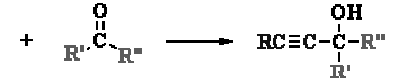
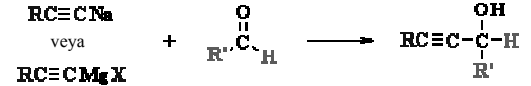
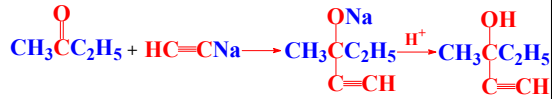
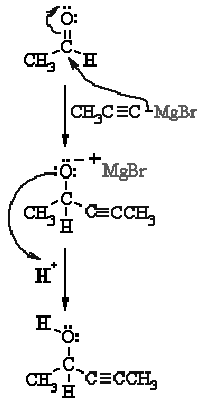


4. Asetilen katımı: Aldehit ve ketonlara asetilen veya terminal asetilenik grup içeren alkinler katılarak alkinil bileşiklerini yaparlar.

Metil etil ketona asetilen katılması ile sedatif-hipnotik bir ilaç olan *metilpentinol* elde edilir.



Mekanizma;



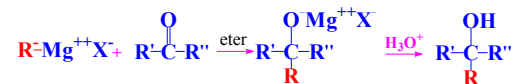
Karbonun doğrudan metal atomuna bağlı olduğu bileşiklere *organometalik bileşikler* denir.

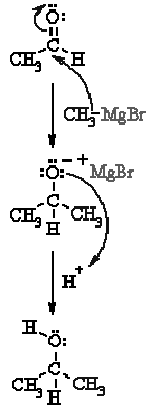
Steroida yapıdaki bazı ilaçların sudaki çözünürlüğünü artırmak için de içerdikleri keton grubuna asetilen katımı yapılarak bunların etinil türevleri hazırlanır.

5. Grignard katımı: Grignard bileşikleri, karbonil grubuna kolaylıkla katılırlar; oluşan katım ürünleri, hidroliz olarak *alkollere* dönüşür. Bu şekilde formaldehitten primer, diğer aldehitlerden sekonder alkoller hazırlanabilir.

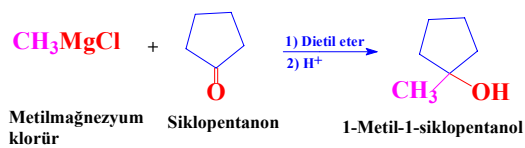
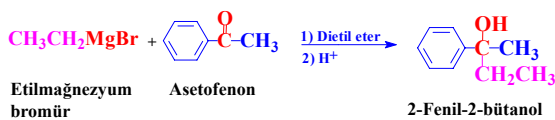
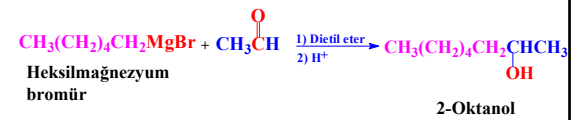
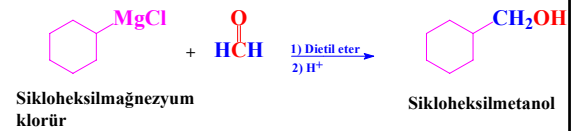
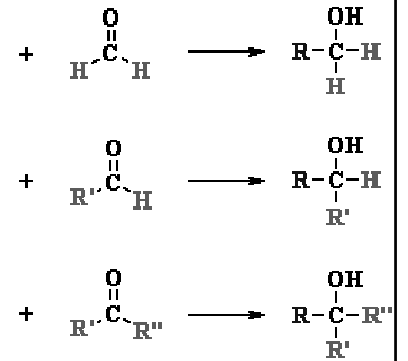


- Ketonlara Grignard bileşiklerinin katımı ile ise *tersiyer alkoller* oluşur.

