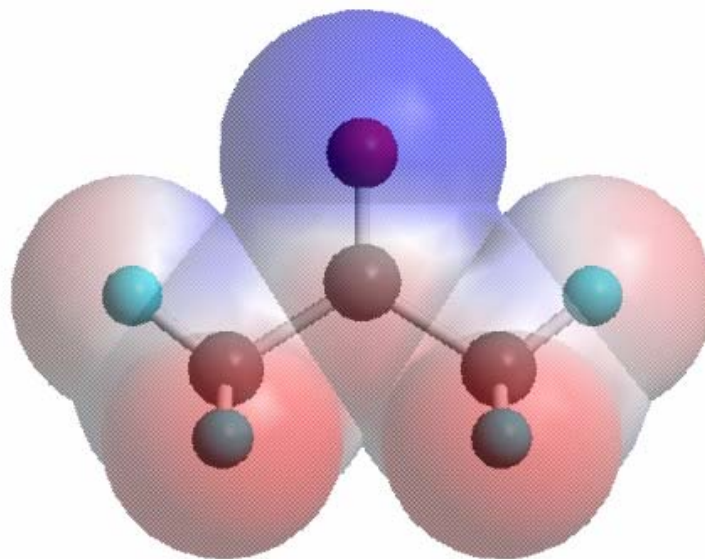




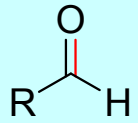
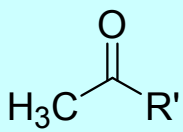
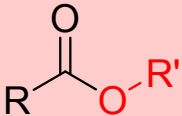
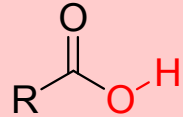
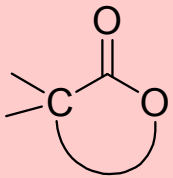
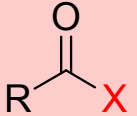
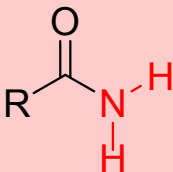
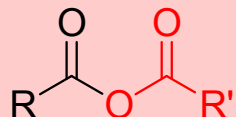
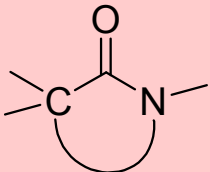
Organická chemie pro biochemiky I

část 11

karbonylové sloučeniny

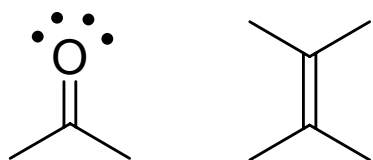


Druhy karbonylových sloučenin (dvě základní podskupiny)

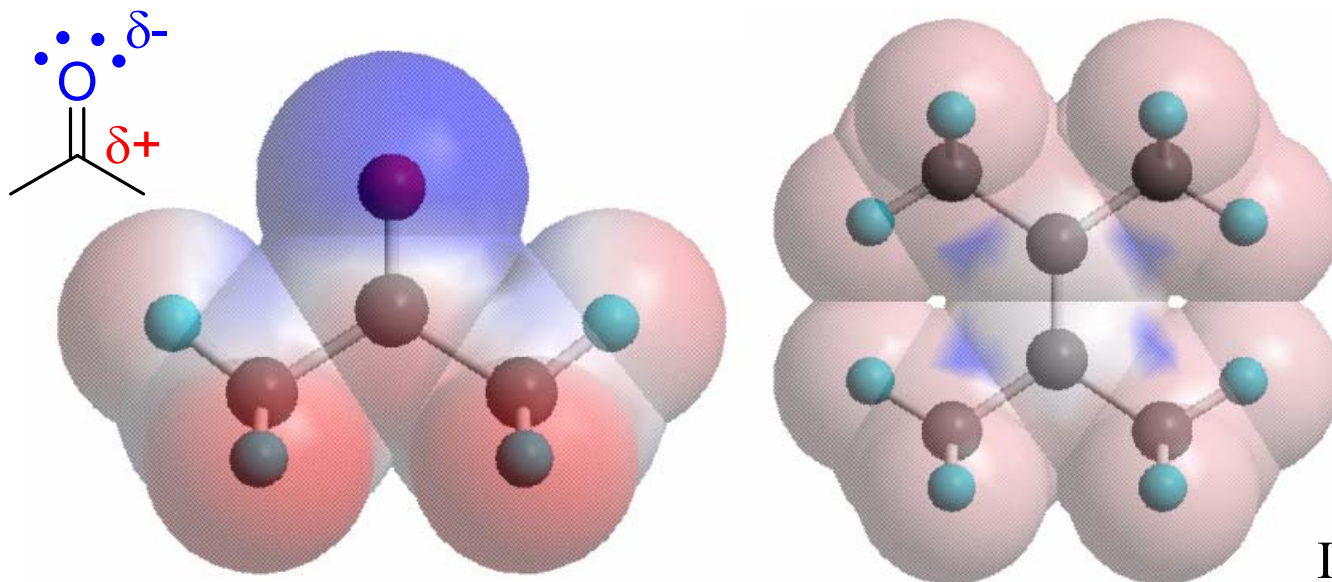
	aldehyd -al	vodík a alkyl v aldehydu či ketonu nemůže být odstupující skupina !		keton -on		ester -át	
	karboxylová kyselina -ová kyselina			lakton (cyklický ester)		halogenid kyseliny -yl halogenid	
	anhydrid kyseliny		laktam (cyklický amid)				

kyselina, halogenid, anhydrid, ester a amid mají „odstupující skupinu“
pro substituční reakce

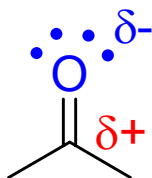
Povaha karbonylové skupiny



zásadní rozdíl dvojně vazby C=O od C=C je v tom, že na koncovém kyslíku C=O vazby máme dva ne vazebné elektrony, systém je značně polarizován přebytkem elektronové pravděpodobnosti na tomto centru



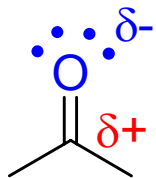
Polarizovanost



můžeme vyjádřit velikostí vektoru dipólového momentu

CH ₃ CHO	aldehyd	2,72 D
(CH ₃) ₂ CO	keton	2,88 D
CH ₃ COOH	kyselina	1,74 D
CH ₃ COCl	chlorid kyseliny	2,72 D
CH ₃ COOCH ₃	ester	1,72 D
CH ₃ CONH ₂	amid	3,76 D

z toho také plyne významná možnost účasti karbonylu na elektrofilních
tak nukleofilních reakcích



nukleofilní kyslík reaguje s kyselinami a elektrofilny

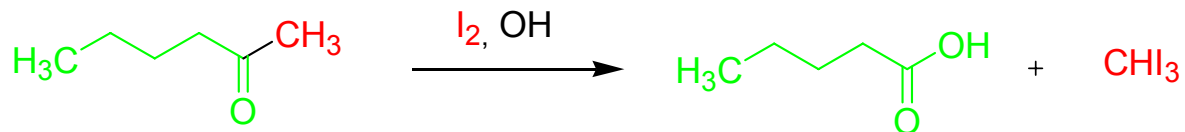
elektrofilní karbonylový uhlík reaguje s basemi a nukleofily

jednoduché analytické důkazy aldehydů a ketonů

alifatické aldehydy lze oxidovat Fehlingovým činidlem, průkazná je červená sraženina oxidu měďného

alifatické i aromatické aldehydy lze oxidovat Tollensovým činidlem, (roztok Ag_2O v čpavku) průkazem je vyredukované práškové stříbro

methylketony podléhají účinkem jodu v alkalickém prostředí jodoformové reakci za vzniku kyseliny a žlutého, ve vodě nerozpustného a páchnoucího jodoformu



aldehydy reagují i s oxidem siřičitým a bezbarvý komplex (jinak červenofialového) barviva fuchsinu s SO_2 tak rozkládají a on se barví

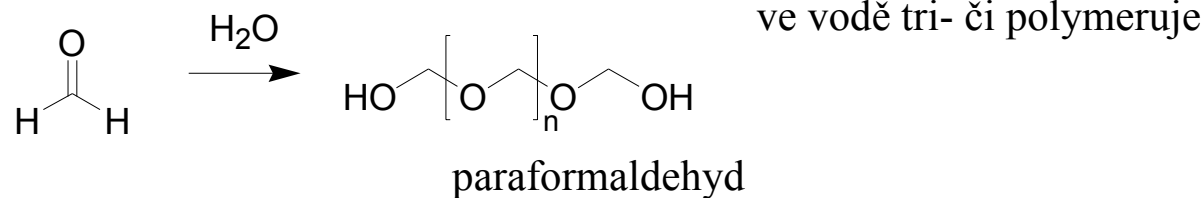
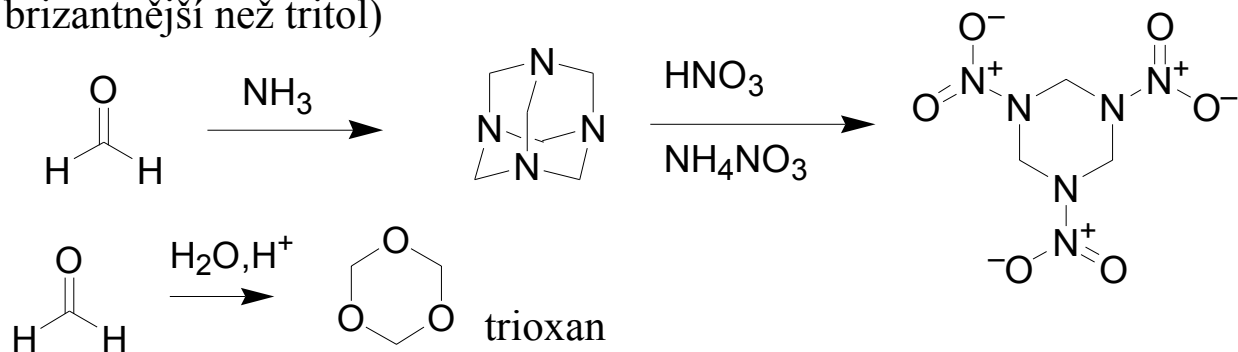
formaldehyd, methanal, HCHO

štiplavý plyn, jeho roztok ve vodě se nazývá formalín a je užíván k desinfekci

vyrábí se oxidací methanolu

používá se ve výrobě plastů, jako fungicid a desinficiens

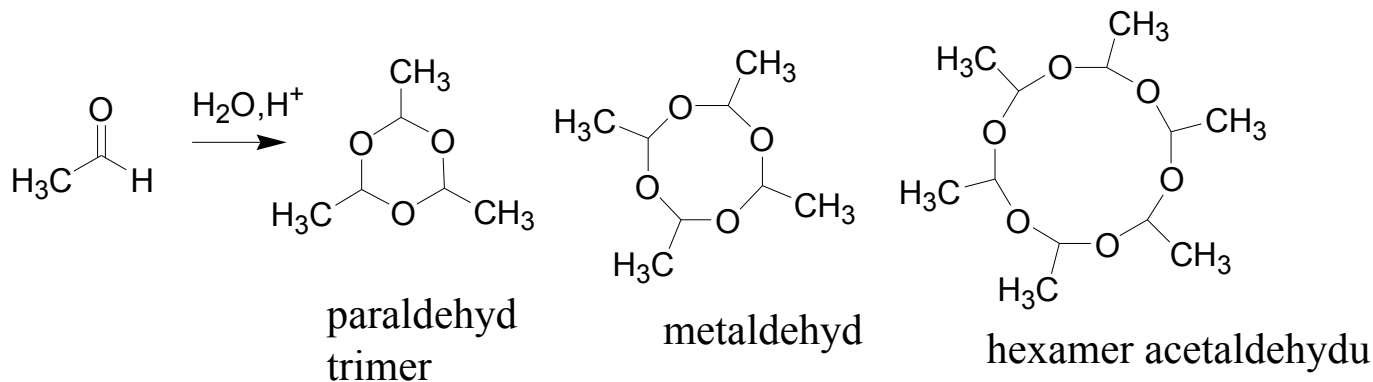
s amoniakem reaguje na hexamethylentetramin (urotropin), populární pevný lík „hexa“, její nitrací se vyrábí známá výbušnina hexogen (mnohem brizantnější než tritol)



t.v. $-20\text{ }^\circ\text{C}$, práh detekce čichem 0,8 ppm, výbušné směsi 7 - 73 %,

dráždí pokožku, oči a sliznice, vyvolává edém plic, je kancerogenní
30 ml zahubí člověka

acetaldehyd, ethanal, CH_3CHO , nízkovroucí páchnoucí kapalina vyráběná oxidací ethanolu, samovolně trimeruje na pevný paraldehyd

