



TARTU ÜLIKOOL
teaduskool

AROMAATSUS

Kaido Viht

Õppematerjal TÜ teaduskooli õpilastele

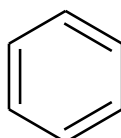
Tartu 2018

Sisukord

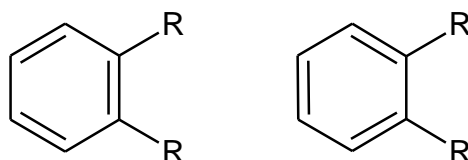
| | |
|---|----|
| 1. Aromaatsus ja antiaromaatsus..... | 4 |
| 2. Aromaatsus annuleenide seerias | 6 |
| 3. Aromaatsus ioonilistes karbotsüklites..... | 8 |
| 4. Aromaatsus heterotsüklites | 9 |
| 5. Aromaatsus polütsüklites | 12 |
| 6. Lisalugemine | 14 |
| 7. Benseeni derivaatide triviaalnimetused | 18 |
| Kirjandus: | 19 |

1. Aromaatsus ja antiaromaatsus

Aromaatsus keemia mõistes on tsüklites esinev resonantsi erijuhtum, mis muudab struktuurid vastavate alkeenidega võrreldes stabiilsemaks ja annab ühendeile uued omadused. Aromaatsete ühendite tuntuimaks esindajaks on benseen: C_6H_6 . Formaalselt võiks benseeni vaadelda 1,3,5-tsükloheksatrieenina, nagu tema struktuuri enamasti kujutataksegi:



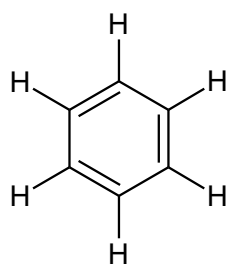
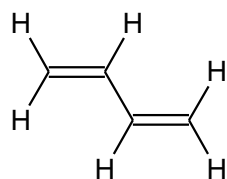
Benseeni omadused pole aga taolise sidemete paigutusega kooskõlas. Erinevalt lahtise ahelaga alkeenidest ei ole benseenile iseloomulikud mitte liitumis- vaid asendusreaktsioonid, mille tulemusena benseeni tuum säilib. Liitumisreaktsioone annab benseen raskelt. Lisaks, kui benseen oleks 1,3,5-tsükloheksatrieen, peaks kahe ühesuguse asendusrühmaga benseeni derivaadil olema kaks isomeeri, mis erineks kordsete sidemete paigutuse poolest:



Sellist isomeeriat aga ei esine. Füüsikalised uurimismeetodid näitavad, et benseeni tsükkel on korrapärane tasapindne kuusnurk, kus kõik süsinikevahelised sidemed on võrdse, üksik- ja kaksiksideme vahepealse pikkusega (1,39 Å).

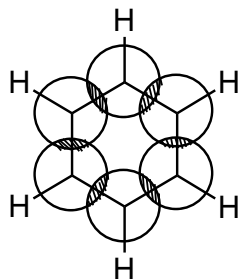
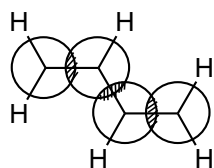
Võrdleme buta-1,3-dieeni ja benseeni. Mõlemas struktuuris on kaksiksidemed konjugeeritud, kuna naabersüsinike *p*-orbitaalid saavad kattuda:

struktuurivalem:

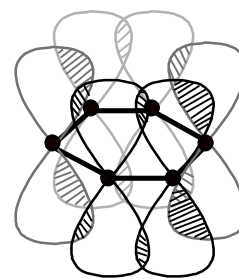
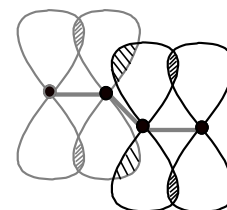


p-orbitaalide kattumine (viirutatud)

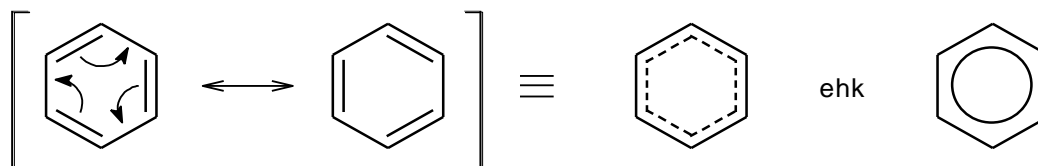
pealtvaates:



pool-külgvaates:



Buta-1,3-dieeni puhul on võimalus p -orbitaalide kattumiseks nii süsinikuaatomite 1–2 ja 3–4 kui ka 2–3 vahel, seetõttu on tegemist π -sidemete märgatava delokaliseerumisega. Samal ajal ei ole delokaliseerumine täielik, kuna süsinikuaatomite 1 ja 4 p -orbitaalid saavad kattuda ainult ühelt poolt, samas kui süsinikuaatomite 2 ja 3 puhul on kattumisalad mõlemal pool. Benseeni korral on võimalus täielikuks delokalisatsiooniks, kuna iga süsinikuaatomi p -orbitaal kattub mõlema naabersüsiniku p -orbitaalidega, moodustades tsüklilise π -orbitaalide süsteemi. Mõnikord kujutatakse delokaliseeritud π -sidemeid kuusnurkse süsinikskeleti sisse joonistatud ringiga:



Sellise konjugatsiooni tõttu on benseen alkeenide ja alküünidega võrreldes stabiilsem struktuur, mis eelistatult ei lagune.

Kehtivad järgnevad aromaatsuse tingimused¹:

- 1) aromaadne struktuuriosa on tsükliline;
- 2) aromaadne struktuuriosa on tasapindne;
- 3) aromaadne struktuuriosa on täielikult konjugeeritud, st ei sisalda sp^3 -valentsolekus aatomeid, sest neil pole konjugatsiooniahelas osalevaid p -orbitaale;
- 4) tsüklilises konjugatsiooniahelas osaleb $4n + 2$ elektroni, kus n on mitte-negatiivne täisarv. Seda tingimust tuntakse **Hückeli reeglina**. Hückeli reegel on tuletatud monotsükliliste struktuuride jaoks ja selle selgituse leiab molekulaarorbitaalide teooriast.

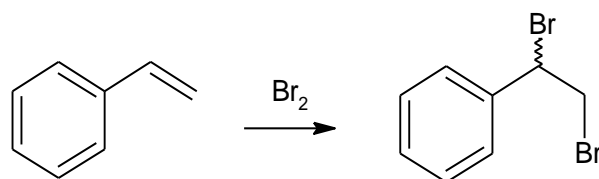
Benseen vastab kõigile loetletud tingimustele: struktuur on tsükliline ja tasapindne, täielikult konjugeeritud ning sisaldab 6 delokaliseeritud π -elektroni ($n = 1$).

Struktuurid, mis vastavad esimesele kolmele tingimusele, kuid pole kooskõlas Hückeli reegluga, on vastupidiselt aromaatsetele ühenditele destabiliseeritud – **antiaromaatsed**. Antiaromaatsed ühendid on kõrge reaktsioonivõimega ebastabiilsed ühendid, mille korral konjugatsioon on energeetiliselt kahjulik. Konjugatsiooni vältimiseks püüavad potentsiaalselt antiaromaatsed ühendid võtta ruumilist konformatsiooni, mille korral p -orbitaalid ei kattu. Sel juhul on tegemist mittearomaatsete struktuuridega.