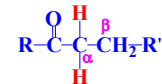


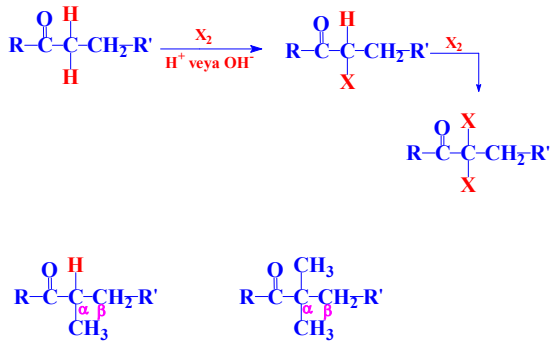
Mekanizma;

Metilmagnezyumbromür'ün (Grignard bileşiği) asetaldehit ile reaksiyonu

**Halojenleme Reaksiyonu**

Karbonil grubuna bitişik olan karbon atomu α karbon atomudur. α -karbona bağlı hidrojen atomları ise α hidrojeni dir. Bu protonların pKa değeri 19-20 arasındadır ve enolat oluşturmaları için bazla etkileşimleri yeterlidir. Asitlikleri eten, eten ve etanın hidrojenlerinden daha asidiktir. *Aktif* olan bu hidrojenler süstitüsyon reaksiyonlarına girebilirler.

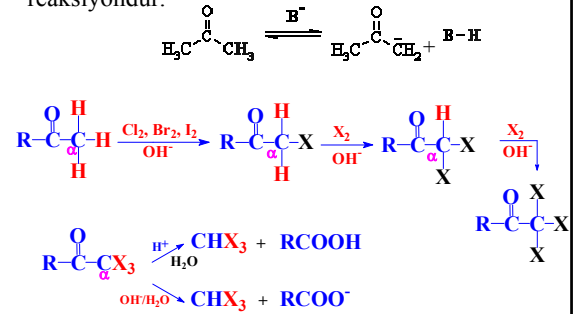




Reaksiyon vermez

Haloform Reaksiyonu

Alkilmetil ketonlar üzerinden yürütülen, trihalometan yapısında bileşiklerin elde edildiği reaksiyondur.

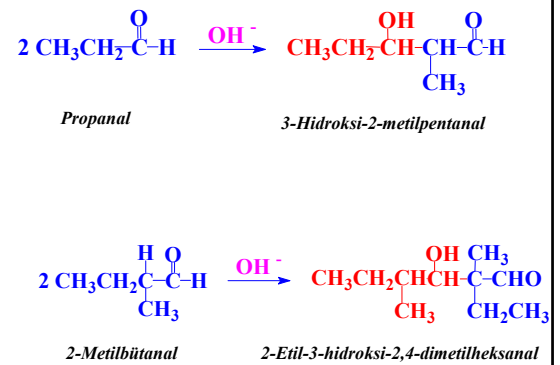
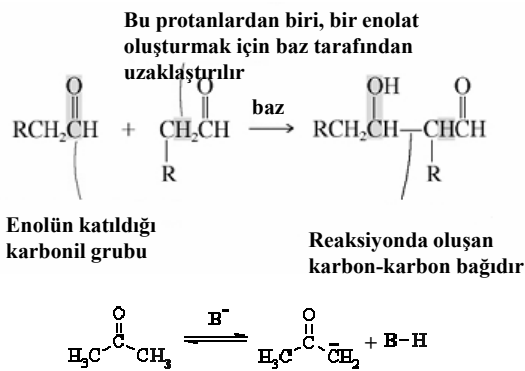
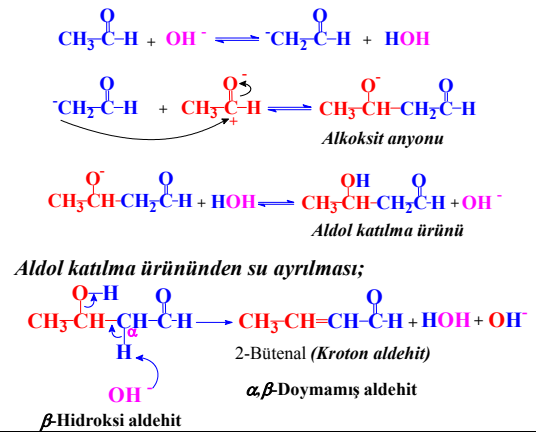


İsim Reaksiyonları

1. Aldol kondenzasyonu (Aldolizasyon)

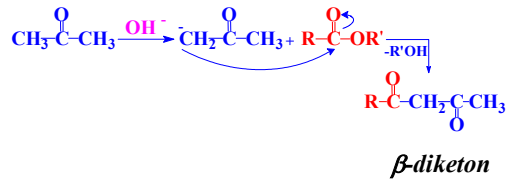
Aktif hidrojen içeren aldehit ve ketonlar, seyreltik asit veya alkali hidroksit çözeltileri karşısında bir molekül bir diğerinin karbonil grubuna katılırlar; *aldol* (aldehit-alkol) denilen bileşikler oluşur.

