

● Mendelova  
● univerzita  
● v Brně  
●

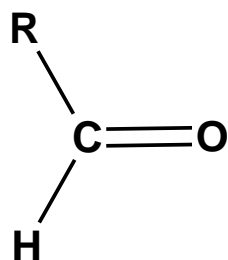
● MENDELU  
● Agronomická  
● fakulta  
●

# Karboonylové sloučeniny

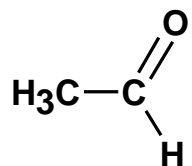
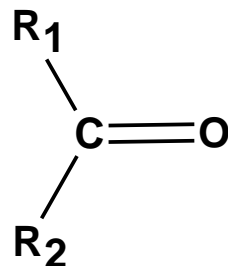
# Aldehydy a ketony

Karboxylová skupina aldehydů je vázána na konci řetězce, u ketonů uprostřed řetězce. Obecné vzorce jsou (R, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> může být alkyl, alkenyl, fenylyl, příp. i substituované):

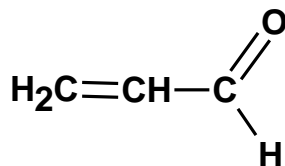
aldehyd



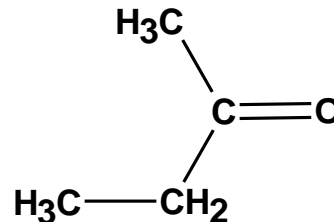
keton



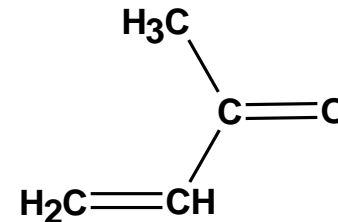
acetaldehyd



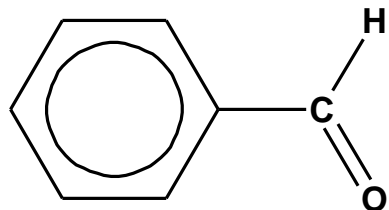
propenal (akrolein)



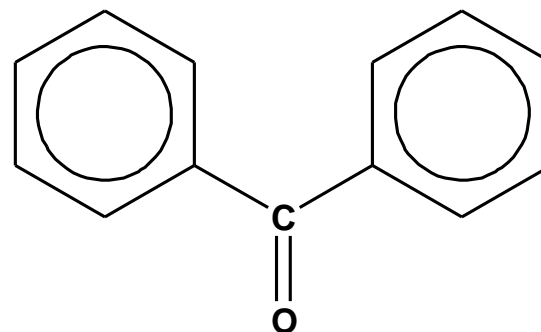
butan-2-on



but-3-en-2-on



benzaldehyd

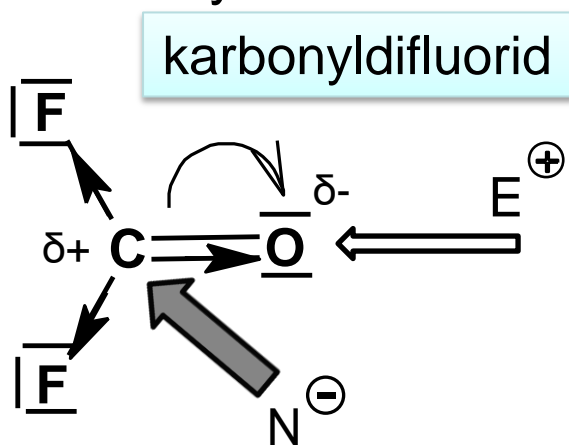


benzofenon

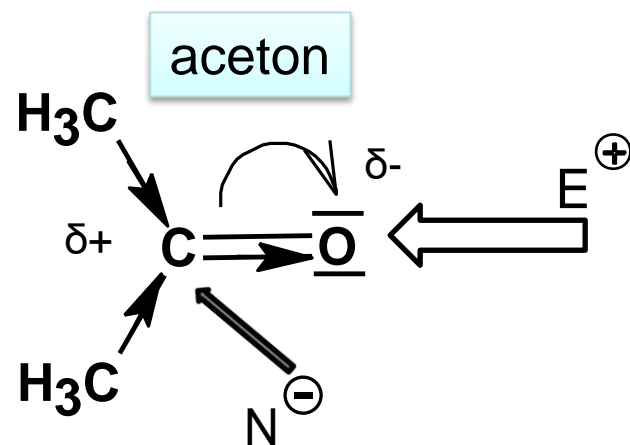
# Karboonylové sloučeniny

## Povaha karboonylové skupiny a její ovlivnění povahou X, Y

Karboonylová skupina výrazně ovlivňuje chování sloučenin, které ji obsahují. **Karboonylový kyslík působí na karboonylový uhlík - I a -M efektem.** Důsledkem je elektronové zředění na karboonylovém uhlíku a elektronové zhuštění na karboonylovém kyslíku. Uvažme dvě možné mezní struktury:



Největší šance pro nukleofilní atak,  
nejmenší pro elektrofilní atak



Největší šance pro elektrofilní atak,  
nejmenší pro nukleofilní atak

# Aldehydy a ketony

## Povaha karbonylové skupiny v aldehydech

Typická reakce – **nukleofilní adice ( $A_N$ )** – zahajována elektrofilním atakem karbonylového kyslíku.

