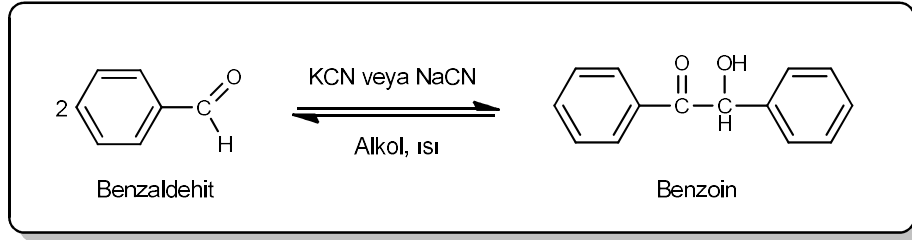
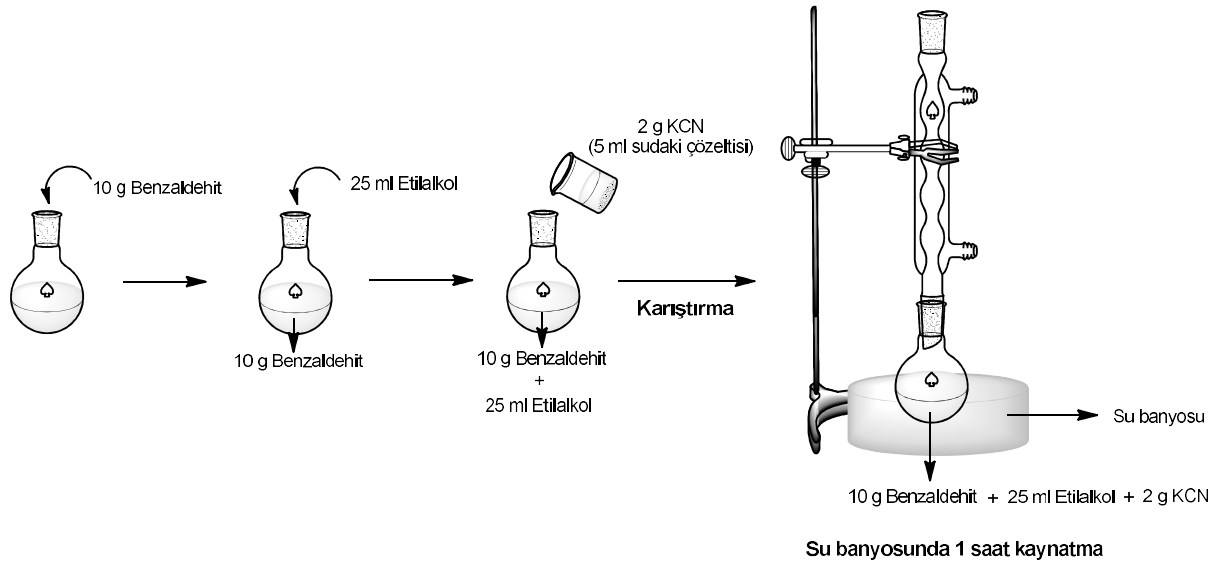


Benzoin Sentezi

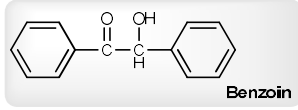


- * 250 mL lik tek boyunlu bir balonda, 10 g benzaldehit 25 mL etil alkol ile karıştırılır.
- * Karışıma 2 g KCN nin 5 mL sudaki çözeltisi ilave edildikten sonra geri soğutucu altında ve su banyosu içerisinde 1 saat ısıtılır.
- * Yavaş yavaş soğutulan reaksiyon karışımından meydana gelen kristaller, birkaç mL suyla yıkanır ve kurutulur.
- * Saf benzoin elde etmek için ham ürün etilalkolden kristallendirilir. E.N.: 134 °C



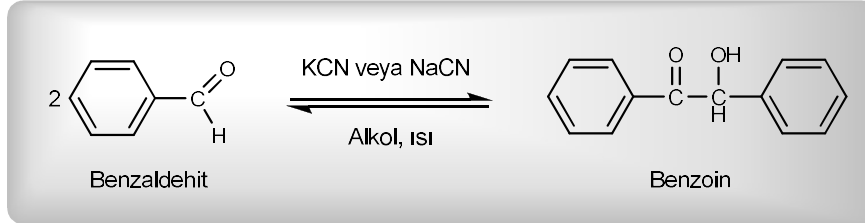
* Benzaldehitten Benzoin Sentez Düzenegi *

Kondenzasyon tepkimesi; çoğu kez su gibi küçük bir molekülün ayrılmasıyla iki ya da daha fazla molekülün, daha büyük bir molekül halinde, birleştiği bir tepkimedir.



