

Heige Peets Konserveerimiskeemia
10.02.2006

Eesti Kunstiakadeemia
Restaureerimisteaduskond Muinsuskaitse ja restareerimise eriala
Õppeaine: **Konserveerimiskeemia**
Õppejõud: Heige Peets
Ennistuskoda Kanut, tel 6 44 25 63, 52 97142
heige.peets@evm.ee

Materjalide vananemine : hüdrolüüs ja oksüdatsioon

Loeng: **14.02.2006**

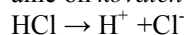
Polaarsed ühendid ja polaarsed orgaanilised reaktsioonid.

Kordamiseks

Elektrolüütiline dissotsiatsioon
Elektrolüüdid ja mitteelektrolüüdid
Vee, hapete, aluste dissotsiatsioon
Soolade hüdrolüüs
Vahetusreaktsioonid elektrolüütilise dissotsiatsiooni seisukohalt.
Orgaaniliste ühendite hüdrolüüs.

• **ELEKTROLÜÜTILINE DISSOTSIATSIOON**

Elektrolüütilise dissotsiatsiooni all mõistetakse **hüdratiseeritud ioonide** moodustumise protsessi lahuses. HCl (vesinikkloriid) lahustumisel vees tekivad ioonid. HCl molekulis endas ei ole ioone, sest aine on *kovalentse sidemega* ühend.



Neutraalsest molekulist või ioonikristallist (anorgaanilised soolad) lahusesse dissotsieeruvate positiivsete ioonide laengute üldarv võrdub negatiivsete ioonide laengute üldarvuga- **vesilahus jääb elektriliselt neutraalseks**

Aineid, mis dissotsieeruvad vesilahustes ioonideks nim. **elektrolüütideks:**

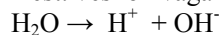
- happed
- alused
- soolad

Ained, mis ei dissotsieeru ioonideks nim. **mitteelektrolüütideks:**

- dest. vesi
- orgaaniliste ainete vesilahused (suhkur, alkohol jt)

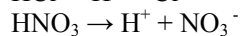
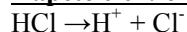
Vee elektrolüütiline dissotsiatsioon

Dest. vesi on väga nõrk elektrolüüt. 556 miljoni vee molekuli kohta dissotsieerub üks molekul vett.



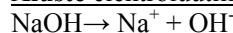
Tekib võrdne arv **vesinik-** ja **hüdroksiidioone**

Hapete elektrolüütiline dissotsiatsioon



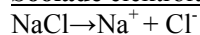
Hapete dissotsiatsioonil eralduvad lahusesse **vesinikioonid**.

Aluste elektrolüütiline dissotsiatsioon



Vesilahustuvad hüdroksiidid annavad lahusesse **hüdroksiidioone**.

Soolade elektrolüütiline dissotsiatsioon



Vesilahustuvad soolad moodustavad lahusesse **metalli katioonid** ja **happejäägi anioonid**.

Vahetusreaktsioonid elektrolüütilise dissotsiatsiooniteooria seisukohalt

Vahetusreaktsioonid kulgevad lõpuni siis, kui üks reaktsioonisaadustest on:

- rasklahustuv ühend – sade (lahustuvuse tabel)
- gaas
- vesi
- kompleksühend

• **HÜDROLÜÜS**

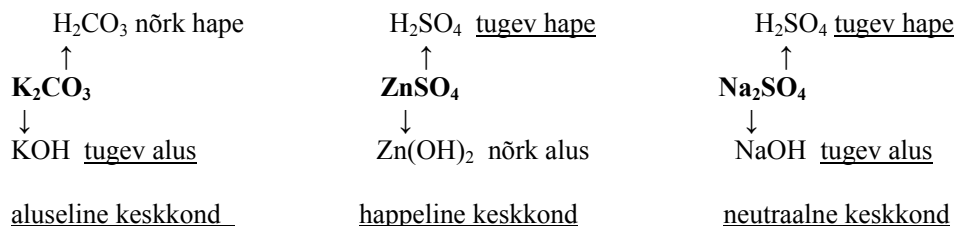
Hüdrolüüs on **keemilise ühendi lagunemine vee toimel**.

