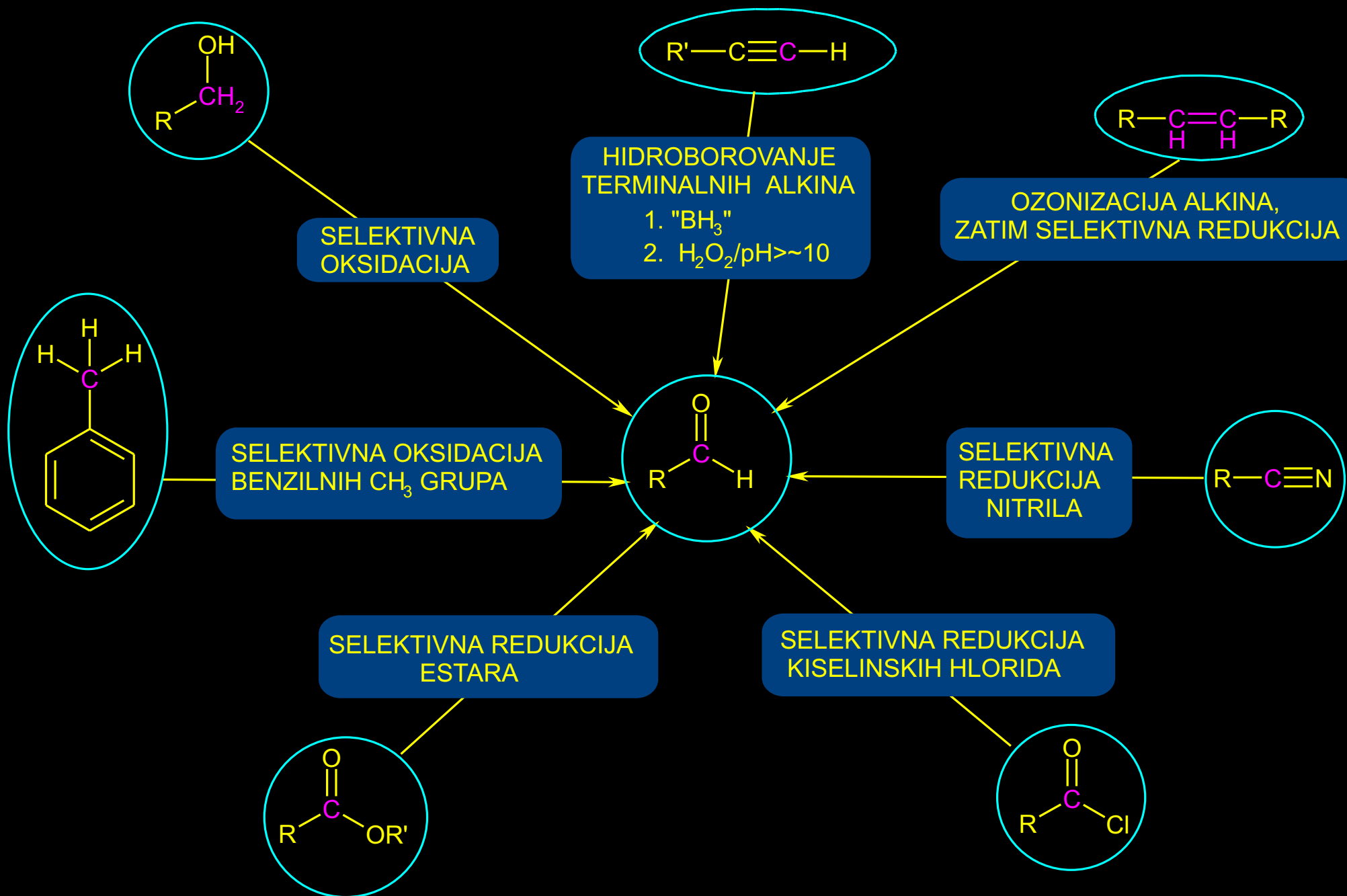


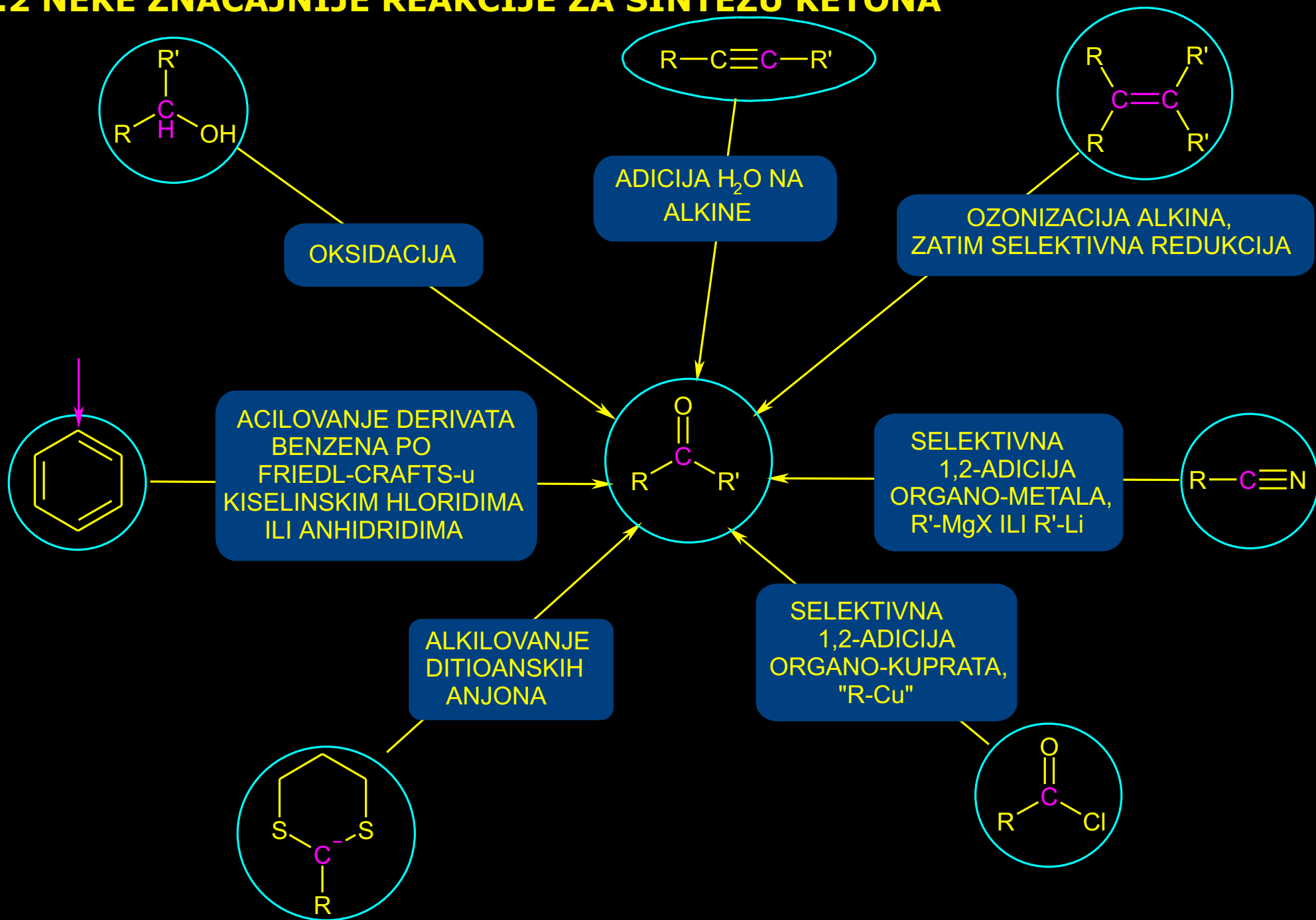
REAKCIJE ALDEHIDA I KETONA

NAPOMENA: VELIKI DEO PRIMERA, NAVEDENIH U III DELU OVOGA KURSA, PREUZET JE SA SAJTA *ORGANIC SYNTHESSES*, <http://www.orgsyn.org/>. CELOKUPAN SADRŽAJ OVOGA SAJTA, GDE SE NALAZE BROJNI, PROVERENI I EFIKASNI POSTUPCI ZA SINTEZE RAZLIČITIH ORGANSKIH JEDINJENJA, BEZ OGRANIČENJA JE DOSTUPAN SVIM ZAJNTERESOVANIM KORISNICIMA, BESPLATNO I SA BILO KOJE MREŽE. U OKVIRU OVOGA KURSA, POJEDINI PRIMERI SA SAJTA *ORGANIC SYNTHESSES*, CITIRANI SU KAO npr. *Organic Syntheses, Coll. Vol. 3, p.641 (1955)*. U FINALNOJ ELEKTRONSKOJ VERZIJI OVOG KURSA, SVI NAVEDENI KONKRETNI PRIMERI BIĆE POJEDINAČNO CITIRANI.

1.1 NEKE ZNAČAJNIJE REAKCIJE ZA SINTEZU ALDEHIDA



1.2 NEKE ZNAČAJNIJE REAKCIJE ZA SINTEZU KETONA



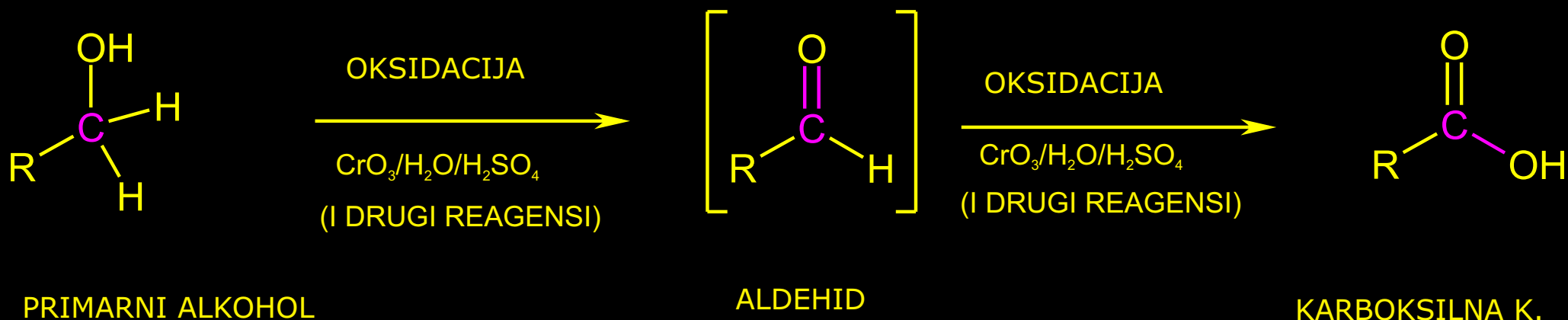
1.1 NEKE ZNAČAJNIJE REAKCIJE ZA SINTEZU ALDEHIDA

1.1.1 OKSIDACIJE PRIMARNIH ALKOHOLA [PRIKAZANO U OKVIRU HEMIJE ALKOHOLA]

PRIMARNI ALKOHOLI SE MOGU OKSIDOVATI DO ALDEHIDA I DALJE DO KARBOKSILNIH KISELINA . UKOLIKO JE REAKCIJA NESELEKTIVNA, POSTALI ALDEHID SE NE IZOLUJE, VEĆ SE ODMAH OKSIDUJE DALJE I DOBIJAJU SE KARBOKSILNE KISELINE.

NESELEKTIVNE (POTPUNE) OKSIDACIJE PRIMARNIH ALKOHOLA DO KARBOKSILNIH KISELINA, VRŠE SE POMOĆU "OBIČNIH" REAGENASA NA BAZI HROMA U OKSIDACIONOM STANJU VI. UOBIČAJENO, TO JE RASTVOR HROM (VI) OKSIDA, CrO_3 , U RAZBLAŽENOJ SUMPORNOJ KISELINI: $\text{CrO}_3/\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$. (POSTOJE I MNOGI DRUGI REAGENCI, KOJI NE SADRŽE HROM, A KOJI TAKOĐE OKSIDUJU ALKOHOLE DO KARBOKSILNIH KISELINA).

OPŠTI PRIMER NESELEKTIVNE (POTPUNE) OKSIDACIJE PRIMARNIH ALKOHOLA (ALDEHID SE NE IZOLUJE)



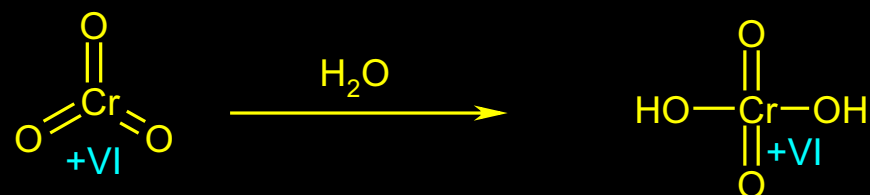
[PRIKAZANO U OKVIRU HEMIJE ALKOHOLA]

NAPOMENA:

JEDINJENJA HROMA KAO OKSIDACIONA SREDSTVA U ORGANSKOJ HEMIJI.

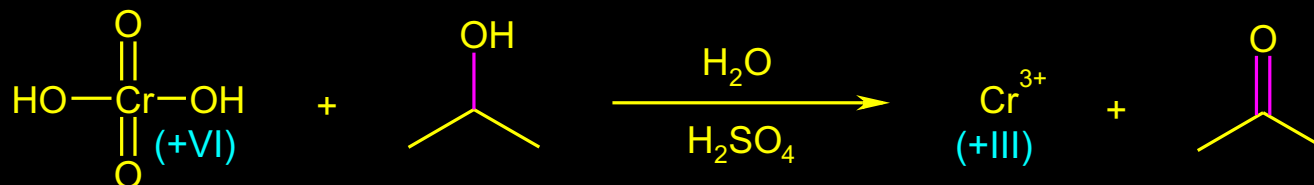
JEDINJENJA HROMA KOJA SE KORISTE KAO OKSIDACIONA SREDSTVA IMAJU OKSIDACIONO STANJE (+VI). UOBIČAJENO SE KORISTI ANHIDRID HROMNE KISELINE, CrO_3 , KOJI PRI RASTVARANJU U VODI PRELAZI U HROMNU KISELINU.

OVO JEDINJENJE IMA SLOŽENU STRUKTURU, A REAKCIJA SE MOŽE, POJEDNOSTAVLJENO PRIKAZATI KAO:



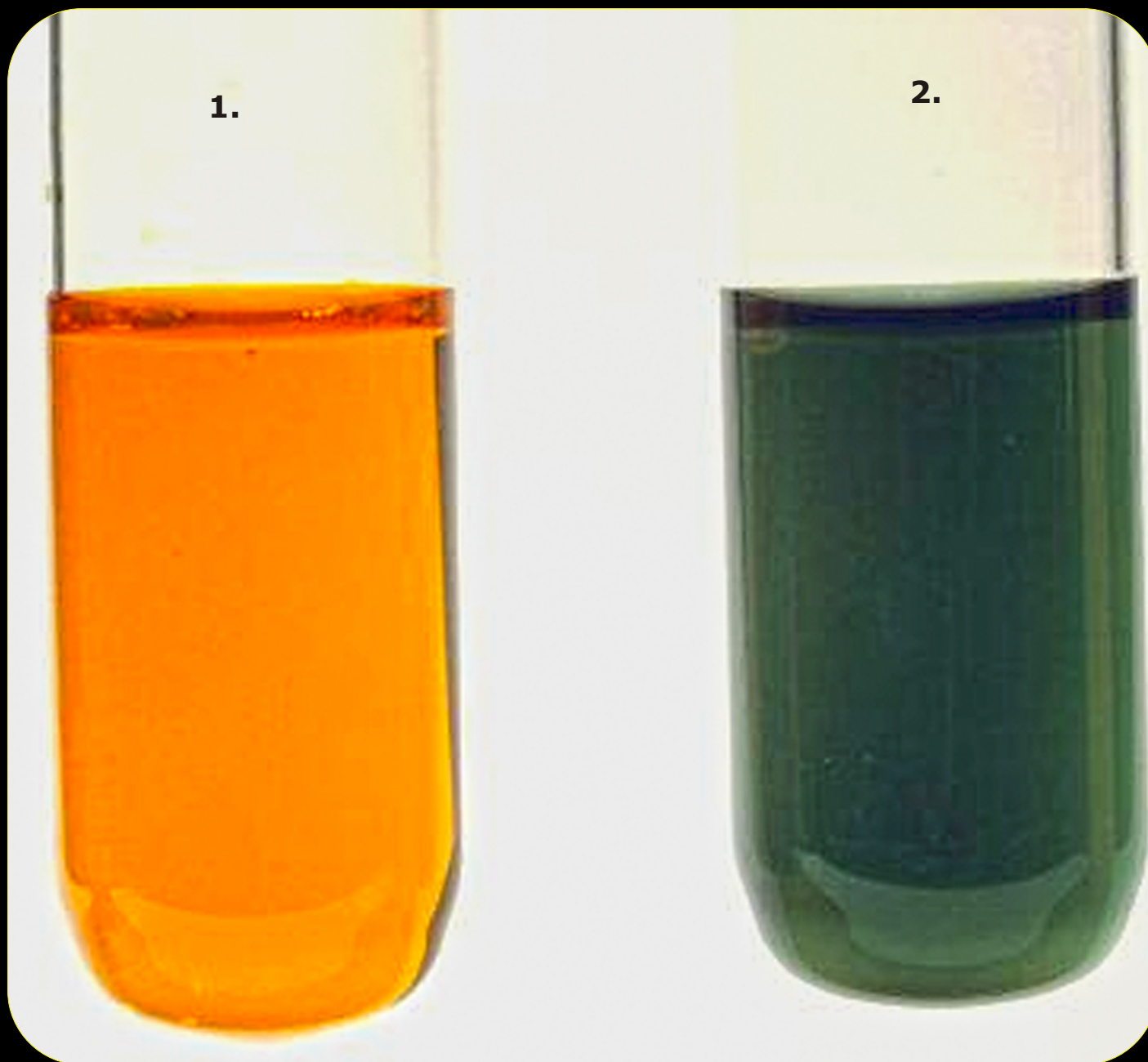
REAKCIJA SE UOBIČAJENO IZVODI U RAZBLAŽENIM RASTVORIMA H_2SO_4 , ČESTO U PRISUSTVU KO-RASTVARAČA KAO ŠTO JE ACETON. TAKAV RASTVOR SE NAZIVA DŽONSOV (*Jones*) REAGENS.

PRI OKSIDACIJI, HROM SE IZ OKSIDACIONOG STANJA (+VI) REDUKUJE DO OKSIDACIONOG STANJA (+III), npr.:



POŠTO JE HROM U OKSIDACIONOM STANJU (+VI) CRVENO-ORANŽ BOJE (U KISELOJ SREDINI), A U OKSIDACIONOM STANJU (+III) JE ZELENE BOJE, REAKCIJA SE MOŽE PRATITI VIZUELNO.

[PRIKAZANO U OKVIRU HEMIJE ALKOHOLA]



SLIKA PRIKAZUJE PROMENU BOJE HROMA TOKOM REDOKS PROCESA (npr. OKSIDACIJE ALKOHOLA).

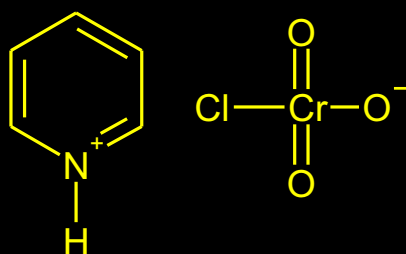
1. PRE OKSIDACIJE: CRVENO-ORANŽ BOJA HROMA (+VI) (U KISELOJ SREDINI).

2. POSLE OKSIDACIJE: ZELENA BOJA HROMA (+III)

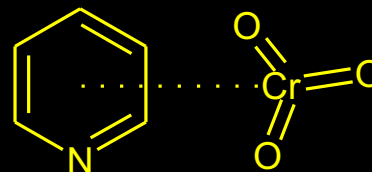
1.1 NEKE ZNAČAJNIJE REAKCIJE ZA SINTEZU ALDEHIDA

1.1.1 SELEKTIVNE OKSIDACIJE PRIMARNIH ALKOHOLA

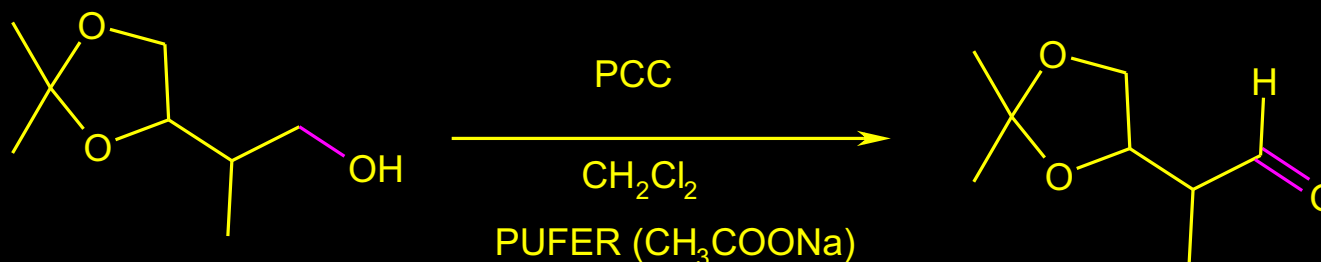
ZA SELEKTIVNE OKSIDACIJE PRIMARNIH ALKOHOLA DO ALDEHIDA POTREBNI SU SELEKTIVNI REAGENCI KAO PIRIDINJIJUM-HLOR-HROMAT (PCC) ILI SARETT-ov REGAENS (KOMPLEKS CrO_3 -PIRIDIN) ZA OVE REAGENSE JE KARAKTERISTIČNO DA SE OKSIDACIJA ZAUSTAVLJA U FAZI ALDEHIDA.



PCC

KOMPLEKS CrO_3 -PIRIDIN

PRIMER SELEKTIVNE OKSIDACIJE PRIMARNIH ALKOHOLA DO ALDEHIDA

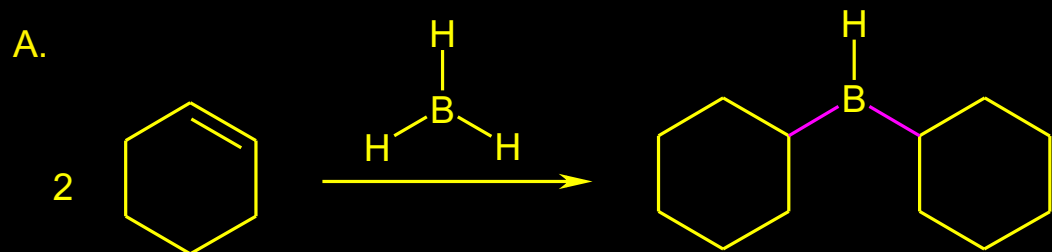


1.1 NEKE ZNAČAJNIJE REAKCIJE ZA SINTEZU ALDEHIDA

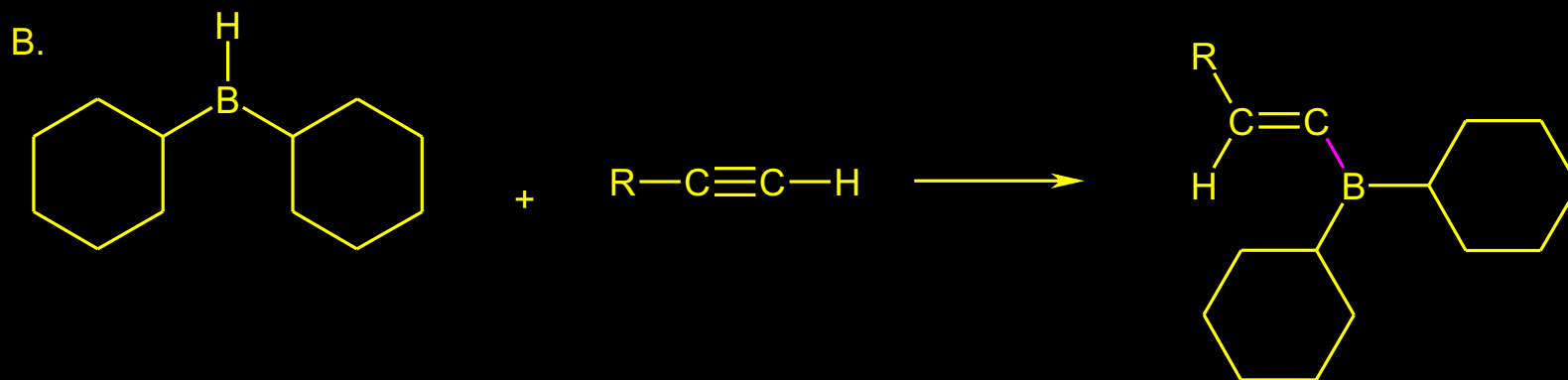
1.1.2 HIDROBOROVANJE TERMINALNIH ALKINA - INDIRECTNA ADICIJA VODE PO ANTI-MARKOVNIKOV-U

REAKCIJA JE ANALOGNA HIDROBOROVANJU ALKENA, KADA, POSLE OKSIDACIJE, POSTAJU MANJE SUPSTITUISANI ALKOHOLI.

KAO I KOD ALKENA, ORIJENTACIJA ADICIJE JE SUPROTNA PRAVILU MARKOVNIKOV-a (ANTI-MARKOVNIKOV): POSTAJU MANJE SUPSTITUISANI ENOL-ALKOHOLI KOJI SPONTANO TAUTOMERIZUJU DO ALDEHIDA.



DI-ALKIL BORANI SE ČEŠĆE KORISTE OD BORANA (BH_3 ODN. B_2H_6) ZBOG VEĆE SELEKTIVNOSTI. MNOGI SU KOMERCIJALNO DOSTUPNI. (IZUZETNO SU OSETLJIVI NA KISEONIK).

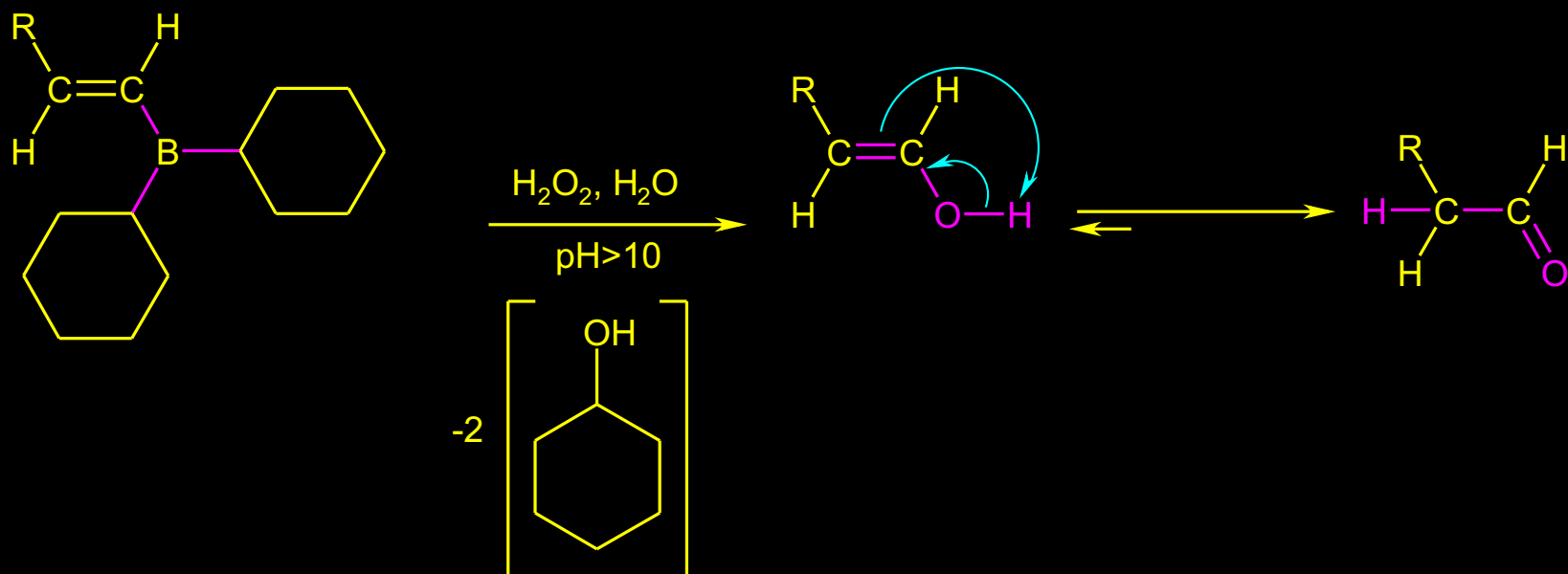


nastavak →

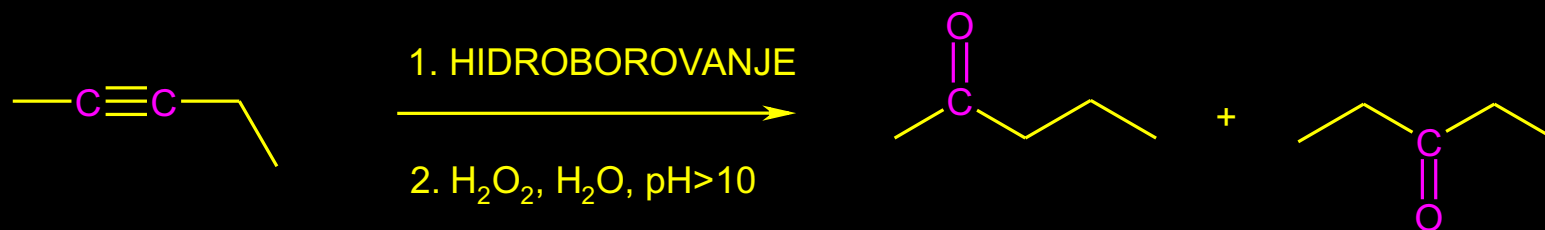
1.1 NEKE ZNAČAJNIJE REAKCIJE ZA SINTEZU ALDEHIDA

1.1.2 HIDROBOROVANJE TERMINALNIH ALKINA - INDIREKTNA ADICIJA VODE PO ANTI-MARKOVNIKOV-U

nastavak



SA NE-TERMINALNIM ALKINIMA, HIDROBOROVANJEM POSTAJU SMESE KETONA.

