

Karboonylové sloučeniny: aldehydy a ketony

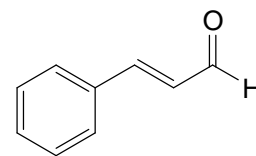
Že jste o těchto látkách nikdy neslyšeli? Možná Vás překvapí, o jak významné látky, v přírodě i v chemickém průmyslu, se jedná. V přírodě se aldehydy nejčastěji vyskytují jako složky vonných silic listů, květů či plodů rostlin. Jako třeba **vanilin**, aldehyd vyznačující se příjemnou květinovou vůní, který je obsažen v plodech rostliny *Vanilla planifolia*, známější pod názvem vanilka pravá. **Cinnamaldehyd**, neboli skořicový aldehyd, jehož přírodním zdrojem je kůra skořicovníku cejlonského, se pro svou kořeněnou vůni a sladkou chuť používá v potravinářském průmyslu jako ochucovadlo žvýkaček, bonbónů a nápojů.

Mnohé další květinově vonící aldehydy se začaly ve 20. letech minulého století používat jako hlavní složky parfémů. Nejznámějším parfémem světa, obsahujícím aldehydové složky, je i Chanel n°5.

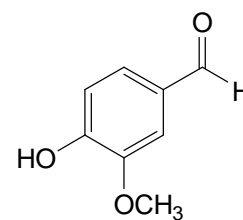


Spousta aldehydů a ketonů hraje důležitou roli v lékařství, například **benzaldehyd**, **formaldehyd** nebo **paraldehyd** či **chloral**, které byly do poloviny minulého století používány jako hypnotikum.

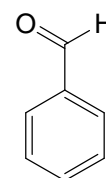
Karboonylové sloučeniny jsou velmi významné i pro chemický průmysl. Ročně se v USA vyrobí více než 1,4 miliónů tun **formaldehydu** používaného k výrobě pryskyřic, které slouží jako pojiva a lepidla pro dřevozpracující průmysl k výrobě nábytků, podlah a dřevotřískových materiálů. Dalším významným zástupcem ze skupiny karboonylových sloučenin je **aceton**, který je používán především jako rozpouštědlo. Roční výroba acetonu v USA činí 1,2 miliónů tun.



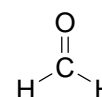
cinnamaldehyd



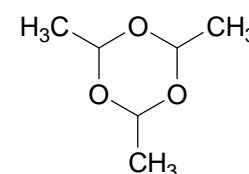
vanilin



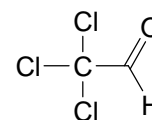
benzaldehyd



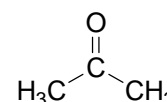
formaldehyd



paraldehyd



chloral



aceton

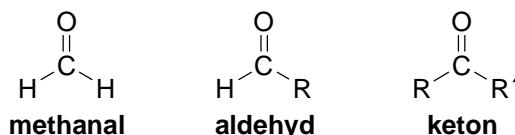
ÚVOD

Základní charakteristika

Do skupiny karbonylových sloučenin řadíme **aldehydy** a **ketony**, což jsou sloučeniny, které ve své struktuře obsahují **karbonylovou skupinu**, obsahující atomy uhlíku a kyslíku spojené dvojnou vazbou. Tato skupina udílí aldehydům a ketonům charakteristické vlastnosti.



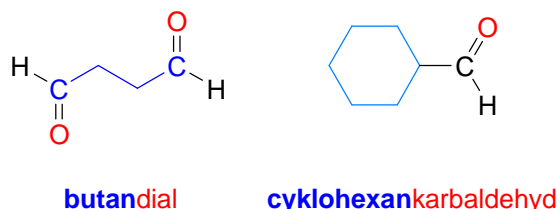
Rozdíl mezi aldehydy a ketony spočívá v tom, že **aldehydy** mají na uhlík karbonylové skupiny navázán vodík a uhlovodíkový zbytek (R). Výjimkou je methanal (neboli formaldehyd), který má na karbonylovou skupinu vázané dva atomy vodíku. **Ketony** mají na karbonylovou skupinu vázány dva stejné nebo dva různé uhlovodíkové zbytky (R).



Názvosloví

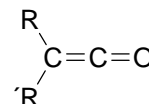
Postupujeme podle pravidel systematického substitučního názvosloví.

1. Aldehydy. V substitučních názvech vyjadřujeme přítomnost aldehydové skupiny, pokud je **hlavní charakteristickou skupinou**, příponou *-al*. V případě, kdy je aldehydových skupin více, používáme násobící předponu např.: *-dial*, *-trial*. U aldehydů, kde karbonylový uhlík **není** součástí uhlovodíku, jehož název tvoří kmen názvu sloučeniny, např. u aldehydů, u nichž je karbonylová skupina vázána na kruh, se používá zakončení *-karbaldehyd*. Atom uhlíku karbonylové skupiny není zahrnut v názvu uhlovodíku, a proto jej musíme vyjádřit touto příponou.



Karbonylová skupina

Mezi karbonylové sloučeniny patří také ketony, což jsou látky se strukturou:



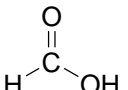
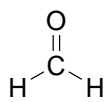
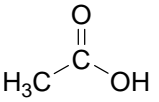
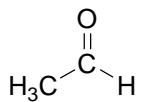
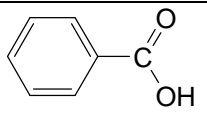
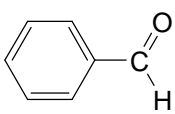
Systematické substituční názvosloví

*Název aldehyd je odvozen ze způsobu jeho vzniku, tedy dehydrogenací alkoholu, latinsky **alcoholdehydrogenatus**, (látko vzniklá z alkoholu odnětím vodíku). Název keton je odvozen z názvu **aceton**.*

Karboonylové sloučeniny

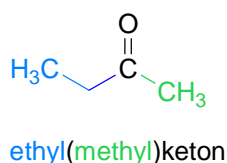
V případě, že aldehydová skupina není hlavní charakteristickou skupinou, vyjádříme ji **předponou** *oxo-* (v případě, kdy je aldehydová skupina součástí řetězce uhlovodíku, který tvoří kmen názvu sloučeniny) nebo *formyl-* (aldehydová skupina není součástí řetězce uhlovodíku tvořícího kmen názvu sloučeniny).

V názvosloví aldehydů se uplatňují také **triviální názvy** (např. formaldehyd, acetaldehyd, benzaldehyd), které se tvoří z kmenu latinského názvu příslušné kyseliny a přidáním přípony *-aldehyd*.

název a vzorec kyseliny	vzorec aldehydu	název aldehydu
 acidum formicum		formaldehyd
 acidum aceticum		acetaldehyd
 acidum benzoicum		benzaldehyd

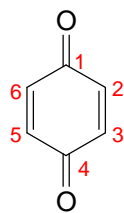
*Triviální názvy
aldehydů*

2. Ketoný. V **substitučním názvosloví** se názvy ketonů tvoří příponou *-on*. Jestliže keton není hlavní charakteristickou skupinou, pak se přítomnost karboonylové skupiny vyjádří předponou *oxo-*. Velmi často se můžeme v literatuře setkat i s **radikálově funkčními názvy** ketonů. Tvoříme je z názvů uhlovodíkových zbytků vázaných na karboonylovou skupinu, které seřadíme podle abecedy, a skupinového názvu *-keton*. Radikálově funkční názvy užíváme pro ketony s jednoduchými uhlovodíkovými substituenty, kdy v abecedním pořadí druhý substituent uvádíme v závorce:

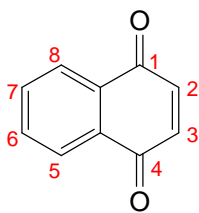


*Radikálově
funkční název*

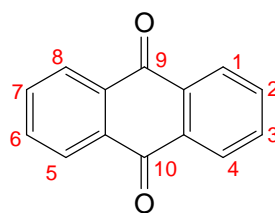
V případě **diketonů** odvozených **oxidací arenů** (benzen, naftalen, antracen, atd.) můžeme místo přípony *-dion* použít příponu *-chinon*:



benzen-1,4-chinon

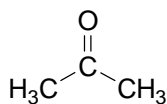


naftalen-1,4-chinon

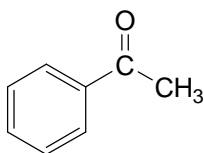


antracen-9,10-chinon

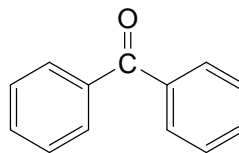
Pro některé ketony navíc existují i **triviální názvy**:



aceton



acetofenon

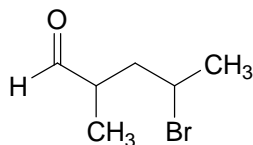


benzofenon

*Triviální názvy
ketonů*

Řešené úkoly k procvičení

1. Systematicky pojmenuj následující sloučeninu:



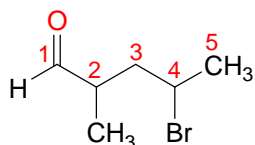
Řešení:

(a) Identifikujeme funkční skupiny v molekule: aldehyd, halogenderivát a uhlovodíkový zbytek (methyl). Nejvyšší názvoslovnou prioritu má aldehyd.

(b) Nalezneme nejdelší uhlíkatý řetězec, který obsahuje funkční skupinu s nejvyšší prioritou – tedy aldehyd. Uhlík aldehydické skupiny označíme číslem jedna. Hlavní řetězec obsahuje pět uhlíků, takže v základu názvu bude *pentan*.

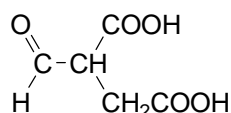
(c) Aldehydickou skupinu v názvu vyjádříme příponou -al, její pozici není třeba vyjadřovat lokantem.

(d) Ostatní substituenty vyjadřujeme pomocí předpon, které řadíme v abecedním pořádku. Pozici substituentu upřesníme lokantem, který píšeme před každou předponou.



4-brom-2-methylpentanal

2. Systematicky pojmenuj následující sloučeninu:

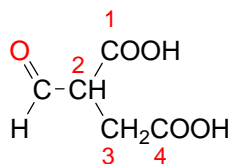


Řešení:

(a) Identifikujeme skupinu s nejvyšší prioritou, v tomto případě jde o karboxylovou kyselinu (přípona -ová). Nejdelší uhlíkatý řetězec musí zahrnovat obě dvě hlavní funkční skupiny.

(b) V tomto případě budou mít karboxylové uhlíky vždy sadu lokantů 1,4 bez ohledu na to, z kterého konce začneme číslovat, proto číslování provedeme tak, aby substituent vyjádřený předponou (aldehydová skupina) nesl co nejnižší lokant.

(c) Sloučenina má čtyři uhlíky, v základu názvu se tedy objeví *butan*. Jelikož není aldehydová skupina součástí základního uhlovodíku, použijeme předponu -formyl.

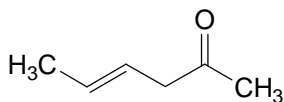


2-formylbutan-1,4-diová kyselina

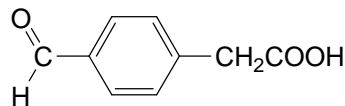
Úkoly k samostatnému řešení

1. Systematicky pojmenuj následující sloučeniny:

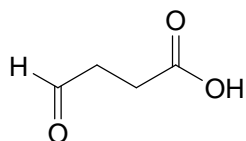
a.



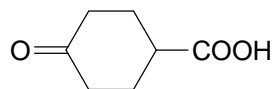
b.



c.



d.



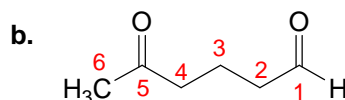
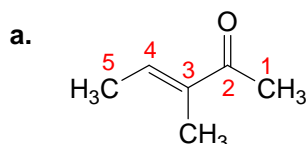
Řešení:

- hex-4-en-2-on
- (4-formylfenyl)octová kyselina
nebo (4-formylfenyl)ethanová kyselina
- 4-oxobutanová kyselina
- 4-oxocyklohexan-1-karboxylová kyselina

2. Nakresli strukturální vzorec látky, která má název:

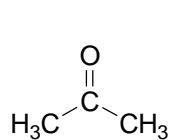
- 3-methylpent-3-en-2-on
- 5-oxohexanal

Řešení:

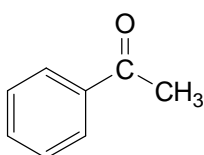


Pozn. Je-li v jedné molekule současně aldehydová i ketonová charakteristická skupina, pak je hlavní skupinou aldehydová skupina, která se vyjádří příponou *-al*. Ketonová skupina se naopak vyjádří předponou *oxo-*.

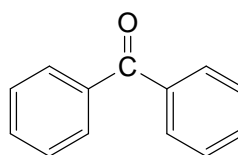
3. K triviálním názvům ketonů (aceton, acetofenon a benzofenon) vytvoř jejich systematické i radikálově funkční názvy.



aceton

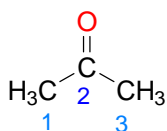


acetofenon



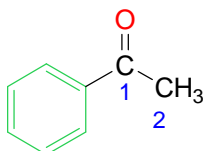
benzofenon

Řešení:



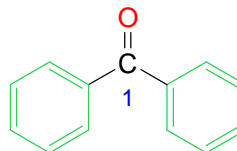
propanon

dimethylketon



1-fenylethanon

fenyl(methyl)keton



difenylmethanon

difenylketon

FYZIKÁLNÍ VLASTNOSTI

Fyzikální vlastnosti **aldehydů** a **ketonů** závisejí především na jejich molekulové hmotnosti (tedy na počtu uhlíkových atomů). Nejnižší z aldehydů (formaldehyd – methanal) je plyn, ostatní nižší aldehydy a všechny nižší ketony jsou kapalné, vyšší aldehydy a ketony jsou pak látky pevné. Aldehydy i ketony jsou zpravidla bezbarvé látky. Nižší aldehydy pronikavě zapáchají, avšak ketony a vyšší aldehydy se vyznačují příjemnou ovocnou či květinovou vůní.

Dipólový moment

Kyslík karboonylové skupiny se na rozdíl od karboonylového uhlíku vyznačuje vysokou hodnotou elektronegativity. Kyslík si tedy přitahuje σ i π -elektrony na svou stranu, čímž vzniká na uhlíku parciální kladný náboj (δ^+) a na kyslíku parciální záporný náboj (δ^-). Karboonylová skupina je tedy **polarizovaná**. Všechny karboonylové sloučeniny se tedy vyznačují vysokými hodnotami dipólových momentů:

Hodnoty dipólových momentů některých karboonylových sloučenin (D)			
aldehyd	ethanal	CH_3CHO	2,72
keton	propanon	$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	2,88
Srovnání dipólových momentů jiných organických sloučenin (D)			
karboxylová kyselina	ethanová kyselina	CH_3COOH	1,74
ester	methyl-acetát	$\text{CH}_3\text{COOCH}_3$	1,72

Teplota varu

S rostoucím počtem uhlíkových atomů stoupá teplota varu i teplota tání. Aldehydy a ketony mají vyšší teploty varu než příslušné nasycené a nenasycené uhlovodíky, ale nižší než odpovídající alkoholy. Aldehydy a ketony totiž na rozdíl od alkoholů **netvoří vodíkové vazby** (nemají totiž žádný vodík připojený na heteroatom, aby mohly vodíkové můstky tvořit). Aldehydy a ketony však mohou tvořit i jiné nevazebné interakce, než jsou vodíkové můstky, např. polární **interakci dipól-dipól**, díky níž mají vyšší teploty varu a tání než příslušné nasycené či nenasycené uhlovodíky.

Benzaldehyd

*látkou s výraznou
hořkou
mandlovou vůní.*



Obr. mandle

*Dipólový
moment*

*Jednotkou
dipólového
momentu v SI je
Coulomb metr.
V literatuře se
však častěji
setkáte
s jednotkou
debye (D).*

$$1 D = 3,336 \cdot 10^{-30} \text{ C.m}$$

Teplota varu

Karboonylové sloučeniny

Teploty varů různých látek v °C						
alkohol	metanol	64	Ethanol	78	propanol	97
aldehyd	methanal	-21	Ethanal	21	propanal	48
alkan	methan	-161	Ethan	-88	propan	-190
alken	-	-	Ethen	-104	propen	-47

Rozpustnost

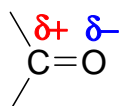
Rozpustnost

Nižší aldehydy a ketony jsou rozpustné ve vodě, neboť polární charakter karboonylové skupiny převládá nad vlivem krátkého nepolárního uhlovodíkového řetězce. Se stoupající molekulovou hmotností ale rozpustnost klesá, a to právě kvůli narůstajícímu hydrofobnímu uhlíkovému řetězci. Vyšší aldehydy a ketony se proto lépe rozpouštějí v nepolárních nebo málo polárních rozpouštědlech.

CHEMICKÉ VLASTNOSTI

Reaktivita

Dvojná vazba C=O v karbonylové skupině je **polarizovaná**, π -elektrony se částečně přesunují od uhlíku směrem k elektronegativnějšímu kyslíku. Na uhlíkovém atomu je tedy částečný kladný náboj – uhlík je elektrofilní a ochotně reaguje s nukleofily. Naproti tomu atom kyslíku nese částečný záporný náboj – je nukleofilní a reaguje s elektrofilny.



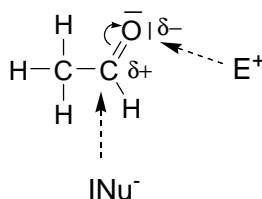
Reaktivita

Elektronegativita

C = 2,55

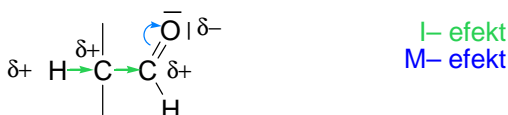
O = 3,44

Toto rozložení elektronové hustoty tedy umožňuje jak **nukleofilní**, tak i **elektrofilní adice**.



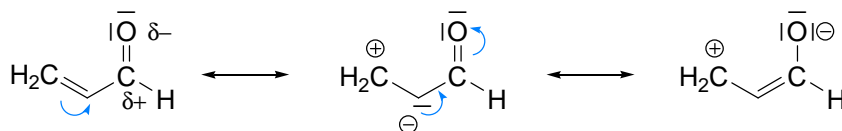
Efekty na vazbách

Karbonylová skupina působí na uhlovodíkové zbytky vázané na karbonylovou skupinu aldehydů a ketonů **záporným indukčním a mezomerním efektem**.



I- efekt
M- efekt

Indukční a
mezomerní efekty



Alkyly a aryly vázané na karbonyl jsou skupiny, které jsou schopny dodávat elektronovou hustotu – mají **kladný indukční** případně i **mezomerní efekt**. Snižují tedy částečný nedostatek elektronové hustoty na karbonylovém uhlíku, což se projeví **snížením reaktivity** karbonylové skupiny vůči nukleofilům. Reaktivita aldehydů a ketonů vůči nukleofilům klesá od formaldehydu přes vyšší aldehydy ke ketonům.

Karboonylové sloučeniny

Obecně jsou aldehydy v reakcích s nukleofily reaktivnější než ketony. Důvod je jednak sterický, neboť v ketonech, se dvěma objemnými substituenty, je přístup nukleofilu k dvojné vazbě C=O ztížen v porovnání s aldehydy, které mají na karboonylovou skupinu navázaný malý vodíkový atom.