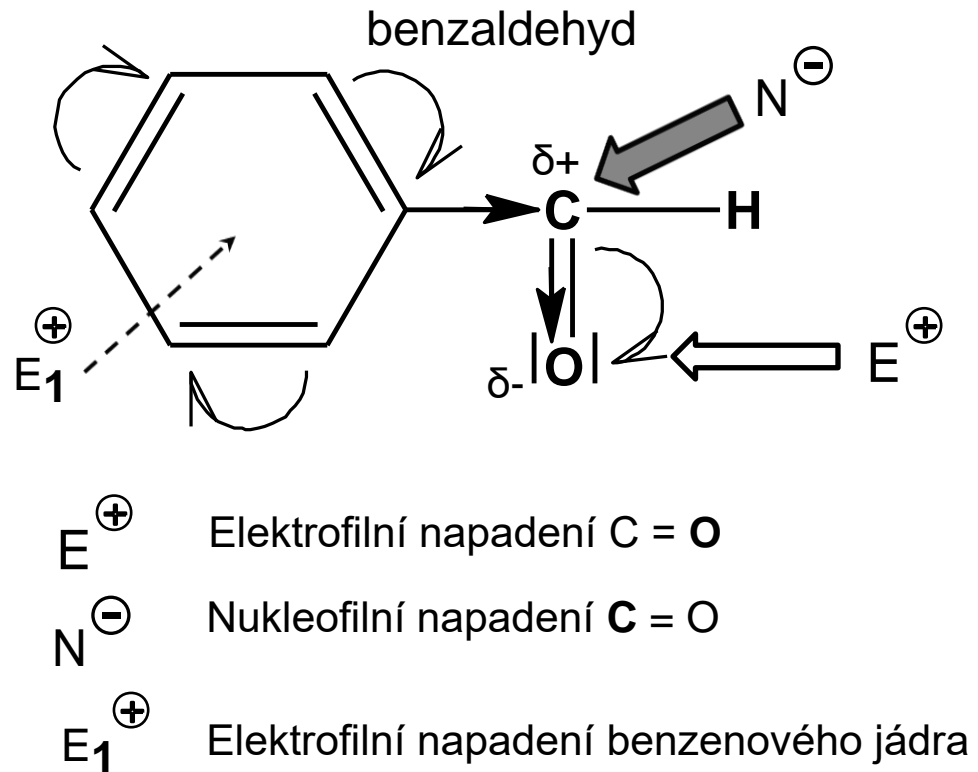
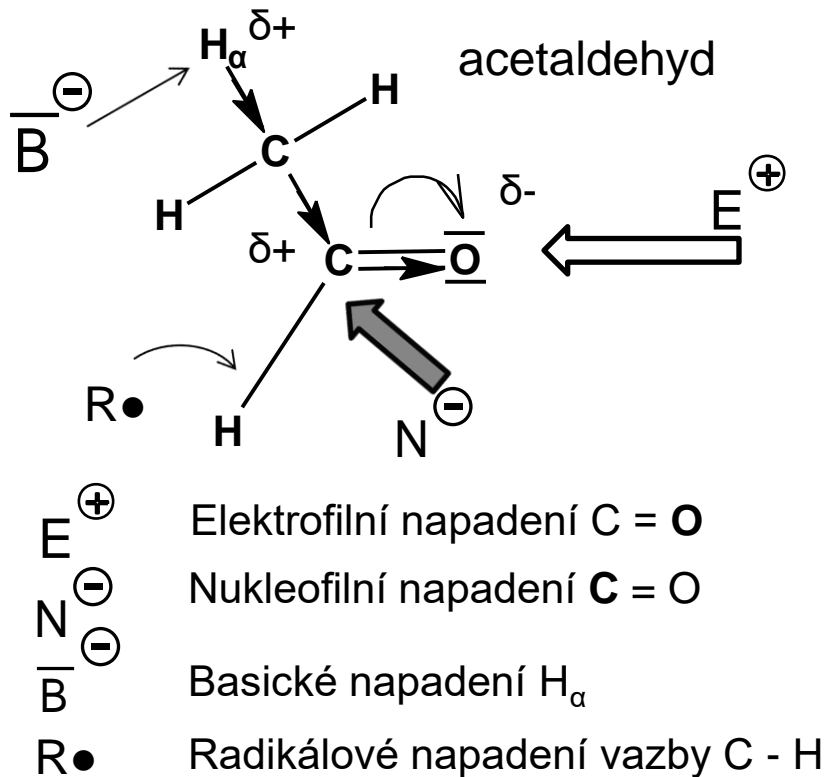
V aldehydech je vodík karbonylové skupiny vázaný dlouhou vazbou (111,8 pm), vazba je málo polární, **vodík nemůže být odštěpen jako proton**, **aldehydy nejsou kyselinou na karbonylové skupině** (tomu napomáhá i velmi malá stabilita možného aniontu).

**Odštěpitelný jako  $H^+$  je ovšem  $H_\alpha$** , sloučeniny s vodíkem v poloze  $\alpha$  ke karbonylové skupině jsou tedy **C-kyseliny**.

**Karbonylová skupina na aromatickém jádře zajišťuje pro vstup substituentu preferování polohy 3- poloha (resp. *m*- poloha).**

