

Тема 10. Теория органического строения.

Основные положения теории химического строения А.М. Бутлерова

1) Атомы в молекулах соединены друг с другом в определенной последовательности согласно их **валентностям**.

Последовательность межатомных связей в молекуле называется ее химическим строением и отражается **структурной формулой** (формулой строения).

Органические вещества содержат в своей основе УГЛЕРОДНЫЕ ЦЕПИ, в которых **углерод имеет валентность IV**.

Связи между атомами углерода в органических цепях бывают одинарные, двойные и тройные.

Кроме углерода, в органических веществах чаще всего присутствуют: атомы Н, атомы О (двухвалентные), а также атомы азота, галогенов и ещё некоторые виды атомов.

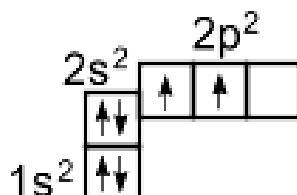
2) Свойства веществ зависят не только от вида и числа атомов в молекуле, но и от их взаимного расположения – т.е. от строения молекулы. Это приводит к тому, что вещества одного и того же состава могут иметь разное строение, т.е. к появлению понятия **ИЗОМЕРИИ**.

3) По свойствам данного вещества можно определить строение его молекулы, а по строению молекулы - предвидеть свойства.

4) Атомы и группы атомов в молекуле оказывают **взаимное влияние** друг на друга. Это отражается на химических и физических свойствах вещества.

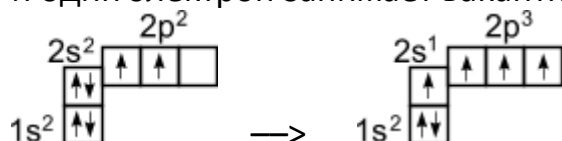
1) Строение атома углерода.

Электронное строение атома углерода изображается следующим образом: $1s^2 2s^2 2p^2$ или схематически



Углерод в органических соединениях четырехвалентен.

Это связано с тем, что при образовании ковалентной связи атом углерода переходит в возбужденное состояние, при котором электронная пара на 2s- орбитали разобщается и один электрон занимает вакантную p-орбиталь. Схематически:



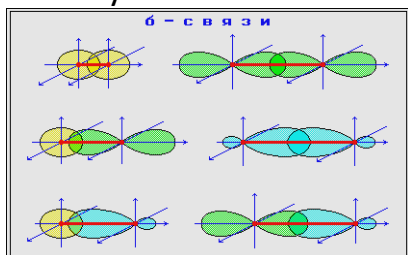
В результате имеется уже не два, а четыре неспаренных электрона.

2) Сигма и пи-связи.

Сигма-связь – это связь, в которой перекрывание орбиталей происходит ВДОЛЬ ОСИ, соединяющей ядра атомов.

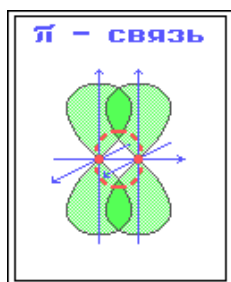
Сигма-связь может быть образована всеми типами орбиталей (s,p,d, гибридными).

Сигма-связь – это основная связь в молекуле, они более прочные и образуют скелет молекулы.



Между двумя атомами в химической частице возможна только одна σ-связь. Все σ-связи обладают осевой симметрией относительно межъядерной оси.

Пи-связь – это связь, в которой перекрывание орбитаей происходит в плоскости, перпендикулярной оси, соединяющей ядра атомов, сверху и снизу от оси связи.



Пи-связь образуется при дополнительном перекрывании p- или d-орбиталей, перпендикулярных линии связи и параллельных друг другу.

Пи-связь- дополнительная к сигма-связи, она менее прочная и легче разрывается при химических реакциях.

Одинарные и кратные связи.

