Лекция 2

План лекции

1. Изомерия органических соединений.
2. Химические связи в органических соединениях.
3. Электронная структура атома углерода в органических соединениях. Гибридизация.

Изомерия органических соединений

- **Изомерия** – это явление, заключающееся в существовании соединений, одинаковых по количественному и качественному составу, но различающихся порядком связывания атомов в молекуле или расположением в их в пространстве , а вследствие этого имеющих различные физические и химические свойства.
- **Изомеры** –это вещества с одинаковым количественным и качественным составом (химической формулой), но разным строением.

Изомерия

1. Структурная

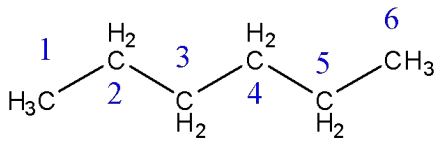
- Изомерия углеродного скелета
- Изомерия положения кратной связи или функциональной группы
- Межклассовая изомерия

2. Пространственная

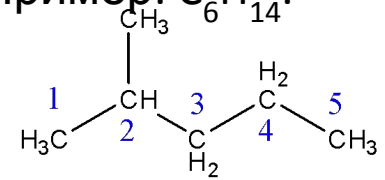
- Геометрическая (цис- / транс-)
- Оптическая
- Конформационная

Структурные изомеры отличаются друг от друга последовательностью связывания атомов.

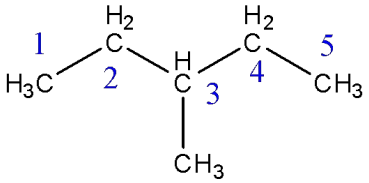
1.1 Изомерия углеродного скелета. Характерна для органических соединений различных классов с достаточно длинной углеродной цепью. Пример: C_6H_{14}.



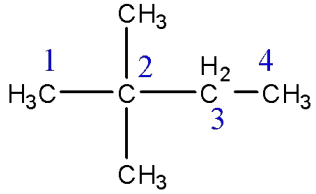
н-гексан



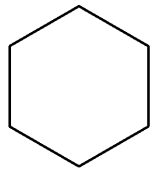
2-метилпентан



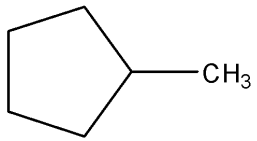
3-метилпентан



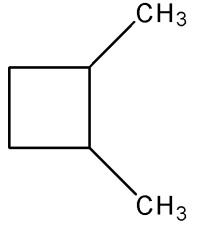
2,2-диметилбутан



циклогексан



1-метилциклопентан

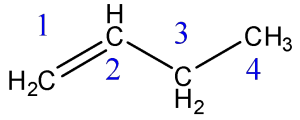


1,2-диметилциклобутан

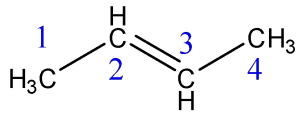
1.2.Изомерия положения

1.2.1 Изомерия положения кратной связи. Характерна для органических соединений содержащих кратные связи.

Пример: C_4H_8

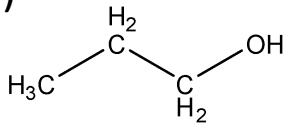


бутен-1

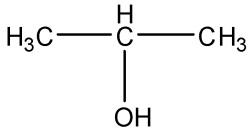


бутен-2

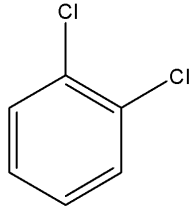
1.2.2 Изомерия положения функциональных групп. Характерна для функциональных производных углеводородов (спирты, кетоны, тиолы, амины, галогенопроизводные, нитропроизводные, карбоновые кислоты и т.д.)



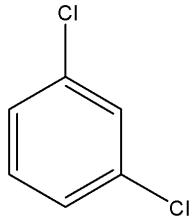
пропанол-1



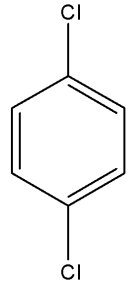
пропанол-2



1,2-дихлорбензол



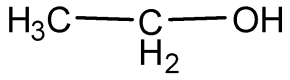
1,3-дихлорбензол



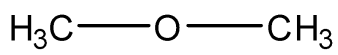
1,4-дихлорбензол

1.3 Межклассовая изомерия. Характерна для различных классов органических соединений.

Примеры:



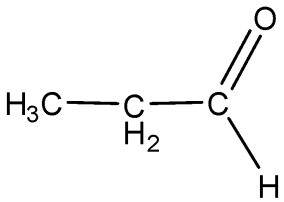
этанол



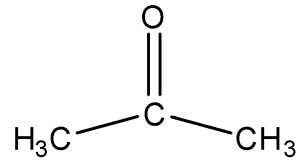
диметиловый эфир

Спирты и простые эфиры

Альдегиды и кетоны

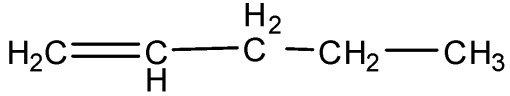


пропаналь

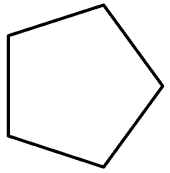


пропанон

Алкены и циклоалканы



пентен-1



циклопентан

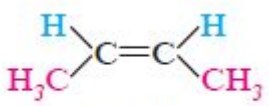
2. Пространственная изомерия.

Вещества, имеющие одинаковые состав и порядок связывания атомов в молекуле, но отличающихся друг от друга их расположением в пространстве, называются **пространственными изомерами.**

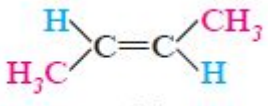
2.1 Геометрическая изомерия. ***Геометрическими изомерами*** *называют вещества, имеющие одинаковый состав и последовательность связывания атомов в молекулах, но разное расположение заместителей в пространстве относительно плоскости двойной связи или плоскости цикла.*

Для обозначения конфигурации геометрических изомеров используют *цис-транс-* и *E,Z*-систему. ***Цис-/транс-*** **система обозначений конфигурации** имеет ограниченное применение. Ее можно использовать только тогда, когда связанные двойной связью углеродные атомы имеют одинаковые заместители.

Если одинаковые заместители расположены по одну сторону от плоскости двойной связи, конфигурацию обозначают цис-, если по разные стороны — транс-:

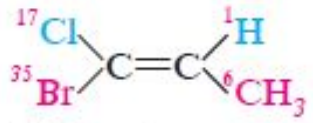


цис-2-бутен

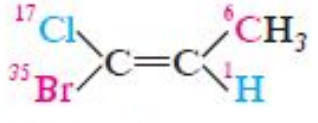


транс-2-бутен

Когда углеродные атомы, образующие двойную связь, имеют все разные заместители, как, например, в 1-бром-1-хлорпропене, применение *цис-транс-* системы становится невозможным. В таких случаях используют ***E,Z-систему обозначений***. Старшинство заместителей определяется по порядковому номеру элемента из табл. Периодической системы Д.И. Менделеева.