Aldoller, asitli ortamda hafif ısıtıldıklarında su eliminasyonu ile alken yapısında bileşiklere dönüşürler.



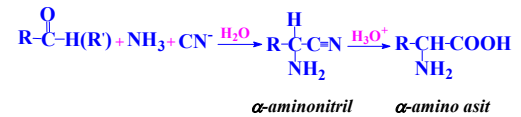
2. Claisen Kondenzasyonu

Ketonların kuvvetli baz etkisiyle bir esterle reaksiyona girerek β -diketon yapısında bileşikler oluştururlar.



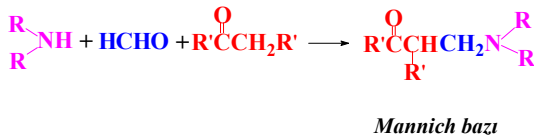
3. Strecker reaksiyonu

Aldehit ve ketonlar, amonyum klorür-sodyum siyanür karışımı ile ısıtıldıklarında amino nitril verirler; amino nitriller asit hidroliz sonucu α -amino asitlere dönüşürler (*Strecker amino asit sentezi*).



4. Mannich reaksiyonu

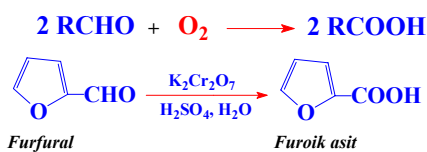
Aktif hidrojen içeren bileşikler, aminler ve formaldehit ile doğrudan doğruya ısıtıldıklarında da *Mannich bazları* oluşur. Reaksiyon asitler ve bazlar tarafından katalize edilir.



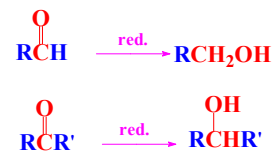
Mannich reaksiyonu, formaldehit yerine diğer küçük moleküllü aldehitlerle de yapılabilirse de yaygın değildir. Reaksiyon sekonder aminlerle iyi yürür; primer aminlerle çalışıldığında bazı yan reaksiyonlar olabilir.

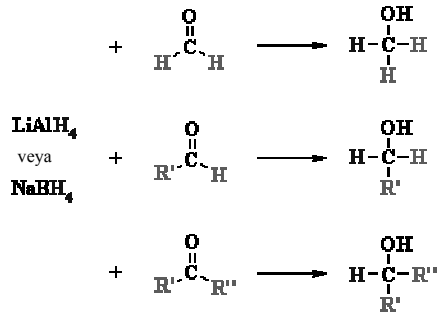
Oksidasyon-Redüksiyon Reaksiyonları

1. Aldehitler, *oksidan ajanlar* karşısında kolaylıkla karboksilli asitlere yükseltgenirler. Özellikle küçük moleküllü aldehitlerin oksidanlarla reaksiyonu şiddetle yürür; formaldehitin katı halde potasyum permanganatla oksidasyonu patlama şeklinde olur.

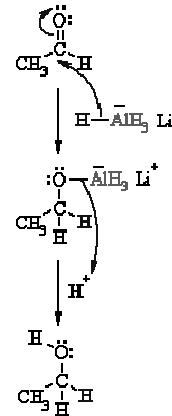


2. Aldehit ve ketonlar, katalizör karşısında hidrojenle veya lityum alüminyum hidrür vb. redüktör ajanlar karşısında alkollere dönüşürler; aldehitlerden primer, ketonlardan sekonder alkoller oluşur.



