

КАФЕДРА
ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ОРГАНИЧЕСКОЙ
ХИМИИ

*Электронное строение
элементов-органогенов.
Типы химической связи*

*учебное пособие для студентов 1 курса
лечебного, педиатрического и медико-
профилактического факультетов*

Биоорганическая химия изучает строение и свойства соединений, участвующих в процессах жизнедеятельности, во взаимосвязи с их биологическими функциями.

В основе теории органической химии, сформулированной *А.М. Бутлеровым*, лежит положение о зависимости свойств соединений от их химического строения и взаимного влияния атомов в молекулах.

Химические свойства органических соединений обусловлены типом химических связей, природой связываемых атомов и их взаимным влиянием. А это, в свою очередь, определяется электронным строением атомов и взаимодействием их атомных орбиталей

Рассмотрим электронное строение атомов тех элементов, которые чаще всего встречаются в структуре органических молекул: углерода, водорода, азота и кислорода – так называемых элементов-органогенов.

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА

ПЕРИОДЫ	Г Р У П П Ы								Э Л Е М Е Н Т О В											
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII												
1	H 1,008																2 4,003	He		
2	Li 6,94	Be 9,01	5 10,81	B 12,01	C 14,01	7 14,01	N 16,0	8 16,0	O 19,0	9 19,0	F						10 20,18	Ne		
3	Na 22,99	Mg 24,3	12 26,98	Al 28,09	13 28,09	Si 30,97	14 30,97	P 32,06	15 32,06	S 35,45	16 35,45	Cl					18 39,95	Ar		
4	K 39,10	Ca 40,1	20 44,96	Sc 47,9	21 47,9	Ti 50,9	22 50,9	V 52,0	23 52,0	Cr 54,94	24 54,94	Mn 55,85	25 55,85	Fe 58,93	26 58,93	Co 58,71	27 58,71	28 58,71		
	29 63,55	Cu 65,4	30 65,4	Zn 69,7	31 69,7	Ga 72,59	32 72,59	Ge 74,92	33 74,92	As 78,96	34 78,96	Se 79,9	35 79,9	Br					36 83,80	Kr
5	Rb 85,47	Sr 87,6	38 88,9	Y 88,9	39 88,9	Zr 91,2	40 91,2	Nb 92,9	41 92,9	Mo 95,94	42 95,94	Tc (99)	43 (99)	Ru 101,1	44 101,1	Rh 102,9	45 102,9	Pd 106,4	46 106,4	
	47 107,9	Ag 112,4	48 112,4	Cd 114,8	49 114,8	In 118,7	50 118,7	Sn 121,75	51 121,75	Sb 127,6	52 127,6	Te 126,9	53 126,9	I						54 131,3
6	Cs 132,9	Ba 137,3	56 138,9	* La 138,9	57 138,9	Hf 178,5	72 178,5	Ta 180,9	73 180,9	W 183,8	74 183,8	Re 186,2	75 186,2	Os 190,2	76 190,2	Ir 192,2	77 192,2	Pt 195,1	78 195,1	
	79 196,9	Au 200,6	80 200,6	Hg 204,4	81 204,4	Tl 207,2	82 207,2	Pb 208,9	83 208,9	Bi (210)	84 (210)	Po (210)	85 (210)	At						86 (222)
7	Fr (223)	Ra (226)	88 (226)	** Ac (227)	89 (227)	Rf (261)	104 (261)	Db (262)	105 (262)	Sg (263)	106 (263)	Bh (264)	107 (264)	Hs (265)	108 (265)	Mt (266)	109 (266)			

* ЛАНТАНОИДЫ

** АКТИНОИДЫ

58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

Водород – элемент первого периода, следовательно, его внешний электронный уровень представлен только s-орбиталью (она имеет сферическую форму).



Атомная орбиталь – это область пространства вокруг атомного ядра, в которой возможность нахождения электрона максимальна.

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА

ПЕРИОДЫ	Г Р У П П Ы								Э Л Е М Е Н Т О В								
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII									
1	H 1 1,008																2 He 4,003
2	Li 3 6,94	Be 4 9,01	5 10,81	B 6 12,01	C 7 14,01	N 8 16,0	O 9 19,0	F 10 20,18									18 Ar 39,95
3	Na 11 22,99	Mg 12 24,3	13 26,98	Al 14 28,09	Si 15 30,97	P 16 32,06	S 17 35,45	Cl 18 39,95									
4	K 19 39,10	Ca 20 40,1	Sc 21 44,96	Ti 22 47,9	V 23 50,9	Cr 24 52,0	Mn 25 54,94	Fe 26 55,85	Co 27 58,93	Ni 28 58,71							
	29 Cu 63,55	30 Zn 65,4	31 Ga 69,7	32 Ge 72,59	33 As 74,92	34 Se 78,96	35 Br 79,9										36 Kr 83,80
5	Rb 37 85,47	Sr 38 87,6	Y 39 88,9	Zr 40 91,2	Nb 41 92,9	Mo 42 95,94	Tc 43 (99)	Ru 44 101,1	Rh 45 102,9	Pd 46 106,4							
	47 Ag 107,9	48 Cd 112,4	49 In 114,8	50 Sn 118,7	51 Sb 121,75	52 Te 127,6	53 I 126,9										54 Xe 131,3
6	Cs 55 132,9	Ba 56 137,3	* La 57 138,9	Hf 72 178,5	Ta 73 180,9	W 74 183,8	Re 75 186,2	Os 76 190,2	Ir 77 192,2	Pt 78 195,1							
	79 Au 196,9	80 Hg 200,6	81 Tl 204,4	82 Pb 207,2	83 Bi 208,9	84 Po (210)	85 At (210)										86 Rn (222)
7	Fr 87 (223)	Ra 88 (226)	** Ac 89 (227)	Rf 104 (261)	Db 105 (262)	Sg 106 (263)	Bh 107 (264)	Hs 108 (265)	Mt 109 (266)								

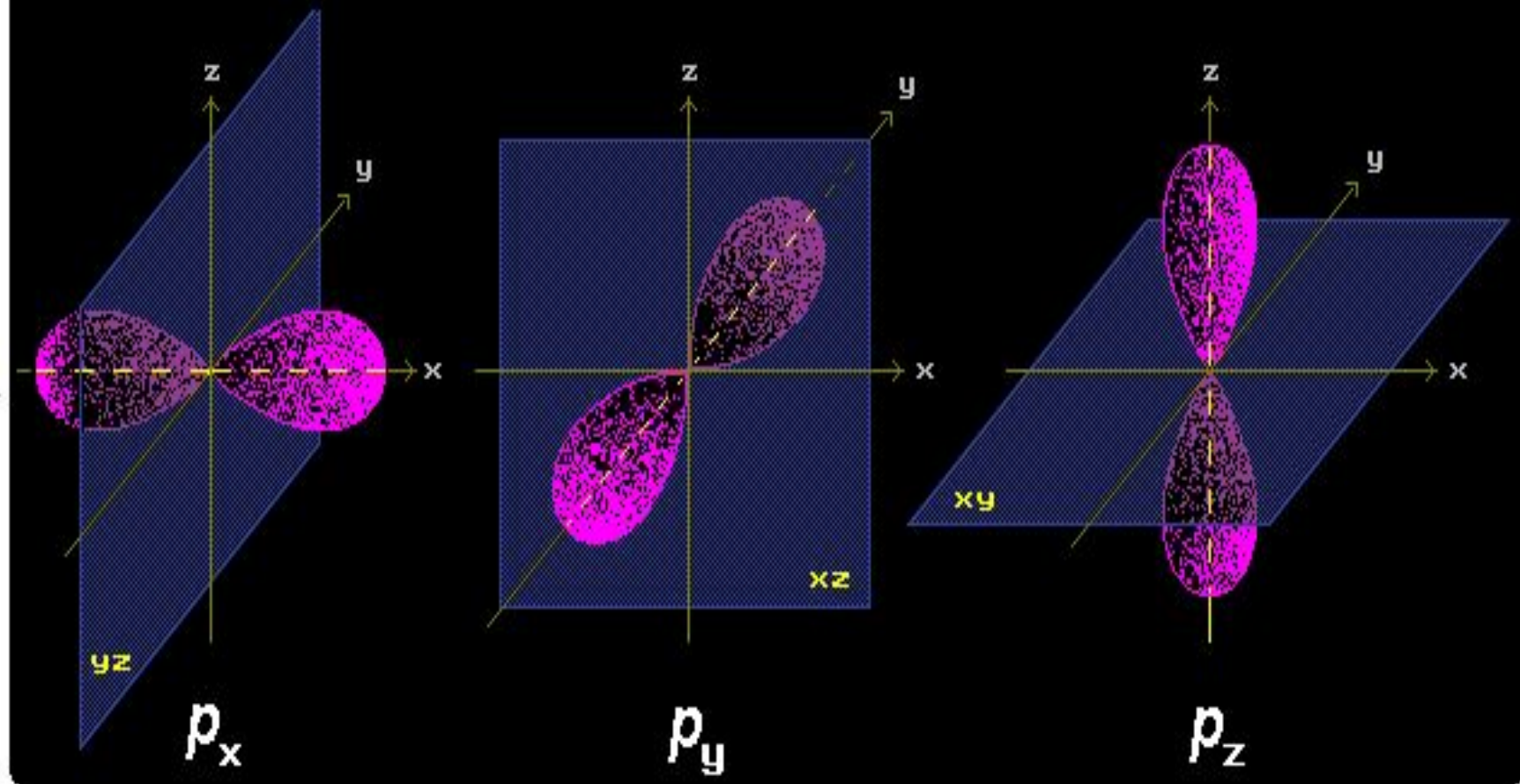
* ЛАНТАНОИДЫ

** АКТИНОИДЫ

58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

Углерод, азот и кислород – элементы второго периода, их внешний электронный уровень представлен одной s- и тремя p-орбиталями. p-орбитали характеризуются одинаковой формой (объёмной восьмёрки, или гантели), энергией, но отличны ориентацией в пространстве (в трёхмерной системе координат – p_x , p_y и p_z).

