

## Oxovegyületek

### 48. fejezet

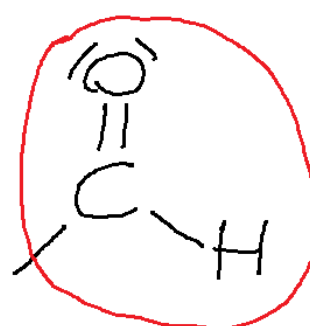
Olyan szerves vegyületek, melyek molekuláiban egy szénatomhoz kettős kötéssel kapcsolódik egy oxigénatom. Ezt a csoportot oxocsoportnak nevezik. A kettős kötésű oxigén a szénlánc végén és lánc közben is elhelyezkedhet. Eszerint különböztetünk meg aldehideket és ketonokat.



oxocsoport



karbonilcsoport



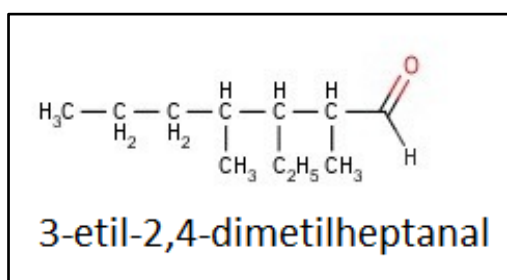
formilcsoport

### Aldehidek

Az aldehidek esetében az **oxocsoport egy láncvégi szénatomon** helyezkedik el, és az ugyanezen a szénatomon lévő hidrogénnel együtt formilcsoportot alkot, ami az aldehidek jellemző funkciós csoportja.

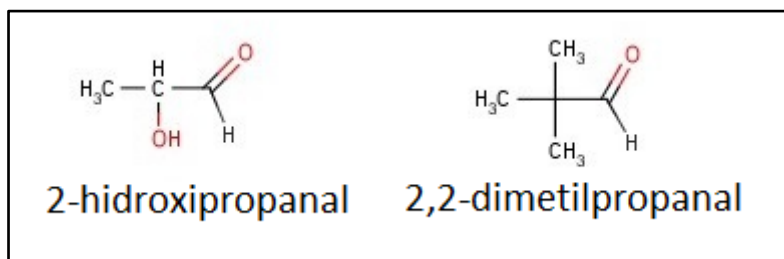
### Elnevezésük

A nyílt láncú aldehidek elnevezése az alkoholokéval analóg módon történik, a különbség csupán annyi, hogy **-ol** végződés helyett a megfelelő **alapszénlác -al végződést** kap. Nézzünk egy konkrét példát!



Először megkeressük azt a **leghosszabb szénláncot, amely a formilcsoportot tartalmazza**. A szénlác számozását a **formilcsoport szénatomjától kezdjük**. A helyes számozás után a szokásos módon

elkezdjük felsorolni az elágazásokat. Ez jelen esetben a következő módon történik: **3-etil-2,4-dimetil-**. Miután ezzel végeztünk, a leghosszabb szénlánc alapnevét hozzátoldjuk az elágazások neveihez. A szénlánc nevét *-al* végződéssel látjuk el. Az oxocsoport helyét nem kell jelezni a molekula nevében, ugyanis egyértékű aldehidek esetében az oxocsoport mindig az első szénatomon helyezkedik el. A molekula szabályos neve a következő: **3-etil-2,4-dimetilheptanal**.



**Számos aldehidet triviális névvel is elláttak.** Ezeknek a triviális neveknek a legtöbbje a megfelelő szénatomszámú karbonsavak latin nevéből származik az aldehid szóval ellátva. Ilyen például a **metanal=formaldehid**, **etanal=acetaldehid**, **propanal=propionaldehid** stb.

### Az aldehidek csoportosítása

Az aldehideket az alkoholokhoz hasonlóan szénláncuk minősége és értékűségük szerint lehet csoportosítani. Értékűség szerint megkülönböztetünk egyértékű, kétértékű és többértékű aldehideket. Gyakorlati szempontból az egyértékű aldehidek a legfontosabbak. A szénláncuk minősége szerint az alábbi főbb csoportokba lehet az aldehideket kategorizálni:

- nyítláncú telített szénlánccal rendelkezők;
- nyítláncú telítetlen szénlánccal rendelkezők;
- gyűrűs telített szénlánccal rendelkezők;
- gyűrűs telítetlen szénlánccal rendelkezők;
- aromás szénlánccal rendelkezők.