(*Z*)-1-бром-1-хлорпропен



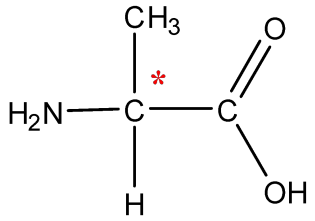
(*E*)-1-бром-1-хлорпропен

Если при этом старшие заместители из каждой пары расположены по одну сторону от плоскости двойной связи, конфигурацию обозначают буквой *Z* (от нем. *Zusammen — вместе*), если по разные стороны — буквой *E* (от нем. *Entgegen — напротив*).

2.2 Оптическая изомерия. Характерна для органических соединений, имеющих 4 разных заместителя у одного атома углерода, этот атом углерода – хиральный (асссимметрический) *

При этом появляется возможность наличия 2-х изомеров с разными пространственным расположением заместителей, относящихся к друг другу как предмет и его зеркальное отражение.

Такие оптические изомеры называются **энантиомерами.**



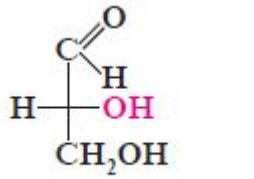
аланин

Энантиомеры отличаются друг от друга только:

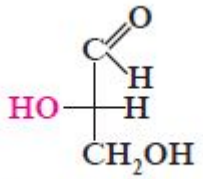
1)Взаимодействием с плоскополяризованным лучом света (бывают правовращающие и левовращающие D(+) и L(-))

2)Взаимодействием с хиральными реагентами

3)Биологической активностью



D-(+)-глицериновый альдегид



L-(−)-глицериновый альдегид

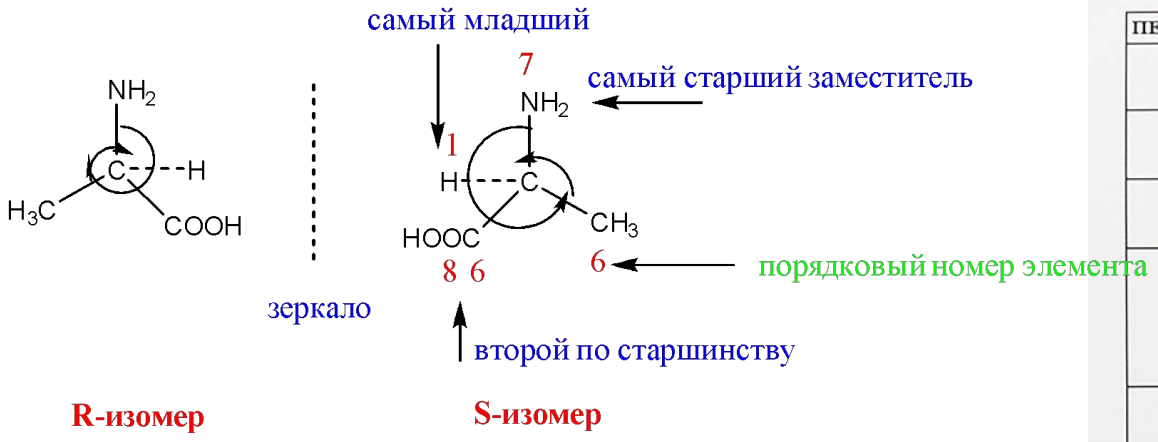
Для оптических изомеров используют R,S-номенклатуру:

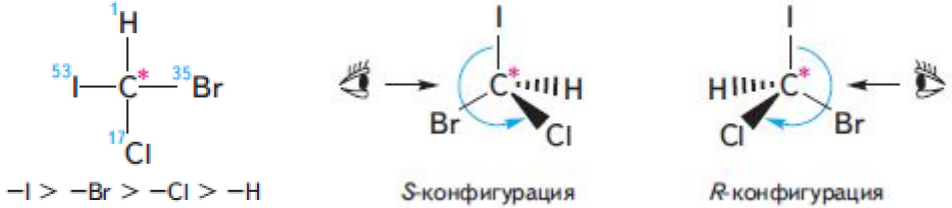
Для названия изомеров нужно:

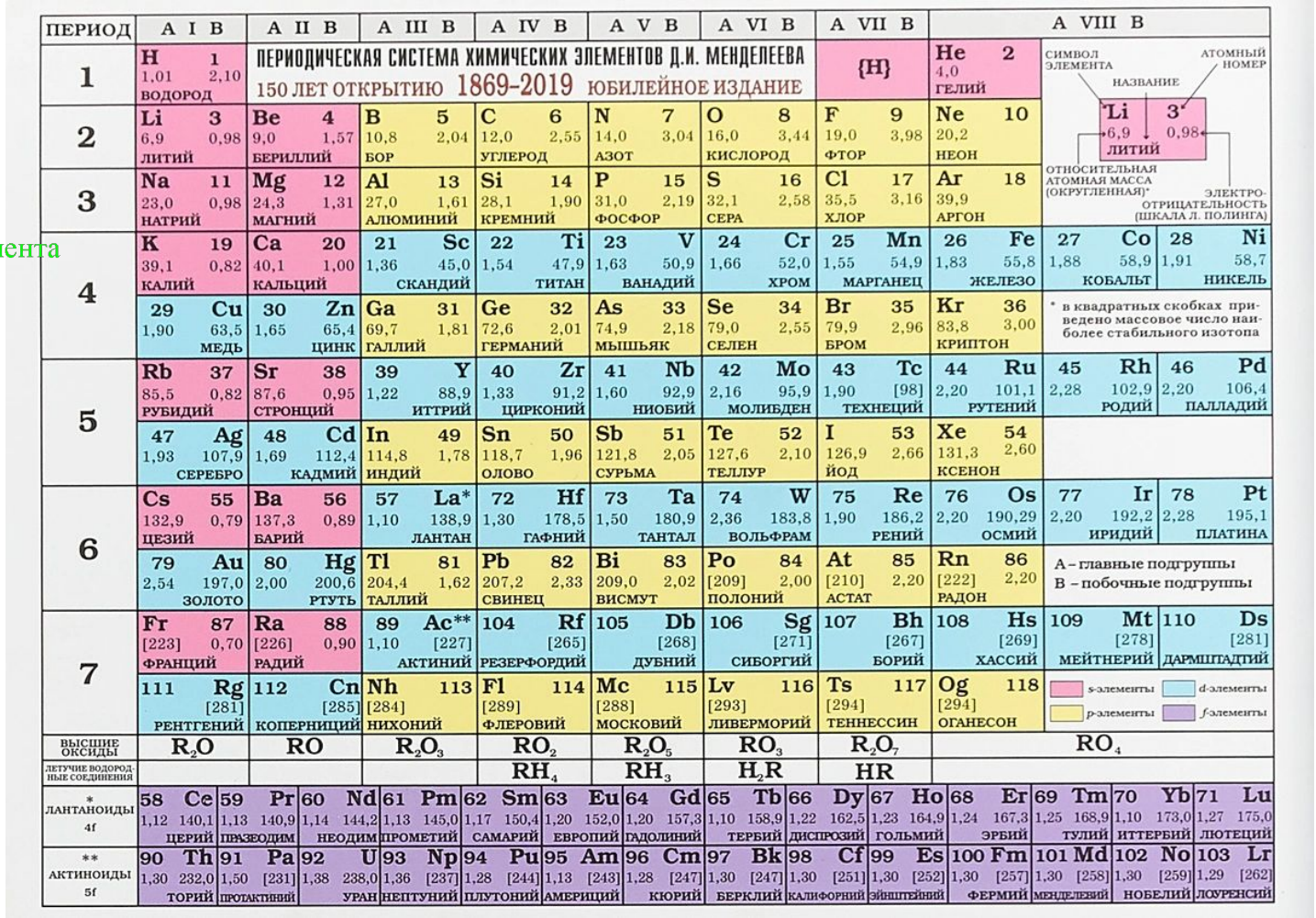
1.Определить старшинство заместителей (по порядковому номеру элементов);

2. Расположить заместители так, чтобы младший заместитель был максимально удалён;

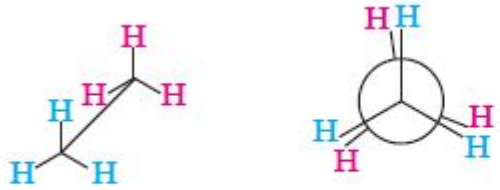
3. Если переход от старшего заместителя к младшему происходит по часовой стрелке, то это R-изомер; если против часовой стрелки – то это S-изомер.



