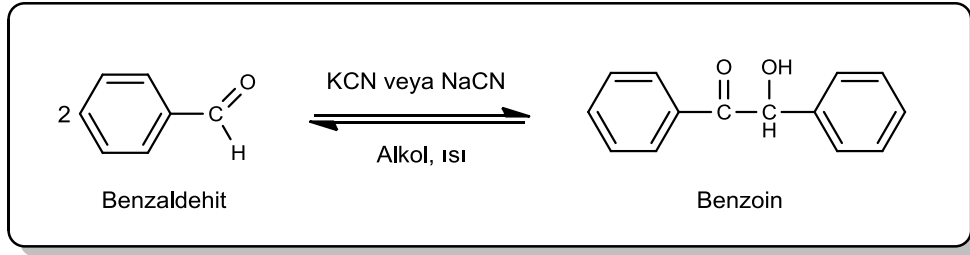
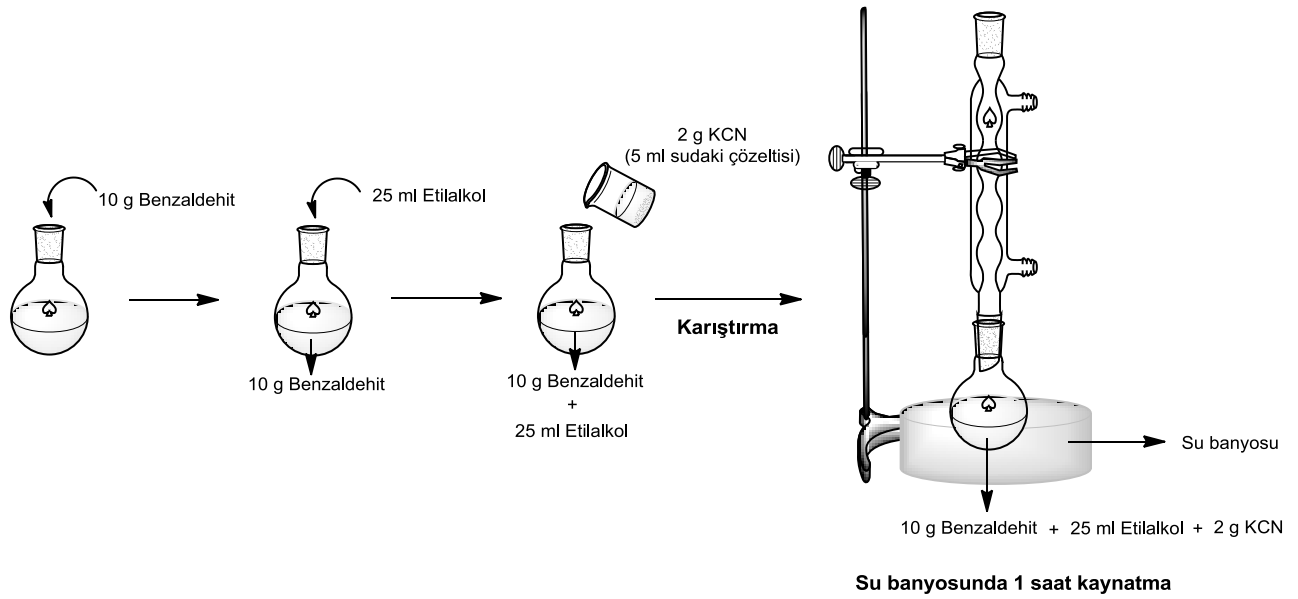


