu

$\alpha$ -Karbon atomunda H taşımayan aldehyitlerin bazik ortamda verdikleri bir reaksiyondur. İki molekül aldehyitten birisi diğerine iki elektron vererek karboksilik aside yükseltgenir, elektronu alan ise alkole indirgenir. Örneğin; 2 molekül benzaldehit birbiri ile etkileşerek bir molekülün oksidasyonu ile benzoik asit, diğer molekülün redüksiyonu ile de benzil alkol teşekkül eder.

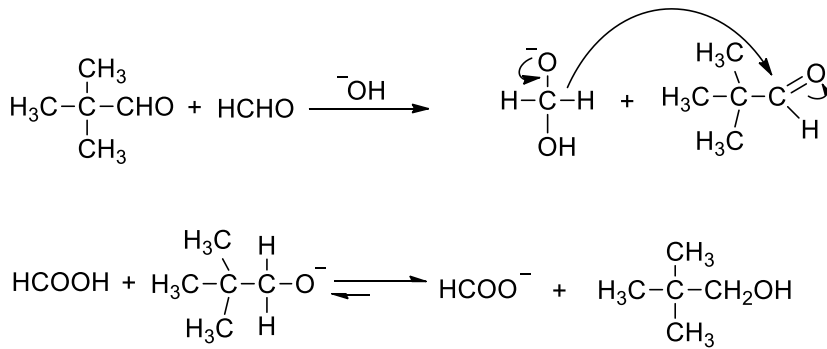


### Çapraz Cannizaro reaksiyonu

$\alpha$ -Karbon atomunda H taşımayan aldehyitlerin formaldehit ile muamelesi sonucu formaldehit formik aside, diğer aldehyit yapısı alkol türüne dönüşür.

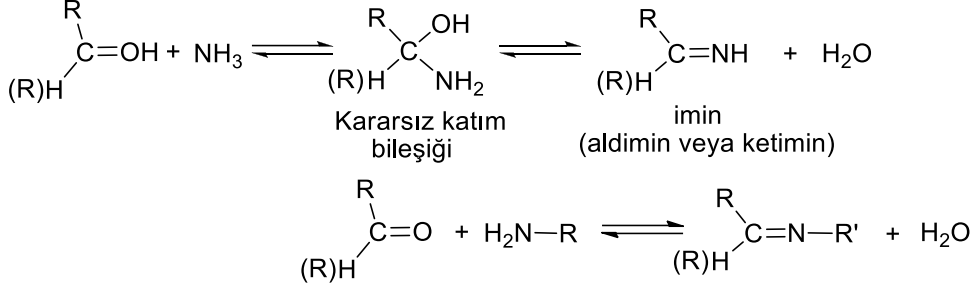


### Örnek:



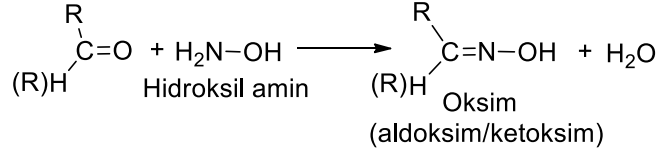
### • Aldehit ve ketonların amonyak ve primer aminlerle kondensasyon reaksiyonları ve imin oluşumu

Aldehit ve ketonlar  $\text{NH}_3$  ile kararsız bir katılma ürünü verirler. Bu üründen  $\text{NH}_3$  ayrılıp yeniden aldehit ve keton meydana gelebileceği gibi  $\text{H}_2\text{O}$  ayrılarak imin bileşiği de meydana gelebilir. İminler kararsızdır ve reaksiyon geri dönüşümlüdür. İminler aldehit ve ketonların azotlu analogları olarak düşünülebilir. Aminler gibi iminler de bazik özellik gösterir ve süstitüe iminler de Schiff bazları olarak adlandırılır.

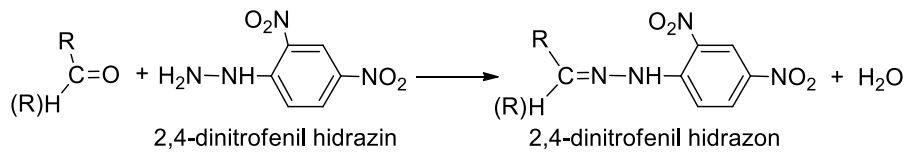
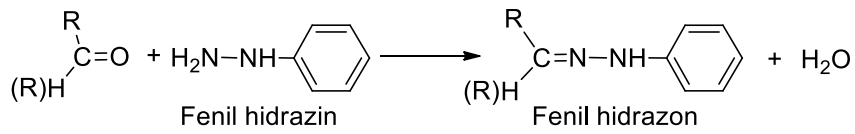
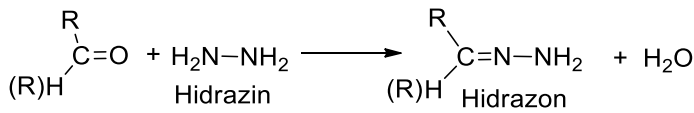


