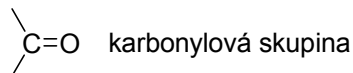


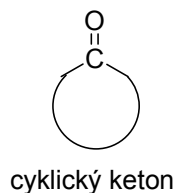
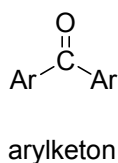
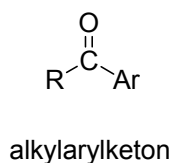
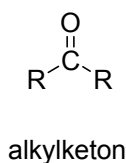
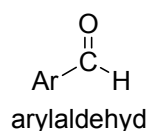
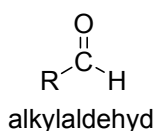
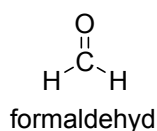
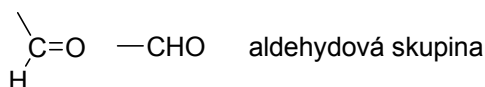
## 10. Aldehydy a karbonylové sloučeniny

### 10.1. Úvod

Bez velké nadsázky je možné říci, že karbonylová skupina je jedna z nejdůležitějších funkčních skupin. Tato skupina je přítomna v aldehydech, ketonech, karboxylových kyselinách, jejich esterech a i dalších třídách různých sloučenin. Všechny tyto skupiny látek hrají významnou roli jak v biologických procesech, tak i v chemickém průmyslu.

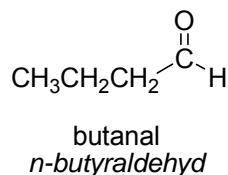
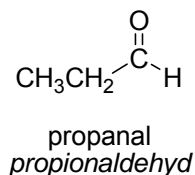
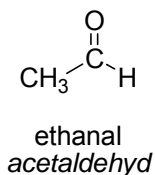
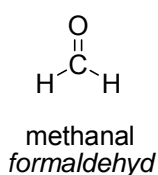


V aldehydech je na karbonylovou skupinu navázán jeden atom vodíku a alkylová nebo aryllová skupina. Výjimku tvoří nejjednodušší představitel aldehydů formaldehyd, ve kterém jsou na karbonylovou skupinu navázány dva atomy vodíku. V ketonech jsou na karbonylovou skupinu navázány vždy dva uhlíkaté zbytky.

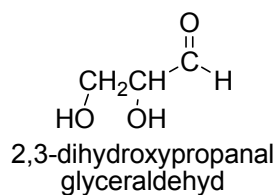
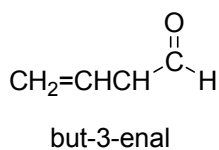
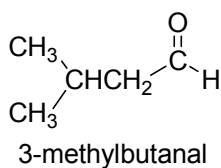


### 10.2. Názvosloví aldehydů a ketonů

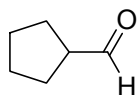
Podle pravidel IUPAC je přítomnost aldehydové skupiny vyjádřena příponou *–al* (pochází z první slabiky ze slova *aldehyd*). Vzhledem k tomu, že individuální aldehydy jsou známy poměrně dlouho, používají se pro mnoho z nich dosud triviální názvy.



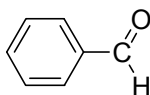
V případě substituovaných aldehydů začíná číslování uhlíkatého řetězce na aldehydovém atomu uhlíku.



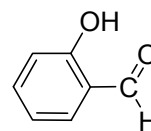
Pro cyklické aldehydy se používá přípona karbaldehyd a u aromatických aldehydů se často používají triviální názvy.



cyklopentankarbaldehyd  
formylcyklopentan

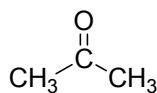


benzaldehyd

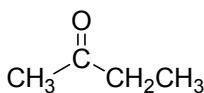


salicylaldehyd  
2-hydroxybenzenkarbaldehyd

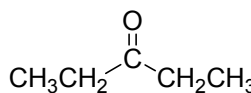
Pro ketony se používá přípona *-on* (její původ je v poslední slabice slova *keton*). Stejně jako u aldehydů je uhlíkatý řetězec číslován tak, aby tato skupina měla co nejnižší číslo. Funkční skupinové názvy se často tvoří tak, že ke slovu *keton* se připojí názvy připojených alkylových či arylových skupin, jak je demonstrováno na následujících příkladech.



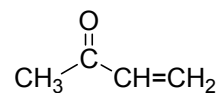
propanon  
(aceton)



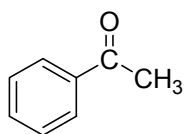
butan-2-on



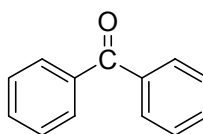
pentan-3-on  
(diethylketon)



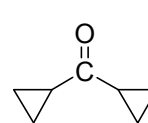
but-3-en-1-on  
(methylvinylketon)



acetofenon  
fenylmethylketon



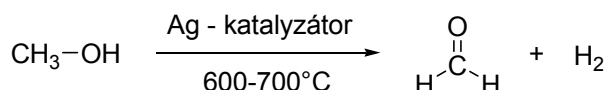
benzofenon  
(difenylketon)



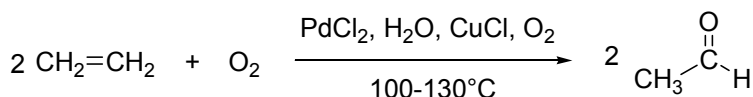
dicyklopropylketon

### 10.3. Některé důležitější aldehydy a ketony

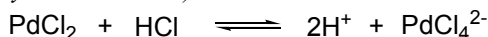
Nejjednodušším představitelem aldehydů je formaldehyd (methanal), který je plynný (t.v.  $-21^{\circ}\text{C}$ ). Velice dobře se rozpouští ve vodě a dodává se jako 37% roztok. Průmyslově se vyrábí oxidací methanolu na stříbrných katalyzátorech a jeho roční výroba se pohybuje řádově v milionech tun. Používá se jako konzervační činidlo, ale hlavně se uplatňuje při výrobě plastických hmot (tzv. fenolformaldehydové pryskyřice).



Dalším členem je acetaldehyd (ethanal) (t.v.  $20^{\circ}\text{C}$ ). Průmyslově se vyrábí selektivní katalytickou oxidací ethyleny v přítomnosti katalyzátoru složeného z palladiových a mědných solí, tzv. Wackerovou oxidací.<sup>1</sup> Acetaldehyd se pak dále oxiduje buď na kyselinu octovou nebo se používá na výrobu 1-butanolu a dalších sloučenin.

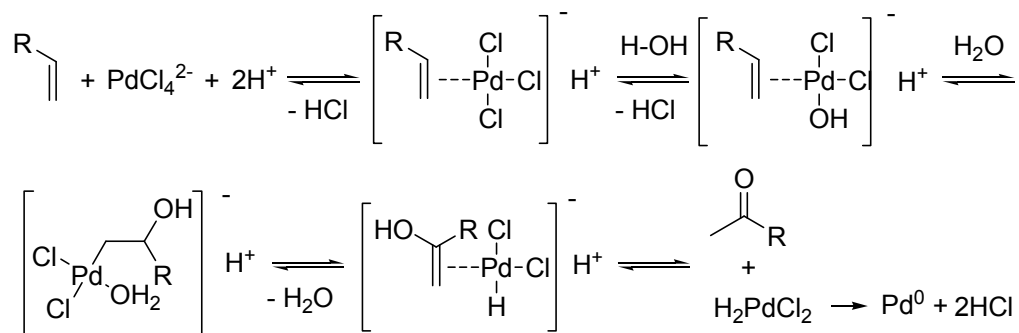


*První krok (vznik katalyticky aktivní částice)*

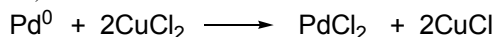


<sup>1</sup> Wackerova reakce je nazvána podle jména firmy (Wacker Chemie), která ji vyvinula v roce 1956. Byla to první průmyslová reakce založená na využití organokovových sloučenin a sloučenin Pd.  
[http://en.wikipedia.org/wiki/Wacker\\_process](http://en.wikipedia.org/wiki/Wacker_process)

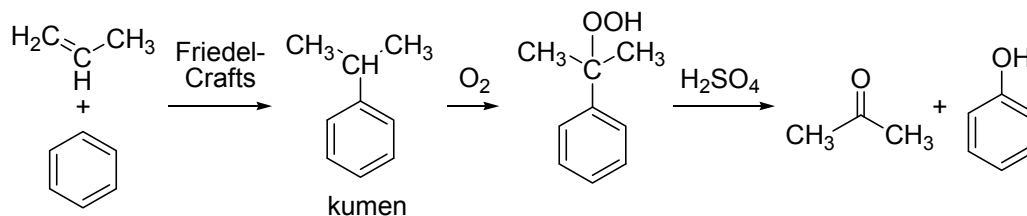
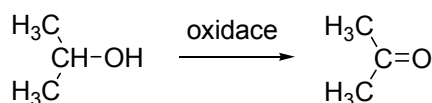
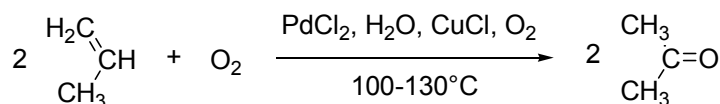
Druhý krok (vlastní hydratace dvojné vazby)



Třetí krok (regenerace katalyzátoru)