*Reaktivita aldehydů
a ketonů*

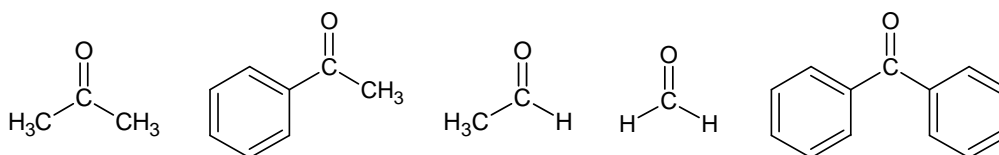
Druhým důvodem, proč jsou aldehydy reaktivnější je, že karboonylová skupina aldehydů je více polarizovaná než karboonylová skupina ketonů. Oba dva substituenty navázané na karboonylový uhlík v ketonech totiž dodávají karboonylovému uhlíku elektronovou hustotu, čímž vyrovnávají deficit způsobený elektronegativním kyslíkem. U aldehydů ale tento deficit vyrovnává pouze jeden substituent (vodík tuto schopnost přirozeně nemá), čímž vzniká na karboonylovém uhlíku aldehydů větší parciální kladný náboj než je tomu u ketonů. Proto jsou aldehydy vůči nukleofilům reaktivnější než ketony.

*S reaktivitou
aldehydů a ketonů
vůči **elektrofilům** je
to přesně naopak.*

*Ketony s elektrofilny
reagují lépe než
aldehydy.*

Otázka pro zvědavé chemiky

Seřaď následující sloučeniny od nejreaktivnější po nejméně reaktivní vůči nukleofilům:

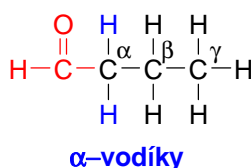


Zamysli se nad bazicitou karboonylového kyslíku u výše uvedených sloučenin. Seřaď je podle klesající bazicity (tj. od nejbazičtějšího po nejméně bazický).

Acidobazické vlastnosti

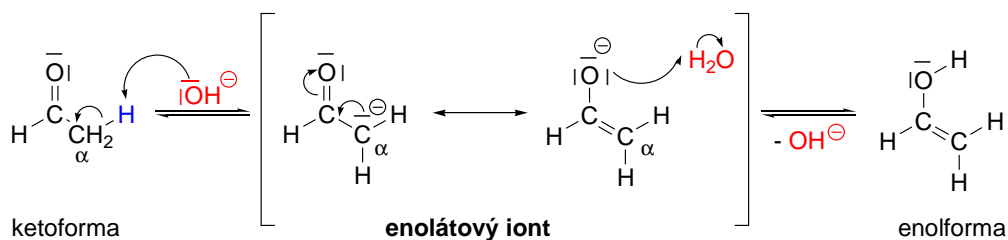
*Acidobazické
vlastnosti*

Karboonylová skupina aldehydů a ketonů zvyšuje kyselost vodíků vázaných na α atom uhlíku (tzv. **α -vodíky**), a tím umožňuje jejich snadné odštěpení v přítomnosti báze.



Karboonylové sloučeniny

Vodíky v α -poloze jsou jen relativně málo kyselé, na jejich odtržení je třeba velmi silná báze, po odtržení kyselého vodíku vzniká **enolátový iont**:



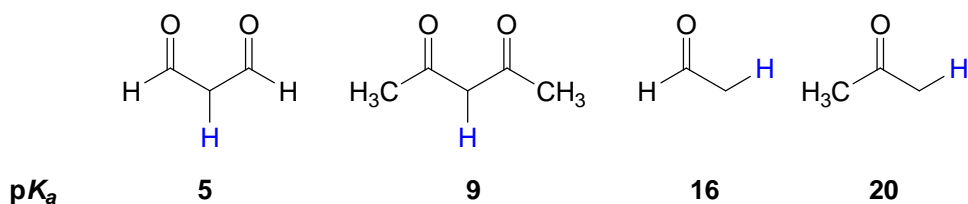
Enolátový iont

Pro tento enolátový iont (konjugovanou bázi karboonylové sloučeniny) můžeme napsat dvě rezonanční struktury, které ukazují **stabilizaci aniontu** díky konjugaci s karbonylem, kdy se negativní náboj rozprostře mezi uhlík a kyslík karboonylové sloučeniny.

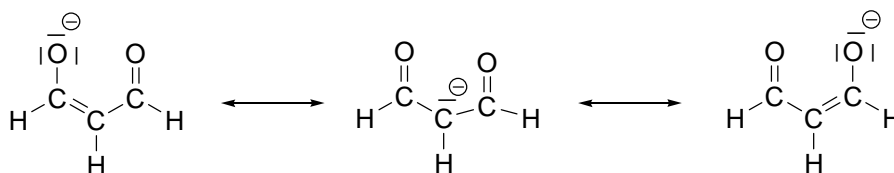
pK_a nejběžnějších karboonylových sloučenin se pohybuje kolem 16 – 20, takže na odtržení α -vodíků stačí i báze, jejichž pK_b je srovnatelné nebo vyšší. Např. hydroxidy, alkoholáty, ale můžeme použít i silnější báze jako hydridy, či amidy.

Pozn. čím je konjugovaná báze kyseliny stabilnější, tím je kyselina kyslejší.

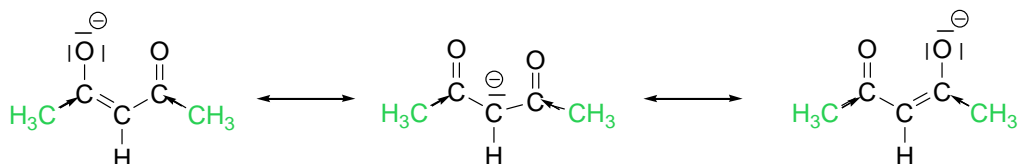
Příklad kyselosti jednotlivých karboonylových sloučenin:



Všimněte si, že nejkyselejší z uvedených sloučenin je *propandial* ($pK_a=5$), jeho struktura totiž umožňuje zapsat celkem 3 rezonanční struktury enolátového iontu, vyšší počet rezonančních struktur znamená rozsáhlejší konjugaci a tedy i lepší stabilizaci:



Druhou nejkyselejší látkou z uvedených sloučenin je *pentan-2,4-dion* ($pK_a=9$), i tato sloučenina může být po odtržení α -vodíků vyjádřena třemi rezonančními strukturami, kyselost je ale v porovnání s propandialem menší, protože zde působí dva **kladné indukční efekty** methylových skupin. Methylové skupiny jsou elektron-donorní skupiny, destabilizují tedy vzniklý enolátový iont a proto jsou 1,3-diketony obecně méně kyselé než 1,3-dialdehydy.

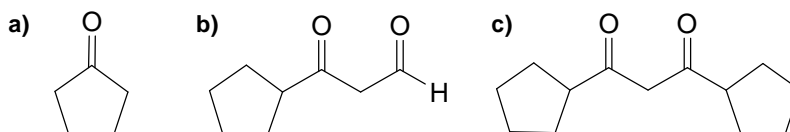


Acetaldehyd ($pK_a=16$) i aceton ($pK_a=20$) tvoří po odštěpení α -vodíku enolát, který můžeme zapsat ve dvou rezonančních strukturách, kde se záporný náboj vyskytuje buď na kyslíku, nebo na α -uhlíku. Sloučeniny se opět liší přítomností methylových skupin, které destabilizují enolátový iont, a proto je aceton méně kyselý.

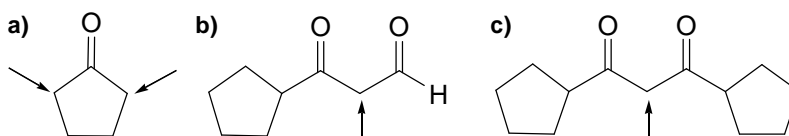
Obecně jsou tedy aldehydy kyslejší než ketony, protože na ketonech jsou přítomny alkylové (elektron-donorní) skupiny, které destabilizují enolátový iont vznikající po odtržení α -vodíku.

Úkoly k samostatnému řešení

- U následujících sloučenin označ nejkyslejší atom(y) vodíku a seřaď sloučeniny podle klesající kyselosti.



Řešení:



Nejkyslejší: **b > c > a**

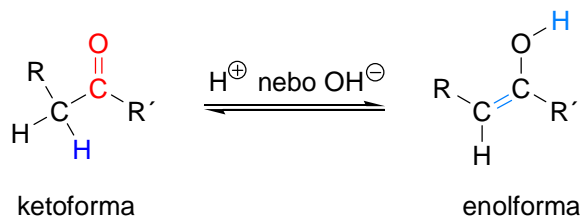
Tautomerie

Tautomerie je zvláštní případ konstituční izomerie, při níž dochází k **přesunu protonu** z α -uhlíku na kyslík karboonylové skupiny za vzniku $-OH$ skupiny a současněmu přemístění dvojně vazby z $C=O$ na $C=C$, nebo naopak.

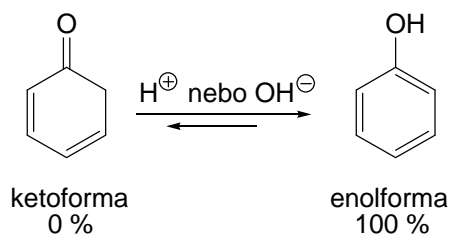
*Keto-enol
tautomerie*

Karboonylové sloučeniny, které disponují kyselými α -vodíky, mohou existovat ve dvou tautomerních formách: **enolformě** a **ketoforně**. Izomery (tautomery) se tedy od sebe vzájemně liší pozicí vodíkového atomu (protonu) v allylové pozici a pozicí dvojně vazby.

Tautomerace je pak reakce, při níž dochází k vzájemné přeměně jednoho tautomeru v druhý. Vzájemná přeměna tautomerů (ketoformy v enolformu a naopak) probíhá obvykle velmi rychle. Tautomerace je katalyzována kyselinami i zásadami.



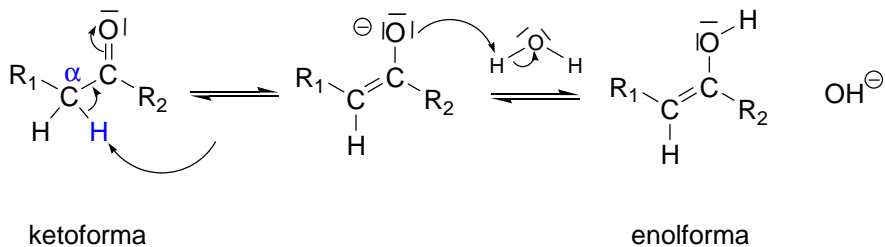
Po ustavení rovnováhy mezi ketoformou a enolformou bývá zastoupení enolformy velmi nízké (u aldehydů zpravidla pod 0,1 %, u ketonů ještě méně), v případě ketoformy totiž vzniká pevnější vazba C=O než je vazba C=C v enolformě (viz homolytické disociační energie). Existují však vzácné případy, kdy v rovnováze dominuje enolforma nad ketoformou, např. pokud je enolformou fenol. Stabilita enolformy je pak zajištěna vznikem konjugovaného, delokalizovaného, aromatického systému:



Homolytická disociační energie vazby C=O v ketoformě činí 749 kJ.mol⁻¹, zatímco energie vazby C=C v enolformě činí pouze 729 kJ.mol⁻¹.

Reakce keto-enol tautomerie je katalyzována jak kyselinami, tak zásadami.

1. Při **bazicky katalyzované** keto-enol tautomerii dojde nejprve k odštěpení kyselého α -vodíku bazí, čímž vznikne enolátový aniont. V druhém kroku dojde k protonaci tohoto enolátového aniontu na atomu kyslíku, čímž vznikne enol a obnoví se bazický katalyzátor:

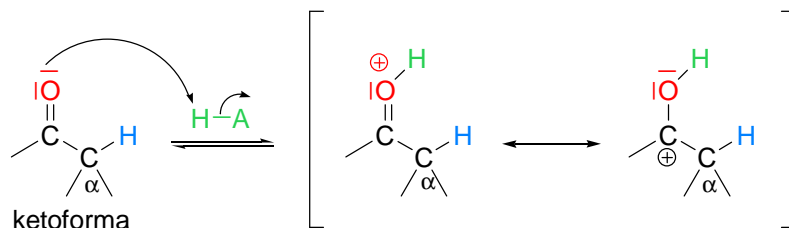


2. V kyselém prostředí se nevyskytuje báze dostatečně silná na to, aby odštěpila α -vodík přímo, tak, jak to pozorujeme u bazicky katalyzované reakce. V prvním kroku **kyselé katalyzované** reakce proto nejprve

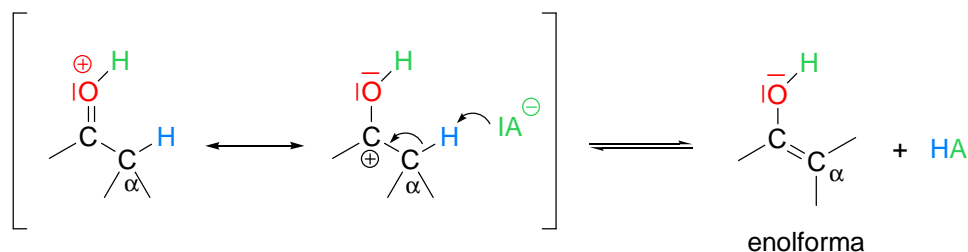
Karboonylové sloučeniny

dojde k protonaci kyslíkového atomu karboonylové skupiny (C=O) kyselým katalyzátorem (H-A), čímž se zvýší parciální kladný náboj na karboonylovém uhlíku a zvýší se tak kyselost α -vodíků, které pak ve druhém kroku může odštěpit i špatná báze (A^- nebo např. H_2O). Ve druhém kroku dochází k regeneraci kyselého katalyzátoru (H-A):

1. krok



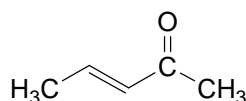
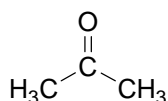
2. krok



Enoly lze jen velmi těžce izolovat v čisté formě, avšak jejich existence je nesmírně důležitá pro reaktivitu karboonylových sloučenin. Obsahují totiž silně nukleofilní dvojnou vazbu, která ochotně reaguje s elektrofilny. Viz kapitola *Substituční reakce v α -poloze karboonylových sloučenin*.

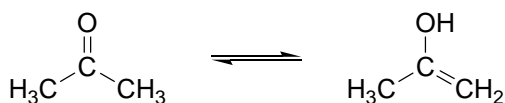
Úkoly k samostatnému řešení

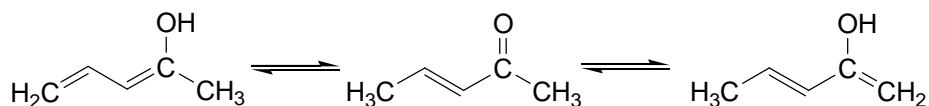
1. Napiš struktury možných enolů následujících sloučenin:



Řešení:

1.





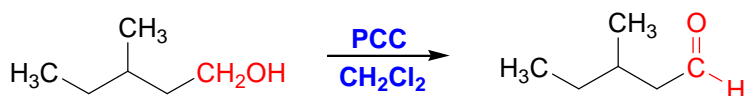
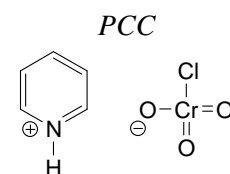
Struktura vlevo je také možným řešením, neboť i na pátém uhlíku se vyskytují kyselé vodíky, deprotonací pak vznikne anion, který se dostane do konjugace s karbonylovou skupinou.

PŘÍPRAVA KARBONYLOVÝCH SLOUČENIN

Příprava aldehydů

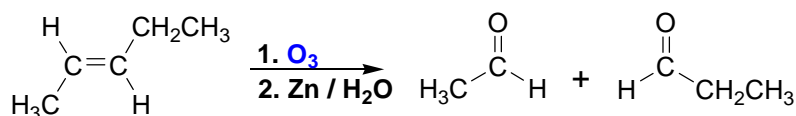
S přípravou aldehydů (i ketonů) jsme se již setkali v kapitole **oxidace alkoholů**. Již víme, že oxidací primárních alkoholů vznikají aldehydy nebo další oxidací karboxylové kyseliny. Zabránit oxidaci aldehydu na karboxylovou kyselinu je velmi obtížné. Pokud je aldehyd těkavý, lze jej rychle oddestilovat z reakční směsi, případně je potřeba použít jiných postupů nebo činidel. Vhodným řešením v laboratorních podmínkách je provést oxidaci primárního alkoholu při laboratorní teplotě v bezvodém **dichlormethanu** a jako činidlo použít pyridinium-chlorchromát (**PCC**).

Oxidace primárních alkoholů

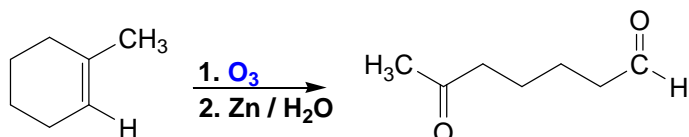


Další metodou přípravy aldehydů, která je nám velmi dobře známá, je oxidační štěpení alkenů – **ozonolýza**. Alkeny, které mají na dvojně vazbě alespoň jeden atom vodíku, se štěpí na aldehydy reakcí s ozonem. Následnou redukcí meziproductu ozonizace zinkem vzniká aldehyd.

Ozonolýza

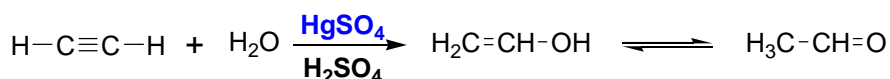


Při ozonolýze cyklických alkenů vznikají dikarbonylové sloučeniny:



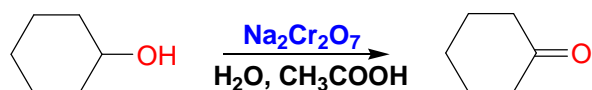
Acetaldehyd můžeme připravit i adicí vody na alkyne v přítomnosti zředěné kyseliny sírové. Hydratace je katalyzována rtuťnatými solemi. Jedná se o **Kučerovovu reakci**:

Kučerovova reakce

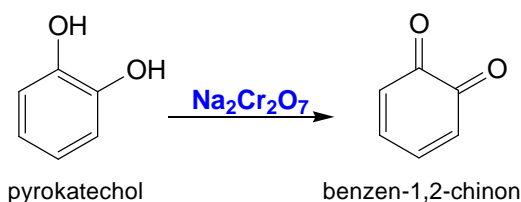


Příprava ketonů

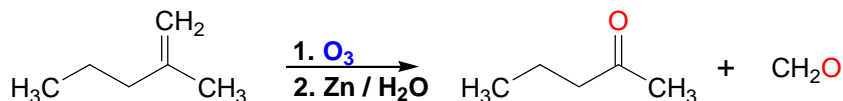
Ketony se ve většině případů připravují stejnými metodami jako aldehydy. Z předchozích kapitol již víme, že sekundární alkoholy se **oxidují** na ketony celou řadou činidel. Například činidlo **Na₂Cr₂O₇** ve vodné kyselině octové, nebo **CrO₃** ve zředěné kyselině sírové. Pro oxidaci citlivějších alkoholů je vhodnější zvolit mírné oxidační činidlo **PCC**.



