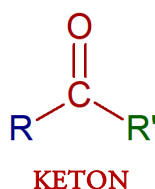
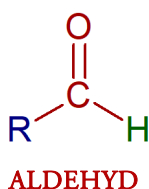


3.3.3 Karbonylové sloučeniny

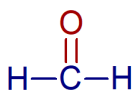
V molekulách karbonylových sloučenin se nachází charakteristická (funkční) **karbonylová skupina** $>C=O$ (**oxoskupina**). Ta je tvořena atomem kyslíku O, který je pomocí dvojné vazby připoután k atomu uhlíku C uhlovodíkového řetězce. Vzhledem k rozdílu elektronegativit atomu kyslíku O ($X = 3,50$) a atomu uhlíku C ($X = 2,50$), $\Delta X = 1,0$, se jedná o **polární kovalentní vazbu**. Jelikož má atom kyslíku O vyšší hodnotu elektronegativity, než atom uhlíku C uhlovodíkového řetězce, vykazuje oxoskupina **záporný indukční efekt I⁻**. Dva volné elektronové páry atomu kyslíku O oxoskupiny zapříčiňují **kladný mezomerní efekt M⁺**.

Podle umístění oxoskupiny v rámci základního uhlovodíkového řetězce se karbonylové sloučeniny rozdělují na **aldehydy** a **ketony**. V případě aldehydů se oxoskupina nachází na konci uhlovodíkového řetězce, a tak atom uhlíku C karbonylové skupiny je vázán s 1 atomem vodíku H. Ketony mají navázaný atom kyslíku O oxoskupiny na atomu uhlíku C mimo konec uhlovodíkového řetězce. Atom uhlíku C oxoskupiny tak sousedí se dvěma dalšími atomy uhlíku.

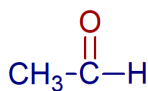


NÁZVOSLOVÍ KARBONYLOVÝCH SLOUČENIN

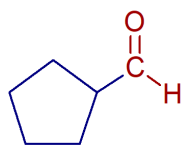
Názvy aldehydů se tvoří spojením názvu základního uhlovodíku a koncovky **-al** (je-li atom uhlíku C nesoucí atom kyslíku O oxoskupiny započítán do řetězce základního uhlovodíku), nebo koncovky **-karbaldehyd** (není-li atom uhlíku C nesoucí atom kyslíku O oxoskupiny započítán do hlavního řetězce). Druhý způsob pojmenování se používá v případě navázání aldehydické skupiny $-CHO$ na cyklický řetězec.



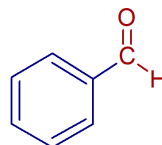
methanal
(formaldehyd)



ethanal
(acetaldehyd)

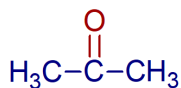


cyklopentankarbaldehyd

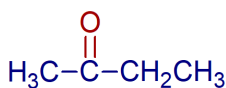


benzenkarbaldehyd

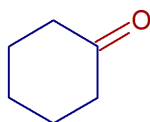
Názvy ketonů se vytváří spojením názvu základního uhlovodíku a koncovky **-on**, případně názvů navázaných uhlovodíkových zbytků a koncovky **-keton**.



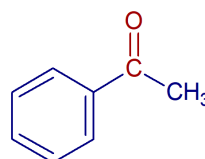
propanon
dimethylketon
(aceton)



butanon
methylethylketon
(MEK)



cyklohexanon



fenylmethylketon
(acetofenon)

Atom kyslíku O je dvojnásobný, neboť obsahuje ve svém orbitalu 2p **2 nespárované elektrony**.

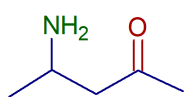
Polární vazba se vytváří mezi atomy, jejichž rozdíl hodnot elektronegativit leží v intervalu 0,4 - 1,7.

Příkladem ketonů jsou také sloučeniny, u kterých je atom kyslíku O vázán přímo na **uhlovodíkový cyklus**.

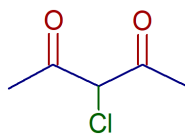
Aldehydická skupina se zkráceně zapisuje **-CHO**.

Ketoskupina se zkráceně zapisuje **-CO-**.

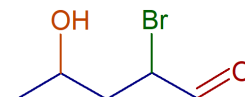
Při číslování uhlovodíkového řetězce má oxoskupina přednost před násobnými vazbami, hydroxyskupinou, aminoskupinou, halogeny i nitroskupinou.



