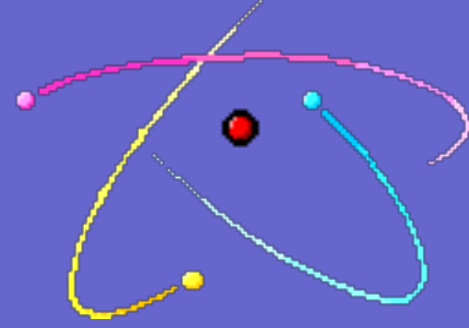


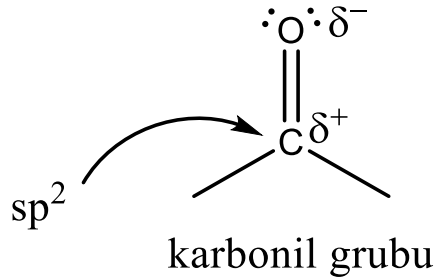
ALDEHİTLER VE KETONLAR



Prof. Dr. Yavuz TAŞKESENLİGİL
MFBE Bölümü Kimya Eğitimi
Anabilim Dalı Öğretim Üyesi

Aldehit ve Ketonların Yapısal Özellikleri

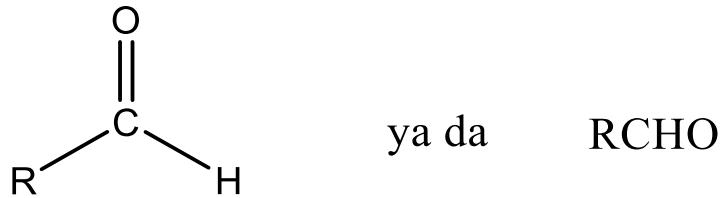
- Aldehit ve Ketonlar, karbonil grubu bulunduran pek çok organik bileşik sınıfından sadece ikisidir.



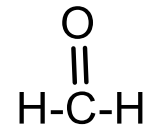
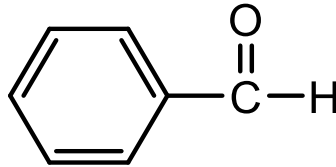
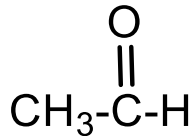
- Karbonil grubu polar bir grup olup, karbonil karbonu sp^2 -melezleşmesi yapmıştır.
- Bundan dolayı karbonil grubu düzlemsel bir geometriye sahiptir.

Aldehit ve Ketonların Yapısal Özellikleri

- Aldehit'lerin genel formülü:

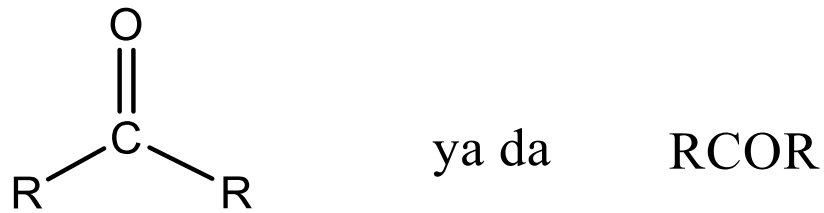


- Bir aldehit'te karbonil karbonuna bağlı gruplardan biri hidrojen atomu(H), diğer grup ise **alkil**, **aril** grubu yada **H**-atomu olabilir.

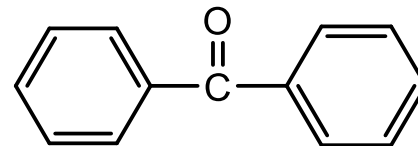
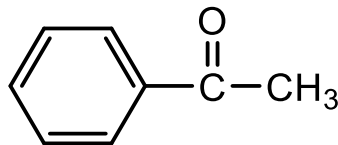
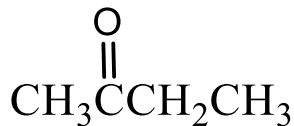


Aldehit ve Ketonların Yapısal Özellikleri

- Keton'ların genel formülü:

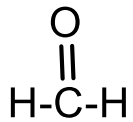


- Keton'larda karbonil karbonuna iki **alkil** yada **aril** grubu bağlıdır. Bu gruplar, aynı yada farklı olabilirler.

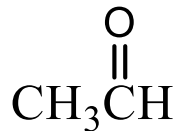


Aldehitlerin Adlandırılması

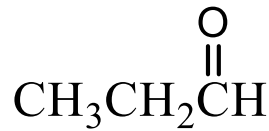
- IUPAC-sisteminde düz zincirli aldehitler, karşılık gelen düz zincirli alkanın adının sonuna **-al** eki getirilerek adlandırılır.



metanal



etanal



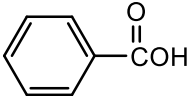
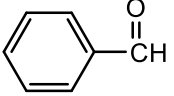
propanal



butanal

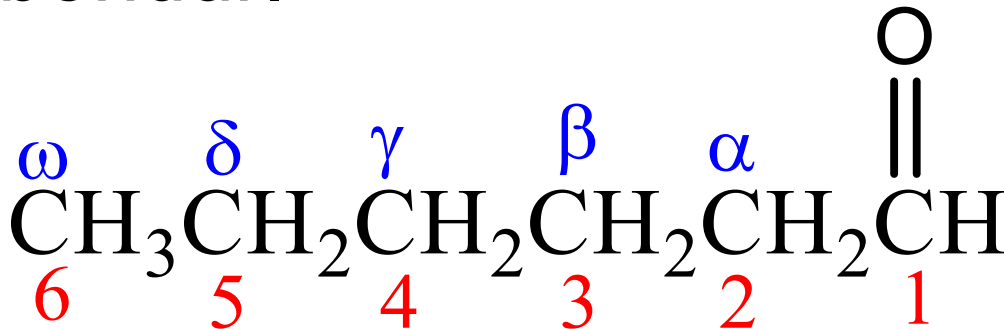
Aldehitlerin Adlandırılması

- Yaygın adlandırmada aldehitler, karşılık gelen karboksilli asitlere göre adlandırılır. Karboksilli asitlerin *-oik asit* yada *-ik asit* ekleri *-aldehit* ile değiştirilir.

Karboksilli asit		Aldehit	
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \end{array}$	formik asit	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \end{array}$	formaldehit
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{COH} \end{array}$	asetik asit	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{CH} \end{array}$	asetaldehit
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{COH} \end{array}$	propiyonik asit	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH} \end{array}$	propiyonaldehit
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COH} \end{array}$	butirik asit	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH} \end{array}$	butiraldehit
	benzoik asit		benzaldehit

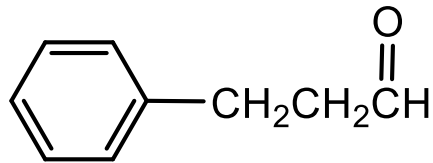
Aldehitlerin Adlandırılması

- Aldehitlerde sübstitüentlerin yerleri; α , β , γ -gibi yunan harfleri yada 1, 2, 3 gibi arabik rakamlar kullanılarak gösterilir.
- Karbonil karbonu, daima 1 nolu karbondur.



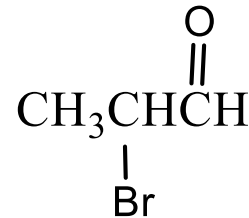
Aldehitlerin Adlandırılması

- Aşağıda buna uygun örnekler görülmektedir.



IUPAC: 3-fenilpropanal

Genel: β-fenilpropiyonaldehit

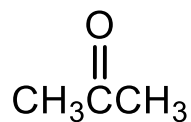


IUPAC: 2-bromopropanal

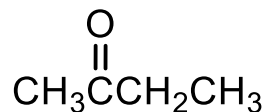
Genel: α-brompropiyonaldehit

Ketonların Adlandırılması

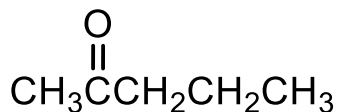
- IUPAC-sisteminde ketonlar, karşılık gelen alkanın adının sonuna **-on** eki eklenerek adlandırılırlar.
- Zincirde beş (5) yada daha fazla sayıda karbon olması durumunda, karbonil grubunun yeri belirtilir.
- Numaralama karbonil grubuna yakın uçtan başlanarak yapılır.



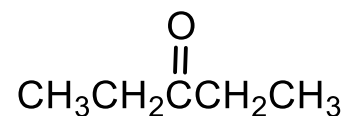
propanon



butanon



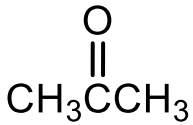
2-pentanon



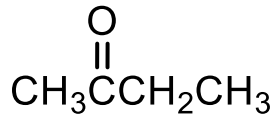
3-pentanon

Ketonların Adlandırılması

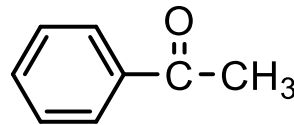
- Yaygın adlandırmada, karbonil grubuna bağlı alkil yada aril gruplarının adından sonra keton kelimesi getirilir.
- Parantez içindeki isimler, bu ketonların özel isimleridir.