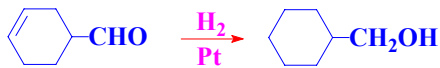


Mekanizması;



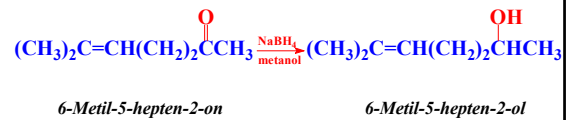
Reaksiyon *katalitik hidrojenasyonla* platinyum oksit, nikel, bakır-krom oksit gibi katalizörler karşısında *hidrojenle* yapılabilir. Raney nikeli, oda sıcaklığında ve normal basınçta çalışılabilirdiği için diğer katalizörlerden daha *avantajlıdır*.

Katalitik hidrojenlemede molekülde bulunan *çifte bağ, ester, halojen* vb. gruplar da etkilenebilir.

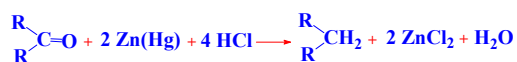


Redüksiyon, lityum alüminyum hidrür ve sodyum bor hidrür gibi ajanlarla da yapılabilir.

Özellikle sodyum bor hidrür, *ester, karboksil, nitril, hidroksil, alkoksil, nitro, çifte bağ* gibi grupları *etkilememesi* nedeni ile selektif redüksiyon için tercih edilir.

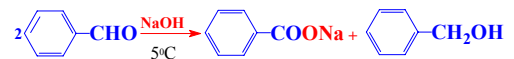


3. Ketonlar *çinko malgaması* karşısında, derişik hidroklorik asit ile ısıtılınca da karbonil oksijeninin kopuşu şeklinde redüklenirler (Clemmensen redüksiyonu). Bu reaksiyon aldehitlerin redüksiyonlarında uygulanmaz.



4. Cannizzaro reaksiyonu

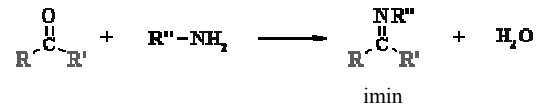
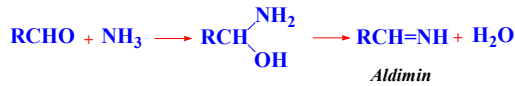
α -Konumunda *hidrojen* içermeyen **aldehitler**, sodyum veya potasyum hidroksitin etanoldeki çözeltisinde ısıtıldıklarında oksido-redüksiyona uğrarlar; bir molekül karboksilli asit oluşurken, bir molekül alkol meydana gelir (α -hidrojen içeren aldehitler bu şartlarda *aldolizasyon* yaparlar).



Kondenzasyon Reaksiyonları

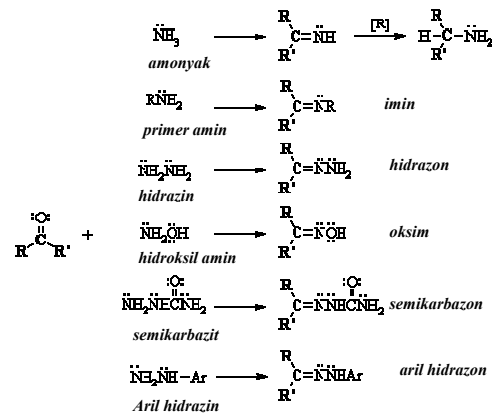
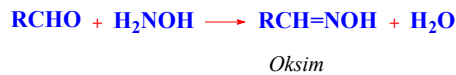
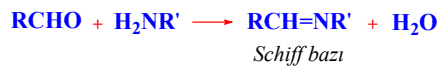
Amonyak ve amin türevi bileşiklerin reaksiyonu

Aldehitler, amonyakla nükleofilik katım ve bunu takiben su eliminasyonu sonucu **imin** (aldimin) oluştururlar.

