

Лекция №2

- 1. Проблема химической связи в органических молекулах**
- 2. Интермедиаты органических реакций**
- 3. Термодинамические и кинетические условия протекания органических реакций**

Локализованная химическая связь

Локализованная химическая связь – связь, в которой электроны поделены не более чем двумя атомными ядрами.

Делокализованная химическая связь – связь, в которой электроны поделены между более чем двумя атомными ядрами.

Ковалентная связь – наиболее часто встречающийся тип связи в органических молекулах

Ковалентная связь (от лат. *co* — «совместно» и *vales* — «имеющий силу») — химическая связь, образованная перекрытием (обобществлением) пары валентных электронных облаков. Обеспечивающие связь электронные облака (электроны) называются *общей электронной парой*.

Ковалентная связь характеризуется:

полярностью, направленностью, насыщенностью.

Насыщаемость - способность атомов образовывать ограниченное число ковалентных связей. Количество связей, образуемых атомом, ограничено числом его внешних атомных орбиталей.

Электронная теория Льюиса

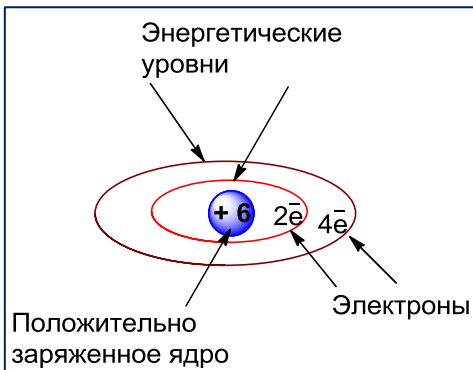


Гилберт Ньютон
Льюис
23.10.1875 - 23.03.1946

Ковалентная связь образуется в результате обобществления электронов атомов, участвующих в образовании связи. «Движущей силой» образования связи является заполнение внешней электронной оболочки каждого из атомов.

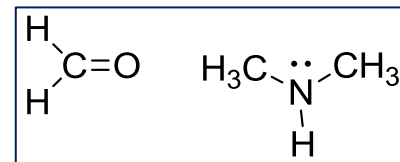
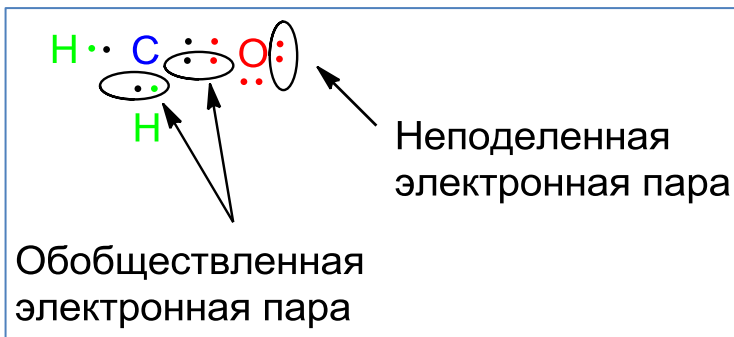
Октетное правило Льюиса:

«При образовании молекул атомы удовлетворяют свою потребность в достижении 8 электронной валентной оболочки, подобной электронной конфигурации благородных газов за счет попарного обобществления своих валентных электронов»



Строение атома углерода
согласно модели Н.Бора

Структуры Льюиса



современное изображение
структуры Льюиса
Молекул формальдегида
и диметиламина

Квантово-механическая теория ковалентной связи

Уравнение Шредингера



Эрвин Шрёдингер
12.08.1887 - 5.01.1961

Нобелевская премия по физике 1933г.
"За открытие новых плодотворных
форм атомной теории"

