I. Строение молекулы метана.

 Молекулярная формула метана CH4.

 Так как атом углерода имеет большую электроотрицательность (2,5), чем водород (2,1), то в молекуле метана происходит незначительное смещение общих электронных пар в сторону атома углерода.

 Однако такая формула не отражает пространственного строения молекулы. Чтобы это показать, необходимо вспомнить о формулах электронных облаков и размещении электронов по энергетическим уровням и подуровням. Например, строение атома углерода изображают следующей схемой:

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  |  |  |  | 2P |  |  |
|  ) ) |  | 2S | ↑ | ↑ |  |  |
| С +6 2 4  | S | ↑↓ |  |  |  |  |
|  ) )  | ↑↓ |  |  |  |  | 1S2 2S2 2P2 |

Так как на втором энергетическом уровне р-подуровне имеется свободная орбиталь, то на нее может перейти один из 2S2 – электронов:

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  ) ) |  |  |  |  |  |  |
| С +6 2 4  |  |  | ↓ | ↓ | ↓ |  |
|  ) )  |  | ↓ |  |  |  |  |
|  S Sp | ↑↓ |  |  |  |  |  |

В результате все четыре наружных электрона второго энергетического уровня в атоме углерода окажутся неспаренными, и атом углерода в возбужденном состоянии становится четырехвалентным.

Чтобы понять, как происходит образование химических связей в молекуле метана перекрыванием электронных облаков и почему молекула метана имеет тетраэдрическое строение, нужно знать то, что эти облака после гибридизации распространяется в пространстве так, что их оси оказываются направленными к вершинам тетраэдры. При образовании молекул метана вершины этих гибридных облаков перекрываются с облаками электронов атомов водорода.

Так как в этом случае в гибридизации участвует один S-электрон и три p-электрона, то такой ее вид называется SP3- гибридизацией.

Химическая формула и строение молекул этилена.

Молекулярная формула этилена C2H4.

Если между двумя взаимно связанными атомами углерода разместить четыре атома водорода, то структурную формулу этилена следовало бы изобразить так:

 H H

 | |

 H – C – C – H

 | |

Однако свободных связей в молекуле не должно быть. Поэтому в структурной формуле этилена изображают двойную связь:

 H H

 | |

 H – C = C – H

Следовательно, в отличие от предельных углеводородов, в молекулах которых между атомами углерода имеется ординарная связь, в молекулах углеводородов ряда этилена между атомами углерода имеется одна двойная связь.

В молекуле этилена подвергаются гибридизации одно S- и два p – электронных облака атомов углерода. Таким образом каждый атом углерода имеет по три (всего шесть) гибридных электронных облака и по одному (всего два) негибридному p – облаку. Два из гибридных электронных облаков атомов углерода взаимно перекрываются и образуют между атомами углерода δ (сигма) – связь. Остальные четыре гибридных электронных облака атомов углерода перекрываются в той же плоскости с четыремя S – электронными облаками атомов водорода и также образуют четыре δ – связи. Негибридные два p-облака атомов углерода взаимно перекрываются в плоскости, которая расположена перпендикулярно плоскости δ – связи, т.е. образуется одна П-связь. Следовательно, в молекуле этилена между атомами имеется одна δ и одна П – связь. В углеродных соединениях П – связь значительно слабее, чем δ – связь. Под воздействием респектов П – связь легко разрывается.

Легко понять, что в молекулах предельных углеводов атомы углерода могут свободно вращаться вокруг δ – связи. Если же между атомами углерода существует не только δ – связь, но и П – связь, то такое вращение без разрыва последней невозможно.

II.

1.Изомерия цепи атомов углерода в различных органических соединениях

Впервые с этим видом изомерии мы встретились при изучении предельных углеводородов. Например, молеку­лярной формуле C5H12 соответствуют три вещества:

 CH3 – CH2 - CH2 - CH2 - CH3

 Пентан

|  |  |
| --- | --- |
|  |  CH3 |
|  |  | |
|  CH3 – CH – CH2 – CH3 |  CH3 – C - CH3 |
|  | |  | |
|  CH3 |  CH3 |
| 2-метилбутан | 2,2 диметилпропан |

