

8. KEEMILISE SIDEME OLEMUS

8.1. Keemilise sideme olemus

Küsimus keemilise sideme olemusest on (bio)keemia põhiküsimus.

Mis on molekul? Üldiselt igasugune **püsiv** aatomite kooslus, millel on mingid karakterseid temale **ainuomased omadused**.

See molekuli definitsioon

- ei täpsusta, millistest omadustest on juttu;
- ei piira aatomite arvu (alates H_2 ja lõpetades polümeeride (näiteks nailon), DNA, valkude ja isegi kristallidega (näiteks keedusool $NaCl$))

Püsiv tähendab, et iga aatom molekulis omab stabiilset tasakaaluasendit. Mehaanikas me rääkisime kolme liiki tasakaalust: ebastabiilne, ükskõikne ja stabiilne, millele vastab kumer, lame ja nõgus potentsiaalipind.

Stabiilset asendit eristab ebastabiilsest olekust see, et seisundi muutmiseks on vaja rakendada märgatavat jõudu ja kulutada energiat. Kui keha on tasakaaluasendist välja viidud mõjub talle tasakaaluasendi poole viiv taastuv jõud (nt pendel).

Niisiis, tasakaaluks ja ühtlasi molekulide olemasoluks vajalik ja piisav tingimus on, et aatomid asuksid potentsiaaliaugus. Kui aatomid kaugenevad üksteisest-tekib külgetõmme, kui nad aga lähenevad, siis peab valitsema tõukejõud.

Miks molekulid üldse tekivad?. Aatomid on ju elektriliselt neutraalsed ja peaksid üksteise suhtes üsna ükskõiksed olema. Omavahelise gravitatsioonilise tõmbumise võime tema tühisuse tõttu arvestamata jätta. Samuti võiksime küsida miks liituvad väiksemad molekulid suuremateks molekulideks, miks need omakorda assotsieeruvad membraanideks ja teisteks raku osisteks, miks rakud liituvad kudedeks ja organiteks jne. Lühidalt sellele küsimusele vastates võiks öelda, et ju neil koos on parem olla kui eraldi. Eluslooduses tähendab see "parem olla" üldiselt väga paljusid raskesti defineeritavaid asju, loomariigis ja inimühiskonnas tuleb mängu psühholoogia jt. nüansid.

Eluta looduses, millega meie teiega siin praegu tegeleme on kõik palju lihtsam. Ainuke käibiv valuuta on siin energia. Kui süsteem tarbib vähem ja madalama kvaliteediga energiat, kui tema osad eraldi võetuna, siis tekib varem või hiljem (stabiilne) süsteem.

See varem või hiljem väljendab asjaolu, et kõige madalama energiaga seisund võib olemasolevast seisundist olla eraldatud kõrge potentsiaalibarjääriga ja siis võib stabiilseima seisundi tekkimine aega võtta (**tee pilt**). Öeldakse, et tegemist on **kineetilise** (mitte põhimõttelise) piiranguga.

Näiteks klaas on toatemperatuuril metastabiilses (mitte oma kõige stabiilsemas, energeetiliselt kõige kasulikumas) seisundis. Klaas on oma olemuselt vedelik, mis põhimõtteliselt võiks voolata nagu vesi. Voolamine tähendab molekulid asukohta muutmist ajas. Klaasis lahutavad erinevad molekulide asukohti aga nii kõrged energiabarjäärid, et toatemperatuuril ei suuda molekulid seda barjääri ületada (öeldakse, et vedelik on **allajahutatud**). Seda võimetust voolata iseloomustab klaasi suur **viskoossus**.

Läheme nüüd veidi konkreetsemaks. Kõik siin ilmas püüab suurema stabiilsuse poole. Maa gravitatsiooni potentsiaalses väljas kukub kivi ikka mäest alla, aga mitte ei liigu ülespoole. Seda mehaanilist analoogiat kasutades võime öelda, et **keemilised sidemed tekivad potentsiaalse energia vähenemisel**.

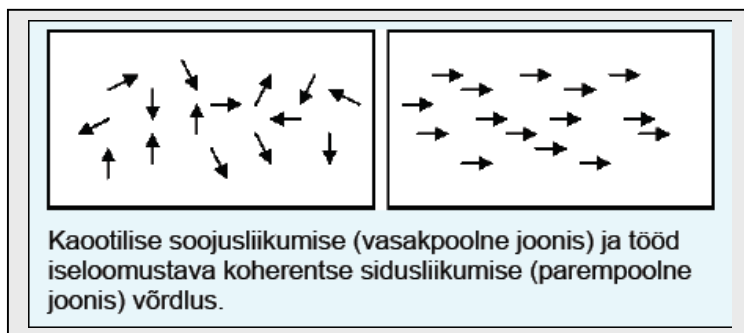
See ei ole siiski kogu tõde. Termodünaamika (mille juurde me veel oma kursuses tuleme) üldistab, et **spontaansetes protsessides saavutab miinimumi mitte potentsiaalne energia, vaid nn vaba energia**.

Mäletate meie näidet horisontaalsel laual liikuvast piljardikuulist? Kui liikuv piljardikuul ka siledaimal laual lõpuks peatub, kas ka tema on saavutanud stabiilsema oleku? Ilmselt küll. Kogemus näitab, et iseenesest kuulike enam liikuma ei hakka, ükskõik kui kaua me ka ei ootaks. Järelikult teatud mõttes on saavutatud stabiilne tasakaaluolek. Teatud mõttes sellepärast, et mehaanikas me nimetasime sellist horisontaalsel potentsiaalipinnal asuvat olekut ükskõikseks tasakaaluks. Gravitatsioonivälja potentsiaalne energia (mgh) horisontaalsel laual ju ei muutu, pole ka potentsiaalse energia miinimumi. Järelikult pole **keerulistes süsteemides** tasakaalu saavutamisel asi mitte alati ainult minimaalses potentsiaalses energias.

Keerulised on sellised süsteemid, kus on palju liikuvaid osi e palju **liikumise vabadusastmeid**.

Analüüsime kuhu siis kadus liikumise kineetiline energia. Kuulike oma teel pörkus õhumolekulidega ja muidugi laua konarustega. Nii ühed kui teised said väikeste portsjonite kaupa osa tema liikumisimpulsist ja seega kineetilisest energiast. Õhk ja laud soojenesid veidi kuni kuulike kiirust aeglustades lõpuks peatus.

Mis sai seejuures energiast? Süsteemi kuulike+õhk+laud koguenergia jäi muidugi samaks. Kineetiline energia, mis algelt kuulus ühele lineaarse liikumise vabadusastmele jaotus lõpuks



paljude molekulide liikumise vabadusastmete vahel. Liikumise korrastatus vähenes, liikumine muutus kaootilisemaks. Võime ka öelda, et energia kvaliteet langes.

Korrastamatust termodünaamikas defineeritakse **entroopia** kaudu.

Kõik spontaansed (ilma välise sunnita ehk iseenesest toimuvad) protsessid toimuvad alati entroopia kasvu suunas. Seega, protsessid toimuvad alati suurema korratuse suunas. Teate ju oma käest: tuba läheb ikka iseenesest korrast ära, mitte vastupidi.

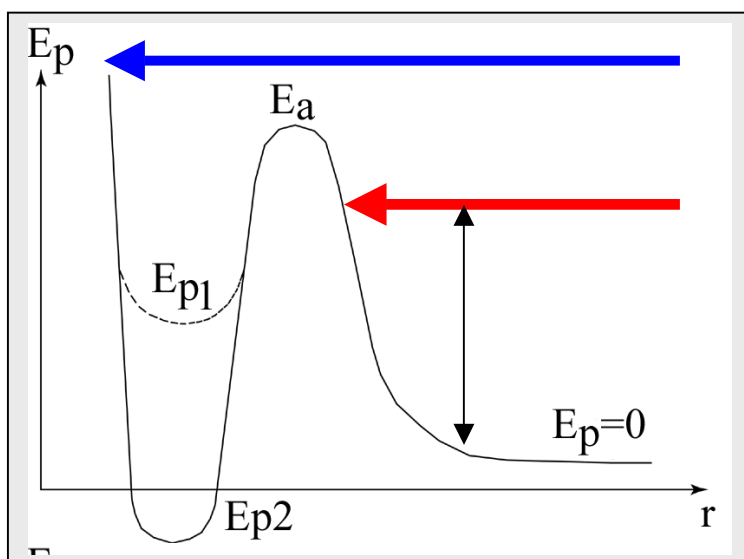
Tegemist on juba mitu korda mainitud **entroopia kasvu seadusega**. Keha **vaba energia** on funktsioon keha **siseenergiast** (st tema osiste kineetilise ja potentsiaalse energia summast) ja **entroopiast**. Vaba energia pürib spontaansete protsesside puhul miinimumi, samal ajal kui entroopia pürib maksimumi.

Tulles peale seda lühiekskurssi termodünaamikasse loengu põhiteema juurde tagasi, võime vähemasti lihtsate (nt mõneatomiliste) molekulide puhul ja/või väga madalatel temperatuuridel siiski väga heas lähenduses endiselt õigeks lugeda, et

molekulidevahelised sidemed tekivad siis, kui süsteemi potentsiaalne energia väheneb.

Sidemete tekkimist üksteisega vastastikmõjus olevate aatomite vahel võib tinglikult käsitleda kui **keemilist reaktsiooni**. Nii et järgnev jutt kehtib samahästi keemiliste reaktsioonide kohta.

Aatomite vastastikmõju kirjeldava **potentsiaali üldkuju** funktsioonina aatomitevahelisest kaugusest on näidatud juuresoleval joonisel. Kõvera täpne kuju pole meile hetkel oluline. Aatomite stabiilse asendi jaoks molekulis on tähtis üksnes see, et potentsiaalne energia omaks teatud aatomitevahelisel kaugusel miinimumi.



Paneme tähele, et toodud potentsiaal erineb nendest potentsiaalidest, mida me kasutasime aatomite puhul ja mis kirjeldasid positiivselt laetud tuumade mõju negatiivselt laetud elektronidele:

- Viimasel juhul oli potentsiaal alati negatiivne (ehk tõmbepotentsiaal)
- See negatiivne potentsiaal kasvas pidevalt tuumale lähenedes

Siin me näeme, et lisaks vahepealsele tõmbuvale harule (piirkonnale) kirjeldab aatomitevahelist interaktsiooni ka kaks tõukuvat haru. Esimene väga väikestel aatomitevahelistel kaugustel, mis ei lase aatomeid üksteise peale kukkuda. Teine veidi kaugemal ja see takistab aatomite lähenemist. Vahepeal nagu juba öeldud on siis üks tõmbuva potentsiaali haru, mille tulemusel moodustub justkui tõke või barjäär. See barjäär on elektronidega võrreldes massiivsete aatomite läbitunneleerimiseks piisavalt kõrge ja ulatuslik (paks) nii, et ainuke võimalus tõkkest teisele poole saamiseks on temast üle hüppamine. Sellest ka barjääri nimi: **aktivatsioonienergia barjäär**.

Analüüsime nüüd seda potentsiaalikõverat alustades olukorrast, kus kaks aatomit asuvad teineteisest kaugel. Siis võib nende omavahelise mõju potentsiaalse energia lugeda nulliks (e mõju ei ole). Aatomid kas seisavad paigal (siis on ka nende kineetiline energia 0) või nad liiguvad mingi kiirusega üksteise suhtes.

Üksteisele lähenedes hakkab kõigepealt tunda andma väliste elektronkihtides asuvate elektronide omavaheline tõukumine (samanimelised laengud!). Vastav elektrostaatiline väli on kaugmõjuline. See seletab esimese tõusva potentsiaali haru. Potentsiaalse energia suurenemine toimub loomulikult kineetilise energia vähenemise arvel, st molekulid lähenedes kaotavad pidevalt kiirust.

Kui algkiirus oli piisavalt suur, võivad elektronid üksteisele nii lähedale sattuda (potentsiaalse energia maksimumi piirkonnas), et nende orbitaalid osaliselt kattuvad. Kattumispkiirkonnas võib aatomite vahel hakata mõjuma tõmbejõud, sest elektronid võivad teatud tingimustes eelistatult koonduda kahe tuuma vahelisse piirkonda. See seletab langevat (e tõmbuvat) potentsiaaliharud.

Tõmbejõu sfääris, kui potentsiaalne energia kahaneb, hakkab kineetiline energia uuesti kasvama. Tuumade teatud omavahelise kauguse puhul, mis võrdub sideme pikkusega, on potentsiaalne energia miinimumis ning aatomite vahel jõud ei mõju. Samal ajal on kineetilise energia saavutanud maksimumi.

Kui nüüd aatomitepaar kohe energiat ära ei anna, siis stabiilset molekuli ei moodustu. Siin on olukord täpselt samasugune nagu aatomis elektroni ja tuuma puhul või taevamehaanikas tähtede ja planetidega. Inertsit tõttu lähenemisprotsess esialgu jätkub kuni piltlikult öeldes aatomid pörkuvad vastu teist tõusvat potentsiaaliharju (e seina). Potentsiaaliseinal on kogu kineetiline energia muutunud potentsiaalseks ning tõukuva jõu mõjul pöördub lähenemisprotsess eemaldumiseks.

Vastupidisel juhul, kui vastmoodustunud molekul pörkudes naabriga või kiirates kvanti saab ülearusest energiast vabaneda, stabiliseerub potentsiaalse energia miinimumi seisund moodustunud molekuli näol. Ülearune energia võib muuhulgas muutuda ka kogu molekuli kineetiliseks energiaks, so soojuseks.