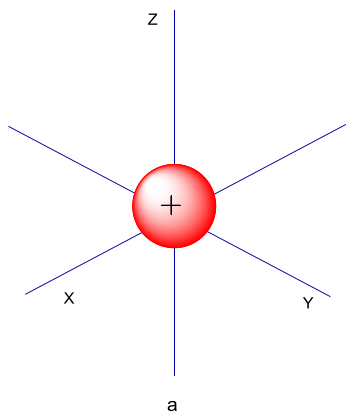
Математический оператор (оператор Гамильтона) над волновой функцией $\hat{H} \psi = E \psi$ Волновая функция

↓
Общая энергия

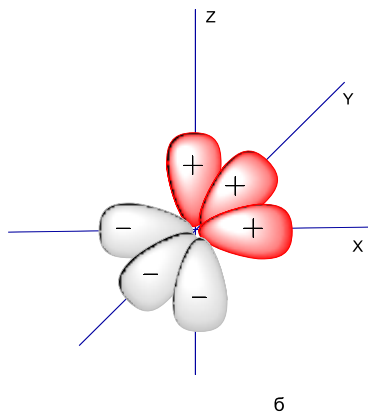
Уравнение Шредингера – это дифференциальное уравнение.

Его решения – простые уравнения, для которых можно построить графики.

*Эти графики служат трехмерным изображением электронной плотности и называются **орбиталями**, или электронными облаками*



а – 1s-орбиталь



б – 2p-орбитали

Если две части какой-либо орбитали разделены узлом, функция ψ всегда имеет противоположные знаки по обе стороны узла (знаки волновой функции ψ).

Каждая p-орбиталь имеет **узловую** область, вероятность нахождения в которой электрона ничтожно мала.

Уравнение Шредингера имеет точное решение только для одноэлектронной системы.

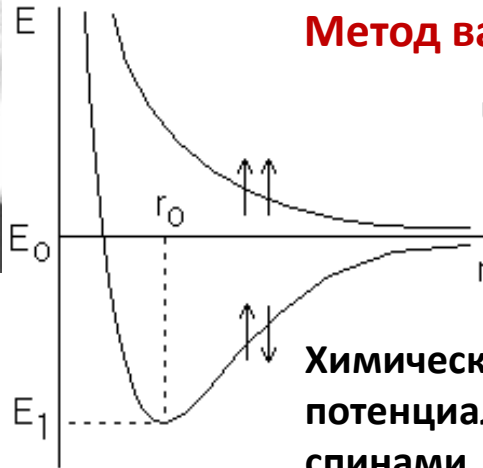
Приближенные методы решения уравнения Шредингера (для описание многоэлектронных систем)



Вальтер Генрих Гейтлер



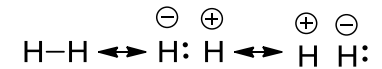
Фриц Лондон



Метод валентных связей (связи локализованы)

$$\Psi = c_1 \psi_1 + c_1 \psi_1 + \dots$$

ψ_i волновое - уравнение для каждой канонической формы:



Химическая связь образуется в результате понижения потенциальной энергии электронов с противоположными спинами, обусловленного увеличением плотности электронного облака в пространстве между ядрами.



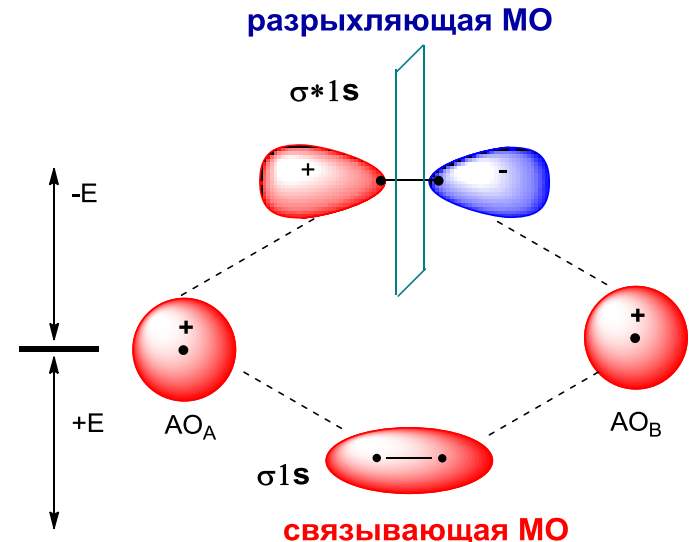
Малликен Роберт Сандерсон
7.06.1896 - 31.10.1986

