

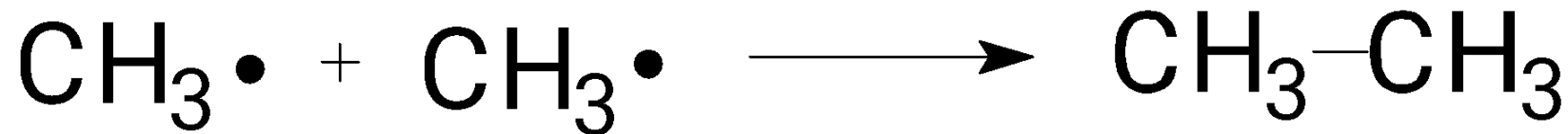
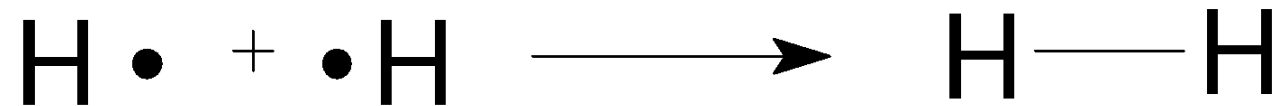
Химическая связь и строение органических соединений



- **Химическая связь** – совокупность сил, удерживающих два и более атома в многоатомной системе.
- **Ковалентная связь** – это связь, возникающая между двумя и более атомами вследствие обобществления валентных электронов.

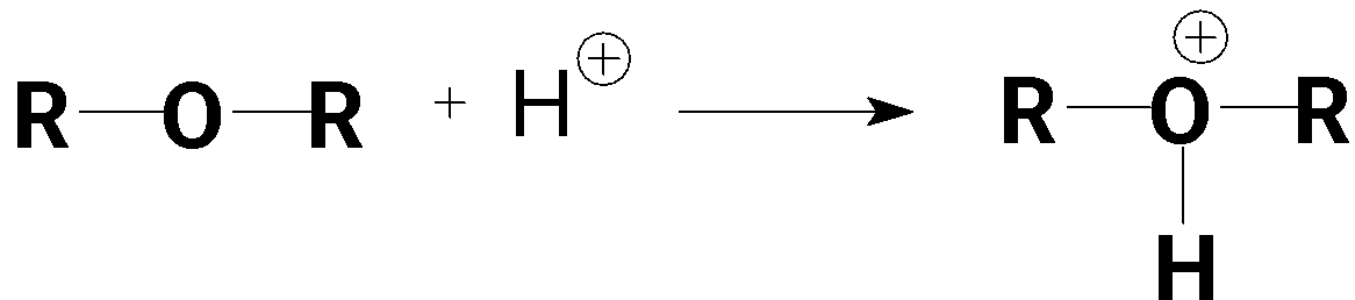
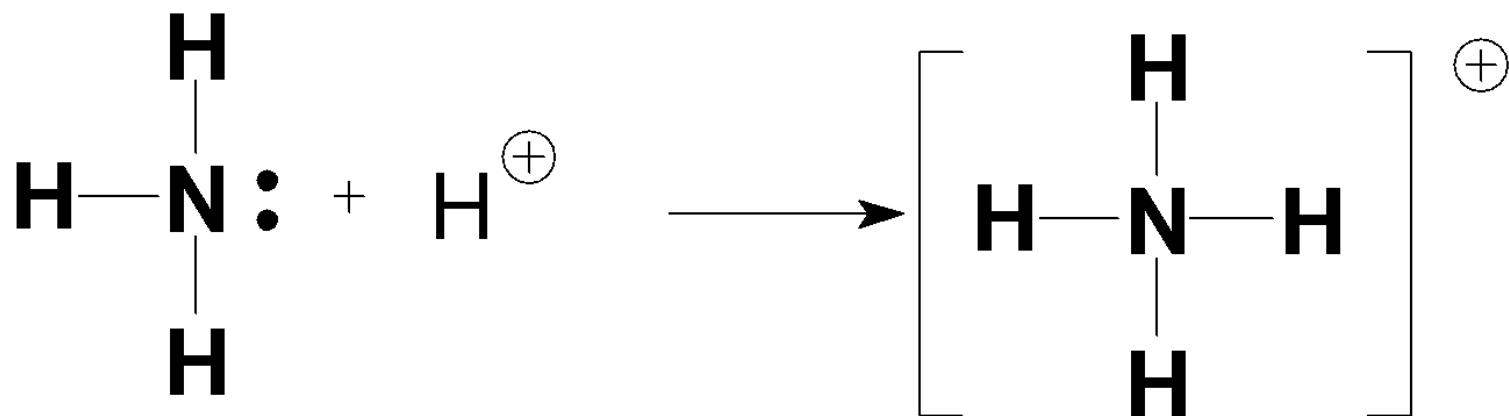
Два способа образования двухэлектронной ковалентной связи:

1. Коллигация:

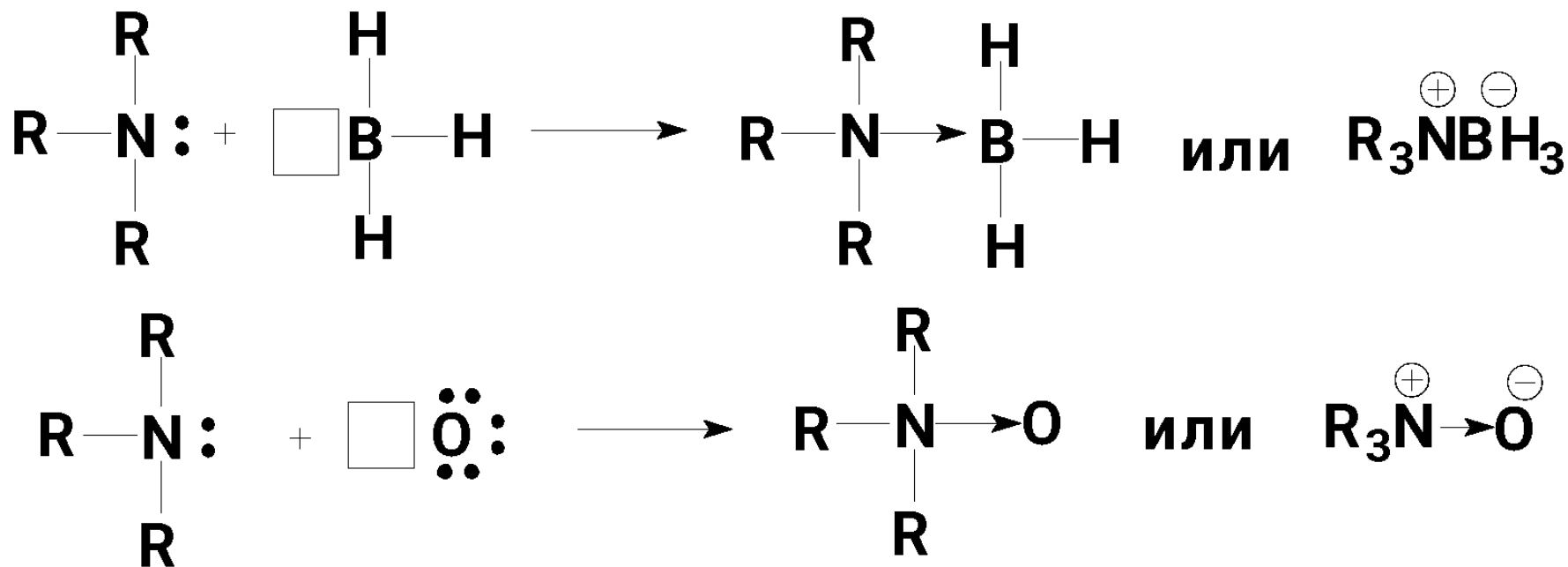


2. Координация:

а) Передача электронной пары от донора катиону:



**б) Передача электронной пары от
донора акцептору на вакантную
орбиталь:**



- В основе теории хим. связи лежит волновая теория – квантовая механика. Движение электрона описывается волновой функцией . Уравнение Шредингера описывает волновую природу атома.
- Краткая форма уравн. Шрединга:

$$\hat{H} \psi = E \psi$$

$$\hat{H}\psi = E\psi$$

- оператор Гамильтона.

