**ALDEHIDI IN KETONI**

Alkohole lahko razgradimo s katalitičnimi reakcijami na različne načine. Iz molekule alkohola lahko odcepimo molekulo vode in pridobimo nenasičene ogljikovodike. Lahko pa iz molekule alkohola odcepimo molekulo vodika :

C2H5OH → CH3-CHO + H2

etanol aldehid

Ta reakcija privede do tvorbe aldehidov. Ime tej vrsti spojin je dal značaj reakcije “alkoholus dehydrogenatus”, kar pomeni alkoholno dehidrogeniranje. Lahko tudi rečemo, da se je alkohol oksidiral do aldehida. Aldehidi in ketoni ne dajo reakcij značilnih za alkohole, ker imajo različno funkcionalno skupino. Funkcionalna skupina aldehidov in ketonov je **karbonilna skupina**, skupina =C=O.



aldehidi ketoni

Zaradi karbonilne skupine, ki je skupna tako aldehidom kot ketonom, imajo sorodne lastnosti. Aldehidi imajo na karbonilno skupino vezan radikal in vodikov atom, ketoni pa dva radikala. Aldehidi so reducenti, vodik -CHO skupine se da zlahka oksidirati, tako da nastane karboksilna skupina, ki je značilna za karboksilne kisline :



karboksilna skupina

Vodikov atom povzroča torej večjo reaktivnost aldehidov.

Splošna formula aldehidov jeR-CHO. Splošna formula ketonov jeR-CO-R ali R-CO-R1, če se radikala razlikujeta. V prvem primeru govorimo o enostavnih ali simetričnih ketonih, v drugem primeru pa o mešanih ali nesimetričnih ketonih. Ime “keton” je nastalo s popačenjem imena najenostavnejšega ketona - acetona. Tudi ketone lahko dobimo iz alkoholov, vendar je razlika v tem, da aldehidi nastajajo z oksidacijo primarnih alkoholov, ketoni pa z oksidacijo sekundarnih alkoholov :



etanol acetaldehid

(etanal)



2-propanol neobstojen aceton

intermediat (2-propanon)

Terciarni alkoholi se ne dajo oksidirati v spojine z istim številom C-atomov v molekuli. Z nadaljnjo oksidacijo aldehidov in ketonov nastajajo karboksilne kisline. Z oksidacijo aldehidov nastajajo kisline z istim številom C-atomov v molekuli, oksidacija ketonov in terciarnih alkoholov pa privede do cepitve verige C-atomov in tako nastanejo kisline z manjšim številom C-atomov. Po ženevski nomenklaturi imajo imena aldehidov končnico -al, imena ketonov pa končnico -on.

**1. Aldehidi**

Aldehidi so reducenti, kar prihaja do izraza v mnogih reakcijah :

- reducirajo amoniakalno raztopino AgNO3 do srebra

- reducirajo Fehlingovo raztopino.

**Formaldehid** ali **metanal, HCHO**, dobimo tehnično z oksidacijo metanola s kisikom iz zraka in z Cu kot katalizatorjem. Formaldehid je plin brez barve, ki se kondenzira pri –23o. Diši izredno ostro in napada sluznico nosa in oči. Dvojna vez v C=O je bistveno reaktivnejša kot pri drugih aldehidih. Zaradi tega nagiba izredno močno k polimerizaciji, tako da ga ne moremo uporabljati v utekočinjenem stanju. V vodi se pa zaradi tvorbe hidrata dvojna vez razcepi in je tako v tej obliki formaldehid obstojnejši. Zaradi tega pripravljajo iz njega 40% vodno raztopino, ki se imenuje **formalin.** Formaldehid in seveda tudi formalin sam je izredno dezinfekcijsko sredstvo, ker je močan strup za mikroorganizme (obarja njihove beljakovine). Služi za konzerviranje preparatov in tudi za pripravo mikroskopskih preparatov.

