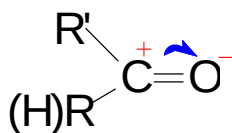


KONDENSASYON REAKSİYONLARI

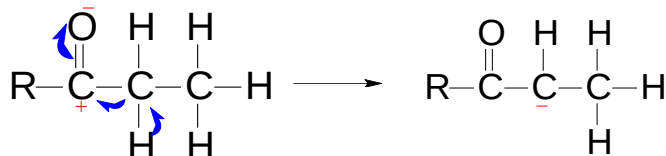
İki ya da daha fazla molekülün, aralarından su/alkol gibi küçük moleküllerin çıkışı ile birleşmesine **kondensasyon** denir.

******Karbonil bileşiklerinin en karakteristik tepkimelerinden biri **karbon-oksijen** ikili bağına nükleofilik katılma reaksiyonudur.

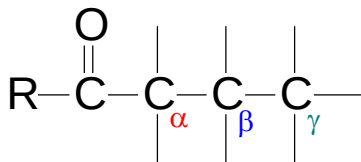


******Karbonil bileşiklerinin verdikleri ikinci önemli tepkime ise, **karbonil grubuna bağlı karbon atomlarındaki hidrojen atomlarının asitliğidir.**

Bu nedenle bu hidrojenler **mobil** özellik gösterirler.



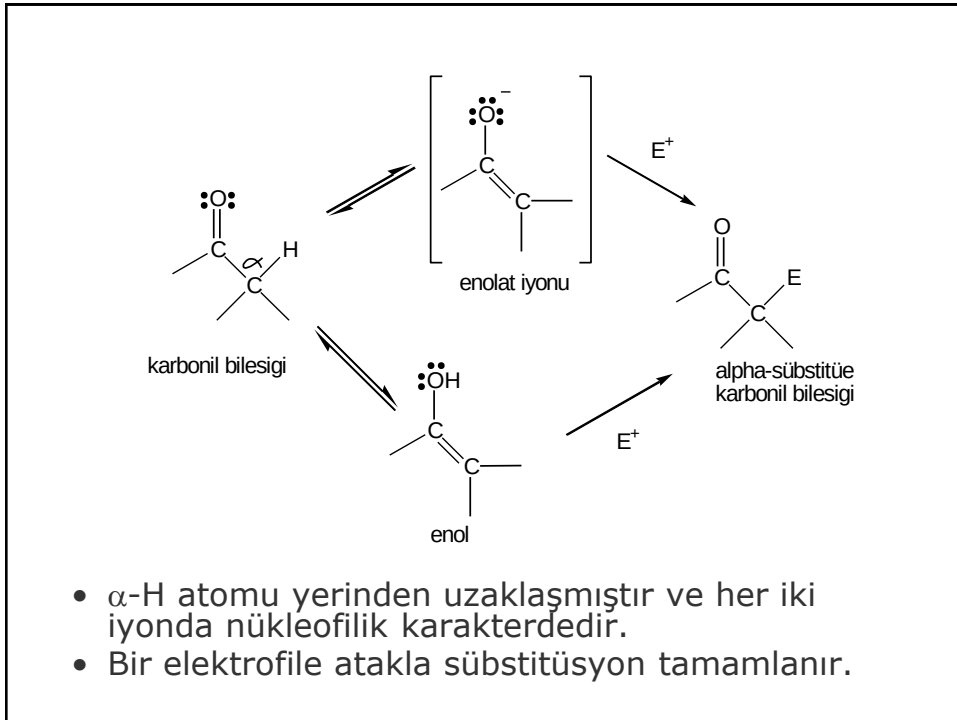
KARBONİL GRUBUNUN α - SÜBSTİTÜSYON REAKSİYONLARI



α -C atomunun taşıdığı "H"nin (α -H, mobil özellikte) elektrophil gruplarla sübstitüsyonu α -sübstitüsyon olarak değerlendirilir.

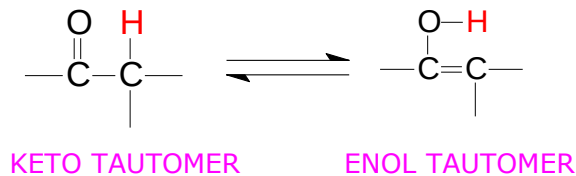


karbonilli türevlerin **enol** ve **enolat** tautomerleri üzerinden gerçekleşir.



Keto-Enol Tautomerizmi

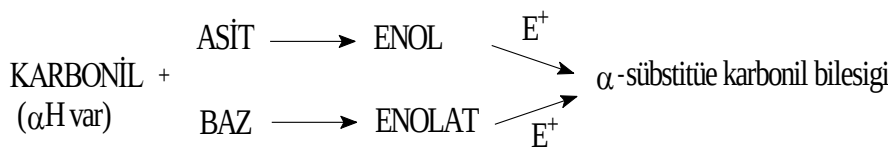
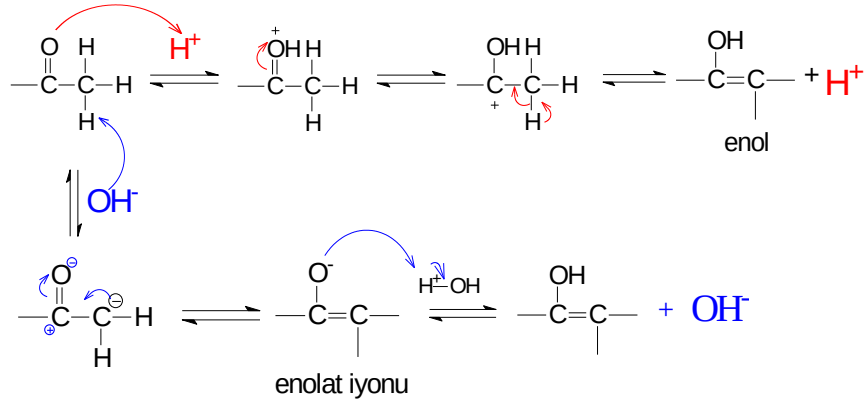
α -karbon atomunda hidrojen atomu içeren karbonil bileşikler, bu hidrojenin yer değiştirmesi ile enol formuna dönüşebilir.



