

E-mail: irkrav66@gmail.com

ОСНОВЫ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Семинар-5. Механизмы
образования ковалентной
связи

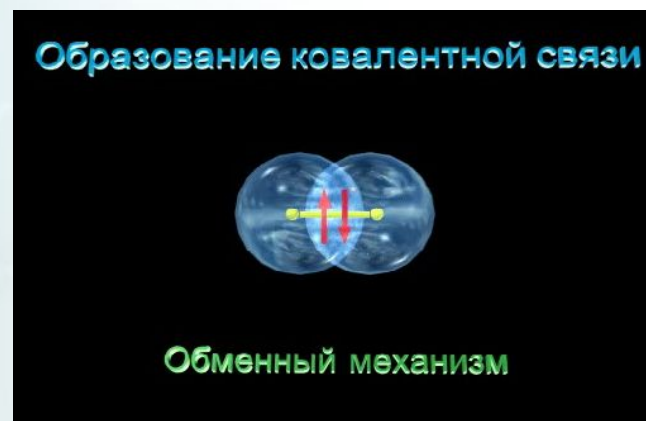
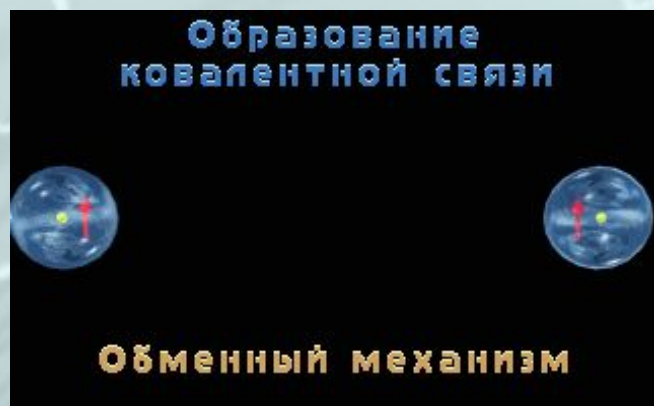
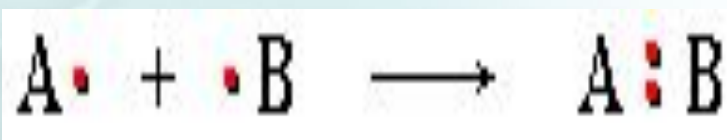
лектор:
проф. Рохин Александр
Валерьевич

Механизмы образования связи

- Связь между атомами возникает при перекрывании их атомных орбиталей с образованием молекулярных орбиталей (МО).
- Различают два механизма образования ковалентной связи:
 - обменный;
 - донорно-акцепторный

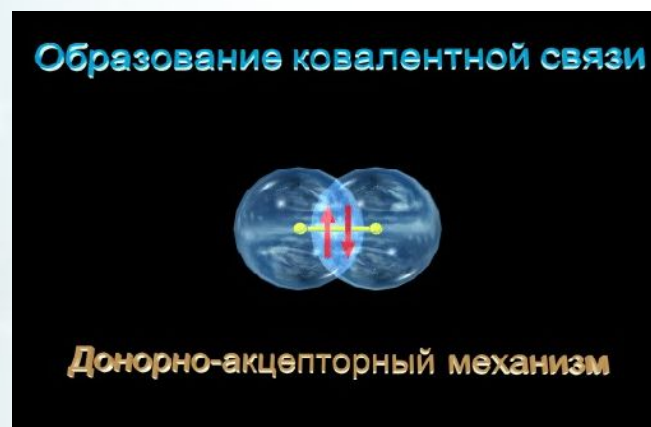
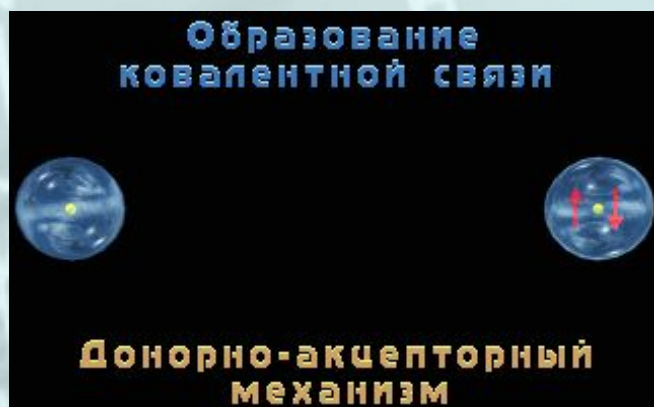
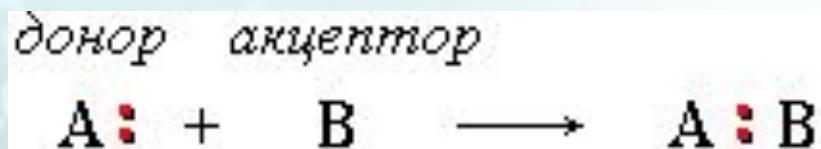
ОБМЕННЫЙ МЕХАНИЗМ

в образовании связи участвуют одноэлектронные атомные орбитали, т.е. каждый из атомов предоставляет в общее пользование по одному электрону:



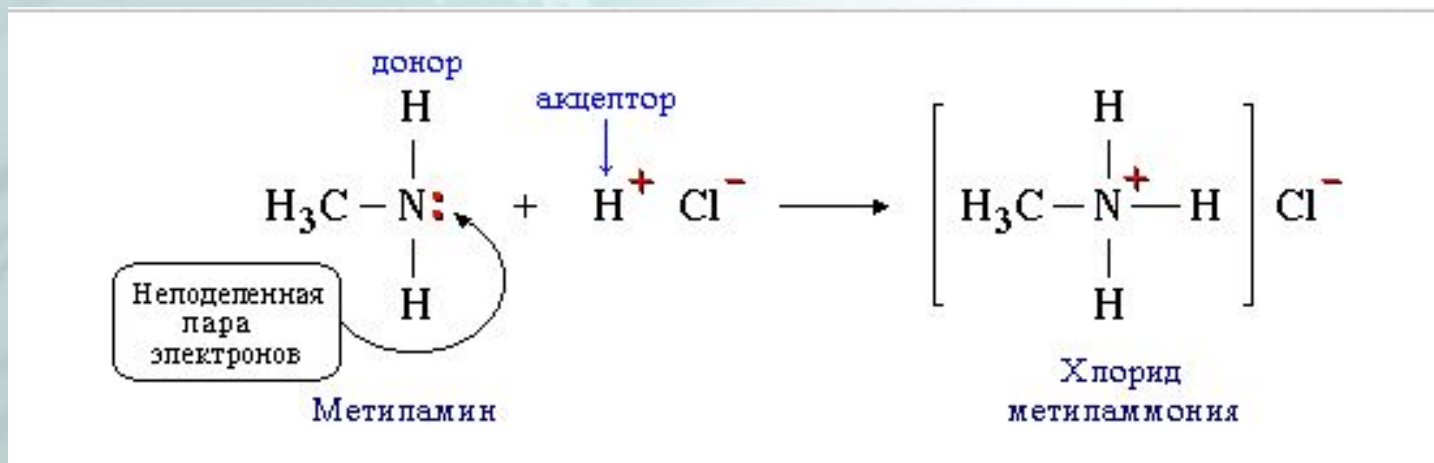
ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫЙ

образование связи происходит за счет пары электронов атома-донора и вакантной орбитали атома-акцептора:



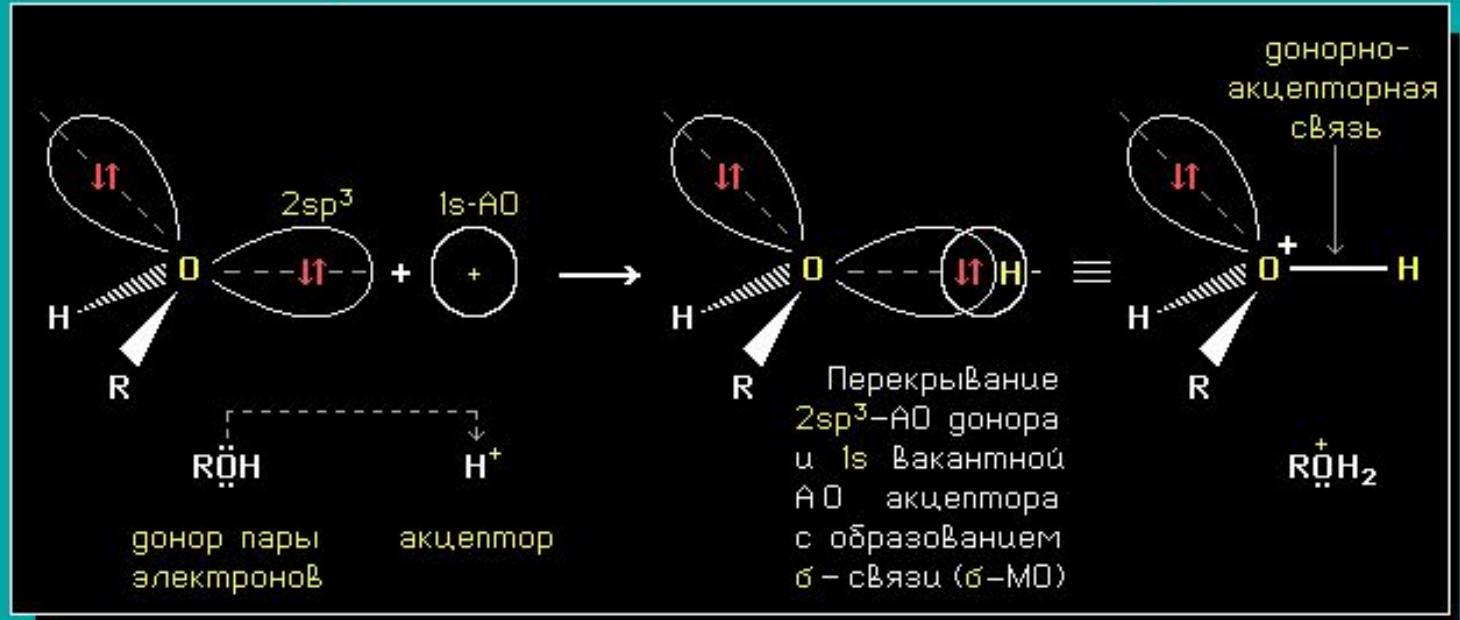
Донорно-акцепторные связи

- Ковалентная связь, образующаяся за счет пары электронов одного из атомов, т.е. по донорно-акцепторному механизму, называется **донорно-акцепторной**



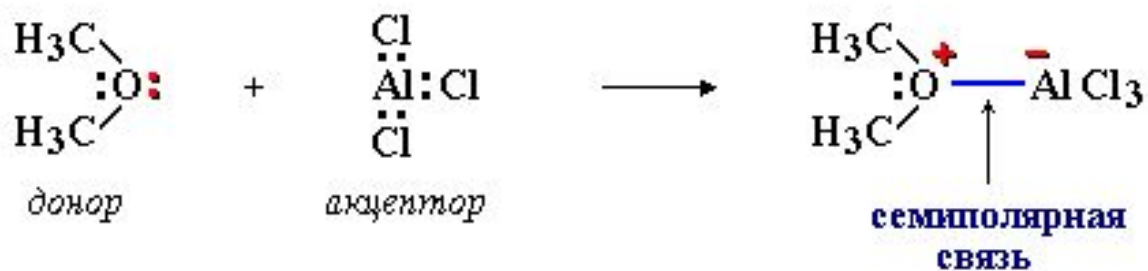
- Донорно-акцепторная связь отличается только способом образования; по свойствам она одинакова с остальными ковалентными связями**

