

SEC VIII.	Deriváty uhľovodíkov
SEC VIII.4.6	Karbonylové zlúčeniny

Cieľové požiadavky

Obsahový štandard: karbonylové zlúčeniny, aldehydy, ketóny, poloacetál

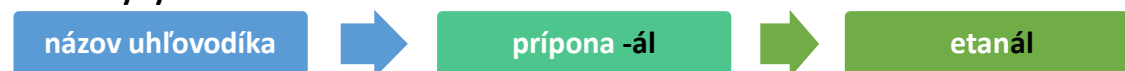
Výkonový štandard:

- 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 vplyva prítomnosť funkčnej skupiny v molekule na fyzikálne a chemické vlastnosti a reaktivitu derivátu (indukčný a mezoméry efekt).
- Opísať vlastnosti 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**)

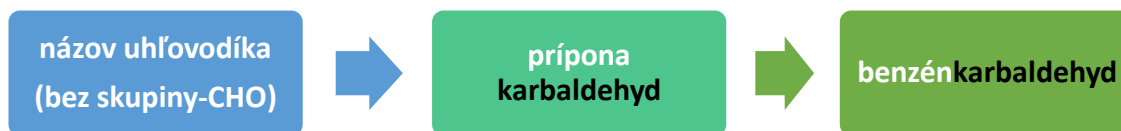
Rozdelenie karbonylových zlúčenín

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

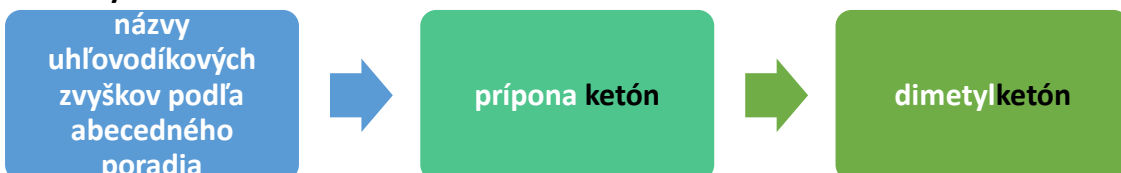
Názvoslovie**1.substitučné****A. Aldehydy****B. Ketóny**

2.skupinové

A. Aldehydy- karbonylový uhlík sa neráta do hlavného reťazca



B.Ketóny



- V prípade nadradenej skupiny aldehydová skupina vyjadrená 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

3.triviálne

- Odvožené od latinských názvov príslušných kyselín napr. acetaldehyd (*od acidum aceticum*- kyselina octová)
- Napr. acetón, formaldehyd

Príprava a výroba karbonylových zlúčenín

1.oxidáciou uhľovodíkov (napr. toluénu)

2.hydratáciou alkínov (A_N)

3.oxidáciou alkoholov (katalyticky vzdušným kyslíkom)

4. acyláciou arénov (Friedelová- Craftsová) (S_E)

5. dehydrogenácia alkoholov (vysoká teplota, katalyzátor Cu/Ag)

Fyzikálne vlastnosti

Skupenstvo a iné

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

Rozpustnosť

- nižšie – dobre vo vode, so stúpajúcim počtom atómov uhlíka rozpustnosť klesá
- dobrá rozpustnosť v etanole a dimetyléteri

TV a TT

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

Chemické vlastnosti

- veľmi reaktívne
- reakcie väčšinou na veľmi reaktívnej karbonylovej skupine
- **karbonylová skupina polárna**- vznik čiastkových nábojov na atóme kyslíka a uhlíka (presun π - elektrónov k elektronegatívnejšiemu kyslíku)
- **typické nukleofilné adície** (na C nukleofil, na O- elektrofil)
- **Efekty**

1. na uhľovodíkovom reťazci: **-M efekt a -I efekt**

2. na aromatickom jadre: **-M efekt a -I efekt** (meta- orientujúce)

