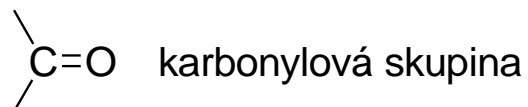


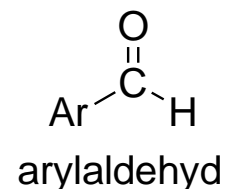
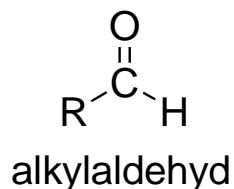
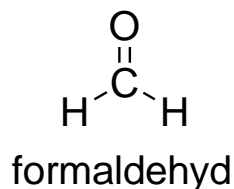
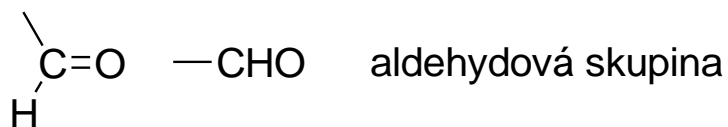
# 10. Karbonylové sloučeniny

## 10.1. Úvod

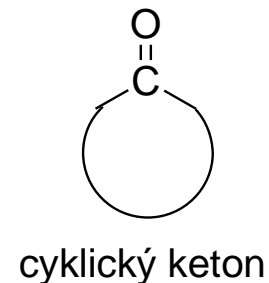
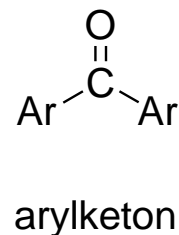
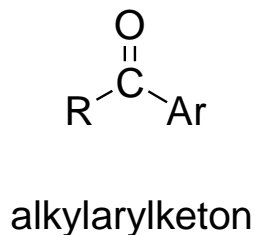
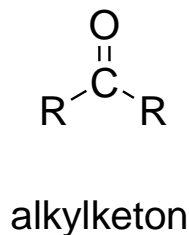
Karbonylová skupina je jedna z nejdůležitějších funkčních skupin.



V aldehydech je na karbonylovou skupinu navázán jeden atom vodíku a alkylová nebo arylová skupina

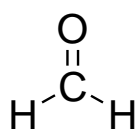


V ketonech jsou na karbonylovou skupinu navázány vždy dva uhlíkaté zbytky.

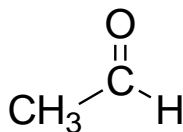


## 10.2. Názvosloví aldehydů a ketonů

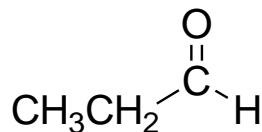
Podle pravidel IUPAC je přítomnost aldehydové skupiny vyjádřena příponou *-al*.



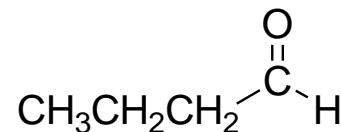
methanal  
*formaldehyd*



ethanal  
*acetaldehyd*

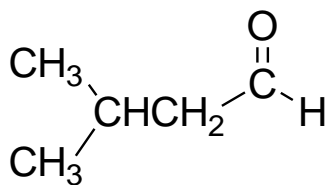


propanal  
*propionaldehyd*



butanal  
*n-butyraldehyd*

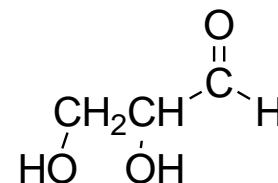
V případě substituovaných aldehydů začíná číslování uhlíkatého řetězce na aldehydovém atomu uhlíku.



3-methylbutanal

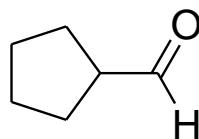


but-3-enal

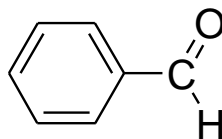


2,3-dihydroxypropanal  
*glyceraldehyd*

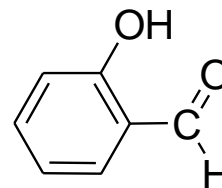
Pro cyklické aldehydy se používá přípona karbaldehyd a u aromatických aldehydů se často používají triviální názvy.



cyklopentankarbaldehyd  
*formylcyklopentan*



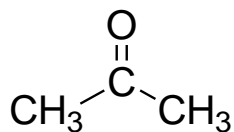
benzaldehyd



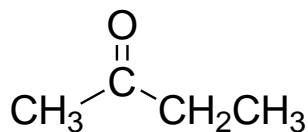
salicylaldehyd  
2-hydroxybenzenkarbaldehyd

Pro ketony se používá přípona *-on* .

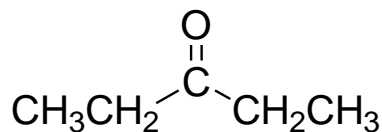
Stejně jako u aldehydů je uhlíkatý řetězec číslován tak, aby tato skupina měla co nejnižší číslo.



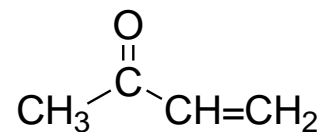
propanon  
(aceton)



butan-2-on

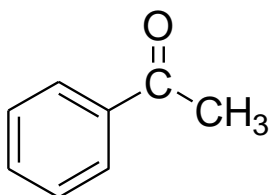


pentan-3-on  
(diethylketon)

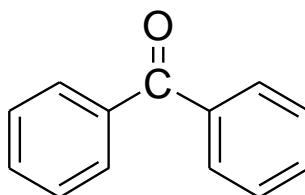


but-3-en-2-on  
(methylvinylketon)

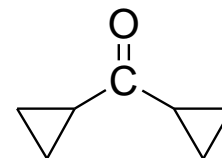
Funkční skupinové názvy se často tvoří tak, že ke slovu keton se připojí názvy připojených alkylových či arylových skupin.



acetofenon  
fenylmethylketon



benzofenon  
(difenylketon)



dicyklopropylketon

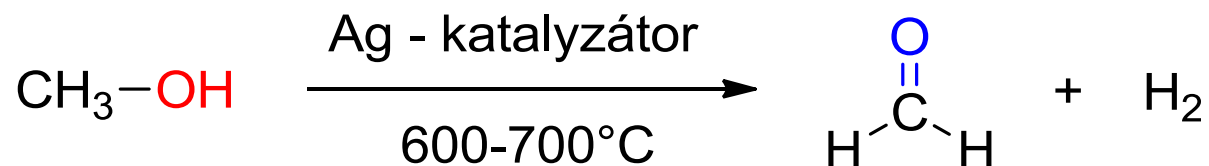
### 10.3. Některé důležitější aldehydy a ketony

Formaldehyd (methanal), plyn (t.v.  $-21^{\circ}\text{C}$ ).

Velice dobře se rozpouští ve vodě a dodává se jako 37% roztok.

Průmyslově se vyrábí oxidací methanolu na stříbrných katalyzátorech.

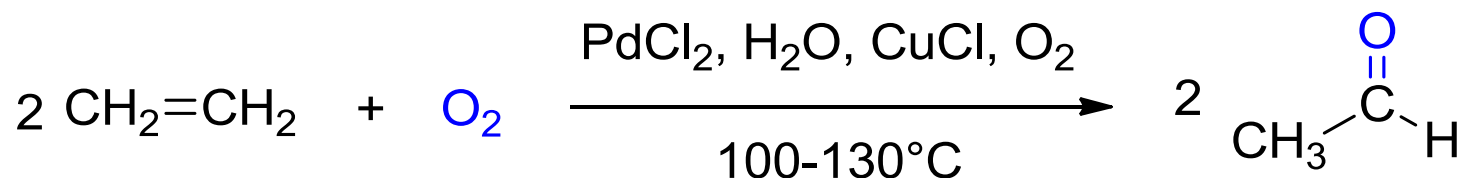
Konzervační činidlo, uplatňuje při výrobě plastických hmot (tzv. fenolformaldehydové pryskyřice).



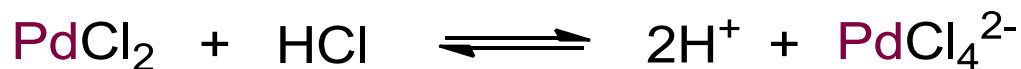
Acetaldehyd (ethanal) (t.v.  $20^{\circ}\text{C}$ ).

Vyrábí selektivní katalytickou oxidací ethylenu v přítomnosti složeným z  $\text{Pd}^{2+}$  a  $\text{Cu}^{1+}$  tzv. Wackerova oxidace.

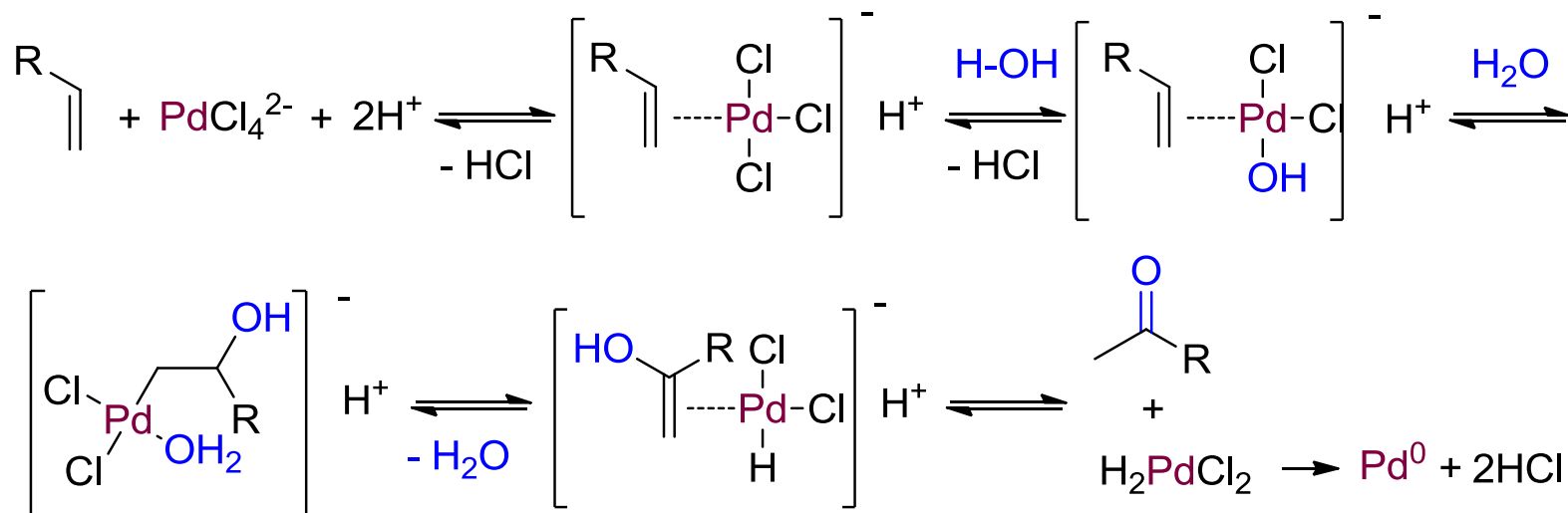
Acetaldehyd se oxiduje buď na  $\text{CH}_3\text{COOH}$  nebo se používá na výrobu 1-butanolu atd.