Метод молекулярных орбиталей (связи делокализованы)

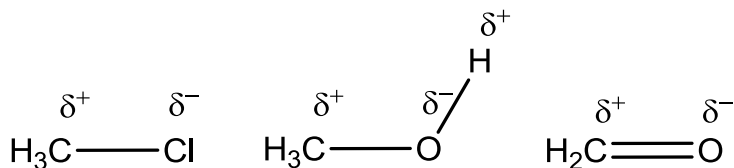
$$\Psi = c_A \psi_A + c_B \psi_B + \dots$$

$$\Psi^* = c_A \psi_A - c_B \psi_B + \dots$$

Химическая связь образуется за счет перекрывания атомных орбиталей.
Электроны делокализованы по всей молекуле.



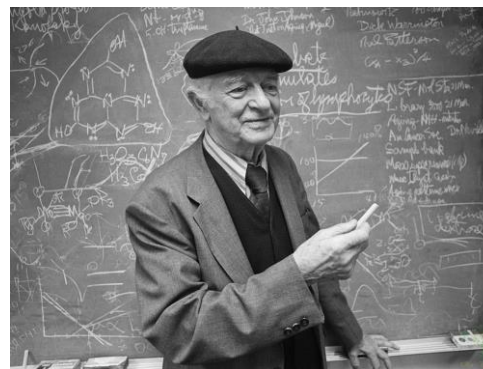
Полярность ковалентной связи



Ковалентная связь будет полярной, если связанные атомы по-разному притягивают электроны, т.е. отличаются по своей **электроотрицательности**

полярные ковалентные связи

Термин **электроотрицательность** ($\chi^{\text{П}}$) впервые ввел Л. Полинг и определил его как «*способность атома в молекуле оттягивать электроны на себя*»



Лайнус Карл Полинг
28.02.1901 - 19.08.1994
Нобелевская премия по химии 1954г. «за изучение природы химической связи и его применение к объяснению строения сложных молекул».

Атом	Na	Mg	Si	B	P	H	C	S	N	Cl	O
$\chi^{\text{П}}$	0.9	1.2	1.9	2.0	2.2	2.2	2.5	2.6	3.0	3.2	3.4

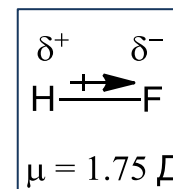
чем больше величина $\chi^{\text{П}}$, тем выше способность атома оттягивать на себя электроны

Мера полярности связи - **дипольный момент связи** (μ), Д (D) дебай

$$\mu = e \cdot l$$

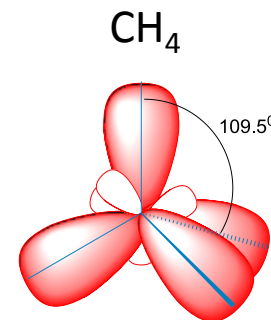
e - величина заряда;
l - длина связи

Связь	H ₃ C-CH ₃	C-Cl	C-F	C-N	C-O	C=O
D	0	1.9	1.8	1.0	1.2	2.7



Направленность ковалентной связи

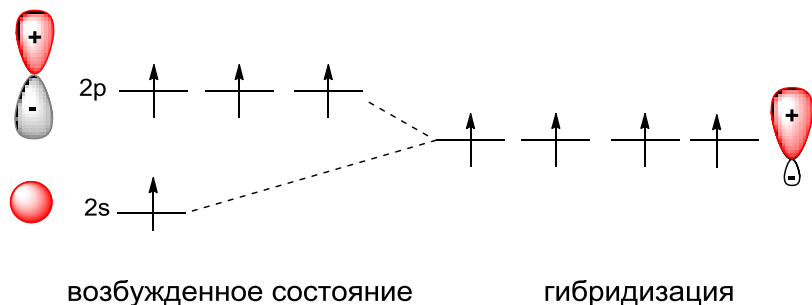
Орбитали взаимодействующих атомов определенным образом расположены в пространстве. Это обеспечивает образование наиболее прочной связи и формирование определенной геометрии молекулы