Bu dönüşüm tautomerizm olarak bilinen bir izomeri türüdür.

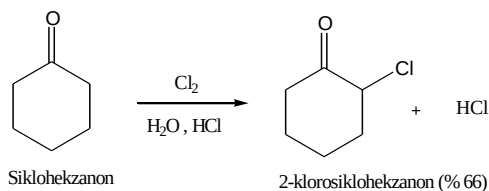
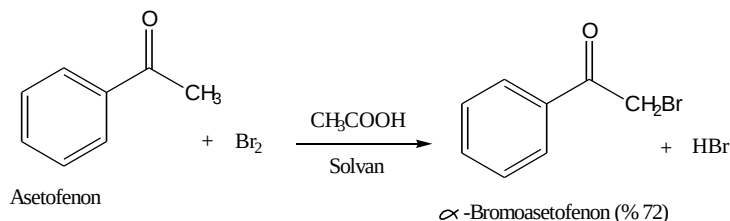
Karbonil bileşikleri daha çok **keto** formunda bulunurlar.

- KARBONİL BİLEŞİKLERİNİN TAUTOMERİZMİ **ASİT VEYA BAZ** KATALİZ İLE MEYDANA GELİR.

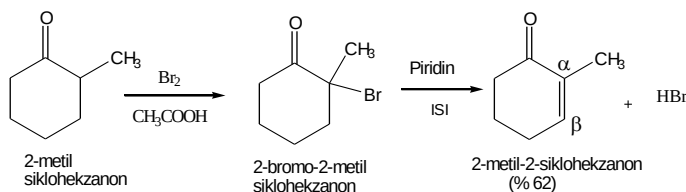


ALDEHİT VE KETONLARIN α -HALOJENASYONU

- Aldehit ve ketonlarda α -H mobildir.
- Halojenler yükseltgen oldukları için aldehitler yükseltgenerek bozunurlar.
- Ketonlar halojenlerle elektrofilik süstitüsyon reaksiyonu vererek α -haloketonlar elde edilir.



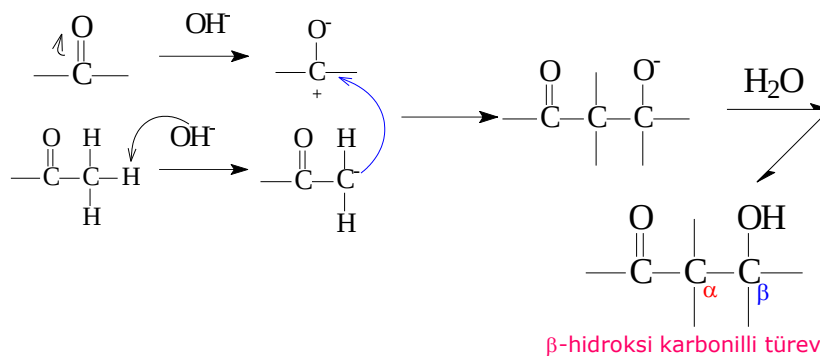
- α -Bromoketonlar organik sentezlerde uygun başlangıç maddeleridir bu nedenle dehidrobrominasyon ile α,β -doymamış keton eldesinde kullanılırlar.(dvm haloform rxn)



KONDENSASYON REAKSİYONLARI

KARBONİL KONDENSASYONLARININ PRENSİBİ

Karbonil içeren bütün bileşikler ve nitriller kondensasyon reaksiyonu verirler.