Образование донорно-акцепторной связи на примере протонирования спирта



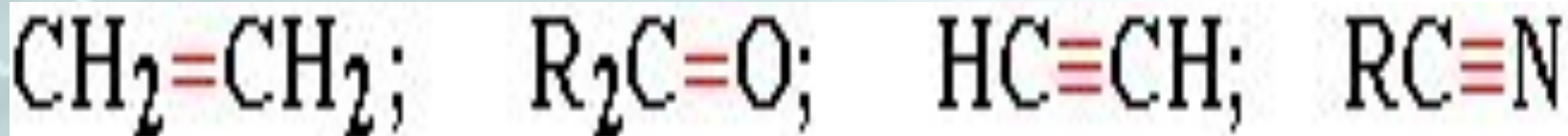
Семиполярная связь

- разновидность донорно-акцепторной.
- Образование происходит при взаимодействии атома-донора пары электронов и атома-акцептора, не имеющих формальных зарядов



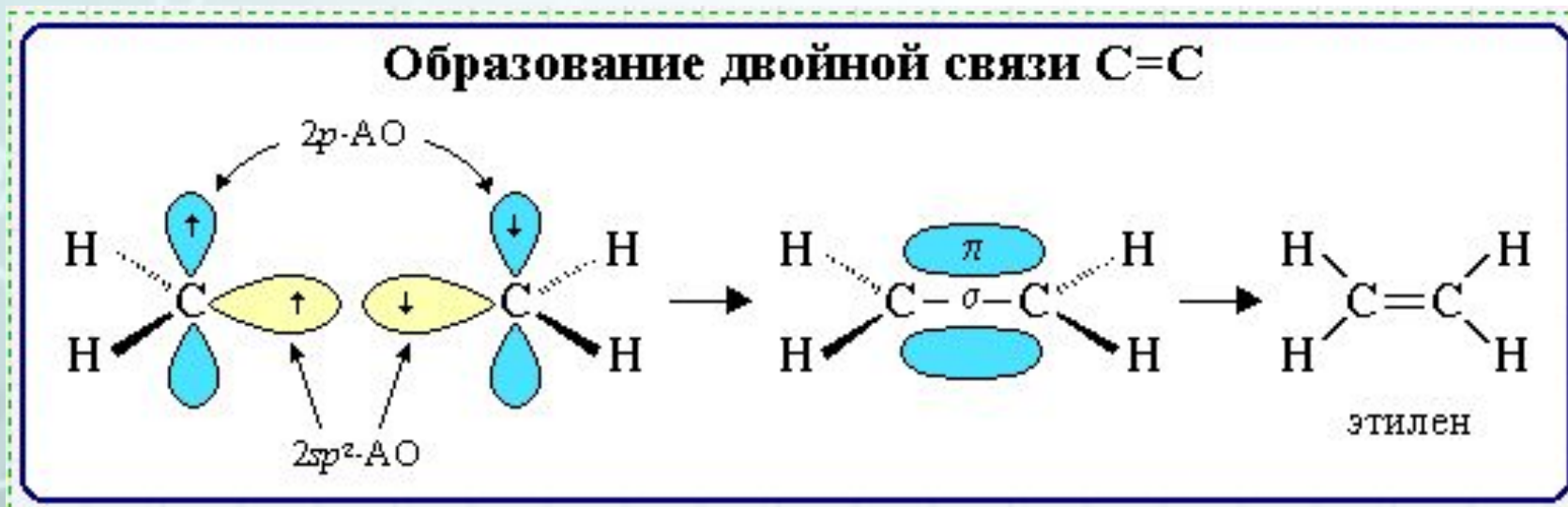
Кратные связи

- образуются при обобществлении двумя атомами более чем одной пары электронов:
- $H_2C : : CH_2;$ $R_2C : : O;$
- $HC : : : CH;$ $RC : : : N$



Кратные связи

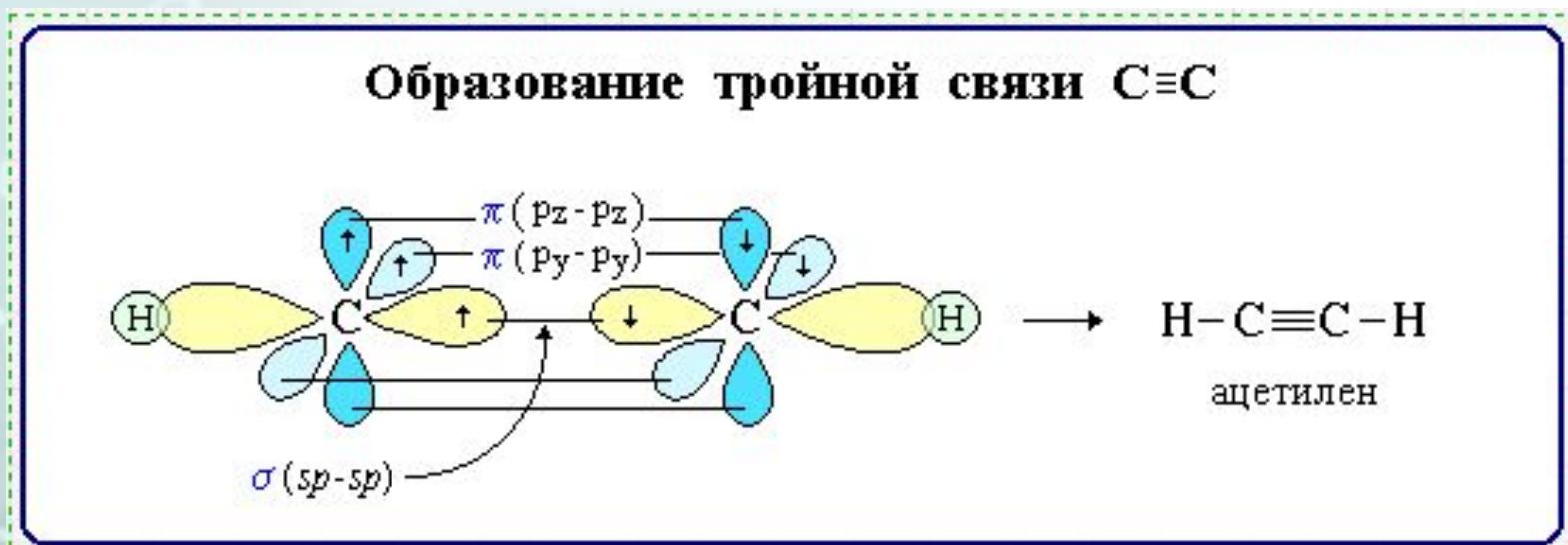
- являются сочетанием σ - и π -связей



Двойная связь состоит из одной σ - и одной π -связей и осуществляется 4-мя общими электронами