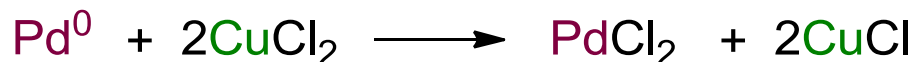
### První krok (vznik katalyticky aktivní částice)



### Druhý krok (vlastní hydratace dvojné vazby)



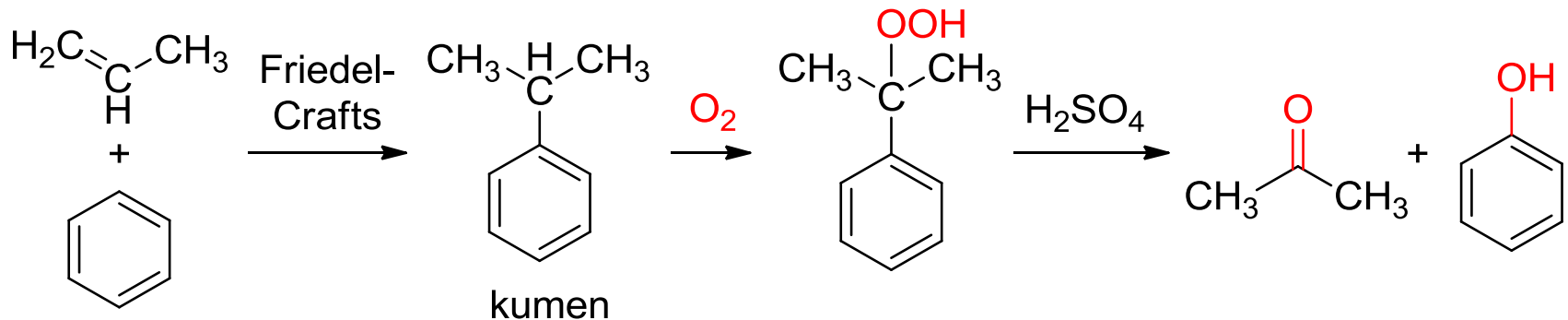
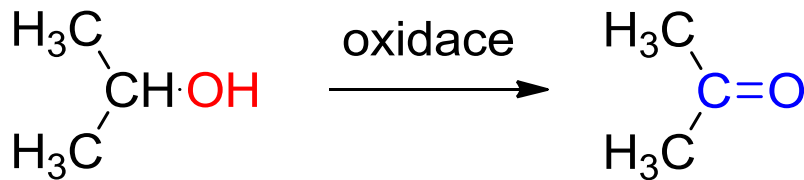
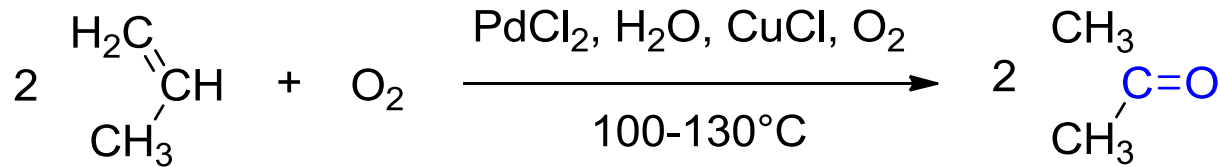
### Třetí krok (regenerace katalyzátoru)



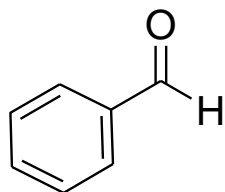
Nejjednodušším členem ketonů je aceton (t.v. 56°C)

Průmyslově se vyrábí v milionech tun buď Wackerovou oxidací propenu, oxidací isopropylalkoholu a nebo oxidací isopropylbenzenu.

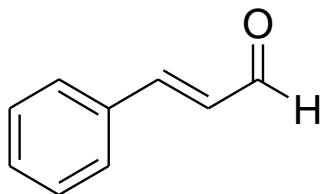
Používá přímo jako rozpouštědlo, je mísitelný jak s vodou, tak s celou řadou ostatních organických rozpouštědel.



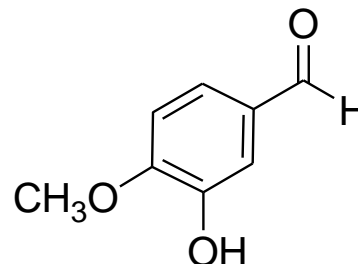
## 10.4. Aldehydy a ketony v přírodě



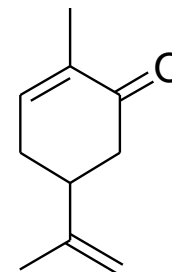
benzaldehyd  
(mandlový olej)  
t.v. 178.1°C



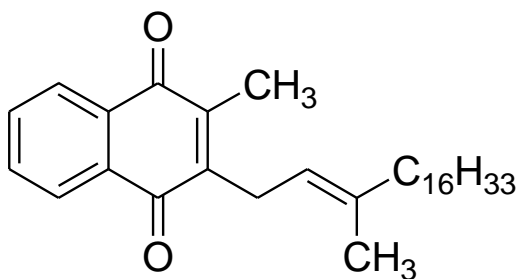
skořicový aldehyd  
(skořice)  
t.v. 253°C



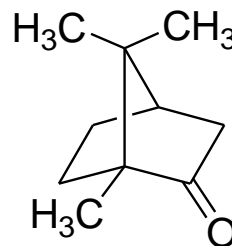
vanilin  
(vanilkové lusky)  
t.t. 80°C t.v. 285°C



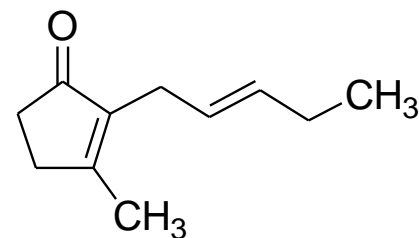
karvon  
(máta peprná)  
t.v. 231°C



vitamin K  
t.t. -20°C



kafr  
t.t. 179°C



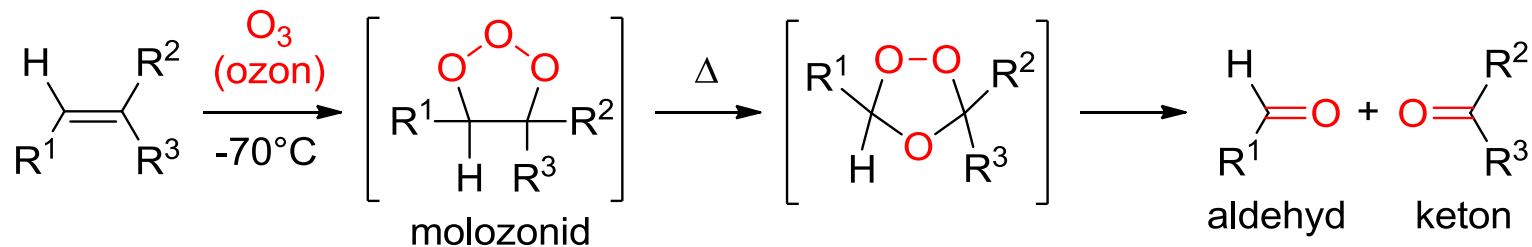
jasmon  
(jasmínový olej)

## 10.5. Syntéza aldehydů a ketonů

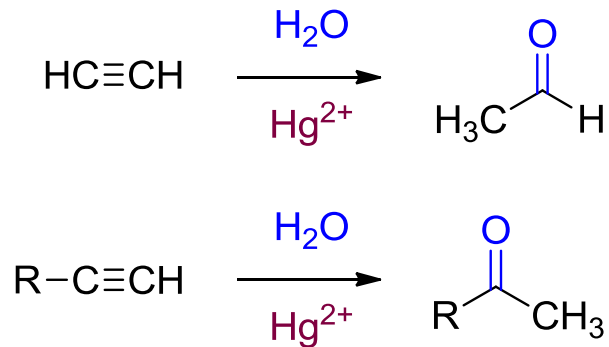
### Oxidace alkoholů



### Ozonolýza alkenů



### Hydratace terminálních alkenů katalyzovaná rtuťnatými ionty



### Wackerova oxidace

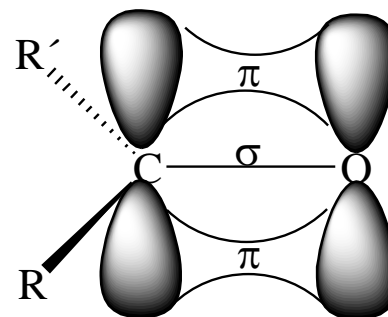
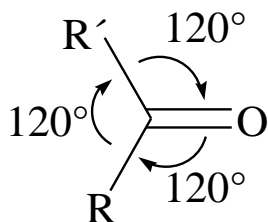


## 10.6. Karbonylová skupina

Karbonylová skupina se je složená z dvojné vazby uhlík-kyslík, která se skládá ze  $\sigma$  a  $\pi$  vazby.

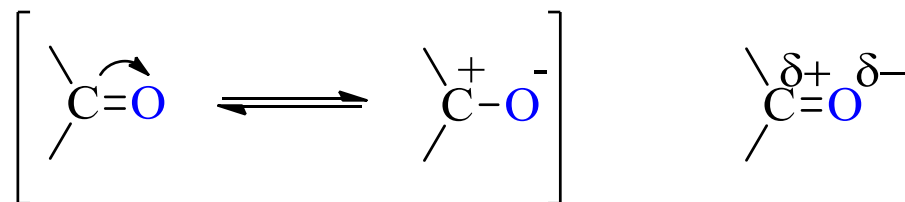
$\sigma$  vazba je výsledkem překryvu  $sp^2$  orbitalů atomu uhlíku s  $sp^2$  orbitaly atomu kyslíku.

$\pi$  vazba je tvořená překryvem  $p$  orbitalu na atomu uhlíku s  $p$  orbitalem atomu kyslíku



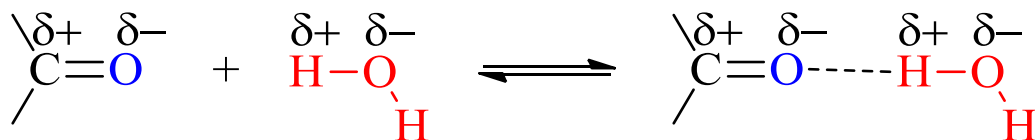
Průměrná délka C=O vazby je 1.24 Å (délka vazby C-O v alkoholech je 1.43 Å).

Atom O je elektronegativnější než atom C dochází k silné polarizaci vazby C-O



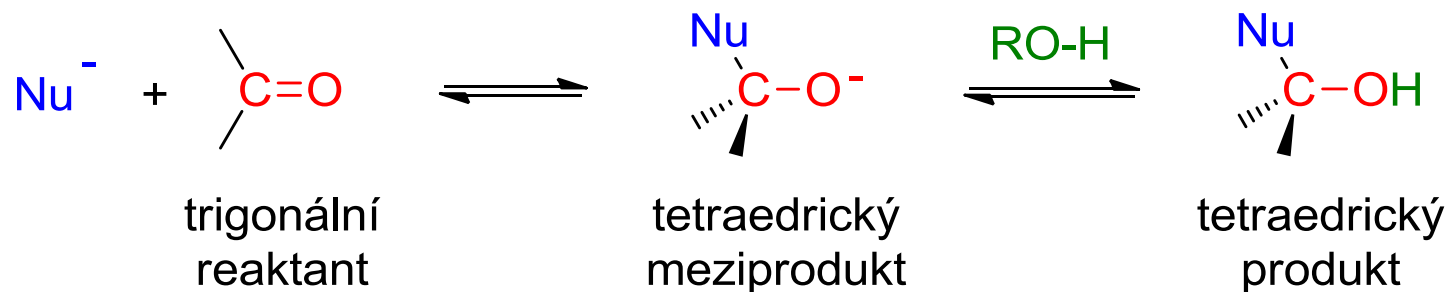
Mnohé reakce probíhají přes nukleofilní atak karbonylového uhlíku.