p -ОРБИТАЛИ

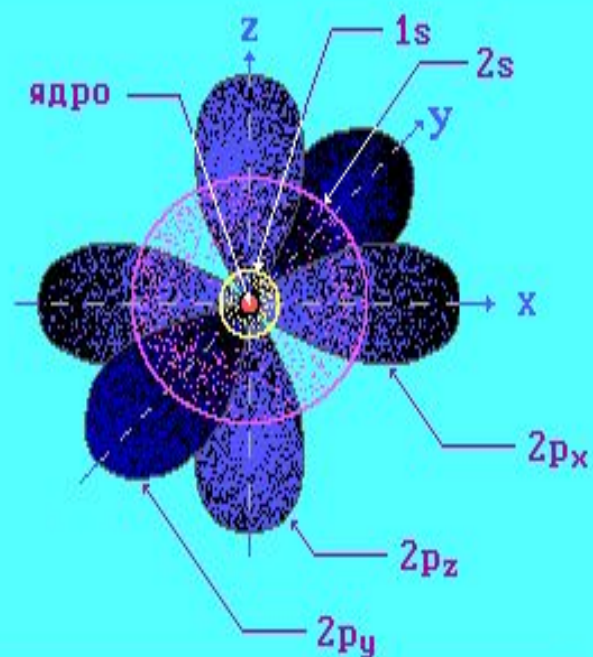


Электронные орбитали атомов элементов 2-го периода

Электроны в атомах элементов 2-го периода распределены по двум энергетическим уровням.

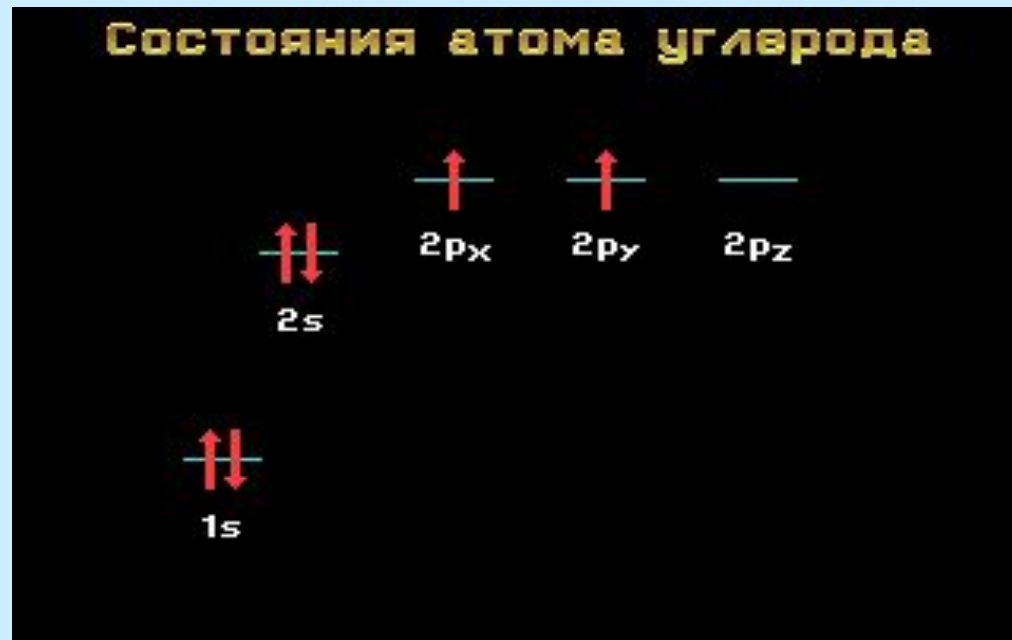
Первому (внутреннему) уровню соответствует атомная орбиталь $1s$, второму (внешнему) – атомные орбитали:

$2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$.



Порядок изменения энергии АО:
 $1s \ll 2s < 2p_x = 2p_y = 2p_z$

Элемент	Атомный номер	Заполнение орбиталей			Электронная конфигурация
		1s	2s	2p	
Н	1	1			1s
С	6	2	2	2	1s²2s²2p²
N	7	2	2	3	1s²2s²2p³
О	8	2	2	4	1s²2s²2p⁴



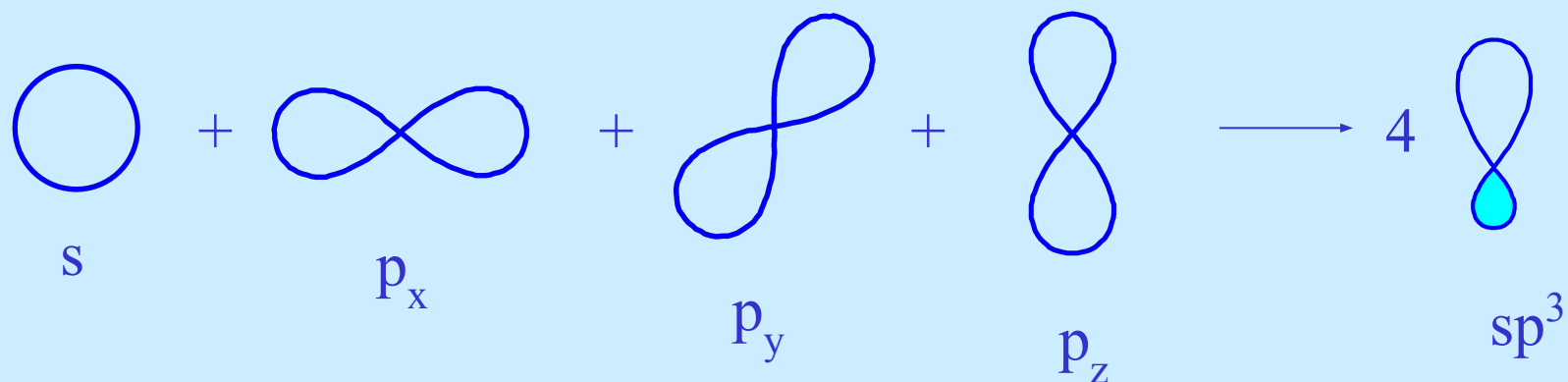
Электронная конфигурация углерода в основном состоянии $1s^2 2s^2 2p^2$, т.е. углерод должен быть двухвалентным. Получая энергию, углерод переходит в возбужденное состояние $1s^2 2s 2p^3$ (один электрон с 2s-подуровня переходит на 2p-подуровень). Количество неспаренных электронов равно 4, поэтому углерод четырехвалентен во всех органических молекулах.

В органической химии широко используются представления о *гибридных орбиталях*.

