



әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық Университеті Химия және химиялық технология факультеті

**Органикалық химиядағы байланыс
түрлері. Органикалық
реакциялардағы аралық бөлшектер.
Қышқылдар мен негіздер.**

**Дәріскер: х.ғ.к., доцент
Дюсебаева Мөлдір Әкімжанқызы**

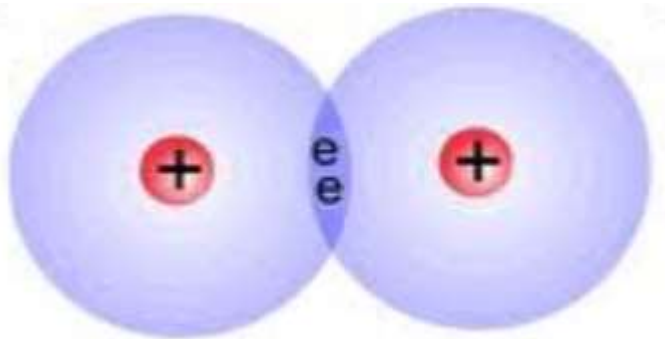
Химиялық байланыс - электрондар мен ядролардың өзара әрекеттесуінің жиынтығы, атомдардың молекулаға бірігуіне әкеледі.

Химиялық байланыс, негізінен, иондық және коваленттік болып бөлінеді. Органикалық қосылыстарға коваленттік байланыс тән. Бұл байланыс электртерістіктері бірдей немесе электртерістіктерінің айырмалары аз атомдардың арасында түзілетін байланыс.

Атомдар арасында химиялық байланыс түзілген кезде электрон орбитальдары неғұрлым көбірек қаптасып, түзілген электрон бұлты неғұрлым тығыз болса, байланыс соғұрлым берік болады.

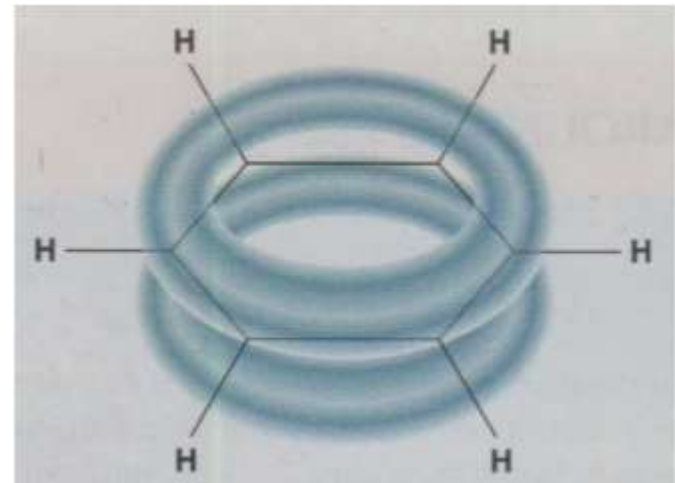
Коваленттік байланыс

Коваленттік дара байланыс



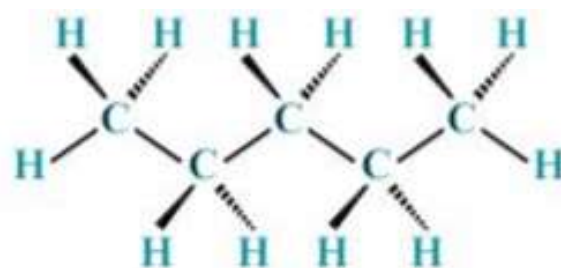
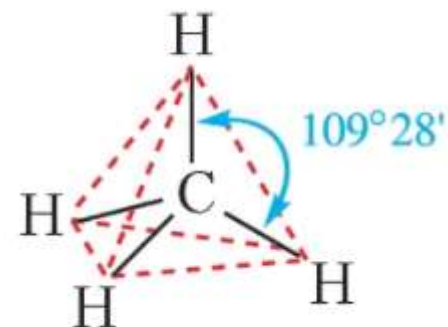
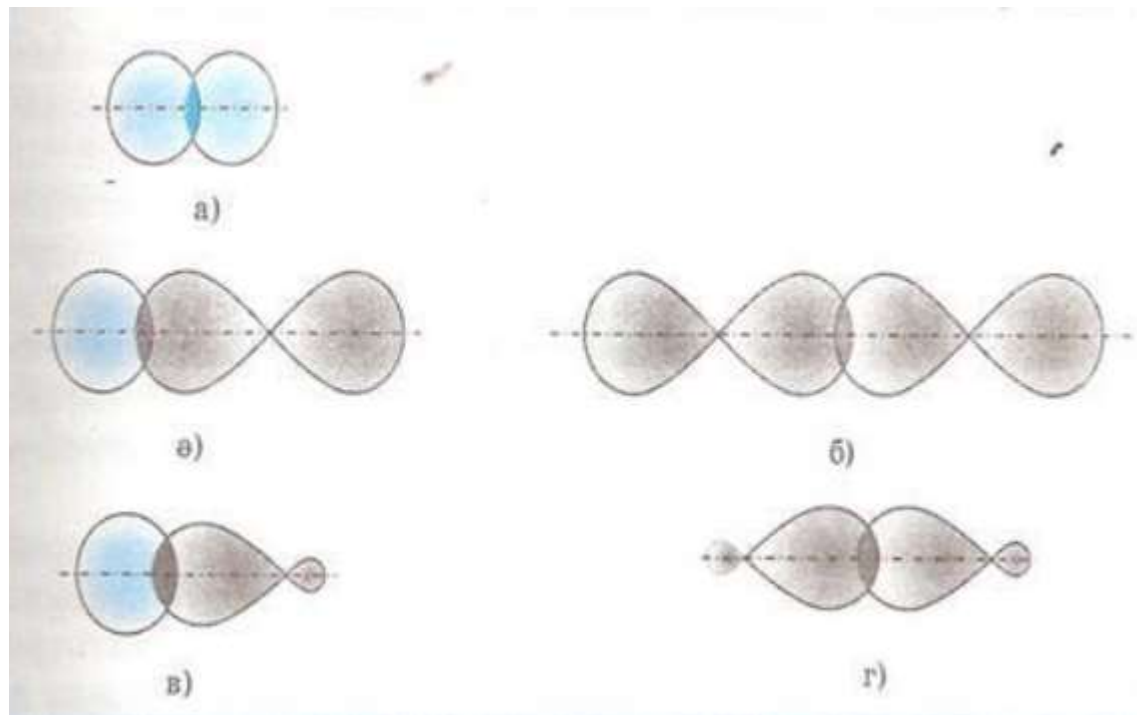
Химиялық байланыс бір электрондық жұбы арқылы пайда болса, онда **дара** (жай) байланыс түзіледі.

Коваленттік еселі байланыс

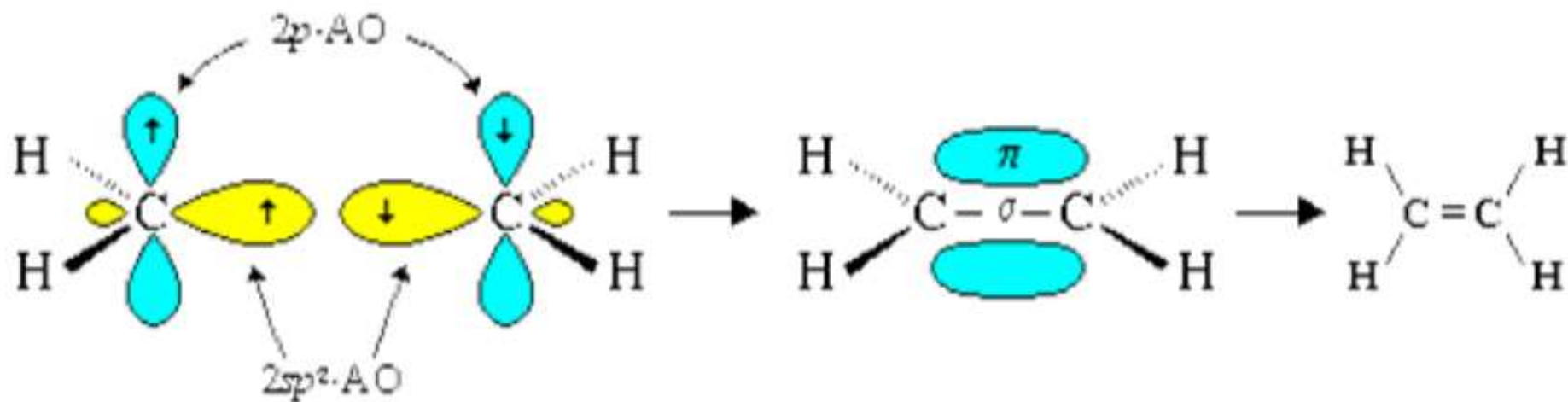
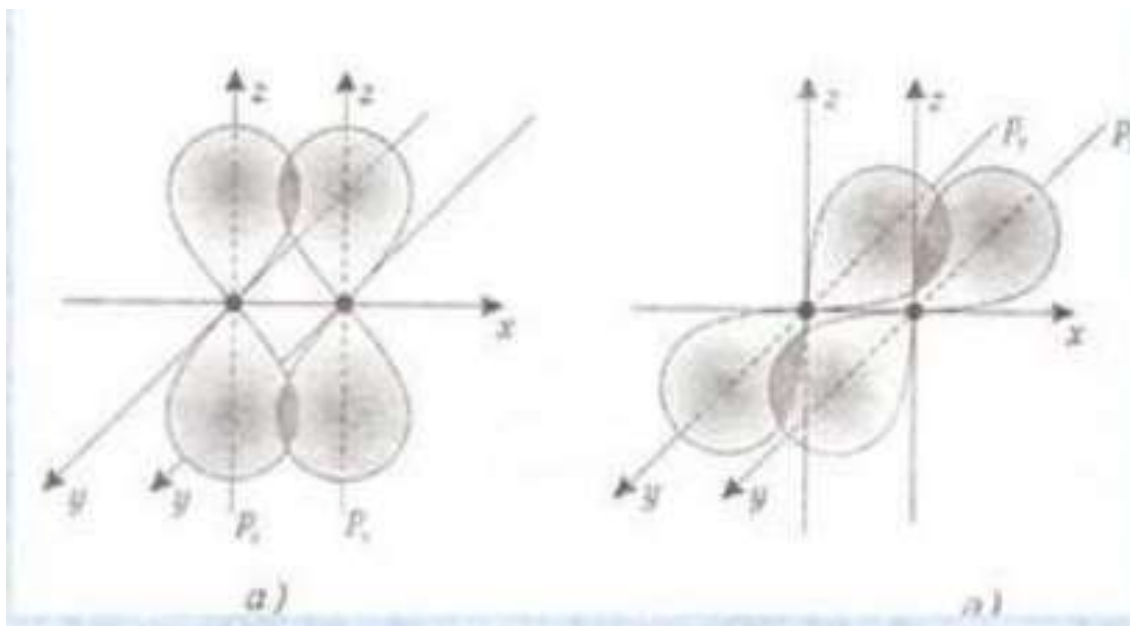


Егер химиялық байланыс екі немесе үш жұп электрондар арқылы түзілетін болса, онда **еселі** байланыстар түзіледі.