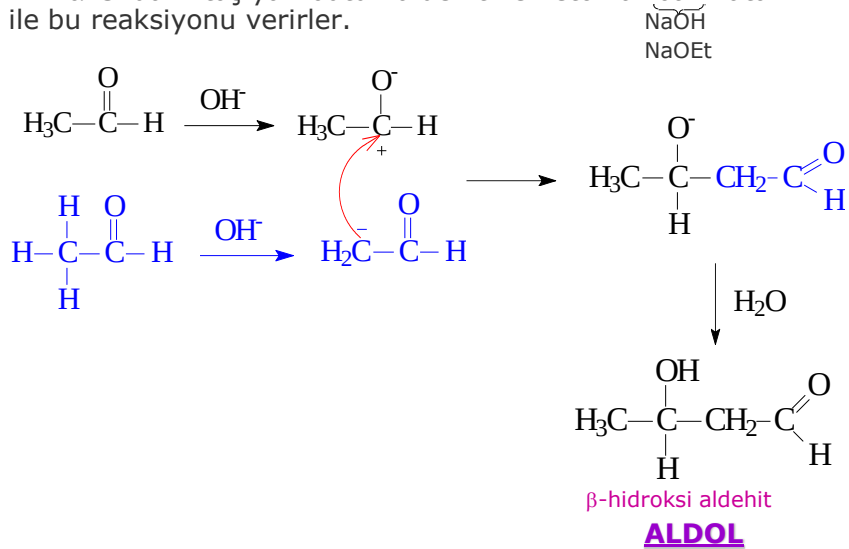
KONDENSASYON REAKSİYONLARI

KARBONİL KONDENSASYONLARI

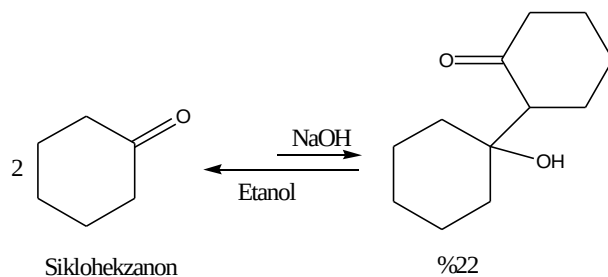
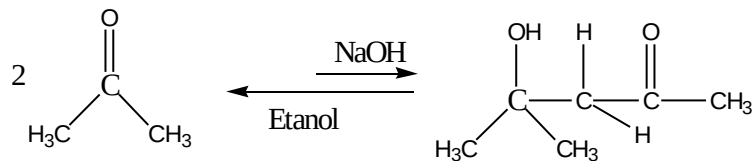
- 1) ALDOL KONDENSASYONLARI
KARIŞIK ALDOL KONDENSASYONLARI
İNTRAMOLEKÜLER ALDOL KONDENSASYONLARI
- 2) CLAİSEN KONDENSASYONLARI
KARIŞIK CLAİSEN KONDENSASYONLARI
- 3) KNOEVENAGEL REAKSİYONU (MALONİK ESTER)
- 4) WİTTİĞ REAKSİYONU
- 5) PERKİN REAKSİYONU
- 6) AÇİLOİN REAKSİYONU
- 7) CANNİZARO REAKSİYONU
- 8) KARBONİL BİLEŞİKLERİNİN PRİMER AMİN TÜREVLERİ İLE RXN

1) ALDOL KONDENSASYONU

α -C' da H taşıyan bütün aldehit ve ketonlar baz kataliz ile bu reaksiyonu verirler.

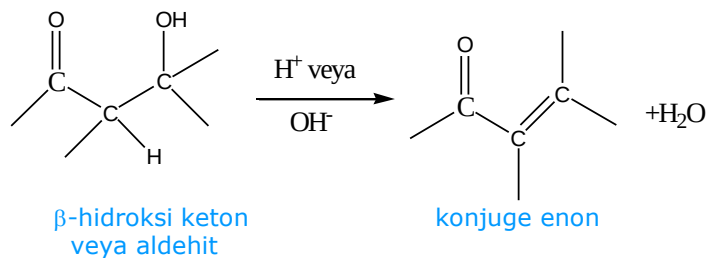


- Aldol kondensasyonu reversibl(geri dönüşümlü) bir reaksiyondur.

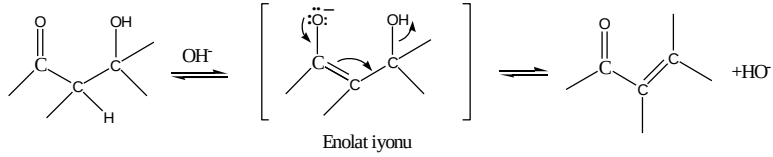


ALDOL ÜRÜNLERİNİN DESHİDRATASYONU

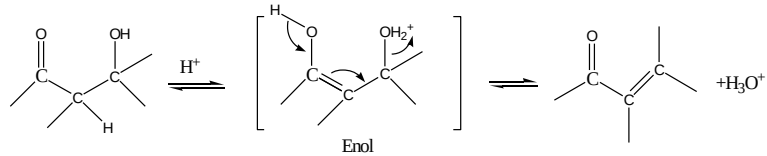
- Aldol reaksiyonlarında oluşan β -hidroksi aldehitler ve β -hidroksi ketonlar kolaylıkla dehidrate olup konjuge enonları verirler.



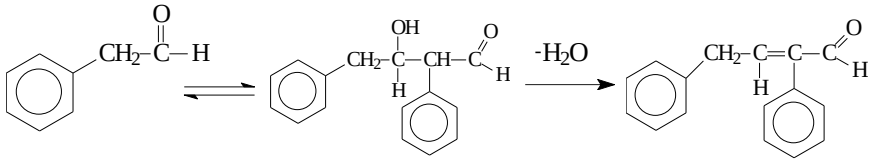
Bazik ortamda, asidik α -hidrojenin uzaklaşması sonucu enolat iyonu oluşur ve E2 benzeri reaksiyonla OH grubunun ayrılması ile enon yapısı elde edilir.



Asidik ortamda ise enol yapısı oluşur ve bu yapıdaki OH grubunun protonasyonu ve su eliminasyonu ile enon yapısına geçilir.



- Birçok alkol, asit veya bazla dehidratasyona dirençli iken aldol ürünleri taşıdıkları karbonil grupları nedeniyle farklılık gösterirler.