Кратные связи

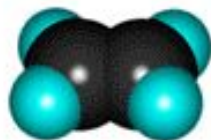
- являются сочетанием σ - и π -связей



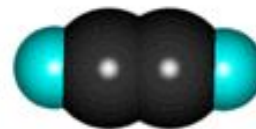
Тройная связь является комбинацией из одной σ - и двух π -связей и включает в себя шесть электронов

Кратные связи

- Число электронных пар, участвующих в образовании ковалентной связи называется *порядком связи*.
- порядок простой связи равен 1,
- двойной - 2,
- тройной - 3



Модель этилена
 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$



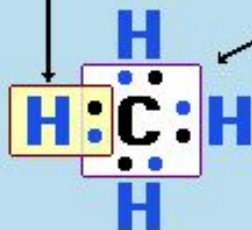
Модель ацетилена
 $\text{HC}\equiv\text{CH}$

Электронные формулы молекул

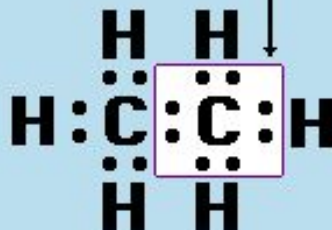
- Для изображения электронного строения молекул, ионов или радикалов используются электронные формулы (структуры Льюиса)

Точки между атомами означают связывающие пары электронов (химическую связь). К несвязывающим относятся электроны неподеленных пар и неспаренные электроны.

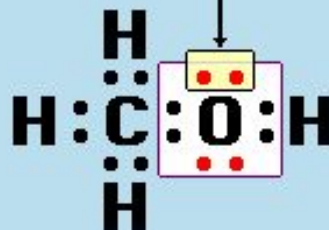
В оболочке атома Н 2 электрона



Внешняя оболочка содержит 8 электронов



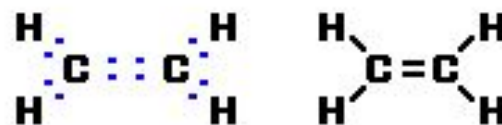
Неподеленная пара электронов



Электронные формулы молекул



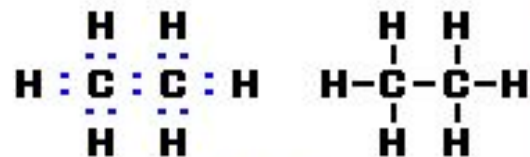
Метан



Этилен



Ацетилен



Этан

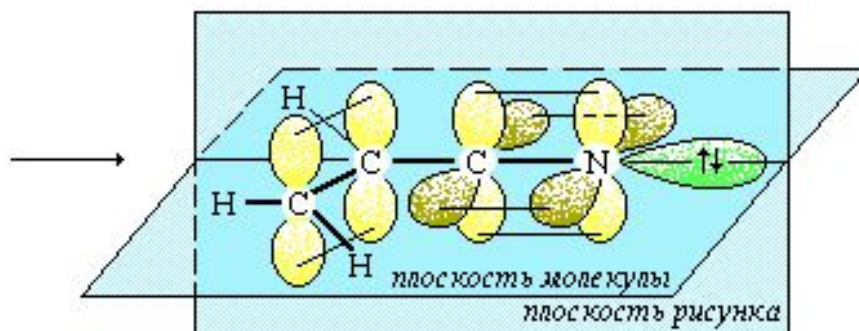
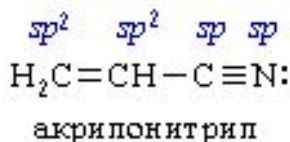


Атомно-орбитальные модели

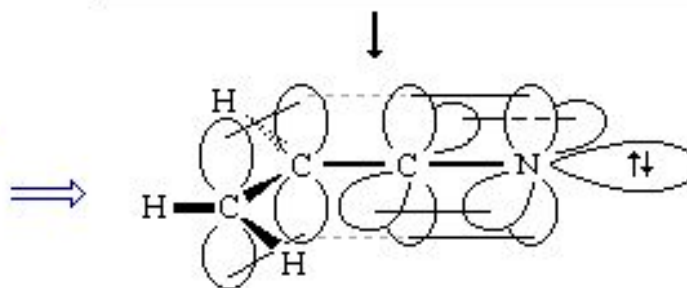
- взаимное расположение атомных орбиталей разного типа:
 - участвующих в образовании ковалентных связей;
 - с неспаренным электроном;
 - с неподеленной электронной парой;
 - вакантных (например, в карбокатионах).