Nagu juba öeldud, kehtib ülaltoodud kvalitatiivne mudel üldiselt kõikide keemiliste reaktsioonide puhul. Nii reaktsioonide puhul, mille tulemusena moodustuvad uued molekulid kui ka erinevate molekulide vahel toimuvate reaktsioonide puhul. Molekulide moodustumise puhul aatomitest on molekuli potentsiaalne energia reeglina negatiivsem kui reageerivate aatomite oma (energiat vabaneb). Molekulidevaheliste reaktsioonide puhul esineb nii negatiivsema (**eksotermiline** reaktsioon) kui positiivsema (**endotermiline** reaktsioon) energiaga lõppseisundeid. Viimasel juhul peavad siis reagendid välist abi kasutama e ümbrusest energiat juurde hankima.

Molekulide elektroonne energia koosneb osalejate (elektronide ja tuumade) kineetiliste ja potentsiaalsete energiatega summast. Potentsiaalse energia juures tuleb arvestada

- iga elektroni interaktsioonile iga tuumaga
- iga tuuma interaktsioonile teiste tuumaga
- iga elektroni interaktsioonile teiste elektroniga

Seega on ka kõige lihtsamad molekulid aatomitest hulga keerulisemad. Mäletame, et juba kaheelektroonse aatomi kvantmehaanilise lainevõrrandi täpne lahendamine ei olnud lihtne ülesanne. Seepärast on molekulide ehituse käsitlemisel paratamatu mitmesuguste lihtsustuste kasutamine ja meie järgnevad arutlused molekulidest jäävad parimal juhul kvalitatiivsele tasemel. Täpsemaid molekulide arvutamise meetodeid käsitletakse erikursustes nagu **keemiline füüsika** ja **kvantkeemia**.

Traditsiooniline molekulide käsitus põhineb nn **valentssidemete mudelil**, mille olu on lühidalt järgmine.

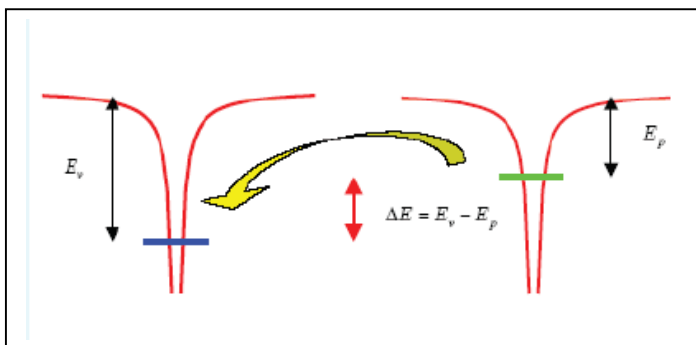
Oletame, et meil on kaks (üldjuhul erinevat) aatomit. Neid üksteisele lähendades võime kvalitatiivselt ette kujutada kahte äärmuslikku või idealiseeritud keemilise sideme tüüpi, mis võib nende aatomite vahel tekkida:

1. **ioonne** side
2. **kovalentne** side

Enamik keemilisi sidemeid taandubki ühele neist põhitüüpidest või nende mõnesugusele kombinatsioonile.

Ioone side

Tekib kui üks aatom annab ära ühe või rohkem (valents)elektrone ja teine aatom võtab need tänuga (st energia eraldamisega) vastu. Näiteks NaCl (jt nn I-II ühendid).



Ioone sideme tekkeks peab ühe aatomi ioniseerimiseks (elektroni doonor, antud näites Na ($3s^1$)) kuluv energia (**ionisatsioonenergia**) olema väiksem reaktsiooni käigus vabanevast energiast. Energiat aga vabaneb kahel põhjusel.

Üks osa energiast vabaneb negatiivse iooni (Cl^-) tekkimisel. Kõik aatomid püüvad täidetud orbitaalide poole. Kloor ($3s^2 3p^5$) on "huvitatud" elektroni vastuvõtmisest, sest nii tekitab Ar omane täidetud elektronkonfiguratsioon.

Aatomi elektronist "huvitatust" iseloomustab **elektronafiinsus**. Elektronafiinsuse mõõt on neutraalse osakese ja sellest tekkinud negatiivse iooni põhiseisundite energiatega vahe.

Teine osa energiast vabaneb selle tõttu, et tekkinud vastasmärgilise laenguga ioonid Coulombi jõu mõjul tõmbuvad. Vastasmärgiga ioonide tõmbumisel vabanev energiahulk sõltub sellest, millisel vahekaugusel elektrostaatiline tõmbejõud tasakaalustub tuumadevahelise tõukejõuga.

Kovalentne side

Orgaaniliste ja bioorgaaniliste ühendite maailmas domineerivad siiski teist tüüpi sidemed, mida nimetatakse **kovalentseteks sidemeteks**. Kovalentne side tekib **elektronide ühistamise** tulemusena, mille käigus kaks tuuma justkui lapsendaksid kaks (vastasspiniga) elektroni.

Võtame kaks vesiniku aatomit. Katse näitab, et vesinik esineb peaaegu eranditult molekulaarsel (H_2) kujul. Mõlemad vesiniku aatomid omavad ühte $1s$ elektroni, mis asuvad madalaimal orbitaalil, mille potentsiaalne energia (ja ka kineetiline energia) on sama. Ioone side ei tule siin kõne alla, sest mõlemad aatomid on identsed.

Võttes aluseks lihtsaima mõeldava potentsiaali kuju, milleks on potentsiaalikarp, võib elektronide ühistamisel tekkivat energiavõitu kvalitatiivselt ette kujutada järgmiselt.

Olekute (orbitaalide) energia sõltus karbi laiusest kui
$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8mL^2}.$$

Karbi laiendamisel elektroni ruumiline leiutõenäosus hajub, mis viib olekute (sh kõige madalama nivoo) energia määramatuse vähenemisele. See määramatuse printsiibist tingitud energia kahanemine annabki põhilise osa energiavõidust.

Kvantitatiivsetes arutlustes tuleb muidugi arvestada, et elektroni tegelik potentsiaal aatomis sõltub kaugusest $\sim 1/r$. Samuti seda, et tegelikult pole tekkiva potentsiaaliaugu laius mitte täpselt kaks korda laiem üksiku vesinikuaatomi augu laiusest, vaid sellest veidi väiksem.

Kovalentse sideme tekkimiseks peavad aatomite **elektronpilved oluliselt kattuma**. Mäletame, et s -elektronid omavad sfäärilist leiulainet, p -, d -, ja f -elektronid

aga ruumis väljavenitatud lainefunktsioone. Seega on kovalentne side kõikide elektronide vahel, va s-elektronide vahel, ruumis kindlas suunas välja venitatud (ruumis orienteeritud). Nagu muide ka ioonne side.

Niisiis, ioonsed sidemed tekivad elektronide **annetamise** tulemusena, kovalentsed sidemed aga vastasspiniga elektronide **ühistamise** tulemusena.

Nagu juba öeldud, on kirjeldatud sidemed tegeliku olukorra idealisatsioon. Enamikul juhtudest omavad kovalentsed sidemed ka teatud ionset komponenti ja vastupidi, mis tähendab, et elektron viibib veidi rohkem aega ühe partneri ruumipiirkonnas, kui teise omas.

Oluline on samuti mõista, et molekulide puhul saame ühe või teise partneri ruumiosast rääkida üksnes tinglikult. **Molekul on tegelikult ühtne süsteem.** Valentsidemetete teooria, mida nimetatakse ka **lokaliseeritud elektronpaaride teooriaks**, suuresti eirab seda asjaolu tähtsustades üle keemiliste sidemetete lokaalset iseloomu. Seepärast tutvume järgnevalt põgusalt alternatiivse mudeliga, mida nimetatakse **molekulaarorbitaalide teooriaks**.

8.2. Molekuli tekkimine molekulaarsete orbitaalide moodustumise teel. Tõrjutusprintsip molekulides

Erinevalt valentssidemetete teooriast, kus keskendutakse **individuaalsetele aatomivahelistele sidemetele** ja nendega seotud elektronidele, käsitleb molekulaarorbitaalide teooria **elektrone kuuluvana kogu molekulile**. See on nende kahe mudeli põhiline kvalitatiivne erinevus. Mudeleid, nagu ikka, kasutame üksnes sellepärast, et süsteem on täpseks kirjeldamiseks liiga keeruline.

Molekulaarorbitaalide teooria on ideoloogiliselt sarnane aatomite teooriaga, va see, et molekulide puhul on tegemist kahe või enama tuumaga, mis üheaegselt elektrone seovad. Just see asjaolu muudabki ülesande (st konkreetsetele kvantseisunditele vastavate energiate ja lainefunktsioonide leidmise) täpse lahendamise võimatuks.

Et olukorrast kuidagi välja tulla otsitakse molekulile vastavat lainefunktsiooni kui superpositsiooni (ehk algebralist summat) molekuli moodustavate aatomite lainefunktsioonidest. Kirjeldatud meetodit nimetatakse inglisekeelse lühendi järgi **LinearCombinationAtomicOrbitals MolecularOrbitals** või lühidalt **MO** meetodiks.

Alustame näiteks jälle lihtsaimast neutraalsest molekulist H_2 . Molekuli moodustumist võib vaadelda nii, et kaks üksteisest kaugel asuvat H aatomit lähenevad teineteisele kuni molekulaarse sideme kauguseni.

Meil on seega kaks ühesugust 1s elektroni, mille lainefunktsioonid lähenedes kattuvad ja liituvad ehk interfereeruvad. Selle liitumise tulemusena moodustuvad **molekulaarsed orbitaalid (MO)** hõlmavad kogu molekul, mitte ainult konkreetset aatomit.

Öeldakse, et MO tekkimisel lainefunktsioon **delokaliseerub** ehk levib üle kogu molekuli. Matemaatiliselt võib vastava lainefunktsiooni kirja panna kui

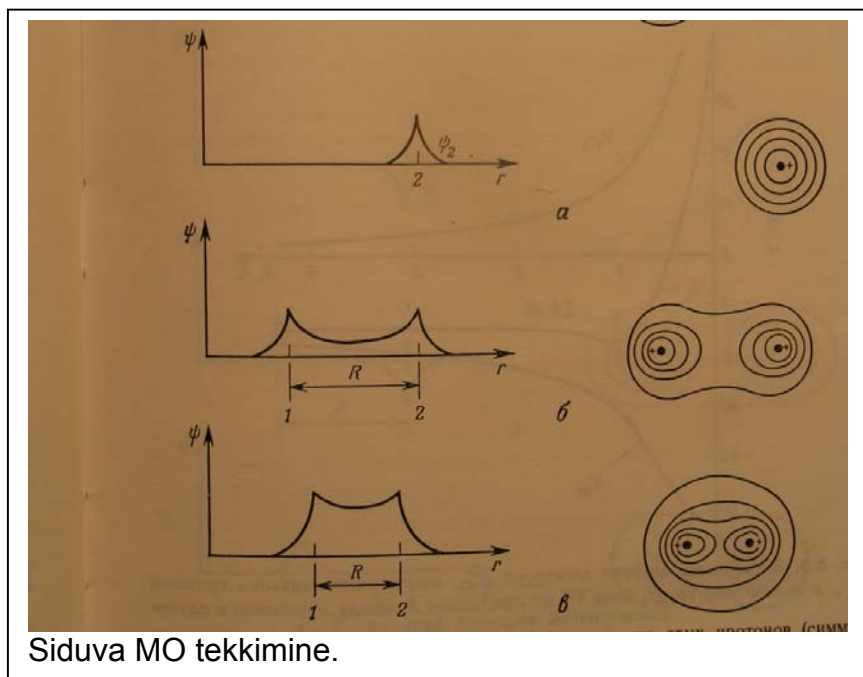
$$\psi_{MO+} = c_A \psi_{1s}(A) + c_B \psi_{1s}(B),$$

kus C_A ja C_B on konstandid, mis määravad vastavate atomaarsete lainefunktsioonide panuse MO-sse (õigemini nende ruudud). H_2 puhul on muidugi $C_A = C_B$.

Nüüd tuleb oluline moment. Et elektronid on eristamatud, siis võivad liituvate aatom-orbitaalide faasid olla nii sama- kui vastasmärgilised. Seega peame arvestama ka võimalusega, et

$$\psi_{MO-} = c_A \psi_{1s}(A) - c_B \psi_{1s}(B)$$

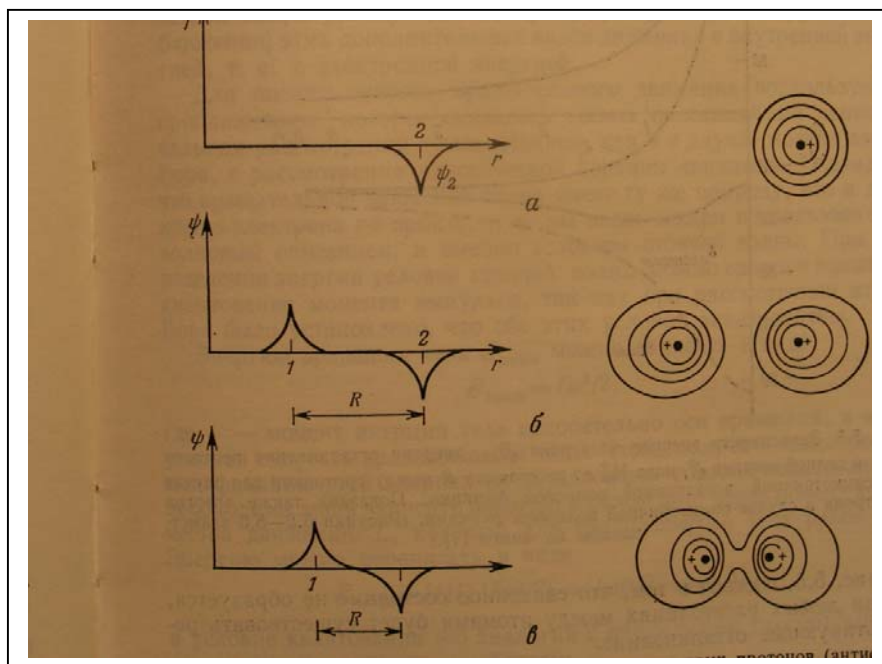
Joonisel käsitleme esimesena juhtu, kus liituvad lainefunktsioonid on samamärgilised.