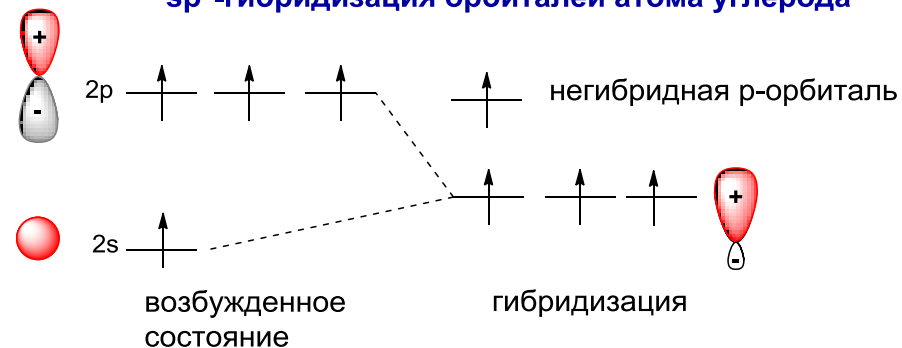
Концепция **гибридизации орбиталей** Дж. Слейтера и Л. Полинга

Гибридизация орбиталей — гипотетический процесс смешения разных (*s*, *p*, *d*) орбиталей центрального атома многоатомной молекулы с возникновением того же числа орбиталей, эквивалентных по своим характеристикам

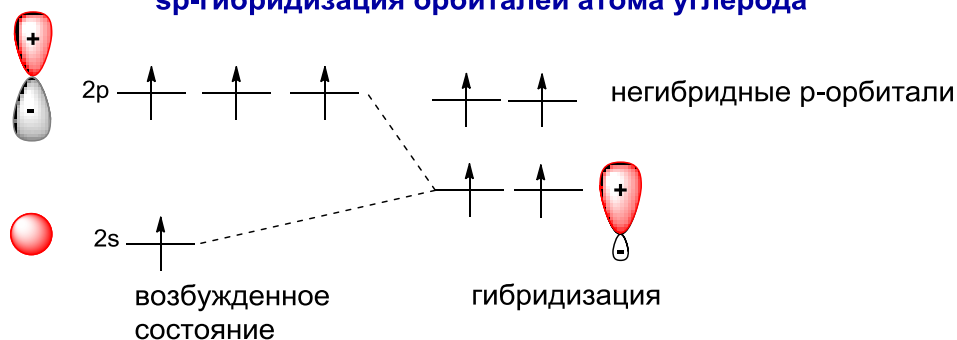
sp³-гибридизация орбиталей атома углерода