Aldehydy a ketony, vzhledem ke značné polaritě karbonylové skupiny tvoří ochotně vodíkové vazby s vodou či jinými protickými rozpouštědly.



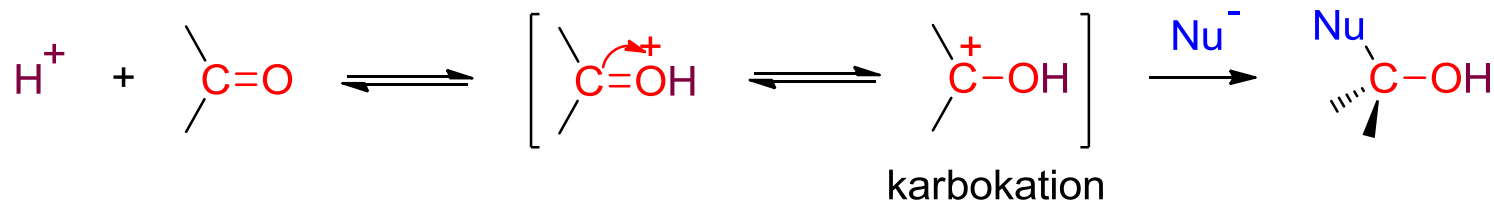
## 10.7. Nukleofilní adice na karbonylovou skupinu

### Mechanismus



Karbonylové sloučeniny jsou slabě bázické a mohou být protonovány, protože atom kyslíku nese nesdílené elektronové páry.

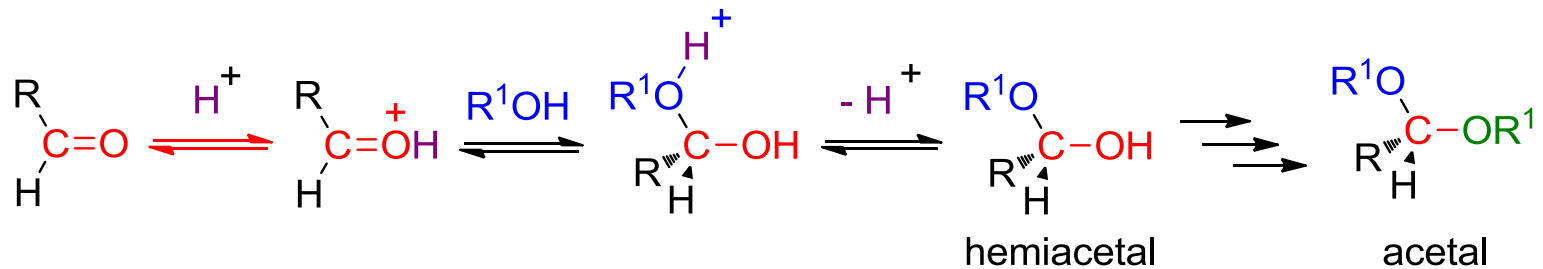
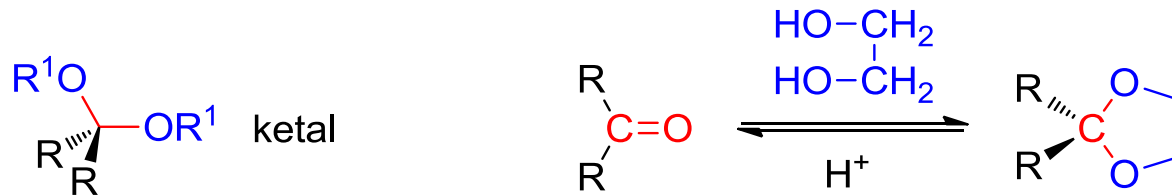
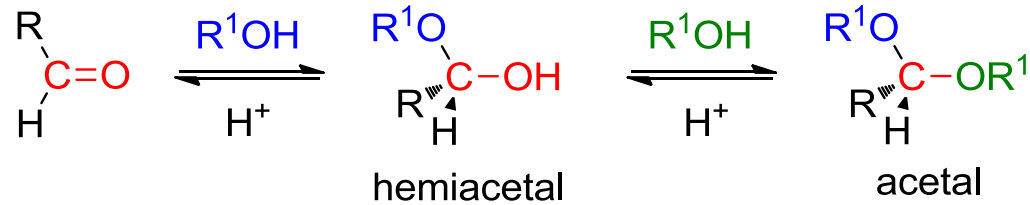
Protonací karbonylového atomu O se karbonylový atom C stává kladně nabitý a zvyšuje se jeho afinita k nukleofilům.



Ketony jsou obecně méně reaktivní k nukleofilní adici než aldehydy.

## Adice alkoholů a tvorba acetalů a hemiacetalů

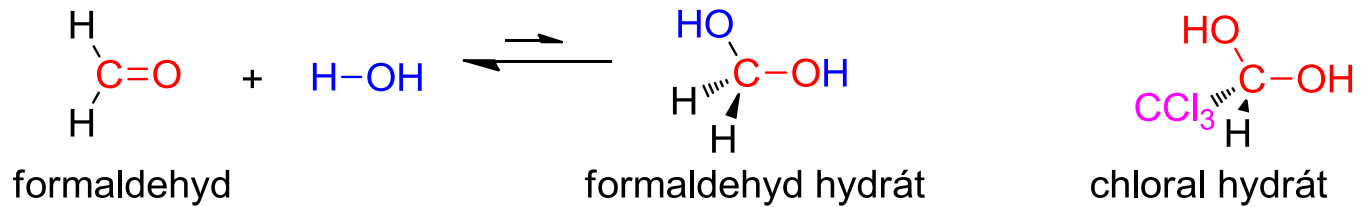
Alkoholy jsou kyslíkové nukleofily a proto mohou atakovat karbonylový atom uhlíku aldehydů a ketonů.



Acetaly a ketaly mohou být hydrolyzovány na aldehydy a ketony v nadbytku vody v přítomnosti kyselin.

## Adice vody

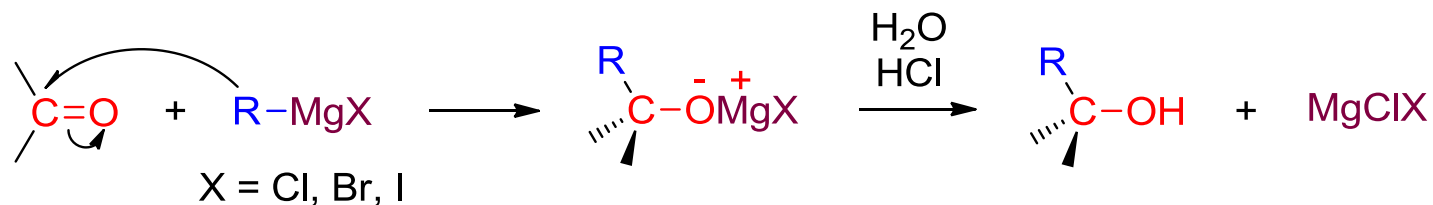
Voda je stejně jako alkoholy kyslíkový nukleofil a proto se může reverzibilně adovat na aldehydy a ketony.



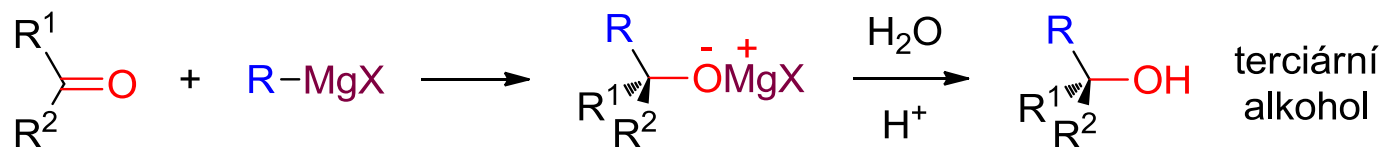
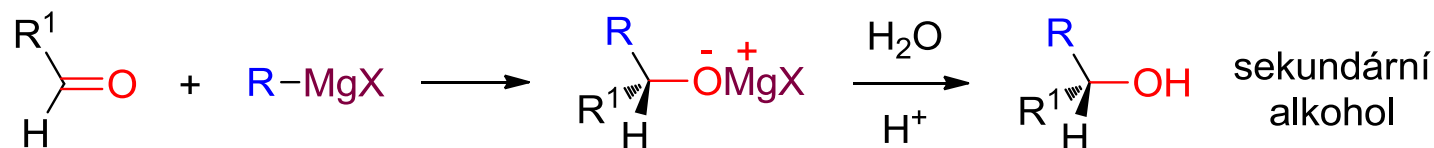
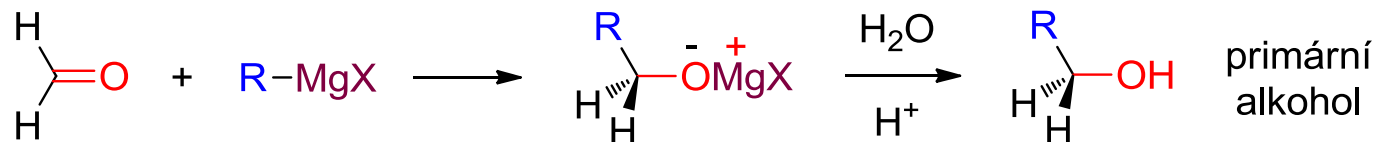
Chloralhydrát se před 50 lety používal v lékařství jako silné sedativum a ve veterinární medicíně jako narkotikum a anestetikum pro koně, skot, prasata a drůbež.

## Adice Grignardových činidel

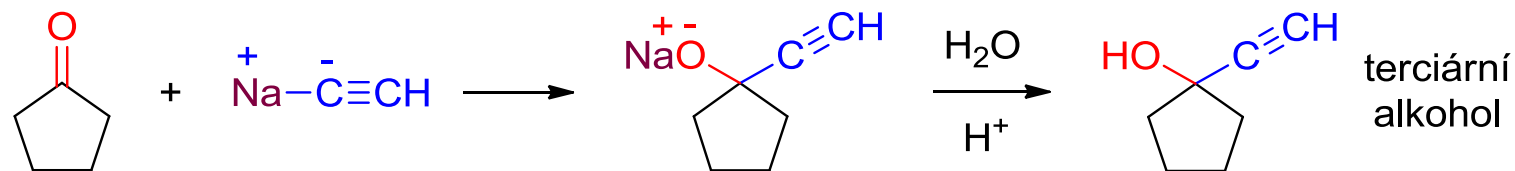
Grignardova činidla jsou typickým představitelem organokovových činidel, která se chovají jako uhlíkové nukleofily a snadno se adují na karbonylové sloučeniny.



