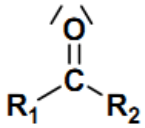
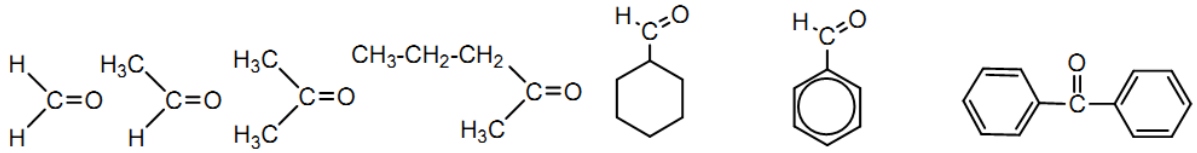
5. KARBONYLOVÉ ZLÚČENINY



- Karbonylové zlúčeniny sú deriváty uhľovodíkov, ktoré v molekule obsahujú charakteristickú dvojväzbovú ***karbonylovú skupinu*** :

Atóm uhlíka v tejto skupine sa nazýva karbonylový uhlík a atóm kyslíka je karbonylový kyslík.
R_1 a R_2 = alkyl, aryl alebo vodík

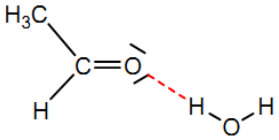
- Karbonylové zlúčeniny delíme na:
  - ***aldehydy*** – ak aspoň jeden zo substituentov R_1 , R_2 je atóm vodíka
    - prípona: **-ál**
  - ***ketóny*** – ak R_1 ani R_2 nie sú atómy vodíka
    - prípona: **-ón**



metanál formaldehyd | etanál acetaldehyd | propanón acetón | pentán-2-ón | cyklohexán - karbaldehyd | benzénkarbaldehyd benzaldehyd | difenylketón benzofenón

FYZIKÁLNE VLASTNOSTI

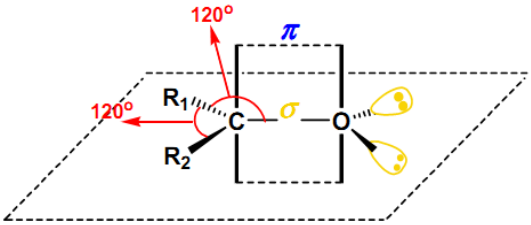
- metanál - je za normálnych podmienok plyn
- nižšie aldehydy a ketóny = kvapaliny (nižšie aldehydy = prenikavý zápach)
- vyššie aldehydy a ketóny = pevné kryštalické látky (vyššie aldehydy = príjemná kvetinová / ovocná vôňa - v prírode sú zložkami vonných silíc alebo chuťových látok)
- väčšina aldehydov je zdraviu škodlivá
- nižšie alifatické ketóny majú pomerne príjemný zápach, vyššie zapáchajú odporne
- nižšie teploty varu ako im prislúchajúce alkoholy - lebo vzájomne netvoria vodíkové väzby ako alkoholy (tie u alkoholov spôsobujú pevnejšie „ držanie“ molekúl v roztoku) (lebo väzby C–H karbonylových zlúčenín sú málo polárne)
- nižšie sú vo vode rozpustné, vyššie nerozpustné (metanál , etanál = dobre rozpustné - s molekulami vody môžu tvoriť vodíkové väzby)

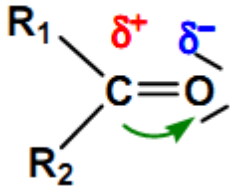


CHEMICKÉ VLASTNOSTI

ŠTRUKTÚRA karbonylovej skupiny

- karbonylový C je v hybridizácii sp^2 - vytvára 2 väzby s jednoväzbovými skupinami R_1 a R_2 a 1 väzbu s atómom O
- všetky 3 σ-väzby ležia v 1 rovine a zvierajú väzbový uhol 120°
- nespárený elektrón v $2p_z$ orbitále atómu uhlíka tvorí s nespáreným elektrónom vo valenčnom $2p_z$ orbitále atómu kyslíka π-väzbu.