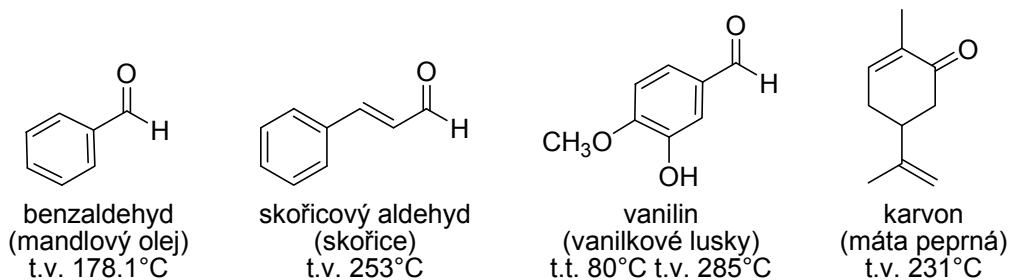


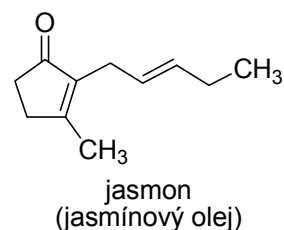
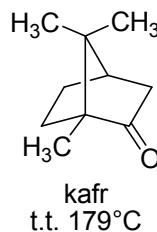
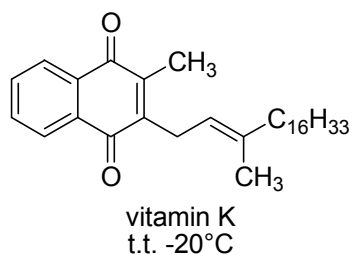
Nejjednodušším členem ketonů je aceton (t.v. 56°C). Průmyslově se vyrábí v milionech tun buď Wackerovou oxidací propenu, oxidací isopropylalkoholu a nebo oxidací isopropylbenzenu. Používá přímo jako rozpouštědlo, je mísitelný jak s vodou, tak s celou řadou ostatních organických rozpouštědel. Mimo to rozpouští celou řadu organických látek. Z hlediska organické syntézy je využíván při syntéze látek vhodných pro přípravu umělých hmot, např. pro epoxidové pryskyřice.



#### 10.4. Aldehydy a ketony v přírodě

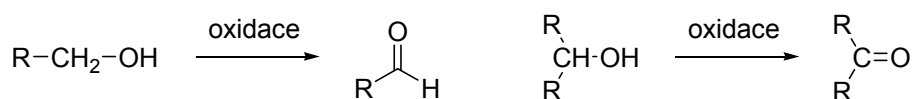
Obě dvě skupiny látek, aldehydy a ketony, se hojně vyskytují v přírodě. Mnohé z nich mají příjemnou vůni, která je charakteristická pro mnohé rostliny. Typické příklady jsou uvedené níže.



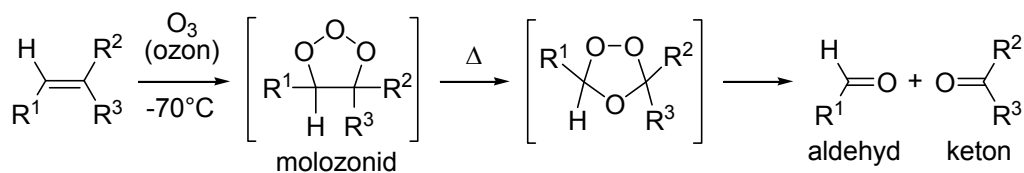


### 10.5. Syntéza aldehydů a ketonů

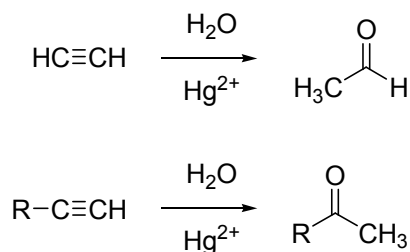
Jak bylo uvedeno v kapitole o alkoholech, jedna z cest získání aldehydů či ketonů je jejich oxidace. Primární alkoholy selektivní oxidací poskytnou aldehydy a sekundární alkoholy poskytnou ketony. V laboratorním měřítku jsou nejvhodnější oxidační činidla na bázi  $\text{Cr}^{6+}$  (kap. 8.6.4).



Další možností přípravy aldehydů a ketonů je ozonolýza alkenů. Uhlík dvojně vazby s připojeným jedním atomem vodíku poskytne aldehyd a uhlík dvojně vazby se dvěma alkylovými substituenty poskytne keton.

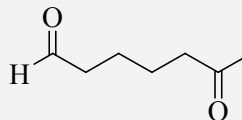


Třetí možností je hydratace terminálních alkynů katalyzovaná rtuťnatými ionty (elektrofilní adice na trojnou vazbu). Kromě acetyleny, jehož hydratací vzniká acetaldehyd, při reakcích terminálních alkynů vznikají methylketony (mechanismus této reakce popsán v kap. 4.8).



#### Příklady

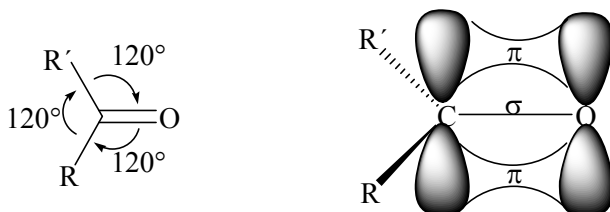
1. Ozonolýzou jakého alkeny vznikne níže uvedený ketoaldehyd?



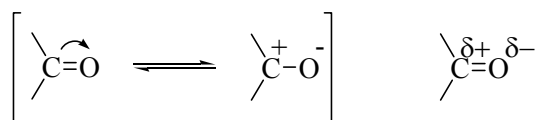
2. Hydratací jakého alkynu v kyselém prostředí a  $\text{Hg}^{2+}$  iontů vznikne 2-hexanon?

### 10.6. Karbonylová skupina

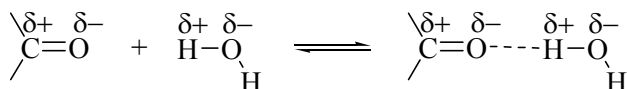
Pro pochopení reakcí aldehydů a ketonů je důležité popsat strukturu a vlastnosti karbonylové skupiny. Karbonylová skupina je složená z dvojné vazby uhlík-kyslík, která se skládá ze  $\sigma$  a  $\pi$  vazby.  $\sigma$  vazba je výsledkem překryvu  $sp^2$  orbitalů atomu uhlíku s  $sp^2$  orbitaly atomu kyslíku. V případě  $sp^2$  hybridizace, tři atomy připojené ke karbonylovému atomu uhlíku leží v jedné rovině a svírají mezi sebou úhel  $120^\circ$ .  $\pi$  vazba je tvořena překryvem zbývajících  $p$  orbitalů na atomu uhlíku s  $p$  orbitalem atomu kyslíku. Na atomu kyslíku zůstávají dva nesdílené elektronové páry v  $sp^2$  orbitalech, které leží ve stejné rovině jako atom karbonylového uhlíku a další tři k němu připojené atomy. Průměrná délka C=O vazby je  $1.24 \text{ \AA}$ , pro srovnání délka vazby C-O v alkoholech je  $1.43 \text{ \AA}$ .



Vzhledem k tomu, že atom kyslíku je mnohem elektronegovnější než atom uhlíku dochází k silné polarizaci vazby uhlík-kyslík. Tento efekt je významný pro  $p$  elektrony, protože jsou vázány mnohem slaběji než  $s$  elektrony, tím dochází k silné koncentraci elektronů na atomu kyslíku a vzniku parciálního záporného náboje, kdežto na atomu uhlíku dochází ke vzniku parciálního kladného náboje. Výsledkem této polarizace je, že mnohé reakce probíhají přes nukleofilní atak karbonylového uhlíku.



Aldehydy a ketony, vzhledem ke značné polaritě karbonylové skupiny tvoří ochotně vodíkové vazby s vodou či jinými protickými rozpouštědly. Tvorba vodíkových vazeb také vysvětluje snadnou mísitelnost nižších aldehydů a ketonů s vodou.



#### Příklady

1. Vysvětlete proč mají karbonylové sloučeniny vyšší bod varu než uhlovodíky, ale nižší než alkoholy se srovnatelnou molekulovou hmotností.

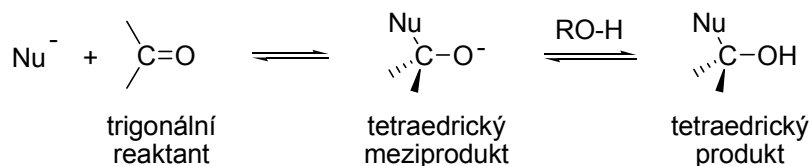
2. Vysvětlete proč jsou nižší karbonylové sloučeniny mísitelné s vodou.

### 10.7. Nukleofilní adice na karbonylovou skupinu

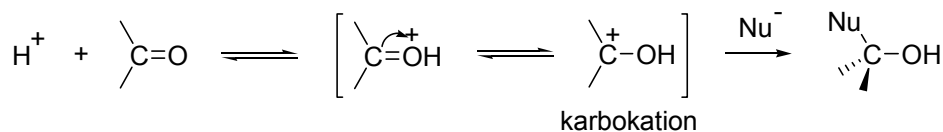
#### Mechanismus

Jak bylo řečeno výše, k nukleofilnímu ataku karbonylového atomu uhlíku dochází, protože nese parciální kladný náboj.  $p$  elektrony se přesouvají k atomu kyslíku, protože jeho elektronegativita snadno kompenzuje negativní náboj, který se na něm vytvoří. Pokud se tyto reakce provedou v protickém rozpouštědle jako je voda nebo alkoholy, je reakce ukončena adicí

protonu na záporně nabitý atom kyslíku. V důsledku toho se trigonální  $sp^2$  hybridizovaný karbonylový atom uhlíku v aldehydech nebo ketonech stává tetrahedrálním a  $sp^3$  hybridizovaným atomem uhlíku produktu.