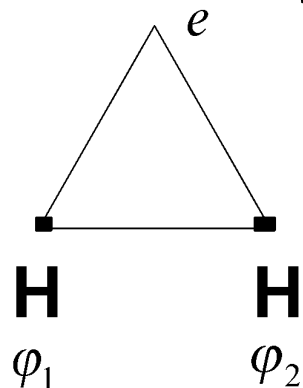
$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) - \frac{e^2}{r}$$

- \hbar -постоянная планка.
- m -масса электрона.
- r -расстояние между электроном и ядром.
- E -собственная энергия системы.

- Решение уравнения Шредингера возможно только для простейших систем:
для H и H_2^+ .
 - для решения более сложных систем необходимы дополнения.
- В 30-е годы для описания строения молекул предложена теория МО:

- - каждый электрон принадлежит молекуле в целом и движется в поле всех атомных ядер;
- - каждому электрону отвечает волновая функция , которая называется молекулярной орбиталью МО, в отличие от АО - МО- многоцентровые;
- вероятность нахождения электрона на МО.
- - МО характериз. квантовыми числами n (энергия), l (форма), m (пространственная ориентация).
- - энергия высшей МО (*занятой*) равна потенциалу ионизации.
- - электроны занимают МО начиная с меньшей энергии согласно принципу Паули (2 на каждой орбитали).
- - при переходе электрона с низшей орбитали на более высокую, молекула переходит в возбужденное состояние.

- Рассмотрим решение уравнения Шредингера для иона H_2^+ . При нахождении вида волновой функции используют метод ЛКАО



à ò ì í û â î ð á è ò à è è

$\psi_S = C_1\varphi_1 + C_2\varphi_2$ **связывание**

$\psi_{aS} = C_1\varphi_1 - C_2\varphi_2$ **антисвязывание**
(разрыхляющая)

- C_1 и C_2 – коэффициенты, характеризующие вклад атомной орбитали в образование МО.

- Таким образом, метод МО показывает следующее:
 1. Природа сил, обеспечивающих хим. связь носит электрический характер.
 2. Движущей силой образования связи явл. снижение потенц. энергии.
 3. На возникновение хим. связи влияет одновременно взаимодействие электрона с 2 и более ядрами. Для образования хим. связи не обязательна –пара электронов, хим. связь может образовать и один .

Условия образования МО:

- 1. Комбинируемые МО близки по энергии.**
- 2. АО, участвующие в образовании МО, должны перекрываться π ах.**
- 3. АО, образующие МО, должны обладать одинаковыми свойствами симметрии относительно межъядерной оси образующейся связи.**

Классификация МО

- В зависимости от критерия существует несколько способов классификации:
 1. по способу комбинирования АО различают связывающие и разрыхляющие МО.
(ТАБЛ. 2.1 СТР. 29)
 2. по способу перекрывания АО различают π -МО
(ТАБЛ. 2.2 СТР. 30).
 3. по количеству охватываемых ядер различают двуцентровые и многоцентровые МО. Последние выгоднее.

**Энергия связывания будет
равна:**

$$E_s = \frac{\alpha + \beta}{1 + s} \approx \alpha + \beta$$

•S-интеграл перекрытия $S \ll 1$.

**Энергия антисвязывания будет
равна:**

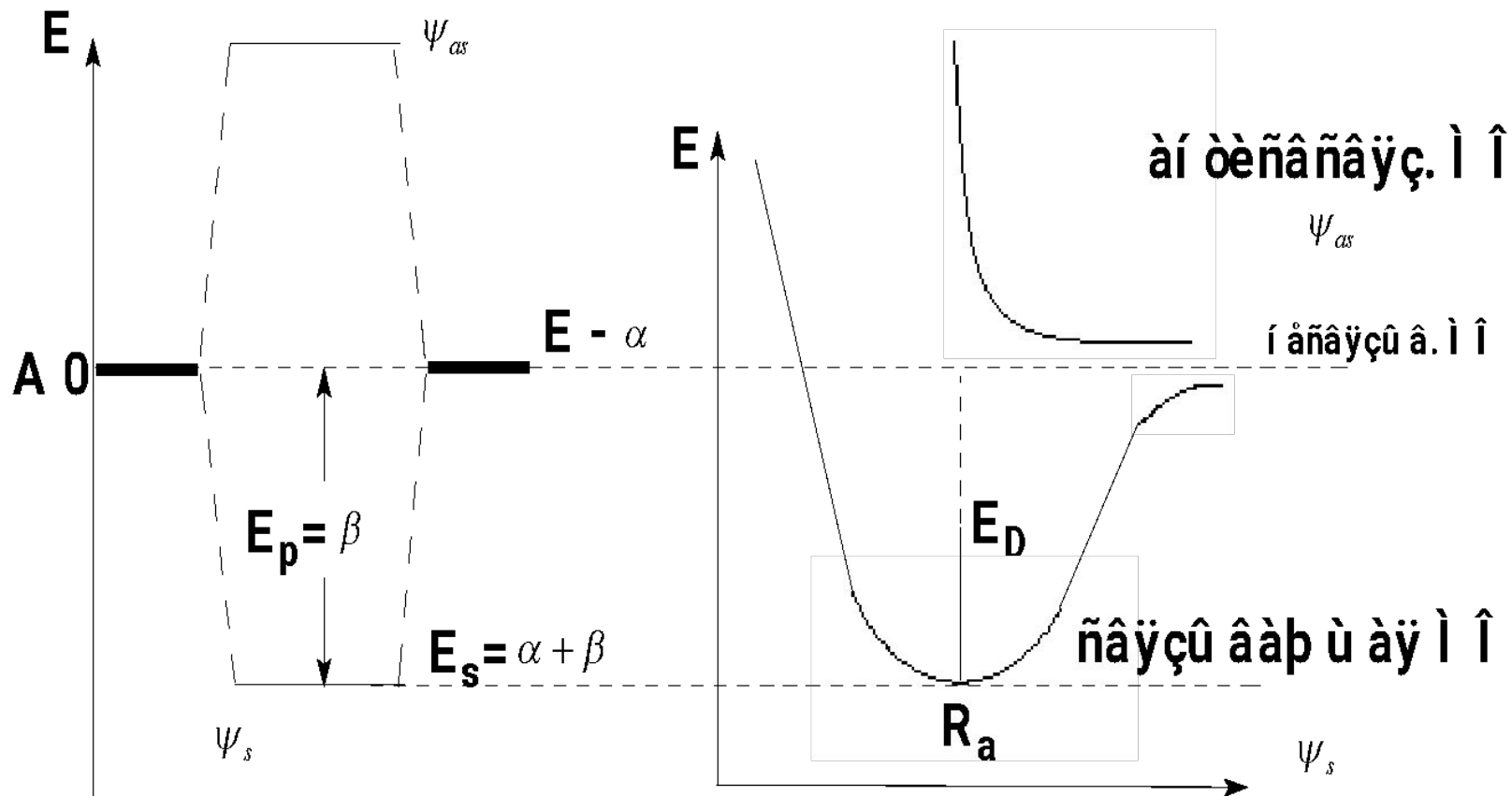
$$E_{as} = \frac{\alpha - \beta}{1 + s} \approx \alpha - \beta$$

α -кулоновский интеграл, который характеризует кулоновское взаимодействие частиц и включает E электрона в атоме в основном состоянии, кулоновское отталкивание ядер и взаимодействие второго протона с электронным облаком, окружающим первый.

β -обменный интеграл, характеризующий понижение E , обусловленное возможностью движения электрона в поле двух ядер. при $R = \infty$

$\beta = 0$, при остальных $\beta < 1$ и понижает энергию МО.

Рис. Энергетические уровни МО и потенциальная кривая H_2



Таким образом, именно β -обменный интеграл вносит вклад в энергию связи.

