

TARTU ÜLIKOOL
TEADUSKOOL



SISSEJUHATUS ORGAANILISSE KEEMIASSE

Kaido Viht

Õppematerjal TÜ teaduskooli õpilastele

Tartu 2016

1. Aatomiehitus ja keemiline side

Orgaaniliste ühendite struktuurides on enamlevinud elementideks mittemetallid: H, teisest perioodist C, N, O. Samuti omab tähtsat rolli halogeenide rühm. Elementide võimalikud valentsolekud on enamasti määratud nende valentskihi elektronstruktuuri poolt. Keemik G.N. Lewis pakkus 20. Sajandi alguses välja viisi aatomituuma ümbritsevate valentselektronide kujutamiseks. Lewis valemites (e täppvalemites) tähistatakse iga valentselektroni punktiga. Üksik punkt elemendi sümboli juures tähistab paardumata elektroni, punktipaar aga elektronpaari. Eelpoolloetletud elementide elektronkonfiguratsioonid ja neile vastavad Lewis sümbolid on esitatud tabelis:

Element	Elektronvalem	Valentskihi ruutskeem	Paardumata elektrone väliskihis	Lewis valem	Elektro-negatiivsus
H	$1s^1$	\uparrow	1	H·	2,20
C	$1s^2 2s^2 2p^2$	$\uparrow\downarrow$ \uparrow \uparrow	2	$:\dot{C}\cdot$	2,55
N	$1s^2 2s^2 2p^3$	$\uparrow\downarrow$ \uparrow \uparrow \uparrow	3	$:\dot{N}\cdot$	3,04
O	$1s^2 2s^2 2p^4$	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ \uparrow	2	$:\ddot{O}\cdot$	3,44
F	$1s^2 2s^2 2p^5$	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ \uparrow \uparrow	1	$:\ddot{F}\cdot$	3,98

Valentssidemete teooria kohaselt kujutab kovalentne side endast kahe aatomituuma vahel jagatud elektronpaari, mis asub nende aatomite valentskihi aatomorbitaalide kattumisel (liitumisel) moodustunud ja mõlema tuuma mõjusfääris oleval molekulaarorbitaalil. Lihtsustamise huvides tähistatakse keemilisi sidemeid elemendisümbolite vahel paiknevate kriipsudega, iga kriips tähistab ühte jagatud elektronpaari. Kovalentne side saab moodustuda, kui mõlemal kattuv orbitalil on üks paardumata elektron. Teatud juhtudel saab kovalentne side moodustuda aga ka vaba orbitaali ja elektronpaariga täidetud orbitaali kattumisel. Viimast sideme moodustumise mehhanismi nimetatakse

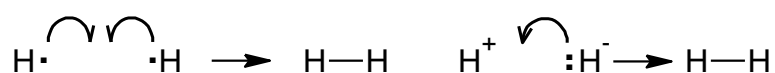
doonor-aktseptormehhanismiks, sest üks osake on elektronpaari loovutaja e doonor, teine aga vastuvõtja e aktseptor. Doonor-aktseptormehhanismi järgi moodustunud side on samaväärne kahe paardumata elektroniga osakese kombineerumisel tekkiva keemilise sidemega. Näiteks vesiniku molekul tekib, kui ühinevad kaks vesiniku aatomit, aga ka siis, kui reageerivad omavahel vesinikkatsoon (e prooton, kuna looduslik vesinik on ülekaalukalt ¹H-isotoop e prootium) ja hüdriidioon:



Paardumata elektronide arvu järgi valentskihis saab hästi ennustada elemendi valentsi. Oktetireegli kohaselt (mis kehtib hästi teise perioodi elementide korral) aatomid loovutavad või liidavad keemilise sideme moodustamiseks elektrone, et saavutada vääriskaasi elektronstruktuurile vastav täidetud valentskiht. Esimese perioodi elementidel on täidetud valentskihis kaks elektroni, teiste elementide korral kaheksa elektroni. Viimasest tuleneb ka oktetireegli nimetus. Nii loovutab madala elektronegatiivsusega naatrium elektroni, et saavutada neooni elektronkonfiguratsioon, suure elektronegatiivsusega kloor aga liidab elektroni ja omandab argooni elektronkonfiguratsiooni. Doonor-aktseptormehhanismi järgi sideme moodustamise võimalikkus ei sõltu üksnes elektronpaari olemasolust valentskihis, vaid ka sellest, kui hästi antud element saab seda sideme moodustamiseks kasutada. Näiteks lämmastik moodustab neljanda keemilise sideme vaba elektronpaari arvelt, halogeenidel aga sellist kalduvust pole, rääkimata vääriskaasidest, mille reaktsioonivõime on nullilähedane.

Kovalentse sideme moodustumisele vastupidises suunas kulgeb sideme katkemine. Homolüütilise (e mittepolarse) katkemise korral tekib kaks paardumata elektroniga osakest – radikaali. Heterolüütilise (e polarse) katkemise korral jääb elektronpaar ühe lahkuva osakese valdusse, teine osake aga jääb tühja orbitaaliga.

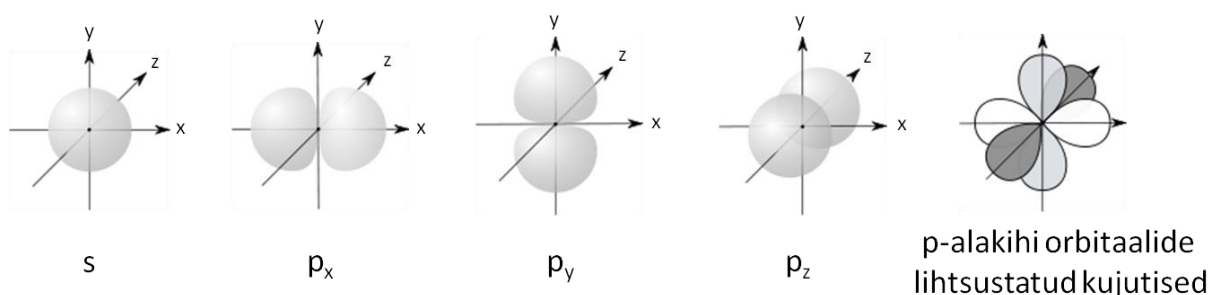
Elektronide liikumist keemiliste sidemete tekkel, katkemisel ja ümberkorraldumisel saab tähistada kõverate nooltega. Üksiku elektroni liikumist tähistab pooliku, elektronpaari liikumist aga terve otsaga nool. Vesiniku tekkereaktsioonil liiguvad elektronid või elektronpaar kahe aatomi vahele, keemilisse sidemesse:



Keemilise sideme katkemisel liiguvad elektronid või elektronpaar keemilisest sidemest aatomi valdusse:

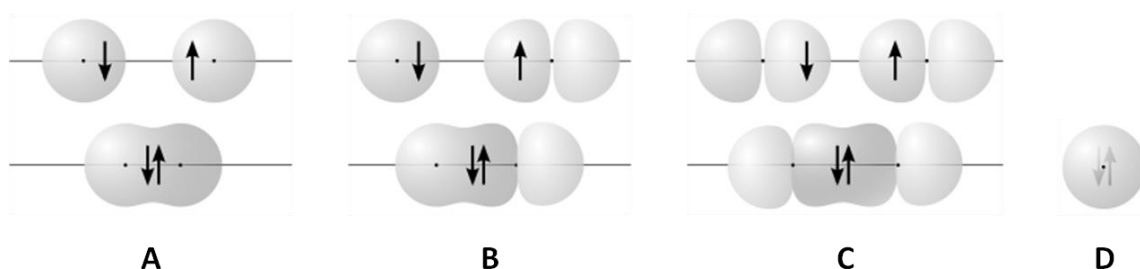


Orbitaal defineerib ruumiosa, milles elektroni leidumise tõenäosus on suurim. s-alakiht koosneb ühest s-orbitaalist, millel on sfääriline geometria – elektronpilv on ühtlaselt jaotunud ümber tuuma. p-alakihil on kolm võrdse energiaga hantlikujulist p-orbitaali, orienteeritud kolme ruumikoordinaadi sihis, mille tõttu neid tähistatakse ka p_x , p_y ja p_z (joonis 1). Iga p-orbitaal koosneb kahest osast ehk elektrontiheduse paisust, ning nende paisude vahel – aatomituumas – on elektroni leidumise tõenäosus null.

