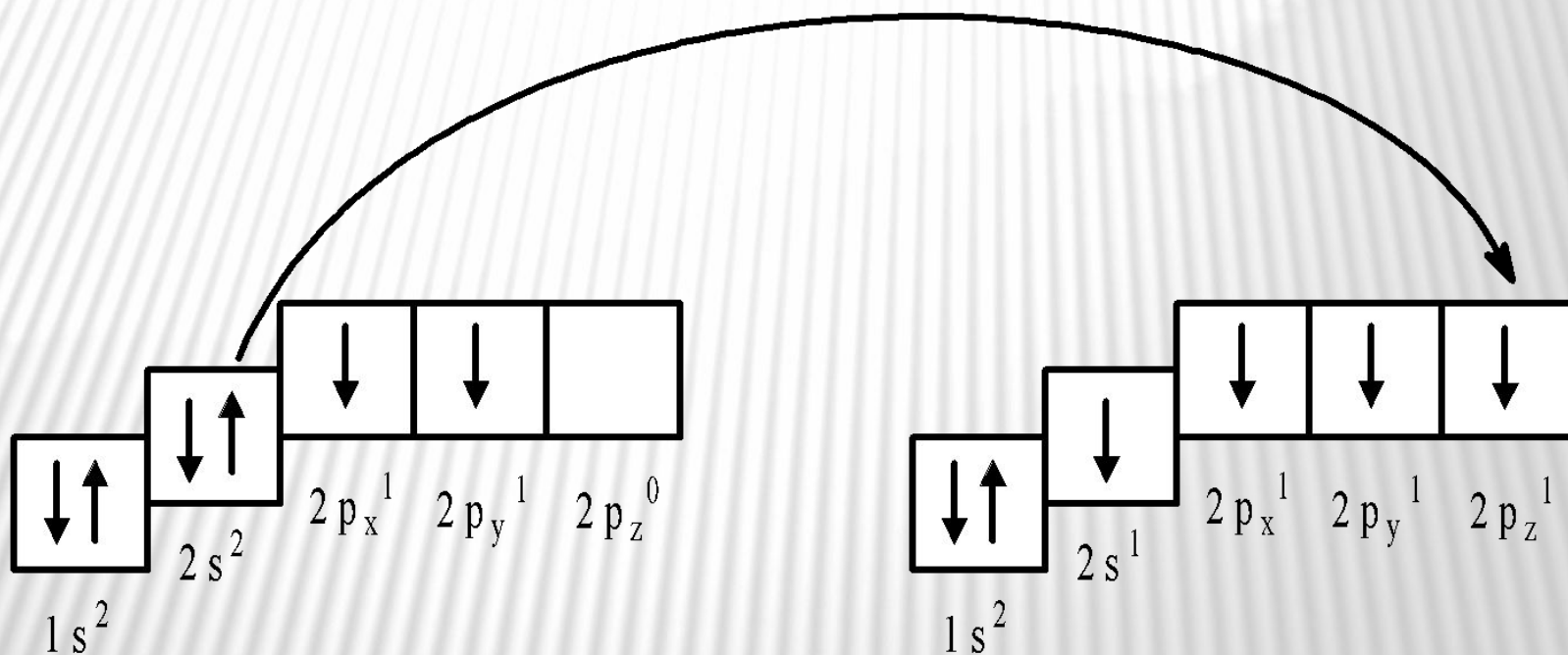


**Химические связи и взаимное
влияние атомов в органических
соединениях**

Электронная структура атома углерода в органических соединениях

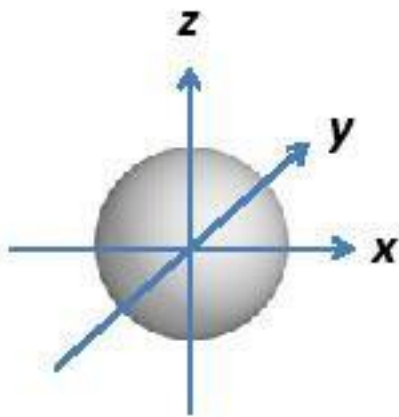


основное состояние

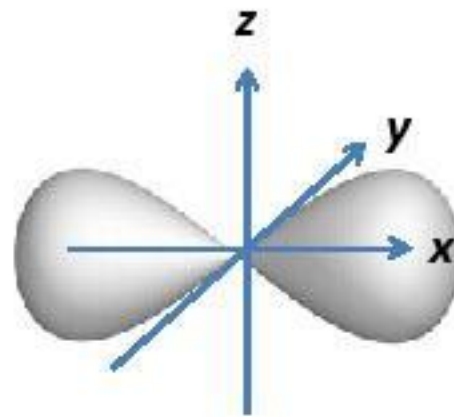
возбужденное состояние

Строение атомных орбиталей

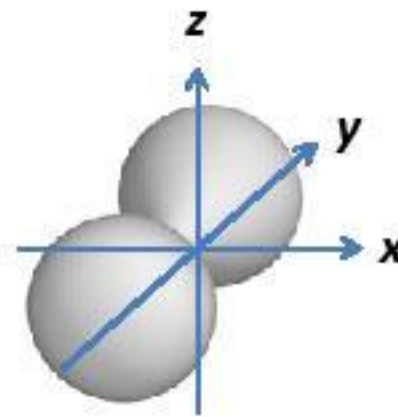
Атомная орбиталь - это часть пространства, в которой вероятность нахождения электрона максимальна.