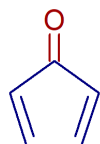
4-aminopentan-2-on



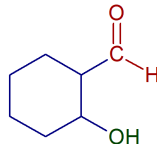
3-chloropenta-2,4-dion



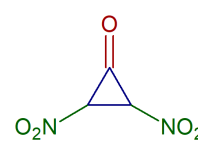
2-brom-4-hydroxypentan-1-al



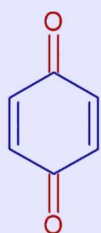
cyklopenta-2,4-dien-1-on



2-hydroxycyklohexan-1-ol



2,3-dinitrocyklopropan-1-on



Struktura
1,4-benzochinonu

Zvláštním případem ketonů jsou **chinony**. Ty jsou z chemického hlediska cyklickými diketony. Jejich nejvýznamnějším zástupcem je **1,4-benzochinon**.

FYZIKÁLNÍ VLASTNOSTI ALDEHYDŮ A KETONŮ

Methanal (formaldehyd) je jedinou karbonylovou sloučeninou, která se běžně vyskytuje v **plynném skupenství**. Ostatní karbonylové sloučeniny jsou **kapaliny**, nebo **tuhé látky**. Teploty tání a varu aldehydů a ketonů jsou nižší než v případě jím počtem atomů uhlíku odpovídajících hydroxysloučenin, neboť mezi jejich molekulami se **nevytváří vodíková vazba**. Karbonylové sloučeniny s nižším počtem atomů uhlíku jsou dobře rozpustné ve vodě, ty s vyšším počtem se ve vodě nerozpouští. Charakteristickou vlastností aldehydů a ketonů je jejich **aroma** (u nižších karbonylových sloučenin štiplavý zápach, u vyšších příjemná vůně).

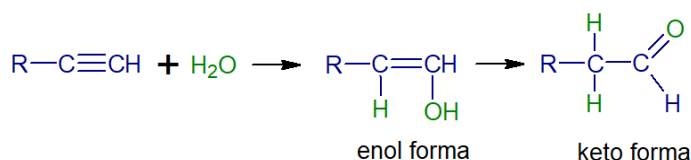
Tab. 3. 7 Teploty tání a varu vybraných alkanů, alkoholů a oxosloučenin

Název sloučeniny	Bod tání [°C]	Bod varu [°C]	Název sloučeniny	Bod tání [°C]	Bod varu [°C]
Methan CH ₄	-183	-162	Propan CH ₃ CH ₂ CH ₃	-188	-45
Methanol CH ₃ OH	-98	65	2-propanol CH ₃ CHOHCH ₃	-89	82
Methanal HCHO	-117	-19	Propanon CH ₃ COCH ₃	-95	57

PŘÍPRAVA KARBONYLOVÝCH SLOUČENIN

Aldehydy je možné připravit například:

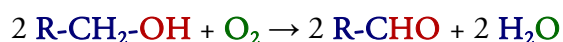
- Adicí vody na alkyny (nukleofilní adice):



Vznikající enol je nestabilní, a tak se přesmykuje na aldehyd.

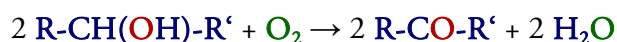
Tato reakce probíhá **proti Markovnikovu pravidlu**.

- Oxidací primárních alkoholů:



Ketony je možné připravit například:

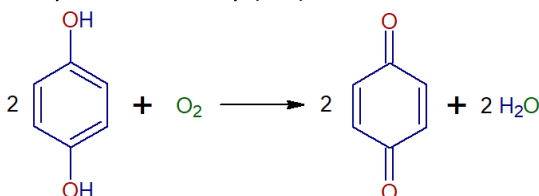
- Oxidací sekundárních alkoholů:



- Tepelným rozkladem vápenatých solí karboxylových kyselin:



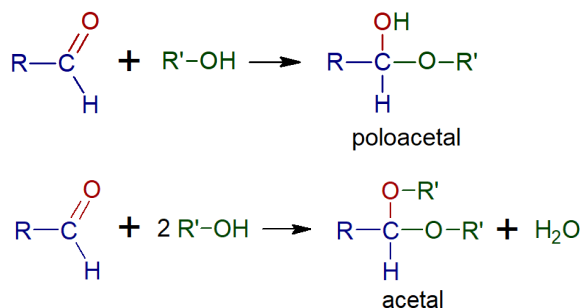
- Chinony vznikají oxidací dvojsytných fenolů:



CHEMICKÉ VLASTNOSTI KARBONYLOVÝCH SLOUČENIN

Reaktivita karbonylových sloučenin je ovlivněna především polaritou vazby C=O. Parciální kladný náboj atomu uhlíku oxoskupiny předurčuje průběh reakcí těchto sloučenin mechanismem **nukleofilní adice A_N**. Příkladem těchto reakcí je **vznik poloacetalů/ acetalů** a **aldolová kondenzace (aldolizace)**.

