

Лекция 1

Химическая связь и взаимное влияние атомов в молекулах органических соединений.

Химическая связь – это совокупность взаимодействий между ядрами и электронами, приводящая к соединению атомов в молекулы.

Ковалентная связь – химическая связь, осуществляемая за счет одной или нескольких электронных пар, взаимодействующих с ядрами обоих соединяемых атомов.

Ковалентная связь образуется между атомами элементов, электроотрицательность которых одинаковы или различаются не слишком сильно (H_2 , Cl_2 , CH_4 , C_2H_4).

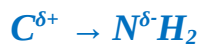
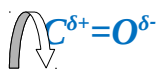
Взаимное влияние атомов в молекулах органических соединений

Связующие электроны ковалентной связи расположены абсолютно симметрично между атомными ядрами лишь в случае одинаковых атомов (H-H , O=O).

Полярную ковалентную связь в общем виде можно представить как



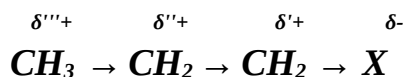
Знаки $\delta+$, $\delta-$ обозначают направление поляризации: эти знаки обычно символизируют малые доли элементарного заряда



Индуктивный эффект (I-эффект) – это передача электронного заместителей по цепи σ -связей.

Знак индуктивного эффекта принято определять по заряду, который приобретает заместитель.

Электроноакцепторные заместители, уменьшающие электронную плотность соседних σ -связей, проявляют отрицательный индуктивный эффект ($-I$).



$-I_X$ – эффект



К электроноакцепторным заместителям (X) относятся

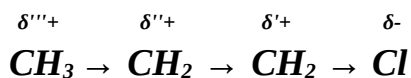
-F, -Cl, -Br, -I

-OH, -OR

-NH₂, -NR₂, -NR₃

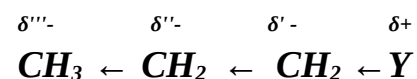
>C=O, -COOH

-NO₂, -SO₃H



-I_{Cl}- эффект

Электронодонорные заместители, увеличивающие электронную плотность соседних σ-связей, проявляют положительный индуктивный эффект (+I)



+I_Y- эффект

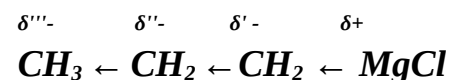


К электронодонорным заместителям (Y) относятся

алкильные группы -CH₃, -CH₂-CH₃, -CH(CH₃)₂, -C(CH₃)₃

анионы -O⁻, -S⁻, MgCl⁻

атомы металлов Na, Mg, Al и т.д.



+I_{MgCl}- эффект

Сопряжение.

**Сопряженные системы
с открытой и замкнутой цепью
p-π и π-π- сопряжение.**

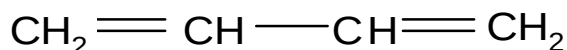
Сопряжение – это образование в молекуле единого делокализованного электронного облака в результате перекрывания негибридизованных p-орбиталей.

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

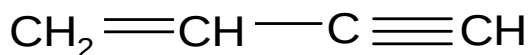
Делокализованные молекулярные орбитали могут принадлежать двум или более π-связям, тогда такой тип сопряжения называют

π,π-сопряжением.

