

Лекция 3

План лекции

1. Электронная структура атома углерода в органических соединениях. Гибридизация (теория молекулярных орбиталей).
2. Взаимное влияние атомов в молекуле. (электронные эффекты).
3. Типы химических реакций в органической химии
4. Представления о механизмах химических реакций

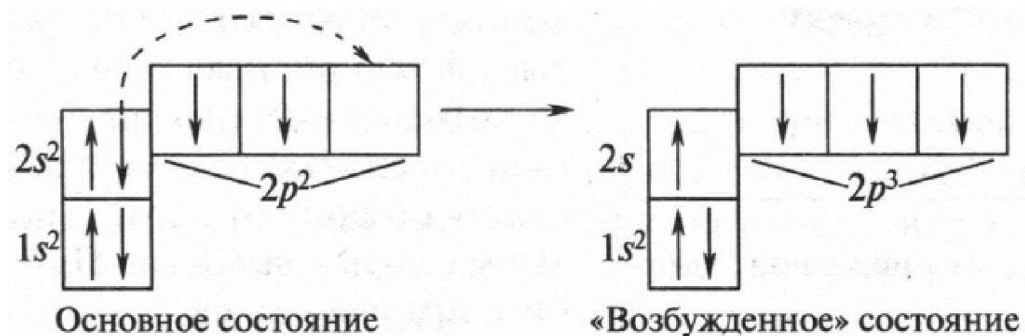
Гибридизация АО. Типы гибридизации.

Теория отталкивания валентных электронных пар (ОВЭП). Эта теория устанавливает зависимость между геометрией молекулы и отталкиванием пар электронов, как неподделенных, 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.

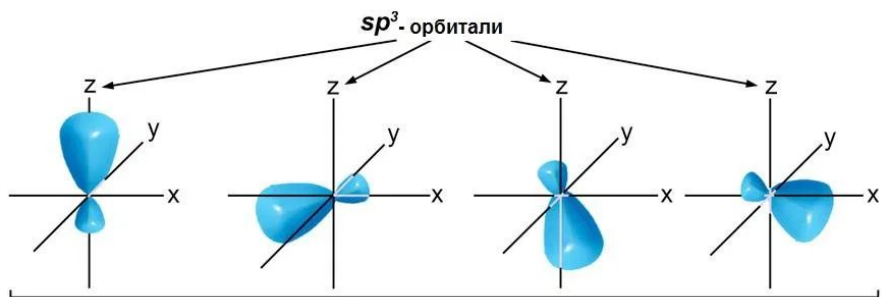
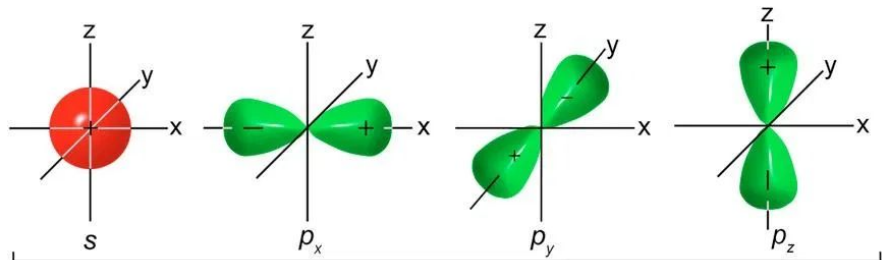
Основные положения теории:

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

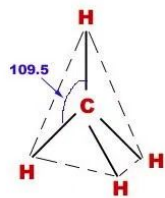


Типы гибридизации.

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.

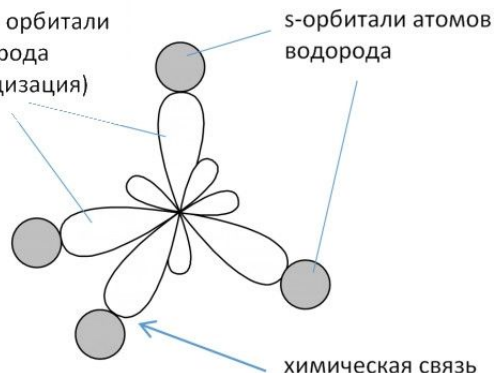


Гибридные орбитали направлены к вершинам тетраэдра, в центре которого находится атом углерода.

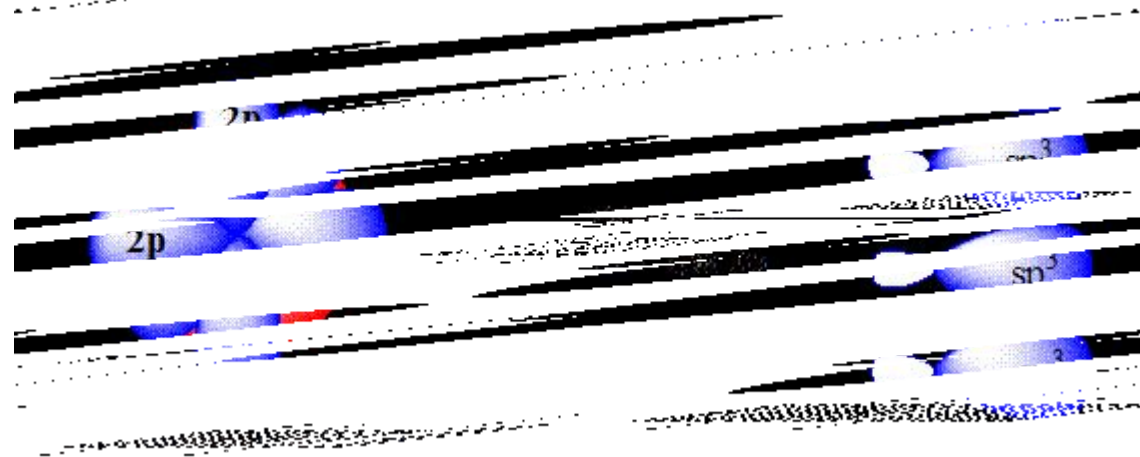


Himege.ru

гибридные орбитали атома углерода (sp^3 -гибридизация)



himiyaklas.ru



$$2s + 2p_x + 2p_y + 2p_z = 4 (sp^3)$$

sp^3 -Гибридизация – первое валентное состояние. Одна s - и три p -орбитали смешиваются, и образуются *четыре* равноценные по форме и энергии sp^3 -гибридные орбитали. Оси sp^3 -гибридных орбиталей направлены к вершинам правильного тетраэдра. Тетраэдрический угол между ними равен $109^\circ 28'$, что соответствует наименьшей энергии отталкивания электронов. В первом валентном состоянии атом углерода образует только простые ковалентные связи - σ -связи .

