

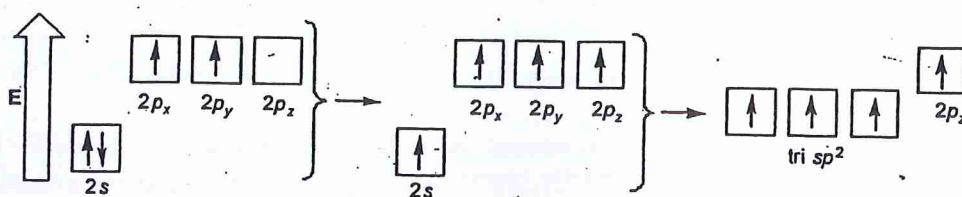
ALDEHIDI I KETONI

Aldehidi i ketoni su organska jedinjenja koja sadrže **karbonilnu grupu** (C=O) kao funkcionalnu grupu. Aldehidi se mogu predstaviti opštom formulom RCHO, što znači da su za karbonilni ugljenikov atom vezani jedan atom vodonika i jedna alkil- (ili aril) grupa. Ketoni imaju dve alkil- (ili aril) grupe vezane za karbonilni ugljenik.



Struktura i svojstva karbonilne grupe aldehida i ketona

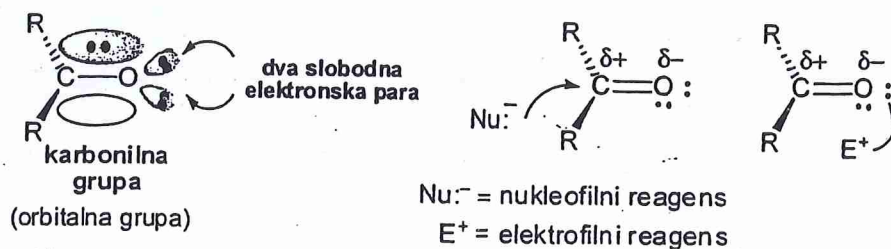
Karbonilni ugljenikov atom je sp^2 -hibridizovan, što znači da gradi tri σ - i jednu π -vezu, slično ugljenikovom atomu kod C=C dvostruke veze u alkenima.



Orbitalni dijagram za sp^2 hibridizaciju

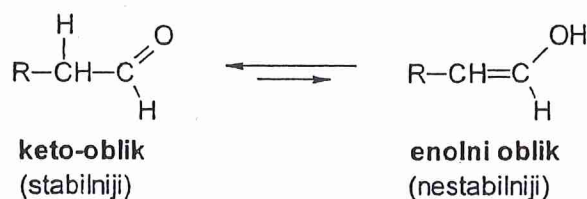
Dve, od tri sp^2 -hibridne orbitale ugljenikovog atoma, grade σ -veze sa dva ugljenikova atoma (kod ketona), ili s jednim ugljenikovim i jednim vodonikovim atomom, kod aldehida. Treća hibridna orbitala ugljenika u karbonilnoj grupi formira vezu sa atomom kiseonika. Uglovi između tri veze su približno 120° , a sva tri atoma leže u jednoj ravni. Nehibridizovana p -orbitala ugljenika preklapanjem sa p -orbitalom kiseonika, gradi π -vezu koja se nalazi iznad i ispod ravni σ -veze. Prema tome, u karbonilnoj grupi ugljenik i kiseonik su vezani jednom σ - i jednom π -vezom.

Karbonilna grupa je polarna. Zbog veće elektronegativnosti kiseonika u odnosu na ugljenik, elektroni u sigma-, a posebno u π -vezi, pomereni su prema kiseonikovom atomu. Osim toga, kiseonikov atom karbonilne grupe ima dva slobodna elektronska para. S obzirom na to da je karbonilni ugljenikov atom pozitivno polarizovan, njega će napadati *nukleofilni reagensi*, dok će delimično negativno naelektrisan kiseonikov atom napadati *elektrofilni reagensi*.



