



evropský  
sociální  
fond v ČR



EVROPSKÁ UNIE



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,  
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY



OP Vzdělávání  
pro konkurenceschopnost

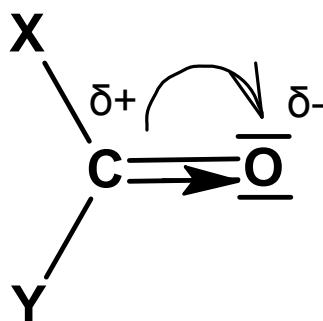
INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

# CHEMIE OBECNÁ

## ALDEHYDY, KETONY

# Karbonylové sloučeniny

- Obsahují karbonylovou skupinu, v níž je atom uhlíku vázán s kyslíkem dvojnou vazbou. Obecný vzorec je:



Substituenty X a Y mohou být stejné nebo různé. Dle nich se karbonylové sloučeniny dále dělí. Přehled některých skupin látek je uveden dále. Vzorce látek budou uvedeny při podrobnější diskuzi látek.

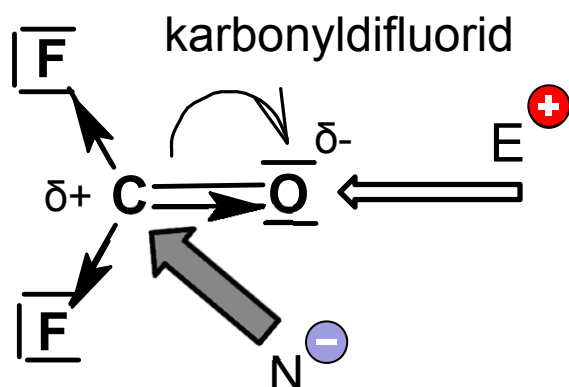
# Karbonylové sloučeniny

- Skupiny X a Y mohou být:
  - $X = H, Y = R$ : aldehydy;  $X, Y = R$ : ketony
  - $X = OH, Y = R$ : karboxylové kyseliny;
    - ❖ skupina OH je nahrazena, jedná se o funkční derivát: hal (halogenidy),  $NH_2$ ,  $HN - R$ ,  $NR_1R_2$  (amidy, substituované amidy),  $O - R$  (estery),  $S - R$  (thioestery)
    - ❖ R je substituováno, jedná se o substituční derivát: hal (halogenkyseliny),  $NH_2$  (aminokyseliny), OH (hydroxykyseliny),  $=O$  (oxokyseliny)
  - $X, Y = OH$ : hypotetická kyselina uhličitá  
jedna nebo obě skupiny OH jsou nahrazeny, jedná se o její deriváty (funkční deriváty obdobně jako u karboxylových kyselin)

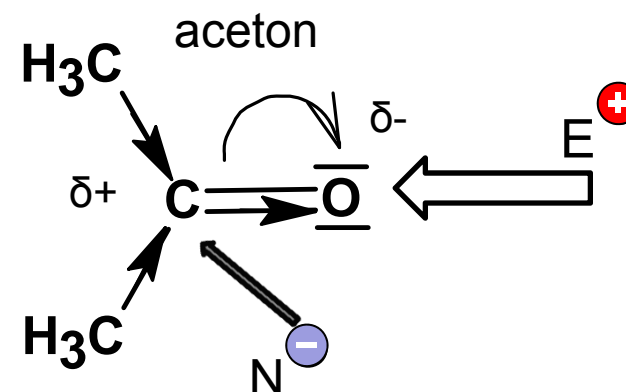
# Karbonylové sloučeniny

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

- Karbonylová skupina výrazně ovlivňuje chování sloučenin, které ji obsahují. Karbonylový kyslík působí na karbonylový uhlík - I a - M efektem. Důsledkem je elektronové zředění na karbonylovém uhlíku a elektronové zhuštění na karbonylovém kyslíku. Uvažme dvě možné mezní struktury:



Největší šance pro nukleofilní atak,  
nejmenší pro elektrofilní atak



Největší šance pro elektrofilní atak,  
nejmenší pro nukleofilní atak

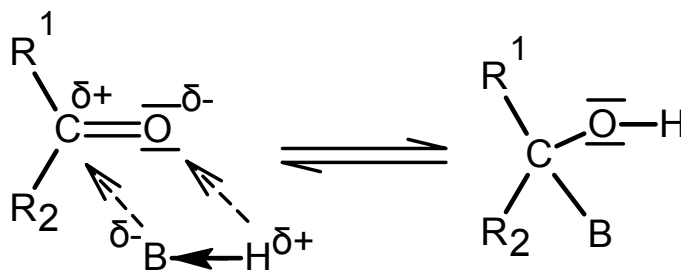
# Karbonylové sloučeniny

## ❏ Charakteristické chemické chování

- Karbonylová skupina představuje hlavní reakční centrum karbonylových sloučenin.
- Je to místo, kde je současně elektronové nahuštění (karbonylový kyslík) a elektronové zředění (karbonylový uhlík).
- Nejtypičtější reakcí je nukleofilní adice ( $A_N$ ). Tato adice bývá často zahajována elektrofilním atakem karbonylového kyslíku.
- Mnohdy také adici následuje eliminace, při níž dojde k obnovení karbonylové skupiny (právě vznik této stabilní struktury je hnací silou eliminací).