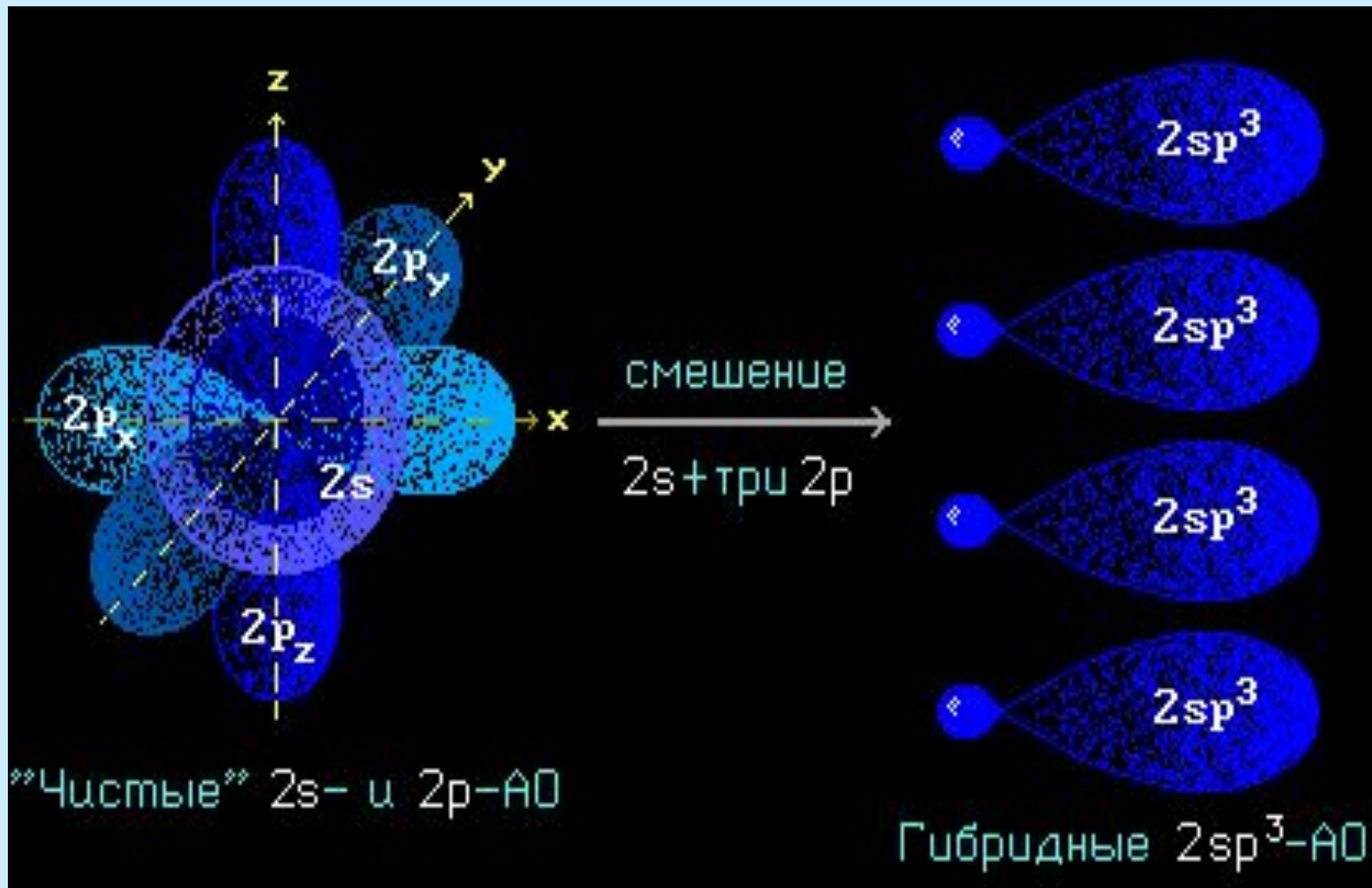
Сущность **гибридизации** заключается в том, что из нескольких различных орбиталей, близких по энергии, образуется такое же число атомных орбиталей, одинаковых по форме и энергии. Гибридные орбитали за счёт большего перекрывания затем образуют более прочные связи по сравнению с негибридными.

Атомы углерода и азота могут находиться в одном из трёх состояний гибридизации - sp^3 , sp^2 , sp . Для кислорода характерна sp^3 и sp^2 -гибридизация.

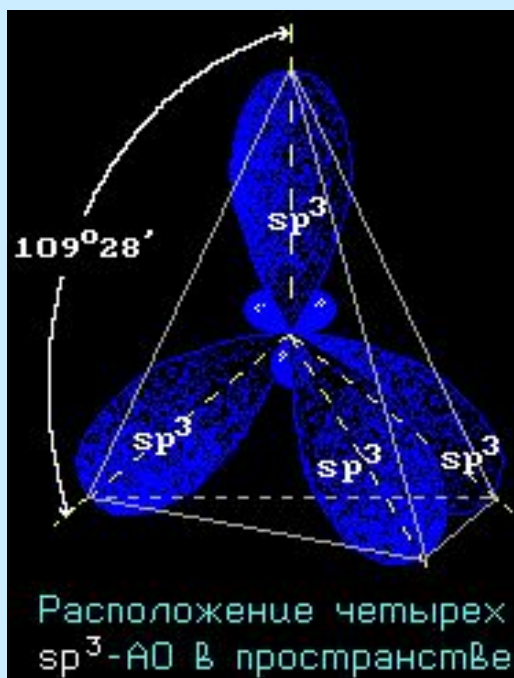
Процесс sp^3 -гибридизации протекает с участием всех четырёх внешних атомных орбиталей углерода:



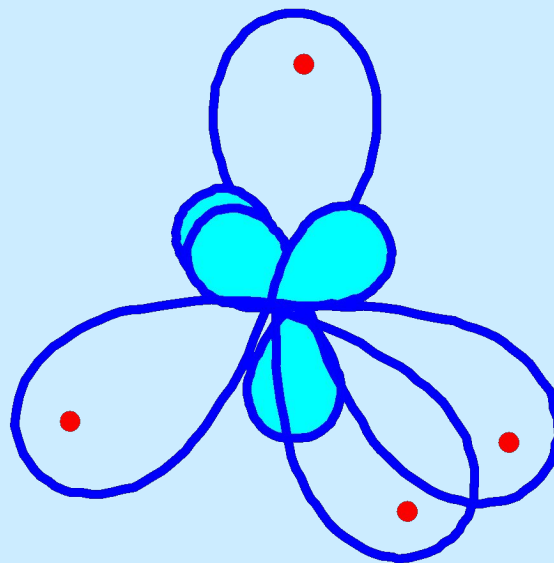
sp^3 -гибридизация



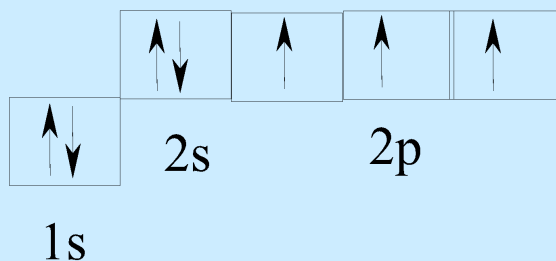
Гибридные орбитали равноценны, имеют форму неправильных объёмных восьмёрок и расположены в пространстве под углом $109^{\circ}28'$, т.е. направлены к углам тетраэдра. Поэтому sp^3 -гибридизованный атом углерода называют *тетраэдрическим*.



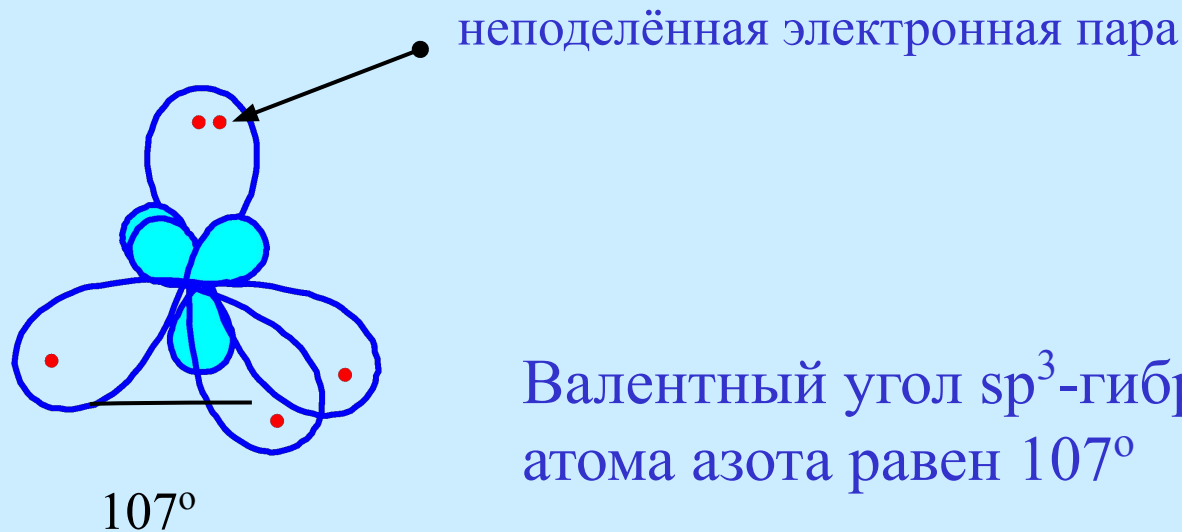
У атома углерода на каждой гибридной орбитали присутствует по одному электрону (четыре электрона распределены по четырем орбиталям).



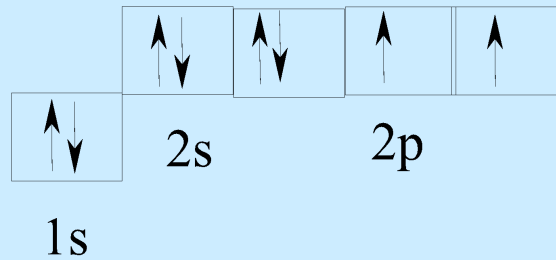
Электронная конфигурация sp^3 -гибризованного атома азота отличается тем, что на одной из гибридных орбиталей у него присутствуют два электрона (электронная формула азота $1s^2 2s^2 2p^3$):



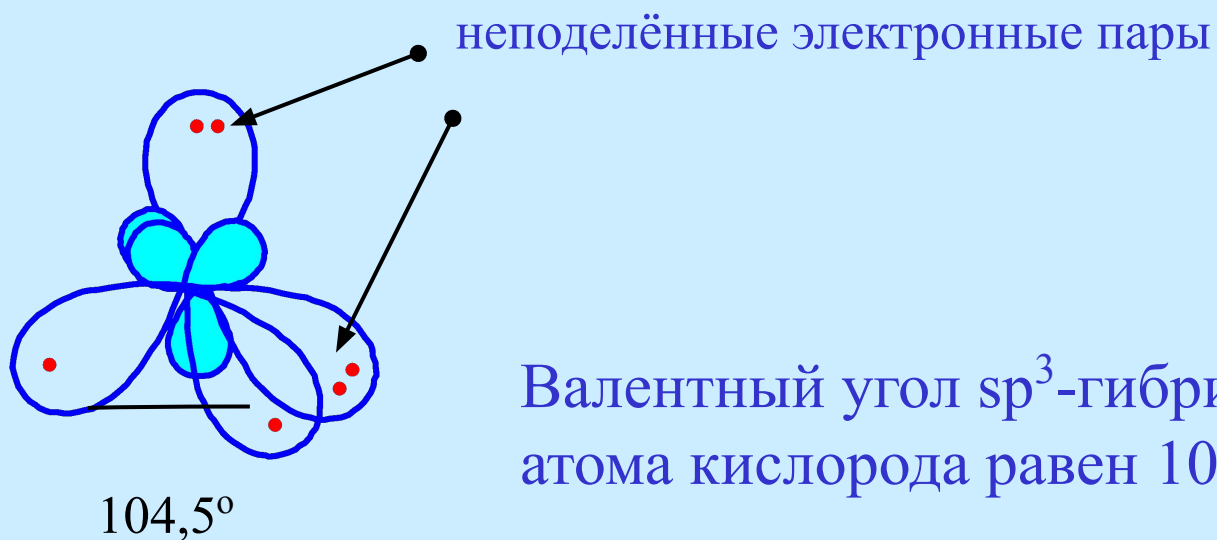
Эту пару электронов называют неподелённой электронной парой, т.к. обычно она не участвует в образовании связей.