Kyslý charakter karbonylových zlúčenín

- 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. stérických faktorov (<i>aldehydy reaktívnejšie</i>)
----------------------	--	--

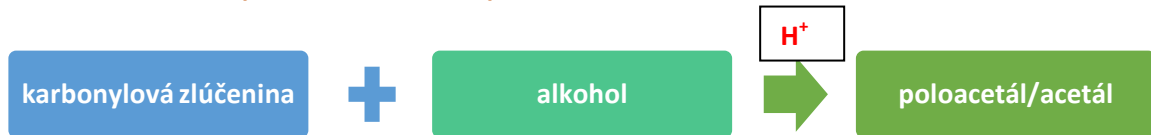
- nukleofilná časť činidla sa viaže na C, elektrofilná (najčastejšie H^+) na O
- väčšinou adičný produkt nestabilný a podlieha ďalším reakciám

Reaktivita karbonylových zlúčenín

- +I efekt alkylov 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)

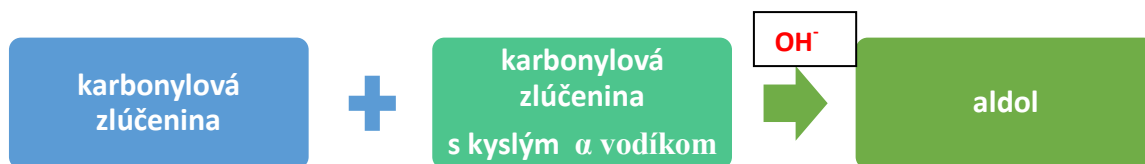


- **na karbonylovej skupine v kyslom prostredí**
- **alkoholy slabé nukleofily** (s väčšinou ketónov nereagujú), kyslé prostredie zvyšuje kladný náboj na karbonylovom uhlíku a zlepšuje reakciu karbonylovej skupiny
- **reakcia je vratná** (zahriatím s kyselinou acetál hydrolyzuje)
- **význam**
 1. tvorba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

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

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)
- **Význam:** príprava bakelitu (kondenzáciou fenolu a formaldehydu)
- **priebeh:**
 1. **odštiepenie α vodíka** z prvého karbonylu a **vznik karbaniónu** (vd'aka $-M$ 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

Zjednodušené:

Aldolová kondenzácia ketónu s aldehydom- reakcia prebieha na reaktívnejšom aldehyde

2.Redoxné reakcie

A. oxidácie

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

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

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

B.Redukcie

1.Aldehydy- na **primárne alkoholy**

2.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

	skúmvavke
Rovnica:	$R-COH + 2[Ag(NH_3)_2]OH \rightarrow R-COONH_4 + 2Ag \downarrow + 3NH_3 + H_2O$
3.Fehlingovým činidlom	
Podstata:	dôkaz aldehydovej skupiny jej oxidáciou, vznik karboxylových kyselín
Činidlo:	komplex katiónu Cu^{2+} (vodný roztok vínanu draselno- sodného a iónov Cu^{2+} a OH^-)
Pozorovanie:	zmena modrého zafarbenia na oranžovočervené
Rovnica:	$R-CHO + 2Cu^{2+} + 5OH^- \rightarrow R-COO^- + Cu_2O \downarrow + 3H_2O$
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 kryštálky</i>)
Rovnica:	$R-CO-CH_3 + I_2 + NaOH \rightarrow R-COONa + CHI_3 + H_2O$ $CH_3COCH_3 + 3I_2 + 4NaOH \rightarrow CHI_3 + 3H_2O + CH_3COONa + 3NaI$

Typickí zástupcovia

Formaldehyd (metanál)

- bezfarebný plyn, štipľavý 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- súčasť tuhého liehu do turistických varičov
 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, parfémy, 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

- olejovitá kvapalina s vôňou po mäte
- **Využitie**- výroba polyamidových vlákien(silon, nylon)