Коваленттік дара байланыс



Коваленттік еселі байланыс



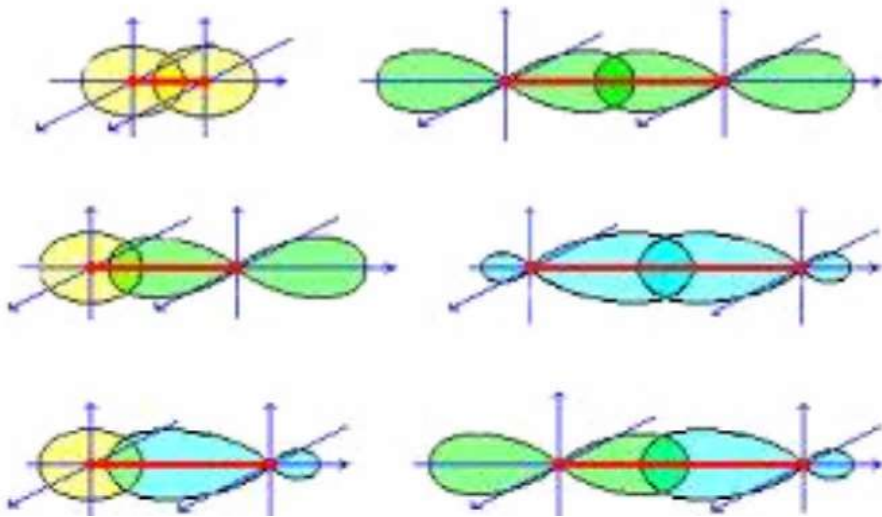
Коваленттік байланыстың сипаттамасы

- 1) Байланыс ұзындығы - байланысқан атомдар центрлері арасындағы қашықтық;
- 2) Валенттілік бұрышы - ортақ атомы бар екі байланыс арасындағы бұрыш;
- 3) Коваленттік радиус - атомдар арасындағы коваленттік байланыстың ұзындығының жартысы;
- 4) Байланыс энергиясы - химиялық байланыс алынған кезінде бөлінетін және оның беріктігін сипаттайтын энергия (200-1000 кДж / моль);
- 5) Диссоциация энергиясы - молекуладағы жеке байланыстың гомолитикалық бөлінуіне қажетті энергия (екі атомды молекулалар үшін байланыс энергиясына тең)

Коваленттік байланыстың қасиеттері

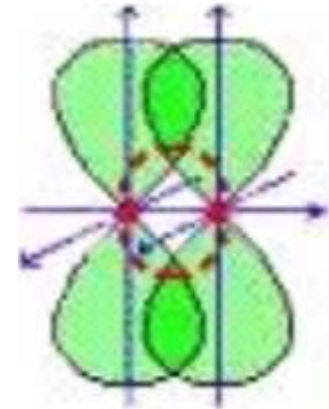
Бағытталуы - байланыс атомдардың жалқы электронды орбитальдарының (бұлттарының) максималды қабысу нәтижесінде түзіледі

σ-СВЯЗЬ



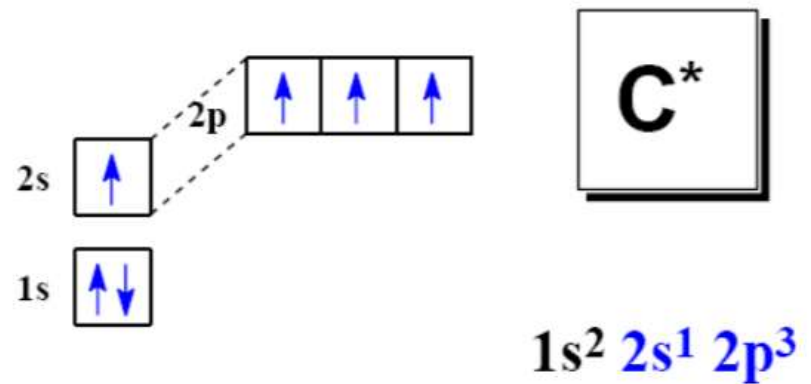
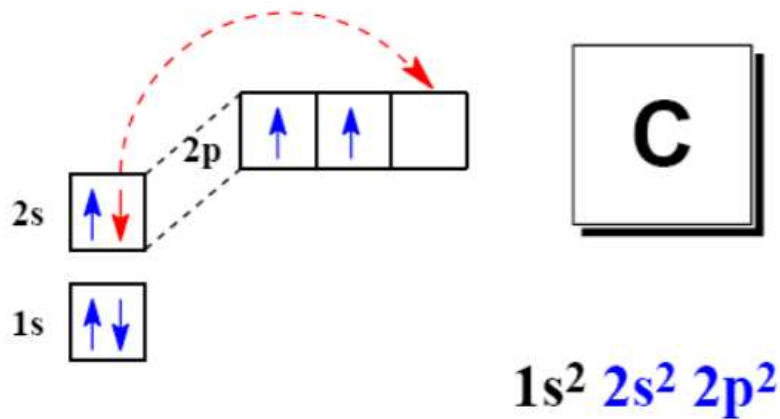
σ-Байланыс- атом орбитальдарының тура ось бойында қабысу арқылы түзілген байланыс.

π-СВЯЗЬ

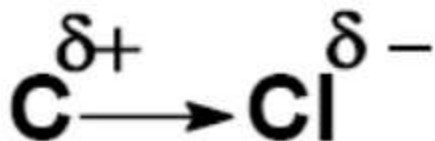


π-Байланыс- гибридтелмеген p-орбитальдардың жазықтықтың бетінде және астында бүйірлей қабысу арқылы түзілген байланыс.

Қанықтыру - атомдардың шектеулі коваленттік байланыс түзу қабілеті

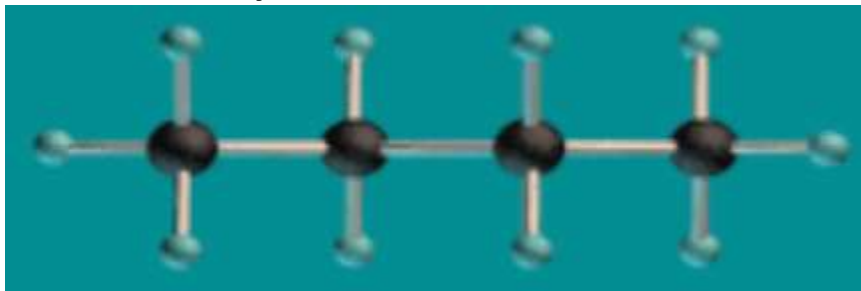


Полярлық - электрон тығыздығының біркелкі емес таралуының нәтижесі

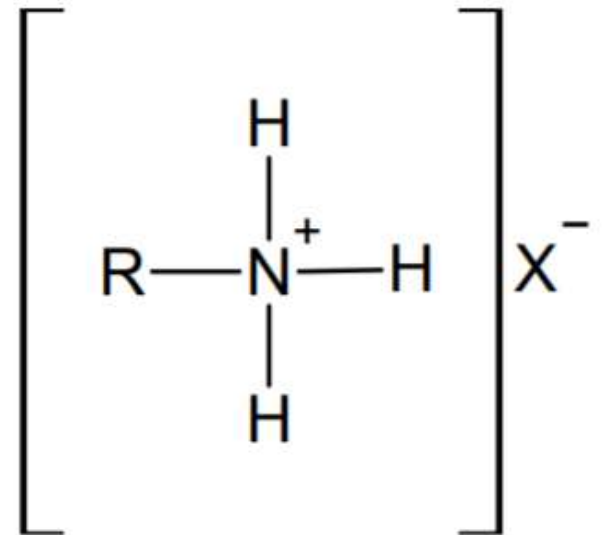
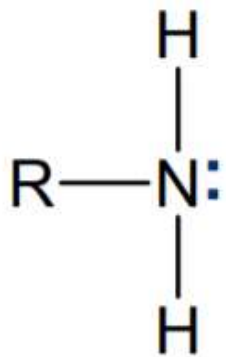


σ - және π -байланыстарының сипаттамалық ерекшеліктері

σ - байланысы π -байланысқа қарағанда мықты;
 σ -байланыс бойымен – молекула атомдардың ішінде айналуы мүмкін, мысалы Бутан молекуласындағы σ -байланыстар бойымен айналуы:



Коваленттік байланыс түзудің донор-акцепторлық механизмі



первичный амин

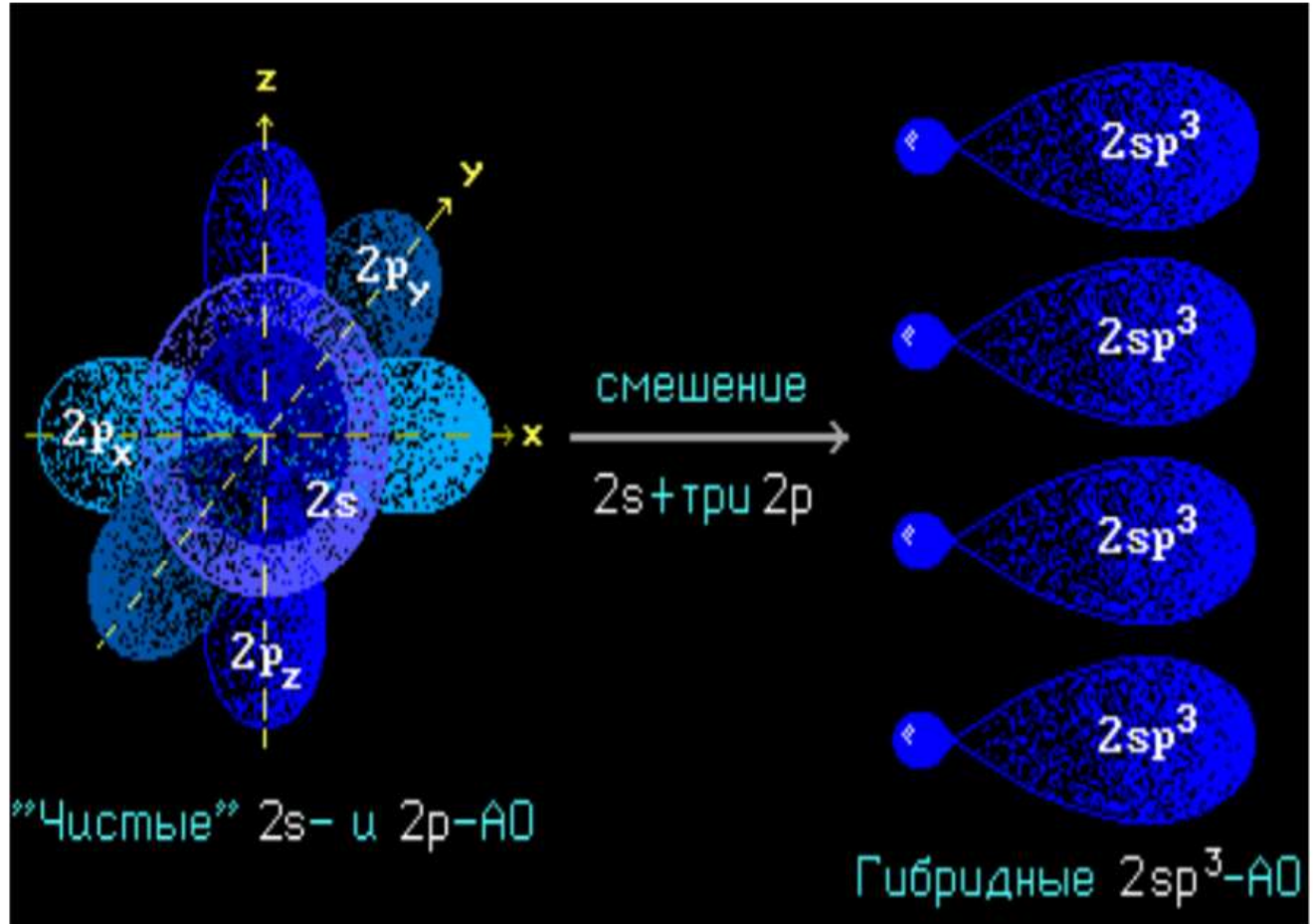
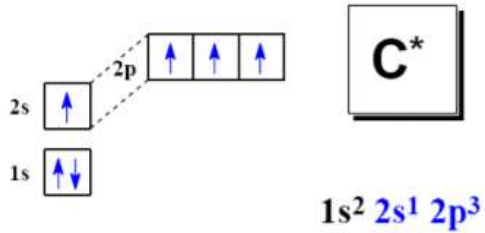
соль алкиламмония