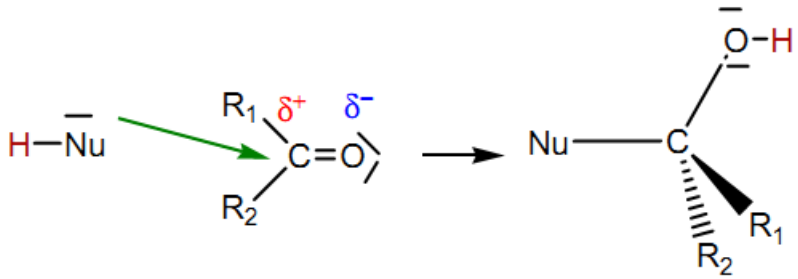


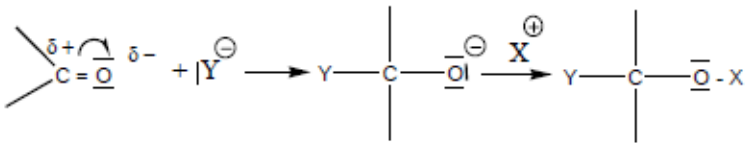


- **karbonylová skupina – silne polárny charakter :** dochádza k presunu π elektrónov ku elektronegatívnejšiemu kyslíku

  na elektronegatívnejšom atómu kyslíka vzniká čiastočný záporný náboj a na karbonylovom uhlíku čiastočný záporný náboj

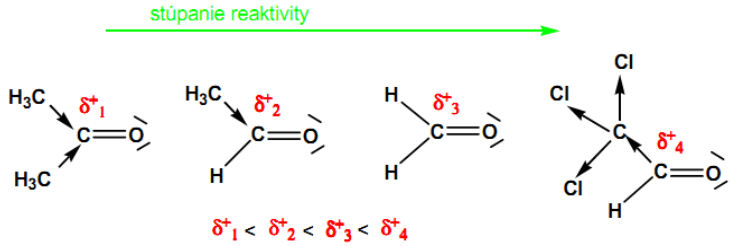
Charakteristickou reakciou karbonylových zlúčenín je ***nukleofilná adícia***.





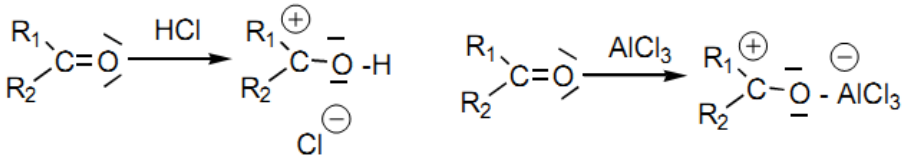
- ***naviazanie nukleofilnej častice*** (vyznačuje sa prítomnosťou voľného elektrónového páru) ***na karbonylový uhlík*** (čím sa zmení jeho hybridizácia z sp^2 na sp^3)

- Reaktivita karbonylových zlúčenín závisí od veľkosti kladného náboja δ^+ na karbonylovom uhlíku - čím je väčší kladný náboj na karbonylovom uhlíku, tým ľahšie (rýchlejšie) bude reagovať s nukleofilnou časticou.
- Veľkosť kladného náboja ovplyvňujú substituenty R_1 a R_2 - alkylové skupiny, svojimi kladnými indukčnými účinkami (+I) zmenšujú hodnotu δ^+ → ak je jeden zo substituentov vodík, hodnota δ^+ sa zmenší menej, ak sú oba substituenty vodíky hodnota δ^+ sa nezmenší. → Z toho vyplýva, že ***aldehydy*** sú pri nukleofilných adíciach ***reaktívnejšie ako ketóny*** a *najreaktívnejšou karbonylovou zlúčeninou je formaldehyd* (metanál).
- Toto platí, ak R_1 a R_2 obsahujú len atómy uhlíka a vodíka. Ďalšie zvýšenie reaktivity sa dá dosiahnuť prítomnosťou substituentov, ktoré sa vyznačujú záporným indukčným efektom (-I) a zväčšujú hodnotu δ^+ , napr. trichlóretanál



- Mnohé nukleofilné adície pokračujú ďalším stupňom - buď eliminačným alebo substitučným, pričom vznikajú stabilné produkty.

