

SEC VIII.	Deriváty uhľovodíkov
SEC VIII.4.6	Karbonylové zlúčeniny

Cieľové požiadavky

Obsahový štandard: karbonylové zlúčeniny, aldehydy, ketóny, poloacetál

Výkonový štandard:

- *uviesť príklady zlúčenín z jednotlivých skupín derivátov uhľovodíkov*
- *Rozlíšiť a pomenovať skupiny derivátov uhľovodíkov na základe charakteristickej skupiny -CO, -CHO*
- *Zaradiť danú zlúčeninu (podľa názvu alebo vzorca) do jednotlivých skupín derivátov uhľovodíkov*
- *Napísať vzorce a uviesť triviálne názvy derivátov uhľovodíkov: formaldehyd, acetaldehyd, acetón*
- *Utvoriť názov a napísať vzorec derivátov odvodených od benzénu a alkánov C1 – C10 s maximálne jednou funkčnou skupinou*
- *Uviesť, ako vplýva prítomnosť funkčnej skupiny v molekule na fyzikálne a chemické vlastnosti a reaktivitu derivátu (indukčný a mezoméry efekt).*
- *Opísať formaldehydu, acetónu a ich účinok na ľudský organizmus a nebezpečenstvo pri manipulácii s nimi (toxicita, horľavosť, výbušnosť)*
- *Určiť v molekule karbonylových zlúčenín reakčné centrá pre reakciu s nukleofilnými a elektrofilnými činidlami.*
- *Aplikovať všeobecný model priebehu nukleofilnej adície na konkrétnych reakciách, vznik poloacetálov a acetálov.*
- *Aplikovať princíp oxidačno-redukčných reakcií aldehydov a ketónov pri zápise reakčných schém konkrétnych oxidačno-redukčných reakcií aldehydov a ketónov.*

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

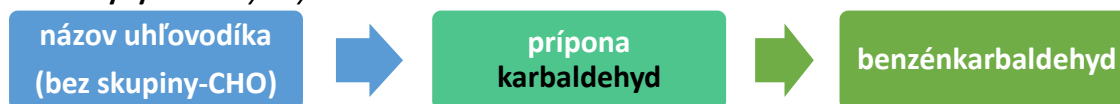
Rozdelenie karbonylových zlúčenín

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)

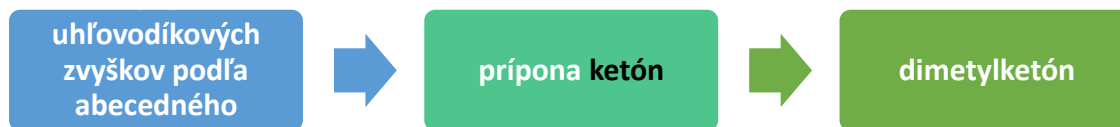
Názvoslovie**1.substitučné****A. Aldehydy****B.Ketóny**

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. $\text{HCO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$ *kyselina 5- oxopentánová*

Príprava karbonylových zlúčenín

1.oxidáciou uhľovodíkov (napr. toluénu)

2.hydratáciou alkínov

3.oxidáciou alkoholov

4. acyláciou arénov (Friedelová- Craftsová)

Fyzikálne vlastnosti

Skupenstvo a iné

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

Rozpustnosť

- nižšie – dobre vo vode (s molekulami vody môžu tvoriť vodíkové väzby), so stúpajúcim počtom atómov uhlíka 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**

Kyslý charakter karbonylových zlúčení

- **kyslý charakter vodíka na α uhlíku** (polárnosti väzby C=O a -I efektu oxo skupiny na α C)
- **vodík v aldehydovej skupine bez kyslého charakteru** (vznik menej rezonančne stabilizovaného aniónu)

Zásaditý charakter karbonylového kyslíka

- spôsobené parciálnym záporným nábojom a voľnými elektrónovými párami na atóme kyslíka
- možnosť reakcie s kyselinami

Typické reakcie karbonylových zlúčenín

1. nukleofilné adície

Rýchlosť závisí od:

1. charakteru činidla	2. charakteru skupín na karbonylovom uhlíku	3. sterických faktorov (<i>aldehidy reaktívnejšie</i>)
-----------------------	---	--