Атомдық орбитальдардың гибридтенуі

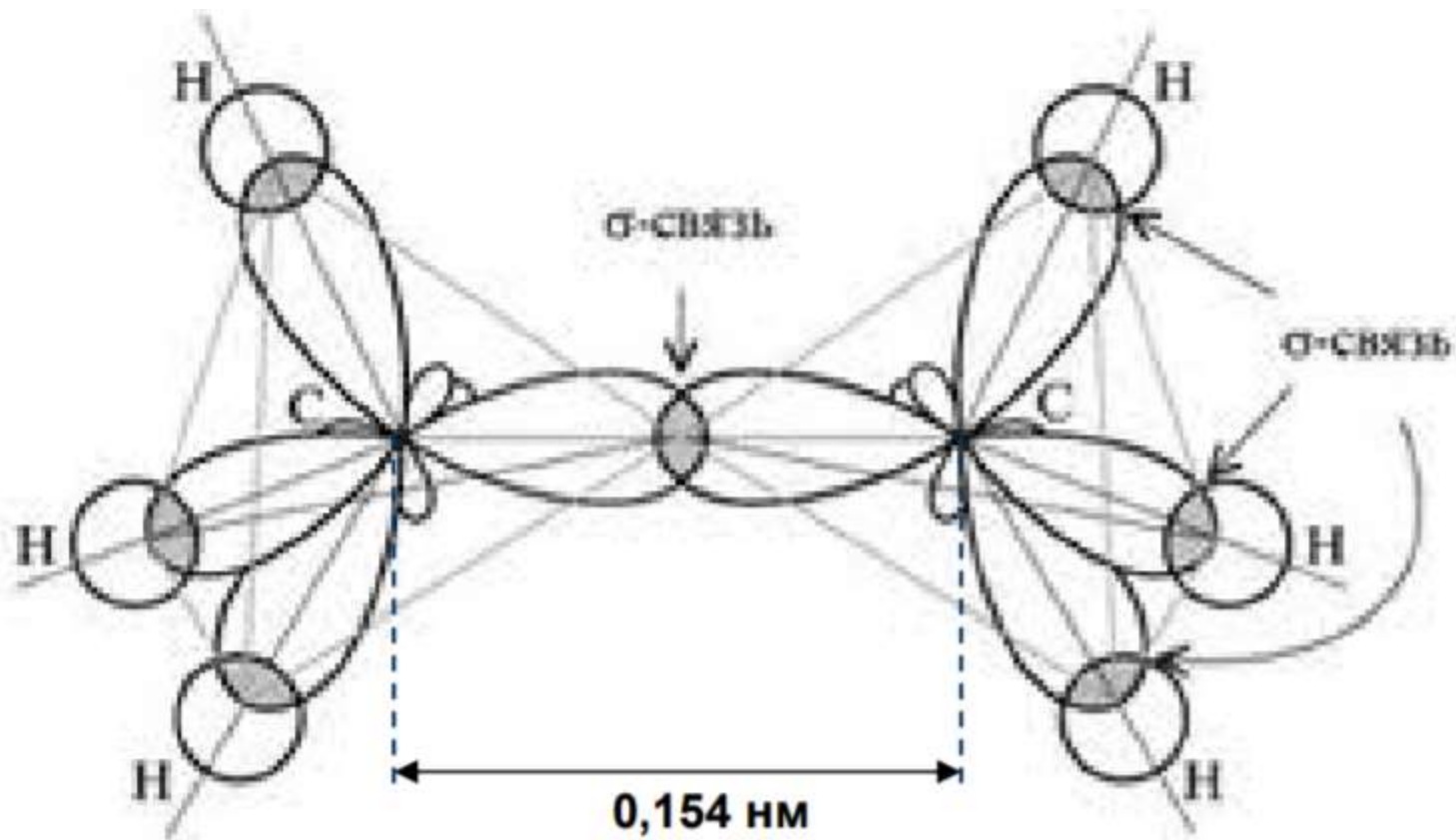
Атомдық орбитальдардың гибриденуі - орбитальдардың тиімдірек қабысу жету үшін ковалентті байланыс пайда болған кезде атомды орбитальдарының пішіні мен энергиясын өзгерту.

Атомдық орбитальдарды гибридену тек химиялық байланыс түзетін атомдар үшін мүмкін (бос атомдар үшін емес)!

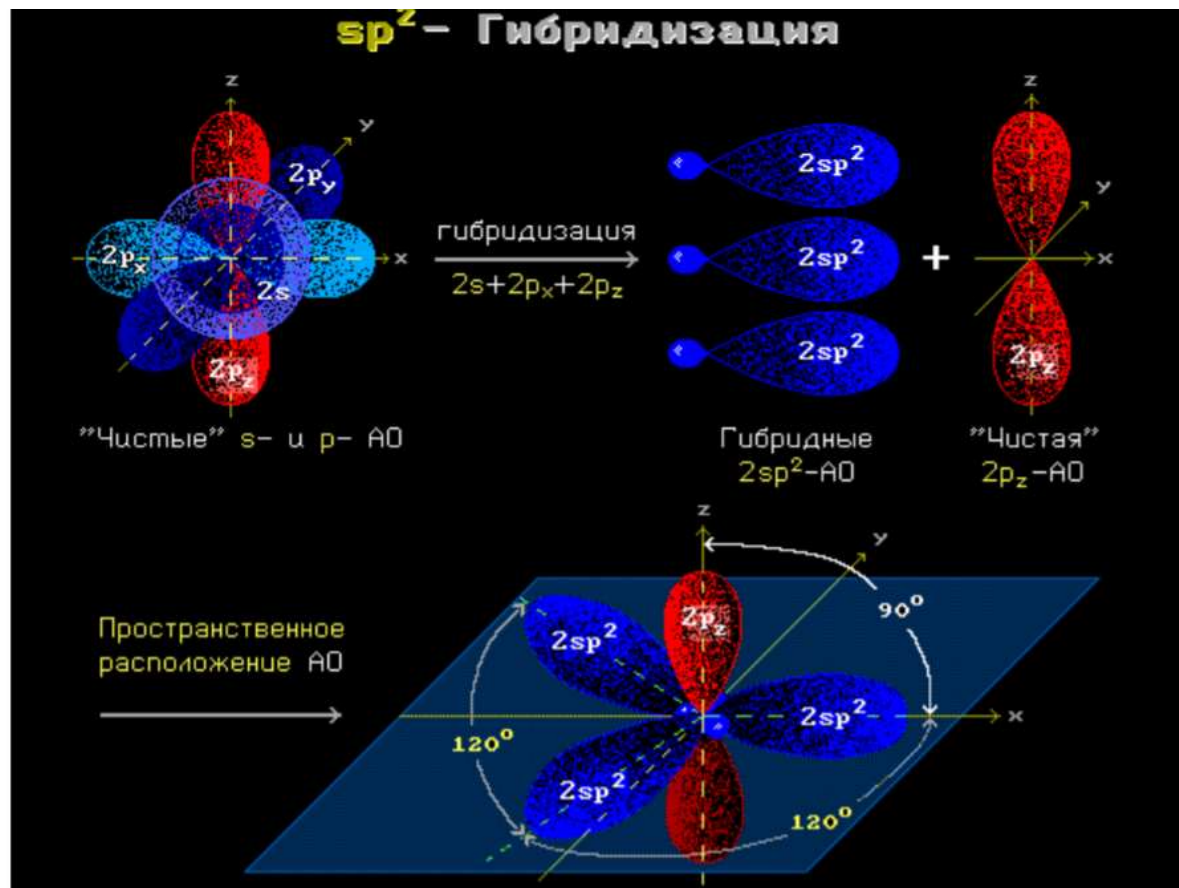
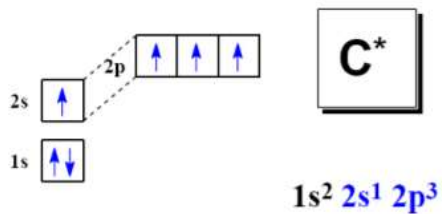
sp³-гибридтенуі



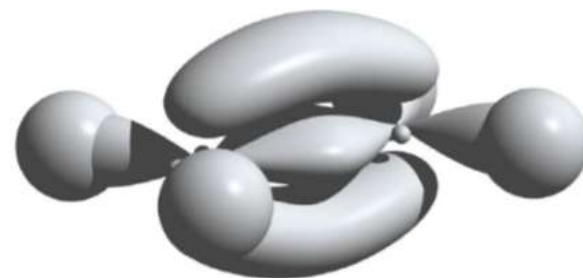
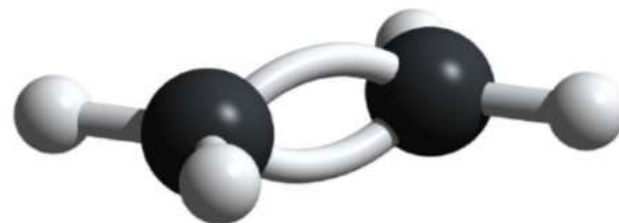
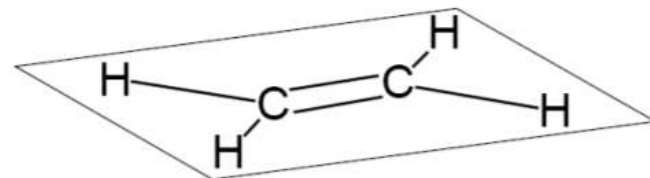
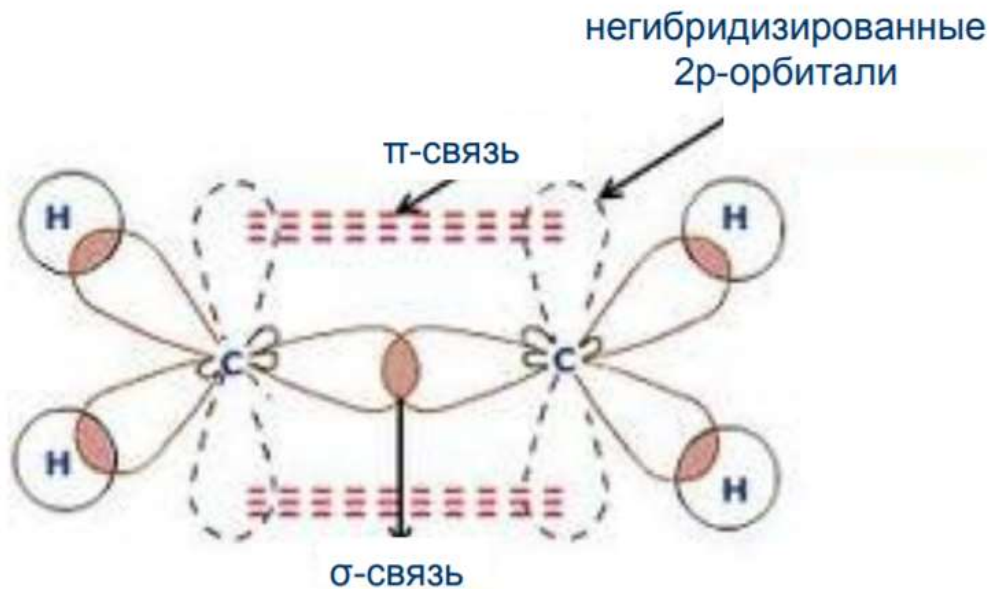
Этан C_2H_6 молекуласының құрылысы



