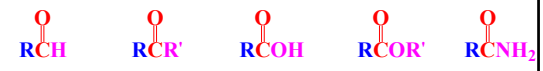
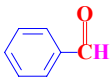
ALDEHİT ve KETONLAR

- Birbiri ile ikili bağla bağlanmış karbon ve oksijene (C=O) karbonil grubu denir. Karbonil grubu, aldehit, keton, karboksilli asit, ester, amid vb. fonksiyonel grubun çatısını oluşturur.

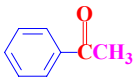


Aldehit **Keton** **Karboksilli asit** **Ester** **Amid**

- Karbonil grubuna bağlı olarak, bir hidrojen ve bir radikal taşıyan R-CHO yapısındaki bileşiklere aldehit, iki radikal taşıyan R-CO-R yapısındaki bileşiklere ise keton adı verilir. Bu radikaller, alifatik, sikloalifatik, aromatik yada heterosiklik yapıda olabilir.

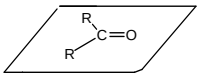


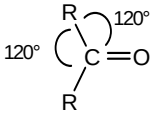
Benzaldehit



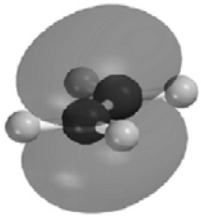
Asetofenon

- Karbonil ve buna bağlı hidrojen veya radikallerin ilk atomu, karbonun sp^2 hibriti oluşturması nedeniyle, aynı düzlem üzerindedir; bağ açıları da 120° dir.

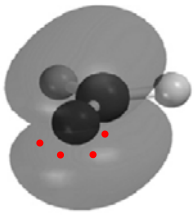




Her iki molekülde aynı sayıda elektron vardır ve karbonlar sp^2 hibritleşmesi yapmıştır. Formaldehitte karbonlardan birisi yerine oksijen atomu geçmiştir.



Etilen



Formaldehit

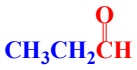
İsimlendirilmeleri

Aldehitler

- Geleneksel sistemde oksidasyonları sonucunda oluşan asitlerin isminin sonundaki -ik eki çıkartılıp, yerine aldehit kelimesi eklenir.

- Radikal üzerinde süstitüsyon varsa, süstitüentlerin konumları harflerle gösterilir.

- IUPAC sisteminde alifatik aldehitler, ana yapıyı oluşturan hidrokarbonun isminin sonuna **-al** eki getirilerek isimlendirilir.

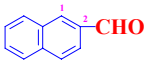


Propiyonaldehit

Propanal

β-Bromobutiraldehit

3-Bromobutanal



β-Naftaldehit

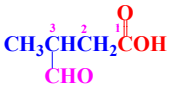
Naftalen-2-karboksaldehit

İzonikotinaldehit

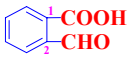
Piridin-4-karboksaldehit

•Sikloalifatik, aromatik ve heterosiklik aldehitler ise ana yapıyı oluşturan sikloalifatik, aromatik veya heterosiklik kısmın ismine karboksaldehit kelimesi eklenerek isimlendirilirler; konumlar rakamlarla belirtilir.

- Polifonksiyonel bileşiklerde, isimlendirme başka bir gruba göre yapılacaksa, aldehit grubu formil kelimesi ile ismin başında, sübstitüent olarak gösterilir.



3-Formilbutanoik asit

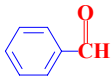


2-Formilbenzoik asit

- Formaldehit, benzaldehit, asetaldehit, furfural vb. özel isimler tercih edilir.

Formaldehit

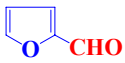
Asetaldehit



Benzaldehit

Nikotinaldehit

Piridin-3-karboksaldehit



Furfural

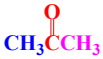
Furan-2-karboksaldehit

Salisilaldehit

Ketonlar

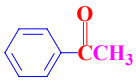
- Geleneksel sisteme göre ketonlar, molekülü oluşturan radikallerin isimleri sonuna keton kelimesi getirilerek isimlendirilirler. Radikaller üzerinde sübstitüsyon varsa, sübstitüentlerin konumu harflerle belirtilir. Bu sistemle, birden fazla karbonil grubu içeren bileşikler isimlendirilemez.