Одинарная (σ)	Двойная ($\sigma + \pi$)	Тройная ($\sigma + \pi + \pi$)
C-C, C-H, C-O	C=O и C=C	C $\equiv$ C и C $\equiv$ N

3) Гибридизация.

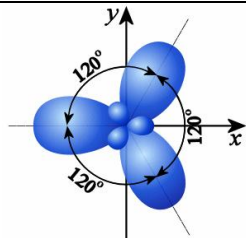
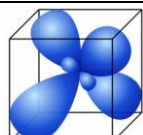
Поскольку четыре электрона у атома углерода различны (2s- и 2p- электроны), то должны бы быть различны и связи, однако известно, что связи в молекуле метана равнозначны. Поэтому для объяснения пространственного строения органических молекул используют метод гибридизации.

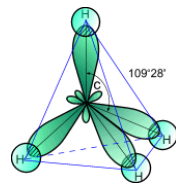
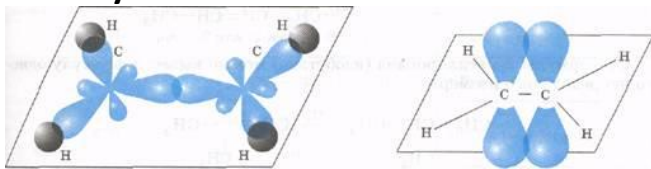
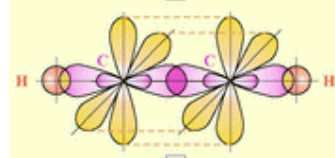
1. Если в гибридизации участвуют все четыре орбитали возбужденного атома углерода (одна 2s- и три 2p- орбитали), то образуются четыре новых равноценных sp^3 - гибридных орбитали, имеющие форму вытянутой гантели. Вследствие взаимного отталкивания sp^3 - гибридные орбитали направлены в пространстве к вершинам тетраэдра и углы между ними равны **109°28'** (наиболее выгодное расположение).

2. При sp^2 -гибридизации гибридизуются одна s- и две p-орбитали и образуются три гибридные орбитали, оси которых расположены в одной плоскости и направлены относительно друг друга под углом 120°.

3. При **sp-гибридизации** гибридизуются одна s- и одна p-орбитали и образуются две гибридные орбитали, оси которых расположены на одной прямой и направлены в разные стороны от ядра рассматриваемого атома углерода **под углом 180°**.

ТИПЫ ГИБРИДИЗАЦИИ в органических веществах.

Тип гибридизации	Геометрическая форма	Угол между связями	Примеры	
sp	линейная	180°	Атом С с тройной и одинарной связью или с двумя двойными связями. $\text{—C}\equiv$ или $=\text{C=}$	
sp²	треугольная	120°	Атом С с двойной и двумя одинарными связями —C= 	
sp³	тетраэдрическая	109,5°	Атом С с четырьмя одинарными связями	

Строение молекулы метана: 	Строение сигма (1) и пи (2) связей молекулы этилена. 	Строение ацетилена 
Sp ³ -гибридизация	Sp ² - гибридизация	Sp-гибридизация

4) Изомерия.

Изомеры – вещества, имеющие одинаковый состав (число атомов каждого типа), но разное взаимное расположение атомов – разное строение.

Виды изомерии

Различают два основных вида изомерии: **структурную и пространственную (стереоизомерию)**. Структурные изомеры отличаются друг от друга порядком связей между атомами в молекуле; стереоизомеры — расположением атомов в пространстве при одинаковом порядке связей между ними.

СТРУКТУРНАЯ ИЗОМЕРИЯ.

1. Изомерия углеродного скелета: вещества различаются строением углеродной цепи, которая может быть линейная или разветвленная.