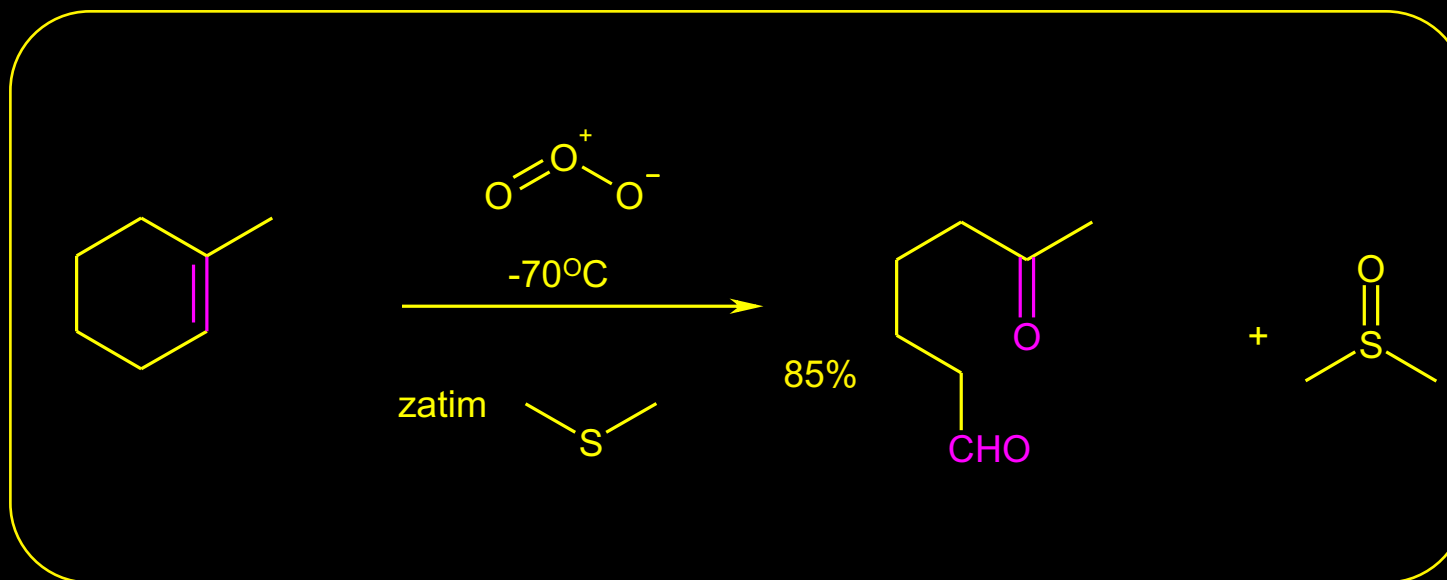


1.1 NEKE ZNAČAJNIJE REAKCIJE ZA SINTEZU ALDEHIDA I/ILI KETONA

1.1.3 OZONIZACIJA ALKENA I REDUKCIJA INTERMEDIJERA, PRI ČEMU POSTAJU ALDEHIDI I/ILI KETONI.

OVA REAKCIJA JE BLIŽE OPISANA U OKVIRU HEMIJE ALKENA. ZBOG VISOKIH PRINOSA I SELEKTIVNOSTI, ŠIROKO SE KORISTI ZA SINTEZU ALDEHIDA I/ILI KETONA IZ RAZLIČITIH ALKENA. U PRIKAZANOM PRIMERU, KAO REDUKUJUĆE SREDSTVO SE KORISTI TIOETAR (DIMETILSULFID).

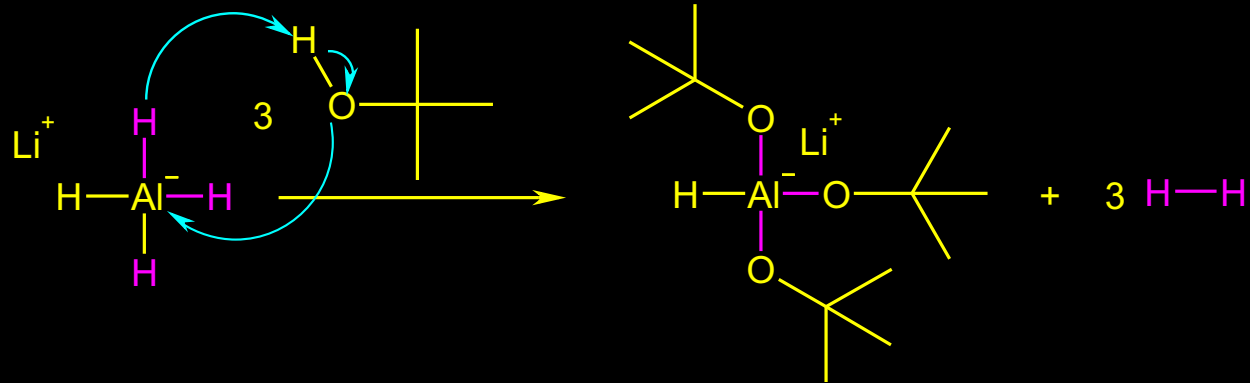
PRIMER:



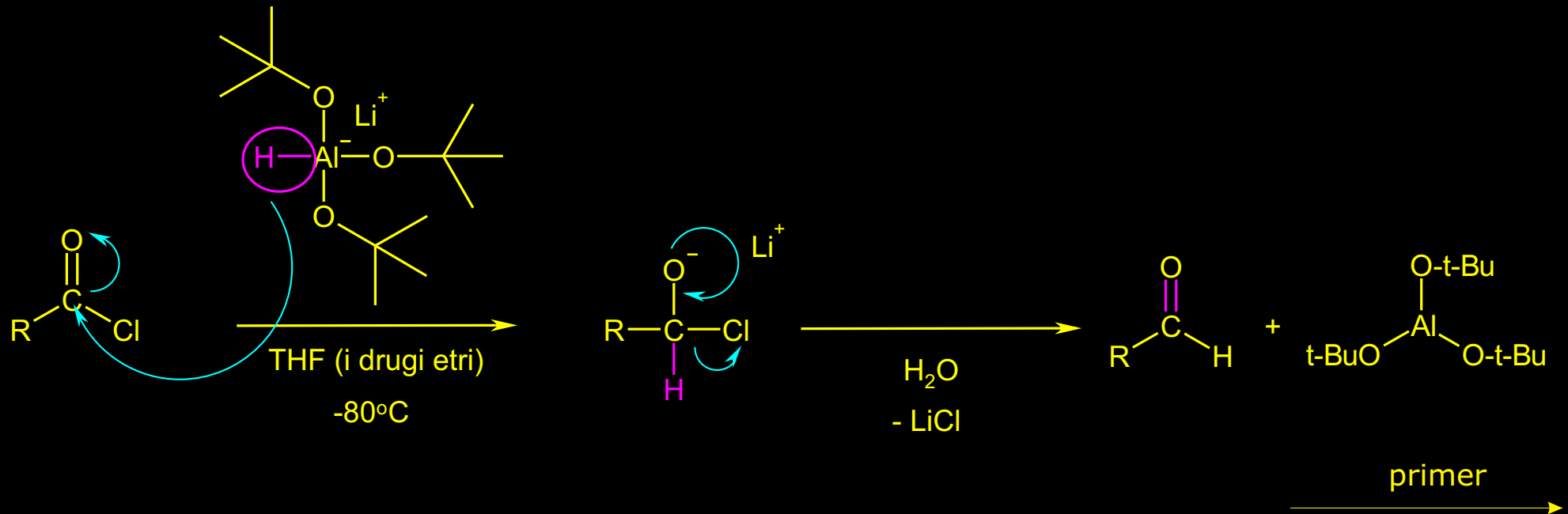
1.1 NEKE ZNAČAJNIJE REAKCIJE ZA SINTEZU ALDEHIDA

1.1.4 SELEKTIVNE REDUKCIJE KISELINSKIH HLORIDA HIDRIDIMA DOBIJENIM IZ LiAlH_4 .

A.



B.



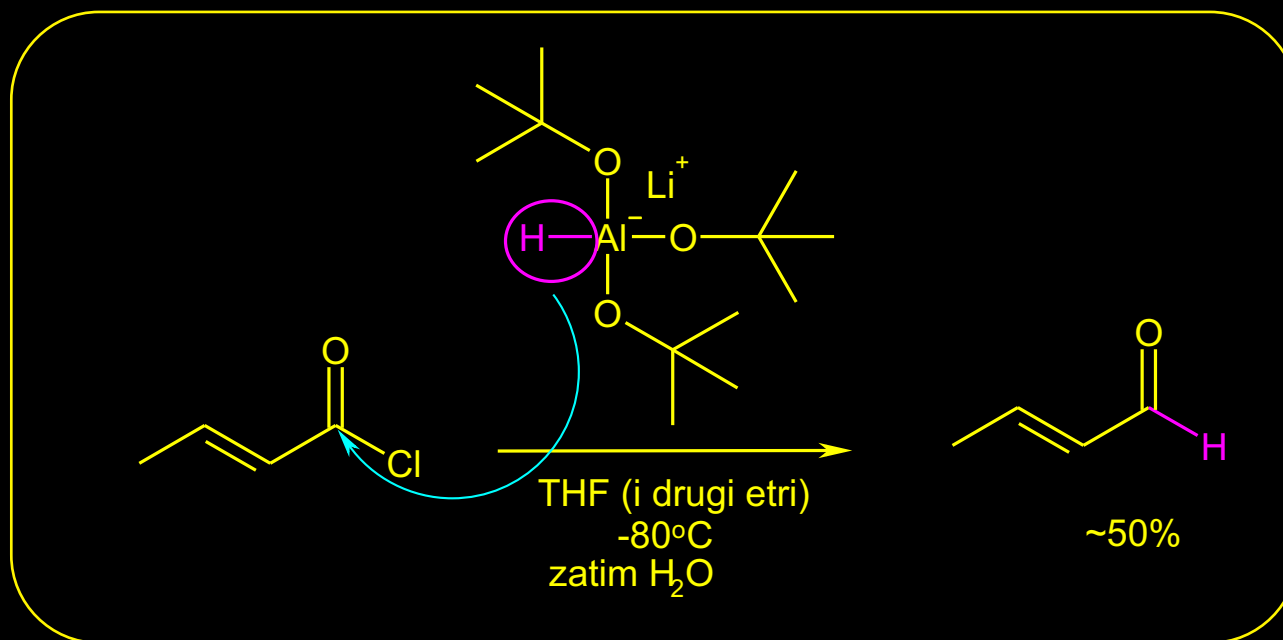
1.1 NEKE ZNAČAJNIJE REAKCIJE ZA SINTEZU ALDEHIDA

1.1.4 SELEKTIVNE REDUKCIJE KISELINSKIH HLORIDA HIDRIDIMA DOBIJENIM IZ LiAlH_4 .

primer

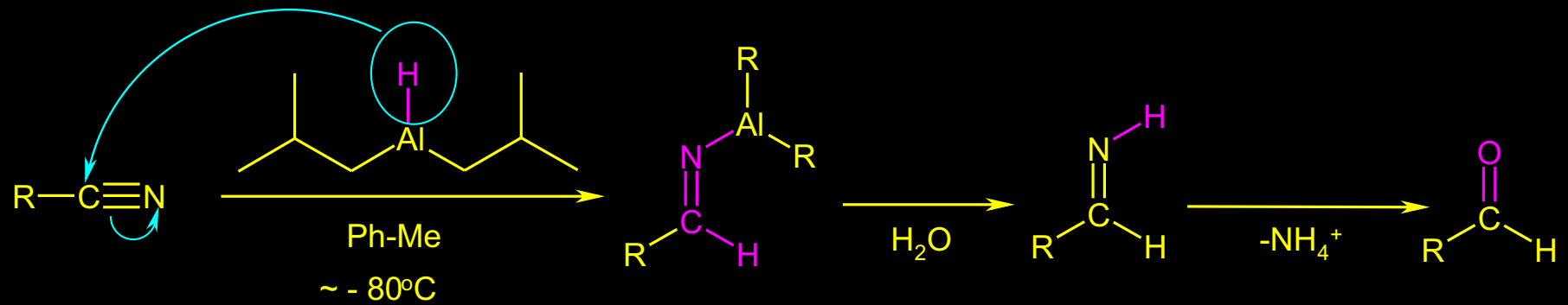


PRIMER:

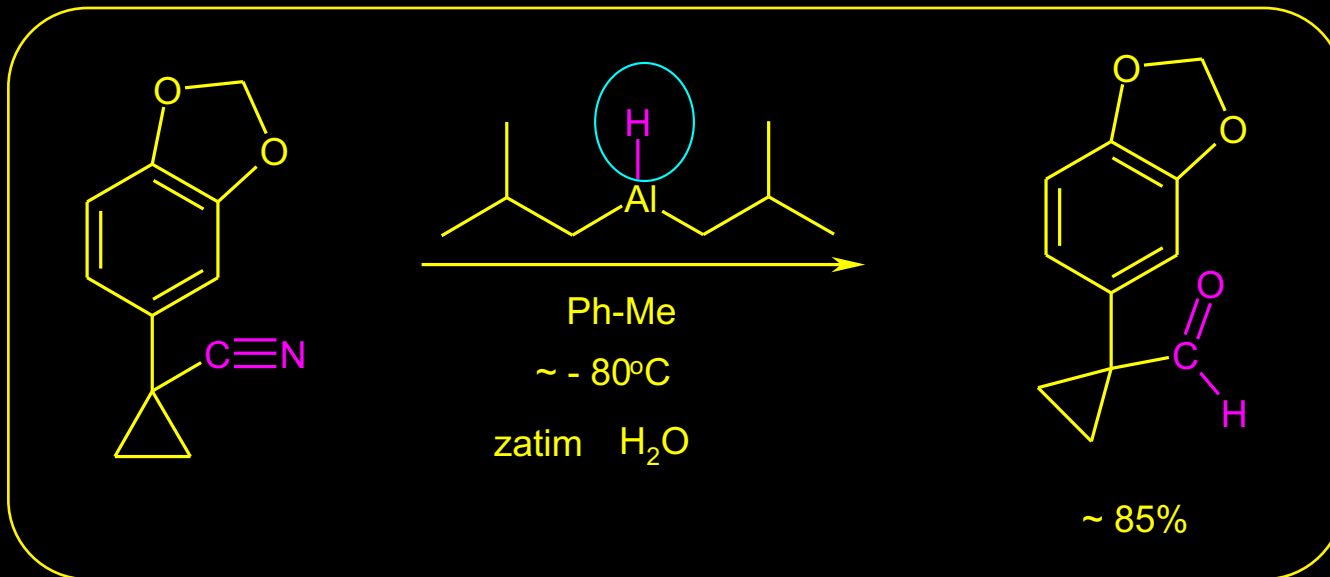


1.1 NEKE ZNAČAJNIJE REAKCIJE ZA SINTEZU ALDEHIDA

1.1.5 SELEKTIVNE REDUKCIJE NITRILA POMOĆU ALKIL-ALUMINIJUM HIDRIDA (npr. DIBAH)

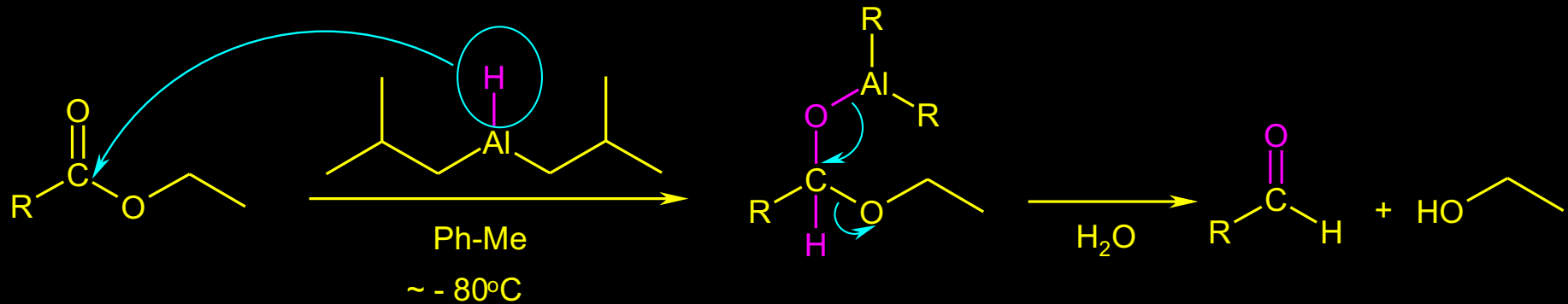


PRIMER:

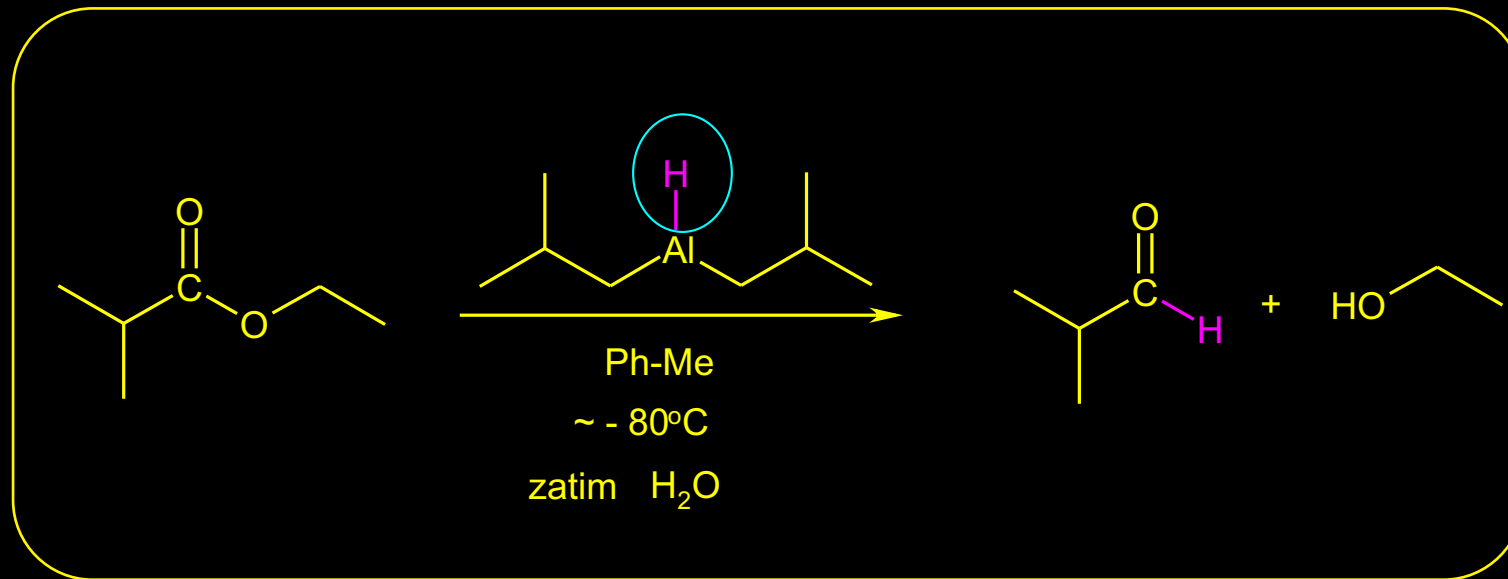


1.1 NEKE ZNAČAJNIJE REAKCIJE ZA SINTEZU ALDEHIDA

1.1.6 SELEKTIVNE REDUKCIJE ESTARA POMOĆU ALKIL-ALUMINIJUM HIDRIDA (npr. DIBAH)



PRIMER:

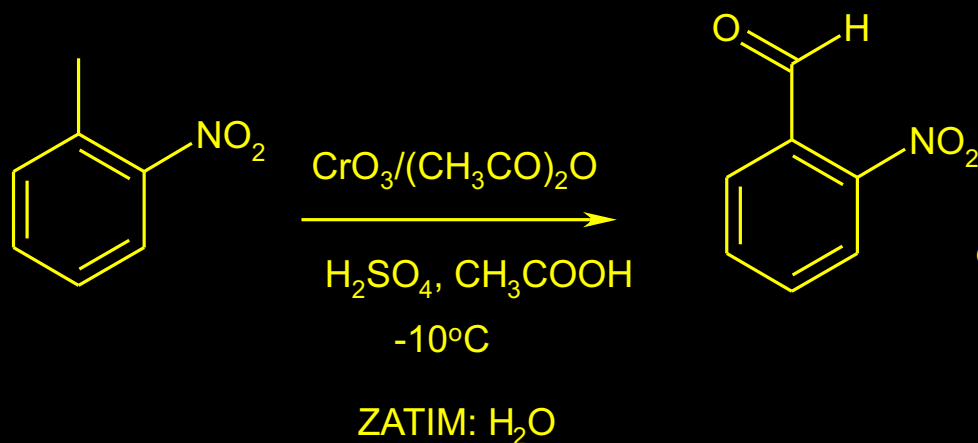
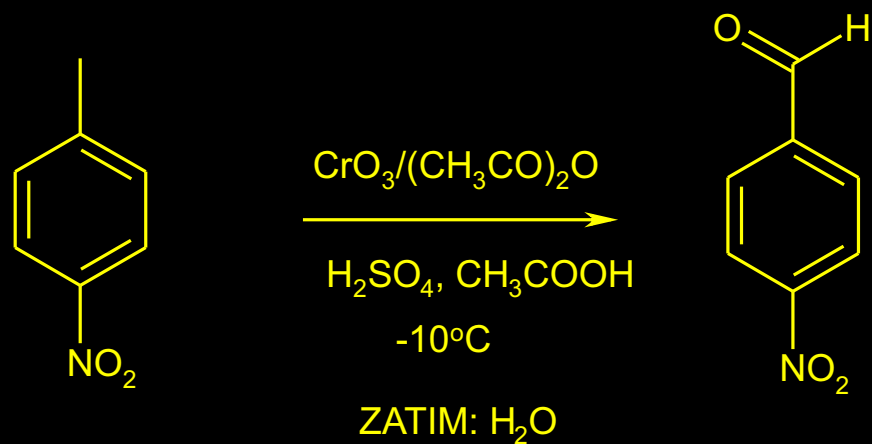


1.1 NEKE ZNAČAJNIJE REAKCIJE ZA SINTEZU ALDEHIDA

1.1.7 SELEKTIVNE OKSIDACIJE BENZILNIH METIL GRUPA DO AROMATIČNIH ALDEHIDA

KAO OKSIDACIONO SREDSTVO OBIČNO SE PRIMENJUJE CrO_3 [HROM (VI) OKSID] U ANHIDRIDU SIRČETNE KISELINE. REAKCIJA JE OPŠTEG KARAKTERA I DOBIJAJU SE RAZLIČITI AROMATIČNI ALDEHIDI. REAKCIONI USLOVI I NISKA TEMPERATURA OBEZBEĐUJU DA SE OKSIDACIJA VRŠI SELEKTIVNO, TAKO DA NE POSTAJU KARBOKSILNE KISELINE.

PRIMERI:



Organic Syntheses, Coll. Vol. 3, p.641 (1955)

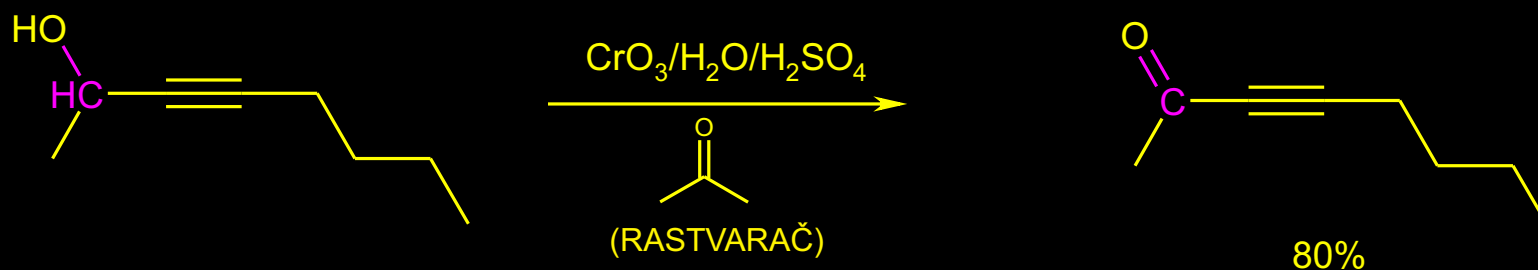
1.2 NEKE ZNAČAJNIJE REAKCIJE ZA SINTEZU KETONA

1.2.1 OKSIDACIJE SEKUNDARNIH ALKOHOLA

REAKCIJA JE OPŠTEG KARAKTERA: VEĆINA SEKUNDARNIH ALKOHOLA MOŽE SE SELEKTIVNO OKSIDOVATI DO KETONA. U LABORATORIJSKIM SINTEZAMA, ČESTO SE PRIMENJUJE DŽONSOV (JONES) REAGENS, ($\text{CrO}_3/\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{ACETON}$).

ZA RAZLIKU OD ALDEHIDA, KETONI SE NE MOGU LAKO DALJE OKSIDOVATI (KADA DO OKSIDACIJE DOLAZI, RASKIDAJU SE C-C VEZE).

PRIMER:



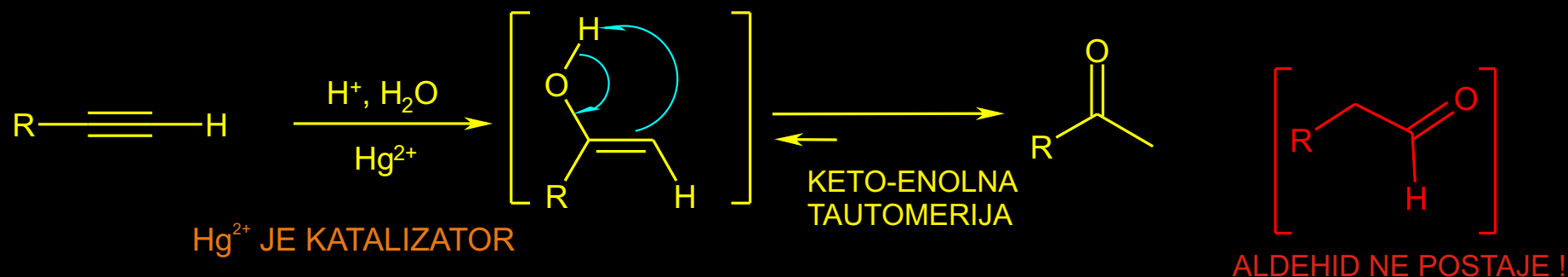
1.2 NEKE ZNAČAJNIJE REAKCIJE ZA SINTEZU KETONA

1.2.2 ADICIJA VODE NA ALKINE. [PRIKAZANO U OKVIRU HEMIJE ALKINA]

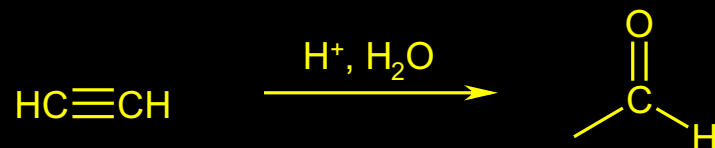
REAKCIJA JE ANALOGNA ADICIJI VODE NA ALKENE, KADA POSTAJU ALKOHOLI, ŠTO JE BLIŽE OBJAŠNJENO KOD HEMIJE ALKENA.

KAO I KOD ALKENA, VAŽI PRAVILO MARKOVNIKOV-a: VODA SE ADIRA TAKO DA POSTAJE VIŠE SUPSTITISANI ENOL-ALKOHOL, KOJI ZATIM TAUTOMERIZACIJOM PRELAZI U KETON. STOGA SE ADICIJOM VODE NA ALKINE NIKADA NE DOBIJAJU ALDEHIDI VEĆ SAMO KETONI.

IZ TERMINALNIH ALKENA UVEK POSTAJU METIL-KETONI.