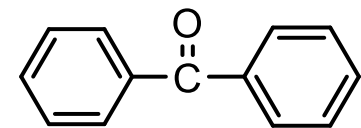
dimetil keton
(aseton)



metil etil keton



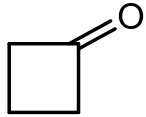
metil fenil keton
(asetofenon)



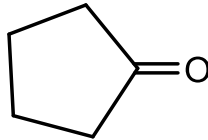
difenil keton
(benzofenon)

Ketonların Adlandırılması

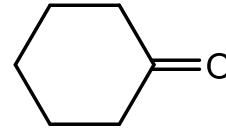
- Halkalı yapıdaki ketonlar, sikloalkanonlar olarak adlandırılırlar.



siklobutanon

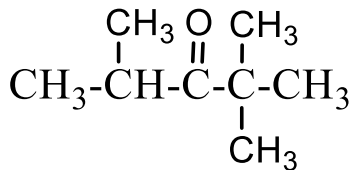


siklopentanon

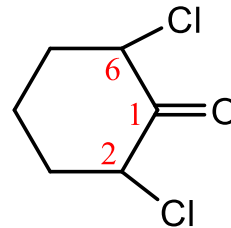


sikloheksanon

- Dallanmış yapılı yada halkalı ketonlarda bağlı atom yada grupların yerleri belirtilir.



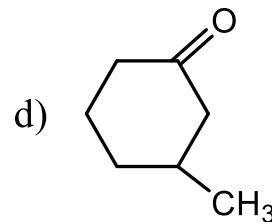
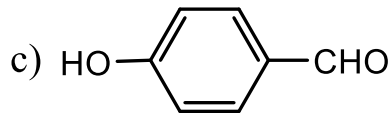
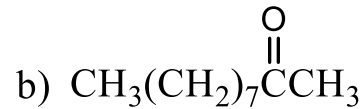
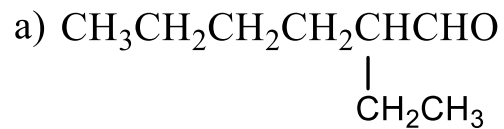
2,2,4-trimetil-3-pentanon



2,6-diklorsikloheksanon

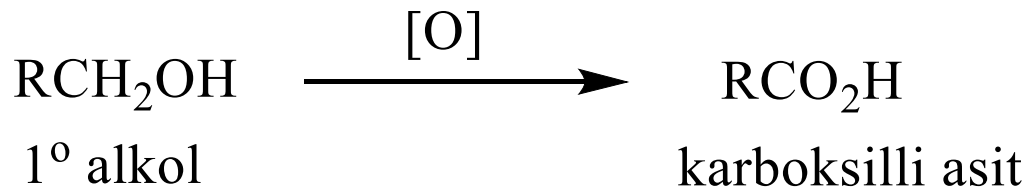
Aldehit ve Ketonların Adlandırılması

- **Soru:** Aşağıda adları verilen aldehit ve ketonların formüllerini yazınız.
- **a)** brom aseton **b)** 2-aminobutanal **c)** 2,4-pentandion
- **Soru:** Aşağıda yapı formülleri verilen aldehit ve ketonları, adlandırınız.



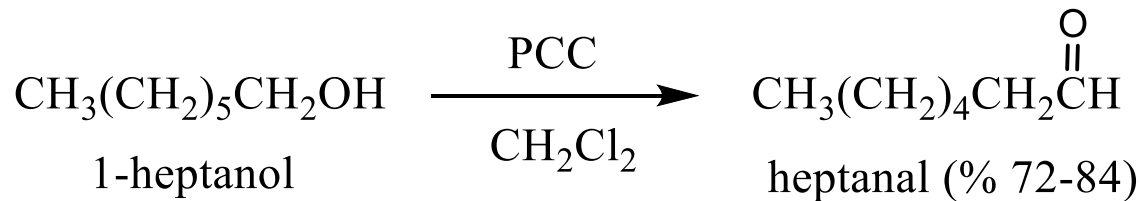
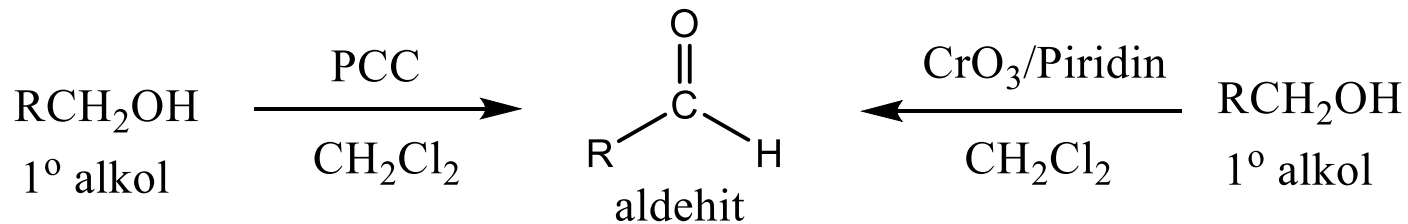
Aldehit ve Ketonların Elde Edilmeleri

- Aldehitlerin elde edilmesi için başlıca iki yöntem bilinmektedir. Bunlar;
- **1) Birincil Alkollerin Yükseltgenmesi İle**
- Daha önce tartışıldığı gibi, birincil alkoller sulu ortamda iki kademe yükseltgenerek karboksilli asitlere yükseltgenirler.



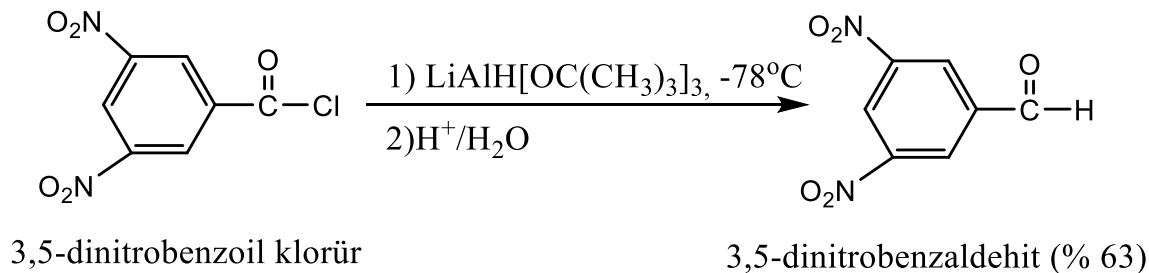
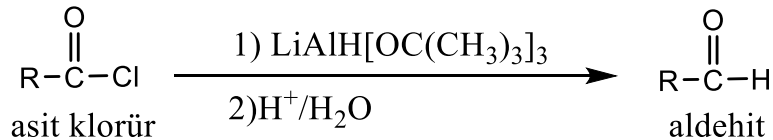
Aldehit ve Ketonların Elde Edilmeleri

- Yükseltgenme, susuz ortamda organik çözücüler içerisinde kromtrioksit-piridin kompleksi yada piridinyum kloroklorokromat kompleksi (PCC) kullanılarak yapıldığında, aldehitler oluşur.



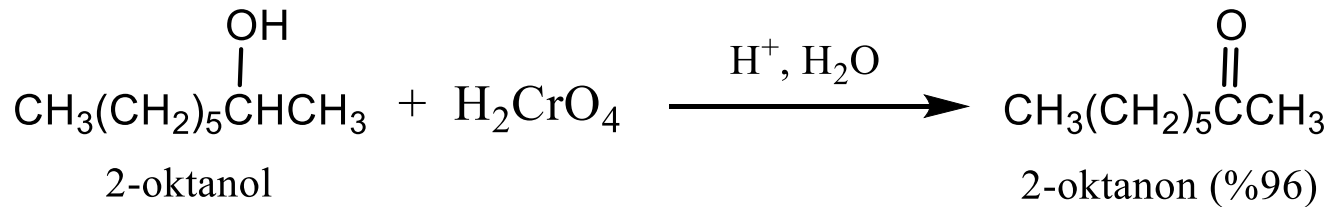
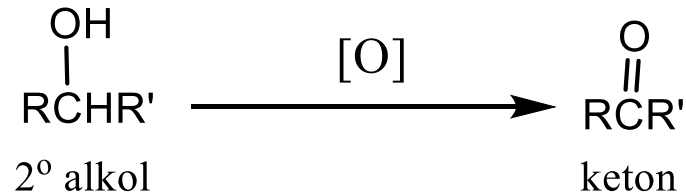
Aldehit ve Ketonların Elde Edilmeleri

- **2) Asit Klorürlerin İndirgenmesi İle**
- **Asit klorürler** önce tri-*tert*- butoksi lityum alüminyum hidrür, müteakiben sulu seyreltik asitle etkileştirildiğinde karşılık gelen aldehitlere indirgenirler.
- tri-*tert*- Butoksi lityum alüminyum hidrür ılıman bir indirgen olup, indirgenme aldehit basamağında durur.