У sp^3 -гибризованного атома кислорода на двух гибридных орбиталях находится по два электрона (электронная формула кислорода $1s^2 2s^2 2p^4$):

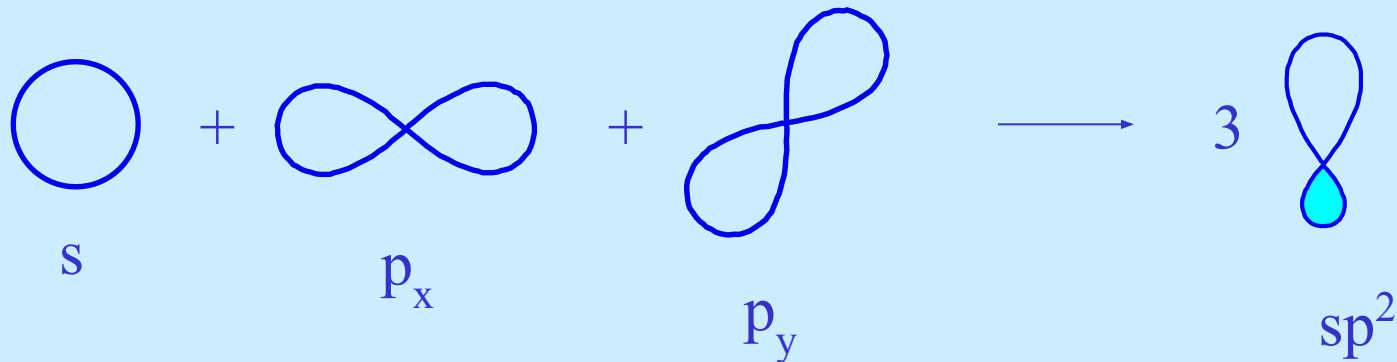


У кислорода есть две неподелённых электронных пары.

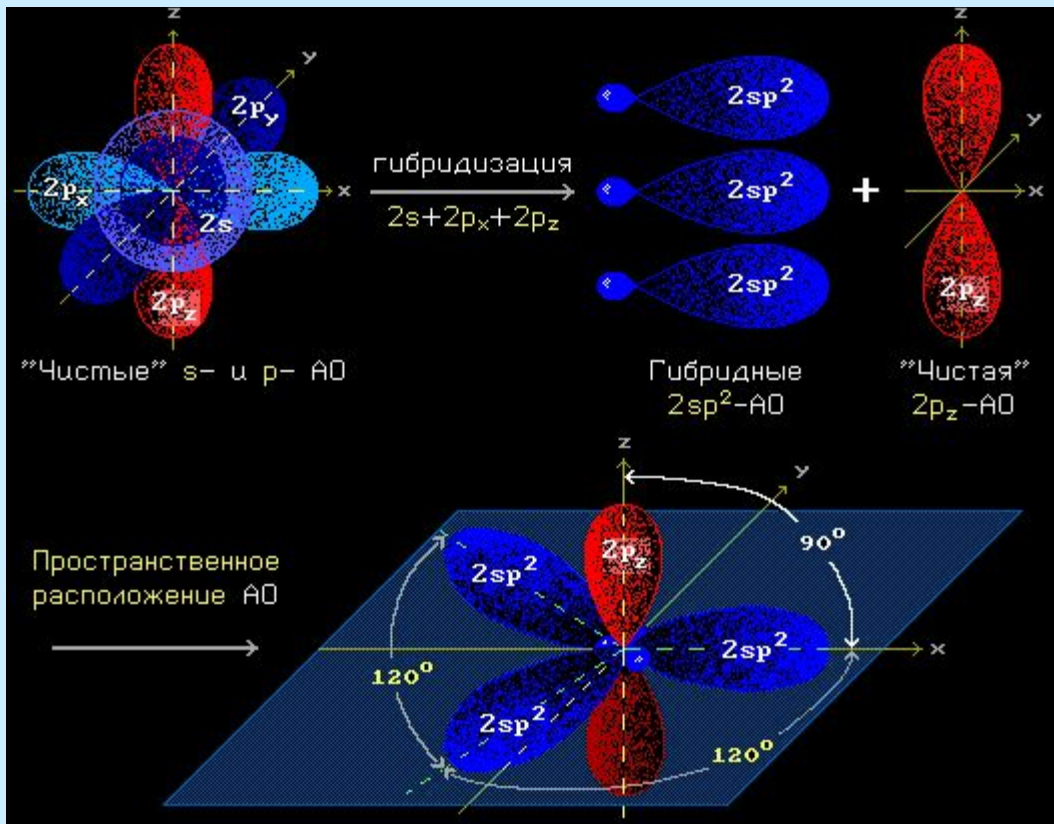


+

Процесс sp^2 -гибридизации протекает с участием s - и двух p -орбиталей (p_z -орбиталь в гибридизации не участвует):

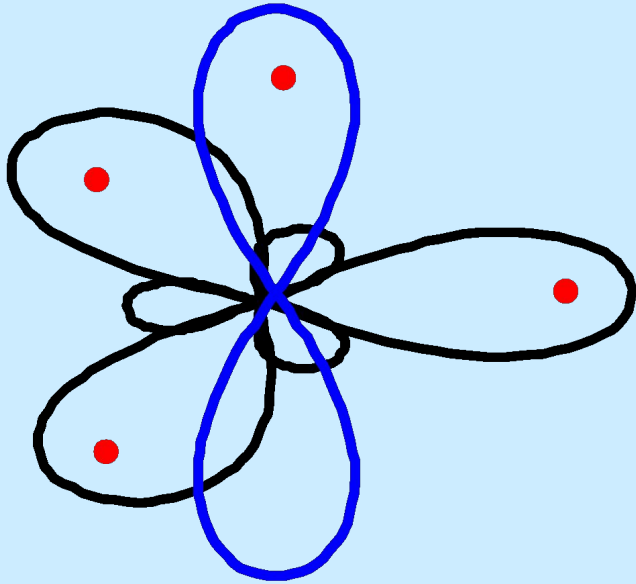


sp^2 -гибридизация



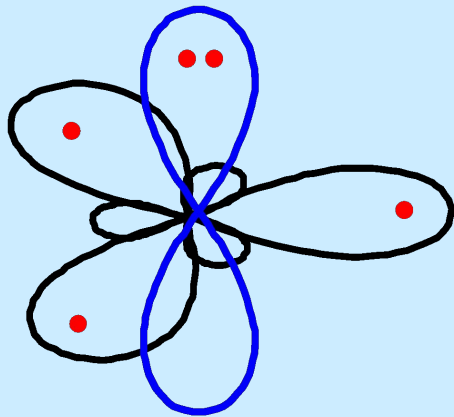
Три гибридных орбитали располагаются в одной плоскости под углом 120° . Они направлены как бы к углам правильного треугольника, поэтому sp^2 -гибридизованный атом углерода называют тригональным. Ось негибридизованной p_z -орбитали расположена перпендикулярно этой плоскости