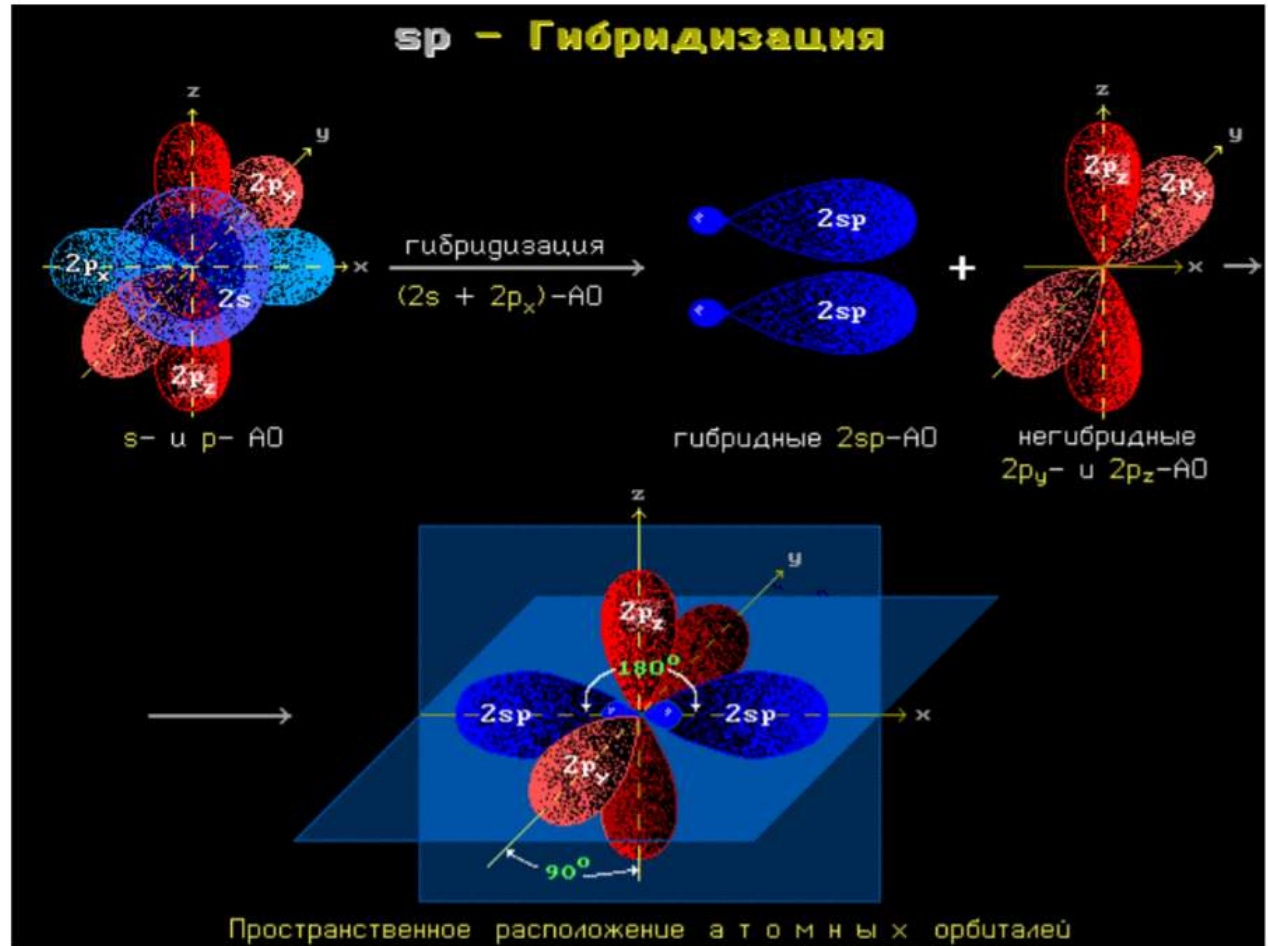
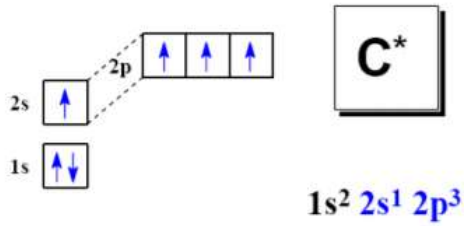
sp²-гибридтенуі



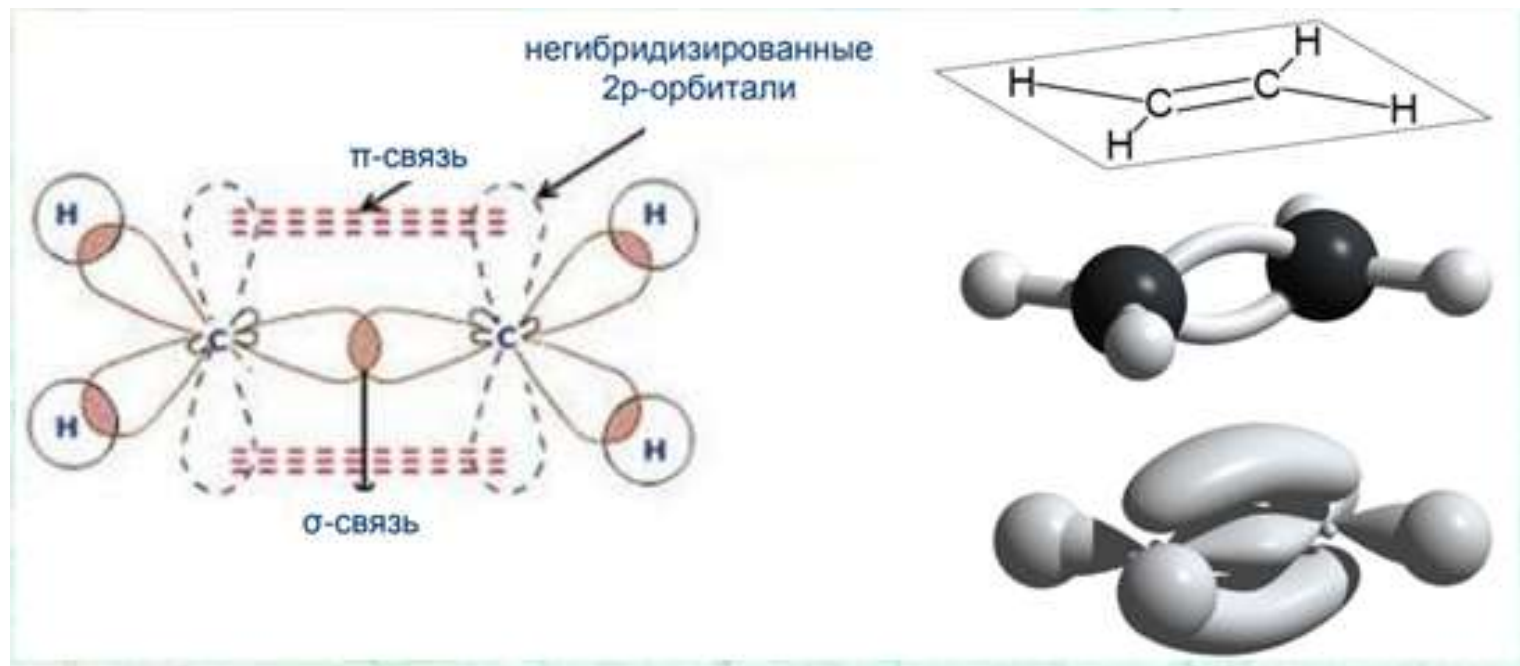
Этилен C_2H_4 молекуласының құрылысы



sp-гибридизация



Ацетилен C_2H_2 молекуласының құрылысы



Кейбір коваленттік байланыстардың сипаттамасы

Связь	Гибридизация атома С	Энергия, кДж/моль	Длина, нм	Дипольный момент, D
C–C	sp^3	348	0.154	0
C=C	sp^2	626	0.134	0
C≡C	sp	814	0.120	0
C–H	sp^3	414	0.110	0.30
C–H	sp^2	435	0.107	0.40
C–O	sp^3	344	0.143	0.86
C=O	sp^2	708	0.121	2.40
C–N	sp^3	293	0.147	0.45
C=N	sp^2	598	0.128	1.40
C–F	sp^3	451	0.140	1.39
C–Cl	sp^3	331	0.176	1.47

Байланыс неғұрлым ұзын болса, соғұрлым оның энергиясы аз болады (яғни байланыс әлсіз)

Электронды әсер

- Индуктивті әсер (I-әсер)
- Мезомерлі әсер (қосарлану әсер, M - әсер)

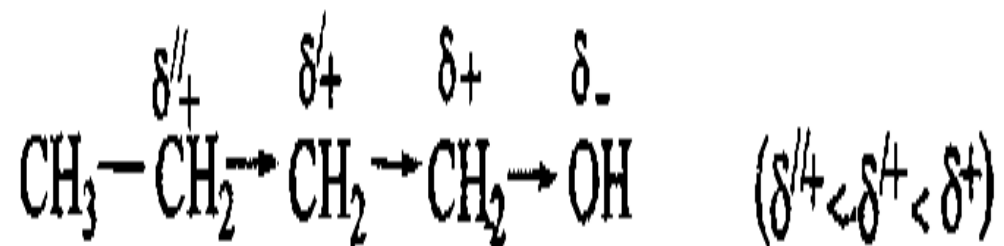
Индуктивті әсер

Индуктивті әсер (I-әсер)- орынбасарлардың электрондық әсерінің σ -байланыс бойында таралуы.

Себеп: σ -байланысты құрайтын атомдардың әр түрлі электрлік қасиеттері болады



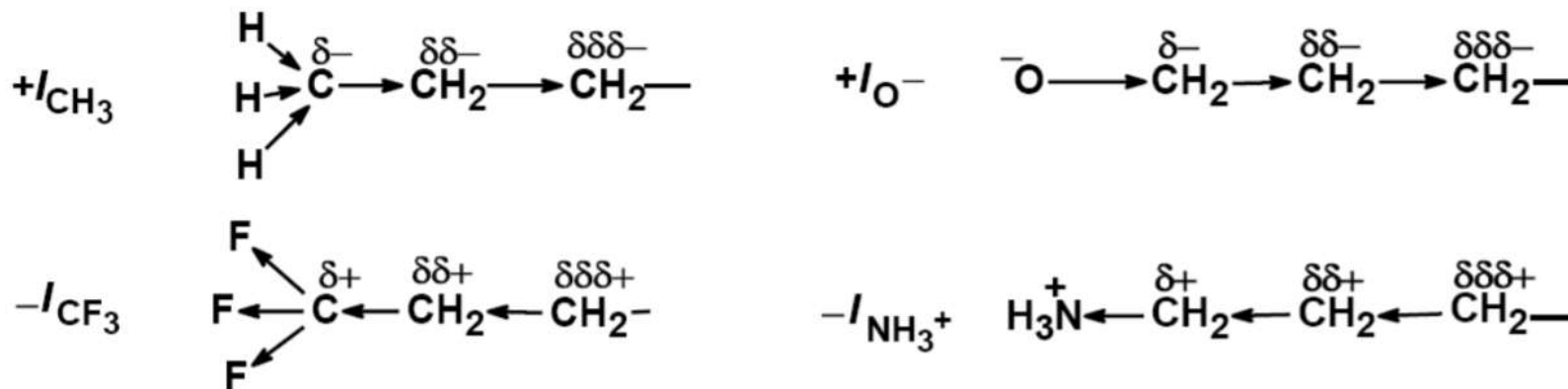
Индуктивті әсер σ -байланыс бойында біртіндеп сөнеді.