Aromaatse tuuma külghelad ei osale tsüklilises resonantsüsteemis. Näiteks stireeni molekuli aromaadne struktuuriosa moodustab benseenituum. Sellega seotud vinüülrühma kordne side on küll benseeni tuumaga konjugeeritud, kuid pole osa

¹ On olemas ka teised aromaatsuse liigid. Käesolevas õppematerjalis käsitletakse π -aromaatsust.

tsüklilisest konjugatsioonisüsteemist ja annab alkeenidele iseloomulikke liitumisreaktsioone:

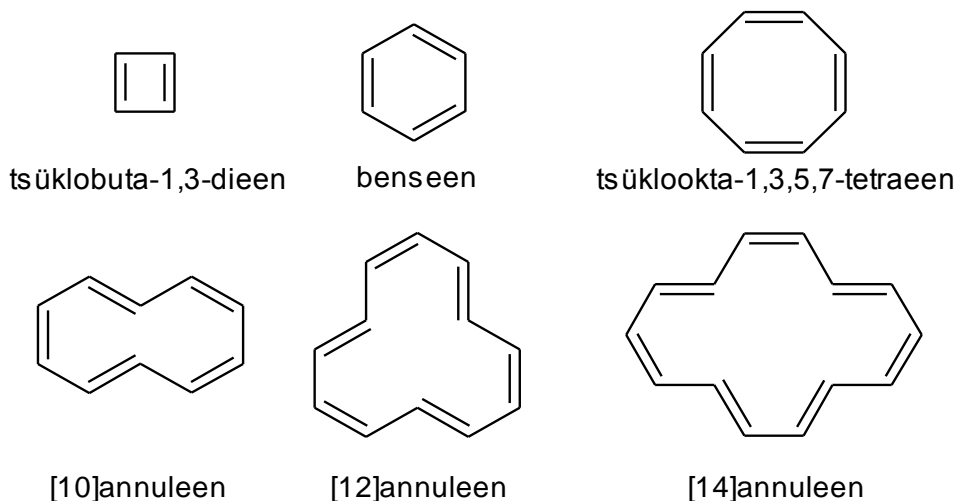


Aromaatsuse ja antiaromaatsuse tingimused on kokku võetud järgnevas tabelis.

| Vaadeldav struktuuriosa: | aromaatne | antiaromaatne | mittearomaatne |
|---|-----------|---------------|---|
| on tsükliline | + | + | ei vasta vähemalt ühele esitatud tingimustest |
| on tasapindne | + | + | |
| on täielikult konjugeeritud | + | + | |
| π -elektronide arv konjugatsiooniahelas | $4n + 2$ | $4n$ | Hückeli reegel ei rakendu |

2. Aromaatsus annuleenide seerias

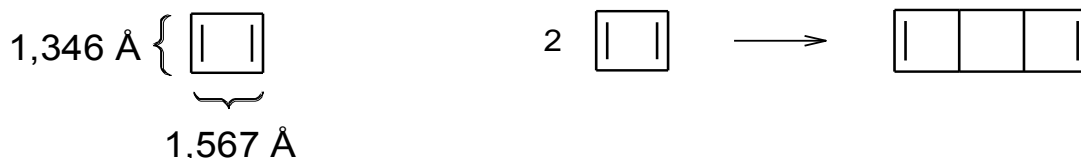
Annuleenid on täielikult konjugeeritud monotsüklilised polüalkeenid, mille hulka kuuluvad tsüklobuta-1,3-dieen, benseen, tsüklookta-1,3,5,7-tetraeen, jne. Neid struktuure nimetatakse ka $[N]$ annuleenideks, kus nurksulgudes olev arv N tähistab süsinike arvu tsüklis:



Kõigile sellistele ühenditele saab joonistada tasapindsete konformatsioonide struktuurid ning Hückeli reegli järgi ennustada nende aromaatsust. Reaalselt ei ole aga kõik annuleenid tasapindse struktuuriga.

Tsüklobuta-1,3-dieeni struktuuris on 4 π -elektroni, mis Hückeli aromaatsustingimusele ei vasta. Struktuur on antiaromaatne ja ristikülikukujuline, kus

kaksiksidemed vahelduvad üksiksidemetega. Tsüklobuta-1,3-dieen on väga ebastabiilne molekul ja polümeriseerub kiiresti:

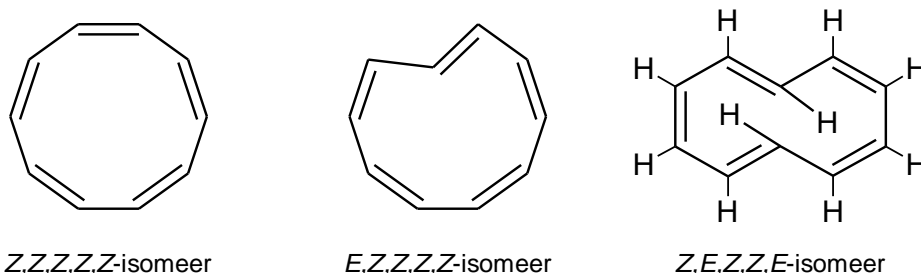


Ebastabiilsuse tõttu on ühend isoleeritud üksnes väga madalal temperatuuril, külmutatult inertsesse keskkonda, kus molekulid ei liigu piisavalt, et üksteisega kokku põrgata ja reaktsiooni astuda.

Ka benseenist suuruselt järgmine tsüklookta-1,3,5,7-tetraeen ([8]annuleen) pole aroomaatne, sest sisaldab 8 π -elektroni. Struktuur on stabiilne, kuid ei oma aroomaatsetele ühenditele iseloomulikke lisastabilisatsiooni ja on ruumilise skeletiga, kus vahelduvad üksik- ja kaksiksidemed:

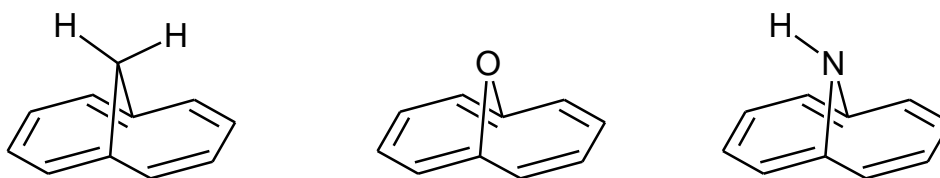


Kõrgemate annuleenide struktuurides on võimalik *trans*-kordsete sidemete olemasolu ning sellest tulenev isomeeriavõimalus. [10]annuleenil on kolm isomeeri:



Kui *cis*-kaksiksidemete korral on kõik vesinikud suunatud tsüklist väljapoole, siis *trans*-kaksiksidemete korral on vesinikud suunatud ka tsükli sisse, nagu on välja joonistatud *Z,E,Z,Z,E*-[10]annuleeni struktuurivalemis.

Tasapindsed [10]annuleeni isomeeride konformatsioonid võiksid Hückeli reegli kohaselt olla aroomaatsed (10 π -elektroni, $n = 2$), kuid sellised tsükli oleksid ruumilises pinges. *Z,E,Z,Z,E*-isomeeril takistab tasapindsust tsükli keskele suunatud vesinike omavaheline tõukumine ning teistes isomeerides on sidemete vahelised nurgad ebasoodsad. Neil põhjustel pole [10]annuleeni isomeerid tasapindsed ega aroomaatsetele ühenditele iseloomulikul viisil stabiliseeritud. Järgnevatel ühenditel on tsükli keskele kulgevad sidemed aga tasapinnast välja suunatud: nende [10]annuleeni derivaatide π -elektronide süsteem on piisavalt tasapindne, et evida aroomaatsetele ühenditele iseloomulikke tunnuseid:

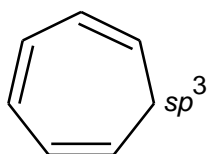


[14]annuleenil esineb samuti tõukumine tsükli keskele suunatud vesinike vahel, kuid kuna tsükli sees on rohkem ruumi, on tõukumine väiksem kui [10]annuleeni korral, ning ühend on aromaatsne. Annuleenide seerias [10]annuleeni ja [14]annuleeni vahele jääv [12]annuleen on aga väga ebastabiilne molekul, mis esineb üksnes väga madalal temperatuuril.

