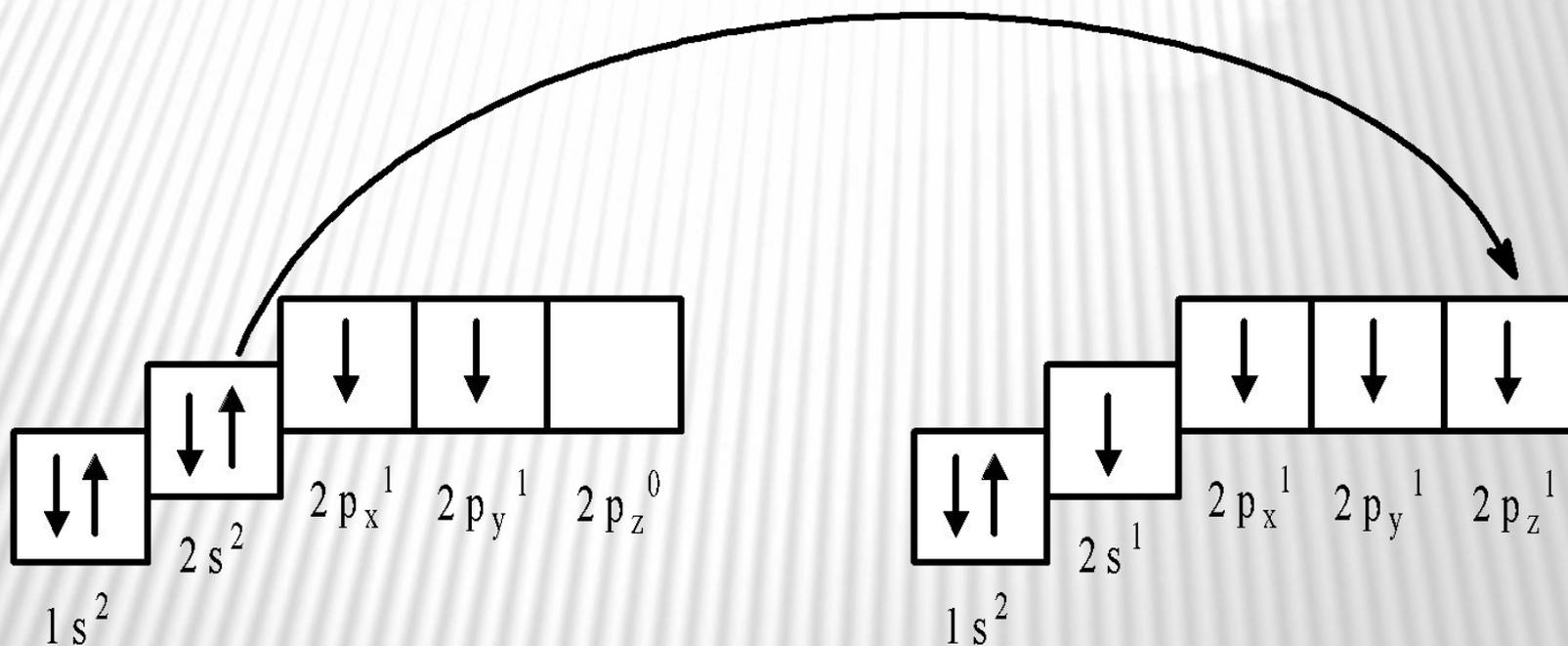


**Химические связи и взаимное  
влияние атомов в органических  
соединениях**

---

# Электронная структура атома углерода в органических соединениях

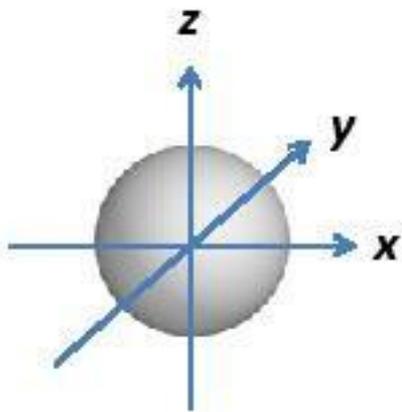


*основное состояние*

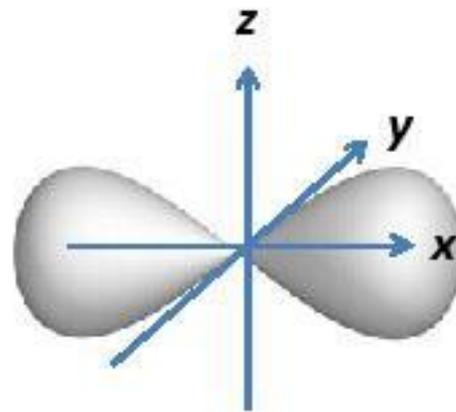
*возбужденное состояние*

# Строение атомных орбиталей

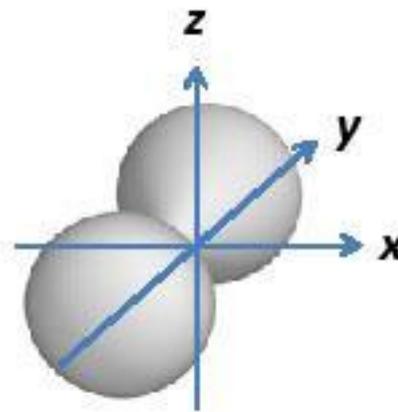
***Атомная орбиталь*** - это часть пространства, в которой вероятность нахождения электрона максимальна.