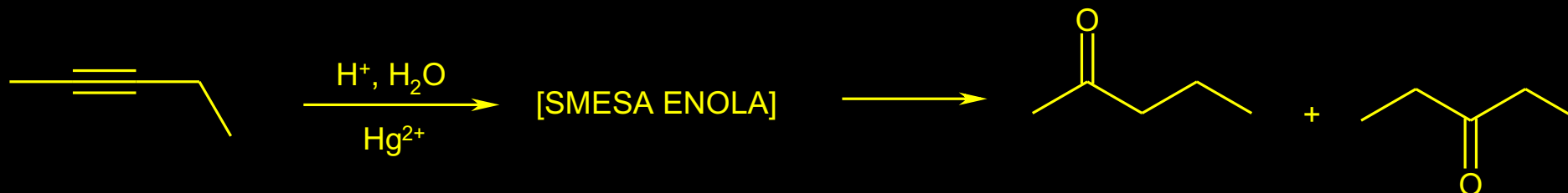
ETIN JE IZUZETAK I IZ NJEGA POSTAJE ETANAL:



1.2 NEKE ZNAČAJNIJE REAKCIJE ZA SINTEZU KETONA

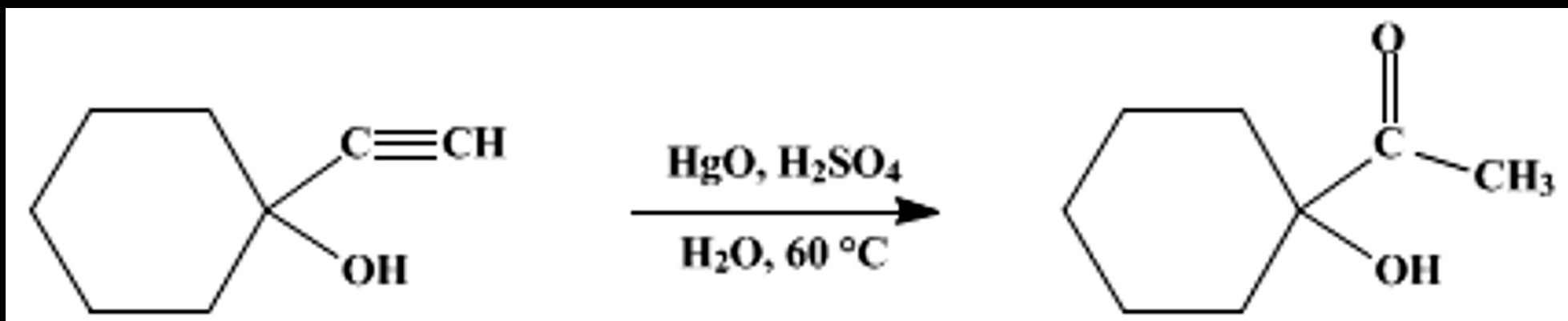
1.2.2 ADICIJA VODE NA ALKINE (nastavak). [PRIKAZANO U OKVIRU HEMIJE ALKINA]

IZ NE-TERMINALNIH (UNUTRAŠNJIH) ALKINA POSTAJU SMESE REGIO-IZOMERNIH KETONA.



DVA MOGUĆA REGIO-IZOMERNA
KETONA; POSTAJU OBA

PRIMER:



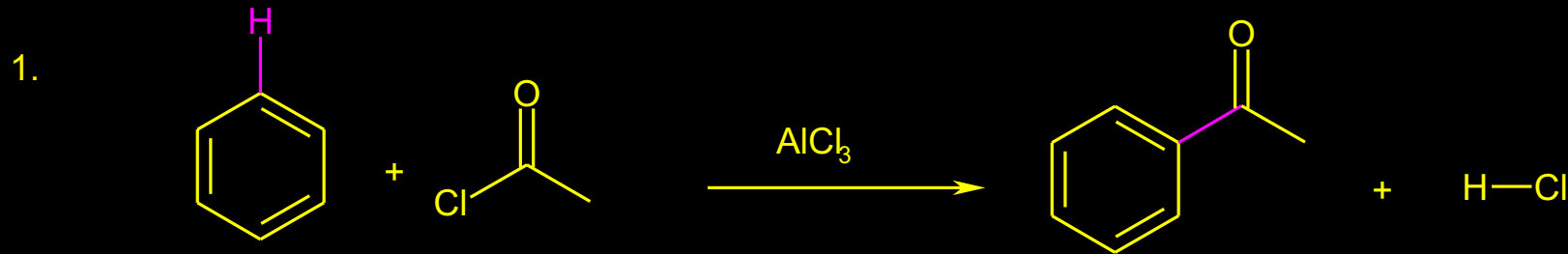
[DETALJNO PRIKAZANO U OKVIRU AROMATIČNIH ELEKTROFILNIH SUPSTITUCIJA]

1.2 NEKE ZNAČAJNIJE REAKCIJE ZA SINTEZU KETONA

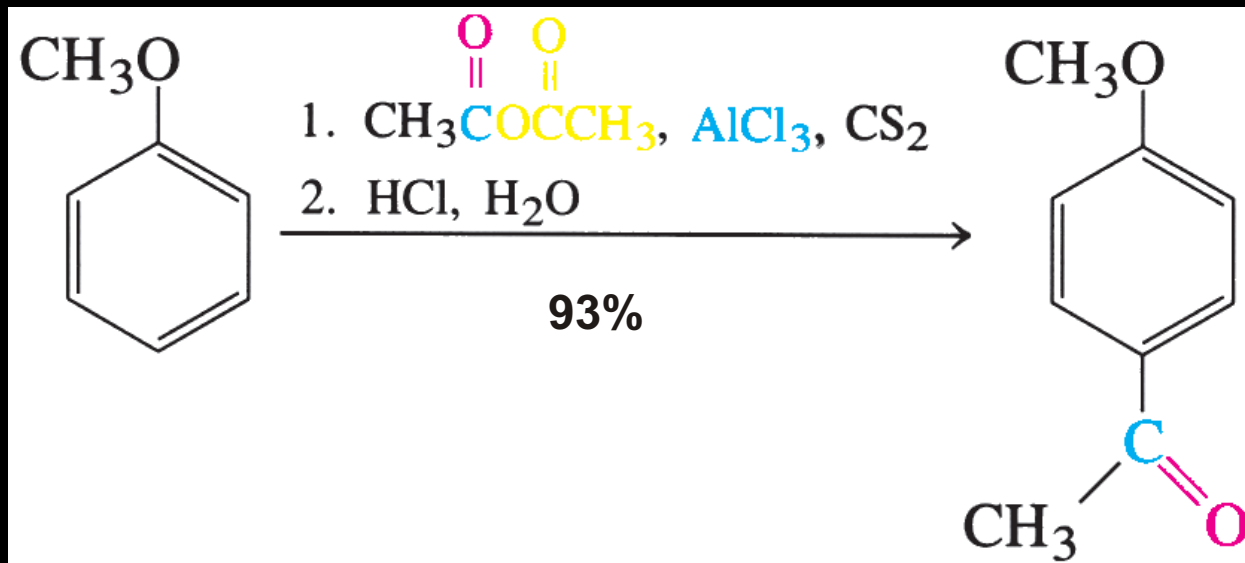
1.2.3 ACILOVANJE BENZENA I NJEGOVIH DERIVATA PO FRIDL-KRAFTCU (FRIEDL-CRAFTS).

VAŽI SAMO ZA AROMATIČNE KETONE

REAKCIJA JE ELEKTROFILNA AROMATIČNA SUPSTITUCIJA I BLIŽE JE OBJAŠNJENA U OKVIRU REAKCIJA AROMATIČNIH JEDINI. FORMALNO, REAKCIJA JE ZAMENA JEDNOG AROMATIČNOG ATOMA, KARBONILNIM UGLJENIKOVIM ATOMOM. NEOPHODNI SU KATALIZATORI POZNATI KAO LUIS-OVE (LEWIS) KISELINE. KAO REAGENSKI, KORISTE SE KISELINSKI HLORIDI ILI ANHIDRIDI.



2.

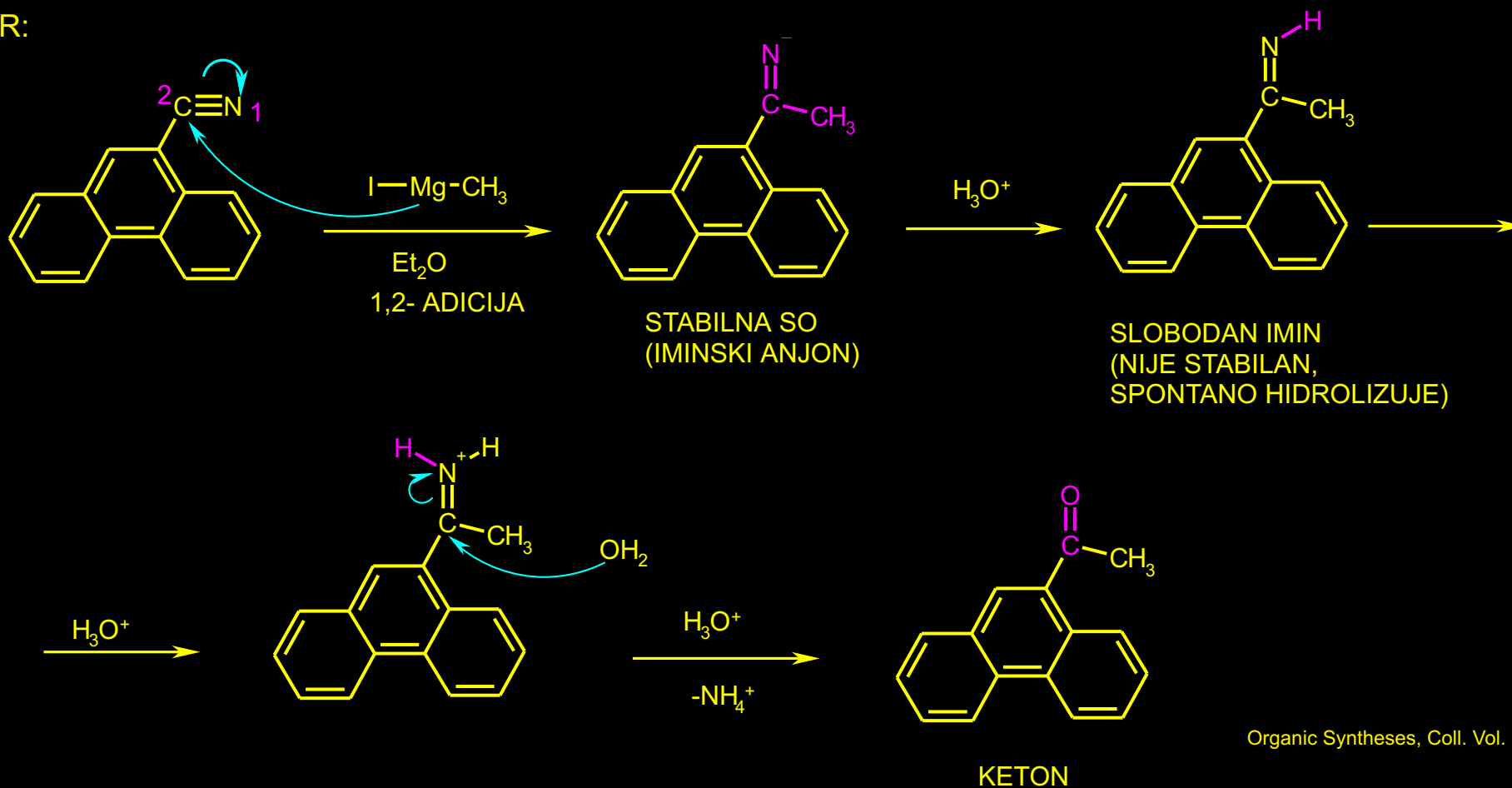


1.2 NEKE ZNAČAJNIJE REAKCIJE ZA SINTEZU KETONA

1.2.4 ADICIJA ORGANO-METALNIH JEDINJENJA NA NITRILE

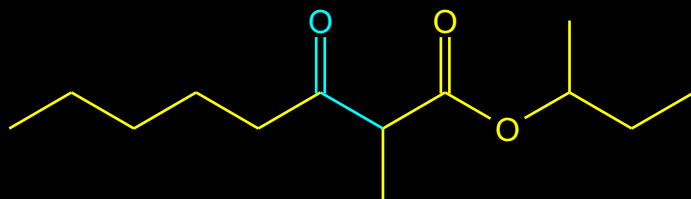
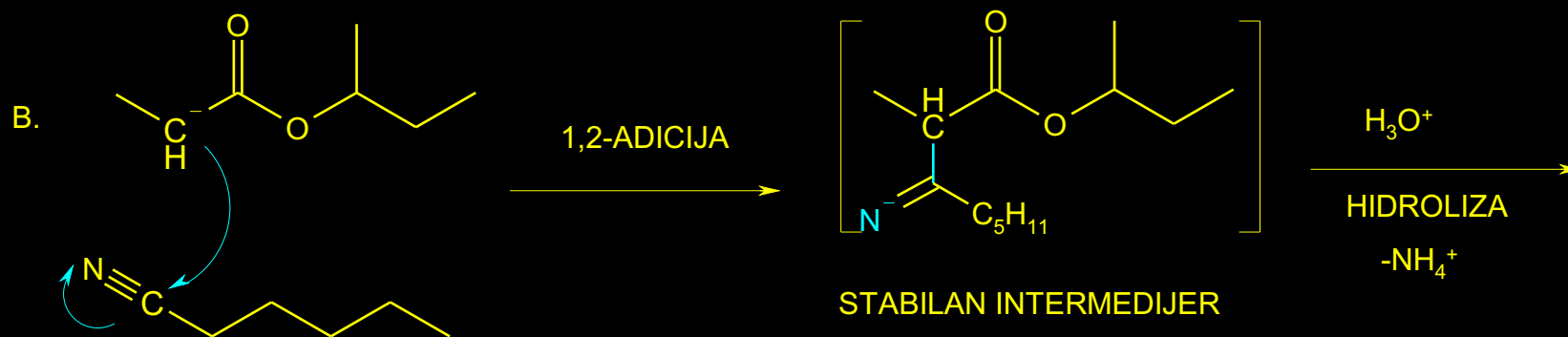
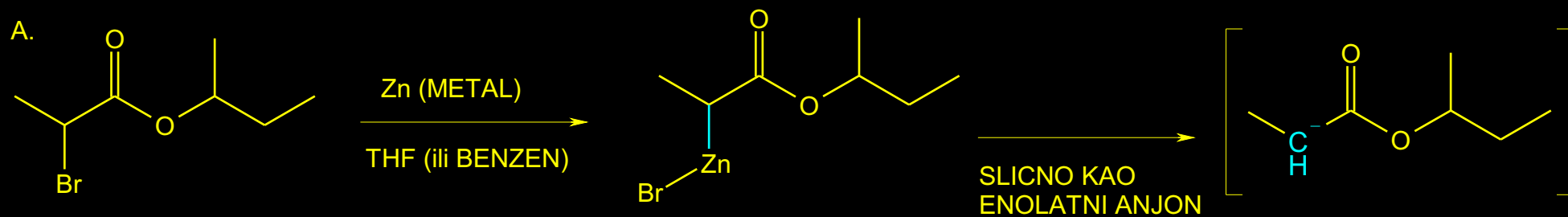
ORGANO-MAGNEZIJUMOVA I ORGANO-LITIJUMOVA JEDINJENJA REAGUJU SA ALIFATIČNIM I AROMATIČNIM NITRILIMA, PRI ČEMU, POSLE HIDROLIZE, POSTAJU KETONI. REAKCIJA JE OPŠTEG KARAKTERA. MEHANIZAM JE PRIKAZAN NA PRIMERU.

PRIMER:



1.2 NEKE ZNAČAJNIJE REAKCIJE ZA SINTEZU KETONA

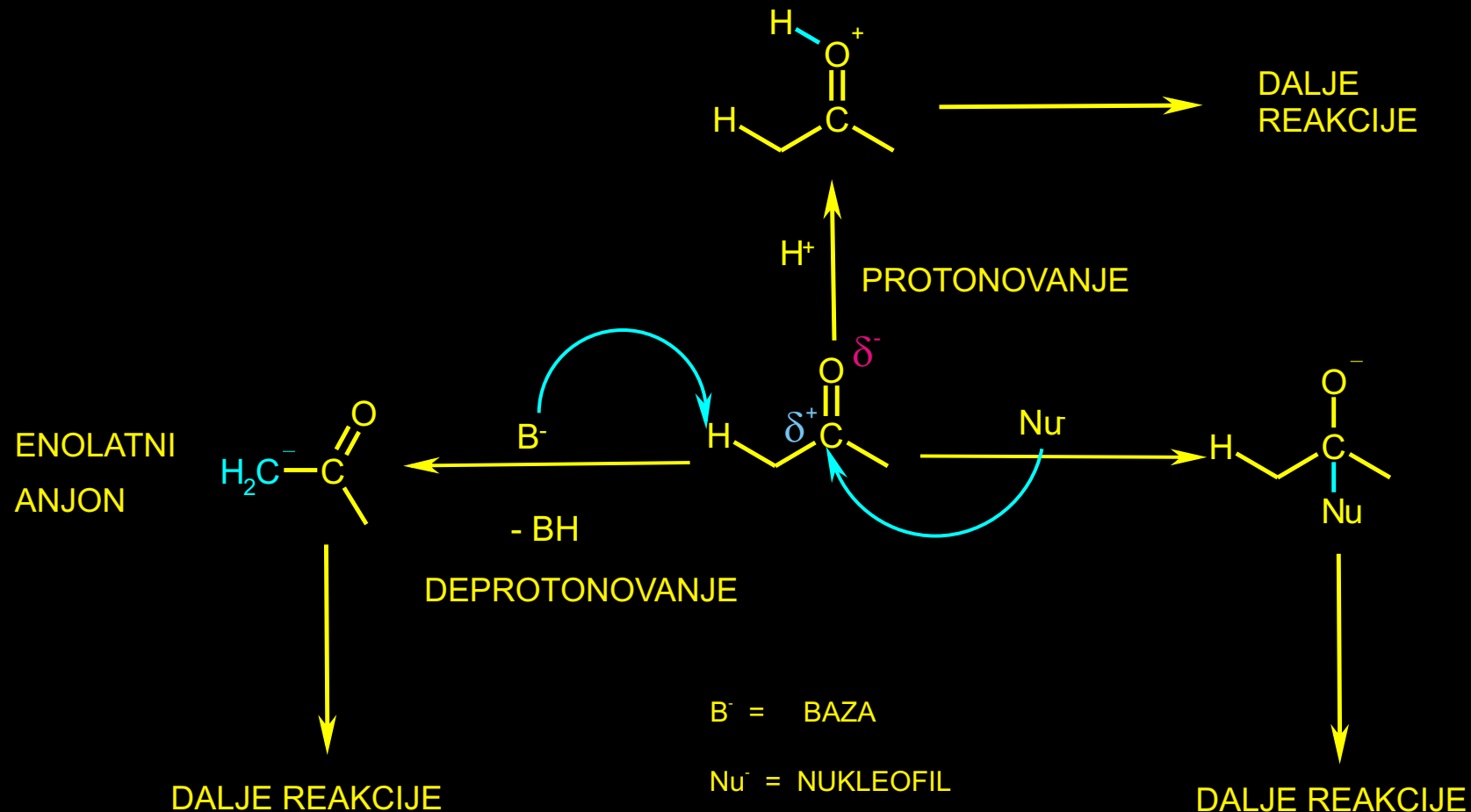
1.2.4 ADICIJA ORGANO-METALNIH JEDINJENJA NA NITRILE



2. REAKCIJE ALDEHIDA I KETONA

ZA ALDEHIDE I KETONE KARAKTERISTIČNE SU SLEDEĆE OPŠTE REAKCIJE:

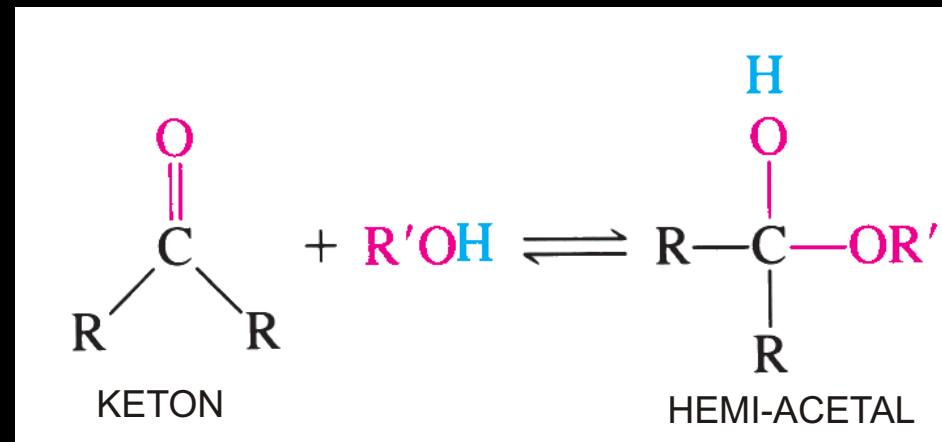
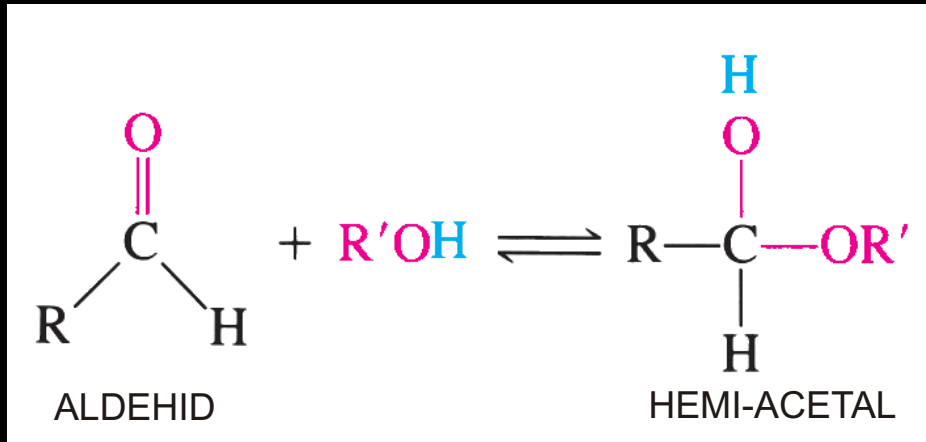
1. POD KISELIM USLOVIMA, PROTONOVANJE KARBONILNOG KISEONIKA I REAKCIJE KOJE DALJE SLEDE, npr. POSTAJANJE ACETALA, TIOACETALA, CIJAN-HIDRINA I AMINO-NITRILA.
2. POD BAZNIM USLOVIMA, ADICIJA NUKLEOFILA NA KARBONILNI UGLJENIK, PRI ČEMU POSTAJE TETRAEDARSKI C-ATOM I NOVA VEZA C-Nu. TAKVE REAKCIJE SU npr. ADICIJE H^- , ADICIJE ORGANO-METALNIH REAGENASA itd.
3. UKOLIKO KARBONILNO JEDINJENJE SADRŽI ENOLIZAVILNE **H**-ATOME, REAGUJE SA JAKIM BAZAMA (NaH, LDA), PRI ČEMU POSTAJU ENOLATNI ANJONI KOJI REAGUJU DALJE (npr. ALDOLNOM KONDENZACIJOM itd.)



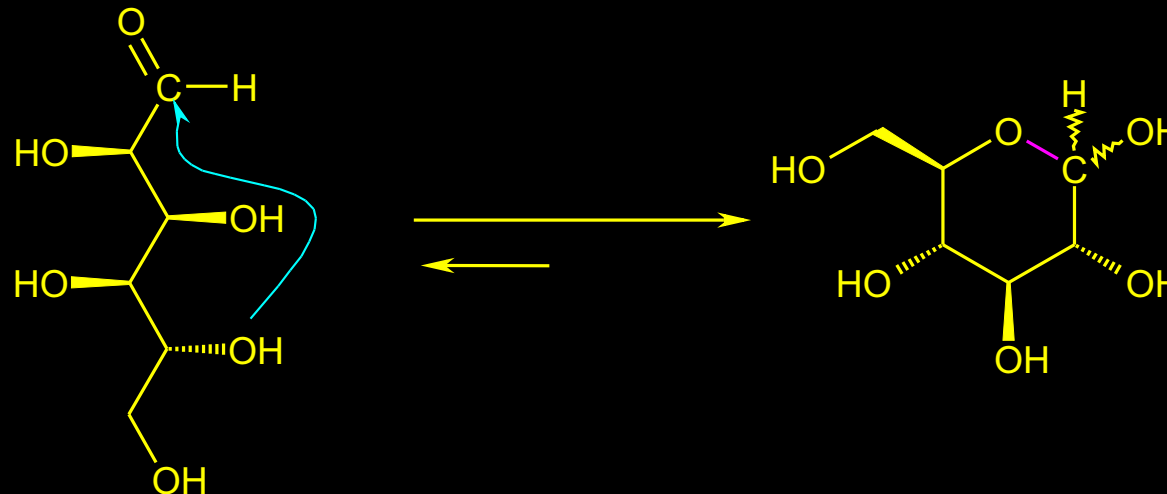
2. REAKCIJE ALDEHIDA I KETONA

2.1. PROTONOVANJE KARBONILNOG KISEONIKA POD KISELIM USLOVIMA I REAKCIJE KOJE ZATIM SLEDE.

2.1.1. POSTAJANJE HEMI-ACETALA, ACETALA I TIOACETALA



U VEĆINI SLUČAJEVA, HEMI-ACETALI NISU TERMODINAMIČKI STABILNI I REAGUJU DALJE ILI SE RAZLAŽU DO POLAZNOG KARBONILNOG JEDINJENJA. MEĐUTIM, NEKI HEMI-ACETALI, KAO GLUKOPIRANOZA ("CIKLIČNA GLUKOZA") SU RELATIVNO STABILNI.



2. REAKCIJE ALDEHIDA I KETONA

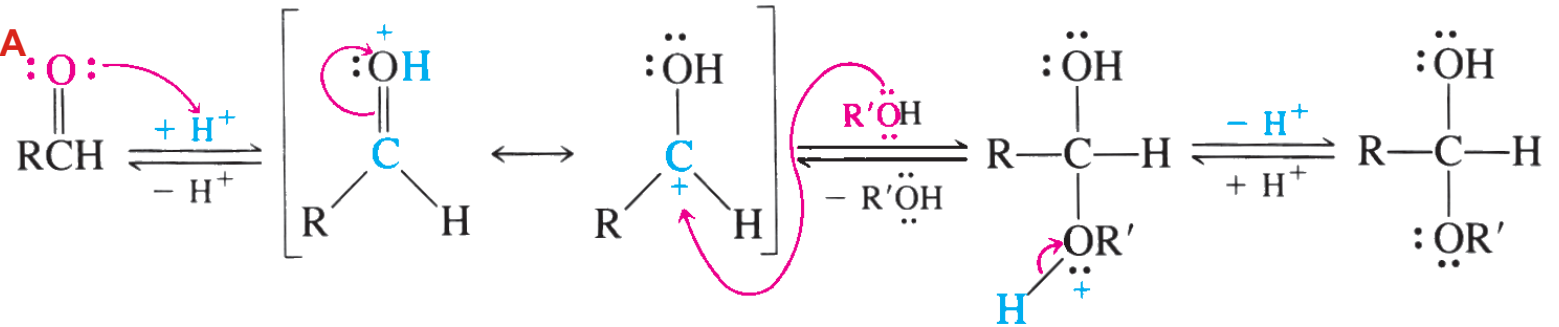
2.1. PROTONOVANJE KARBONILNOG KISEONIKA POD KISELIM USLOVIMA I REAKCIJE KOJE ZATIM SLEDE.

2.1.1. POSTAJANJE HEMI-ACETALA, ACETALA I TIOACETALA

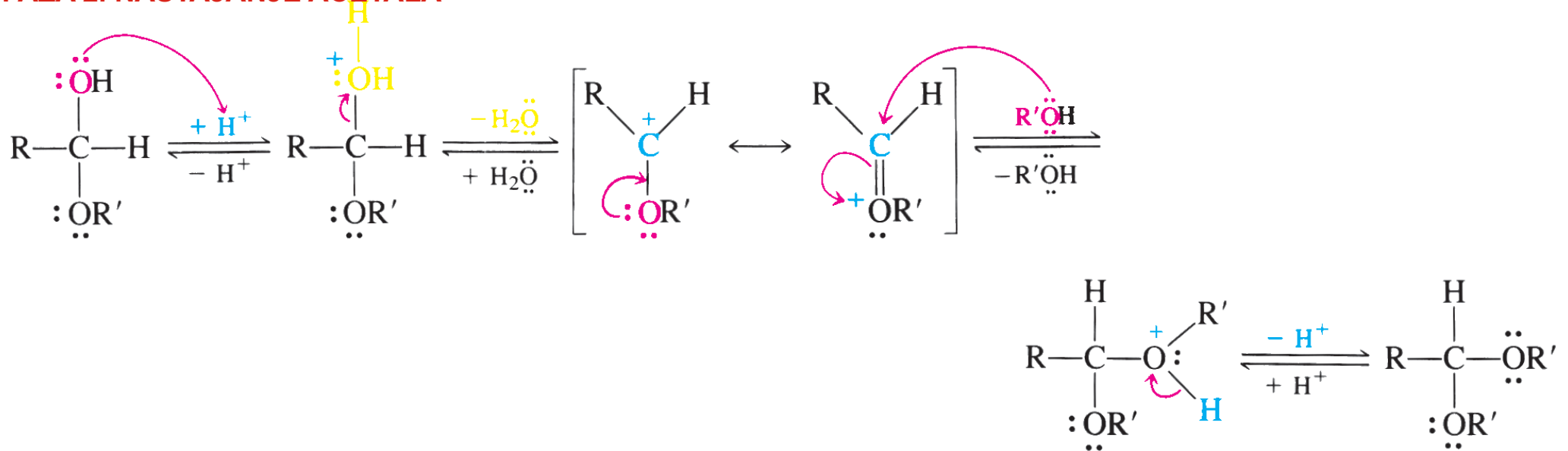
MEHANIZAM POSTAJANJA ACETALA samo informativno

FAZA 1.