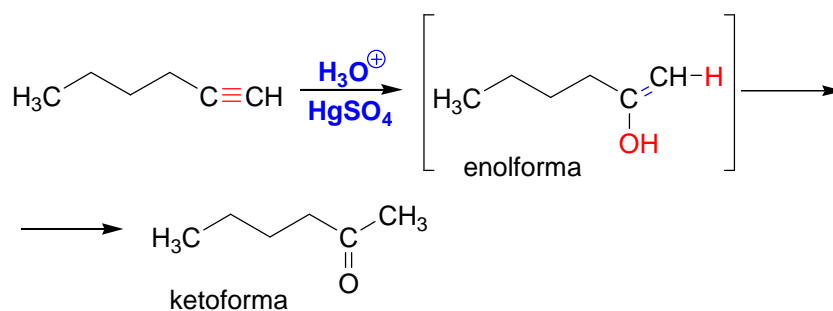
Oxidace fenolů: oxidaci přirozeně podléhají fenoly i aromatické dihydroxyderiváty, jejichž oxidací získáme nearomatické **chinony**:



Ketony mohou být podobně jako aldehydy připraveny **ozonolýzou**.

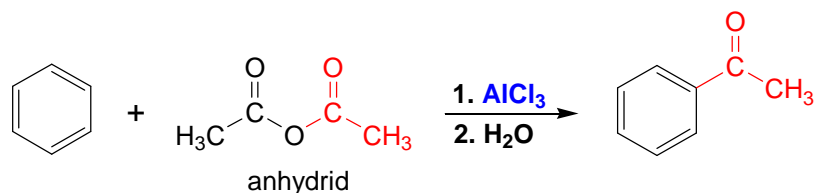
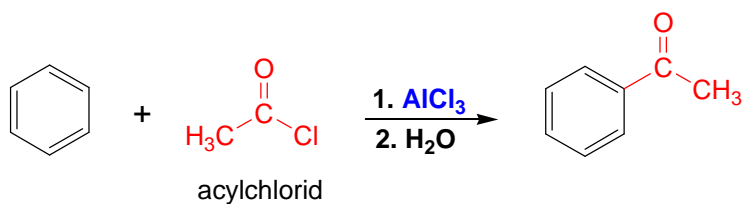


Další metodou přípravy ketonů, analogickou přípravě aldehydů, je **hydratace terminálních alkyňů** v přítomnosti **Hg²⁺** jako katalyzátoru. Reakce probíhá podle Markovnikovova pravidla: vodík se připojuje k méně substituovanému atomu uhlíku, zatímco skupina -OH se připojuje k více substituovanému atomu uhlíku. Vzniklý produkt podléhá keto-enol tautomerii, přičemž rovnováha je posunuta ve prospěch ketoformy:



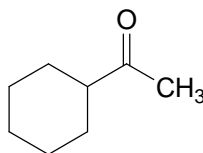
Friedelovou-Craftsovou acylací aromatického kruhu **acylchloridem** nebo **anhydridem karboxylové kyseliny** můžeme snadno připravit aromatické ketony (tzv. arylketony). Reakce probíhá v přítomnosti **AlCl₃**:

*Friedel-Craftsova
acylace*



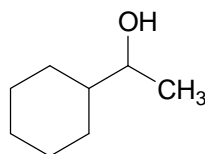
Řešené úkoly k procvičení

1. Jaká je struktura alkoholu, ze kterého vznikl oxidací následující produkt?



Řešení:

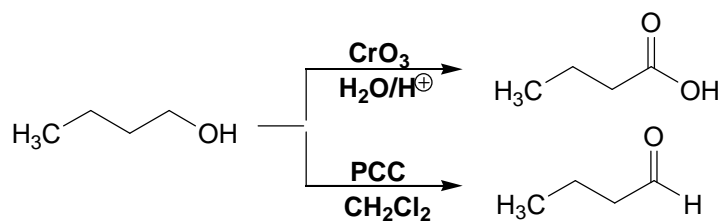
Vidíme, že vzniklý produkt je keton. O ketonech víme, že vznikají oxidací sekundárních alkoholů, ať použijeme oxidační činidlo PCC nebo $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ či CrO_3 . Při této oxidaci dochází k odnětí dvou atomů vodíku z uskupení $\text{CH}=\text{OH}$ za vzniku $\text{C}=\text{O}$:



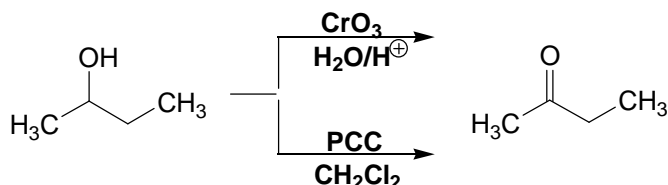
2. Co vznikne oxidací butan-1-olu a butan-2-olu použijeme-li:
 a) $\text{CrO}_3, \text{H}_2\text{O}/\text{H}^+$
 b) PCC v CH_2Cl_2

Řešení:

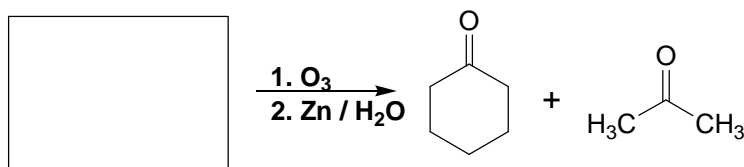
(1) Butan-1-ol je primární alkohol, oxidujeme-li jej činidlem CrO_3 , dostaneme karboxylovou kyselinu, přesněji kyselinu butanovou. Použijeme-li však PCC v CH_2Cl_2 , podaří se nám reakci zastavit ve stadiu aldehydu, butanal.



(2) Butan-2-ol je sekundární alkohol, jehož oxidací vzniká keton, butan-2-on.

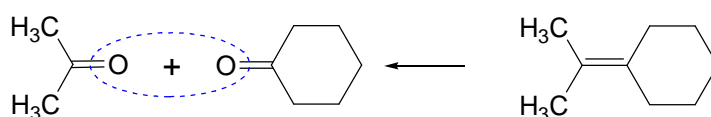


3. Napište strukturu alkenu, který reakcí s ozonem a následnou redukcí zinkem poskytne směs cyklohexanonu a acetonu.

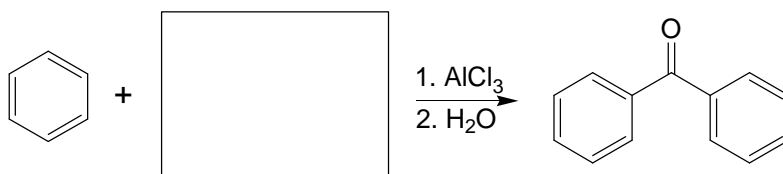


Řešení:

Při ozonolýze se štěpí dvojná vazba uhlík-uhlík a vznikají dva karbonylové fragmenty. Z vazby C=C vznikají dvě vazby C=O. Strukturu alkenu můžeme odvodit tak, že z ketonů odstraníme atomy kyslíku a spojením atomů uhlíku k sobě vytvoříme dvojnou vazbu.



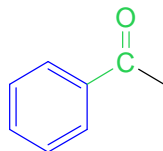
4. Jaký acylchlorid a jaký anhydrid by mohly být použity na přípravu benzofenonu Friedelovou-Craftsovou acylací?



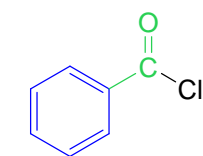
Řešení:

Karbonylové sloučeniny

Při Friedelových-Craftsových acylacích dochází k substituci vodíku na aromatickém cyklu za acylovou skupinu $-\text{COR}$. V tomto případě je uhlovodíkovým zbytkem (R) **fenyl**, celá acylová skupina pak vypadá takto:

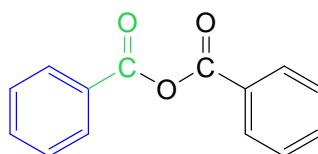


Tato acylová skupina pochází buď z:



acylchloridu
(benzoylchlorid)

nebo



anhydridu
(benzanhydrid)

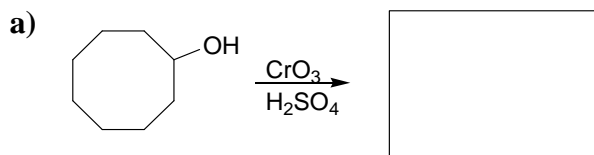
5. **Jak je možné, že při Friedelových-Craftsových alkylacích dochází k polysubstitucím, zatímco acylace aromatického kruhu probíhají pouze jednou?**

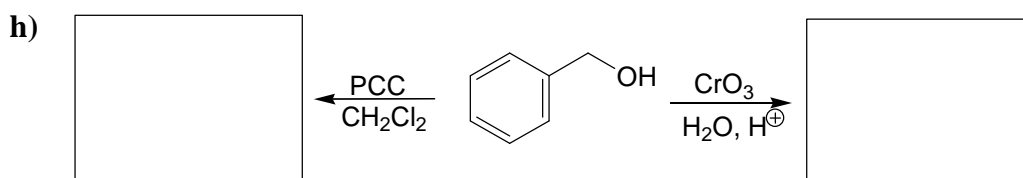
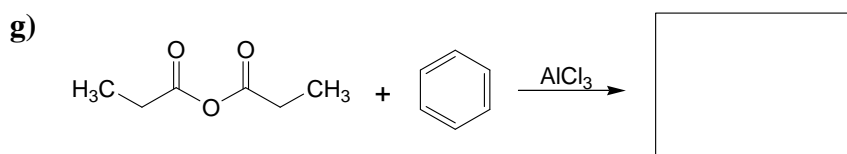
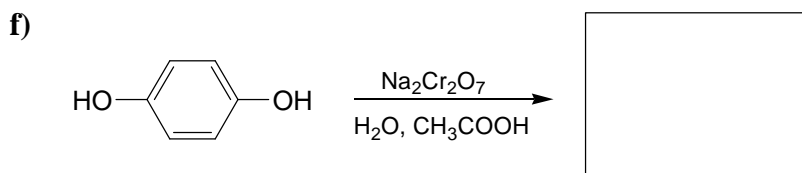
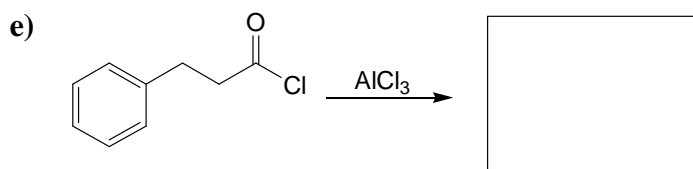
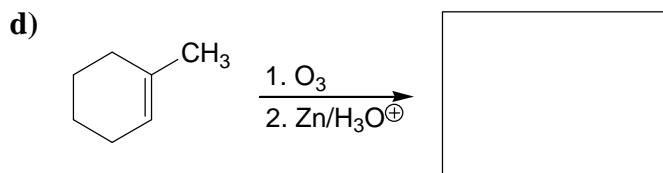
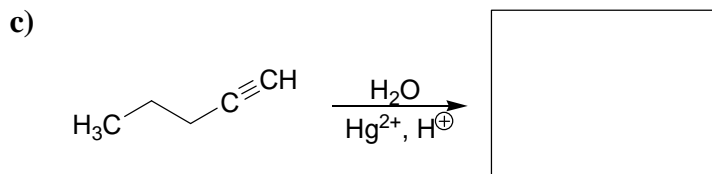
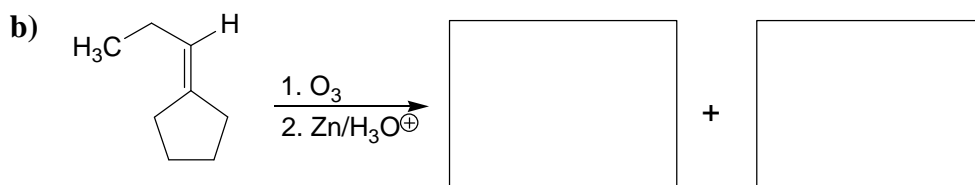
Řešení:

Je to dáno tím, že acylové skupiny jsou substituenty deaktivující benzenové jádro pro další elektrofilní aromatické substituce (vykazují záporný mezomerní a indukční efekt). Vzniklý acylbenzen je tedy méně reaktivní než výchozí sloučenina, a proto k další acylaci nedochází. Alkyly jsou naproti tomu substituenty aktivující, a proto může docházet k polysubstitucím.

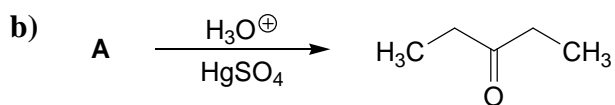
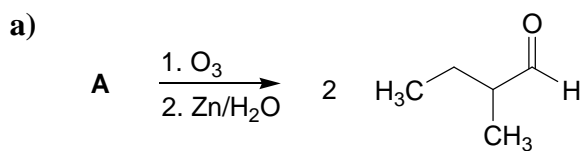
Úkoly k samostatnému řešení

1. **Doplňte produkty k následujícím reakcím:**



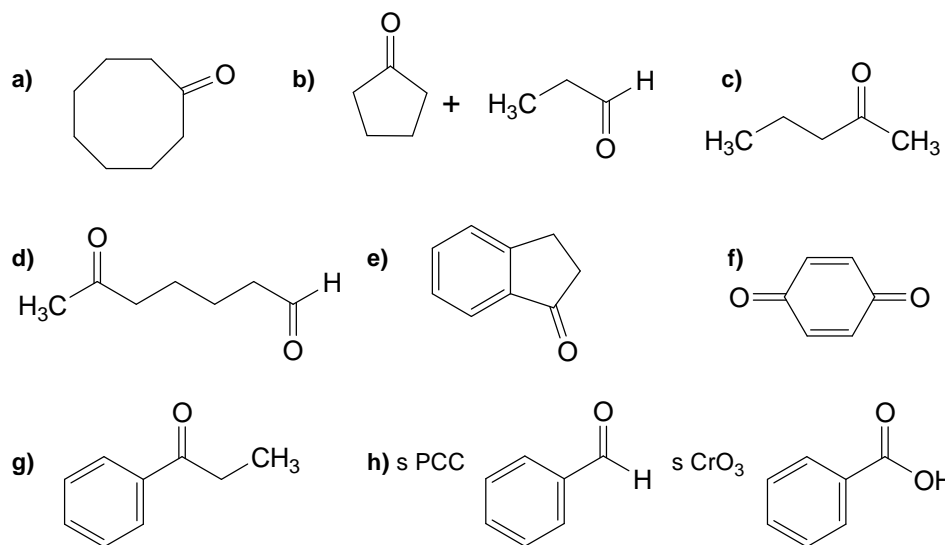


2. Navrhni strukturu sloučeniny A:

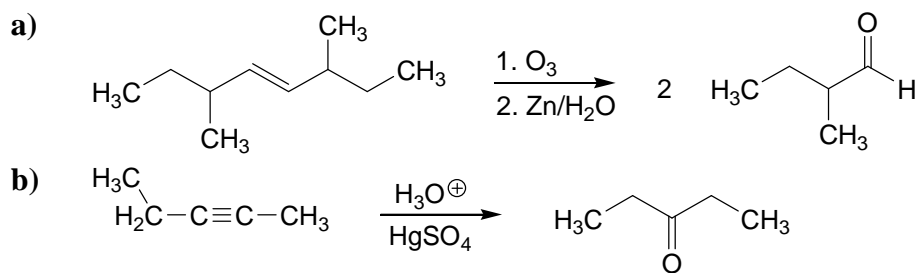


Řešení:

1.



2.

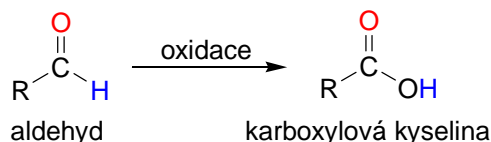


REAKCE KARBOONYLOVÝCH SLOUČENIN

Oxidace

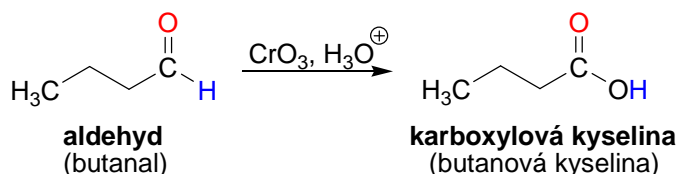
*Reakce
karboonylových
sloučenin*

Aldehydy se snadno oxidují na karboonylové kyseliny již vzdušným kyslíkem, zatímco ketony vůči mírné oxidaci inertní. Toto odlišné chování vysvětluje rozdílná struktura funkčních skupin jednotlivých karboonylových sloučenin. Aldehydy mají totiž, na rozdíl od ketonů, na karboonylové skupině navázán vodík, který se při oxidaci může odtrhnout.



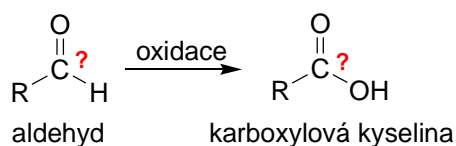
*Oxidace – vznik
karboonylové
kyseliny*

Pro **oxidaci aldehydů** na karboonylové kyseliny v laboratoři nejčastěji používáme činidlo **CrO₃** ve zředěné kyselině sírové. Mezi další používaná oxidační činidla patří kyselina dusičná nebo manganistan draselný.

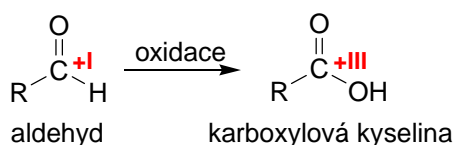


Úkoly k samostatnému řešení

1. Urči počet elektronů přenesených při reakci a dokaž, že se opravdu jedná o oxidační reakci:

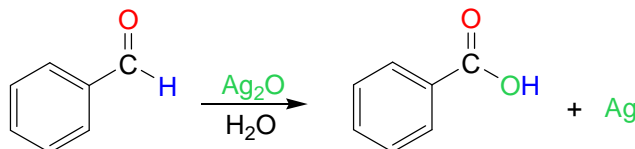


Řešení: jde o dvouelektronovou oxidaci



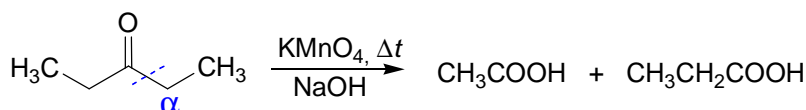
Karboonylové sloučeniny

Snadnou oxidaci aldehydů využíváme při důkazu aldehydů **Tollensovým činidlem**, což je zředěný roztok hydroxidu stříbrného v amoniaku $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ \text{OH}^-$. Vyredukované stříbro se vylučuje, v pozitivním případě, na skle jako stříbrné zrcátko:

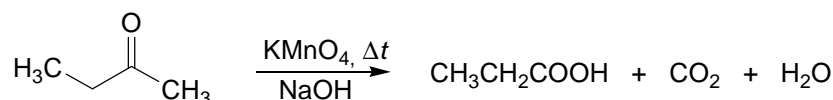


Důkaz aldehydů Tollensovým činidlem není jediným. Na stejném principu (tedy na oxidaci aldehydů) je založen i důkaz pomocí **Fehlingova činidla** (roztok vlnanu sodnodraselného, hydroxidu sodného a síranu měďnatého). Měďnatá sůl je redukována aldehydem a vzniká červenooranžová sraženina oxidu měďného.