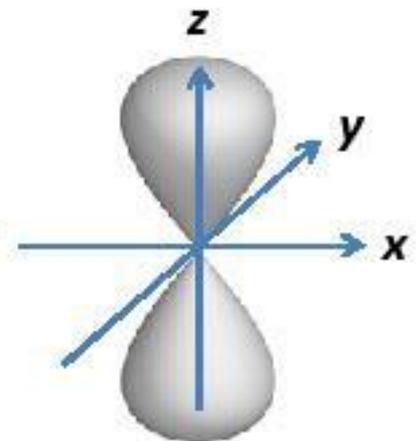
s



$p_x$



$p_y$

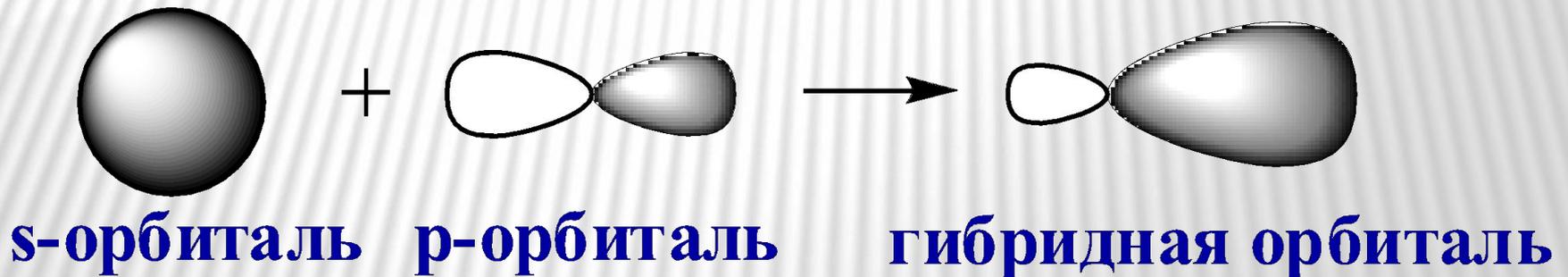


$p_z$

# Гибридизация атомных орбиталей

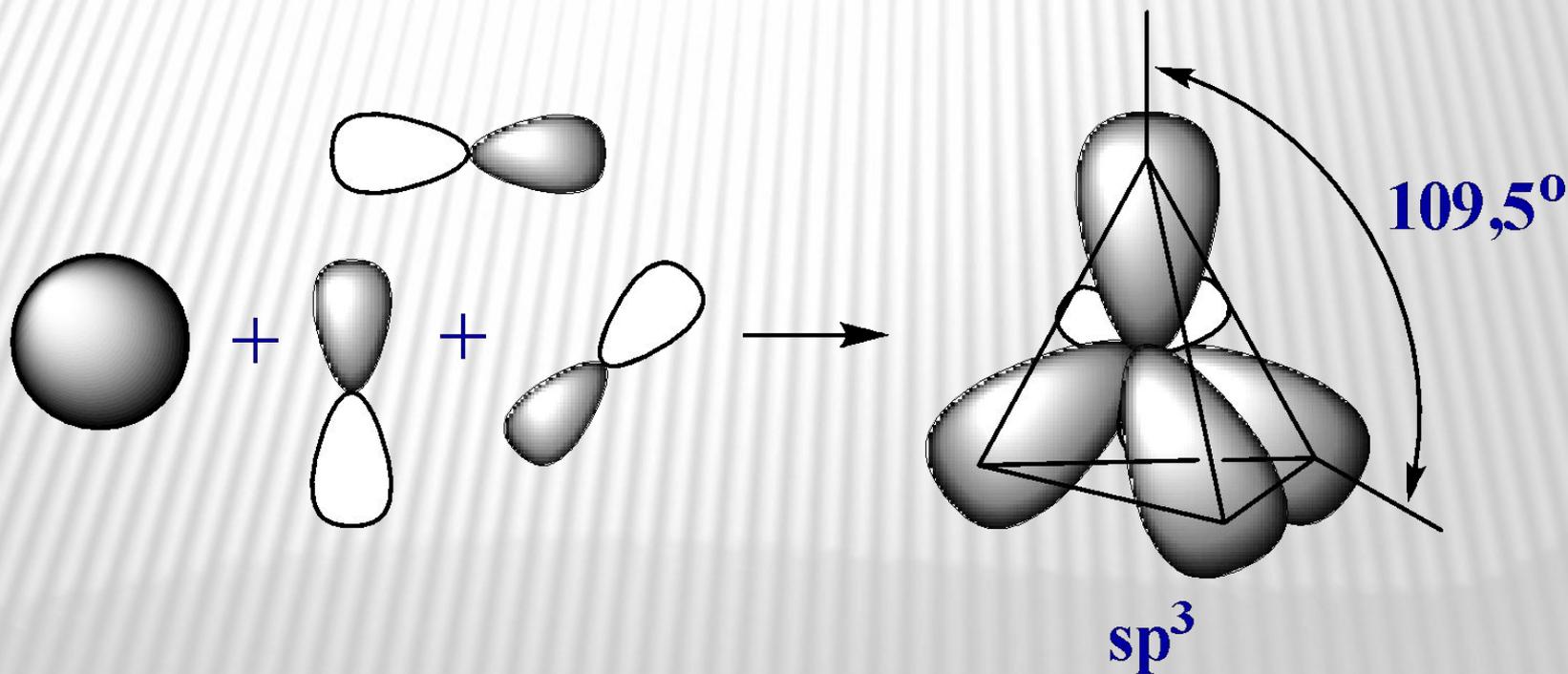