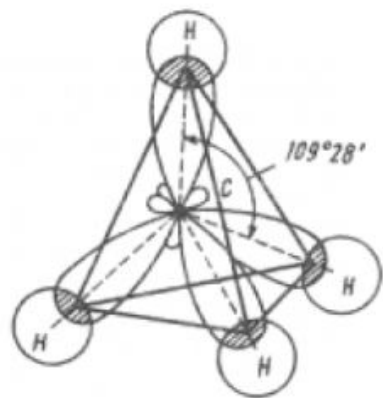


Схема образование молекулы метана

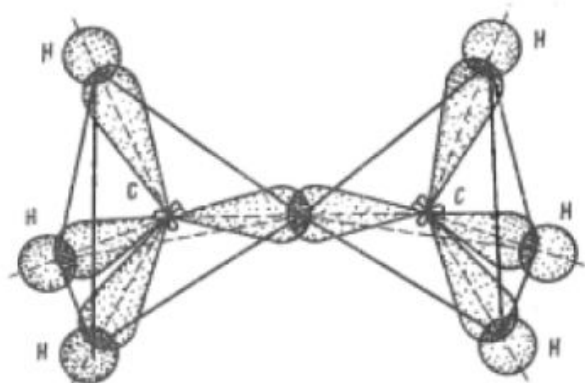
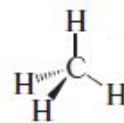
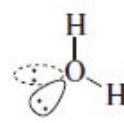


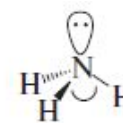
Схема образования молекулы этана



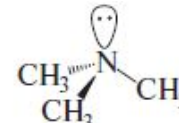
метан



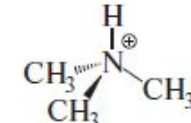
вода



аммиак



триметиламин



ион
триметиламмония

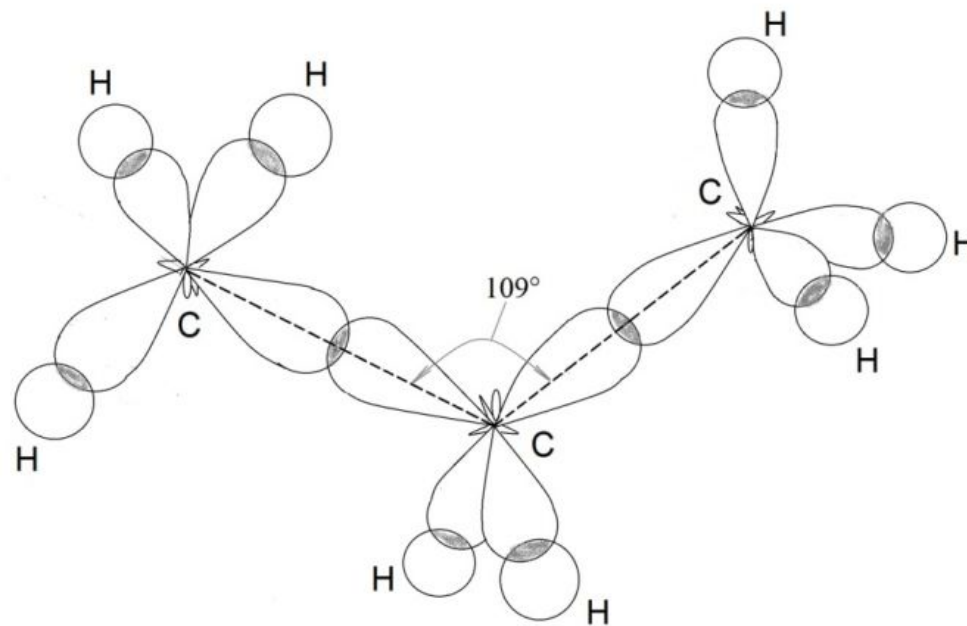
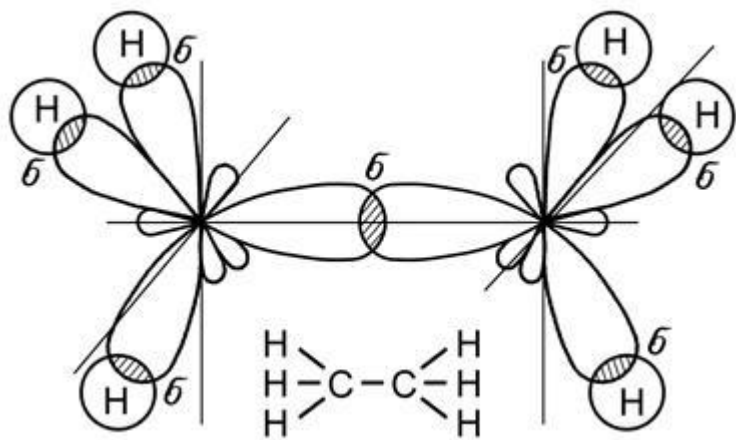
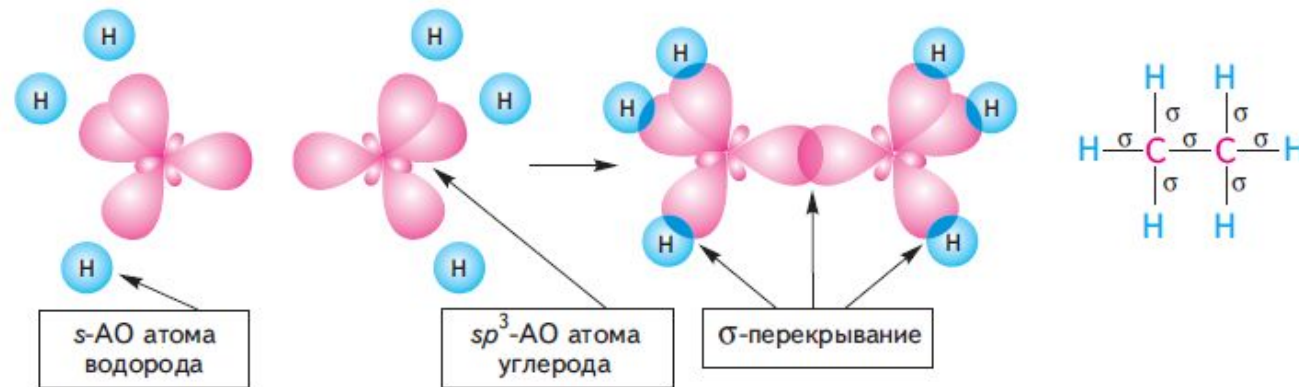
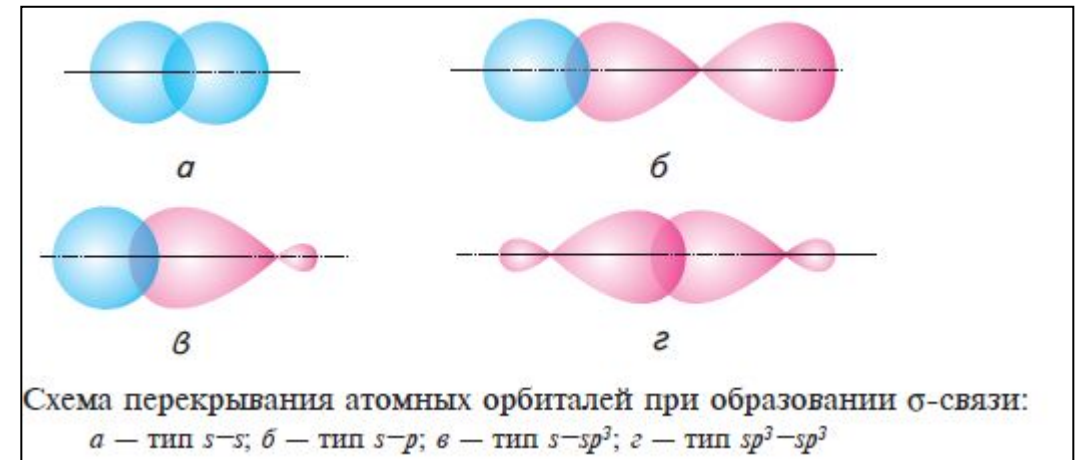
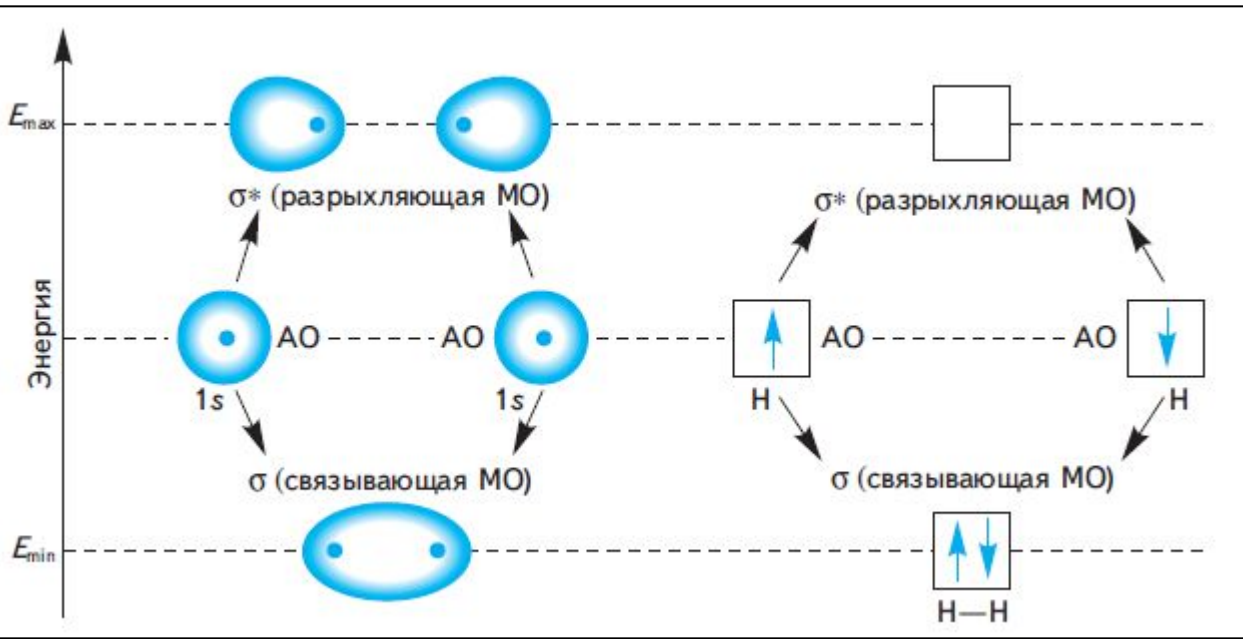


