

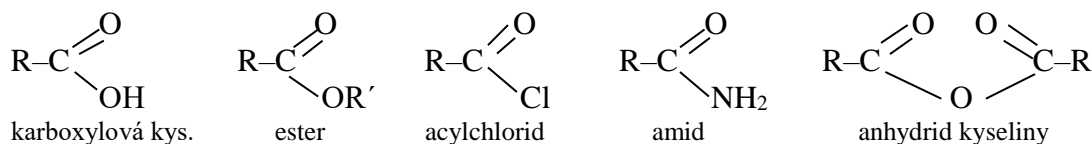
# ALDEHYDY A KETONY

## Alifatické aldehydy R-COH a ketony R<sub>1</sub>-CO-R<sub>2</sub>

Aldehydy a ketony tvoří první skupinu tzv. *karbonylových sloučenin*. Ty se charakterizují funkční skupinou  $\text{>C=O}$  zv. skup. karbonylová, která je součástí *acylové skupiny* zv. *acyl*  $\text{R-C=O}$ . Druhou skupinu tvoří karboxylové kyseliny a jejich deriváty (estery, acylchloridy, amidy a anhydridy kyselin). V aldehydech a ketonech je acylová skupina vázaná na atom vodíku nebo uhlíku, odtud obecný vzorec aldehydů a ketonů:



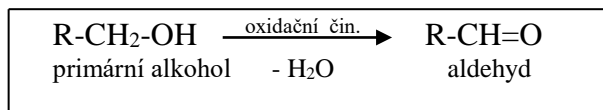
V karboxylových kyselinách a jejich derivátech je acylová skupina vázaná k atomu kyslíku, halogenu, dusíku a jejich obecný vzorec je



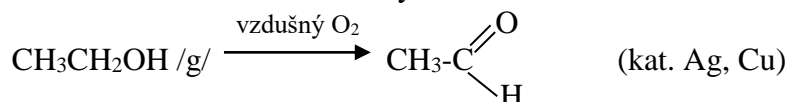
## Příprava aldehydů a ketonů:

### Příprava aldehydů:

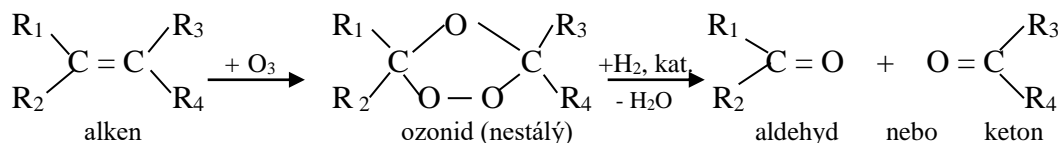
1. *oxidací* (např.  $\text{KMnO}_4$  nebo  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  v laboratorních podmínkách nebo vzdušným kyslíkem za přít. kat.) nebo *dehydrogenací* (kat. účinkem Cu nebo Ag) primárních alkoholů. Obě metody se používají v průmyslu



Např.: oxidace ethanolu na acetaldehyd

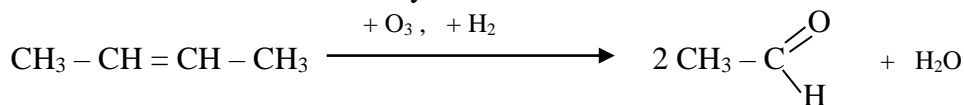


2. *štěpení dvojných vazeb ozonem* (používá se často v laboratorních podmínkách)

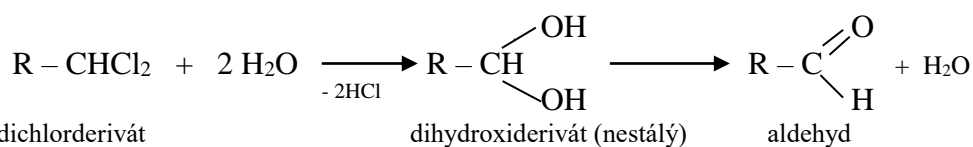


Aldehydy vznikají tehdy, jsou-li  $\text{R}_2$  a  $\text{R}_4$  atomy vodíku a  $\text{R}_1$  a  $\text{R}_3$  jsou alkyly. Jsou-li  $\text{R}_1$  až  $\text{R}_4$  alkyly, vznikají ketony.