NASTAJANJE HEMIACETALA:



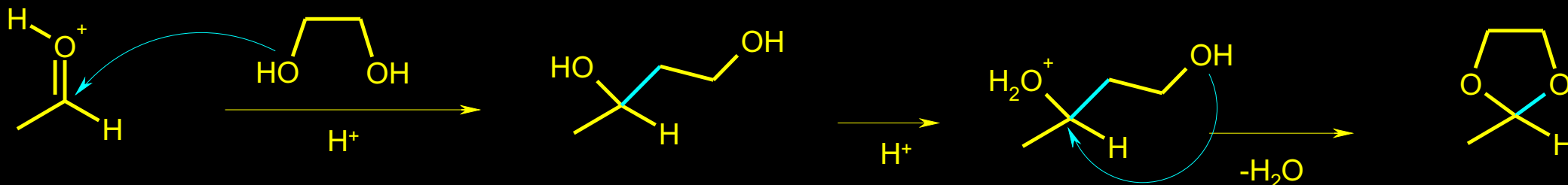
FAZA 2. NASTAJANJE ACETALA



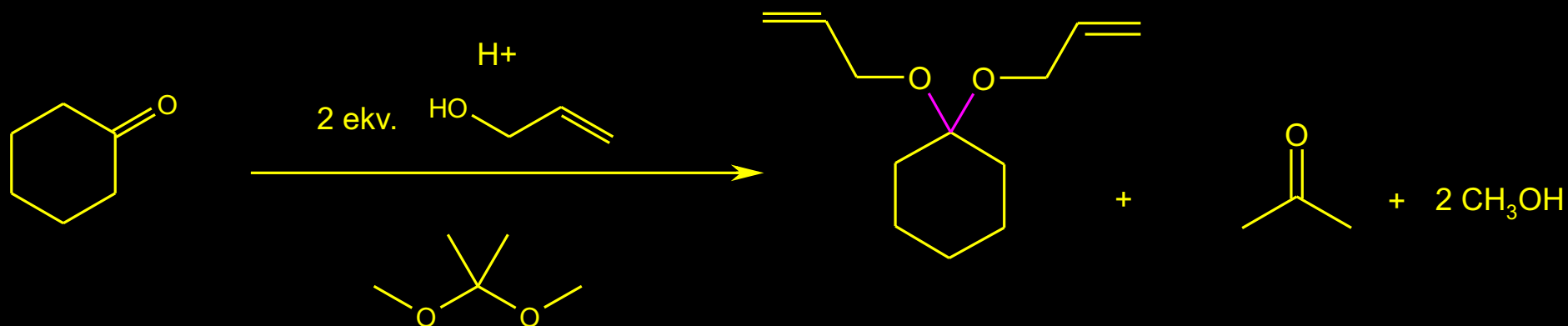
2. REAKCIJE ALDEHIDA I KETONA

2.1. PROTONOVANJE KARBONILNOG KISEONIKA POD KISELIM USLOVIMA I REAKCIJE KOJE ZATIM SLEDE.

2.1.1. POSTAJANJE HEMI-ACETALA, ACETALA I TIOACETALA - PRIMERI



PRIMER "SPREGNUTE" REAKCIJE POSTAJANJA ACETALA



ACETON-ACETAL IZ GORNJEG PRIMERA VEZUJE OSLOBOĐENU VODU I POSTAJU ACETON I METANOL

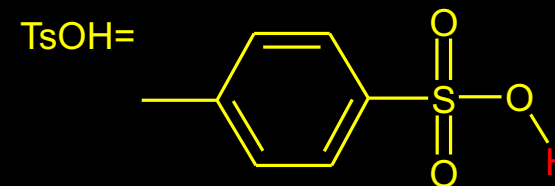
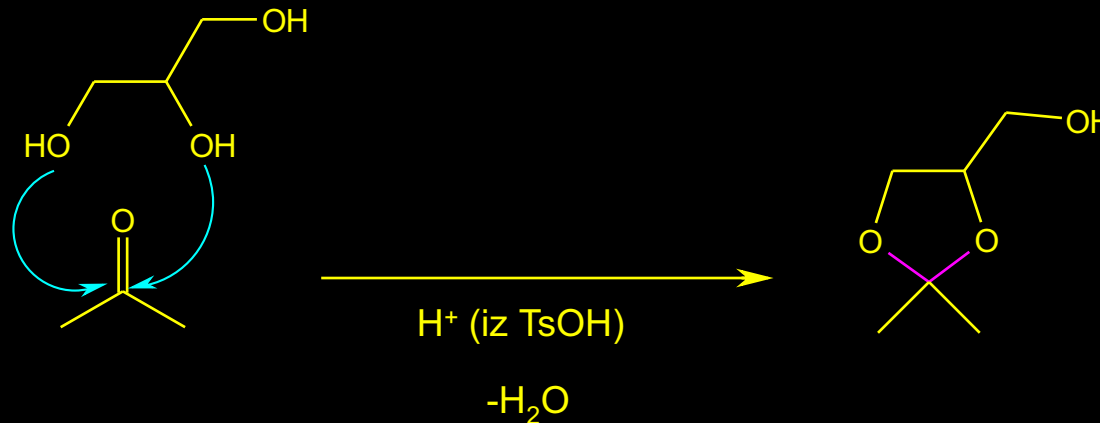
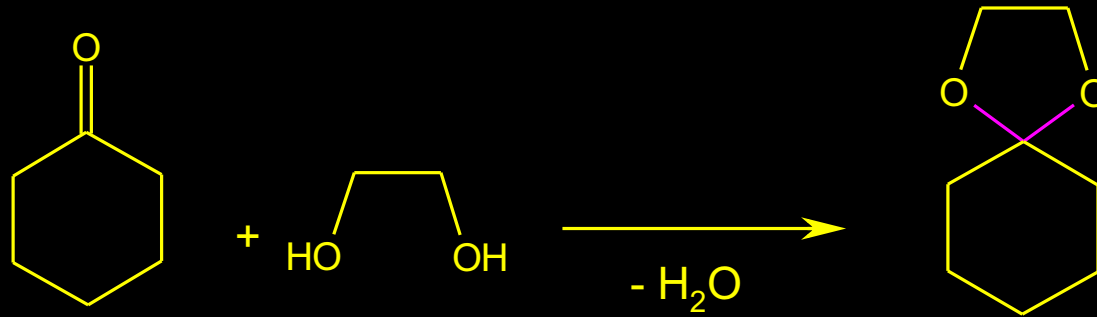


NA TAJ NAČIN, RAVNOTEŽA REAKCIJE SE POMERA U DESNO I ACETAL IZ CIKLOHEKSANONA POSTAJE U VISOKOM PRINOSU.

2. REAKCIJE ALDEHIDA I KETONA

2.1. PROTONOVANJE KARBONILNOG KISEONIKA POD KISELIM USLOVIMA I REAKCIJE KOJE ZATIM SLEDE.

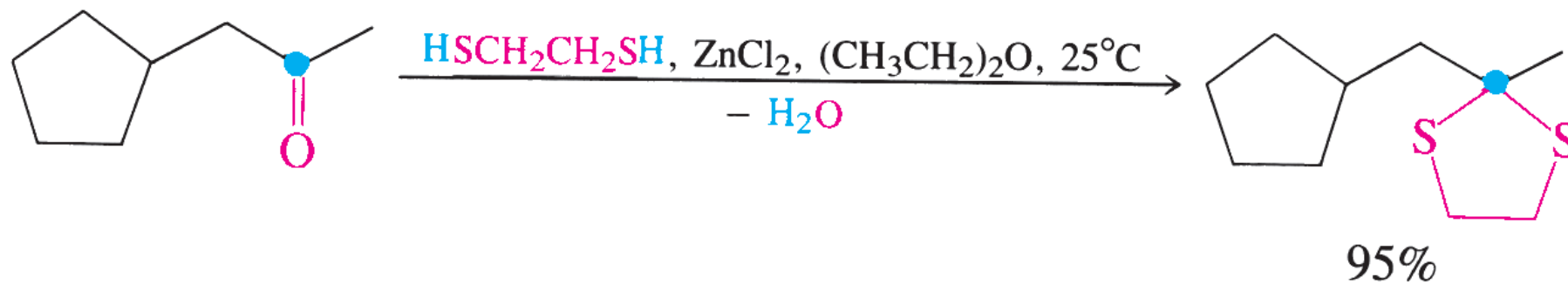
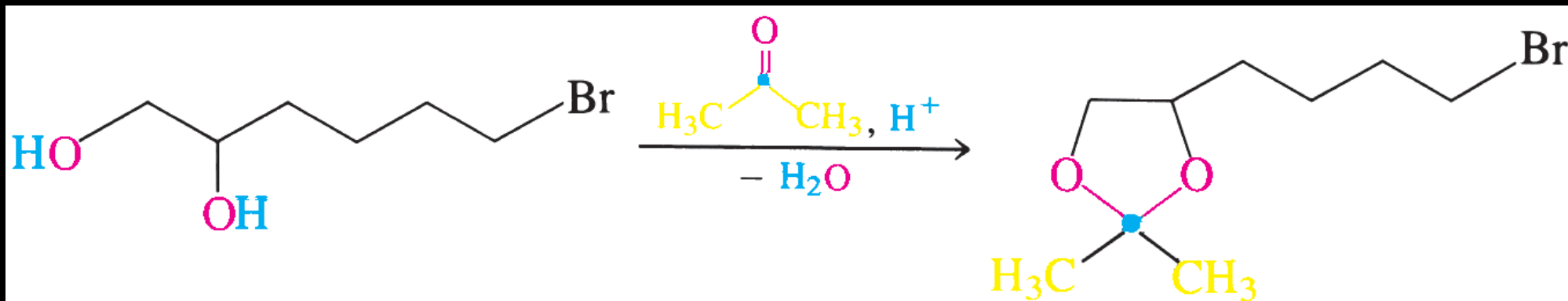
2.1.1. POSTAJANJE HEMI-ACETALA, ACETALA I TIOACETALA - PRIMERI



2. REAKCIJE ALDEHIDA I KETONA

2.1. PROTONOVANJE KARBONILNOG KISEONIKA POD KISELIM USLOVIMA I REAKCIJE KOJE ZATIM SLEDE.

2.1.1. POSTAJANJE HEMI-ACETALA, ACETALA I TIOACETALA - PRIMERI



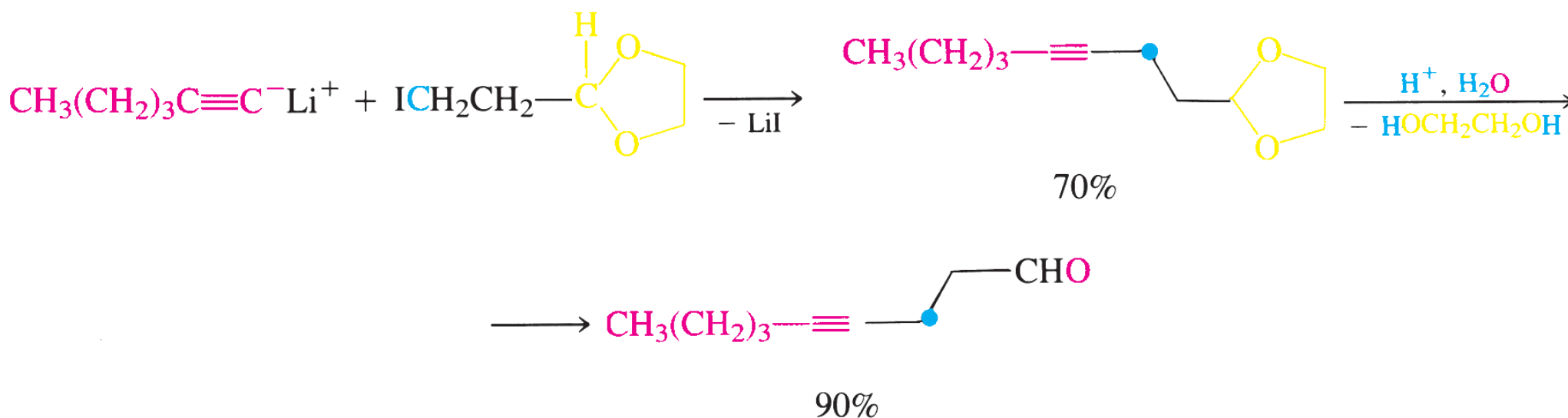
2. REAKCIJE ALDEHIDA I KETONA

2.1. PROTONOVANJE KARBONILNOG KISEONIKA POD KISELIM USLOVIMA I REAKCIJE KOJE ZATIM SLEDE.

2.1.2. PRIMENA ACETALA I TIOACETALA U SINTEZI

ACETALI I TIOACETALI SU STABILNI U BAZNOJ SREDINI, ZA RAZLIKU OD ALDEHIDA I KETONA. STOGA SE KORISTE ZA ZAŠTITU ("BLOKIRANJE") KARBONILNE GRUPE KOJA BI POD TIM USLOVIMA NEŽELJENO REAGOVALA.

U PRIKAZANOM PRIMERU, ALDEHIDNA GRUPA JE ZAŠTIĆENA KAO ACETAL PRI REAKCIJI ALKILOVANJA ACETILIDNOG ANJONA. KADA SE OVA REAKCIJA ZAVRŠI I POSTANE NOVA C-C VEZA, ALDEHIDNA GRUPA SE OSLOBAĐA, BLAGOM KISELOM HIDROLIZOM ACETALA. (BEZ ZAŠTITE, SLOBODNA ALDEHIDNA GRUPA BI DIREKTNO REAGOVALA SA ACETILIDNIM ANJONOM I DOŠLO BI DO NEŽELJENE REAKCIJE ADICIJE).

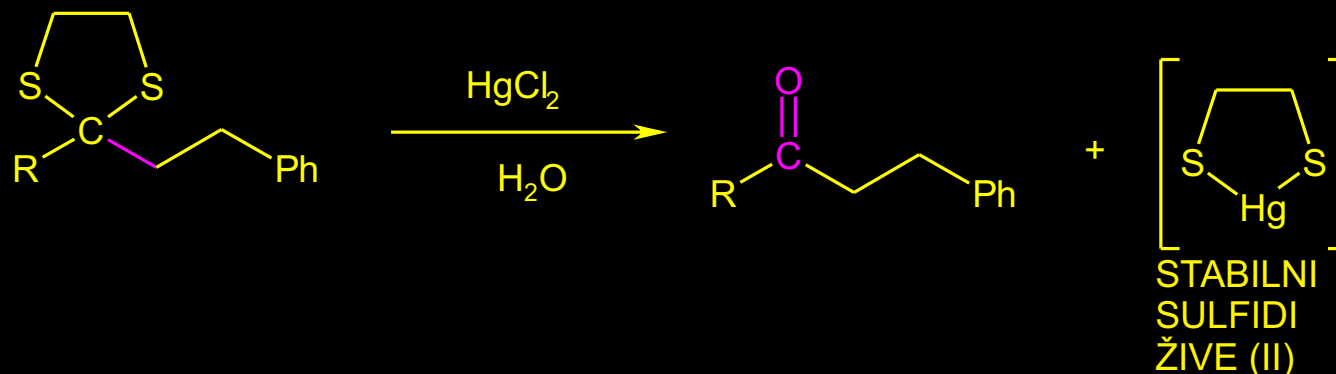
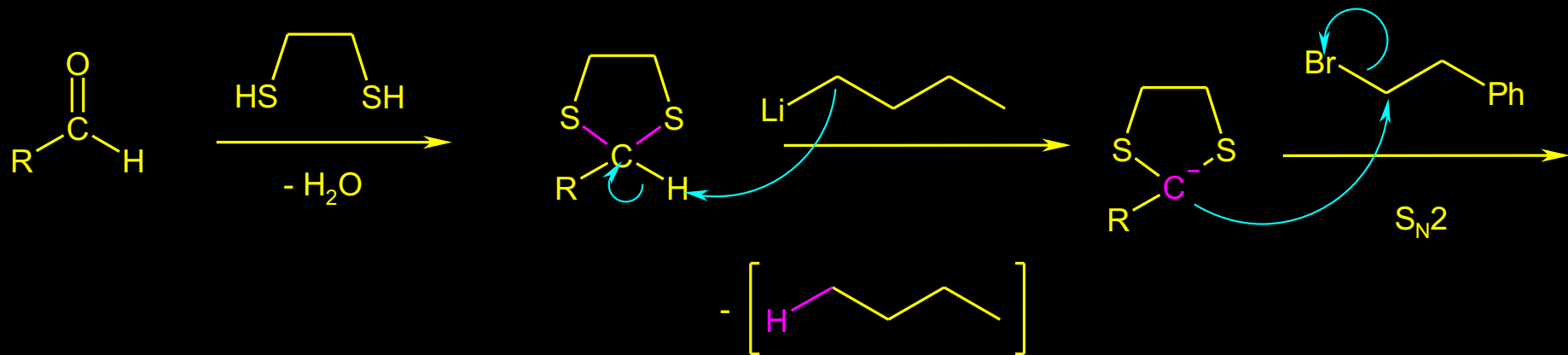


2. REAKCIJE ALDEHIDA I KETONA

2.1. PROTONOVANJE KARBONILNOG KISEONIKA POD KISELIM USLOVIMA I REAKCIJE KOJE ZATIM SLEDE.

2.1.2. PRIMENA ACETALA I TIOACETALA U SINTEZI

TIOACETALI POSTALI IZ ALDEHIDA MOGU DA REAGUJU SA IZUZETNO JAKIM BAZAMA (OBIČNO BUTIL-LITIJUM) I DAJU ODGOVARAJUĆE NUKLEOFILNE ANJONE. ALKILOVANJEM OVIH ANJONA HALOGEN-ALKANIMA (S_N2 SUPSTITUCIJA), POSTAJE NOVA C-C VEZA. OVO JE POGODNA METODA ZA KONVERZIJU ALDEHIDA U KETONE, U ČETIRI FAZE.

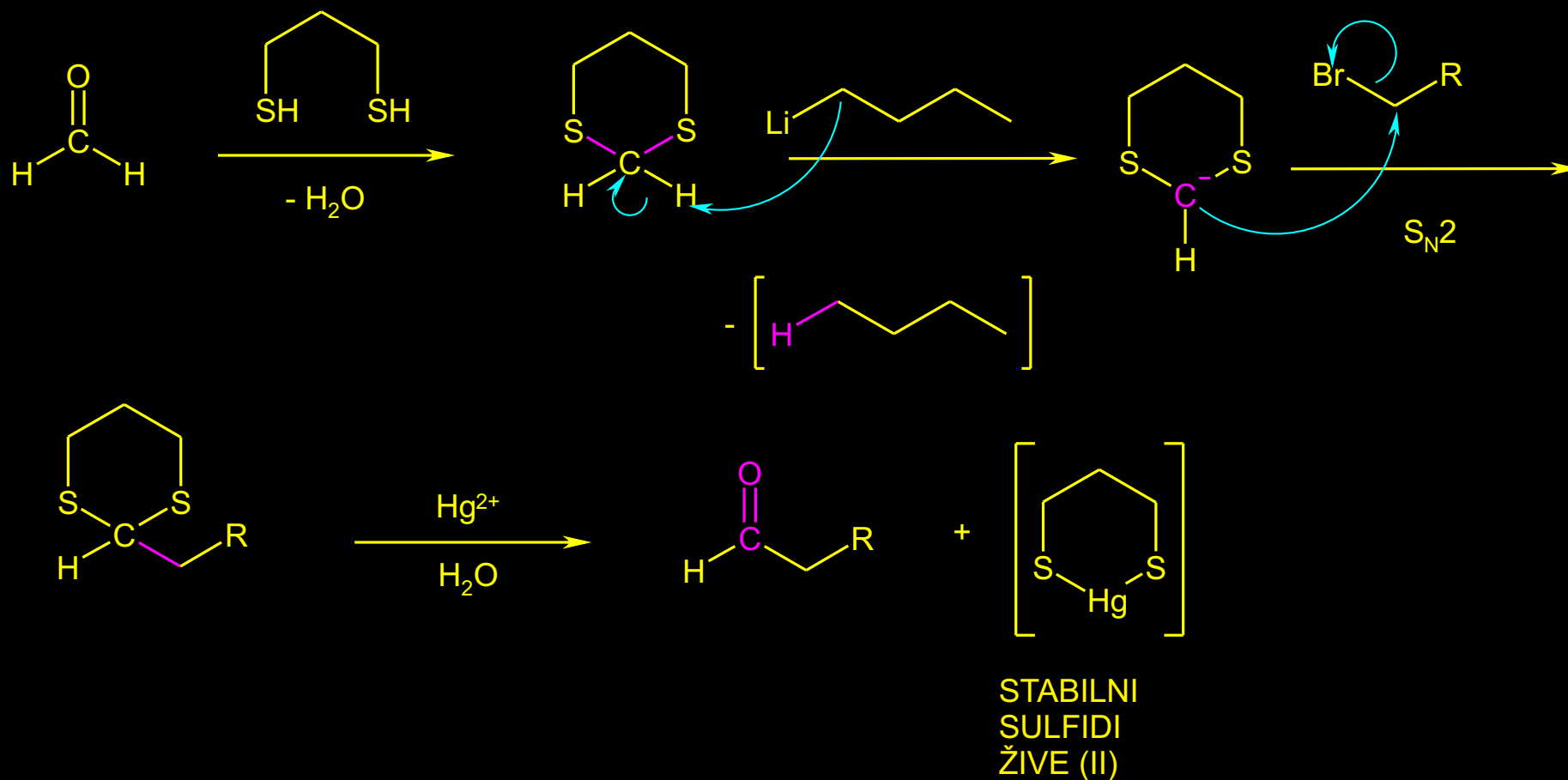


2. REAKCIJE ALDEHIDA I KETONA

2.1. PROTONOVANJE KARBONILNOG KISEONIKA POD KISELIM USLOVIMA I REAKCIJE KOJE ZATIM SLEDE.

2.1.2. PRIMENA ACETALA I TIOACETALA U SINTEZI

CIKLIČNI TIOACETALI POSTALI IZ FORMALDEHIDA I DI-TIOLA REAGUJU NA ISTI NAČIN, PRI ČEMU POSTAJU ALDEHIDI.



2. REAKCIJE ALDEHIDA I KETONA

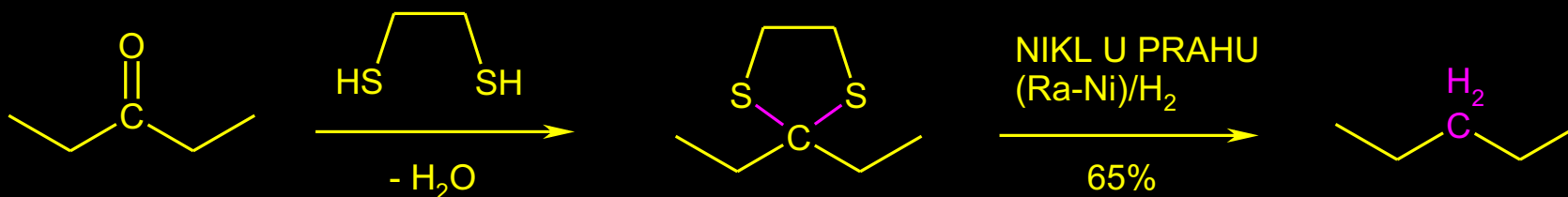
2.1. PROTONOVANJE KARBONILNOG KISEONIKA POD KISELIM USLOVIMA I REAKCIJE KOJE ZATIM SLEDE.

2.1.2. PRIMENA ACETALA I TIOACETALA U SINTEZI

TIOACETALI SE PRIMENJUJU I ZA REDUKCIJE KARBONILNE GRUPE DO METILENSKE (CH₂) GRUPE.

TO SE POSTIŽE KONVERZIJOM KARBONILNE GRUPE U TIO-ACETAL, KOJI SE ZATIM HIDROGENOLIZUJE DO METILENSKE GRUPE, DEJSTVOM NIKLA U PRAHU I VODONIKA. TAKAV, AKTIVNI NIKL, DOBIJA SE IZ LEGURE Ni/Al, DEJSTVOM VODENOG RASTVORA HIDROKSIDA (NaOH), PREMA POSTUPKU KOJI JE RAZVIO AMERIČKI HEMIČAR MURRAY RANEY, 1926. OVAKO DOBIJEN METALNI NIKL (U OBLIKU FINOG CRNOG PRAHA), PONAŠA SE KAO DOBAR KATALIZATOR U KATALITIČKIM HIDROGENIZACIJAMA, A TAKOĐE I U REAKCIJAMA CEPANJA (HIDROGENOLIZE) C-S VEZA. ZBOG BLAGIH USLOVA I SELEKTIVNOSTI, ŠIROKO SE KORISTI KOD SLOŽENIJIH MOLEKULA, KOJI IMAJU VIŠE OSETLJIVIH FUNKCIONALNIH GRUPA. SKRAĆENO SE OZNAČAVA KAO Ra-Ni I POSTOJI U BROJNIM VARIJETETIMA I AKTIVNOSTIMA. KOMERCIJALNO JE DOSTUPAN, ILI SE DOBIJA U LABORATORIJI IZ LEGURE Ni/Al. ZBOG NAČINA NA KOJI SE DOBIJA, U SEBI VEĆ SADRŽI VELIKU KOLIČINI ABSORBOVANOG VODONIKA. ČUVA SE POD VODOM, JER SE ABSORBOVANI VODONIK, U KONTAKTU SA KISEONIKOM IZ VAZDUHA, SPONTANO PALI (PIROFORAN JE).

PRIKAZANI PRIMER JE TRIVIJALAN, JER POSTAJE PENTAN.



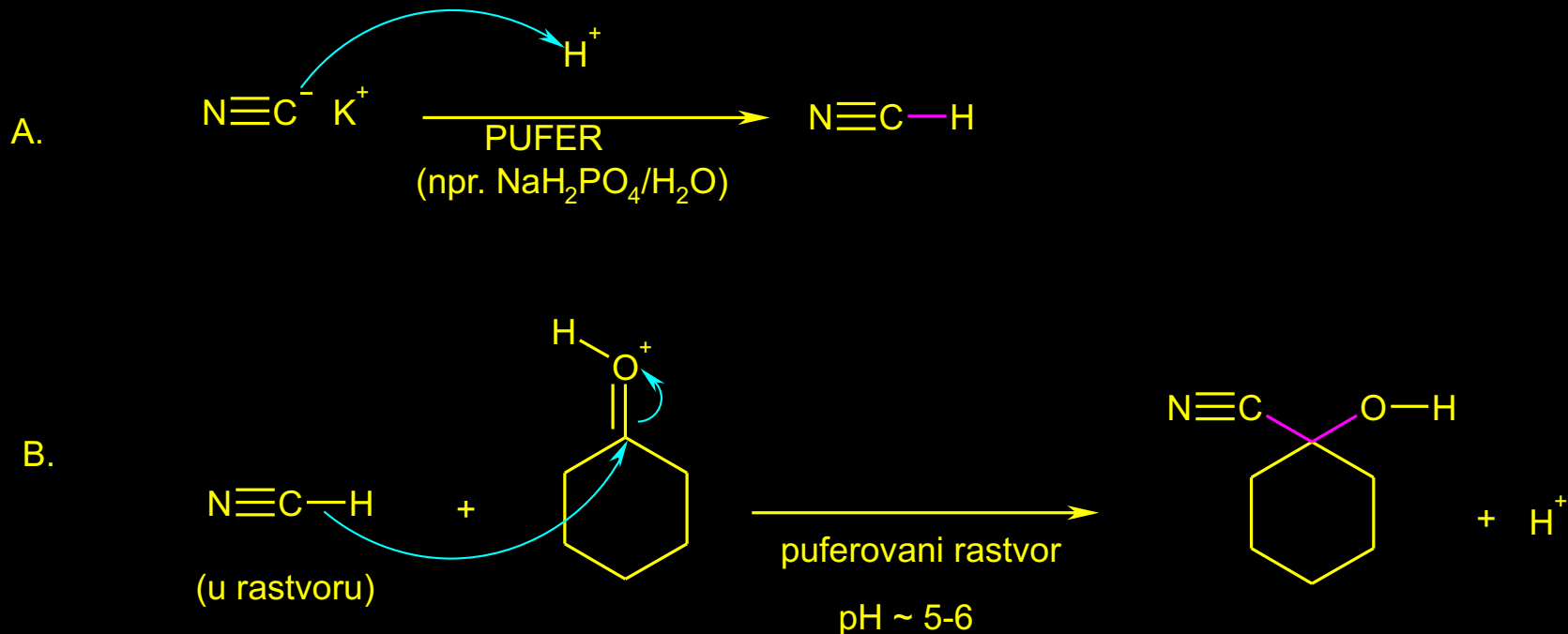
2. REAKCIJE ALDEHIDA I KETONA

2.1. PROTONOVANJE KARBONILNOG KISEONIKA POD KISELIM USLOVIMA I REAKCIJE KOJE ZATIM SLEDE.

2.1.3. DOBIJANJE I REAKCIJE CIJANHIDRINA.

ALDEHIDI I KETONI VRLO LAKO REGUJU SA CIJANOVODONIČNOM KISELINOM (H-CN), PRI ČEMU POSTAJU CIJANHIDRINI (1-HIDROKISI NITRILI). REAKCIJA PREDSTAVLJA ADICIJU HCN NA KARBONILNU GRUPU, OBIČNO POD BLAGO KISELIM USLOVIMA (pH~5-6).