Parciálny záporný náboj a voľné elektrónové páry na kyslíku spôsobujú ***zásaditosť karbonylového kyslíka***. Karbonylové zlúčeniny môžu vďaka tomu reagovať s kyselinami :



Zo štruktúry a rozloženia elektrónovej hustoty → 3 základné typy reakcií, ktoré budô prebiehať na karbonylových skupinách:

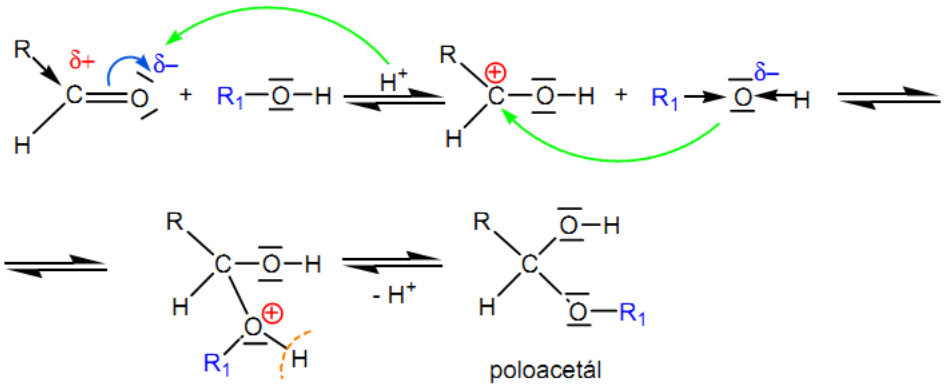
- ☞ A_N - nukleofilné adície na dvojitú väzbu C=O
- ☞ redoxné reakcie
- ☞ aldolová kondenzácia (vďaka kyslosti α--vodíkov)

I. A_N - nukleofilné adície

Adícia alkoholov - *vznik poloacetálov a acetálov*

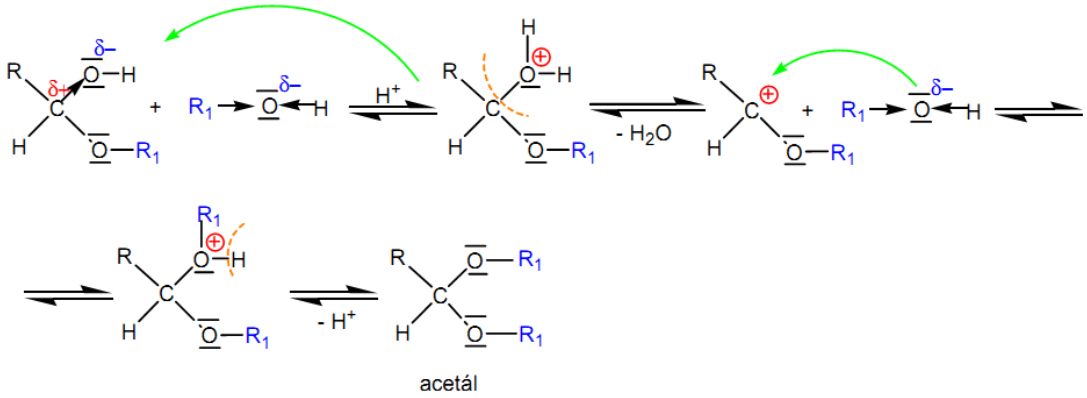
- alkoholy = slabé nukleofily, preto reagujú len s aldehydmi, s väčšinou ketónov nereagujú
- na zvýšenie reaktivity karbonylovej zlúčeniny sa používa kyslá katalýza (reakciou s H^+ sa zväčší kladný náboj na karbonylovom uhlíku → čím sa môže nukleofil pri A_N rýchlejšie naviazať)

A_N:

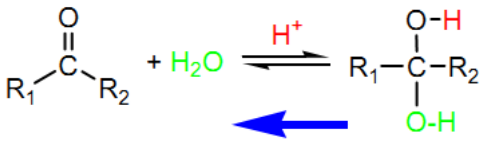


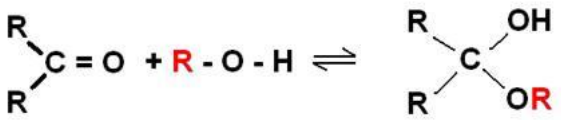
- produkty adičnej reakcie sa nazývajú ***poloacetály*** (hemiacetály)
- reakcia môže pokračovať aj ďalej (s ďalšou molekulou alkoholu) - v kyslom prostredí prebehne nukleofilná substitúcia a vznikne ***acetál***:

S_N:

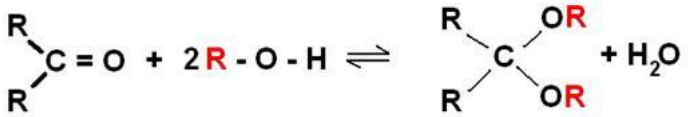


- obojstranné šípky znamenajú, že všetky stupne reakcie sú vratné a zahriatím acetálu so zriedenou kyselinou sa dá naspäť získať karbonylová zlúčenina → vytvorenie acetálov sa využíva na ochranu aldehydovej skupiny pred nežiaducimi reakciami (napr. oxidáciou počas skladovania)





poloacetál

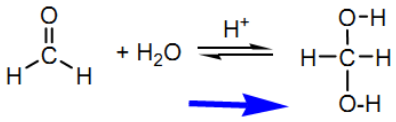


acetál

Adícia vody (hydratácia)

- voda = slabší nukleofil ako alkoholy

- v dôsledku malej stability zlúčenín obsahujúcich dve –OH skupiny na jednom uhlíku dochádza k odštiepeniu vody a vzniku stabilnejšej C=O väzby
- najznámejšou je adícia vody na formaldehyd

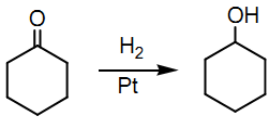


II. redoxné reakcie

Redukcia karbonylovej skupiny = *katalytická hydrogenácia*

Redukcia aldehydov → *vznik primárnych alkoholov*

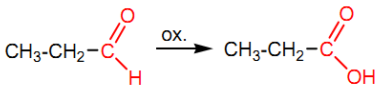
Redukcia ketónov → *vznik sekundárnych alkoholov*



Oxidácia karbonylovej skupiny

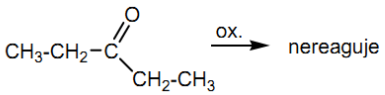
Oxidácia aldehydov → *vznik karboxylových kyselín*

- aldehydy sa ľahko oxidujú aj slabými oxidačnými činidlami



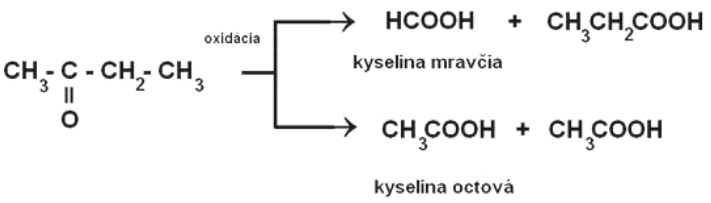
propanál *kyselina propánová*

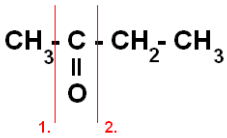
Oxidácia ketónov → *neprebieha* (ketóny sa neoxidujú)



pentán-3-ón sa neoxiduje

- za bežných podmienok sa ketóny neoxidujú - ale silnými oxidačnými činidlami, za vyšších teplôt a vysokých koncentrácií činidla dochádza k štiepeniu väzby medzi karbonylovým uhlíkom a susedným C :





(oxidácia daného ketónu môže prebehnúť dvoma spôsobmi – viď šípky, ketón sa štiepi medzi karbonylom a α uhlíkmi)

Silnými oxidačnými činidlami sú koncentrovaná HNO_3 , roztok $KMnO_4$, zlúčeniny chrómu v oxidačnom stupni VI, ($K_2Cr_2O_7$, $CrO_3 + H_2SO_4$), H_2O_2 a pod. Slabé oxidačné činidlá sú: amoniakálny roztok $AgNO_3$ ($Ag(NH_3)_2OH$) , vínan meďnatý, citran meďnatý, $Br_2 + H_2O$.