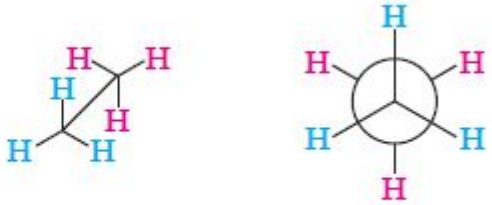




2.3 Конформационная изомерия – обусловлена вращением заместителей вокруг простых С – С связей (см. алканы).



заслоненная конформация этана



заторможенная конформация этана

Конформационная изомерия обусловлена вращением отдельных фрагментов молекулы вокруг одинарных связей. В результате вращения молекула может принимать различные пространственные формы, называемые ***конформациями***.

Молекула этана вследствие вращения вокруг углерод-углеродной связи может принимать бесконечное множество конформаций, каждая из которых характеризуется определенным значением потенциальной энергии. Две крайние *конформации* называют *заслоненной* и *заторможенной.*

Для изображения конформаций на плоскости используют перспективные формулы и проекционные формулы Ньюмена.

Химическое строение органических соединений

Химическое строение –это порядок (последовательность) связей атомов в молекуле, а также характер этих связей.

Химическое строение органических молекул, т.е. структура молекул графически отражается формулами строения (структурными формулами). **Структурная формула** –это изображение последовательности связи атомов в молекуле.

В отличие от неорганических соединений, для которых характерны ионные связи, органическим соединениям присущи **ковалентные связи**. Природа ковалентной связи в настоящее время интерпретируется в рамках двух подходов. В основе первого подхода лежат **правило октетов Г. Льюиса (см следующий слайд!)** и представления об электронных эффектах. Второй подход основан на квантово-химическом представлении природы ковалентной связи.

Учитывая химическую инертность благородных газов, их внешние электронные оболочки (для гелия — двух-электронная, для неона, аргона и т. п. — восьми-электронная) считаются наиболее устойчивыми к взаимодействию. Стремление атомов других элементов связываться друг с другом обусловлено неустойчивостью их валентных оболочек. Поэтому каждый атом, образуя химическую связь, принимает, отдает или обобществляет валентные электроны таким образом, чтобы его внешняя электронная оболочка соответствовала конфигурации инертных газов. Такой принцип заполнения валентных оболочек получил название *«октетное правило»*, или *«правило октета»*.

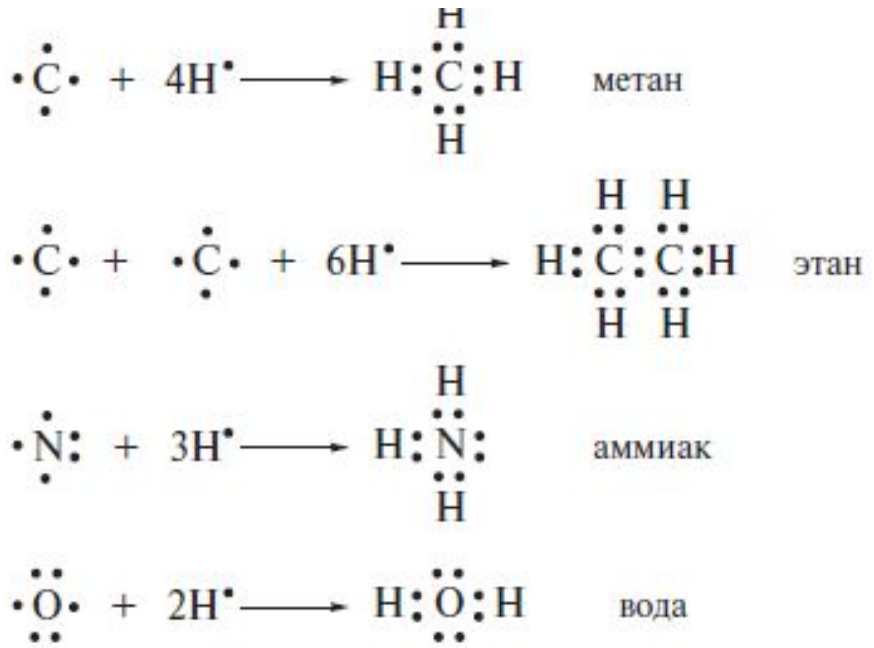
Согласно электронной теории химическая связь рассматривается как результат взаимодействия внешних электронных оболочек (валентных электронов) атомов.

Образование валентной электронной пары может протекать по двум механизмам- обменному и донорно-акцепторному.

Правило дублетов – октетов Льюиса

- В 1915–1916 гг. В. Коссель и Г. Льюис предположили, что связи между атомами в органических молекулах имеют ковалентный характер и осуществляются за счет обобщенных пар электронов. Они полагали, что каждый из атомов, связанных ковалентной связью, вносит в нее по одному электрону.
- Льюис впервые сформулировал **правило октетов:** каждый атом стремится к заполнению вокруг себя устойчивой оболочки инертного газа.
- Для атома водорода такой оболочкой является двухэлектронная оболочка гелия; для атомов 2-го периода — восьмиэлектронная оболочка неона. Каждый электрон в формуле Льюиса изображают точкой.

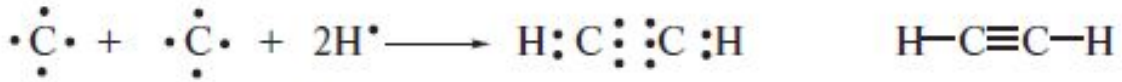
В образовании химической связи принимают участие только валентные электроны – электроны внешних слоев атомов!



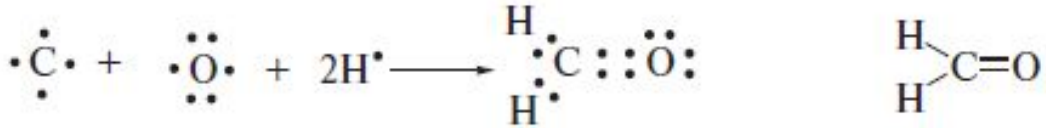
Формулы, показывающие число электронов в связях и неподеленные электронные пары (НЭП) на гетероатомах, получили название *«формулы Льюиса»*. Такие формулы могут быть составлены и для соединений с кратными связями. При этом должно соблюдаться основное правило: ***каждой черточке в структурной формуле соответствует пара электронов в формуле Льюиса***.

Формулы Льюиса показывают, что кратные связи содержат четыре (двойная связь) или шесть (тройная связь) электронов.