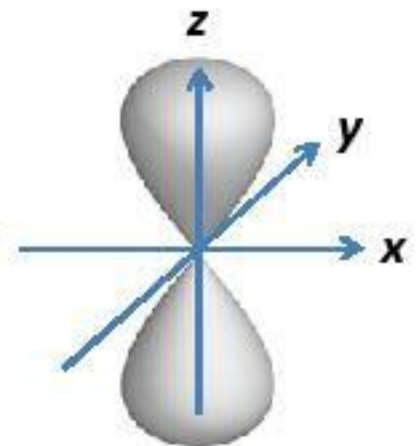
s



p_x



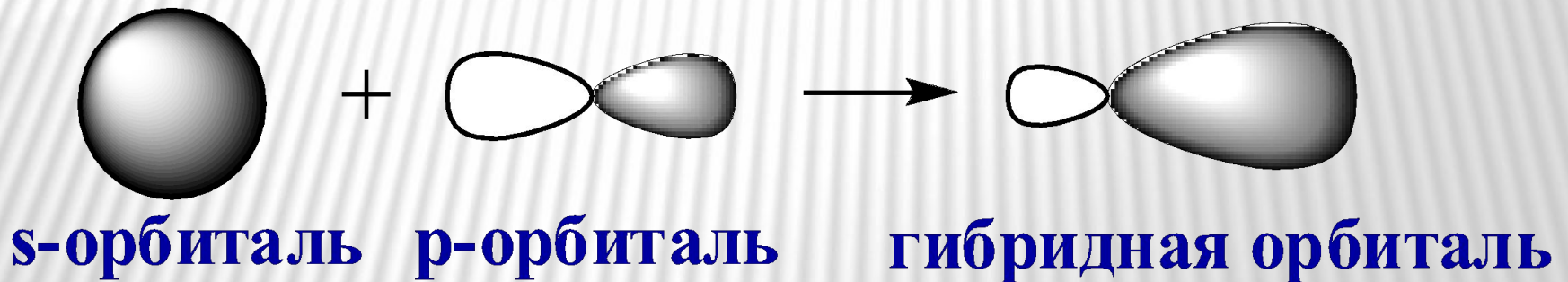
p_y



p_z

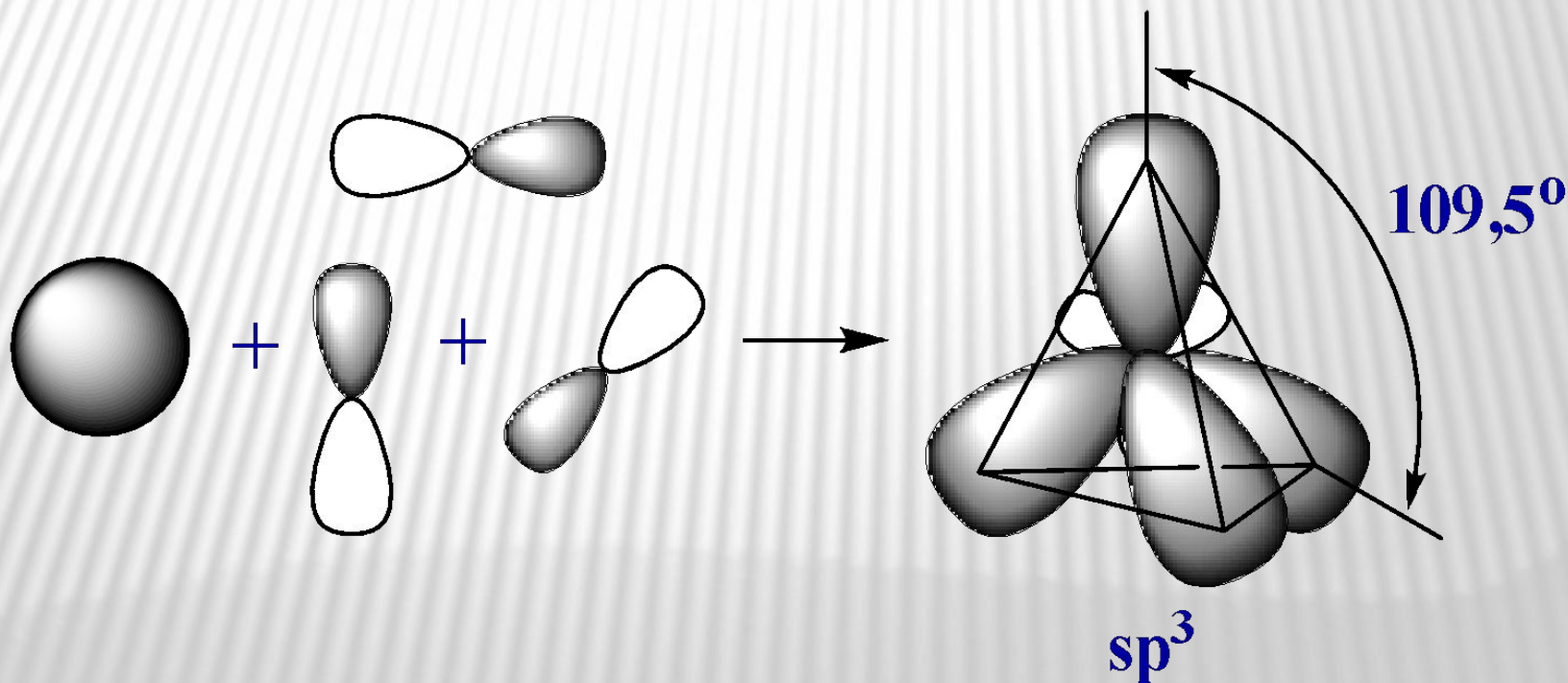
Гибридизация атомных орбиталей

Гибридизация – это процесс выравнивания атомных орбиталей по форме и энергии.