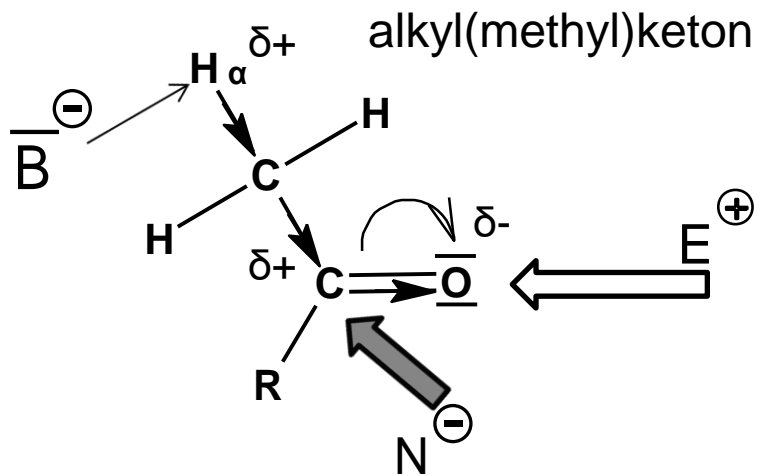
# Aldehydy a ketony

## Elektronové posuny a možná reakční centra v aldehydech

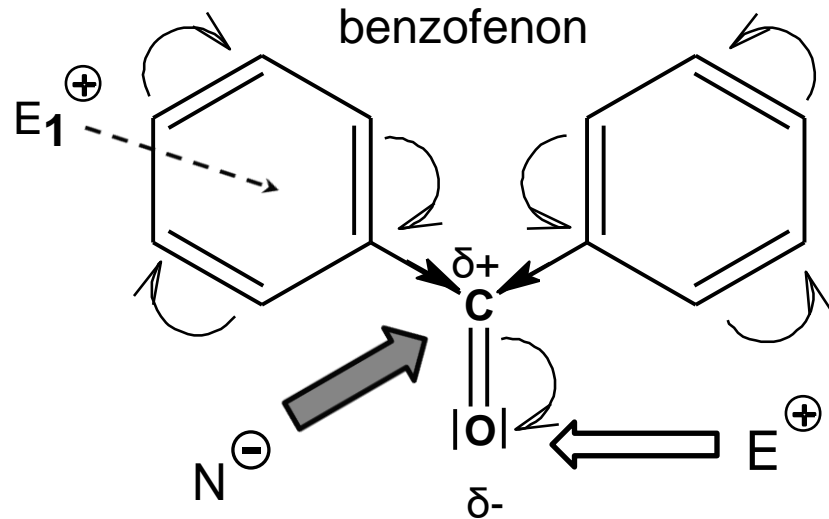


# Aldehydy a ketony

## Elektronové posuny a možná reakční centra v ketonech



- $\text{E}^+$  Elektrofilní napadení  $\text{C}=\text{O}$
- $\text{N}^-$  Nukleofilní napadení  $\text{C}=\text{O}$
- $\text{B}^-$  Basické napadení  $\text{H}_\alpha$



- $\text{E}^+$  Elektrofilní napadení  $\text{C}=\text{O}$
- $\text{N}^-$  Nukleofilní napadení  $\text{C}=\text{O}$
- $\text{E}_1^+$  Elektrofilní napadení benzenového jádra

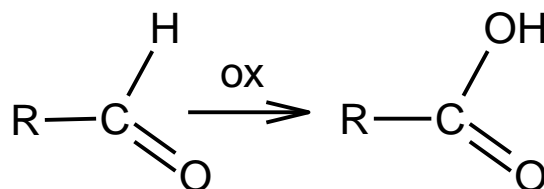
# Aldehydy a ketony - reaktivita

## Redoxní reakce

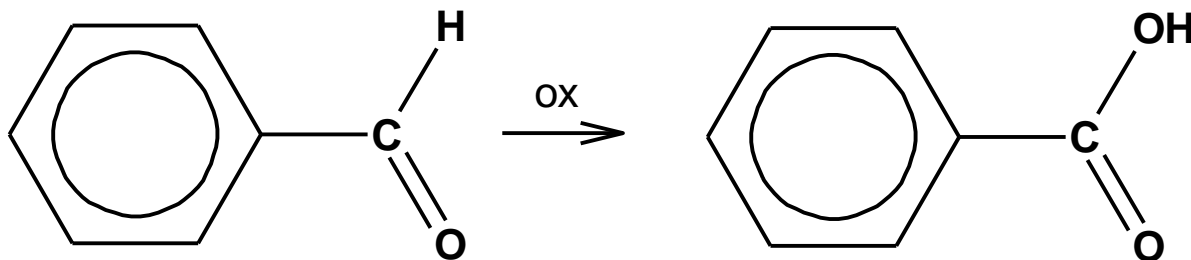
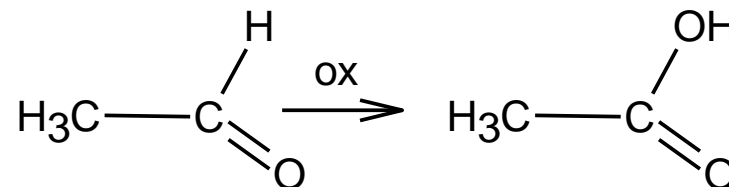
### oxidace aldehydů:

Produkty jsou odpovídající karboxylové kyseliny.

obecně



acetaldehyd → octová kyselina



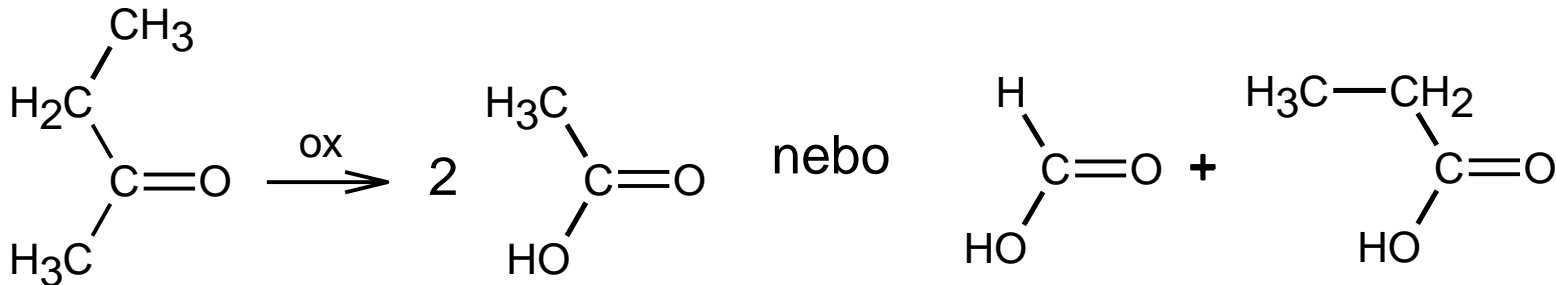
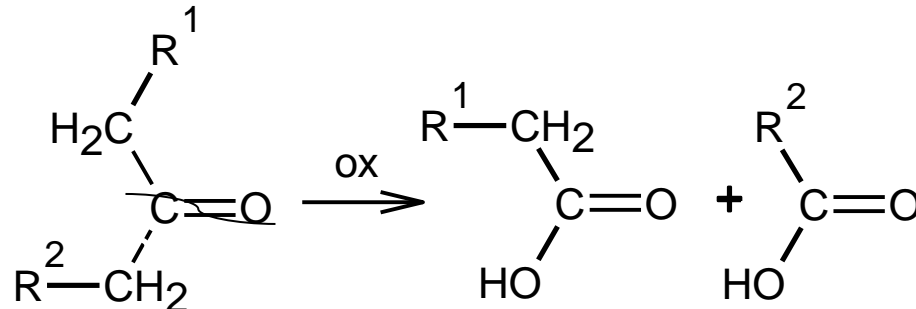
benzaldehyd → benzoová kyselina