Näeme, et samamärgiliste faasidega lainefunktsioonide liitmisel tekib suurem elektronide tõenäosuse tihedus ψ^2 tuumade vahel. See on elektrostaatiliselt soodus olukord, sest tuumadevahelised elektronid seovad aatomeid omavahel tugevamini kokku. Seepärast kutsutakse ka vastavat orbitaali **siduvaks MO**. Siduvas seisundis süsteemi

koguenergia väheneb. Öeldakse, et vastav olek **stabiliseerub**.

Kui aga liita **erimärgiliste faasidega lainefunktsioone**, saame vastupidise tulemuse ehk **tõukuvad MO-d**.



Nagu jooniselt näeme, **iseloomustab tõukuvaid MO sõlmpind**, mis läheb tuumade vahelt läbi. Elektronid justkui lokaliseeruvad tuumadest väljapoole (teine teisel pool tuuma). Seetõttu hakkab domineerima **tuumade omavaheline tõukepotentsiaal**. Oleku energia kasvab võrreldes siduva MO-

ga. Nüüd öeldakse, et olek **destabiliseerub** energeetiliselt. Tõukuvaid MO tähistatakse tavaliselt tärniga (*).

Sama (st siduvate ja tõukuvate seisundite moodustumine) leiab aset kõigi aatomorbitaalide puhul, sõltumata sellest kas nendel on elektrone või mitte. Seega tekib kahe aatomi liitumisel **igast** aatomorbitaalist **kaks** MO, üks **siduv**, teine **tõukuv**. Mitmeaatomilise molekuli puhul pungub igast aatomorbitaalist niimitu MO kui palju on molekulis aatomeid. Osa neist MO-st on siduvad, osa tõukuvad.

Matemaatiliselt näeb elektronide leiulainete interferents kaheaatomilise homomolekuli sisemiste 1s aatomorbitaale jaoks välja alljärgnevalt:

$$\psi_{MO+}^2 = [\psi_{1s}(A) + \psi_{1s}(B)]^2 = \psi_{1s}^2(A) + \psi_{1s}^2(B) + 2\psi_{1s}(A)\psi_{1s}(B)$$

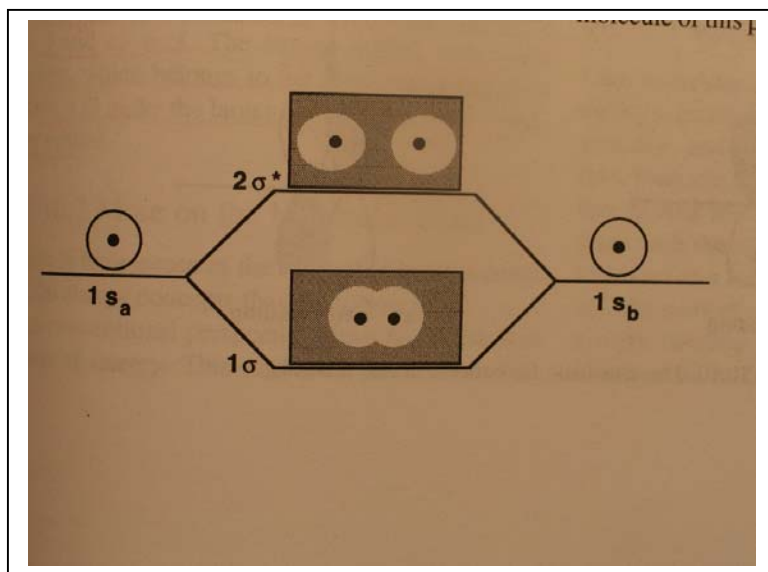
$$\psi_{MO-}^2 = [\psi_{1s}(A) - \psi_{1s}(B)]^2 = \psi_{1s}^2(A) + \psi_{1s}^2(B) - 2\psi_{1s}(A)\psi_{1s}(B)$$

Punasega on tähistatud nn **interferentsliige**, mis lõppkokkuvõttes määrabki sideme iseloomu.

Pauli printsiip molekulides.

Tuletame meelde, et aatomorbitaalide täitmine elektronidega allus Pauli printsiibile, kusjuures igale **kolme kvantarvuga (n, l, m) tähistatud** aatomorbitaalile mahtus täpselt ja ainult 2 vastamärgilise spiniga elektroni. Orbitaalide täitmine elektronidega toimus madalalt energialt kõrgemale energiale.

Üldjoontes toimib kõik samamoodi ka MO puhul. Orbitaalil üksi asuv elektron omab magnetmomenti ja ta püüab paarduda teise, vastassunalise spinniga elektroniga, nii nagu kaks pulkmagnetit tõmbuvad kui põhja- ja lõunapoolused kohakuti satuvad. Muide, keemiliselt aktiivseid molekule, mille koosseisus on paardumata elektrone, nimetatakse **radikaalideks**. Erinevalt ionidest võivad radikaalid olla elektriliselt neutraalsed.



H₂ puhul asuvad mõlemad (vastasspinniga) elektronid tõmbuvatel orbitaalidel ja molekulaarne side on väga tugev. Seepärast ongi gaasiline vesinik alati molekulaarses vormis.

Aga vaatame nüüd heeliumi molekuli. He aatomil on kaks s elektroni. Hüpoteeetilisel He₂ molekulil siis 4. Hüpoteeetilisel sellepärast, et He molekuli pole keegi kunagi kohanud. Seda sellepärast, et nüüd tuleb elektronidega täita ka kaks tõukuvat MO-d.

Energiavõitu sellisel juhul pole ja molekul ei tekigi.

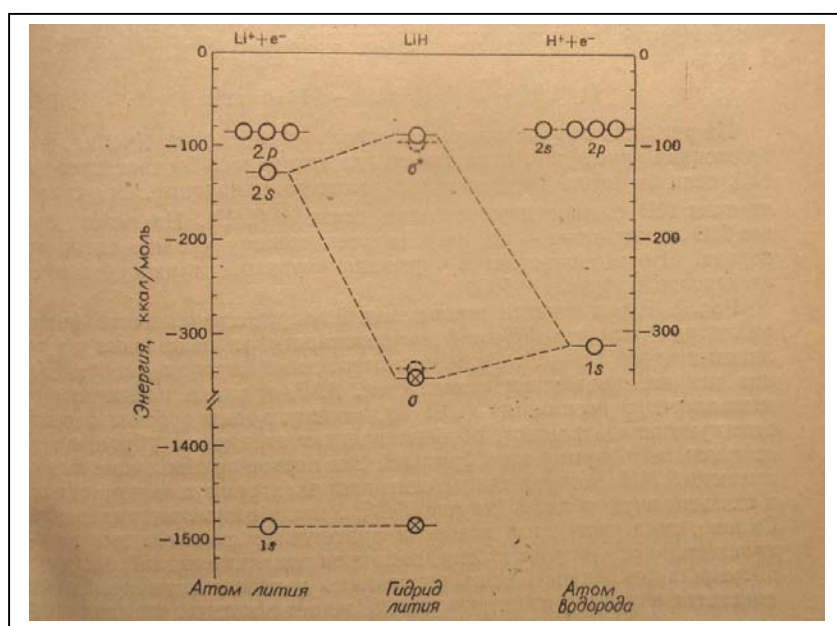
Samal põhjusel eksisteerivad küll Li_2 , kuid mitte Be_2 molekulid.

Seega molekulide **keemilise sideme tugevus** sõltub **asustatud siduvate ja mittesiduvate orbitaalide arvust**. Kui nende arv on võrdne, siis kovalentset sidet ei moodustu.

Kuidas MO teooria seletab valents-sideme polariseeritust?

Heteroaatomiliste molekulide moodustumise printsiip on põhimõtteliselt sarnane **homoaatomiliste** molekulidega.

Põhiline erinevus seisneb selles, et koefitsiendid A ja B molekulidele kuuluvate lainefunktsioonide ees võivad heteroaatomilistes molekulides erineda, mis peegeldab elektroni erineva tugevusega tõmmet ühe või teise aatomi poolt. Elektroni enam tõmbav aatom omandab partnerist negatiivsema kogulaengu. Tulemusena side **polariseerub**. Seda omadust kutsutakse aatomi **elektronegatiivsuseks**.



Joonisel näitena toodud LiH puhul on H elektronegatiivsem aatom (on **oksüdeerija**) ja tekkiv siduv molekulaarorbitaal evib vesiniku 1s aatomorbitaali omadusi, erinevalt sisemisest orbitaalist, mis pärineb Li.

Hapnik on üks elektronegatiivsemaid elemente, sest ühendites tõmbab ta elektronpaari tugevasti enesele, jättes partneri orbitaali osaks ajast tühjaks. Hapnik on tugev oksüdeerija.

Polariseerumise sisu on selles, et elektron molekulis eelistab madalamal energial asuvat aatomorbitaali, sest see kindlustab madalama koguenegiaga MO.

Polariseerumise äärmuslikuks väljenduseks on **ioonside**, kus üks aatom on elektroni täielikult teisele üle andnud (nt eelpoolkirjeldatud NaCl).

Jälle matemaatiliselt seda juttu kokku võttes võime nt kirjutada:

$$\psi_{MO+} = c_A \psi_{1s}(A) + c_B \psi_{1s}(B)$$

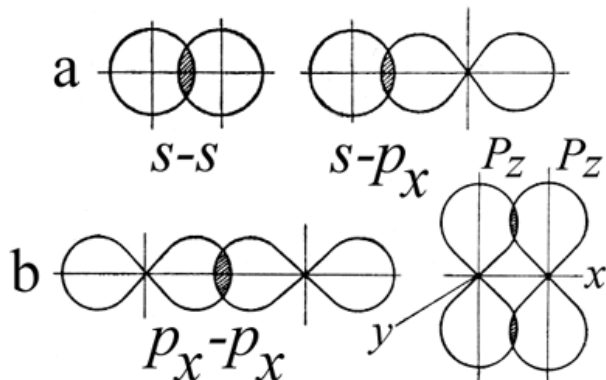
$$\psi_{MO-} = c_A \psi_{1s}(A) - c_B \psi_{1s}(B)$$

$$c_A^2 + c_B^2 = 1$$

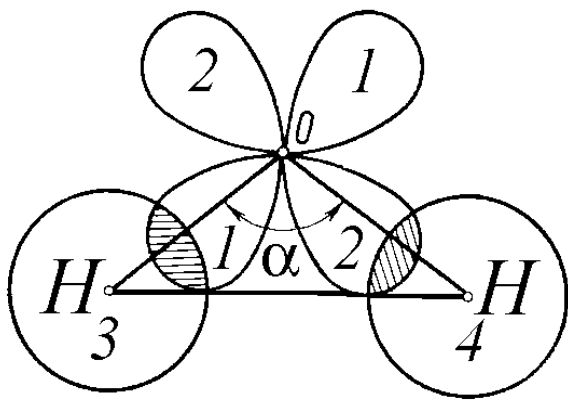
Mittepolaarsete sidemete puhul kehtib $c_A = c_B$. Ioonsete sidemete puhul $c_A = 1; c_B = 0$ või vastupidi, sõltuvalt sellest, milline aatom on elektronegatiivsem. Kõik teised juhud mahuvad nende kahe äärmuse vahele.

Madalama energiaga aatomorbitaal kuulub elektronegatiivsemale aatomile tõmmates elektrone rohkem enda poole. Seda asjaolu peegeldab suurem koefitsient (ruut annab elektroni leidmise tõenäosuse). Koefitsientide ruutude summa allub normeerimistingimusele, mis tähendab, et tõenäosus elektroni leida kogu molekuli hõlmavas ruumis on üks.

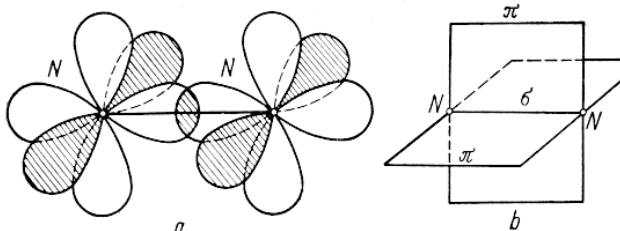
8.3. Molekulaarorbitaalide ruumiline kuju. Keemiliste sidemete suunatus



Sigma (σ)- ja pii (π)-sidemete skeem.



H_2O molekul moodustub σ -sidemetest.



N_2 molekuli moodustavad ristiolevad σ - ja π -sidemed.

Siiani juttu olnud MO moodustasid 2 paardumata elektroni, üks ühest ja teine teisest aatomist, millel on vastassuunalised spinnid. Sellist ühistatud elektronidega sidet nimetatakse **kovalentseks sidemeks**. Ühekordsele keemilisele sidemele vastab seega täielikult (kahe elektroniga) täidetud MO.