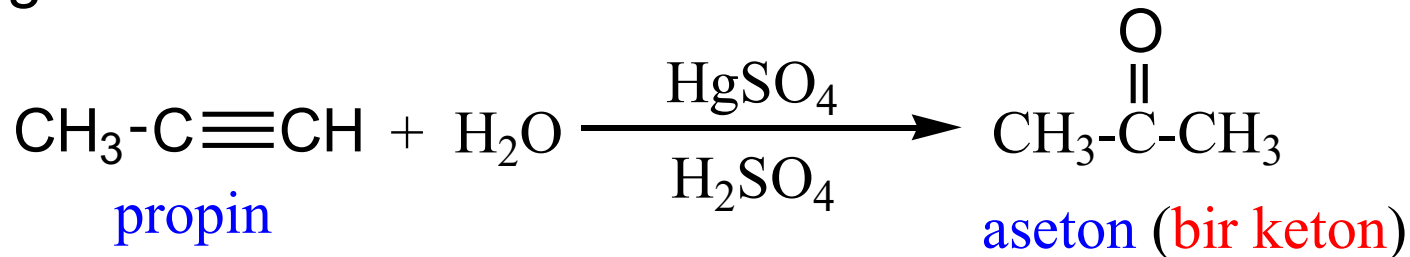
Aldehit ve Ketonların Elde Edilmeleri

- Ketonların elde edilmesi için başlıca dört yöntem bilinmektedir. Bunlar;
- **1) İkincil Alkollerin Yükseltgenmesi İle**
- Bu yöntemde ikincil alkoller, uygun yükseltgen maddelerle etkileştirilerek iyi verimlerle karşılık gelen ketonlara dönüştürülür.



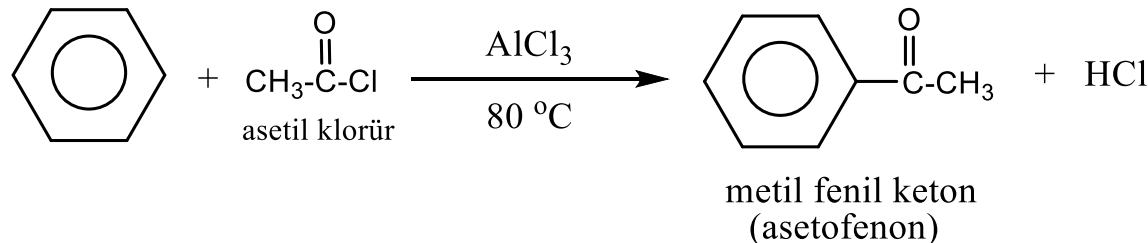
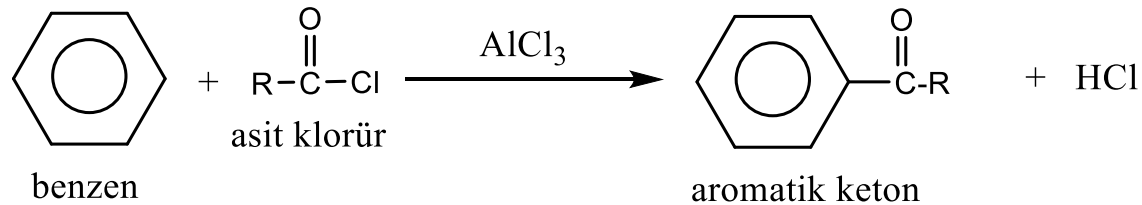
Aldehit ve Ketonların Elde Edilmeleri

- **2) Alkinlere Su Katılması İle**
- Alkinler ünitesinde ayrıntılı olarak açıklandığı gibi, alkinler, $\text{HgSO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ katalizörlüğünde su (H_2O) ile katılma tepkimesi verir ve ketonlar oluşur.
- Asetilene suyun katılması ile asetaldehit oluşur.
- Uç alkinlere suyun katılması Markovnikov kuralına göre olur.



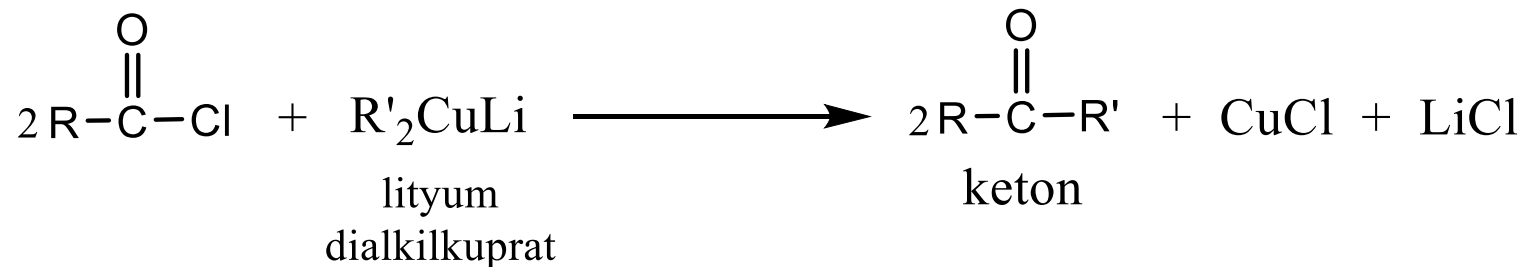
Aldehit ve Ketonların Elde Edilmeleri

- **3) Friedel Crafts Açılleme Tepkimesi İle**
- Açılleme tepkimesinde benzen veya başka bir aromatik bileşik, AlCl_3 katalizörlüğünde asit klorürlerle etkileştirilir. Bu tepkimeden, aromatik ketonlar elde edilir.



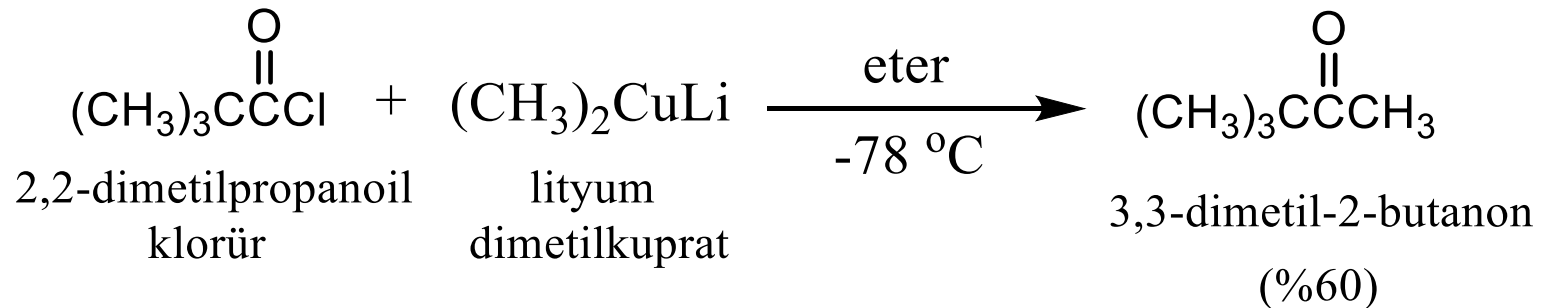
Aldehit ve Ketonların Elde Edilmeleri

- 4) Lityum dialkilkupratlar İle
- Lityum dialkilkupratlar ile asit klorürlerinin tepkimesinden ketonlar yüksek verimlerle elde edilir.



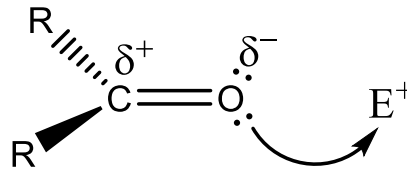
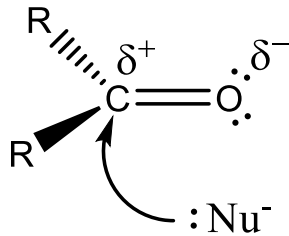
Aldehit ve Ketonların Elde Edilmeleri

- Tepkime çoğu kez eter içerisinde ve düşük sıcaklıklarda (-78-0 °C) gerçekleştirilir.
- Bu yöntem daha çok sterik engelli ketonların sentezine uygulanır.



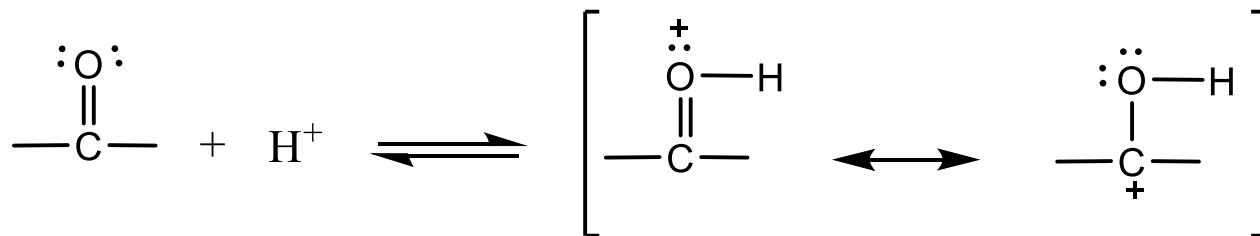
Aldehit ve Ketonların Reaksiyonları

- Karbonil grubu aldehit ve ketonların işlevsel grubu olup, bu iki sınıf organik bileşiğin bütün kimyasal tepkimeleri karbonil grubu üzerinden gerçekleşir.
- Karbonil grubu polar bir grup olduğundan, karbonil bileşiklerine hem **nükleofiller** (:Nu^-) hem de **elektrofiller** (E^+) etkiyebilir.



Aldehit ve Ketonların Reaksiyonları

- Karbonil grubu tepkimelerinin pek çoğu, önce oksijenin protonlanması ile başlar.
- Protonlanma, karbonil karbonunun pozitif yükünü daha da artırır, böylece zayıf nükleofiller bile bu karbona kolayca atak yapabilir.

