

MO 16 KARBONYLOVÉ SLOUČENINY

1. Přehled karbonylových sloučenin a jejich názvosloví.
2. Fyzikální a chemické vlastnosti.
3. Reakce s Grignardovými činidly - příprava alkoholů.
4. Důkazové reakce aldehydů a ketonů.

KARBONYLOVÉ SLOUČENINY

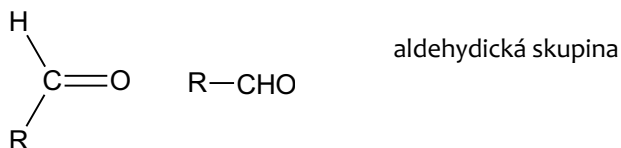
- v molekule obsahují reaktivní **karbonylovou skupinu** $C=O$

dělení:

aldehydy
ketony
keteny
chinony

ALDEHYDY¹

- na karbonylové skupině mají kromě **uhlovodíkového** zbytku vázán atom **vodíku** = skupina je na konci řetězce



názvosloví:

1. systematické
 - a) pokud je uhlík aldehydické skupiny součástí základního řetězce **UHLOVODÍK + -AL**
 - b) pokud není součástí **UHLOVODÍK + -KARBALDEHYD**
2. triviální
kmen mezinárodního názvu kyseliny + ALDEHYD
3. opisné
ALDEHYD + 2.pád názvu KARBOXYLOVÉ KYSELINY

vzorec	1	2	3
HCHO	methanal	formaldehyd	aldehyd kys. mravenčí
CH ₃ CHO	ethanal	acetaldehyd	aldehyd kys. octové
CH ₂ =CH-CHO	propenal = prop-2-enal	(akrolein)	(aldehyd kys. akrylové)
C ₆ H ₅ -CHO	benzenkarbaldehyd	benzaldehyd	aldehyd kys. benzoové

¹ z latinského alkohol **dehydrogenatus**

CHO-CH ₂ -CHO	propan-1,3-dial	(malondialdehyd)	(dialdehyd kys. malonové)
	benzen-1,2-dikarbaldehyd	ftalaldehyd	aldehyd kys. ftalové

CV:

Zapište vzorce těchto sloučenin:

a) butandial b) cyklohexankarbaldehyd c) 4-oxobutanová kyselina d) aldehyd kys. akrylové

e) butyraldehyd (a. k. butanové) f) 2,3-difenylpropenal g) hydroxyethanal h) glykolaldehyd

ch) propan-1,2,3-trikarbaaldehyd i) pentanal j) 3-chlorbutanal k) 3-methylcyklohexankarbaldehyd

izomerie:

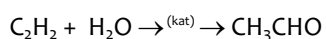
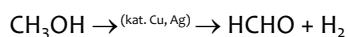
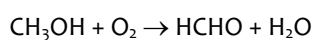
- tautomerie
 - př.: ethanal (oxoforma) izomerní s ethenolem (enolforma)
 - oxoforma je **stabilnější !!!**

fyzikální vlastnosti:

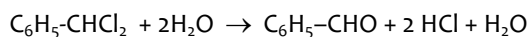
- **formaldehyd** je **plyn**, ostatní **aldehydy** jsou **kapaliny** pronikavého **zápachu**
- **vyšší** aldehydy jsou **pevné** látky příjemné vůně
- díky **polaritě aldehydické skupiny** vznikají přitažlivé síly mezi **dipóly**, ale **nedochází** ke vzniku **vodíkových vazeb !!!**
 - nižší aldehydy jsou velmi dobře **rozpustné ve vodě**, se stoupající M jejich rozpustnost klesá
 - jejich **t_v** jsou **vyšší** než teploty varu **etherů** a **nižší** než **alkoholů** o přibližně stejné molekulové hmotnosti

příprava:

oxidace nebo dehydrogenace primárních alkoholů



hydrolýza dihalogenderivátů



oxidace arenů²



chemické vlastnosti:

- aldehydická funkční skupina: $\text{C}^{\delta+}=\text{O}^{\delta-}$
- aldehydy jsou velmi reaktivní látky – reaktivnější než ketony
- alkyl působí **+I efektem** a posouvá e^- směrem k atomu C
- typickými reakcemi jsou **A_N** a **oxidace**

reakce

adice nukleofilní

vznik (polo)acetalů
aldolizace – aldolová kondenzace
s Grignardovými sloučeninami
kvanhydrinová syntéza

oxidace

redukce

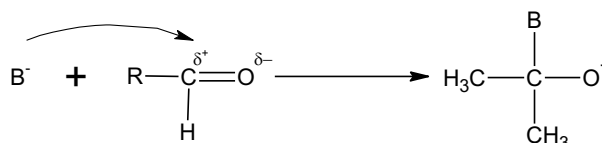
iodoformová reakce

polymerace

Cannizzarova reakce

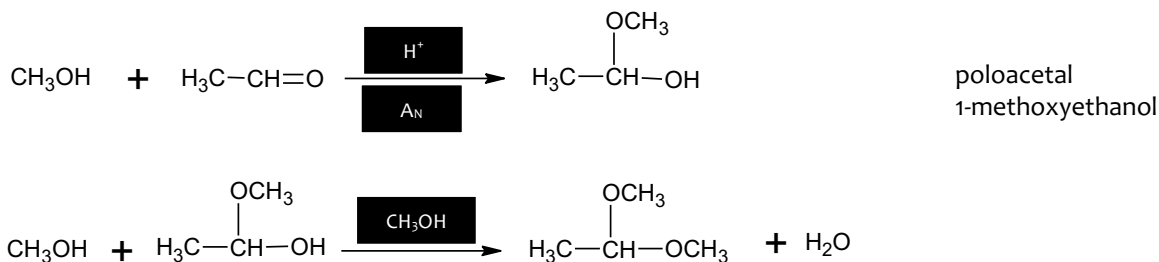
důkazové reakce

A_N adice nukleofilní



- na atom C se váže nukleofil **Nu⁻**
- na kyslík se váže proton **H⁺**
- alkyly vykazují **+I efekt** – **formaldehyd je nejreaktivnější** (reaktivnost klesá směrem k vyšším aldehydům) !!!

a) adice alkoholů – vznik poloacetalů (A_N) a acetalů (S_N) !!! - reakce aldehydů s alkoholy



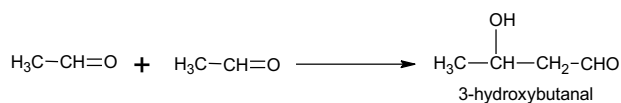
² Volbou reakčních podmínek je potřeba dosáhnout, aby oxidace nebyla příliš hluboká. Pak by mohli vznikat karboxylové kyseliny. Jako oxidační činidlo se používá oxid manganičitý v prostředí kyseliny sírové.

!!! formaldehyd + ethanol !!! → ethoxymethanol:

ethoxymethanol + ethanol → diethoxymethan:

b) aldolizace (aldolová kondenzace)

- reakce dvou molekul aldehydu za vzniku **3-hydroxyaldehydů** - **aldolů**
= skupina karbonylová a hydroxylová
(-al -ol)
- **zásadité prostředí**

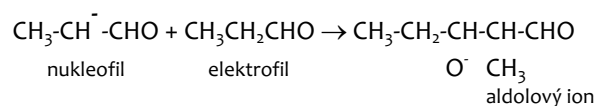


reakční mechanismus:

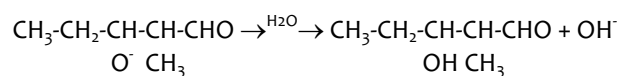
- ✓ **odštěpení atomu vodíku** účinkem silné **báze**

$$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO} \xrightarrow{\text{NaOH}} \text{CH}_3-\overset{\ominus}{\text{C}}\text{H}-\text{CHO}$$
karbanion
nukleofil Nu⁻

- ✓ reakce **karbaniontu s karbonylovou sloučeninou**



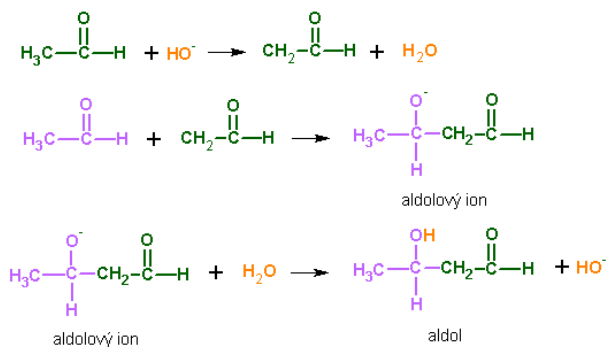
- ✓ vznik **aldolu**



3-hydroxy-2-methylpentanal

³ Acetaly jsou kapaliny příjemné vůně. Lze je zařadit mezi ethery.

