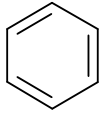


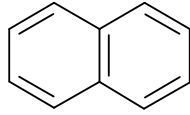
VII. AROMAATSED ÜHENDID EHK AREENID. ALUSE JA HAPPE TUGEVUS

MÕISTE JA NOMENKLATUUR

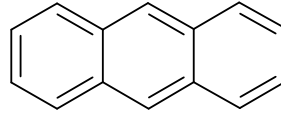
Aromaatsed süsivesinikud on kitsamas mõistes ühendid, mis sisaldavad **benseenituuma**, see tähendab kuuest süsiniku aatomist moodustunud tasandilist tsüklit.



benseen



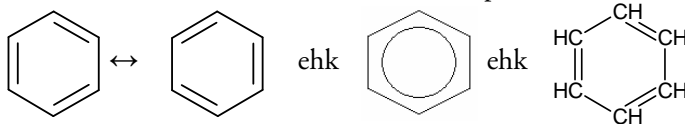
naftaleen



antratseen

BENSEENI ERIPÄRA

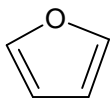
Benseeni C_6H_6 stuktuurivalemiks pakkus saksa keemik August Kekule tsükloheksatrieeni. On kindlaks tehtud aga, et benseen on oletatavast tsükloheksatrieenist **püsivam**. See on tingitud benseeni erilisest struktuurist: nimelt on toimunud süsiniku aatomite vahel sidet andvate π -elektronide **delokalisatsioon** ehk laialijaotumine (-määrimine). Seetõttu on süsinikevahelised sidemed justkui **poolteistkordsed** ning moodustunud on **ühine π -elektronsüsteem**, mis paikneb **tsükli tasapinnast üleval ja all**.



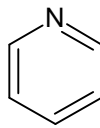
AROMAATSUSE MÕISTEST LAIEMALT

Aromaatsus eeldab laiemalt tasandilistest süsiniku või teiste elementide (näiteks hapniku, lämmastiku) aatomitest moodustunud püsivat tasapinnalist tsüklit. Sellisel juhul on moodustunud tervet tsüklit hõlmav π -elektronide **pilv**. Aromaatsete ühendite üldnimetus on **areenid**.

Benseeni tsükkel on tuntuim **aromaatne tsükkel ehk aromaadne tuum**. Olgu aga rõhutatud veel kord, et aromaadne tsükkel võib sisaldada ka teiste elementide aatomeid, kui need on tasandilised. Selliseid ühendeid nimetatakse **heterotsüklilisteks aromaatseteks ühenditeks**. Näiteks hapnikku sisaldav furaan ja lämmastikku sisaldav püridiin.



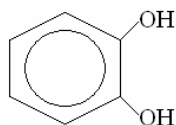
furaan



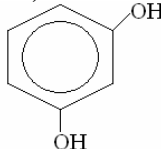
püridiin

ISOMEERIA

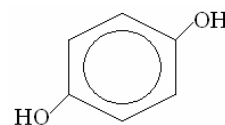
Areenidel esineb asendiisomeeria. Võrdle ja uuri dihüdroksübenseeni isomeere:



1,2-dihüdroksübenseen ehk **orto**-dihüdroksübenseen ehk *o*-dihüdroksübenseen



1,3-dihüdroksübenseen ehk **meta**-dihüdroksübenseen ehk *m*-dihüdroksübenseen



1,4-dihüdroksübenseen ehk **para**-dihüdroksübenseen ehk *p*-dihüdroksübenseen

FÜÜSIKALISED JA FÜSIOLOOGILISED OMADUSED

Aromaatsed süsivesinikud on vedelikud või kristalsed ained, mis on **vähepolaarsed** ning ei lahustu vees. Nad **lahustuvad mittepolaarsetes lahustites**, nagu süsivesinikes ja eetrites. **Benseen** ise on spetsiifilise lõhnaga **hea lahusti** vähepolaarsetele ühenditele (nt **rasvad**, vaigud).