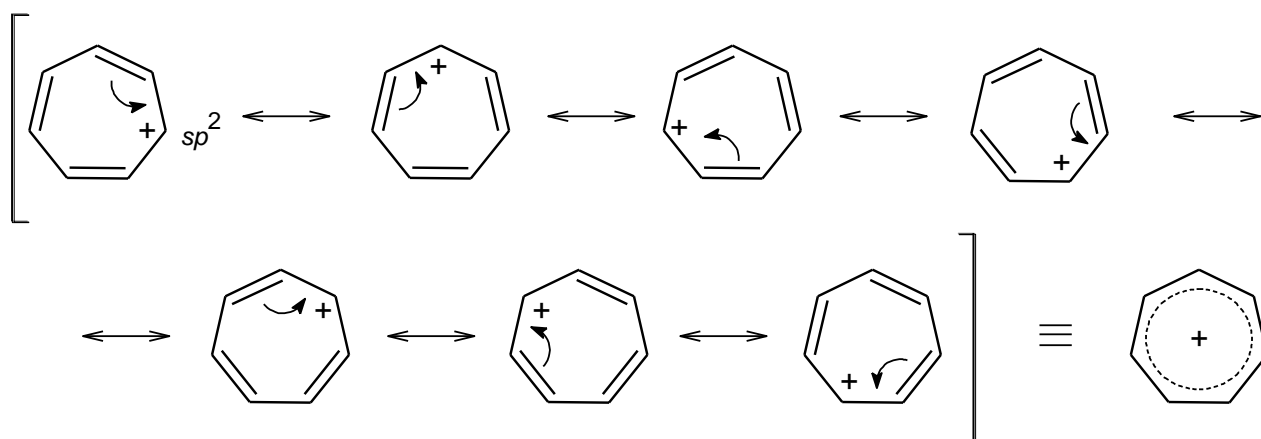
Kuigi suuremaid tsükleid on vähem uuritud, on näidatud, et Hückeli reegel kehtib annuleenide seerias vähemalt [24]annuleenini. Arvutustest ilmneb aga, et mida suuremaks tsüklid lähevad, seda väiksemaks muutub aromaatsetele ühenditele iseloomulik stabilisatsioon.

3. Aromaatsus ioonilistes karbotsüklites

Aromaatsed süsteemid võivad olla ka laetud osakesed. Tsükloheptatrieen, mis sisaldab tsükliis sp^3 -süsinikku, ei ole aromaatsne ning käitub reaktsioonides tavalise konjugeeritud alkeenina:



Kui CH_2 -rühmast moodustada karbokatioon, muutub sp^3 -süsinik sp^2 -süsinikuks. Karbokatiooni vaba p -orbitaali osalusel moodustub tsükiline konjugatsiooniahel. Tsükloheptatrienüüliumioon vastab kõigile aromaatsuse tingimustele, sest konjugatsioonis osalevate π -elektronide arv on sarnaselt benseeniga 6:



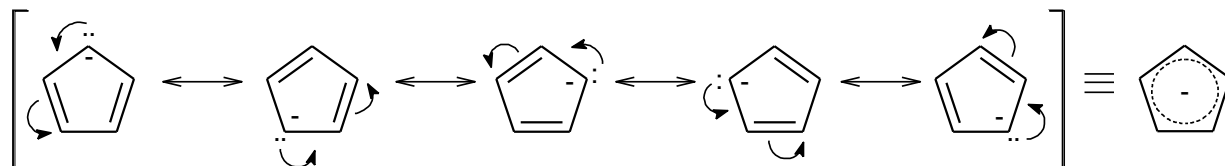
Ka tsüklopropenüüliumioon on aromaatsne. Konjugatsioon esineb siin ühe kaksiksideme ja karbokatiooni vahel (Hückeli reegli järgi $n = 0$):



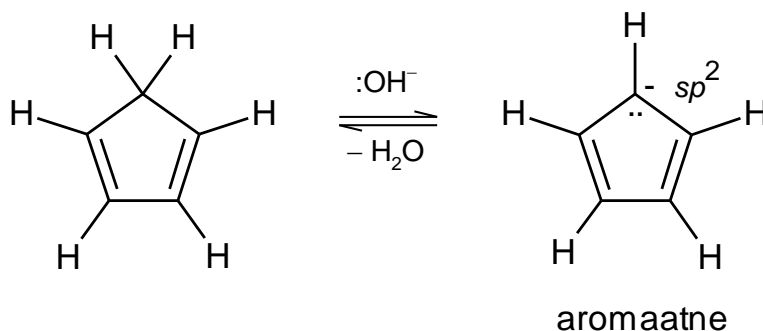
Tsüklopentadieen ja sellest moodustatud karbokatsioon pole aromaatsed. sp^3 -süsiniku muutmisel karbokatsiooniks on süsteemis 4 π -elektroni, mis ei vasta Hückeli aromaatsustingimusele:



Tsüklopentadieeni deprotoneerimisel aga tekib aromaatsuse tingimustele vastav karbanioon, mille vaba elektronipaar paikneb hübridiseerumata p -orbitaalil. Konjugatsiooniahelas on sarnaselt benseeniga 6 elektroni:



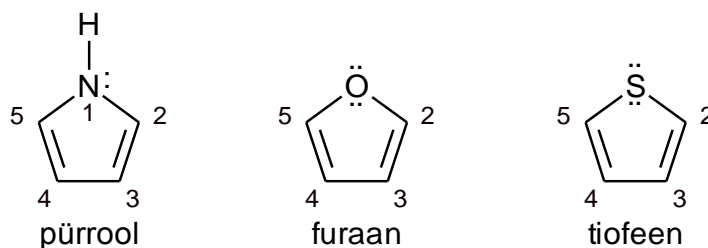
Aromaatsus stabiliseerib aniooni, mis tekib seetõttu võrdlemisi kergesti. Seetõttu on tsüklopentadieen üks kõige happelisematest süsivesinikest – selle happelisus on lähedane veele ja alkoholidele:



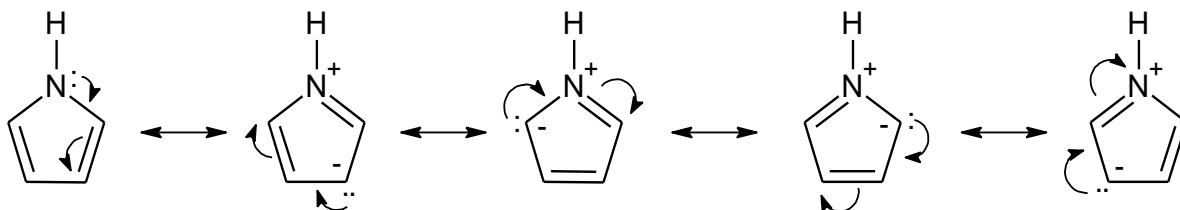
Võrreldes alifaatsete karbokatsioonide ja karbanioonidega on aromaatsed ioonid väiksema reaktsioonivõimega, sest laeng on mööda tsükli laiali jagatud. Siiski on tegemist aktiivsete ühenditega.