Druga posledica polarizacije dvostruke veze u karbonilnoj grupi i delimično pozitivnog naelektrisanja na ugljenikovom atomu, jeste povećanje kiselosti, odnosno lakoća odvajanja (eliminacije) α -vodonikovog atoma. Povećana kiselost α -vodonikovog atoma omogućava njegovo lako premeštanje s jednog atoma na drugi, što dovodi do premeštanja (pomeranja) dvostruke veze.

Na taj način uspostavlja se ravnoteža između dva oblika istog molekula, *keto* i *enolnog* oblika. Ova vrsta izomerije odnosno ravnoteže se naziva **keto-enol tautomerija**.

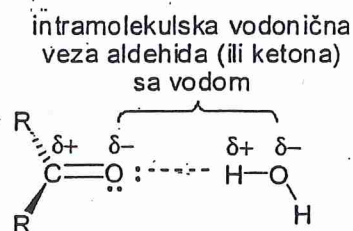


Fizička svojstva aldehida i ketona

Zbog svoje polarnosti, kod aldehida i ketona izražene su dipol-dipol interakcije, usled čega su njihove tačke ključanja više od tačaka ključanja alkana približne molekulske mase, ali su ipak niže nego kod alkohola.

Jedinjenje	Propan	Propanal	Propanol
Tačka ključanja	-44 °C	49 °C	97 °C

Niže tačke ključanja aldehida u odnosu na alkohole su posledica nemogućnosti građenja vodoničnih veza između ovih molekula, zbog toga što vodonik u aldehydima nije vezan za neki elektronegativan atom, već za karbonilni ugljenikov atom. Međutim, aldehidi i ketoni mogu da formiraju vodoničnu vezu sa molekulima vode, zbog čega se niži članovi dobro rastvaraju u vodi, dok se viši članovi, kod kojih prevladuje ugljovodonični (nepolarni) lanac, teže rastvaraju.



Tablica: Trivijalni nazivi i fizička svojstva nekih uobičajenih aldehida i ketona

Trivijalan naziv	Formula	Tačka ključanja (°C)	Rastvorljivost u vodi (g/cm ³)
Formaldehid	HCHO	-21	∞
Acetaldehid	CH ₃ CHO	20	∞
Propionaldehid	CH ₃ CH ₂ CHO	49	16
Butiraldehid	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CHO	76	7
Benzaldehid	C ₆ H ₅ CHO	178	slabo rastvorljiv
Aceton	CH ₃ COCH ₃	56	∞
Etil-metil-keton	CH ₃ COCH ₂ CH ₃	80	26
Acetofenon	C ₆ H ₅ COCH ₃	202	nerastvoran
Benzofenon	C ₆ H ₅ COC ₆ H ₅	306	nerastvoran

Prvi član homolognog niza aldehida, *formaldehid*, gas je, dok su ostali članovi tečnosti i čvrste supstance.

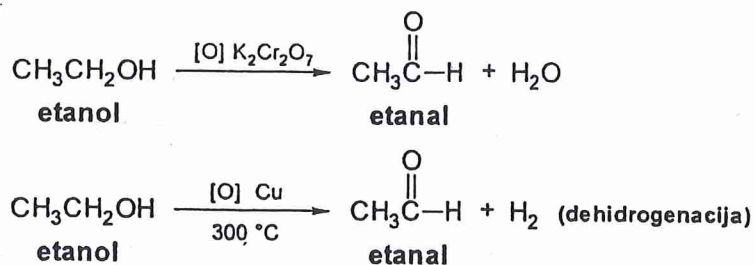
Dobivanje aldehida i ketona

1. Oksidacija alkohola

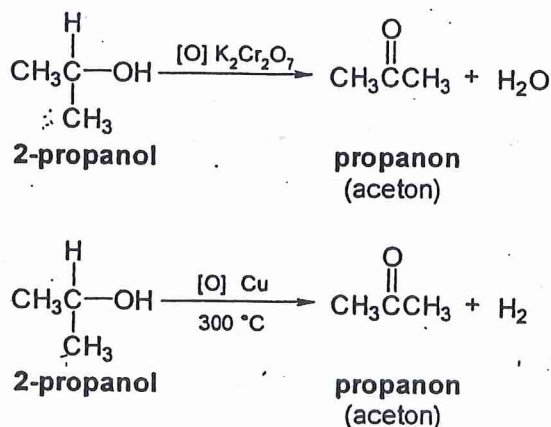
Aldehidi i ketoni se mogu dobiti kontrolisanom oksidacijom primarnih i sekundarnih alkohola. Kao oksidaciono sredstvo najčešće se upotrebljavaju kalijum-dihromat (K₂Cr₂O₇) i