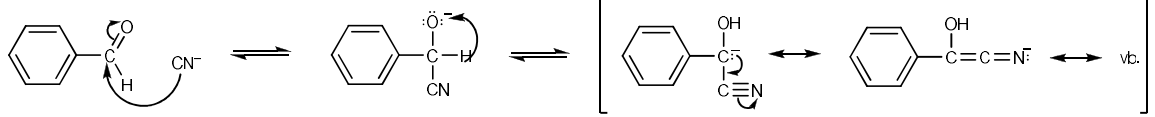
BENZOİN KONDENZASYONU (BENZOİN SENTEZİ)

Elektrofil özelliğe sahip olan karbonil karbonu, bir nükleofil olan siyanür iyonu (CN^-) ile reaksiyon verebilir. Siyanür iyonunun karbonil karbonuna katılmasıyla oluşan siyanohidrin, bir başka karbonil bileşiği ile reaksiyon vererek benzoini meydana getirir.



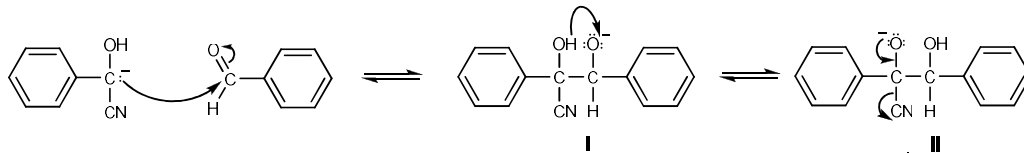
Reaksiyonda CN^- iyonu katalizör olarak görev yaptığından eşdeğer miktarda alınmasına gerek yoktur. Reaksiyonun mekanizması aşağıda gösterildiği gibidir.

Benzoin sentez mekanizması



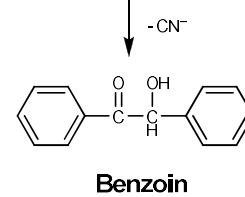
Benzaldehitte ve diğer bazı enol vermeyen (α -hidrojeni taşımayan) aldehitler NaCN yada KCN ile sulu etilalkol içinde etkileştirilirse, CN^- iyonu karbonil karbonuna nükleofil olarak etkir.

Oluşan katılma ürünü proton alacağı bir asit bulamadığı için, karbanyona dönüşür. Çünkü karbanyon yük dağılımı sebebiyle daha karardır.

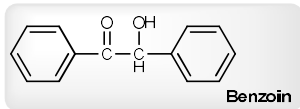


Bu karbanyon güçlü bir nükleofildir ve ortamda bol miktarda bulunan benzaldehidin karbonil karbonuna etkir.

İkinci aldehidin bu şekilde bağlanmasıyla oluşan alkoksit iyonu kararlı değildir ve siyanür grubu taşıyan karbondaki oksijene bağlı proton diğer karbondaki oksijene geçerek, göreceli kararlı yeni bir alkoksit iyonu meydana getirir. Ancak bu alkoksit iyonu da kararlı değildir. Daha kararlı duruma geçmek için CN^- iyonunu uzaklaştırır ve bir α -hidroksi keton oluşur.



Reaksiyonun birinci adımında, siyanür iyonunun karbonil karbonuna saldırmasıyla meydana gelen alkolatta, fenil ve siyanür gruplarının etkisiyle, karbonil karbonuna bağlı proton H^+ şeklinde ayrılacak kadar asidik özellik kazandığından O^- üzerine göçer ve bir karbanyon oluşur. Oluşan karbanyon yük dağılımı sebebiyle alkolattan daha karardır. Güçlü bir nükleofil olan karbanyon ortamda bol miktarda bulunan benzaldehit ile reaksiyona girer. Kararlı olmayan karbanyon katılma ürünü I bir proton göçüyle II ürününe dönüşür. Ancak yine de kararlı olmayan II iyonu CN^-

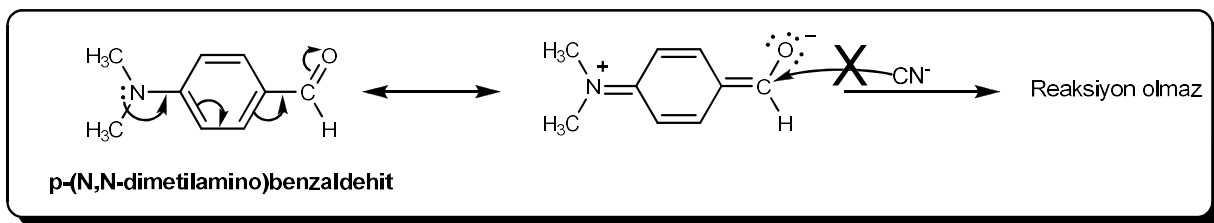


kaybederek daha kararlı olan α -hidroksi ketona dönüşür. I ve II alkoksit iyonlarının kararlılıkları belki de farklı değildir. Fakat II iyonu CN^- kaybederek kararlı bir bileşik oluşturduğundan proton göçünün gerçekleşmiş olma ihtimali yüksektir. Ayrıca CN grubunun etkisiyle I iyonundaki OH protonunun asitliği II iyonundakinden daha yüksektir.