## Benzoin Sentezi



- \* 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

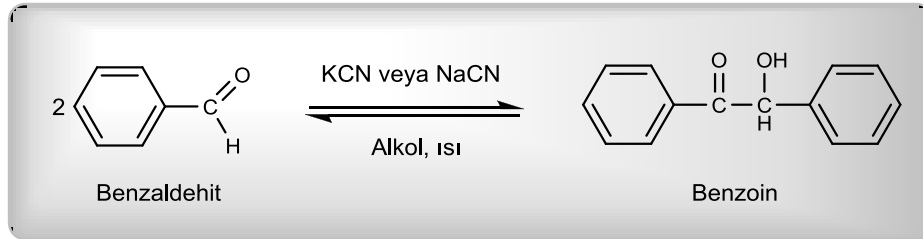


\* Benzaldehitten Benzoin Sentez Düzeneği \*

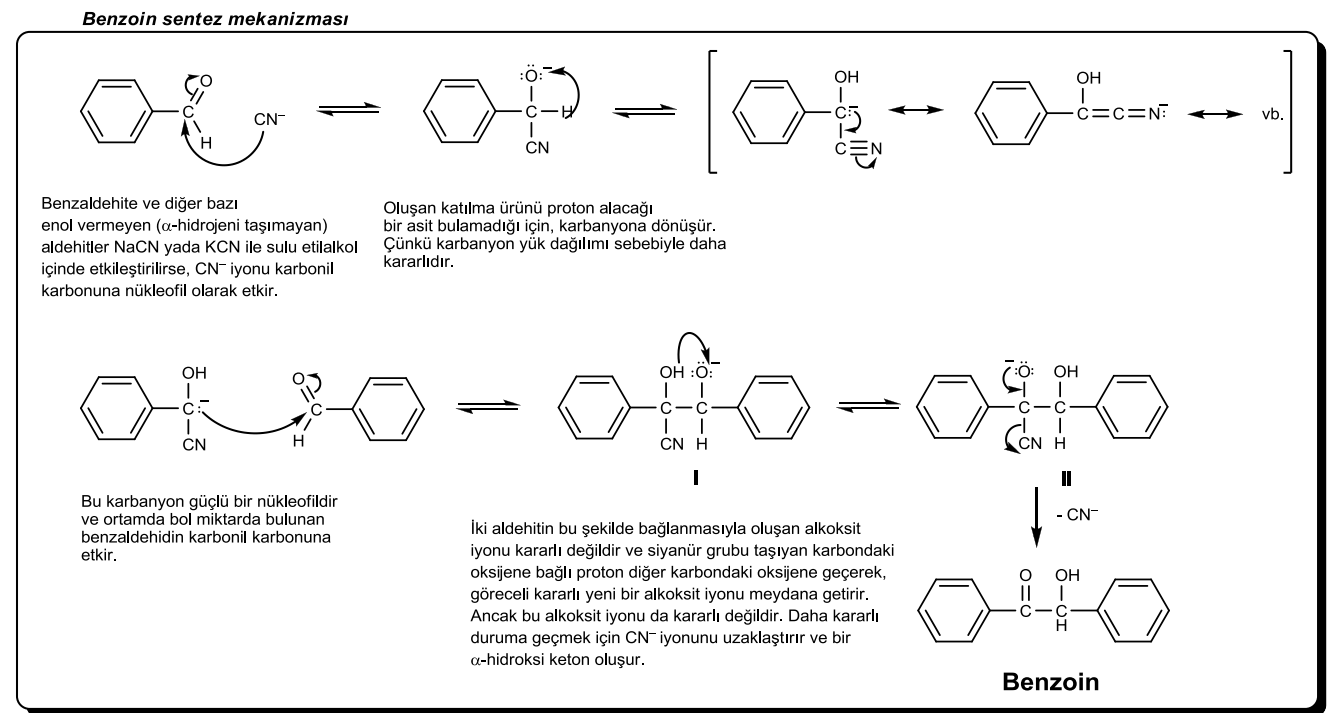
**Kondenzasyon tepkimesi;** çoğu kez su gibi küçük bir molekülün ayrılmasıyla iki ya da daha fazla molekülün, daha büyük bir molekül halinde, birleştiği bir tepkimedir.

## BENZOİN KONDENZASYONU (BENZOİN SENTEZİ)

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



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



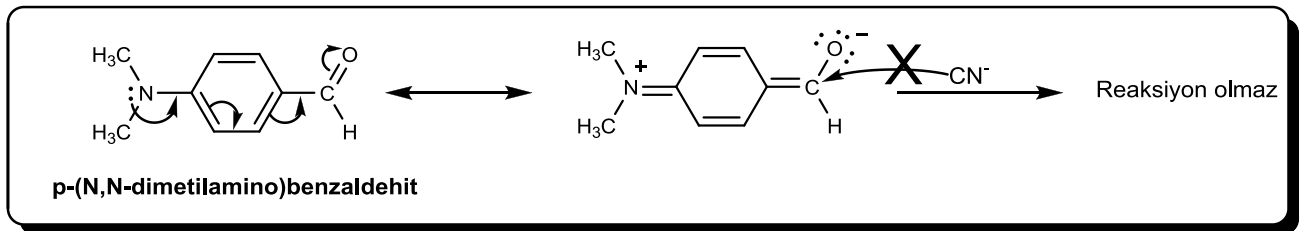
Reaksiyonun birinci adımında, siyanür iyonunun karbonil karbonuna saldırmasıyla meydana gelen alkolatta, fenil ve siyanür gruplarının etkisiyle, karbonil karbonuna bağlı proton  $\text{H}^+$  şeklinde ayrılacak kadar asidik özellik kazandığından  $\text{O}^-$  üzerine göçer ve bir karbanyon oluşur. Oluşan karbanyon yük dağılımı sebebiyle alkolattan daha kararlıdır. 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  $\text{CN}^-$  kaybederek daha kararlı olan  $\alpha$ -hidroksi ketona dönüşür. **I** ve **II** alkoksit iyonlarının kararlılıkları belki de farklı değildir. Fakat **II** iyonu  $\text{CN}^-$  kaybederek kararlı bir bileşik oluşturduğundan proton göçünün gerçekleşmiş olma ihtimali yüksektir. Ayrıca  $\text{CN}$  grubunun etkisiyle **I** iyonundaki  $\text{OH}$  protonunun asitliği **II** iyonundakinden daha yüksektir.

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

- ❖  $-\text{CN}$  grubu güçlü bir elektron çekicidir. Bu sebeple ilk katılma ürününde aldehidik protonu asidikleştirerek oksijen üzerine göçmesini kolaylaştırır.
- ❖ Protonun oksijen üzerine göçmesiyle oluşan karbanyon hem aromatik halka ile hem de  $-\text{CN}$  grubuyla rezonansa girdiğinden kısmen kararlı hale gelir.
- ❖  $\text{CN}^-$  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)benzaldehit ve p-nitrobenzaldehit 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.  $\text{CN}^-$  iyonunun saldıracağı elektrofilik bir merkez olmadığından reaksiyonun birinci adımı gerçekleşmez ki bu da p-(N,N-dimetilamino)benzaldehydin benzoin kondenzasyonu vermeyeceği anlamına gelir.



p-Nitrobenzaldehit, nitro grubunun mezomerik etkisiyle, benzaldehide göre daha aktif bir karbonil grubuna sahiptir. Fakat,  $\text{CN}^-$  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-nitrobenzaldehit ile reaksiyona giremediğinden benzoin kondenzasyonu gerçekleşmez.

