

# ORGAANILINE KEEMIA

ANDRES TALVARI

Käesolev õppevahend on koostatud mitmete varem väljaantud kõrgkooli õpikute abil ja on mõeldud Sisekaitseakadeemia päästeteenistuse eriala üliõpilastele õppeaine RAKENDUSKEEMIA vastava osa õppimisel. Pearõhk on pööratud orgaanilise keemia metodoloogiliste ja üldteoreetiliste üldistuste aspektidele. Faktilist materjali on piiratud. Õppematerjalis toodud kirjanduse loetelus on võimalik leida mahukamaid orgaanilise keemia valdkondi käsitlevaid õpikuid.

© Autoriõigused Andres Talvari ja Sisekaitseakadeemia, 2006

Sisekaitseakadeemia  
Kase 61 12012 Tallinn  
november 2006

## SISUKORD

EESSÕNA .....	6
1. ÜLDOSA .....	7
1.1. Orgaanilise keemia aine .....	7
1.2. Esimesed teoreetilised seisukohad .....	7
1.3. Orgaaniliste ainete saamise allikad .....	10
1.4. Orgaaniliste ainete eraldamine, puhastamine ja identifitseerimine .....	10
1.5. Orgaanilise aine puhtuse kontrollimine .....	11
1.6. Orgaaniliste ühendite analüüs .....	12
1.7. Orgaaniliste ühendite klassifikatsioon .....	13
2. ORGAANILISTE REAKTSIOONIDE KINEETIKA ALUSED .....	13
2.1. Orgaaniliste reaktsioonide liikumapanev jõud .....	13
2.2. Orgaaniliste reaktsioonide liigid .....	14
2.3. Orgaaniliste reaktsioonide mehhanism .....	15
2.4. Reaktsiooni kineetika: kiirus, järk ja molekulaarsus .....	15
2.5. Reaktsiooni energia. Keemilise kineetika teooria .....	17
3. ALKAANID (KÜLLASTATUD SÜSIVESINIKUD) .....	19
3.1. Homoloogilise rea mõiste .....	19
3.2. Isomeeria .....	20
3.3. Nomenklatuur .....	21
3.4. Saamisviisid .....	22
3.5. Füüsikalised omadused .....	22
3.6. Keemilised omadused .....	22
3.7. Nafta ja selle töötlemine .....	23
4. ALKEENID (KÜLLASTAMATA SÜSIVESINIKUD, ETEENI REA SÜSIVESINIKUD) .....	24
4.1. Nomenklatuur .....	25
4.2. Isomeeria .....	25
4.3. Füüsikalised omadused .....	26
4.4. Keemilised omadused .....	26
4.5. Alkeenide kasutamine .....	26
4.6. Tsiss-transisomeeria .....	26
5. ALKÜÜNID (ATSETÜLEENI REA SÜSIVESINIKUD) .....	27
5.1. Nomenklatuur .....	27
5.2. Füüsikalised omadused .....	28
5.3. Keemilised omadused .....	28
5.4. Atsetüleeni kasutamine .....	28
6. ALKADIEENID (DIEENID) .....	29
6.1. Klassifikatsioon ja nomenklatuur .....	29
7. KAUTŠUKID .....	30
8. POLÜMEERSED MATERJALID .....	31

9. AROMAATSED SÜSIVESINIKUD (AREENID) .....	31
9.1. Aromaatsete ühendite mõiste .....	31
9.2. Benseenirea süsivesinike nomenklatuur ja isomeeria .....	33
9.3. Saamismeetodid .....	33
9.4. Füüsilised omadused .....	33
9.5. Keemilised omadused .....	34
10. POLÜTSÜKLILISED (MITMETUUMALISED) AREENID .....	35
11. ALITSÜKLILISED SÜSIVESINIKUD .....	35
11.1. Nomenklatuur ja isomeeria .....	35
11.2. Füüsilised ja keemilised omadused .....	36
12. TERPEENID ja STEROIDID .....	36
12.1. Looduslikud allikad ja klassifikatsioon .....	36
12.2. Lihtterpeenide omadused .....	37
12.3. Karotinoidid .....	37
12.4. Steroidid .....	38
13. SÜSIVESINIKE HALOGEENDERIVAADID .....	38
13.1. Nomenklatuur ja isomeeria .....	39
13.2. Füüsilised ja keemilised omadused .....	39
14. ALKOHOLID JA FENOOLID .....	39
14.1. Nomenklatuur ja isomeeria .....	39
14.2. Alkoholid füüsilised omadused .....	41
14.3. Happelisus ja aluselised .....	41
14.4. Alkoholid keemilised omadused .....	42
14.5. Küllastatud ühealuselised alkoholid .....	44
14.6. Küllastamata alkoholid .....	44
14.7. Mitmealuselised alkoholid .....	45
14.8. Fenoolid .....	46
15. EETRID JA ANORGAANILISTE HAPETE ESTRID .....	48
15.1. Füüsilised ja keemilised omadused .....	48
16. AMIINID JA AMINOALKOHOLID .....	50
17. ALDEHÜÜDID JA KETONID .....	52
17.1. Nomenklatuur .....	52
17.2. Saamismeetodid .....	53
17.3. Füüsilised omadused .....	53
17.4. Keemilised omadused .....	53
17.5. Tähtsamad aldehüüdid ja ketoonid .....	55
17.6. Küllastamata aldehüüdid .....	56
17.7. Aromaatsete aldehüüdid ja ketoonid .....	57
18. KARBOKSÜÜLHAPPED JA NENDE DERIVAADID .....	57
18.1. Nomenklatuur .....	57
18.2. Füüsilised omadused .....	58
18.3. Keemilised omadused .....	59
18.4. Tähtsamad küllastunud monokarboksüülhapped .....	60
18.5. Küllastumata monokarboksüülhapped .....	61
18.6. Dikarboksüülhapped .....	62

18.7. Aromaatseid karboksüülhapped .....	63
18.8. Halogenokarboksüülhapped .....	63
18.9. Hüdroksüülhapped .....	64
18.10. Oksohapped (aldehüüd- ja ketohapped).....	65
18.11. Süsihappe derivaadid .....	66
19. LIPIIDID .....	66
19.1. Rasvad .....	66
19.2. Rasvhapped .....	67
19.3. Glütseriidide struktuur .....	68
19.4. Rasvade füüsikalised omadused.....	68
19.5. Rasvade analüütiline karakteristik.....	69
19.6. Rasvade keemilised omadused.....	69
19.7. Seebid ja detergendid .....	71
19.8. Vahad .....	72
19.9. Liitlipiidid .....	72
20. SÜSIVESIKUD (SAHHARIIDID) .....	72
20.1. Klassifikatsioon.....	73
20.2. Polüsahhariidid .....	74
21. AMINOHAPPED JA VALGUD.....	76
21.1. Aminohapped .....	76
21.2. Polüpeptiidid ja valgud .....	77
22. Heterotsüklilised ühendid.....	79
23. ALKALOIDID JA ANTIBIOOTIKUMID .....	79
24. BIOLOOGILISELT AKTIIVSED ORGAANILISED ÜHENDID .....	81
Kasutatud ja soovitatav kirjandus.....	85

## EESSÕNA

Päästeteenistuse erialal õpetatava keemia üldmaht ei ole küll suur, ent selle valdkonna põhialuste teadmistel on suur tähtsus. Valdav osa põlevaid aineid on orgaaniliste ainete hulgas. Reaktsioonimehhanismide tundmaõppimise kaudu on võimalik orgaanilise keemia teadmisi rakendada mitmesugustel tule(kahju) dünaamika teemadel.

Oluline on tuletõrje-päästeinseneri oskus orienteeruda orgaaniliste põhiprotsesside küllalt keerulistes füüsikalise-keemilistes ja matemaatilistes seostes.

Orgaanilise keemia areng on olnud kiire ning see ka jätkub. Suhteliselt väikese ainemahu juures jääb n.ö klassikalise orgaanilise keemia meenutamine üliõpilase iseseisva töö ülesannete hulka.

Käesoleva õppevahendi materjal sisaldab mõningaid teoreetilisi küsimusi, mis üldkujul on absoluutselt vajalikud järgnevate õppeainete – põlemiskeemia ja tulekahju dünaamika, ohtlikud ained, tehnoloogiliste protsesside tuleohutus – omandamiseks. Õppimise käigus on otstarbekas alati tähelepanu pöörata orgaaniliste ühendite põhiklassidele.

Materjali süstematiseerimise aluseks on võetud ühendite funktsionaalne kuuluvus. Lühidalt käsitletakse ka biokeemia valdkonda, kuivõrd kvalifitseeritud päästeteenistuse spetsialisti tervis on ennekõike tema enda kätes.

# 1. ÜLDOSA

## 1.1. Orgaanilise keemia aine

Orgaaniline keemia uurib süsinikuühendeid, sellepärast nimetatakse teda ka süsinikühendite keemiaks. On veel olemas teine nimetus – süsivesinike ja nende derivaatide keemia, mis mõnevõrra selgemini väljendab aine sisu. Kuid mõlemad mõisted ei võimalda tõmmata järsku piiri orgaaniliste ja anorgaaniliste ainete vahele.

Rohkearvulised ebaõnnestunud katsed leida piiri mineraalainete ja orgaaniliste ainete vahel on viinud paljusid keemikuid mõttele, et kuigi meil on tegemist täiesti omaette ainega, on erinevust nende vahel raske määrata. Leidub selliseid aineid nagu sooda, potas, süsinikdisulfiid, karbamiid, süsinikoksiid, mida võib võrdsel määral vaadelda nii orgaaniliste kui ka anorgaaniliste ainetena.

Ebaõnnestumist võib seletada püüdega anda orgaanilisele keemiale formaalselt loogiline määrang, püüdega leida terav piir orgaanilise ja anorgaanilise keemia vahel. Küsimuse selline püstitamine on väär ja seda pole põhimõtteliselt võimalik lahendada. Nagu looduses on kõik nähtused omavahel seotud, võib sama öelda ka üksikute teadusharude kohta. Naaberteaduste vahel esinevad loomulikud dialektilised üleminekud.

Orgaanilise keemia kohta teiste teaduste hulgas ei määra ainuüksi tema naabrus anorgaanilise keemiaga. Uurides keerukaid aineid, millel on tähtis osa loom- ja taimorganismide elutegevuses, puutub orgaaniline keemia tihedalt kokku ka bioloogiaga. Nende kahe teaduse piirimail tekkis ja areneb kiiresti biokeemia. Ja lõpuks, füüsikaliste meetodite üha laienev kasutamine orgaaniliste ainete uurimisel on muutunud tihedamaks orgaanilise keemia sidemed füüsikaga.

Orgaanilise keemia kujunemist omaette on mõjutanud järgmised asjaolud:

1. Orgaaniliste ühendite arv on väga suur, üle 3 miljoni, mis ületab tunduvalt Perioodilisussüsteemi kõigi teiste elementide poolt moodustatavate ühendite arvu. Nii tuntakse praegu üle 200 tuhande anorgaanilise ühendi.
2. Orgaanilistel ühenditel on äärmiselt suur tähtsus seoses nende mitmekülgse praktilise kasutamisega, aga ka seetõttu, et nad etendavad erilist osa organismide elutegevuse protsessides.
3. Orgaaniliste ja anorgaaniliste ühendite omadustes ja reageerimisvõimes esineb olulisi erinevusi, mille tõttu on tekkinud vajadus arendada orgaaniliste ainete puhul mõningaid spetsiifilisi uurimismeetodeid.

## 1.2. Esimesed teoreetilised seisukohad

**Radikaalide teooria** kujutab endast esimest suuremat üldistust orgaanilises keemias ja oli omal ajal tihedalt seotud Berzeliuse poolt loodud elektrokeemilise teooriaga. Toetudes põhiliselt anorgaaniliste ühendite elektrolüüsimisel saadud kogemustele väitis Berzelius, et kõik keemilised ained koosnevad elektropositiivsetest ja -negatiivsetest aatomitest või aatomite rühmadest, mida molekulides hoiavad koos elektrostaatilised külgetõmbejõud.

Aluse radikaalide teooriale panid L. J. Gay-Lussaci klassikalised uurimused tsüaaniühendite valdkonnast (1815). Nende põhjal tõestati esmakordselt, et paljudes keemilistes reaktsioonides läheb mitmest aatomist koosnev rühm muutumatult üle ühe aine molekulist teise aine molekulisse, samuti nagu lähevad molekulidest molekulidesse üle elementide aatomid. Selliseid “muutumatu” aatomite rühmi hakati nimetama *radikaalideks*.

Hiljem (1832) saavutas radikaalide teooria suurt edu tänu J. Liebigi ja F. Wöhleri katsetele “mõrumandliõliga” – ainega, mida tänapäeval nimetatakse fenüülmetanaaliks (bensaldehüüdiks). Selle aine reaktsioonide uurimisel saadi rida ühendeid, mille molekulid sisaldasid muutumatut aatomite rühma  $C_7H_5O$ , mida hakati nimetama bensoüülradikaaliks:



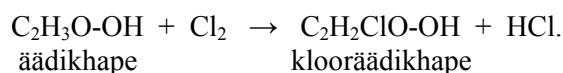
$C_7H_5O-Cl$	bensoüülkloriid;
$C_7H_5O-OH$	bensoüülhüdoksiid (bensoehape);
$C_7H_5O-ONa$	naatriumbensoaat jne.

Neid uurimistulemusi võeti tõestusena, et orgaanilised ained koosnevad radikaalidest, samuti nagu anorgaanilised ained koosnevad aatomitest.

Orgaanilise keemia teatud arenguetapil etendas radikaalide teooria küllatki tähtsat osa, sest ta andis keemikutele esmakordselt kätte võtme orgaaniliste ühendite uurimiseks. Oli ju tegemist väga tähtsa üldistusega: *keemilistes reaktsioonides lähevad aatomite rühmad (radikaalid) muutumatul kujul reaktsioonisaaduste molekulidesse.*

Kõigele vaatamata esines radikaalide teoorias ka mitmeid puudusi. Nii avastas prantsuse keemik J. Dumas reaktsioone, milles isegi mõned kõige tavalisemad radikaalid muutusid üsna kergesti. See kõigutas tugevasti radikaalide teooria positsioone. Uurides kloori toimet orgaanilistesse ainetesse avastas Dumas, et kloori aatomid on suutelised nendes vesinikku asendada. Eriti hämmastav oli vesiniku aatomite asendumine klooriga äädikhappes, mille valem Berzeliuse järgi oleks pidanud olema  $C_2H_3O-OH$ .

Kloori reageerimisel äädikhappes asendus kergesti vesinik klooriga atsetüülradikaalis  $C_2H_3O-$ , kusjuures saadav aine erines oma keemilistelt omadustelt väga vähe äädikhapest endast:



Saadud aine edasisel reageerimisel klooriga asendusid kergesti ka teine ja seejärel kolmaski vesinikuaatom atsetüülradikaalis, kusjuures ka nende reaktsioonide saadused sarnanesid keemilistelt omadustelt äädikhappes.

Seega ei muutunud taolistes reaktsioonides mitte ainult radikaal ise, vaid tähtis oli ka see, et elektropositiivse vesiniku asendamine elektronegatiivse klooriga mõjutas vähe ühendi keemilisi omadusi.

**Tüüpide teooria.** Nagu eespool nägime, tundis radikaalide teooria huvi orgaanilise aine molekuli selle osa vastu, mis tavalistes keemilistes reaktsioonides jääb muutumatuks. Vähem tähelepanu osutati molekuli kergesti muutuva osale ja selle muutumiste põhjustele. Need küsimused võttis vaatluse alla *tüüpide teooria*, mis aja jooksul hakkas järjest rohkem poolehoidjaid võitma. Tüüpide teoorias rõhutati, et orgaaniliste ainete reaktsioonid sarnanevad lihtsaimate anorgaaniliste ühendite reaktsioonidega. Orgaanilisi aineid soovitati vaadelda tuletatuina üksikutest anorgaanilistest ainetest ühe või mitme aatomi asendamise teel orgaaniliste rühmade ehk “jääkidega” (et mitte kasutada põlu alla sattunud sõna “radikaal”). Teatud ainetüübile allutatud orgaaniline ühend pidi andma sellele ainele iseloomulikke, tüüpilisi reaktsioone.

Tüüpide teooria rajaja, prantsuse keemik C. Gerhardt soovitas jaotada orgaanilisi aineid rühmadeks, mis on omadustelt lähedased vee-, vesinikkloriidi- ja ammoniaagi-tüübile. Veidi hiljem viis A. Kekule sisse veel metaani-tüübid. Tüüpvalemid näitavad, et asendades näiteks vee molekulis ühe vesinikuaatomi jäägiga  $CH_3$  saame metüülalkoholi, asendades mõlemad vesinikuaatomid – metüüleetri jne. Analooilisi rühmi sisaldavad  $HCl$ ,  $NH_3$  ja teiste tüüpide ained.

Tüüpide teooria kohaselt ei ole molekuli moodustavatel mitmesugustel radikaalidel vastasnimelisi laenguid. Seoses sellega hakati Gerhardti süsteemi nimetama unitarseks, vastandina Berzeliuse seisukohtadele, mida käsitleti radikaalide teoorias.

Antud tüüpi kuuluvate orgaaniliste ja anorgaaniliste ainete sarnasus ei peitu mitte ainult koostises ja saamisviisides, vaid ka mitmetes omadustes. Nii oli ilmne, et metalliline naatrium reageerib alkoholiga samuti nagu veega.

Orgaaniliste ühendite sarnasus mõnede tüüpiliste anorgaaniliste ainetega võimaldas teatud määral ennustada uute, äsjaavastatud orgaaniliste ühendite omadusi, kui need ühendid sobisid vastava tüübi alla.

Andmematerjali edasisel kogunemisel orgaanilise keemia areng ei mahtunud enam tüüpide teooria raamidesse. Selle teooria pooldajad püüdsid olukorda pääste uute tüüpide sissetoomisega, kusjuures paljudel juhtudel kujutati ühte ja sama ainet kümnete erinevate tüüpivalemite abil. Nii kaotas tüüpide teooria oma edasiviiva jõu ja sellest tuli loobuda.

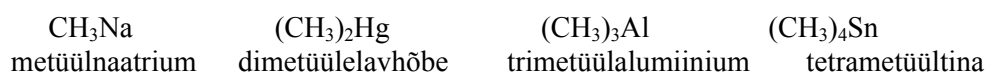
## A. Butlerovi struktuuriteooria



Orgaanilise keemia üha kasvavad ülesanded nõudsid põhiküsimuse lahendamist: kas kujutab orgaaniline molekul endast korrapäratut, külgetõmbejõudude mõjul koosseisvat aatomite kogumikku või on tegemist osakesega, millel on kindel ehitus, mida saab aine omadusi uurides määrata. Selleks ajaks oli orgaanilises keemias juba kogunenud palju fakte ja üldistusi, mis võisid saada aluseks molekulide struktuuriküsimuse lahendamisele. Nii andis radikaalide teooria orgaanilisele keemiale väga tähtsa üldistuse, mille kohaselt keemilistes reaktsioonides lähevad mõned aatomite rühmad muutumatul kujul üle reaktsioonisaaduste molekulidesse. Tüüpide teooria panuseks oli molekulide kõige muutuvamate osade ja nende muutumise põhjuste uurimine.

Suure tähtsusega oli elementide valentsi avastamine.

Uurides metallorgaaniliste ühendite koostist leidis E. Frankland 1853. a, et iga metall annab teatud kindla radikaalide arvuga ühendeid. See arv kujutabki endast metalli valentsi. Selle põhimõtte järgi toimides saadi järgmised ühendid.



Sai selgeks, et aatomid ühinevad molekulideks ainult valentsile vastavates vahekordades.

Kekule tegi 1858. aastal kindlaks süsinikuaatomi neljavalentsuse.

Valentsi avastamine viis vahetult mõttele, et molekulidel on kindel ehitus (struktuur). Lahtiseks jäi küsimus, kuidas molekulide struktuuri määrata. Seda küsimust polnud võimalik lahendada ilma tõeliselt teadusliku orgaanilise keemia teooriata.

A. Butlerovi teooria põhiidee on sõnastatud tema 1861. aastal ilmunud artiklis “Aine keemilisest ehitusest” järgmiselt:

“Lähtudes mõttest, et iga keemiline aatom, mis kuulub mingi keha koostisse, võtab osa selle moodustamisest, toimides siin kindla, temale kuuluva keemilise jõu (suguluse) hulga, nimetan ma keemiliseks ehituseks selle jõu jaotumist, mille tulemusel üksteist otseselt või kaudselt mõjutavad keemilised aatomid ühinevad keemiliseks osakeseks”.

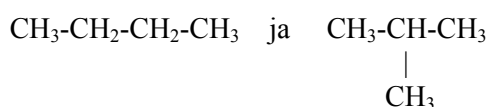
Määranud kindlaks struktuuri mõiste, annab Butlerov aine olemusele uue definitsiooni:

“Keerulise osakese keemiline iseloom sõltub elementaarsete koostisosade iseloomust, nende hulgast ja keemilisest ehitusest”.

See põhimõtteliselt uus seisukoht sai orgaanilise keemia edasise arengu aluseks ja tähendas seda, et keerulise aine struktuuri saab kindlaks teha tema muundumiste põhjal, tema keemilisi omadusi (reageerimisvõimet) aga ennustada struktuuri põhjal. Aine keemilise ehituse määramiseks võib kasutada kõiki reaktsioonide liike: ühinemist (sünteesi), lagunemist (analüüsi) ja vastastikust vahetust (asendust). Butlerov arvas õigesti, et aine struktuuri on võimalik määrata ainult sel juhul, kui reaktsioonist vahetult mitte osa võtvate molekuli jääkide struktuur jääb muutumatuks.

Butlerovi arvates vastab igale ühendile ainult üks struktuurivalem, kusjuures tulevikus, kui on täielikult välja selgitatud struktuuri ja omaduste vahelised seosed, peab valem väljendama ühendi kõiki omadusi.

Struktuuriteooria võimaldas rahuldavalt selgitada isomeerianähtusi orgaanilises keemias. Nii näiteks võivad neli süsinikuaatomit moodustada omavahel kas lineaarse või hargnenud süsinikuahela ja molekulaarvalemile  $\text{C}_4\text{H}_{10}$  vastab seega kaks erinevat aatomite paigutust.



Tegemist on siin kahe eri ainega, mis omavad ühesugust kvalitatiivset ja kvantitatiivset koostist, samuti molekulmassi, kuid erinevad teineteisest aatomite paigutuselt, s.o molekuli struktuurilt. Selliseid aineid nimetatakse *isomeerideks* (omavahel isomeerseteks aineteks).

A. Butlerovi struktuuriteooria põhiseisukohad ja järeldused võib lühidalt kokku võtta järgmiselt:

1. Molekulides on aatomitel kindel paigutus, mida nimetatakse struktuuriks.

2. Aine keemilised omadused sõltuvad tema molekulide koostisest ja struktuurist.
3. Isomeerianähtuste põhjuseks on ühesuguse koostise ja molekulmassiga ainete erisugune struktuur.
4. Kuna keemilises reaktsioonis muutub ainult osa molekulist, siis on võimalik ühendi struktuuri kindlaks teha tema keemiliste omaduste alusel.
5. Aatomite keemiline loomus (reageerimisvõime) sõltub sellest, missuguste aatomitega nad on antud molekulis seotud. Kõige tugevamat vastastikust mõju avaldavad need aatomid, mis on üksteisega vahetult seotud.

### 1.3. Orgaaniliste ainete saamise allikad

Orgaaniliste ainete tähtsaimaks allikaks on nafta. Nafta kujutab endast peamiselt mitmesugustest süsivesinikest koosnevat orgaaniliste ainete segu. Nii näiteks on parafiinsete süsivesinike poolest kõige rikkamad Groznõi piirkonnas, Rumeenias ning USA-s Pennsylvania osariigis toodetav nafta, aga ka mõned Mehhiko nafta liigid. Naftenseid süsivesinikke leidub suurel hulgal Bakuu naftapiirkonnas, Kasahhis Emba jõgikonnas ning USA-s Kalifornia osariigis toodetavas naftas. Aromaatseid süsivesinikke esineb naftades harva. Suure aromaatsete süsivesinike sisaldusega naftat saadakse Borneo ja Sumatra saarelt, Venemaal Permi ja Ukrainas Maikopi leiukohtadest.

Süsivesinike kõrval leidub naftas vähesel hulgal hapniku-, väävli-, lämmastiku- ja teisi ühendeid. Väävliühendite poolest rikkamad on Baškiiria ja Texase nafta, lämmastikuühendite poolest Alžeeria ja Kalifornia nafta.

Naftatöötlemissaadusi kasutatakse järjest rohkem orgaanilises sünteesis. Kogu naftakeemiatööstus on arenenud võimsaks ja jõudsaks teadusharuks.

Nafta kõrval on tähtsamateks orgaaniliste ainete, peamiselt küllastunud süsivesinike allikaks looduslikud gaasid.

Kivisöe termilisel töötlemisel koksikeemia- ja gaasitehastes saadakse süsivesinike kõrval mitmesuguseid hapniku-, lämmastiku- ja väävliühendeid. Kuigi kivisöe tähtsus orgaaniliste ainete allikana on praegu umbes 10 korda naftast väiksem, pakuvad endiselt suurt huvi kivisöetõrvast eraldatavad aromaatsed ühendid.

Palju orgaanilisi aineid leidub turba ja põlevkivide ümbertöötlemissaadustes.

Puidu põhikomponendiks on tselluloos, mille mehhaanilisel töötlemisel saadakse paberit ja kartongi. Puidu keemiline töötlemine võimaldab saada tehiskiudu, etüülalkoholi, plastmasse.

Loomse tooraine tähtsus keemiasaaduste tootmisel on suhteliselt väike.

### 1.4. Orgaaniliste ainete eraldamine, puhastamine ja identifitseerimine

Mistahes orgaanilise aine uurimiseks tuleb see kõigepealt eraldada – sageli väga keerulistest segudest, saada puhtal kujul ja selle puhtuses veenduda.

**Orgaaniliste ainete eraldamine ja puhastamine** on tihti seotud suurte raskustega. Orgaanilised ained on omadustelt väga erinevad ja seetõttu on nende eraldamis- ja puhastamismeetodid rohkearvulised. Kui siinjuures arvestada veel enamiku reaktsioonide keerukust, siis on selge, et antud ülesanne võib muutuda üksikjuhtudel keemilise sünteesiprotsessi kõige vastutavamaks osaks. Orgaaniliste ainete eraldamise, puhastamise, identifitseerimise ja kvalitatiivse analüüsi meetodeid käsitletakse põhjalikult vastavates käsiraamatutes. Seepärast piirdume siin ainult üldiste näidetega, ainete puhastamise lihtsaimate juhtudega.

Kõige sagedamini tuleb kokku puutuda ainete tahke või vedela seguga.

Tahkete segude lahutamine põhineb tihti ainete erisugusel lahustuvusel (kristallisatsioon). Selleks toimime segule kuumalt mingi sobiva lahustiga (alkohol, eeter, kloroform jt), milles meid huvitav komponent paremini lahustub kui lisandid. Lahus filtreeritakse ja jahtumisel kristallub sellest välja tahke uuritav aine. Kristallisatsiooni asemel kasutatakse vahel ka *veeaurudestillatsiooni* või *sublimatsiooni*.

Vedelad segud võivad endast kujutada mittesegunevaid vedelikke, samuti vedelate või tahkete ainete lahuseid vedelikes.

Mittesegunevate vedelike lahutamiseks kasutatakse jaotuslehtreid. Kui jaotuslehtrisse valatud vedelikud on korralikult settinud, nii et nende vaheline piir muutub selgesti nähtavaks, avatakse kraan ja alumine kiht lastakse voolata teise anumasse.

Vedelikus, näiteks vees lahustunud vedelat või tahket ainet võib ka *ekstraheerida* veega mitteseguneva sobiva lahusti (eetri, kloroformi) abil, loksutades neid jaotuslehtris. Pärast kihtide eraldamist ja lahusti aurutamist või destillatsiooni saadakse kätte vajalik aine.

Ainete eraldamiseks ja puhastamiseks kasutatakse sageli mitmesuguseid destilleerimisviise. Vedelike segu võib lahutada *fraktsiooniva destillatsiooni* abil, milleks kogutakse teatud kindlais temperatuuripiires destilleeruvad fraktsioonid. Saadud fraktsioone puhastatakse korduvdestillatsiooni teel, kuni destillaadid omandavad mingi kitsa keemispääri. Erijuhtudel võib siin saavutada küllaldase puhastusastme.

Kui aine lendub veeauruga, siis kasutatakse tema eraldamiseks segudest sageli *veeaurudestillatsiooni*. Auruga võivad destilleeruda mitte ainult vedelikud vaid ka tahked ained.

Kergesti lagunevate ainete puhastamiseks sobib *vaakumdestillatsioon*. Vähendatud rõhul vedelike keemistemperatuur teatavasti alaneb, seetõttu võib destilleerimist läbi viia tunduvalt madalamal temperatuuril kui tavalise rõhu juures, millega välditakse ebasoovitavaid lagunemisprotsesse. Väga ebapüsivate ainete puhastamiseks kasutatakse nende destilleerimist kõrgvaakumis, kus manomeetri elavhõbedasamba kõrguseks on vaid mõni tuhandik millimeetrit.

Kaasajal rakendatakse orgaaniliste ainete lahutamiseks mitmesuguseid kõrge lahutusvõimega *kromatograafilisi* meetodeid.

## 1.5. Orgaanilise aine puhtuse kontrollimine

Orgaaniliste ainete puhtuse kontrollimiseks kasutatakse tavaliselt nende füüsikaliste konstantide määramist. Viimaste hulka kuuluvad sulamis- ja keemistemperatuur, tihedus, vedelike puhul murdumisnäitaja, kromatograafilised parameetrid. Järjest rohkem kasutatakse nende määramiseks instrumentaalset füüsikaliskemilist analüüsi.

*Sulamistemperatuuri* määramiseks puistatakse mõni milligramm peenestatud kuiva ainet ühest otsast suletud kapillaari. Kapillaar kinnitatakse termomeetri külge ja asetatakse koos sellega aparati. Aparati soojendatakse aeglaselt jälgides temperatuuri tõusu ja aine olekut kuni sulamistemperatuurini. Puhtal ainel on tavaliselt kindel sulamistemperatuur.

*Keemistemperatuuri* määramiseks võib kasutada tavalist destillatsiooniparatuuri.

Vedelikke iseloomustatakse keemistemperatuuri kõrval sageli veel tiheduse ja murdumisnäitaja määramise teel.

*Tihedust* määratakse püknomeetri abil, esmalt määrates kaalumisel ära teatud ruumala vedeliku massi kindlal temperatuuril. Edasi täidetakse püknomeeter veega ja leitakse samasuguse ruumala vee mass. Saadakse selle vedeliku tihedus vee suhtes  $d_{20}^4$  (vee tihedus on 1 temperatuuril 4°C, 20 näitab, et selle vedeliku tihedus on määratud 20°C juures).

*Murdumisnäitaja* väärtus  $n_D^{20}$  määratakse refraktomeetri abil (20 näitab määramise temperatuuri, D on Na spektri kollane „joon“, mille murdumist refraktomeetris määratakse). Lugem võetakse täpsusega neli kohta pärast koma. Vajalik on ettenähtud temperatuuri täpne hoidmine. Uuritavat vedelikku läheb vaja ainult mõni tilk.

Kaasajal on tavapärane orgaaniliste ainete individuaalsuse ja identsuse määramine kromatomass-spektrometrilisel analüüsil, samuti on iseloomulikud ainete spektrid UV, IR jt laineladel.

## 1.6. Orgaaniliste ühendite analüüs

Kui on veendunud orgaanilise aine puhtuses, tehakse kindlaks, millistest elementidest ta koosneb, s.o viiakse läbi **kvalitatiivne analüüs**. Ainult harva teostatakse segude kvalitatiivset analüüsi; seda tavaliselt juhul, kui on vaja teada mingi keemilise elemendi sisaldumist või puudumist uuritavas orgaanilises materjalis.

Püsiva koostiselemendi – süsiniku kõrval sisaldavad orgaanilised ühendid kõige sagedamini vesinikku (H), hapnikku (O), lämmastikku (N), väävlit (S) ja halogeene (Cl, Br, I). Kvalitatiivses orgaanilises analüüsis viiakse nimetatud elemendid üle hästi tuntud anorgaanilisteks ühenditeks ja tõestatakse nende sisaldus anorgaanilise ja analüütilise keemia meetodite abil.

Kvalitatiivse analüüsi tulemused ei anna veel vastust küsimusele, kuidas on uuritav aine ehitatud. Me saame ainult teada, millistest aatomitest ta koosneb.

Nii ongi järgmiseks uurimisetapiks kvantitatiivne elementaaranalüüs, mis peab selgitama üksikute elementide protsentsisalduse uuritavas aines. Koos molekulmassi määramisega võimaldab see kindlaks teha aine molekulaarvalem, näiteks  $C_{28}H_{24}O_4$ .

Molekulaarvalem omakorda on aluseks struktuurivalemi leidmisel. Viimane näitab ära aatomitevaheliste sidemete paigutuse molekulis.

### Kvantitatiivne analüüs

Süsiniku- ja vesinikusisalduse kvantitatiivne määramine põhineb uuritava aine täpse kaalutise (mikroanalüüsi korral 2-5 mg) põletamisel hapnikuvoorus. C ja H põlemisproduktid  $CO_2$  ja  $H_2O$  absorbeeritakse: esimene kaaliumhüdrosiidi lahuse abil, teine magneesiumperkloraadi  $Mg(ClO_4)_2$  (anhüdrooni) abil; nende hulk määratakse kaalumise teel.

Lämmastiku määramiseks kasutatakse J. Dumas' või A. Kjeldahli meetodit. Lämmastiku määramiseks Dumas' järgi põletatakse aine vaskoksiidiga puhta  $CO_2$  voorus. Vabaneb elementaarne lämmastik ( $N_2$ ), mille ruumala mõõdetakse. Lämmastiku määramisel Kjeldahli järgi lõhustatakse uuritav aine kontsentreeritud väävelhappega kuumutamisel katalüsaatori manulusel. Kogu aines sisalduv lämmastik läheb üle ammooniumsulfaadiks  $(NH_4)_2SO_4$ . Reaktsioonimassile lisatakse leelist ja vabanev  $NH_3$  destilleeritakse  $H_2SO_4$  lahusesse. Väävelhappe liig määratakse tiitrimise teel.

Kaasaegsed automaataparaadid võimaldavad 10-15 minuti jooksul määrata C, H, N sisalduse uuritavas proovis. Proovi põletamisel tekkivad  $CO_2$ ,  $H_2O$  ja  $N_2$  juhitakse gaasikromatograafi, mis annab C, H, N sisalduse protsentides.

### Empiirilise valemi tuletamine

Oletame, et elementaaranalüüs andis järgmised tulemused: 79,19% süsinikku, 5,74% vesinikku ja vahest  $100,00 - (79,19 + 5,74)$  arvutatud 15,07% hapnikku. Antud ühendi molekulis on C, H, O kaaluline vahekord seega 79,19:5,74:15,07. Aatomite hulkade suhte leidmiseks molekulis tulevad need arvud jagada vastavate elementide aatommassidega:

$$79,19 / 12,01 = 6,61; \quad 5,74 / 1,008 = 5,68; \quad 15,07 / 16 = 0,94.$$

Kuna molekulis on aatomeid täisarv, siis tulevad kõik saadud arvud jagada väikseimaga neist:

$$6,61 / 0,94 = 7,03; \quad 5,68 / 0,94 = 6,01; \quad 0,94 / 0,94 = 1.$$

Ümardades tulemused täisarvudeni saame aatomite suhte  $C:H:O = 7:6:1$ . Niisiis on ühendi empiiriline valem  $C_7H_6O$ .

### Molekulmassi määramine

Empiiriline valem ei iseloomusta veel uuritavat ühendit lõplikult, sest samasugune aatomite suhe vastab ka kordsetele valemitele  $C_{14}H_{12}O_2$ ,  $C_{21}H_{18}O_3$  ja kõigile  $(C_7H_6O)_n$ . Neist õiget valemit on võimalik välja valida molekulmassi, seega n määramise teel. Oletame, et saime vaadeldava aine molekulmassiks 212. See vastab valemile  $C_{14}H_{12}O_2$ , mis ongi uuritava ühendi molekulaarvalem.

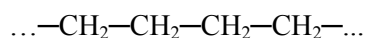
Molekulmassi määramise meetoditest leiavad kõige laialdasemat kasutamist *krüoskoopilised* ja *ebullioskoopilised meetodid*. Esimesel juhul leitakse katseliselt uuritava aine lahuse külmumistemperatuuri alanemine, teisel juhul keemistemperatuuri tõus puhta lahusti vastavate konstantidega võrreldes.

Väga mugav on molekulmassi määrata massispektromeetriga. Molekulmassi määramise ja elementaaranalüüsi andmete põhjal tuletatakse seega aine molekulivalem. Järgmine, kõige keerulisem ülesanne on struktuurivalemi kindlakstegemine. Selleks kasutatakse juba füüsikalise-keemilisi uurimismeetodeid ja aine keemiliste omaduste tundmaõppimist.

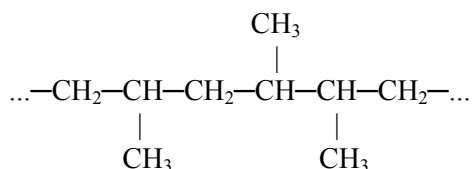
## 1.7. Orgaaniliste ühendite klassifikatsioon

Orgaanilise ühendi kõige püsivam osa on tema süsinikuahel. Süsinikuahela struktuuri järgi liigitatakse orgaanilisi ühendeid järgmiselt:

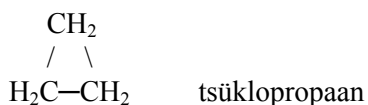
*Atsüklilised (alifaatsed) ühendid*, mille süsinikuahel koosneb vahetult seotud süsinikuaatomitest, moodustades kas hargnenud ehk lineaarse ahela



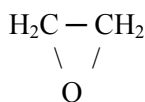
või hargnenud ahela



*Karbotsüklilised* ehk suletud süsinikuahelaga ühendid (moodustavad tsükleid):



*Heterotsüklilised ühendid*, mille molekulide tsüklisse kuuluvad peale süsiniku veel teiste elementide aatomid.



Nimetatud põhiklassid jaotatakse nendes esinevate funktsionaalsete rühmade järgi alaklassideks, näiteks alifaatsed alkoholid (funktsionaalne rühm – OH), alifaatsed amiinid (funktsionaalne rühm – NH<sub>2</sub>) heterotsüklilised karboksüülhapped (funktsionaalne rühm – COOH) jne.

## 2. ORGAANILISTE REAKTSIOONIDE KINEETIKA ALUSED

### 2.1. Orgaaniliste reaktsioonide liikumapanev jõud

Aatomite ja molekulide keemilised omadused, mis väljenduvad nende reageerimisvõimes, on tingitud peamiselt väliskihtide valentselektronide vastavast olekust. Kui kahe aatomi orbitaali koosmõjul moodustub molekularbitaal, siis on see ekvivalentne keemilise sideme ja püsiva molekuli tekkimisega, mille siseenergia on minimaalse väärtusega.

Keemilisi reaktsioone võib esimeses lähenduses iseloomustada kui protsesse, milles toimub väliskihtide elektronide ümberjaotumine. Reaktsiooni kulgemine sõltub olulisel määral elektronide paigutusest

reageerivates molekulides. Tegurid, mis suunavad elektronitiheduse jaotumist ja võimaldavad uue ning stabiilsema, minimaalset potentsiaalset energiat omava süsteemi tekkimise, ongi keemilist reaktsiooni liikumapanevaks jõuks.

## 2.2. Orgaaniliste reaktsioonide liigid

Orgaanilisi reaktsioone võime jaotada neljaks põhitüübiks: asendus-, liitumis-, eraldumis- ja ümberasetus-reaktsioonideks.

Keeruline summaarne reaktsioon võib sageli koosneda mitmest reaktsioonitüübist, kuid selle üksikastmeid saab alati paigutada mingi konkreetse tüübi alla.

Reaktsioonide nimetused räägivad ise enda eest. Nii näiteks on tüüpiliseks asendusreaktsiooniks benseenist bromobenseeni saamine, kus toimub vesinikuaatomi asendumine broomiga.



Broomi liitumine kaksiksidemega ja HBr lõhkumine koos kaksiksideme moodustumisega on järgmiste reaktsioonitüüpide näideteks.



Ümberasetuse lihtsa näitena võib tuua ketoonide enoliseerumise (muutub aatomite paigutus molekulides).



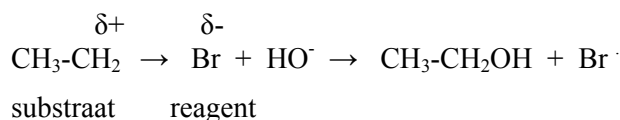
Toodud klassifikatsioon haarab kõiki reaktsioone, kuid ei anna peaaegu üldse ettekujutust nende mehhanismi kohta.

Reaktsioone jaotatakse ka *heterolüütilisteks* ja *homolüütilisteks* sõltuvalt sellest, kas side katkeb “ebasümmeetriliselt”, nii et mõlemad elektronid jäävad ühele aatomile, või “sümmeetriliselt”, kus mõlemale aatomile jääb üks elektronidest.

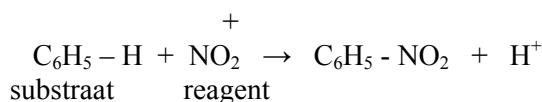
Heterolüütilisi reaktsioone nimetatakse sageli ka *ioonireaktsioonideks*, homolüütilisi reaktsioone aga *radikaalilisteks*.

Kahest reageerivast ainest ühte (põhiainet) nimetatakse “substraadiks”, teist aga (tavaliselt lihtsamat) vaadeldakse tinglikult “reagendina”. Reagendi elektronstruktuuri võib samuti võtta aluseks reaktsioonide klassifitseerimisel.

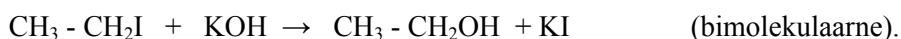
Kui reagent sisaldab vaba või  $\pi$ -elektronipaari, siis võib ta reageerida elektronidefitsiiti omava substraadiga. Reagenti nimetatakse sel juhul “nukleofiilseks” (tuumalembeseks), reaktsiooni aga *nukleofiilseks reaktsiooniks*.



Kui elektronidefitsiiti omav reagent reageerib substraadiga, millel on liigne elektronitihedus, siis nimetatakse reagenti “elektrofiilseks” (elektronilembeseks), reaktsiooni aga *elektrofiilseks reaktsiooniks*.