sp²-гибридизация орбиталей атома углерода

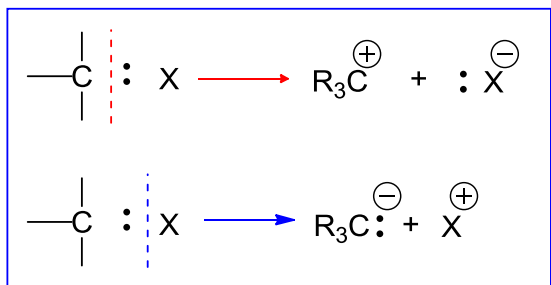


sp-гибридизация орбиталей атома углерода

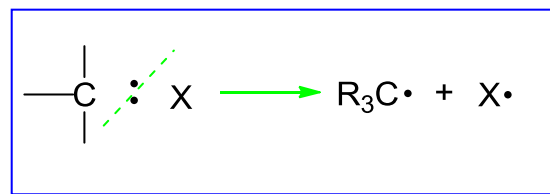


Разрыв ковалентной связи

Гетеролитический



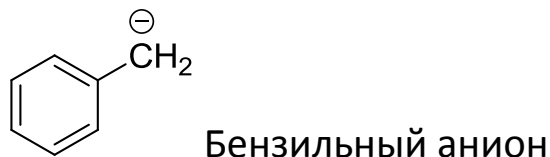
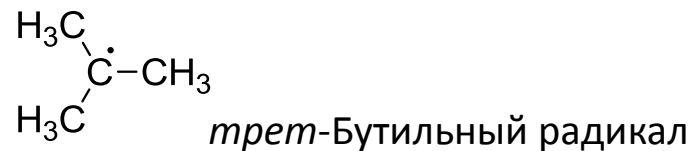
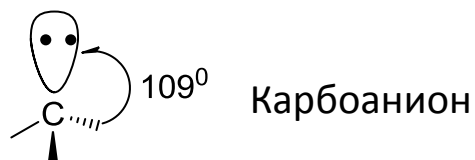
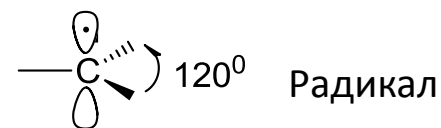
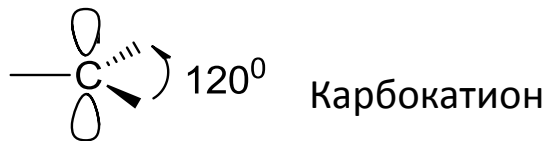
Гомолитический



Катионы и анионы

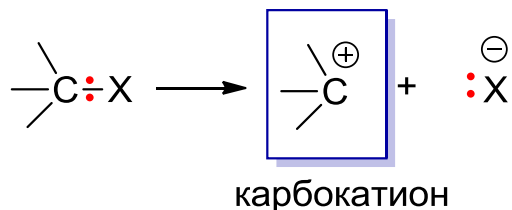
Радикалы

Интермедиаты



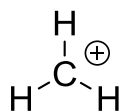
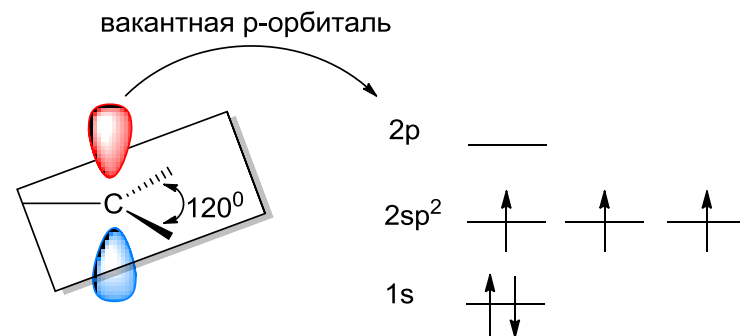
Интермедиаты органических реакций

Карбокатионы, или карбениевые ионы - интермедиаты, у которых атом углерода имеет три ковалентные связи и положительный заряд R_3C^+ .

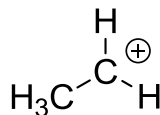


X - более электроотрицательный элемент, чем C (S, N, O, Hal)

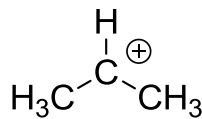
Строение карбокатиона



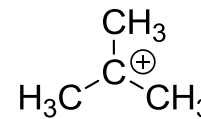
метил-катион
(метил^{ий})



этил-катион,
первичный (1°)



пропан-2-ил^{ий},
вторичный (2°)

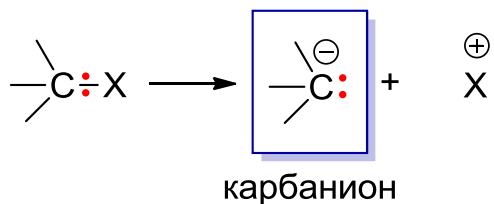


2-метилпропан-2-ил^{ий},
третичный (3°)