# Aldehydy a ketony - reaktivita

## oxidace ketonů:

- **Obtížné**
- oxidace ketonů obvykle vede ke dvěma karboxylovým kyselinám; uhlíkatý skelet se štěpí v místě karbonylové skupiny. Při použití silných oxidačních činidel.
- Příklady:

obecně



butan-2 on → octová kyselina

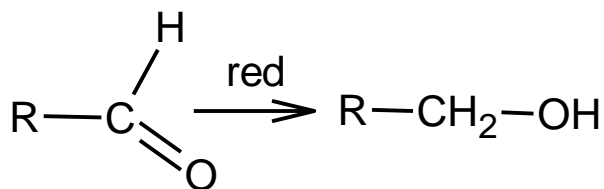
mravenčí a propionová kyselina



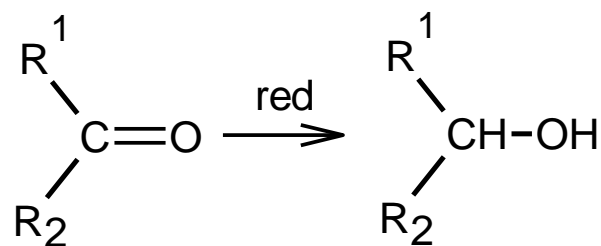
# Aldehydy a ketony - reaktivita

## redukce aldehydů a ketonů

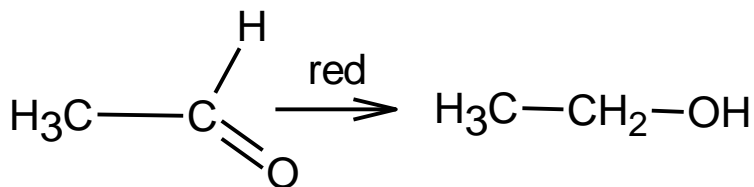
redukce aldehydů a ketonů poskytne primárně příslušné primární nebo sekundární alkoholy. Příklady:



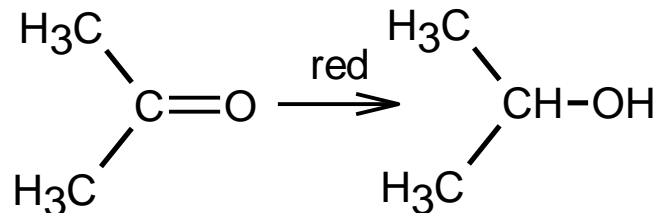
aldehyd → primární alkohol



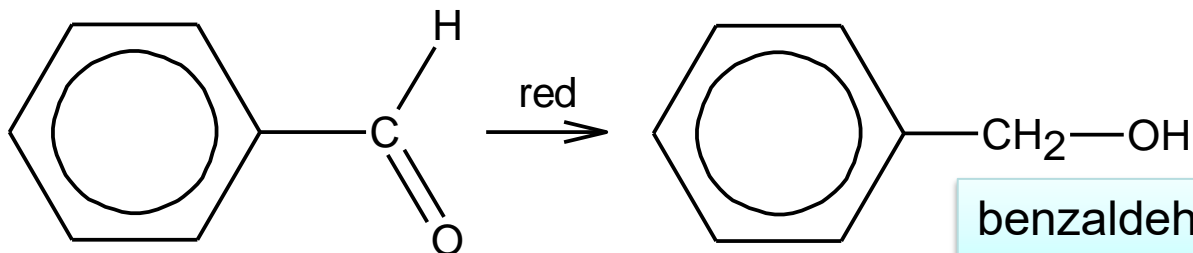
keton → sekundární alkohol



acetaldehyd → ethanol



aceton → propan-2-ol

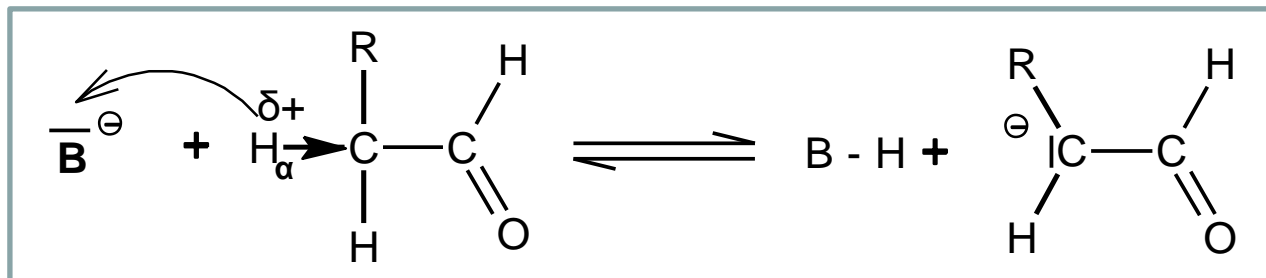
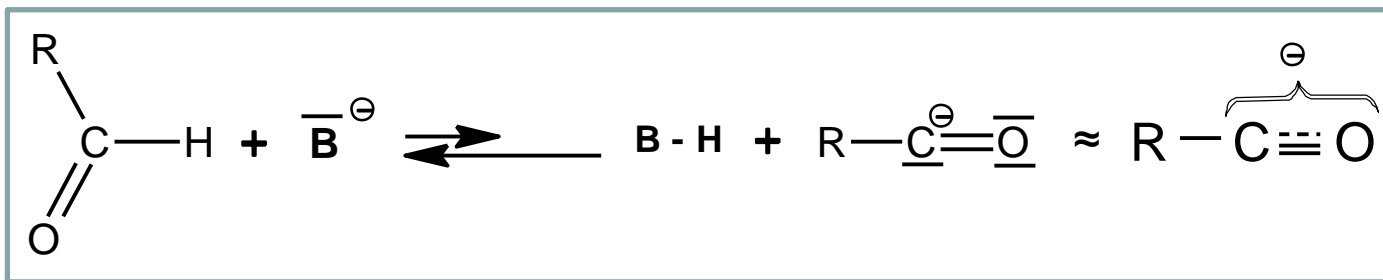


benzaldehyd → benzylalkohol

# Aldehydy a ketony - reaktivita

## Acidobazické reakce

Aldehydy a ketony jako kyseliny: vodík bezprostředně připojený na karbonylovou skupinu aldehydů není „kyselý“, nemůže být odštěpen jako proton, vznikl by velmi nestabilní anion. Jako proton však **mohou být odštěpeny atomy vodíku  $H_\alpha$** , a to jak u aldehydů tak u ketonů.

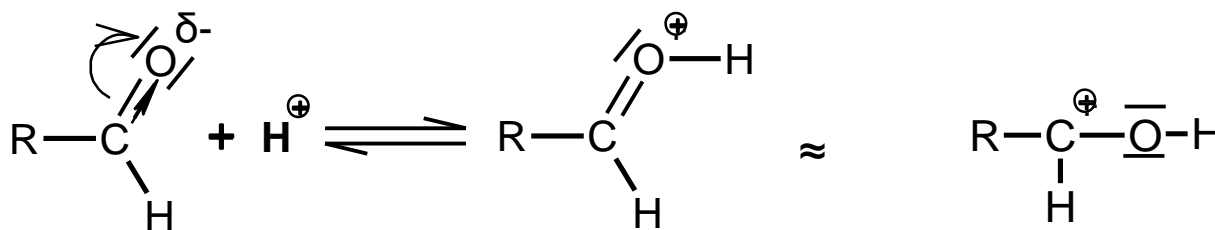


Snadnost odštěpení  $H_\alpha$  jako protonu závisí na struktuře zbytku R. Vzniklý **karbanion je nestabilní a bude dále reagovat s vhodným reagentem.**

# Aldehydy a ketony - reaktivita

## Aldehydy a ketony jako báze

Místem možného **ataku iontu  $H^+$  je karbonylový kyslík**. Vzniká karboxoniový ion, který je nestabilní a reakce dále pokračuje.

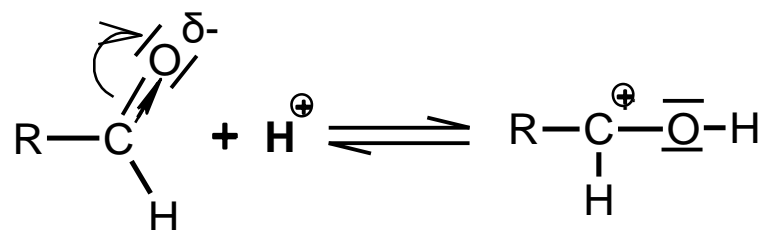


# Aldehydy a ketony - reaktivita

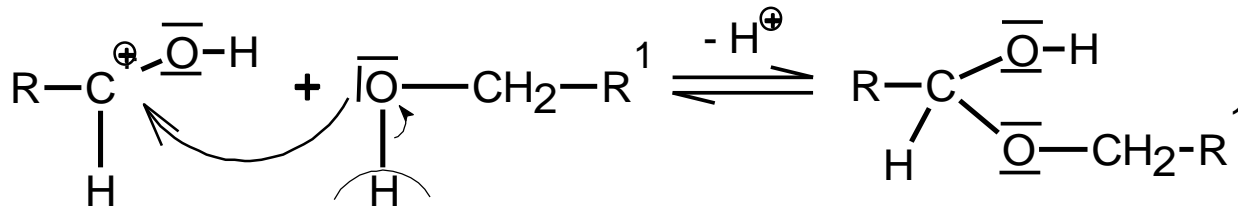
## Nukleofilní adice na karbonylové skupině

tvorba poloacetalů: ve slabě kyselém prostředí

Pokud karbonylová i hydroxylová skupina jsou na jedné molekule, vznikají cyklické poloacetaly (jsou stálejší než necyklické – viz chemie sacharidů). Reakce je zahájena elektrofilním atakem karbonylového kyslíku (uplatní se bazicita karbonylu):

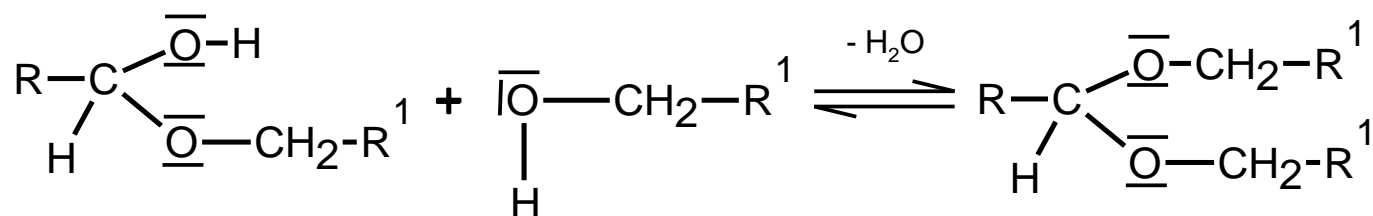


Reakce dále pokračuje nukleofilním atakem karbonylového uhlíku. Po zpětném odštěpení iontu  $\text{H}^{\oplus}$  vzniká struktura poloacetalu. Nově vzniklá OH skupina (poloacetalový hydroxyl) pochází z karbonylového kyslíku, můstkový kyslík odpovídá hydroxyskupině alkoholu!