Lõpuks võib reaktsioone klassifitseerida selle järgi, mitu molekuli võtab osa reaktsiooni kõige aeglasemast, tema kiirust määravast staadiumist. Nii jaotatakse reaktsioone monomolekulaarseteks, bimolekulaarseteks jne:



Kokkuvõttes saame järgmise formaalse reaktsioonide klassifikatsiooni skeemi.

### I. Reaktsiooni kulgemise järgi:

- 1) liitumisreaktsioonid;                      3) eraldumisreaktsioonid;
- 2) asendusreaktsioonid;                    4) ümberasetusreaktsioonid.

### II Reageerivate osakeste järgi :

- 1) heterolüütilised (polaarsed, ionilised) reaktsioonid:
  - a) nukleofiilsed reaktsioonid;
  - b) elektrofiilsed reaktsioonid;
- 2) homolüütilised (radikaalilised) reaktsioonid.

### III Elementaarsest, reaktsiooni kiirust määravast staadiumist osavõtvate molekulide arvu järgi:

- 1) monomolekulaarsed reaktsioonid;
- 2) bimolekulaarsed reaktsioonid;
- 3) reaktsioonid, millest võtab osa rohkem kui kaks molekuli.

## 2.3. Orgaaniliste reaktsioonide mehhanism

Reaktsioonimehhanism on detailselt liigestatud rada, mida mööda keemiline reaktsioon kulgeb. Ta kirjeldab järjekorras kõiki elementaarseid muutusi, mis toimuvad reageerivate molekulidega keemilise reaktsiooni käigus. Reaktsioonimehhanismi tundmaõppimiseks tuleb teada reaktsioonikompleksi olekut reaktsiooni algusest kuni selle lõpuni. Samuti peavad teada olema reageerivate aatomite vastastikuse toime iseloom, süsteemi energia reaktsiooni kestel ja toimuvate muutuste kiirus.

Reaktsioonimehhanism peab suutma seletada ka reaktsioonitingimuste, näiteks lahusti või temperatuuri muutmise, samuti katalüsaatori lisamise mõju saadustele ja reaktsioonikiirusele.

## 2.4. Reaktsiooni kineetika: kiirus, järk ja molekulaarsus

Reaktsiooni kineetika uurimine on üks tähtsamaid reaktsioonimehhanismi selgitamise viise. Kineetikaks nimetatakse teooriat, mis käsitleb keemiliste reaktsioonide ajalist kulgemist.

Homogeensete reaktsioonide kiirus sõltub paljudest teguritest: reageerivate ainete loomusest, kontsentratsioonist, temperatuurist, rõhust, katalüsaatorite manulusest. Kineetika ülesandeks on nende tegurite mõju selgitamine ja reaktsioonimehhanismi kindlakstegemine.

Põhiliseks näitajaks keemilises kineetikas on *reaktsioonikiirus*, mis tähendab kindlal ruumalal reageerinud ainehulka ajaühikus. Kuna üldjuhul reaktsioonikiirus reaktsiooni kestel muutub, siis on õige teda määrata tuletisena reageeriva aine kontsentratsioonist ajas (süsteemi püsiva ruumala juures):

$$v = -(dc / dt),$$

kus  $v$  – kiirus, mol / (l · min),  
 $c$  – reageeriva aine kontsentratsioon, mol / l,  
 $\tau$  – aeg, min.

Aja jooksul reageerivate ainete kontsentratsioon väheneb, seepärast asetatakse tuletise ette miinusmärk, reaktsiooni kiirus on aga positiivne suurus. Kui kiirust väljendada ühe reaktsioonisaaduse kontsentratsiooni kaudu, siis

$$v = dx / d\tau$$

kus  $x$  – reaktsioonisaaduse kontsentratsioon.

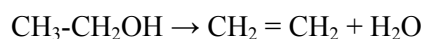
Massitoime seaduse järgi on keemilise reaktsiooni kiirus võrdeline reageeriva aine kontsentratsiooniga antud momendil. Nii võib reaktsiooni  $A \rightarrow B$  kiirust väljendada kineetilise võrrandi abil:

$$v = - dc_A / d\tau = kc_A$$

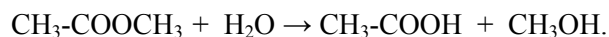
kus  $c_A$  – aine A kontsentratsioon antud momendil,  
 $k$  – reaktsiooni kiiruskonstant (kiirus, kui kontsentratsioon võrdub ühega).

Olenevalt reaktsiooni elementaaraktist osavõtvate molekulide (osakeste) arvust tehakse vahet monomolekulaarsete (ühemolekulaarsete), bimolekulaarsete jne reaktsioonide vahel.

Monomolekulaarse reaktsiooni võrrandi vasakpoolses osas esineb ainult üks molekul. Siia kuuluvad mitmesugused lagunemisreaktsioonid (terminaalne dissotsiatsioon), isomerisatsioonireaktsioonid, näiteks



Kui stöhhiomeetrilise reaktsioonivõrrandi vasakpoolses osas esineb kaks molekuli, näiteks  $2A \rightarrow B$  või  $A + B \rightarrow C$ , siis on tegemist bimolekulaarse reaktsiooniga:



Reaktsioonisaaduste molekulide arv ei oma tähtsust, sest reaktsiooni molekulaarsus määrab ainult reageerivate molekulide stöhhiomeetriline arv.

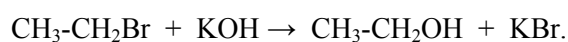
Molekulaarsuse kõrval esineb veel selline mõiste nagu reaktsiooni järk.

*Reaktsiooni järk* on empiiriline suurus, mis tuletatakse kineetilisest reaktsioonivõrrandist ja võrdub arvuliselt kontsentratsioonide astmenäitajate summaga. Tuntakse nulljärku, esimest, teist ja kolmandat järku reaktsioone (kolmandast kõrgemat järku pole olemas), samuti murdarvulise järguga reaktsioone. Murdarvuline järk iseloomustab keerulisemaid reaktsioone, mis kulgevad üle mitmete vaheastmete. Nulljärku reaktsioonide kiirus on ajaliselt püsiv ( $v = \text{const}$ ).

Reaktsiooni järk ja molekulaarsus langevad ühte ainult lihtsamate reaktsioonide puhul, mis kulgevad ühes staadiumis stöhhiomeetrilisele võrrandile vastavalt. See on seletatav sellega, et stöhhiomeetriline reaktsioonivõrrand kirjeldab protsessi tervikuna ega peegelda tegelikku reaktsioonimehhanismi, mis näitab reaktsiooni kulgevana üle järkjärguliste vahestaadiumide.

Et selgitada reagentide kontsentratsioonide ja reaktsioonikiiruse vahelist sõltuvust, teostatakse eksperimentaalseid mõõtmisi püsival temperatuuril.

Vaatleme näitena etüülbromiidi hüdrolyüsi kaaliumhüdroksiidi toimel:



Reaktsiooni võib läbi viia etüülbromiidi väga suure liiaga (sel juhul tema kontsentratsiooni ei arvestata). Muutes KOH kontsentratsiooni, näeme, et reaktsiooni kiirus on sellega proportsionaalne:

$$v_1 = d[\text{KBr}] / d\tau = k_1 [\text{KOH}]$$



Kuna KOH kontsentratsioon on esimeses astmes, siis on ka reaktsioon KOH suhtes esimest järku.

Viies reaktsiooni läbi KOH suure liiaga ja muutes etüülbromiidi kontsentratsiooni, leiame, et KBr tekkimise kiirus on proportsionaalne ka etüülbromiidi kontsentratsiooniga:

$$v_2 = d[\text{KBr}] / dt = k_2[\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}]$$

Järelikult on reaktsioon etüülbromiidi suhtes samuti esimest järku.

Kogu reaktsioonikiirus on proportsionaalne nii KOH kui ka  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$  kontsentratsiooni muutumisega:

$$v = k[\text{KOH}] [\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}].$$

Kogu reaktsioonijärk koosneb reagentide reaktsioonijärgude summast. Seega võib antud reaktsiooni tervikuna vaadelda teisejärgulise (n=2), sest KOH ja  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$  osajärgud võrduvad ühega.

## 2.5. Reaktsiooni energia. Keemilise kineetika teooria

Keemilise kineetika teooria aluseks on nn *aktiivsete molekulide* mõiste. Kiiruskonstantide teoreetiliseks arvutamiseks kasutatakse keemilises kineetikas kahte meetodit: põrgete meetodit ja vaheoleku meetodit. Neid meetodeid teineteisele vastandada ei saa, sest nad kujutavad endast ainult erinevaid viise ja sama nähtuse teoreetiliseks põhjendamiseks.

**Põrgete meetod.** Vaatleme aktiivsete põrgete teooria olemust. Bimolekulaarsete reaktsioonide kineetilisel võrrandil on järgmine kuju:

$$v = kc_1c_2.$$

Toodud seos vastab kineetika seisukohtadele, mille kohaselt bimolekulaarne reaktsioon on kahe molekuli põrke tulemus. Põrgete arv on ainete kontsentratsiooniga proportsionaalne, põrgete hulga suurenedes kasvab reaktsiooni kiirus.

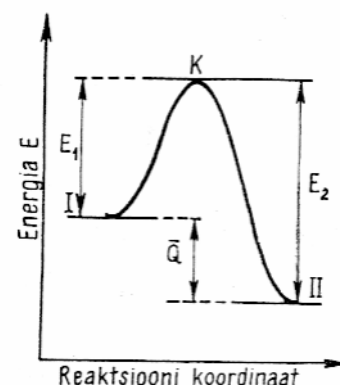
Kuid keemiline reaktsioon kulgeb alati tunduvalt väiksema kiirusega, kui seda võiks eeldada molekulide teoreetiliselt võimaliku põrgete arvu järgi. Näiteks on HI lagunemisel teatud tingimustes võimalik  $2 \cdot 10^{17}$  molekulipõrget sekundis, kuid ainult üks nendest viib  $\text{H}_2$  ja  $\text{I}_2$  moodustumiseni.

Peale selle on mitmete reaktsioonide puhul tähele pandud, et reagentid võivad olla üksteisega kokkupuutes piiramatu aega, ilma et nad omavahel reageeriks.

Ja lõpuks, põrgete arv on võrdeline temperatuuri ruutjuurega, reaktsiooni kiirus kasvab aga võrratult kiiremini.

Kõiki neid fakte on võimalik seletada *aktivatsiooniteooria* abil. See teooria eeldab, et reageerida saavad ainult sellised molekulid, mille energia ületab teatud väärtuse E, mida nimetatakse *aktiveerimisenergiaks*. Toodud väide on mõistetav, sest reaktsioon saab alguse keemiliste ühendite sidemete nõrgenemisest või katkemisest reageerivates molekulides, milleks tuleb kulutada energiat. Aktiveerimisenergia suurus sõltub reageerivate ainete iseloomust.

Joonisel 2.1 on kujutatud eksotermilise reaktsiooni energiaskeem. Ordinaatteljele on kantud olekute energiad, abtsissiteljele reaktsiooni koordinaat. Viimase all mõeldakse ainete muundumist reaktsiooni vältel. Antud juhul on pärisuunas toimuv reaktsioon (üleminek olekust I olekusse II) eksotermiline ja reaktsioonisaaduste koguenergia seetõttu väiksem kui lähteainetel. Reaktsiooni tulemusena läks süsteem üle madalamale energiatasemele. Tasemete I ja II vahe võrdub reaktsiooni soojusefektiga Q.



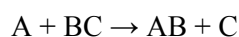
**Joonis 2.1.** Eksotermilise reaktsiooni energiaskeem.

Olekule K vastab minimaalne energiavaru, mis molekulidel peab olema selleks, et nende põrgete tagajärjel saaks toimuda keemiline reaktsioon. Tasemete K ja I vahe kujutab endast pãrisuunalise reaktsiooni aktiveerimisenergiat  $E_1$ , K ja II vahe aga vastassuunalise reaktsiooni aktiveerimisenergiat  $E_2$ . Teel algolekust lõppolekuni peab sýsteem ületama nn energiabarjääri. Ainult aktiivsed molekulid, millel on põrkemomendil olemas vajalik energiavaru, suudavad seda barjääri ületada ja uue keemilise ühendi moodustada. Selliste molekulide arv on Maxwell-Boltzmanni jaotusseaduse põhjal seda suurem, mida väiksem on aktiveerimisenergia (energiabarjääri) väärtus.

Põhiliseks aktiveerimisallikaks on molekulide suur kineetiline energia. Liikuvate molekulide põrgete arvel võib energia nende vahel ümber jaotuda, nii, et tekib teatud osa vajaliku energiavaruga aktiivseid molekule. Mida kõrgem temperatuur, seda suurem on molekulide kiirus ja nende kineetiline energia, seda suurem on efektiivsete põrgete arv. Molekulid ja aatomid võivad ergastatud (aktiveeritud) olekusse üle minna ka siis, kui nende valentsielektronid neelavad valgusenergiat, kiirgust jne.

**Vaheoleku meetod.** On olemas veel teine lähenemisviis reaktsioonikiiruste teooriale, mille abil on tunduvalt mugavam vaadelda lahustes toimuvaid reaktsioone. Ka siin lähtutakse seisukohast, et reageerivad osakesed peavad ületama teatud barjääri. Viimane pole aga formaalselt seotud efektiivse põrkumise tõenäosusega. Selle asemel arvatakse, et aktiveerimisenergia määrab tasakaaluseisundi lähteainete ja reaktsioonisaaduste vahel.

Vaatleme skemaatiliselt kahe osakese põrkumismehhanismi reaktsioonis



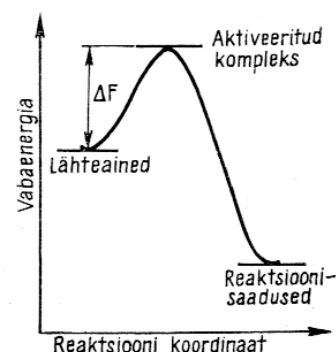
Aatomi A küllaldasel lähenemisel molekulile BC nõrgeneb side osakeste B ja C vahel ning hakkab moodustuma side A-B. Tekib nn *aktiveeritud kompleks* (vaheolek) A...B...C, milles aatomite vastastikuse mõju ja valentsidemete nõrgenemise tulemusel kuulub B võrdsel määral osakestele A ja C. A ja B lähenemisel teineteisele see mõju suureneb, viies kokkuvõttes vanade sidemete katkemiseni ja uute moodustumiseni. Vahekompleksi struktuuri tundmine on äärmiselt vajalik reaktsioonikiiruse arvutamise seisukohalt.

Aktiveeritud kompleksi ei tohi samastada keemilise vaheühendiga. Aktiveeritud kompleks on ainult reageerivate osakeste vaheolek põrkemomendil. Tema "eluiga" on tühine – põrkeajast lühem. Vahekompleksile vastab potentsiaalse energia maksimum, mis viitab sýsteemi ebapüsivusele.

Aktiveeritud kompleksi moodustumiseks läheb igas reaktsioonis vaja teatud aktiveerimisenergiat, tema lagunemine toimub aga spontaanselt.

Reaktsiooni energiakõver (joonis 2.2) on siin kujult peaaegu samane diagrammiga, mida vaatlesime aktiivsete põrgete teooria puhul (vt joonis 2.1).

Aktiveeritud kompleksile vastab punkt, kus toimub lähteainetele vastava diagrammi haru üleminek reaktsioonisaadustele vastavaks haruks.



**Joonis 2.2.** Reaktsiooni energiaskeem vaheoleku teoorias.

### 3. ALKAANID (KÜLLASTATUD SÜSIVESINIKUD)

Alkaanideks nimetatakse süsivesinikke, mille molekulides on aatomid ühendatud omavahel ainult  $\sigma$ -sidemete abil ja kõik süsinikuaatomid asuvad  $sp^3$ -hübridisatsiooni olekus.

#### 3.1. Homoloogilise rea mõiste

Lihtsaim alkaan on metaan  $CH_3$ , mille molekulis on ainult üks süsiniku aatom ja vastavalt süsiniku valentsile neli vesiniku aatomit. Järgmine alkaan – etaan  $C_2H_6$ , mille molekul sisaldab kaks süsiniku aatomit, oleks formaalselt nagu moodustunud metaanist, mille molekulis on katkenud üks ekvivalentsetest C-H-sidemetest ja katkemiskohale paigutatud rühm  $-CH_2-$ .

Täpselt samuti võiks etaanist tuletada kolme süsinikuaatomiga alkaani – propaani  $C_3H_8$  jne.

Sellist ühetaolise struktuuri ja lähedaste keemiliste omadustega ühendite rida, mille liikmed erinevad üksteisest ainult  $-CH_2-$  rühmade arvu poolest, nimetatakse *homoloogiliseks reaks*. Antud juhul on meil tegemist küllastatud süsivesinike homoloogilise reaga. Rea esimese liikme – metaani järgi nimetatakse seda ka metaani homoloogiliseks reaks.

Homoloogilise rea mõiste on etendanud tähtsat osa orgaanilise keemia arengus. Jälgides alkoholide, aldehüüdide, hapete või mõne teise homoloogilise rea liikmete käitumist keemilistes reaktsioonides, näeme, et valdav enamik reaktsioone kulgeb homoloogide puhul ühetaoliselt (erandi moodustavad ainult rea esimesed liikmed). Tundes ühe homoloogi keemilisi omadusi, võime seetõttu küllalt suure tõenäosusega väita, et samasugused reaktsioonid toimuvad ka selle homoloogilise rea teiste liikmete puhul.

See näitab veel kord, et orgaanilise ühendi omadused sõltuvad temas sisalduvast funktsionaalsest rühmast, mis on võimaldanud reaktsioone süstematiseerida homoloogiliste ridade järgi ehk, nagu sageli öeldakse, orgaaniliste ühendite klasside järgi.

Funktsionaalseks rühmaks loetakse tavaliselt molekuli kõige kergemini muutuv osa, mis sisaldab üldreeglina süsinikust ja vesinikust erinevaid aatomeid ja rühmi.

**Tabel 3.1.** Mõned alkaanide homoloogilise rea liikmed.

Valem	Nimetus	st, °C	kt, °C	Tihedus, $d_4^{20}$ kg/m <sup>3</sup>
$CH_4$	Metaan	-184	-162	-
$C_2H_6$	Etaan	-172	-88	-
$C_3H_8$	Propaan	-190	-42	-
$C_4H_{10}$	Butaan	-135	-0,5	-
	Isobutaan	-140	-10	-
$C_5H_{12}$	Pentaan	-132	36	626
	Isopentaan	-161	28	197
	Neopentaan	-20	10	591
$C_6H_{14}$	Heksaan	-94	69	660
$C_7H_{16}$	Heptaan	-90	98	684
$C_{10}H_{22}$	Dekaan	-30	174	730
$C_{15}H_{32}$	Pentadekaan	10	271	769
$C_{20}H_{42}$	Eikosaan	37	348	-

Iga homoloogilist rida iseloomustab üldvalem, mis näitab süsiniku- ja vesiniku-aatomite vahekorda selle rea liikmete puhul. Hargnemata süsinikuaahelaga alkaanide puhul näeme, et nende molekulid koosnevad n  $-CH_2-$  rühmast ja veel kahest vesiniku aatomist lõpprühmades. Seega tuleb n süsinikuaatomi kohta  $2n+2$  vesinikuaatomi ja *homoloogilise rea üldvalem* on  $C_nH_{2n+2}$ .

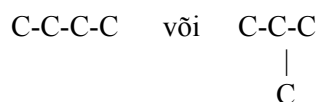
Tabelis 3.1 on näha, kuidas muutuvad küllastatud süsivesinike homoloogilise rea liikmete füüsikalised omadused.

## 3.2. Isomeeria

Kui kaks või enam ühendit omab sama kvantitatiivset koostist (ühist molekulivalemit), erinedes üksteisest keemilistelt või füüsikalistelt omadustelt, siis üldjuhul nimetatakse neid *isomeerideks*.

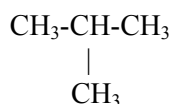
Orgaanilises keemias kohtame mitmesuguseid isomeerianähtusi. Üheks isomeeria liigiks on *struktuuriisomeeria*, mille puhul isomeerid erinevad üksteisest aatomitevaheliste sidemete korra poolest molekulis.

Metaani, etaani ja propaani puhul on mõeldav üksainus aatomite paiknemisviis. Neli süsinikuaatomit võib omavahel ühendada juba kaheksakul viisil.



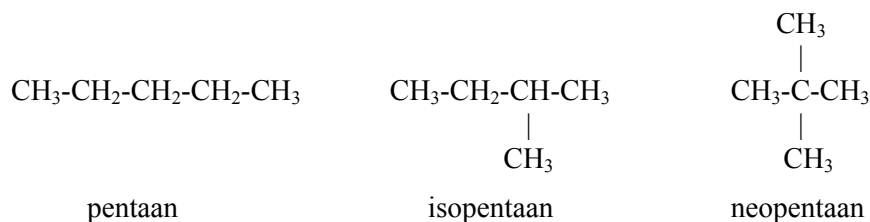
Mõlemal juhul saame isomeerid ühise molekulivalemiga  $\text{C}_4\text{H}_{10}$ .

Butaanis  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$  moodustavad kõik neli süsinikuaatomit “sirge” ehk *normaalahela*, isobutaanis



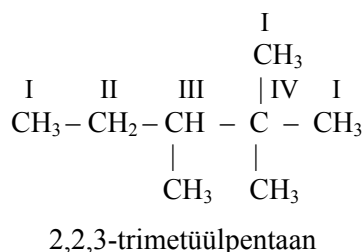
Esineb aga hargnenud süsinikuahel. Tabelist 3.1 selgub, et butaan ja isobutaan on erinevad ained: neil on erinevad füüsikalised konstandid.

Süsvesinik  $\text{C}_5\text{H}_{12}$  esineb juba kolme isomeerina (vt tabel 3.1):



Süsinikuaatomite arvu kasvamisel süsvesiniku molekulis suureneb võimalike isomeeride arv kiiresti:  $\text{C}_6\text{H}_{14}$  – 5 isomeeri;  $\text{C}_7\text{H}_{16}$  – 9 isomeeri;  $\text{C}_8\text{H}_{18}$  – 18 isomeeri;  $\text{C}_{20}\text{H}_{42}$  – 336 319 isomeeri;  $\text{C}_{40}\text{H}_{82}$  – 62 491 178 805 831 isomeeri. Struktuuriisomeeriat võib nimetada ka *süsinikuahela isomeeriaks*. Teoreetiliselt võimalikku isomeeride arvu saab katseliselt tõestada.

Vaatleme ühte hargnenud süsinikuahelaga alkaani.



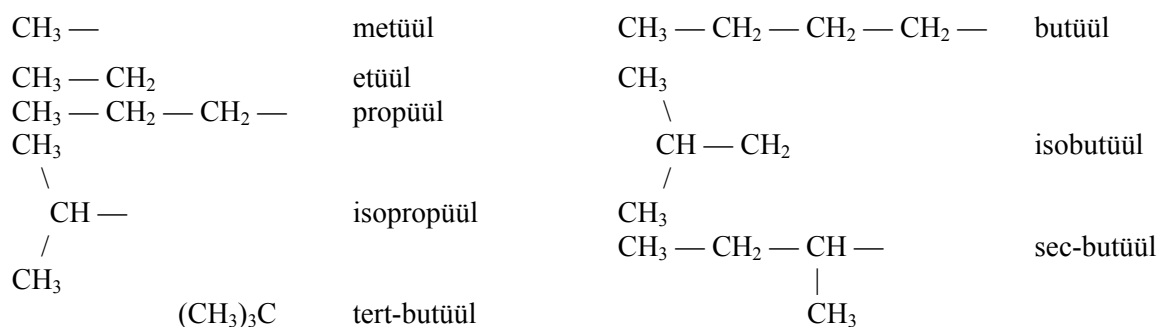
Selles süsvesinikus esineb neljasuguseid süsinikuaatomeid. Rooma numbriga I on tähistatud nn *primaarsed* süsinikuaatomid (arvult 5), mis on ühendatud ainult ühe naabruses oleva süsinikuaatomiga. Ka kolme vesinikuaatomit primaarse süsinikuaatomi juures nimetatakse primaarseteks. Numbriga II tähistatud süsinikuaatomit nimetatakse *sekundaarseks*, kuna ta on ühendatud kahe naabruses oleva süsinikuaatomiga. Kahte vesinikuaatomit selle süsinikuaatomi juures nimetatakse samuti sekundaarseteks. III ja IV abil tähistatud süsinikuaatomeid nimetatakse vastavalt *tertsiaarseks* ja *kvaternaarseks*.

Tertsiaarse süsinikuaatomi juures on ainult üks tertsiaarne vesinikuaatom, kvaternaarsel süsinikul vesinikku ei ole.

### 3.3. Nomenklatuur

Hargnemata ahelaga küllastunud süsivesinike rea esimest nelja liiget nimetatakse: metaan, etaan, propaan, butaan. Järgmiste liikmete nimetused moodustatakse süsinikuaatomite arvu tähistava kreeka keelse arvsõna tüvest ja lõpust -aan. Hargnenud ahelaga süsivesinike nimetused on keerulisemad.

Rühma, mis saadakse küllastunud süsivesiniku molekulist ühe vesinikuaatomi kõrvaldamisel, nimetatakse *alküülradikaaliks* (nomenklatuurimõistet "radikaal" ei tohi ära segada mõistega "vaba radikaal", mis tähendab paaristumata elektronidega ühendit). Ühevalentse alküülradikaali nimetus moodustatakse süsivesiniku nimetuse lõpu -aan asendamise teel lõpuga -üül. Toome lihtsamad, kuni neli süsinikuaatomit sisaldavad alküülradikaalid ja nende nimetused.



Eesliited sec- ja tert- tähistavad siin sekundaarset ja tertsiarset alküülradikaali. Alkaanide ja alküülradikaalide vanemates nimetustes kasutatakse eesliiteid iso- ja neo-; esimest sel juhul, kui lineaarse süsinikuaahela lõpus toimub hargnemine kaheks metüülrühmaks, ja teist siis, kui lineaarne ahel hargneb kolmeks metüülrühmaks.



**Rahvusvaheline (süsteemaatiline) nomenklatuur.** Rahvusvahelise Teoreetilise Keemia ja Rakenduskeemia Uniooni (IUPAC) nomenklatuurikomisjon on välja töötanud soovitusel kõigi keemiliste ühendite nimetamiseks. Küllastatud süsivesinikke nimetatakse rahvusvahelise nomenklatuuri kohaselt alkaanideks ja kõigi konkreetsete ühendite nimetustes esineb lõpp -aan. Normaalahelaga alkaanid kannavad järgmisi nimetusi:

CH <sub>4</sub> metaan	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> butaan	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> heptaan	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub> dekaan
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> etaan	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> pentaan	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> oktaan	C <sub>11</sub> H <sub>24</sub> undekaan
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> propaan	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> heksaan	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub> nonaan	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub> dodekaan
jne.			

Hargnenud ahelaga ühendite (isoalkaanide) nimetused moodustatakse järgmiselt:

1. Antud ühendi nimetuse aluseks võetakse süsivesinik, mis vastab peaahela süsinikuaatomite arvule. Peaahelaks loetakse kas kõige pikem või kõige keerulisem (maksimaalse hargnemiste arvuga) ahel. Kui süsivesinikus võib leida mitu ühesuguse pikkusega ahelat, siis valitakse peaahelaks see, millel hargnemiste arv on suurem.
2. Pärast peaahela kindlakstegemist nummerdatakse selles süsinikuaatomid. Nummerdamise suund valitakse selliselt, et kõrvalahelad saaksid võimalikult väiksed numbrid.

Kui kõrvalahelatenä esinevad erinimelised radikaalid, siis paigutatakse nad nimetuses keerukuse kasvu järjekorras (metüül, etüül, propüül jne).

Ühendi nimetuses loetletakse kõik kõrvalahelad süsinikuaatomite arvu suurenemise järjekorras, märkides kõrvalahela asukoha numbriga selle nimetuse ees. Edasi tuuakse peaahelele vastava süsivesiniku nimetus. Kui esineb mitu ühenimelist radikaali, siis näidatakse nende arv eesliidete di-, tri-, tetra- jne. abil, märkides ette radikaalide asukohad komadega eraldatud numbrite abil. Numbrid antakse nende suurenemise järjekorras. Numbri ja radikaali nimetuse vahele pannakse sidekriips.

### 3.4. Saamisviisid

Küllastatud süsivesinike peamiseks looduslikuks allikaks on nafta, homoloogilise rea esimeste liikmete puhul aga ka maagaas. Individuaalsete ühendite eraldamine naftast või selle krakkimissaadustest on siiski väga tülikas, sageli isegi teostamatu ülesanne. Seepärast tuleb paljudel juhtudel kasutada sünteetilisi saamisviise.

### 3.5. Füüsikalised omadused

Struktuuriteooria kohaselt sõltuvad ainete füüsikalised omadused nende koostisest ja ehitusest. Selle näitena vaatleme küllastatud süsivesinike füüsikaliste omaduste muutumist homoloogilises reas (vt tabel 3.1).

Neli esimest homoloogilise rea liiget alates metaanist on gaasilised ained. Pentaan ja sellele järgnevad normaalalkaanid on vedelikud. Metaan veeldub alles  $-162^{\circ}\text{C}$  juures. Edasi keemistemperatuurid tõusevad, kusjuures naaberhomoloogide keemistemperatuuride erinevus on ligikaudu  $25^{\circ}$ .

Metaani tihedus keemistemperatuuril on  $416 \text{ kg/m}^3$ . Tihedused suurenevad algul kiiresti, edasi aeglasemalt. Kõrgemate homoloogide tihedused on veidi üle  $780 \text{ kg/m}^3$ .

Alkaanide sulamistemperatuurid tõusevad homoloogilises reas aeglaselt. Süsivesinikud alates  $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$  on tavalisel temperatuuril tahked ained.

Hargnenud ahelaga alkaanidel on madalam keemistemperatuur, kui sama süsinikuaatomite arvuga hargnemata ahelaga ühenditel, kusjuures keemistemperatuur on seda madalam, mida rohkem on süsinikuahel hargnenud. Näiteks pentaani, isopentaani ja neopentaani keemistemperatuurid on vastavalt  $36^{\circ}\text{C}$ ,  $28^{\circ}\text{C}$  ja  $10^{\circ}\text{C}$ . Sulamistemperatuur on vastupidi, kõrgeim maksimaalselt hargnenud süsinikuahelaga isomeeril. Nii näiteks on kõigist oktaani isomeeridest 2,2,3,3-tetrametüülbutaan  $(\text{CH}_3)_3\text{C} - \text{C}(\text{CH}_3)_3$  ainsana juba tavalisel temperatuuril tahke aine (st  $104^{\circ}\text{C}$ ).

Toodud seaduspärasused on seletatavad järgmiselt. Gaasi veeldumist takistavad üksikute molekulide aatomitevahelised jõud. Mida rohkem aatomeid molekul sisaldab, seda kõrgem on aine keemistemperatuur. Järelikult peab homoloogilises reas keemistemperatuur pidevalt suurenema. Nimetatud jõud on aga suuremad hargnemata ahelaga isomeeril. Võrreldes näiteks pentaani neopentaaniga näeme, et viimase molekulis esinev tsentraalne süsinikuaatom on vastastikusest toimest hoopis välja lülitatud.

Aine sulamistemperatuuri mõjutab põhilise tegurina molekulide pakkimise tihedus kristallivõres. Mida sümmeetrilisem molekul, seda tihedam on pakkimine kristallis ja seda kõrgem on sulamistemperatuur (pentaanil  $-132^{\circ}\text{C}$ , neopentaanil  $-20^{\circ}\text{C}$ ).

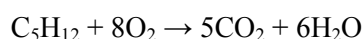
### 3.6. Keemilised omadused

Küllastatud süsivesinikud on tavalisel temperatuuril keemiliselt inertsed, vähese reageerimisvõimega. Sel põhjusel nimetati neid varem ka parafiinideks (ladina k. *parum affinis* – vähe sugulane). Keemiline inertsus on seletatav alkaanides esinevate  $\sigma$ -sidemete suure tugevusega (ca  $90 \text{ kcal/mol}$ ). Kuna süsinikuaatomite valentsid on täielikult küllastatud, siis nad liitumisreaktsioone ei anna. Enamik keemilisi reagente alkaanidega ei reageeri või reageerivad väga aeglaselt. Näiteks kontsentreeritud väävelhape, mis paljusid orgaanilisi ühendeid söestab, küllastatud süsivesinikesse toatemperatuuril ei toimi. Sama võib öelda ka tugevate oksüdeerijate, näiteks kaaliumpermanganaadi toime kohta.

Suhteliselt madalatel toatemperatuuridel kulgevad ainult üksikud reaktsioonid, milles toimub vesinikuaatomite asendumine mitmesuguste aatomite või rühmadega (asendusreaktsioonid).

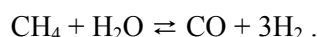
**Oksüdeerimine.** Isegi tugevad oksüdeerijad nagu kroomsegu või kaaliumpermanganaat, ei toimi tavalisel temperatuuril hargnemata ahelaga alkaanidesse. Kergemini oksüdeeruvad need süsivesinikud, mille molekulides esineb tertsiarne süsinikuaatom.

Temperatuuril üle 300°C küllastatud süsivesinikud süttivad ja põlevad õhu käes, moodustades CO<sub>2</sub> ja H<sub>2</sub>O:



Temperatuuril ligi 200°C oksüdeeruvad samad süsivesinikud õhuhapniku toimel ja Mn-katalüsaatorite manulusel, moodustades hapnikku sisaldavaid ühendeid, mille molekulides on süsinikuaatomite arv väiksem kui lähteaines. Ilmselt ei toimu siin mitte ainult oksüdatsioon, vaid ka süsivesinike molekulide lõhustumine.

Väga kõrgetel temperatuuridel toodetakse metaanist CO ja H<sub>2</sub> segu:



### 3.7. Nafta ja selle töötlemine

**Nafta koostis.** Küllastatud süsivesinike peamiseks looduslikuks saamisallikaks on nafta. Nafta koostis sõltub tema leiukohast. Kõigi naftade lihtdestillatsioonil saadakse harilikult järgmised fraktsioonid: gaasifraktsioon, bensiin, petrooleum, kerge gaasiõli, raske gaasiõli, määrdeõlid, gudroon.

Gaasifraktsioon (keemispier kuni 20°C) sisaldab hargnemata ja hargnenud ahelaga süsivesinikke C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>. Maagaas koosneb põhiliselt metaanist ja etaanist, vedelgaas ehk balloonigaas (veeldatud naftagaas) aga propaanist ja butaanist.

Petrooleer (keemispierid 30-60°C) sisaldab süsivesinikke C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>.

*Bensiin* ehk gasoliin (keemispierid 60-180°C) sisaldab süsivesinikke C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>. Bensiinis on avastatud üle saja individuaalse ühendi, mille hulka kuuluvad hargnemata ja hargnenud ahelaga alkaanid, tsükloalkanid ja alküülbenseenid (areenid).

*Petrooleum* (keemispierid 180-300°C) sisaldab süsivesinikke C<sub>11</sub> ja C<sub>12</sub>. Kasutatakse suurel hulgal reaktiivmootorite kütusena.

*Kerge kütteõli* ehk kerge diiselkütus (keemispierid 250-350°C) sisaldab süsivesinikke C<sub>13</sub>-C<sub>17</sub>. Sellest fraktsioonist läheb osa diislikütuseks, osa aga krakitakse väiksema molekulmassiga alkaanideks ja alkeenideks.

*Raske kütteõli* ja määrdeõli kerge destillaat (keemispierid 300-370°C) koosnevad süsivesinikest C<sub>26</sub>-C<sub>38</sub>. Määrdeõlide destillaatidest on tuntuim vaseliin. Destillatsioonijääki nimetatakse tavaliselt *asfaldiks* ehk *gudrooniks*.

Mitmesuguste süsivesinike kõrval leidub naftas hapniku-, väävl- ja lämmastikuühendeid, mille kogusisaldus võib ulatuda mõne protsendini.

Tänapäeval on enim tunnustatud nafta orgaanilise päritolu teooria, mis vaatleb naftat kui taim- ja loomorganismide muundumise saadust. Seda kinnitab ka fakt, et kõigist naftadest on leitud porfüriinide jääke.

Kuigi peetakse õigeks, et nafta on kõige väärtuslikum keemilise tooraine looduslik allikas, põletatakse veel praegu põhiline hulk naftast ära sisepõlemismootorites (bensiin), diisel- ja reaktiivmootorites (petrooleum).

**Mootorikütus. Oktaaniarv.** Mitmesuguse päritoluga bensiinid käituvad sisepõlemismootorites erinevalt.

Et saavutada mootori maksimaalset võimsust samade gabariitmõõtmete ja kaalu juures, püütakse võimalikult suurendada põlevsegu surveastet mootori silindris. See võib põhjustada segu isesüttimist – *detonatsiooni*, mis vähendab mootori võimsust ja kiirendab selle kulumist.

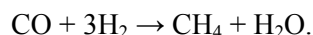
On selgunud, et küttesegu detoneerumine sõltub mootorikütuse koostisest, selles leiduvatest erineva struktuuriga süsivesinikest. Kõige halvemini põlevad bensiinimootoris hargnemata ahelaga alkaanid, neist heptaan on siin võetud standardiks. Ja vastupidi, mida rohkem on alkaani süsinikuahel hargnenud, seda paremini toimub tema põlemine mootori silindris ja seda suuremat surveastet võib lubada. Bensiinide antidetonatsiooniliste omaduste määramisel on standardiks võetud 2,2,4-trimetüülpentaan ehk isooktaan.

Muudetava surveastmega katsetamismootor kalibreeritakse mitmesuguste heptaani ja isooktaani segudega. Kui uuritav bensiin detoneerub näiteks sama surveastme juures nagu 70%-lise isooktaanisaldusega standardsegu, siis öeldakse, et selle bensiini *oktaaniarv* on 70 (isooktaani anda oktaaniarv on võrdsustatud sajaga, heptaani oktaaniarv nulliga).

**Antidetonaatorid.** Bensiinide detonatsioonikindlustust on võimalik tõsta *antidetonaatorite* lisamise teel (tavaliselt mitte üle 0,5%). Efektiivse antidetonaatorina pikka aega kasutatud tetraetüüpliid  $Pb(C_2H_5)_4$  ei ole enam lubatud kasutada tema toksilisuse tõttu. Etüülitud bensiin ja selle põlemissaadused on väga mürgised. Nüüd on kasutusel uued antidetonaatorid, mis ei ole toksilised ja mille antidetonatsioonilised omadused on isegi paremad.

**Raketi- ja diiselmootorites,** vastupidi, põlevad kõige paremini hargnemata ahelaga süsivesinikud, sest neil on madal isesüttimistemperatuur. Seda omadust hinnatakse nn *tsetaaniarvu* abil. Tsetaaniarvu 100 omab süsivesinik  $C_{16}H_{34}$ , tsetaaniarvu 0 – 1-metüülnaftaleen.

**Süsivesinike süntees veegaasist.** Juhtides süsinikoksiidi ja vesiniku segu  $250^\circ C$  juures üle peentalise nikkelpatalüsaatori, võib saada metaani:



**Nafta krakkimine.** Nafta primaarsel töötlemisel destillatsiooni teel lagunemisreaktsioone ei esine ja selle protsessi eesmärgiks on mitmesuguste kütuste – bensiinide, petrooleumi, diislikütuse jt – saamine. Kuid destillatsioonisaaduste hulk ja kvaliteet sõltuvad vastavate fraktsioonide sisaldusest antud naftas ja nende keemilisest koostisest. Seepärast on naftatööstuses otsedestillatsiooni kõrval väga laialdaselt levinud gaaside, mitmesuguste destillaatide ja jääkide sekundaarse töötlemise protsessid, mis võimaldavad suurendada bensiini saagist ja parandada selle kvaliteeti. Paljude nüüdisaegsete, peamiselt katalüütiliste naftatöötlemisprotsesside hulgas on oma tähtsuse säilitanud veel lihtne termilise destruktsiooni meetod – *krakkimine*.

Alkaanide kuumutamisel kuni temperatuurini  $500^\circ C$  toimub C-C-sideme katkemine. Tekkivates kildudes (radikaalides) jaotub vesinik ümber selliselt, et saadakse alkaani ja alkeeni segu.

Näiteks moodustub nonaani krakkimisel keeruline segu alkeenidest ja alkaanidest alates  $C_1$  kuni  $C_8$ .

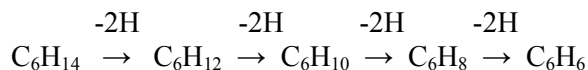
Kõige efektiivsemaks on osutunud katalüütiline krakkimine. Katalüütilisel krakkimisel toimub pikkade süsinikuaahelate katkemise kõrval veel süsivesinike isomeerumine, mis läbi moodustuvad mitmesugused hargnenud ahelaga molekulid.

Selline protsess võimaldab saada kõrgema oktaaniarvuga bensiine.

Kui naftadestillatsioonil ei ületa bensiini saagis 20%, siis katalüütilise krakkimise abil võib selle viia kuni 80%-ni. Esiajal oli krakkimisprotsess mõeldud aromaatsete süsivesinike – benseeni, tolueni, ksüleenide – saamiseks, mida kasutati lõhkeainete ja teiste keemiasaaduste tootmiseks. Tänapäeval on krakkimisprotsessi üheks tähtsamaks ülesandeks kõrge oktaaniarvuga bensiinide tootmise kõrval küllastamata süsivesinikest – eteenist, propeenist, buteeni isomeeridest – koosneva gaasilise tooraine saamine keemiatööstusele. Krakkimise lähteainetena kasutatakse mitte ainult naftafraktsioone, vaid ka maagaasi, sest krakkimisel ei toimu C-C-sidemete katkemine, vaid ka uute sidemete moodustumine.

## 4. ALKEENID (KÜLLASTAMATA SÜSIVESINIKUD, ETEENI REA SÜSIVESINIKUD)

Atsüklilisi ehk alifaatseid süsivesinikke võib jaotada küllastatud ja küllastamata ühenditeks. Küllastamata süsivesinikud sisaldavad paarisarvu (2,4,6 jne) vesinikuaatomeid vähem kui neile vastavad küllastunud süsivesinikud (alkaanid). Iga uus  $\pi$ -side vähendab vesinikuaatomite arvu molekulis kahe võrra.



küllastatud  
süsivesinik  
(heksaan)

küllastamata süsivesinikud

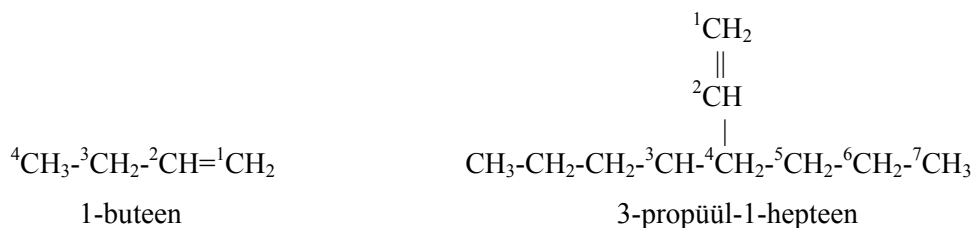


Rida, mille liikmed erinevad üksteisest  $(2H)_n$  võrra, nimetatakse *isoloogiliseks*. Ühte  $\pi$ -sidet (kaksiksidet) sisaldavaid alifaatseid süsivesinikke nimetatakse *alkeenideks* (olefiinideks), selle rea esimese liikme järgi ka eteenirea süsivesinikeks. Alkeenide homoloogilise rea üldvalem on  $C_nH_{2n}$ .

