

# Organická chemie

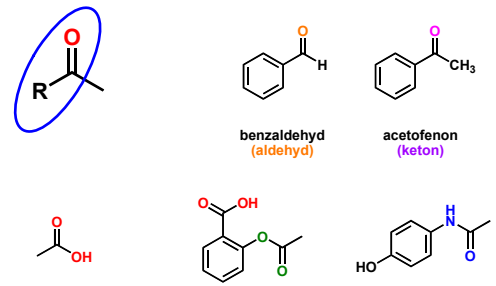
## 15. Karbonylové sloučeniny: aldehydy a ketony




Doc. Ing. Pavel Bobál, CSc.  
Ústav chemických léčiv, Farmaceutická fakulta VFU,  
Palackého 1/3, 642 12 Brno

### Úvod

Karbonylové sloučeniny – obsahují vazbu C=O  
- obsahují **acylovou skupinu**



kyselina octová (karboxylová kyselina)    kyselina acetylsalicylová (karboxylová kyselina + ester)    paracetamol (amid)

15. Karbonylové sloučeniny: aldehydy a ketony  
Organická chemie

### Typy karbonylových sloučenin

$\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{H}$ aldehyd	-al	$\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{OR}'$ ester	-át nebo -oát
$\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}'$ keton	-on	$\text{C}(\text{O})$ (cyclic) laktón (cyklický ester)	-olaktón
$\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$ karboxylová kyselina	-ová kyselina	$\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}_2$ amid	-amid
$\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{X}$ acylhalogenid	-oylhalogenid	$\text{C}(\text{O})$ (cyclic) laktam (cyklický amid)	-olaktam
$\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}'$ anhydrid kyseliny	-anhydrid		

15. Karbonylové sloučeniny: aldehydy a ketony  
Organická chemie

### Typy karbonylových sloučenin

Substituenty -R' a -H **nemohou** být odstupující skupinou v substitučních reakcích

$\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}'$ keton	$\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{H}$ aldehyd
---	--

Substituenty -OH, -OR', -Cl, NH<sub>2</sub>, a -OCOR' **mohou** být odstupující skupinou v substitučních reakcích

$\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$ karboxylová kyselina	$\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{OR}'$ ester	$\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{Cl}$ acylchlorid
$\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}_2$ amid	$\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}'$ anhydrid kyseliny	

15. Karbonylové sloučeniny: aldehydy a ketony  
Organická chemie

### Názvosloví aldehydů a ketonů

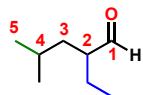
- sufix – al, aldehydy - CHO



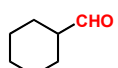
ethanal  
(acetaldehyd)



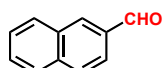
propanal  
(propionaldehyd)



2-ethyl-4-methylpentanal



cyklohexankarbaldehyd



naftalen-2-karbaldehyd

5

15. Karbonylové sloučeniny: aldehydy a ketony

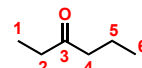
Organická chemie



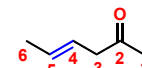
### Názvosloví aldehydů a ketonů

methanal	formaldehyd
ethanal	acetaldehyd
propanal	propionaldehyd
butanal	butyraldehyd
pentanal	valeraldehyd
prop-2-enal	akrolein
benzenkarbaldehyd	benzaldehyd

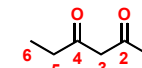
- sufix – on, ketony – C=O



hexan-3-on



hex-4-en-2-on



hexan-2,4-dion

6

15. Karbonylové sloučeniny: aldehydy a ketony

Organická chemie



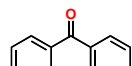
### Názvosloví aldehydů a ketonů



aceton



acetofenon



benzofenon



acylová skupina



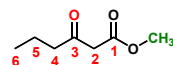
acetyl



formyl



benzoyl



methyl-3-oxohexanoát

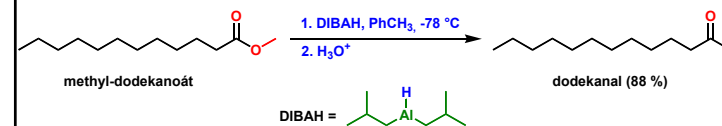
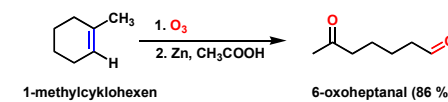
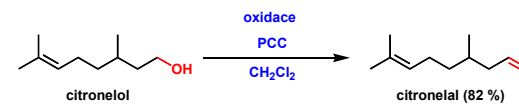
7