# Aldehydy a ketony - reaktivita

Poloacetalny mohou dále reagovat: na poloacetalový hydroxyl se připojí další molekula alkoholu, vznikají **acetalny**, což lze souhrnně zapsat:

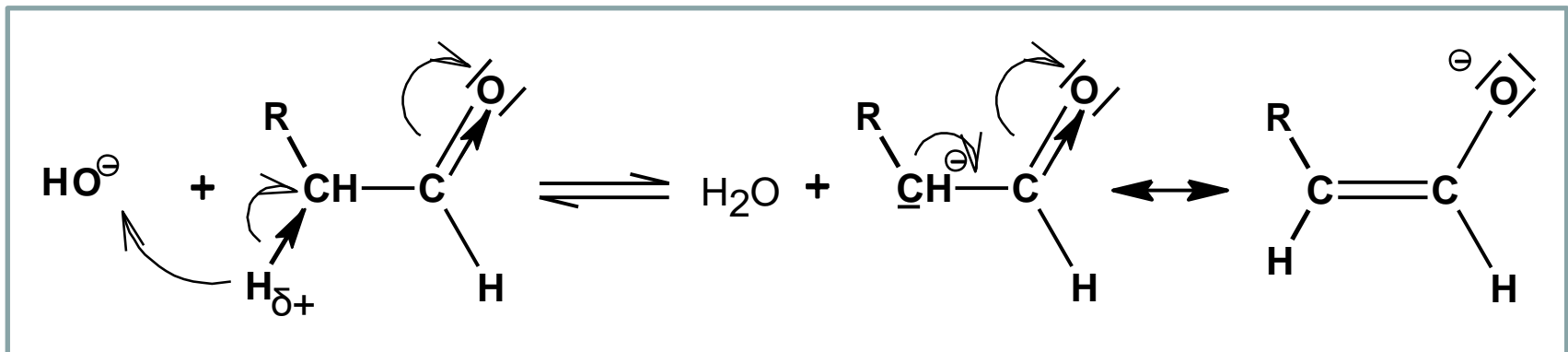


Všimněte si, že vznik poloacetalu není doprovázen uvolněním vody, zatímco **vznik acetalu** ano (je to kondenzace). Stejně jako aldehydy reagují i ketony.

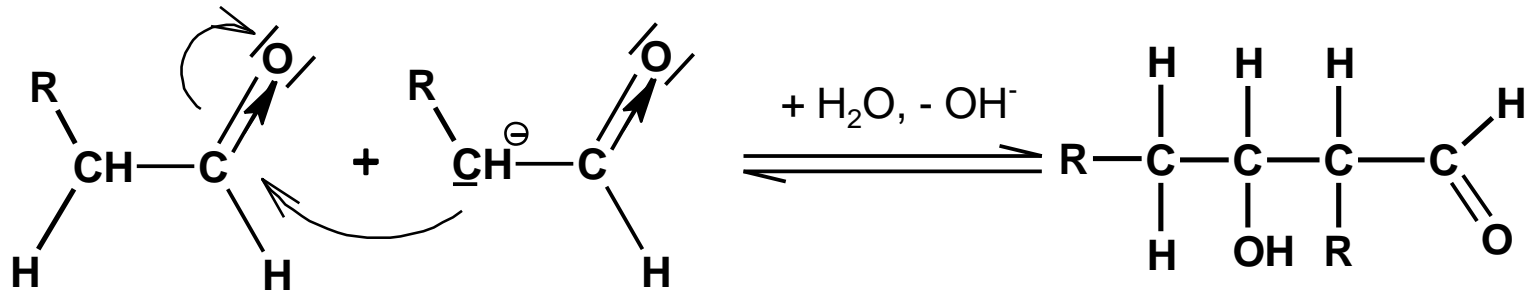
# Aldehydy a ketony - reaktivita

## aldolizace a aldolová kondenzace

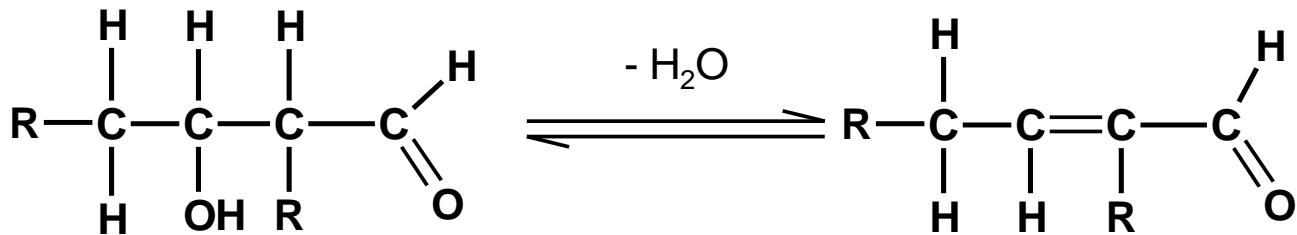
Aldehydy a ketony, které mají  $H_{\alpha}$ , podléhají v alkalickém prostředí za nízkých teplot aldolizaci, za vyšších teplot aldolové kondenzaci. Při aldolizaci je  $H_{\alpha}$  převzat bazí (působí jako katalyzátor), vzniklý aniont reaguje s jinou karbonylovou skupinou, vzniká **aldol** (od **al**dehyd a alkoh**ol**). Význam reakce spočívá v tom, že vzniká nová C-C vazba (spojí se  $C_{\alpha}$  jedné molekuly s karbonylovým uhlíkem druhé), postupně mohou vznikat sloučeniny s delším řetězcem.



