

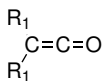
Karbonylové sloučeniny



keton



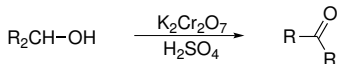
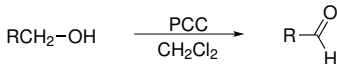
aldehyd



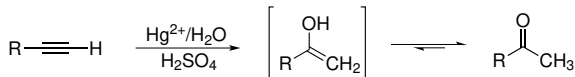
keten

Příprava aldehydů a ketonů

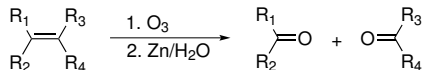
- Oxidace alkoholů



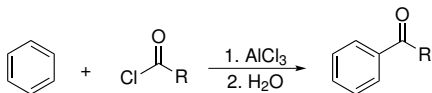
- Hydratace alkinů



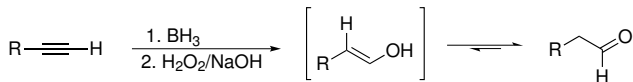
- Ozonizace alkenů



- Friedelova-Craftsova reakce



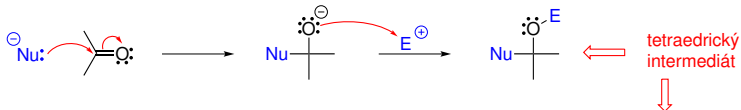
- Hydroborace-oxidace terminálních alkynů



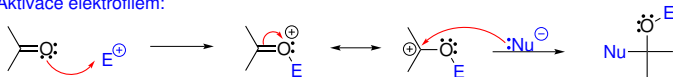
Základní rysy reaktivity karbonylových sloučenin

Nukleofilní adice (A_N)

Reakce s nukleofily:



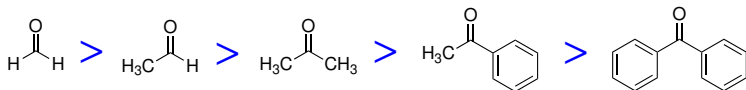
Aktivace elektrofilem:



V nukleofilní adici obvykle **aldehydy reagují rychleji než ketony**.

- Sterický efekt.
- Elektronový efekt.

Pořadí reaktivity vůči nukleofilům:

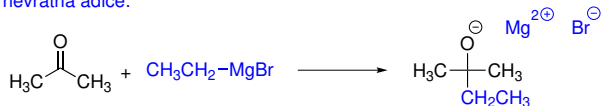


Základní rysy reaktivity karbonylových sloučenin

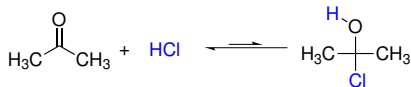
Tetraedrický intermediát je obvykle **nestabilní** a podléhá dalším přeměnám – **eliminaci** a **nukleofilní substituci**.

Nukleofilní adice na karbonyl **nemusí** být **vratná**:

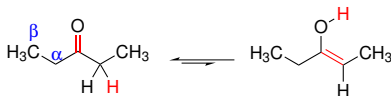
nevratná adice:



vratná adice:

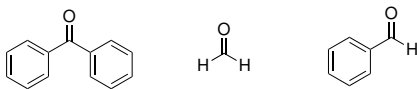


Enolizace karbonylových sloučenin – podmínkou je **přítomnost atomu vodíku** na α atomu uhlíku:



Základní rysy reaktivity karbonylových sloučenin

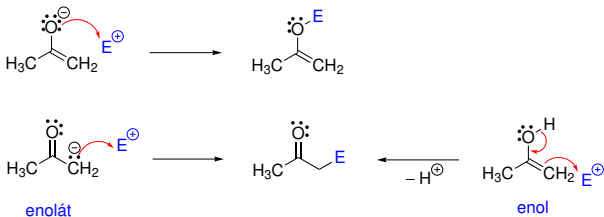
Neenolizovatelné karbonylové sloučeniny:



Enolizovatelné karbonylové sloučeniny mohou být deprotonovány na vzniku ambidentního enolátu:



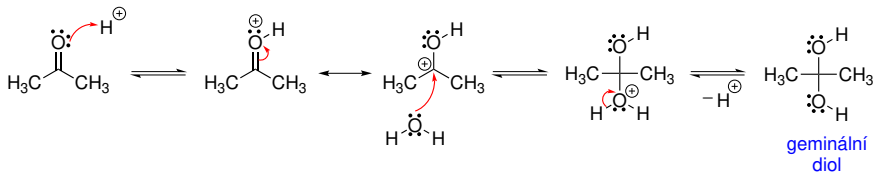
Reakce enolátu / enolu s elektrofilí:



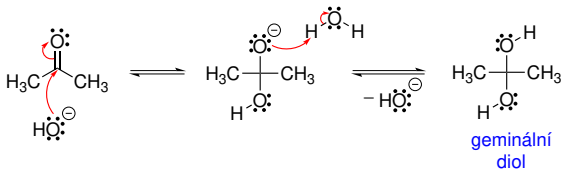
Tvorba hydrátů karbonylových sloučenin

Nukleofilní adicí vody na karbonyl aldehydů a ketonů vznikají **hydráty** (**geminální dioly**).