Reakcí alifatických aldehydů s alkoholy vznikají v kyselém prostředí (v závislosti na molárním poměru výchozích látek) poloacetalu či acetalu:



Adice na karbonylovou skupinu se může použít pro důkaz karbonylových sloučenin. Roztok růžového barviva fuchsinu odbarveného pomocí oxidu siřičitého se nazývá **Schiffovo činidlo**. Molekula oxidu siřičitého se z tohoto činidla naváže na oxoskupinu, čímž se roztok zbarví růžově v důsledku přítomnosti fuchsinu.



„Do 4 zkumavek se nalije po 5 ml vzorku vody, ethanolu, acetaldehydu a acetonu. Ke každému vzorku se následně přidá po 1 ml Schiffova činidla.“

Oxidaci lze provádět použitím různých **oxidačních činidel**, například manganistanu nebo dichromanu draselného.

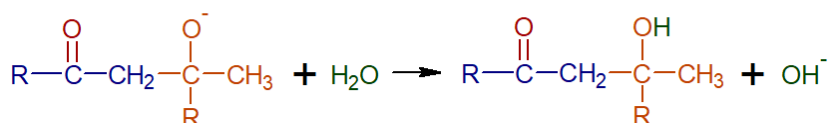
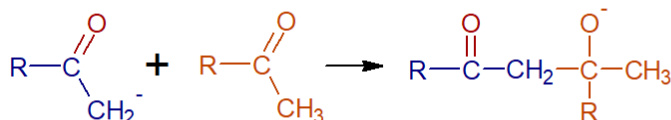
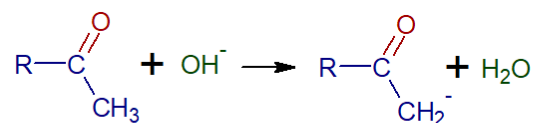
Stejným způsobem, jako vápenaté soli, reagují také soli barnaté.

Uvedené reakce jsou **zvratné**. Hydrolyza poloacetalů i acetalů poskytuje směs původního aldehydu a alkoholu.

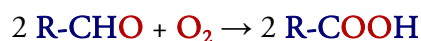


Pozitivní výsledek důkazu karbonylové skupiny Schiffovým činidlem.

Aldehydy a ketony, které obsahují na atomu uhlíku nacházejícího se vedle atomu uhlíku oxoskupiny vodíkové atomy (tzv. α -vodíky), podstupují v přítomnosti zásady (OH⁻) **aldolovou kondenzací** (aldolizací). Jejím produktem je molekula, která obsahuje současně funkční skupinu **aldehydu** a **alkoholu (aldol)**:



Dalšími významnými reakcemi karbonylových sloučenin jsou jejich oxidace a redukce. **Oxidací aldehydů** vznikají karboxylové kyseliny:



Ketony se téměř neoxidují. Oxidační reakce aldehydů je možné využít pro jejich důkaz. Jejich reakcí s **Fehlingovým činidlem** (vzniká smísením roztoků síranu měďnatého a vlnanu sodno-draselného s hydroxidem sodným) dochází k redukci oranžového oxidu měďného Cu₂O. Při reakci s **Tollensovým činidlem** (amoniakálním roztokem dusičnanu stříbrného) dochází k redukci stříbra.



Oranžový oxid měďný vzniklý redukcí Fehlingova činidla.



Stříbro vzniklé redukcí Tollensova činidla.



Pozitivní výsledek jodoformové reakce.