Seega **vahetusreaktsioon** aine ja vee vahel, kus aine koostisesse kuuluv aatom või aatomirühm asendatakse veest pärineva rühmaga (H^+ OH^-).

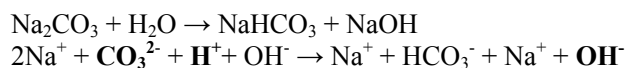
• **Soolade hüdrolüüs**

Vees lahustuvate soolade dissotsiatsioonil moodustunud ioonid reageerivad vee **vesinik-** ja **hüdrosiid**ioonidega, mille tulemusena üks nendest ioonidest jääb ülekaalu ja vastavalt muutub lahuse keskkonna reaktsioon **aluseliseks** või **happeliseks**. (pH mõiste)

Et otsustada, missugune on lahuse keskkond tingituna soola hüdrolüüsist, **tuleb lähtuda seda soola moodustunud happe ja aluse tugevusest**. Keskkonna iseloomu määrab see hape või alus, kumb neist on tugevam elektrolüüt:

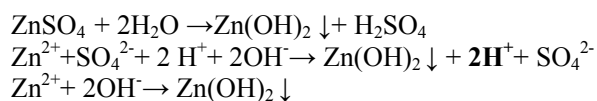


1. Nõrgast happest ja tugevast alusest moodustunud sool



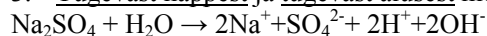
lahuses olevatest ioonidest reageerivad omavahel $H^+ + CO_3^{2-} = HCO_3^-$ ja lahuses tekib **aluseline** reaktsioon (OH^-)

2. Tugevast happest ja nõrgast alusest moodustunud sool



Hüdrolüüsunud soola lahusel on **happeline** reaktsioon (H^+)

3. Tugevast happest ja tugevast alusest moodustunud sool



Hüdrolüüsi ei toimu, sest tugev hape ja tugev alus dissotsieeruvad mõlemad väga hästi ja ei teki võimalust vähedissotsieeruvate ühendite tekkeks (vahetusreaktsiooni toimumise tingimus).

Kuna hüdrolüüsi ei teki on nende soolade lahused **neutraalsed**.

Heige Peets Konserveerimiskeemia
10.02.2006

Keemilise sideme **polaarsust** iseloomustab aatomite *elektronegatiivsuse* erinevus: mida suurem see erinevus on, seda **polaarsem** on side. Kuid siiski on nii ,et kõik molekulid, isegi inertgaaside omad, omavad aeg-muutuvaid dipoolmomente, mis sõltuvad elektronide asendist konkreetsel momendil. Sellised muutuvad dipoolmomendid keskmistuvad küll nulliks, aga tekitavad molekulide vahel tõmbejõude- nn dispersiooni jõude (intermolekulaarsed jõud: **vesinikside, dipooljõud, van der Waalsi jõud**).

Elektronpaari nihkumise tulemusena omandab elektronegatiivsema elemendi aatom väikese negatiivse osalaengu (δ^-), elektropositiivsema elemendi aatom aga positiivse osalaengu (δ^+).