Этот вид изомерии встречается не только у предельных углеводородов, но и у других классов органических соеди­нений. Так, например, в зависимости от строения углерод­ной цепи одной и той же молекулярной формуле С4Н90Н соответствуют два спирта:

|  |  |
| --- | --- |
|  |  CH3 |
|  4 3 2 1 |  3 2| 1  |
|  CH3 - CH2 - CH2 - CH2 - ОH |  CH3 - CH – CH2 - ОH |
| 1-бутанол | 2-метил-1-пропанол |

Другой пример. Одной и той же молекулярной формуле C4H9O2в зависимости от строения углеродной цепи соот­ветствуют две аминокислоты:

|  |  |
| --- | --- |
|  O |  CH3 O |
|  4 3 2 1// |  3 2| 1//  |
|  CH3 – CH2 – CH – C |  CH3 – C – C |
|  | |  | \ |
|  NH2 |  NH2 OH |
| 2-аминобутановая кислота | 2-амино-2-метил-пропановая кислота |

2. Изомерия положения двойной или тройной связи в молекуле

С этим видом изомерии мы встретились при изучении непредельных углеводородов. Так, например, молекулярной формуле C4H6 в зависимости от места расположения трой­ной связи соответствуют два вещества:

CH3 – CH2 – C ≡ CH CH3 – C ≡ С - CH3

1- бутин 2-бутин

Другой пример. Одной и той же молекулярной формуле С4Н602 в зависимости от места двойной связи соответствуют две непредельные карбоновые кислоты:

|  |  |
| --- | --- |
|  O |  O |
|  // |  // |
|  CH2 = CH – CH2 - C |  CH3 - CH = CH - C |
|  \ |  \ |
|  ОН |  ОН |
| Винилуксусная кислота | Кротоновая кислота |

3. Изомерия положения функциональной группы или отдельных атомов в молекуле.

С этим видом изомерии мы ознакомились при изучении спиртов, аминокислот, а также галогенопроизводных угле­водородов. Рассмотрим несколько примеров.

Молекулярной формуле С3Н7ОН в зависимости от *поло­жения гид роке ильной группы в молекуле соответствуют два вещества:*

|  |  |
| --- | --- |
|  | CH3 - CH – CH3 |
| CH3 - CH2 - CH2 - ОH |  | |
|  |  ОH |
| 1-пропанол | 2-пропанол |

Молекулярной формуле С3Н7О2N *в зависимости от по­ложения аминогруппы —NH2 в молекуле соответствуют два вещества:*

|  |  |
| --- | --- |
|  O |  O |
|  3 2 // |  // |
|  NH2 - CH2 – CH2 - C |  CH3 - CH – C |
|  \ |  \ |
|  ОН |  ОН |
| 3-аминопропановая кислота | 2-аминопропановая кислота |

Молекулярной формуле С3Н7Сl *в зависимости от поло­жения атома хлора в молекуле тоже соответствуют два вещества:*

CH3 – CH2 – CH2 - Cl CH3 – CНCl - CH3

1-хлорпропан 2-хлорпропан

4. Пространственная, или стереоизомерия. Этот вид изомерии встречается у непредельных углеводо­родов, в составе которых имеются разные атомы или группы атомов, способные занимать различные положения в про­странстве. Например, олеиновая кислота С17Н33СООН су­ществует в двух изомерных формах:

|  |  |
| --- | --- |
|  Н Н |  CH3 – (CH2)*7*  Н |
|  \ / |  \ /  |
| С = С | С = С |
|  / \ |  / \ |
|  CH3 – (CH2)*7* (CH2)*7* - СООН |  Н (CH2)*7* - СООН |
| Цис-изомер | транс-изомер |

Этим же видом изометрии обусловлена стереорегулярность и стереонерегулярность различных полимеров. Характерным примером регулярного строения является дивиниловый каучук

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  |  H H |  |  |
|  |  \ / |  |  |
|  |  C = C |  |  |
|  |  / \ |  |  |
|  |  -CH2 CH2- |  | n |

А примером нерегулярного строения-бутадиеновый каучук

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  |  H CH2- |  |  |
|  |  \ / |  |  |
|  |  C = C |  |  |
|  |  / \ |  |  |
|  |  -CH2 H |  | n |

которые существенно отличаются по свойствам.

5. Изомерия, характерная для органиче­ских соединений, в молекулах которых имеет­ся бензольное кольцо.