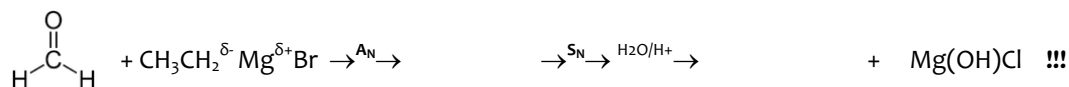
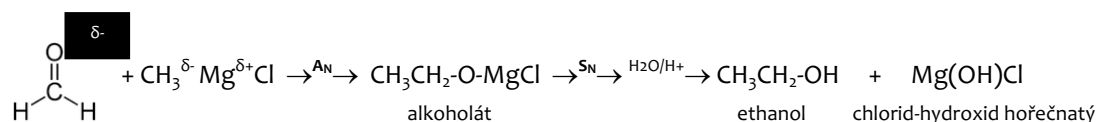
příklad:



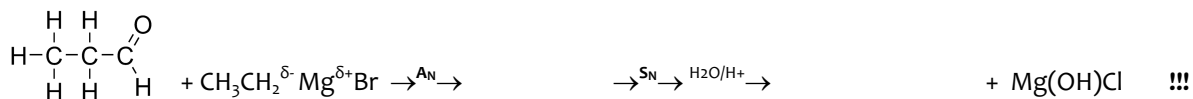
c) reakce s Grignardovými sloučeninami

- Grignardova činidla (organokovové sloučeniny – MO 14): obecný vzorec RMgX (X – halogen (Cl, Br, I))
- **CH₃MgCl** – methylmagnesium chlorid

- z formaldehydu vzniká **primární** alkohol:

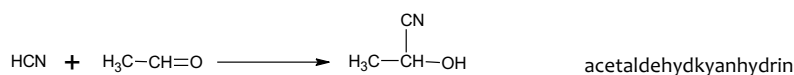


- z aldehydů vznikají **sekundární** alkoholy:



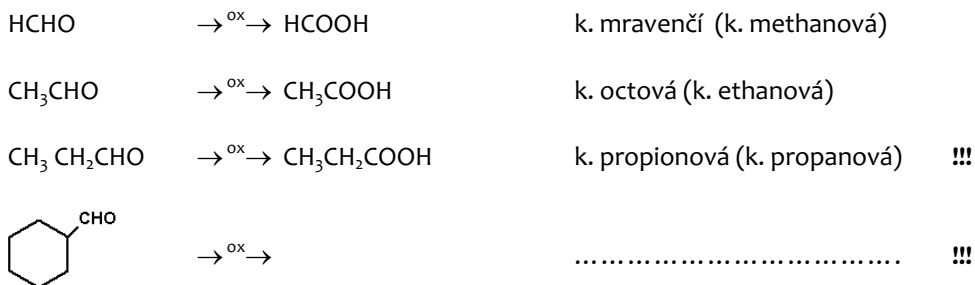
- (z ketonů vznikají **terciární** alkoholy – viz ketony)

d) adice kyanovodíku – kyanhydrinová syntéza

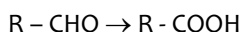


oxidace

- probíhá velmi snadno, často už vzdušným kyslíkem
- oxidací **aldehydů** vznikají **karboxylové kyseliny**



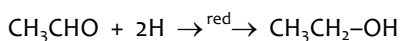
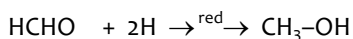
obecně:



- oxidace se využívá k důkazu aldehydicke skupiny⁴

redukce

- redukcí aldehydů vznikají **primární** alkoholy

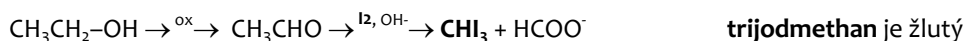


- (redukcí ketonů vznikají sekundární alkoholy)

př.: redukce **benzaldehydu:** !!!

iodoformová reakce

- rozlišení methanolu a ethanolu



- u methanolu může proběhnout oxidace, ale reakce s jodem neprobíhá

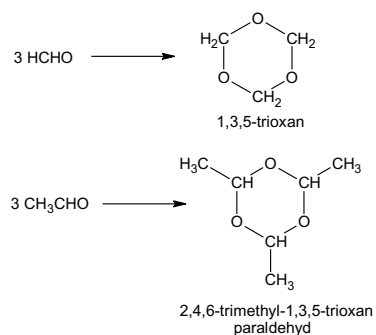
⁴ Fehlingovo činidlo poskytuje v přítomnosti aldehydů červený oxid mědný.
Tollensovo činidlo poskytuje kovové stříbro.

polymerační reakce

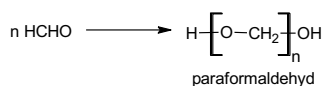
- aldehydy polymerují velmi **snadno**, někdy **samovolně** (formaldehyd), jindy působením stop kyselin nebo nízké teploty (acetaldehyd)

vznik:

a) cyklické nízkomolekulární látky (působením kyselin)

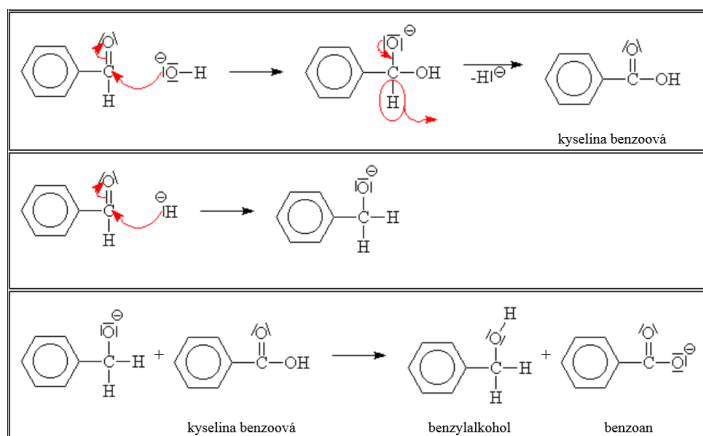


b) lineární molekuly (samovolně)



Cannizzarova reakce

- **disproporcionační** reakci aldehydů v **zásaditém** prostředí, kteří nemají na α uhlíku žádný atom vodíku
 - $\text{HCHO} + \text{HCHO} + \text{NaOH} \rightarrow \text{HCOONa} + \text{CH}_3\text{OH}$ methanol + mravenčan sodný
 - $2\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO} + \text{NaOH} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH} + \text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^- \text{Na}^+$ benzylalkohol + benzoan sodný



důkazové reakce

- odlišení **aldehydů a ketonů**

a) **Fehlingovo činidlo** = směs **vinanu sodno-draselného, NaOH a CuSO₄·5H₂O**

- Cu^{2+} reaguje s **aldehydem** za vzniku sraženiny Cu_2O - **červená** barva
- s **ketonem** činidlo **nereaguje**

- př. acetaldehyd + F.č. **!!!**

b) Tollensovo činidlo = roztok AgNO_3 a NaOH

- Ag^+ reaguje s **aldehydem** za vzniku stříbra **Ag** (kovové zrcátko)
- s **ketonem** činidlo **nereaguje**

- př. acetaldehyd + T.č. **!!!**

c) Schiffovo činidlo = roztok fuchsinu odbarvený oxidem siřičitým

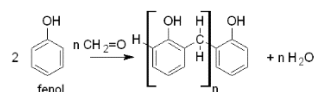
- oxid se váže na **aldehyd** za vzniku **červenofialového** zabarvení
- s **ketonem** činidlo **nereaguje**

zástupci:

formaldehyd (methanal)

