

Міністерство освіти і науки України
Кременчуцький національний університет
імені Михайла Остроградського

Кафедра біотехнологій та біоінженерії

Конспект

лекцій з дисципліни «Хімія»
Модуль 2 **Органічна хімія**

Галузь: 16 Хімічна та біоінженерія

Напрямок підготовки (спеціальність): 162 Біотехнології та біоінженерія

Освітньо-кваліфікаційний рівень «Бакалавр»

Частина 1. «Теоретичні основи органічної хімії»

Склала викладач: Мазницька Оксана Вікторівна,
доцент, кандидат технічних наук

Конспект розглянутий та затверджений на засіданні
кафедри «Біотехнологій та біоінженерії»

Протокол від _____ № _____

Завідувач кафедри _____ Т.Ф.Козловська

Змістовий модуль 1. Основні поняття органічної хімії.

Лекція №1

Тема: Предмет органічної хімії.

План заняття

1 Унікальні властивості Карбону, що є причиною розгляду його сполук в окремій галузі хімії. Різноманітність класів і безмежне число органічних сполук. Джерела органічної сировини. Методи вилучення, очищення та ідентифікації органічних сполук.

2. Органічні речовини і життя. Значення органічних речовин у практичній діяльності людини.

3. Основні поняття органічної хімії. Гомологічні ряди. Формування і основні положення теорії будови органічних сполук. Валентність і координаційне число. Основні типи структурних фрагментів органічних молекул: прості і кратні зв'язки, вуглецеві ланцюги і цикли, радикали і функціональні групи. Ряди і класи органічних сполук. Структурна ізомерія та її різновиди. Просторова ізомерія. Номенклатура в органічній хімії: тривіальна, заміщувальна, радикально-функціональна, систематична (номенклатура IUPAC).

Хід заняття

I Організаційний момент

II Вивчення нового матеріалу

1. ПРИРОДА ХІМІЧНОГО ЗВ'ЯЗКУ

Більшість властивостей органічних сполук можна пояснити тільки виходячи з природи хімічного зв'язку. Уявлення про те, як утримуються атоми в молекулі, змінювалися залежно від рівня розвитку науки, який відповідав певному періоду. У 1916 р. були описані два типи хімічного зв'язку: йонний зв'язок (І. В. Коссель, Німеччина) та ковалентний (Г. Н. Льюїс, США).

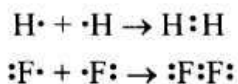
І. В. Коссель і Г. Н. Льюїс будували свої уявлення на такій концепції атома. Позитивно заряджене ядро оточують електрони, які розміщені на електронних оболонках або енергетичних рівнях. На кожному рівні може перебувати певна максимальна кількість електронів: два на першому, вісім на другому, вісім або вісімнадцять на третьому і т. д. Найстабільніші ті сполуки, в яких зовнішня оболонка заповнена так, як у інертних газах. Утворення йонних і ковалентних зв'язків супроводжується установами такої стабільної конфігурації електронів.

Йонний зв'язок виникає внаслідок перенесення електрона, наприклад у разі утворення літій фториду:

Атом Літію має два електрони на першому рівні й один електрон на зовнішній, або валентній, оболонці; втрата одного електрона зумовлює те що в атомі Літію залишається заповнений шар з двома електронами. Атом Флуору має два електрони на першому рівні й сім електронів на зовнішній або валентній, оболонці; приєднання одного електрона зумовлює утворення в атомі Флуору заповненої зовнішньої оболонки з вісьмома електронами Літій фторид утворюється внаслідок переходу одного електрона від атомі Літію до атома Флуору, у цьому разі Літій набуває позитивного заряду, а Флуор — негативного. Унаслідок електростатичного притягання між протилежно зарядженими йонами виникає *йонний зв'язок*.

Ковалентний зв'язок утворюється внаслідок узагальнення електронів двох

атомів, наприклад у молекулі водню. Атом Гідрогену має один електрон. У разі узагальнення електронів кожний атом Гідрогену заповнює свою оболонку до двох електронів. Інший приклад — утворення молекули фтору. Атом Флуору має сім валентних електронів. За рахунок спільного користування парою електронів оболонки атомів Флуору заповнюються до октета. У цьому разі силою, яка утримує атоми в молекулі, є електростатичні притягання між кожним електроном і обома ядрами.



Ковалентний зв'язок характерний для сполук Карбону. Саме він має основне значення в хімії органічних сполук.

У 1926 р. Е. Шредінгер (Цюріхський університет) запропонував квантово-механічну теорію для опису руху електрона залежно від його енергії. Він вивів хвильове рівняння, оскільки в основу цієї теорії покладено уявлення про те, що електрон виявляє властивості і частинки, і хвилі. Квантова механіка дає відповіді, які пояснюють фактичні дані, і тому вона прийнята як основоположний принцип для розуміння структури атомів і молекул.

Нижче стисло викладено суттєві для органічної хімії теоретичні уявлення про природу хімічного зв'язку.

1.1. ОСНОВИ ТЕОРІЇ МОЛЕКУЛЯРНИХ ОРБІТАЛЕЙ МО

(Р. Малликен, Ф. Гунд, Е. Гюккель, 1927—1931 рр.)

Атомні орбіталі. Хвильове рівняння не може дати точної відповіді на питання про перебування електрона в будь-якій певній відрізок часу або про швидкість його руху, воно не дає змоги описати його точну орбіталь навколо ядра. Замість цього воно показує ймовірність перебування електрона в будь-якій певній точці.

Простір навколо ядра, в якому найімовірніше перебування електрона, називається *орбіталлю*. Існують різні типи орбіталей, які мають різні розміри та форми і певним чином розміщені навколо ядер атомів. Тип електронної орбіталі залежить від енергії електрона. Саме форми цих орбіталей та їхнього розміщення одна відносно одної визначають просторове розміщення атомів у молекулі і навіть допомагають передбачити хімічні властивості відповідних сполук.

Рух електрона, як правило, зображують у формі хмари. Цю «хмару» можна розглядати як фотографію електрона, який дуже швидко рухається. Форма хмари відповідає формі орбіталі. «Хмара» — неоднорідна, її густина найбільша в тих ділянках, де перебування електрона найімовірніше, тобто там, де середній негативний заряд або електронна густина найбільші. Така електронна хмара дає уявлення про розподіл заряду (рис 1).

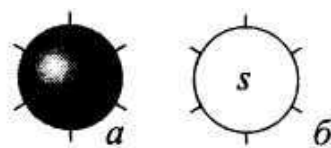


Рис. 1. Атомні s-орбіталі:

a — схематичне зображення розподілу електронної густини; *б* — суцільною лінією позначено ділянку найімовірнішого перебування електрона

Розмір, геометричну форму та орієнтацію кожної орбіталі визначають за хвильовим рівнянням, де електрони характеризуються хвильовими функціями.

Квантово-механічними обчисленнями доведено, що $1s$ -орбіталь має сферичну симетрію відносно ядра атома. Це орбіталь з найменшою енергією. $2s$ -Орбіталь також має сферичну симетрію, але перебуває на більшій відстані від ядра. Зі збільшенням середньої відстані між електроном і ядром електростатичне притягання зменшується, тому енергія $2s$ -орбіталі більша, ніж енергія $1s$ -орбіталі.

Згідно з теорією молекулярних орбіталей повинно існувати три $2p$ -орбіталі, які мають однакову форму і рівень енергії (*орбіталі з однаковими рівнями енергії називаються виродженими*), але по-різному орієнтовані у просторі. Ці орбіталі розміщуються вздовж взаємно перпендикулярних осей x , y , z і відповідно позначаються $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$. Ці три орбіталі мають форму об'ємних вісімок, або гантелей. Площини, в яких імовірність перебування електрона дорівнює нулю (*вузлові площини*), проходять через ядро під прямими кутами відповідно до осей x , y , z і поділяють кожну з гантелей на дві половини (рис. 2).

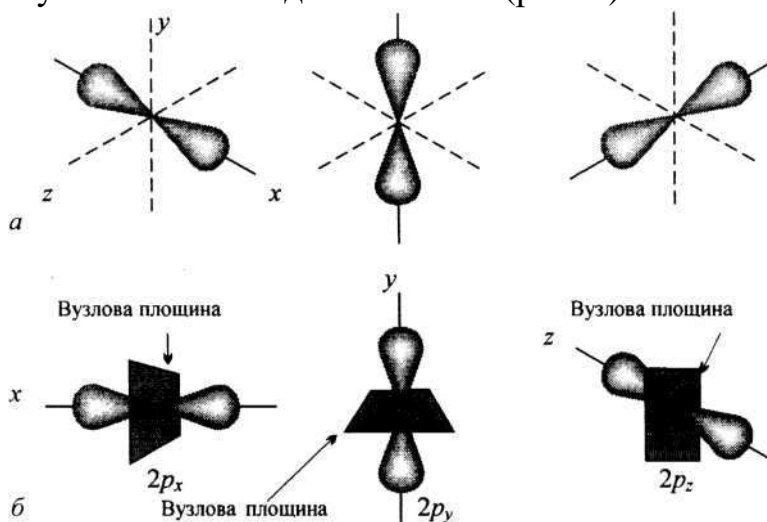


Рис. 2. Форма та просторове розміщення p -орбіталей:

a — у вигляді деформованих еліпсоїдів (вісімок); b — у вигляді гантелей

Електронна конфігурація. Є кілька правил, які визначають кількісний розподіл електронів у атомі, тобто електронну конфігурацію атома.

Із цих правил найважливішим є *принцип Паулі (принцип винятку, або заборони)*: на певній електронній орбіталі можуть розміщуватись тільки два електрони і лише за умови, якщо вони мають протилежно напрямлені спіни. Електрони з протилежно напрямленими спінами називаються *спареними*. Електрони з однаково напрямленими спінами намагаються віддалитися один від одного на максимально можливу відстань.

Шість електронів атома Карбону послідовно розміщуються на атомних орбіталах, енергетичні рівні яких зростають. Так, два електрони зі спареними спінами займуть $1s$ -орбіталь, ще два електрони — $2s$ -орбіталь, а останні два електрони займуть $2p$ -рівень, причому вони можуть розміщуватися або на одній $2p_x$ -орбіталі, або на двох $2p_x$ - і $2p_y$ -орбіталах. Згідно з *правилом Гунда*, два електрони уникають займати одну й ту саму орбіталь, поки інші енергетично еквівалентні орбіталі вільні.

Отже, електронну конфігурацію атома Карбону можна уявити як $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1$ причому орбіталь $2p_z$ залишається незайнятою (вакантною). Ця конфігурація

характеризує основний стан вільного атома Карбону.

1.2. КОВАЛЕНТНИЙ ЗВ'ЯЗОК

Для утворення ковалентного зв'язку необхідно, щоб орбіталь одного атома перекривалася з орбітальною другого; на кожній орбіталі повинен перебувати один електрон. У цьому разі об'єднуються дві атомні орбіталі з утворенням однієї *орбіталі зв'язку (молекулярної орбіталі)*, на якій перебувають два електрони. Ці два електрони повинні бути спареними (мати протилежно напрямлені спіни). Кожний електрон перебуває на спільній орбіталі, і можна вважати, що він належить обом атомним ядрам.

Таке розміщення електронів і ядер має найменшу енергію (стійкіше), ніж розміщення в ізолюваних атомах, тому утворення зв'язку відбувається з виділенням енергії. Кількість енергії (на 1 моль), яка виділяється у момент утворення зв'язку (або необхідна для розриву зв'язку), називається *енергією дисоціації зв'язку*. Для даної пари атомів чим більша область перекривання атомних орбіталей, тим більше енергії при цьому вивільнюється, тим міцніший зв'язок утворюється між ними.

В ізолюваних атомах кожний електрон притягується (і притягує) одним позитивно зарядженим ядром, у молекулі кожний електрон притягується двома позитивними ядрами. Отже, міцність ковалентного зв'язку визначається збільшенням електростатичного притягання. Вважають, що молекулярні орбіталі мають у центрі два ядра і охоплюють всю молекулу. Форма та розміщення їх одна відносно другої залежать від форми і розміщення атомних орбіталей атомів, що сполучаються.