R_a -длина связи

E_D –энергия диссоциации

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА СВЯЗЫВАЮЩИХ И РАЗРЫХЛЯЮЩИХ МО

Ψ_s связывающие МО	Ψ_{as} разрыхляющие МО
<p>1. Получается сложением АО $\Psi_s = \Psi_1 + \Psi_2$</p> <p>2. $[\Psi_s]^2$ – распределение электронной плотности, то член $2\Psi_1 \cdot \Psi_2$ показывает увеличение электронной плотности между ядрами</p> <p>3. Имеет энергию более низкую, чем каждая из исходных АО: $E_s = \alpha + \beta$</p> <p>4. Заполнение Ψ_s электронами приводит к образованию химической связи между атомами.</p>	<p>1. Получается вычитанием АО $\Psi_{as} = \Psi_1 - \Psi_2$</p> <p>2. Член $2\Psi_1 \cdot \Psi_2$ показывает уменьшение электронной плотности между ядрами, то есть орбиталь имеет min. электронной плотности между ядрами (узловая плоскость).</p> <p>3. Имеет энергию более высокую, чем каждая из исходных АО: $E_s = \alpha - \beta$</p> <p>4. Заполнение Ψ_{as} электронами приводит к ослаблению (разрыхлению) химической связи и повышению энергии системы.</p>

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ТАБЛИЦА σ - и π -МО

σ -МО	π -МО
<p>1. Образуется при осевом перекрывании АО:</p> 	<p>1. Образуется при боковом перекрывании АО:</p> 

σ -МО

2. Электронное облако имеет осевую симметрию, т.е. электронная плотность лежит на линии, соединяющей центры атомов.
3. Степень осевого перекрывания АО больше бокового.
4. Различие между энергиями σ_s и σ_{as} больше, поэтому переход электрона из основного состояния в возбужденное требует больших затрат энергии, т.е. электронное облако обладает невысокой подвижностью.

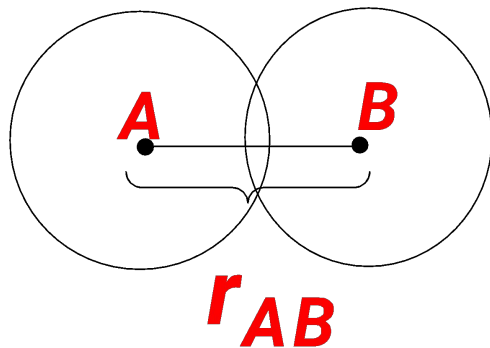
π -МО

2. Электронное облако симметрично относительно узловой плоскости, проходящей через межъядерную ось.
3. Степень π -бокового перекрывания АО меньше σ -осевого.
4. Различие между энергиями π_s и π_{as} меньше, чем у σ -МО, поэтому π -электронное облако легко поляризуется.

**Ковалентная связь характеризуется:
длиной, энергией, полярностью,
поляризуемостью и направленностью**

ДЛИНА СВЯЗИ – равновесное
расстояние между центрами ядер
атомов, образующих связь.

- В общем случае длина связи равна
сумме ковалентных радиусов
атомов, составляющих связь.



- **ЭНЕРГИЯ СВЯЗИ** – энергия, которую необходимо затратить, чтобы разорвать химическую связь (или выделяется при образовании связи)
- **E_d** (энергия диссоциации =энергии образования связи). При больших значениях энергии связи (кДж/моль) связь устойчива. Определяют экспериментально (метод теплового равновесия, метод электронного удара, фотоионизация).

- **Средняя энергия связи E_c** – приближенная усредненная величина, получаемая расчетным путем на основе допущения, что все связи данного типа в молекуле обладают одинаковой прочностью.

Для оценки стабильности молекулы исп. также:

- **ΔH_a** – **теплота образования соединений из атомов.** Это сумма энергий , выделяющихся при образовании всех связей молекулы, которая характеризует термодинамическую устойчивость молекулы. Чем больше ΔH_a , тем устойчивее молекула.

- **ΔH_c – теплота сгорания соединения. Чем меньше ΔH_c , тем устойчивее молекула, т. е. меньше тепла выделяется при сгорании вещества и меньшим запасом внутренней энергии оно обладает.**

- **ПОЛЯРНОСТЬ СВЯЗИ** – асимметрия распределения электронной плотности между атомами вследствие различия их в электроотрицательности.
- Шкала электроотрицательности по Полингу (Учебник, табл. 2.3, стр.38):
- **Na-0,9 H-2,1 C-2,5 N-3,0 O-3,5 F-4,0**
Cl-3,0 Br-2,8 I- 2,4

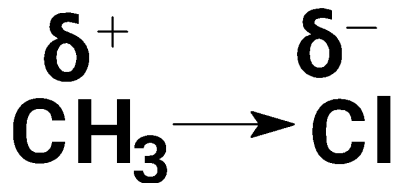
Мерой полярности служит разность электроотрицательностей (РЭО):

РЭО > 2 – ионная связь;

РЭО < 2 – полярная связь;

РЭО = 0 – неполярная связь.

Для обозначения используют символы:



**Мерой полярности связи
является дипольный момент:**

$$\vec{\mu} = q \cdot \vec{r}$$



ПОЛЯРИЗУЕМОСТЬ – способность изменять свою полярность под действием внешнего поля (как правило, реагента).

Полярность растет с увеличением размеров атома (электронной оболочки):



Полярность увеличивается с увеличением кратности связи.

- **НАПРАВЛЕННОСТЬ СВЯЗИ** определяется гибридным состоянием атома С.

Ковалентная СВЯЗ ХАРАКТЕРИЗУЕТСЯ длиной, энергией, полярностью,

~~поляризуемостью и направленностью.~~

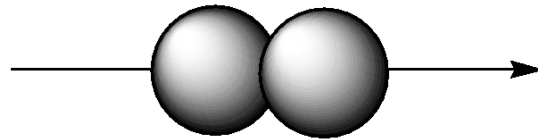
Связь	Длина (нм)	Энергия кДж/моль	Дипольный момент, Д	Мол. рефракци я, см ³
C-H	0,109	415	0,4	1,7
C-C	0,154	348	0	1,3
C=C	0,133	620	0	4,2
C≡C	0,120	810	0	6,2
C-O	0,143	340	0,7	1,5
C=O	0,121	710	2,4	3,3
O-H	0,096	465	1,5	1,7

ГИБРИДИЗАЦИЯ. ЛОКАЛИЗОВАННЫЕ СВЯЗИ.

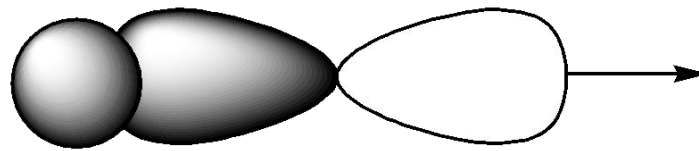
Два типа связей

- σ -связи

H—H



H—Cl



Cl—Cl



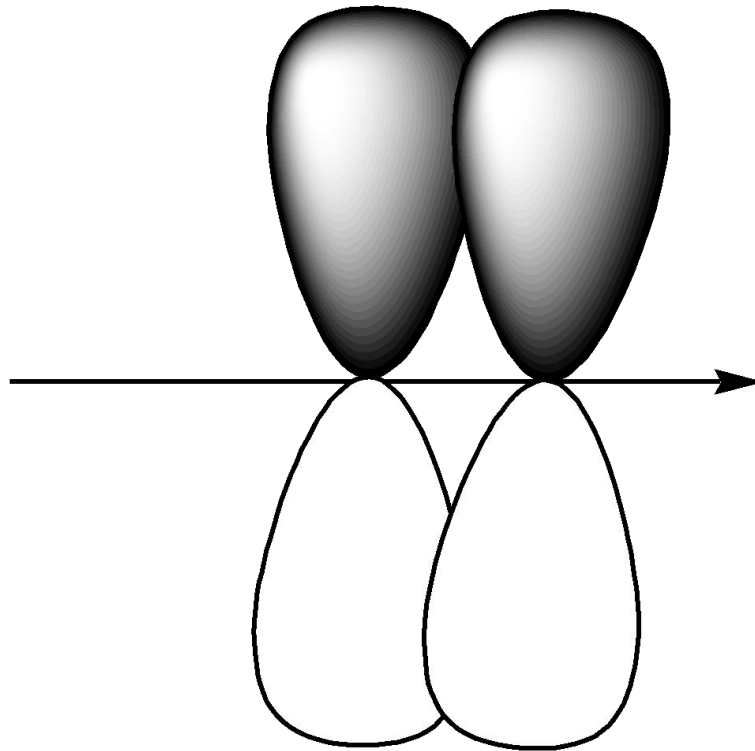
• Если два атома связаны одинарной связью, то эта связь всегда σ -связь.

- **σ - СВЯЗЬ** это связь, при образовании которой мах. электронная плотность лежит на линии, соединяющей центры атомов.

При образовании кратной связи (двойной, тройной) кратность связи повышается за счет π -связывания, то есть **первая связь всегда σ** , а каждая последующая между этими же атомами π -связь.