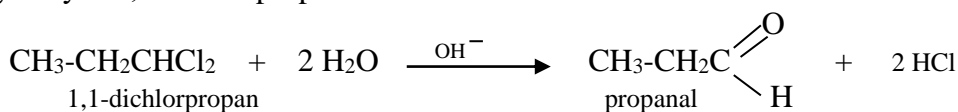
Např. oxidace but-2-enu na acetaldehyd



3. *hydrolýzou monotopických dihalogenderivátů*, kde oba halogeny jsou vázány na krajním atomu uhlíku (metoda se využívá v laboratorním měřítku)

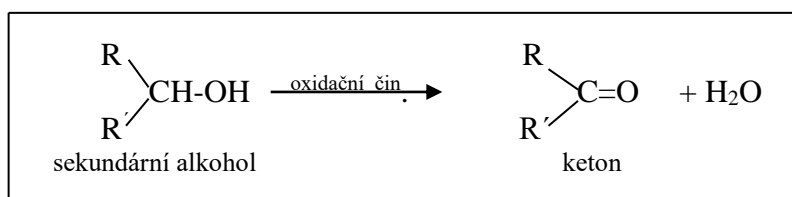


Např. hydrolýza 1,1-dichlorpropanu

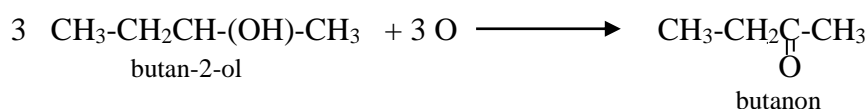


Příprava ketonů: - metody jsou mnohdy podobné jako u aldehydů

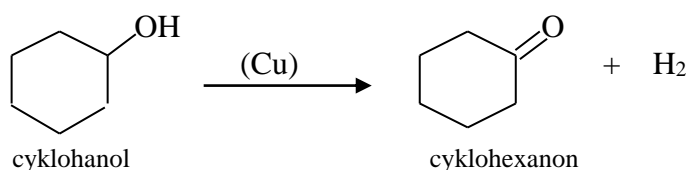
1. a) oxidací nebo dehydrogenací sekundárních alkoholů – oxid. činidla jsou stejná jako pro přípravu aldehydů (metoda se používá v průmyslové výrobě).



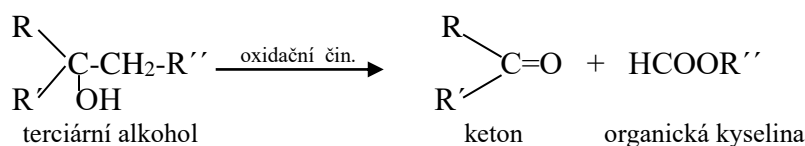
Např.: oxidace sekundárního butanolu vede k butanonu



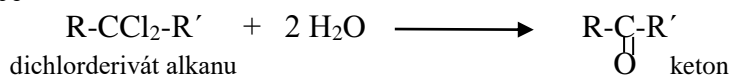
nebo dehydrogenace cyklohexanolu, kdy vzniká cyklohexanon (průmyslová výroba)



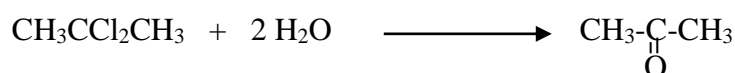
b) oxidace terciárních alkoholů energickými oxidačními činidly, kdy se rozpadá uhlíkatý řetězec



2. hydrolýzou monotopických dihalogenderivátů, kdy halogeny jsou vázány uprostřed řetězce

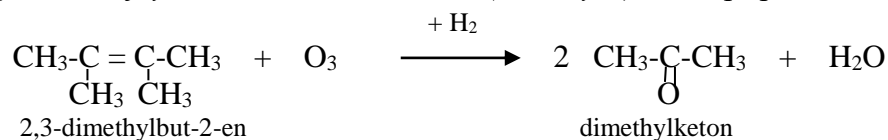


Např.: hydrolýzou 2,2-dichlorpropanu vzniká dimethylketon (aceton)

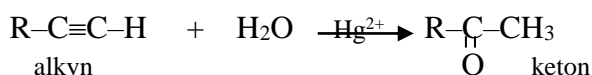


3. štěpením dvojných vazeb alkenů ozonem (ozonolýza) – viz. příprava aldehydů

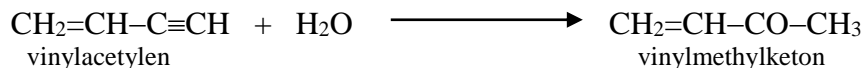
Např.