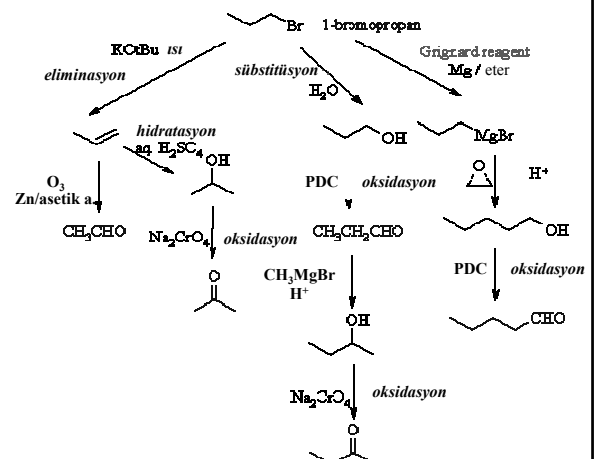
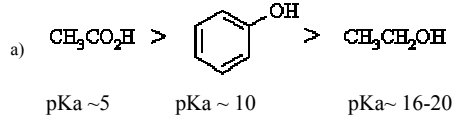


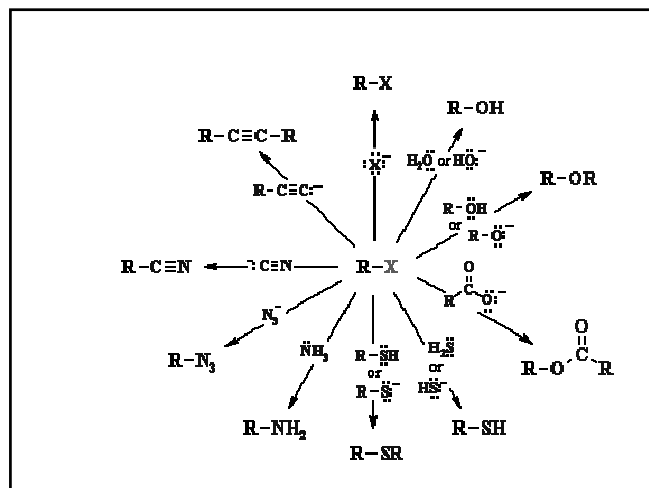
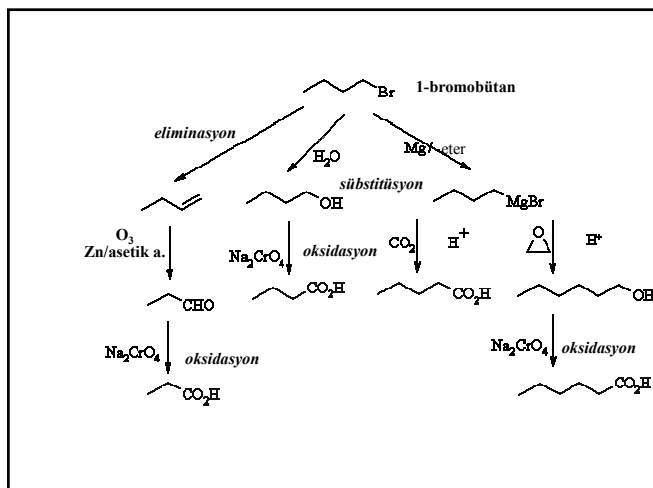
Aldehit ve ketonlar, çeşitli **amonyak türevleri** ile *katım-eliminasyon* tipi reaksiyon vererek **imin** oluştururlar. Bu reaksiyonlar genellikle asit katalizör karşısında iyi yürür.

Bu şekilde primer aminlerin verdiği iminlere *Schiff bazı*, hidroksilaminle verdikleri imine ise **oksim** (aldoksim, ketoksim) adı verilir.



Asitlik sıralaması

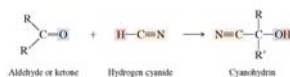




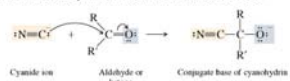
Mechanism of cyanohydrin formation from an aldehyde or ketone

Figure 17.7

The overall reactions:



Step 1: Nucleophilic attack by the negatively charged carbon of cyanide ion at the carbonyl carbon of the aldehyde or ketone. Hydrogen cyanide itself is not very nucleophilic and does not ionize to form cyanide ion to a significant extent. Thus, a source of cyanide ion such as NaCN or KCN is used.



Step 2: The alkoxide ion formed in the first step abstracts a proton from hydrogen cyanide. This step yields the cyanohydrin product and regenerates cyanide ion.



Francis A. Carey, Organic Chemistry, Fourth Edition. Copyright © 2000 The McGraw-Hill Companies, Inc. All rights reserved.