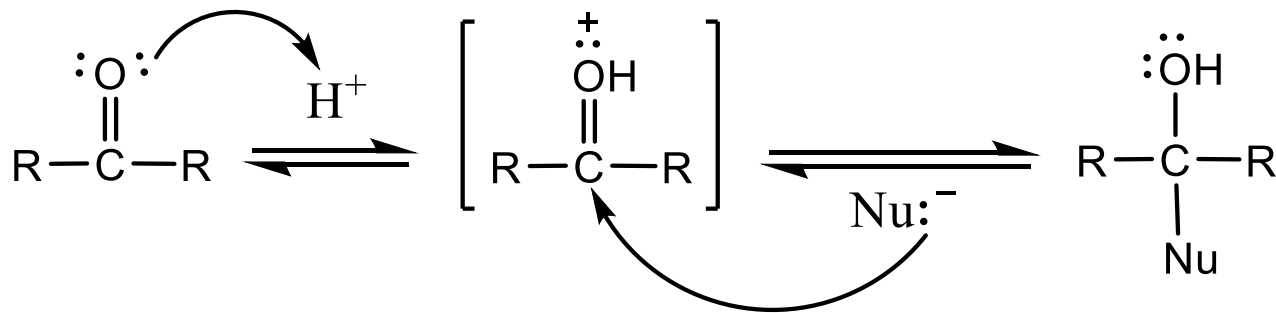


Aldehit ve Ketonların Reaksiyonları

- Aldehit ve ketonların tepkimeleri dört ana başlık altında toplanır.
- A) Katılma Tepkimeleri
- B) Katılma-Ayrılma (Eliminasyon) Tepkimeleri
- C) İndirgenme Tepkimeleri
- D) Yükseltgenme Tepkimeleri

Aldehit ve Ketonların Reaksiyonları

- **A) Katılma Tepkimeleri**
- Aldehit ve ketonlarda katılma tepkimeleri, alkenlerde olduğu gibi π -bağ üzerinden yürür.
- Katılma tepkimelerinin çoğu, özellikle de zayıf nükleofillerle olanları, daha önce belirtilen nedenle **asitlerle katalizlenir**.

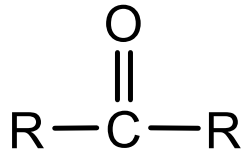


Aldehit ve Ketonların Reaksiyonları

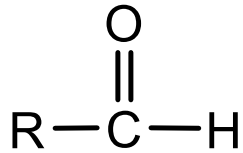
- Katılma tepkimelerinde, aldehit ve ketonların göreceli etkinlikleri kısmen karbonil karbonundaki pozitif yük miktarına bağlıdır.
- Alkil grupları (R-) elektron salıcı özellikte olduklarından karbonil karbonu üzerindeki pozitif yük miktarını azaltır ve bağlı alkil grubu sayısı arttıkça katılma tepkimelerine karşı reaktivite azalır.

Aldehit ve Ketonların Reaksiyonları

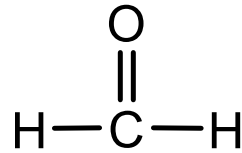
- Bu nedenle, katılma tepkimelerinde aldehitler ketonlardan daha etkindirler. Formaldehit en etkin olanıdır.



keton



aldehit



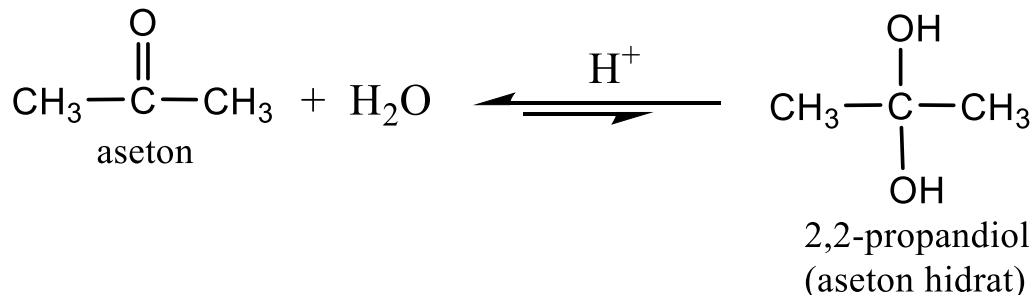
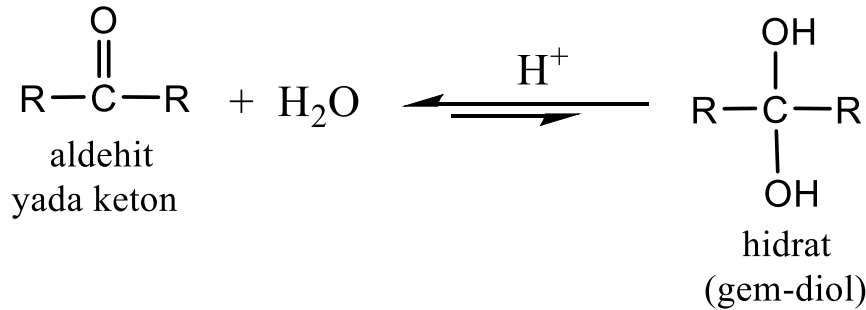
formaldehit

artan etkinlik



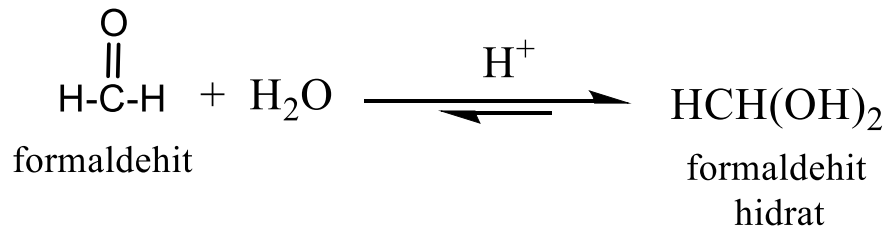
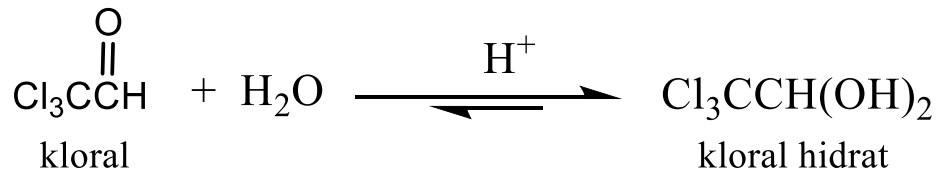
Aldehit ve Ketonların Reaksiyonları

- **1) Su Katılması**
- Aldehit ve ketonlara suyun katılması ile geminal dioller (**gem-diol**) yada **hidrat** denilen 1,1-dioller oluşur.
- Tepkime tersinir olup denge genellikle reaktantlar yönündedir.



Aldehit ve Ketonların Reaksiyonları

- Kararlı hidratlar bilinmekle birlikte bunların sayısı oldukça azdır.
- Triklor asetaldehit (kloral) ve formaldehit'in hidratları kararlı hidrat örnekleridir.

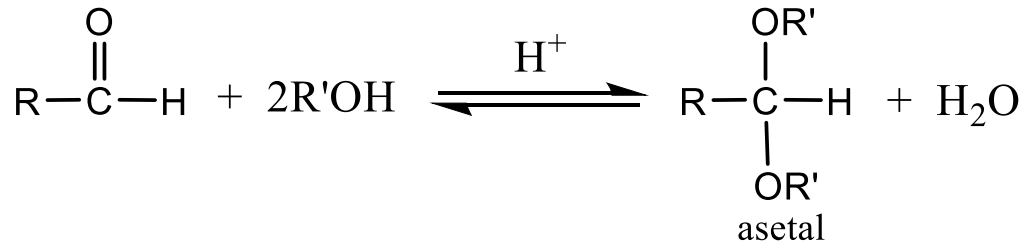
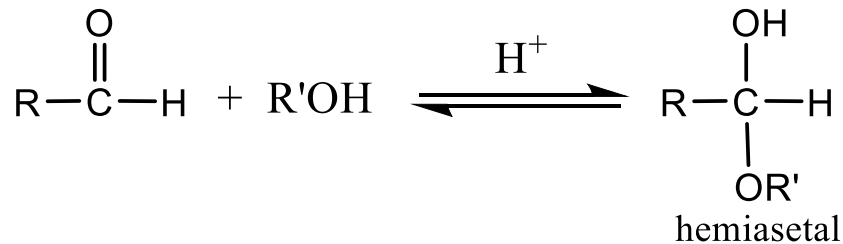


Aldehit ve Ketonların Reaksiyonları

- **2) Alkol (ROH) Katılması**
- Su'da olduğu gibi, **alkoller** de aldehit ve ketonlarla katılma tepkimesi verir.
- Tepkime dönüşümlü olup, denge çoğu zaman aldehit yada keton lehinedir.
- Tepkime mineral asitleri ile katalizlenir.