---

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



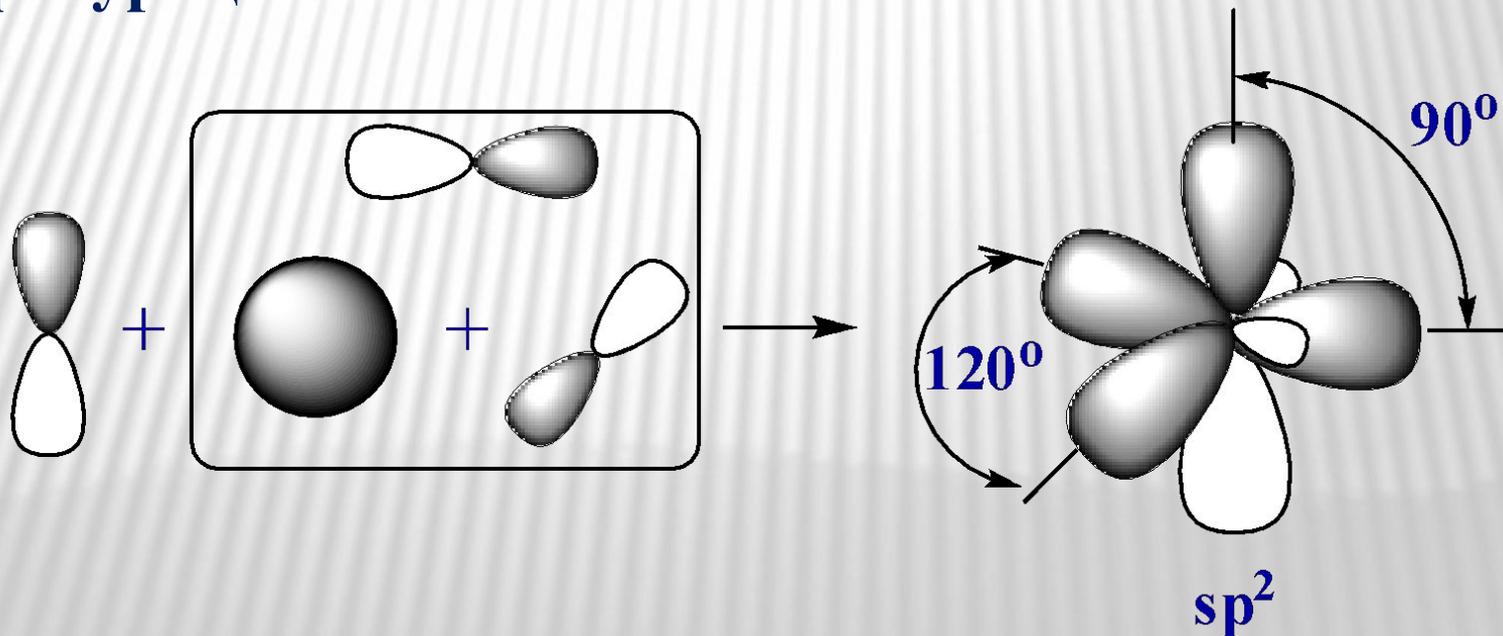
# $sp^3$ -Гибридизация

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.