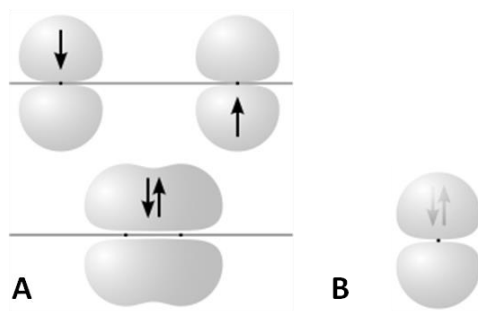


Joonis 1. s- ja p-tüüpi aatomorbitaalide geomeetriselised kujud. Aatomituum paikneb koordinaatide alguspunktis.

Keemilist sidet, mis tekib aatomorbitaalide kattumisel aatomituumi ühendava telje sihis, nimetatakse σ -sidemeks (sigmasidemeks). Sigmaside võib moodustuda näiteks kahe s-orbitaali, s- ja p-orbitaali või kahe p-orbitaali otsapidi kattumisel (joonis 2). Kõigil juhtudel moodustub kahe aatomituuma vahel jagatud silindrilise sümmeetriaga elektronpilv, kus elektrontihedus on suurim aatomtuumade vahelises alas. Silindrilisest sümmeetriast tuleneb, et üle sigmasideme ühendatud rühmad saavad üksteise suhtes pöörelda ilma, et orbitaalide kattumine väheneks ja side katkeks. Kõik üksiksidemed on σ -sidemed.



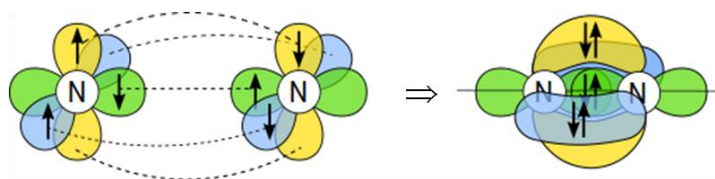
Joonis 2. σ -sideme moodustumine kahe s-orbitaali (A), s- ja p-orbitaali (B) ja kahe p-orbitaali (C) kattumisel, vaadatuna küljelt (A-C) või piki tuumi ühendavat telge (D).



Joonis 3. π -sideme moodustumine vaadelduna küljelt (A) või piki tuumi ühendavat telge (B).

Keemilist sidet, mis tekib kahe p-orbitaali külgepidi kattumisel, nimetatakse π -sidemeks (piisidemeks). Erinevalt σ -sidemest on π -sidemel kaks orbitaalide kattumisala, kahel pool tuumi ühendavat telge. Nii koosneb ka π -orbitaal kahest paisust (joonis 3), tegemist on aga ikka ühe keemilise sidemega. Orbitaalide kattumisala on π -sideme korral väiksem, jagatud elektronpaar ei paikne tuumadevahelises alas ja on tuumadega nõrgemini seotud. Selle tõttu on π -side nõrgem kui σ -side. Kuna p-orbitaalid kattuvad ühes tasandis, ei saa molekuli osad ümber π -sideme vabalt, st ilma π -sidet katkestamata, pöörelda.

Vaatleme kahe lämmastiku aatomi liitumist molekuliks. Lämmastiku igal p-orbitaalil on üks jagamata elektronpaar. Tuumadevahelises sihis orienteeritud p-orbitaalid annavad kattumisel σ -sideme. Ülejäänud kaks p-orbitaali paiknevad tuumadevahelise sihi suhtes risti ja saavad kattuda külgepidi. Sedasi tekibki lämmastiku molekuli moodustumisel üks sigmaside ja kaks piisidet, mis annab kokku kolmiksideme (joonis 4).



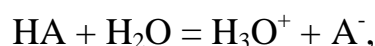
Joonis 4. Lämmastiku molekulis on üks σ -side (tähistatud rohelisega) ja kaks π -sidet (tähistatud sinise ja kollasega).

Kokkuvõtlikult:

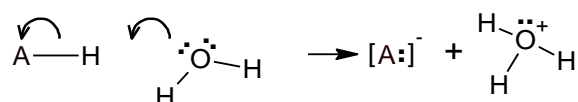
- üksikside on σ -side
- kaksiksides koosneb ühest σ -sidemest ja ühest π -sidemest. Kaksiksides on tugevam kui üksiksides, kuid selle täielikuks lõhkumiseks kulub vähem energiat kui kahe üksiksideseme lõhkumiseks.
- kolmikside koosneb ühest σ -sidemest ja kahest π -sidemest. Kolmikside on tugevam kui üksiksides, kuid nõrgem, kui kolm üksiksideset.

2. Orgaanilistes ühendites enamlevinud elementide valentsolekud

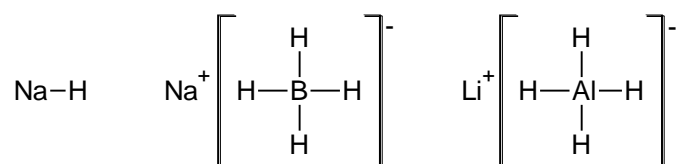
Vesinik saab ühe paardumata elektroni arvelt anda ühe keemilise sideme. Lisaks saab vesinik esineda ka katiooni ja aniooni kujul, nagu eelpool näidatud. Kuigi prootonit ja hüdrüidiooni kohtab vabal kujul üksnes ekstreemtingimustes, on nende formaalne esitus reaktsioonivõrrandites üsna sagedane. Prooton eraldub happe dissotsiatsioonil, kuid jääb seotuks solvendi (lahusti) molekulidega. Näiteks happe dissotsiatsioon vesilahuses kujutab endast prootoni ülekannet happe molekulilt vee molekulile (ehk hape protoneerib vee molekuli), mille tulemusena tekib hüdroniumkation H_3O^+ :



kus A on happejääkioon, ehk:



Orgaanilises sünteesis omavad aga reagentidena suurt tähtsust anorgaanilised hüdriidid, kus vesinik on seotud vähem elektronegatiivse elemendiga ning omab seetõttu negatiivset osalaengut. Vesiniku oksüdatsiooniaste hüdriidides on -1 ja nad käituvad redutseerijateks. Sellisteks redutseerijateks on näiteks naatriumhüdriid (NaH), naatriumborohüdriid (NaBH_4) ja liitiumalumiiniumhüdriid (LiAlH_4):



Süsinikul on valentskihis kaks paardumata elektroni ning tühi p-orbitaal, kuid keemiliste sidemete moodustamisel toimub süsiniku aatomi ergastamine, mille käigus üks elektron liigub 2s-orbitaalilt 2p-orbitaalile:



Ergastatud süsiniku (C^*) valentskihis on neli paardumata elektroni, mis annab võimaluse moodustada neli kovalentset sidet. Kuigi ergastamiseks kulub energiat, sest p-orbitaalid on kõrgema energiaga kui s-orbitaalid, on energiatega vahe küllaltki väikene võrreldes kasuga, mida saadakse rohkemate keemiliste sidemete moodustamisest. Süsiniku aatomi ergastatud oleku

elektronkonfiguratsioon on võrdlemisi unikaalne, kuna peale süsiniku on veel vaid vesinik, mille kõik välise elektronikihi orbitaalid on täidetud paardumata elektronidega. Alates kolmandast perioodist sellist võimalust enam pole, kuna lisandub 3d-orbitaal, mis aga hakkab täituma alles pärast 4s-orbitaali. Sobiva aatomiraadiuse tõttu saab süsinik anda ka kordseid sidemeid. Samas rühmas järgmine element räni on juba suurema raadiusega, mille tõttu p-orbitaalid ei kattu π -sidemete moodustamiseks piisavalt.