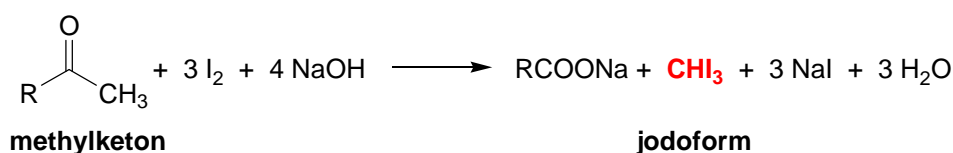
Oxidace ketonů je obtížnější. Ketony jsou vůči většině běžných oxidačních činidel odolné. Vhodnými oxidačními činidly jsou např. manganistan draselný nebo kyselina dusičná, což jsou velmi silná oxidační činidla. Oxidací ketonů dochází ke štěpení vazby C–C (mezi karboonylovým a α -uhlíkem) za vzniku dvou molekul karboxylových kyselin.



Pokud je jedním z uhlovodíkových substituentů karboonylového atomu uhlíku ketonu methyl, pak jeho oxidací vzniká oxid uhličitý a voda.



Methylketony se v alkalickém prostředí oxidují jodem na karboxylové kyseliny a na žlutou krystalickou látku zvanou **jodoform** (mechanismus reakce je probrán později na str. 33). Tato reakce se nazývá jodoformová a používá se k důkazu methylketonů, ethanolu a látek, které mohou být na methylketony (případně acetaldehyd) za podmínek reakce oxidovány. Ethanol se totiž v přítomnosti jodu v alkalickém prostředí oxiduje na acetaldehyd, který opět reaguje s jodem za vzniku jodoformu. Methanol takto nereaguje, jodoformovou reakcí tedy můžeme rozlišit ethanol od methanolu. Důkazem přítomnosti ethanolu je vysrážení žlutého pevného jodoformu z reakční směsi.



Tollensovo
činidlo



Obr. Stříbrné
zrcátko

Fehlingova
činidlo

Jodoformová
reakce

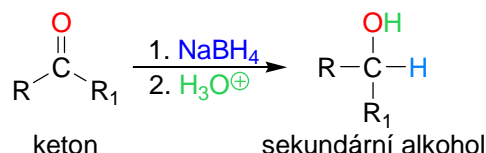
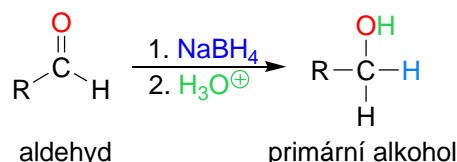
Redukce
komplexními
hydridy
zahrnuje
nukleofilní
adici, která je
podrobněji
probírána níže.



Obr. jodoform

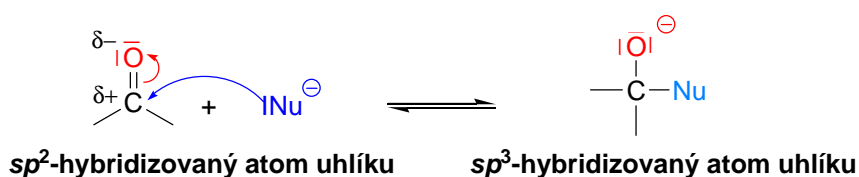
Redukce

Aldehydy a ketony můžeme snadno redukovat na alkoholy. Z aldehydů vznikají redukcí **primární alkoholy** a z ketonů **sekundární alkoholy**. K redukci aldehydů a ketonů používáme řadu různých redukčních činidel, obvykle se však v laboratorním měřítku používají komplexní hydridy jako tetrahydridoboritan sodný **NaBH₄** a tetrahydridohlinitan lithný **LiAlH₄**. Při těchto redukcích je nukleofilem, který se aduje ke karboonylové skupině hydridový ion H⁻. Následuje protonace, celkově se tedy připojí H₂ jako H⁺ a H⁻.



Nukleofilní adice na karboonylovou skupinu

Nejběžnějšími reakcemi aldehydů a ketonů jsou nukleofilní adice, při nichž se nukleofil aduje na elektrofilní atom uhlíku karboonylové skupiny. Vzniká tak adukt, který je často **nestabilní** a dále se přeměňuje. Nukleofilní adice je tak prvním krokem mnoha reakcí karboonylových sloučenin, následujícím krokem po adici obvykle bývá **eliminace** nebo **substituce**.



Nukleofilní adice vody

V přítomnosti vody se aldehydy a ketony hydratují za vzniku hydrátů neboli **1,1-diolů**. Jedná se tedy o **adici vody** na vazbu C=O. Tato reakce může být katalyzována jak kyselinami, tak i bázemi, které celou reakci urychlí. Mezi hydrátem a původní karboonylovou sloučeninou panuje rovnováha, jejíž poloha závisí především na struktuře karboonylové sloučeniny. Ve většině případů v rovnováze převládá karboonylová sloučenina kvůli sterickým nárokům hydrátu. Výjimkou jsou sloučeniny s elektron-akceptorními substituenty a

Redukce

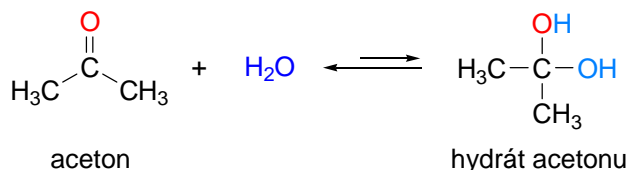
Průmyslově se této redukce aldehydů a ketonů často dosahuje katalytickou hydrogenací.

Nukleofilní adice vody

1,1-diolů nazýváme geminální dioly

Karboonylové sloučeniny

methanal, který se hydratuje z 99,9 %. Pro srovnání aceton se hydratuje pouze z 0,1 %.

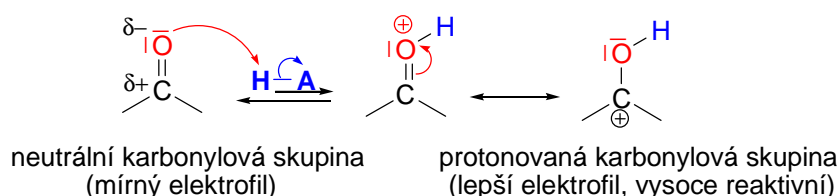


Nukleofilní adice alkoholů

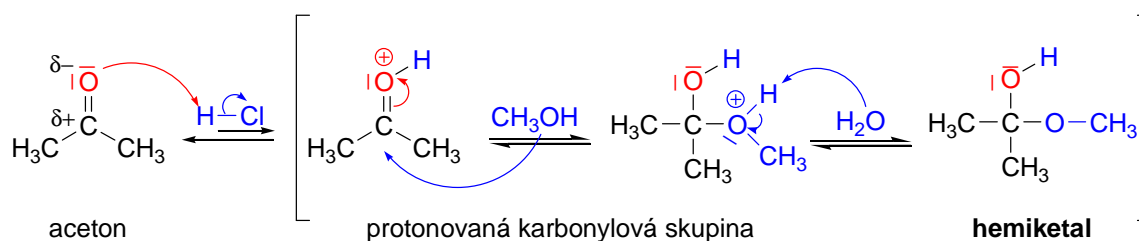
Nukleofilní adice alkoholů

Aldehydy a ketony reagují s alkoholy za vzniku **acetalů** nebo **ketalů**, meziproduktem této reakce jsou pro organickou chemii taktéž velmi významné sloučeniny tzv. **hemiacetaly** (u ketonů můžeme použít název hemiketaly). Hemiacetaly jsou produkty nukleofilní adice alkoholu na karboonylovou skupinu. Nukleofilní adice alkoholů se v mnohém podobá již diskutované nukleofilní adici vody, místo vody se jednoduše na karboonylovou sloučeninu aduje alkohol. Reakce je vratná a stejně jako u adice vody probíhá reakce vzniku hemiacetalu za přítomnosti kyselého či bazického katalyzátoru, neboť alkoholy jsou stejně jako voda relativně slabé nukleofily a jejich adice na karboonylovou skupinu by v neutrálním prostředí probíhala jen velmi pomalu.

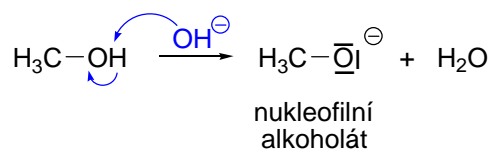
V **kyselém prostředí** dojde nejprve k protonaci kyslíku karboonylové skupiny kyselým katalyzátorem (H-A), čímž se z původně mírného elektrofilu stane reaktivní silnější elektrofil, který ochotně reaguje i se slabými nukleofily jako je např. alkohol.



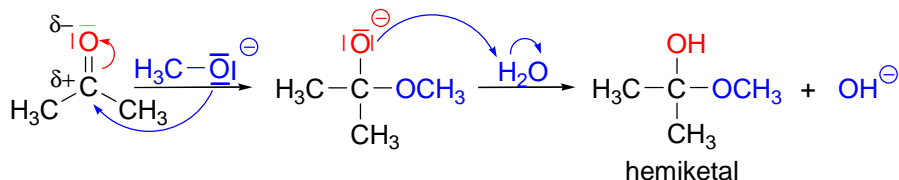
Nukleofilní adicí alkoholu na protonovanou karboonylovou skupinu vzniká nejprve nestálý **hemiacetal** (hemiketal).



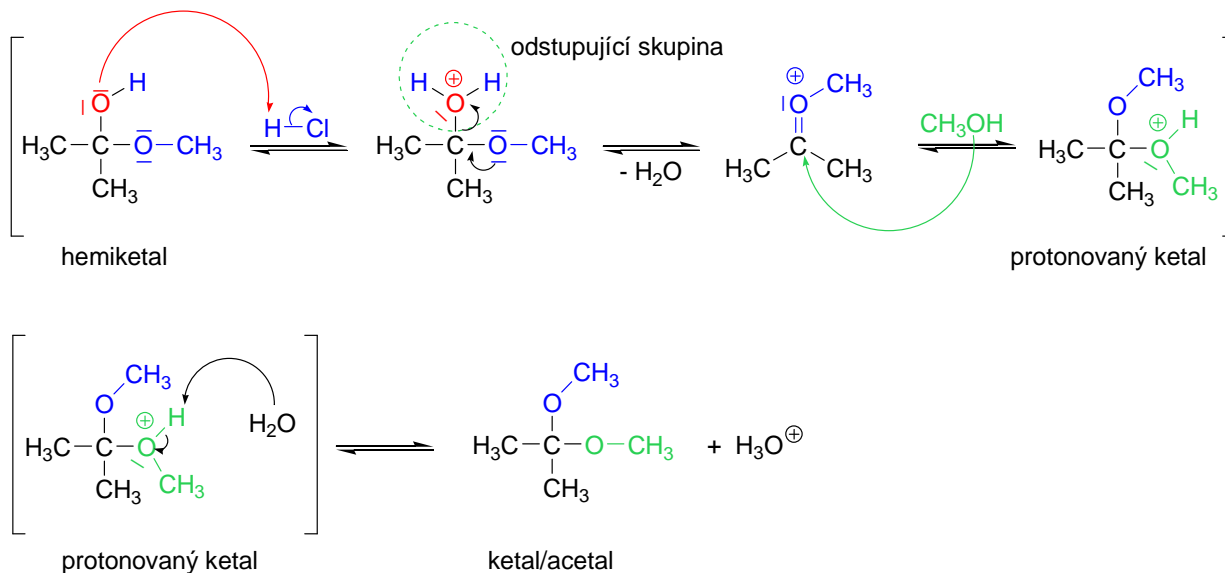
V případě **reakce katalyzované bází** se nejprve báze deprotonuje alkohol čímž vznikne relativně nukleofilní alkoholát.



Který následně reaguje s karboonylovou skupinou za vzniku **hemiacetalu** (hemiketalu).

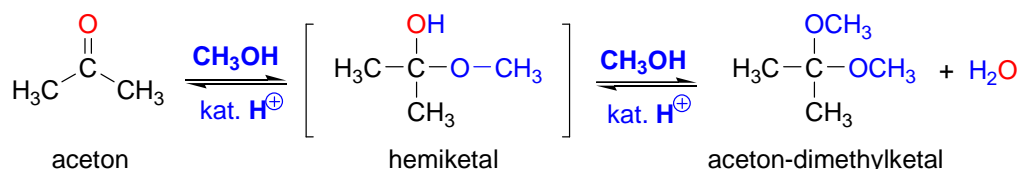


Tvorba acetalů či ketalů z hemiacetalu je substituční reakce. V prvním kroku je hydroxylová skupina hemiacetalu (hemiketalu) protonována, čímž vzniká dobře odstupující skupina (H_2O). Po odstoupení vody dochází k nukleofilní adici druhé molekuly alkoholu za vzniku protonovaného acetalu (ketalu), tento krok probíhá mechanismem $\text{S}_{\text{N}}1$. Odštěpením protonu konečně vzniká acetal (ketal) a dochází k regeneraci katalyzátoru. **Acetaly mohou vznikat z hemiacetalů pouze v kyselém prostředí.** V bazickém prostředí totiž nemůže dojít k protonaci $-\text{OH}$ skupiny, nevznikne tedy žádná odstupující skupina.



Tvorba acetalu (ketalu) nukleofilní adicí alkoholu na karboonylovou sloučeninu je reakcí vratnou. Zvolenými reakčními podmínkami tedy můžeme ovlivnit rovnováhu reakce buď ve prospěch acetalu (ketalu) nebo naopak ve prospěch karboonylové sloučeniny.

Karboonylové sloučeniny

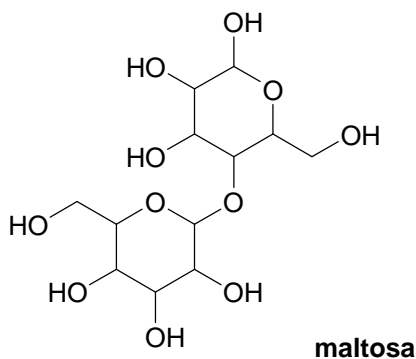


Otázka pro zvědavé chemiky

Navrhni podmínky, které povedou k posunutí reakční rovnováhy směrem k výchozím látkám, tedy ke karboonylové sloučenině nebo směrem ke vzniku acetalu.

Otázka pro zvědavé chemiky

Maltosa neboli sladový cukr je disacharid tvořený dvěma molekulami D-glukosy, který vzniká rozkladem (hydrolyzou) škrobu například při klíčení ječmene. Označte ve vzorci maltosy acetalové uskupení a navrhněte způsob, kterým lze acetalovou vazbu přerušit.

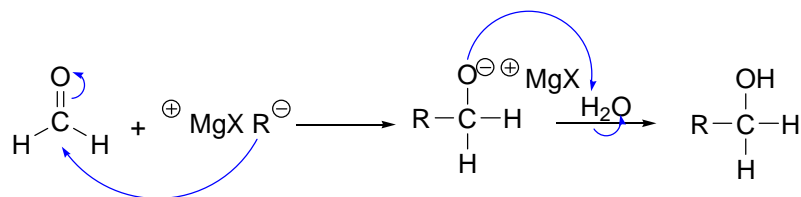


Nukleofilní adice Grignardových činidel

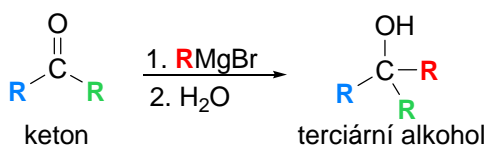
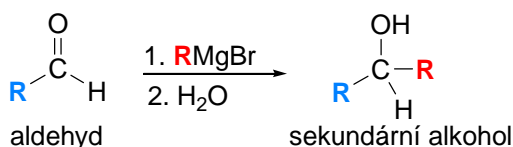
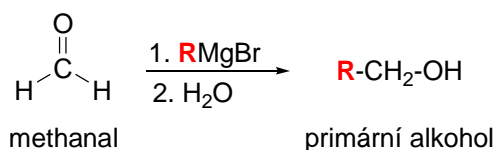
Organokovová činidla, RMgX , velmi snadno reagují s karboonylovými sloučeninami za vzniku **alkoholů**. Vazba uhlík-hořčík v Grignardových činidlech je silně polarizovaná. Výsledek reakce vypadá tak, jako by organokov reagoval ve formě $\text{R}^- + \text{MgX}^+$ (jsou tedy zdrojem nukleofilního uhlovodíkového zbytku R^-). Grignardovy adice jsou na rozdíl od adice vody reakce nevratné. Poslední krok nukleofilní adice Grignardových činidel na karboonylové

Karboonylové sloučeniny

sloučeniny spočívá ve zpracování vodou, při kterém alkoholát přechází na alkohol:

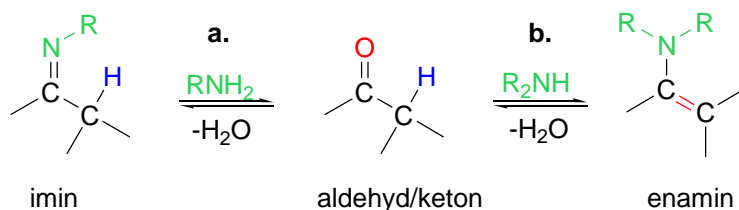


Reaguje-li s Grignardovými činidly methanal, získáme alkohol primární, aldehydy reakcí poskytují alkoholy sekundární a ketony alkoholy terciární:



Nukleofilní adice aminů

Nukleofilní adicí amoniaku a primárních aminů (případ a.) na karboonylovou skupinu a následnou eliminací vody vznikají biologicky velmi významné látky, tzv. **iminy**, také známé jako **Schiffovy báze**, pokud je R uhlovodíkový zbytek a ne vodík). Nukleofilní adicí sekundárních aminů (případ b.) a následnou eliminací vody pak vznikají tzv. **enaminy**:



*Nukleofilní adice
aminů*

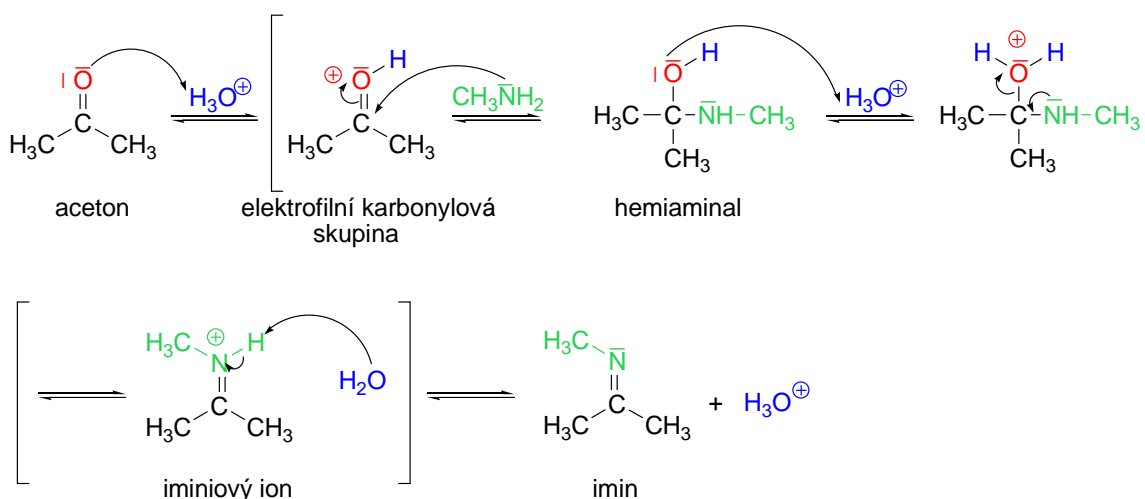
***Pozn.** kombinaci
adice a eliminace
malé molekuly vody
můžeme také označit
jako **kondenzační
reakci.***

***Iminy** jsou důležité
meziprodukty mnoha
metabolických drah,
uplatňují se např. v
metabolismu
bílkovin, při
glykolýze nebo
v procesu vidění.*

1. Vznik iminu

Reakce probíhá za kyselých katalýz. V prvním kroku často dochází k protonaci kyslíkového atomu karboonylové skupiny, čímž dojde ke zvýšení reaktivity karboonylové skupiny (stane se z ní lepší elektrofil). Takto aktivovaná karboonylová skupina pak snáze reaguje s **primárním aminem** za vzniku meziprojektu, tzv. **hemiaminalu**.