4. Aromaatsus heterotsükklites

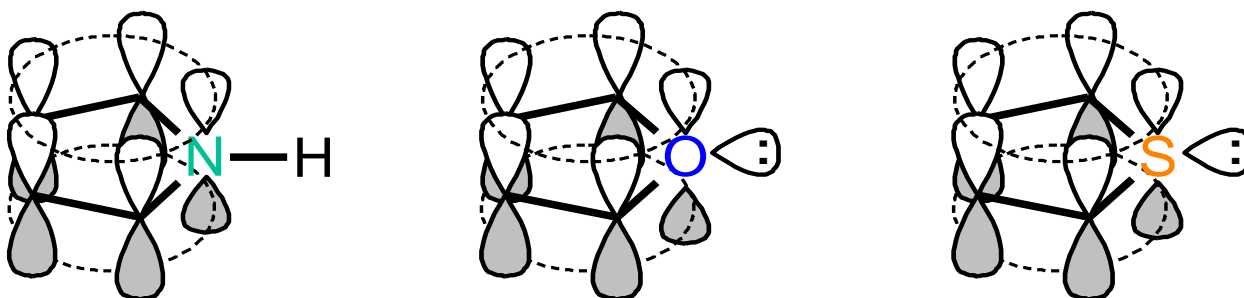
Aromaatsus on võimalik ka heterotsükklites, mis vastavad loetletud tingimustele. Elektrofiilses asendusreaktsioonis võivad aromaatsed heterotsükklid olla benseeniga võrreldes nii suurema kui väiksema reaktsioonivõimega. Heterotsükklite aatomite numereerimisel alustatakse heteroaatomist. Viielülilistest aromaatsetest ühte heteroaatomit sisaldavatest heterotsükklitest on tuntumad pürrool, furaan ja tiofeen:



Lämmastiku, hapniku ja väävli üks vabatest elektronipaaridest paikneb tsükli tasapinnaga ristival p -orbitaalil ja osaleb konjugatsioonis, mille tõttu esitatud struktuurid on Hückeli reeglga kooskõllaliselt aromaatsed ($n = 1$):

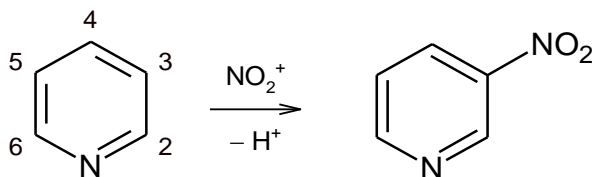


Konjugatsioonist tuleneva sidemete osalise kordsuse tõttu on need struktuurid tasapindsed. Kui kolme üksiksidemega lämmastik (nagu ammoniaagi molekulis) on konjugatsiooni puudumisel püramiidja struktuuriga, kus vaba elektronipaar on püramiidi tipust väljapoole suunatud hübriidorbitaalil, siis pürrooli lämmastik on sp^2 -hübriidiseerunud ja sellega seotud vesinik asub samas tasapinnas tsükliga. Furaani ja tiofeeni struktuuris on hapnikul ja väävlil kaks jagamata elektronipaari. Konjugatsioonis osaleb neist üks elektronipaar, mis paikneb hübriidiseerumata ja tsükli tasapinnaga risti paikneval p -orbitaalil. Teine elektronipaaridest asub sp^2 -hübriidorbitaalil, mis on suunatud tsüklist välja ja konjugatsioonis ei osale:

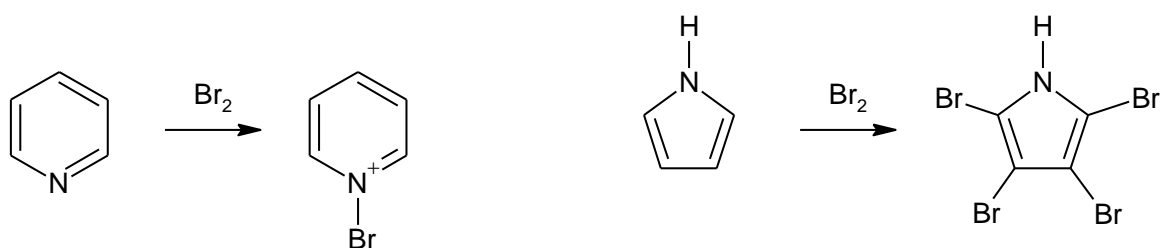


Pürrool, furaan ja tiofeen on elektrofiilse aromaatses asendusreaktsiooni suhtes aktiveeritud, sarnaselt aniliini ja fenooliga. Pürrooli piirstruktuuridest on näha, et molekul on dipool, milles positiivne osalaeng on heteroaatomil, negatiivne laeng aga tsükliis. Heteroaatom suurendab neis struktuurides tsükli elektrontihedust ning elektronirikas tsükkel reageerib elektrofiiliga paremini. Tugevate hapete toimeil pürrool aga polümeriseerub.

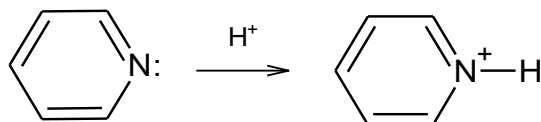
Aromaatsetest 6-lülilistest heterotsüklitest on tuntuim püridiin, mis oma struktuuri poolest on küllalt sarnane benseeniga. Keemiliste omaduste poolest meenutab püridiin nitrobenseeni – annab elektrofiilseid asendusi raskelt. Näiteks ei saa püridiini Friedeli-Craftsi tingimustes alküülida ega atsüülida. Elektrofiilne asendus kulgeb lämmastiku aatomi suhtes kolmanda (meta) asendi kaudu, sest sellesse positsiooni liitumisel tekib stabiilsem σ -kompleks, mille piirstruktuurides pole ebastabiilset kahevalentset positiivselt laetud lämmastikku:



Püridiini madal reaktsioonivõime tuleb sellest, et üks lämmastiku elektronipaaridest on hõivatud aromaatses struktuuri π -elektronide konjugatsiooniahelas, vaba elektronipaar aga on tsükli tasapinnast välja suunatud sp^2 -hübriidorbitaalil ega osale konjugatsioonis. Seetõttu ei kujune püridiini struktuuris välja pürrooliga sarnast laengujaotust. Vastupidi – kuna lämmastik kui elektronegatiivne element tõmbab üldist elektrontihedust enda suunas ja puudub sellele vastu töötav elektrondonoorne mõju, on püridiini dipooli suund pürrooliga võrreldes vastupidine ja püridiini aromaatses tsükkel seetõttu tuim nukleofiil. Elektroofil võib aga hoopis liituda lämmastiku külge, mis on püridiini esmane nukleofiilne tsepter. Sel juhul pole tegemist elektrofiilse asendusreaktsiooniga aromaatses tuumas, sest side moodustub lämmastiku vaba elektronipaari arvelt. Näiteks samadel tingimustel, kui pürrool annab elektrofiilse asendusreaktsiooni broomiga (0 °C, ilma katalüsaatorita), moodustub püridiinist *N*-bromopüridiiniumioon:

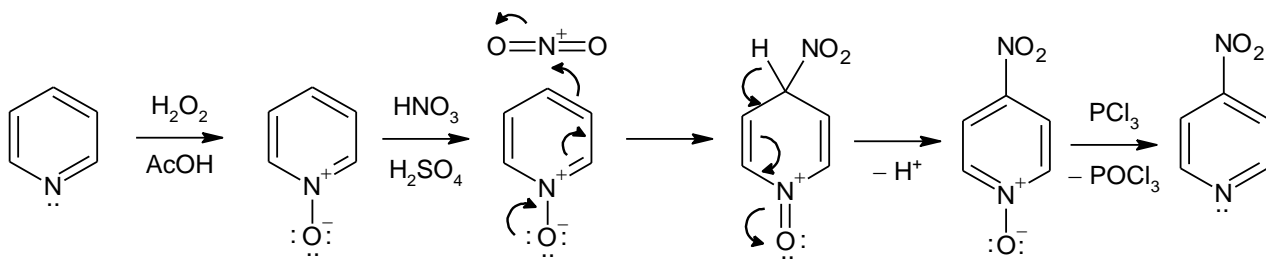


Elektrofiilises asendusreaktsioonis levinud katalüsaatorid (H^+ , $AlCl_3$) seonduvad püridiini lämmastikuga, mis inaktiveerib aromaatses tuuma täielikult. Happelises keskkonnas on lämmastik protoneeritud ning positiivne laeng tõmbab elektrontihedust veelgi tugevamini enda suunas, mis muudab elektronipaari kättesaadavuse elektrofiili jaoks raskemaks:

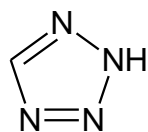


Protoneeritud püridiin (püridiiniumioon) on samuti aromaatses, kuna lämmastiku vaba elektronipaari hõivamine keemilisse sidemesse ei muuda aromaatsuseks vajalikke tingimusi.