Osalaengute jaotus funktsionaalrühmades (täiendame loengus)

<i>Ühendi tüüp</i>	<i>Üldvalem</i>	<i>Funktsionaalrühma Struktuur</i>
--------------------	-----------------	--

Alkeen	R-CH=CH-R'	
--------	------------	--

Alkohol	R-OH	
---------	------	--

Aldehüüd	R-CHO	
----------	-------	--

Ketoon	R-CO-R'	
--------	---------	--

Karboksüülhape R-COOH

Eeter	R-OR'	
-------	-------	--

Ester	R-COO-R'	
-------	----------	--

Amiin	R-NH ₂	
-------	-------------------	--

Halogeenühend	R-Hal	-
---------------	-------	---

Alküülrühmad R ja R' võivad olla nii ühesugused kui erinevad
Alküülrühma all mõeldakse alkaanist pärit asendusrühma, mille nimi moodustub vastava alkaani sõnatüvele lõpu-**üül** lisades.

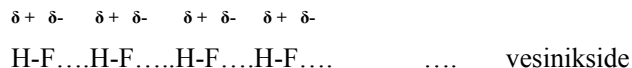
näide:

metaan CH₄ ; vastav alküülrühm - CH₃ metüül
etaan C₂H₆ C₂H₅ etüül

.....
jne. tüviühendist lähtuvalt

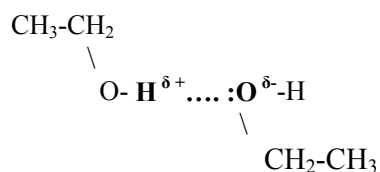
Elektronegatiivsusest on tingitud molekulide vaheline tõmbejõud - **vesinikside**. Vesinikside esineb ainult vesiniku aatomeid sisaldavate molekulide vahel.

Näiteks HF, H₂O, NH₃. Siin on vesiniku aatomi ainus elektron tõmmatud elektronegatiivsema elemendi aatomi poole, mistõttu see omandab väikese negatiivse osalaengu, vesiniku aatomile jääb aga väike positiivne osalaeng.

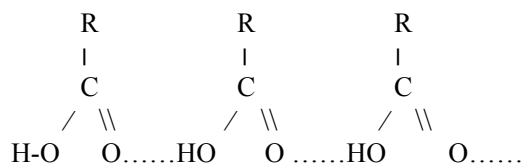


Vesiniksideme nimetus tuleneb sellest, et vesiniku aatomite abil seotakse molekulid üksteisega: moodustuvad *assotsiaadid* (vedelas ja tahkes olekus esineb vee molekulide vahel vesinikside).

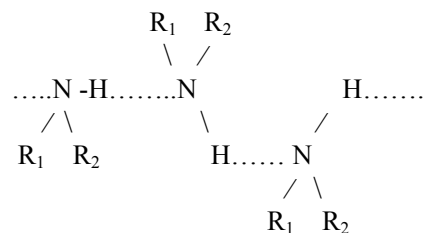
- vesiniksidemed alkoholi molekulide vahel



- karboksüülhappe molekulide vahel



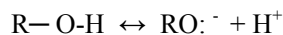
- amiini molekulide vahel (amiinid saadakse NH₃-st, üldvalem R₁-NH-R₂)



Alkoholid, aldehüüdid, ketoonid, karboksüülhapped jms erinevad füüsikaliste ja keemiliste omaduste poolest sama süsinikuarvuga alifaatsetest ja aromaatsetest süivesinikest (alkaanid, alkeenid, benseen jms).

See on seletatav eelnimetatud *ühendite* funktsionaalrühmade **polaarsusega**, mis põhjustab nende keemilise aktiivsuse ja erinevad füüsikalised omadused.

- **Alkoholide** funktsionaalrühmaks on hüdroksüülrühm – **OH**



alkoholi dissotsiatsioonil tekivad **alkoksiid**ioon ($RO:^-$) ja H^+ (vesinik-) katioon e -prooton

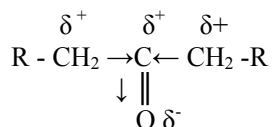
Alkoholid on tunduvalt väiksema lenduvusega, neil on kõrgemad sulamis- ja keemistemperatuurid ja nad lahustuvad vees paremini kui vastavad *süsivesinikud* (lahustuvus väheneb ühendi molekulmassi suurenemisel e. alküülradikaali (-R) pikenemisel).