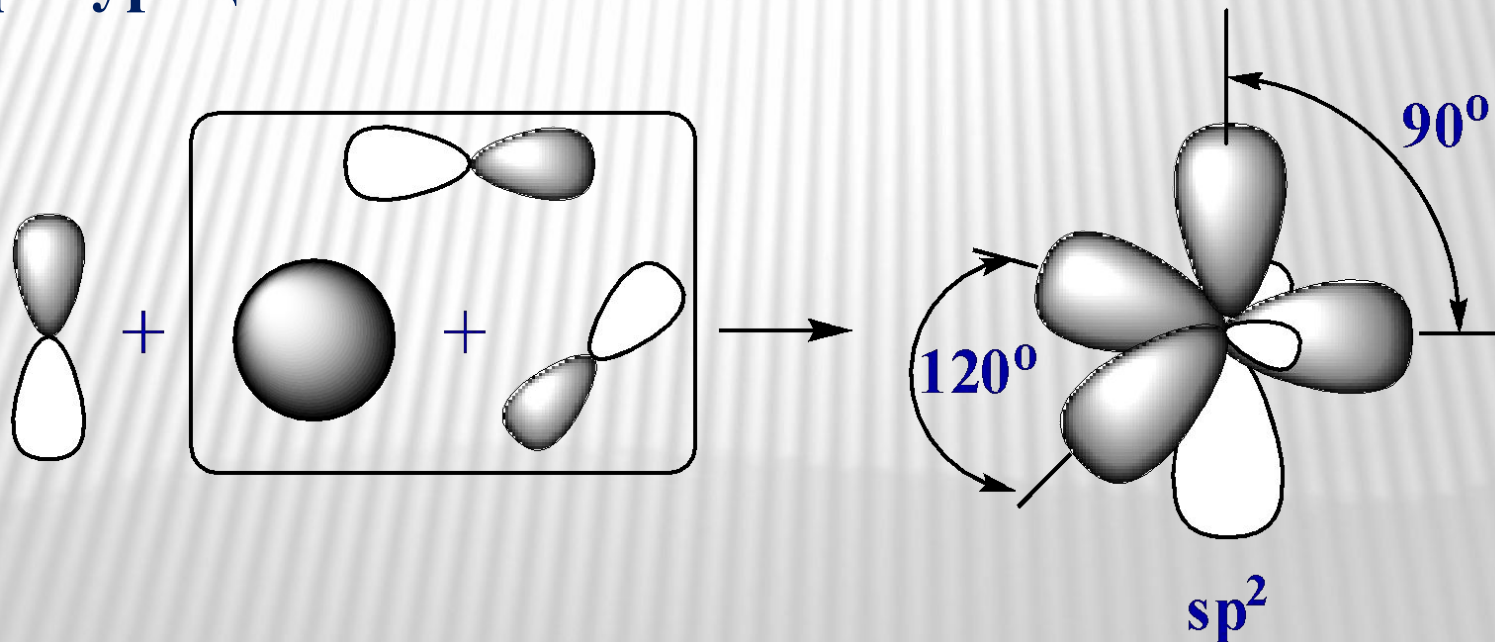
sp^3 -Гибридизация

Происходит смешение одной $2s$ - и трех $2p$ -орбиталей. Характерна для атомов углерода в насыщенных углеводородах. Атом углерода в состоянии sp^3 -гибридизации имеет *тетраэдрическую* конфигурацию.