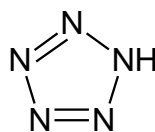
Püridiini nukleofiilsust suurendavad tuumaga seotud elektrondonoorsed rühmad. Kui püridiin oksüdeerida *N*-oksiidiks, suurendab tsükliga seotud hapnik tuuma elektrontihedust ning samal ajal blokeerib lämmastiku nukleofiilsuse. Hapniku saab hiljem lämmastiku küljest eemaldada redutseerides:



Mõnedes aromaatsetes struktuurides on rohkem heteroaatomeid kui süsinikke, mõnedes aga puuduvad süsinikud täiesti. Tetrasool on viielüliline tsükel, milles on üks süsinik ja neli lämmastikku, pentasooli tsükel aga koosneb ainult lämmastikest:

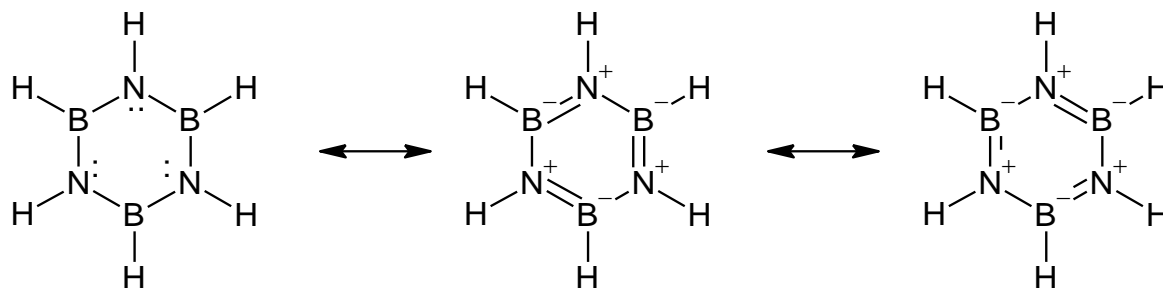


tetrasool



pentasool

Molekulid, milles on kõrvuti mitu lämmastiku aatomit, võivad teatud tingimustel laguneda, sest eraldub suure stabiilsusega molekulaarne lämmastik. Pentasooli derivaadid on eriti plahvatusohtlikud. Anorgaaniliseks benseeniks kutsutud borasiini molekul on kuuelüliline tsükel, kus vahelduvad vabade elektronipaaridega lämmastiku ja vabade orbitaalidega boori aatomid. *p*-orbitaalide kattumise tõttu moodustub tsükliline resonantsüsteem, milles on 6 π -elektroni – nagu benseenilgi:

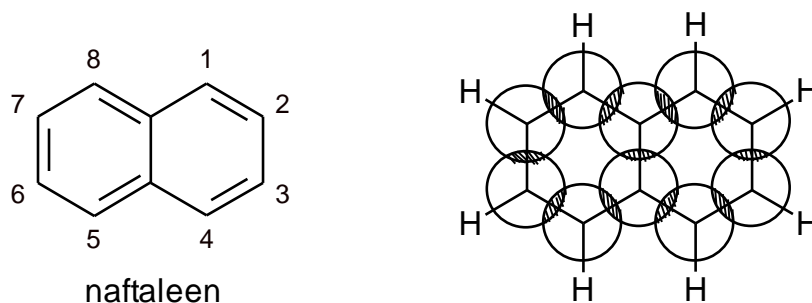


Kuna tsükli moodustavad erinevad elemendid, pole ühend siiski nii täiuslik aromaatsusüsteem kui benseen. Tsüklis olevate aatomite vahelised sidemed on küll sama pikad, kuid NBN ja BNB sidemete vahelised nurgad on pisut erinevad. Borasiin on stabiilne molekul, kuid benseenist tunduvalt reaktiivsem.

5. Aromaatsus polütsüklites

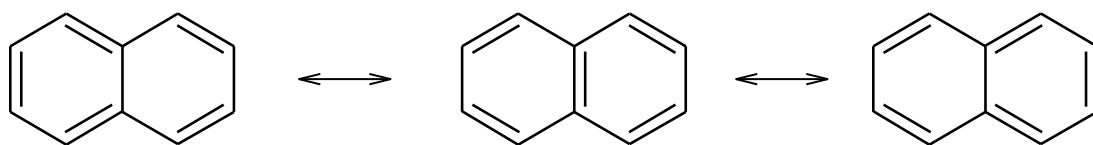
Aromaatsus võib ilmned ka mitmetsüklilistes karbo- ja heterotsüklilistes struktuurides. Ka siin on vajalik, et π -orbitaalide kattumisel moodustuks tsükliline konjugatsioonisüsteem.

Formaalselt kahest benseenituumast koosnev naftaleen ilmutab reaktsioonides aromaatsetele süsivesinikele iseloomulikke omadusi, mida kinnitab ka tema struktuuri uurimine analoogselt ülaltooduga:

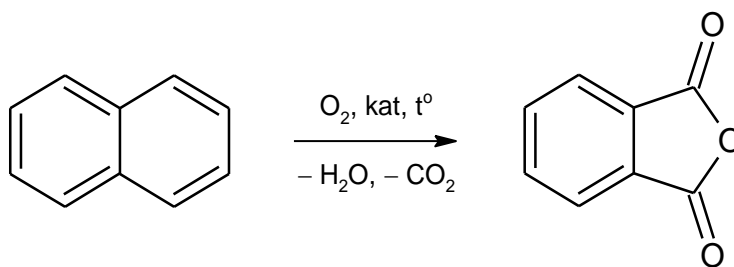


naftaleen

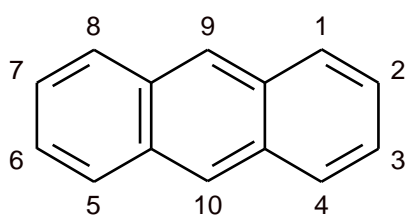
Naftaleen pole aga nii täiuslik aromaatsüsteem kui benseen. Kaks keskmist süsinikku on ülejäänust erinevas olekus, sest nende küljes pole vesinikke ning nende π -orbitaalid kattuvad kolme naabersüsiniku omadega. Ka sidemete pikkused ja kordsused pole naftaleeni struktuuris võrdsed. Side 1. ja 2. süsinikuaatomi vahel on pisut suurema kordsusega ja veidi lühem kui side 2. ja 3. süsinikuaatomi vahel (vastavalt 1,36 ja 1,42 Å). See paistab välja ka naftaleeni piirstruktuuridest: kahes piirstruktuuris kolmest on 1. ja 2. süsiniku aatomi vahel kaksikside, mis viitab seal esinevale suuremale sidemekordsusele:



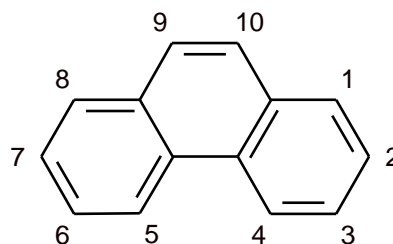
Võrreldes benseeniga kulgevad polütsükliliste aromaatsete ühenditega kergemini liitumis- ja tsükli katkemisega seotud reaktsioonid. Näiteks naftaleeni oksüdeerimisel (O_2 , 350...400 °C, katalüsaator: V_2O_5 , Nb_2O_5 jt) võib üks tuumadest laguneda ja tekib benseeni derivaat ftaalanhüdriid, mis edasi oksüdeerub juba väga raskelt:



Kolmest benseenituumast koosnevad tritsüklilised aromaatsed süsivesinikud antratseen ja fenantreen:

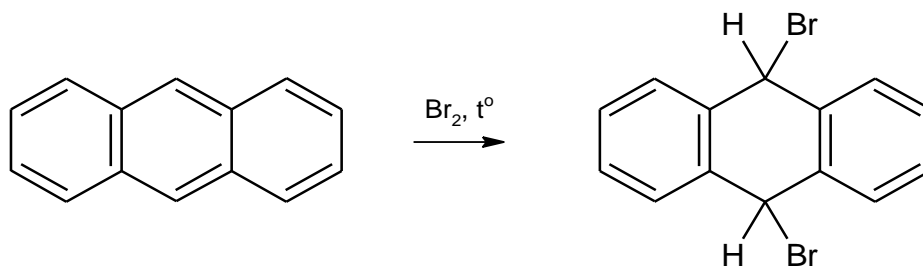


antratseen

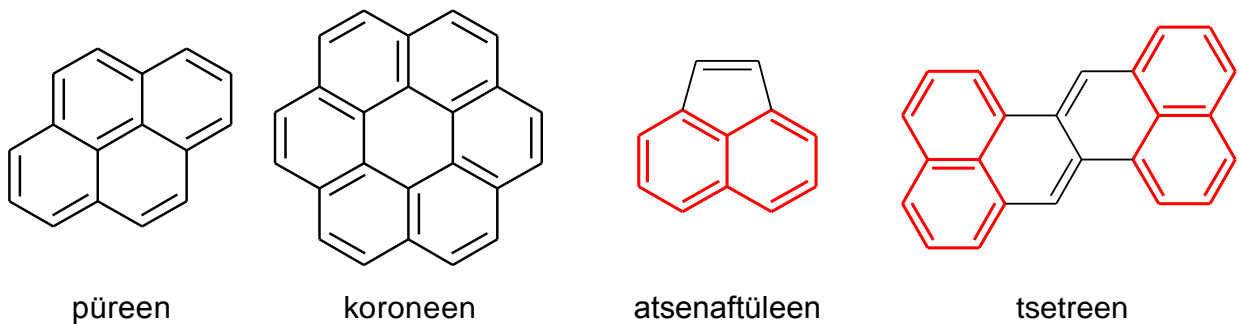


fenantreen

Ka suuremaid polütsüklilisi aromaatsed süsivesinikke iseloomustab tsüklite erinev reaktsioonivõime. Näiteks antratseeni kuumutamisel broomilahuses toimub liitumine keskmisele tsüklile:



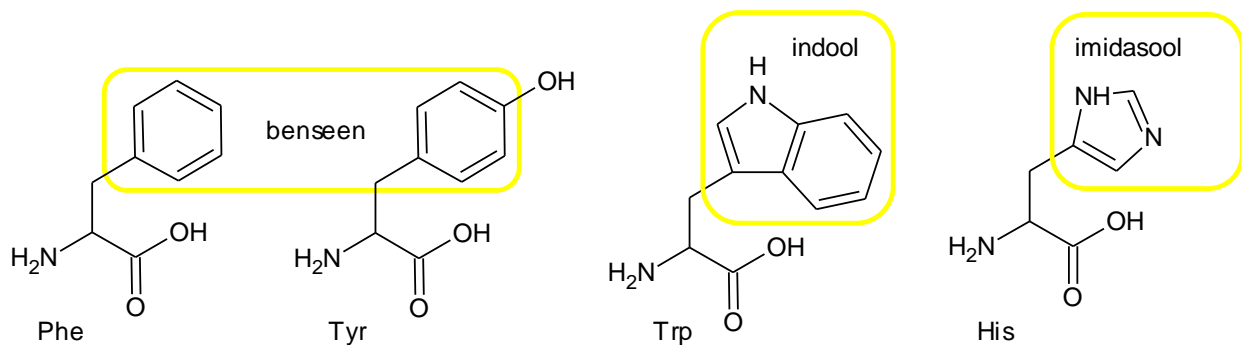
Kuna Hückeli reegel on tuletatud monotsükliliste ühendite jaoks, ei saa seda polütsükliliste konjugeeritud süsteemide korral rakendada. Kahest ja kolmest benseeni tuumast koosnevad polütsüklilised süsivesinikud siiski alluvad Hückeli reeglile. Naftaleeni korral $n = 2$, antratseenis ja fenantreenis aga $n = 3$. Suuremate polütsüklite korral Hückeli reegel alati ei kehti. Näiteks benseeni tuumadest koosnevad polütsüklid on üldiselt aromaatsed, isegi kui konjugatsiooniahelas on $4n$ π -elektroni. Selliste struktuuride näiteks on püreen ja koroneen (vastavalt 16 ja 24 π -elektroni). Konjugeeritud polütsüklist võib aroomaatne olla ka ainult osa struktuurist ja ülejäänud kaksiksidemed käituda kui tavalised aroomaatse struktuuriga konjugeeritud kordsed sidemed. Selliste struktuuride näiteks on atsenaftüleen ja tsetreen, mille aroomaatsed struktuuriosad on punasega tähistatud naftaleeni fragmendid:



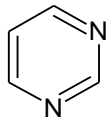
6. Lisalugemine

Aroomaatseid struktuure leidub väga paljude looduslike ühendite ja tehismaterjalide koostises. Esitame vaid mõned näited.

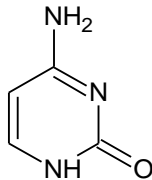
20-st geneetiliselt kodeerivavast **aminohappest** neljal – fenüülalaniinil, türosiinil, trüptofaanil ja histidiinil – on aroomaatsed külghelad:



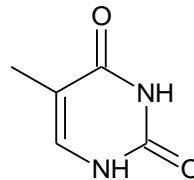
Puriini ja **pürimidiinitsüklid** esinevad nukleosiidides, nukleotiidides ja nukleiinhapetes, mis on olulised ühendid organismi energia omastamises, geneetilise informatsiooni kandmises ja mitmetes teistes funktsioonides; samuti kuulub nende derivaatide hulka palju teisi bioloogiliselt aktiivseid ühendeid:



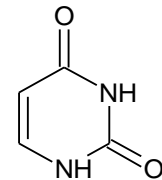
pürimidiin



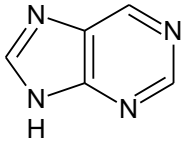
tsütosiin



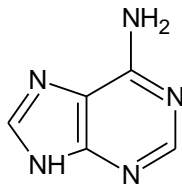
tümidiin



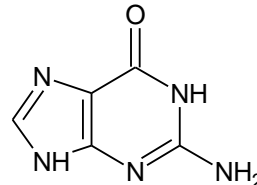
uratsiil



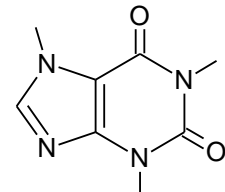
puriin



adeniin

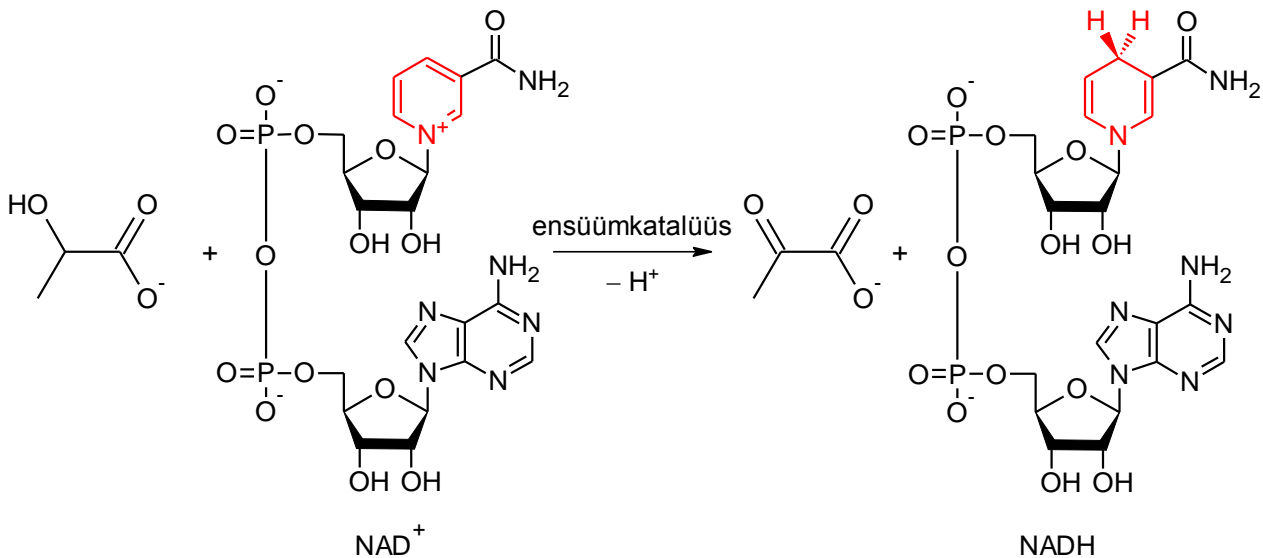


guaniin



kofeiin

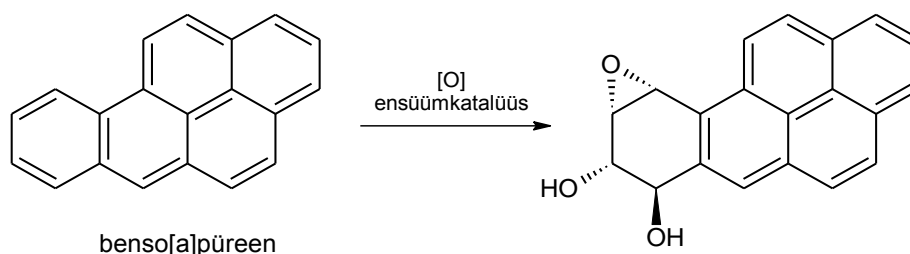
Nikotiinadeniindinukleotiid (NAD) on bioloogiline redoksagent, mis on vajalik organismi energiaomastamisprotsessis. NAD^+ on NAD oksüdeeritud vorm ja NADH redutseeritud vorm. NAD^+ redutseerumisel püridiiniotsükli aromaatsus kaob ja tekib kõrgema energiaga struktuur NADH. Näiteks 2-hüdroksüpropanhappe (piimhappe) oksüdeeritakse NAD^+ ja ensüümkatalüüsi toimele 2-oksopropanhappeks (püroviinamarihappeks; joonisel on NAD struktuuri muutev osa tähistatud punasega ning ainete struktuurid on esitatud ioonilisel kujul, mis vastab nende esinemisvormidele neutraalse füsioloogilise pH tingimustes):



NADH aga käitub redutseerijana, sest on võimeline loovutama hüdridiooni ja oksüdeeruma tagasi NAD^+ -ks. Selle reaktsiooni käigus püridiiniotsükli aromaatsus taastub ja energia vabaneb. Sellel redoktsükli põhinebki NAD roll energia ülekandjana. Aromaatse stabilisatsiooni teke ja kadumine omab NAD kui keemilise energiaakumulaatori ja redoksreagendi toimimises tähtsat rolli.

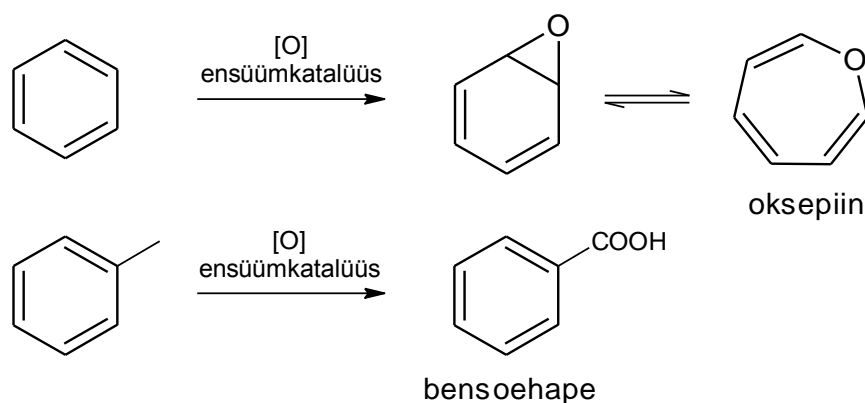
Polütsükliised aromaatsed süsivesinikud (PAH) kui saasteained on madalapoolse molekulmassiga polütsükliised struktuurid, kus sageli esinevad püreeni ja fenantreeni fragmendid. Sellised ühendid tekivad mitmesuguste orgaaniliste ühendite

ebatäielikul oksüdatsioonil ning need on mürgised ühendid, mis võivad põhjustada vähki (kantserogeensus), südameveresoonkonna haiguseid ja mõjuvad kahjulikult loote arengule (teratogeensus), mille tulemuseks on nõrgenenud immuunsüsteem ja pärsitud närvisüsteemi areng. Vähkitekitav toime on seotud PAH organismis ensüümkatalüütilisel oksüdatsioonil tekkivate epoksiididega, mis on reaktsioonivõimelised elektrofiilid ja alküülivad DNA-d, põhjustades mutatsioone:



PAH leidub koos teiste kantserogeenidega tubakasuitsus. Suitsetamine on peamine kopsuvähi riskitegur: kuni 90% kopsuvähijuhtudest seostatakse suitsetamisega sh neljandikku mittesuitsetajate kopsuvähijuhtudest passiivse suitsetamisega. PAH leidub tõrvas ja korstnatahmas. Küttekolletes tekkiva tahma kantserogeenne mõju on teada juba 18. sajandist, kui täheldati korstnapühkijate sagedasemat haigestumist teatud vähivormidesse. PAH võib saasteainena esineda suitsetatud ja grillitud toidus, mille tõttu PAH sisaldust neis toodetes määratakse toiduainete kontrollimise laboreis. PAH leidub ka kosmilises ruumis ning neil on roll elu tekke hüpoteesides.

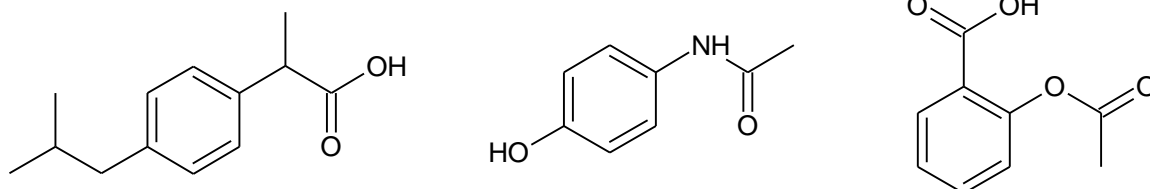
Ka benseen on kantserogeenne. Benseeni ensüümkatalüütilisel oksüdatsioonil tekib epoksiid, mis on tautomeerses tasakaalus vastava mittearomaatse heterotsükli – oksepiiniga. Tolueen on benseeniga võrreldes vähem toksiline, sest selle oksüdatsioon kulgeb külghela kaudu ja moodustub bensoehape:



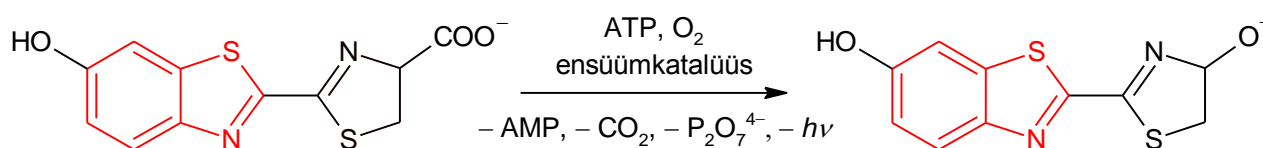
Benseen ja toluen on levinud lahustid, kuid ohutuse huvides eelistatakse kasutada tolueni.