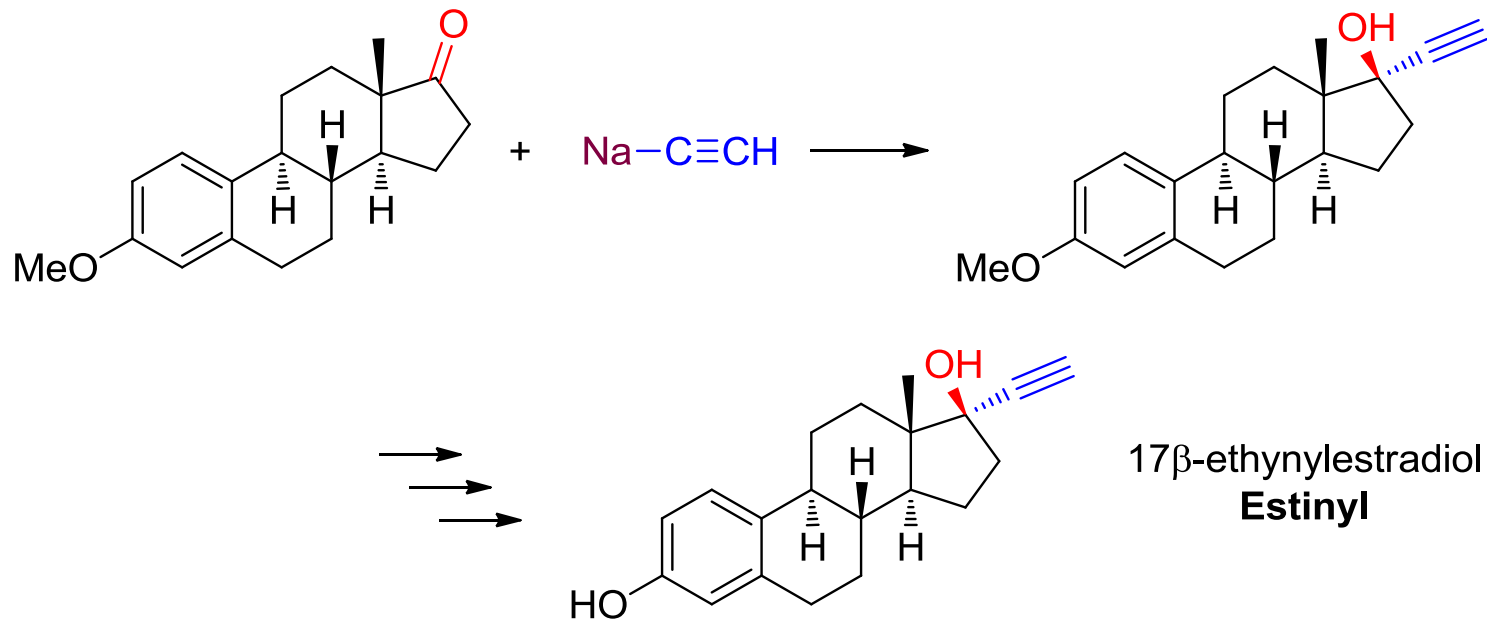
Reakce karbonylových sloučenin s Grignardovými činidly je velice užitečná, protože touto cestou je možné připravit různě substituované alkoholy.



Reakce karbonylových sloučenin s acetylidy vede k tvorbě propargylových alkoholů.

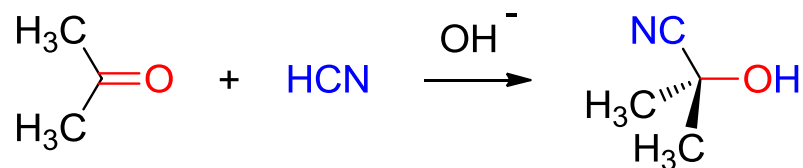
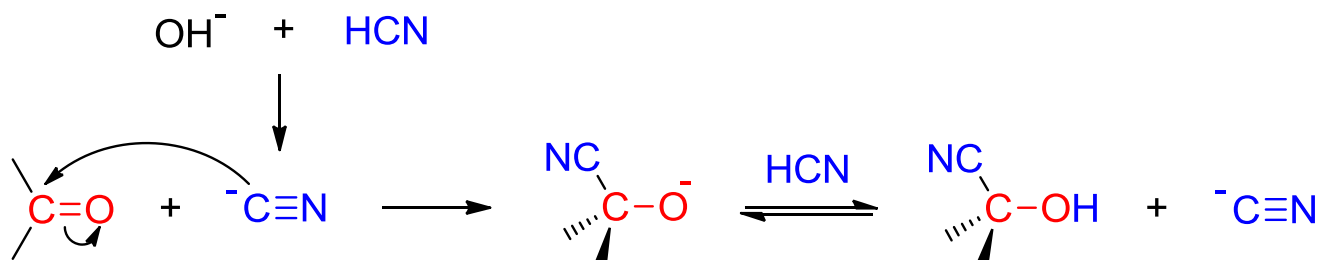
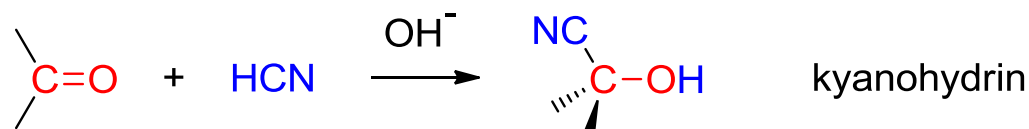


Tato reakce byla využita i k přípravě jednoz prvních syntetických derivátů estrogenů – ethynylestradiolu (Estinyl). (Inhoff, Schering AG, 1938)



## Adice kyanovodíku

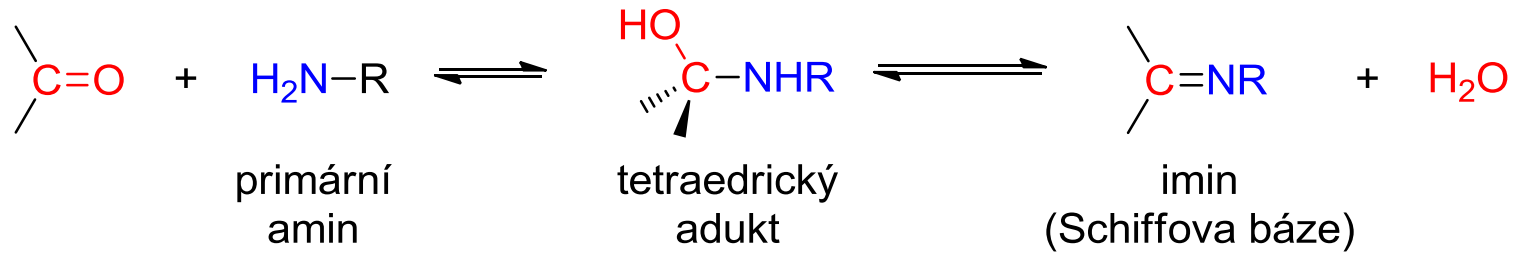
Jako nukleofil může vystupovat i kyanovodík a jeho reakcí s karbonylovou skupinou aldehydů a ketonů vznikají kyanhydriny.





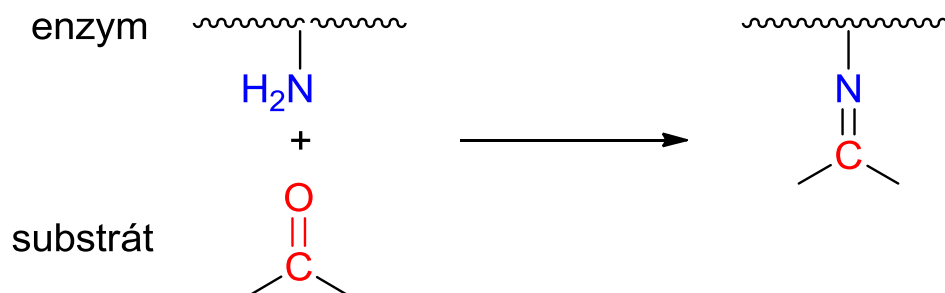
## Adice dusíkatých nukleofilů

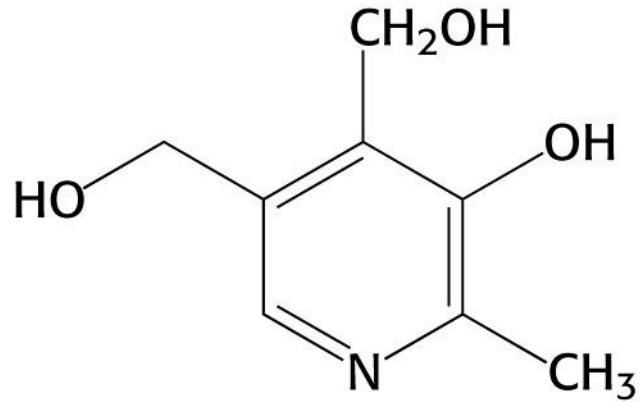
Reakce primárních aminů s karbonylovými sloučeninami se podobá reakci alkoholů.



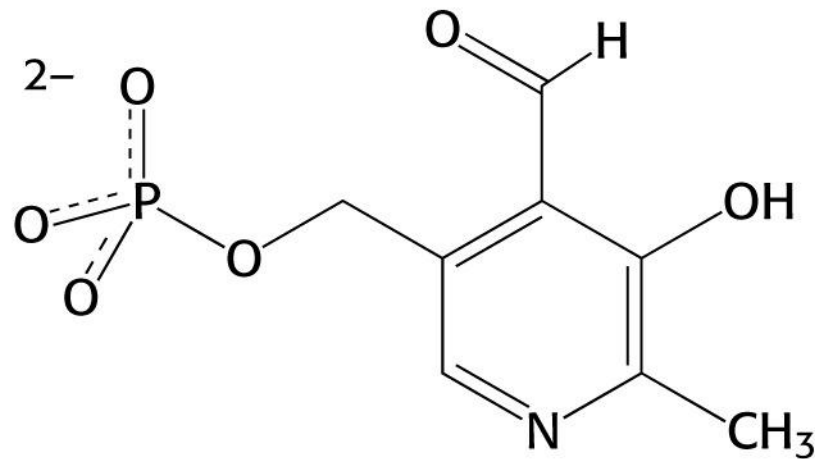
Schiffovovi báze jsou důležitými meziprodukty v biochemických reakcích, zvláště při vázání karbonylových sloučenin na volné aminové skupiny v enzymech.