# Aldehydy a ketony - reaktivita



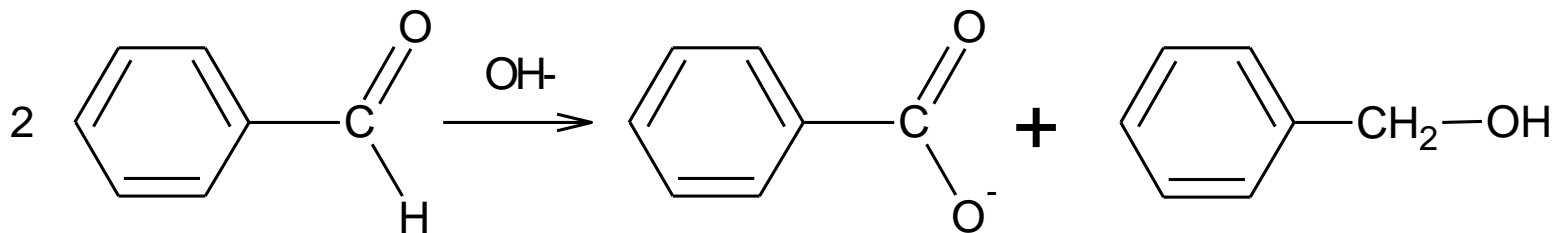
Při zvýšené teplotě podléhá primárně vzniklý aldol **dehydrataci**, vzniká  $\alpha$ ,  $\beta$  nenasycená struktura, hovoříme o **aldolové kondenzaci**.



# Aldehydy a ketony - reaktivita

## Cannizzarova reakce

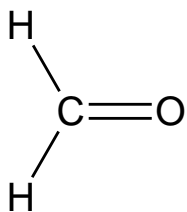
Pokud aldehydy nemají  $H_\alpha$ , např. aromatické aldehydy, potom v roztoku alkalických hydroxidů disproportionují, což znamená, že se jedna molekula oxiduje a druhá redukuje.



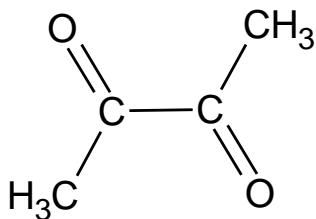


# Význam a použití

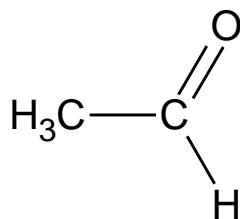
**Formaldehyd** (methanal): používán k výrobě fenoplastů, aminoplastů. Má desinfekční účinky. Užívá se k ukládání biologických preparátů.



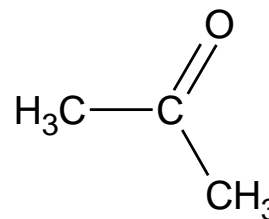
formaldehyd



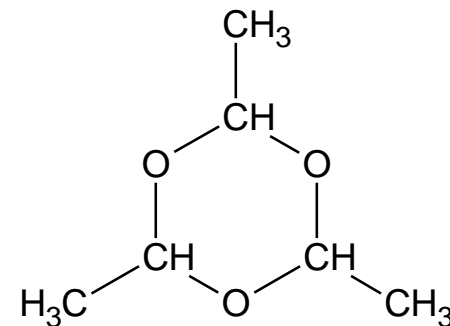
biacetyl



acetaldehyd



aceton



trimer acetaldehydu

**Biacetyl** (butan-2,3-dion): produkt fermentace. Často se vyskytuje v alkoholických nápojích. Má „máslové aroma“, přidává se do potravin zvláště do margarínů. Spolu s hexanolem se používá do repelentů, dokáže hmyzu blokovat senzorické buňky na CO<sub>2</sub>.

U zaměstnanců ve výrobě způsobuje bronchitidy, nicméně v potravinářství se jeho použití považuje za bezpečné.

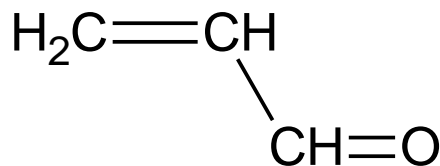
**Acetaldehyd** (ethanal): slouží k výrobě octové kyseliny a jejích derivátů. Snadno polymeruje. Trimer se používá k výrobě uspávacích prostředků, tetramer až hexamer se používá jako tzv. „tuhý líc“.

**Aceton** (propanon): bezbarvý, příjemně vonící, ale jedovatý. Použití jako rozpouštědlo, při výrobě léčiv (chloroformu, jodoformu).

# Význam a použití

**Akrolein** (prop-2-enal): nejjednodušší nenasycený aldehyd. Akrolein se používá pro výrobu polyesterových pryskyřic, polyuretanu, propylenglykolu, kyseliny akrylové, akrylonitrilu a glycerolu. Má tendenci polymerizovat již při pokojové teplotě a zanechává gumovitý nažloutlý zbytek hnilobného zápachu.

Glycerol zahřátý na 280 °C se rozkládá za vzniku akroleinu – zápach připáleného tuku.