Bensoehape on looduslik ühend, mida leidub palju jõhvikates ja mitmetes teistes viljades. Bensoehapet ja selle sooli kasutatakse konservandina (E210...E213).

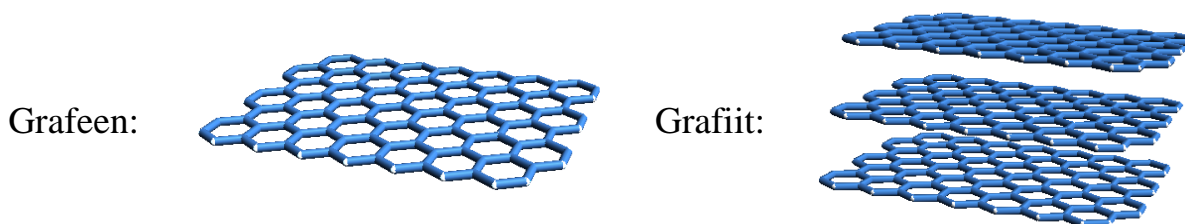
Aromaatsed struktuurid esinevad paljude ravimite toimeainete struktuurides. Isobutüülfenüülpropanhape (ibuprofeen), N-acetyl-para-aminophenol (paratsetamool) ja atsetüülsalitsüülhape (aspiriin) on benseeni derivaadid:



Jaanimardika **lutsiferiin** on bensotiasooli (tähistatud punasega) derivaat. Lutsiferiini ensümkatalüütilisel oksüdatsioonil eraldub energia valgusena. Valguse kiirgumist keemilise reaktsiooni käigus nimetatakse **kemoluminestsentsiks**. **Bioluminestsents** on kemoluminestsentsi erijuhtum, mille korral valgus kiirgub ensümkatalüütilise reaktsiooni tulemusena. Erinevalt tavalisest põlemisreaktsioonist, kus eraldub hulga soojust ja valgust, toimub lutsiferiini ensümkatalüütiline oksüdatsioon madalal temperatuuril:

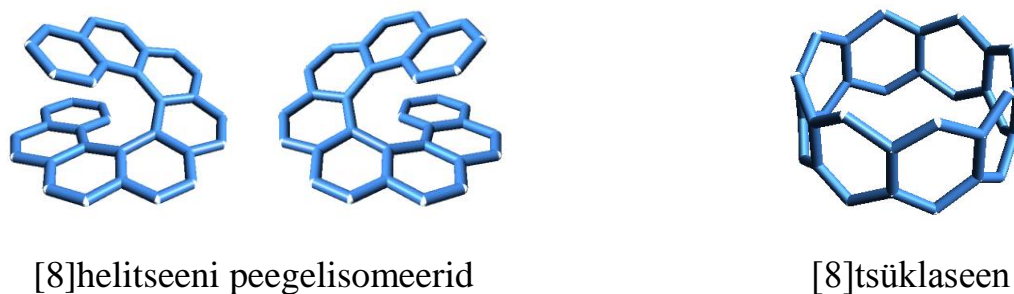


Grafeen² on süsiniku allotroop, mis on sp^2 -hübridiseeritud süsinikest koosnev tasapindne polütsükkel. Grafeen on üks teadaolevaid tugevamaid materjale. **Grafiit** koosneb grafeenikihtidest (joonisel pole sideme kordsust näidatud):



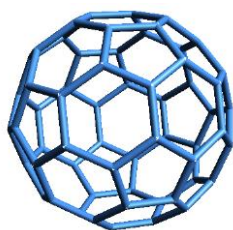
Elektronide delokalisatsiooni tõttu juhivad grafeen ja grafiit elektrit.

Kuigi sp^2 -süsinikest moodustatud polütsükkel on tasapindne, on seda võimalik teatud ulatuses painutada ja väänata. See võimaldab moodustada spiraalseid, torujaid ja kerajaid struktuure, mille hulka kuuluvad **helitseenid**, **tsüklaseenid**, **nanotorud**, **fullereenid**³ jt taolised ühendid (joonisel pole sideme kordsust näidatud):

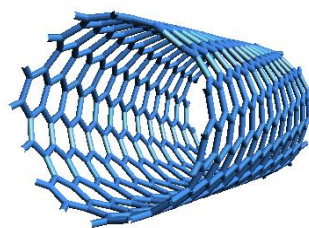


² 2010. aasta Nobeli füüsikapreemia: Andre Geim ja Konstatin Novoselov.

³ 1996. aasta Nobeli keemiapreemia: H. W. Kroto, R.F. Curl ja R. E. Smalley.



[60]fullereen

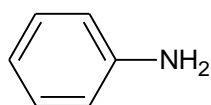


Nanotoru

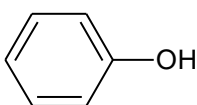
Helitseenid on aromaatsetest tsüklitest koosnevad spiraalse ehitusega polütsüklid. Helitseenid on näited struktuuridest, milles pole stereogeenseid süsinikke, kuid mis on kiraalsed, sest spiraali erinevas suunas keerdumine annab peegelisomeerid. Fullereenid ja nanotorud on süsiniku allotroobid, mis koosnevad viie- ja kuuelülilistest tsüklitest. Need võivad olla erineva suurusega ning kõik neist pole aromaatsed ühendid.

Aromaatsed tsüklid on ka **elektrit juhtivate polümeeride**⁴ ja **orgaaniliste elektroluminestseeruvate materjalide** ehituskivideks. **Elektroluminestsents** on valguse kiirgumine materjalist elektrivoolu toimetel. Orgaanilised elektroluminestseeruvad materjalid leiavad rakendust orgaaniliste valgusdiiodide (OLED) valmistamisel.

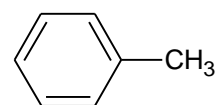
7. Benseeni derivaatide triviaalnimetused



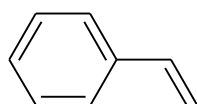
Aniliin
(benseenamiin)



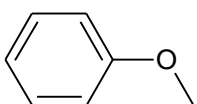
Fenool
(bensenool)



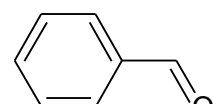
Tolueen
(metüülbenseen)



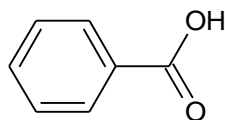
Stüreen
(etenüülbenseen)



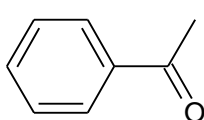
Anisool
(metoksübenseen)



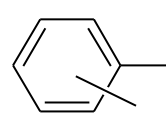
Bensaldehüüd
(benseenkarbaldehüüd)



Bensoehape
(benseenkarboksüülhape)



Atsetofenoon
(metüülfenüülketoon)



o-, m- ja p-ksüleen
(dimetüülbenseen)

⁴ 2000. aastal Nobeli keemiapreemia: A. J. Heeger, A. G. MacDiarmid ja H. Shirakawa.

Kirjandus:

- A. T. Talvik. *Orgaaniline keemia*. Tallinn, OÜ Greif, **1996**.
- F. A. Carey, R. M. Giuliano. *Orgaaniline keemia*. 8. Väljaanne. McGraw-Hill, New York, **2011** – eestikeelne väljaanne: TTÜ kirjastus, **2014**.
- Clayden, J., Greeves, N., Warren, S. *Organic chemistry*, 2nd ed. Oxford University Press, **2012**.