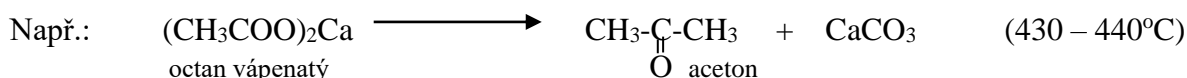
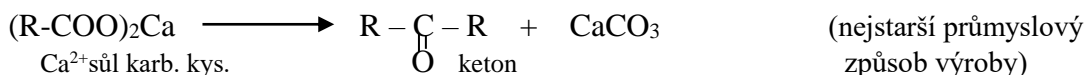
4. hydrataci alkynů (homologů acetylenu) za přítomnosti iontů  $\text{Hg}^{2+}$  v prostředí kys. sírové



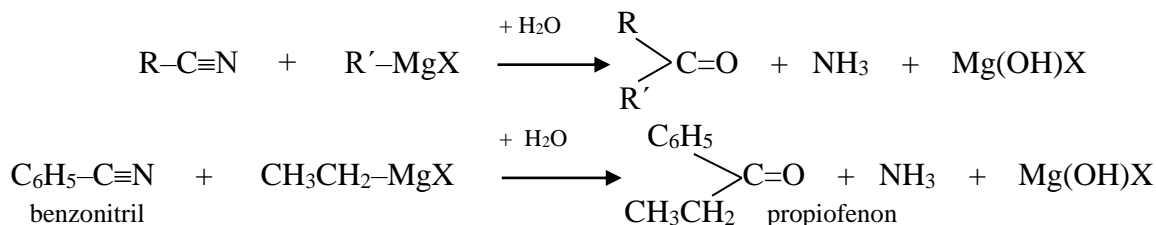
Např. nejjednodušší nenasycený keton vinylmethylketon vzniká katalytickou hydratací vinylacetylenu



5. tepelným rozkladem  $\text{Ca}^{2+}$  nebo  $\text{Ba}^{2+}$  solí karboxylových kyselin – vznikají symetrické ketony



6. reakce nitrilů s Grignardovým činidlem (má preparativní význam), např. příprava propiofenonu

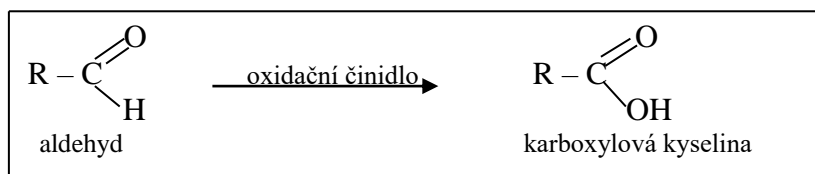


### Některé důležitější vlastnosti aldehydů a ketonů

#### Vlastnosti aldehydů

Aldehydy podléhají některým důležitým chemickým reakcím:

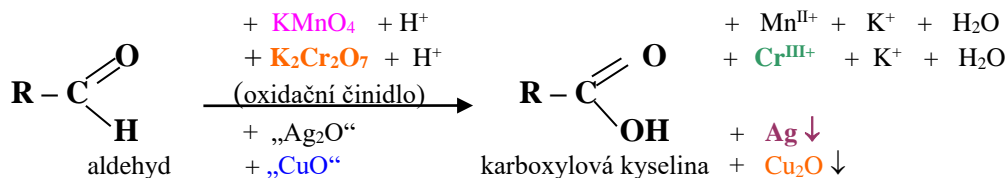
1. oxidace aldehydů – vznikají karboxylové kyseliny



oxidační činidlo ....  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  při laboratorních metodách,

.... Tollensovo činidlo („ $\text{Ag}_2\text{O}$ “) nebo Fehlingovo činidlo („ $\text{CuO}$ “) - obě činidla se používají k důkazu aldehydické skupiny (např. v cukrech),

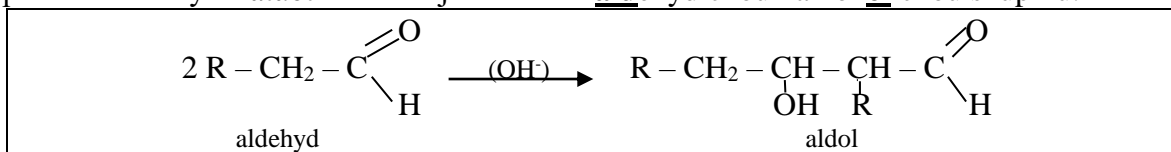
.... kyslík + kat. při průmyslových výroбах.



