

KARBONYLOVÉ ZLÚČENINY - ALDEHYDY A KETÓNY

1

RNDr. Mária VILKOVÁ, PhD.

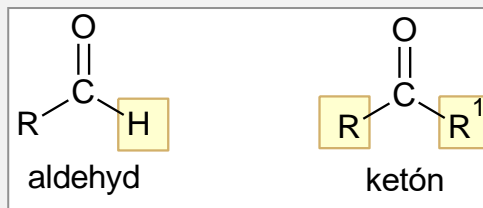
KARBONYLOVÉ ZLÚČENINY

2

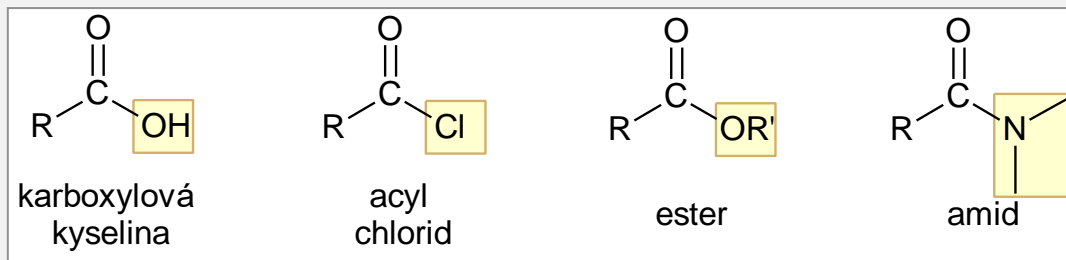
DELENIE KARBONYLOVÝCH ZLÚČENÍN

1. zlúčeniny, ktoré majú na karbonylovú skupinu viazaný alkylový zvyšok a/alebo atóm H

- **aldehydy** – na karbonylovú skupinu je naviazaná jedna alkylová skupina a jeden atóm H
- **ketóny** – na karbonylovú skupinu naviazané dve alkylové skupiny



2. zlúčeniny, ktoré majú na karbonylovú skupinu naviazaný alkylový zvyšok a elektronegatívny atóm



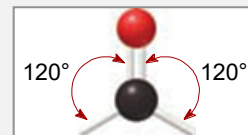
ALDEHYDY A KETÓNY

3

CHARAKTERISTIKA FUNKČNEJ SKUPINY

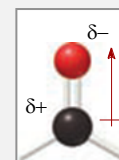
karbonylový atóm C

- **trigonálne planárny** → atómy viazané na karbonylový C sú v jednej rovine
- väzbové uhly sú **120°**



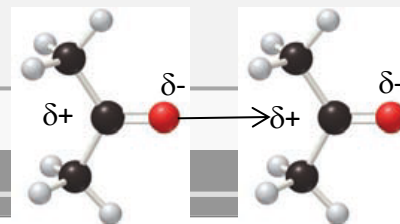
karbonylový O

- atóm O je elektronegatívnejší → **C=O skupina je polárna**
- na atóme O je čiastkový záporný náboj a na atóme C je kladný čiastkový náboj



FYZIKÁLNE VLASTNOSTI

- aldehydy a ketóny majú **polárne skupiny** → **polárne molekuly**
- medzi opačne nabitými atómami – **intermolekulové sily** → **dipól-dipólové** (nie vodíkové väzby, keďže nemajú OH skupinu)
- podľa pravidla: podobné rozpúšťa podobné: aldehydy a ketóny sú **rozpustné v organických rozpúšťadlách**

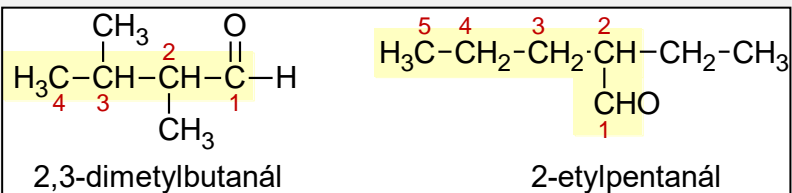


ALDEHYDY A KETÓNY

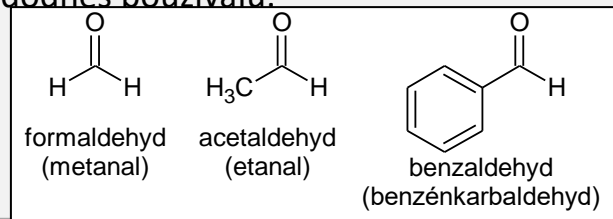
4

NÁZVOSLOVIE ALDEHYDOV

1. nájdeme najdlhší reťazec obsahujúci CHO skupinu
2. k názvu základného uhľovodíka s tým istým počtom atómov C pridáme príponu **-al** (napr. bután – butanal)
3. očísľujeme atómy tak, aby mal atóm C CHO skupiny číslo 1

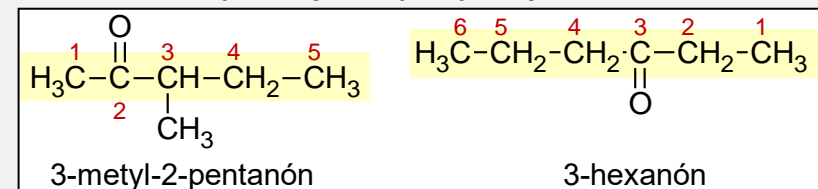


- niektoré aldehydy majú triviálne názvy, ktoré sa dodnes používajú:

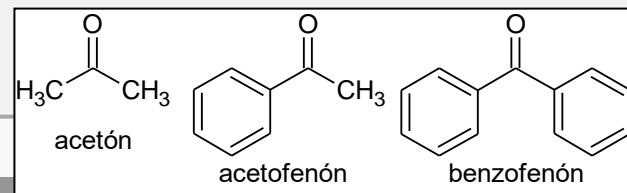


NÁZVOSLOVIE KETÓNOV

1. nájdeme najdlhší reťazec obsahujúci karbonylovú skupinu
2. k názvu základného uhľovodíka s tým istým počtom atómov C pridáme príponu **-ón**
3. očísľujeme atómy tak, aby mal atóm C karbonylovej skupiny najnižšie číslo



- niektoré ketóny majú triviálne názvy, ktoré sa dodnes používajú:

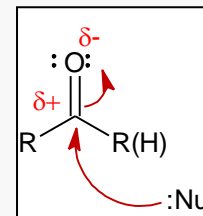


ALDEHYDY A KETÓNY

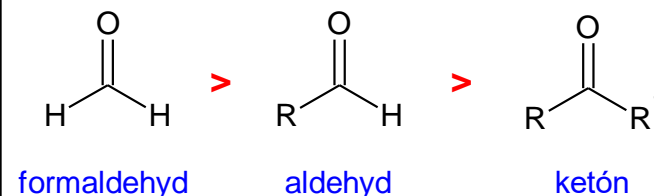
5

RELATÍVNA REAKTIVITA ALDEHYDOV A KETÓNOV

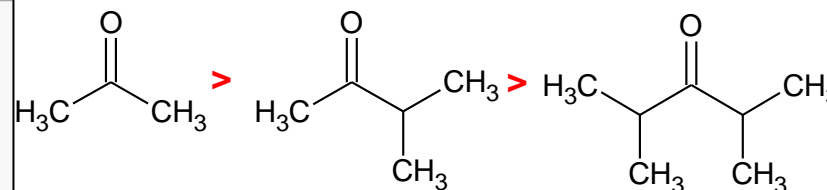
- karbonylová skupina je polárna** → atóm O má vyššiu elektronegativitu ako atóm C → atóm O zdieľa elektróny násobnej väzby vo väčšej miere ako atóm C → δ^+ na C → δ^- na O → **atak nukleofilu Nu^- na atóm C**
- aldehyd má väčší čiastkový kladný náboj na karbonylovom C ako ketón, pretože atóm H aldehydu je elektrónakceptor v porovnaní s alkylovou skupinou ketónu** → **aldehyd je menej stabilný ako ketón a tým aj reaktívnejší**
- k väčšej reaktivite aldehydov prispievajú aj **stérické faktory** → karbonylový C aldehydu je viac prístupný nukleofilu ako karbonylový C ketónu