Nagu me eespool juba nimetasime on paardunud elektronidest tingitud aatomitevaheline tõmme mõjus ainult väikestel kaugustel (e lainefunktsioonide kattumisel).

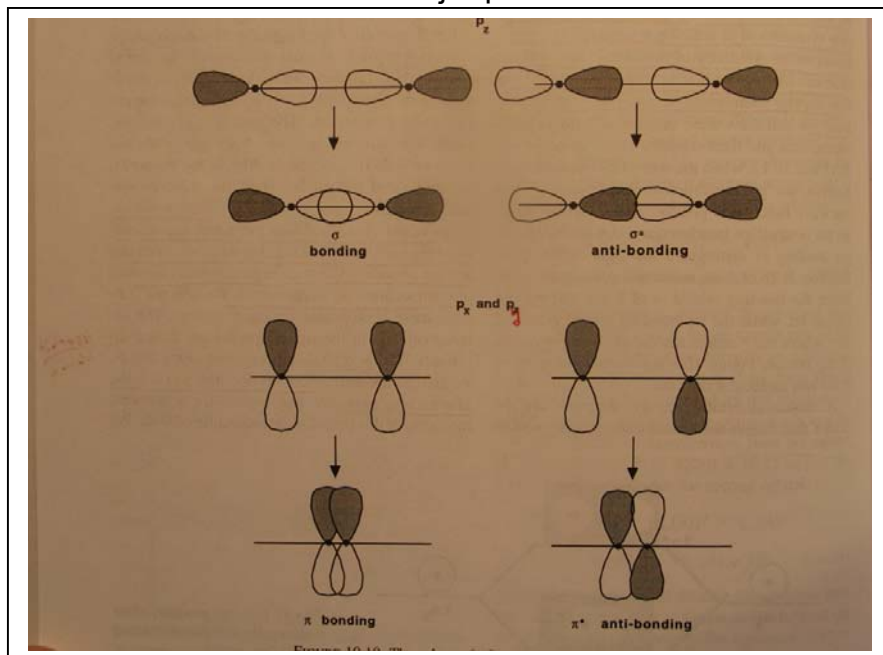
Paarduda ja kovalentssidemeid moodustada võivad nii erinevate aatomite s -, p -, d - jne. elektronid omavahel kui ka nende kombinatsioonid, st s -elektronid p -elektronidega jne. Vastavalt paarduvate elektronide orbitaali kujule võivad sidemed kujuneda erineva pikkusega ja erinevate nurkade all.

Lihtsaim juht, kui paarduvad kaks kerakujulist s -elektroni, annab tulemuseks pikliku silindrikujulise orbitaal, mida nimetatakse **σ -orbitaaliks või -sidemeks**. Tuletame meelde, et orbitaali kuju määrab tema lainefunktsiooni sõlmpind. s -elektronid võivad omavahel paarduda igas suunas.

p -elektronidel on hantlikujulised orbitaalid ja need võivad s -elektroniga haakudes samuti silindrikujulise σ -sideme moodustada. Sel juhul on σ -side p -orbitaali

pikenduseks, **tema suund on määratud p-orbitaali poolt**. Kui hantel on **aatomitevahelise teljega risti**, siis **sidet ei teki**, sest lainefunktsioon on hantli erinevatel pooltel erineva märgiga, mis summas annab 0.

σ -sideme näiteks s- ja p-orbitaalide vahel võib tuua vee molekuli, kus s-



orbitaaliga vesiniku elektron on paardunud hapniku elektroni p-orbitaaliga (vt joonist).

p-orbitaalid võivad **omavahel** paarduda kahel viisil, kas otsest või külgedelt. Esimesel juhul tekib jälle σ -side. Viimasel juhul aga nn π -side. **Igal sidemel on muidugi siduv ja tõukuv komponent**, nagu joonisel näidatud.

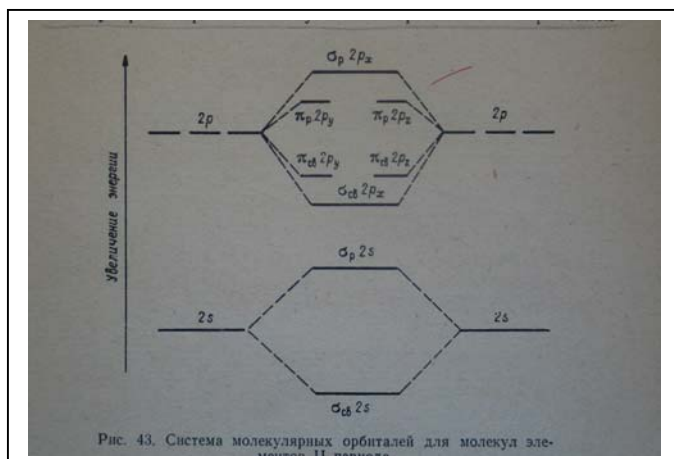
π -sideme oluline omadus on see,

et ta ei lase sidet moodustavaid aatomeid omavahel pöörelda, kuna aga σ -side seda lubab.

π -sidemete näiteks võib tuua N_2 molekuli, kus N aatomites kolm paardumata elektroni on omavahel risti olevatel p-orbitaalidel. Üks neist paardub teise N aatomi p-elektroniga σ -sideme abil, kuna ülejäänud paarduvad π -sidemete kaudu, moodustades nii kolmekordse sidemega seotud väga stabiilse molekuli (vt joonist). Pauli printsiip määrab MO maksimaalse elektronide mahutavuse: **σ -orbitaalile mahub kuni kaks elektroni**; **π -orbitaalile aga kuni neli elektroni** (kaks kummalegi kõdunud π -orbitaalile).

Mida see tähendab, kui me ütleme, et molekulaarne side on tugev/stabiilne?

Mõte on seesama, mis aatomitegi puhul. Atomaarne side oli tugev, kui elektroni aatomist väljakiskumiseks (aatomi ioniseerimiseks) kulus palju energiat.



Molekulaarne side on tugev, kui molekuli lõhkumiseks kulub palju energiat. Näiteks lämmastiku molekuli dissotsieerimiseks kulub peaaegu 1000 kJ/mol, mis on molekulide mastaabis väga suur energia (~10 eV).

Kõrvalolev joonis kujutab II perioodi aatomitest moodustatud molekulide molekulaarorbitaale. Sh näeme kahte kõdunud π -orbitaali. Alljärgnevad tabelid kirjeldavad orbitaalide täitumist ning pakuvad

kovalentssidemeid iseloomustavaid parameetreid, sideme pikkust ja seoseenergiat, üksik-, kaksik- ja kolmiksidemega **kaheaatomilistes** molekulides. Näeme, et ei seoseenergia ega sideme pikkus pole üks-üheses korrelatsioonis sidemete arvuga. Järjekordne näide valentssidemete teooria ühekülsusest!

дается физическими свойствами молекул. Метод молекулярных

	Li ₂	(Be ₂)	B ₂	N ₂	O ₂	(Ne ₂)	CO	NO	NO ⁺
$\sigma_p 2p_x$	—	—	—	—	—	$\uparrow\downarrow$	—	—	—
$\pi_p 2p_y, \pi_p 2p_z$	—	—	—	—	$\uparrow \uparrow$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$	—	$\uparrow$	—
$\sigma_{св} 2p_x$	—	—	—	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$
$\pi_{св} 2p_y, \pi_{св} 2p_z$	—	—	$\uparrow \uparrow$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$
$\sigma_p 2s$	—	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$
$\sigma_{св} 2s$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$
Кратность связи	1	0	1	3	2	0	3	2½	3
Энергия связи, ккал/моль	25		69	225	118		256	162	250

Side	Seoseenergia (kJ/mol)	Sideme pikkus (nm)
C - C	344	
C = C	615	
C ≡ C	812	
C - O	350	
C = O	725	0.116
C - H	415	
C - N	292	
C - S	259	
H - H	436	0.074
O = O	498	0.121
C (grafiit)	717	

N $\equiv$ N	945	0.109
--------------	-----	-------

8.4. Võimalike kovalentssidemete arv (aatomil võimalik valents)

Keemilises sidemes osalevad vaid välised e **valentselektronid** ja **valentsorbitaalid**. Sisemised orbitaalid peavad küll olema täielikult täidetud (2 elektroni igal orbitaalil, nii siduval kui tõukuval), kuid keemilise sideme tugevusele nad praktiliselt ei mõju. Aatomitevahelise (keemilise) sideme pikkus on (10-20% täpsusega) valentsorbitaali mõõtudega määratud. See on ka põhjus miks (väikeste) molekulide mõõtmed aatomite mõõtmetest eriti ei erinegi.

Aatomite põhiseisundis (madalaimal, mitteergastatud energiatasemel) on nende (ko)valents võrdne paardumata elektronide arvuga. See määrab ära ka nende **oodatavad** valentsid, st mitu valentssidet on antud aatom võimeline moodustama.

Osutub, et aatomite oodatav ja tegelik valentsus ei lähe alati kokku (vt tabelit mõnede bioloogiliselt tähtsate elementide jaoks, kus ebaregulaarsed valentsid on sinisega tähistatud). See tuleneb asjaolust, et **2s elektronid 2s aatomorbitaalil ei ole mitte väga tugevasti omavahel seotud**.

Keemiliste sidemete tekkimise käigus vabaneb energiat (muidu nad ju ei tekikski). Kui uute sidemete loomise käigus vabaneb rohkem energiat kui kulub sideme lõhkumiseks 2s elektronide vahel, siis võib juhtuda, et uute sidemete loomise huvides on kasulikum see side katkestada. Tulemusena viiakse üks 2s elektronidest üle 2p seisundisse. Seega laguneb 2s-elektronpaar kaheks paardumata elektroniks (üks s- ja teine p-orbitaalil).

Siin võib tuua analoogia pangalaenuka. Kui teil ei ole firma loomiseks raha, võib pank seda teile laenata. Muidugi peale hoolikat kontrolli ja veendumust (õigemini tingimust), et te selle temale tulevikus koos priske vaheltkasuga tagastate.

Näiteks on Be ja ka Ca tavaliselt kahevalentsed, kuigi mõlemad sisaldavad põhiseisundis täidetud 2s orbitaali ja mitte ühtegi p-elektroni (oodatav valents seega 0).

Element	Elektronkonfiguratsioon	Oodatav valents	Tegelik valents
H(1)	1s ¹	1	1
Li(3)	1s ² 2s ¹	1	1
Be(4)	1s ² 2s ²	0	2
B(5)	1s ² 2s ² 2p ¹	1	3
C(6)	1s ² 2s ² 2p ¹ 2p ¹	2	4
N(7)	1s ² 2s ² 2p ¹ 2p ¹ 2p ¹	3	3
O(8)	1s ² 2s ² 2p ² 2p ¹ 2p ¹	2	2
Ca(20)	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 4s ²	0	2

Sama lugu on süsinikuga, mis peaks teoreetiliselt olema kahevalentne (2s paar ja kaks paardumata 2p elektroni), kuid on peaaegu kõigis ühendites, sealjuures kõigis orgaanilistes ühendites, neljavalentne. Üks 2s elektronidest ergastub kolmandale vabale 2p orbitaalile ja kõik neli teise nivoo elektroni osutuvad mittepaardunuiks.

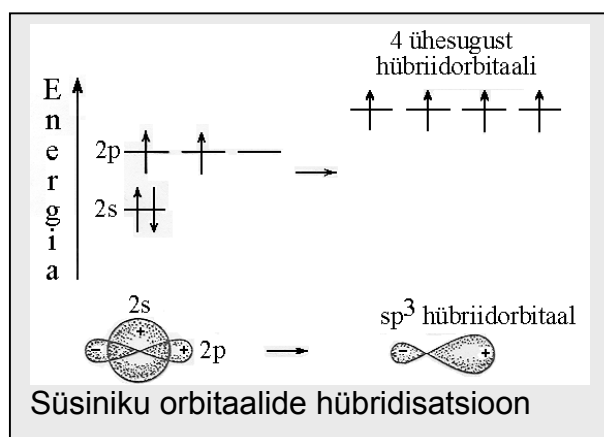
Kuna valentssidemete moodustumisel vabanenud energia võib olla erinev sõltuvalt moodustunud ühenditest, siis **ei ole aatomi valents mingi kindel suurus**.

Küll aga saab öelda missugune on **maksimaalne** võimalik valents. Viimane on määratud **antud peakvantarvule n vastavate s- ja p- jne rakkude üldhulgaga**, eeldades, et teatud ergastusseisundites võivad need kõik olla asustatud paardumata elektroniga.

Niisiis oleks teise perioodi elementide maksimaalne valents 4 (1 s ja 3 p orbitaalirakku) ja kolmanda perioodi elementidel 6 (1 s ja 5 d orbitaalirakku). Aga siin tekib erandeid, sest kõrgema n vääruusega s-orbitaalid võivad olla energeetiliselt madalamad kui ühe võrra madalama n -ga d orbitaalid.

8.5. Orbitaalide hübridisatsioon

Nagu ülalpool sai väidetud, on süsinik tüüpiliselt neljavalentne, sest üks tema 2s elektronidest ergastub 2p nivoole ja tekib neli paardumata elektroni, kolm 2p nivool ja üks 2s nivool.



Elektronide s ja p orbitaalid peaksid olema erineva kujuga, mistõttu ka koos neljavalentse süsinikuga tekkinud molekulid ei tohiks olla täiesti sümmeetrilised. Vaadeldes aga tüüpilist süsinikühendit metaani (CH_4) on leitud, et kõik neli H aatomit on identse energiaga seotud ja paigutatud sümmeetriliselt tetraeedri (ruumilise nelitahuka)

tippudesse. Seega peavad kõik neli orbitaali olema ühesuguse ruumilise kujuga.