anhidrid hromne kiseline (CrO_3), kao i kalijum-permanganat (KMnO_4). U industriji, oksidacija alkohola se vrši prevođenjem para alkohola preko bakra, koji se prethodno zagreje na 300°C .

Aldehidi (iz primarnih alkohola):

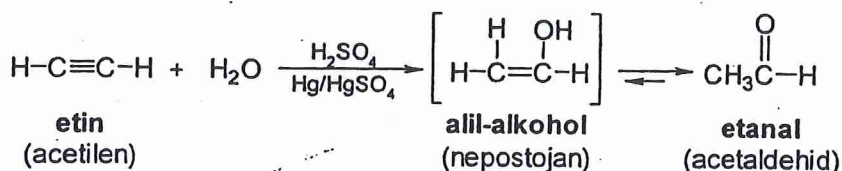


Ketoni (iz sekundarnih alkohola):

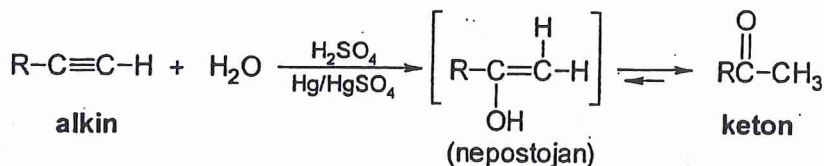


2. Adicija vode na alkinе

Adicijom vode na acetilen, u prisustvu sumporne kiseline i smese koja sadrži živa(I)-sulfat i živa(II)-sulfat, dobiva se *acetaldehid*. Svi ostali nesimetrični alkini adiraju vodu prema *Markovnikovljevom pravilu* dajući ketone.

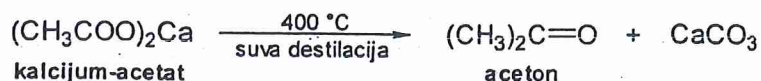


U opštem slučaju:

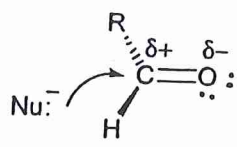


3. Dekarboksilacijom kalcijumovih soli

Kalcijumove soli karboksilnih kiselina, zagrevanjem bez prisustva vazduha, razlažu se dajući ketone, uz izdvajanje kalcijum-karbonata.



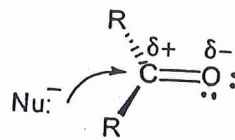
Aldehidi se mogu dobiti pirolizom smese kalcijum-formijata i kalcijumove soli neke druge karboksilne kiseline.



aldehid

lakši prilaz nukleofila
(reaktivniji)