„Do 4 zkumavek se nalije po 5 ml vzorku vody, ethanolu, acetaldehydu a acetonu. Následně se do všech zkumavek přidají 2 ml Fehlingova činidla a obsahy zkumavek se zahřejí.“

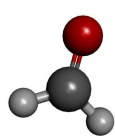
„Do 4 zkumavek se nalije po 5 ml vzorku vody, ethanolu, acetaldehydu a acetonu. Následně se do všech zkumavek přidají 2 ml Tollensova činidla a obsahy zkumavek se zahřejí.“

Karbonylové sloučeniny obsahující na atomu uhlíku sousedícím s atomem uhlíku oxoskupiny α -vodíky, reagují v alkalickém prostředí (OH⁻) s halogenem (obvykle jodem I₂) za vzniku haloformu (jodoformu CHI₃). Tato reakce se nazývá jako **haloformová** (jodoformová). Jelikož v uvedeném prostředí dochází i k oxidaci alkoholů, lze tuto reakci použít i pro rozlišení ethanolu od methanolu:

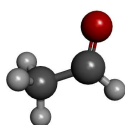
„Do 4 zkumavek se nalije po 2 ml vody, methanolu, ethanolu, acetaldehydu a acetonu. Následně se do všech zkumavek přidá po 3 ml 10% hydroxidu sodného a 1 ml jodového roztoku (roztok 1 g jodidu draselného a 0,5 g jodu v 5 ml vody). Obsahy zkumavek je možné zahřát a případně vzniklé tmavé zbarvení lze odstranit přidáním hydroxidu.“

Redukcí aldehydů vznikají primární alkoholy. Ketony se redukují za vzniku sekundárních alkoholů.

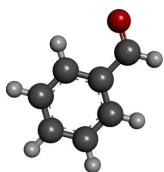
ZÁSTUPCI KARBONYLOVÝCH SLOUČENIN



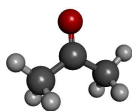
Methanal HCHO (formaldehyd) je za běžných podmínek ostře páchnoucí bezbarvý plyn. Dráždí dýchací cesty, leptá pokožku a patří mezi rakovinotvorné látky. Ve formě 40% vodného roztoku, zvaného jako formalín, se využívá pro konzervaci biologických preparátů (sráží bílkoviny). Formaldehyd patří mezi nejvíce důležité látky pro syntézu. Je jedním z toxických metabolitů methanolu.



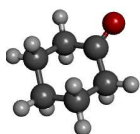
Ethanal CH₃CHO (acetaldehyd) je bezbarvá hořlavá kapalina. Používá se pro přípravu paraldehydu (reakce s kyselinou sírovou), který se dříve využíval pro anestezii, nebo tuhého lihu (působením kyseliny chlorovodíkové na etherický roztok terameru acetaldehydu). V přírodě se vyskytuje například ve zralém ovoci či kávě. Vzniká metabolickým zpracováním ethanolu.



Benzenkarbaldehyd C₆H₅CHO (benzaldehyd) je kapalina hořkomandlové vůně, která je součástí semen mandloně, pecek broskví, meruněk, třešní a švestek. Nachází se tedy v destilátech těchto surovin. Benzaldehyd slouží k výrobě barviv, parfémů a léčiv. Jeho oxidací vzniká kyselina benzoová.



Propanon (CH₃)₂CO (aceton) je těkavá hořlavá kapalina, která se využívá jako rozpouštědlo. Chlorací i bromací acetonu vznikají složtovné látky. Reakcí acetonu s peroxidem vodíku vznikají velmi nestabilní peroxidy acetonu, které bývají zneužity jako výbušniny.

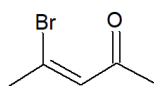


Cyklohexanon C₆H₁₁CHO je kapalina nacházející uplatnění při výrobě syntetických vláken (nylonu).

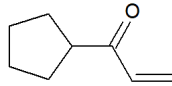
OTÁZKY A ÚLOHY

1. Pojmenujte následující karbonyloé sloučeniny:

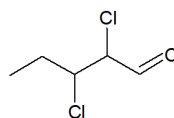
a)



b)



c)



2. Rozhodněte a zdůvodněte, zda jsou reaktivnější aldehydy, nebo ketony.

3. Označte sloučeninu, která má z nabízených nejvyšší bod varu:

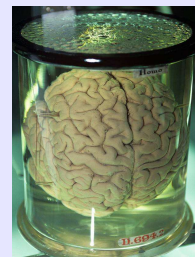
a) formaldehyd - acetaldehyd - propionaldehyd

b) ethan - ethanol - ethanal

4. Určete produkty:

a) reakce benzaldehyd s methanolem

b) oxidace acetaldehydu



Mozek naložený ve formaldehydu.



Obchodní balení rozpouštědla aceton.