Молекула орталығының электрон бұлтын кемітетін орынбасарлар *электроноакцепторлы* (-1- эффект), ал молекула орталығының электрон бұлтын арттыратын орынбасарлар *электронодонорлы* (+1- эффект) деп аталады

- I, + I орынбасарлар

$$I_{\text{H}} = 0$$



- $+I$ -эффект: CH_3 и др. алкилы, Li, Na, Mg, $-\text{O}^-$.
- $-I$ -эффект: Hal, OH, H_2O^+ , NH_2 , NH_3^+ , NO_2 , $\text{C}\equiv\text{N}$, $\text{C}(\text{O})\text{H}$, $\text{C}(\text{O})\text{R}$, COOH , COOR , SO_3H .

Алкилді топтардың индуктивті әсері

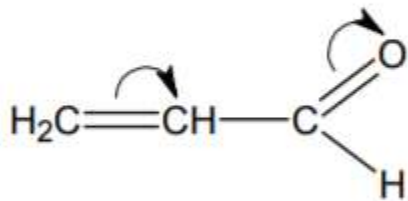
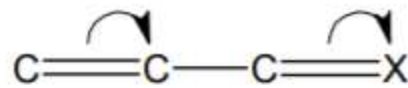
Алкилді топтар + I эффектісін тармақталған сайын соғұрлым күшті болады



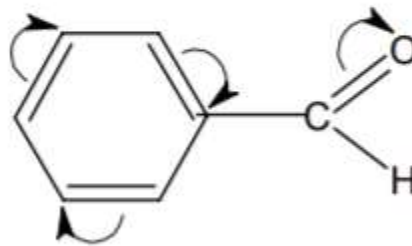
→
+I өседі

Мезомерлі әсер (қосарлану әсер, М - әсер)

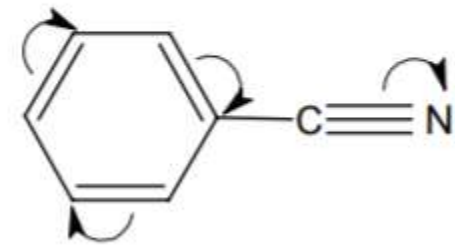
- Қос байланыс бойынша
- М – әсер:



пропеналь

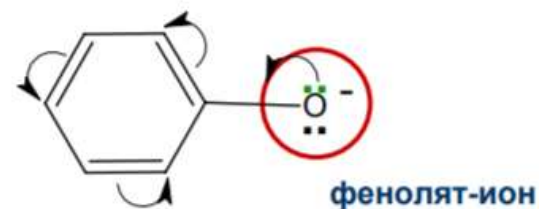
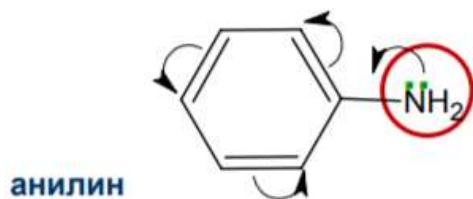
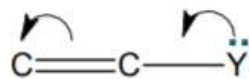


бензойная кислота

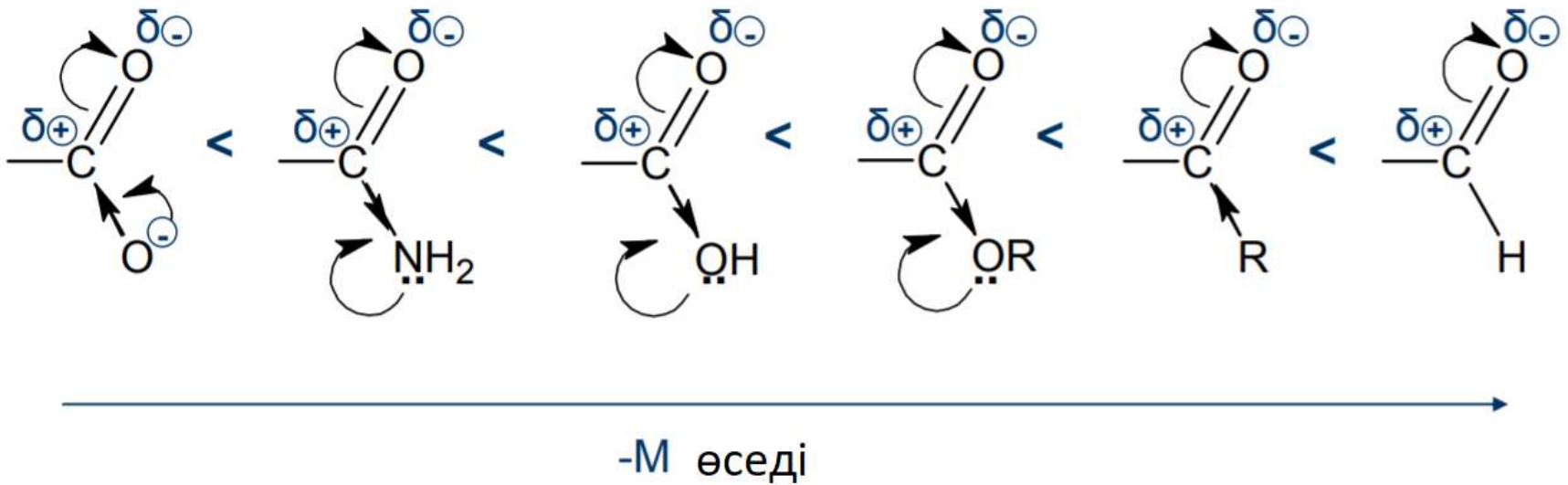


бензонитрил

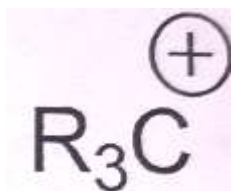
- М – әсер:
- электрон жұбы;
- Теріс заряд



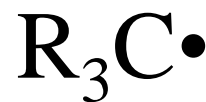
- М әсер - ішкі қосарлануы кішію болған сайын орынбасарлардың әсері күшті болады



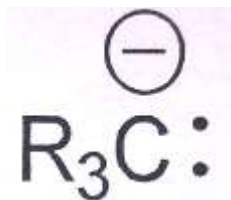
Орагникалық реакциялардағы аралық бөлшектер



карбокатион



бос радикал



карбоанион

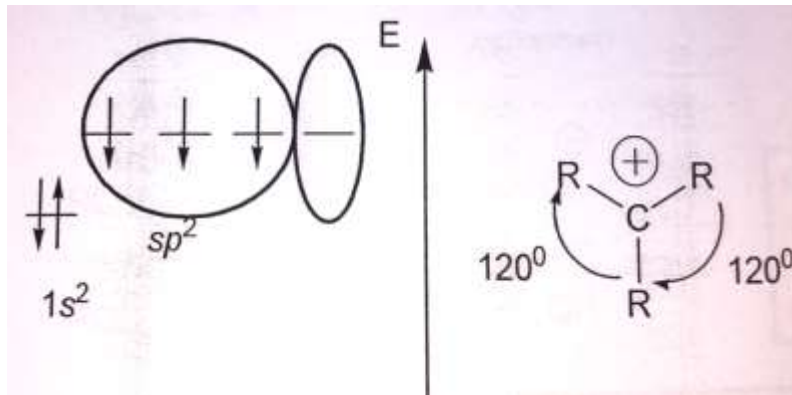


карбен

Карбокатиондар

Карбокатиондар немесе карбенді иондар интермедиаттар болып, көміртек атомы үш ковалентті байланыс пен оң зарядқа R_3C^+ ие болады.

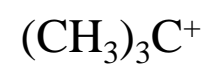
Карбокатионның атауы өзіне сәйкес келуші алкил радикалымен байланысты:



метил катион



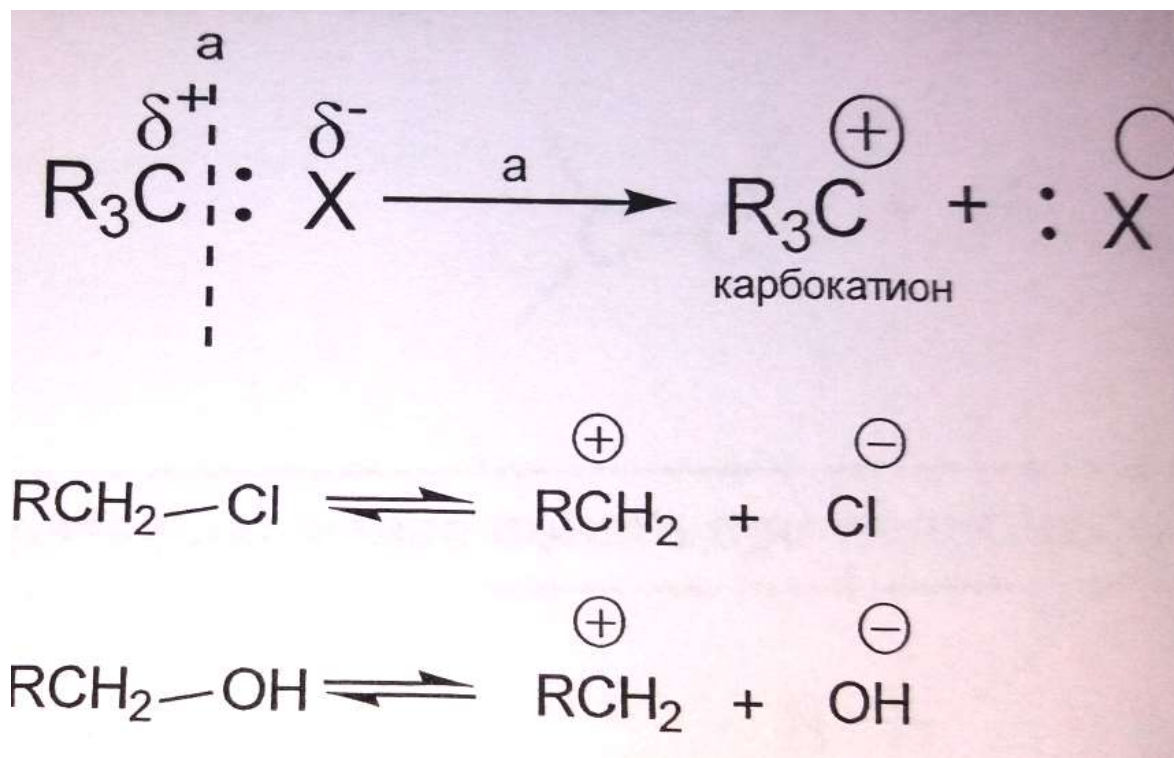
этил катион



үш-бутил катион

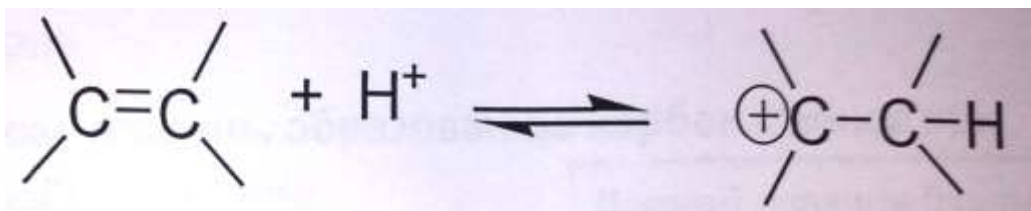
Карбокатиондардың түзілуі

- А. Диссоциация (гетеролиттік байланыстардың шағылысуы)