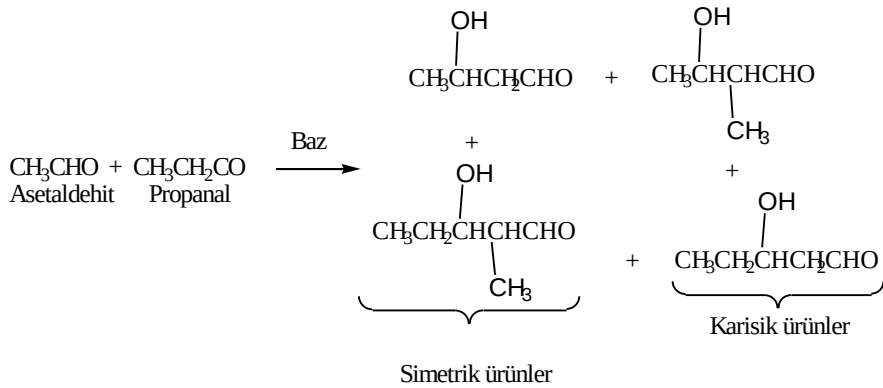


- Aldol kondensasyonu α -C' da H taşıyan aldehit ve ketonlar verirler. **α -C' da H yoksa GÖRÜLMEZ.**
- Bu reaksiyon geri dönüşümlü bir reaksiyondur, α -C non-sübstitüe ise verimi yüksektir.
- α -C' da bulunan sübstitüentler sterik engel oluşturdıklarından ürünün oluşumu güçleşmektedir.

Karışık Aldol Reaksiyonları

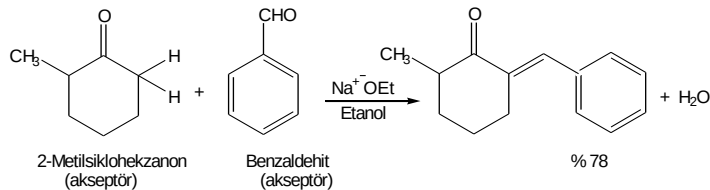
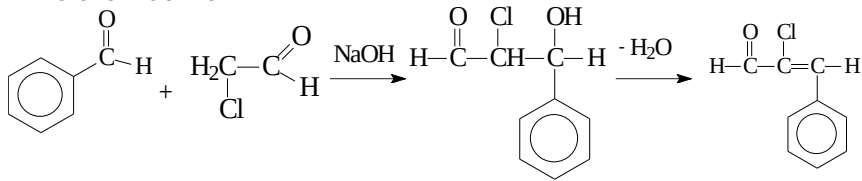
Karışık aldol reaksiyonlarında **farklı aldehit veya ketonlar** kullanılır.

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

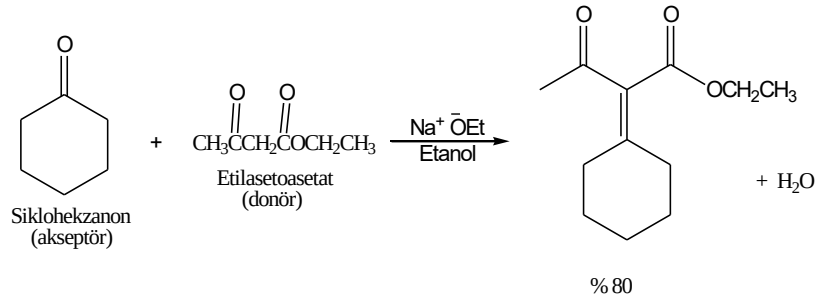


Karışık aldol reaksiyonu ile **yüksek verimle tek bir ürüne de ulaşılabilir.**

*****Karbonil bileşiklerinden birisi α -hidrojen taşımiyorsa** (bu yapı enolat iyonu oluşturamaz) nükleofiller için akseptör olarak davranır.



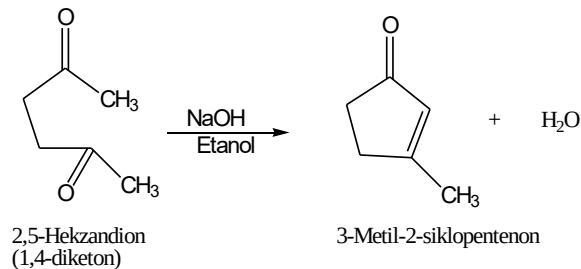
*****Karbonil bileşiklerinden birisi daha asidik karakterde ise** enolat iyonu daha kolay oluşur ve karışık aldol reaksiyonu yüksek verimle gerçekleşir.



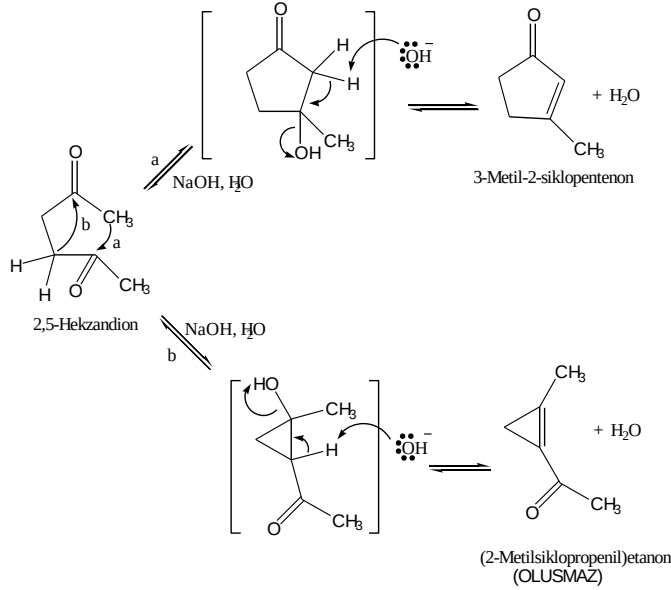
İNTRAMOLEKÜLER ALDOL REAKSİYONLARI

2 Molekül arasında oluşan intermoleküler aldol reaksiyonlarının dışında intramoleküler aldol reaksiyonları da bulunur.

Dikarbonil bileşikleri bazik ortamda intramoleküler aldol reaksiyonu ile **siklik ürünler** oluştururlar.