Розглянемо утворення молекули водню H_2 з двох атомів. Кожний атом Гідрогену має один електрон, розміщений на $1s$ -орбіталі. У разі зближення двох атомів Гідрогену з протилежно напрямленими спінами до певної відстані виникає об'ємне перекривання їхніх атомних орбіталей (рис. 3). Подальшому зближенню атомів перешкоджають сили відштовхування, які виникають між однойменно зарядженими ядрами. Для водню система найстабільніша, коли відстань між ядрами становить 0,074 нм; ця відстань називається *довжиною зв'язку*. На цій відстані стабілізаційний ефект перекривання точно зрівноважений відштовхуванням між однойменно зарядженими ядрами. Молекула водню на $434,83 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ бідніша на енергію порівняно з двома атомами Гідрогену, з яких вона утворилася. Отже, кожний ковалентний зв'язок характеризується *міцністю* і *довжиною* (енергія гідроген-гідрогенового зв'язку становить $434,83 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, довжина — 0,074 нм).

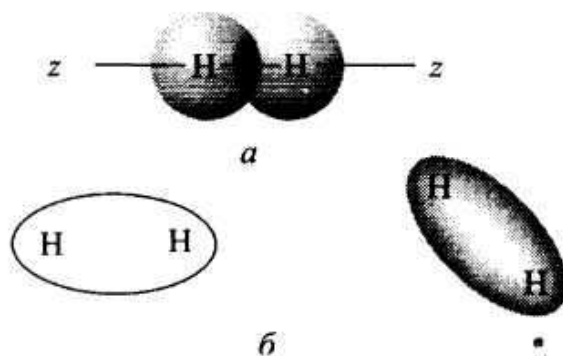


Рис. 3. Утворення зв'язків у молекулі водню:

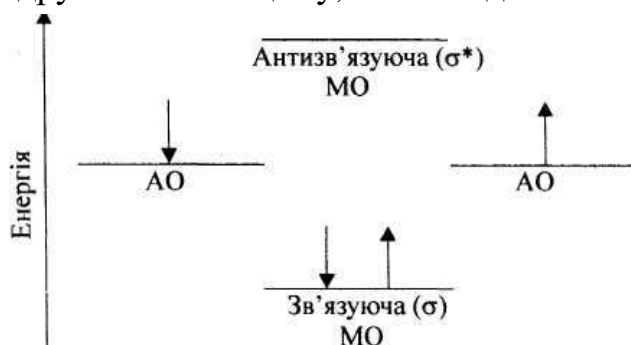
а — перекривання двох $1s$ -орбіталей; б — молекулярні орбіта лі σ -зв'язку

Під час перекривання атомних орбіталей утворюється молекулярна орбіталь, яка охоплює два протони. Така молекулярна орбіталь належить усій молекулі і називається *зв'язуючою*, її енергія слабкіша, ніж енергія атомних орбіталей, з яких вона утворилася. Ця орбіталь має форму об'ємного еліпса з віссю вздовж лінії, що з'єднує ядра атомів (див. рис. 3). Орбіталь має циліндричну симетрію відносно цієї осі, тобто поперечний переріз має форму кола. Якщо дві атомні орбіталі перекриваються вздовж їхніх головних осей, то зв'язуючу молекулярну орбіталь, яка виникає в цьому разі, називають *σ -орбіталлю*, а зв'язок, який утворюється, — *σ -зв'язком*.

Молекулу водню можна уявити як два ядра, які перебувають в одній еліпсоподібній електронній хмарі. Хмара має найбільшу густину в області між ядрами, де притягання негативного заряду між двома позитивно зарядженими ядрами найбільше.

Припускають, що розмір молекули водню, тобто її об'єм, значно менший, ніж розмір одного атома Гідрогену. Сильне притягання електронів двома ядрами надає молекулі більшої стійкості порівняно з ізольованими атомами Гідрогену, а це означає, що електрони в молекулі розміщені ближче, тісніше, ніж в атомах (електронна хмара в молекулі стиснута).

Слід пам'ятати, що під час перекривання n атомних орбіталей (АО) завжди утворюються n молекулярних орбіталей (МО). Дві атомні орбіталі Гідрогену перетворюються на дві молекулярні орбіталі, одна з яких перебуває на нижчому енергетичному рівні, а друга — на вищому, ніж вихідні атомні орбіталі:



На кожній із цих двох молекулярних орбіталей можуть бути по два електрони. Молекулярна орбіталь з нижчою енергією називається *зв'язуючою орбіталлю*, заповнення її електронами зумовлює утворення стабільного зв'язку між двома атомами. У цьому випадку пара електронів, яка утворює зв'язок, прагне розміститися між двома позитивно зарядженими атомними ядрами, що й утримує ці ядра одне біля одного.

Молекулярну орбіталь із більш високою енергією називають *антизв'язуючою орбіталлю*; вона відповідає такому стану, в якому між'ядерний простір значною мірою вільний від електронів, що призводить до відштовхування двох позитивно заряджених атомних ядер. В основному стані молекули антизв'язуючі орбіталі не заповнюються електронами. Це — вакантні орбіталі. Антизв'язуючу молекулярну орбіталь позначають як σ^* -орбіталь.

У разі визначення міцності або енергії зв'язку вирішальну роль відіграє тип перекривання атомних орбіталей (більша область перекривання відповідає більшій міцності зв'язку).

Крім розглянутого s - s -перекривання під час утворення молекули водню H_2

ковалентний зв'язок може утворюватися внаслідок перекривання інших орбіталей (рис. 4).

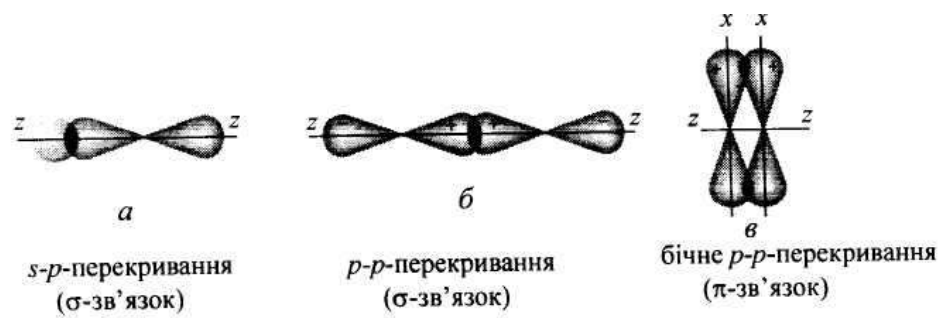


Рис. 4. Схеми перекривання атомних орбіталей

Якщо максимум перекривання атомних орбіталей припадає на лінію, яка з'єднує ядра атомів (див. рис. 4, а, б), то йдеться про *σ-перекривання*, а зв'язок, який утворюється, називають *σ-зв'язком*. Під час такого розміщення орбіталей перекривання максимальне, що зумовлює утворення міцних зв'язків.

Якщо дві *p*-орбіталі орієнтовані паралельно (див. рис. 4, в), максимум перекривання припадає на область поза лінією, що з'єднує ядра атомів. Таке перекривання називається *π-перекриванням*, а зв'язок, який утворюється, — *π-зв'язком*, він слабкіший, ніж *σ-зв'язок*.

Утворення зв'язків у сполуках Карбону. Збудження атома Карбону. Електронна конфігурація основного стану атома Карбону $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1$, в якому тільки два неспарені електрони (на $2p_x$ - і $2p_y$ -орбіталах) можуть брати участь в утворенні зв'язків з іншими атомами. Однак такий висновок суперечить експериментальним даним, згідно з якими в переважній більшості сполук Карбон є чотиривалентним, наприклад метан CH_4 .

Це можливо під час розпаровування електронної пари $2s^2$ і переходу одного з цих електронів на вакантну $2p$ -орбіталь. Унаслідок цього атом Карбону переходить у стан із підвищеною енергією, *збуджений стан* $1s^2 2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$. У цьому разі він має чотири неспарені електрони замість двох і здатний утворити зв'язки вже не з двома, а з чотирма іншими атомами або групами. Енергія, яка виділяється під час утворення двох додаткових зв'язків, значно перевищує енергію ($406 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$), що необхідна для розпаровування двох $2s^2$ -електронів і переходу $2s \rightarrow 2p$.

ПРОСТІ ЗВ'ЯЗКИ

sp^3 -Гібридизація. У збудженому стані атом Карбону має чотири неспарені електрони $2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$, однак у разі сполучення з чотирма іншими атомами не використовуються одна $2s$ -орбіталь і три $2p$ -орбіталі, оскільки це зумовило б утворення трьох взаємоперпендикулярних зв'язків (за рахунок трьох $2p$ -орбіталей) і одного зв'язку, відмінного від них, який не має напрямленості (за рахунок сферично симетричної $2s$ -орбіталі). Насправді, чотири C—H зв'язки, наприклад у метані, рівноцінні й розміщені симетрично (тетраедрично) під кутом $109^\circ 28'$ один відносно одного. Це пояснюється тим, що одна $2s$ - і три $2p$ -орбіталі об'єднуються так, щоб утворити чотири нові (ідентичні) орбіталі, спроможні дати міцніші зв'язки (рис. 5).

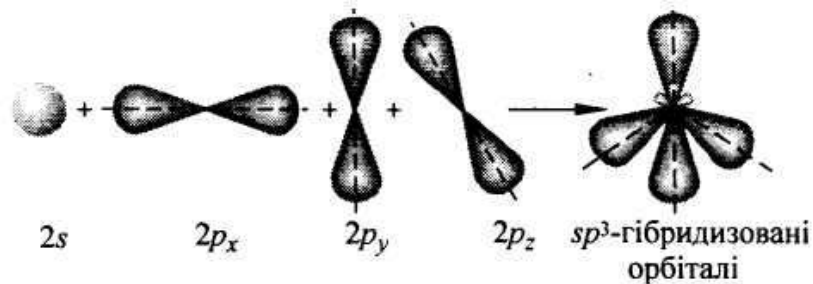


Рис. 5. Схеми утворення чотирьох sp^3 -гібридизованих орбіталей Карбону

Розглянемо результати математичних розрахунків різних комбінацій s - і p -орбіталей.

1. «Краща» гібридизована орбіталь має сильніше виражену напрямленість, ніж s - або p -орбіталь (чим більше атомна орбіталь сконцентрована у напрямку зв'язку, тим більший ступінь перекривання і тим міцніший зв'язок, який вона може утворити). Така гібридизована орбіталь має форму витягнутої вісімки (рис. 6, а).

2. Чотири «кращі» орбіталі точно еквівалентні одна одній.

3. Ці орбіталі напрямлені до вершин тетраедра — такого розміщення, коли орбіталі максимально віддалені одна від одної (заборона Паулі). Кут між двома орбіталями тетраедричний і дорівнює $109^\circ 28'$ (див. рис. 6, б, в).

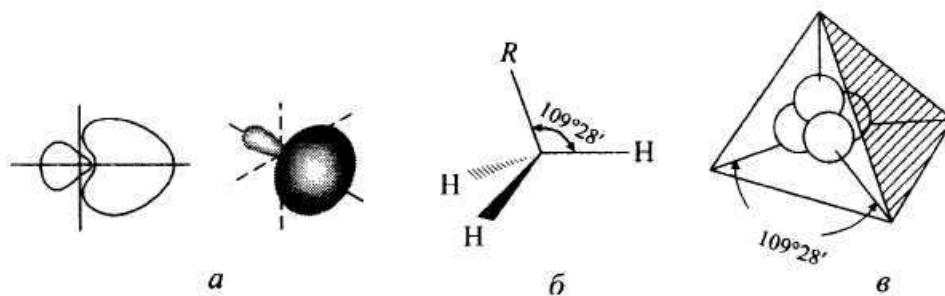


Рис. 6. Атомні гібридизовані sp^3 -орбіталі:

а — орієнтовна форма та перспективне уявлення; б — схематичне зображення чотирьох орбіталей атома Карбону; в — чотири орбіталі, осі яких напрямлені до вершин тетраедра

Такі нові орбіталі називаються sp^3 -гібридизованими атомними орбіталями, оскільки вони виникають унаслідок комбінації однієї s - і трьох p -орбіталей, а процес їх утворення називається *гібридизацією*.