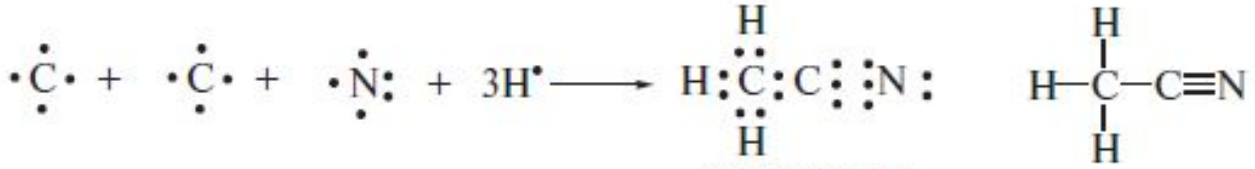
этилен



ацетилен



формальдегид

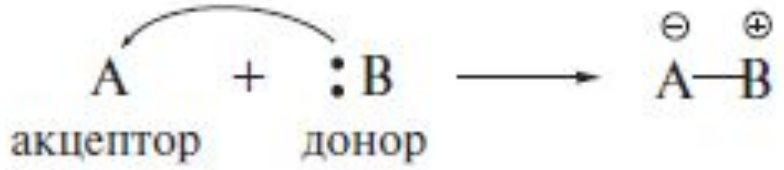


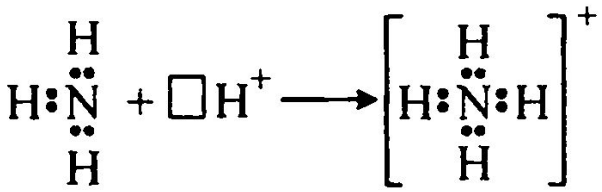
ацетонитрил

Два способа образования валентной пары электронов и типы связей.

- В случае когда один атом предоставляет на образование валентной пары свою неподеленную пару электронов, а второй атом – только вакантную орбиталь, то ковалентная связь образуется по **донорно-акцепторному механизму** (***донорно-акцепторная связь)***.

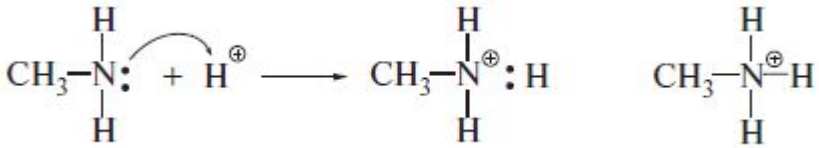
Образуется за счет двух электронов, предоставляемых одним из атомов.





$H_3N: + \square H^+ \longrightarrow NH_4^+$

донор акцептор

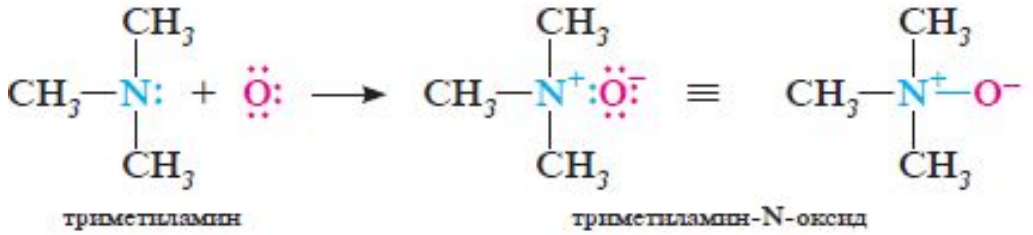


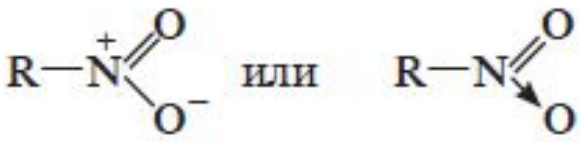
При этом *атом, поставляющий пару электронов в общее пользование, называют* ***донором****, а атом, принимающий электроны,—* ***акцептором***. Донор должен иметь пару неподеленных электронов. Акцептором может быть протон или другой атом, у которого не хватает до образования октета двух электронов. По донорно-акцепторному механизму, например, протекает образование иона аммония, гидроксония и др.:

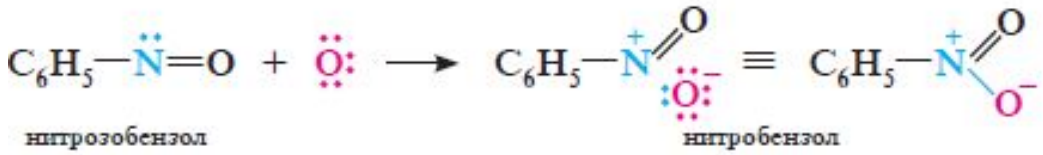
- Частным случаем донорно-акцепторной связи является ***семиполярная связь.***

Она образуется при взаимодействии атомов, имеющих неподеленные электронные пары (доноры), с электронейтральными частицами, которые содержат секстет электронов (акцепторы). В результате образования координационной связи атом - донор приобретает положительный заряд, а атом-акцептор — отрицательный.

- В итоге эти два атома оказываются связанными двояко: ковалентной связью и ионной. Ниже приведены примеры образования семиполярной связи в молекулах триметиламин-N-оксида и нитробензола:







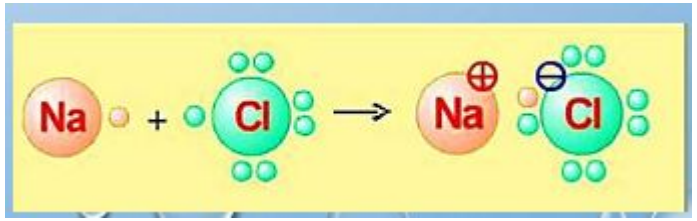
Во втором случае каждый атом отдает на образование валентной пары по одному неспаренному электрону (*обменный механизм* образования связи). В зависимости от относительной электроотрицательности образующих связь элементов при этом получаются разные типы связей: ***неполярная ковалентная, ковалентная с разной степенью полярности*** и ***ионная***. Четкой границы между этими типами связей не существует.

ИОННАЯ СВЯЗЬ

Ионная связь — химическая связь, обусловленная переносом валентных электронов с одного атома на другой с образованием положительных и отрицательных ионов.