Relatívna reaktivita



Relatívna reaktivita

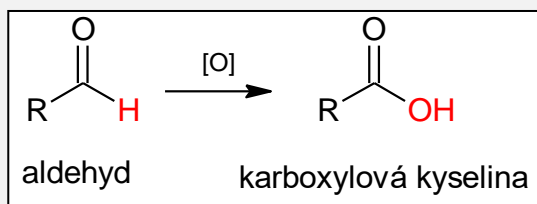


ALDEHYDY A KETÓNY

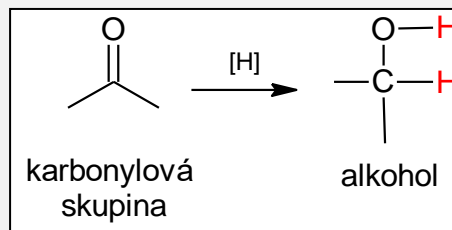
6

REAKCIE ALDEHYDOV A KETÓNOV

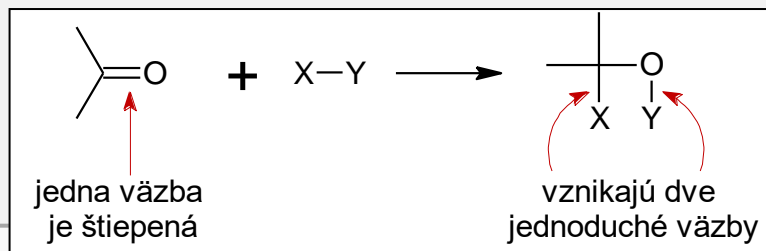
1. OXIDÁCIA ALDEHYDOV NA KARBOXYLOVÉ KYSELINY



2. REDUKCIA ALDEHYDOV A KETÓNOV NA ALKOHOLY



3. ADIČNÉ REAKCIE ALDEHYDOV A KETÓNOV

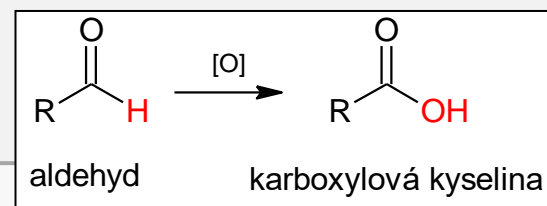


REAKCIE ALDEHYDOV A KETÓNOV

7

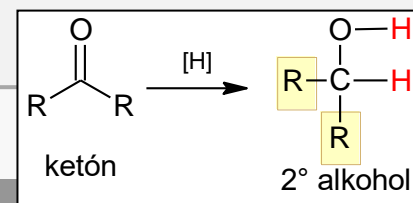
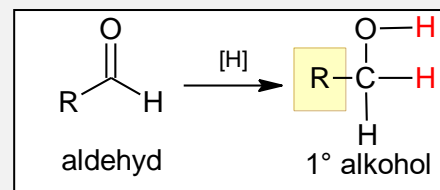
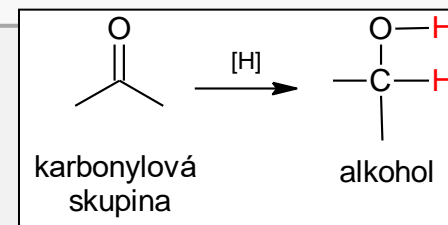
1. OXIDÁCIA ALDEHYDOV

- aldehydy** majú atóm H viazaný na karbonylový C → môžu byť **oxidované na karboxylové kyseliny**, tzn. **aldehydická väzba C-H je premenená na C-OH**
- ketóny** nemajú väzbu C-H → **nemôžu byť oxidované**



2. REDUKCIA ALDEHYDOV A KETÓNOV

- redukcia je opakom oxidácie
- redukciou klesá počet C-O väzieb a narastá počet C-H väzieb**
- premena C=O skupiny na alkohol C-OH je redukciou, ale tiež adíciou, keďže atómy H sa adujú na násobnú väzbu**
- aldehydy** sa redukujú na **primárne alkoholy (RCH_2OH)**
- ketóny** sa redukujú na **sekundárne alkoholy (R_2CHOH)**

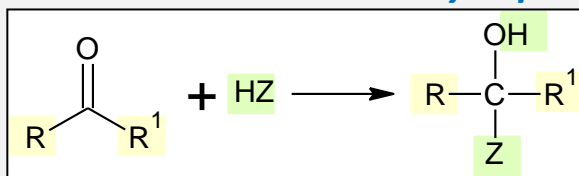


ALDEHYDY A KETÓNY

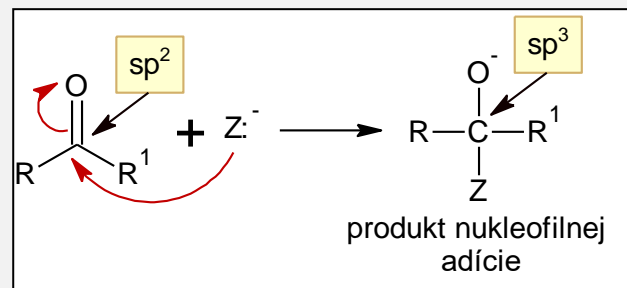
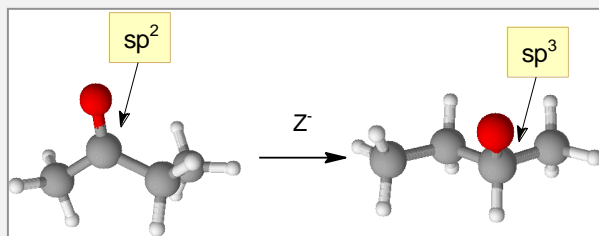
8

3. ADIČNÉ REAKCIE

- karbonylová skupina aldehydov a ketónov je viazaná na skupinu, ktorá je príliš silnou bázou (H^- , R^-), aby mohla byť eliminovaná za normálnych podmienok → **nemôže byť substituovaná inou skupinou**
- aldehydy a ketóny reagujú s nukleofilmi za vzniku **adičných produktov**, nie substitučných



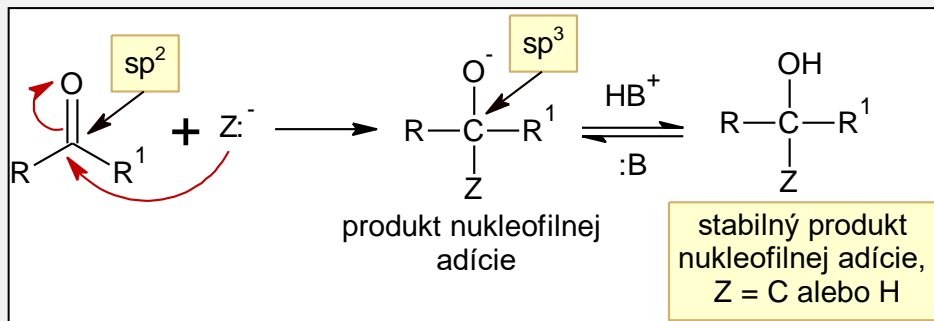
- po adícii nukleofilu na karbonylovú skupinu sa mení hybridizácia karbonylovej skupiny z **sp^2** na **sp^3**