### Molekulaszerkezetük és fizikai tulajdonságaik

A kisebb szénatomszámú aldehidek molekulaszerkezetét erősen dominálja a **formilcsoport**. A formilcsoport C=O kötése erősen poláris. A molekulák töltéeloszlása nem

**szimmetrikus**, emiatt **dipólusos** jellegűek. A negatív sarkot a formilcsoport, a pozitív sarkot a szénhidrogénlánc alkotja. A **kisebb szénatomszámú aldehidek között emiatt dipólus–dipólus kölcsönhatás jön létre**. Hidrogénkötés nem tud kialakulni, mivel nincs a molekuláikban olyan hidrogén, amely nagy elektronegativitású atomon helyezkedne el.

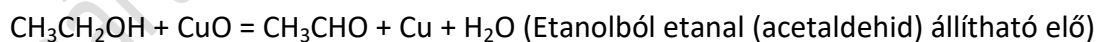
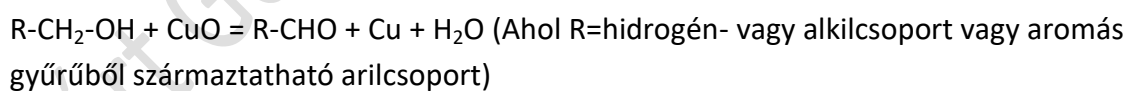
**Olvadás- és forráspontjuk a megfelelő moláris tömegű alkoholokénál kisebb, azonban a megfelelő moláris tömegű szénhidrogénekénél és éterekénél valamivel nagyobb. Minél nagyobb egy aldehyd szénlánc, annál kevésbé hat ki rá a formilcsoport dipólusos jellege.** A nagyobb szénatomszámú aldehidek között már csak nagyon gyenge dipólus–dipólus és diszperziós kölcsönhatás tud létrejönni, emiatt olvadás- és forráspontjuk a megfelelő moláris tömegű szénhidrogénekéjére és éterekére kezd hasonlítani.

Dipólusos molekulák lévén, a **kisebb szénatomszámú aldehidek vízben jól oldódnak, apoláris oldószerekben kevésbé. A vízben való oldhatóság a szénatomszám növekedésével csökken.** Az aromás gyűrűvel rendelkező aldehidek vízben nem oldódnak.

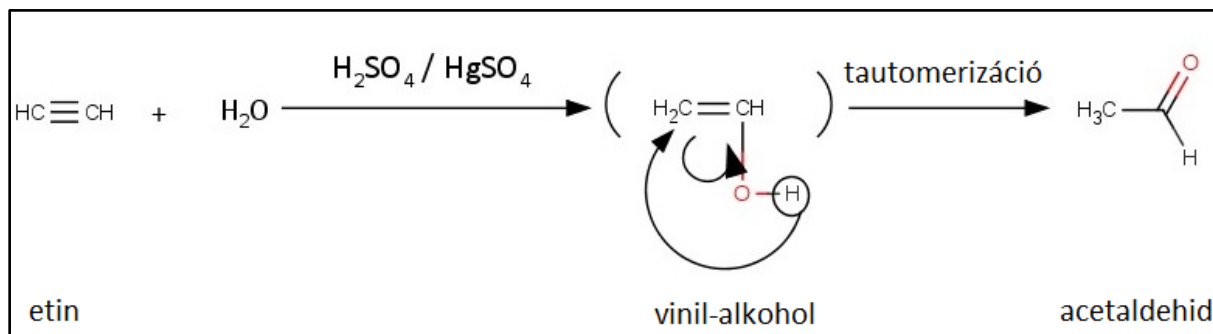
**Az aldehidek kellemetlen, szúrós szagú, mérgező vegyületek. A metanal és etanal kivételével a kisebb szénatomszámúak standard körülmények között színtelen folyadékok.** A metanal és etanal gáz halmazállapotú (standard állapotban,  $T=25\text{ °C}$ ,  $p=101325\text{ Pa}$ ). A nagyobb szénatomszámúak szilárdak.

### Előállításuk

Könnyen előállíthatóak primer alkoholok enyhe oxidációja lévén:



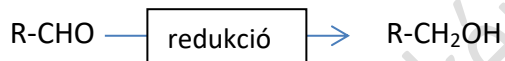
Alkinek vízaddíciójával is előállíthatóak:



### Kémiai tulajdonságai

Az aldehidek formilcsoportjuknak köszönhetően **reaktív vegyületek. Könnyen oxidálhatók és redukálhatók.** A következő egyenletekben R=hidrogén- vagy alkilcsoport vagy aromás gyűrűből származtatható arilcsoport.