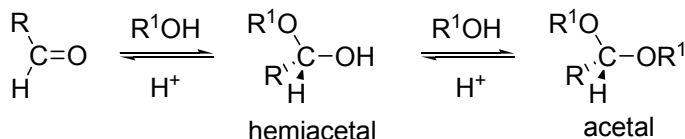
Karbonylové sloučeniny jsou slabě bázičké a mohou být protonovány, protože atom kyslíku nese nesdílené elektronové páry. Kyseliny tak mohou katalyzovat adici slabých nukleofilů na karbonylové sloučeniny protonací karbonylového atomu kyslíku. Tím se karbonylový atom uhlíku stává kladně nabitý a zvyšuje se jeho afinita k nukleofilům.



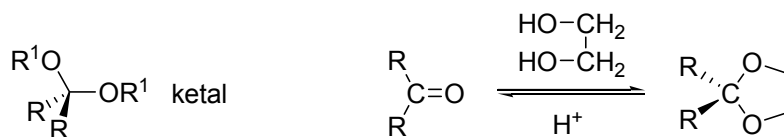
Ketony jsou obecně méně reaktivní k nukleofilní adici než aldehydy. To je způsobeno hlavně dvěma příčinami. První příčinou je sterická zábrana, neboť karbonylový uhlík v ketonech (dva uhlíkaté substituenty) je stericky více bráněn substituenty než u aldehydů (jeden uhlíkatý substituent a jeden atom vodíku). Vzhledem k tomu, že nukleofilní adice ve svém důsledku přivede všechny substituent k sobě blíže, protože  $sp^2$  hybridizace se změní na  $sp^3$  a vazebné úhly se změní ze  $120^\circ$  na  $109.5^\circ$ , je adice na aldehydy spojena se vznikem s menšího sterického pnutí. Druhá příčina je elektronického původu. Jak již bylo ukázáno, alkylové skupiny mají ve srovnání s vodíkem elektrondonorové vlastnosti. V důsledku toho mají tendenci kompenzovat parciální kladný náboj na atomu karbonylového uhlíku. Tento jev je výraznější u ketonů, které mají dvě skupiny, kdežto aldehydy pouze jednu. Na druhou stranu, pokud jsou v ketonech na karbonylový atom uhlíku navázány substituenty s elektronakceptorovými vlastnostmi dojde k opačnému efektu a ketony mohou být reaktivnější než příbuzné aldehydy.

#### Adice alkoholů a tvorba acetalů a hemiacetalů

Alkoholy jsou kyslíkové nukleofily a proto mohou atakovat karbonylový atom uhlíku aldehydů a ketonů. Protože jsou však slabými nukleofily je nutná kyselá katalýza. Produktem adice jedné molekuly alkoholu je hemiacetal, který obsahuje jak etherovou, tak alkoholovou funkční skupinu na jednom atomu uhlíku. V přítomnosti nadbytku alkoholu dochází k adici dvou molekul. Samozřejmě nejprve vzniká hemiacetal, který však reaguje s další molekulou alkoholu a dochází ke vzniku acetalu. Acetaly nesou dvě etherové skupiny na jednom atomu uhlíku a jsou mnohem stabilnější. Tvorba ketalů a acetalů je reversibilní proces a záleží pouze na reakčních podmínkách, kterým směrem se bude reakce ubírat.

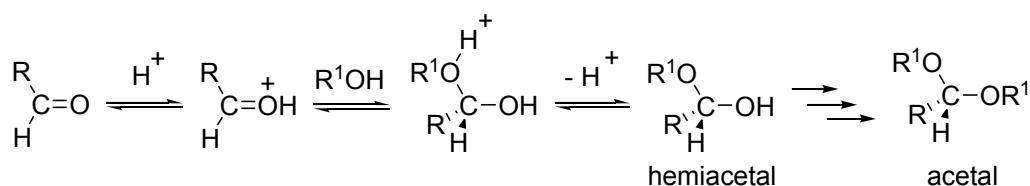


Ketony reagují stejným způsobem a tvoří hemiketaly a ketaly. V případě použití diolů jako například ethylenglykol, dochází ke vzniku cyklických ketalů. Tyto cyklické ketaly se pro svou stabilitu používají ke chránění ketonů.



Acetaly a ketaly mohou být hydrolyzovány na aldehydy a ketony v nadbytku vody v přítomnosti kyselin. Kysele katalyzované štěpení acetalů a ketalů probíhá mnohem snadněji než

štěpení etherů, protože vzniklý karbokation je stabilizován rezonancí. Acetaly a ketaly jsou stále v bazickém prostředí.

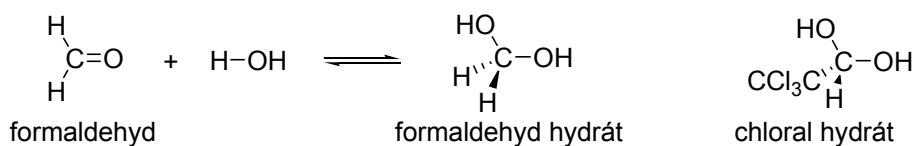


### Příklady

1. Napište všechny kroky kyselě katalyzované tvorby hemiacetalu z acetaldehydu a ethanolu.
2. Napište všechny kroky kyselě katalyzované reakce hemiacetalu  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{OCH}_2\text{CH}_3$  s ethanolu.
3. Napište všechny kroky kyselě katalyzované reakce dimethylacetalu benzaldehydu,  $\text{PhCH}(\text{OMe})_2$ , s vodným roztokem kyseliny.

### Adice vody

Voda je stejně jako alkoholy kyslíkatý nukleofil a proto se může reverzibilně adovat na aldehydy a ketony. Například formaldehyd existuje ve svých vodných roztocích jako hydrát. V případě většiny aldehydů a ketonů však nemohou být jejich hydráty izolovány, protože snadno dochází k odštěpení molekuly vody. Výjimka je trichloracetaldehyd  $\text{CCl}_3\text{CHO}$ , který tvoří s vodou stálý hydrát  $\text{CCl}_3\text{CH}(\text{OH})_2$ . Chloralhydrát se před 50 lety používal v lékařství jako silné sedativum a ve veterinární medicíně jako nakotikum a anestetikum pro koně, skot, prasata a drůbež.



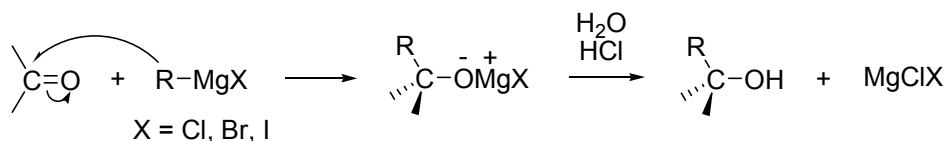
### Příklady

4. Hydrolýzou  $\text{CH}_3\text{CBr}_2\text{CH}_3$  s vodným roztokem NaOH nevznikne  $\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})_2\text{CH}_3$ , ale aceton. Vysvětlete proč k tomu dochází.

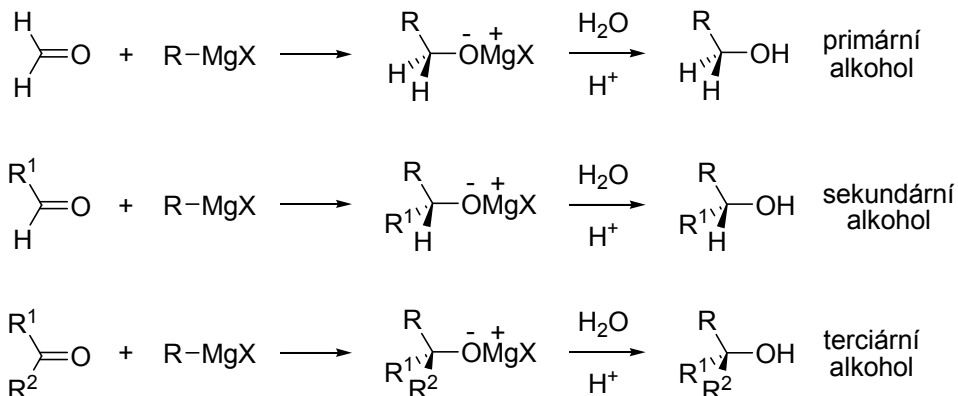
### Adice Grignardových činidel

Grignardova činidla jsou typickým představitelem organokovových sloučenin, která se chovají jako uhlíkové nukleofily a snadno se adují na karbonylové sloučeniny. Skupina R Grignardova činidla přitom atakuje karbonylový atom uhlíku a tím dochází k vytvoření nové vazby uhlík-uhlík. Produktem je alkoxidová sůl, kterou je možné snadno hydrolyzovat na příslušný alkohol. Celá reakce se obvykle provádí pomalým přidáváním etherického roztoku

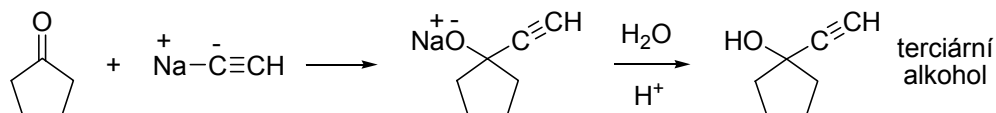
aldehydu nebo ketonu k etherickému roztoku Grignardova činidla. Je to exothermická reakce a probíhá snadno při pokojové teplotě. Po přidání Grignardova činidla se vzniklý alkoxid rozloží roztokem kyseliny.