- Grubun en küçük moleküllü bileşiği olan aseton ve bazı aromatik ketonlar için sistematik isimler kullanılmaz; genel olarak bu bileşiklerin özel isimleri kullanılır.



Aseton

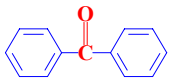
Propan-2-on



Asetofenon

Metil fenil keton

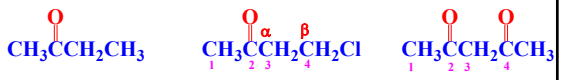
Asetil benzen



Benzofenon

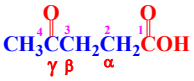
Difenil keton

- IUPAC sisteminde isimlendirme ana yapıya göre yapılır, ana yapının isminin sonuna on eki getirilir. Karbonil grubunun konumu, rakamlarla belirtilir. Birden fazla karbonil grubu olması halinde, on ekinin önüne di, tri gibi çokluk ekleri getirilir.



Etil metil keton	β-Kloroetil metil keton	2,4-Pentandion
2-Butanon	4-Kloro-2-butanon	Asetilaseton

- Polifonksiyonel bileşiklerde, isim başka bir fonksiyonel gruba göre yapılacağı taktirde, keton grubu ismin başında sübstitüent olarak gösterilir. Bu amaçla keton karbonili için geleneksel sistemde **keto** kelimesi kullanılır, harflerle konum belirtilir, IUPAC sisteminde ise **okso** kelimesi kullanılır, rakamlarla konum belirtilir.

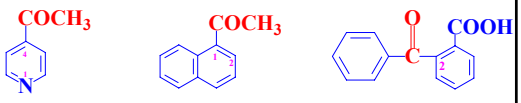


γ-Ketovalerik asit

4-Oksopentanoik asit

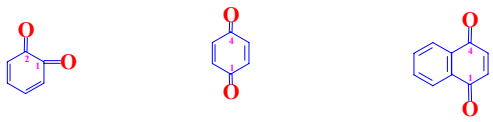
3-Asetil propanoik asit

- Ketonların isimlendirilmelerinde uygulanan başka bir yönteme göre, karbonil grubu ve alkil ya da aril gruplarından bir tanesi, **açil** grubu olarak ele alınır; bu grubun ismi, molekülün geride kalan kısmının ismi önüne, sübstitüent olarak eklenir.

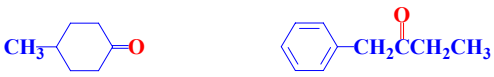


4-Asetilpiridin	**1-Asetilnaftalen**	**2-Benzoilbenzoik asit**

- Aromatik bir halka üzerinde, iki tane keton karbonili içeren bileşiklere **kinon** adı verilir. Benzenden türeyen kinonlar için, doğrudan doğruya *o-* ya da *p-kinon* denildiği gibi, *1,4-benzokinon* için *hidrokinon* özel ismi de yaygın olarak kullanılmaktadır.



o-Kinon	p-Kinon	1,4-Naftokinon
o-Benzokinon	p-Benzokinon	
1,2-Benzokinon	1,4-Benzokinon (Hidrokinon)	



4-Metilsikloheksanon

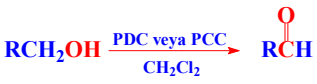
Benzil etil keton

Divinil keton

4-Metil-2-pentanon

Aldehit ve Ketonların Elde Edilmeleri

1. ***Alkollerin oksidasyonu***: Primer ve sekonder alkollerin özel katalizörler karşısında dehidrojenasyonu sonucu (yükseltgenmesi) aldehit ve ketonlar oluşur.