π -СВЯЗЬ

- Кратность связи повышается за счет π -связывания

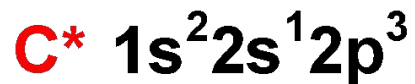


- π - СВЯЗЬ - ЭТО СВЯЗЬ, ПРИ ОБРАЗОВАНИИ КОТОРОЙ макс. электронная плотность лежит

над и под линией, соединяющей
центры атомов.

π - СВЯЗЬ менее прочна, чем σ - СВЯЗЬ И ЕЕ ЭЛЕКТРОНЫ МОГУТ ЛЕГЧЕ СМЕЩАТЬСЯ ОТ АТОМА.

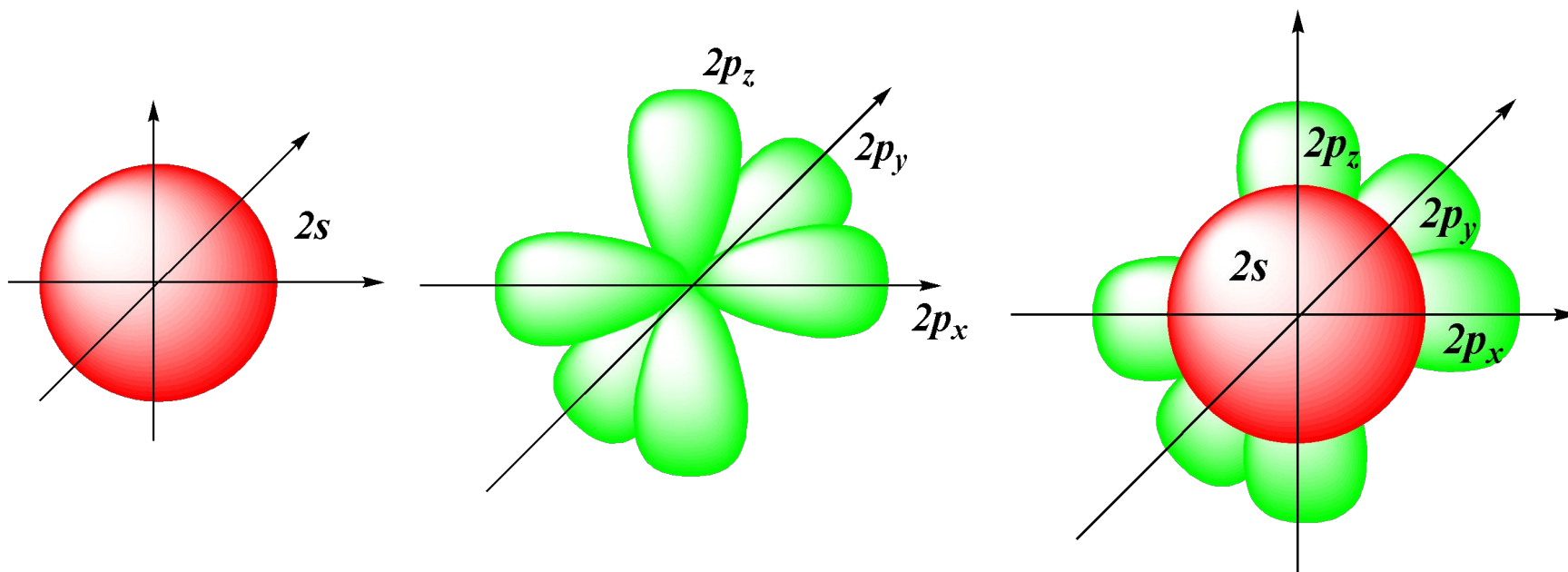
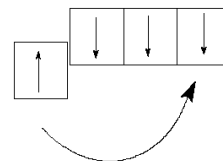
Электронная конфигурация атома углерода



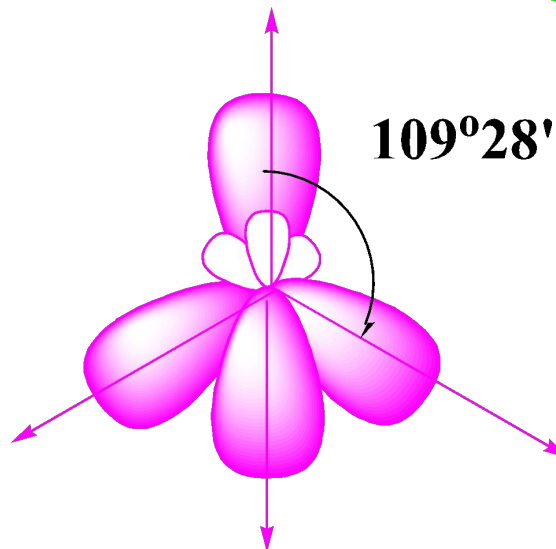
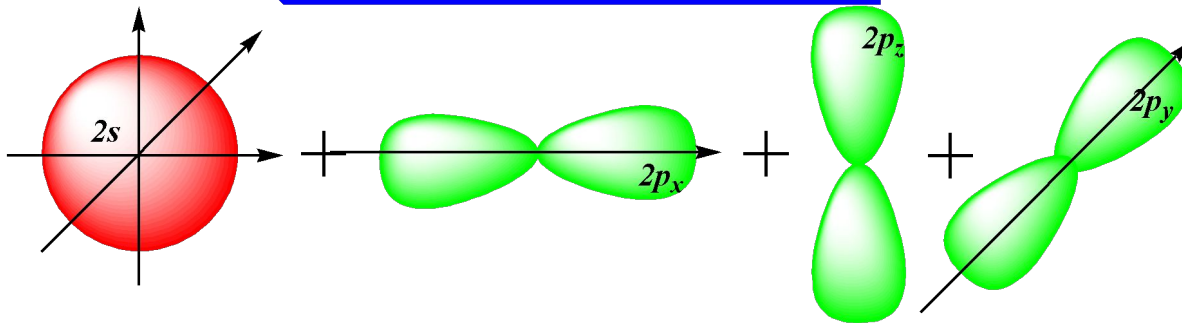
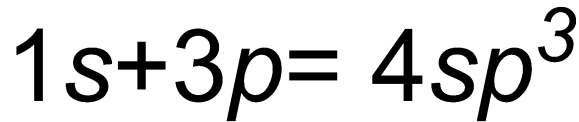
1 энергетический уровень



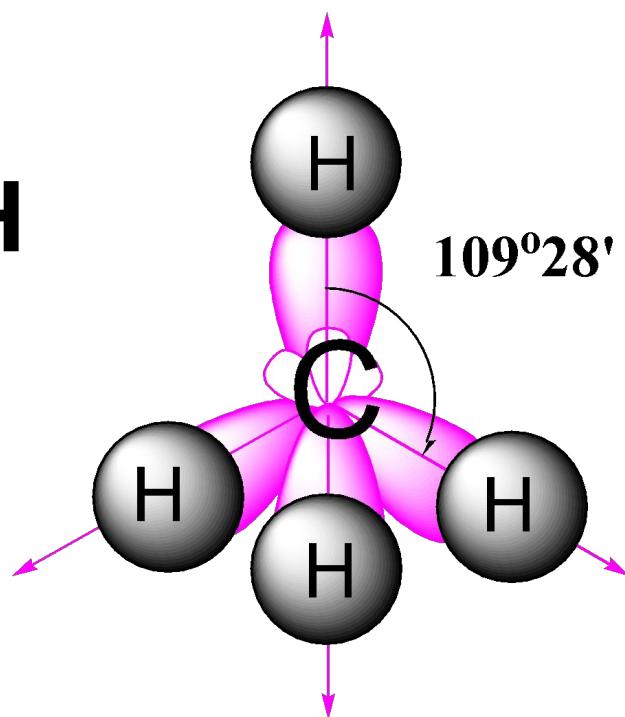
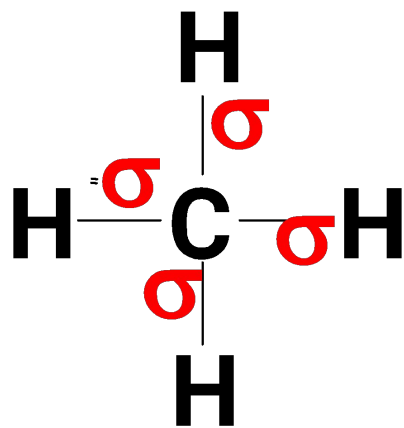
2 энергетический уровень