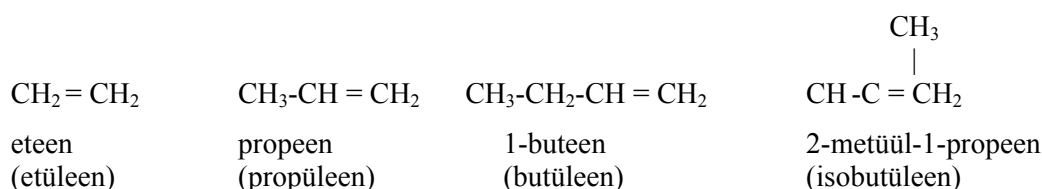
## 4.1. Nomenklatuur

Rahvusvahelise nomenklatuuri kohaselt võetakse alkeenide nimetuste aluseks kõige pikem kaksiksidet sisaldav süsinikuahel, asendades nimetuses alkaanile vastava lõpu -aan lõpuga -een.

Peaahel nummerdatakse selliselt, et kaksiksideme asukohta näitaks võimalikult väike number. Kaksiksideme asukohta tähistav number asetatakse peaahela nimetuse ette.



Radikaale nimetatakse ja nummerdatakse nagu alkaanide puhul. Alkeenide vanemates nimetustes kasutatakse lõppu -üleen.



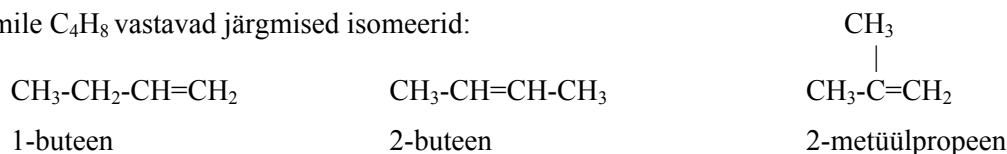
Alkeenidest moodustatud ühelaenguliste radikaalide nimetustes esineb lõpp -enüül, sagedamini esinevate küllastumata radikaalide puhul kasutatakse ka triviaalnimetusi.



## 4.2. Isomeeria

Alkeenide isomeeria võib olla tingitud kaksiksideme asendist süsinikuahelas ja süsinikuahela struktuurist. Eteenil  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$  ja propenil  $\text{CH}_3\text{-CH}=\text{CH}_2$  isomeere ei ole.

Valemile  $C_4H_8$  vastavad järgmised isomeerid:



Tegelikult pole buteeni isomeere mitte kolm, vaid neli, sest 2-buteeni puhul esineb veel üks isomeerianähtus, geomeetiline isomeeria – tsiss(*cis*)-trans isomeeria.

**Kaksiksideme ehitus.** Täienduseks piirsideme üldolemusele tuleks nimetada veel järgmist. Kaksiksideme  $\text{C}=\text{C}$  energia on 146 kcal/mol,  $\text{C}-\text{C}$  üksiksideme ( $\sigma$ -sideme) energia aga 81 kcal/mol. Siit on arvatav  $\pi$ -sideme energia:  $146-81=65$  kcal/mol; see on tunduvalt väiksem  $\sigma$ -sideme energiast. Piirsideme elektronid alluvad märksa kergemini välistele mõjutustele (polaarsete lahustite, atakeerivate reagentide toime). See on tingitud sidemete elektronitiheduse sümmeetria erinevusest. Maksimaalne p-orbitaalide kattumine ja sellega koos molekulide minimaalne energia realiseeruvad ainult molekuli olefiinse fragmendi tasapinnalise struktuuri ja süsinikuaatomite lähenemise korral ( $\text{C}=\text{C}$ -side on  $\text{C}-\text{C}$ -sidemest lühem, nende pikkused on vastavalt 134 ja 154 pm). Molekuli “poolte” pööramine teineteise suhtes kaksiksideme telje ümber

vähendaks orbitaalide vastastikuse kattumise astet, see on aga seotud energiakuluga. Seepärast puudub alkeenidel vaba pöörlemise võimalus kaksiksideme teljesuhtes ja vastavate asenduste korral kaksiksideme süsinikuaatomite juures saab võimalikuks geomeetrilise isomeeria nähtus.

### 4.3. Füüsikalised omadused

Alkeenide homoloogilise rea esimesed liikmed  $C_2$ - $C_4$  on gaasid (vt tabel 4.1) ja  $C_5$ - $C_{17}$  vedelikud; alkeenid  $C_{18}$ -st alates on tahked ained.

**Tabel 4.1.** Gaasiliste alkeenide füüsikalised omadused.

Valem	Nimetus	st, °C	kt, °C	$d_4$ , kg/m <sup>3</sup>
$CH_2=CH_2$	Eteen	-169	-104	566(-102°C)
$CH_3-CH=CH_2$	Propeen	-185	-47	609(-47°C)
$CH_3-CH_2-CH=CH_2$	1-buteen	-130	-5	670(-5°C)
$CH_3-CH=CH-CH_3$	cis-2-buteen	-139	+4	635(0°C)
$CH_3-CH=CH-CH_3$	trans-2-buteen	-105	+1	636(0°C)
$(CH_3)_2C=CH_2$	2-metüülpropeen	-140	-7	641(0°C)

Kõik alkeenid on nagu alkaanidki vees lahustumatud ained. Nad lahustuvad hästi orgaanilistes lahustites (välja arvatud metanool). Alkeenidel on väiksem tihedus kui veel.

### 4.4. Keemilised omadused

Orgaaniliste ühendite reageerimisvõime vaatlemisel tuleb lähtuda järgmisest lihtsast põhimõttest. Inertne süsivesinikradikaal tavaliselt reaktsioonidest osa ei võta. Reageerivad ikka vaid kas funktsionaalsed rühmad või nende läheduses olevad aatomid. See on ka loomulik, sest enamik sidemeid on nõrgemad kui side C-C ja C-H  $\sigma$ -side, peale selle on sidemed funktsionaalses rühmas ning viimase lähedal kõige tugevamini polariseerunud.

Alkeenide reaktsioonid toimuvad põhiliselt kaksiksideme kaudu, mida võib samuti lugeda funktsionaalseks rühmaks. Karakterised on liitumis-, mitte asendusreaktsioonid, nagu alkaanide puhul.

### 4.5. Alkeenide kasutamine

Alkeenid moodustavad koos alkaanide, alküünide ja areenidega orgaanilise põhisünteesitööstuse peamise tooraineallika.

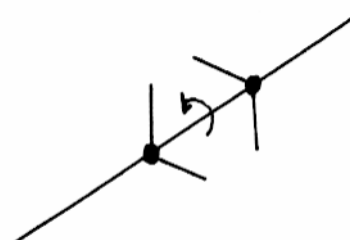
Eteeni kasutatakse suurtes hulkades polüetüleen, etanooli, 1,2-etaandiooli ja teiste keemiasaaduste tootmiseks. Propeenist saadakse polüpropüleen, atsetooni, isopropüülalkoholi ja teisi saadusi.

### 4.6. Tsiss-transisomeeria

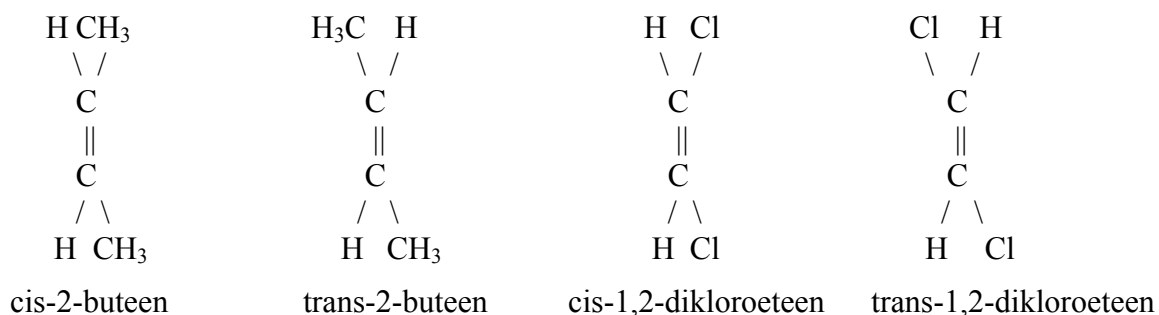
Pöörlemine C-C üksiksideme telje ümber, näiteks etaani molekulis, ei nõua eriti suurt energiakulu (2-4 kcal/mol), mis tavalisel temperatuuril saadakse ümbritsevast keskkonnast molekulide soojusliikumise arvel.

Kaksikside seob süsinikuaatomid teineteisega jäigalt, mistõttu nad ei saa vabalt pöörlelda teineteise suhtes; selline pöörlemine viiks  $\pi$ -sideme katkemiseni (energiakulu 65 kcal/mol).

Kui kaksiksideme kummagi süsinikuaatomi juures asendada üks vesinikuaatomeist mingi rühma või aatomiga, siis tekib uus isomeeria võimalus, mida nimetatakse *geomeetriliseks* ehk *tsisstransisomeeriaks* (*cis-* / *trans-*). Tsissisomeerial asetsevad mõlemad asendajad ühel pool



kaksiksidemega ühendatud süsinikuaatomite tasapinda, transisomeeril üks ühel, teine teisel pool.



Molekuli üldine siseenergia määrab aine füüsikalised konstandid: sulamis- ja keemistemperatuuri, lahustuvuse jne. Molekuli siseenergia sõltub omakorda sellistest teguritest nagu aatomite ja rühmade omavahelised kaugused. Kuna näiteks cis- ja trans-1,2 dikloroeteenis on kloori aatomite vahekaugus erinev, siis järelikult peab olema tegemist erinevate ainetega.

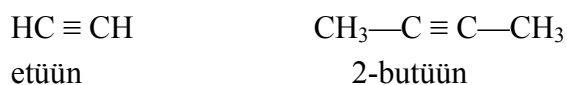
## 5. ALKÜÜNID (ATSETÜLEENI REA SÜSIVESINIKUD)

Alküünideks nimetatakse kolmiksidet sisaldavaid süsivesinikke. Teatavasti koosneb kolmikside ühest  $\sigma$ - ja kahest  $\pi$ -sidemest. Alküüne nimetatakse selle homoloogilise rea esimese liikme etüüni ehk atsetüleeni järgi ka atsetüleeni rea süsivesinikeks. Homoloogilise rea üldvalem on  $C_nH_{2n-2}$ .

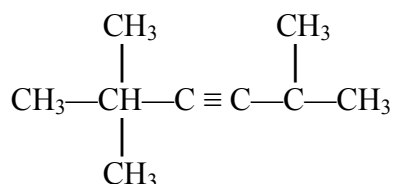
C-H-sidemed etüünis kuuluvad  $\sigma$ -sidemete hulka, olles moodustunud vesinikuaatomi s-orbitaali ja süsinikuaatomi hübridiseerunud sp-orbitaali vastastikuse kattumise tulemusel. Kolmiksideme  $\sigma$ -side on moodustunud süsinikuaatomite hübridiseerunud sp-orbitaalidest,  $\pi$ -sidemed kujutavad aga endast kahte teineteisega risti olevat  $p_y$ ,  $p_z$ -elektronipaaride tasapinda. Valentsnurgad etüüni molekulis on  $180^\circ$  ja molekuli lineaarse kuju tõttu pole tsiss-trans isomeeria võimalik.

### 5.1. Nomenklatuur

Rahvusvahelise nomenklatuuri kohaselt moodustatakse alküünide nimetused vastavate alkaanide nimetustest, asendades lõpu -aan lõpuga -üün.

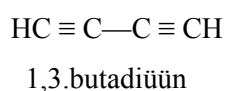


Kolmikside ja asendajate asukohad märgitakse samuti nagu seda tehti alkeenide nimetuste moodustamisel.



2,2,5-trimetüül-3-heksüün

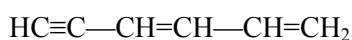
Põhiahelaks loetakse kordseid sidemeid sisaldav ahel, ka siis, kui ta pole kõige pikem. Kahte või rohkem kolmiksidet sisaldavaid süsivesinikke nimetatakse *alkadiüünideks* jne, näiteks



Tuntakse ka selliseid süsivesinikke, mis sisaldavad nii kolmik- kui kaksiksidemeid. Sel juhul määrab nummerdamise alguse kaksiksidade.

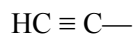


2-hekseen-4-üün

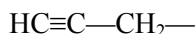


1,3-heksadieen-5-üün

Kolmiksidet sisaldavaid radikaale nimetatakse alküünülrühmadeks, mõnedel lihtsamatel neist on säilinud veel triviaalnimetused.



etüünüül



propargüül (triviaalnimetus)

## 5.2. Füüsikalised omadused

Nii nagu alkaanide ja alkeenide puhul, on ka alküünide homoloogilise rea esimesed liikmed tavalistes tingimustes gaasilised ained. Tabelis 5.1 selgub, et erinevused nimetatud klasside süsivesinike füüsikalistes omadustes on vaid minimaalsed.

**Tabel 5.1.** Lihtsamate alküünide füüsikalised omadused.

Valem	Nimetus	st, °C	kt, °C	d <sub>4</sub> , kg/m <sup>3</sup>
HC≡CH	Etüün	-82	-84 (subl.)	620 (-84°C)
CH <sub>3</sub> —C≡CH	Propüün	-105	-23	679 (-27°C)
CH <sub>3</sub> —CH <sub>2</sub> —C≡CH	1-butüün	-137	9	670 (-10°C)
CH <sub>3</sub> —C≡C—CH <sub>3</sub>	2-butüün	-33	27	688 (25°C)

## 5.3. Keemilised omadused

On põhjust arvata, et nii nagu alkeenidele, on ka alküünidele iseloomulikud esmajooned liitumisreaktsioonid. Piisidemete elektronipilved on ruumiliselt hajutatud, mille tõttu nad on sigmasidemetega võrreldes tunduvalt nõrgemad ja seega ka reageerimisvõimelisemad.

C-C-sideme energia on võrdne 81 kcal/mol, sideme —C=C— energia 146 kcal/mol ja sideme —C≡C— energia 199 kcal/mol. Lihtne arvutus näiteb, et esimese π-sideme lõhkumiseks tuleb kulutada 146-81= 65 kcal/mol, teise π-sideme lõhkumiseks aga ainult 199-81-65=53 kcal/mol.

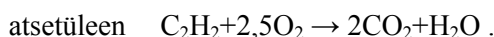
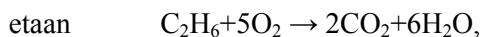
Kõik alkeenidele iseloomulikud liitumisreaktsioonid toimuvad ka alküünidega, kulgedes isegi veidi kergemini, kuid tervikuna on alkeenid ja alküünid reageerimisvõimelt üksteisele lähedased.

Alküünidele on kolmiksidemest tingitud liitumisreaktsioonide kõrvel iseloomulikud veel nn liikuva vesinikuaatomi sisalduse tõttu selle vesinikuaatomi asendumise reaktsioonid.

**Atsetüleenide moodustumine.** Atsetüleen ja selle homoloogid üldvalemiga R-C≡CH on suutelised moodustama metallorgaanilisi ühendeid, nn atsetüleenide, milles vesinikuaatom kolmiksideme süsinikuaatomi juures on asendunud metalliga. Naatriumi ja naatriumamiidi toimel võib etüünist saada kaks atsetüleenide: HC≡C—Na ja Na—C≡C—Na, propüünist ainult ühe: CH<sub>3</sub>—C≡C—Na.

## 5.4. Atsetüleeni kasutamine

Atsetüleenil on väga suur tööstuslik tähtsus. Tema maailmatoodang ulatub mitme miljoni tonnini. Atsetüleeni kasutatakse rohkesti metallide keevitamisel, kuna ta hapnikuga põletamisel annab leegi, mille temperatuur ulatub 2800°-ni. See on tunduvalt kõrgem temperatuurist, mis tekib vesiniku põletamisel hapnikus, rääkimata juba etaani põlemistemperatuurist. Põhjus on siin CO<sub>2</sub> soojusmahtuvuses, mis on märksa suurem H<sub>2</sub>O soojusmahtuvusest:



Ühe mooli etaani põletamisel tuleb reaktsioonitsoonis kuumutada 6 mooli vett, ühe mooli atsetüleeni põletamisel aga ainult 1 mool vett.

Kaltsiumkarbiidist saadaval atsetüleenil on ebameeldiv lõhn, mis on põhjustatud  $PH_3$  ja  $AsH_3$  lisandist. Puhta atsetüleeni lõhn sarnaneb madalamate süsivesinike (benssiini) lõhnaga. Atsetüleen ja tema segud õhuga on äärmiselt plahvatusohtlikud. Seepärast hoitakse ja transporditakse atsetüleeni atsetoonis poorsete materjalidega täidetud balloonides.

Atsetüleeni keemiatööstuslikke rakendusalasid on väga palju.

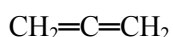
## 6. ALKADIEENID (DIEENID)

### 6.1. Klassifikatsioon ja nomenklatuur

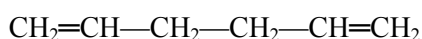
Alkadienid (dieenid, diolefiinid) on süsivesinikud, mille molekulid sisaldavad kaht kaksiksidet. Dieenide homoloogilisel real on alküünidega ühine üldvalem:  $C_nH_{2n-2}$ .

Struktuurilt jagunevad alkadienid kolme rühma:

I *Kumuleerunud* (kuhjunud) kaksiksidemetega alkadienid, milles kaksiksided asetsevad ühe ja sama süsinikuaatomi juures. Need on vähepüsivad ühendid, mis asetuvad kergesti ümber alküünideks. Käesolevas õppevahendis neid lähemalt ei käsitleta. Lihtsaim kumuleerunud kaksiksidemetega alkadien on propadien ehk alleen.

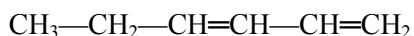


II *Isoleeritud* kaksiksidemetega alkadienid, milles kaksiksided on teineteisest eraldatud rohkem kui ühe üksiksidemega. Keemiliste omaduste poolest sarnanevad need ühendid alkeenidega. Tuntuim esindaja on 1,5-heksadien ehk diallüül.

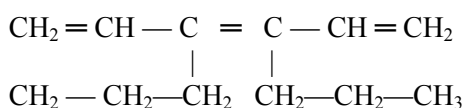


III *Konjugeerunud* kaksiksidemetega alkadienid, milles kaksiksided on teineteisest eraldatud ühe üksiksidemega (1,3-dieenid). Need süsivesinikud erinevad omadustelt alkeenidest teatud määral ja omavad väga suurt praktilist tähtsust, nii et neid vaadeldakse eraldi, omaette rühmana.

Rahvusvahelise nomenklatuuri kohaselt moodustatakse mitme kaksiksidemega süsivesinike nimetused vastava süsinikuaatomite arvuga küllastunud süsivesinike nimetustest lõpu -aan asendamise teel lõppudega -dieen, -trien jne.



1,3-heksadien



3,4-dipropüül-1,3,5-heksatrien

## 7. KAUTŠUKID

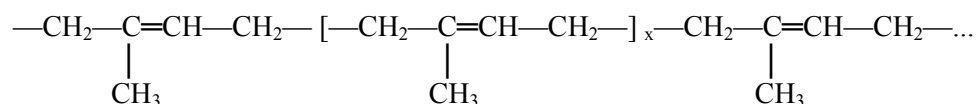
Kautšukiks nimetatakse troopikapuude piimmahlast saadavat elastset produkti. Tähtsamad kautsukitaimed on *Hevea brasiliensis*, mis kasvab Brasiilias ja Kesk-Ameerikas, ning *Ficus elastica*, mis kasvab Indias ja Indoneesias.

Piimmahl (lateks), mis eritab kautšukipuu vigastamisel, sisaldab kautšukit emulsioonina. Seda koaguleeritakse kuivatamisel, suitsutamisel või hapete toimetel. Nii saadakse toorkautšuk, mis sisaldab vähesel määral valke, vaikusid ja teisi lisandeid. Viimased alandavad saadava kautšuki kvaliteeti. Lisanditest vabastatud kautšuki üldvalem on  $(C_5H_8)_n$ .

Kautšuk lahustub kergesti benseenis, süsinikdisulfiidis ja triklorometaanis. Väävliga või divääveldikloriidiga  $S_2Cl_2$  töötlemisel muutub kautšuk elastseks mittekleepuvaks aineks – kummiks, mis sisaldab kuni 5% väävlit. Seda protsessi nimetatakse kautšuki *vulkaniseerimiseks*.

Vulkaniseerimisprotsessis reageerivad kautšuki kaksiksidemed väävliga ja üksikute niiditaoliste ahelate vahel moodustuvad väävlisillad (-S- ja -S-S-). Sellega kaob küll plastsus, kuid suureneb tugevus, elastsus ja paranevad teised mehhaanilised omadused. Kui kasutada suuremat hulka väävlit (30-50%), siis tekib tahke mitteelastne aine, mida nimetatakse *kõvakummiks* ehk *eboniidiks*.

Tänapäeval vaadeldakse looduslikku ehk naturaalkautšukit küllastumata alifaatse süsivesinikuna, mille makromolekul koosneb üksikutest isopreeni  $C_5H_8$  jääkidest.



Pikk süsinikuahel võib vaba pöörlemise tõttu -C-C-sidemete ümber omandada mitmesuguseid konformatsioone. Pika molekuli korral on energeetiliselt kõige kasulikum molekuli keerdunud kuju. Välisjõu mõjul venituvad spiraalsed molekulid osaliselt välja, koormuse äravõtmisel püüavad aga taastada oma algolekut. Sellega on seletatav polümeeriahela elastsus.

Kautšuki keskmine molekulmass on 150 000 kuni 500 000. Tegemist on seguga, mis koosneb erineva pikkusega ahelatest.

Mehhaaniliselt venitatud kautšukil on röntgenikiirte abil kindlaks tehtud kristalliline (korrapärane) struktuur.

Kautšuki kuumutamisel toimub depolümeerumine, mis tugevama kuumutamise korral võib viia monomeeri – isopreeni – osalise eraldumiseni.

Isopreeni ja teiste alkadieenide polümeerimisel saadavad sünteetilised kautšukid on omadustelt küll lähedased, kuid mitte täiesti samased loodusliku kautšukiga.

Naturaalkautšuk annab liitumisreaktsioone analoogiliselt etüleenirea süsivesinikega, liitudes näiteks broomi ja vesinikbromiidiga.

On kindlaks tehtud, et looduslik kautšuk kujutab endast 2-metüül-1,3-butadieeni polümeeri cis-isomeeri.

Looduses leidub ka naturaalkautšuki teist geomeetrilist isomeeri – trans-isomeeri. Seda tuntakse *gutapertši* nime all ning toodetakse Indoneesias ja Malaka poolsaarel kasvavate puude piimmahlast.

**Sünteetiline kautšuk.** Kautšukil ja selle vulkaniseerimissaadustel (kummil) on suur tähtsus tehnikas ja olmes. Praktiliselt pole olemas ühtki majandusharu, kui ei kasutataks kummitooteid.

Aastail 1922-1925 viidi läbi esimesed katsed dieenide polümeerimiseks vesiemulsioonides, kasutades radikaalilise polümerisatsiooni initsiaatoritena peroksiidseid ühendeid (seda tüüpi ühendid lagunevad kergesti radikaalideks, mis sisaldavad paaristumata elektroni ja kutsuvad esile kiire radikaalilise polümerisatsiooni protsessi).

Dieenide ja mõningate teiste küllastumata ühendite emulsioonilise polümerisatsiooni meetod pakub huvi selle poolest, et primaarse produktina moodustub siin püsiv, väga väikseid kautšukiosakesi sisaldav suspensioon vees – sünteetiline lateks, mida on mugav kasutada paljudel kautšuki tehnilistel rakendusadel. Peale selle võimaldab nimetatud meetod saada *kopolümeere* – polümeerida erinevaid dieene koos vinüülühenditega. Emulsioonilise polümerisatsiooni alal tehtud uuringute põhjal töötati

1930. aastaks välja divinüüli (1,3-butadieeni) ja stüreeni, divinüüli ja akrüülnitriili (propeennitriili) kopolümeerisatsiooni meetodid.

Kahe monomeeri koos polümeerimisel ei teki mitte kahe kõrgmolekulaarse ühendi segu, vaid moodustub aine, mille polümeeriahel koosneb mõlema monomeeri molekulidest. Näitena võib tuua *butadieenstürool-kautšuki*.

Sünteesilised kautšukid ei ole nii elastsed kui naturaalkautšuk. Samal ajal on sünteetilistel kautšukitel mitmeid spetsiifilisi omadusi, mis ületavad kaugelt naturaalkautšuki omadusi. Nendeks on õli- ja bensiinikindlus, soojapüsivus, väike gaasiläbilaskvus, valguskindlus, keemiline püsivus jne.

## 8. POLÜMEERSED MATERJALID

Polümeerse materjali põhikomponendiks on mingi kõrgmolekulaarne aine (polümeer). Viimasel ajal kasutatakse selleks kõige enam sünteetilisi, polümeerisatsiooni või polükondensatsiooni teel saadavaid polümeere.

Polümeerisatsioonireaktsioonideks nimetatakse keemilisi reaktsioone, milles madalmolekulaarsetest orgaanilistest ühenditest (monomeeridest) tekivad kõrgmolekulaarsed ühendid, kusjuures polümeeridel ja lähtemonomeeridel on ühesugune elementaarkoostis. Erinevate monomeeride koos polümeerimist nimetatakse kopolümeerisatsiooniks.

Polükondensatsioonireaktsioonide mehhanism on polümeerisatsioonireaktsioonide mehhanismist tunduvalt erinev. Polümeerisatsiooni puhul ei kaasne monomeeri muundumisega polümeeriks mingite teiste ühendite eraldumist. Polükondensatsiooni puhul reageerivad omavahel monomeeride funktsionaalsed rühmad, kusjuures alati eraldub mingi väikese molekulmassiga aine, näiteks vesi, ammoniaak, vesinikkloriid jne.

Kõrgmolekulaarsed ühendid kujutavad endast viskoosseid vedelikke või tahkeid aineid. Paljud neist on termoplastsed, pehmenedes soojendamisel (termoreaktiivsed ei pehmene). Tavaliselt näitab polümeeri nimetus ühtlasi selle aine keemilist koostist: polüvinüülkloriid, fenoolformaldehüüdvaik jne.

Mitmed polümeersed materjalid, nagu näiteks polüetüleen, polüamiidid jt, koosnevad peaaegu täielikult ainult polümeerist. Teised võivad sisaldada kõrgmolekulaarset ühendit 20-60%; ülejäänud moodustavad *täiteained* (puidujahu, klaaskiud, asbest jm). Täiteainete ülesandeks on muuta polümeersete materjalide omadusi soovitud suunas: suurendada tugevust, kõvadust, tulekindlust, parandada teisi omadusi. Täiteainete lisamist kasutatakse laialdaselt plastmasside valmistamisel fenoolformaldehüüd-, karbamiidformaldehüüd-, e poksüvaikudest ja mõnedest teistest polümeeridest, samuti kummi tootmisel, kus täiteaineks on tahm.

Mõnedel polümeersedel materjalidel, näiteks polüvinüülkloriidile, lisatakse *plastifikaatoreid*, mis suurendavad nende painduvust ja venitavust, ühtlasi alandades pehmenemistemperatuuri. Plastifikaatoritena kasutatakse kõrge keemistemperatuuri ja vähese lenduvusega vedelikke, nagu kahealuseliste hapete estreid.

Polümeersed materjalid sisaldavad sageli veel *stabilisaatoreid*, mille abil kaitstakse kõrgmolekulaarset ühendit lagunemise eest ümbertöötamisprotsessis ja soojuse ning valguse toime eest eksploatatsioonis. Värvainete lisamisega antakse tootele sobiv värvitoon.

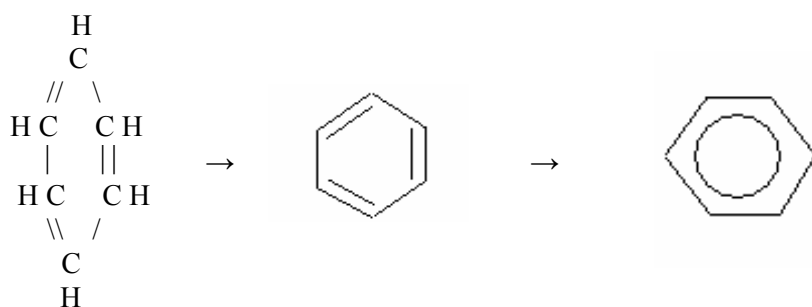
## 9. AROMAATSED SÜSIVESINIKUD (AREENID)

Aromaatseteks süsivesinikeks ehk areenideks nimetatakse benseenituumaa sisaldavaid tsüklilisi süsivesinikke.

### 9.1. Aromaatsete ühendite mõiste

Mõisted “aromaatne süsivesinik” ja “aromaatne ühend” kujunesid seoses benseenirea süsivesinike omaduste tundmaõppimisega. Vaatamata formaalsele küllastamatusele erinevad need ühendid eteenirea süsivesinikest põhiliselt selle poolest, et nad annavad kergesti asendusreaktsioone ja on püsivad oksüdeerijate suhtes.

Aromaatsete ühendite lihtsaimaks esindajaks on benseen  $C_6H_6$ . Benseeni molekulis moodustavad süsinikuaatomid kuuelülilise tsükli, milles iga süsinikuaatomiga on seotud üks vesinikuaatom



Sellise benseeni struktuurivalemi esitas 1865. aastal saksa keemik A. Kekule. Kekule valemi abil pole aga võimalik seletada kõiki benseeni omadusi.

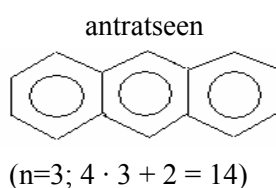
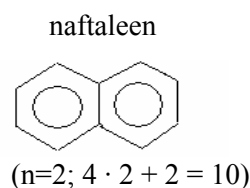
Elektroniteooria ja teostatud füüsikalise-keemiliste uurimiste põhjal võib benseeni molekuli ehitust ette kujutada järgmiselt: süsiniku aatomid moodustavad molekulis korrapärase kuusnurga ja nende vahelised  $\sigma$ -sidemed on kõik ühesuguse pikkusega (140 pm), kõik süsiniku aatomid asetsevad ühes tasapinnas ja neile vastab  $sp^2$ -hübridisatsiooni olek. Kolme kaksiksideme kuue  $p$ -elektroni konjugatsiooni tulemusel moodustub ühtne elektronipilv, mis paikneb mõlemal pool tsükli tasapinda, kusjuures  $p$ -elektronid pole seotud ühegi konkreetse süsinikuaatomiga ja neil on süsinikuaatomite suhtes teatud liikumisvabadus.

Selline konjugatsioonist tingitud benseenituuma sümmeetria on benseeni suure püsivuse põhjuseks. Benseeni tekkeenergia on Kekule valemi järgi arvatav kolme C-C-, kolme C=C- ja kuue C-H-sideme energiatega summast:

$$3 \cdot 81 + 3 \cdot 147 + 6 \cdot 99 = 1278 \text{ kcal/mol.}$$

Tegelikult on benseeni katseliselt määratud põlemissoojus 1314 kcal/mol. Nende kahe väärtuse vahe moodustab 36 kcal/mol ja seda nimetatakse benseenituuma *konjugatsiooni-* ehk *resonantsienergiaks*. Selle võrra on benseen püsivam Kekule valemile vastavast ühendist (1,3,5-tsükloheksatrieenist).

1931. aastal tuletas E. Hückel kvantmehaaniliste arvutuste põhjal seaduspärasuse, mille kohaselt aromaatsete ühendite molekulides esineb  $4n+2$   $\pi$ -elektronist koosnev tsükliline konjugatsioon, kus  $n$  võib omada väärtusi 0,1,2,3 jne. Seega on süsteemid, mis sisaldavad 6,10,14  $\pi$ -elektroni, aromaatsed. Niisugusteks süsivesinikeks on näiteks benseen ( $n=1$ ), samuti naftaleen ( $n=2$ ), antratseen ( $n=3$ ) jt.



Neil ühendil on aromaatsed omadused nagu benseenil: asendusreaktsioonid toimuvad nende puhul kergesti ja liitumisreaktsioonid raskesti, nad on püsivad oksüdeerijate suhtes.

Rangelt võttes on Hückeli reegel rakendatav monotsükliliste struktuuride puhul; polükondenseerunud süsteemid alluvad sellele raskesti.

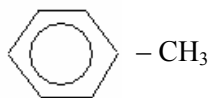
Keemiaalases kirjanduses kasutatakse aromaatsete süsteemide kujutamiseks sageli valemeid, milles  $\pi$ -elektronipilve tähistatakse kuusnurga sisse joonistatud ringiga.

Need valemid ei näita aga vesinikuaatomite võimalikku hulka molekulis. Seetõttu on mugavam kasutada edasi klassikalist Kekule valemit selle teadaolevatele puudustele vaatamata.

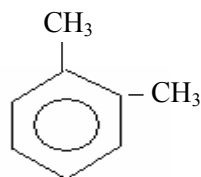


## 9.2. Benseenirea süsivesinike nomenklatuur ja isomeeria

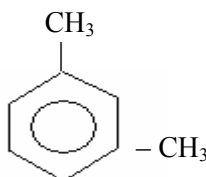
Benseeni lähim homoloog on metüülbenseen ehk **tolueen** (*toluene*)  $C_6H_5 - CH_3$



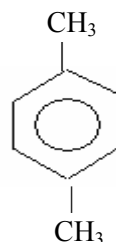
**Dimetüülbenseen** ehk **ksüleen** (*xylene*)  $C_6H_4(CH_3)_2$  esineb kolme isomeerina. Isomeeride tähistamiseks nummerdatakse süsinikuaatomid nii, et asendajatel oleksid võimalikud väikesed kohanumbrid. Asendussaaduste nimetustes kasutatakse numbrite asemel ka sõnade orto, meta ja para esimesi tähti o-, m- ja p-.



orto-ksüleen  
o-ksüleen  
1,2-dimetüülbenseen



meta-ksüleen  
m-ksüleen  
1,3-dimetüülbenseen



para-ksüleen  
p-ksüleen  
1,4-dimetüülbenseen

Benseenist saadavat ühevalentset radikaali  $C_6H_5$  nimetatakse **fenüülradikaaliks**. Teisi arüülradikaale vaadeldakse fenüüli derivaatidena. Tolueenist saadavat fenüülmetüülradikaali  $C_6H_5 - CH_2$  nimetatakse ka bensüülradikaaliks.

Benseeni homoloogilise rea esimesed liikmed on iseloomuliku lõhnaga, vees lahustumatud vedelikud. Nende aurumisel segunedes õhuga võivad nad süüteallika olemasolul süttida. Kõrge süsinikusisalduse tõttu põlevad kõik aromaatsed süsivesinikud tugevalt tahmava leegiga.

Benseenirea homoloogide üldvalem on  $C_nH_{2n-6}$ . Benseenile on iseloomulikud põhiliselt asendusreaktsioonid, mitte aga liitumisreaktsioonid.

Tolueen ja ksüleen on mürgised. Nad mõjuvad inimesele depressiivselt tema närvisüsteemile ja põhjustavad narkoosi. Erinevalt benseenist ei peeta neid kantserogeenseteks. Tervisekaitse nõuete kohaselt on nende kontsentratsioon töökohtade õhus reglementeeritud.

## 9.3. Saamismeetodid

Tunduval hulgal sisaldavad benseenirea süsivesinikke mõningad naftaliigid, millest neid saadakse ümbertöötamisprotsessis. Kuna benseenituum on energeetiliselt väga "kasulik" süsteem, siis moodustuvad aromaatsed süsivesinikud ka paljudes teistes protsessides. Nii tekib neid rohkesti teiste süsivesinike muundumiste arvel katalüütilisel ja termilisel krakkimisel isegi sellistest naftadest, mis muidu aromaatsid ühendeid ei sisalda.

Üks vanim aromaatsete süsivesinike saamise allikas on kivisöetõrv, milles areenide sisaldus võib ulatuda mitmekümne protsendini. Tänapäeval suudab kivisöetõrvast toodetav benseenikogus rahuldada keemiatööstuse vajadusi ainult väikeses ulatuses ja põhiliseks saamisviisiks jääb ikka nafta ümbertöötamine.

## 9.4. Füüsikalised omadused

Benseeni homoloogilise rea esimesed liikmed kujutavad endast iseloomuliku lõhnaga värvusetu vedelikke. Nende tihedused ja murdumisnäitajad on tunduvalt kõrgemad kui alkaanidel ja alkeenidel. Ka sulamistemperatuurid on märksa kõrgemad, eriti kondenseerunud tuumadega polütsükliilistel ühenditel (tabel 9.1).

**Tabel 9.1.** Aromaatsete süsivesinike füüsikalisi omadusi.

Nimetus	Valem	st, °C	kt, °C	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$ kg/m <sup>3</sup>
Benseen	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	5	80	1,5017	879
Tolueen	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CH <sub>3</sub>	-95	111	1,4968	867
<i>o</i> -ksüleen	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-25	144	1.5056	880
<i>m</i> -ksüleen	“	-48	139	1.4972	864
<i>p</i> -ksüleen	“	13	138	1,4959	861
Naftaleen	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	80	218	-	-
Antratseen	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	217	354	-	-
Fenantreen	“	101	340	-	-

Benseeni homologide oktaaniarv on enamikul juhtudel üle saja. Aromaatsete süsivesinike vee ei lahustu, küll aga kergesti orgaanilistes lahustites; paljud neist destilleeruvad hästi veeauruga.

## 9.5. Keemilised omadused

**Aromaatsete ühendite iseärasused.** Benseen on aromaatsete süsivesinike tähtsaim esindaja, olles ühtlasi homologilise rea esimeseks liikmeks. Tal on mitmeid iseloomulikke omadusi, mille poolest erineb varem tundma õpitud küllastatud ja küllastamata alifaatsetest süsivesinikest. Benseeni “aromaatsus” on tingitud tema struktuurist ja avaldub tema omadustest.

Benseeni elementaarkoostist iseloomustab molekulivalem C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>. Benseenirea homologide üldvalem on C<sub>n</sub>H<sub>2n-6</sub>. Võrreldes alkaanidega näeme 8H võrra väiksemat vesinikusisaldust. Nii võiks benseeni ja selle homologe keemilise koostise järgi pidada küllastamata ühenditeks. Kuid benseeni küllastamatus temale iseloomulikes reaktsioonides ei avaldu. Keemilistelt omadustelt ei sarnane ta eteeni, butadieeni ega ka teiste tüüpiliste küllastamata süsivesinikega. Broomivett benseen ei valasta, seega broomiga tavalistes tingimustes benseen ei liitu. Ka kaaliumpermanganaadi lahus benseeni toimel ei valastu, järelikult benseen nendes tingimustes ei oksüdeeru. Isegi pikemaajalisel keetmisel KMnO<sub>4</sub> lahusega oksüdeerumist peaaegu ei toimu. Benseenile on iseloomulikud põhiliselt asendusreaktsioonid, mitte aga liitumisreaktsioonid.

**Asendusreaktsioonid.** Katalüsaatorite (FeCl<sub>3</sub>, AlCl<sub>3</sub>) manulusel kloor ja broom benseeniga ei liitu, vaid toimub vesinikuaatomite asendumine aromaatsetes tuumas.

Kontsenteeritud väävelhape ei kutsu esile benseeni polümeerisatsiooni, nagu see toimub alkeenide ja alkadieenidega. Siin asendub vesinik sulforühmaga ja moodustub benseensulfoonhape.

Kontsenteeritud lämmastik- ja väävelhappe segu (nitreerimisegu) toimel asendub vesinik nitrorühmaga ning moodustub nitrobenseen:

**Liitumisreaktsioonid.** Liitumisreaktsioone annab benseen ainult üksikudel erandjuhtudel. Katalüsaatorite (Ni, Pt, Pd) manulusel benseen hüdrogeenub, liites ühe molekuli kohta kolm molekuli vesinikku, ning moodustub tsükloheksaan.

Niisiis väljendub benseeni “aromaatsus” selles, et olles koostiselt küllastamata süsivesinik, esineb ta keemilistes reaktsioonides põhiliselt küllastatud ühendina; benseeni iseloomustab keemiline püsivus, liitumisreaktsioonid toimuvad raskesti. Ainult eritingimustes (katalüsaatorite mõjul, kiiritamisel) käitub benseen nii, nagu esineks tema molekulis kolm kaksiksidet.

## 10. POLÜTSÜKLILISED (MITMETUUMALISED) AREENID

Mitmetuumalisi aromaatsaid ühendeid liigitatakse *lihtmitmetuumalisteks* ja *kondenseerunud tuumadega* ühenditeks, sõltuvalt sellest, kuidas aromaatsed tuumad üksteisega seotud on.

Lihtmitmetuumalistest ühenditest sisaldab **bifenüül** (st. 70°C) kahte benseenituumad (fenüülradikaali), mis on omavahel seotud üksiksideme kaudu.

Kondenseerunud tuumadega polütsüklilistes süsivesinikes esineb kõrvuti asetsevatel tsüklitel kaks või rohkem ühist süsinikuaatomit, nagu näiteks naftaleenis.

Kondenseerunud tuumadega süsteemide puhul võib rakendada Hückeli reeglit: kui  $\pi$ -elektronide arv on  $4n+2$ , siis on tegemist aromaatses ühendiga.

**Naftaleen, naftaliin**  $C_{10}H_8$  (st. 80°C). Naftaleeni saamise peallikaks on kiviõetõrv, mis sisaldab kuni 10% naftaleeni. Teda eraldatakse kiviõetõrvast keskölifraktsioonist ja puhastatakse vaakumdestillatsiooni ning sublimatsiooni teel. Naftaleeni leidub ka nafta pürolüüsi õlis.

Sünteesiliselt on naftaleeni võimalik saada atsetüleenist, juhtides viimast läbi 650-800°-ni kuumutatud torude.

Naftaleeni ja selle rohkearvulisi derivaate kasutatakse laialdaselt värvainete, ravimite, lõhkeainete, insektitsiidide valmistamiseks.

Vesinikuaatomid naftaleenis asenduvad kergesti mitmesuguste elektrofüülsete rühmadega. Monoasendus-saadusi on kaks: asendite 1 ja 2 kaudu. Vastavale sellele on tuntud kaks ühelaengulist *naftüülradikaali*  $C_{10}H_7-$ : 1- ja 2-naftüülradikaal. Tavaliselt moodustuvad 1- ehk  $\alpha$ -derivaadid. 2- ehk  $\beta$ -derivaate saadakse kaudsel teel.