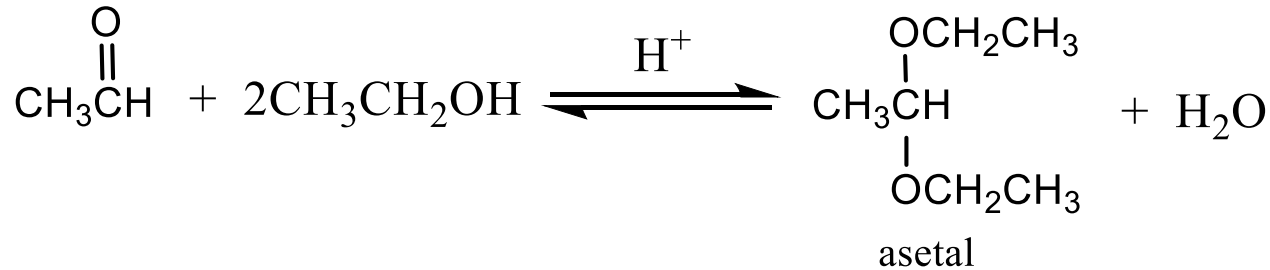
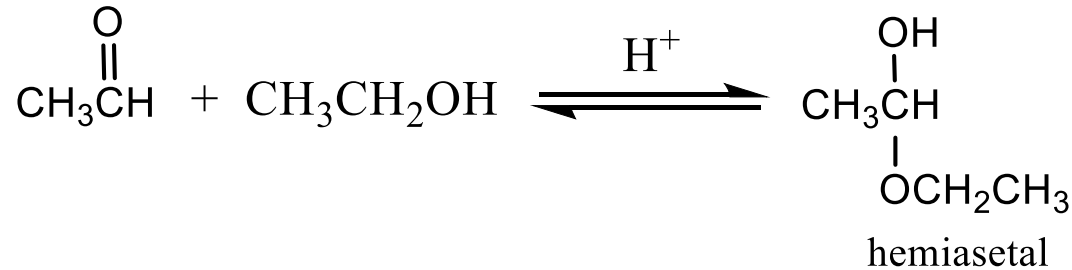
Aldehit ve Ketonların Reaksiyonları

- Alkoller, aldehitlerle bir yada iki mol şeklinde katılma tepkimesi verir. Bir mol alkolün katılması ile oluşan ürüne **hemiasetal** (yarı asetal), iki mol alkolün katılması sonucu oluşan ürüne de **asetal** denir.



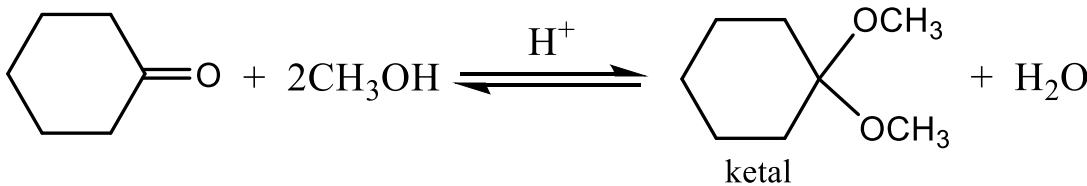
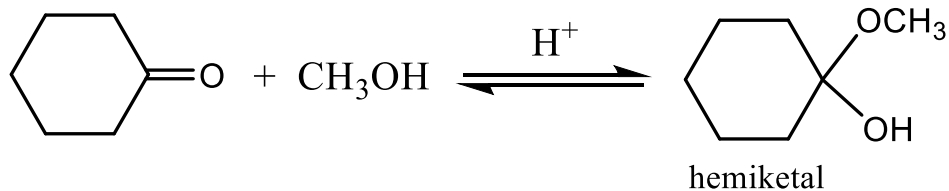
Aldehit ve Ketonların Reaksiyonları

- Aşağıda, **asetaldehit** ile **etanolün** tepkimesinden hemiasetal ve asetal oluşumuna ilişkin örnek tepkime denklemleri görülmektedir.



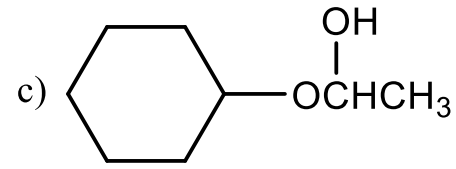
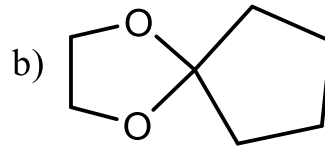
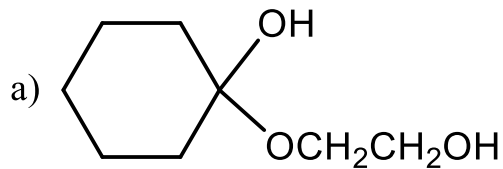
Aldehit ve Ketonların Reaksiyonları

- Benzer şekilde ketonlara da alkoller bir yada iki mol katılabilir. Bu durumda oluşan ürünler için **hemiketal** (yarı ketal) ve **ketal** ifadeleri kullanılır.
- Sikloheksanon'un metanol ile hemiketal ve ketal oluşumuna ait tepkime denklemleri görülmektedir.



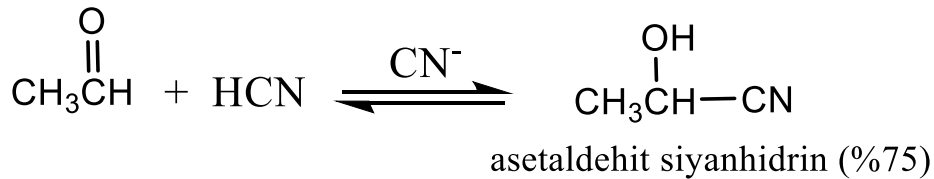
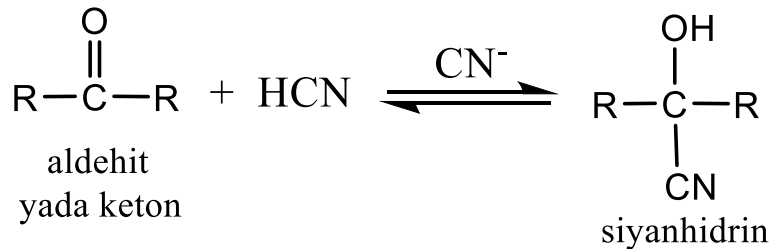
Aldehit ve Ketonların Reaksiyonları

- **Soru:** Aşağıdaki yapılardan hangisi hemiasetal yada hemiketal grubu ve hangisi asetal yada ketal grubu içerir?
- Bu soruda yer alan her bir bileşiğin sentezlenebilmesi için gerekli olan alkol ve aldehit yada keton'un formülünü yazınız.



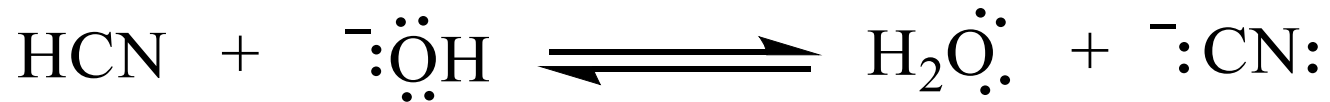
Aldehit ve Ketonların Reaksiyonları

- **3) Hidrojen Siyanür (HCN) Katılması**
- Hidrojen siyanür (HCN) tıpkı su ve alkoller gibi, aldehit ve ketonların karbonil grubuna katılabilir. Oluşan ürüne **siyanhidrin** denir.



Aldehit ve Ketonların Reaksiyonları

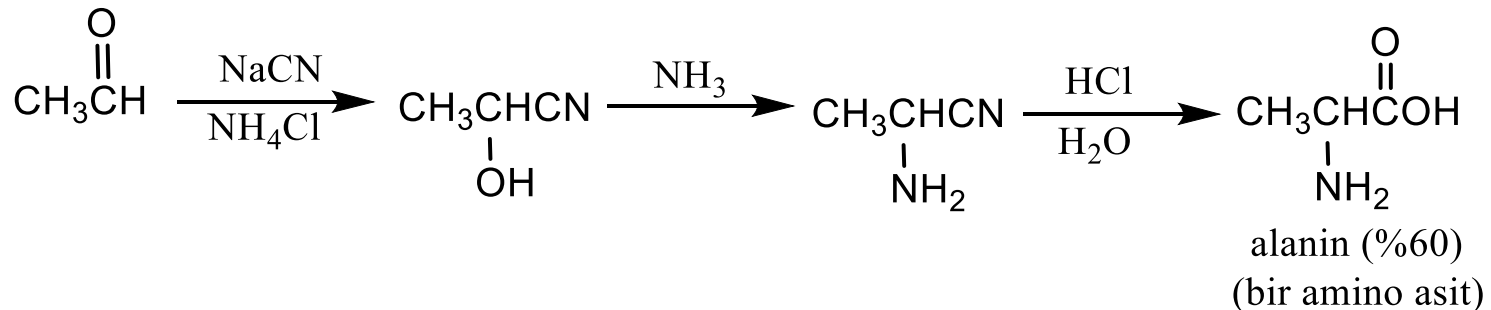
- Hidrojen siyanür karbonil grubuna doğrudan katılmaz. Başarılı bir katılma tepkimesi için, hafif bazik ortam gerekir.



- Baz, HCN ile tepkimeye girerek kuvvetli bir nükleofil olan CN^- iyonunun oluşumunu sağlar.
- Siyanhidrinler sentetik potansiyeli yüksek ara bileşiklerdir. CN -grubu karboksil grubuna hidroliz edilebilir yada ester grubuna çevrilebilir.

Aldehit ve Ketonların Reaksiyonları

- Ayrıca siyanhidrindeki –OH grubu, basit bir alkolden çok daha etkindir ve amonyakla yer değiştirerek amino grubuna dönüşebilir.
- Bu özelliğinden yararlanılarak, siyanhidrinler amino asit sentezinde kullanılmaktadır.