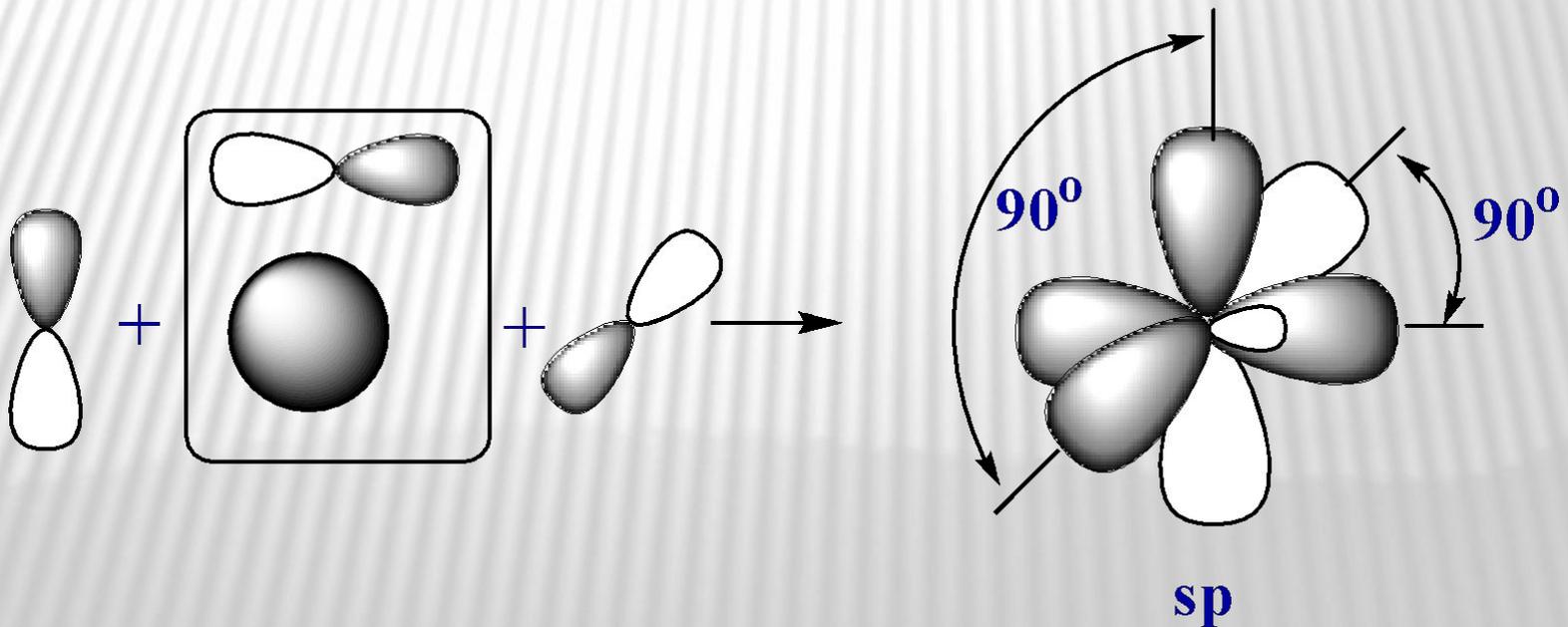
# $sp^2$ -Гибридизация

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

---

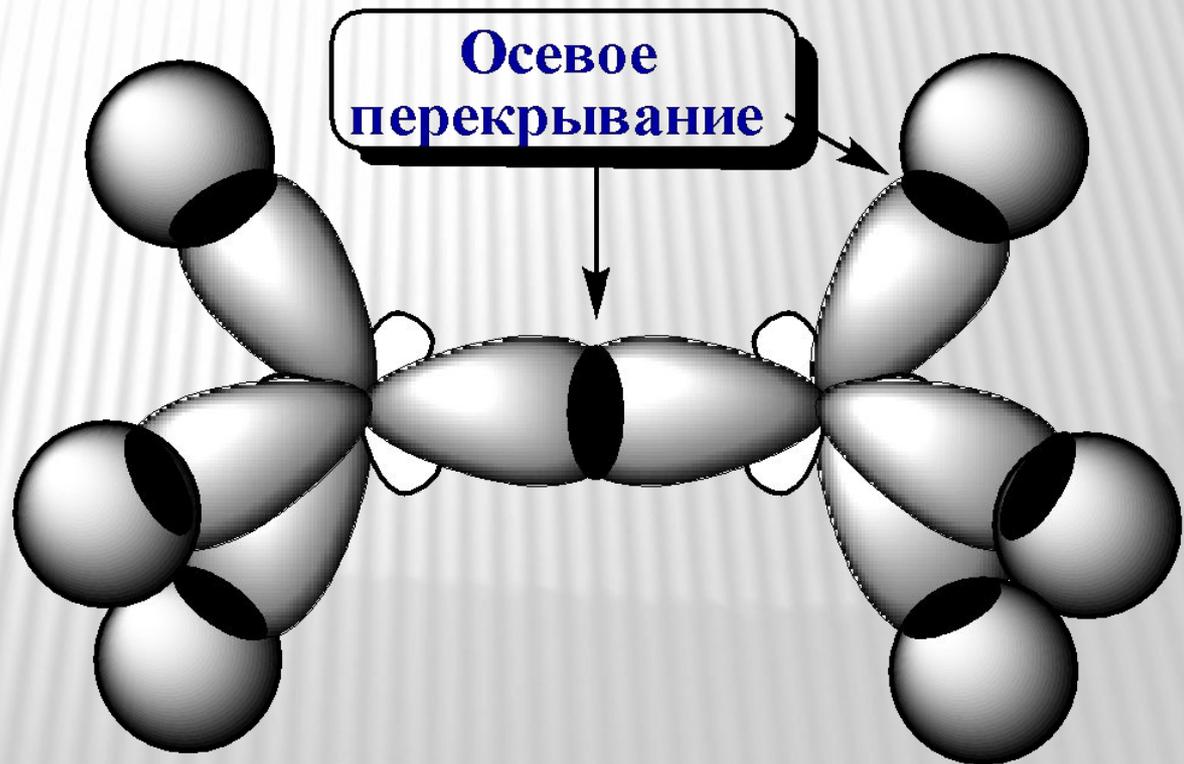
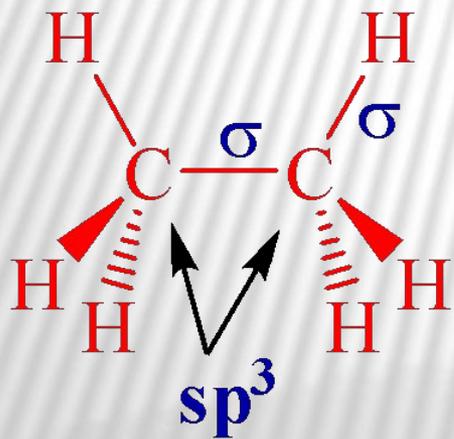
В органических соединениях преимущественно встречаются **ковалентные связи** – химические связи, образованные в результате обобществления электронов связываемых атомов.