Adice vody může být katalyzována **kysele**:

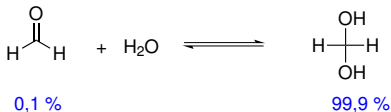
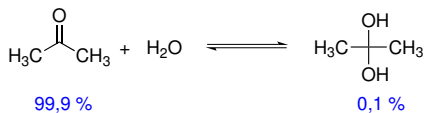


Nebo **bazicky**:

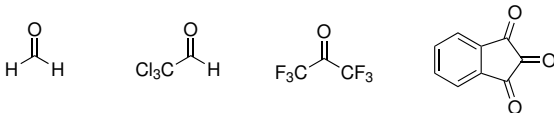


Tvorba hydrátů karbonylových sloučenin

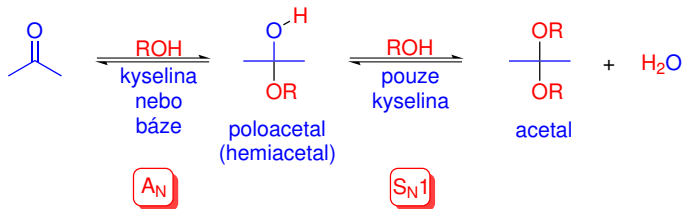
Tvorba **hydrátů** je u ketonů obvykle nevýhodná, stabilita hydrátů aldehydů je vyšší:



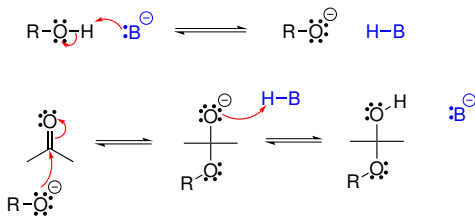
Stabilní hydráty tvoří aldehydy a karbonylové sloučeniny nesoucí elektronakceptorní skupiny:



Tvorba poloacetalů a acetalů

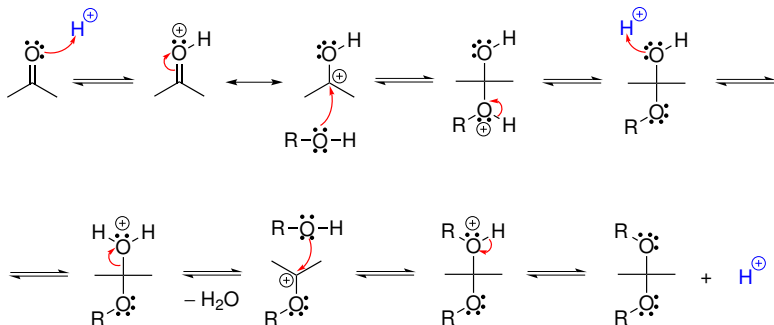


V bazickém prostředí vzniká pouze poloacetal (hemiacetal):



Tvorba poloacetalů a acetalů

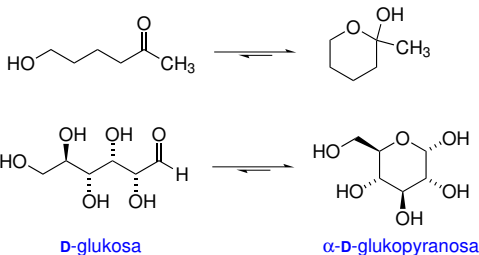
V **kyselém prostředí** může vzniknout z **poloacetalu** kyselě katalyzovaná S_N1 **acetal**:



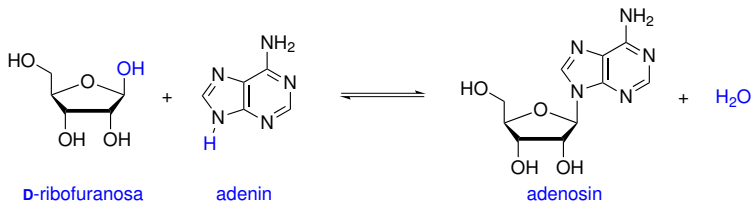
Trend ve **stabilitě poloacetalů** a **acetalů** je podobný jako u hydrátů → nutnost externím zásahem posouvat rovnováhu.

Tvorba poloacetalů a acetalů

Výjimku představuje **intramolekulární** adice alkoholu za vzniku pěti- nebo šestičlenného cyklu:

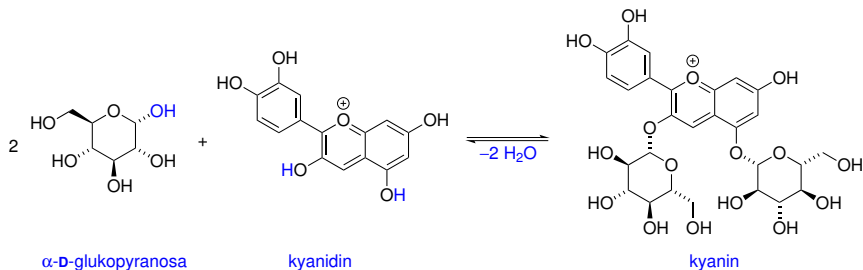


Náhradou poloacetalové -OH skupiny za jiný nukleofil vznikají **glykosidy**.