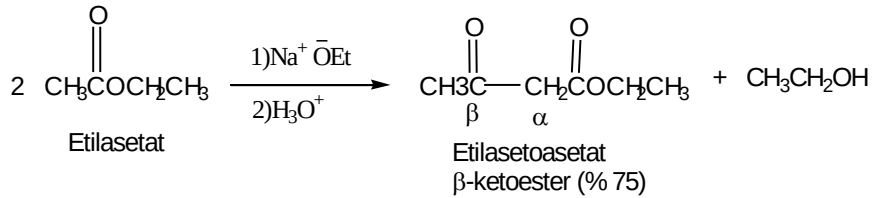
İntramoleküler Aldol Reaksiyonunun Mekanizması



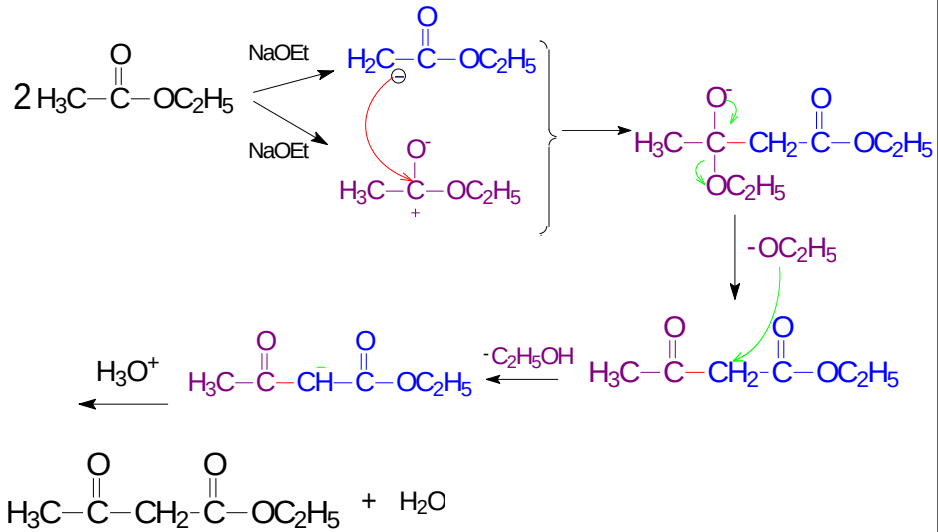
2) CLAİSEN KONDENSASYONU

Ester yapısı da, aldehytler ve ketonlar gibi asidik karakterdedir, α -C' da ki hidrojen mobil özelliktedir.

α -Hidrojen içeren ester yapısı baz (NaOEt) ile muamele edilirse kondensasyon reaksiyonu sonucu **β -ketoester yapısı** oluşur.



Mekanizması:

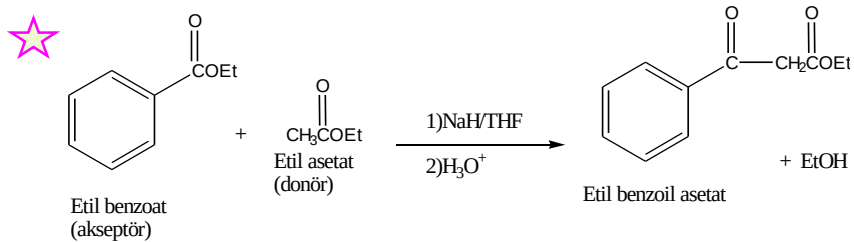


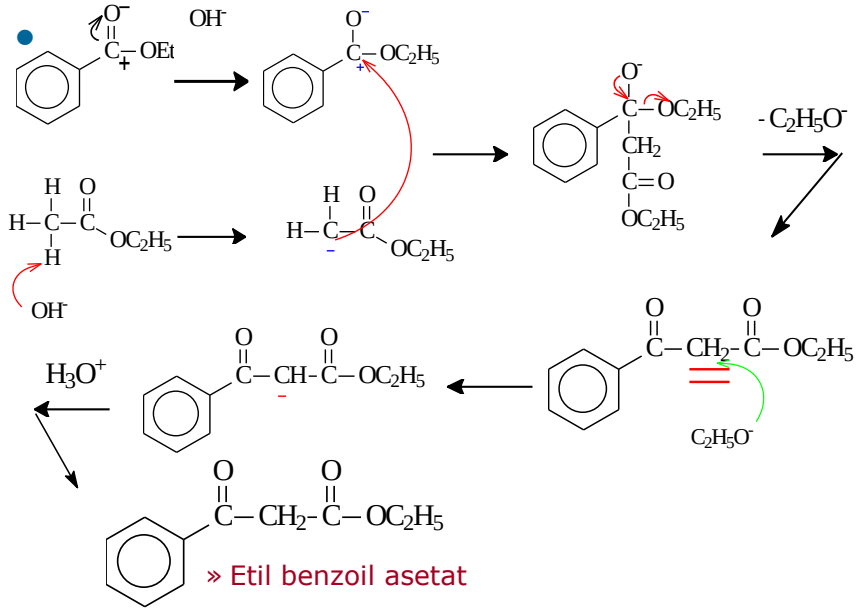
KARIŞIK CLAİSEN KONDENSASYONU

2 farklı ester türevinden hareket edilir.
Ester komponentlerinden birisi α -hidrojen taşımamaktadır.