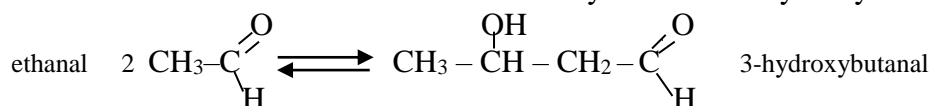
2. redukce aldehydů – vznikají primární alkoholy (viz. příprava alkoholů),

3. reakce s Grignardovým činidlem – vznikají sekundární alkoholy (viz. příprava alkoholů),

4. *Aldolová kondensace (aldolizace)* – reakce dvou molekul aldehydů, které mají na uhlíku sousedícím s karbonylovou skupinou (C=O) alespoň jeden vodíkový atom. Vzniklý produkt se nazývá **aldol** – obsahuje současně **aldeh**ydickou i **alkohol**ickou skupinu.



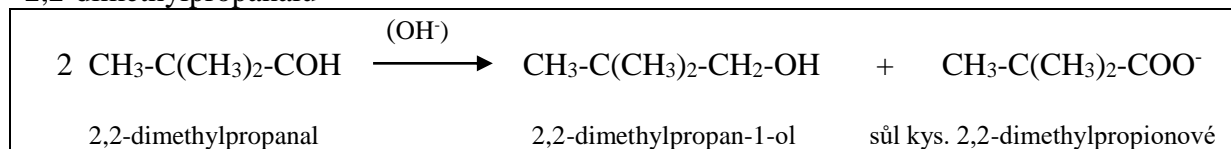
Např.: aldolovou kondensací 2 molekul acetaldehydu vzniká 3-hydroxybutanal



Aldolizaci mohou podléhat stejné i různé typy aldehydů. Jedná se pak o tzv. *smíšenou* aldolizaci.

Aldolizace je reakce vratná, poloha rovnováhy je závislá na podmínkách a struktuře substrátu. Tvorby aldolů se využívá v organické syntéze.

5. *Cannizzarova reakce* – probíhá mezi dvěma molekulami aldehydu (zejména aromatických), které nemají na uhlíkovém atomu, sousedícím s aldehydickou skupinou, tzv.  $\alpha$ -uhlík, žádný vodíkový atom. Vzniká příslušný primární alkohol a sůl organické kyseliny. Reakce probíhá v alkalickém prostředí. Např. reakce 2 molekul 2,2-dimethylpropanalu



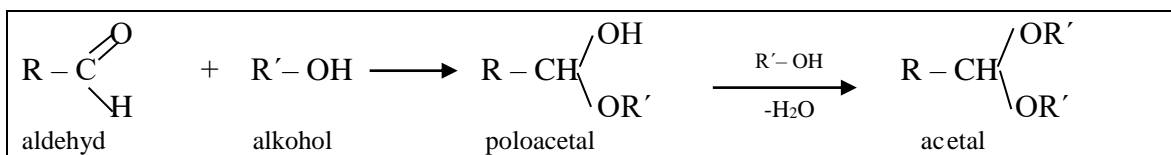
Výše uvedená reakce je příkladem organické *disproporcionační* reakce.

6. *Reakcí dvou molekul aldehydu za určitých specifických podmínek (přítomnost kat.  $\text{AlCl}_3$ ) disproporcionací vznikají estery* (obdoba Cannizzarovy reakce). Tento způsob výroby má jen omezené použití a je znám jako Tiščenkova metoda.

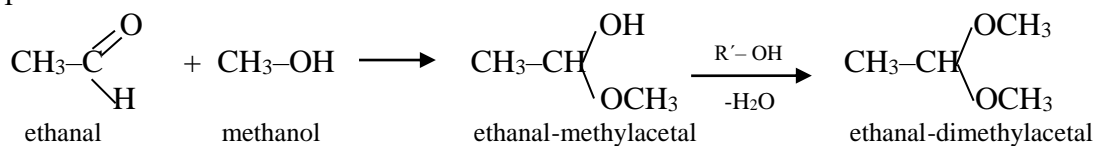
Této reakci podléhají např. acetaldehyd při výrobě ethylesteru kys. octové, butyraldehyd při výrobě butylesteru kys. máselné nebo aromatický benzaldehyd, z něhož se vyrábí benzylester kys. benzoové. Pro přípravu ethylacetátu lze psát rovnici



7. *Reakce s alkoholy* – je vratná reakce. V první fázi vzniká nestabilní produkt zv. *poloacetal*, který reakcí s další molekulou alkoholu v kyselém prostředí přechází na *acetal*.