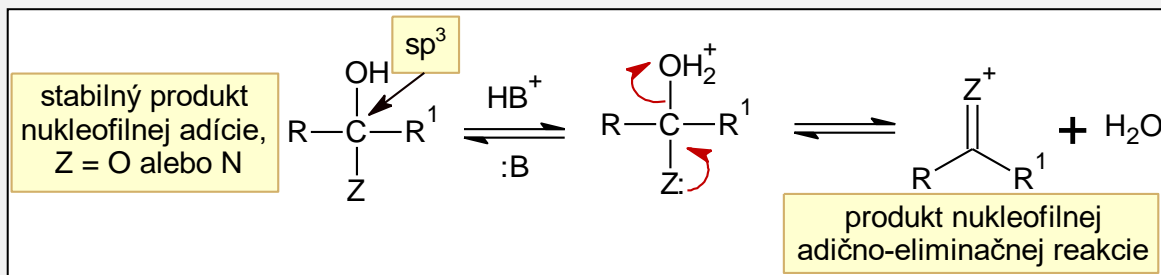
ALDEHYDY A KETÓNY

9

- ak sa Nu aduje na karbonylovú skupinu aldehydu a ketónu (**Z nie je elektronegatívny, je to H alebo C nukleofil**), vzniká **stabilný tetraedrický intermediát**



- ak sa Nu aduje na karbonylovú skupinu aldehydu a ketónu (**Z je elektronegatívny**), vzniká nestabilný tetraedrický intermediát → dochádza k eliminácii H₂O = **nukleofilná adično-eliminačná reakcia**

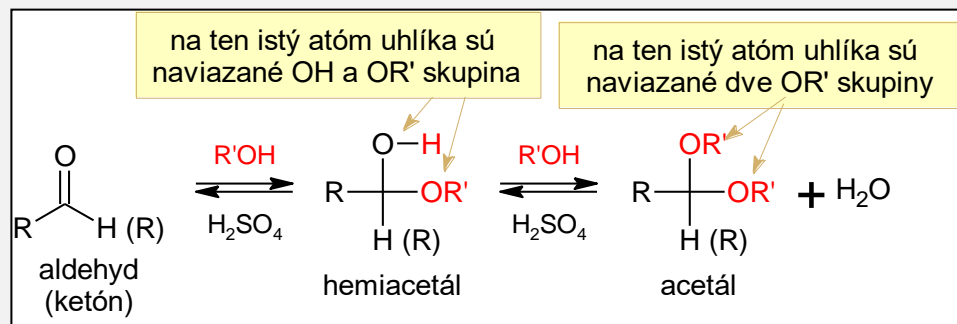


ALDEHYDY A KETÓNY

10

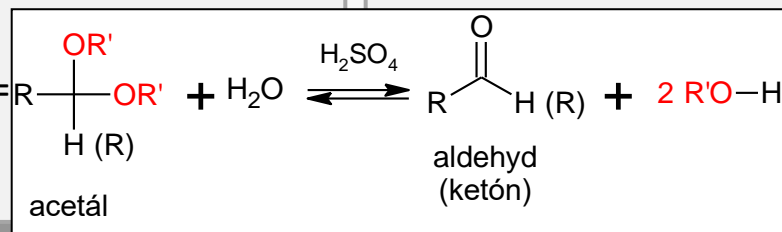
3. ADIČNÉ REAKCIE: VZNIK ACETÁLOV

- jedna väzba π C=O sa štiepi a vznikajú 2 nové σ väzby
- adíciou alkoholov (ROH) vznikajú **hemiacetály** a **acetály**
- adíciou jednej molekuly alkoholu (ROH) → **hemiacetál**
- adíciou dvoch molekúl alkoholu (ROH) → **acetál**
- **acyklické hemiacetály sú nestabilné**



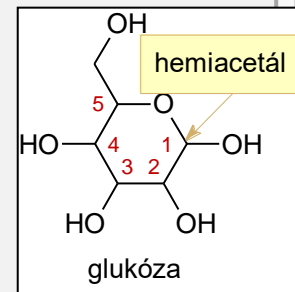
HYDROLÝZA ACETÁLOV

- acetály sú nestabilné molekuly
- premena naspäť na aldehydy a ketóny reakciou s vodou a kyselinou = **hydrolýza**



CYKlickÉ HEMIACETÁLY

- **cyklické hemiacetály (5- a 6-článkové) sú stabilné a izolovateľné**
- vznikajú **intramolekulovou reakciou OH a aldehydickej/ketonickej skupiny**
- **cyklické hemiacetály zohrávajú významnú úlohu v chémii cukrov**
- cukor **glukóza** existuje prevažne vo forme cyklického hemiacetálu

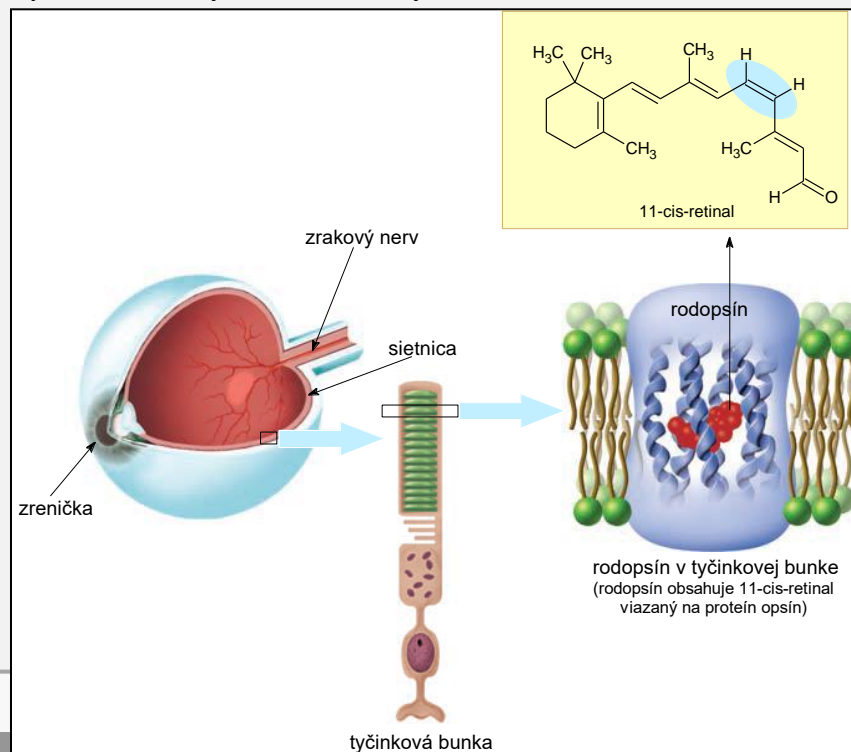
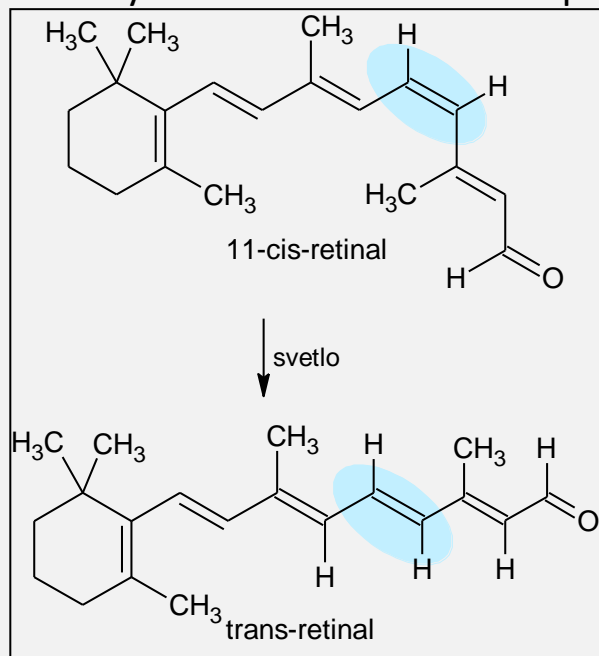