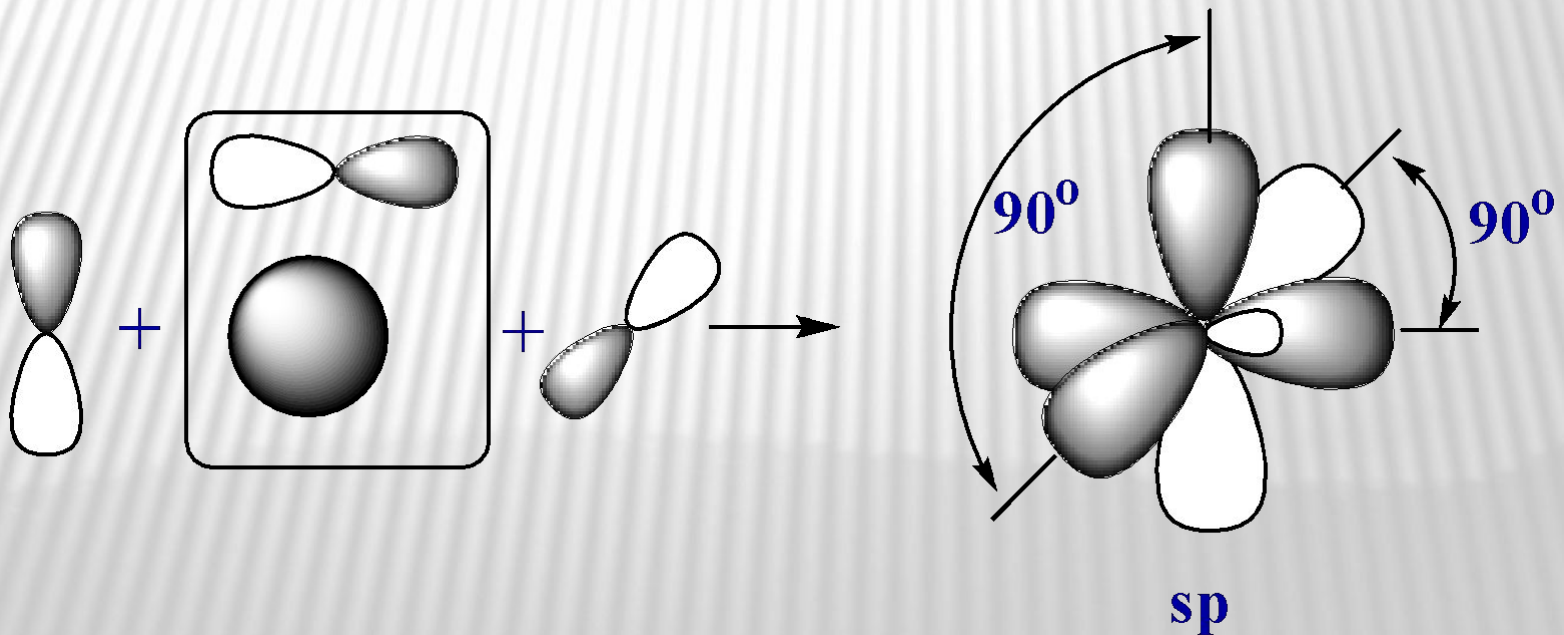
sp^2 -Гибридизация

Происходит смешение одной $2s$ - и двух $2p$ -орбиталей. Одна $2p$ -орбиталь остается негибридизованной. Такая гибридизация характерна для атомов углерода в соединениях, имеющих двойную связь. Атом углерода в состоянии sp^2 -гибридизации имеет *тригональную* конфигурацию.



sp-Гибридизация

Происходит смешение одной 2s- и одной 2p-орбиталей. Две 2p-орбитали остаются негибридизованными. Такая гибридизация характерна для атомов углерода в соединениях, имеющих тройную связь. Атом углерода в состоянии *sp*-гибридизации имеет *линейную* конфигурацию.



Химическая связь в органических молекулах

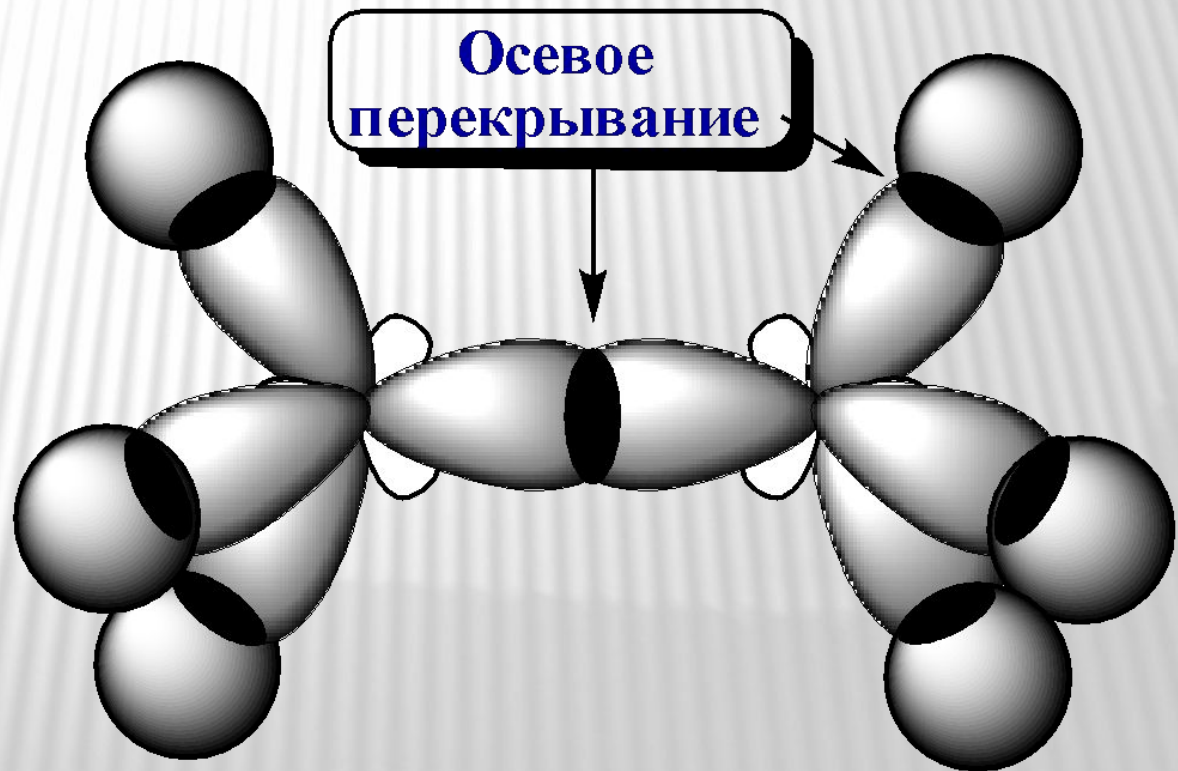
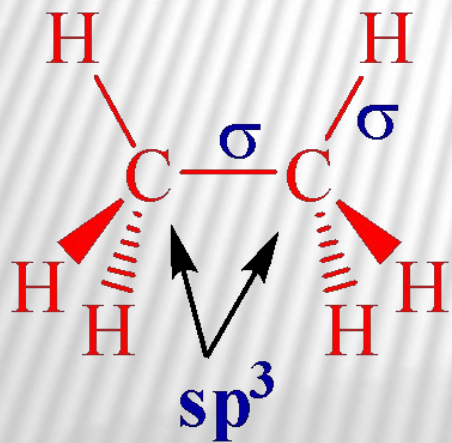
В органических соединениях преимущественно встречаются **ковалентные связи** – химические связи, образованные в результате обобществления электронов связываемых атомов.