15. Karbonylové sloučeniny: aldehydy a ketony

Organická chemie



### Příprava aldehydů a ketonů

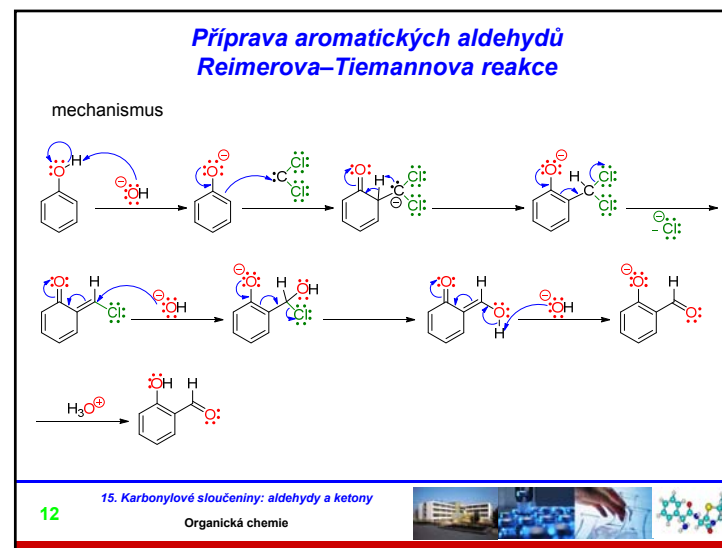
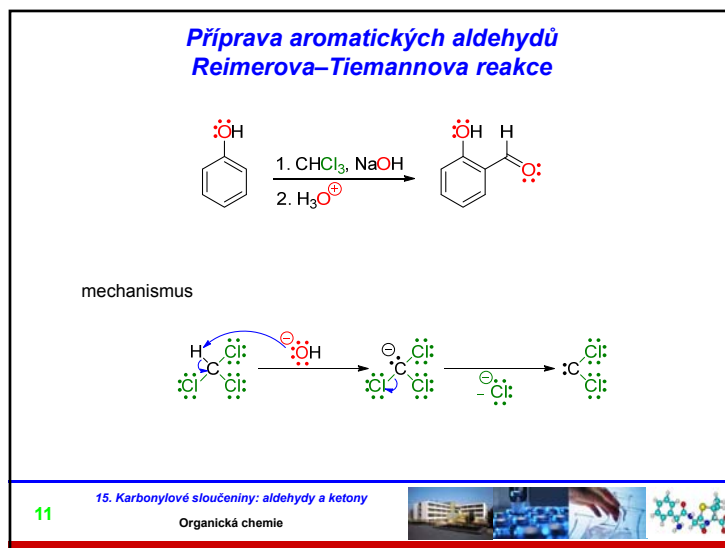
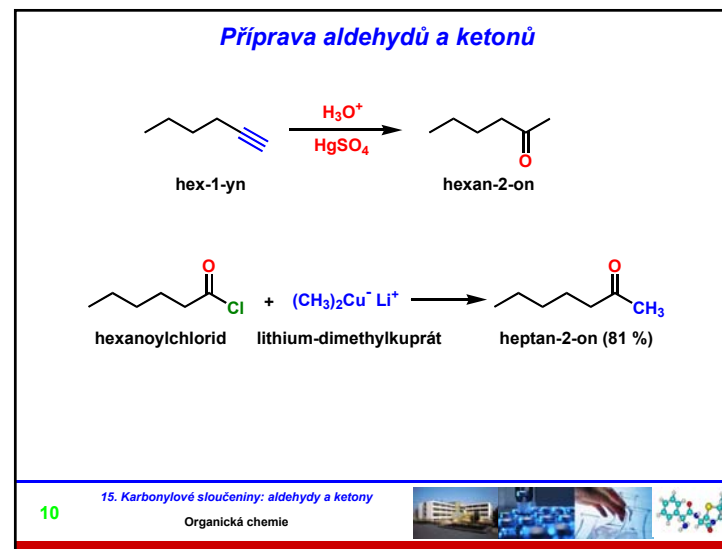
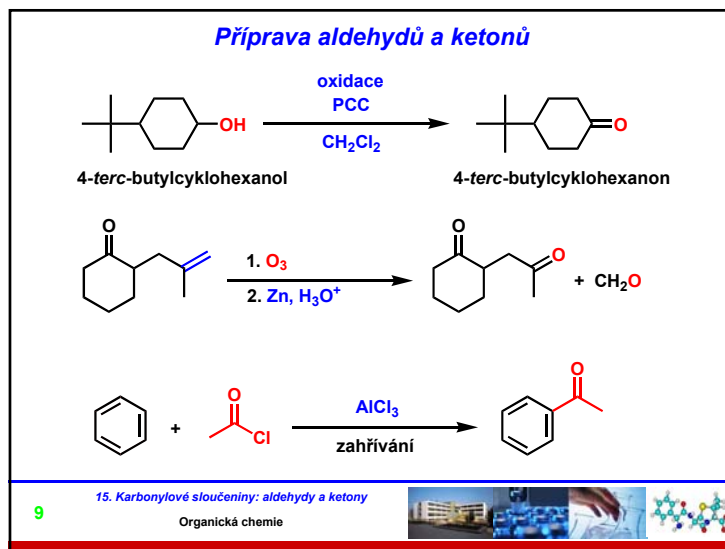


