



TARTU ÜLIKOOL  
teaduskool

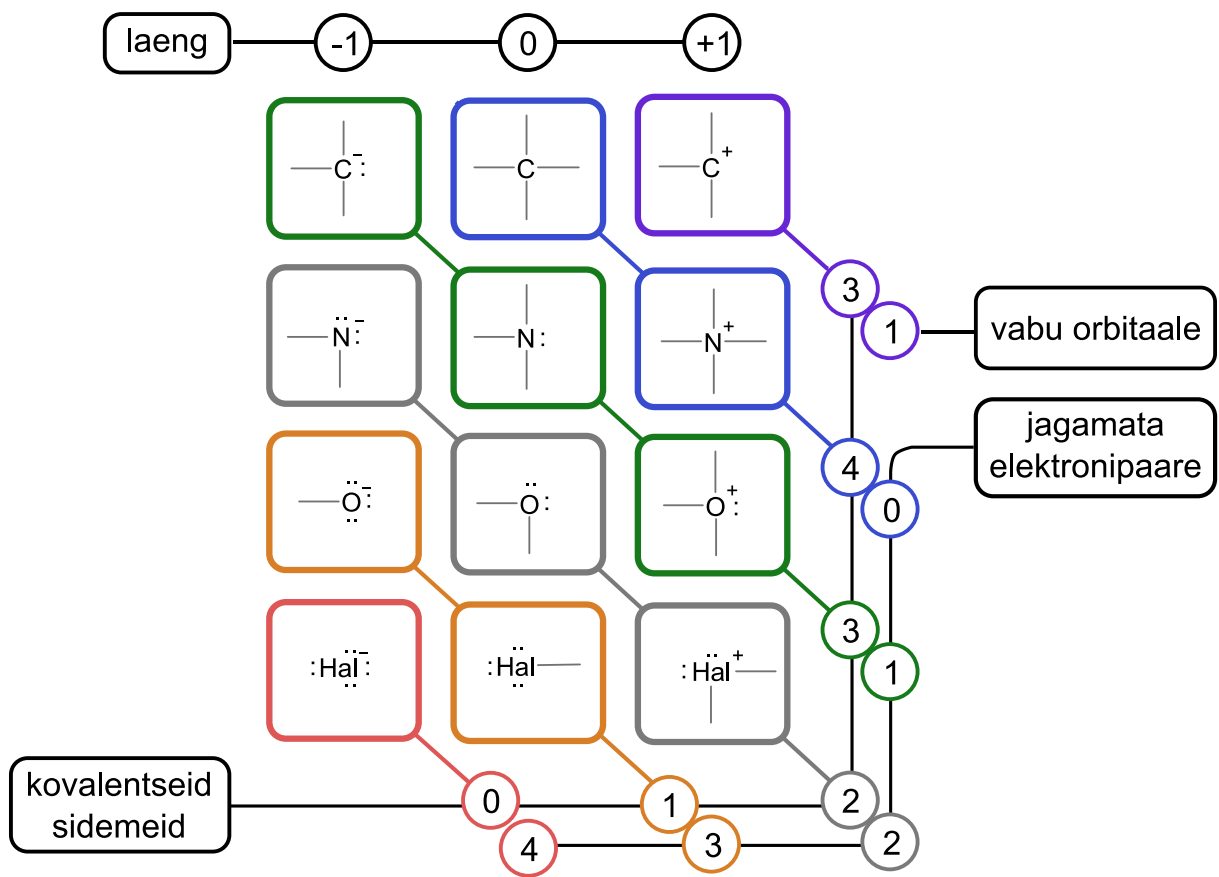
# SISSEJUHATUS ORGAANILISSE KEEMIASSE

**Orgaaniliste ühendite struktuurid**

**Kaido Viht**

Õppematerjal TÜ teaduskooli õpilastele

Tartu 2018



## Sisukord

1. Aatomiehitus ja keemiline side .....	4
2. Orgaanilistes ühendites enamlevinud elementide valentsolekud .....	8
2.1. Vesinik .....	8
2.2. Süsinik.....	9
2.3. Lämmastik .....	14
2.4. Hapnik.....	15
2.5. Halogeenid.....	16
3. Summaarsele valemile vastavate struktuurivalemite koostamine .....	16
4. Stereoisomeeria .....	18
5. Lewise struktuurivalemite koostamine .....	21
6. Induktsiooniefekt .....	23
7. Elektronide delokalisatsioon ja konjugatsioon.....	24
Kirjandus:.....	28

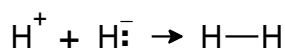
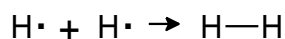
## 1. Aatomiehitus ja keemiline side

Orgaaniliste ühendite struktuurides on enamlevinud elementideks mittemetallid: H, C, N, O ja halogeenid. Elementide võimalikud valentsolekud on määratud valentskihi elektronstruktuuri poolt. Keemik G.N. Lewis pakkus 20. sajandi alguses välja viisi aatomituuma ümbritsevate valentselektronide kujutamiseks. **Lewis valemite** (e täppvalemite) tähistatakse iga valentselektroni punktiga. Üksik punkt elemendi sümboli juures tähistab paardumata elektroni, punktipaar aga elektronipaari. Eelpoolloetletud elementide elektronkonfiguratsioonid ja neile vastavad Lewis sümbolid on esitatud tabelis.

Element	Elektronvalem	Valentskihi ruutskeem	Paardumata elektrone väliskihis	Aatomi Lewis valem	Elektro-negatiivsus
H	$1s^1$	$\uparrow$	1	H·	2,20
C	$[\text{He}]2s^22p^2$	$\uparrow\uparrow$ $\uparrow$	2	:C·	2,55
N	$[\text{He}]2s^22p^3$	$\uparrow\uparrow\uparrow$ $\uparrow$	3	:N·	3,04
O	$[\text{He}]2s^22p^4$	$\uparrow\uparrow\uparrow$ $\uparrow$	2	:O·	3,44
F Cl Br I	$[\text{He}]2s^22p^5$ $[\text{Ne}]3s^23p^5$ $[\text{Ar}]3d^{10}4s^24p^5$ $[\text{Kr}]4d^{10}5s^25p^5$	$\uparrow\uparrow\uparrow$ $\uparrow$	1	:F·	3,98

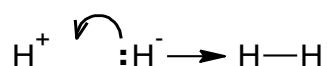
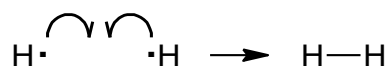
**Valentssidemete teooria** kohaselt kujutab kovalentne side endast kahe aatomituuma vahel jagatud elektronipaari, mis asub nende aatomite valentskihi aatomorbitaalide kattumisel (liitumisel) moodustunud ja mõlema aatomituuma mõjusfääris oleval **molekulaarorbitaalil**. Lihtsustamise huvides tähistatakse keemilisi sidemeid elementide sümbolite vahel paiknevate kriipsudega. Iga kriips tähistab ühte jagatud elektronipaari. Kovalentne side saab moodustuda, kui mõlemal kattuv orbitalil on üks paardumata elektron, või kui tühi orbital kattub orbitaliga, mis on täidetud elektronipaariga. Näiteks vesiniku molekul tekib, kui ühinevad kaks vesiniku aatomit, aga ka siis, kui reageerivad omavahel

vesinikkatioon (e prooton, kuna looduslik vesinik on ülekaalukalt  $^1\text{H}$ -isotoop ehk prootium) ja hüdriidioon:



Viimast sideme moodustumise mehhanismi nimetatakse **doonor-aktseptormehhanismiks**, sest üks osake on elektronipaari loovutaja ehk doonor, teine aga vastuvõtja ehk aktseptor. Võib tähele panna, et doonor-aktseptormehhanismi järgi moodustunud side on samaväärne kahe paardumata elektroniga osakese kombineerumisel tekkiva keemilise sidemega, sest mõlemal juhul tekib sama saadus – antud näites vesiniku molekul.

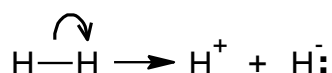
Elektronide liikumist keemiliste sidemete tekkel, katkemisel ja ümberkorraldumisel tähistatakse kaarjate nooltega. Üksiku elektroni liikumist tähistab pooliku, elektronipaari liikumist aga terve otsaga nool:



Kovalentse sideme moodustumisele vastupidises suunas kulgeb sideme katkemine. Keemilise sideme **homolüütilise** (e mittepolarse) katkemise korral tekib kaks paardumata elektroniga osakest – **radikaali**:

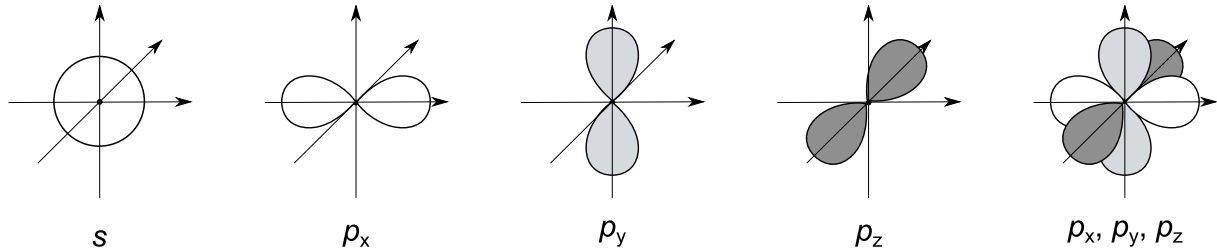


**Heterolüütilise** (e polarse) katkemise korral liigub elektronipaar ühe lahkuva osakese valdusse, teine osake aga jääb tühja orbitaaliga:



**Orbitaal** defineerib ruumiosa, milles elektroni või elektronipaari leidumise tõenäosus on suurim. Ühel orbitaalil saab olla 0, 1 või 2 elektroni. *s*-alakiht mahutab kaks elektroni ja sel on üks sfäärilise geomeetriaga ehk pallikujuline *s*-orbitaal, mis tähendab, et *s*-orbitaalil olev elektronpilv on ühtlaselt jaotunud ümber aatomituuma. *p*-alakiht mahutab kokku 6 elektroni ja sel on kolm võrdse

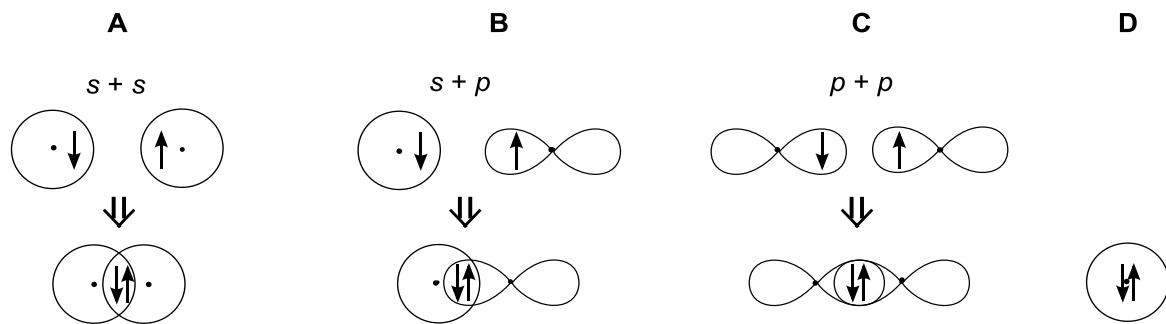
energiaga hantlikujulist  $p$ -orbitaali, mis on orienteeritud kolme ruumikoordinaadi sihis:  $p_x$ ,  $p_y$  ja  $p_z$  (joonis 1). Igal  $p$ -orbitaalil on omakorda kaks elektritiheduse paisu, kahel pool aatomituuma, ning nende paisude vahel – aatomituumas – on elektroni leidumise tõenäosus null.



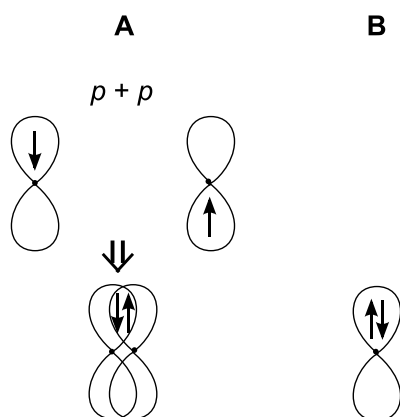
**Joonis 1.**  $s$ - ja  $p$ -tüüpi aatomorbitaalide geomeetriselised kujud. Aatomituum paikneb koordinaatide alguspunktis.

Keemilist sidet, mis tekib aatomorbitaalide kattumisel aatomituumi ühendava telje sihis, nimetatakse  **$\sigma$ -sidemeks** (sigmasidemeks).  $\sigma$ -side võib moodustuda näiteks kahe  $s$ -orbitaali,  $s$ - ja  $p$ -orbitaali või kahe  $p$ -orbitaali otsapidi kattumisel (joonis 2). Moodustub silindrilise sümmeetriaga elektronpilv, kus elektritihedus on suurim aatomituumade vahelises alas. Silindrilisest sümmeetriast tuleneb, et üle  $\sigma$ -sideme ühendatud rühmad saavad üksteise suhtes pöörelda ilma, et orbitaalide kattumine väheneks ja side katkeks (joonis 4A).

**Kõik üksiksidemed on  $\sigma$ -sidemed.**

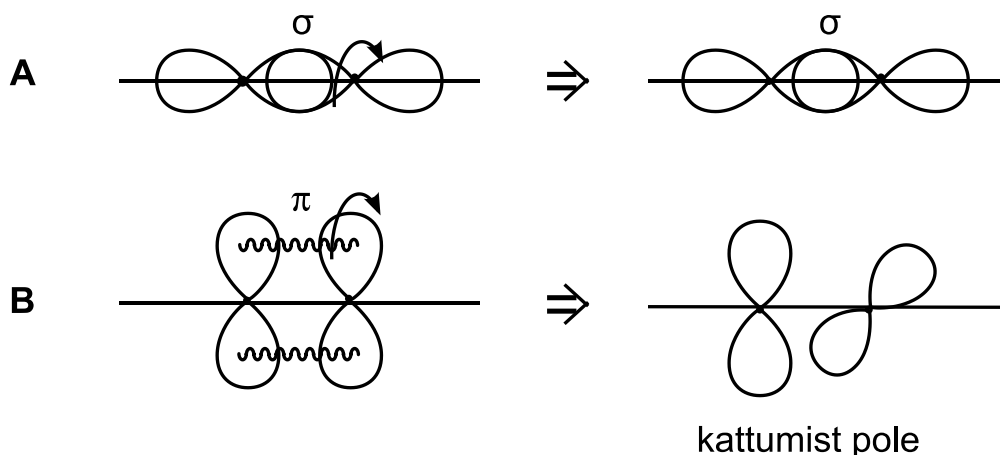


**Joonis 2.**  $\sigma$ -sideme moodustumine kahe  $s$ -orbitaali (**A**),  $s$ - ja  $p$ -orbitaali (**B**) ja kahe  $p$ -orbitaali (**C**) kattumisel. Moodustunud  $\sigma$ -sidemed (alumine rida) vaadatuna küljelt (**A–C**) või piki aatomituumi ühendavat telge (**D**). Aatomituumade asukohad on tähistatud mustade täppidega.



**Joonis 3.**  $\pi$ -sideme moodustumine kahe  $p$ -orbitaali külgepidi kattumisel, vaadelduna küljelt (A) või piki tuumi ühendavat telge (B).

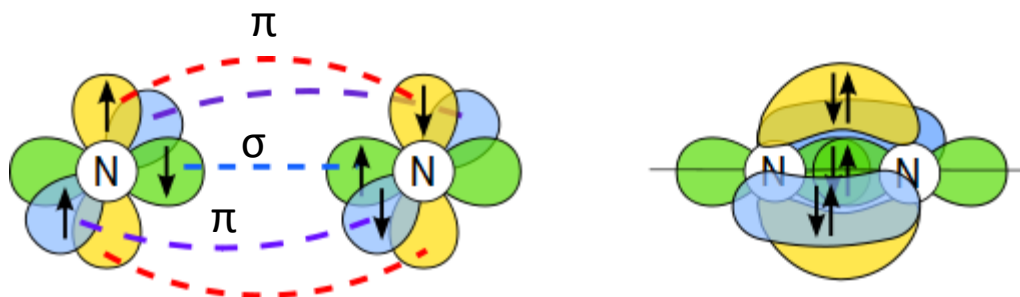
Keemilist sidet, mis tekib kahe  $p$ -orbitaali külgepidi kattumisel, nimetatakse  **$\pi$ -sidemeks** (piisidemeks). Erinevalt  $\sigma$ -sidemest on  $\pi$ -sidemel kaks orbitaalide kattumisala, kahel pool tuumi ühendavat telge (joonis 3), seega on  $\pi$ -orbitaalil  $p$ -orbitaaliga sarnaselt kaks elektrontiheduse paisu. Orbitaalide kattumisala on  $\pi$ -sideme korral väiksem ja jagatud elektronipaar ei paikne aatomi tuumade vahelises alas, mille tõttu on see tuumadega nõrgemini seotud. Selle tõttu on  $\pi$ -side nõrgem ja suurema reaktsioonivõimega kui  $\sigma$ -side. Teine oluline erinevus  $\sigma$ -sidemest on see, et üle  $\pi$ -sideme seotud molekuliosad ei saa üksteise suhtes vabalt pöörelda ilma, et orbitaalide kattumisala väheneks ja side katkeks (joonis 4B).



**Joonis 4.** A:  $\sigma$ -side võimaldab rühmadel üksteise suhtes pöörelda. B:  $\pi$ -side ei võimalda rühmadel üksteise suhtes pöörelda, kuna ühte  $p$ -orbitaali teise suhtes  $90^\circ$  keerates ei saa need enam kattuda ning keemiline side katkeb.

Kaksiksidade moodustub ühest  $\sigma$ -sidemest ja ühest  $\pi$ -sidemest, kolmikside aga ühest  $\sigma$ -sidemest ja kahest  $\pi$ -sidemest. Kolmiksideme moodustumisega tutvume

järgneva näite varal. Vaatleme kahe lämmastiku aatomi liitumist molekuliks. Lämmastiku valentskihi elektronkonfiguratsioon on  $2s^2 2p^3$ .  $p$ -alakiht on pooleldi täitunud ja igal  $p$ -orbitaalil on üks paardumata elektron. Kahe lämmastiku aatomi ühinemisel kattuvad tuumadevahelises sihis orienteeritud  $p$ -orbitaalid otsapidi ja moodustavad  $\sigma$ -sideme. Ülejäänud kaks  $p$ -orbitaali paiknevad tuumadevahelise sihi suhtes risti ja saavad kattuda üksnes külgepidi, andes kokku kaks  $\pi$ -sidet (joonis 5).