Ковалентные связи бывают двух видов:

- **σ - связи;**
- **π - связи.**

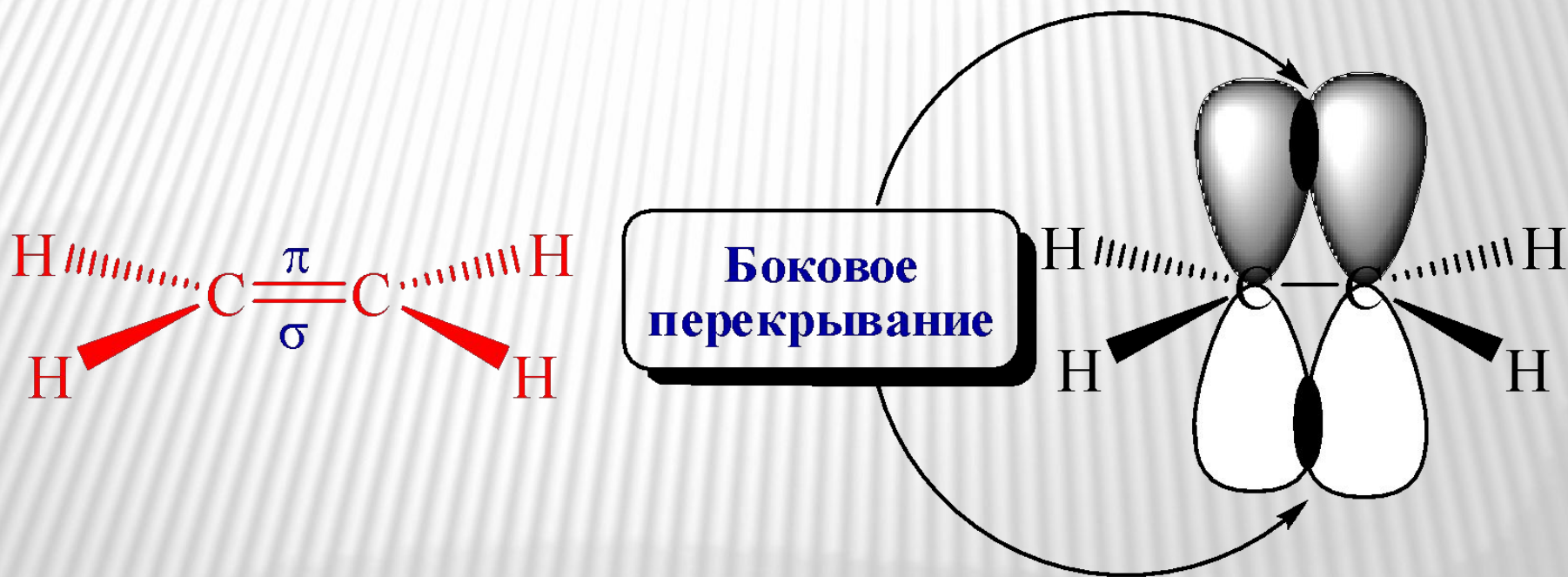
σ-СВЯЗЬ

Образуется при перекрывании атомных орбиталей по прямой (оси), соединяющей ядра двух связываемых атомов.



π -СВЯЗЬ

Образуется при боковом перекрывании негибридизированных p-орбиталей.



Основные характеристики ковалентной связи

Тип связи	Энергия связи, кДж/моль	Длина связи, нм
$C-C$	348	0,154
$C=C$	620	0,134
$C\equiv C$	814	0,120

Полярность ковалентной связи

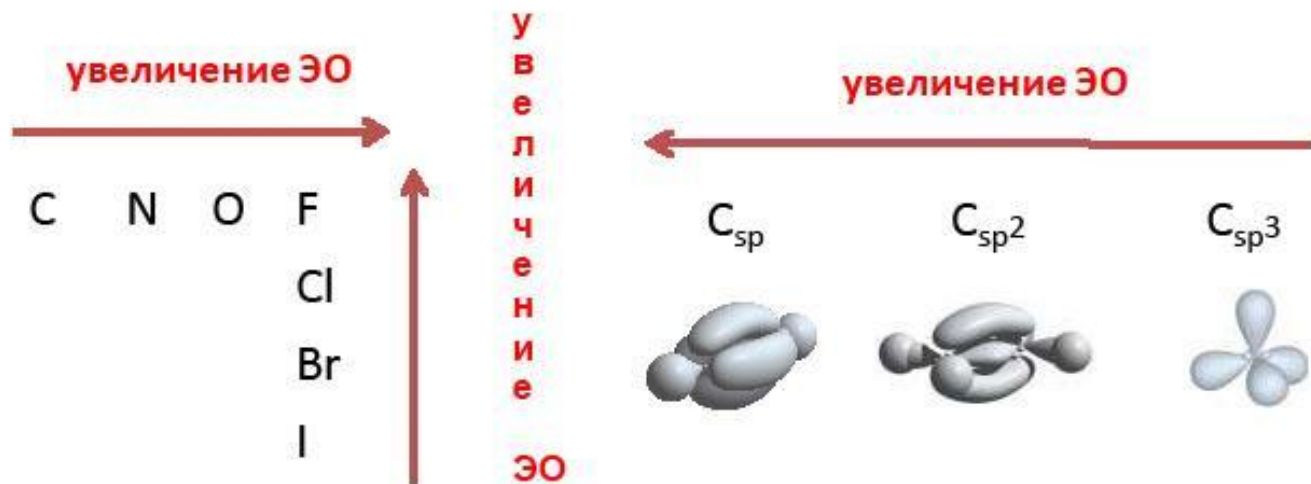
Электроотрицательность – это способность атома в молекуле притягивать электроны, участвующие в образовании химической связи.