Niisiis on süsinik valdavalt neljavalentne ja saab anda (joonis 5):

- neli üksiksidet
- kaks üksiksidet ja kaksiksideme
- ühe üksik- ja ühe kolmiksideme
- kaks kaksiksidet.



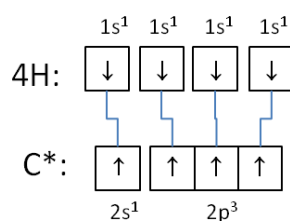
Joonis 5. Süsinik on valdavalt neljavalentne. Ruumilisuse näitamiseks kasutatakse kiilukujulisi sidemeid: rasvane kiil kulgeb joonise tasapinnal paiknevast süsinikust ettepoole, viirutatud kiil aga tahapoole.

Süsiniku kohta teame me järgmist:

- nelja üksiksidemega seotud süsinik on tetraeedriline. Nurk keemiliste sidemete vahel on $109,5^\circ$. Kui süsiniku küljes on identsed rühmad, nagu näiteks metaanis, siis on kõik neli sidet sama pikkusega. Kui molekulis pole teisi ruumilisi takistusi, saavad molekuli osad üksteise suhtes ümber C–C-sideme pöörelda, sidet katkestamata.
- süsinikud, mis on seotud kaksiksidemega, on tasapinnalise geomeetriaga. Nurk keemiliste sidemete vahel on 120° . Kaksiksideme täielikuks lõhkumiseks kulub vähem energiat kui kahe üksiksideme lõhkumiseks, seega on kaksikside suurema reaktsioonivõimega kui üksikside. Kaksikside ei luba sellega seotud rühmadel üksteise suhtes pöörelda.
- süsinikud, mis on seotud kolmiksidemega, on lineaarse geomeetriaga. Nurk keemiliste sidemete vahel on 180° . Kolmiksideme täielikuks lõhkumiseks kulub vähem energiat kui kolme üksiksideme lõhkumiseks.

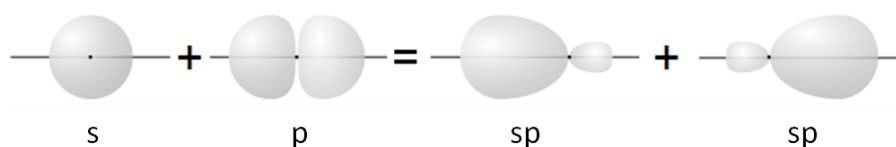
- sidemed aatomite vahel on seda lühemad, mida suurem on sidemete kordsus. Keemiliste sidemete pikkuste avaldamiseks on mugav kasutada ühikut ongström (Å, rootsi füüsiku Anders Jonas Ångströmi auks), mis on võrdne 0,1 nanomeetriga (nm) ehk 100 pikomeetriga (pm). Etaanis on süsinikevahelise sideme pikkus 1,54 Å, eteenis 1,33 Å ja etüünis 1,2 Å.

Nagu näeme, on süsinik-süsinik-sidemete jäikus (pöörleb – ei pöörle) heas kooskõlas ettekujutusega aatomitevahelistest sigma- ja piisidemetest. Probleem tekib aga sidemetevaheliste nurkade ja pikkustega. Metaani molekulis peaks olema kolm ühesugust sidet (süsiniku p-orbitaalide ja vesinike vahel) ning üks teistsugune side (mõlema aatomi s-orbitaalide vahel):



Lisaks, kuna p-orbitaalid on omavahel risti, peaks vähemalt kolme süsinik-vesinik σ -sideme vahel olema 90-kraadine nurk. Tegelikult aga on kõik sidemed ühepikkused ja sidemetevahelised nurgad ühesuured: vesinikud asuvad korrapärase tetraeedri tippudes.

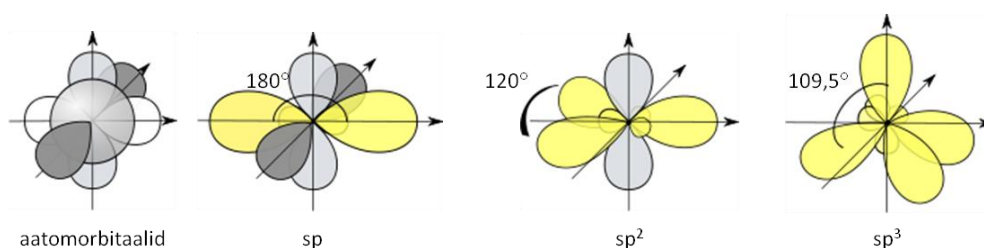
Vastuolust eksperimentaalandmete ja teooria vahel aitab meid välja orbitaalide hübridisatsiooni mudel. Hübridisatsioonimudeli kohaselt keemilise sideme moodustumise käigus valentskihi s- ja p-orbitaalid kombineeruvad e hübridiseeruvad. Hübridisatsioonil jääb orbitaalide üldarv samaks: ühe s- ja ühe p-orbitaali liitumisel tekib kaks ühesuguse energiaga sp-hübriidorbitaali (joonis 6). Jooniselt näeme, et hübriidorbitaalide elektrontihedus pole tuuma suhtes enam sümmeetriline, vaid on koondunud ühele poole tuuma. See annab võimaluse suuremaks kattumiseks teise aatomi orbitaaliga, mis annab tugevama keemilise sideme.



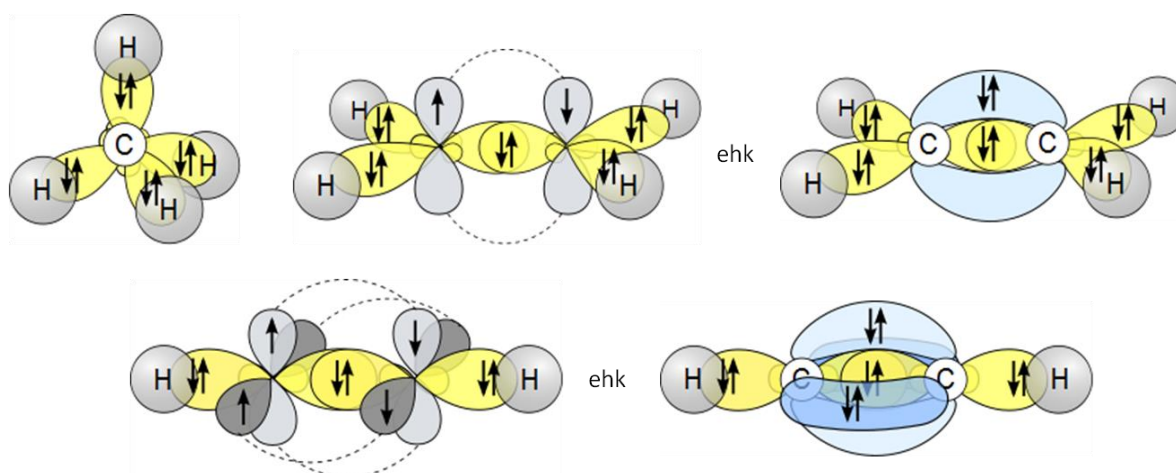
Joonis 6. s ja p-orbitaali hübridisatsioon.