**Antratseen** ja **fenantreen** on isomeerid, millel on ühine molekulaarvalem  $C_{14}H_{10}$ . Mõlemat ühendit leidub kiviõetõrvast ja eraldatakse selle antratseenõlifraktsioonist. Antratseen ja fenantreen on kondenseerunud tuumadega ühendid.

Fenantreeni süsinikuaahel esineb paljudes looduslikes orgaanilistes ühendites: terpeenides, alkaloidides, steroidides jne..

**Teisi kondenseerunud süsteeme.** Naftaleeni, antratseeni ja fenantreeni kõrval leidub kiviõetõrvast suur hulk teisi kondenseerunud tuumadega süsivesinikke.

Mõned polükondenseerunud tuumadega areenid on *kantserogeensed ained*, mis on suutelised esile kutsuma pahaloomulisi kasvajaid. Tuntuim neist on 2,3-bensopüreen, mida esineb tubakasuitsus.

## 11. ALITSÜKLILISED SÜSIVESINIKUD

Karbotsüklilistest süsivesinikest omaette rühma moodustavad mittearomaatses struktuuriga ühendid, mida nimetatakse alitsüklilisteks süsivesinikeks. Keemilistelt omadustelt sarnanevad alitsüklilised süsivesinikud alifaatsete süsivesinikega, mida rõhutab ka nende nimetus. Looduses on sellised ühendid väga levinud, neid leidub naftades, eeterlikes õlides (terpeenides) ning mitmesugustes bioloogiliselt aktiivsetes ainetes (steriidid, hormoonid, vitamiinid).

### 11.1. Nomenklatuur ja isomeeria

Alitsüklilisi süsivesinikke võib jaotada küllastatud ja küllastamata ühendiaks. Esimesi nimetatakse *tsükloalkaanideks* ehk *tsüklaanideks*. Omades üldvalemit  $C_nH_{2n}$  sisaldavad tsükloalkaanid kaks vesinikuaatomit vähem kui vastavad alkaanid ja nad on isomeersed sama süsinikuaatomite arvuga alkeenidega. Tsüklaanide leidumise tõttu naftas nimetatakse neid ka *nafteenideks*. See nimetus on üsna levinud naftakeemias.

Lihtsamaid tsükloalkaane võib vaadelda *polümetüleenidena*, kus tsükli lülideks on CH<sub>2</sub>-rühmad. Sageli kujutatakse nende ühendite valemeid graafiliselt, jättes ära süsiniku- ja vesinikuaatomid tsükli nurkades.

Suuremaid kui 3-6-lülilised tsükliidid leidub looduses harva.

Alitsükliiliste radikaalide nimetused tuletatakse tavalisel viisil, näiteks tsüklopropan – tsüklopropüül, tsükloheksaan – tsükloheksüül jne.

Homoloogide nimetused moodustatakse nagu aromaatsete süsivesinike puhul, näidates asendaja nimetuse põhiühendi nimetuse ees. Mitme asendaja korral neist kõige lihtsama asukoht tähistatakse numbriga 1. Kui asendajad on ühesugused, siis püütakse neile anda võimalikult väikesed numbrid.

Tsükloalkaanide kõrval esineb küllastumata alitsükliilisi ühendeid nagu tsükloalkaene, tsükloalkadieene jne.

## 11.2. Füüsikalised ja keemilised omadused

Füüsikalistelt omadustelt on alitsükliilised süsivesinikud lähedased sama süsinikuaatomi arvuga alfaatsetele süsivesinikele (tabel 11.1).

**Tabel 11.1.** Tsükloalkaanide füüsikalisi omadusi.

Valem	Nimetus	st, °C	kt, °C	d <sub>4</sub> <sup>20</sup> kg/m <sup>3</sup>
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	Tsüklopropan	-127,5	-32,8	
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	Tsüklobutaan	-93,8	13,0	
C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	Tsüklopentaan	-50	49,3	746
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	Tsükloheksaan	-6,6	80,8	778
C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>	Tsükloheptaan	8,0	119	811
C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>	Tsüklooktaan	14,3	149	830

Tsükloalkaanid on vähese reageerimisvõimega ained, sarnanedes selles osas inertsetele alkaanidele. Erandi moodustavad siin tsüklopropan ja väiksemal määral tsüklobutaan.

## 12. TERPEENID JA STEROIDID

### 12.1. Looduslikud allikad ja klassifikatsioon

Looma ja eriti taimeriigis on väga laialdaselt levinud *terpeenid* – ained, mida süsinikuahela ehituselt võib vaadelda isopreeni madalmolekulaarsete polümeeridena (C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>)<sub>n</sub>, kus n=2, 3, 4 jne. Selliseid aineid nimetatakse ka *isoprenoidideks*.

Mõnede taimede lehtede, õite või seemnete veeauruga destilleerimisel eraldub õlitaoline, vees lahustumatu vedelik, mida nimetatakse *eeterlikuks õliks*. Eeterlikel õlidel on tugev ja tavaliselt meeldiv lõhn, mille tõttu paljusid neist kasutatakse parfümeerias (roosi-, sidruni-, lavendli-, jasmiiiniõli). Enamik eeterlikke õlisid kujutab endast terpeenide ja nende hapnikku sisaldavate derivaatide keerulisi segusid. Need ained põhjustavad ka puuviljade, veinide ja teiste taimse päritoluga saaduste aroomi.

Okaspuude vaigutamisel saadav vaikhahl koosneb samuti mitmesugustest terpeenidest, milles on lahustunud tsükliilise ehitusega vaikhapped. Vaigutamiseks lõigatakse puu koorde sooned, mida sageli töödeldakse veel kemikaalidega, et nad liiga ruttu kinni ei kasvaks. Vaikhahl kogutakse ja seda destilleeritakse veeauruga. Destillaadiks on tärpentiiniõli (tärpentin) ja destillatsioonijäätis kampol (tahked vaikhapped). Kampolit kasutatakse paberi-, laki-, seebitööstuses, elektrotehnikas jne.

Seni tuntakse üle tuhande mitmesuguse terpeeni. Ehituselt jaotatakse terpeene alifaatseteks ja tsükliilisteks ühenditeks. Alifaatseid terpeene esineb suhteliselt harva.

## 12.2. Lihtterpeenide omadused

Terpeenid (lihtterpeenid) on mitmesuguse lõhnaga vedelikud, mis keevad vahemikus 140-190°C. Nende tihedus on 800-900 kg/m<sup>3</sup>. Vees terpeenid ei lahustu, küll aga hästi alkoholis, eetris. Paljud neist on optiliselt aktiivsed, sisaldades molekulis asümmeetrilist süsinikuaatomit.

Tähelepanu vääriv on terpeenide võime muundada molekulaarset hapnikku osooniks. Selline protsess toimub näiteks okaspuumetsas, mille õhk tundub alati meeldivana ja värskendavana. Osooni – terpeenide oksüdatsioonisaaduse kõrval sisaldab metsaõhk samuti puude vaikhahlast eralduvaid eeterlikke õlisid.

Limoneelil on 4. süsinikuaatom asümmeetriline. Seetõttu võib ta esineda kahe optiliselt aktiivse kujundina, D- ja L-limoneenina. D-limoneen on apelsinikooreõli peamine koostisosa, teda leidub rohkesti ka sidruni-, piparmündi-, köömneõlis ja männivaigu destilleerimisel saadavas tärpentiniõlis.

Krakkimisel limoneen laguneb, andes kuni 60% isopreeni. Mineraalhapete toimel isomeerub limoneen terpeenideks ja terpinoleeniks, mida sisaldavad samuti paljud eeterlikud õlid.

1,3-mentadieeni ehk α-terpineeni leidub näiteks kardemoni- ja koriandriõlis.

Terpeenalkohol 3-mentanool ehk mentool on piparmündilõhnaga kristalliline aine, st. on 43°C.

Teda leidub rohkesti piparmündiõlis. Kasutatakse lõhnaainena ja ravimina.

Bitsüklilistest terpeenidest on suure tähtsusega alitsüklilise sildühendi pinaani küllastumata derivaadid α- ja β-pineen.

Pineenid on tärpentiniõlide peamised koostisosad. *Tärpentini* kasutatakse lahustina õlilakkide valmistamisel, villase riide rasvast vabastamisel enne värvimist, sitsi trükkimisel, parfümeerias, mõnede pestitsiidide saamisel jne. Tärpentiniil on tugev bakteritsiidne toime ja ta mõjub hävitavalt paljudele kahjulikele mikroorganismidele.

Bistsükliliste terpeenide derivaatide hulka kuulub *kamper*, mida juba ammu tuntakse kui südamegevuse stimulaatorit. Kamprit saadakse looduslikust toorainest või sünteetiliselt pineenist. Kampril redutseerimisel vesinikuga tekib looduslik alkohol *borneool*, mis oksüdeerimisel moodustab uuesti kampril.

Kamper on iseloomuliku lõhnaga kristalliline aine, st. on 175-179°C. Vees ei lahustu. Kasutatakse tselluloidi plastifikaatorina, suitsuta püssirohu tootmisel, ravimina.

## 12.3. Karotinoidid

Looduslike isoprenoidide hulka kuuluvad kollase, punase või oranži värvusega taimepigmentid – *karotinoidid*, üldvalemiga C<sub>40</sub>H<sub>56</sub>. Mõiste “karotinoidid” võeti kasutusele tuntud vene botaaniku ja keemiku M. Tsveti (1892-1919) ettepanekul ja on tulnud ladinakeelsetest sõnadest *daucus carota* – porgand. Porgandis sisalduvat pigmenti nimetatakse karotiiniks. Taimedest on seni eraldatud ligi 70 karotinoidi.

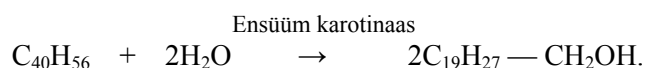
Üheks karotinoidide esindajaks on tomati ja kibuvitsa pigment *lükopiin*.

Lükopiini süstemaatiline nimetus on 2,6,10,14,19,23,27,31-oktametüül-2,6,8,10,12,14,16,18,20,22,24,26,30-dotriakontatridekaen.

*Karotiini* molekul sarnaneb ehituselt lükopiini molekuliga. Erinevus seisab selles, et ahela otstes on kaks isopreeni jääki ühinenud tsükliteks. Tuntakse mitut karotiini isomeeri, millest porgandis ja teistes taimedes on ülekaalus nn β-*karotiin*.

Puhas karotiin on punase värvusega kristalliline aine, st. on 172-178°C, mis lahustub rasvades ja orgaanilistes lahustites, moodustades kollase värvusega lahuseid. Karotiin kaasneb taimedes klorofülliga ja läheb sööda kaudu edasi loomsetesse produktidesse – piimasse, võisse, munakollasesse, põhjustades ühtlasi viimaste kollast värvust.

Karotiin on provitamiin, millest loomses ainevahetuses tekib *vitamiin A*:



Loomorganism ei ole suuteline karotinoide ja vitamiin A sünteesima. Karotiini ja karotinoidide sisaldus on tänapäeval üheks kriteeriumiks, mille järgi hinnatakse põllumajandussaaduste kvaliteeti.

## 12.4. Steroidid

Steroidide nimetuse all tuntakse paljusid looduslikke füsioloogiliselt aktiivseid aineid, mille molekulid sisaldavad nn *steraani tuuma*. Viimane koosneb kolmest kuue- ja ühest viielülilisest tsüklist, mis on omavahel kondenseerunud.

Steroidide hulka kuuluvad steriinid, sapphapped, suguhormoonid ja neerupealise koore hormoonid, südameglükosiidid ja veel palju teisi ühendeid. Steroidid reguleerivad elusorganismi ainevahetus-, paljunemis- ja kasvuprotsesse, avaldavad mõju organismi tööväimele, sekundaarsete sugutunnuste ilmumisele jne.

Steriinid. Steriinideks nimetatakse rühma ühealuselisi polütsükklilisi alkohole, mis sisaldavad mittearomaatse ehitusega steraani tuuma. Steriinid on levinud nii looma- kui taimeriigis.

Steriinidest on tuntuim *kolesteriin* (kolesterool)  $C_{27}H_{45}OH$ , st. on  $148^{\circ}C$ , struktuurilt küllastumata sekundaarne alkohol.

Kolesteriini leidub nii vabalt kui ka estritena peaaegu kõigis inimese organites, eriti rohkesti aga ajus ja närviaines, maksas. Esmakordselt eraldati teda sapikividest. Kolesteriini kogunemine veresoonte seintesse põhjustab veresoonte "lubjastumist".

Steriinidele on struktuurilt lähedane *kaltsiferool* (vitamiin  $D_2$ )  $C_{28}H_{43}OH$ , st. on  $115^{\circ}C$ .

Vitamiin  $D_2$  reguleerib organismi kaltsiumi ainevahetust, tema puudumine põhjustab haigestumist rahhiiti.

### Sapphapped.

Seedimisprotsessis toimivad rasvade emulgaatoritena sapphapped, mille tähtsamaks esindajaks on *trihüdroksükolaanhape* ehk *koolhape*  $C_{23}H_{36}(OH)_3COOH$ .

Steroidseid hormone valmistavad sugunäärmed ja neerupealise koor. Ehituselt lähedased on emassuguhormoon *östroon* ja isassuguhormoon *testosteroon*.

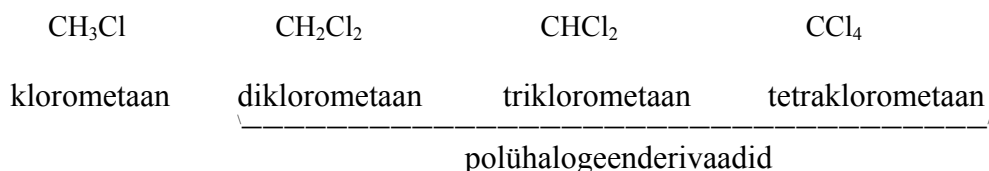
Suguhormoonide eraldamise, nende koostise kindlakstegemise ja testosterooni sünteesimise eest määrati saksa keemikule A. Butenandtile 1939. aastal Nobeli preemia.

Neerupealise koor valmistab umbes 40 kortikoidset hormooni, milles tähtsaim on *kortikosteroon*.

Sünteesida on õnnestunud kõiki tähtsamaid steroidseid hormone, kusjuures mõned sünteetilised hormoonid on isegi aktiivsemad kui looduslikud hormoonid.

## 13. SÜSIVESINIKE HALOGEENDERIVAADID

Süsivesinikest moodustuvad ühe või mitme vesinikuaatomi asendumisel halogeeniga nende halogeenderivaadid (halogeniidid). Vastavalt tehakse vahet mono- ja polühalogeenderivaatide vahel, näiteks:



Süsivesinike halogeenderivaate kasutatakse sageli vaheproduktidena orgaanilises sünteesis, samuti lahustitena, pestitsiididena, ravimitena jne. Kõige suurem praktiline tähtsus on suhtelise odavuse tõttu kloorderivaatidel.

## 13.1. Nomenklatuur ja isomeeria

Halogeenderivaatide süstemaatilised nimetused moodustatakse neile vastavate süsivesinike nimetustest eesliidete kloro-, bromo-, jodo-, fluoro- abil, märkides halogeeni aatomite asukohad numbritega. Lihtsamaid halogeenderivaate nimetatakse vahel ka vastavate alküülradikaalide nimetuste järgi.

$\text{CH}_3\text{I}$	$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{Br}$
jodometaan, metüüljodiid	bromoetaan, etüülbromiid

Metaanist ja etaanist moodustub ainult üks monohalogeniid. Propaanist saame juba kaks omavahel isomeerset monohalogeniidi.

$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{I}$	$\text{CH}_3\text{—CHI—CH}_3$
1-jodopropaan, propüüljodiid (kt 102,5°C)	2-jodopropaan, isopropüüljodiid (kt 89,5°C)

Küllastamata süsivesinikest on eteenil üks monohalogeniid, näiteks  $\text{CH}_2=\text{CHCl}$  kloroteen, tuntud ka vinüülkloriidina. Propeenile vastab juba kolm derivaati.

## 13.2. Füüsikalised ja keemilised omadused

Süsivesinike madalamad halogeenderivaadid on tavalisel temperatuuril gaasid või vedelikud, kõrgemad homologid tahked ained. Kõige suuremad keemistemperatuurid ja tihedused on joodderivaatidel. Edasi tulevad broom- ja klooriderivaadid. Fluorderivaatidel on need näitajad kõige madalamad.

Halogeenderivaatide tihedused sõltuvad seega halogeeni aatommassi suuruselt. Süsinikuahela kasvades halogeenderivaatide tihedused vähenevad, keemistemperatuurid aga tõusevad,

Vees halogeenderivaadid ei lahustu. Madalamatel homologidel on iseloomulik lõhn.

Kuna halogeeni aatomil on märksa suurem elektronaffiinsus kui süsinikuaatomil, siis on  $\sigma$ -side C – Hal alküülhalogeniidides tugevasti polariseerunud, kusjuures dipooli negatiivne poolus paikneb halogeeni aatomil. Negatiivse induksiooniefekti tulemusena väheneb halogeeni seotud süsiniku aatomil elektrontihedus (tekib  $\delta^+$ ), millest sõltubki alküülhalogeniidide reageerimisvõime.

## 14. ALKOHOLID JA FENOOLID

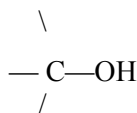
### 14.1. Nomenklatuur ja isomeeria

Alkoholideks nimetatakse süsivesinike hüdroksüül derivaate  $\text{R—OH}$ . Olenevalt hüdroksüülrühmade arvust molekulis jaotatakse alkohole ühe- ja mitmealuseliseks (kahealuselised, kolmealuselised jne).

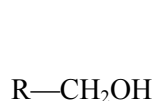
Analoogiliselt süsivesinikele moodustavad ühealuselised alkoholid *homoloogilisi ridu*, milles iga järgmine liige erineb eelmisest ühe süsiniku- ja kahe vesinikuaatomi ( $\text{—CH}_2\text{—}$ ) võrra. Nii saame alkaanidest ühealuseliste küllastatud alkoholide homoloogilise rea, üldvalemiga  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$ . Üleminekul madalamatelt homologidelt kõrgematele väheneb alkoholides järsult hapniku sisaldus ja suureneb süsiniku sisaldus.

Olenevalt sellest, millise süsinikuaatomi juures hüdroksüülrühm asetseb, jaotatakse alkohole primaarseteks, sekundaarseteks ja tertsaarseteks. *Primaarsete alkoholide* molekulides esineb ühe süsivesinikradikaaliga seotud rühm  $\text{—CH}_2\text{OH}$  (hüdroksüülrühm paikneb primaarse süsinikuaatomi juures). *Sekundaarsetele alkoholidele* on iseloomulik kahe radikaaliga seotud rühm  $>\text{CHOH}$  (hüdroksüülrühm paikneb sekundaarse süsinikuaatomi juures).

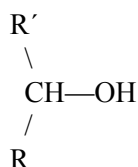
Tertsiaarsete alkoholide molekulides esineb kolme radikaaliga seotud



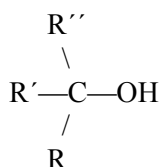
(hüdroksüülrühm paikneb tertsiaarse süsinikkuaatomi juures). Tähistades radikaale R abil, võime kirjutada nendest alkoholide valemid üldkujul.



primaarne alkohol

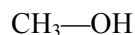


sekundaarne alkohol



tertsiaarne alkohol

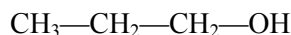
Alkoholide süstemaatilised (rahvusvahelised) nimetused moodustatakse vastavate süsivesinike nimetustest lõpu *-ool* lisamise teel. Mitmealuseliste alkoholide puhul kasutatakse lõppusid *-diool*, *-triool*, *-tertool* jne. Nimetuse aluseks valitakse kõige pikem, hüdroksüülrühma sisaldav süsinikuahel, milles hüdroksüülrühma asukoht tähistatakse järjenumbriga. Küllastamata alkoholide nimetustes näidatakse ära ka kordse sideme asukoht. Nummerdamise alguse määrab hüdroksüülrühm, mida peetakse tähtsamaks halogeenist, kaksiksidemest ja alküülrühmast. Lihtsamate alkoholide puhul on lubatud kasutada ka ratsionaalseid nimetusi, mis koosnevad radikaali nimetusest ja sõnast alkohol.



metanool  
metüülalkohol



etanool,  
etüülalkohol



1-propanool,  
propüülalkohol

Möödunud sajandil väljakujunenud nomenklatuuri kohaselt vaadeldi ühealuselisi alkohole nendest kõige lihtsama – metanooli derivaatidena, kusjuures metanooli nimetati karbinooliks. Vastavalt sellele nimetati etanooli metüülkarbinooliks, 2-propanooli dimetüülkarbinooliks jne. Tänapäeval kasutatakse seda nomenklatuuri harva.

### Saamismetodid

Ühealuselisi alkohole võib saada eteenirea süsivesinike hüdraatimisel (vee liitmisel):

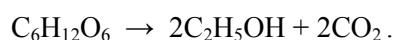


Reaktsioon kulgeb veega soojendamisel ja tingimata katalüsaatorite – väävelhappe, tsinkkloriidi või teiste manulusel.

Happelise katalüsaatori ülesanne seisab kaksiksideme polariseerimises, mis kergendab hüdroksüülrühma nukleofiilset liitumist.

Eteenist moodustub primaarne alkohol – etanool. Eteeni homologid moodustavad sekundaarseid ja tertsiaarseid alkohole.

Tööstuslikult saadakse etanooli suurtes hulkades ka tärglist sisaldavate ainete (kartuli, teravilja) kääritamisel. Tärglis hüdroolüüsib algul ensüümide toimet lihtsuhkruteks, millest edasi tekib etüülalkohol:



Üheks suurtööstuslikuks etanooli saamisviisiks on veel tselluloosi tootmise jääklahustes sisalduvate suhkrute kääritamine, samuti puidujäätmete hüdroolüüsimisel saadava glükoosi kääritamine. Nn *hüdroolüüsiipiritust*, mis sisaldab vähesel hulgal metanooli, kasutatakse mitmesuguseks tehniliseks otstarbeks.



## 14.2. Alkoholid füsikalised omadused

Võrreldes alkoholide füsikalisi omadusi molekulmassilt lähedaste süsivesinike vastavate omadustega näeme suuri erinevusi, mis ilmnevad eriti madalamate homologide puhul. Alkoholid on tunduvalt väiksema lenduvusega, neil on kõrgemad sulamis- ja keemistemperatuurid ning nad lahustuvad vees paremini kui vastavad süsivesinikud. Nimetatud erinevused kahanevad aga molekulmassi suurenemisel (vt. tabel 14.1).

**Tabel 14.1.** Alkoholide ja fenoolide füsikalised omadused.

Nimetus	Valem	st, °C	kt, °C	$d_4^{20}$ kg/m <sup>3</sup>
Metanool	CH <sub>3</sub> OH	-98	65	792
Etanool	CH <sub>3</sub> —CH <sub>2</sub> OH	-117	78	789
1-propanool	CH <sub>3</sub> —CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> OH	-127	97	804
2-propanool	CH <sub>3</sub> —CH(OH)—CH <sub>3</sub>	-88	82	784
1-butanool	CH <sub>3</sub> —CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> OH	-89	118	810
1,2-etaandiool	HOCH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> OH	-17	197	1115
Hüdrosübenseen	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH	41	182	-
2-metüülfenool	CH <sub>3</sub> —C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> OH	30	192	-

Erinevused alkoholide ja süsivesinike füsikalistes omadustes on tingitud hüdroksüülrühma suurest polaarsusest. Tavalisel temperatuuril on alkoholide molekulid *vesiniksideme tekkimise tõttu* ühe alkoholimolekuli hapnikuaatomi ja naabermolekuli vesinikuaatomi vahel *assotsieerunud*.

Kuigi vesinikside on tunduvalt nõrgem tavalistest keemilistest sidemetest, on ta siiski küllalt märkimisväärne (3-8 kcal/mol). Alkoholide kõrged keemistemperatuurid vastavate alküülhalogeniidide, eetrite või süsivesinikega võrreldes on seega tingitud vajadusest lõhustada vesiniksidemeid molekulide üleminekul aurufaasi, milleks kulub täiendav hulk energiat. Teiselt poolt põhjustab selline assotsieerumine molekulmassi suurenemise, millega loomulikult kaasneb lenduvuse vähenemine.

Alkoholide madalamad homologid lahustuvad hästi vees, mis on arusaadav, kui arvestada vesiniksidemete moodustumise võimalust vee molekulidega (vesi on ka ise suurel määral assotsieerunud). Metanoolis moodustub hüdroksüülrühm peaaegu poole molekuli massist, millega võib seletada metanooli segunemist veega igasuguses vahekorras. Süsinikuaahela pikenedes hüdroksüülrühma mõju alkoholide omadustele väheneb – väiksemaks muutub lahustuvus vees ja suuremaks lahustuvus süsivesinikes. Kõrgemate ühealuseliste alkoholide füsikalised omadused sarnanevad juba vastavate süsivesinike omadustega.

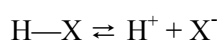
Mitmesuguste orgaaniliste ühendite lahustuvust üksteises ja vees võib kvalitatiivselt hinnata põhimõtte järgi “sarnane lahustub sarnases”. Näiteks metanool ja metaanhape sarnanevad ehituselt veega, segunedes sellega igasuguses vahekorras. Samal ajal aga ei lahustu nimetatud ühendid peaaegu üldse alkaanides (näiteks benseenis). Kuid juba heksanool C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>OH ja heksaanhape C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>—COOH lahustuvad alkaanides hästi, olles vees praktiliselt lahustumatud. Siin pääseb mõjule süsivesinikradikaal, funktsionaalse rühma osa on tunduvalt vähenenud.

## 14.3. Happelisus ja aluselisus

Klassikalise definitsiooni järgi nimetatakse happeks ainet, mis dissotseerudes moodustab prootoni (H<sup>+</sup>), aluseks aga ainet, mis seob prootoni vähedissotseeruvaks molekuliks. Brønsted'i järgi võib iga ainet vaadelda kui potentsiaalset hapet, mis prootoni lõhustumisel muundub antud happele vastavaks konjugeeritud aluseks.

Täpselt samuti võib vaadelda iga ainet kui potentsiaalset alust, mis pärast prootoni liitmist muundub antud alusele vastavaks konjugeeritud happeks.

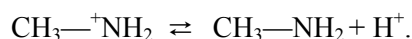
Nõrkade elektrolüütide dissotsiatsioonil lahjendatud vesilahustes on happelisuse määraks tasakaaluseisund reaktsioonis



Selle reaktsiooni tasakaalukonstant on  $K_a = \frac{[H^+][X^-]}{[H-X]}$ . Tasakaalukonstandi väärtus on üldreeglina ühest palju väiksem (isegi  $CH_3-COOH$  puhul  $K_a=0,0000176=1,76 \cdot 10^{-5}=10^{-4,75}$ ). Seepärast on mugavam kasutada suurust  $pK_a=-\lg K_a$ .

Mida väiksem  $pK_a$ , seda suurem on ühendi happelisus Brønsted'i järgi. Näiteks metaanil on  $pK_a=40$ , metanoolil 16, veel 14, hüdroksübenseenil 9,8, etaanhappel 4,7, vesinikkloriidhappel alla 1.

Ühendite aluselisust hinnatakse nendega konjugeeritud hapete  $pK_a$  väärtuse järgi. Näiteks metüülamiini  $CH_3-NH_2$  puhul tuleb leida sellega konjugeeritud happe  $pK_a$  väärtus:

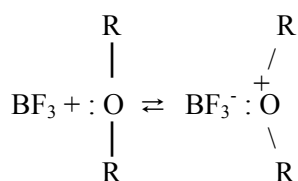
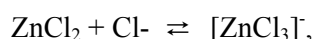
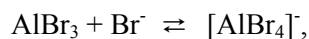


Mida kõrgem on konjugeeritud happe  $pK_a$  väärtus, seda suurem on ühendi aluselisus. Aluselisuse hindamisel kasutatakse sageli ka suurust  $pK_b$ :

$$pK_b = pK_{H_2O} - pK_a$$

kus  $pK_{H_2O}=14$ . Kui näiteks etaanhappe  $pK_a$  võrdub 4,7, siis konjugeeritud aluse – etaantiooni – aluselisus on  $14-4,7=9,3$ .

Üsna sageli kasutatakse orgaanilises keemias mõistet “Lewis’e hape”. Selle mõiste järgi nimetatakse hapeteks ühendeid, millel puuduvad eraldumisvõimelised prootonid, kuid mis püüavad täiendada oma elektronkatet elektronipaariga, s.t “siduda” aniooni või nukleofiilset osakest:



## 14.4. Alkoholid keemilised omadused

Alkoholidel puuduvad selgesti väljendatud happelised või aluselised omadused; nii alkoholid ise kui ka nende vesilahused ei juhi märgatavalt elektrivoolu.

Kuna alkoholid on hästi kättesaadavad ained ja nad annavad palju mitmesuguseid keemilisi reaktsioone, siis etendavad nad väga tähtsat osa rohkearvulistes laboratoorses ja tööstuslikes sünteesides.

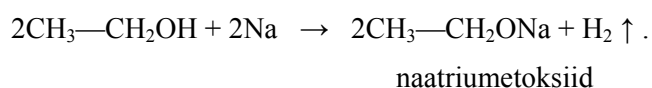
Alkoholide reaktsioone võib jaotada järgmisteks rühmadeks:

- 1) reaktsioonid, millest võtavad osa ainult hüdroksüülrühma vesinikuaatomid;
- 2) reaktsioonid, mis toimuvad kogu hüdroksüülrühma osavõtul;
- 3) oksüdeerimisreaktsioonid, millest samaaegselt võtavad osa nii hüdroksüülrühm kui süsivesinikradikaali vesinikuaatomid, mõningatel juhtudel isegi süsinikuaatomid (näiteks tertsaarsete alkoholide puhul).

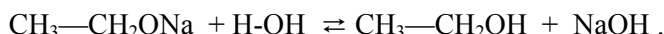
### I REAKTSIOONID, MIS KULGEVAD HÜDROKSÜÜLRÜHMA VESINIKUAATOMI OSAVÕTUL

Hüdroksüülrühma vesinikuaatom on liikuv ja asendub kergesti.

**1. Hüdroksüülrühma vesinikuaatomi asendumine metalliga.** Selles asendusreaktsioonis saadavaid aineid nimetatakse *alkoholaatideks*.



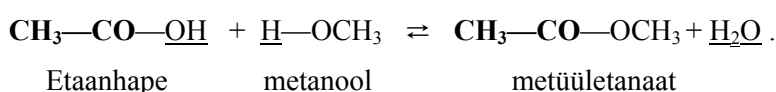
Alkoholaadid on tahked ained, mis lahustuvad kergesti alkoholis. Naatriumalkoholaadid on ebapüsivad ühendid, nad tumenevad kiiresti õhu käes (vaigustuvad), eriti soojendamisel. Vee ja isegi niiskuse toimeil lagunevad, moodustades uuesti alkoholi:



Alkoholaatide moodustumine näitab kujukalt alkoholide sarnasust veega. Teatavasti reageerib ka vesi energiliselt naatriumiga, eraldades vesinikku. Alkoholidest reageerivad naatriumiga kõige aktiivsemalt metanool ja etanool. Järgmised homologid reageerivad juba nõrgemini ja kõrgemad alkoholid moodustavad alkoholaate ainult soojendamisel. Alkoholaadid tekivad alkoholidest ka teiste metallide, näiteks magneesiumi ja alumiiniumi toimeil.

Alkoholaadi tekke reaktsioonis esineb alkohol nõrga happena.

- Estrite moodustumine.** Hapete reageerimisel alkoholidega moodustuvad estrid, mille juures alkoholi hüdroksüülrühma vesinik asendub happeradikaaliga (atsüülradikaaliga):



Estrite moodustumise reaktsiooni nimetatakse ka *esterdamiseks*. Esterdamisreaktsioon on pöörduv; vee ja eriti leeliste toimeil estrid lagunevad, moodustades uuesti lähteaineid – alkoholi ja happe. Estrite hüdrolyüütilist lagunemist nimetatakse *seebistamiseks* (hüdrolyüsiks). Esterdamisel ja selle saadustel on suur tööstuslik tähtsus.

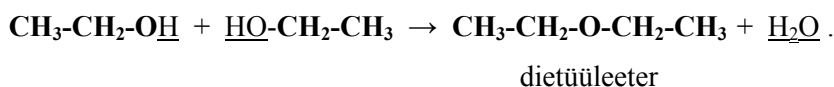
## II REAKTSIOONID, MIS KULGEVAD HÜDROKSÜÜLRÜHMA OSAVÕTUL

Alkohoolisel hüdroksüülrühmal on mõningates reaktsioonides teatud liikuvus, mille tõttu ta võib asendada või eralduda.

- Hüdroksüülrühma asendumine halogeeniga (alküülhalogeenide moodustumine)**
- Dehüdraatumine alkeenideks.** Alkoholi kuumutamisel suure hulga kontsentreeritud väävelhappe või tsinkkloriidiga, samuti ka alkoholi aurude juhtimisel 350-500°C juures läbi alumiiniumoksiidiga täidetud toru eraldub molekul vett ja moodustub alkeen. Vee eraldumist nimetatakse dehüdraatumiseks. Nii moodustub etanooli dehüdraatumisel eteen.

Kõige kergemini dehüdraatuvad tertsiaarsed, seejärel sekundaarsed ja primaarsed alkoholid.

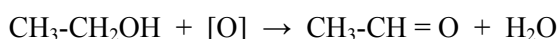
- Molekulidevaheline dehüdraatumine.** Alkoholi liia kuumutamisel väävelhappega või alkoholiaurude juhtimisel 200°C juures üle pulbrilise veevaba alumiiniumsulfaadi moodustuvad eteenirea süsivesinike kõrval *etrid*:



## III OKSÜDEERUMISREAKTSIOONID

- Dehüdrogeenimine** (vesiniku eraldumine). Alkoholiaurude juhtimisel 200-300°C juures üle peeneteralise vasepulbri moodustuvad primaarsetest alkoholidest aldehüüdid ja sekundaarsetest alkoholidest ketoonid.
- Tavaliselt oksüdeeritakse alkohole** tugevate oksüdeerijatega, näiteks kaaliumdikromaadiga või kaaliumpermanganaadiga väävelhappelises keskkonnas. Siinjuures on oksüdeerija toime suunatud sellele süsinikuaatomile, mille juures paikneb hüdroksüülrühm. Olenevalt sellest, kas oksüdeerub primaarne, sekundaarne või tertsiaarne alkohol, moodustuvad erinevad oksüdatsioonisaadused.

*Primaarsete alkoholide* oksüdeerumisel moodustuvad aldehüüdid:



etylalkohol

atsetaldehyüd

NB! Alkoholi kuritarvitaja „pohmelli” põhjustaja

Analoogiliselt toimub *sekundaarsete alkoholide* oksüdeerumine. Kuna aga siin on hüdroksüülrühmaga seotud süsinikuaatomi juures üks vesinikuaatom vähem, siis moodustuvad ketoonid.

*Tertsiaarsete alkoholide* oksüdeerumine toimub ainult karmides tingimustes. Kuna siin hüdroksüülrühmaga seotud süsinikuaatomi juures enam vesinikku pole, siis katkeb süsinikuahel ja moodustuvad väiksema süsinikuaatomite arvuga hapnikuühendid.

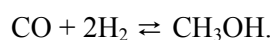
Kõigil kolmel juhul toimub C-C sideme katkemine enam-vähem üheaegselt ja ühesuguse tõenäosusega.

## 14.5. Küllastatud ühealuselised alkoholid

**Metanool, metüülalkohol**, CH<sub>3</sub>OH on nõrga alkoholilõhnaga vedelik. Varem saadi metanooli puidu-uttevast, mistõttu teda nimetati ka puupiirituseks.

Puidu kuivdestillatsioonil moodustuvad järgmised produktid: uttegaas (peamiselt CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> ja H<sub>2</sub> segu); puidusüsi; puidutõrv; uttevesi, milles on lahustunud metüülalkohol, äädikhape, atsetoon ja mitmed teised ained. Uttevast eraldatav metanool sisaldab vähesel hulgal vett ja lenduvaid lisandeid.

Tänapäeval saadakse metanooli peamiselt sünteetiliselt süsinikoksiidist ja vesinikust:

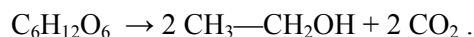


Reaktsioonitingimused: 400°C, 200 at, katalüsaatorid ZnO ja Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Metanooli kasutatakse metanaali ehk formaldehüüdi tootmiseks, mitmesugustes sünteesides. Metanool on väga mürgine.

**Etanool, etüülalkohol**, CH<sub>3</sub>—CH<sub>2</sub>OH on iseloomuliku lõhnaga vedelik, mida nimetatakse ka piirituseks. Etanooli saadakse naftatöötlemisgaasides leiduva eteeni hüdraatimisel. See meetod on teistega võrreldes majanduslikult kõige tasuvam. Tunduv hulk etanooli saadakse ka puidu- ja tselluloositööstuse jääkproduktide ümbertöötamisel.

Suhteliselt vanem etanooli saamise meetod on suhkruid sisaldavate ainete kääritamine pärmiseente toimel. Kääritamiseks sobib kõige enam temperatuur 23-30°C. Glükoosist tekib etanool ja süsinikdioksiid:



Käärimist esile kutsuvad ained kuuluvad oma toimelt *ensüümide* (fermentide) hulka. Ensüümid kujutavad endast väga efektiivseid orgaanilisi katalüsaatoreid, mida produtseerivad elusorganismid, antud juhul pärmiseened. Erinevalt tavalistest katalüsaatoritest on ensüümide toime väga spetsiifiline, kutsudes esile muutusi ainult teatud sidemetes ja ühendite esinemisvormides.

Ülaltoodud võrrand väljendab alkoholkäärimise lõpptulemust. Tegelikult koosneb käärimine terveist reast keemilistest protsessidest, millest igähte katalüüsib teatud kindel ensüüm. Kartulis ja teraviljas leiduvad valkained moodustavad kääritamisel nn puskariõli, mis koosneb küllastunud ühealuselistest alkoholidest C<sub>3</sub>—C<sub>5</sub> (propanool, butanoolid, pentanoolid).

Toorpiirituse rektifitseerimisega puskariõlist vabastatud piiritus (rektifaat) sisaldab 95,5% etanooli ja 4,5% vett. 100%-lise etanooli saamiseks seotakse rektifaadis sisalduv vesi keemiliselt.

Etanooli kasutatakse lahustina, lõhnaainete, ravimite, alkohoolsete jookide jm tootmiseks.

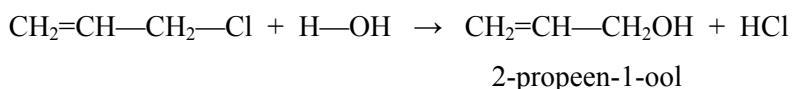
## 14.6. Küllastamata alkoholid

Lihtsaim küllastamata alkohol – **etenool, vinüülalkohol**, CH<sub>2</sub>=CHOH on teoreetiline ühend, mis tekkemomendil asetub ümber etanaaliks.

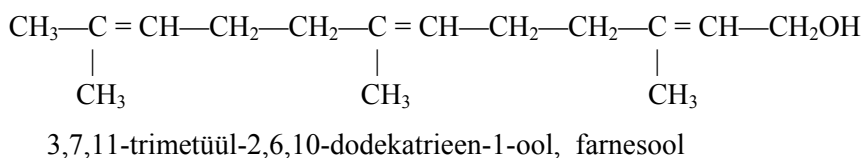
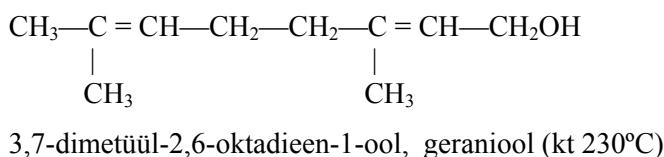
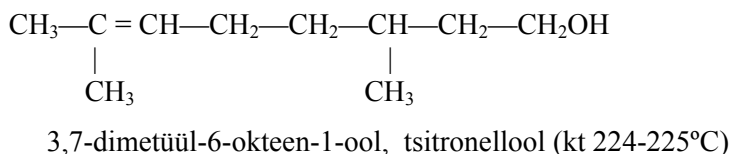
Ühendid, mis sisaldavad hüdroksüülrühma kaksiksidemega seotud süsinikuaatomi juures, ei ole püsivad ja nad isomeeruvad iseenesest vastavateks aldehüüdideks või ketoonideks.

Etanooli derivaadid valemiga CH<sub>2</sub>=CH—OR (R-alküül või atsüülradikaal) on täiesti püsivad ained.

Kui kaksikside asetseb hüdroksüülrühmast eemal, siis on tegemist juba kahefunktsionaalse ühendiga, milles kaksikside ja hüdroksüülrühm reageerivad omaette. Lihtsaim sellist tüüpi küllastumata alkohol on **2-propeen-1-ool** ehk **allüülalkohol**, mida saadakse 1-kloro-2-propeeni (allüülkloriidi) hüdrolüüsimisel:



Taimede eeterlikest õlidest on eraldatud mitmeid isoprenoitse ahelaga küllastumata alkohole:



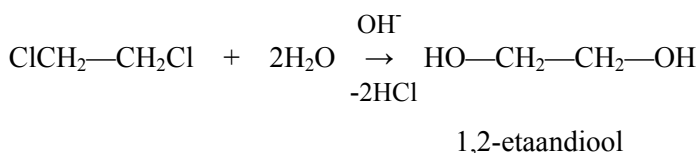
Toodud ained on meeldiva lõhnaga vedelikud, mida kasutatakse parfümeerias. Tsitronellooli leidub roosiõlis, geranioli geraaniumiõlis, farnesooli maikellukestes, pärnade ja akaatsiate õites. Farnesool on kimalase feromoon (atraktiivaine).

Küllastamata alkoholide derivaatidest pakuvad erilist huvi vinüülestrid, näiteks vinüülatsetaat  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{COCH}_3$ . Need ühendid polümeeruvad kergesti. Polüvinüülestrite hüdrolüüsimisel on võimalik saada **polüvinüülalkoholi**, mille monomeer – etenool – vabal kujul teatavasti ei esine.

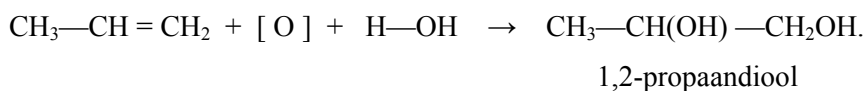
Polüvinüülalkohol on läbipaistev vees lahustuv aine (teised polümeerid tavaliselt vees ei lahustu).