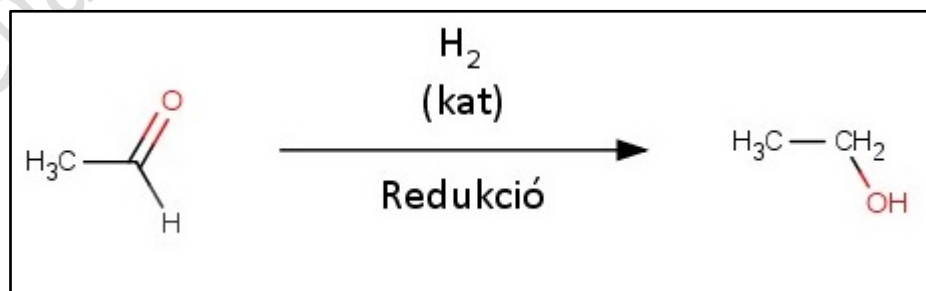
Redukciójuk lévén a megfelelő szénatomszámú primer alkoholt kapjuk eredményül.



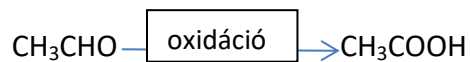
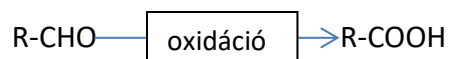
A redukció katalitikus hidrogénezéssel előidézhető. Katalizátorként palládiumot vagy platinát lehet használni. Legyen R=CH<sub>3</sub>-!



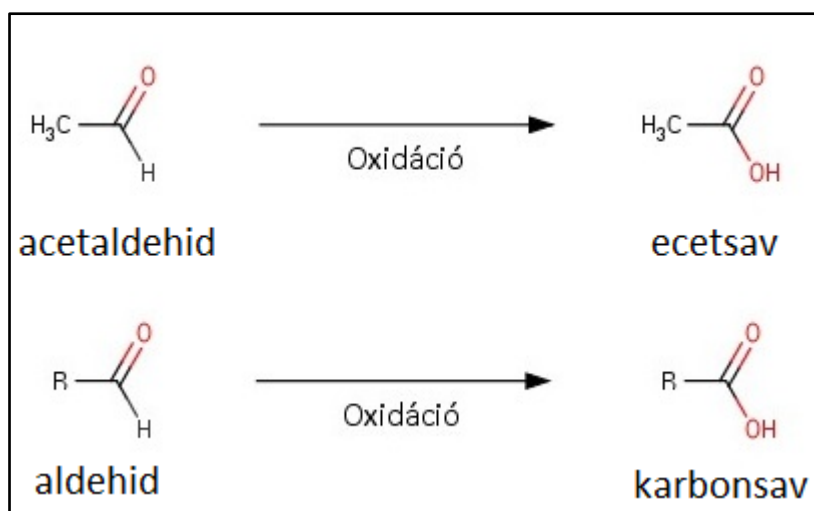
Etanalból etil-alkohol lesz.



Oxidációjuk révén karbonsavak keletkeznek:



Acetaldehidből ecetsav lesz.



A kettős kötésű oxigén pi-kötése miatt addíciós reakcióba is képesek lépni. Erre példát a formaldehid esetében lesz alkalom látni.

### **Formilcsoportot tartalmazó vegyületek kimutatása**

A formilcsoportot tartalmazó vegyületeket (pl. aldehidek, aldózok stb.) többféleképpen is ki lehet mutatni. Középszkolában jellemzően kettő módszert illik ismerni:

- ezüsttükör próba
- Fehling-próba

A felsorolt két módszer a formilcsoport oxidálhatóságán alapul. Nézzük őket egyesével.

### Ezüsttükör próba (Tollens próba)

Ennél a kimutatásnál azt használjuk ki, hogy a formilcsoport képes az ezüst ionokat elemi ezüstté redukálni, ami szép vékony tükör formájában kiválik a kémcső falára, azaz egy tényleges ezüstitükör kiválását tapasztaljuk.

#### Szükséges vegyszerek:

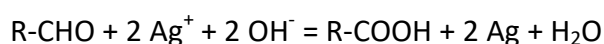
- ezüst-nitrát oldat (0,1 mol/dm<sup>3</sup>)
- ammónia oldat (2 mol/dm<sup>3</sup>)
- formil csoportot tartalmazó vegyület vizes oldata

#### Kivitelezés

Körülbelül harmad kémcsőnyi ezüst-nitrát oldatba csepegtessünk annyi ammónia vizes oldatát, míg a kezdetben keletkező fehér színű (esetleg barna) csapadék fel nem oldódik. Ezután adjunk kb. egy ujjnyit a formilcsoportot tartalmazó vegyület vizes oldatából (ne legyen túl híg az oldata) a rendszerhez, majd kezdjük el óvatosan melegíteni Bunsen égő lángjában (vigyázzunk, nehogy felforrjon a rendszer, mert akkor kilövellhet a kémcsőben lévő oldat, illetve magunk vagy más felé tartva szigorúan tilos melegíteni). Ha mindent jól csináltunk, akkor hamarosan vékony ezüst réteg fog kiválni a kémcső falára.