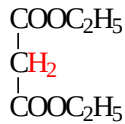
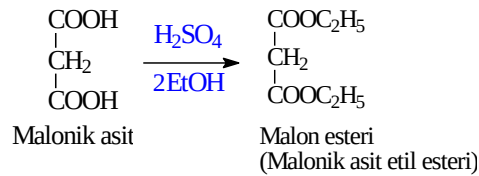


Enolat iyonu oluşmaz $\rightarrow$ β -keto ester yapısı oluşur.



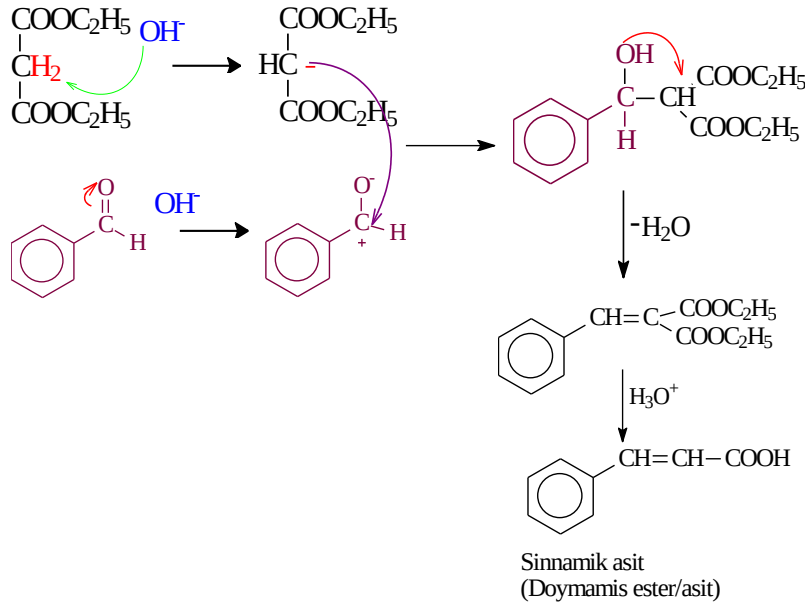
MEKANİZMASI:

3)MALONİK ESTER KONDENSASYONU(KNOEVENAGEL)



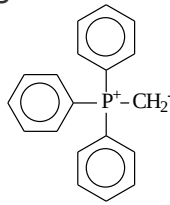
İki karbonil grubu arasında bulunan α -hidrojenler fazlasıyla aktif olduğu için, malon esterleri, baz katalizörü varlığında aldehit ve ketonlarla kondensasyona girerek doymamış asit ya da esterleri oluştururlar.

MEKANİZMASI:



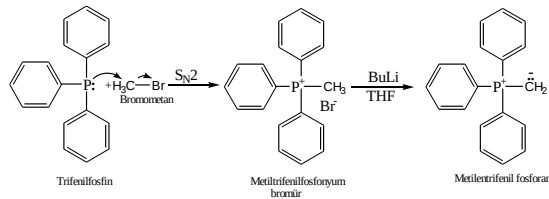
4)WITTİĞ REAKSİYONU

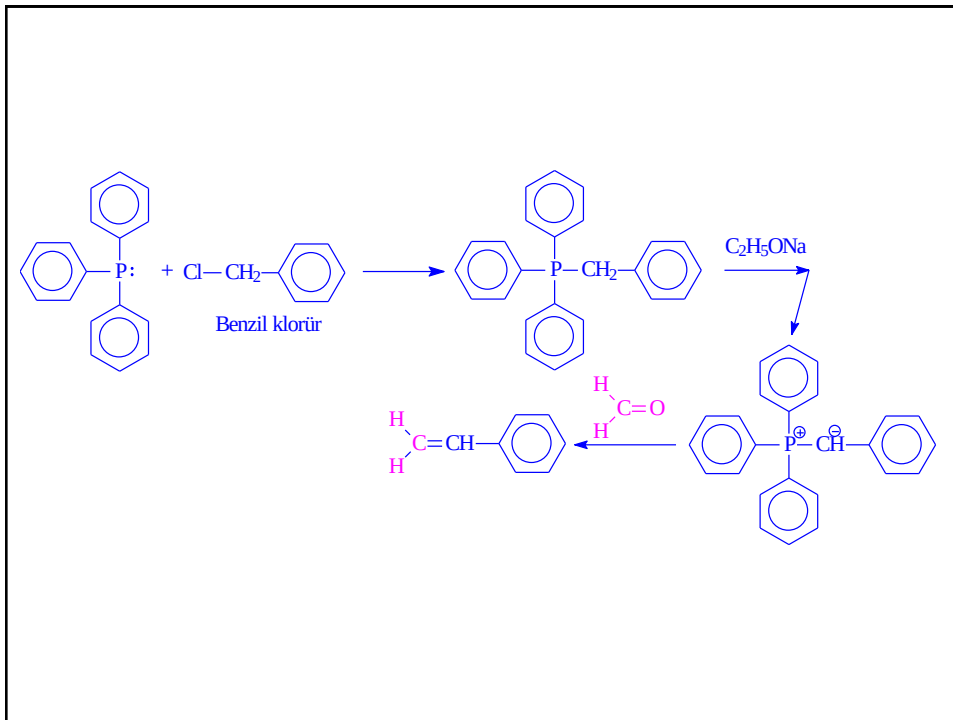
- Karbonil bileşikleri ile fosforanların (wittig reaktifi) verdiği kondansasyon reaksiyonudur.