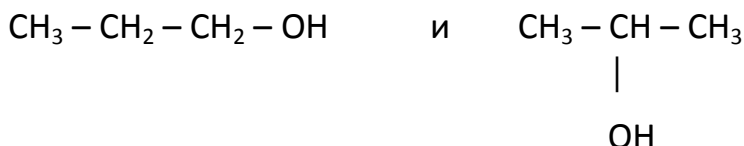
Веществ с молекулярной формулой C_4H_{10} существует два:

н-бутан (с линейным скелетом):	и изо-бутан, или 2-метилпропан:
$CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_3$	$CH_3 - CH - CH_3$ CH_3

Число изомеров в ряду алканов

Молекулярная формула	Число структурных изомеров
CH_4	1
C_2H_6	1
C_3H_8	1
C_4H_{10}	2
C_5H_{12}	3
C_6H_{14}	5
C_7H_{16}	9
C_8H_{18}	18
C_9H_{20}	35
$C_{10}H_{22}$	75
$C_{15}H_{32}$	4347

2. Изомерия положения обусловлена различным положением **функциональной группы** или **заместителя** при одинаковом углеродном скелете молекул. Так, существует два изомерных предельных спирта с общей формулой C_3H_8O : пропанол-1 (н-пропиловый спирт) пропанол-2 (изопропиловый спирт):



Изомерия непредельных соединений может быть вызвана различным положением кратной связи, как, например, в бутене-1 и бутене-2:



3. Межклассовая изомерия – ещё один вид структурной изомерии, когда вещества из разных классов веществ имеют одинаковую общую формулу.

Пары межклассовых изомеров:

C_nH_{2n} - алкены и циклоалканы

C_nH_{2n-2} - алкины и алкадиены (а также циклоалкены)

$C_nH_{2n+2}O$ - спирты и простые эфиры.

$C_nH_{2n}O$ - альдегиды и кетоны, а также: циклические спирты, циклические эфиры, непредельные спирты и эфиры.

$C_nH_{2n}O_2$ - карбоновые кислоты и сложные эфиры.

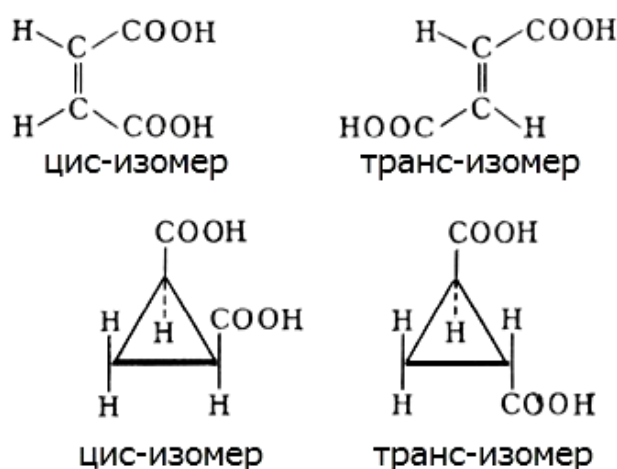
ПРОСТРАНСТВЕННАЯ ИЗОМЕРИЯ.

1. Геометрическая изомерия (или цис-транс-изомерия) .

Геометрическая изомерия свойственна соединениям, содержащим двойные связи $C = C$ и неароматическим циклическим соединениям; она обусловлена невозможностью свободного вращения атомов вокруг двойной связи или в цикле.

В этих случаях заместители могут быть расположены либо по одну сторону плоскости двойной связи или цикла (цис-положение), либо по разные стороны (транс-положение).

Примерами геометрических изомеров могут служить две формы этилен-1,2-дикарбоновой кислоты — цис-форма, или малеиновая кислота , и транс-форма, или фумаровая кислота , а также цис- и транс-формы циклопропан-1,2-дикарбоновой кислоты



Геометрические изомеры обычно существенно различаются по физическим свойствам (температурам кипения и плавления, растворимости, дипольным моментам, термодинамической устойчивости и др.). В таблице приведены некоторые свойства геометрических изомеров — малеиновой и фумаровой кислот.