Ковалентные связи бывают двух видов:

- **$\sigma$  - связи;**
- **$\pi$  - связи.**

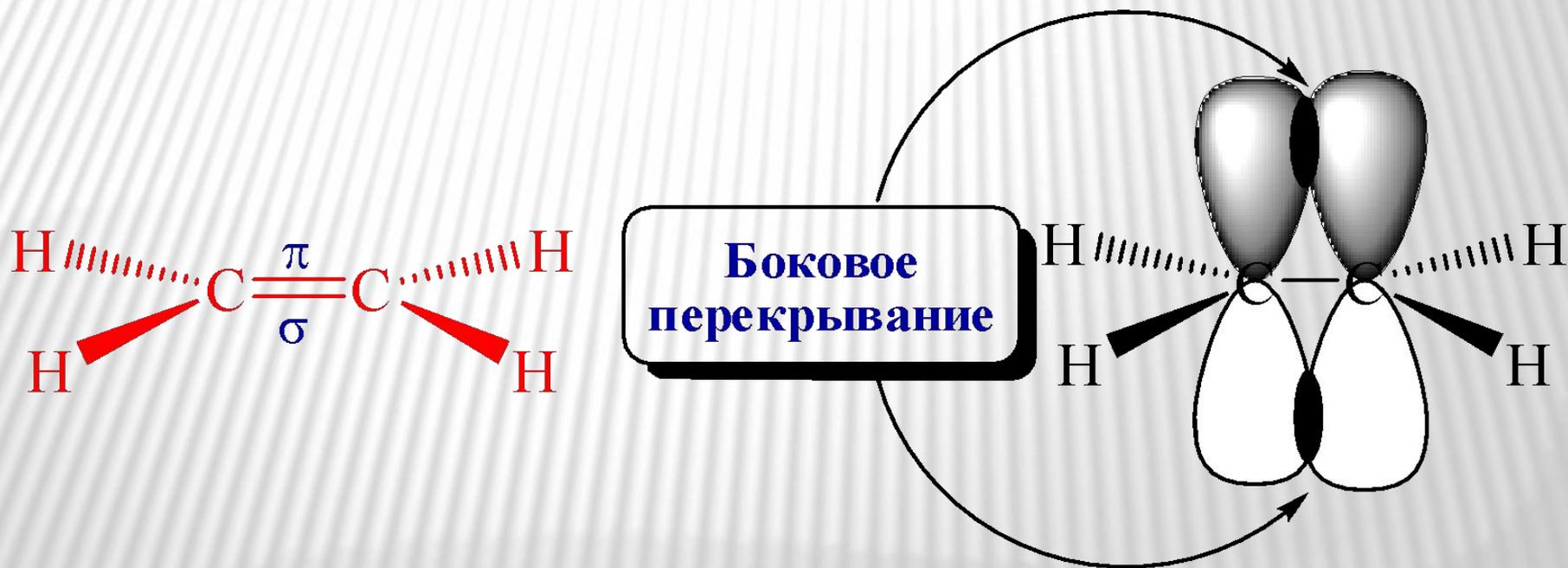
# σ-СВЯЗЬ

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



# $\pi$ -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

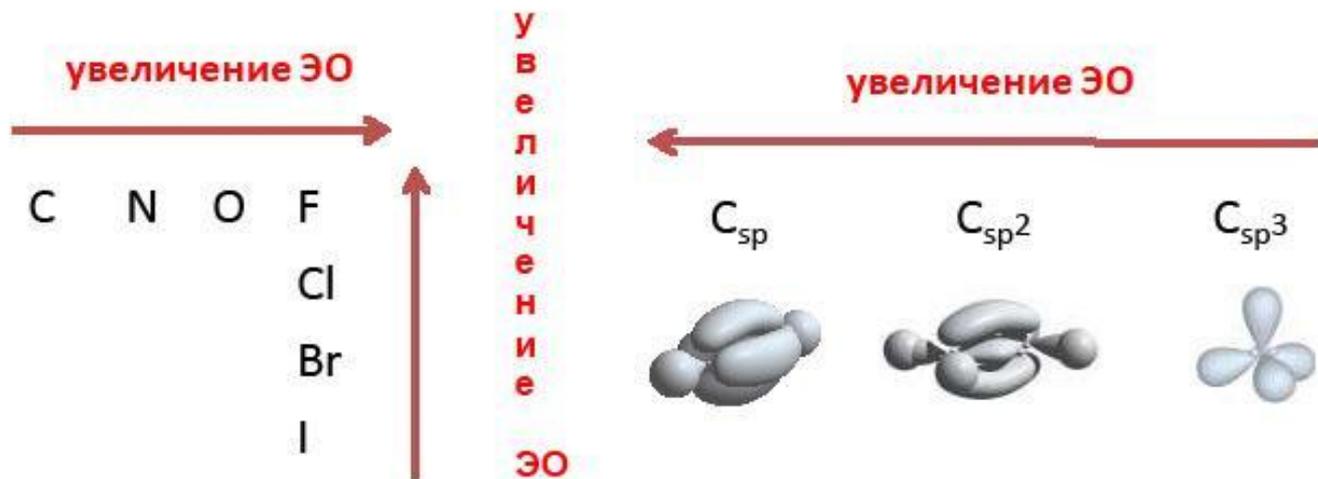