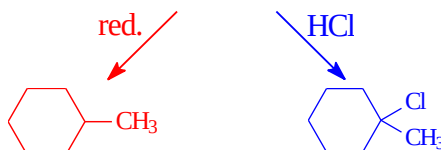
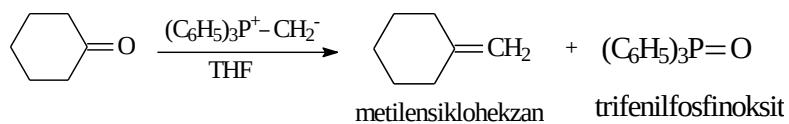
Metilentrifenilfosforan (wittig reaktifi)

- Wittig reaktifi bir trifenil fosfin ve alkil halojenür ile iki basamaklı bir reaksiyon ile elde edilir.

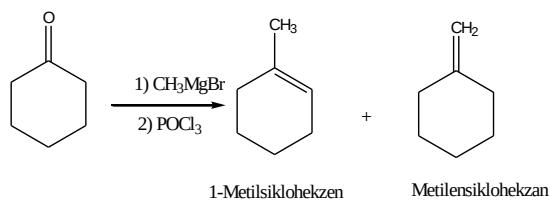




- Reaksiyonla **karbonil** grubu yerine çifte bağ oluşturularak **alken** oluşumu sağlanır.

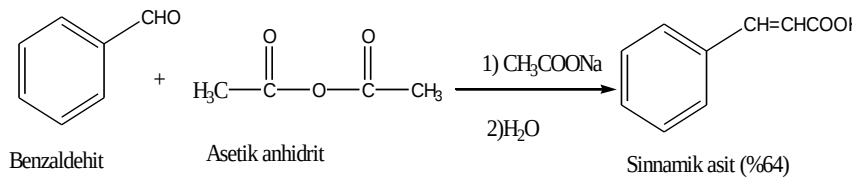


- Ör:



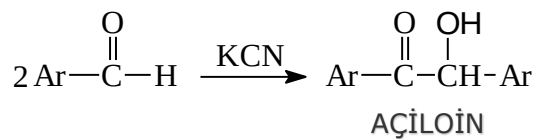
5) PERKİN REAKSİYONU

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



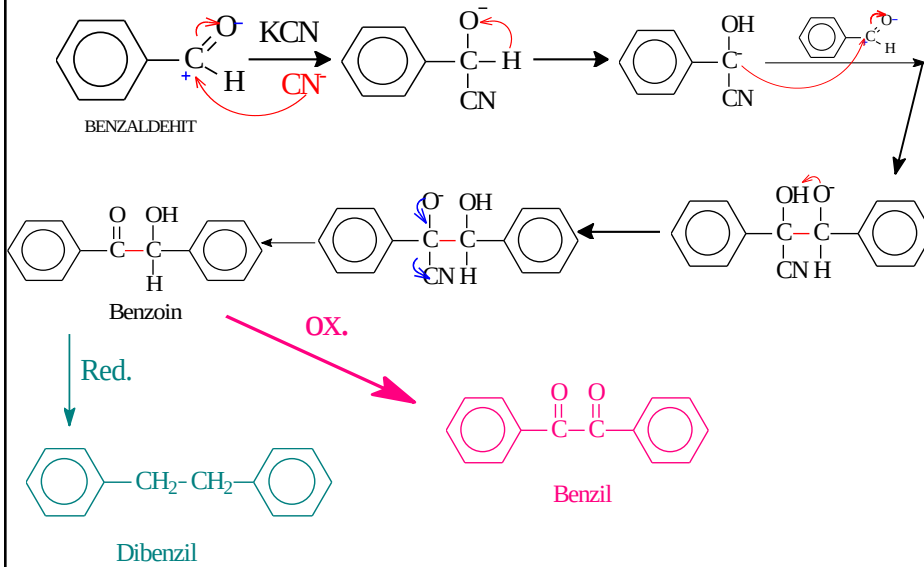
6) AÇİLOİN KONDENSASYONU

- α -Hidrojen taşımayan aldehitler alkali siyanürlü (KCN) ortamda katım reaksiyonu vererek α -hidroksi keton olan **açiloin** oluştururlar.



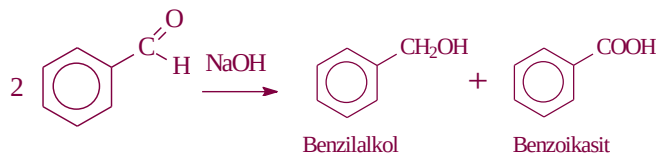
↓
 α -HİDROKSİ KETON

MEKANİZMA:

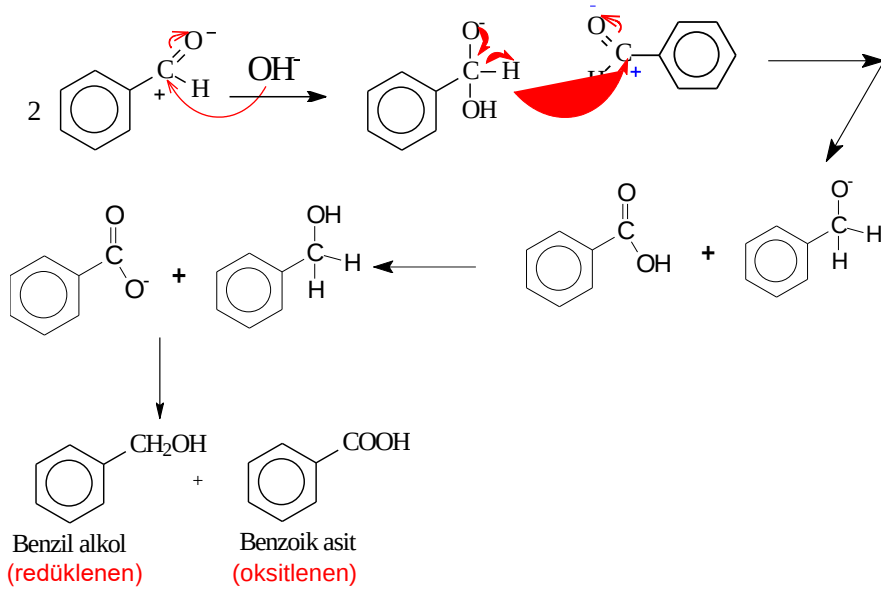


7)CANNİZARO REAKSİYONU

- **BENZALDEHİTİN** verdiği özel bir reaksiyondur.
- α -Hidrojen taşımayan aromatik aldehytler, alkali ortamda kendi molekülleri arasında gerçekleşen bir oksido-redüksiyon reaksiyonu sonucunda benzil alkol ve benzoik aside dönüşürler.

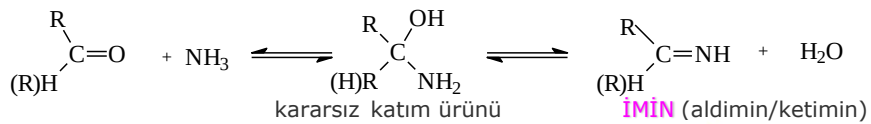


MEKANİZMA:



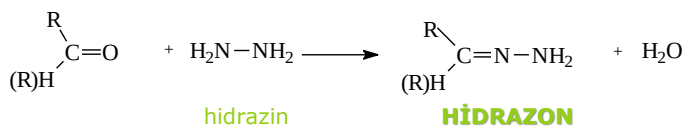
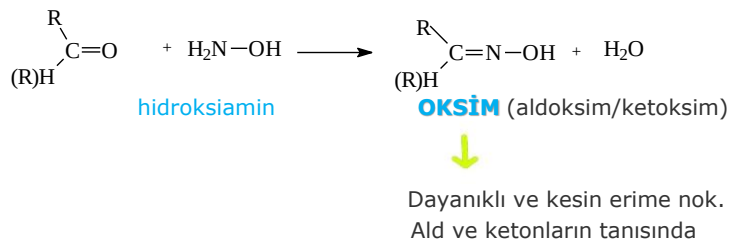
8) ALDEHİTLERİN VE KETONLARIN AMONYAK VE PRİMER AMİNLERLE KONDENSASYON REAKSİYONLARI VE İMİN OLUŞUMU

- Aldehit ve ketonlar NH_3 ile kararsız bir katılma ürünü verirler.

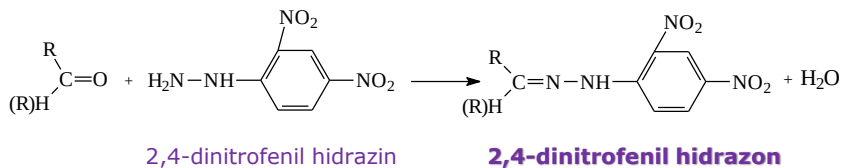
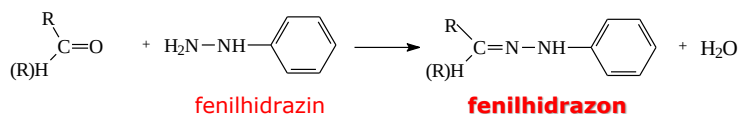


↓
iminlerde kararsızdır
bazı özellik gösterirler
Süstitüe iminlere **schiff bazı** denir.

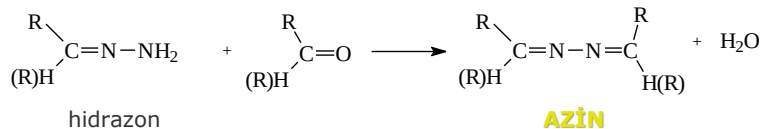
Çeşitli Amin Türevleri ile Kondensasyon Reaksiyonları



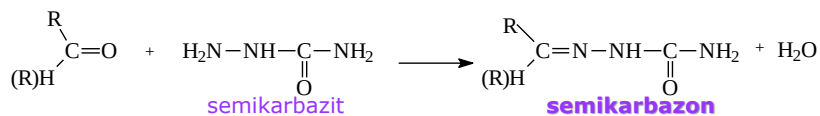
- Karbonil bileşiklerinin tanısında ayrıca hidrazin ve bir türevi olan 2,4-dinitro fenilhidrazinden de hidrazon oluşturmak suretiyle yararlanılabilir.



- Hidrazonlar özellikle aldehitlerle kondansasyon reaksiyonu vererek **azinleri** meydana getirirler.



Karbonillerin tanısında kullanılan diğer bir bileşik de semikarbazittir.



Semikarbazit yerine kükürtlü türevi olan tiyosemikarbazit kullanılırsa tiyosemikarbazon elde edilir.