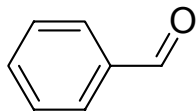


vyšší cyklické oligomery vznikají při nižších teplotách (cca $-10\text{ }^\circ\text{C}$)

směs tetrameru, pentameru a hexameru (technický metaldehyd) se používá jako tuhý líc „meta“

t.v. $20\text{ }^\circ\text{C}$, práh detekce čichem $0,067\text{ ppm}$ (poznáte v dechu opilců),
výbušné směsi 4 - 60 %, bod samovznícení $175\text{ }^\circ\text{C}$,
dráždí pokožku a sliznice, vyvolává edém plic, je kancerogenní

benzaldehyd

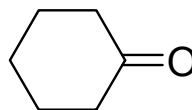


kapalina s vůní hořkých mandlí, t.v. 179 °C, bod samozápalu 192 °C, používá se ve výrobě parfémů, vonných látek, barviv
dráždí kůži, účinkuje na CNS, LD u myši 1,3 g/kg, je kancerogenní

aceton, propanon, dimethylketon CH_3COCH_3

vysoce hořlavá kapalina, t.v. 56 °C, rozpustná ve vodě
výborné rozpouštědlo
dráždí kůži a oči, působí nevolnost až bezvědomí

cyklohexanon



kapalina t.v. 157 °C, intenzivně páchne

je málo toxický - LD u krysy je 1,5 g/kg, působí na CNS, dráždí kůži a dýchací trakt, je teratogenní, ničí ledviny a játra, způsobuje zákal očí (katarakt)

patří mezi významné meziproducty výroby umělých vláken

jména aldehydů odvozená od kyselin, triviální názvy ketonů



formaldehyd

methanal



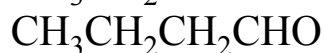
acetaldehyd

ethanal



aldehyd kys. propionové

propanal



butyraldehyd

butanal



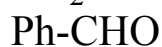
valeraldehyd

pentanal



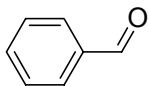
akrolein

propenal



benzaldehyd

benzenkarbaldehyd



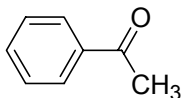
aceton

dimethylketon



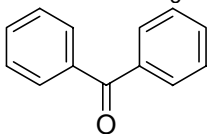
acetofenon

fenylmethylketon



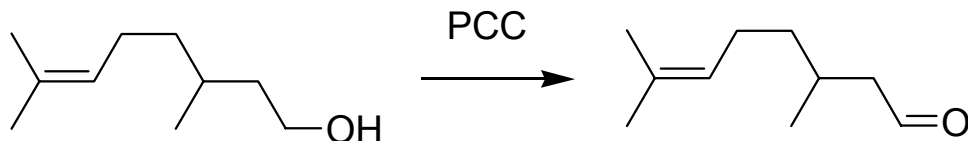
benzofenon

difenylketon

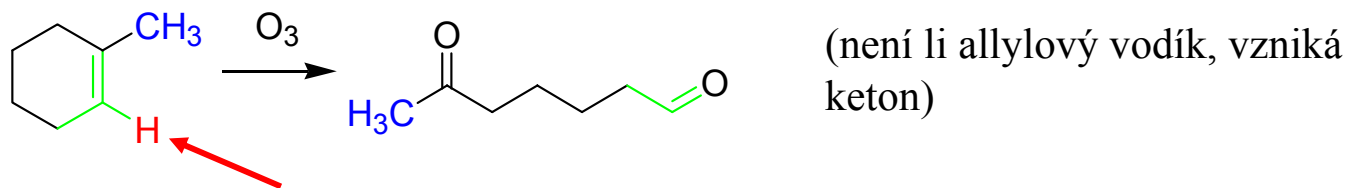


příprava aldehydů

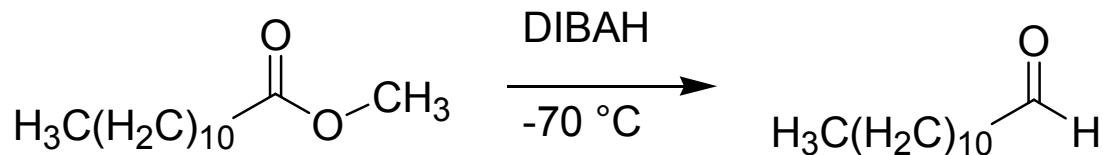
primární alkoholy mohou být jemně oxidovány na aldehydy



alkeny s alespoň **jedním allylovým vodíkem** mohou být oxidovány na aldehydy

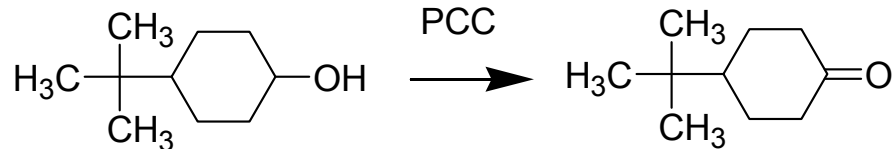


jemná redukce esterů poskytuje aldehydy

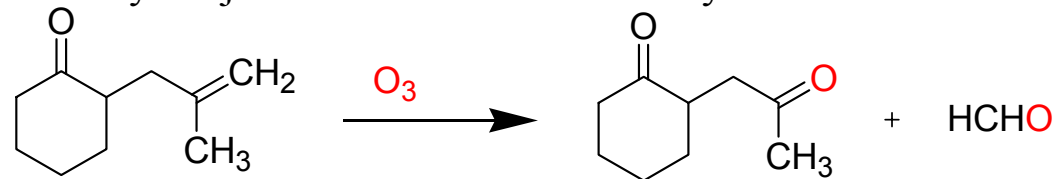


příprava ketonů

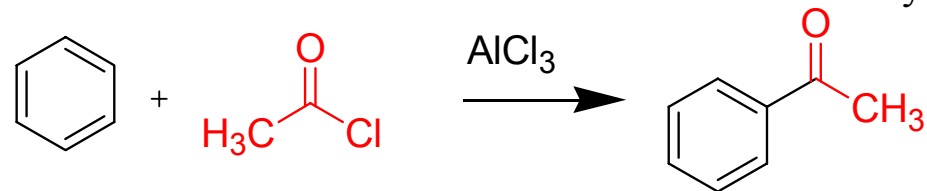
oxidací sekundárních alkoholů



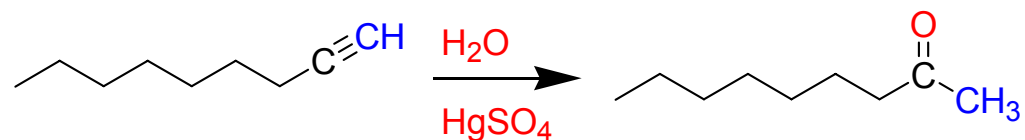
ozonolýzou jednostranně disubstituovaných alkenů



Friedelovou Craftsovou reakcí aromátů a chloridů kyselin



hydratací terminálních acetylenů



karbonyl

srovnání s jinými uskupeními

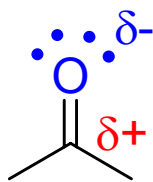
C=O 122 pm 732 kJmol

C-C 154 pm 376 kJmol

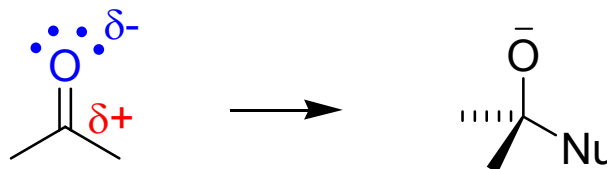
C=C 133 pm 611 kJmol

C-O 143 pm 385 kJmol

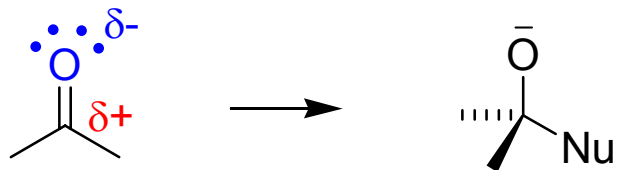
vazebný úhel je kolem 120 °



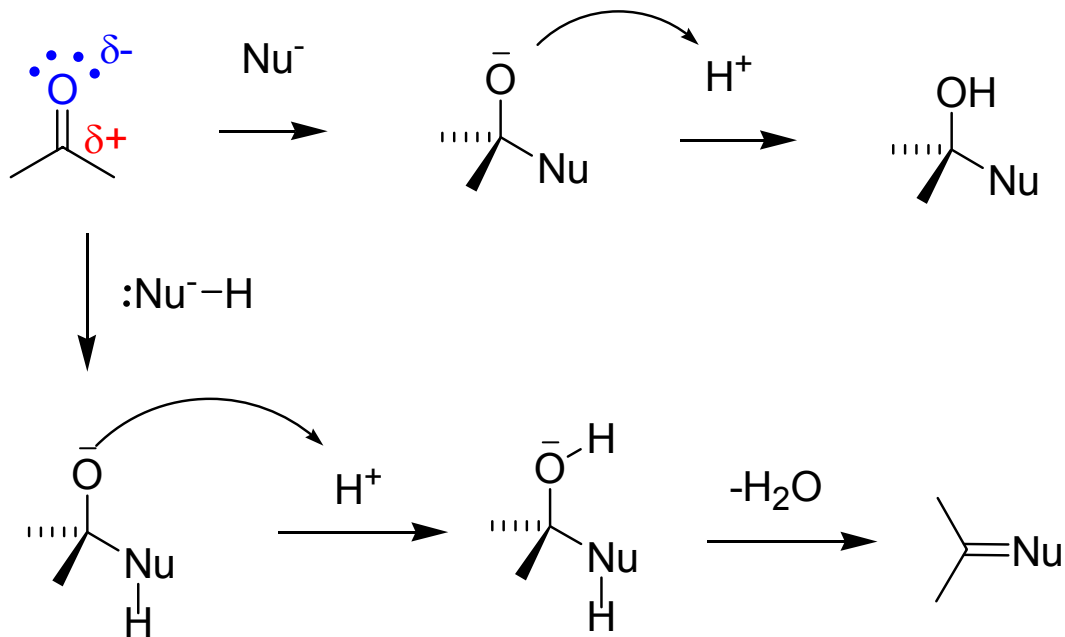
nejběžnější reakce ketonů a aldehydů je nukleofilní adice na karbonylový uhlík

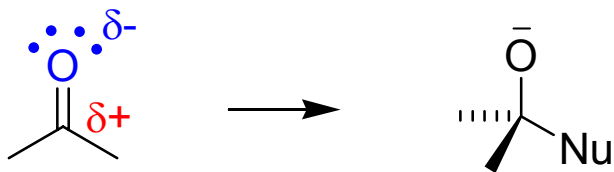


reakce může mít mnoho důsledků, jak uvidíme později

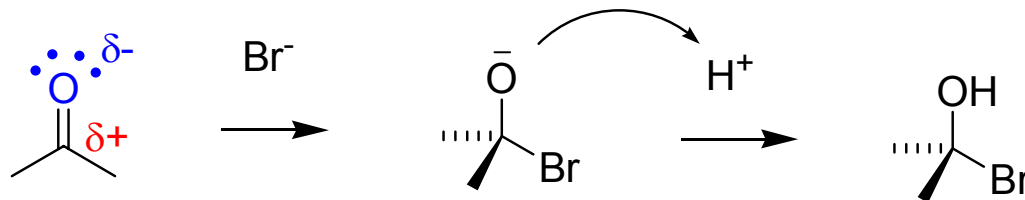


reakce ketonu či aldehydu s nukleofilem, podle povahy nukleofilu vede k alkoholu či derivátu C=Nu

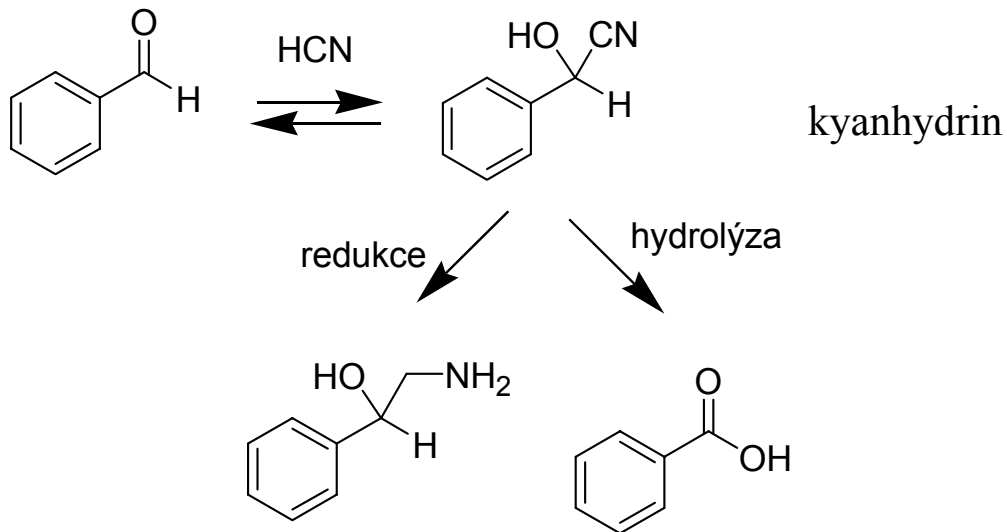




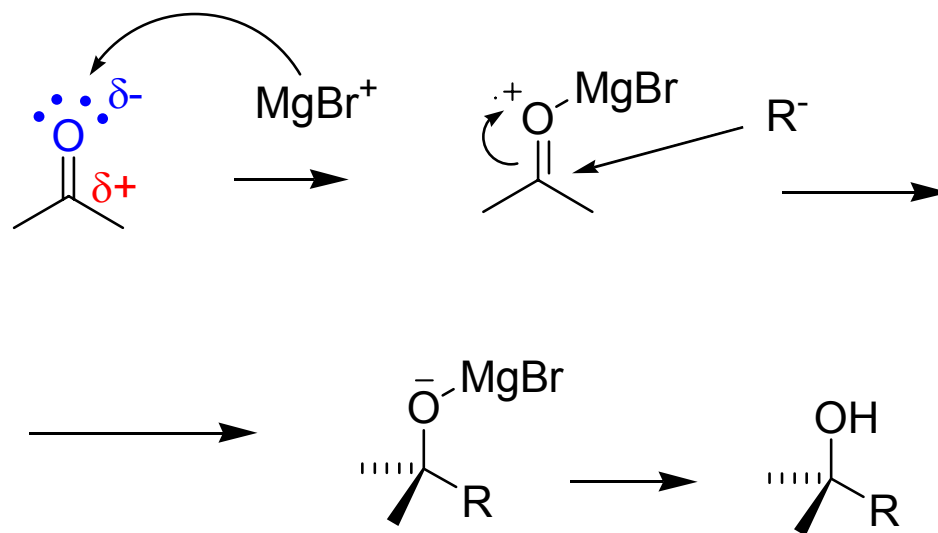
příkladem nukleofilní adice na karbonyl je například adice HBr



