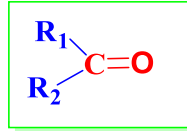


ALDEHİTLER VE KETONLAR

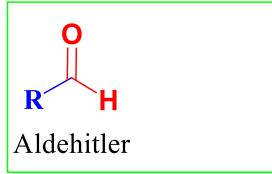
Karbonil Grubu (C=O):

Karbonil grubu, bir karbon atomunun oksijen atomuna çift bağ ile bağlı olduğu fonksiyonel bir gruptur. Organik kimyada önemli bir yere sahip olan bu grup, aldehyitler, ketonlar, karboksilik asitler, esterler ve amitler gibi birçok bileşik sınıfında bulunur. Karbonil grubu hem yapısal özellikleri hem de reaktivitesi nedeniyle çeşitli organik reaksiyonların merkezinde yer alır.



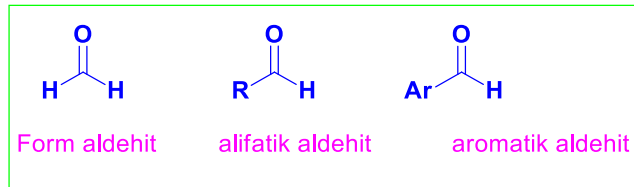
Oksijen atomu karbon atomuna göre daha elektro negatiftir ve C=O çift bağında elektron yoğunluğu oksijen atomuna doğru kaymıştır. Elektron dağılımındaki kutuplaşma nedeniyle karbonil karbonu elektrofilik (kısmen pozitif) , oksijen atomu ise nükleofilik (kısmen negatif) özellikler taşır.

Aldehyitler:



Aldehyitler, karbonil grubuna (C=O) *bir hidrojen atomunun doğrudan bağlı olduğu* organik bileşiklerdir. Karbonil grubundaki ikinci bağlanma noktasında ise genellikle başka bir organik grup (örneğin alkil veya aril grubu) bulunur. Sadece, form aldehyit (CH₂O) durumunda her iki pozisyona da hidrojen atomu bağlanmıştır.

Muhtemel aldehyit genel formülleri aşağıda çizilmiştir.



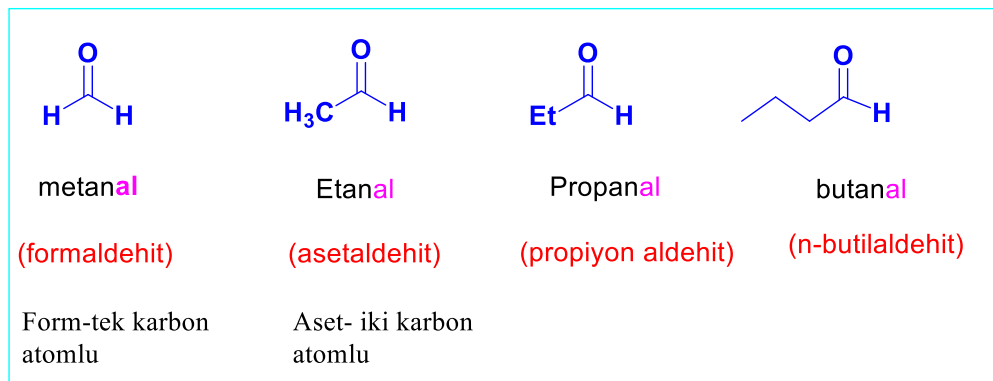
Ketonlar:

Ketonlarda ise karbonilin her iki bağında karbon atomlarına bağlanmıştır.



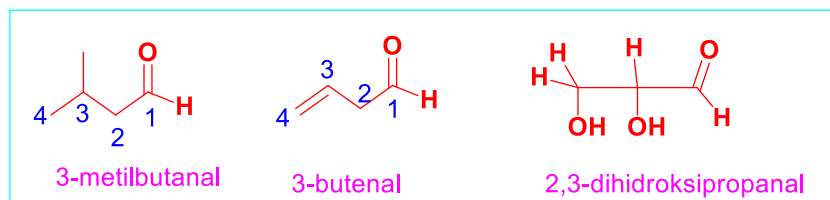
Alifatik- aromatik alifatik- diaromatik- halkalı keton (lakton)

IUPAC sistemine göre aldehitler, ilgili alkan adlarının sonuna "-al" eki eklenerek adlandırılır.

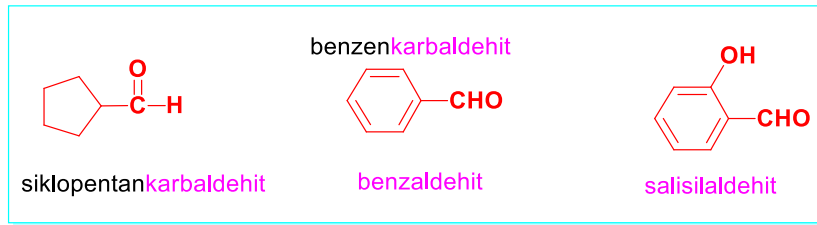


Parantez içerisinde verilen aldehitlerin özel adları da sıkça kullanılmaktadır.

Substitüe (başka bir grubun bağlı olduğu) aldehitlerin IUPAC adlandırılmasında, aldehit grubunu içeren karbon her zaman numaralandırmada önceliklidir ve numaralandırma bu karbon atomundan başlatılır.

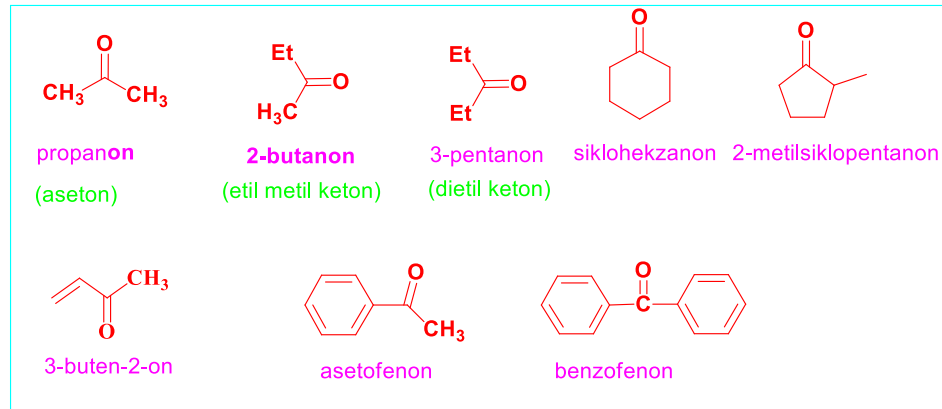


Son iki örnekten de anlaşılacağı üzere, aldehit grubu adlandırmada çift bağlara veya hidroksi gruplarına göre önceliklidir. Halkalı yapılara bağlı aldehitler, IUPAC sistemine göre "karbaldehit" olarak adlandırılır. Bununla birlikte, aromatik aldehitler genellikle özel adlarla bilinir (örneğin, benzaldehit).



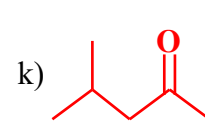
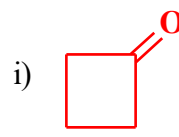
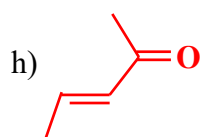
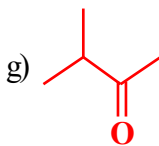
Ketonların IUPAC adlandırılmasında, ilgili alkan adlarının sonuna "-on" eki eklenir. Molekülde bir dallanma bulunuyorsa, numaralandırma karbonil karbonundan başlatılır ve karbonil karbonu her zaman öncelikli olarak değerlendirilir.

Küçük yapılı ketonlar genellikle özel adlara sahiptir. Ayrıca, bu ketonlar iki bağlı grubun adlarının sonuna "keton" eklenerek kolayca isimlendirilebilir (örneğin, dimetil keton).



Örnek A/ Aşağıda adları verilen moleküllerin formüllerini formülleri verilenlerinde adlarını yazmaya çalışınız.

- a) pentanal b) p-bromobenzaldehit c) 2-pentanon d) t-butil metil keton
e) sikloheksan karbaldehit f) 3-pentin-2-on

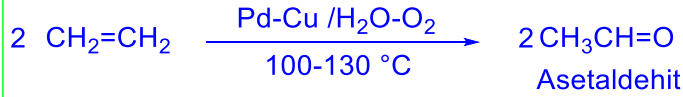


1.1 Aldehitlerin sentezlenmeleri:

Formaldehit, en basit aldehit olarak kabul edilir. Kendine özgü bir sentez yöntemi vardır; bu bileşik, metanolün gümüş katalizörü eşliğinde yükseltgenmesiyle elde edilir.