$$CH_3(CH_2)_8CH_2OH \xrightarrow[CH_2Cl_2]{PDC} CH_3(CH_2)_8CHO$$

1-Dekanol 1-Dekanal

PDC: Piridinyumdikromat

$$CH_3\overset{1}{C}H(OH)\overset{2}{C}H\overset{3}{C}\equiv\overset{4}{C}(CH_2)_3\overset{8}{C}H_3 \xrightarrow[H_2SO_4,\ H_2O,\ \text{aseton}]{H_2CrO_4} CH_3C(=O)C\equiv C(CH_2)_3CH_3$$

3-Oktin-2-ol 3-Oktin-2-on

2. Alkinlere su katımı:

Asetilene merküri tuzları ve sülfürik asit karşısında Markovnikov kuralına göre su katıldığında asetaldehit oluşur. Aynı şartlarda terminal asetilenik grup içeren alkinler metil alkil ketonları, diğer alkinler ise dialkil ketonları verirler.

$$HC\equiv CH + H_2O \xrightarrow[HgSO_4]{H_2SO_4} CH_3C(=O)H$$

$$RC\equiv CH + H_2O \xrightarrow[HgSO_4]{H_2SO_4} RC(=O)CH_3$$

$$RC\equiv CR + H_2O \xrightarrow[HgSO_4]{H_2SO_4} RC(=O)CH_2R$$

3. Alkenlerin ozonlanması:

Aldehit ve ketonlar, alkenlerin ozonla oksidasyonu suretiyle de elde edilebilirler. Başlangıçta oluşan ozonür, çinko-asetik asit veya katalitik hidrojenasyonla, sübstitüsyon durumuna göre aldehit veya keton verir. Reaksiyonda ara ürün olarak oluşan ozonürlerin patlayıcı özellikte olmaları nedeniyle, yöntemin kullanılışı sınırlıdır.

$$RCH{=}CHR' \xrightarrow{O_3} RCH(O)CHR'(O) \xrightarrow{H_2} RC(=O)H + R'C(=O)H + H_2O$$

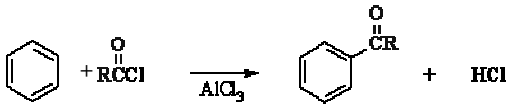
$$RR'C{=}CR' \xrightarrow{O_3} RR'C(O)CR'(O) \xrightarrow{H_2} RC(=O)R + R'C(=O)R' + H_2O$$

$$CH_3\overset{2}{C}{=}CH(CH_2)_2\overset{6}{C}HCH_2H_5 \xrightarrow[2.\ Zn/H_2O]{1.\ O_3} CH_3C(=O)CH_3 + HC(=O)(CH_2)_2CH(CH_3)CH_2H_5$$

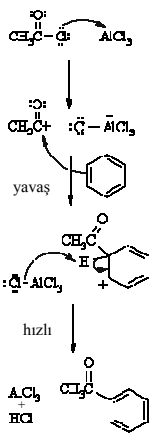
2,6-Dimetil-2-okten 4-Metilheksanal

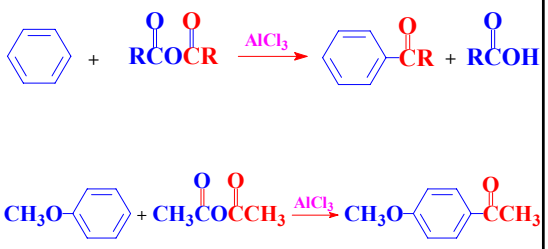
4. Aromatik bileşiklerin Friedel-Crafts açilleme tepkimesi:

Açil klorürleri ve karboksilik asit anhidritleri, alüminyum klorürlü ortamda aromatik halkayı açillerler.



Mekanizması;





Anizol **Asetik anhidrit** **p-metoksiasetofenon**

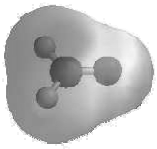
Fiziksel Özellikleri

- Normal şartlarda formaldehit gaz, diğer aldehit ve ketonların çoğunluğu sıvıdır.
- Kaynama dereceleri, kuvvetli dipol-dipol çekim kuvvetlerine sahip oldukları için aynı moleküler büyüklükteki hidrokarbon ve eterlerden yüksek, hidrojen bağı yapmamaları nedeni ile alkollerden düşüktür.