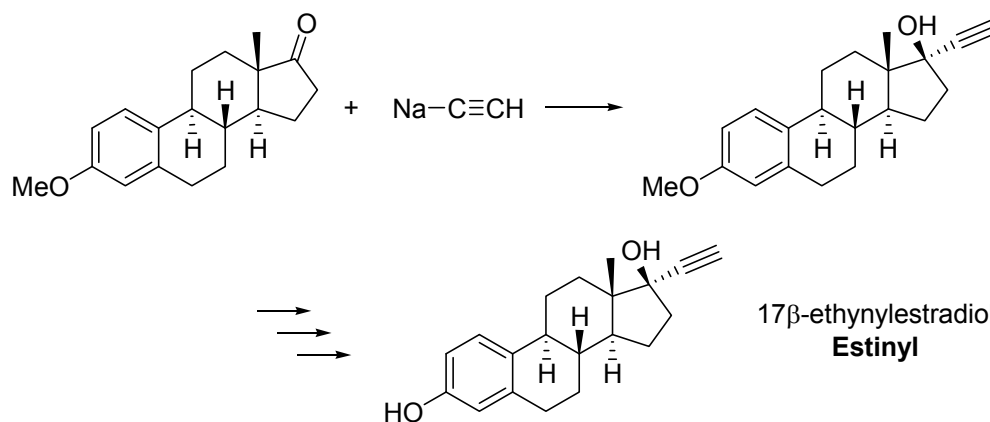
Reakce karbonylových sloučenin s Grignardovými činidly je velice užitečná, protože touto cestou je možné připravit různé substituované alkoholy. Reakce Grignardových činidel s formaldehydem dá primární alkoholy, ostatní aldehydy dávají sekundární alkoholy. Ketony dávají terciární alkoholy.



Podobné reakce je možné provádět i ostatními organokovovými činidly jako jsou organolithné sloučeniny. Užitečné jsou reakce s acetylidy, při nichž vznikají acetylenové alkoholy.

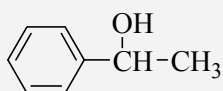


Reakce karbonylové skupiny s acetylidem sodný byla použita i pro přípravu jednoho z prvních syntetických derivátů estradiolu – ethynylestradiolu (Estinyl). Estradiol lze podávat orálně, ale je velmi rychle metabolizován játry na neaktivní látky. Substituce v poloze 17 poskytla estrogen, který byl odolnější k degradaci. Ethynylestradiol byl poprvé syntetizován v roce 1938 H. H. Inhoffem v Schering AG (Německo).

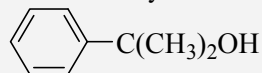
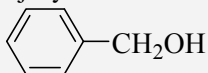


**Příklady**

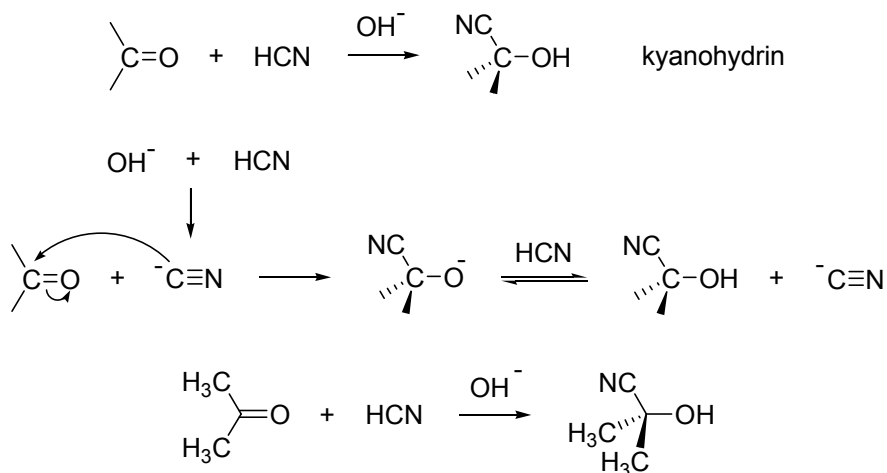
5. Navrhněte jakými reakcemi za použití Grignardových činidel, může vzniknout níže uvedený alkohol.



6. Navrhněte jakými reakcemi mohou být připraveny níže uvedené alkoholy.

*Adice kyanovodíku*

Jako nukleofil může vystupovat i kyanovodík a jeho reakcí s karbonylovou skupinou aldehydů a ketonů vznikají kyanhydriny. Kyanhydriny mají hydroxy a kyano skupinu navázanou na jeden atom uhlíku. Tato reakce je katalyzovaná bázemi, protože kyanovodík nemá nesdílený elektronový pár na atomu uhlíku a proto nemůže sám o sobě vystupovat jako uhlíkový nukleofil. Báze však může přeměnit část kyanovodíku na kyanidový anion, který již může vystupovat jako nukleofil.

**Příklady**

7. Napište rovnice adice kyanovodíku na

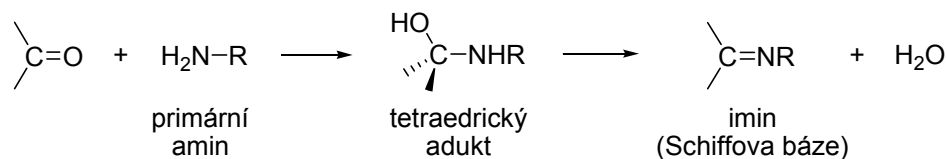
a) acetaldehyd

b) benzaldehyd

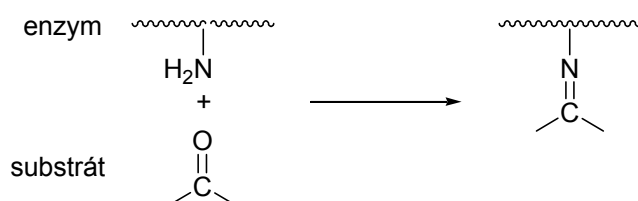
*Adice dusíkatých nukleofilů*

Amoniak, aminy a některé podobné sloučeniny, které na atomu dusíku mají nesdílený elektronový pár, se chovají jako dusíkaté nukleofily vzhledem ke karbonylovému atomu uhlíku. Například reakce primárních aminů s karbonylovými sloučeninami se podobá reakci alkoholů. V prvním kroku dojde k vytvoření tetrahedrálního uhlíku a látky podobné hemiacetálům. Tyto produkty však nejsou stálé a velice snadno dochází k odštěpení molekuly vody za vzniku produktů

s dvojnou vazbou uhlík-dusík. Tyto produkty se nazývají iminy nebo Schiffovy<sup>2</sup> báze a jsou důležitými meziprodukty v biochemických reakcích, zvláště při vázání karbonylových sloučenin na volné aminové skupiny v enzymech.



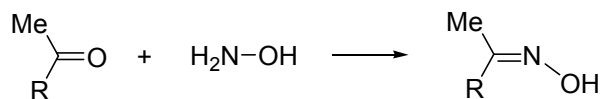
Schiffovy báze - důležité meziprodukty v mnoha biochemických procesech



Ostatní dusíkaté látky dávají podobné produkty. Oximy a hydrazony se připravují reakcí karbonylových sloučenin s hydroxylaminem a hydrazinem (Tab. 10.1.).

Vzorec	Název	Struktura	Název
RNH <sub>2</sub> nebo ArNH <sub>2</sub>	primární amin	$\text{>C=NR (Ar)}$	imin nebo-li Schiffova báze
NH <sub>2</sub> OH	hydroxylamin	$\text{>C=N-OH}$	oxim
NH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	hydrazin	$\text{>C=NNH}_2$	hydrazon
PhNHNH <sub>2</sub>	fenylhydrazin	$\text{>C=NNHPh}$	fenylhydrazon

Obyčejně jsou to krystalické látky s charakteristickou teplotou tání a používají se k identifikaci karbonylových sloučenin. Jako příklad mohou sloužit teploty tání oximů připravených z několika kapalných karbonylových sloučenin.



R	T.v. karbonylové sloučeniny (°C)	T.t. oximu (°C)
H	20	47
CH <sub>3</sub>	56	80
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	202	58

<sup>2</sup> Hugo Schiff (26.4. 1834 – 8.9. 1915), německý chemik. Působil v Itálii na univerzitách v Pise, Florencii a Torinu.

**Příklady**

8. Napište rovnice reakce benzaldehydu s anilinem.

9. Pomocí tabulky 10.1. napište rovnice reakce

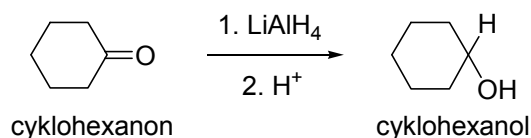
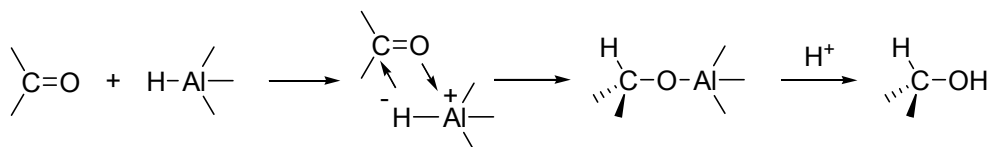
a) propanalu s hydroxylaminem

b) benzaldehydu s fenyldrazinem

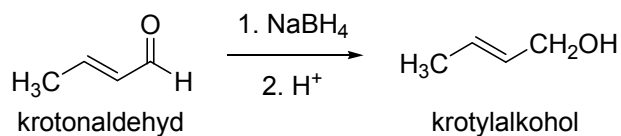
*Adice vodíku*

Aldehydy a ketony je možné snadno redukovat na odpovídající primární či sekundární alkoholy. Redukci je možné provést několika způsoby a to buď reakcí s kovovými hydridy nebo katalytickou hydrogenací.