8

15. Karbonylové sloučeniny: aldehydy a ketony

Organická chemie





**Oxidace aldehydů a ketonů**

$$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H} \xrightarrow{[\text{O}]} \text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$$
 aldehyd  karboxylová kyselina

$$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}' \xrightarrow{[\text{O}]} \text{Nereaguje}$$
 keton

$$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CHO} \xrightarrow[\text{aceton, } 0^\circ\text{C}]{\text{CrO}_3, \text{H}_3\text{O}^+} \text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$$
 hexanal  hexanová kyselina

13 15. Karbonylové sloučeniny: aldehydy a ketony  
Organická chemie

**Oxidace aldehydů a ketonů**

$$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO} \xrightarrow[\text{NH}_4\text{OH}, \text{H}_2\text{O}]{\text{Ag}_2\text{O}} \text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} + \text{Ag}$$
 benzaldehyd  kyselina benzoová

Tollensovo činidlo

$$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O} \xrightarrow[\text{2. H}_3\text{O}^+]{\text{1. KMnO}_4, \text{H}_2\text{O}, \text{NaOH}} \text{C}_6\text{H}_{10}(\text{COOH})_2$$
 cyklohexanon  hexandiová kyselina

14 15. Karbonylové sloučeniny: aldehydy a ketony  
Organická chemie

**Nukleofilní adice na aldehydy a ketony**

Záporně nabitě nukleofily

- $\text{HO}^-$  (hydroxide ion)
- $\text{H}^-$  (hydride ion)
- $\text{R}_3\text{C}^-$  (a carbanion)
- $\text{RO}^-$  (an alkoxide ion)
- $\text{N}\equiv\text{C}^-$  (cyanide ion)

Adice

Neutrální nukleofily

- $\text{H}_2\text{O}$  (water)
- $\text{ROH}$  (an alcohol)
- $\text{H}_3\text{N}$  (ammonia)
- $\text{RNH}_2$  (an amine)

Protonace

15 15. Karbonylové sloučeniny: aldehydy a ketony  
Organická chemie

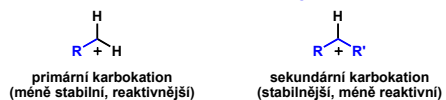
**Nukleofilní adice na aldehydy a ketony**

$$\text{R}-\overset{\delta^-}{\text{C}}(\overset{\delta^+}{\text{O}})=\text{R}' \xrightarrow{\text{:Nu}^-} \left[ \text{R}-\overset{\ominus}{\text{C}}(\text{O}^-)-\text{Nu}-\text{R}' \right] \xrightarrow{\text{H}-\text{A}} \text{R}-\overset{\text{H}}{\text{C}}(\text{OH})-\text{Nu}-\text{R}'$$

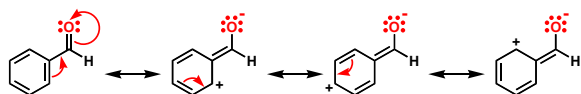
$$\text{R}-\overset{\delta^-}{\text{C}}(\overset{\delta^+}{\text{O}})=\text{R}' \xrightarrow{\text{:Nu}-\text{H}} \left[ \text{R}-\overset{\ominus}{\text{C}}(\text{O}^-)-\text{Nu}-\text{H}-\text{R}' \right] \xrightarrow{\text{H}-\text{A}} \text{R}-\overset{\text{H}}{\text{C}}(\text{OH})-\text{Nu}-\text{H}-\text{R}' \xrightarrow{-\text{H}_2\text{O}} \text{R}-\overset{\text{Nu}}{\text{C}}=\text{R}'$$