$CH_3CH_2CH{=}CH_2$	CH_3CH_2CHO	$CH_3CH_2CH_2OH$
1-Büten	Propanal	Propanol
- 6 ^{0}C	**49 ^{0}C**	**97 ^{0}C**

- Küçük moleküllü aldehitler keskin ve yakıcı kokudadır; cilt ve mükoz dokular üzerinde tahriş yaparlar. Buna karşılık büyük moleküllü bazı aldehitler, hoş kokulu olup koku maddesi parfümeride ve gıda sanayiinde kullanılırlar (vanilin, sinnamaldehit vb.).
- Dipolar yapının oksijen üzerindeki elektronegatif kutbu ile su moleküllerinin etkileşmesi sonucu, küçük moleküllü aldehit ve ketonlar suda iyi çözünürler.

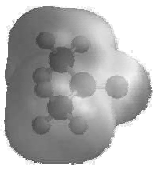
Formaldehitin bir elektrostatik potansiyel haritası



- Kırmızı: Yüksek elektron yoğunluğunu
- Mavi: Düşük elektron yoğunluğunu

Karbonilin oksijen atomu yüksek elektron yoğunluğu bölgesindedir. Karbonil oksijeninden dolayı bir Lewis bazı' (elektron çifti vericisi) dır.

Asetonun (propanon)bir elektrostatik potansiyel haritası



- Kırmızı: Yüksek elektron yoğunluğunu
- Mavi: Düşük elektron yoğunluğunu

Karbonilin oksijen atomu yüksek elektron yoğunluğu bölgesindedir. Karbonil oksijeninden dolayı bir Lewis bazı' (elektron çifti vericisi) dır.

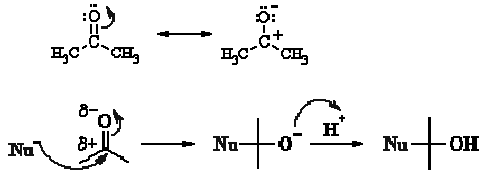
Kimyasal Özellikleri

- Aldehit ve ketonlar, kimyasal bakımdan çok aktif bileşiklerdir. Siklik ketonların aktivitesi, grupların muhtemel sterik engellemeleri ortadan kalktığı için, genellikle açık zincir analoglarına göre daha yüksektir.
- Aldehit ve ketonlarda karbonil karbonu, rezonans formlarında görüldüğü gibi, elektropozitif karakteri nedeni ile, nükleofilik ajanlar için hedef oluşturur. Bu nedenle aldehit ve keton reaksiyonlarının çoğunluğu nükleofilik katım reaksiyonlarıdır.

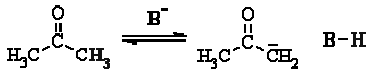
Nükleofilik Katım:

- Güçlü nükleofillerle bazik ortamda (elektrofil gibi davranarak) gerçekleşen nükleofilik katım reaksiyonları verirler.

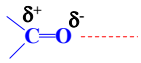
Güçlü nükleofiller: RMgX, RLi, $LiAlH_4$, $NaBH_4$ gibi



Nükleofil

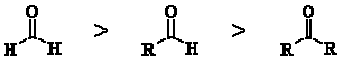


Nükleofiller karbona atak yapar



H^+ gibi elektrofiller oksijene bağlanır

- Nükleofillere karşı etkinlik sırası



Keto-Enol Totomerisi

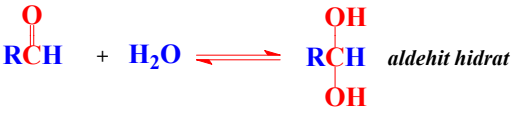
Aldehit ve ketonlar sulu çözeltilerinde bir denge halinde bulunurlar.

keto ***enol***

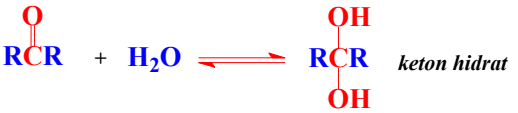
Ortamda enol formu bulunma olasılığı 1/10000 olmasına rağmen reaksiyonları başlatan formudur.