Этот вид изомерии возможен при наличии двух замести­телей в бензольном кольце. В зависимости от расположения заместителей в бензольном кольце различают *орто-, мета-* и *пара-изомерию.* Так, например, если в бензольном кольце имеется два заместителя — радикал метил и гидроксильная группа, то такое вещество называется *крезолом.* И в зави­симости от расположения этих групп в бензольном кольце существует три различных вещества:

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  C-CH3 HC C-OH HC CH CH |  C-CH3 HC CH HC C-OH CH |  C-CH3 HC CH HC CH C-OH |
| о-крезол | м-крезол | n-крезол |

Следует учесть, что многие соединения, имеющие одну и ту же молекулярную формулу, могут отличаться между собой различными видами изомерии, например:

|  |  |
| --- | --- |
|  CH3 O |  O |
|  | // |  //  |
|  CH3 – C – C |  NH2 – CH2 – CН – C |
|  | \ |  | \ |
|  NH2  OH |  CH3 OH |
| 2-амино-2метилпропановая кислота | 3-амино-2-метилпропановая кислота |

|  |
| --- |
| CH3 – CH2 – CH – CООН |
|  | |
|  NH2 |
| 2-аминобутановая кислота |

Эти изомерные вещества отличаются одновременно изометрией углеродной цепи и изометрией положения функциональной группы – NH2.

III. Например, из молекулы этанола натрий вытесняет только один атом водорода. Следовательно, этот атом водорода более подвижен.

Отсюда можно вывести структурную формулу этанола:

 H H

 | |

 H – C – C – H

 | |

 H H

Наоборот, зная структурную формулу этанола, можно предвидеть, что натрий будет вытеснять только один атом водорода, который связан с атомом кислорода.

Изучая свойства глюкозы, мы убедились, что в ее молекуле пять групп – он и одна альдегидная группа. Наоборот, зная структурную формулу глюкозы, можно предвидеть, что глюкоза будет проявлять свойства альдегидов и спиртов.

IV. Химические свойства фенола обусловлены наличием в его молекуле гидроксильной группы и бензального ядра, которые взаимно влияют друг на друга. Наличие гидроксильной группы предопределяет сходство фенола со спиртами:

1. Сходство, сходное со свойствами спиртов:

2C6H5OH + 2 Na → 2C6H5ONa + H2 ↑

1. Свойство, отличающееся от свойств спиртов:

C6H5OH + NaOH → C6H5ONa + H2O

1. Реакция бромирования

 C-OH C-OH

HC CH BrC CBH

 + 3Br2 → +3HBr

HC CH HC CH

 CH CB

1. Реакция нитрования

 C-OH C-OH

HC CH O2N-HC C-NO2

 + 3HONO2→ +H2O

HC CH HC CH

 CH C-NO2

Влияние бензольного ядра на гидроксильную группу обуславливает большую подвижность ее водородного атома. Поэтому фенол, в отличие от спиртов, реагирует со щелочами, т.е. обладает свойствами слабых кислот. Его иногда называют карболовой кислотой. Это объясняется тем, что бензольное ядро оттягивает к себе электроны кислородного атома гидроксильной группы. Чтобы компенсировать это, атом кислорода сильнее притягивает к себе электронную плотность от атома водорода. Вследствие этого кавалентная связь между атомами кислорода и водорода становится более полярной, а атом водорода – более подвижным. Гидроксильная группа в свою очередь придает атомам водорода большую подвижность в положении 2, 4, 6. Это один из многих примеров, подтверждающих тезис теории А.М. Бутлерова о взаимном влиянии атомов в молекулах.

Химические свойства анилина обусловлены наличием в его молекуле аминогруппы - NH2 и бензольного ядра. Анилин более слабое основание. Чтобы ответить на этот вопрос, нужно вспомнить о взаимном влиянии атомов и атомных групп в молекулах. Как и в молекулах фенола (об этом говорилось раньше) бензольное ядро несколько оттягивает свободную электронную пару от атома азота аминогруппы. Вследствие этого электронная плотность на атоме азота в молекуле анилина уменьшается и он слабее притягивает к себе протоны, т.е. основные свойства анилина ослабляются. Важнейшие свойства анилина:

1. Реагирует с кислотами с образованием солей:

C6H5 – NH2 + HCl → C6H5 NH3 Cl

1. Образовавшиеся соли реагируют со щелочами и снова выделяются анилин:

C6H5 – NH3 Cl+ NaOH → C6H5 NH2 + Na Cl + H2O

1. Энергично участвует в реакциях замещения, например реагирует с бромной водой с образованием 2, 4, 6 – триброманилина:

 NH2 NH2

 | |

 C C

HC CH BrC CBr

 + 3Br2 → +3HBr

HC CH HC CH

 CH CBr

Взаимное влияние атомов в молекулах галогенопроизводных углеводород.