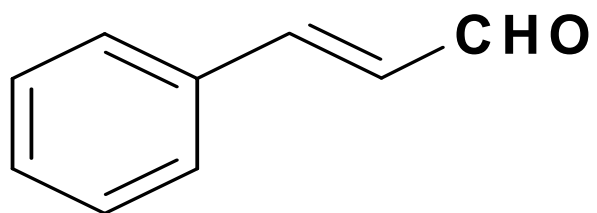
# Karbonylové sloučeniny

- **Elektrofilní atak karbonylové skupiny:** Elektrofilní činidlo napadá karbonylový kyslík, přičemž vzniká karboxoniový ion. Tím se prohlubuje elektronový deficit na karbonylovém uhlíku, což usnadňuje následný nukleofilní atak. Stabilizace karboxoniového iontu reakcí s vhodným nukleofilním činidlem je nezbytná.  
Poznámka: Je – li elektrofilem  $H^+$ , pak se jedná o kyselou katalýzu.
- **Nukleofilní atak karbonylové skupiny:** Nukleofilní činidlo napadá karbonylový uhlík, vzniká anion – molekula (příp. ion - radikál), která se bude dále vhodným způsobem stabilizovat.
- **Současný atak obou činidel:** Karbonylová skupina může být oběma reagenty napadena současně:

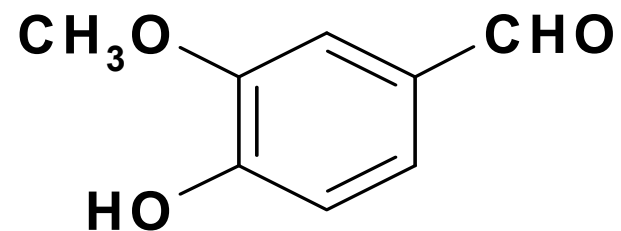


O další možné reakci rozhodne stabilita produktu, častá je eliminace a obnovení karbonylové skupiny.

# Karboonylové sloučeniny



**skořicový aldehyd**

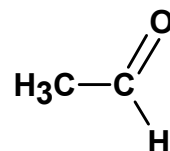
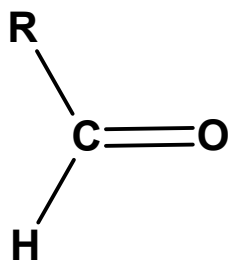


**vanilin**

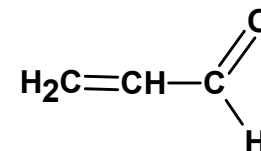


# Aldehydy a ketony

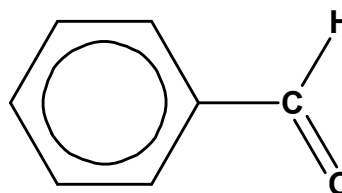
- ❑ Karbonylová skupina aldehydů je vázána na konci řetězce.
- ❑ Obecný vzorec ( $R$ ,  $R_1$ ,  $R_2$  může být alkyl, alkenyl, fenylyl, příp. i substituované) a odpovídající možné látky:



acetaldehyd



propenal (akrolein)

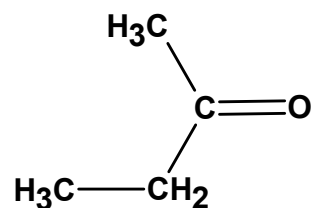
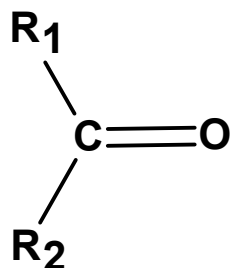


benzaldehyd

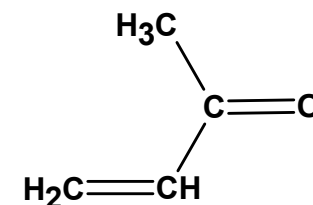


# Aldehydy a ketony

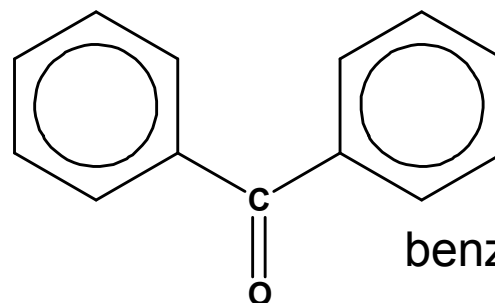
- Karbonylová skupina ketonů uprostřed řetězce.
- Obecný vzorec ( $R$ ,  $R_1$ ,  $R_2$  může být alkyl, alkenyl, fenylyl, příp. i substituované) a odpovídají možné látky:



butan – 2 - on



but – 3 – en – 2 - on



benzofenon

# Aldehydy a ketony

## Povaha karbonylové skupiny v aldehydech

- ❑ Nesubstituované alkyly, alkenyly, resp. aryly na karbonylové skupině aldehydů na ní zvyšují svým + I, resp. + M efektem elektronovou hustotu, což usnadňuje elektrofilní atak karbonylového kyslíku. Obdobě tomu je i u ketonů.
- ❑ 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 je substituentem II. řádu, elektronová hustota je z jádra odčerpávána na karbonyl. Aromatické jádro je pro  $S_E$  deaktivováno, preferovanou polohou pro vstup substituentu je 3 – poloha (resp. *m* - poloha).



evropský  
sociální  
fond v ČR



EVROPSKÁ UNIE



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,  
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY



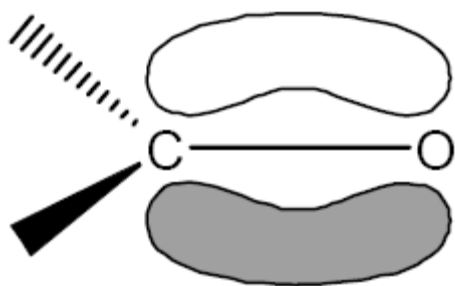
OP Vzdělávání  
pro konkurenceschopnost

INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

## Aldehydy a ketony

10

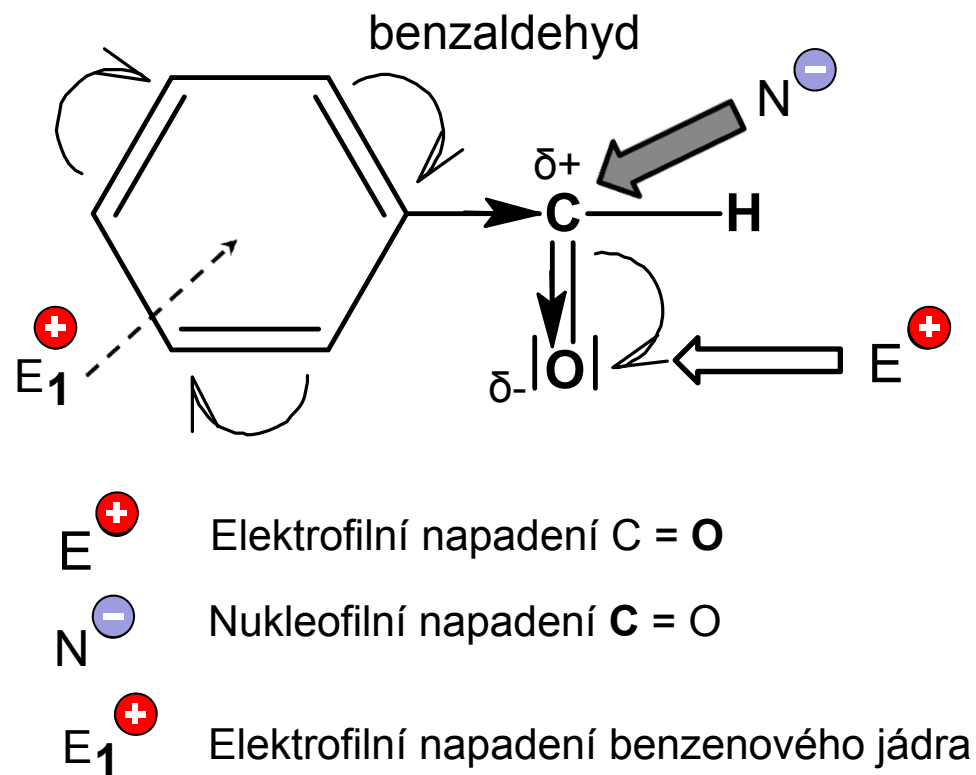
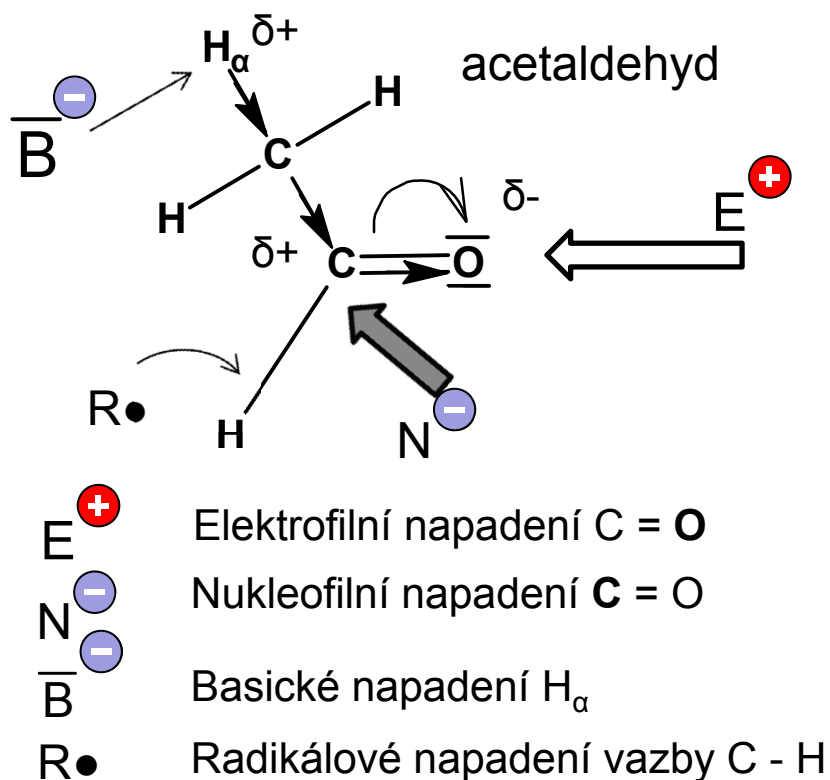
# Aldehydy a ketony



