

CHE2 IX.	Deriváty uhľovodíkov
CHE2 IX.5	Karbonylové zlúčeniny

Kyslíkaté deriváty uhľovodíkov s charakteristickou **karbonylovou skupinou (oxoskupina)**



Rozdelenie karbonylových zlúčenín

A. Aldehydy	B. Ketóny
na karbonylovú skupinu (aldehydovú) naviazaný jeden uhľovodíkový zvyšok a vodík (okrem formaldehydu)	na karbonylovú skupinu (ketoskupinu) naviazané dva uhľovodíkové zvyšky (rovnaké/ odlišné)

Názvoslovie

1.substitučné

A. Aldehydy

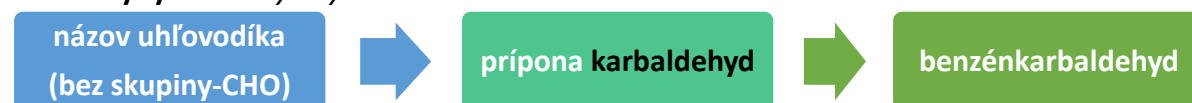


B.Ketóny

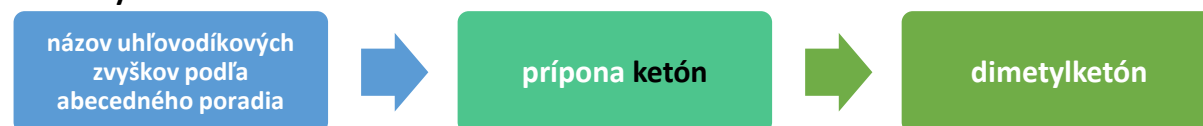


2.skupinové

A. Aldehydy- karbonylový uhlík sa neráta do hlavného reťazca



B.Ketóny



3.triviálne

- Odvodené od latinských názvov príslušných kyselín napr. acetaldehyd (*od acidum aceticum- kyselina octová*)
- V prípade nadradenej skupiny aldehydová skupina pomocou **formyl**, prípadne **oxo**
 1. **formyl**- ak uhlík s oxo skupinou nie je súčasťou základnej zlúčeniny
 2. **oxo**- ak je súčasťou základnej zlúčeniny
napr. $HCO-CH_2-CH_2-CH_2-COOH$ kyselina 5- oxopentánová

Fyzikálne vlastnosti**Skupenstvo a iné**

- plynné- formaldehyd, kvapalné nižšie, tuhé- vyššie,
- prenikavý zápach- po C2, vyššie- príjemná vôňa (často súčasťou rastlinných silíc)
- väčšinou zdraviu škodlivé

Rozpustnosť

- nižšie – dobre vo vode (*s molekulami vody môžu tvoriť vodíkové väzby*), so stúpajúcou Mr rozpustnosť klesá

TV a TT

- nižšie ako alkoholy (*neviažu sa vodíkovými väzbami*), vyššie ako uhľovodíky (*polarizáciou karbonylovej skupiny*)

Chemické vlastnosti**Polárny charakter karbonylovej väzby**

- vznik čiastkových nábojov na atóme kyslíka a uhlíka (*presun π - elektrónov k elektronegatívnejšiemu kyslíku*)
- reakcie väčšinou na veľmi reaktívnej karbonylovej skupine
- **typické nukleofilné adície** (*na C nukleofil, na O- elektrofil*)
- **-M efekt a -I efekt** karbonylovej skupiny

Aromatické karbonylové zlúčeniny

- -COH skupina (*meta- orientujúca*) s **-M efekt a -I efekt**

Typické reakcie karbonylových zlúčení**1. nukleofilné adície****Rýchlosť závisí od:**

1.charakteru činidla	2.charakteru skupín na karbonylovom uhlíku	3. stérických faktorov (aldehydy reaktívnejšie)
-----------------------------	---	---

- **nukleofilná** časť činidla sa viaže na C, **elektrofilná** (najčastejšie H⁺) na O
- väčšinou adičný produkt nestabilný a podlieha ďalším reakciám

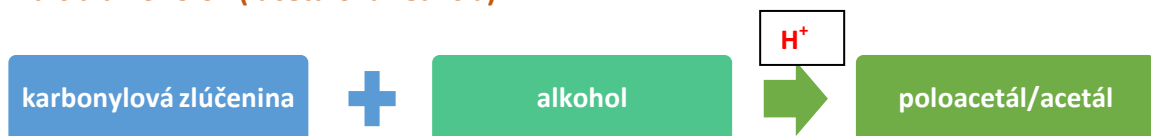
Reaktivita karbonylových zlúčenín

- +I efekt alkylových skupín spôsobuje zahustenie na C (menší parciálny kladný náboj na C)zhoršuje naviazanie nukleofilu
- naviazanie nukleofilu zhoršujú aj stérické faktory, zlepšujú substituenty s -I efektom (zvyšujú δ^+ na C, napr. halogény)
- veľmi reaktívne (aldehydy viac ako ketóny)