Dôkaz aldehydickej skupiny na základe ľahkej oxidácie cez:

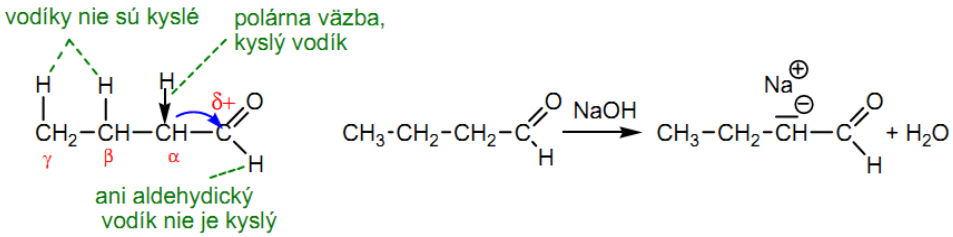
a) **Tollensové činidlo** (amoniakálny roztok $AgNO_3$) obsahuje jednomocné striebro (Ag^+), ktoré sa pri reakcii s aldehydom vyredukuje = vznikne kovové striebro vo forme strieborného zrkadla na stenách skúmavky, pričom aldehyd sa oxiduje na kyselinu

b) **Fehlingové činidlo** (vodný roztok vínanu meďnatého) obsahuje dvojmocnú meď (Cu^{2+}) , ktorej komplex s vodou má modrú farbu a pri reakcií s aldehydom sa redukuje na červenú zrazeninu Cu_2O.

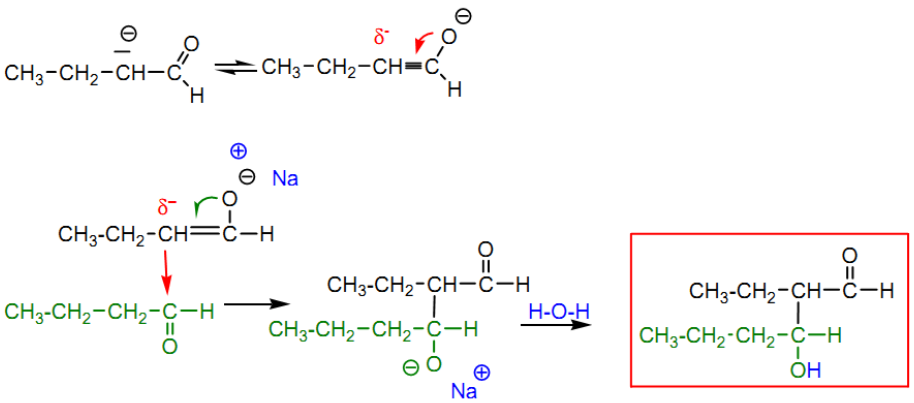
Tieto reakcie sa používajú pri lekárskych vyšetreniach na zistenie sacharidov v biologických materiáloch. (Niektoré sacharidy obsahujú aldehyd. skupinu.)

III. Aldolová kondenzácia - *reakcia karbonylových zlúčenín na α-uhlíku*

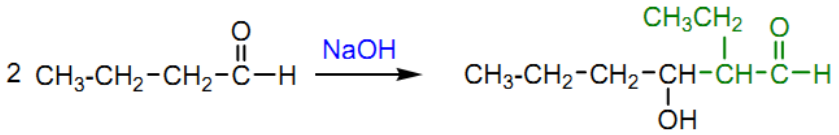
- na tejto reakcii sa zúčastňuje atóm α-uhlíka, t.j. atóm uhlíka vedľa karbonylovej skupiny
- reagujú pri nej 2 molekuly karbonylovej zlúčeniny (aldehydy aj ketóny) - podmienkou je, aby aspoň jedna z nich mala na atóme α-uhlíka atómy vodíka → tieto atómy sa vplyvom karbonylovej skupiny dajú odštiepiť zásadami vo forme H^+ (karbonylová skupina svojím –I efektom zväčšuje polaritu susednej väzby C-H). Takéto vodíky viazané polárnou väzbou nazývame „kyslé“:
- prebieha v zásaditom prostredí – karbonylová zlúčenina účinkom silnej zásady odštepuje α- vodík za vzniku karbaniónu. Karbanión = nukleofilné činidlo, sa naviaže (aduje) na ďalšiu molekulu karbonylovej zlúčeniny, pričom dochádza k vzniku aldolového iónu – jeho reakciou s molekulou vody vzniká **aldol**.