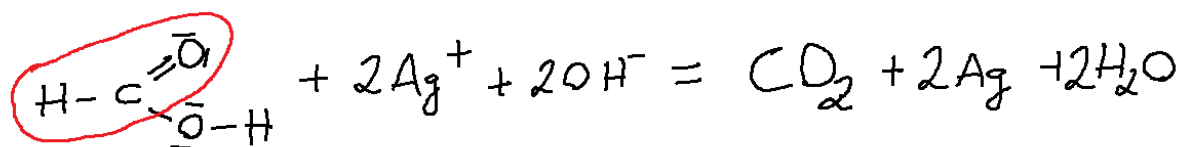
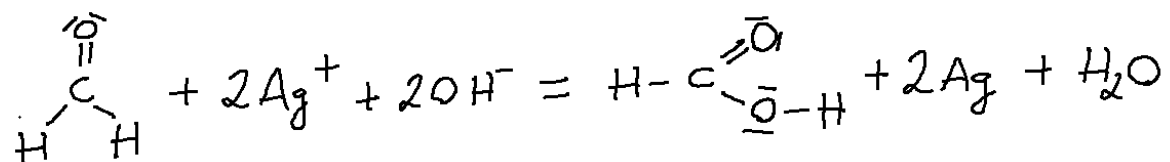
*Megjegyzés: ammónia hatására fehér színű ezüst-hidroxid csapadék keletkezik (ha töményebb az ammónia, akkor esetleg barna színű ezüst-oxid csapadék is keletkezhet). Ammónia felesleg hatására az ezüstionok ezüst-diamin komplexet képeznek és emiatt oldódik fel a kezdetben keletkezett csapadék.*

A folyamat egyenlete általánosan a következő (a formilcsoportból karboxil csoport keletkezik):



Konkrét példák bemutatva: a lenti egyenletek a formaldehid ezüstitükör próbáját írják le. A formaldehid esetében a folyamat nem áll meg a keletkező karbonsavnál, ugyanis, mint ahogy pirossal is jelöltem, a hangyasav is tartalmaz formilcsoportot. Ezt érdemes megjegyezni, hogy

a hangyasav az egyetlen alifás karbonsav, amely tartalmaz formilcsoportot és így adja az ezüstitükör próbát.



### Fehling-próba

Ennél a kimutatásnál azt használjuk ki, hogy a formilcsoport képes az réz(II)-ionokat réz(I)-ionokká, esetleg elemi rézzé redukálni. A folyamat végére téglavörös színű réz(I)-oxid csapadék válik ki (esetlegesen a kémcső falán némi elemi réz, mindhatni réztükör is megjelenhet)

### Szükséges vegyszerek:

- Fehling I. reagens (lényegében réz(II)-szulfát)
- Fehling II. reagens (lúgos nátrium-kálium-tartarát)
- formil csoportot tartalmazó vegyület vizes oldata

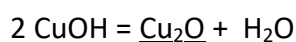
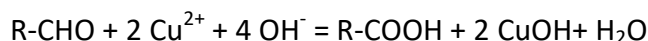
### Kivitelezés

Egy kémcsőbe öntsük a Fehling I. reagensből kb. harmad térfogatig. A kémcső tartalmához a Fehling II. reagensből annyit csepegtessünk, míg kezdetben keletkező halványkék színű réz(II)-hidroxid fel nem oldódik. Ezután a formilcsoportot tartalmazó vegyületből is adjunk a kémcső tartalmához.

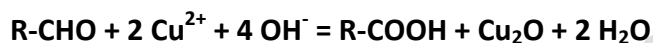
*Megjegyzés: kezdetben réz(II)-hidroxid a Fehling II. reagensben lévő hidroxid ionok hatására keletkezik. Egy idő után azért oldódik fel a keletkező csapadék, mert a réz(II)-ionok komplexbe mennek.*

A kék színű rendszert tartalmazó kémcsövet kezdjük el melegíteni Bunsen égő lángja felett. A melegítés hatására a kék színű rendszer elsőnek zöldes színű, majd végül piros színű lesz.