Если химическая связь образуется между атомами, которые имеют очень большую разность электроотрицательностей (ЭО>1,7поПолингу) ,то общая электронная пара полностью переходит к атому с большей ЭО. Результатом этого является образование соединения противоположно заряженных ионов

$A\bullet + \bullet B \rightarrow A^+[:B^-]$



В металлорганических соединениях наблюдается связь близкая к ионной.

$$HC{\equiv}C{:}H + \overset{\oplus}{Na}\overset{\ominus}{N}H_2 \xrightarrow[\text{эфир}]{} HC{\equiv}\overset{\ominus}{C}\overset{\oplus}{Na} + NH_3$$

амид натрия — ацетиленид натрия

$$R{-}C{\equiv}C{:}H + \overset{\delta-}{C}H_3\overset{\delta+}{M}gBr \longrightarrow R{-}C{\equiv}\overset{\delta-}{C}{-}\overset{\delta+}{M}gBr + CH_4$$

алкинилмагнийбромид (реактив Иоцича, 1902)

$$R{-}C{\equiv}C{:}H + C_4H_9Li \longrightarrow R{-}C{\equiv}\overset{\ominus}{C}\overset{\oplus}{L}i + C_4H_{10}$$

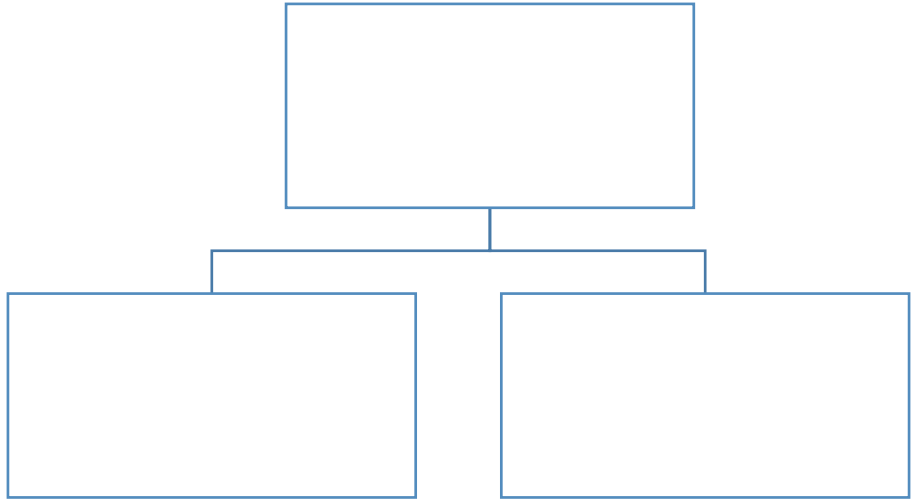
алкиниллитий

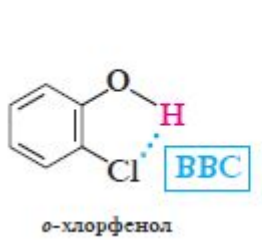
ВОДОРОДНАЯ СВЯЗЬ

Для многих азот- и кислородсодержащих производных органических соединений характерно образование водородных связей, что существенно отражается на физико-химических свойствах.

Водородная связь –химическая связь между положительно поляризованными атомами водорода одной молекулы и атомами сильно электроотрицательных элементов другой или той же молекулы.

Водородная связь – особый вид химической связи типа X–H···Y, в которой центральный атом водорода, соединенный ковалентной связью с электроотрицательным атомом X (O, N, S), образует дополнительную связь с атомом Y (O, N, S), имеющим неподеленную пару электронов. Природа связи достаточно сложная и включает: электростатическое взаимодействие за счёт частичных зарядов атомов H и Y, донорно-акцепторное взаимодействие H с неподелённой парой атома Y, другие взаимодействия. (встречается в спиртах, аминах, карбоновых кислотах).



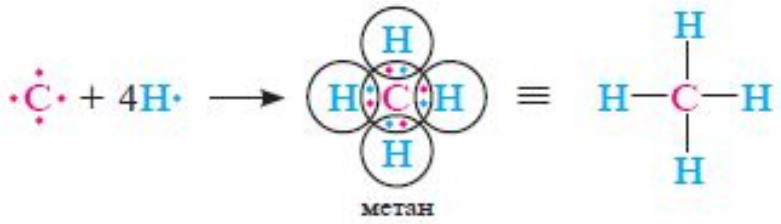


Если водородная связь образуется между разными молекулами, она называется межмолекулярной (например, между молекулами воды, низших спиртов).

Если водородная связь образуется между группами одной и той же молекулы, она называется внутримолекулярной (например, в белках, в молекуле ДНК).

КОВАЛЕНТНАЯ СВЯЗЬ

Ковалентная связь является основным типом химической связи в органических соединениях. Она *образуется между атомами, равными или близкими по электроотрицательности*. Электронная конфигурация инертного газа в данном случае достигается за счет обобществления валентных электронов и формирования одной или нескольких общих электронных пар:



Ковалентная связь

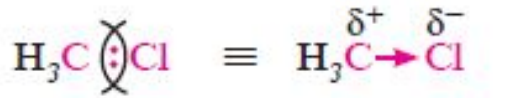
Ковалентная неполярная

образуется между атомами с одинаковой или приблизительно равной ЭО, общая электронная пара располагается симметрично по отношению к центрам обоих атомов.

ковалентная неполярная связь

Ковалентная полярная

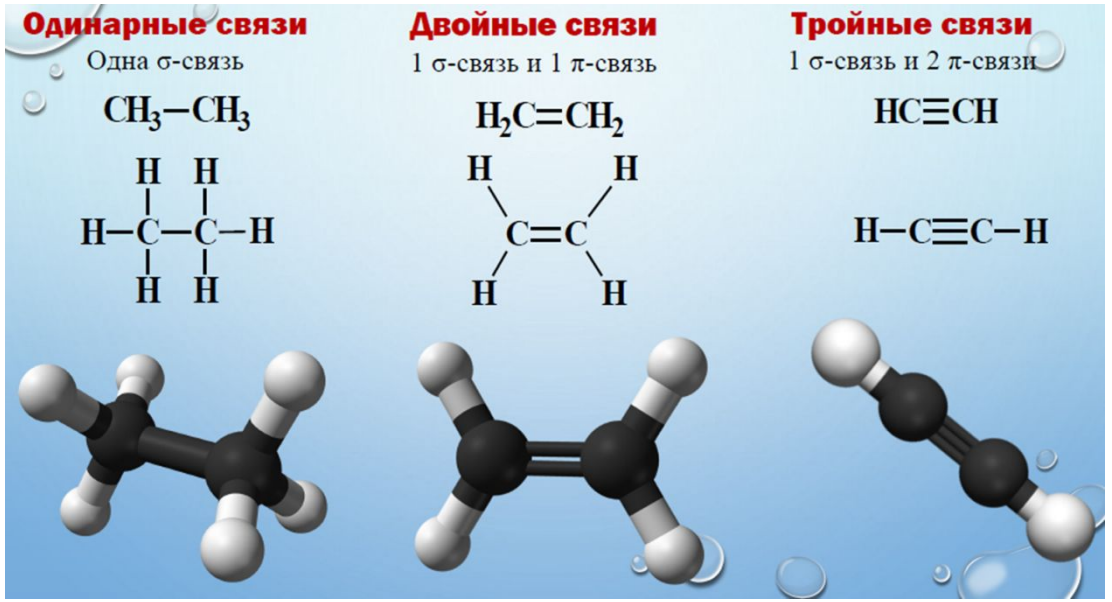
образуется между атомами с различной ЭО. Общая пара электронов смещается к атому с большей ЭО.

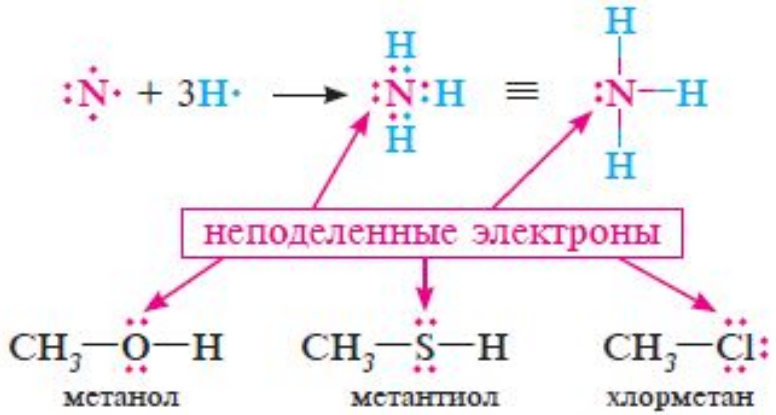


ковалентная полярная связь

Полярную ковалентную связь изображают в виде прямой стрелки, направленной к более электроотрицательному атому. Буквой δ (греч. «дельта») условно обозначают дробные (частичные) заряды на атомах. Символ δ^+ отражает пониженную, а δ^- — повышенную электронную плотность.