- v skutočnosti nie je záporný náboj lokalizovaný na α-uhlíku, ale vytvorí sa enol-forma so značným δ^- na α-uhlíku, ktorá má nukleofilný charakter - tento nukleofil reaguje s ďalšou molekulou karbonylovej zlúčeniny:

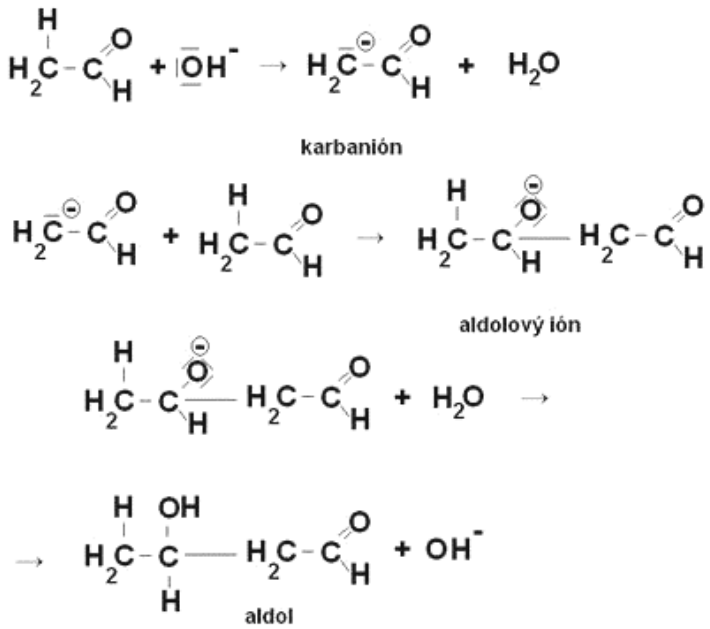


Súhrne:



2-etyl-3-hydroxyhexanál

- produktom reakcie je karbonylová zlúčenina, ktorá má naviazanú –OH skupinu na β-uhlíku (***aldol =*** β-hydroxyaldehyd/ketón)



Jodoformová reakcia

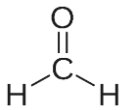
- Slúži na rozlíšenie etanolu od metanolu (dôkazová reakcia)
- Etanol sa v zásaditom prostredí, v ktorom je aj jód, mení na acetaldehyd, ktorý pri chemickej reakcii s jódom tvorí jodoform = žltá kryštalická látka

$$CH_3CHO \xrightarrow{I,\ OH^-} CHI_3 + HCOO^-$$

VÝSKYT

- v prírode vznikajú pri kvasných procesoch
- niektoré zložitejšie aldehydy sú zložkou voňavých a chuťových prírodných látok (napr. aldehyd škoricový, salicylový, vanilkový, ...)-

PREHĽAD a POUŽITIE KARBONYLOVÝCH ZLÚČENÍN

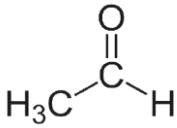


formaldehyd - metanál **CH_2O**

- bezfarebný, štipľavý, slzotvorný , jedovatý plyn s dezinfekčnými účinkami
- vyrába sa katalytickou oxidáciou metanolu
- je surovinou pre výrobu plastov (fenoplasty), živíc, farbív, nábytku
  NÁBYTOK – pridáva sa do lakov a náterov lisovaných drevotrieskových dosiek. Pary formaldehydu sa môžu z nového nábytku uvoľňovať → v uzavretých priestoroch = bolesť hlavy, pálenie očí, závraty → ! vetrať ! a pestovať rastliny , ktoré ho pohlcujú (lopatkovec, niektoré palmy)
  (Plynný formaldehyd môže vstupovať do tela inhalačne nebo kontaktom s kožou či okom)
- nachádza sa aj v cigaretovom dyme → ohrozuje aj „pasívnych“ fajčiarov
- bol zistený aj vo vesmíre → obsahujú ho niektoré kométy
- je dobre rozpustný vo vode = 37 % roztok – ***formalín***
  - má baktericídne vlastnosti = zabraňuje rozkladu bielkovín tým, že spôsobuje ich „tvrdnutie“ (denaturáciu)
  - používa sa na preparáciu a konzervovanie biologických preparátov
  - používa sa aj ako dezinfekčný prostriedok (v plynnej i kvapalnej forme, i vodný mydlový roztok) a fungicídny prostriedok
  - státím sa z neho vylučuje (polymerizáciou sa mení) biela pevná látka = paraformaldehyd