### • Çeşitli amin türevleri ile kondensasyon reaksiyonları

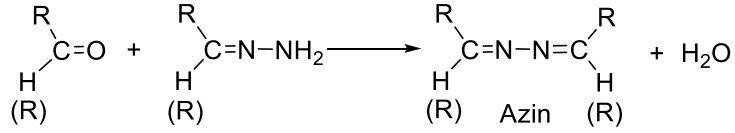
1) Aktiviteleri yüksek olan karbonil bileşikleri, sodyum hidroksit varlığında hidroksil amin hidroklorür ile etkileştirilerek oksime dönüştürülür. Oksimler dayanıklı ve kesin erime noktasına sahip bileşikler oldukları için aldehit ve ketonların tanısında kullanılır.



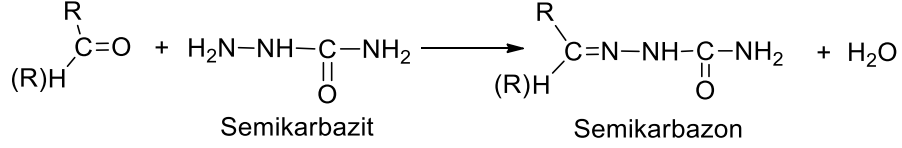
2) Karbonil bileşiklerinin tanısında ayrıca hidrazin ve bir türevi olan 2,4-dinitrofenilhidrazinden de hidrazon oluşturmak suretiyle yararlanılabilir.



Hidrazonlar özellikle aldehitlerle kondensasyon reaksiyonu vererek azinleri meydana getirirler.

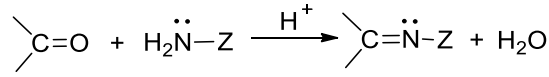


3) Karbonillerin tanısında kullanılan diğer bir bileşik de semikarbazittir.



Semikarbazit yerine kükürtlü türevi olan tiyosemikarbazit kullanılırsa tiyosemikarbazon elde edilir.

Keton ve aldehitlerle amin türevlerinin kondensasyon ürünleri aşağıdaki tabloda özetlenmiştir:

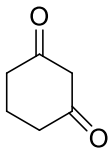


| H <sub>2</sub> N-Z   | Reaktif  | Ürün   |                    |
|----------------------|--|--|--------------------|
| -H                   | H <sub>2</sub> ḡ-H   | >C=ḡ-H   | imin               |
| -R                   | H <sub>2</sub> ḡ-R   | >C=ḡ-R   | imin (Schiff bazi) |
| -OH                  | H <sub>2</sub> ḡ-OH  | >C=ḡ-OH  | oksim              |
| -NH <sub>2</sub>     | H <sub>2</sub> ḡ-NH <sub>2</sub>                                       | >C=ḡ-NH <sub>2</sub>                                       | hidrazon           |
| -NHPH                | H <sub>2</sub> ḡ-NHPH  | >C=ḡ-NHPH  | fenilhidrazon      |
| -NHCONH <sub>2</sub> | H <sub>2</sub> ḡ-NH- $\overset{\text{O}}{\parallel}$ C-NH <sub>2</sub> | >C=ḡ-NH- $\overset{\text{O}}{\parallel}$ C-NH <sub>2</sub> | semikarbazon       |

Karbonil kondensasyon reaksiyonları çoğunlukla zayıf bazlı veya zayıf asitli ortamda yapılır.

### Sorular

1) 1,3-Sikloheksadion yapısı için monoenol formunu çiziniz. Kaç tane enol formu oluşabilir? Hangi enol formu en stabildir?



2) Aşağıdaki bileşiklerin aldol kondensasyonu ile oluşan ürünlerini reaksiyon denklemi vererek gösteriniz.

- a) Bütanal                      b) 2-Bütanon                      c) Siklopentanon

3) Aşağıdaki bileşiklerin hangisi aldol kondensasyon ürünüdür? Başlangıç maddeleri nelerdir?

- a) 3-hidroksi-2,2,3-trimetilbütanal    b) 2-hidroksi-2-metil pentanal  
c) 3-etil-4-metil-4-hepten-3-on

4) Aşağıdaki ester türevlerinden hareketle Claisen kondensasyonu ile oluşabilecek ürünleri yazınız.

- a)  $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CO}_2\text{Et}$     b) Etil fenil asetat    c) Etil sikloheksil asetat

5) Dietil okzalat  $(\text{CO}_2\text{Et})_2$  ve etil asetat  $(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Et})$  arasında karışık Claisen reaksiyonu sonucu oluşabilecek ürünü reaksiyon denklemi ile gösteriniz.

6)