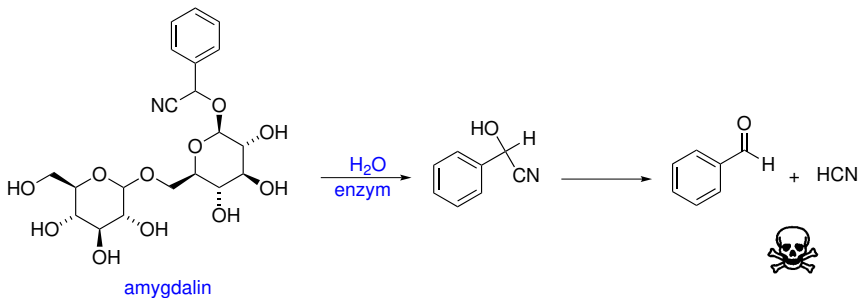


Tvorba poloacetalů a acetalů

Náhradou poloacetalové -OH skupiny za jiný nukleofil vznikají **glykosidy**.

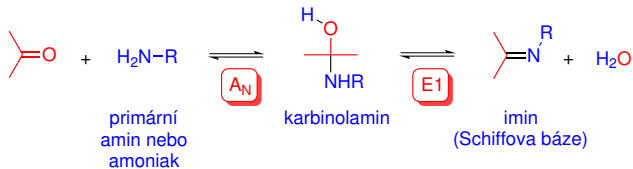


Tvorba poloacetalů a acetalů

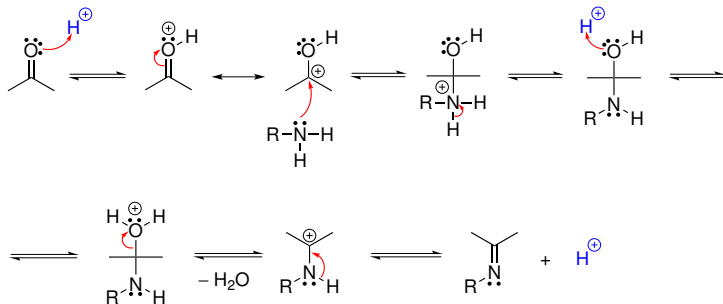


Reakce s dusíkatými nukleofily

Reakce s primárními aminy nebo NH_3 :

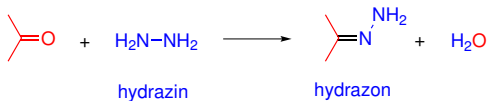
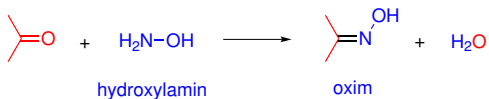


Reakce obvykle vyžaduje **kyselou katalýzu**:

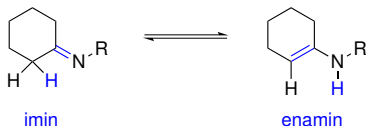


Reakce s dusíkatými nukleofily

Analogicky reagují sloučeniny s nukleofilní -NH_2 skupinou:



Iminy **enolizovatelných** karbonylových sloučenin existují v **tautomerních formách** (analogie keto-enol tautomerie):

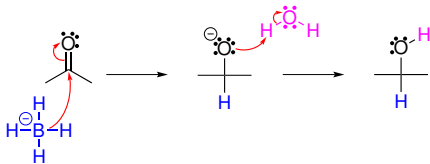


Reakce komplexními hydridy

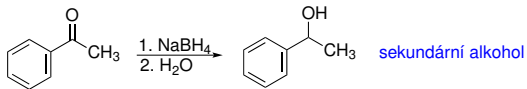
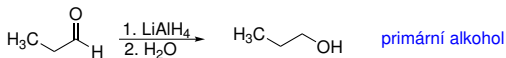
Komplexní hydridy jako NaBH_4 nebo LiAlH_4 jsou primárně donorem **nukleofilního hydridového aniontu**. Adice je **nevratná**.

Vykazují také bazické vlastnosti (vznik H_2).

NaH je **silná báze**.

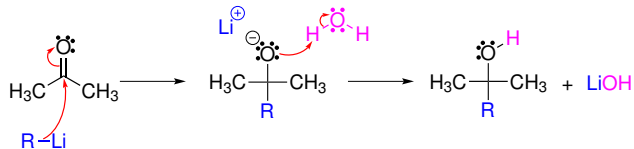


Formálně jde o **redukcí** – adici H_2 na dvojnou vazbu.

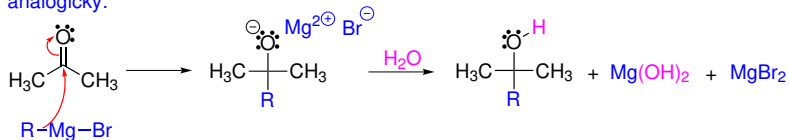


Adice organokovů

Organokovy vystupují jako **nukleofily** a **báze**.