TIPIČNO, REAKCIJA SE IZVODI U SMESI VODA/ALKOHOL, A HCN SE GENERIŠE U RASTVORU, IZ NaCN ILI KCN I RAZLIČITIH KISELIH PUFERA. (DODAVANJE ČISTE HCN JE NEPOTREBNO I KRAJNJE OPASNO JER JE IZUZETNO TOKSIČNA I ISPARLJIVA).



POD BAZNIM USLOVIMA, REAKCIJA MOŽE BITI REVERSNA (POSTAJE KARBONILNO JEDINJENJE I CN⁻).

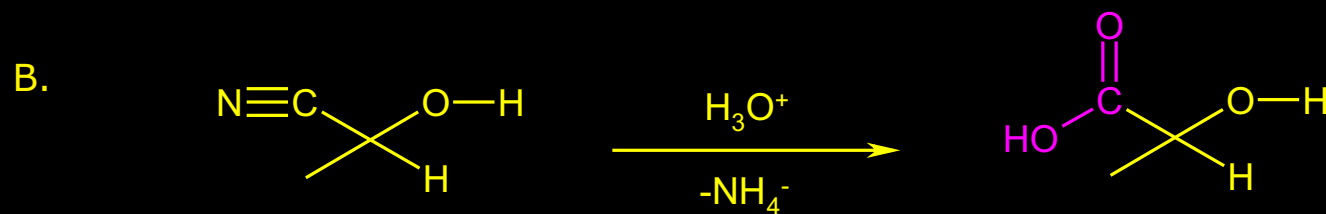
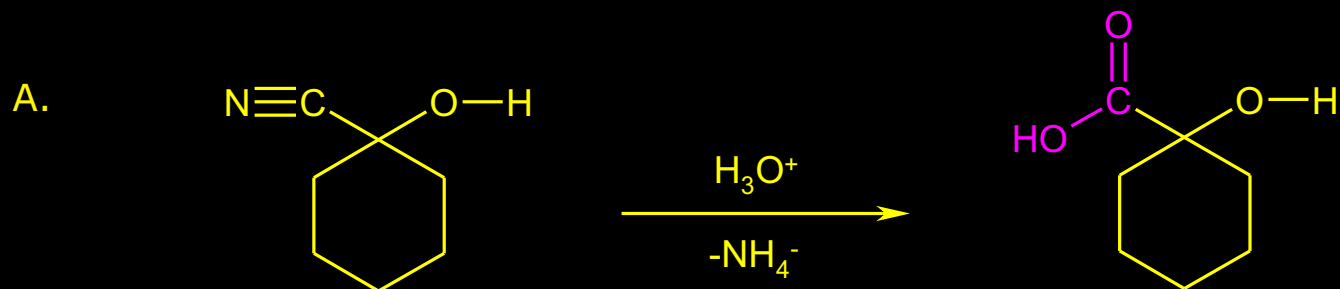
2. REAKCIJE ALDEHIDA I KETONA

2.1. PROTONOVANJE KARBONILNOG KISEONIKA POD KISELIM USLOVIMA I REAKCIJE KOJE ZATIM SLEDE.

2.1.3. DOBIJANJE I REAKCIJE CIJANHIDRINA.

CIJANHIDRINI SE ČESTO KORISTE ZA DOBIJANJE 1-HIDROKSI-KISELINA, HIROLIZOM POMOĆU VODENIH RASTVORA JAKIH KISELINA (HCl, razbl.H₂SO₄). REAKCIJA JE OPŠTEG KARAKTERA.

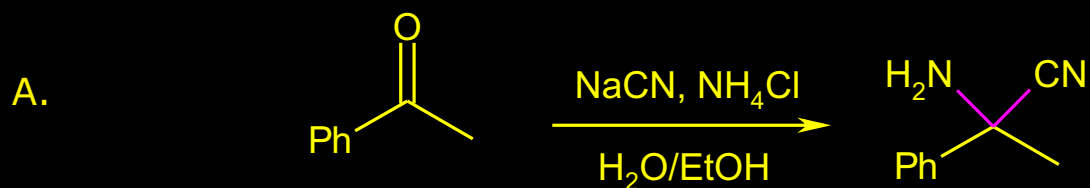
DETALJNO PRIKAZANO U OKVIRU HEMIJE KARBOKSILNIH KISELINA - HIDROLIZA NITRILA



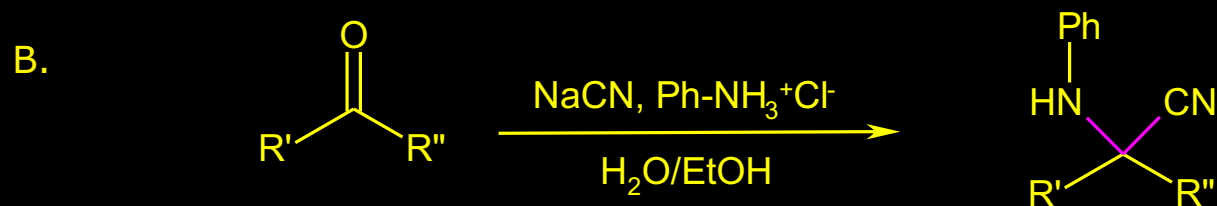
2. REAKCIJE ALDEHIDA I KETONA

2.1.4. DOBIJANJE I REAKCIJE 1-AMINO-NITRILA : ŠTREKER-ova (STRECKER) SINTEZA AMINO-KISELINA.

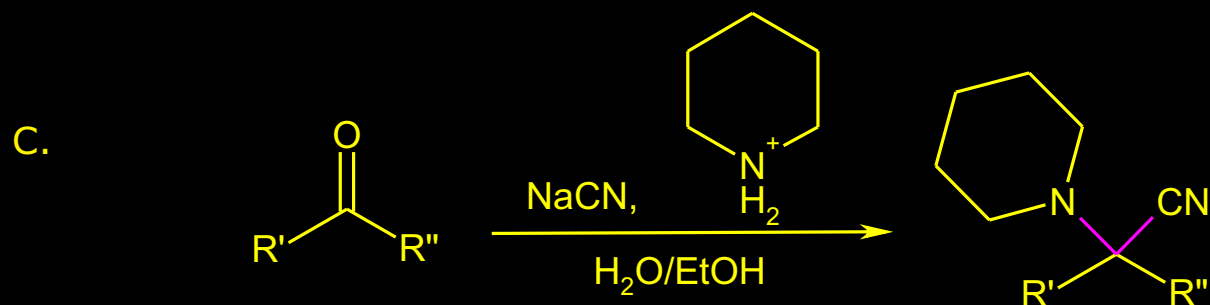
ALDEHIDI I KETONI VRLO LAKO REGUJU SA SMESOM H-CN I AMONIJAKA, PRI ČEMU POSTAJU 1-AMINO-NITRILI. REAKCIJA SE UOBIČAJENO IZVODI U VODI I/ILI ALKOHOLU PRI pH ~6-9. MEHANIZAM (KOJI OVDE NIJE PRIKAZAN) UKLJUČUJE REAKCIJU PROTONOVANE KARBONILNE GRUPE.



UMESTO NH₃ MOGU SE KORISTITI PRIMARNI I SEKUNDARNI AMINI, PRI ČEMU POSTAJU PROIZVODI ISTE OPŠTE STRUKTURE. REAGUJU RAZLIČITIJI PRIMARNI I SEKUNDARNI AMINI.



R', R'' =
ALKIL, ARIL, H

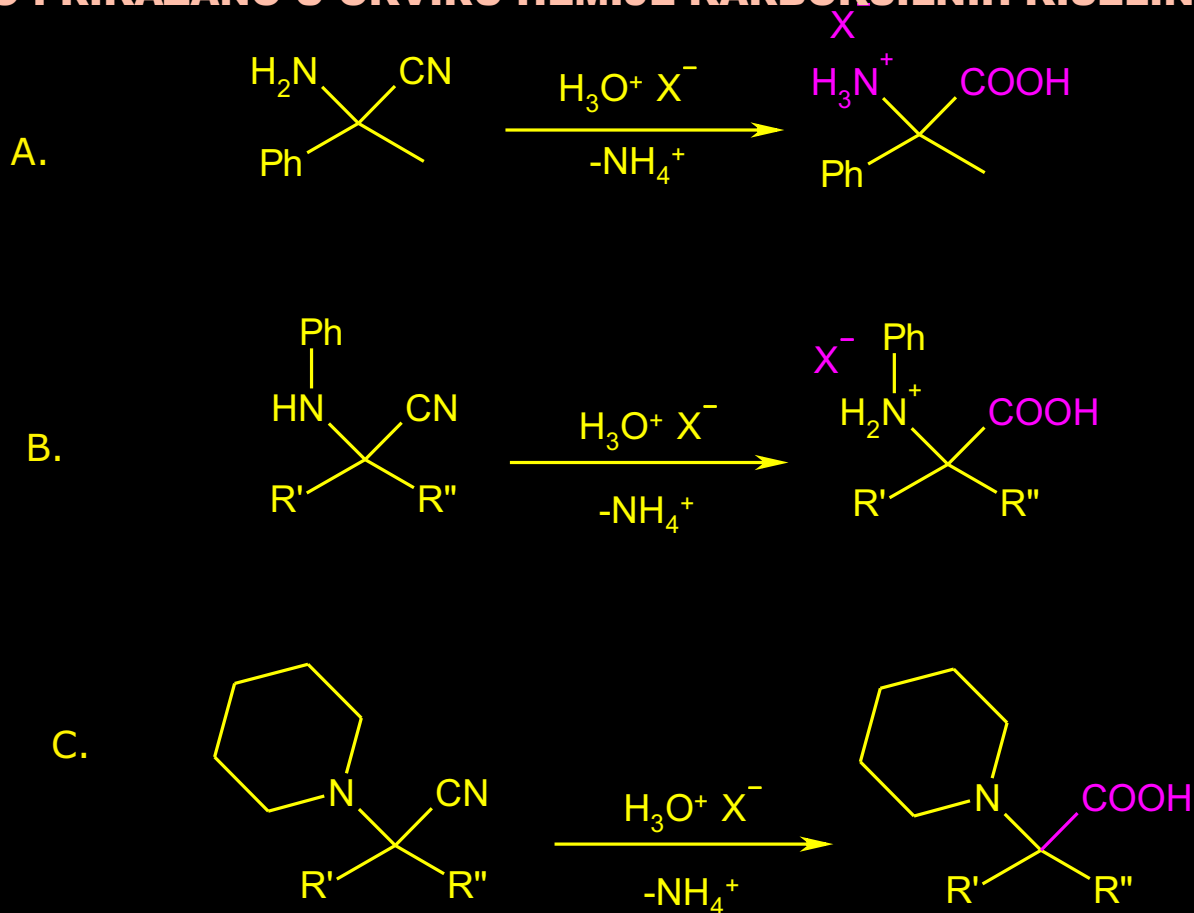


2. REAKCIJE ALDEHIDA I KETONA

2.1.4. DOBIJANJE I REAKCIJE 1-AMINO-NITRILA : ŠTREKER-ova (STRECKER) SINTEZA AMINO-KISELINA.

1-AMINO-NITRILI (α -AMINO-NITRILI) RELATIVNO LAKO HIDROLIZUJU, POD KISELIM USLOVIMA, I POSTAJU α -AMINO-KISELINE, U OBLIKU AMONIJUMOVIIH SOLI. REAKCIJA JE OPŠTEG KARAKTERA I DANAS SE ČESTO KORISTI ZA DOBIJANJE RACEMSKIH α -AMINO-KISELINA.

DETALJNO PRIKAZANO U OKVIRU HEMIJE KARBOKSILNIH KISELINA - HIDROLIZA NITRILA

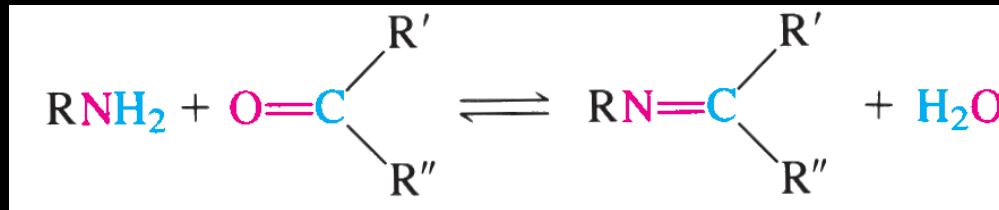


2. REAKCIJE ALDEHIDA I KETONA

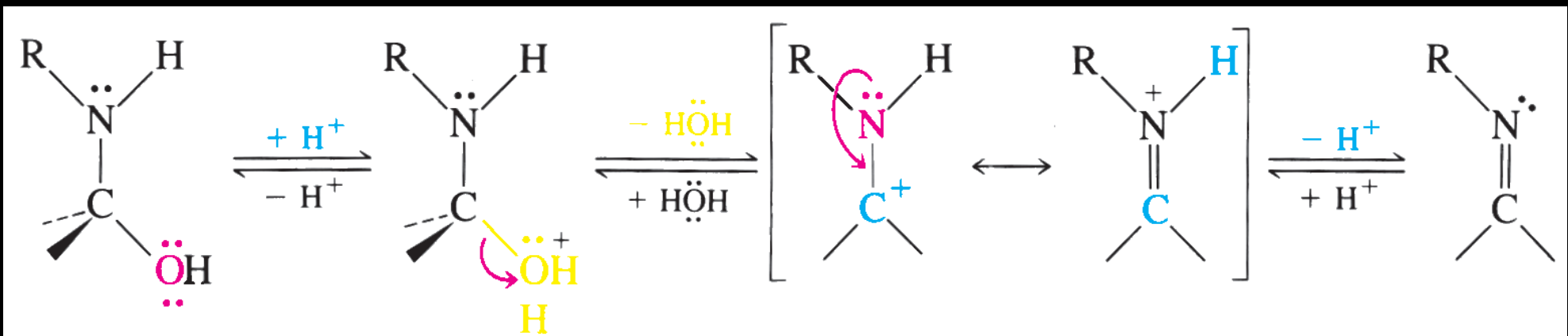
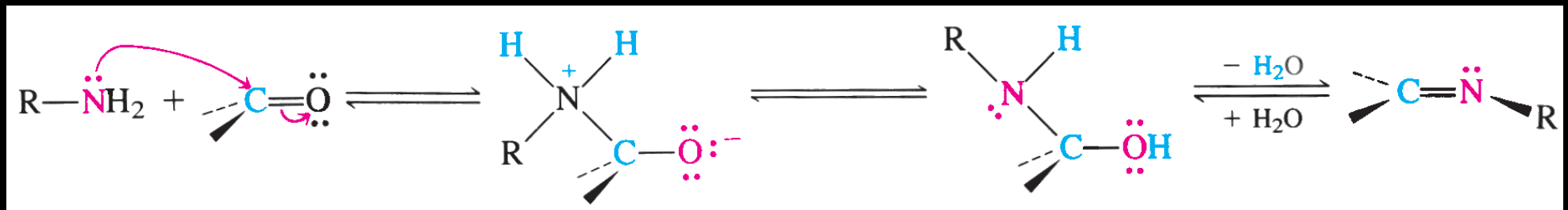
2.2. REAKCIJE NUKLEOFILA SA KARBONILNOM GRUPOM.

2.2.1 NUKLEOFILNE ADICIJE AMONIJAKA I PRIMARNIH AMINA - IMINI.

AMONIJAK UGLAVNOM NE GRADI STABILNE IMINE SA KARBONILNIM JEDINJENJIMA. MEĐUTIM, PRIMARNI AMINI REAGUJU I SA ALDEHIDIMA I SA KETONIMA I FORMIRAJU TERMODINAMIČKI STABILNE IMINE. MEĐUTIM, IMINI SU PODLOŽNI HIDROLIZI, TAKO DA JE REAKCIJA REVERZIBILNA, UKOLIKO SE VODA NE UKLJANJA IZ REAKCIONE SMESE. IMINI PREDSTAVLJAJU ZNAČAJNE INTERMEIDIJERE, PRE SVEGA U SINTEZI AMINA.



MEHANIZAM FORMIRANJA IMINA (SAMO INFORMATIVNO)



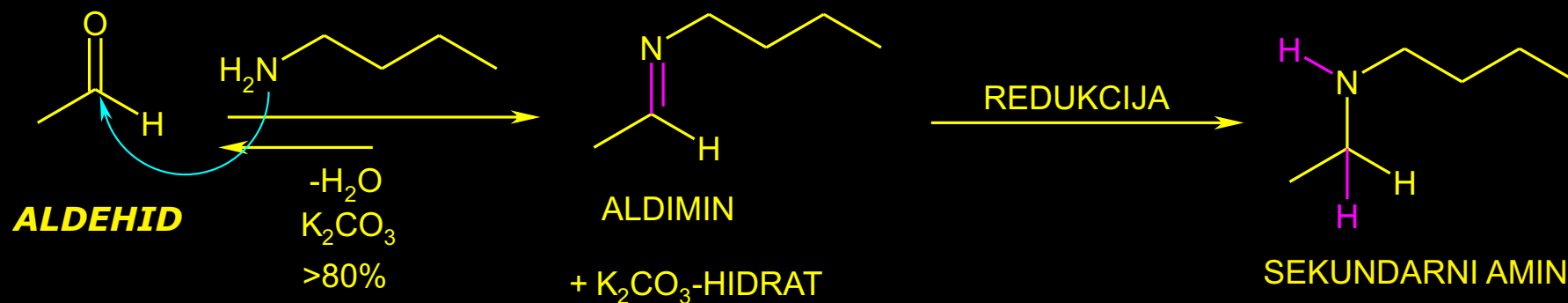
2. REAKCIJE ALDEHIDA I KETONA

2.2. REAKCIJE NUKLEOFILA SA KARBONILNOM GRUPOM.

2.2.1 NUKLEOFILNE ADICIJE AMONIJAKA I PRIMARNIH AMINA - IMINI.

PRIMERI: POSTAJANJE IMINA REAKCIJOM PRIMARNIH AMINA I ALDEHIDA ILI KETONA

REAKCIJA JE ČESTO REVERZIBILNA: PRILIKOM KONDENZACIJE, IZDVAJA SE VODA KOJA HIDROLIZUJE POSTALI IMIN (POMERA RAVNOTEŽU U LEVO). TO SE SPREČAVA DODAVANJEM REAGENASA KOJI HEMIJSKI VEZUJU VODU I TAKO POMERAJU RAVNOTEŽU U DESNO. NPR. ANHIDROVANI K_2CO_3 HEMIJSKI VEZUJE VODU, JER POSTAJE STABILAN HIDRAT. DOBIJENI IMIN SE MOŽE IZOLOVATI A ZATIM REDUKOVATI RAZLIČITIM REAGENSIMA DO AMINA.



2. REAKCIJE ALDEHIDA I KETONA

2.2. REAKCIJE NUKLEOFILA SA KARBONILNOM GRUPOM.

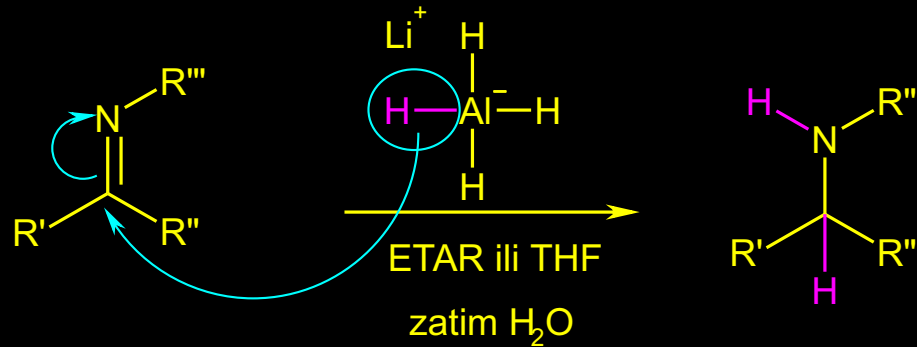
2.2.1 NUKLEOFILNE ADICIJE AMONIJAKA I PRIMARNIH AMINA - IMINI.

REDUKCIJE IMINA DO AMINA.

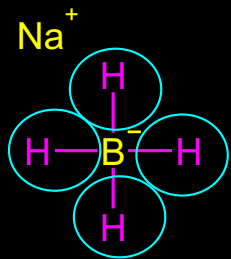
IMINI SE MOGU REDUKOVATI VELIKIM BROJEM REDUKUJUĆIH SREDSTAVA DO AMINA.

NAJČEŠĆE SE KORISTE **KOMPLEKSNI METALNI HIDRIDI**.

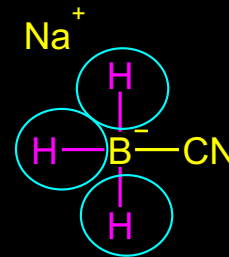
OPŠTI PRIMERI:



KORISTE SE I DRUGI KOMPLEKSNI HIDRIDI, KAO NaBH₄ ili NaBH₃CN:



U ALKOHOLU
I U PRISUSTVU
KISELINE
(kao CH₃COOH)



U ALKOHOLU
I U PRISUSTVU
KISELINE
(kao CH₃COOH)

NATRIJUM-CIJANOBORHIDRID; SELEKTIVAN I EFIKASAN REAGENS ZA REDUKCIJE IMINA U KISELOJ SREDINI. VRLO JE OTROVAN, MOŽE DA OSLOBODI HCN!

2. REAKCIJE ALDEHIDA I KETONA

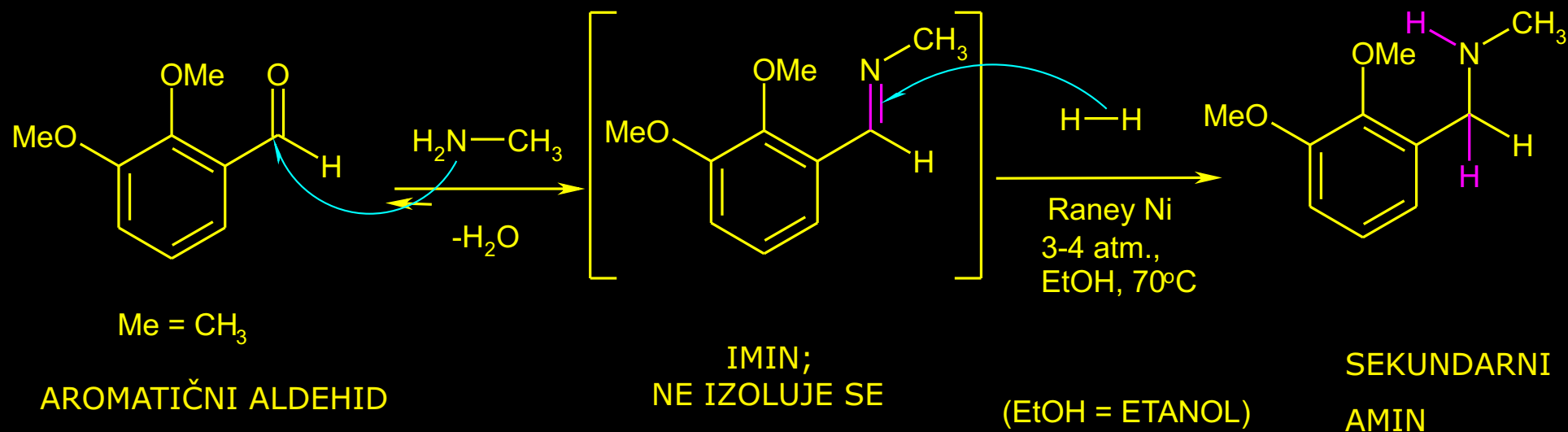
2.2. REAKCIJE NUKLEOFILA SA KARBONILNOM GRUPOM.

2.2.1 NUKLEOFILNE ADICIJE AMONIJAKA I PRIMARNIH AMINA - IMINI.

REDUKCIJE IMINA DO AMINA.

ZA REDUKCIJE IMINA KORISTI SE I **KATALITIČKA HIDROGENIZACIJA**

PRIMER:



2. REAKCIJE ALDEHIDA I KETONA

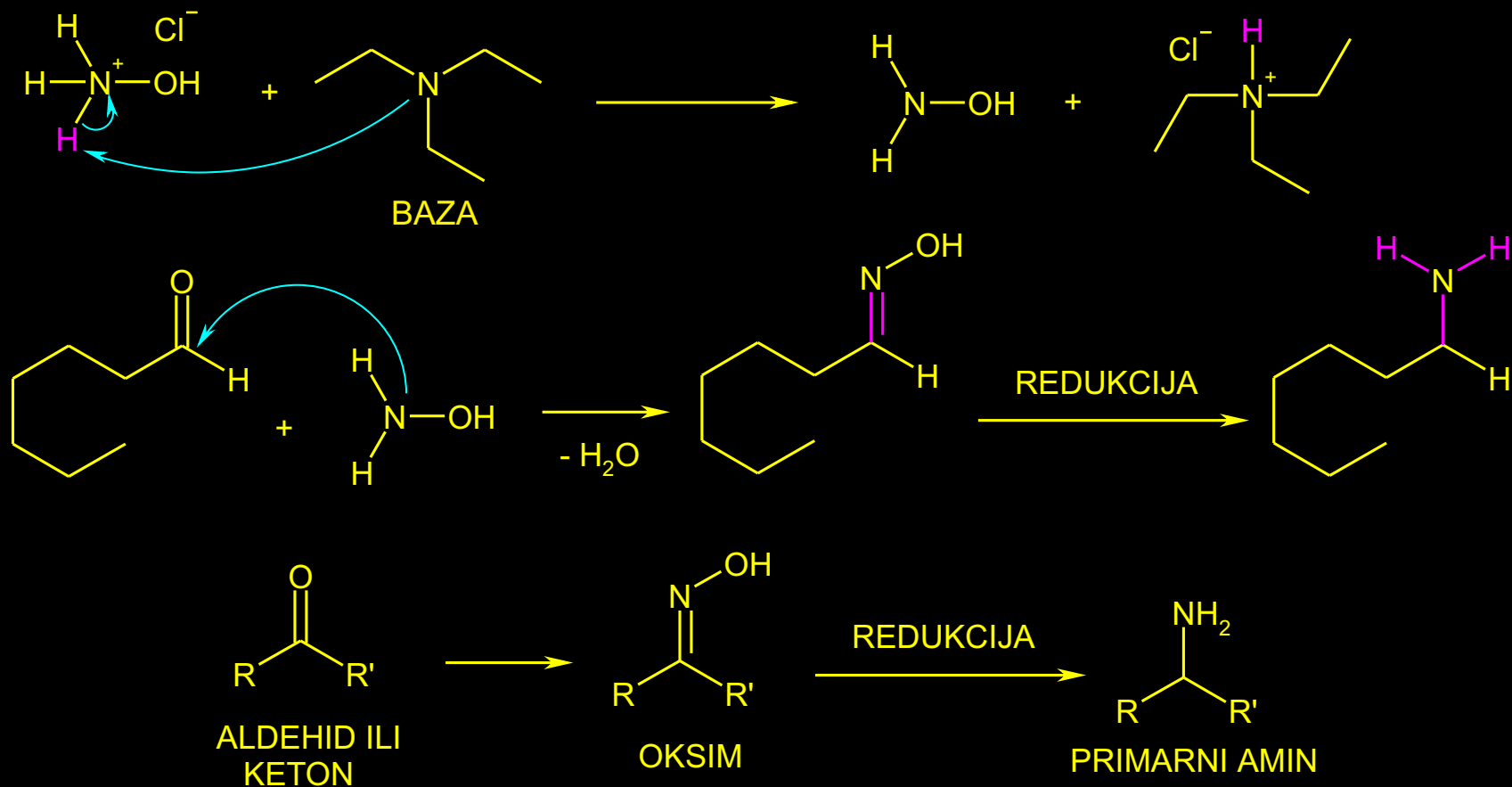
2.2. REAKCIJE NUKLEOFILA SA KARBONILNOM GRUPOM.

2.2.2 NUKLEOFILNE ADICIJE HIDROKSIL-AMINA (HO-NH₂) I HIDRAZINA (R-NH-NH₂).

DOBIJANJE I REDUKCIJE OKSIMA TAKOĐE PRIKAZANO U HEMIJI AMINA

HIDROKSIL-AMIN JE U SLOBODNOM OBLIKU NESTABILAN. KOMERCIJALNI REAGENS JE HLORHIDRATNA SO (HIDROKSILAMIN HLORHIDRAT). U REAKCIONU SMESU SE DODAJE BAZA (npr. TRIETILAMIN, K₂CO₃ i dr.), PRI ČEMU ACIDO-BAZNOM REAKCIJOM *in situ* POSTAJE SLOBODAN HIDROKSIL-AMIN. OVAJ REGENS JE DOBAR NUKLEOFIL I IREVERZIBILNO REAGUJE SA KARBONILNOM GRUPOM ALDEHIDA I KETONA, PRI ČEMU POSTAJU OKSIMI.