**Joonis 5.** Lämmastiku molekulis on üks  $\sigma$ -side ja kaks  $\pi$ -sidet

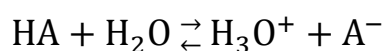
### Kokkuvõtlikult:

- üksikside on  $\sigma$ -side
- kaksikside koosneb ühest  $\sigma$ -sidemest ja ühest  $\pi$ -sidemest. Kaksikside on summaarselt tugevam kui üksikside, kuid selle täielikuks lõhkumiseks kulub vähem energiat kui kahe üksiksideme lõhkumiseks.
- kolmikside koosneb ühest  $\sigma$ -sidemest ja kahest  $\pi$ -sidemest. Kolmikside on summaarselt tugevam kui üksikside, kuid nõrgem, kui kolm üksiksidet.

## 2. Orgaanilistes ühendites enamlevinud elementide valentsolekud

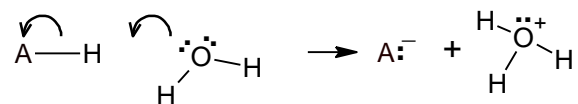
### 2.1. Vesinik

Vesinik saab ühe paardumata elektroni arvelt anda ühe keemilise sideme. Lisaks saab vesinik esineda ka katiooni (prootoni) ja aniooni (hüdriidiooni) kujul. Kuigi prootonit ja hüdriidiooni 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 (HA) vee molekulile (ehk hape **protoneerib** vee molekuli), mille tulemusena tekib happejääkioon ( $A^-$ ) ja **hüdroniumioon**  $H_3O^+$ :

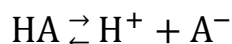


ehk:

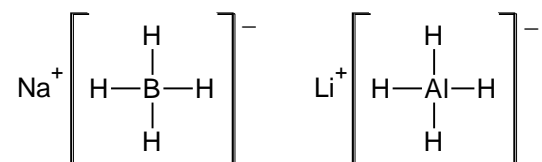




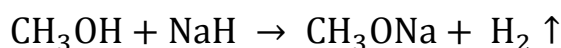
Mida tugevam hape on HA, seda rohkem on tasakaal nihutatud paremale. Sageli esitatakse aga happe dissotsiatsioonireaktsiooni lihtsustatud võrrand, kus lahusti molekulidele pole näidatud:



Hüdriidid on vesiniku ühendid vähemelektronegatiivsete elementidega, kus vesiniku oksüdatsiooniaste on  $-1$ . Orgaanilises sünteesis omavad tähtsust alumiiniumi ja boori kompleksühüidid naatriumborohüdriid ( $\text{NaBH}_4$ ) ja liitiumalumiiniumhüdriid ( $\text{LiAlH}_4$ ), mida kasutatakse redutseerivate reagentidena:

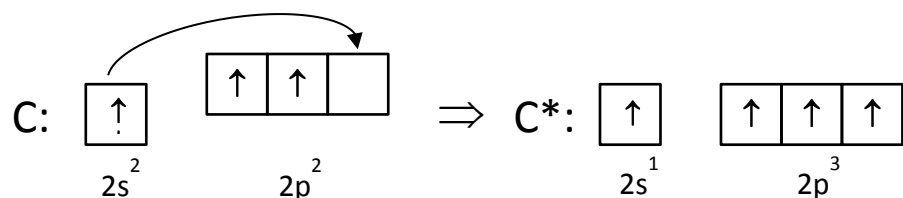


Naatriumhüdriidi kasutatakse orgaanilises sünteesis peamiselt alusena. NaH on tugev alus. Happelise prootoni ja hüdriidiooni kombineerumisel tekib gaasiline vesinik, mis eemaldub reaktsioonikeskkonnast. See tagab tasakaalu nihkumise deprotoneerimise suunas:



## 2.2. Süsinik

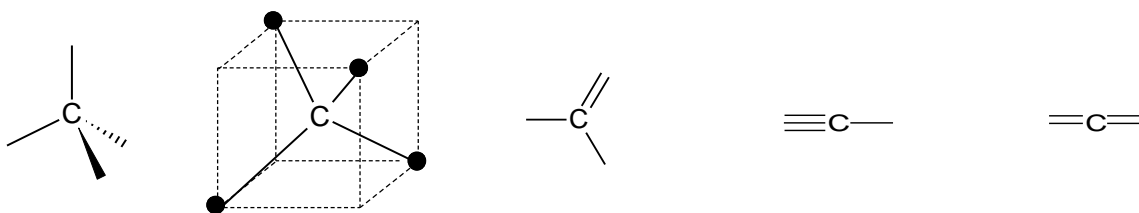
Süsiniku valentskihis on täidetud  $s$ -alakiht ja kahe paardumata elektroni ning tühja  $p$ -orbitaaliga  $p$ -alakiht. Keemiliste sidemete moodustumisel toimub süsiniku aatomi ergastamine, mille käigus üks elektron liigub  $2s$ -orbitaalilt  $2p$ -orbitaalile:



Ergastatud süsiniku aatomi ( $\text{C}^*$ ) 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 energiate

vahe väiksem kasust, 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. Niisiis on süsinik valdavalt neljavalentne ja saab anda neli üksiksidet, kaks üksik- ja ühe kaksiksideme, ühe üksik ja ühe kolmiksideme ja kaks kaksiksidet:



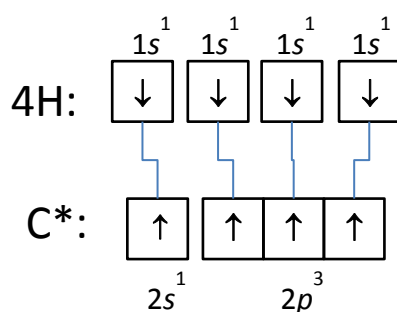
Nelja üksiksidemega seotud süsinik on **tetraedriline**: kui süsinik paigutada kuubi tsentrisse, osutavad sidemed kuubi nurkadesse, mis on iga külje diagonaali otstes. Ruumilisuse näitamiseks saab kasutada kiilukujulisi sidemeid: rasvane kiiluga tähistatud side kulgeb joonise tasapinnast ettepoole, viirutatud kiiluga tähistatud side aga tahapoole. Nurk keemiliste sidemete vahel on  $109,5^\circ$ . Kui süsiniku küljes on identsed rühmad, nagu näiteks metaani molekulis, siis on kõik neli sidet sama pikkusega. Kui molekulis pole teisi ruumilisi takistusi, saavad molekuli osad üksteise suhtes ümber C–C sideme pöörelda.

Ühe kaksiksidemega süsiniku poolt moodustatud keemilised sidemed paiknevad **samas tasapinnas**. Nurk keemiliste sidemete vahel on  $120^\circ$ . Nagu eelpool öeldud, ei luba kaksikside rühmadel üksteise suhtes pöörelda. See loob **geomeetrilise isomeeria** võimaluse, millest on rohkem juttu peatükis 4.

Kolmiksidemega seotud süsinik on **lineaarse geomeetriaga**. Nurk keemiliste sidemete vahel on  $180^\circ$ .

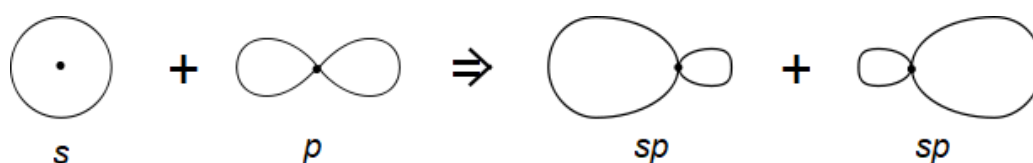
Sidemed aatomite vahel on seda lühemad, mida suurem on sidemete kordsus. Keemiliste sidemete pikkuste avaldamiseks on mugav kasutada ühikut ongström ( $\text{\AA}$ , rootsi füüsiku Anders Jonas Ångströmi auks), mis on võrdne  $0,1$  nanomeetriga ( $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$ ) ehk  $100$  pikomeetriga ( $1 \text{ pm} = 10^{-12} \text{ m}$ ). Etaanis on süsinikevahelise sideme pikkus  $1,54 \text{ \AA}$ , eteenis  $1,33 \text{ \AA}$  ja etüünis  $1,2 \text{ \AA}$ .

Süsinikevaheliste sidemete jäikus (pöörleb – ei pöörle) on heas kooskõlas ettekujutusega aatomitevahelistest  $\sigma$ - ja  $\pi$ -sidemetest. Probleem tekib aga sidemetevaheliste nurkade ja pikkustega. Näiteks metaani molekulis peaks olema kolm ühesugust sidet, mis on moodustunud süsiniku  $p$ -orbitaalide ja vesinike  $s$ -orbitaalide kattumisel, ning üks teistsugune side, milles osaleks mõlema aatomi  $s$ -orbitaalid:



Kuna  $p$ -orbitaalid on omavahel risti, peaks vähemalt kolme süsinik-vesinik  $\sigma$ -sideme vahel olema 90-kraadine nurk. Tegelikult aga on kõik sidemed ühepikkused ja sidemetevahelised nurgad ühesuurused: vesinikud asuvad korrapärase tetraeedri tippudes.