- **plynná** látka štiplavého zápachu, dobře **rozpuštná** ve **vodě**
- bezbarvý
- vyrábí se **oxidací methanolu**⁵
- nejčastěji se používá ve formě **40%ního vodného roztoku** – *formalín* – **dezinfekce** a konzervování biomateriálu
- snadno podléhá **polymeračním** reakcím
- používá se jako dezinfekční a konzervační látka a k výrobě k. mravenčí a plastů (**fenolformaldehydové pryskyřice**)

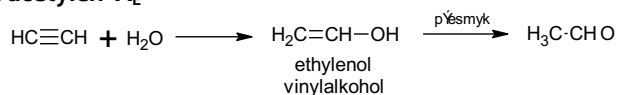
fenol + formaldehyd (methanal - HCHO):



v kyselém prostředí **lineární** molekula

acetaldehyd (ethanal)

- těkavá bezbarvá kapalina pronikavého zápachu
- vyrábí se **oxidací ethanolu** nebo častěji **adicí vody na acetylen A_E**



- páry se vzduchem tvoří výbušnou směs
- snadno polymeruje (trimer se používá jako sedativum, směs tetrameru, pentameru a hexameru jako tzv. „**tuhý líh**“ do vaříčů)
- používá se k výrobě kyseliny octové, léčiv, voňavek aj.

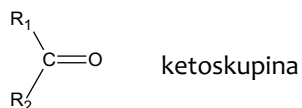
benzaldehyd (benzenkarbaldehyd)

⁵ vzdušným kyslíkem za katalytického působení stříbra nebo mědi při teplotě 300 °C

- kapalina vonící po **hořkých mandlích** (v přírodě součást mandlí, pecek broskví či meruňek)
- špatně rozpustná ve vodě
- vyrábí se **oxidací toluenu**
- snadno se oxiduje na kyselinu benzoovou
- používá se při výrobě **barviv a léčiv**

KETONY

- na karbonylové skupině mají vázány pouze uhlovodíkové zbytky



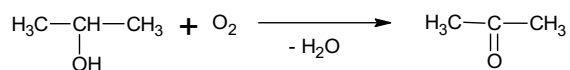
názvosloví:

1. systematické - **UHLOVODÍK + -ON**
2. radikálové - **UHLOVODÍKOVÉ ZBYTKY + KETON**
3. triviální

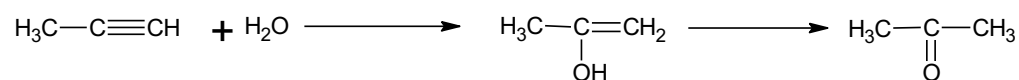
vzorec	1	2	3
CH ₃ COCH ₃	propanon	dimethylketon	aceton
CH ₃ COCOCH ₃	butan-2,3-dion	(dimethyldiketon)	biacetyl
CH ₃ COCH ₂ CH ₃	butan-2-on	ethylmethylketon	-
C ₆ H ₅ -CO-CH ₃	-	fenylmethylketon	-
	cyklohexanon !!!	-	-

příprava:

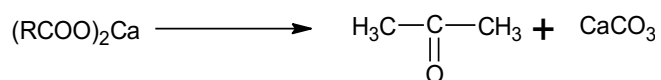
oxidace sekundárních alkoholů



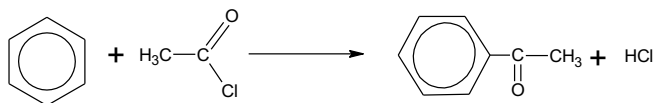
hydratace alkynů



tepelný rozklad solí karboxylových kyselin (vápenatých nebo barnatých)



Friedel-Craftsova acylace (pouze pro aromatické ketony)



fyzikální vlastnosti:

- kapalně nebo krystalické látky příjemné vůně
- nižší ketony se rozpouštějí ve vodě

chemické vlastnosti:

reakce:

- redukce
- oxidace
- adice
- s Grignardovými sloučeninami

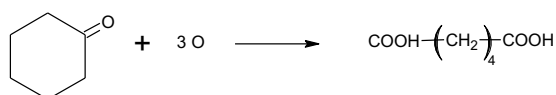
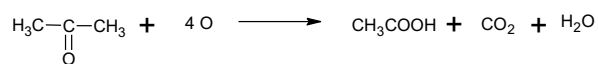
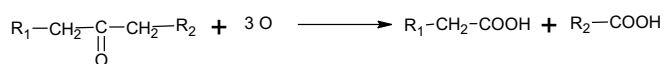
redukce