Электронная конфигурация sp^2 - гибридизованного атома углерода

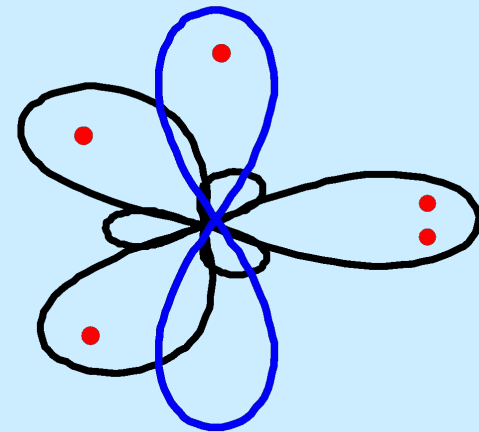


На каждой из атомных
орбиталей находится
по одному электрону

Электронная конфигурация sp^2 - гибризованного атома азота

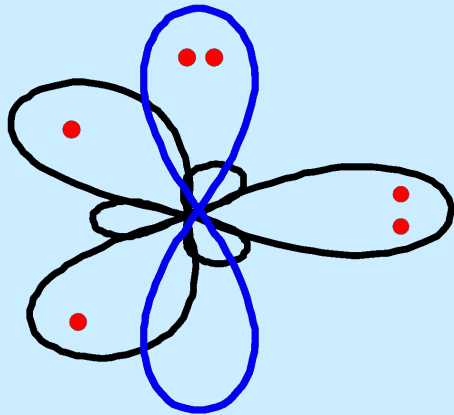


Неподеленная электронная пара может находиться на негибридной p_z -орбитали

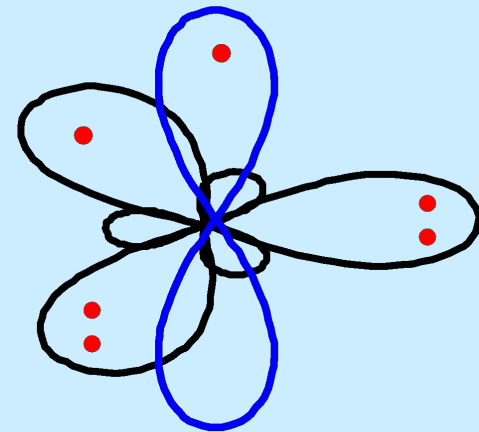


Неподеленная электронная пара может находиться на одной из гибридных орбиталей

Электронная конфигурация sp^2 -гибризованного атома кислорода



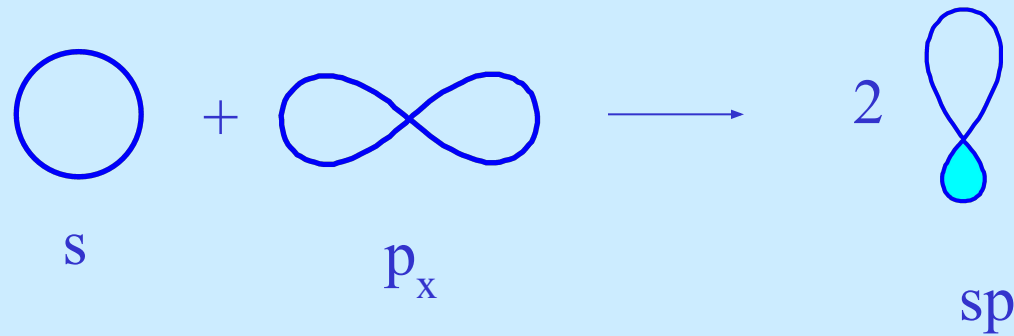
Одна неподеленная электронная пара находится на негибридной p_z -орбитали, другая – на одной из гибридных



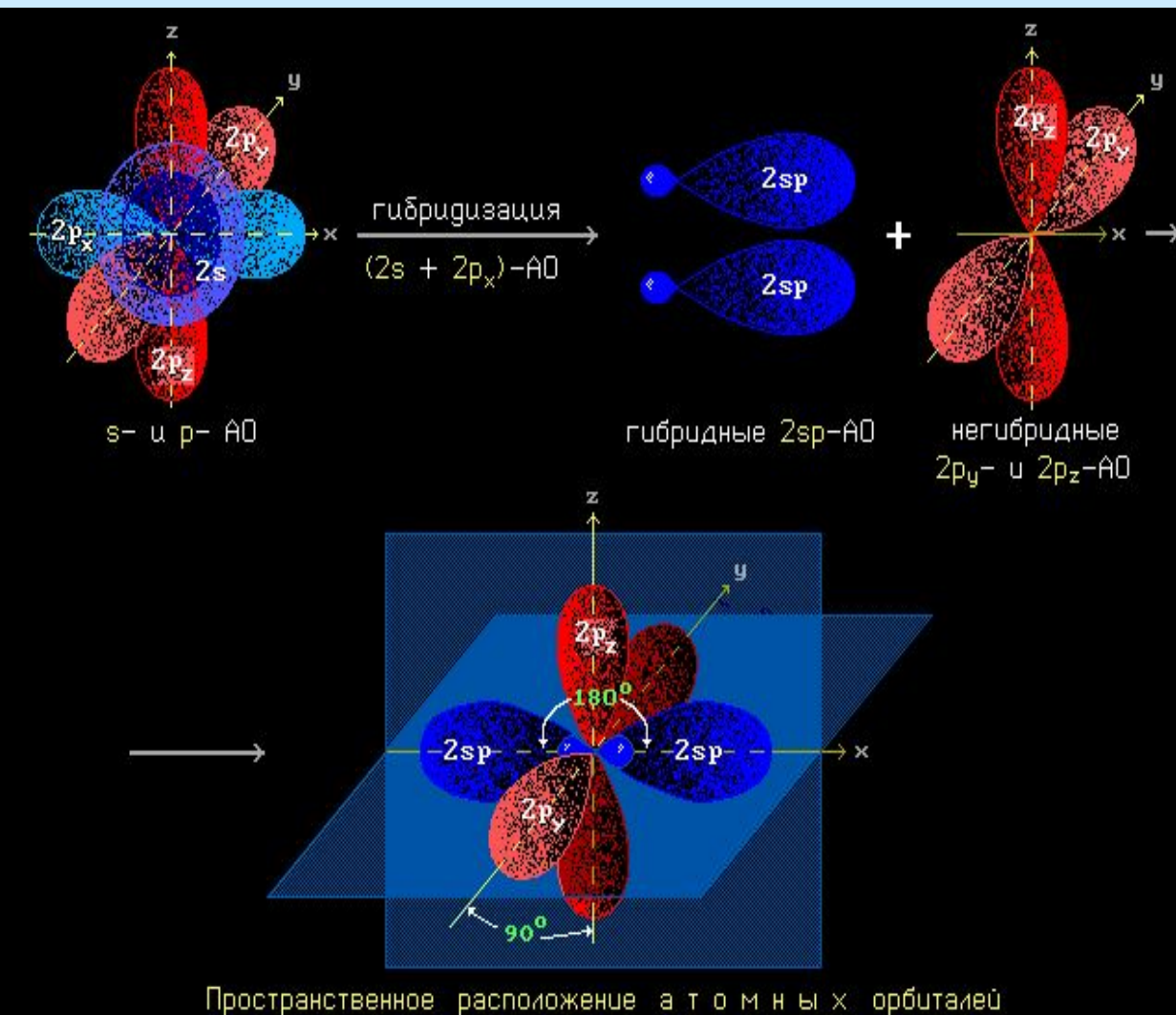
На негибридной p_z -орбитали находится один электрон, а неподеленные электронные пары занимают гибридные орбитали

+

Процесс sp -гибридизации протекает с участием s - и p_x -орбитали (p_y и p_z -орбитали в гибридации не участвуют):



sp-гибридизация

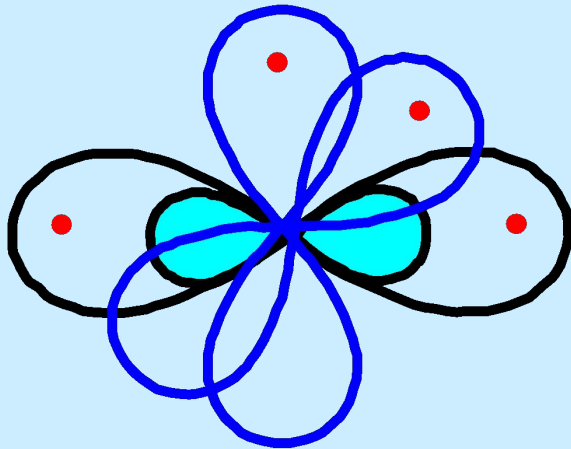


Две гибридных орбитали расположены под углом 180° .

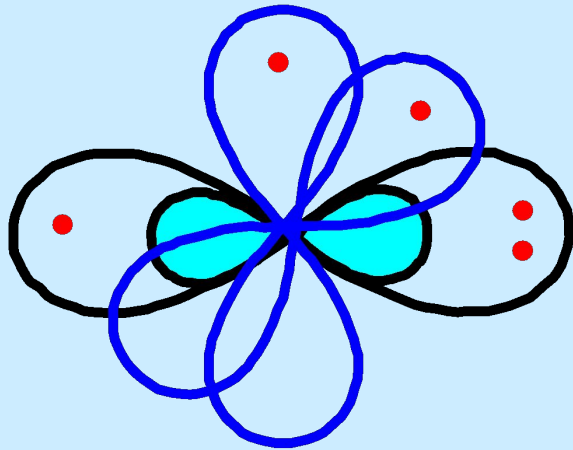
p_y и p_z -орбитали расположены перпендикулярно осям гибридных орбиталей и перпендикулярно друг другу

Электронная конфигурация sp-гибридизованного атома углерода

На каждой орбитали
находится по одному
электрону



Электронная конфигурация sp-гибридизованного атома азота



Неподеленная электронная пара всегда находится на одной из гибридных орбиталей

Почему важно научиться определять тип гибридизации атомов в молекуле

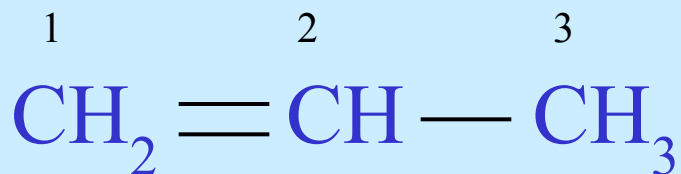
Это необходимо для понимания *распределения электронной плотности* в молекулах, определения *электронных эффектов*, *стабильности* молекул и промежуточных частиц.