Katım Reaksiyonları

1. Su Katımı: Suda çözünen aldehit ve ketonlar kolaylıkla su katımı yaparak aldehit hidrat veya keton hidrat haline geçerler. Ancak geminal dioller kararlı değildir.

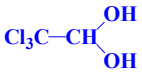


aldehit hidrat



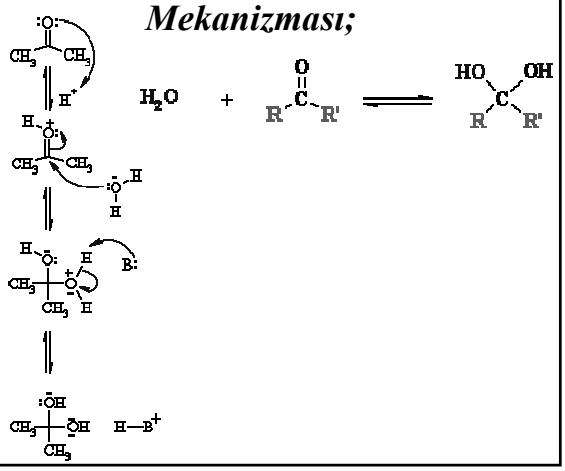
keton hidrat

α karbonunda elektronegatif gruplar içeren bileşikler izole edilebilir.



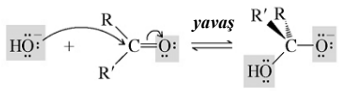
Kloralhidrat

Mekanizması;

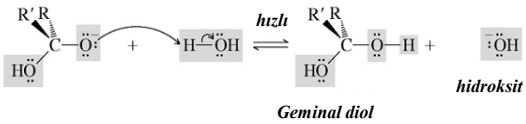


Hidroksit iyonunun karbonil grubuna nükleofilik katılması

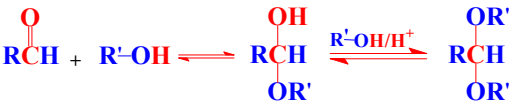
Birinci basamak



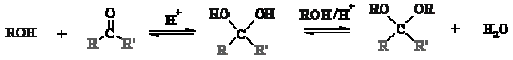
İkinci basamak: ara ürüne sudan proton transferi



2. Alkol Katımı: Benzer şekilde alkol katımı yaparak aldehitler hemiasetal, ketonlar hemiketal oluştururlar.



yarı asetal *asetal*

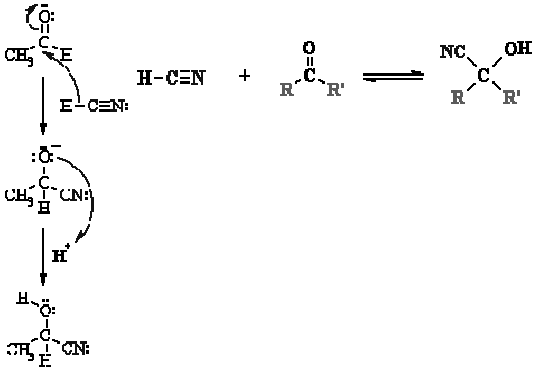


yarı ketal *ketal*

- Hemiasetal veya hemiketalleren kararlılığı da fazla değildir. Hemiasetaller, asitli ortamda önce su eliminasyonu, bunu takiben yeniden alkol katımı yaparak asetal haline dönüşürler. Hemiketallerin bu şartlarda ketal haline dönüşmesi kolay değildir; fakat ketonlar, etilen glikol asitli ortamda kolaylıkla siklik ketal oluştururlar.

3. HCN ve bisülfit katımı: Hidrojen siyanür katımı ile oluşan ürünlere siyanhidrin adı verilir.

Hidrojen siyanür

Siyanohidrin

Mekanizması;