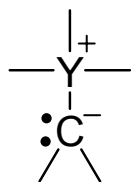
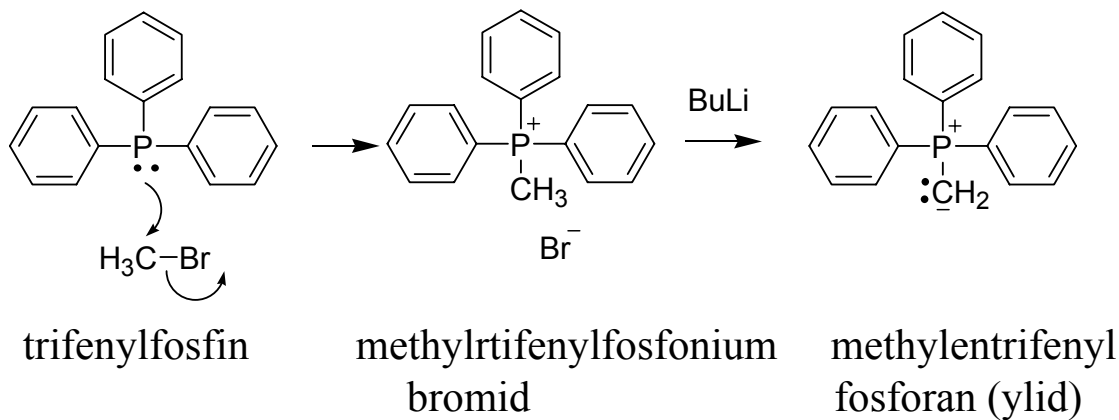
podobně mohou reagovat H-OCH₃, H-OH, H-Cl a H-SO₄H, či H-CN



příkladem nukleofilní adice na karbonyl je i Grignardova reakce



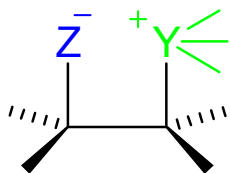
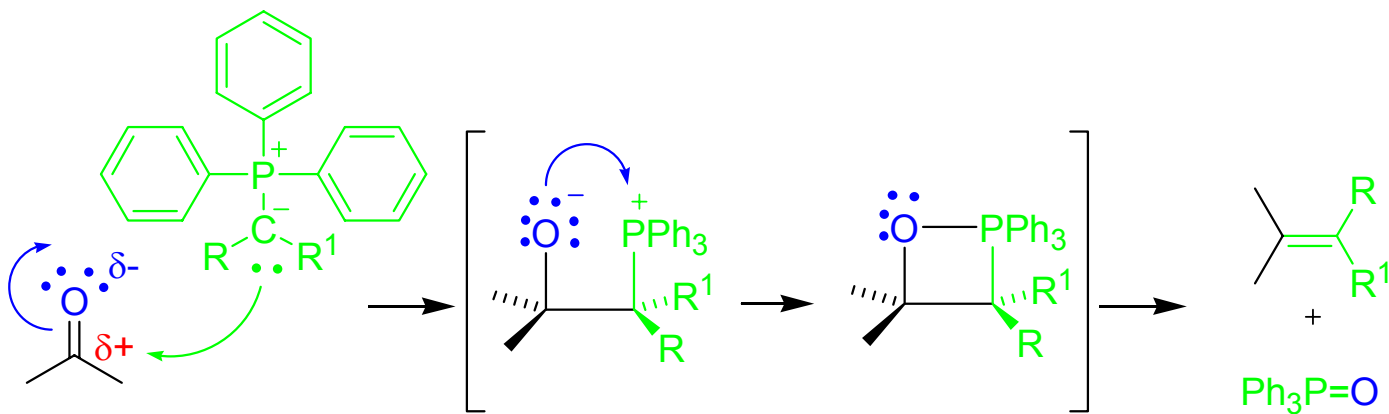
významnou nukleofilní reakcí karbonylů je adice fosforových ylidů
(Wittigova reakce) ylidů s karbonyly



ylid

neutrální dipolární sloučenina s propojenými centry nabitými opačnými náboji

významnou nukleofilní reakcí karbonylů je adice fosforových ylidů
(Wittigova reakce) ylidů s karbonyly

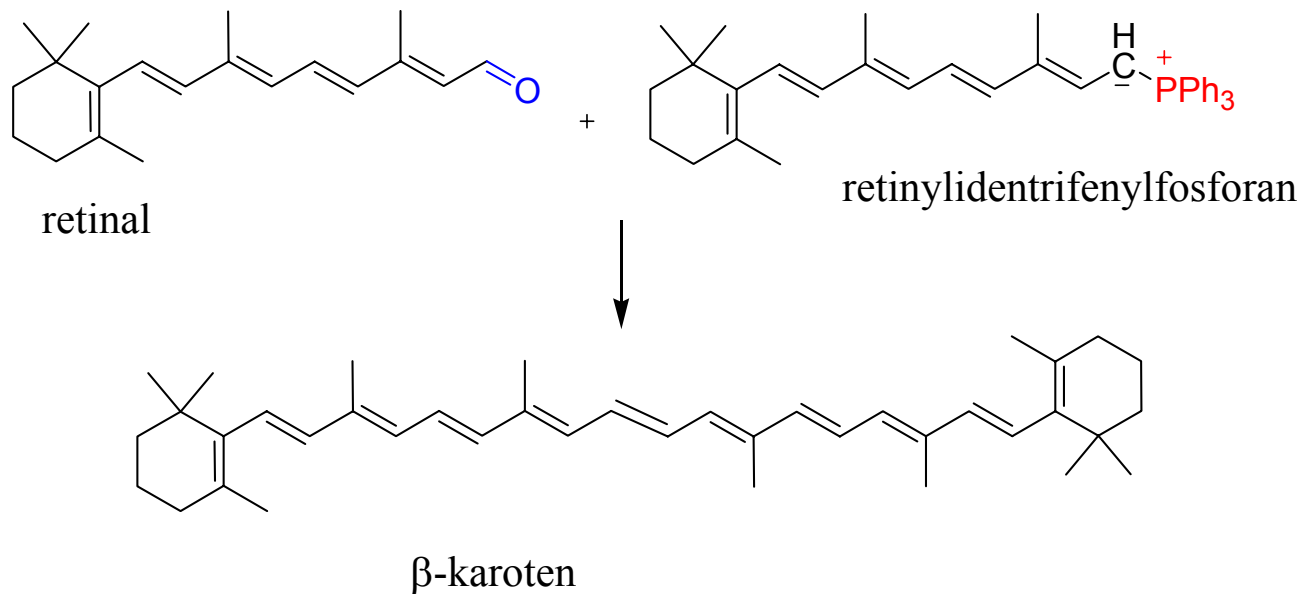


betain

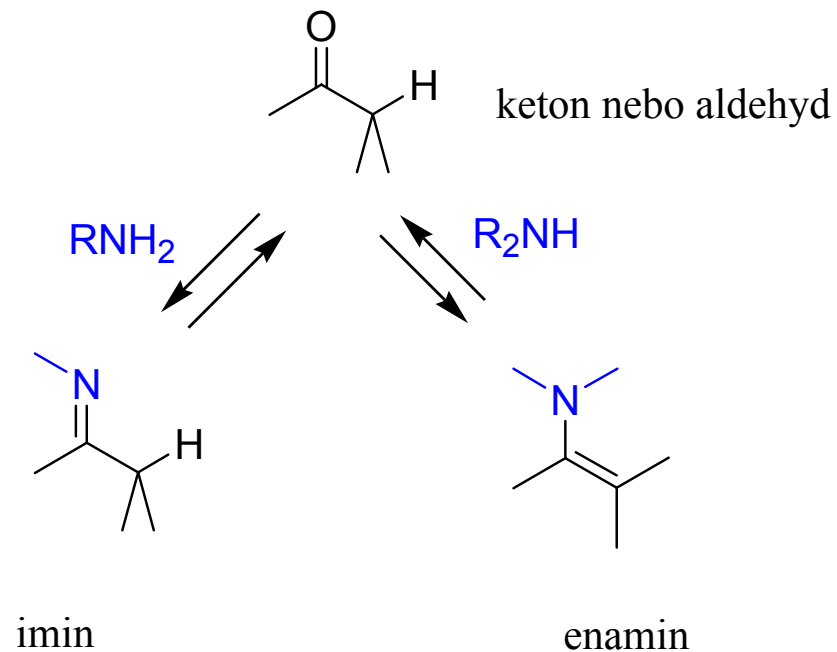
neutrální dipolární sloučenina s **n**epropojenými centry nabitými opačnými náboji

významnou nukleofilní reakcí karbonylů je adice fosforových ylidů
(Wittigova reakce) ylidů s karbonyly

jde o jednu z nejdůležitějších reakcí pro spojování uhlovodíkových řetězců

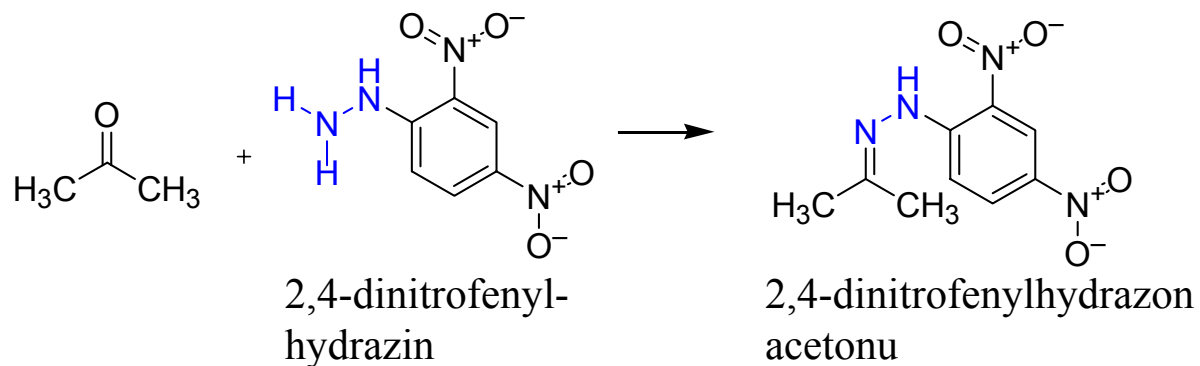
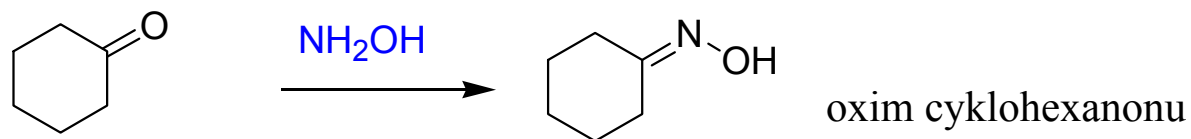


reakce aminů s karbonylovými sloučeninami



reakce aminů s karbonylovými sloučeninami

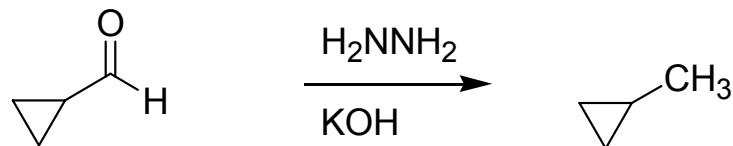
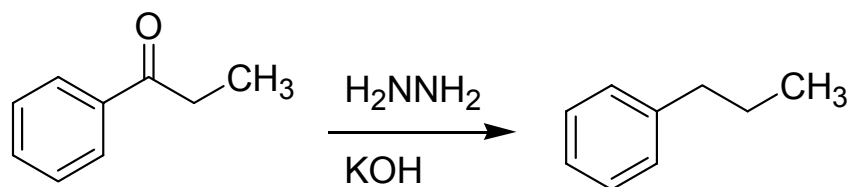
tvorba dobře krystalujících oximů a 2,4-dinitrofenylhydrazonů



oximy a hydrazony se používají k čištění (krystalizace) a charakterizaci ketonů a aldehydů