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

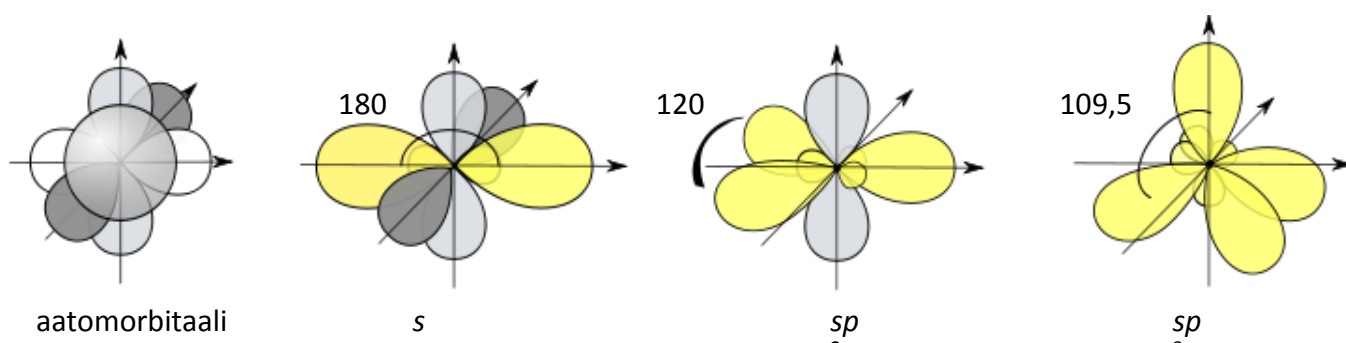


**Joonis 6.** Ühe  $s$  ja ühe  $p$ -orbitaali hübridisatsioonil tekib kaks  $sp$ -hübriidorbitaali

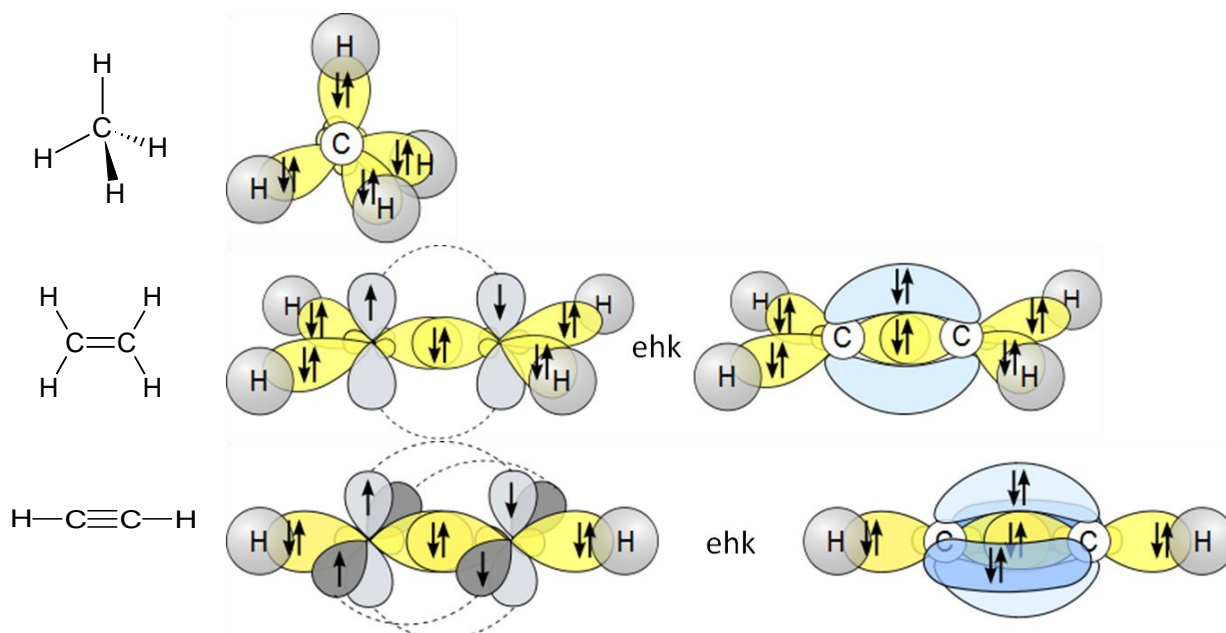
$s$ - ja  $p$ -orbitaalide hübridiseerumisel on kolm võimalust (joonis 7):

- 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.

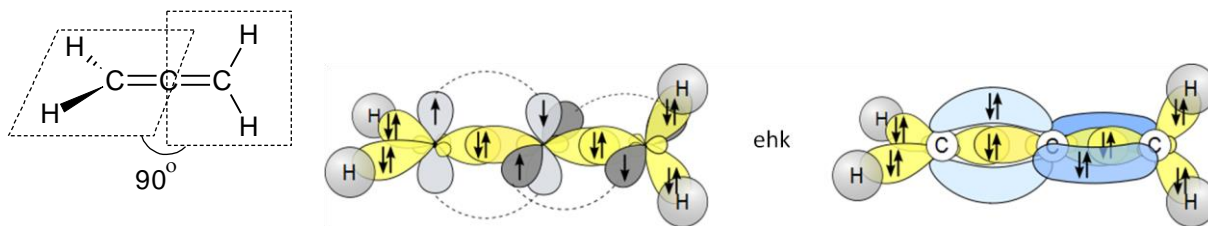
- 2)  **$sp^2$ -hübridisatsioon** korral hübridiseeruvad  $s$ - ja kaks  $p$ -orbitaali ning tekib kolm  $sp$ -hübriidorbitaali, mis asuvad samas tasapinnas. Nurk orbitaalide vahel on  $120^\circ$ . Hübridiseerumata  $p$ -orbitaal on selle tasapinna suhtes risti.
- 3)  **$sp^3$ -hübridisatsioon** korral hübridiseeruvad  $s$ - ja kõik kolm  $p$ -orbitaali, andes neli  $sp$ -hübriidorbitaali, mis osutavad korrapärase tetraeedri tippudesse.



**Joonis 7.** Hübiidorbitaalid on tähistatud kollase, hübridiseerumata orbitaalid halli värviga. Võrdluseks on esitatud  $s$ - ja  $p$ -aatomorbitaalid.



**Joonis 8.** Nelja üksiksidemega seotud süsinik on  $sp^3$ -hübridisatsiooniolekus, nagu metaani molekulis. Kaksiksidemega seotud süsinikud on  $sp^2$ -hübridisatsiooniolekus, nagu eteeni molekulis. Kolmiksidemega on seotud  $sp$ -süsinikud, nagu etüüni molekulis. Kollasega on tähistatud hübriidorbitaalid, mis annavad kattumisel teise süsiniku hübriidorbitaali või vesiniku  $s$ -orbitaaliga (hall)  $\sigma$ -sidemed. Sinisega on tähistatud  $\pi$ -sidemed.

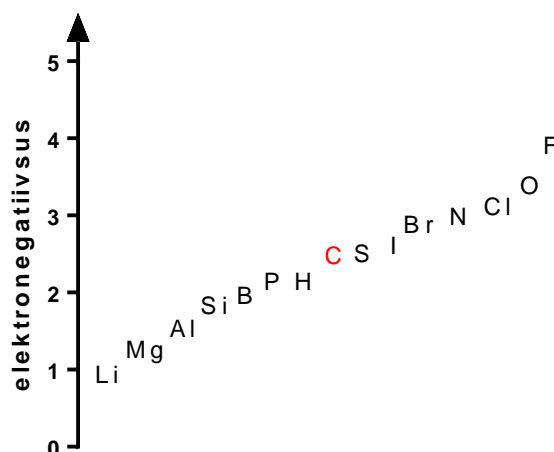


**Joonis 9.** Orbitaalide kattumine alleeni molekulis.

Keemilise sideme moodustumine kahe hübridorbitaali kattumisel annab  $\sigma$ -sideme.  $sp$ - ja  $sp^2$ -hübridisatsioonis mitteosalevad  $p$ -orbitaalid osalevad  $\pi$ -sidemete moodustumises. Niisiis on nelja üksiksidemega seotud süsinik  $sp^3$ -hübridisatsiooni olekus, ühe kaksiksidemega seotud süsinik  $sp^2$ -hübridisatsiooni olekus ja kolmiksidemega seotud süsinik  $sp$ -hübridisatsiooni olekus (joonis 8).

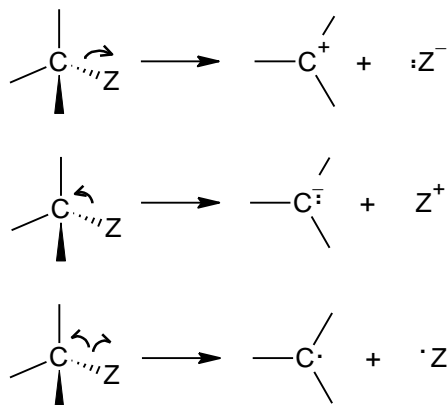
Kahe kaksiksidemega seotud süsinik on harvaesinev. Sellise struktuuri lihtsaimaks näiteks on alleen (propadieen). Alleeni skeleti keskmine süsinik on  $sp$ -hübridiseerunud ja annab  $\sigma$ - ja  $\pi$ -sideme otsmiste süsinikuaatomitega, moodustades lineaarse süsinikskeleti (joonis 9). Otsmised süsinikud on  $sp^2$ -hübridiseerunud olekus. Kuna  $sp$ -süsiniku hübridiseerumata  $p$ -orbitaalid paiknevad üksteise suhtes  $90^\circ$  nurga all, on kahe kaksiksideme  $\pi$ -orbitaalide tasapinnad üksteise suhtes risti. Sel põhjusel on alleeni molekulis ahela otstes olevad  $CH_2$ -rühmad üksteise suhtes ristuvatel tasapindadel.