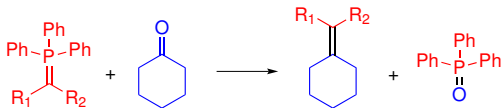
analogicky:



Wittigova reakce

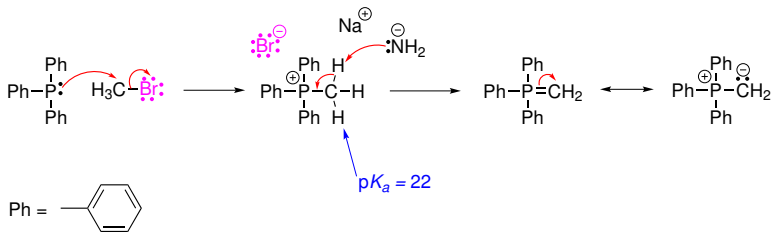


Georg Wittig



Reakce fosforového ylidu s aldehydem nebo ketonem.

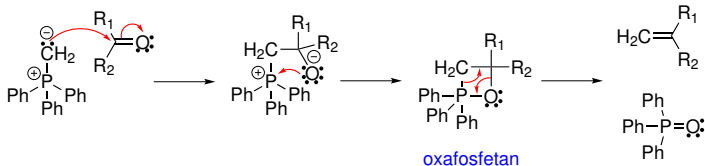
Příprava fosforového ylidu:



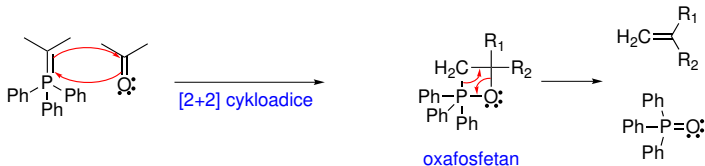
Wittigova reakce

Meziproduktem reakce je heterocyklus – **oxafosfetan**.

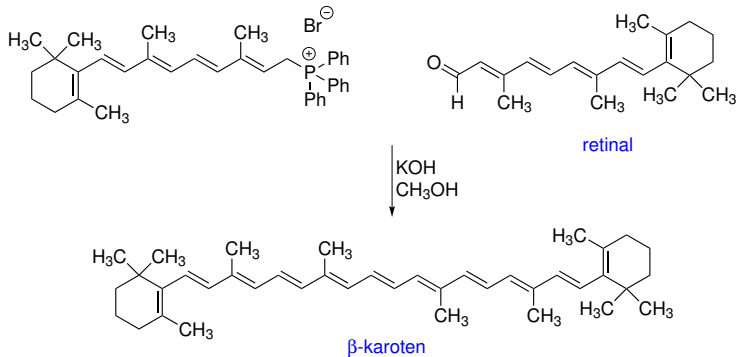
Předpokládá se, že může vzniknout dvěma způsoby:



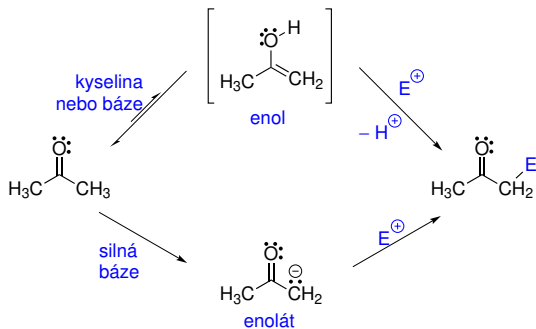
Nebo **součinnou [2+2] cykloadicí:**



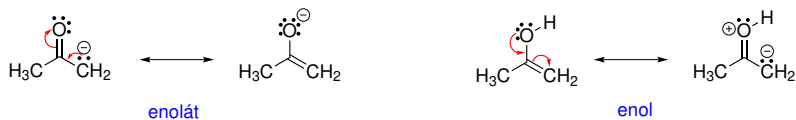
Wittigova reakce



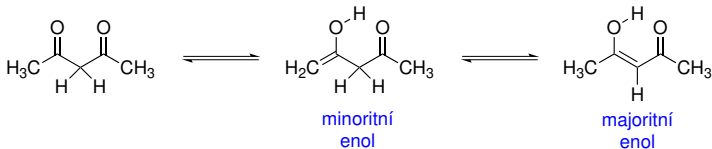
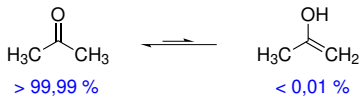
Reakce vycházející z enolů/enolátů



Rezonanční struktury **enolu** a **enolátu**:



Pozice rovnováhy mezi enolem a ketoformou

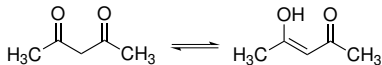


Hodnota rovnovážné konstanty enol/keto závisí na rozpouštědle!