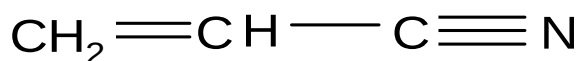
Примеры π,π- сопряженных систем



бутадиен – 1,3

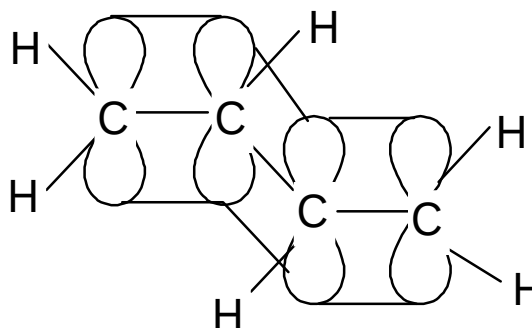
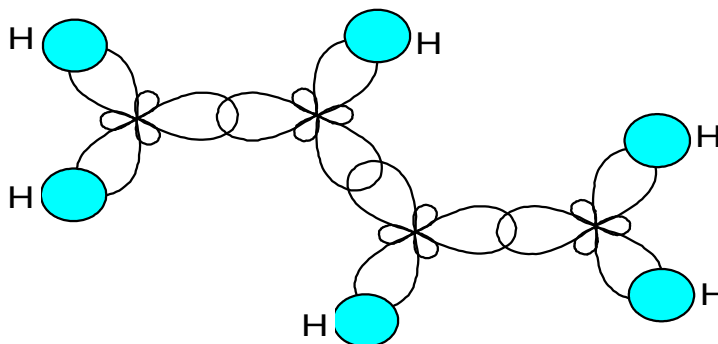


винилацетилен

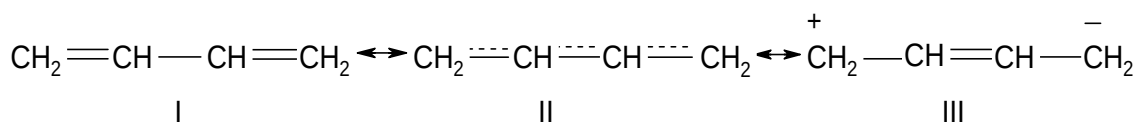


акрилонитрил

Электронное строение бутадиена-1,3



Результат такого сопряжения можно изобразить в виде граничных (или резонансных) структур:



Дополнительное перекрывание *p*-орбиталей приводит к делокализации π -электронов в сопряженной системе и сопровождается

- выравниванием длины связи:

$$l(\text{C}_1-\text{C}_2, \text{C}_3-\text{C}_4) = 0,137\text{нм}, l(\text{C}_2-\text{C}_3)=0,147\text{нм}$$

- выделением энергии;

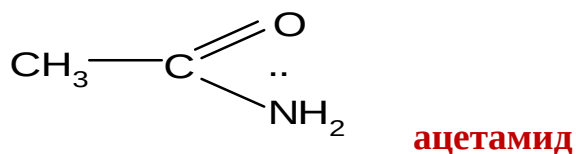
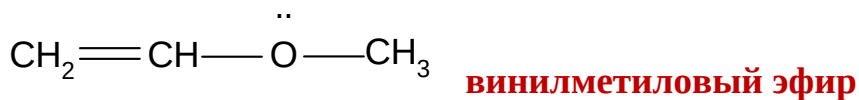
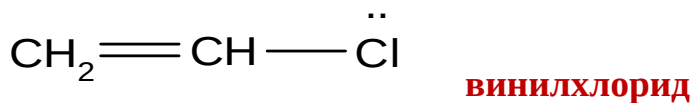
поэтому сопряженные соединения обладают меньшим запасом энергии.

Они стабильнее, чем соединения с изолированными кратными связями.

Выигрыш в энергии, получаемый в результате сопряжения, называется энергией сопряжения (энергия резонанса).

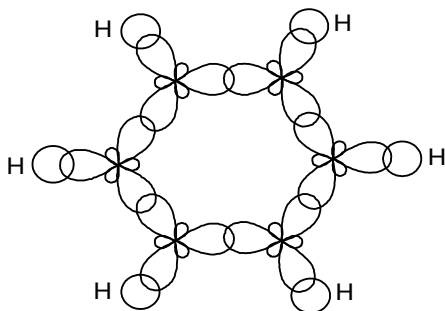
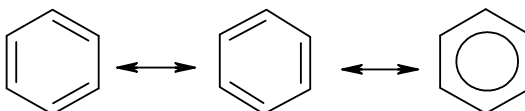
р,л-Сопряжение

осуществляется в том случае, когда орбитали двойных (или тройных) π -связей перекрываются с р-орбиталью соседнего атома и образуется единая делокализованная система π -электронов.

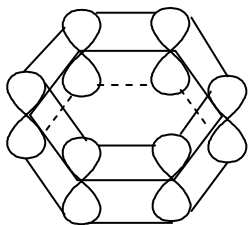


Сопряженные системы с замкнутой цепью.