Süsinik on keskmise elektronegatiivsusega element, mis annab stabiilseid ühendeid nii suurema kui väiksema elektronegatiivsusega elementidega (joonis 10). Koos kordsete sidemete võimalusega põhjustab see orgaaniliste ühendite sedavõrd suure mitmekesisuse.



**Joonis 10.** Valik elemente paigutatuna elektronegatiivsuse skaalale

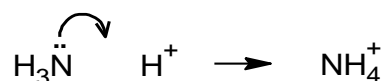
Süsinik on valdavalt neljavalentne. Kui süsiniku juures üks keemiline side katkestada, tekib kas vakantse orbitaali ja positiivse laenguga **karbokatioon**, vaba elektronipaari ja negatiivse laenguga **karbanioon** või paardumata elektroniga **süsinikradikaal**:



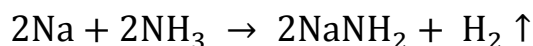
Üldjuhul pole need süsiniku olekud nii suure stabiilsusega ja omavad seetõttu suurt reaktsioonivõimet.

### 2.3. Lämmastik

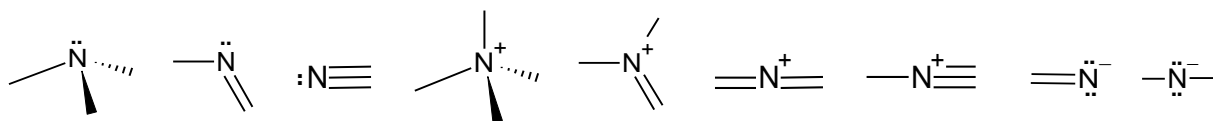
Lämmastiku valentskihi *s*-orbitaalil on elektronipaar ning kõik *p*-orbitaalid täidetud paardumata elektronidega. Viimaste arvelt saab lämmastik moodustada kolm kovalentset sidet. Kuna vabu *d*-orbitaale teise perioodi elementidel pole, ei saa lämmastik analoogselt süsinikuga keemilise sideme moodustumiseks ergastuda. Küll aga on lämmastikule iseloomulik keemilise sideme moodustamine doonor-aktseptormehhanismi järgi, kasutades *s*-orbitaalil olevat elektronipaari. Erinevalt aga süsinikust on nelja sidemega seotud lämmastik positiivse laenguga, kuna loovutab sidemesse terve elektronipaari. Sellise reaktsiooni näiteks on prootoni sidumine, mis illustreerib taoliste lämmastikühendite (amiinid, ammoniaak) käitumist alustena:



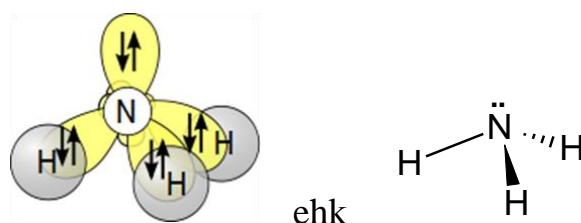
Kui ammoniaagi või amiini molekulist prooton eemaldada, saame tugevate aluseliste omadustega kahe sideme ja negatiivse laenguga amiidiooni. Amiidioon esineb näiteks leelismetalli amiidide (nt naatriumamiidi  $\text{NaNH}_2$ ) koostises:



Lämmastikku sisaldavate struktuuride mitmekesisust suurendab kordsete sidemete moodustamise võimalus:



Sarnaselt süsinikuga on ka lämmastik ühendites hübriidiseerunud olekus. Näiteks ammoniaagi molekulis on  $sp^3$ -lämmastik. Kolm hübriidorbitaali moodustavad vesinikega  $\sigma$ -sidemed, ühel hübriidorbitaalil paikneb aga vaba elektronipaar. See on kooskõlas ammoniaagi molekuli püramiidja geomeetriaga, mille korral aatomid paiknevad püramiidi tippudes ning vaba elektronipaar osutab püramiidi tipust väljapoole:

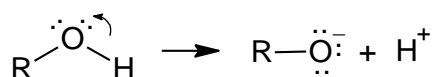


Ammooniumioon on aga korrapärane tetraeeder, nagu metaangi. Selle struktuuris on kõik N–H sidemed võrdsed. Lämmastiku vaba elektronipaar mängib olulist rolli ka vesiniksidemete moodustumisel.

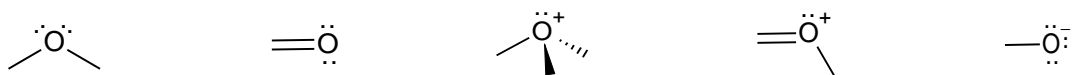
## 2.4. Hapnik

Hapniku valentskihis on kaks jagamata elektronipaari, mille tõttu hapnik saab anda kaks üksiksidet või ühe kaksiksideme. Hapniku valentskihis on ka kaks elektronipaari ning analoogselt lämmastikuga on tuntud kolme sideme ja positiivse laenguga hapnikku sisaldavad **oksooniumioonid**. Kõige tuntum oksooniumioon on protoneeritud vee molekul ehk hüdrooniumioon  $H_3O^+$ . Hüdrooniumioon tekib vee molekuli protoneerimisel (võrrand lk 6). Võrreldes vaba elektronipaariga lämmastikuga seob kahevalentne hapnik prootonit märksa nõrgemini. Seetõttu on hüdrooniumioon palju tugevam hape kui ammooniumioon. Ka hapniku vabad elektronipaarid omavad suurt tähtsust vesiniksidemete moodustamisel.

Ühe sidemega seotud hapnik on negatiivselt laetud, nagu hüdroksiid- ja alkoksiidanioonis:



Kokkuvõtlikult, hapniku võimalikud esinemisviisid ühendites on järgnevad:

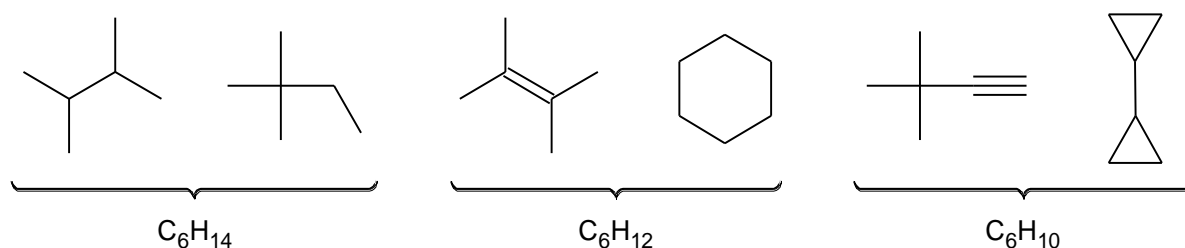


## 2.5. Halogeenid

Halogeenide valentskihi üldvalem on  $ns^2np^5$ , kus  $n$  on valentskihi number. Ühe paardumata elektroni tõttu on halogeenide tüüpiline valents 1. Võrreldes hapnikuga on halogeenidel veelgi väiksem kalduvus valentskihi elektronipaaride arvelt sidemeid moodustada. Kahevalentne positiivse laenguga halogeeni sisaldav haloniumioon on harvaesinev osake. Nagu hiljem näeme, omavad halogeenide vabad elektronipaarid siiski mõju molekulide elektronstruktuuri kujundamisel. Kõigil halogeenidel peale fluori on  $d$ -orbitaalid, mis annavad süsinikuga analoogselt võimaluse elektronstruktuuri ergastumiseks ja rohkemate valentselektronide kasutamiseks sidemete moodustamisel. Hübridisatsioonist võtavad sel juhul osa ka  $d$ -orbitaalid. Kõrgemavalentseid halogeeniühendeid me käesolevas õppematerjalis lähemalt ei vaatle.

## 3. Summaarsele valemile vastavate struktuurivalemite koostamine

Teades molekuli summaarset valemit (brutovalemit) ja 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:



Summaarset valemit ei muuda see, kui kordne side või tsükel kaasab struktuuris oleva heteroaatomi. **Heteroaatomiks** nimetatakse orgaanilise aine struktuuri kuuluva elemendi aatomit, mis pole süsinik ega vesinik. Eelpooltoodud arutluse põhjal saab koostada võrrandi, mille abil on võimalik arvutada ühendis esinevate **kaksiksideme** ehk **kordse sideme ekvivalentide**



(*double bond equivalent, DBE*) arv. Kordse sideme ekvivalendiks on  $\pi$ -side või tsükel ning DBE arv leitakse võrrandist:

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

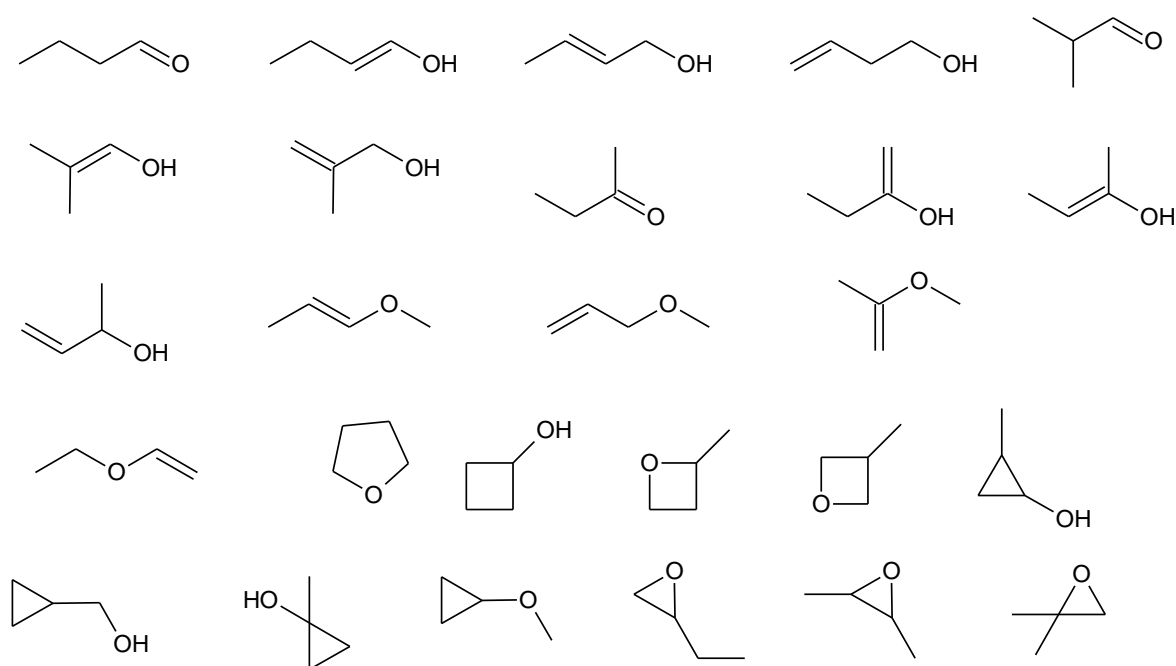
kus  $N_C$  on süsinike arv,  $N_{H+Hal}$  vesinike ja halogeenide arvude summa ning  $N_N$  lämmastike arv.

Ühele *DBE*-le vastab üks kaksikside või üks tsükel. Kahele *DBE*-le vastab kas kaks kaksiksidet, üks kolmikside, kaks tsüklit või kaksikside ja tsükel. *DBE* arv annab meile seega  $\pi$ -sidemete ja tsüklite summaarse arvu, kuid ei täpsusta, kuidas see arv on kordsete sidemete ja tsüklite vahel jaotunud.

**Näide:** ühendi summaarne valem on  $C_4H_8O$ .

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

Struktuuris on üks *DBE*, mis vastab kas ühele kaksiksidemele või ühele tsüklile. Nelja süsiniku ja ühe hapnikuga molekulis saab tsükel olla minimaalselt kolme ja maksimaalselt viielüliline, kui tsüklistse 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 (joonis 11).



**Joonis 11.**  $C_4H_8O$  isomeerid

## 4. Stereoisomeeria

**Stereoisomeerideks** nimetatakse molekule, millel on sama aatomite ja keemiliste sidemete järjestus, kuid mis erinevad rühmade **ruumilise paigutuse** poolest. Stereoisomeere pole võimalik üksteiseks muundada molekuli osade keeramisel ümber vaba pöörlemist võimaldavate üksiksidemete.

Näiteks alkeeni *cis*- ja *trans*-isomeeris on aatomite ja keemiliste sidemete järjekord samasugune, kuid rühmade omavaheline ruumiline paigutus erinev:

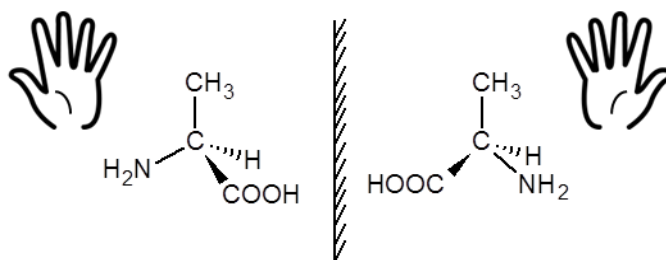


Isomeeride üksteiseks muundamiseks tuleks  $\pi$ -side katkestada, kuna vaba pöörlemist ümber kaksiksideme ei toimu. Nii-siis on ***cis-trans*-isomeeria** ehk **geomeetriline isomeeria** üheks stereoisomeeria liigiks.

Stereoisomeeride hulka kuuluvad ka **konfiguratsioonilised isomeerid**. **Konfiguratsiooniks** nimetatakse rühmade ruumilist paigutust ümber stereoisomeeriat põhjustava ehk **stereogeense tsentri**.

**Stereogeenne tsepter on aatom, millega seotud kahe rühma asukoha vahetuse tulemusena tekib lähtestruktuuri stereoisomeer.**

Kuigi stereogeenseid tsentreid võib olla ka teiste elementide aatomitel, on orgaanilises keemias kõige levinumaks stereogeenseks tsentriks tetraeedriline ehk  $sp^3$ -hübridisatsiooniolekus olev süsinik, mille küljes on neli erinevat rühma. Need rühmad saavad paikneda kahel viisil, näiteks:



Antud struktuurid on üksteise peegelpildid. Mõlemas molekulis on ühesugused aatomite vahekaugused ja keemilised sidemed, ometigi need struktuurid ei ühti, ükskõik, kuidas neid molekule üksteise suhtes pöörata. Analooogia tõttu vasaku ja parema käega, mis on üldehituselt üksteise peegelpildid, nimetatakse sellist omadust – esineda peegelkujutiste paarina – **kiraalsuseks** ehk käelisuseks

(kreeka keeles  $\chiειρ$  ehk *cheir* on käsi). Teisiti öelduna, kiraalsus on objekti mittekokkulangevus oma peegelpildiga.

Lisaks vasakule ja paremale käele on teisigi igapäevaelust tuttavaid põhi-ehituselt kiraalseid objekte, mille näited on esitatud joonisel 12.



**Joonis 12.** Igapäevaseid kiraalseid objekte

Tass on kiraalne, kui selle ühel küljel on pilt. Sel juhul käitub see tass erinevalt vastasmõjustudes teiste kiraalsete objektide, näiteks kätega. Olenevalt tassil oleva pildi asukohast on vasaku või parema käega tassi hoidmise korral pilt kas jooja poole või temast eemale suunatud. Ka kruvi on kiraalne, kuna see keerdub sisse päripäeva ja välja vastupäeva keerates, kruvi peegelpilt aga käitub vastupidi. Auto on kiraalne, kuna rool paikneb ühel pool, olenevalt kas auto on mõeldud liiklemiseks parem- või vasakpoolse liiklusega piirkonnas. Ka käärid on kiraalsed, kuna ei lange kokku peegelpildiga.

Kui molekulis on üks stereogeenne tsester<sup>1</sup>, on molekul kiraalne ja esineb kahe isomeerina, mis on üksteise peegelpildid. Selliseid isomeere nimetatakse **enantiomeerideks**.

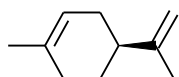
Stereogeense süsiniku konfiguratsiooni tähistatakse liidetega *R*- ja *S*-. Näiteks ühe stereogeense süsinikuga ühendil on kaks isomeeri, millest üks on *R*- ja teine *S*-enantiomeer. Mitme stereogeense tsesteri olemasolul tuleb ainete nimetustes näidata kõigi stereogeensete tsesterite konfiguratsioonid. *R* ja *S* määramiseks on kindlad reeglid, millega saab huviline tutvuda materjali lõpus loetletud kirjandusallikate kaasabil.

Enantiomeerid on eristatavad üksnes nende vastasmõjus kiraalsete molekulidega, nagu ka parem käsi istub erinevalt vasaku ja parema käe kindasse. Mittekiraalses keskkonnas käituvad enantiomeerid eristamatult, nagu ka sümmeetrilist eset (näiteks palli või toru) haarab parem ja vasak käsi ühtmoodi. Nii on enantiomeeridel sama sulamis- ja keemistemperatuur, tihedus, nende

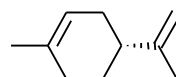
---

<sup>1</sup> Stereogeenset tsesterit nimetatakse ka kiraalseks tsesteriks, kuigi tuleb arvestada, et kiraalsus on objekti kui terviku, mitte selle osa (tsesteri) omadus.

reaktsioonivõime mittekiraalsete ühenditega reageerimisel on samasugune jne. Kuna elusorganismides on palju kiraalseid molekule (aminohapped, sahhariidid, nendest ehitatud suuremad struktuurid jne), omab ühendite stereoisomeersus eriti suurt tähtsust biokeemias ja selle rakendusvaldkondades (nt ravimite ja teiste bioaktiivsete ühendite tootmisel). Paljude elu olemasoluks vajalike molekulaarsete vastasmõjude täpsus on saavutatud tänu kiraalsusele. Enantiomeeridel võib olla väga erinev bioloogiline toime: lõhn, maitse, võime mõjutada organismis toimuvaid protsesse ja seeläbi käituda organismiomase või võõra ühendina, olla sobiv ravimiks või olla liialt toksiline jne. Enamasti leidub looduses kiraalse ühendi üks enantiomeer, kuid on ka erandeid. Näiteks limoneeni *S*- ja *R*-isomeer on mõlemad looduslikud ühendid. Kuna ka lõhnaretseptorid on üles ehitatud kiraalsetest molekulidest, tajub inimene limoneeni enantiomeeride lõhna erinevalt. Limoneeni *S*-isomeer lõhnab tärpentiini ja sidruni järele, *R*-isomeeril aga on apelsinilõhn:

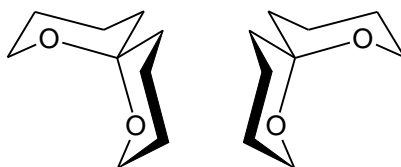


(4*S*)-1-metüül-4-(prop-1-een-2-üül)tsüklohekseen



(4*R*)-1-metüül-4-(prop-1-een-2-üül)tsüklohekseen

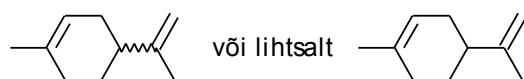
Järgnevalt esitatud 1,7-dioksaspiro[5.5]undekaani peegelisomeerid on oliivikärbe feromoonid sh vasakpoole struktuur meelitab ligi isaseid ja parem struktuur emaseid isendeid:



Puhaste enantiomeeride saamine ja üksteisest lahutamine pole väga lihtsad ülesanded, erinevate biokeemiliste omaduste tõttu omab aine enantiomeerne puhtus aga suurt tähtsust. Kui aine sisaldab vaid üht stereoisomeeri, on tegu enantiomeerselt puhta ainega. Võrdselt mõlemat enantiomeeri sisaldavat segu nimetatakse **ratseemiliseks seguks** ehk **ratsemaadiks**. Aine enantiomeerse puhtuse vähenemist mingi protsessi käigus nimetatakse **ratseemumiseks** ehk **ratsemisatsiooniks**.

Struktuurivalemites märgitakse stereogeense süsiniku küljes olevate rühmade ruumilist paigutust kiilukujuliste sidemetega, mis tähistavad keemilise sideme kulgemist joonise tasapinnast ette- või tahapoole. Kui segus on mõlemad stereoisomeerid, kasutatakse tavaliste, joonise tasapinnas kulgevate sidemete

tähistust või lainelisi/sakilisi sidemeid, mis rõhutavad, et aine on ratsemaat. Näiteks ratseemilise limoneeni (*R*- ja *S*-stereoisomeeri segu) esitus struktuurivalemina oleks selline:



Kuna ratsemaat on ainete segu, võivad selle mõned omadused (nt sulamis- ja keemistemperatuur, tihedus, lahustuvus) erineda puhaste enantiomeeride omadustest.

Stereoisomeeria võimalus suurendab veelgi orgaaniliste ühendite paljusust. Näiteks joonisel 11 esitatud struktuuride hulk suureneb veelgi, kui välja joonistada vastavate struktuuride *cis-trans*-isomeerid ning arvesse võtta ka stereogeensete süsinike konfiguratsioonid. Reaalsete struktuuride arv on siiski pisut väiksem, kuna kõik esitatud ühendid pole eraldiseisvad stabiilsed molekulid.

## 5. Lewise struktuurivalemite koostamine

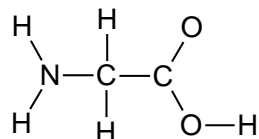
**Oktetireegli** kohaselt aatomid loovutavad või liidavad keemilise sideme moodustamiseks elektrone, et saavutada vääriskaasi elektronstruktuurile vastav täidetud valentskiht. Esimese perioodi elementidel on täidetud valentskihis kaks elektroni, teiste elementide korral kaheksa elektroni. Viimasest tuleneb ka oktetireegli nimetus. Näiteks madala elektronegatiivsusega naatrium loovutab elektroni, et saavutada neooni elektronkonfiguratsioon, suure elektronegatiivsusega kloor aga liidab elektroni ja omandab argooni elektronkonfiguratsiooni.

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

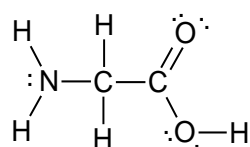
Vaatleme elektronide paigutust 2-aminoetaanhappe (aminohape glütsiin) molekulis. Glütsiini summaarne valem on  $C_2H_5NO_2$ . Summeerime kõigi aatomite valentselektronide arvu:

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

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



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



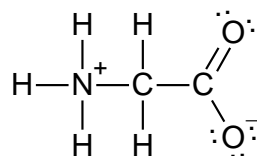
Viimaks tuleb välja arvutada veel aatomituumade formaalsed laengud. Formaalne laeng Lewise struktuurides on laeng, mis oleks aatomil, kui kõik keemilised sidemed oleksid mittepolaarsed ehk ühised elektronipaarid oleksid aatomituumade vahel võrdselt jagatud. Formaalne laengu arvutamiseks leitakse kõigepealt iga aatomi juurde kuuluvate valentselektronide arv. Aatomi juurde kuuluvaks loetakse igast sellega seotud sidemest ühte elektroni ning kõiki selle aatomiga seotud vabu elektronipaare. Edasi võrreldakse saadud elektronide arvu selle elemendi valentselektronide arvuga:

$$\text{formaalne laeng} = N(\text{valents}) - N(\text{jagamata}) - \frac{1}{2}N(\text{sidemes}),$$

kus  $N(\text{valents})$  – elemendi valentselektronide arv,  $N(\text{jagamata})$  – jagamata valentselektronide arv,  $N(\text{sidemes})$  – sidemes olevate elektronide 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 struktuurivalemit uurides näeme, et selles on kõigi aatomite formaalsed laengud võrdsed nulliga, seega esitab see valem korrektselt esitatud Lewise struktuuri.

Glütsiini sisemolekulaarse soola korral on olukord teistsugune. Protoneeritud aminorühmal on neli sidet ja elektronipaar puudub, mis annab lämmastiku formaalseks laenguks +1. Karboksülaatrühma hapnikul on üks side ja kolm elektronipaari, mis annab hapniku formaalseks laenguks -1:



Antud reeglid on universaalsed, kuid orgaaniliste ühendite Lewise struktuuri-valemite koostamiseks enamasti piisab, kui meelde jätta elementide valentsolekud, millest oli juttu peatükis 2 ja mis on summeeritud käesoleva materjali esikaane siseküljel olevas tabelis.

## 6. Induksioonefekt

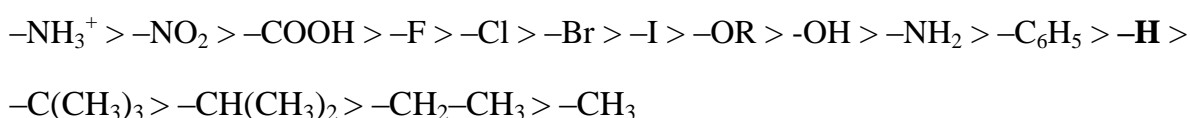
Kui kovalentne side seob erineva elektronegatiivsusega elementide aatomeid, on elektronipaar tõmmatud elektronegatiivsema elemendi suunas ehk tegemist on polaarse kovalentse sidemega. Elektronegatiivsem aatom omandab negatiivse osalaengu ja sellega seotud aatom osalise positiivse osalaengu, näiteks:



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

**Elektronegatiivse aatomi mõju edasikandumist mööda  $\sigma$ -sidemeid nimetatakse induksioonefektiks.**

Kui funktsionaalrühm tõmbab elektrontihedust enda suunas rohkem, kui ühendiga seotud vesinik, nimetatakse seda -I-rühmaks (elektrone tõmbavaks), kui vähem, siis +I-rühmaks (elektrone loovutavaks). 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. Elektronide delokalisatsioon ja konjugatsioon

Lewise struktuuride eelduseks on, et elektronid on lokaliseeritud – paiknevad kas aatomituumade vahelistes sidemetes või vaba elektronipaaridena aatomite valduses. Paljudel juhtudel aga on keemilist sidet moodustav elektronipaar orbitaalil, mis katab suurema osa molekulist st elektronipaarid paiknevad rohkem kui kahe aatomituumaga mõjusfääris. Näiteks karboksülaatrühma jaoks saab välja kirjutada kaks Lewise struktuuri, mis erinevad kaksiksideme asukoha poolest:

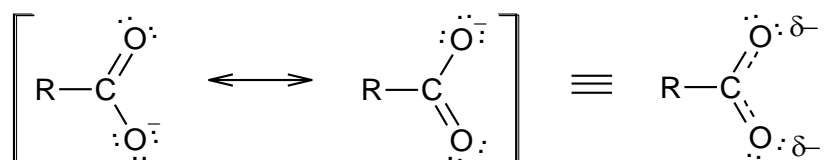


Kui need oleks reaalsed struktuurid, peaks karboksülaatioonis olema üks kaksik- ja üks üksikside. Need sidemed peaksid olema erinevate pikkuste ja energiatega. Ilmneb aga, et kumbki struktuur ei kirjelda reaalselt osakest korrektselt: mõlemad süsiniku ja hapniku vahelised sidemed on tegelikult ühesugused ja üleminekut kahe vormi vahel ei toimu. Tegelikusele vastab esitatud struktuuride vahepealne variant, nn **resonantshübriid**, kus mõlemad C–O-sidemed on üksik- ja kaksiksideme vahepealsed ning negatiivne laeng on jagatud mõlema hapniku aatomi vahel. Kordne side on siin mitme sideme vahel jagatud ehk **delokaliseeritud**.