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

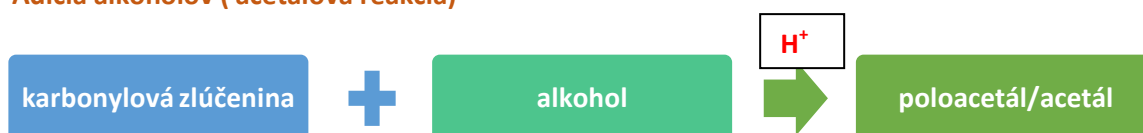
Reaktivita karbonylových zlúčenín

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

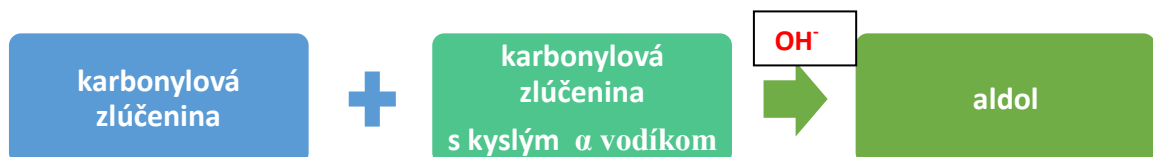
- **Priebeh dvojstupňový:**

1. **stupeň- A_N**- s prvou molekulou alkoholu, vznik **poloacetátu**

2. **stupeň- S_N**- s ďalšou molekulou alkoholu , vznik **acetátu**

Zjednodušene

B. Aldolová kondenzácia



- **reakcia na α uhlíku v zásaditom prostredí**
- **spájanie(kondenzácia) dvoch karbonylových zlúčenín za odštiepenia jednoduchej molekuly (aspoň jedna z karbonylových zlúčenín musí obsahovať α vodík s kyslým charakterom)**

- **priebeh:**
 1. **odštiepenie α vodíka** z prvého karbonylu a **vznik karbaniónu** (vdďaka -M efektu karbonylovej skupiny na väzbu C-H)
 2. reakcia voľného elektrónového páru na α uhlíku (nukleofilný charakter C) s karbonylovou skupinou druhej molekuly a **vznik aldolového iónu**
 3. reakcia aldolového iónu s molekulou vody, **tvorba aldolu** a regenerácia hydroxidového aniónu

aldol-
zlúčenina s
OH skupinou
na β -uhlíku

Aldolová kondenzácia ketónu s aldehydom- reakcia prebieha na reaktívnejšom aldehyde

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
Činidlo:	červený vodný roztok fuchsínu odfarbený s hydrogénsiričitanom/ siričitanom/SO ₂
Pozorovanie:	zmena z bezfarebného roztoku na fialovočervený
Rovnica:	Fuchsín-H ₂ SO ₃ + R-COH → R-CHOH-SO ₃ H + fuchsín
2.Tollensovým činidlom	
Podstata:	dôkaz aldehydovej skupiny jej oxidáciou, vznik karboxylových kyselín
Činidlo:	amoniakálny roztok Ag ⁺ (AgNO ₃ v NH ₄ OH)
Pozorovanie:	z bezfarebného roztoku vznik strieborného zrkadla/čierneho striebra na skúmavke
Rovnica:	R-COH + 2[Ag(NH ₃) ₂]OH → R-COONH ₄ + 2Ag↓ + 3NH ₃ + H ₂ O
3.Fehlingovým činidlom	
Podstata:	dôkaz aldehydovej skupiny jej oxidáciou, vznik karboxylových kyselín
Činidlo:	komplex kationu Cu ²⁺ (vodný roztok vínanu draselno- sodného a iónov Cu ²⁺ a OH ⁻)
Pozorovanie:	zmena modrého zafarbenia na oranžovočervené
Rovnica:	R-CHO + 2Cu ²⁺ + 5OH ⁻ → R-COO ⁻ + Cu ₂ O↓ + 3H ₂ O
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>)
Činidlo:	reakcia I ₂ v alkalickom prostredí (na α- uhlíku)
Pozorovanie:	z bezfarebného roztoku vznik jodoformu (<i>žlté, svetložlté kryštáliky</i>)
Rovnica:	R-CO-CH ₃ + I ₂ + NaOH → R-COONa + CHI ₃ + H ₂ O CH ₃ COCH ₃ + 3I ₂ + 4NaOH → CHI ₃ + 3H ₂ O + CH ₃ COONa + 3NaI

Typickí zástupcovia**Formaldehyd** (metanál)

- bezfarebný plyn, štiplavý zápach, karcinogénny, slzotvorný, veľmi dobre rozpustný vo vode

Výskyt- v cigaretovom dyme (ohrozenie zdravia aj pasívnych fajčiarov) a v kométach**Využitie**

- 40% vodný roztok- **formalín**- dezinfekcia a uchovávanie biologických materiálov (spôsobuje denaturáciu bielkovín)
- **dezinfekčný prostriedok** (fungicíd, antibakteriálne účinky)
- **plasty** (fenolplasty, aminoplasty)
- **živice** (močovino- formaldehydové alebo fenol- formaldehydové)- napr. lepidlá
- **farbivá, liečivá, výbušniny** (hexogén)

- **nátery na nábytok**(možnosť uvoľnenia pár z nového nábytku, spôsobuje bolesť hlavy)
- **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)

- Ľahko polymerizuje:
 1. Metaldehyd- variant pevného liehu
 2. Paraldehyd- upokojujúci a uspávajúci prostriedok 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)