Схема образования молекулы
пропана

Ковалентные σ - и π -связи

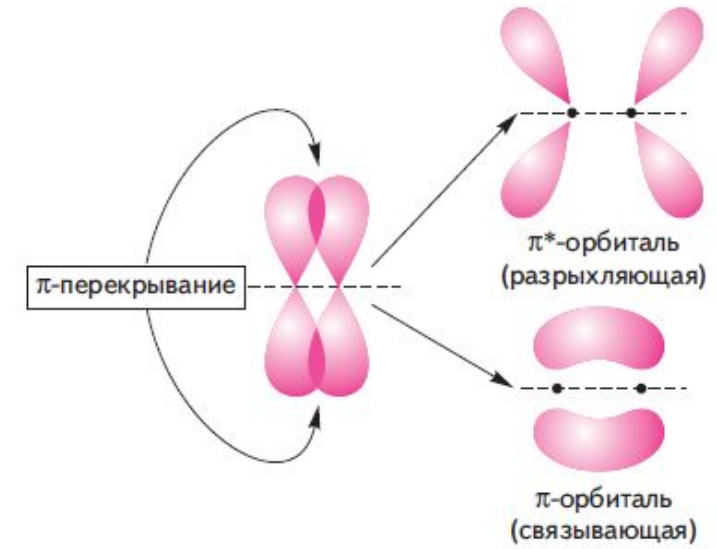
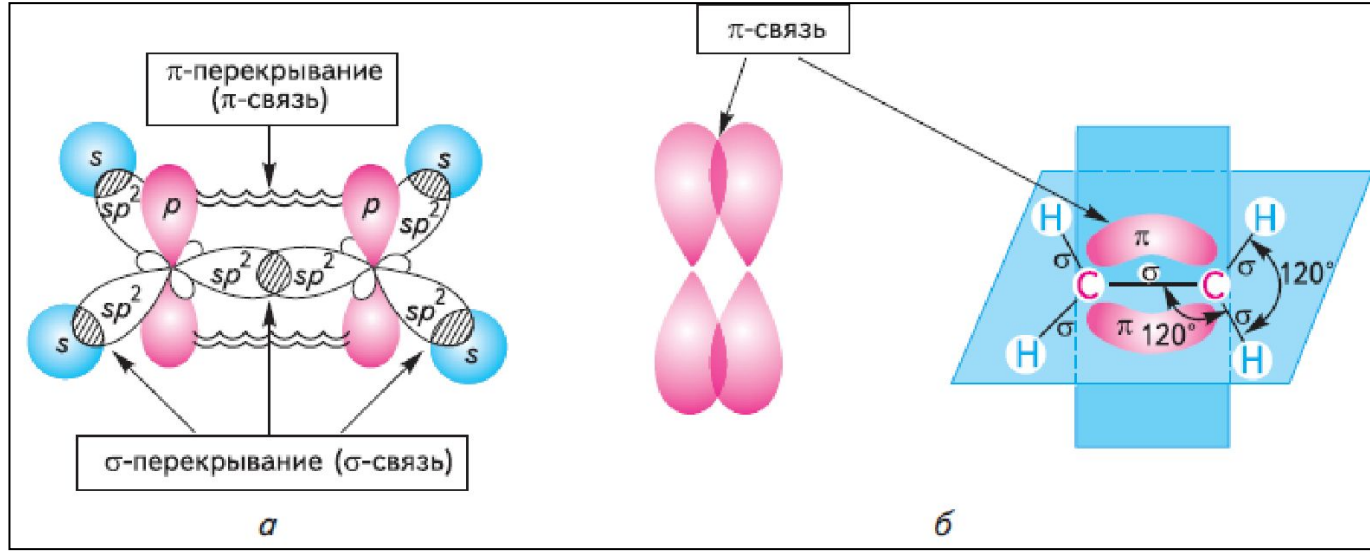
В зависимости от способа перекрывания атомных орбиталей различают ковалентные связи двух типов: σ - (греч «сигма») связи и π - (греч «пи») связи.