Pozice rovnováhy mezi enolem a ketoformou

Hodnota rovnovážné konstanty enol/keto závisí na rozpouštědle, pro acetylaceton:

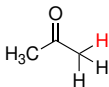
Solvent	% enolu
Cyklohexan	97
Čistá látka	62
Dimethylsulfoxid	62
Voda	16



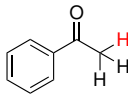
Kyselost α -vodíků u aldehydů a ketonů:



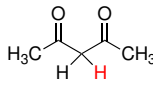
pK_a 16,7



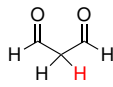
19,2



18,3



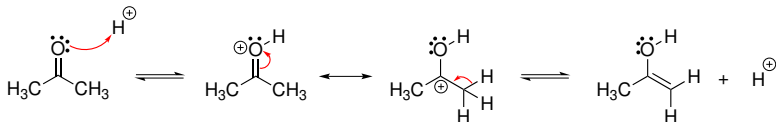
8,8



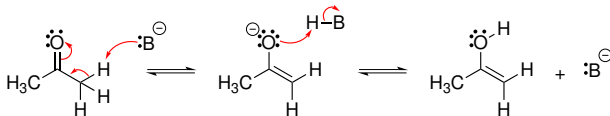
5

Mechanismus enolizace

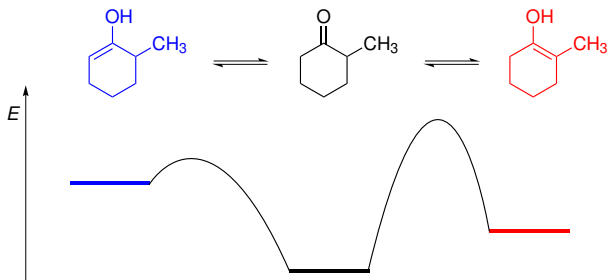
V kyselém prostředí (katalýza kyselinou):



V bazickém prostředí (katalýza zásadou):



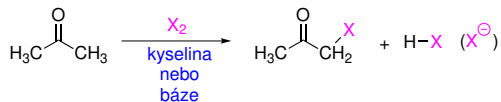
Kinetický a termodynamický enol



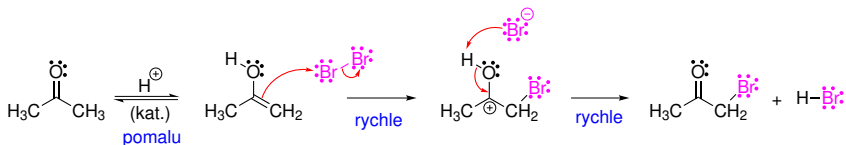
Enol s **více substituovanou dvojnou vazbou** bývá obvykle **stabilnější** → **termodynamický enol**.

Enol s **menším počtem alkylů na dvojně vazbě** obvykle vzniká **rychleji** → **kinetický enol**.

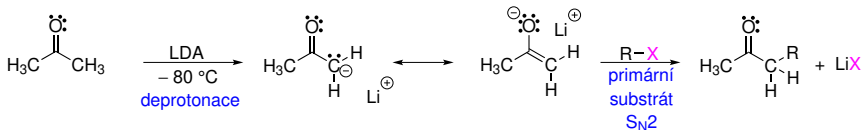
Halogenace



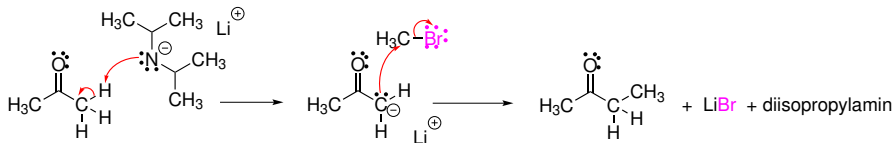
Obvykle **chlorace**, **bromace** a **jodace** enolizovatelných karbonylových sloučenin. Prakticky se provádí častěji za **kyselé katalýzy**.



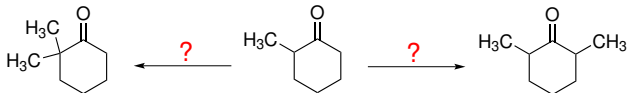
Alkylace



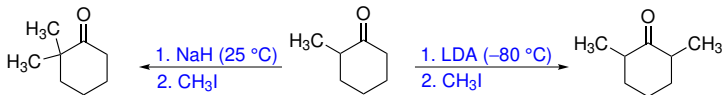
Mechanismus:



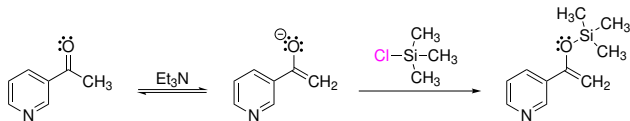
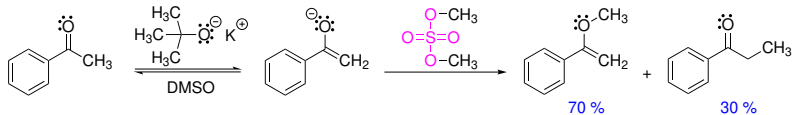
Selektivní alkylace nesymetrických ketonů:



Selektivní alkylace nesymetrických ketonů:

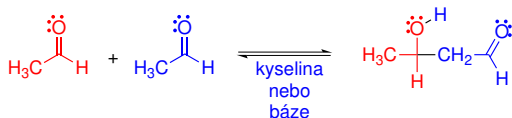


Enolát je **ambidentní nukleofil**:

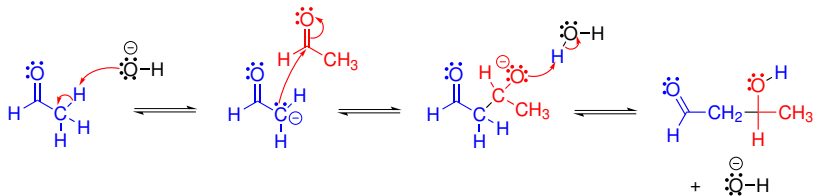


Aldolová reakce

Enol nebo enolát se nukleofilně aduje na karbonylovou sloučeninu v keto-formě.