Это необходимо, чтобы определить *преимущественное направление реакции*, сравнить *активность* различных соединений в той или иной химической реакции.

Как определить тип гибридизации атомов в молекуле

Для углерода тип гибридизации определяется **по количеству σ -связей**. σ -Связи образуются за счёт гибридных орбиталей, значит, сколько σ -связей у углерода, столько и гибридных орбиталей.

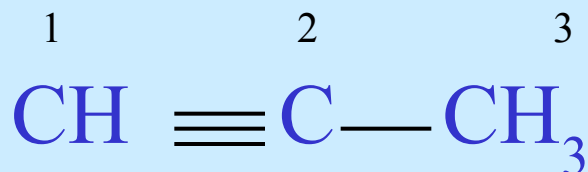
Как определить тип гибридизации атомов в молекуле



пропен

Первый атом углерода образовал три σ -связи: две с атомами водорода и одну – с соседним углеродом (двойная связь – это одна σ - и одна π -связь), значит, он *sp²-гибридизован*.
Второй углерод также *sp²-гибридизован*. Третий углерод образовал четыре σ -связи: три с атомами водорода и одну – с соседним углеродом, значит, он *sp³-гибридизован*.

Как определить тип гибридизации атомов в молекуле

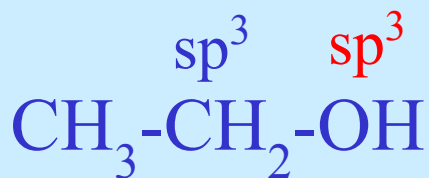


пропин

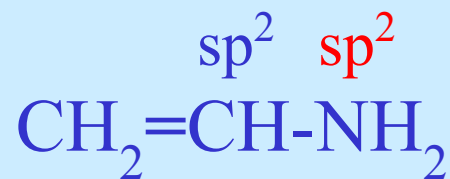
Первый атом углерода образовал две σ -связи: одну с атомом водорода и одну – с соседним углеродом (тройная связь – это одна σ - и две π -связи), значит, он *sp-гибридизован*.
Второй углерод также *sp-гибридизован*. Третий углерод образовал четыре σ -связи: три с атомами водорода и одну – с соседним углеродом, значит, он *sp³-гибридизован*.

Как определить тип гибридизации атомов в молекуле

Тип гибридизации атомов азота и кислорода определяется по соседнему атому углерода.



ЭТАНОЛ

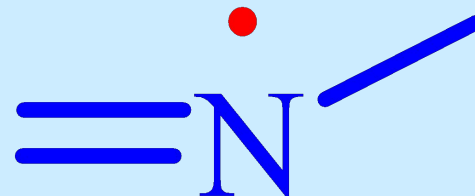
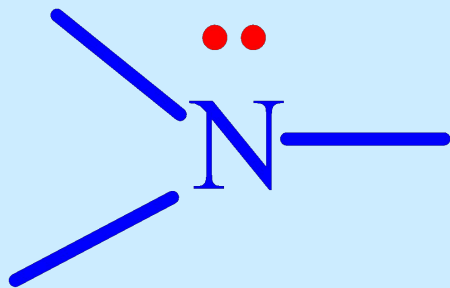


ВИНИЛАМИН

Если мы установили, что атом азота или кислорода находятся в sp^2 -гибридизации, необходимо определить его *электронную конфигурацию* (распределение электронов по атомным орбиталям).

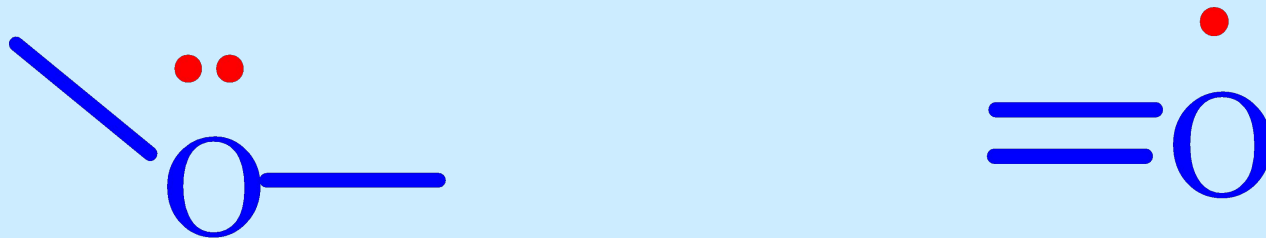
Как определить электронную конфигурацию sp^2 -гибризованного атома азота

Если sp^2 -гибризованный азот образовал только одинарные связи, на негибридной орбитали – два электрона (неподеленная пара). Если азот образовал двойную связь, на негибридной орбитали находится один электрон.



Как определить электронную конфигурацию sp^2 -гибридизованного атома кислорода

Если sp^2 -гибридизованный кислород образовал только одинарные связи, на негибридной орбитали – два электрона (неподеленная пара). Если кислород образовал двойную связь, на негибридной орбитали находится один электрон.

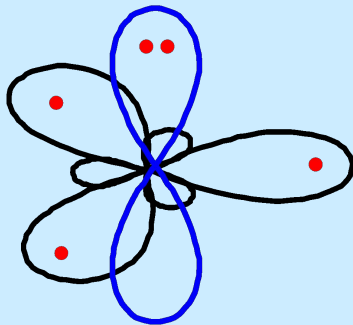


Электронная конфигурация sp^2 - гибризованного азота

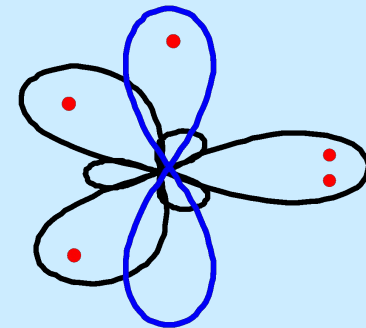


В молекуле виниламина атом азота образовал только одинарные связи.

На негибридной p_z -орбитали – неподеленная электронная пара.



В молекуле альдимины атом азота образовал двойную связь. На негибридной p_z -орбитали находится один электрон.

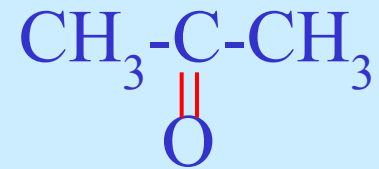
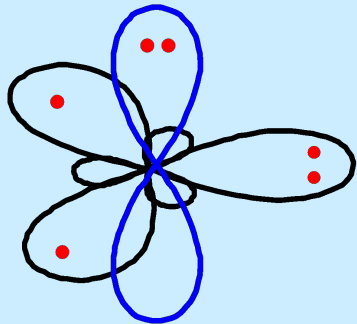


Электронная конфигурация sp^2 -гибризованного кислорода

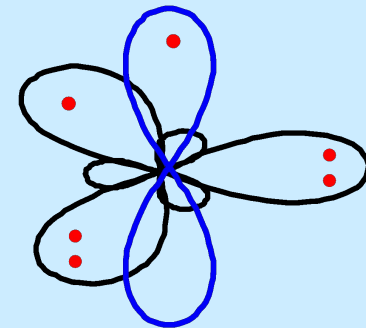


В молекуле метилвинилового эфира атом кислорода образовал только одинарные связи.

На негибридной p_z -орбитали – неподеленная электронная пара.



В молекуле ацетона атом кислорода образовал двойную связь. На негибридной p_z -орбитали находится один электрон.



Химические связи в органических молекулах

Химические связи — это силы, посредством которых атомы удерживаются в молекулах.

При образовании связей выделяется энергия, т.е. их образование является энергетически выгодным процессом.

При образовании связей атомы завершают внешний энергетический уровень.

Основными типами связи являются ионная (электровалентная) и ковалентная.

Ионная связь возникает между атомами с очень разной электро-отрицательностью, ковалентная связь – между атомами с одинаковой или близкой электроотрицательностью.

