

Хімічний зв'язок і будова органічних сполук

Основні питання теми:

1. Ковалентний зв'язок
2. Утворення зв'язків у сполуках Карбону. Збудження атома Карбону.
3. Донорно-акцепторні зв'язки
4. Водневі зв'язки.

Рекомендована література:

1. Бобрівник Л.Д. Органічна хімія: підручник для студентів вищих навчальних закладів / Л.Д. Бобрівник, В.М. Руденко, Г.О. Лезенко.- Київ: Ірпінь: „Перун”, 2005.- 544 с.
2. Губський Ю.І. Біоорганічна хімія/ Губський Ю.І.- К.: Нова книга. 2004.
3. Ластухін Ю.О. Органічна хімія// Ластухін Ю.О., Воронов С.А. – Л., 2000.- 864с.
4. Стеценко О.В. Біоорганічна хімія / О.В.Стеценко, Р.П. Виноградова. –К.: Вища школа, 1992.

Питання та завдання для самостійного опрацювання:

1. Охарактеризувати типи хімічного зв'язку.
2. Зробити конспект питання: «Будова органічних сполук»
3. Підготувати реферативну доповідь на тему: «Роль водневих зв'язків в молекулі нуклеїнових кислот».

Конспект лекції

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.

1. 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 ізольованих 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 ізольованих атомах кожен електрон притягується (і притягує) одним позитивно зарядженим ядром, у молекулі кожен 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.

Якщо максимум перекривання атомних орбіталей припадає на лінію, яка з'єднує ядра атомів, 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.

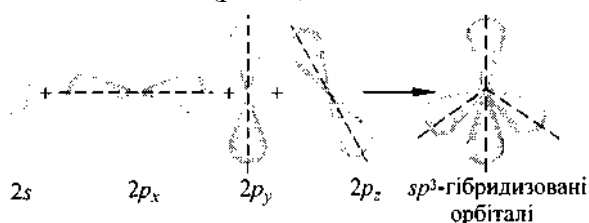
Якщо дві р-орбіталі орієнтовані паралельно максимум перекривання припадає на область поза лінією, що з'єднує ядра атомів. Таке перекривання називається *π -перекриванням*, а зв'язок, який утворюється,— *π -зв'язком*, він слабкіший, ніж σ -зв'язок.

2. 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 $2p_z$ -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 $2s \rightarrow 2p$.

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 взаємноперпендикулярних 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 С—Н 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. 1).



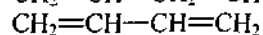
Ковалентні зв'язки характеризуються не тільки довжиною зв'язку та енергією, а й кутом між зв'язками.

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 σ -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*:

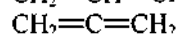
ізолювані подвійні зв'язки



кон'юговані зв'язки



кумулявані подвійні зв'язки



sp^2 -Гібридизація двох атомів Карбону. Коли

Карбон сполучається з трьома іншими атомами, він не використовує для зв'язку свої три p -орбіталі. Міцніші σ -зв'язки можуть дати три sp^2 -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. 2). У разі такого тригонального розміщення гібридизовані орбіталі максимально віддалені одна від одної.



Рис. 2. Схема утворення sp^2 -гібридизованих орбіталей:

а — 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 $1s$ -орбітальми двох атомів Гідрогену, утворюючи міцні σ -зв'язки С—Н, тоді як треті sp^2 -орбіталі кожного атома Карбону перекриваються одна з одною з утворенням міцного σ -зв'язку С—С. 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 негібридизована $2p_z$ -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. 3).

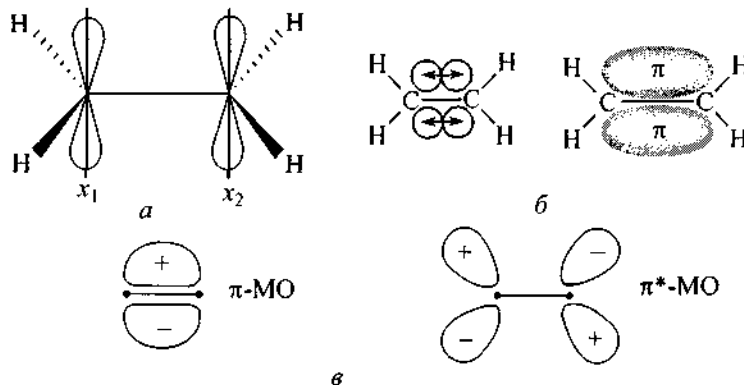
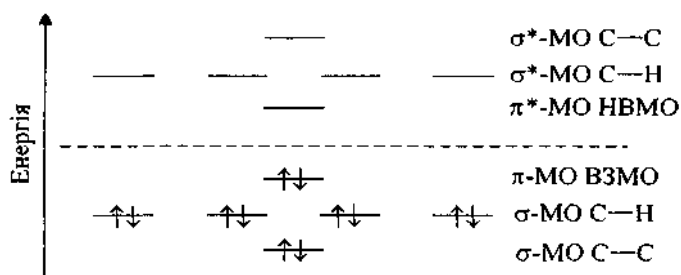


Рис. 3. Схема утворення π -зв'язку в молекулі етену:

a – атомні орбіталі ті-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, ще одну додаткову вузлову площину, перпендикулярну до осі x , що зумовлює збільшення енергії π^* -МО. Енергетичні рівні основного стану етену (етилену) можна подати так:



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.