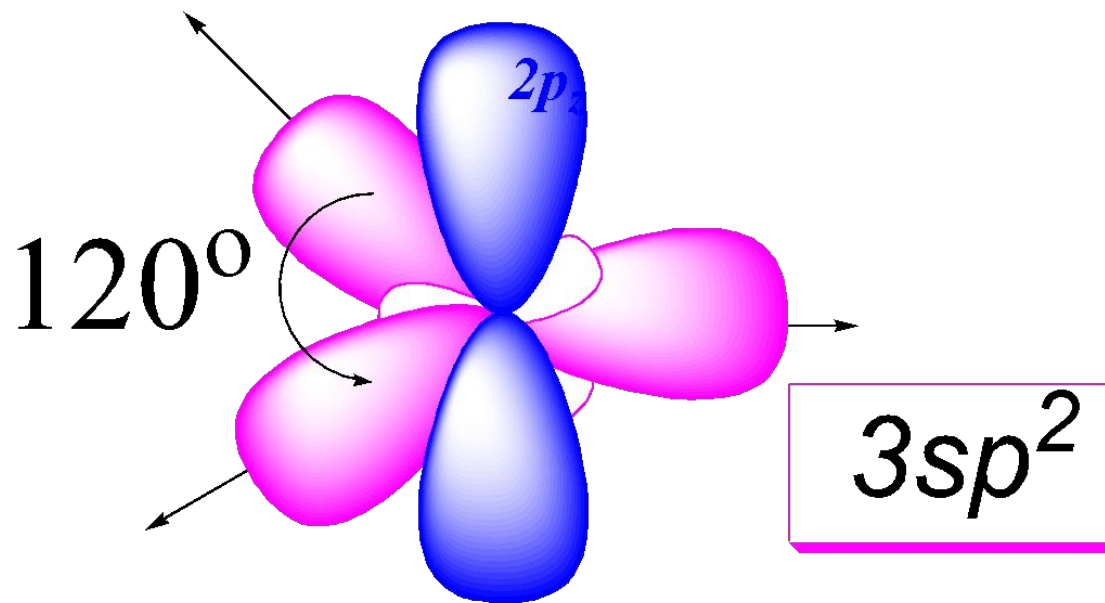
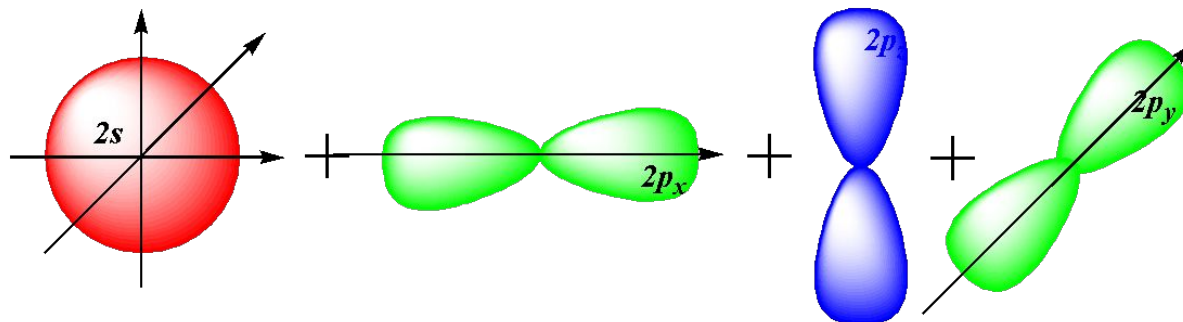
Если атом С образует 4 σ - связи, то эти связи равноценны, В их образовании участвуют равноценные орбитали атома С. Эти орбитали образуются при смешении (гибридизации) атомных орбиталей атома С.



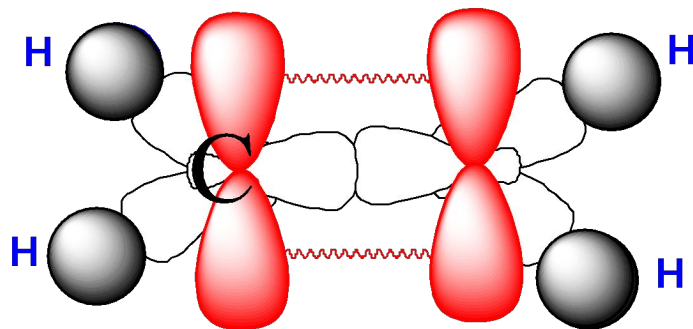
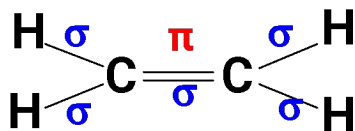
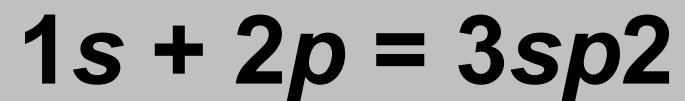
Электронная формула молекулы метана:
Гибридное состояние атома С в метане sp^3 :



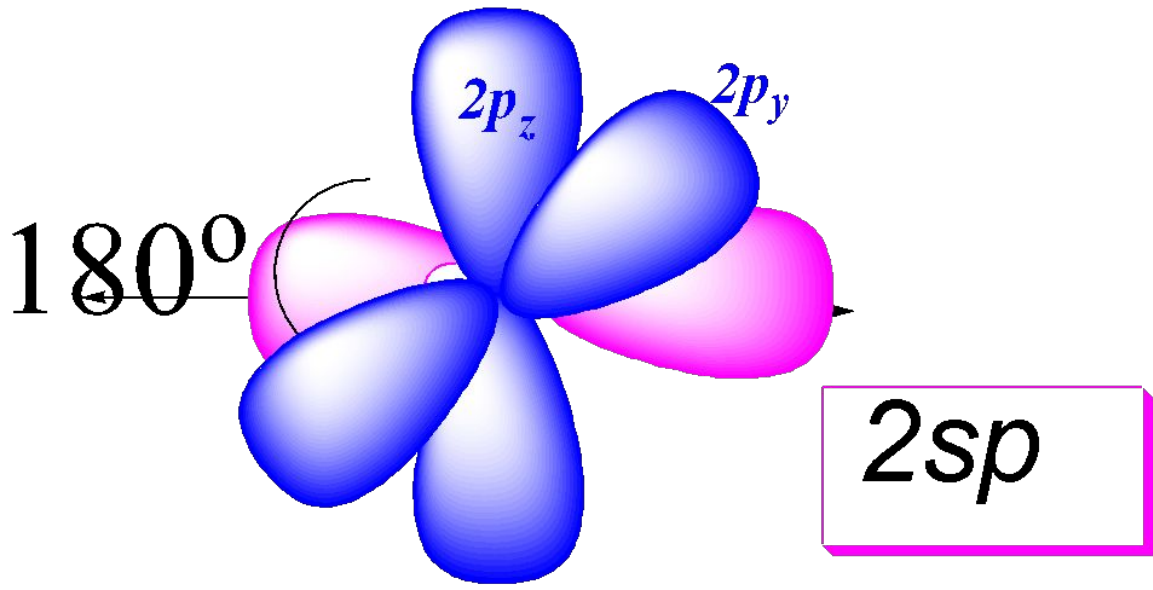
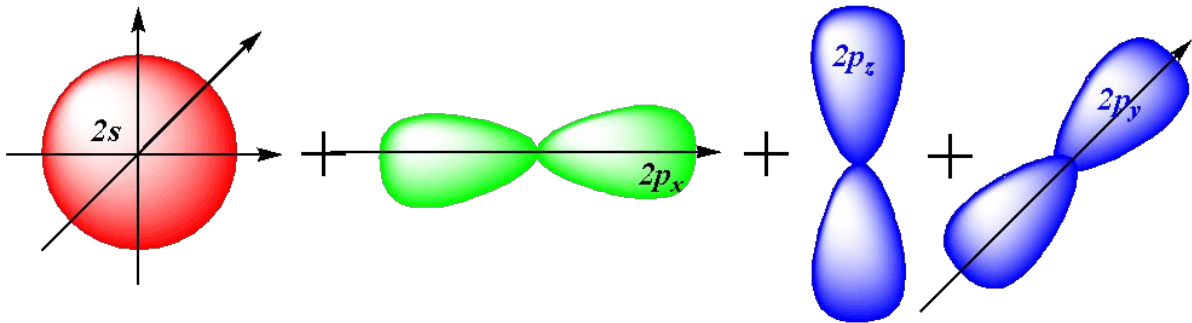
$$1s + 2p = 3sp^2$$