*Megjegyzés: melegítés hatására a formilcsoportot tartalmazó vegyülete réz(II)-ionokat réz(I)-ionokká redukálja, melyek a lúgos közegben réz(I)-hidroxid csapadékot képesek képezni. További melegítés hatására a réz(I)-hidroxid vizet veszít és réz(I)-oxidá alakul, mely piros színű.*

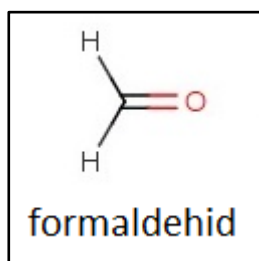


Bruttó egyenlet:



## **Fontosabb aldehidek**

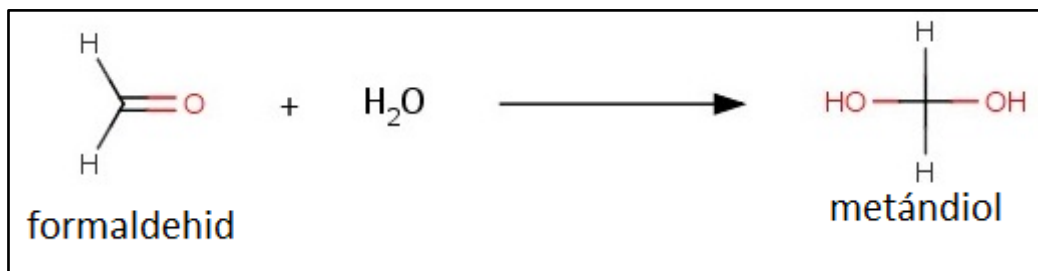
### **Metanal (formaldehid)**



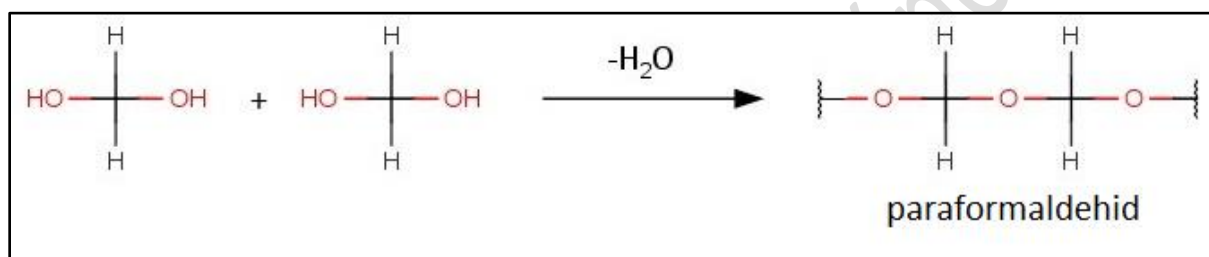
Színtelen, szúrós szagú, standard körülmények között gáz halmazállapotú anyag. Vízen nagyon jól oldódik, tömény vizes oldata 35-40%-os, és formalinnak hívják. Formalin formájában hozzák forgalomba. (A formalin általában tartalmaz 10-15% metanolt is a formaldehid stabilizálása végett.) Előállítását metanol katalitikus (katalizátor lehet például vas-oxid) oxidációjával történik.

Ha tiszta formaldehid-oldatot állni hagyunk, akkor fehér csapadék kiválását tapasztaljuk. A fehér csapadék nem más, mint a vízben nem oldódó paraformaldehid. A formaldehid az oxigén-szén  $\pi$  kötése miatt képes vízáddícióra.



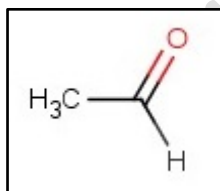


Az addíció során egy geminális diol keletkezik (metán-diol). A geminális diolok nagyon instabilak, ezért vizet adnak le, miközben a keletkező közti termékek összekapcsolódnak, létrehozva ezzel a paraformaldehidet (fehér csapadék). Melegítve a csapadék feloldódik.



A formaldehid mérgező (sejtméreg). Vizes oldatát emiatt fertőtlenítőszerként, gombaölőként és preparálószerként használják. Használatos továbbá különböző polimerek szintetizálásánál és festékek előállításánál.