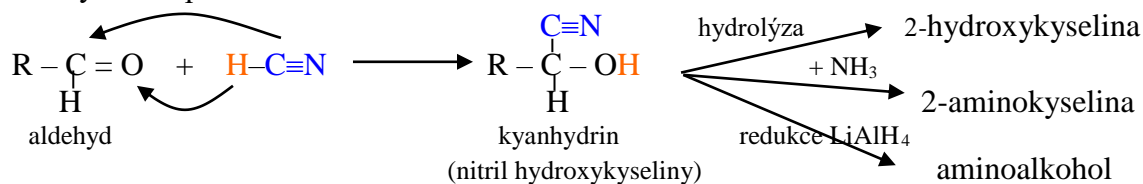


Např..



Acetaly jsou vhodné k dalším syntézám. Mohou sloužit zároveň k ochraně aldehydické příp. ketonické skupiny proti chemickým reakcím. Jelikož acetaly jsou stále v alkalickém prostředí, dá se alkoholická skupina z acetalů zpět obnovit působením minerálních kyselin.

8. *Adice kyanovodíku HCN* – vznikají tzv. kyanhydriny, jinak hydroxynitrily, dříve hydroxykyanidy. Kyanovodík se aduje na dvojnou vazbu karboxylu tak, že vodík se váže na kyslík a kyanoskupina –CN na uhlík

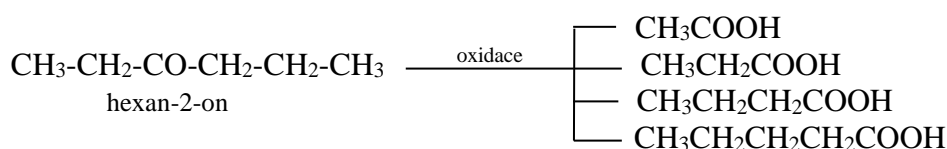


Výše uvedená reakce probíhá také u ketonů. Kyanoskupina –CN se může další hydrolyzou přeměnit na karboxylovou skupinu nebo se účinkem redukčních činidel (např. LiAlH<sub>4</sub>) mění na aminoskupinu –NH<sub>2</sub>. Působením amoniaku se -OH skupina nahradí skupinou NH<sub>2</sub> a hydrolyzou 2-aminonitrilu vznikají 2-aminokyseliny. V praxi se všech těchto vlastností využívá k přípravě 2-hydroxykyselin, 2-aminokyselin nebo aminoalkoholů.

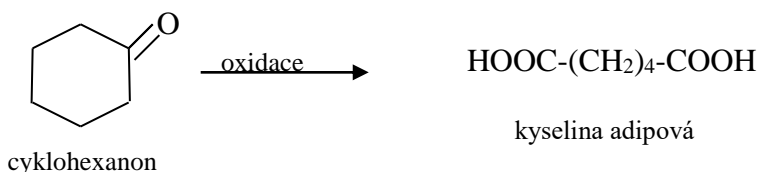
#### Vlastnosti ketonů

Ketony podléhají některým důležitým chemickým reakcím:

1. *Oxidace ketonů* – slabším oxidačním činidlům ketony odolávají a nereagují s nimi. Energickou oxidací dochází ke štěpení uhlíkatého řetězce, kdy vzniká směs karboxylových kyselin. Např. oxidací hexanonu vzniká směs karboxylových kyselin



nebo oxidací cyklohexanonu vzniká kys. adipová (průmyslová výroba)



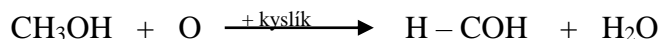
2. *Redukce ketonů* – vodíkem nebo Grignardovým činidlem – viz příprava alkoholů.
3. *Adice HCN* - vznikají kyanhydriny (viz reakce aldehydů)

### Přehled důležitějších

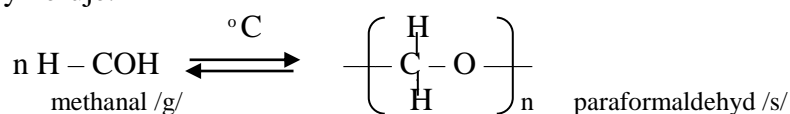
#### a) aldehydů

**Methanal** (*aldehyd kys. mravenčí, formaldehyd*) H-COH – je bezbarvý plyn, má ostrý pronikavý zápach, působí na mikroorganismy toxicky a proto se používal jako desinfekční prostředek jak v plynné formě tak i v roztoku. Rozpouští se ve vodě, jeho 40% roztok se nazývá formalin a používá se k uchování anatomických preparátů.