Электронная формула молекулы этилена:

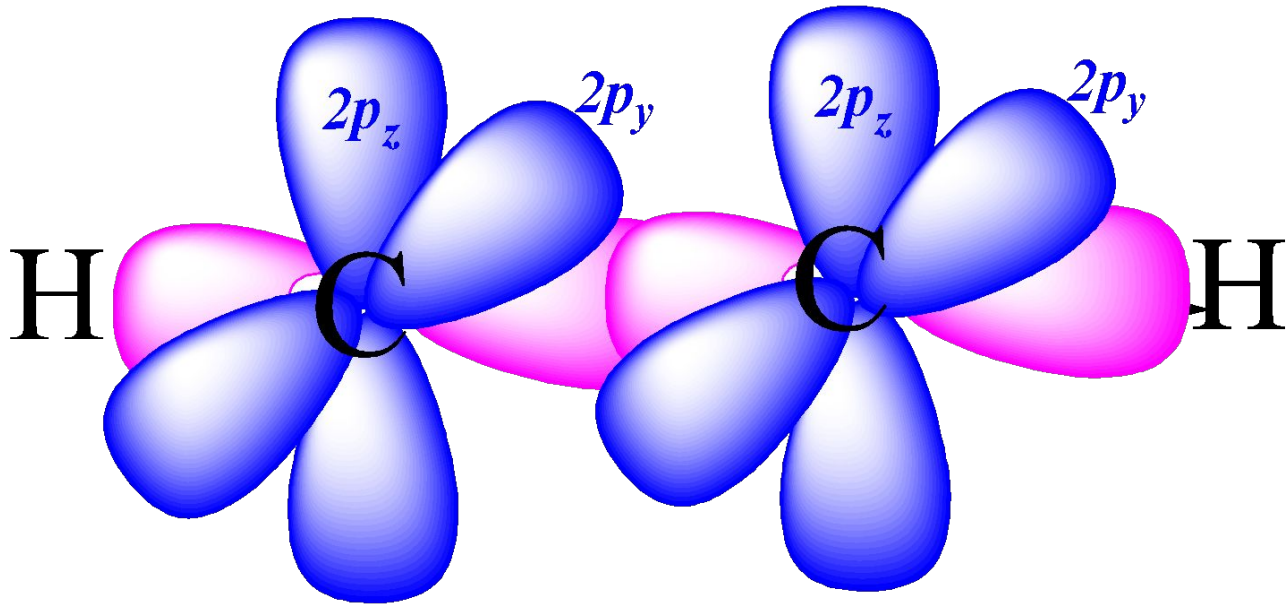
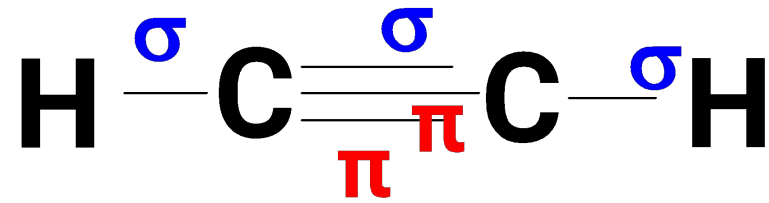


$$1s + 1p = 2sp$$



Электронная формула молекулы

ацетилена:
Гибридное состояние атома С в
этилене sp :



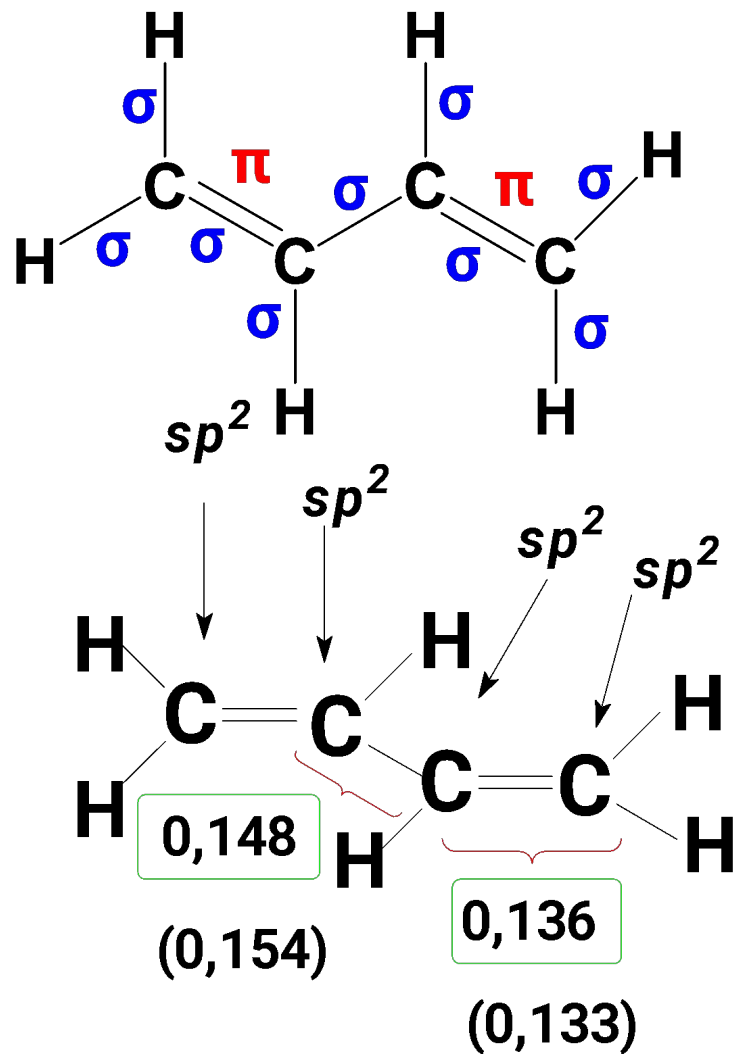
Электроотрицательность С зависит от его гибридного состояния:

*sp*³ – 2,51

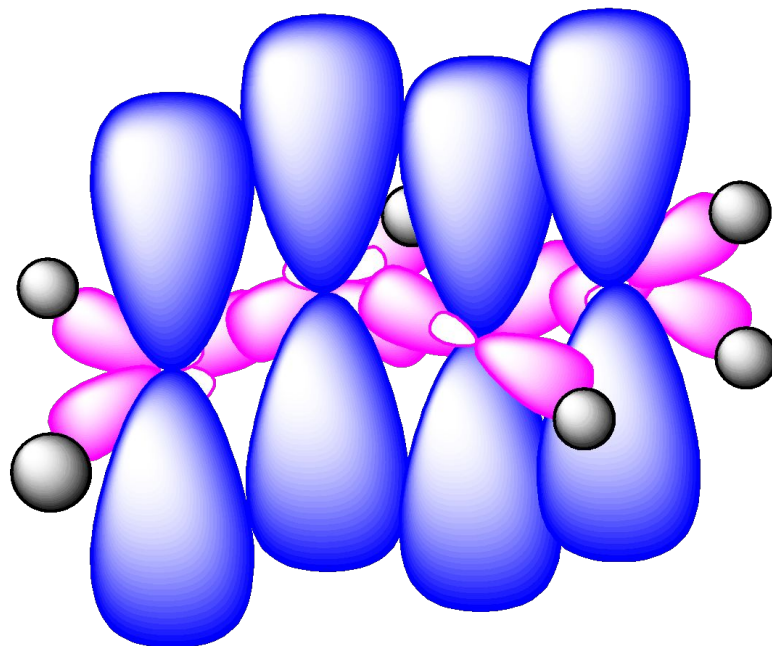
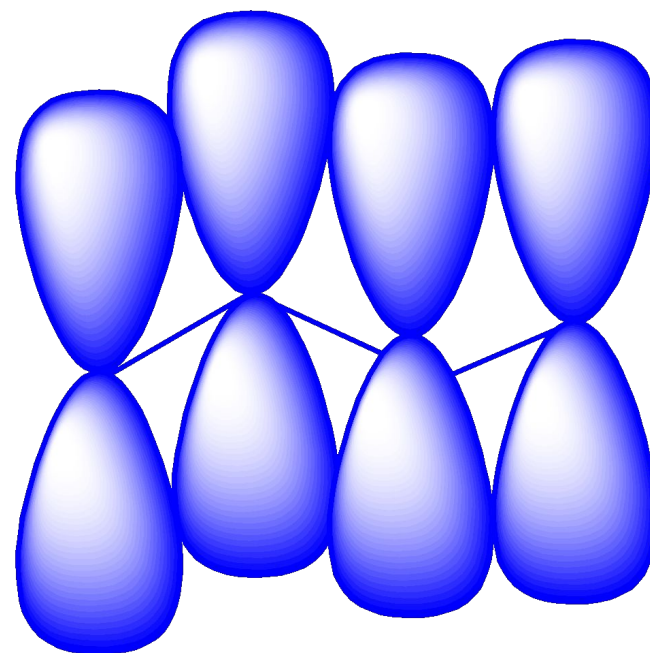
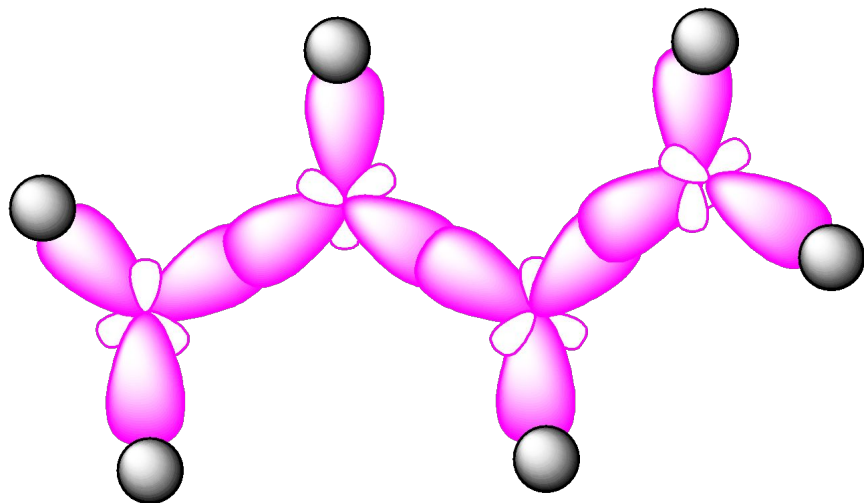
*sp*² – 2,59