OKSIMI SE UGLAVNOM PRIMENJUJU ZA REDUKCIJU DO PRIMARNIH AMINA. REAKCIJA IMA ŠIRU PRIMENU.



2. REAKCIJE ALDEHIDA I KETONA

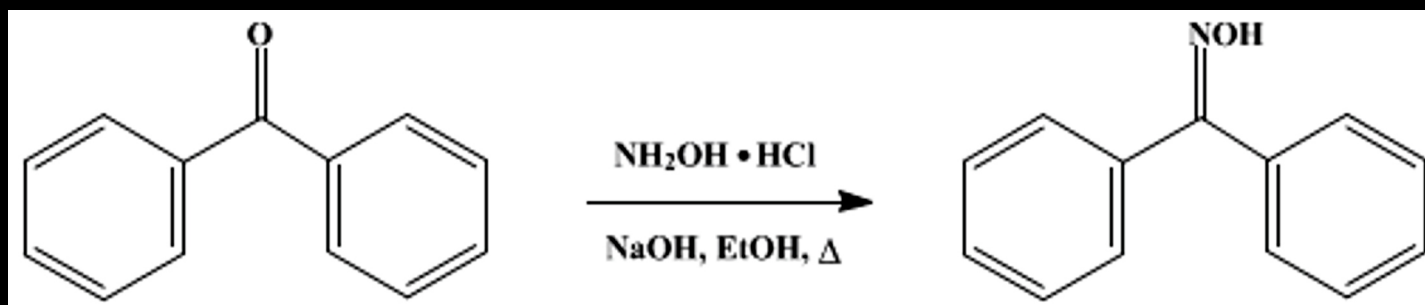
2.2. REAKCIJE NUKLEOFILA SA KARBONILNOM GRUPOM.

2.2.2 NUKLEOFILNE ADICIJE HIDROKSIL-AMINA (HO-NH₂) I HIDRAZINA (R-NH-NH₂).

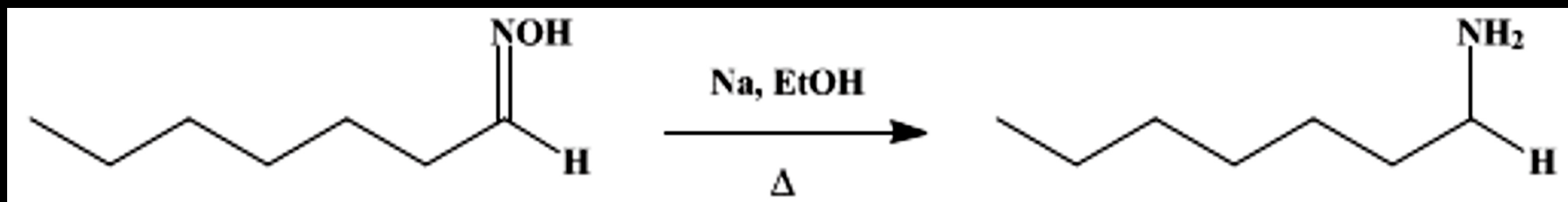
PRIMERI DOBIJANJA I/ILI REDUKCIJE OKSIMA:

TAKOĐE PRIKAZANO U HEMIJI AMINA

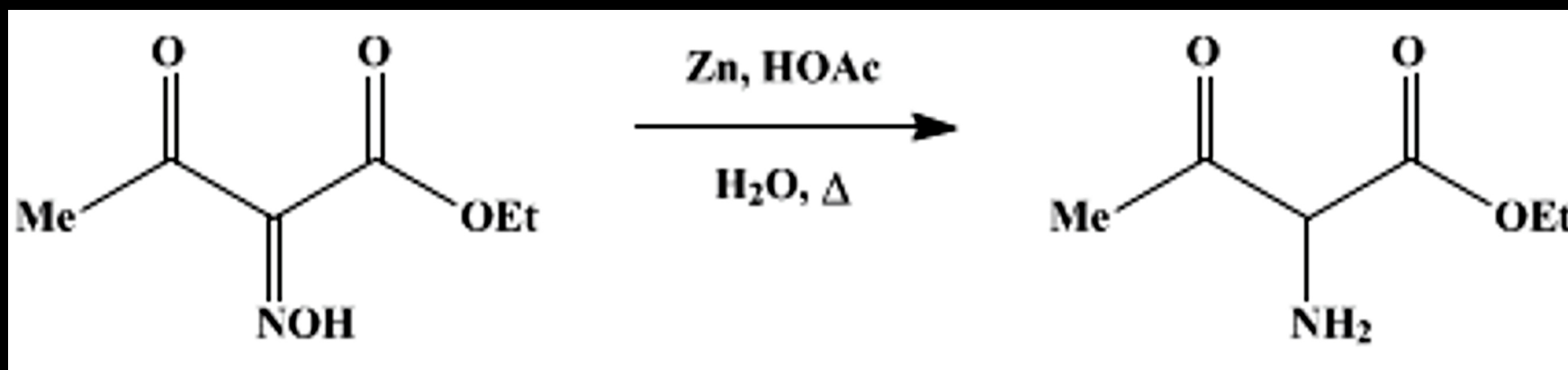
A.



B.



C.



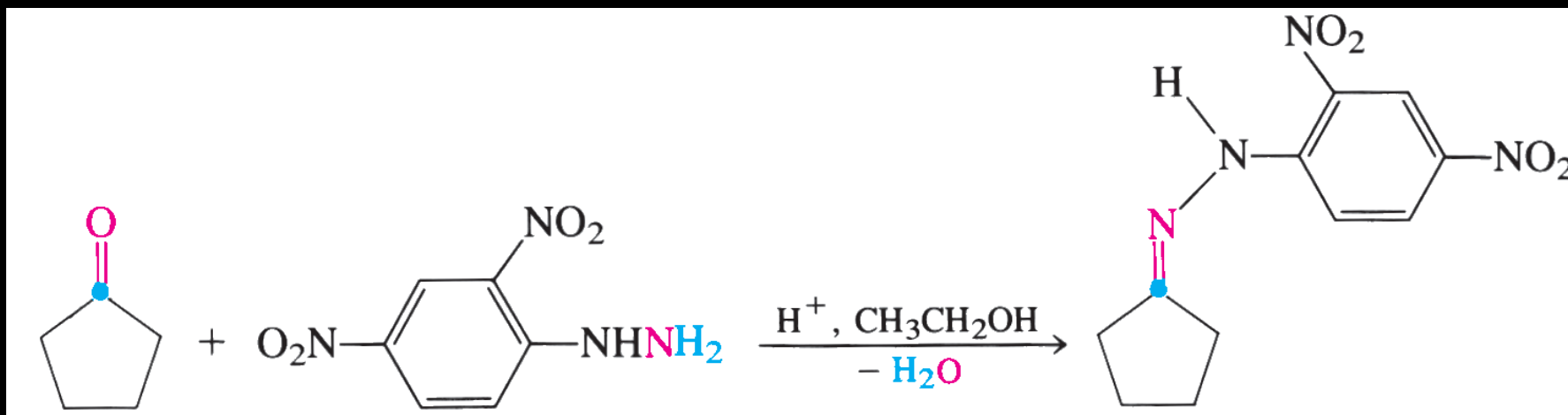
2. REAKCIJE ALDEHIDA I KETONA

2.2. REAKCIJE NUKLEOFILA SA KARBONILNOM GRUPOM.

2.2.2 NUKLEOFILNE ADICIJE HIDROKSIL-AMINA (HO-NH₂) I HIDRAZINA (R-NH-NH₂).

DOBIJANJE I PRIMENA HIDRAZONA

RAZLIČITI SUPSTITUISANI HIDRAZINI (KAO NPR: Ph-NH-NH₂, FENIL-HIDRAZIN), REAGUJU SA ALDEHIDIMA I KETONIMA, PRI ČEMU POSTAJU HIDRAZONI - STABILNA KRISTALNA JEDINJENJA KOJA IMAJU PRECIZNE TAČKE TOPLJENJA. RANIJE (PRE UVOĐENJA INSTRUMENTALNIH METODA), ŠIROKO SU KORIŠĆENI ZA IDENTIFIKACIJU KARBONILNIH JEDINJENJA (E. FISHER JE KORISTIO HIDRAZONE ŠEĆERA ZA NJIHOVU IDENTIFIKACIJU). U NOVIJE VREME SE REĐE KORISTE.



2. REAKCIJE ALDEHIDA I KETONA

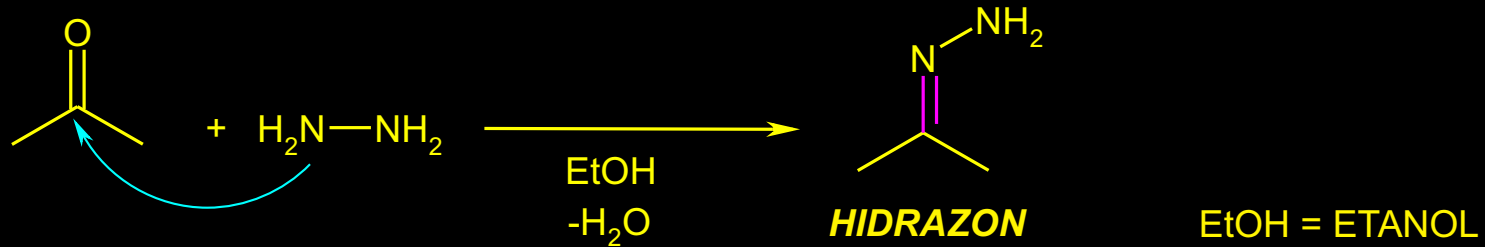
2.2. REAKCIJE NUKLEOFILA SA KARBONILNOM GRUPOM.

2.2.2 NUKLEOFILNE ADICIJE HIDROKSIL-AMINA (HO-NH₂) I HIDRAZINA (R-NH-NH₂).

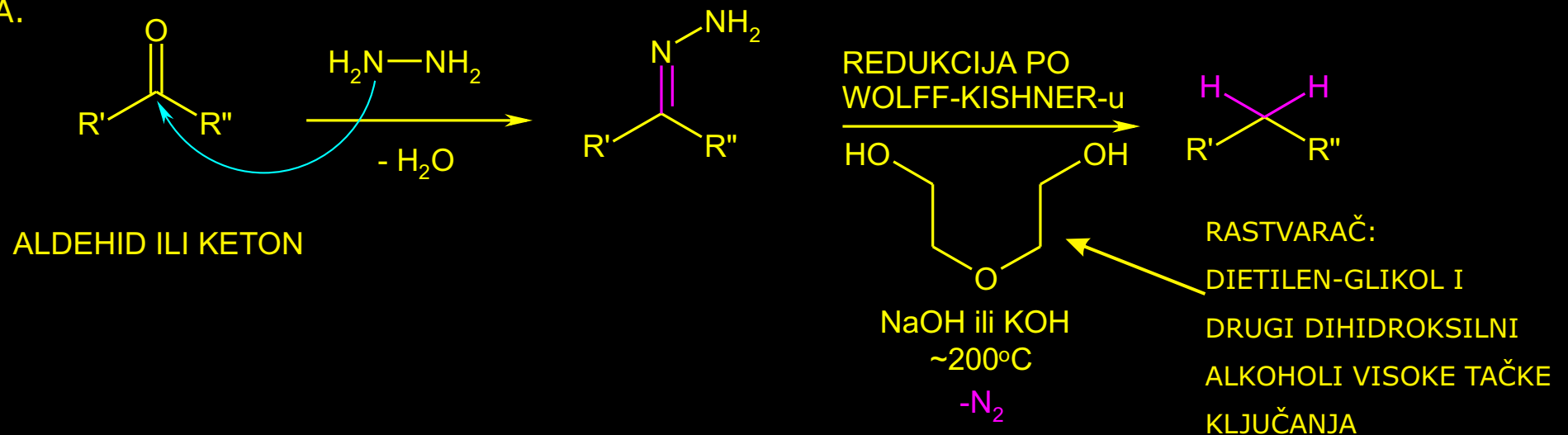
DOBIJANJE I PRIMENA HIDRAZONA

SAM HIDRAZIN (NH₂-NH₂) TAKOĐE LAKO REAGUJU SA KARBONILNIM JEDINJENJIMA (ALDEHIDIMA I KETONIMA), PRI ČEMU POSTAJU PRIMARNI HIDRAZONI.

PRIMER:



PRIMARNI HIDRAZONI PREDSTAVLJAJU ZNAČAJNE INTERMEĐIJERE, JER SE KORISTE U REDUKCIJI KARBONILNE GRUPE DO METILENSKE (CH₂), PO METODI VOLF-KIŽNERA (WOLFF-KISHNER). REAKCIJA JE OPŠTEG KARAKTERA, ALI SU USLOVI VRLO ENERGIČNI I NISU KOMPETIBILNI SA MNOGIM FUNKCIONALNIM GRUPAMA.

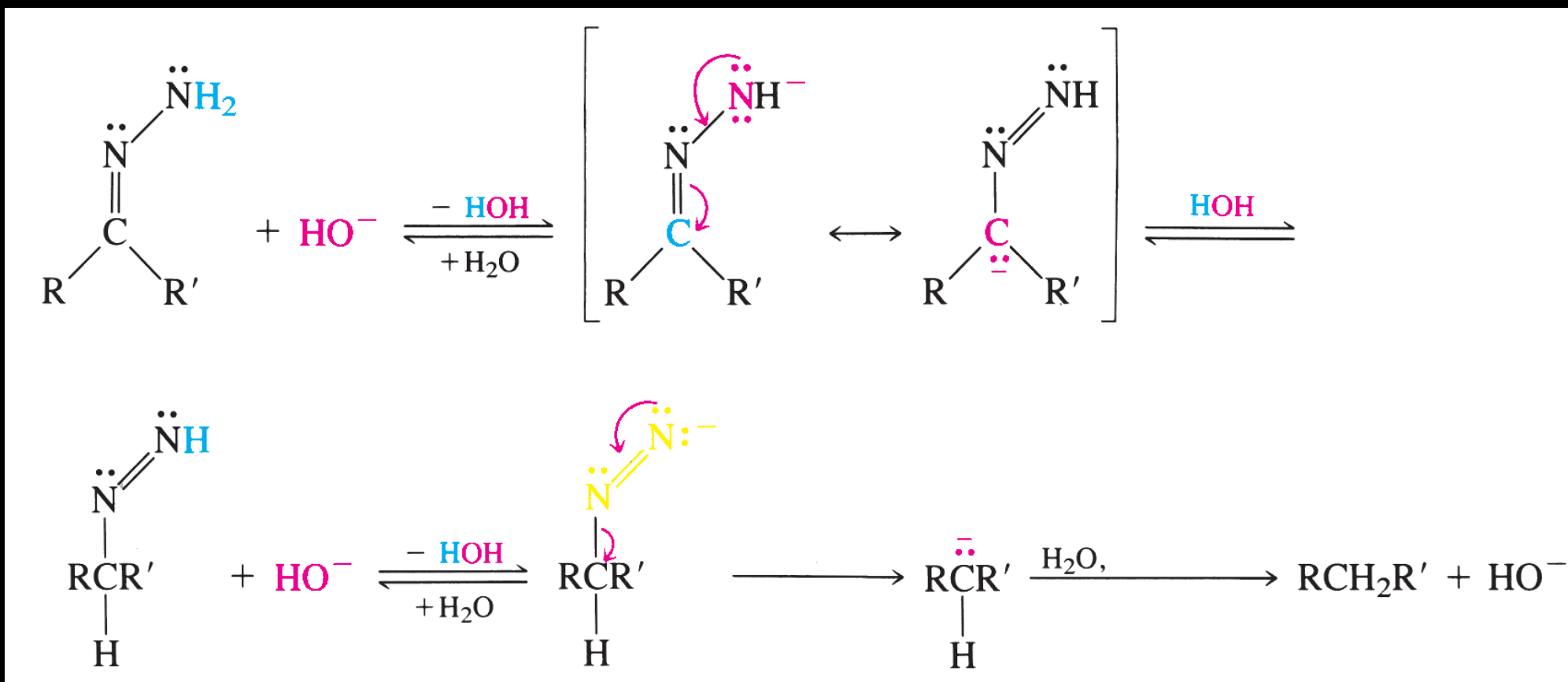


2. REAKCIJE ALDEHIDA I KETONA

2.2. REAKCIJE NUKLEOFILA SA KARBONILNOM GRUPOM.

2.2.2 NUKLEOFILNE ADICIJE HIDROKSIL-AMINA (HO-NH₂) I HIDRAZINA (R-NH-NH₂).

MEHANIZAM REDUKCIJE PO VOLF-KIŽNERA-u (WOLFF-KISHNER) -samo informativno

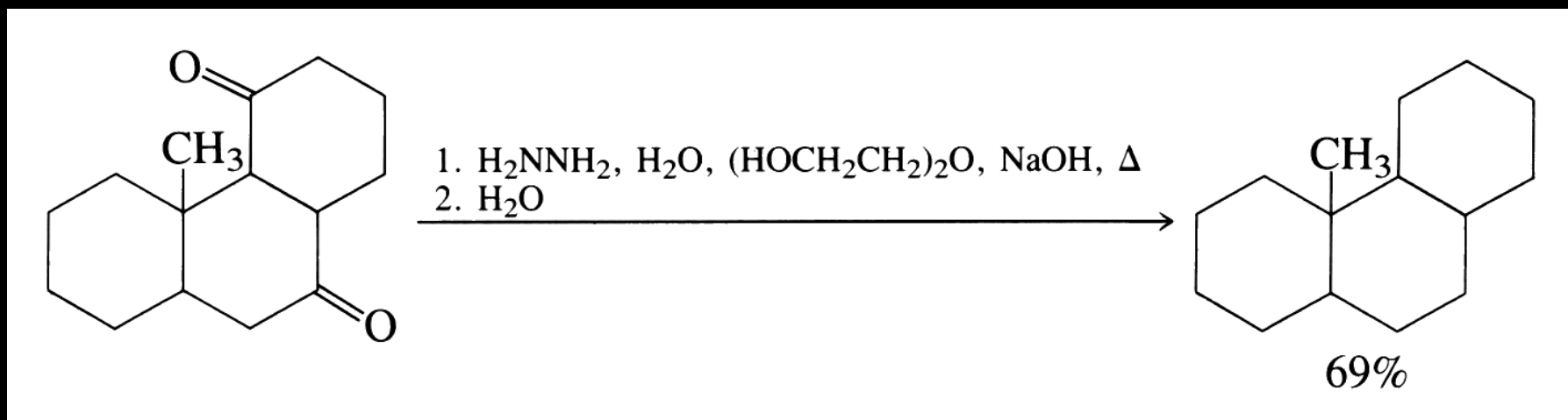
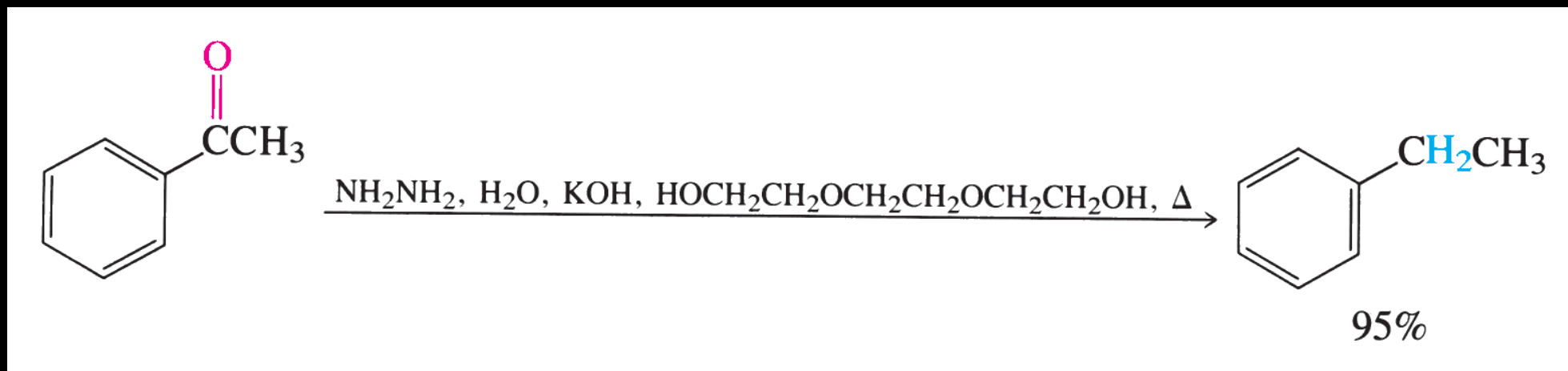


2. REAKCIJE ALDEHIDA I KETONA

2.2. REAKCIJE NUKLEOFILA SA KARBONILNOM GRUPOM.

2.2.2 NUKLEOFILNE ADICIJE HIDROKSIL-AMINA (HO-NH₂) I HIDRAZINA (R-NH-NH₂).

PRIMERI REDUKCIJE KETONA DO METILENSKIH GRUPA, PO METODI VOLF-KIŽNERA (WOLFF-KISHNER).

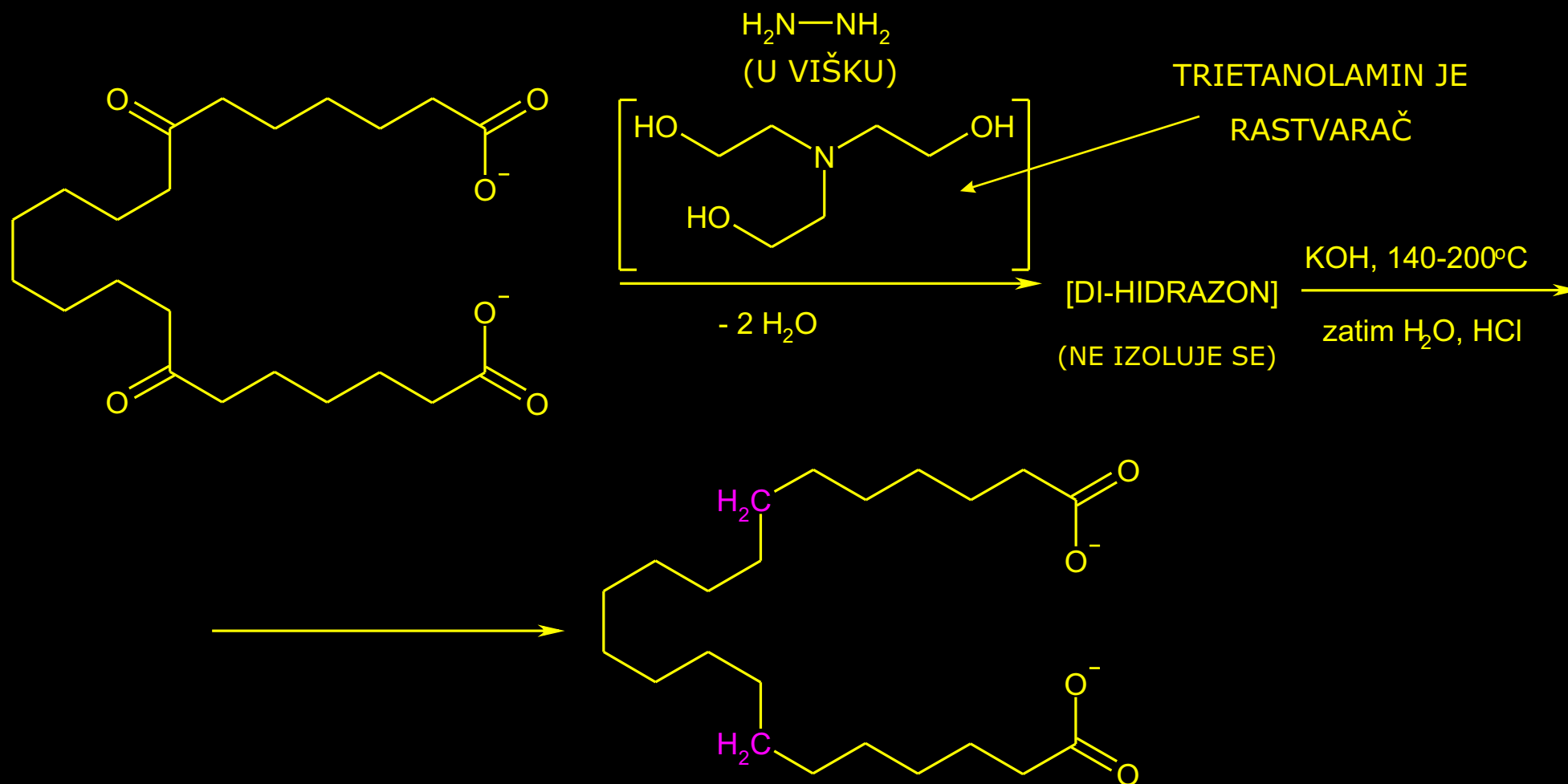


2. REAKCIJE ALDEHIDA I KETONA

2.2. REAKCIJE NUKLEOFILA SA KARBONILNOM GRUPOM.

2.2.2 NUKLEOFILNE ADICIJE HIDROKSIL-AMINA (HO-NH₂) I HIDRAZINA (R-NH-NH₂).

PRIMER REDUKCIJE JEDINJENJA SA DVE KARBONILNE GRUPE DO METILENSKIH GRUPA, PO METODI VOLF-KIŽNERA (WOLFF-KISHNER).

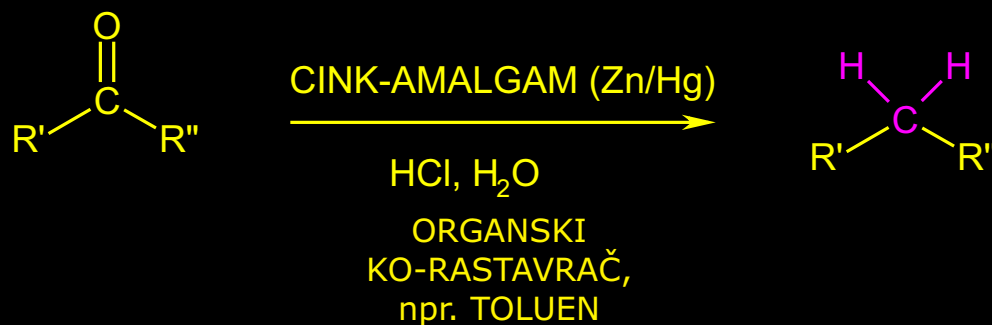


2. REAKCIJE ALDEHIDA I KETONA

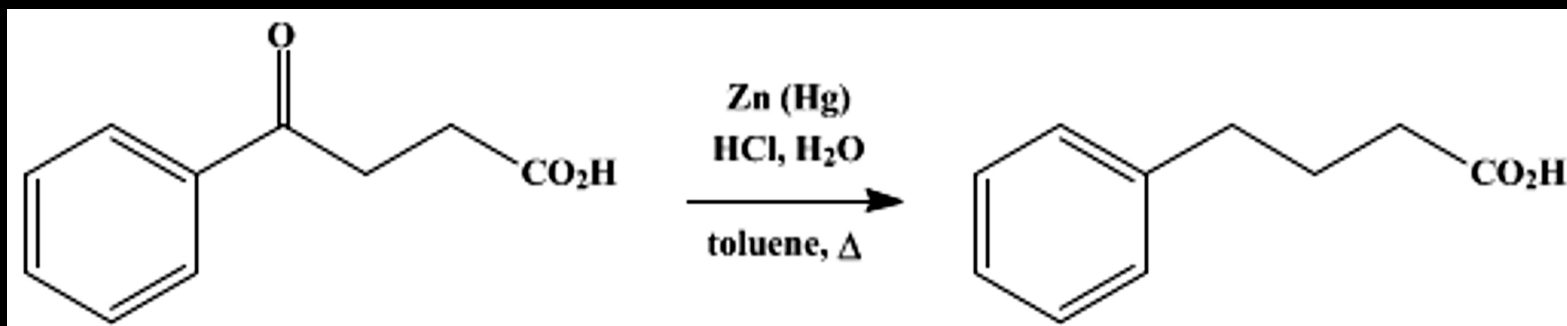
REDUKCIJE KARBONILNE GRUPE DO METILENSKE GRUPE, PO METODI KLEMENZEN-a (CLEMMENSEN).

PREMA OVOM POSTUPKU, KARBONILNA GRUPA KETONA SE REDUKUJE DO METILENA U JAKO KISELOJ SREDINI, KORISTEĆI CINK AMALGAM (Zn/Hg) KAO REDUKUJUĆE SREDSTVO. (REDUCENS JE METALNI CINK, DOK SE AMALGAM KORISTI SAMO DA BI SPREČIO NEŽELJENU REAKCIJU CINKA SA KISELINOM I IZDVAJANJE VODONIKA). KAO KISELINA, OBIČNO SE KORISTI HCl.

MEHANIZAM REAKCIJE NIJE POZNAT, ALI SE ZNA DA ALKOHOLI NISU REAKCIONI INTERMEDIJERI.