Schiffovy báze - důležité meziprodukty v mnoha biochemických procesech



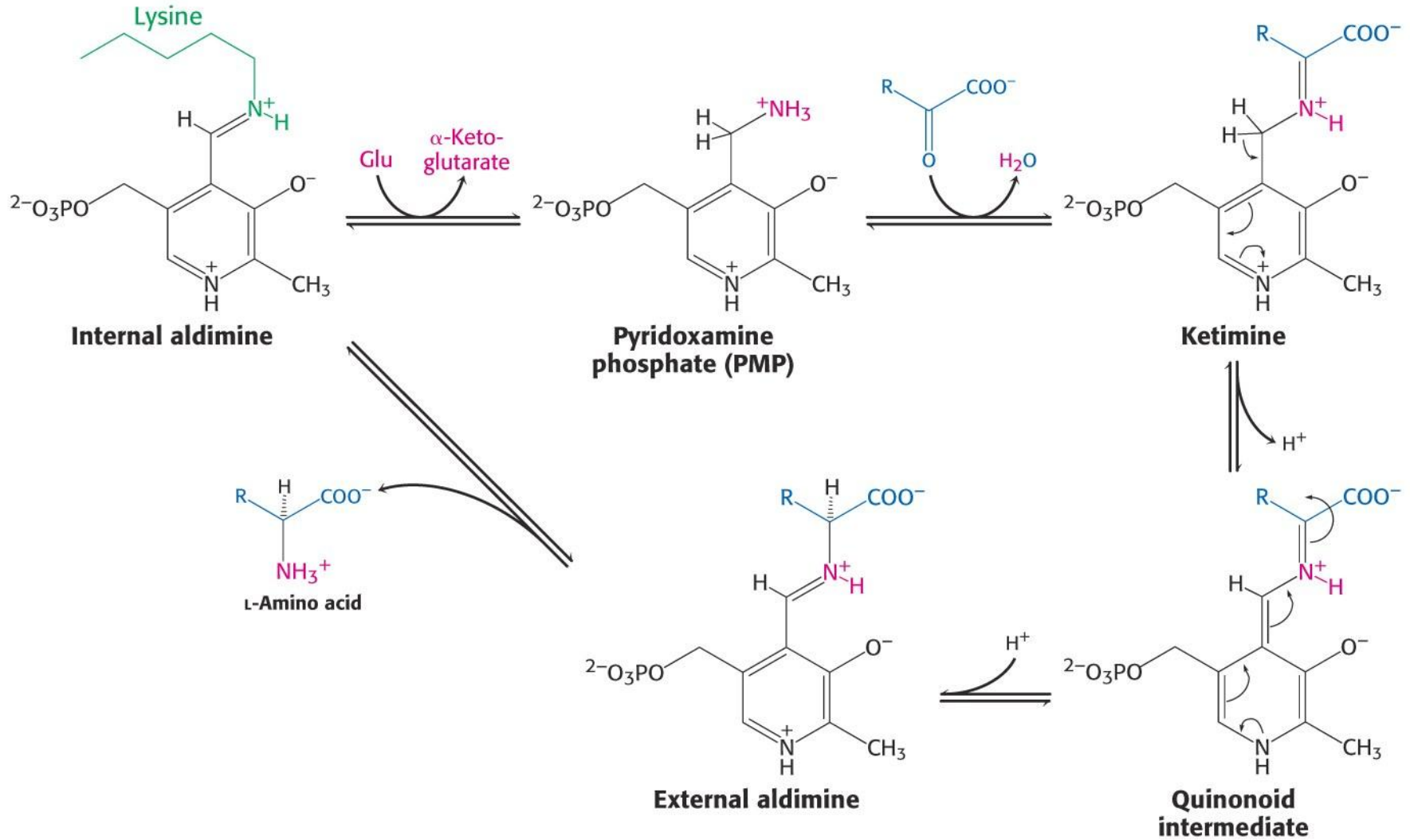


**Pyridoxine  
(Vitamin B<sub>6</sub>)**

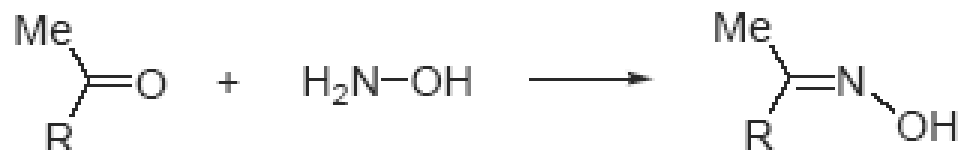


**Pyridoxal phosphate  
(PLP)**

# Transamination



Vzorec	Název	Struktura	Název
$\text{RNH}_2$ nebo $\text{ArNH}_2$	primární amin	$\text{C}=\text{NR}$ (Ar)	imin nebo-li Schiffova báze
$\text{NH}_2\text{OH}$	hydroxylamin	$\text{C}=\text{N}-\text{OH}$	oxim
$\text{NH}_2\text{NH}_2$	hydrazin	$\text{C}=\text{NNH}_2$	hydrazon
$\text{PhNHNH}_2$	fenylhydrazin	$\text{C}=\text{NHNHPh}$	fenylhydrazon

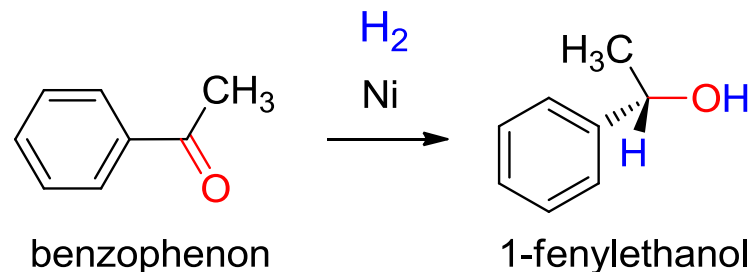
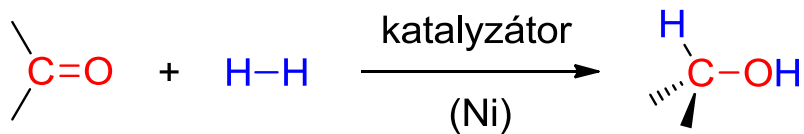
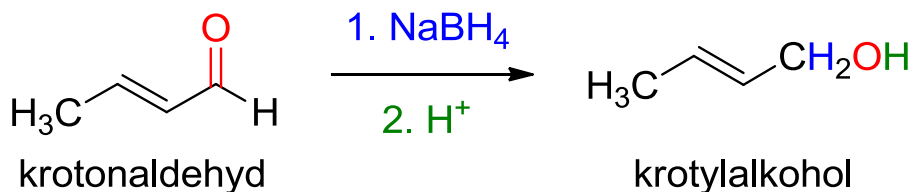
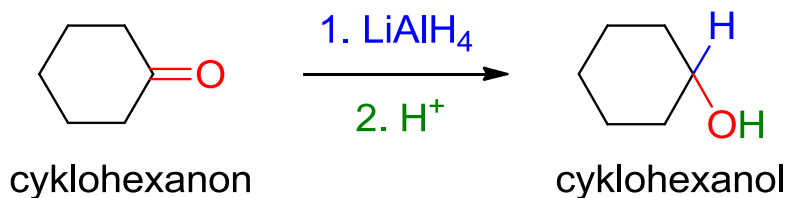
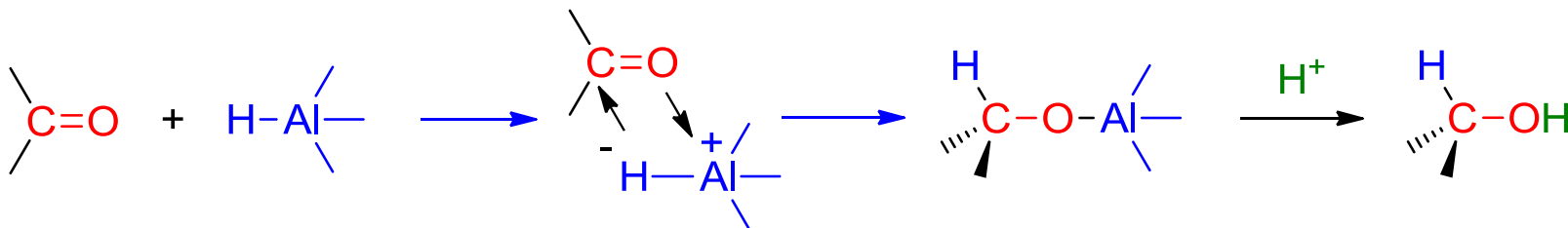


R	T.v. karbonylové sloučeniny (°C)	T.t. oximu (°C)
H	20	47
$\text{CH}_3$	56	80
$\text{C}_6\text{H}_5$	202	58

## Adice vodíku

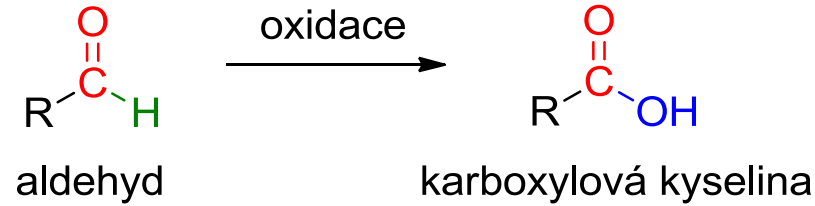
Aldehydy a ketony je možné snadno redukovat na odpovídající primární či sekundární alkoholy.

Nejběžnější kovové hydridy používané k redukci karbonylových sloučenin jsou tetrahydridohlinitan lithný ( $\text{LiAlH}_4$ ) a tetrahydridoboritan sodný ( $\text{NaBH}_4$ )

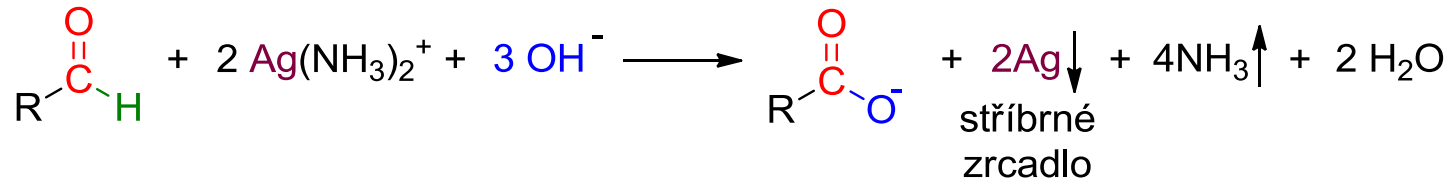


## Oxidace aldehydů a ketonů

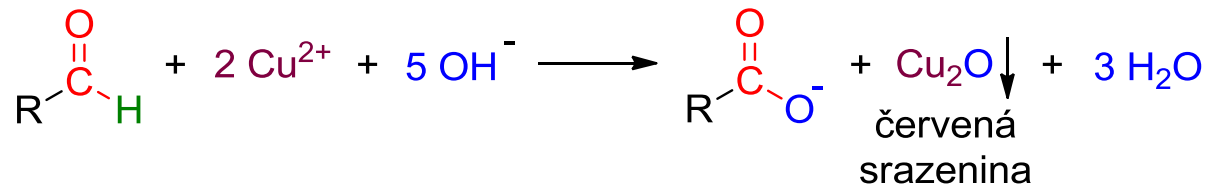
Na rozdíl od ketonů, lze aldehydy snadno oxidovat. To je dáno tím, že aldehydy mají na karbonylovém atomu uhlíku atom vodíku.