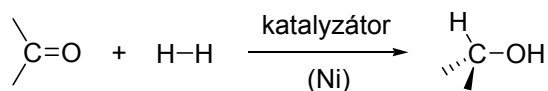
Nejběžnější kovové hydridy používané k redukci karbonylových sloučenin jsou tetrahydridohlinitan lithný ( $\text{LiAlH}_4$ ) a tetrahydridoboritan sodný ( $\text{NaBH}_4$ ). K redukci dochází atakem hydridového iontu  $\text{H}^-$  na karbonylový atom uhlíku. Produktem reakce je alkoxid, který se rozloží vodným roztokem kyseliny na příslušný alkohol. Výsledkem je tak adice vodíku na dvojnou vazbu uhlík-kyslík.

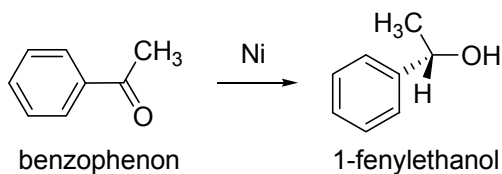


Vzhledem k tomu, že dvojné vazby uhlík-uhlík nejsou za těchto podmínek atakovány nukleofily, se mohou hydridy kovů použít k selektivní redukci dvojných vazeb uhlík-kyslík na alkoholy v jejich přítomnosti.

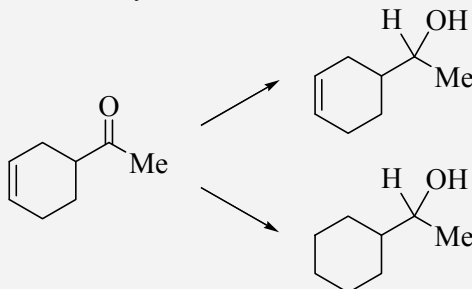


Katalytická hydrogenace v chemickém průmyslu se provádí vodíkem v přítomnosti niklových katalyzátorů nebo katalyzátorů na bázi směsi měďnatých a chromitých sloučenin (obvykle se jedná o směsi oxidů).

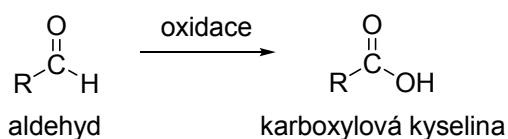


**Příklady**

10. Ukažte za jakých podmínek může být keton redukován na níže uvedené produkty.

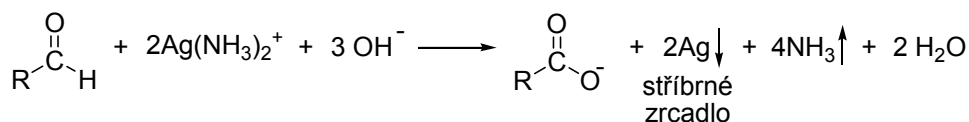
*Oxidace aldehydů a ketonů*

Na rozdíl od ketonů, lze aldehydy snadno oxidovat. To je dáno tím, že aldehydy mají na karbonylovém atomu uhlíku atom vodíku. Vazba C-H se snadno přeměňuje na vazbu C-OH. Oxidací aldehydů vznikají příslušné karboxylové kyseliny se stejným počtem atomů uhlíku. K jejich oxidaci dochází již působením vzduchu. Ketony, které nemají atom vodíku na karbonylovém atomu uhlíku se oxidují za mnohem drastičtějších podmínek a dochází při tom ke štěpení C-C vazeb.

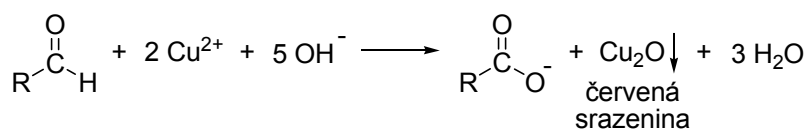


Rozdíl v citlivosti aldehydů a ketonů k oxidačním podmínkám je základem několika klasických testů na přítomnost aldehydové skupiny. Ketony za těchto podmínek nereagují.

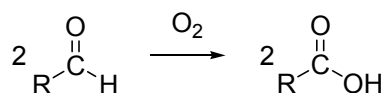
První je Tollensův test, při kterém dochází vlivem oxidace aldehydové skupiny k vyredukování kovového stříbra na stěny reakční baňky. Pokud je baňka dostatečně čistá, vyredukované stříbro vytvoří na stěnách zrcátko.

**Tollensova zkouška**

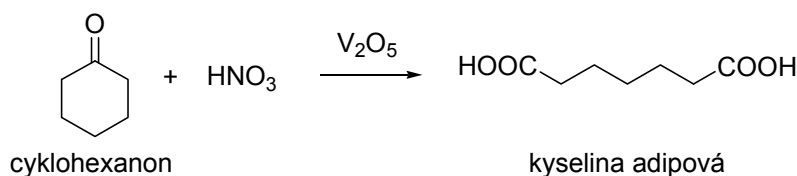
Podobným způsobem reaguje s aldehydy Fehlingovo činidlo, které je složeno ze solí  $\text{Cu}^{2+}$  v alkalickém prostředí. Při reakci přechází tmavě modré Fehlingovo činidlo (za barvu je odpovědný  $\text{Cu}^{2+}$  iont) na jasně červenou sraženinu  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

**Fehlingovo činidlo**

Aldehydy se často oxidují již vzdušným kyslíkem na příslušné karboxylové kyseliny. Tato reakce je často katalyzována přítomností sloučenin kovů, často i ve stopovém množství.



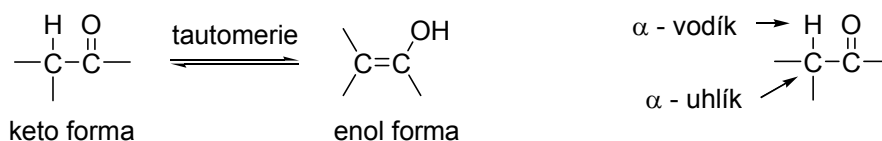
Jak již bylo zmíněno výše, oxidace ketonů vyžaduje drastičtější oxidační podmínky a dochází přitom ke štěpení C-C vazeb mezi atomem uhlíku karbonylové sloučeniny a sousedním atomem uhlíku. Z toho plyne, že výsledná karboxylová kyselina má méně atomů uhlíku než výchozí keton. Výjimkou jsou cyklické ketony, které po oxidaci poskytnou dikarboxylové kyseliny. Jako typický příklad může sloužit oxidace cyklohexanonu kyselinou dusičnou na kyselinu adipovou v přítomnosti vanadiového katalyzátoru. Tato oxidace je důležitým průmyslovým procesem, který je součástí výroby polyesterů jako je například nylon.



### 10.8. Keto-enol tautomerie

Dříve než budeme probírat další reakce bude nutné se podívat na vlastnosti karbonylových sloučenin ve vztahu k těsně sousedícím atomům uhlíku.

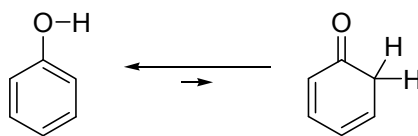
Mnoho aldehydů a ketonů existuje v rovnovážném stavu dvou forem nazývaných keto-forma a enol-forma, které se liší v umístění jednoho atomu vodíku a dvojné vazby. Tento typ strukturní izomerie se nazývá tautomerie (pochází z řeckého *tautos* což znamená stejný a *meros* což znamená část).



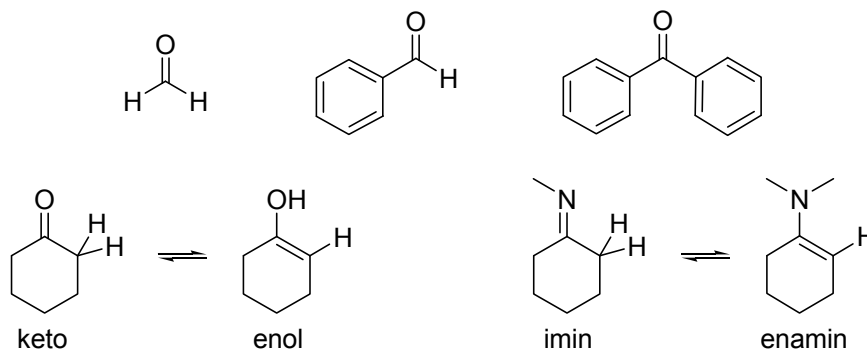
Aby mohla existovat keto-enol tautomerie musí mít karbonylová skupina na sousedním atomu uhlíku k dispozici alespoň jeden atom vodíku. Tento vodík se nazývá  $\alpha$ -vodík a je navázán na tzv.  $\alpha$ -uhlík. Je nutné zdůraznit, že většina aldehydů a ketonů existuje převážně v keto-formě. Například aceton se nachází v keto-formě z 99.9997% a pouze 0.0003% je v enol-formě. Důvodem pro větší stabilitu keto formy je větší energie součtu energií vazeb C=O, C-H a C-C než pro vazby C=C, C-O a O-H v enol-formě.

keto forma		enol forma	
vazba	energie (kJ/mol)	vazba	energie (kJ/mol)
C=O	724-757	C=C	610-630
C-H	400-415	C-O	355-380
C-C	345-355	O-H	460-464
součet	1469-1527		1426-1474

Nicméně již jsme se setkali s příkladem sloučenin, kde enol-forma byla stálější než keto forma. Tyto sloučeniny byly fenoly, u kterých by byla porušena rezonance aromatického kruhu pokud by molekula existovala v keto formě a to je z termodynamického hlediska nevýhodné.