В зависимости от числа общих электронных пар, возникающих между атомами при образовании связи, различают *простые* и *кратные ковалентные связи*. Простые представлены одной, кратные — двумя или тремя парами электронов:





Атомы азота, кислорода, серы, галогенов и некоторых других элементов при образовании ковалентных связей формируют октетную оболочку обобществлением не всех внешних электронов. Часть электронов не участвует в образовании химических связей.

Эти *электроны* называют *необобществленными*, *неподеленными* или *n-электронами*.

Гибридизация атомных орбиталей и форма органических молекул

Атомной орбиталью *(АО) называют область пространства, внутри которой вероятность нахождения электрона максимальна.*

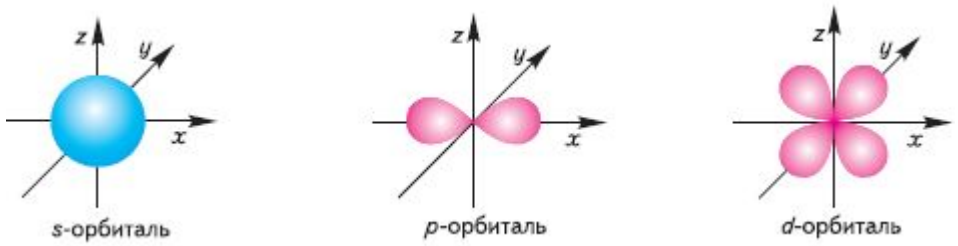
Согласно квантово-механическим представлениям, электроны в атомах находятся на **атомных орбиталях**. В физическом понимании каждая АО представляет собой волновую функцию. Она описывается собственным набором квантовых чисел и для атома водорода может быть выражена математической функцией. Атом каждого элемента обладает орбиталями лишь определенного типа и числа. Ниже даны условные графические представления орбиталей атомов элементов 2-го периода и наборы квантовых чисел, описывающих эти орбитали.

Главное квантовое число n определяет размер и энергию АО; оно может принимать целочисленные значения, а его максимальное значение для данного элемента определяется номером периода.

По боч ное (ази му таль ное) кван то вое чис ло l определяет форму АО:

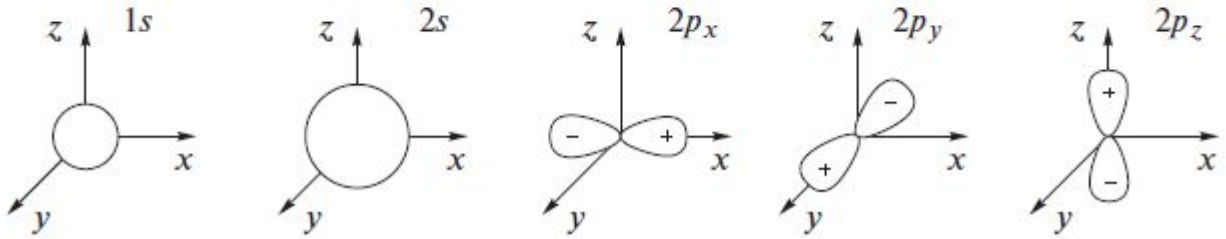
$l = 0, 1, ..., (n - 1)$.

Магнитное квантовое число m определяет пространственную ориентацию АО: $m = 0, \pm1, ..., \pm l$.



Геометрические формы *s-*, *p-*, *d-* атомных орбиталей.

Тип АО	Значения квантовых чисел			Тип АО	Значения квантовых чисел		
	n	*l*	*m*		*n*	*l*	*m*
1*s*-орбиталь	1	0	0	$2p_y$-орбиталь	2	1	−1
2*s*-орбиталь	2	0	0	$2p_z$-орбиталь	2	1	0
$2p_x$-орбиталь	2	1	1				



s-Орбиталь всегда обладает сферической симметрией (форма шара) относительно ядра атома: волновая функция *s*-орбитали положительна во всей области пространства

p-Орбиталь имеет форму гантели (объемная ≪восьмерка≫). В атоме все три *p*-орбитали ориентированы взаимно перпендикулярно. У каждой *p*-орбитали есть узловая плоскость (соответственно *yz*, *xz* и *xy*), в которой ее волновая функция меняет свой знак.

Каждая *p*-орбиталь имеет узловую область, в которой вероятность нахождения электрона равна нулю.

Согласно *принципу Паули* на одной орбитали может находиться не более двух электронов, и эти электроны должны иметь противоположные спи[↑↓]ы (условно обозначается) .

Заполнение атомных орбиталей электронами осуществляется в порядке возрастания энергий:

1*s* < 2*s* < 2*p* < 3*s* < 3*p* < 4*s* < 3*d* и т. д.

Атомную орбиталь, не заняту[□] электронами, называют вакантной (условно обозначается).

В соответствии с *правилом Гунда* заполнение орбиталей с одинаковой энергией (так называемых вырожденных орбиталей) происходит в таком порядке, что в начале каждая орбиталь заселяется одним электроном, и эти электроны должны иметь параллельные спины, затем происходит окончательное заполнение орбитали электронами с

Строение электронных оболочек атомов водорода, углерода, азота и кислорода

Элемент	Тип орбиталей					Электронная конфигурация
	1*s*	2*s*	$2p_x$	$2p_y$	$2p_z$	
H	↑					$1s$
C	↑↓	↑↓	↑	↑		$1s^2 2s^2 2p^2$
N	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	$1s^2 2s^2 2p^3$
O	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	$1s^2 2s^2 2p^4$

Ковалентная связь. Для описания ковалентной связи с позиций квантовой механики используют метод молекулярных орбиталей (МО) и валентных связей (ВС). Оба метода представляют собой математические приемы приближенного
решения уравнения Шрёдингера применительно к молекуле.

- ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ МЕТОДА ВАЛЕНТНЫХ СВЯЗЕЙ (ВС)

1. Химическая связь (ХС) между атомами образуется в результате обобществления валентных электронов, т. е. образования общих электронных пар.
2. Общие электронные пары образуют лишь неспаренные электроны с антипараллельными спинами.
3. При образовании ХС происходит частичное перекрывание атомных орбиталей (АО), что приводит к увеличению электронной плотности в межъядерном пространстве.
4. Химическая связь тем прочнее, чем в большей степени перекрываются взаимодействующие АО.
5. В пространстве ХС располагается в том направлении, в котором возможность перекрывания АО наибольшая.
6. Связь, образованная перекрыванием АО по линии, соединяющей центры атомов, называется σ-связью, а по обе стороны от линии– π-связью.
7. Если молекула образуется путем перекрывания двух АО, связь называется одинарной, если более двух АО–кратной. Одинарная связь представлена всегда σ-связью, а кратные связи включают σ- и π-связи.
8. Общая электронная пара соответствует единице химической связи.

- ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ МЕТОДА МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ (ММО)

1. При образовании молекулы по ММО изменяют свое состояние не только валентные электроны, а все электроны соединяемых атомов. Они переходят с АО (одно ядро, одноцентровые) на более сложные многоцентровые–МО.
2. МО – это объем пространства в поле нескольких ядер, где вероятность нахождения электронов составляет 90-95%.
3. Для получения МО используют метод линейной комбинации атомных орбиталей МЛКАО. Из двух АО разных атомов образуется две МО:
4. Связывающая, которая характеризуется меньшим запасом энергии по сравнению с запасом энергии АО;
5. Разрыхляющая–с большим запасом энергии.
6. Число МО равно сумме АО соединяемых атомов.
7. Распределение электронов на МО молекулы подчиняется тем же правилам, что и по АО в атоме.
8. Химическая связь в ММО характеризуется энергией связи и кратностью.

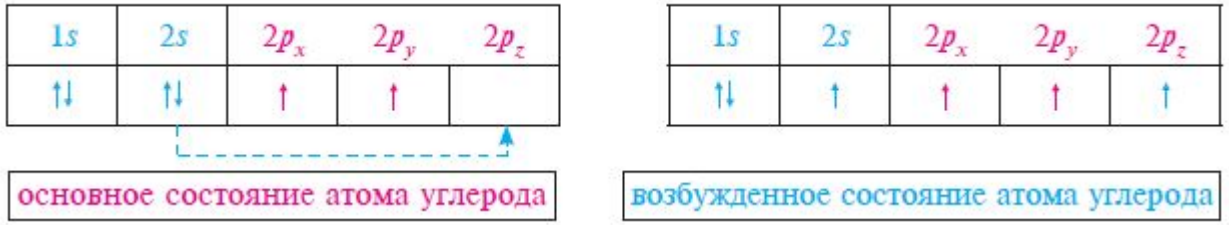
Гибридизация АО. Типы гибридизации.

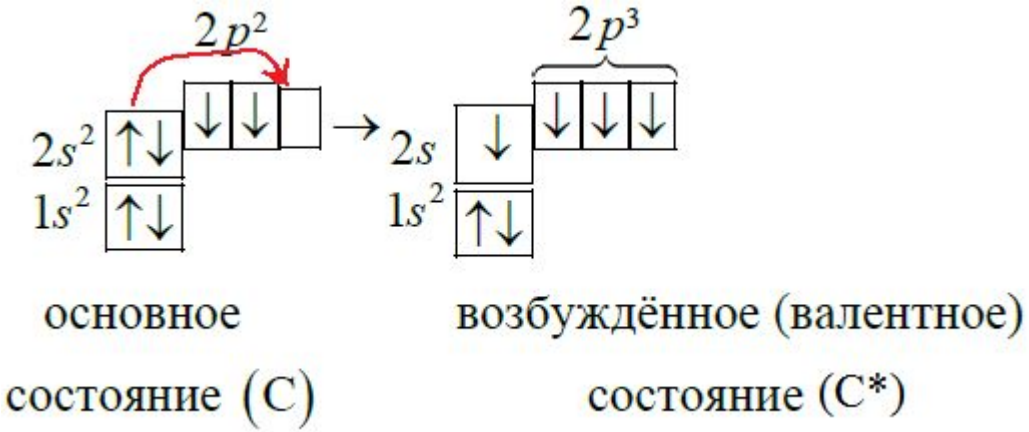
Теория отталкивания валентных электронных пар (ОВЭП). Эта теория устанавливает зависимость между геометрией молекулы и отталкиванием пар электронов, как неподеленных, так и участвующих в образовании связей: **молекула стремится принять форму, в которой отталкивание электронных пар связей и НЭП является минимальным.**

Гибридизация — смешение валентных (внешних) орбиталей и выравнивание их по форме и энергии.

Основные положения теории:

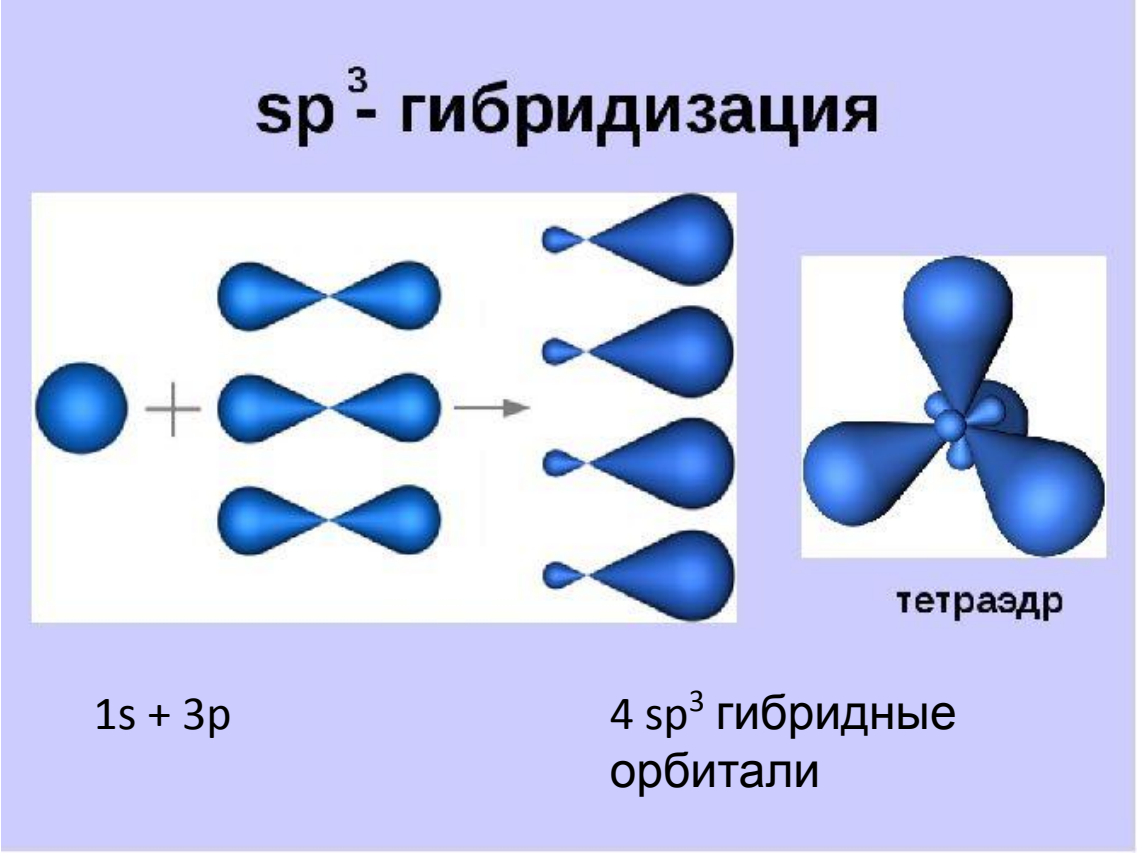
1. **Гибридные орбитали обеспечивают максимальное перекрывание при образовании σ-связи (сигма-).**
2. **Число гибридных орбиталей равно числу АО.**
3. **Гибридизуются близкие по энергии АО.**
4. **В гибридизации участвуют АО, имеющие общие призна**





Типы гибридизации.