Потрійний карбон-карбоновий 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. 4).



Рис. 4. Схема утворення двох sp^2 -гібридизованих орбіталей:
а – орієнтовна

форма і перспективне уявлення; б – дві орбіталі, 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. 5). Дві хмари π -зв'язків зливаються, утворюючи єдину циліндричну π -електронну хмару навколо лінії, що сполучає ядра (рис. 5, б).

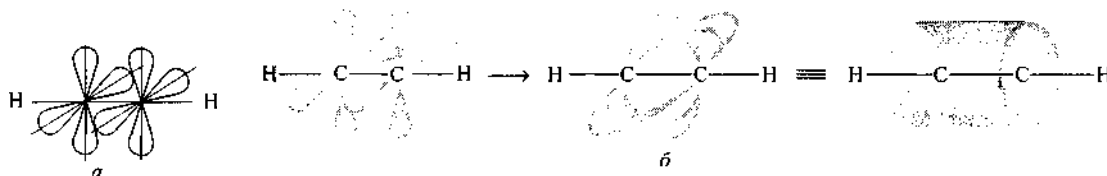


Рис. 5. Схема утворення π -зв'язків у молекулі етину:

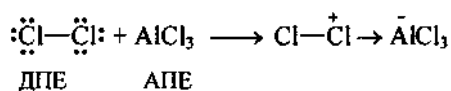
а – атомні орбіталі π -зв'язків; б – попарне перекривання p -орбіталей, що зумовлює утворення двох π -зв'язків у взаємно перпендикулярних площинах

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

Спектральні дослідження показали, що відстань $C-H$ у молекулі етану дорівнює $0,1102$ нм, $C-H$ етену – $0,1086$, $C-H$ етину – $0,106$ нм.

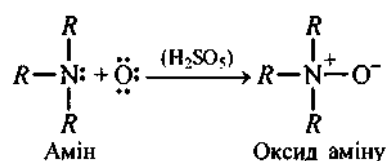
3. Донорно-акцепторні зв'язки

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.



Передача заряду від донора до акцептора відображується стрілкою « \longrightarrow ». Такі зв'язки називають також *координаційними, дативними або семіполярними*.

Реакція утворення оксидів амінів є ще одним прикладом утворення сполук з донорно-акцепторним зв'язком:



4. Водневі зв'язки

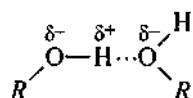
Атоми Гідрогену, сполучені з атомами Нітрогену або Оксигену, здатні взаємодіяти з вільними парами електронів інших атомів (Нітрогену, Оксигену, Флуору, Хлору або

Сульфур) з утворенням слабких зв'язків



Енергія, що при цьому вивільнюється, становить 10—25 кДж-моль⁻¹, що значно менше енергії хімічних зв'язків (для більшості ковалентних зв'язків ця величина 209—418 кДж-моль⁻¹). Атом Гідрогену є своєрідним містком між двома іншими електронегативними атомами. Всі три атоми перебувають на одній прямій на різній відстані один від одного. Такі зв'язки називають *водневими зв'язками*, *водневими містками* і позначають трьома крапками, чим підкреслюється, що зв'язок дуже слабкий. Сили притягання мають переважно електростатичний характер, оскільки зв'язок, наприклад O—H, полярний

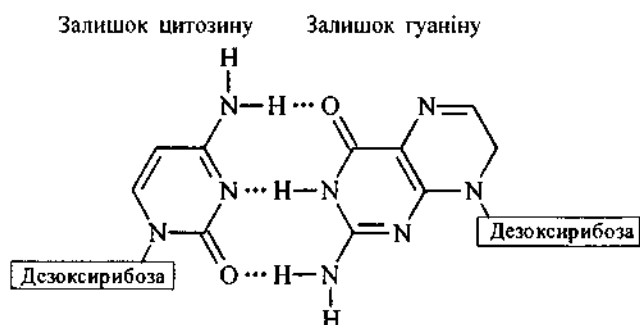
Якщо атом Гідрогену зв'язаний з електронегативним атомом, електронна хмара сильно зміщується до електронегативного атома, залишаючи відкритим ядро Гідрогену.



Позитивний заряд слабо екранованого ядра атома Гідрогену сильно притягується негативним зарядом електронегативного атома іншої молекули. Це притягання набагато слабкіше, ніж ковалентний зв'язок, який утримує атом Гідрогену біля першого електронегативного атома, однак воно набагато сильніше, ніж інші

дипольні взаємодії.

Рідини, молекули яких утримуються разом водневими зв'язками, називають *асоційованими рідинами*, їх аномально високі температури кипіння зумовлені більшою енергією, яка потрібна для розриву водневих зв'язків. Розчинність, наприклад нижчих спиртів, у воді зумовлена водневими зв'язками, які можуть існувати між молекулою спирту і молекулою води.



конфігурацію цієї складної молекули, що відповідає за генетичну інформацію.

Водневі зв'язки можуть бути й внутрішньомолекулярними. Вони відіграють важливу роль в органічній, біоорганічній 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