Osutub, et neid sümmeetrilisi orbitaale võib kirjeldada kui kombinatsioone (algebralist summat või superpositsiooni) nelja erineva, kuid **ühele ja samale aatomile kuuluva orbitaali** lainefunktsioonidest, erinevused on ainult selles, missugused p-orbitaali funktsioonid liidetakse ja missugune lahutatakse (s-orbitaal on summas alati positiivselt). Sisuliselt tähendab see, nagu erinevate orbitaalide lainetused liituvad ja lahutuvad erinevates kombinatsioonides, kuid igas kombinatsioonis esinevad kõigi nelja orbitaali lainefunktsioonid. Sellist **nelja orbitaali sümmetriseerimist** nimetatakse **sp^3 hübridisatsiooniks**.

Hübridisatsiooni liikumapanev jõud on selles, et **molekulide energia on tavaliselt minimaalne maksimaalse sümmeetriaga olekus**.

Samas vihjab hübridisatsioon sellele, et üheelektroonne lähendus (mille abil me ju need vesinikusarnased s- ja p-aatomorbitaalid leidsime) pole keeruliste molekulide kirjeldamiseks piisavalt hea. Hübridisatsioon justkui parandab meie vea ning aitab leida tegelikud molekuli seisundeid kirjeldavad molekulaarorbitaalid.

sp^3 hübridisatsioonil osaleb üks s orbitaal ja kolm p orbitaali tekitades kokku **neli** hübridorbitaali, millele vastab aatomite **ruumiline** kujund e konfiguratsioon.

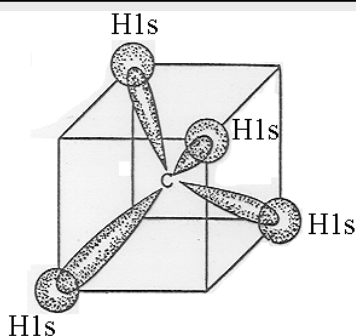
sp^2 hübridisatsioonil osaleb üks s ja kaks p orbitaali. **Kolm** hübridorbitaali asuvad siis **tasandil** üksteise suhtes 120 kraadise nurga all.

sp hübridorbitaale, mis moodustavad **sirge**, on **kaks** (180° e vastassuunalised).

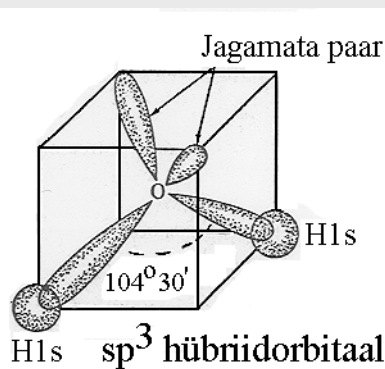
sp ja sp^2 hübridiseeritud aatomil jääb vastavalt 2 ja 1 vaba p-orbitaali. Need aatomorbitaalid võivad interakteeruda moodustades pii-sidemeid.

Üleminekumetallide orbitaalide hübridisatsioon ja heemi sidemete geomeetriline struktuur

Hübridisatsioon	Molekuli kuju	Sidemetevaheline nurk
sp	Lineaarne	180°
sp^2	Tasapind, kolmnurk	120°
sp^3	Tetraeeder	$109^\circ 28'$
dsp^2	Tasapind, ruut	90°
dsp^3	Trigonaalne kaksikpüramiid	90° 120°
d^2sp^3	Oktaeeder	90°



Metaanis on kõik elektronid sarnaselt seotud, molekul on sümmeetriline.



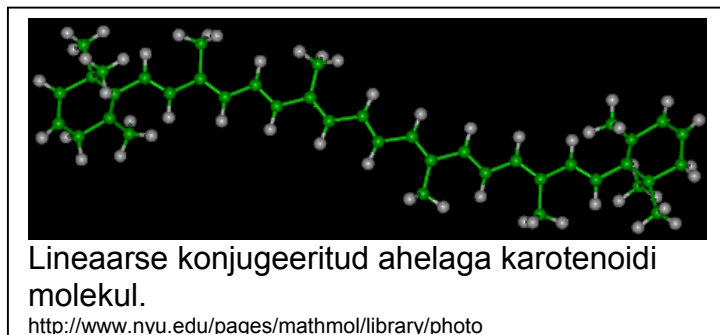
Elektronorbitaalide hübridisatsioon vee molekulis.

Orbitaalide hübridisatsioon esineb veidi iseäralikul kujul ka vee molekulis.

Hapnikul (8 elektroni) on kaks paardumata p-elektroni kahe täidetud orbitaali ($2s^2$ ja $2p^2$) kõrval. Paardumata p-elektronid võiks kumbki kovalentselt siduda ühe H aatomi. Jooniselt näeme aga, et hapnik omab vee molekulis 4 sarnase kujuga hübridorbitaali: kaks vesinikuga paardunud orbitaali ja kaks orbitaali, mis on täidetud hapniku enese kahe täidetud orbitaalipaari elektronidega. Hübridorbitaalid suunduvad tsentrist tetraeedri tippudesse, nii nagu metaani molekuliski, kuid paneme tähele, et **kahel puudub H-aatomist partner**. Seega ei ole antud juhul hübridiseerunud sidemed täiesti ekvivalentsed, millele viitab ka asjaolu, et hapniku $2p$ orbitaalidega moodustunud σ -sidemete vaheline nurk on **104.5°** ,

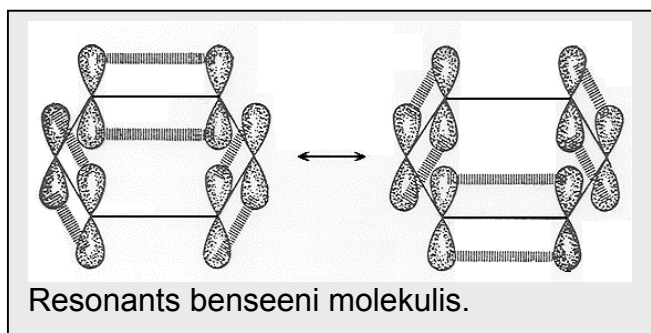
mitte oodatav 109.5° . Need partnerita orbitaalid moodustavad vees dünaamiliselt doonor-aktseptor iseloomuga **vesiniksidet**.

8.6. Paljuaatomilised molekulid. Resonantssidemed



Kujutame ette konjugeeritud (vahelduvate üksik- ja kaksiksidemetega) **lineaarset aatomite ahelat** nagu näiteks **karotenoidi** molekulis. Selles molekulis sidemetevahelised nurgad on 120 kraadi, mis osutab süsiniku $2s$ ja $2p$ aatomorbitaalide sp^2 hübridisatsioonile. Need hübridorbitaalid moodustavad

sigma-sidemed joonise tasandis.

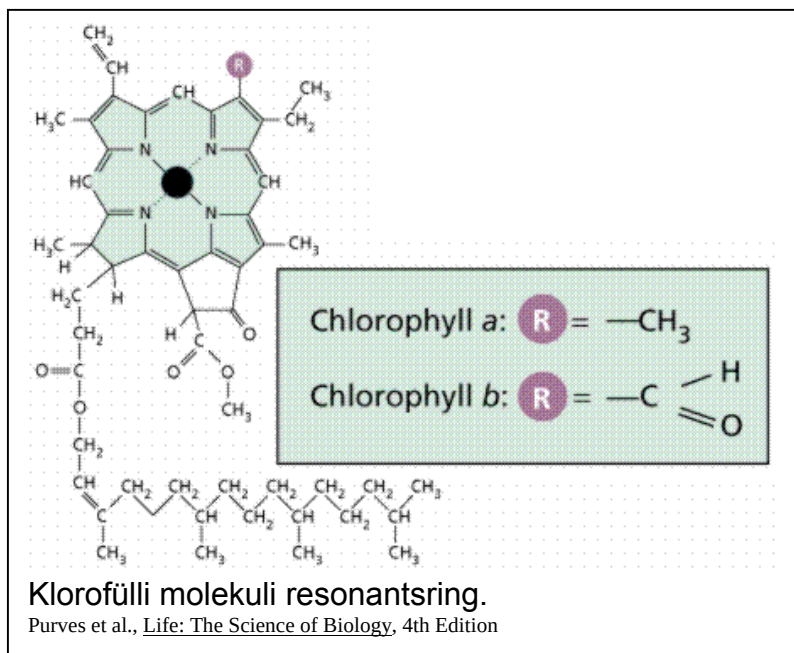


Joonise risti olev $2p_z$ orbitaal hübridisatsioonis ei osale. Need orbitaalid moodustavad omavahel π -sidemed, mis võivad levida üle terve karotenoidi molekuli. Neid delokaliseerunud sidemeid kutsutaksegi **resonantssidemeteks**.

N süsiniku molekuli moodustavad N multitsentraalset

(delokaliseerunud) π (siduv) ja π^* (tõukuv) tüüpi molekulaarorbitaali. Resonantssidemed mõjuvad nii nagu oleksid kõik süsiniku aatomid efektiivselt kaksiksidemetega seotud, mis takistab molekuli osade pöörlemist molekuli tasandi suhtes.

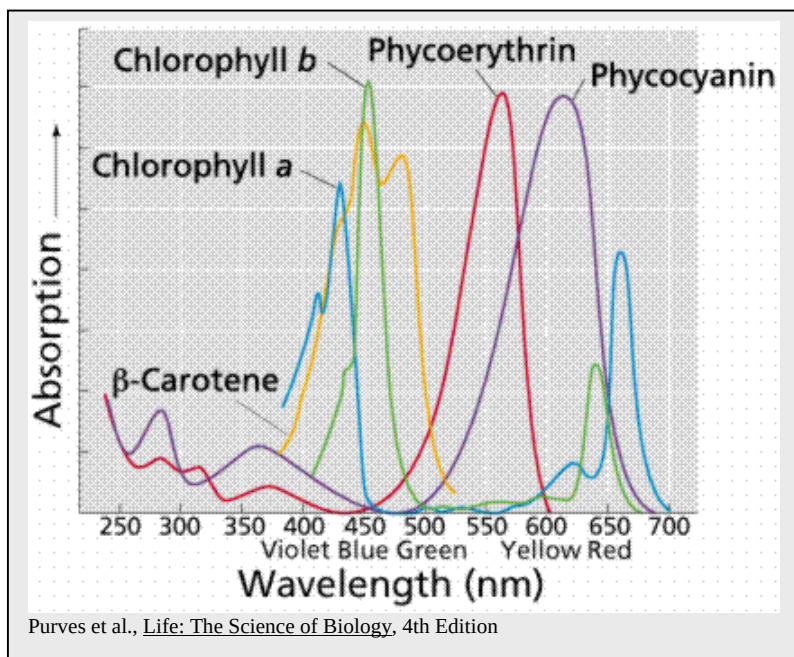
Resonantsidemed on olulised ka **benseeni** puhul (vt joonist). Katsed on



näidanud, et selles esineva kuue süsiniku aatomi seoseenergiad on kõik võrdsed. Neljavalentse süsiniku korral ei oleks see võimalik. Kui aga kaksik- ja üksiksidemed on pidevas dünaamilises vaheldumises, nii et kaksiksidet ei saa lugeda kuuluvaks kindlale süsiniku aatomile, siis saame probleemist üle.

Seega tekib üksik- ja kaksiksidemete asemel justkui resonants-ring, milles kõik süsinikud võrdselt osalevad, justkui aatomid pillikeele seisvas laines.

Seejuures on süsinikevahelised sidemed keskmiselt tunduvalt tugevamad kui ilma resonantsita. Tekkiv energiavõit ongi sellise resonantsi tekkimise liikumapanev jõud.



Paneme tähele, et **resoneeriva süsteemi lainefunktsiooni ruumiline ulatus on tunduvalt suurem kui ühel aatomil**. Mis tähendab, et vastav potentsiaaliauk on laiem. Sinna mahub seisma pikem laine, teiste sõnadega, antud molekul võib neelata (või kiirata) pikema lainepikkusega elektromagnetilist kiirgust.

Loodus on selle võimaluse evolutsiooni käigus osavalt ära kasutanud. Nimelt omavad **põhilised fotosünteesilised**

pigmentimolekulid, **klorofüll ja karotenoidid**, mõlemad kas ringstruktuuri või lineaarset resonantsahelat, mis **võimaldavad valguse neeldumist nähtavas piirkonnas**, seal kus Päikese kiirguse intensiivsus omab maksimumi.

Erinevad fotosünteesilised süsteemid kasutavad veidi erinevaid molekule, mille spektrid on ülekattumise vältimiseks üksteise suhtes veidi **nihutatud**. See on mõistagi evolutsioonilise kohanemise tulemus. Kõik tahavad ju elada!