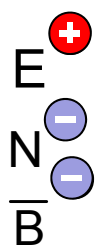
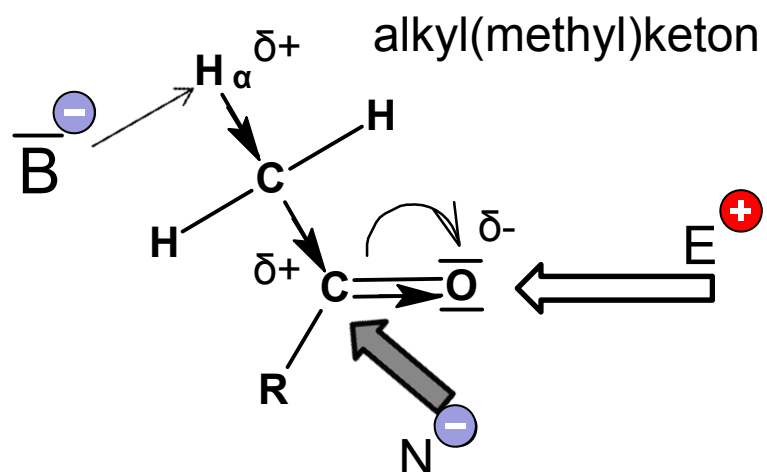
Schema rozložení  $\pi$  – elektronů a systém  $\sigma$  – vazeb karbonylové skupiny (bez ohledu na možný vliv substituentů)

# Aldehydy

## Elektronové posuny a možná reakční centra v aldehydech



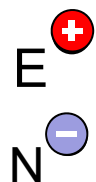
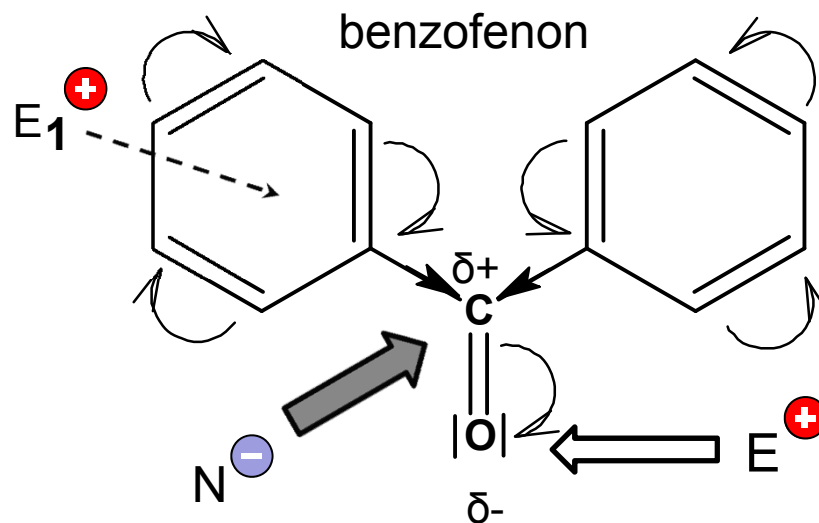
# Ketony