Утворення молекулярних орбіталей (МО). Структура молекули метану зумовлена перекриванням чотирьох sp^3 -АО атома Карбону з $1s$ -АО чотирьох атомів Гідрогену. Утворюються чотири зв'язуючі σ -МО (рис. 7), які заповнені вісьмома електронами, і чотири вакантні антизв'язуючі σ^* -МО.

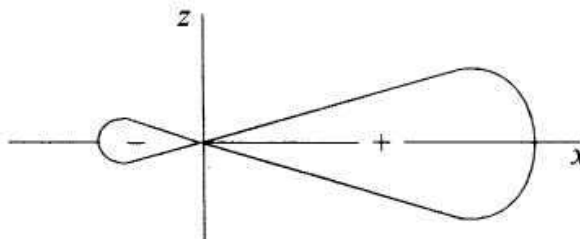


Рис. 7. Схематичне зображення зв'язуючої σ -МО зв'язку С—Н

Для максимального перекривання чотири гідрогенові ядра повинні

перебувати на осях 577^3 -АО, тобто у вершинах тетраедра (рис. 8). Експериментальні дані підтверджують обчислення: метан має тетраедричну будову, довжина всіх зв'язків С—Н однакова — 0,109 нм, кут між двома будь-якими зв'язками дорівнює $109^{\circ}28'$. Для розривання одного із зв'язків метану потрібно затратити $417,05$ кДж-моль $^{-1}$ енергії. Саме на цьому ґрунтувалася теоретична основа тетраедричної моделі атома Карбону, запропонована Я. Вант-Гоффом і Ж. Ле Белем на основі експериментальних даних.

Отже, ковалентні зв'язки характеризуються не тільки довжиною зв'язку та енергією, а й кутом між зв'язками.

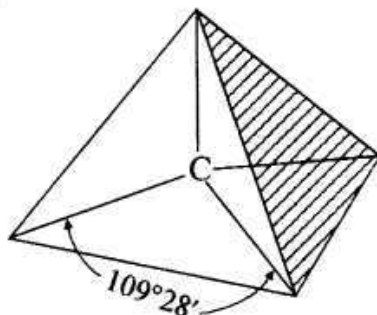
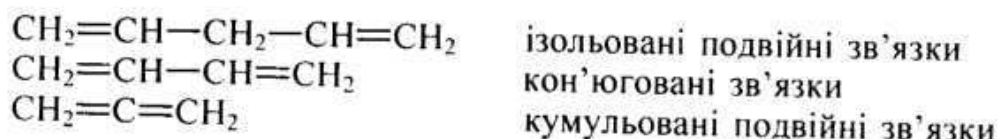


Рис. 8. Будова молекули метану (тетраедрична модель)

ПОДВІЙНІ КАРБОН-КАРБОНОВІ ЗВ'ЯЗКИ

Ненасичені сполуки можуть містити один або кілька подвійних зв'язків, у цьому разі їх відносне розміщення має принципове значення. Якщо між подвійними зв'язками міститься хоч один sp^3 -гібридизований атом Карбону, то такі системи називаються *ізолюваними подвійними зв'язками*, якщо два атоми Карбону, від кожного з яких виходять подвійні зв'язки, сполучені простим а-зв'язком, то кажуть про *кон'юговані подвійні зв'язки* або *кон'юговану систему*. Якщо два подвійні зв'язки виходять від одного атома Карбону, то такі зв'язки називаються *кумуляваними подвійними зв'язками*:



Ізолювані подвійні зв'язки. Розглянемо ізолюваний подвійний зв'язок на прикладі молекули етену (етилену) $CH_2=CH_2$. Як і для молекули метану, побудову молекулярних орбіталей МО (орбіталі зв'язку) можна розбити на три стадії: збудження атома Карбону (див. розд. 1.2); sp^2 -гібридизація двох атомів Карбону; утворення молекулярних орбіталей.

sp^2 -гібридизація двох атомів Карбону. Коли Карбон сполучається з трьома іншими атомами, він не використовує для зв'язку свої три p -орбіталі. Міцніші а-зв'язки можуть дати три p -гібридизовані орбіталі, які утворюються внаслідок комбінації однієї $2s$ - і двох $2p$ -орбіталей. Ці sp^2 -гібридизовані орбіталі мають більшу просторову напрямленість, ніж будь-які $2s$ - або $2p$ -орбіталі й унаслідок сильнішого перекривання такі гібридизовані орбіталі утворюють міцніші зв'язки. Вони еквівалентні одна одній. sp^2 -гібридизовані орбіталі розміщені в площині перебування ядра атома Карбону і напрямлені до кутів правильного трикутника; кут між кожною парою sp^2 -орбіталей становить 120° (рис. 9). У разі такого тригонального розміщення гібридизовані орбіталі максимально віддалені одна від одної.

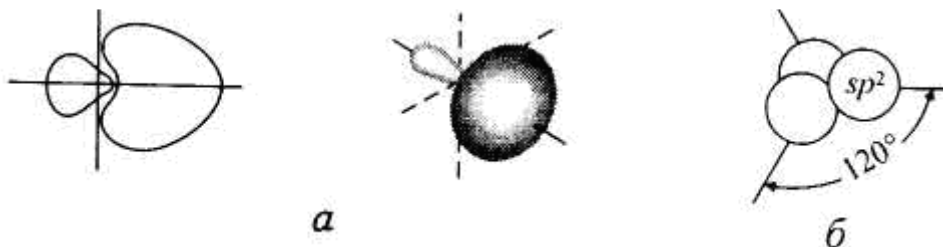


Рис. 9. Схема утворення sp^2 -гібризованих орбіта лей:

a — орієнтовна форма; *б* напрямленість осей до кутів правильного трикутника

Утворення молекулярних орбіталей. Під час утворення молекули етену (етилену) дві sp^2 -орбіталі кожного атома Карбону перекриваються з $1s$ -орбіталами двох атомів Гідрогену, утворюючи міцні σ -зв'язки C—H, тоді як треті sp^2 -орбіталі кожного атома Карбону перекриваються одна з одною з утворенням міцного σ -зв'язку C—C. Виникають п'ять зв'язуючих σ -МО і п'ять антизв'язуючих σ^* -МО.

Скелет σ -зв'язків розміщується в одній площині, кожен атом Карбону перебуває в центрі трикутника, в кутах якого розміщені два атоми Гідрогену та другий атом Карбону. Кожен кут між зв'язками дорівнює 120° .

У кожного атома Карбону залишається одна негібризована $2p_z$ -орбіталь, перпендикулярна до площини розміщення атомів Карбону і Гідрогену. Коли ці дві орбіталі стають паралельними одна одній, вони перекриваються своїми боками (бічне перекривання), причому максимум перекривання спостерігається поза лінією, яка сполучає атомні ядра. Це π -перекривання, що дає також зв'язуючу π -МО та антизв'язуючу π^* -МО (рис. 10).

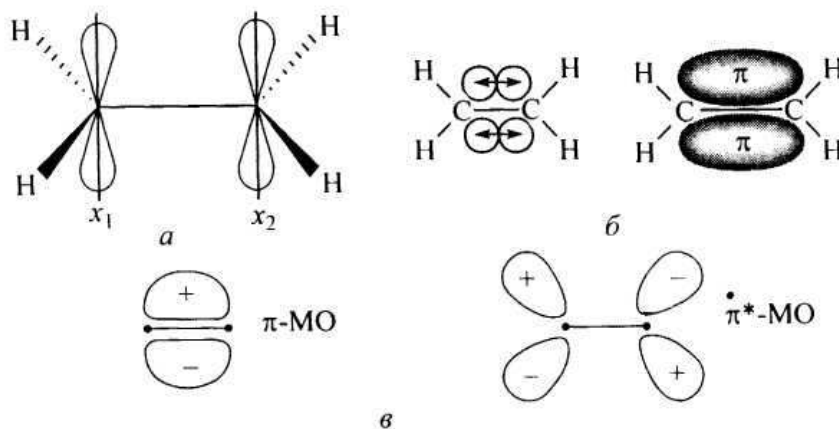
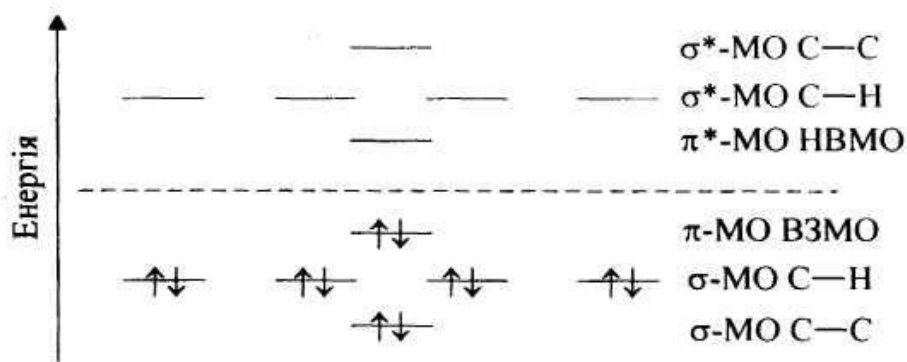


Рис. 10. Схема утворення π -зв'язку в молекулі етену:

a — атомні орбіталі π -зв'язку; *б* — перекривання p -орбіталей (утворення π -зв'язку, π -електронна хмара розміщена над і під площиною, в якій перебувають атоми); *в* — зв'язуючі й антизв'язуючі π -МО

У зв'язуючій π -МО наявна вузлова площина, яка збігається з площиною скелета σ -зв'язків. Така орбіталь розміщується над і під площиною молекули, в якій перебувають два атоми Карбону і чотири атоми Гідрогену. Порівняно з σ -МО, в якій немає такої вузлової площини, енергія π -МО вища, ніж енергія σ -МО (енергія МО зростає зі збільшенням вузлових площин).

Антизв'язуюча π^* -МО має, крім того, де одну додаткову вузлову площину, перпендикулярну до осі x , що зумовлює збільшення енергії π^* -МО. Енергетичні рівні основного стану етену (етилену) можна подати так:



Зв'язуюча π -МО є вищою зайнятою МО (ВЗМО), а протилежна їй антизв'язуюча π^* -МО — нижчою вільною МО (НВМО).

Бічне перекривання атомних орбіталей, що зумовлює утворення π -зв'язку, менш ефективне, ніж перекривання вздовж головної осі, яке зумовлює утворення σ -зв'язків, ось чому π -зв'язки менш стійкі, ніж σ -зв'язки. Це виявляється в тому, що енергія подвійного карбон-карбонowego зв'язку перевищує енергію простого зв'язку менше ніж у два рази. Так, енергія зв'язку C—C в етані дорівнює $347 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, а енергія зв'язку C=C в етені (етилені) становить тільки $598 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$.

π -Зв'язок зближує атоми Карбону: довжина зв'язку C=C в етені (етилені) $0,133 \text{ нм}$, зв'язку C—C в етані — $0,154 \text{ нм}$.

Ступінь бічного перекривання двох атомних $2p$ -орбіталей, а отже, й міцність π -зв'язку максимальна, коли два атоми Карбону і чотири атоми Гідрогену розміщені точно в одній площині, тобто якщо вони компланарні, оскільки тільки в цьому випадку атомні $2p$ -орбіталі паралельні одна одній і тому здатні до максимального перекривання. Будь-яке відхилення від компланарного стану внаслідок обертання навколо σ -зв'язку, що сполучає два атоми Карбону, призведе до зменшення ступеня перекривання і відповідно до зниження стійкості π -зв'язку. Отже, π -зв'язок сприяє збереженню площинності молекули. У цьому полягає теоретичне пояснення такого явища, як обмежене обертання навколо подвійного зв'язку.

Розподіл π -електронів над і під площиною молекули, тобто за межами осі карбон-карбонowego зв'язку, означає існування області негативного заряду, яка здатна до взаємодії з електронодефіцитними реагентами.