Resoneeruda võivad mitte ainult mitme sobivalt ruumis paigutatud aatomi elektronid (õigemini nendele vastavad ergastused), vaid ka elektronid **erinevates molekulides**. Sellised kollektiivsed elektronergastused, mis avastati 1930.-datel

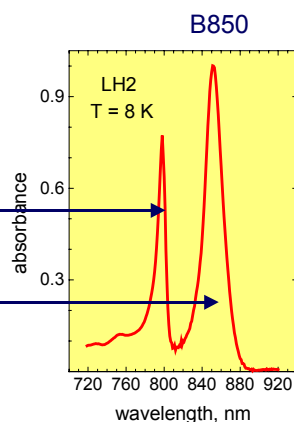
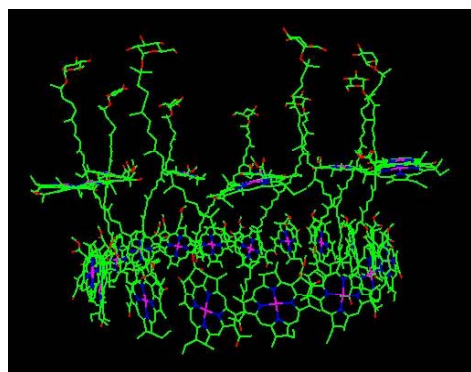
aastatel on sedavõrd olulised kondenseeritud ainete omaduste uurimise seisukohalt, et neile on omistatud spetsiaalne nimi: **eksiton**.

Eksitonid on **põhilised energiakandjad fotosünteesis**, protsessis, mis kindlustab biosfääri energiaga.

Matemaatiline formalism, mis käsitleb eksitone on seesama,

Miks on klorofüllil spektrid nii erinevad?

Struktuuri seos spektriga



mida kasutab MO teooria. Vahe on selles, et viimasel juhul liidetakse molekulaarorbitaalide saamiseks algebraliselt erinevate aatomite orbitaale, esimesel juhul aga erinevatele molekulidele vastavaid MO.

Tulemuseks on molekulide kogumile (so **klastrile** või **agregaadile**) vastav delokaliseerunud lainefunktsioon.

Juuresolev näide käsitleb eksitone fotosünteesiliste bakterite perifeerses valgustkoguvas antennis, mida teaduskirjanduses tähistatakse lühendiga LH2.

8.7. Näiteid bioloogias enamlevinud **lokaliseeritud** sidemete tüüpidest (kovalentne, doonor-aktseptor-, vesinik- ja peptiidside)

Vaatamata sellele, et kvantmehaanika võimaldab üles ehitada järjekindla molekulaarorbitaalidel põhineva keemilise sideme teooria, kasutavad keemikud siiani erinevate sidemete tähistamiseks/klassifitseerimiseks ajalooliselt väljakujunenud termineid. Teatud mõttes on see paratamatu, sest lihtsustab üksteisest arusaamist. Paljudel juhtudel on see ka füüsikaliselt õigustatud, sest suurtes molekulides on MO tõepoolest tihti lokaliseerunud ainult osale molekulist. Seda muidugi praktilises, mitte absoluutses mõttes. Nagu me juba teame, ulatuvad kõigi aatomite/molekulide lainefunktsioonid lõpmatusse.

Kovalentne side

Me oleme seda sidemetüüpi antud kursuses juba käsitlenud. Kovalentne side moodustub kahest vasassuunalise spinniga elektronist (üks ühelt, teine teiselt aatomilt), mida haldab kogu molekul. Polariseeritud kovalentse sideme äärmuslik vorm on ioonne side.

Doonor-aktseptorside

“Normaalse” kovalents-sideme moodustavad 2 elektroni, millest üks kuulub ühele ja teine teisele aatomile. Kvantmehaanika lainevõrrandid aga ei tunnusta elektroni kuuluvust, vaid üksnes tema kvantarve (energiaseisundeid). Seetõttu ei keela miski moodustada sidet nii, et **mõlemad sidet moodustavad elektronid pärinevad ühelt ja samalt aatomilt, kuid kasutakse teise aatomi tühja orbitaali**.

Tähtis on vaid, et kuuludes **kahele aatomile korraga** omaks see paar madalamat energiat kui kuuludes ainult ühele aatomile. **Doonoriks** e **ligandiks** on siis aatom, mis elektronpaari annetab ja **aktseptoriks** see, mis elektronpaari vastu võtab.

Eelpool sai juba nimetatud, et hapnik on väga tugev oksüdeerija tõmmates elektron**paari** oma (doonor)paarilistelt ära.

Esimesel pilgul on raske aru saada kuidas see võimalik on, sest O põhiolekku elektronkonfiguratsioon on $1s^2 2s^2 2p^2 2p^1 2p^1$. Hapnikul ei ole ju vabu kohta valentsorbitaalidel kuhu tõiendav elektronpaar paigutada. Küll aga saaks juurde tõmmata kaks paardumata elektroni.

Nipp on selles, et energeetiliselt suhteliselt lähedal (~ 188 kJ/mol kõrgusel) asub tühja elektronpaariga seisund, mille elektronkonfiguratsioon on $1s^2 2s^2 2p^2 2p^2 2p^0$. Niisiis,

kui doonor-aktseptorsideme tekkimisega kaasneb 188 kJ/mol suurem energia eraldumine, siis saab side põhimõtteliselt võimalikuks. Praktikas peaaegu alati nii ka läheb, seda kinnitab reaktsiooni käigus vabanev soojus.

Doonor-aktseptorsidemed on üldiselt sama pikad/lühikesed ja tugevad kui kovalentsed sidemed. See on ka arusaadav, sest oma olemuselt nad tavalisest kovalentssidemest ei erinegi. Mõlemal juhul tekib elektronpaar, mis (kahe aatomi puhul) asub mõlema tuuma mõjuväljas ja see on energeetiliselt kasulik.

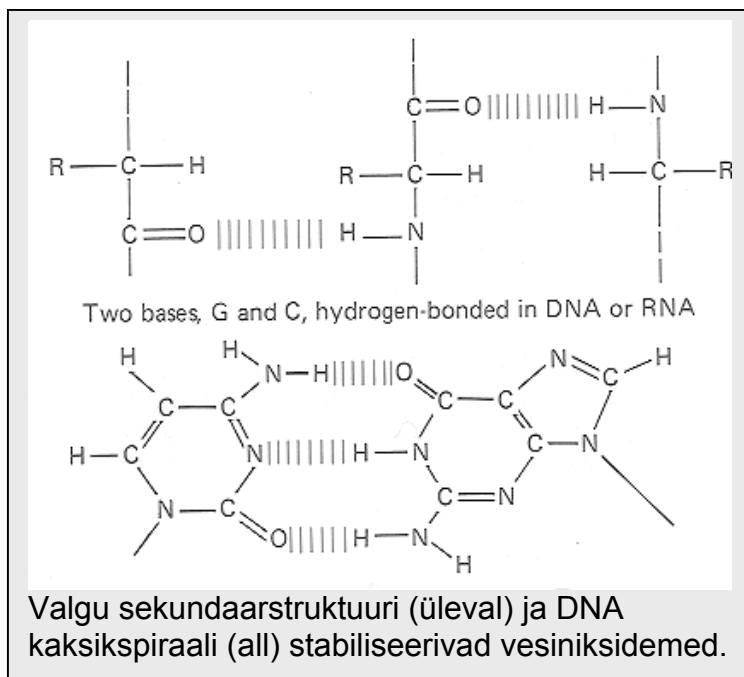
Vesinikside

Bioloogias ülitähtis **vesinikside** on **polariseeritud kovalents-sideme ja doonor-aktseptor-sideme kombinatsioon**.

Moodustub mingi kovalentse sidemega seotud paari A-H ja mingi teise aatomi (tavaliselt **O**, **N**, **F**) vahel: **A-H....B**. A on elektronegatiivne (elektrone tõmbav) aatom ja B-l on vaba elektronpaar.

Vesinikside moodustub siis positiivse osalaenguga aatomi vabaksjäänud orbitaali (milleks on **H**, sest elektronegatiivne A on elektronpaari enda poole tõmmanud) ja mingi teise aatomi olemasoleva elektronpaari kaudu (B).

Vees **O-H....O** näiteks on positiivse osalaenguga aatomiks vesinik, millelt



kovalentselt seotud hapnik on elektroni osaliselt ära tõmmanud ja millel seetõttu 1s orbitaal on osa aega elektroniga asustamata, vaba elektronpaar aga on hapnikul (iseegi kaks). **Vee vesiniksidemetes on hapnik üheaegselt nii elektronide doonoriks kui ka aktseptoriks.** Tulemusena ühe vee molekuli hapnikuaatomi 2s või 2p elektronpaar võib moodustada doonor-aktseptorsideme teise vee molekuli vesiniku orbitaaliga ajal mil see on vaba. Niimoodi saavad tekkida kovalentse iseloomuga sidemed erinevate vee molekulide vahel, mis neid seovad.

Tänu vesiniksidemetele on vesi vedelas olekus looduslikel temperatuuridel, samal ajal kui tema analoog H_2S on gaasiline.

Vesiniksidemete näidetena bioloogias võib tuua valgu sekundaarstruktuuri kujundavad vesiniksidemed ja DNA kaksikspiraali kujundavad vesiniksidemed (vt joonist).

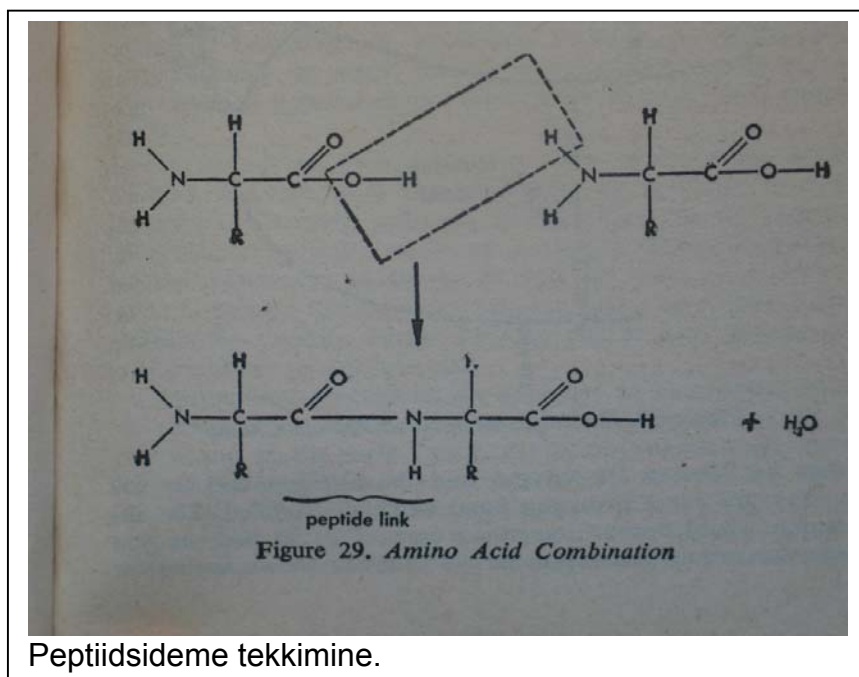
Vesinikside on tavaliselt **lineaarse geomeetriaga**. Vesiniksideme pikkus on 0.27-0.31 nm, väiksem kui AH ja B komponentide van der Waalsi raadiuste summa. Sisuliselt on vesinikside **kontaktside**. Ta laguneb niipea, kui fragmendid üksteisest veidigi eemalduvad.

Vesiniksideme energia on 8-60 kJ/mol, millega ta asetub tüüpiliste kovalentssidemete (sajad kJ/mol) ja van der Waalsi (4-40 kJ/mol) sidemete vahele.

Bioloogilistes molekulides on vesiniksidemed suhteliselt tugevad **20-30** kJ/mol.

Peptiidside

Valkude struktuur on suuresti määratud **peptiidside** omadustega, mis seob aminohapped pikaks ahelaks e **polüpeptiidiks**. Küllap te juba teate, et erinevaid aminohappeid on 20 ja et neid eristab üksteisest vaid **kõrvalrühm R**.



Peptiidside moodustub ühe aminohappe **karboksüülrühma** – COOH ja teise aminohappe **aminorühma** –NH₂ vahel (vt joonist). Peale vee eraldumist saame **CO-NH-** sideme, mida nimetataksegi peptiidsideks.

Peptiidside on **jäik**, **planaarse geomeetriaga** side.

Kuidas nii, pildil paistab ta ühekordse sidemega, mis

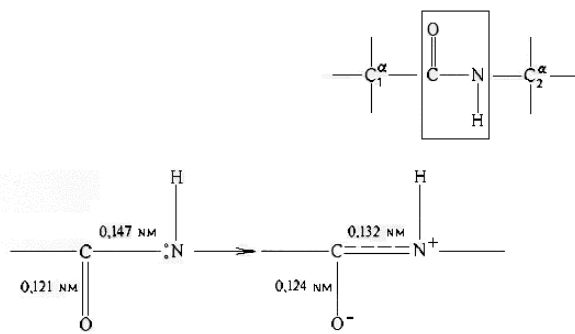
tavaliselt lubab enda ümber pöörlemist?