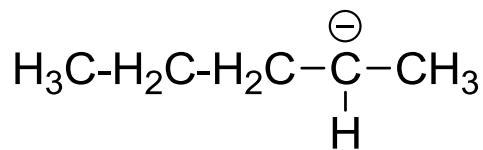
В зависимости от строения углеводородной цепи атомы углерода, входящие в ее состав, различаются следующим образом: атом углерода, связанный только с одним атомом углерода, называют первичным и обозначают 1°, с двумя – вторичным (2°), с тремя – третичным (3°).

Интермедиаты органических реакций

Карбанионы - интермедиаты, в которых атом углерода трехвалентен и несет отрицательный заряд за счет наличия неподделенной электронной пары.

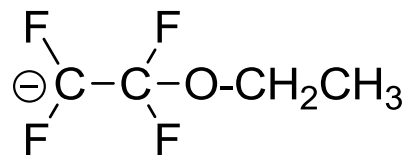
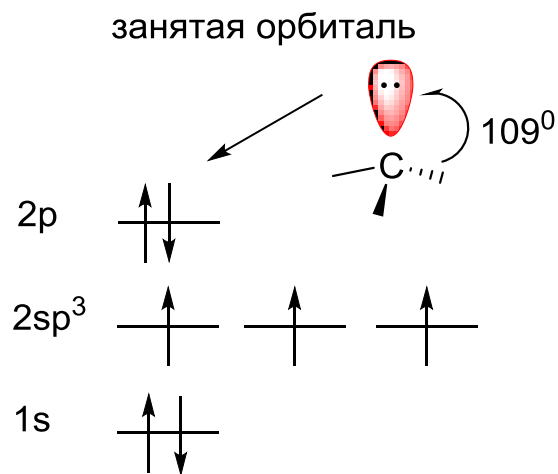


X - менее электроотрицательный элемент, чем C
(H, Na, Li, Mg, Zn, Al)



пентан-2-ид, 1-метилбутил-анион

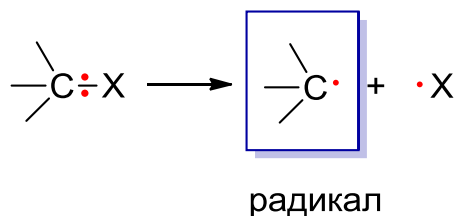
Строение карбоанионов



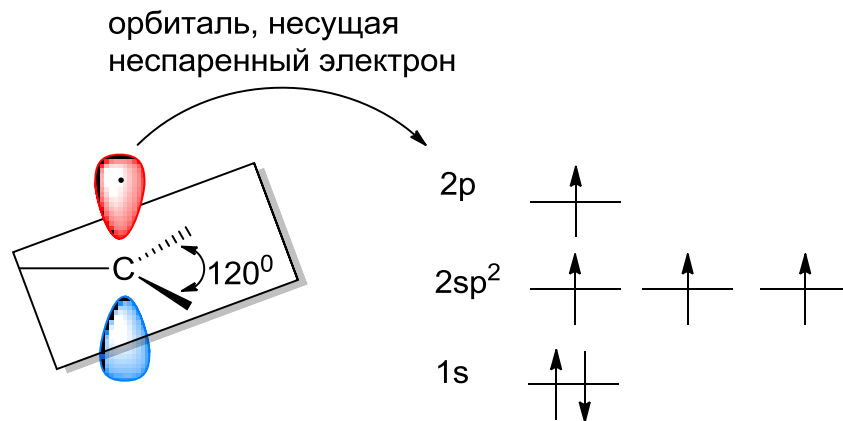
2-этоксид-1,1,2,2-тетрафторэтан-1-ид

Интермедиаты органических реакций

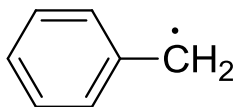
Свободные радикалы - интермедиаты, в которых атом углерода трехвалентен и несет один «неспаренный» электрон. В отличие от карбокатионов и карбанионов свободные радикалы электронейтральны.