Бензол



σ – скелет



π -облако

Такое строение молекулы бензола приводит к выравниванию длины связи ($l_{\text{C-C}}=0,120\text{нм}$) и выигрышу энергии ($E_{\text{сопрых.}}=151\text{ кДж/моль}$).

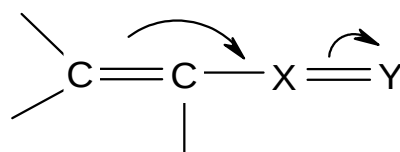
Это свидетельствует о **повышенной термодинамической стабильности бензола.**

Мезомерный эффект.

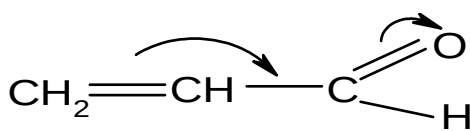
Мезомерный эффект (эффект сопряжения, М-эффект) – это передача электронного влияния заместителя по сопряженной системе.

Заместители, понижающие электронную плотность в сопряженной системе (оттягивают делокализованную электронную плотность на себя), проявляют отрицательный мезомерный эффект (- М-эффект) и являются электроноакцепторными.

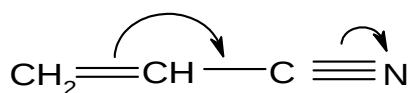
К ним относятся заместители, содержащие кратные связи атома углерода с более электроотрицательным гетероатомом:



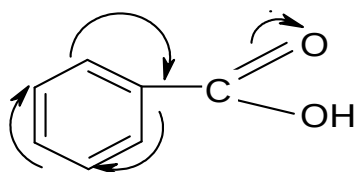
$-\text{X}=\text{Y}$: $-\text{CHO}$, $-\text{COOH}$, $-\text{C}(\text{O})\text{R}$, $-\text{N}=\text{O}$, $-\text{NO}_2$, $-\text{CN}$, $-\text{SO}_3\text{H}$



акролеин



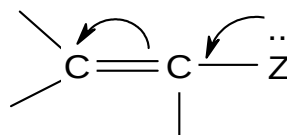
акрилонитрил



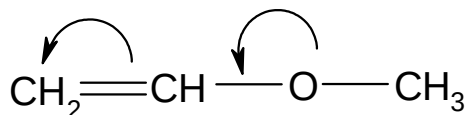
бензойная кислота

Заместители, повышающие электронную плотность в сопряженной системе (отдают свою пару электронов в общую сопряженную систему), проявляют **положительный мезомерный эффект (+М-эффект)** и являются электронодонорными.

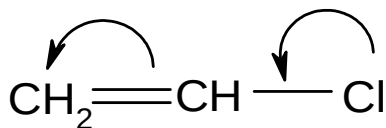
К ним относятся заместители, содержащие гетероатом с неподеленной парой электронов или имеющие отрицательный заряд:



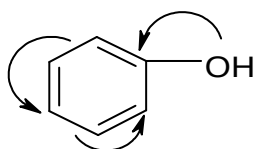
Z : $-\text{OH}$, $-\text{OR}$, $-\text{O}^-$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NR}_2$, $-\text{F}$, $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$, $-\text{SH}$



винилметиловый эфир



винилхлорид



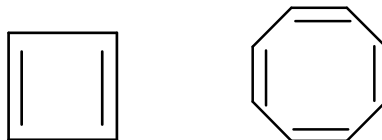
фенол

Ароматичность.

Критерии ароматичности:

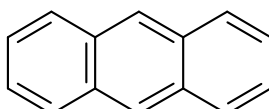
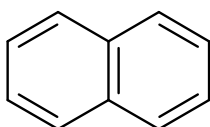
- молекула должна быть циклической;
- молекула должна быть плоской (sp^2 -гибридизация атомов);
- наличие сопряженной (π,π- или p,π-сопряжение) замкнутой системы, охватывающей все атомы цикла;
- число π-электронов в сопряженной системе должно соответствовать правилу Хюккеля $4n + 2$, где $n = 0, 1, 2, 3 \dots$ (любое целое число).