- Для построения АО-моделей сначала следует определить тип гибридизации каждого атома и затем последовательно в порядке химического связывания атомов изобразить их атомные орбитали с учетом образуемых углов

Построение атомно-орбитальной модели на примере акрилонитрила

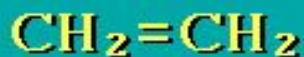
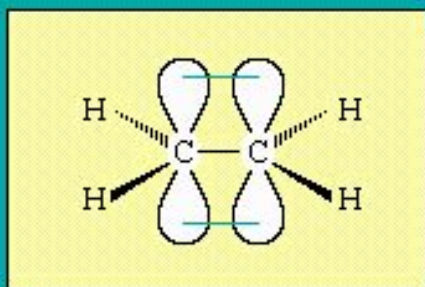


Атомно-орбитальная модель молекулы в изображении на плоскости

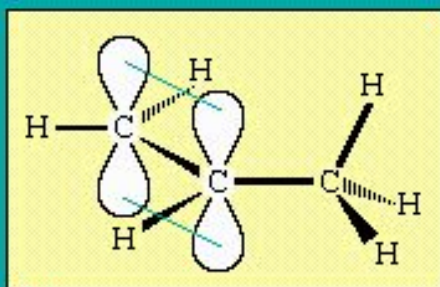


Примеры АО-моделей

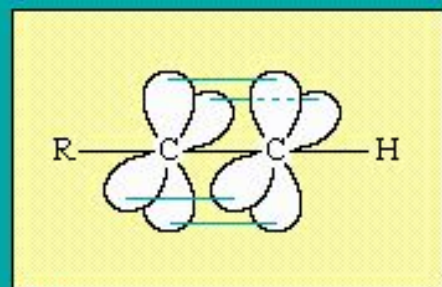
АТОМНО-ОРБИТАЛЬНЫЕ МОДЕЛИ



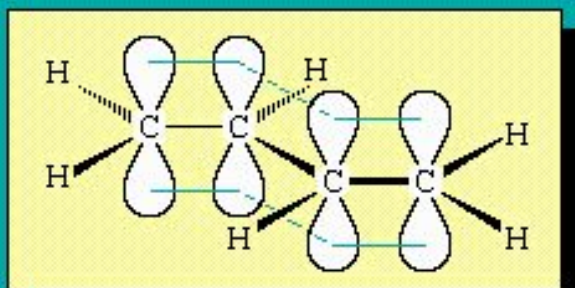
этилен



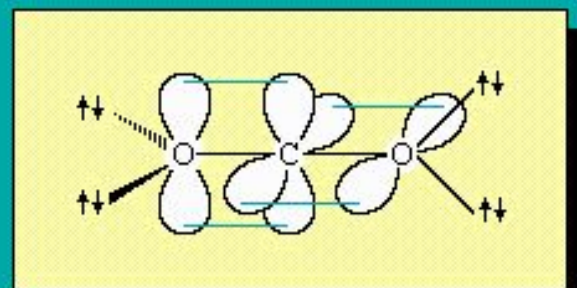
пропен (пропилен)



алкины



бутадиен-1,3

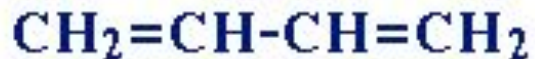


диоксид углерода

Делокализованные π -связи. Сопряжение

- связь, электронная пара которой рассредоточена между *несколькими* (более 2) ядрами атомов

Сопряженная система



делокализованные π -связи

Несопряженная система



локализованные π -связи

Делокализованные π -связи

- Рассредоточение электронов - энергетически выгодный процесс, т.к. приводит к снижению энергии молекулы

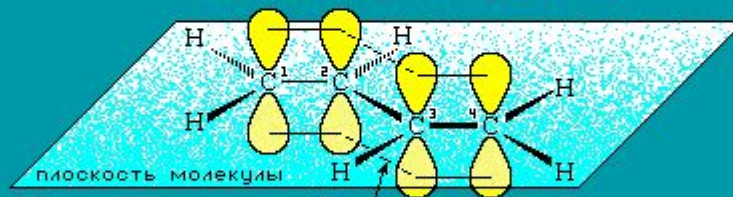
Делокализация π -связей в молекуле бутадиена-1,3

Гипотетическая структура молекулы с локализованными π -связями:



длина связи → 0,133 нм 0,154 нм 0,133 нм

Делокализация π -связей:

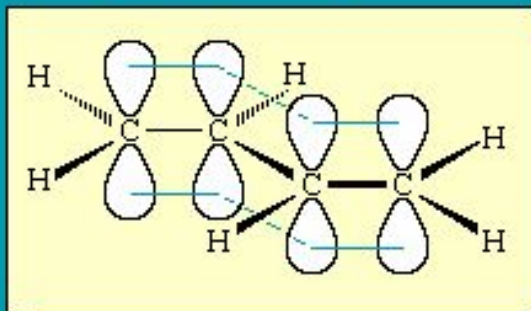


длина связи → 0,135 нм 0,148 нм 0,135 нм

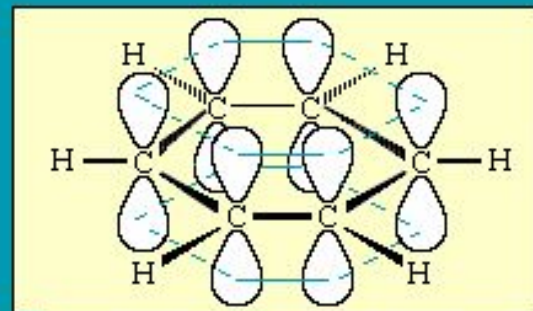
Реальная структура молекулы с делокализованными π -связями

Делокализованные π -связи

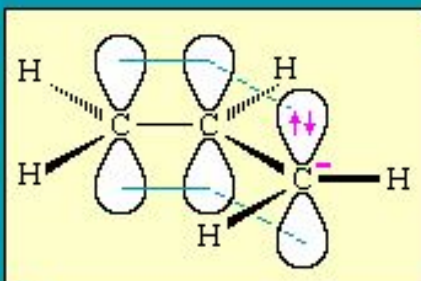
Атомно-орбитальные модели молекул, ионов, радикалов с делокализованными связями



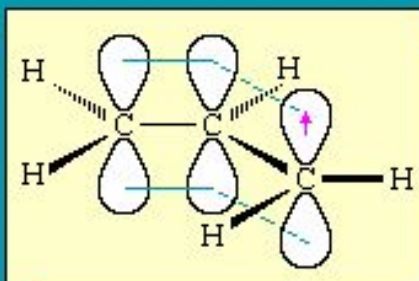
$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$
бутадиен-1,3