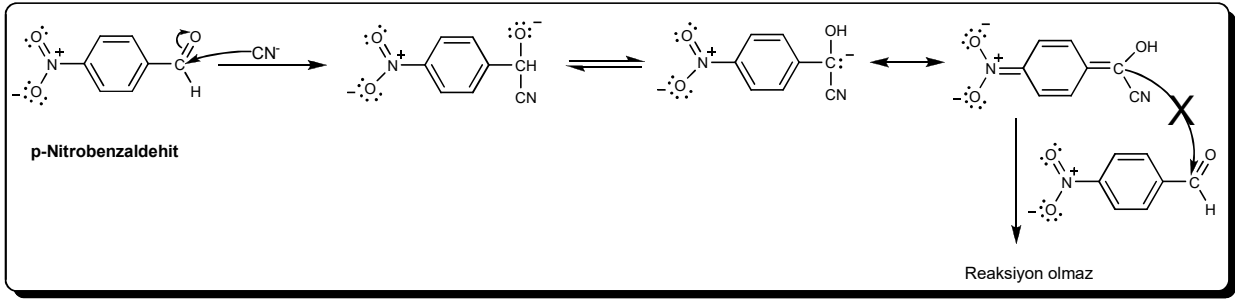
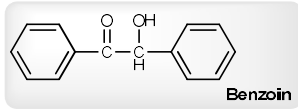
⇒ Benzoin kondenzasyonu CN^- iyonundan başka bir iyon ile katalizlenemez. CN^- iyonunun bu reaksiyonu katalizlemesinin üç sebebi vardır.

- ❖ -CN grubu güçlü bir elektron çekicidir. Bu sebeple ilk katılma ürününde aldehydik protonu asidikleştirerek oksijen üzerine göçmesini kolaylaştırır.
- ❖ Protonun oksijen üzerine göçmesiyle oluşan karbanyon hem aromatik halka ile hem de – CN grubuyla rezonansa girdiğinden kısmen kararlı hale gelir.
- ❖ CN^- iyonu karbonil grubuna hem tersinir hem de hızlı katılır.

Benzoin kondenzasyonu benzaldehide has bir reaksiyon değildir. Aromatik halkada alkil ve alkoksi grupları taşıyan benzaldehit türevleri de bu reaksiyonu verir. Fakat p-(N,N-dimetilamino)benzaldehyt ve p-nitrobenzaldehyt bu reaksiyonu vermez. Farklı karaktere sahip N,N-dimetilamino ve nitro gruplarının benzoin kondenzasyonunu engellemesi farklı sebeplere dayanır. Kuvvetli elektron verici bir grup olan N,N-dimetilamino grubu aromatik halkayla ve karbonil grubuyla rezonansa girer. N,N-dimetilamino grubunun bu rezonansı karbonil grubunun elektrofilik özelliğinin kaybolmasına sebep olur. CN^- iyonunun saldıracağı elektrofilik bir merkez olmadığından reaksiyonun birinci adımı gerçekleşmez ki bu da p-(N,N-dimetilamino)benzaldehydin benzoin kondenzasyonu vermeyeceği anlamına gelir.



p-Nitrobenzaldehyt, nitro grubunun mezomerik etkisiyle, benzaldehide göre daha aktif bir karbonil grubuna sahiptir. Fakat, CN^- iyonunun katılmasıyla oluşan karbanyon, nitro grubunun kuvvetli elektron çekici özelliğinden dolayı, aromatik halka ile kuvvetli bir rezonansa katılır ve nükleofilik özelliğini kaybeder. Nükleofilik özelliğini kaybeden katılma ürünü bir başka p-nitrobenzaldehytle reaksiyona giremediğinden benzoin kondenzasyonu gerçekleşmez.



Kendi molekülleri arasında benzoin kondenzasyonu vermeyen p-(N,N-dimetilamino)benzaldehit ve p-nitrobenzaldehit, başka aldehitlerin bulunduğu ortamda kondenzasyon ürünlerine dönüşebilir.