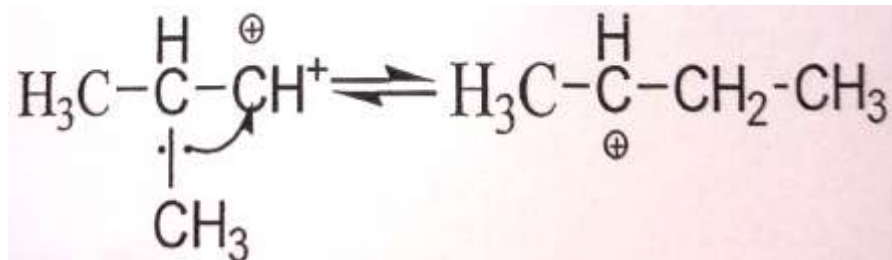
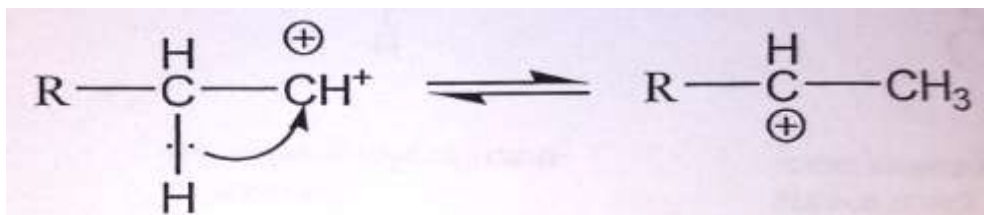
Карбокатиондардың түзілуі

Қос байланысқа протонның H^+ қосылуы

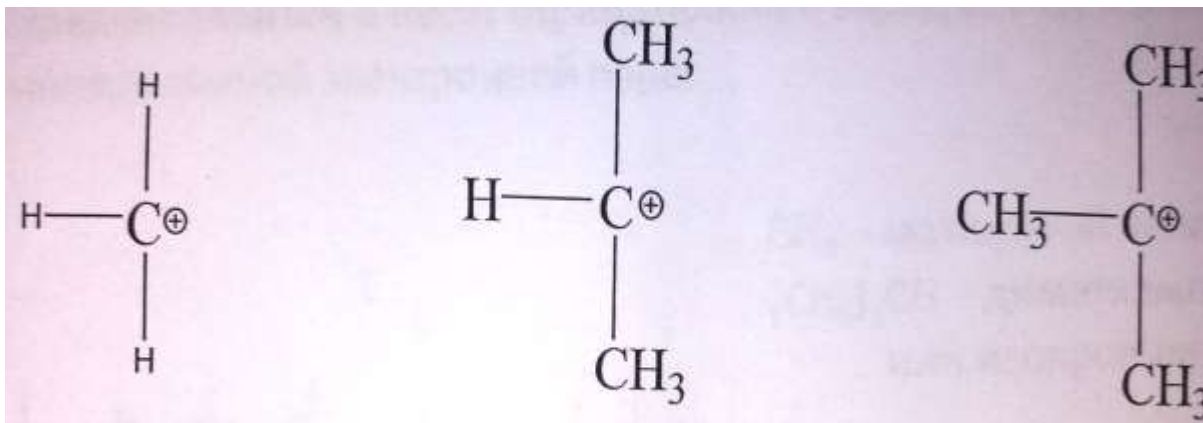


Карбокатиондарға айналуы

карбокатиондардың қайтатоптасуы



Карбокатиондардың тұрақтылығы



Біріншілік
метильді
карбокатион

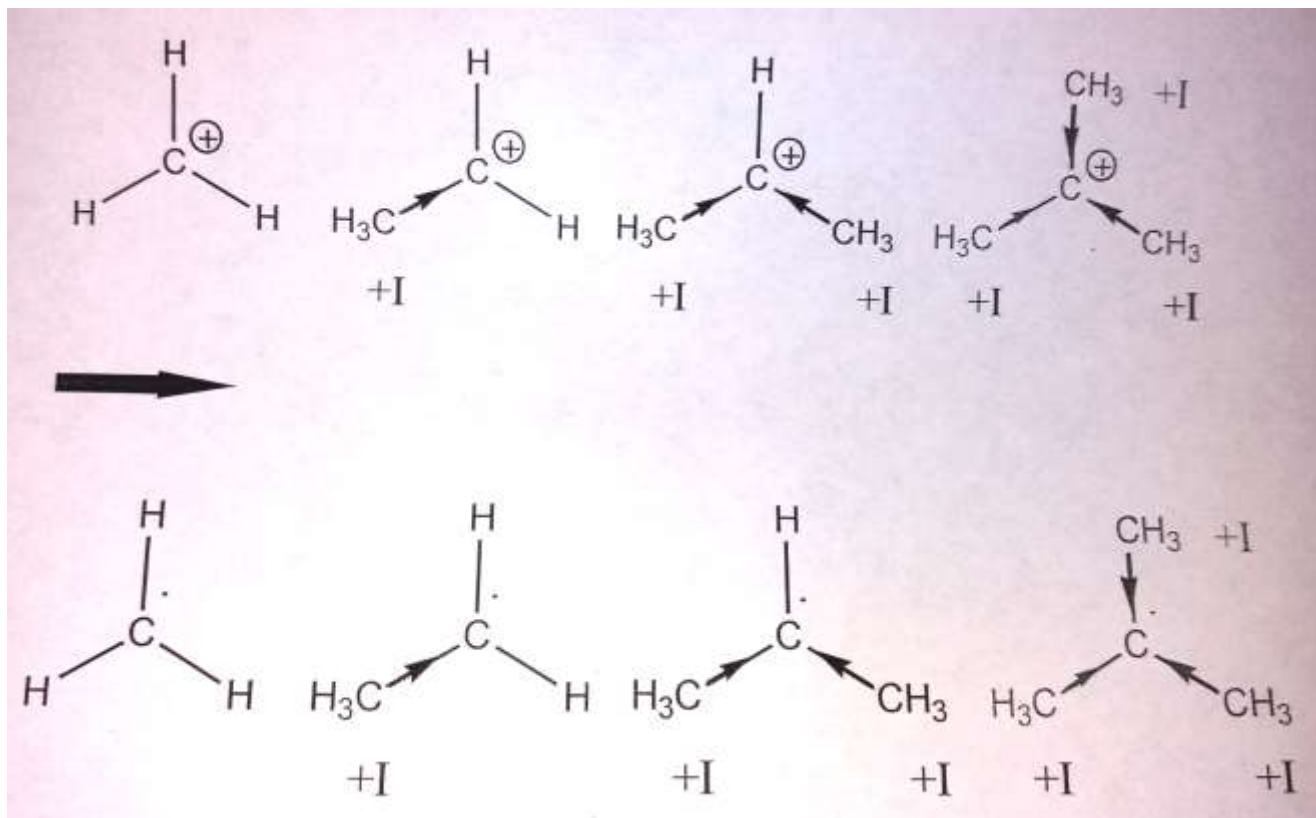
Екіншілік
изопротильді
карбокатион

Үшіншілік үш-
бутильді
карбокатион



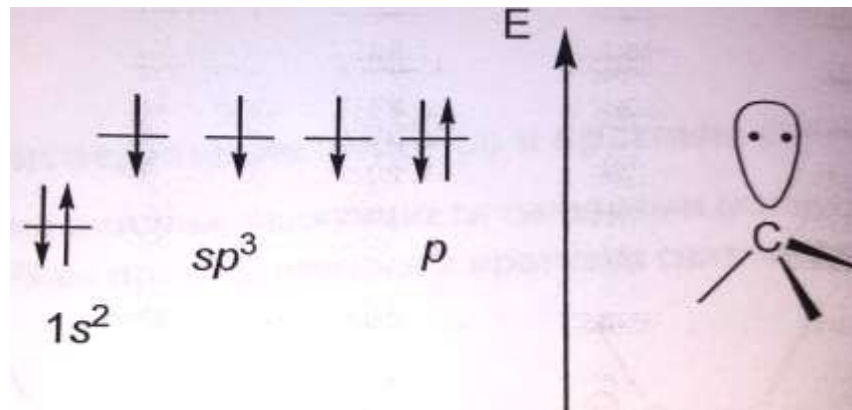
Тұрақтылығының артуы

Интермедияттардың тұрақтылығы



Карбаниондар

Карбаниондар интермедиаттар болып, көміртек атомы үш ковалентті байланыс пен электрондық жұптың теріс зарядына ие болады.

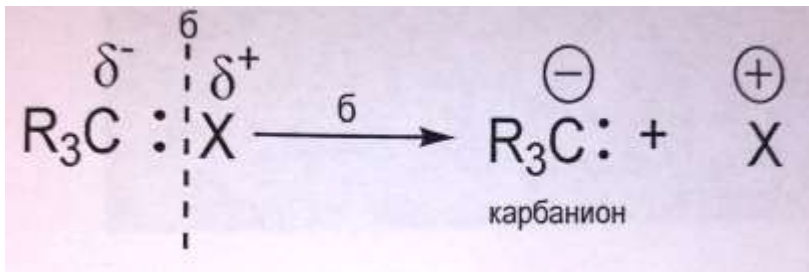


CH_3^- МЕТИЛ АНИОН

CH_3CH_2^- ЭТИЛ АНИОН

Карбаниондардың түзілуі

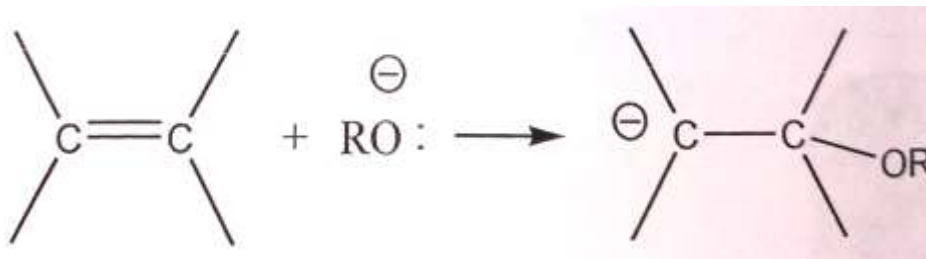
А. Диссоциация (гетеролиттік байланыстардың шағылысуы)



X : металдар (Ca, Li, Mg)
немесе сутек.