Основные типы химических связей

Ионная связь

$$\Delta\chi > 2$$

Ковалентные связи

$$\Delta\chi < 2$$

Полярная
ковалентная
связь

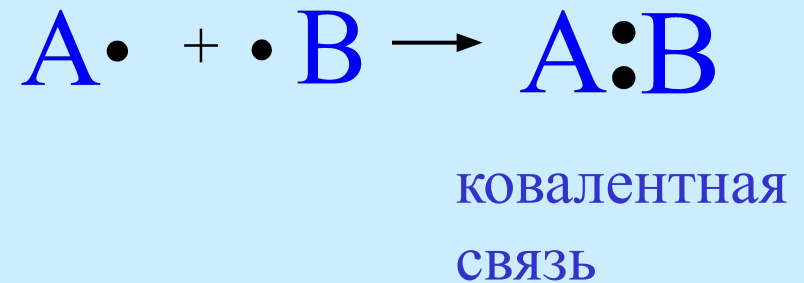
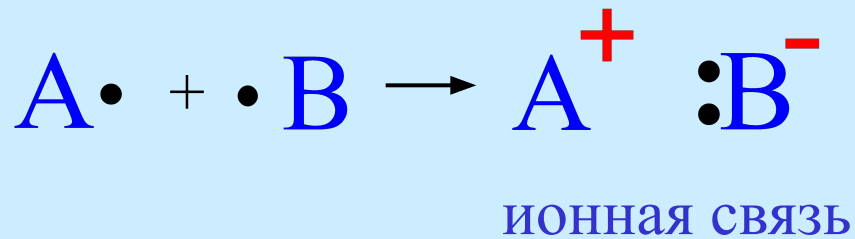
$$2 > \Delta\chi > 0.5$$

Неполярная
ковалентная
связь

$$0.4 > \Delta\chi = 0$$

← Увеличение различий в электроотрицательности ($\Delta\chi$)
связанных атомов

Схемы образования ионной и ковалентной связей



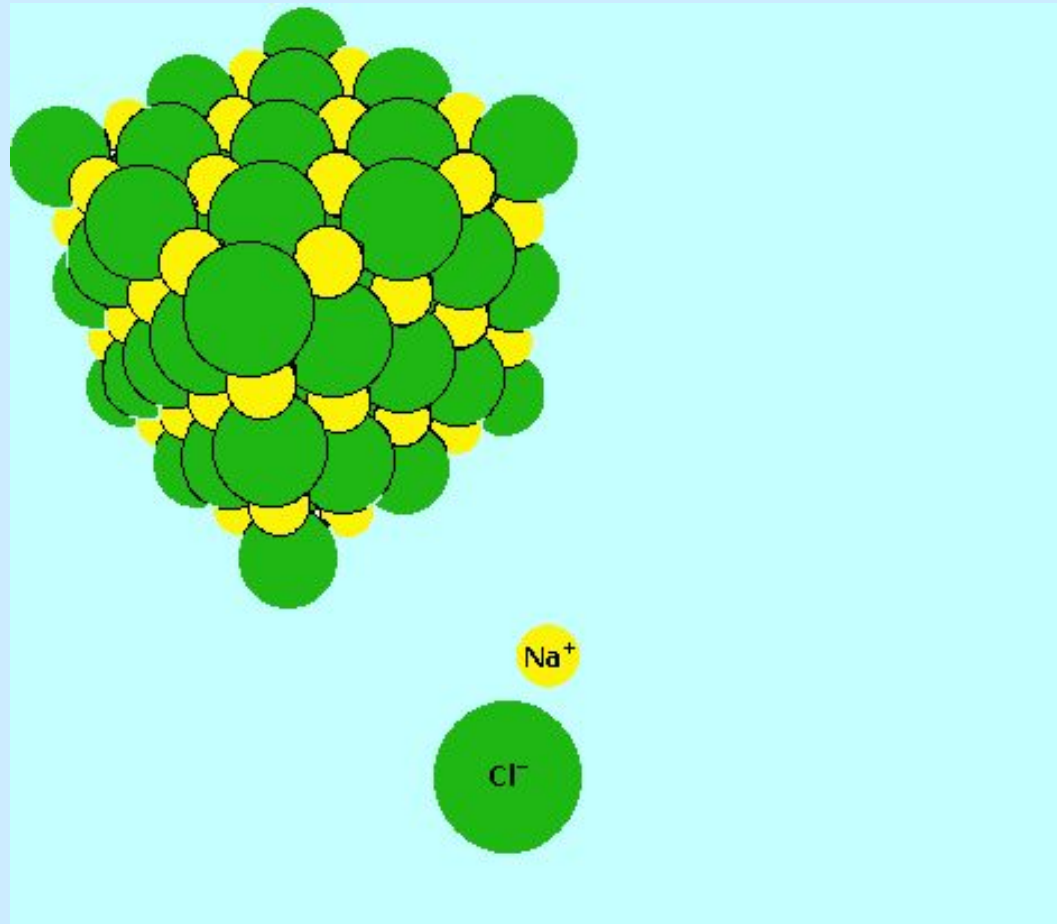
Образование ионной связи



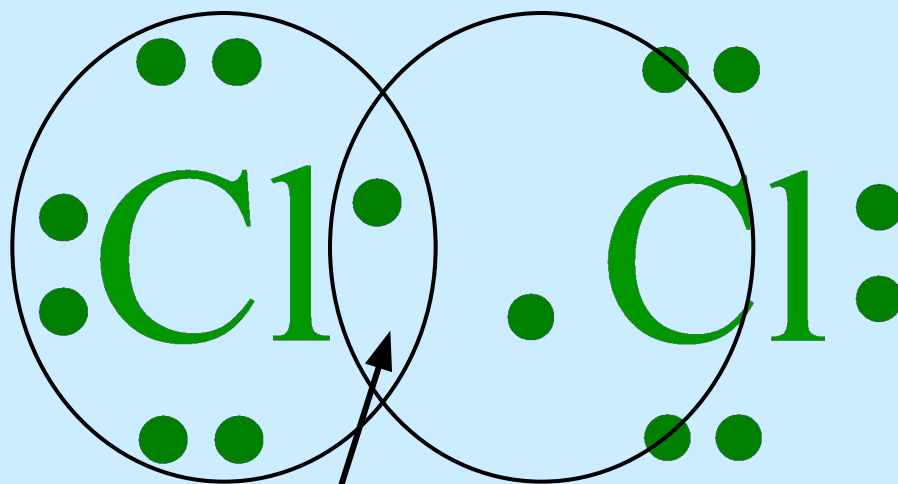
ИОНЫ

Между противоположно заряженными ионами
возникают силы притяжения.

Кристаллическая решетка NaCl



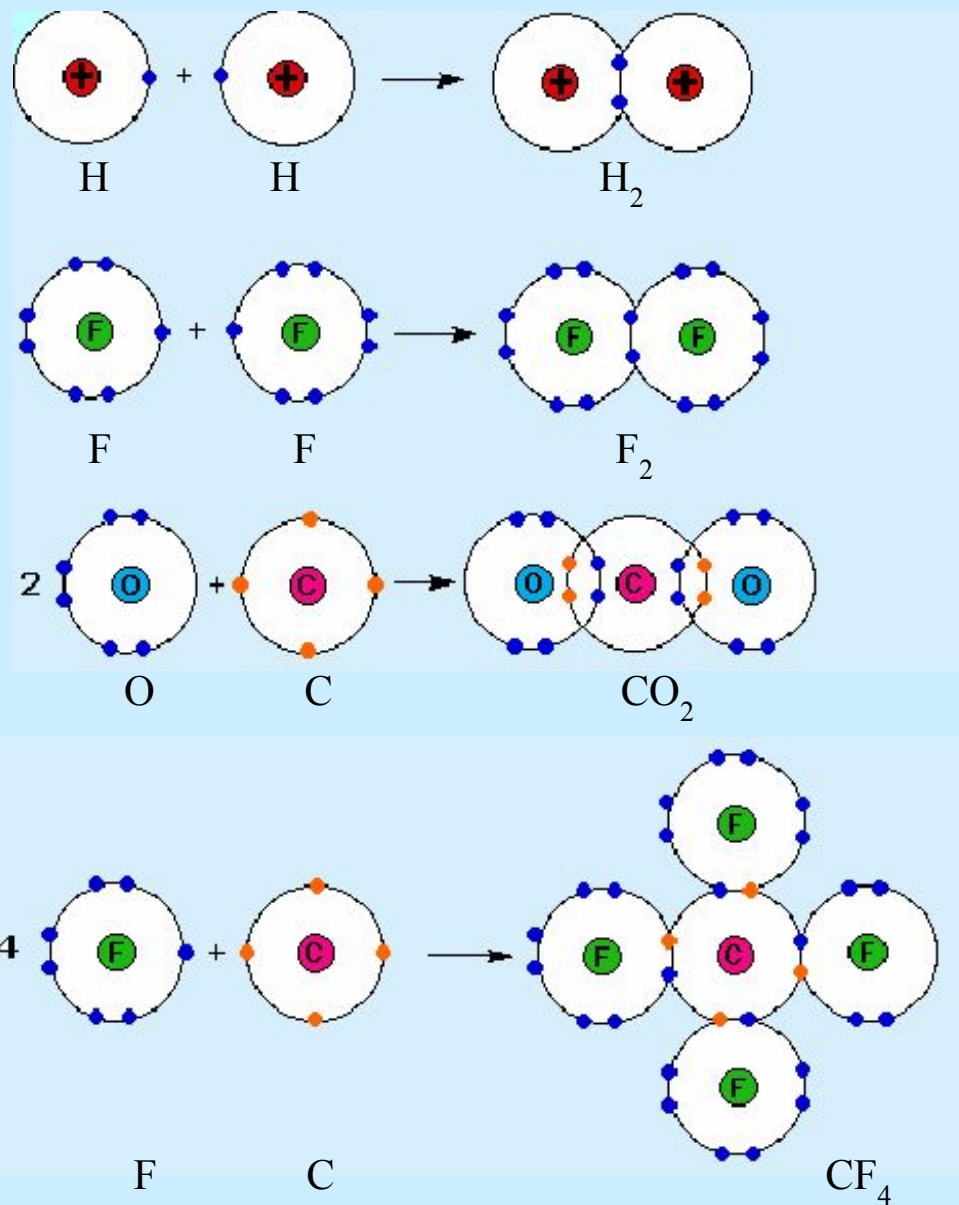
Образование ковалентной связи



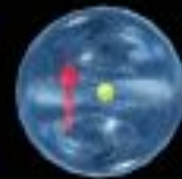
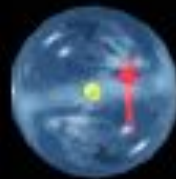
Оба атома хлора
завершили внеш-
ний электронный
уровень

общая электронная пара

Примеры образования ковалентных связей



Образование ковалентной связи

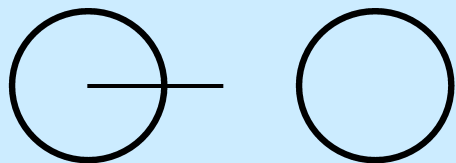


Ковалентная связь может образоваться и по донорно-акцепторному механизму: один из атомов предоставляет пару электронов, а другой — вакантную орбиталь.