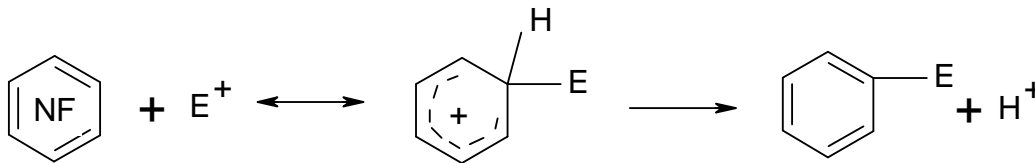
Aromaatsel süsivesinikel on **narkootiline toime** ning põhjustavad sissehingamisel krampe ja isegi äkksurma. Vedelad areenid tungivad kergesti läbi naha. Samas on paljud aromaatsed tuuma sisaldavad ühendid, nagu bensoehape ja aspiriin, aga võrdlemisi ohutud.

AREENIDE KEEMILISED OMADUSED

Kuivõrd aromaatsed ühendi π -elektronipilv ulatub **tsükli tasandist välja**, siis on ta **nukleofiilne reaktsoonitsenter** ja kergesti kättesaadav elektrofiilidele.

Erinevus küllastumata ühendites ilmneb aga tõsiasjas, et elektrofiili ühinemisel tekkinud elektrofiilne tsepter ehk **positiivne laeng ei jää pidama ühe kindla süsiniku juurde**. Ta **jaotub** hoopis **ühtlaselt tsükli kõigi ülejäänud aatomite vahel** ning seepärast ei saa nukleofiil kuidagi ühineda. Niisiis antakse laeng ära hoopis **vesinikiooni ehk prootoni väljaviskamisega** aromaatses tuumast.

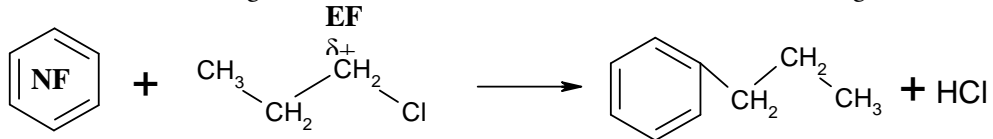
Kokkuvõttes toimub areenides aromaatses tuumas niisiis **elektrofiilne asendusreaktsioon**. Sellise asendusreaktsiooni korral ei lähe kaduma aromaatsed tuuma eriline stabiilsus.



BENSEENI REAKTSIOONID

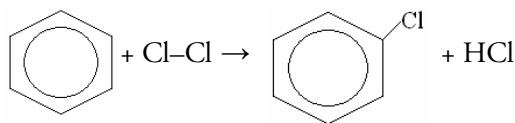
- **reaktsioon halogeenuhendiga – alküülimine**

○ benseen + halogeenuhend → alküülasendatud benseen + vesinikhalogeniid



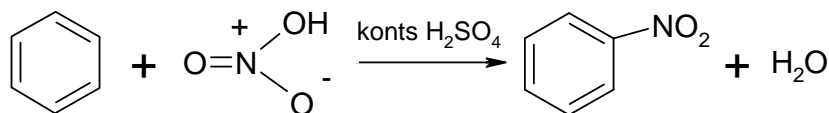
- **reaktsioon halogeeninga – halogeenimine**

○ benseen + halogeen → halogeenasendatud benseen + vesinikhalogeniid



- **reaktsioon lämmastikhappega – nitreerimine**

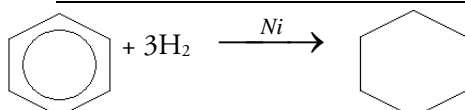
○ benseen + lämmastikhape → nitrobenseen + vesi



Maksab tähele panna, et ükski eelpool näitena toodud reagentidest **pole päris korralik elektrofiil**. Seepärast on tarvis kasutada **katalüsaatorit**, et see tekitada. Nitreerimisel olgu selleks vesinikioon **kontsentreritud väävelhapest**, alküülimisel ja halogeenimisel aga **AlCl₃**.

Benseen võib reageerida ka vesinikuga. See on hüdrogeenimine ehk vesiniku liitmine ja toimub katalüsaatori manulusel.

○ benseen + vesinik → tsükloheksaan (aromaatsuse kadu)



HAPETE JA ALUSTE MÕISTE ÜLDISTAMINE

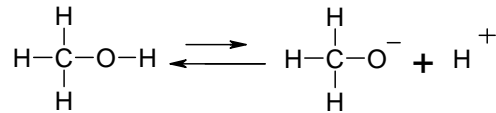
Happed on ained, mis võivad loovutada **prootoni** ehk vesinikiooni H^+ ; nt $HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$

Alused on ained, mis võivad siduda **prootoni** ehk vesinikiooni H^+ ; nt naatriumhüdroksiidi hüdroksiidioonid OH^- seovad prootoneid H^+ , mille tulemusena saame vee H_2O .

HAPPED ORGAANIKAS, NENDE SUHTELINE TUGEVUS

Õpitud orgaanilistest ühenditest võivad hapetena käituda **alkoholid**. Meenutame:

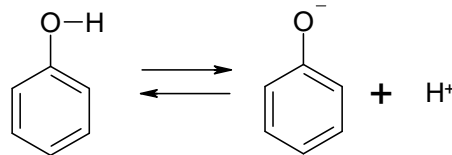
Alkohol võib käituda kui **väga nõrk hape**, loovutades vesinikiooni ehk prootoni H^+ .



metanool metanolaatioon vesinikioon

Metanooli jagunemisel ioonideks ehk prootoni loovutamisel ehk käitumisel happena tekivad metanolaatioon ja vesinikioon. Metanolaatioon on negatiivse laenguga ebastabiilne tugev nukleofiil (meenutagem nukleofiilset asendust halogeenuhendite korral) ja tugev alus ning seob ladusalt positiivse vesinikiooni ja annab niiviisi tagasi metanooli. Seepärast on **alkoholi jagunemine ioonideks raskendatud** ja alkohol on väga nõrk hape

Fenoolid, nt hüdroksübenseen, võivad käituda ka hapetena.

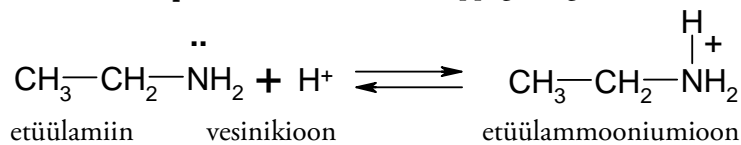


fenool fenolaatioon vesinikioon

Fenooli dissotsiatsioonil tekkiva fenolaatiooni hapnikul olev negatiivne laeng (üleliigne elektronpaar) on haaratud aromaatses tuuma ühisesse π -elektronide pilve. Seega on fenolaatioon stabiliseeritud, ta on nõrgem nukleofiil ja alus kui tavaline alkoholaatioon ega soovi nii hoolega vesinikiooni tagasi liita. Niisiis on **fenoolid märgatavalt tugevamad happed** kui alkoholid, sest neist moodustunud anioon on püsivam.

ALUSED ORGAANIKAS, NENDE SUHTELINE TUGEVUS

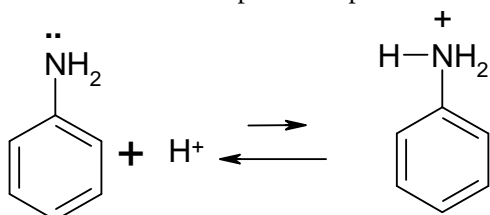
Õppisime, et **amiinid** on orgaanilised alused. Amiinide molekuli **lämmastiku** aatomil (nukleofiilil) on **vaba elektronpaar**, mille abil võivad happega reageerimisel siduda prootoni ehk vesinikiooni:



etüülamiin vesinikioon etüülammooniumioon

Amiinid käituvad alusena võrdlemisi ladusalt: lämmastiku elektronpaar on vabalt kättesaadav, et sinna võiks liituda vesinikioon ehk prooton.

Aromaatsed amiinid on aga nõrgemad alused kui tavalised alküülamiinid, sest aromaatses amiinide aminorühma lämmastikul olev vaba elektronpaar on samuti haaratud aromaatses tuuma π -elektronsüsteemi. Seepärast on prootoni sidumine raskendatud (elektronpaar pole enam nii vaba!).



aminobenseen vesinikioon fenüülammooniumioon