Selgub, et C-N sideme pikkus on peptiidsidekes ainult 0.132 nm, märksa lühem kui C-N molekulis tavaliselt (0.147 nm). See viitab sellele, et ühekordse sideme asemel on valgus moodustunud **osaliselt kahekordne side**. Mäletame ju positiivset korrelatsiooni sideme tugevuse ja sideme pikkuse vahel

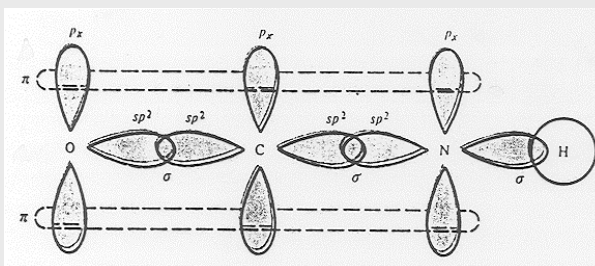
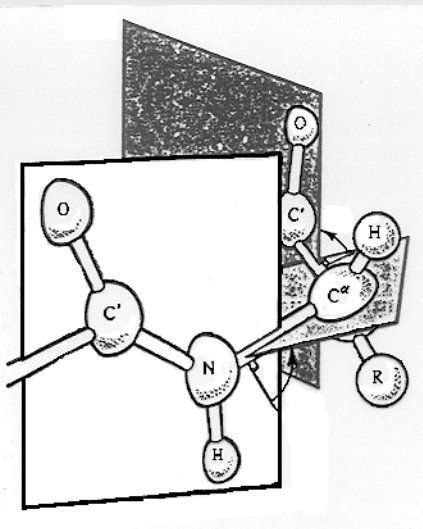
Seletus on siin järgmine. Tänu oma elektronegatiivsusele tõmbab O aatom kogu struktuuri elektronpilve tugevalt enda suunas. Selle tulemusena saab üks O paardumata elektron endale paarilise ja üks kovalentsetest sidemetest O-C vahel osaliselt katkeb. Samuti jääb N ühest elektronist osaliselt ilma ja tema üksijäänud elektron püüab paaniliselt uut paarilist leida. See on saadaval C aatomis, mis osaliselt kaotas sideme O-ga. Nii tekib justkui uus side C ja N vahel.

Asjale võib läheneda ka nii, et kõik kolm aatomit (O, C, N) hübridiseeruvad genereerides kattuvaid sp² orbitaale. Hübridiseerunud O(sp²) ja C(sp²) ning C(sp²) ja N(sp²) orbitaalid kattuvad pikisuunas, moodustades σ -sidemed. N, C ja O aatomite vabad p_z-orbitaalid aga kattuvad külgsuunas risti σ -sidemetega ning moodustavad delokaliseeritud π -elektronide süsteemi.

Just π -sidemed keelavad C-N aatomite vahelisel sidemel pöörlemise ja teevad peptiidsideme jäigaks. Seega on siin sarnasus konjugeeritud resonantssidemetega. Joonis näitab, kuidas lõpptulemusena O-C-N-H aatomid paigutuvad ühte tasapinda, jäigalt fikseerides nende omavahelise asendi.



Peptiidside skemaatiliselt ja piltlikult (all)



Orbitaalide paigutus peptiidsidemes

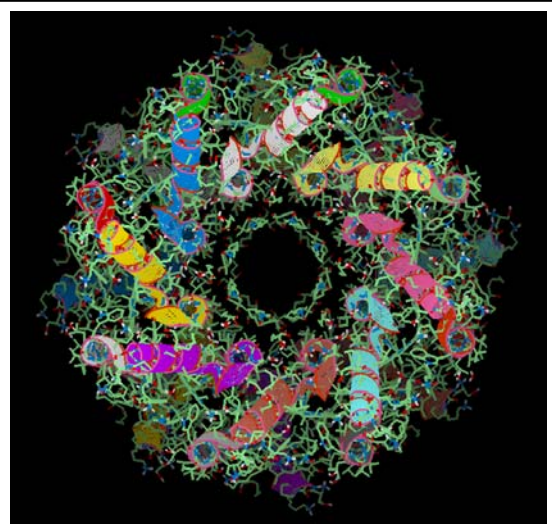
aminohapetest **spiraalne konformatsioon**, mida nimetatakse α -spiraaliks (vt joonist). α -spiraali samm (tõus) on ~ 0.54 nm, sammu peale mahub $\sim 3,6$ aminohapet (st, et aminohapped on üksteise suhtes 100 kraadise nurga all).

Alternatiivne konformatsioon on β -voldik, mis tekib kui kaks valguahelat seostuvad külge-külje kõrval. β -voldik on enam-vähem tasapinnaine moodustis (vt joonist).

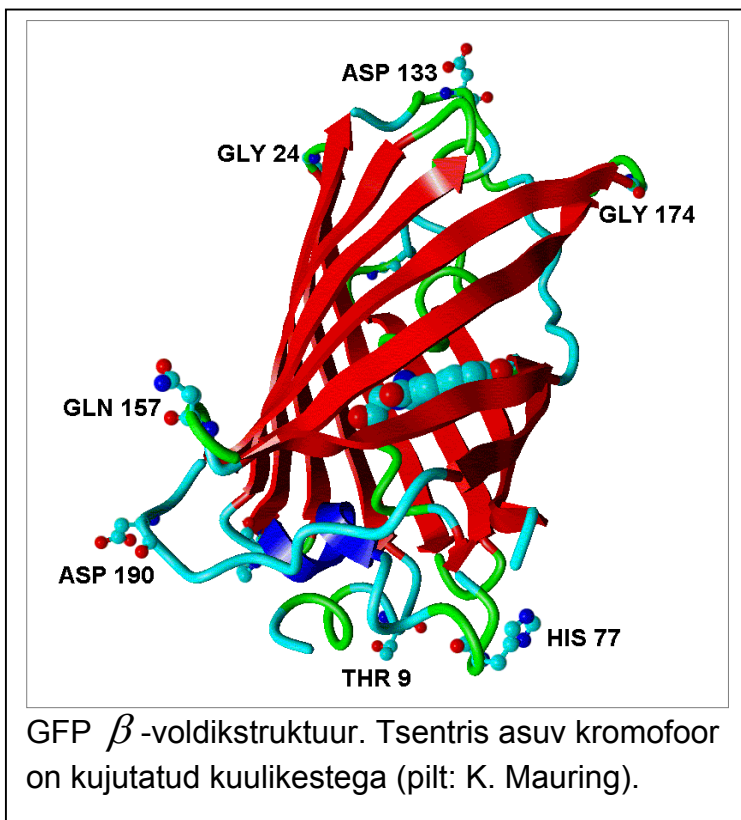
Tasapinnal fikseeritud peptiidsidemed moodustavad ligikaudu ühe kolmandiku kogu polüpeptiidahela sidemetest, mis paratamatult piirab valguahela **konformatsioone** (ruumilisi struktuure). Valguahel võib pöörelda ainult tänu C-N ja C-C üksiksidemetele, mis eraldavad peptiidsidemete tasandeid.

Pangem tähele, et O ja H aatomid asuvad ahela vastaskülgedel (nn **trans-konfiguratsioon**). Nii tekib valguahela pöörlemise käigus peagi olukord, kus mingi aminohappe O aatom satub piisavalt ligistikku (tegelikult vahetusse kontakti) mingi teise aminohappe H aatomiga, nii et nende vahel võiks moodustuda vesinikside.

Tänu nendele vesiniksidemetele tekib valgu

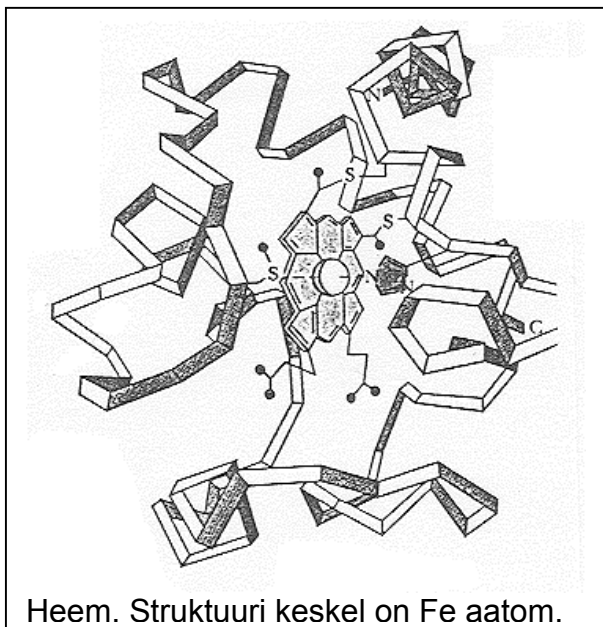


Fotosünteesilise bakteri perifeerne LH2 antennivalk.



aineid, millel 4s nivool asub üks või kaks elektroni, kuid samal ajal on vabu orbitaale veel 3d nivool (Sc, Ti, Y, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu). Neist bioloogias omavad elektroni edastajatena suurt tähtsust **Mn, Fe, ja Cu**.

Üleminekumetalle fikseeritakse **heemideks** kutsutavates valkstruktuurides **doonor-aktseptorsidemete abil**, mida sel juhul tihti nimetatakse ka **koordinatsioonisidemeks**.



seisundis.

Bioloogilistes struktuurides on oluline, et aktiivsed aatomid, mis tegelikult osalevad metaboolsetes protsessides, oleksid **kinnistatud** ning asuksid nii **vajalikul kaugusel** kui ka **vajalikus asendis** oma metaboolsete partnerite suhtes, millega neil tuleb näiteks elektrone vastu võttes ja edasi andes suhelda.

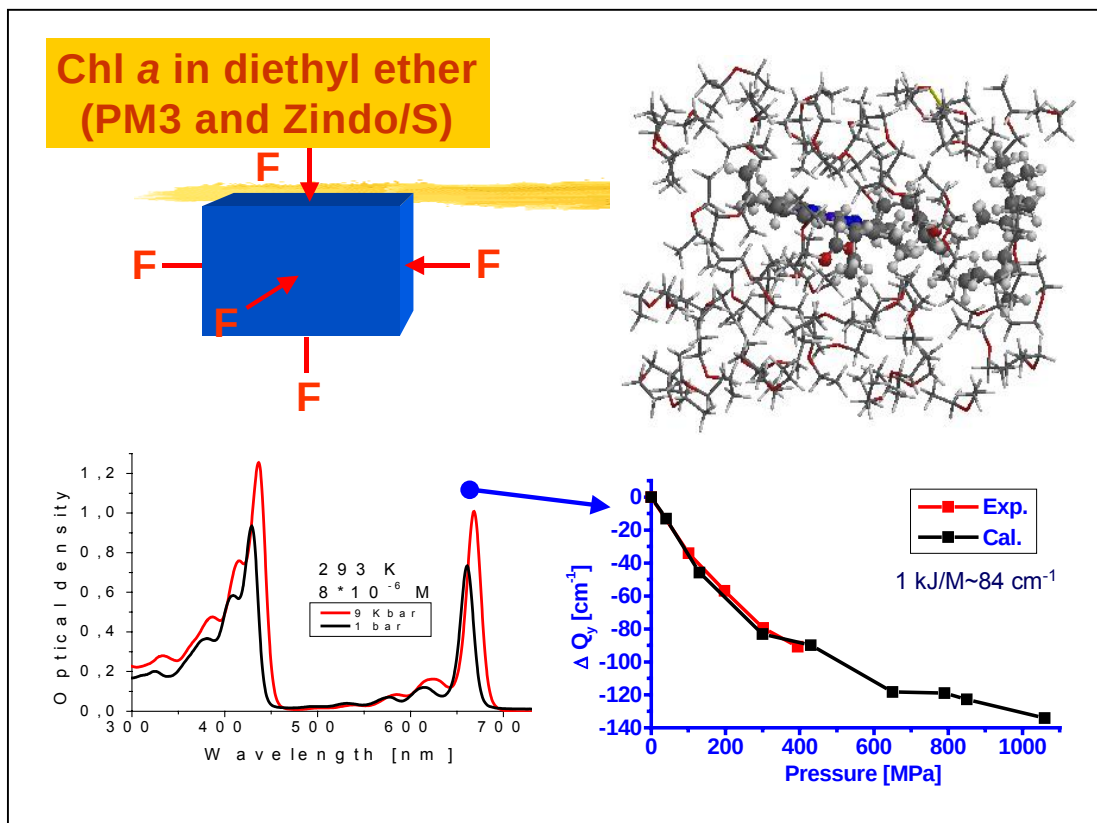
Seda ülesannet täidavad hästi valkstruktuuridega seotud kolmanda perioodi **üleminekumetallid**, millel on piisavalt täidetud või täitmata d-orbitaale (kokku viis), et aatomit kinnistada.

Üleminekumetallideks nimetatakse esimese suure perioodi metalliliste omadustega

Heemid moodustavad aktiivosa ka sellistes valksüsteemides nagu **hemoglobiin, müoglobiin, tsütokroomid** ja mõndes **fermentides**, nagu katalaas, peroksüdaas.

Tsütokroomidel on efektiivse **elektroni ülekandjana** bioenergeetikas täita esmajärguline roll. Fe aatom asetseb tasapinnalise porfüriiniringi keskel, olles kinnitatud koordinatsioonisidemetega. Koordinatsioonilised σ -sidemed kasutavad **Fe aatomi kui aktseptori** vabu d-orbitaale (Fe valents-elektronkonfiguratsioon on $3d^64s^2$). $4s^2$ elektronid on jäetud vabaks bioloogiliste reaktsioonide tarbeks. Tavaliselt on need elektronid lahkunud ja aatom asub Fe^{2+}

Klorofüllis on raua asemel Mg, struktuur ise on aga heemi sarnane.