σ -Связью называют одинарную ковалентную связь, образованную в результате перекрывания атомных орбиталей вдоль линии, соединяющей ядра двух связываемых атомов (σ -перекрывание).

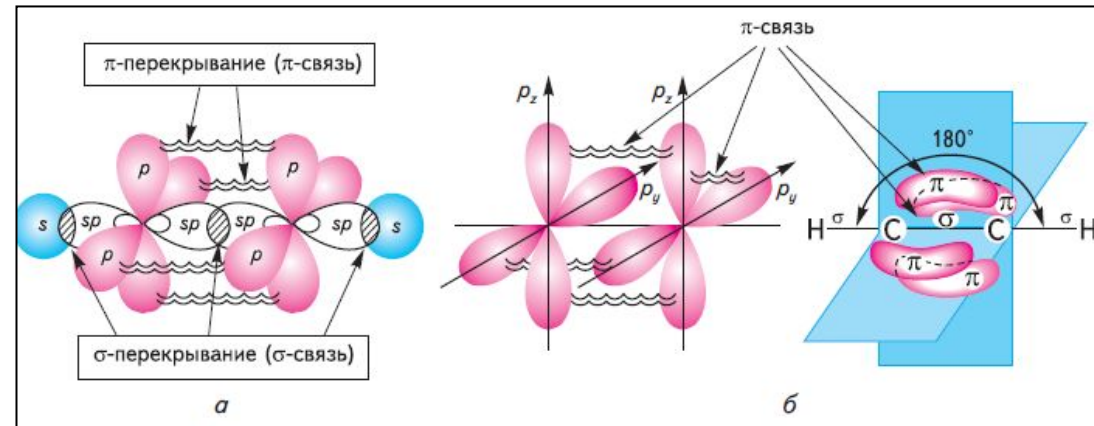


Боковое перекрывание p-орбиталей называют π-перекрыванием, а образующуюся связь — π-связью

Схема перекрывания атомных орбиталей при образовании π-



Образование π-связи в молекуле этилена $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$: а — атомно-орбитальная модель этилена; б — π-связь



Образование π-связей в молекуле ацетилена: а — атомно-орбитальная модель ацетилена; б — π-связи

Основные характеристики ковалентной связи

1. Энергия связи.

Гомолитическим

Этот способ следует отличать от **гетеролитического разрыва**, в результате которого один из атомов, участвующих в ее образовании, сохраняет оба электрона.

Энергия диссоциации молекулы A_2 противоположна по знаку энергии, выделяющейся при образовании этой молекулы из атомов.

Значения энергии ковалентных связей*

Связь	Энергия		Связь	Энергия	
	кДж/моль	ккал/моль		кДж/моль	ккал/моль
$C_{sp^3}-H$	414	99	$C\equiv N$	890	213
$C_{sp^3}-C_{sp^3}$	347	83	$C-F$	427	102
$C_{sp^2}=C_{sp^2}$	610	146	$C-Cl$	339	81
$C_{sp}\equiv C_{sp}$	836	200	$C-Br$	284	68
$C-O$	368	88	$C-I$	213	51
$C=O$	724	173	$O-H$	464	111
$C-N$	305	73	$N-H$	389	93
$C=N$	598	143	$S-H$	339	83

* Значения E приведены при $t = 25\text{ }^\circ\text{C}$.

Анализ этих значений позволяет выявить ряд закономерностей:

- 1) повышение кратности увеличивает энергию связи;
- 2) π -связь менее прочна, чем σ -связь

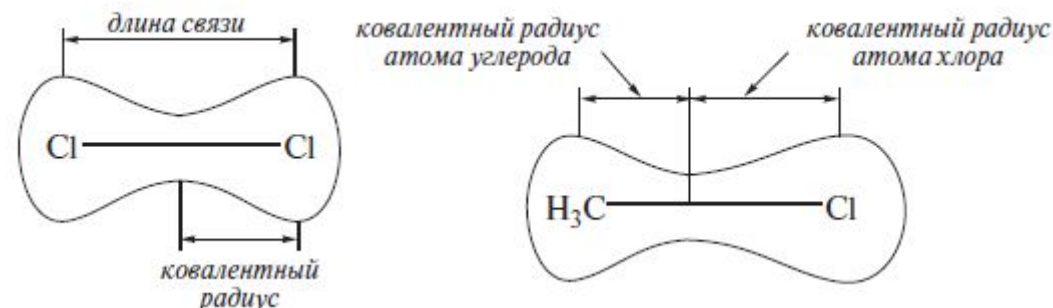
2. Длина связи

Длины химических связей

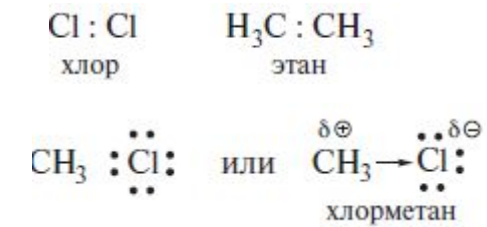
Связь	Длина			Связь	Длина		
	Å	нм	пм		Å	нм	пм
Csp^3-H	1,11	0,111	111	$C\equiv N$	1,16	0,116	116
Csp^3-Csp^3	1,54	0,154	154	$C-F$	1,39	0,139	139
$Csp^2=Csp^2$	1,34	0,134	134	$C-Cl$	1,78	0,178	178
$Csp\equiv Csp$	1,20	0,120	120	$C-Br$	1,93	0,193	193
$C-O$	1,43	0,143	143	$C-I$	2,14	0,214	214
$C=O$	1,21	0,121	121	$O-H$	0,96	0,096	96
$C-N$	1,47	0,147	147	$N-H$	1,01	0,101	101
$C=N$	1,28	0,128	128	$S-H$	1,30	0,130	130

Длина связи зависит от природы и типа гибридизации атомов, образующих связь. Чем больше s -характер атомов углерода, тем прочнее связь между ними. Чаще всего это объясняют увеличением s -характера гибридной орбитали и увеличением площади перекрывания орбиталей.