Elektrofilní napadení C = O

Nukleofilní napadení C = O

Basické napadení  $H_\alpha$



Elektrofilní napadení C = O

Nukleofilní napadení C = O

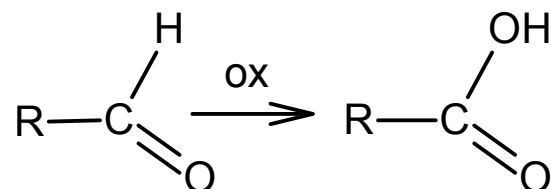


Elektrofilní napadení benzenového jádra

# Redoxní reakce

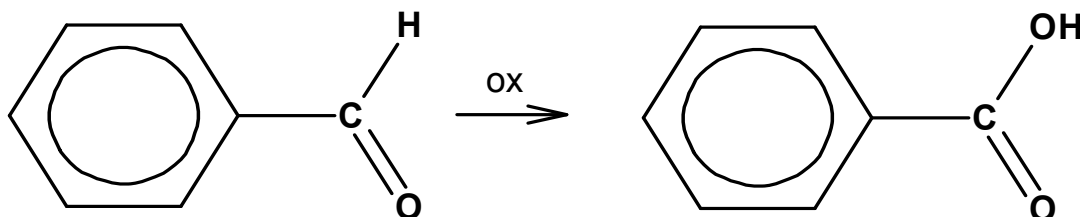
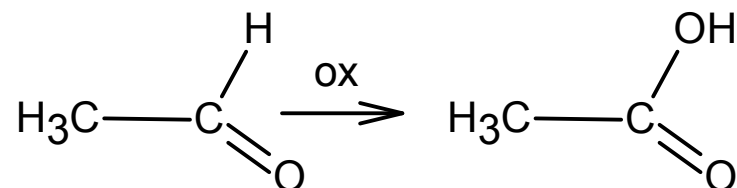
## Oxidace aldehydů

- produkty oxidace aldehydů jsou odpovídající karboxylové kyseliny.



Např.

acetaldehyd → octová kyselina



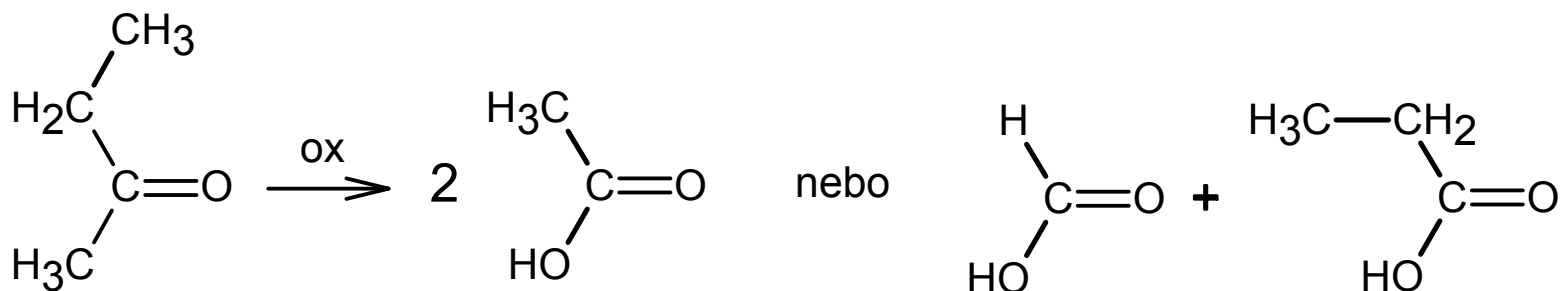
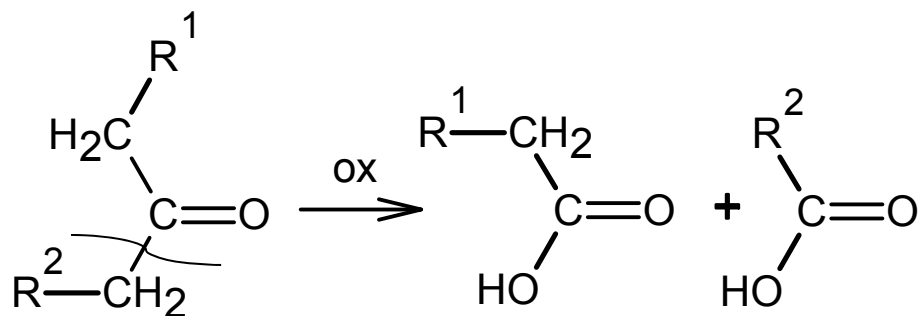
benzaldehyd → benzoová kyselina

# Redoxní reakce

## Oxidace ketonů

- Oxidace ketonů obvykle vede ke dvěma karboxylovým kyselinám; uhlíkatý skelet se štěpí v místě karbonylové skupiny.