ALDEHYDY A KETÓNY

11

CHÉMIA PROCESU VIDENIA

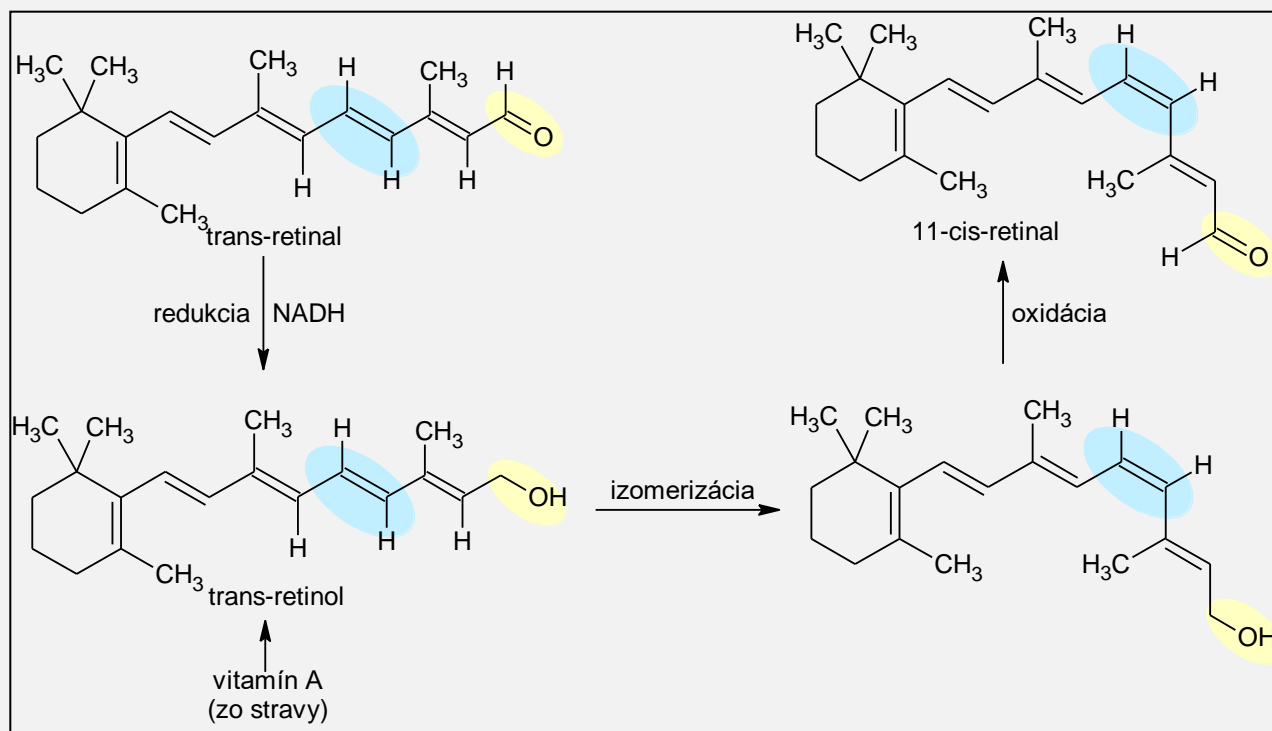
- v ľudskom oku sa nachádzajú 2 typy svetlo-citlivých buniek – tyčinky a čapíky
- v tyčinkách sa nachádza aldehyd – **11-cis-retinal**, ktorý je viazaný na proteín **opsín**, pričom vzniká **rodopsín** → po dopade svetla na sieťnicu dochádza k **izomerizácii cis väzby na trans** → tento proces vyvolá vznik nervového impulzu, ktorý je premenený na vizuálny vnem



ALDEHYDY A KETÓNY

12

- následne musí byť všetok *trans*-retinal premenený naspäť na **11-*cis*-retinal**
- proces premeny prebieha cez sériu reakcií, ktoré zahŕňajú biologickú oxidáciu a redukciu
- *procesu sa zúčastňuje vitamín A*



KARBOXYLOVÉ KYSELINY, ESTERY A AMIDY

13

KARBOXYLOVÉ KYSELINY, EST

14

ŠTRUKTÚRA A VÄZBY

1. KARBOXYLOVÉ KYSELINY

- obsahujú karboxylovú skupinu **COOH**

2. ESTERY

- obsahujú **alkoxy skupinu OR'** viazanú na **karbonylový atóm C**
- známe sú cyklické estery = **laktóny**

3. AMIDY

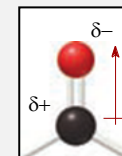
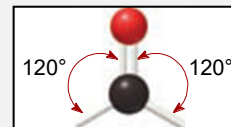
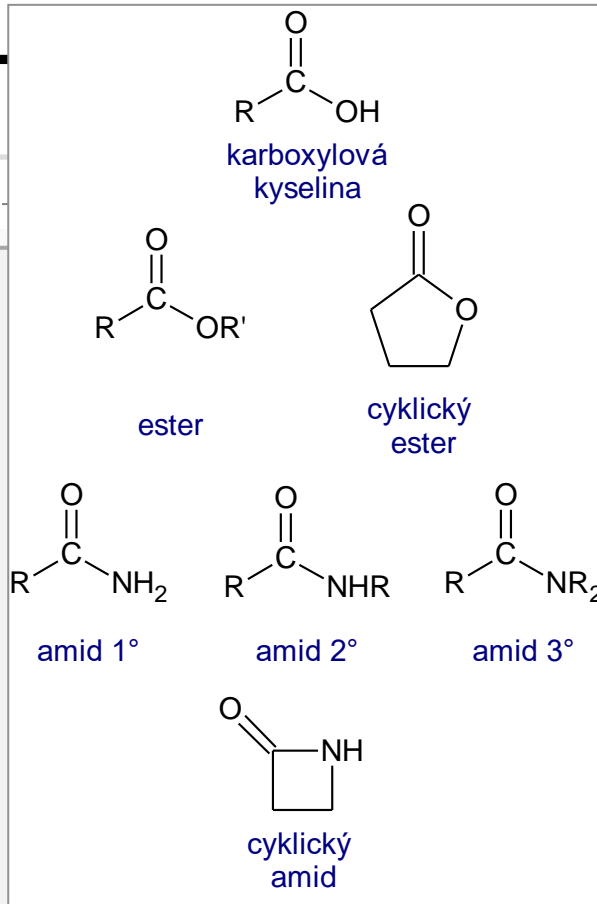
- obsahujú **usík viazaný na karbonylový atóm C**
- známe sú cyklické estery = **laktámy**

Karbonylový atóm C

- trigonálne planárny → atómy viazané na karbonylový C sú v jednej rovine
- väzbové uhly sú 120°

Karbonylový O

- atóm O je elektronegatívnejší → C=O skupina je polárna
- na atóme O je čiastkový záporný náboj a na atóme C je kladný čiastkový náboj

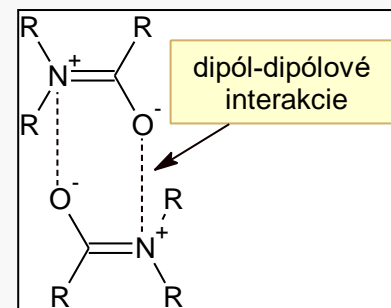
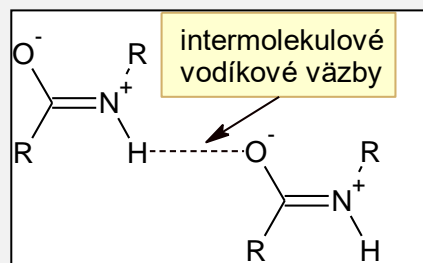
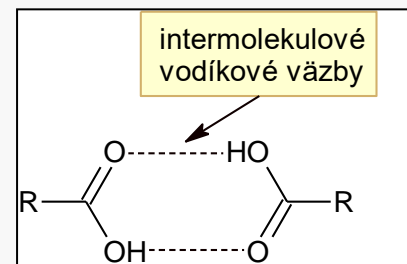