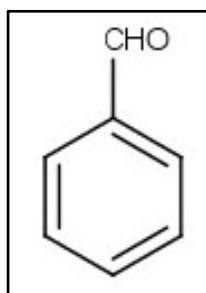
### Etanal (acetaldehid)



**Szintelen, szúrós szagú, vízben jól oldódó gáz.** Forráspontja 20 °C, ami nagyon közel van a standard hőmérsékletéhez (25 °C). **Dipólusos molekula lévén, jól oldódik vízben.** Nyílt láng használata a közelében tilos, hiszen **rendkívül gyúlékony.** A növények anyagcseréje során keletkezik, ezért például érett gyümölcsökben előfordul. **A szervezetben alkohol lebontása során közti termékként** megjelenik, ez okozza a másnaposságot.

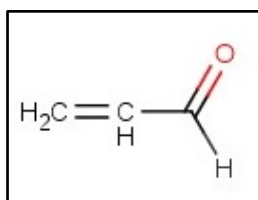
Régen a szerves vegyiparban fontos kiindulási anyag volt számos vegyület (például ecetsav) szintézise során, azonban manapság már kisebb mennyiségben használják.

### Benzaldehid



Színtelen, a ciánhoz hasonló, keserűmandula illatú folyadék. A legegyszerűbb aromás aldehyd. Vízen rosszul oldódik az aromás gyűrű jelenléte miatt, apoláris oldószerekben feloldható. A természetben kötött állapotban, a keserűmandulában fordul elő. A mandula fontos illatanyaga. Felhasználható illatanyagként illóolaj készítésére.

### Akrilaldehyd (akrolein)

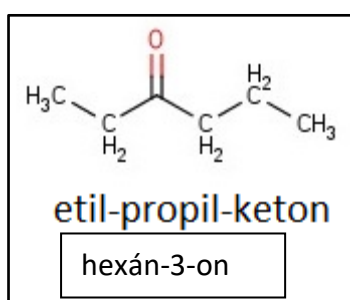


Színtelen, kellemetlen szagú, vízben jól oldódó folyadék, amely a telítetlen aldehydek legegyszerűbb képviselője. Erős mérgező. Könnyen akrilsavvá oxidálható, amely fontos műanyagipari alapanyag. Fő felhasználásának ez képezi az alapját.

## Ketonok

A ketonok olyan oxovegyületek, amelyek molekuláiban az **oxocsoport** **láncközi szénatomhoz kapcsolódik**. Láncközi szénatom lehet nyítláncú vagy gyűrűs lánc tagja. A ketonok az azonos értékű és szénatom számú **aldehydek konstitúciós izomerjei**. **Nyílt láncú, telített, egyértékű aldehydek és ketonok általános képlete a  $C_nH_{2n}O$  általános képlettel adható meg.**

### Elnevezésük

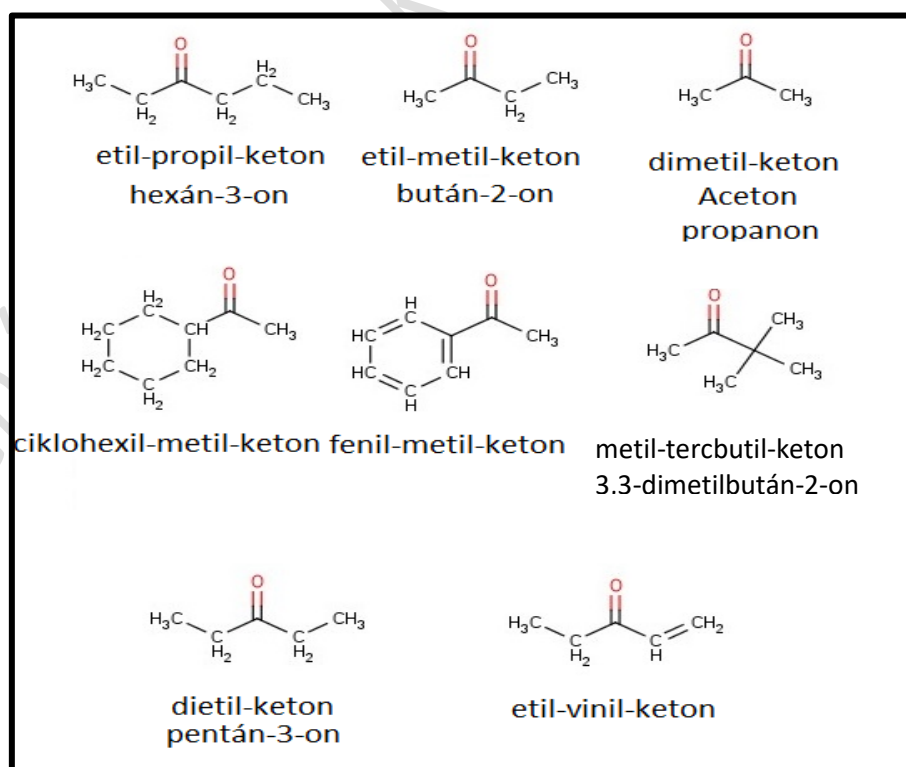


A ketonokat kétféleképpen is el lehet nevezni. Tanulmányozzuk a kétfajta elnevezési módszert a következő példán keresztül! Az első esetben az aldehydekkel analóg módon járunk el. Megkeressük azt a leghosszabb szénláncot, amelyikbe