Tavalisel temperatuuril on alkoholide molekulid vesiniksidemete tõttu assotsieerunud (vt eespool) ning aurufaasi üleminekuks on sidemete lõhustamiseks vaja kulutada täiendav hulk energiat- siit nende kõrgem keemistem. võrreldes vastavate süsivesinikega. Teiselt poolt põhjustab selline assotsieerumine molekulmassi suurenemise, millega kaasneb lenduvuse vähenemine.

Alkoholide madalamad homologid moodustavad vee molekulidega kergesti vesiniksidemeid ja sellest ka nende hea lahustuvus. Süsinikuaehela pikenedes hüdroksüülrühma mõju alkoholide omadustele väheneb ja lahustuvus vees väheneb kuid alkoholide lahustuvus süsivesinikes suureneb, sest siin pääseb mõjule süsivesinikradikaal.

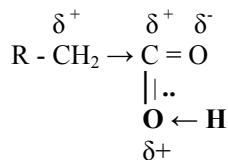
- **Aldehüüdid** ja **ketoonid** sisaldavad funktsionaalse rühmana karbonüülrühma – **C = O**

Kuna aldehüüdid ja ketoonid annavad palju ühiseid reaktsioone, siis vaadeldakse neid ühtse ühendite klassina. Hapnik on süsinikust **elektronegatiivsem** ja liiguvad π - sideme elektronid on karbonüülrühmas nihkunud hapniku suunas. See suurendab elektronitihedust hapnikuaatomil, põhjustades teatud δ^- ja vähendab elektronitihedust süsinikuaatomil, millel tekib teatud δ^+ . C=O - sideme polarisatsioon kutsub esile ka kõrval asetsevate süsinik-süsiniksidemete δ -elektronide nihkumise.



- **Karboksüülhapped** sisaldavad karboksüülrühma - **COOH**

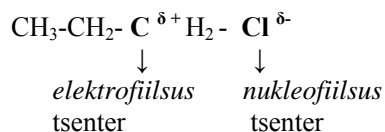
Võrreldes aldehüüdide ja ketoonidega on karboksüülhapetes karbonüülne kaksikside palju tugevamini polariseerunud seoses hüdroksüülrühma hapnikuaatomi vaba elektronpaari täiendava ligitõmbamisega.



sellega nõrgeneb tunduvalt side O -H hüdroksüülrühmas ja muutub kergemaks vesinikuaatomite lõhmunine prootonina H^+ . Vähenatud elektronitiheduse (δ^+) tekkimine karboksüülrühma süsinikuaatomil nihutab viimase suunas kõrvaloleva sideme C-C δ - elektrone, nii et ka α - süsinikuaatomil karboksüülhappe molekulis väheneb elektronitihedus ja moodustub teatud positiivne laeng δ^+ (samuti nagu aldehüüdide ja ketoonide puhul).

Kõikides **polaarsetes** orgaanilistes ühendites reageerivad ühes molekulis olevad negatiivsed osalaengud (**nukleofiil**) teises molekulis olevate positiivsete osalaengutega (**elektrofiil**) ja selle tulemusel moodustuvad sidemed reageerivate osakeste vahel.

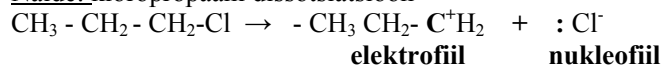
Näide: osalaengud halogeenuhendis kloropropan $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$



Nukleofiilil on vaba elektronpaar ning **elektrofiilil** selle paigutamiseks vaba orbitaal.

Nukleofiil ja elektrofiil on vastandlikud osakesed, mis võivad tekkida neutraalse molekuli ioonilisel dissotseerumisel:

Näide: kloropropani dissotsiatsioon



POLAARSED REAKTSIOONID kulgevad reaktsioonitsentrites, kuhu ühineb reageeriv osake: *nukleofiilsustsentrile* elektrofiil ja *elektrofiilsustsentrile* nukleofiil.