Потрійний карбон-карбонівий зв'язок. У разі сполучення атома Карбону з двома іншими атомами він утворює міцні σ -зв'язки за рахунок двох sp -гібридизованих орбіталей, що виникають унаслідок гібридизації $2s$ -орбіталі та тільки однієї з трьох атомних $2p$ -орбіталей Карбону (рис. 11).

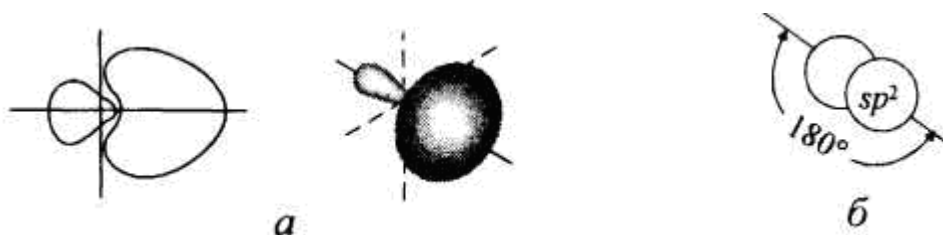


Рис. 11. Схема утворення двох sp -гібридизованих орбіталей:

a — орієнтовна форма і перспективне уявлення; *б* — дві орбіта лі, осі яких лежать на одній прямій

Такі sp -гібридизовані орбіталі розміщені на одній прямій, кут між двома орбіталями становить 180° . У разі такого лінійного розміщення гібридизовані

орбіталі максимально віддалені одна від одної. Так, під час утворення молекули етину (ацетилену) sp -гібридизовані орбіталі використовуються для утворення міцних σ -зв'язків кожного атома Карбону з одним атомом Гідрогену і між атомами Карбону, внаслідок чого утворюється лінійна молекула, в якій кожний із двох атомів Карбону має по дві негібридизовані атомні $2p$ -орбіталі, розміщені під прямим кутом одна відносно одної. Атомні орбіталі одного атома Карбону паралельні відповідним орбіталям другого атома Карбону, отже, можуть попарно перекриватися, що зумовлює утворення двох π -зв'язків, розміщених у взаємно перпендикулярних площинах (рис. 12). Дві хмари π -зв'язків зливаються, утворюючи єдину циліндричну π -електронну хмару навколо лінії, що сполучає ядра (рис. 12, б).

Отже, молекула етину (ацетилену) наче міститься всередині циліндра з негативного заряду. Енергія зв'язку $C=C$ становить $812 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, тобто внесок третього зв'язку ще менший, ніж внесок другого під час переходу від простого зв'язку до подвійного. Довжина зв'язку $C=C$ дорівнює $0,121 \text{ нм}$; відстань між атомами Карбону в молекулі етину (ацетилену) ще менша, ніж у молекулі етену (етену).

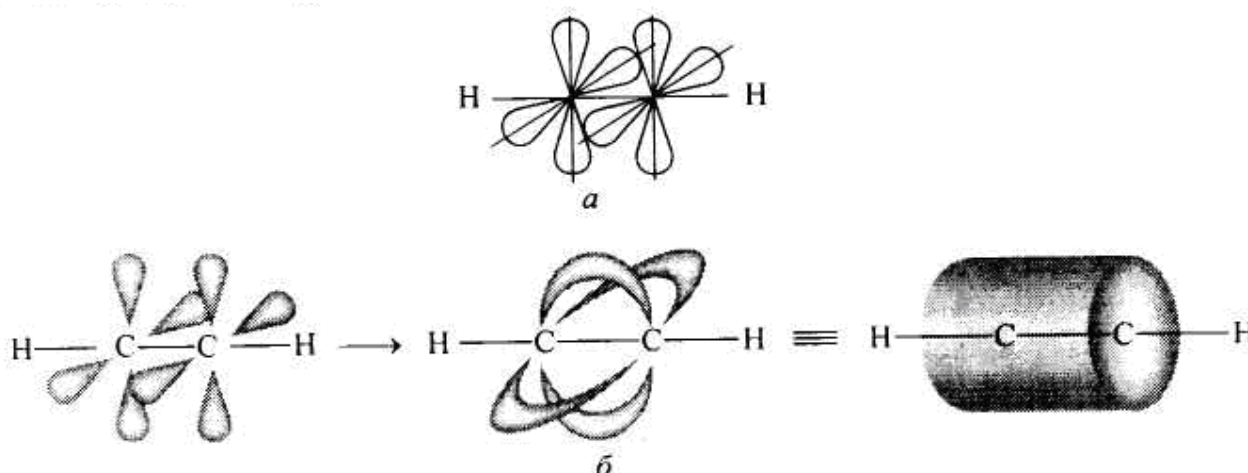


Рис. 12. Схема утворення π -зв'язків у молекулі етину:

а — атомні орбіталі π -зв'язків; *б* — попарне перекривання p -орбіталей, що зумовлює утворення двох π -зв'язків у взаємно перпендикулярних площинах

Спектральні дослідження показали, що відстань $C-H$ у молекулі етану дорівнює $0,1102 \text{ нм}$, $C-H$ етену — $0,1086$, $C-H$ етину — $0,106 \text{ нм}$.

Зв'язки Карбон—Гідроген в етані, етені, етині є простими зв'язками, але в етані вони утворюються внаслідок перекривання sp^3 -АО, в етені — sp^2 -АО, в етині — sp -АО. Порівняно з sp^3 -АО sp^2 -орбіталі властиві менший p - і більший s -характер. p -Орбіталь знаходиться на певній відстані від ядра, s -орбіталь розміщена ближче до ядра. У разі збільшення s -характеру гібридизованої орбіталі її ефективний розмір зменшується й одночасно зменшується довжина зв'язку $C-H$ під час переходів

Кон'юговані системи. Кон'юговані системи можна розділити на групи.

Системи з відкритим ланцюгом кон'югації. До цієї групи належать сполуки, які мають початок і кінець кон'югованої системи подвійних зв'язків, наприклад 1,3-бутадієн $CH_2=CH-CH=CH_2$.

Системи з замкнутим ланцюгом кон'югації. Сполуки цієї групи містять закрити циклічну систему подвійних зв'язків, наприклад бензен (за тривіальною номенклатурою бензол)

Системи з відкритим ланцюгом кон'югації. В 1,3-бутадієні всі чотири атоми Карбону мають sp^2 -гібридизацію. Згідно з цим усі атоми Карбону скелета σ -зв'язків компланарні, тобто лежать в одній площині, й кути між σ -зв'язками дорівнюють 120° (рис. 13).

Бічне перекривання p -атомних орбіталей сусідніх атомів Карбону $C_1—C_2$ і $C_3—C_4$ може зумовити утворення двох локалізованих π -зв'язків, тоді можна очікувати, що така сполука буде подібна до етену (етилену). Однак було виявлено, що 1,3-бутадієн і взагалі кон'юговані дієни порівняно з ізольованими дієнами відрізняються більшою стійкістю, спектроскопічними властивостями і здатністю легше вступати в реакції приєднання.

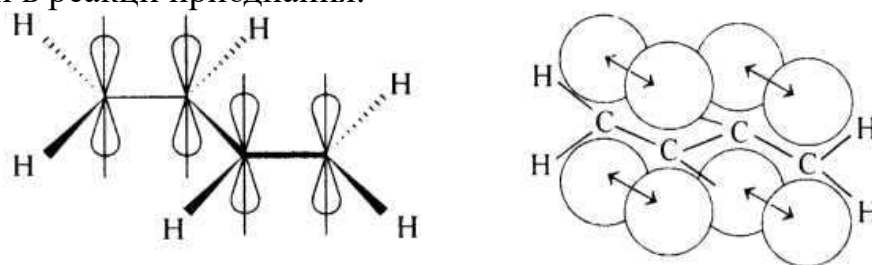


Рис. 13. Утворення зв'язків у молекулі 1,3-бутадієну:

a — скелет σ -зв'язків та атомні p -орбіталі π -зв'язків кон'югованої системи; *б* — перекривання p -орбіталей з утворенням двох подвійних зв'язків

Якщо уважно розглянути структуру 1,3-бутадієну, то можна помітити, що бічне перекривання може здійснюватися між усіма чотирма p -орбіталами сусідніх атомів Карбону (рис. 14). Таке перекривання зумовлює утворення чотирьох молекулярних орбіталей: двох зв'язуючих і двох антизв'язуючих (рис. 15). Чотири π -МО розподіляються серед усіх чотирьох атомів Карбону, вони делокалізовані на відміну від локалізованих π -МО ізольованих кратних зв'язків, які зосереджені між двома парами атомів Карбону, наприклад в етені або структурі 1,4-пентадієну.

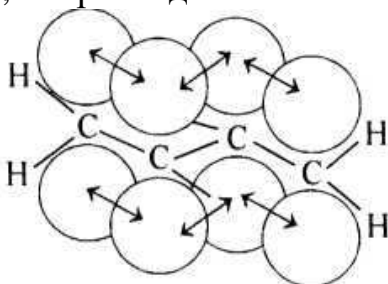


Рис. 14. Кон'югований дієн:

Перекривання p -орбіталей з утворенням кон'югованої системи делокалізованих π -електронів

Усі молекулярні орбіталі, які розподілені більш ніж по двох атомах, називаються *делокалізованими*. Електрони на делокалізованих π -МО називають *делокалізованими π -електронами*. Вони належать усій кон'югованій системі, а не локалізуються між парами атомів Карбону в π -зв'язках.

Енергія π -молекулярних орбіталей ψ_1 , ψ_2 , ψ_3 , ψ_4 зростає зі збільшенням кількості вузлових площин (площина, в якій імовірність перебування електрона дорівнює нулю).

π -Молекулярна орбіталь ψ_1 має одну вузлову площину, яка збігається з площиною молекули, де перебувають атоми Карбону і Гідрогену. У другій π -МО ψ_2 є ще одна вузлова площина, між другим і третім атомами Карбону, у третій

антизв'язуючій МО ψ_3 — їх дві, і, нарешті, у четвертій МО ψ_4 — три вузлові площини порівняно з π -МО ψ_1 .

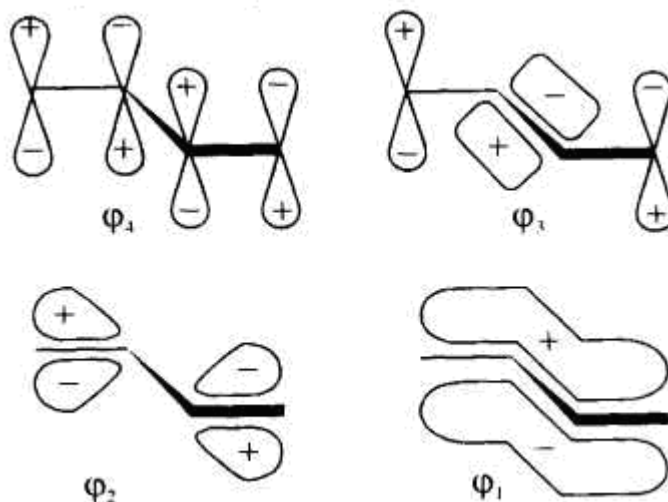


Рис. 15. Утворення делокалізованих π -МО

У разі розміщення чотирьох електронів у кон'югованому дієні на двох зв'язуючих орбіталях енергія сполуки (бутадієн) нижча, ніж у разі розміщення електронів на двох локалізованих π -зв'язках (етен).

Порівняння значення π -електронної енергії бутадієну зі значенням енергій двох ізолюваних (локалізованих) π -МО дає змогу обчислити енергію делокалізації. Отже, енергія кон'югованої системи подвійних зв'язків бутадієну менша, ніж двох ізолюваних π -зв'язків, наприклад у 1,4-пентадієні (під час делокалізації π -електронів вивільнюється енергія). Така делокалізація називається також *резонансом*, а енергія делокалізації — відповідно *енергією резонансу*.