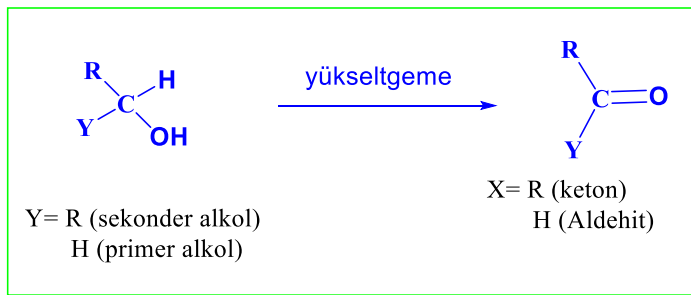
Asetaldehit, yaklaşık 20 °C kaynama noktasına sahip bir aldehittir. Bu bileşik, genellikle etilenin paladyum ve bakır katalizörleri kullanılarak yükseltgenmesiyle sentezlenir. Bu yöntem, "Wacker yöntemi" olarak adlandırılır.



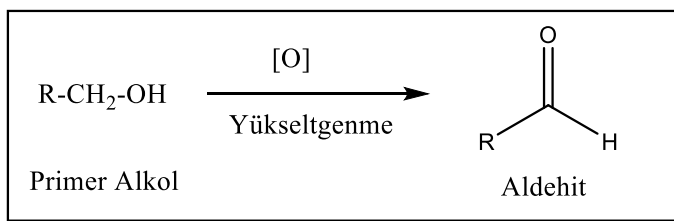
Asetaldehit, genellikle asetik asit üretiminde başlangıç maddesi olarak kullanılan önemli bir bileşiktir.

Aldehitler ve ketonlar genel olarak, sırasıyla primer ve sekonder alkollerin yükseltgenmesi ile sentezlenir.

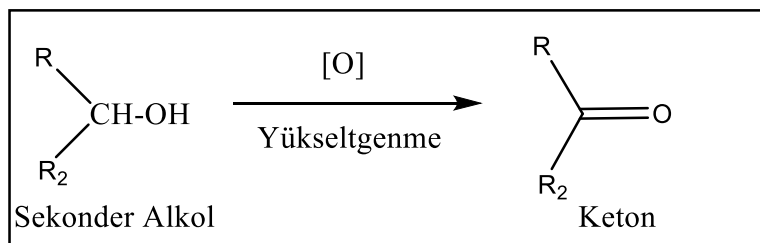
“Anorganik kimyada yükseltgenme ve indirgenme kavramları genellikle elektron transferi ile açıklanırken, **organik kimyada yükseltgenme**, bir bileşiğin oksijen miktarının artması veya hidrojen miktarının azalması olarak tanımlanır.”



1-Primer alkollerin yükseltgenmesi aldehitleri verir.



2- Sekonder alkollerin yükseltgenmesi ketonları verir.



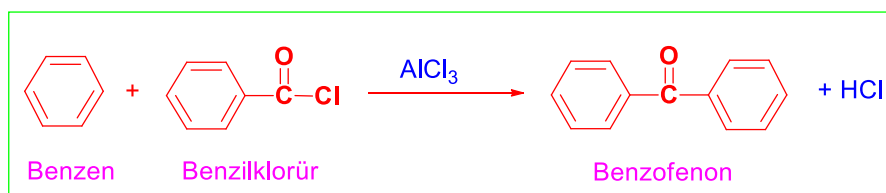
Laboratuvarlarda genellikle yükseltgen madde olarak CrO_3 kromat ya da PCC (piridinyum klorokromat) kullanılır.

ÖRNEK-A/ Aşağıdaki reaksiyonlar sonucu oluşacak ürünleri yazınız.

a) sikloheksanol ve $\text{CrO}_3/\text{H}^+/\text{Aseton}$

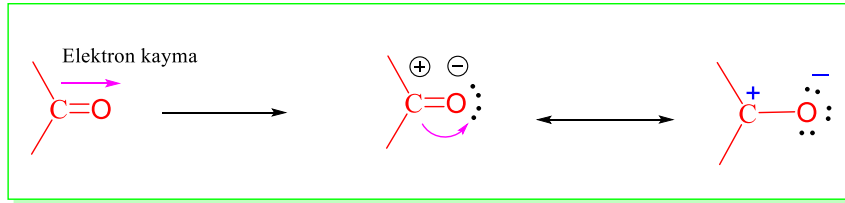
b) 2-metilheksanol ile PCC (piridinyum klorokromat)

3-Aromatik ketonlar, aromatik bir yapı ile Friedel-Crafts açilasyonu reaksiyonu kullanılarak elde edilebilir. Örneğin;



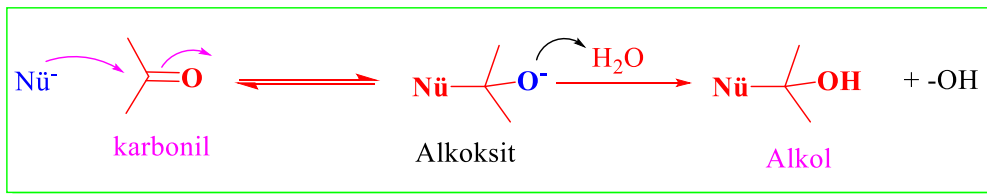
1.2 Karbonil grubuna nükleofilik katılımlar:

Karbonil grubu, oksijen atomunun yüksek elektronegatifliği nedeniyle, oksijenin daha az elektronegatif olan karbon atomuna çift bağla bağlanması sonucu oluşur. Bu durum, oksijen atomunun kısmen negatif, karbon atomunun ise kısmen pozitif yüklenmesine yol açar.



a) Dipolmoment yönü b) Kısmi polarlanmış gösterim c) İyonik Gösterim

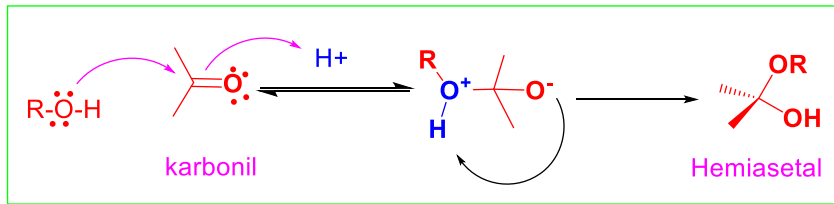
Karbon atomu kısmen pozitif yüklü olduğu için, nükleofiller bu karbon atomuna atak yapar. Bu atak sonucunda, karbon ile oksijen arasındaki çift bağ açılarak tek bağa dönüşür.



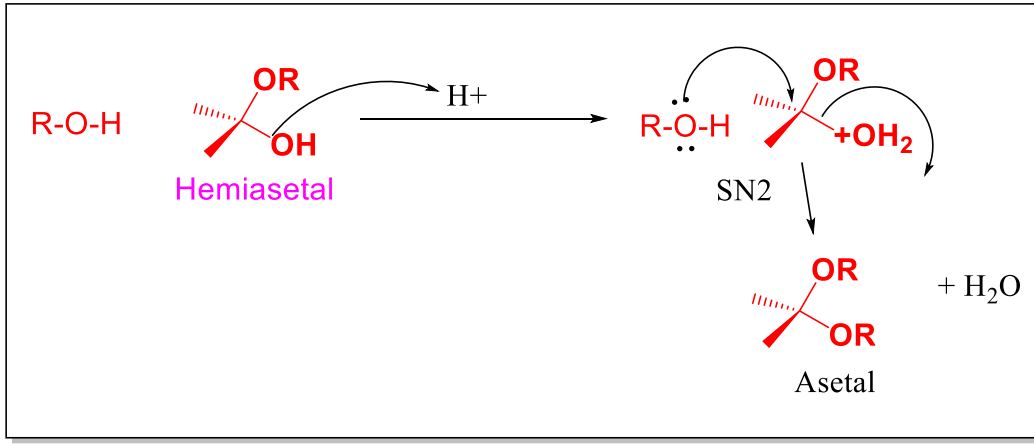
Daha sonra oluşan alkoksit, ortamdan bir proton alarak alkole dönüşür.

1.1 Karbonil grubuna alkollerin katılması hemiasetal ve asetal oluşumu:

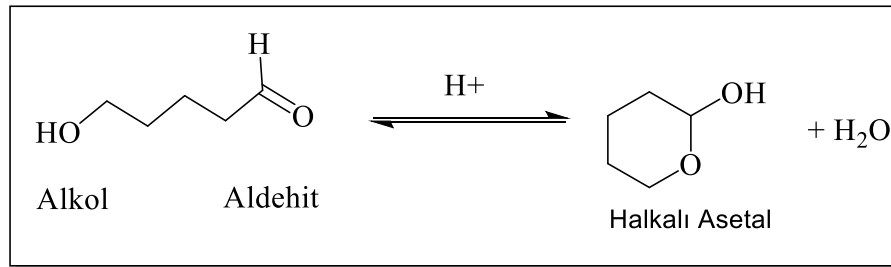
Alkoller, oksijen atomlarının nükleofilik özellik göstermesi nedeniyle karbonil grubunun pozitif yük taşıyan karbon atomuna saldırarak bağlanırlar. Bu reaksiyon sonucunda hemiasetal yapılar oluşur.