16 15. Karbonylové sloučeniny: aldehydy a ketony  
Organická chemie

### Relativní reaktivita aldehydů a ketonů



- aromatické aldehydy – méně reaktivní než alifatické



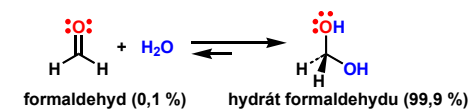
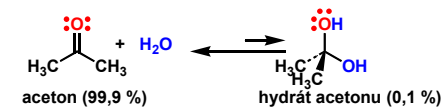
17

15. Karbonylové sloučeniny: aldehydy a ketony

Organická chemie



### Nukleofilní adice $\text{H}_2\text{O}$ : vznik hydrátu



18

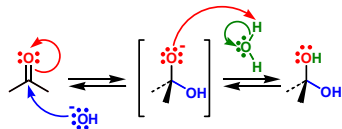
15. Karbonylové sloučeniny: aldehydy a ketony

Organická chemie

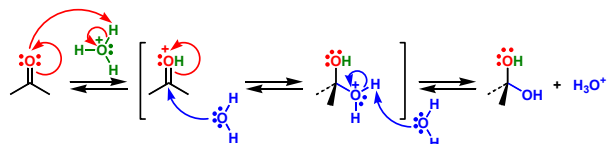


### Nukleofilní adice $\text{H}_2\text{O}$ : vznik hydrátu

- bazicky katalyzovaná reakce – OH je silnější nukleofil než voda



- kysele katalyzovaná reakce – protonovaná zvyšuje elektrophilitu uhlíku



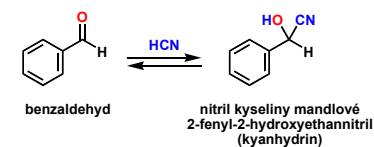
19

15. Karbonylové sloučeniny: aldehydy a ketony

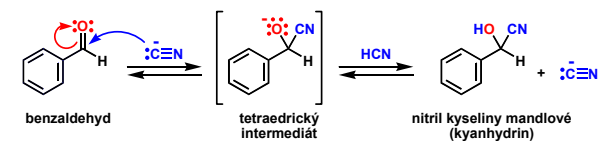
Organická chemie



### Nukleofilní adice $\text{HCN}$ : vznik kyanhydrinů



mechanismus



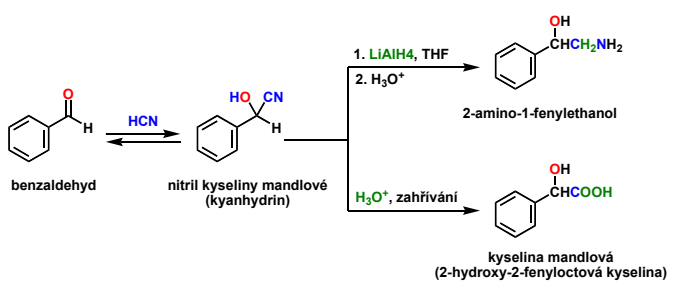
20

15. Karbonylové sloučeniny: aldehydy a ketony

Organická chemie



### Nukleofilní adice HCN: vznik kyanhydrinů



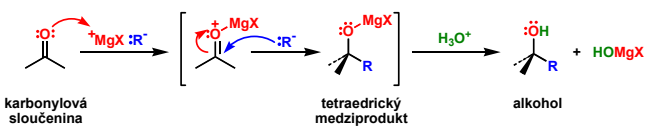
benzaldehyd  $\xrightarrow{\text{HCN}}$  nitril kyseliny mandlové (kyanhydrin)

1.  $\text{LiAlH}_4$ , THF  
2.  $\text{H}_3\text{O}^+$   $\rightarrow$  2-amino-1-fenylethanol

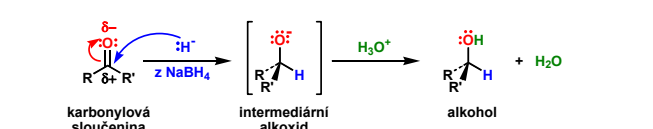
$\text{H}_3\text{O}^+$ , zahřívání  $\rightarrow$  kyselina mandlová (2-hydroxy-2-fenylactoová kyselina)