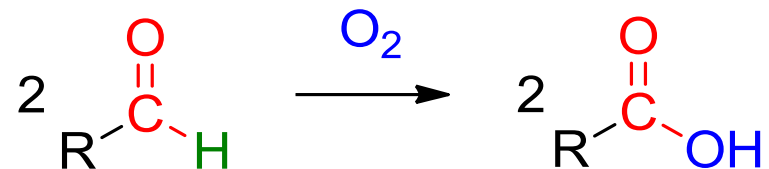
### Tollensova zkouška



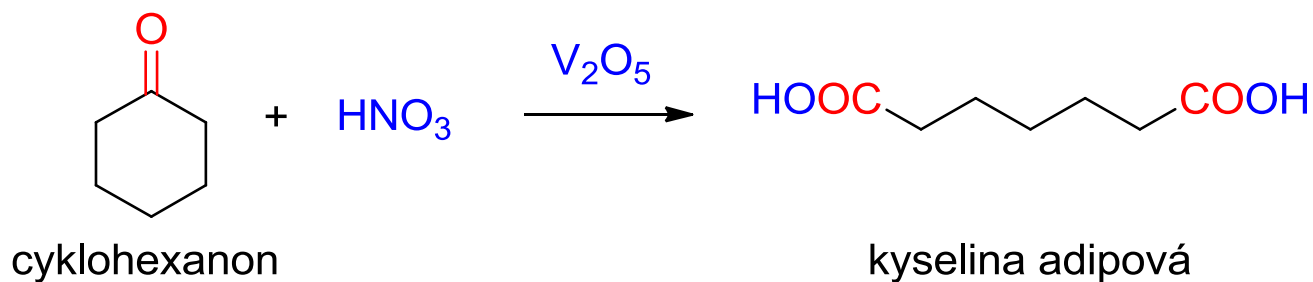
### Fehlingovo činidlo



Aldehydy se často oxidují již vzdušným kyslíkem na příslušné karboxylové kyseliny.

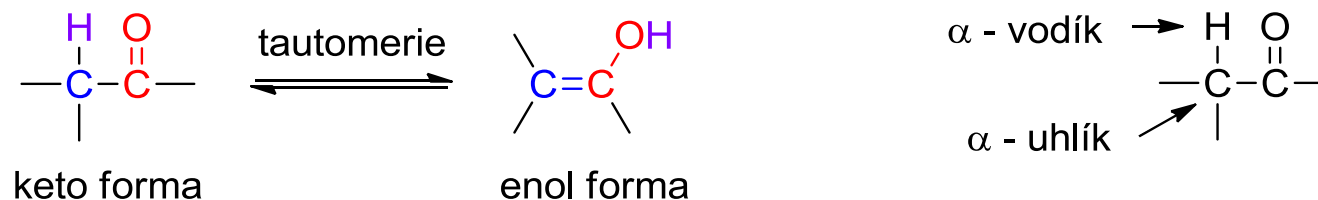


Ketony lze silnými oxidačními činidly štěpit na karboxylové kyseliny.



## 10.8. Keto-enol tautomerie

Aldehydy a ketony existuje v rovnovážném stavu ve dvou formách nazývaných keto-forma a enol-forma, které se liší v umístění jednoho atomu vodíku a dvojně vazby.



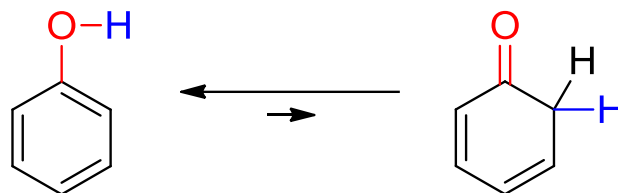
Například aceton se nachází v keto-formě z 99.9997% a pouze 0.0003% je v enol-formě.

	keto forma		enol forma	
vazba	energie (kJ/mol)		vazba	energie (kJ/mol)
C=O	724-757		C=C	610-630
C-H	400-415		C-O	355-380
C-C	345-355		O-H	460-464
součet	1469-1527			1426-1474

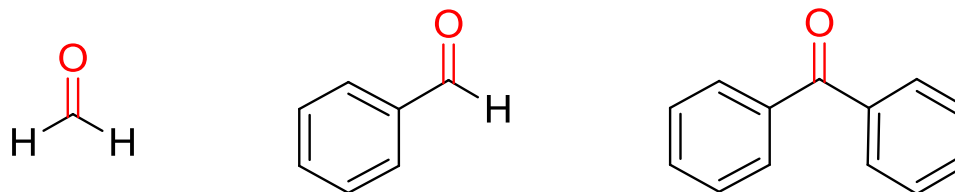


U fenolů je enol-forma stálejší než keto-forma.

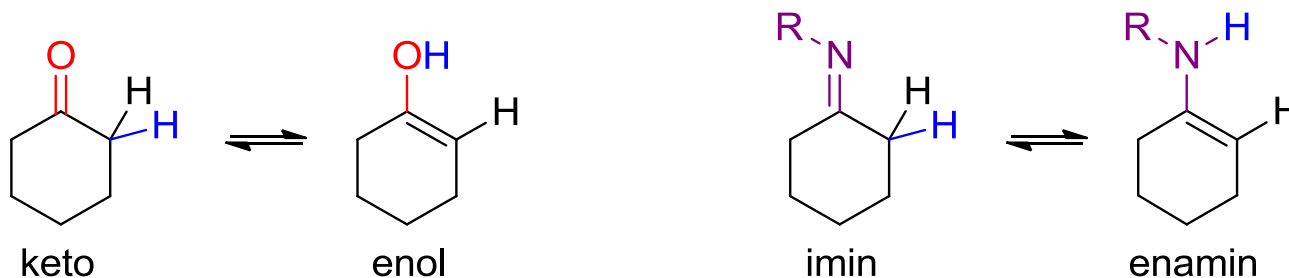
U keto-formy by byla porušena rezonance aromatického kruhu a to je z termodynamického hlediska nevýhodné.



Karboonylové sloučeniny, které nemají  $\alpha$ -vodík nemohou vytvořit enol-formu a existují pouze v keto-formě.



Podobný efekt je možné pozorovat i u iminů.

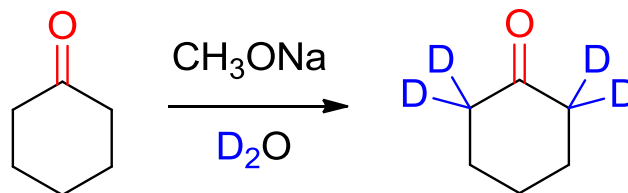
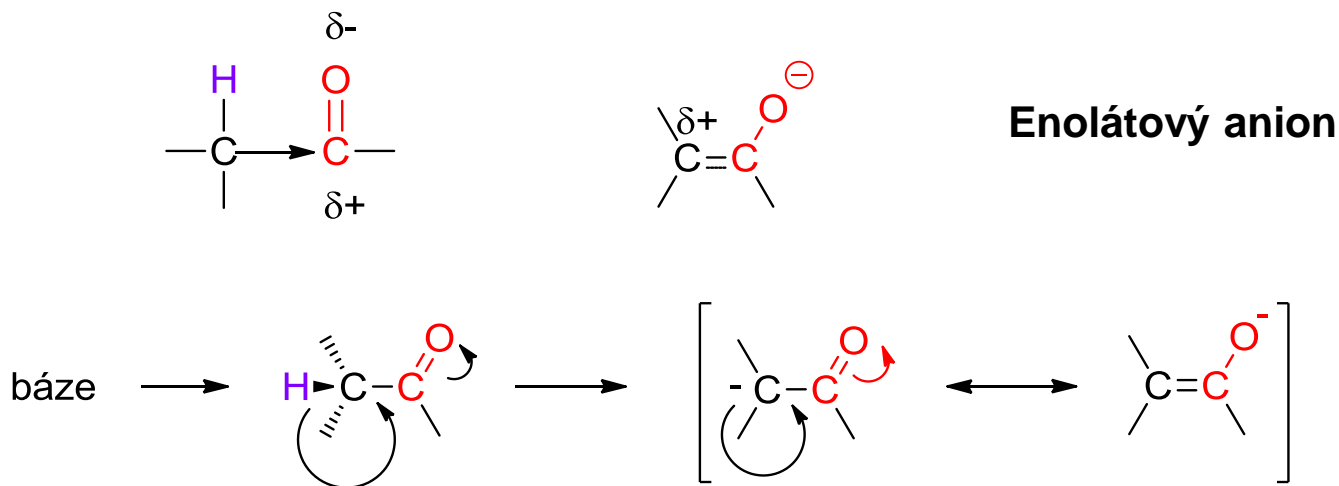


## 10.9. Kyselost $\alpha$ -vodíků

Dva důvody proč je  $\alpha$ -H karbonylových sloučenin kyselejší než normální vodíky navázané na atom C.

Zaprvé, karbonylový C nese parciální kladný náboj a proto jsou k němu vazebné elektrony posunuty směrem od atomu H.

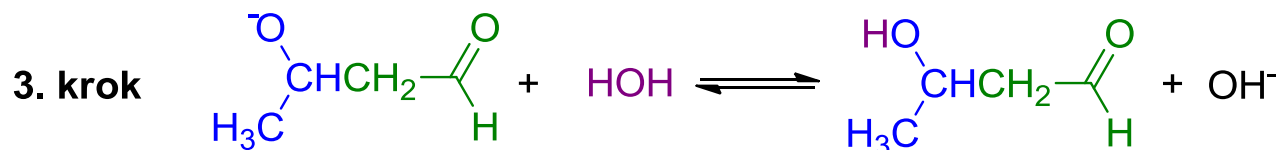
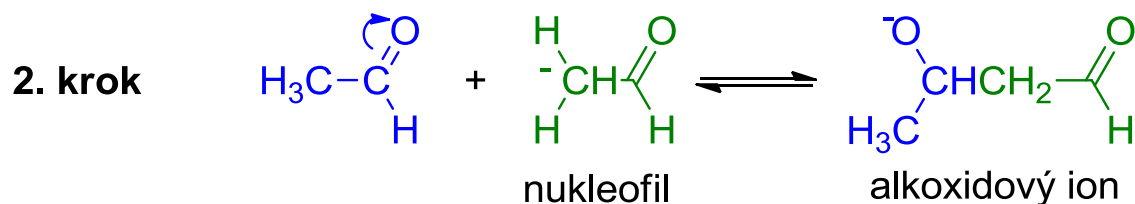
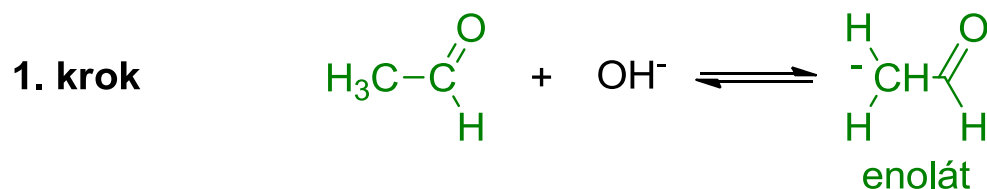
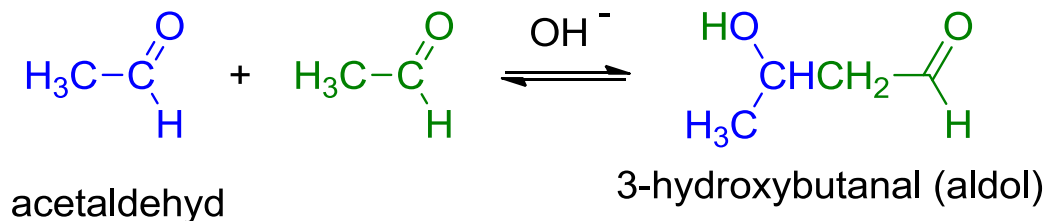
Druhý a důležitější důvod je, že výsledný anion je stabilizován rezonancí s dvojnou vazbou.