Připravuje se oxidací methanolu vzdušným kyslíkem za katalyt. účinku Ag nebo Cu při tepl. 500-700°C



Ve vodných roztocích polymeruje na pevnou, ve vodě nerozpustnou látku, která se zpět teplem depolymeruje.

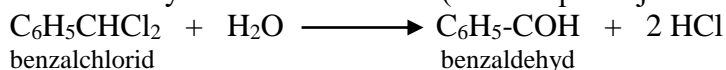






## 2. hydrolyza příslušných aromatických monotopických dihalogenderivátů

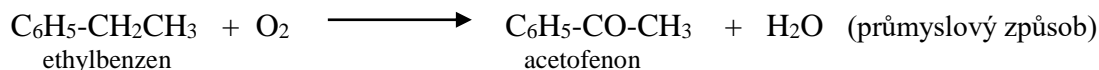
Např. výroba benzaldehydu z benzalchloridu (reakce uplatňuje se v průmyslovém měřítku)



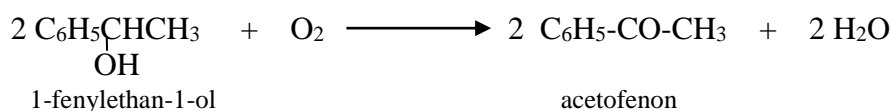
3. redukce příslušných kyselin v proudu CO nebo vodního plynu (metoda dnes nemá praktický průmyslový význam).

## Příprava ketonů

1. katalytická oxidace aromatických uhlovodíků vzduchem, např.

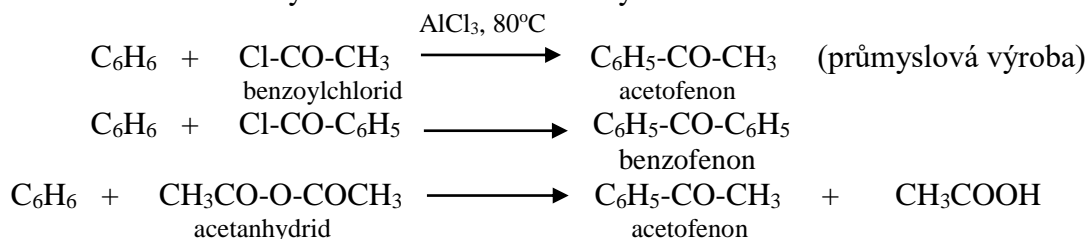


2. oxidace aromatických sekundárních alkoholů, např. oxidace 1-fenylethan-1-olu na acetofenon



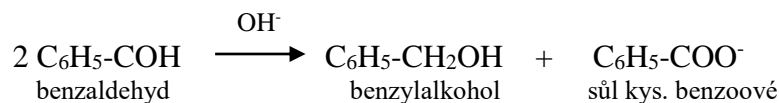
3. Friedel-Craftsova acylace – tj. reakce aromatických uhlovodíků s acylchloridy RCOCl nebo anhydridy karboxylových kyselin (RCO)<sub>2</sub>O za přítomnosti AlCl<sub>3</sub>.

Např. reakce benzenu s acetylchloridem nebo s benzoylchloridem



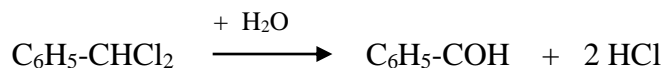
## Vlastnosti aromatických aldehydů a ketonů

jsou podobné jako reakce alifatických aldehydů a ketonů. Aromatické aldehydy často podléhají reakci Cannizzarově (viz ketony alifatické). Např. reakcí 2 molekul benzaldehydu vzniká benzylalkohol a sůl kyseliny benzoové



## Přehled důležitějších aromatických aldehydů a ketonů

**Benzaldehyd** C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-COH – se průmyslově vyrábí hydrolyzou benzalchloridu (dichloridu kys. benzoové) kyselinou sírovou



Je to bezbarvá kapalina, charakteristického zápachu po hořkých mandlích. Je surovinou k výrobě barviv, léčiv a benzylesteru kys. benzoové, který se používá jako změkčovadlo.

**Acetofenon** (fenylmethylketon) C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-CO-CH<sub>3</sub> a **benzofenon** (difenylketon) C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-CO-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> – se používají k výrobě barviv a léčiv. Získávají se Friedel-Craftsovou reakcí (viz příprava ketonů).