21 15. Karbonylové sloučeniny: aldehydy a ketony  
Organická chemie

### Nukleofilní adice Grignardových činidel a hydridů: Vznik alkoholů



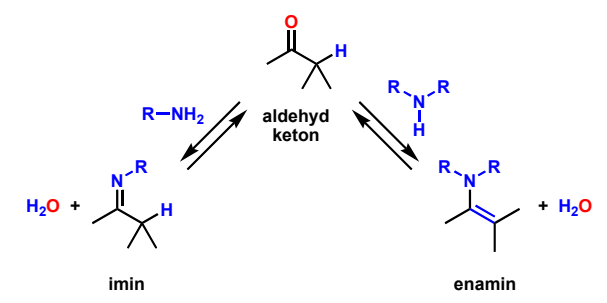
karbonylová sloučenina  $\xrightarrow{\text{MgX-R}^-}$  tetraedrický meziprodukt  $\xrightarrow{\text{H}_3\text{O}^+}$  alkohol +  $\text{HOMgX}$



karbonylová sloučenina  $\xrightarrow{\text{z NaBH}_4}$  intermediární alkoxid  $\xrightarrow{\text{H}_3\text{O}^+}$  alkohol +  $\text{H}_2\text{O}$

22 15. Karbonylové sloučeniny: aldehydy a ketony  
Organická chemie

### Nukleofilní adice aminů: Vznik iminů a enaminů

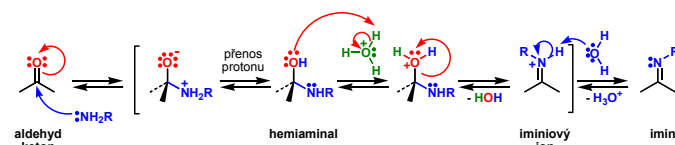


$\text{H}_2\text{O} + \text{R-NH}_2 \rightleftharpoons \text{aldehyd / keton} \rightleftharpoons \text{imin} + \text{H}_2\text{O}$

$\text{aldehyd / keton} \rightleftharpoons \text{enamin} + \text{H}_2\text{O}$

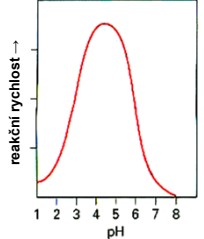
23 15. Karbonylové sloučeniny: aldehydy a ketony  
Organická chemie

### Nukleofilní adice aminů: Vznik iminů a enaminů



aldehyd / keton  $\xrightarrow{\text{NH}_2\text{R}}$  hemiaminal  $\xrightarrow{\text{přenos protonu}}$  iminiový ion  $\xrightarrow{-\text{H}_2\text{O}}$  imin

$\text{H}_2\text{N-OH} + \text{H-A} \rightarrow \text{H}_3\text{N-OH} + \text{A}^-$   
báze kyselina není nukleofilní

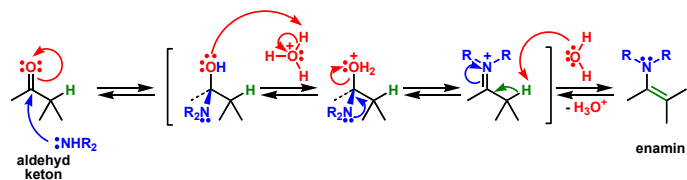


reakční rychlost  $\uparrow$   
pH

$\text{cyklohexanon} + \text{H}_2\text{N-OH} \rightarrow \text{cyklohexanon-oxim} + \text{H}_2\text{O}$