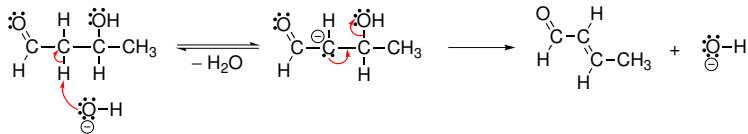


Mechanismus reakce:

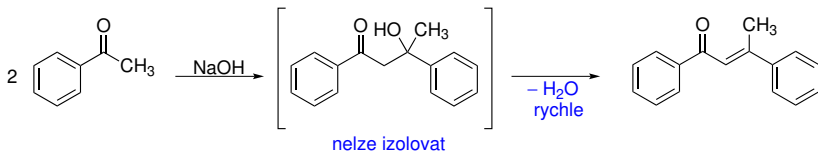


Aldolová reakce

Mechanismus **bazicky katalyzované** eliminace vody z aldolu – E1cb:

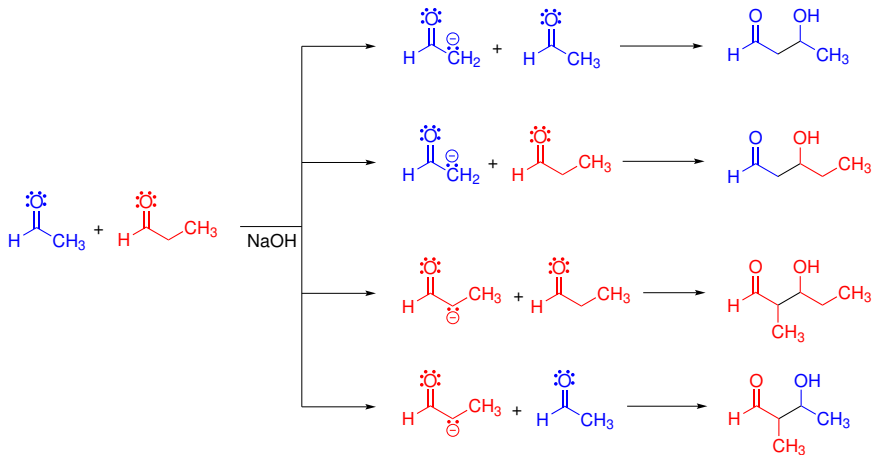


Někdy nelze aldol vůbec izolovat – **konjugace** hnací silou pro eliminaci H_2O :



Zkřížená aldolová reakce

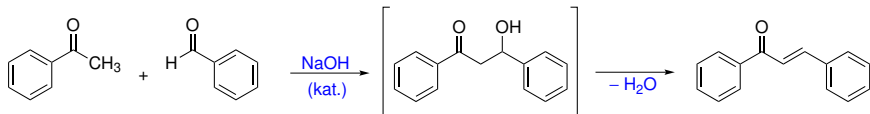
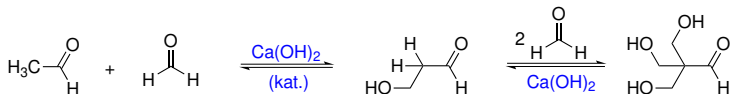
Zkřížená aldolová reakce – za rovnovážných podmínek může vyvstat problém se selektivitou:



Zkřížená aldolová reakce

Dosažení selektivní zkřížené aldolizace:

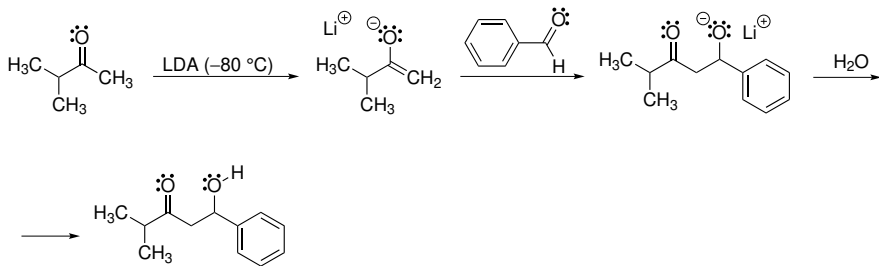
1. Enolizovatelná karbonylová sloučenina + **neenolizovatelná** karbonylová sloučenina, která je **lepším elektrofilem**.