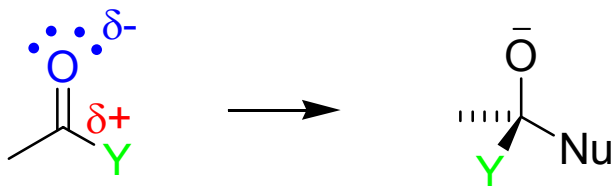
reakce aminů s karbonylovými sloučeninami

Wolfova-Kižněrova „redukce“ ketonů

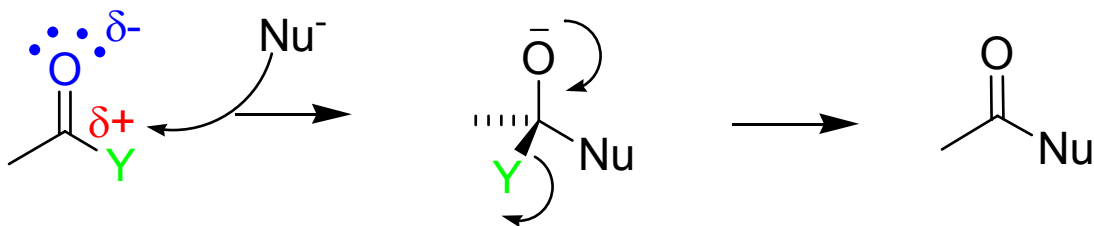


působením hydrazinu v přítomnosti louhu vznikne přes hydrazon po bazicky katalysované migraci dvojné vazby a odštěpení dusíku (N_2) uhlovodík

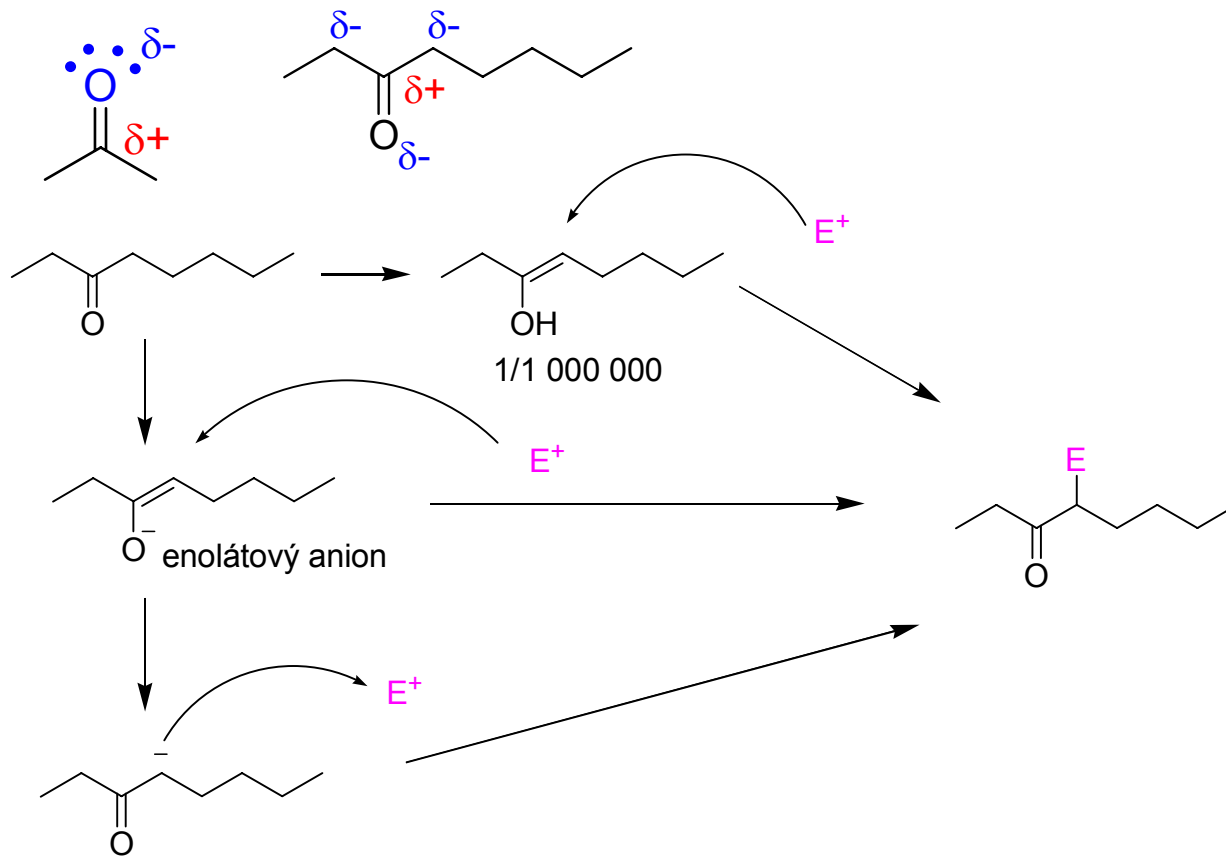
u acylbenzenů můžeme podobnou reakci dosáhnout katalytickou hydrogenací, proto „redukce“



reakce karbonylu s nukleofilem může být ovlivněna také snadností odštěpení
odcházející skupiny Y



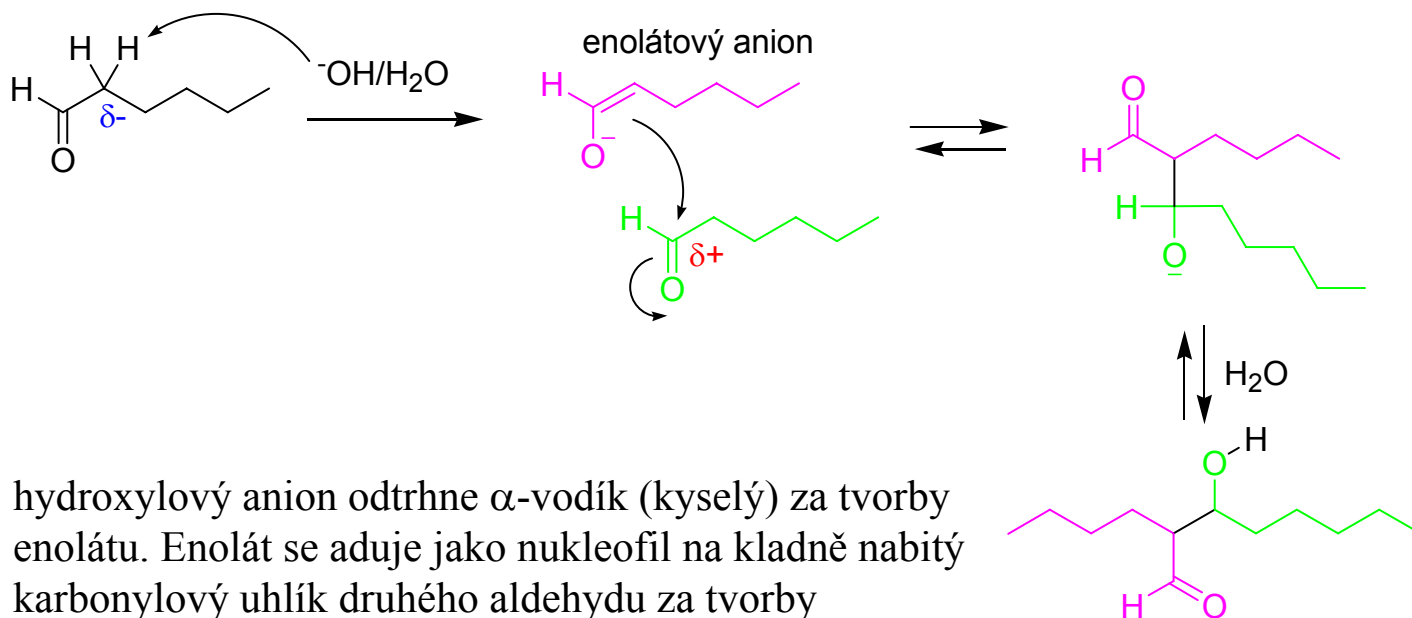
reakci nazýváme nukleofilní acylovou substituční reakcí



charakteristickou vlastností karbonylové skupiny je, že aktivuje sousední skupinu methylenovou a činí její **vodík snadno odštěpitelný (kyselý)**
 tato α -poloha je bez ohledu na charakter karbonylové sloučeniny reaktivní a chová se jako nukleofil

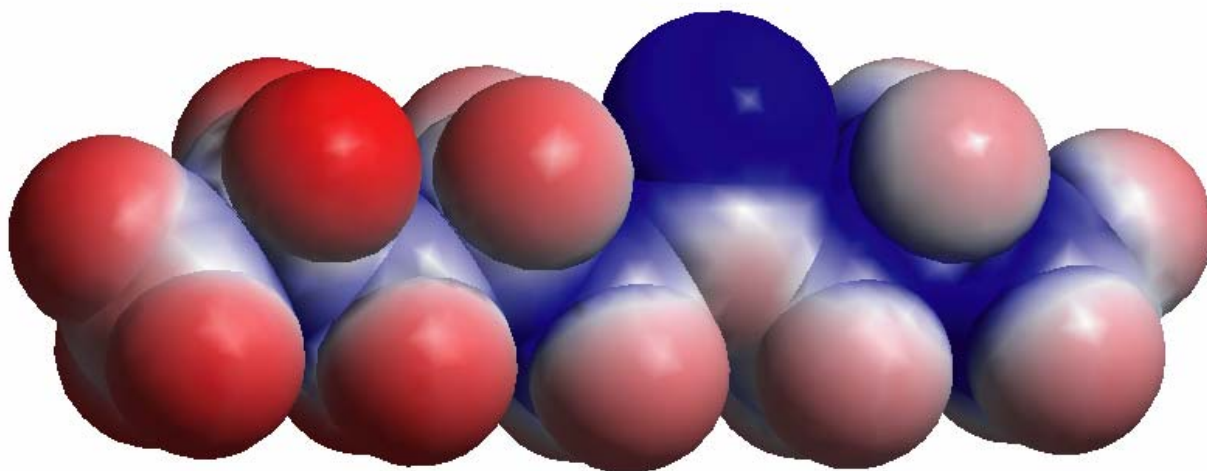
tato reakce nalézá široké uplatnění v syntéze

další veledůležitou reakcí karbonylových sloučenin je karbonylová kondenzace



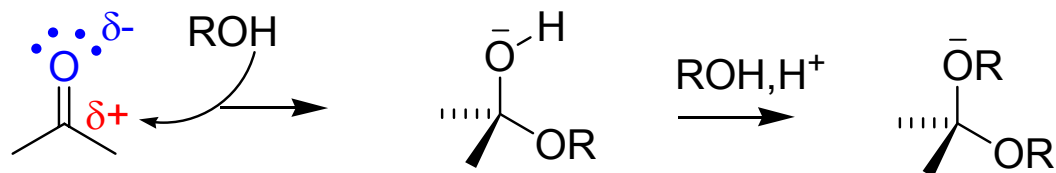
hydroxylový anion odtrhne α -vodík (kyselý) za tvorby enolátu. Enolát se aduje jako nukleofil na kladně nabitý karbonylový uhlík druhého aldehydu za tvorby tetrahedrálního meziprojektu. Ten je protonován vodou za vzniku neutrálního ALDOLU

ALD (aldehyd) OL (alkohol)

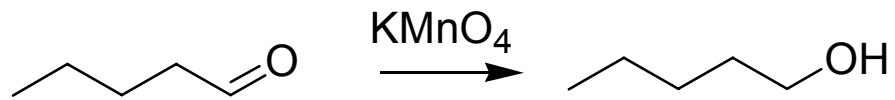


Přenos hustoty elektronů z karbonylu na sousední uhlíkové atomy

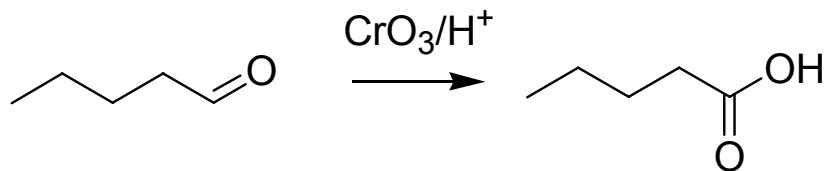
příkladem vstupu nukleofilního činidla na karbonylovou skupinu je typická reakce ketonů a aldehydů při které vznikají poloacetal, které se nadbytkem alkoholu v kyselém prostředí dále mění na acetal



redukcí karbonylových vodíkem sloučenin vznikají alkoholy

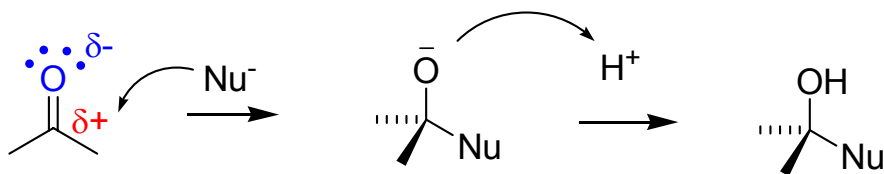


jemnou oxidací aldehydů vznikají kyseliny, ketony se takto neoxidují

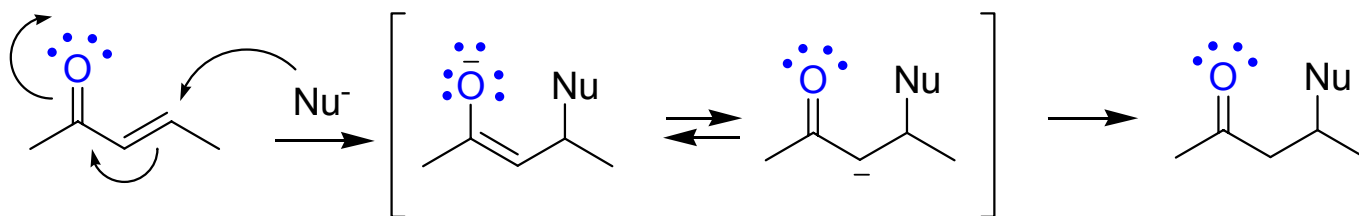


nukleofilní adice na konjugovaný α,β -nenasycený karbonyl

na rozdíl od tzv 1,2-adice:

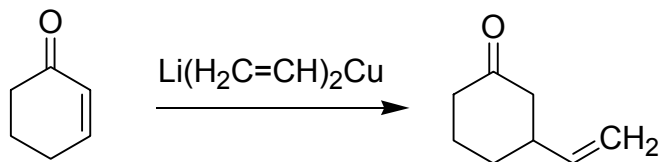
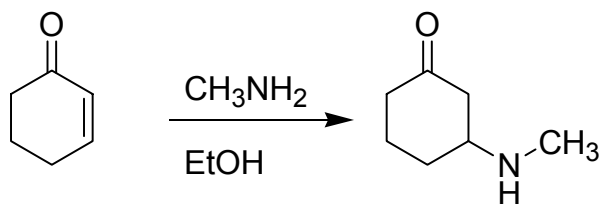


můžeme na systému dvou konjugovaných dvojných vazeb mít i 1,4-adici

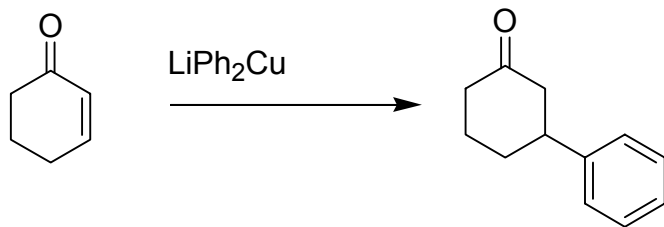


vlastně proběhne reakce, která vypadá jako adice na aktivovanou dvojnou vazbu

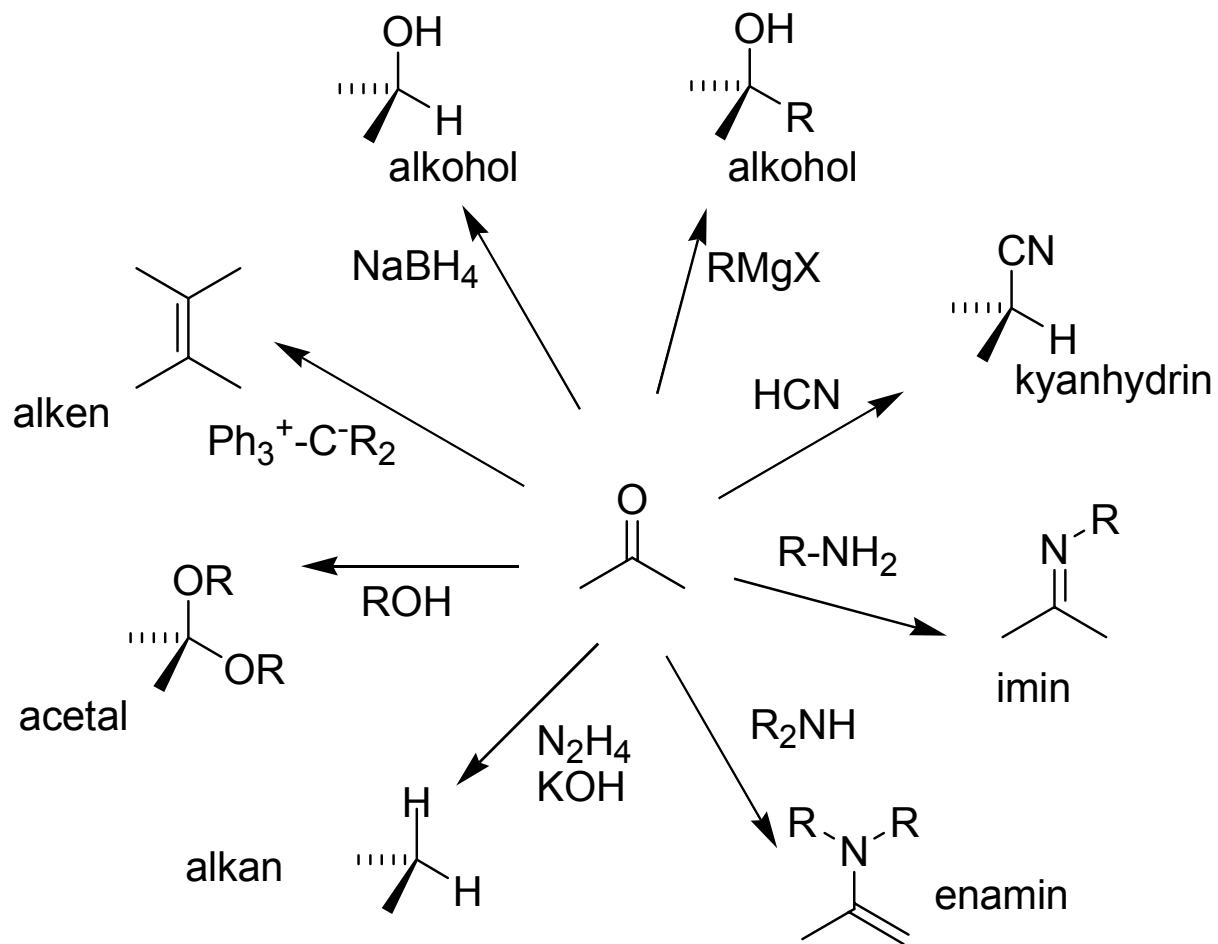
příklady nukleofilní adice na konjugovaný α,β -nenasycený karbonyl



pozorný posluchač si připomene
Gilmanova činidla LiR_2Cu



sumář syntetické užitečnosti karbonylu (keton či aldehyd)



karboxylové kyseliny



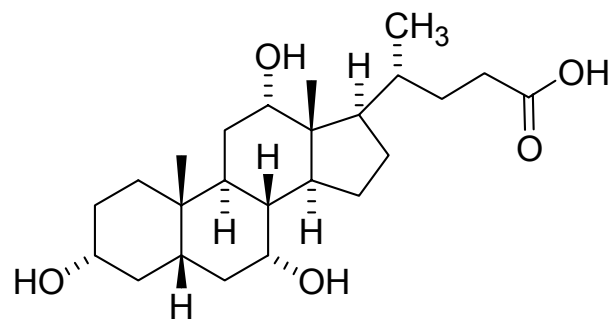
karboxylové kyseliny nacházíme často kolem sebe

CH_3COOH octová, v octu

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ máselná, ve žlutém másle

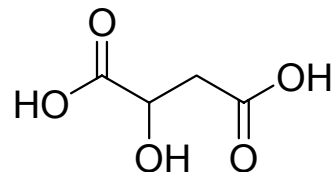
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ kapronová (*caper* lat. koza) kozí sýr a zatuchlé ponožky

$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$ palmitová, prekursor tuků a lipidů



kyselina cholová z lidské žluči

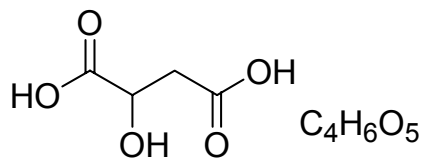
COOC-COOH šťavelová ve šťavelu



jablečná ve víně

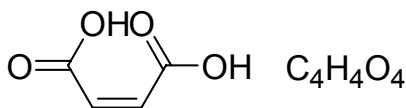


poznámka na okraj, často se pletou kyseliny:



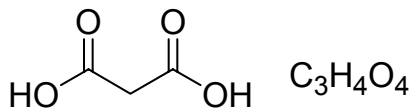
jablečná kyselina
(malát)

malic acid



maleinová kyselina
(maleinát)

maleic acid



malonová kyselina
(malonát)

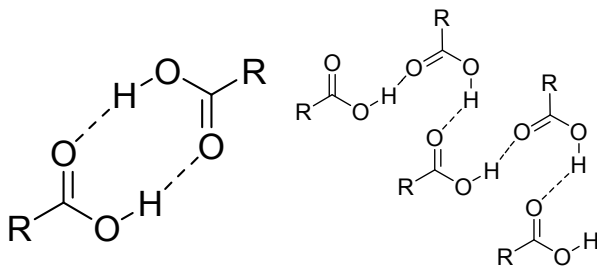
malonic acid

Karboxylové kyseliny obsahují karbonyl, jež má sp^2 uhlík a celý karboxyl pak zaujímá planární tvar s úhlem cca 120°

pro srovnání

C-C=O	119°	C-C	152 pm
C-C-OH	119°	C=O	125 pm
O=C-OH	122°	C-OH	131 pm

podobně jako alkoholy mohou kyseliny tvořit vodíkové vazby a vytvářet asociáty, ponejvíce dimery, což má za následek zvýšený bod varu i ve srovnání s alkoholy



		t.t.	t.v.
mravenčí	HCOOH	$8,4^\circ\text{C}$	$100,7^\circ\text{C}$
octová	CH ₃ COOH	$16,6^\circ\text{C}$	$117,9^\circ\text{C}$
propionová	CH ₃ CH ₂ COOH	$-20,8^\circ\text{C}$	$141,0^\circ\text{C}$

kyselina mravenčí H-COOH

páchnoucí kapalina, silně leptavá, t.v. 101 °C

dráždí oči, kůži a plíce, smrt nastává edemem plic, smrtelná dávka p.o. asi 100 g

kyselina octová CH₃-COOH

páchnoucí kapalina, silně leptavá, t.v. 117 °C, t.t. 17 °C, velmi dobré rozpouštědlo

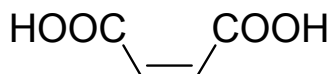
dráždí oči, kůži a plíce

kyselina šťavelová HOOC-COOH

krystalická kyselina t.t. 101 °C dihydrát (190 °C bezvodá)

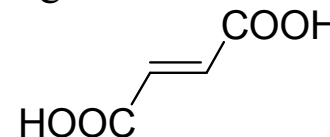
dráždí oči, kůži a plíce, jedovatá toxická dávka pro člověka cca 5 g

kyselina maleinová



jen kyselina maleinová

kyselina fumarová



může tvořit cyklický anhydrid; obě se používají ve výrobě umělých hmot

kyselina benzoová Ph-COOH

krystalická látka, t.t. 122 °C, má antioxidační a konzervační vlastnosti, používá

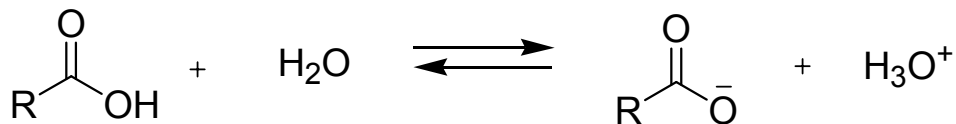
se ke konzervování potravin; toxická dávka asi 180 g

kyselá povaha karboxylových kyselin

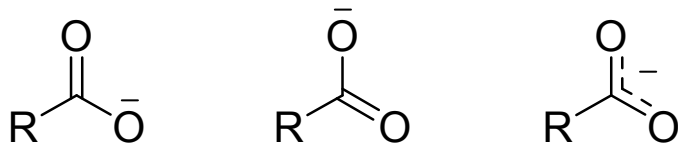
„sloučenina, která je schopna odštěpit H^+ je kyselinou“, snadnost tohoto procesu udává její sílu

organické kyseliny, které nejsou rozpustné ve vodě pro malou disociovanost tvoří relativně snadno alkalické sole, které rozpustné jsou


$$K_a = \frac{[RCOO^-][H_3O^+]}{[RCOOH]} \quad pK_a = -\log K_a$$



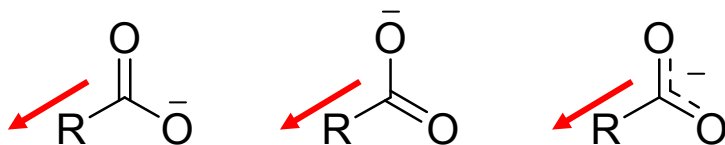
alkoholy jsou mnohem slabší kyseliny, neboť alkoxidový anion ($R-O^-$) není na rozdíl od karboxylátu stabilizován:



srovnání síly kyselin

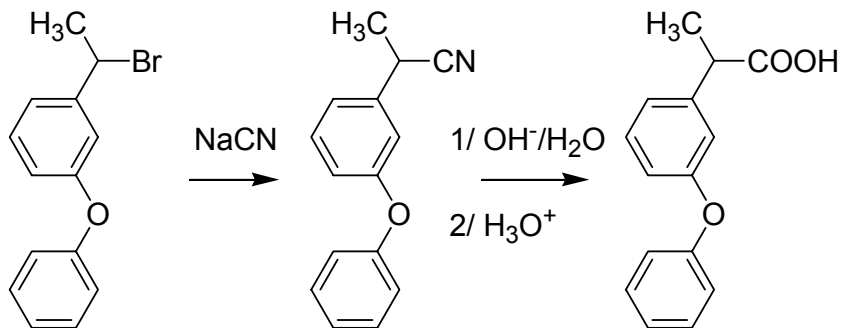
trifluoroctová	F_3CCOOH	0,23	 silnější kyselina
fluoroctová	FCH_2COOH	2,59	
chloroctová	$ClCH_2COOH$	2,58	
bromoctová	$BrCH_2COOH$	2,68	
jodoctová	ICH_2COOH	3,12	
mravenčí	$HCOOH$	3,75	
hydroxyoctová	$HOCH_2COOH$	3,83	
akrylová	$PhCOOH$	4,19	
octová	$CH_2=CHCOOH$	4,25	
propionová	CH_3COOH	4,75	
	CH_3CH_2COOH	4,87	
ethanol	CH_3CH_2OH	(16)	slabá kyselina

ke zvýšení síly karboxylových kyselin přispívá odtažení elektronů z rezonujícího karboxylátu jak na alifatickém tak aromatickém zbytku