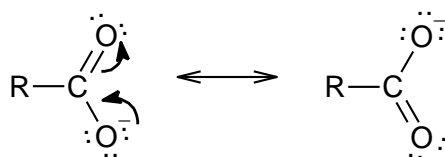
Elektronide delokalisatsiooni kirjeldamiseks üksik Lewise struktuur ei sobi. Küll aga saab kasutada komplekti Lewise struktuure nn resonantspiirstruktuure, milles aatomite paigutus on ühesugune, kuid mis erinevad elektronide paiknemise poolest. Piirstruktuuride vahele pannakse kahe otsaga nool, mis



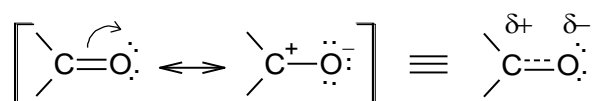
näitab, et reaalne molekul on piirstruktuuride vahepealne (ei tohi segamini ajada keemilise tasakaaluga, mille võrrandites kasutatakse kahte erinevas suunas osutavat noolt). Seejuures ei pruugi kõik piirstruktuurid omada võrdset kaalu, vaid reaalne struktuur võib olla lähedasem mõnele konkreetsele piirstruktuurile. Osalise kordsusega sidet võib tähistada ka katkendliku joonega. Sellise esitusviisi korral märgitakse struktuuridesse aatomite osalaengud ( $\delta^+$  ja  $\delta^-$ ). Karboksülaatiooni resonantspiirstruktuurid on esitatud nurksulgudes:



Elektronide ümberpaigutust resonantspiirstruktuuride vahel võib näidata kaarjate nooltega, kuid on oluline meeles pidada, et realselt ei toimu elektronide liikumist ühest sidemest teise ning antud esitus on vaid formaalne viis näitamaks, kuidas ühest resonantspiirstruktuurist saadakse teine:



Laengujaotust karbonüülrühma struktuuris esitavad järgnevad resonantspiirstruktuurid, mis näitavad, et hapnikul on negatiivne ja süsinikul positiivne osalaeng:

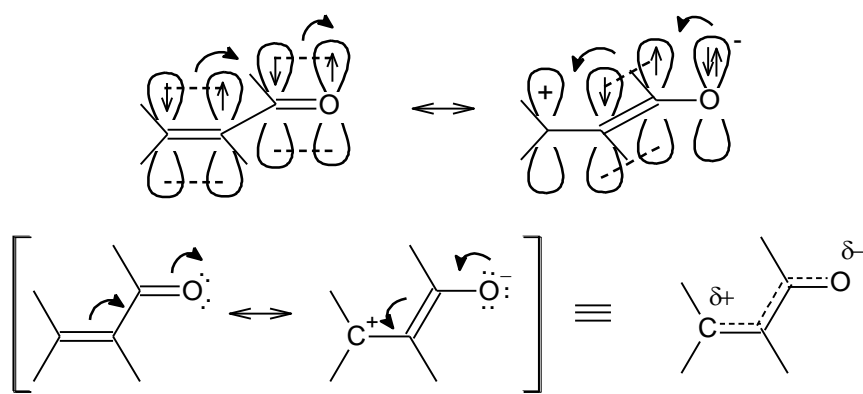


Resonants stabiliseerib struktuuri. Näiteks happed on seda tugevamad, mida stabiilsem on dissotsiatsioonil tekkiv happejääkioon. Karboksüülhapped on oluliselt tugevamad happed kui alkoholid, millesse panustab karboksülaatiooni resonantsstabilisatsioon. Resonantsinähtus omab määravat rolli aromaatsete ühendite tekkel, millele on pühendatud eraldi õppematerjal.

Molekulides, kus asuvad kõrvuti  $sp$ - või  $sp^2$ -hübridisatsiooniolekus aatomid, võib  $p$ -orbitaalide kattumisel moodustuda ühtne ehk **konjugeeritud**  $\pi$ -elektronsüsteem. Konjugeeritud  $\pi$ -elektronsüsteemi võivad moodustada molekulis olevad kordsed sidemed ning aatomid, millel kas tühi või vaba elektronipaariga täidetud  $p$ -orbitaal. Määrav on  $p$ -orbitaalide kattumine: üle  $sp^3$ -

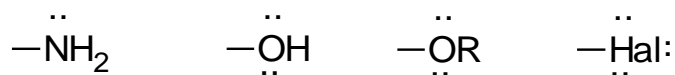
hübridiseerunud aatomi konjugatsiooniahel ei kulge. Seega nagu induktsiooniefekt puudutab aatomitevahelisi  $\sigma$ -sidemeid, osalevad konjugatsioonis üksnes  $\pi$ -sidemed ning aatomite jagamata elektronipaarid ja vabad  $p$ -orbitaalid, aga konjugatsioonis ei osale  $\sigma$ -sidemete elektronid.

Konjugatsioon põhjustab sidemete kordsuse muutuse ja laengujaotuse ümberkorraldumise konjugeeritud süsteemi piires. Elektronide nihkumist konjugeeritud süsteemis saab esitada resonantspiirstruktuuridega. Näiteks küllastumata karbonüülühendites on teise ja kolmanda süsiniku vahel paiknev kaksiksida konjugeeritud karbonüülrühmaga, mille tõttu kolmandal süsinikul on positiivne, hapnikul aga negatiivne osalaeng:

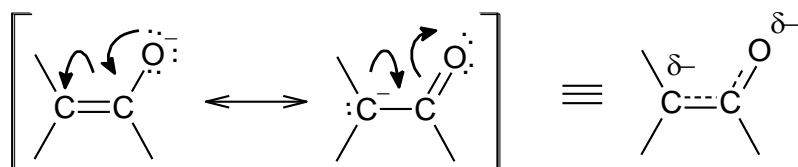


Konjugatsioon põhjustab siin elektritiheduse nihkumise mööda konjugatsiooniahelat elektronegatiivsema elemendi suunas.

Konjugatsioon ei esine mitte üksnes järjestikku asetsevate kordsete sidemete vahel, vaid võib esineda ka  $\pi$ -sideme ja **elektrodoonorse** ehk **+R** (loe: pluss R) asendusrühma vahel. Elektrodoonorseteks rühmadeks on sellised rühmad, mille esimesel aatomil on vaba elektronipaar:

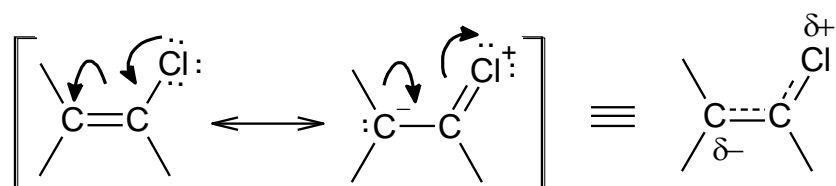


Näiteks enolaatanioonis esineb konjugatsioon hapniku ja kaksiksideme vahel:



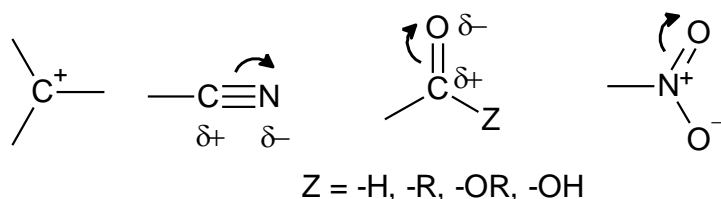
Antud näites toodud resonantsivõimalus demonstreerib, kuidas muidu väga ebastabiilsed karbanioonid konjugatsiooni tulemusena püsivamaks muutuvad, sest negatiivne laeng on hapniku ja süsiniku vahel jagatud.

Elektronidoonorsete rühmade hulka kuuluvad ka halogeeniaatomid. Kuigi halogeeniaatomite vabad elektronipaarid enamasti sidemete moodustumises ei osale, kattuvad halogeeni *p*-orbitaalid naabruses oleva kaksiksideme  $\pi$ -orbitaalidega ning mõjutavad kaksiksideme elektronstruktuuri, mis negatiivsete laengute omavahelise tõukumise tõttu polariseerub:

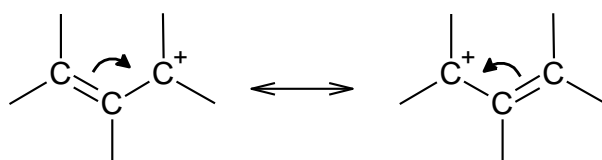


Kuna kloor on süsinikust elektronegatiivsem, töötab resonantsefektile vastu induktsiooniefekt. Reaalne struktuur on piirstruktuuride vahepealne ning rohkem sarnane vasakpoolse piirstruktuuriga: süsinike vaheline side on suurema kordsusega kui süsiniku ja kloori vaheline side, mis vinüülkloriidis on umbes 1,2-kordne.

Konjugatsioon võib esineda ka  $\pi$ -sideme ja **elektronakseptorse** ehk **-R** (loe: miinus R) asendusrühma vahel. Elektronakseptoorseteks rühmadeks on vaba või osaliselt vaba orbitaali omavad aatomid, mis tõmbavad  $\pi$ -süsteemi elektrontihedust enda suunas:



Karbokatiooni ja kordse sideme konjugatsioon esineb näiteks allüülkatioonis:



## Kirjandus:

- 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**.
- M. Lopp. *Orgaanilise keemia praktikum. Orgaaniliste ühendite keemilised reaktsioonid ja nende mehhanismid*. TTÜ kirjastus, **2006**.
- M. Lopp. *Stereokeemia*. TTÜ kirjastus, Tallinn, **2014**.
- <http://eko.olunet.org/om/rkoom/>
- <https://www.masterorganicchemistry.com/organic-1/>
- <https://www.masterorganicchemistry.com/org-2-post-index/>