Б. Қос байланысқа анионның қосылуы

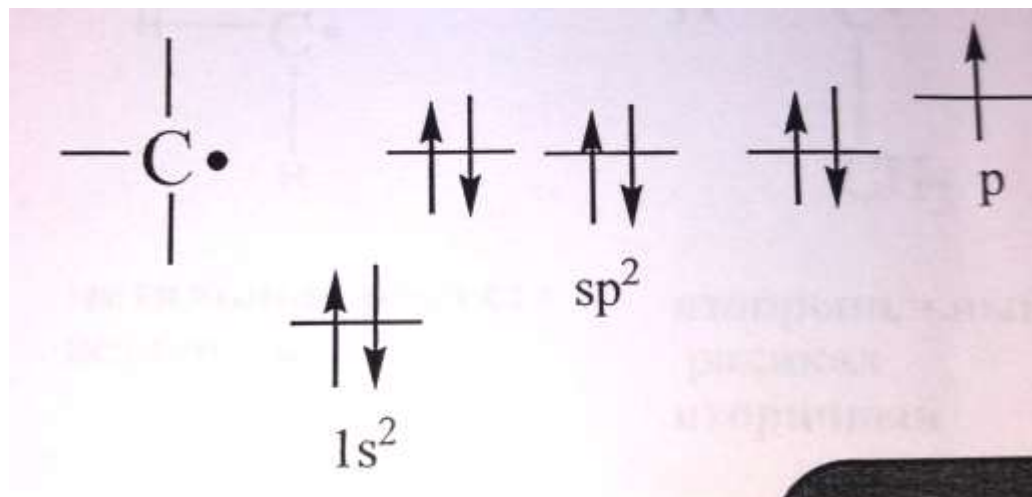
Күшті негіз болып келетін аниондар, мысалы, HO-, RO- карбанионды беріп, қос байланысқа қосылуға бейім келеді:



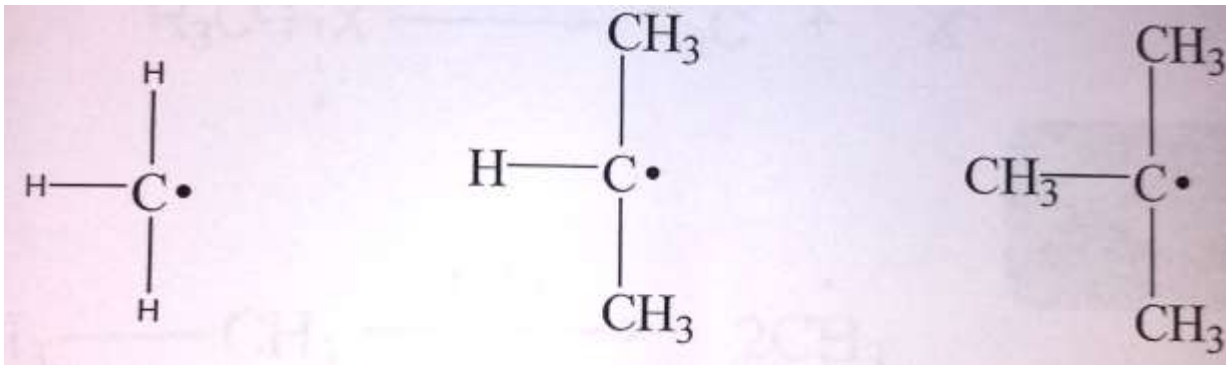
Карбаниондардың карбокатиондар дан айырмашылығы қайтатоптасу реакциясына түспейді.

Бос радикалдар

Бос радикалдар интермедиаттар болып, көміртек атомы үш ковалентті байланыс пен бір жұптаспаған электронға ие болады. Бос радикалдар электронейтралды болып келеді.



Бос радикалдар



Біріншілік
метильді
радикал

Екіншілік
изопропильді
радикал

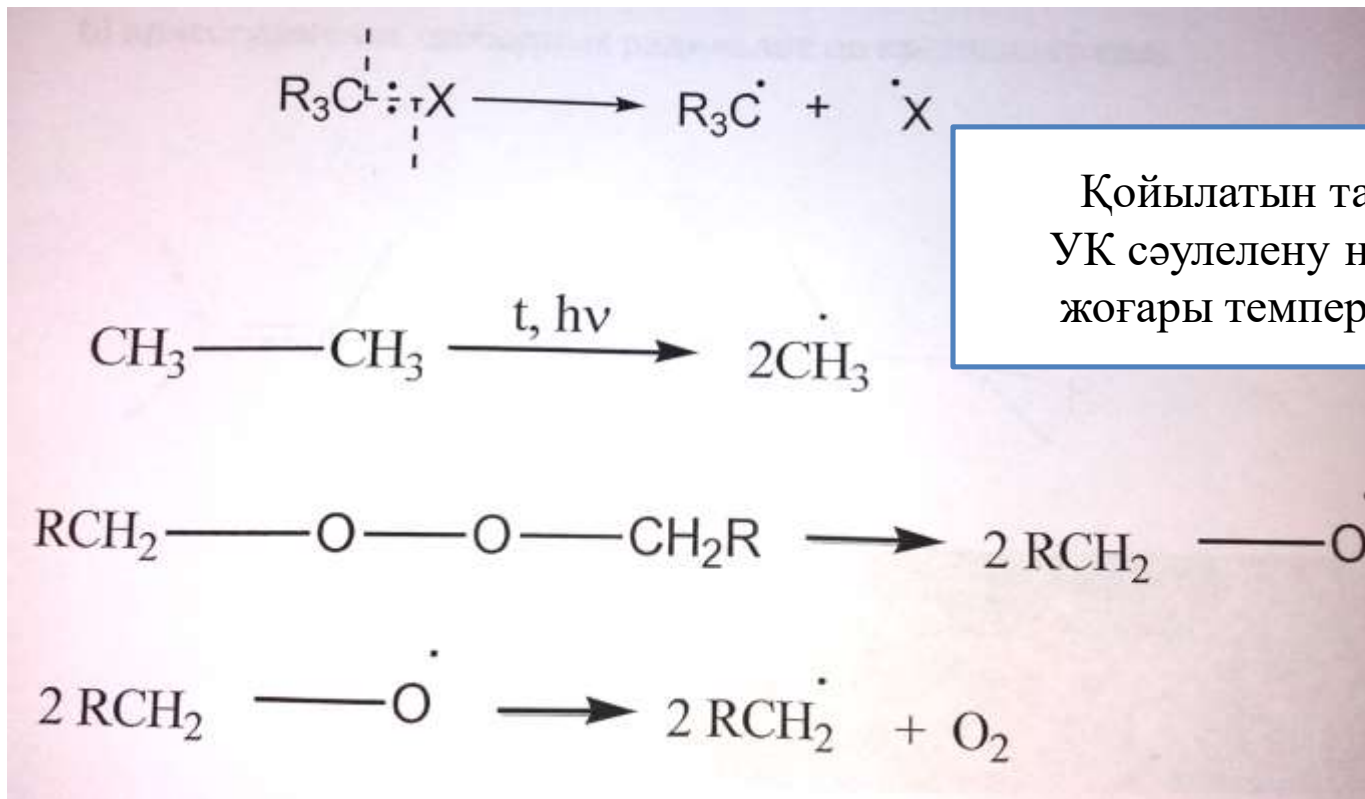
Үшіншілік үш-
бутильді
радикал



Тұрақтылығының артуы

Бос радикалдардың түзілуі

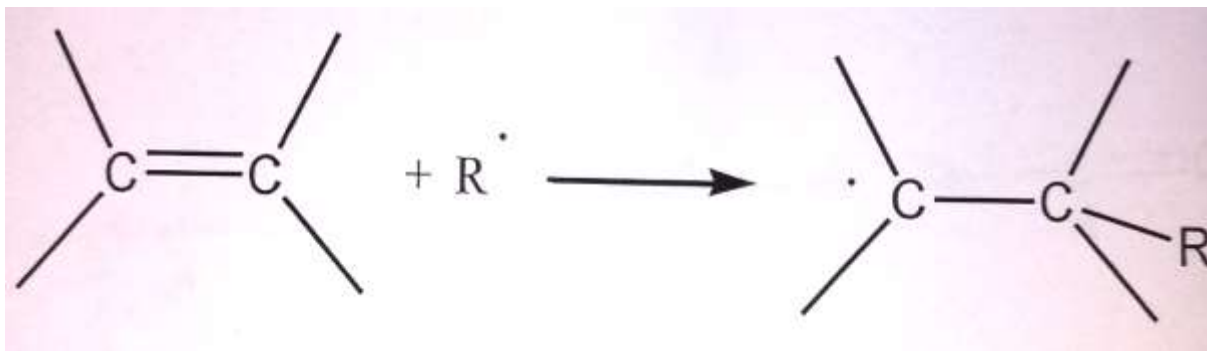
А) гомолиттік қопарылыс немесе диссоциация



Қойылатын талап:
УК сәулелену немесе
жоғары температура

Бос радикалдардың түзілуі

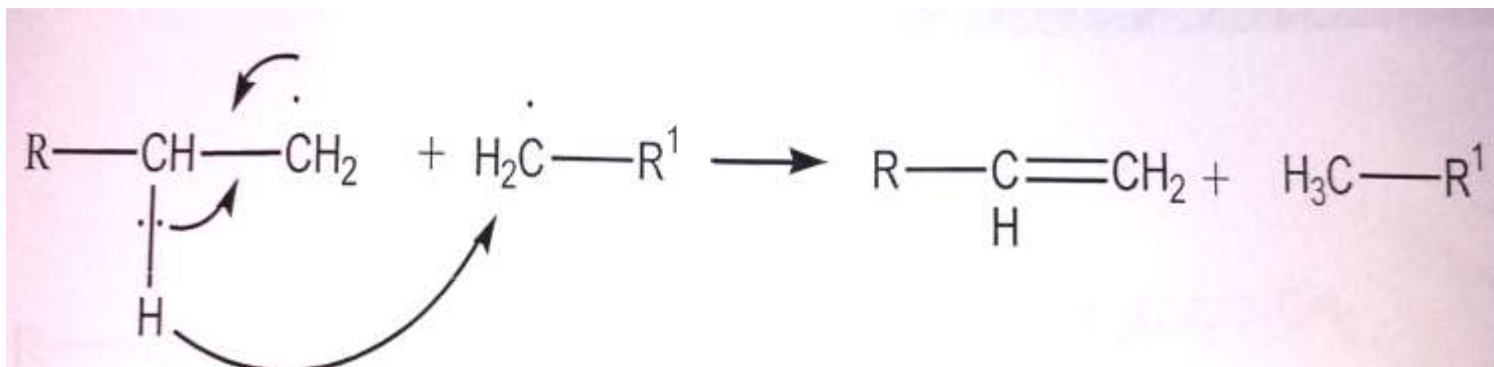
Б. Қос байланысқа бос радикалдың қосылуы



Бұл реакция олефиннің полимеризациясы негізінде жүреді.

Бос радикалдардың айналуы

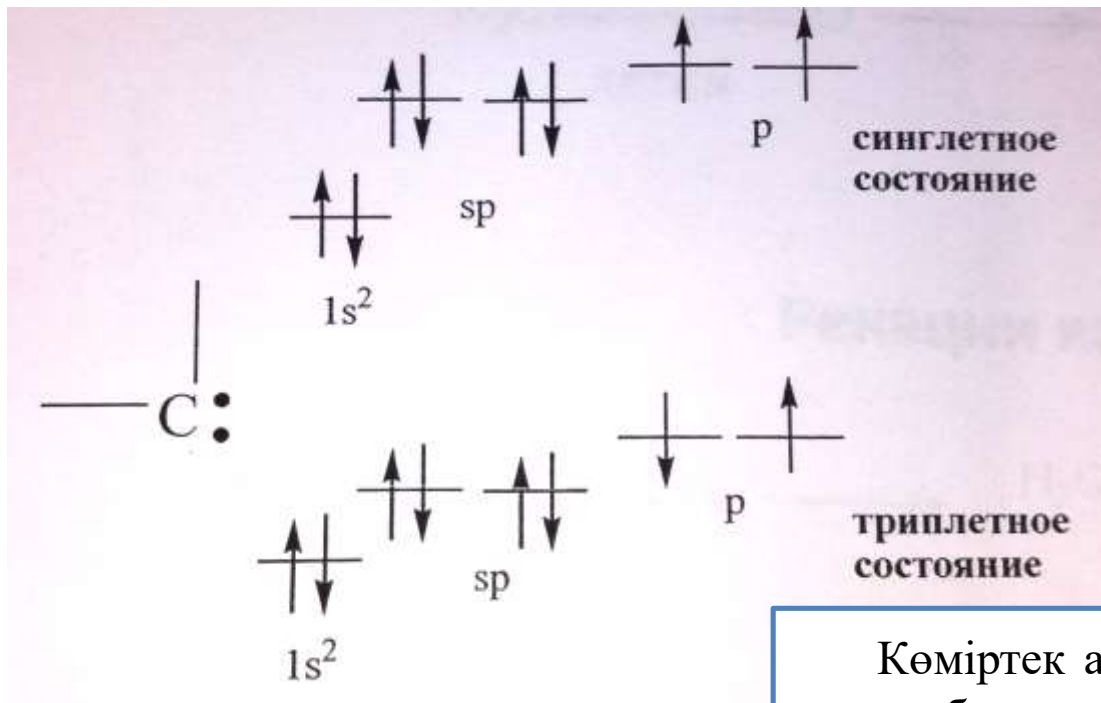
Екі радикалдың соқтығысуы нәтижесінде олар тез реакцияға түседі.