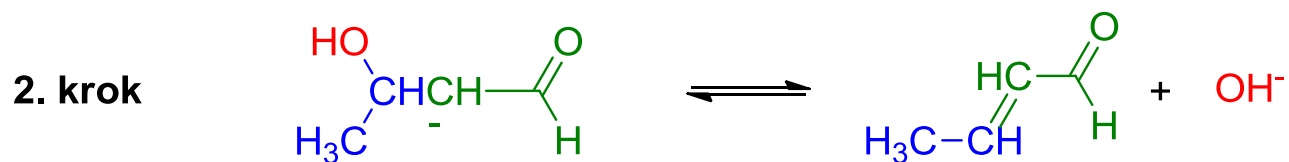
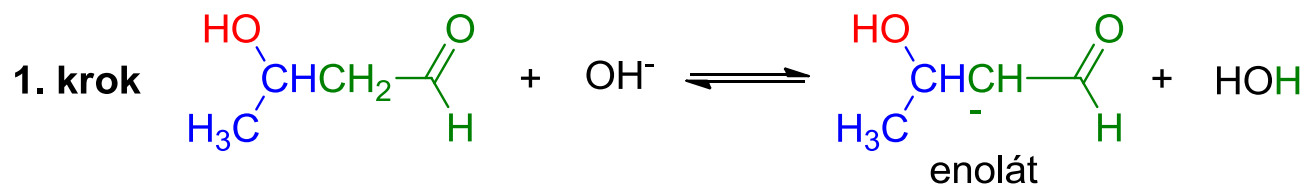
## 10.10. Aldolizace a aldolová kondenzace

Enoláty mohou vystupovat jako nukleofily a adují se na karbonylovou skupinu dalšího aldehydu nebo ketonu.

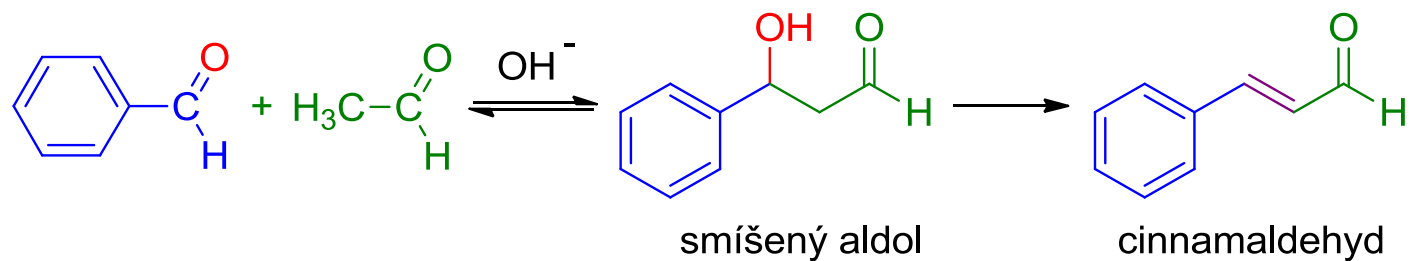
Tato reakce se nazývá **aldolizace** a je velice užitečná pro syntézu nových vazeb uhlík-uhlík.



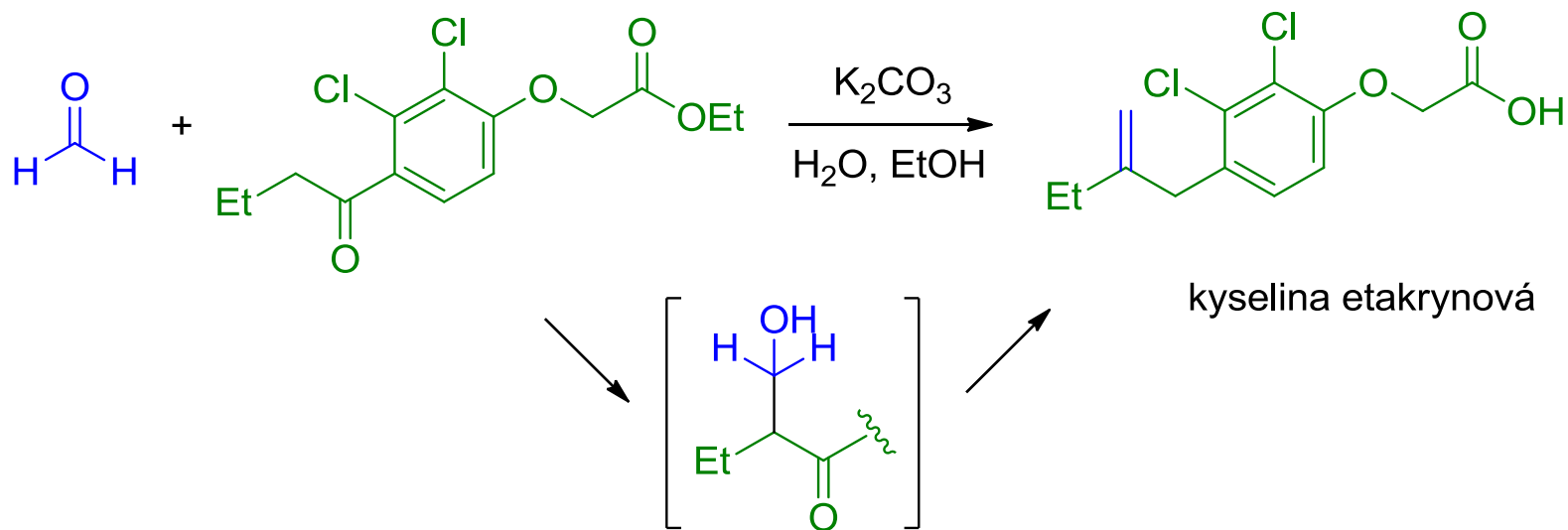
Je-li **aldolizace** následovaná dehydratací aldolu na nenasycené karbonylové sloučeniny, reakce se nazývá **Aldolová kondenzace**.



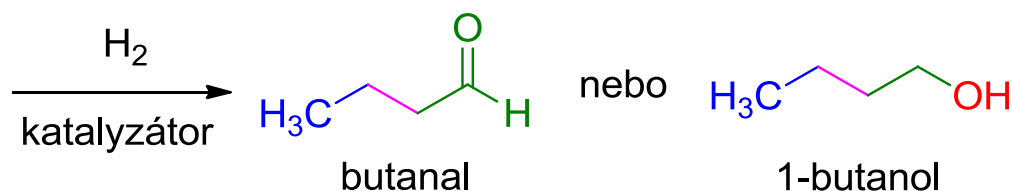
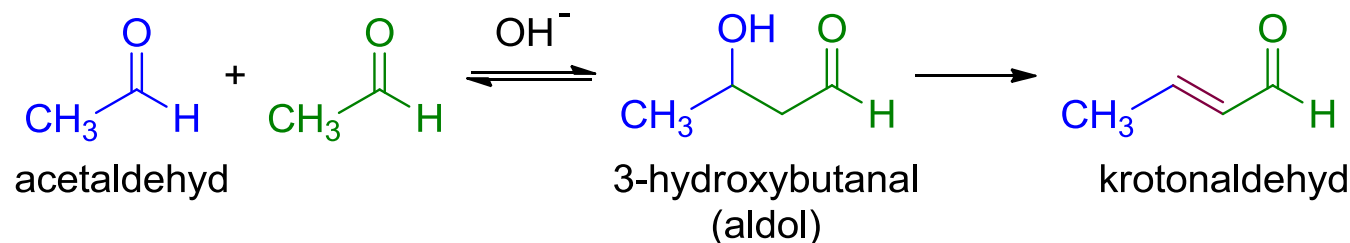
## Křížová aldolová kondenzace mezi aldehydy



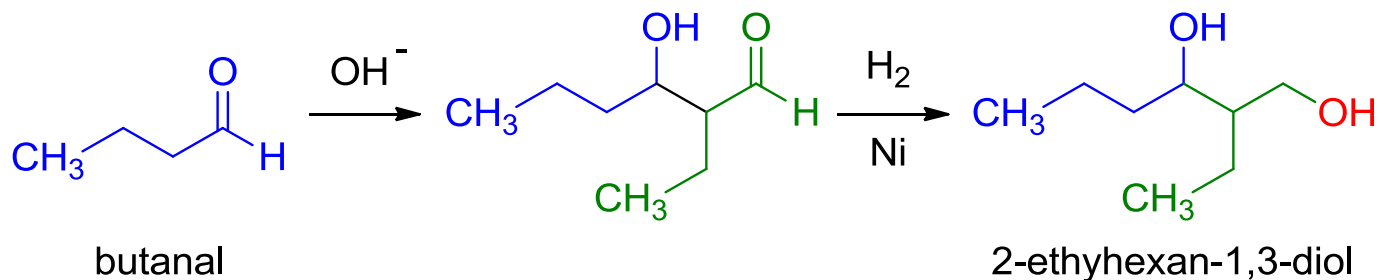
## Křížová aldolová kondenzace mezi aldehydy a ketony (Claisen-Schmidtova kond.)

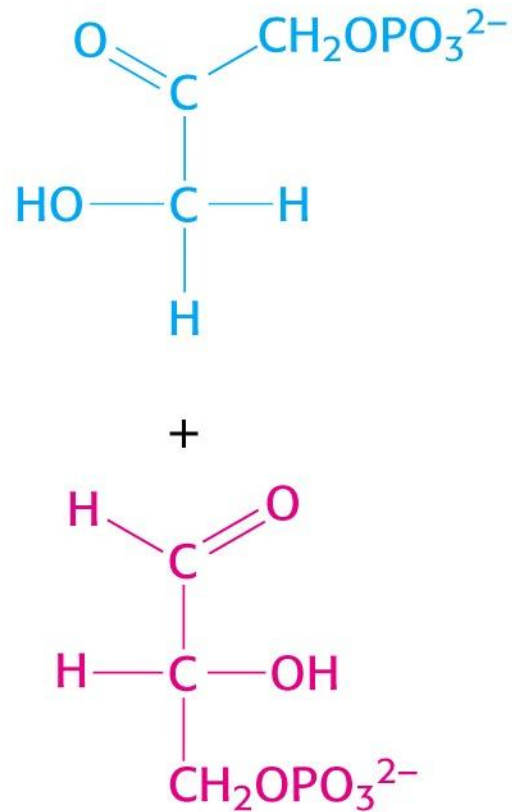
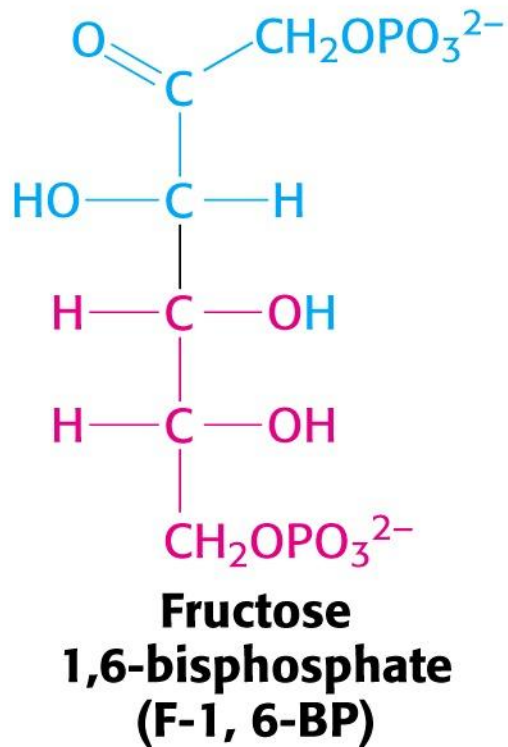


## 10.11. Průmyslové syntézy na bázi aldolových kondenzací



Butanal je vhodná výchozí látka pro syntézu repelentu proti komárům známým jako „6-12“, 2-ethylhexan-1,3-diolu.