Eğer alkolün fazla miktarda kullanılması durumunda, oluşan hemiasetal yapısındaki -OH grubu, alkolle ikinci bir reaksiyona girerek asetalleri oluşturur.



Aynı molekülde hem karbonil hem de alkol gruplarını içeren bileşikler, halkalı hemiasetal yapılarını oluştururlar.

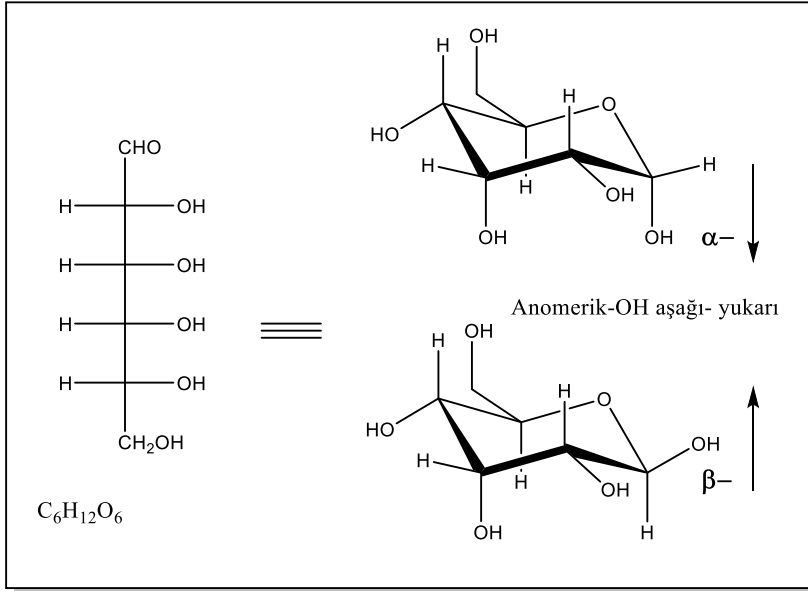


Şekerler, genellikle çözünür hale geldiklerinde veya vücutta kimyasal reaksiyonlara girdiklerinde halka formuna dönüşürler. Bu, açık formdaki aldehit ya da keton grubunun, molekülde başka bir hidroksil grubuyla reaksiyona girerek bir halka yapısı oluşturmasıyla gerçekleşir. Halka form, genellikle beş ya da altı üyeli bir halka yapısında olur.

Örneğin, glukoz çözündüğünde, açık formdaki aldehit grubu, molekülün sonundaki bir hidroksil grubuyla reaksiyona girer ve altı üyeli bir halka oluşturur. Bu halka yapısı, bir oksijen atomu içerir ve diğer beş karbon atomu, hidrojen ve hidroksil gruplarıyla bağlanır.

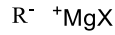
Bu dönüşüm, şekerin daha stabil bir formda olmasını sağlar ve biyolojik süreçlerde daha etkin kullanılabilir. Halka formda, şekerler genellikle "**anomer**" adı verilen iki farklı konfigürasyona sahip olabilirler: **alfa** ve **beta** anomerleri. Bu fark, halkadaki hidroksil grubunun konumuyla ilgilidir.

Kısacası, şekerlerin açık formu, şeker molekülünün doğrusal bir yapıda olduğu formdur, halkalı formu

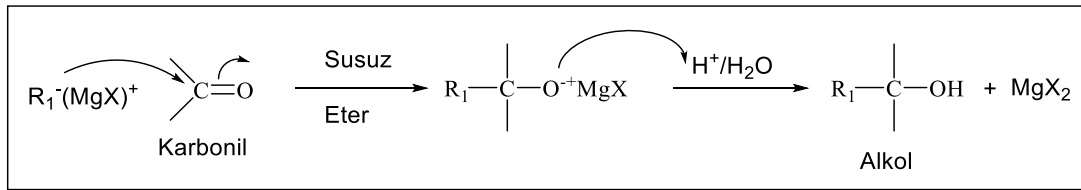


1.2 Karbonil grubuna Grignard reaktiflerinin katılması

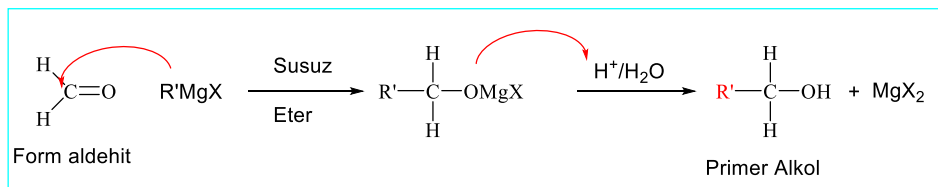
Grignard reaktiflerinin hazırlanması ve reaktivitesi daha önce açıklanmıştır. Bu reaktifler, bir karbanyon kaynağı olarak kullanıldığından, reaksiyon mekanizmalarında önemli bir rol oynarlar.



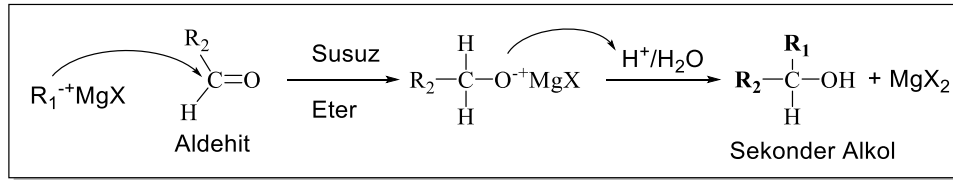
Grignard reaktifindeki eksi yüklü karbon atomu, nükleofil olarak davranır ve kısmen pozitif yük taşıyan karbonil karbonuna saldırarak bağlanır, bu arada karbonil ikili bağı açılır.



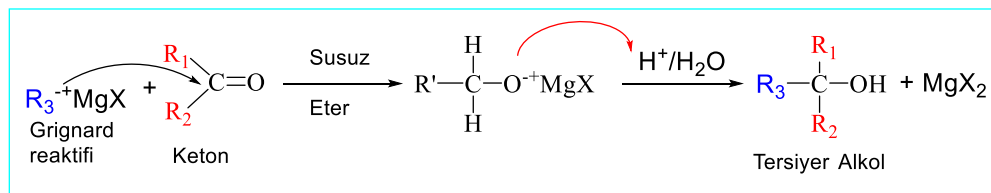
Reaksiyon denkleminde de açıkça görüleceği üzere aldehit ve ketonlar, Grignard reaktifleriyle reaksiyona girerek alkoller oluştururlar. Özel olarak form aldehit, bir primer alkol oluşturur.



Diğer aldehitler, zaten bir alkil grubu taşıdığından, ikinci bir alkil grubunun katılmasıyla sekonder alkol oluşur.

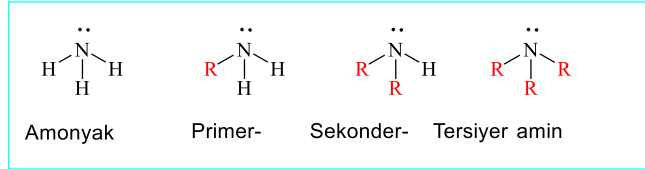


Ketonlar, zaten yapılarında iki alkil grubu bulundurulur. Bir Grignard reaktifi ile reaksiyona girerek bir alkil grubu eklenmesi sonucu tersiyer alkoller oluşur.