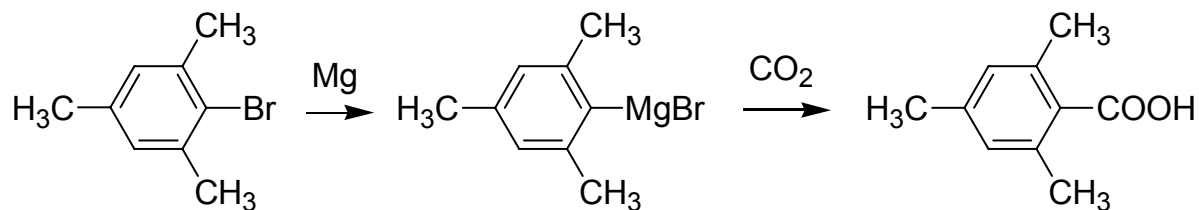
příprava karboxylových kyselin

hydrolyzou nitrilů

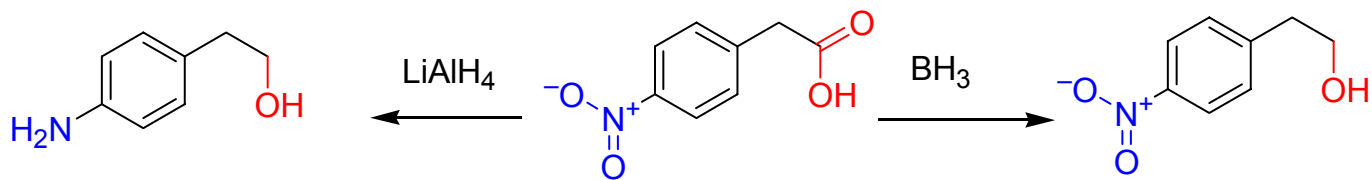
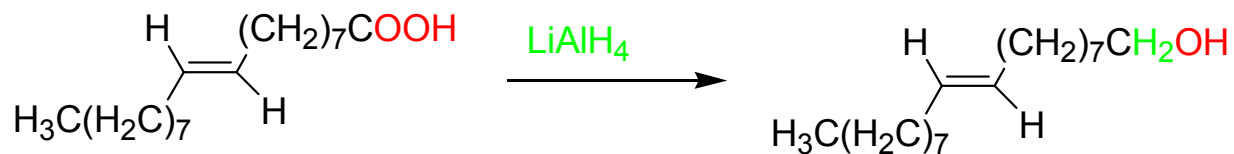


příprava Mylanu (fenoprofenu)
nesteroidního protizánětlivého
preparátu

karboxylací Grignardových sloučenin

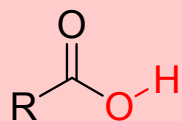


reakce karboxylových kyselin; kromě již probraných „kyselých“ vlastností
karboxylové kyseliny mohou být redukovány

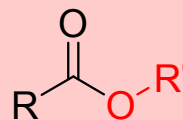


Druhy derivátů karboxylových kyselin

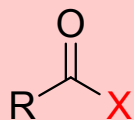
kyselina, halogenid, anhydrid, ester a amid mají „odstupující skupinu“
pro substituční reakce, lakton a laktam se chovají za určitých podmínek podobně
aldehyd a keton ji nemají (-H a -CH₂-)



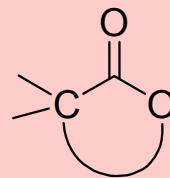
karboxylová kyselina
-ová kyselina



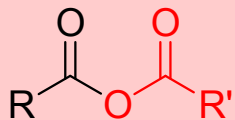
ester
-át



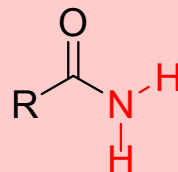
halogenid kyseliny
-yl halogenid



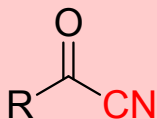
lakton (cyklický ester)



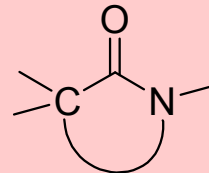
anhydrid kyseliny



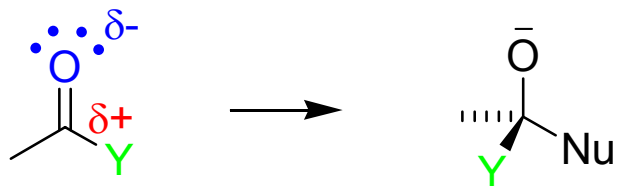
amid
-amid



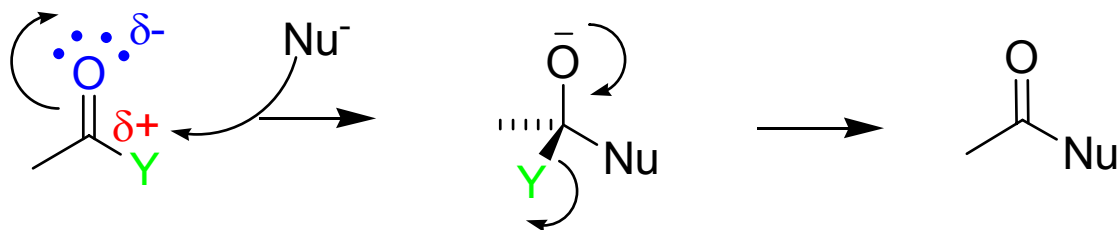
nitril kyseliny



laktam (cyklický amid)

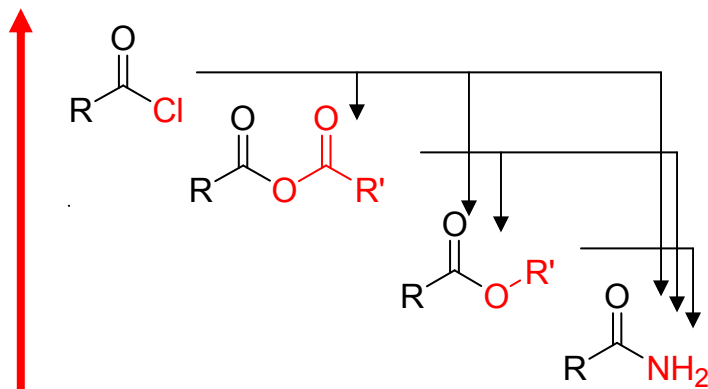


reakce karbonylu s nukleofilem může být ovlivněna také snadností odštěpení
odcházející skupiny Y



reakci nazýváme nukleofilní acylovou substituční reakcí

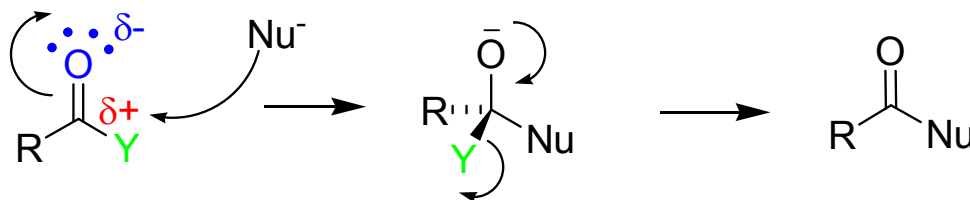
reaktivita derivátů karboxylových kyselin

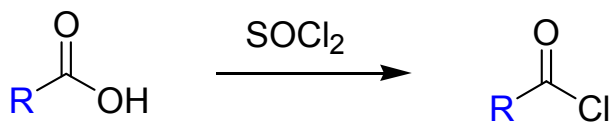


schema ukazuje i to, které deriváty lze připravit reaktivnějších (naopak to přímo nejde)

reaktivita roste

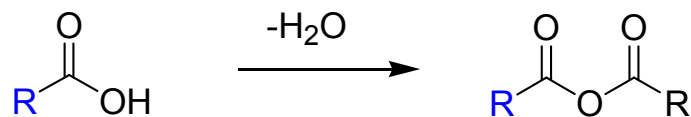
Pokud se týče srovnání různých R-, vede CH_3 -, terciární substituent přináší svým vlivem nejnižší reaktivitu derivátu



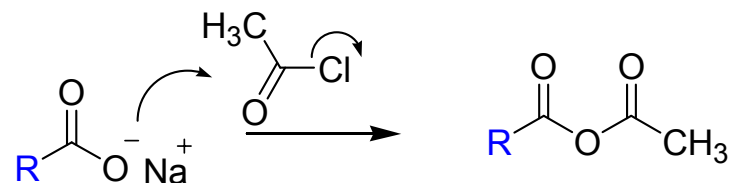


reakce kyselin

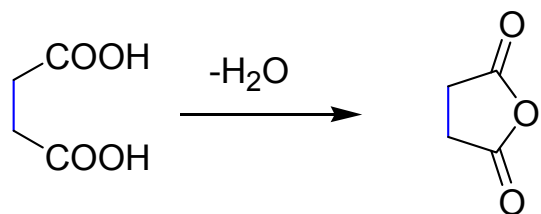
halogenace thionylchloridem



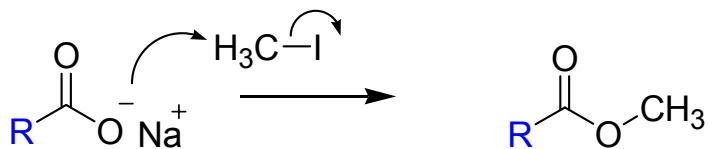
dehydratace na anhydrid



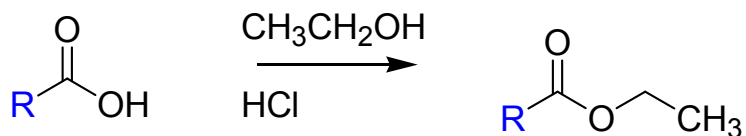
reakce alkalické soli s acylchloridem
na smíšený anhydrid



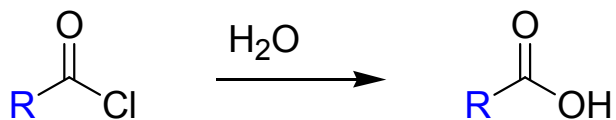
dehydratace dikyseliny na
cyklický (vnitřní) anhydrid



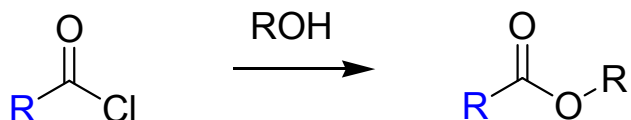
esterifikace alkalické soli
alkylhalogenidem



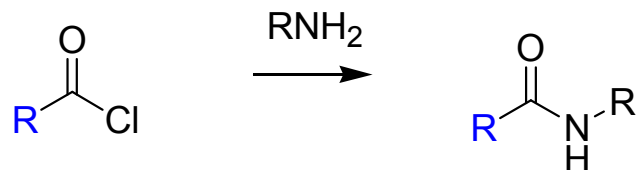
Fischerova esterifikace přebytkem
alkoholu za přítomnosti HCl



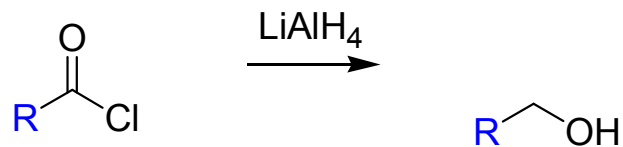
hydrolýza acyl halogenidů vodou



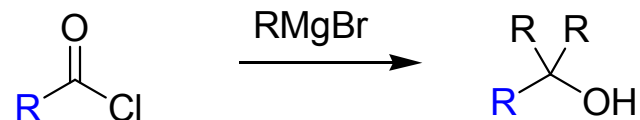
alkohololýza alkoholem na ester



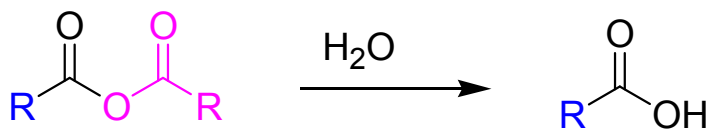
aminolýza na amid



redukce na alkohol (probíhá přes obtížně zachytitelný aldehyd)