Ефект делокалізації приводить до зниження енергії антизв'язуючої π^* -МО, тобто до зниження енергії збудженого стану кон'югованих дієнів. У цьому разі зменшується відстань між енергетичними рівнями основного і збудженого станів кон'югованих молекул порівняно з відповідними характеристиками молекул з ізолюваними подвійними зв'язками. Справді, у разі збільшення ступеня кон'югації ця енергетична відстань зменшується. Кількість енергії, необхідної для переходу молекули з основного стану в збуджений ($\pi \rightarrow \pi^*$ перехід), зменшується, внаслідок чого довжина хвилі випромінювання, яке поглинається кон'югованою системою, зростає. Прості дієни поглинають в УФ-області спектра, проте зі збільшенням ступеня кон'югації поглинання поступово зміщується у видиму область, тобто сполука набуває забарвлення.

Наприклад, $C_6H_5(CH=CH)_n C_6H_5$:

n	Забарвлення сполуки
1	Безбарвна
2—4	Жовта
5	Оранжева
8	Червона

Оскільки характерною ознакою всіх кон'югованих систем є наявність делокалізованих π -МО, можна сформулювати таке визначення: *кон'югованими системами* називаються системи, які містять безперервну послідовність більше двох sp^2 -гібридизованих атомів Карбону (Нітрогену, Фосфору, Оксидну, Сульфору, галогенів).

Системи із замкнутим ланцюгом кон'югації. Ароматичність. Одна з основних проблем фундаментальної органічної хімії пов'язана з вивченням структури бензену. Уперше його структура була запропонована німецьким хіміком А. Кекуле понад сто років тому. А. Кекуле припустив, що молекула бензену є кільцем кон'югованих подвійних зв'язків, яке містить шість атомів Карбону. Таке уявлення узгоджується з брутто-формулою C_6H_6 , однак це суперечить цілому ряду властивостей даної сполуки.

Сучасне квантово-хімічне пояснення структури бензену полягає в тому, що кожний атом Карбону sp^2 -гібридизований, оскільки кожний атом зв'язаний з трьома іншими атомами (наприклад, в етені, див. розд. 1.2). sp^2 -Гібридизовані орбіталі лежать в одній площині, а саме в площині ядер Карбону і напрямлені в бік кутів рівнобедреного трикутника (під кутом 120°). sp^2 -Орбіталі суміжних атомів Карбону перекриваються з утворенням шести σ -зв'язків, а решта гібридизованих орбіталей (по одній на кожний атом) взаємодіють з $1s$ -орбіталами шести атомів Гідрогену. Якщо розмістити шість атомів Карбону і шість атомів Гідрогену так, щоб забезпечити максимальне перекривання цих орбіталей, то утвориться структура, наведена на рис. 17.

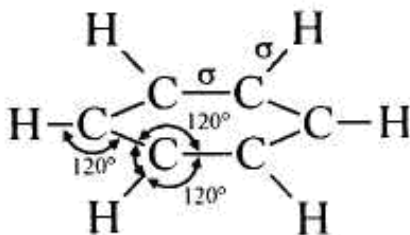


Рис. 17. Схема молекули бензену і скелет σ -зв'язків

Молекула бензену плоска (всі атоми Карбону і Гідрогену лежать в одній площині). Це симетрична молекула, атоми Карбону перебувають у вершинах правильного шестикутника, кожний кут дорівнює 120° .

Крім уже використаних трьох атомних орбіталей кожен атом Карбону має ще четверту орбіталь — p -орбіталь, перпендикулярну до площини ядра. Ці p -орбіталі звичайно можуть, як в етені, перекриватися з p -орбіталами сусіднього атома Карбону, що привело б до утворення відповідних структур Кекуле II і III (рис. 18).

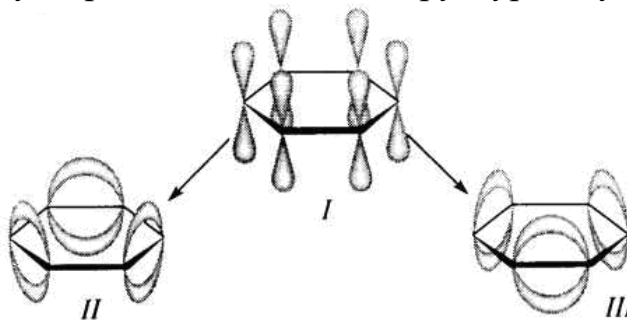


Рис. 18. Атомні p -орбіталі (I) і перекривання p -орбіталей з утворенням відповідних структур Кекуле (II, III)

Однак можливий і інший варіант (рис. 19, а): p -орбіталь будь-якого з атомів Карбону однаковою мірою перекривається з p -орбіталями обох сусідніх атомів Карбону, тобто перекриваються всі шість суміжних p -орбіталей, як у кон'югованих дієнів (див. розд. 1.2), що зумовлює формування шести π -молекулярних орбіталей — трьох зв'язуючих π -МО і трьох антизв'язуючих π^* -МО. Розглянемо детальніше енергетичні рівні цих орбіталей:

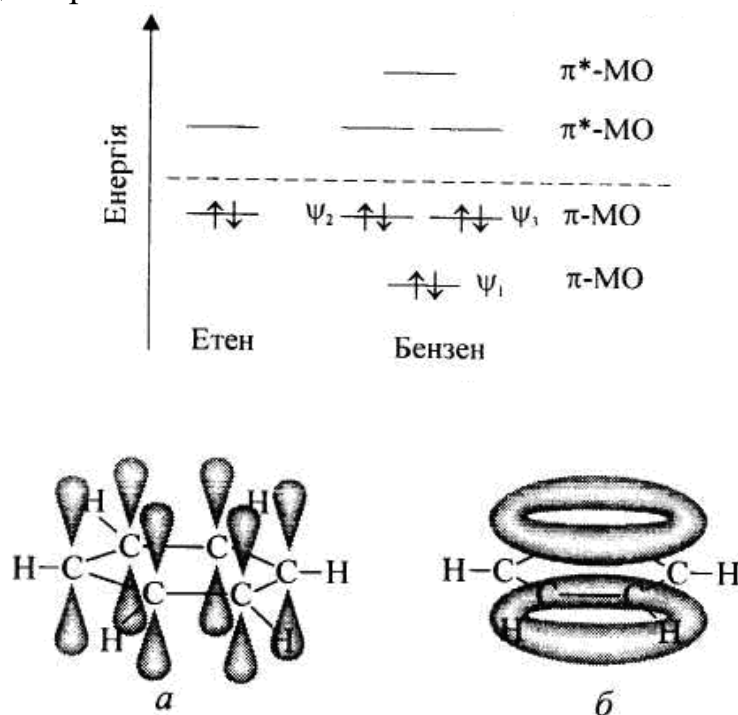


Рис. 19. Молекула бензину: перекривання шести суміжних p -орбіталей (а) з утворенням кільцевої електронної хмари над і під площиною кільця σ -з'язків (б)

Зв'язуюча π -МО з найнижчою енергією ψ є циклічною й охоплює всі шість атомів Карбону, тобто вона делокалізована. Така МО має вузлову площину, що збігається з площиною молекули, і являє собою дві кільцеві (безперервні) електронні хмари, які розміщені над і під площиною кільця (рис. 20, а) отже, на цій МО розміщено два електрони. Дві інші зв'язуючі МО ψ_2 і ψ_3 , (див. рис. 20, б, в) з однаковими енергіями (*вироджені МО*) мають ще одну вузлову площину, розміщену перпендикулярно до площини молекули. На кожній із цих МО також перебувають по два електрони.

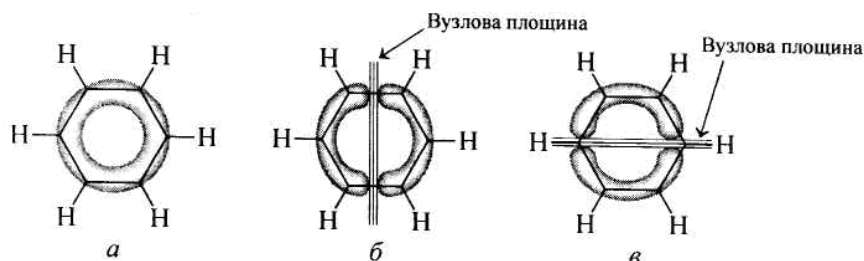


Рис. 20. Зв'язуючі π -молекулярні орбіталі в молекулі бензину

Отже, шість π -електронів у молекулі бензену формують кільцеву електронну хмару над і під площиною кільця σ -зв'язків (див. рис. 19, б).

Наведена схема розподілу електронів у молекулі бензену підтверджується тим, що всі його карбон-карбонові зв'язки мають однакову довжину, яка дорівнює

0,14 нм; молекула бензену є правильним шестикутником, відстань між атомами Карбону є приблизно середнім значенням між довжиною простого (0,154 нм) та подвійного (0,133 нм) карбон-карбонового зв'язку. Щоб підкреслити рівноцінність усіх зв'язків у молекулі бензену, її зображують не формулами Кекуле, а у вигляді правильного шестикутника зі вписаним колом, що відбиває делокалізацію π -електронів:



Особлива стійкість молекули бензену пояснюється розміщенням трьох π -зв'язків кожного з атомів Карбону в одній площині під оптимальним кутом 120° один відносно одного і здебільшого тим, що всі шість π -електронів розміщені на циклічних, делокалізованих МО. Таке розміщення електронів відповідає більш низькому рівню енергії, воно стійкіше, ніж розміщення на трьох локалізованих π -орбіталах. Більша стійкість бензену порівняно з кон'югованими дієнами, можливо, визначається тим, що молекула бензену є циклічною симетричною системою.

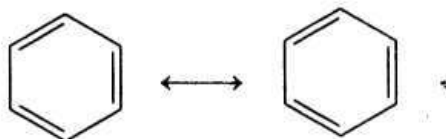
Для того щоб система виявляла подібну стабільність, тобто була стійкіша, ніж відповідна їй система з ізольованими подвійними зв'язками:

а) молекула повинна бути плоскою, щоб була можливість для циклічного перекривання орбіталей;

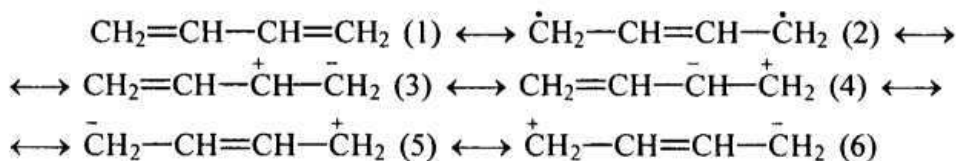
б) усі зв'язуючі орбіталі повинні бути повністю заповнені. Ця умова виконується в циклічних сполуках з кількістю електронів $4n + 2$. Оскільки це правило вперше було встановлене Е. Гюккелем, його назвали *правилом Гюккеля*. Системи з замкнутим ланцюгом кон'югації, які відповідають правилу Гюккеля, називаються *ароматичними*.

Теорія резонансу. Метод валентних зв'язків (ВЗ). Зв'язки, які утворюються в кон'югованих системах, наприклад у 1,3-бутадієні або бензені, не можна відобразити за допомогою класичних структурних формул, в яких одна, дві або три рисочки позначають участь у цих зв'язках відповідно двох, чотирьох або шести електронів. Такого висновку можна дійти, якщо розглянути структуру бензену, в якому карбон-карбонові зв'язки мають однакові міжатомні відстані і містять однакову кількість електронів, однак класична структурна формула має зовсім інший вигляд. Проте відображення реального стану зв'язків у кон'югованих системах за допомогою класичних структурних формул можливе з використанням уявлень про резонанс або делокалізацію π -електронів. Згідно з цими уявленнями, основний стан кон'югованої системи описується комбінацією двох або більшої кількості класичних структур, так званих резонансних, або граничних, структур, жодна з яких не відповідає точно реальній структурі. Отже, реальну структуру можна уявити як гібрид резонансних структур.