С ростом порядкового номера элемента ковалентный радиус его атома возрастает, а длины соответствующих связей увеличиваются. Изменение гибридизации орбиталей атома ведет к изменению его ковалентного радиуса и длины его связей с другими атомами.



3. Полярность связи



Электроотрицательность элементов по шкале Полинга

Атом	H	S	C sp^3	I	C sp^2	Br	Cl	N	C sp	O	F
Электроотрицательность	2,1	2,5	2,5	2,6	2,8	2,8	3,0	3,0	3,2	3,5	4,0

ЭО атома углерода возрастает при переходе от sp^3 - к sp -гибридному состоянию

Полярность связи

Соединение	μ , D	r , Å	Степень полярности, %
$\text{CH}_3\text{-F}$	1,41	1,38	32
$\text{CH}_3\text{-Cl}$	1,90	1,78	9
$\text{CH}_3\text{-Br}$	1,80	1,93	5

Дипольный момент μ (мю) — функция длины связи (r) и заряда (q) на связанных атомах (измеряется в дебаях):

$$\mu = qr$$

Полярность химических связей определяет тип химического взаимодействия (тип реакции) и является количественной характеристикой реакционной способности вещества.

4. **Поляризуемость связи.** Под «поляризуемостью» понимают *легкость, с которой смещаются электроны связи под влиянием внешних воздействий (электрическое поле, реагирующая частица и др.)*.

Другими словами, *поляризуемость — это способность электронного облака связи к поляризации при действии внешнего электрического поля или электрически заряженных частиц*. В результате внешних воздействий происходит деформация электронного облака связи, возрастает ее полярность (увеличивается дипольный момент).

Поляризуемость связей в молекуле оценивают величиной молекулярной рефракции (MR_D), определяемой экспериментально на основании таких физических констант органических соединений, как показатель преломления n_D^{20} и плотность d :

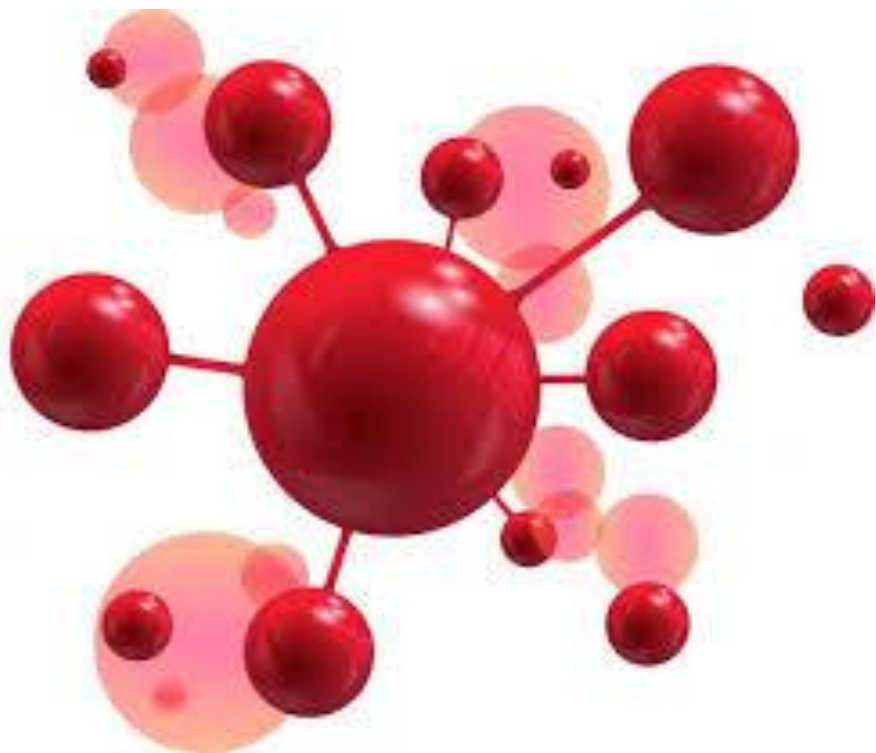
$$MR_D = -\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M_r}{d},$$

где $n = n_D^{20}$ — показатель преломления, d — плотность, M_r — молекулярная масса.

5. **Направленность связей.** Ковалентные связи имеют определенную направленность в пространстве. Электронные пары, образующие химические связи, стремятся занять такое пространственное положение относительно друг друга, чтобы силы электростатического отталкивания между ними были минимальными.

*Углы между направлениями связей в молекуле называют **валентными углами***. Значение валентного угла зависит от состояния гибридизации атомных орбиталей и природы атомов, образующих связи. Так, углы между связями С—Н в метане составляют $109^\circ 28'$. Однако это справедливо только в тех случаях, когда атом углерода связан с четырьмя одинаковыми заместителями. В большинстве же случаев наблюдаются небольшие отклонения от угла правильного тетраэдра.

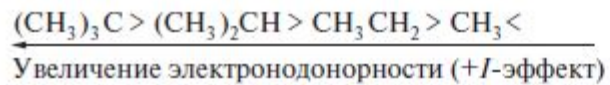
Электронные эффекты

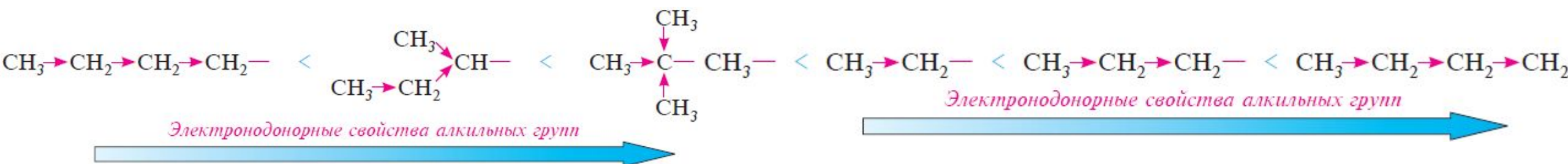


Взаимное влияние атомов в органических соединениях

В органических соединениях различают два вида электронных смещений: смещение электронной плотности по цепи σ -связей — **индуктивный эффект**; смещение по системе π -связей — **мезомерный эффект (эффект сопряжения)**.

Индуктивный эффект (I)





Таким образом, на основании вышеизложенного можно сделать следующие выводы:

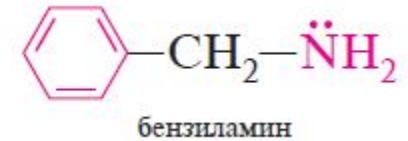
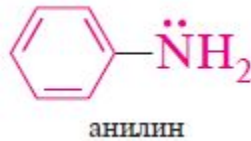
1. Индуктивный эффект проявляется всегда при наличии в молекуле атомов с различной электроотрицательностью.
2. Индуктивный эффект распространяется только через σ -связи и всегда в одном направлении.
3. Индуктивный эффект затухает в цепи через 3—4 σ -связи.

Мезомерный эффект (эффект сопряжения)

Более эффективно происходит передача электронного влияния заместителя по сопряженной системе.
Сопряженной

Процесс передачи электронного влияния заместителя по сопряженной системе π-связей называют мезомерным эффектом (M) или эффектом сопряжения (C).

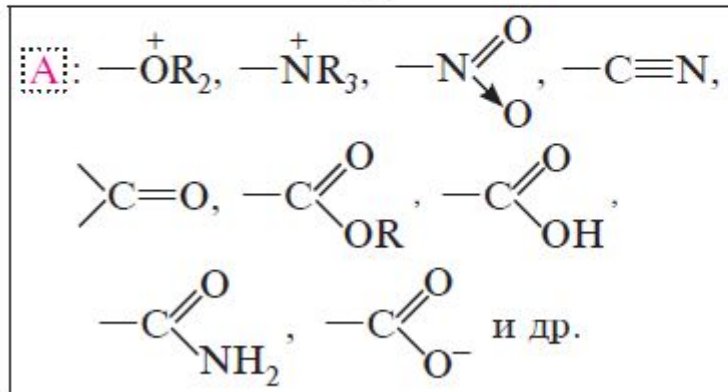
Мезомерный эффект проявляется лишь в том случае, если заместитель включен в сопряженную систему молекулы.



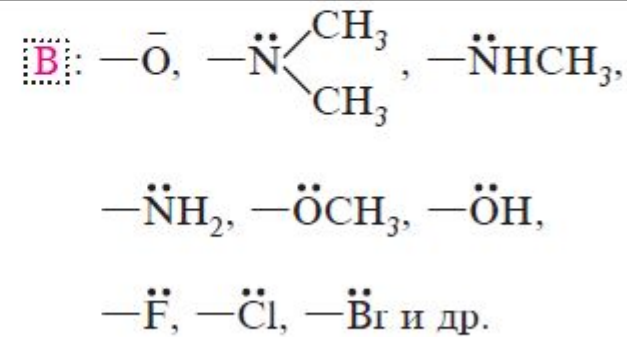
Положительный мезомерный эффект Отрицательный мезомерный эффект,



группа А проявляет $-M$ -эффект

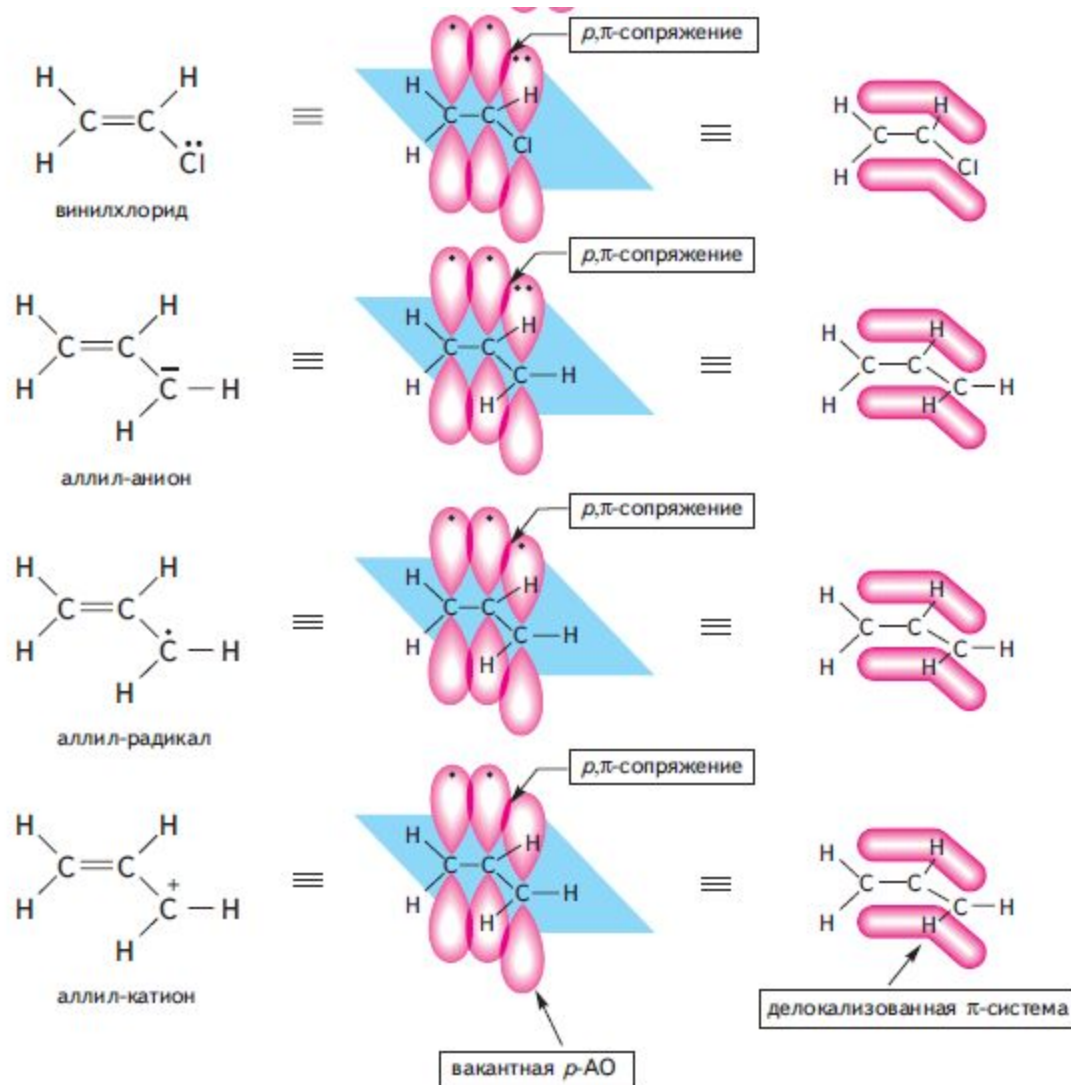


группа В проявляет $+M$ -эффект



В сопряженных системах имеет место **сопряжение связей** — **дополнительное перекрывание p - или d -орбиталей заместителя с π -орбиталями связей углеродной цепи или ароматического кольца**.
Сопряжение связей обуславливает образование единого делокализованного электронного облака.

p, π -сопряжение
(перекрывание p -орбитали с π -орбиталью)



π, π - сопряжение (перекрывание двух π -орбиталей) :

а) встречное

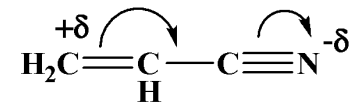
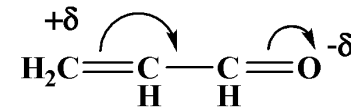
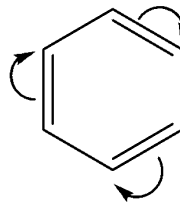
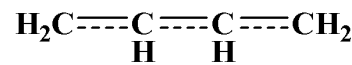
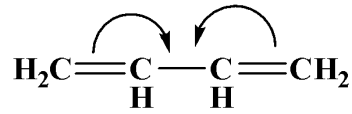
В сопряженных диенах связи имеют промежуточный характер за счет сопряжения π -электронов одной связи и π -электронов второй связи . σ -связь между двумя двойными связями укорачивается.

