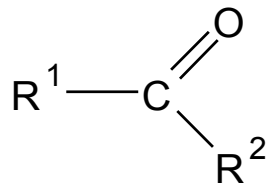
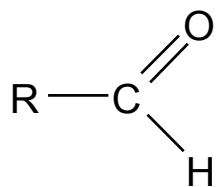
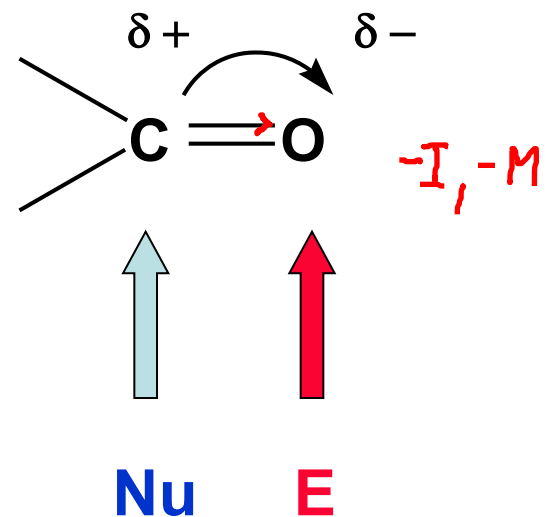
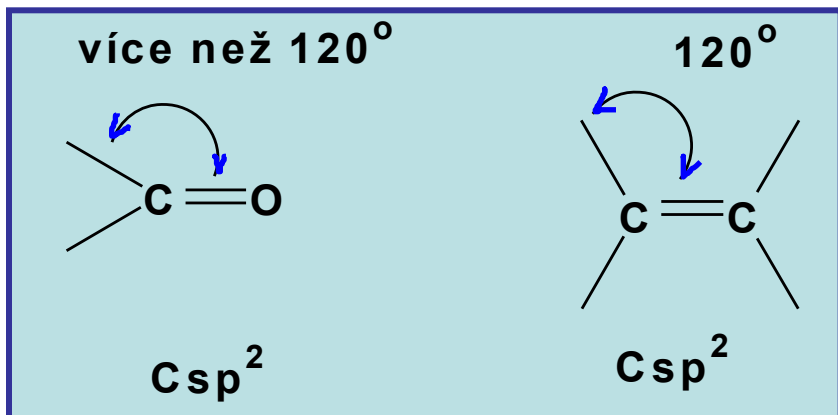
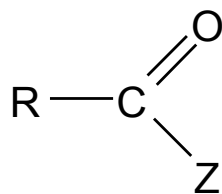
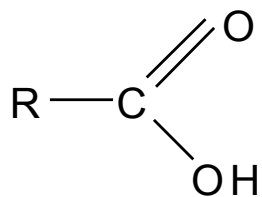


Karbonylové sloučeniny

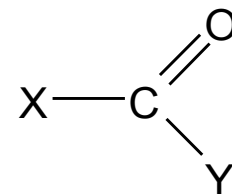
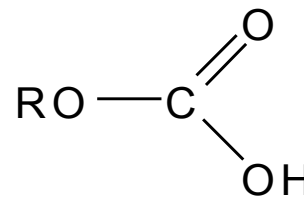
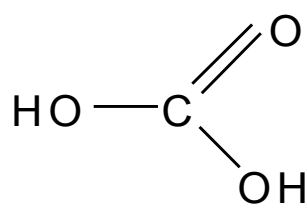