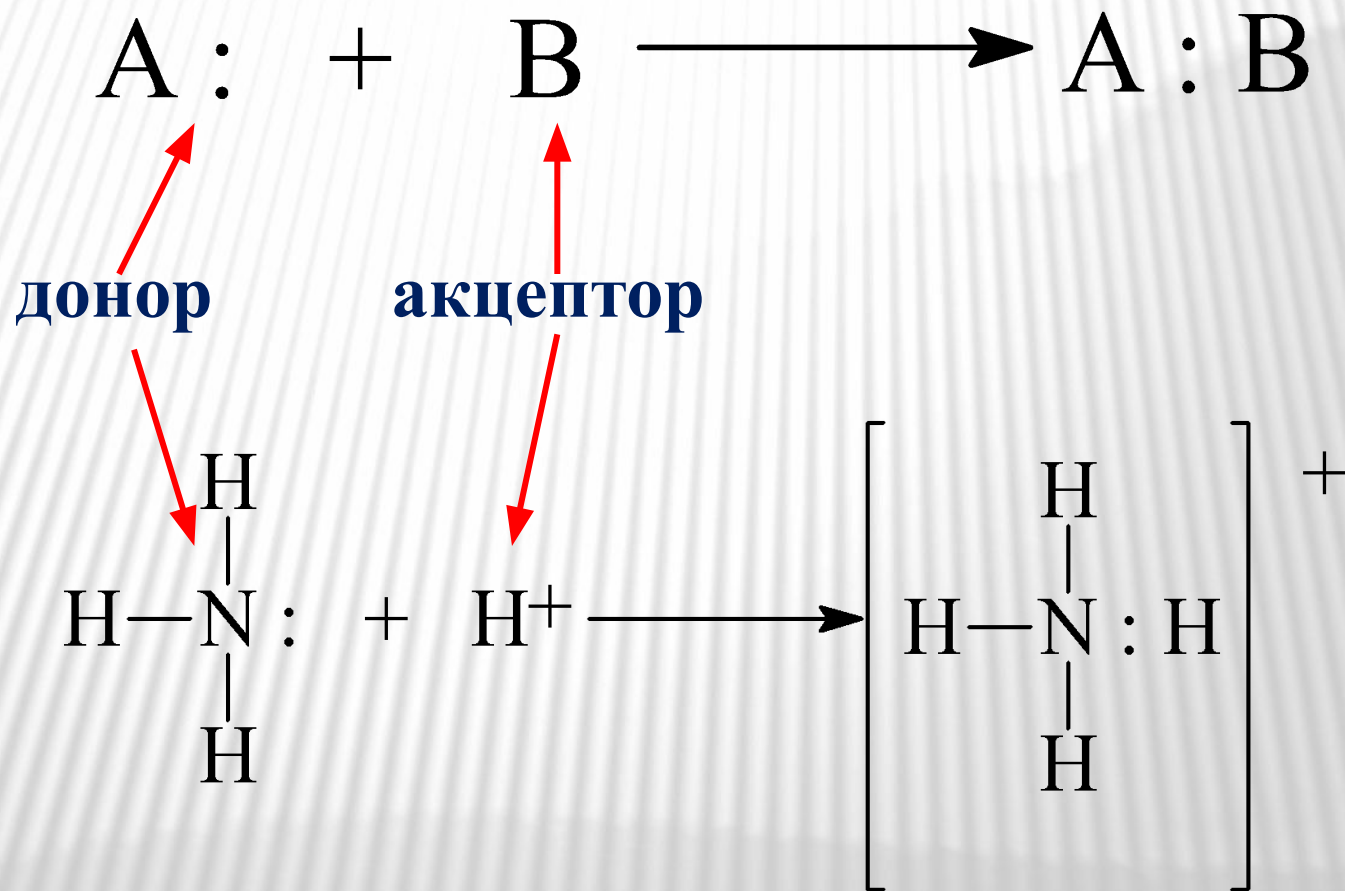
Лайнус
Полинг

ШКАЛА ЭЛЕКТРООТРИЦАТЕЛЬНОСТИ ПОЛИНГА

Na	Li	H	S	C _{sp³}	I	Br	C _{sp²}	Cl	C _{sp}	O	F
0.9	1.0	2.1	2.5	2.5	2.6	2.8	2.8	3.0	3.1	3.5	4.0



Донорно-акцепторный механизм образования ковалентной связи



Водородная связь

Характерна для органических соединений, имеющих атомы водорода, связанные с сильно электроотрицательными атомами (фтора, азота, кислорода).