s- ja p-orbitaalide hübridiseerumisel on kolm võimalust (joonis 7):

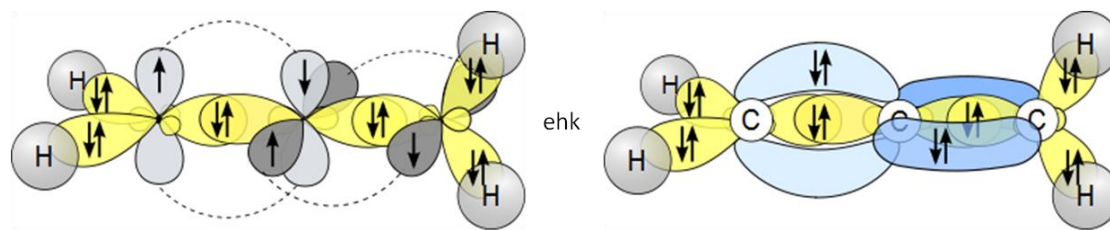
- 1) sp-hübridisatsiooni korral hübridiseeruvad s- ja üks p-orbitaal. Tekib kaks samal sirgel asuvat sp-hübriidorbitaali. Ülejäänud kaks p-orbitaali ei hübridiseeru ja paiknevad hübriidorbitaalide sihi suhtes risti.
- 2) sp²-hübridisatsiooni korral hübridiseeruvad s- ja kaks p-orbitaali ning tekib kolm hübriidorbitaali, mis asuvad samas tasapinnas. Hübridiseerumata p-orbitaal on selle tasapinna suhtes risti.
- 3) sp³-hübridisatsiooni korral hübridiseeruvad s- ja kõik kolm p-orbitaali, andes neli hübriidorbitaali.



Joonis 7. Hübiidorbitaalid on tähistatud kollase, hübridiseerumata orbitaalid halli värviga.



Joonis 8. Nelja üksiksidemega seotud süsinik on sp³-hübridisatsiooniolekus, nagu metaanis. Kaksiksidemega seotud süsinikud on sp²-hübridisatsiooniolekus, nagu eteenis. Kolmiksidemega on seotud sp-süsinikud, nagu etüünis. Kollasega on tähistatud hübriidorbitaalid, mis annavad kattumisel teise süsiniku hübriidorbitaali või vesiniku s-orbitaaliga (hall) sigmasidemed. Sinisega on tähistatud piisidemed.

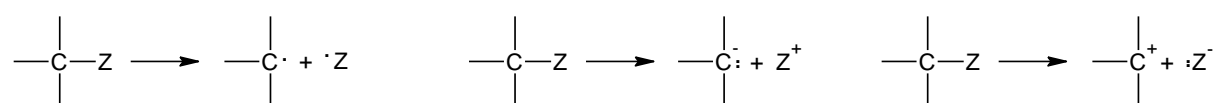


Joonis 9. Orbitaalide kattumine alleeni ($\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$) molekulis.

Keemilise sideme moodustumine kahe hübriidorbitaali kattumisel annab σ -sideme. sp - ja sp^2 -hübriidisatsioonis mitteosalevad p -orbitaalid osalevad π -sidemete moodustumises. Niisiis on nelja üksiksidemega seotud süsinik sp^3 -hübriidisatsiooni olekus, kaksiksidemega on seotud sp^2 - ja kolmiksidemega sp -süsinik (joonis 8).

Kahe kaksiksidemega seotud süsinik on sp -hübriidiseerunud, nagu näiteks keskmine süsinik alleeni (propadieen) molekulis. Keskmine süsinik annab sigma- ja piisideme kummagi otsmise süsinikuga, mis on sp^2 -hübriidiseerunud, moodustades lineaarse süsinikskeleti (joonis 9). Kuna sp -süsiniku hübriidiseerumata p -orbitaalid paiknevad üksteise suhtes 90-kraadise nurga all, on ka piiorbitaalide tasapinnad üksteise suhtes risti, meenutades keti lülisid. Sel põhjusel on alleeni molekulis ahela otstes olevad CH_2 -rühmad üksteise suhtes ristuvatel tasapindadel. Kumuleeni (butatrieen) molekulis, kus nelja süsiniku vahel on kaksiksidemed, paiknevad kõik aatomid aga taas samas tasapinnas jne.

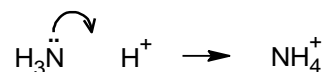
Kui kovalentne side süsiniku ja sellega seotud aatomi vahel katkeb homolüütiliselt, tekib süsinikradikaal. Kui side katkeb heterolüütiliselt, tekib kas vaba (st sidemes mitteosaleva) elektronpaari ja negatiivse laenguga karbanioon, või vaba orbitaali ja positiivse laenguga karbokatioon:



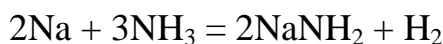
Nii süsinikradikaal, karbokatioon kui ka karbanioon on üldjuhul kõrge reaktsioonivõimega osakesed, mis tekkivad keemilise reaktsiooni käigus ning reageerivad kohe edasi. Nende teke aitab aga mõista keemilise reaktsiooni seaduspärasusi.

Lämmastiku valentskihi s -orbitaalil on elektronpaar ning kõik p -orbitaalid on täidetud paardumata elektronidega. Viimaste arvelt saab lämmastik moodustada kolm kovalentset sidet. Kuna kõik valentskihi orbitaalid on asustatud, sest vabu d -orbitaale teise perioodi elementidel pole, ei saa lämmastik analoogselt

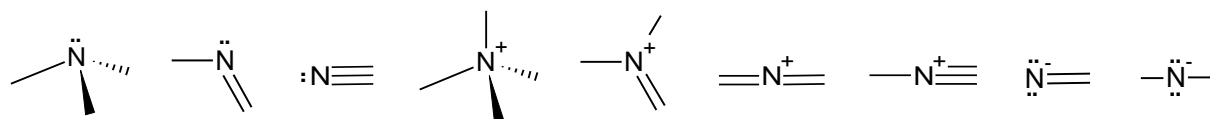
süsinikuga keemilise sideme moodustumiseks ergastuda. Küll aga on lämmastikule iseloomulik keemilise sideme moodustamine doonor-aktseptormehhanismi järgi, kasutades s-orbitaalil olevat elektronpaari. Erinevalt aga süsinikust on nelja sidemega seotud lämmastik positiivse laenguga, kuna loovutab sidemesse terve elektronpaari. Selle näiteks on ammoniaagi (või amiini) molekulist ammooniumkatiooni moodustumine prootoni sidumisel:



Kui ammoniaagi (või amiini) molekulist prooton aga eemaldada, saame tugevate aluseliste omadustega kahe sideme ja negatiivse laenguga amiidaniooni. Amiidioon esineb näiteks leelismetalli amiidide (nt naatriumamiidi Na^+NH_2^-) koostises:

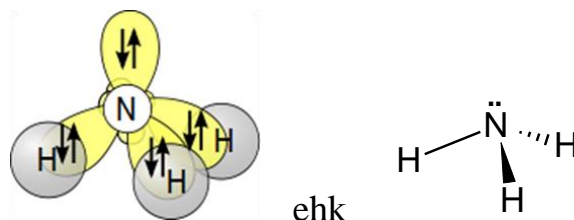


Lämmastikku sisaldavate struktuuride mitmekesisust suurendab kordsete sidemete võimalus (joonis 10).