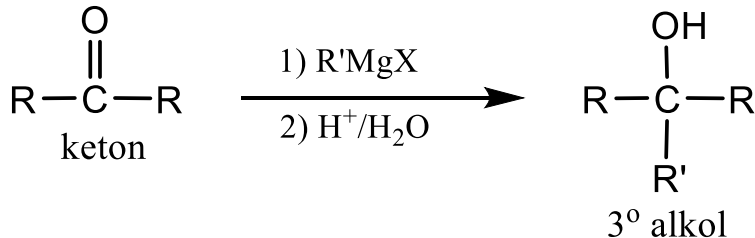
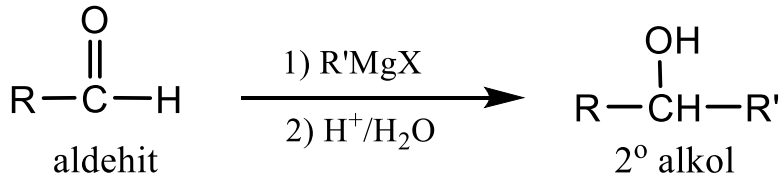
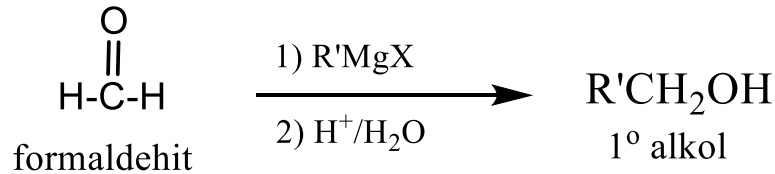


Aldehit ve Ketonların Reaksiyonları

- **4) Grignard Bileşiklerinin Katılması**
- Grignard bileşikleri (RMgX) güçlü nükleofilik yetenekte olup aldehit ve ketonlarla kolayca katılma tepkimesi verirler.
- Tepkime, katalizör gerektirmez ve aldehit ve ketonların diğer katılma tepkimelerinde olduğu gibi tersinir değildir.
- Bu tepkime alkollerin sentezinde etkili bir şekilde kullanılır.

Aldehit ve Ketonların Reaksiyonları

- Alkoller ve eterler ünitesinde ayrıntılı bir şekilde anlatıldığı gibi, formaldehitle olan tepkimeden birincil alkoller, diğer aldehitlerle ikincil alkoller ve ketonlarla üçüncül alkoller oluşur.

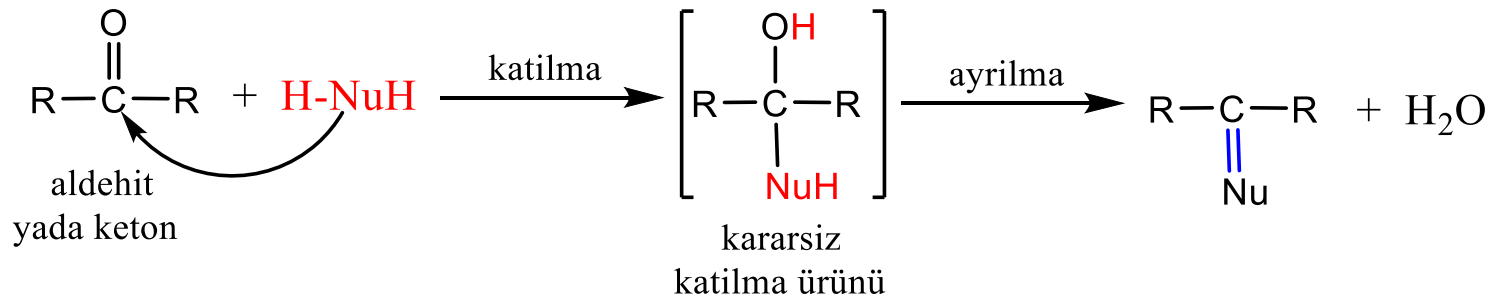


Aldehit ve Ketonların Reaksiyonları

- **Soru:** Aşağıdaki dönüşümleri gerçekleştirmek için, hangi Grignard bileşiklerini kullanırdınız?
- **a)** formaldehit'i benzil alkol'e
- **b)** sikloheksanon'u 1-propilsikloheksanol'e

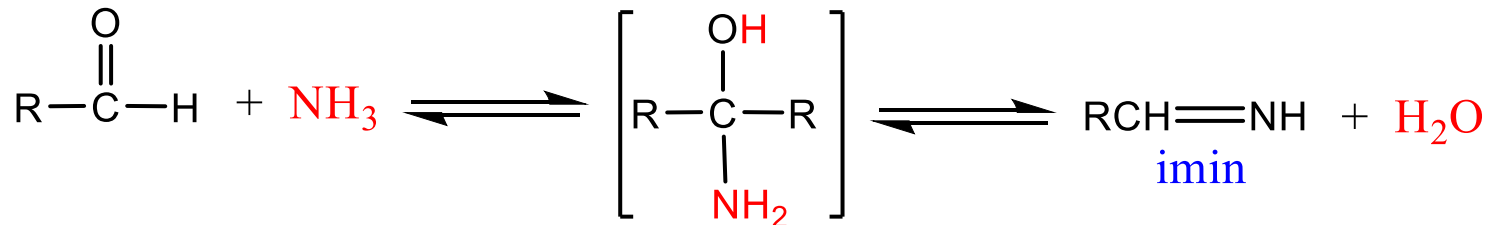
Aldehit ve Ketonların Reaksiyonları

- **B) Katılma-Ayrılma (Eliminasyon) Tepkimeleri**
- Katılma-ayrılma türü tepkimelerde önce aldehit yada ketonun karbonil grubuna katılma olur. Sonraki adımda, oluşan üründen su (H₂O) yada bir başka grup ayrılarak çift bağ bulunduran bir ürün oluşur.



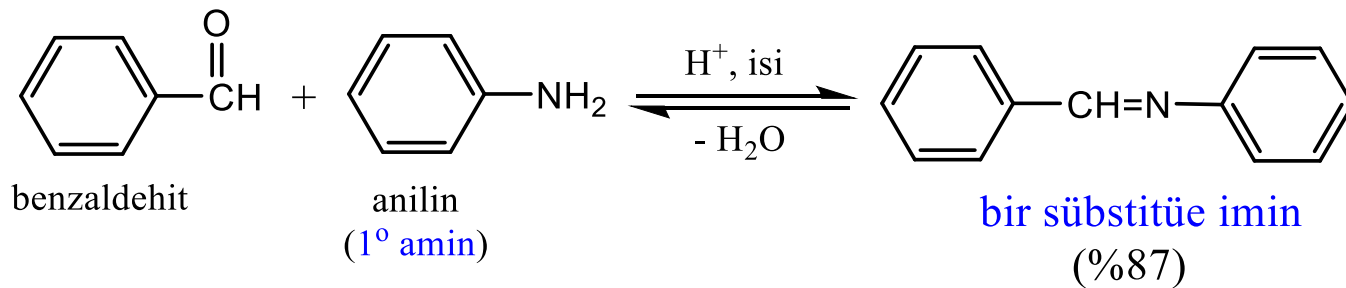
Aldehit ve Ketonların Reaksiyonları

- 1) Amonyak ve Birincil Aminlerle Tepkimeleri
- Amonyak (NH₃) aldehit ve ketonlarla katılma-ayrılma tepkimesi verir. Tepkime çoğu kez mineral asitleri ile katalizlenir.
- Bu tepkimeden **imin** denilen ve C=N bağı içeren bileşikler oluşur. İminler karasız bileşikler olup, bekletildiğinde polimerleşirler.



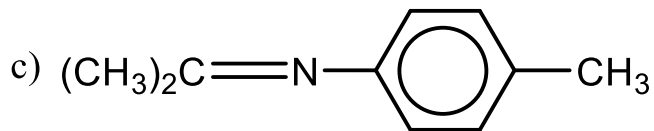
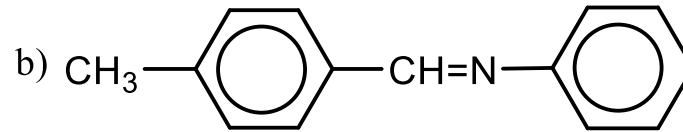
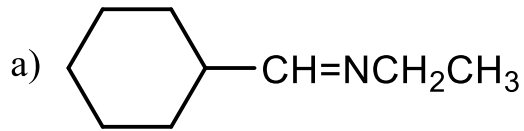
Aldehit ve Ketonların Reaksiyonları

- Amonyak yerine birincil aminler (RNH_2) kullanıldığında, **Schiff Bazı** da denilen **sübstitüe iminler** meydana gelir.
- Sübstitüe iminler, iminlere kıyasla daha dayanıklıdır.



Aldehit ve Ketonların Reaksiyonları

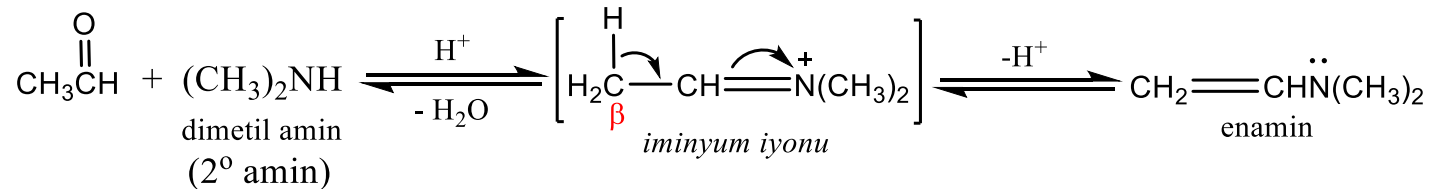
- **Soru:** Bir aldehit veya ketondan çıkarak aşağıdaki iminleri nasıl sentezlersiniz?