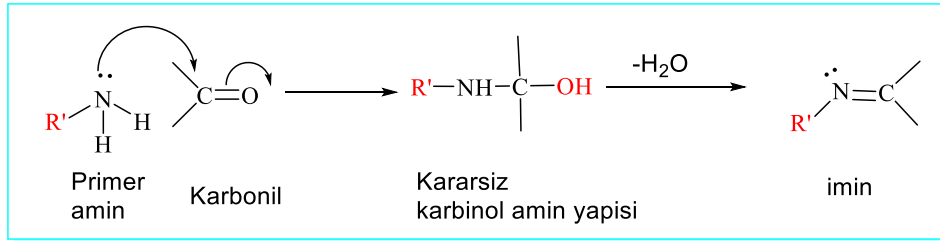


1.3 Karbonil grubuna (organik azot bileşikleri) Aminlerin katılması

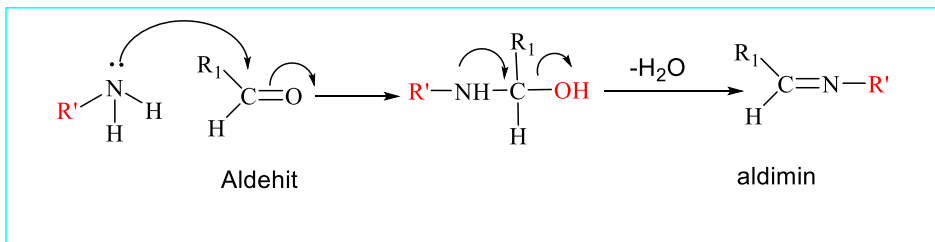
Amonyak molekülündeki hidrojen atomlarının yerine alkil gruplarının geçmesiyle oluşan organik azot bileşikleri "aminler" olarak adlandırılır. Eğer bir hidrojen atomu yerine bir alkil grubu geçerse primer amin, iki hidrojen yerine iki alkil grubu geçerse sekonder amin, üç hidrojenin yerini üç alkil grubu alırsa tersiyer amin oluşur.



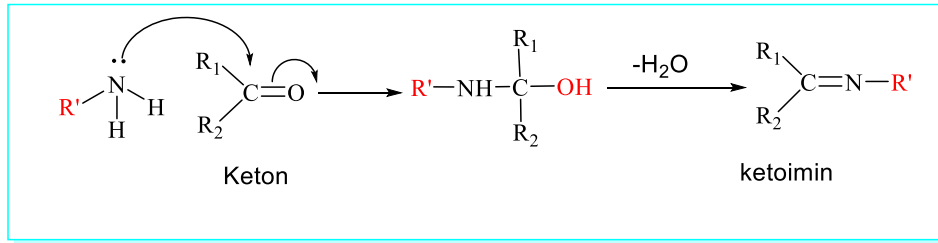
Amin grupları, üzerinde bulundurdıkları serbest elektron çiftleri nedeniyle aldehit ve ketonlarla reaksiyona girerler.



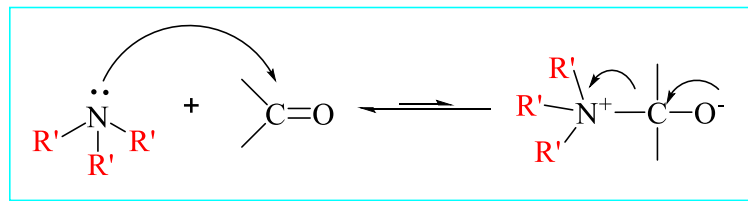
Reaksiyon sonucunda, kararsız bir yapı olan **karbinolamin** ara ürünü oluşur. Ancak, bu ara ürün genellikle gözlenmeden reaksiyon ortamında su kaybı gerçekleşir ve doğrudan imin yapısı elde edilir. Yapıda azot-karbon ve azot-oksijen bağları bulunur. Azot atomu üzerindeki serbest elektron çiftleri, yeni bir karbon-azot bağı mı yoksa karbon-oksijen bağı mı oluşacağı konusunda belirleyicidir. Daha etkili olan karbon-azot bağı tercih edilir ve imin yapısı oluşur.



Aldehit ve ketonlar, primer aminlerle reaksiyona girerek sırasıyla aldimin ve ketimin adı verilen imin türevlerini oluştururlar. Sarımsı bir renge sahip olan imin bileşikler, biyolojik açıdan oldukça önemli bileşiklerdir.



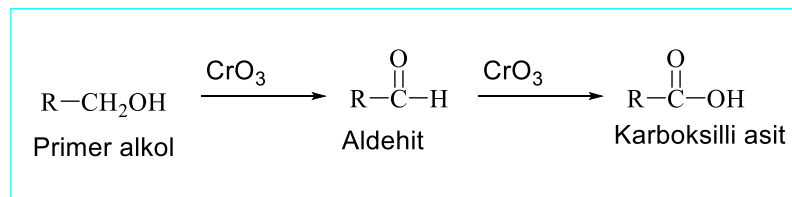
Sekonder aminler, yapılarında yalnızca bir hidrojen atomu bulundurduğundan, katılma reaksiyonunu takiben su eliminasyonu gerçekleştirerek imin oluşturamazlar. Ancak, en-amin adı verilen ürünleri oluşturabilirler. Tersiyer aminler ise yapılarında hidrojen atomu bulunmadığından bu tür reaksiyonlara katılmazlar.



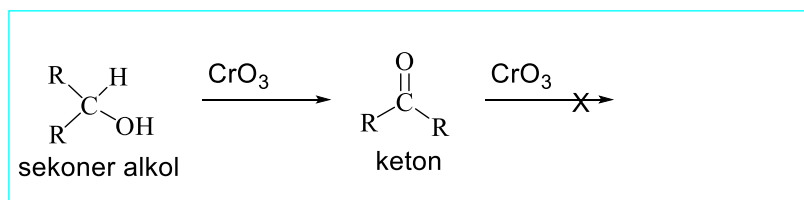
Tersiyer aminler, reaksiyonda karbonil grubu ile geçici bir etkileşim gösterebilir, ancak yapılarında hidrojen atomu bulunmadığı için bu etkileşim kalıcı bir ürün oluşturmaz. Bu nedenle, tersiyer amin reaksiyona katılsa bile yeniden ayrılarak sistem başlangıç durumuna geri döner.

1.4 Aldehit ve ketonların yükseltgenme ve indirgenme tepkimeleri

Daha önce alkoller konusunu incelerken, primer alkollerin CrO_3 gibi güçlü bir yükseltgen ile önce aldehitlere, ardından karboksilik asitlere yükseltgendiğini görmüştük.

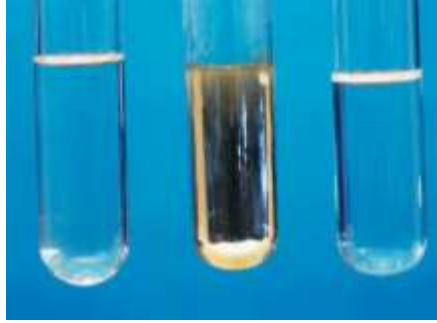


Sekonder alkoller ise ketonlara yükseltgeniyor daha fazla yükseltgenmiyor idi.



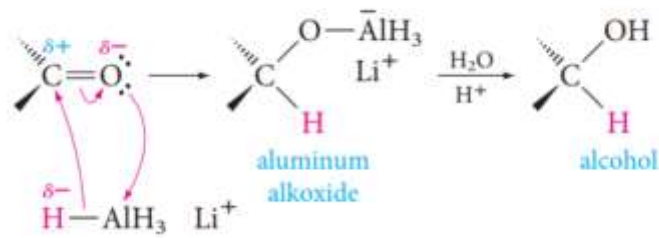
Bu tepkimelerde molekülden hidrojen çıkarıldığını ya da oksijen eklendiği dikkatinizi çekmiştir. Organik kimyada yükseltgenme bu şekilde tanımlanmaktadır. Buradan da anlaşılacağı üzere aldehitler karboksilli asitlere yükseltgenirken, ketonlar çok özel şartlar sağlanmadığında yükseltgenmez.

Aldehitlerin $\text{AgNO}_3 / \text{NaOH} / \text{NH}_3$ karışımı ile yükseltgenip metalik Ag vermesi gümüş aynası testi olarak aldehitlerin tanınma reaksiyonunda kullanılmaktadır.

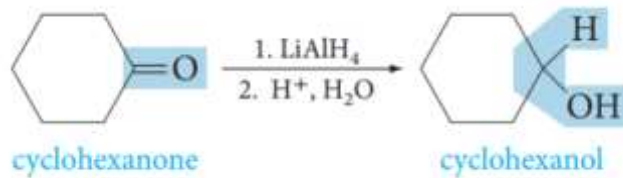


Karbonil grubunun indirgenme tepkimeleri

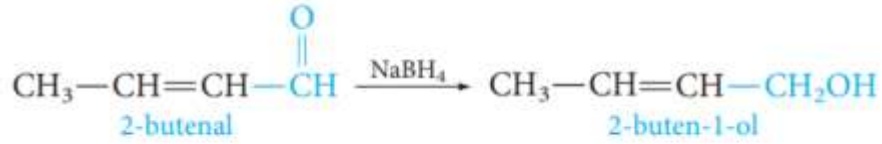
Aldehitler ve ketonlar sırasıyla primer ve sekonder alkollere kolayca indirgenir. İndirgeme işlemi birçok farklı yöntemle gerçekleştirilebilir, ancak en yaygın olarak metal hidritler kullanılır. Karbonil bileşiklerini indirgemede en yaygın kullanılan metal hidritler lityum alüminyum hidrit (LiAlH_4) ve sodyum borohidrit (NaBH_4) bileşikleridir. Metal-hidrit bağı polarize olup, metal pozitif yüke ve hidrojen negatif yüke sahiptir. Bu nedenle, reaksiyon geri dönüşümsüz olarak hidrit (H^-) iyonunun karbonil karbonuna nükleofilik saldırısını içerir.