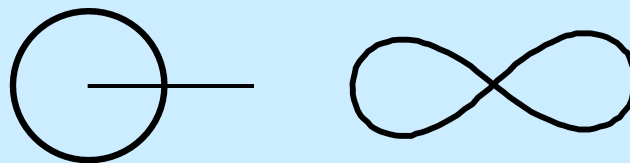


Существует два типа ковалентных связей – σ - и π -.

σ -Связью называется ковалентная связь, образованная при перекрывании атомных орбиталей по оси, соединяющей центры атомов, с максимумом перекрывания по этой оси. При образовании σ -связей могут перекрываться s-, p- и гибридные орбитали.

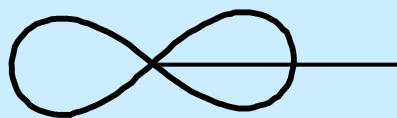


s-

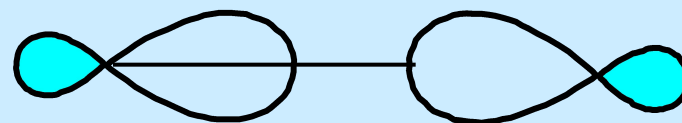
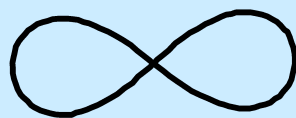


s-

p-

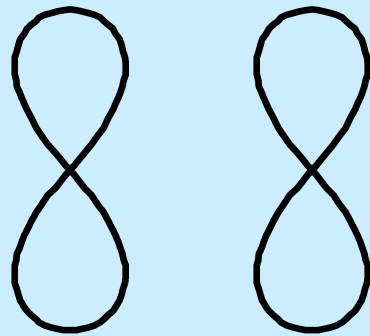


p-



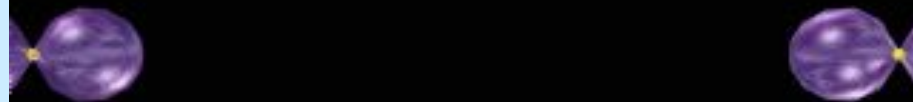
гибридная

π -Связь образуется при боковом перекрывании негибридных р-орбиталей с максимумом перекрывания по обе стороны от оси, соединяющей центры атомов.



p-

ТИПЫ ПЕРЕКРЫВАНИЯ АО



σ -перекрывание

Встречающиеся в органических соединениях кратные связи являются сочетанием σ - и π -связей: двойная - одна σ - и одна π -связь; тройная – одна σ - и две π -связи.

Свойства ковалентной связи
выражаются следующими
характеристиками:

- длина
- энергия
- полярность
- поляризуемость

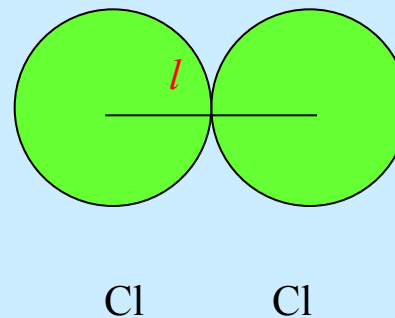
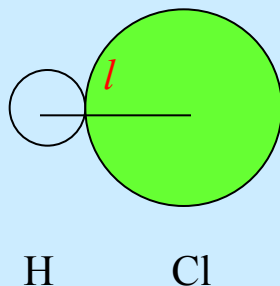
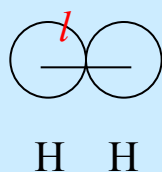
Длина связи – это расстояние между центрами связанных атомов. Длина связи является её важной характеристикой, т.к. от длины зависит энергия связи. Длина связи приблизительно равна сумме атомных радиусов связываемых атомов.

Чтобы сравнить длины различных связей, нужно сравнить атомные радиусы атомов, а это можно сделать, используя Периодическую таблицу Д.И. Менделеева.

В группах атомные радиусы возрастают сверху вниз, т.к. увеличивается число электронных уровней.

Н Н

Сравним длины связей Н-Н, Н-Сl и Сl-Сl. Водород – элемент 1-го периода, хлор – 3-го. Схематично это можно обозначить так (кружки обозначают здесь не атомные орбитали, а атомы):



Двойная связь короче одинарной, тройная – короче двойной. Это связано с тем, что между ядрами атомов, связанных двойной связью, находятся две общие электронные пары, значит, ядра сильнее притянуты друг к другу. В тройной связи силы притяжения ещё больше.

Энергия связи – это энергия (в расчёте на 1 моль), которая выделилась в результате образования связи.

ИЛИ

Энергия связи – это энергия (в расчёте на 1 моль), которая необходима для разрыва связи.

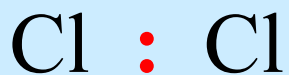
Чем короче связь, тем она прочнее (например, Н-Н связь прочнее Cl-Cl связи).

σ -Связь прочнее π -связи, т.к. при осевом перекрывании атомных орбиталей площадь перекрывания больше, чем при боковом.

Длины и энергии ковалентных связей

СВЯЗЬ	ДЛИНА, нм	ЭНЕРГИЯ, кДж/моль
C-C	0,154	347
C=C	0,133	606
C≡C	0,120	828
C-N	0,147	305
C=N	0,127	615
C≡N	0,115	876
C-O	0,143	334
C=O	0,123	694
C-F	0,140	426
C-Cl	0,177	326
C-Br	0,191	284
C-I	0,212	213
H-C	0,110	414

Полярность связи – это неравномерное распределение электронной плотности связи между двумя атомами из-за различия в их электроотрицательности.

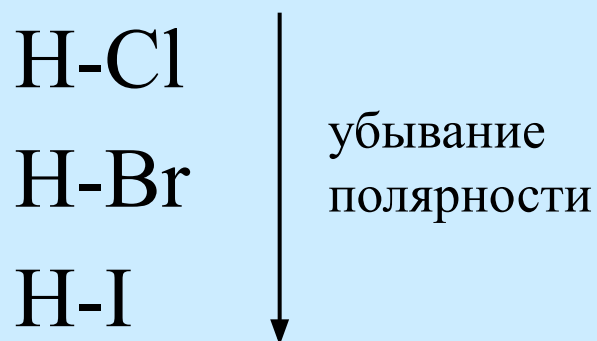


связь неполярная



связь полярная

Чем больше разница в электроотрицательности атомов, тем полярнее связь, т.е. тем более общая электронная пара смещена к одному из НИХ.



VII группа

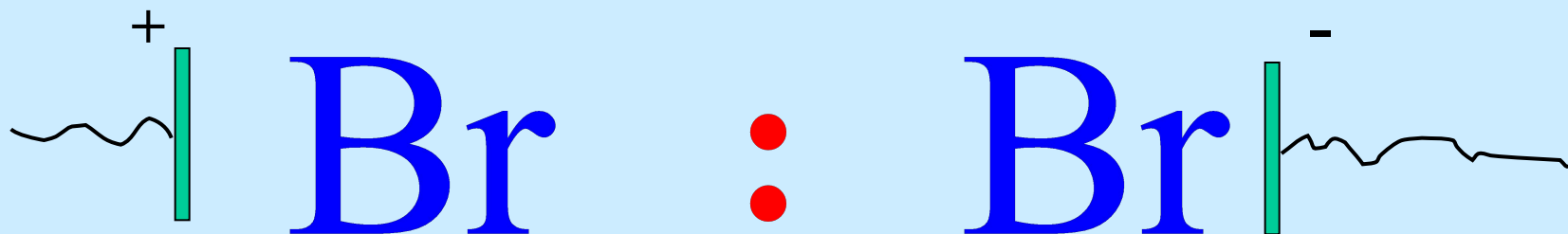
F	Э Л Е К Т Р О Т Р И Ц А Т Е Л Ь Н О С Т Ь
Cl	
Br	
I	

↓

Полярность связи определяет тип её разрыва

Поляризуемость – лёгкость, с которой смещаются электроны связи под действием внешних воздействий (электрическое поле, реагирующая частица, полярные молекулы растворителя).

+



связь неполярна
связь полярна

Под действием внешнего электрического поля произошла
поляризация связи

Чем дальше электроны связи находятся от ядер атомов, тем легче поляризуется связь. Поэтому, чем длиннее связь, тем легче она поляризуется; π -связь поляризуется легче, чем σ -связь.