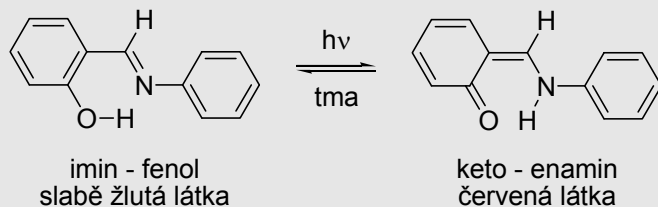


Karbonylové sloučeniny, které nemají  $\alpha$ -vodík nemohou vytvořit enol-formu a existují pouze v keto-formě. Podobný efekt je možné pozorovat i u iminů, což jsou dusíkatá analoga ketonů.



### Tautomerie a fotochromie

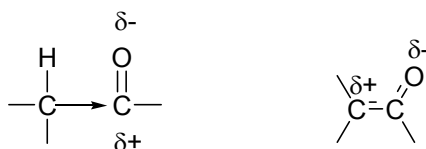
Koncepce keto-enol tautomerie může být zobecněna na jakékoliv sloučeniny, které tvoří izomery jež mohou být vzájemně přeměňovány posunutím vazeb a atomů. Typickým příkladem je tautomerie imin-enamin, která je shodná s keto-enol tautomerií. U některých párů takových sloučenin platí, že jeden izomer může být přeměněn v druhý působením světelného záření. Například ozářením světla žlutého fenol-imin dojde k přesunu atomu vodíku z kyslíku na dusík spojeným z posunutím vazeb na červený keto-enamin.

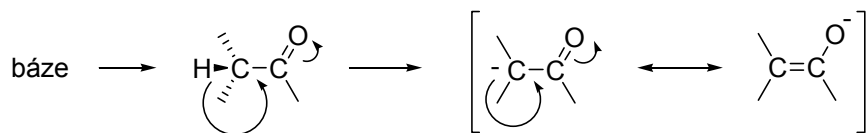


Pokud se nechá vzniklý keto-enamin v nepřítomnosti světla, dojde k postupné izomerizaci na výchozí fenol-imin. Tento jev, při kterém dochází k reverzibilní izomerizaci a změně barvy, se nazývá fotochromie. Jaké je její praktické využití? Jednou z aplikací je využití tohoto jevu v brýlích proti slunci, kde účinkem světelného záření dochází k jejich ztmavnutí, které mizí pokud se jeho intenzita zeslabí.

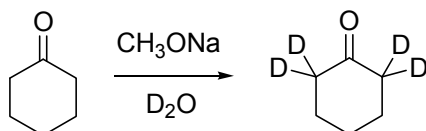
### 10.9. Kyselost $\alpha$ -vodíků

Existují dva důvody proč je  $\alpha$ -vodík karbonylových sloučenin kyslejší než normální vodíky navázané na atom uhlíku. Zaprvé, karbonylový uhlík nese parciální kladný náboj a proto jsou k němu vazebné elektrony posunuty směrem od atomu vodíku. To umožňuje bázím odtrhnout  $\alpha$ -vodík jako proton. Druhý a důležitější důvod je, že výsledný anion je stabilizován rezonancí s dvojnou vazbou. Takto vzniklý anion se nazývá enolátový anion a jeho záporný náboj je rozprostřen mezi  $\alpha$ -uhlíkem a karbonylovým atomem kyslíku.





Existenci enol-formy u aldehydů a ketonů lze snadno demonstrovat jednoduchým pokusem, přestože je její koncentrace velmi nízká. Například  $\alpha$ -vodíky aldehydů nebo ketonů se mohou celkem snadno vyměnit za atomy deuteria. To se provede rozpuštěním karbonylové sloučeniny v rozpouštědle s O-D vazbou jako je  $D_2O$  nebo MeOD. Výměna může být katalyzována jak kyselé, tak bazicky. Jak je ukázáno na příkladu cyklohexanonu, k výměně za deuterium dochází pouze u  $\alpha$ -vodíků.



### Příklady

1. Nakreslete enolátový anion acetonu.

2. Nakreslete resonanční příspěvkové struktury

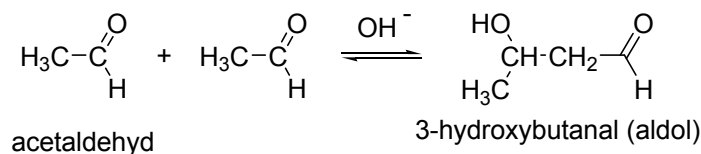
a) cyklopentanonu

b) acetaldehydu

3. Napište k čemu dojde v roztoku cyklohexanonu v  $CH_3OD$  v přítomnosti  $CH_3ONa$ .

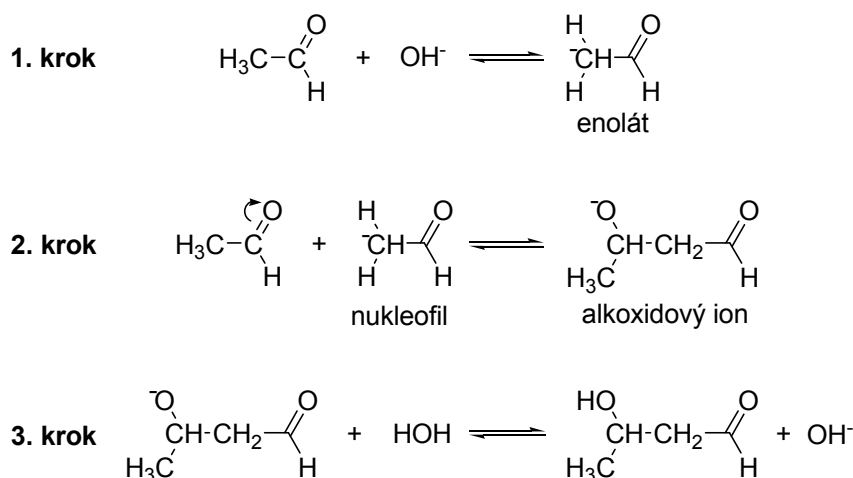
### 10.10. Aldolová kondenzace

Keto-enol tautomerie má zásadní vliv na mnohé reakce karbonylových sloučenin. Enoláty mohou vystupovat jako nukleofily a adují se na karbonylovou skupinu dalšího aldehydu nebo ketonu. Tato reakce se nazývá **aldolová kondenzace** a je velice užitečná pro syntézu nových vazeb uhlík-uhlík. Nejjednodušším případem je kondenzace dvou molekul acetaldehydu, která probíhá jestliže se k roztoku acetaldehydu přidá vodný roztok báze. Produkt se nazývá aldol (jeho jméno je odvozené z *al* aldehydu a *ol* alkoholu) a jedná se 3-hydroxyaldehyd. Aldolová kondenzace probíhá ve třech krocích.

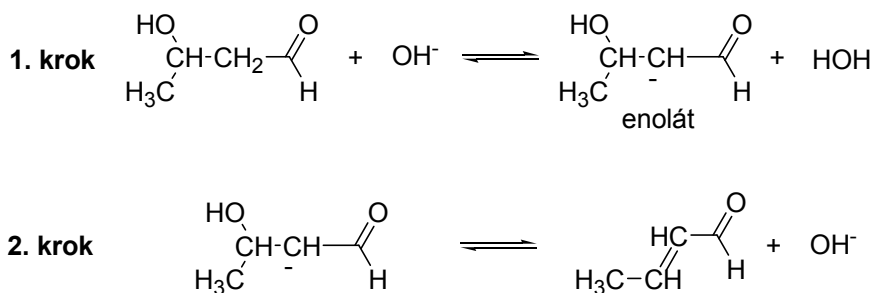


V prvním kroku dochází k odtrhnutí  $\alpha$ -vodíku báží (například hydroxidovým anionem) a vytvoření enolátového anionu (nukleofilu). V druhém kroku, se enolátový anion aduje na karbonylovou skupinu další molekuly acetaldehydu (nukleofilní adice) a vytvoří se alkoxidový anion s novou vazbou uhlík-uhlík. Ve třetím kroku alkoxidový anion reaguje s protonem

pocházejícím z rozpouštědla a tím se regeneruje bazický hydroxidový anion. Při aldolové kondenzaci se tak  $\alpha$ -uhlík jedné molekuly aldehydu spojí s karbonylovým uhlíkem druhé molekuly. Protože jako nukleofil vždy vystupuje pouze  $\alpha$ -uhlík, má produkt mezi karbonylovým a hydroxylovým atomem uhlíku vždy pouze jeden atom uhlíku bez ohledu na to jak dlouhý řetězec aldehyd nese.

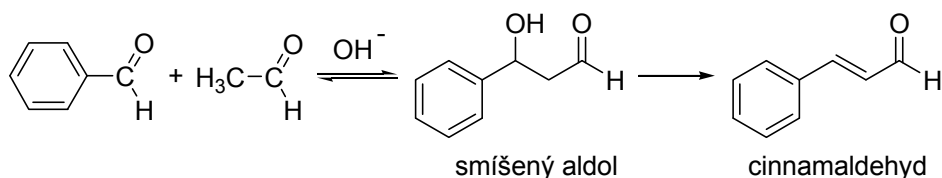


Aldolová kondenzace může být následována dehydratací za vzniku nenasycených karbonylových sloučenin. Dehydratace rovněž je bazicky katalyzovaná. V prvním kroku dochází k reakci aldolu s bází (hydroxidovým anionem) za vzniku enolátu a molekuly vody. V druhém kroku se z enolátu odštěpuje hydroxidový aniont a vzniká enansycená karbonylová sloučenina.