Başlangıçta oluşan ürün bir alüminyum alkoksittir ve bu bileşik, su ve asit ile hidroliz edilerek alkole dönüşür. Sonuç olarak, karbon-oksijen çift bağına hidrojenin eklenmesi gerçekleşir. Buna özel bir örnek ise şöyledir:



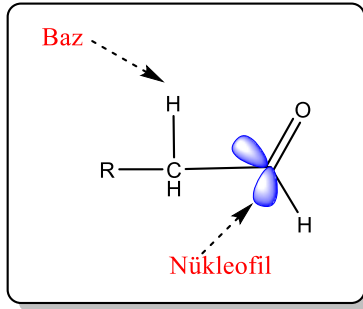
Karbon-karbon çift bağı nükleofiller tarafından kolayca saldırıya uğramadığından, metal hidritler karbon-oksijen çift bağına karşılık gelen alkole indirgerken, aynı bileşikte bulunan karbon-karbon çift bağına indirgemeden bırakabilir.



Aldehitlerin indirgenmesi sonucu primer alkoller, ketonların indirgenmesi sonucunda sekonder alkoller elde edilirler.

1. KARBONİL GRUBU KONDENZASYON TEPKİMLERİ

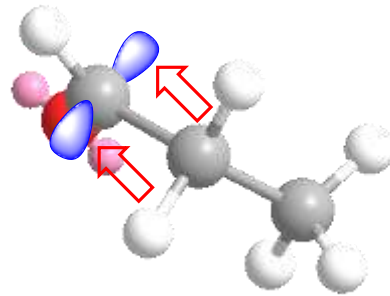
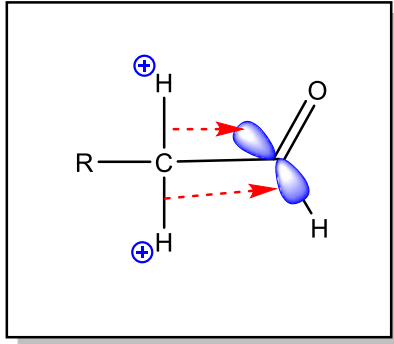
Karbonil grubu, oksijen atomunun yüksek elektronegativitesi nedeniyle oldukça polarize bir yapıya sahiptir. Karbon ile oksijen arasındaki çift bağ (π bağı), karbonil karbonunun pozitif yük yoğunluğunu özellikle üst ve alt bölgelerde toplar. Bu özellik, karbonil karbonunu elektrofilik bir merkez haline getirir.



Bu durumda, karbonil bileşiklerinde nükleofilik katılma tepkimelerini inceledik. Bazık özellik gösteren moleküllerin davranışını değerlendirdiğimizde, molekülden bir protonun koparılması gerektiği görülür. Bu proton, kısmen pozitif yüklenmiş karbonil karbonuna **komşu olan α -hidrojen** atomudur. α -Hidrojenin asidik doğası, karbonil grubu ile ilişkili elektron çekici özelliklerden kaynaklanır.

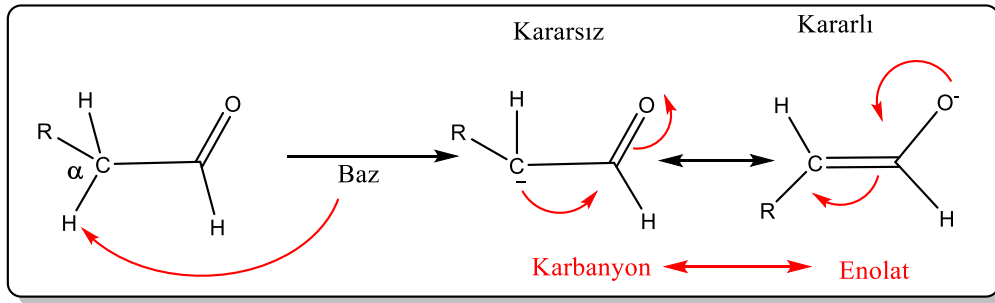
1.1 Aldol reaksiyonları (α -H-asitliği)

Aldol kondenzasyonunda öncelikle aldehitin α -H içermesi gerekmektedir. Bilindiği gibi karbonile komşu α -Hidrojenleri “hiperkonjugasyon” nedeni ile oldukça asidiktir.

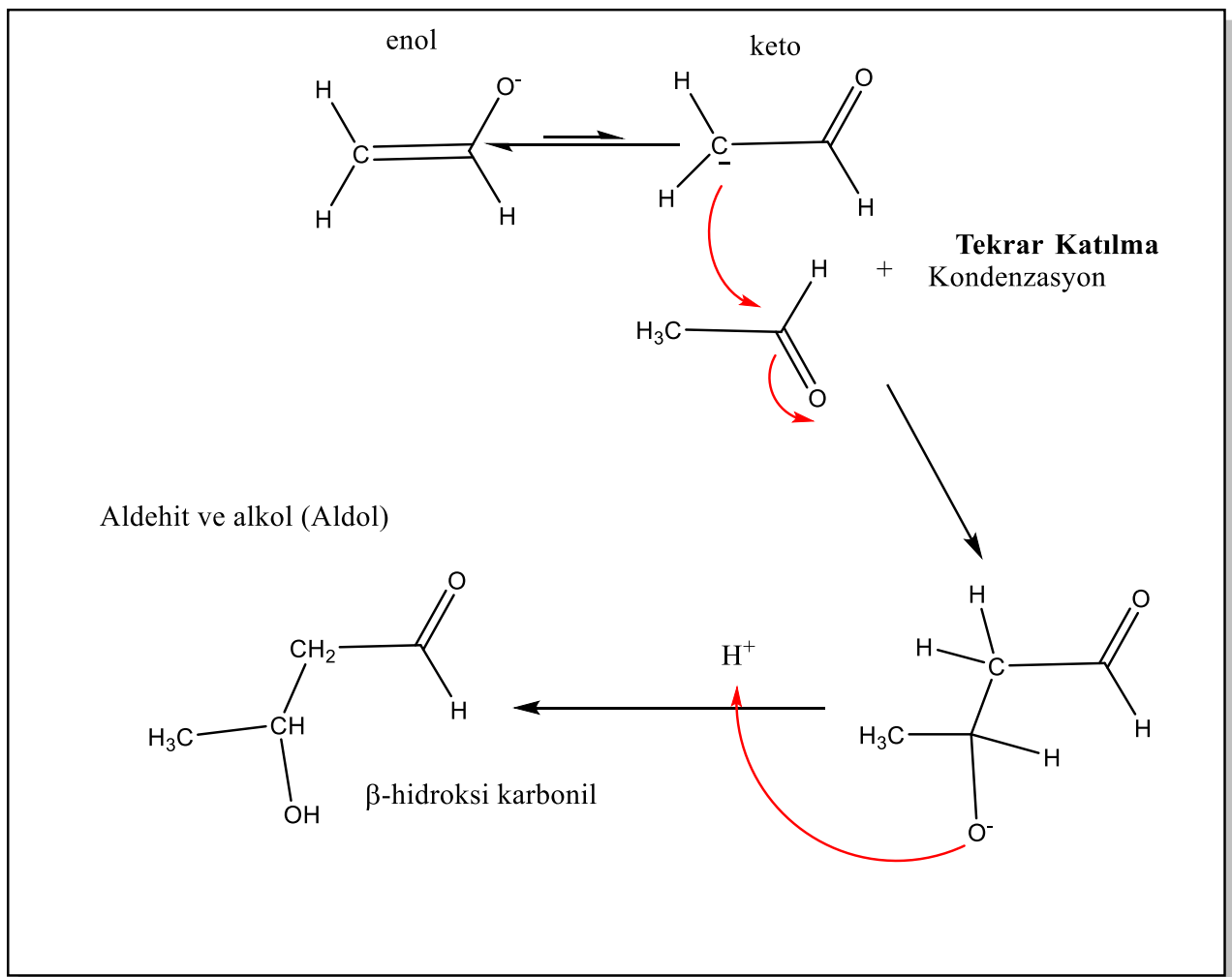


Bu nedenle bazlar kolayca aldehit ya da ketonların α -hidrojenlerini koparabilir. Oluşan karbanyon enolat rezonansı nedeni ile oldukça kararlıdır.