Між формулами резонансних структур ставиться стрілка \leftrightarrow , яка означає, що справжня структура перебуває десь між наведеними структурами, стрілка не має жодного відношення до оборотних реакцій. Граничні структури не є електронно-збудженими станами кон'югованої системи, а лише допоміжними засобами для формального описування делокалізації π -електронів в основному стані такої системи. Наприклад,



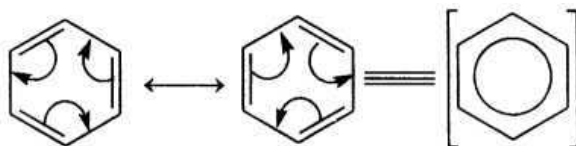
1,3-бутадієн



Граничні структури бензену називають структурами Кекуле, які відрізняються одна від одної альтернативним розміщенням кон'югованої системи подвійних зв'язків. Ці структури дають змогу зрозуміти, що π -електронна густина рівномірно розподілена між усіма карбоновими атомами.

Гранична структура (2) бутадієну відображує більші значення вільних валентностей кінцевих атомів Карбону, тоді як структури (3—6) показують, що π -електронна густина на всіх атомах Карбону однакова.

Іноді шлях, за яким одна з граничних структур може переходити в іншу, позначають зігнутою стрілкою, яка вказує звідки і куди зміщується електронна пара



Чим більше граничних структур можна написати для даної сполуки, тим вищий ступінь делокалізації електронів і тим стабільнішою має бути ця сполука. Однак граничні структури не повинні надто відрізнятися енергетично. У цілому можна сказати, що найменшу енергію мають такі граничні структури кон'югованої системи:

які містять найбільшу кількість π -зв'язків;

які мають негативний заряд на найбільш електронегативному атомі;

в яких відстань між однойменними зарядами найбільша, а між різнойменними — найменша.

Чим менша енергія граничної структури, тим більший її внесок у гібридну структуру. Оскільки така структура має найбільшу «вагу», то її називають основною і вона найкраще відображує основний стан, однак енергія такої структури все ж більша, ніж енергія основного гібридного стану. Ефект стабілізації буде сильнішим, якщо граничні структури рівноцінні за енергією, як структури Кекуле (для бензену).

Кумульовані подвійні зв'язки. Вуглеводні з двома кумульованими подвійними зв'язками називаються аленами $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$. Кінцеві карбонові атоми sp^2 -гібридизовані, а центральному атому Карбону властива sp -гібридизація (рис. 21). Делокалізація π -електронів у такій системі неможлива.

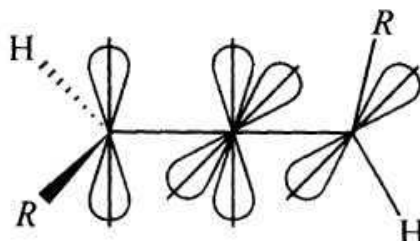


Рис. 21. Скелет σ - зв'язків та атомні p -орбіталі кумульованих подвійних зв'язків

1.3. ПОЛЯРНІ ЗВ'ЯЗКИ

Два різні атоми, сполучені ковалентним зв'язком, притягують електрони по-різному, і в цьому випадку пара електронів, яка утворює зв'язок, ніколи не поділена абсолютно нарівно між двома атомами, вона зміщена до більш електронегативного атома. *Електронегативність* елемента є мірою його здатності притягувати електрони.

Розглянемо, наприклад, σ -зв'язок між атомами Карбону та Хлору: на σ -МО перебувають два електрони, по одному електрону від кожного атома. Атом Хлору притягує електрон сильніше, ніж атом Карбону, тобто він більш електронегативний. Унаслідок цього σ -МО деформується, густина заряду біля атома Хлору вища, ніж біля атома Карбону, і пара електронів зв'язку зміщена у бік атома Хлору. Зв'язок стає електронно несиметричним, і виникає електричний диполь (рис. 22).

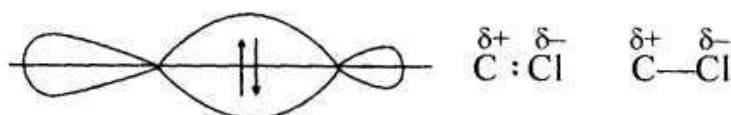


Рис. 22. Полярний зв'язок; густина σ -електронів вища біля атома Cl (на атомі C виникає частковий позитивний заряд δ^+ , а на атомі Cl – частковий негативний заряд δ^-)

Такі зв'язки називають *полярними зв'язками (полярні атомні зв'язки, атомні зв'язки з частково йонним характером)*. Для позначення полярності використовують символи δ^+ або δ^- (дельта), які означають частковий позитивний або негативний заряди.

Величину електронегативності можна оцінити виходячи з того, що енергія зв'язку залежить від різниці електронегативностей атомів, що утворюють цей зв'язок. Енергія зв'язку тим більша, а зв'язок відповідно тим міцніший, чим він більш полярний, чим більша різниця електронегативностей сполучених атомів (між протилежними за знаком частковими зарядами діють додаткові сили притягання).

Л. Полінг (1939 р.) прийняв електронегативність Флуору (найбільш електронегативний елемент) за 4,0 і обчислив значення електронегативності для інших елементів. Ним запропонована шкала електронегативностей:

Елемент	K	Na	Li	Mg	Al	Si	H	C	S	N	Cl	Br	I	O	F
Електронегативність	0,8	0,9	1,0	1,2	1,5	1,8	2,1	2,5 2,62 2,75	2,5	3,0	3,0	2,8	2,5	3,5	4,0

Електронегативність елементів збільшується в рядах періодичної системи зліва направо. Оскільки заряд атома ядра у цьому разі збільшується, а кількість електронних оболонок залишається незмінною, то сила притягання зовнішніх

електронів до ядра теж зростає. У групах періодичної системи елементів електронегативність зменшується зверху вниз, оскільки збільшення кількості електронних оболонок зумовлює збільшення атомного радіуса і більше екранування ядра атома від зовнішніх валентних електронів.

Зв'язок між sp^3 -гібридизованим атомом Карбону та атомом Гідрогену внаслідок незначної різниці їх електронегативностей є малополярним, причому на атомі Карбону зосереджено невеликий негативний заряд. З ростом s -характеру атома Карбону його електронегативність збільшується в ряду:

$$sp^3 < sp^2 < sp.$$

s -Орбіталь розміщена ближче до ядра, ніж p -орбіталь, і електрони, що перебувають на ній, притягуються сильніше, ніж електрони на p -орбіталах. s -Орбіталь більш електронегативна, ніж p -орбіталь, і ним більший внесок s -орбіталі, тим більш електронегативною буде гібридизована орбіталь. Тому зв'язок С—Н в етині більш полярний, ніж зв'язок С—Н в етані. У подвійних зв'язках π -електрони зміщуються до більш електронегативного атома.

Розподіл зарядів полярного зв'язку вимірюється електричним дипольним моментом μ , що визначається за рівнянням

$$\mu = ql$$

де q — величина заряду кожного атома; l — відстань між зарядами (позитивним та негативним центрами).

Оскільки порядок величини $q = 1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл, а порядок величини l становить 10^{-10} м, то дипольний момент μ виражається у дебаях (Д) на честь П. Дебая, який провів багато досліджень дипольних моментів, або в кулонметрах (Кл·м): $1\text{Д} = 3,35 \cdot 10^{-30}$ Кл·м.

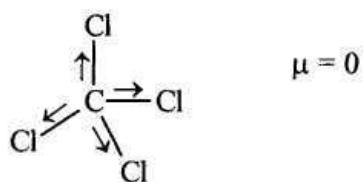
Диполь позначають символом \rightarrow , де стрілка спрямована від позитивного

кінця диполя до негативного, наприклад: $\text{H} \rightarrow \text{Cl}$

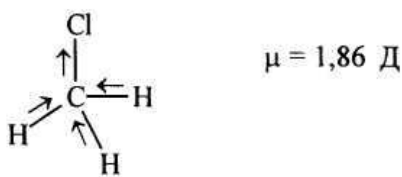
Полярність зв'язків безпосередньо пов'язана з *хімічними та фізичними властивостями сполук*. Полярність зв'язку визначає тип реакції, яка може здійснюватися за таким зв'язком, і навіть впливає на реакційну здатність сусідніх зв'язків.

Полярність зв'язків може спричинити полярність молекул. Полярною є молекула, в якій центр позитивного заряду не збігається з центром негативного заряду. Звичайно, молекула полярна, коли в ній наявні полярні зв'язки і полярність молекули можна розглядати як суму полярностей окремих індивідуальних зв'язків (векторна сума).

У молекулі тетрахлорометану CCl_4 зв'язки С—Cl полярні, однак вони взаємокомпенсуються внаслідок симетричного тетраедричного розміщення і дипольний момент молекули CCl_4 дорівнює нулю:



У молекулі хлорометану CH_3Cl полярність зв'язку C—Cl не компенсується і дипольний момент CH_3Cl дорівнює 1,86 Д:



Отже, полярність молекули залежить не тільки від полярності індивідуальних зв'язків, а й від їх спрямованості.

Щоб визначити полярність молекули, слід урахувувати неподілені пари електронів, якщо вони є. Так, у молекулі амоніаку неподілена пара електронів Нітрогену збільшує сумарний дипольний момент, оскільки вона спрямована, як і сумарний дипольний момент зв'язків N—H :



Полярність молекул впливає на температури плавлення, кипіння та розчинність сполук. Молекули сполук з полярними зв'язками притягуються одна до одної, тому температура кипіння таких сполук вища, ніж температура кипіння сполук, які складаються з молекул з неполярними зв'язками.

Вода — сполука з сильнополярними зв'язками; її молекули притягуються одна до одної протилежно зарядженими кінцями, утворюючи водневі зв'язки. Тому вода кипить за температури 100°C , тоді як її сірчистий аналог сірководень H_2S кипить за температури -60°C , оскільки його молекули не мають таких полярних зв'язків і не утворюють водневих зв'язків.

Сполуки з полярними зв'язками добре розчиняються в полярних розчинниках, особливо у випадках, коли можуть утворювати з ними водневі зв'язки (наприклад, спирт і вода), а сполуки з неполярними зв'язками добре розчиняються в неполярних розчинниках. Йонний зв'язок є граничним станом полярного зв'язку.

1.4. ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНІ ЗВ'ЯЗКИ

Ковалентний зв'язок між атомами виникає внаслідок перекривання двох напівзаповнених атомних орбіталей. Проте зв'язок може утворитися внаслідок перекривання однієї цілком заповненої і другої вакантної (незаповненої) атомної орбіталі, тобто один із партнерів повністю віддає свої електрони для утворення зв'язку. Партнер, який віддає свою пару електронів для утворення зв'язку, є *донором пари електронів* (ДПЕ), той, що її приймає, — *акцептором пари електронів* (АПЕ). Оскільки в цілому ДПЕ і АПЕ утворюють нейтральну частинку, то в такій молекулі є два протилежні за знаком центри. Позитивний заряд зосереджений на ядрі ДПЕ, а негативний — на атомі АПЕ.

існувати між молекулою спирту і молекулою води.

Водневі зв'язки можуть бути й внутрішньомолекулярними. Вони відіграють важливу роль в органічній хімії та біохімії, впливаючи на просторову упорядкованість таких складних систем, як білки та нуклеїнові кислоти. Так, водневі зв'язки між двома ланцюгами спіралі ДНК забезпечують певну геометричну конфігурацію цієї складної молекули, що відповідає за генетичну інформацію.

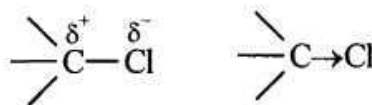


2. ТИПИ ЕЛЕКТРОННИХ ЗМІЩЕНЬ В МОЛЕКУЛАХ

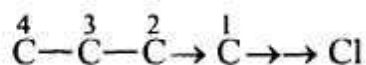
За необхідністю прогнозування перебігу і результатів будь-якої реакції використовують модельні уявлення про характер зв'язків і будову молекул реагуючих речовин. Узагальнення таких уявлень приводить до якісних співвідношень між будовою і реакційною здатністю речовин, які називаються різними ефектами. Здатність речовини реагувати швидше або повільніше називають *реакційною здатністю*. Виходячи з будови певних сполук, різні ефекти дають змогу оцінити їхню реакційну здатність і передбачити перебіг та результати запланованої реакції.