б) круговое

В бензоле все связи равноценны за счет кругового π, π - сопряжения формально ненасыщенная система становится устойчивой к реакциям присоединения.

в) направленное

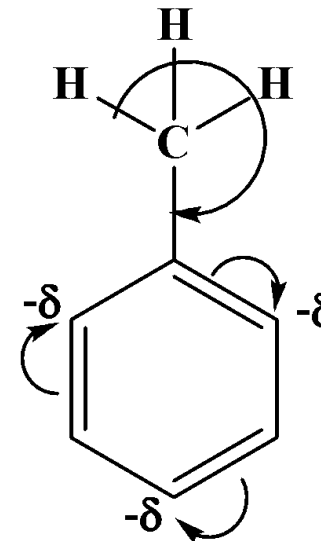
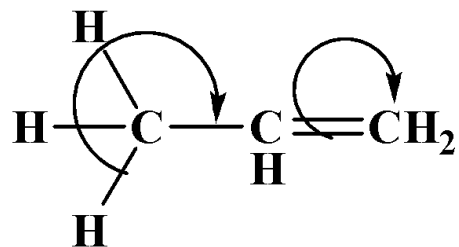
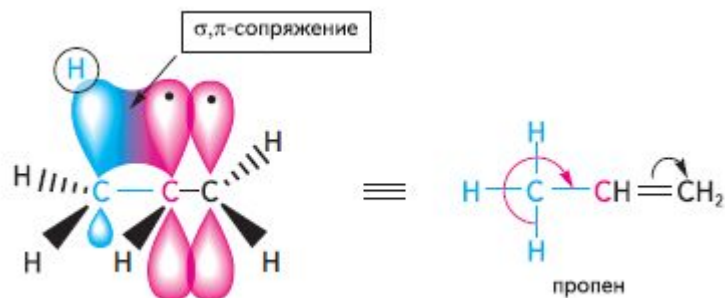
Электронная плотность в молекуле смещается в сторону более ЭО атома.



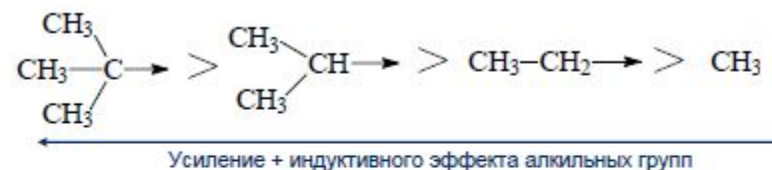
σ, π -сопряжение - сверхсопряжение (гиперконъюгация)

- возникает при наличии алкильной группы рядом с кратной связью.

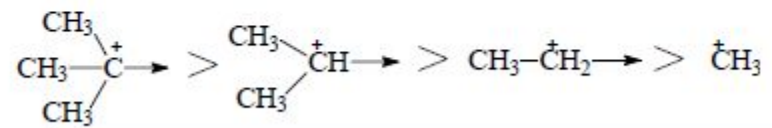
σ -электроны алкильной группы переходят в возбужденное состояние и смещаются в сторону кратной СВ



Эффект сверхсопряжения зависит от количества атомов водорода при α -углеродном атоме и уменьшается в ряду:

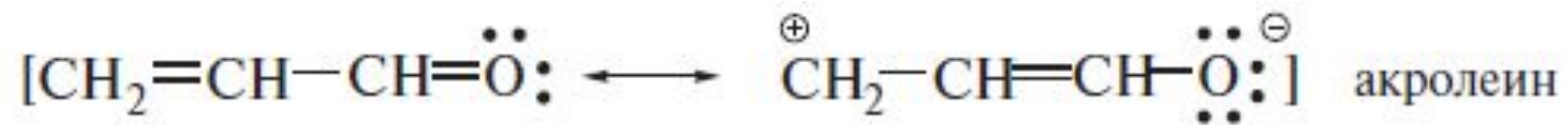
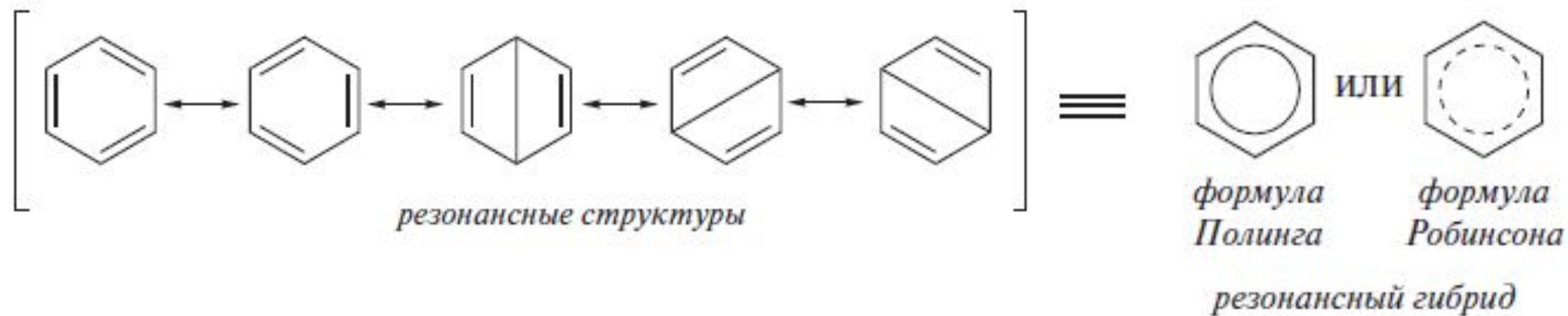