Např.



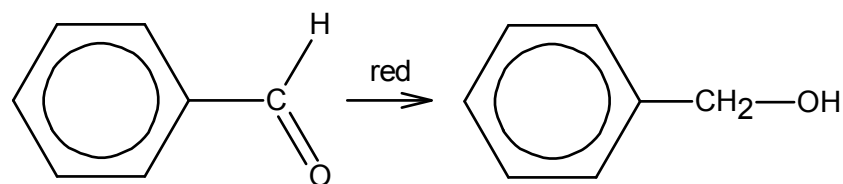
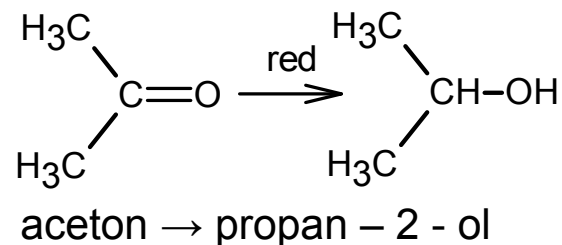
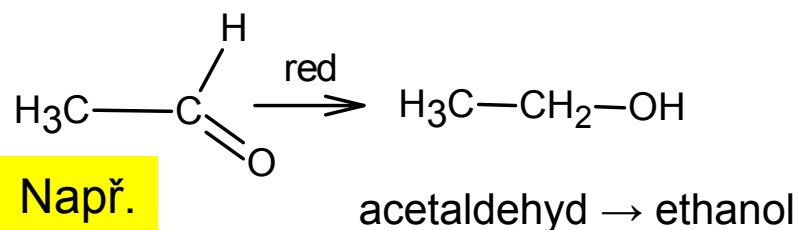
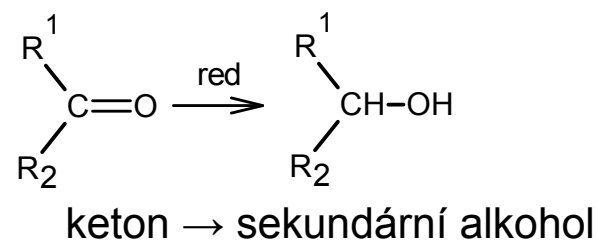
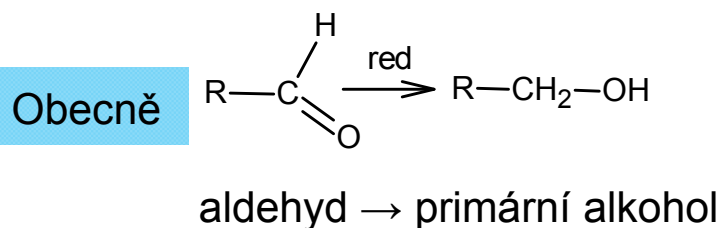
butan – 2 on → octová kyselina

mravenčí a propionová kyselina

# Redoxní reakce

## Redukce aldehydů a ketonů

- Redukce aldehydů a ketonů poskytne primárně příslušné primární nebo sekundární alkoholy.



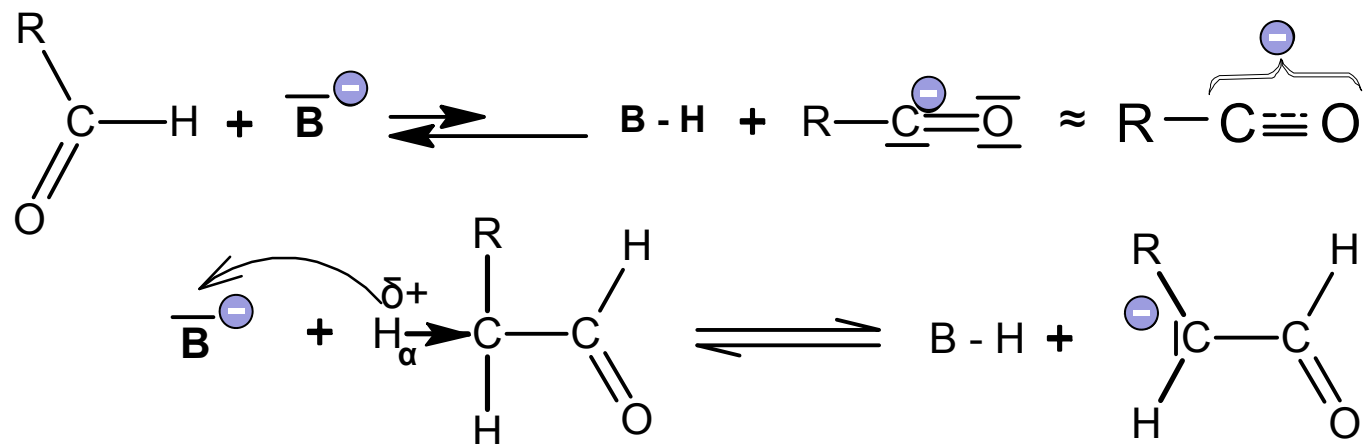
benzaldehyd → benzylalkohol



# Acidobasické reakce

## Aldehydy a ketony jako kyseliny

- ❑ Jak již bylo uvedeno, 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.