**Acetaldehid** ali **etanal**, CH3-CHO, tehnično dobimo iz acetilena in vode s pomočjo katalizatorjev. Acetaldehid je tekočina ostrega, vendar ne neprijetnega vonja. Vrelišče ima pri 21 °C in je topen v vodi. Je precej neobstojen in se nagiba k polimerizaciji in k avtooksidaciji. Polimerizacijo katalizirajo kisline. Pri tem se tvori trimerni **paraldehid** (CH3-CHO)3. Pri nizki temperaturi pa nastane tetramerni **metaldehid**. To je kristalinična snov, ki se v obliki briketov uporablja kot gorivo (“meta”). Pri gorenju razvija mnogo toplote.

1. Pare izzovejo solzenje, kihanje. Višje koncentracije povzročijo močan kašelj, glavobol, bronhitis, pljučnico. Simptomi zastrupitve po zaužitvi so podobni tistim pri zastrupitvi z etanolom.

Višji nasičeni in nenasičeni aldehidi so ponavadi zelo prijetnega vonja in se nahajajo v eteričnih oljih cvetlic. Tako npr. **citronelal** in **citral** :



citronelal



citral

Citral ustreza geraniolu in je njegov aldehid. Obe spojini se nahajata v eteričnih oljih raznih vrst citron.

**Akrolein**,

 je najenostavnejši nenasičeni aldehid. Je tekočina, ki diši neznosno ostro. Vrelišče ima pri 52 °C. Nastaja pri nepopolnem izgorevanju lesa in močnem segrevanju masti. V prvi svetovni vojni so to spojino uporabljali kot solzivec. Dodajajo ga k 1 % metilkloridu v hladilnih napravah, kot “svarilni plin”.

1. Akrolein je zdravju precej škodljiv. Pare močno nadražijo sluznico (povzročajo laringitis, bronhitis, pljučnico), sledi zaspanost, občutek pritiska v glavi ter nezavest. Po zaužitju sledi bruhanje, diareja, večje količine pa povzročijo nepravilno cirkulacijo.

**Benzaldehid**, C6H5-CHO, je najpomembnejši ciklični aldehid. Tehnično ga pridobivamo s katalitično oksidacijo toluena. V naravi se nahaja v glikozidu amigdalinu, katerega molekula je sestavljena iz benzaldehidcianhidrina

 in sladkorne komponente. Amigdalin se nahaja v grenkih mandeljnih, koščicah marelic, breskev, sliv itd. Benzaldehid je brezbarvna, oljasta tekočina, ki diši po grenkih mandeljnih. Vrelišče ima pri 179 °C.

**2. Ketoni**

V nasprotju z aldehidi ne reagirajo s šibkimi oksidacijskimi sredstvi, ne reducirajo amoniakalne raztopine AgNO3, niti Fehlingove raztopine. Z močnejšimi oksidacijskimi sredstvi pa reagirajo počasi, pri tem se razcepi veriga C-atomov in nastanejo karboksilne kisline.

Primer : oksidacija acetona

CH3-CO-CH3 + 3O → CH3-COOH + HCOOH

aceton ocetna kislina mravljična kislina

**Aceton** ali **dimetil-keton** ali **propanon**, CH3-CO-CH3, je brezbarvna, lahko gibljiva tekočina z vreliščem pri 56 °C. Ima poseben vonj in se meša z vodo vendar ne tako dobro kakor nižji alkoholi. Je izborno topilo za mnoge organske snovi.

Aceton nastaja pri abnormalni razgradnji maščobnih kislin pri ljudeh, bolnim za sladkorno boleznijo. Nastaja z dekarboksilacijo acetocetne kisline in se pojavlja v seču.

Velike količine acetona porablja industrija acetatne svile kot topilo za celulozni acetat, zatem industrija brezdimnega smodnika za želatiniranje nitroceluloze. Uporablja se tudi kot izhodna surovina za proizvodnjo številnih kemikalij.