Joonis 10. Lämmastik on ühendeis enamasti kolme sideme ja vaba elektronpaariga, nelja sideme ja positiivse laenguga või kahe sideme ja negatiivse laenguga.

Sarnaselt süsinikuga on ka lämmastik ühendites hübridiseerunud olekus. Näiteks ammoniaagi molekulis on sp^3 -lämmastik. Kolm hübriidorbitaali moodustavad vesinikega sigmasidemed, ühel hübriidorbitaalil paikneb aga vaba elektronpaar. See on kooskõlas ammoniaagi molekuli püramiidja geomeetriaga, aatomid paiknevad püramiidi tippudes ning vaba elektronpaar osutab püramiidi tipust väljapoole:

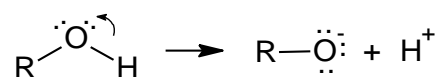


Ammooniumkatioon on aga korrapärane tetraeeder. Selle struktuuris on kõik N–H -sidemed võrdsed – tagantjärele ei saa kindlaks teha, milline side tekkis doonor-aktseptormehhanismi järgi. Lämmastiku vaba elektronpaar mängib ka olulist rolli vesiniksidemete moodustumisel.

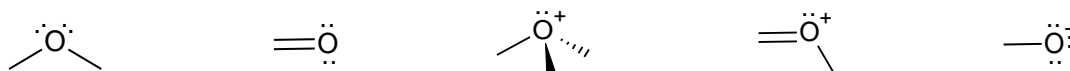
Hapniku valentskihis on kaks jagamata elektronpaari, mille tõttu hapnik saab anda kaks üksiksidet või ühe kaksiksideme.

Ka hapnik saab moodustada keemilise sideme valentskihi vaba elektronpaari arvelt – sel juhul moodustub kolme sideme ja positiivse laenguga hapnikku sisaldav oksooniumioon. Oksooniumioon tekib näiteks siis, kui kahe sidemega seotud hapnik protoneerida. Tuntum näide selle kohta on vee molekuli protoneerumisel hüdrooniumiooni moodustumine hapete vesilahuses (vaata võrrandit ülalpool), aga taolised osakesed on ka mitmetes reaktsioonides vaheühenditeks. Võrreldes vaba elektronpaariga lämmastikuga on kahevalentse hapniku võime prootonit siduda aga märksa madalam (hüdrooniumioon käitub märksa tugevama happena kui ammooniumioon ehk vesi on märksa nõrgem alus kui ammoniaak). Hapniku vabad elektronpaarid omavad suurt tähtsust ka vesiniksidemete moodustamisel.

Ühe sidemega seotud hapnik on negatiivselt laetud, näiteks alkoksiidanioonis, mis tekib alkoholi OH-rühma dissotsiatsioonil:



Hapniku võimalikud esinemisviisid ühendites on kokku võetud joonisel 11.

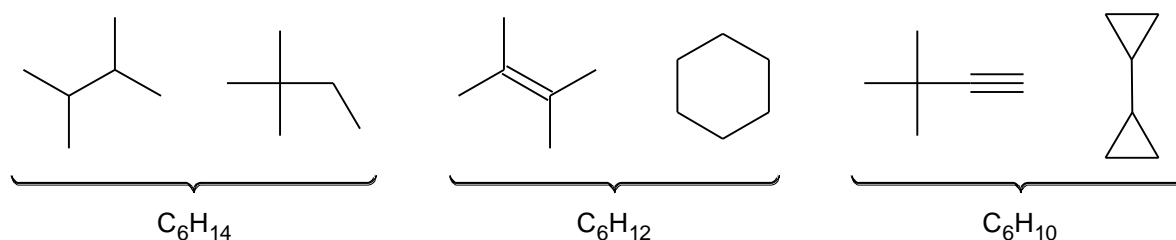


Joonis 11. Hapnik on ühendeis enamasti kahe sidemega, kolme sidemega ja positiivse laenguga või ühe sideme ja negatiivse laenguga.

Halogeenide valentskihi üldvalem on ns^2np^5 , kus n on valentskihi number. Ühe paardumata elektroni tõttu on halogeenide tüüpiline valents 1. Halogeenidel pole kalduvust valentskihi elektronpaaride arvelt sidemeid moodustada, nagu on iseloomulik lämmastikule ja mis on võimalik hapnikul. Nagu hiljem näeme, omavad halogeenide vabad elektronpaarid siiski mõju molekulide elektronstruktuuri kujundamisel. Küll aga on halogeenidel alates kloorist d -orbitaalid, mis annavad süsinikuga analoogselt võimaluse elektronstruktuuri ergastumiseks ja rohkemate valentselektronide kasutamiseks sidemete moodustamisel (hübriidisatsioonist võtavad sel juhul osa ka d -orbitaalid). Kõrgemavalentseid halogeeniühendeid me käesolevas õppematerjalis lähemalt ei vaatle.

3. Summaarsele valemile vastavate struktuurivalemite tuletamine

Võttes arvesse eelpooltoodud võimalikke aatomite konfiguratsioone, on võimalik joonistada summaarsele valemile vastavate isomeeride struktuurivalemid. Küllastunud atsüklilised süsivesinikud omavad summaarset valemit C_nH_{2n+2} . Ahela hargnemine summaarset valemit ei muuda, kuid iga kordse sideme lisandumise või ahela tsükliseerumise arvelt väheneb vesinike arv kahe võrra:



Summaarse valemiga pole ka vahet, kas kordne side või tsüklil kaasaob struktuuris olevat heteroatomit (heteroatomiks nimetatakse orgaanilise aine struktuuri kuuluva elemendi aatomit, mis pole süsinik ega vesinik) või üksnes süsinikke – seda küll tingimusel, et elementide valentsid ühendis ei muutu. See annab meile lihtsa võrrandi, mille abil arvutada ühendis esinevate kaksiksideme ekvivalentide arvu. Kaksiksideme ekvivalentiks (*double bond equivalent*, DBE) nimetatakse π -sidet või tsüklit ning nende arv leitakse võrrandist:

$$DBE = N_C + 1 - \frac{N_{(H+Hal)} - N_N}{2},$$

kus N_C on süsinike arv, N_{H+Hal} vesinike ja halogeenide arv ning N_N lämmastike arv.