a karbonilcsoport tartozik, és úgy számozzuk be a lánc szénatomjait, hogy az oxocsoportot hordozó szénatom a legkisebb sorszámot kapja. A név elkezdésénél az esetleges elágazásnevekkel kezdünk, mint ahogyan az eddigi esetekben is tettük. Itt azonban nincs elágazás. Látjuk, hogy a szénlánc hat szénatomból áll, tehát hexánnak felel meg. A ketonok nevében az alap szénláncot *-on* végződésel látjuk el. A vegyület nevében jelezni kell, hogy hányadik szénatomon van az oxocsoport: **hexán-3-on**. (Ezt az elnevezési módszert akkor érdemes használni, amikor az alaplánc sok vagy bonyolult elágazást tartalmaz.)

A másik módszernél az éterekhez hasonlóan járunk el. Képzeletben letakarjuk a ketocsoportot, és megvizsgáljuk, hogy milyen csoportok kapcsolódnak a letakart ketocsoporthoz. Jelen esetben egy etil- és egy propilcsoport. A csoportneveket abc-sorrendben felsorolva a keton névvel látjuk el: **etil-propil-keton**. Természetesen az éterekhez hasonlóan a ketonok estében is léteznek szimmetrikus ketonok. Ilyenkor a megfelelő csoportokat a *di-* előtaggal látjuk el: dimetil-keton. Ezt a módszert egyszerűbb ketonok elnevezése esetén érdemes használni.

A fenti elnevezések mellett számos ketonnak létezik triviális neve is: dimetil-keton= aceton.



### Molekulaszerkezet és fizikai tulajdonságok

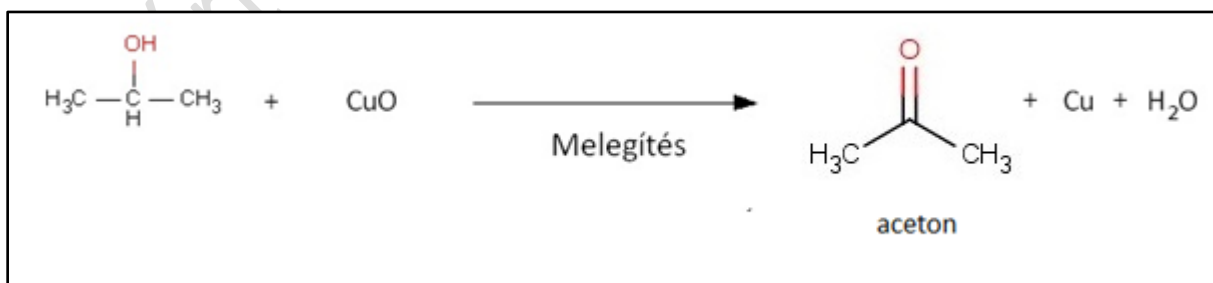
Mivel a ketonok esetében az oxocsoport láncközi vagy gyűrűs szénatomhoz kapcsolódik, ezért a **legegyszerűbb képviselő a három szénatomból álló dimetil-ke-ton**. A ketocsoport szén-oxigén kötése erősen poláris, emiatt a **kisebb szénatomszámú képviselők erősen dipólusos molekulák**, közöttük dipólus–dipólus kölcsönhatás jön létre. **Vízoldhatóságuk nagyon jó, de apoláris oldószerekben is oldódnak. A vízoldhatóság a polaritás mértékével együtt csökken a szénatomszám növekedésével.** A nagyobb szénatomszámúak már csak korlátozottan, vagy esetleg nem is oldódnak vízben. Ennek az az oka, hogy minél nagyobb a szénlánc, annál jobban kihat a molekulára annak apoláris mivolta.

**A kisebb szénatomszámúak kellemetlen szagú, áttetsző folyadékok, a nagyobbak szilárdak.** Olvadás- és forráspontjuk az azonos moláris tömegű aldehidekével közel **megegyező**. Ez azt jelenti, hogy a megfelelő moláris tömegű alkánokénál és éterekénél magasabb, de a megfelelő moláris tömegű alkoholokénál alacsonyabb.