Zkřížená aldolová reakce

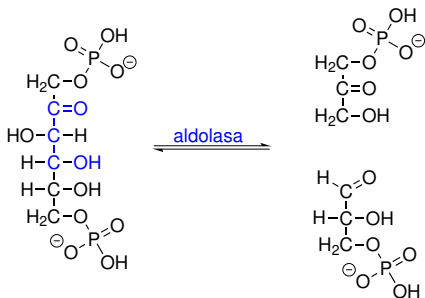
Dosažení selektivní zkřížené aldolizace:

2. Řízená aldolová reakce – nevratná kvantitativní deprotonace jedné karbonylové sloučeniny silnou bází, selektivní reakce enolátu s druhou karbonylovou sloučeninou:

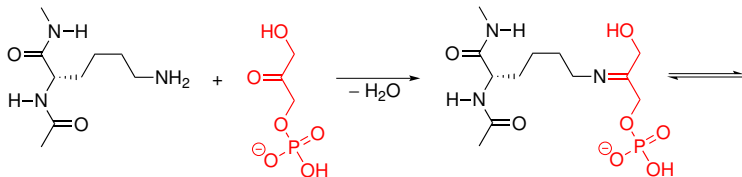


Biologický význam aldolizace a retroaldolové reakce

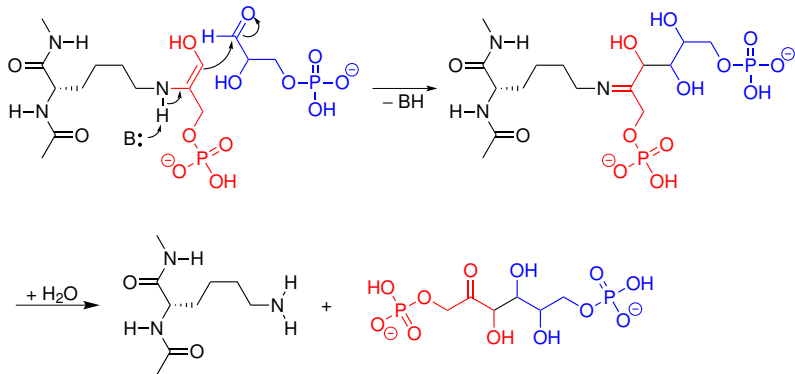
Jedna z reakcí glykolýzy/glukoneogeneze:



Jednotlivé kroky mechanismu:

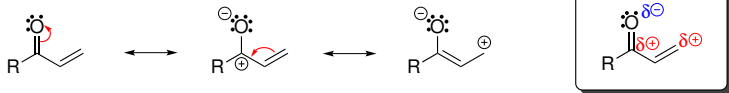


Biologický význam aldolizace a retroaldolové reakce

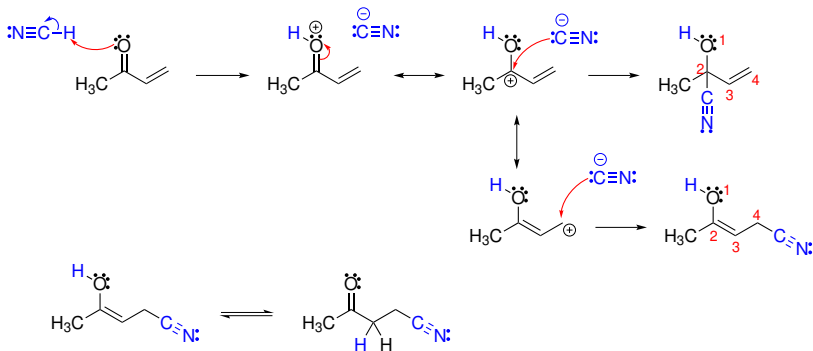


Michaelova reakce

Konjugovaná adice na α,β -nenасыčené karbonylové sloučeniny.

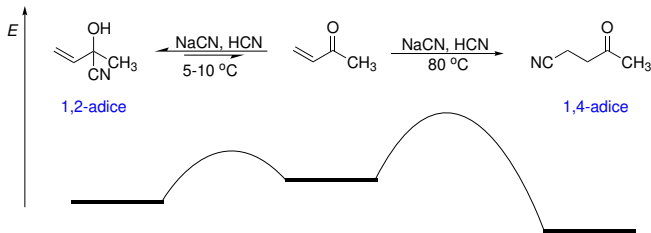


Vznik **1,2-** a **1,4-**aduktů:



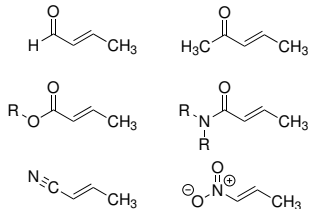
Michaelova reakce

Termodynamické a kinetické řízení konjugované adice.