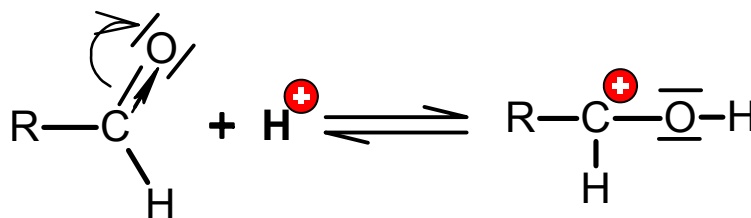


Snadnost odštěpení  $H_\alpha$  jako protonu závisí na struktuře zbytku R. Vzniklý karbanion je nestabilní a bude dále reagovat s vhodným reagentem.

# A<sub>N</sub> na karbonylové skupině - poloacetal

## Tvorba poloacetalů

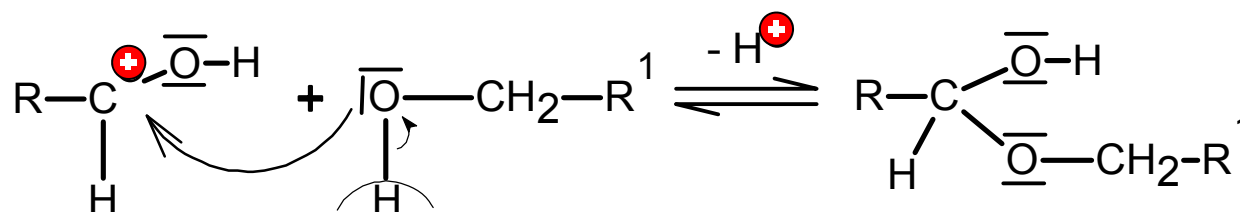
- ❑ Ve slabě kyselém prostředí reagují aldehydy a ketony s alkoholy za vzniku poloacetalů.
- ❑ Pokud karbonylová i hydroxylová skupina jsou na jedné molekule, vznikají cyklické poloacetal (jsou stálejší než necyklické – viz chemie sacharidů).
- ❑ Reakce je zahájena elektrofilním atakem karbonylového kyslíku (uplatní se basicita karbonylu):



# A<sub>N</sub> na karbonylové skupině - poloacetal

## Tvorba poloacetalů - pokračování

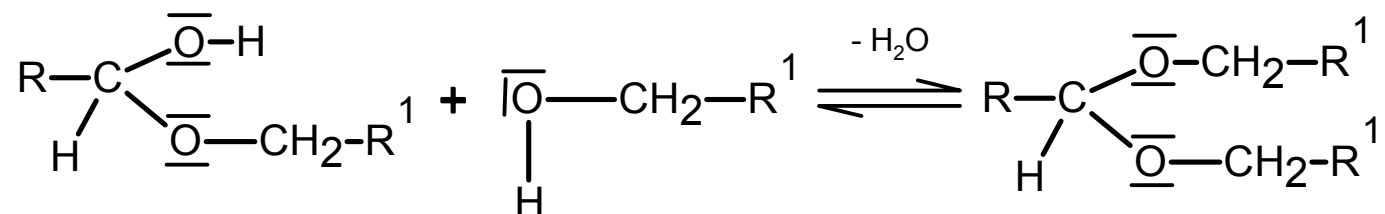
- ❑ Reakce dále pokračuje nukleofilním atakem karbonylového uhlíku
- ❑ Po zpětném odštěpení iontu H<sup>+</sup> vzniká struktura **poloacetalu**.
- ❑ Nově vzniklá OH skupina (**poloacetalový hydroxyl**) pochází z karbonylového kyslíku, můstkový kyslík odpovídá hydroxyskupině alkoholu!
- ❑ Jsou-li obě funkční skupiny (karbonylová a hydroxylová) ve vhodné vzdálenosti, vzniká cyklický poloacetal (viz dále chemie sacharidů).



# A<sub>N</sub> na karbonylové skupině - acetaly

## Tvorba acetalů

Poloacetal mohou dále reagovat, na poloacetalový hydroxyl se připojí další molekula alkoholu, vznikají acetal, 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.