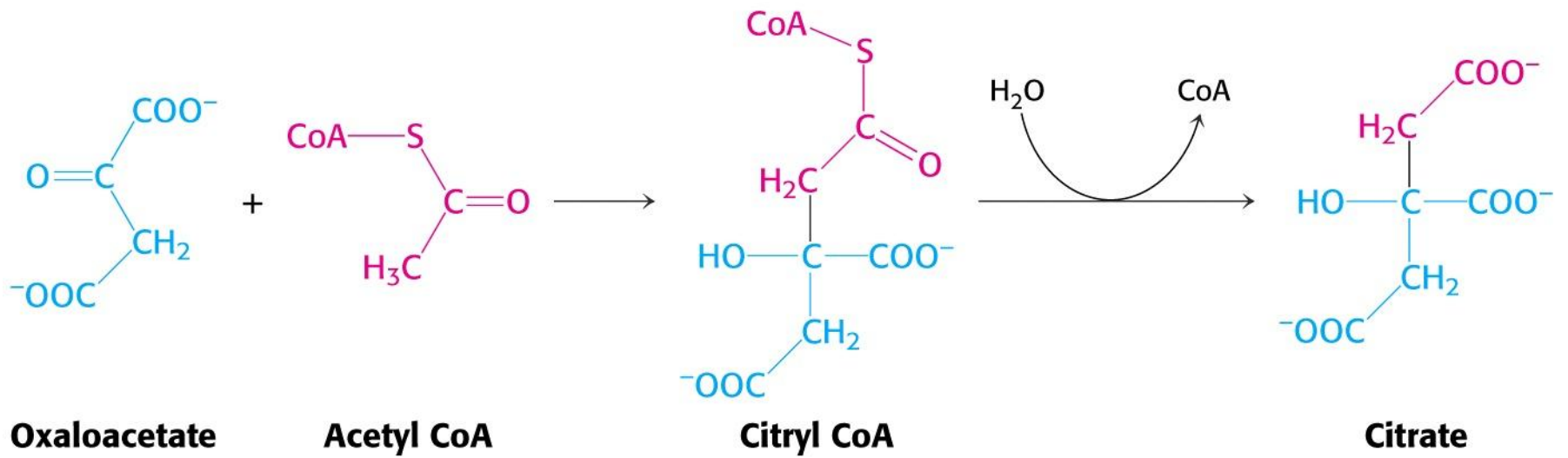




**Dihydroxyacetone  
phosphate  
(DHAP)**

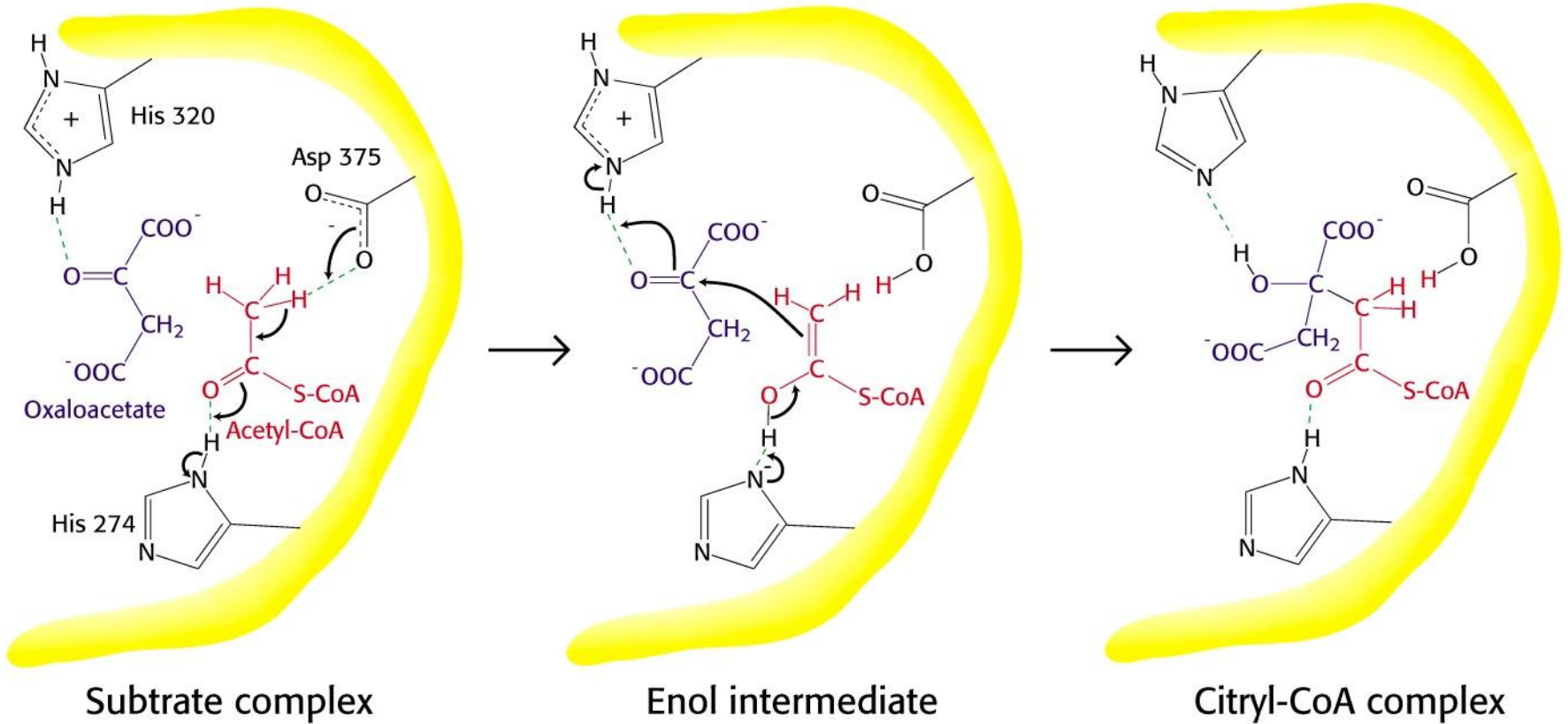
**Glyceraldehyde  
3-phosphate  
(GAP)**

# Citrate synthase

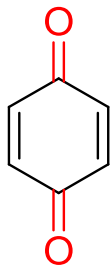




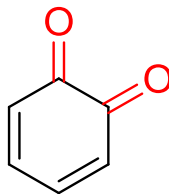
# Mechanism of Citrate synthase



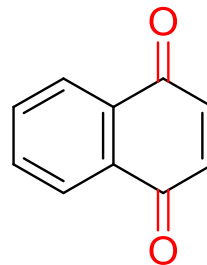
## 10.12. Chinony



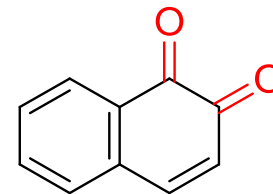
1,4-benzochinon  
žlutý  
t.t. 116°C



1,2-benzochinon  
červený  
t.t. 70°C



1,4-naftochinon  
žlutý  
t.t. 129°C

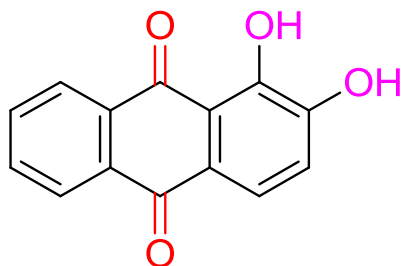


1,4-benzochinon  
žlutočervený  
t.t. 146°C

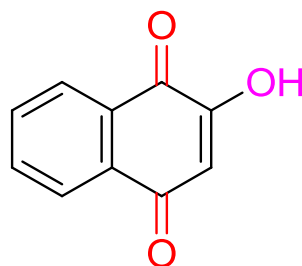
Alizarin je červené barvivo.

Lawson se používá k barvení vlasů (henna) a hedvábí.

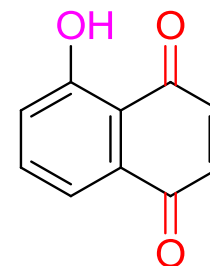
Juglon je obsažen v zelených slupkách vlašských ořechů a zbarvuje do hněda.



alizarin  
oranžovočervený  
t.t. 290°C



lawson  
červenohnědý  
t.t. 192°C

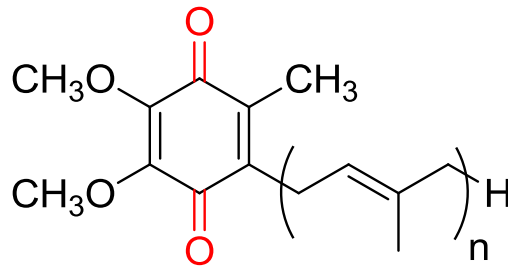
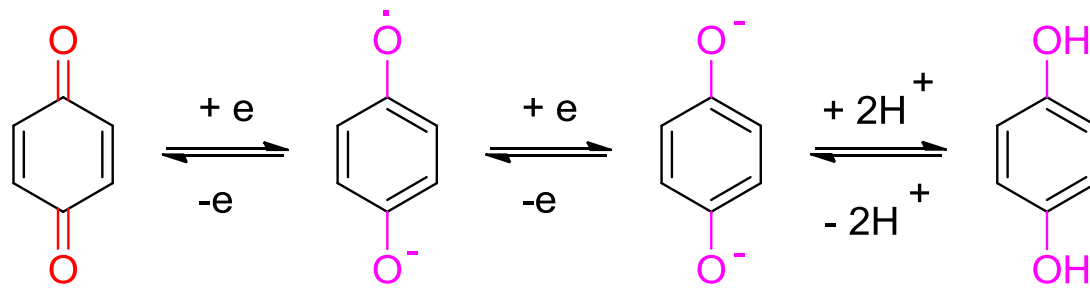


juglon  
žlutý  
t.t. 155°C

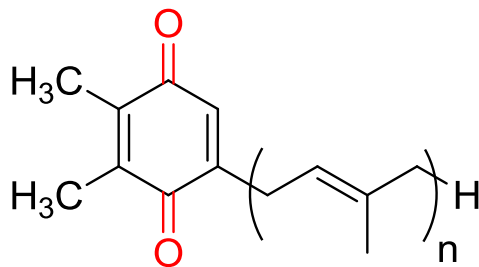
Nejdůležitější vlastností chinonů je jejich schopnost podléhat reversibilní redukci a oxidaci, která umožňuje aby hrály důležitou roli v biochemických procesech.

Slouží jako přenašeče elektronů, jako vychytávače radikálů, atd.

Typickým představitelem jsou koenzymy Q, které slouží jako přenašeče elektronů v mitochondriích a plastochinony, které mají podobnou funkci ve fotosyntéze.



koenzym Q (n = 10 je běžné)  
t.t. 116°C



plastochinony (n = 9 je běžné)  
t.t. 70°C