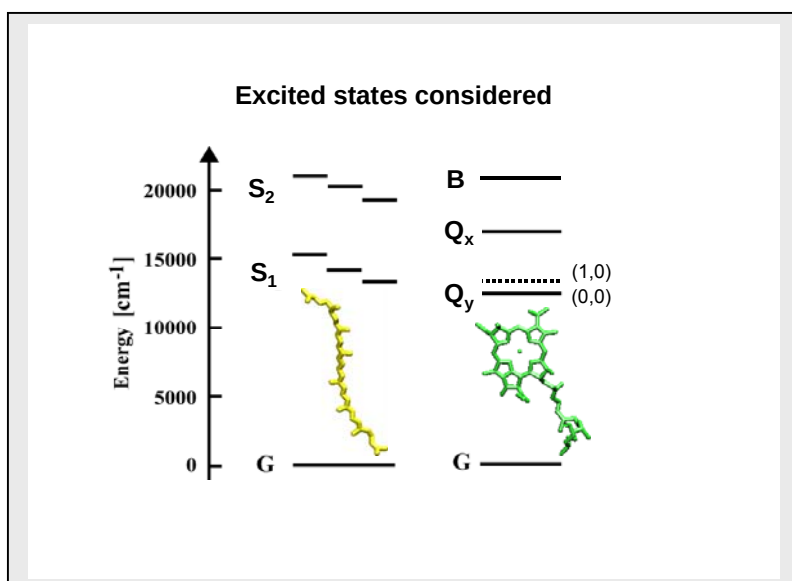


Müoglobiinis on üks subühik ühe heemiga. **Hemoglobiin**is, mille molekulmass on 65000, on neli subühikut nelja heemiga.

Hemoglobiin ja müoglobiin on kuuendaks ligandiks kas hapnik või vesi, sõltuvalt kas hemoglobiin on hapnikuga rikastatud või mitte. Vee ja O_2 kõrval on seostumisaktiivsed veel CO ja NO, kusjuures CO seostub müoglobiiniga umbes 50 korda ja hemoglobiiniga isegi 200 korda tugevamalt kui O_2 . Siit tulenebki vingugaasi mürgisus.

Tsütokroomides on Fe viis ligandi samad kui hemo- ja müoglobiin, kuid kuna tsütokroomid ei kannu molekule, vaid ainult elektrone, siis on ka kuues suund seotud bioloogiliselt passiivse ligandiga, kasutades selleks tavaliselt aminohappe metioniini S aatomi elektronpaari. Elektronide vahetus toimub Fe^{2+}/Fe^{3+} seisundite vaheldumise teel.

Ääremärkusi seoses molekulide spektroskoopiaga



Tühjade/virtuaalsete orbitaalide tähtsus

Kursuse käigus me rõhutasime, et põhimõtteliselt tekivad molekulaarorbitaalid kõikidest aatomorbitaalidest, sõltumata sellest kas viimastel on elektrone või mitte. Seega on MO praktiliselt lõpmata palju. Kui me MO-e olemasolevate elektronidega täidame, siis me alustame kõige madalama energiaga MO-st ja laome elektrone ribu-rada pidi ikka kõrgema energiaga orbitaalidele seni kuni elektrone jätkub.

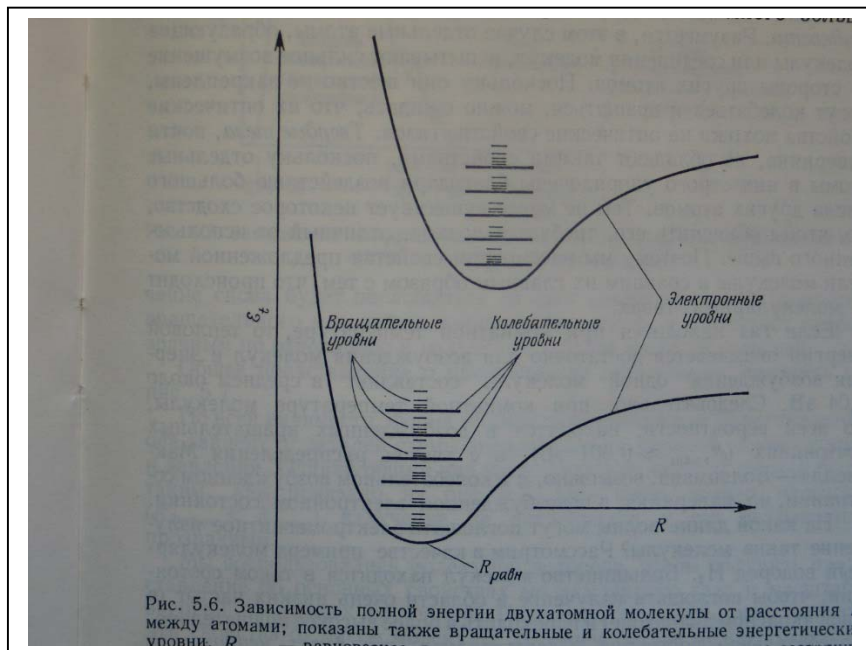
Orbitaalid, mis on asustatud kahe elektroniga ei saa enam elektrone vastu võtta. Samal ajal kõrgematel orbitaalidel pole ühtegi elektroni. Elektronid saavad seega ergastades liikuda vaid täidetud ja tühjade orbitaalide vahel. Just neid üleminekuid spektroskoopias uuritaksegi.

Molekulide võnke- ja pöördliikumine

Võrreldes aatomitega iseloomustavad molekule uued liikumisvormid, milleks on:

- aatomite võnkumine tasakaaluasendite ümber
- molekuli kui terviku pöörlemine

Nagu me juba kunagi varem märkisime, avaldub see asjaolu näiteks molekulide elektronspektrite laienemises.



Vaatleme siin seda probleemi veidi üksikasjalikumalt.

Võtame näiteks tuumade võnkumise H_2 molekulis. Nagu kõigis kaheaatomilistes molekulides on ka siin tegemist vaid ühe võimaliku võnkumisega, st ühe tuuma liikumisega teise suhtes.

Üldjuhul on aga molekulides $3N-6$ võnkumise vabadusastet (N on aatomite arv molekulis) ja 3 pöörlemisvabadusastet. Me teame, et N osakese kõikide liikumise vabadusastmete arv on $3N$.

Millist liikumist siis

3 järelejäänud vabadusastet kirjeldavad?

Näiteks kolmeaatomilise molekuli puhul on meil tegemist 3 erineva võnkumisega ja 30-aatomilise puhul juba 84 erineva võnkumisega. Suhteliselt väike bioloogiline makromolekul omab aga suurusjärgus 10^4 - 10^5 võnkumist.

Molekuli võnkesagedust arvutatakse samasuguse valemiga nagu vedru võnkesagedustki:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

kus k on jõukonstant ja μ on nn. **taandatud mass**, mis kaheaatomilise molekuli AB puhul arvutatakse kui

$$\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$$

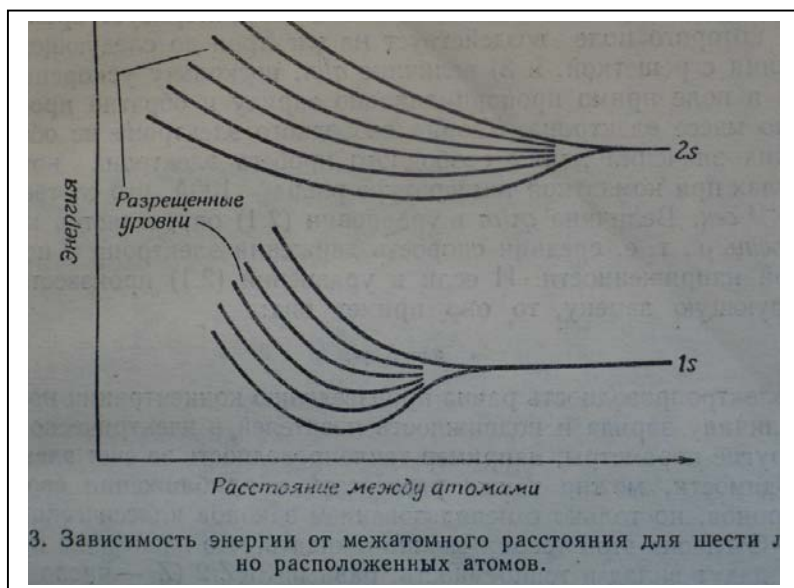
Kui A ja B massid on võrdsed (nii nagu vesiniku aatomis), siis $\mu = m/2$. Masside olulise erinevuse korral aga läheneb taandatud mass kergema tuuma massile. Kontrollige ise!

Tuletame ka meelde, et $E_{vib} = h\nu$.

Adiabaatiline lähendus

Juuresolevalt jooniselt näeme, et molekuli potentsiaalne energia (ja seega vastav lainefunktsioon) sõltub tugevasti aatomitevahelisest kaugusest. Teame ka, et tuumad võnguvad tasakaaluasendi (st potentsiaalse energia miinimumi) ümber.

Määramatuse printsiibi tõttu ei vaibu selline võnkumine isegi mitte 0 K juures.



Selle võnkedünaamika käigus muutub pidevalt potentsiaalse ja kineetilise energia vahetamine molekulis (NB! koguenergia on konstantne). Potentsiaalse energia ajaline sõltuvus muudab aga lainevõrrandi täpse lahendamise võimalikuks.

Kuidas siis toimida? Lahenduse pakub elektroni ja prootoni (tuumade) masside, st nende liikumise kiiruste, suur erinevus.

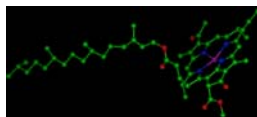
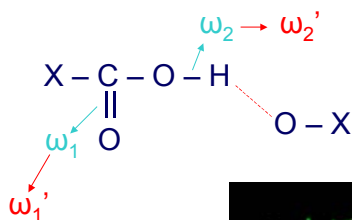
Tingimus $M/m \gg 1$ annab sisu nn **adiabaatilisele**

lähendusele, mis lubab elektronide liikumise lahutada tuumade võnkeliikumisest ning neid liikumisi ning vastavaid energiasid eraldi käsitleda.

Rakendades adiabaatilist lähendust, arvutatakse MO teatud fikseeritud tuumade asendite (ehk konfiguratsiooni) korral. Korrates seejärel rehkendusi erinevate tuumade asendite puhul saame MO energiad (ja elektronide lainefunktsioonid) funktsioonina tuumadevahelisest kaugusest r , nii nagu näidatud jooniselt.

Seejuures selgub tavaliselt, et erinevad MO-d omavad miinimumi erineva tuumade asendi korral, mis on spektroskoopia seisukohalt väga oluline.

Why is vibrational spectroscopy sensitive to the structure?



Võnkumised ja molekuli struktuur

Teades potentsiaalse energia käitumist antud elektronseisundis saame nüüd omakorda lahendada võnkeülesande ja leida vastavad võnkeseisundid ja võnkeseisundid.

Analoogiliselt käsitletakse molekulide pöörliikumisi, mis toimuvad aeglaselt võrreldes võnkumistega, rääkimata siis juba elektronide liikumisest.

Nii võibki adiabaatilises lähenduses molekuli koguenergiat kujutada kui kolme (kvaasisõltumatu) komponendi summat:

$$E = E_{el} + E_{vib} + E_{rot}.$$

Kõik komponentenergiad on kvantitud, mis tähendab, et neelduva

või kiirguva kvandi sageduse saab arvutada vastavate energianivoode vahe kaudu järgmiselt:

$$\nu = \frac{\Delta E}{h} = \frac{1}{h} (\Delta E_{el} + \Delta E_{vib} + \Delta E_{rot}).$$

Võtame kokku		
Olulisemate keemiliste sidemete iseloomustus		
Sideme liik	Sideme pikkus (nm)	Sideme energia (kJ/mol)
Kovalentne (C, N, O) ühekordne	0.154-0.149	200-250
kahekordne	0.134-0.121	500-600
kolmekordne	0.120-0.110	800-900
Ioonne (NaCl)	0.21	410
Doonor-aktseptorside	>0.15	50-200
Vesinikside	0.27-0.31	8-60 (biol 20-30)
Van der Waalsi side molekulide vahel	?	4-40

Võrdluseks: Soojusliikumise keskmine kineetiline energia on ~2.4 kJ/mol.

1. Side aatomite vahel tekib sellepärast, et aatomite lähenemisel süsteemi potentsiaalne energia langeb
2. Potentsiaalne energia väheneb sellepärast, et elektronid võivad üheaegselt asuda kahe või enama tuuma mõjuväljas
3. Elektronid liikudes mitme tuuma mõjuväljas asustavad orbitaale, mis hõlmavad kõiki tuumi- molekulaarorbitaale
4. Sideme tugevus on seda suurem, mida rohkem elektrone on tuumade ühisvalduses.
5. Pauli printsiip kehtib ka MO puhul. Antud MO-l võib asustada kuni kaks elektroni (vastupidiste spinnidega).
6. MO-de omadused on määratud nende sõlmpindadega, mis moodustuvad aatomite lainefunktsioonide interferentsi tulemusena. Samafaasilistest aatomorbitaalidest kujunevad siduvad MO-d ja vastasfaasilistest tõukuvad MO-d.

Erinevatest aatomitest moodustuva molekuli puhul tõmbuvad elektronid rohkem selle aatomi poole, mis seob elektrone tugevamini. Elektronpilve nihke tõttu tekib molekulil dipoolmoment. Selline side omab ioonset komponenti.

Ainuüksi valkudes võib leida kõiki eespool kirjeldatud kovalents-sidemete vorme nagu sigma- ja pii- sidemed, polaarsed sidemed, doonor-aktseptor sidemed, resonantssidemeid jne. Kuigi kvantmehaanika ei ole võimeline täpselt ette ennustama kõiki nende omadusi, on tema abil vastavad iseärasused vähemalt kvalitatiivselt äraseletatavad. Sellest ka vajadus neid seaduspärasusi kasvõi üldjoontes teada/tunda.

Kursuse järgnevatel osadel vaatleme juba lihtsamaid molekulide ühendusi, selliseid, millest füüsika jõud veel üle käib. Tutvume ka kolme aine olekufaasiga: gaasilise, vedela ja tahke faasiga.