KARBOXYLOVÉ KYSELINY, ESTERY A AMIDY

15

FYZIKÁLNE VLASTNOSTI

- karboxylové kyseliny, estery a amidy sú **polárne molekuly** – obsahujú **polárnu karbonylovú skupinu**
- všetky väzby C-O, O-H, C-N, N-H sú polárne a prispievajú k celkovému dipólu danej molekuly
- medzi molekulami karboxylových kyselín sú **intermolekulové vodíkové väzby**, keďže obsahujú atóm H viazaný na elektronegatívny atóm O → karboxylové kyseliny sa nachádzajú vo forme **dimérov**
- 1° a 2° amidy obsahujú N-H väzby → medzi dvoma molekulami sa nachádzajú **vodíkové väzby** → karboxylové kyseliny majú relatívne vysokú teplotu varu vďaka intermolekulovým vodíkovým väzbám

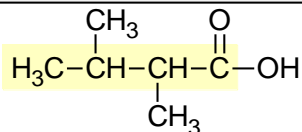


KARBOXYLOVÉ KYSELINY, ESTERY A AMIDY

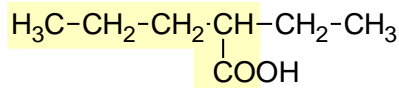
16

NÁZVOSLOVIE KARBOXYLOVÝCH KYSELÍN

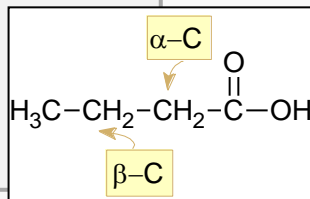
1. nájdeme najdlhší reťazec obsahujúci COOH skupinu
2. k názvu základného uhľovodíka s tým istým počtom atómov C pridáme príponu **-ová kyselina**
3. očísľujte atómy tak, aby mal atóm C COOH skupiny číslo 1



bután → butánová kyselina pentán → pentánová kyselina



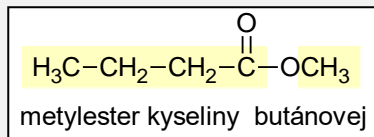
- atóm C viazaný na COOH skupinu sa nazýva α -C
- atóm C viazaný na α -C sa nazýva β -C



NÁZVOSLOVIE ESTEROV

- **estery sa skladajú z dvoch častí → každú je nutné pomenovať oddelene**

1. pomenujte najprv skupinu viazanú na atóm O ako alkylovú skupinu
2. pomenujte karboxylovú kyselinu



KARBOXYLOVÉ KYSELINY, ESTERY A AMIDY

17

NÁZVOSLOVIE AMIDOV

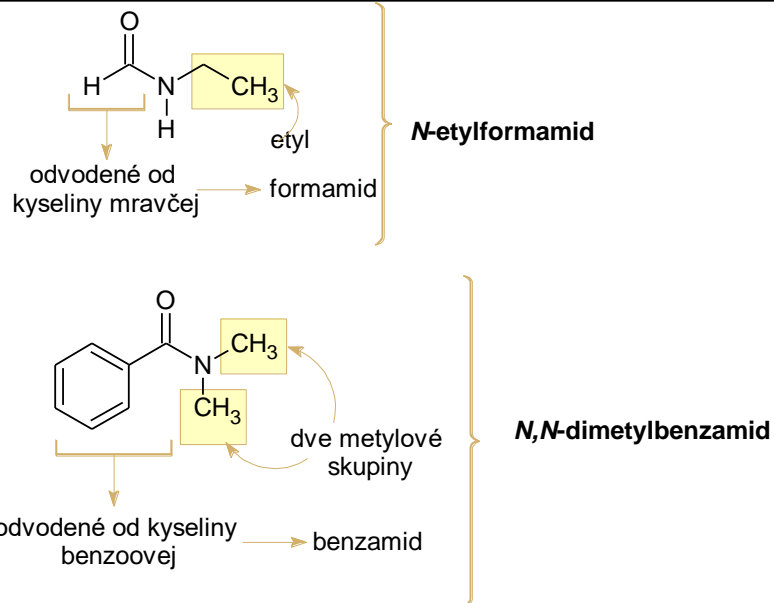
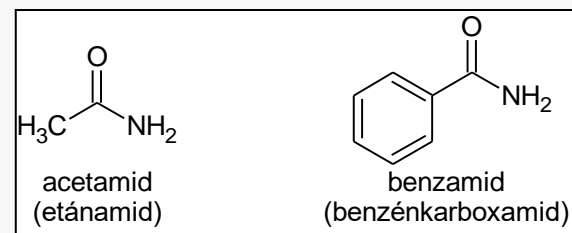
- prípona -ová kyselina sa nahrádza príponou **-amid**

PRIMÁRNE AMIDY

1. prípona -ová kyselina je nahradená príponou **-amid**, príp. **-karboxamid**

SEKUNDÁRNE A TERCIÁRNE AMIDY

- 2 časti: acylová skupina (RCO-) a jedna alebo dve alkylové skupiny viazané na atóm N
- 1. názvy alkylových skupín na atóme N: pred názov alkylovej skupiny uveďte prefix **N-**, v prípade, že ide o dve alkylové skupiny (terciárne amidy) uveďte násobiacu predponu **di-** (alkylové skupiny potom uveďte v abecednom poradí)
- 2. pomenujte acylovú skupinu a pridajte príponu **-amid**

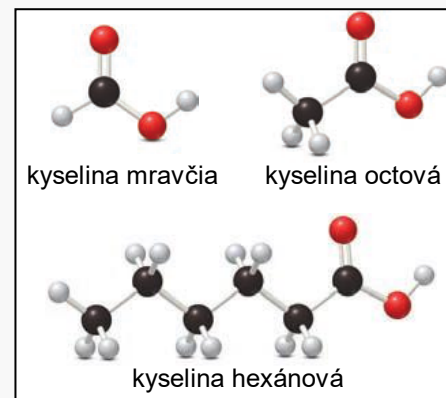


KARBOXYLOVÉ KYSELINY, ESTERY A AMIDY

18

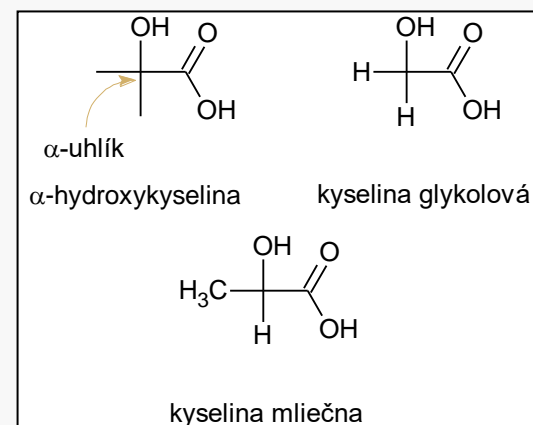
JEDNODUCHÉ KARBOXYLOVÉ KYSELINY

- najjednoduchšie karboxylové kyseliny majú nepríjemný zápach
- **kyselina mravčia**: zodpovedná za nepríjemné pálenie po uhryznutí niektorými mravcami
- **kyselina octová**: je kyslou zložkou octu, vzniká oxidáciou alkoholu
- **kyselina hexánová**: veľmi nepríjemný zápach, je zodpovedná za zápach semien ginka



PRODUKTY NA OCHRANU POKOŽKY

- produkty vyhladzujúce vrásky a upravujúce štruktúru pokožky obsahujú α -hydroxy kyseliny (AHA)
- α -hydroxy kyseliny obsahujú hydroxylovú OH skupinu na α -C karboxylovej kyseliny
- dve najznámejšie sú kyselina glykolová a kyselina mliečna