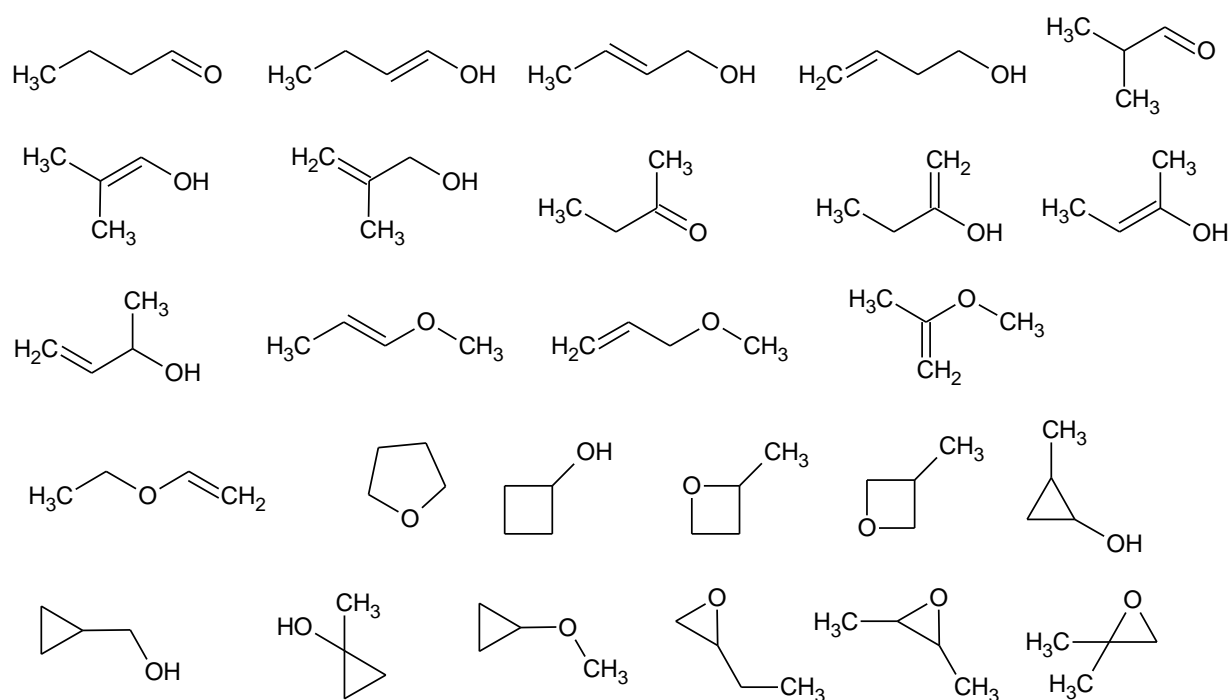
Võrrand põhineb eeldustel, et kahevalentne hapnik DBE-de arvu ei mõjuta, lämmastik on kolmevalentne, halogeenid ja vesinikud on aga ühevalentsed (enamasti need eeldused kehtivad). Teiste elementide või eksootilisemate valentsolekute lisandumisel tuleb võrrandit modifitseerida.

Ühele DBE-le vastab üks kaksikside või üks tsüklil. Kahele DBE-le vastab kas kaks kaksikside, üks kolmikside, kaks tsüklit või kaksikside ja tsüklil. DBE-de arv annab meile seega π -sidemete ja tsüklite summaarse arvu, kuid ei täpsusta, kuidas see arv on kordsete sidemete ja tsüklite vahel jaotunud. Antud info põhjal saab joonistada kõik antud summaarsele valemile vastavad isomeersed struktuurid (ka sellised, mis ei vasta realselt stabiilsetele ühenditele).

Näide: ühendi summaarne valem on C₄H₈O.

$$DBE = 4 + 1 - \frac{8 - 0}{2} = 1$$

Struktuuris on üks DBE, mis vastab kas ühele kaksiksidemele või ühele tsükstile. Tsükkel saab olla maksimaalselt viielüliline, kui tsükklisse on kaasatud hapnik. Hapnik saab olla alkoholi, karbonüülühendi või eetri funktsionaalrühma koostises. Selle info põhjal saab konstrueerida erineva hargnevusega skeletid ja paigutada neisse kordsed sidemed:



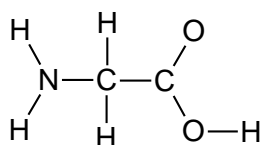
4. Molekulide Lewise valemite koostamine

Lewise struktuurides tähistatakse aatomeid sümbolitega, kovalentseid sidemeid kriipsudega ja sidemes mitteosalevaid valentskihi elektronpaare punktipaaridega. Lewise struktuuride koostamisel pannakse kõigepealt paika aatomid, lisatakse aatomite vahele keemilised sidemed ning seejärel lisatakse okteti (v.a. vesiniku korral) täitmiseks vabad elektronpaarid. Viimaks arvutatakse välja iga aatomi formaalne laeng.

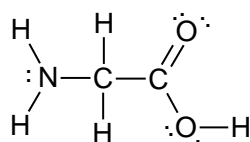
Vaatleme elektronide paigutust 2-aminoetaanhappe (aminohape glütsiin) molekulis. Glütsiini summaarne valem on $C_2H_5NO_2$. Summeerime kõigi aatomite valentselektronide arvu:

$$2 \cdot 4 + 5 \cdot 1 + 1 \cdot 5 + 2 \cdot 6 = 30$$

30-le elektronile vastab 15 elektronpaari. Lisame iga aatomi vahele struktuuris ühe keemilise sideme, milleks kulutame ära 9 elektronpaari:



Kasutamata jäi 6 elektronpaari, mida saab lisada vabade elektronpaaridena aatomite juurde okteti täitmiseks. Lämmastik ja karboksüülrühma süsinik on seotud kolme sidemega ja vajavad mõlemad okteti täitmiseks ühte vaba elektronpaari. Kahe sidemega seotud hapnik vajab lisaks kahte elektronpaari ning ühe sidemega hapnik kolme elektronpaari. Kokku on tarvis 7 elektronpaari, seega jääb üks elektronpaar puudu. Seega peab üks elektronpaar olema kahe tuuma vahel jagatud, mida rahuldab kaksiksideme paigutamine karboksüülrühma:



Viimaks tuleb välja arvutada veel tuumade formaalsed laengud. Formaalne laeng Lewise struktuurides on laeng, mis oleks aatomil, kui kõik keemilised sidemed oleksid mittepolaarsed ehk ühised elektronpaarid oleksid tuumade vahel võrdselt jagatud. Formaalse laengu arvutamiseks leitakse kõigepealt iga aatomi juurde kuuluvate valentselektronide arv. Aatomi juurde kuuluvaks loetakse igast sellega seotud sidemest ühte elektroni ning kõiki selle aatomiga

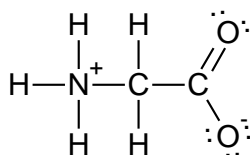
seotud vabu elektronpaare. Edasi võrreldakse saadud elektronide arvu selle elemendi vaba aatomi valentselektronide arvuga:

$$\text{formaalne laeng} = V - (2P + S),$$

kus V – valentselektronide arv vabas aatomis, P – vabade elektronpaaride arv seotud aatomis, S – sidemete arv.

Valemist on näha, et kui molekulis aatomi juurde kuuluvate elektronide arv (sulgudes olev avaldis) on võrdne vabas aatomis olevate valentselektronide arvuga, on formaalne laeng 0, kui suurem, siis on formaalne laeng negatiivne, ja kui väiksem, siis positiivne. Eelnevat glütsiini struktuurvalemit uurides näeme, et selles on kõigi aatomite formaalsed laengud võrdsed nulliga, seega esitab see valem korrektselt esitatud Lewise struktuuri.

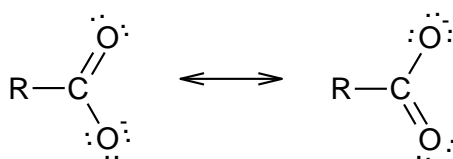
Kui glütsiinist moodustub sisemolekulaarne sool (karboksüülrühma prooton rändab aminorühma külge), on olukord teistsugune. Protoneeritud aminorühmal on neli sidet ja elektronpaar puudub, mis annab lämmastiku formaalseks laenguks +1. Karboksülaatrühma hapnikul on üks side ja kolm elektronpaari, mis annab hapniku formaalseks laenguks -1:



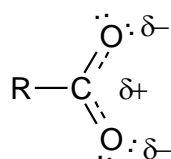
Elementide (H, C, N, O) formaalsed laengud sõltuvalt nende poolt moodustatud keemiliste sidemete arvust on esitatud teises peatükis.