Porovnanie reaktivity



A. Adícia alkoholov (acetálová reakcia)



- **na karbonylovej skupine v kyslom prostredí**
- **alkoholy slabé nukleofily** (s väčšinou ketónov nereagujú), kyslé prostredie zvyšuje kladný náboj na karbonylovom uhlíku a zlepšuje reakciu karbonylovej skupiny
- **reakcia je vratná** (zahriatím s kyselinou acetál hydrolyzuje)
- **význam**
 1. tvorba zložených sacharidov (*redukujúce a neredukujúce vlastnosti*)
 2. na ochranu karbonylovej skupiny pred nežiadúcimi účinkami (*napr. proti oxidácii skladovaním*)
 3. dôkazová reakcia Schiffovým činidlom (*vid' ďalej*)
- **Priebeh dvojestupňový:**
 1. **stupeň- A_N**- s prvou molekulou alkoholu, vznik **poloacetálu**
 2. **stupeň- S_N**- s ďalšou molekulou alkoholu , vznik **acetálu**

2.Redoxné reakcie

A. oxidácie

Aldehydy- aj slabými oxidovadlami, zánik väzby C-H, vznik **karboxylových kyselín**

Ketóny- slabými oxidovadlami nie, iba silnými, zánik väzby C-C, **rozpad na 2 molekuly karboxylovej kyseliny**

- **Využitie:** Dôkazové reakcie: Tollensových a Fehlingovým činidlom, Jodoformová reakcia

B.Redukcie

Aldehydy- na primárne alkoholy

Ketóny- na sekundárne alkoholy

Dôkazové reakcie

1.Schiffovým činidlom	
Podstata:	S_N , dôkaz aldehydovej skupiny , vznik hydroxysulfónových kyselín aldehydy reagujú hned', ketóny po chvíli
Pozorovanie:	zmena z bezfarebného roztoku na fialovočervený
2.Tollensovým činidlom	
Podstata:	dôkaz aldehydovej skupiny jej oxidáciou, vznik karboxylových kyselín
Pozorovanie:	z bezfarebného roztoku vznik strieborného zrkadla/čierneho striebra na skúmavke
3.Fehlingovým činidlom	
Podstata:	dôkaz aldehydovej skupiny jej oxidáciou, vznik karboxylových kyselín
Pozorovanie:	zmena modrého zafarbenia na oranžovočervené
4. Jodoformová reakcia	
Podstata:	dôkaz prítomnosti - CO-CH₃ (metyloxoskupiny) jej oxidáciou aldehydov na karboxylové kyseliny/ soli karbox. Kyselín rozlíšenie metanolu od etanolu (<i>etanol sa mení v OH na acetaldehyd, metanol nereaguje</i>)
Pozorovanie:	z bezfarebného roztoku vznik jodoformu (<i>žlté, svetložlté kryštáliky</i>)

Typickí zástupcovia

Formaldehyd (metanál)

- bezfarebný plyn, štipľavý zápach, karcinogénny, slzotvorný, dobre rozpustný vo vode
- **Výskyt**- v cigaretovom dyme (ohrozenie zdravia aj pasívnych fajčiarov) a v kométach
- **Využitie**
 1. 40% vodný roztok- **formalín**- dezinfekcia a uchovávanie biologických materiálov (spôsobuje denaturáciu bielkovín)
 2. **dezinfekčný prostriedok** (fungicíd, antibakteriálne účinky)
 3. **plasty** (fenolplasty, aminoplasty)
 4. **živice** (močovino- formaldehydové alebo fenol- formaldehydové)- napr. lepidlá
 5. **farbivá, liečivá, výbušniny** (hexogén)
 6. **nátery na nábytok**(možnosť uvoľnenia pár z nového nábytku, spôsobuje bolesť hlavy)
 7. **pevný lieh**- palivo do prenosných varičov

Acetaldehyd (etanál)

- bezfarebná prchavá kvapalina, prenikavý ostrý zápach, horľavý (so vzduchom výbušná zmes), karcinogénny, dobre rozpustný vo vode
- V tele vzniká pri odbúravaní alkoholu v pečeni, v prírode v zrelom ovocí, káve
- Rastlinný metabolit
- **Využitie**- výroba kyseliny octovej, etanolu, liečivá, voňavky (vonné látky), pevného liehu, - upokojujúcich a uspávajúcich prostriedkov v medicíne

Benzaldehyd (benzénkarbyaldehyd)

- Olejovitá kvapalina, horkomandľová vôňa (v mandliach a kôstkach broskýň), zle rozpustný vo vode, na vzduchu oxiduje na kyselinu benzoovú
- **Využitie**- organické syntézy látok, rozpúšťadlo, ochucovadlo v potravinárstve, parfém, liečivá, farbivá

Acetón (propanón)

- prchavá, bezfarebná kvapalina, veľmi horľavý so vzduchom tvorí výbušnú zmes, neobmedzene miešateľný z vodou
- zdraviu škodlivé prchavé pary – fetovanie
- tvorí sa v tele pri cukrovke, nevhodnom stravovaní- hladovaní (cítiť ho v dychu, prítomný v moči)- ako medziprodukt metabolitu tukov
- **využitie**- rozpúšťadlo (laky, farby, živice, lepidlá), plasty (PMMA- plexisklo), liečivá, výbušniny (teroristi, nezachytia detektory, vybuchujú predčasne)

Cyklohexanón

- kvapalina
- **Využitie**- výroba polyamidových vlákien(silon, nylon)