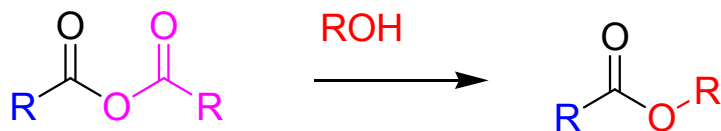


Grignardova reakce (příprava dialkylovaného alkoholu)

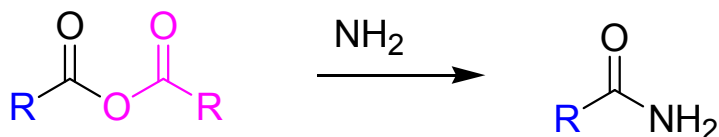


reakce anhydridů
jedna část je „odstupující skupina“

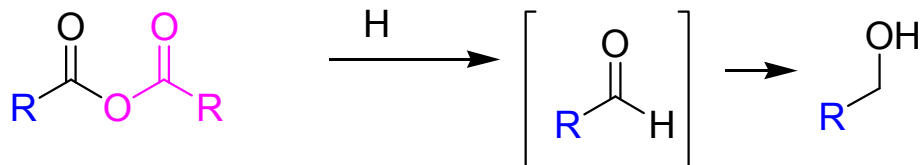
hydrolýza na kyselinu



alkohololýza na ester



aminolýza na amid

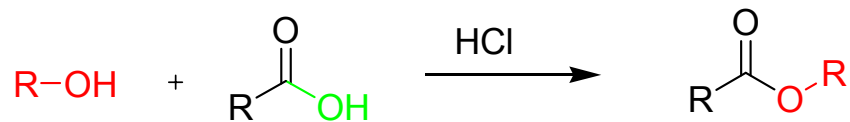


redukce na alkohol
probíhající přes aldehyd

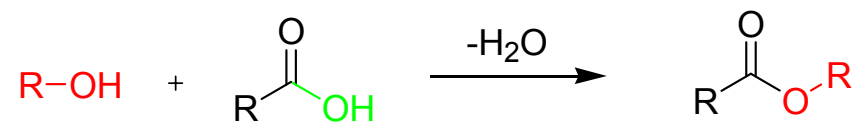
estery

shrnutí metod na přípravu

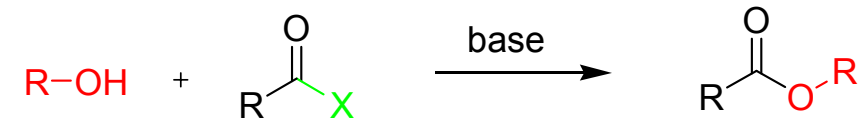
reakce kyseliny s alkoholem v
přebytku, katalyzovaná HCl



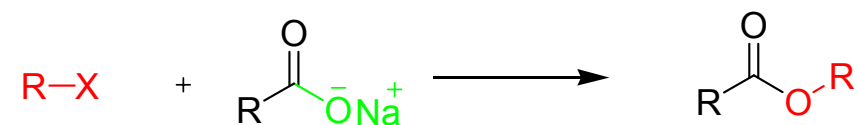
reakce kyseliny s alkoholem za
přítomnosti dehydratačního
činnidla



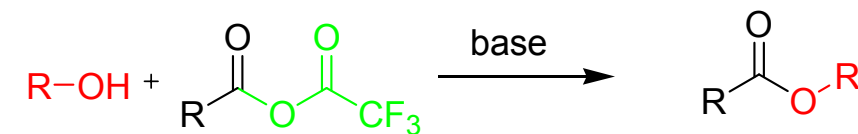
reakce alkoholu s halogenidem
kyseliny za katalýzy base



reakce alkalické soli kyseliny s
alkylhalogenidem

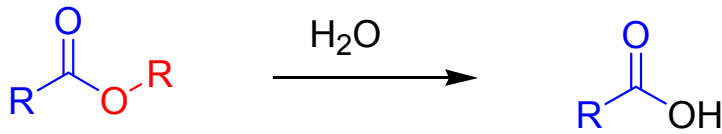


reakce alkoholu se „smíšeným
anhydridem“

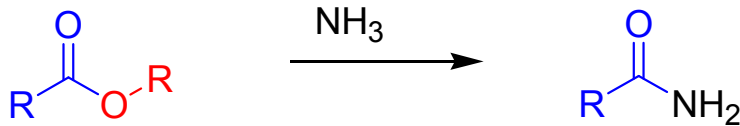


I-11-47

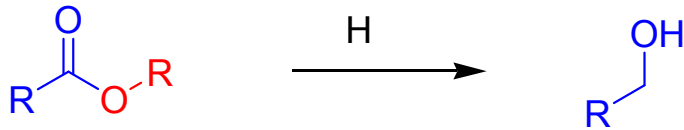
přehled reakcí esterů



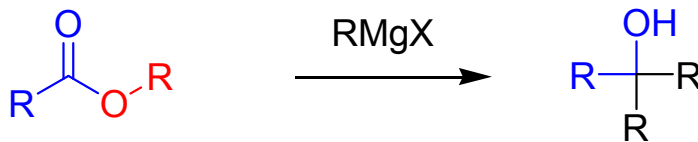
hydrolýza kat. basemi i kyselinami
(zmýdelnění)



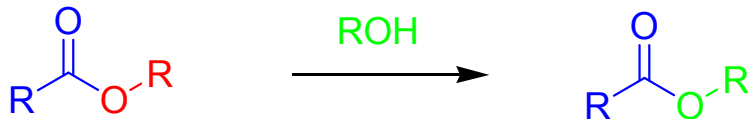
amonolýza na amidy



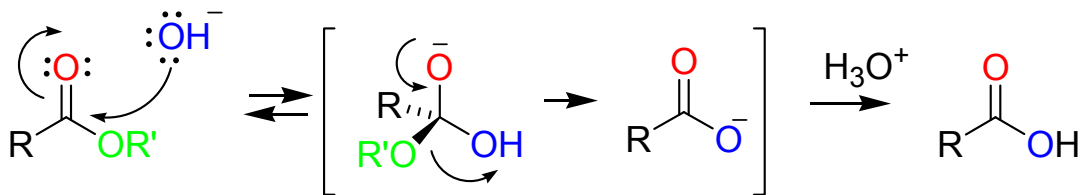
redukce přes aldehydy



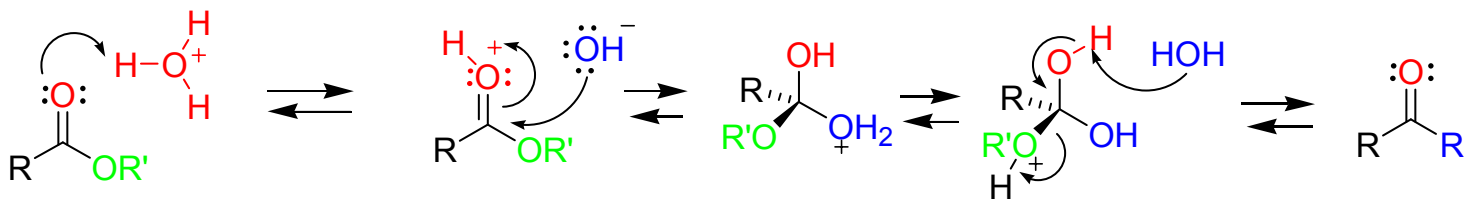
Grignardova dvojnásobná alkylace



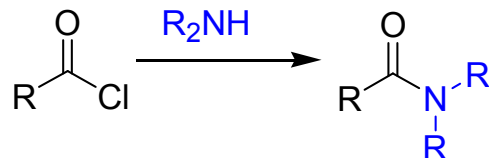
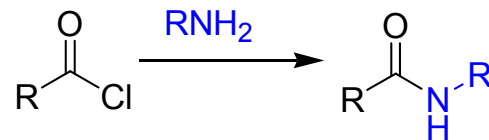
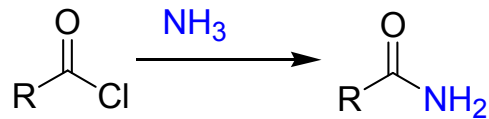
transesterifikace



rozdíl v basicky a kysele katalyzované (zahájené) hydrolyze esterů

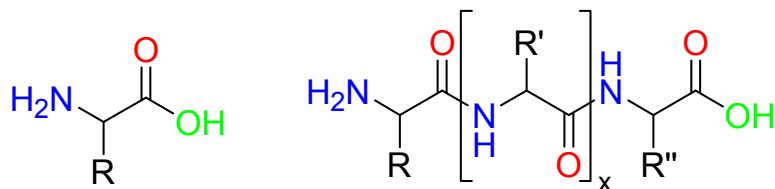


příprava a chemie amidů

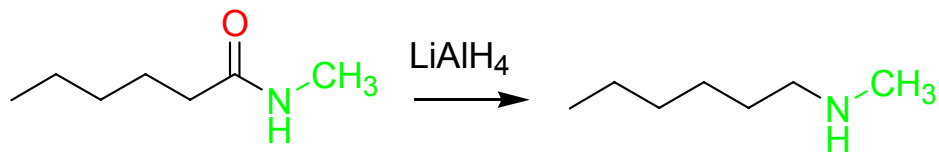
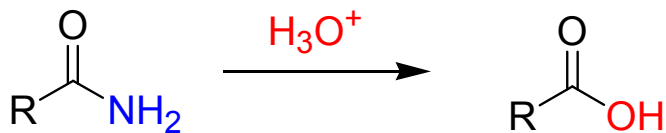


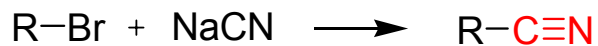
aminokyseliny

kondensují na peptid (polyamid) obsahující „amididckou“ vazbu

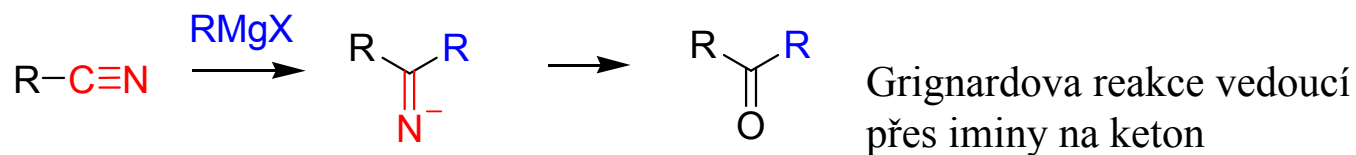
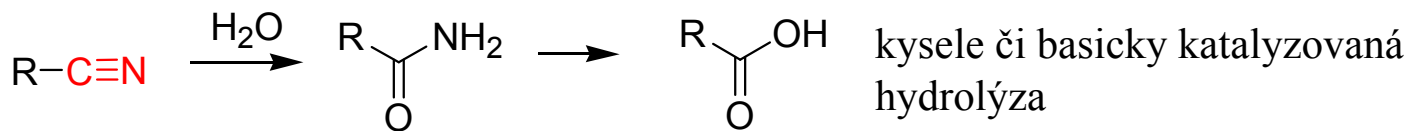
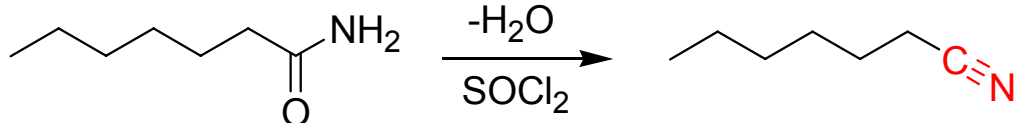