**Электроотрицательность** – это способность атома в молекуле притягивать электроны, участвующие в образовании химической связи.



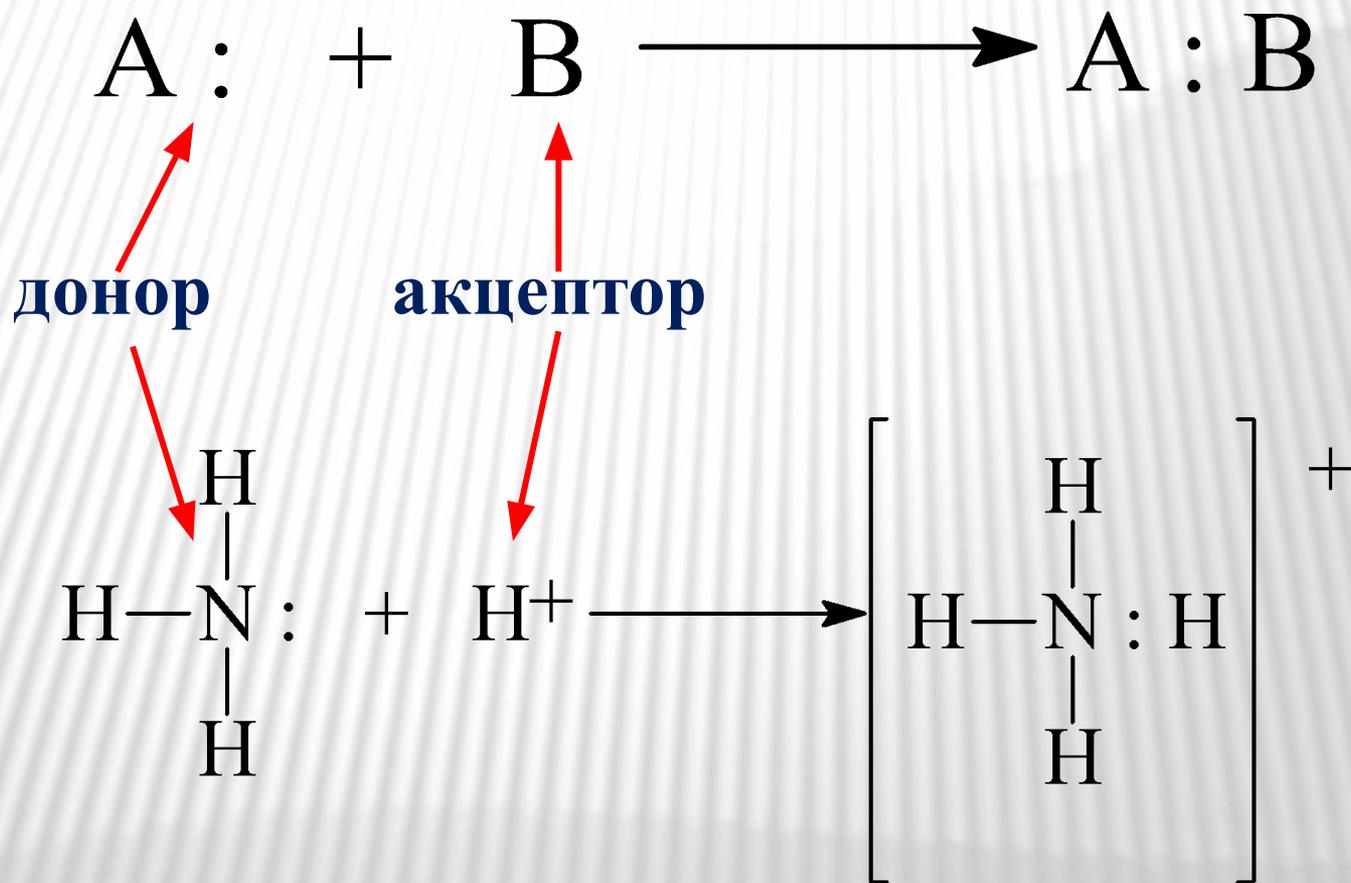
Лайнус  
Полинг

## ШКАЛА ЭЛЕКТРООТРИЦАТЕЛЬНОСТИ ПОЛИНГА

Na	Li	H	S	C <sub>sp<sup>3</sup></sub>	I	Br	C <sub>sp<sup>2</sup></sub>	Cl	C <sub>sp</sub>	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.