# $A_N$ na karbonylové skupině - aldoly

## 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 basí (která působí jako katalyzátor), vzniklý aniont reaguje s jinou karbonylovou skupinou, vzniká aldol (od **al**dehyd a **ol**kohol).
- ❑ 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.



evropský  
sociální  
fond v ČR



EVROPSKÁ UNIE



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,  
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY



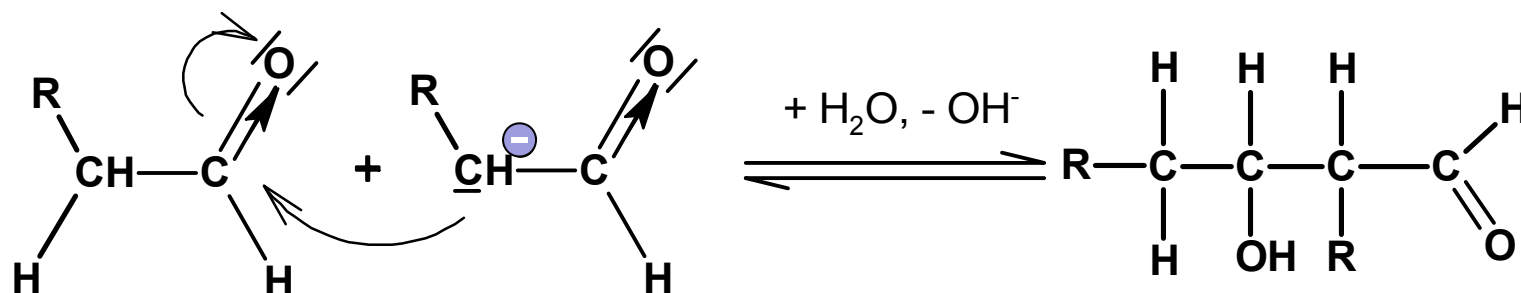
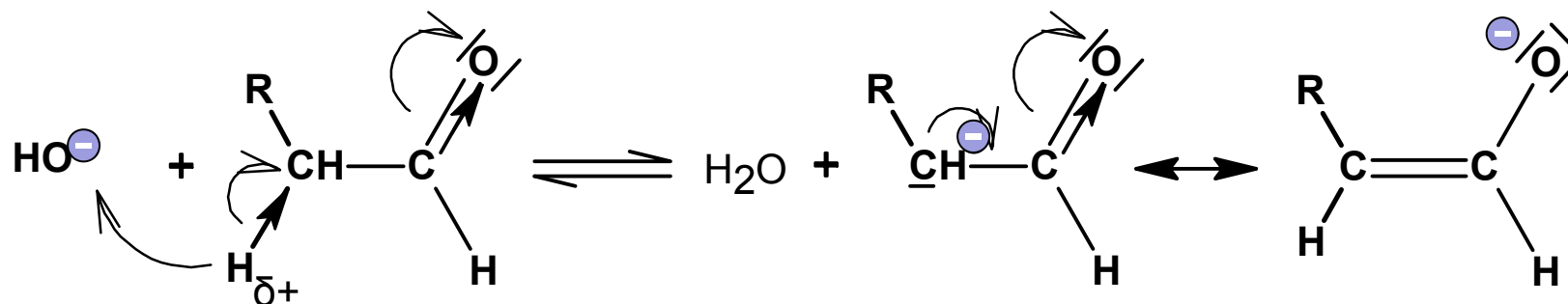
OP Vzdělávání  
pro konkurenceschopnost

INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

## Aldehydy a ketony

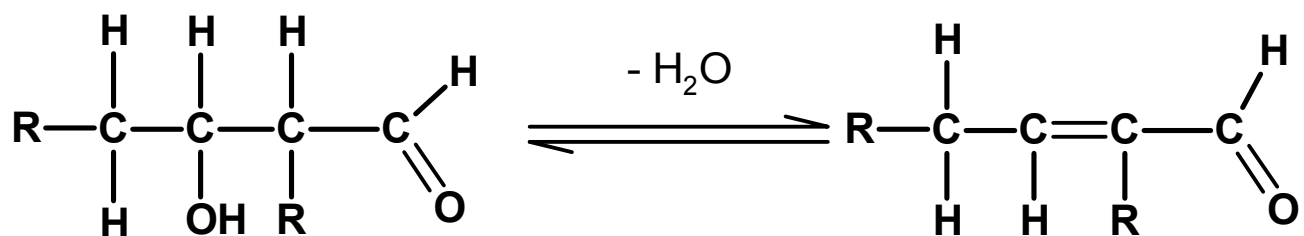
21

# $A_N$ na karbonylové skupině - aldoly



# $A_N$ na karbonylové skupině - aldoly

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



# Využití