## 14.7. Mitmealuselised alkoholid

**Kahealuselised alkoholid.** Lihtsamaid kahealuselisi alkohole nimetatakse ka *glükoolideks*. Selle rea tähtsamat esindajat – 1,2-etaandiooli ehk etüleenglükooli saadi esmakordselt 1,2-dikloroetaani hüdrolüüsimisel:



Glükoolide üldiseks sünteesimeetodiks on alkeenide oksüdeerimine kaaliumpermanganaadiga neutraalses keskkonnas:



Glükoolid annavad kõiki alkoholidele iseloomulikke reaktsioone, millest võivad osa võtta kas või mõlemad hüdroksüülrühmad. Vastavalt saadakse ühe- ja kaheasenduslikke derivaate.

Kuna kahealuselised alkoholid on veidi happelisemad ühendid kui ühealuselised alkoholid, siis asendub nendes hüdroksüülrühma vesinikuaatom kergemini.

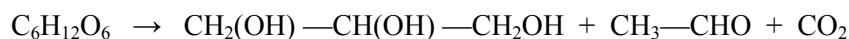
Vene keemik A. Favorski sai 1,2-etaandiooli keetmisel vähese hulga väävelhappega tsüklilise eetri 1,4-dioksaani.

Dioksaan (kt 101°C) on suure lahustamisvõimega vedelik, mis seguneb hästi veega ja süsivesinikega. Toksilisuse tõttu on tema kasutamine lahustina siiski piiratud.

**1,2-etaandiool, etüleenglükool**, HOCH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>OH (kt 197°C, st -17°C) on magusa maitsega vees hästi lahustuv vedelik. Mürgine. Teda kasutatakse tehnikas glütseriini asendajana, eriti antifriiside valmistamisel. Antifriisid on madalat külmumistemperatuuri omavad mootorite jahutusvedelikud, kujutades endast etüleenglükooli mitmesuguse kontsentratsiooniga vesilahuseid. 1,2-etaandiooli kasutatakse ka mõnede polümeeride, näiteks lavsaani saamiseks. Etüleenglükooli eetritest 2-metoksü-1-etanooli ehk metüülsellosolvi CH<sub>3</sub>—O—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>OH kasutatakse lakkide valmistamisel.

### Kolmealuselised alkoholid

**1,2,3-propantriool, glütseriin**, HOCH<sub>2</sub>—CH(OH)—CH<sub>2</sub>OH (kt 290°C, st 17°C, tihedus 1,26) on vees hästi lahustuv magusa maitsega hügrokoopne vedelik. Mittemürgine. Saadakse rasvade hüdrolüüsimeel ja ka sahhariidide kääritamisel naatriumsulfiti manulusel:



Viimasel ajal saadakse glütseriini sünteetiliselt, lähtudes nafta krakkgaasides sisalduvast propeenist.

Glütseriin võib anda ühe-, kahe- ja kolmeasenduslikke derivaate. Lämmastikhappega töötlemisel moodutub kolmeasenduslik ester 1,2,3-propantriüültrinitraat, mida tavaliselt nimetatakse *nitroglütseriiniks*.

Glütseriinil on suur tähtsus looduses, kus ta esineb karboksüülhapete estritena rasvade ja rasvõlide koostises. Glütseriini kasutatakse parfümeerias, samuti lõhkeainete tootmisel. Mitmealuseliste hapetega kondenseerimisel saadakse glütseriinist polüestereid – alküüdvaike, mida kasutatakse lakkide valmistamiseks.

Suurema hüdroksüülrühmade arvuga alifaatseid alkohole leidub sageli looduses, kus nad moodustuvad neile vastavatest sahhariididest.

**Tsükloheksaani hüdroksüülderivaadid.** Ühealuselist alkoholi tsükloheksanooli C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>OH (kt 161°C) saadakse fenooli hüdrogeenimisel nikkelkatalüsaatori manulusel 150°C juures.

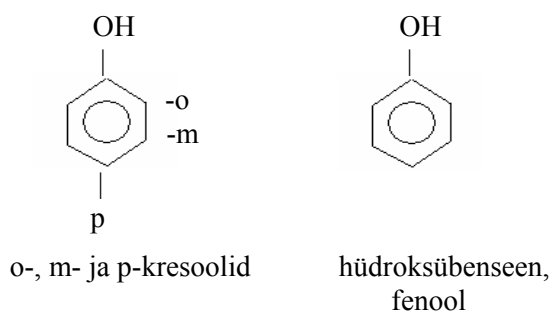
Kasutatakse tsükloheksanooni tootmisel ja lakilahustina.

Kuuealuseline alkohol tsükloheksaanheksool ehk **inosiit** C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>(OH)<sub>6</sub>, esineb paljude taimede seemnetes ja loomorganismide lihaskudedes kaheksa stereoisomeerina. Viimastest tuntuim on mesoinosiit.

Inosiit kuulub ka vitamiin B kompleksi.

## 14.8. Fenoolid

Fenoolideks nimetatakse aroomaatseid hüdroksüühendeid, milles hüdroksüülrühm asendab vesinikuaatomit aroomaatses tuumas. Lihtsaimat fenooli – hüdroksübenseeni C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-OH (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>- on fenüülradikaal) ja selle metüülderivaate (2-metüülfenool, 3-metüülfenool ja 4-metüülfenool vastavalt o-, m- ja p-kresoolid) leidub rohkesti kivisöetõrvas ja põlevkiviõlis.



Ligi pool tänapäeval toodetavast fenoolist saadakse nn *kumoolimeetodil*, mille kõrvalproduktiks on väärtuslik ühend atsetoon.

**Fenooli omadused.** Fenooli  $pK_a = 9,7$ , mis on umbes 8 suurusjärgu võrra väiksem kui alifaatsetel alkoholidel. Fenooli nõrgad happelised omadused on tingitud sellest, et hapniku aatomi vaba elektronipaar on nihkunud tuuma suunas, mille tõttu nõrgeneb side hapnikuaatomi ja vesinikuaatomi vahel.

Erinevalt alifaatsetest alkoholidest annab fenool leeliste toimel soolasid – *fenolaate*.

Hüdroksüülrühm tervikuna on fenoolides tunduvalt raskemini asendatav kui alkoholides. Fenoolid ei reageeri vesinikhalogeniididega, fosforhalogeniidide toimel ei asendu hüdroksüülrühm halogeenidega ja karboksüülhapete toimel ei moodustu estreid. Fenüülestreid on võimalik saada happehalogeniididega reageerimisel.

Fenooli täielikul nitreerimisel saadav *2,4,6-trinitrofenool* ehk *pikriinhape* on juba tugev hape ( $pK_a = 1,5$ ), mida võib võrrelda tugevuselt vesinikkloriidhappega.

Pikriinhape moodustab hästi kristalluvaid soolasid pikraate enamiku orgaaniliste alustega ja leiab kasutamist viimaste identifitseerimisel. Mitu nitrorühma muudavad molekuli ebapüsivaks. Seda võib täheldada pikriinhappe soolade puhul, mis, eriti raskematellide soolad, kergesti plahvatavad.

Fenoolid annavad asendite 2, 4, ja 6 kaudu väga kergesti mitmesuguseid elektrofiilseid asendusreaktsioone. Isegi metanaal (formaldehüüd) reageerib happelises keskkonnas energiliselt fenooliga, moodustades kondensatsiooniprodukte, *fenoolformaldehüüdvaike*, milles fenoolituumad on seotud formaldehüüdist moodustuvate  $—CH_2$ -rühmadega.

Formaldehüüdi edasisel toimel ahel kasvab ja tekib kolmemõõtmeline makromolekul.

Fenoolformaldehüüdvaike kasutatakse laialdaselt plastmasside tööstuses.

Fenool on üks tähtsamaid keemiatööstuse tooraineid. Temast toodetakse tsükloheksanooli, mis on kaproni lähteaineks. Fenoolist saadakse ka sünteetilisi värvaineid ja ravimeid, petsitsiide.

Kõigil fenoolidel on isegi lahjade lahustena tugev bakteritsiidne toime. Seepärast on fenooli ja kresooli kasutatud desinfitseerimisvahenditena meditsiinis ja veterinaarias. Puhtal kujul või kontsentreeritud lahustena võivad nad nahale sattudes esile kutsuda raskesti paranevaid haavandeid. Üks tuntumaid antiseptikuid lüsool on kresooli isomeeride lahus kaaliumseebis. Kresooli saadakse peamiselt kivisöetõrvast.

Mitmeid alküülfenoole kasutatakse nende kerge oksüdeeritavuse tõttu negatiivsete katalüsaatoritena ebasoovitavate oksüdeerumisreaktsioonide tõrjumisel. Selliseid aineid nimetatakse *antioksideerijateks* (*oksüdatsiooni inhibiitoriteks*).

**Kahealuselised fenoolid.** Lihtsaimad kahealuselised fenoolid valemiga  $C_6H_4(OH)_2$  on tuntud kolme isomeerina:

1,2 benseendiool (pürokattehiin),

1,3 benseendiool (resortsiin) ja

1,4 benseendiool (hüdrokinoon)

Need on kristallilised vees lahustuvad ained, ühealuselistest fenoolidest vähem mürgised. Kasutatakse ravimite, värvainete sünteesides, ka fotograafias.

Kolmealuselistest fenoolidest on rohkem tuntud 1,2,3-benseentriool ehk *pürogallool* ja 1,3,5-benseentriool ehk *floroglutsiin*.

Pürogallool oksüdeerub väga kergesti, mille tõttu tema leeliselisest lahust kasutatakse gaasianalüsaatorina hapniku absorbeerimiseks.

Naftaleenist tuletuvaid fenooli nimetatakse *naftoolideks*.

Naftokinooni tuuma sisaldavad K-rühma vitamiinid.

**Aromaatsed alkoholid.** Tuleb osata vahet teha aromaatsete alkoholide ja fenoolide vahel. Aromaatsete alkoholide puhul asetseb hüdroksüülrühm benseenituumaga külghelas (ei ole vahetult seotud tuuma süsinikuaatomiga).

Fenüülklorometaani (bensüülkloriidi) hüdrolüüsimisel võib saada *fenüülmetanooli* ehk *bensüülalkoholi*.

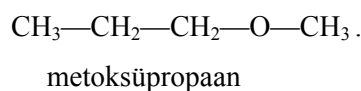
Fenüülmetanool annab primaarsetele alkoholidele iseloomulikke reaktsioone. Võimalikud on ka reaktsioonid aromaatses tuumas, kusjuures tuleb arvestada, et  $-\text{CH}_2\text{OH}$  kuulub esimese liigi asendajate (elektronidoonorite) hulka.

*2-fenüül-1-etanool*, *fenüületüülalkohol*,  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$  on loodusliku roosiõli põhikomponent. Kasutatakse parfümeerias.

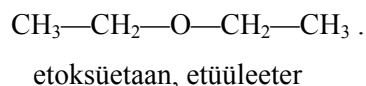
## 15. EETRID JA ANORGAANILISTE HAPETE ESTRID

### 15.1. Füüsikalised ja keemilised omadused

Rahvusvaheline nomenklatuur käsitleb eetreid kui süsivesinikke, milles üks vesinikuaatom on asendunud alkoksüülrühmaga  $\text{R}-\text{O}-$ , näiteks:

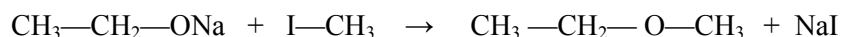


Sümmeetrilise ehitusega eetrite puhul võib kasutada ka vanemaid nimetusi lõpuga -eeter:

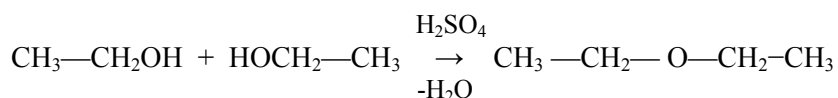


Eetrite isomeeria võib olla põhjustatud süsivesinikradikaalide erinevast struktuurist või süsinikuaatomite erinevast jaotumisest süsivesinikradikaalide vahel.

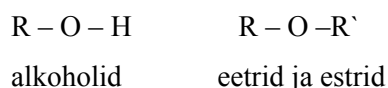
Eetrid moodustuvad üldiselt alkoholaatide toimetel süsivesinike halogeenderivaatidesse:



Tavaliselt eetrit etoksüetaani (etüületrit) saadakse väävelhappe toimetel etanoolisse. Väävelhappe ülesandeks on siduda reaktsioonis eralduvat vett (reaktsioon ise kulgeb üle etüülvesiniksulfaadi):



Nii eetreid kui ka estreid võime vaadelda alkoholide derivaatidena, milles on hüdroksüülrühma vesinik asendatud radikaaliga  $\text{R}'$



Estreid võib jaotada kahte rühma:

1. anorgaaniliste hapete estrid, milles  $\text{R}'$  on hapnikku sisaldava anorgaanilise happe radikaal, näiteks  $-\text{NO}_2$  (lämmastikhapest)
2. karboksüülhapete estrid, milles  $\text{R}'$  on happe- ehk atsüülradikaal  $\text{R}-\text{CO}-$ , näiteks  $\text{CH}_3-\text{CO}-$  (äädikhapest).

Mitmealuseliste anorgaaniliste hapete estreid võime jagada veel neutraalseteks ja happelisteks estriteks.

Eetrite keemistemperatuurid on tunduvalt madalamad kui sama süsinikuaatomite arvuga alkoholidel (tabel 15.1). Eetrid lahustuvad vees halvasti, hästi aga orgaanilistes lahustites.



**Tabel 15.1.** Eetrite füüsikalisi omadusi

Eeter	Valem	st, °C	kt, °C	d <sub>4</sub> <sup>20</sup> kg/m <sup>3</sup>
Metoksümetaan	CH <sub>3</sub> —O—CH <sub>3</sub>	-137	-24	
Etoksüetaan	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> —O—C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-116	35	714

Eetrite reageerimisvõime on väike. Nad ei muutu soojendamisel veega, leelistega ega lahjendatud hapetega. Erinevalt alkoholidest ei reageeri nad tavalistes tingimustes naatriumiga ega eralda viimase toimet vesinikku. Pikemaajalisel säilitamisel võivad eetrid õhuhapniku toimet oksüdeeruda ja moodustada peroksiide, mis kergesti plahvatavad isegi nõrgal kuumutamisel, näiteks destilleerimisel.

Huvitav on asjaolu, et eetrid lahustuvad kontsentreeritud mineraalhapetes, kusjuures eraldub soojust.

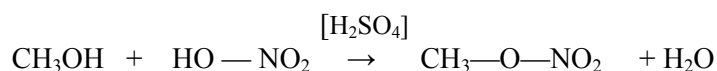
### Väävelhappe estrid

Alkoholide reageerimisel kontsentreeritud väävelhappega võib saada happelisi ja neutraalseid väävelhappe estreid.

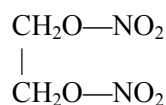
Väga mürgine vedelik on dimetüülsulfaat (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

### Lämmastik- ja lämmastikushappe estrid

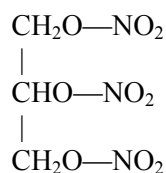
Alkoholide reageerimisel lämmastikhappe ja väävelhappe seguga moodustuvad kergesti *nitraadid* – lämmastikhappe estrid.



Mitmealuseliste alkoholide lämmastikhappeestrid on tugevajõulised lõhkeained.



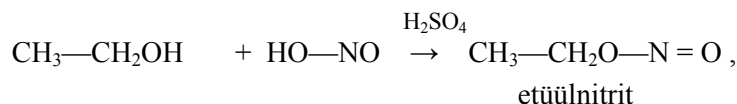
etaandiüldnitraat  
(nitroglükool)



1,2,3-propaantriülnitraat  
(nitroglütseriin)

Nitroglütseriin plahvatab väga kergesti, seepärast ei kasutata teda puhtal kujul, vaid segus diatomiidi (SiO<sub>2</sub>) või teiste poorsete ainetega, mis kõrvaldavad tundlikkuse põrutuse või löögi suhtes. Selliseid segusid nimetatakse *dünamiidiks*. Dünamiidi leiutas rootsi insener Alfred Nobel 1866. aastal.

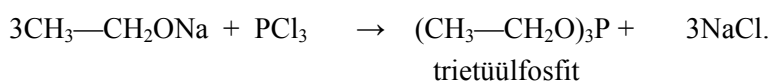
Lämmastikushappe estreid nimetatakse *nitrititeks*.



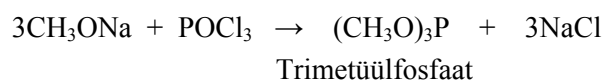
Lihtsamad nitraadid ja nitritid on värvuseta või helekollased vees lahustumatud vedelikud. Kasutatakse orgaanilises sünteesis, meditsiinis jm.

### Fosforhappe estrid

Fosforhappe estrid – *fosfitid* moodustuvad kergesti PCl<sub>3</sub> toimet alkoholaatidesse:



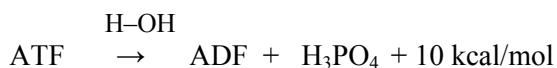
Fosforishappe estreid – *fosfaate* saadakse fosforoksiidkloriidi toimet alkoholaatidesse:



Fosforhappe anhüdreerumisel moodustub pürofosforhappe:



Mõned keeruliste orgaaniliste aluste derivaadid, mis sisaldavad fosforhappe ja pürofosforhappe jääke, etendavad tähtsat osa biokeemilistes protsessides. Asi seisab selles, et —P—O—P— side on väga reageerimisvõimeline. Iga fosforhappe molekuli ülekandumisel, näiteks adenosüütrifosforhappelt ATF mõnele teisele molekulile eraldub suur hulk energiat (umbes 10 kcal/mol):



ADF – adenosüüdifosforhappe.

Biokeemias nimetatakse selliseid sidemeid *makroergilisteks sidemeteks*.

### Fenoolide eetrid

Fenoolide lihtsamad alküüleetrid on meeldiva lõhnaga vedelikud.



Fenoolide eetrid on samuti nagu alkoholidele vastavad eetrid vähese reageerimisvõimega ühendid, kuid C—O-side nendes katkeb siiski kergemini.

### Epoksüetaan (etüleenoksiid)

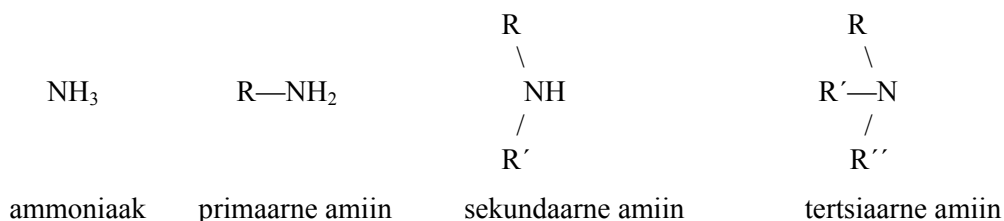
Epoksüetaani  $\text{CH}_2-\text{CH}_2$  võib vaadelda kui 1,2-etaandiooli sise-eetrit. Saadakse teda eteenist.



Etüleenoksiid on eetri lõhnaga gaas (kt 11°C). Erinevalt tavalistest eetritest on ta väga reageerimisvõimeline aine. Seda võib seletada tsükli suure pingestusega (nagu tsüklopropanil). C—O-side katkeb kergesti nii nukleofiilsete kui elektrofiilsete reagentide toimel.

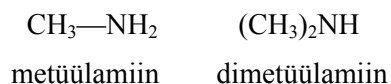
## 16. AMIINID JA AMINOALKOHOLID

Amiinideks nimetatakse ammoniaagi derivaate, milles üks, kaks või kolm vesinikuaatomit on asendatud süsivesinikradikaalidega. Saadakse vastavalt primaarsed, sekundaarsed ja tertsiaarsed amiinid.



Primaarsed amiinid sisaldavad ühevalentset *aminorühma* —NH<sub>2</sub>, sekundaarsed amiinid kahevalentset *iminorühma* —NH—, tertsiaarsed amiinid aga nn *tertsiaarset lämmastikuaatomit* —N— või =N—. Mõisted “primaarne”, “sekundaarne” ja “tertsiaarne” on amiinidel ja alkoholidel erineva tähendusega.

Amiinide nimetused moodustatakse radikaalide nimetustest lõpuga *-amiin*.



Keerulisema ehitusega amiine võib nimetada ka kui süsivesinike derivaate, kasutades eesliidet *amino-* põhiahela nimetuse ees.

### **Diamiinid**

Mõned kaht aminorühma sisaldavad lihtsad orgaanilised ühendid omavad suurt tähtsust bioloogilistes protsessides ja tehnikas. Diamiinid lahustuvad üldiselt kergesti vees, neil on iseloomulik lõhn ja vesilahustes tugev leeliseline reaktsioon, õhuga kokku puutudes reageerivad selles leiduva süsinikdioksiidiga. Moodustavad püsivaid soolasid kahe happekvivalendiga.

Lihtsaim diamiin on *1,2-diaminoetaan* ehk *1,2-etaandiamiin*  $\text{NH}_2\text{—CH}_2\text{CH}_2\text{—NH}_2$ , mida võib saada ammoniaagi toimel 1,2-dibromoetaanisse:



*1,4-diaminobutaan*, *putrestsiin*,  $\text{NH}_2\text{—(CH}_2)_4\text{—NH}_2$  (kt 159°C) ja *1,5-disminopentaan*, *kadaveriin*,  $\text{NH}_2\text{—(CH}_2)_5\text{—NH}_2$  (kt 178°C) on väga mürgised ained, mida varem peeti laibamürkideks ehk *ptomaiinideks* (kreeka keelsest *ptōma* – laip). Viimasel ajal on selgunud, et lagunevate valkude mürgisust põhjustavad mitmed teised ained.

Putrestsiin ja kadaveriin tekivad paljude mikroorganismide ja seente elutegevuse tagajärjel; neid leidub juustus, õllepärmis, tunglaterades, kärbseseenes.

Mitmeid diamine kasutatakse toorainena polüamiidkiu ja plastmasside saamisel. Näiteks 1,6-diaminoheksaanist (st 42°C) toodetakse väärtuslikku sünteetilist kiudainet nailonit.

### **Aminoalkoholid**

Aminoalkoholid on kahefunktsionaalsed ühendid, mille molekulid sisaldavad hüdroksüül- ja aminorühma. Nendest ühenditest tuntuim ja pakub suurt huvi *2-aminoetanool* ehk *kolamiin*,  $\text{NH}_2\text{—CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ . Kolamiini saadakse ammoniaagi toimel 2-kloroetanoolisse.

2-aminoetanool on viskoosne vedelik, mis veega seguneb igasuguses vahekorras ja on tugevate aluseliste omadustega.

Hüdroksüetüülamiine kasutatakse tehnikas laialdaselt emulgaatorite ja teiste pindaktiivsete ainetena, samuti mitmesugustes gaasipuhastusprotsessides, sealhulgas süsinikdioksiidi eraldamisel küttegaasidest ja vedela süsihappegaasi ning süsihappelume (kuiva jää) saamisel.

Koliin ehk 2-hüdroksüetüültrimetüülammooniumhüdroksiid on kvaternaarne ammooniumi alus, milles lämmastikuaatomiga on seotud kolm metüülrühma ja 2-hüdroksüetüülrühma.

Koliin esineb rasvataoliste ainete *letsitiinide* koostises, mis on loom- ja taimorganismides väga levinud. Letsitiinidest on koliini võimalik eraldada.

Koliin on väga hügrokoopne kristalliline aine, mis õhu käes seismisel valgub kergesti laiali. Tal on tugevad aluselised omadused ja hapetega moodustab hästi kristalluvaid soolasid.

Koliini atsüülimisel etaananhüdriidiga moodustub nn *atsetüülkoliin*

+

$$[\text{CH}_3\text{—COO—CH}_2\text{—CH}_2\text{—N(CH}_3)_3]\text{OH}^-.$$

Atsetüülkoliin vabaneb loomses rakus parasümpaatiliste närvid e ärrituse puhul. Ta alandab vererõhku ja põhjustab lihaste kontraktsioone.

Nii koliin kui atsetüülkoliin on suure füsioloogilise tähtsusega ained. Neid kasutatakse ravimitena meditsiinis ja veterinaarias.

### **Aromaatsed amiinid**

Lihtsaim aroomaatne amiin on *fenüülamiin*, *aminobenseen* ehk *aniliin*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{—NH}_2$ .

Erinevalt alifaatsetest amiinidest on aromaatsed amiinid nõrgad alused: aromaatses amiini vesilahuses ei muutu lakmuse või fenoolftaleiini värvus, kuigi tugevate hapetega moodustavad need amiinid soolasid.

### Diasooniumi soolad ja asovärvained

Lämmestikuhappe toimetel aniliinise ja teistes primaarsetesse aromaatses amiinidesse allpool toatemperatuuri (0-10°) ei moodustu fenoolid, vaid nn *diasooniumi soolad*.

Diasooniumi soolasid kasutatakse vaheproduktidena *asovärvainete* sünteesimisel, milles esineb täiesti püsiv, kahest lämmastikuaatomist koosnev *asorühm* —N=N—.

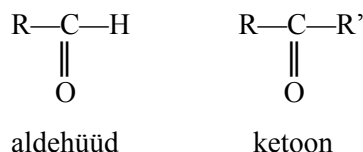
Asoühendid on värvilised kristallained, millest paljusid kasutatakse värvainetena tekstiilitööstuses.

Juba 1876. aastal avastas saksa keemik O. Witt seose ainevärvuse ja struktuuri vahel. Värvilised ained sisaldavad tavaliselt teatud küllastumata aatomite rühmasid ehk *kromofore*

( $\begin{array}{c} | \\ \text{—C} = \text{C—} \\ | \end{array}$ ,  $\text{—N} = \text{N—}$ ,  $\begin{array}{c} | \\ \text{—C} = \text{O} \\ | \end{array}$ ,  $\text{—NO}_2$  jt), mis absorbeerivad osa nähtava valguse spektrist, põhjustades sellega aine värvuse.

## 17. ALDEHÜÜDID JA KETONID

Aldehüüdid ja ketoonid sisaldavad funktsionaalse rühmana kahevalentset *oksorühma* (*karbonüülrühma*) C=O. Seepärast nimetatakse neid ka *oksoühenditeks* (karbonüülseteks ühenditeks). Erinevus seisab selles, et ketoonides on oksorühma mõlemad valentsid seotud radikaalidega, aldehüüdides aga radikaali ja vesinikuaatomiga.

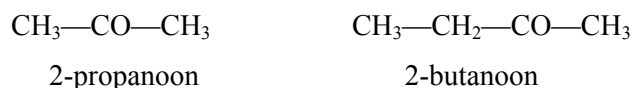
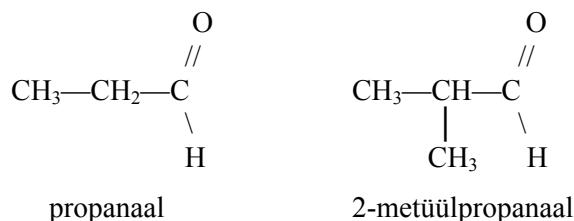


Aldehüüdides moodustab oksorühm koos vesiniku aatomiga ühelaengulise *aldehüüdrühma* —CHO, mis tavaliselt asetseb alifaatses süsinikuahela otsas (mitte keskel, nagu karbonüülrühma ketoonides).

Kuna aldehüüdid ja ketoonid annavad palju ühiseid reaktsioone, siis vaadeldakse neid ühtse ühendite klassina. Küllastunud alifaatsete aldehüüdide ja ketoonide üldvalem on  $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$ .

### 17.1. Nomenklatuur

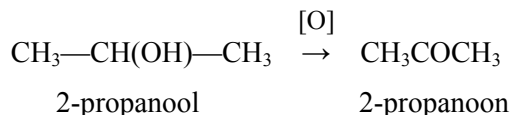
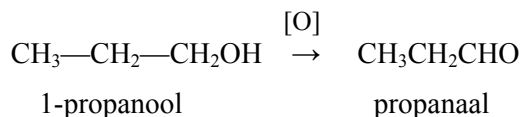
Oksoühendite nimetused moodustatakse süsivesinike nimetustest koos liitega „-aal“ aldehüüdide puhul ja liitega „-oon“ ketoonide puhul, märkides oksorühma asukoha süsinikuahelas.



On lubatud kasutada ka mõningaid üldtuntud triviaalnimetusid, näiteks atsetoon (2-propanoon), akroleiin (propenaal), diatsetüül (2,3-butaandioon) jt.

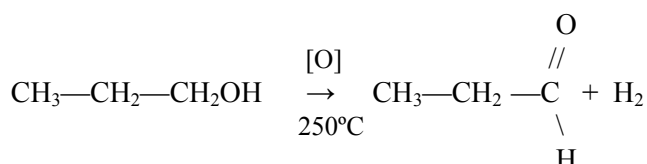
## 17.2. Saamismeetodid

**1. Alkoholide oksüdeerumine ja dehüdrogeenimine.** Primaarsete alkoholide oksüdeerimisel tekivad aldehüüdid, sekundaarsete alkoholide oksüdeerimisel ketoonid:



Oksüdeerumine toimub kergesti, kuid moodustuv oksüühend (eriti aldehüüd) tuleb kiiresti reaktsioonikeskkonnast eemaldada, kuna tegemist on võrdlemisi aktiivsete ühenditega, mis võivad anda sekundaarseid reaktsiooniprodukte (näiteks aldehüüdid oksüdeeruvad edasi karboksüülhapeteks).

Aldehüüdid ja ketoonid tekivad ka alkoholide katalüütilisel dehüdrogeenimisel kõrgendatud temperatuuril:



## 17.3. Füüsikalised omadused

Erinevalt alkoholidest puuduvad aldehüüdide ja ketoonide molekulides liikuvad vesinikuaatomid, mistõttu molekulid pole assotsieerunud. Seepärast on keemistemperatuurid kõrgemad kui vastavatel alkoholidel (tabel 17.1).

**Tabel 17.1.** Aldehüüdide ja ketoonide füüsikalised omadused.

Nimetus	Valem	st, °C	kt, °C	$d_{20}^4$ kg/m <sup>3</sup>	$n_D^{20}$
Metanaal	H—CHO	-92	-21	-	-
Etanaal	CH <sub>3</sub> —CHO	-122	21	781	1,3312
Propanaal	CH <sub>3</sub> —CH <sub>2</sub> —CHO	-81	49	807	1,3636
Butanaal	CH <sub>3</sub> —CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —CHO	-99	76	817	1,3843
2-propanoon	CH <sub>3</sub> —CO—CH <sub>3</sub>	-95	56	792	1,3636
2-butanoon	CH <sub>3</sub> —CO—CH <sub>2</sub> —CH <sub>3</sub>	-86	80	805	1,3814

Aldehüüdid keevad veidi madalamal temperatuuril kui nendega isomeersed ketoonid. Keemistemperatuuri vähenemist põhjustab ka süsinikuahela hargnemine. Lihtsamad ühendid nagu metanaal, etanaal, 2-propanoon lahustuvad hästi vees, kõrgemad aldehüüdid ja ketoonid lahustuvad enamikus tavalistes orgaanilistes lahustites (alkoholid, etüüleeter jt). Madalamatel aldehüüdidel on terav lõhn, aldehüüdidel C<sub>3</sub>—C<sub>5</sub> ebameeldiv lõhn. Kõrgematel aldehüüdidel on meeldiv lõhn ja neid kasutatakse parfümeerias. Aldehüüdrühm on tuntud *osmofoorina* - aatomite rühmana, mis põhjustab orgaaniliste ainete lõhna.

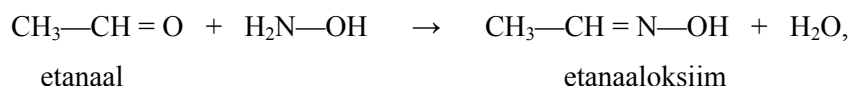
## 17.4. Keemilised omadused

Aldehüüdid ja ketoonid on polaarsed ained, nende keemilised omadused on seotud elektronitiheduse jaotumisega molekulides. Molekulide suur polaaratus põhjustab omakorda oksüühendite, eriti aldehüüdide kõrge keemilise aktiivsuse, nende võime anda väga mitmesuguseid keemilisi reaktsioone.

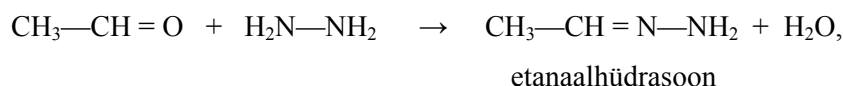
**Liitumisreaktsioonid.** Aldehüüdidele ja ketoonidele on iseloomulikud nukleofiilsed liitumisreaktsioonid karbonüülse kaksiksideme kaudu, mis polaarsete reagentide toimel läheb kergesti üle üksiksidemeks.

**Asendusreaktsioonid.** Asendusreaktsioonidest vaatleme neid, milles asendub karbonüülrühma hapnikuaatom.

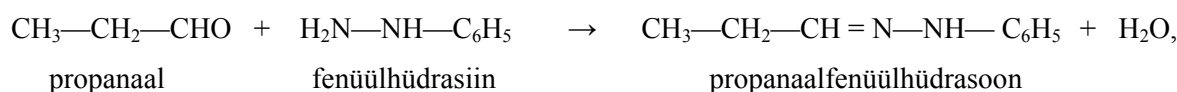
1. Hüdroksüülamiiniga moodustavad aldehüüdid ja ketoonid *oksiime*:



2. Hüdrasiini  $\text{NH}_2\text{—NH}_2$  toimel moodustuvad aldehüüdidest ja ketoonidest vastavad *hüdrasoonid*:



3. Fenüühüdrasiini toimel moodustuvad aldehüüdidest ja ketoonidest *fenüülhüdrasoonid*:



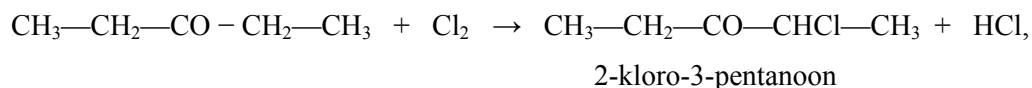
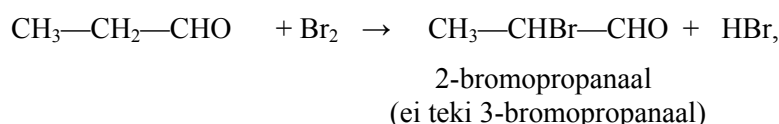
Oksiimid, hüdrasoonid, fenüülhüdrasoonid ja teised taolised ühendid hüdrolyüsuvad hapete vesilahuste toimel lähteühenditeks tagasi.

Enamik oksiime ja hüdrasoonid on iseloomulike sulamistemperatuuridega kristallilised ained. Nende tekkimist kasutatakse sageli aldehüüdide ja ketoonide identifitseerimisel, samuti viimaste eraldamisel segudest teiste ainetele.

4. Aldehüüdid moodustavad alkoholidega *atsetaale*. Atsetaalid on meeldiva lõhnaga värvusetud vedelikud.

**Karbonüülrühma mõju naabersüsinikuaatomile.** Suure polaaarsusega karbonüülrühm avaldab aldehüüdides ja ketoonides tugevat mõju naabruses olevatele aatomitele, põhjustades süsinikuaahelas negatiivset induktsiooniefekti. Selle tulemusel väheneb elektronihedus eriti naabersüsinikuaatomi juures, aktiveeruvad nimetatud süsinikuaatomiga seotud vesinikuaatomid, nn *α-asendi* vesinikuaatomid.

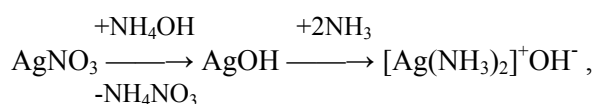
α-H-aatomid asenduvad kergesti kloori või broomiga :

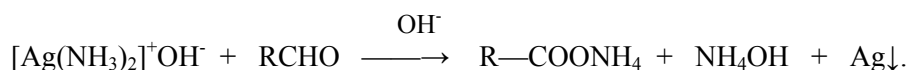


Ka halogeeni aatomid on *α-asendis* väga reageerimisvõimelised, andes kergesti nukleofiilseid asendusreaktsioone. Aldehüüdide ja ketoonide α-halogeenderivaadid on tugevad *lakrimaatorid* (ladina keelsest *lacrima* – pisarad), ärritades nina ja silmade limaskesti.

**Oksüdeerimisreaktsioonid.** Aldehüüdid oksüdeeruvad kergesti karboksüülhapeteks. Nad võivad oksüdeeruda isegi õhuhapniku toimel  $2\text{RCHO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{RCOOH}$ .

Aldehüüdide oksüdeerimist hõbenitraadi ammoniakaalse lahusega kasutatakse aldehüüdide kvalitatiivseks määramiseks ja peeglite valmistamiseks :





Ketoonid ei oksüdeeru õhuhapniku ega nõrkade oksüdeerijate toimetel, nad ei redutseeri ka hõbedat hõbenitraadi ammoniakaalsest lahusest. Ketoonid oksüdeeruvad ainult tugevamate oksüdeerijate, näiteks kaaliumpermanganaadi toimetel, kusjuures reaktsioon kulgeb teisiti kui aldehyüdide puhul. Oksüdeerumise korral ketooni molekulis katkeb süsinikuahel ja moodustuvad kas happed või hape ning ketoon, milles süsinikuaatomeid vähem kui lähteühendis. Süsinikuahel katkeb karboksüülrühma kõrvalt.

Selgitades, millised happed tekivad ketooni oksüdeerimisel, saame määrata selle ketooni struktuuri.

**Aldehyüdide ja ketoonide omaduste võrdlemine.** Nii aldehyüdid kui ketoonid võivad liita vesinikku, vesiniksüaniidhapet, magneesiumorgaanilisi ühendeid, naatriumvesiniksulfitit. Ketoonidest reageerivad naatriumvesiniksulfitiga ainult need ühendid, mille karboksüülrühmaga on vahetult seotud metüülrühm või kaks metüleenrühma. Hüdroksüülamiini ja fenüülhüdrasiiniga moodustavad aldehyüdid ja ketoonid oksiime ja fenüülhüdrasoone; fosforpentakloriidi toimetel asendub hapnikuaatom aldehyüdide ja ketoonide molekulides kahe kloori aatomiga.

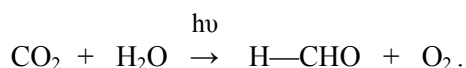
Kuid aldehyüdide ja ketoonide omadustega on ka olulisi erinevusi. Nii näiteks värvub aldehyüdide toimetel  $\text{SO}_2$  abil valastatud fuksiini lahus siniseks. Ketoonid seda reaktsiooni ei anna. Ka ei kondenseeru ketoonid kergetes tingimustes leeliste manulusel, ei moodusta alkoholidega atsetaale. Ketoonid oksüdeeruvad tunduvalt raskemini kui aldehyüdid, kusjuures oksüdeerumisega kaasneb molekuli lõhustumine.

## 17.5. Tähtsamad aldehyüdid ja ketoonid

**Metanaal, formaldehyüd**,  $\text{H}-\text{CHO}$  on terava lõhnaga gaas (kt on  $-21^\circ\text{C}$ ). Metanaali kasutatakse tavaliselt 30-40%-lise vesilahusena, mida nimetatakse *formaliiniks*.

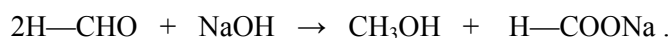
Metanaali toodetakse tööstuslikult metanoolist viimase oksüdeerimisel õhuhapnikuga, juhtides alkoholi aurude ja õhu segu kõrgel temperatuuril üle vaskkatalüsaatori.

Looduses on formaldehyüd primaarseks lüliks rohelistes taimedes toimivas fotosünteesiprotsessis:



Taimedes tekivad formaldehyüdist üle mitmete vaheühendite suhkrud. Vene keemikul A. Butlerovil õnnestus esimesena lihtsamaid suhkruid saada sünteetiliselt, polümeriseerides formaldehyüdi  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  manulusel.

Keemilistelt omadustelt erineb formaldehyüd tunduvalt teistest aldehyüdidest. Leeliste toimetel moodustab formaldehyüd metanooli ja metaanhappe soola:



Selles reaktsioonis oksüdeerub üks metanaali molekul happeks, teine aga redutseerub alkoholiks. Analoogiline reaktsioon toimub ka lihtsaima aromaatses aldehyüdis fenüülmetanaali  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CHO}$  puhul. Taolised reaktsioonid etendavad tähtsat osa paljudes bioloogilistes protsessides, kus nad kulgevad ensüümide osavõtul.

Formaldehyüdi kasutatakse selliste polükondensatsioonisaaduste saamiseks nagu fenoolformaldehyüdvaigud, karbamiidvaigud, melamiinvaigud. Nendest valmistatud plastmassid olid esimesteks sünteetilisteks materjalideks, mida hakati laialdaselt kasutama. Pärast polüvinüülkloriidi, polüstürooli, polüetüleen ja teiste plastmasside ilmumist kaotasid nad küll oma esialgse tähtsuse.

Formaldehyüdi reageerimisel ammoniaagiga moodustub omapärase tsüklilise ehitusega ühend *urotropiin* ehk *heksametüleenetraamiin*.

Urotropiini kompleksi kaltsiumkloriidiga kasutatakse kaltseksi nimetuse all meditsiinis.

Formaldehyüdi vesilahus *formaliin* on mürgine ja tal on tugev antiseptiline toime. Kasutatakse ruumide desinfektsiooniks ja viljaseemnete puhtimisel.

Formaliinis säilitatakse anatoomilisi preparaate.

Formaliini seismisel või aurutamisel selles sisalduv formaldehüüd polümeriseerub nn *paraformaldehüüdiks* ehk *paraformiks* HOCH<sub>2</sub>(—OCH<sub>2</sub>—)<sub>n</sub>OH, kus n ≈ 50-100. Seepärast formaliini konserveeriv toime ajapikku väheneb.

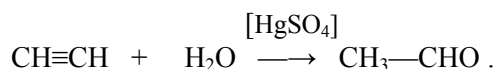
Kuiva formaldehüüdi katalüütilisel polümeerimisel moodustub kõrgmolekulaarne polüformaldehüüd molekulmassiga 100-150000. Polüformaldehüüdil (delriinil) on plastmassina väga head mehaanilised ja elektrilised omadused.

**Etanaal, atsetaldehüüd**, CH<sub>3</sub>—CHO on terava lõhnaga vedelik (kt 21°C). Katalüsaatorite, näiteks mangaani soolade manulusel oksüdeerub ta kergesti etaanhappeks:

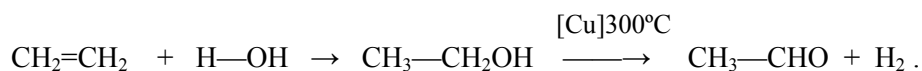


Väga väikese hulga kontsentreeritud väävelhappe toimel polümeerub etanaal tsükliliseks trimeeriks *paraldehüüdiks*, kt 124°C, mis kuumutamisel laguneb uuesti lähteaineteks tagasi.