Всем этим критериям соответствует молекула бензола (содержит секстет π-электронов и соответствует правилу Хюккеля при $n = 1$).
Такие циклические сопряженные системы как



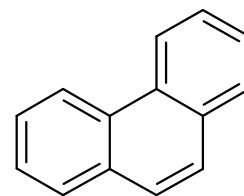
циклобутадиен ($4n + 2 = 4$ при $n = 0,5$) циклооктатетраен ($4n + 2 = 8$ при $n = 1,5$) не соответствуют правилу Хюккеля и поэтому не относятся к ароматическим соединениям.

Правило Хюккеля можно применить к плоским конденсированным системам – многоядерным ароматическим углеводородам:



нафталин

антрацен



($4n + 2 = 10$ при $n = 2$)

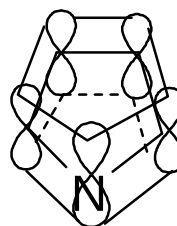
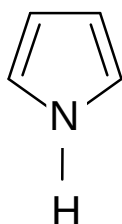
($4n + 2 = 14$ при $n = 3$)

фенантрен

($4n + 2 = 14$ при $n = 3$)

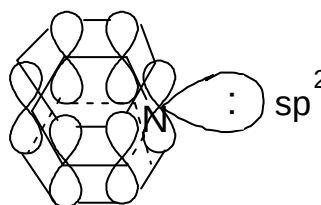
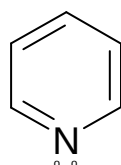
Примерами гетероциклических ароматических систем являются пиррол и пиридин.

Пиррол



π-электронное облако пиррола

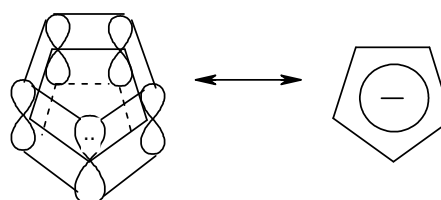
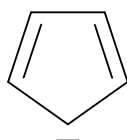
Пиридин



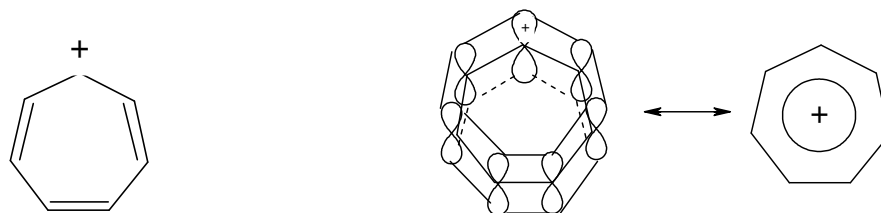
π-электронное облако пиридина

Небензoidные ароматические системы

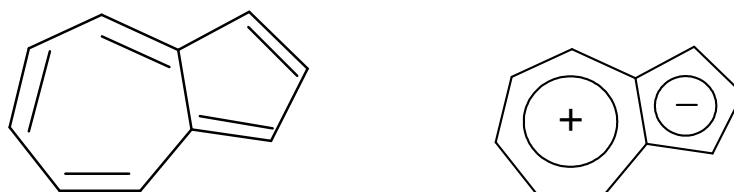
Цикlopentaдиенид-анион:



Тропилий-катион (циклогептатриенил-катион)



Азулен (I) – углеводород, образован конденсированными семичленным и пятичленным циклами:



I

II

Каждый из десяти атомов углерода азулена находится в состоянии sp^2 -гибридизации.

Единая сопряженная система содержит 10 π -электронов, выполняется правило Хюккеля: $4n + 2 = 10$ при $n = 2$. Азулен ароматичен и обладает высокой энергией стабилизации (180 кДж/моль). В отличие от других ароматических углеводородов, азулен обладает дипольным моментом (1,08D). Наличие дипольного момента дает возможность предположить, что значительный вклад в строение азулена вносит структура (II), в которой одно кольцо – это цикlopентадиенид-ион, а второе – ароматический тропилий-катион.