Энергия водородной связи — 12,5 - 20 кДж/моль

Сопряжение

Локализованная связь – это ковалентная связь, электронная пара которой находится в поле двух ядер и охватывает только два атома.

Делокализованная связь – это ковалентная связь, молекулярные орбитали которой охватывают более двух атомов.

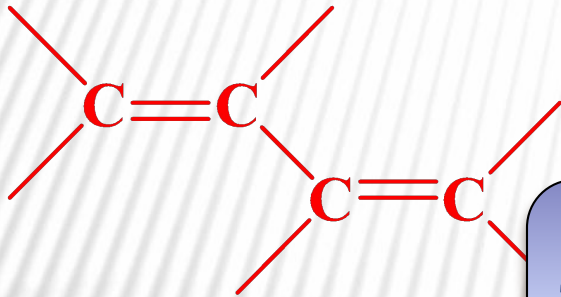
Сопряжение – это образование в молекуле единого делокализованного электронного облака в результате перекрывания *p*-орбиталей.

Условия, необходимые для образования сопряженных систем

- Все атомы, участвующие в образовании сопряженной системы, находятся в sp^2 -гибридизации;
- p_z -орбитали всех атомов, образующих сопряженную систему, перпендикулярны плоскости σ -скелета, т. е. параллельны друг другу.

π,π-Сопряжение

Наблюдается при чередовании в системе простых и кратных связей.

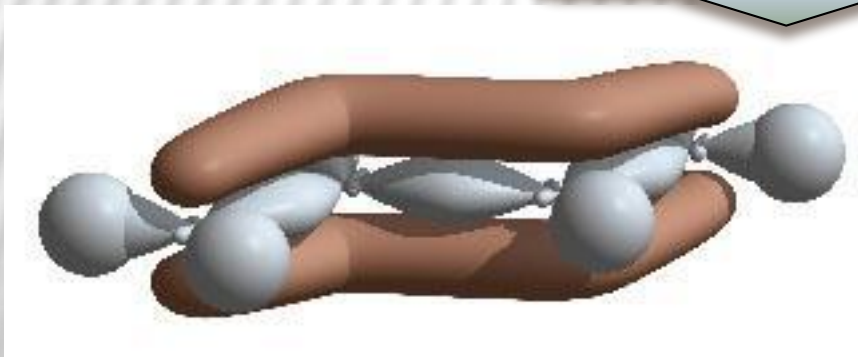


бутадиен-1,3

Энергия сопряжения – выигрыш в энергии, получаемый за счет сопряжения; для бутадиена-1,3 составляет 15 кДж/моль.



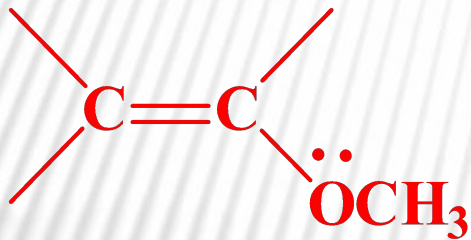
структура



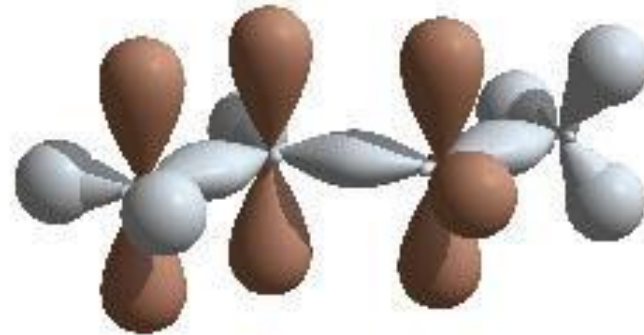
Выравнивание связей и зарядов за счет сопряжения

р,π-Сопряжение

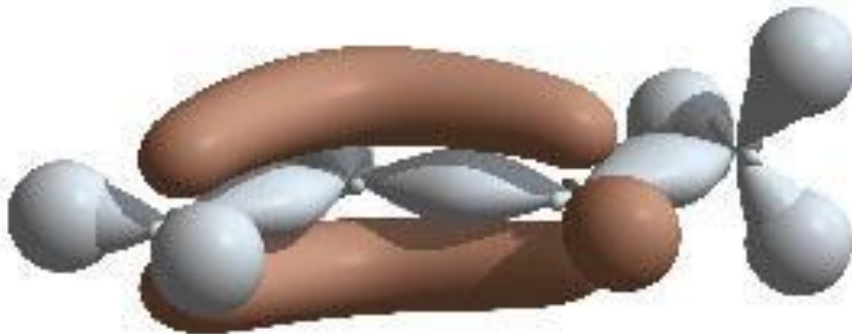
Наблюдается при взаимодействии кратной связи с расположенной по соседству *p* орбиталью.



Метилвиниловый эфир



Гипотетическая структура



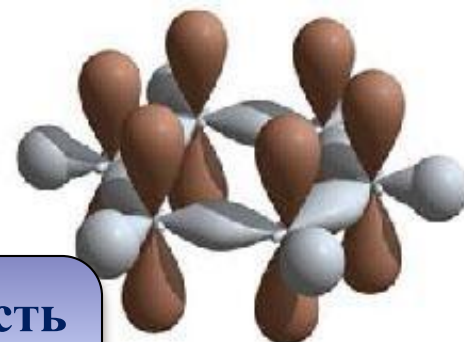
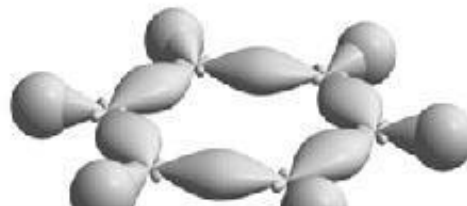
Выравнивание связей и зарядов за счет сопряжения

Ароматичность

Это особое свойство некоторых химических соединений, благодаря которому сопряженное кольцо ненасыщенных связей проявляет аномально высокую стабильность; большую чем ту, которую можно было бы ожидать только при одном сопряжении.