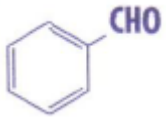
- výroba:
  a) ***močovino - formaldehydových živíc*** – používajú sa napr. ako lepidlá pre koberce, vyrábajú sa z nich lisované produkty alebo penové izolácie
  b) ***fenol - formaldehydových živíc*** -
- pôsobením amoniaku na formaldehyd vzniká hexametyléntetraamín, ktorý sa používa na výrobu výbušniny hexogénu (nitráciou), aj ako liečivo + pod názvom Hexa sa používa ako tzv. pevný lieh do prenosných varičov

acetaldehyd – etanál **CH_3CHO**



- bezfarebná, prchavá, horľavá kvapalina, prenikavého charakteristického ostrého zápachu
- dráždi očnú sliznicu
- jeho pary so vzduchom tvoria výbušnú zmes
- vyrába sa katalytickou oxidáciou etanolu alebo adíciou vody na acetylén
- <u>používa</u> sa na syntézu liečiv, voňaviek, kaučuku a organických látok, napr.: kyseliny octovej
- dobre rozpustný vo vode
- má podobný účinok ako formalín, ale oveľa miernejší
- sa v prírode vyskytuje v zrelom ovocí, káve – je produkovaný rastlinami ako súčasť ich metabolizmu
- vzniká aj v pečeni pri oxidácii etanolu
- ľahko polymerizuje:
  a) pôsobením H_2SO_4 z neho vzniká kvapalný cyklický trimér = paraldehyd (narkotikum - uspávací prostriedok)
  b) pôsobením plynného HCl z neho vzniká cyklický tetramér = metaldehyd (tuhý lieh)

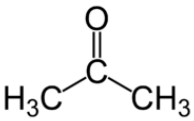
benzaldehyd – benzénkarbaldehyd **C_6H_5-CHO**



- bezf. kvapalná toxická látka horkomandľovej vône a chuti
- nachádza sa v kôstkach horkých mandlí a v jadrách marhúľ a broskýň (je zložkou všetkých destilátor získaných kvasením kostkového ovocia, napr. slivky, čerešne, marhule, ...)
- zle rozpustná vo vode
- vyrába sa oxidáciou toluénu vzdušným kyslíkom
- <u>použitie</u> – rozpúšťadlo, v potravinárstve (ochucovadlo s príchuťou mandlí, výroba kys. benzoovej), parfumérii, je surovinou pri syntézach aromatických zlúčenín , používa sa na výrobu liečív, farbív,
- na vzduchu se rýchlo oxiduje na kys. benzoovou

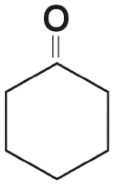
Vyššie aldehydy – majú príjemnú ovocnú / kvetinovú vôňu = používajú sa na výrobu voňaviek, parfumov a kozmetických zmesí

acetón - dimetylketón, propanón **CH_3COCH_3**



- veľmi horľavá, prchavá, toxická, bezfarebná kvapalina typickém vône s *t. v.* 56 °C („fetovanie“)
- neobmedzene miešateľná s vodou , vysoko horľavý
- je výborným, ale jedovatým laboratórnym i priemyselným rozpúšťadlom
- jeho pary so vzduchom po zapálení vybuchujú
- vyrába sa oxidáciou propán-2-olu alebo spolu s fenolom z kuménu
- <u>používa</u> sa ako rozpúšťadlo (napr. náterových hmôt, lakov, farieb) , na dopravu acetylénu, pri výrobe liečiv, plastov a rôznych organických zlúčenín (plexisklo, ...)
- vznikáv malom množstve aj v ľudskom tele ako medziprodukt metabolizmu tukov – zvýšená tvorba acetónu sa objavuje pri hladovaní, pri vážnej dehydratácii organizmu a niektorých ochoreniach, napr. pri cukrovke → preto je ho možné aj cítiť v dychu postihnutého človeka (zápach po nahnitých jablkách)

cyklohexanón - **$C_6H_{10}O$**



- olejovitá kvapalina s vôňou mäty piepornej
- vyrába sa oxidáciou cyklohexanolu
- vyrábajú sa z neho látky významné pre výrobu syntetických vláken (silón, nylon)