5. Elektronide delokalisatsioon

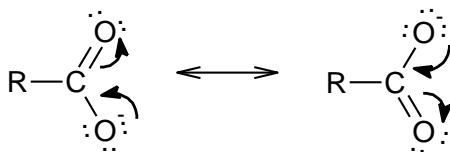
Lewise struktuuride eelduseks on, et elektronid on lokaliseeritud – paiknevad kas tuumade vahelistes sidemetes või vaba elektronpaaridena aatomite valduses. Paljudel juhtudel aga on molekulis olevad elektronid suurema molekuli osa peale laiali määratud ehk elektronpaarid paiknevad rohkem kui kahe tuuma mõjusfääris. Samuti ei kirjelda Lewise struktuurid keemiliste sidemete polaarsusest tingitud laengujaotusi. Näiteks karboksülaatrühma jaoks saab välja kirjutada mitu Lewise struktuuri, mis erinevad kaksiksideme asukoha poolest:



Kui emb-kumb struktuur vastaks tegelikkusele, peaks karboksülaatanioonis olema üks kaksik- ja üks üksikside. Need sidemed peaksid olema erinevate pikkuste ja energiatega. Ilmneb aga, et mõlemad C–O-sidemed on ühesugused – tegelikkusele vastab esitatud struktuuride vahepealne variant - resonantshübriid, kus mõlemad C–O-sidemed on üksik- ja kaksiksideme vahepealsed ning negatiivne laeng on jagatud mõlema hapniku vahel – kordne side on mitme sideme vahel jagatud e delokaliseeritud, mida tähistatakse ka katkendliku joonega:

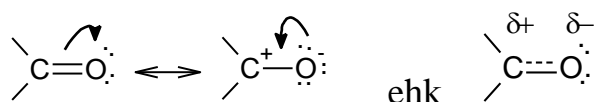


Algselt esitatud Lewise struktuurvalemid on seega sama ühendi resonantspiirstruktuurid e resonantsvormid. Resonantsvormide vahele kirjutatakse kahe otsaga nool, mis tähendab, et molekul ei muutu pidevalt ühest olekust teise, vaid struktuur on esitatud nende kahe piirstruktuuri resonantsina:



Resonantsinähtus stabiliseerib struktuuri. Näiteks happed on seda tugevamad, mida stabiilsem on dissotsiatsioonil tekkiv happejääkioon. Karboksüülhapped on oluliselt tugevamad happed kui alkoholid, millesse panustab karboksülaataniooni resonantsstabilisatsioon.

Laengujaotus karbonüülrühma struktuuris on esitatud järgnevate resonantsstruktuuridega, mis näitavad, et hapnikul on negatiivne ja süsinikul positiivne osalaeng:



Resonantsinähtus omab määravat rolli aromaatsete ühendite tekkel, millele on pühendatud eraldi õppematerjal.

6. Induktsioonefekt

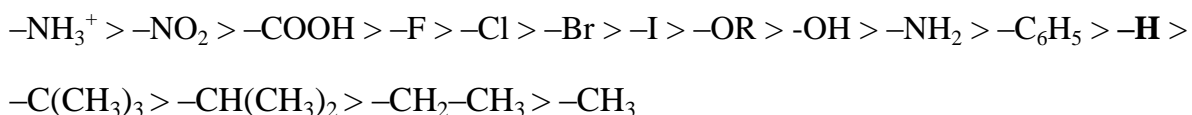
Kui kovalentne side seob erineva elektronegatiivsusega elementide aatomeid, on elektronpaar tõmmatud elektronegatiivsema elemendi suunas ehk tegemist on polaarse kovalentse sidemega. Elektronegatiivsem aatom omandab osalise negatiivse laengu ja sellega seotud aatom osalise positiivse laengu:



Elektronegatiivsed aatomid ei mõjuta aga üksnes nendega vahetult seotud sidemeid, vaid nende mõju kandub keemilisi sidemeid pidi edasi pisut kaugemale. Mõju tugevus keemiliste sidemete ahelat pidi edasi minnes kustub – kõige rohkem on mõjutatud vahetult elektronegatiivse rühmaga seotud aatom, ning mõju on praktiliselt kustunud rohkem kui 3 aatomit eemal.

Elektronegatiivse aatomi mõju edasikandumist mööda σ -sidemeid nimetatakse induktsioonefektiks.

Kui funktsionaalrühm tõmbab elektrontihedust enda suunas rohkem, kui ühendiga seotud vesinik, nimetatakse seda –I-rühmaks (elektrone tõmbavaks), kui vähem, siis +I-rühmaks (elektrone loovutavaks – vesinikuga võrreldes). Funktsionaalrühmade loend alustades rohkem elektrontihedust enda suunas tõmbavast rühmast:



Induktsioonefekt mõjutab laengujaotust molekulis ning sellega seoses ka ühendi omadusi. Näiteks –I-rühm karboksüülrühma naabruses suurendab O–H-sideme polaarsust ja muudab happe kergemini dissotsieeruvaks ehk tugevamaks happeks. Kloroetaanhape on etaanhapest tugevam, propaanhape aga nõrgem:

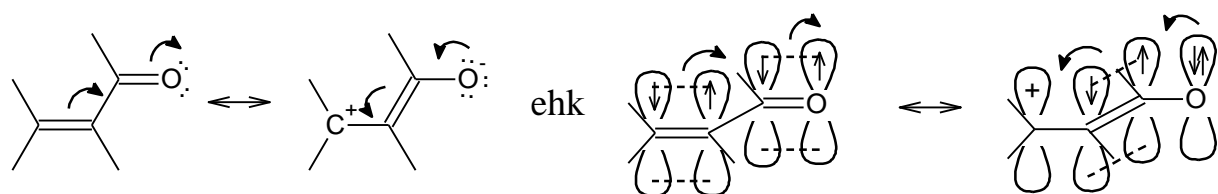


Propaanhapest tugevam hape on 3-kloropropaanhape ning veelgi tugevam 2-kloropropaanhape:



7. Konjugatsioon

Ühendites, kus asuvad kõrvuti aatomid, millel esinevad p-orbitaalid, moodustub p-orbitaalide kattumise arvelt ühtne e konjugeeritud π -elektronsüsteem. Konjugeeritud π -elektronsüsteemis võivad osaleda näiteks sp^2 -hübridisatsiooniolekus aatomid, samuti aatomid või ioonid, millel on tühi või vaba elektronpaariga täidetud p-orbitaal. Konjugatsiooni üldine tingimus ongi üksteisega seotud aatomite p-orbitaalide kattumine, üle sp^3 -hübridiseerunud aatomite konjugatsiooniahel ei kulge. Konjugatsioon põhjustab sidemete kordsuse muutuse ja laengujaotuse ümberkorraldumise konjugeeritud süsteemi piires. Elektronide nihkumist konjugeeritud süsteemis saab esitada resonantspiirstruktuuride abil. Näiteks küllastumata karbonüülühendites on teise ja kolmanda süsiniku vahel paiknev kaksikside konjugeeritud karbonüülrühmaga, mille tõttu kolmandal süsinikul on positiivne, hapnikul aga negatiivne osalaeng. Seda kirjeldavad järgnevad piirstruktuurid:

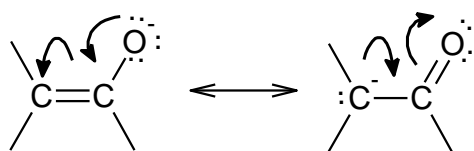


Konjugatsioon põhjustab siin elektritiheduse nihkumise mööda konjugatsiooniahelat elektronegatiivsema elemendi suunas.