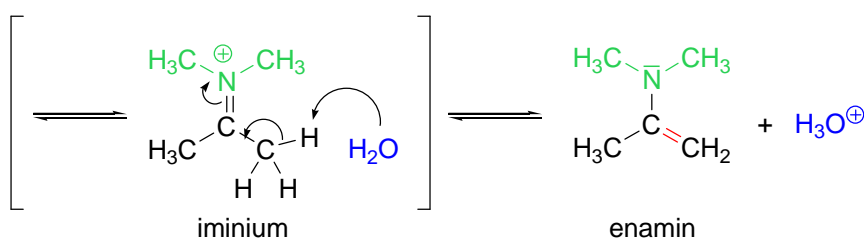
V dalším kroku kyselý katalyzátor (H_3O^+) protonuje kyslík hydroxylové skupiny hemiaminalu, čímž vzniká dobře odstupující skupina (H_2O). Odštěpením molekuly vody vzniká **iminiový ion**. Posledním krokem před vznikem iminu je odštěpení protonu z iminiového iontu, dochází k regeneraci kyselého katalyzátoru (H_3O^+). Mechanismus této reakce je analogií mechanismu E1:



2. Vznik enamínu

Enamin

Enaminy vznikají nukleofilní adicí sekundárních aminů na karboonylovou skupinu a následnou eliminací molekuly vody. Reakce probíhá analogicky jako u vzniku iminů až po iminiový ion. Na rozdíl od reakce primárních aminů vzniklé **iminium** neobsahuje na atomu dusíku žádný atom vodíku. Proto dochází k odštěpení vodíkového atomu z vedlejšího α -uhlíkového atomu, čímž vzniká dvojná vazba mezi dvěma atomy uhlíku (karboonylovým uhlíkem a α -uhlíkem):

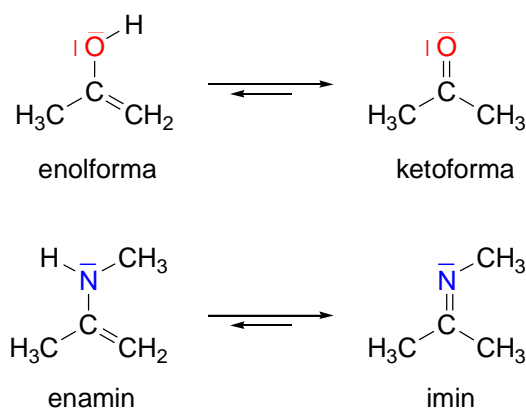


Rychlost obou dvou uvedených reakcí (vznik iminu a enamínu) závisí na pH, při kterém reakce probíhají. Optimální hodnota pH se pohybuje od **pH=4** po **pH=5**.

Otázka pro zvědavé chemiky

Vysvětlete, proč u reakce vzniku iminu či enamínu pozorujeme optimální hodnotu pH = 4 – 5.

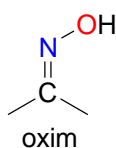
Iminy, které mají v α -pozici alespoň jeden vodíkový atom, mohou existovat také ve formě enamínu. Obě formy jsou vzájemně v rovnováze podobně jako ketoforma s enolformou. Podobně i v tomto případě převládá iminoforma.



Vznik iminů je upřednostňován před vznikem enamínu, protože vazba C=N je pevnější než vazba C=C, viz disociační energie vazeb.

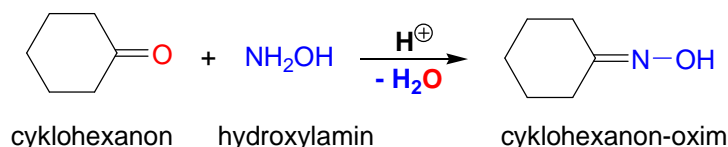
3. Vznik oximů:

Analogickou reakcí k reakcím, při nichž vznikaly iminy a enaminy, je nukleofilní adice hydroxylaminu (NH_2OH) na karboonylovou sloučeninu. **Nukleofilní adice** je ihned následovaná **eliminační reakcí**, čímž vznikají sloučeniny, které souhrnně nazýváme **oximy**, aldoximy a ketoximy.



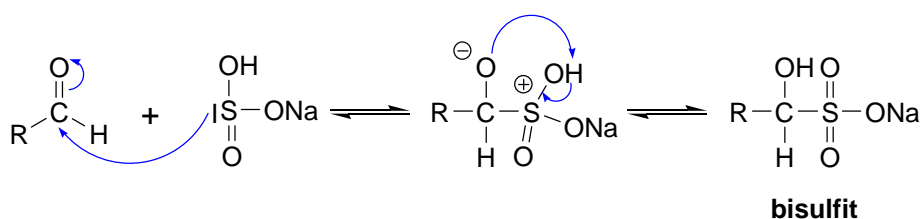
Oximy

Popisovaný cyklohexanon-oxim je důležitou průmyslovou chemikálií, je surovinou pro výrobu polyamidů.



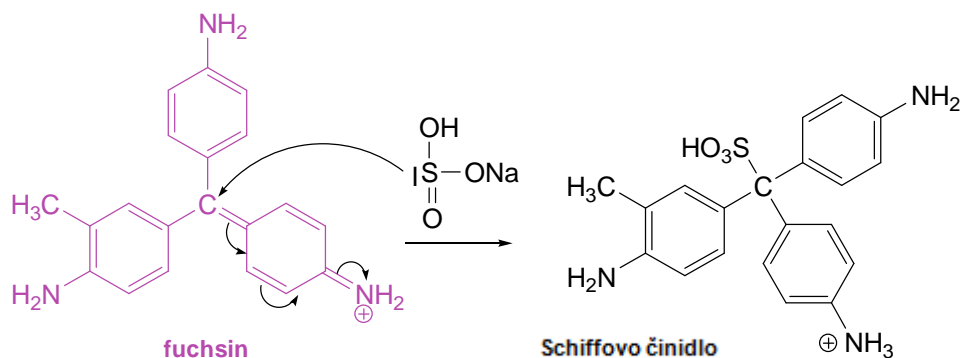
Nukleofilní adice alkalického hydrogensířičitanu

Sířičitany se nukleofilně adují na karbonylovou skupinu za vzniku bisulfitu. Jde o vratnou reakci.

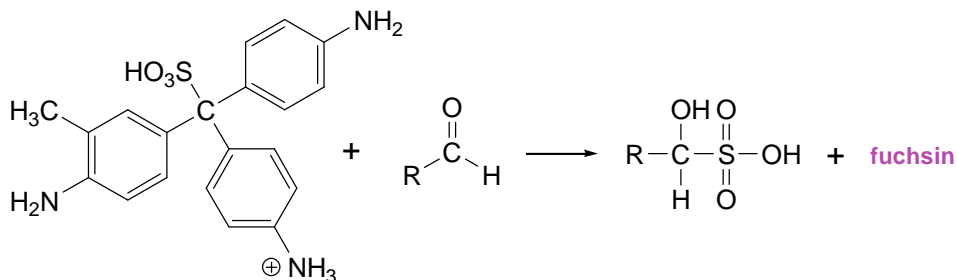


Nukleofilní adice alkalického hydrogensířičitanu na karbonyl se uplatňuje např. při izolaci celulosy ze dřeva.

Této reakce se v organické chemii využívá při důkazu aldehydové skupiny Schiffovým činidlem. **Schiffovo činidlo** je roztok fialovočerveného barviva fuchsinu, které je odbarveno hydrogensířičitanem sodným nebo oxidem siřičitým.



V přítomnosti aldehydu dojde k uvolnění hydrogensířičitanu z Schiffova činidla a k jeho adici na karbonylovou skupinu, čímž dojde k regeneraci fuchsinu a vzniku červenofialového zbarvení:

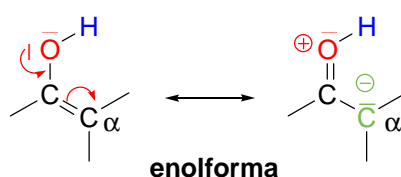


Ketony tuto adici nepodstupují.

Substituční reakce v α -poloze karboonylových sloučenin

Substituce v α -poloze

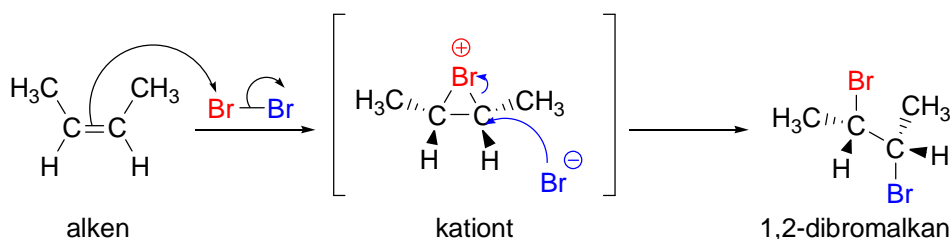
Doposud jsme se zabývali kromě oxidačních a redukčních reakcí pouze nukleofilními adicemi na karboonylovou skupinu. Karboonylové sloučeniny však ochotně reagují i s **elektrofil**y. Tento typ reaktivity je umožněn díky existenci enolů (viz kapitola tautomerie). Enoly totiž obsahují dvojnou vazbu (mezi karboonylovým uhlíkem a α -uhlíkem), která je v konjugaci s volným elektronovým párem kyslíku hydroxylové skupiny ($-\text{OH}$). Díky této skutečnosti jsou enoly elektronově velmi bohaté, dokonce více než alkeny. Elektronová hustota je zvýšená především na α -atomu uhlíku:



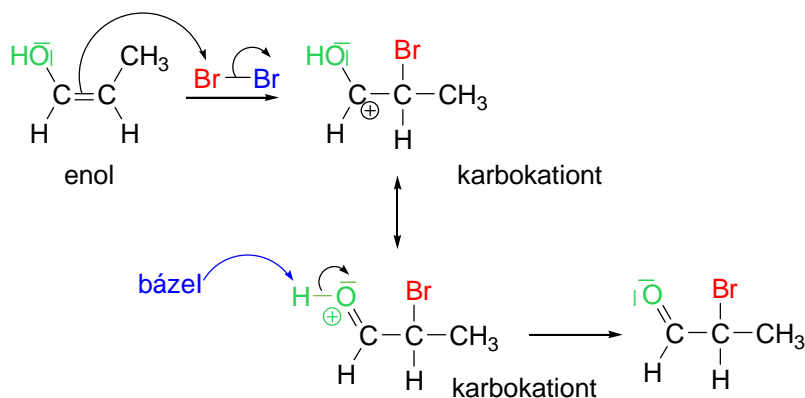
Enolforma

Enoly jsou alkenům do jisté míry podobné, například podobně reagují s elektrofilními činidly (E^+). Pro srovnání uvedeme reakci alkenu s bromem (elektrofilem) a následně enolu s bromem. Všimněte si, že v případě **alkenu** vzniká obvykle po připojení elektrofilu Br^+ nestálý tříčlenný karbokation a následuje reakce tohoto kationtu s Br^- . V případě **enolu** vzniká karbokation, který je stabilizován konjugací s hydroxylovou skupinou. Následnou deprotonací pak vzniká substituovaná karboonylová sloučenina:

1. Alken + elektrofil



2. Enol + elektrofil



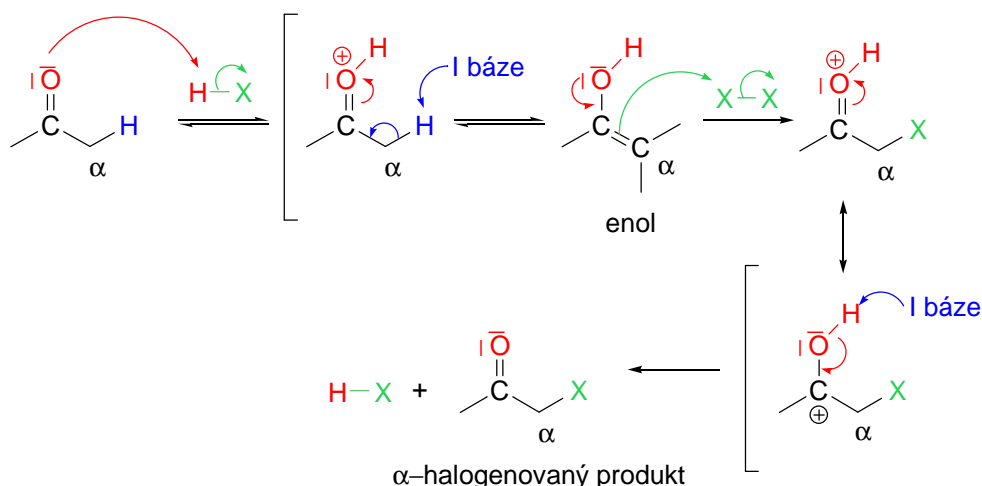
V této kapitole se podrobněji zaměříme na **halogenace** aldehydů a ketonů, při nichž dochází k substituci protonu v α -pozici za elektrofilní halogen.

Halogenace aldehydů a ketonů do α -polohy

Halogenace

Halogenace karboonylových sloučenin do α -polohy může probíhat jak v kyselém tak i v bazickém prostředí:

V kyselém prostředí aldehydy a ketony ochotně reagují s halogeny (Cl_2 , Br_2 , I_2) za tvorby α -substituovaných karboonylových sloučenin. V prvním kroku reakce dojde k protonaci kyslíkového atomu karboonylové skupiny kyselým katalyzátorem. Následně dojde k odštěpení α -vodíkového atomu bází, čímž vznikne enol. Elektronově bohatý atom α -uhlíku napadne halogen, vzniká stabilní karbokationt. V posledním kroku báze odštěpí z karbokationtu vodík hydroxylové skupiny a tak vzniká produkt – **α -halogenovaná karboonylová sloučenina**, kyselý katalyzátor je regenerován.

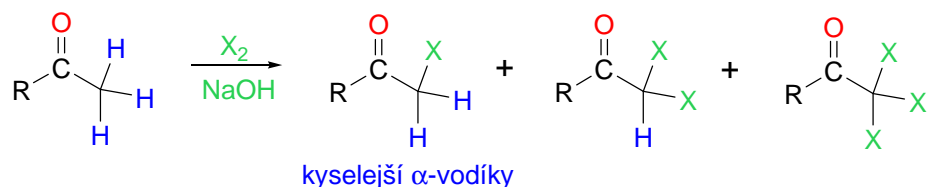


Vznik enolu je u halogenací rychlost určujícím krokem. Jinými slovy, typ halogenu nemá vliv na reakční rychlost. Rychlost halogenace aldehydů a ketonů závisí pouze na koncentraci výchozí karboonylové sloučeniny a kyseliny (katalyzátoru reakce).

Halogenací v **kyselém prostředí** obvykle dostaneme monosubstituovaný produkt. Pokud bychom ale reakci provedli v **bazickém prostředí**, výsledkem by byla směs mono-, di- a trisubstituovaných sloučenin. Důvodem jsou α -vodíky na α -halogenovaném produktu, které jsou mnohem kyslejší, a tedy i lépe odštěpitelné, než je tomu u výchozí nesubstituované karboonylové sloučeniny. Zvýšená kyselost α -vodíků je dána elektronakceptorní povahou halogenu.

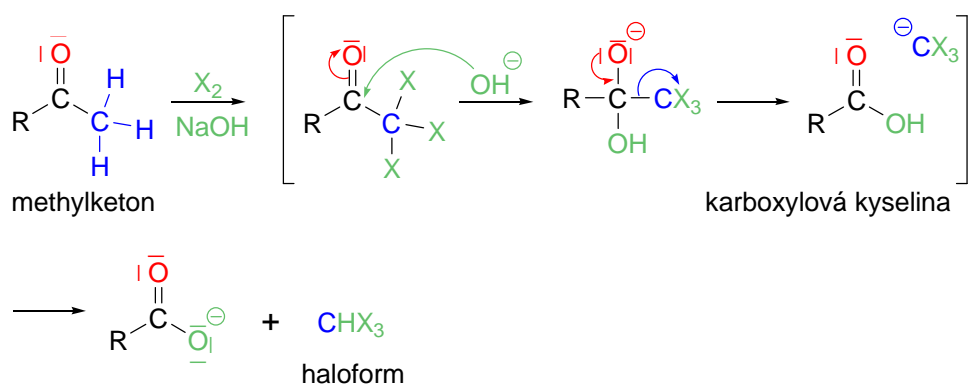
Mechanismus halogenace v bazickém prostředí je analogický, pouze mechanismus enolizace je odlišný, viz str.

13



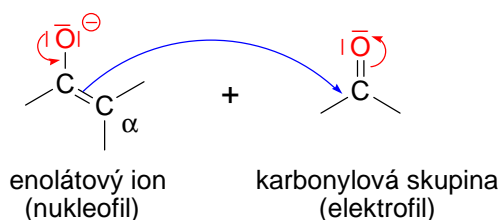
Haloformová reakce

Haloformová reakce využívá skutečnosti, že v přebytku báze a halogenu dochází k trojnásobné halogenaci methylketonů nebo acetaldehydu na α -uhlíku. Následně dochází k adici hydroxidového aniontu na karboonylový uhlík a odstoupení CX_3^- , který je protonován za vzniku **haloformu** CHX_3 (chloroformu, bromoformu nebo jodoformu). Odtud název – haloformová reakce.



Aldolizace karboonylových sloučenin

V předchozích kapitolách jsme se dozvěděli, že karboonylové sloučeniny typicky podstupují při reakci s nukleofily adiční reakce nebo v enolformě reagují na α -uhlíku s elektrofilny. **Aldolizace** vlastně kombinují oba tyto reakční způsoby, přičemž jedna molekula karboonylové sloučeniny vystupuje jako elektrofil a druhá jako nukleofil. Aldolizace je tedy reakce založená na kombinaci nukleofilní adice a α -substituce. Probíhá jak v kyselém tak i v bazickém prostředí.



Podmínkou aldolizace je tedy přítomnost vodíkového atomu na α -uhlíku alespoň na jedné z reagujících molekul. V bazickém prostředí působením silné báze dojde k odštěpení tohoto α -vodíkového atomu, čímž

Haloformová reakce

V přírodě je bromoform produkován chaluhami, které se tak chrání před spásáním.