PRIMER:

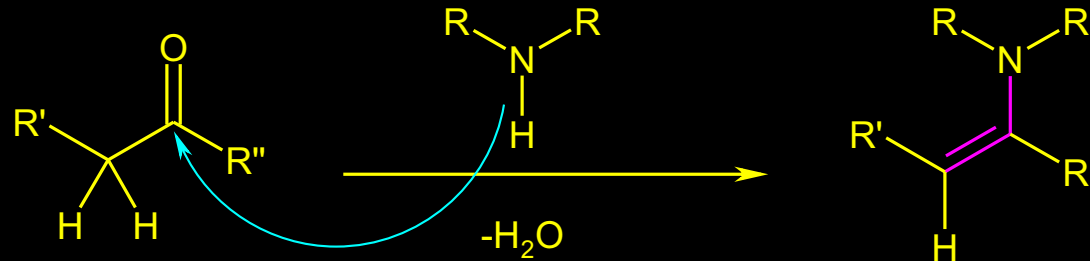


2. REAKCIJE ALDEHIDA I KETONA

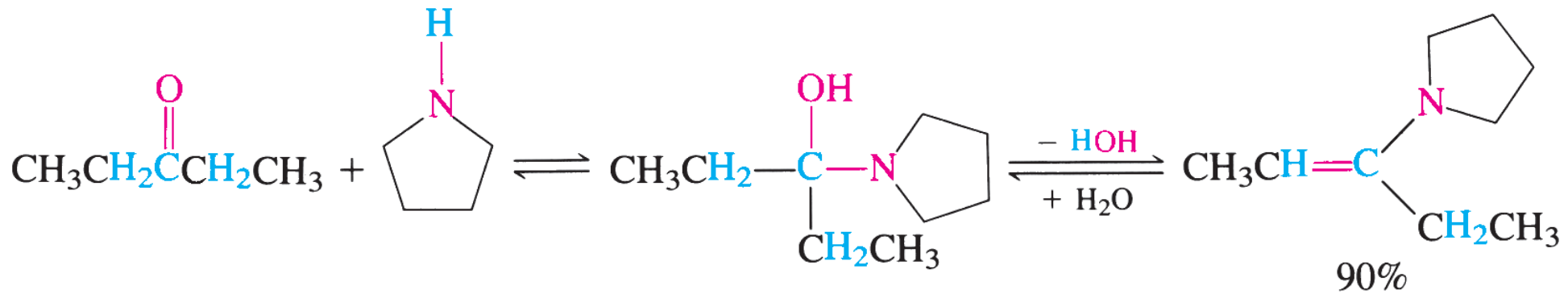
2.2. REAKCIJE NUKLEOFILA SA KARBONILNOM GRUPOM.

2.2.3 NUKLEOFILNE ADICIJE SEKUNDARNIH AMINA - DOBIJANJE I REAKCIJE ENAMNA

ALDEHIDI I KETONI KOJI IMAJU ENOLIZABILNE H-ATOME, REAGUJU SA SEKUNDARNIM AMINIMA TAKO ŠTO FORMIRAJU ENAMINE.



MEHANIZAM (SAMO INFORMATIVNO)



2. REAKCIJE ALDEHIDA I KETONA

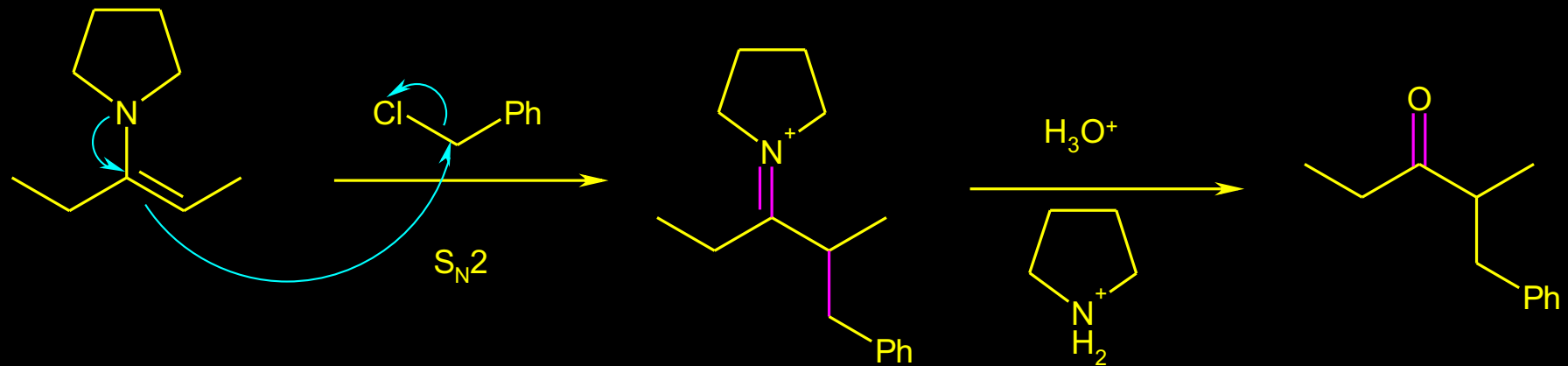
2.2. REAKCIJE NUKLEOFILA SA KARBONILNOM GRUPOM.

2.2.3 NUKLEOFILNE ADICIJE SEKINDARNIH AMINA

PRIMENA ENAMINA U SINTEZI

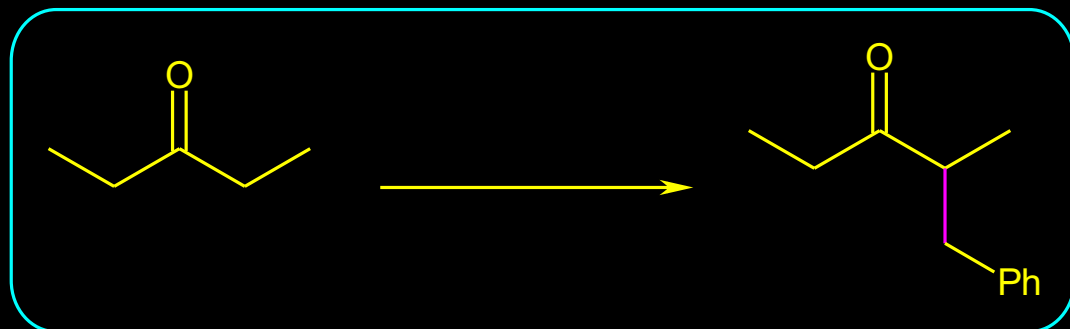
ENAMINI SU SELEKTIVNI NUKLEOFILI KOJI REAGUJU SA ELEKTROFILIMA KAO ŠTO SU HALOGEN-ALKANI. PRI TOME DOLAZI DO S_N2 SUPSTITUCIJE I ALKILOVANJA, TAKO DA POSTAJE NOVA C-C VEZA. POSLE HIDROLIZE, DOBIJA SE MONO-ALKILOVANI KETON.

DAKLE ALKILOVANJE ENAMINA JE INDIREKTNA, SELEKTIVNA METODA ZA DOBIJANJE MONO-ALKILOVANIH KETONA. (DIREKTNO ALKILOVANJE KETONA, PREKO ENOLATNOG ANJONA, NIJE EFIKASNA METODA, JER POSTAJU SMESE MONO, DI I TRI ALKILOVANIH PROIZVODA).



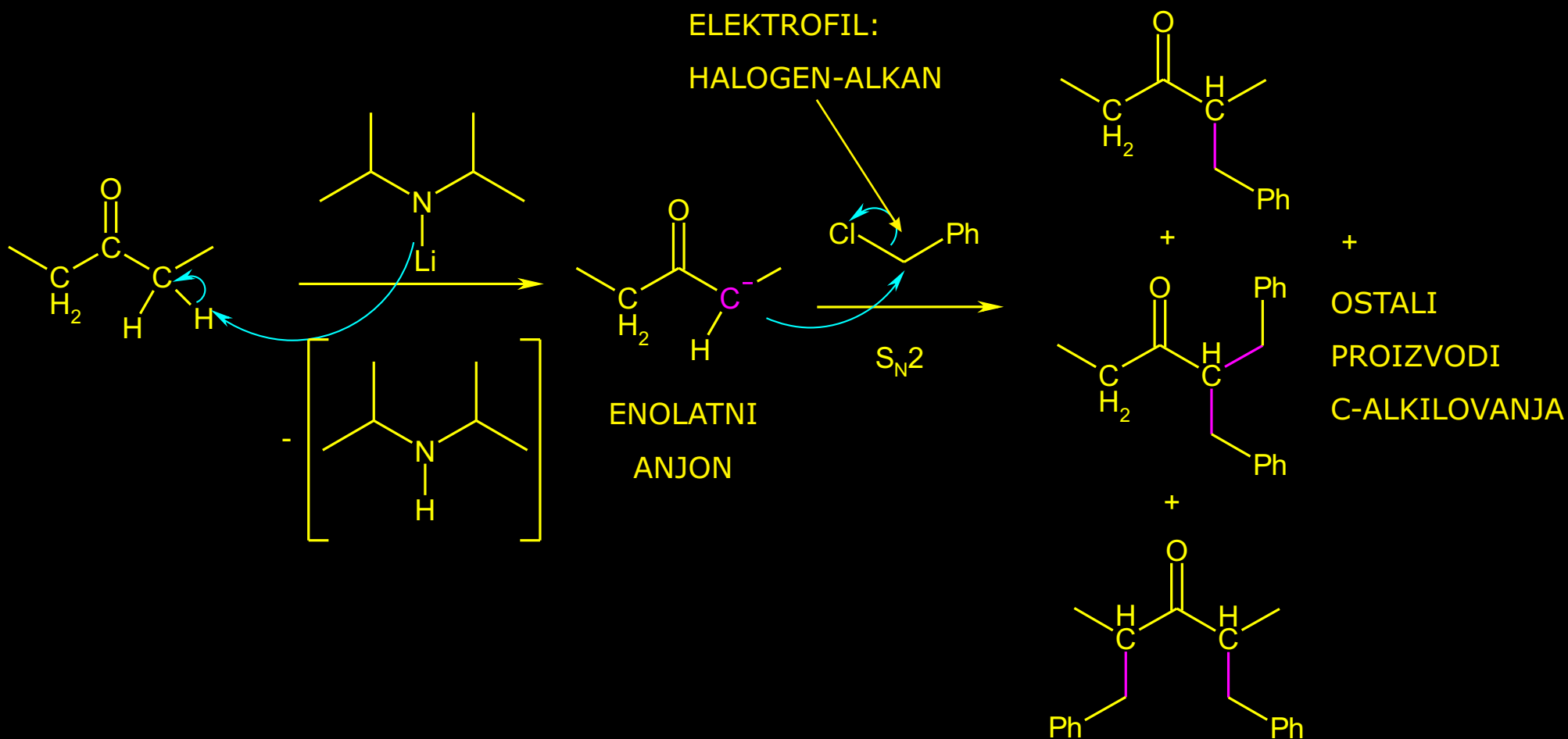
UKUPNA REAKCIJA:

3-PENTANON SE SELEKTIVNO MONO-ALKILUJE U POLOŽAJU 2, PREKO ENAMINSKOG INTERMEDIJERA.



2. REAKCIJE ALDEHIDA I KETONA

ALTERNATIVA ALKILOVANJU ENAMINA JE DIREKTNO ALKILOVANJE ENOLATNIH ANJONA, KOJI POSTAJU DEJSTVOM JAKIH BAZA (KAO LDA), NA ENOLIZABILNE KETONE I ALDEHIDE. MEĐUTIM, TO NIJE EFIKASNA METODA, JER POSTAJU SMESE MONO, DI I TRI ALKILOVANIH PROIZVODA. ZBOG TOGA JE ALKILOVANJE ENAMINA OBIČNO BOLJA METODA.

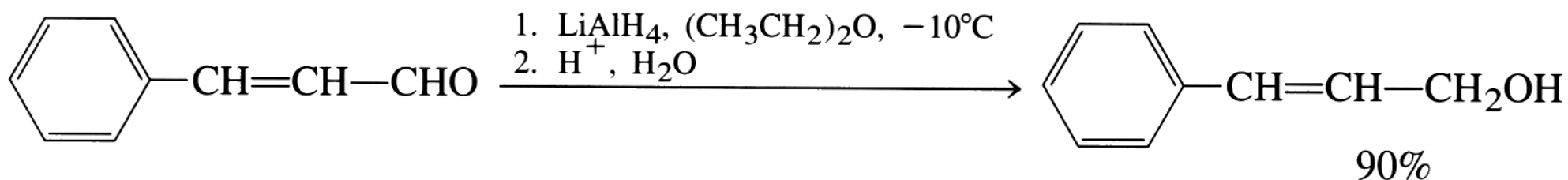


2. REAKCIJE ALDEHIDA I KETONA

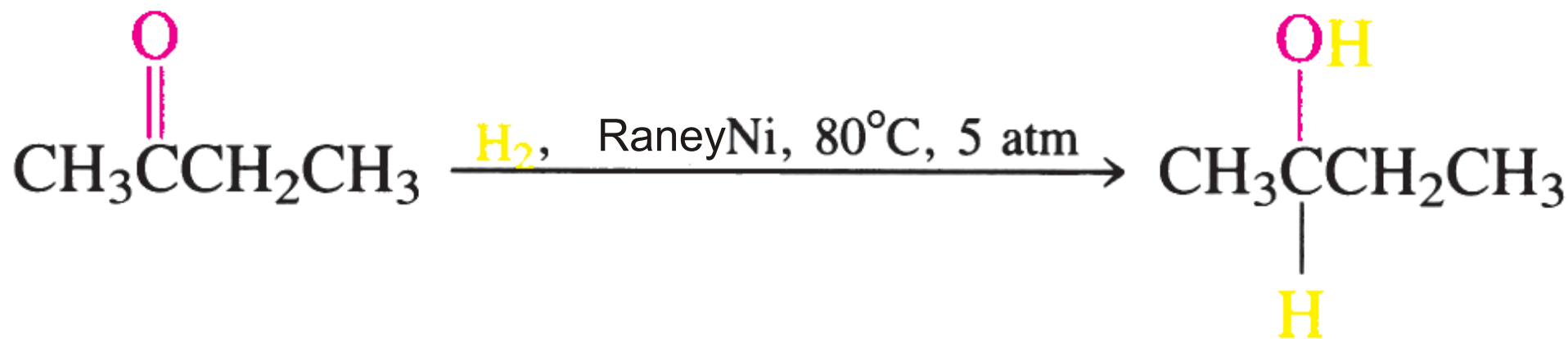
[DETALJNO PRIKAZANO U OKVIRU REAKCIJA DOBIJANJA ALKOHOLA]

REAKTIVNOST KARBONILNE GRUPE: JONSKE ADICIJE KARBONILNE GRUPE

REDUKCIJE METALNIM HIDRIDIMA (NaBH, LiAlH)

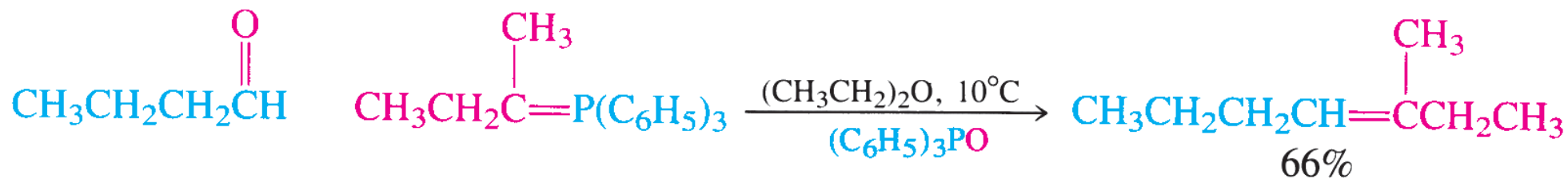
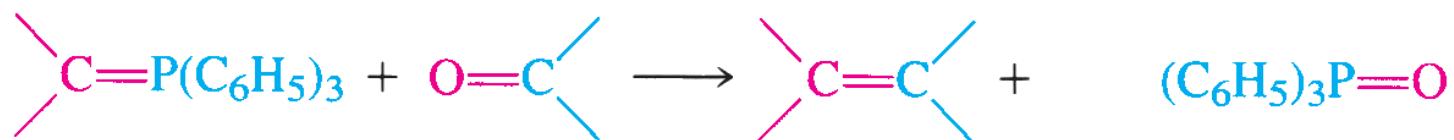


REDUKCIJA KARBONILNE GRUPE KATALITIČKOM HIDROGENIZACIJOM



[DETALJNO PRIKAZANO U OKVIRU REAKCIJE DOBIJANJA ALKENA]

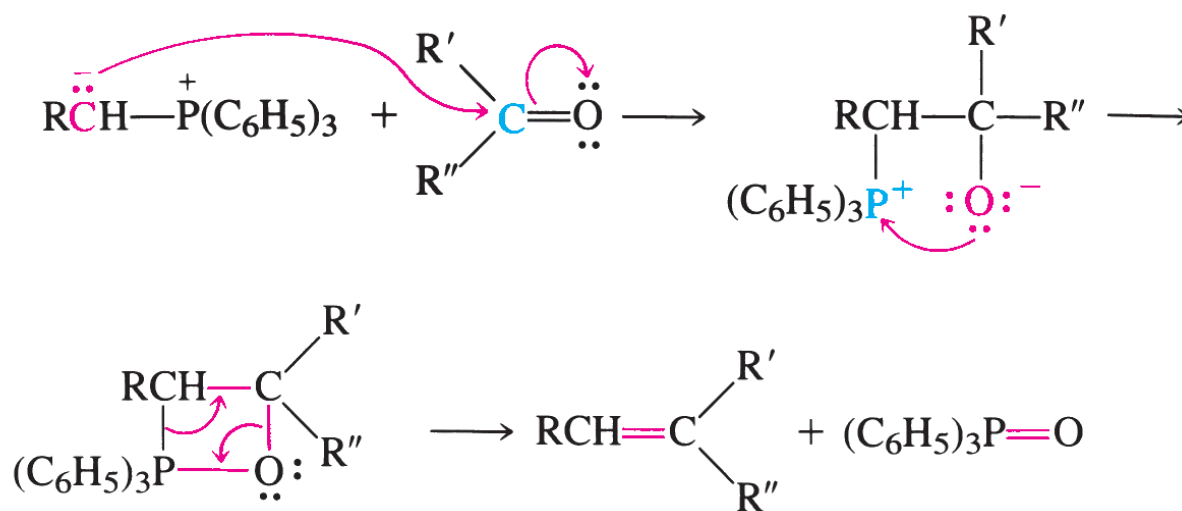
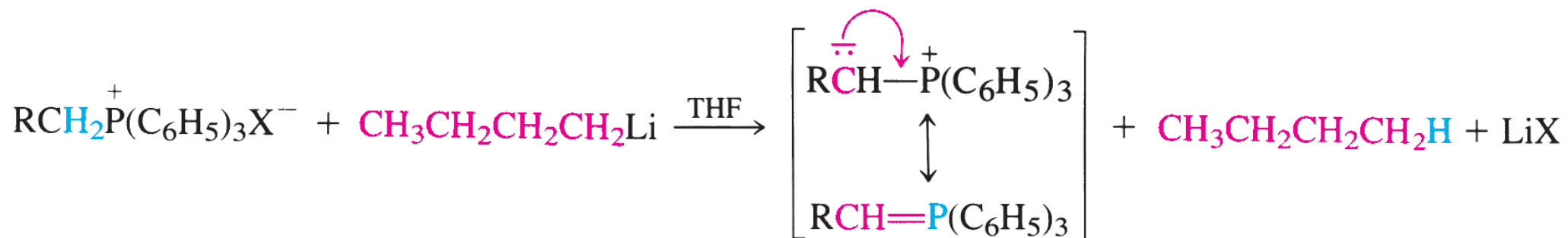
REAKTIVNOST KARBONILNE GRUPE: ADICIJA FOSFORNIH ILIDA: WITTIG-OVA REAKCIJA



[DETALJNO PRIKAZANO U OKVIRU REAKCIJE DOBIJANJA ALKENA]

REAKTIVNOST KARBONILNE GRUPE: ADICIJA FOSFORNIH ILIDA: WITTIG-OVA REAKCIJA

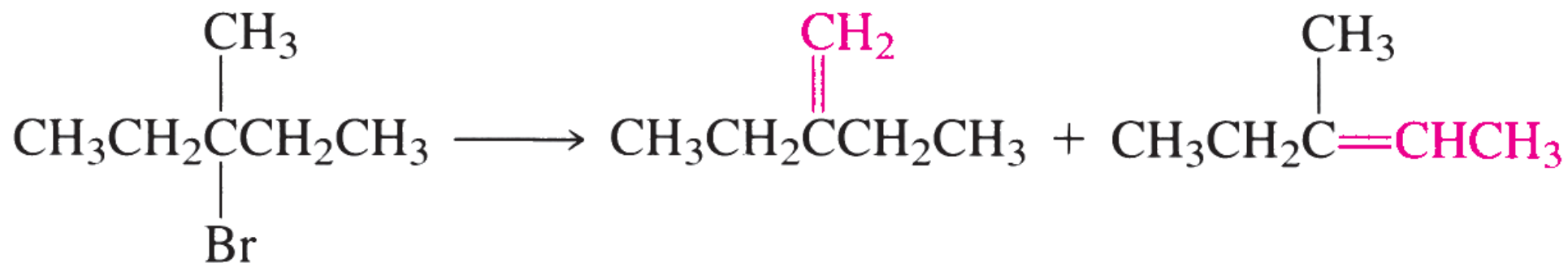
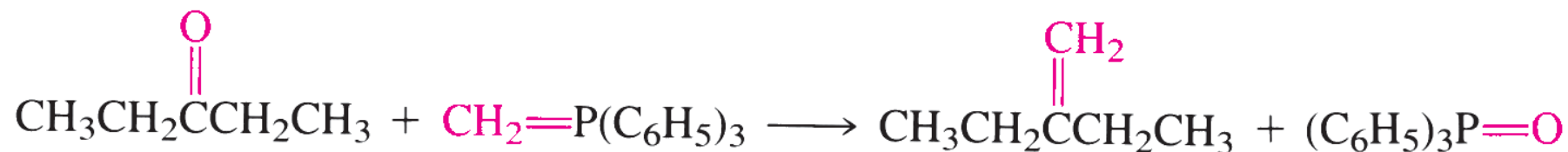
MEHANIZAM:



[DETALJNO PRIKAZANO U OKVIRU REAKCIJE DOBIJANJA ALKENA]

REAKTIVNOST KARBONILNE GRUPE: ADICIJA FOSFORNIH ILIDA: WITTIG-OVA REAKCIJA

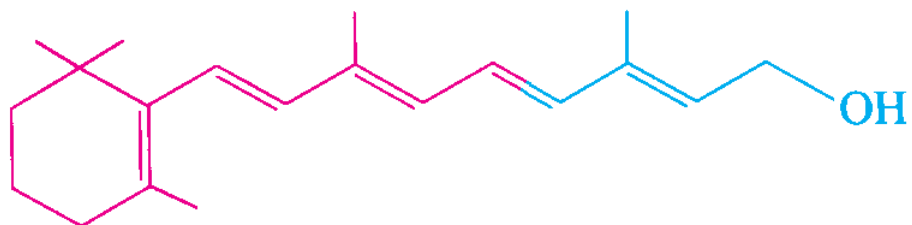
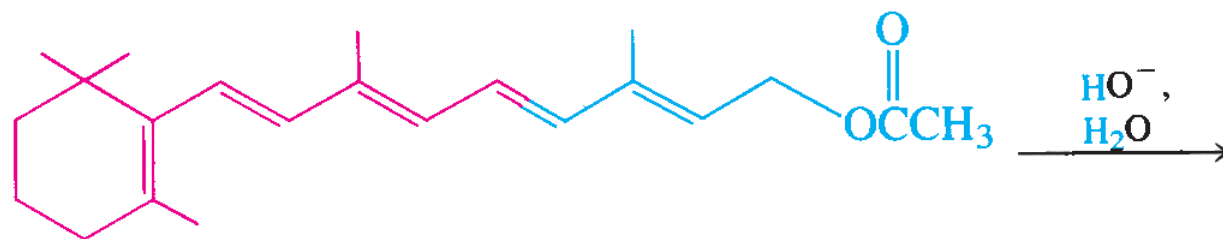
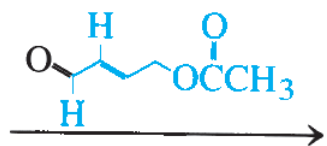
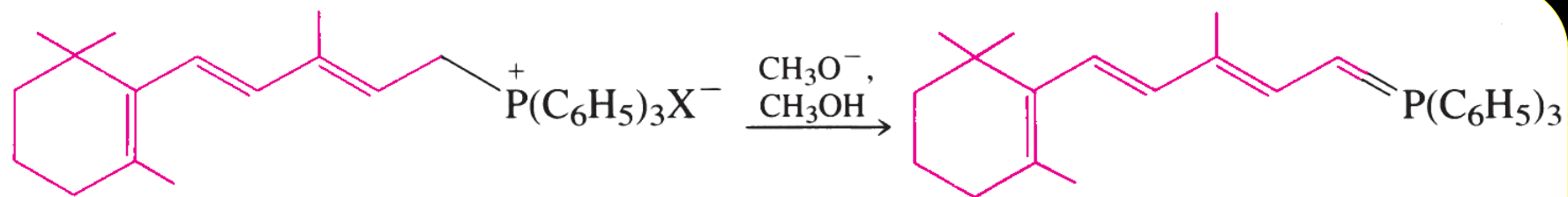
POREĐENJE DVE SINTEZE 2-ETIL-1-BUTENA



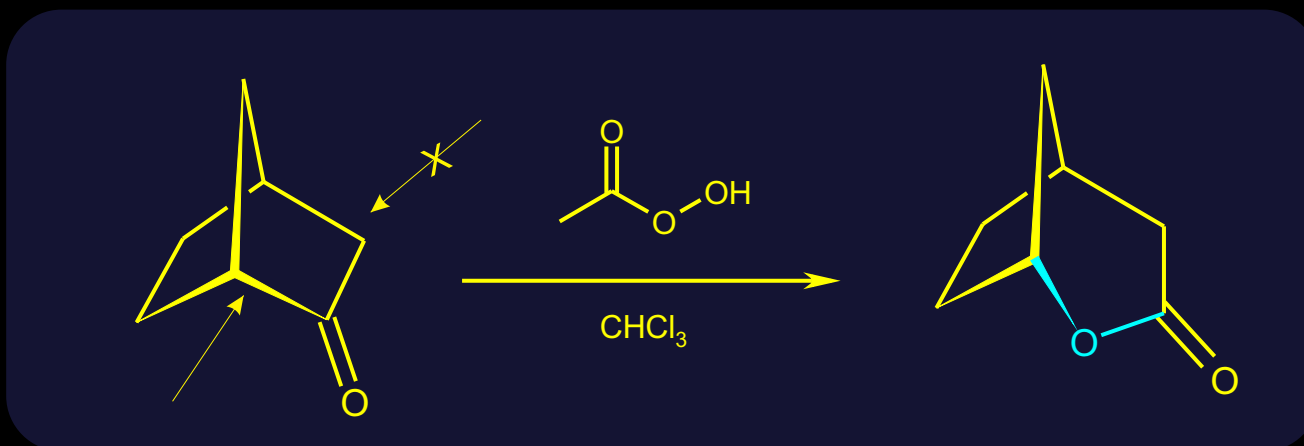
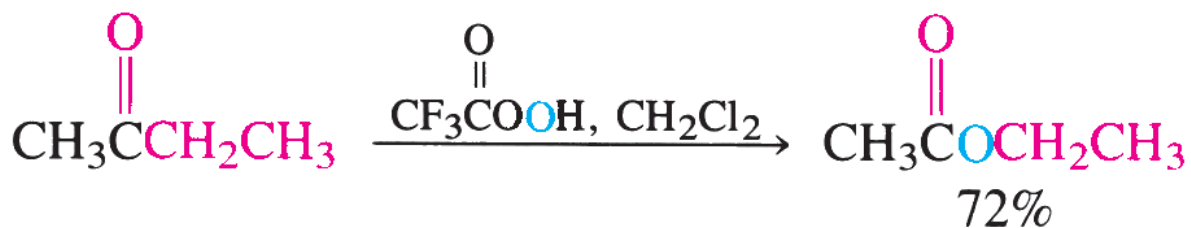
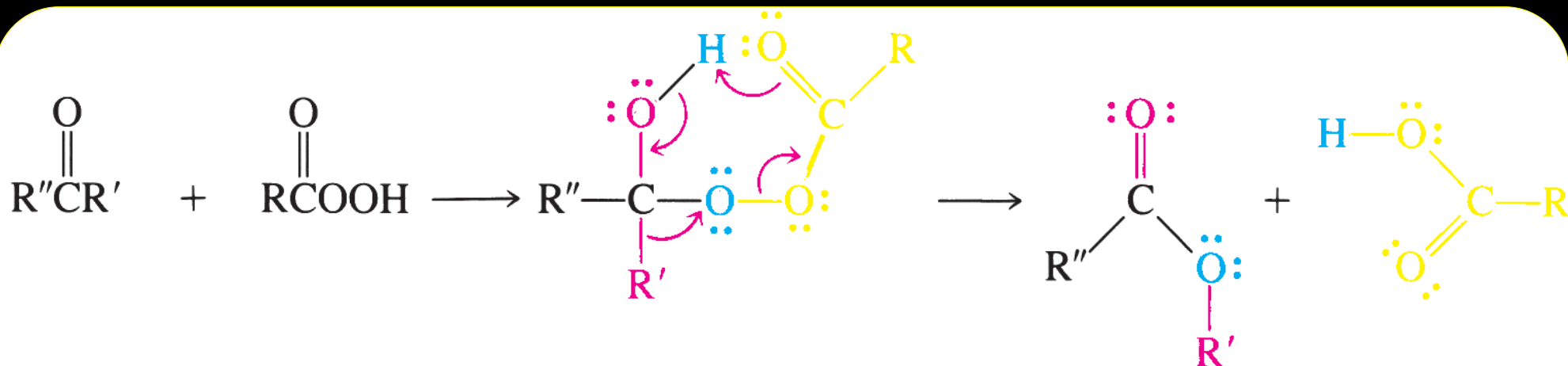
[DETALJNO PRIKAZANO U OKVIRU REAKCIJE DOBIJANJA ALKENA]