2.1. ІНДУКЦІЙНИЙ ЕФЕКТ

Унаслідок різної електронегативності елементів зв'язок sp^3 -гібридизованого атома Карбону з іншими атомами може поляризуватися (див. розд. 1.3). Так, в алкілхлориді електронна густина дещо вища біля атома Хлору, ніж біля атома Карбону, оскільки Хлор більш електронегативний:



Якщо атом Карбону, сполучений із Хлором, сполучається ще й з іншими атомами Карбону, то такий ефект може передаватися по ланцюгу. Зміщення електронної густини позначають стрілкою \rightarrow .

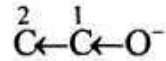


Часткове відтягування атомом Хлору електронів зв'язку Карбон — Хлор приводить до того, що атом C_1 стає електронодефіцитним; це, у свою чергу, зумовлює зміщення електронів, які утворюють зв'язок між атомами C_1 і C_2 і далі по ланцюгу. Проте вплив атома C_1 на C_2 менший, ніж вплив атома Cl на C_1 ;

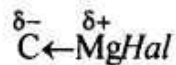
передавання цього впливу швидко згасає в насиченому ланцюгу і після C₂ стає таким незначним, що його важко виявити.

Більшість атомів і груп, сполучених з атомом Карбону, виявляють такий самий вплив і в тому самому напрямку, що й атом Хлору, тобто вони відтягують електрони від атома Карбону (*акцептори електронів*) внаслідок більшої, порівняно з ним, електронегативності.

Однак якщо біля одного з атомів Карбону зв'язку C—C міститься атом із цілим або частковим негативним зарядом (*донори електронів*), то електрони σ-зв'язку C—C зміщуються в протилежному напрямку:



Атоми металів, наприклад у реактивах Гриньяра, також є донорами електронів, тобто атом Карбону стає негативно поляризованим



Такий вплив на розподіл електронів у α-зв'язках відомий як *індукційний ефект*, зумовлений здатністю атома або групи атомів зміщувати σ-електрони. Полярність таких зв'язків розглядається в порівнянні з практично неполярним зв'язком C—H.

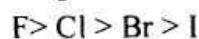
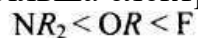
Замісник (атом або група атомів), який притягує пару електронів σ-зв'язку сильніше, ніж атом Гідрогену, має негативний індукційний ефект *-I-ефект* (електроноакцепторний індукційний ефект).

У протилежному разі, коли замісник відштовхує електронну пару σ-зв'язку сильніше, ніж атом Гідрогену, йдеться про позитивний індукційний ефект *+I-ефект* (електродонорний індукційний ефект).

Полярність зв'язку C—X (X — будь-який замісник) передається на сусідні зв'язки, однак цей ефект «загасає» уздовж ланцюга і для віддалених зв'язків не виявляється.

Існують певні правила для визначення знака і величини *I-ефекту* замісників.

1. *-I-Ефект* тим сильніший, чим більша електронегативність відповідного атома:



3. Ненасичені замісники виявляють *-I-ефект*, який зростає зі збільшенням ступеня ненасиченості замісника:



3. Алкільні групи виявляють *+I-ефект* унаслідок, хоч і невеликої, полярності зв'язку C—H.

У цьому разі *+I-ефект* алкільних груп збільшується зі зростанням розгалуженості ланцюга алкілу $\text{CH}_3 < \text{CH}_2\text{CH}_3 < \text{CH}(\text{CH}_3)_2 < \text{C}(\text{CH}_3)_3$

У *+I-ефекті трет-бутильної* групи підсумовуються полярності 9 зв'язків C—H.

У багатьох сполуках замісники зв'язані з *sp²*- або *sp*-гібридизованими атомами

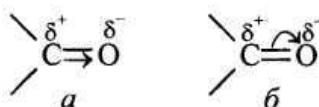
Карбону. У цих випадках *I*-ефекти замісників насамперед впливають на я-зв'язки (я-індукційний ефект). Поляризація молекули, яка виникає в цьому разі, перекивається іншим, сильнішим мезомерним ефектом (*M*-ефектом).

Хоч індукційний ефект у кількісному відношенні невеликий, він відповідає за певні властивості сполук і в деяких випадках пояснює реакційну здатність реагентів.

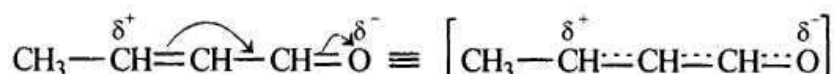
Індукційні ефекти зумовлюють полярність молекули і впливають на її фізичні характеристики, наприклад на дипольний момент

2.2. МЕЗОМЕРНИЙ ЕФЕКТ (ЕФЕКТ КОН'ЮГАЦІЇ)

Мезомерний ефект також є результатом перерозподілу електронної густини, однак він виникає в ненасичених і, особливо, в кон'югованих системах та здійснюється через я-електрони. Наприклад, у карбонільній групі внаслідок більшої електронегативності Оксигену порівняно з Карбоном можливий індукційний ефект, тобто Оксиген притягує σ -електронну густину до себе, як це показано у структурі *a*:



Однак цей *I*-ефект набагато менший, ніж мезомерний ефект (структура б), оскільки σ -електрони набагато менше поляризуються, тому вони менш рухливі, ніж π -електрони (зміщення π -електронів позначено вигнутою стрілкою). Якщо група C=O кон'югована зі зв'язком C—C, поляризація може передаватися далі за допомогою π -електронів:

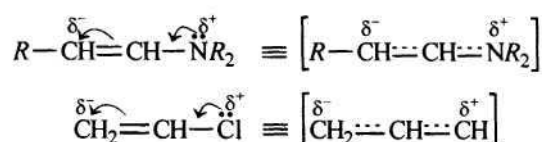


У цьому разі має місце делокалізація заряду, що призводить до дефіциту електронів на атомах C₁ і C₃. На відміну від індукційного ефекту в насичених системах передавання впливу сильно електронегативного гетероатома по ланцюгу кон'югованої системи послаблюється значно менше.

Замісник (електронегативний атом, або група, яка містить електронегативний гетероелемент) притягує до себе π -електронну густину (*акцептор електронів*) і виявляє *-M*-ефект.

Електроноакцепторні замісники збільшують позитивний заряд на вуглеподневному залишку, з яким вони сполучені, або на реакційному центрі. Вони сприяють розподілу негативного заряду аніона і стабілізують його; прискорюють реакцію, коли на стадії, яка визначає швидкість реакції, утворюються аніони. І навпаки, вони сповільнюють реакцію, коли на стадії, яка визначає швидкість реакції, утворюються катіони.

Якщо атом замісника, сполучений з sp^2 -гібридизованим атомом Карбону, має вільну електронну пару, він передає свої неспарені електрони на σ -зв'язок з атомом Карбону і далі вздовж кон'югованої системи. Такий замісник є донором і виявляє *+M*-ефект:

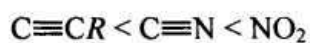
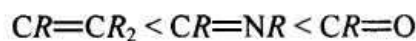


Електронодонорні замісники збільшують електронну густину на

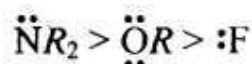
вуглеводневому залишку, з яким вони зв'язані, або на реакційному центрі. Вони стабілізують катіони і відповідно впливають на швидкість реакції.

Існують правила, що визначають знак і відносну величину *M*-ефекту:

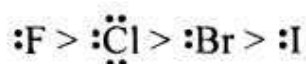
1. -*M*-Ефект тим сильніший, чим більша електронегативність гетероеlements в заміснику:



2. +*M*-Ефект замісника тим сильніший, чим менша електронегативність відповідного гетероеlements:



Винятком є галогени:



Мезомерний ефект, як і індукційний, зумовлює поляризацію молекул і тому впливає на фізичні властивості сполук.

Індуктивний та мезомерний ефекти відрізняються тим, що індуктивний ефект може діяти як у насичених, так і в ненасичених системах, тоді як мезомерний ефект спостерігається тільки в ненасичених і особливо в кон'югованих системах. Індуктивний ефект пов'язаний з електронами σ -зв'язків, а мезомерний — з π -електронами і неподіленими електронними парами. Індуктивний ефект передається тільки на відносно короткі відстані в насиченому ланцюгу, тоді як мезомерний — на значно більші відстані за наявності кон'югації.

2.3. ДИНАМІЧНІ ЕФЕКТИ

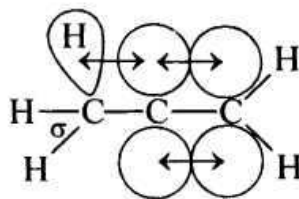
Розглянуті індуктивний та мезомерний ефекти зумовлюють поляризацію молекул в основному стані, тобто це явище статичне. Однак можливі ситуації, коли зміна розподілу електронів здійснюється внаслідок зовнішньої дії, наприклад у випадках наближення реагенту. Ці ефекти змінюються з часом і зумовлюють скоріше поляризованість, ніж полярність зв'язків, оскільки вони існують тільки в певний період у разі наближення реагенту і зумовлені електричною взаємодією реагенту з електронами зв'язку. Якщо реагент встигає віддалитися до того, як реакція відбулася, то розподіл електронів знову стає таким, як в основному стані. Такі ефекти називають відповідно індуктомерними і електромерними. Це динамічне явище.

На відміну від постійно діючих індуктивного і мезомерного ефектів такі ефекти тимчасові і не впливають на фізичні властивості відповідних сполук. Однак у певних випадках наближення реагенту може збільшувати реакційну здатність і тим самим прискорювати реакцію.

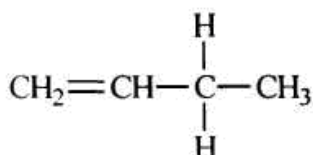
2.4. ГІПЕРКОН'ЮГАЦІЯ

Експериментально встановлено, що в деяких некон'югованих системах відбувається слабка взаємодія π -електронів, яка зумовлює їх делокалізацію. Наприклад, алкільні групи, сполучені з Карбоном подвійного зв'язку або з бензеновим кільцем, здатні за певних умов викликати зміщення електронів за механізмом, що відрізняється від індуктивного ефекту. Делокалізація електронів

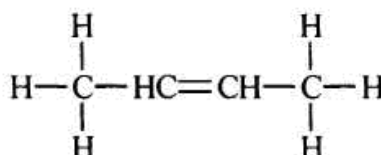
відбувається внаслідок взаємодії ті-електронів подвійних зв'язків із а-електронами сусідніх С—Н-зв'язків.



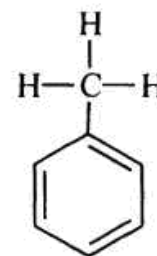
Таку взаємодію вздовж зв'язків називають *гіперкон'югацією* (Р.Маллікен, 1939 р).