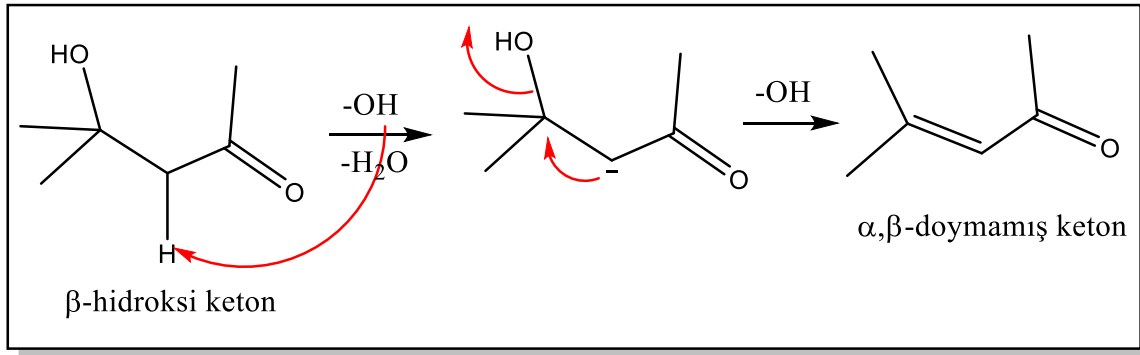
α -hidrojeni içeren herhangi bir aldehite baz eklenmesi durumunda bu baz önce α -hidrojenini kopararak -enolat- karbanyon rezonansı oluşturur. Daha sonra oluşan karbanyon başka bir aldehite katılma tepkimesi verir.



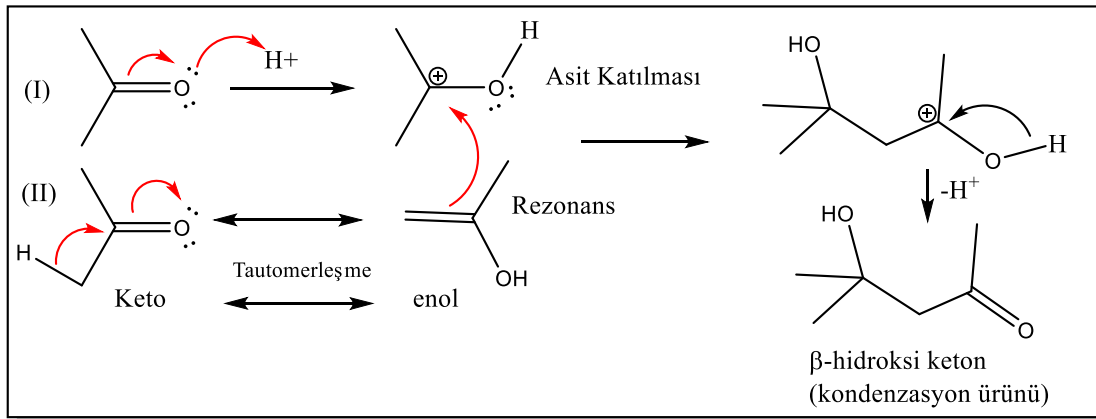
Bu kondenzasyon (Katılma) tepkimesi sonucunda bir β -hidroksi karbonil bileşiği elde edilmiş olur. Hidroksi kısmı alkol-ve fonksiyonel grup aldehit olduğundan bu kondenzasyon tepkimesi **aldol** reaksiyonu olarak bilinir.



Bazik ortamda da oluşan β -hidroksi ketonlar aşağıdaki mekanizma gereği **α,β -doymamış ketonlara** dönüşür.



Bu kondenzasyon bazik ortamda yürüdüğü gibi asidik ortamda da yürüyebilir. Asit katalizli kondenzasyon tepkimesinin mekanizması aşağıda verilmiştir.

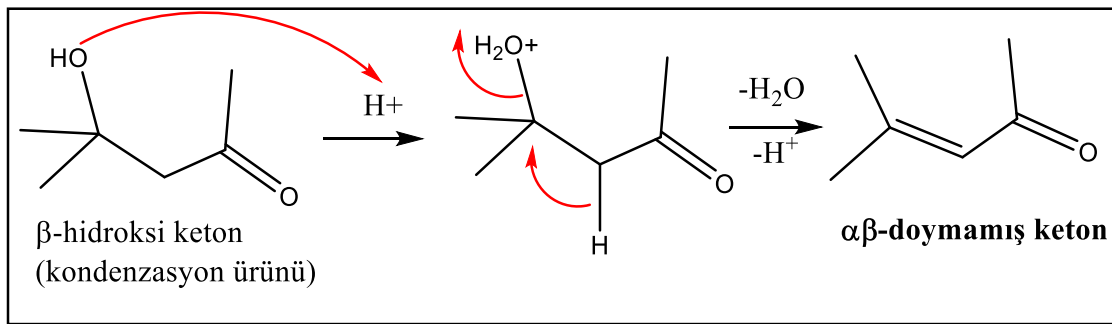


Öncelikle karbonil grubunun oksijeni protona atak yapar

(I). Ortamda karbonil grubunun keto-enol tautomerleşmesinin olduğu hatırlandığında

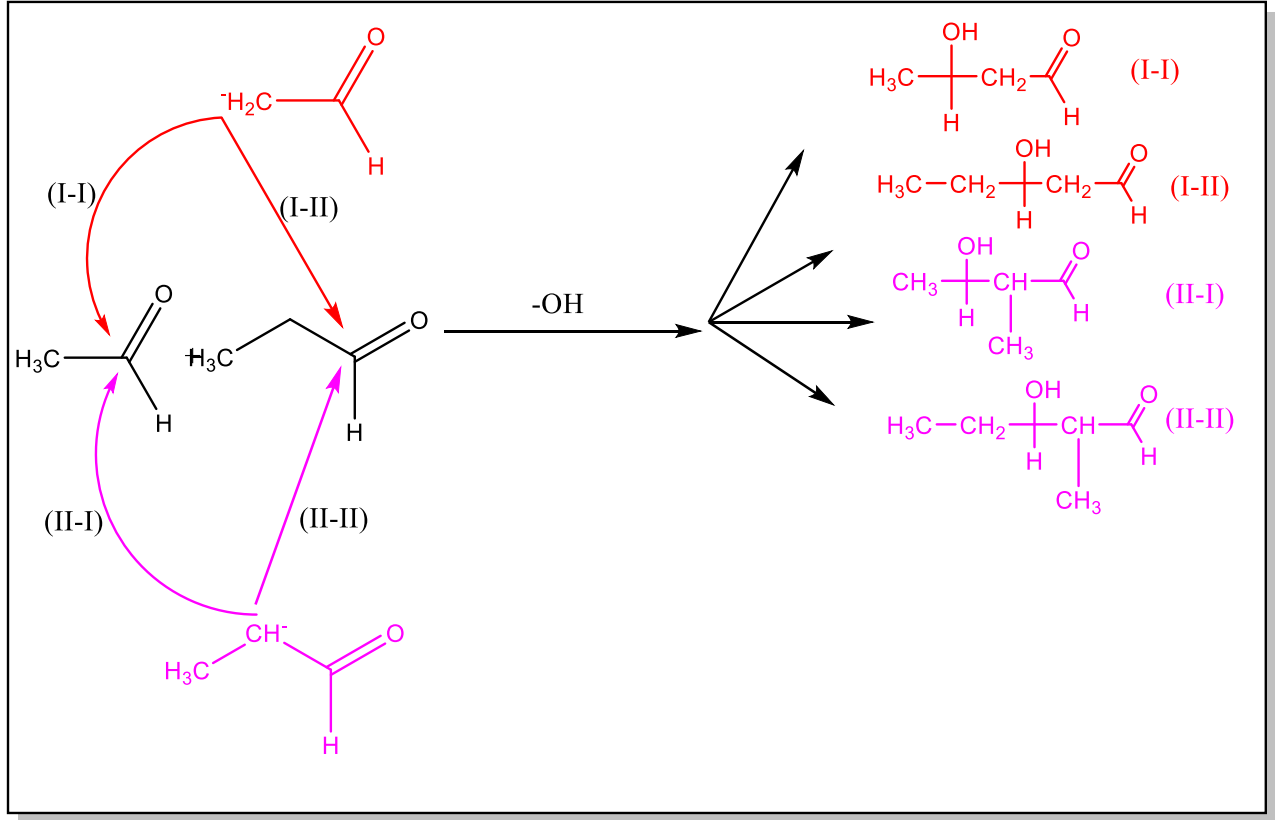
(II) en-ol tautomeri karbokatyona atak yaparak kondenzasyon ürününü verir.

Genellikle aldol kondenzasyonu sonucunda oluşan β-hidroksiketonlar da asidik ortamda su kaybederek **α,β-doymamış ketonları** oluştururlar.