бензол



Термодинамическая стабильность бензола (его энергия сопряжения) составляет 151 кДж/моль.

структуры

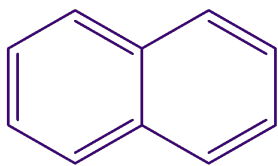


Выравнивание связей и зарядов

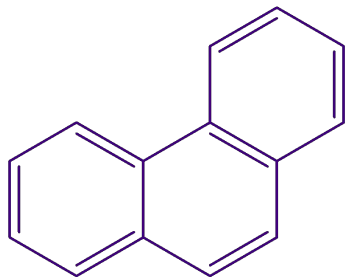
Типы ароматических систем

Ароматические соединения

бензоидные

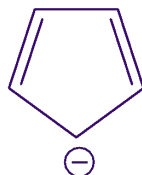


нафталин



фенантрен

небензоидные

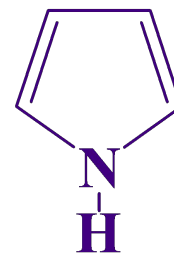


циклопентадиенильный
анион

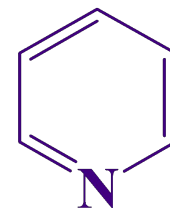


циклопропенильный
катион

гетероциклические



пиррол



пиридин

Критерии ароматичности

Наличие плоского цикла

Наличие замкнутой системы сопряжения

Выполнение правила Хюккеля: $N = 4n + 2$,
где N – число π – электронов, участвующих
в сопряжении; n – целое число, $n = 0, 1, 2, 3,$
...

Взаимное влияние атомов в молекуле

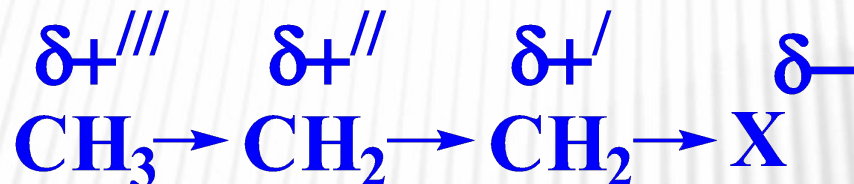
Взаимное влияние атомов в молекулах передается с помощью *электронных и пространственных эффектов*:

- ✓ *Индуктивный эффект*
- ✓ *Эффект поля*
- ✓ *Мезомерный эффект*

Индуктивный эффект

Индуктивный эффект (I) – передача электронного влияния заместителя в результате смещения электронов σ -связей.

- ✓ присутствует в любой полярной молекуле;
- ✓ является затухающим (распространяется не более чем на три связи).



-I-эффект



+I-эффект

Заместитель, притягивающий электронную плотность σ -связи сильнее, чем атом водорода, проявляет **отрицательный индуктивный эффект (-I)**.

Заместитель, смещающий электронную плотность σ -связи от себя, проявляет **положительный индуктивный эффект (+I)**.

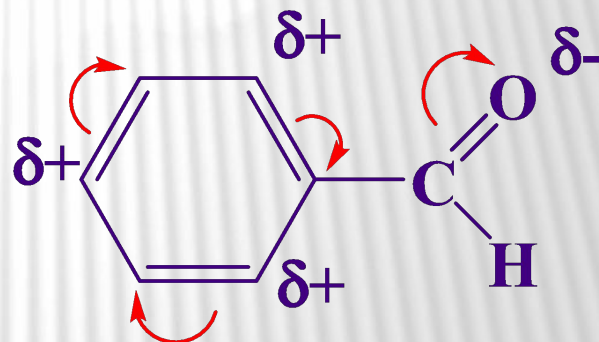
Мезомерный эффект

Мезомерный эффект (M) – передача электронного влияния заместителя по цепи сопряжения.

- ✓ проявляется лишь при наличии сопряженной системы;
- ✓ является незатухающим (распространяется по всей сопряженной системе).



+M-эффект



-M-эффект

Заместитель, повышающий электронную плотность в сопряженной системе, проявляет **положительный мезомерный эффект (+M)**.

Заместитель, понижающий электронную плотность в сопряженной системе, проявляет **отрицательный мезомерный эффект (-M)**.

Электродонорные и электроакцепторные группы

Заместитель	Электронные эффекты		Суммарное электронное влияние заместителя
	индуктивный	мезомерный	
Алкил- (R)	$+I$	-	электродонор
$-\text{NH}_2, -\text{NHR}, -\text{NR}_2,$ $-\text{OH}, -\text{OR}$	$-I$	$+M$	$+M > -I$ электродонор
Галогены	$-I$	$+M$	$-I > +M$ электроакцептор
$-\text{NO}_2, -\text{COOH},$ $-\text{CN}, -\text{SO}_3\text{H}, >\text{C}=\text{O}$	$-I$	$-M$	электроакцептор