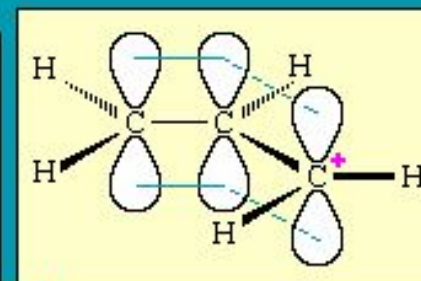
C_6H_6
бензол



$\text{CH}_2 = \text{CH} - \overset{-}{\text{C}}\text{H}_2$
аллил-анион

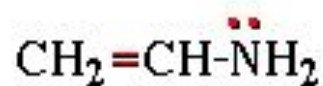


$\text{CH}_2 = \text{CH} - \dot{\text{C}}\text{H}_2$
аллил-радикал

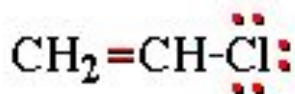


$\text{CH}_2 = \text{CH} - \overset{+}{\text{C}}\text{H}_2$
аллил-катион

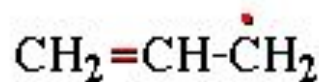
Система сопряжения может быть открытой или замкнутой



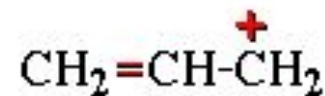
(I)



(II)



(III)



(IV)

СИСТЕМЫ С
ОТКРЫТОЙ ЦЕПЬЮ
СОПРЯЖЕНИЯ

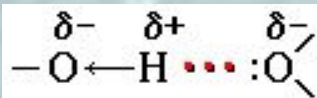


СИСТЕМЫ С
ЗАМКНУТОЙ ЦЕПЬЮ
СОПРЯЖЕНИЯ



Водородные связи (Н-связи)

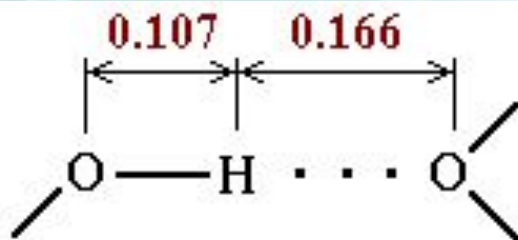
- Атом водорода, связанный с электроотрицательным элементом (азотом, кислородом, фтором и др.), испытывает недостаток электронов и способен взаимодействовать с неподелённой парой электронов другого электроотрицательного атома.
- В результате возникает водородная связь, которая графически обозначается тремя точками:



Водородные связи (Н-связи)

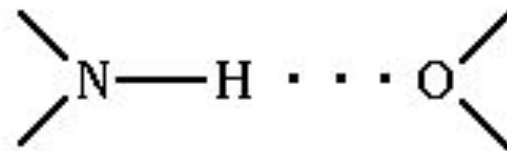
- Эта связь значительно слабее других химических связей (энергия ее образования 10-40 кДж/моль) и в основном определяется электростатическим и донорно-акцепторным взаимодействиями:

Длина связи, нм:



Энергия связи:

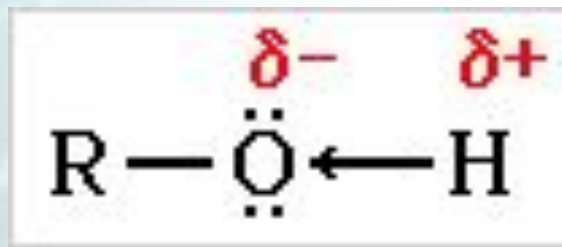
25 кДж/моль



10 кДж/моль

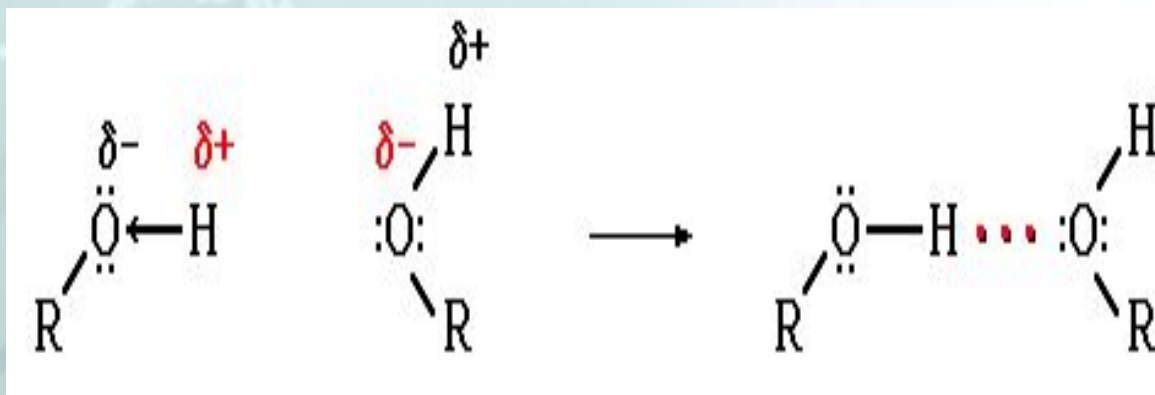
Образование водородных связей

- В молекуле спирта R-O-H химическая связь между атомом водорода и более электроотрицательным атомом кислорода весьма полярна. Водород имеет частичный положительный заряд ($\delta+$), а кислород - частичный отрицательный ($\delta-$):



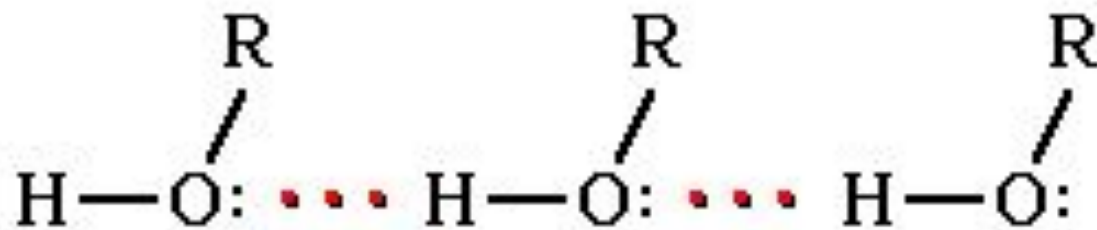
Образование водородных связей

- Следовательно, возможно образование водородных связей между молекулами спирта:



Образование водородных связей

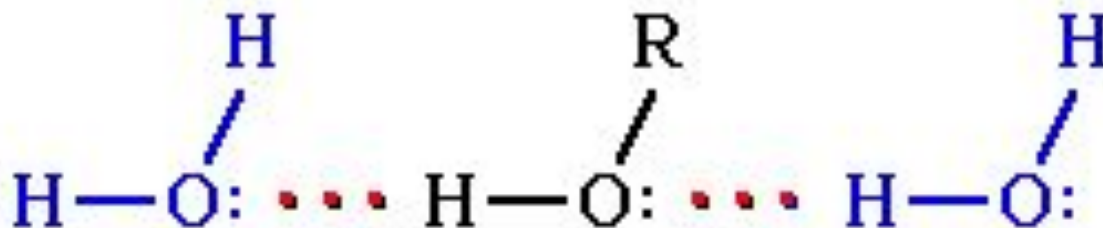
- Это приводит к ассоциации молекул и объясняет относительно высокую $t_{\text{кип}}$ спиртов:



Ассоциация молекул спирта

Образование водородных связей

- В присутствии воды возникают водородные связи между молекулами спирта и воды:



Гидратация молекул спирта

Влияние водородных связей на свойства веществ

- Межмолекулярные водородные связи обуславливают ассоциацию молекул, что приводит к повышению температур кипения и плавления вещества.
- Например, этиловый спирт C_2H_5OH , способный к ассоциации, кипит при $+78,3^{\circ}C$, а диметиловый эфир CH_3OCH_3 , не образующий водородных связей, лишь при $24^{\circ}C$ (молекулярная формула C_2H_6O).

Влияние водородных связей на свойства веществ

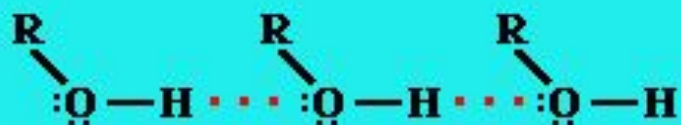
- Образование Н-связей с молекулами растворителя способствует улучшению растворимости.
- Так, метиловый и этиловый спирты (CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), образуя Н-связи с молекулами воды, неограниченно в ней растворяются.

Влияние водородных связей на свойства веществ

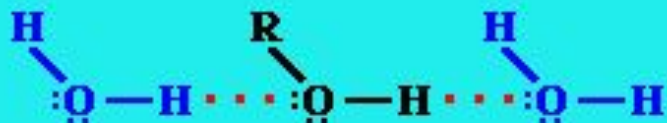
- **Внутримолекулярная водородная связь образуется при благоприятном пространственном расположении в молекуле соответствующих групп атомов и специфически влияет на свойства.**
- **Например, Н-связь внутри молекул салициловой кислоты повышает ее кислотность.**

Влияние водородных связей на свойства веществ

Межмолекулярные водородные связи

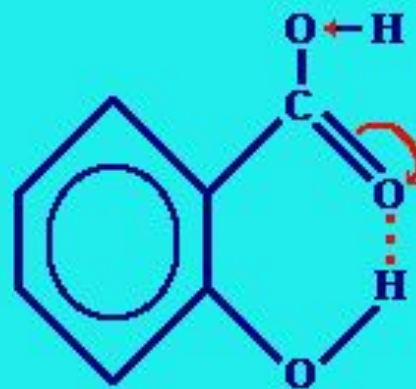


Ассоциация молекул спирта
(повышение т.кип. и т.пл.)



Гидратация молекул спирта
(улучшение растворимости)

Внутримолекулярная водородная связь

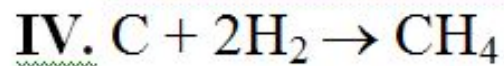
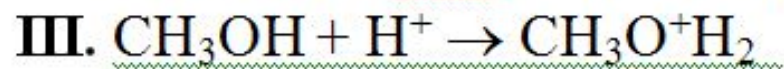
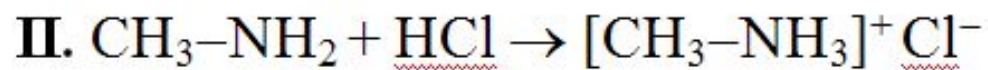
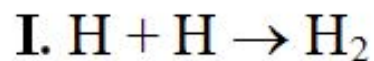


Салициловая кислота
(легкость отрыва H^+)

1. Контрольная работа

В каких случаях ковалентная связь образуется:

- а) по донорно-акцепторному механизму;
- б) по обменному механизму?