Некоторые физические свойства малеиновой и фумаровой кислот

Свойства	Малеиновая кислота (цис-форма)	Фумаровая кислота (транс-форма)
Температура плавления, °C	130	286
Растворимость в 100 г воды при 20 °C, г	78,8	0,7
Константа диссоциации при 25°C(K_1)	$1,17 \cdot 10^{-2}$	$9,3 \cdot 10^{-4}$

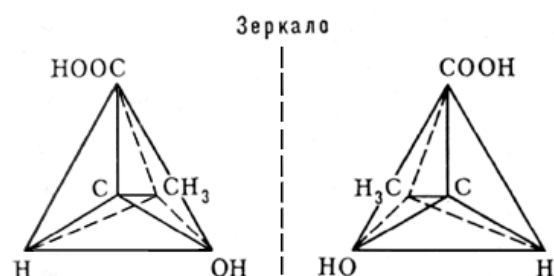
2. Оптическая изомерия свойственна молекулам органических веществ, не имеющим плоскости симметрии (плоскости, разделяющей молекулу на две зеркально тождественные половины) и не совмещающимся со своим зеркальным отображением (т. е. с молекулой, соответствующей этому зеркальному отображению).

Такие асимметричные молекулы обладают оптической активностью — способностью к вращению плоскости поляризации света при прохождении поляризованного луча через кристалл, расплав или раствор вещества.

Чаще всего оптическая активность обусловлена наличием в молекуле асимметричного атома углерода, т. е. атома углерода, связанного с четырьмя различными заместителями.



Примером может служить молочная кислота: $\text{CH}_3\text{C}^*\text{H}(\text{OH})\text{COOH}$ (асимметрический атом углерода отмечен **звёздочкой**). Согласно тетраэдрической модели атома углерода, заместители располагаются в углах правильного тетраэдра, в центре которого находится атом углерода:



Как видно из приведённых формул, молекула молочной кислоты ни при каком перемещении в пространстве не может совпасть со своим зеркальным отображением. Эти две формы кислоты относятся друг к другу, как правая рука к левой, и называются **оптическими антиподами (энантиомерами)**.

Классификация органических веществ.

	Класс веществ	Характеристика	Общая формула	Название
Углеводороды	Алканы	Все связи одинарные	C_nH_{2n+2}	-«АН»
	Алкены	1 двойная C=C связь	C_nH_{2n}	-«ЕН»
	Диены	2 двойные C=C связи	C_nH_{2n-2}	-«ДИЕН»
	Алкины	1 тройная связь $C\equiv C$	C_nH_{2n-2}	-«ИН»
	Арены (ароматические углеводороды)	Содержат бензольное кольцо	C_nH_{2n-6}	...-бензол
Кислородсодержащие соединения	Спирты	-ОН	$C_nH_{2n+2}O$	-«ОЛ»
	Фенолы	Бензольное кольцо и -ОН	$C_nH_{2n-6}O$	...-фенол
	Альдегиды	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -C- \\ \backslash \\ \text{H} \end{array}$	$C_nH_{2n}O$	-«АЛЬ»
	Кетоны	$\begin{array}{c} -C- \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	$C_nH_{2n}O$	-«ОН»
	Карбоновые кислоты	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -C- \\ \backslash \\ \text{OH} \end{array}$	$C_nH_{2n}O_2$	...-овая кислота
	Сложные эфиры	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -C- \\ \backslash \\ \text{OR} \end{array}$	$C_nH_{2n}O_2$	... -эфир
Азотсодержащие соединения	Нитросоединения	$R-NO_2$	$C_nH_{2n+1}NO_2$	нитро-...
	Амины	$-NH_2$ или $-NH-$ или $-N-$ 	$C_nH_{2n+3}N$	...-амин
	Аминокислоты	Содержит аминогруппу и карбоксильную: $-NH_2$ и $-COOH$	$C_nH_{2n+1}NO_2$	амино-... -кислота