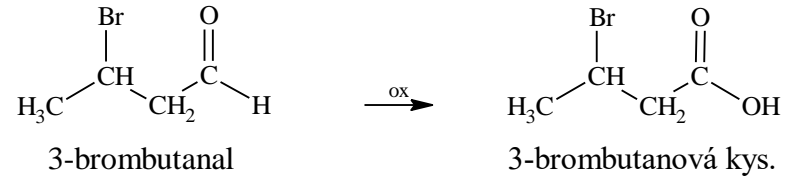


Ketolátky se objeví v moči a dechu při rychlém spalování tuků v játrech (aceton). Může k tomu dojít ve chvíli, kdy se tělu začne nedostávat glukózy. Často také u diabetiků při hyperglykémii – z dechu je cítit aceton.

# Opakování

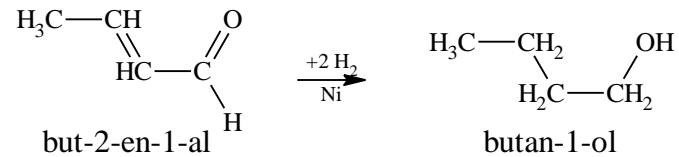
## A) oxidace

3-brombutanal

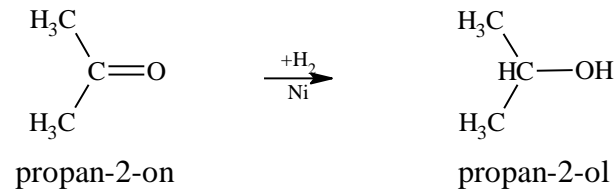


## B) redukce

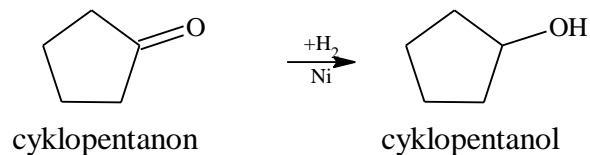
but-2-en-1-al + 2 moly vodíku



propan-2-on + 1 mol vodíku

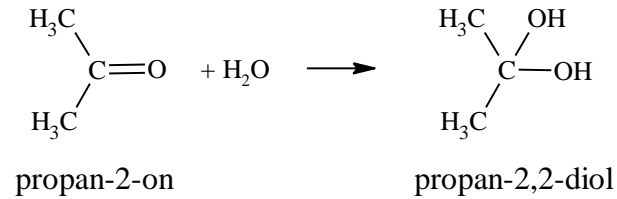


cyklopentanon + 1 mol vodíku

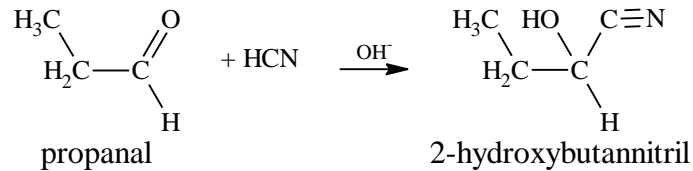


# Opakování

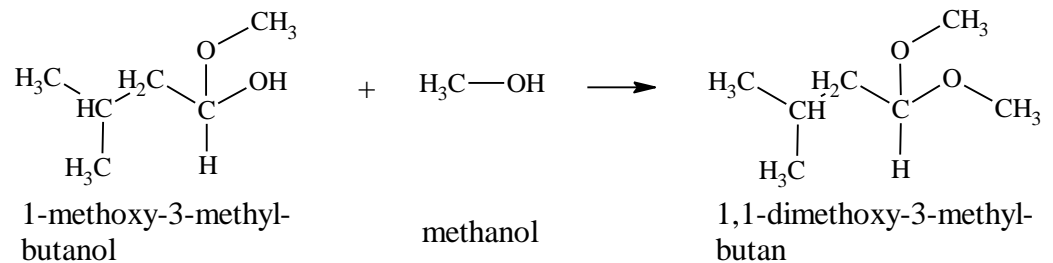
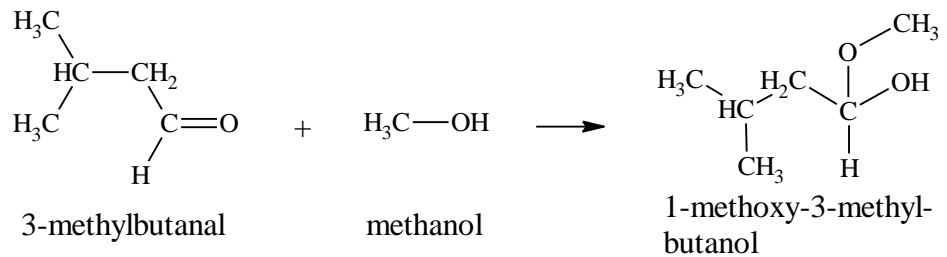
**C) adice nukleofilní**  
propan-2-on + 1 mol vody



propanal + 1 mol kyanovodíku



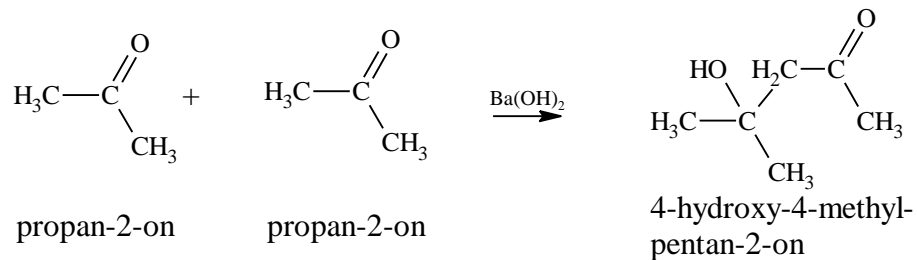
3-methylbutanal + methanol



# Opakování

## D) aldolizace

2 moly propan-2-onu v hydroxidu barnatém



propanal + propan-2-on v hydroxidu sodném