**Legfontosabb képviselőjük a dimetil-ke-ton**, más néven aceton vagy propanon. Az aceton színtelen, kellemetlen szagú, erősen párolgó folyadék. Kémiai reakcióikat az aceton példáján célszerű szemléltetni (lásd lejjebb).

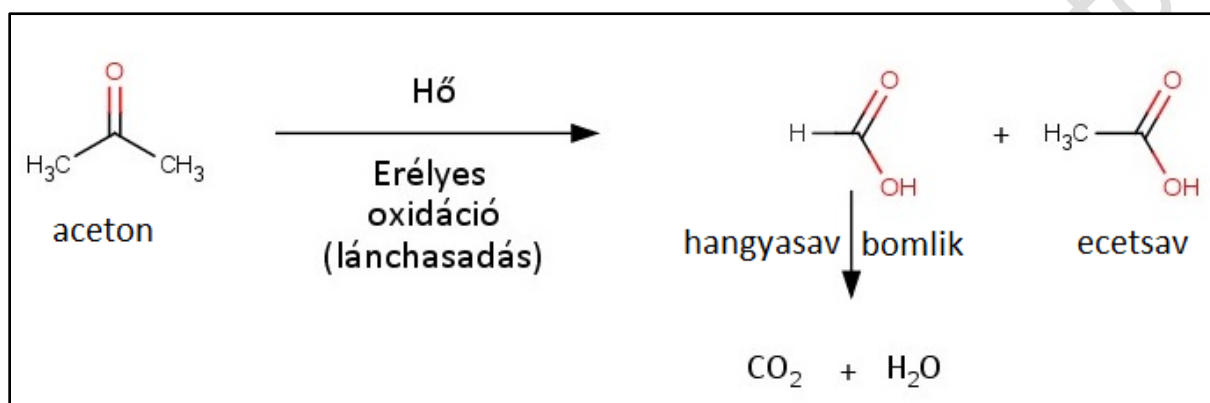
### Előállításuk

**A ketonok szekunder alkoholok enyhe oxidációja által könnyűszerrel előállíthatóak.**

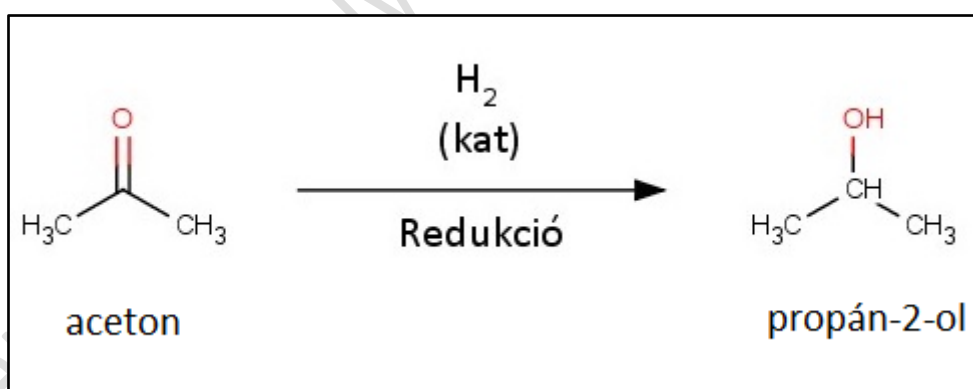


### Kémiai tulajdonságok

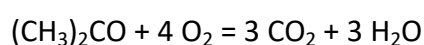
A ketonok a konstitúciós izomerjeikhez (aldehidek) képest **kevésbé reaktívak**. **Oxidációs reakcióba nagyon nehezen vihetőek**. Enyhe oxidálószernek ellenállnak. Emiatt az **ezüsttükör- és Fehling-próbát nem adják**. Ez teszi lehetővé azt, hogy meg tudjuk az aldehideket különböztetni tőlük. **Erélyes oxidáció hatására lánchasadás közben kisebb szénatomszámú karbonsavakká és szén-dioxiddá alakulnak**.



A ketonok az aldehidekkel hasonlóan redukálhatóak. **Redukciójuk során szekunder alkohol keletkezik:**



Éghetőek. **Kékes lánggal** égve szén-dioxid és víz keletkezik:



### **Előfordulás és felhasználás**

Az acetont számos területen alkalmazzák:

- általános oldószerként ipari mennyiségben;
- körömlakkle mosóként;
- disszós gázban etin elnyelésére;
- más vegyületek kiindulási anyagaként.

Lénárt Gergely kémia magánoktató