H je manji od R

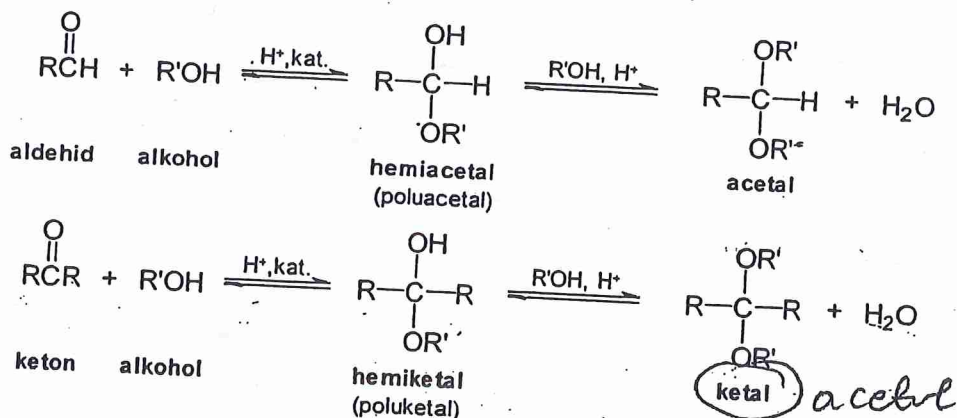


keton

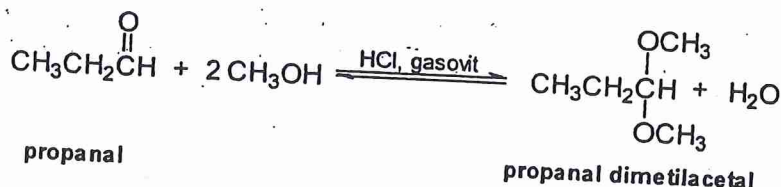
teži prilaz nukleofila
(nereaktivniji)

1. Reakcija sa alkoholima

Alkoholi se adiraju na karbonilnu grupu aldehida u prisustvu kiselih katalizatora. Ukoliko se adira samo jedan mol alkohola, proizvod je hemiacetal (ili poluacetal), dok se proizvod adicije dva molekula alkohola naziva acetal. Odgovarajući proizvodi adicije alkohola na ketone nazivaju se hemiketal i ketal (mada je u novije vreme u upotrebi naziv acetal).

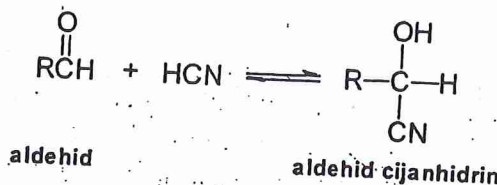


Primer:

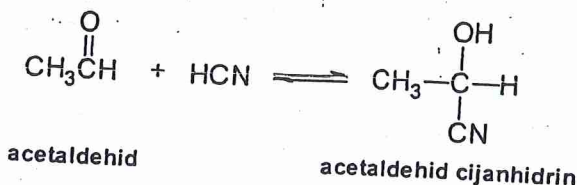


2. Reakcija sa cijanovodonikom (adicija cijanidnog jona)

Aldehidi i ketoni mogu da adiraju cijanovodonik (HCN), pri čemu postaju cijanhidriini (hidroksinitrili). Reakcija se izvodi sa kalijum-cijanidom i sumpornom kiselinom, pri čemu direktno postaje cijanovodonična kiselina.



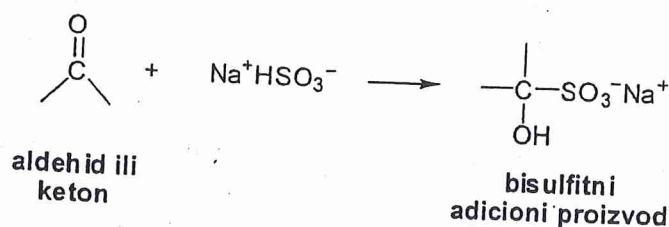
Primer:



3. Adicija natrijum-bisulfita

6

Adicijom natrijum-bisulfita na karbonilnu grupu aldehida ili ketona gradi se kristalni adukt iz koga se, dejstvom kiseline ili baze, mogu regenerisati aldehid ili keton (primenjuje se za prečišćavanje aldehida i ketona iz reakcione smese od nus-proizvoda).

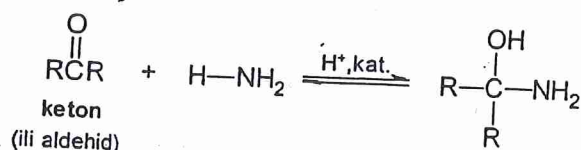


4. Reakcija sa amonijakom i derivatima amonijaka

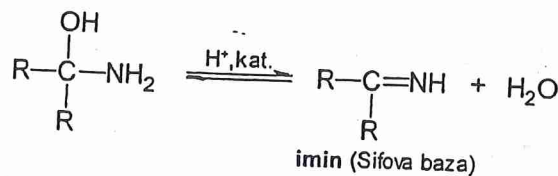
Amonijak i njegovi derivati (amini, hidroksilamin, hidrazin, fenilhidrazin) reaguju sa aldehidima i ketonima i kao krajnji proizvod daju **imine**, $\text{R}_2\text{C}=\text{NR}'$. Sve ove reakcije se vrše u dve faze, od kojih je prva, nukleofilna adicija, brza faza, a druga, eliminacija vode, spora faza. Sve ove reakcije su katalizovane tragovima kiseline.