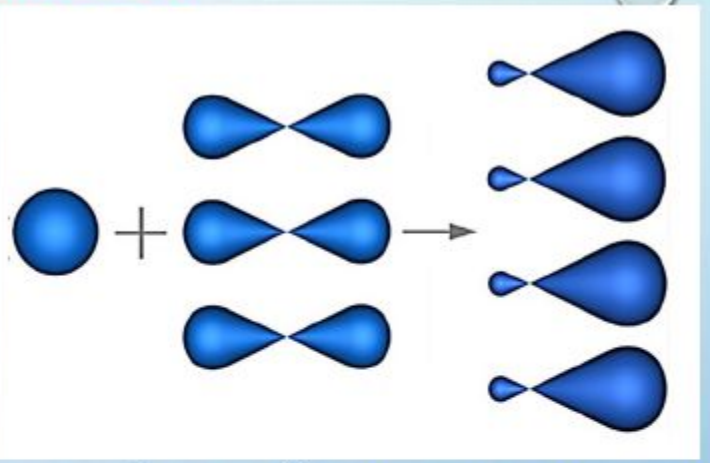
Для атома углерода характерны **три типа гибридизации** с участием *s*- и *p*-орбиталей: ***sp*³-, *sp*²- и *sp*-гибридизация**. Каждому из этих видов соответствует определенное валентное состояние атома.

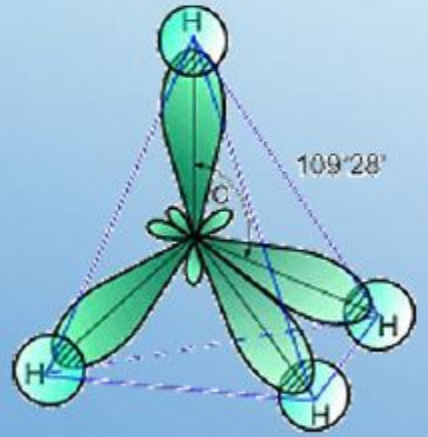


Этот вид гибридизации происходит, когда смешиваются одна s-орбиталь и три p-орбитали. В результате происходит образование четырех полноценных sp3-орбиталей. Эти орбитали направлены к вершине тетраэдра и располагаются друг к другу под углом 109,28 градусов.

sp^3-ГИБРИДИЗАЦИЯ

Одна s- и три p-орбитали смешиваются, и образуют четыре одинаковые «гибридные» орбитали

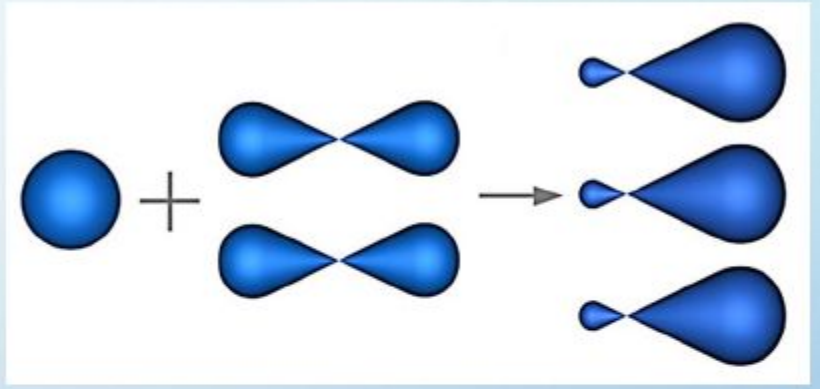


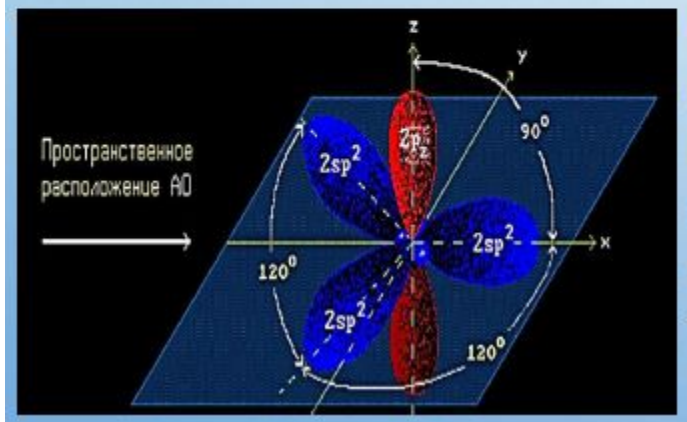


Оси sp^3-гибридных орбиталей направлены к вершинам правильного тетраэдра, угол между ними равен 109°28', что соответствует наименьшей энергии отталкивания электронов. Это состояние характерно для атомов соединенных с другими атомами одинарными связями.

sp^2-ГИБРИДИЗАЦИЯ

Одна s- и две p-орбитали смешиваются, и образуют три одинаковые «гибридные» орбитали



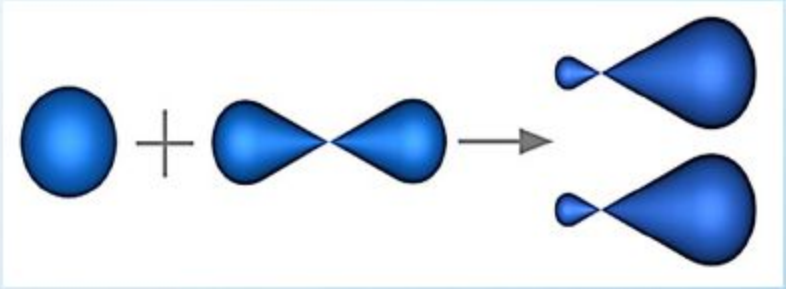


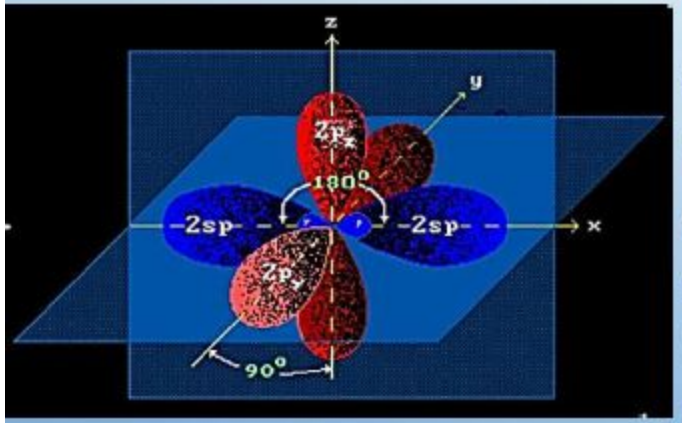
Оси sp^2-гибридных орбиталей расположены в одной плоскости, угол между ними равен 120°. Они могут образовывать три σ-связи. Третья p-орбиталь остается негибридизованной и ориентируется перпендикулярно плоскости гибридных орбиталей. Эта p-орбиталь участвует в образовании π-связи.

Это состояние характерно для атомов с двойной связью.

sp-ГИБРИДИЗАЦИЯ

Одна s- и одна p-орбиталь превращаются в две одинаковые «гибридные» орбитали





Угол между осями равен 180°. Две sp-орбитали могут образовывать две σ-связи. Еще две π-связи могут образоваться, если на двух p-орбиталях, не участвующих в гибридизации, находятся электроны.

Это состояние характерно для атомов с тройной связью.