1. Vdihavanje par povzroča glavobol, bronhitis in bruhanje, poživitev, narkozo. Smrt v komi. Pogoste so poškodbe jeter in ledvic.

**Acetofenon** ali **metil-fenil-keton**, C6H5-CO-CH3, dobimo v katranu črnega premoga. Je brezbarvna tekočina, ki kristalizira pri 20,5 °C. Raztaplja številne organske snovi. Diši prijetno in ima hipnotične lastnosti, zato so včasih acetofenon uporabljali kot uspavalno sredstvo. Služi kot izhodna snov za proizvodnjo številnih spojin, med drugim tudi solzivca kloracetofenona.

Višji ketoni alifatske vrste, nasičeni kot nenasičeni, imajo karakterističen vonj in se nahajajo deloma v naravi, deloma pa jih pridobivajo sintetično. Uporabljajo jih kot dišave.

Od cikloheksanskih derivatov omenjamo keton **menton** in njegova dva najbližja sorodnika. To sta pripadajoča ogljikovodik **mentan** in alkohol **mentol**.



mentan mentol menton

1-metil-4-izpropil- 1-metil-4-izopropil- 1-metil-4-izopropil-

cikloheksan cikloheksanol cikloheksanon

**Mentan** je brezbarvna tekočina, ki diši po janežu. Je pomembna osnovna snov številnih naravnih kafer in terpenov.

**Mentol** se nahaja v poprovi meti. Vonj poprove mete izvira v glavnem od mentola in po njegovi vsebnosti se ocenjuje kvaliteta le-te. Kristalizira v brezbarvnih iglastih kristalih, ki imajo tališče pri 42 °C. V vodi je slabo topen, v etanolu pa dobro. Uporablja se v živilski industriji (izdelovanje sladkorčkov in likerjev), pri izdelovanju ustnih vod, v farmaciji ter kot dezinfekcijsko sredstvo v kozmetiki.

1. Mentol zvišuje krvni tlak, deluje na želodec in črevesje in spodbuja tvorbo žolča.

**Menton**, se ravno tako nahaja v poprovi meti, diši podobno kot mentol. Je tekočina grenkega okusa z vreliščem pri 210 °C. Slabo je topen v vodi, dobro v alkoholu.

Vonj vijolic izvira v glavnem od **jonona** in **irona**. Ketonska skupina je v stranski verigi. Poznamo dva izomerna jonona α- in β-jonon in tri izomerne irone α-,β- in γ-iron. Vse tri izomere se med sabo razlikujejo po položaju dvojne vezi.

 

α-jonon α-iron

V naravi se nahaja β-jonon in vsi trije ironi, sintetsko pa dobimo zmes α- in β-jonona, ki se uporablja v parfumeriji.

Značilno ogrodje C-atomov, sestoječe iz dveh obročev, ima molekula ketona **kafre** in njej ustreznega alkohola **borneola** :

 

kafra borneol

**Kafra** kristalizira v belih kristalih s tališčem pri 178 °C. Vrelišče ima pri 209 °C. Ima visok parni tlak, tako da na zraku precej hitro hlapi. Nahaja se v kafrovcu, lahko pa jo pridobimo tudi sintetično. Je slabo topna v vodi, dobro v alkoholu. Uporablja se v medicini in za pripravo celuloida.

1. Deluje močno nadražujoče. Po zaužitju sledi glavobol, žgoči občutek v grlu in želodcu, bruhanje, žeja, piskanje v ušesih, zvišan srčni utrip, tresenje, krči, popolno pomankanje kisika in končno kolaps.

**Borneol** se nahaja v bornejskem kafrovcu. Je kristalinična snov s tališčem pri 208 °C in vreliščem pri 210 °C. Manj je hlapen kot kafra.

Alifatski ketoni, ki imajo daljšo verigo C-atomov in na koncu skupino

-COCH3, imajo neprijeten vonj po zažgani masti. Tvorijo se v maščobah, ki postajajo žarke in povzročajo zoprn vonj pokvarjenih maščob (ketonska žarkost).