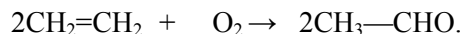
Tuntakse mitut etanaali tööstuslikku saamisviisi. Neist ühes vanemas lähtutakse atsetüleenist:



Uuemate meetodite puhul on lähtetooraineks eteen. Eteeni liitumisel veega (hüdratatsioonil) saadakse etanool, mis dehüdrogeenitakse etanaaliks:

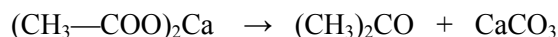


Veel efektiivsemaks on kujunenud eteeni vahetu oksüdeerimine etanaaliks hapniku või õhu toimel vedelfaasis Cu-Pd-katalüsaatori manulusel:



**2-propanoon, atsetoon**, CH<sub>3</sub>—CO—CH<sub>3</sub> (kt 56°C) omab ketoonidest kõige suuremat praktilist tähtsust. Atsetoon on meeldiva lõhnaga kerglenduv vedelik, mis lahustub hästi vees ja orgaanilistes lahustites. On tuntud hea lahustina paljudele orgaanilistele ainetele.

Atsetoon tekib puidu utmisel, kuid tema eraldamine utteproduktidest on üsna tülikas. Varem saadi atsetooni selliselt, et puidu uttvees sisalduv etaanhape viidi lubjaga neutraliseerimise teel üle kaltsiumetanaadiks, viimase sade aga pürolüüsi atsetooniks ja kaltsiumkarbonaadiks:



Atsetooni tööstuslikul saamisel kasutatakse tänapäeval etaanhappe vahetut lagundamist, juhtides viimase aurusid üle kuuma katalüsaatori (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>). Kasutatakse ka sünteetilise 2-propanooli (isopropüülalkoholi) katalüütilist dehüdrogeenimist või oksüdeerimist. Hästi on tuntud kumooli meetod, mis võimaldab propeenist ja benseenist toota fenooli kõrval ka atsetooni.

**2,3-butaandioon, diatsetüül**, CH<sub>3</sub>—CO—CH<sub>3</sub> (kt 88°C) on koorevõi lõhnaga rohekaskollane vedelik. Esineb väga väikesel hulgal paljudes toiduainetes, põhjustades koos mitmete teiste aroomainetega toiduainetele iseloomulikku lõhna ja maitset. Sünteetiliselt saadakse 2-butaanonist nitritite toimel.

## 17.6. Küllastamata aldehüüdid

Lihtsaim küllastumata aldehüüd propenaal ehk akroleiin CH<sub>2</sub> = CH—CHO on terava lõhnaga värvusetu vedelik (kt 52°C). Tekib väga vähesel hulgal rasva kõrbemisel, põhjustades nn kõrbelõhna, samuti diislikütuse põlemisel.

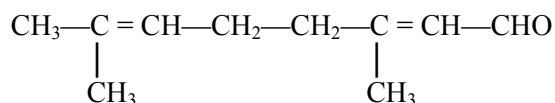
**Keteen** CH<sub>2</sub> = CH = O on terava lõhnaga väga mürgine gaas, mis tekib atsetooni termilisel lagunemisel





Mitmed kõrgemad küllastumata aldehyüdid esinevad taimeriigis, olles biogeneetiliselt seotud isoprenoididega.

### 3,7-dimetüül-2.6-oktadien-1-aal, tsitraal (kt 228°C)



On meeldiva sidrunilõhnaga vedelik, mida leidub paljudes taimede eeterlikes õlides, eriti sidrunikooreõlis. Tsitraali sünteesitakse isopreenist. Kasutatakse lõhna- ja maitseainena, samuti mõningates sünteesides (vitamiin A).

## 17.7. Aromaatset aldehyüdid ja ketoonid.

Lihtsaim aroomaatne aldehyüd on fenüülmetanaal ehk bensaldehyüd  $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CHO}$  (kt 178°C), meeldiva mõrumandlilõhnaga vedelik. Esineb looduses glükosiid amügdaliinina mõrumandlites, ploomikivides jm.

**1-fenüül-1-etanoon, metüülfenüülketoon, atsetofenoon**  $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH—CH}_3$  (kt 202°C) on meeldiva lõhnaga kristalne aine.

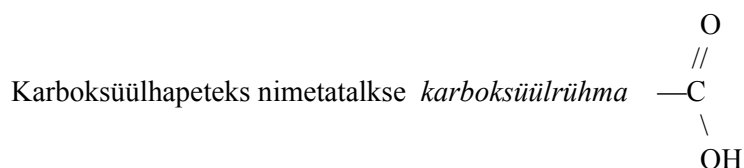
Mõningaid tema halogeenderivaate (näiteks 1-fenüül-2-kloroetanooni) on kasutatud pisargaasina.

Kuigi aroomaatsete ja alifaatsete ketoonide keemilistes omadustes on palju ühist, paistavad viimased silma suurema keemilise aktiivsuse poolest.

**Bensofenooni**  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$   $\text{C}_6\text{H}_5$  hüdroksüül derivaate kasutatakse fotograafias sensibilisaatoritena – ainetena, mis kaitsevad fotomaterjale tugeva ultravioletkiirguse eest. Nende ühendite molekulid neelavad tugeva kiirguse kvante hv, minnes üle ergastatud olekusse. Hiljem nad tagastavad neelatud energia aegamööda pikemalainelise fluorestseeriva kiirgusena.

## 18. KARBOKSÜÜLHAPPED JA NENDE DERIVAADID

### 18.1. Nomenklatuur



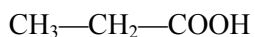
ehk  $\text{—COOH}$  sisaldavaid orgaanilisi ühendeid. Tegemist on väga tähtsa ühendite klassiga, mille rohkervulisi esindajaid ja mitmesuguseid derivaate leidub paljudes bioloogilistes materjalides.

Karboksüülhappeid liigitatakse ühe- ja kahealuselisteks hapeteks sõltuvalt karboksüülrühmade arvust molekulides, süsivesinikradikaali ehituse järgi aga küllastunud ja küllastumata alifaatseteks, aroomaatseteks, ali- ja heterotsüklisteks hapeteks. Tähtsaima homoloogilise rea moodustavad ühealuselised küllastunud alifaatsete happed, mida sageli nimetatakse ka *rasvhapeteks*, üldvalemiga  $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$ . Selle rea esimene liige on metaanhape ehk sipelghape  $\text{H—COOH}$ .

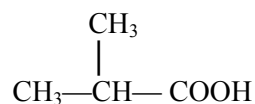
Karboksüülhapete süstemaatilised nimetused tuletatakse sama süsinikuaatomite arvuga süsivesinike nimetustest, lisades süsivesiniku nimetusele liite „-hape“. Niisiis vaadeldakse karboksüülhappeid kui süsivesinike derivaate, milles karboksüülrühm on moodustunud ühest süsinikuaatomist:



propaan



propaanhape



2- metüülpropaanhape

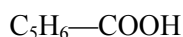


propaandihape

Üksikjuhtudel, kui selline nomenklatuur ei rahulda, vaadeldakse karboksüülrühma vesinikuaatomi asendajana ja happe nimetus moodustatakse liite „-karboksüülhape“ lisamise teel vastava süsivesiniku nimetusele.



benseen



benseenkarboksüülhape

Sagedamini esinevate karboksüülhapete puhul on lubatud kasutada ka triviaalnimetusi, mis tavaliselt viitavad mingile looduslikule objektile, milles seda hapet leidub, näiteks: metaanhape – sipelghape, etaanhape – äädikhape, butaanhape – võihape, etaanadihape – oblikhape jne.

## 18.2. Füüsikalised omadused

Ühealuselised alifaatsed happed  $\text{C}_1\text{—C}_3$  on vedelikud, mis veega segunevad igas vahekorras. Alates butaanhapest lahustuvus vees järsult väheneb. Dekaaanhape ( $\text{C}_{10}$ ) ja sellest kõrgemad happed on tahked vees lahustumatud ained, mis tavalisel rõhul ja ka veeauruga ei destilleeru (nimetatakse lendumatuteks rasvhapeteks).

Ühealuselistest alifaatsetest hapetest sipelghape, äädikhape ja propioonhape on terava lõhnaga, järgmistel homoloogidel on ebameeldiv lõhn, kõrgemad homoloogid on märgatava lõhnata ained.

Karboksüülhapete füüsikalistele omadustele avaldab tunduvat mõju molekulide assotsieerumine vesiniksidemete moodustumise tõttu. Vesiniksidemed on karboksüülhapes tugevamad kui näiteks alkoholides, sest  $\text{O—H}$ -side on siin suuremal määral polariseerunud. Peale selle tuleb arvestada, et vesiniksidemete moodustumisest võtab osa karbonüülse dipooli hapnikuaatom, millel on suur elektronegatiivsus. Kõige selle tõttu esinevad karboksüülhapped nii tahkes kui vedelas olekus põhiliselt tsükliliste dimeeridena.

Taalised dimeersed struktuurid säilivad mõningal määral isegi keemistemperatuuril ja lahjendatud lahustes mittepolaarsete lahustite korral.

Siit tulenevad kõrged sulamis- ja keemistemperatuurid võrreldes teiste lihtfunktsionaalsete ühenditega.

Tabelis 18.1 võib märgata füüsikaliste omaduste seaduspärast muutumist ühe või teise homoloogilise rea piires. Mõningat mõju füüsikalistele omadustele avaldab ka see, kas karboksüülhape sisaldab paaris või paaritut süsinikuaatomite arvu.

**Tabel 18.1.** Tähtsamate karboksüülhapete füüsikalised omadused.

Nimetus	Valem	st, °C	kt, °C	$d_4^{20}$ kg/m <sup>3</sup>
Mataanhape, sipelghape	$\text{H—COOH}$	8	101	1220
Etaanhape, äädikhape	$\text{CH}_3\text{—COOH}$	17	118	1048
Propaanhape, propioonhape	$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—COOH}$	-22	141	993
Butaanhape, võihape	$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—COOH}$	-8	165	958

2-metüülpropaanhape, isovõihape	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \backslash \\ \text{CH}-\text{COOH} \\ / \\ \text{CH}_3 \end{array}$	-47	154	948
Pentaanhape, palderjanhape	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\text{COOH}$	-59	187	942
Etaandihape, oblikhape	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\   \\ \text{COOH} \end{array}$	189	-	-
Propaandihape, maloonhape	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ / \\ \text{H}_2\text{C} \\ \backslash \\ \text{COOH} \end{array}$	136	-	-
Butaandihape, merevaikhape	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{COOH} \\   \\ \text{CH}_2-\text{COOH} \end{array}$	185	-	-
Cis-9-oktadetseenhape, oleiinhape	$\begin{array}{c} \text{HC}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH} \\    \\ \text{HC}-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}_3 \end{array}$	14	286 (100 mm Hg)	895
Trans-9-oktadetseenhape, elaidiinhape	$\begin{array}{c} \text{HC}(\text{CH}_2)_7\text{COOH} \\    \\ \text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH} \end{array}$	52	288 (100mm Hg)	-
Linoolhape	$\begin{array}{c} \text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CH}\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH} \\ \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH} \end{array}$	-11	230 (100mm Hg)	902
Linoleenhape	$\text{CH}_3(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH})_3-(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	-	231 (100mm Hg)	905
Benseenkarboksüülhape, bensoehape		122	249	1264

### 18.3. Keemilised omadused

Ainult puhtformaalselt seisukohalt lähtudes võib karboksüülrühma vaadelda koosnevana karbonüülrühmast ja hüdroksüülrühmast. Tegelikult on nende kahe rühma vastasmõju selline, et mõlema omadused muutuvad täielikult.

Võrreldes aldehüüdide ja ketoonidega on karboksüülhapes karbonüülne kaksikside palju tugevamini polariseerunud seoses hüdroksüülrühma hapnikuaatomi vaba elektronipaari täiendava ligitõmbamisega.

Sellega nõrgeneb tunduvalt side O—H hüdroksüülrühmas ja muutub kergemaks vesinikuaatomi eraldumine prootonina  $\text{H}^+$ .

Enamik karboksüülhappeid on vesilahustes dissotsieerunud ainult vähesel määral, olles nõrgad happed – tunduvalt nõrgemad kui vesinikkloriidhape, lämmastik- või väävlhape.

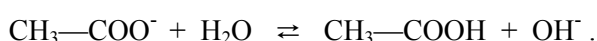
Lahustades 1 mooli hapet 16 liitris vees saame dissotsiatsiooniastmeks metaanhappe puhul 0,06, etaanhappe puhul 0,0167, samal ajal kui vesinikkloriidhape on selle lahjenduse juures dissotsieerunud peaaegu täielikult.

Enamikul ühealuselistel karboksüülhapetel on  $\text{pK}_a \approx 4,8$ , ainult metaanhappel on  $\text{pK}_a$  väärtus väiksem (umbes 3,7).

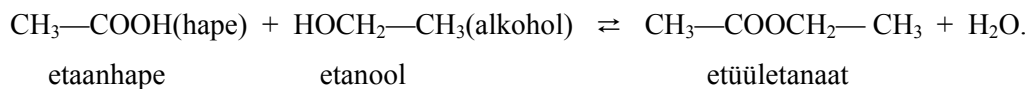
Karboksüülhapetele on iseloomulikud järgmised reaktsioonid:

**1. Soolade moodustumine.** Kõigil karboksüülhapetel on indikaatorite abil fikseeritav happeline reaktsioon ja nad moodustavad leeliste ning leelismetallidega soolasid.

Karboksüülhapete soolad hüdrolyüsuvad kergesti ja nende vesilahused omavad aluselist reaktsiooni.



**2. Estrite moodustumine.** Karboksüülhapped moodustavad alkoholidega estreid. Estri tekkimine sarnaneb näiliselt soola moodustumisele, ka on estrite ja soolade nimetused analoogsed:



Nii soolade kui estrite puhul kasutatakse süstemaatiliselt nimetuste kõrval ka triviaalnimetusi.

Madalamate hapete estrid on meeldiva lõhnaga kerglenduvad vedelikud. Kasutatakse lahustitena, maitse- ja lõhnaainetena.

**Oksüdeerijate toime.** Ühealuselised happed, välja arvatud metaanhape, on oksüdeerijate suhtes püsivad ained. Suhteliselt kergesti oksüdeeruvad aga happed, milles karboksüülrühma kõrval ( $\alpha$ -asendis) on tertsiaarne süsinikuaatom.

Looduses toimuvad ensüümide mõjul ka mitmesugused  $\beta$ -oksüdatsiooniprotsessid. Näiteks suhkruhaigete organismis oksüdeerub butaanhape (võihape) 3-hüdroksübutaanhappeks ( $\beta$ -hüdroksühappeks).

## 18.4. Tähtsamad küllastunud monokarboksüülhapped

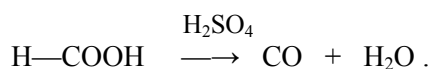
Metaanhape, sipelghape,  $\text{H—COOH}$  on värvuseta terava lõhna ja põletava maitsega vedelik (kt  $101^\circ\text{C}$ ). Esineb looduses punaste sipelgate eritistes, samuti kõrvenõgastes.

Metaanhape  $\text{HCOOH}$  erineb struktuurilt teistest hapetest, sisaldades molekulis aldehüüdrühma  $\begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{H—C—} \end{array}$

ja karboksüülrühma  $\begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{—C} \\ \backslash \\ \text{OH} \end{array}$  kombinatsiooni.

Sellest on tingitud ka mõned erinevused metaanhappe keemilistes omadustes võrreldes teiste hapetega.

1. Metaanhape kui aldehüüd oksüdeerub kergesti  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{CrO}_3$  ja isegi  $\text{Ag}_2\text{O}$  toimel ebapüsivaks süsihappeks, mis laguneb edasi süsinikdioksiidiks ja veeks.
2. Kontsentreeritud väävelhappe toimel laguneb metaanhape süsinikoksiidiks ja veeks:



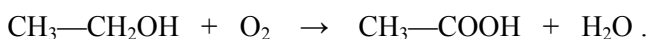
3. Teiste homoloogidega võrreldes on sipelghape küllalt tugev hape; vesilahustes on ta tunduval määral dissotsieerunud ( $\text{pK}_a = 3,7$ ).

Sipelghapet kasutatakse redutseerijana tekstiili- ja nahatööstuses, silokonservandina, mitmetes sünteesisides.

Etaanhape, äädikhape,  $\text{CH}_3\text{—COOH}$  on terava lõhnaga vedelik (st  $17^\circ\text{C}$ , kt  $118^\circ\text{C}$ ). Kuna ta tekib veini hapendumisel (veiniäädikas) tuntakse äädikhapet juba iidsetest aegadest peale.

Äädikhape on looduses laialt levinud aine, mida vabas olekus leidub näiteks inimese ja loomade eritistes – uriinis ja higis. Äädikhappe estreid sisaldavad paljud taimed.

Alkoholi sisaldavate vedelike äädikhappeline käärimine kujutab endast etanooli oksüdeerumist etaanhappeks õhuhapniku toimel; protsessist võtavad osa erilised äädikhappebakterid, mis paljunevad kuni 6%-lise etanoolisisaldusega vedelike pinnal:



Puhta alkoholi vesilahustes käärimist ei toimu, sest äädikhappebakterite elutegevuseks läheb vaja teatud lämmastiku- ja fosforiühendeid. Tegemist on ensümaatilise protsessiga.

Etaanhapet toodetakse tänapäeval suurtes kogustes, oksüdeerides etanaali õhuhapnikuga mangaani soolade manulusel.

Etaanhapet kasutatakse toiduainete konserveerimisel, etaananhüdiidina atsetüülselluloosi ja atsetaatsiidi tootmisel. Etaanhappe kloorimisel saadakse kloroetaanhape  $\text{ClCH}_2\text{—COOH}$ , mida kasutatakse suurtes hulkades teatud herbitsiidide sünteesimiseks. Etaanhappes saadakse värvaineid, ravimeid, lõhnaaineid, teda kasutatakse naha-, tekstiili- ja mitmetes teistes tööstusharudes.

Etaanhappe sooladid – etanaate nimetatakse ka atsetaatideks. Raud-, alumiinium- ja kroometanaati kasutatakse peitsijatena kangaste värvimisel. Mitmeid etaanhappe sooladid kasutatakse värvipigmentide valmistamiseks, meditsiinis, põllumajanduses.

Heksadekaanhape ehk palmitiinhape  $\text{CH}_3\text{—(CH}_2\text{)}_{14}\text{—COOH}$  (st  $63^\circ\text{C}$ ) ja oktadekaanhape ehk steariinhape  $\text{CH}_3\text{—(CH}_2\text{)}_{16}\text{—COOH}$  (st  $69^\circ\text{C}$ ) on kõrgemate küllastunud rasvhapete tähtsamad esindajad. Esinevad koos mõningate küllastumata hapetega (oleiinhape jt) glütseriinestritena peaaegu kõigis taime- ja loomarasvades ning rasvõlides. Steariinhappes ja palmitiinhappes koosnevat valget tahket massi nimetatakse *steariiniks*.

## 18.5. Küllastumata monokarboksüülhapped

Ühe kaksiksidemega küllastumata ühealuseliste hapete üldvalem on  $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{COOH}$ .

Hapetena moodustavad nad sooladid, küllastumata ühenditena annavad liitumisreaktsioone kahe vesiniku- või halogeeniaatomiga ning oksüdeeruvad kaksiksideme kohalt. Tugevam oksüdeerimine viib molekuli lõhustumiseni. Kui kaksikside asetseb 2.süsinikuaatomi ( $\alpha\text{-C}$ -aatom) juures, siis happelised omadused tugevnevad, võrreldes sama süsinikuaatomite arvuga küllastunud hapetega.

**Propeenhape ehk akrüülhape**  $\text{CH}_2 = \text{CH—COOH}$  on lihtsaim küllastumata ühealuseline karboksüülhape ning kujutab endast terava lõhnaga värvuseta vedelikku (kt  $141^\circ\text{C}$ ). Akrüülhappe polümeriseerub kergesti, moodustades kõrgmolekulaarse poliakrüülhappe.

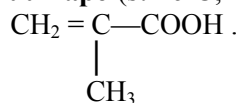
Akrüülhappe estrite polümeere kasutatakse kiletaoliste materjalide, sideainete ja plastmasside saamiseks.

**Propeennitriil, akrüülnitriil**  $\text{CH}_2 = \text{CH—CN}$  on vees lahustuv värvuseta vedelik (kt  $78^\circ\text{C}$ ). Saadakse 3-hüdroksüpropanitriili dehüdraatimisel või atsetüleen ja vesiniksüaniidi katalüütilisel liitmisel:

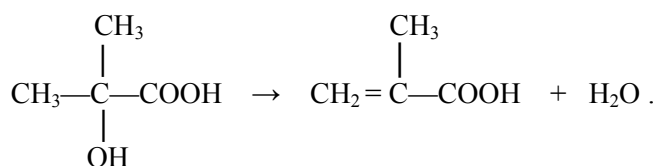


Akrüülnitriili toodetakse keemiatööstuses suurtes kogustes, sest tegemist on tähtsa sünteetiliste kõrgmolekulaarsete ainete lähtemonomeeriga. Akrüülnitriili polümeerimisel või kopolümeerimisel koos mõnede teiste monomeeridega saadakse sünteetilisi kiudaineid, mis asendavad villa (Venemaal nitroon, USA-s orloon, akrülaan). Akrüülnitriili ja butadieeni kopolümeerimisel saadakse bensiini- ja õlikindlat sünteetilist kautšukit. Butadieeni, stürooli ja akrüülnitriili kopolümeeri kasutatakse eriti tugeva plastmassina.

**2-metüülpropeenhape, metakrüülhape** (st  $16^\circ\text{C}$ ; kt  $160\text{--}161^\circ\text{C}$ ) on buteenhappe isomeer ja propeenhappe homoloog (ühtlasi derivaat),



Saadakse 2-hüdroksü-2-metüülpropanhappe dehüdraatimisel (sünteesi alglahtena on 2-propanoon):



Metakrüülhappe estrite, näiteks metüülmetakrülaadi polümeerimisel saadakse orgaanilist klaasi (pleksiklaasi).

**Sünteetilised materjalid poliakrülaatide baasil.** Akrüülhappe ja samuti metakrüülhappe polümeeruvad kergesti orgaaniliste või anorgaaniliste peroksiidide ja hapniku manulusel temperatuuridel alla  $100^\circ\text{C}$ . Akrüülhappe ja metakrüülhappe ning nende derivaatide (estrite, nitriilide, amiidide) polümeere nimetatakse üldiselt *poliakrülaatideks*. Poliakrülaadid moodustavad laialdase ja mitmekesise plastmasside rühma, millel

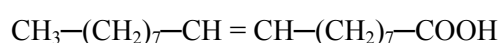
on suur tähtsus tehnikas. Akrüülhappe derivaatide polümeerid on värvuseta läbipaistvad ning valguskindlad materjalid; osa neist on vetruvad klaasjad ained, teised aga pehmemad, kautšuki- või isegi vahataolised ained.

Polüakrülaatklaasi väärtuslikuks tehniliseks omaduseks on võime läbi lasta ultraviolettkiiri: kvartsklaas laseb ultraviolettkiirtest läbi 100%, polümetüülmetakrülaatklaas – 73,5%, peegliklaas – 3%, harilik silikaatklaas aga ainult 0,6%.

Orgaaniline klaas on silikaatklaasist kümme korda tugevam, teda annab kergesti mehaaniliselt töödelda ja tal on tunduvalt väiksem tihedus.

Polüakrülaatvesiemulsioone (latekseid) kasutatakse meditsiiniliste kleepplaastrite ja mittekortsuva riide valmistamiseks, kompositsioonina kunstnaha tootmisel. Neid kasutatakse ka metalli ja puidu katmiseks, ehitustehnikas betoonile veetiheduse andmiseks, krundina seinte sisevärvimisel, poorsete ehitusmaterjalide immutamiseks jne.

**Oleiinhape, linool- ja linoleenhape.** Oleiin- ehk õlihape  $C_{17}H_{33}-COOH$  on glütseriini estrina looduses väga levinud. Tema struktuuri väljendab valem ja nimetus



9-oktadetseenhape

Oleiinhape on värvuseta õlitaoline veest kergem vedelik. Hangumisel moodustab nõeljad kristalle, mis sulavad temperatuuril 14°C. Õhu käes oksüdeerub kiiresti ja muutub kollaseks.

Oleiinhappest veel suurema küllastumatusastmega on *linoolhape*  $C_{17}H_{31}-COOH$  ja *linoleenhape*  $C_{17}H_{29}-COOH$ , mis glütseriini estritena on linaõli ja kanepiõli peamised koostisosad.

Küllastumata happed on vajalikud toidu ja sooda koostises. Nende puudumine võib inimesel ja loomadel põhjustada kasvuhäireid.

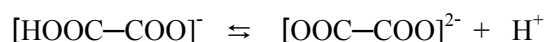
## 18.6. Dikarboksüülhapped

Küllastatud kahealuseliste karboksüülhapete homoloogilise rea üldvalem on  $(CH_2)_n(COOH)_2$ . Selle rea esimesed viis liiget on järgmised:

$HOOC-COOH$	etaandihape, oblikhape, st 189°C
$HOOC-CH_2-COOH$	propaandihape, maloonhape, st 136°C
$HOOC-CH_2-CH_2-COOH$	butaandihape, merevaikhape, st 185°C
$HOOC-(CH_2)_3-COOH$	pentaandihape, glutaarhape, st 98°C
$HOOC-(CH_2)_4-COOH$	heksaandihape, adipiinhape, st 153°C

Küllastatud kahealuselised happed on tahked kristallilised ained. Samuti nagu ühealuselised happed, sulavad paaris süsinikuaatomite arvuga happed kõrgematel temperatuuridel kui paaritu süsinikuaatomite arvuga naaberhomoloogid. Lahustuvus vees on paaritu süsinikuaatomite arvuga hapetel tunduvalt kõrgem, süsinikuahela pikenedes lahustumus langeb.

Kahealuselised happed dissotsieeruvad järkjärguliselt:

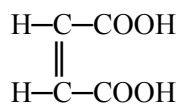


Nad on tugevamad happed kui vastavad ühealuselised happed:  $pK_a$  on oblikhappel ~2,3, maloonhappel ~2,9. Hapete dissotsiatsiooniate väheneb molekulmassi suurenedes.

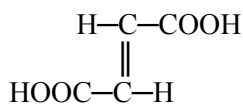
Kahe karboksüülrühma esinemise tõttu molekulides annavad dihapped kahesuguseid derivaate, näiteks neutraalseid ja happelisi estreid, samuti soolasid.

Mitmeid dihappeid leidub looduses vabal kujul ja sooladena taimedes; nad moodustuvad ka ainevahetusprotsessides.

Lihtsaim küllastumata dikarboksüülhape *buteendihape* esineb *cis*- ja *trans*isomeerina.



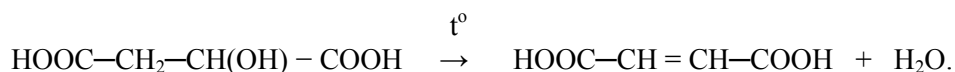
*cis*-buteendihape,  
maleiinhape



*trans*-buteendihape,  
fumaarhape

Fumaarhapet leidub paljudes taimedes, eriti seentes. Esmakordselt saadi teda taimest *Fumaria officinalis*. Peale selle saadakse teda ka suhkrute kääritamisel spetsiaalse pärmi abil. Maleiinhapet looduses ei esine.

Mõlemaid happeid võib saada õunhappe kuumutamisel:



Ettevaatlikul, aeglasel soojendamisel moodustub peamiselt fumaarhape; õunhappe tugevamaal kuumutamisel tekib maleiinhape, mis destilleerub tsüklilise maleiinanhüdriidina (eraldub veel üks molekul vett).

Fumaarhape anhüdiidi ei moodusta.

Maleiinhape ja fumaarhape erinevad teineteisest tunduvalt ka füüsikaliste omaduste poolest (vt tabel 18.2).

Tabel 18.2. Maleiinhappe ja fumaarhappe füüsiaklised omadused.

Hape	st, °C	Lahustuvus vees	pK <sub>a</sub>	Füsioloogiline toime
Maleiinhape	130	1 : 2	2,4	Mürgine
Fumaarhape	287	1 : 150	3,1	Mittemürgine

## 18.7. Aromaatsed karboksüülhapped

**Benseenkarboksüülhape ehk bensoehape** C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-COOH (st 122°C) on lihtsaim aromaadne karboksüülhape, mida juba 1608. aastal saadi bensoevaigu destilleerimisel. Hästi tuntud on bensoehappe derivaat hipuurhape C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-CO-NH-CH<sub>2</sub>-COOH, mis avastati hobuse uriinis. Bensoehape on tahke kergesti sublimeeruv aine. Külmas vees lahustub halvasti; soojendamisel suureneb bensoehappe lahustuvus vees tunduvalt. Bensoehapet ja eriti selle naatriumsoola, naatriumbensoaati, mis on vees hästi lahustuv aine, kasutatakse mitmemürgiste konservantidena toiduainete ja silo konserveerimisel.

Benseenkarboksüülhappeetülester, etüülbensoaat on meeldiva lõhnaga vedelik (kt 211°C), mida kasutatakse parfümeerias.

**Ftaalhapped.** 1,2-dimetüülbenseeni ja naftaleeni oksüdeerimisel õhuhapnikuga V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> manulusel moodustub 1,2-benseendikarboksüülhape ehk ftaalhape (st 100°C).

1,4-dimetüülbenseeni oksüdeerimisel moodustub 1,4-benseendikarboksüülhape ehk *tereftaalhape* (st 300°C).

Fataalhapped on tahked kristallilised vees lahustumatud ained.

**3-fenüül-2-propeenhape, kaneelhape,** C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-CH=CH-COOH on küllastumatu aromaadne karboksüülhape. Esineb estritena mõningates taimedes. Tavaline kaneelhape on *trans*isomeer (st 133°C).

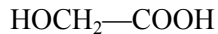
## 18.8. Halogenokarboksüülhapped

Vesinikuaatomeid karboksüülhapete süsivesinikradikaalis on võimalik asendada teiste aatomite ja rühmadega. Sellistest asendatud hapetest lihtsaimad on halogenokarboksüülhapped (halogenohapped).

Näiteks: Cl-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH (3 - kloropropaanhape)

## 18.9. Hüdroksühapped

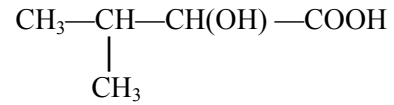
Hüdroksükarboksüülhapeteks (hüdroksühapeteks) nimetatakse karboksüülhappeid, mille süsivesinik-radikaalis on üks või mitu vesinikuaatomit asendunud hüdroksüülrühmadega.



hüdroksüetaanhape,  
glükoolhape



2-hüdroksüpropaanhape,  
piimhape



2-hüdroksü-3-metüülbutaanhape

Tuntumate hüdroksühapete puhul kasutatakse süstemaatiliste nimetuste kõrval üsna sageli ka nende triviaalnimetusi, näiteks: 2-hüdroksüpropaanhape ehk piimhape.

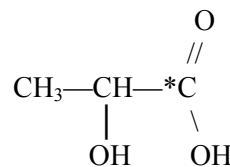
### Füüsikalised ja keemilised omadused

Hüdroksühapped on viskoossed vedelikud või tahked kristallilised ained. Nad sulavad kõrgematel temperatuuridel kui vastavad küllastunud happed ja lahustuvad hästi vees. Neil on ka kõrgem dissotsiatsioonikonstant ja seetõttu tugevamad happelised omadused (näiteks piimhappe  $pK_a \approx 3,8$ ).

Sisaldades kahte erinevat funktsionaalset rühma, karboksüül- ja hüdroksüülrühma, annavad hüdroksühapped nii hapetele kui ka alkoholidele iseloomulikke reaktsioone.

### Hüdroksühapete tähtsamad esindajad

#### 2-hüdroksüpropaanhape, piimhape



on väga hügrokoopne aine. \*C – assümmeetriline süsiniku aatom.

Sünteesilise piimhappe sulamistemperatuur on 18°C; piimhappe optilised isomeerid sulavad 26°C juures. Piimhapet eraldas esimesena juba 1780. aastal rootsi keemik ja farmatseut C. Scheele hapupiimast, millest on tulnud ka piimhappe nimetus. Hiljem avastati, et piimhape tekib ka kurkide ja kapsaste hapendumisel, juustu valmistamisel jne. Tegemist on käärimisprotsessidega, milles piimhape moodustub suhkrutest piimhappebakterite poolt produtseeritava ensüümi toimel.

Tunduvalt hiljem avastati, et samasuguse struktuurivalemi ja keemiliste omadustega hapet sisaldavad ka lihaskoed. 1832. aastal eraldas J. Liebig piimhapet lihast, nimetades selle aine lihapiimhappeks (vastupidiselt käärimispiimhappele).

Piimhape tekib töötavates lihastes varupolüsahhariidi glükoseeni (loomse tärglise) lagunemisel; piimhappe kontsentratsiooni suurenemine organismis tekitab väsimustunde. Puhkeolekus moodustab osa piimhapest uuesti glükoseeni, teine osa aga oksüdeerub süsinikdioksiidiks ja veeks.

Edasi selgus, et mõlemad happed – nii lihapiimhape kui käärimispiimhape on ühetaolised ained. Mineraalhapetega kuumutamisel lagunesid nad etanaaliks ja metaanhappeks, mis on  $\alpha$ -hüdroksühapetele iseloomulik omadus. Üks erinevus nende hapete omadustes siiski esines.

Nimelt puudus käärimispiimhappel optiline aktiivsus, lihapiimhape aga pööras valguse polarisatsioonitasandit paremale.

Piimasuhkrut sisaldavate ainete ensüümimisel spetsiaalsete bakterite (*Bacillus acidi laevolactici*) abil õnnestus saada ka vasakule pööravat piimhapet, mille eripöörang oli sama suur kui paremale pööraval lihapiimhappel, kuid vastasmärgiline. Ülejäänud omadustelt, koostiselt ja ehituselt ei erinenud see ühend aga ei lihapiimhapest ega ka tavalisest käärimispiimhapest. Avastatud nähtust hakati nimetama *stereoisomeeriaks*.

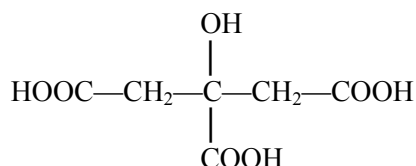
**Hüdroksübutaandihape, õunhape**  $\text{HOOC—CH}_2\text{—*CH(OH)—COOH}$  on kahealuseliste hüdroksühapete tähtsamaid esindajaid. Õunhapet leidub tunduval hulgal valmimata õuntes, pihlakamarjades, puuviljamahlas jm nii vaba happena kui ka sooladena. Ka õunhappe puhul esineb stereoisomeeria nähtus. Sünteetiline õunhape on kahe vastasisomeeri segu, nn ratseemiline segu, mis sulab 130°C juures. Õunhappe optilised



isomeerid sulavad 100°C juures, kusjuures looduslik õunhape pöörab valguse polarisatsioonitasandit vasakule.

**2,3-dihüdroksübutaandihape, viinhape**  $\text{HOOC}^*-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}(\text{OH})-\text{COOH}$  sisaldab kaks asümmeetrilist süsinikuaatomit ja esineb seetõttu mitme optilise isomeerina.

**2-hüdroksü-1,2,3-propaantrikarboksüülhape, sidrunhape** (st 135°C)



on kolmealuseline hüdroksühape, millel puudub asümmeetriline süsinikuaatom ja mis seetõttu stereoisomeere ei moodusta.

Sidrunhapet leidub paljudes taimedes, eriti rohkesti aga valmimata sidrunites (kuni 7%).

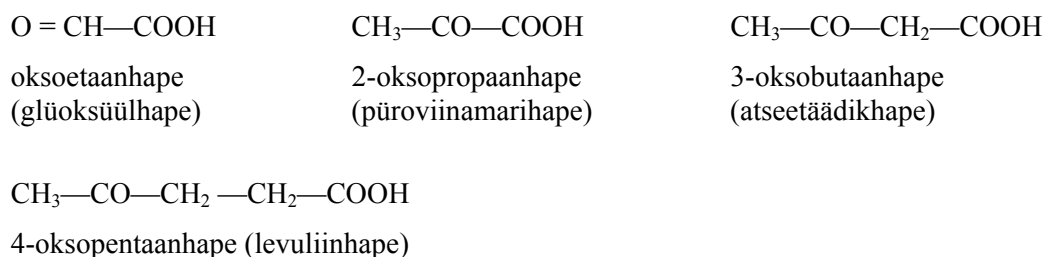
Sidrunhappe kuumutamisel happelises keskkonnas lõhustub metaanhappe molekul ja moodustub 3-oksopentaandihape, mis edasisel dekarboksüülumisel laguneb 2-propanooniks (atsetooniks).

Sidrunhape on biokeemias tuntud trikarboksüülhapete tsükli (Krebsi tsükli) üks tähtsamaid vaheprodukte.

Sidrunhapet toodetakse mikrobioloogiliselt sahhariididest (viimasel ajal ka naftast) ja kasutatakse laialdaselt toiduainete tööstuses.

## 18.10. Oksohapped (aldehüüd- ja ketohapped)

Aldehüüd- ja ketohapeteks nimetatakse karboksüülhapete derivaate, mille süsivesinikradikaalis on kaks vesinikuaatomit ühe ja sama süsinikuaatomi juures asendatud hapniku aatomiga ( $-\text{CH}_2- \rightarrow -\text{CO}-$ ). Seega sisaldavad need happed karboksüülrühmale lisaks veel karbonüülrühma (oksorühma), olles ehituselt ühtlasi aldehüüdid või ketoonid.



Püroviinamariahape on  $\alpha$ -ketohape, atsetäädikhape  $\beta$ -ketohape, levuliinhape  $\gamma$ -ketohape.

**Oksoetaanhape, glükosüülhape**  $\text{O} = \text{CH}-\text{COOH}$  (kristallhüdraadi st 98°C) on lihtsaim aldehüüdhape. Lahustub hästi vees. Sisaldub valmimata puuviljades, mille küpsemisel aegamööda kaob.

**2-oksopropaanhape, püroviinamariahape**  $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{COOH}$  on äädikhappe lõhnaga vedelik (st 13,6°C; kt 165°C). Lahustub hästi vees. Püroviinamariahape on sahhariidide alkoholkäärimise ja mitmete teiste ensümaatiliste protsesside tähtis vaheprodukt. Kuumutamisel või ensüüm dekarboksülaasi toimel dekarboksüülub etanaaliks:



**3-oksobutaanhape, atsetäädikhape**  $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$  on vabas oleks siirupitaoline vedelik, mis seguneb kergesti veega.

**Etüül-3-oksobutaan, 3-oksobutaanhappeetülester, atsetäädikhappeetülester**

$\text{CH}_3-\text{CO}-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$  on ketohapete tähtsamaid derivaate, mida kasutatakse laialdaselt orgaanilises sünteesis. Vees lahustumatu vedelik (kt 181°C).



## 19.2. Rasvhapped

Looduslikes rasvades esinevad happed on üldreeglina hargnemata ahelaga monokarboksüülhapped, mis sisaldavad paarisarvu süsinikuaatomeid (vt tabel 19.1). Erandi moodustavad ainult isopalderjanhape ja rida tsüklilise ehitusega happeid, mida leidub vaid mõnedes väga harva esinevates rasvades.

**Tabel 19.1.** Tähtsamaid looduslikest rasvadest eraldatud happed.

Happe nimetus	Süsinike arv	Valem
<b>1. Küllastunud rasvhapped</b>		
Heksaanhape, kapronhape	C <sub>6</sub>	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -COOH
Oktaanhape, kaprüülhape	C <sub>8</sub>	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> -COOH
Dekaanhape, kapriinhape	C <sub>10</sub>	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> -COOH
Dodekaanhape, lauriinhape	C <sub>12</sub>	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> -COOH
Tetradekaanhape, müristiinhape	C <sub>14</sub>	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>12</sub> -COOH
Heksadekaanhape, palmitiinhape	C <sub>16</sub>	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>14</sub> -COOH
Oktadekaanhape, steariinhape	C <sub>18</sub>	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>16</sub> -COOH
Eikosaanhape, arahhishape	C <sub>20</sub>	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>18</sub> -COOH
<b>2. Küllastumata happed</b>		
<i>Cis</i> -9-oktadetseenhape, oleiinhape	C <sub>18</sub>	$\begin{array}{c} \text{H}-\text{C}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH} \\ \parallel \\ \text{H}-\text{C}-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}_3 \end{array}$
9,12-oktadekadienhape, linoalhape	C <sub>18</sub>	$\begin{array}{c} \text{H}-\text{C}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH} \\ \parallel \\ \text{H}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}_3 \end{array}$
9,12,15-oktadekatrienhape, linoneelhape	C <sub>18</sub>	$\begin{array}{c} \text{H}-\text{C}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH} \\ \parallel \\ \text{H}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \end{array}$
<i>Cis</i> -13-dokoseenhape, eruukahape	C <sub>22</sub>	$\begin{array}{c} \text{H}-\text{C}-(\text{CH}_2)_{11}-\text{COOH} \\ \parallel \\ \text{H}-\text{C}-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}_3 \end{array}$

Rasvade hüdrolyüsimisel saadavate hapete segu lahutamiseks kasutatakse mitmesuguseid meetodeid, näiteks madalatemperatuurilist kristallimist, komplekside moodustamist karbamiidiga ja tsükliliste dekstriinidega, vastuvoolulist ekstraheerimist ning mitmesuguseid kromatograafilisi meetodeid. Kõigist looduslikes rasvades sisalduvatest küllastumata hapetest tähtsaim on oleiinhape. Väga paljudes rasvades moodustab oleiinhape üle poole hapete kaalulisest hulgast ja ainult üksikutes rasvades leidub teda vähem kui 10%. Oleiinhape esineb kõigis seni uuritud rasvades. Kaks teist küllastumata hapet – linoalhape ja linoleenhape – on samuti väga levinud, kuid esinevad siiski tunduvalt väiksemal hulgal kui oleiinhape. Rohkesti linoal- ja linoleenhapet sisaldavad taimeõlid, loomorganismidele on nad asendamatuteks hapeteks. Looduslikud küllastumata happed esinevad ainult tsiss-(cis-)ühenditena.

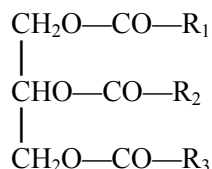
Küllastunud hapetest on palmitiinhape peaaegu sama laialt levinud nagu oleiinhape. Palmitiinhapet leidub kõigis rasvades, kusjuures mõned neist sisaldavad teda 15-50% hapete üldhulgast. Hästi tuntud on ka steariinhape ja müristiinhape. Steariinhapet sisaldavad suuremal hulgal (25% ja enam) ainult mõned imetajate varurasvad (näiteks looma- ja lambarasv), samuti üksikute troopikataimede rasvad, näiteks kakaovõi. Kui mingi küllastunud happe sisaldus rasvas on kõrge, siis esineb temas väiksemal hulgal ka selle happe kõrgemaid ja madalamaid homologe. Nii näiteks sisaldavad rasvad, mille peamiseks koostisosaks on palmitiinhape, ka steariinhapet ja müristiinhapet.