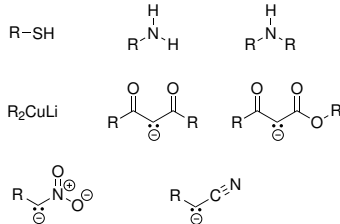


Typické výchozí látky Michaelovy reakce:

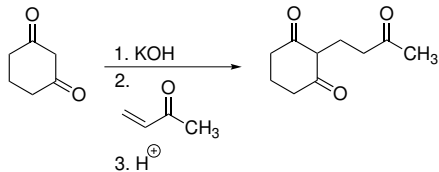
Akceptory



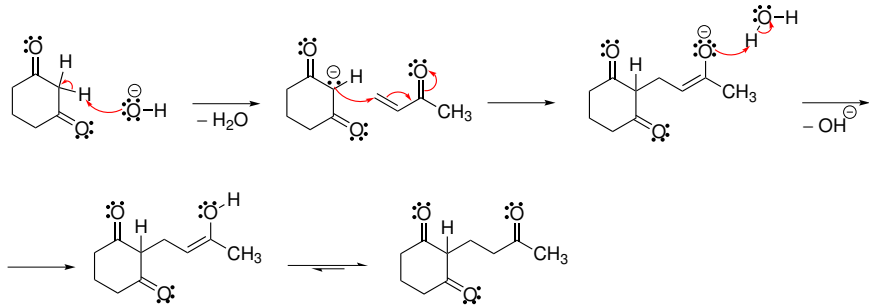
Donory



Michaelova reakce

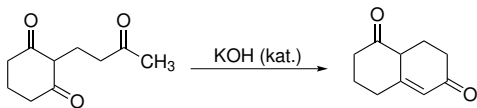


Mechanismus:

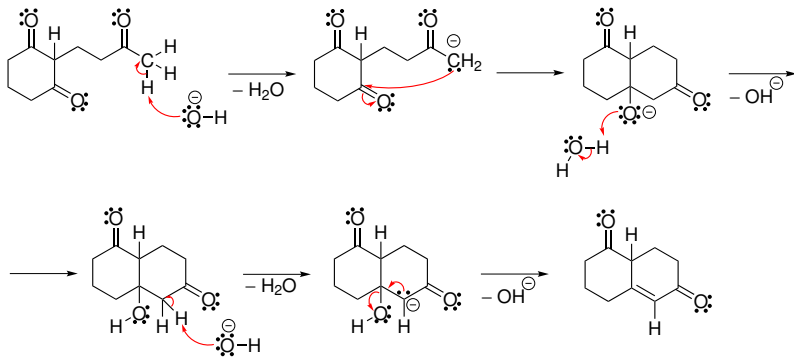


Michaelova reakce

Následná aldolová kondenzace:



Mechanismus:



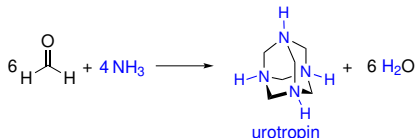
Formaldehyd



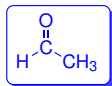
- Štiplavý plyn, podezřelý z karcinogenity.
- Výroba **plastů** (+ fenol = bakelit, močovinoformaldehydové pryskyřice).
- **Formalín** (40% vodný roztok) je nestabilní, vylučuje se polymer:



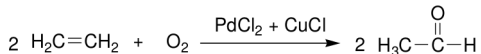
- Reakcí s amoniakem vzniká **urotropin**:



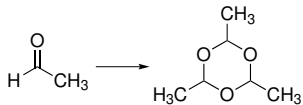
Acetaldehyd



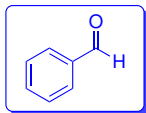
- Štiplavě zapáchající těkavá kapalina, podezřelá z karcinogenity.
- Průmyslově připravován **oxidací ethenu**.



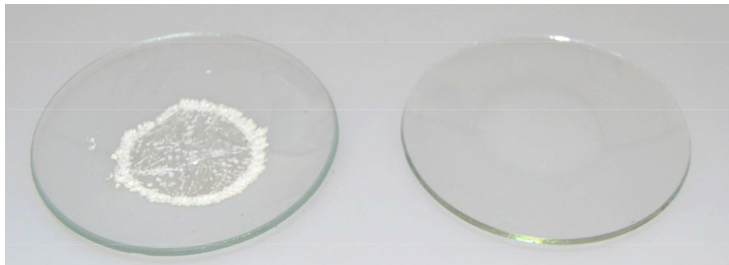
- Výroba **lepidel**, **butanolu**...
- Trimerací vzniká **paraldehyd**:



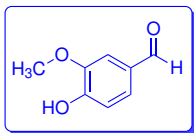
Benzaldehyd



- Kapalina, aroma hořkých mandlí.
- Ve styku se vzduchem se rychle oxiduje na kyselinu benzoovou.



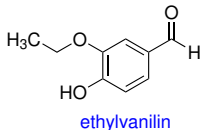
Vanilin



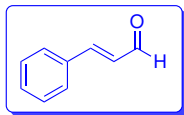
- Pevná látka, aroma vanilky.



- V potravinářství se používá syntetický **ethylvanilin**, který má silnější aroma.



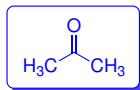
Cinammaldehyd – aldehyd kyseliny skořicové



- Kapalina, aroma skořice.

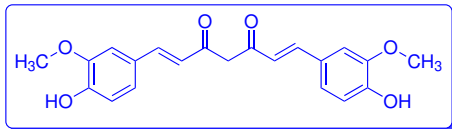


Aceton



- Kapalina.
- Název skupiny sloučenin (**ketony**) je odvozen z triviálního názvu acetonu.
- Důležité průmyslové rozpouštědlo a výchozí látka.

Kurkumin



- Barvivo obsažené v kurkumě.