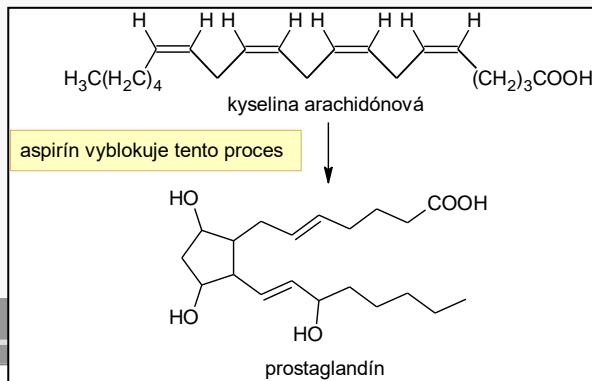
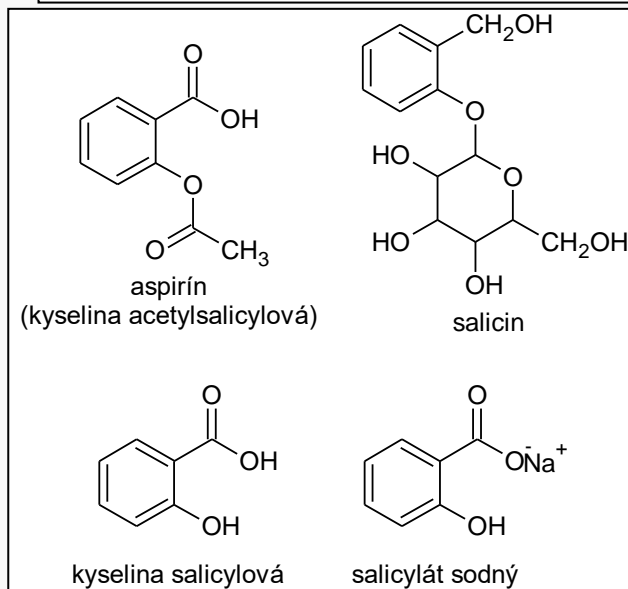
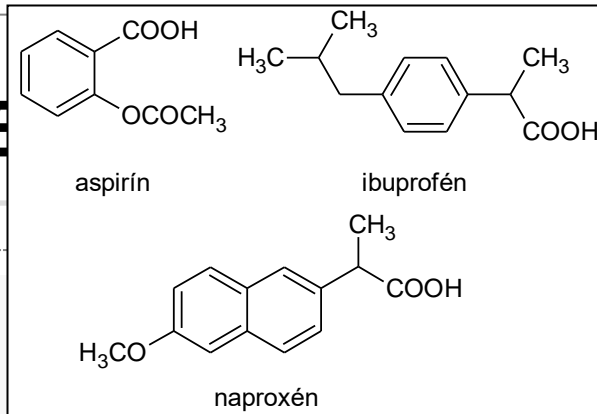


KARBOXYLOVÉ KYSELINY, ESTERY

19

ASPIRÍN A PROTIZÁPALOVÉ LIEČIVÁ

- 3 najvýznamnejšie liečivá obsahujúce karboxylovú skupinu: **aspirín, ibuprofén, naproxén**
- aspirín = kyselina acetylsalicylová** je syntetický derivát, ktorý sa nenachádza v prírode
- štruktúrou je podobný salicylátom nachádzajúcim sa v kôre vrby a kyseline salicylovej nachádzajúcej sa v kvetoch tužobníka
 - v 19. st. sa používala kyselina salicylová a salicylát sodný na uvoľnenie bolestí, avšak mali mnoho nežiaducich účinkov
 - v r. 1899 nasyntetizoval Hoffmann kyselinu acetylsalicylovú, ktorá sa začala používať ako analgetikum, antipyretikum a protizápalový liek
 - dnes sa navyše používa aj ako antiagregačné liečivo (zabraňuje vzniku krvných zrazenín)
- mechanizmus účinku aspirínu: **blokuje syntézu prostaglandínov, ktoré sú zodpovedné za bolesť, zápal**



KARBOXYLOVÉ KYSELINY, ESTERY A AMIDY

20

ĎALŠIE SYNTETICKÉ LIEČIVÁ

BENZOKAÍN

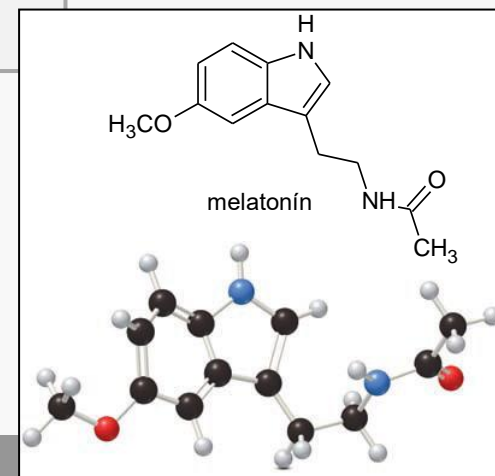
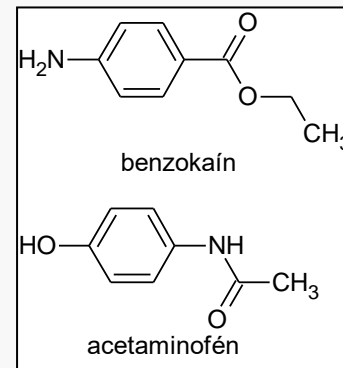
- anestetikum – používa sa pri zákrokoch v ústnej dutine

ACETAMINOFÉN

- proti teplote a bolesti

MELATONÍN (hormón)

- **amid syntetizovaný šuškovitým telieskom** (epifýza) vyvoláva spánok, so znižujúcou úrovňou svetla stúpa hladina melatonínu v tele, následkom čoho je ospalosť

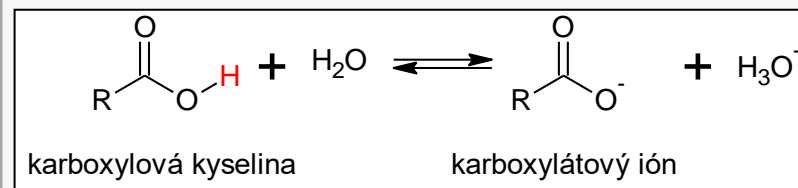


KARBOXYLOVÉ KYSELINY, ESTERY A AMIDY

21

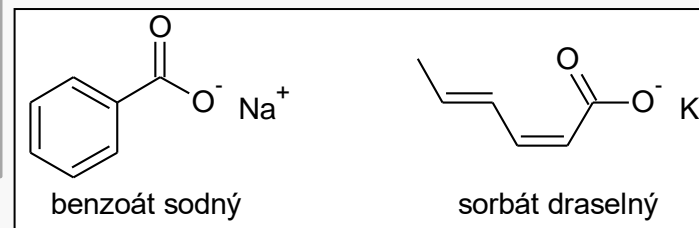
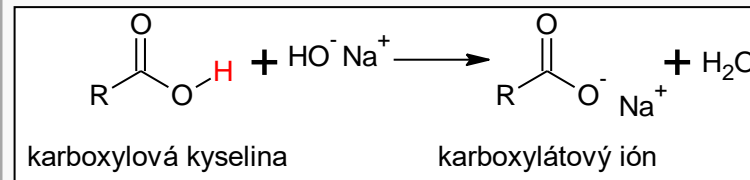
KYSLOSŤ KARBOXYLOVÝCH KYSELÍN

- *sú donormi protónu (H^+)*
- vo vode sa ustáli rovnováha: karboxylová kyselina je donorom protónu molekule vody za vzniku konjugovanej bázy (karboxylátový ión) a konjugovanej kyseliny (H_3O^+)