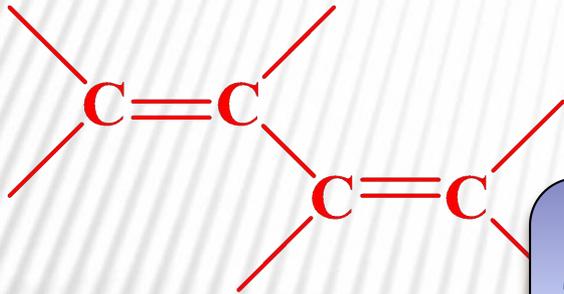
***Сопряжение*** – это образование в молекуле единого делокализованного электронного облака в результате перекрывания *p*-орбиталей.

## 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  $\sigma$ -скелета, т. е. параллельны друг другу.

# π,π-Сопряжение

Наблюдается при чередовании в системе простых и кратных связей.

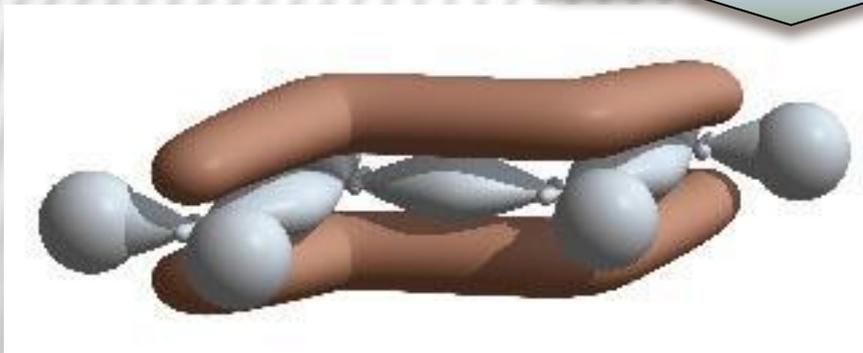


бутадиен-1,3

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



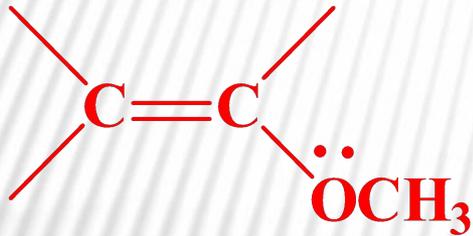
структура



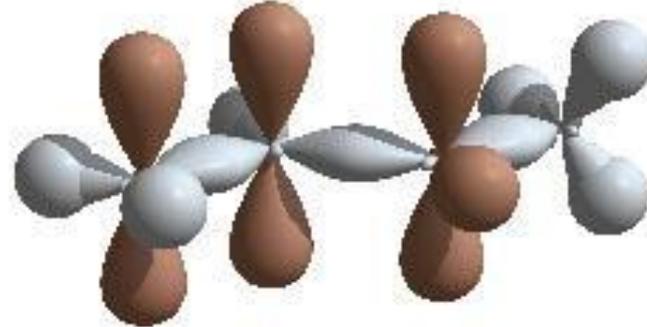
Выравнивание связей и зарядов за счет сопряжения

# $\rho, \pi$ -Сопряжение

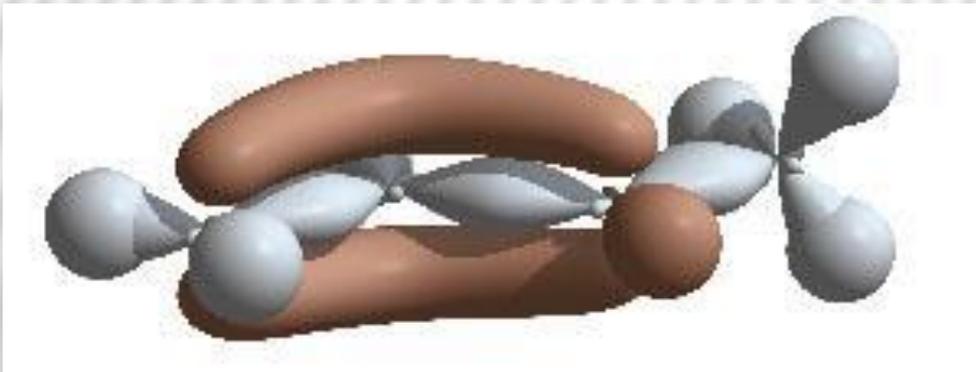
Наблюдается при взаимодействии кратной связи с расположенной по соседству  $\rho$  орбиталью.