a) Reakcija sa amonijakom:

Prva faza (brzo):



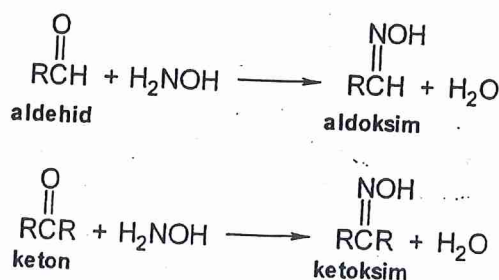
Druga faza (sporo):



b) Reakcija sa hidroksilaminom:

Aldehidi i ketoni adiraju hidroksilamin (NH_2OH), hidroksi-derivat amonijaka, dajući pri tome oksime,

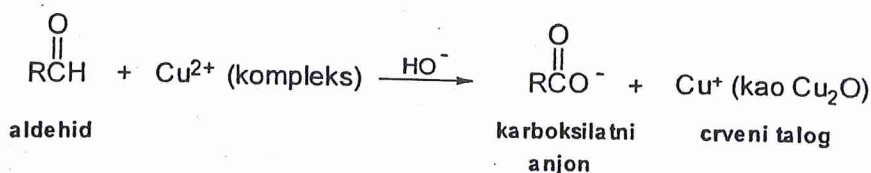
Opšti slučaj:



c) Reakcija sa hidrazinom (građenje hidrazona)

Hidrazin (N_2H_4), jedinjenje sa dve amino-grupe, reaguje s aldehidima i ketonima u jednoj kondenzacionoj reakciji dajući hidrazone, a oslobađa se i jedan molekul vode.

Felingov rastvor takođe oksiduje aldehide u karboksilne kiseline, a Cu^{2+} -jon se redukuje u Cu^+ -jon. Izdvaja se crveni talog koji potiče od bakar(I)-oksida, Cu_2O .

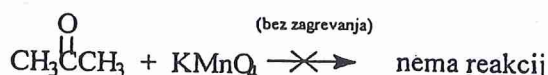
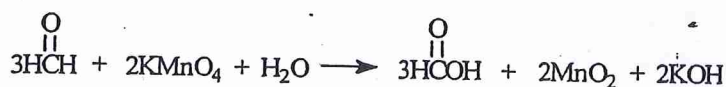


OGLEDI

1. Rastvorljivost. Ispitajte rastvorljivost acetaldehida, acetona i cikloheksanona u vodi, etru i benzenu

2. Oksidaciona svojstva aldehida i ketona

- **Oksidacija kalijum-permanganatom.** Oksidacija aldehida pomoću kalijum-permanganata vrši se u neutralnoj sredini ali znatno brže u baznoj ili kiseljoj sredini. Pod istim reakcionim uslovima ketoni se ne oksiduju.



Ogled. Sipajte u epruvetu nekoliko kapi razblaženog (10%) vodenog rastvora formaldehida i dodajte jednu do dve kapi 0,3% rastvora KMnO_4 . Ponovite ogled sa razblaženim (10%) rastvorima acetaldehida, acetona i cikloheksanona. Ako se reakcija ne završi u toku 1 minuta, dodajte nekoliko kapi rastvora natrijum-hidroksida (koncentracije 2 mol/l).

Ponovite ogled sa KMnO_4 koji je zakiseljen razblaženom sumpornom kiselinom.

☑ Zabeležite rezultate i napišite odgovarajuće jednačine reakcija.

- **Redukcija Tolensovog reagensa**

Ogled. Sipajte u čistu i odmašćenu epruvetu 5 ml Tolensovog reagensa, dodajte nekoliko kapi formaldehida i dobiveni rastvor zagrejte na vodenom kupatilu ili malom plamenu grejalice. Posle izvesnog vremena na zidovima epruvete taloži dolazi do taloženja metalnog srebra u obliku "srebrnog ogledala".