Konjugatsioon võib esineda ka π -sideme ja elektrodoonorse e +R asendusrühma vahel. Elektrodoonorseteks rühmadeks on vaba elektronpaari omavad aatomid:



Näiteks enolaatanioonis esineb konjugatsioon hapniku ja kaksiksideme vahel:

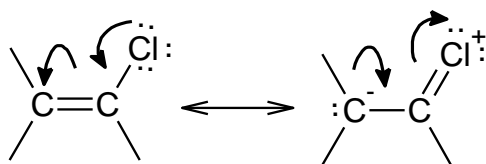


Antud näites toodud resonantsivõimalus demonstreerib, et kui muidu on karbanioonid väga ebastabiilsed, siis konjugatsioon võib nende stabiilsust suurendada. Selle tõttu on karbonüülrühma naabruses olevatelt CH_2 -rühmadelt

kergem vesinikku prootoni kujul eemaldada, kui tavalisest alküülahelast – need CH_2 -rühmad on kergelt happelised ja tugeva alusega saab neid deprotoneerida.

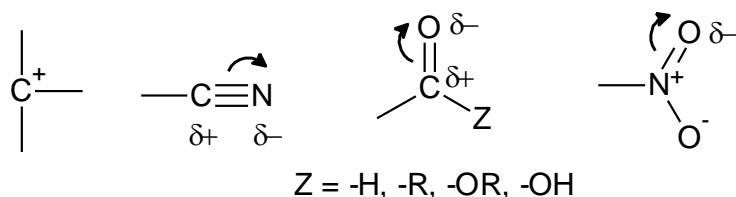
Niisiis konjugatsioon stabiliseerib süsteemi, ning seetõttu osalevad konjugatsiooniahelas vabad elektronpaarid heteroaatomitel (lämmastik, hapnik), mis konjugatsiooni puudumisel võiksid olla sp^3 -hübridisatsiooniolekus.

Elektronidoonorsete rühmade hulka kuuluvad ka halogeeniaatomid. Kuigi halogeeniaatomite vabad elektronpaarid klassikaliselt sidemete moodustumises ei osale, võib ette kujutada, et halogeeni p-orbitaalid on naabruses oleva kaksiksideme π -orbitaalidega lähestikku ning oma negatiivse laenguga mõjutavad kaksiksideme elektronstruktuuri. Seda saab kujutada järgmiste piirstruktuuridega:

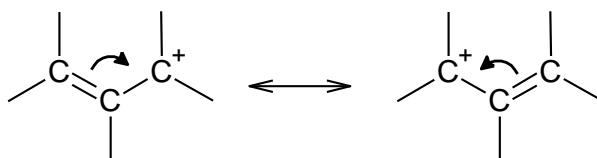


Kuna kloor on süsinikust elektronegiivsem, töötab resonantsefektile vastu induktsiooniefekt. Tuleb aga veelkord rõhutada, et toodud struktuurid on resonantsvormid. Reaalne struktuur on nende vahepealne, kus süsiniku ja kloori vahel pole päris kaksiksidet, vaid osalise kordsusega, umbes 1,2-kordne side.

Konjugatsioon võib esineda π -sideme ja elektronakseptoorse e $-\text{R}$ asendusrühma vahel. Elektronaktseptoorseteks rühmadeks on vaba või osaliselt vaba orbitaali omavad aatomid, mis tõmbavad π -süsteemi elektrontihedust enda suunas, näiteks:



Kui kaksiksideme naabruses on karbokatioon (vaba orbitaal süsinikul), toimub nendevaheline konjugatsioon:

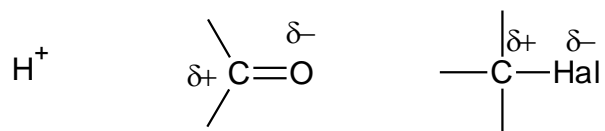


Karbonüülrühma süsinikel on osaliselt vaba orbitaal, kuna elektronegatiivsem hapnik tõmbab elektrontihedust enda suunas, nagu nägime juba eelpooltoodud näidetes.

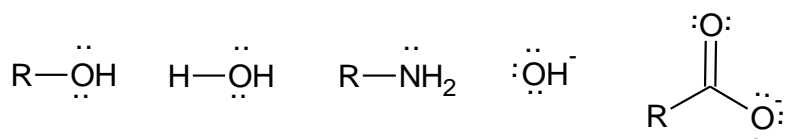
8. Nukleofiilsed ja elektrofiilsed reaktsioonitsentrid

Elektroonsed efektid (induktsioon, konjugatsioon) põhjustavad molekulis laengujaotuse. Negatiivne osalaeng koondub eelistatult suurema ja positiivne osalaeng väiksema elektronegatiivsusega aatomitele. Positiivselt ja negatiivselt laetud piirkonnad võivad olla keemiliste reaktsioonide tsentriteks: ühe funktsionaalrühma elektronrikkad tsentrid reageerivad teise funktsionaalrühma elektronvaeste tsentritega. Sellistes reaktsioonides omavahel reageerivaid tsentreid (funktsionaalrühmi) nimetatakse elektrofiilideks (elektrone armastav, loovutab tekkivasse sidemesse tühja orbitaali) ja nukleofiilideks (tuuma armastav, loovutab tekkivasse sidemesse elektronpaari).

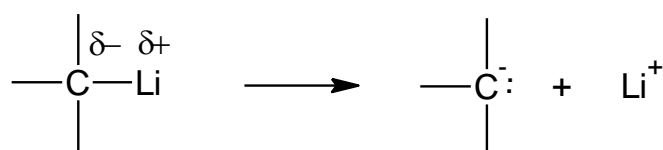
Elektrofiilil on vaba või osaliselt vaba orbitaal, mille arvelt luua keemilist sidet. Elektrofiilideks on näiteks prooton, samuti on elektrofiilseks reaktsioonitsentriks süsinik, mis on seotud elektronegatiivse aatomiga ja omab seetõttu osaliselt vaba orbitaali:



Nukleofiilil on vaba või osaliselt vaba elektronpaar, mida reaktsioonis loovutada sideme moodustamiseks. Nukleofiilideks on vaba elektronpaariga osakesed, nagu alkoholid, vesi, amiinid, hüdroksiid- ja karboksülaatioon:



Nukleofiilina käituvad metallorgaanilised ühendid, kus on side süsiniku ja metalliaatomi vahel. Metalli väiksema elektronegatiivsuse tõttu on sideme elektronpaar nihutatud süsinikule, mis käitub reaktsioonis karbanioonina:



Nukleofiilina saavad käituda ka kordsed sidemed, mille π -elektronpaar saab reageerida elektrofiilse reaktsioonitsentriga. Nukleofiilide ja elektrofiilide reaktsioone vaatleme lähemalt teistes õppematerjalides.

Eestikeelset kirjandust:

- Mati Karelson, Aarne Tõldsepp. *Keemia. Orgaaniline keemia gümnaasiumile*. Koolibri, Tallinn, **2007**.
- Francis A. Carey, Robert M. Giuliano. *Orgaaniline keemia*. 8. Väljaanne. McGraw-Hill, New York, **2011** – eestikeelne väljaanne: Tallinna Raamatutrükikoda, **2014**.
- Peter Atkins, Loretta Jones. *Keemia alused. Teekond teadmiste juurde*. 4. Väljaanne, W. H. Freeman and Company, New York and Basingstoke, **2008** – eestikeelne väljaanne: Tartu Ülikooli Kirjastus, **2012**.
- Margus Lopp. *Orgaanilise keemia praktikum. Orgaaniliste ühendite keemilised reaktsioonid ja nende mehhanismid*. TTÜ kirjastus, **2006**.