Метилвиниловый эфир



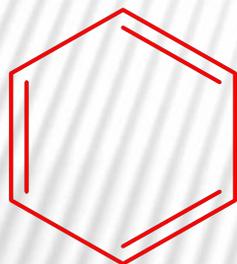
Гипотетическая структура



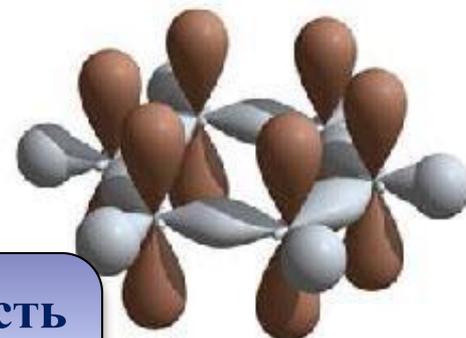
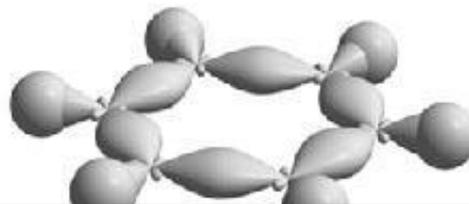
Выравнивание связей и зарядов за счет сопряжения

# 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.

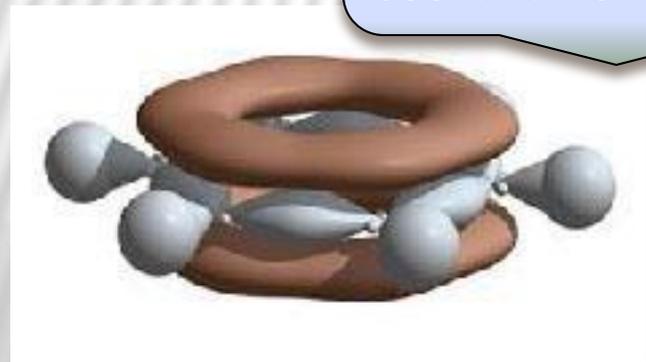


**бензол**



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

структуры

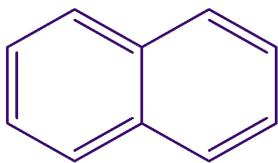


Выравнивание связей и зарядов

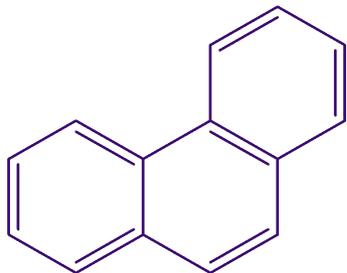
# Типы ароматических систем

## Ароматические соединения

### бензоидные

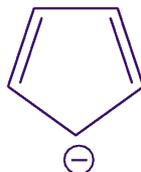


нафталин



фенантрен

### небензоидные

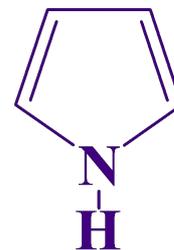


циклопентадиенильный  
анион

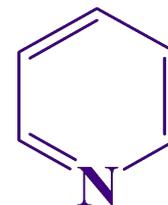


циклопропенильный  
катион

### гетероциклические



пиррол



пиридин

# Критерии ароматичности

---

Наличие плоского цикла

Наличие замкнутой системы сопряжения

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

# Взаимное влияние атомов в молекуле

---

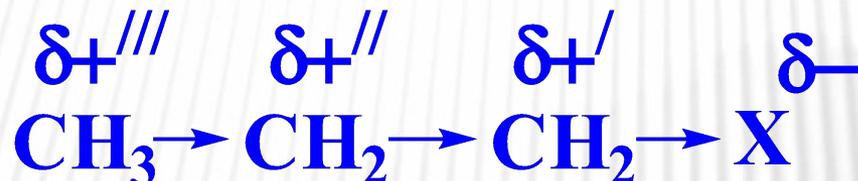
Взаимное влияние атомов в молекулах передается с помощью *электронных и пространственных эффектов*:

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

# Индуктивный эффект

**Индуктивный эффект (I)** – передача электронного влияния заместителя в результате смещения электронов  $\sigma$ -связей.

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



**-I-эффект**



**+I-эффект**

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

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

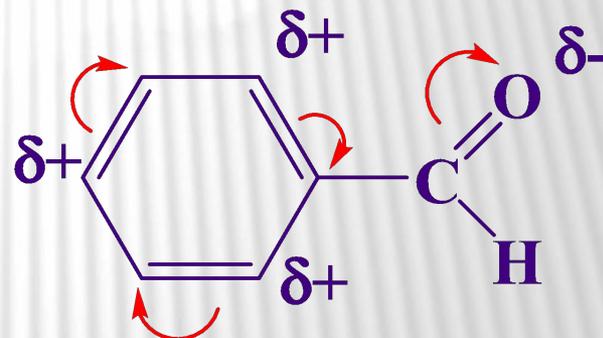
# Мезомерный эффект

**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)**.

# Электронодонорные и электроноакцепторные группы

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