Ответ 1 : а) II, III; б) I, IV

Ответ 2 : а) I, IV; б) II, III

Ответ 3 : а) II, III, IV; б) I

Ответ 4 : а) II; б) I, III, IV

2. Контрольная работа

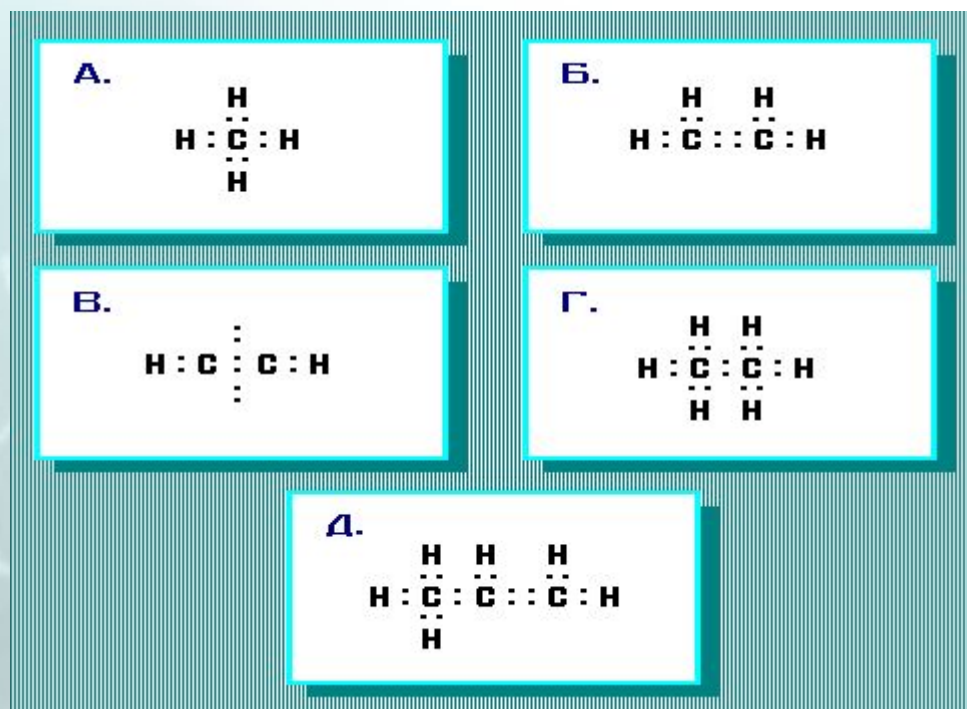
- Какие электронные формулы соответствуют соединениям с кратными связями?

Ответ 1 : А, Г

Ответ 2 : А, Б

Ответ 3 : Б, В, Г, Д

Ответ 4 : Б, В, Д



3. Контрольная работа

■ В каких молекулах имеются делокализованные p-связи?



■ Ответ 1 : а, б

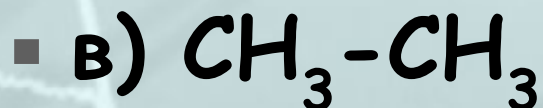
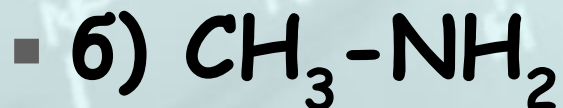
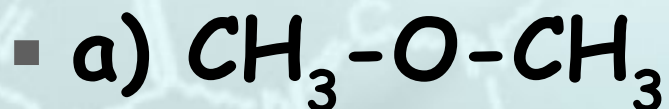
Ответ 2 : б, в

Ответ 3 : б

Ответ 4 : а

4. Контрольная работа

- Укажите соединения, в которых есть атомы водорода, способные к образованию водородной связи:



- Ответ 1 : а, г

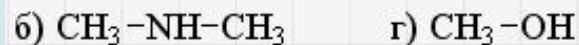
- Ответ 2 : б, г

- Ответ 3 : а, б, г

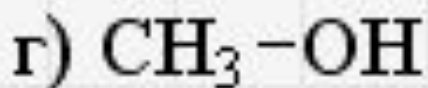
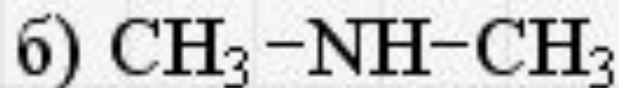
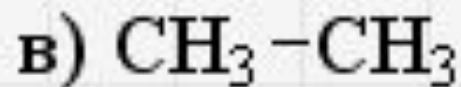
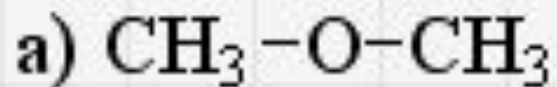
- Ответ 4 : б, в, г

5. Контрольная работа

Укажите соединения, в которых есть атомы водорода, способные к образованию водородной связи:

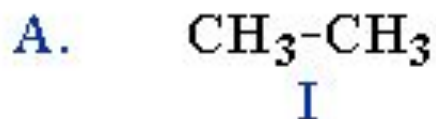


а, в а, г б, г а, б, г б, в, г

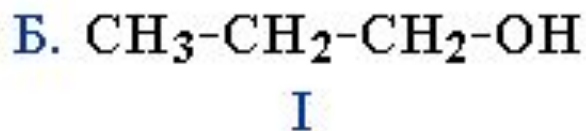
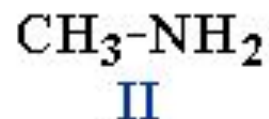


6. Контрольная работа

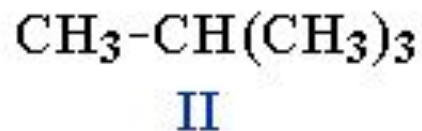
Выберите в каждой паре соединение с лучшей растворимостью в воде.



или



или



Ответ: А (I); Б (I)

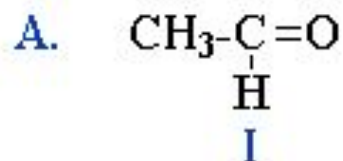
Ответ: А (I); Б (II)

Ответ: А (II); Б (II)

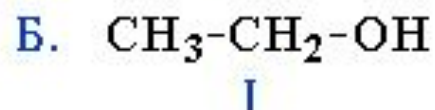
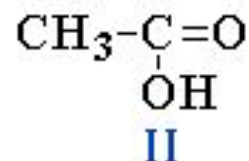
Ответ: А (II); Б (I)

7. Контрольная работа

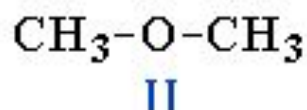
Выберите в каждой паре соединение с наиболее низкой температурой кипения.



или



или



Ответ: А (I); Б (I)

Ответ: А (I); Б (II)

Ответ: А (II); Б (II)

Ответ: А (II); Б (I)

8. Контрольная работа

Укажите орбиталь, которую занимает неподеленная электронная пара в молекуле *акрилонитрила*

Ответ: 2s

Ответ: 2sp³

Ответ: 2sp

Ответ: 2p_x

Ответ: 2sp²

Ответ: 3sp



9. Контрольная работа

Какая атомно-орбитальная модель соответствует молекуле **дивинила** $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$?