sp – 2,75

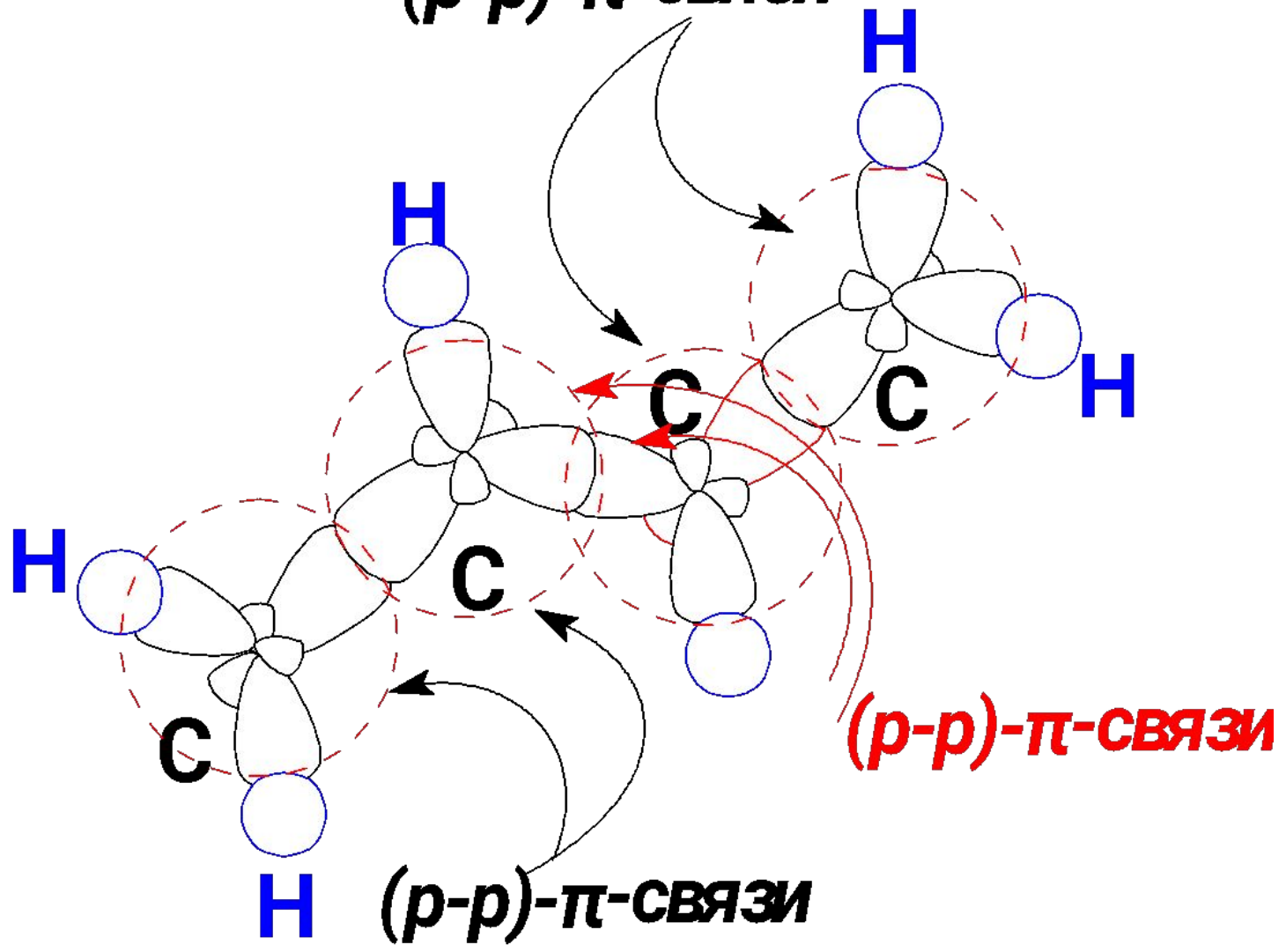
ДЕЛОКАЛИЗОВАННЫЕ СВЯЗИ



- **Отклонение от принципов аддитивности длин и энергий связи (теплота гидрирования меньше на 3,1 ккал/моль, чем удвоенная теплота гидрирования этилена).**



(p-p)-π-СВЯЗИ



(p-p)-π-СВЯЗИ

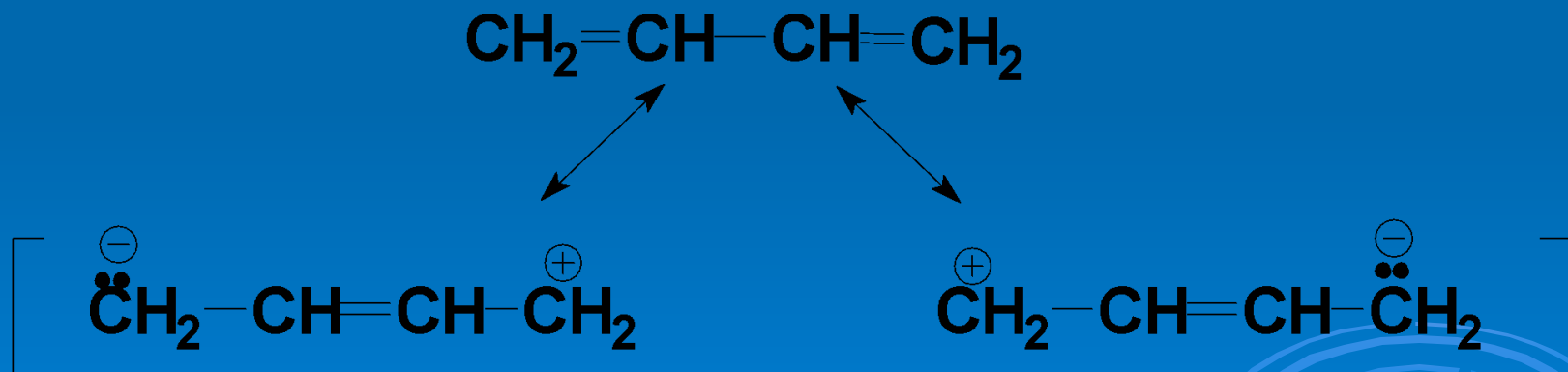
(p-p)-π-СВЯЗИ

**Под сопряжением (мезомерией)
понимают
двустороннее перекрывание
электронных облаков π -связей
с образованием как бы единого
электронного облака,
то есть делокализацию π -связей.**



Классическая формула
не полностью отражает
строение бутадиена.

