

## Karbonilne spojine

- Karbonilna skupina – C atom, vezan na O atom z dvojno vezjo
- Aldehidi – karbonilni C atom vezan na dva H atoma ali na H in alkilno skupino – R-CHO
- Ketoni – dve alkilni skupini vezani na karbonilni C atom R-CO-R'
- Oboji so spojine z zgradbo alkana, v katerem je ena CH<sub>2</sub> skupina nadomeščena s CO;

## Nomenklatura

- Aldehidi: končnica -al
- Ketoni: končnica – on, položaj karbonilne skupine v verigi s številko pred -on

## Fizikalne lastnosti

- Aldehidi in ketoni imajo nekoliko višja tališča in zaznavno višja vrelisča kot etri s podobno molsko maso – vzrok v p-elektronih dvojne vezi C=O
- Večji diploni moment kot pri etrih
- Polarnost in polarizabilnost C=O vezi omogočata raztapoljanje številnih spojin – pomembna topila

## Pomembne reakcije

- Reakcije adicije: potekajo preko nukleofilnega napada na karbonilni C atom; pogosto so bazno ali kislinsko katalizirane; številne reakcije so ravnotežne, položaj takih ravnotežij pa je odvisen od skupin, vezanih na karbonilni C atom; sterični in elektronski učinki skupin vplivajo na hitrost nukleofilnega napada

- Redukcija: adicija H<sub>2</sub>H:
  - aldehydi se reducirajo v primarne alkohole, ketoni v sekundarne alkohole;
  - običajni reagenti so NaBH<sub>4</sub> in LiAlH<sub>4</sub>.
- Adicija CN, H
  - Oboji s KCN v vodi tvorijo 2-hidroksinitrile, imenovane tudi cianohidrin, ki jih lahko nadalje pretvorimo v druge funkcionalne skupine
- Adicija NaHSO<sub>3</sub>
  - Vsaj ena alkilna skupina je metil, ostale so prevelike;
  - Nastanejo hidroksisulfonati, ki jih zlahka očistimo s prekristalizacijo
  - Z razredčenimi kislinami ali bazami jih zopet pretvorimo v karbonilne spojine – dober način čiščenja
- hidratacija: adicija OH, H
  - Metanal se v vodi topi in hidratira v dihidroksimetan
  - Drugi aldehydi polovično hidratirani, ketoni zelo malo
- Tvorba polacetalov: adicija OR, H
  - Metanal v metanolu tvori metoksimetanol
  - Spojine z hidroksi in alkoxi skupinama vezanima na isti C atom – polacetali
  - Mednje sodijo tudi ogljikovi hidrati
- Grignardovi reagenti
  - Adicija organokovinskih spojin na karbonilno skupino aldehydov in ketonov

• Reakcije adicije – eliminacije (kondenzacije):

Spojine tipa X-NH<sub>2</sub> se adirajo na karbonilno skupino, adicijski produkt izgubi molekulo vode, nastane dvojna vez C=N

- produkti so: oksimi (reakcija s hidriksilaminom), fenilhidrazoni (reakcija s fenilhidrazinom) ter semikarbazoni (reakcija s semikarbazidom);
- uporaba za določanje izhodnih aldehydov ali ketonov – Bradyjev reagent
- So kristalinične trdne snovi, so le šibko bazične, zato se v razredčeni kislini ne topijo, imajo ostra tališča

• Reakcije na  $\alpha$ -C atomu

Z oddajo protona z  $\alpha$ -C atoma pride do tvorbe enolatnega aniona, ki je nukleofil, nato elektrofil napade  $\alpha$ -C atom in nadomesti H atom

- Halogeniranje
  - Tvorba  $\alpha$ -halogeno spojin
- Haloformska reakcija
  - V alkalni raztopini in s prebitkom halogena se skupina COCH<sub>3</sub> pretvori v  $\text{--COCX}_3$ , ki hidrolizira in daje trihalogenometan (haloform) ter karboksilatni anion
  - Isti reagenti oksidirajo tudi alkohole s CH<sub>3</sub>CH(OH)- skupino
  - Karbonilne skupine reagirajo v hladnem, alkoholi pa pri segrevanju

- Aldolna kondenzacija
  - Dve aldehidni skupini reagirata med seboj in tvorita hidroksialdehid ali aldol
  - Pri eni molekuli poteče adicija na dvojno vez C=O, pri drugi pa substitucija na  $\alpha$ -polozaju
  - S kislim katalizatorjem pride do dehidracije v nenasičen aldehid
- **Oksidacija**  
 Ketoni se težko oksidirajo, pri tem nastane zmes karboksilnih kislin z manjšim številom C atomov, medtem ko se aldehidi zlahka oksidirajo v ustrezne kisline.  
 Reagenta: kisl raztopina  $\text{KMnO}_4$  ali  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ .  
 Poleg teh obstajajo se bolj blagi oksidanti:
  - Fehlingova raztopina –alkalna raztopina bakrovega(II) kompleksa; ko segregamo aldehid in Fehlingov reagent, se ta reducira do bakrovega(I) oksida
  - Tollensov reagent – vsebuje  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ ; pri segrevanju z aldehidi se  $\text{Ag}^+$  reducira v elementarno srebro
  - Ti testi ne dajajo pozitivnih rezultatov z enostavnimi ketoni, pač pa z  $\alpha$ -hidroksiketoni  $-\text{CH}(\text{OH})\text{CO}-$ .

## Preparativne metode za karbonilne spojine

- Aldehidi
  - Nadzorovana oksidacija primarnih alkoholov
  - Rosenmundova reakcija kislinskih kloridov
- Ketoni
  - Oksidacija sekundarnih alkoholov

## Pomen karbonilnih spojin

- Metanal – formaldehid
  - Uporaba: v proizvodnji termoplastov
  - 40% raztopina znana kot formalin
- Ogljikovi hidrati
  - splošna formula  $\text{C}_n\text{H}_{2m}\text{O}_m$
  - Monosaharidi
  - Disaharidi
  - Polisaharidi