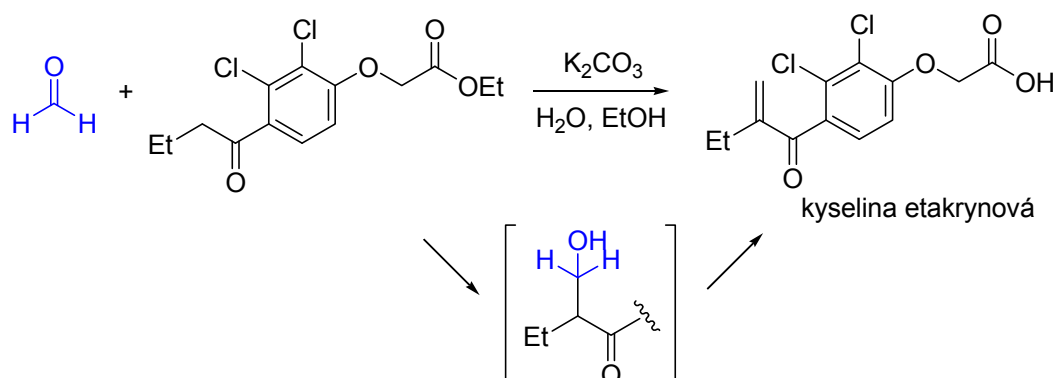


#### Křížová aldolová kondenzace

Aldolová kondenzace je velmi obecná reakce, protože je možné docílit toho, aby se enolát jedné karbonylové sloučeniny adoval na karbonylový uhlík druhé karbonylové sloučeniny. Jako příklad si uvedeme reakci acetaldehydu s benzaldehydem v bazickém prostředí. Jak víme, pouze acetaldehyd má k dispozici  $\alpha$ -vodíky a proto může vytvořit enolát. Benzaldehyd je nemá a proto enoláty netvoří. Acetaldehydový enolát se aduje na karbonylovou skupinu benzaldehydu a dochází tak ke křížové kondenzaci. V tomto případě pak zahříváním aldolu dochází k odštěpení molekuly vody a vzniku skořicového aldehydu, který je významnou složkou skořice.



Křížové aldolové kondenzaci mezi aldehydy a ketony se říká Claisen-Schmidtova kondenzace (1880 a 1881). Jako typický příklad může její použití při syntéze kyseliny etakrynové (diuretikum), respektive zavedení dvojné vazby reakcí ketonu s formaldehydem.



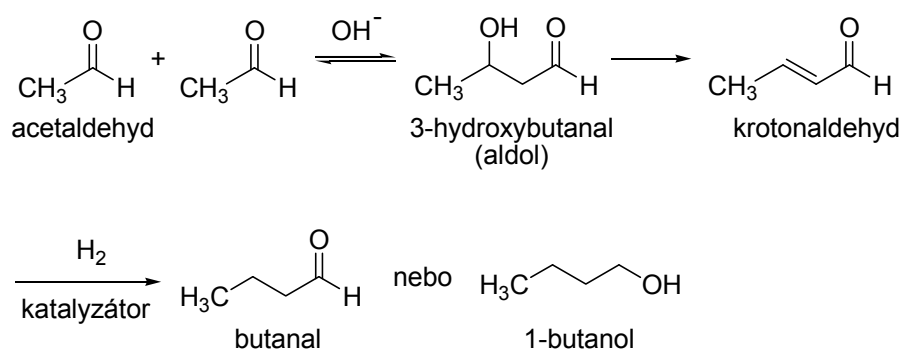
Samozřejmě, aldolové kondenzace je možné provádět jak mezi aldehydy a ketony, tak mezi ketony samotnými. Rovněž existuje celá řada postupů jak úspěšně provádět křížové kondenzace i v případě, že oba reaktanty mohou tvořit enoláty.

### Příklady

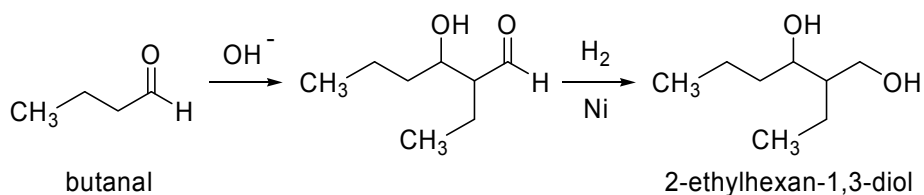
1. Napište rovnici reakce aldolové kondenzace  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$ .
2. Napište rovnici reakce křížové aldolové kondenzace acetonu s formaldehydem.
3. Napište rovnici reakce křížové aldolové kondenzace propanolu s benzaldehydem.

### 10.11. Průmyslové syntézy na bázi aldolových kondenzací

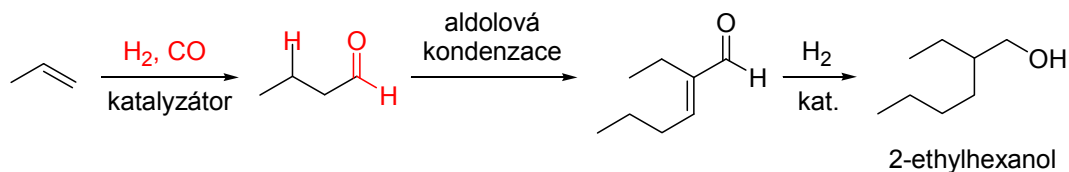
Aldoly jsou důležité látky i pro průmyslovou syntézu, protože u nich dochází, na rozdíl od alkoholů, k snadnému odštěpení molekuly vody. To je způsobeno tím, že vzniklý nenasycený aldehyd je stabilizován konjugací dvojných vazeb uhlík-uhlík ( $\text{C}=\text{C}$ ) a uhlík-kyslík ( $\text{C}=\text{O}$ ). Například acetaldehyd se aldolovou kondenzací převádí na krotanaldehyd, který se pak katalyticky hydrogenuje na butanal či 1-butanol.



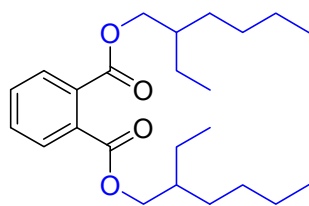
Butanal je vhodná výchozí látka pro syntézu repelentu proti komárům známým jako „6-12“, 2-ethylhexan-1,3-diolu. První krok je aldolová kondenzace následovaná katalytickou hydrogenací vzniklého hydroxyaldehydu na diol.



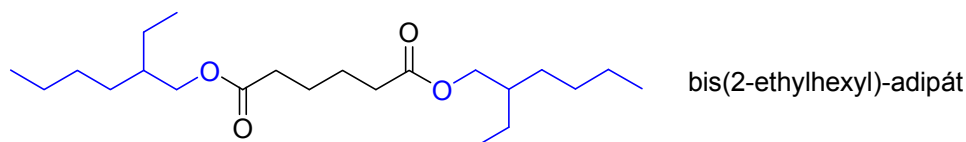
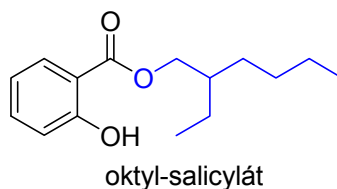
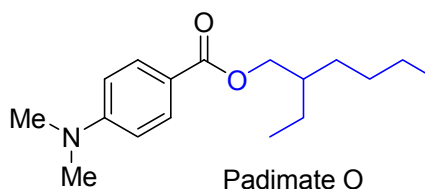
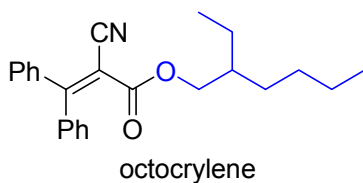
Aldolová kondenzace tvoří základ tzv. „Aldox procesu“ (vyvinuto firmami Royal Dutch Shell a Exxon) a který je používán pro přípravu 2-ethylhexanolu. V prvním kroku je propen hydroformylován za vzniku butanolu, který je následně podroben aldolové kondenzaci na 2-ethylhexenal. Ten je v konečné fázi je hydrogenací převeden na 2-ethylhexanol.



2-Ethylhexanol má široké použití v chemickém průmyslu. Estery karboxylových kyselin s 2-ethylhexanolem mají změkčující účinky. Jeho ester s kyselinou ftalovou (DEHP) se používá jako změkčovaadlo plastických hmot. Jiné estery se používají jako složky do opalovacích krémů, aby pohcovaly UV záření (octocrylene, Padimate O, oktyl salicylát). Ester s kyselinou adipovou se používá jako hydraulická kapalina.