Усиление + индуктивного эффекта алкильных групп



Рост стабильности катионов

Теория резонанса



Классификация органических реакций

реакций

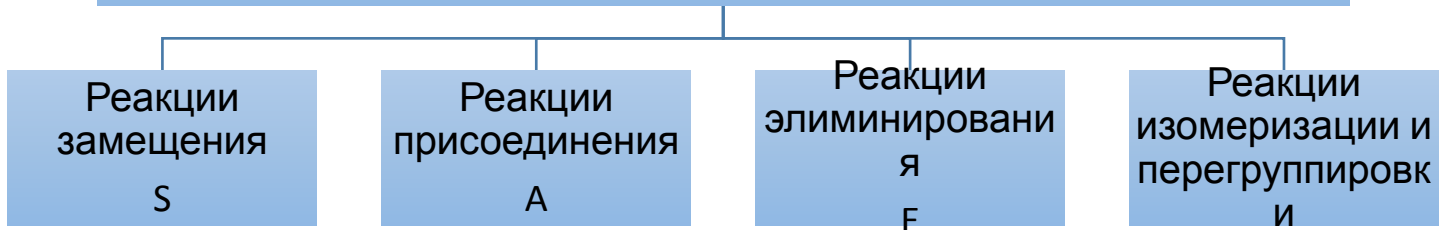
Схема реакции: Субстрат + Реагент → Продукт 1 +

Продукт 2

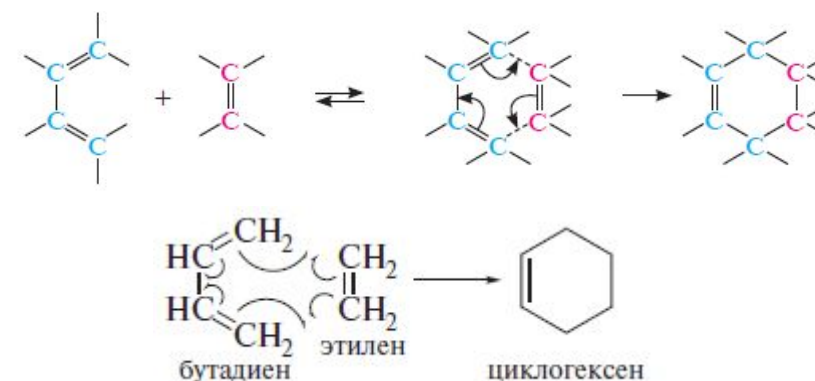
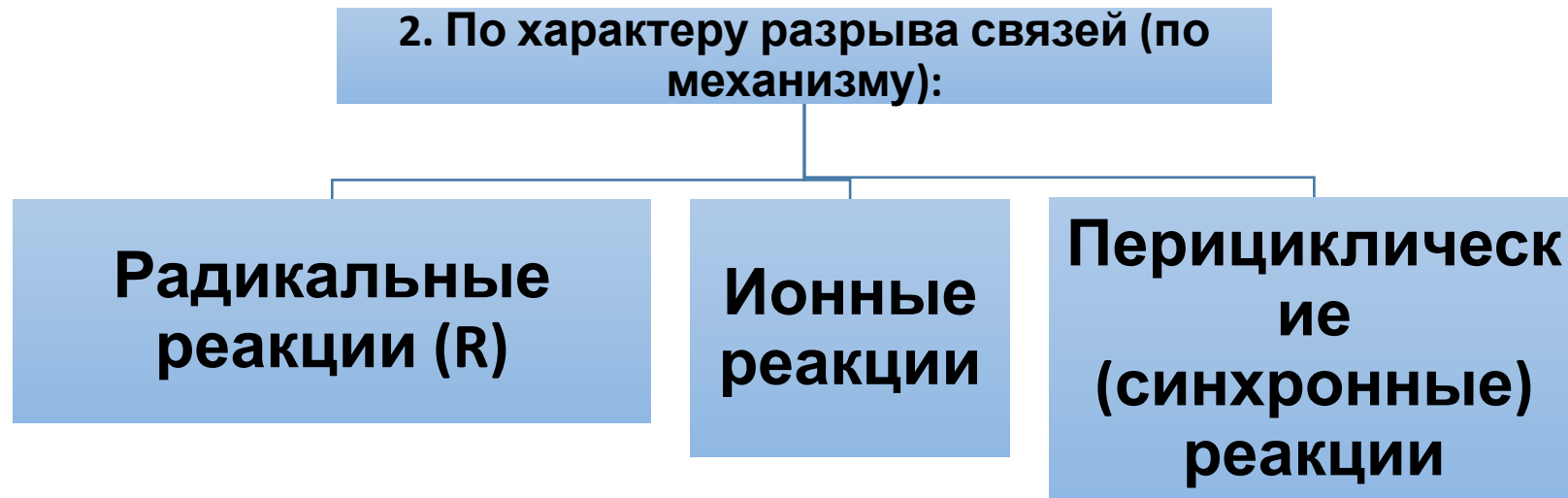
Органические реакции классифицируют по различным признакам:

- по типу превращения субстрата;
- по типу активирования;
- по характеру разрыва связей.

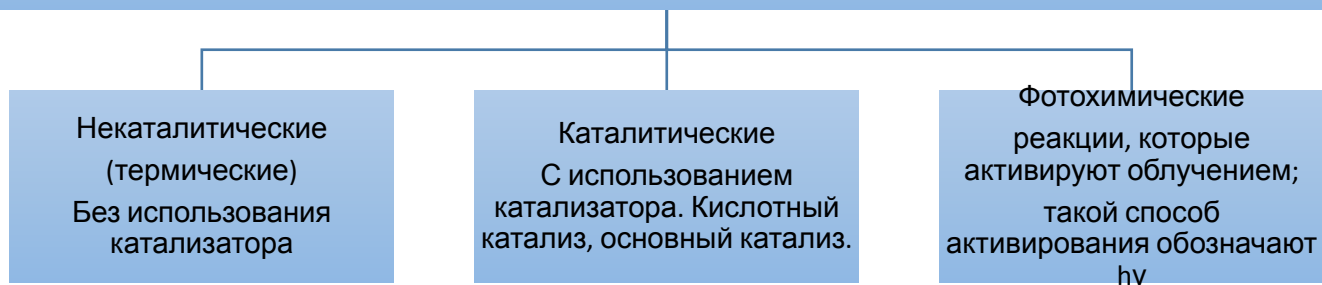
1. Классификация по типу превращения субстрата:



По количеству молекул, принимающих участие в стадии, определяющей скорость реакции, различают **мономолекулярные** (реакции изомеризации и разложения, электролитической диссоциации) и **бимолекулярные реакции**, которые обозначают цифровыми индексами «1» и «2» соответственно. В лимитирующей (самой медленной) стадии мономолекулярной реакции принимают участие молекулы одного реагента, в бимолекулярной — молекулы двух реагентов.



3. Классификация по типу активирования:



Тип превращения	Обозначения органических реакций		
	Радикальный реагент	Нуклеофильный реагент	Электрофильный реагент
Замещение (<i>S</i>)	S_R	S_N	S_E
Присоединение (<i>Ad</i>)	Ad_R	Ad_N	Ad_E