REAKCIE S BÁZAMI

- *karboxylové kyseliny reagujú s bázami (NaOH) za vzniku vo vode rozpustných solí*
- rovnováha je posunutá na pravo – vzniká *karboxylátový anión*
- karboxylátové soli sú konzervačnými látkami - potravinárstvo

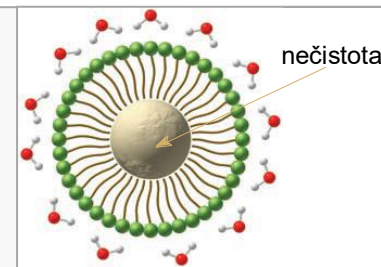
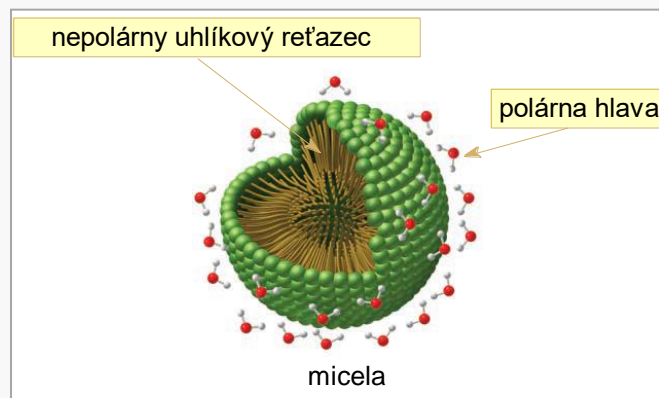
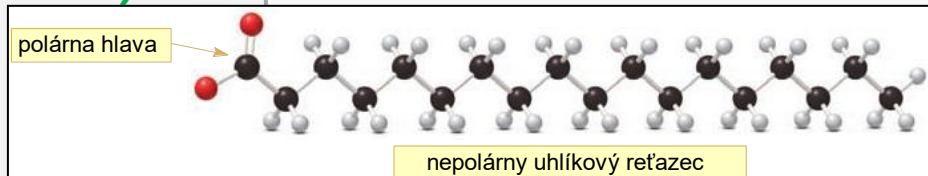


KARBOXYLOVÉ KYSELINY, ESTERY A AMIDY

22

MYDLÁ A MICELY

- *mydlá sú soli karboxylových kyselín s dlhými uhlíkovými reťazcami*
- molekula mydla sa skladá z dvoch častí:
 - **polárna hlava** = iónový koniec
 - **nepolárny uhlíkový reťazec** obsahujúci C-C a C-H väzby
- rozpúšťaním mydla vo vode vznikajú sférické častice = **micely**: na povrchu sa nachádzajú iónové polárne hlavy a vo vnútri nepolárne uhlíkové reťazce
- nečistoty sú obaľované molekulami mydla, vzniká micela – podstata prania bielizne

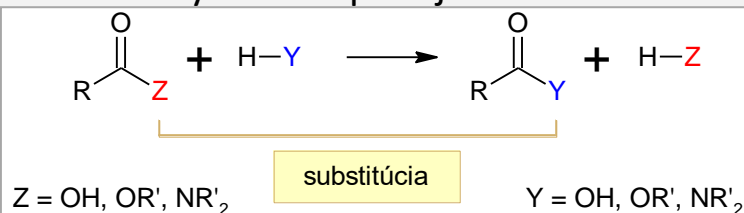


KARBOXYLOVÉ KYSELINY, ESTERY A AMIDY

23

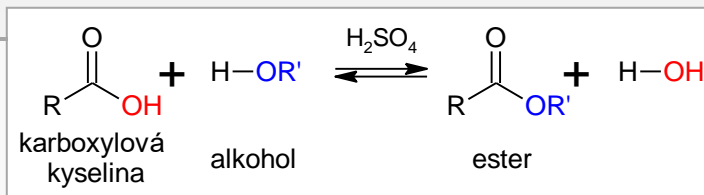
REAKCIE KARBOXYLOVÝCH KYSELÍN A ICH DERIVÁTOV

- všetky acylové deriváty podliehajú **substitučným reakciám** – skupina Z obsahujúca elektrón-akceptórny atóm viazaná na karbonylovú skupinu je nahradená inou skupinou



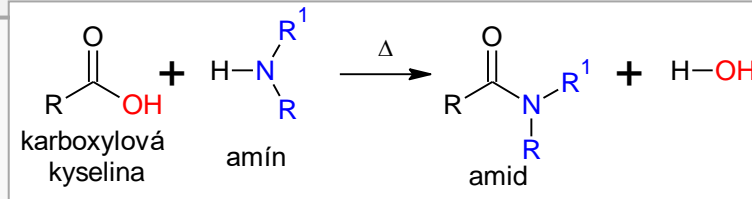
1. VZNIK ESTEROV

- reakciou karboxylových kyselín s alkoholmi v prítomnosti minerálnej kyseliny ako katalyzátora vznikajú estery = **Fisherova esterifikácia**
- reakcia je vratná



2. VZNIK AMIDOV

- zahrievaním karboxylových kyselín s amoniakom alebo amínmi vznikajú amidy



KARBOXYLOVÉ KYSELINY, ESTERY A AMIDY

24

3. HYDROLÝZA ESTEROV A AMIDOV

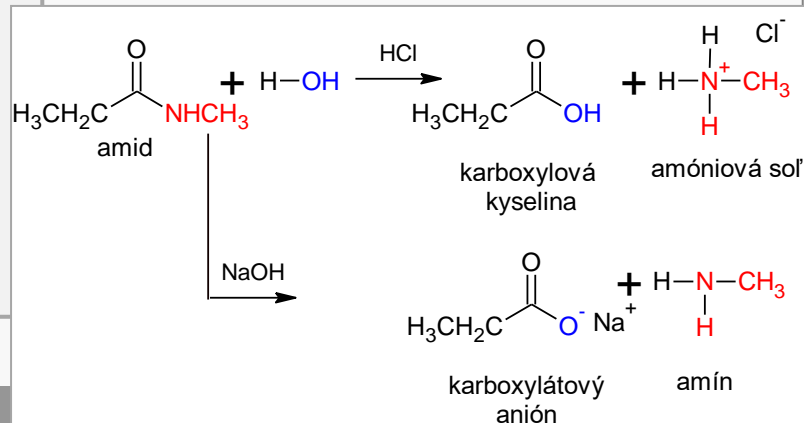
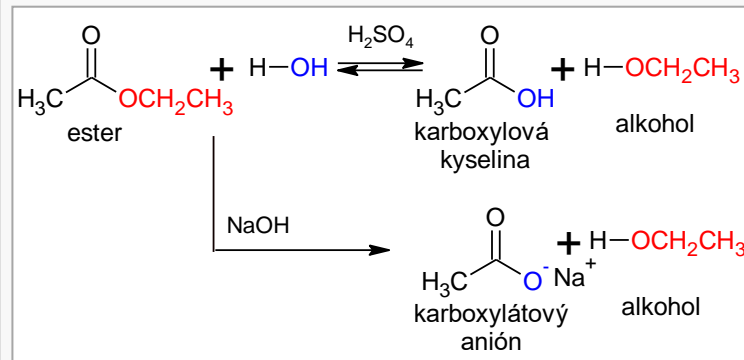
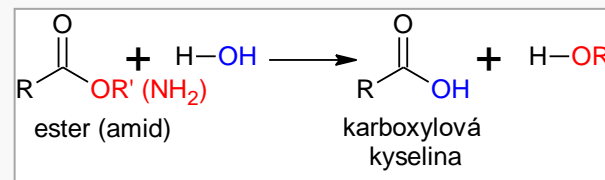
- estery a amidy reakciou s vodou poskytnú karboxylové kyseliny → **hydrolýza**
- **estery sa hydrolyzujú vodou v prítomnosti kyseliny alebo bázy**