Aldehit ve Ketonların Reaksiyonları

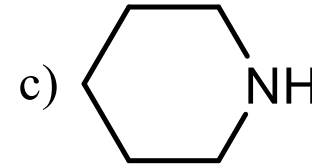
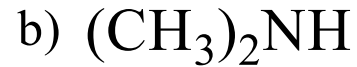
● 2) İkincil Aminlerle Tepkimeleri

- İkincil aminler (R_2NH), aldehit ve ketonlarla katılma-ayrılma tepkimesi ile önce **iminyum iyonlarını** oluştururlar.
- İminyum iyonları karasız olup, azota göre β -konumundaki karbon atomundan bir proton kaybederek **enaminlere** (**vinil aminler**) dönüşürler.



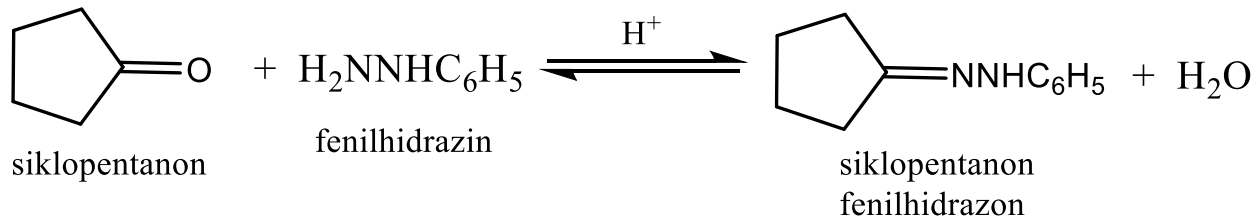
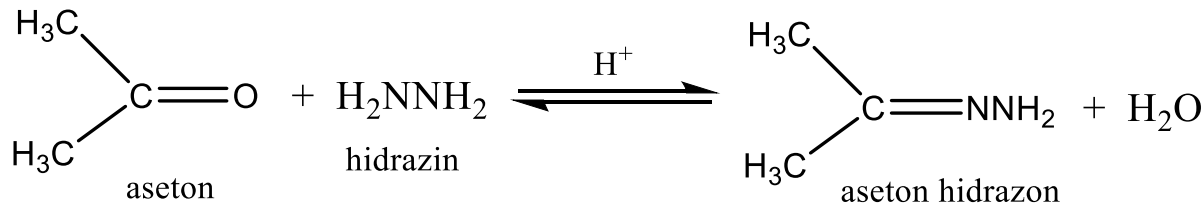
Aldehit ve Ketonların Reaksiyonları

- **Soru:** Sikloheksanonun aşağıdaki bileşiklerle tepkimesinden oluşacak ürünler nelerdir? İlgili tepkime denklemlerini yazınız.



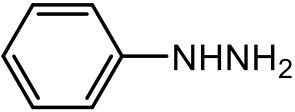

Aldehit ve Ketonların Reaksiyonları

- **3) Hidrazin ve Benzer Bileşiklerle Tepkimeleri**
- Hidrazin (H_2NNH_2) ve benzeri bileşikler, aldehit ve ketonlarla katılma-ayrılma tepkisi vererek **imin-tipi** karalı ürünler oluştururlar.



Aldehit ve Ketonların Reaksiyonları

- Aldehit ve Ketonlarla **katılma-ayrılma** tepkimesi veren **hidrazin benzeri bileşikler** ve oluşan ürünler aşağıda tablo halinde verilmiştir.

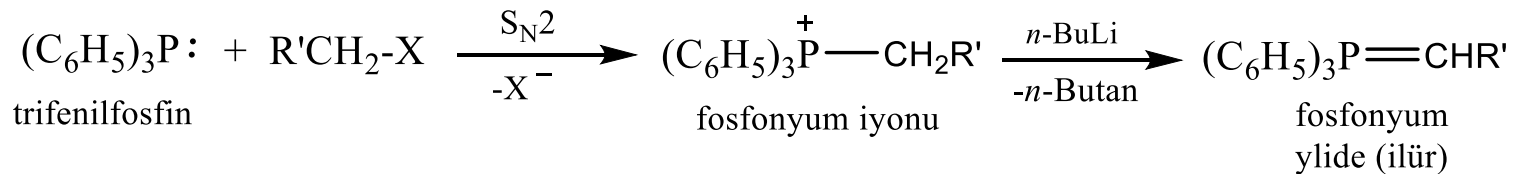
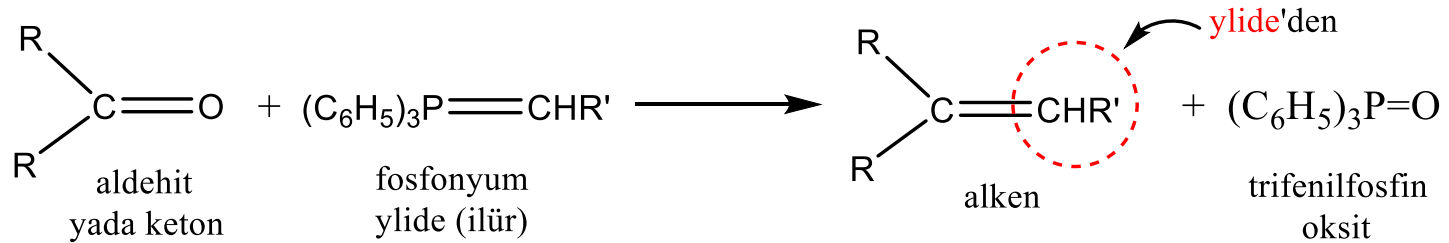
Adi	Yapisi	Tepkime Ürünü
Hidroksilamin	HONH_2	RCH=NOH oksim
Hidrazin	H_2NNH_2	RCH=NNH_2 hidrazon
Fenilhidrazin		$\text{RCH=NNHC}_6\text{H}_5$ fenilhidrazon
Semikarbazit		RCH=NNHC(=O)NH_2 semikarbazon

Aldehit ve Ketonların Reaksiyonları

- 4) Fosfonyum Ylide'lerle Tepkimeleri (Wittig Tepkimesi)
- Alkenlerin sentezine yönelik olarak Georg Wittig tarafından 1954 yılında geliştirilen ve geniş bir kullanım alanı bulan bu tepkime, 'Wittig Tepkimesi' olarak da bilinmektedir.
- Bu tepkimeye aldehit yada ketonlar, fosfonyum ylide denilen bileşiklerle etkileştirilerek alkenlere dönüştürülmektedir.

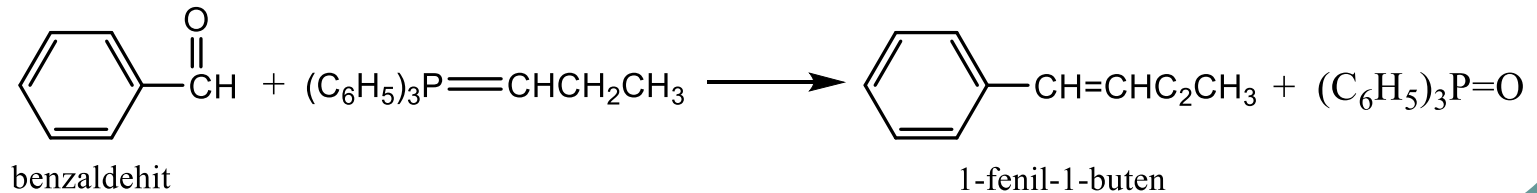
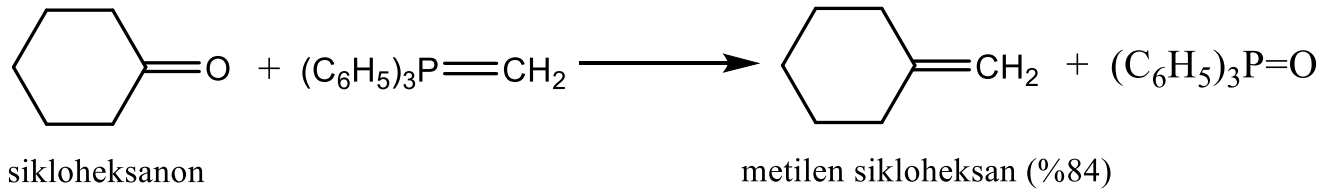
Aldehit ve Ketonların Reaksiyonları

- **Trifenilfosfin** nükleofilik yeteneğe sahip olup, alkil halojenürlerle S_N2 tepkimesi sonucu **fosfonyum iyonuna** dönüşür. Bu iyondaki fosfor atomuna komşu asidik hidrojenlerden biri, alkil lityum bazları (örneğin **n-BuLi**) ile uzaklaştırılarak **fosfonyum ylide** elde edilir.