24 15. Karbonylové sloučeniny: aldehydy a ketony  
Organická chemie

### Nukleofilní adice aminů: Vznik iminů a enaminů



25 15. Karbonylové sloučeniny: aldehydy a ketony  
Organická chemie

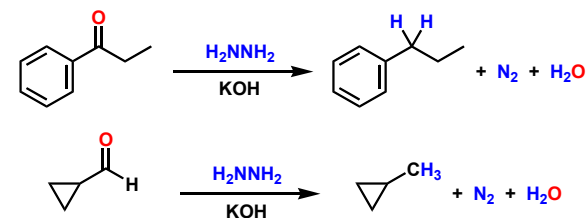


### Nukleofilní adice hydrazinu: Wolffova-Kižněrova reakce



Ludwig Wolff

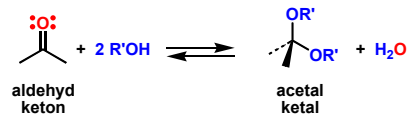
Nikolai Matveevich Kischner



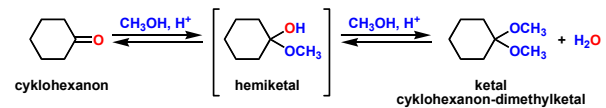
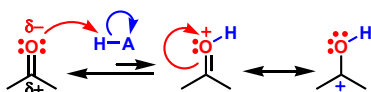
26 15. Karbonylové sloučeniny: aldehydy a ketony  
Organická chemie



### Nukleofilní adice alkoholů: tvorba acetalů a ketalů



- protonace karbonylových sloučenin

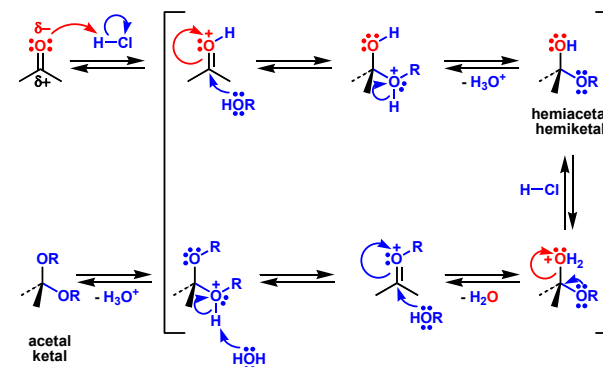


27 15. Karbonylové sloučeniny: aldehydy a ketony  
Organická chemie



### Nukleofilní adice alkoholů: tvorba acetalů a ketalů

mechanismus



28 15. Karbonylové sloučeniny: aldehydy a ketony  
Organická chemie



### Nukleofilní adice alkoholů: tvorba acetalů a ketalů

- použití - chránění

1.  $\text{LiAlH}_4$   
2.  $\text{H}_3\text{O}^+$

29 15. Karbonylové sloučeniny: aldehydy a ketony  
Organická chemie

### Nukleofilní adice thiolů: tvorba thioacetalů a thioketalů Coreyho-Seebachova reakce – „Umpolung“

- příprava – analogicky  
- použití – chránění a „Umpolung“

Elias James Corey (1928 - )  
Harvard University  
1990 Nobelova cena za chemii

Dieter Seebach (1937 - )  
ETH Zürich

normální nukleofilní adice

„Umpolung“

30 15. Karbonylové sloučeniny: aldehydy a ketony  
Organická chemie

### Nukleofilní adice thiolů: tvorba thioacetalů a thioketalů Coreyho-Seebachova reakce – „Umpolung“

- využití

1.  $\text{H}_3\text{O}^+$   
2.  $\text{H}_3\text{O}^+$

1.  $(\text{R}')\text{H}-\text{C}=\text{O}-\text{R}''$   
2.  $\text{H}_3\text{O}^+$

1.  $\text{X}-\text{R}'$   
2.  $\text{H}_3\text{O}^+$

- proč 1,3-dithiany a ne 1,3-dithiolany

31 15. Karbonylové sloučeniny: aldehydy a ketony  
Organická chemie

### Nukleofilní adice sulfonium-ylidů: Coreyho-Chaykovskyeho reakce

- příprava epoxidu z aldehydu – reakce trialkylsulfonium-halogenidů

sulfonium-ylid (sulfuran)

sulfoxonium-ylid

32 15. Karbonylové sloučeniny: aldehydy a ketony  
Organická chemie

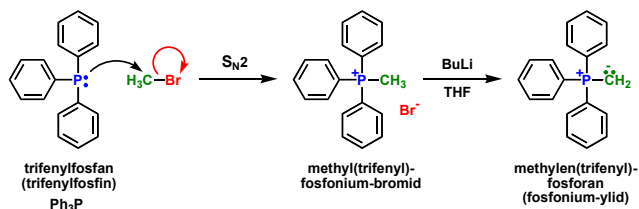


### Nukleofilní adice fosfonium-ylidů: Wittigova reakce

- metoda syntézy alkenů  
(olefinace)



Georg Wittig  
1897 – 1987  
1979 Nobelova cena za chemii



33

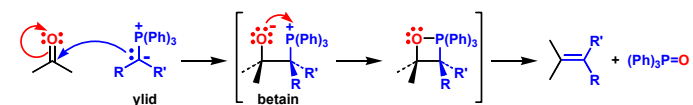
15. Karbonylové sloučeniny: aldehydy a ketony

Organická chemie



### Nukleofilní adice fosfonium-ylidů: Wittigova reakce

- mechanismus



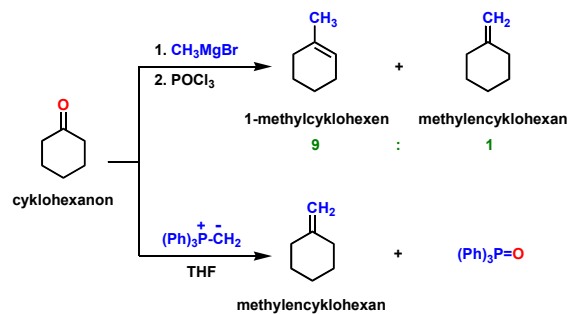
34

15. Karbonylové sloučeniny: aldehydy a ketony

Organická chemie



### Nukleofilní adice fosfonium-ylidů: Wittigova reakce



35

15. Karbonylové sloučeniny: aldehydy a ketony

Organická chemie

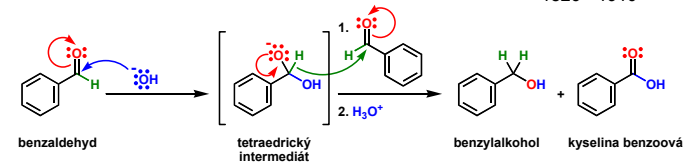


### Nukleofilní adice hydroxidu: Cannizzarova reakce

- odstupující skupina – hydridový ion,  
- disproportionace – současná oxidace a redukce



Stanislao Cannizzaro  
1826 - 1910



36

15. Karbonylové sloučeniny: aldehydy a ketony

Organická chemie



**Nukleofilní adice kyanidu: Benzoinová kondenzace**

- NaCN, thiamin hydrochlorid (vitamin B<sub>1</sub>) v alkalickém prostředí

37 15. Karbonylové sloučeniny: aldehydy a ketony  
Organická chemie

**Nukleofilní adice kyanidu: Benzoinová kondenzace**

- mechanismus

38 15. Karbonylové sloučeniny: aldehydy a ketony  
Organická chemie

**Nukleofilní adice kyanidu: Benzoinová kondenzace**

NaOH, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH, H<sub>2</sub>O

R<sub>1</sub> R<sub>2</sub>

39 15. Karbonylové sloučeniny: aldehydy a ketony  
Organická chemie

**Nukleofilní adice kyanidu: Benzoinová kondenzace**

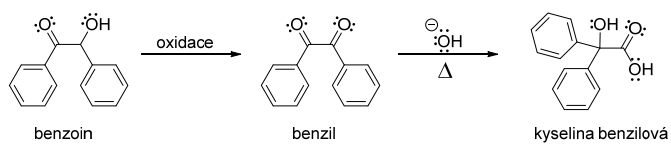
- mechanismus

„Umpolung“

40 15. Karbonylové sloučeniny: aldehydy a ketony  
Organická chemie

**Benzilový přesmyk**

- reakce 1,2-diketonů s alkalickými hydroxidy



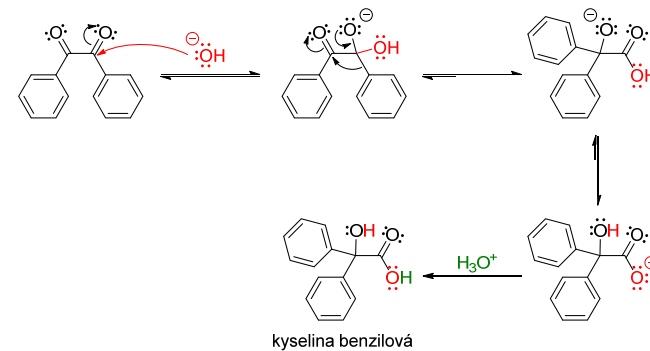
41

15. Karbonylové sloučeniny: aldehydy a ketony

Organická chemie

**Benzilový přesmyk**

- mechanismus



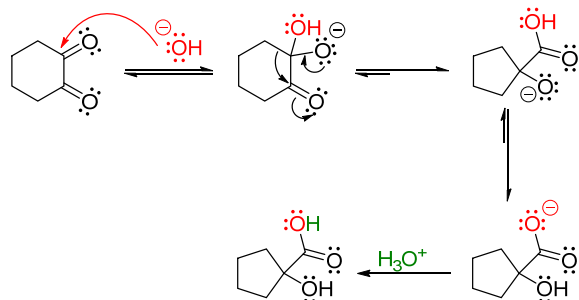
42

15. Karbonylové sloučeniny: aldehydy a ketony

Organická chemie

**Benzilový přesmyk**

- mechanismus u cyklických 1,2-diketonů



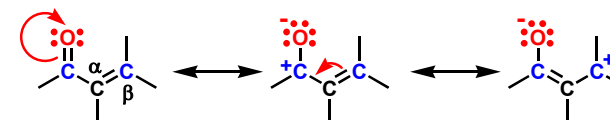
43

15. Karbonylové sloučeniny: aldehydy a ketony

Organická chemie

**Konjugovaná nukleofilní adice na  $\alpha,\beta$ -nenasycené aldehydy a ketony (Michaelova adice)**

- 1,4-adice

Arthur Michael  
1853 -1942

44

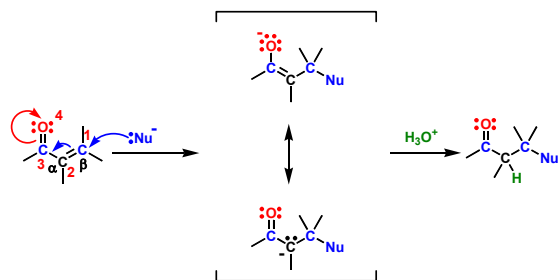
15. Karbonylové sloučeniny: aldehydy a ketony

Organická chemie



### Konjugovaná nukleofilní adice na $\alpha,\beta$ -nenasycené aldehydy a ketony (Michaelova adice)

- mechanismus



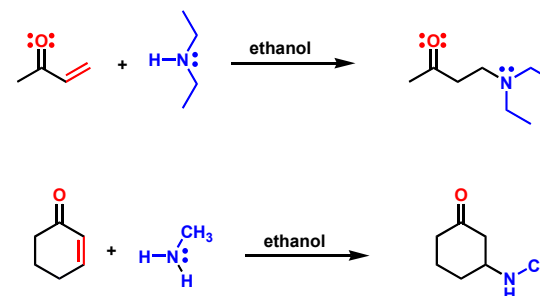
45

15. Karbonylové sloučeniny: aldehydy a ketony

Organická chemie



### Konjugovaná nukleofilní adice aminu na $\alpha,\beta$ -nenasycené aldehydy a ketony (Michaelova adice)



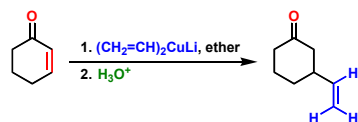
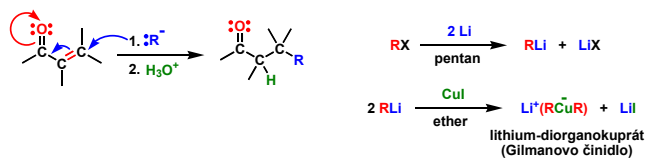
46

15. Karbonylové sloučeniny: aldehydy a ketony

Organická chemie



### Konjugovaná nukleofilní adice aminu na $\alpha,\beta$ -nenasycené aldehydy a ketony (Michaelova adice)



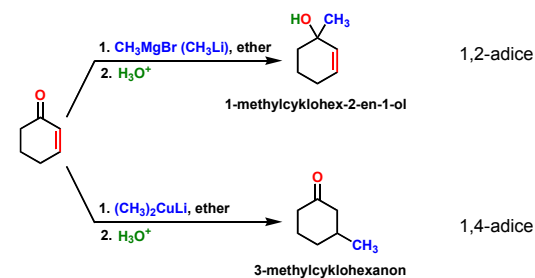
47

15. Karbonylové sloučeniny: aldehydy a ketony

Organická chemie



### Konjugovaná nukleofilní adice aminu na $\alpha,\beta$ -nenasycené aldehydy a ketony (Michaelova adice)



48

15. Karbonylové sloučeniny: aldehydy a ketony

Organická chemie