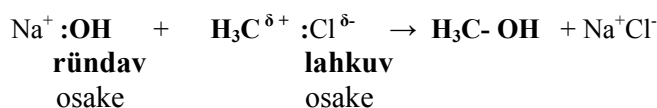
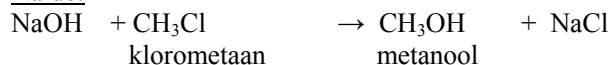
- **Nukleofiilsed asendusreaktsioonid**

Elektrofiilsustsentriil tõrjub tugevam nukleofiil nõrgema nukleofiili välja.

Tugevad nukleofiilid: hüdroksiidioon (:OH^-), alkoksiidioon (:OR^-), tsüaniidioon (:CN^-), amiinid (:NH_2^-)

Nõrgad nukleofiilid: karboksüülhappe anioonid R-COO^- , halogeniidioonid :Hal^- , vesi H_2O , alkoholid R:OH

Näide:



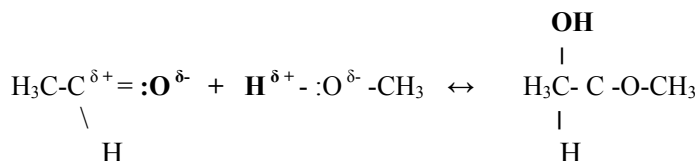
- **Nukleofiilsed liitumisreaktsioonid**

Toimub nukleofiili liitumine karbonüülrühma süsiniku juures olevale elektrofiilsele tsentrile.

Liitumist võib vaadelda kahes astmes:

- 1) esiteks reageeriva ühendi nukleofiilse osa liitumine elektrofiilsustsentrile (süsiniku aatomile) karbünüülrühmas, kusjuures katkeb üks süsiniku ja hapniku aatomivahelisest sidemest
- 2) **seejärel ühineb** tekkinud vaba valentsiga reageeriva molekuli elektrofiilne osa.

Näide:



Näide:

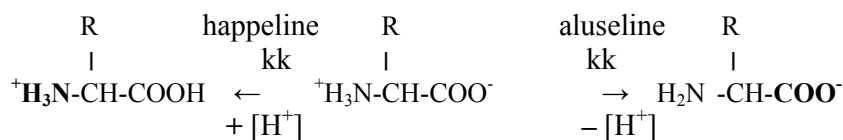
Valgu molekuli moodustumine

Aminohape on kindla keemilise ehitusega, mis koosneb happelisest karboksüülrühmast (- COOH) ja aluselisest amino(-NH₂) rühmast; kuid erinevus on neis sisalduvates alküülrühmades (R)



Selline ehitus annab aminohapetele *amfoteersed* omadused. Külgahelad (R), mis koosnevad ainult süsinikust ja vesinikust on mittepolaarsed, karboksüül- ja aminorühmad aga **polaarsed**.

Aminohapete dissotsiatsioon erineva pH korral: happelises keskkonnas on ülekaalus aminohappe aluselised omadused (vesinikioonide sidumine ja aminohape saab positiivse laengu) ja aluselises kk-s vastupidi.

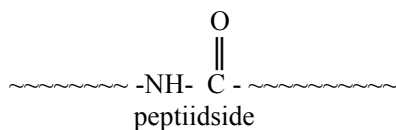


positiivne laeng

aminohape on tervikuna
neutraalne

negatiivne laeng

Erinimelised lõppgrupid võivad ühineda ja selle tulemusena tekivad molekulis peptiidsed ristsidemed. **Proteiinid** / valgud on polümeersed ühendid, mis koosneb 20 erinevast aminohappest, mida seovad peptiidsidemed. .



Valkudes on pikad polüpeptiidahelad omavahel seotud **vesiniksidemetega**