REAKTIVNOST KARBONILNE GRUPE: ADICIJA FOSFORNIH ILIDA: WITTIG-OVA REAKCIJA

PRIMER:

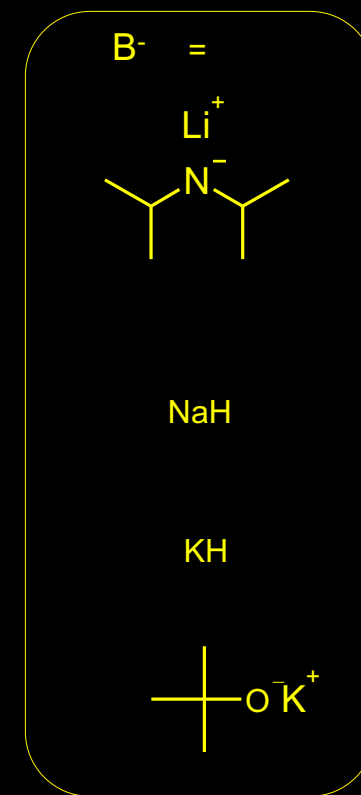
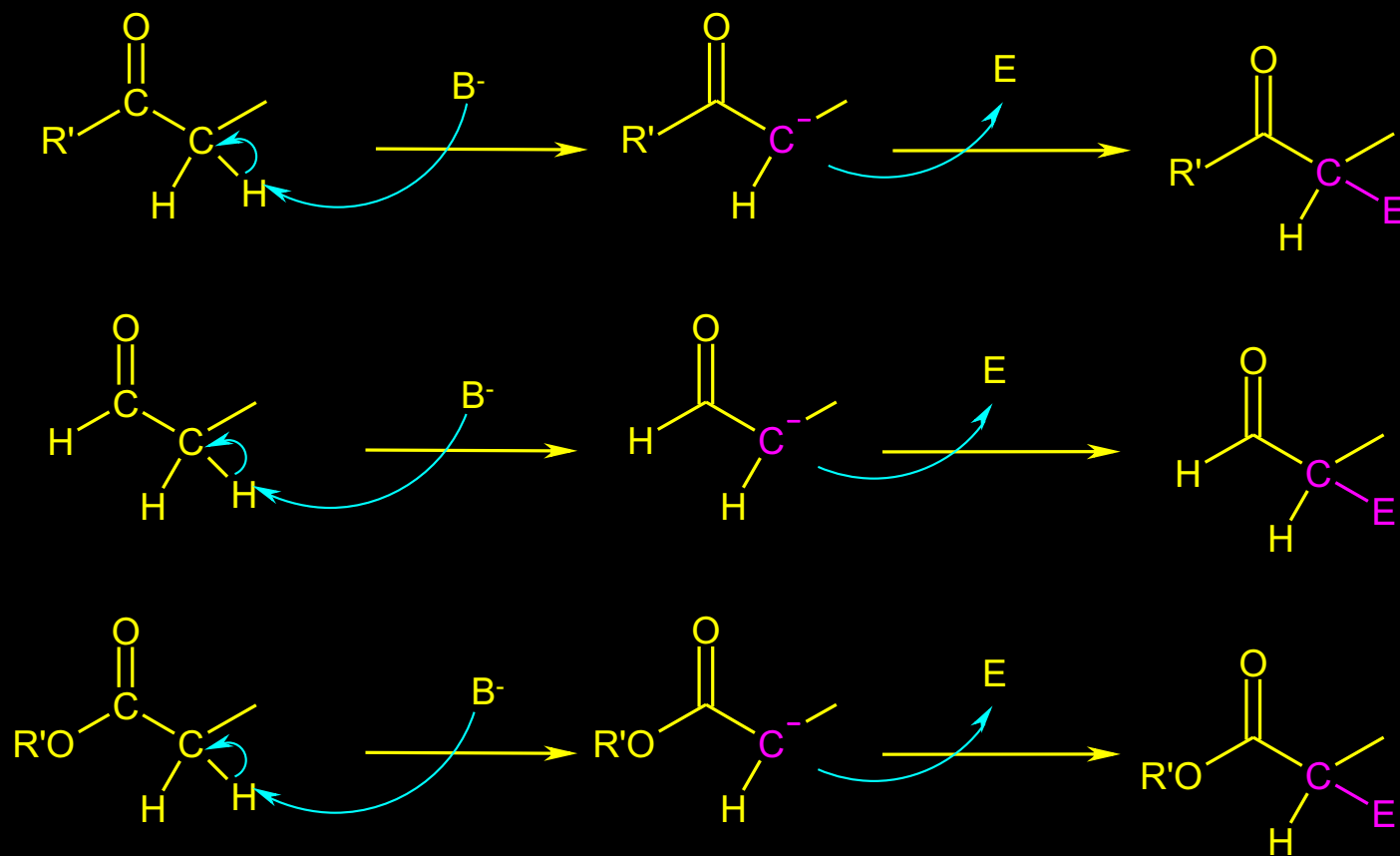


REAKTIVNOST KARBONILNE GRUPE: BAEYER-VILLIGER-OVA OKSIDACIJA



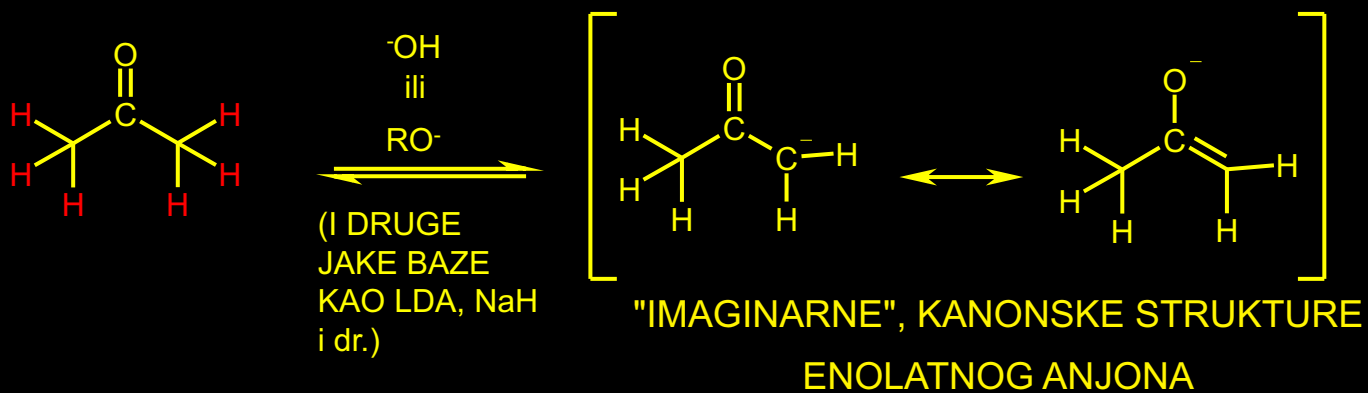
REAKTIVNOST C-H VEZE SUSEDNE KARBONILNOJ GRUPI: C-ACILOVANJE ENOLATNIH ANJONA POSTALIH IZ KETONA I ALHEHIDA

KAO ŠTO JE VEĆ PRIKAZANO, UKOLIKO JE **H** ATOM SUSEDAN KARBONILNOJ GRUPI (PRE SVEGA KETONA, ALDEHIDA I ESTARA), TADA JE MOGUĆA REAKCIJA SA JAKIM BAZAMA, PRI ČEMU POSTAJU ENOLATNI ANJONI. OVI ANJONI SU JAKI NUKLEOFILI I REAGUJU SA RAZLIČITIM ELEKTROFILIMA. (KADA JE ELEKTROFIL HALOGEN-ALKAN DOLAZI DO ALKILOVANJA PRI ČEMU POSTAJE C-C VEZA).

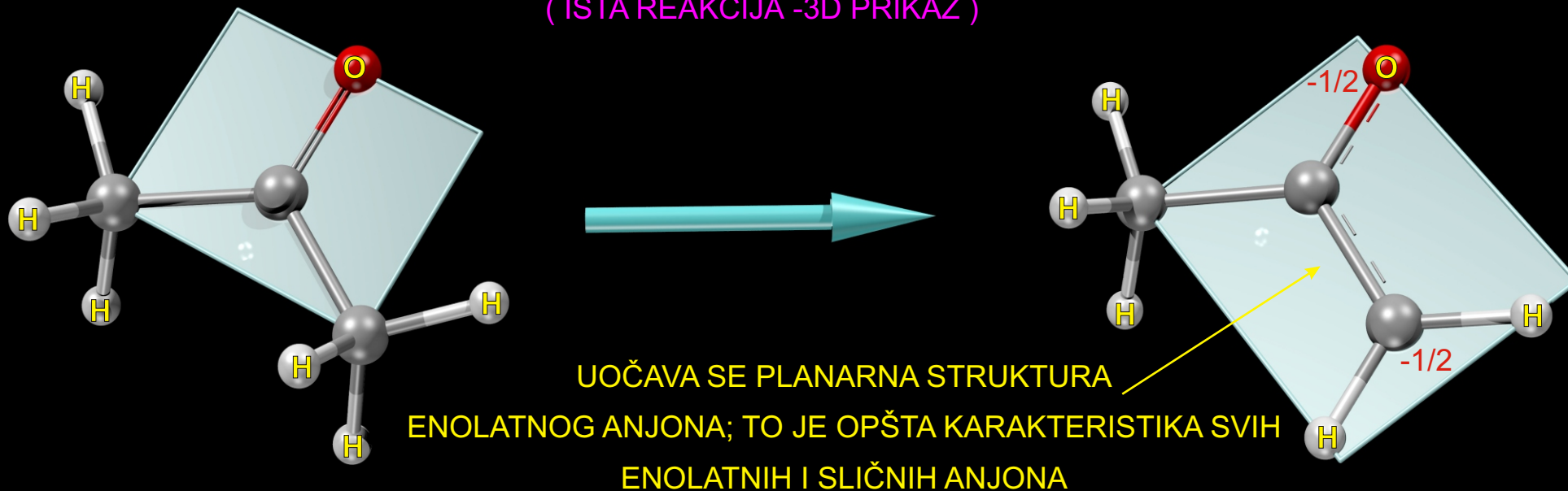


[POSTAJANJE ENOLATNIH ANJONA IZ KARBONILNIH JEDINJENJA JE PRIKAZANO RANIJE]

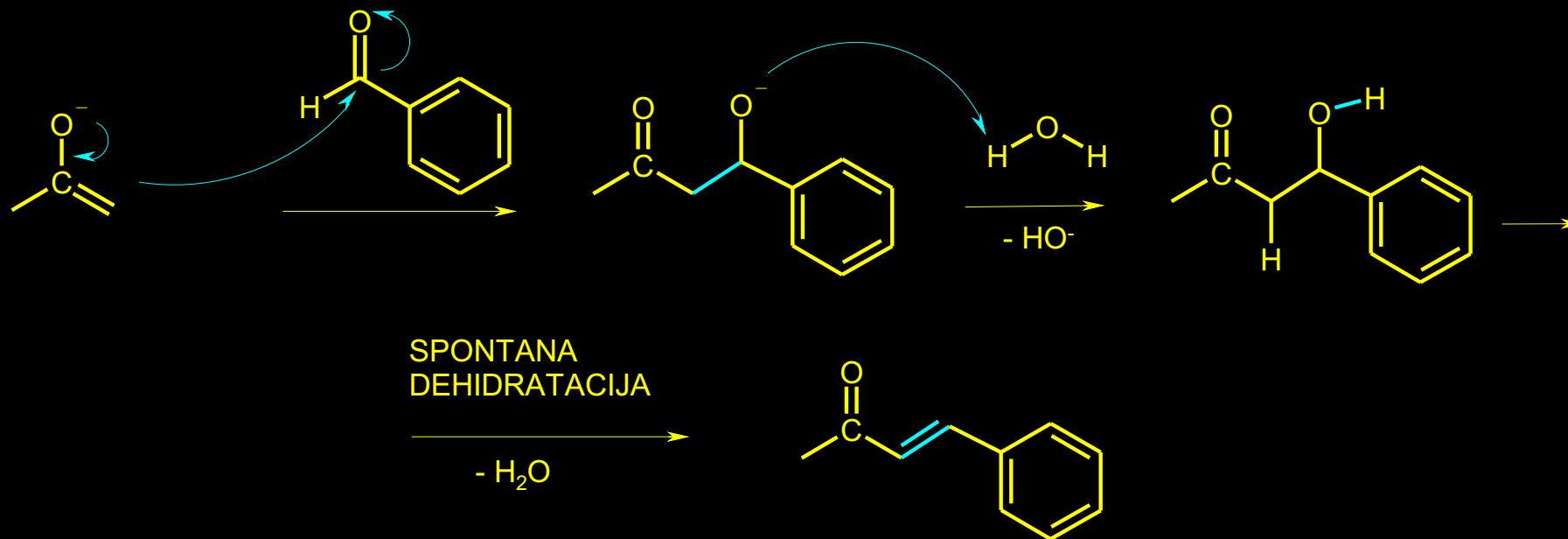
**ALDOLNE KONDENZACIJE SU PRIKAZANE U OKVIRU HEMIJE ALKENA - POSTAJU
KONJUGOVANA KARBONILNA JEDINJENJA**



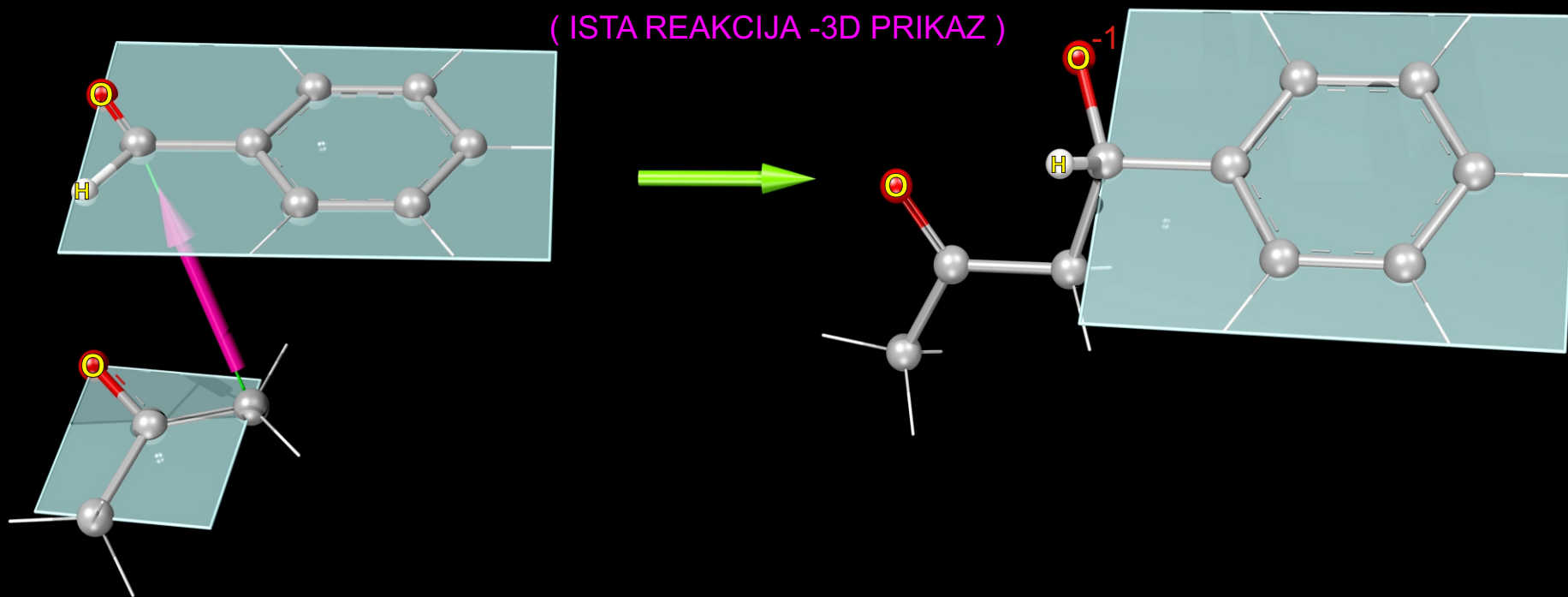
(ISTA REAKCIJA -3D PRIKAZ)



**ALDOLNE KONDENZACIJE SU PRIKAZANE U OKVIRU HEMIJE ALKENA - POSTAJU
KONJUGOVANA KARBONILNA JEDINJENJA**

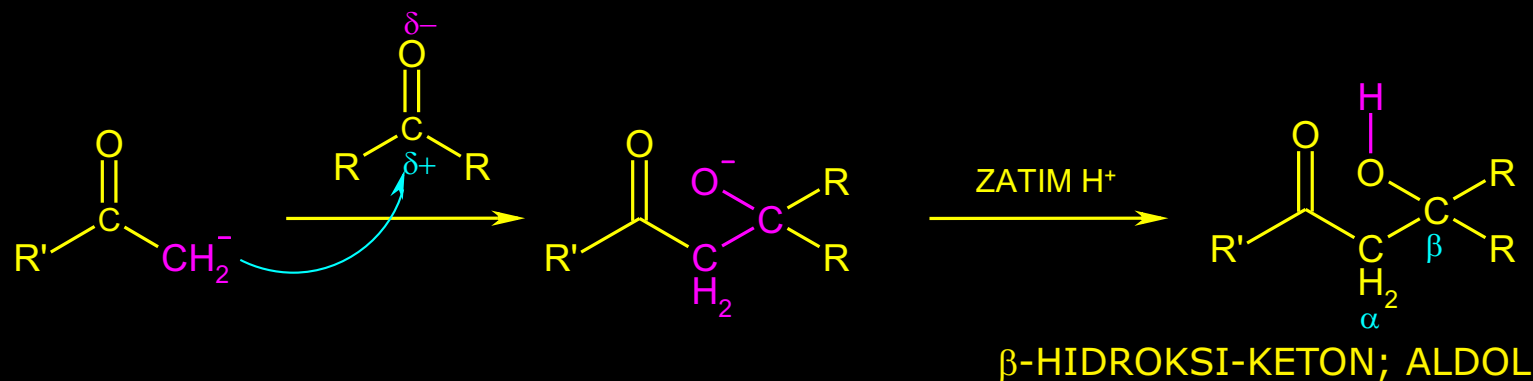
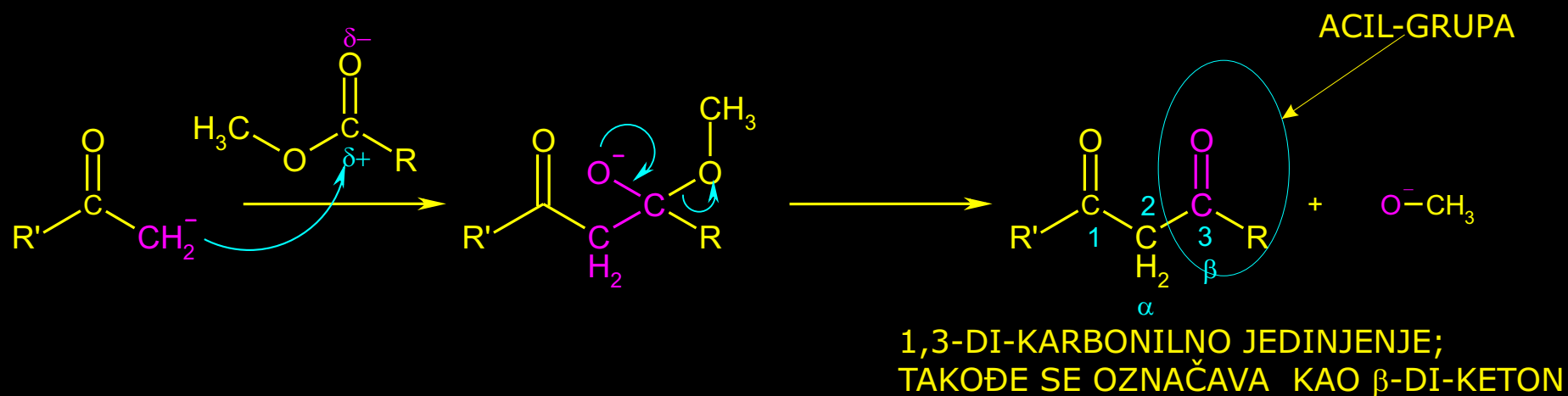


(ISTA REAKCIJA -3D PRIKAZ)



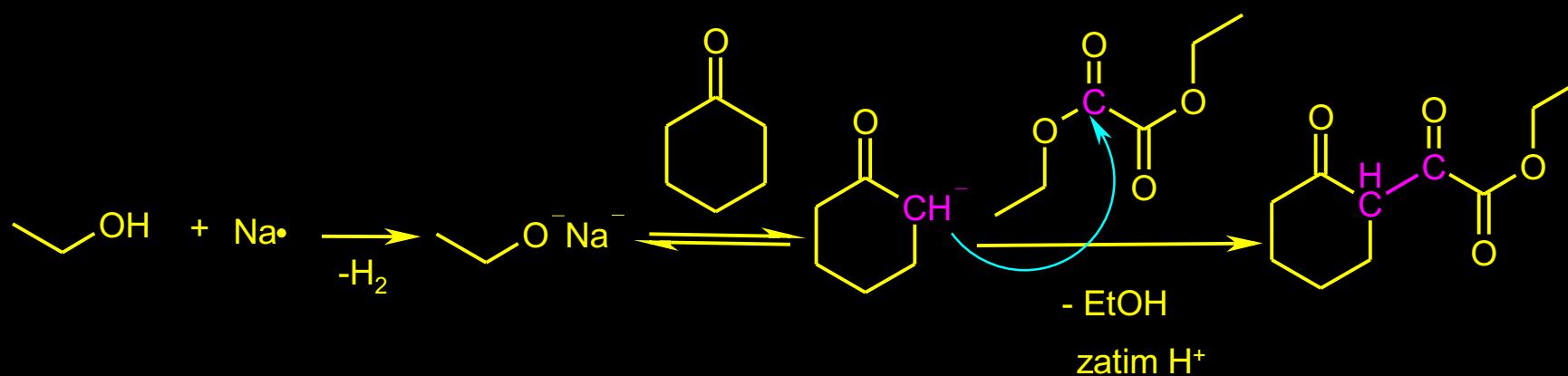
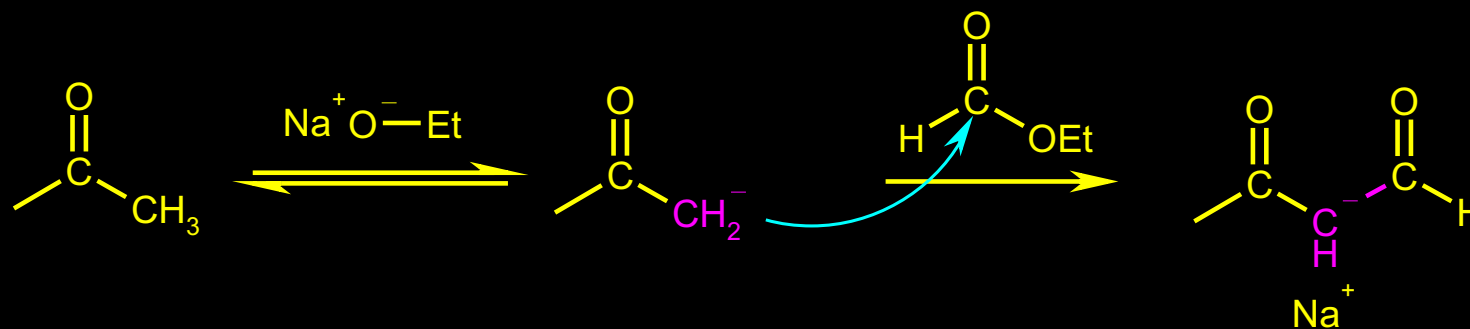
REAKTIVNOST C-H VEZE SUSEDNE KARBONILNOJ GRUPI: C-ACILOVANJE ENOLATNIH ANJONA POSTALIH IZ KETONA I ALDEHIDA- nastavak

ENOLATNI ANJONI POSTALI IZ KETONA I ALDEHIDA MOGU DA REAGUJU I SA TAKVIM ELEKTROFILIMA KAO ŠTO SU ESTRI, PRI ČEMU JE ELEKTROFIL ZAPRAVO KARBONILNI UGLJENIK ESTARSKE GRUPE. REAKCIJA SE OZNAČAVA KAO ACILOVANJE JER SE UVODI ACIL-GRUPA (R-CO). REAKCIJA JE ANALOGNA ALDOLNOJ KONDENZACIJI, IAKO POSTAJU RAZLIČITI PROIZVODI.



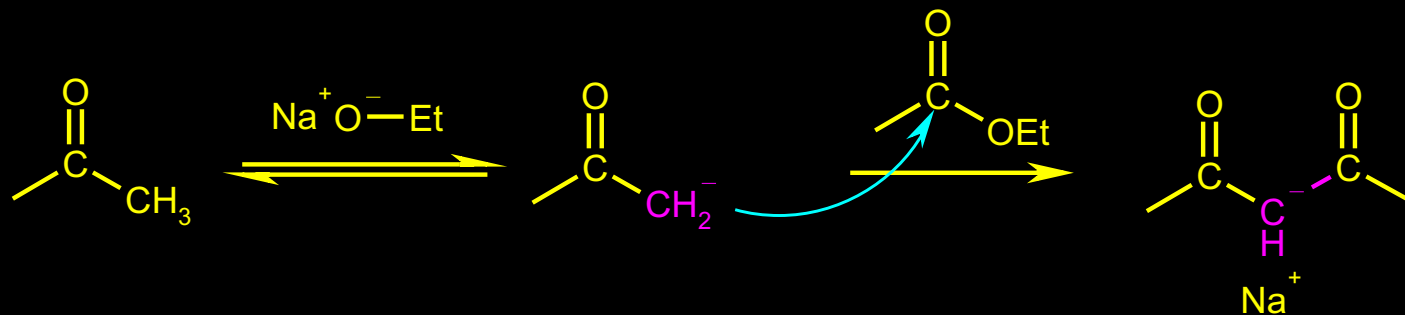
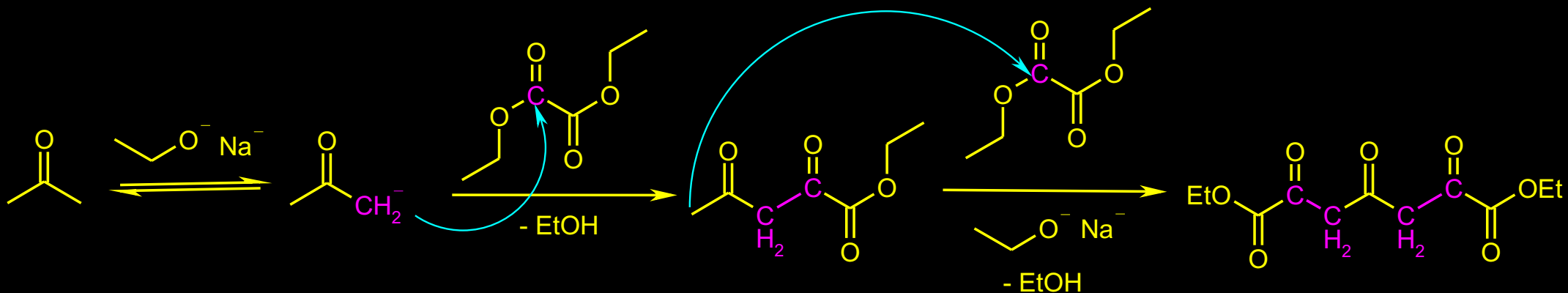
REAKTIVNOST C-H VEZE SUSEDNE KARBONILNOJ GRUPI: C-ACILOVANJE ENOLATNIH ANJONA POSTALIH IZ KETONA I ALHEHIDA- nastavak

PRIMERI ACILOVANJA KETONA, PREKO ENOLATNIH ANJONA. KAO ACILUJUĆI REAGENSI SE KORISTE ESTRI.



REAKTIVNOST C-H VEZE SUSEDNE KARBONILNOJ GRUPI: C-ACILOVANJE ENOLATNIH ANJONA POSTALIH IZ KETONA I ALHEHIDA- nastavak

PRIMERI ACILOVANJA KETONA, PREKO ENOLATNIH ANJONA. KAO ACILUJUĆI REAGENSI SE KORISTE ESTRI.



REAKTIVNOST C-H VEZE SUSEDNE KARBONILNOJ GRUPI: C-ACILOVANJE KETONA I ALHEHIDA

PRIMERI ACILOVANJA KETONA, PREKO ENOLATNIH ANJONA. KAO ACILUJUĆI REAGENSI SE KORISTE ESTRI.