+ acetoni

☑ Zabeležite rezultate i napišite odgovarajuće jednačine reakcija.

- **Redukcija Felingovog reagensa**

Felingov reagens je kompleksno jedinjenje Cu^{2+} -jona i tartaratnog jona, a dobiva se mešanjem jednakih zapremina Feling 1 i Feling 2.

Feling 1: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ - voden rastvor bakar(II)-sulfat-pentahidrata.

Feling 2: $\text{NaOOC-CHOH-CHOH-COOK}$ i NaOH - alkalni rastvor K,Na-tartarata.

Ogled. Sipajte u epruvetu 3 ml rastvora Feling 1 i dodajte istu zapreminu Feling 2 pri čemu postaje rastvorni tamnoplavi kompleks bakra sa vinskom kiselinom. Dodajte nekoliko kapi formaldehida i epruvetu blago zagrejte u toku 2 minuta. Tokom zagrevanja boja rastvora se menja od žute do crvene koja potiče od bakar(I)-oksida.

Ponoviti ogled sa acetaldehidom i acetonom.

i napišite odgovarajuće jednačine reakcija.

3. Adicione reakcije aldehida i ketona

- **Reakcija sa Šifovim reagensom.** Šifov reagens je rastvor fuksina (*p*-roznilina) obezbojen pomoću rastvora sumporaste kiseline. Ovako obezbojenom reagensu vraća se karakteristična boja ako se na njega deluje aldehydom.

Ogled. Sipajte u epruvetu oko 4 ml Šifovog reagensa i dodajte nekoliko kapi razblaženog rastvora formaldehida. Rastvor se pri tome oboji ružičasto pošto se iz reagensa oslobađa crveno obojeni fuksin. Ponovite ogled sa acetaldehidom i čistim acetonom.

☐ Zabeležite rezultate.

• **Reakcija sa natrijum-bisulfitom**

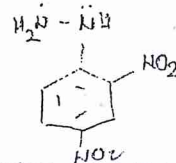
Ogled. Pomešajte 1 ml rastvora acetaldehida sa 5 ml sveže spravljenog zasićenog rastvora natrijum-bisulfitu. Tako dobiveni rastvor ohladi se u ledenoj vodi a zidovi epruvete se trljaju staklenim štapićem da bi se ubrzalo taloženje bisulfitnog adicionog derivata acetaldehida.

Ponovite ogled sa acetonom.

☐ Napišite odgovarajuće jednačine reakcija.

• **Reakcija s fenilhidrazinom**

2,4-dinitrofenilhidrazin



Ogled. Oko 10 kapi acetona rastvorite u 5 ml etil-alkohola i dodajte 5 ml rastvora fenilhidrazin-hidrohlora. Rastvor zagrevajte na vodenom kupatilu u toku 10 minuta, a zatim ohladite u ledu. Izdvojeni talog fenilhidrazona procedite i osušite.

☐ Napišite odgovarajuću jednačinu reakcije.

~~4~~ **Reakcija sa hidroksilaminom**

Ogled. Pripremite u epruveti rastvor koji sadrži 0,7 g hidroksilaminhidrohlorida ($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$) i 1,5 ml vode i ostavite da se hladi u ledenom kupatilu. Polako dodavati hladan rastvor od 0,5 g natrijum-hidroksida u 1 ml vode, a zatim, opet polako, 1,5 ml acetona. Pri tome se rastvor ponovo zagreje. Posle hlađenja od nekoliko minuta u ledenom kupatilu, beli kristalni talog oksima acetona procedite na Hiršovom levku.

☐ Napišite odgovarajuću jednačinu reakcije.

5. Aldolna kondenzacija aldehida

Ogled. Sipajte u epruvetu 4-5 kapi acetaldehida i dodajte 0,5 ml razblaženog rastvora natrijum-hidroksida. Tako dobiveni rastvor zagrevajte do ključanja. Javlja se oštar miris koji potiče od krotonaldehida.

☐ Napišite odgovarajuću jednačinu reakcije.