amidy lze hydrolyzovat na kyseliny a redukovat na aminy



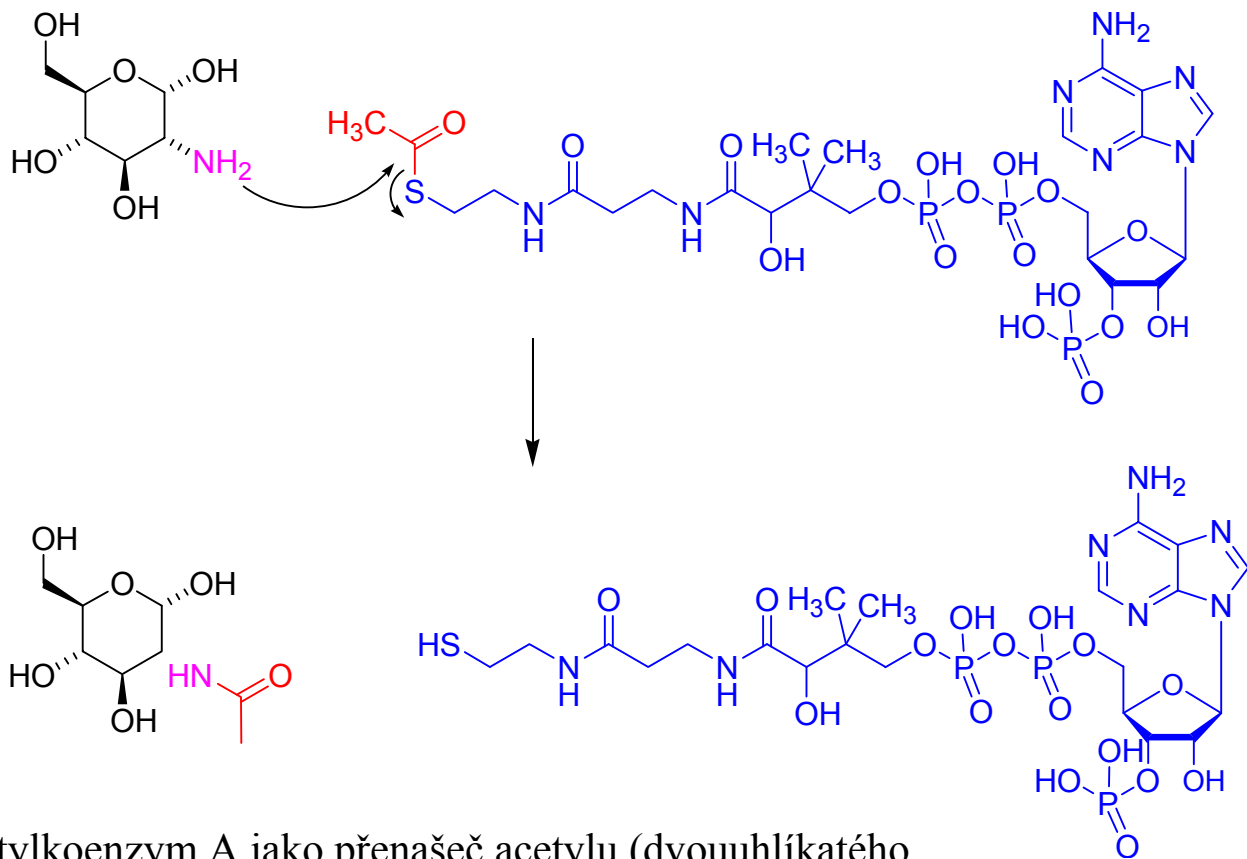


příprava a reakce nitrilů



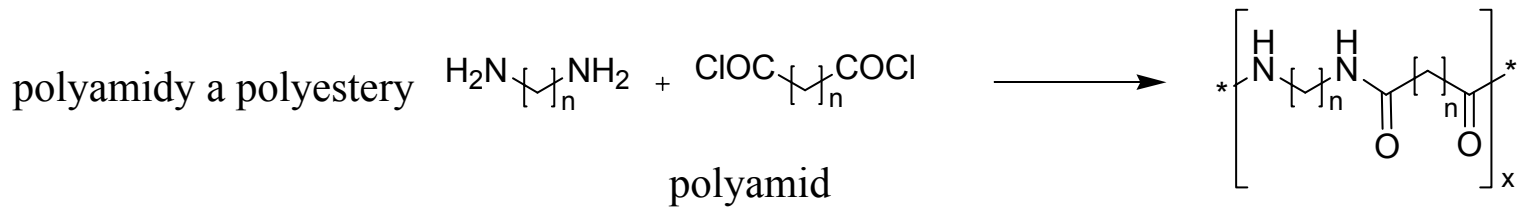
thiolové estery

estery thiolů a kyselin, často používané přírodou

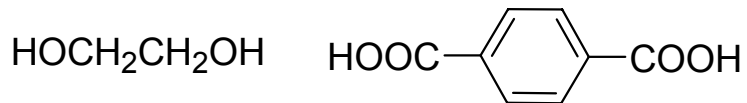


acetylkoenzym A jako přenašeč acetylů (dvouuhlíkatého fragmentu)

thiol je mnohem reaktivnější než ester

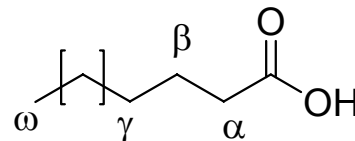


polykondezací hexamethyldiaminu a adipové kyseliny vznikne Nylon 66
polyamid



transesterifikací ethylenglykolu a dimethylreftalátu vznikne polyester
Dacron (Terylen, Mylar)

substituční deriváty karboxylových kyselin

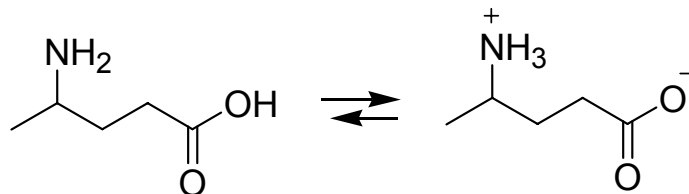


halogenkyseliny

již jsme probrali, že halogen odtahuje elektrony, čím je blíže karbonylu a tak posiluje charakter kyseliny; efekt se projevuje přibližně do γ -polohy

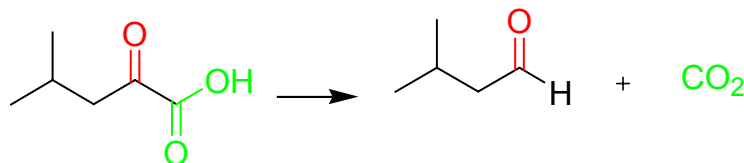
aminokyseliny

vzhledem k tomu, že je aminoskupina basická vzniká její protonací protonem z karboxylu iontová forma, jejíž výskyt závisí na pH, formě se někdy říká zwitteriont



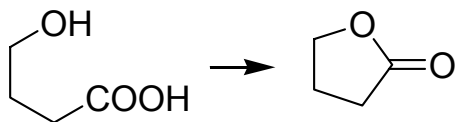
ketokyseliny

nemají odlišné vlastnosti; pouze je-li karbonyl v α -poloze kyselina snadno dekarboxyluje



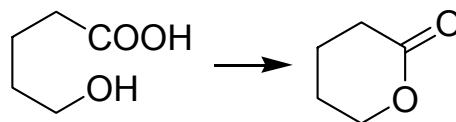
hydroxykyseliny

ani hydroxyskupina neovlivňuje příliš vlastnosti analogické kyseliny
důležitá vlastnost, specifická, je možnost tvorby intramolekulárních
cyklických esterů, laktonů



kyselina
 γ -hydroxy-
máselná

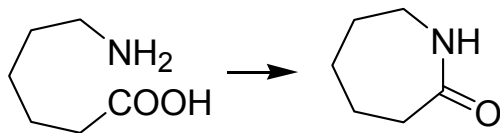
γ -butyro-
lakton



kyselina
 δ -hydroxy
valerová

δ -valero-
lakton

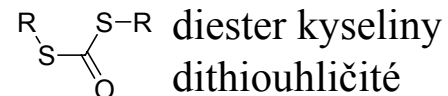
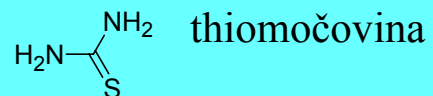
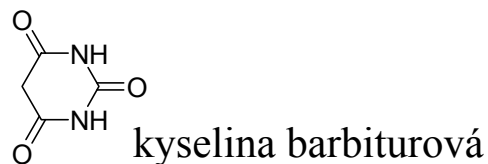
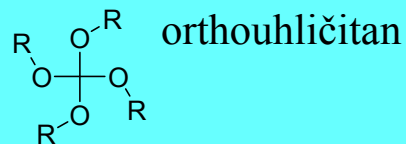
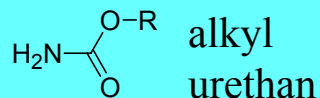
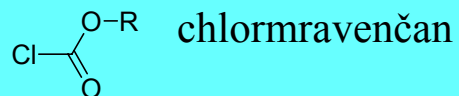
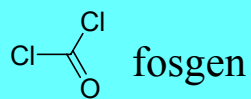
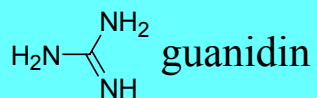
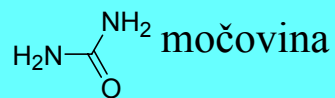
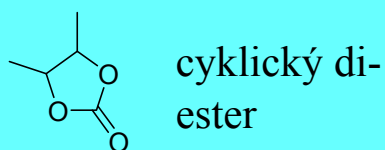
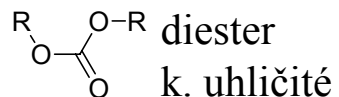
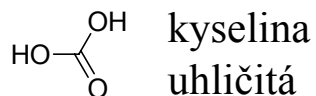
podobně jako laktony, tvoří aminokyseliny intramolekulární amidy, laktamy



ω -amino-
kapronová

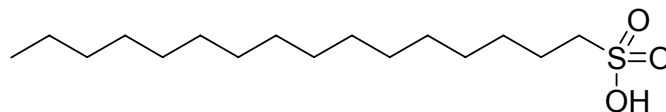
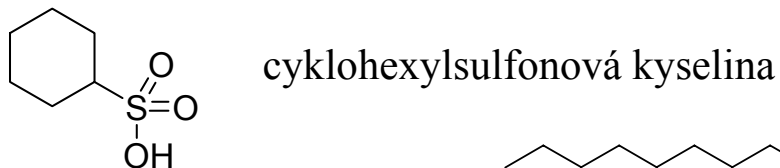
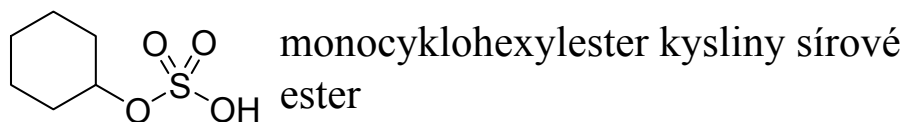
ω -kaprolaktam

deriváty kyseliny uhličité

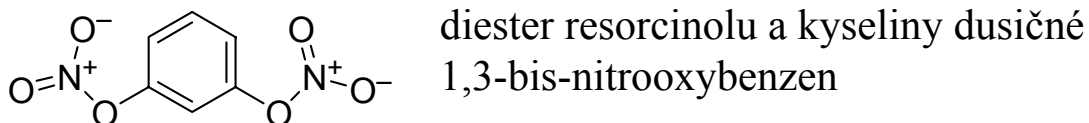
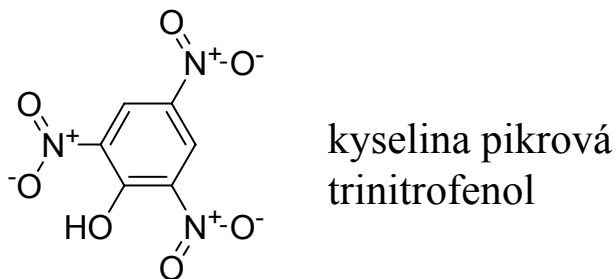


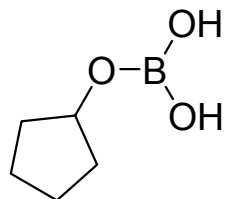
deriváty anorganických kyselin v organické chemii

halogenovodíky jsme probrali u řady derivátů, důležité jsou dva aspekty kyslíkatých kyselin, z nich se zejména vyskytují (kromě derivátů kyseliny uhličité) deriváty kyseliny sírové, fosforečné, dusičné a borité

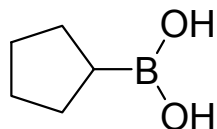


hexadekan-1-sulfonová kyselina

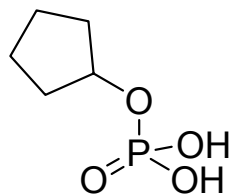




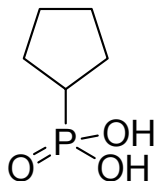
monoester kyseliny borité



cyklopentylboronová kyselina



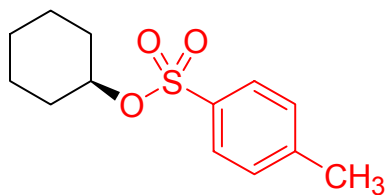
monocyklopentyester
kyseliny fosforečné



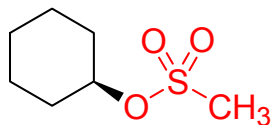
cyklopentylfosfonová kyselina

sulfonáty se používají ve výrobě detergentů, nitráty výbušnin, stejně jako estery kyseliny dusičné, alkylboronáty jako chránící skupiny na cis-dioly deriváty kyselin fosforu se používají nejvíce ve výzkumu komponent nukleových kyselin

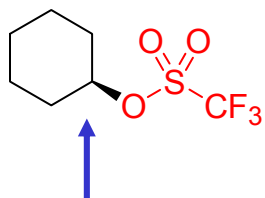
syntheticky jsou zřejmě nejdůležitější aryl a alkylsulfonylestery jako výtečné meziproducty, kde alkylsulfonyloxyskupina je skupinou velmi dobře odstupující, případně již lze fotolyticky odredukovat



p-toluensulfonyloxyderiváty
(tosyláty)



methansulfonyloxyderiváty
(mesyláty)



trifluormethylsulfonyloxyderiváty
(trifláty)

při nukleofilním ataku na uhlík sousední této sulfonyloxyskupině skupina velmi dobře odstupuje

.. a to je dneska poslední obrázek, **acetone**.