1.2 Çapraz aldol kondenzasyonu (ASINIFI)

Aldol kondenzasyonu bir aldehitin kendisine katılması ile gerçekleştiği gibi, iki farklı aldehit karışımı kullanıldığında **çapraz aldol kondenzasyonu** da gerçekleşir. Bu durumda 4 farklı ürün oluşur. Bu açıdan çok kullanışlı bir reaksiyon olmaz.

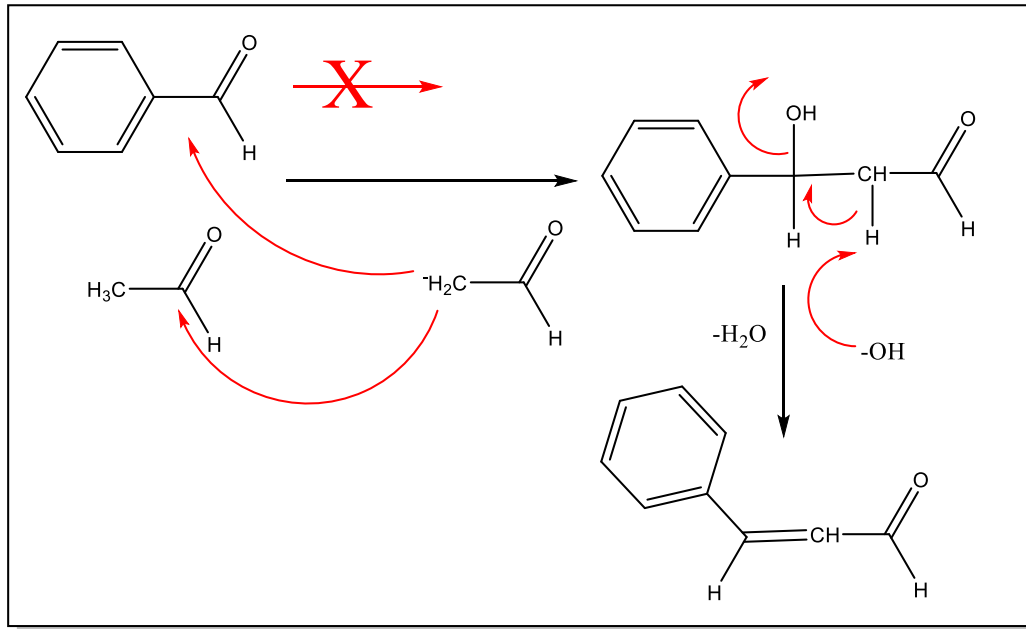


1.3 Bazı özel kondenzasyon tepkimeleri

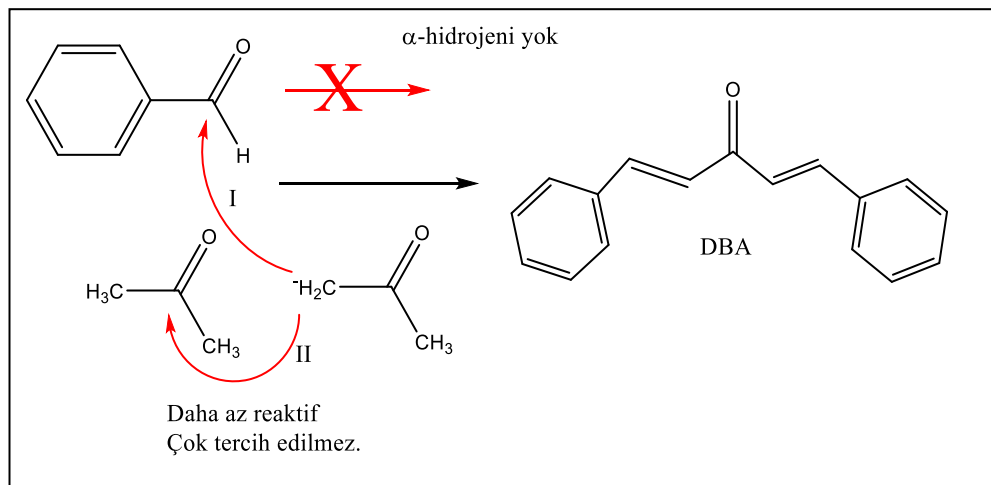
Kondenzasyon tepkimeleri katılan grupların durumuna göre bazı özel isimler alabilir. Bunlardan bazıları aşağıda kısaca özetlenmiştir.

1.3.1 Claisen-Schmit reaksiyonu

Tepkimede aldehitlerden birinin α -protonu içerdiği bir tanesinin ise α -H içermediği ortamda kondenzasyon daha anlamlı hale gelir ki bu tür tepkimelere **Claisen-Schmit reaksiyonu** denir. Bu tepkime genelde α -hidrojeni içermemesi nedeni ile benzaldehit ile yapılır.



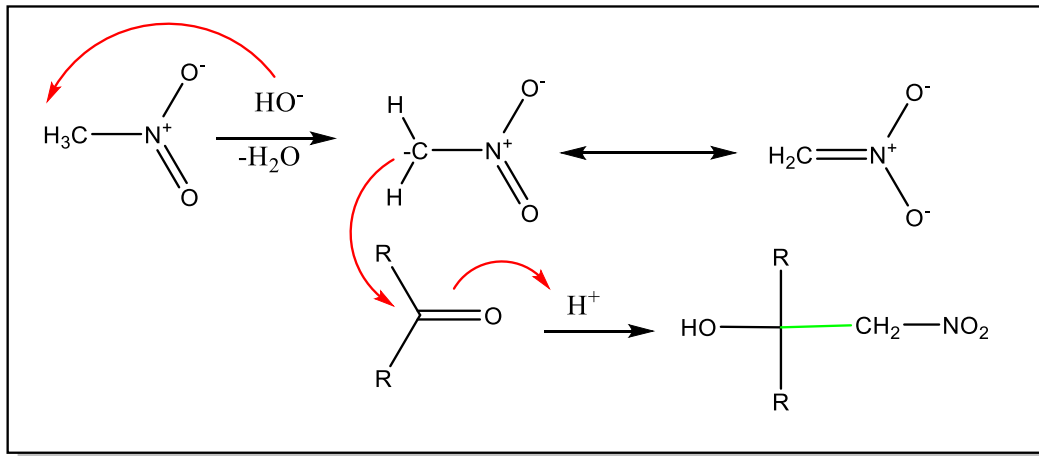
Asetaldehit yerine aseton kullanılması durumunda dibenzalaseton (DBA) elde edilir.



Asetonun kendi kendine katılması da mümkün görünürken, aldehitlerin ketonlara göre nükleofilik ataklara daha açık ve daha reaktif olduğu akılda bulundurulmalıdır.

1.3.2 Nitrometan katılması

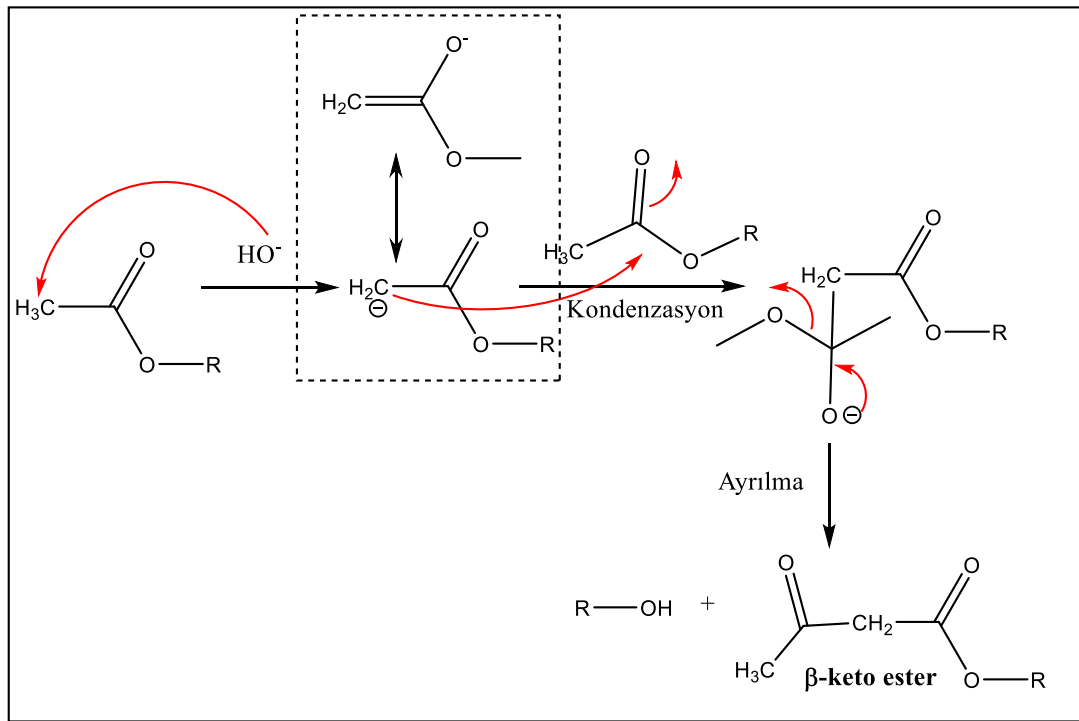
Karbonil grubuna katılan diğer bir karbanyon da nitro-alkanlardır. En sık kullanılan nitroalkan ise nitrometandır. Nitrometan karbonil grubu gibi α -hidrojenlerini asidik yapar ve bazlar ile α -hidrojeninin sökülmesi ve karbanyon oluşturması mümkün olur.



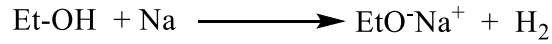
NO_2 grubunda azot atomunun artı yüklü olması nedeniyle konjugasyon ile kararlı kıldığı karbanyon karbonile kolayca katılabilir ve ortamdan aldığı bir proton ile de kararlı hale gelir.

1.3.3 Claisen ester kondenzasyonu

Claisen ester kondenzasyonunun bir isim reaksiyonu olarak anılmasının sebebi karbanyonun ester molekülünden elde edilmesidir. Oluşan karbanyonun yine ester molekülüne katılması ve oksijen anyonunun tekrar karbonil oluştururken alkoksit yapısını (RO^-) dışarıya atması (katılma ayrılma) reaksiyonun en belirgin özelliğidir.



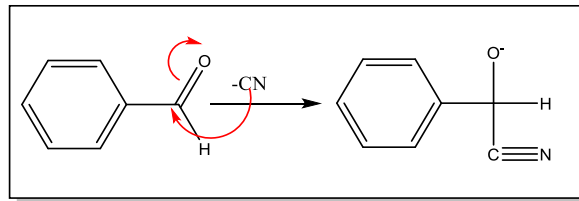
Öncelikle esterin α -protonu baz tarafından koparılır. Bu karbanyon enolat anyonu oluşturmaları nedeni ile kararlı kılınır. Katılma tepkimesi daha kararsız olan karbanyon üzerinden yürür. Karbanyonun yine ester molekülüne atağı standart nükleofilik katılma mekanizma mantığı ile olur. Oksijen anyonunun tekrar karbonile dönüşmesi esnasında alkoksit anyonunu dışarıya atar ve bir β -**ketoester** oluşturur. Ortama atılan bu alkoksit anyonu da yine baz görevi görerek reaksiyonu daha da hızlandırır. Hatta bazan Claisen ester kondenzasyonu baz olarak bir parça sodyum metali ve biraz etil alkol ile de yapılabilir.



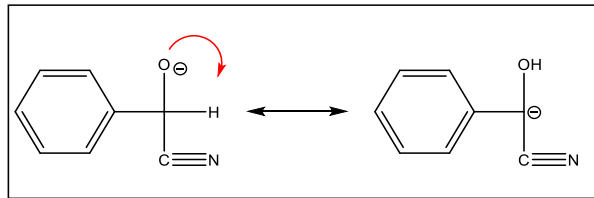
Etil alkol ve sodyum metalinden oluşan sodyum etoksit baz olarak davranacak ve bir α -hidrojeni sökecektir.

1.3.4 Benzoin kondenzasyonu

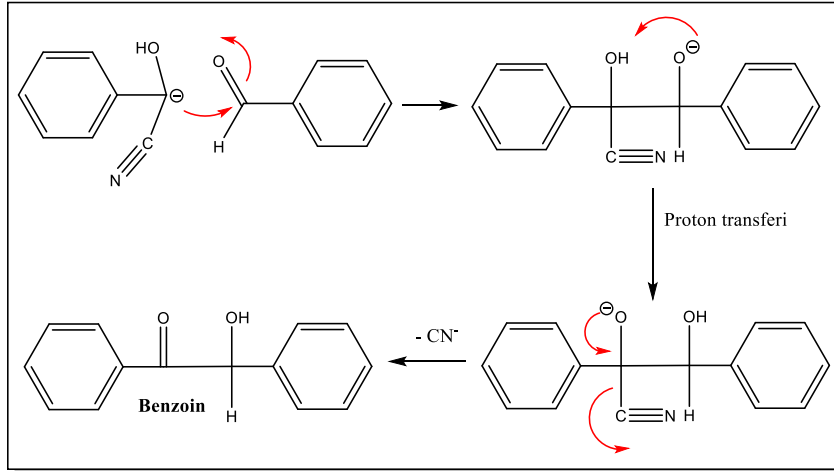
Benzoin kondenzasyonu bir anlamda Cannizzaro tepkimesine benzer şekilde başlar. α -protonu içermeyen karbonil bileşiklerinde CN^- grubunun atağı HO^- grubunun atağı gibi, karbonil karbonuna gerçekleşir.



Oluşan siyanoksit yapısı CN üçlü bağı tarafından kararlı kılınır ve bu defa hidrür göçü yerine oksijen üzerine proton göçü gerçekleşir. Oluşan karbanyon CN tarafından kısmen kararlı kılınır.



Daha sonra bu karbanyon da ortamda başka bir aldehite atak yapar ve düzenlenme sonucunda CN^- tekrar ortama verilerek **benzoin** ürünü elde edilir.

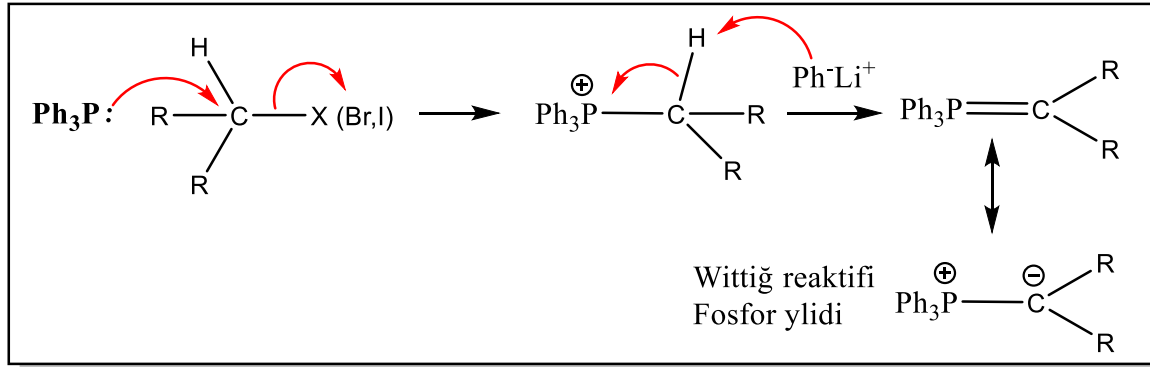


Görüldüğü gibi CN^- benzoin kondenzasyonunda katalizör görevi görmüştür.

1.4 Wittig alken oluşturma reaksiyonu

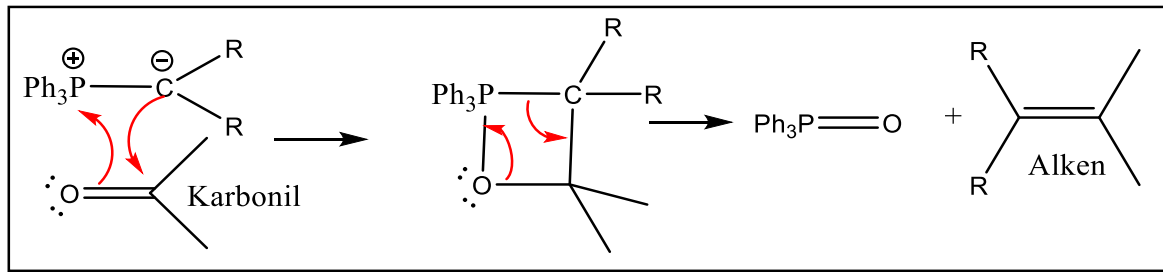
Bu tepkime karbonillerden alkenlerin eldesi için oldukça kullanışlı bir tepkimedir. Tepkime de fosforan da denilen fosfor yilidi ara ürün olarak kullanılır.

Wittig reaktifinin hazırlaması, **trifenil fosfinin** alkil halojenüre nükleofilik atağı ile başlar, alkil lityumun bazik davranışı ile de sonlanır.



Şekil 1-1 Fosfor yilidi reaktifi hazırlama

Fosforylidi aşağıdaki mekanizma gereği karbonil grubundan alkenleri oluşturması açısından oldukça önemli ve kullanışlı bir reaktiftir.



Şekil 1-2 Fosforylidi ve karbonil tepkimesi

Fosforun oksijen bileşiklerini tercihi bu tepkimeyi daha kolay olması yönünde iletir. Karbanyon karbonil karbonuna atak yaparken fosfor da oksijen ile etkileşir.