Самое характерное химическое свойство предельных углеводородов – реакции замещения. Примером такой реакции является взаимодействие предельных углеводородов с галогенами. Аналогично с галогенами реагируют и другие предельные углеводороды:

CH3-CH3+Cl2 → CH3-CH2-Cl+HCl

Галогенопроизводные углеводороды обладают некоторыми особенностями. Согласно теории А.М. Бутлерова, это объясняется взаимным влиянием атомов и атомных групп в химических соединениях. С точки зрения современных представлений об электронных облаках и их взаимном перекрывании, с учетом электроотрицательности химических элементов взаимное влияние атомов и атомных групп, например в метилхиориде, объясняется так. У атомов хлора электроотрицательность больше, чем у атомов углерода. Поэтому электронная плотность связи смещена от атома углерода в сторону атома хлора. Вследствие этого атом хлора приобретает частичный отрицательный заряд, а атом углерода – частичный положительный заряд. Приобретаемые частичные заряды обозначаются δ+ и δ- :

|  |  |
| --- | --- |
| H |  H |
|  \ δ+ δ-  |  ↓ |
| H- C → Cl или | H → C → Cl |
|  / |  ↑ |
| H |  H |

Влияние атома хлора распространяется не только на атом углерода, но и на атомы водорода. Из-за этого электронная плотность атомов водорода смещается в сторону атома углерода и химические связи между атомами водорода и углерода становится более полярными. В результате атомы водорода в молекуле метилхлорида оказываются менее прочно связанными с атомом углерода и легче замещаются на хлор, чем первый атом водорода в молекуле метана. Из-за смещения электронных плотностей от атома водорода к атому углерода значение положительного заряда последнего уменьшается. Поэтому ковалентная связь между атомами углерода и хлора становится менее полярной и более прочной.

С точки зрения ионного механизма сущность правила В.В. Марковникова при взаимодействии пропилена с бромоводородом объясняется следующим образом: в молекуле пропилена в результате сдвига электронной плотности второй атом углерода, который связан с метилрадикалом заряжен более положительно, чем первый.

Значение электроотрицательности у атомов углерода больше, чем у атомов водорода. Поэтому третий атом углерода метильной группы в результате сдвига электронной плотности от трех атомов водорода приобретает относительно больший отрицательный заряд, чем другие атомы углерода. Этот избыточный отрицательный заряд в свою очередь смещает подвижные П-электронные облака от второго к первому атому углерода. В результате такого сдвига первый атом углерода приобретает больший отрицательный заряд, а второй становится более положительным. В результате атом водорода (+) присоединяется к атому углерода (-), а галоген (-) – к атому углерода (+).

Бензол очень стоек к окислению. В отличие от него ароматические углеводороды с боковыми цепями окисляются относительно легко.

1. При действии энергичных окислителей (K Mn O4) на гомолоне бензола окислению подвергаются только боковые цепи. Если, например, в пробирку налить 2-3 мл толуола, затем добавить к нему раствор перманганата калия и нагреть, то можно заметить, что фиолетовая окраска раствора постепенно обесцвечивается. Это происходит потому, что по действием перманганата калия метильная группа толуола окисляется и превращается в группу

|  |
| --- |
|  O |
|  // |
|  - C |
|  \ |
|  OH |

|  |
| --- |
|  O |
|  // |
| C6H5-CH3+3O → C6H5-C + H2O |
|  \ |
|  OH |

Известно, что метан и другие предельные углеводороды весьма устойчивы к действию окислителей. Однако метильная группа в молекуле толуола окисляется сравнительно легко. Это объясняется влиянием бензольного кольца. Из приведенных примеров реакций замещения и окисления следует, что не только метильная группа влияет на бензольное кольцо, но и бензольное кольцо влияет на метильную группу, т.е. их влияние зависимо.