Otstarbekas on jaotada rasvades leiduvaid happeid peamiseks ja teisejärgulisteks hapeteks. Peamiseks hapeteks loetakse selliseid happeid, mille sisaldus antud rasvas ületab 10%. Looduslike rasvasid klassifitseeritakse neis sisalduvate peamiste hapete järgi. Huvitav on, et see klassifikatsioon langeb kokku rasvade klassifitseerimisega nende bioloogilise päritolu järgi. Teisiti öeldes omavad bioloogilistes sugulasorganismides sisalduvad rasvad sageli ühetaolist keemilist koostist. Paljudel juhtudel võivad ka teisejärgulised happed olla küllalt iseloomulikud teatud rasvade rühmale, näiteks “väikeste molekulidega” küllastunud happed piimrasvale või palmitiinhape kõrgemate maismaaimetajate rasvadele.

Samuti on täheldatud, et “madalamate elusolendite”, näiteks bakterite rasvad erinevad oma koostiselt kõrgemate elusolendite, näiteks imetajate rasvadest, mille koostis on tavaliselt tunduvalt keerukam.

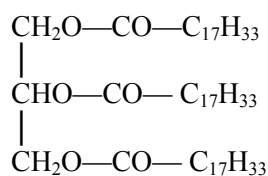
### 19.3. Glütseriidide struktuur

Glütseriide – rasvade põhikoostisosa – iseloomustab järgmine üldine struktuurivalem:

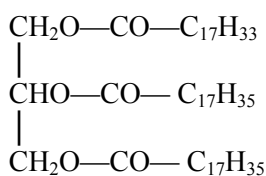


kus  $R_1$ ,  $R_2$  ja  $R_3$  tähistavad rasvhapete süsivesinikradikaale.

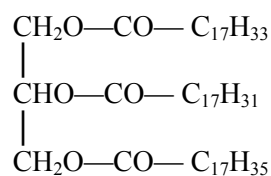
Glütseriini molekuli kolm hüdroksüülrühma võivad moodustada estri ainult ühe happega, näiteks palmitiini- või oleiinhappega, aga ka kahe või kolme erineva happega.



trioleiin  
(ühe happe glütseriid)



oleodisteariin  
(kahe happe glütseriid)



oleopalmitosteariin  
(kolme happe glütseriid)

Nagu eespool märgiti, sisaldab enamik rasvasid kahte või kolme peamist hapet ja väiksemal hulgal üksikuid teisi happeid. Kõik happed on jaotunud selliselt, et segaglütseriidide hulk oleks võimalikult suur (kehtib “ühtlase jaotumise printsiip”). Teisiti öeldes, iga glütseriidi molekul püüab saavutada võimalikult heterogeenset koostist. Nii näiteks koosneb kakaovõi, mille peamisteks hapeteks on enam-vähem võrdses molekulaarses vahekorras palmitiin-, steariin- ja oleiinhape, suuremalt jaolt oleopalmitosteariinist (55%), tripalmitiini, tristeariini ja trioleiini esineb ainult vähesel hulgal. Vaatamata kõrgele oleiinhappe sisaldusele (80% hapete üldhulgast) koosneb oliivõli ainult 30% ulatuses trioleiinist, samal ajal leidub oliivõlis 45% palmito- ja stearodioleiini ning 25% linoleodioleiini.

Teatud kõrvalekaldumisi ühtlase jaotumise printsiibist on siiski täheldatud maismaaloomade varurasvade ja piimarasvade puhul, millised sisaldavad madalamaid rasvhappeid. Arvatakse, et nende rasvade mõningates glütseriidides toimuvad muudatused juba pärast biosünteesi glütseriinist ja hapetest (kaksiksidemete hüdrogeenimine ja molekulide vastav vähenemine oksüdeerumise ja hüdrogeenimise tulemusena).

Hapete erineva jaotumisega glütseriidides saab seletada mõningaid erinevusi rasvade füüsikalistes omadustes. Nii näiteks sisaldavad kakaovõi ja lambarasv peamiste hapetena palmitiin-, steariin- ja oleiinhapet umbes võrdses hulkades, kuid nende omadused on erinevad. Kakaovõi sulab suhteliselt madalal temperatuuril (34°C) ja on pehme, lambarasv sulab kõrgemal temperatuuril (44-49°C), on kõva ja katsudes rasvane. Esimene neist kujutab endast rohkem individuaalset ainet, teine aga keerulist segu.

### 19.4. Rasvade füüsikalised omadused

Üldiselt pole rasvasid võimalik defineerida, sest nad lagunevad, isegi kui destillatsiooni teostada madalal rõhul.

Rasvade sulamistemperatuurid ja konsistents sõltuvad nende koostisse kuuluvate hapete struktuurist. Tahked rasvad, millel on suhteliselt kõrged sulamistemperatuurid koosnevad põhiliselt küllastunud hapete (steariinhappe, palmitiinhappe) glütseriididest. Vedelad rasvad – rasvõlid – sisaldavad tunduval hulgal küllastumata hapete (oleiinhappe, linoolhappe, linoleenhappe) glütseriide.

Kuna looduslikud rasvad kujutavad endast segaglükteriidide keerulisi segusid, siis ei sula nad kindlatel temperatuuridel, vaid laias temperatuurivahemikus, eelnevalt pehmenedes. Rasvasid iseloomustatakse tavaliselt *tahkumistemperatuuri* abil, mis ei lange kokku sulamistemperatuuriga, vaid on sellest veidi madalam.

Mõned looduslikud rasvad on tahked ained, teised aga vedelikud (rasvõlid). Nende tahkumistemperatuurid erinevad üksteisest tunduvalt (linaõlil – 27°, päevalilleõlil – 18°, koorevõil – 19-24°, loomarasval – 30-38°). Rasva tahkumistemperatuuri määravad selle koostisse kuuluvad happed: mida suurem on küllastunud hapete sisaldus, seda kõrgem on rasva tahkumistemperatuur.

Rasvad lahustuvad eetris, süsinikdisulfiidis, aromaateses süsivesinikes (benseenis, toluenis), bensiinis jne. Tahked rasvad lahustuvad halvasti petrooleumis ja ei lahustu külmas alkoholis. Vees rasvad ei lahustu, kuid võivad moodustada emulsioone, mis stabiliseeruvad selliste pindaktiivsete ainete (emulgaatorite) manulusel nagu valgud, seebid ja mõningad sulfoonhapped. Emulgeerumist soodustab nõrgalt leeliseline keskkond. Looduslik, valkude poolt stabiliseeritud rasva emulsioon on piim.

## 19.5. Rasvade analüütiline karakteristik

Peale sulamis- ja tahkumistemperatuuri on rasvadele iseloomulikud järgmised näitajad.

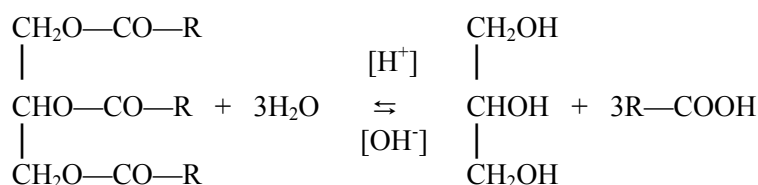
**Happearv.** Rasvad on üldiselt neutraalsed ained. Kuid nende töötlemisel või säilitamisel moodustuvad seebistumis- ja oksüdeerimisprotsesside tulemusel vabad happed, mille hulk pole püsiv. Happearv näitab kaaliumhüdrosiidi hulka milligrammides, mis kulub 1 g rasvas sisalduvate vabade rasvhapete neutraliseerimiseks.

**Seebistumisarv** võrdub kaaliumhüdrosiidi hulga milligrammides, mis kulub 1 g rasva seebistamiseks viimase keetmisel ülehulgas võetud kaaliumhüdrosiidiga selle alkohollahuses. Puhta trioleiini seebistumisarv on 192. Kõrge seebistumisarv viitab “väiksemate molekulidega” hapete esinemisele. Vastupidi, madal seebistumisarv näitab suurema molekulmassiga hapet või mitteseebistuvate ainete sisaldumist rasvas.

**Joodiarv** näitab joodi hulka grammides, mida kulub 100 g rasvas esinevate kaksiksidemete küllastamiseks. Joodiarvu määramiseks kasutatakse joodkloriidi ICl ja joodbromiidi IBr lahuseid või joodi HgCl<sub>2</sub>-lahust, mis on reageerimisvõimelisemad kui jood ise. Joodiarv iseloomustab rasva küllastumatust, olles eriti tähtis näitaja kuivavate õlide kvaliteedi hindamisel.

## 19.6. Rasvade keemilised omadused

**1. Hüdrolüüs.** Rasvade reaktsioonidest nimetame esimesena hüdrolüüsi ehk seebistumist, mida võib läbi viia nii hapete kui leeliste manulusel:



Rasvad ei hüdrolüüsu korruga, vaid järkjärguliselt. Nii tekib tristeariini hüdrolüüsil algul disteariin, seejärel monosteariin ning lõpuks glükseriin ja steariinhape.

Rasvu seebistatakse tööstuslikult kas ülekuumendatud veeauruga või kuumutamisel väävelhappega, samuti leeliste manulusel.

Suurepäraseid seebistamise katalüsaatorid on sulfoonhapped, mida saadakse küllastumata rasvhapete ja aromaatese süsivesinike segu sulfoonimisel. Riitsinusepuu seemnetes leidub eriline ensüüm *lipaas*, millel on võime kiirendada rasvade seebistumist. Lipaasi kasutatakse tehnikas laialdaselt rasvade tööstuslikul seebistamisel.

**2. Liitumisreaktsioonid.** Rasvade koostisse kuuluvate küllastamata hapete kaksiksidemetega liitub katalüütiliselt vesinik, samuti jood ja broom.

Seoses sellega, et tahkeid rasvu ei jätku tehniliseks otstarbeks ja toiduainetena kasutamiseks, on suure tähtsuse omandanud odavate vedelate rasvade ja rasvõlide üleviimine tahketeks rasvadeks. Sel eesmärgil kasutatakse *rasvade katalüütilist hüdrogeenimist*.

Hüdrogeenimisel moodustuvad küllastamata rasvhapetest küllastatud rasvhapped ja vedel rasv muutub tahkeks rasvaks. Hüdrogeenimiseks kasutatakse kala- ja vaalarasvu ning taimeõlisid (päevalilleõli, puuvillaseemneõli ja teisi). Hüdrogeenimist teostatakse vedelas faasis 160-200°C temperatuuril ja 2-15 at rõhul nikkelkatalüsaatori manulusel. Saadav lõhnata ja maitseta produkt on tuntud mitmete nimetuste all.

Mõningate tuntud taimeõlide (maapähkliõli, puuvillaseemneõli, sojaõli) hüdrogeenimine võimaldab saada toidurasvu. Viimastest kujutab *margariin (ka lihtsalt taimeraska nime all)* endast hüdrogeenitud taimeraska emulsiooni piimas; tal on koorevõi välimus, konsistents, lõhn ja maitse. Lõhn ja maiste võidakse anda margariinile (taimeraskale) piima eelneva käärutamise teel eriliste piimhappebakterite abil, mis kutsuvad esile piima osalise hapendumise ja sünteesivad koorevõi peamist *lõhnaainet diatsetüüli* või lisatakse sünteetilist diatsetüüli ja sünteetilist värvainet. Emulsiooni stabiliseerimiseks lisatakse margariinile (taimeraskale) veel kas looduslikke emulgaatoreid nagu munavalku või letsitiini, mida eraldatakse munakollasest või sojaubadest või analoogseid sünteesitud aineid.

**3. Räästumine.** Paljud rasvad räästuvad õhu käes seismisel, omandades ebameeldiva maitse ja lõhna. Tehakse vahet *hüdrolüütilise ja oksüdatiivse räästamise vahel*. Hüdrolüütilised protsessid kulgevad rasvas ensüümide või mikroorganismide toimel, kusjuures moodustuvad vabad rasvhapped. Viimastest annavad lühikese süsinikuaHELAGA happed, näiteks võihape rasvale räästunud lõhna ja maitse. Hüdrolüütiline räästumine on iseloomulik koorevõile.

Kõige levinenum on rasvade oksüdatiivne räästumine, mida nimetatakse ka *autooksidatsiooniks*. Rasva molekuli oksüdeerumisel moodustub rida lühikese ahelaga aldehüüde ja ketoone, millel on samuti ebameeldiv lõhn ja maitse. Sellest protsessist võtab osa õhuhapnik, protsessi soodustavad temperatuur, valgus, niiskus, mikroorganismid. Müügile saabuavad taimeraskvad ei räästu tänu antioksidantide (pidurdavad rasvade autooksideerumist) sisaldusele.

**4. Polümeriseerumine.** Suure tähtsusega on rasvõlides kulgevad oksüdeerumis- ja polümeriseerumisreaktsioonid. Sellelt seisukohalt võib taimeõlisid jaotada kuivavateks, poolkuivavateks ja mittekuivavateks õlideks.

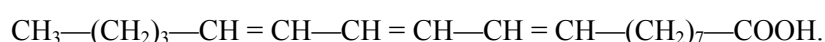
Mõningad rasvõlid moodustavad õhukeses kihis õhu käes seismisel tahke elastse läbipaistva kelme, mis ei lahustu orgaanilistes lahustites ja on püsiv välismõjude suhtes. Sellel omadusel põhineb nende õlide kasutamine lakkide ja värvide valmistamiseks. Tähtsamad kuivavad õlid on toodud tabelis 19.2.

Kõikidele kuivavatele õlidele on iseloomulik küllastumata rasvhapete kõrge sisaldus. Kuivavate õlide kvaliteeti hinnatakse joodiarvu järgi, mis reeglina ületab 140.

**Tabel 19.2.** Kuivavate õlide karakteristik.

Õli nimetus	Joodiarv	Rasvhapete sisaldus, %					
		Palmitiin-hape	Steariin-hape	Oleiin-hape	Linool-hape	Linoleen-hape	Eleosteariin-hape*
Tunglaõli	160-180	4,0	1,5	15	-	-	79,5
Linaõli	170-185	5,0	3,5	5	61,5	25,0	
Perillaõli	180-206	7,5	-	8	38,0	46,5	

\* – 9,11,13-oktadekatrieenhape, eleosteariinhape:



Õlide "kuivamine" on autooksidatsioon- ja polümerisatsiooniprotsess. Kõik küllastumata rasvhapete glütseriinestrid oksüdeeruvad õhu käes. Ilmselt kujutab autooksidatsiooniprotsess endast ahelreaktsiooni, milles tekkivad ebapüsivad proksiidid lagunevad, moodustades hüdroksü- ja oksohappeid.

Kahe või kolme kaksiksidemega küllastumata hapete glütseriinestreid sisaldavaid kuivavaid õlisid kasutatakse *värnitsa* valmistamiseks. Selleks kuumutatakse linaseemneõli temperatuurini 250-300°C

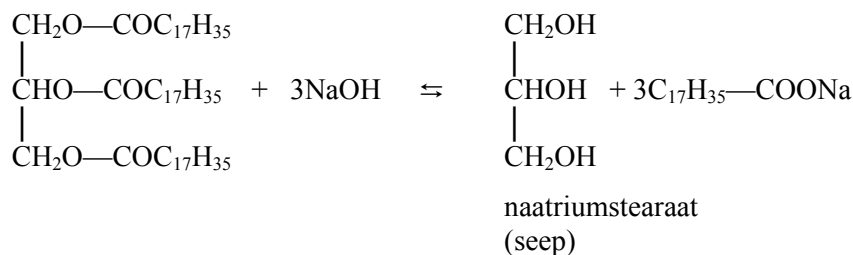
sikatiivide manulusel. *Sikatiivid* on katalüsaatorid, mis kiirendavad oksüdatsiooniprotsessi. Tavaliselt kasutatakse sikatiividena plii- või mangaaniühendeid.

*Poolkuivad õlid* (päevalilleõli, puuvillaseemneõli) erinevad kuivavatest õlidest väiksema küllastamata hapete sisalduse poolest (joodiarv 127-136).

*Mittekuivavatel õlidel* (oliiviõli, mandliõli) on joodiarv alla 90, näiteks oliiviõlil 75-88.

## 19.7. Seebid ja detergendid

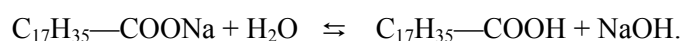
Rasvade leeliselisel lõhustamisel naatrium- või kaaliumhüdroksiidiga saadakse peamiselt seepe. Seebid kujutavad endast kõrgemate rasvhapete leelismetallide soolasid:



Tööstuses kasutatakse toorainena seepide valmistamisel väiksema väärtusega loomseid rasvu, puuvillaseemne-, palmi-, kookosõli, hüdrogeenitud rasvu. Nende keetmisel naatriumhüdroksiidi vesilahusega moodustub ühtlane seebimass, mis sisaldab glütseriini, rasvhapete soolasid ja liigset leelist. Seejärel lisatakse veel kuumale vedelikule keedusoola, millega seebikiht eraldatakse ülejäänud vedelikust. Hangunud naatriumseebi kihti nimetatakse ka tuumaks, sellest valmistatavaid seebisorte *tuumaseepideks* (saunaseep, tualettseep jne).

*Kaaliumseep* (roheline seep) on poolvedel mass. Rohelist seepi saadakse väheväärtuslikest rasvadest (linaõli, kanepiõli, traan) viimaste seebistamisel kaaliumhüdroksiidiga. Seejuures jäetakse ära küllalt kulukas rasvhapete kaaliumsoolade eraldamine, mille tõttu kaaliumseep sisaldab veel glütseriini ja rohkesti vett.

Seep kujutab endast tugeva aluse ja nõrga happe soola, mis vees osaliselt hüdrolyüsib, moodustades vaba rasvhappe ja aluse. Seepärast on seebilahustel leeliseline reaktsioon:



Naatriumseebi pesemisvõime väheneb tugevasti karedas vees, mis sisaldab kaltsium- ja magneesiumsoolasid. Viimased moodustavad rasvhapetega vees lahustumatuid ühendeid, millel puudub puhastusvõime.

Praegu kasutatakse tavaliselt mitmesuguseid *sünteetilisi pesemisvahendeid* ehk *detergente*, mis võimaldavad pesta ka karedas vees ja asendavad seetõttu edukalt tavalist rasvaseepi. Osa detergente, nn tipoolitüüpi pesemisvahendid kujutavad endast kõrgemate alkoholide (peamiselt laurüül- ja tsetüülalkoholi) väävelhappeestrite naatriumsoolade segusid üldvalemiga  $\text{RO}-\text{SO}_3\text{Na}$ , milles radikaal R sisaldab 10-16 süsinikuaatomit.

Detergentide vesilahustel puudub tugevalt leeliseline reaktsioon, mille tõttu nad kahjustavad riidekudet vähem kui seep. Detergente kasutatakse rohkesti ka maakide floteerimisel (rikastamisel) ja teistes tööstusharudes, agrotehnikas, looma- ja linnukasvatases.

Seebid ja detergendid on emulgeeriva toimega ained, mis muudavad õli ja vee segu püsivaks emulsiooniks. Seebi ja detergentide pesemisvõime on nende emulgeerivatest omadustest, samuti ka nende võimest vähendada vee pindpinevust ja suurendada selle märgamisvõimet. Nahal ja riidel esinev "mustus" kujutab endast tegelikult õli- või rasvakihti, mis seebiga pesemisel emulgeerub ja dispergeerub vees.

Seebi molekul koosneb pikast hüdrofoobsest (vett tõrjuvast) süsinikradikaalst ja hüdrofiilsest (veelembelisest) karboksüülrühmast. Piltlikult väljendudes püüab sellise molekuli "saba" lahustuda õlipiisakeses, molekuli "pea" – karboksüülrühm aga veefaasis. Selle tulemusena omandab iga õlipiisakese pind negatiivse laengu, püüdes eralduda teistest samasugustest osakestest, mis viib püsiva emulsiooni moodustumiseni.

Detergendi molekul koosneb, nagu seebi molekulgi, hüdrofiilsest osast, näiteks sulforühmast ja pikast, võimalikult hargnemata süsinikuahelast. Sõltuvalt sellest, kas hüdrofiilne rühm on happelise või aluselise iseloomuga, jaotatakse detergente anioon- ja kationaktiivseteks pesemisvahenditeks. Suurel määral olenevad seepide ja detergentide omadused ka vastasnimeliselt laetud osakeste loomusest.

## 19.8. Vahad

Vahad koosnevad põhiliselt kõrgemate küllastatud või küllastamata ühealuselistest (harvemini kahealuselistest) karboksüülhapete ja kõrgemate ühealuseliste (harvemini kahealuseliste) alkoholide estritest, kusjuures happed ja alkoholid sisaldavad tavaliselt paarisarvu süsinikuaatomeid ( $C_{16}$ — $C_{36}$ ). Peale selle leidub vahades alati vabu happeid, vabu alkohole ja sageli ka süsivesinikke. Vahad sisaldavad veel vähesel hulgal steriine ja värvaineid; neist viimased on ehituselt karotinoidid.

Päritolu järgi jaotatakse vahasid taimseteks, loomseteks ja fossiilseteks (mäevaha). Taimedes on vahadel täita tähtis funktsioon peamiselt kaitseainetena. Kattes õhukese kihina lehti, varsi ja vilju, takistab vahakirme niiskuse aurumist ning kaitseb taimi kahjurite ja haiguste eest.

Glütseriididega võrreldes seebistuvad vahade estrid tunduvalt raskemini. Ka lahustuvad nad halvemini tavalistes rasvade lahustites. Vees vahad ei lahustu.

Taimevahadest tähtsaim on *karnauubavaha* (st 80-90°C), mida saadakse karnauubapalmi lehtedelt (Brasiilia) ja koosneb peamiselt  $C_{28}$ -hapete estritest.

Loomavahadest on tuntuim spermatseet, lanoliin ja mesilasvaha. *Spermatseeti* saadakse vaalade koljuõõnes sisalduvast spermatseetõlist. Spermatseet koosneb peamiselt palmitiinhappetsetüülestrist  $C_{15}H_{31}COOC_{16}H_{33}$ . Kasutatakse salvide valmistamiseks.

*Lanoliini* saadakse lambavilla pesemisel. Ta koosneb mitmesuguste kõrgemate alkoholide estritest, sisaldades ka kolesteriini. Kasutatakse salvide valmistamiseks.

*Mesilasvaha* sisaldab 35-40% kõrgemate alkoholide  $C_{24}$ - $C_{34}$  estreid, peamiselt palmitiinhappemüristüülestrit  $C_{15}H_{31}COOC_{31}H_{63}$ , 12-17% süsivesinikke, tserotiinhapet  $C_{25}H_{51}COOH$  ja teisi aineid.

Vahadel on palju rakendusalasid. Neid kasutatakse litograafias ja galvanoplastikas, meditsiinis ja kosmeetikas, neist valmistatakse küünlaid, membraane, mastikseid põrandate poonimiseks jne.

## 19.9. Liitlipiidid

Liitlipiidide ehk lipiidide hulka kuuluvad fosfatiidid ja tserebrosiidid.

**Fosfatiidid** (fosfolipiidid). Pea- ja seljaaju kudedes sisalduvad keerulised struktuurielemendid, mis koosnevad valkudest, kolesteriinist ja fosfolipiididest ehk fosfatiididest. Fosfatiidideks nimetatakse liitlipiide, mille hüdrolüüsil moodustuvad peale glütseriini ja kõrgemate monokarboksüülhapete veel fosforhape, aminoalkoholid ja mitmed teised ühendid.

## 20. SÜSIVESIKUD (SAHHARIIDID)

Süsivesikud ehk sahhariidid on tähtsamaid ja levinumaid looduslike orgaanilisi ühendeid. Nad moodustavad kuni 80% taimede kuivainest ja umbes 2% loomorganismide kuivainest.

Kõrgmolekulaarsetest süsivesikutest koosnevad taimerakkude seinad. Süsivesikute biopolümeere kasutame toiduna (tähtis, suhkur), kütusena ja ehitusmaterjalina (puit), tööstustoorainena (tselluloos, puuvill).

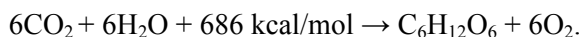
Monosahhariidide üheks tähtsaks saamisallikaks on *glükosiidid*, milles monosahhariidid on ühinenud alkoholide, fenoolide ja teiste ühenditega. Glükosiidid on looduses väga levinud. Nende hulka kuuluvad ka marjade ja õite punased ja sinised värvained.

Monosahhariidid esinevad veel looduslike parkainete koostises, kus nad on esterifitseerunud aromaatsete polühüdrosüühapetega (gallus- või digallushappega).



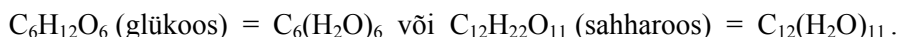
Loomorganism ei ole suuteline süsivesikuid sünteesima ja saab oma süsivesikute vajadust rahuldada taimse sööda abil.

Süsivesikud moodustuvad taimedes süsinikdioksiidist ja veest fotosünteesi protsessis, mis kulgeb päikeseenergia arvel ja mida katalüüsib taimede roheline pigment klorofüll:



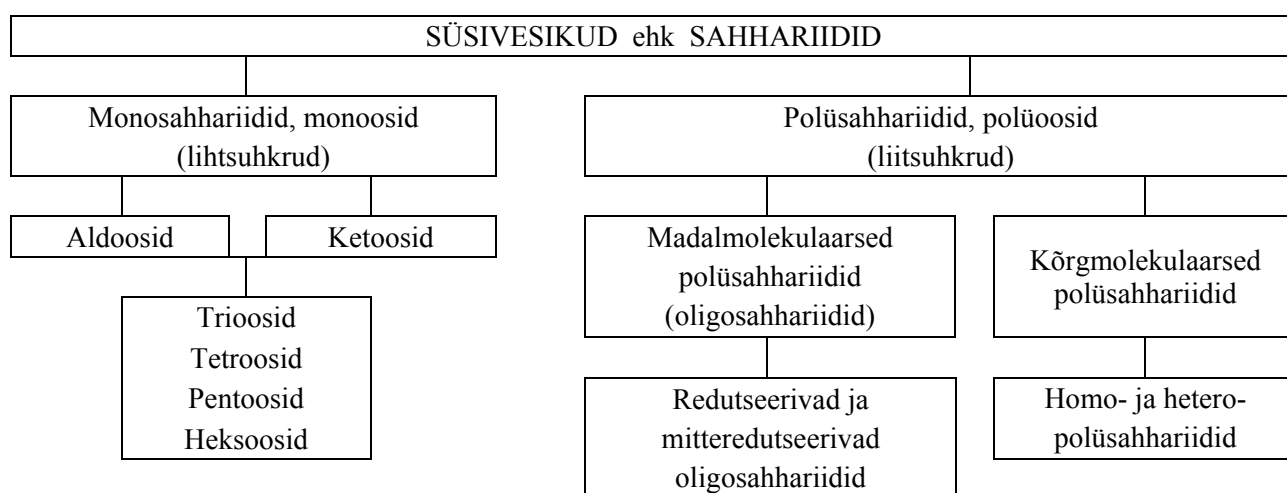
## 20.1. Klassifikatsioon

Nimetus süsivesik ehk karbohüdraat on pärit Tartust (C. Schmidt, 1844) ja seda kasutatakse veel tänapäevalgi. Esialgu oli tegemist ühenditega, mille molekulid sisaldasid vesiniku ja hapniku aatomeid vahekorras 2 : 1. Seepärast vaadeldi neid kui süsiniku ühendeid veega:



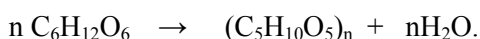
Hiljem selgus, et see alati nii ei ole. Näiteks  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_5$  (ramnoos),  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_4$  (desoksüriboos) jt. Seepärast oleks süsivesikuid sobivam nimetada sahhariidideks – suhkruaadseteks aineteks.

Sahhariide võib jaotada järgmisteks ühendite rühmadeks.



*Monosahhariidid* on ehituselt polühüdrosüaldehyüdid või -ketoonid ehk teisiti öeldes – mitmealuselised alkoholid, millel on lisaks veel aldehyüdi või ketooni funktsioon. Vastavalt sellele jaotatakse neid *aldoosideks* ja *ketoosideks* (sahhariidide nimetuses esineb lõpp “-oos”). Süsinikuaatomite arvu järgi jaotatakse monoose trioosideks ( $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ ), tetraosideks ( $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_4$ ), pentoosideks ( $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5$ ), heksoosideks ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ) jne.

*Polüsahhariidid* moodustuvad monosahhariididest bioloogilise polükondensatsiooni teel, kusjuures eraldub vesi:



Kõiki polüsahhariide on võimalik hüdrolyüsida lihtsamateks sahhariidideks – kuni monosahhariidideni:



Polüsahhariide jaotatakse kõrg- ja madalmolekulaarseteks ühenditeks.

Madalmolekulaarsed polüsahhariidid (oligosahhariidid) koosnevad väikesest hulgast (2-10) monosahhariidide jääkidest. Nad lahustuvad hästi vees, on magusa maitsega ja omavad selgelt kristallilist ehitust. Mõned neist (maltoos, laktoos) redutseerivad kahelaengulise vase ioone (Fehlingi lahust). Teistel (sahharoosil, trehaloosil) redutseerivad omadused puuduvad.

Kõrgmolekulaarsetel polüsahhariididel võib polükondensatsiooniaste ulatuda kümnete tuhandeteni. Seepärast on nad vees lahustumatud, maitseta ühendid ja neil puudub selge kristalliline ehitus.

Kui polüsahhariidi molekulid koosnevad ainult ühe monosahhariidi jääkidest, siis on tegemist *homopolüsahhariidiga*. *Heteropolüsahhariidid* sisaldavad mitme monosahhariidi jääke.

## 20.2. Polüsahhariidid

Polüsahhariidid moodustuvad mitmest monosahhariidi molekulist vee eraldumise teel. Nende hüdrolyüsumisel liitub vesi ja moodustuvad monosahhariidid või lihtsamad polüsahhariidid.

Polüsahhariide jaotatakse kahte rühma:

- 1) madalmolekulaarsed polüsahhariidid ehk oligosahhariidid;
- 2) kõrgmolekulaarsed polüsahhariidid ehk polüoosid.

Esimesse rühma kuuluvad ained on omadustelt lähedased tavalisele suhkrule. Nad kristalliseeruvad hästi, on magusa maitsega, lahustuvad vees ja omavad teatud kindlat molekulmassi. Oligosahhariididest lihtsaimad on disahhariidid, mille hüdrolyüsil moodustub kaks monosahhariidi molekuli.

### Oligosahhariidid: disahhariidid

Disahhariididest tuntumad on *sahharoos* (roo- või peedisuhkur), *maltoos* (linnasesuhkur), *laktoos* (piimasuhkur), *trehaloos* (seenesuhkur), *tsellobioos*. Neil kõigil on ühine molekulaarvalem  $C_{12}H_{22}O_{11}$ .

Nimetatud disahhariidide hüdrolyüsimisel hapete või ensüümide toimel moodustub kaks heksoosi molekuli:



Maltoosi, tsellobioosi ja trehaloosi hüdrolyüsil tekib D-glükoos. Sahharoosi ja laktoosi hüdrolyüsisaadusteks on D-glükoos ja vastavalt kas D-fruktoos või D-glaktoos.

**Sahharoos** (st 185°C) esineb peaaegu kõigis taimedes, eriti rohkesti aga suhkrupeedis ja -roos (kuni 26%), millest teda ka tööstuslikult toodetakse. Sahharoos on üks tähtsamaid toiduaineid.

Sahharoosi hüdrolyüsil tekivad D-glükoos ja D-fruktoos, milliseid saadusi nimetatakse *invertsuhkruks*.

### Kõrgmolekulaarsed polüsahhariidid

Kõrgmolekulaarsed polüsahhariidid moodustuvad paljudest monosahhariidi molekulidest glükosiidse kondensatsiooni teel. Sellise sünteesi eesmärgiks looduses on säilitada monosahhariidide varusid. Happelises keskkonnas või ensüümide toimel hüdrolyüsuvad polüoosid järk-järgult lihtsamateks ühenditeks kuni monoosideni.

Viimastest esinevad polüooside koostises kõige sagedamini D-glükoos, D-galaktoos, D-ksüloos ja teised. Näiteks tärklis, tselluloos ja glükogeen koosnevad ainult D-glükoosi jääkidest, mille tõttu neid nimetatakse ka *homopolüsahhariidideks*. Homopolüsahhariide jaotatakse *heksosaanideks* (tärklis, tselluloos) ja *pentosaanideks* (ksülaan, arabaan). *Heteropolüsahhariidide*, näiteks hemitselluloosi molekulid koosnevad erinevatest madalmolekulaarsetest lülidest.

Polüsahhariidid on bioloogiliselt tähtsad ained, esinedes taimedes varu- või tugiainetena. Mitmed neist on füsioloogiliselt aktiivsed (näiteks glükogeen reguleerib vere suhkrusisaldust). Vees nad ei lahustu, neil puudub magus maitse.

**Tärklis** on taimede peamine varutoitain, mis kumuleerub seemnetes, juurtes, mugulates. Viljaterad sisaldavad 60-80%, kartul 12-24% tärklis. Tööstuslikul tootmisel uhitakse tärkliseterakesed peenestatud toormaterjalist vee abil välja. Tavaline tärklis sisaldab 10-20% vett, vähesel hulgal lämmastiku-, fosfori- ja räniühendeid. Tärklis on mikrokristalliline pulber, mis külmalt vees ei lahustu. Kuumas vees tekib kolloidlahus – tärklisekliister. Viimane annab joodireaktiiviga sinakasviolette värvuse.

Tärklis on koostiselt heterogeenne. Ta koosneb kahest polüsahhariidist: hargnemata ahelaga amüloosist (15-25%) ja hargnenud ahelaga amülopektiinist (75-85%).

**Glükogeen** (loomne tärklis) on loomorganismide tähtsaim polüsahhariid ja energiaallikas. Esineb eriti rohkesti maksas ja lihastes. Ehituselt sarnaneb tavalise tärklisega, kuid on sellest keerulisem ja suurema molekulmassiga.

Mõnede taimede mugulates ja vetikates leidub D-fruktoosi biopolümeeri **inuliini**  $[C_6H_{10}O_5]_n$ . Inuliin lahustub kergesti soojas vees, hüdrolyüsumisel moodustab D-fruktoosi.

Paljude puu- ja juurviljade mahlas leidub **pektiinaineid**, mis suhkrulahuse toimele želatineeruvad. Pektiinainete molekulmass võib ulatuda saja tuhandeni.

**Tselluloos**  $[C_6H_{10}O_5]_n$  on looduses kõige levinum orgaaniline aine. Ta moodustab taimerakkude kesta, olles seega taimede tugiaineks. Puuvill sisaldab üle 90% tselluloosi, okaspuidus on ligi 50% tselluloosi. Puit sisaldab peale tselluloosi veel hemitselluloose, ligniini, ekstraktiivaineid.

Suuremal hulgal tselluloosi toodetakse paberitööstuses, kus kasutatakse toorainena peamiselt okaspuitu. Peenestatud puitu keedetakse autoklaavides kaltsiumvesiniksulfiti lahusega, milles lahustuvad lisandid. Lahustumatut tselluloosimassi pestakse, pleegitatakse ja kasutatakse paberi või papi valmistamiseks. Jääkleelises sisalduvaid sahhariide kasutatakse söödapärmi või hüdrolyüsiirrituse valmistamiseks.

Tselluloos ei lahustu orgaanilistes lahustites, leeliste vesilahustes, lahjendatud mineraalhapetes. Ta lahustub ainult kontsentreeritud sool- ja fosforhappes, 72%-lises väävelhappes, ning nn Schweitzeri reaktiivis  $[Cu(NH_3)_4](OH)_2$ .

Seedemahlad tselluloosi ei hüdrolyüsi, seepärast on tselluloosirikkad taimed ainult vähesel määral kasutatavad söötadena. Mineraalhapete toimele tselluloos hüdrolyüsub järk-järgult tsellodekstriiniks, tsellobioosiks ja D-glükoosiks.

**Tselluloosi estrid.** Tselluloosi molekulis on iga D-glükoosi jäägi kohta kolm hüdroksüülrühma:  $[C_6H_7O_2(OH)_3]_n$ . Seega on võimalik sünteesida tselluloosi estreid, milles nende hüdroksüülrühmade vesinikuaatomid on täielikult asendatud mingi ühealuselise happe radikaalidega. Kõige suuremat praktilist huvi pakuvad tselluloosi lämmastikhappe, äädikhappe ja ksantogeenhappe estrid, mis lahustuvad mitmetes orgaanilistes lahustites.

Tselluloosi esterdamisel lämmastik- ja väävelhappe seguga saadakse nn *nitrotselluloos* (mono-, di- ja trinitraadi segu).

Tselluloosinitraat  $[C_6H_7O_2(O-NO_2)_3]_n$  leiab kasutamist lõhkeaine *püroksüliinina*. Viimase osalised lahustamisel glütseriininitraadis (nitroglütseriin) saadakse dünaamiiti. Plastifitseeritud püroksüliinist valmistatakse suitsuta püssirohtu. Püroksüliini lämmastikusisaldus ulatub 13%-ni.

Väiksema lämmastikusisaldusega nitrotselluloosi (11% N) nimetatakse *kolloksüliiniks*. Kolloksüliini lahust alkoholi ja eetri segus – *kolloodiimi* – kasutatakse meditsiinis.

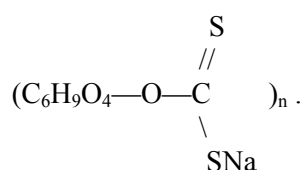
Kolloksüliini kasutatakse ka *nitrolakkide* valmistamiseks, mis kujutavad endast kolloksüliini lahuseid orgaanilistes lahustites. Spetsiaalsed lisandid (lahjendid, plastifikaatorid) võimaldavad lakikilele anda nõutavaid omadusi: adhesiooni värvitava pinnaga, tugevust, elastsust. Viies nitrolakkide koostisse mineraalseid või orgaanilisi pigmente, saadakse nitrovärve ja -emaile.

*Atsetüülselluloos* koosneb põhiliselt tselluloos di- ja -trietanaadist.

Atsetüülselluloosi lahusest atsetoonis valmistatakse *atsetaati*kiudu. Plastifitseeritud atsetüülselluloosi kasutatakse plastmassina, näiteks filmilintide valmistamiseks.

**Tehiskiud.** Tselluloosi keemilist töötlemist on kasutatud kiudainetööstuses. Tehiskiudu saamise kõige kasutatavamaks meetodiks on viskoosimenetlus.

*Viskoosiu* tootmisel viiakse tselluloos algul naatriumhüdroksiidi toimele üle nn leelistselluloosiks, mida suurtes aeglaselt pöörlevates trumlites töödeldakse süsinikdisulfiidiga. Tekib oranži värvusega ditiosüühappe estersool – naatriumksantogenaat



Lahustades naatriumksantogenaadi nõrgas naatriumhüdroksiidi lahuses, tekib viskoosne vedelik, mida nimetatakse *viskoosiks*. Viimase pressimisel läbi peente avade lahjasse väävelhappe lahusesse toimub ksantogenaadi lõhustumine ning pikkade niidikujuliste molekulidena moodustub uuesti tselluloos.

Ksantogenaadi lahuse sadestamisel pöörlevale trumlile saadakse *tsellofaani*.

Tselluloosiga kaasnevad taimedes nn *hemitselluloosid*, mis koosnevad pentosaanidest (ksülaanist) ja heksosaanidest (mannaan, galaktaan) ning viimastele vastavatest uroonhapetest. Eriti rohkesti hemitselluloose sisaldub õlgedes (kuni 40%). Erinevalt tselluloosist lahustuvad hemitselluloosid leelistes ja hüdrolüüsuvad kergesti mineraalhapete toimel.

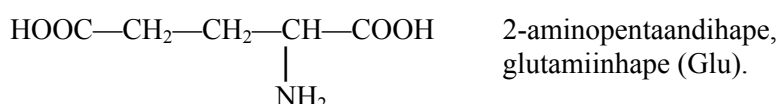
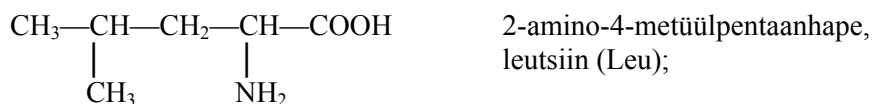
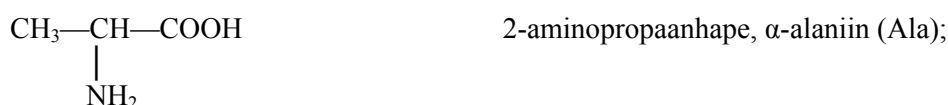
Taimedes, eriti aga puidus esineb veel **ligniini** (kuni 35%). Ligniin on aromaatses põhistruktuuriga biopolümeer, mis seob puidukiude mehaaniliselt tugevaks puiduks. Tselluloosi tootmisel läheb ta ligniinsulfoonhapete sooladena üle sulfitleelise lahusesse. Ligniin on mikroorganismide toime suhtes puidu koostisosadest kõige püsivam.

## 21. AMINOHAPPED JA VALGUD

### 21.1. Aminohapped

Aminohapeteks nimetatakse ühendeid, mis sisaldavad kahte erinevat funktsionaalset rühma: aminorühma ja karboksüülrühma. Esimene neist on aluselise, teine happelise iseloomuga. Seega on aminohapped samaaegselt nii alused kui happed. Nende lihtsaim esindaja on aminoetaanhape (glütsiin)  $\text{NH}_2\text{—CH}_2\text{—COOH}$ .

Aminohapete nimetuses näidatakse aminorühma asukoht karboksüülrühma suhtes numbriga (varem tähistati kreeka tähega). Süstemaatiliste nimetuste kõrval kasutatakse sageli triviaalnimetusi. Valkude struktuuri tähistamisel on otstarbekaks osutunud kasutada aminohapete triviaalnimetuste kolmest esimesest tähest koosnevaid lühendeid:



Olenevalt aminorühma asukohast jaotatakse aminohappeid 2- ehk  $\alpha$ -aminohapeteks, 3- ehk  $\beta$ -aminohapeteks jne. Bioloogiliselt tähtsad on  $\alpha$ -aminohapped, mis esinevad valkude koostises.

Kõigis  $\alpha$ -aminohapetes (välja arvatud aminoetaanhape) on asümmeetriline süsinikuaatom.