ESTERY

- reakciou v prít. kyseliny (= kat.) → karboxylová kyselina a alkohol = rovnovážna reakcia
- reakciou v prít. bázy (= kat.) → karboxylátový anión a alkohol = **saponifikácia**

AMIDY

- **amidy sú menej reaktívne**
- reakciou v prít. kyseliny (= kat.) → karboxylová kyselina a amóniová soľ
- reakciou v prít. bázy (= kat.) → karboxylátový anión a amoniak

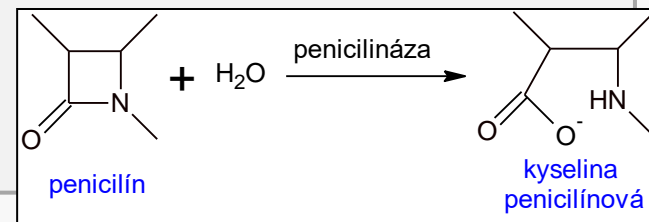
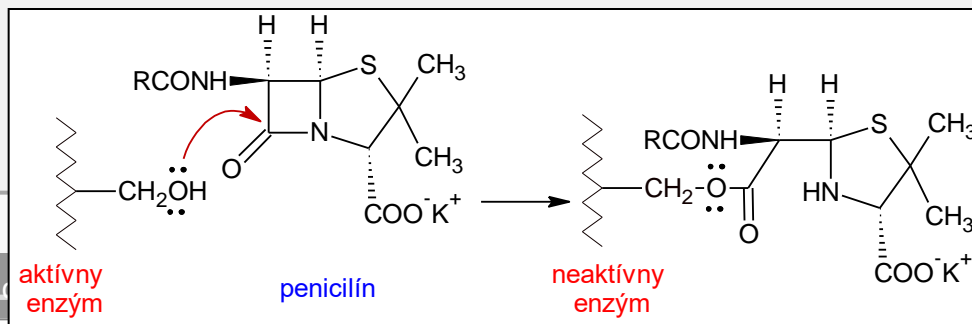


KARBOXYLOVÉ KYSELINY, ESTERY A AMIDY

25

PENICILÍNY

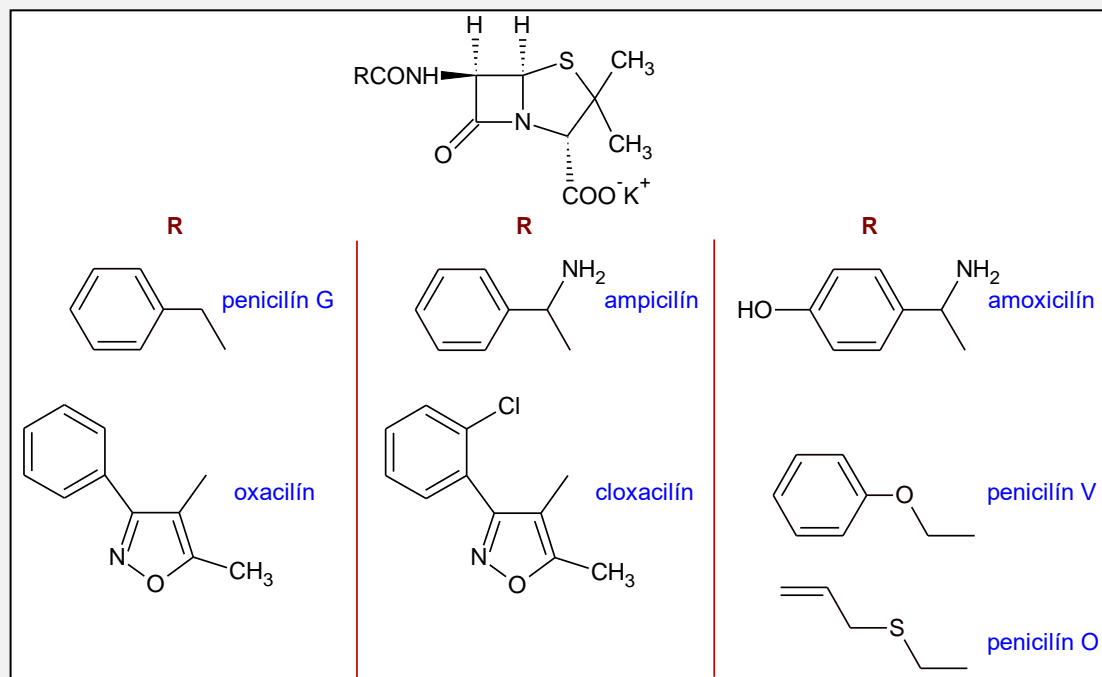
- objavené v r. 1928 Alexandrom Flemingom
- obsahujú **2 amidické zoskupenia**: *jedna amidická skupina je súčasťou β -laktámového kruhu a druhá je naviazaná na α -C β -laktámového kruhu*
- pnutie 4-článkového kruhu zaručí ich vysokú reaktivitu
- ich antibiotická aktivita súvisí so schopnosťou **acylovať CH_2OH skupinu enzýmu, ktorý je zodpovedný za syntézu bakteriálnych bunkových stien**
- acyláciou sa inaktivuje enzým a baktéria hynie, pretože nie je schopná produkovať funkčnú bunkovú stenu
- penicilíny neacylujú bunkové steny cicavcov
- aby sa minimalizovala hydrolýza β -laktámového kruhu, penicilíny sa uchovávajú v chlade
- baktérie, ktoré sú rezistentné voči penicilínu, tvoria enzým penicilinázu, ktorá katalyzuje hydrolýzu β -laktámového kruhu \rightarrow **otvorený kruh už nie je aktívny**



KARBOXYLOVÉ KYSELINY, ESTERY A AMIDY

26

- v súčasnosti je viac ako 10 druhov penicilínov v klinickej praxi, ktoré sa líšia iba skupinou R na karboxylovej skupine
- líšia sa tým na aké typy organizmov účinkujú a v ich rezistencii voči penicilináze



PRÍKLADY

27

1. Môže mať aldehyd molekulový vzorec $C_5H_{12}O$? Vysvetlite.

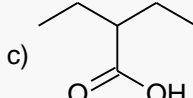
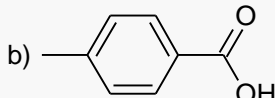
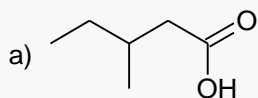
2. Je možný vznik vodíkových väzieb medzi jednotlivými dvojicami? Zakreslite.

- a) dve molekuly acetaldehydu
- b) acetaldehyd a voda
- c) acetaldehyd a metanol

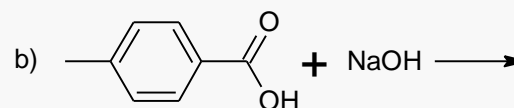
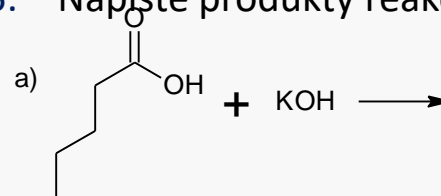
3. Napíšte produkty reakcií nasledujúcich zlúčenín s $K_2Cr_2O_7$ (oxidácia).

- a) $CH_3(CH_2)_4CHO$
- b) $CH_3(CH_2)_4CH_2OH$

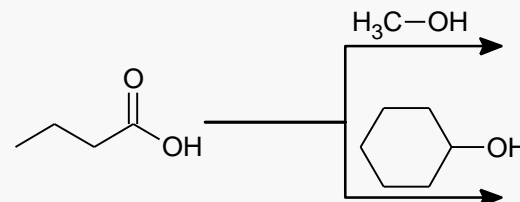
4. Napíšte reaktanty, ktorých oxidáciou vzniká:



5. Napíšte produkty reakcií:



6. Napíšte produkty reakcií:



7. Napíšte produkty reakcií:

