

Inovace bakalářského studijního oboru Aplikovaná chemie

<http://aplchem.upol.cz>

CZ.1.07/2.2.00/15.0247

Tento projekt je spolufinancován
Evropským sociálním fondem a státním
rozpočtem České republiky.



evropský
sociální
fond v ČR



EVROPSKÁ UNIE



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY



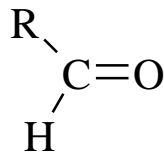
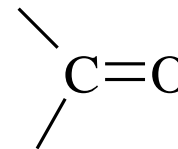
OP Vzdělávání
pro konkurenceschopnost



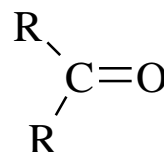
OKRESNÍ HOSPODÁŘSKÁ
KOMORA OLMOUC

INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

Karbonylové sloučeniny



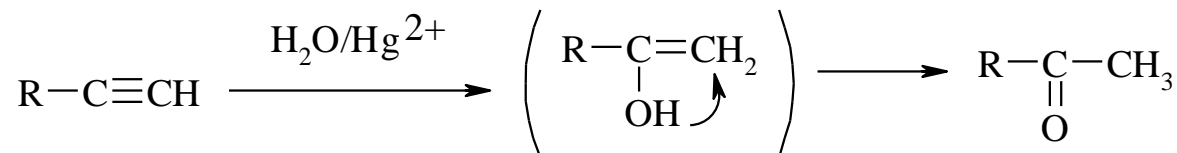
aldehydy



ketony

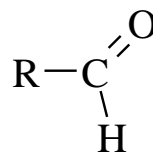
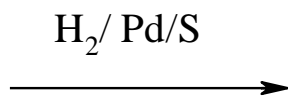
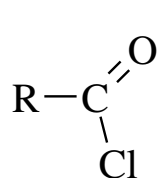
Příprava:

1. Hydratace alkynů (A_E)



2. Oxidace primárních alkoholů (\rightarrow aldehydy); sekundárních alkoholů (\rightarrow ketony)

3. Redukce halogenidů karboxylových kyselin



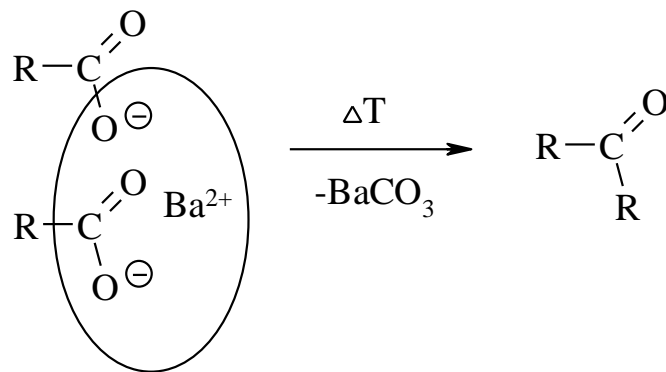
Nutný deaktivovaný
katalyzátor

4. Gatterman-Kochova reakce

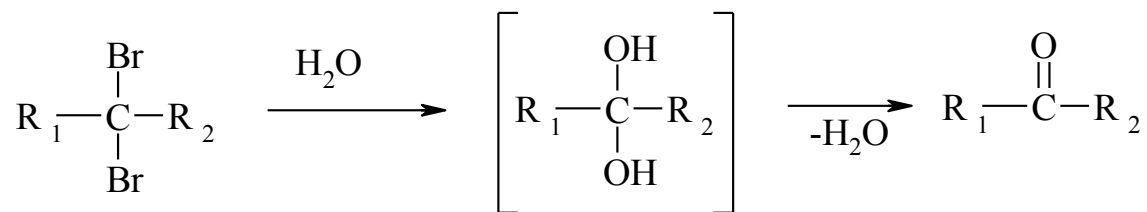


5. Friedel-Craftsova acylace arenů (viz. Areny ; pozn. jádro nesmí být deaktivováno)

6. Pyrolýza solí (Ca, Ba) karboxylových kyselin



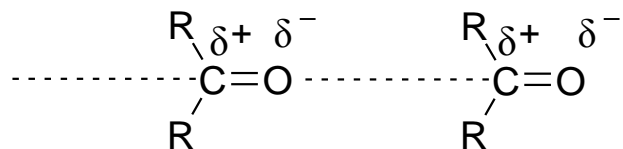
7. Hydrolýza monotopických dihalogenderivátů a dihydroxyderivátů



Fyzikální vlastnosti

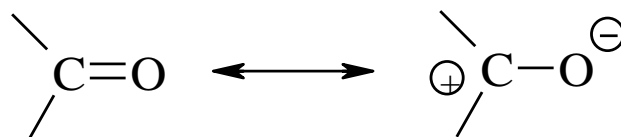
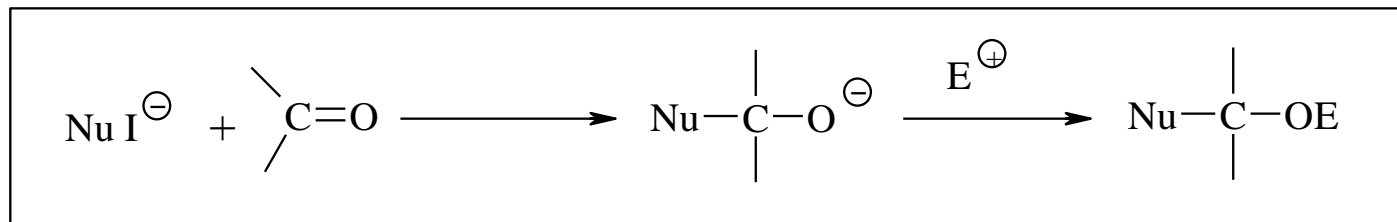
Jsou to kapaliny nebo tuhé látky (kromě formaldehydu), body varu jsou nižší než u alkoholů, ale vyšší než u uhlovodíků. Polární sloučeniny, nejnižší dobře rozpustné ve vodě (pak rozpustnost klesá), rozp. v ethanolu a etheru .

Methan b.v. -161°C ; formaldehyd b.v. $-20,8^{\circ}\text{C}$; methanol $64,7^{\circ}\text{C}$.

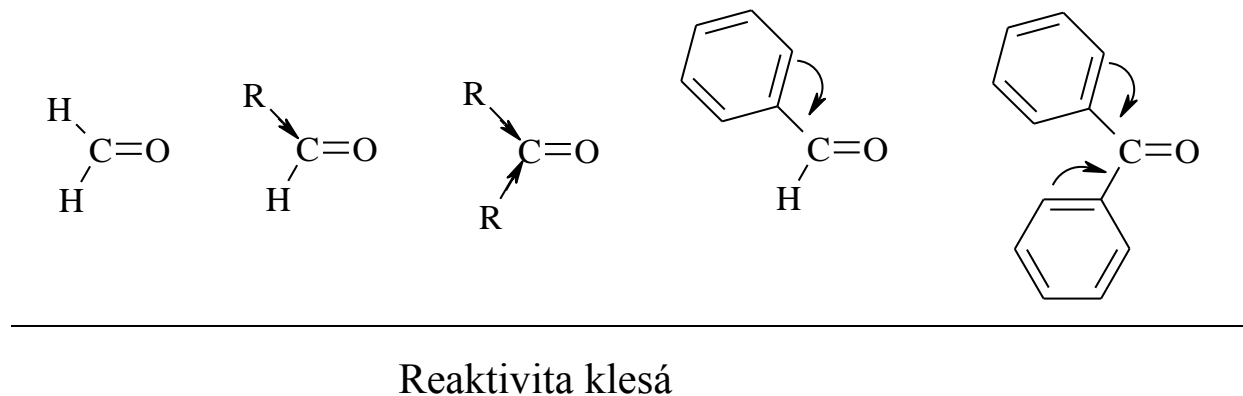


Chemické vlastnosti

typické nukleofilní adice na $\text{C}=\text{O}$ (A_{N})

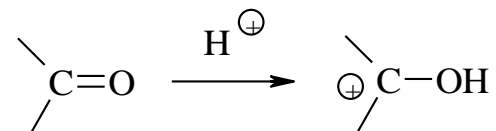


Srovnání reaktivity karbonylových sloučenin k nukleofilním reakcím:

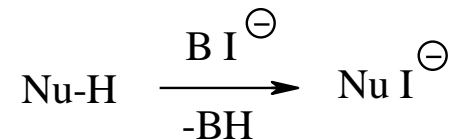


Nu adice na C=O vazbu:

1. Za kyselých katalýz (protonizace kyslíku zvyšuje kladný náboj na uhlíku)

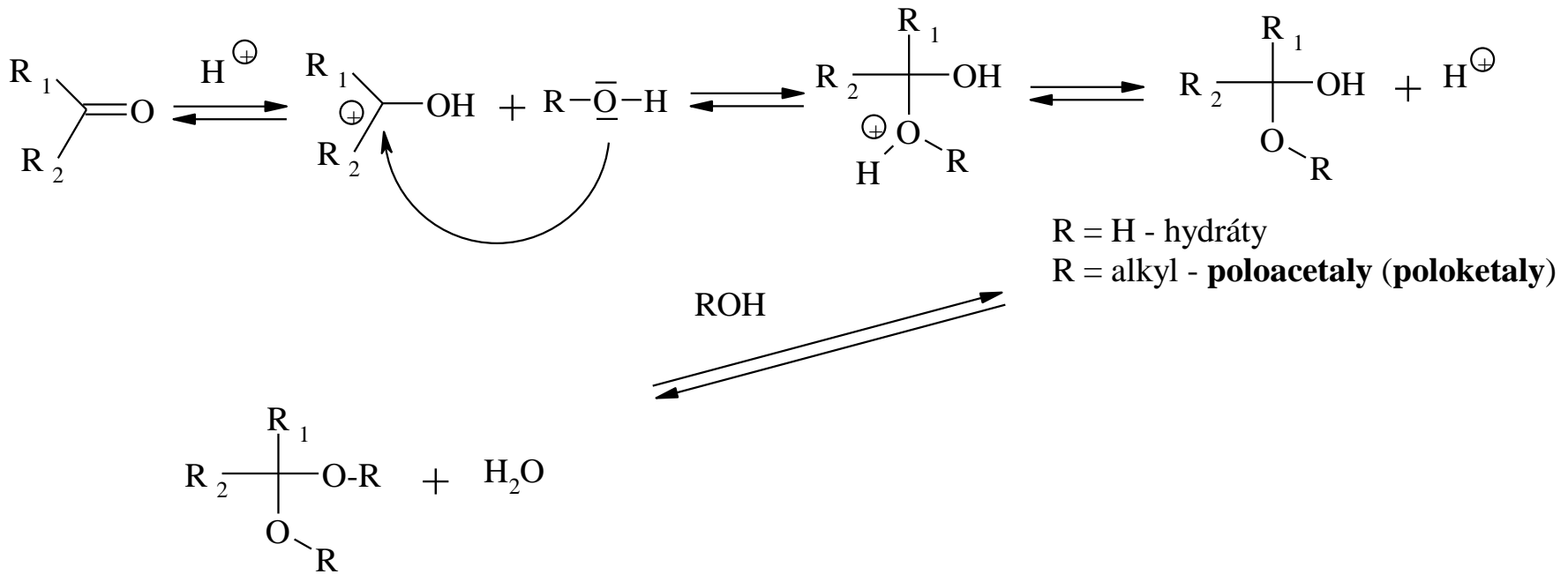


2. Za bazických katalýz (zvýšení reaktivity nukleofilního činidla nebo jeho tvorba)



Nu adice na C=O vazbu za kysel  katal zy:

1. Tvorba acetal  a ketal 



R = H - hydr ty
 R = alkyl - **poloacetaly (poloketal)**

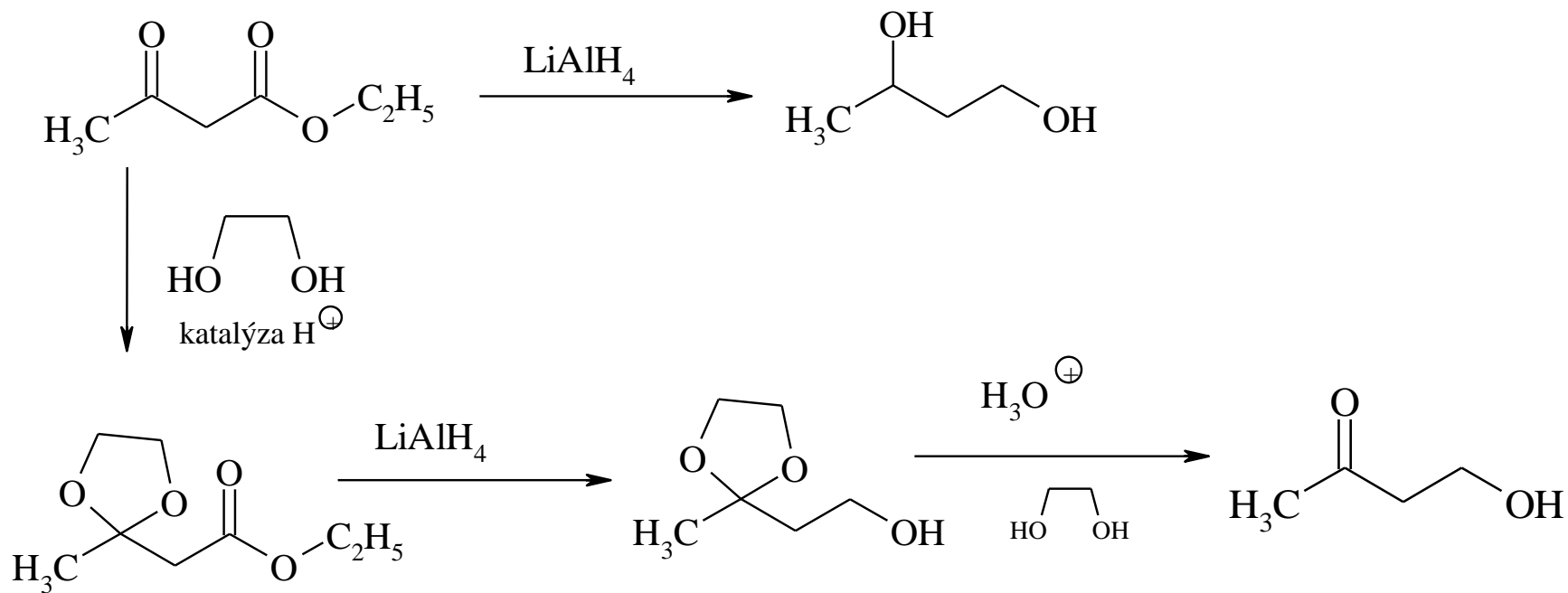
R = alkyl - **acetaly (ketal)**

(je-li **keton** pak: poloketal,
 ketal)

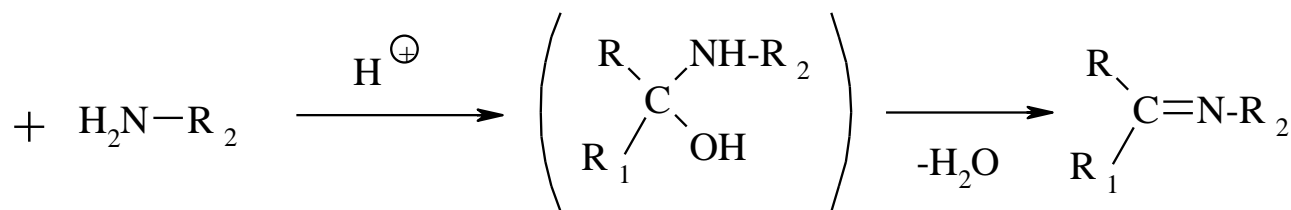
Acetaly (ketal)- st le v alkalick m prost ed ; nest le v kysel m
 prost ed 

-chr nic  skupiny

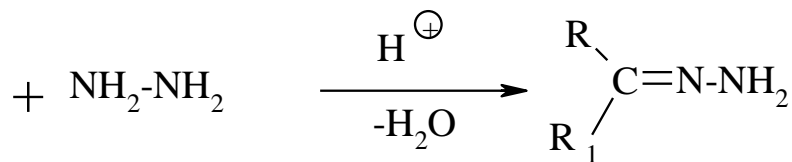
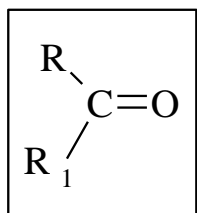
Využití tvorby acetalů a ketalů jako chránících (protektivních) skupin



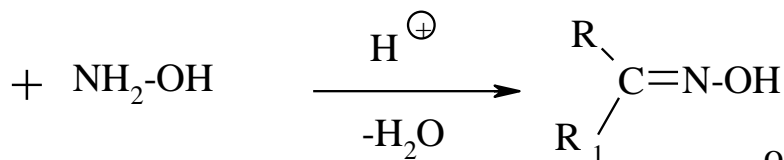
Další kyselě katalyzované reakce:



iminosloučeniny
(aldehyd + prim. amin - Schiffovy báze)



hydrazony

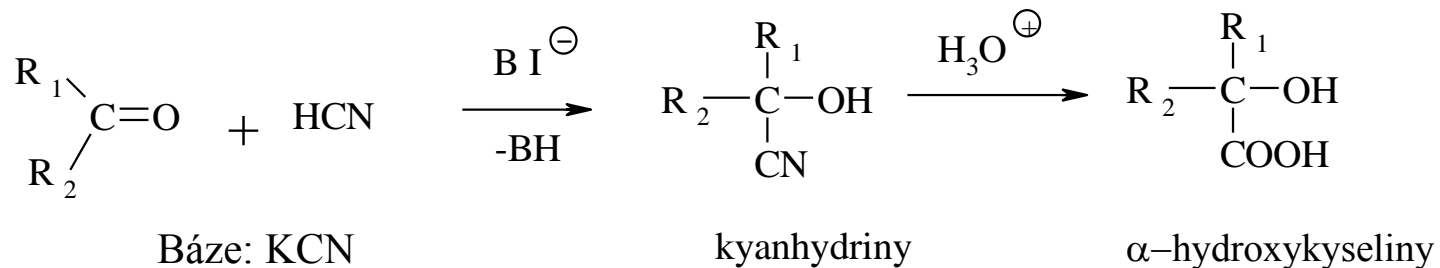


oximy

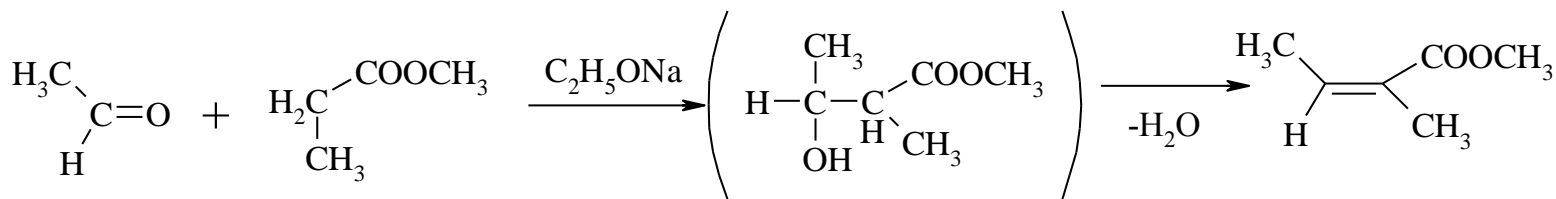
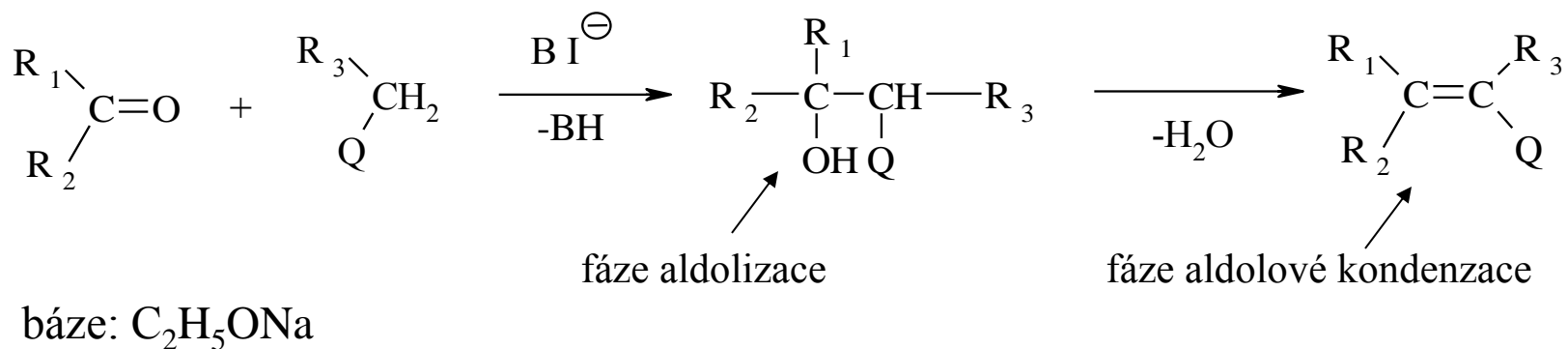
K identifikaci aldehydů a ketonů (podle t.t)

Nu adice na C=O vazbu za bazické katalýzy:

1. Kyanhydrinová syntéza

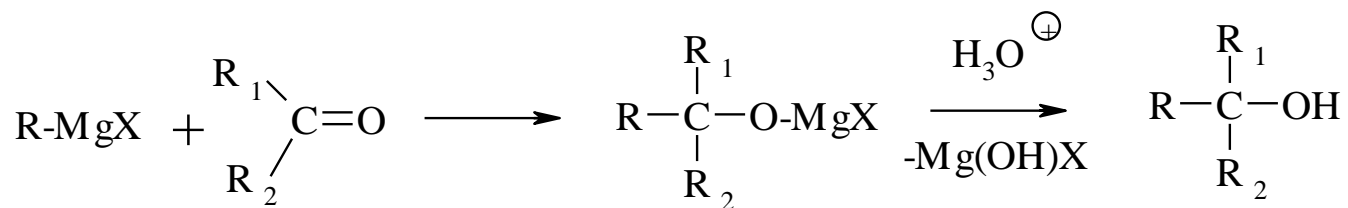


2. Aldolizace a aldolová kondenzace. (mechanizmus viz Alkeny)

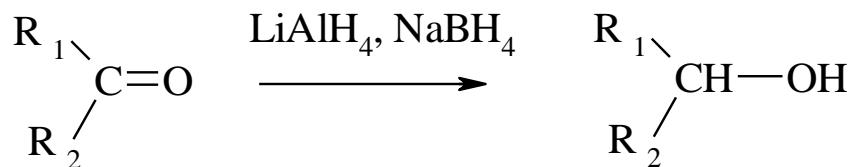


Nu adice na C=O vazbu bez katalýzy:

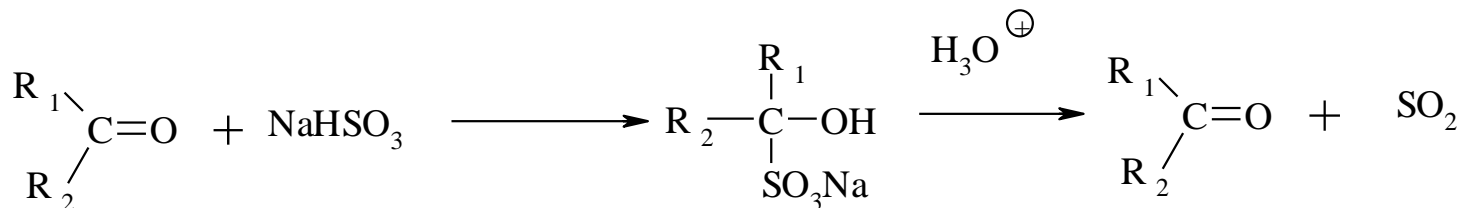
1. Adice Grignardových sloučenin (mechanismus viz. Hydroxyderiváty)



2. Redukce komplexními hydridy

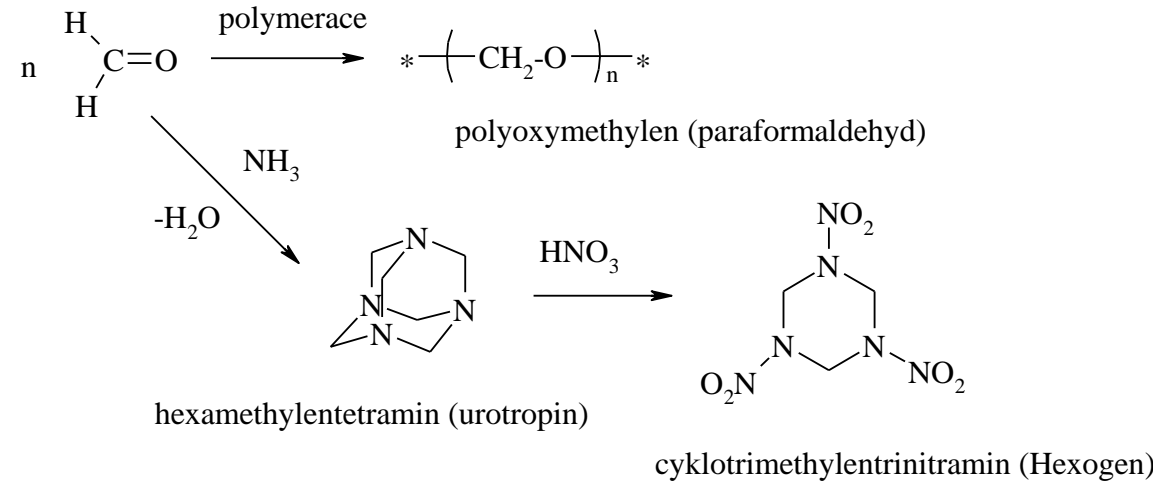


3. Tvorba bisulfitických sloučenin

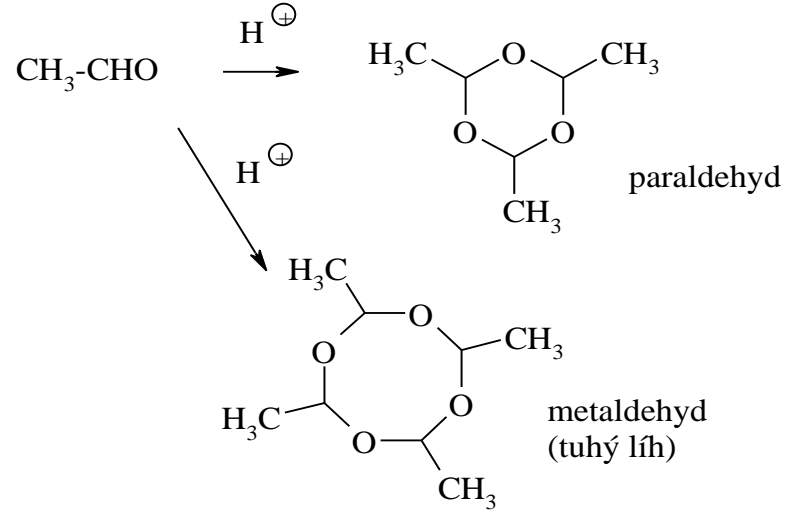


bisulfitická sloučenina

Formaldehyd (methanal) – plyn ostrého zápachu – toxický -denaturuje bílkoviny, nejreaktivnější aldehyd, na výrobu umělých hmot – fenoplasty, aminoplasty (bakelit, umakart..)

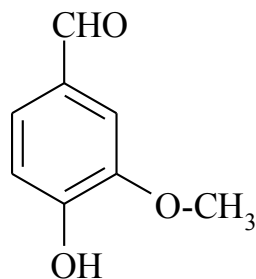


Acetaldehyd (ethanal) – na výrobu kyseliny octové, acetanhydridu, umělého kaučuku, léčiv... výroba: oxidace ethanolu nebo adice vody na ethyn.

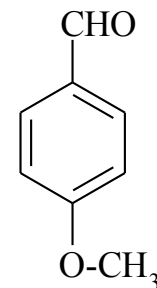
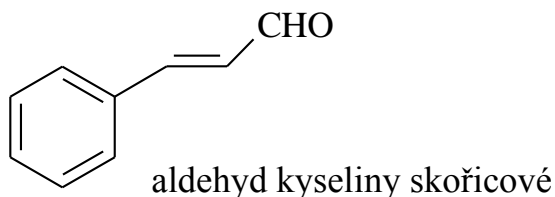


Akroleín (propenal)- toxický odporně páchnoucí plyn, vzniká při zahřívání glycerínu a při smažení jídel

Přírodní aldehydy:



vanilin

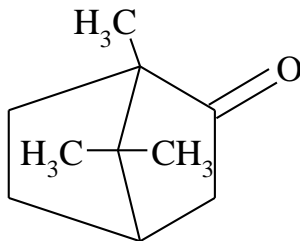


anisaldehyd

Aceton (dimethylketon, propan-2-on) – významné polární rozpouštědlo, výroba oxidací kumenu nebo isopropanolu (příp. kat.oxidace propanu).

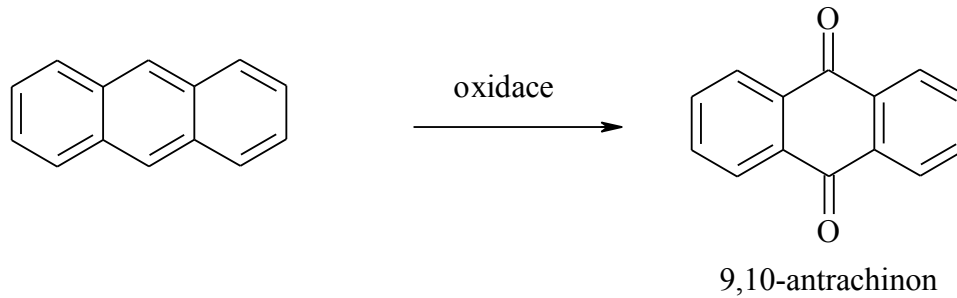
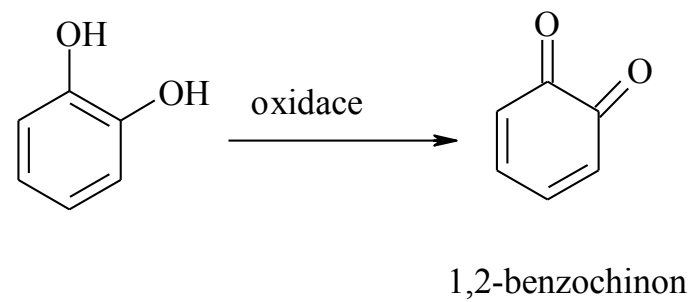
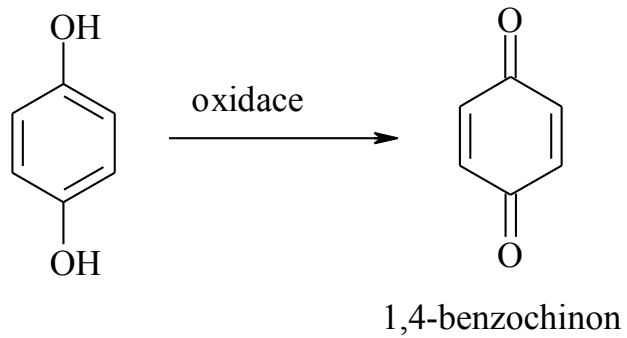
Acetofenon (methyl(fenyl)keton) – použití v kosmetickém a farmaceutickém průmyslu

Přírodní keton:

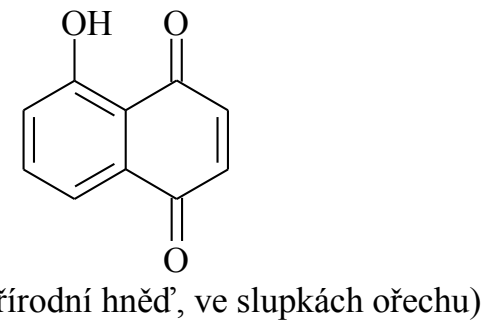
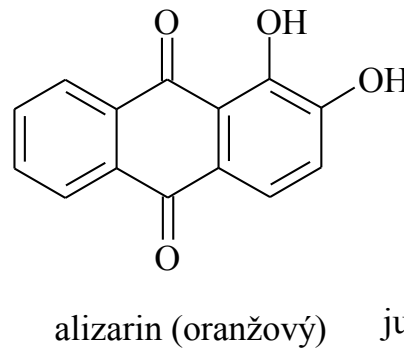
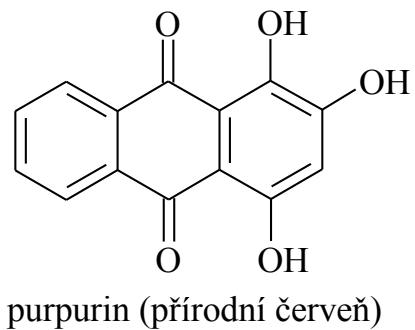


kafr

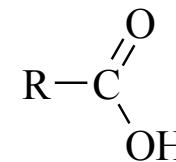
Chinony



Chinoidní uspořádání – nositelem barevnosti sloučenin (chromofor)



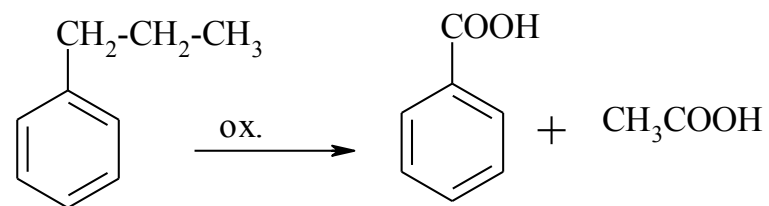
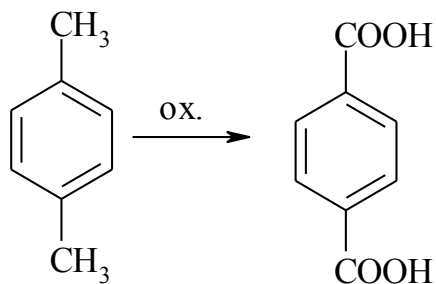
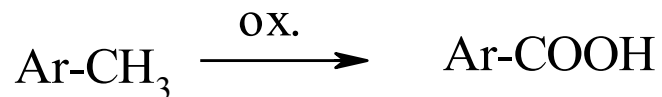
Karboxylové kyseliny R-COOH



Příprava:

Oxidační metody

1. Oxidace uhlovodíků:

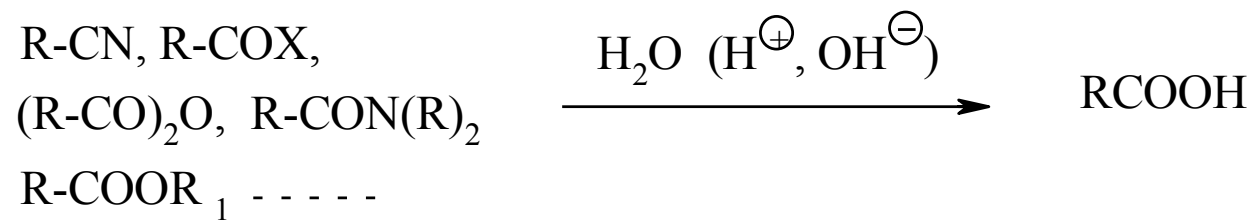


2. Oxidace primárních alkoholů a aldehydů (viz. Alkoholy)

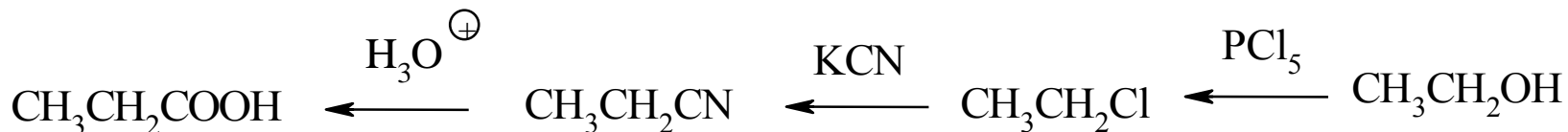
Hydrolytické metody



z funkčních derivátů karboxylových kyselin



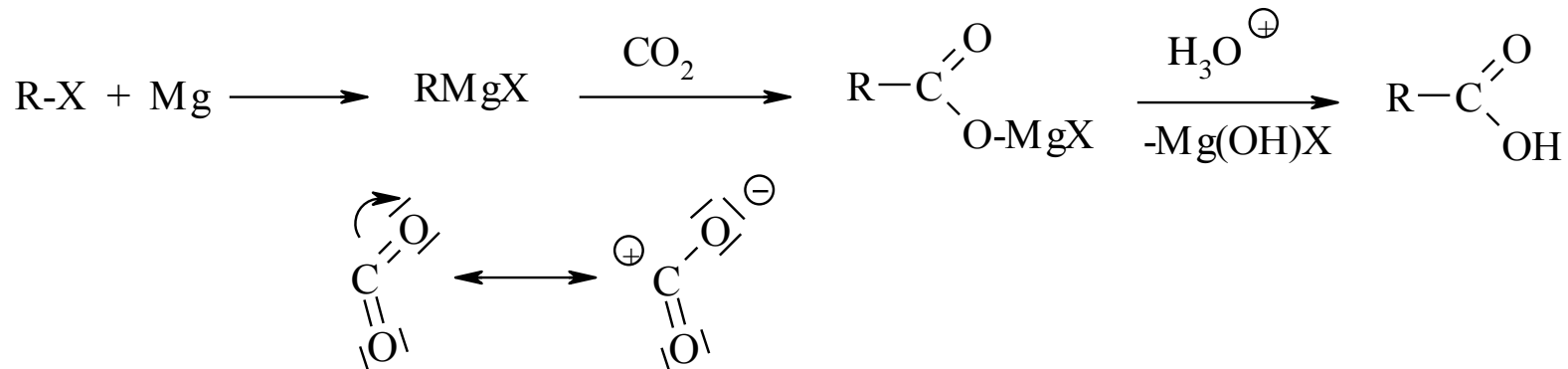
Z C₂H₅OH připravte CH₃CH₂COOH



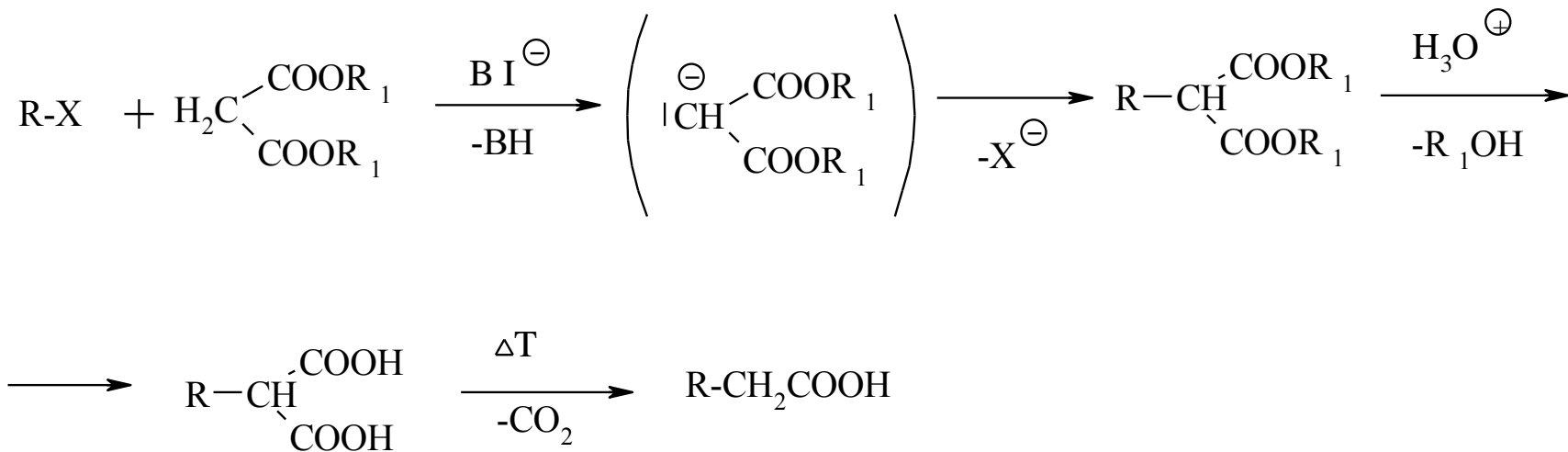
Princip tzv : „nitrilové syntézy kyselin“ $\text{RX} \rightarrow \text{RCN} \rightarrow \text{RCOOH}$

Syntetické metody

Využití Grignardových sloučenin



Malonesterová syntéza



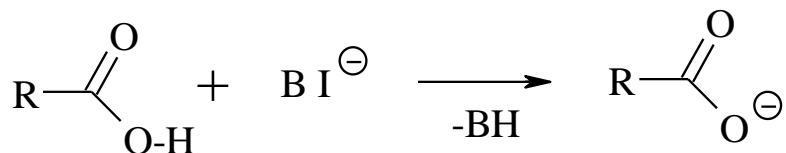
Fyzikální vlastnosti

Díky karboxylové skupině → polární látky, vysokého bodu varu (tvorba H-vazeb)

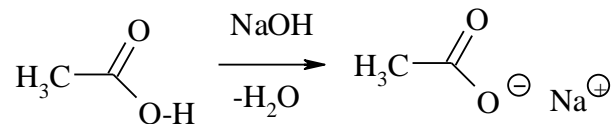
Rozpustnost ve vodě: C₁-C₄ – neomezeně rozpustné, C₉-a výše ve vodě nerozpustné (méně polární rozpouštědlo př. aceton)

Chemické vlastnosti

Kyselý charakter:

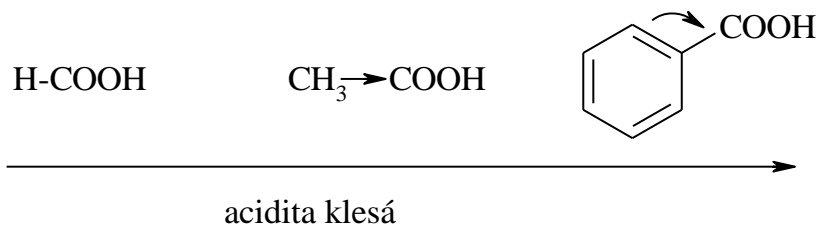


karboxyláty



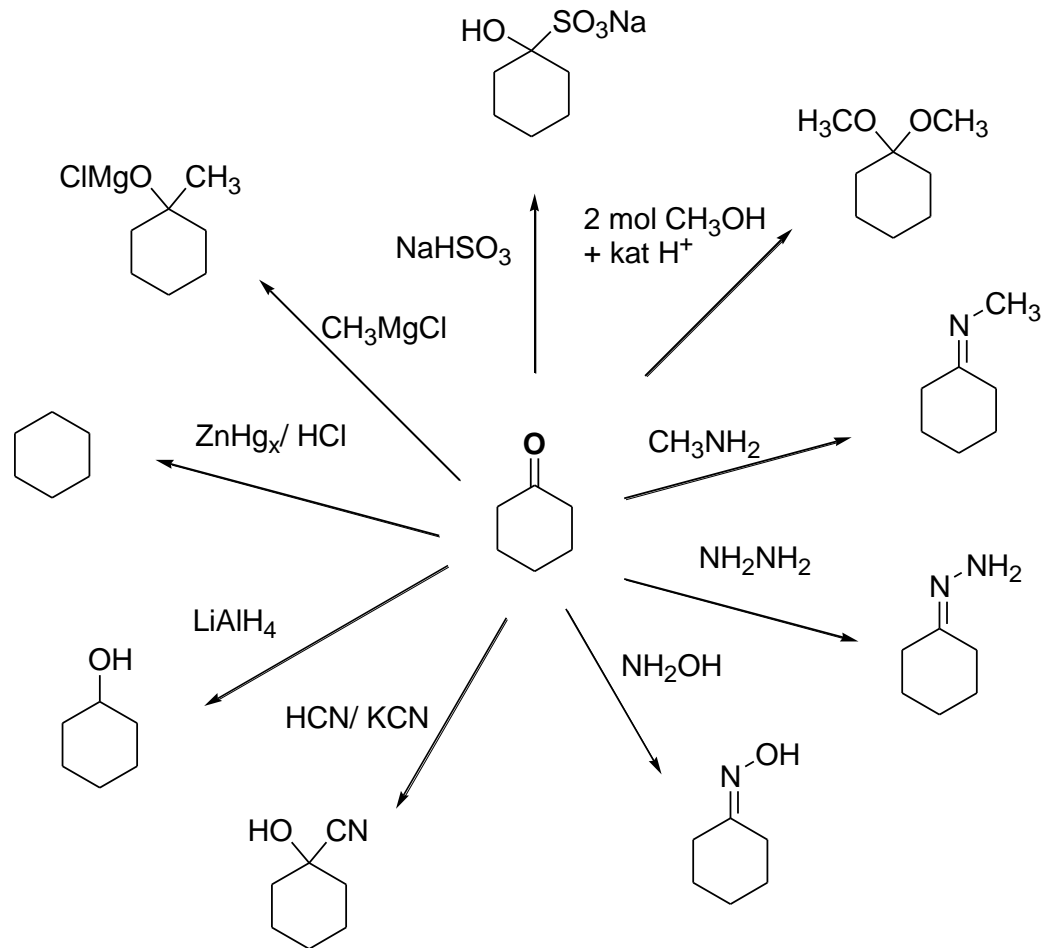
natrium-acetát
(octan sodný)

Závislost acidity COOH na zbytku molekuly

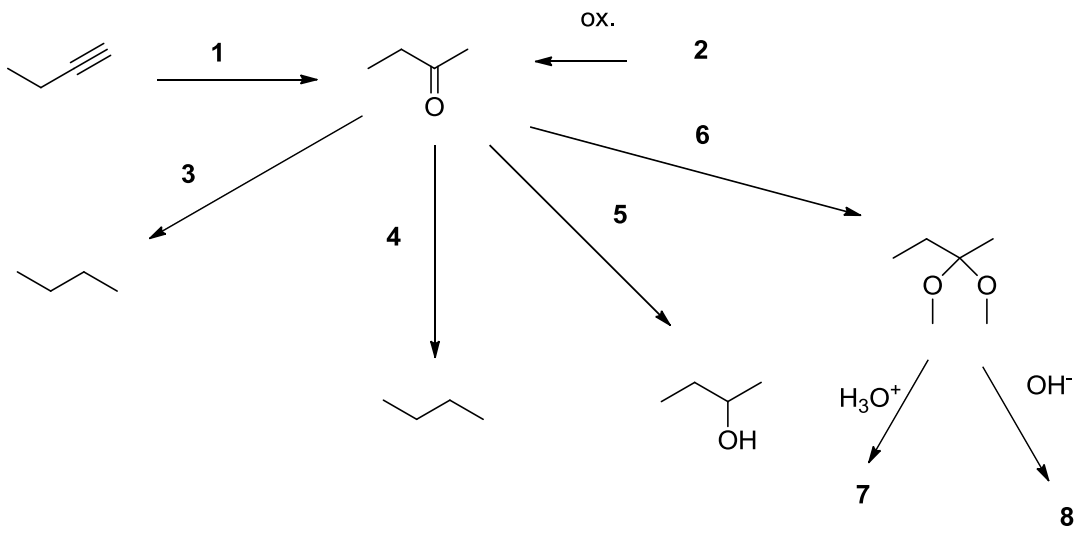


Řešené úlohy a schémata

1. Na příkladu cyklohexanonu demonstруйте hlavní reakce karbonylových sloučenin.

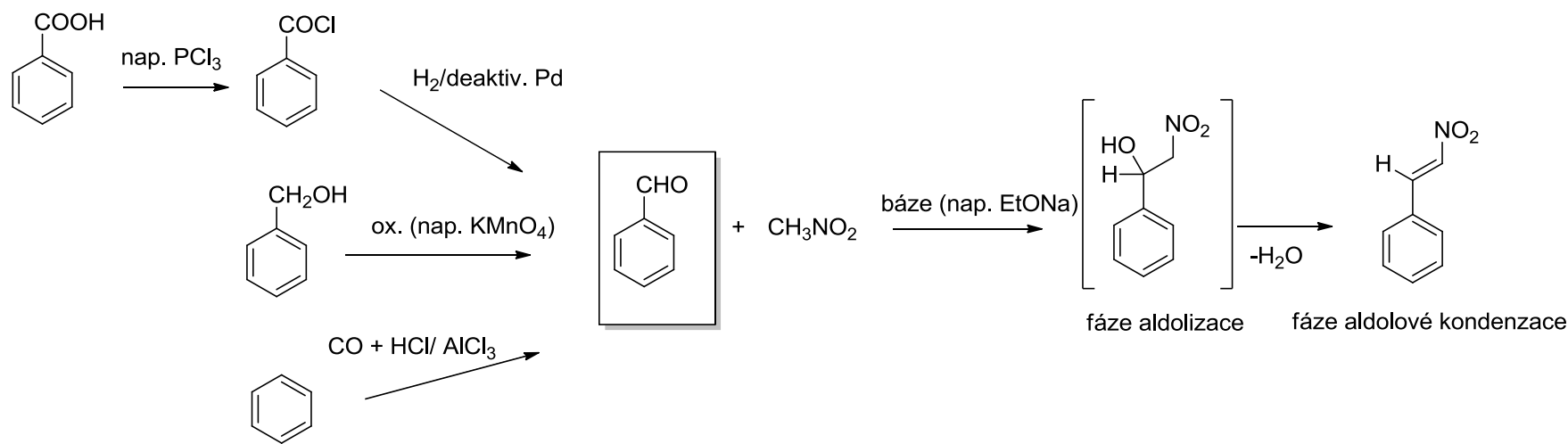


2. Doplňte chybějící reaktanty nebo produkty.

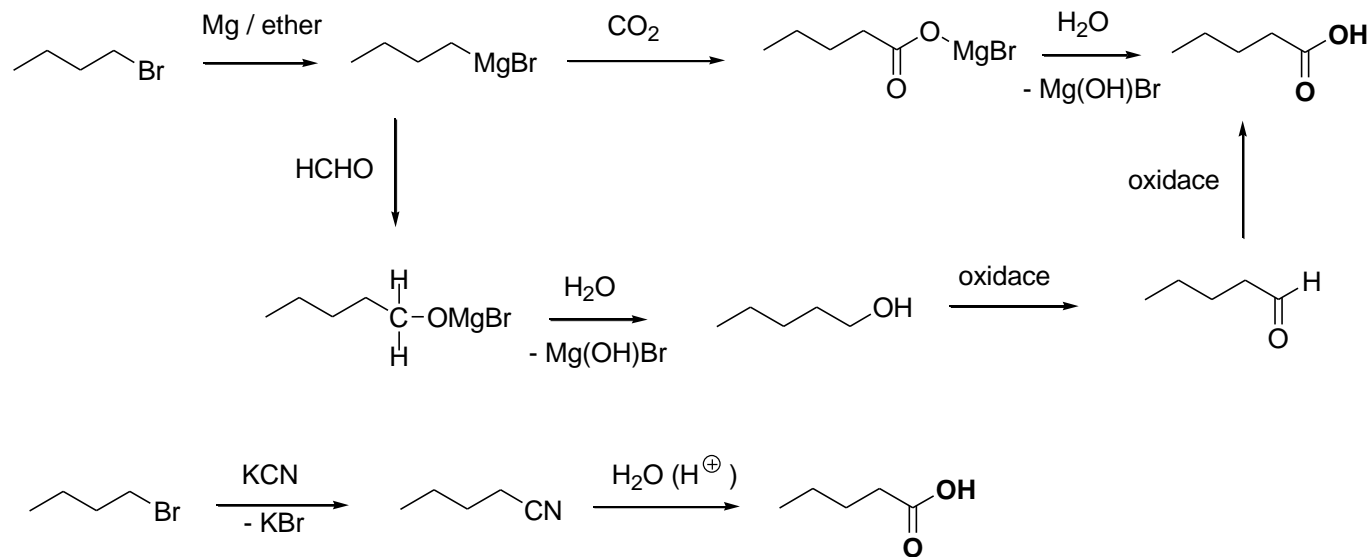


- | | |
|---|--|
| 1 | $\text{H}_2\text{O}/\text{Hg}^{+2}$ |
| 2 | |
| 3 | Clemmensenova redukce: ZnHg_x/HCl |
| 4 | Kizner-Wolffova redukce: 1. N_2H_4 2. KOH |
| 5 | LiAlH_4 |
| 6 | 2 mol CH_3OH + kat.mn. H^+ |
| 7 | |
| 8 | nereaguje, stabilní |

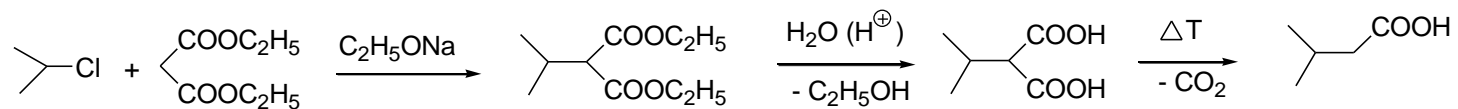
3. Z jakých sloučenin se dá připravit benzaldehyd? Na principu aldolové kondenzace jej pak nechte zreagovat s nitromethanem.



4. Z brombutanu připravte kyselinu pentanovou.

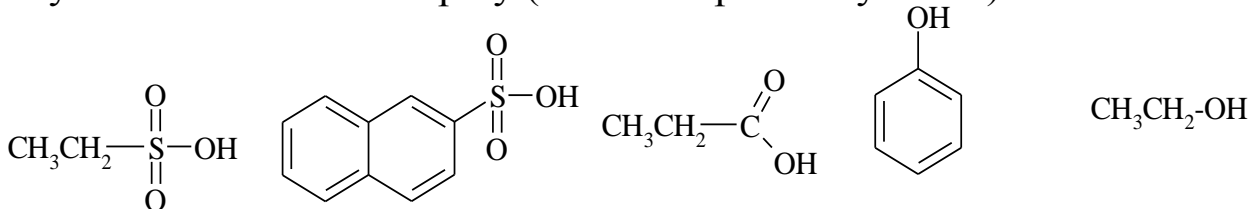


5. Pomocí malonesterové syntézy připravte z 2-chlorpropanu 3-methylbutanovou kyselinu.



Seminární úkoly:

1. Co vznikne adicí vody (v přítomnosti Hg^{+2}) na cyklohexyn?
2. Pyrolýzou adipanu barnatého vznikne cyklický keton, znázorněte jeho strukturu.
3. Sestavte pořadí reaktivity těchto karbonylových sloučenin k reakcím s Grignardovými sloučeninami: formaldehyd, thiofen-2-karbaldehyd, propanal, butan-2-on, nafty(fenyl)keton, propyl(fenyl) keton
4. Co vznikne reakcí butan-2-onu s a) ethylenglykolem v přítomnosti katalytického množství chlorovodíku b) fenylhydrazinem c) kyanovodíkem d) hydroxylaminem e) LiAlH_4 f) roztokem hydrogensířičitanu sodného g) ethylmagnezium-bromidem a následnou hydrolýzou vzniklého meziprojektu?
5. Pomocí kyanhydrinové syntézy naznačte přípravu kyseliny mléčné
6. Z acetaldehydu připravte a) kyselinu octovou b) ethanol c) 1-fenylethanol d) ethylamin
7. Z benzoové kyseliny připravte benzen-1,3-dikarboxylovou kyselinu.
8. Z ethanolu připravte kyselinu butandiovou (nst, nitrilová syntéza)
9. Z naftalenu připravte naftalen-1-karboxylovou kyselinu (pomocí Grignardova činidla)
10. Z toluenu připravte 3-fenylpropanovou kyselinu (nst, malonesterová syntéza)
11. Srovnajte navzájem sílu těchto karboxylových kyselin: a) trichloroctová kyselina, mravenčí kyselina, octová kyselina, propanová kyselina b) 4-nitrobenzoová kyselina, 4-chlorbenzoová kyselina, 3-chlorbenzoová kyselina.
12. Proč je kyselost vodíku v OH skupiny v karboxylu o několik řádů vyšší než v alkoholech?
13. Srovnajte kyselost vodíku OH skupiny (a sestavte pořadí kyselosti) v těchto sloučeninách



14. Znázorněte reakčním schématem tento sled reakcí: Cyklohexanol je oxidován na produkt **A**. Ten pak reaguje s methylmagneziem-bromidem za vzniku produktu **B**, který po hydrolýze poskytne produkt **C**. Z něj pak eliminací vody vzniká látka **D**.

15. Pojmenujte tyto karboxylové kyseliny