1. aldehydy, ketony

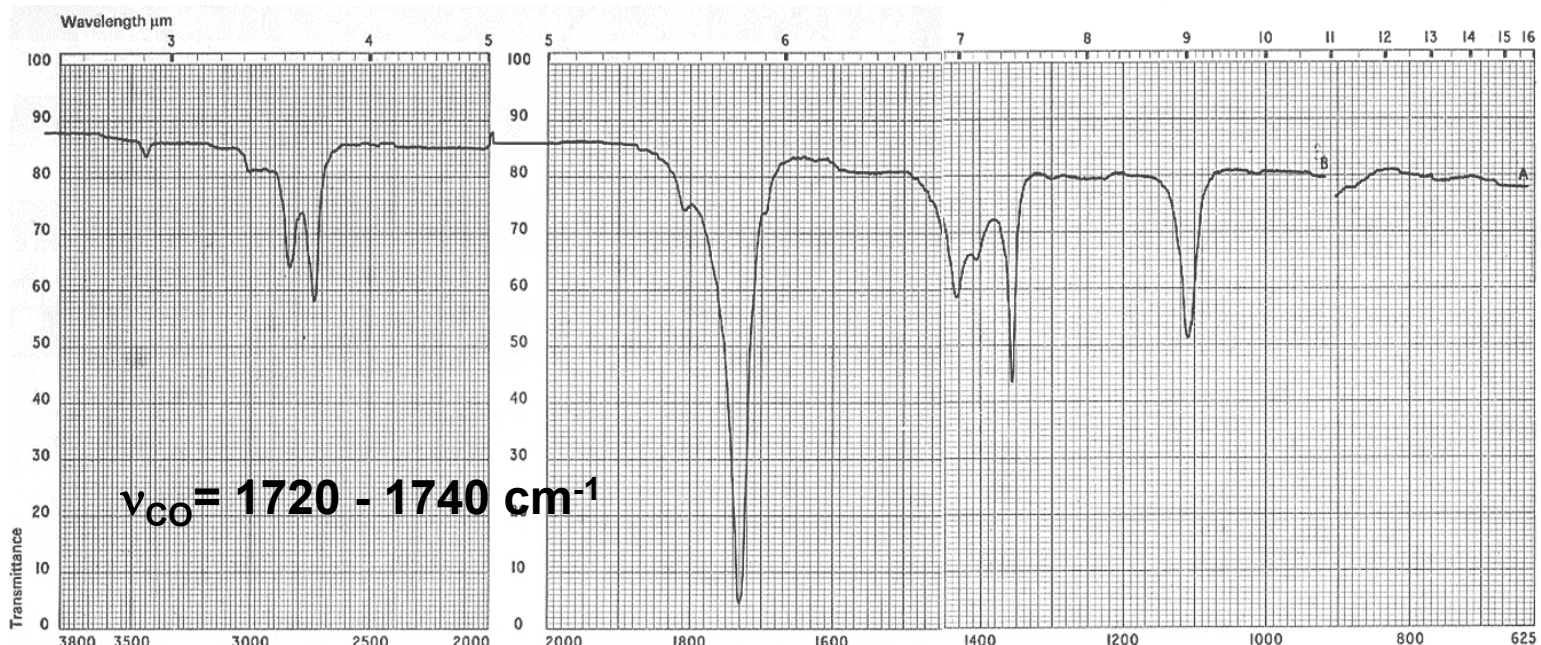


2. karboxylové kyseliny a funkční deriváty

3. deriváty kys. uhličitě

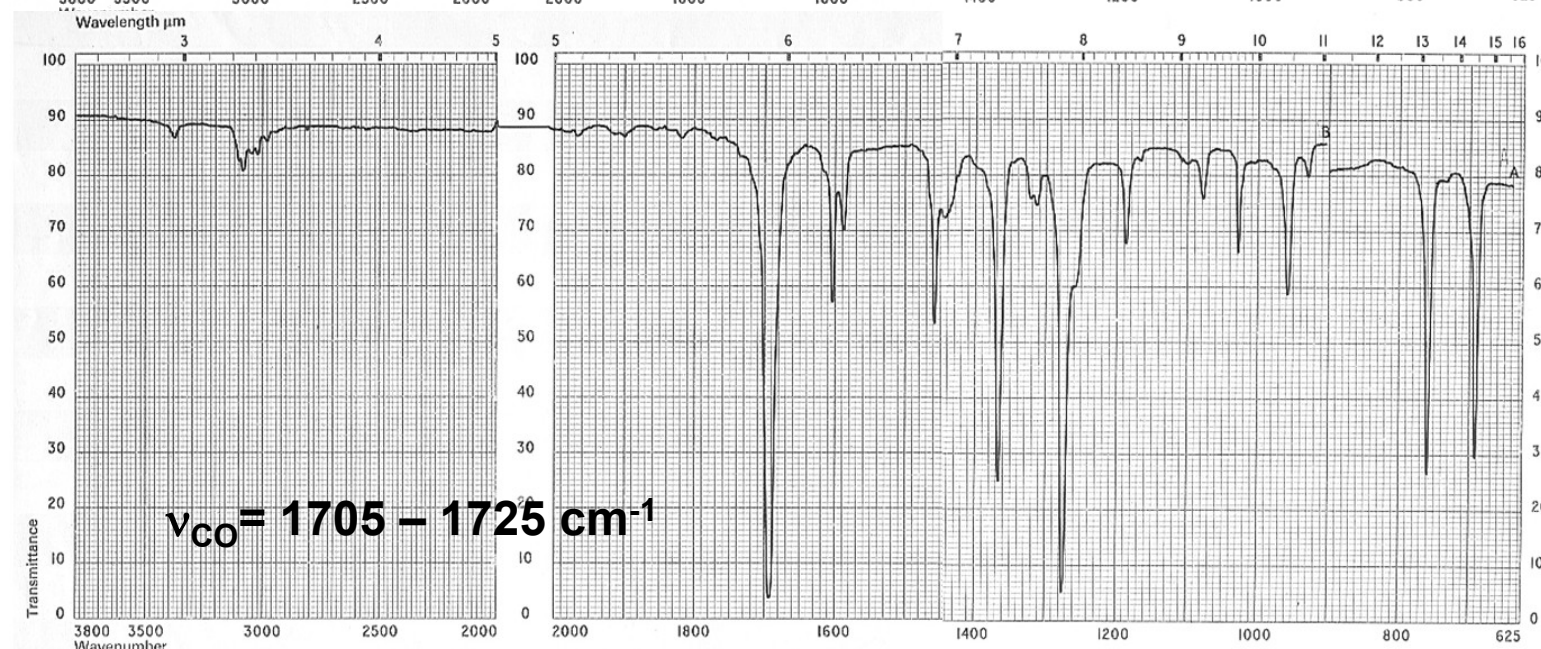


Karboňové sloučeniny




17

Sample	ACETALDEHYDE A. 2% CS ₂ SOLUTION B. 2% CCL ₄ SOLUTION
Formula	CH ₃ CHO
Phase	LIQUID
Thickness	A. 0.12 m.m. B. 0.15 m.m.
Reference	A. CS ₂ , B. CCL ₄
Operator	
Date	



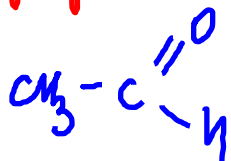
24

Sample	ACETOPHENONE A. 2% CS ₂ SOLUTION B. 2% CCL ₄ SOLUTION
Formula	COCH ₃ 
Phase	LIQUID
Thickness	A. 0.12 m.m. B. 0.15 m.m.
Reference	A. CS ₂ , B. CCL ₄
Operator	
Date	

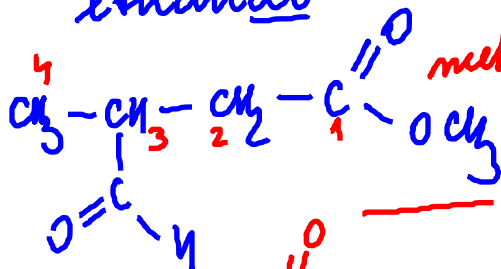
Karbonylové sloučeniny

aldelydy -al

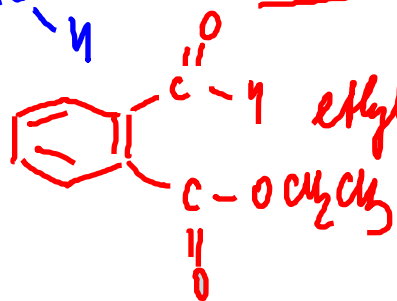
formyl



ethanal



methyl-3-formylbutanoát

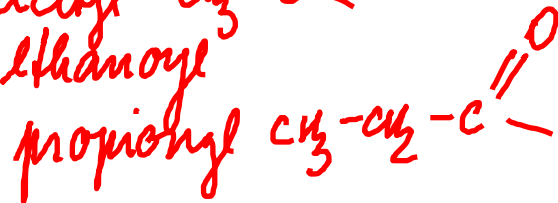


ethyl-2-formylbenzoát

ketony -on
-o-o-

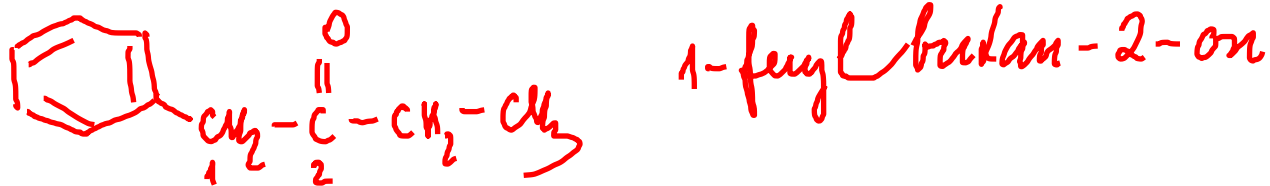
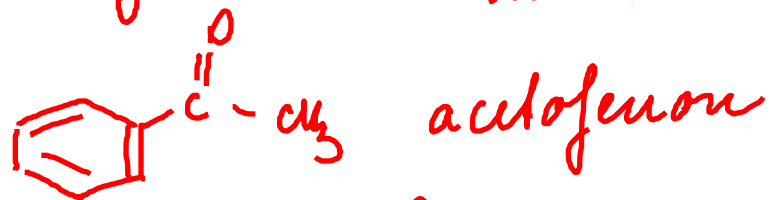


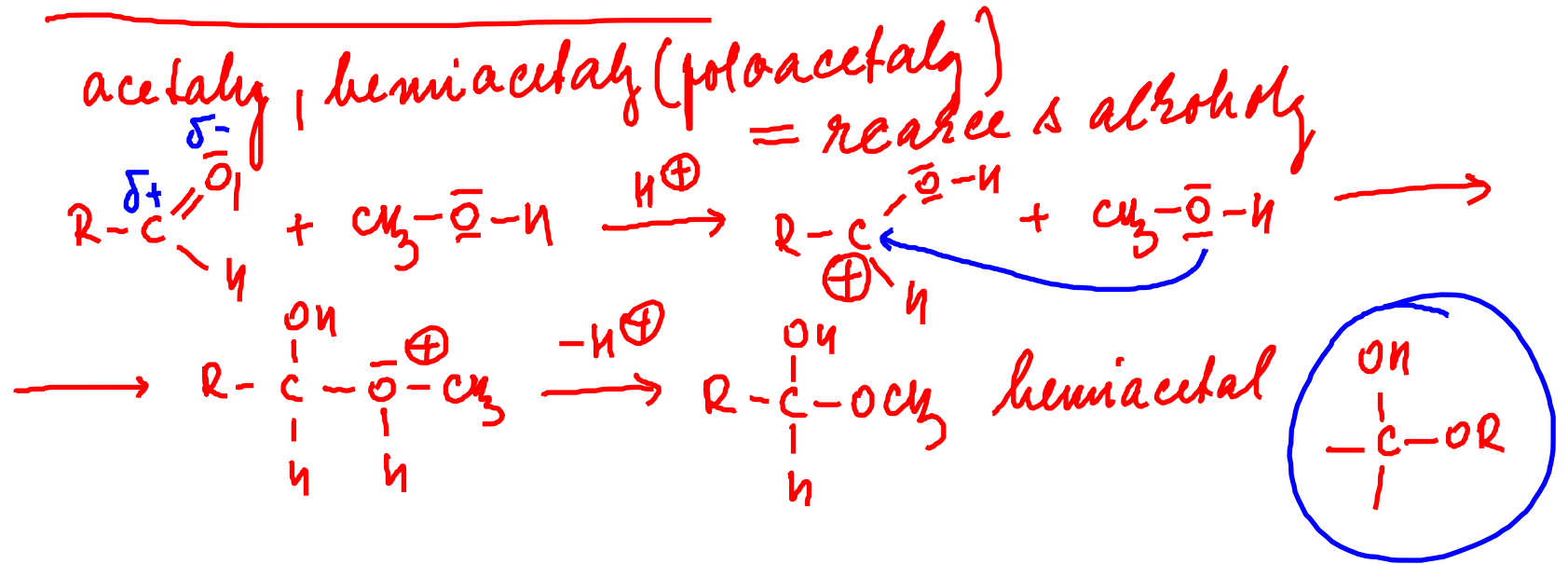
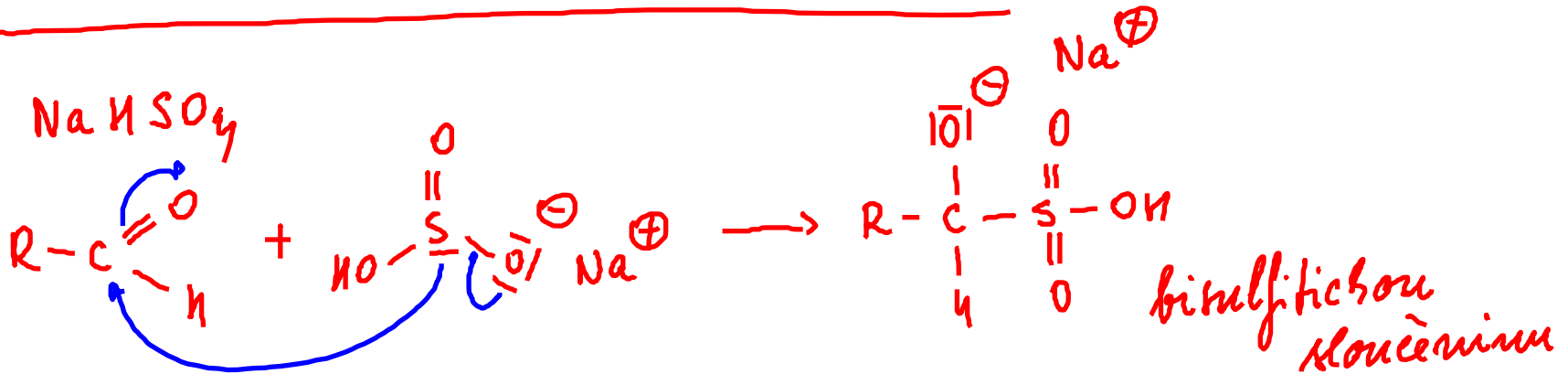
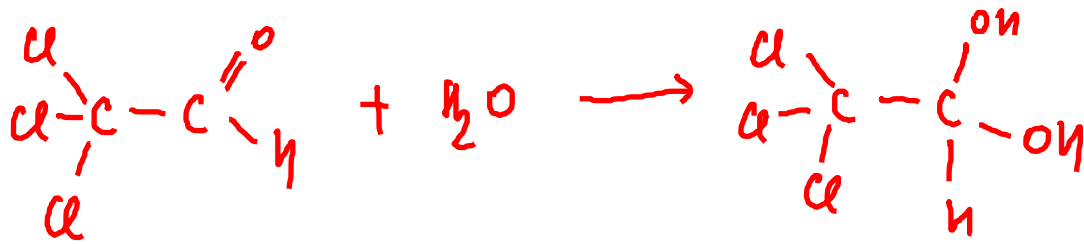
alkyl¹alkyl²keton

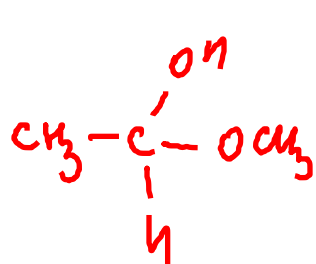
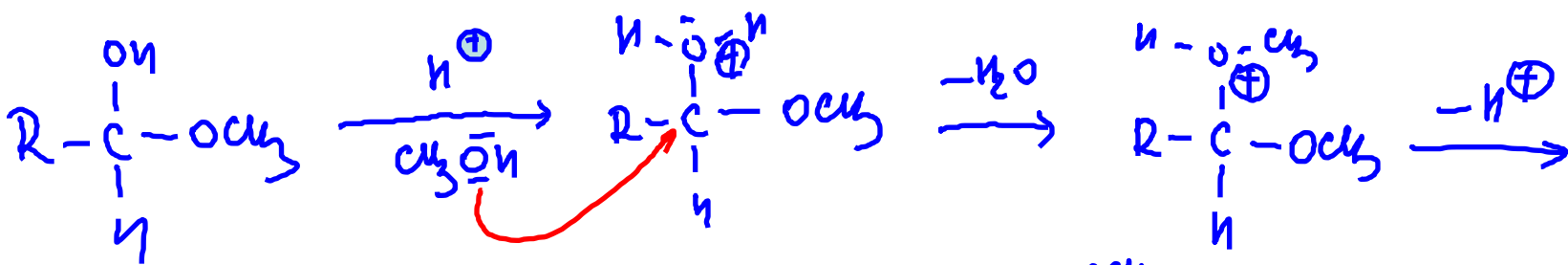


NÁZVOSLOVÍ

Karbonylové sloučeniny

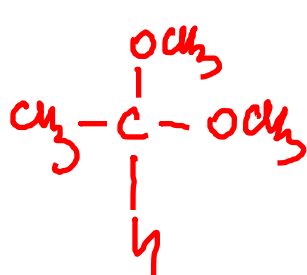




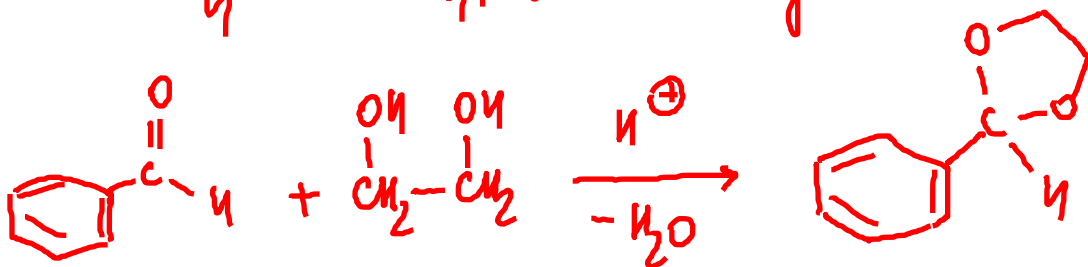
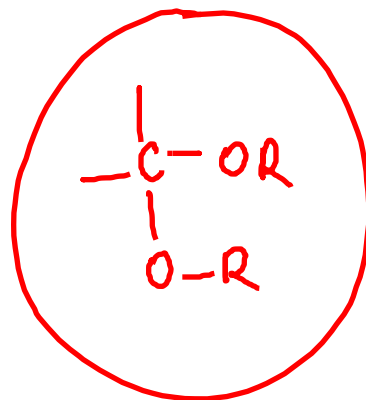


methyl hemiacetal
 acetaldehyde
 1-methoxyethanol

acetal



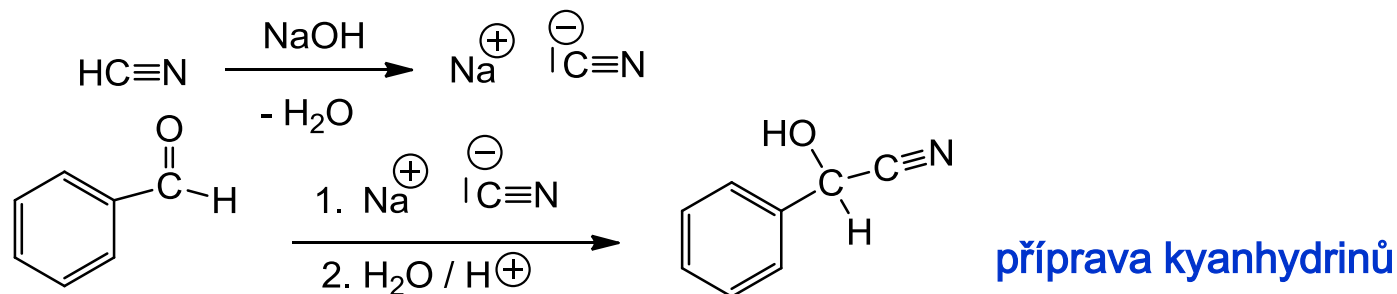
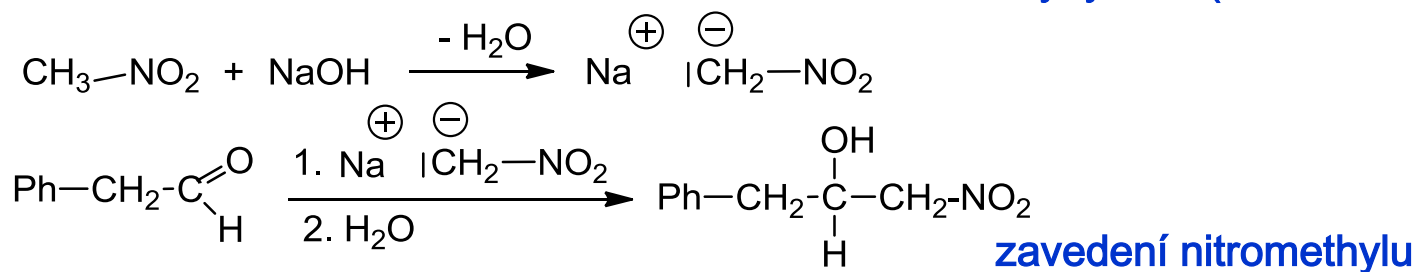
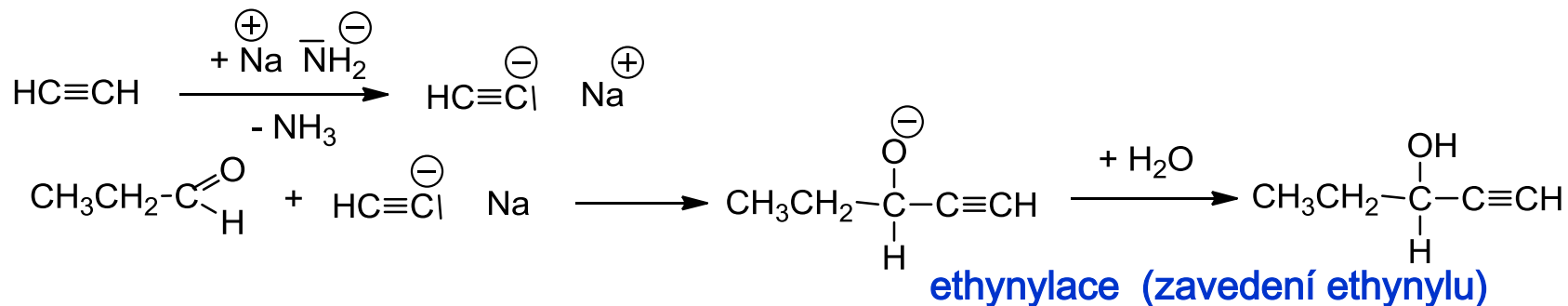
dimethyl acetal
 acetaldehyde
 1,1-dimethoxyethane



obdobně budou reagovat thioaly a sulfan

Karbonylové sloučeniny - adice

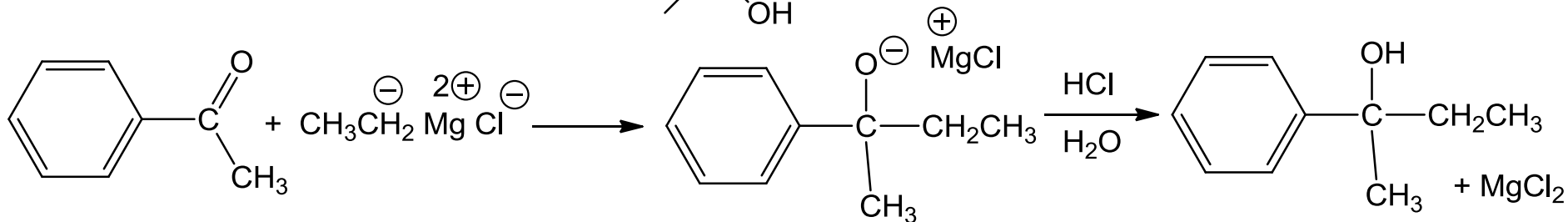
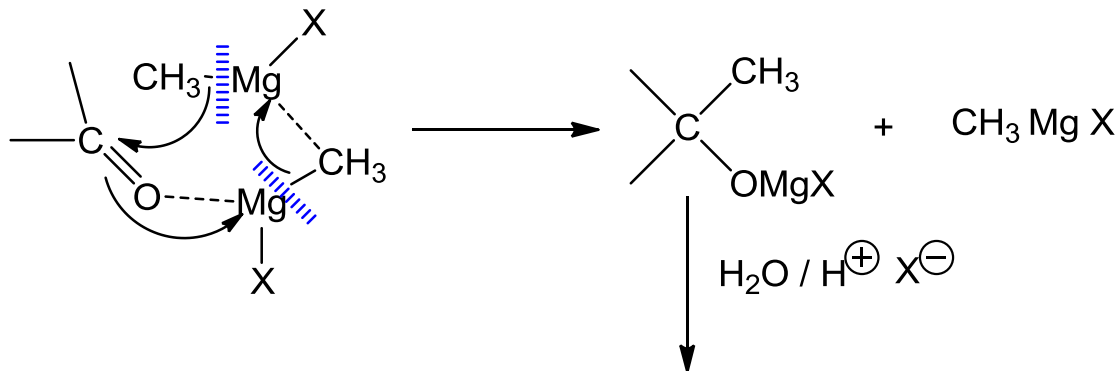
Nukleofilní adice probíhají se silnými nukleofily bez problémů, nukleofil se před reakcí většinou generuje z konjugované kyseliny



Karbonylové sloučeniny - adice

Adice Grignardových reagentů

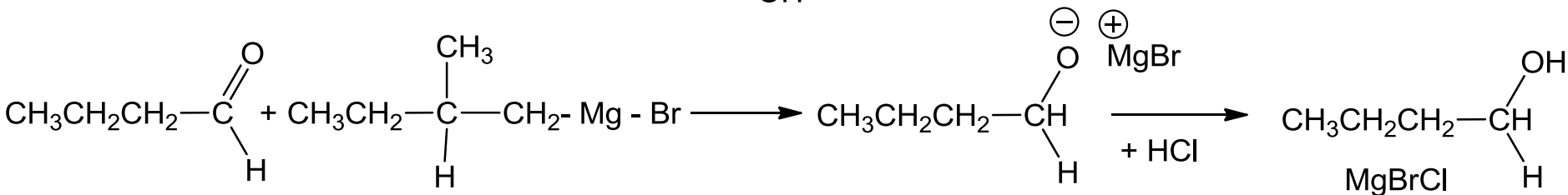
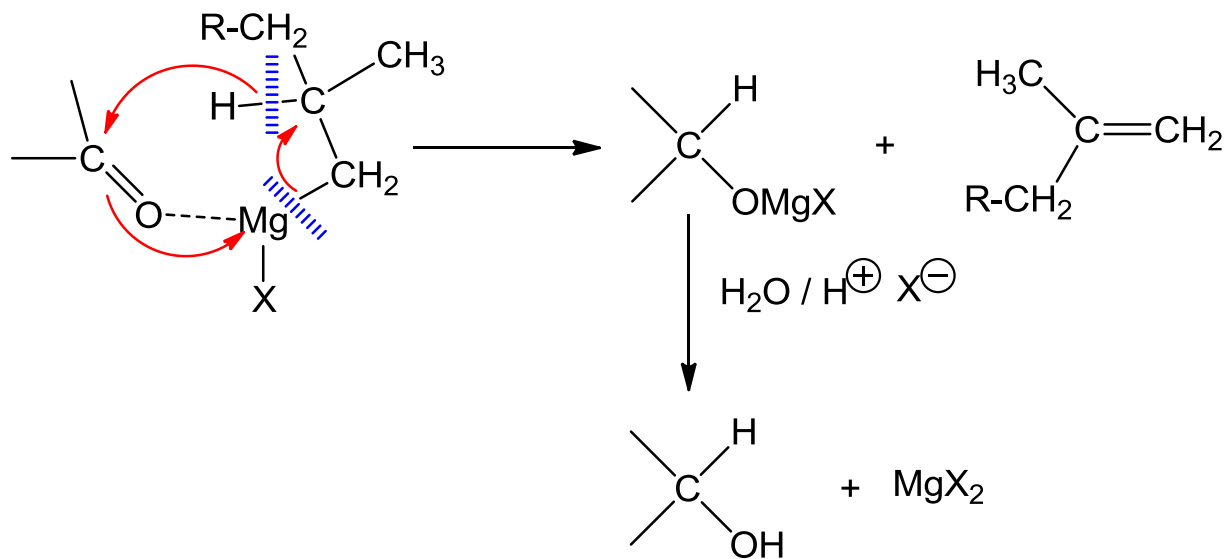
pro reakci je potřeba 2 moly činidla na 1 mol aldehydu nebo ketonu



Po reakci po oxyselení vznikají s aldehydy sekundární alkoholy
s ketony terciární alkoholy
s formaldehydem primární alkoholy

Karbonylové sloučeniny - adice

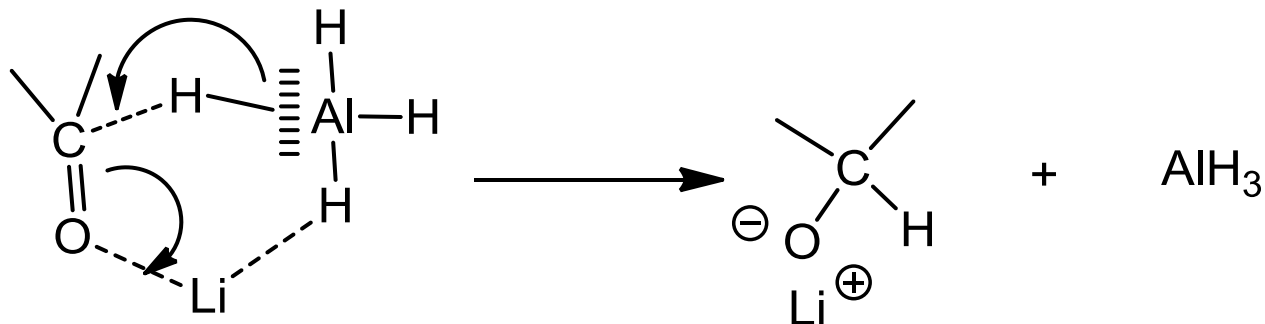
Objemné uhlíkaté zbytky Grignardova činidla nás mohou překvapit jinou reaktivitou: mají-li β -vodík, pak dochází k redukci aldehydu či ketonu na odpovídající alkohol



Pokud nemají v β -poloze vodíkový atom, pak Grignardovo činidlo působí jen jako silná báze a převádí karbonylovou sloučeninu na enolát

Karbonylové sloučeniny - adice

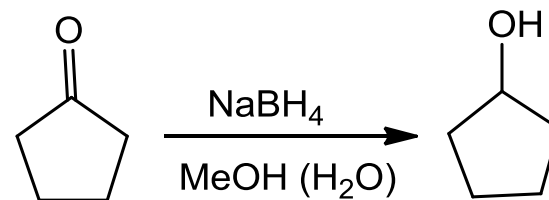
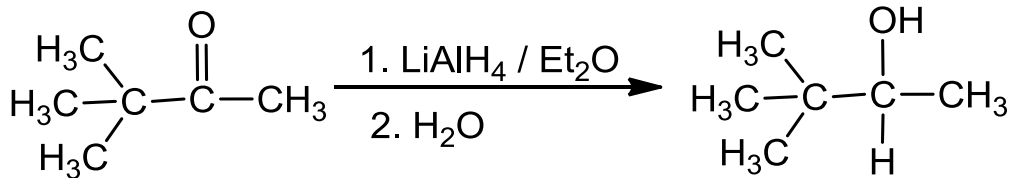
REDUKCE



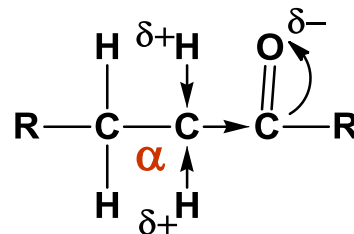
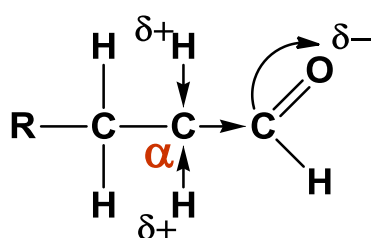
také redukce komplexními hydridy probíhá přes podobný přechodový komplex, jak jsme pozorovali u Grignardových reagentů

NaBH₄ tetrahydridoboritan sodný – redukuje jen karbonyl (nevšímá si násobných vazeb, esterové funkce, NO₂, CN), reakce je možné provádět v polárních rozpouštědlech např. alkoholech a ve vodě

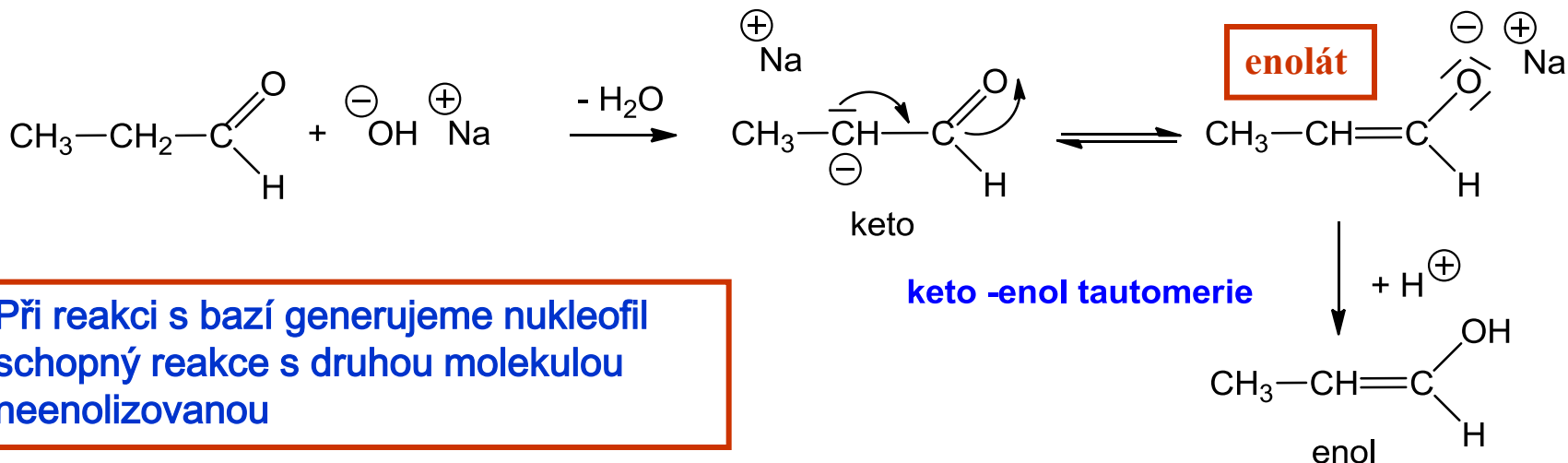
LiAlH₄ tetrahydridohlinitan lithný – redukuje i jiné funkce schopné redukce a reaguje bouřlivě s vodou, reakce se provádějí v absolutním etheru



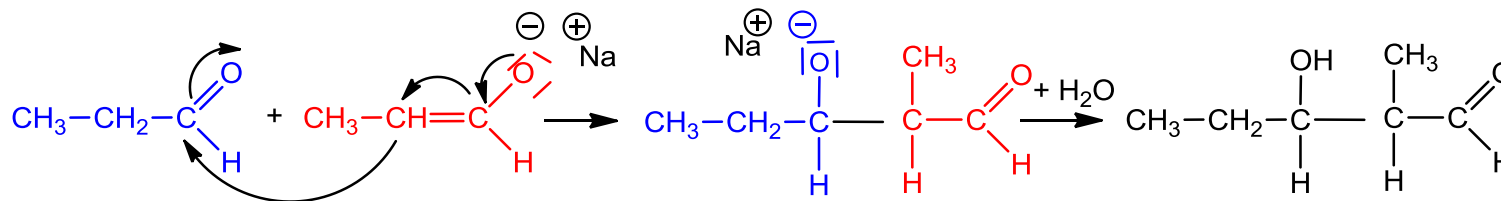
Aldolizace a aldolové kondenzace – bazicky katalyzované



Působením -I a -M efektu kyslíku v karbonylu se aktivují α vodíky a jsou kyselé



Při reakci s bazí generujeme nukleofil schopný reakce s druhou molekulou neenolizovanou



Při aldolizaci dochází k prodloužení uhlíkatého řetězce (výstavba uhlíkaté kostry)

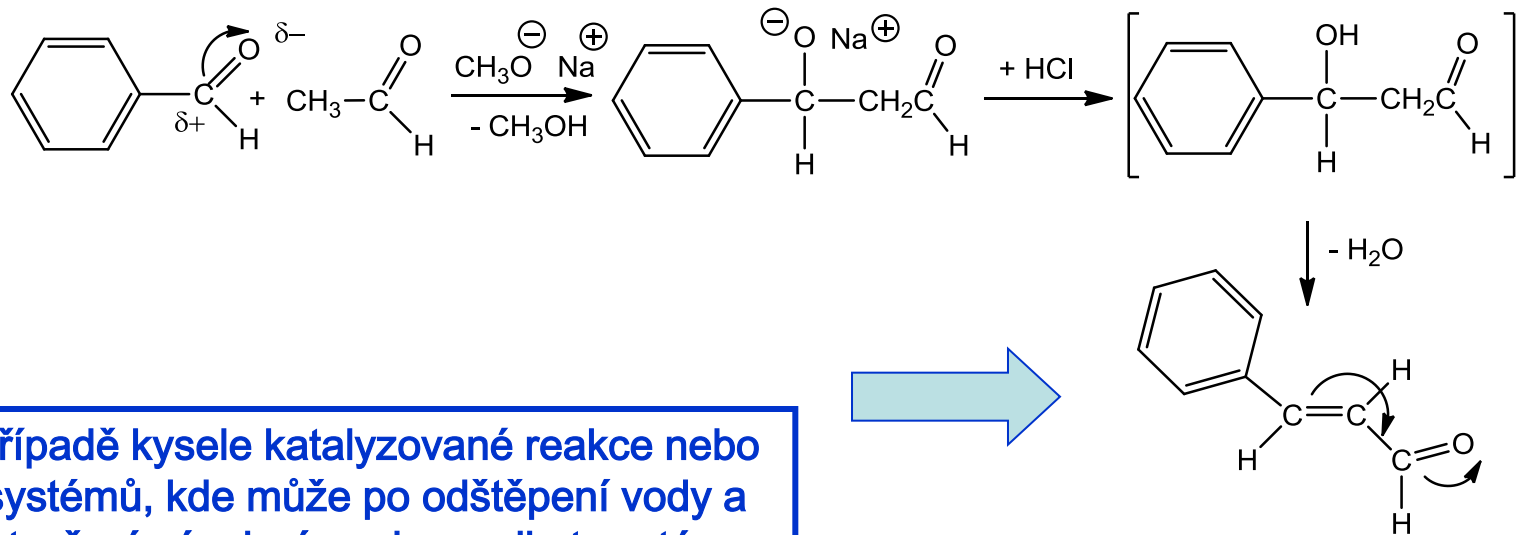
Karbonylové sloučeniny – adice – bazicky katalyzované

Konstanty kyselosti některých organických sloučenin		
Typ sloučeniny	sloučenina	p <i>K</i> _a
karboxylová kyselina	CH ₃ CO ₂ H	5
1,3-diketon	CH ₂ (COCH ₃) ₂	9
1,3-ketoester	CH ₃ COCH ₂ CO ₂ C ₂ H ₅	11
1,3-dinitril	CH ₂ (CN) ₂	11
1,3-diester	CH ₂ (CO ₂ C ₂ H ₅) ₂	13
alkohol	CH ₃ CH ₂ OH	16
chlorid kyseliny	CH ₃ COCl	16
aldehyd	CH ₃ CHO	17
keton	CH ₃ COCH ₃	19
ester	CH ₃ CO ₂ C ₂ H ₅	25
nitril	CH ₃ CN	25
dialkylamid	CH ₃ CON(CH ₃) ₂	30
amoniak	NH ₃	36
dialkylamin	HN(iso-C ₃ H ₇) ₂	40
alkyn	HC≡CH	25
alken	CH ₂ =CH ₂	44
alkan	CH ₃ CH ₃	60

Aldolizace a aldolové kondenzace

Mohou probíhat i **zkřížené aldolizace** – kdy zdrojem enolu je sloučenina, která má α -poloze kyselý vodík a ten se pak aduje na jinou molekulu, která nemá α -vodík.

Případně probíhají i reakce aldehydů s ketony, kde keton s α -vodíkem je zdrojem enolu a na karbonyl aldehydu dochází k adici

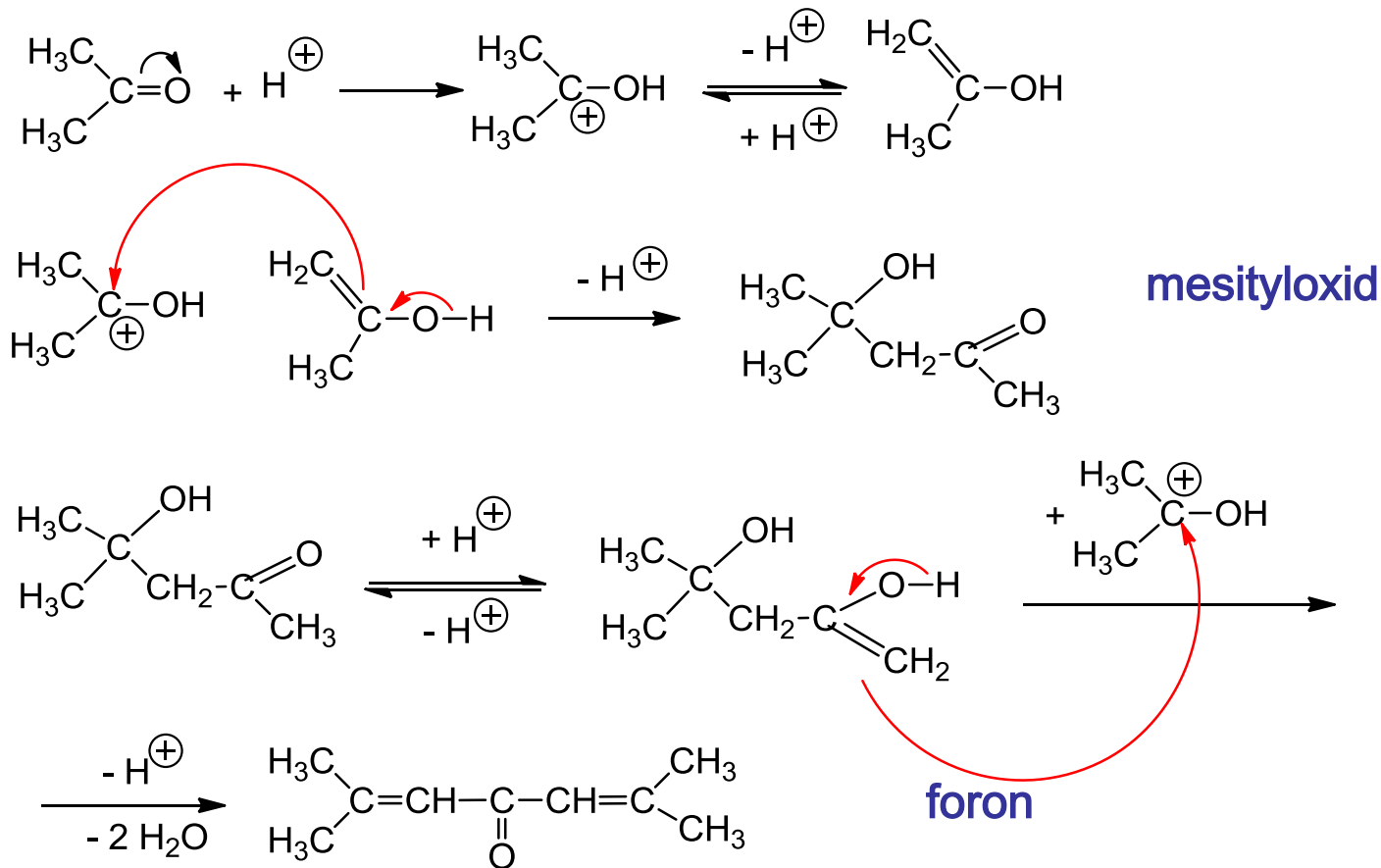


V případě kyselě katalyzované reakce nebo u systémů, kde může po odštěpení vody a vytvoření násobné vazby vznikat systém konjugovaný, taková eliminace nastane

aldolová kondenzace

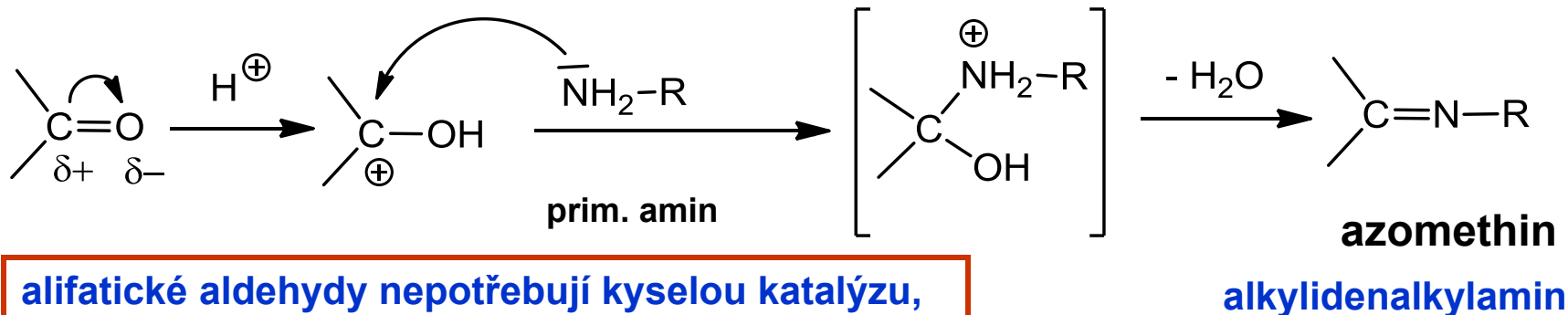
Aldolizace a aldolové kondenzace – kyselou katalyzované

Aldolové kondenzace můžeme vyvolat i kyselou katalýzou

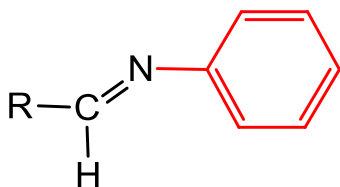
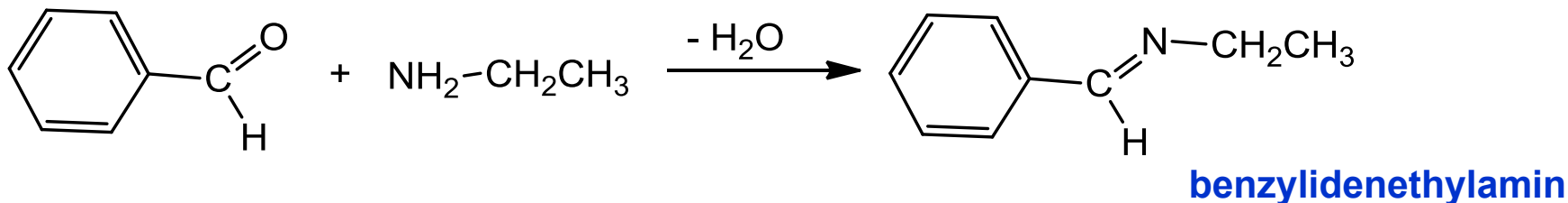
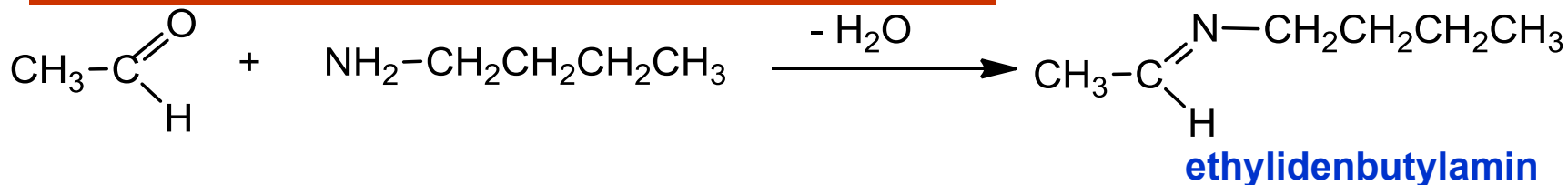


Reakce aldehydů a ketonů s N-nukleofily

reakce je většinou katalyzována kyselinou – (pozor na sílu a koncentraci)



alifatické aldehydy nepotřebují kyselou katalýzu, ale aromatické ji potřebují



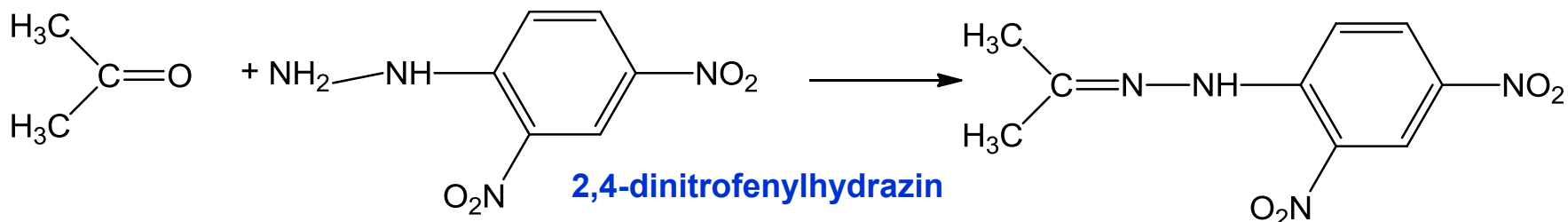
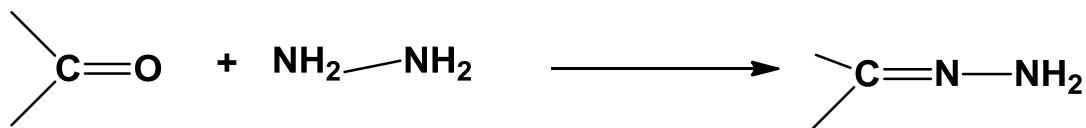
azomethiny s fenylem na N atomu se nazývají Schiffovy báze

Reakce aldehydů a ketonů s N-nukleofily

Při použití kyselé katalýzy musíme dávat pozor na množství kyseliny:
s rostoucím pH reakčního prostředí se aktivuje karbonyl funkce,
ale současně snižuje koncentrace neprotonovaného aminu pro reakci

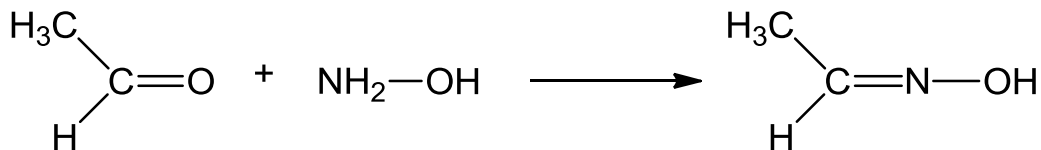
Reakce aldehydů a ketonů s N-nukleofily

Obdobně jako aminy se adují na karbonyl i jiné dusíkaté nukleofily:

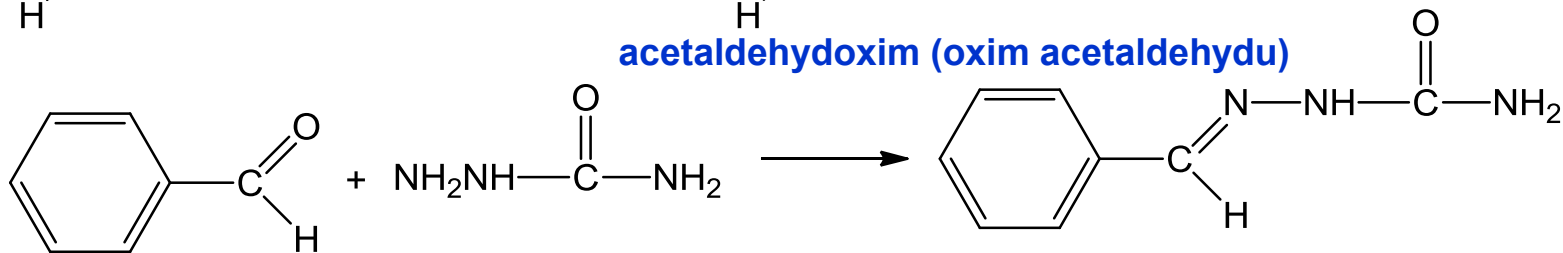


2,4-dinitrofenylhydrazin

**aceton 2,4dinitrofenylhydrazon
2,4-dinitrofenylhydrazon acetaldehydu**



acetaldehydoxim (oxim acetaldehydu)

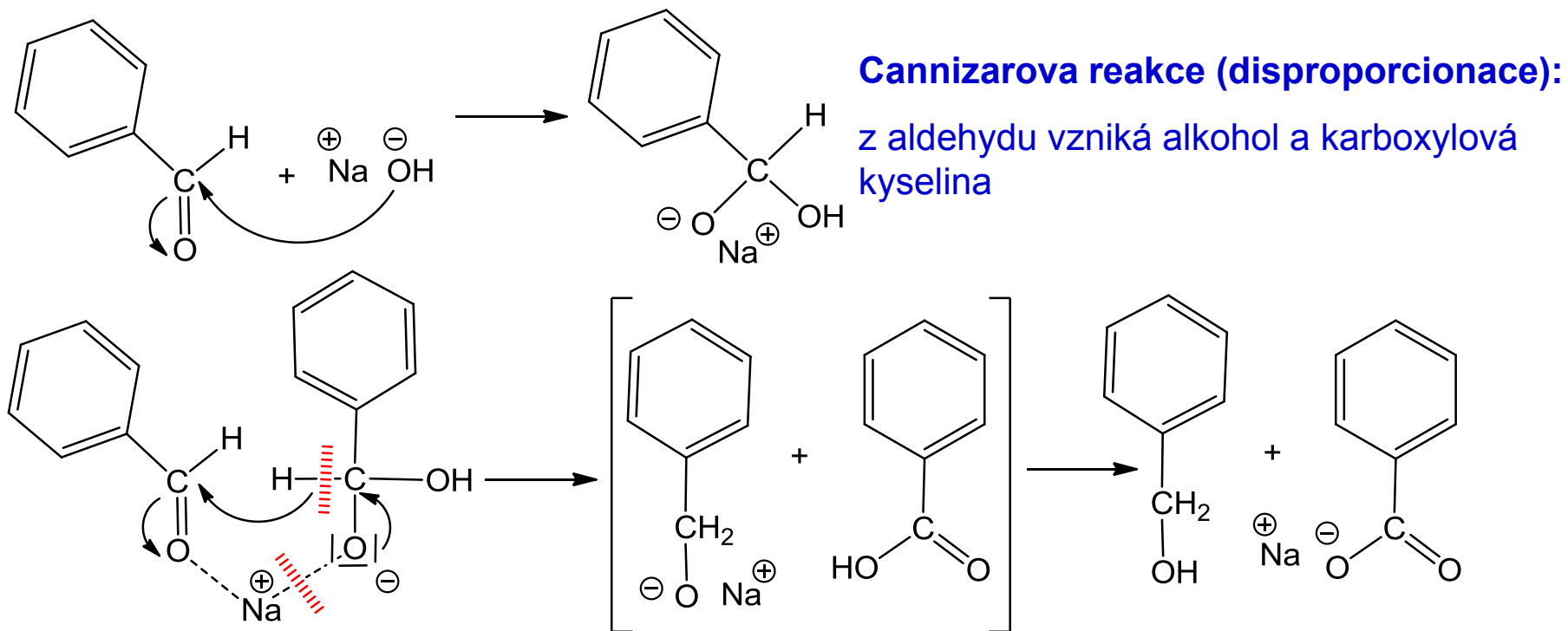


semikarbamid

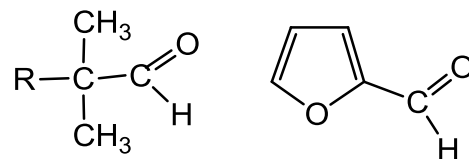
**benzaldehyd semikarbazon
semikarbazon benzaldehydu**

Reakce karbonylových sloučenin bez α -vodíků

nemohou podléhat působením bází aldolizaci nebo aldolové kondenzaci



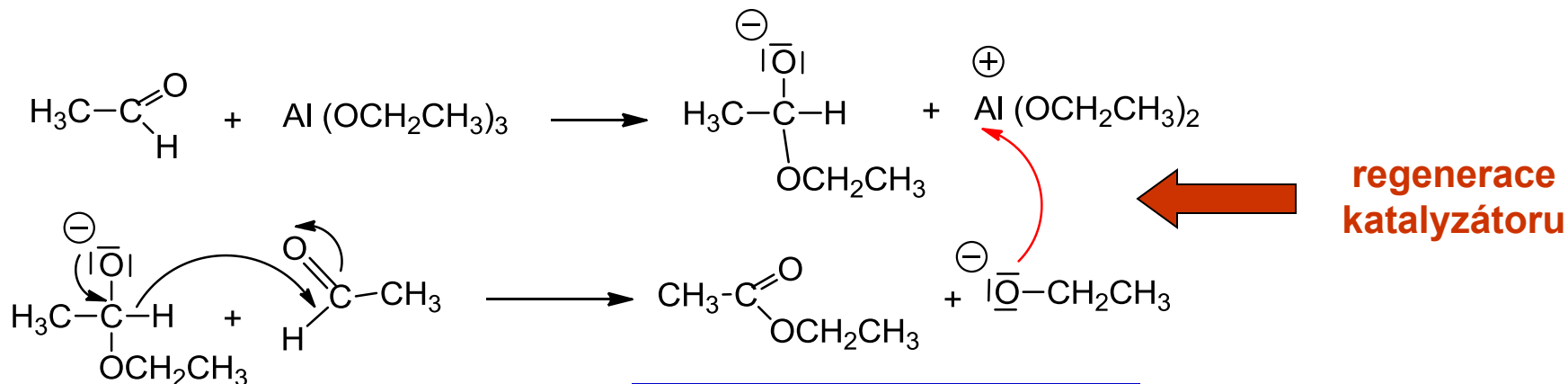
vedle benzaldehydu tak reagují např. i alifatické sloučeniny se substituovaným α -uhlíkem a jiné aromáty, např.



Reakce karbonylových sloučenin

Tiščenkova reakce

využívá alkoxid hlinitý
(katalyzátor)

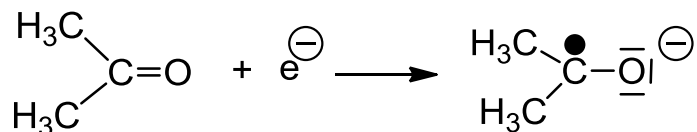


regenerace
katalyzátoru

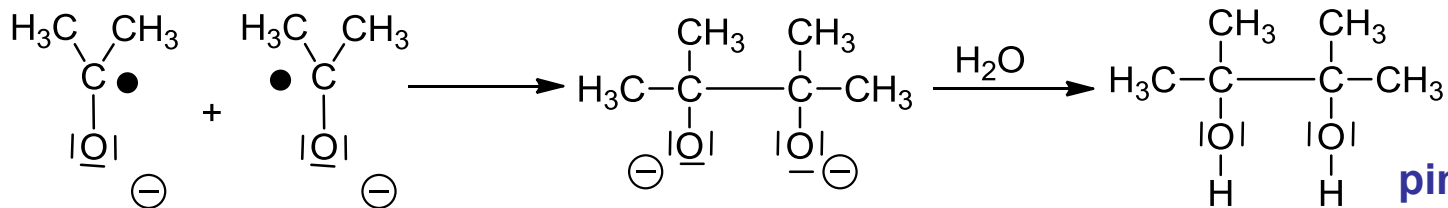
z aldehydu vzniká ester

alkoholát hlinitý jako slabá báze nevyvolá aldolizaci a reaguje na ester

Redukce karbonylových sloučenin



redukce v nevodném prostředí např. v toluenu
kovem např. hořčíkem probíhá s přenosem
elektronu radikálovým mechanismem



pinakol



pinakolinový
přesmyk

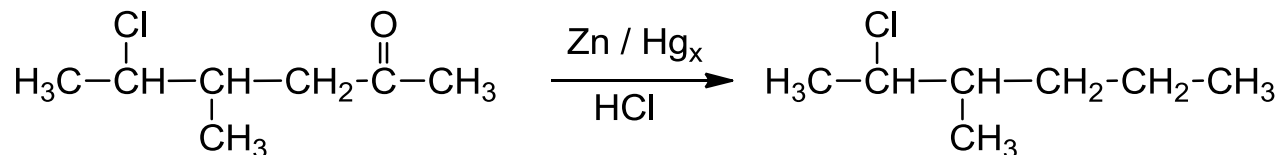
Redukce karbonylových sloučenin

Redukce aldehydů a ketonů až na uhlovodíky

1. Clemensenova redukce v kyselém prostředí

reakce vhodná pro systémy neobsahující skupiny citlivé na kyselé prostředí

Reakce se provádí v prostředí kyseliny chlorovodíkové, zdrojem vodíku je amalgamovaný zinek

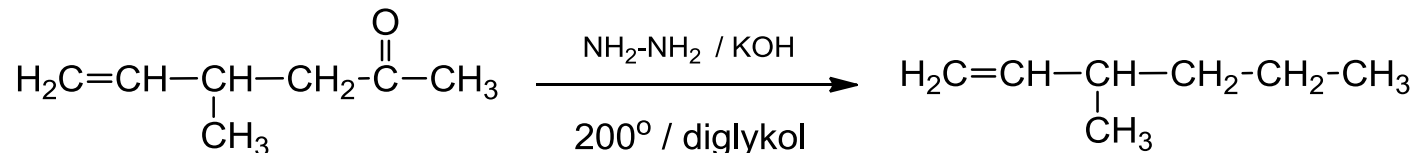


Poznámka: v alkalickém prostředí by mohla nastat substituce přítomného chloru

2. Kižněrova – Wolffova redukce v alkalickém prostředí

reakce vhodná na systémy neobsahující skupiny citlivé na působení alkalií

Reakce se provádí za vysoké teploty ve vysokovroucím rozpuštědle jako je diglykol, či triglykol v přítomnosti koncentrovaného hydroxidu



Poznámka: v kyselém prostředí by se adoval vodík ve“ stavu zrodu“ na násobnou vazbu