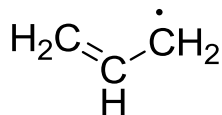
Строение радикалов



метил-радикал



бензил-радикал



проп-2-ен-1-ил,
аллил-радикал

Термодинамические и кинетические условия протекания органических реакций



Альберт Бирштадт
"Водопад Миннехаха", 1866
Художественный музей
Крайслер, Норфолк

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

$$\ln K_p = -\Delta G / RT$$

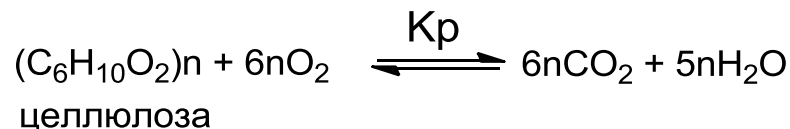
Возможно ли протекание химической реакции?

Нет: $\Delta G^0 > 0$, $K_p < 1$

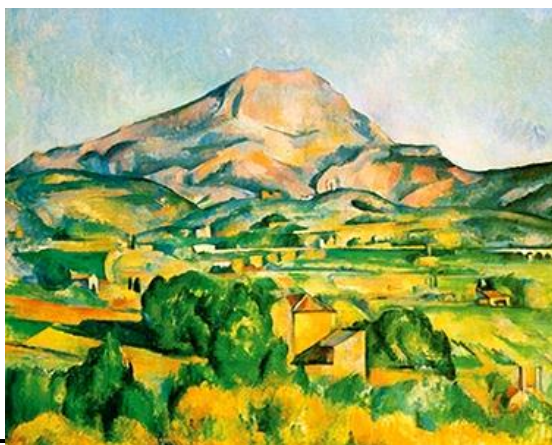
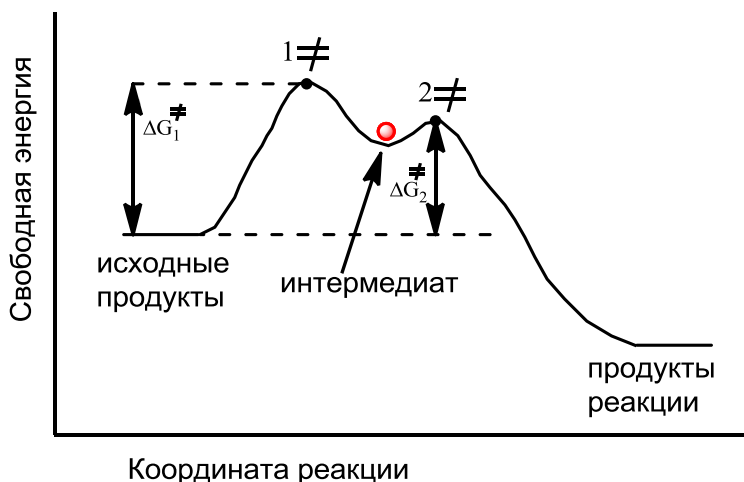
Да: $\Delta G^0 < 0$, $K_p > 1$

50 на 50: $\Delta G^0 = 0$, $K_p = 1$

Отрицательное значение ΔG является необходимым, но недостаточным условием протекания химической реакции:



Термодинамические и кинетические условия протекания органических реакций



Уравнение Аррениуса:

$$k = A \cdot e^{-E_{\text{акт}} / RT}$$

Диаграмма свободной энергии для реакции, в ходе которой образуется интермедиат

Поль Сезанн "Гора Сент-Виктуар", 1885-1895. Фонд Барнса, Мерион, штат Пенсильвания

Переходное состояние (#) – промежуточное состояние, когда старые связи еще не разорвались, а новые еще не образовались.

Постулат Хэммонда: геометрия переходного состояния похожа на геометрию тех веществ, которым оно ближе по свободной энергии.