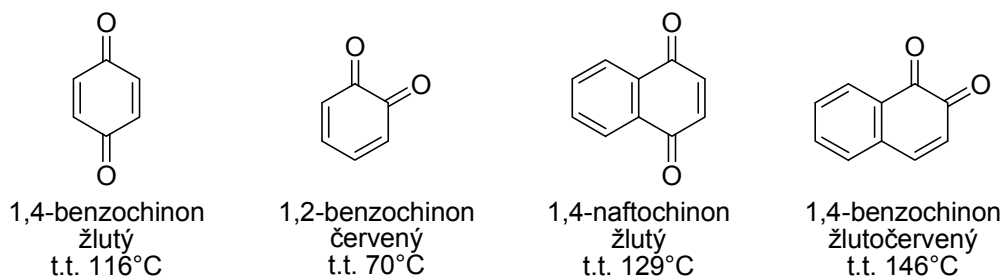


bis(2-ethylhexyl)-ftalát

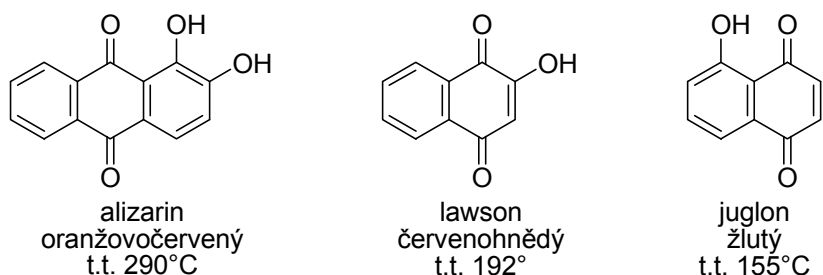


### 10.12. Chinony

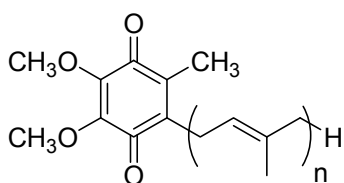
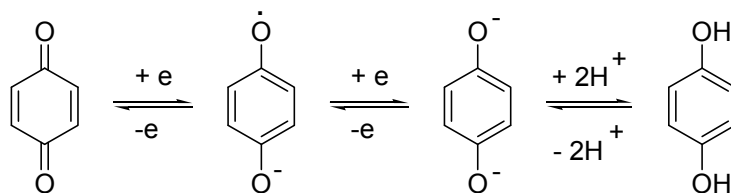
Chinony jsou zvláštní skupina karbonylových sloučenin. Jedná se o cyklické konjugované ketony a jsou většinou intenzivně barvené.



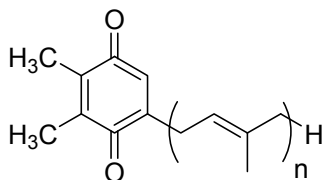
Mnohé látky obsahující chinony se používají jako přírodní barviva. Typickým představitelem je alizarin, který se používá jako červené barvivo. Lawson se používá k barvení vlasů (henna) a hedvábí. Juglon je obsažen v zelených slupkách vlašských ořechů a zbarvuje do hněda.



Pravděpodobně nejdůležitější vlastností chinonů je jejich schopnost podléhat reversibilní redukcí a oxidaci, která umožňuje aby hrály důležitou roli v biochemických procesech. Slouží jako přenašeče elektronů, jako vychytávače radikálů, atd. Typickým představitelem jsou koenzymy Q, které slouží jako přenašeče elektronů v mitochondriích a plastochinony, které mají podobnou funkci ve fotosyntéze.



koenzym Q (n = 10 je běžné)  
t.t. 116°C

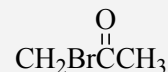
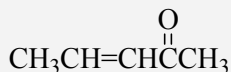
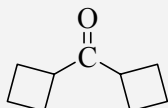
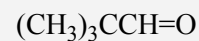
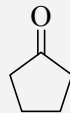
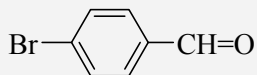
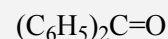
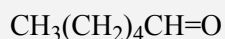
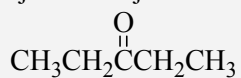


plastochinony (n = 9 je běžné)  
t.t. 70°C

Chinony se obvykle připravují oxidací fenolů nebo rovnou příslušných aromatických sloučenin.

## Příklady

1. Pojmenujte následující sloučeniny:



2. Nakreslete struktury následujících sloučenin:

a) 2-oktanon

b) 4-methylpentanal

c) *m*-chlorbenzaldehyd

d) 3-methylcyklohexanon

e) 2-butenal

f) benzylfenylketon

g) *p*-tolualdehyd

h) *p*-benzochnon

i) 2,2-dibromhexanal

3. Napište rovnici pro syntézu 2-pentanonu s využitím následujících reakcí:

a) oxidace alkoholu

b) hydratace alkynu

4. Napište rovnici reakcí, pokud vůbec mohou proběhnout, *p*-brombenzaldehydu s následujícími činidly:

a) Tollensovo činidlo

b) hydroxylamin

c)  $\text{H}_2$ , nikl

d)  $\text{EtMgCl}$  a pak  $\text{H}^+$

e) fenyldiazin

f) anilin

g) kyanidový anion

h) nadbytek  $\text{MeOH}$  a suchý  $\text{HCl}$

i) ethylenglykol,  $\text{H}^+$

j)  $\text{LiAlH}_4$

5. Jaké chemické reakce (testy) pomohou rozlišit následující dvojice sloučenin:

a) hexanal a 2-hexanon

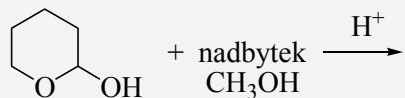
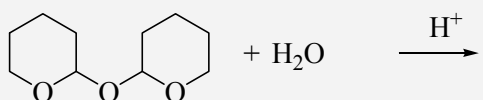
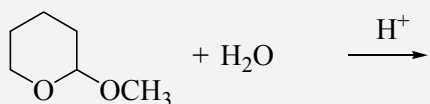
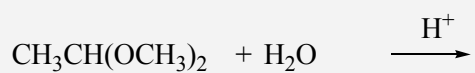
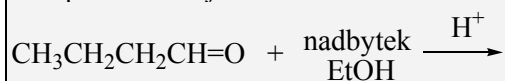
b) benzylalkohol a benzaldehyd

c) cyklopentanon a 2-cyklopentenon

6. Body varu tří izomerních karbonylových sloučenin heptanal, 4-heptanonu a 2,4-dimethylpentanonu jsou 155 °C, 144 °C a 124°C. Navrhněte vysvětlení proč se body varu tak liší.

7. Napište všechny kroky tvorby cyklického ketalu z acetonu a ethylenglykolu.

8. Doplněte následující rovnice:



9. Formaldehyd reaguje s 1,3-propanthiolem za vzniku látky se složením  $\text{C}_4\text{H}_8\text{S}_2$ . Jaká je struktura této sloučeniny?

10. Napište rovnice reakcí níže uvedených aldehydů s  $\text{MeMgCl}$  následovaných kyselou hydrolýzou:

a) acetaldehyd

b) acetofenon

c) formaldehyd

d) cyklohexanon

11. Za použití Grignardových činidel a příslušných karbonylových sloučenin navrhněte syntézu následujících sloučenin:

a) 1-pentanol

b) 3-pentanol

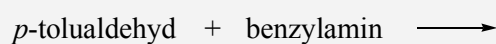
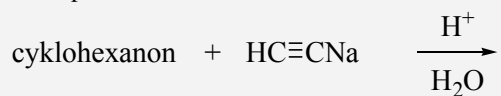
c) 2-methyl-2-butanol

d) 1-cyklopentylcyklopentanol

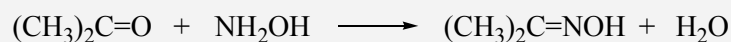
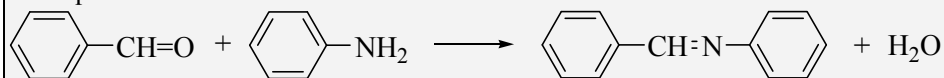
e) 1-fenyl-1-propanol

d) 3-buten-2-ol

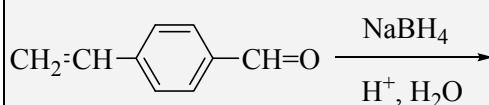
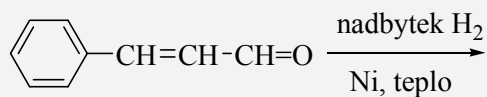
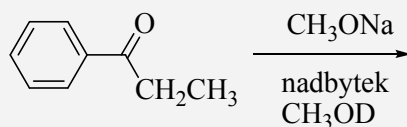
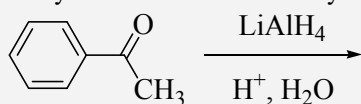
12. Doplněte níže uvedené rovnice:



13. Napište reakční mechanismus níže uvedené reakce:



14. Jaké produkty vzniknou z níže uvedených reakcí?



15. Napište všechny izomerní enoly níže uvedených sloučenin:

a) 2-butanon

b) fenylacetaldehyd

c) 2,4-pentadion

16. Kolik atomů vodíku je možné nahradit atomy deuteria (D) v níže uvedených sloučeninách?

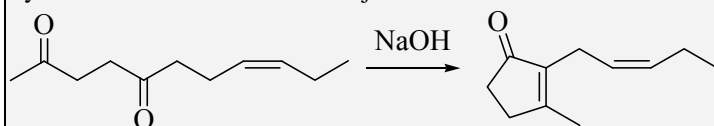
a) 3-methylcyklopentanon

b) 2-methylbutanal

17. Napište všechny kroky reakčního mechanismu aldolové kondenzace butanalů.

18. 2-ethylhexanol patří mezi průmyslově nejdůležitější alkoholy. Jeho estery se používají jako změkčovadla plastů, hydraulické oleje a syntetická mazadla. Napište všechny kroky jeho výroby z butanolu.

19. Reakcí nenasyčeného ketonu s NaOH vzniká jasmín, jež je vonnou složkou jasmínu. Vysvětlete reakční mechanismus jeho vzniku.



20. Reakce nadbytku benzaldehydu s acetonem poskytne žlutou krystalickou látku o složení  $C_{17}H_{14}O$ . Odvoďte její strukturu a mechanismus vzniku na základě reakce probírané v této kapitole.

21. Na schématu jsou uvedené poslední kroky syntézy dvou orálních antikoncepčních látek, Enovidu a Norlutinu. Pro každý krok doplňte chybějící činidla. Dále vysvětlete proč byla na začátku reakční sekvence ochráněna karbonylová skupina jako ketal a dále jak dochází k posunu dvojných vazeb a vzniku Norlutinu.