Нәтижесінде бір алкан молекуласы мен алкен молекуласы түзіледі.

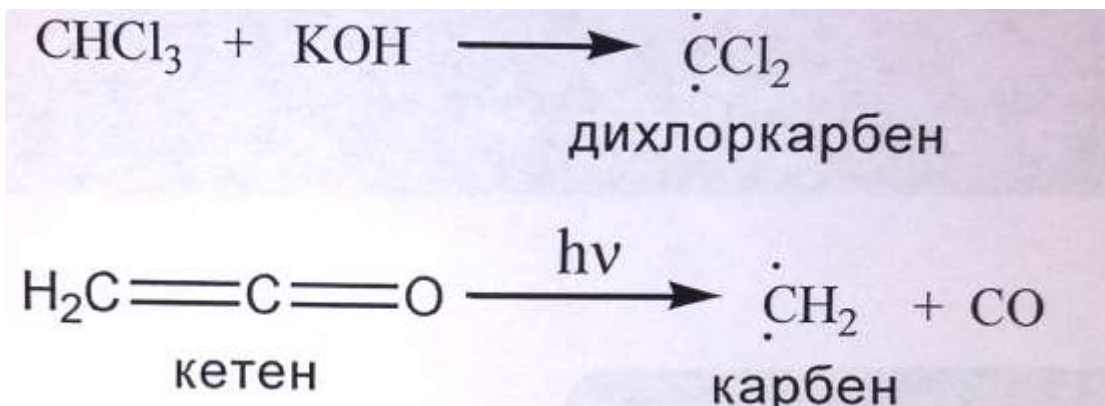
Карбендер

Карбендер электронейтралды интермедиаттар болып, көміртек атомы екі ковалентті байланыс пен екі жұптаспаған электронға ие болады.

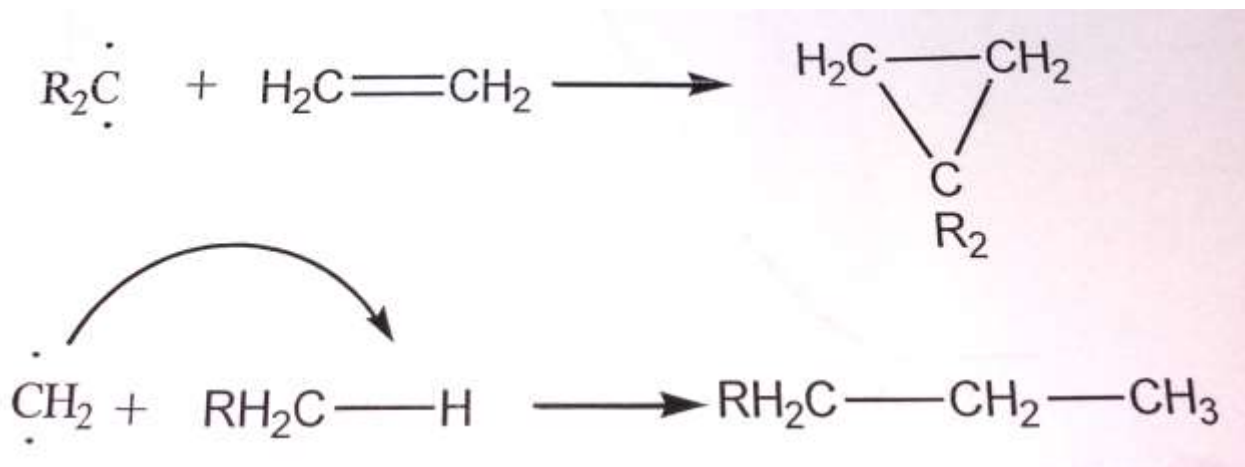


Көміртек атомының бұл типі екі sp гибридтелген АО мен екі жұптаспаған p -орбиталь түзуге бейім.

Дихлоркарбеннің алынуы



Карбеннің реакциясы



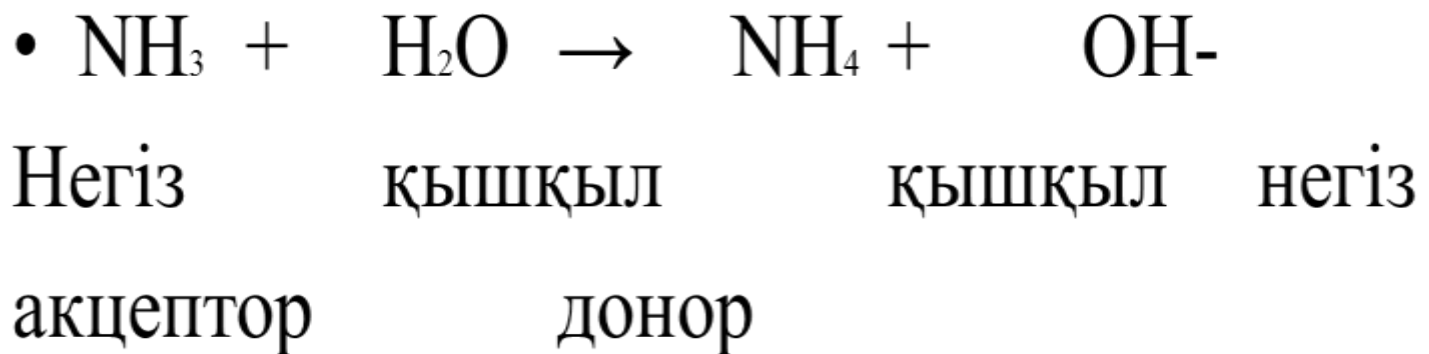
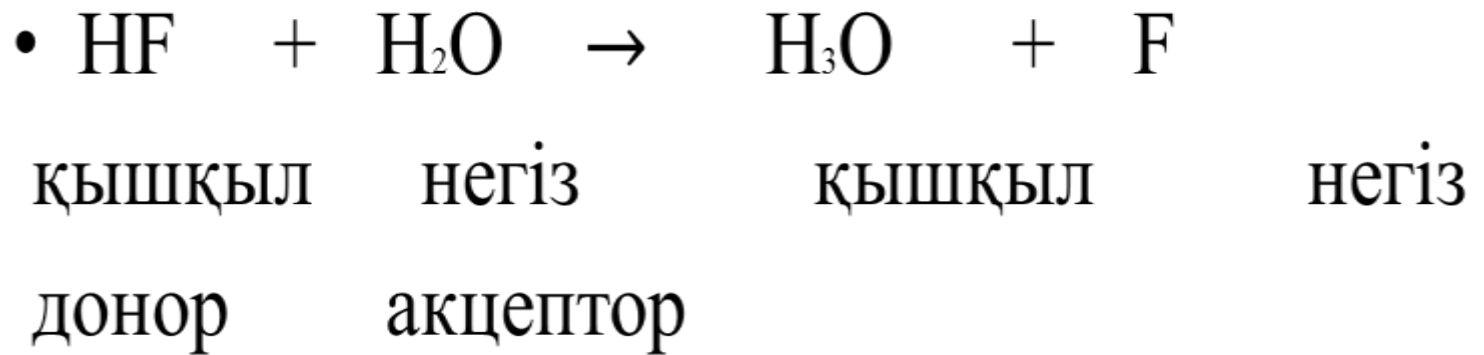
Қышқылдар мен негіздердің қазіргі заманғы теориясы. Бренстед-Лоуридің протолитикалық теориясы

Қышқылдар мен негіздердің теориясын С.Аррениус өткен ғасырдың соңында ұсынған болатын. Ол электролиттік диссоциация, бірақ бұл электролиттік диссоциация ілімі органикалық қосылыстардың аминдердің, амидтердің тағы басқа қышқылдық-негіздік қасиеттерін түсіндіре алмады.

Қышқылдар мен негіздердің протолиттік ілімі

1923 жылы Бренстед және ағылшын химигі Лоури қышқылдар мен негіздердің протолиттік ілімін ұсынды. Протолиттік ілім бойынша, қышқылдар дегеніміз- иондану нәтижесінде протондар түзетін, ал негіздер дегеніміз протонды қосып алатын қосылыстар





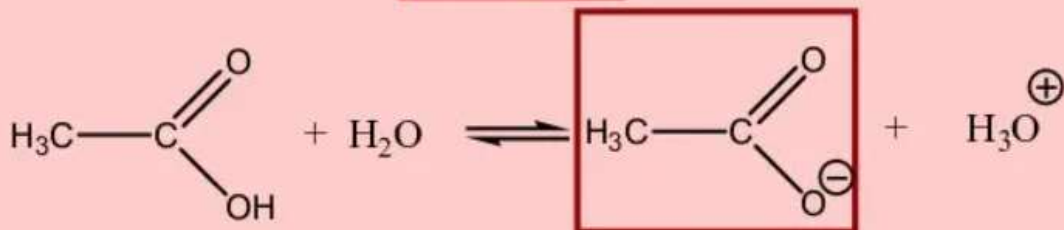
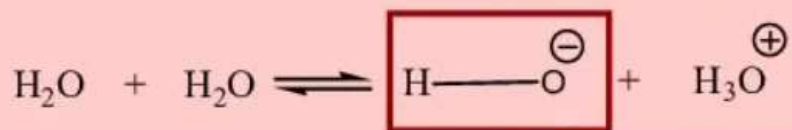
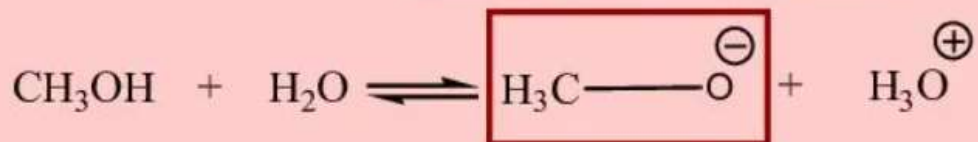
Қышқылдық-негіздік әрекеттесудің барлық реакцияларында, қышқылдан негізге протондар қайтымды тасымалдана тұрады, олар жаңа бөлшектер жұбын түзеді, олардың біреуі қайтадан протон беруге екіншісі оны қабылдап алуға бейім. Протондардың ауысуымен сипатталатын реакцияларды протолиттік реакциялар деп, ал түзілетін тепе-теңдікті протолиттік тепе-теңдік деп атайды. Протолиттік ілімде еріткіштің протолизі маңызды орын алады. Сулы емес еріткіштер де су сияқты сольваттанған протонға және анионға протолизденеді.

Протолиттік теориядан мынадай қорытындылар жасалады :

1. Қышқыл мен негіздің ролін иондар мен бейтарап молекулалар атқаруы мүмкін.
2. Бір зат белгілі бір жағдайларға байланысты қышқыл немесе негіз бола алады.
3. Қышқыл мен негіздің әрекеттесуі нәтижесінде жаңа қышқыл мен негіз түзіледі.

CH₃OH (спирты) < H₂O < CH₃RCOOH (карбоновые кислоты)

Увеличение кислотности



**Увеличение стабильности
аниона (сопряженного
основания)**