- vznikají sekundární alkoholy př.: redukce **acetonu** (propanonu): !!!

př.: redukce **butanonu**:

oxidace

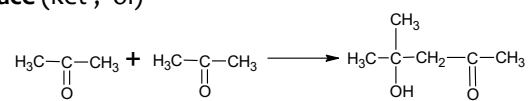
- oxidací dochází k **rozštěpení** vazby



adice

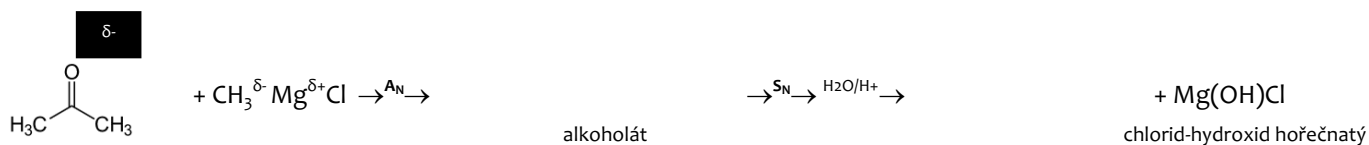
!!! ethanol + aceton → 2-ethoxypropan-2-ol:

katolizace (ket-, -ol)



reakce s Grignardovými sloučeninami

- Grignardova činidla (organokovové sloučeniny – MO 14): obecný vzorec RMgX (X – halogen (Cl, Br, I))
- **CH₃MgCl** – methylmagnesium chlorid
- z **ketonů** vznikají **terciární alkoholy !!!**



zástupci:

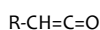
aceton

- propanon
- čirá, bezbarvá, **hořlavá** kapalina o t.v. 56 °C
- dobře rozpustný ve vodě
- je **toxický**
- páry smíšené se vzduchem jsou **výbušné**
- používá se jako výborné rozpouštědlo, při výrobě plastů, bromacetonu (slzný plyn) a ve farmaceutickém průmyslu; součást **odlakovačů**

cyklohexanon

- olejovitá kapalina vonící po mátě
- vyrábí se z fenolu či cyklohexanolu
- používá se na výrobu polyamidových vláken

KETENY

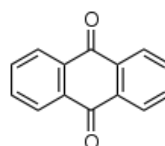


- velmi reaktivní sloučeniny s **kumulovanými** vazbami
- snadno podléhají nukleofilním adicím, při kterých vznikají karboxylové kyseliny a jejich deriváty
- nejdůležitější zástupce je **keten** CH₂=C=O, který se vyrábí termickým rozkladem acetonu

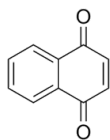
CHINONY

- cyklické diketony s konjugovanými vazbami
- barevné sloučeniny (od světle žluté po červenou)
- připravují se oxidací fenolů nebo arenů

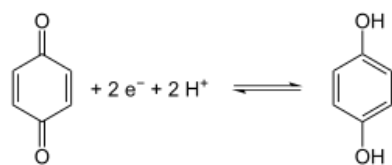
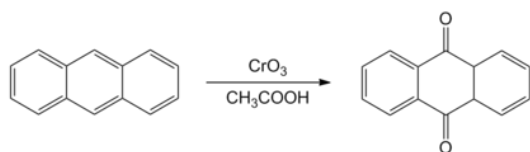
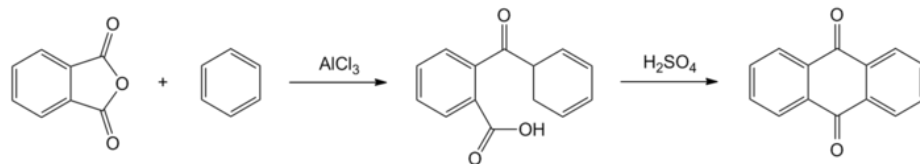
9,10-antrachinon - surovina pro výrobu antrachinonových barviv



1,4-naftochinon



příprava:



benzochinon \rightleftharpoons hydrochinon