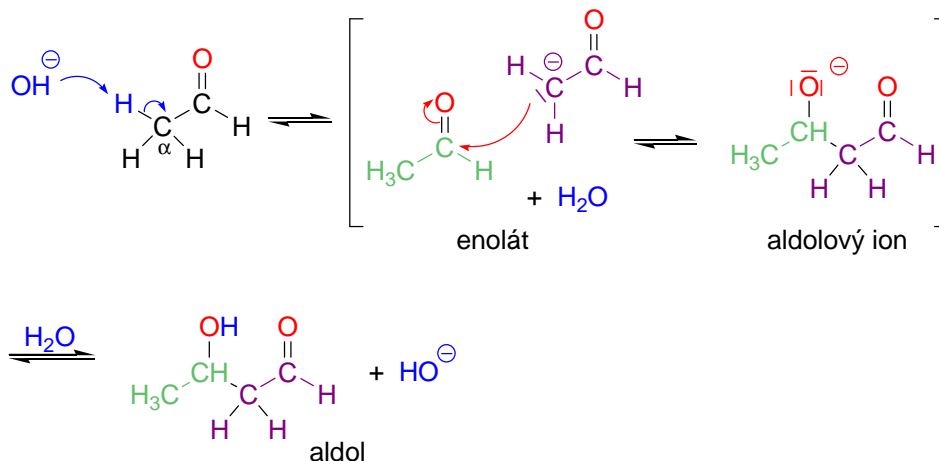
Aldolizace

Aldolizační reakce jsou v přírodě zcela nepostradatelné!

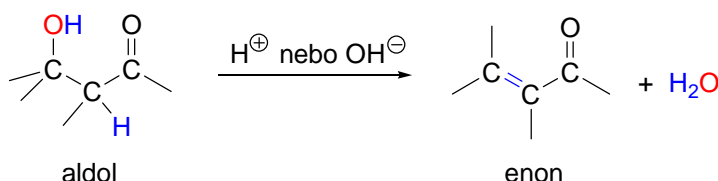
Jsou nezbytnou součástí nejrůznějších metabolických drah cukrů, tuků i bílkovin. Aldolizace jsou zároveň nezbytně nutným krokem syntézy většiny tuků a steroidů.

Karboonylové sloučeniny

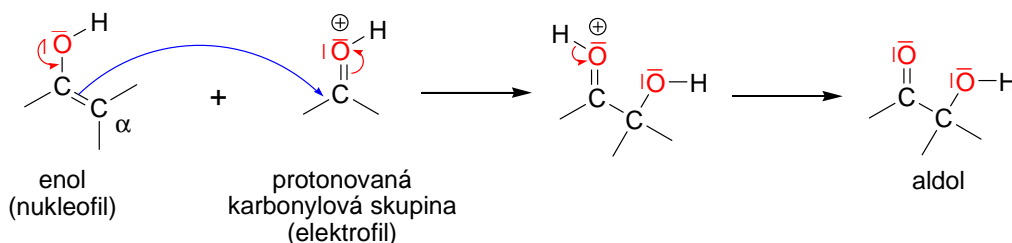
vznikne nukleofilní enolát (elektronově bohatý – donor). Vzniklý enolát se aduje na karbonyl druhé molekuly karboonylové sloučeniny (elektronově chudá – akceptor), čímž vzniká **aldolový iont**, jehož protonací vzniká **aldol**.



Aldoly můžeme snadno dehydratovat ($-\text{H}_2\text{O}$) na **konjugované enony**. Tento typ reakce nazýváme **aldolová kondenzace**:



Mechanismus aldolizace v kyselém prostředí je odlišný. Za kyselých katalýz dochází k tvorbě enolu (mechanismus reakce je uveden na str. 13), který je ale horší nukleofil než enolát. Proto je potřeba, aby karboonylová sloučenina byla pro reakci aktivována protonací. Navíc hrozí, že v kyselém prostředí dojde k eliminaci vody.



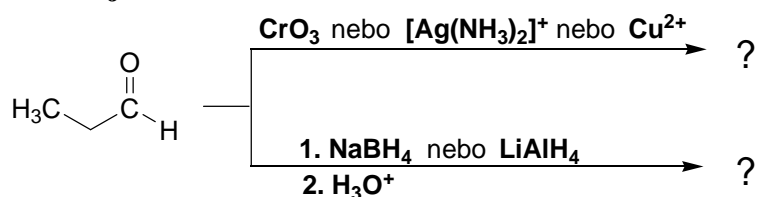
Kondenzace
=
reakce, při které dochází ke spojení dvou molekul za současného odštěpení malé molekuly, např. vody.

Otázka pro zvědavé chemiky

Co se stane, nebudou-li v aldolizační reakci reagovat dvě stejné látky, ale například různé aldehydy či aldehyd s ketonem? Kolik produktů získáme takovouto smíšenou aldolizací? Pro lepší představu napiš možné produkty reakce acetaldehydu s propanalem.

Řešené úkoly k procvičení

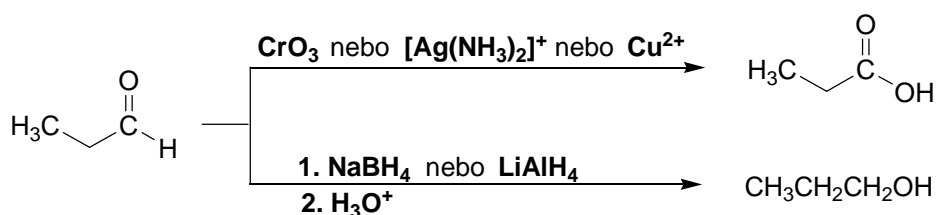
1. Doplně následující reakce:



Řešení:

(1) Činidla CrO_3 , $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ (Tollensovo) a Cu^{2+} (Fehlingovo) jsou oxidační činidla. Pokud oxidujeme aldehyd, v tomto případě propanal, dostaneme odpovídající karboxylovou kyselinu, tedy kyselinu propanovou.

(2) Tetrahydridoboritan sodný (NaBH_4) a tetrahydridohlinitan lithný (LiAlH_4) naopak používáme k redukci karbonylových sloučenin. Redukcí aldehydu a následným zpracováním vodou dostaneme primární alkohol, propan-1-ol.



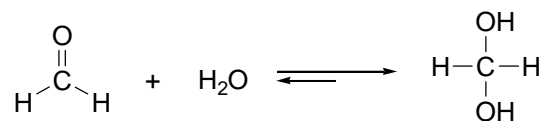
2. Napiš rovnici vzniku hydrátu formaldehydu. Kam bude posunuta rovnováha reakce?

Řešení:

(1) Hydrát formaldehydu (methandiol) vzniká nukleofilní adicí vody na formaldehyd (methanal). Rovnováha bude posunuta k produktu, neboť

Karboonylové sloučeniny

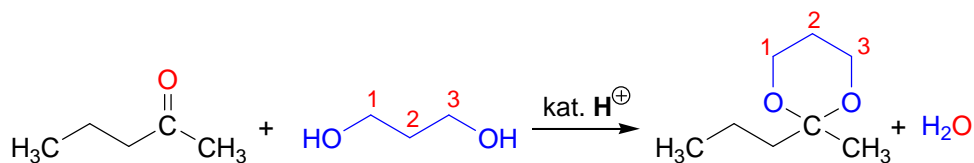
methanal není stericky náročný jako ostatní vyšší aldehydy, hydratuje se tedy z 99,9 %.



3. Jaká je struktura ketalu, který vznikne kysele katalyzovanou reakcí pentan-2-onu s propan-1,3-diolem?

Řešení:

(1) Kysele katalyzovaná reakce aldehydu nebo ketonu s diolem vede k acetalu (ketalu), v němž je karboonylový atom kyslíku nahrazen dvěma skupinami –OR z alkoholu.

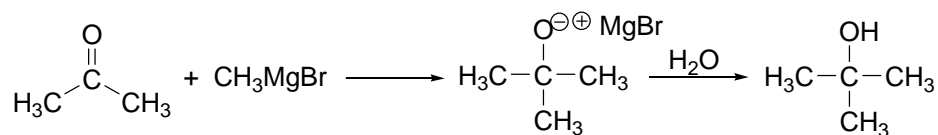


4. Jaká karboonylová sloučenina a jaké Grignardovo činidlo poskytnou *tert*-butylalkohol?

Řešení:

(1) *tert*-Butylalkohol je terciární alkohol, odvodíme si tedy, že výchozí látkou v reakci byl keton. Struktura *tert*-butylalkoholu nám odhalí, že se jednalo o aceton. Následuje tedy adice Grignardova činidla, které má obecný vzorec RMgX , kde X je halogen (např. Br) a R je uhlovodíkový zbytek, který se po adici objeví na karboonylovém uhlíku. Protože chceme připravit *tert*-butylalkohol, R bude methyl, tedy $-\text{CH}_3$.

(2) Reakcí acetonu s CH_3MgBr dostaneme meziprodukt, který po přidání vody přechází na terciární alkohol, *tert*-butylalkohol.

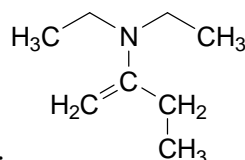
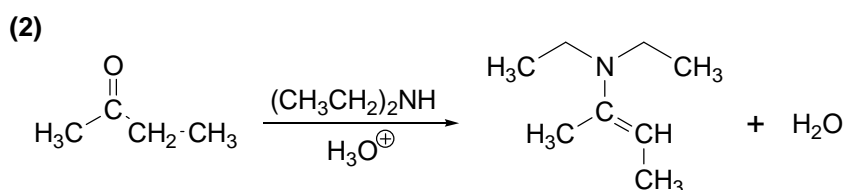
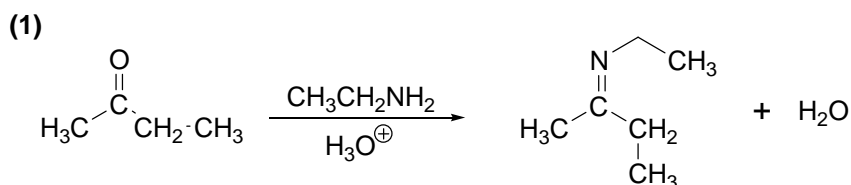


5. Napište produkty kyselě katalyzované reakce butan-2-onu s ethylaminem $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$ a diethylaminem $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NH}$.

Řešení:

(1) Reaguje-li karboonylová sloučenina (butanon) s primárním aminem (ethylamin) v kyselém prostředí, vzniká imin. Iminy jsou takové sloučeniny, které mají místo kyslíku $=\text{O}$ vázanou skupinu $=\text{NR}$ (kde R může být i vodík). Jako vedlejší produkt vzniká voda.

(2) Diethylamin je sekundární amin, který s aldehydy a ketony poskytuje enamin. Kyslík výchozí karboonylové skupiny je nahrazen skupinou $-\text{NR}_2$, přičemž dochází k vytvoření dvojné vazby $\text{C}=\text{C}$ eliminací vody z aduktu.



Pozn. V případě (2) může vznikat i isomer:

6. Napište produkty halogenace acetonu bromem:

- v kyselém prostředí
- v bazickém prostředí

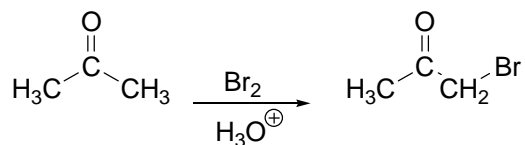
Řešení:

(1) Halogenace aldehydů a ketonů probíhají jako substituce do α -polohy karboonylové sloučeniny.

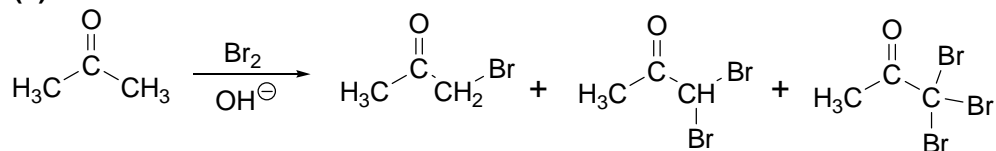
(2) V kyselém prostředí poskytuje reakce karboonylové sloučeniny s halogenem produkt jednonásobné substituce. V bazickém prostředí

vzniká směs *mono-*, *di-* a *tri-*substituovaných produktů, haloformovou reakcí následně vzniká bromoform CHBr_3 a sůl kyseliny octové.

(a)



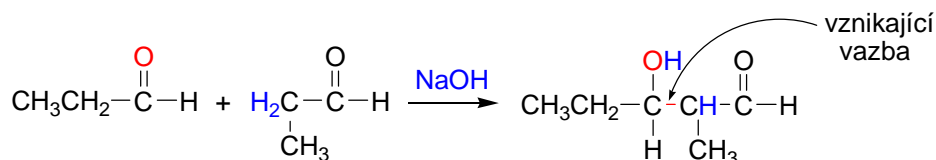
(b)



7. Jaká látka vzniká aldolizací propanalu? Označte vznikající vazbu C–C.

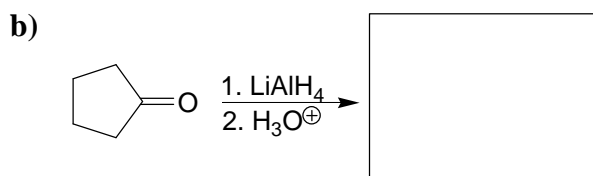
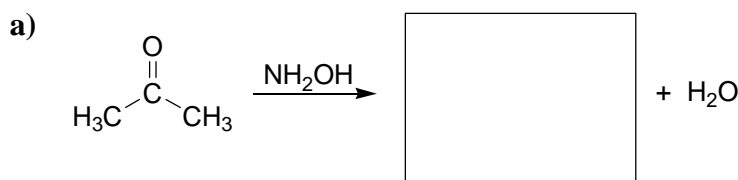
Řešení:

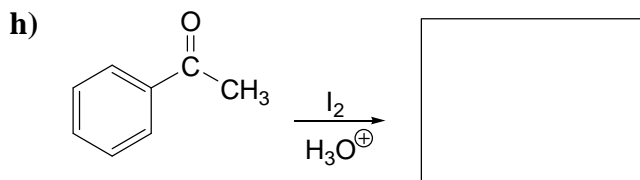
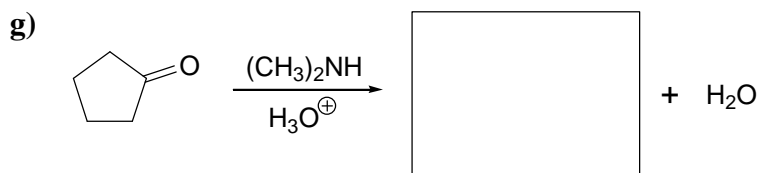
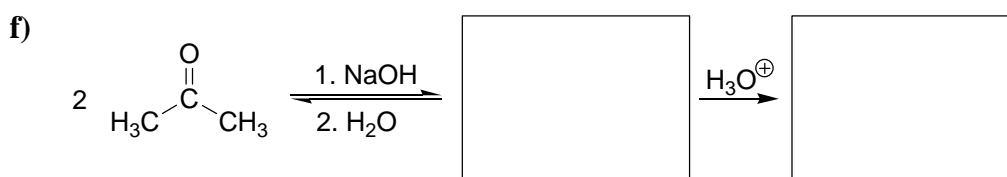
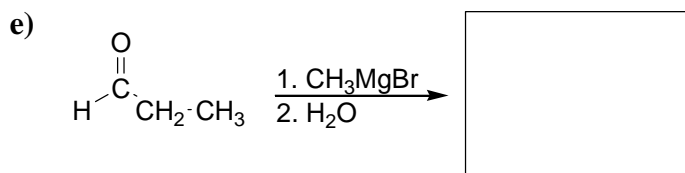
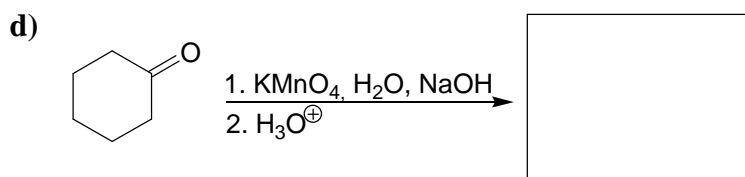
(1) Aldolizace je typ reakce, při které dochází ke spojení dvou molekul výchozí sloučeniny (tedy propanalu), kdy jedna z nich reaguje v enolformě. Nově vzniklá vazba se tvoří mezi atomem α -uhlíku jedné molekuly a karboonylovým uhlíkem druhé molekuly.



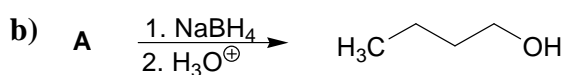
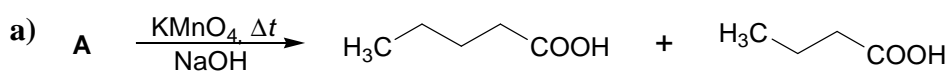
Úkoly k samostatnému řešení

1. Doplň produkty následujících reakcí:



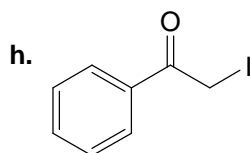
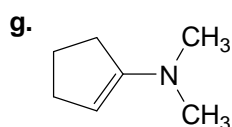
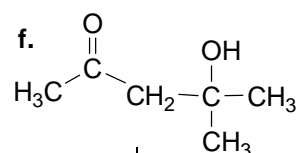
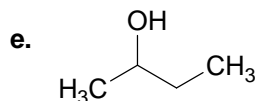
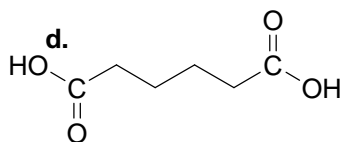
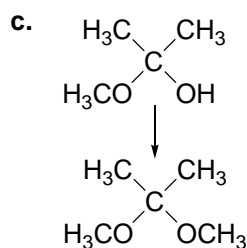
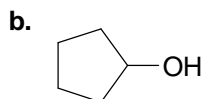
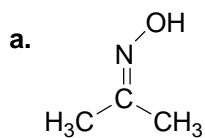


2. Navrhni strukturu sloučeniny A a reakci pojmenuj:



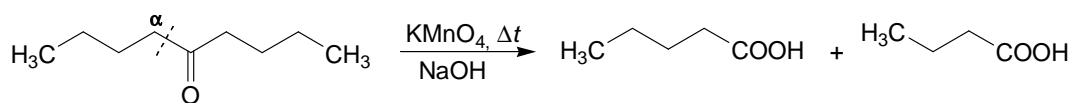
Karboonylové sloučeniny

Řešení:1.

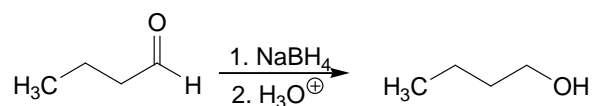


Řešení:2.

a. oxidace ketonu



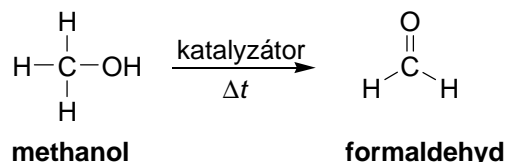
b. redukce aldehydu



NEJDŮLEŽITĚJŠÍ ALDEHYDY A KETONY

Formaldehyd

Methanal neboli formaldehyd je štiplavý jedovatý plyn. Při vdechování dráždí dýchací cesty. Formaldehyd se průmyslově vyrábí katalytickou oxidací methanolu:

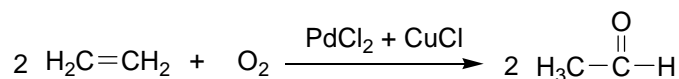


Formaldehyd se používá k výrobě plastů, barviv, fenolformaldehydových pryskyřic (tzv. fenoplastů) a močovinoformaldehydových pryskyřic (tzv. aminoplastů), které slouží jako nátěrové laky a lepidla pro dřevozpracující průmysl, překližky, nábytek, koberce, plovoucí podlahy a další. Právě z takto upravených podlah a nábytků se může formaldehyd uvolňovat a způsobovat např. slzení očí, pocit sucha v krku, bolest hlavy nebo nespavost. Největší nebezpečí hrozí při zařizování dětských pokojů, z nekvalitních nábytků (ale i hraček) se uvolňují vysoké koncentrace formaldehydu, které negativně ovlivňují pozornost dětí. Jeho 40% vodný roztok (formalín) slouží k dezinfekci a jako konzervační prostředek biologického materiálu. Formaldehyd je obsažen například v cigaretovém kouři nebo v ovzduší, neboť vzniká nedokonalým spalováním fosilních paliv. Mezinárodní agenturou pro výzkum rakoviny (IARC) je formaldehyd klasifikován jako karcinogen skupiny 1.

Polymerací formalínu vzniká pevná bílá látka zvaná **paraformaldehyd**, jde tedy o polymer formaldehydu obsahující 8–100 stavebních jednotek (merů). Používá se jako desinfekční prostředek, fungicid nebo jako fixační prostředek v histologii.

Acetaldehyd

Ethanal neboli acetaldehyd je ostře páchnoucí těkavá kapalina. Dříve se vyráběl z acetylenu adicí vody, dnes se vyrábí oxidací ethanolu nebo katalytickou oxidací ethenu za přítomnosti sloučenin palladia a mědi.



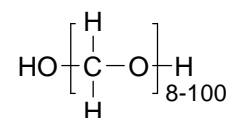
Acetaldehyd vzniká v lidském těle jako metabolit oxidace alkoholu a je zodpovědný za kocovinu. Ethanol obsažený v alkoholických nápojích se totiž po požití těchto nápojů oxiduje na acetaldehyd. Pro buňky lidského těla je acetaldehyd jedovatý, je např. zodpovědný za poškozování jater. Toxický

Formaldehyd



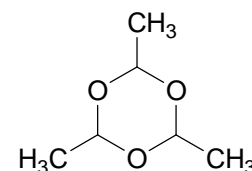
Obr.
Dvouhlavá
kráva
konzervována
formaldehydem.

Paraformalde-
hyd



Acetaldehyd

Paraldehyd



Karbonylové sloučeniny

acetaldehyd je velmi pomalu odbouráván enzymem acetaldehydehydrogenasou na acetát, proto dochází k jeho hromadění v organismu.

Ethanal se používá k výrobě trimeru **paraldehydu**, který se díky svým tlumivým účinkům na centrální nervovou soustavu používal v lékařství do 60. let 20. jako uspávací prostředek, hypnotikum a sedativum. Acetaldehyd slouží k výrobě mnohých dalších chemických látek jako například kyseliny octové, butanolu, léčiv a parfémů.

Benzaldehyd

Benzaldehyd je kapalina vonící po hořkých mandlích. V přírodě se vyskytuje vázaný ve formě glykosidu například v mandlích a peckách broskví, švestek, třešní, meruněk. Pro svou příjemnou vůni se používá k výrobě parfémů. Vyrábí se oxidací toluenu a je surovinou při syntézách aromatických sloučenin, léčiv a barviv.

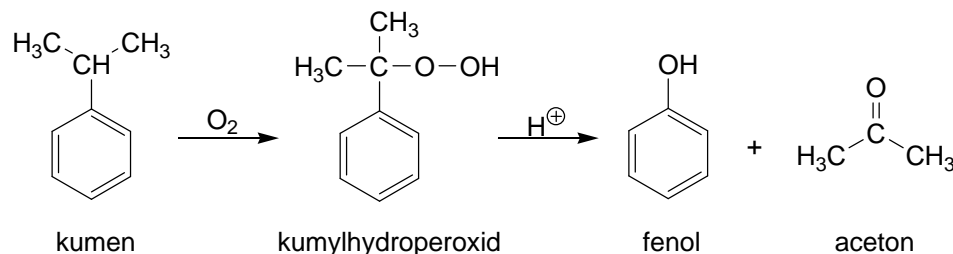
Cyklohexanon

Cyklohexanon je kapalina, vyznačující se vůní máty peprné. Je to základní surovina pro průmyslovou výrobu plastů a syntetických vláken – nylonu. Vyrábí se oxidací cyklohexanu nebo cyklohexanolu.

Aceton

Aceton neboli dimethylketon je bezbarvá hořlavá toxická kapalina. Používá se jako organické rozpouštědlo, k odmašťování a čištění. Aceton vzniká v lidském organismu jako meziprodukt metabolismu tuků. Aceton se nadměrně tvoří při hladovění a některých onemocněních, např. cukrovce, proto může být dech diabetiků za určitých okolností cítit po acetonu.

Aceton se průmyslově vyrábí oxidací isopropylalkoholu nebo isopropylbenzenu (kumenu). Jako meziprodukt vzniká kumylhydroperoxid, který vlivem kyselého prostředí přesmykuje za vzniku **acetonu** a další průmyslově důležité chemikálie – **fenolu**.



Benzaldehyd



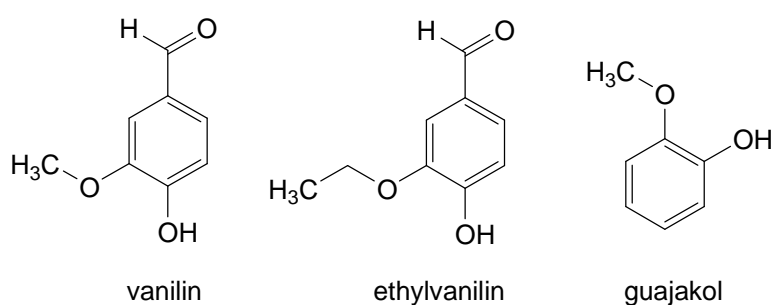
*Obr. Pecky
švestek a
meruněk*

Cyklohexanon

Aceton

Vanilin

Vanilin je látka vyznačující se květinovou vůní a sladkou chutí. Z chemického hlediska se řadí mezi ethery, aldehydy a fenoly. Jeho název je odvozen od vanilky – aromatického koření, které používali již Aztékové. Vanilin je hlavní složkou silic plodů vanilky, pro svou vůni a chuť je používán v potravinářském průmyslu, dále k výrobě parfémů a jiných kosmetických přípravků. Průmyslově se vyrábí z guajakolu (2-methoxyfenolu) obsaženém v dřevěném dehtu. Synteticky připravený vanilin je asi pětsetkrát levnější než přírodní vanilin, je ale také méně chutný. V polovině 20. století byl proto v tehdejší Československu připraven a patentován ethylvanilin, který je asi třikrát silnější sladidlo než původní vanilin (methylvanilin).



Vanilin



Obr. Lusky
vanilky

SHRNUTÍ

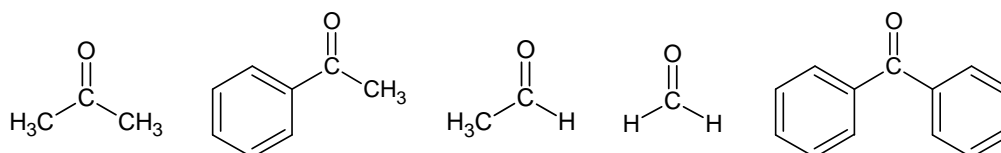
Karbonylové sloučeniny ve své struktuře obsahují **karbonylovou skupinu**, C=O. Dělíme je na **aldehydy** (na karbonylovém uhlíku mají navázán vodíkový atom a uhlovodíkový zbytek) a **ketony** (na karbonylovém uhlíku mají navázány 2 uhlovodíkové zbytky). Při pojmenovávání používáme příponu **-al** nebo **-karbaldehyd** pro aldehydy a **-on** pro ketony. Přítomnost =O vyjádříme pomocí předpony **oxo-**, přítomnost -CHO jako formyl-. Fyzikální vlastnosti karbonylových sloučenin souvisejí s dipólem vazby C=O, závisejí na počtu uhlíkových atomů: s rostoucím počtem uhlíkových atomů stoupá teplota varu (tání) a klesá rozpustnost ve vodě. Karbonylové sloučeniny netvoří vodíkové vazby, ale mohou být jejím akceptorem. Karbonylová skupina je **polarizovaná**: na C atomu je částečný kladný náboj, atom O nese částečný záporný náboj. Karbonylová skupina zvyšuje kyselost vodíků v α -poloze. Karbonylové sloučeniny nesoucí v α -poloze vodíky mohou existovat ve dvou tautomerních formách: **enol-** a **ketoformě**. Karbonylové sloučeniny nejčastěji připravujeme **oxidací alkoholů**, dalšími metodami jsou **ozonolýza alkenů** a **hydratace terminálních alkynů**. Aromatické ketony připravujeme nejčastěji **Friedelovou-Craftsovou acylací**. Aldehydy jsou vůči nukleofilům obecně reaktivnější než ketony, reaktivita klesá od formaldehydu k vyšším aldehydům a ketonům. Významnými reakcemi karbonylových sloučenin jsou oxidace a redukce. Aldehydy se snadno oxidují na karboxylové kyseliny, čehož se využívá například při důkazu aldehydů **Tollensovým** či **Fehlingovým** činidlem. Další důležitou důkazovou reakcí je **jodoformová reakce**, která slouží k důkazu methylketonů a acetaldehydu. Aldehydy lze snadno redukovat na primární alkoholy, zatímco ketony na sekundární alkoholy. Nejčastějšími reakcemi karbonylových sloučenin jsou **nukleofilní adice** často doprovázené další přeměnou aduktu, buď substitucí, nebo eliminací. Nukleofilní adicí vody na vazbu C=O vznikají **hydráty**. Nukleofilní adicí alkoholu na karbonylovou skupinu a následnou kysele katalyzovanou substituční reakcí vznikají **acetaly/ketaly**, meziproduktem reakce jsou nestálé **hemiacetaly/hemiketaly**. Nukleofilní adicí Grignardových činidel vznikají **alkoholy**. Nukleofilní adicí primárních či sekundárních aminů a následnou eliminací vody vznikají **iminy** či **enaminy**. Adicí hydroxylaminu a následnou dehydratací vznikají **oximy**. Nukleofilní adicí alkalického hydrogensířičitanu na karbonylovou skupinu vzniká **bisulfit**, čehož se využívá při důkazu aldehydové skupiny **Schiffovým činidlem**. Dalším typem reakcí karbonylových sloučenin jsou **substituční reakce v α -poloze** karbonylové skupiny, z nichž jsme se zaměřili na halogenace v kyselém/bazickém prostředí. **Haloformovou reakcí**, tedy reakcí methylketonu v nadbytku báze a halogenu vzniká haloform. Významnou reakcí je taktéž **aldolizace**, reakce kombinující nukleofilní adici a α -substituci a **aldolová kondenzace**. Nejznámějšími zástupci karbonylových sloučenin jsou: **formaldehyd**, acetaldehyd, benzaldehyd a **aceton**.

KLÍČOVÁ SLOVA

Aldehyd, keton, karboonylová skupina, indukční a mezomerní efekt, elektronegativita, α -vodík, keto-enol tautomerie, oxidace, redukce, ozonolýza, Kučerovova reakce, hydratace terminálních alkynů, Friedelova-Craftsova acylace, pyridinium-chlorochromát, Tollensovo činidlo, Fehlingovo činidlo, jodoformová reakce, nukleofilní adice, hydrát, acetal, Grignardovo činidlo, amin, imin, enamin, hydroxylamin, oxim, bisulfit, Schiffovo činidlo, substituce, halogenace, haloformová reakce, haloform, aldolizace, aldolová kondenzace, formaldehyd, acetaldehyd, benzaldehyd, aceton.

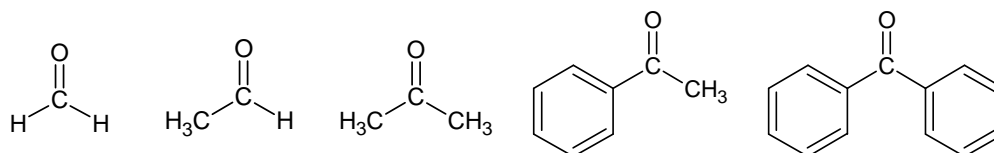
Odpovědi na otázky pro zvědavé chemiky

1. Seřad' následující sloučeniny od nejreaktivnější po nejméně reaktivní vůči nukleofilům:



Zamysli se nad bazicitou karboonylového kyslíku u výše uvedených sloučenin. Seřad' je podle klesající bazicity:

Nejreaktivnější je formaldehyd, pak následují nižší aldehydy, ketony a aromatické ketony.

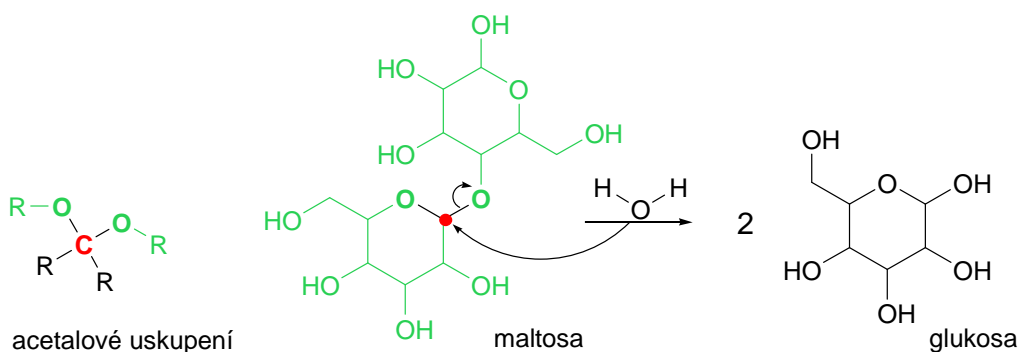


Nejbazičtější je difenylketon, protože oba dva fenyly působí kladným mezomerním efektem a dodávají elektronovou hustotu karboonylovému kyslíku. Elektronegativnější kyslík čerpá tuto elektronovou hustotu, jeho parciální záporný náboj je tedy mnohem větší než u formaldehydu. Díky tomu má kyslík difenylketonu mnohem větší schopnost vázat H⁺ než je tomu u formaldehydu a je tedy bazičtější. Pořadí je tedy: difenylketon > fenyl(methyl)keton > aceton > acetaldehyd > formaldehyd.

2. **Navrhni podmínky, které povedou k posunutí reakční rovnováhy směrem k výchozím látkám, tedy ke karboonylové sloučenině nebo směrem ke vzniku acetalu.**

Vznik acetalu (ketalu) podpoříme, budeme-li z prostředí odstraňovat jeden z produktů – reakční vodu nebo acetal, nebo použijeme-li jeden z reaktantů v přebytku. Nejčastěji se vznikající voda přímo odstraňuje z reakční směsi destilací. Naopak bude-li požadován vznik karboonylové sloučeniny z acetalu, necháme acetal (ketal) reagovat s přebytkem vody v přítomnosti minerální kyseliny. Rovnováha se posune doleva.

3. **Maltosa neboli sladový cukr je disacharid tvořený dvěma molekulami D-glukosy, který vzniká rozkladem (hydrolyzou) škrobu například při klíčení ječmene. Označte ve vzorci maltosy acetalové uskupení a navrhnete způsob, kterým lze acetalovou vazbu přerušit.**



K rozkladu acetalu dojde například v kyselém prostředí působením vody nebo působením slin, které obsahují enzymy (př. ptyalin) schopné štěpit maltosu již v ústní dutině. Rozštěpením vzniknou dvě molekuly glukosy.

4. **Vysvětlete, proč u reakce vzniku iminu či enamínu pozorujeme optimální hodnotu pH = 4 – 5.**

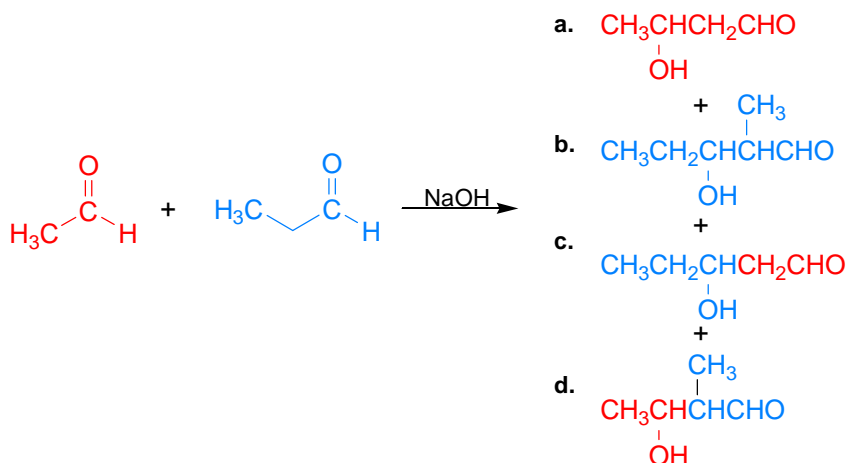
Příliš nízké pH, vysoká koncentrace kyseliny, by vedlo ke kompletní protonaci aminu a vzniku nenukleofilní amoniové soli. Vysoké pH, tedy nízká koncentrace kyseliny, by na druhou stranu vedlo ke zpomalení celé reakce, protože určité množství kyseliny potřebujeme jednak k protonaci výchozí karboonylové sloučeniny, jednak k protonaci

meziprojektu – hemiaminalu, čímž vzniká dobře odstupující skupina (viz reakční mechanismus).

5. **Co se stane, nebudou-li v aldolizační reakci reagovat dvě stejné látky, ale například dva různé aldehydy či aldehyd s ketonem? Kolik produktů získáme takovouto smíšenou aldolizací? Pro lepší představu zkus napsat reakci acetaldehydu s propanalem.**

Smíšenou aldolizací dostaneme směs čtyř produktů, což ovšem není z hlediska organické syntézy nijak zajímavé. Reakce acetaldehydu s propanalem:

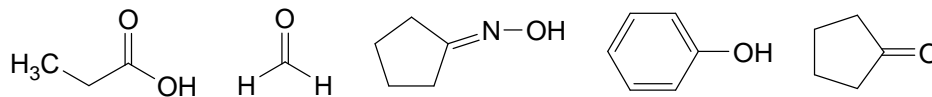
- acetaldehyd (nukleofil) s acetaldehydem (elektrofil)
- propanal (nukleofil) s propanalem (elektrofil)
- acetaldehyd (nukleofil) s propanalem (elektrofil)
- propanal (nukleofil) s acetaldehydem (elektrofil)



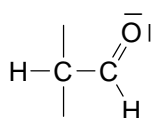
UČIT SE, UČIT SE...

Je za tebou další kapitola organické chemie – **karbonylové sloučeniny!** Než se s ní ale nadobro rozloučíš, ověř si, že jsi všemu správně porozuměl. Pokus se vyřešit následující příklady, řešení najdeš na předchozích stránkách.