L(+) – alaniin

D (-)-alaniin

Samuti nagu süsivesikute puhul, tähistavad tähed L ja D aminohappe kuuluvust L- või D-ritta, (+) ja (-) näitavad optilise pöörde suunda. Etaloniks aminohapete struktuuri võrdlemisel on võetud 2-hüdroksüpropaanhape (piimahape); selle optiliste antipoodide struktuur on omakorda kindlaks määratud L- ja D-glütseriinaldehüüdi järgi.

Valkude ja enamiku looduslike ainete koostisse kuuluvad aminohapped on L-ühendid. D-aminohappeid esineb suhteliselt harva, näiteks mõningate antibiootikumide koostises.

D- ja L-ritta kuuluvate aminohapete füsioloogiline toime on erinev. Enamik L-aminohappeid on maitsetult magusad, D-aminohapped aga on kas mõru maitsega või maitseta ained.

D-aminohapped on ratsemaadid. Ratsemaatide lahustamisel optilisteks antipoodideks kasutatakse keemilisi, mikrobioloogilisi, kõige enam aga ensümaatilisi meetodeid.

L-aminohapped annavad paljusid karboksüülhapetele iseloomulikke reaktsioone. Nad moodustavad soolasid, estreid, amiide ja happehalogeniide. Estrite, amiidide ja halogeniidide moodustumisel reageerib dissotsieerumata karboksüülrühm, mille tõttu need reaktsioonid toimuvad aminohapetega raskemini kui alifaatsete hapetega.

## 21.2. Polüpeptiidid ja valgud

### Valkude omadused. Klassifikatsioon

Kõik loom- ja taimorganismid sisaldavad valke, kuid eriti tähtis ja mitmekesine on valkude osa loomorganismide elutegevuses. Valkudel on siin täita väga mitmesugused ülesanded. Valgud on tugiaineteks (luud, kõhred), kattedekedeks (nahk, küüned), nad esinevad veres, lihaskoes, siseorganites. Valkude hulka kuuluvad ensüümid, mõned hormoonid, antibiootikumid jne.

Valgud ja nende koostises esinevad aminohapped moodustuvad taimedes anorgaanilistest lämmastikuühenditest (nitraatidest, ammooniumi sooladest), kusjuures valgusünteesist võtavad osa ka mitmed teised elemendid (P, S, Fe, Mg). Taimed suudavad omastada ka õhulämmastikku.

Inim- ja loomorganismid saavad valmis aminohappeid toidu või sööda koostises ning sünteesivad neist endale vajalikke valke. Osa aminohappeid on inim- või loomorganism suuteline ka ise sünteesima.

Valgud on  $\alpha$ -aminohapete biopolümeerid. Valkude hüdrolyüüsi lõppsaadusteks on  $\alpha$ -aminohapped. *Lihtvalgud* ehk *proteiinid* koosnevad ainult  $\alpha$ -aminohapetest. Seevastu *liitvalgud* ehk *proteiinid* sisaldavad ka teiste orgaaniliste ja anorgaaniliste ühendite molekulide jääke. Proteiidide hüdrolyüüsimisel saadakse aminohapete kõrval fosforhapet, sahhariide, nukleiinhappeid jne.

Valkudel on suur molekulmass ( $10^4$ - $10^7$ ). Nad sisaldavad süsiniku, vesiniku, hapniku ja lämmastiku kõrval tavaliselt veel väävlit, fosforit ja mõningaid teisi elemente. Suhteliselt püsiv on lämmastiku sisaldus (keskmiselt 16%). Vees moodustavad paljud valgud ainult kolloidlahuseid, millest nad sadestuvad soolade kontsentratsiooni suurendamisel, raskmetallide soolade või orgaaniliste lahustite lisamisel, soojendamisel. Valkude mittepöörduvat sadestumist nimetatakse kalgendumiseks, koaguleerumiseks ehk denatureerumiseks.

**Proteiinid** (lihtvalgud) võib jaotada rea iseloomulike omaduste põhjal mitmeks alarühmaks:

1. *Albumiinid* lahustuvad kergesti vees, kalgenduvad soojendamisel, on neutraalsed ained, soolalahuste mõjul sadestuvad suhteliselt raskesti. Albumiine leidub munades (munavalgevalk), vereseerumis, lihaskoes, piimas. Albumiin esineb piimas koos teise valgu – kaseiiniga; piimanahk koosneb põhiliselt albumiinidest.
2. *Globuliinid* ei lahustu vees, kuid lahustuvad väga lahjades soolalahustes. Suurema kontsentratsiooniga soolalahuste mõjul sadestuvad uuesti, kusjuures see kontsentratsioon on väiksem kui albumiinide sadestumisel. Globuliinid on väga nõrgad happed. Esinevad sageli koos albumiinidega (munades, veres, lihaskoes). Ka paljud taimsed valgud koosnevad globuliinidest.
3. *Histoonid* on aluselised proteiinid, mille hüdrolyüüsimisel moodustub rohkesti diaminohappeid. Esinevad leukotsüütide ja erütrotsüütide nukleoproteiidides.
4. *Protamiinid* ei sisalda väävlit, on suhteliselt tugevate aluseliste omadustega, moodustavad hapetega kristallilisi soolasid. Protamiinid kuuluvad lihtsamate valkainete hulka. Esinevad näiteks kalade spermatoosoidide nukleoproteiidide koostises.
5. *Prolamiinid* on taimevalgud, mida eriti rohkesti leidub teraviljades. Märkimisväärne on nende võime lahustuda kuni 80%-lises alkoholilahuses. Prolamiinide tähtsamaid esindajaid on *gliadiin*, mis moodustab

peamise osa teraviljade lüvis. Lüvi sisaldumine jahus võimaldab jahu kasutada leivaküpsetamiseks. Teised lüvi koostisse kuuluvad valgud alkoholis ei lahustu.

6. *Skleroproteiinid* on lahustumatud valgud, milles koosnevad loomorganismide kattekoed. Neid leidub ka luustikus ja sidekoes. Skleroproteiinidest tuleks nimetada keratiini, kollageene, elastiini, fibroiini.

*Keratiin* on juuste, küünte, sarvede, sõrgade, sulgede ja naha pindkihi peamine koostisosa. Munakoosneb mineraalainest ja keratiinist. Kui mineraalosa lahustada happes, jääb järele pehme keratiinist koosnev kile. Keratiinist koosneb ka munakoorele järgnev õhuke nahk. Keratiin on väävlirikas valkaine, kuna ta sisaldab rohkesti tsüsteiini.

*Kollageenid* on loomorganismides väga levinud. Nendest koosneb sidekude, neid leidub ka kõhres. Selgrooliste loomade kondid sisaldavad anorgaanilisi aineid (kaltsiumfosfaati ja kaltsiumkarbonaati), rasva ja kollageene.

*Elastiin* kuulub kõõluste ja teiste elastsete sidekudede koostisse.

Toorsiidi niidid koosnevad valkainest *fibroiinist*, mis on kaetud liimaine *seritsiiniga*. Viimane kuulub samuti valkude hulka. Veega keetmisel vabaneb siid seritsiinist, mis läheb üle lahusesse.

**Proteiidid** (liitvalgud) jaotatakse neis esinevate prosteetiliste rühmade järgi järgmisteks alarühmadeks.

1. *Fosforproteiidid* sisaldavad prosteetilise rühma fosforhapet, olles seetõttu happeliste omadustega. Fosforproteiidide tähtsaimaks esindajaks on piimakaseiin. *Kaseiin* lahustub lahjades leeliselahustes, moodustades soolasid. Piimas esineb kaseiin kaltsiumsoolana. Teistest fosforproteiididest tuleks nimetada *vitelliini*, mis kuulub munakollase koostisse.
2. *Nukleoproteiidid* esinevad rakutuumas, tsütöplasma ja viirustes. Ettevaatlikul hüdrolyüsisel lõhustuvad nad valkudeks ja nukleiinhapeteks. Nukleiinhapped on väga keerulise ehitusega ained, koosnedes fosforhapest, pentoosidest ja pürimidiin- ning puriinalustest.
3. *Kromoproteiidide* prosteetilisteks rühmadeks on mitmesugused värvained. Verehemoglobiin näiteks koosneb valgust, globiinist ja värvainest heemist. Hemoglobiinil on suur tähtsus inimese ja loomade elus. Ta toimetab hapniku kopsudest kudedesse, reguleerib koos vereplasmaga vere pH väärtust ja süsihappegaasi ringlust. Vingugaasi toimel kaotab hemoglobiin oma võime hapnikku siduda. Sellega on seletatav süsinikoksiidi (vingugaasi) mürgisus.
4. *Glükoproteiidid* esinevad sageli loomorganismide limades, moodustades limanäärmetest, maksas, kõhunäärmes, soolestikus. Ka kõhred sisaldavad mitmeid glükoproteiide. Glükoproteiidid hüdrolyüsuvad valguks ja sahhariidideks.
5. *Lipoproteiidides* on liitvalgud seotud fosfatiididega (näiteks letsitiiniga). Lipoproteiide leidub munakollases.

## Peptiidside

Proteiini molekulis on aminohapped peptiidside —CONH— kaudu ühinenud polüpeptiidseks ahelaks.

Valkude bioloogilised funktsioonid on äärmiselt mitmekesised. Mõnedel valkudel on hormoonide omadused – nad reguleerivad organismide ainevahetusprotsesse (näiteks insuliin hoiab vere suhkrusisalduse püsiva). Teised valgud toimivad bioloogiliste protsesside katalüsaatoritena – ensüümidena. Ja lõpuks, osa valke kujutab endast bioloogilist ehitusmaterjali (näiteks kollageen sidekoes või keratiin juustes). Hemoglobiini osast hapniku ülekandjana oli juba eespool juttu. Mõnede verevalkude funktsioon seisab antikehade produtseerimises, mis põhjustavad organismi vastupanu haigestumistele. Geenide koostisosaks on nukleoproteiidid, mille kaudu antakse edasi rakusisest pärilikku informatsiooni. Normaalseks elutegevuseks peab inim- ja loomorganism peale vee ning anorgaaniliste soolade saama toidu näol valke, süsivesikuid, rasvu ja vähesel hulgal teisi orgaanilisi aineid.

Valgu keemiline süntees kujutab endast põhiliselt tähtsamate L- $\alpha$ -aminohapete sünteesi. Füsioloogiliste katsete abil on kindlaks tehtud, et mitte kõik 20 valgulist aminohapet ei pea toidus või söödas kindlasti esinema. Mõningaid aminohappeid on loomorganism suuteline sünteesima ise ketohapetest viimaste reageerimisel ammoniaagi või teiste aminohapetega. Seepärast jaotatakse aminohappeid asendamatuteks ja asendatavateks aminohapeteks.

### Asendamatud aminohapped

1. Valiin
2. Leutsiin
3. Isoleutsiin
4. Treoniin
5. Metioniin
6. Fenüülalaniin
7. Trüptofaan
8. Lüsiin
9. Histidiin

### Asendatavad aminohapped

1. Glütsiin
2. Alaniin
3. Glutamiinhape
4. Asparagiinhape
5. Seriin
6. Tsüstiin
7. Türosiin
8. Proliin
9. Hüdroksüproliin
10. Tsüsteiin
11. Arginiin

Asendamatute aminohapete puudumine toidu või sööda koostises põhjustab organismi haigestumist ja surma.

## 22. HETEROTSÜKLILISED ÜHENDID

Vastavalt orgaaniliste ühendite üldisele klassifikatsiooni skeemile moodustavad heterotsüklilised ühendid omaette rühma, erinedes karbotsüklilistest ühenditest selle poolest, et süsinikuaatomite kõrval võtavad siin tsüklite moodustamisest osa veel teiste elementide aatomid (nn heteroaatomid). Kõige sagedamini sisaldavad heterotsüklid N, O ja S aatomeid.

Kõige sagedamini esinevad viie- ja kuuelülilised heterotsüklid, mis võivad sisaldada ühte või mitut heteroaatomit.

Heteroaatomeid märgitakse nimetustes eesliidete *oksa-* (O), *tia-* (S), *asa-* (N) abil. Lihtsamate ühendite puhul kasutatakse tavaliselt triviaalnimetusi, millest mõnede tarvitamine on rahvusvahelise nomenklatuuri järgi lubatud.

Heterotsükliliste ühendite omadused ei sõltu mitte ainult heteroaatomite sisaldusest, vaid ka suurel määral tsüklites esinevatest sidemetest. Ainult lihtsidemeid sisaldavad heterotsüklilised ühendid sarnanevad üldiselt keemiliste ja füüsikaliste omaduste poolest vastavatele atsüklilistele ühenditele.

Kuid esineb veel teine, väga laialt levinud rühm heterotsükleid, mis sisaldavad konjugeeritud kaksiksidemeid. Sellist tüüpi ühendid meenutavad oma püsivuselt ja reageerimisvõimelt benseeni ja selle derivaate ning neid nimetatakse *heteroaromaatseteks ühenditeks*.

## 23. ALKALOIDID JA ANTIBIOOTIKUMID

### Alkaloidid

Mõiste "alkaloidid" pole väga rangelt piiritletud. Üldiselt nimetatakse alkaloidideks peamiselt taimeriigis esinevaid lämmastikku sisaldavaid heterotsüklilisi ühendeid, millel on tugev füsioloogiline toime inim- ja loomorganismidele. Leidub aga ka alkaloide, mis pole heterotsüklilised ühendid, näiteks efedriin.

Enamikul alkaloididest on väga keeruline struktuur.

**Reserpiin** on Indias ja Mehhikos kasvava taime **Rauwolfia** alkaloid, üks paremaid vererõhku alandavaid ravimeid. Tema struktuuri tegi kindlaks Schlitter, stereosuunitletud sünteesi viis 1960. aastal läbi Woodward. Nimelt sisaldab reserpiini molekul kuus asümmeetrilist süsinikuaatomit ja võib esineda 64 isomeerina, millest ainult üks (NB!) omab farmakoloogilist toimet.

Paljude taimeekstraktide raviv toime, aga samuti ka mürgisus olid tuntud juba väga ammu. Pärast **koniini** struktuuri kindlakstegemist 1886. aastal hakkas alkaloidide keemia jõudsalt sammul edasi arenema. Praeguseks on taimedest eraldatud ja põhjalikumalt uuritud juba üle kahe tuhande alkaloidi. Enamikku neist on saadud ka sünteetiliselt.

Alkaloidid on ilmselt taimse ainevahetuse saadused. Kõige rohkem alkaloidide sisaldavad kaheidulehelised taimed. Näiteks moonist on eraldatud 22 ühendit, tubakalehtedest 10 ühendit. Samal ajal ei sisalda näiteks roosid ühtegi alkaloidi. Seega pole alkaloidide levik taimeriigis sugugi ühtlane.

Tavaliselt esinevad alkaloidid – aluseliste omadustega ained taimedes õun-, sidrun- või oblikhappe sooladena. Nende saamine puhtal kujul on väga keeruline. Alkaloidide eraldamiseks taimedest kasutatakse peamiselt ekstraheerimist. Nn primaarne ekstrakt lahutatakse kaasaegses orgaanilises analüüsis mitmesuguste kromatograafiliste meetodite abil.

Kuna tavaliselt on ühe taimeperekonna alkaloidid enam-vähem ühesuguse struktuuriga, siis klassifitseeritakse alkaloidide üldreeglina nende botaanilise päritolu järgi (tungaltera alkaloidid, tubaka alkaloidid jne). Klassifitseerimine keemilise struktuuri järgi on liiga keerukas, seda kasutatakse harva.

Allpool vaatleme ainult üksikuid alkaloidide esindajaid, alates kõige lihtsamatest ühenditest.

**Hügriin** on alkaloid, mida saadakse Lõuna-Ameerikas kasvava kokapõõsa lehtedest. Hügriin on pürrolidiini (tetrahüdropürrooli) derivaat. Väikestes annustes on hügriin üldstimuleeriva toimega aine.

**Nikotiin** on tähtsaim tubaka alkaloid, mida tubakalehtedes on kuni 8%. Värvuseta vees lahustuv vedelik (kt 246°C). Nikotiin on väga mürgine, teda kasutatakse põllumajanduses puuteinsektitsiidina. Nikotiini molekul on moodustunud püridiini ja pürrolidiini mittecondenseerunud tuumadest.

**Koniin, 2-propüülpiperidiin** on vees raskesti lahustuv vedelik (kt 166°C). Sisaldub surmaputkes (*Conium maculatum*). Koniin on sekundaarne amiin, moodustab hapetega kristalseid soolasid. On väga mürgine ja ravimina teda seepärast ei kasutata.

**Atropiini** sisaldavad karumustikas, koerapöörirohi ja ogaõun. Kristalliline aine (st 115°C). Atropiin on samuti nagu kokaiin tropaani derivaat. Atropiini kasutatakse tema mürgisusele vaatamata meditsiinis pupille laiendava ainenä.

**Kokaiin** on kokapõõsa lehtede tähtsaim alkaloid, mille avastas Niemann 1859. aastal. Vees vähelahustuv kristalliline aine. Kokaiini kasutatakse meditsiinis lokaalse tuimestusvahendina. Ta on ka tugev narkootiline aine, mille kestev tarvitamine võib põhjustada kokainismi.

**Morfiin** (morfiim) on oopiumi umbes 25 alkaloidist tähtsaim (sisaldus oopiumis 10-18%). Vees raskelahustuv aine (st 254°C). Morfiin on fenantreenitsükli sisaldav ühend. Morfiini kasutatakse meditsiinis valuvaigistava vahendina. Kestev tarvitamine võib põhjustada narkomaaniat (morfinismi). Üks morfiini derivaate on laialt tuntud narkootikum heroiin.

**Kiniin** (hiniin) on vees raskesti lahustuv mõrudamaitseline aine (st 177°C), mida esmakordselt saadi kiinapuu koorest 1829. a. Tähtis malaariavastane ravim.

### Antibiootikumid

Antibiootikumideks nimetatakse mikroorganismide poolt produtseeritavaid orgaanilisi ühendeid, mis on suutelised hävitama teisi mikroorganisme või pidurdama nende elutegevust. Antibiootikumide kasutuselevõtmises ravimitena on suuri teeneid A. Flemingil ja H. Floreyl.

Tänapäeval kasutatakse suurt hulka antibiootikume edukalt mitmesuguste viiruslike infektsioonide ja teiste haiguste ravimisel. Nad mõjuvad juba väga väikestes, inimesele ja loomadele kahjututes kontsentratsioonides, olles välja tõrjunud paljusid varem kasutusel olnud mürgisemaid ravimpreparaate.

Laialdaselt on arenenud nn poolsünteetiliste antibiootikumide tootmine. Siia kuuluvad sellised suure tähtsusega antibiootikumid nagu penitsiliin, tetratsükliin, streptomütsiin ja teised. Selleks eraldatakse teatud viisil bakterikultuurist mikroorganismide poolt produtseeritav ühend, mille struktuur on aluseks antud antibiootikumile. Edasi viiakse orgaanilise sünteesi meetodite abil sisse vajalikud rühmad, nii et moodustub selle antibiootikumi lähedane analoog. Näiteks eraldati hallitusseene *Penicillium* kultuurist 6-aminopenitsilliinhape, millest edasi saadi poolsünteetilisi penitsilliine: ampitsilliini, metütsilliini, oksatsilliini, naftsilliini, kloksatsilliini ja teisi. Selline suur antibiootikumide valik on vajalik seoses uute bakteritüvede tekkimisega, mis on resistentsed juba ammu kasutusel olnud antibiootikumide suhtes. Antibiootikumide struktuur on tavaliselt väga keeruline; sageli kuulub molekulisse mingi hüdروgeenitud heterotsükkel.



## 24. BIOLOOGILISELT AKTIIVSED ORGAANILISED ÜHENDID

### Bioloogiline tasakaal ja inimene

Tsivilisatsiooni praeguse arengutaseme juures on inimese pealetung loodusele omandanud tohutu ulatuse, mistõttu bioloogilise tasakaalu taastamine ja säilitamine kujutab endast väga tõsist probleemi. Võitlus elukeskkonna saastumise vastu ei piirdu kaugeltki põllumajanduses kasutatavate keemiatõrjevahendite leviku pidurdamisega, vaid on kogu inimkonna tegevust haarav probleem.

Igal aastal antakse põldudele sadu miljoneid tonne väetisi, millest aga suur osa uhitakse sademetega veekogudesse. Viimastes paljuneb zooplankton, mis tarvitab ära vees lahustunud hapniku ja põhjustab kalade hävimist.

Vaatamata kõigile puhastusmeetmetele, satub jõgedesse ja meredesse sadu miljoneid tonne keemiatehaste ja põllumajandusettevõtete kahjulikke jääke. Mõnedes maades ei jätku juba praegu puhast joogivett.

Sünteesilised pesemisvahendid on praktiliselt välja tõrjunud looduslikest rasvadest valmistatavaid seepe. On aga selgunud, et veekogude ja pinnase bakterid, mis kergesti omastavad looduslikke paaris süsinikuaatomite arvuga rasvhappeid, ei suuda täielikult assimileerida sünteetilistes pesemisvahendites esinevaid paaritu süsinikuaatomi arvuga ja hargnenud süsinikuaahelaid. Nende ainete kontsentratsioon jõevetes ja rannikulähedastes meredes suureneb aastast aastasse.

Probleeme on radioaktiivsete ainete jääkidega.

Need näited bioloogilise tasakaalu rikkumise kohta ainuüksi keemiatööstuse arengu tulemusena annavad tunnistust, et keskkonnakaitse küsimused on tänapäeval üheks tähtsamaks, kogu inimkonda puudutavaks probleemiks.

Taime- ja loomakahjurite keemiline tõrje kujutab endast samuti loodusliku keskkonna aktiivset mõjutamist inimese poolt, mida tuleb teha arukalt, sest sellest põhjustatud kahju on hiljem väga raske heastada.

### Pestitsiidid

*Pestitsiidideks* nimetatakse taime- ja loomakahjustajate ning umbrohtude tõrjeks mõeldud keemilisi preparaate (ladina keelest *pestis* – taud, katk, *caedo* – tapan). Laiemas mõttes kuuluvad siia ka mitmesugused muud kasulikku toimet avaldavad preparaadid.

Pestitsiide võib nende kasutusala järgi jaotada seitsmeks rühmaks.

1. *Insektitsiidid* ehk putukamürgid, mida kasutatakse taimekahjurite ja parasiitide ning haiguste edasikandjate hävitamiseks.
2. *Fungitsiidid* on seenhaiguste tõrjeks kasutatavad taimekaitsevahendid. Kui insektitsiide või fungitsiide kasutatakse gaasi, auru või suitsuna, mis toimivad läbi putukate väliskesta või hingamisorganite kaudu, siis neid nimetatakse ka *fumigantideks*.
3. *Herbitsiidid* ehk keemilised umbrohutõrjevahendid.

Kõiki eelpoolnimetatud pestitsiide tuntakse üldiselt nn *mürkkemikaalidena*.

4. *Taimede kasvuregulaatoreid* käsitletakse nende tähtsuse tõttu herbitsiididest eraldi. Sellesse rühma kuuluvad *taimede kasvustimulaatorid* (ained, mis soodustavad seemnete ja taimede kasvu vahetult), samuti ka muud kasulikku toimet avaldavad ained nagu: *defoliandid*, mida kasutatakse koristuseelseks lehtede langetamiseks; *dessikandid*, mis soodustavad teraviljade koristamiselset kuivamist; *deflorandid*, mida kasutatakse liigsete õite ja sigimike eemaldamiseks.
5. *Insektorepellendid* on ained, mis kaitsevad loomi, inimesi, taimi ja ruume putukate eemalepeletamise teel.
6. *Insektoatraktandid* on -repellentide vastandid, putukaid ligimeelitavad (lõksumeelitavad) ained.
7. *Kemosterilisaatorid* on kahjulike organismide paljunemist pidurdavad ained.

Toime poolest jagunevad pestitsiidid söötmürkideks, puutemürkideks, hingamismürkideks ja süsteemseteks ehk taimesisesteks mürkideks. Viimased muudavad taimemahlad kahjuritele mürgisteks.

Pestitsiididelt nõutakse võimalikult väikest mürgisust kasulike loomade ja inimese suhtes. Väga ohtlikeks loetakse aineid, mille surmav annus (letaalne doos) katseloomadele on alla 200 mg/kg kehakaalu kohta.

Pestitsiididena kasutatakse mitmesuguseid nii anorgaanilisi kui ka orgaanilisi ühendeid.

### **Nukleiinhapped**

Nukleiinhapeteks nimetatakse kõrgmolekulaarseid heteropolümeere, mille elementaarühmid koosnevad fosforhappe, heterotsükliilise amiini ja sahhariidi jääkidest.

Nukleiinhapete koostisest annab kõige parema ülevaate hüdroolüüs, mis toimub kolmes põhiastmes:

nukleiinhape → nukelotiidid → nukelosiidid → sahhariidid + heterotsükliilised amiinid + fosforhape

Selle lõpptulemusena saadakse kolm ekvimolekulaarset fraktsiooni, mis sisaldavad fosforhapet, sahhariidi ja heterotsükliilisi amiine.

Seetõttu jaotatakse nukleiinhapped kahte tüüpi – *ribonukleiinhapeteks* (RNH / RNA) ja *desoksüribonukleiinhapeteks* (DNH / DNA).

Organismides esinevad nukleiinhapped koos valkudega, moodustades nukleoproteiide. Nende põhifunktsiooniks on geneetilise koodi edasiandmine ja valgu sünteesimine. Lisaks sellele reguleerivad nad veel mitmeid eluavaldusi nagu mälu, lihaste tegevus jmt.

### **Ensüümid**

Ensüümid on eritüübilised bioloogiliselt aktiivsed valgud, mis reguleerivad rakkudes, kehavedelikes ja seedetraktis toimuvate keemiliste reaktsioonide kiirust. Elu pole mõeldav ilma ensüümideta, sest ainult nende juuresolekul toimuvad organismi funktsioneerimiseks vajalikud reaktsioonid piisava kiirusega. Nii on valkude, sahhariidide ja rasvade hüdroolüüsiks väljaspool organismi vajalik kestev kuumutamine leelise või happe kontsentreeritud lahusega, seedetraktis toimub hüdroolüüs aga lühikese aja vältel umbes 37°C temperatuuril.

Ensüümid on väga spetsiifilised ja efektiivsed katalüsaatorid. Iga ainevahetusreaktsiooni etappi reguleerib oma kindel ensüüm, summaarset reaktsiooni aga terve ensüümisüsteem. Seetõttu sisaldub rakus sadu erinevaid ensüüme.

Ensüümi toimemehhanismi aluseks on **substraadi sidumine** ensüümi pinnal. Tekkinud liitumisprodukti keemilised sidemed korralluvad ümber ensüümi aktiivses tsentris asuvate *toimerühmade* mõjul. Reaktsioonis toimub korruga mitmete sidemete elektrontiheduse kooskõlastatud muutumine, s.t see kulgeb sünkroonselt ja **madala aktiveerimisenergiaga**. Seetõttu on ensüümikatalüsaatorid tavaliselt  $10^4 \dots 10^6$  korda efektiivsemad kui madalmolekulaarsed katalüsaatorid.

Paljudes ensüümides võib peale valgulise osa leida veel prosteetilise rühma. Kumbki nendest komponentidest eraldi olulist katalüütilist aktiivsust ei ilmuta ning ainult üheskoos muutuvad nad väga selektiivseks ja efektiivseks katalüsaatoriks – ensüümiks. Ensüümi valgulist komponenti nimetatakse *apoensüümiks*, mittevalgulist komponenti *koensüümiks*.

**Koensüümid** on tavaliselt kas *vitamiinid* või nendest pärinevad ühendid. Näiteks võtab sahhariidide oksüdeerimisest osa koensüüm riboflaviinfosfaati sisaldav ensüüm, riboflaviin kujutab endast aga vitamiini B<sub>2</sub>. Vahel kuulub koensüümi koostisse ka mõni sisenõre komponent – *hormoon* (kr. k *hormon* – liikumapanev). Sellise koensüümi kombineerumisel apoensüümiga moodustub harilikult eriti tõhus biokatalüsaator. Reaktsioonide kiirust reguleeribki organism põhiliselt hormonaalselt, ensüümiaktiivsuse kaudu.

### **Tähtsamad vitamiinid**

Vitamiinideks nimetatakse elutegevuseks absoluutselt vajalikke aineid, mida organism tarbib koos toitainete ja mineraalooladega (N. I. Lunin, 1881). Nende pikaajaline puudumine toidus viib kindlate sümptomidega ainevahetushäireteni, *avitamiinoosideni*. Enamikku vajalikest vitamiinidest suudavad sünteesida ainult taimed ja mikroobid.

Vitamiine klassifitseeritakse tavaliselt lahustuvuse alusel. Selle järgi võib kõiki põhilisi vitamiine jaotada rasvades lahustuvateks ja vees lahustuvateks.

**Rasvades lahustuvad vitamiinid (A, D, E, K jt)** on sageli mitmete lähedase struktuuriga ühendite kogumid. Organismis ladestuvad nad koos lipiididega, moodustades liikuva varu.

**Vees lahustuvad vitamiinid (B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>, B<sub>5</sub>, C jt)** on enamasti individuaalained. Organismis nad oluliselt ei salvestu ja nende varu peab pidevalt uuenema. Vees lahustuvate vitamiinide hulka kuulub enamik koensüümide põhikomponente.

**Vitamiin A** (*retinool*) kuulub karotinoidide hulka. Selle peamine loodulik vorm on vitamiin A<sub>1</sub>. Vitamiin A puudujääk põhjustab kasvu aeglustumist, suurendab vastuvõtlikkust mitmesugustele haigustele ja vähendab silma valgustundlikkust. Nimetatud vitamiini põhilised allikad on kalarasv, või, munakollane ja maks.

**Vitamiin D** kuulub steroolide hulka. Loomsetes produktides on tegemist 7-dehüdroksükolesteroolist moodustunud vitamiiniga D<sub>3</sub>. Vitamiini D puudujääk põhjustab rahhiiti. Teda leidub põhiliselt kalarasvas, piimas, munakollases ja maksas.

**Vitamiinile K** on iseloomulik 1,4-naftokinooni põhistruktuur. Kõige levinum on taimedes sünteesitav vitamiin K<sub>1</sub>. Vitamiin K puudujääk põhjustab vere hüübivuse vähenemist. Vitamiin K<sub>1</sub> leidub rohkesti spinatis, nõgeses ja kapsas.

**Vitamiini B<sub>1</sub>** ehk *tiamiini* molekul sisaldab metüleeniühendiga sidestatud pürimidiini- ja tiasoolituuma. Vitamiini B<sub>1</sub> vaegus põhjustab närvisüsteemi häireid ja krampe (beriberi tõbi). Inimesele on tähtsaim vitamiin B<sub>1</sub> allikas leib.

**Vitamiini B<sub>2</sub>** ehk *riboflaviini* põhistruktuuriks on flaviinituum. Sellega on ühendatud kaks metüülrühma ja redutseeritud riboosijääk. Vitamiini B<sub>2</sub> puudujääk põhjustab juuste väljalangemist, silmade haigestumist, lihaste nõrkust ja kehvveresust. Selle olulisemad allikad on pärm ja mitmesugused loomsed produktid (maks, munad, piim jmt).

**Vitamiin B<sub>5</sub>** ehk *nikotiinhape* (vitamiin PP) kujutab endast 3-püridiinkarboksüülhapet. Selle vaegus põhjustab apaatiat, mälu nõrgenemist ja unetust. Vitamiin B<sub>5</sub> esineb mitmesugustes loomsetes produktides, leivas, kartulis jm. Eriti rohkesti on teda riisi- ja nisusökladest.

**Vitamiin C** ehk *askorbiinhape* on 2-oksoguloonhappelaktoon. Selle vaegus põhjustab skorbuuti, tema vajadus on aga tunduvalt suurem kui teiste vitamiinide puhul (päevas umbes 1 mg · kg<sup>-1</sup>). Leidub värskes juur- ja puuviljas.

### Antiseptikud

Antiseptikuteks nimetatakse aineid, mis surmavad või kahjustavad mikroorganisme. Nende desinfitseeriv toime võib olla põhimõtteliselt kahesuunaline, sõltuvalt sellest, millisele raku komponendile nad toimivad. Osa kasutatavatest ainetest kutsuvad esile kõigi valkude denaturatsiooni. Niisugused on happed, oksüdeerijad, redutseerijad jmt. Teised ained toimivad spetsiifiliselt, mikroobi ensüümsüsteemi inaktiveerimise teel. Selle tulemuseks on, sõltuvalt kahjustuse ulatusest, mikroobi arengu peatumine või häving.

Mittemürgistes annustes kasutatakse antiseptikume **meditsiinilise** naha, limaskestade ja haavade desinfitseerimiseks, toiduainetetööstuses konservimisvahendina. Suuremates kogustes tarvitatakse neid **põllumajanduskahjurite** tõrjeks ja **ehituses** konstruktsioonipuidu kaitsmiseks. Põhilised orgaanilised antiseptikumid on fenoolid, aldehüüdid, sulfoonkloroamiidid, katioonaktiivsed detergendid ja mõned värvained. Tähelepanu väärib peroksüetaanhape CH<sub>3</sub>—COOOH, “Estosteriil 1” nimetuse all tuntud preparaadi toimeaine.

**Fenoolidest** on antiseptikumidena kasutusel *trikresool* (2-,3- ja 4-metüülfenooli segu), *tümool* (2-isopropüül-5-metüülfenool) ja *kloorksüleenool* (4-kloro-3,5-dimetüülfenool). Fenoolide tarvitamist piirab nende terav lõhn ja üldmürgisus. Neid kasutatakse segus seepidega, suurte pindade ja eriti määratud esemete töötlemiseks. Erandiks on kloorksüleenool, mis tänu meeldivale lõhnale ja väikesele üldmürgisusele sobib mitmete desinfitseerimisvahendite põhikomponendiks. Kasutatakse kirurgias, meditsiinilistes šampoonides, kreemides, seepides jne.

**Aldehüüdidest** on põhiliseks desinfitseerimisvahendiks metanaal. Teda kasutatakse põllumajanduses, kodumajapidamises ja meditsiinis kas vesilahusena (formaliinina) või polümeersel kujul. Metanaal kahjustab limaskestasid ja viimasel ajal on tema tarvitamist piiratud.

**Sulfoonkloroamiidide** hulgas on olulisemad kloramiin T (4-tolueensulfoonkloroamiidi naatriumsool) ja dikloramiin T (4-tolueensulfoondikloroamiid). Nende ühendite toime põhineb monohapniku tekkimisel reaktsioonis veega.

Seetõttu kasutatakse klooramiine põhiliselt vee desinfitseerimiseks, kuid diklooramiin T sobib ka haavade töötlemiseks (ei denatureeri valke).

**Katioonaktiivsed detergendid** on lõhnata, maitseta ja inimorganismile kahjutud, kuid tugeva bakteritsiidse toimega ained. Kasutatakse põhiliselt nahahaiguste ravimisel ja desinfitseerimisvahendina toiduainetööstuses, toitlustusettevõtetes jm.

Antiseptilise toimega **värvainetest** on olulisemad trifenüülmetaanil ja fenotiasiinil põhinevad ühendid. Nende aktiivsuse määrab alküülitud aminorühma olemasolu nagu näiteks *briljantröhelises* või *metüleensinises*. Need ühendid sobivad naha ja haavade desinfitseerimiseks, kuid väga intensiivse värvuse tõttu püütakse neid tavaliselt vältida. Täielikult pole see siiski õnnestunud, sest nad toimivad võrratult spetsiifilisemalt kui näiteks antibiootikumid.

### **Medikamendid**

**Süsivesinikud.** Süsivesinike tähtsus meditsiinis on üsna tagasihoidlik. Neid kasutatakse põhiliselt segude alusena, kuid nad takistavad toimeaine imendumist ja on nahalt raskesti kõrvaldatavad. Sellistest ainetest on olulisemad *vaseliinõli* (parafiinide segu, st alla  $-5^{\circ}\text{C}$ ) ja *vaseliin* (parafiinide segu, st alla  $37\text{...}50^{\circ}\text{C}$ ). Tsüklopropani kasutatakse uinutina kirurgiliste operatsioonide puhul.

**Halogeenderivaadid.** Halogeenderivaate kasutatakse põhiliselt uinutitena. Näiteks kloroform  $\text{CHCl}_3$  (triklorometaan) ja *halotaan*  $\text{CF}_3\text{CHClBr}$  (2-bromo—1, 1, 1-trifluoro-2-kloroetaan) – väga efektiivne, vähe toksiline ja tuleohutu ühend.

**Alkoholid ja fenoolid.** Alkoholid toimivad organismile narkootiliselt, kusjuures nende mõju väheneb hüdroksüülrühmade arvu kasvades. Fenoolide põhiline farmakoloogiline toime on antiseptiline ja nende mõju suureneb hüdroksüülrühmade arvu kasvades. Meditsiinis kasutatakse etanooli seedimist ja südamegevust stimuleeriva vahendina ning kompresside tegemiseks, mitmealuselisi alkohole välispidiste segude valmistamiseks. Ravimitena kasutatakse l-mentooli ja tripiinhüdraati.

**Aldehüüdid ja ketoonid.** Oksoühendid on oma toimelt analoogilised alkoholidega. Nad paralüüsivad kesknärvisüsteemi ja on kasutusel põhiliselt antiseptikumidena. Urotropiini (heksametüleentetramiini) on tarvitatud ka seespiselt. Gripiravimina kasutatud *kaltseks* on urotropiini ja kaltsiumkloriidi segu. Sünteetilist kamprit on kasutatud desinfitseeriva vahendina, *kloraalhüdraati*  $\text{CCl}_3\text{CH}(\text{OH})_2$  (2,2,2-trikloro-1,1,1-etaandiooli) rahustina.

**Happed ja hüdroksühapped.** Happed on üldiselt nõrgema füsioloogilise toimega kui hüdroksü- või oksoühendid. Kõige rohkem tuntakse aromaatsetel hüdroksühapetel põhinevaid preparaate. Nende tähtsamad esindajad on *aspiriin* ja *salool*.

Aspiriiniks nimetatakse 2-karboksüfenüületanaati (atsetüülsalitsüülhapet). See on ilma oluliste kõrvalmõjudeta põletiku- ja valuvastane ravim, mida kasutatakse neuralgia, endo- ja müokardiidi, ägeda reumatismi jmt korral.

Salooliks nimetatakse fenüül-2-hüdroksübenseenkarboksülaati (fenüülsalitsülaati). On kasutatakse seespiselt antiseptikumina ja ka ampullikestade valmistamiseks. Saloolkestaga ampullid ei lahustu maos, vaid alles sooltes.

**Aminoalkoholid ja -happed.** Aminoalkoholide ja -hapete derivaate kasutatakse põhiliselt närvisüsteemile toimivate vahenditena.

Atsetüülkoliinkloriid kujutab endast kvaternaarse ammoniumalkoholi koliini etanahappeestri soola. Atsetüülkoliinkloriidil on loomorganismile samasugune vererõhku alandav toime nagu *kolüülatsetaadil* (närvimpulsside põhiline looduslik vahendaja). Kasutatakse veresoonekonna ägeda ahenemise puhul.

Fenatsetiin on etanahappe N-asendatud amiid, mida saadakse 4-etoksüfenüülamiini (fenetediini) atsüülimisel. Kasutatakse palavikuvastase ja valuvaigistava vahendina.

Anestesiiniks nimetatakse 4-aminobenseenkarboksüülhappe etanooli etrit. Kasutatakse kokaiini asendajana kohalikuks tuimestamiseks. Ei tekita ravimisõltuvust.

Novokaiiniks nimetatakse dietüülaminoetüül-4-aminobenseenkarboksülaadi soola vesinikkloriidiga. On kestva toime ja vähesel toksilisusel kohalik tuimestaja.

**Sulfoonhapped.** Sulfoonhapete derivaatidest on olulised nn *sulfoonamiidpreparaadid*. Enamik sulfoonamiidpreparaate kujutab endast 4-aminobenseensulfoonamiidi derivaate. Nende toime põhineb võimel tõrjuda mikroorganismide ensüümsüsteemist välja 4-aminobenseenkarboksüülhape.

Kõige lihtsamaks sulfoonamiidpreparaadiks on asendamata 4-aminobenseensulfoonamiid, mida tuntakse *streptotsiidi* nimetuse all ja kasutatakse peamiselt haavade ravimisel. Kokkidest tekitatud infektsioonide puhul on üheks tõhusaks vahendiks *norsulfasool*.

**Heterotsüklilised ühendid.** Sünteetiliste heterotsükliliste ühendite meditsiinilised rakendused on väga mitmekesised. Füsioloogilise toime järgi kuulub nende hulka palavikuvastaseid ja valuvaigistavaid vahendeid, uinuteid, rahusteid ning bakteritsiidseid ravimeid. Oma struktuurilt põhinevad nad enamasti pürasoolil, pürimidiinil, kinoliinil, akridiinil või fenotiasiinil.

Pürasooli derivaatide hulgas on kõige olulisemad preparaadid, mille põhistruktuur vastab 1-fenüül-5-pürasoloonile. Selle 2,3-dimetüül derivaati tuntakse *antipüraniinina*, 2,3-dimetüül-4-dimetüülaminoderivaati *amidopüriinina* ehk *püramidoonina*. Neid on kasutatud palavikuvastase ja valuvaigistava ravimina.

Kinoliini ja akridiini derivaadid on tuntud suhteliselt spetsiifilise toimega bakteritsiidsete ravimitena. Malaaria ravis kasutatakse *plasmotsiidi* ja *akrihiini*.

Sünteetiliste ravimite kasutamise tagajärjel kujunevad aga nende suhtes püsivad malaariatekitajate tüved, mistõttu on uuesti tarvitusele võetud kiniin. Teistest kinoliini- ja akridiinituumaga ühenditest kasutatakse kõige laialdasemalt *atofaani* ja *rivanooli*. Atofaani tarvitatakse reumaravimina, rivanooli düsenteeria, angiini jmt. haiguste puhul.

Pürimidiinituumaga preparaatide kõige olulisema rühma moodustavad *barbituraadid*. Need on ühendid, mida võib vaadelda barbituurhappe (2,4,6-pürimidiintriooli) derivaatidena. Barbituraatide puhul on tegemist 5,5-dialküül-2,4,6-pürimidiintriooli või selle leelismetallisoolaga. Kõige tuntumad on *veronaal* ja selle naatriumsool *medinaal*.

Fenotiasiinil põhineb enamik rahustitest – *trankvillisaatoritest*. Erinevalt barbituraatidest mõjuvad need rahustavalt, kuid mitte uinutavalt. Seejuures toimivad fenotiasiinituumaga trankvillisaatorid niihästi perifeersele kui ka kesknärvisüsteemile ja tugevdavad mitmete teiste ravimite toimet.

## KASUTATUD JA SOOVITATAV KIRJANDUS

1. A. Talvik. Orgaaniline keemia, Tallinn 1996
2. I. Grandberg. Orgaaniline keemia, Tallinn 1979
3. S. Salomon. General, Organic and Biological Chemistry, 1987
4. S. Salomon. Introduction to General, Organic and Biological Chemistry, 1987