1-Бутен



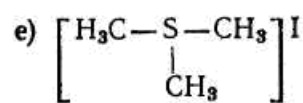
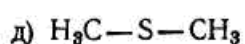
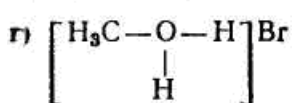
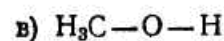
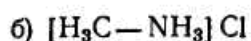
2-Бутен



Толуен

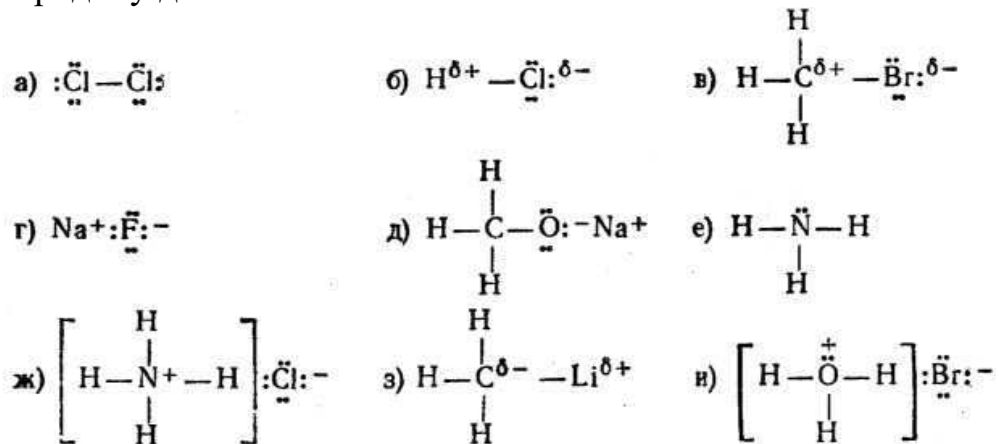
III Запитання для самоконтролю

1. Який стан атома називається «збудженим»? Що таке «гібридизація» і які типи гібридизації є характерними для атома Карбону?
2. Які зв'язки називають ненасиченими? Чи можуть кратні зв'язки переходити в ординарні? Чому?
3. Які зв'язки міцніші: кратні чи ординарні? Відповідь поясніть.
4. Які зв'язки називають кон'югованими (спряженими)? Види, приклади.
5. Як відбувається перерозподіл електронної густини при утворенні π -зв'язків? Наведіть приклади систем з таким перерозподілом.
6. Чи може відбуватись делокалізація π -зв'язків у молекулах кумуленів? Чому?
7. Що називають реакційною здатністю речовин?
8. Через що виникає індукційний ефект? Поясніть на прикладі.
9. Який ефект називають $+I$ -ефектом, а який $-I$ ефектом? Приклади.
10. Який ефект називають мезомерним? Поясніть.
11. Який ефект називають $+M$ -ефектом, а який $-M$ -ефектом? Приклади.
12. Навести приклади замісників, які мають здатність створювати мезомерний ефект.
13. Наведіть електронні конфігурації елементів перших двох періодів системи Д.І. Менделєєва. Назвіть валентність цих елементів. Поясніть, чому Карбон в сполуках зазвичай має валентність, що дорівнює чотирьом.
14. Доповніть вказані формули сполук неподіленими кулями електронів у атомів (покажіть їх крапками) і поставте, де необхідно, заряди:

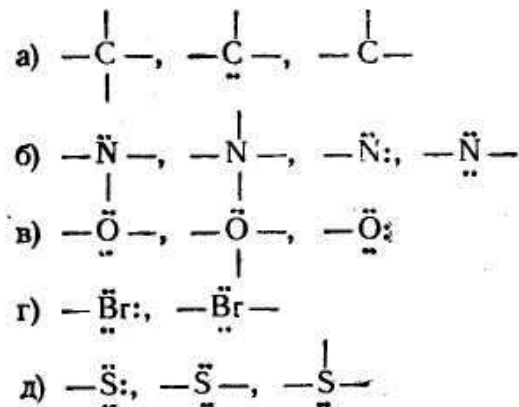


Вкажіть, які типи хімічного зв'язку є в молекулах цих сполук

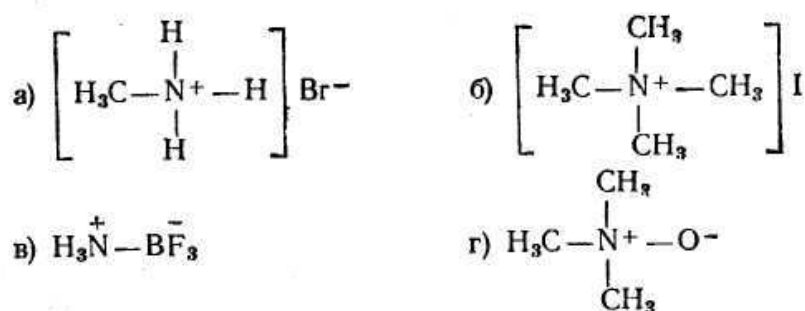
15. Дайте визначення основним типам хімічного зв'язку. Охарактеризуйте хімічні зв'язки в з'єднаннях, структурні формули яких приведені нижче (крапками показані зовнішні неподілені електронні пари). Поясніть появу дробових і цілих зарядів у деяких атомів:



16. Визначте формальні заряди фрагментів молекул:

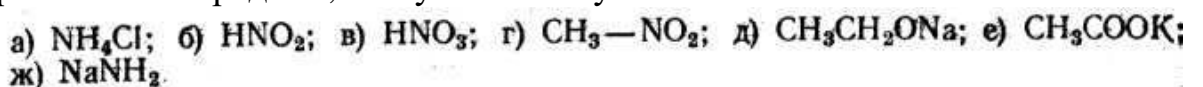


17. У якому випадку донорно-акцепторна взаємодія приводить до семиполярного зв'язку? У чому її відмінність від йонного і ковалентного? Які з наведених сполук мають семиполярний зв'язок:

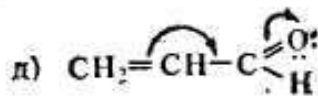
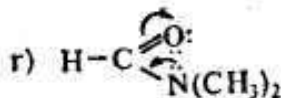
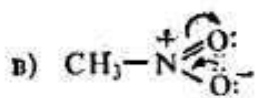
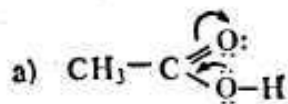


Доповніть атоми у цих сполуках

18. Зобразіть структурні формули, доповнені зовнішніми електронами і формальними зарядами, наступних сполук:

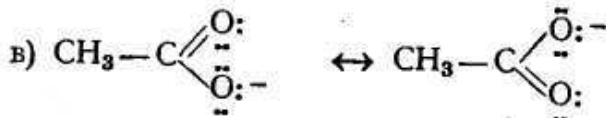
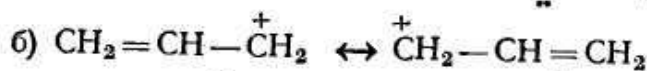
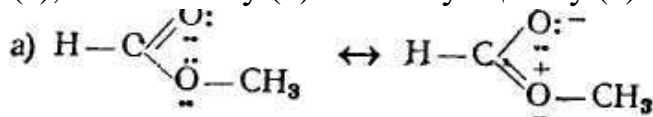


19. У формулах наведених сполук де локалізація електронів показана зігнутими стрілками:



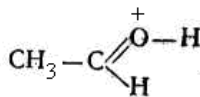
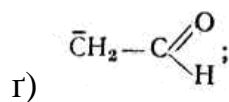
Опишіть будову цих сполук набором граничних (резонансних) структур.

20. Нижче представлені граничні структури, що описують будову: метилформіату (а), аліл-катиону (б) й аніону ацетату (в):



Опишіть делокалізацію електронів вказаних сполук однією структурною формулою, доповненою зігнутими стрілками (див. задачу 19).

21. За допомогою граничних структур опишіть де локалізацію заряду в наведених йонах: а) NO_2^- ; б) CN^- ; в) CO_3^{2-} ; г) NO_3^-



22. Дайте характеристику електронної будови атома вуглецю в основному і збудженому станах. Розгляньте будову карбена CH_2 і метану CH_4 . Яка з цих сполук має вищу реакційну здатність і чому?

23. Які види гібридизації можливі для атома Карбону і органічних молекулах? Поясніть у кожному випадку форму і просторову направленість атомних орбіталей.

24. Дайте визначення σ - і π -зв'язків. Розгляньте утворення цих зв'язків у молекулі етилену C_2H_4 і ацетилену C_2H_2 .

25. Опишіть електронну конфігурацію атома Карбону в CH_4 , $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, $\text{CH}\equiv\text{CH}$; атома Оксигену в H_2O ; атома Нітрогену в NH_3 , NH_4 . Які зв'язки вони утворюють у цих сполуках і яка геометрія їхніх молекул?

26. За допомогою теорії МО та мезомерних уявлень опишіть стан зв'язків у CH_3COCH_3 ; CH_3CONH_2 ; $\text{CH}_2=\text{CHCOCH}_3$; CH_3NO_2 .

27. Які з наведених циклічних сполук є ароматичними, які антиароматичними: C_5H^- ; C_5H_5^+ ; C_7H_7^+ ; $\text{C}_{10}\text{H}_{10}$; $\text{C}_{12}\text{H}_{12}$; $\text{C}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$; $\text{C}_{12}\text{H}_{12}^{2+}$; $\text{C}_{20}\text{H}_{20}$; $\text{C}_{20}\text{H}_{20}^-$; $\text{C}_{20}\text{H}_{20}^{2-}$; $\text{C}_{20}\text{H}_{20}^+$; $\text{C}_{20}\text{H}_{20}^{2+}$.

28. Які сполуки, що їхні формули наведено, мають вищі температури кипіння? Дайте пояснення:

1) C_2H_6 або CH_3NH_2 ; 2) CH_3Cl або CH_3OH ; 3) CH_3COCH_3 або $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$.

29. Поясніть, чому довжина зв'язків у галогеноводневих кислотах зменшується у такій послідовності: $\text{HI} > \text{HBr} > \text{HCl} > \text{HF}$, а дипольні моменти у цьому разі збільшуються.

IV Використана література:

1. Органічна хімія: Підруч. для студ. вищ. навч. закл. / Л.Д. Бобівник, В.М. Руденко, Г.О. Лезенко. – К.: Ірпінь: ВТФ «Перун», 2002. – 544 с.
2. А.И. Аретеменко. Органическая химия. – М.: Высшая шк., – 414 с.
3. Березин Б.Ю., Березин Д.Б. Курс современной органической химии. Учебное пособие для вузов. – М.: Высшш. шк., 2001. – 768 с.
4. Луцевич Д. Д., Березан О. В. Конспект-довідник з хімії. – К.: Вища шк., 1997. – 240 с.
5. Филиппович Ю.Б. Основы биохимии: учеб. для студ. хим. и биол. спец. пед. инст. – 2-е изд. перераб. и доп. – М.: Высш. шк., 1985. – 503 с.
6. Строев Е.А., Макарова В.Г. Практикум по биологической химии: Учеб. пособие для фар мац. вузов и фак. – М.: Высш. шк., 1986. – 231 с.
7. Березин И.в., Савин Ю.В. Основы биохимии: Учеб. пособие. – М.: Изд-во МГУ, 1990. – 254 с.
8. Вопросы и задачи по органической химии: Учеб. пособие для химико-технологических вузов / Т.К. Веселовская, И.В. Мачинская, Н.М. Пржиялговская и др. – М.: Высш. шк., 1988. – 255 с.
9. Хімія: завдання і тести / Амірханов В.М., Білодід О.І., Верховод М.М.. та ін.; під ред. Корнілова М.Ю./ – К.: Школяр, 2000. – 512 с.
10. Крамаренко В. П. Токсикологічна хімія: Підруч. пер. з рос. –К.: Вища шк., 1995. – 423 с.
11. Запольский А.К., Салюк А.І. Основы экологии: Підручник / За ред. К.М. Ситника. – 3-ге вид., стер. – К.: Вища шк., 2005. – 382с.
12. Корнілов М. Ю., Білодід О. І., Голуб О. А. Термінологічний посібник з хімії. –К.: ІЗМН, 1996. – 256 с.
13. Російсько-український хімічний словник / Укладачі Є. Ф. Некряч, Ю. П. Назаренко, В. П. Чернецький. –Х.: Основа, 1990. – 192 с.
14. Гончаров А. І., Корнілов М. Ю. Довідник з хімії. –К.: Вища шк., 1974. – 304 с.
15. Химический энциклопедический словарь. –М.: Сов. энцикл., 1983. –791 с.
16. Словарь-справочник по экологии. К. М. Сытник и др.– К.: Наукова думка, 1994. – 665 с.
17. Лабораторные работы по органической химии. Под ред. О.Ф. Гинзбурга и А. А. Петрова. Учеб. пособие для химико-технологических специальностей вузов. Изд. 3-е. – М.: Высш. школа, 1974. – 286 с.
18. Нечаев А.П. Органическая химия: Учеб. для учащихся пищевых техникумов. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Высш. шк., 1988. – 319 с.
19. Курс органической химии / В.Г. Дрюк, М.С. Малиновский. – К.: Вища шк. головное изд-во, 1987. – 400 с.
20. Грандберг И.И. Органическая химия: Учеб. для с/х и биолог. спец. вузов. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Высш. шк., 1987. – 480 с.