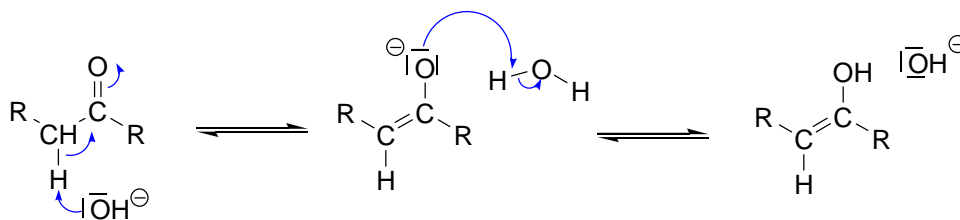
1. Z následujících molekul vyber aldehyd a keton:



2. Která látka má podle tebe vyšší teplotu varu a proč? Propanal nebo pentanal?
3. Na následující molekule označ α -uhlík a α -vodík, šipkami naznač působení indukčního efektu na zbytek molekuly, označ atomy s parciálním kladným nebo záporným nábojem a vyznač reakční centrum molekuly pro nukleofilní adice.



4. Jak nazýváme reakci, kterou vystihuje následující mechanismus?



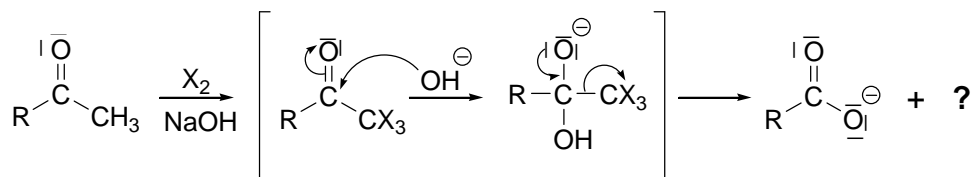
5. Z následující nabídky vyber metody příprav aldehydů a odliš je tak od metod příprav ketonů:

- oxidace primárních alkoholů PCC v dichlormethanu
- oxidace sekundárních alkoholů PCC v dichlormethanu
- oxidace sekundárních alkoholů $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ v přítomnosti kyseliny
- adice vody na ethyn
- Friedelova-Craftsova acylace aromatických sloučenin

6. K následujícím nukleofilním adicím na karbonylovou sloučeninu přiřaď správný produkt.

- | | | |
|----|-----------------------------------|---------|
| a) | adice Grignardova činidla | enamin |
| b) | adice vody | oxim |
| c) | adice hydroxylaminu + dehydratace | imin |
| d) | adice alkoholu + substituce | diol |
| e) | adice 1° aminu + eliminace vody | alkohol |
| f) | adice 2° aminu + eliminace vody | acetal |

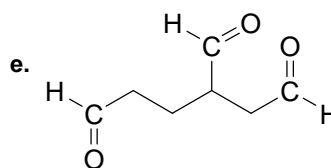
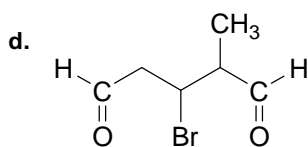
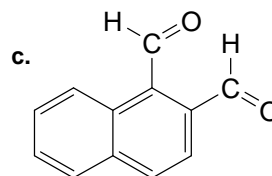
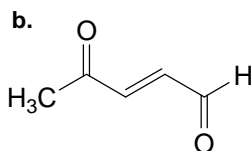
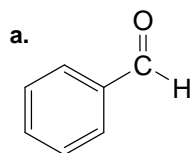
7. Jak nazýváme reakci, kterou vystihuje následující mechanismus a jaký významný produkt při ní vzniká?



PROCVIČUJ

Názvosloví

1. Pojmenuj následující sloučeniny.

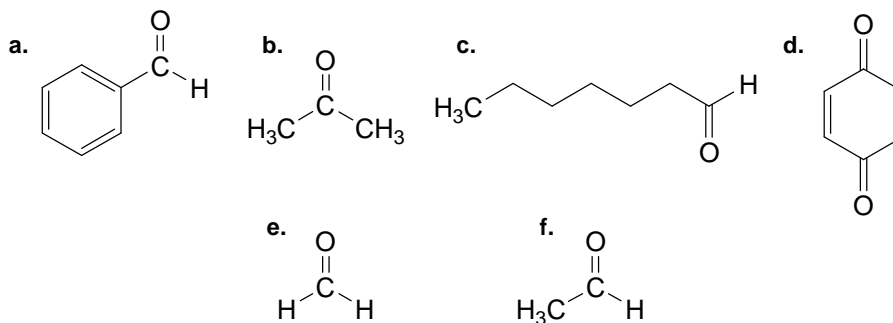


2. Nakresli vzorce následujících sloučenin.

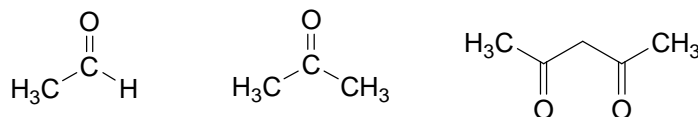
- 1,3-dihydroxypropanon
- benzen-1,2-chinon
- dimethylketon
- 4-methylcyklohexankarbaldehyd
- 4-formylfenyloctová kyselina

Vlastnosti karbonylových sloučenin

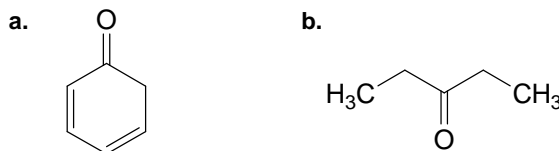
1. Rozhodni, které z následujících karbonylových sloučenin budou velmi dobře rozpustné ve vodě.



2. V následujících sloučeninách označ nejkyslejší atom vodíku a sloučeniny seřad' od nejkyslejší po nejslabší kyselinu.

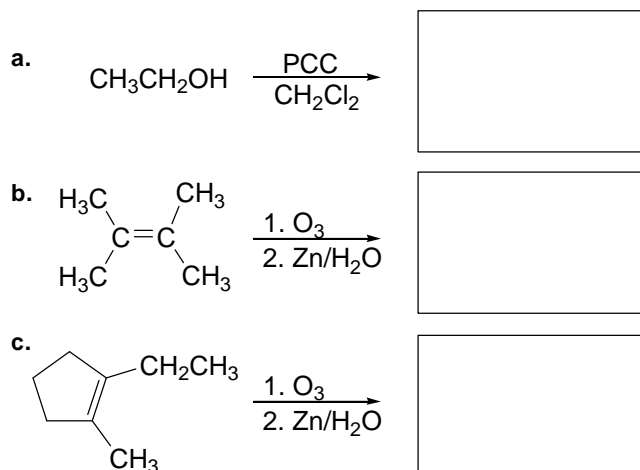


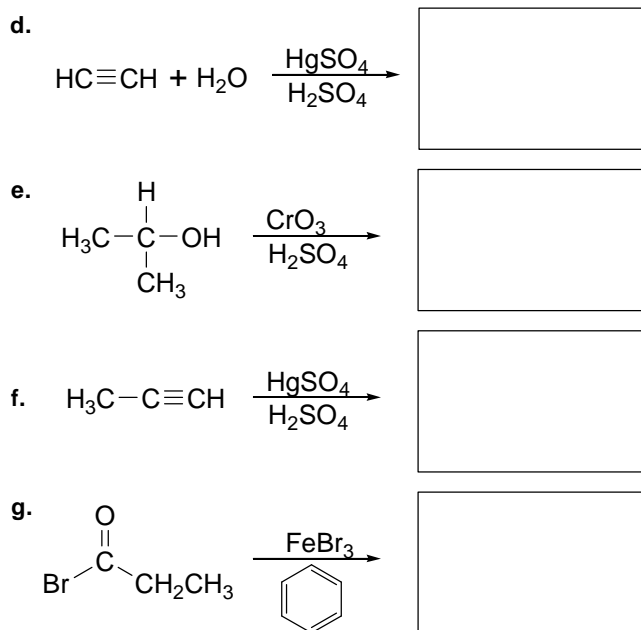
3. Pro následující ketony napiš jejich enolformu a rozhodni, která z forem bude převládat.



Příprava karbonylových sloučenin

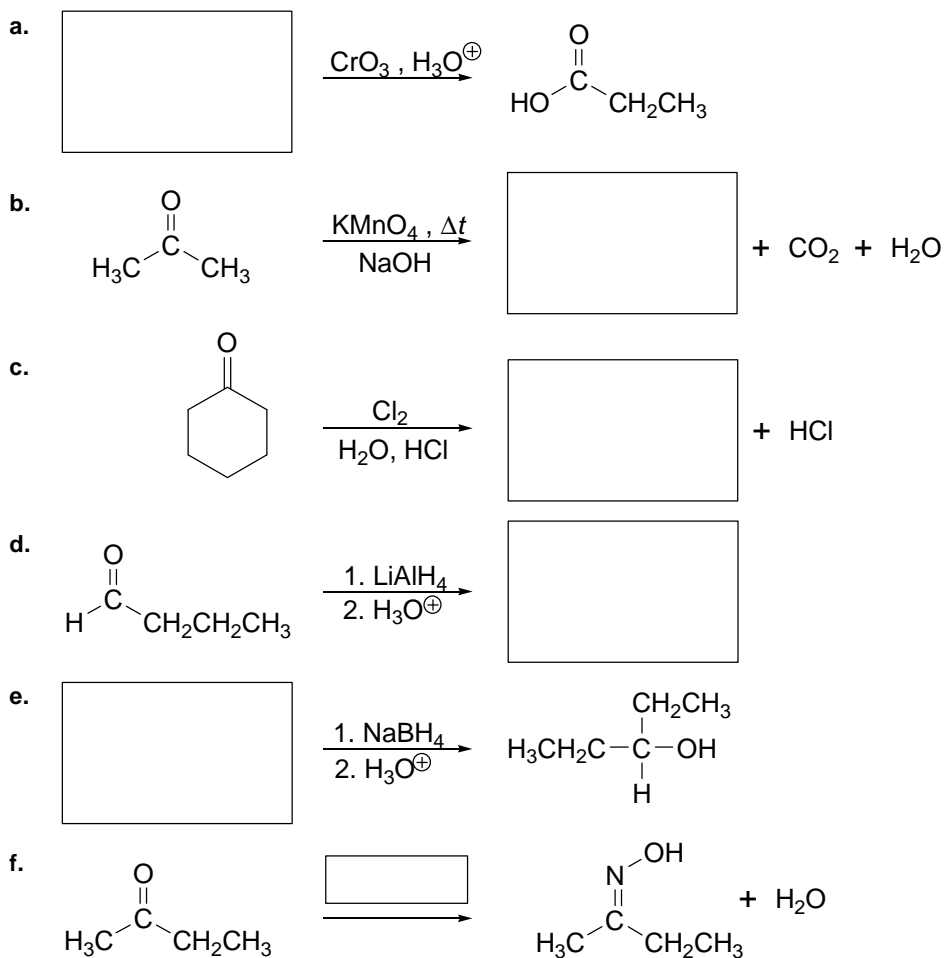
1. Doplň produkty následujících reakcí.

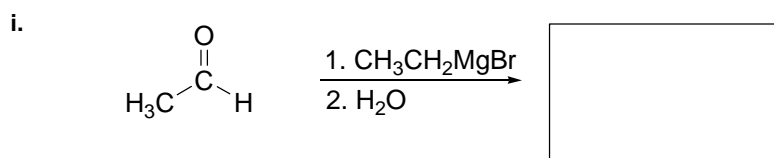
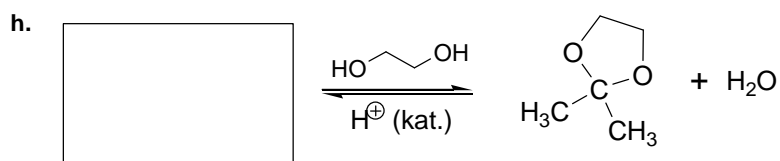
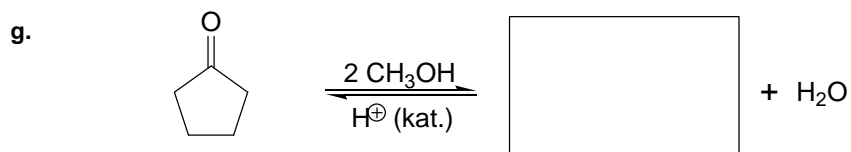




Reakce karbonylových sloučenin

1. Doplně následujících reakční schémata.

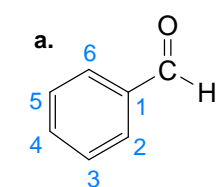




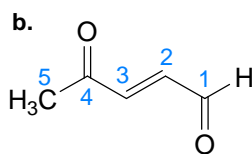
ŘEŠENÍ PŘÍKLADŮ

Názvosloví

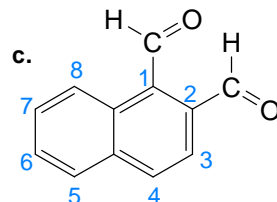
1. Pojmenuj následující sloučeniny.



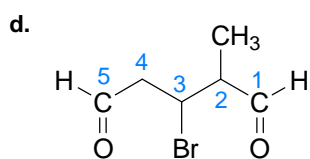
benzenkarbaldehyd
(benzaldehyd)



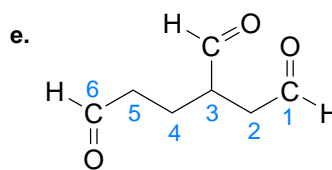
4-oxopent-2-enal



naftalen-1,2-dikarbaldehyd

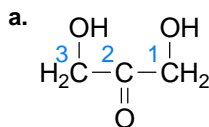


3-brom-2-methylpentandial

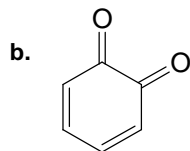


3-formylhexandial

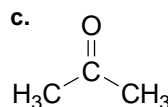
2. Nakresli vzorce následujících sloučenin.



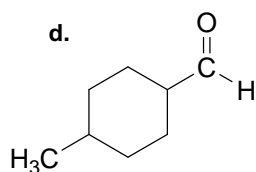
1,3-dihydroxypropanon



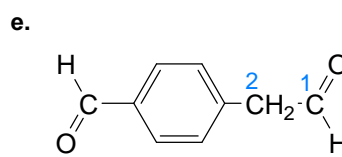
benzen-1,2-činon



dimethylketon



4-methylcyklohexankarbaldehyd



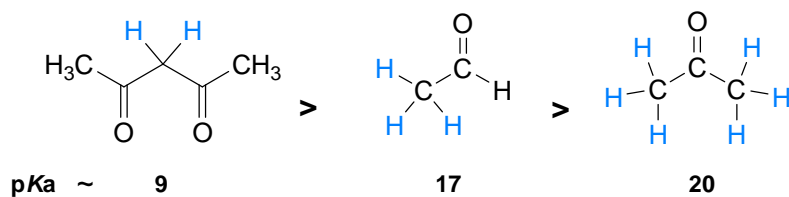
4-formylfenyloctová kyselina

Vlastnosti karbonylových sloučenin

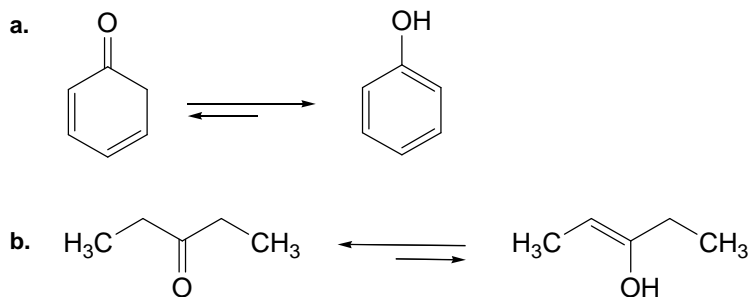
1. Rozhodni, které z následujících karbonylových sloučenin budou velmi dobře rozpustné ve vodě.

- Dobře rozpustné sloučeniny jsou označeny písmeny: b, e, f
- Málo rozpustné sloučeniny jsou označeny písmeny: a, c, d

2. V následujících sloučeninách označ nejkyslejší atom vodíku a sloučeniny seřad' od nejkyslejší po nejslabší kyselinu.

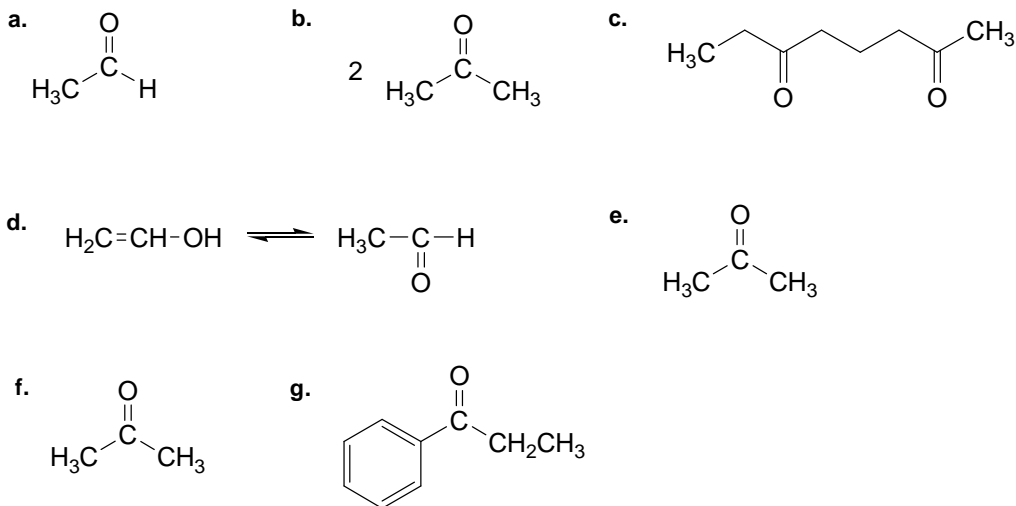


3. Pro následující ketony napiš jejich enolformu a rozhodni, která z forem bude převládat.



Příprava karbonylových sloučenin

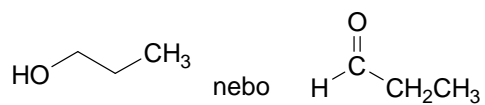
1. Dopln' produkty následujících reakcí.



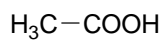
Reakce karbonylových sloučenin

2. Doplň následujících reakční schémata.

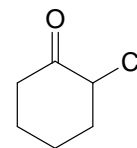
a.



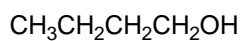
b.



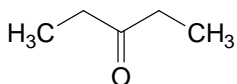
c.



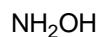
d.



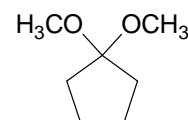
e.



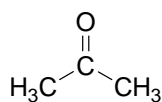
f.



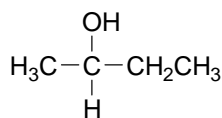
g.



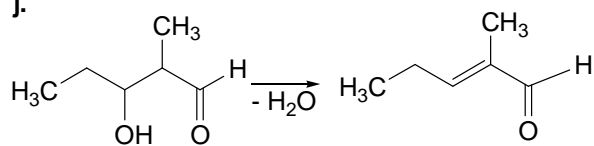
h.



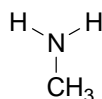
i.



j.



k.



l.