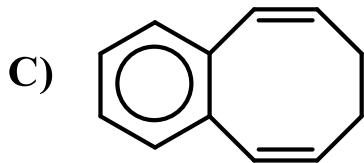
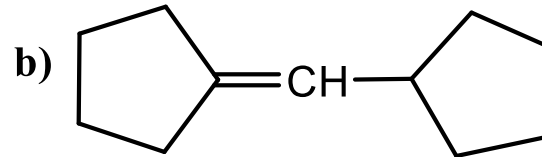
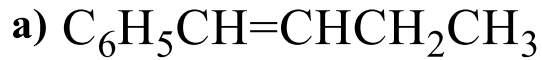
Aldehit ve Ketonların Reaksiyonları

- Wittig Tepkimesi ile, mono-, di- ve tri-sübstitüe alkenler iyi verimlerle sentezlenirken, muhtemelen sterik engelden dolayı bu yöntem, tetra-sübstitüe alkenlerin sentezinde başarısızdır.
- Bu tepkimeye ilişkin örnekler:



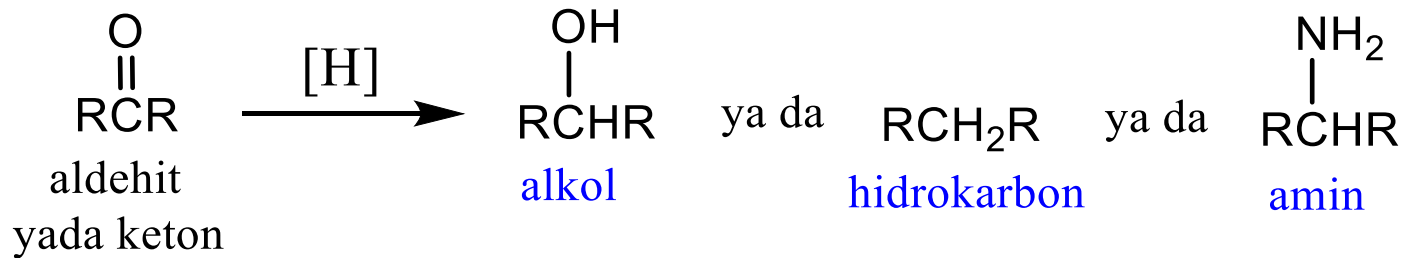
Aldehit ve Ketonların Reaksiyonları

- **Soru:** Aşağıdaki alkenleri, **Wittig Tepkimesi** yardımı ile nasıl sentezleyebileceğinizi, tepkime denklemlerini de yazarak gösteriniz [Uygun bir alkil halojenür ve karbonil bileşiği (aldehit yada keton) ile başlayınız].



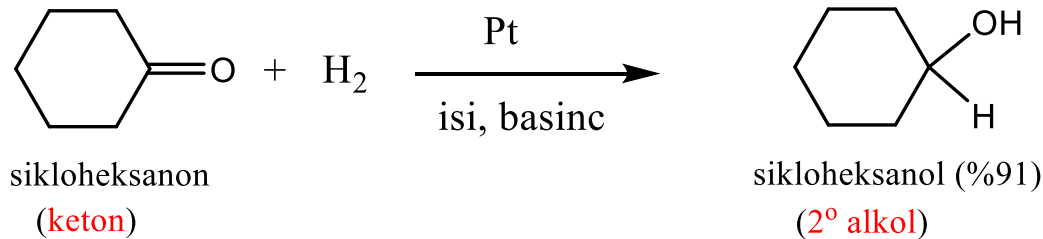
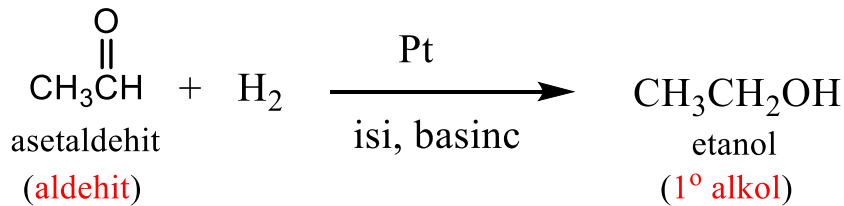
Aldehit ve Ketonların Reaksiyonları

- **C) İndirgenme Tepkimeleri**
- Aldehit ve ketonlar, **alkollere**, **hidrokarbonlara** yada **aminlere** indirgenebilir.
- Bu ders kapsamında, sadece **alkollere** indirgenmeleri tartışılacaktır.



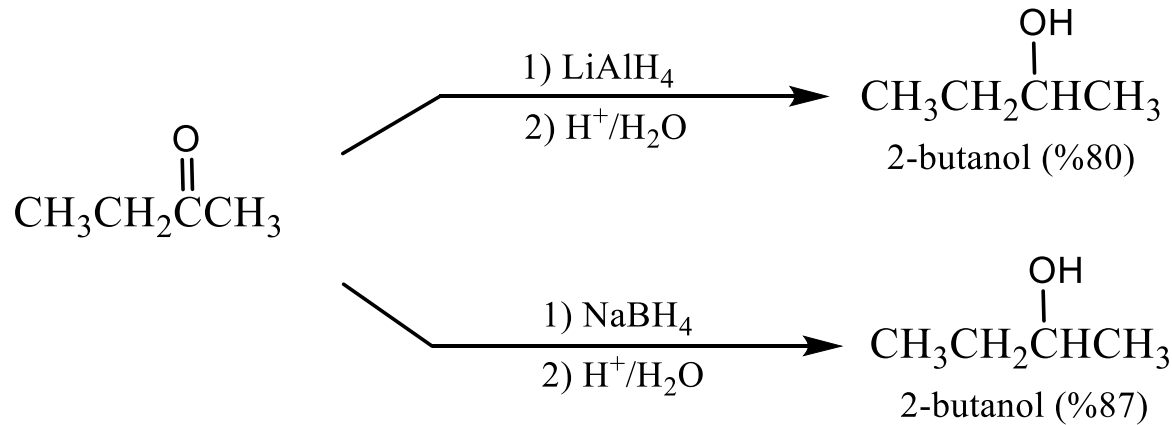
Aldehit ve Ketonların Reaksiyonları

- Aldehit ve ketonlar, soy metal (Pt, Ni, Pd) katalizörlüğünde hidrojenlenerek ilgili alkollere indirgenmektedir.
- Karbonil grubuna hidrojen katılması yük sek aktivasyon enerjisi gerektirdiğinden, hidrojenasyon genellikle sıcakta ve yüksek basınçta yapılır.



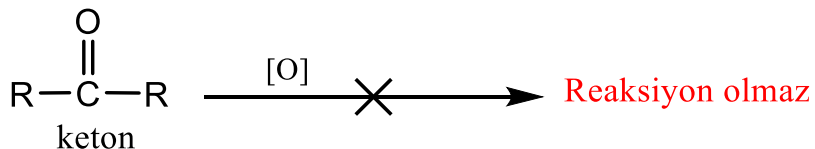
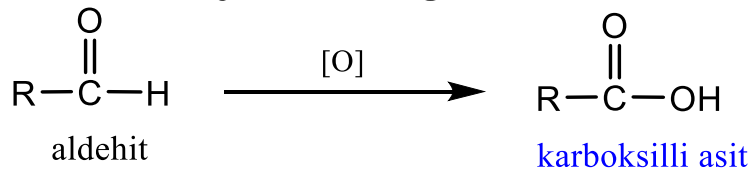
Aldehit ve Ketonların Reaksiyonları

- Aldehit ve ketonların ilgili alkollere indirgenmesinde, **metal hidrürler** de kullanılır.
- Bu amaçla, lityum alüminyum hidrür (**LiAlH₄**) ve sodyum bor hidrür (**NaBH₄**) yaygın olarak kullanılmaktadır.



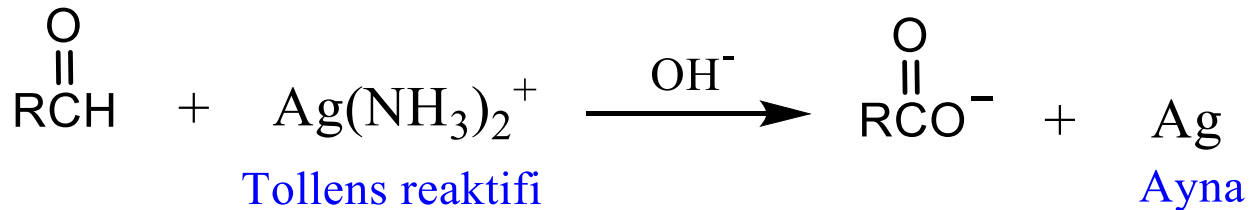
Aldehit ve Ketonların Reaksiyonları

- **C) Yükseltgenme Tepkimeleri**
- Aldehitler kolayca yükseltgenirken, ketonlar doğrudan yükseltgenmezler.
- Aldehitlerin yükseltgenme ürünleri **karboksilli asitler**'dir.
- Alkolleri yükseltgeyen hemen her madde aldehitleri de yükseltger. Permanganat ve dikromatlar, en çok kullanılan yükseltgenlerdir.



Aldehit ve Ketonların Reaksiyonları

- Aldehitler, Ag^+ yada Cu^{2+} gibi ılıman yükseltgenlerle de yükseltgenebilirler.
- **Tollens reaktifi** (gümüş-amonyak kompleks iyonunun bazik çözeltisi) **aldehitlerin tanınmasında** kullanılır.
- Aldehitler karbositat anyonuna yükseltgenirken, Ag^+ iyonu metalik Ag'e indirgenir.
- Aldehit varlığı, deney tüpünün iç yüzeyinde **gümüş aynası** oluşmasıyla anlaşılır.



Aldehit ve Ketonların Reaksiyonları

- **Soru:** Aşağıdaki bileşiklerden hangisi, pozitif **Tollens testi** verir?