Предлагается изображать ее набором
валентных схем (мезомерных структур):



Отклонение от принципов аддитивности у сопряженных систем

– Зная структурную формулу молекулы можно рассчитать согласно принципу аддитивности различные параметры молекулы:

$\Delta H_c \text{ расч.} > \Delta H_c \text{ эксп.}$ – говорит о стабилизации

$\Delta H_a \text{ расч.} < \Delta H_a \text{ эксп.}$ системы

$E_{ст.} = \Delta H_{с \text{ расч.}} - \Delta H_{с \text{ эксп.}} = \Delta H_{а \text{ эксп.}} - \Delta H_{а \text{ расч.}}$

$R_m \text{ расч.} < R_m \text{ эксп.}$ - электронное облако более подвижно

$$R_{\text{C=C расч}} \cdot < R_{\text{C=C эксп}} \cdot$$

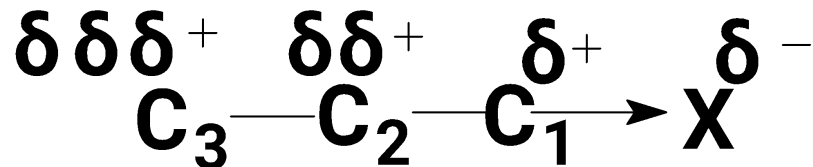
$$R_{\text{C-C расч}} \cdot > R_{\text{C-C эксп}} \cdot$$

□ – говорит о перераспределении
электронной плотности

ЭЛЕКТРОННЫЕ ЭФФЕКТЫ (СМЕЩЕНИЯ) В ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛАХ

Индуктивный (или индукционный) эффект I-эффект – обусловлен асимметрией распределения электронного облака между двумя атомами.

Распространяется вдоль цепи по механизму электростатической индукции:



**I-эффект быстро затухает по цепи σ - связей.
I-эффект может быть +I-эффект и -I-эффект.**

-I-эффект:

а) электроотрицательные атомы и группы:

$F > Cl > Br > I$; OH, NH₂ и др.

б) группы с семиполярными связями:



в) ониевые и катионные заместители:



г) ненасыщенные и ароматические заместители:

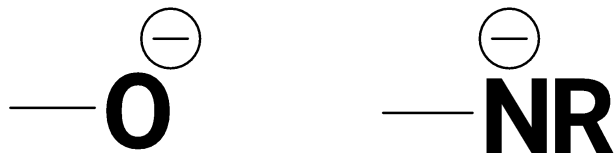


+I-эффект:

а) алкильные группы:

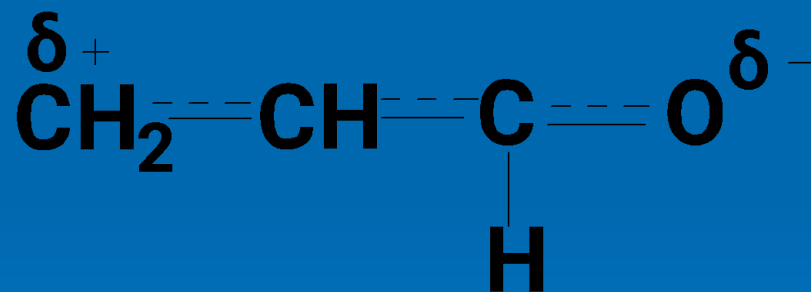
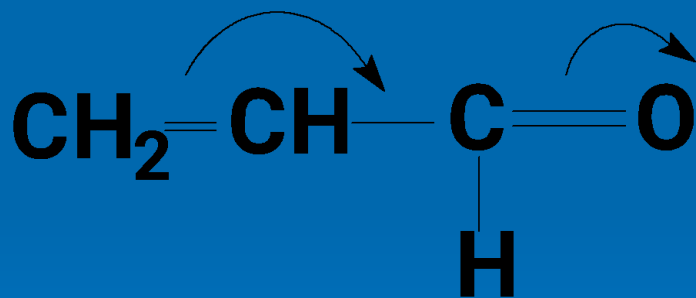


б) анионные заместители:



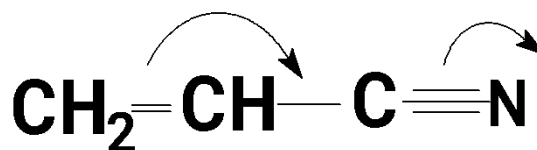
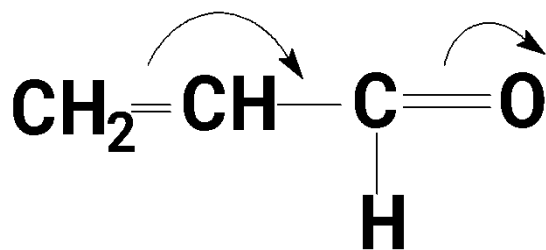
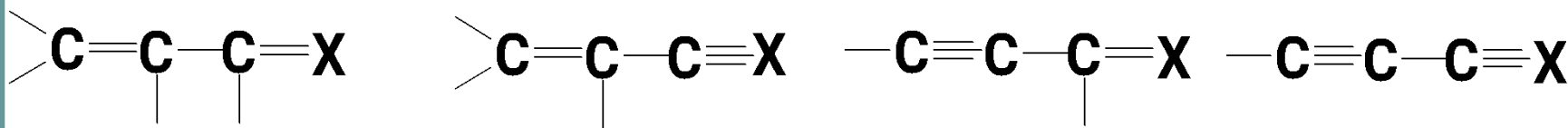
Мезомерный эффект (М-эффект) – электронные смещения по системе полярных делокализованных π-связей.

Изображение:

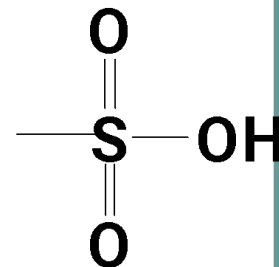
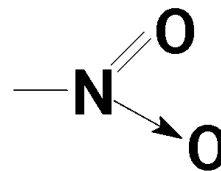
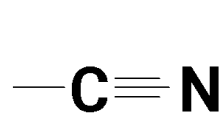
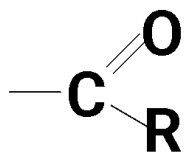
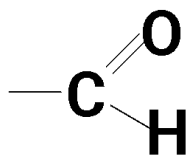
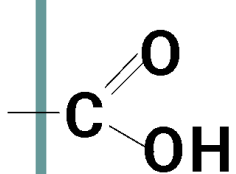


-M-эффект:

π - π -сопряженные системы

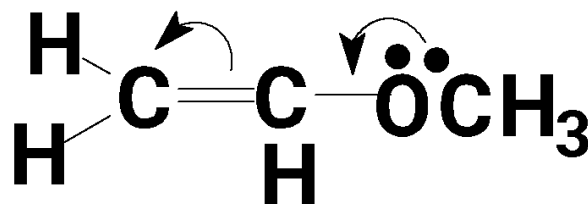
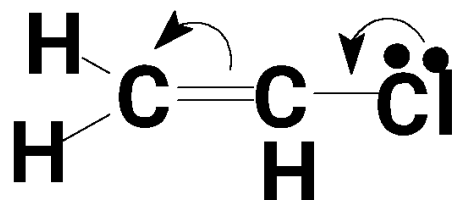
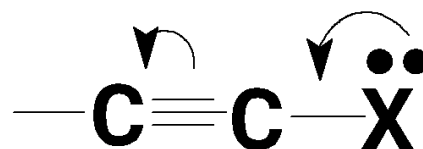
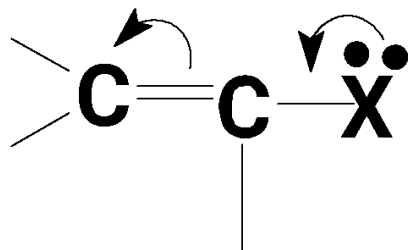


- Группы, обладающие -M-эффектом:



+M-эффект

n-π- сопряженные системы



Группы, обладающие +M-эффектом:



Чтобы установить, имеется ли М-эффект необходимо:

- ❑ выделить в молекуле сопряженную систему связей;
 - ❑ если система симметрична – М-эффекта нет;
 - ❑ если имеется п-п сопряженная система, то имеется +М-эффект, а если п-п-сопряженная система – то -М-эффект.
-